Journal of the Korean Association of Crystal Growth
Vol. 10, No. 4 (2000) 292-296

Synthesis of ferromagnetic Sm-Fe-N powders subjected to mechanochemical reaction

Chung-Hyo Lee, Jong-Koen Choi* and Pan-Chae Kim*

Department of Materials Science and Engineering, Mokpo National University, Muan-gun 534-729, Korea
**Advanced Materials Engineering Department, Dongshin University, Naju 520-714, Korea*

(Received March 31, 2000)

Abstract Mechenochemical reaction by planetary type ball mill is applied to prepare $Sm_2Fe_{17}N_x$ permanent magnet powders. Starting from pure samarium and iron powders, the formation process of hard magnetic $Sm_2Fe_{17}N_x$ phase by ball milling and a subsequent solid state reaction were studied. At as-milled stage powders were found to consist of amorphous Sm-Fe and α-Fe phases in all composition of Sm_xFe_{100-x}(x = 11, 13, 15). The dependence of starting composition of elemental powder on the formation of Sm-Fe intermetallic compound was investigated by heat treatment of as-milled powders. When Sm concentration was 15at%, heat-treated powder consists of mostly Sm_2Fe_{17} single phase. For synthesizing of hard magnetic $Sm_2Fe_{17}N_x$ compound, additional nitriding treatment was carried out under N_2 gas atmosphere at 450°C. The increase in the coercivity and remanence was parallel to the nitrogen content which increased drastically at first and then gradually as the nitriding time was extended. The ball-milled Sm-Fe-N powders were expected to be prospective materials for synthesizing of permanent magnet with high performance.

Mechanochemical Reaction에 의한 Sm-Fe-N계 자성분말의 합성

이충효, 최종건*, 김판채*

목포대학교 재료공학과, 무안, 534-729
*동신대학교 신소재공학부, 나주, 520-714

(2000년 3월 31일 접수)

요 약 영구자석용 $Sm_2Fe_{17}N_x$계 분말재료를 합성하기 위하여 유성형 볼밀장치를 사용한 Mechanochemical reaction 반응법을 적용하였다. 볼밀처리시 출발원료로서 금속 Sm과 Fe 분말을 사용하고 고상반응을 통한 경질자성상 $Sm_2Fe_{17}N_x$의 형성과정을 조사하였다. 출발원료 Sm_xFe_{100-x}(x = 11, 13, 15)의 모든 조성에서 볼밀처리만을 행하였을 경우 Sm-Fe계 비정질상 및 α-Fe의 혼합상 분말을 얻을 수 있었다. 또한 볼밀처리된 분말시료의 열처리를 통하여 최종 생성상에 미치는 출발원료의 조성의존성을 조사한 결과, $Sm_{15}Fe_{85}$ 조성에서 거의 단상의 Sm_2Fe_{17} 화합물이 생성됨을 알 수 있었다. Sm_2Fe_{17}으로부터 경질자성상인 $Sm_2Fe_{17}N_x$ 화합물을 생성시키기 위하여 450°C, N_2 가스분위기에서 질화열처리를 실시하였다. 분말시료에 흡수된 질소량은 질화처리 초기에 급격히 증가한 후 서서히 포화되었으며 이에 따라 보자력 및 잔류자화가 크게 증가하는 것을 알 수 있었다. 본 연구에서 얻어진 Sm-Fe-N계 분말재료는 차세대 고성능 영구자석을 제조할 수 있는 원료분말로서 그 응용이 기대된다.

1. 서 론

1990년 Coey and Sun[1]은 Sm_2Fe_{17}을 질소분위기 중 열처리에 의하여 $Sm_2Fe_{17}N_x$ 질화물을 제조하여 현재 실용화되고 있는 최강의 Nd-Fe-B계 자석재료를 대체할 수 있는 가능성을 제안하면서 그 기초물성 및 제조공정에 대한 연구가 크게 주목받고 있다. 그 이유는 $Sm_2Fe_{17}N_x$ 질화물이 Nd-Fe-B계에 비하여 자기이방성이나 큐리온도 등 자기특성이 우수하고 내환경성면에서 뛰어나기 때문이다[2]. 지금까지 자기특성 향상을 위하여 미세한 결정립을 가진 $Sm_2Fe_{17}N_x$계 질화물의 제조 공정으로서 액체급냉법[4]이나 HDDR(hydrogenation, disproportionation, desorption and recombination)법[5] 등이 제안되었다. 그러나 이 경우 대량의 분말을 얻기 어렵고 ingot 용융 후 급냉처리나 수소분위기 중의 고온열처리 공정이 필요하다. 한편 이 재료의 공업적인 응용을 위해서는 공정이 비교적 간단하고 실온에서 대량의 분말재료를 얻을 수 있는 새로운 제조방법이 요구되고 있다. 만약 $Sm_2Fe_{17}N_x$계 질화물의 제조를

위한 전구물질(precursor)로서 Sm-Fe계 비정질 분말을 Sm 및 Fe 원료분말로부터 직접 얻어질 수 있다면 질화처리 과정을 통한 Sm-Fe-N계 분말의 합성이 가능하여져 그 응용에 비약적인 발전이 기대된다.

Mechanochemical Reaction은 금속이나 세라믹스등 고체재료에 기계적 에너지를 가할 때 부가적으로 발생하는 화학반응을 이용하는 수법으로, 산화·환원 반응은 물론 각종 기능성 분말의 제조, 금속간화합물, 복합재료, 자성재료 등 신소재의 제조에 그 무한한 가능성을 인정받고 있어 일본 등의 선진국이나 동유럽국가를 중심으로 활발한 연구가 진행중에 있다[6-11]. 최근 Mechanochemical 효과를 이용한 금속원소의 합금화에 관하여 기초연구는 물론 신소재 개발에 있어서 이 수법을 그 제조공정에 적용하려는 활발한 연구가 이루어지고 있다[12-16]. 따라서 본 연구에서는 금속원소 Sm 및 Fe의 볼밀에 의한 Mechanochemical처리를 통하여 $Sm_2Fe_{17}N_x$계 질화물 제조를 위한 전구물질로서 Sm-Fe계 비정질 분말을 제조하고 진공열처리 및 질소분위기에서 질화처리를 함으로써 영구자석용 강자성 Sm-Fe-N계 분말합금을 제조하고자 하였다. 이를 위하여 볼밀처리시 진공치환용 볼밀용기를 사용하고 Sm_2Fe_{17} 화합물상 생성을 위한 원료분말의 조성 의존성, 열처리 효과 및 자기특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 출발원료는 고순도 화학제 Sm (99.9 %, 평균입경 750 μm) 및 Fe(99.9 %, 평균입경 150 μm) 분말을 사용하여 고에너지 유성형 볼밀장치(독일제, Fritsch P-5)로 볼밀처리를 행하였다. 원료분말의 조성은 Sm_2Fe_{17}의 화합물 합성을 위하여 Sm_xFe_{100-x}(x = 11, 13, 15)에 대하여 조성의존성을 조사하였다. Sm양은 2 : 17 화합물의 화학양론 조성인 10.5 at% 보다 최고 4.5 at% 증가시킨 조성을 선택하였는데 이것은 열처리 등의 후처리 과정에서 Sm의 높은 증기압으로 그 손실을 고려한 것이다. 볼밀용기는 내부의 가스치환, 가압등이 가능하도록 용기에 밸브를 설치하여 볼밀시 분위기 조절이 용이하도록 하였으며 내용적은 80 cc이었다. 원료분말을 장입하여 2회 정도 진공배기한 후 고순도 아르곤 가스를 충전하여 볼밀을 행하였다.

최적 볼밀조건에서 볼밀실험을 행하기 위하여 본 연구에서는 기초실험을 행하여 그 결과를 적용하였다. 우선 볼밀처리에서는 용기와 볼로부터의 불순물 혼입을 최소화하는 것이 매우 중요한데 본 실험에서는 볼밀처리 매체로서 燒入(소입)다이스강 용기와 WC볼의 조합을 선택하였으며 50시간 밀링시 Cr의 혼입량은 0.01 % 이하였다. 또한 스테인레스 용기 및 볼을 사용하여 밀링한 경우에는 Fe 이외에 Cr과 Ni이 18 : 8 비율로 혼입하여 Sm-Fe계 분말제조에는 적당하지 않았다. 그리고 볼밀처리에서는 표면적이 큰 분말시료를 취급하기 때문에 산화에 특히 주의를 해야한다. 본 실험에서는 고순도 Ar 가스로 치환된 진공형 Glove box 내에서 시료처리를 행하여 산소의 혼입이 최소가 되도록 노력했다. 또한 유성형 볼밀을 고속회전 및 연속 운전하면 용기의 온도가 상승하기 때문에 본 연구에서는 기초실험을 통하여 얻어진 30분 운전후 6분 정지를 반복하는 mode로 볼밀처리하여 온도상승을 최대한 억제하였다.

분말시료의 질화처리를 위하여 진공열처리로를 사용하여 질소가스 분위기중 열처리를 실시하였다. 이 경우 열처리전에 로내를 1×10^{-4} Torr까지 진공배기시킨 후 질소가스 분위기, 400~500°C의 온도에서 최고 10시간까지 질화열처리를 행하였다. 얻어진 분말시료에 대하여 X선 회절시험(Cu-Kα), 열분석기(DSC), 진동시료형자력계(VSM) 및 질소산소동시분석 등을 통하여 질화정도, 상변화, 자기특성 및 결정구조를 조사하여 고상반응과정을 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 Sm-Fe계 평형상태도를 나타내었다[17]. 그림에서 알 수 있는 바와같이 Sm_2Fe_{17}상은 incongruent 조성으로 용액으로부터 포정반응을 거쳐 화합물이 생성될 수 있다. 용융법에 의한 화합물 생성시 Sm이 기화하여 조성의 제어가 어렵고 포정반응시 초정(初晶)인 α-Fe가 잔존하기 쉬운 반면 볼밀법에서는 실온 분말합성 공정이므로 비교적 용이한 조성제어가 기대된다. Fig. 2는 Sm_2Fe_{17} 화합물의 제조를 위하여 Sm 및 Fe의 원료분말을 Sm_xFe_{100-x} (x = 11, 13, 15) 조성으로 혼합하여 각각 50 hr 동안 볼

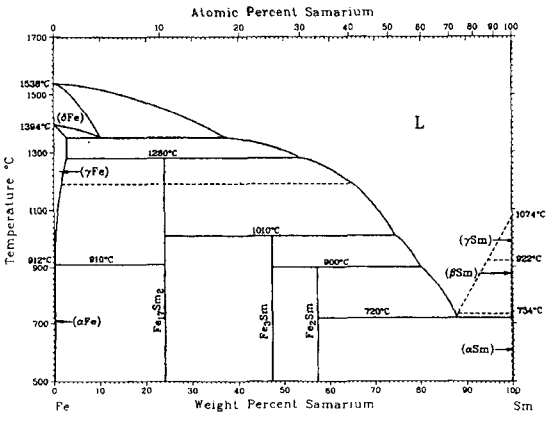

Fig. 1. Equilibrium phase diagram for Sm-Fe alloy system

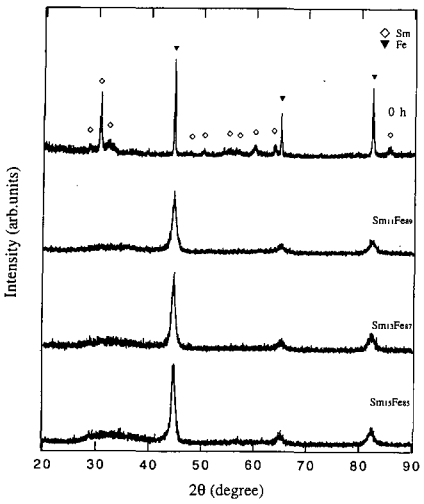

Fig. 2. X-ray diffraction spectra of Sm_xFe_{100-x} (x = 11, 13, 15) powders subjected to ball milling for 50 hr.

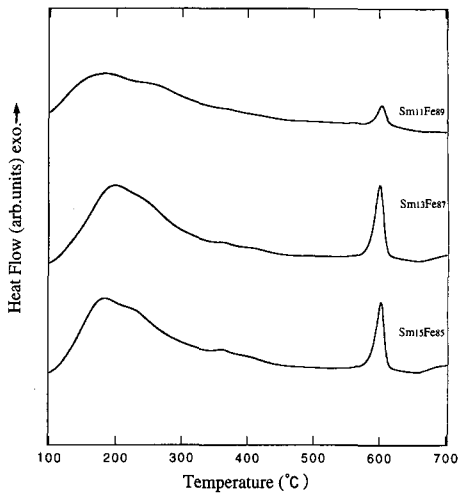

Fig. 3. DSC spectra of Sm_xFe_{100-x} (x = 11, 13, 15) powders subjected to ball milling for 50 hr.

밀처리한 시료의 X선 회절에 의한 구조변화를 나타내었다. 여기서 0 h 시료는 볼밀링을 행하지 않은 $Sm_{15}Fe_{85}$ 조성의 혼합분말의 XRD pattern을 나타낸 것이다. 그림에서 보여주듯이 모든 조성의 혼합분말에서 Sm의 회절선은 모두 소실되고 Fe에 의한 회절선 peak와 $2\theta = 25°$-$40°$에 broad한 halo pattern이 관찰된다. 이것은 실험조성에서 볼밀처리에 의하여 Sm-Fe계 비정질상과 bcc-Fe의 혼합상이 얻어짐을 나타내는 것이다. 또한 Fe의 회절선 peak는 폭이 넓어지고(broadening) 강도가 감소되고 있음을 볼 수 있다. 이것은 볼밀처리에 의해서 결정립의 크기가 작아짐과 동시에 불균일 좁(strain)가 증가하기 때문이다. 이때 $Sm_{15}Fe_{85}$ 조성의 경우 bcc-Fe에 대한 X선 회절 peak의 반가폭(half-width)을 이용하여 Hall-plot[18, 19]한 결과 α-Fe의 결정립 평균크기가 50 nm로 매우 미세함을 알 수 있었다.

Fig. 3은 볼밀법에 의하여 생성된 Sm-Fe계 비정질상과 bcc-Fe 혼합상 분말의 DSC 분석결과를 보여주고 있다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 비교적 저온인 200°C 부근에 broad한 발열반응과 600°C에 sharp한 발열 peak를 나타내고 있다. 저온부근의 broad한 발열반응은 XRD 분석결과 밀링과정중 심하게 냉간가공된 합금분말의 승온에 따른 결정립의 성장, 결정결함 및 도입된 불균일 좁(strain)의 완화에 의한 것으로 확인되었다[20]. 또한 600°C 부근의 발열 peak는 승온시 비정질상의 결정화에 따른 Sm_2Fe_{17}상의 생성에 의한 발열반응임을 알 수 있었다.

열분석 결과를 토대로 Sm_2Fe_{17}상 생성을 위한 출발 조성의존성 및 열처리 효과를 조사하기 위하여 50 hr 볼밀처리된 Sm_xFe_{100-x}(x = 11, 13, 15) 분말시료에 대하여 700°C에서 1 hr 진공열처리한 후 구조변화를 Fig. 4에 나타내었다. 여기서 0 h 시료는 볼밀링을 행하지 않은 $Sm_{15}Fe_{85}$

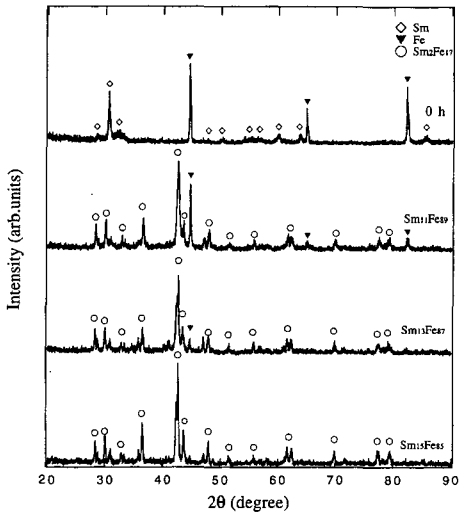

Fig. 4. XRD spectra of Sm_xFe_{100-x} (x = 11, 13, 15) after the formation of Sm_2Fe_{17} phase by annealing at 700°C for 40 min. in vacuum.

조성의 혼합분말의 XRD pattern을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 $Sm_{11}Fe_{89}$ 및 $Sm_{13}Fe_{85}$ 분말의 경우 Sm_2Fe_{17}상 이외에 bcc-Fe가 잔존하고 있음을 알 수 있다. 한편 $Sm_{15}Fe_{85}$ 분말의 경우에는 거의 단상의 Sm_2Fe_{17}상이 생성되었다. 여기서 Sm_2Fe_{17}상의 화학양론 조성은 $Sm_{10.5}Fe_{89.5}$로 볼밀시 출발조성과 큰 차이가 있음을 알 수 있다. 본 연구에서 $Sm_{15}Fe_{85}$ 조성의 혼합분말에서 Sm_2Fe_{17}상의 생성 비율이 최대가 되는 원인으로서 Fe에 비하여 Sm 증기압이 높아 열처리시 손실될 수 있고 볼밀초기에 분말시료 중 볼이나 용기에 Sm의 부착되는 정도가 Fe에 비하여 심

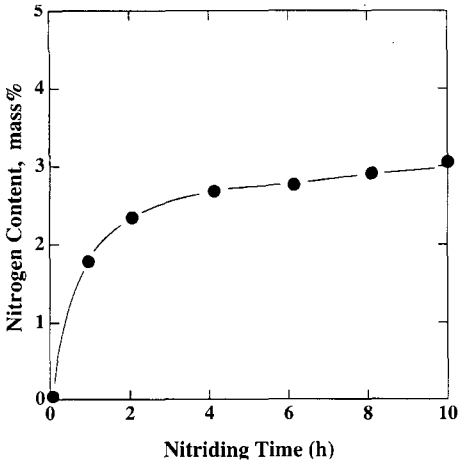

Fig. 5. The nitrogen content of $Sm_{15}Fe_{85}$ powders after nitriding treatment as a function of the nitriding time.

한 것과 관련이 있는 것으로 사료된다.

Fig. 5에는 영구자석용 강자성 Sm-Fe-N계 질화물을 얻기 위하여 진공 열처리시킨 $Sm_{15}Fe_{85}$ 분말시료를 450°C에서 질화처리시켰을 때 질소함유량의 열처리시간 의존성을 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와같이 질소함유량은 2시간까지 급격하게 증가하여 4시간 후에는 거의 포화상태를 보여주고 있다. 한편 질화처리시 400~500°C 범위에서 질화온도에 따른 질소함유량의 포화치는 거의 변화하지 않았으나 온도가 낮을수록 포화상태에 이르기까지 더 많은 시간이 소요되었다. 또한 500°C 이상에서 질화처리를 실시할 경우 연자성상인 α-Fe의 석출이 현저함을 X선 회절로

Table 1
Lattice constants of Sm_2Fe_{17} and $Sm_2Fe_{17}N_x$ compound prepared by ball-milled $Sm_{15}Fe_{85}$ powders

Lattice constant	Sm_2Fe_{17}	$Sm_2Fe_{17}N_x$
a (Å)	8.561	8.742
c (Å)	12.442	12.661

부터 알 수 있었다. Fig. 6에는 $Sm_{15}Fe_{85}$ 조성의 분말합금을 450°C에서 10시간 질화처리시 X선회절에 의한 구조변화를 나타내었다. 그림에서 보여주듯이 진공열처리 시료 및 질화처리 후 생성상은 모두 Th_2Zn_{17} 결정구조의 화합물로 Table 1에 각각의 격자상수 값을 나타내었다. 격자상수 측정시 step scanning mode(Cu-Kα radiation)로 각 peak의 정확한 2θ 값을 얻었으며 각각의 회절선에 대한 격자상수를 계산하여 $\cos^2\theta$ 외삽함수[21, 22]에 의한 외삽값으로부터 격자상수 값을 구하였다. Table 1에서 보여주듯이 격자상수 a 및 c 값은 질화 열처리시 모두 증가하였으며 이것은 Sm_2Fe_{17} 화합물에 질소원자의 침입고용으로 $Sm_2Fe_{17}N_x$ 질화상이 생성한다는 것을 의미한다.

볼밀처리에 의한 Mechanchemical reaction 및 질화열처리 공정을 통하여 얻어진 Sm-Fe-N계 자성분말의 자기적 특성변화를 질화시간에 따라 Fig. 7에 나타내었다. Sm_2Fe_{17} 화합물은 연자성상으로 c면내 자기이방성을 가지며 질화과정에서 질소원자의 침입고용에 의하여 c축 방향에 큰 일축 자기이방성을 가지는 경자성상으로 변하는 것으로 알려져 있다[1, 4]. 따라서 Sm_2Fe_{17} 화합물에 질소를 흡수시키는 것은 자기특성 변화에 결정적인 의미를 가지는 process라고 할 수 있다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 질화처리

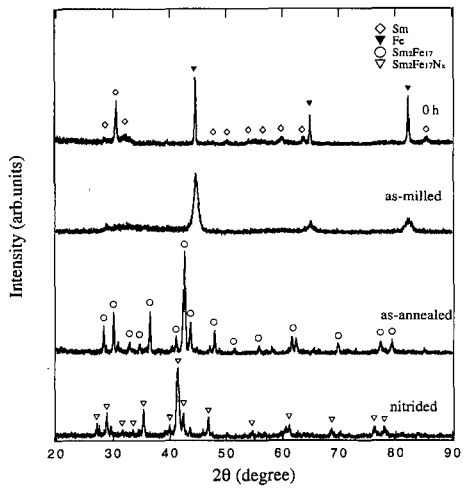

Fig. 6. XRD spectra of $Sm_{15}Fe_{85}$ powders (a) after ball milling, (b) after the formation of Sm_2Fe_{17} by annealing in vacuum, (c) after the nitriding reaction.

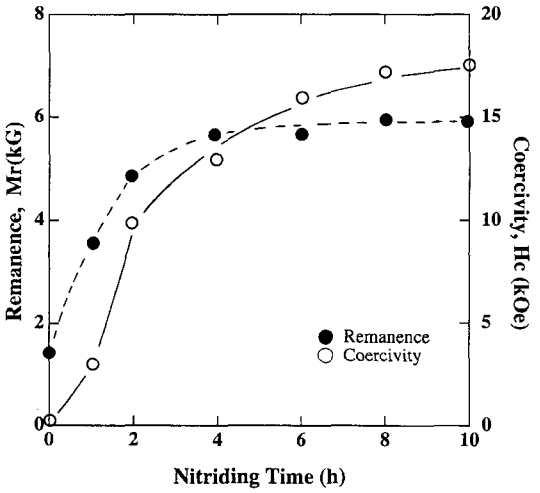

Fig. 7. Remanence and coercivity of $Sm_{15}Fe_{85}$ powders after nitriding treatment as a function of the nitriding time

를 행하기 전에는 보자력이 거의 0으로 전형적인 연자성상의 특징을 보여주고 있다. 한편 질화가 진행됨에 따라 2시간까지 보자력 및 잔류자화 값은 모두 급격하게 증가하며 그 후 서서히 증가하다가 10시간 후에는 각각 17.5 kOe 및 6 kG로 거의 포화됨을 알 수 있다. 이 결과는 모두 질소함유량의 증가에 대응하는 것으로 특히 보자력의 증가는 질소함유량이 불충분한 경우 면내 자기이방성을 가진 Sm_2Fe_{17} 화합물이 잔존하지만 질소량이 거의 포화된 경우에는 일축 자기이방성을 가진 $Sm_2Fe_{17}N_x$ 질화물로 대부분 상변화하여 우수한 경자성 특성을 나타내는 것으로 생각된다. 본 연구에서 얻어진 Th_2Zn_{17}구조의 Sm-Fe-N계 경자성 분말재료는 고성능 영구자석을 제조 할 수 있는 원료분말로서 응용될 수 있고 우수한 성질을 가진 질화물 자석의 제조를 위해서는 화합물의 상분해를 동반하지 않는 성형기술의 개발이 필요하며 현재 이에 관한 연구가 진행중에 있다.

4. 결 론

1) Sm_xFe_{100-x}(x = 11, 13, 15) 조성의 원료분말을 볼밀처리에 의한 mechanochemical reaction 결과 모든 조성에서 Sm-Fe계 비정질상 및 α-Fe의 혼합상 분말이 얻어졌다.

2) 볼밀처리에 의한 단상의 Sm_2Fe_{17} 화합물을 생성시키기 위해서는 출발원료의 조성 $Sm_{15}Fe_{85}$이 최적임을 열처리 실험결과에 의해 확인되었다.

3) 경질자성상 $Sm_2Fe_{17}N_x$은 Sm_2Fe_{17} 화합물을 450°C, N_2 가스분위기의 질화열처리에 의하여 생성되었으며 질화처리 후 보자력 및 잔류자화가 크게 증가함을 알 수 있었다.

4) 본 연구에서 mechanochemical reaction에 의해 얻어진 Sm-Fe-N계 분말재료는 고성능 영구자석을 제조 할 수 있는 원료분말로서 그 응용이 기대된다.

감사의 글

이 논문은 1998년도 한국학술진흥재단 과학기술기초중점연구(신소재연구)의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

[1] J.M.D. Coey and H. Sun, J. Magn. Magn. Mat. 87 (1990) L251.
[2] 小林久理眞, 入山恭彥, 今岡伸嘉, 福田隆生, 希土類, No. 19 (1991) 31.
[3] 藤井博信, 希土類, No. 23 (1992) 47.
[4] K. Katter, J. Wecker and L. Schultz, J. Appl. Phys. 70 (1991) 3188.
[5] M. Okada, K. Saito, H. Nakamura, S. Sugimoto and M. Homma, J. Alloys Comp. 231 (1995) 60.
[6] R.B. Schwarz, R.R. Petich and C.K. Saw, J. Non-Cryst. Solid 76 (1985) 281.
[7] C.H. Lee, T. Fukunaga, Y. Yamada, H. Okamoto and U. Mizutani, J. Phase Equilibria 14 (1993) 167.
[8] R. Sundaresan and F.H. Froes, J. of Metals 39 (1987) 22.
[9] E. Hellstern, H.J. Fecht, Z. Fu and W.L. Johnson, Mater. Res. Soc. Symp. Pro. 132 (1989) 137.
[10] Y. Ogino, T. Yamasaki, N. Atzmi and K. Yoshioka, Mater. Trans. JIM 34 (1993) 1212.
[11] K. Tokumitsu, Mat. Sci. Forum 88-90 (1992) 715.
[12] L. Schultz, J. Less-Common Metals 145 (1988) 233.
[13] L. Schultz and J. Wecker, J. Appl. Phys. 64 (1988) 5711.
[14] U. Mizutani and C.H. Lee, Mater. Trans. JIM 36 (1995) 210.
[15] K. Sakurai, C.H. Lee, N. Kuroda, T. Fukunaga and U. Mizutani, J. Appl. Phys 75 (1994) 7752.
[16] T. Fukunaga, N. Kuroda, C.H. Lee, T. Koyano and U. Mizutani, J. Non-Cryst.Solids 176 (1994) 98.
[17] T.B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed. ASM (1990).
[18] W.H. Hall, J. Inst. Met. 75 (1948) 1127.
[19] C.H. Lee, Journal of Korean Association of Crystal Growth 7 (1997) 665.
[20] C.H. Lee, Journal of Korean Association of Crystal Growth 9 (1999) 132.
[21] 仁田勇, X線結晶學(下), 丸善 (1961) 69.
[22] M.U. Cohen, Rev. Sci. Inst. 7 (1936) 155.