

Reduction-Diffusion Technology for Fabricating Nd-Fe-B Fine Particles: The State-of-the-Art and Future Prospects

Jeong Hyun Kim^{1†}, Keunki Cho^{2†}, Tae-Hoon Kim^{2*}, So-Yeon Kim², Sumin Kim²,
Kyung-Shik Yoon¹, Hyeon Seong Kim¹, Yu Na Kim¹, and Young-In Lee^{1*}

¹Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Republic of Korea

²Nano Materials Research Division, Korea Institute of Materials Science (KIMS), Changwon 51508, Republic of Korea

(Received 15 May 2026, Received in final form 17 June 2026, Accepted 22 June 2026)

This study demonstrated the superiority of the reduction-diffusion (RD) process in synthesizing the high-purity Nd₂Fe₁₄B fine powders and the potential of RD powders in developing high-performance Nd-Fe-B sintered magnets without heavy rare-earths. By systematically characterizing the RD behavior in relation to Fe particle size (micron, submicron, and nano level) and RD temperature, the size-dependent RD reaction pathways were rigorously elucidated. Based on the results, it was concluded that the submicron Fe particles should be used as the precursor for RD process to synthesize the high-purity Nd₂Fe₁₄B single-crystalline particles with a size of ~1 μm. In addition, to prevent the severe oxidation of RD product during washing for CaO elimination, a multi-step anti-oxidation washing process was developed. As a result, the low-oxygen Nd₂Fe₁₄B particles with high magnetic properties were successfully synthesized, which led to the successful fabrication of fine-grained Nd-Fe-B sintered magnets using the RD powder. The hard magnetic properties of RD-magnets obtained in this work were comparable to those of the N48-grade sintered magnets. The synthesis mechanism of Nd₂Fe₁₄B fine particles by RD reaction and the roles of each washing step on the anti-oxidation of RD particles was clarified in this work. Based on the results obtained to date, the state-of-the-art and future directions of RD process development will be discussed.

Keywords : Nd-Fe-B sintered magnets, reduction-diffusion process, grain refinement, heavy rare-earth free, recycling

고순도 미세 Nd-Fe-B 분말 제조를 위한 환원-확산 기술: 현황 및 전망

김정현^{1†} · 조근기^{2†} · 김태훈^{2*} · 김소연² · 김수민² · 윤경식¹ · 김현성¹ · 김유나¹ · 이영인^{1*}

¹서울과학기술대학교 신소재공학과, 서울 노원구 공릉로 232, 01811

²한국재료연구원 나노재료연구본부, 경남 창원시 창원대로 797, 51508

(2026년 5월 15일 받음, 2026년 6월 17일 최종수정본 받음, 2026년 6월 22일 게재확정)

본 연구에서는 환원-확산(reduction-diffusion, RD) 공정의 이점을 기반으로, 고순도 미세 Nd₂Fe₁₄B 단결정 입자를 합성하고 이를 활용하여 중희토 배제형 고성능 Nd-Fe-B 소결자석을 제조한 결과를 보고한다. Fe 전구체의 입도 및 공정 온도에 따른 RD 반응을 체계적으로 분석하여 Fe 입도에 의존하는 Nd₂Fe₁₄B 형성 메커니즘을 규명하였으며, submicron Fe를 활용한 RD 공정으로부터 Nd₂Fe₁₄B 단상 형성을 효과적으로 이루었다. 또한, CaO 제거를 위한 세정 과정에서 발생하는 RD 분말의 산화를 억제하기 위해, 산화 방지형 세정 공정을 개발하였다. 각 세정 단계가 산소 농도 저감에 미치는 핵심 역할을 체계적으로 분석함으로써, 최종적으로 높은 포화자화 값을 나타내는 1 μm 크기의 저산소 Nd₂Fe₁₄B 분말을 제조하였다. 나아가, 고순도·저산소의 RD 분말을 이용하여 N48급의 자기적 성능을 나타내는 미세결정립 Nd-Fe-B 소결자석 제조에 성공하였다. RD 반응 경로 해석과 세정 공정 최적화를 중심으로 Nd-Fe-B 분말 합성 기술을 개발한 연구 결과를 종합하여, RD 기술의 향후 발전 방향에 대해 논의하고자 한다.

주제어 : Nd-Fe-B 소결자석, 환원-확산 공정, 결정립 미세화, 중희토 배제, 재활용

I. 서 론

산업 전반에서 전동화, 소형화 및 지능형 제어 기술이 고도화됨에 따라, 단일 성능 지표 중심의 경쟁을 넘어 용도별 요구 조건을 충족하는 복합 성능의 구현으로 구동 시스템의 패러다임이 전환되고 있다[1-3]. 이에 따라 고회전 구동용, 고속 정밀 제어용, 고온·고속 환경용 등 서로 다른 작동 조건에 대응 가능한 전동 모터의 수요가 증가하고 있으며, 모터의 핵심 소재인 Nd-Fe-B 영구자석 역시 응용 분야별로 특화된 자기 특성의 설계가 요구된다[4,5]. 특히, 상온뿐만 아니라 고온에서의 전동 모터의 안정적인 구동을 위해서, 높은 자속밀도 및 자속밀도 안정성을 동시에 갖는 Nd-Fe-B 자석에 대한 수요가 증가하고 있으며[4,5], 이를 위해, 열적 비가역 감자를 억제할 수 있도록 Nd-Fe-B 자석의 상온 임계 보자력(H_{cj})을 향상시키는 데 연구개발이 집중되고 있다[6,7]. Nd-Fe-B 자석의 보자력을 향상시키기 위한 직접적인 방법은 Dy, Tb와 같은 중희토류(heavy rare-earth, HRE) 원소를 첨가하여 $Nd_2Fe_{14}B(2-14-1)$ 주상의 결정자기이방성(H_A)을 증가시키는 것이다[6,8]. 그러나 이는, HRE 자원의 희소성에 따른 공급 불안정 문제를 수반하며, HRE와 Fe 간의 반강자성 결합으로 인해 자석의 잔류자화($4\pi M_r$) 및 최대자기에너지적($(BH)_{max}$)이 감소하는 한계가 있다[6,8]. 따라서 최근에는, HRE의 사용을 최소화 또는 배제하면서도 높은 보자력을 구현하기 위해 미세구조 최적화 기반의 접근 방식이 활발히 연구되고 있다[6-9].

Kronmüller 공식($H_{cj} = \alpha H_A - N_{eff} M_s$)에 따르면, HRE 첨가없이 Nd-Fe-B 자석의 보자력을 향상시키는 방법은 크게 두 가지로 구분된다[10]. 첫째는, Nd를 HRE가 아닌 다른 희토류 원소로 치환하여 2-14-1 주상의 H_A 를 높이는 것이다[11-13]. 그러나, HRE를 제외하면 2-14-1의 H_A 를 향상시킬 수 있는 희토류 원소는 Pr이 유일하며, 이로 인해 해당 접근법은 Pr 합금화 또는 Pr 입계확산공정(grain boundary diffusion process, GBDP)으로 제한된다[12,13]. 둘째는, 자석의 미세구조를 제어하여 미세구조 매개변수인 α 값을 향상시키는 것이다[9,14-17]. Nd-Fe-B 자석의 보자력 기구에 따르면, 자석 내부에 연속적이고 비강자성(non-ferromagnetic) 특성을 가진 Nd-rich 입계상(grain boundary phase, GBP)이 형성되면, 인접한 2-14-1 결정립 간의 자기교환결합(exchange coupling)이 약화되어 α 값이 증가하고 보자력이 향상된다[9, 14-17]. 이러한 미세구조는 소결 및 열처리 과정에서 Nd-rich 상의 용점을 낮춰주는 Cu, Al, Ga 등 비강자성 전이 금속을 자석에 첨가함으로써 구현할 수 있다[18,19]. 하지만, 이러한 노력에도 불구하고 HRE를 첨가하지 않은 Nd-Fe-B 자석의 H_{cj}/H_A 비율은 여전히 약 1/3 수준에 머물러 있으며[20], 이

는 추가적인 미세구조 개선을 통해 H_{cj} 가 더욱 향상될 가능성이 존재함을 암시한다[20].

Nd-Fe-B 자석의 결정립을 미세화하여 유효 감자율(N_{eff})을 감소시키면 H_{cj} 를 추가적으로 향상시킬 수 있다[9,21-25]. 거시적인 관점에서 벌크자석의 자기적 취약 영역은 자석의 표면부가 되는데, 결정립 크기가 감소함에 따라 자석 표면의 탈자된 결정립에서 발생하는 떠돌이 자장(stray field)의 세기가 감소하여, N_{eff} 값이 감소하고 자석의 보자력이 증가한다[9, 21,22]. 또한, 결정립 크기가 감소함에 따라 자석의 자화 반전 메커니즘은 자벽 이동(domain wall motion)에서 더 높은 에너지 장벽을 갖는 단자구 회전(coherent rotation)으로 전이되어, 보자력은 결정립 크기(D)가 감소할수록 $H_{cj} \propto 1/\ln D$ 의 관계를 따라 증가한다[23-25]. 결정립 미세화는 자석의 보자력 온도계수(β) 역시 영향을 미치며, β 의 정의식($\beta = \Delta H_c / (H_c RT \cdot \Delta T)$)에 Kronmüller 방정식을 대입할 경우 N_{eff} 값이 작은 미세구조에서 개선된 β 값을 얻을 수 있음이 도출된다[26-28]. 이에 따라, 고온 구동용 Nd-Fe-B 소결자석의 개발에 있어서 결정립 미세화 기술의 중요성은 더욱 강조된다. 결정립이 미세화된 Nd-Fe-B 소결자석을 제조하기 위해서는 원료 분말인 2-14-1 단결정 입자의 크기를 미세화하는 기술이 선행되어야 한다. 현재 상용 Nd-Fe-B 분말은 스트립 캐스팅(strip casting) - 수소취화(hydrogen decrepitation) - 질소 제트 밀링(nitrogen jet milling)으로 이어지는 top-down 공정을 통해 제조되고 있다[29,30]. 그러나, 이러한 분쇄 기반 공정으로 제조된 분말은 입자 간 충돌 과정에서 충격 에너지의 전달이 균일하지 않기 때문에, 수 μm 수준(일반적으로 약 3 μm 이상)의 입자 크기와 넓은 입도 분포를 나타내며, 1 μm 이하의 입자를 균일하게 제조하는 데 근본적인 한계를 지닌다[29,30]. 최근 He 가스를 이용한 제트 밀링을 통해 submicron 수준의 Nd-Fe-B 미세 입자를 구현한 연구 결과가 보고된 바 있으나[31,32], He 사용으로 인한 높은 공정 비용으로 인해 산업적 적용에는 여전히 제한적이다[31,32].

최근, 기존 top-down 공정의 한계를 극복하고 약 1 μm 수준의 2-14-1 단결정 입자를 제조하기 위한 방법으로 환원-확산(reduction-diffusion, RD) 공정이 주목을 받고 있다[33-36]. RD 공정은 희토류 원소를 포함한 산화물 전구체(예를 들면 Nd_2O_3 단일 산화물 또는 Nd-Fe-B-O 등의 복합 산화물)를 시작 물질로 하여 2-14-1 금속간화합물을 합성하는 bottom-up 방식으로, 칼슘열환원(calciothermic reduction)에 의해 희토류 산화물 전구체로부터 생성된 순수 Nd가 Fe 입자 내부로 B와 함께 확산하여 2-14-1 상을 형성하는 반응 메커니즘을 갖는다[33-36]. 이와 같은 확산 기반 상 형성 거동은 전구체 입자의 크기 및 원소 분포를 정밀하게 설계함으로써 반응 경로를 효과적으로 제어할 수 있음을 의미하며, 결

과적으로 submicron 수준의 2-14-1 단결정 입자의 합성을 가능하게 한다. 특히, Nd_2O_3 와 Fe를 활용한 RD 공정에서는 Fe 전구체의 크기가 2-14-1 입자의 크기를 결정하는 주요 인자로 작용한다고 알려져 있으며[34], Fe 입자 크기를 약 50 μm 에서 4 μm 수준으로 감소시킬 경우 최종 생성 입자 크기 또한 약 60 μm 에서 7 μm 수준으로 감소하는 경향이 보고된 바 있다[37]. 따라서, RD 공정은 Fe 전구체 분말의 입도 감소를 통해 기존 분쇄 기반 공정으로는 달성하기 어려운 1 μm 수준의 입자 크기를 구현할 수 있다는 점에서 기존 Nd-Fe-B 소결자석의 결정립 미세화 한계를 극복할 수 있는 유망한 미세 분말 제조 기술로 평가된다. 하지만, 현재 제조 가능한 RD 분말은, 낮은 순도로 인해 상용 Nd-Fe-B 분말(약 160 emu/g 이상) 대비 낮은 포화자화($4\pi\text{M}_s$) 값을 나타내는 것으로 보고되고 있으며[33-35,38], 이에 따라 RD 분말을 이용하여 고성능의 벌크자석을 제조하는 데 큰 어려움이 있다. RD 분말의 순도가 악화되는 주요 원인은 다음의 두 가지로 구분된다. 첫째, Fe 전구체의 크기에 따라 2-14-1 상의 형성 경로 및 반응 기구가 변화하지만, 이에 대한 체계적인 이해가 부족하여 고순도의 미세 분말 합성을 위한 최적의 RD 공정 조건이 아직까지 확립되지 않았다[34,37]. 이는 RD 반응 과정에서 $\alpha\text{-Fe}$, Fe_3B , Nd계 산화물과 같은 2차상의 형성을 초래하여 최종 분말의 자기적 특성을 저하시킨다[39-41]. 둘째, Ca에 의한 희토류 산화물의 환원 반응($\text{Nd}_2\text{O}_3 + 3\text{Ca} \rightarrow 2\text{Nd} + 3\text{CaO}$) 부산물인 CaO를 제거하기 위한 세정 과정에서 2-14-1 분말의 격렬한 산화가 발생하여 최종 생성물 분말의 산소 농도를 증가시킨다[42-44]. Nd-Fe-B 분말 내 산소 농도의 증가는 Nd-rich 상의 용점을 상승시켜 소결 중 Nd-rich 액상의 형성을 억제한다[42-44]. 이는 소결자석의 치밀화를 방해할 뿐만 아니라, 불필요한 비자성 Nd-rich 산화물의 형성을 촉진하고, Nd-rich 입계상의 연속성을 약화시켜 결정립 간 자기적 차폐구조 형성을 방해함으로써 자석의 보자력 저하를 야기한다[17]. 이러한 이유로, RD 공정을 통한 submicron 크기의 2-14-1 분말 합성 성공에 대한 보고는 존재하지만[42], RD 분말을 이용한 소결자석의 성공적인 제조는 현재까지 보고된 바 없다. 따라서, Fe 전구체 크기에 따른 RD 기구의 이해를 통해 고순도의 미세 2-14-1 입자를 제조할 수 있는 최적의 RD 공정을 확립하고, 분말의 산화를 최소화하면서 CaO RD 부산물을 효과적으로 제조할 수 있는 세정 공정 개발을 통해 최종 RD 분말의 산소 농도를 저감하는 것이 RD 분말을 이용한 미세결정립 Nd-Fe-B 소결자석 개발의 핵심 과제이다.

본 논문에서는 RD 반응 경로 해석과 세정 공정 최적화를 중심으로 RD 공정을 설계하여 고순도 미세 2-14-1 단결정 입자의 합성 및 소결자석의 자기적 성능 향상을 이룬 최근의

결과를 보고한다[34,45]. 전구체 크기에 따른 최종 RD 입자의 미세구조 및 RD 반응 경로 변화 원인을 규명함으로써, submicron Fe 전구체를 활용하여 약 1 μm 크기의 고순도 2-14-1 단결정 입자를 합성할 수 있는 최적의 RD 공정을 확립하였다[34]. 또한, RD 분말의 고순도화를 위한 신규 산화 방지 세정 기술을 개발하였다[45]. 구체적으로, (1) 세정 중 분말의 산화를 방지하기 위한 ethylenediamine(EDA) coating 단계, (2) CaO 용해도를 증가시켜 용매 사용량을 최소화하고 분말의 용매 노출 시간을 단축하기 위한 ammonium nitrate (NH_4NO_3) 용액 세정 단계, 그리고 (3) acetic acid(AcOH)를 이용한 2-14-1 입자 표면 산화층의 화학적 식각 단계로 이루어진 세정 공정을 개발하였으며, 그 결과 높은 포화자화 값을 갖는 고순도의 2-14-1 단결정 입자를 합성하였다. 나아가, 고순도-저산소 RD 분말을 이용하여 N48급의 자기적 특성을 지닌 미세결정립 벌크자석을 제조하는 데 성공하였다. 최근까지의 연구결과를 바탕으로, HRE-free 미세결정립 Nd-Fe-B 소결자석 제조를 위한 최적의 RD 공정 설계 방향을 제시하고, RD 공정의 잠재력, 우수성, 그리고 향후 응용 전망에 대해서 논해 보고자 한다.

II. RD 공정을 통한 고순도-저산소 미세 2-14-1 분말 합성

1. 고순도 2-14-1 미세 입자 합성을 위한 RD 반응 경로 이해

Fe 전구체의 입도 감소를 통해 최종 2-14-1 분말의 입도를 미세화할 수 있다는 RD 공정의 이점이 단순 실험을 통해 보고되어 있지만[37], 이에 대한 원인과 RD 반응에 의한 상 형성 기구가 아직 불분명하여 생성물 내 2차상 형성 억제 및 생성물 크기 제어에 어려움이 있다. 따라서, Fe 전구체의 입도가 최종 RD 분말의 입도 및 상 형성에 미치는 영향을 명확히 규명하고, 이를 바탕으로 2-14-1 단상의 미세 입자 합성을 위한 최적의 공정 조건을 제시하는 것은 매우 중요하다. 전구체 입도에 따른 효과를 검증하고자, 서로 다른 크기(micro, submicron, nano)를 갖는 Fe 전구체 분말을 준비하였다(Fig. 1a). Micro 분말(6~10 μm , 99.5%, Alfa Aesar)과 nano 분말(35~45 nm, 99.5%, US Research Nanomaterials, Inc.)은 상용 제품을 사용하였으며, submicron 분말은 초음파 분무 열분해 및 수소 환원 공정을 통해 직접 합성하였다. 준비된 Fe 전구체의 결정구조 분석 결과(Fig. 1b), micro 및 submicron Fe 분말은 순수한 $\alpha\text{-Fe}$ (#JCPDS 06-0696)로 구성된 반면, nano Fe 분말은 높은 표면에너지에 따른 자연 산화의 영향으로 $\alpha\text{-Fe}$ 외에 maghemite($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, #JCPDS 39-1346) 상이 존재하는 것을 확인하였다. 해당 Fe 분말들과 Nd_2O_3 (99.99%, Alfa Aesar), B($\geq 95\%$, Sigma-Aldrich), Ca

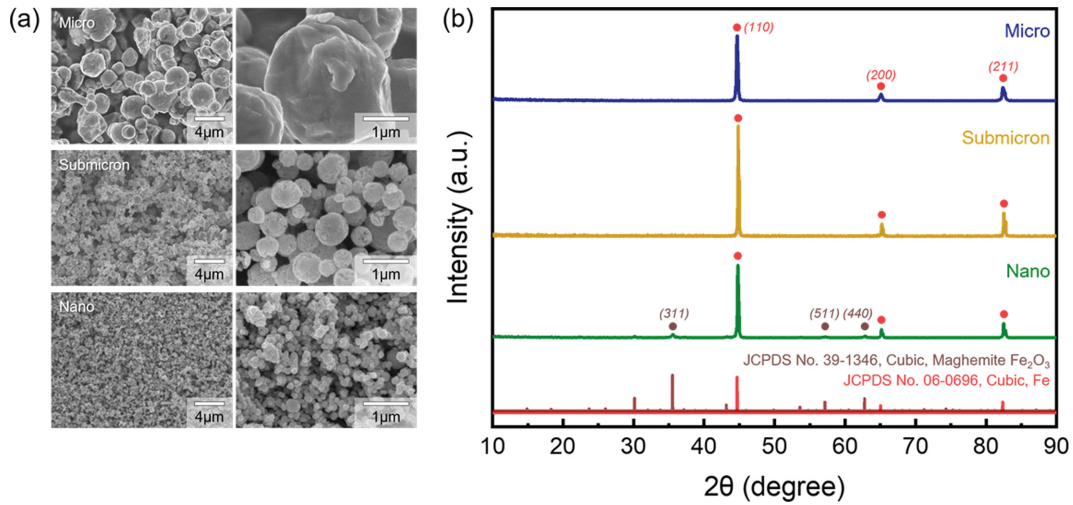


Fig. 1. (Color online) (a) FE-SEM images and (b) XRD patterns of the micro, submicron, and nano Fe powders; the micro and nano Fe powders are commercial products, and the submicron Fe powder was synthesized *via* spray pyrolysis combined with hydrogen reduction. The figure was reconstructed based on reference 34.

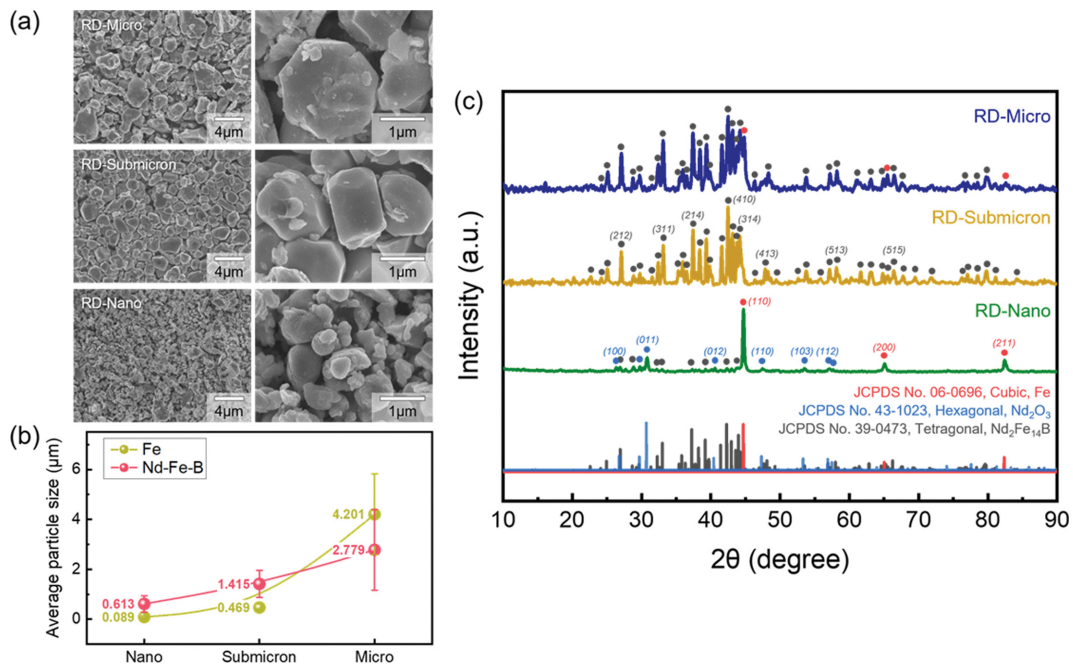


Fig. 2. (Color online) (a) FE-SEM images and (c) XRD patterns of the Nd-Fe-B powders synthesized by the RD process using micro, submicron, and nano Fe powders as precursors, respectively. (b) Particle size distributions of the Fe and Nd-Fe-B RD powders. The figure was reconstructed based on reference 34.

환원제(16 mesh, 99.5%, Alfa Aesar)를 각각 균일 혼합하여 Ar 분위기에서의 열처리를 통해 RD 공정을 수행하였고, 공정 이후에 생성되는 CaO 부산물 제거를 위한 세정 공정을 거쳐, 입도가 서로 다른 Fe 분말로 제조된 2-14-1 RD 분말을 얻었다. Fig. 2a와 Fig. 2b는 Fe 전구체 크기에 따른 RD 분말의 입자 형상 및 입도의 변화를 보여준다. Fig. 2a에 나타나듯이, micro Fe 전구체를 사용하여 제조된 2-14-1 분말(RD-Micro)의 경우, 불규칙하고 조대한 형상을 나타냈다.

반면, submicron Fe 전구체로부터 합성된 RD-Submicron 입자는 상대적으로 미세하고 각진 형상을 나타냈다. Nano Fe를 사용한 RD-Nano 입자는 전구체 Fe와 유사한 형상과 크기를 유지하였는데, 이로부터 2-14-1 상의 핵생성 및 성장이 효과적으로 이루어지지 않았음을 유추할 수 있다. 전구체 Fe의 크기와 RD 분말 크기를 정량분석 한 결과, Fig. 2b에서 볼 수 있듯이, Fe 전구체의 크기가 4.20 μm(micro Fe)에서 470 nm(submicron Fe), 89.38 nm(nano Fe)로 감소함에 따라 최

중 RD 분말의 입도가 2.78 μm (RD-Micro)에서 1.42 μm (RD-Submicron), 0.61 μm (RD-Nano)로 점차 감소하였다. 이는 최종 RD 분말 입도의 Fe 전구체 입도 의존성을 직접적으로 보여주는 결과이다. 주목할 만한 점은, Fig. 2c의 XRD 분석 결과에서 볼 수 있듯이, RD-Submicron 분말은 2-14-1 단일상을 형성한 반면, RD-Micro 분말 내에는 2-14-1 주상과 α -Fe 2차상이 공존하였다. RD-Nano 분말의 경우 2-14-1의 형성은 거의 관찰되지 않았고, α -Fe와 육방정 Nd_2O_3 (#JCPDS 43-1023)가 주요 상인 것으로 확인되었다. 이는 위에서 추측한 nano Fe 분말에서의 2-14-1 핵생성 및 핵 성장 억제 현상을 입증하는 결과이다. Fig. 1과 2는 Fe 전구체의 입도에 따라 RD 동안의 상 형성 및 확산 거동이 달라진다는 것을 직접적으로 보여주며, 이에 대한 구체적인 메커니즘은 추가적인 미세구조 분석 결과를 기반으로 후술하도록 한다.

전구체 Fe 분말 크기를 고려한 RD 공정 최적화를 통해 Fig. 2(c)에서 나타난 RD-Micro 분말과 RD-Nano 분말의 2차상을 제거하기 위해서, micro와 nano Fe 분말의 RD 공정 온도를 변화시켰으며, 해당 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3a에서 확인할 수 있듯이, RD-Micro 내 잔류 α -Fe는 RD 온도를 1,000 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1,200 $^{\circ}\text{C}$ 로 증가시킴으로써 완전히 제거되었다. 이는 RD 공정을 통해 2-14-1 단상의 입자를 합성하기 위해서는, submicron Fe에 비해 micro Fe 전구체의 경우가 더 높은 열에너지를 필요로함을 의미한다. 환원된 Nd와 B이 Fe 입자의 표면에서부터 중심부로 확산되어 2-14-1을 형성하는 RD 반응의 현상학적 특징을 고려하면[33], Fig. 2c 및 Fig. 3a에 나타난 Fe 전구체의 크기와 2-14-1 단상 형성을 위한 최적의 RD 온도 간의 상관관계는 매우 타당하다. 즉, 전구체 Fe 분말의 크기가 증가함에 따라, 2-14-1 단상 입자를 형성하기 위해 요구되는 Fe 분말 내에서의 Nd와 B의 확산 거리가 증가하기 때문에, 최적의 RD 온도는 Fe 전구체 크기 증가에 따라 증가한다. RD 공정 온도를 1,000 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1,200 $^{\circ}\text{C}$ 로 증가시켜 micro Fe 전구체에서 2-14-1 단상의 RD-Micro 분말을 얻을 수는 있었지만, Fig. 3b에서 볼 수 있듯이, 이는 RD 분말의 입자 성장을 수반하였다. RD 공정 온도 증가의 이유로 RD-Micro 단상 분말의 평균 입도가 $2.78 \pm 1.62 \mu\text{m}$ (RD 온도: 1,000 $^{\circ}\text{C}$)에서 $5.25 \pm 1.52 \mu\text{m}$ (RD 온도: 1,200 $^{\circ}\text{C}$)로 증가하였다. 이는 RD-Submicron 단상 분말(약 1.42 μm)과 비교하여도 현저히 조대화된 결과로, Fe 전구체의 입도 및 그에 따른 RD 온도의 변화가 최종 2-14-1 입자 크기와 직결됨을 다시 한번 확인할 수 있다. 반면 Fig. 3c의 RD-Nano 분말에서는, 900~1,100 $^{\circ}\text{C}$ 의 RD 온도 범위에서 2-14-1 상 형성이 아닌 α -Fe 입자의 성장이 지배적으로 발생하였다. 특히, Fig. 3d에서 확인되는 1,000 $^{\circ}\text{C}$ 에서 합성된 분말에서 관찰된 Nd와 α -Fe 간의 뚜렷한 상 분리와,

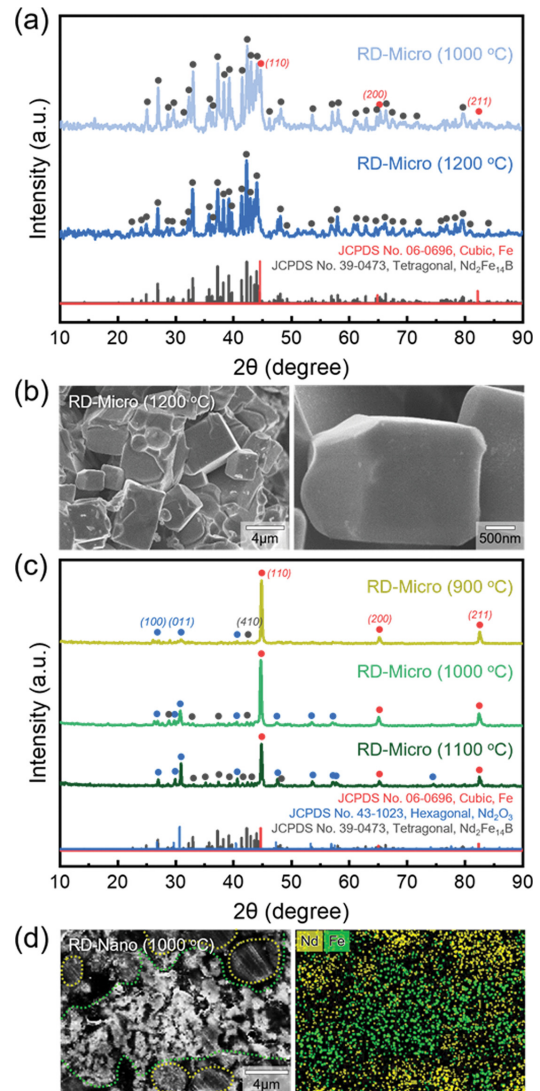


Fig. 3. (Color online) (a) XRD patterns of the Nd-Fe-B powders synthesized at 1,000 and 1,200 $^{\circ}\text{C}$ using micro Fe (RD-Micro), and (b) FE-SEM images of the RD-Micro powder synthesized at 1,200 $^{\circ}\text{C}$. (c) XRD patterns of the Nd-Fe-B powders synthesized at 900, 1,000 and 1,100 $^{\circ}\text{C}$ using nano Fe (RD-Nano), and (d) cross-sectional SEM image and corresponding EDS mapping image of the RD-Nano powder synthesized at 1,000 $^{\circ}\text{C}$. The figure was reconstructed based on reference 34.

1,100 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 발생하는 극심한 α -Fe 입자 성장은(not shown here), nano Fe 전구체의 열적 불안정성을 보여준다. 이러한 nano Fe 전구체의 열적 성장 거동은, 2-14-1 상 형성을 위한 원자 단위의 균일 확산 및 유효 확산 거리 확보를 방해하는 요인으로 작용하며, 따라서 RD의 전구체로서 nano Fe의 사용은 부적합하다.

Fe 전구체의 입도와 RD 온도가 최종 RD 생성물의 상 형성 및 입도에 미치는 영향을 조사한 앞선 결과를 바탕으로, Fig. 4에 Fe 입도별 RD 반응의 메커니즘을 제안하였다. 실험

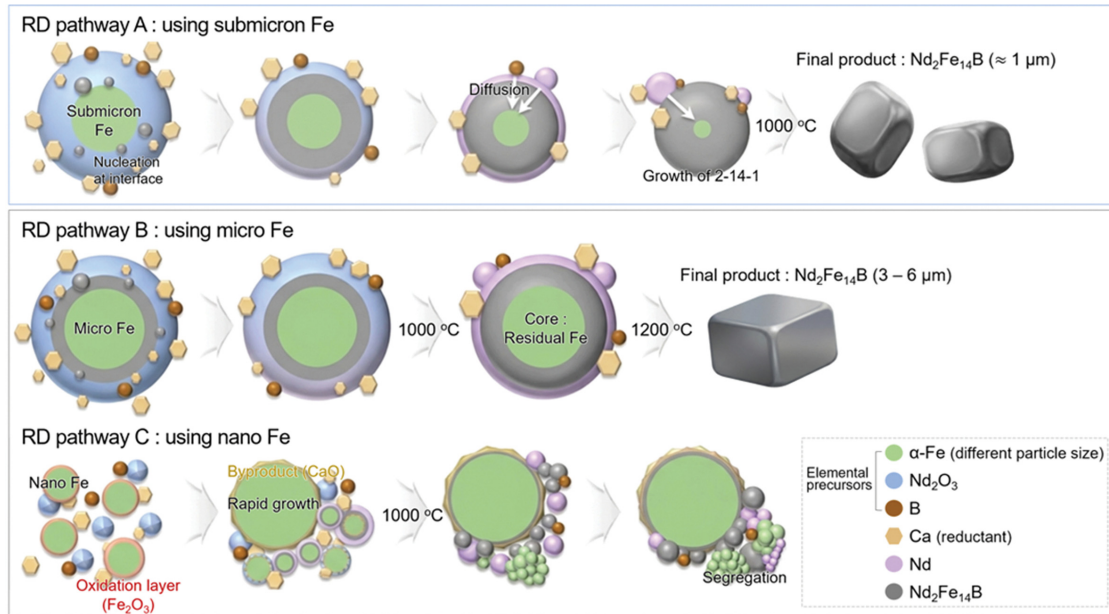


Fig. 4. (Color online) A schematic diagram showing the hypothetical reaction pathways of Nd-Fe-B phase formation during the RD process, depending on the particle size of the Fe precursor. Pathway A, B, and C correspond to the RD reaction using submicron, micron, and nano Fe powders, respectively, with pathway A illustrating a reaction route suitable for synthesizing ~1 μm Nd₂Fe₁₄B single-phase particles. The figure was reconstructed based on reference 34.

적으로 알려진 바에 따르면, Ca에 의해 Nd₂O₃로부터 환원된 금속 Nd 원자는 B와 함께 Fe 입자 내부로 확산되며[33], 이는 Nd가 Fe로 이동하는 Fe-Nd계 단방향 확산 기구에 의해 지배된다[46]. Submicron Fe를 활용한 RD 공정에서는 환원된 Nd와 B 원자가 Fe 입자 내부로 원활히 확산되어, 그 계면에서 개시된 2-14-1 핵 형성 및 성장이 Fe 중심부까지 성공적으로 진행된다(Pathway A). 반면, 동일한 온도에서의 micro Fe를 이용한 RD 공정의 경우, pathway B와 같이 상대적으로 조대한 Fe 분말의 입도로 인해 2-14-1 단상 입자 형성하기 위해 요구되는 Nd와 B 원자의 확산 거리가 증가하여, Fig. 2c에서 나타났듯이 Fe 분말의 표면부만 2-14-1로 변태되고 심부는 α-Fe로 존재하게 된다. 이로부터, Fe 전구체의 입도에 의해 결정되는 Nd 및 B 원자의 요구 확산 깊이가 2-14-1 단상 형성의 핵심 인자임을 알 수 있다.

깊이(x)에서의 확산된 원자의 양을 나타내는 특정 확산 활성도(C, specific diffusion activity)는 식(1)과 같이 Fick's second law에 따른 drive-in diffusion의 해로 표현된다[46].

$$C(x, t) = \frac{C}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right) \quad (1)$$

여기서 C는 표면 농도에 비례하는 초기 표면 활성도이며, D는 확산계수이다. 식(1)로부터 도출된 penetration plot에 따르면, 특정 깊이에서의 원자 농도는 침투 거리가 증가함에 따라 지수적으로 감소한다. 따라서 RD 반응에서 Fe 입자 크기

는 반응물의 농도에 따른 반응 활성도 및 최종 생성물의 상을 결정하는 주요한 요인이 된다. 이러한 크기 효과로 인해 micro Fe를 사용하는 경우 Nd 원자가 입자 중심까지 도달하지 못하는 확산 한계가 발생하여 RD 분말 심부에는 α-Fe가 잔류하게 된다. 또한 Fe 전구체의 크기가 증가함에 따라 Nd의 확산 거리와 반응 면적이 비례하여 증가하므로, 최종 RD 입자의 크기 역시 동일 RD 온도 하에서 증가하게 된다. 이와 같이, Fe 입자에 대한 불완전한 Nd 및 B 원자의 확산으로 인해 야기되는 최종 RD 분말의 순도 저하는 RD 온도를 통해 해결될 수 있고(Fig. 3a), 이는 확산계수(D)와 온도(T)의 상관관계 식(2)의 Arrhenius 식으로 설명된다[47].

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right) \quad (2)$$

여기서 D₀는 temperature-independent pre-exponential 인자, Q_d는 확산 활성화 에너지, R은 기체상수이다. 해당 식에 따르면 온도가 상승함에 따라 확산계수가 지수적으로 증가하며, 이는 RD 온도가 확산의 직접적인 구동력으로 작용함을 뒷받침한다. 따라서, RD 온도를 증가시켜 Fe 입자 내부로의 Nd와 B 원자의 확산을 촉진함으로써, RD-Micro 입자 내에 잔류하던 α-Fe를 완전히 제거할 수 있다.

본 연구를 통해 확립한 RD 메커니즘에 의하면, 입도가 매우 작은 nano Fe를 전구체로 사용하면 2-14-1 합성을 위한 Nd와 B 원자의 필요 확산 거리가 감소하여 생성물인 RD-

Nano의 순도가 더욱 향상된다고 예상할 수 있지만, 이와는 달리 RD-Nano 샘플에서는 극미량의 2-14-1 형성만이 관찰되었으며, 2-14-1 대신 α -Fe와 Nd_2O_3 상이 주를 이루는 것으로 나타났다(Fig. 2c). RD-Nano 샘플의 경우, Fig. 4의 pathway C에 도시된 바와 같이, nano Fe 입자의 높은 표면 에너지에서 기인한 표면 산화와 급격한 입자 성장이 Nd와 B의 확산을 억제하는 요인으로 작용한다. 산화로 인해 nano Fe 표면에 형성된 maghemite 상(Fig. 1b)은 RD 열처리 과정에서 Ca에 의해 우선적으로 환원될 수 있는데, 이 과정에서 Nd_2O_3 환원에 사용되어야 할 Ca이 불필요하게 소모된다. 이로 인해, Fe 주변에 생성되는 CaO 부산물이 Fe 내부로의 Nd와 B의 확산을 방해하는 물리적 장벽으로 작용하여, 결과적으로 Fig. 2c와 같이 submicron Fe의 RD 공정 온도와 동일한 온도에서 RD 공정을 수행하면 RD-Nano 분말 내 미반응 α -Fe와 Nd_2O_3 가 잔존하게 된다. 또한, 2-14-1 상 형성 촉진을 위해 RD 공정 온도를 증가시키면, nano Fe는 높은 표면 활성으로 인해 RD 반응 온도에 도달하기 전 조기 조대화(premature coarsening)가 발생하게 되고, 이는 Fe 입자의 유효 크기 증가, 즉, 2-14-1 단상 형성에 필요한 Nd 및 B의 확산 거리를 증가시킴으로써 2-14-1 상 형성 반응을 방해한다. 이 때문에, 고온에서 RD 처리된 RD-Nano 분말에서는 Fe 입자의 성장과 상 분리가 지배적으로 관찰된다(Fig. 3d 및 4).

본 연구를 통해, Fe 전구체의 입도 제어가 RD 반응의 동역학적 경로를 결정짓는 핵심 변수임을 확인함으로써, Fe 입도에 따른 RD 반응 경로 및 기구 변화를 규명할 수 있었다. 이를 바탕으로, submicron 크기의 Fe 전구체가 $\sim 1 \mu\text{m}$ 크기

의 2-14-1 단상 입자 합성을 위한 최적의 선택지임을 실험적으로 입증하였다. 또한, 산소 농도 분석 결과 RD-Submicron 분말의 산소 농도는 2,000~3,000 ppm인 것으로 확인되었다. 이는 본 연구에서 개발한 RD 분말의 순도 및 산소 농도가 소결자석 제조 적용에 매우 적합함을 의미한다. 타 연구 결과에 의하면, 현재까지 RD 분말의 산소 농도를 낮게 제어하지 못해(약 7,000~13,000 ppm) RD 분말에서 우수한 소결성을 확보하지 못했고[42], 이 때문에, RD 분말을 이용하여 고밀도·고성능 벌크자석을 성공적으로 제조한 사례가 아직까지 전무하다. RD 분말의 산소 농도 제어의 핵심은, RD 공정 이후에 형성되는 부산물 제거를 위한 세정(washing) 공정에서의 분말의 재산화 방지에 있는바, Section II-2에서는 본 연구에서 개발된 신규 산화 방지 세정 공정 개발 결과에 대해 논해 보겠다.

2. RD 분말의 산소 농도 극저감을 위한 세정 공정 개발

세정 공정 중에 분말의 산화를 최소화하기 위해서, Fig. 5에 도시된 바와 같이 다단의 세정 공정을 개발하였다.

- 1) 산화 방지 코팅 단계: Ethylenediamine(EDA, Sigma-Aldrich)이 포함되어 있는 n-hexane(Samchun Chemical Co., Ltd.) 용액을 이용하여 분쇄된 RD 분말 표면에 amine-group의 코팅을 유도.
- 2) 1차 세정 단계: Ammonium nitrate(NH_4NO_3 , Sigma-Aldrich)가 용해되어 있는 water/methanol 용액을 이용하여 RD 분말 내 CaO를 효율적으로 제거.
- 3) 2차 세정 단계: Acetic acid(AcOH , Sigma-Aldrich)가

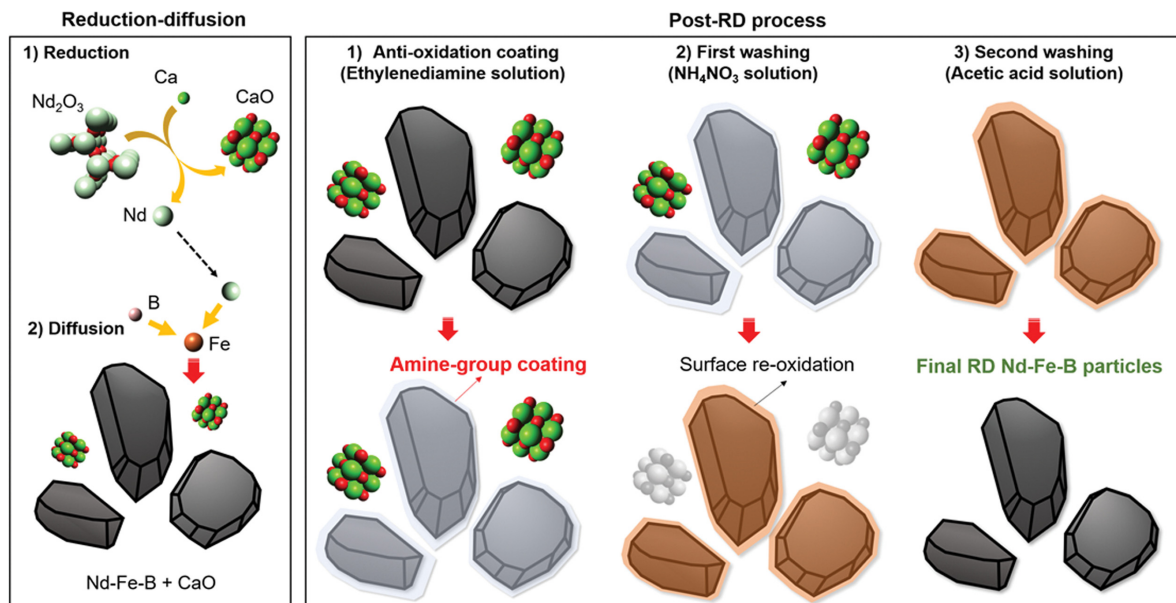


Fig. 5. (Color online) Schematic illustrations of the RD and post-RD processes, including anti-oxidation ethylenediamine coating, first washing with an $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{DIW}/\text{MeOH}$ solution, and second washing with AcOH solution. The figure was reconstructed based on reference 45.

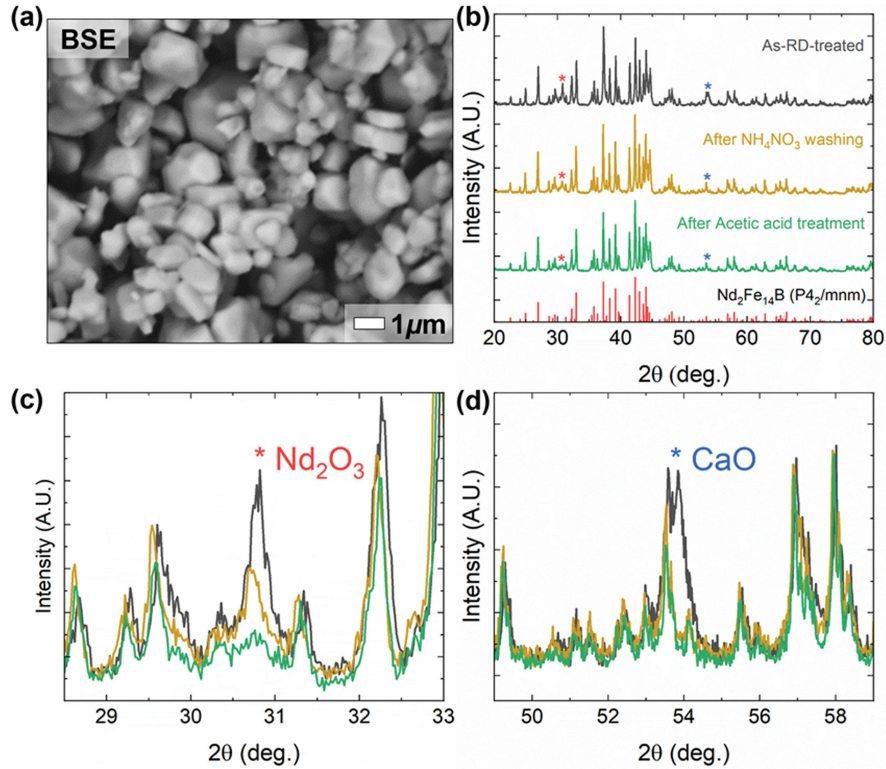


Fig. 6. (Color online) (a) BSE images of the RD powders obtained in this work. (b) Systematic changes in XRD signals following each step in the washing process. Enlarged views of the areas marked with red and blue asterisks in panel (b) are shown in panels (c) and (d), respectively. The figure was reconstructed based on reference 45.

포함되어 있는 methanol 용액을 이용하여 1차 세정 단계에서 형성된 RD 분말 표면의 재산화층을 화학적으로 제거.

Fig. 6a는 본 연구에서 개발된 세정 공정을 통해 얻은 최종 RD 분말의 BSE-SEM 사진을 보여준다. Section II-1에서 도출된 결론을 기반으로, RD 공정에 적합한 submicron $Fe(D_{50} < 1 \mu m, BASF)$ 분말을 전구체로 사용하였고, 그 결과, $1.00 \pm 0.81 \mu m$ 의 미세한 크기를 갖는 RD 분말이 제조된 것을 확인할 수 있다. 주목해야 할 점은, 최종 RD 분말은 2차상 형성 없이 모두 2-14-1으로 형성되었으며, 특히, 분말의 산소 농도가 $\sim 2,700$ ppm으로 지금까지 보고된 RD 분말의 산소 농도 중 가장 낮은 수치를 나타냈다는 점이다[33-35, 38,42,43]. 이는 도입된 세정 공정이 RD 분말의 산화 없이 효과적으로 RD 공정의 부산물(CaO , 잔존 Ca 등)을 제거했음을 의미한다. 각 세정 단계가 최종 RD 분말의 구성상에 미치는 영향을 체계적으로 조사하기 위해, 세정 단계별 분말 샘플의 XRD 분석을 진행하였다. Fig. 6b는 RD 직후(As-RD-treated), NH_4NO_3 1차 세정 후(After NH_4NO_3 washing), Acetic acid 2차 세정 후(After Acetic acid treatment) 샘플의 XRD 회절패턴을 나타낸다. 각 샘플의 구성상을 명확히 관찰하기 위해, 2차상 회절 피크에 해당하는 영역($28^\circ \leq 2\theta \leq 33^\circ$, $49^\circ \leq 2\theta \leq 59^\circ$)을 확대한 그림 또한 Fig. 6c와 d

에 나타내었다. As-RD-treated 샘플의 경우, 2-14-1 회절 피크($P4_2/mmm$, PDF #01-070-1385) 이외에 Nd_2O_3 (붉은색 별표, $P\bar{3}m1$, PDF #00-041-1089)와 CaO (푸른색 별표, $Fm\bar{3}m$, PDF #00-037-1497)의 회절 피크가 관찰된다. CaO 는 Ca 에 의해 Nd_2O_3 가 환원되는 과정에서 생성되는 부산물이고, Nd_2O_3 는 2-14-1 형성에 참여하고 남은 잔존 Nd 가 재산화되어 형성된 것으로 예상된다. NH_4NO_3 1차 세정 이후에 CaO 는 완전히 제거되었고(Fig. 6d), 이 과정에서 Nd_2O_3 부피분율 또한 매우 감소하였다(Fig. 6c). 이는 NH_4NO_3 용액을 사용한 1차 세정 과정에서 눈에 띄는 극심한 산화 없이 분말 내 주요 부산물인 CaO 가 매우 효율적으로 제거되었다는 것을 의미한다. 타 연구 결과에 따르면[33-35,38,42-44], RD 공정의 부산물인 CaO 를 제거하는 과정에서 물(H_2O)의 사용이 불가피한데, 이 과정에서 물에 존재하는 용존산소 및 OH -group의 영향으로 RD 분말의 극심한 재산화가 일어나 분말의 산소 농도가 급증한다[33-35,38,42-44]. $Nd-Fe-B$ 분말의 산소 농도가 증가하면, 약 $1,000 \sim 1,100^\circ C$ 에서의 소결 이후에, 산화가 아주 심한 경우에는 2-14-1 상이 유지되지 않고 Nd_2O_3 , $\alpha-Fe$, Fe_2O_3 (또는 Fe_3O_4), Fe_3B 로의 상분해가 일어나며, 산화가 심하지 않은 경우에도 잔존 Nd 의 산화 및 분말 표면의 산화층으로 인해 소결 동안에 Nd -rich 상의 융점이

증가하여 완전치밀화가 일어나지 않는다[33-35,38,42-44]. 다시 말해서, RD 분말을 이용한 소결자석 제조의 성패를 결정짓는 것은 분말의 산소 농도이며, 이는 CaO 제거를 위한 물 기반의 세정 공정에서 지배적으로 결정된다. 기존 물 기반 세정 공정의 문제점은, 물에 대한 CaO의 용해도가 낮아(1.5 g/L) CaO를 완전히 제거하기 위해 요구되는 반응시간이 길고 물의 부피가 크다는 것이다[48]. 즉, 생성물 내 CaO를 제거하기 위한 세정 공정 동안에 2-14-1 분말은 산화가 용이한 환경에 오랫동안 노출된다. 하지만, 본 연구에서와 같이, NH_4NO_3 가 CaO 용해 과정에 개입되면, $\text{CaO (s)} + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ (s)} \rightarrow \text{NH}_3 \text{ (g)} + \text{NH}_4\text{OH (l)} + \text{Ca(NO}_3)_2 \text{ (s)}$ 반응으로 인해 CaO가 물에 용해도가 매우 높은 $\text{Ca(NO}_3)_2$ 형태로 전환되고 물의 pH 또한 감소하여 CaO의 빠르고 효

율적인 용해가 가능해진다[49,50]. 따라서, 동일한 양의 CaO를 제거한다고 가정할 때, NH_4NO_3 용매를 사용하면 기존 물 기반의 세정 공정 대비 요구되는 물의 양과 반응시간을 획기적으로 줄일 수 있고, 이를 통해 Fig. 6과 같이 분말의 격렬한 산화를 억제하면서 CaO를 효율적으로 제거할 수 있다. Fig. 6c의 Acetic acid 2차 세정 공정 이후 샘플의 XRD pattern(초록색 선)을 살펴보면, Nd_2O_3 의 회절 피크마저 완전히 사라진 것을 확인할 수 있다. 이는, NH_4NO_3 1차 세정 공정 동안에 눈에 띄는 심각한 산화는 억제되었지만, 잔존 Nd의 미약한 재산화는 일어났을 수 있고, 이 때문에 NH_4NO_3 1차 세정 이후에 미량 잔존해 있던 Nd_2O_3 상(Fig. 6c의 황색선)이 Acetic acid 2차 세정 공정 동안에 모두 화학적으로 제거되었음을 의미한다. Fig. 6의 결과를 통해,

Table I. Oxygen concentrations of the RD powders subjected to post-RD treatment under various conditions. A detailed post-RD conditions for preparing each sample (Sample 1, 2, 3, 4) are clearly seen in this Table.

Sample	Post-RD treatment conditions			O conc. (ppm)
	EDA coating	NH_4NO_3 washing	AcOH washing	
1. NH_4NO_3 washing only (standard)	-	O	-	44,000
2. EDA coating added	O	O	-	30,000
3. AcOH washing added	-	O	O	7,500
4. EDA coating & AcOH washing added (optimal)	O	O	O	2,700

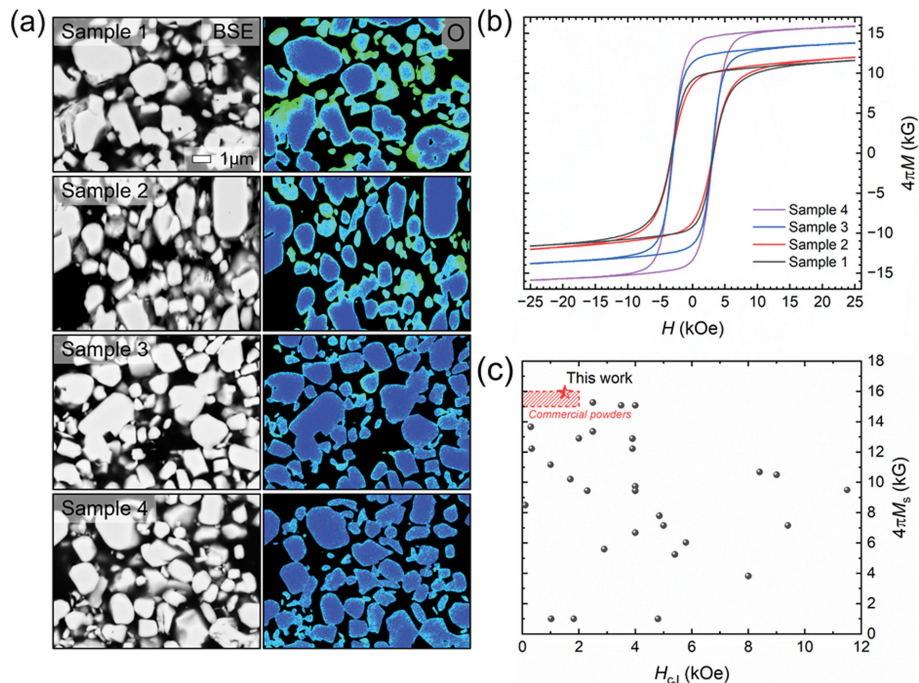


Fig. 7. (Color online) (a) BSE and oxygen elemental mapping images for the samples. To avoid false oxygen detection from interparticle voids, the dark contrast regions in the BSE image were excluded from the oxygen mapping image. (b) M - H curves for the samples measured by VSM under a maximum magnetic field of ± 25 kOe. (c) Comparison with previously reported $4\pi M_s$ (or $4\pi M_{25\text{kOe}}$) and H_{cj} values for RD particles [34,39-44,51,54-74]. The current RD sample is indicated by the red star. The range for commercial jet-milled powders is indicated by the red rectangle. Note that the $4\pi M$ values of particles was converted from the emu/g using the theoretical density of 2-14-1 (7.6 g/cm³). The figure was reconstructed based on reference 45.

NH_4NO_3 1차 세정과 Acetic acid 2차 세정이 최종 분말의 상 형성 및 산화 거동에 미치는 영향을 알 수 있었다. 그렇다면, 세정 공정 이전에 수행하는 산화 방지 EDA 코팅 공정은 최종 RD 분말의 산화 거동에는 어떠한 영향을 주며, 본 연구에서 도입된 코팅 및 세정 공정이 RD 분말의 핵심 특성인 산소 농도 및 자기적 성능에는 어떠한 영향을 미칠까? 이를 규명하기 위해, Table I과 같이 네 종류의 RD 샘플을 제조하였다. 모든 샘플은 기본적으로 NH_4NO_3 세정을 통해 CaO는 제거되었으며, NH_4NO_3 세정만을 수행한 기준 분말이 샘플 1, EDA 코팅 후 NH_4NO_3 세정을 수행한 분말이 샘플 2, EDA 코팅 없이 NH_4NO_3 세정 및 Acetic acid 세정을 수행한 분말이 샘플 3, 그리고 본 연구에서 개발된 모든 코팅 및 세정 공정을 수행한 최적 분말이 샘플 4이다. 각 샘플에 대한 산소 농도가 Table I 우측에 기술되어 있고, 각 샘플 내 산소의 분포가 Fig. 7a에 명확히 나타나 있다. 샘플 1의 경우 산소 농도는 44,000 ppm으로, RD 직후 분말의 산소 농도(46,000 ppm) 대비 아주 미세한 감소만이 있었고, Fig. 7a에서 볼 수 있듯이 대부분의 산소는 분말 표면에 집중되어 있다. 이는, Fig. 6에서 예측한 NH_4NO_3 세정 공정 동안에 일어나는 분말 표면 산화 현상에 대한 직접적 증거이다. 흥미로운 점은, 이와 같은 분말 산화 현상이 NH_4NO_3 세정 공정 이전에 분말 표면에 EDA 코팅을 함으로써 상당 부분 억제된다는 것이다(Fig. 7a의 샘플 2). EDA 내에 존재하는 amine-group은 금속 표면에 대한 선택적 친화도가 매우 높은 작용기로 잘 알려져 있다[51]. 따라서, CaO를 포함한 RD 생성물 내에서 2-14-1 입자만 선택적으로 EDA가 코팅될 수 있고, 이로 인해 NH_4NO_3 세정 공정 동안에 2-14-1 분말의 물에 대한 노출은 억제하면서 CaO의 선택적 제거가 가능해진다. 그 결과, Table I과 같이 RD 분말의 산소 농도가 EDA 코팅을 하지 않은 샘플 1 대비 32% 저감되었고 (44,000 → 30,000 ppm), Fig. 7b와 같이 분말의 순도를 반영하는 포화자화 값(이 경우에는 $4\pi M_{25\text{kOe}}$)이 소폭 증가하였다. Fig. 7a 및 Table I에 나타난 샘플 3의 산소 분포 이미지 및 산소 농도 수치를 보면, NH_4NO_3 세정 공정 동안에 산화된 2-14-1 분말의 표면층은 Acetic acid 세정 공정 시 극적으로 제거되며, 이는 최종 RD 분말의 산소 농도를 저감하는 데 있어서 Acetic acid 처리를 통한 분말 표면의 화학적 에칭이 매우 효율적임을 나타낸다. 이를 통해, Fig. 7b와 같이 샘플 3의 $4\pi M_{25\text{kOe}}$ 값은 12 kG에서 13.9 kG로 급격하게 향상하였다. 최종적으로, 본 연구에서 개발한 EDA 코팅, NH_4NO_3 1차 세정, 그리고 Acetic acid 2차 세정을 모두 적용하여(샘플 4) 2,700 ppm의 매우 낮은 산소 농도와 15.8 kG의 매우 높은 포화자화 값을 갖는 2-14-1 RD 분말을 얻을 수 있었다. 뿐만 아니라, 분말의 단결정성을 반영하

는 보자력 수치(분말의 단결정성이 우수할수록 보자력은 0에 수렴함) 또한 ~1.5 kOe로 매우 낮게 형성되었다(Fig. 7b). 결론적으로, 산화 방지 코팅 및 세정 공정 개발을 통해 Fig. 7c와 같이 우수한 자기적 특성을 지닌 단결정의 고순도 미세 RD 2-14-1 분말을 제조하는 데 성공하였다.

기존 RD 분말을 벌크자석 제조에 적용하는 데 있어 가장 큰 장벽은, 고순도·저산소 RD 분말을 얻기 어려운 데 있다. 본 연구에서는, 전구체 입도에 따른 RD 반응 메커니즘 변화에 대한 명확한 이해를 통해 2차상 없이 고순도의 1 μm 급 2-14-1 미세 분말을 합성할 수 있는 RD 공정을 확립하였고 (Section II-1), RD 분말의 산화를 억제하면서 CaO RD 부산물을 효과적으로 제거할 수 있는 세정 공정 개발을 통해 낮은 산소 농도와 우수한 자기적 특성을 지닌 RD 분말을 구현하는 데 성공하였다(Section II-2). 이는, 본 연구에서 개발된 1 μm 크기의 RD 분말은 벌크자석 제조에 적용 가능하고, 이를 통해 기존 top-down 제트밀 공정으로 제조된 분말 (~3 μm)에서 드러난 벌크자석 결정립 미세화의 한계를 극복할 수 있음을 의미한다. 따라서, 다음 Section III에서는 RD 분말을 이용하여 소결자석을 제조한 사례를 보고하고, RD-소결자석의 미세구조적·자기적 특징에 대해 논해 보도록 한다.

III. RD 분말을 이용한 미세결정립 소결자석 제조

1 μm 크기의 미세한 RD 분말로부터 고밀도 이방성 벌크자석을 제조하기 위해, 미세 분말 벌크화에 적합한 것으로 잘 알려진 Press-less sintering process(PLP) 공정을 적용하였다[52]. 고순도·저산소 RD 분말의 성공적인 개발을 통해, 완전 치밀화 된 RD-소결자석을 성공적으로 제조할 수 있었으며, Fig. 8a는 본 연구에서 개발된 RD-소결자석의 탈자곡선을 보여준다. 주목할 만한 점은, RD-자석에서 보자력 12.7 kOe, 잔류자화 13.9 kG, 최대자기에너지적 48 MGOe의 우수한 자기적 성능이 구현됐다는 것이다. 해당 자기적 성능은 Fig. 8b에 나타난 바와 같이 상용자석 N48 등급의 자기적 성능 영역에 위치하며, 이는 RD 분말을 이용하여 우수한 자기적 특성을 갖는 벌크자석을 제조할 수 있음을 실험적으로 입증한 결과이다. 제조된 RD-소결자석은 7.44 g/cm³(이론밀도 대비 약 97.8%)의 밀도를 나타내었으며, XRD 분석(not shown here)으로부터 계산된 배향도($I_{(006)}/I_{(105)}$)는 2.3으로 확인되었다. PLP 공정을 통해 우수한 배향도를 갖는 치밀한 조직이 형성되었음을 의미하며, 이는 13.9 kG의 높은 B_r 특성에 기여한 것으로 판단된다. 해당 결과에서, RD-소결자석의 밀도가 이론밀도에 완전히 도달하지 않은 점을 고려할 때, 향후 Nd-rich 상에 의한 액상소결을 더욱 유도할 수 있는 공정 최적화를 통해 추가적인 치밀화가 이루어진다면 B_r 특성의 추가 향

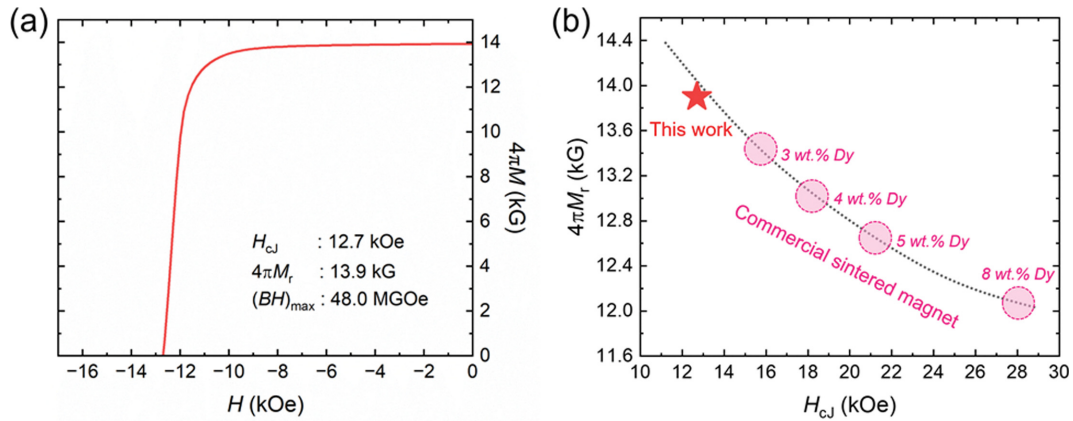


Fig. 8. (Color online) (a) Demagnetization curve of the Nd-Fe-B sintered magnet fabricated from the RD powder synthesized in this work. The bulk RD-magnets were fabricated by press-less sintering process (PLP) (b) Comparison of hard magnetic properties between the RD magnet developed in this work (red star) and commercial sintered (black dotted line) fabricated from jet-milled powders [75]. The figure was reconstructed based on reference 45.

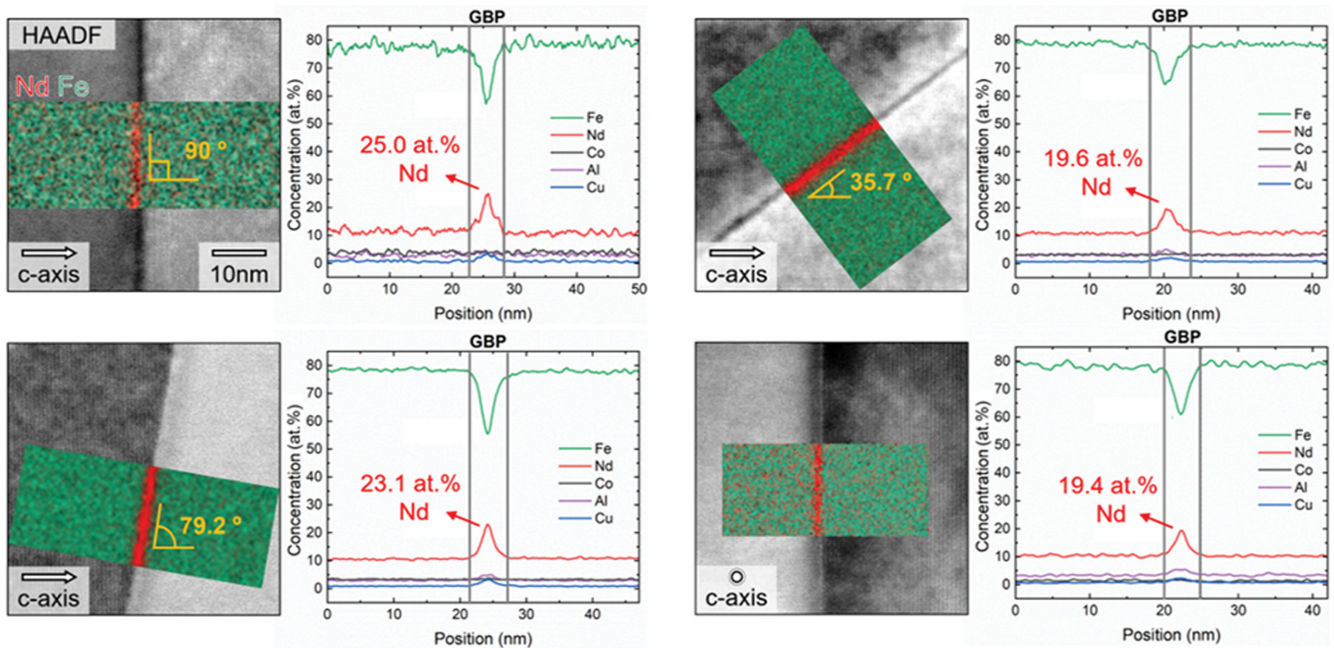


Fig. 9. (Color online) Compositional differences in the Nd-rich GBP as a function of its angle relative to the c-axis of the 2-14-1 grains (90°, 79.2°, 35.7°, and 0°). The figure was reconstructed based on reference 45.

상도 가능할 것으로 판단된다. 또한, 거시적인 미세구조 분석 결과, RD-소결자석의 결정립 크기는 $2.28 \pm 1.15 \mu\text{m}$ 로 측정되었다 (not shown here). 기존 제트밀 분말로부터 제조된 소결자석의 결정립 크기가 $3.5\sim 5 \mu\text{m}$ 임을 감안하면 [6-9,12,13,15-21], RD 분말의 사용이 소결자석의 결정립을 미세화하는 데 매우 유리하다는 것을 알 수 있다. 그럼에도 불구하고, RD-자석에서 구현된 보자력은 자석의 결정립 크기를 기반으로 예측되는 보자력 수치보다 낮다 [23-25]. Nd-Fe-B 소결자석의 보자력은 Nd-rich 입계상의 구조·화학적 특성에 지대한 영향을 받기 때문에, RD-자석의 낮은 보자력에 대한 원인을

규명하기 위해 자석 내 입계상에 대한 TEM 분석을 진행했다. Fig. 9는 RD-소결자석 내에서 2-14-1의 c-축과 다양한 각도를 이루며 형성된 Nd-rich 입계상의 미세구조 및 line scan profile을 보여준다. 2-14-1의 c-축과 수직하게(90°) 형성된 입계상의 경우 Nd의 함량은 25 at.%로 측정되었고, 2-14-1의 c-축과 입계상 간 각도가 79.2, 35.7, 0°로 감소함에 따라 입계상의 Nd 함량이 각각 23.1, 19.6, 19.4로 점차 감소하였다. Fig. 9에서 나타난 2-14-1 c-축 방향에 대한 입계상 Nd 함량의 의존성은 Sasaki *et al.*에 의해 관찰된 conventional 소결자석의 경향과 정확히 일치한다 [53]. 다만,

전반적인 입계상의 Nd 함량이 conventional 자석(40~60 at.%)에 비해 매우 낮게 관찰되었다. 입계상의 Nd 함량이 낮을 경우, 입계상 내 강자성 Fe 원소의 조성이 상대적으로 증가하게 되어 입계의 자성이 강자성 성질을 띄게 된다[53]. 이로 인해, 강자성 입계를 매개로 하여 인접한 2-14-1 주상 간의 강력한 자기교환결합이 형성되고 자석의 보자력이 감소한다[53]. 따라서, RD-자석의 보자력이 결정립 크기를 기반으로 예측한 수치 대비 낮게 구현되는 이유는, Nd-rich 입계상 내 Nd와 같은 비강자성 원소들의 결핍으로 인한 입계의 강자성 특성 증가이다. RD-소결자석의 또 하나의 미세구조적 결함을 Fig. 8a의 감자곡선의 모양을 통해 유추할 수 있다. RD-소결자석의 감자곡선은 conventional 자석 대비 각형비가 좋지 않은 것으로 나타났다. 이는, RD 입자의 응집 및 넓은 입도 분포(Fig. 6a)로 인한 자석 내 결정립 크기의 균질도 악화(not shown here)에 기인하는 것으로 판단된다. 따라서, RD-자석의 자기적 성능을 향상시키기 위한 향후 연구 방향은 다음과 같이 정의 될 수 있다. (1) Cu, Al, Ga와 같은 Nd-rich 상의 응집을 낮출 수 있는 비강자성 원소 첨가를 통해 입계상의 강자성 성질을 희석하여 2-14-1 주상 간 자기교환결합을 약화시켜야 하고, (2) 고용점 금속 첨가 및 입자 해쇄 공정 도입을 통해 RD 입자의 응집 및 비정상 성장을 억제해야 하며, (3) RD 분말의 입도 및 표면 상태를 고려한 PLP 및 소결 공정 조건 최적화를 통해 자석 내 이상적인 구조의 결정립과 입계상의 형성을 유도해야 한다. 이를 통해, RD 자석의 미세한 결정립에서 기인하는 H_c/H_A 비율의 향상 잠재력을 온전히 발현시킴으로써, 고보자력 및 고온 안정성 구현에 있어서 HRE 사용의 의존에서 벗어난 차세대 영구자석을 확보할 수 있다.

본 논문에서 보고 한 고순도 미세 RD 분말 제조를 위한 합리적인 Fe 전구체의 선택, 이를 고려한 RD 공정 최적화, 그리고 산화 방지형 코팅 및 세정 공정 개발을 통한 성공적인 RD 입자 합성은, 기존 낮은 순도 및 높은 산소 농도의 문제점들로 가려져 간과됐던 RD 공정의 장점들을 드러나게 했다. 그중 하나의 특징적인 RD 공정의 장점은, 희토류 산화물을 시작 물질로 사용하여 저산소의 미세 분말을 제조할 수 있다는 점이고, 이는 RD 공정이 현재 희토류 영구자석 공급망 확보 관점에서 가장 유망한 해결책으로 주목받고 있는 폐자석 재활용 분야에도 적용될 수 있음을 시사한다. 왜냐하면, 현재까지 파악된 폐자석의 가장 큰 문제점은 가혹한 환경에서의 구동으로 인한 자석의 극심한 산화 및 이로 인한 비가역적 성능 저하이기 때문이다. 즉, 폐자석의 자기적 성능을 회복하기 위해서는 산소 저감이 필수이고, 이 관점에서 본다면 RD 공정이 폐자석 재활용을 위한 가장 유망하고 적합한 기술이다. 산소 농도 저감능을 포함하여 본 논문에서 보고한

RD 공정의 장점들을 종합해 볼 때, 머지않은 미래에, RD 공정은 차세대 희토류 영구자석 제조 분야는 물론 폐자석 재활용 분야의 핵심 공정으로 자리매김할 것이라 믿어 의심치 않는다.

IV. 결 론

본 연구에서는, 환원-확산(RD) 공정을 통한 약 $1\ \mu\text{m}$ 크기의 고순도-저산소 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 분말 확보 가능성 및 이를 활용한 고성능 Nd-Fe-B 소결자석 제조 가능성을 실험적으로 증명하였다. Fe 전구체 입도와 합성 온도에 따른 RD 반응 거동을 체계적으로 분석한 결과, 환원된 Nd의 확산에 따른 2-14-1 상 형성 거동은 Fe 입자 크기에 의존하며, submicron Fe 전구체를 사용하였을 때 $1,000\ ^\circ\text{C}$ 에서 2차상 형성 없이 2-14-1 단상 형성이 효과적으로 이루어짐을 확인하였다. 반면 micro 및 nano Fe를 사용할 경우, Nd 원자의 확산 제한에 의해 2-14-1 단일상 형성이 저해되며, 이는 RD 반응 경로 제어에 있어 전구체 입도 설계의 중요성을 강조하는 결과이다. 또한, 기존 RD 분말에서 나타나는 자기적 특성 저하의 심각한 원인인 세정 과정에서의 산화 문제를 해결하기 위해, EDA 코팅, NH_4NO_3 용액을 이용한 1차 세정, acetic acid 용액을 이용한 2차 세정으로 구성된 산화 방지형 세정 공정을 개발하였다. 최종 RD 분말의 산소 농도를 저감하는 데 있어서 각 공정의 핵심 역할을 체계적으로 분석한 결과, 산화로부터의 2-14-1 분말 표면 보호(EDA 코팅 단계), 빠르고 효율적인 CaO의 제거(NH_4NO_3 용액 1차 세정 단계), 잔류 산화층의 화학적 식각(acetic acid 용액 2차 세정 단계)이 순차적으로 발생하였으며, 이를 통해 최종 분말의 산소 농도를 획기적으로 저감할 수 있었다. 그 결과, 우수한 자기적 성능과 낮은 산소 농도를 갖는 $1\ \mu\text{m}$ 급 RD 분말을 확보하였으며, 본 연구를 통해 개발된 RD 분말로부터 N48급의 우수한 자기적 성능을 갖는 미세결정립 이방성 벌크자석을 제조하는데 성공하였다. 이는, 현재까지 보고된 RD 분말 기반의 소결자석으로서는 최고 수준의 성능이며, 이를 통해 기존 제트밀 분말로 제조된 소결자석의 결정립 미세화 한계를 극복하는 데 있어서의 RD 분말의 잠재력을 증명할 수 있었다.

본 논문은 저산소-고순도 RD 분말을 이용하여 고성능 Nd-Fe-B 소결자석을 구현한 보고로서, 전구체 설계 - 반응 경로 제어 - RD 후공정 - 미세구조 설계로 이어지는 통합적 공정 전략을 제시하였다. 본 연구의 결과는, 중희토류 원소를 사용하지 않고도 결정립 미세화를 통해 보자력을 향상시킬 수 있는 RD 기반 공정의 가능성을 입증한 것으로, 향후 RD 공정이 고성능 Nd-Fe-B 소결자석 제조를 위한 핵심 기술로 활용될 수 있을 것으로 기대한다.

감사의 글

We sincerely thank Dr. Soon-Jae Kwon (CEO of Green Strategic Materials) for his scientific contributions and valuable advices. This work was supported by the Technology Innovation Program (RS-2024-00431940, Development of rare-earth magnet for traction motors with oxygen content below 1200 ppm using 100% recycled rare-earth magnet powders) funded by the Ministry of Trade, Industry and Resources (MOTIR, Korea) and the Nano & Material Technology Development Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by Ministry of Science and ICT (RS-2023-00282305).

References

- [1] M. Gobbi, A. Sattar, R. Palazzetti, and G. Mastinu, *Appl. Energy*. **357**, 122496 (2024).
- [2] J. Ji, Y. Yang, Z. Ling, and W. Zhao, *IEEE Trans. Energy Convers.* **37**, 1946 (2022).
- [3] Y. Yu, C. Liang, D. Zeng, Y. Hu, and J. Yang, *Int. J. Electr. Power Energy Syst.* **162**, 110245 (2024).
- [4] Toyota Motor Corporation, Toyota Develops New Magnet for Electric Motors Aiming to Reduce Use of Critical Rare-Earth Element by up to 50%, Toyota Motor Corporation Official Global Newsroom (2018). [ONLINE] <https://global.toyota/en/newsroom/corporate/21139684.html>.
- [5] J. Cui, M. Kramer, L. Zhou, F. Liu, A. Gabay, G. Hadjipanayis, B. Balasubramanian, and D. Sellmyer, *Acta Mater.* **158**, 118 (2018).
- [6] K. Hono and H. Sepehri-Amin, *Scr. Mater.* **67**, 530 (2012).
- [7] O. Gutfleisch, M. A. Willard, E. Brück, C. H. Chen, S. G. Sanakar, and J. P. Liu, *Adv. Mater.* **23**, 821 (2011).
- [8] K. Hono and H. Sepehri-Amin, *Scr. Mater.* **151**, 6 (2018).
- [9] J. Li, H. Sepehri-Amin, T. T. Sasaki, T. Ohkubo, and K. Hono, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **22**, 386 (2021).
- [10] H. Kronmüller, K. D. Durst, and M. Sagawa, *J. Magn. Magn. Mater.* **74**, 291 (1988).
- [11] S. Hirosawa, Y. Matsuura, H. Yamamoto, S. Fujimura, M. Sagawa, and H. Yamauchi, *J. Appl. Phys.* **59**, 873 (1986).
- [12] S. M. Lee, G. Kim, K. S. Lee, S. Kim, T. H. Kim, S. H. Lee, D. H. Kim, W. Lee, and J. G. Lee, *Acta Mater.* **285**, 120660 (2025).
- [13] S. Lee, G. Kim, S. Kim, T. H. Kim, K. H. Bae, D. H. Kim, K. S. Lee, and J. G. Lee, *Mater. Des.* **260**, 115179 (2025).
- [14] D. Givord, M. F. Rossignol, and D. W. Taylor, *J. Phys. IV France*. **2**, C3 (1992).
- [15] H. Sepehri-Amin, Y. Une, T. Ohkubo, K. Hono, and M. Sagawa, *Scr. Mater.* **65**, 396 (2011).
- [16] T. T. Sasaki, T. Ohkubo, Y. Takada, T. Sato, A. Kato, Y. Kaneko, and K. Hono, *Scr. Mater.* **113**, 218 (2016).
- [17] J. Li, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, and K. Hono, *Phys. Rev. B*. **105**, 174432 (2022).
- [18] T. H. Kim, S. R. Lee, M. W. Lee, T. S. Jang, J. W. Kim, Y. D. Kim, and J. H. Kim, *Acta Mater.* **66**, 12 (2014).
- [19] T. H. Kim, S. R. Lee, J. H. Kim, M. W. Lee, and T. S. Jang, *Acta Mater.* **93**, 95 (2015).
- [20] X. Tang, J. Li, H. Sepehri-Amin, A. Bolyachkin, A. Martin-Cid, S. Kobayashi, Y. Kotani, M. Suzuki, A. Terasawa, Y. Gohada, T. Ohkubo, T. Nakamura, and K. Hono, *NPG Asia Mater.* **15**, 50 (2023).
- [21] H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, M. Gruber, T. Schrefl, and K. Hono, *Scr. Mater.* **89**, 29 (2014).
- [22] J. Liu, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hioki, A. Hattori, T. Schrefl, and K. Hono, *Acta Mater.* **82**, 336 (2015).
- [23] R. Ramesh and K. Srikrishna, *J. Appl. Phys.* **64**, 6406 (1988).
- [24] R. Ramesh, G. Thomas, and B. M. Ma, *J. Appl. Phys.* **64**, 6416 (1988).
- [25] N. Puwenberg, C. F. Reiche, R. Streubel, M. Khan, D. Mukherjee, I. V. Soldatov, M. Melzer, O. G. Schmidt, B. Büchner, and T. Mühl, *Phys. Rev. B*. **99**, 094438 (2019).
- [26] J. Li, X. Tang, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hioki, A. Hattori, and K. Hono, *Acta Mater.* **199**, 288 (2020).
- [27] J. Li, L. Liu, H. Sepehri-Amin, X. Tang, T. Ohkubo, N. Sakuma, T. Shoji, A. Kato, T. Schrefl, and K. Hono, *Acta Mater.* **161**, 171 (2018).
- [28] R. Li, H. R. Zhang, Y. Liu, S. L. Zuo, J. F. Xiong, W. L. Zuo, T. Y. Zhao, F. X. Hu, J. R. Sun, and B. G. Shen, *Mater. Res. Express*. **5**, 056101 (2018).
- [29] T. Hattori, N. Fukamachi, R. Goto, N. Tezuka, and S. Sugimoto, *Mater. Trans.* **50**, 479 (2009).
- [30] C. C. Mo and C. C. Huang, *J. Magn. Magn. Mater.* **603**, 172281 (2024).
- [31] X. D. Xu, T. T. Sasaki, Y. Une, H. Kubo, T. Ohkubo, M. Sagawa, and K. Hono, *Acta Mater.* **151**, 293 (2018).
- [32] M. Nakamura, M. Matsuura, N. Tezuka, S. Sugimoto, Y. Une, H. Kubo, and M. Sagawa, *Mater. Trans.* **56**, 129 (2015).
- [33] H. Xu, Q. Lu, Y. Li, W. Liu, X. Yi, Y. Wang, and M. Yue, *J. Alloys Compd.* **909**, 164744 (2022).
- [34] J. H. Kim, K. S. Yoon, H. Y. Jeon, H. S. Kim, J. P. Choi, T. H. Kim, and Y. I. Lee, *J. Alloys Compd.* **1038**, 182699 (2025).
- [35] L. Cong, L. Yu, Q. Zhou, Q. Lu, and M. Yue, *J. Rare Earths*. **41**, 1467 (2023).
- [36] P. K. Deheri, V. Swaminathan, S. D. Bhame, Z. Liu, and R. V. Ramanujan, *Chem. Mater.* **22**, 6509 (2010).
- [37] R. K. Sidhu, *J. Alloys Compd.* **346**, 250 (2002).
- [38] J. Lee, T. Y. Hwang, H. B. Cho, J. Kim, and Y. H. Choa, *Sci. Rep.* **8**, 15656 (2018).
- [39] L. Yu, C. Yang, and Y. Hou, *Nanoscale* **6**, 10638 (2014).
- [40] L. Q. Yu, Y. P. Zhang, Z. Yang, J. D. He, K. T. Dong, and Y. Hou, *Nanoscale* **8**, 12879 (2016).
- [41] X. Tan, H. Parmar, V. Chaudhary, Y. Zhong, and R. V. Ramanujan, *New J. Chem.* **42**, 19214 (2018).

- [42] V. Galkin, R. Kuchi, S. Kim, J. R. Jeong, T. H. Kim, Y. K. Baek, and D. Kim, *J. Magn. Magn. Mater.* **578**, 170832 (2023).
- [43] H. Wakayama and H. Yonekura, *Mater. Chem. Phys.* **227**, 265 (2019).
- [44] H. Yonekura and H. Wakayama, *Intermetallics*. **85**, 125 (2017).
- [45] K. K. Cho, H. J. Kim, S. M. Lee, T. H. Kim, S. Y. Kim, S. M. Kim, Y. I. Lee, and J. G. Lee, Successfull fabrication of fine-grained Nd-Fe-B sintered magnets from high-purity particles synthesized via a reduction-diffusion process, under review.
- [46] M. P. Dariel, *Acta Metall.* **23**, 473 (1975).
- [47] W. D. Callister Jr, D. G. Rethwisch, Callister's materials science and engineering, John Wiley & Sons, New Jersey (2020) pp. 182~191.
- [48] T. Yuan, J. Wang, and Z. Li, *Fluid Phase Equilib.* **297**, 129 (2010).
- [49] V. Galkin, J. Kim, J. W. Roh, and D. Kim, *AIP Adv.* **16**, 025313 (2026).
- [50] R. Gryshko, R. Kuhnle, K. Tertytze, J. Breuer, and K. Stahr, *J. Soils Sediments*. **5**, 101 (2004).
- [51] M. J. Kim, P. F. Flowers, I. E. Stewart, S. Ye, S. Baek, J. J. Kim, and B. J. Wiley, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 277 (2017).
- [52] M. Sagawa and Y. Une, Proc. 20th Int. Workshop on Rare Earth Permanent Magnet and their Applications, Admore, Knossos-Crete, Greece (2008) pp. 103~105.
- [53] T. T. Sasaki, T. Ohkubo, and K. Hono, *Acta Mater.* **115**, 26 (2016).
- [54] V. Galkin, R. Kuchi, S. J. Kwon, T. H. Kim, J. G. Lee, J. R. Jeong, and D. Kim, *J. Magn.* **29**, 1 (2024).
- [55] S. Yun, K. Koo, J. Lee, J. Y. Park, B. Jang, B. K. Han, and Y. H. Choa, *J. Ind. Eng. Chem.* **124**, 340 (2023).
- [56] A. Hussain, A. P. Jadhav, Y. K. Baek, H. J. Choi, J. Lee, and Y. S. Kang, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **13**, 7717 (2013).
- [57] H. Rahimi, A. Ghasemi, and R. Mozaffarinia, *J. Supercond. Nov. Magn.* **29**, 2099 (2016).
- [58] H. Rahimi, A. Ghasemi, R. Mozaffarinia, and M. Tavoosi, *J. Magn. Magn. Mater.* **444**, 111 (2017).
- [59] H. Rahimi, A. Ghasemi, and R. Mozaffarinia, *J. Supercond. Nov. Magn.* **30**, 475 (2017).
- [60] J. Zhang, W. Wu, F. Meng, H. Ding, and J. Dong, *Mod. Phys. Lett. B.* **32**, 1840070 (2018).
- [61] X. Wang, K. Zhu, W. Li, J. Xu, Z. Ali, and Y. Hou, *J. Magn. Magn. Mater.* **518**, 167384 (2021).
- [62] V. Swaminathan, P. K. Deheri, S. D. Bhame, and R. V. Ramanujan, *Nanoscale*. **5**, 2718 (2013).
- [63] H. X. Ma, C. W. Kim, D. S. Kim, J. H. Jeong, I. H. Kim, and Y. S. Kang, *Nanoscale*. **7**, 8016(2015).
- [64] H. Parmar, T. Xiao, V. Chaudhary, Y. Zhong, and R. V. Ramanujan, *Nanoscale*. **9**, 13956(2017).
- [65] X. Zhou, Y. L. Tian, H. Y. Yu, H. Zhang, X. C. Zhong, and Z. W. Liu, *Waste Manag.* **87**, 645 (2019).
- [66] J. H. Jeong, H. X. Ma, D. Y. Kim, C. W. Kim, I. H. Kim, J. W. Ahn, D. S. Kim, and Y. S. Kang, *New J. Chem.* **40**, 10181 (2016).
- [67] Y. Guo, D. Zhao, J. You, W. Pei, Y. Qu, X. Wang, and Q. Meng, *RSC Adv.* **8**, 38850 (2018).
- [68] W. Pei, X. Zhang, Q. Meng, J. Zhou, Y. Guo, J. You, D. Zhao, and X. Wang, *Mater. Res. Express.* **6**, 106 (2019).
- [69] Y. Guo, J. You, W. Pei, Y. Qu, D. Zhao, and Z. Yang, *J. Alloys Compd.* **777**, 850 (2019).
- [70] L. Wang and M. Zhang, *J. Magn. Magn. Mater.* **507**, 166841 (2020).
- [71] V. Chaudhary, Y. Zhong, H. Parmar, X. Tan, and R. V. Ramanujan, *Chem. Phys. Chem.* **19**, 2370 (2018).
- [72] Y. Zhong, V. Chaudhary, X. Tan, H. Parmar, and R. V. Ramanujan, *J. Alloys Compd.* **747**, 755 (2018).
- [73] S. Kim, V. Galkin, J.-R. Jeong, R. Kuchi, and D. Kim, *J. Alloys Compd.* **869**, 159337 (2021).
- [74] R. Kuchi, V. Galkin, S. Kim, J. R. Jeong, S. J. Hong, and D. Kim, *IEEE Magn. Lett.* **13**, 1 (2022).
- [75] X. Tang, Z. H. Kautsar, H. Sepehri-Amin, T. Kajiwarra, H. Miyawaki, T. Ohkubo, and K. Hono, *Scr. Mater.* **278**, 117265 (2026).