

## 고에너지 볼밀링된 Sm-Co 합금 분말의 미세조직 및 자성특성에 미치는 공정변수의 영향

김보식 · 장시영\*  
한국항공대학교 항공재료공학과

### Effect of Process Parameters on Microstructure and Magnetic Properties of Sm-Co Alloy Powder Prepared by High Energy Ball Milling

Bo Sik Kim and Si Young Chang\*

Department of Materials Engineering, Korea Aerospace University, Gyeonggi-do 412-791, Korea  
(Received February 14, 2010; Revised March 18, 2010; Accepted March 28, 2010)

**Abstract** Sm-16.7wt%Co alloy powders were prepared by high energy ball milling under the conditions of various milling time and the content of process control agent (PCA), and their microstructure and magnetic properties were investigated to establish optimum processing conditions. The initial powders employed showed irregular shape and had a size ranging from 5 to 110  $\mu\text{m}$ . After milling for 5 h, the shape of powders changed to round shape and their mean powder size was approximately 5  $\mu\text{m}$ , which consisted of the agglomerated nano-sized particles with 15 nm in diameter. The coercivity was reduced with increasing the milling time, whereas the saturation magnetization increased. As the content of PCA increased, the powder size minutely decreased to approximately 7  $\mu\text{m}$  at the PCA content of 10 wt%. The XRD patterns showed that the main diffraction peaks disappeared apparently after milling, indicating the formation of amorphous structure. The measured values of coercivity were almost unchanged with increasing the content of PCA.

**Keywords** : High energy ball milling, Sm-Co alloy powder, Microstructure, Magnetic properties

### 1. 서 론

한 방향으로 자화를 강하게 고정시켜 큰 보자력과 높은 잔류자화비를 갖게 되는 경자성 재료(Hard magnetic materials) 또는 영구자석(Permanent magnets)은 솔레노이드 코일이나 전자석과는 달리 외부로부터의 전력공급 없이 지속적으로 주위 공간에 일정 크기의 자장을 만들어 내며 비접촉 상태에서 어떤 대상에서 힘을 가할 수 있는 특수한 기능을 가진다. 그 중 Sm-Co 계열 자석은 컴퓨터, 오디오, 비디오, 자동차 등 정밀한 기술이 필요한 산업에서 고성능 회도류계 영구자석으로서 중요하다. 최근에 기계적 합금화 방법을 이용하여 비정질 구조의 Sm-Co계 합금 분말을 얻고자 하는 연구[1], 그리고 경자성상과 연

자성상으로 이루어진 나노 크기의 분말을 제조하여 자성 특성을 향상시키고자 하는 연구[2]가 진행되고 있다. 그러나 최적의 특성을 갖는 나노 크기의 분말을 제조하는 것은 매우 어렵다. 이러한 나노 크기 재료의 제조 방법으로는 기상응축법(Gas Condensation), 전착법(Electrodeposition), 졸-겔법(Sol-Gel), 기계적 합금화법(Mechanical Alloying), 화학기상응축법(Chemical Vapor Condensation) 등의 물리·화학적 방법 및 기계적 방법이 있다[3, 4]. 기상응축법이나 전착 등의 방법은 매우 미세한 분말을 얻을 수 있다는 장점이 있으나 제조 비용이 비싸다는 단점이 지적되고 있으며, 화학기상응축법 역시 제조된 분말의 표면에 산화층이 생기는 문제점이 있다. 본 연구에서 사용한 고에너지 볼밀링을 이용한 기계적 합금화법

\*Corresponding Author : [Tel : +82-2-300-0168; E-mail : sychang@kau.ac.kr]

은 제조과정 중 내부 응력과 불순물의 유입이라는 문제점이 있으나 분말 제조와 벌크 제품화가 쉽고 비용이 싸다는 장점을 가지고 있으며[5-7], 나노 결정 합금 분말의 벌크 제품화 종류들 중 가장 강력하고 편리한 방법이다.

따라서 본 연구에서는 고에너지 볼밀링법을 이용하여 밀링 시간 및 공정제어제의 함량에 따른 Sm-Co 합금 분말 입자를 제조하여 미세 조직 및 자성 특성을 조사한 후, 나노 사이즈 분말을 얻기 위한 최적 공정 조건 및 미세 조직과 자성특성과의 연관성을 명확히 하였다.

## 2. 실험방법

Sm-16.7 wt%Co 합금 분말을 이용하여, 회전속도를 800 rpm으로 고정하고, 공정제어제로서 Toluene ( $C_6H_5CH_3$ )을 7 wt% 첨가한 후 stainless steel ball 100 g과 분말 5 g(20:1)의 비율로 각각 30분, 1, 3, 5시간 동안 Ar 분위기에서 고에너지 볼밀링을 하였다. 또한 공정제어제의 영향을 관찰하기 위하여, Toluene을 1, 3, 5, 7, 10 wt% 첨가한 후 800 rpm의 회전속도로 5시간 동안 stainless steel ball 100 g과 분말 5 g(20:1)의 비율로 밀링하였다. 밀링 후에는 Ar 분위기의 글로브 박스 내에서 분말을 채취하였다. 초기 분말 및 밀링 후 분말의 크기 및 형상 변화를 주사전자현미경 및 투과전자현미경으로 관찰하였으며, Image analyzer를 이용하여 분말 입자의 크기와 형상을 정량화 하였다. 또한 분말의 상 및 구조변화를 X선 회절분석기를 이용하여 관찰하였다. 분말의 자성특성은 VSM을 통하여 상온에서  $\pm 12.5$

kOe 자기장을 인가하여 측정하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. 밀링 시간의 영향

본 실험에서는 기존 보고된 5시간 이상의 장시간 밀링 시간[8]을 바탕으로 단시간의 고에너지 볼밀링에 의한 미세조직 및 자성특성 변화를 보고자 하였다. 그림 1은 볼밀링 시간에 따른 Sm-Co 합금 분말의 미세조직을 SEM을 이용하여 관찰한 것이다. 초기 분말은 크기 범위가 10~115  $\mu m$  정도로서 각 형상을 나타낸다. 밀링 후에 분말은 구형의 형상으로 변화하며 작아지는 경향을 보였다.

그림 1로부터 얻어진 밀링 시간에 따른 Sm-Co 합금 분말의 크기와 형상변화를 그림 2에 정량적으로 나타내었으며, 분말의 크기 분포를 그림 3에 보였다. 30분의 단시간 밀링 후 분말의 크기는 초기 분말의 반 정도로 작아졌고, 그 후 밀링 시간이 증가함에 따라 서서히 감소하여 5시간의 밀링 후에는 약 10  $\mu m$ 의 평균크기를 나타내었다. 또한 초기 분말의 표면은 매끈하나 밀링 후에는 거친 표면을 나타내었다. 밀링 후의 분말 크기 분포는 그림 3에서 보듯이 1~100  $\mu m$  이내로 초기 분말 크기 분포보다 작은 쪽으로 이동하였으며, 최대 분말 수를 나타내는 피크 값도 밀링 시간이 증가함에 따라 작은 쪽으로 이동하여 평균 분말 크기와 같은 경향을 나타내었다. 한편, 형상인자가 0.63인 초기 분말은 밀링 시간이 증가함에 따라 서서히 증가하여 5시간 밀링 후에는 약 0.79까지 증가하여 구형에 가까워짐을 알 수 있다.

그림 4는 밀링 시간에 따른 Sm-Co 합금 분말을

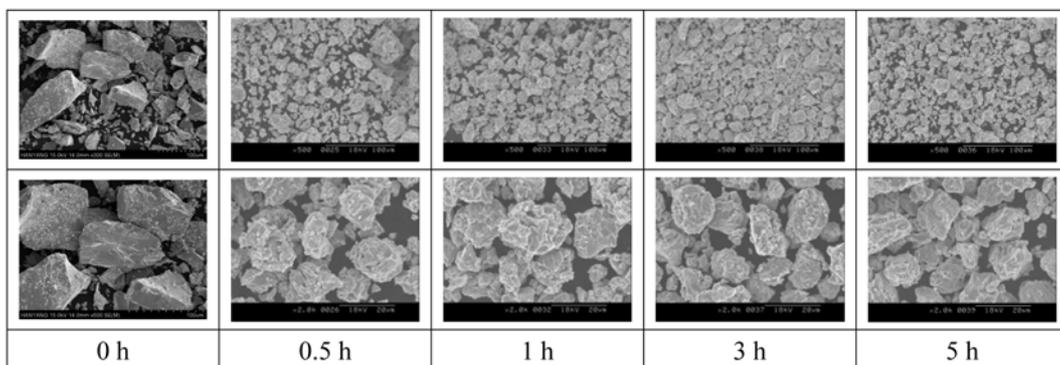


Fig. 1. SEM images showing Sm-Co alloy powders with increasing the milling time.

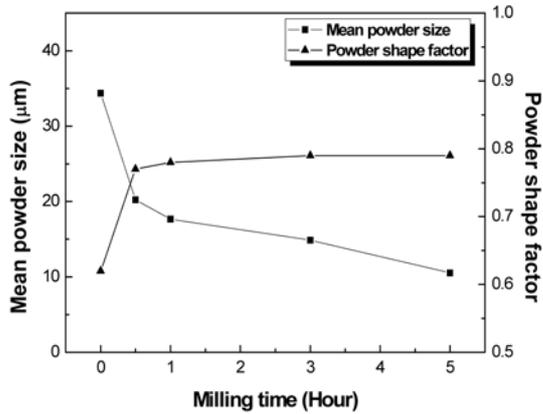


Fig. 2. Mean powder size and shape factor of Sm-Co alloy powders with increasing the milling time.

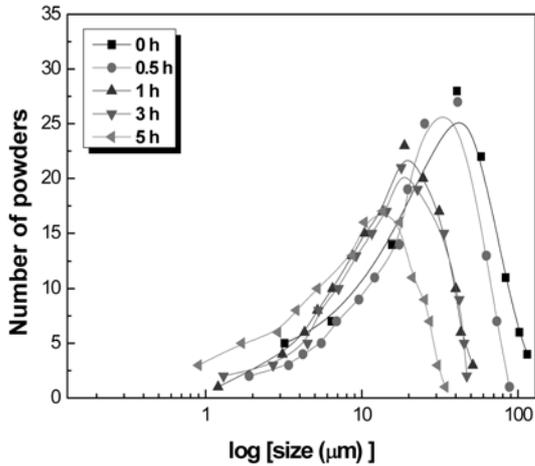


Fig. 3. Size distribution curves of Sm-Co alloy powders with increasing the milling time.

분산제를 이용하여 분산시킨 후 TEM을 이용하여 관찰한 결과이다. 1시간 밀링 후에는 약 45 nm 크기의 입자가 관찰되고, 그 후 밀링 시간이 증가함에 따라 입자는 작아져 5시간의 밀링 후에 약 15 nm의 입자 크기를 나타낸다. 이와 같이 TEM으로 관찰된 입자의 크기는 그림 1에서 보여지는 거친 분말의 표면에 보여지는 작은 결정립 형태의 크기와 거의 일치한다. 이 결과로부터 그림 1의 밀링된 분말은 나노 크기의 입자 응집체임을 알 수 있다.

밀링 시간에 따른 Sm-Co 합금 분말의 XRD 패턴을 그림 5에 나타내었다. 초기분말은 SmCo<sub>5</sub> 상으로 이루어진 금속간화합물이며, 밀링 시간이 증가함에 따라 피크가 없어지고, 3시간의 밀링 후에는 초기 피

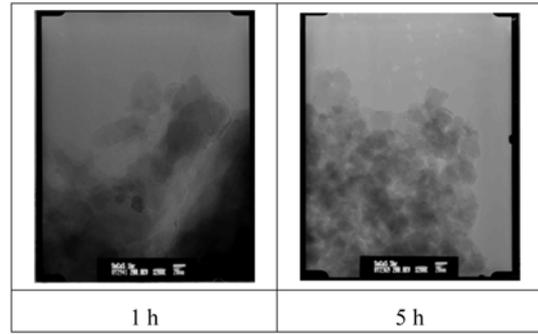


Fig. 4. TEM images showing Sm-Co alloy powders with increasing the milling time.

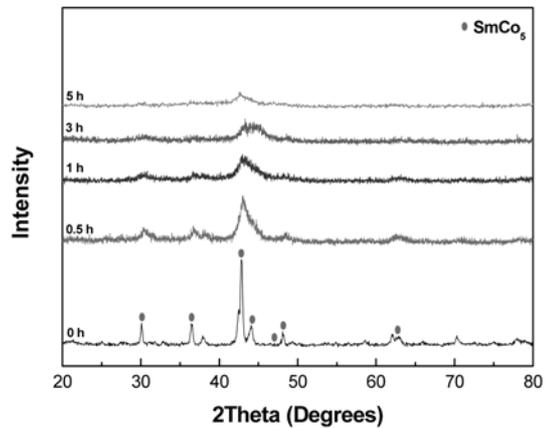


Fig. 5. XRD patterns of Sm-Co alloy powders with increasing the milling time.

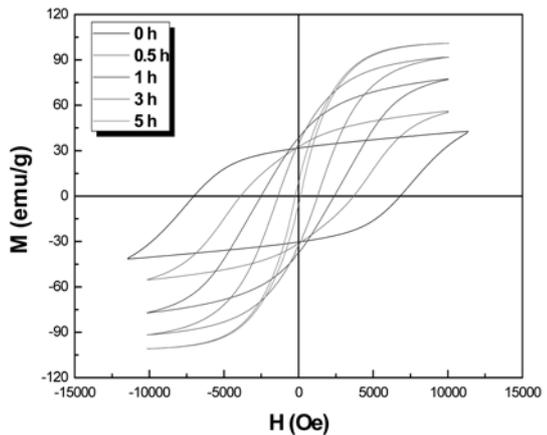


Fig. 6. Magnetization curves of ball-milled Sm-Co alloy powders.

크가 거의 사라진다. 이와 같이 피크가 밀링 시간에 따라 넓어지며 사라지는 결과로부터 분말 내 입자의

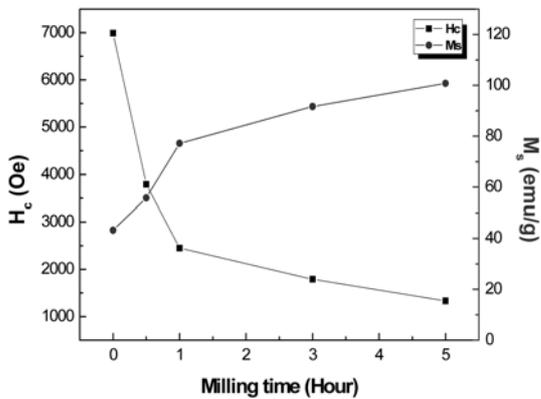


Fig. 7. Coercivity  $H_c$  and saturation magnetization  $M_s$  of ball-milled Sm-Co alloy powders.

크기가 감소함과 동시에 결정구조가 비정질 구조로 바뀌는 것을 알 수 있다.

밀링 시간에 따른 Sm-Co 합금 분말의 자기이력곡선을 그림 6에 나타내었다. 밀링 시간이 증가함에 따라 보자력은 감소하고, 반면에 포화자화값은 증가하는 것을 알 수 있다. 그림 7에 보자력과 포화자화값의 밀링 시간에 따른 특성변화를 정량적으로 나타내었다. 초기 보자력은 약 7000 Oe 이었지만 5시간의 밀링 후 약 1000 Oe 까지 감소하였고, 포화자화값은 약 40 emu/g에서 5시간 밀링 후 약 100 emu/g으로 증가하였다. 이러한 보자력의 급격한 변화는 고에너지 볼밀링에 따른  $SmCo_5$  상의 소멸 즉, 비정질

구조의 생성과 입자크기의 감소에 의한 결과로 생각되며, 5시간 이상의 장시간 밀링 후 보자력이 감소하는 결과와 일치한다[8].

### 3.2. 공정제어제 함량의 영향

그림 8은 공정제어제의 함량에 따른 Sm-Co 합금 분말의 미세조직을 SEM을 이용하여 관찰한 것이다. 공정제어제의 함량이 증가할수록 Sm-Co 합금 분말 응집체는 약간 작아졌다.

그림 9는 그림 8으로부터 얻어진 공정제어제의 함량에 따른 Sm-Co 합금 분말의 크기와 형상변화를 정량적으로 나타낸 결과이다. 공정제어제의 함량이 증가할수록 분말응집체의 크기가 미세하게 감소하여 공정제어제의 함량이 10 wt%일 때 약 7  $\mu m$ 의 분말 크기를 보여준다. 그리고 분말 응집체의 형상인자는 공정제어제의 함량에 관계없이 약 0.8 정도로서 거의 일정하여 구형에 가까운 형상을 보임을 알 수 있다.

그림 10은 공정제어제의 함량에 따른 Sm-Co 합금 분말의 입도 분포를 나타낸 것이다. 공정제어제의 함량이 증가할수록 최대 분말 수의 피크가 작은 입도 쪽으로 약간 이동하여 작은 입도의 분말이 증가하는 분포를 나타내었다.

그림 11은 공정제어제의 함량에 따른 Sm-Co 합금 분말 입자의 미세조직을 TEM을 이용하여 관찰한 것이다. 공정제어제를 첨가하지 않고 밀링 한 입자의 크기는 약 15 nm의 크기를 나타내었고, 5 wt% 또

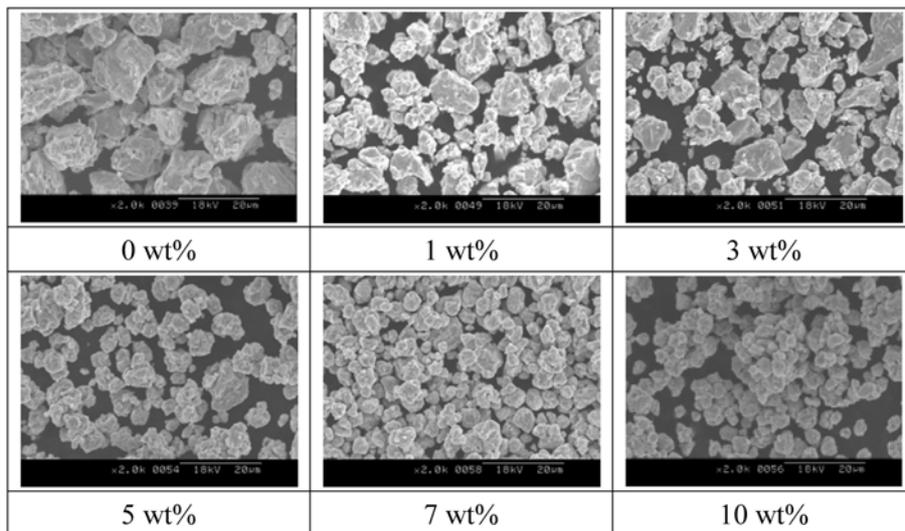


Fig. 8. SEM images showing Sm-Co alloy powders with the content of PCA.

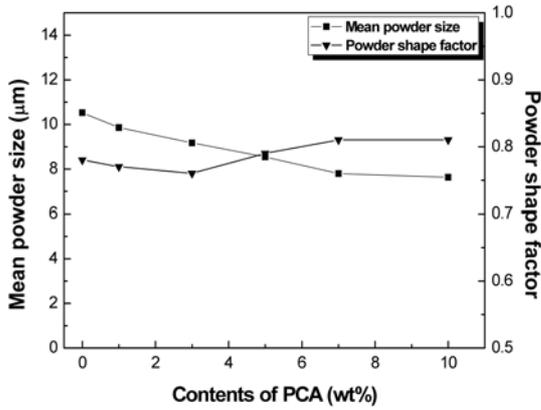


Fig. 9. Mean powder size and shape factor of Sm-Co alloy powders with the content of PCA.

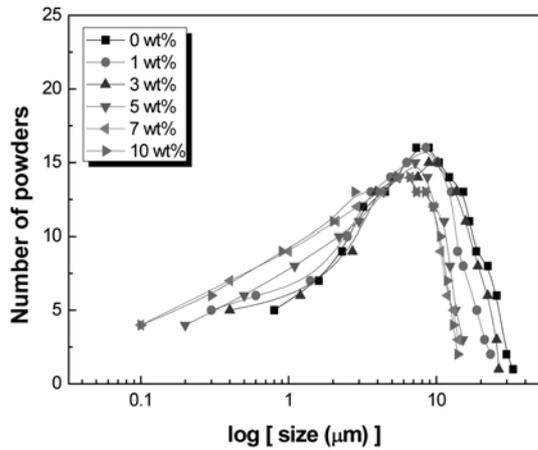


Fig. 10. Size distribution curves of ball-milled Sm-Co alloy powders.

는 10 wt% 첨가하였을 때의 입자의 크기도 역시 거의 일치하는 크기를 나타내는 것으로 보아 공정제

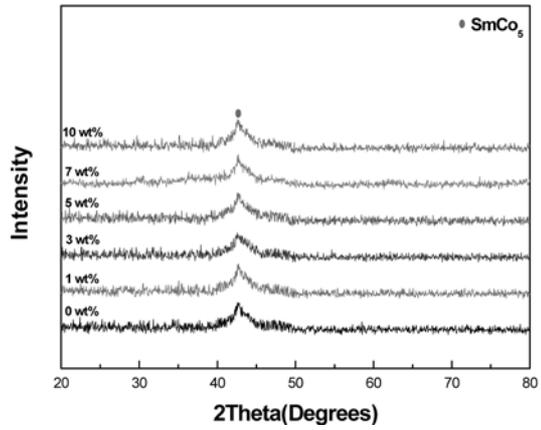


Fig. 12. XRD patterns of Sm-Co alloy powders with the content of PCA.

어제 첨가의 영향은 관찰되지 않았다.

공정제어제의 함량에 따른 Sm-Co 합금 분말의 XRD 분석 결과를 그림 12에 나타내었다. 공정제어제를 첨가하지 않고 5시간 동안 밀링한 분말의 피크와 공정제어제의 함량을 증가시키면서 측정된 밀링한 분말의 피크는 큰 차이가 없었다.

공정제어제의 함량에 따른 Sm-Co 합금 분말의 자기이력곡선을 그림 13에 나타내었다. 그래프에서 보면 공정제어제의 함량을 증가시키면서 측정된 이력곡선은 공정제어제를 첨가하지 않고 5시간 동안 밀링한 이력곡선과 큰 차이가 없었다. 그리고 그림 14에 보자력과 포화자화값의 밀링 시간에 따른 특성변화를 정량적으로 나타낸 결과에서 보듯이 보자력과 포화자화값은 공정제어제의 함량이 증가함에 따라 크게 변화하지 않고 각각 65 Oe와 115 emu/g을 나타내었다. 이상의 결과로부터 공정제어제의 함량은 고

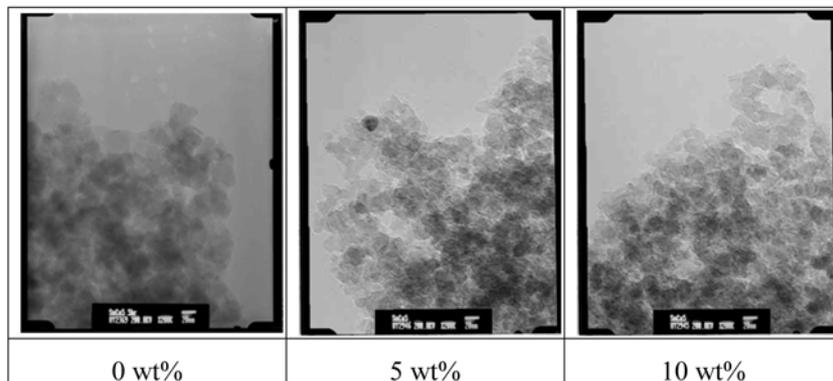


Fig. 11. TEM images showing Sm-Co alloy powders with the content of PCA

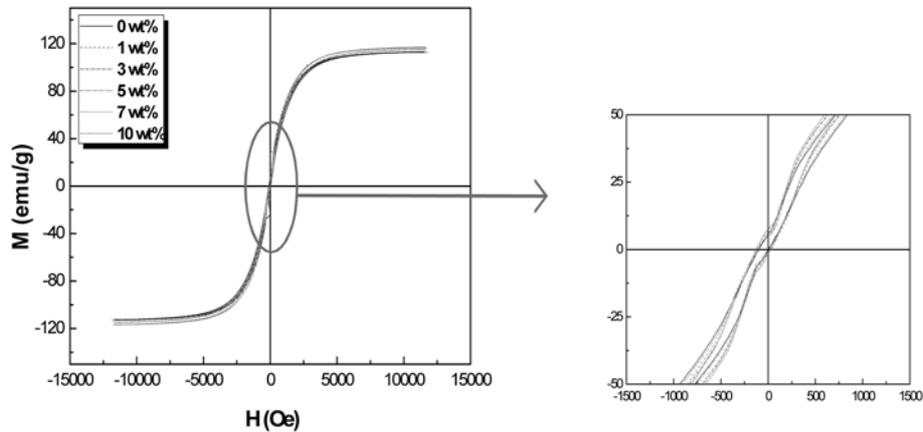


Fig. 13. Magnetization curves of ball-milled Sm-Co alloy powders.

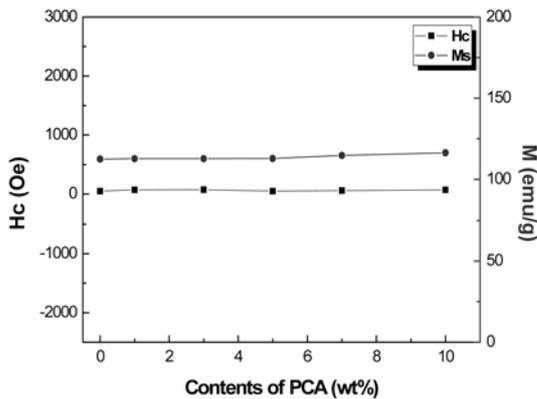


Fig. 14. Coercivity  $H_c$  and saturation magnetization  $M_s$  of ball-milled Sm-Co alloy powders.

에너지 볼밀한 Sm-Co 합금 분말의 미세조직을 크게 변화시키지 않으며, 또한 자성 특성에도 영향을 미치지 않는다고 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 고에너지 볼밀링으로 제조된 Sm-Co 합금 분말의 공정변수에 따른 미세조직과 자성특성을 조사하였다. 밀링 시간이 증가할수록 분말응집체의 크기는 감소하였으며, 형상은 구형에 가깝게 변화하였다. 약 35  $\mu\text{m}$ 의 평균크기를 갖는 초기 분말은 5시간의 밀링 후에 약 10  $\mu\text{m}$  크기의 구형으로 바뀌며, 약 15 nm의 입자의 응집체로 이루어졌다. 밀

링에 의한 분말 입자의 미세화와 비정질 구조의 형성에 기인하여 보자력은 밀링 시간이 증가함에 따라 감소하였고, 포화자화값은 증가하였다. 공정제어제 함량의 증가에 따라서 분말응집체의 크기는 감소되었으나, 입자의 크기와 형상 및 결정구조와 같은 미세조직뿐만 아니라 자성특성에도 영향을 미치지 않았다.

#### 감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

- [1] Y. Liu, M. P. Dallimore and P. G. McCormick: J. Mag. Mag. Materials, **116** (1992) 320.
- [2] M. Ito, K. Majima, T. Umemoto, S. Katsuyama and H. Nagai: J. Alloy and Compounds, **329** (2001) 272.
- [3] H. J. Fecht: Nanostruct. Mater., **6** (1995) 33.
- [4] X. Y. Qin and J. S. Lee: J. Appl. Phys., **86** (1999) 2146.
- [5] B. D. Cullity and C. D. Graham: Introduction to Magnetic Materials, Wesley-IEEE, 2006.
- [6] C. C. Koch, O. B. Cavin and C. G. Mackamey: J. O. Scarbrough, Appl. Phys. Lett., **43** (1983) 1017.
- [7] J. S. Benjamin and T. E. Volvin: Metall. Trans., **5** (1974) 1929.
- [8] B. S. Kim, S. Y. Chang: Modern Phys. Lett. B., **23** (2009) 3919.