

## 열화학공정으로 제조된 나노결정형 Nd-Fe-B 분말의 특성에 미치는 Ca환원 공정의 영향

이대훈 · 장태석\*

선문대학교 신소재화학공학부, 충남 아산시 탕정면 선문대학교, 336-708

유지훈 · 최철진 · 김병기 · 박병연

한국 기계연구원, 경남 창원시 상남동 66번지, 641-010

(2005년 1월 10일 받음, 2005년 2월 4일 최종수정본 받음)

기존의 환원확산법(Reduction-Diffusion process)에 분무건조법(Spray-dry)을 적용한 새로운 열화학적 공정으로 나노결정형 Nd-Fe-B 분말을 제조할 때, Ca 환원공정은 각종 산화물들이 Ca에 의해 환원되어 강자성 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B상이 형성되는 중요한 공정이므로, 이 과정에서 나타나는 분말의 형태, 조성, 크기 등이 최종 분말의 자기특성에 중대한 영향을 미친다. 기존의 분말과 Ca를 cake 형태로 성형하여 환원하던 방법에서 단순히 분말과 Ca를 적정 비율로 혼합만하여 환원을 실시한 결과, 비교적 낮은 환원온도(800 °C)에서도 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 상이 주상으로 나타났으며, 1100 °C에서 환원한 분말을 제외하고는 모두 1 μm 이내의 미세한 입자크기 분포를 보였다. 또한 TEM 관찰결과, 이 분말들은 기존의 cake 형태의 환원법으로 제조한 분말에 비해 모서리 부분이 더욱 부드러우면서도 Ca 산화물들은 크게 줄어들어 높은 자기특성이 기대되었다. 변화된 Ca 환원방법에 의해 제조된 분말들은  $H_c = 5.9$  kOe,  $B_r = 5.5$  kG,  $(BH)_{max} = 6$  MGOe의 자기특성을 기록하였다. 그러나 이와 같은 분말을 최종 수세 및 건조한 결과, 수세시 발생한 높은 발열반응으로 인한 분말표면의 산화와 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B → Nd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>B<sub>x</sub>으로의 재분해로 인해 자기특성은 기대치에 미치지 못하였다.

주제어 : Nd-Fe-B, 열화학공정, 자기특성

### I. 서 론

현대의 영구자석은 Alnico 주조자석을 제외하고는 hard ferrite에서 Nd-Fe-B에 이르기까지 모두 자성분말을 이용하여 제조하는 소결자석 또는 본드자석의 형태로 사용되고 있다. 그러나 분말 제조를 위해서는 ingot을 분쇄하는 과정과 고온도 원소를 사용함으로써 소요되는 높은 제조비용이 단점으로 지적되고 있다. 이 문제를 해결하기 위한 대안으로 기존의 SmCo<sub>5</sub> 합금분말의 제조에 사용되던 환원확산 (Reduction-Diffusion : R-D) 공정을 들 수 있다[1-3]. R-D 공정은 Ca를 이용하여 Nd와 Fe 산화물을 고온에서 환원시켜 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 분말입자를 합성하는 방법으로, 현재 Nd-Fe-B 소결자석용 분말을 제조하는데 이용되고 있다.

한편, 분무건조(spray-dry) 공정은 일반적으로 ferrite, carbide, nitride, titanate 및 기타 전자 세라믹 분말 제조에 널리 이용되는 방법으로서, 원하는 조성을 정밀하게 조절할 수 있을뿐만 아니라 매우 미세한 최종 분말을 얻을 수 있다. 이상과 같이 spray-dry와 R-D 공정을 결합한 새로운 열화학 공정은 spray-dry법으로 얻은 미세하고 균일한 분포의 입자를 R-D 공정에 초기분말로 사용함으로써 환원 공정중의 반응 온

도와 시간을 현저하게 줄일 수 있으며, 그 결과 미세한 Nd-Fe-B 합금 분말의 제조가 가능하게 되었다.

본 연구에서는 spray-dry법으로 얻은 초기 분말을 R-D 공정에 적용시킨 열화학적 공정으로 Nd-Fe-B 자성분말을 제조하여, 제조공정에 따른 상의 전개 및 최종 분말 제품의 자기 특성들을 조사하였다. 특히 열화학적 공정중에서 최종적으로 강자성 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 상을 얻는 Ca 환원공정을 변화시켜 이에 따른 Nd-Fe-B 자성분말의 크기, 형태, 입도, subgrain의 구조, 상분포, 순도 등 공정변화에 따른 구조적, 화학적 인자들과 자기적 특성과의 상관관계를 조사하는데 중점을 두었다.

### II. 실험방법

자성분말 제조에 사용된 원료들은 Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O 및 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>와 같은 수화물로서, 목표조성인 Nd<sub>13</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub>에 맞게 정확하게 무게를 측정하여 증류수에 용해하였다. Nd 수화물의 경우에는 환원공정중 발생하는 질량감소를 보상하기 위하여 10% 더 첨가하였다. Spray-drying은 제조한 수용액을 250 °C의 온도에서 11,000 rpm으로 회전하는 노즐을 통해 20 ml/min.씩 공급하여, Nd, Fe, B이 균일하게 분포된 초기 분말을 제조하였다. 초기분말의 휘발성 성분을 제거하기 위하여 공기중에서 900 °C의 온도로 2 시간 등

\*Tel: (041)530-2341, E-mail: tsjang@email.sunmoon.ac.kr

안 탈지하였으며, 일차로 Fe 산화물을 조정 Fe로 환원하기 위해 800 °C의 온도에서 2 시간 동안 수소처리 하였다.

한편, 본 연구의 중점인 Ca 환원공정의 변화를 알아보기 위해서, 수소처리된 분말을 먼저 Ca과 분말의 비율이 2:1이 되도록 혼합한 후 3 ton/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 cake 형태로 성형한 후 Ar 분위기하에서 1000 °C의 온도로 3 시간 동안 환원하였으며, 또한 분말을 단순히 Ca과 2:1의 비율로 혼합하여 Ar 분위기하에서 800~1100 °C의 온도로 3 시간 동안 환원하였다.

마지막으로 환원된 분말을 증류수와 alcohol로 수세하여 잔류 Ca을 제거한 후, 진공중에서 건조하여 최종 Nd-Fe-B 합금분말을 제조하였다.

이상과 같이 제조된 분말의 상변화 및 분포를 Cu K $\alpha$  X선 회절 분석을 이용하여 조사하였다. 또한 분말의 형태를 SEM을 이용하여 관찰하였으며, 그 미세구조를 TEM을 이용하여 조사하였다. 분말의 자기적 특성은 1.5 T의 인가자장 하에서 VSM을 이용하여 측정하였다.

### III. 결과 및 고찰

Spray-dry와 R-D 공정을 접목시킨 새로운 열화학적 공정 중, Ca 환원공정은 NdFeO<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 각종 산화물들이 Ca에 의해 환원되고 확산이 일어나면서 강자성 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 상이 형성되는 중요한 핵심 공정으로서, 이 과정에서 발생하는 상형성과 분말 크기 및 형태 변화 등이 최종 분말의 자기적 특성에 직접적인 영향을 미친다. 지금까지는 원분말과 Ca을 일정 비율로 혼합한 뒤, Ca과 분말의 반응성을 높이기 위해서 약 3 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형한 후, Ca 환원을 실시하여왔다. 그러나 이와 같은 방식으로 Ca 환원을 실시하면, Fig. 1에 나타난바와 같이, 비록 Ca과 분말의 반응성이 향상되어 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 상의 형성이 완전하게 일어나고, 이에 따라 투입되는 Ca의 양을 줄일 수 있는 장점은 있으나, 가장 효율적인 환원 온도로 밝혀진 1000 °C 전후의 고온에서 형성된 분말 입자들간의 소결현상이 발생하면서 입자가 조대해지고, 때로는 응고된 분말입자 내부에 잔류 Ca이 고립되는 현상도 발생하였다. 이것은 실질적으로 분무건조된 미세한 원분말로부터 나노결정형 Nd-Fe-B 분말입자들을 얻으려는 본 연구의 취지에 부합되지 않는 문제점을 안고 있다. 결국, Ca 환원 후 응집된 분말입자들은 분리하기 위해 다시 한번 약간 분쇄하는 추가 공정이 필요하게 되었고, 수세전 ball milling 공정의 도입을 필요로 하는 계기가 되었다. 따라서 Ca 환원 공정의 획기적인 개선이 필요하다고 판단하여, Ca과 원분말을 2:1의 비율로 단순히 혼합한 분말 상태에서 Ca 환원을 시도하였다.

Fig. 2는 혼합분말 상태로 850~1100 °C, Ar 분위기에서 3 시간 동안 Ca 환원된 분말들의 X선 회절 결과를 나탄낸 것

이다. 그림에 나타난 바와 같이, 환원 온도에 관계없이 모두 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B와 CaO만 검출되어, 분말 상태에서도 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 상의 형성이 잘 일어나고 있음을 알 수 있었다. 더구나 850 °C의 비교적 낮은 온도에서도 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 상이 완벽하게 얻어짐으로

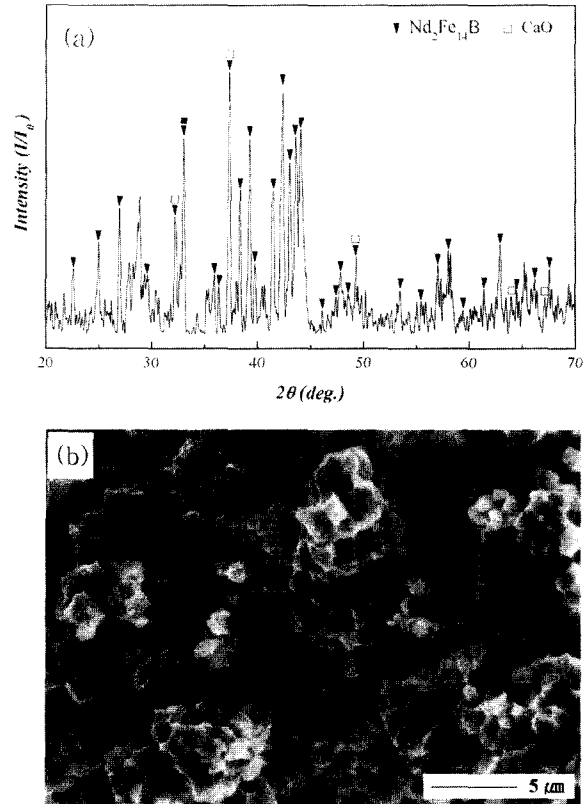


Fig. 1. XRD pattern and SEM image of Nd-Fe-B powder after cake-type Ca reduced at 1000 °C for 3 hrs. (Ca : powder = 2:1)

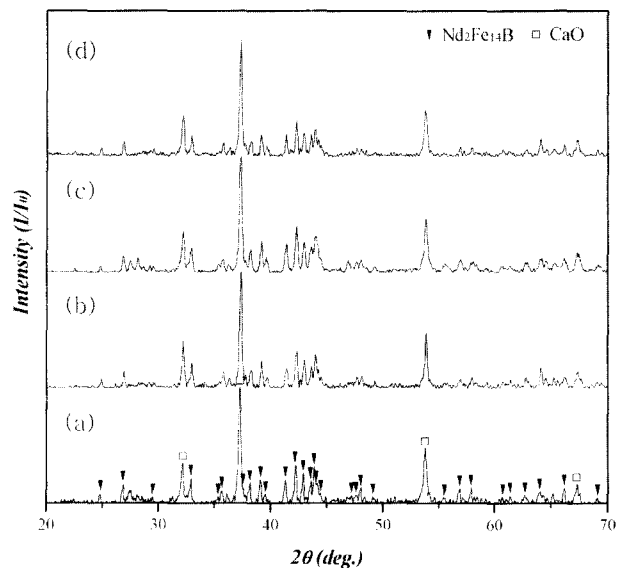


Fig. 2. XRD patterns of Nd-Fe-B powders after mixture-type Ca reduced for 3 hours at (a) 850 °C, (b) 900 °C, (c) 1000 °C, and (d) 1100 °C. (Ca : powder = 2:1)

써, 분말상태에서 환원하는 것이 환원온도를 낮출 수 있는 장점도 있음을 알게 되었다. 또한  $Nd_2Fe_{14}B$ 와  $CaO$  peak들의 intensity를 상대 비교하였을 때,  $1000^\circ C$ 에서 환원하는 것이 가장 효과적인 것으로 분석되었다.

Fig. 3은 분말상태에서 Ca 환원한 분말들의 SEM 사진들을 나타낸 것이다. 이 분말들은, cake 형태로 환원된 분말과는 달리, 전체적으로 구형의 분말 형태를 유지하면서 반응온도가 증가할수록 그 크기가 증가하는 경향을 보였다. 또한 수세전에도 기존 방법으로 환원한 분말들의 크기 ( $3\sim 5\mu m$ )보다 훨씬 작은  $1\mu m$  내외의 입도 분포를 보이면서  $1100^\circ C$ 에서 환원한 분말 cluster조차도 대체로  $2\mu m$  이내의 입자크기를 나타내고 있어서, 개선된 Ca 환원 방법이 분무건조된 원분말로 부터 나노결정형의 미세한 Nd-Fe-B 분말을 얻는데 매우 효과적인 방법임을 알 수 있었다.

열화학적 공정에 의해 제조된 Nd-Fe-B 분말 입자의 구조는 TEM 관찰에 의해 분석되어졌다. Fig. 4는 cake 형태로 Ca 환원된 분말의 TEM 사진과 EDX 분석결과를 나타낸 것이다. 사진 왼쪽 위의 SAD 패턴은 입자 중앙의 검게 보이는 부분, 즉 (1) 부분의 회절 패턴으로서 전형적인 결정질 회절 패턴을 나타내고 있다. 또한 이 부분은 입자의 단면을 관찰한 것으로서, Fig. 4 (1)의 EDX 분석 결과에 나타난 Fe:Nd의 비와, Fig. 1의 X선 회절 결과에서  $Nd_2Fe_{14}B$ 와 소량의  $CaO$  외에 다른 Fe-Nd계 상이 나타나지 않는 점을 고려할 때, 이 부분이  $Nd_2Fe_{14}B$  입자인 것으로 확인되었다. 그림의 (2) 부분은  $Nd_2Fe_{14}B$ 를 둘러싸고 있는 Fe를 함유한 Nd-rich 공정상[4] (또는 Nd-oxide)을 나타내고, (3)은 Ca가 함유된 Nd-rich공정상을 나타내고 있다. 이와 같은 결과로부터, 열화학적 공정으로 제조된 분말은 중앙의  $Nd_2Fe_{14}B$  입자를 주변

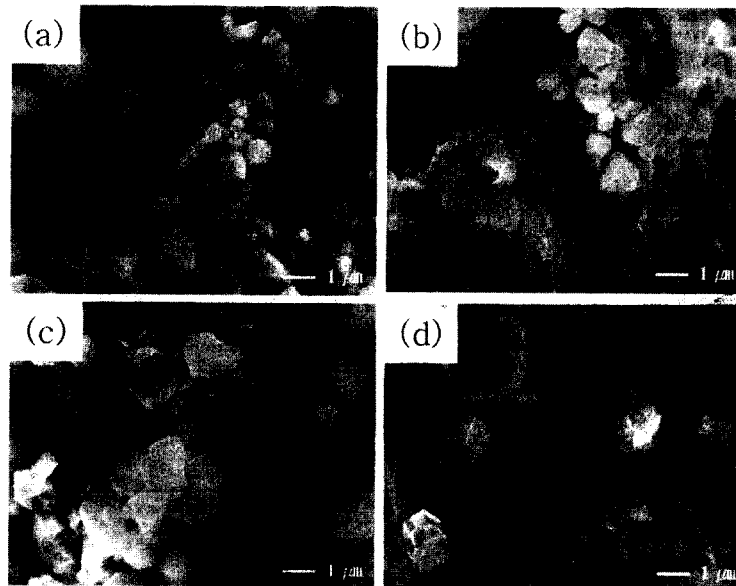


Fig. 3. SEM images of Nd-Fe-B powders after mixture-type Ca reduced for 3 hours at (a)  $850^\circ C$ , (b)  $900^\circ C$ , (c)  $1000^\circ C$ , and (d)  $1100^\circ C$ .

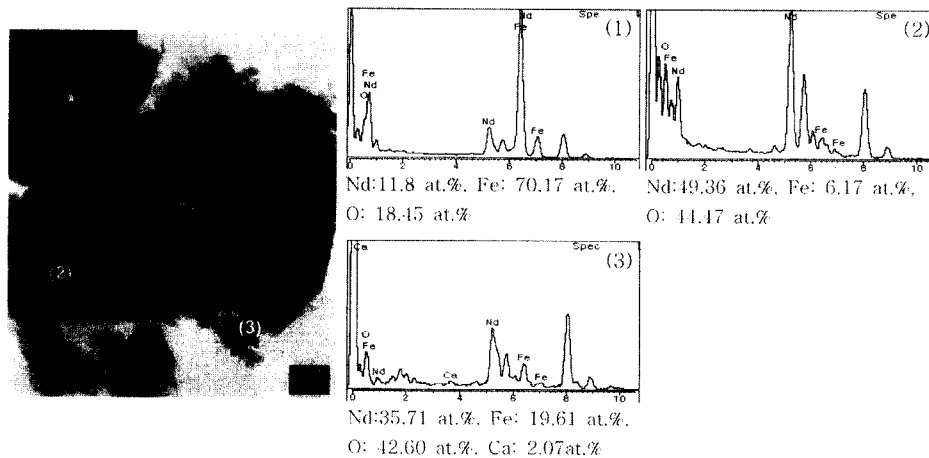


Fig. 4. TEM image and EDX spectra of Nd-Fe-B powders after cake-type Ca reduced at  $1000^\circ C$  for 3 hrs. (1)  $Nd_2Fe_{14}B$ , (2) Nd-rich, and (3) Nd-rich with  $CaO$ .

의 Nd-rich 상들이 둘러싸고 있는 core-shell 형태의 구조를 유지하고 있음을 알 수 있었다.

또한 Fig. 5에 나타난바와 같이, 분말상태로 Ca 환원된 분말들의 경우도 cake 형태로 Ca 환원된 분말과 내부구조가 크게 다르지 않음을 알 수 있으나, 그 표면이 훨씬 매끄러운 것을 관찰할 수 있다. 또한 기존 방법으로 제조된 분말 입자들과는 달리 Nd-rich 상 표면에 부착된 CaO의 양이 훨씬 적어, 대부분의 CaO가 독립된 입자 형태로 존재하는 것으로 보이며, 따라서 수세전에 ball milling을 하지 않아도 불순물인 CaO를 제거하는데 큰 문제가 없을 것으로 예상된다.

한편, 위와 같은 구조분석 결과들을 종합해보면, 분무건조된 원분말을 이용하여 열화학공정에 의해 Nd-Fe-B 분말을 제조할 때에는  $Nd_2Fe_{14}B$  상이  $b_{ulk}$  재료에서의 일반적인 형성 기구인 포정 또는 포석반응에 의해 형성되지 않고, Fe와 B를 포함한 Nd-rich oxide로부터 solid state reaction에 의해 일시에 형성되며, 이 때 형성된  $Nd_2Fe_{14}B$  결정립들은 반응하고 남은 Nd-rich 공정상에 의해 둘러싸이는 core-shell 조직 형태를 이루고 있는 것을 알 수 있다. 또한 이 Nd-rich 공정상은, Nd-Fe-B 자석에서 일반적으로 발견되는 것과 같이, 단일상이 아닌 한가지 이상의 공정상으로 이루어져 있다는 것을 알 수 있다. 이것은 비자성상인 Nd-rich 상이 강자성  $Nd_2Fe_{14}B$  입자를 자연스럽게 절연하는 구조로서, 기본적으로 보자력을 얻는데 도움이 되는 구조이다.

Fig. 6(a)는 각각의 온도에서 Ca 환원된 분말들의 자기 특성들을 보여주는 것으로, XRD 분석결과 (Fig. 2)에서 예측하였듯이, 분말상태에서 Ca 환원할 때에도 1000 °C에서 실시하는 것이 가장 효과적임을 알 수 있다. 분말상태에서 1000 °C/3시간 동안 Ca 환원할 경우, Fig. 6(b)에 나타난 것과 같이,

$H_c = \sim 5.9$  kOe,  $B_r = \sim 5.5$  kG,  $(BH)_{max} = \sim 6$  MGOe의 자기특성을 나타내고 있어서, CaO가 다량 함유되어 있음에도 불구하고

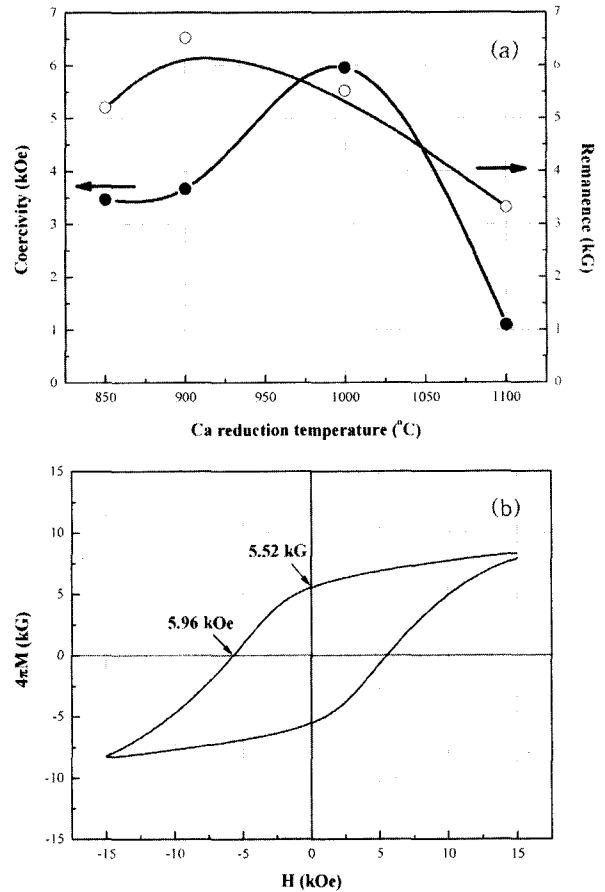


Fig. 6. (a) Magnetic properties of Nd-Fe-B powder vs. Ca reduction temperature. (b) Hysteresis loop of Nd-Fe-B powder after mixture-type Ca reduced at 1000 °C for 3 hr.

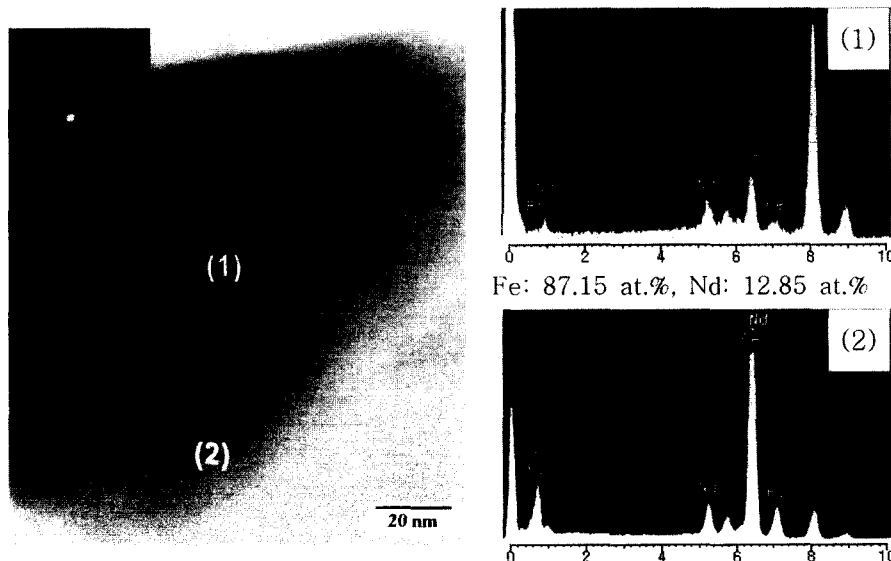


Fig. 5. TEM image and EDX spectra of Nd-Fe-B powders after mixture-type Ca reduced at 1000 °C for 3 hours.

하고 지금까지 얻은 분말 중 가장 좋은 자기특성을 나타내고 있다. 이것은 비록 CaO가 자기 특성을 저하시키는 산화성 불순물로서 자기특성의 향상을 위해서는 반드시 제거해야되는 물질이지만, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 입자가 나노화합에 따라 입자 표면이나 내부로 산화가 진행되지않는 한, 오히려 이것이 입자 표면을 coating하고 보호하는 역할을 하여 자기 특성을 유지하는데 도움이 되고 있음을 말해주는 것이다. 즉 분말이 미세해져 나노화하면 입자 표면의 coating이 자기 특성의 발현에 매우 중요한 역할을 하게 됨을 시사해 주는 것이다.

한편, Fig. 7은 분말상태로 1000 °C에서 3시간 동안 Ca 환원된 분말을 증류수를 사용하여 수세하고 건조한 분말의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 분말상태에서 Ca 환원된 분말들은 수세 후에 그 크기가 더욱 미세해져 대부분 1 μm 이하의 미세한 구형 cluster를 형성하고 있는 것을 관찰할 수 있다. 그러나 수세한 후에는, Ca 환원 후에는 발견되지 않았던 약 3 μm 크기의 rod type 입자도 발견되어, 수세 도중에도 모종의 상변화나 입자 형태 변화가 일어나고 있음을 알 수 있었다. 실제로 개선된 방법에 의해 Ca 환원된 분말들의 입자 크기가 미세해 짐에 따라 이들을 수세할 때 격렬한 발열반응이 발생하였으며, XRD 분석결과 (Fig. 8(a)), 이러한 발열반응에 의한 것으로 추정되는 새로운 자성상이 형성된 것을 알 수 있었다. 이 새로운 상은 연자성 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>B<sub>x</sub> 상으로 확인되었으며, 수세시 발생하는 격렬한 발열반응에 수반된 열에너지로 인해 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 상이 분해되면서 형성된 것으로 추정된다. 그러나 이와 같은 연자성상의 형성은 궁극적으로 자기 특성을 저하시키는 직접적 요인으로 작용한다. 따라서 수세 후에는, Fig. 8 (b)와 같이, Ca 환원직후의 분말들에 비해 자기 특성이 대폭 저하되었으며, 이는 cake 형태로 Ca 환원된 분말을 증류수를 사용하여 동일하게 수세후 건조한 분말과 비교하여도 더욱 악화된 결과였다. 이러한 자기특성의 감소는 Ca 환

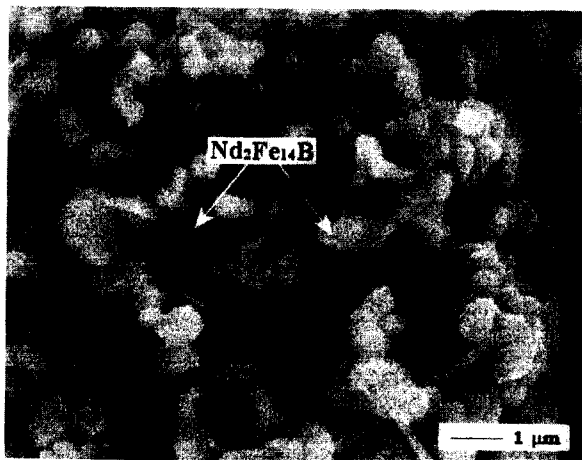


Fig. 7. SEM image of Nd-Fe-B powder after mixture-type Ca reduced at 1000 °C, and then washed in distilled water.

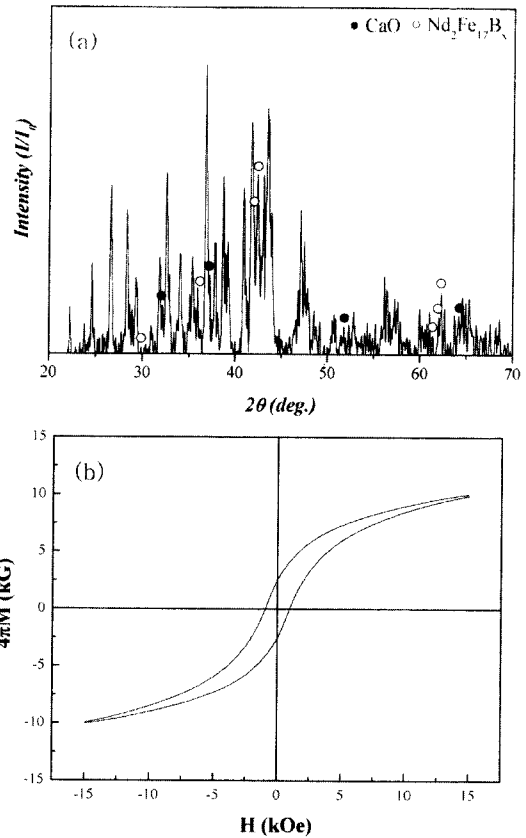


Fig. 8. (a) XRD pattern and (b) hysteresis loop of Nd-Fe-B powder after mixture-type Ca reduced at 1000 °C, and then washed in distilled water.

원 방법의 개선에 따라 분말 입자들이 더욱 미세해져 수세시에 수반되는 용매와 Ca과의 발열반응이 심해지고, 이러한 발열반응에 수반되는 열에너지의 상승으로 인해 화학반응이 촉진되어 상변화, 즉 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B의 분해와 연자성 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>B<sub>x</sub>의 형성을 유발하는 데에 우선적으로 기인하는 것이다. 아울러 입자의 미세화에 따른 표면적의 증가와 함께 반응열의 상승에 따른 분말 입자 표면에서의 산화가 가속화되는 것도 자기특성의 감소에 일조할 것으로 생각된다. 그러나, 이러한 자기특성의 급격한 저하가 위와 같은 원인에 의한 것이라면, 수세시에 Ca 환원된 분말입자와의 반응성을 줄일 수 있는 새로운 수세 agent의 도입으로 일부분 해결할 수 있다고 추정되며, 실제로 증류수 대신 alcohol과 같은 수세 agent를 사용하여 Ca 환원된 분말을 수세한 결과, 수세시간이 증류수를 사용한 것에 비해 소폭 증가하고 잔류 Ca 제거가 미비한 단점은 있으나, 수세시 발생하는 격렬한 발열반응을 대폭 억제할 수 있었으며, 비록 일부분일지라도 자기특성의 회복에 도움을 주었다. 따라서 변환된 Ca 환원공정의 도입으로 Nd-Fe-B계 자성분말을 제조할 때, 새로운 Ca 환원공정에 맞는 수세공정의 연구가 시급함을 알 수 있었다.

#### IV. 결 론

열화학적 공정에 의한 Nd-Fe-B 분말의 제조시, Ca 환원을 단순히 원분말과 Ca 분말을 적정 비율로 혼합하여 분말상태에서 환원하였을 때에도 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B상이 주상으로 존재하는 분말을 성공적으로 얻을 수 있었다. 특히, 850~1000 °C의 환원 온도에서 모두 1 μm 이하의 분말입자 분포를 보이고 있어서, 이것이 나노결정형 Nd-Fe-B 분말을 얻는데 매우 효과적인 Ca 환원방법임을 알 수 있었다. 또한 기존의 cake 형태로 Ca 환원한 분말에 비해, 제조된 분말들의 표면이 훨씬 매끄러웠으며, CaO에 의한 오염도 훨씬 적어 1000 °C에서 3 시간 동안 환원한 상태의 분말은 가장 우수한 자기 특성을 나타내었다. 이것은 비록 Ca 환원후에 CaO의 함량이 비교적 높음에도 불구하고, 분말이 나노화 함에 따라 분말 표면의 coating이 자기 특성의 발현에 중요한 역할을 함을, 즉 분말 자체의 산화를 유발하지않는 한 산화성 불순물인 CaO가 분말을 coating해 주는 역할을 하고 있음을 시사하는 것이다.

개선된 Ca 환원공정을 통하여 제조된 분말을 증류수를 사용하여 수세한 결과, 수세과정중에 격렬한 발열반응이 발생하였으며, 이로 인해 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 상이 분해되어 연자성 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>B<sub>x</sub> 상이 새로 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로,

수세한 후에는 자기 특성이 전반적으로 감소하였으며, 이와 같은 자기특성의 감소는 수세공정에 수반되는 발열 반응에 의한 상변화, 입자 형태 변화와 함께 분말 표면에서의 산화도 가속화되기 때문이다.

#### 참 고 문 헌

- [1] R.E. Cech, J. Met. **26**(32), (1974).
- [2] C.S. Herget, Metal. Powder Rep. **42**(438), (1987).
- [3] S.X. Zhou and R. T. Shuai, Proc. 9th Int. Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications, Bad Soden (FRG), 339, (1987).
- [4] M. Steinhörst; Proc. 12th Int. Workshop on RE Magnets & Their Applications, ed. Hi-Perm Lab, Canberra, Australia, 1992, p 652.
- [5] R.K. Sidhu, J. Alloys Compds. **346**(250), (2002).
- [6] J.H. Lin, S.F. Liu, Q.M. Cheng, X.L. Qian, L.Q. Yang, and M.Z. Su, J. Alloys Compds. **249**(237), (1997).
- [7] X.L. Dong, B.K. Kim, C.J. Choi, K.S. Park, and Z.D. Zhang, J. Mater. Res. **16**(1083), (2001).
- [8] Y. Okajima, T. Tsugita, T. Takechi, and S. Okada, US Patent No. 4,681,623 (1987).
- [9] G. Schneider, E. Th. Henig, G. Petzow, and H.H. Stadelmaier, Z. Metallkd, **77**(755), (1986).

## Influence of Ca Reduction Process on the Properties of Nanocrystalline Nd-Fe-B Powders Prepared by a Thermochemical Process

Dae Hoon Lee and Taesuk Jang\*

Division of Advanced Materials and Chemical Eng., Sun Moon Univ.  
Tangjeong myon, Asan City, Choongnam, 336-708

J. H. Yoo, C. J. Choi, and B. K. Kim

Nanopowder Materials Group, Korea Institute of Machinery and Materials,  
66 Sangnam Dong, Changwon, Kyungnam 640-010

(Received January 10 2005, in final form February 4 2005)

Nanocrystalline Nd-Fe-B powder was synthesized by a new thermochemical process that combined with past reduction-diffusion process and spray-dry process. In this process, Ca reduction process is vary important due to the formation of hard magnetic Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B phase from various oxides by Ca powder. Therefore, the final products are essentially affected a shape, size, and composition etc. of the Ca reduced powders. Ca reduction was performed to way that raw powders just mixed with Ca powder in proper ratio unlike to compress into compact. The powders after mixture-type Ca reduction mainly composited with Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B phase even relatively low reaction temperature (800 °C) and all particle size of powder were distributed less than 1 μm except for powder after Ca redcued at 1100 °C. As a result of TEM analyses, the edges of these powder became more smooth and remarkably reduced Ca oxides as compared with a powders after cake-type Ca reduction, with the consequence that high magnatic properties has been expected. The magnetic properties of powders prepared by mixture-type Ca redcution process showed  $H_c = 5.9$  kOe,  $B_r = 5.5$  kG,  $(BH)_{max} = 6$  MGOe. However, magnetic properties of final products using these powders were deteriorated mostly due to surface oxidation and Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B → Nd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>B<sub>x</sub> decomposition by violent exothermic reaction during washing.

**Key words** : Nd-Fe-B, Thermochemical process, magnetic properties