

분쇄처리가 Nd-Fe-B계 ingot의 자기적 특성에 미치는 영향

황 연 · 김택수 · 이효숙

한국자원연구소 활용연구부

The Effect of Mechanical Grinding on the Magnetic Properties of Nd-Fe-B Ingots

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

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

(1998년 6월 29일 받음, 1998년 9월 24일 최종수정본 받음)

초 록 Nd₃Pr₇Fe₈₂B₆ 및 Nd₁₂Fe₈₂B₆ 조성의 1차 용융된 ingot에 대하여 기계적 분쇄처리 및 열처리를 행하고 결정구조 및 자기적 특성을 측정하였다. Ar 분위기 하에서 330 시간 분쇄처리한 결과 2~3 μ m 크기의 입자가 얻어졌으며, x-선 회절도로부터 각 입자는 미세한 결정립으로 구성되어 있음을 알았다. 330시간 분쇄처리된 분말을 600 $^{\circ}$ C에서 2시간 열처리함으로써 항자계가 18.36~18.79 kOe, 최대에너지적이 8.32~8.38 MGOe인 자기적 특성을 얻었다. 열처리 온도가 높아지면 자기적 특성이 향상되었으나, 기계적 분쇄처리에 의한 ingot의 미세결정화 과정이 최적의 자기적 특성을 얻는데 더욱 중요하였다.

Abstract Mechanical grinding and subsequent annealing were applied to the Nd₃Pr₇Fe₈₂B₆ and Nd₁₂Fe₈₂B₆ ingots, and the crystal structure and magnetic properties were investigated. After 330 hours milling, the particles with 2~3 μ m average size were identified to be composed of very fine crystallites judging from the x-ray diffraction patterns. The intrinsic coercivity of 18.36~18.79 kOe and the maximum energy product of 8.32~8.38 MGOe were obtained by the annealing of the milled powders at 600 $^{\circ}$ C for 2 hours. Annealing at a higher temperature resulted in the improved magnetic properties. However it was revealed that the control of the micro-crystallites formed during the grinding process was more important to get an optimized magnetic properties than the annealing condition.

1. 서 론

Nd-Fe-B계 화합물은 새로운 형태의 영구자석으로서 일본의 스미토모 금속과 미국의 General Motors에 의하여 발명된 이래^{1,2)} 많은 연구가 이루어지고 있다. 이 물질은 포화자화 및 항자계가 매우 커서^{3,4)} 비교적 최근에 개발되기 시작하였음에도 불구하고 영구자석 시장에서 중요한 위치를 차지하고 있다. Nd-Fe-B계 자석은 주로 melt-spinning법이나 소결에 의해서 제조된다.^{1,5)} Melt-spun 리본의 경우 급냉 또는 무정형상의 재결정화에 의해서 매우 미세한 입경을 갖도록 제조한 후 이를 분쇄하여 레진본드 자석으로 제조한다.^{2,6)} 최근 분말합성 공정이나 화합물 합성의 후처리 공정으로서 기계적 분쇄처리(Mechanical Grinding; MG) 방법이 시도되고 있으며 새로운 상의 제조 또는 미세구조의 조절에 유용한 것으로 알려져 있다.⁷⁾ 이 방법은 비정형상을 제조하는 수단으로 주목받고 있는데, 첫째 출발원료와 동일한 조성을 갖는 비정질상을 얻을 수 있고, 둘째 급냉법으로도 비정질상을 얻기 어려운 조성의 화합물을 비정질화시킬 수 있다는 장점을 갖고 있다.

Nd-Fe-B계 자성재료의 분쇄처리에 대하여 몇몇 연구가 보고되었는데,⁸⁻¹²⁾ 종래의 방법으로 용융시킨 Nd-Fe-B계 ingot를 무정형화 및 열처리함으로써 ingot 자체의 자기적 성질보다 우수한 특성을 얻을 수 있다고 알려져 있다. 용융

직후 얻어진 ingot는 미세조직의 grain 크기가 단자구 크기인 0.3 μ m 정도 보다 훨씬 크고, 조성의 불균질 및 결함을 포함하고 있기 때문에 자기적 특성이 좋지 않다. 따라서 Nd-Fe-B계 ingot의 자기적 특성을 높이기 위해서는 조대한 grain 입자를 임계 단자구 크기로 미세화시키는 공정이 필요하다. 본 연구에서는 Nd₃Pr₇Fe₈₂B₆ 및 Nd₁₂Fe₈₂B₆의 조성을 갖는 Nd-Fe-B계 ingot에 대하여 볼밀을 사용하여 Ar 분위기 하에서 기계적 분쇄처리 및 열처리를 행하고, 이때 일어나는 결정구조 및 자기적 성질에 대하여 논하고자 한다. 분쇄처리 시간 및 열처리 조건이 자기적 특성에 미치는 영향을 조사하고 조성에 따른 변화를 알아보려고 하였다.

2. 실험 방법

자석이 부착된 볼밀을 사용하여 1차 용융된 Nd-Fe-B계 ingot를 분쇄하였다. 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.^{13,14)} 스테인레스제 볼밀은 직경이 150mm, 폭이 25mm이고, 볼은 직경 25mm의 철제 볼을 6개 사용하였다. 크기가 50 \times 50 \times 25mm이고 자계가 약 0.3T인 Nd-Fe-B계 자석을 사용하였으며, 2개의 자석을 회전 방향에 대하여 각각 90 $^{\circ}$ 및 45 $^{\circ}$ 의 각도로 볼밀의 측면에 부착하였다. 볼밀의 회전수는 임

계 회전수인 80rpm으로 고정하였다. Ingot를 조대 분쇄한 후 체가름하여 크기가 300 μ m 이하인 분말을 사용하였으며, 볼과 시료의 무게비를 16 : 1로 하였다. 볼밀에 넣기까지의 과정에서 산화를 막기 위하여 ingot를 hexane에 넣고 조대 분쇄 하였다.

실험에 사용한 시료는 중국의 Ningbo Konit Industries Inc.에서 arc melting으로 1차 용융하여 제조한 2 종류의 ingot이며, 그 조성은 표 1과 같다. Nd₅Pr₇Fe₈₂B₆ 조성의 ingot는 소결자석으로 제조되었을 경우 잔류자화(B_r) 10.8 ~ 11.5kG, 항자계(iH_c) 12.0 kOe, 최대에너지적(BH_{max})

28~31MGOe의 자기적 특성을 가지며, Nd₁₂Fe₈₂B₆ 조성의 경우는 잔류자화(B_r) 12.0~12.8kG, 항자계(iH_c) 12.0 kOe, 최대에너지적(BH_{max}) 35~38MGOe의 자기적 특성을 나타낸다.

기계적합금법에 의한 볼밀의 공정 및 열처리 순서는 다음과 같다. 칭량된 시료를 볼밀에 넣은 후, 시료의 산화를 방지하고자 볼밀의 내부에 순도 99.9999%의 Ar 가스를 3 기압으로 채웠다. 분쇄가 끝나면 볼밀을 순도 99.999%의 Ar 가스가 순환되는 glove box에 넣고 시료를 채취하였다. 비정질 상으로 형성된 분말은 매우 빨리 산화되므로 열

Table 1. Composition of the NdFeB ingots (wt%).

Composition	Nd	Pr	Sm	Fe	B
Nd ₅ Pr ₇ Fe ₈₂ B ₆	10.54	16.45	0.18	71.81	1.00
Nd ₁₂ Fe ₈₂ B ₆	26.16	0.21	0.51	72.25	0.99

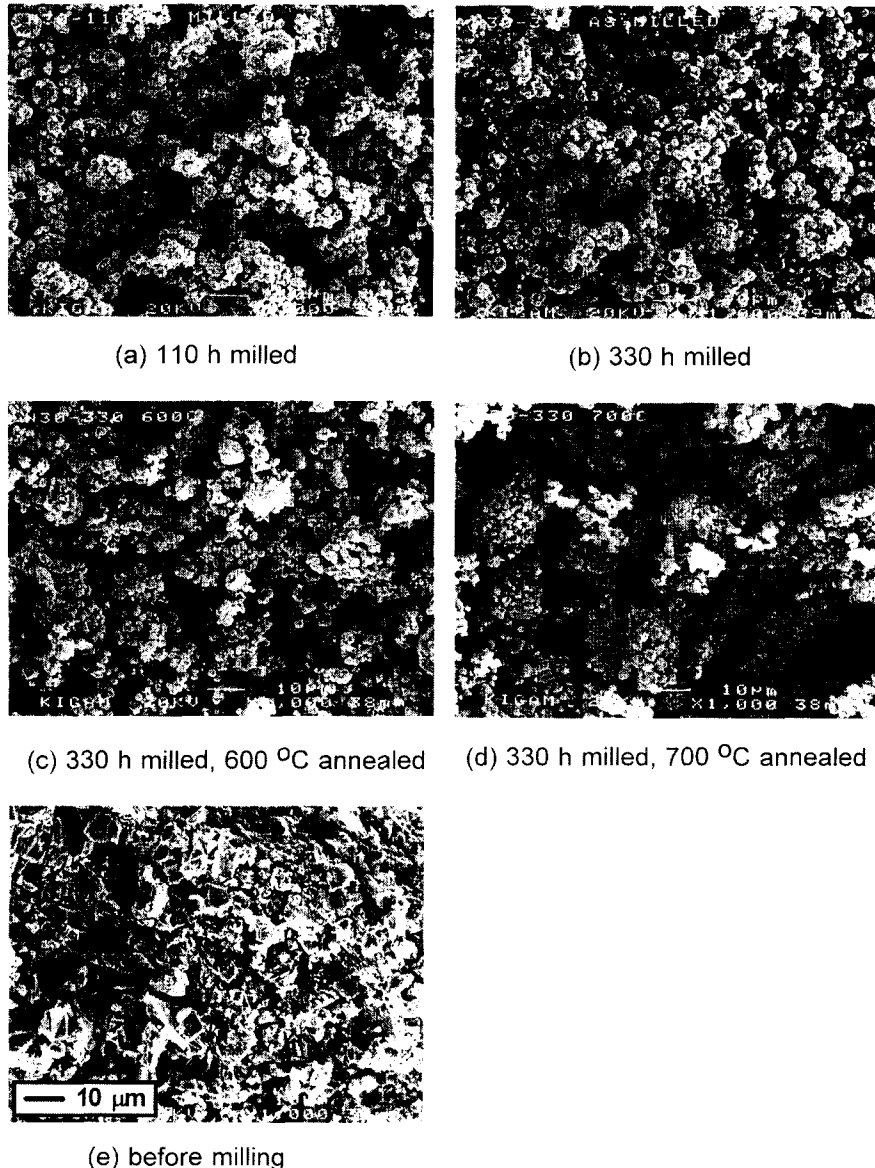


Fig. 1. Scanning electron microscopy photographs of the Nd₅Pr₇Fe₈₂B₆ powders.

처리시 산화를 방지하고자 열처리용 전기로를 glove box 에 부착하여 시료를 glove box 내부에서 공기와 접촉함이 없이 직접 전기로로 장입되도록 하였다. 전기로의 보호관으로는 석영관을 사용하였으며, 확산펌프를 사용하여 2×10^{-6} Torr까지 진공 배기한 후 열처리하였다. 열처리된 분말은 glove box내에서 시료병에 담은 후 밀봉하여 측정기기까지 운반하였다.

합성된 시료의 상분석을 위하여 Rigaku 사의 분말회절기를 사용하여 전압 30kV, 시편전류 30mA 인 조건에서 회절상을 얻었다. 간류자속밀도, 항자계 및 최대에너지적은 pulse magnetometer를 사용하여 상온에서 측정하였다. 이때 최대 인가자장은 95kOe, 밀도는 $7.5\text{g}/\text{cm}^3$ 으로 하였다. 주사전자현미경을 사용하여 분쇄 및 열처리된 분말의 사진을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에 $\text{Nd}_5\text{Pr}_7\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ 조성의 ingot를 110 및 330시간 분쇄처리한 분말의 주사전자현미경 사진을 나타내었다. 그림 1(e)는 불밀에 의한 분쇄처리전의 분말 형상인데, 입자의 크기가 균일하지 않고 수십 μm 정도의 크기를 갖고 있으며 각이진 형상을 나타낸다. 이러한 조대입자를 불밀을 사용하여 분쇄처리하면 그림 1(a) ~ (b)에서 보는 바와 같이 수 μm 의 크기를 갖고 입도가 균일해지며 구형에 가까운 형상을 가지게 된다. 330시간 분쇄처리 하여 응집이 거의 없고 균일한 분포를 갖는 2~3 μm 크기의 분말을 얻을 수 있었다. 330시간 분쇄된 분말을 600 $^\circ\text{C}$ 에서 2시간 열처리하면 응집이 일어나고, 열처리 온도가 700 $^\circ\text{C}$ 로 높아짐에 따라 응집도가 심해짐을 알 수 있다(그림 1(c), (d)). 그러나 1차 입자의 크기에는 거의 변화가 없었다.

그림 2에 $\text{Nd}_5\text{Pr}_7\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ 조성의 ingot를 110 및 330시간 분쇄처리하고 이를 600 및 700 $^\circ\text{C}$ 에서 2시간 열처리한 분말의 x-선 회절도를 나타내었다. 110시간동안 분쇄가 진행됨에 따라 $\text{Nd}_5\text{Pr}_7\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ ingot의 회절피크가 폭이 넓어지고 있으며, 330시간 분쇄처리 하면 그림에서 보듯이 ingot의 회절피크가 44 $^\circ$ 근처의 회절선을 중심으로 고용된다. 이는 분쇄공정에 의하여 ingot의 결정구조가 비정질에 가까운 미세한 크기의 결정으로 변환되고 있는 상태임을 알 수 있다. 기계적 분쇄처리시 불의 운동에너지에 의하여 분말 내부에 응력이 축적되거나 불순물이 형성됨으로 인하여 분말의 결정성이 변하게 되므로 분말이 분쇄되지 않고 크기가 일정하여도 내부의 결정크기가 미세화 될 수 있는데, SEM 사진에서 입자의 크기는 분쇄시간에 대하여 큰 변화가 없으므로 미세 결정립은 각 입자 내에 형성되어 있음을 알 수 있다. 이러한 미세결정화 과정은 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ 조성에서도 관찰된바 있다.⁸⁾ 분쇄처리시 형성되는 44 $^\circ$ 근처의 회절선은 $\alpha\text{-Fe}$ 의 것으로 보여지며, 분쇄가 더욱 진행되어 비정질상에 가까워지면 ingot는 $\alpha\text{-Fe}$ 구조로 고용될 것으로 예상된다.⁹⁾ 분쇄된 ingot를 열처리하면 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 구조의 피크가 나타나며, x-선 회절 pattern은 분쇄시간 및 열처리 온도에 대하여 큰 변화가 없었다.

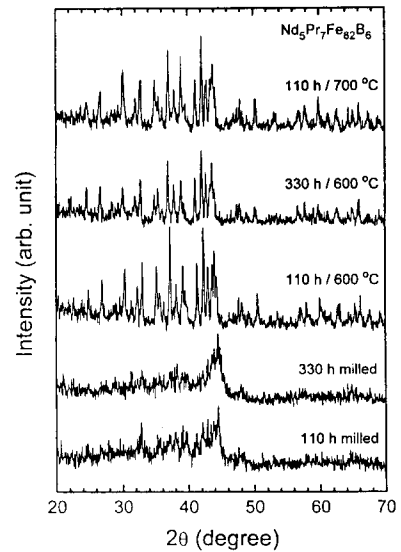


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the milled and annealed $\text{Nd}_5\text{Pr}_7\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ powders.

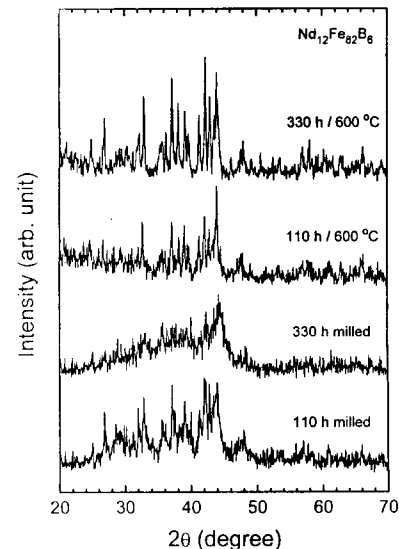


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the milled and annealed $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ powders.

그림 3에 $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ 조성의 ingot를 110 및 330시간 분쇄하고 600 $^\circ\text{C}$ 에서 2시간 열처리한 시료의 x-선 회절도를 나타내었다. 330시간 분쇄하면 각 회절피크의 구분이 거의 사라지고 각 피크가 넓은 선폭을 갖게 된다. 이는 앞의 조성과 마찬가지로 ingot의 미세조직이 분쇄에 의하여 매우 미세한 결정구조로 변환됨을 의미한다. $\text{Nd}_5\text{Pr}_7\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ 조성에 비하여 $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ 조성의 ingot가 미세결정화 되는 시간이 길게 나타났다. 그림에서 알 수 있듯이 110시간 분쇄하였을 때 각 회절피크의 구분이 가능하고 피크 broadening이 현저하지 않으므로 분쇄 시 미세결정화가 충분히 진행되지 않았음을 알 수 있다. 또한 110시간 분쇄 후 열처리한 경우의 pattern은 330시간 분쇄 후 열처리한 경우보다 강도가 작고 뚜렷하지 않은데, 이로부터 분쇄 시의 결정성이 열처리후의 결정화도에 영향을 미쳤음을 알 수 있다. 그 반면에 330시간 분쇄하고 열처리한 ingot는 회절피크가

잘 구분되고 강도가 높게 나타나서 결정성이 좋은 것으로 판단된다. 그림 4는 $Nd_5Pr_7Fe_{82}B_6$ 조성과 $Nd_{12}Fe_{82}B_6$ 조성의 ingot를 330시간 분쇄한 후 $600^\circ C$ 에서 열처리한 XRD 결과인데, Pr의 Nd 치환에 관계없이 유사한 기계적 분쇄 처리 경향을 보여주고 있다.

$Nd_5Pr_7Fe_{82}B_6$ 조성과 $Nd_{12}Fe_{82}B_6$ 조성의 ingot를 110 및 330시간 분쇄처리한 후 $600^\circ C$ 에서 열처리한 분말의 자기 이력곡선을 그림 5 및 6에 각각 나타내었고 $Nd_5Pr_7Fe_{82}B_6$ 조성의 열처리 온도에 대한 자기이력곡선을 그림 7에 나타내었다. 기계적 분쇄처리에 의한 ingot의 자기적 특성변화를 표 2에 표시하였다. 분쇄처리 시간이 증가함에 따라서 각 조성 모두에서 잔류자화 (B_r) 보다는 항자계 (iH_c)의 변화가 크게 일어났다. 급속응고후 열처리에 의하여 $Nd_2Fe_{14}B$ 상을

석출시키면 약 10kOe 정도의 항자계 값을 갖는데,^{15,16)} 본 연구의 경우는 $Nd_5Pr_7Fe_{82}B_6$ 및 $Nd_{12}Fe_{82}B_6$ ingot의 처리조건에 따라서 그와 비슷하거나 그 이상의 항자계 값이 얻어짐을 알 수 있었다.

$Nd_5Pr_7Fe_{82}B_6$ 조성을 110시간과 330시간 분쇄처리한 경우를 비교하면 후자의 iH_c 값이 18.79kOe로서 전자의 10.39kOe보다 현저하게 증가되었다. $Nd_{12}Fe_{82}B_6$ 조성도 330시간 분쇄하여 열처리한 경우 위와 비슷한 값을 나타낸다. 각 조성에서 분쇄시간이 길수록 항자계가 증가함에 따라 BH_{max} 값이 커져서 330시간 분쇄한 경우 8.32~8.38MGOe의 값을 나타내었다. 그러나 110시간 분쇄하고 $600^\circ C$ 에서 열처리한 $Nd_{12}Fe_{82}B_6$ 조성의 분말은 다른 조건의 분말보다 현저히 낮은 iH_c 및 BH_{max} 값을 갖는데, 이는 x-선 회절도에서

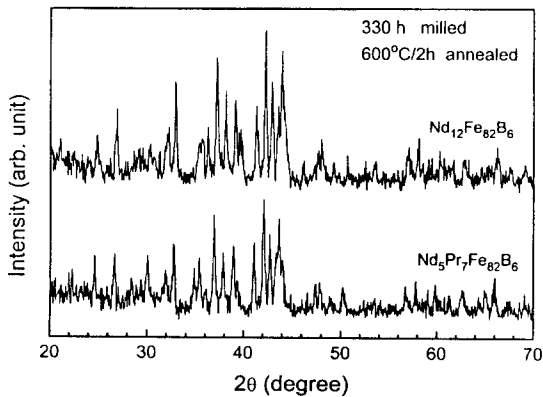


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the $Nd_5Pr_7Fe_{82}B_6$ and $Nd_{12}Fe_{82}B_6$ powders milled for 330 h and annealed at $600^\circ C$.

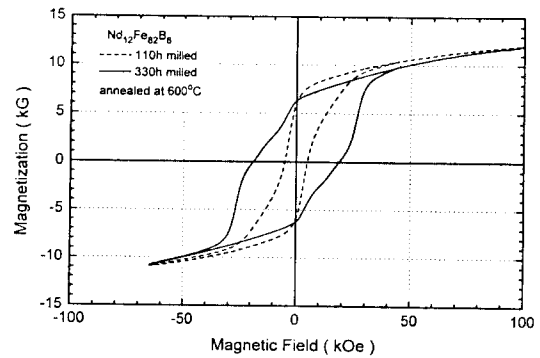


Fig. 6. Hysteresis loops of the $Nd_{12}Fe_{82}B_6$ powders milled for 110 and 330 h, and annealed at $600^\circ C$.

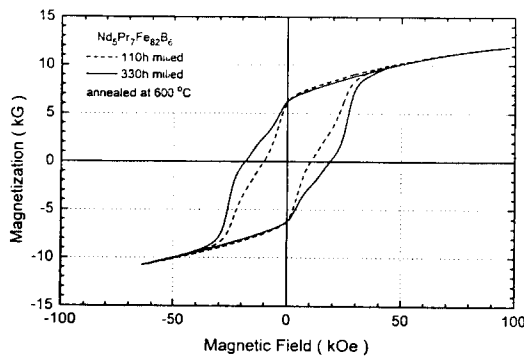


Fig. 5. Hysteresis loops of the $Nd_5Pr_7Fe_{82}B_6$ powders milled for 110 and 330 h, and annealed at $600^\circ C$.

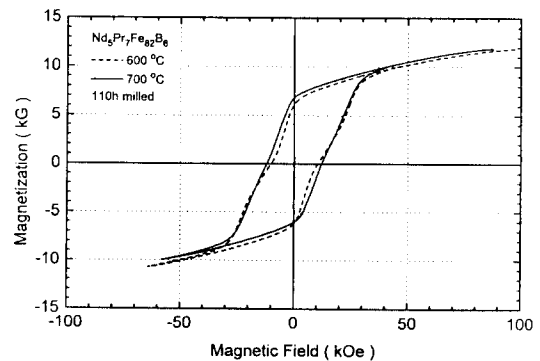


Fig. 7. Hysteresis loops of the $Nd_5Pr_7Fe_{82}B_6$ powders milled for 110 hours, and annealed at $600^\circ C$ and $700^\circ C$.

Table 2. Magnetic properties of mechanically ground ingots of $Nd_5Pr_7Fe_{82}B_6$ and $Nd_{12}Fe_{82}B_6$ composition.

Composition	Milling Time (h)	Annealing Temperature($^\circ C$)	iH_c (kOe)	B_r (kG)	B_c (kG)	BH_{max} (MGOe)
$Nd_5Pr_7Fe_{82}B_6$	110	600	10.39	11.9	5.95	6.21
$Nd_5Pr_7Fe_{82}B_6$	110	700	12.14	11.5	6.84	7.44
$Nd_5Pr_7Fe_{82}B_6$	330	600	18.79	11.9	6.20	8.38
$Nd_{12}Fe_{82}B_6$	110	600	4.99	12.0	6.03	4.85
$Nd_{12}Fe_{82}B_6$	330	600	18.36	12.5	6.47	8.32

알 수 있듯이 주조된 ingot의 분쇄처리 시간이 충분치 않아서 ingot내에 포함되어 있던 결함이나 불균질한 조성분포가 해소되지 않았기 때문이라고 판단된다. Nd 및 B의 함량에 따라서 분쇄처리 후의 자기적 특성이 변하고, ingot 제조 시 최대에너지적을 조절하기 위하여 Pr이 첨가되는 등 조성 과 물성과의 관계는 연구된바 있으나,⁹⁾ 본 연구에서 실험한 바와 같이 조성변화에 대하여 분쇄처리에 필요한 시간이 달라지는 것은 앞으로 연구를 요한다.

Nd₃Pr₇Fe₈₂B₆ 조성에서 700°C로 열처리 온도를 100°C 높은 결과 iH_c 및 BH_{max}가 증가하였다. 그러나 열처리 온도가 자기적 특성에 미치는 영향에 비하여 분쇄처리 시간이 미치는 정도가 더 큰 것으로 나타났으며, 이는 분쇄처리시 결정이 미세화 또는 비정질화 되는 정도에 의하여 특성이 증진되는 것을 의미한다. 이와 같이 분쇄처리에 의한 미세 구조의 조절 및 열처리 조건을 잘 적용하면 1차 용융된 ingot의 자기적 특성을 최적화 시킬 수 있을 것으로 보여진다. Nd-Fe-B계 자성재료의 특성은 일반적으로 미세결정립이 재결정화 되는 과정에서 석출된 Nd₂Fe₁₄B 상의 결정이 연자성상에 의하여 둘러 쌓이는 pinning 효과가 주로 항자계 값에 영향을 미치고 임계 단자구 크기로 석출되면 큰 항자계 값을 갖게 되는 것으로 알려져 있고,¹⁵⁾ 기계적 분쇄 처리와 유사한 공정인 melt-spun된 리본의 재결정시 냉각 속도를 조절하여 이와 같은 미세구조를 얻을 수 있음이 알려져 있다.²⁾ 그러나 본 연구의 경우 분쇄처리에 의하여 ingot가 완전히 비정질화 되지 못하였기 때문에 pinning 효과의 영향은 있다 하여도 크지 않으리라고 예상되며, 조성의 균질화 또는 결함의 제거 등에 의하여 자기적 특성이 증진되었다고 보여진다. 한편 각 조성의 자기이력곡선에서 보듯이 demagnetization 영역에서 자화값이 불규칙한 값을 가지는데 이는 상자성 상이 함유되어 있음을 나타내며, 앞으로 분쇄 및 열처리에 대한 보다 자세한 연구가 기대된다.

4. 결 론

Nd-Fe-B계 ingot(Nd₃Pr₇Fe₈₂B₆ 및 Nd₁₂Fe₈₂B₆ 조성)를 기계적 분쇄처리 및 열처리하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 분쇄처리에 의하여 ingot의 구조를 미세결정화 시킬 수 있었다.
- 2) 분쇄처리 시간 및 열처리 온도의 조절에 의하여 항자계 및 최대에너지적의 값을 증진시킬 수 있었다.
- 3) 열처리 조건보다는 충분한 분쇄처리에 의하여 ingot

를 미세결정화 시키는 과정이 최적의 자기적 특성을 얻는데 중요하였다.

감사의 글

Pulse magnetometer의 측정에 도움을 주신 한국표준연구원원 김윤배 박사님께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura, *J. Appl. Phys.* **55**, 2083 (1984)
2. J.J. Croat, J.F. Herbst, R.W. Lee and F.E. Pinkerton, *J. Appl. Phys.* **55**, 2078 (1984)
3. N.C. Koon, B.N. Das, M. Rubinstein and J. Tyson, *J. Appl. Phys.* **57**, 4091 (1985)
4. C. Abache and H. Oesterreicher, *J. Appl. Phys.* **57**, 4112 (1985)
5. R.W. Lee, E.G. Brewer and N.A. Schaffel, *IEEE Trans. Magn.* **MAG-21**, 1958 (1985)
6. J. Wecker and L. Schultz, *J. Appl. Phys.* **62**, 990 (1987)
7. C.C. Koch, O.B. Cavin, C.G. McKamey and J.O. Scabrough, *Appl. Phys. Lett.* **43**, 1017 (1983)
8. T. Harada and T. Kuji, *J. Appl. Phys.* **72**, 5443 (1992)
9. T. Kato, T. Ohno and T. Huruya, *日本應用磁氣學會誌*, **19**, 229 (1995)
10. T. Nakamura, A. Inoue, K. Matsuki and T. Masumoto, *J. Mater. Sci. Lett.* **8**, 13 (1989)
11. H.H. Stadelmaier and N.C. Liu, *Mater. Lett.* **4**, 304 (1986)
12. K. Gudimetta, C.N. Christodoulou and G.C. Hadjipanayis, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 670 (1986)
13. A. Calka and J.S. Williams, *Mater. Sci. Forum* **88-90**, 787 (1992)
14. A. Calka and A.P. Radlinski, *Mater. Sci. Eng.* **A134**, 1350 (1991)
15. R.K. Mishra, *J. Magn. Mater.* **54-57**, 450 (1986)
16. T. Harada, T. Ando, R.C. O'Handley and N.J. Grant, *J. Appl. Phys.* **67**, 4223 (1990)