

# 기계적 분쇄한 Nd-Fe-B 합금의 다이업셋과 열처리가 자기적 특성에 미치는 영향

정원용 · 박정덕

한국과학기술연구원 금속연구부

서울 136-791

곽창섭 · 양현수

시립인천대학교 기계공학과

인천 402-749

(1994년 1월 17일 받음, 1994년 7월 9일 최종수정본 받음)

건식 기계적 분쇄법을 이용하여  $Nd_{16}Fe_{84-x}B_x$  ( $x = 5, 6, 7, 8$ ) 합금에서 다이업셋과 열처리가 자기적 특성에 미치는 영향을 연구하였다. 기계적 분쇄 이후에 다이업셋하면 시편 전체적으로 압축방향과 평행한 stripe형 자구가 많이 나타나지만 자화용이축인 c-축으로 완전하게 정렬되지 않고 있어 잔류자속밀도가 낮다. 다이업셋한 시편을  $1000^\circ C$ , 5시간 열처리하면 결정립이 약  $20 \mu m$ 으로 성장하여 잔류자속밀도와 보자력이 감소한다. 13시간 동안 기계적 분쇄하여 제조한 분말을 다이업셋( $T: 750^\circ C$ ,  $\dot{\epsilon}: 0.001/sec$ ,  $\epsilon: 60\%$ )한 시편에서 가장 높은 자기적 특성 ( $H_c = 14 kOe$ ,  $B_r = 7.8 kG$ )을 얻을 수 있었다.

## I. 서 론

희토류계 영구자석 제조 방법에는 소결형 자석과 급냉형 자석으로 대별된다. 급냉형 자석 제조 방법은 높은 치수 정밀도와 복잡한 형상 등을 가공할 수 있는 본드 자석의 원료 분말과 열간가공 등을 통하여 이방성 영구자석의 원료 자분을 제조하는데 좋은 방법으로 여겨지고 있다. 최근 이러한 희토류 자석 분말을 제조하는데 있어 매우 경제적이고 간단한 방법으로 기계적 합금(Mechanical Alloying)과 기계적 분쇄(Mechanical Grinding)방법이 대두되고 있다[1-5]. 기계적 합금법과 기계적 분쇄법은 여러 원소로 되어있는 원료 금속 분말을 고에너지 불밀에 장입하고 높은 기계적 에너지를 투입하여 분말 입자들간에 변형, 냉접(Cold Welding) 및 파쇄가 계속적으로 반복되면서 고도의 균일한 합금체가 생성되는 방법으로서, 전자는 원료 금속이 순 금속 분말인 데 비하여, 후자는 일정한 조성을 가진 금속간화합물이라는 점이 다르다. 일반적으로 금속간화합물을 기계적으로 분쇄하면 기계적 에너지의 투입에 의해 결정 격자의 화학적 불균일성이 상승하여 금속간화합물의 내부에너지가 증가하여 비정질상의 자유에너지보다 크거나 같을 때에는 비정질체로 변화하게 된다.

Nd-Fe-B계 영구자석은 강자성상인  $Nd_2Fe_{14}B$ 상과 Nd-rich상, B-rich상 등 복잡한 다상조직으로 되어있어

이들 합금 분말을 기계적 분쇄화하면 취성이 강한  $Nd_2Fe_{14}B$ 상의 금속간화합물과 Nd-rich상의 변형, 냉접 및 파쇄가 계속적으로 반복되면서 비정질상을 포함한 준 안정상의 출현과 다층구조를 가지게 되어  $Nd_2Fe_{14}B$ 상과 Nd-rich상 등의 미세화 및 균일 분포를 이룰 수 있을 것이다. 또한, 이를 계속적으로 열처리하면 다층구조는 상호 확산을 일으켜 준 안정상이 되고, 열처리 온도가 높아지면 다시 기지상인  $Nd_2Fe_{14}B$ 상과 Nd-rich상을 형성할 것이다. 따라서, 본 연구는 이제까지 연구가 되지 않고 있는 건식 기계적 분쇄법을 이용하여 Nd-Fe-B합금에서 다이업셋과 열처리가 자기적 특성에 미치는 영향을 연구하였다.

## II. 실험방법

본 실험에 사용된 시료는 소형고주파 진공유도로에서 제조되었다. 잉곳트는 아르곤 분위기에서 디스크 밀(Disc Mill)로 35 Mesh 이하로 분쇄하였다. 분쇄된 시료는 유성형 불밀(Planetary Ball Mill)을 사용하여 건식 기계적 분쇄(Dry Mechanical Grinding)를 행하였다. 시편 제작은 두께 0.75 mm, 직경 12 mm, 높이 21 mm의 저탄소강 몰드에 분쇄된 분말을 주입한 후에 프레스로 압축( $9 \text{ ton/cm}^2$ )하였다. 가공된 시편을 가공도( $\epsilon = (T_0 - T_f)/T_0 \times 100\%$ ,  $T_0$ : Initial Thickness

(Height),  $T_f$ : Final Thickness(Height)), 가공온도 (T), 변형속도( $\dot{\epsilon}$ )의 조건으로 다이업셋을 시행한 후, 열처리하였다. 이렇게 완성된 시편을 자기적 특성과 X-ray 회절분석(Target /Filter : Cu /Monochro.)을 하였고, Bitter Pattern으로 각각의 자구형태를 관찰하여 결정 이방성을 조사하였으며, AEM(Auger Electron Microscope)을 이용하여 원소의 산소 분석을 행하였다. 성형체의 자기적 특성은 직류자화측정기(DC-flux meter)를 이용하여 측정하였다.

### III. 실험결과 및 고찰

주조시 생성된 결정의 방향이 완전히 제거된 기계적으로 분쇄한 등방성 분말을 사용하여 다이업셋과 열처리한 자기적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

Fig. 1은 Nd를 16 at.%로 고정하고 B의 함량을 5 at.%에서 8 at.%까지 변화시키면서 24시간 동안 기계적

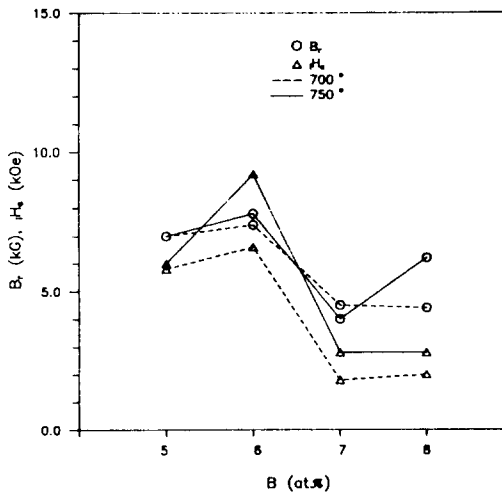


Fig. 1. Variations of magnetic properties of the Nd-Fe-B alloys with B content.(mechanical grinding time = 24 hours, die-upset = T: 750°C,  $\epsilon$ : 60%,  $\dot{\epsilon}$ : 0.001/sec T: 700°C,  $\epsilon$ : 60%,  $\dot{\epsilon}$ : 0.001/sec)

분쇄한 후, 700 °C와 750 °C에서 다이업셋( $\dot{\epsilon}$ : 0.001/sec,  $\epsilon$ : 60%)한 경우의  $Nd_{16}Fe_{84-x}B_x$ ( $x = 5, 6, 7, 8$ )합금의 자기적 특성( $B_r, H_c$ )의 변화이다.

B의 함량이 5 at.%인 경우는 강자성상인  $Nd_2Fe_{14}B$ 상의 생성이 감소하고 Nd-rich상의 생성이 증가하여 B의 함량이 6 at.%인 경우보다 잔류자속밀도와 보자력이 낮

았다. 또한, B의 함량이 7 at.% 이상에서도 잔류자속 밀도와 보자력이 감소하고 있다. B의 함량이 증가하면 주조조직에서  $Nd_2Fe_{14}B$ 상의 결정립이 증가하고[6], B-rich상이 증가한다. B은 기계적 분쇄시 상호 확산 속도가 Nd, Fe에 비하여 매우 낮아 기계적 분쇄시 야기되는 상변화에 영향을 줄뿐만 아니라 700 °C, 750 °C에서 다이업셋한 경우에 기계적 분쇄로 생성된 상의 분리가 이 온도에서 잘 일어나지 않아 강자성상인  $Nd_2Fe_{14}B$ 상이 유리되지 않았기 때문에 자기적 특성이 감소하였다. 따라서, B의 함량이 6 at.%에서 자기적 특성이 가장 높았다.

Fig. 2는 B의 함량이 6 at.%에서  $Nd_{16}Fe_{78}B_6$ 합금의 기계적 분쇄 시간(4 h., 13 h., 24 h.)에 따른 특성과 이를 다이업셋(T: 750 °C,  $\epsilon$ : 60%,  $\dot{\epsilon}$ : 0.001/sec)한 시편의 자기적 특성( $H_c, B_r$ )을 나타낸 것이다. 강자성상인  $Nd_2Fe_{14}B$ 상과 Nd-rich상이 서로 층상으로 존재하고 기계적 분쇄 시간이 길어질수록 이 층상폭은 계속 감소하게 되면서[7] 이 층상 사이에서 Nd, Fe의 원자가 상호 확산됨에 따라 분말 일부가 비정질상이 증가할 것으로 예상된다. 즉, 기계적으로 분쇄된 분말 내에 존재하는  $Nd_2Fe_{14}B$ 상은 단자구상으로 존재할 가능성이 높지만 분말 내의 수많은 결함등과 비정질상을 포함한 준 안정상들의 존재로 인해 역자계를 가했을때 역자구 핵생성으로 작용하여 높은 보자력을 갖지 못한다. 그림에서 알 수 있듯이 기계적 분쇄만 한 경우에는 시편 일부가 비정질화되며 분

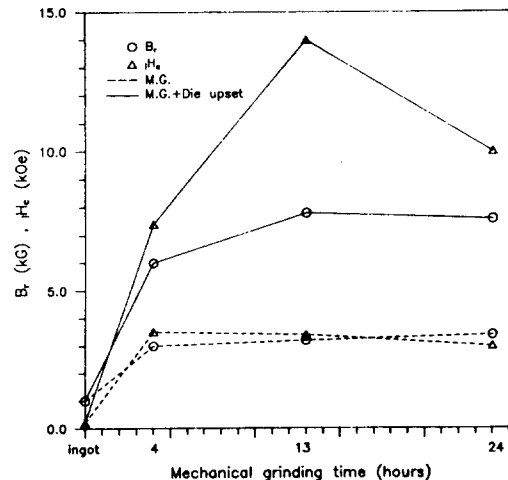


Fig. 2. Variations of magnetic properties of the  $Nd_{16}Fe_{78}B_6$  alloy with mechanical grinding time. (die-upset = T: 750°C,  $\epsilon$ : 60%,  $\dot{\epsilon}$ : 0.001/sec)

쇄 시간이 길어질수록 분말 내의 많은 결함(침입원자, 공공, 산화 등)이 발생하여 분쇄 시간에 상관없이 4시간에서 24시간까지 보자력이 비슷함을 보여주고 있다. 또한, 입자 내의 결정방향도 무방향성으로 잔류자속밀도가 낮다. 그러나 기계적 분쇄 이후 750 °C에서 다이업셋하면 보자력과 잔류자속밀도는 급격히 증가한다. 기계적 분쇄 시간이 증가하면 강자성상인 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B상과 Nd-rich상의 계면에서 원자의 상호 확산에 의하여 비정질화가 야기되면서 반응하지 않고 남아 있는 강자성상의 크기도 급격히 줄어들게 된다. 따라서, 750 °C에서 다이업셋을 하면 Nd-rich상과 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B상이 생성되고 기계적 분쇄시 생성된 총상구조와 결정이 제거되면서 잔류자속밀도와 보자력이 증가하게 된다. 그러나 기계적 분쇄 시간 13시간 이후 다이업셋한 경우는 Nd의 산화성 문제로 고온에서 다이업셋시 입자 크기가 미세할수록 산소와 반응이 촉진되어 보자력이 떨어진 것으로 생각한다. 또한, 잔류자속밀도가 상승하는 이유중의 하나는 다이업셋에 의해 입자 내의 결정방향이 자화용이축인 c-축으로 완전하게 일치하지는 않고 있지만, 이전의 기계적 분쇄만 한 경우보다는 결정방향이 c-축에 정렬되고 있기 때문이며, 다이업셋시 압축에 의한 밀도 증가와 보자력의 증가 영향으로 잔류자속밀도가 상승하는 것으로 생각된다.

Fig. 3은 Nd<sub>16</sub>Fe<sub>78</sub>B<sub>6</sub> 합금의 잉곳트 상태와 기계적 분

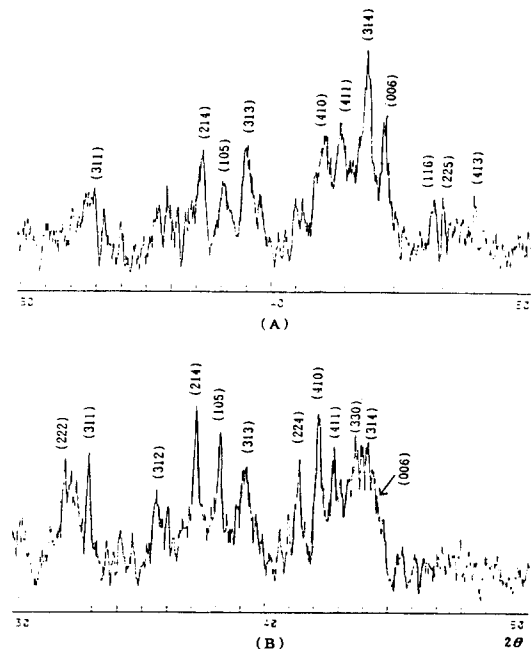


Fig. 3. X-ray diffraction patterns for Nd<sub>16</sub>Fe<sub>78</sub>B<sub>6</sub> alloy. (A) Ingot (B) Mechanically ground powder(M.G. = 24 hours)

쇄한 경우의 X-선 회절 Pattern이다. Pr-Fe-B계 합금의 경우는 24시간 기계적 분쇄화 하면 비정질화가 되지만, 그림에서 알 수 있듯이 기계적 분쇄 시간이 24시간까지 증가하여도 X-선 회절 Pattern이 잉곳트의 Pattern과 비슷함을 알 수 있다. 이는 잉곳트 상태에서 기계적 분쇄 시간을 24시간까지 진행시켜도 분말 전체는 비정질화(Amorphous)가 되지 않고 있음을 알 수 있다.

Photo. 1은 Nd<sub>16</sub>Fe<sub>78</sub>B<sub>6</sub> 합금의 잉곳트를 13시간 전식

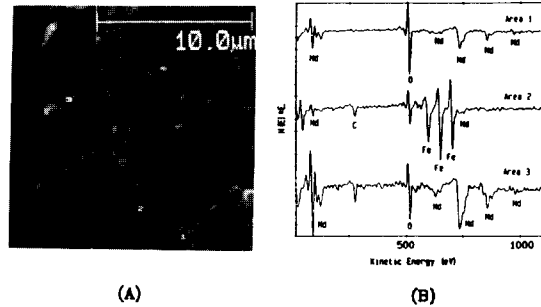


Photo. 1. Microstructures and energy curves of die-upset Nd<sub>16</sub>Fe<sub>78</sub>B<sub>6</sub> alloys obtained using an AEM. (M.G. = 13 hours, die-upset : T : 750 °C, ε : 60 %, ε̇ : 0.001 /sec) (A) SEM photograph (B) energy curve

기계적 분쇄한 후, 다이업셋(T : 750 °C, ε̇ : 0.001 /sec, ε : 60 %)하여 AEM(Auger Electron Microscope)으로 조사한 조직사진과 에너지곡선이다. 본 조직을 사진에서 관찰하면 흰색 결정경계의 응집부분(1), 회색의 기지조직부분(2), 흰색 결정경계부분(3)으로 구분되는데, 이들은 에너지곡선에서도 잘 알 수 있듯이 (1), (3)은 Nd-rich상, (2)는 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B상이다. 사진에서 보면 (1)의 부분이 (3)의 부분보다 산소가 많이 포함되어 있어 응집되어 있는 상태처럼 보이고 있다. 이는 같은 Nd-rich상에서도 산소 분포량이 다름을 알 수 있다. 기계적 분쇄시 산소는 주로 Nd-rich상에 함유되어 있지만 일부는 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B상의 기지상에도 존재한다. 이에따라 기계적 분쇄시 산소가 보자력에 미치는 영향에 대해서는 앞으로 조사되어야 할 것으로 사료된다. 한편, 습식 기계적 분쇄의 경우는 결정의 크기가 30분 기계적 분쇄시 약 2 - 10 μm이며, 48시간 기계적 분쇄시는 평균 0.1 - 1 μm이라고 보고되고 있다[1]. 그러나 전식 기계적 분쇄의 경우는 기계적 분쇄시 냉점과 파쇄가 반복되므로 결정의 크기가 넓은 분포를 보이고 있어 결정의 크기를 측정하기에는 정확하지는 않지만 본 사진상으로 볼때 전식 기계적 분쇄를 13시간 한 경우 입자의 크기는 약 1 - 5 μm이다.

Fig. 4는 기계적 분쇄 시간에 따른  $Nd_{16}Fe_{78}B_6$ 의 다이업셋한 후에  $1000^\circ C$ 에서 10분, 1시간, 5시간 열처리한 경우의 자기적 특성 변화이다. 다이업셋한 경우의 자기적 특성이 제일 높고, 다이업셋 이후 열처리한 경우는 오히려 자기적 특성이 감소하고 있다. 다이업셋에서 결정을 이방화시켜 이를 다시 열처리하여 결정을 더욱더 이방화시키기 위하여  $1000^\circ C$ 에서 열처리하였다. 이는 이방화된  $Nd_2Fe_{14}B$ 상이 주위에 이방화되지 않은 결정을 흡수하면서 성장할 것으로 기대하였다. 그러나  $1000^\circ C$ 에서 열처리한 경우는 결정립의 성장과 결정립 분포의 증가때문에 잔류자속밀도와 보자력이 급격히 감소하였다.  $750^\circ C$  부근에서 다이업셋한 경우에  $Nd_2Fe_{14}B$ 상의 결정은  $5\ \mu m$  이하로 존재하나,  $1000^\circ C$ 에서 열처리 한 경우 결정은  $20\ \mu m$  성장하였다. 이로인하여 보자력과 잔류자속밀도가 동시에 감소하였다.

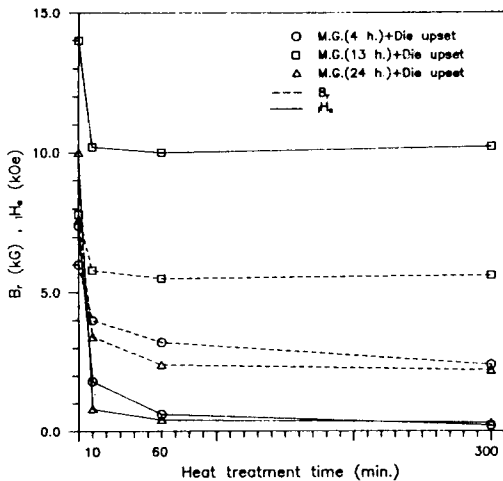


Fig. 4. Change of magnetic properties of the die-upset  $Nd_{16}Fe_{78}B_6$  alloys with heat treatment time. (die-upset = T:  $750^\circ C$ ,  $\epsilon$ : 60%,  $\dot{\epsilon}$ : 0.001/sec heat treatment = at  $1000^\circ C$ )

Photo. 2는 13시간 기계적 분쇄한  $Nd_{16}Fe_{78}B_6$  합금을 다이업셋한 경우와 다이업셋 이후  $1000^\circ C$ 에서 5시간 열처리한 경우의 자구형태(Domain Pattern)이다. 다이업셋 이후에 열처리함으로써 결정립의 크기가 약  $20\ \mu m$ 까지 성장하였다. 압축방향에 평행한 단면에서 자구형태를 관찰하였을 경우 I과 같은 Stripe Domain 형태가 다른 자구형태보다 많이 차지하고 있다. 이로보아 압축방향에 평행한 면에서 상당수의 결정이 [001] 방향으로 나열되

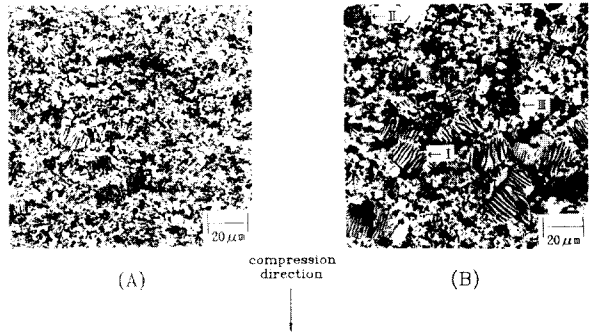


Photo. 2. Magnetic domain pattern of the die-upset  $Nd_{16}Fe_{78}B_6$  magnets. (die-upset = T:  $750^\circ C$ ,  $\epsilon$ : 60%,  $\dot{\epsilon}$ : 0.001/sec) (A) M.G.(13 hours)+Die upset (B) M.G.(13 hours)+Die upset+Heat treatment( $1000^\circ C$ , 5 hours)

어 있음을 알 수 있다. 그럼에도 불구하고 잔류자속밀도가 낮은 이유는 자화용이축인 c-축이 압축방향과 완전한 평행배향으로 하지않고 있기 때문이다. 따라서, 압축률을 증가시키거나 열간압축후 다이업셋에 의해 슬립을 야기시켜 자화용이축인 c-축 방향으로 배열되어 잔류자속밀도가 상승할 것이다.

한편, 소결형 Nd-Fe-B계 합금에서는 Nd-rich상이 용융되는 온도가  $600^\circ C - 650^\circ C$ 이며 이 온도에서 열처리하면 자기적 특성이 향상되는 것으로 알려져 있다.

Fig. 5는 기계적 분쇄만 한 경우와 기계적 분쇄 이후에

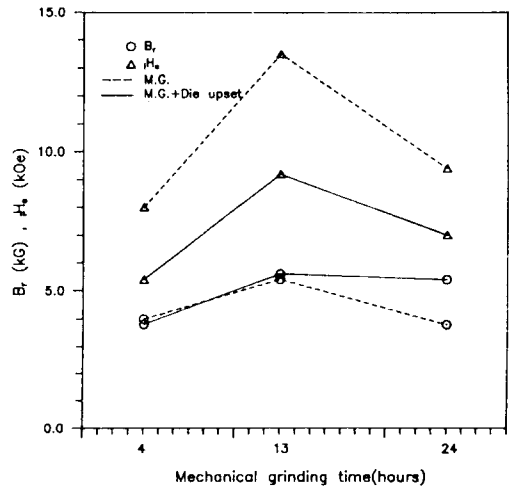


Fig. 5. Change of magnetic properties of the  $Nd_{16}Fe_{78}B_6$  alloys with mechanical grinding time.(heat treatment :  $630^\circ C$ , 1 hours)

다이업셋한 후에 630 °C에서 1시간 열처리한 경우의 자기적 특성을 나타낸 것이다. 비정질 상태가 아니기 때문에 기계적 분쇄 시간 13시간에서 적절한 입자의 크기를 가진 경우가 높고, 기계적 분쇄만 한 경우보다 다이업셋한 이후에 630 °C에서 1시간 열처리한 경우가 결정성장으로 보자력이 감소하였다.

Fig. 6은 기계적 분쇄시간이 13시간, 24시간인 경우에

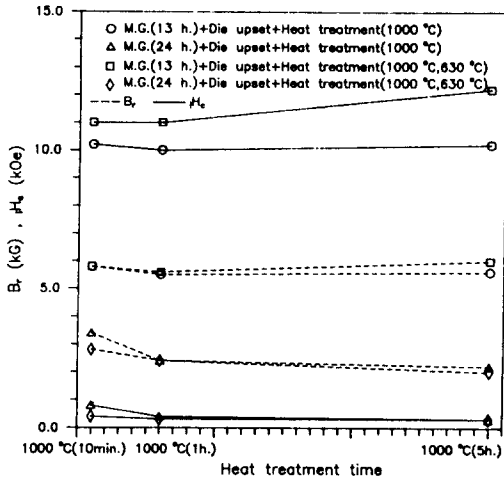


Fig. 6. Change of magnetic properties of the die-upset Nd<sub>16</sub>Fe<sub>78</sub>B<sub>6</sub> alloys with 2-step heat treatment. (die-upset = T : 750 °C, ε : 60 %, ε̇ : 0.001 /sec 2-step heat treatment = 1000 °C (10 min. - 5 hours), 630 °C (1 hours))

다이업셋하여 2단 열처리한 경우의 자기적 특성 변화이다. 1000 °C에서 열처리한 이후에 다시 630 °C에서 1시간 열처리하였지만 자기적 특성의 개선이 없었다. 즉, 기계적 분쇄한 Nd<sub>16</sub>Fe<sub>78</sub>B<sub>6</sub> 합금을 다이업셋하여 여러 조건으로 열처리하여도 자기적 특성의 개선이 없고, 다이업셋한 상태가 가장 높은 값을 나타내고 있다.

#### IV. 결 론

건식 기계적 분쇄한 Nd<sub>16</sub>Fe<sub>78</sub>B<sub>6</sub> 합금을 다이업셋과 열처리하여 자기적 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Nd<sub>16</sub>Fe<sub>78</sub>B<sub>6</sub> 합금을 기계적 분쇄 이후에 다이업셋하면 시편 전체적으로 압축방향과 평행한 stipe형 자구가 많이 나타나지만 자화용이축인 c-축으로 완전하게 정렬되지 않고 있어 잔류자속밀도가 낮다.
2. 기계적 분쇄한 Nd<sub>16</sub>Fe<sub>78</sub>B<sub>6</sub> 합금에서 다이업셋한 후, 1000 °C, 5시간 열처리하면 결정이 약 20 μm으로 성장하여 잔류자속밀도와 보자력이 감소한다.
3. Nd<sub>16</sub>Fe<sub>78</sub>B<sub>6</sub> 합금에서 기계적 분쇄 시간이 13시간일때의 다이업셋(T : 750 °C, ε̇ : 0.001 /sec, ε : 60 %) 한 경우의 자기적 특성 (H<sub>c</sub> = 14 kOe, B<sub>r</sub> = 7.8 kG)이 가장 높은 값을 나타내었다.

#### 참 고 문 헌

[ 1 ] T. Nakamura, A. Inoue, K. Matsuki and T. Masumoto, J. Mater. Sci. Lett. **8**, 13(1989).  
 [ 2 ] W. Heisz and L. Schultz, Appl. Phys. Lett. **53**(4), 25(1988).  
 [ 3 ] L. Schultz, J. Wecker and E. Hellstern, J. Appl. Phys. **61**(8), 3583(1987).  
 [ 4 ] L. Schultz, K. Schnitzke and J. Wecker, J. Appl. Phys. **64**(10), 15(1988).  
 [ 5 ] L. Schultz and J. Wecker, Mater. Sci. Eng. **99**, 127(1988).  
 [ 6 ] N. C. Koon, B. N. Das and J. A. Geohegan, IEEE Trans. Magn. **MAG-18**(6), 1448(1982).  
 [ 7 ] D. G. Lee, D. Y. Kim, W. Y. Jeung and I. K. Kang, IEEE Trans. Magn. **MAG-28**(5), 2148 (1992).

## The Effect of Die Upset and Heat Treatment on the Magnetic Properties of Mechanically Ground Nd-Fe-B Alloys

W. J. Jeung, J. D. Park

*Div. of Metals, KIST, Seoul 136-791*

C. S. Kwak, H. S. Yang

*Department of Mechanical Engineering, University of Incheon, Incheon 402-749*

(Received 17 January 1994, in final form 9 July 1994)

The effect of die upset and heat treatment on the magnetic properties of mechanically ground  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{78}\text{B}_6$  alloys has been studied. Although stripe domain patterns parallel to the compression direction were observed after die upset, it was found that crystallographic c axes of a specimen were not completely aligned along the compression direction, which resulted in the decrease of Br. The average grain size of a die-upset specimen annealed for 5 hours at 1000 °C was about 20  $\mu\text{m}$ , resulting in reduced values of Br and  $H_c$ . The maximum magnetic properties (Br=7.8 kG and  $H_c = 14$  kOe) were obtained from the magnet die-upset at 750 °C using the alloy powder ground for 13 hours.