

기계적 합금화법에 의한 영구자석용 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 화합물의 제조

이충효 · 김명근 · 석명진* · 김지순** · 윤석길** · 권영순**

목포대학교 신소재공학과

*삼척대학교 재료금속공학과

**울산대학교 지역협력연구센터

Preparation of Hard Magnetic $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Compound by Mechanical Alloying

Chung-Hyo Lee, Myong-Kun Kim, Myung-Jin Suk*, Ji-Soon Kim**,
Suk-Kil Yoon** and Young-Soon Kwon**

Dept. of Advanced Materials Science and Engineering, Mokpo National University, Muan 534-729

*Dept. of Materials and Metallurgical Engineering, Samchok National University, Samchok, 245-711

**Research Center for Machine Parts and Materials Processing, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

(Received January 18, 2001)

Abstract Mechanical alloying technique was applied to prepare hard magnetic $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ compound powders. Starting from pure Fe and Sm powders, the formation process of hard magnetic $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ phase by mechanical alloying and subsequent solid state reaction was studied. As milled powders were found to consist of Sm-Fe amorphous and α -Fe phases in all compositions of $\text{Sm}_x\text{Fe}_{100-x}$ ($x = 11, 13, 15, 17$). The effects of starting composition on the formation of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ intermetallic compound was investigated by heat treatment of mechanically-alloyed powders. When Sm content was 15 at.%, heat-treated powders consisted of nearly $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ single phase. For preparation of hard magnetic $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ powders, additional nitriding treatment was performed under N_2 gas flow at 450°C . The increase in the coercivity and remanence was proportional to the nitrogen content which increased drastically at first and then increased gradually as the nitriding time was extended to 3 hours.

1. 서 론

희토류금속은 고성능 영구자석재료, 자기기록재료 및 수소저장재료등 기능성 재료의 중요한 원소로 주목받고 있으며 최근 이들 기능재료에 관한 제조 및 연구도 활발하게 진행되고 있다. 특히 희토류계 고성능 영구자석의 개발은 의료기기 및 소형 고성능 모터, 컴퓨터 HDD 및 주변기기, 고밀도 자기기록매체, 발전기 등의 고성능화 및 소형화에 큰 기여를 하고 있다. 현재 최강의 영구자석으로 실용화되고 있는 Nd-Fe-B계 자석¹⁾은 1984년 Sumitomo 특수금속에 의해 개발된 것으로 Sm-Co계 희토류 자석에 비하여 Co를 사용하지 않고도 오히려 더 높은 $(\text{BH})_{\text{max}}$ 값을 갖는다는 점에서 주목을 받았다.

한편 Nd-Fe-B계 자석재료는 실용화시 큐리온도가 낮고 부식특성 등 내환경성의 문제점이 지적되어왔다.²⁾ 최근 Sm-Fe계의 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 금속간화합물로부터 큐리온도가 높고 강한 일축자기이방성을 가진 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 계 희토류 영구자석재료의 제조가 회제가 되고 있다.³⁾ 이것은 현재 최강의 영구자석으로 실용화되고 있는 Nd₂Fe₁₄B계 자석에 비하여 자기특성 및 내환경성면에서 우수한 성질을 갖기 때문이다.^{4,6)}

Sm-Fe계 평형상태도⁷⁾에서 알 수 있는 바와같이 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 상은 incongruent조성으로 용액으로부터 포정 반응을 거쳐 화합물이 생성될 수 있다. 용융법에 의한 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 화합물 생성시 Sm이 기화하여 조성의 제어가 어렵고 포정반응시 초정 α -Fe가 잔존하기 쉽다. 지금까지 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 계 질화물의 제조공정으로서

액체급냉법⁸⁾이나 HDDR (hydrogenation, disproportionation, desorption and recombination)법⁹⁾ 등이 제안되었다. 그러나 이 경우 대량의 분말을 얻기 어렵고 ingot 용융후 급냉처리나 수소분위기 중의 고온열처리 공정이 필요하다. 따라서 이 재료의 공업적인 응용을 위해서는 공정이 비교적 간단하고 실온에서 대량의 분말재료를 얻을 수 있는 새로운 제조방법이 요구되고 있다. 한편 기계적 합금화(Mechanical Alloying: MA) 방법은 대상원료의 제약이 거의 없으며 비정질상, 금속간화합물 및 나노결정립 재료등의 실온합성이 용이하여 신소재의 창제수단으로서 학문적 뿐만 아니라 실용적인 측면에서 크게 주목받고 있다.¹⁰⁻¹⁶⁾

따라서 본 연구에서는 Sm-Fe계 화합물 합성을 위하여 Sm 및 Fe 원료분말의 기계적 합금화 공정을 적용하고 질화처리 과정을 통하여 영구자석용 Sm₂Fe₁₇N_x계 화합물 제조에 관한 연구를 하고자 한다. 이를 위하여 Sm₂Fe₁₇N_x 화합물상 생성을 위한 출발원료의 조성의존성 및 질화처리에 따른 자기특성 변화가 조사된다. 특히 볼밀법에 의한 MA처리에서는 실온 분말합성 공정이므로 비교적 용이한 조성 제어가 기대된다.

2. 실험방법

본 연구에서는 Sm₂Fe₁₇N_x상 제조를 위한 Sm₂Fe₁₇ 화합물의 합성을 위하여 Sm_xFe_{100-x} (x=11, 13, 15, 17) 조성의 혼합분말을 기계적 합금화처리하여 출발조성이 생성상에 미치는 영향과 가열에 의한 상변화를 조사하였다. 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 Ar분위기에서 볼밀처리를 행하였다. 볼밀용기는 내부의 가스치환, 가압 등이 가능하도록 설계 제작하였으며 내용적은 80cc이었다. 본 연구에서는 볼밀용기 및 볼의 재질을 SKD11 및 steel제로 사용하여 불순물 혼입을 최소화하였다. 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.

MA시료의 진공열처리는 10⁻⁵ Torr 까지 진공배기 후 진공봉입한 앰플형태로 제조한 후 전기로 내

에서 실시하였다. 또한 분말시료의 질화처리를 위하여 진공열처리로를 사용하여 질소가스 분위기중 열처리를 실시하였다. 이 경우 열처리전에 로내를 1×10⁻⁴ Torr 까지 진공배기시킨 후 질소가스 분위기, 400-500°C의 온도에서 최고 10시간까지 질화열처리를 행하였다. 얻어진 분말시료에 대하여 X선 회절시험(Cu-Kα), 열분석기(DSC), 주사전자현미경(SEM), 진동시료형자력계(VSM) 및 질소산소동시분석 등을 통하여 상변화, 질화정도, 자기특성 및 분말의 형상을 조사하여 Sm₂Fe₁₇N_x상 생성과정을 고찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 Sm₂Fe₁₇ 화합물의 제조를 위하여 Sm과 Fe의 원료분말 조성을 변화시켜 40 h MA처리한 시료의 X 선 회절패턴을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 모든 조성의 혼합분말에서 Sm의 회절선은 모두 소실되고 Fe에 의한 회절선 peak와 2θ=25°-40° 범위에서 broad한 halo pattern이 관찰된다. 이것은 실험조성에서 기계적 합금화에 의하여 Sm-Fe계 비정질상과 α-Fe의 혼합상이 얻어짐을 나타내는 것이다. 또한 Fe의 회절선 peak는 폭이 넓어지고(broadening) 강도가 감소되고 있음을 볼 수 있다.

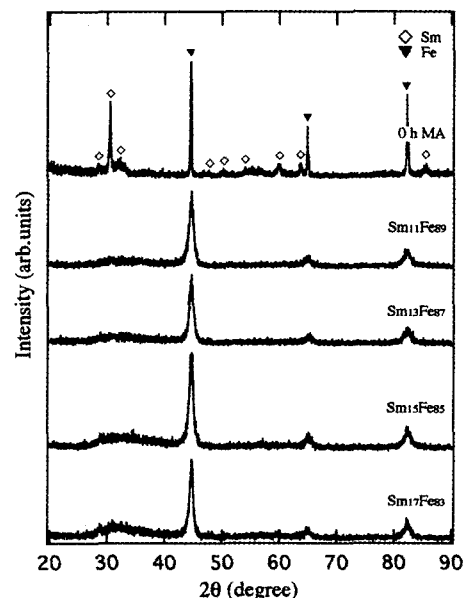


Fig. 1. XRD spectra of Sm_xFe_{100-x} (x = 11, 13, 15, 17) powders mechanically alloyed for 40 h.

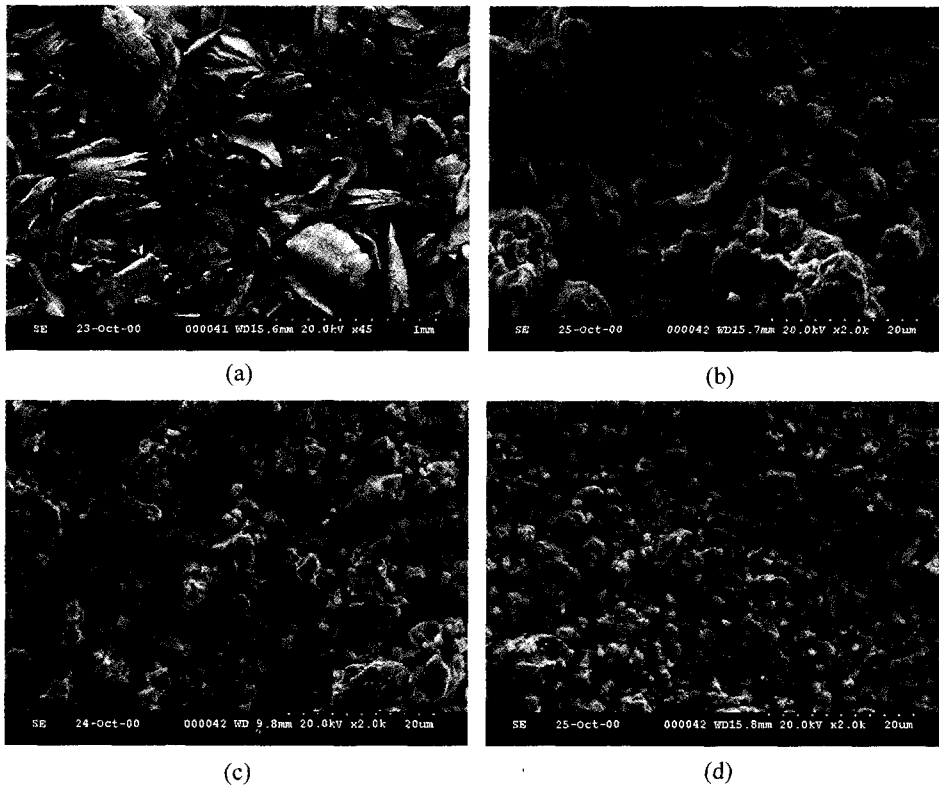


Fig. 2. SEM micrographs of $\text{Sm}_{15}\text{Fe}_{85}$ powders mechanically alloyed for (a) 0 h, (b) 10 h, (c) 20 h, (d) 40 h.

이것은 불밀처리에 의해서 결정립의 크기가 작아짐과 동시에 불균일 쥘(strain)이 증가하기 때문이다.^{13,17)} 이 결과로부터 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 상은 MA만으로는 생성될 수 없으며 열처리 등의 후처리 과정이 필요함을 알 수 있다.

Fig. 2에는 MA시 분말의 형상변화를 알아보기 위하여 $\text{Sm}_{15}\text{Fe}_{85}$ 조성에 대한 SEM 관찰 결과를 나타내었다. 그림에서 보여주듯이 MA를 행하기전 Fig. 2(a)의 경우 Fe 및 Sm의 물리적인 혼합상태로 비교적 둥근 형상의 분말이 Fe분말임을 특성 X 선 분석으로부터 확인할 수 있었다. 한편 MA를 실시함에 따라 분말의 입자가 점차 미세해져 40 시간 후에는 평균입경이 $1\mu\text{m}$ 정도의 매우 미세한 입자와 $5\mu\text{m}$ 정도의 입자로 구성되어 있었다. Fig. 3은 40시간 MA한 $\text{Sm}_{15}\text{Fe}_{85}$ 조성의 분말시료에 대하여 SEM에 부착된 EDX를 이용하여 정성분석한 결과를 나타내었다. MA에서는 용기와 불로부터의 불순물 혼입을 최소화하는 것이 매우 중요한데 본 실험에서는 불밀처

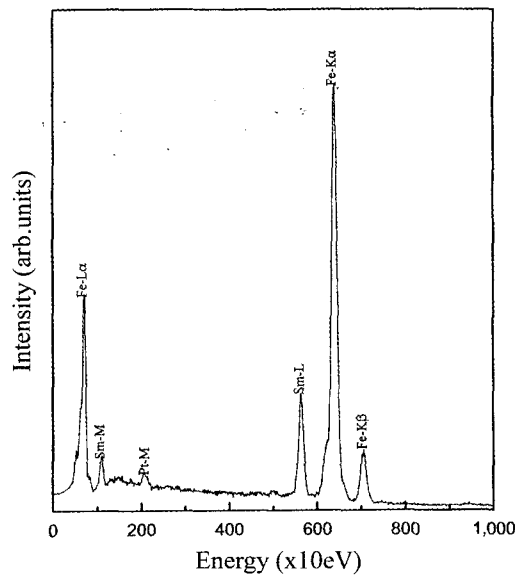


Fig. 3. Energy dispersive X-ray spectrometry of $\text{Sm}_{15}\text{Fe}_{85}$ powders for 40 h MA.

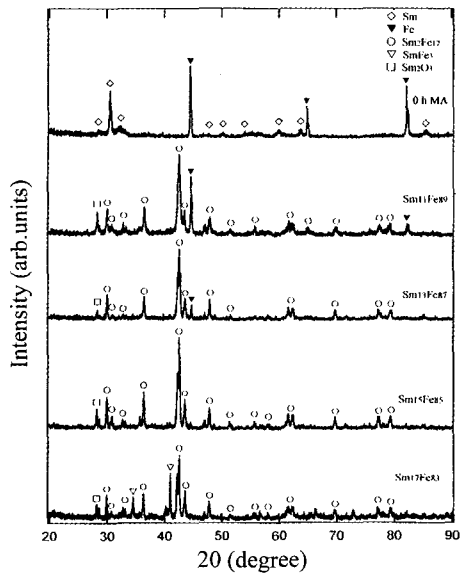


Fig. 4. XRD spectra of $\text{Sm}_x\text{Fe}_{100-x}$ ($x = 11, 13, 15, 17$) after the formation of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ phase by annealing at 700°C for 40 min in vacuum.

리 매체로서 SKD 11 용기와 鋼球의 조합을 선택하였으며 MA전의 분말시료와 비교하여 Sm 과 Fe 이외에는 다른 성분은 검출되지 않았다. 그림중의 특성 X선 Pt-M은 시료의 도전성을 위한 백금증착에 의한 것이다.

Fig. 4는 40 시간 불밀처리된 $\text{Sm}_x\text{Fe}_{100-x}$ ($x = 11, 13, 15, 17$) 분말시료에 대하여 700°C 에서 40분 진공 열처리 한 후 XRD에 의한 구조변화를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 $\text{Sm}_{11}\text{Fe}_{89}$ 및 $\text{Sm}_{13}\text{Fe}_{87}$ 조성 분말의 경우 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 상 이외에 $\alpha\text{-Fe}$ 가 잔존하고 있음을 알 수 있다. 또한 $\text{Sm}_{17}\text{Fe}_{83}$ 조성의 경우 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 상 이외에 SmFe_3 상이 잔존함을 알 수 있다. 한편 $\text{Sm}_{15}\text{Fe}_{85}$ 조성분말의 경우에는 거의 단상의 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 상이 생성되었다. 또한 Sm의 산화물인 Sm_2O_3 도 소량 관찰되었다. 여기서 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 상의 화학양론조성은 $\text{Sm}_{10.5}\text{Fe}_{89.5}$ 로서 불밀시 단상이 생성되는 $\text{Sm}_{15}\text{Fe}_{85}$ 조성과 큰 차이가 있음을 알 수 있다. 본 연구에서 $\text{Sm}_{15}\text{Fe}_{85}$ 조성의 혼합분말에서 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 상의 생성 비율이 최대가 되는 원인으로 Fe에 비해 Sm의 증기압이 높아 열처리시 손실될 수 있고 불밀초기에 분말시료 중 불이나 용기에 Sm의 부착되는 정도가 Fe에 비해 심한 것과 관련이 있는

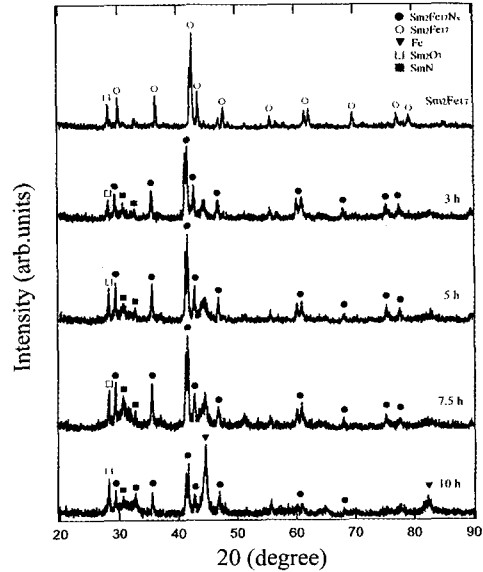


Fig. 5. XRD spectra of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ powders nitrided for various time interval.

것으로 생각된다.

Fig. 5에는 강차성 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 화합물을 얻기 위하여 MA처리에 의해 얻어진 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 상을 450°C 에서 각각의 시간으로 질화처리 시켰을 때의 X선 회절에 의한 구조변화를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 질화처리 후 생성상은 모두 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 의 결정구조를 유지하며 단지 회절 peak가 저각으로 shift됨을 확인할 수 있다. 이것은 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 화합물에 질소원자의 침입고용으로 격자상수가 증가하여 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 화합물이 생성됨을 의미하는 것이다.^{18,19)} 한편 질화처리 시간이 길어질수록 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 화합물상의 일부가 분해되어 SmN과 연자성상인 $\alpha\text{-Fe}$ 가 생성되고, 10 h 질화처리의 경우 $\alpha\text{-Fe}$ 가 현저하게 석출됨을 확인할 수 있었다.

Fig. 6은 MA 및 질화열처리에 의하여 얻어진 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 화합물의 질소함유량을 질화처리시간에 따라 나타낸 것이다. 그림에서 보여주듯이 질소함유량은 2시간까지 급격하게 증가하여 3시간 이후부터 포화상태를 이루며 5시간부터 다시 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 Fig. 5의 X선 회절결과로부터 알 수 있는 바와 같이 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 화합물의 분해에 의한 것으로 사료된다.

Fig. 7에는 기계적 합금화 후 질화열처리 공정을

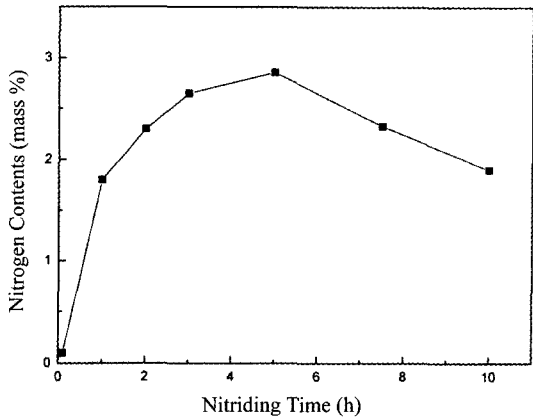


Fig. 6. The nitrogen concentration of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ powders nitrided for various time interval.

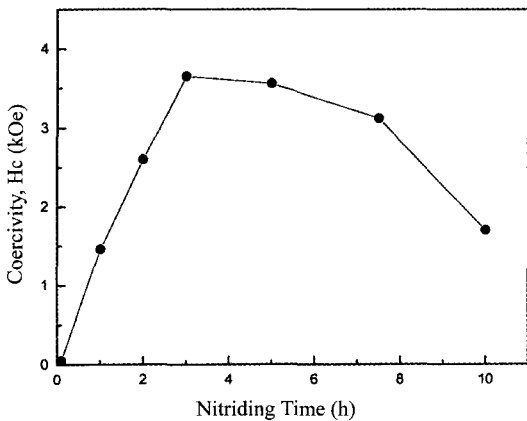


Fig. 7. Coercivity of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ powders nitrided for various time interval.

통해 얻어진 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 화합물의 보자력값을 질화처리 시간에 따라 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 질화처리를 행하기 전에는 보자력이 거의 0에 가까운 전형적인 연자성상의 특징을 보여주고 있다. 한편 질화가 진행됨에 따라 3시간까지는 보자력값이 급격하게 증가하다가 그 후 서서히 포화되며 5시간 이후부터 크게 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 질화시간에 따른 질소함유량의 변화와 매우 일치하는 결과이다. 이와 같이 5시간 이후에 보자력이 감소하는 이유로서 X 선 회절 결과에서도 알 수 있는 바와 같이 연자성상인 $\alpha\text{-Fe}$ 의 현저한 석출에 의한 것으로 판단된다. 여기서 질화처리 초기에 보자력이 급격히 증가하였다가 포화되는 것은 질소함유량이 불충

분한 경우 면내 자기이방성을 가진 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 화합물이 잔존하지만 질소량이 거의 포화된 경우에는 일축 자기이방성을 가진 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 화합물로 대부분 상변화하기 때문인 것으로 생각된다. 앞으로 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 화합물의 자기적 특성을 더욱 향상시키기 위해서는 질화처리방법의 개선등을 통한 산화물상 및 $\alpha\text{-Fe}$ 생성의 제어가 필요하며 현재 이에 관한 연구가 진행중에 있다.

4. 결 론

본 연구에서 실시한 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 화합물 생성을 위한 Sm-Fe계의 기계적 합금화 및 열처리 과정을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. $\text{Sm}_x\text{Fe}_{100-x}$ ($x = 11, 13, 15, 17$) 조성의 원료 분말을 기계적 합금화한 결과 모든 조성에서 Sm-Fe계 비정질상 및 $\alpha\text{-Fe}$ 의 혼합상 분말이 얻어졌다.
2. 불밀처리에 의한 단상의 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 화합물을 생성시키기 위해서는 출발조성이 $\text{Sm}_{15}\text{Fe}_{85}$ 인 혼합분말을 40 시간 MA 처리 후 700°C 에서 진공열처리 하는 것이 최적 합성 조건임을 알 수 있었다.
3. $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 은 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 화합물을 450°C 에서 질화처리 후 생성되었으며 3시간 질화처리에서 가장 우수한 자기적 특성을 갖는 분말 재료가 얻어졌다.
4. 앞으로 기계적 합금화에 의해 얻어진 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 화합물의 실용화를 위해서는 질화처리 방법의 개선 및 벌크화 등의 연구가 계속되어야 할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단지정 울산대학교 지역협력 연구센터의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 住友特殊金屬(株): 特許 昭 57-145072, 昭59-46008.
2. 内田 裕久, 木下 和樹: 日本工業材料, **44**(11) (1996) 56
3. J. M. D. Coey and H. Sun, J. Magn. Magn. Mat. **87** (1990) L251
4. 小村久理眞, 入山恭彦, 福田隆生, 希土類, **19** (1991)

- 31
5. 永田 浩, 藤井博信 : 日本金屬學會會報, **31**(1992) 253.
 6. 内田 裕久, 木下 和樹 : 日本工業材料, **44**(11) (1996) 57
 7. T. B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed. ASM (1990)
 8. K. Katter, J. Wecker and L. Schultz, J.Appl.Phys., **70** (1991) 3188
 9. M. Okada, K. Saito, H. Nakamura, S. Sugimoto and M.Homma, J.Alloys Comp., **231** (1995) 60
 10. J. S. Benjamin, Met. Trans., **1** (1970) 2943
 11. R. B. Schwarz, R. R. Petich and C. K. Saw, J. Non-Cryst. Solid **76** (1985) 281
 12. L. Schultz, J. Less-Common Metals, **145** (1988) 233
 13. C. H. Lee, T. Fukunaga, Y. Yamada, H. Okamoto and U. Mizutani, J. Phase Equilibria **14** (1993) 167
 14. Y. Ogino, T. Yamasaki, N. Atzmi and K. Yoshioka, Mater. Trans., JIM **34** (1993) 1212
 15. 김유성, 안인섭, 문인형, 한국분말야금학회지, **1** (1994) 35
 16. 박형상, 신광선, 대한금속학회지, **33** (1995) 750
 17. W. H. Hall, J. Inst. Met. **75** (1948) 1127
 18. J. M. D. Coey et al. : J. Magn. Magn. Mat., **101** (1991) 310-316
 19. J. M. D. Coey et al. : J. Magn. Magn. Mat., **87** (1990) L251