

기계적합금법으로 제조한 NdFeB계 분말의 자기적 성질

김택수 · 황 연 · 이호숙

한국자원연구소 자원활용소재부
대전광역시 유성구 가정동 30, 305-350

(1998년 1월 19일 받음, 1998년 7월 4일 최종수정본 받음)

Ball Mill을 이용하여 Ar 분위기에서 기계적합금법으로 $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ 과 $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ 분말을 제조하고, 제조된 분말을 연속 진공열처리 시킨 후 열처리온도에 따른 상변화 및 자기적 성질을 조사하였다. 450시간 불밀처리한 $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ 과 $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ 합금 분말에서 Nd와 B의 피크는 보이지 않고 전체적으로 α -Fe 결정상만 존재하고 있었으며, 이를 700 °C에서 30분간 열처리를 시키면 고상반응에 의하여 $Nd_2Fe_{14}B$ 와 소량의 NdB_6 이 혼재된 상을 얻을 수 있었다. 700 °C로 열처리 한 $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ 합금 분말은 H_c 9.9 kOe, B_s 12.9 kG, B_r 7.6 kG, $(BH)_{max}$ 10.1 MGOe의 자기적 성질을 나타내었다.

I. 서 론

$Nd_2Fe_{14}B$ 금속간 화합물은 포화자속밀도와 자기이방성이 커서 우수한 영구자석 재료라고 알려져 있다. 현재 $Nd_2Fe_{14}B$ 를 주상으로 하는 NdFeB계 영구자석은 소결자석 및 급냉응고 방법에 의한 본드자석으로 주로 제작되고 있으며 그 생산량도 현저하게 증가되고 있다. 최근 기계적합금법을 이용한 NdFeB계 영구자석 재료를 제조하는 방법이 시도되고 있다[1, 2]. 기계적합금법에 의한 NdFeB계의 분말은 Nd, Fe, B의 혼합분말이 파쇄되거나 압착되면서 서로 접합되는 과정을 반복하여 합성되고, 이 합성된 분말을 연속 열처리시키면 고상반응 또는 상호확산 반응에 의하여 경자기 $Nd_2Fe_{14}B$ 상으로 변태하여 제조되는 것으로 알려져 있다[1-6]. 기계적합금법에 의한 NdFeB의 분말 제조시 비정질 상이 혼합상태보다 에너지가 높아 무정형 합금의 제조가 어렵다. 따라서 기계적합금법 과정에 의하여 시료에 어느 정도 이상의 에너지가 축적된 Nd-Fe의 혼합상태로부터 열처리에 의하여 Boron이 확산되어 $Nd_2Fe_{14}B$ 금속간 화합물의 형태가 제조 가능할 것으로 예상된다. 이러한 기계적합금법에 의한 NdFeB의 분말 제조는 독일의 L. Schultz 등에[1, 3] 의해 주로 이루어져 왔는데, Schultz는 출발원소인 Nd, Fe, B 분말중에서 특히 1 μm 이하의 비정질 Boron 분말을 사용하여 $Nd_2Fe_{14}B$ 분말을 얻었다. 그러나 비정질 Boron 분말은 상당히 고가이므로 본 연구에서는 비정질 Boron 분말 대신에 45 μm 이하의 결정 Boron 분말을 사용하여 NdFeB의 영구자석 분

말 제조 가능성을 검토하고자 한다.

그러므로 본 논문에서는 기계적합금법에 의해서 $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ 과 $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ 분말 합금을 제조하고, 제조된 분말을 연속열처리를 시켜 열처리온도 변화에 따른 상변화와 자기적 성질을 측정하고 급냉응고법에 의해 제조된 영구자석 분말과의 자기적 성질을 비교하여 기계적합금법에 의한 영구자석의 제조 가능성을 검토하고자 한다.

II. 실험방법

자석이 부착된 금속제 볼밀(Australian Scientific Instruments co, Uni Ball Mill-II)을 사용하여 $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ 과 $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ 분말을 기계적합금법으로 합성하였다. 자석은 철제 볼의 움직임을 조절하고 볼의 낙하시 분말에 가해지는 충격 에너지를 증가시키기 위하여 사용하였는데, 이와 같은 형태의 볼밀구조 및 특성은 다른 문헌에 상세히 설명되어 있다[7, 8]. 스테인레스제 볼밀은 직경이 150 mm, 폭이 25 mm이고, 볼은 직경 25 mm의 철제 볼을 5개 사용하였다. 자석은 크기가 50×50×25 mm 이고 자계가 약 0.3 T인 NdFeB계를 사용하였으며, 2개의 자석을 회전 방향으로 각각 90° 및 45°의 각도로 볼밀의 측면에 1 cm의 간격을 두고 부착하였다. 볼밀의 회전수는 80 rpm으로 고정하였다.

출발 원료로 Nd(고순도화학)은 순도 99.9%, 입경 200 μm 이하의 분말, Fe(고순도화학)은 순도 99.9%, 입경 150 μm 이하의 분말, B(고순도화학)은 순도

99%, 입경 45 μm 이하의 분말을 사용하였다. 철제 볼과 분말 시료의 무게비는 20:1로 칭량하였다.

기계적합금법에 의한 볼밀의 사용 순서는 다음과 같다. 칭량된 시료를 볼밀에 넣은 후, 볼밀의 내부에 순도 6N의 Ar 가스를 3기압으로 채워서 milling시 시료의 산화를 방지하였다. milling이 끝나면 볼밀을 순도 5N의 Ar 가스가 순환되는 glove box에 넣고 시료를 채취하였다. 합성된 분말은 매우 빨리 산화되므로, 열처리시 산화를 방지하고자 열처리용 전기로를 glove box에 직접 부착하여 시료를 glove box 내부에서 공기와 접촉함이 없이 직접 전기로로 장입되도록 하였다. 전기로의 보호관으로는 석영관을 사용하였으며, 확산펌프를 사용하여 2×10^{-6} Torr의 압력까지로 진공 배기한 후 각 열처리온도에서 30분간 열처리하였다. 열처리된 분말은 glove box내에서 시료병에 담은 후 고무마개로 밀봉하여 측정기기까지 운반하였다.

합성된 시료의 상분석은 X-선 회절법으로 하였다. Rigaku 사의 X-선 회절기를 사용하여 타겟은 Cu, 전압은 30 kV, 시편전류는 30 mA, 주사속도는 $6^\circ/\text{min}$, step의 0.05° 인 조건에서 회절상을 얻었다. 포화자속밀도, 보자력, 에너지저장 $\{(BH)_{\text{max}}\}$ 은 Pulse magnetometer로 상온에서 측정하였다. 이때 최대 인가자장은 95 kOe, 밀도는 7.6 g/cm^3 로 하였다. JEOL 사의 전자현미경을 사용하여 SEM 사진을 얻었다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 450시간 볼밀처리한 $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ 분말의 열처리온도 변화에 따른 X-선 회절분석 결과를 나타낸 그림이다. 450시간 볼밀처리한 후에는 $\alpha\text{-Fe}$ 의 주피크만 제외하고 나머지 회절상은 전형적인 비정질 패턴을 보이고 있다. 또한 $\alpha\text{-Fe}$ 회절피크도 결정의 미세화, 스트레인의 증가로 인하여 폭이 넓어지고 강도도 감소하였으며, Scherrer 식을 이용하여 구한 $\alpha\text{-Fe}$ 의 결정립 크기는 약 9 nm를 나타내었다. 이 시료를 500 $^\circ\text{C}$ 에서 30분간 열처리시키면 $\alpha\text{-Fe}$ 회절피크의 강도가 감소하면서 입자계면에서 고상반응이 일어나 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 와 NdB_6 상이 생성되기 시작하고, 소량의 $\alpha\text{-Fe}$ 는 잔존하고 있다. 650, 700, 750 $^\circ\text{C}$ 에서 각각 30분간 열처리시키면 $\alpha\text{-Fe}$ 회절피크는 완전히 사라지고, 또한 NdB_6 회절피크의 강도가 감소하면서 전체적으로 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상으로 구성되어 있고, 소량의 NdB_6 상이 혼합된 회절상을 얻을 수

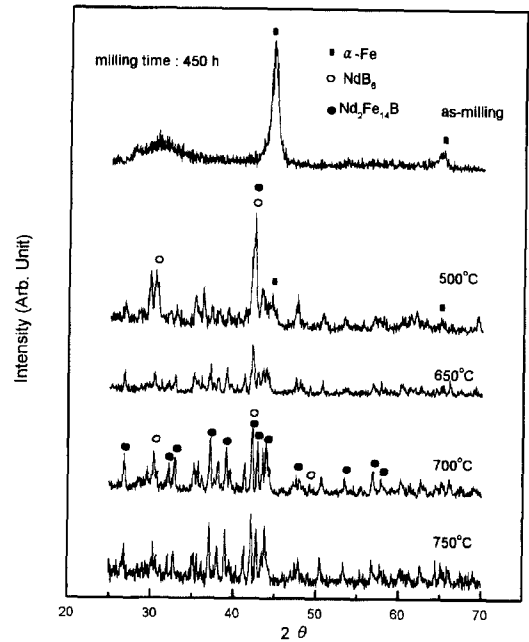


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the mechanical alloyed $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ according to the annealing temperatures.

있었다. 또한 열처리온도가 650 $^\circ\text{C}$ 보다 700 $^\circ\text{C}$ 에서 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 회절피크의 강도가 증가되고, 40~45 $^\circ$ 에서 뚜렷한 것으로 보아 650 $^\circ\text{C}$ 에서 미반응으로 남아있던 부분이 완전히 고상반응을 일으켜 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상이 생성되어 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상의 부피비가 증가된 것으로 사료된다.

Fig. 2는 450시간 볼밀처리한 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ 과 $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ 조성의 분말을 700 $^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 후 X-선 회절분석 결과를 나타낸 그림이다. 두 조성에서의 결정구조 차이는 없었으며 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상과 소량의 NdB_6 상이 혼합된 회절상으로 구성되어 있었다.

Fig. 3은 450시간 볼밀 처리한 $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ 조성의 열처리온도의 변화에 따른 주사전자현미경 사진을 나타낸 것이다. 450시간 볼밀처리한 상태에서는 약 1~2 μm 의 둥근 형태의 균일한 분말들이 서로 응집되어 약 5~10 μm 정도의 응집체로 이루어져 있다. 열처리온도 650, 700 $^\circ\text{C}$ 에서는 고상반응에 의하여 과량으로 포함된 Nd-rich 상이 미세한 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 입자 표면에서 생성되기 시작한다. 또한 750 $^\circ\text{C}$ 에서는 열처리 후에는 분말들이 잘 떨어지지 않고 서로 약한 결합으로 결합되어 있는 형태로 존재하고 있고, SEM 사진에서 입자들 사이에서 서로 link 되어 있는 것으로 보아 750 $^\circ\text{C}$ 에서 새로운 액상(예를 들면 Nd-rich 상)이 생성된 것으로

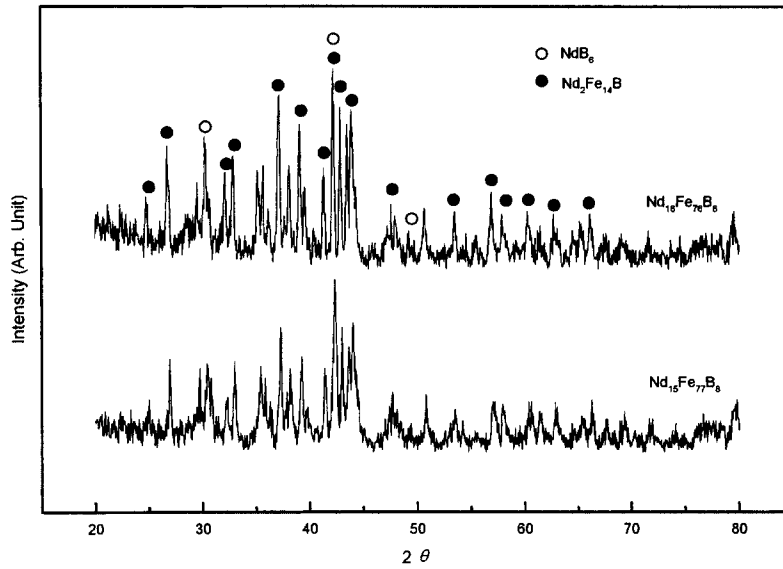


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the mechanical alloyed Nd₁₅Fe₇₇B₈ and Nd₁₆Fe₇₆B₈ annealed at 700 °C.

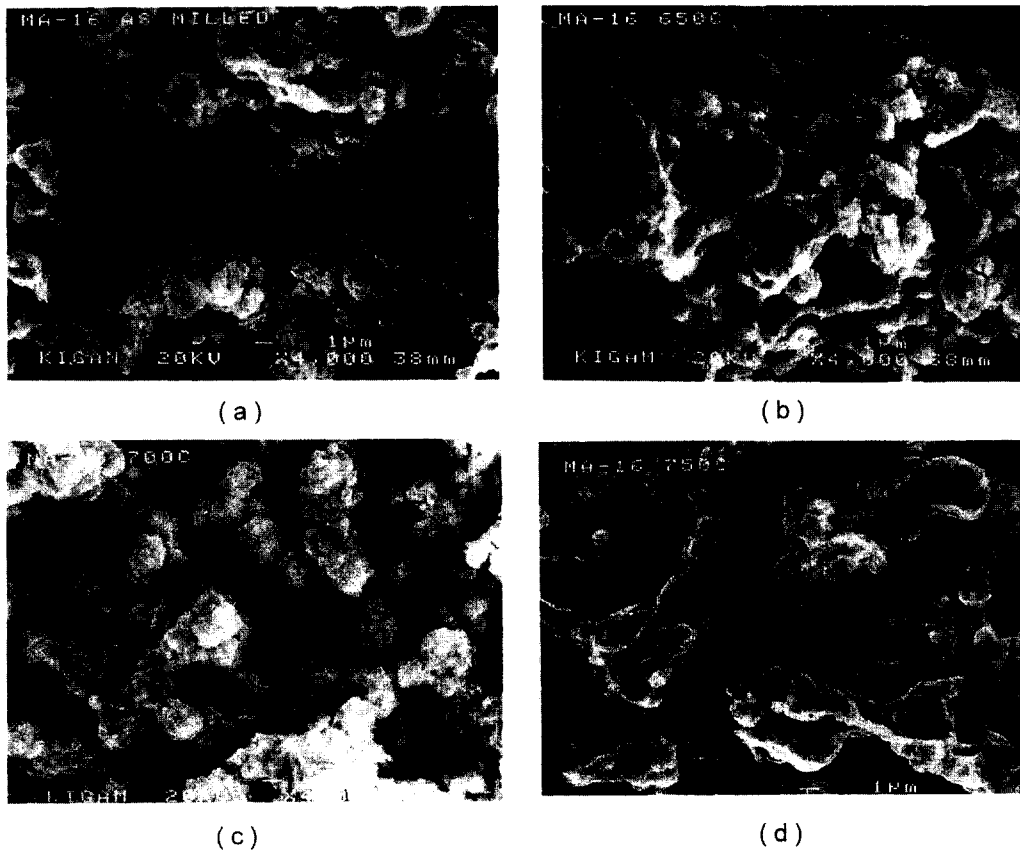


Fig. 3. SEM photographs of mechanically alloyed Nd₁₆Fe₇₆B₈ powders (a) as-milled, (b) 650 °C, (c) 700 °C, (d) 750 °C.

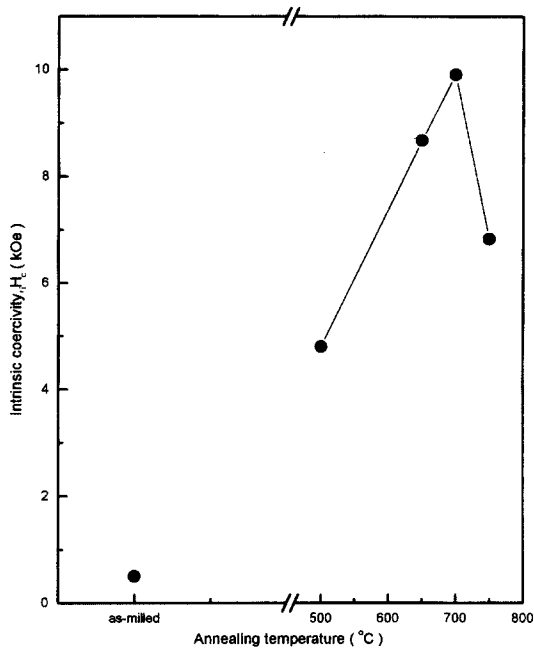


Fig. 4. Intrinsic coercivity of the mechanical alloyed $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ at different annealing temperatures.

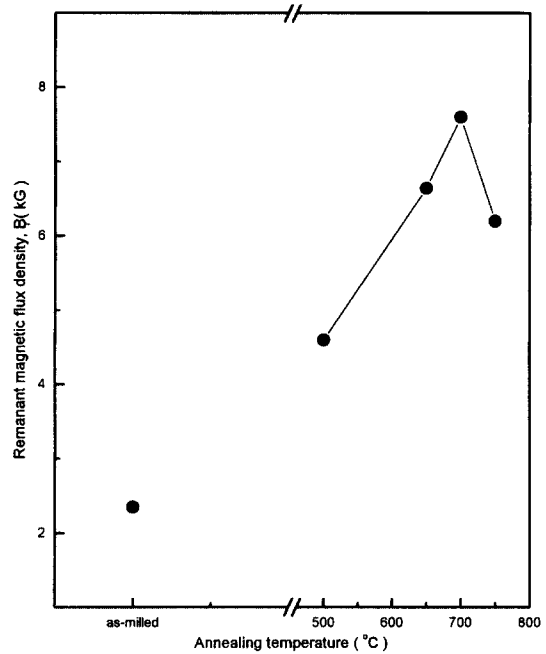


Fig. 5. Remanent magnetic flux density of the mechanical alloyed $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ at different annealing temperatures.

판단됩니다. 따라서 $Nd_2Fe_{14}B$ 입자계면에서 상호확산이 일어나 액상소결되어 입자 성장이 일어난 것으로 판단된다. 이는 기계적합금법에 의한 분말합성시 불에 의하여 분말에 많은 에너지가 축적되어 있어 mechano-chemically effect에 의하여 보통 소결자석 제조시의 소결온도보다 낮은 750 °C에서 액상이 생성되는 것으로 보인다. 특히 이 부분에서의 상 분석 및 결정구조 해석은 현재 연구가 진행중에 있다.

Fig. 4는 450시간 불밀처리한 $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ 혼합분말의 열처리온도에 따른 보자력의 변화를 나타낸 것이다. 불밀처리한 상태에서의 보자력은 0.5 kOe의 매우 작은 값을 보이다가 500 °C에서는 4.8 kOe로 증가하고 650, 700 °C에서는 8.9, 9.9 kOe로 급격히 증가하고 750 °C에서는 6.8 kOe로 감소하였다. 이러한 보자력의 증가는 초기 비정질과 α -Fe 결정질이 혼재되어 있는 상태에서 열처리에 의하여 결정화가 이루어 질 때 입자계면에서 고상반응에 의하여 미세한 $Nd_2Fe_{14}B$ 상의 생성에 의하여 증가한 것으로 사료된다. 또한 650 °C보다 700 °C에서 보자력이 증가하는데 이는 XRD 데이터에서와 같이 700 °C에서 $Nd_2Fe_{14}B$ 피크의 강도가 커지고, 뚜렷한 것으로 보아 열처리에 의하여 미세한 $Nd_2Fe_{14}B$ 상이 생성되어 $Nd_2Fe_{14}B$ 상의 부피비가 증가되어 보자력이 증가

하는 것으로 판단된다[9-10]. 750 °C에서의 보자력의 감소는 열처리온도가 높아서 입자계면에서 상호확산이 너무 빨리 일어나 미세한 $Nd_2Fe_{14}B$ 상의 생성이 이루어지지 않고, 입자 성장이 일어나 조대한 $Nd_2Fe_{14}B$ 상이 생성되어 보자력이 감소하는 것으로 생각된다.

Fig. 5는 450시간 불밀처리한 $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ 분말의 열처리온도에 따른 잔류자속밀도를 나타낸 것이다. 불밀처리한 상태에서의 잔류자속밀도는 2.4 kG의 매우 작은 값을 보이다가 500 °C에서는 4.4 kG로 증가하고 650, 700 °C에서는 6.6, 7.6 kG로 급격히 증가하고 750 °C에서는 6.2 kG로 감소하였다. 불밀처리한 상태에서는 포화자속밀도는 14 kG을 보이나 잔류자속밀도는 2.4 kG로 매우 작은 값을 나타낸다. 이는 α -Fe 결정질과 나머지 피크는 비정질 패턴으로 보이는 XRD 데이터에서와 같이 불밀처리한 상태에서는 $Nd_2Fe_{14}B$ 이 합성되지 않아 각형비가 작은 연자성 α -Fe 상으로 존재하여 잔류자속밀도가 작은 것으로 사료된다. 또한 500, 650, 700 °C에서 잔류자속밀도의 증가는 열처리에 의하여 이방성이 큰 $Nd_2Fe_{14}B$ 상이 생성되어 증가되는 것으로 판단된다.

Fig. 6은 450시간 불밀처리한 $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ 분말의 열처리온도 변화에 따른 pulse magnetometer의 결과를

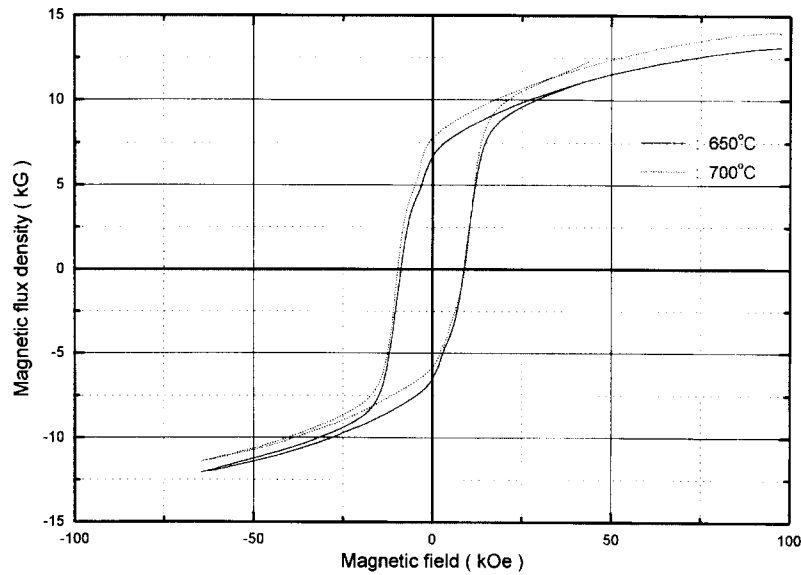


Fig. 6. Hysteresis loop of mechanical alloyed $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ powder for 450h with subsequent annealing at 650 °C and 700 °C for 30 min in vacuum.

나타낸 그림이다. 열처리온도 650 °C에서는 H_c 8.8 kOe, B_r 6.6 kG, $(BH)_{\max}$ 7.6 MGOe을 보이고, 열처리온도 700 °C에서는 H_c 8.8 kOe, B_r 7.7 kG, $(BH)_{\max}$ 9.6 MGOe의 자기적 성질을 나타내었다.

Fig. 7은 450시간 볼밀처리한 $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ 분말의 열처리온도 변화에 따른 pulse magnetometer의 결과를

나타낸 그림이다. 열처리온도 650 °C에서는 H_c 8.7 kOe, B_r 6.6 kG, $(BH)_{\max}$ 8 MGOe을 보이고, 열처리온도 700 °C에서는 H_c 9.9kOe, B_r 7.6 kG, $(BH)_{\max}$ 10.1 MGOe의 자기적 성질을 나타내었다. 이와 같이 열처리온도 700 °C에서 좋은 자기적 성질을 나타낸 것은 미세한 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 입자의 석출에 의한 것으로 생각된다.

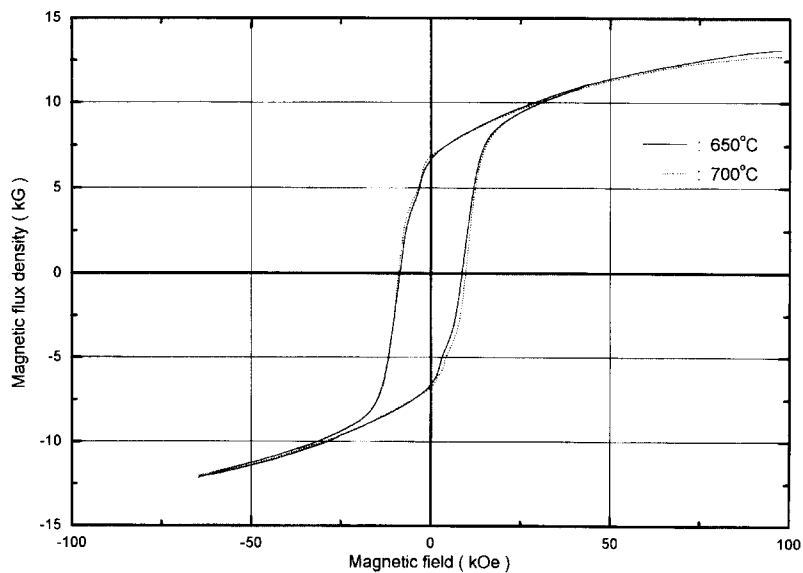


Fig. 7. Hysteresis loop of mechanical alloyed $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ powder for 450h with subsequent annealing at 650 °C and 700 °C for 30 min in vacuum.

또한 히스테리시스 곡선의 2사분면에서 약간의 step 부분이 보여 전체적으로는 Nd₂Fe₁₄B으로 구성되어 있지만 소량의 연자성이 존재하는 것으로 판단된다.

기계적합금법과 급냉응고법에 의하여 제작된 분말의 자기적 특성을 비교하여 보면 급냉응고법에 의한 등방성 분말(G.M company, 상품명 : MQP-C)의 자기적 성질은 μH_c 9~15 kOe, Br 7.5~9.5 kG, (BH)_{max} 10~12 MGOe을 나타내고 있고, 기계적합금법에 의한 분말은 μH_c 9.91 kOe, Br 7.6 kG, (BH)_{max} 10.1 MGOe을 나타내고 있다. 따라서 기계적합금법에 의한 Nd₁₆Fe₇₆B₈ 영구자석 분말이 급냉응고법에 제조된 분말에 비하여 큰 차이가 없으므로 기계적합금법에 의한 영구자석의 분말 제조가 가능하리라고 판단된다.

4. 결 론

Ball Mill을 이용하여 Ar 분위기에서 기계적합금법으로 NdFeB계 분말을 제조하고, 제조된 분말을 연속 진공 열처리시킨 후 열처리온도에 따른 상변화 및 자기적성질의 변화를 XRD, SEM, Pulse magnetometer로 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

① 450시간 불밀처리한 Nd₁₆Fe₇₆B₈ 합금에서 전체적으로 비정질과 결정질 α -Fe가 혼재되어 있으며, 이를 700 °C에서 30분간 열처리를 시키면 고상반응에 의하여 Nd₂Fe₁₄B과 소량의 NdB₆이 혼재된 상을 얻을 수 있었다.

② 450시간 불밀처리한 상태의 보자력은 0.5 kOe의 매우 작은 값을 보이다가 650, 700 °C에서는 8.7, 9.9

kOe로 급격히 증가하고 750 °C에서는 6.8 kOe로 감소하였다.

③ 450시간 불밀처리한 Nd₁₆Fe₇₆B₈ 분말의 열처리온도 700 °C에서는 μH_c 9.9 kOe, Br 7.6 kG, (BH)_{max} 10.1 MGOe의 자기적 성질을 나타내었다.

감사의 글

Pulse magnetometer의 측정에 도움을 주신 한국표준연구소의 김윤배 박사님께 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] L. Schultz, J. Wecker and E. Hellstern, J. Appl. Phys. **61**(8), 3583 (1987).
- [2] W. Heisz and L. Schultz, Appl. Phys. Lett. **53**(4), 242 (1988).
- [3] L. Schultz, K. Schnitzke and J. Wecker, J. Magn. Magn. Mater. **80**, 115 (1989).
- [4] A. Handstein, J. Wecker, K. Schnitzke, D. Hinz and L. Schultz, J. Magn. Mater. **157**, 15 (1996).
- [5] V. Neu, P. Crespo, R. Schafer, J. Eckert and L. Schultz, J. Magn. Magn. Mater. **157**, 61 (1996).
- [6] J. Wecker, H. Cerva, C. Kuhrt, K. Schnitzke and L. Schultz, J. Appl. Phys. **76**(10), 6238 (1994).
- [7] A. Calka and A. P. Radlinski, Mater. Sci. Eng. **A134**, 1350 (1991).
- [8] A. Calka and J.S. Williams, Mater. Sci. Forum **88-90**, 787-794 (1992).
- [9] T. Nakamura, A. Inoue, K. Matsuki and T. Masumoto, J. Materials Science Letters **8**, 13 (1989).
- [10] T. H. Noh, W. Y. Jeung and I. K. Kang, J. Appl. Phys. **70**(10), 6591 (1991).

Magnetic Properties of NdFeB Powders Prepared by Mechanical Alloying

Taek-Soo Kim, Yeon Hwang and Hyo-Sook Lee

Minerals Utilization & Materials Division, Korea Institute of Geology, Mining & Materials, Taejon 305-350, Korea

(Received 19 January 1998, in final form 4 July 1998)

Nd₁₅Fe₇₇B₈ and Nd₁₆Fe₇₆B₈ powders were prepared by mechanical alloying in Ar atmosphere, and their phases and magnetic properties were investigated with as a function of the annealing temperature. It was found that the mechanical alloyed Nd₁₆Fe₇₆B₈ powder for 450 hours was amorphous phase with a part of α -Fe crystallites. The obtained powders at 700 °C for 30 minute resulted in two phases of Nd₂Fe₁₄B and NdB₆ by the solid-state reaction. The mechanical alloyed Nd₁₆Fe₇₆B₈ powder for 450 hour and annealed at 700 °C for 30 minute was showed μH_c of 9.91 kOe, B_{max} of 12.93 kG, Br of 7.6 kG and (BH)_{max} 10.1 MGOe.