

메카노케미컬법에 의한 Nd-Fe-B 분말 합성 및 세정공정이 자기적 특성에 미치는 영향 연구

김동수^{1*}, 진춘강², 백연경¹, 최철진¹

¹한국기계연구원 부설 재료연구소

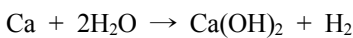
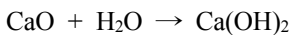
²과학기술연합대학원대학교

1. 서론

환원/확산 공정은 이미 수십년 전 Sm-Co 형태의 자석을 제조하는데 적용되었으며, Nd-Fe-B 또는 여타 희토류계 합금에도 응용이 되고 있다. 환원/확산 공정은 기존의 분말야금법이나 급냉법에 비해 상대적으로 매우 저렴한 희토류계 산화물을 시초물질로 활용가능하므로 제조비용을 줄일 수 있는 장점을 보유하고 있어 최근 희토류 가격의 상승 및 불안정한 현실에 비추어 응용이 확대될 수 있는 공정으로 볼 수 있다. 본 연구에서는 희토류(Nd)염, 철염 그리고 붕산을 정량적인 비율로 용해시켜 스프레이 드라이잉으로써 2-10 μm 의 전구체 분말을 제조한 후 탈염처리를 위한 디바인딩, 밀링, 수소환원, 칼슘 환원/확산 그리고 세정 등의 일련과정을 통해 Nd-Fe-B 분말을 합성하여 물리적, 자기적 특성을 평가하였다.

2. 실험방법

Nd-Fe-B 분말의 합성을 위한 시초물질로서 $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 를 활용하여 정량적인 무게비로 칭량한 후 탈이온수(Deionized water)에 용해하여 준비하였다. 이 용액은 250 $^{\circ}\text{C}$ 의 열풍이 도입되는 챔버내로 정량펌프를 통해 20 ml/min의 양으로 공급되고 노즐을 통해 분사되어 원심력으로 챔버내부 벽을 따라 회전하면서 분리되어 챔버아래에 설치된 컬렉터에 모이게 된다. 포집된 프리커서 분말들은 800 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 동안 열처리를 통해 분말상에 함유되어 있는 휘발성 성분을 제거하고 네오디뮴(Nd)과 철(Fe)의 산화물 형태로 제조하여 준비한다. 열처리후 볼밀링 공정을 활용하여 미세화 및 분리과정을 수행하고, 밀링처리된 산화물 분말들은 수소분위기, 800 $^{\circ}\text{C}$, 2시간의 열처리를 통해 환원과정을 거치게 되고, 다음 단계로 칼슘과 혼합하여 1000 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리함으로써 분말상에 남아있는 네오디뮴 산화물을 환원시키고, 동시에 철과의 확산반응을 유도하여 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 결정상을 합성한다. 칼슘은 남아있는 네오디뮴과의 반응을 고려한 정량적인 비율을 계산하고, 열처리중 손실을 감안하여 과량을 첨가하여 수소환원처리된 분말과 기계적 혼합 후 적당한 크기로 성형하여 아르곤 분위기에서 열처리를 수행한다. 칼슘을 이용한 환원/확산 공정까지 마친 시편은 세정과정을 통해 산화칼슘(CaO) 및 잔류 칼슘(Ca)을 제거하고 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 분말을 수거하는 과정을 거치게 되는데, 산화칼슘과 잔류 칼슘은 물과 격렬하게 반응하여 아래와 같은 반응을 거치게 되고, 수세과정은 1회당 10분 이내로 맑은 용액이 될 때까지 여러 회를 반복해준다. 수세를 마친 분말은 묽은 초산용액에서 세정과정을 1-2 회 수행하고 아세톤으로 세척하여 최종적으로 진공중에서 건조한 후 특성평가를 수행하였다.



3. 실험결과

최초 스프레이 드라이잉을 통해 합성된 프리커서는 비정질상을 갖는 구형의 분말로서 직경 2-10 μm 의 크기를

나타내었다. 비정질상의 프리커서 분말은 디바인딩 열처리를 거쳐 함유된 휘발성 성분들이 제거되고 Nd와 Fe의 산화물 형태로 변환되었다. 디바인딩 공정은 온도의존성이 크며, 750-900 °C 사이에서 휘발성 물질이 모두 제거되고 안정한 산화물을 형성하게 되는데, 본 연구에서는 800 °C에서 2시간 열처리를 수행하였다. 볼밀링 공정은 불순물이 제거된 산화물 입자의 미세화 및 분산을 목적으로 도입되었는데, 40시간 작업을 수행하여 잘 분산된 균일한 입자를 얻었다. 다음 단계로 수소 분위기에서 환원반응을 수행하였는데, 반응 후 Fe 산화물은 α -Fe로 환원된 것을 X-선 회절패턴에서 확인할 수 있었다. 환원/확산 반응에 대해 각 반응이 일어나는 온도영역을 알아보기 위해 수소환원 공정을 마친 분말을 TG-DTA를 사용하여 분석하였고, 840 °C에서의 큰 exothermic이 발생하는 것으로 미루어 Ca이 용융하여 용융 Ca이 Nd_2O_3 와 환원반응하는 것으로 판단하였으며, 따라서 900 °C 이상에서 본격적인 환원반응을 유도하여 용융 Ca이 산화물과 반응하여 CaO를 형성함을 짐작할 수 있었다. 세정은 환원/확산 단계에서의 부산물인 CaO와 잔류 Ca를 제거함으로써 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 분말을 분리하는 중요한 공정으로 탈이온수를 사용하는 수세와 약산을 사용하는 산세를 적절히 병행하였다. 산세는 수세과정에서 제거되지 않고 남아있던 불순물인 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO 등의 제거에 매우 효율적인 반면, 산세 중 Fe와 소량의 Nd가 용출되어 나오는 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 환원/확산 반응에 첨가되는 Ca의 양을 줄이고, 반복되는 세정작업으로 인한 분말의 산화를 제어하기 위해 용존산소의 저감장치도 고안, 적용하여 자기적 특성을 향상시켰다.

4. 고찰

디바인딩 열처리시 1000 °C 이상의 온도에서는 결정성장과 더불어 Fe-B가 형성되어 후단계 처리에 악영향을 미치게 되므로 상기 온도이하에서 수행하여야 하며, TG-DTA를 통하여 환원/확산 반응공정을 설계하였다. 환원/확산 반응 기구는 온도가 증가함에 따라 900-1000 °C에서 액상으로 존재하는 Ca가 Nd_2O_3 를 환원시키고 환원된 Nd는 FeB와 함께 Fe 내부로 확산하면서 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 의 주상을 형성하는 과정을 거치게 된다고 알려져 있다. 세정공정은 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 분말이 산화에 취약한 점과 산성용액에서 조성이온들의 용출 현상이 동반되므로 그 특성을 더욱 향상시키기 위해서는 수세단계에서의 용존산소 제거 및 새로운 유, 무기 세정용액 개발이 필요하다고 사료된다.

5. 결론

스프레이 드라이를 통해 제조된 프리커서 분말을 활용하여 디바인딩, 볼밀링, 수소환원, Ca을 이용한 환원/확산 및 세정 등의 일련의 공정들을 거쳐 최종적으로 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 경자성 분말을 합성하였다. 본 연구에서 얻어진 Ca 첨가량은 0.4의 질량비에서 최적임을 확인할 수 있었고, 이 때 환원/확산 후 보자력은 10 kOe, 잔류자화는 50 emu/g을 나타내었으며, 세정 후 최대에너지적(BH_{max})은 9.23 MGOe로 계산되었다.

6. 참고문헌

- [1] C. Herget, *Metal Powder Rep.* **41**, 438 (1987).
- [2] J.H. Lin, S.F. Liu, Q.M. Cheng, and M.Z. Su, *J. Alloys Compounds* **249**, 237 (1997).