

분무건조와 환원-확산 공정에 의한 Nd-Fe-B 분말의 합성과 자기적 특성 Synthesis and Magnetic Properties of Nd-Fe-B powders by spray-drying and reduction-diffusion processes

한국기계연구원 분말재료그룹 김정환*, 박병연, 최철진, 김병기

1. 서 론

최근에 고도의 전자산업이 발전함에 따라 고성능의 희토류계 영구자석재료의 산업적 요구가 크게 증가함을 보여 왔다. 이는 자동차, 항공 산업뿐만 아니라 정보산업 및 전자산업에 이르기까지 폭넓게 적용되기 때문이다. Nd-Fe-B 영구자석이 1983년 최초로 발견되어진 이후로 Nd-Fe-B 자석의 연구와 개발에 많은 노력을 기울이고 있다. Nd₂Fe₁₄B 종류의 자석은 기존에는 일반적으로 분말야금 방법과 급냉방법으로 제작되었다. 그러나 두 방법 모두 소모적이고, 불필요한 에너지를 필요로 하며 원재료로써 고순도의 금속을 사용함으로써 생산 단가가 증가되는 단점이 있다. 본 연구에서는 이러한 단점을 극복하고 우수한 자기적 특성을 가지는 소결자석에 이용될 수 있는 기초분말을 제조하는데 분무건조와 환원확산공정을 이용하였다. 이들의 공정변화에 따른 구조적, 화학적 인자들과 자기특성과의 상관관계를 조사하였다.

2. 실험방법

Nd₁₅Fe₇₇B₈ 자성분말을 합성하는 본 실험은 다음의 단계로 이루어져 있다. Nd₁₅Fe₇₇B₈의 화학양론적인 목표 조성을 위하여 Nd(NO₃)₃·6H₂O(neodymium nitrate hexahydrate), FeCl₃·6H₂O(iron III chloride)와 H₃BO₃(boric acid) 출발원료들의 무게를 칭량하여서 이온 제거된 물에 용해하였다. 이 수용액을 챔버온도 250 °C, 노즐회전 속도 18000 rpm와 수용액 공급 속도 20 ml/min의 제조조건하에서 분무건조하였다. 분무건조 공정에 의해서 제조된 precursor 분말은 일정하게 분산된 Nd, Fe, B 화합성분으로 이루어져 있다. 이렇게 제조된 precursor는 휘발성의 화합성분 모두를 제거하고, Nd와 Fe 산화물을 형성하기 위하여 대기분위기하에서 900 °C에서 2시간동안 탈지처리하였다. 분말을 더욱 미세하게 만들기 위하여 900 °C에서 탈지된 산화물 분말을 불밀링하였다. 밀링은 밀봉된 금속용기에서 직경 6.3 mm의 강화된 금속볼을 이용하여 낮은 진공분위기하에서 행하였다.

밀링된 산화물은 다음 공정으로 금속성의 α-Fe에서 철산화물을 감소시키기 위하여 수소분위기하에서 800 °C에서 2 시간동안 수소화 처리하였다. 수소환원된 분말은 환원제로써 과립형 칼슘을 혼합하고, 분말과 칼슘과의 반응성을 높이기 위하여 원통형상으로 성형하여, Ar 분위기하에서 1000 °C, 3 시간동안 반응시켰다. 반응된 성형체는 이온 제거된 물에 교반하여 현탁액(slurry) 상태로 만들었다. 이 현탁액은 15분 동안 초음파세척기로 세정한 후, 침전된 분말이외의 수용액을 제거하였으며, 이러한 세척 공정을 6hr, 9hr에 걸쳐 수차례 반복하였다. 앞의 공정을 거쳐 제조된 분말은 진공에서 건조하여 최종적으로 Nd₂Fe₁₄B 분말합금을 제조하였다.

Nd₁₅Fe₇₇B₈ 자성분말의 상, 형태, 미세조직, 조성은 X선 회절기(XRD, Cu K_α선, MODEL D/max-2200, Rigaku, Tokyo, Japan), 주사전자현미경(SEM, MODEL JSM-5800, JEOL, Tokyo, Japan)으로 측정, 분석하였다. 자기특성은 최대인가자장 20kOe인 VSM을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 토의

$Nd_{15}Fe_{77}B_8$ 을 목표조성으로 하여 각 단계별 공정을 거친 후 형성되는 상들을 분석한 결과, 분무건조, 탈지 및 수소 환원, Ca환원에 이르기까지 별 이상이 없었으며, 수세를 거친 최종 생산된 분말의 경우, $Nd_2Fe_{14}B$ 주상과 CaO, $NdFe_4B_4$ 가 공존하였다. 또한 제조한 분말의 SEM 관찰결과 $1\mu m$ 이상의 조대한 분말들이 서로 뭉쳐져 보조개 형태의 표면특징을 나타내고 있었다. 본 실험에서 가장 중요한 수처리 공정을 6시간동안과 9시간 동안 행한 ICP 성분분석결과는 아래와 같다. 수세시간이 6시간인 경우는 Ca 5.06wt%, O 4.13wt%의 불순물을 함유한 반면, 수세시간이 9시간인 경우는 Ca 1.28wt%, O 2.13wt%의 불순물을 함유하였다. 이번 실험에서는 다량의 불순물에도 불구하고도 보자력이 6시간동안 수세한 경우에는 $H_c=2.36kOe$, 9시간동안 한 경우에는 $H_c=1.73kOe$ 의 자성특성을 나타내었다. 수세시간이 길어지면 Ca나 O의 양이 줄어드는 반면에 자기적 특성이 떨어지는 결과를 나타내었다. CaO와 미반응 Ca을 최대한 제거하기 위해서는 물에 많이 노출되어야 하는데 물속의 용존산소에 의해 산화가 되므로 수처리 시간을 단축하는 것이 관건이다.

4. 결 론

분무건조를 도입한 환원-확산 방법으로 목표조성이 $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ 인 분말을 제조할 경우 Ca 투입량에 관계없이 $Nd_2Fe_{14}B$ 자성분말을 제조했으며, 제조된 분말은 $H_c=2.36kOe$ 의 자성특성을 나타내었다. 그리고 수세시간을 늘릴 경우 산소와 Ca등의 불순물량은 줄어드나 자기특성이 떨어지는 결과를 나타내었다.