(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0034024
(43) 공개일자 2017년03월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01F 41/02 (2006.01) *B22F 1/00* (2006.01)
H01F 1/057 (2006.01) *H01F 1/06* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01F 41/0253 (2013.01)
B22F 1/0088 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0132175
(22) 출원일자 2015년09월18일
심사청구일자 2015년09월18일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
김동수
경상남도 김해시 반룡로 11, 804동 403호 (대청동, 갑오마을8단지푸르지오아파트)
최철진
경상남도 창원시 의창구 창원천로94번길 19, 103동 1402호 (더시티세븐자이아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인가산

전체 청구항 수 : 총 7 항

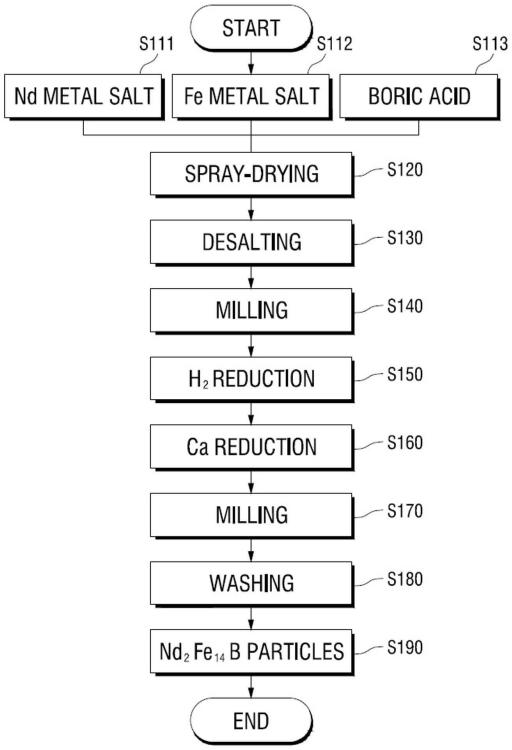
(54) 발명의 명칭 **환원-확산 공정에 의한 Nd-Fe-B계 자성분말의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 Nd 금속염, Fe 금속염 및 보론산을 포함하는 혼합수용액을 제조하는 단계; 스프레이-드라잉(spray-drying)법에 의하여, 상기 혼합수용액을 시초분말로 제조하는 단계; 상기 시초분말을 가열 및 탈염하여, Nd-Fe-B 복합산화물 분말을 제조하는 단계; 상기 복합산화물 분말을 분쇄하여 미립화하는 단계; 상기 미립화된 복합산화

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



물 분말을 제1환원처리하여, 제1환원처리된 복합분말을 제조하는 단계; 상기 제1환원처리된 복합분말을 제2환원처리하여, 제2환원처리된 복합분말을 제조하는 단계; 및 상기 제2환원처리된 복합분말을 세정하는 단계를 포함하고, 상기 제1환원처리된 복합분말을 제2환원처리하는 것은, 상기 제1환원처리된 복합분말에 Ca 계 분말 및 CaO를 혼합하여 열처리하는 공정인 네오디뮴-철-붕소계 합금 분말의 제조방법에 관한 것으로, 상기 제2환원처리된 복합분말을 제조함에 있어서, 제1환원처리된 복합분말에 Ca 계 분말 외에 첨가제인 CaO를 혼합하여 진행함으로써, 환원/확산 공정을 안정화시키고, 이를 통해 입자미세화를 구현함으로써, 보자력 특성을 향상시킬 수 있다.

(52) CPC특허분류
H01F 1/057 (2013.01)
H01F 1/06 (2013.01)

(72) 발명자
서영택
경상남도 창원시 의창구 소계로90번길 29-2

진춘강
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 한국기계연구원부설재료연구소 기숙사 101호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 POC2190
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 국가과학기술위원회
연구사업명 융합연구사업
연구과제명 국내산 Nd자원을 이용한 고성능 영구자석 소재개발
기 여 율 1/1
주관기관 한국지질자원연구원
연구기간 2015.07.01 ~ 2016.06.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

Nd 금속염, Fe 금속염 및 보론산을 포함하는 혼합수용액을 제조하는 단계;

스프레이-드라잉(spray-drying)법에 의하여, 상기 혼합수용액을 시초분말로 제조하는 단계;

상기 시초분말을 가열 및 탈염하여, Nd-Fe-B 복합산화물 분말을 제조하는 단계;

상기 복합산화물 분말을 분쇄하여 미립화하는 단계;

상기 미립화된 복합산화물 분말을 제1환원처리하여, 제1환원처리된 복합분말을 제조하는 단계;

상기 제1환원처리된 복합분말을 제2환원처리하여, 제2환원처리된 복합분말을 제조하는 단계; 및

상기 제2환원처리된 복합분말을 세정하는 단계를 포함하고,

상기 제1환원처리된 복합분말을 제2환원처리하는 것은, 상기 제1환원처리된 복합분말에 Ca 계 분말 및 CaO를 혼합하여 열처리하는 공정인 네오디뮴-철-붕소계 합금 분말의 제조방법.

청구항 2

Nd 금속염, Fe 금속염 및 보론산을 포함하는 혼합수용액을 제조하는 단계;

스프레이-드라잉(spray-drying)법에 의하여, 상기 혼합수용액을 시초분말로 제조하는 단계;

상기 시초분말을 가열 및 탈염하여, Nd-Fe-B 복합산화물 분말을 제조하는 단계;

상기 복합산화물 분말을 제1환원처리하여, 제1환원처리된 복합분말을 제조하는 단계;

상기 제1환원처리된 복합분말을 분쇄하여 미립화하는 단계;

상기 미립화된 복합분말을 제2환원처리하여, 제2환원처리된 복합분말을 제조하는 단계; 및

상기 제2환원처리된 복합분말을 세정하는 단계를 포함하고,

상기 미립화된 복합분말을 제2환원처리하는 것은, 상기 미립화된 복합분말에 Ca 계 분말 및 CaO를 혼합하여 열처리하는 공정인 네오디뮴-철-붕소계 합금 분말의 제조방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 Ca 계 분말과 상기 CaO의 질량 비율은 1 : 1 ~ 5인 것을 특징으로 하는 네오디뮴-철-붕소계 합금 분말의 제조방법.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 Ca 계 분말과 상기 CaO의 질량 비율은 1 : 3 ~ 4인 것을 특징으로 하는 네오디뮴-철-붕소계 합금 분말의 제조방법.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제2환원처리된 복합분말을 제조하는 단계 이후, 상기 제2환원처리된 복합분말을 분쇄하여 분쇄된 제2환원처리 복합분말을 제조하는 단계를 더 포함하는 네오디뮴-철-붕소계 합금 분말의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 제2환원처리된 복합분말을 분쇄하는 공정의 진행시간은 0.5 hr ~ 5 hr인 네오디뮴-철-붕소계 합금 분말의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 제2환원처리된 복합분말을 분쇄하는 공정의 진행시간은 2 hr ~ 5 hr인 네오디뮴-철-붕소계 합금 분말의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 네오디뮴-철-붕소(Nd-Fe-B)계 합금 분말의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로, 자기적 특성이 우수한 네오디뮴-철-붕소계 합금분말의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 영구자석은 외부인가 자장을 제거하여도 재료 내에서 자장을 보유하는 재료로써, 모터, 제네레이터 및 전자기기 등에 필수적으로 사용된다.

[0003] 특히 부가가치가 높고 여러산업에서 응용되는 비디오레코더, 컴퓨터 디스크드라이브, 전기모터 등에 적용되는 영구자석은 최종제품의 품질과 성능에 결정적인 영향을 미치게 된다.

[0004] 종래 영구자석을 제조하는 합금으로는 Alnico계 및 Ferrite계가 주종을 이루며 사용되어 왔으나 최근에는 전자, 통신, 기계부품의 소형화 및 고성능화가 추진됨에 따라 자기적 특성이 우수한 네오디뮴-철-붕소(Nd-Fe-B)계 재료가 자석에 널리 사용되고 있다.

[0005] 상기 네오디뮴-철-붕소(Nd-Fe-B)계 자석은 1982년 일본의 스미토모 특수 금속에서 개발하여 상업화한 자석으로 최대 자기 에너지가 가장 큰 강력한 영구 자석이다. 이 자석은 SmCo 자석에 비해 저가이고, 자원 제약도 적으며, 대량 생산에 적합한 분말 야금 공정을 이용하여 제조할 수 있다.

[0006] 한편, 네오디뮴-철-붕소(Nd-Fe-B)계 자석은 일본에서 개발된 소결자석과 미국에서 개발된 본드자석으로 구별되며, 소결자석의 제조방법은 주조에 의해 잉고트형태의 합금을 제조한 후 잉코트를 순차적으로 분쇄 및 밀링하는 단계를 거쳐 분말화한다.

[0007] 분말화된 합금은 자장 중 성형 및 소결, 열처리단계를 거쳐 형상화된 자석을 제조하게 된다. 따라서 자석의 제조를 위하여는 Nd-Fe-B계 합금의 분말화가 요구된다.

[0008] 또한, 미국에서 개발된 분말제조 공정중에 사용되는 급냉응고법은 미세한 결정립의 재료를 제조할 수 있는 장점이 있는 반면에 리본제조와 밀링시에 쉽게 오염되어 순도가 저하되는 단점이 있으며, 또한 일반적인 분말성형에 어려움이 있어 본딩제를 혼합하여 성형하거나 Hot pressing 공정에 의해 성형하여야 하는 어려움이 있다.

[0009] 또한, 일본에서 개발된 분말제조공정인 잉고트파쇄방법은 잉고트를 제조한 후 여러단계를 거쳐야만 분말화가 가능하여 공정이 복잡하며 공정이 길어지는 문제와, 분쇄에 의하여 분말입도를 미세화시키는데 한계가 있는 문제점을 가지고 있다.

[0010] 한편, 상술한 문제점을 해결하기 위하여, 본 출원인은 한국공개특허 제10-2014-1354138호에서 네오디뮴-철-붕소계 초미립 합금분말의 제조방법을 출원한 바 있으며, 본 발명자들은 상기 한국공개특허 제10-2014-1354138호의 제조방법을 연구 및 개선하여, 자기적 특성이 우수한 네오디뮴-철-붕소계 합금분말을 제공하고자 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 자기적 특성이 우수한 네오디뮴-철-붕소계 합금분말을 제공하는데 그 목적이 있다.

[0012] 본 발명의 해결하려는 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 지적된 문제점을 해결하기 위해서 본 발명은 Nd 금속염, Fe 금속염 및 보론산을 포함하는 혼합수용액을 제조하는 단계; 스프레이-드라잉(spray-drying)법에 의하여, 상기 혼합수용액을 시초분말로 제조하는 단계; 상기 시초분말을 가열 및 탈염하여, Nd-Fe-B 복합산화물 분말을 제조하는 단계; 상기 복합산화물 분말을 분쇄하여 미립화하는 단계; 상기 미립화된 복합산화물 분말을 제1환원처리하여, 제1환원처리된 복합분말을 제조하는 단계; 상기 제1환원처리된 복합분말을 제2환원처리하여, 제2환원처리된 복합분말을 제조하는 단계; 및 상기 제2환원처리된 복합분말을 세정하는 단계를 포함하고, 상기 제1환원처리된 복합분말을 제2환원처리하는 것은, 상기 제1환원처리된 복합분말에 Ca 계 분말 및 CaO를 혼합하여 열처리하는 공정인 네오디뮴-철-붕소계 합금 분말의 제조방법을 제공한다.

[0014] 또한, 본 발명은 Nd 금속염, Fe 금속염 및 보론산을 포함하는 혼합수용액을 제조하는 단계; 스프레이-드라잉(spray-drying)법에 의하여, 상기 혼합수용액을 시초분말로 제조하는 단계; 상기 시초분말을 가열 및 탈염하여, Nd-Fe-B 복합산화물 분말을 제조하는 단계; 상기 복합산화물 분말을 제1환원처리하여, 제1환원처리된 복합분말을 제조하는 단계; 상기 제1환원처리된 복합분말을 분쇄하여 미립화하는 단계; 상기 미립화된 복합분말을 제2환원처리하여, 제2환원처리된 복합분말을 제조하는 단계; 및 상기 제2환원처리된 복합분말을 세정하는 단계를 포함하고, 상기 미립화된 복합분말을 제2환원처리하는 것은, 상기 미립화된 복합분말에 Ca 계 분말 및 CaO를 혼합하여 열처리하는 공정인 네오디뮴-철-붕소계 합금 분말의 제조방법을 제공한다.

[0015] 또한, 본 발명은 상기 Ca 계 분말과 상기 CaO의 질량 비율은 1 : 1 ~ 5인 것을 특징으로 하는 네오디뮴-철-붕소계 합금 분말의 제조방법을 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명은 상기 Ca 계 분말과 상기 CaO의 질량 비율은 1 : 3 ~ 4인 것을 특징으로 하는 네오디뮴-철-붕소계 합금 분말의 제조방법을 제공한다.

[0017] 또한, 본 발명은 상기 제2환원처리된 복합분말을 제조하는 단계 이후, 상기 제2환원처리된 복합분말을 분쇄하여 분쇄된 제2환원처리 복합분말을 제조하는 단계를 더 포함하는 네오디뮴-철-붕소계 합금 분말의 제조방법을 제공한다.

[0018] 또한, 본 발명은 상기 제2환원처리된 복합분말을 분쇄하는 공정의 진행시간은 0.5 hr ~ 5 hr인 네오디뮴-철-붕소계 합금 분말의 제조방법을 제공한다.

[0019] 또한, 본 발명은 상기 제2환원처리된 복합분말을 분쇄하는 공정의 진행시간은 2 hr ~ 5 hr인 네오디뮴-철-붕소계 합금 분말의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0020] 상기한 바와 같은 본 발명에 따르면, 상기 제2환원처리된 복합분말을 제조함에 있어서, 제1환원처리된 복합분말에 Ca 계 분말 외에 첨가제인 CaO를 혼합하여 진행함으로써, 환원/확산 공정을 안정화시키고, 이를 통해 입자미세화를 구현함으로써, 보자력 특성을 향상시킬 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명에서는, 상기 제2환원처리된 복합분말을 분쇄하는 공정을 진행하고, 이후, 상기 분쇄된 제2환원처리 복합분말의 세정공정을 진행함으로써, 부산물 및 첨가제인 CaO의 세척 및 분리 효율을 증대시키고, 네오디뮴-철-붕소계 합금 분말의 잔류자화치를 증대시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명에 따른 네오디뮴-철-붕소계 합금 분말의 제조방법을 도시한 흐름도이다.

도 2는 고형물 농도에 따른 시초분말의 입자크기 변화를 도시한 SEM 사진이다.

도 3a는 Nd-Fe-B 복합산화물 분말을 도시한 SEM 사진이고, 도 3b는 탈염 전후의 XRD 결과를 도시한 그래프이다.

도 4a는 분쇄단계 전의 복합산화물 분말을 도시한 SEM 사진이고, 도 4b는 분쇄단계 후의 복합산화물 분말을 도시한 SEM 사진이다.

도 5는 수소 환원공정 이후의 복합분말의 XRD 결과를 도시한 그래프이다.

도 6은 Ca 계 분말과 CaO의 질량 비율에 따른 보자력 특성을 도시하는 그래프이다.

도 7a는 수세공정만을 진행한 경우의 분말사진이고, 도 7b는 분쇄공정을 진행후 수세공정을 진행한 경우의 분말사진이다.

도 8은 볼 밀링 공정의 유무에 따른 잔류자화치를 도시하는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0024] 아래 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시를 위한 구체적인 내용을 상세히 설명한다. 도면에 관계없이 동일한 부재번호는 동일한 구성요소를 지칭하며, "및/또는"은 언급된 아이템들의 각각 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.

[0025] 비록 제1, 제2 등이 다양한 구성요소들을 서술하기 위해서 사용되나, 이들 구성요소들은 이들 용어에 의해 제한되지 않음은 물론이다. 이들 용어들은 단지 하나의 구성요소를 다른 구성요소와 구별하기 위하여 사용하는 것이다. 따라서, 이하에서 언급되는 제1 구성요소는 본 발명의 기술적 사상 내에서 제2 구성요소일 수도 있음은 물론이다.

[0026] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소 외에 하나 이상의 다른 구성요소의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[0027] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.

[0028] 공간적으로 상대적인 용어인 "아래(below)", "아래(beneath)", "하부(lower)", "위(above)", "상부(upper)" 등은 도면에 도시되어 있는 바와 같이 하나의 구성 요소와 다른 구성 요소들과의 상관관계를 용이하게 기술하기 위해 사용될 수 있다. 공간적으로 상대적인 용어는 도면에 도시되어 있는 방향에 더하여 사용시 또는 동작시 구성요소들의 서로 다른 방향을 포함하는 용어로 이해되어야 한다. 예를 들면, 도면에 도시되어 있는 구성요소를 뒤집을 경우, 다른 구성요소의 "아래(below)" 또는 "아래(beneath)"로 기술된 구성요소는 다른 구성요소의 "위(above)"에 놓여질 수 있다. 따라서, 예시적인 용어인 "아래"는 아래와 위의 방향을 모두 포함할 수 있다. 구성요소는 다른 방향으로도 배향될 수 있고, 이에 따라 공간적으로 상대적인 용어들은 배향에 따라 해석될 수 있다.

[0029] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[0030] 도 1은 본 발명에 따른 네오디뮴-철-붕소계 합금 분말의 제조방법을 도시한 흐름도이다.

[0031] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 네오디뮴-철-붕소계 합금 분말의 제조방법은, 먼저, Nd 금속염, Fe 금속염 및 보론산을 포함하는 혼합수용액을 제조하는 단계를 포함한다(S111, S112, S113).

[0032] 상기 Nd 금속염, Fe 금속염 및 보론산은 목적조성이 16~36wt% Nd, 62~82wt% Fe-B가 되도록 혼합수용액의 농도를 조절할 수 있으며, 이때, 상기 Nd, Fe, B의 농도(이하, "고형물 농도"라 함)는 혼합수용액 전체 100 wt% 대비 10 wt% 이상 80 wt% 미만인 것이 바람직하다.

[0033] 이는 상기 고형물의 농도가 혼합수용액 전체 100 wt% 대비 10 wt% 미만인 경우는 입자 상의 시초분말이 형성되

지 않을 수 있으며, 상기 고형물의 농도가 혼합수용액 전체 100 wt% 대비 80 wt% 이상인 경우는 시초분말이 입자상으로 형성되지 않고 벌크 상으로 형성되어, 입자 미세화가 되지 않을 수 있기 때문으로, 이에 대해서는 후술하기로 한다.

[0034] 다음으로, 상기 혼합수용액을 스프레이하여 건조하는 방법(이하, "스프레이-드라잉(spray-drying)법"이라 함)에 의하여 시초분말을 제조하는 단계를 포함한다(S120).

[0035] 예를 들어, 상기 혼합수용액을 5~20 ㎖/min 속도로 회전(회전속도 8,000 ~ 15,000 rpm)되는 노즐을 이용하여 150 ~ 250 ℃를 유지하는 공기와 함께 스프레이하여 건조시킴으로써 시초분말을 제조할 수 있다.

[0036] 도 2는 고형물 농도에 따른 시초분말의 입자크기 변화를 도시한 SEM 사진이다.

[0037] 도 2에 도시된 바와 같이, 고형물의 농도가 10, 20, 40 wt%인 경우, 시초분말이 입자 상으로 존재하는 것을 확인할 수 있으나, 고형물의 농도가 80 wt%인 경우, 시초분말이 입자 상으로 형성되는 것이 아닌, 벌크 상으로 형성됨을 확인할 수 있다.

[0038] 또한, 상술한 바와 같이, 고형물의 농도가 혼합수용액 전체 100 wt% 대비 10 wt% 미만인 경우는 시초분말 자체가 형성되지 않을 수 있으므로, 따라서, 본 발명에서는 상기 혼합수용액에서 상기 Nd, Fe, B의 농도는 혼합수용액 전체 100 wt% 대비 10 wt% 이상 80 wt% 미만인 것이 바람직하다.

[0039] 계속해서, 도 1을 참조하면 본 발명에 따른 네오디뮴-철-붕소계 합금 분말의 제조방법은, 상기 시초분말을 가열 및 탈염하여, Nd-Fe-B 복합산화물 분말을 제조하는 단계를 포함한다(S130).

[0040] S130 단계는 상기 시초분말의 안정화를 위한 열처리 단계로써, 대기중에서 700 ~ 1000℃로 가열하여 용매 및 염 성분을 제거하고, Fe, Nd의 안정상인 산화물을 형성하는 단계이다.

[0041] 즉, 상기 시초분말을 대기중에서 일정온도로 가열하여 탈염하고 Nd-Fe-B 복합산화물 분말을 제조할 수 있다.

[0042] 도 3a는 Nd-Fe-B 복합산화물 분말을 도시한 SEM 사진이고, 도 3b는 탈염 전후의 XRD 결과를 도시한 그래프이다.

[0043] 도 3a를 참조하면, 다양한 형태 및 크기의 산화물 입자가 응집된 상태로 존재함을 확인할 수 있다.

[0044] 또한, 도 3b를 참조하면, 스프레이-드라잉법에 의해 형성된 시초분말의 경우, 비정질 상에 해당하나, 상기 시초분말을 가열 및 탈염하여 형성된 Nd-Fe-B 복합산화물 분말의 경우, 결정질 상에 해당하고, 또한, 다양한 Fe 산화물과 Nd 산화물이 존재함을 확인할 수 있다.

[0045] 계속해서, 도 1을 참조하면, 상기 복합산화물 분말을 분쇄하여 수 나노미터 내지 수 마이크로 미터의 크기로 미립화하는 단계를 포함한다(S140).

[0046] 상기 복합산화물 분말을 분쇄하는 것은 볼 밀링법에 의해 진행할 수 있다.

[0047] 상기 복합산화물 분말을 분쇄하는 것은 이후 공정인 수소 환원공정의 효율성을 증대시키기 위한 것으로, 미립화에 따른 입자 미세화 및 분산효과로 환원 효율을 증대시킬 수 있다.

[0048] 다만, 도면에서는 S140 단계인 미립화 단계 이후, S150 단계의 수소 환원공정을 진행하는 것으로 도시하고 있으나, 이와는 달리, S150 단계의 수소 환원공정을 진행한 후에, S140 단계인 미립화 단계를 진행하여도 무방하다.

[0049] 도 4a는 분쇄단계 전의 복합산화물 분말을 도시한 SEM 사진이고, 도 4b는 분쇄단계 후의 복합산화물 분말을 도시한 SEM 사진이다. 도 4b에서 분쇄단계는 볼 밀링법을 통하여 진공상태에서 40시간을 진행하였다.

[0050] 도 4a 및 도 4b에서 알 수 있는 바와 같이, 응집된 형태의 복합 산화물 분말이 수 나노미터 내지 수 마이크로 미터 크기의 복합 산화물 분말로 미립화되었음을 확인할 수 있다.

[0051] 계속해서, 도 1을 참조하면, 상기 미립화된 복합산화물 분말을 제1환원처리하여, Nd 산화물과 α-Fe를 포함하는 복합분말을 제조하는 단계를 포함한다(S150).

[0052] 상기 제1환원처리는 수소분위기에서 600 ~ 1000℃로 1시간 ~ 5시간동안 환원처리할 수 있으며, 본 공정에 의해 Fe 산화물이 α-Fe로 환원되며, 이때, Nd 산화물은 환원되지 않고 잔류되게 된다.

[0053] 도 5는 수소 환원공정 이후의 복합분말의 XRD 결과를 도시한 그래프이다.

[0054] 도 5를 참조하면, 수소 환원공정 이후 복합분말에는 Fe 산화물은 환원되어 α-Fe가 검출되나, Nd 산화물($NdBO_3$,

NdO_2)의 경우 환원되지 않고, 잔류함을 확인할 수 있다.

[0055] 계속해서, 도 1을 참조하면, 상기 Nd 산화물과 α-Fe를 포함하는 복합분말을 제2환원처리하여, Nd와 α-Fe를 포함하는 복합분말을 제조하는 단계를 포함한다(S160).

[0056] 이때, 본 발명에서 Nd와 α-Fe를 포함하는 복합분말은 제2환원처리된 복합분말로 정의될 수 있으며, 또한, Nd와 α-Fe를 포함한다 함은, $Nd_2Fe_{14}B$ 복합분말을 포함하는 의미로 이해될 수 있다.

[0057] 상기 제2환원처리는 상기 Nd 산화물과 α-Fe를 포함하는 복합분말에 Ca 계 분말 및 CaO를 혼합하여 Ar 분위기하 또는 진공분위기 하에서, 850 ~ 1200℃로 1시간 ~ 5시간동안 환원처리할 수 있으며, 본 공정에 의해 Nd 산화물이 Nd로 환원된다.

[0058] 즉, 본 발명에서는 상기 제2환원처리된 복합분말을 제조함에 있어서, 제1환원처리된 복합분말에 Ca 계 분말 및 첨가제인 CaO를 혼합하여 진행하는 것을 특징으로 한다.

[0059] 이때, 본 발명에서 상기 Ca 계 분말과 상기 CaO의 질량 비율은 1 : 1 ~ 5인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 상기 Ca 계 분말과 상기 CaO의 질량 비율은 1 : 3 ~ 4인 것이 바람직하다.

[0060] 이를 달리 표현하면, CaO는 Ca 계 분말 100 질량부 대비 100 질량부 내지 500 질량부인 것을 특징으로 한다.

[0061] 예를 들면, Ca 계 분말의 질량이 100g 인 경우, CaO의 질량은 100g 내지 500g일 수 있음을 의미한다.

[0062] 상기 Ca계 분말은 Ca 또는 Ca 염을 포함하며, 상기 Ca 염은 CaH_2, $CaCl_2$, $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$, $Ca(NO_3)2 \cdot 4H_2O$, $Ca(CH_3COO)2 \cdot H_2O$ 및 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나의 물질일 수 있으며, 다만, 본 발명에서 상기 Ca 계 분말의 종류를 제한하는 것은 아니다.

[0063] 상기 공정온도가 850℃ 미만인 경우는 상기 Ca 계 분말의 용융이 일어나지 않아 환원 또는 확산을 위한 유동성이 미비할 수 있으며, 상기 공정온도가 1200℃를 초과하는 경우, 입자성장이 일어날 수 있어 바람직하지 않다.

[0064] 상기 Nd 산화물이 Ca 계 분말을 통하여 Nd로 환원되는 것은 다음 화학식 (1)과 같다. 단, 설명의 편의를 위하여, 상기 Ca 계 분말은 Ca인 것으로 하여 설명하기로 한다.

[0065] $Nd_2O_3 + 3Ca \rightarrow 2Nd + 3CaO$ ---- 화학식 (1)

[0066] 상기 화학식 (1)에서 알 수 있는 바와 같이, Nd 산화물이 Ca 계 분말을 통하여 Nd로 환원됨에 있어서, 즉, 상기 제2환원처리된 복합분말을 제조함에 있어서, CaO는 부산물에 해당하고, 부산물인 CaO는 추후 공정에 의해 분리되어야 한다.

[0067] 그럼에도 불구하고, 본 발명에서는 상기 제2환원처리된 복합분말을 제조함에 있어서, 제1환원처리된 복합분말에 Ca 계 분말 외에 첨가제인 CaO를 혼합하여 진행한다.

[0068] 상기 첨가제로 혼합되는 CaO의 경우, 환원/확산 공정을 안정화시키고, 이를 통해 입자미세화를 구현함으로써, 보자력이 향상됨을 확인하였다.

[0069] 도 6은 Ca 계 분말과 CaO의 질량 비율에 따른 보자력 특성을 도시하는 그래프이다. 도 6에서 예를 들어, Ca:CaO = 1:0의 의미는 Ca계 분말로 Ca를 사용하고, CaO는 혼합되지 않았음을 의미하며, Ca:CaO = 1:3의 의미는 Ca계 분말로 Ca를 사용하고, Ca와 CaO의 질량비가 1:3으로 혼합되었음을 의미한다.

[0070] 도 6을 참조하면, Ca:CaO = 1:0의 경우보다 Ca:CaO = 1:3의 경우가 보자력이 약 3배가량 증가했음을 알 수 있고, Ca:CaO = 1:3의 경우가 최대의 보자력을 나타냄을 확인할 수 있다.

[0071] 또한, Ca:CaO = 1:1 ~ 5의 경우, Ca:CaO = 1:0의 경우보다 보자력은 모두 증가했으나, Ca:CaO = 1:5의 경우, Ca:CaO = 1:4의 경우보다 오히려 보자력의 증가폭이 감소함을 알 수 있다.

[0072] 따라서, 본 발명에서 상기 Ca 계 분말과 상기 CaO의 질량 비율은 1 : 1 ~ 5인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 상기 Ca 계 분말과 상기 CaO의 질량 비율은 1 : 3 ~ 4인 것이 바람직하다.

[0073] 한편, 네오디뮴-철-붕소계 합금 분말이 생성되는 것은 다음 화학식 (2)와 같다.

[0074] $2Nd + 13Fe + FeB \rightarrow Nd_2Fe_{14}B$ ---- 화학식 (2)

[0075] 이때, 본 발명에서 상기 Nd 산화물과 α-Fe를 포함하는 복합분말(이하, "제1환원처리된 복합분말"이라 함)과 Ca 계 분말의 질량 비율은 1 : 0.3 이상 0.5 미만 인 것이 바람직하다.

[0076] 이를 달리 표현하면, Ca 계 분말은 제1환원처리된 복합분말 100 질량부 대비 30 질량부 이상 50 질량부 미만인 것을 특징으로 한다.

[0077] 예를 들면, 제1환원처리된 복합분말의 질량이 100g 인 경우, Ca 계 분말의 질량은 30g 이상 50g 미만일 수 있으며, 또한, 제1환원처리된 복합분말의 질량이 500g 인 경우, Ca 계 분말의 질량은 150g 이상 250g 미만일 수 있음을 의미한다.

[0078] 계속해서, 도 1을 참조하면, 상기 제2환원처리된 복합분말을 분쇄하여 수 나노미터 내지 수 마이크로 미터의 크기의 분쇄된 제2환원처리 복합분말을 제조하는 단계를 포함한다(S170).

[0079] 상기 제2환원처리된 분말을 분쇄하는 것은 볼 밀링법에 의해 진행할 수 있다.

[0080] 상기 제2환원처리된 복합산화물 분말을 분쇄하는 것은 이후 공정인 수세공정에서의 불순물의 제거 효율을 증대시키기 위한 것으로, 미립화에 따른 $Nd_2Fe_{14}B$와 불순물의 주를 이루는 CaO의 효율적 분리를 위한 것이다.

[0081] 또한, 본 발명에서 상기 제2환원처리된 분말의 분쇄를 통하여 잔류자화치를 증가시킬 수 있다.

[0082] 이때, 본 발명에서 상기 제2환원처리된 분말을 분쇄하는 것은 에탄올 용매하에서 진행하는 것이 바람직하며, 상기 에탄올 용매는 상기 제2환원처리된 분말의 산화를 방지함으로써 분리 효율을 증대시킬 수 있다.

[0083] 계속해서, 도 1을 참조하면, 상기 분쇄된 제2환원처리 복합분말을 세정하여(S180), 최종적으로 $Nd_2Fe_{14}B$의 단일상을 갖는 네오디뮴-철-붕소계 합금 분말을 제조할 수 있다(S190).

[0084] 상기 세정단계는 상술한 S160의 Ca 환원공정에서 부산물 및 첨가제인 CaO를 세척 및 분리하기 위한 것으로, 증류수 또는 물을 사용하여 세정단계를 진행할 수 있다.

[0085] CaO가 물에 의해 세정 및 분리되는 것은 다음 화학식 (3)과 같다.

[0086] $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$ ---- 화학식 (3)

[0087] 도 7a는 수세공정만을 진행한 경우의 분말사진이고, 도 7b는 분쇄공정을 진행후 수세공정을 진행한 경우의 분말사진이다.

[0088] 도 7a 및 도 7b를 참조하면, 수세공정만을 진행한 경우에 비하여, 분쇄공정 및 수세공정을 순차적으로 진행한 경우가 분말입도의 미세화 및 균일화가 일어남을 알 수 있고, 이러한 분말입도의 미세화 및 균일화는 후술하는 잔류자화치의 증가에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

[0089] 도 8은 볼 밀링 공정의 유무에 따른 잔류자화치를 도시하는 그래프이다. 도 8에서 예를 들어, De-Ionized Water Washing (DIW)는 DIW를 통해 수세공정만을 진행한 경우이고, Ball Milling in EtOH 2.0 hr, DIW는 에탄올 용매하에서 2시간동안 볼 밀링 공정을 진행한 후, DIW를 통해 수세공정을 진행한 경우를 의미한다.

[0090] 이때, 도 8에서, 제1환원처리된 복합분말과 Ca 계 분말의 질량 비율은 1 : 0.35로 하였으며, Ca 계 분말과 CaO의 질량 비율은 1 : 4로 하였다.

[0091] 도 8을 참조하면, DIW를 통해 수세공정만을 진행한 경우보다, 에탄올 용매하에서 2시간동안 볼 밀링 공정을 진행한 후, DIW를 통해 수세공정을 진행한 경우가 잔류자화치가 약 1.6배가량 증가했음을 알 수 있고, 2시간 동안 볼 밀링을 진행한 경우가 최대의 잔류자화치를 나타냄을 확인할 수 있다.

[0092] 또한, 볼 밀링을 0.5 hr ~ 5 hr 진행한 경우, 볼 밀링을 진행하지 않은 경우보다 잔류자화치는 모두 증가했으나, 5 hr을 진행한 경우, 2 hr을 진행한 경우보다 오히려 잔류자화치의 증가폭이 감소함을 알 수 있다.

[0093] 또한, 볼 밀링을 1 hr 진행한 경우에 비하여, 2 hr를 진행한 경우의 잔류자화치의 증가폭이 현저하게 증가함을 알 수 있다.

[0094] 따라서, 본 발명에서 상기 분쇄공정의 진행시간은 0.5 hr ~ 5 hr인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 상기 분쇄공정의 진행시간은 2 hr ~ 5 hr인 것이 바람직하다.

[0095] 즉, 본 발명에서는 상기 제2환원처리된 복합분말을 분쇄하는 공정을 진행하고, 이후, 상기 분쇄된 제2환원처리

복합분말의 세정공정을 진행함으로써, 상술한 S160의 Ca 환원공정에서 부산물 및 첨가제인 CaO의 세척 및 분리 효율을 증대시키고, 특히, 분쇄공정을 통한 분말입도의 미세화 및 균일화를 통해, 네오디뮴-철-붕소계 합금 분말의 잔류자화치를 증대시킬 수 있다.

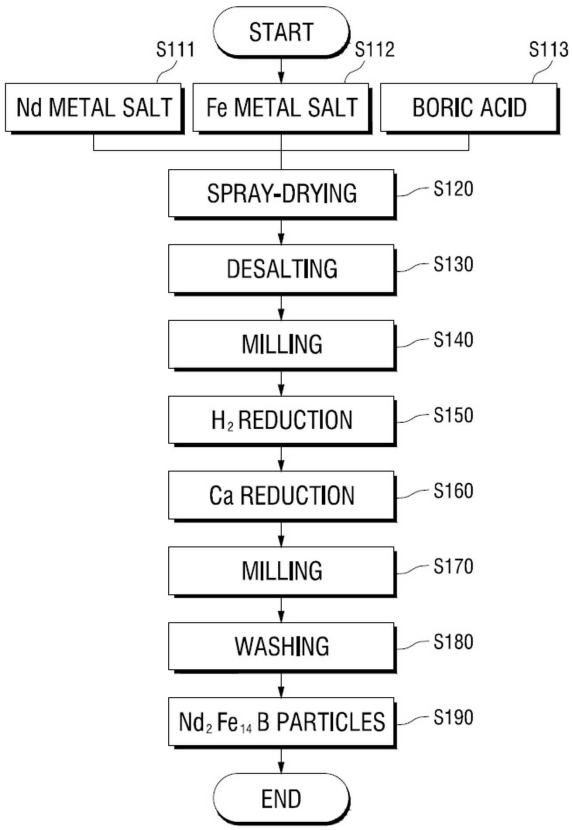
[0096] 이상과 같이, 본 발명에서는, 상기 제2환원처리된 복합분말을 제조함에 있어서, 제1환원처리된 복합분말에 Ca계 분말 외에 첨가제인 CaO를 혼합하여 진행함으로써, 환원/확산 공정을 안정화시키고, 이를 통해 입자미세화를 구현함으로써, 보자력 특성을 향상시킬 수 있다.

[0097] 또한, 본 발명에서는, 상기 제2환원처리된 복합분말을 분쇄하는 공정을 진행하고, 이후, 상기 분쇄된 제2환원처리 복합분말의 세정공정을 진행함으로써, 부산물 및 첨가제인 CaO의 세척 및 분리 효율을 증대시키고, 네오디뮴-철-붕소계 합금 분말의 잔류자화치를 증대시킬 수 있다.

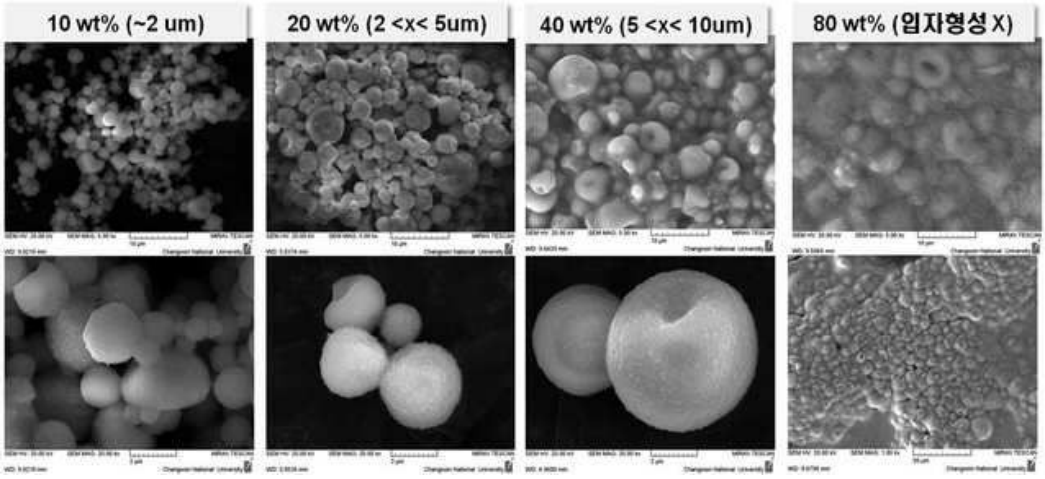
[0098] 이상과 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

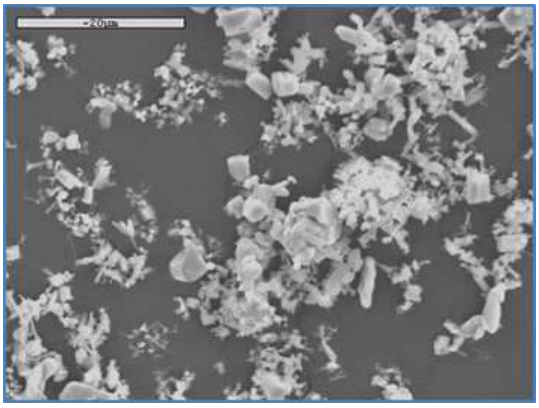
도면1



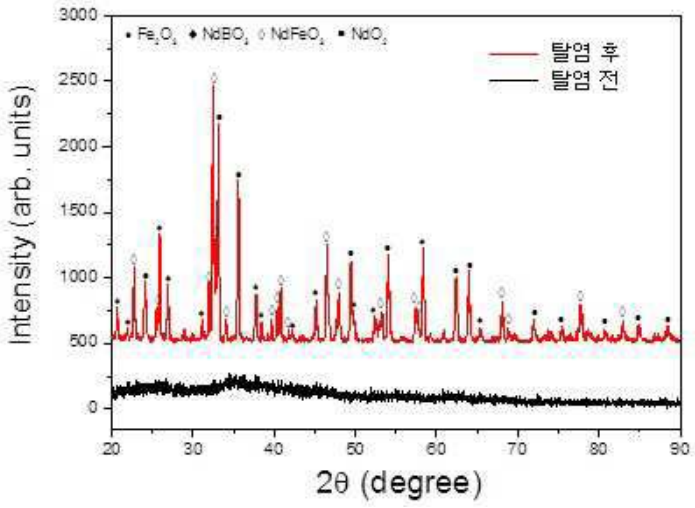
도면2



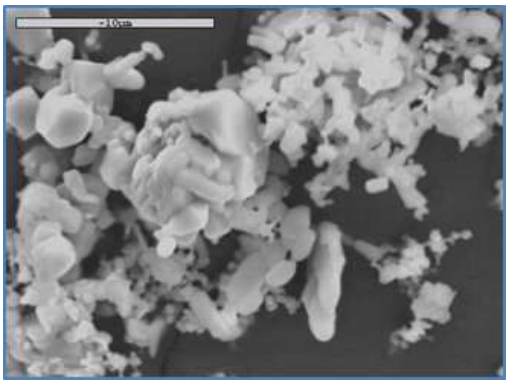
도면3a



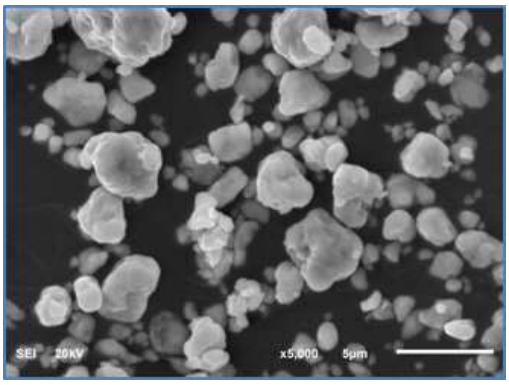
도면3b



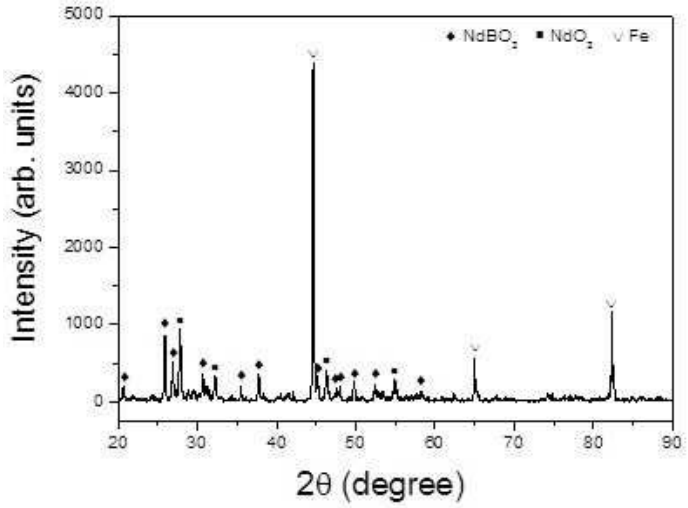
도면4a



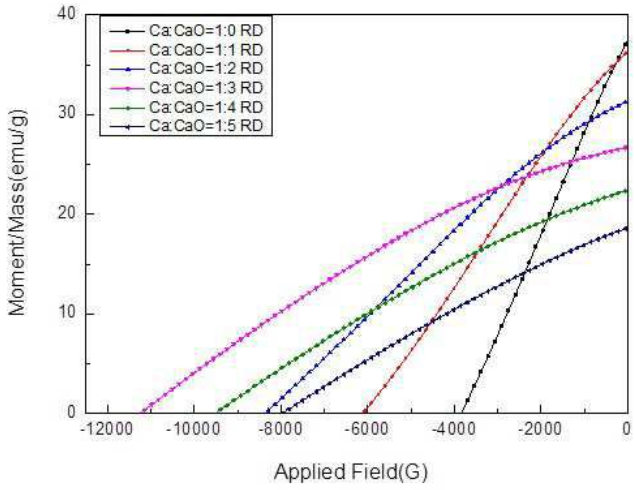
도면4b



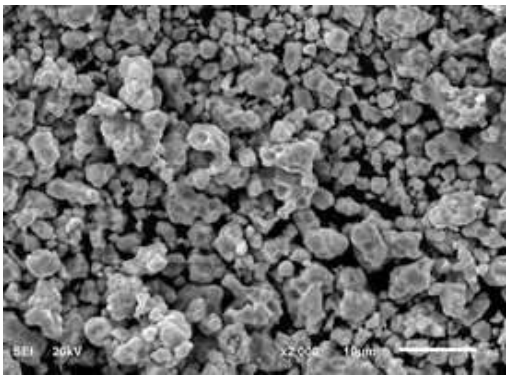
도면5



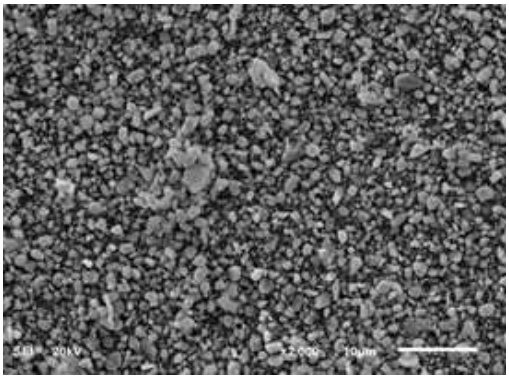
도면6



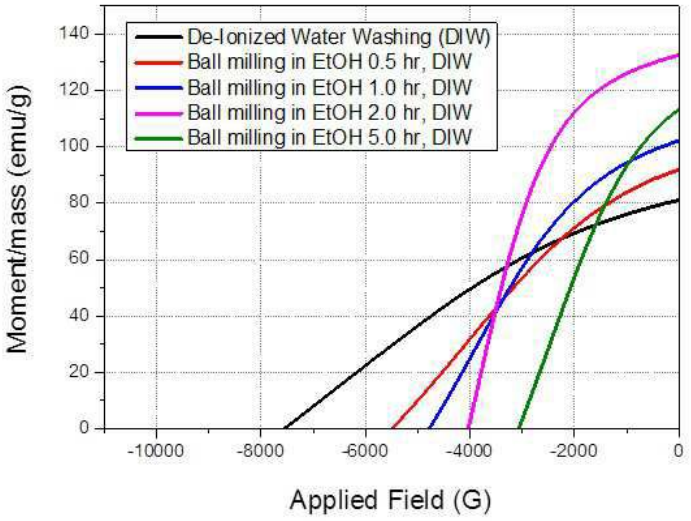
도면7a



도면7b



도면8


De-Ionized Water Washing (DIW)
Ball milling in EtOH 0.5 hr, DIW
Ball milling in EtOH 1.0 hr, DIW
Ball milling in EtOH 2.0 hr, DIW
Ball milling in EtOH 5.0 hr, DIW
Moment/mass (emu/g)
Applied Field (G)
140
120
100
80
60
40
20
0
-10000
-8000
-6000
-4000
-2000
0