

## 비평형상 생성에 의한 자성재료 개발의 동향

(목포대학교 공과대학 재료공학과 이충효 교수)

### 1. 서 론

신소재의 궁극적인 개발을 위하여 비평형상태를 적극적으로 이용하는 것은 유망한 방법이다. 비평형상태 혹은 비평형상태를 경유함으로써 지금까지 없었던 새로운 합금계가 얻어질 가능성이 있다. 일반적으로 비평형상의 제조법에는 기상급냉, 액체급냉 및 고상반응법이 있는데 본 보에서 고상반응 특히 기계적합금화(Mechanical Alloying : MA)를 이용한 자성재료 개발에 관하여 소개하고자 한다. MA법은 다른 방법에 의해서 얻기 어려운 특이한 구조를 가진 비평형조직의 생성이 가능하여 이러한 조직에서 유래하는 새로운 기능이나 뛰어난 기능을 가진 재료 개발의 가능성이 있다.

이미 자성재료 분야에 있어서도 MA법을 써서 비정질상 생성에 관한 기초연구나 MA법을 이용해서 제조된 연자성 재료 및 영구자석 재료의 자기특성 연구 등이 행하여지고 있다. 이 중에는 조직제어에 의한 자기특성 향상의 가능성을 검토한 매우 흥미 있는 연구도 보고되고 있다. 이와같이 최근 조직제어 특히 결정립의 크기를 Nanometer Scale까지 미세화함으로써 신기능재료를 개발하려는 노력이 정력적으로 이루어지고 있다(Nano Technology). 그래서 여기서는 MA법을 중심으로 자성재료 개발의 현상을 결정조직과 자기특성과의 관계에 주목하여 새로운 자성재료 개발의 가능성을 알아보겠다.

### 2. 비평형조직을 이용한 자성재료 개발의 현상

액체급냉법으로 제조된 비정질 자성합금은 이미 많은 응용분야에 실용화되고 있는 사실로부터 알 수 있는 바와 같이 기술적으로 완성도가 높은 재료라고 이야기할 수 있다. 그래서 본 보에서는 액체급냉법

으로 제조된 통상의 비정질 자성합금 이외의 비평형재료에 관하여 살펴보고자 한다.

#### 2.1. MA법 이외의 방법을 이용한 연자성 재료의 개발

비정질상을 결정화시킴으로써 얻어지는 Nano 결정재료로서 포화자속밀도가 크고 Co기 비정질합금에 필적하는 뛰어난 연자기특성을 가진 Fe기 합금이 개발되었다.<sup>1)</sup> 이 합금은 액체급냉법에 의해 제조된 Fe-Si-B-Cu-Nb 비정질합금을 결정화시켜 얻어지는 입경 10 nm의 미세한 bcc 고용체로  $0\sim 2.3\times 10^{-6}$ 의 포화자속, 약 1.3 T의 포화자화, 약 0.5~1.1 A/m의 보자력 및  $7.5\times 10^4\sim 10\times 10^4$ 의 투자율을 보인다. 이러한 뛰어난 연자기 특성을 보이는 것은 Cu와 Nb의 복합첨가 결과 결정화 후 초미세한 bcc 고용체의 결정조직 형성에 의한 것이라 사료된다. 이 재료는 휘성을 보이는 것이 결점이나 양호한 연자기 특성 때문에 고주파 트랜스, 가포화 리액터, 휴크코일 등에 응용이 검토 중에 있다.

그 외에 액체급냉법으로 2개의 분사 노즐을 이용하여 제조되는 자속가 거의 영인  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{4.5}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ 상과  $\text{Fe}_{73.8}\text{Si}_{17.2}\text{Al}_{9.0}$  sendust상의 복합상 리본재료가 높은 포화자속밀도와 낮은 보자력을 가진 것으로 보고되어 있다.<sup>2)</sup> 비정질 단상에서 기대할 수 없는 이와같은 뛰어난 연자기특성이 이종상의 복합화에 의해 얻어질 수 있다는 것은 주목할 가치가 있다.

위의 연구결과는 비정질상의 결정화, 미세결정조직의 생성 및 복합상 조직의 생성 등 조직제어에 관한 것으로 MA법의 응용이 가능한 분야라는 점에서 매우 흥미있다. MA법은 원리적으로 비정질 결정질에 관계없이 Nano Scale의 미세조직이나 복합상 및 층상조직을 생성시킬 수 있는 특징이 있다. 따라서 자기특성등의 기능성에 직접적인 기여를 하는 결정조직제어에 대해서도 MA법의 이용 가능성성이

충분히 있다고 생각된다.

## 2.2. MA법을 이용한 연자성 재료의 개발

MA법은 액체급냉법에 비해 비정질 형성능의 관점에서

(1) 동일 합금계에 있어서 비정질이 얻어지는 조성범위가 크게 다른 것

(2) 비정질상이 얻어지는 조성범위가 확장되는 합금계가 많은 것

(3) 액체급냉법에서 비정질이 얻어지지 않는 합금계에서 비정질상이 생성되는 경우가 있는 것 등의 특징이 있다.<sup>3), 4)</sup>

따라서 이와같은 MA법의 특징을 이용한 새로운 비정질 연자성 합금의 개발이 기대된다. 현재 MA법으로 제조된 연자성 합금의 자기특성에 관한 연구는 Co-Zr, Co-Nb, Co-Nb-Zr, Co-Ti, Fe-Si, Fe-B 및 Fe-Co계 등에 관한 보고가 있다.<sup>3)-5)</sup> 현재 MA법으로 제조된 위의 합금들은 액체급냉법의 그것보다 보자력이 크고 투자율이 낮은 경향을 보여 실용 연자성 합금으로서의 응용은 아직 이루어지지 않았다. Co-Zr계 고 Co농도 2원합금에 대하여 MA법에 의해 얻어진 비정질 합금분말의 자기특성에 대하여 조사한 결과<sup>3)</sup>를 그림 1과 2에 보였다. Co-Zr 비정질 분말의 포화 자속밀도는 Co 농도의 증가에 따라 증가하여 비정질상 형성의 한계조성인  $\text{Co}_{90}\text{Zr}_{10}$ 에서 최고 13.4 kG이었다. 또한  $\text{Co}_{100-x}\text{Zr}_x$  계 비정질 분말의 보자력은 분말의 입경증가에 따라서 19 Oe에서 11 Oe까지 저하해 결정질의  $\text{Co}_{95}\text{Zr}_5$  분말의 보자력보다 낮은 값을 나타냈다.

MA재의 보자력 저하가 곤란한 이유로

(1) 성분이나 구조의 불균일성

(2) 가공 strain의 잔존

(3) MA 중의 불순물 혼입

(4) 분말 표면의 산화 등을 들 수가 있는데 이러한 원인을 해소하면 보자력이 낮은 MA재를 얻을 가능성이 크다.

예를 들면 저보자력으로 고포화자화를 가진 연자성 합금을 얻기 위하여 MA에 의해 제조된 Fe계 합금분말의 자기특성을 조사한 연구로 MA처리 후 열처리를 행하면 보자력이 크게 감소( $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ 의 경우 6.53 kA/m에서 2.47 kA/m로 감소)된다고 보고되었다. 이러한 보자력의 감소는 열처리에 의하여 MA

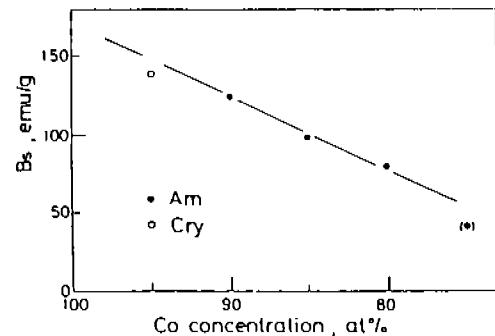


Fig. 1. Saturation magnetization as a function of Co concentration for solid-state amorphized Co-Zr.

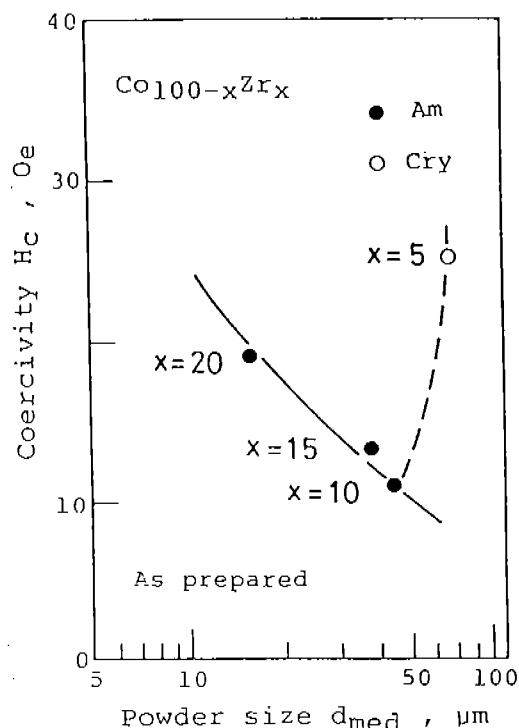


Fig. 2. Coercivity against powder size for mechanically alloyed Co-Zr samples.

처리 중 도입된 내부 strain의 완화 및 전위나 서브입계(sub-boundary)의 내부결함이 소멸함과 동시에 bcc 조직의 균일화에 의한 것으로 사료된다. MA법을 이용한 실용화 테렐의 연자성 재료를 얻기 위해서는 장치의 개량 예를들면 MA처리 온도를 제어할 수 있는 장치 등<sup>6)-8)</sup>을 중심으로한 MA법의 최적화나 고화성형 방법 그리고 열처리 방법의 최

적화 등 새로운 제조공정이 필요하다고 생각한다.

MA법을 비정질 연자성 합금 설계에 적용한 다음과 같은 흥미있는 연구결과도 있다. Kimura 등<sup>4)</sup>은 Co-Nb-Zr계 연자성 합금에 대하여 자웨가 영이 되는 조성 Nb/(Nb+Zr)=0.73에 주목하여 MA법에 의한 비정질상의 형성범위를 검토했다. 또한 MA법에 의해 제조한 비정질 분말합금의 가압소결(HIP)과 압축성형을 통하여 거의 진밀도에 가까운 비정질 성형품을 얻었다. 이 비정질 성형품에 대한 고주파(10 kHz)에서의 보자력은 0.5 mm 두께를 경계로 판 두께가 얇아지면 급격히 작아진다. 그들은 Co-Nb-Zr계의 넓은 조성에 있어서 비정질화가 가능하고 비정질상이 얻어지는 한계조성 Co<sub>87</sub>Nb<sub>9.5</sub>Zr<sub>3.5</sub>까지 고포화자속밀도를 가진 비정질 자성합금이 얻어지는 것과 액체급냉법으로 비정질화가 불가능한 조성 Co<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub> 및 Co<sub>85</sub>Zr<sub>15</sub>에 있어서 고포화자속밀도의 비정질합금이 얻어질 수 있다는 것을 지적했다. 성형품의 보자력은 아직 실용 연자성 재료에 비해 높은 값을 보여 저보자력화가 앞으로의 과제이다.

최근 고포화자속밀도의 철질화물을 MA중의 고상-기상반응을 이용하여 제조하려는 흥미있는 연구 결과도 있다. Lee 등<sup>9,10)</sup>은 순철분말을 암모니아 가스 분위기 중에서 MA처리를 행하여 거대자기모멘트(Fe 원자당 자기모멘트가 2.80  $\mu_B$ <sup>11)</sup>를 갖는다는 준안정 Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>상의 합성을 시도하였다. MA법에서는 대량의 분말이 얻어지기 때문에 고포화자속밀도의 연자성 합금분말이 제조가능하다면 실용합금으로서 큰 장점이 있다. 그럼 3은 암모니아중 MA로 제조한 질화철의 X선 회절패턴의 조성변화를 보였다. 질화가 진행됨에 따라 X선 회절선 폭이 넓어져 14.9 at.%N 까지는 bcc구조로 γ'상이나 고온상인 ε상의 회절선은 관찰되지 않았다. 14.9 at.%N까지 bcc구조를 가진 질화철은 MA질화법에서 처음으로 제조되었다. 질화가 진행되어 20.8 at.%N이 되면 육방정의 고온상인 ε상이 생성된다. Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>상 조성인 11 at.%에 대한 포화자화의 측정에서 질화에 의한 급격한 자화의 증가는 현 단계에서 관찰되지 않았다. 현재 질화철에 있어서 자기모멘트가 증가하는 이유로서 확실히는 밝혀지지 않았으나 질소가 격자간에 침입하여 철의 격자를 넓히는 것 즉 자기체적 효과에 의한 설명이 지배적이다. 위의 결과는 순철에 질소를 11 at.% 흡수시키는 것 뿐만 아니라 bct로의 구조변화가 중요한

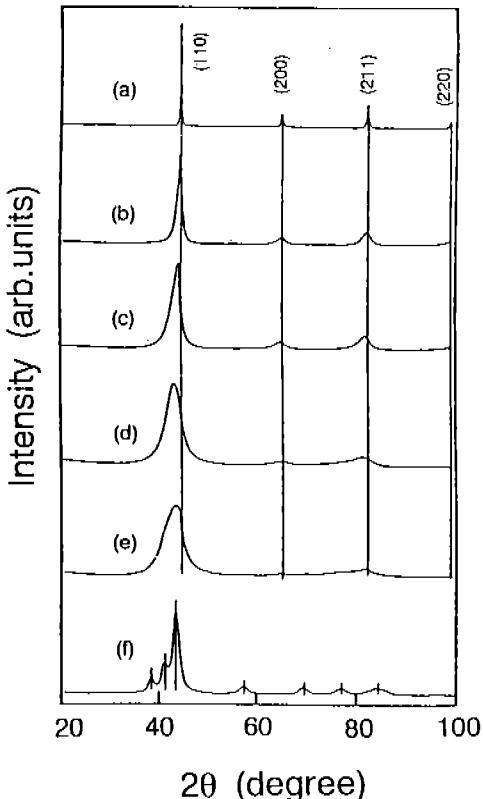


Fig. 3. X-ray diffraction spectra for the mechanically alloyed Fe-N powders as a function of N content. (a) pure Fe powders used as starting sample, (b) N=4.5 at.%, (c) N=9.7 at.%, (d) N=14.9 at.%, (e) N=16.7 at.% and (f) N=20.8 at.%.

요인으로 생각되어진다. 그래서 정방정 구조로의 상변태를 위한 가공방법 및 중성자 회절실험을 통한 미크로구조의 연구가 현재 진행 중에 있다는 것이 발표되었다.

이러한 결과들은 MA법과 적당한 고화성형법, 열처리법을 조합시킴으로써 새로운 조성으로 진밀도의 비정질합금 박판을 제조할 수 있고, 일반적으로 500 °C 이상의 온도에서 질화처리 해야하는 3d 천이금 속을 실온에서 질화처리가 가능함을 보여 장래 이와 같은 방법으로 실용성이 높은 새로운 비평형 자성 합금이 개발될 가능성을 시사하고 있다.

### 2.3. MA법을 이용한 영구자석재료 개발

Nakamura 등<sup>12)</sup>은 영구자석으로서 현재 최고의 성능을 지닌 Nd-Fe-B 합금에 대하여 Arc 용해로

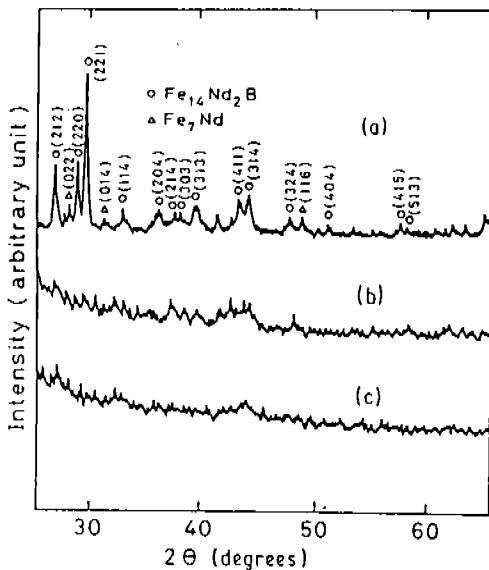


Fig. 4. Change in the X-ray diffraction patterns of the as-cast  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  ingot by mechanical grinding. (a) Before grinding, (b) after 6 h grinding and (c) after 24 h of grinding.

제조한 합금의 Mechanical Grinding(MG) 처리를 행한 결과, MG처리가 경질 자기특성 향상에 효과적이라고 보고하고 있다. 그림 4에 보인 것처럼 용해 후의  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  조성의 합금분말은  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 과  $\text{NdFe}_7$  화합물상으로 되어 있으나 MG처리 시간에 따라 결정상이 소실하여 24시간 후에는 거의 비정질구조로 변화한다. 그림 5에서 24시간 MG처리한  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  합금분말의 보자력이 MG처리 전의 합금분말  $H_c=6 \text{ kA/m}$ 에 비하여  $H_c=462 \text{ kA/m}$ 로 현저하게 증가하여 MG처리에 의해 고보자력이 얻어질 수 있음을 알 수 있다. 장시간 MG처리에 의하여 보자력이 증가하는 모양을 그림 6에 보였다.  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  합금에 대하여 계속해서 장시간 MG처리를 하면 550 kA/m 이상의 보자력이 얻어질 가능성이 있다. 이 보자력의 증대는 MG처리에 의하여 비정질상과 정방정  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 가 서브 미크론의 크기로 공존하는 미세한 복합상조직이 형성되어 균일하게 분산되어 있는 것으로부터 기인한다고 사료된다. 한편 순금속의 혼합물로부터 시작하는 MA법으로 만든 Nd-Fe-B 합금 분말에서는 보자력의 증가가 관찰되지 않았는데 기대한 보자력이 얻어지지 않는 이유로서 MA처리시 분말이 심하게 산화되기 때문이

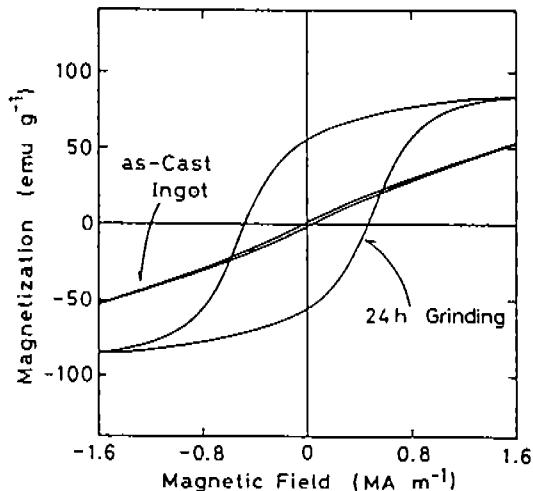


Fig. 5. Hysteresis curves of a  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  alloy in the as-cast and in the mechanically ground state for 24 h.

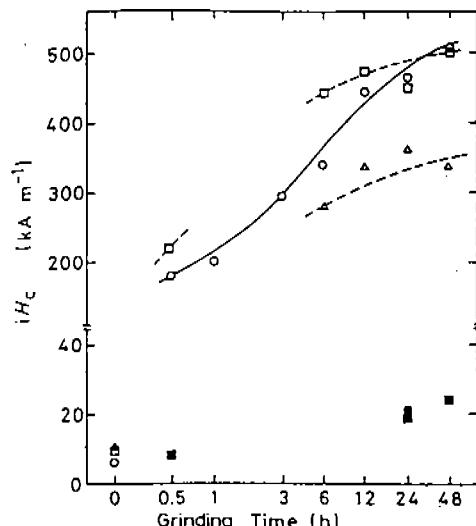


Fig. 6. Change in the intrinsic coercivity ( $iH_c$ ) of the mechanically ground Nd-Fe-B powder with grinding time. The data for Nd-Fe-B powders prepared by mechanical alloying of the elemental Nd, Fe and B powders are also shown for comparison. (□)  $\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{72}\text{B}_8$ , (○)  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ , (△)  $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$  all from ingot; (■)  $\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{72}\text{B}_8$ , (●)  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  from elemental powder.

라고 설명하고 산화의 억제가 MA법을 이용할 경우 중요한 과제라고 지적하고 있다.

Schultz 등<sup>13-19)</sup>은 MA법을 적용하여 자성재료개발에 관한 선구적인 연구를 행하였는데 특히 Nd-

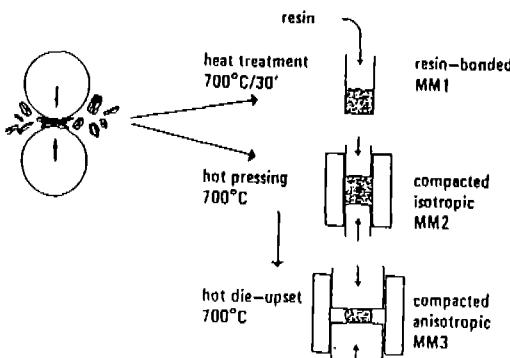


Fig. 7. Preparation of Nd-Fe-B magnets from mechanically alloyed powder.

Fe-B계 합금, 희토류-Fe-(Mo, Ti, V)계 ThMn<sub>12</sub>형 합금 등의 경질자성재료에 관한 다음과 같은 흥미 있는 보고를 하였다.

그림 7에 Schultz 등이 검토한 Nd-Fe-B 자석의 제조방법<sup>18)</sup>을 보였다. 순금속 분말을 출발원료로 Ar분위기 중에서 유성형 볼밀로 MA처리하여 분말을 얻었다.

#### 그 후에 얻어진 분말을

(1) 700°C에서 30 min 열처리하여 자기적으로 등방성의 분말을 수지에 결합시킨 자석(MM1)

(2) 고온 단축가공(700°C에서)에 의해 등방적으로 고화성형한 압분체자석(MM2)

(3) 등방성 압분체자석의 고온가공(600°C 이상, 압력 1 kbar)에 의해 얻어진 집합조직을 가진 자기 이방성자석(MM3)을 제조하여 경질 자기특성을 측정하였다.

MA법으로 제조한 분말의 조직은 Fe/Nd 2층 구조의 계면에 B입자가 분산하고 있는 극히 미세한 층상 복합체(Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B상의 입경은 약 50 nm, Fe입자의 크기는 20~40 nm)로 되어 있는 것이 특징이다. 또한 MA 중의 결정질이나 비정질 Fe-Nd상이 형성되었는지는 확인되지 않았다. 열처리, 고온 단축가공시의 온도 및 시간조건은 그림 8<sup>13)</sup>, 그림 9<sup>14)</sup> 및 그림 10<sup>14)</sup>에 보인 것처럼 보자력의 처리조건의 존성을 조사한 연구결과를 기본으로 설정한 것이다. 예를 들어 최적 보자력은 700°C에서 15~30 min 열처리로 얻어진다. 그림 11에는 3종류의 공정에 의해 제조된 Nd<sub>16</sub>Fe<sub>76</sub>B<sub>8</sub> 자석의 감자곡선을 보였다. 보자력은 수지결합자석(MM1)에서 15.3 kOe가 얻어져

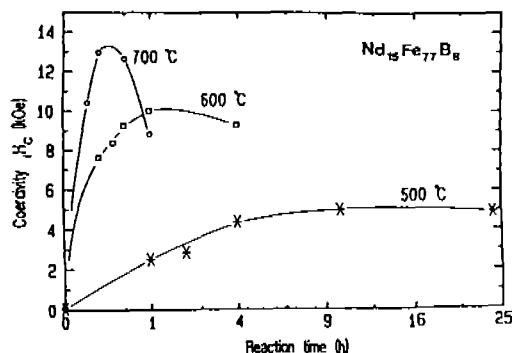


Fig. 8. Coercivity of mechanically alloyed Nd<sub>16</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub> powders vs reaction time for different reaction temperatures.

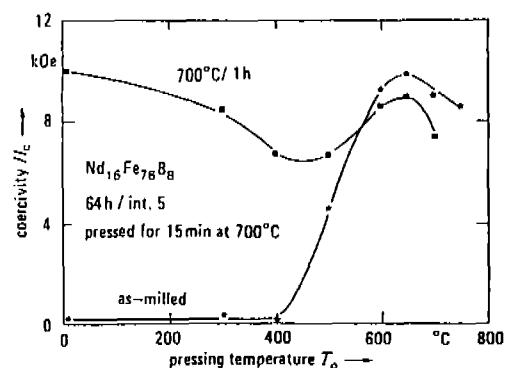


Fig. 9. Coercivity  $H_c$  vs pressing temperature of mechanically isotropic hot-pressed (700°C/15 min) Nd<sub>16</sub>Fe<sub>76</sub>B<sub>8</sub> magnets prepared from as-milled or prereacted (700°C/1 h) powders ball-milled for 64 h.

이방성자석에서는 잔류자화, 자기 이력곡선의 각형성 및 자기 에너지적이 개선됨을 알 수 있다. 등방성 압분체자석과 이방성자석의 경우 성형처리의 최적화에 의해 보자력이 각각 17.2 kOe와 15.3 kOe로 향상된다. Nd<sub>16</sub>Fe<sub>76</sub>B<sub>8</sub> 이방성자석에 대하여 성형시 압축방향과 평행 및 수직한 방향으로 측정한 결과 잔류자화의 비(평행/수직방향)는 1.8로 분명히 자기 이방성이 있음을 알 수 있었다. 성형시 가공율을 높이면 이방성이 개선될 가능성도 있으리라 생각된다.

이러한 연구결과는 MA법과 그 후의 열처리 및 성형가공법을 조합시켜 각 공정을 최적화함으로써 뛰어난 특성과 실용성을 지닌 Nd-Fe-B 자석을 제조할 수 있다는 것을 시사하고 있다. Schultz 등은

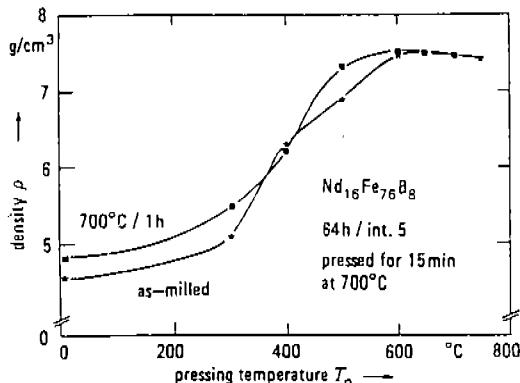


Fig. 10. Density vs pressing temperature of hot-pressed  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  magnets prepared from as-milled or prereacted ( $700^\circ\text{C}/1\text{ h}$ ) powders ball-milled for 64 h.

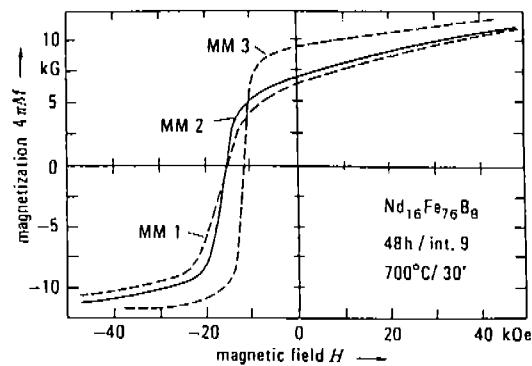


Fig. 11. Density curves of comparably prepared resin-bonded (MM1), compacted isotropic (MM2) and anisotropic (MM3)  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  magnets.

Nd-Fe-B 자석의 제조법에 있어서 MA법의 장점을 통상의 소결법에서 쓰이는 분말보다 크기가 수 order 작은 층상 복합체가 얻어지는 것과 원소가 서로 이미 혼합된 상태의 분말이 얻어지는 점을 지적하고 있다. MA에서 얻어지는 미세한 Fe-B-Nd의 층상복합조직이 뛰어난 경질자기특성을 나타낸다는 연구결과가 앞으로의 영구자석재료 개발에 큰 힌트를 주고 있어 특히 주목할 가치가 있다고 생각한다.

또한 Schultz 등은  $\text{ThMn}_{12}$  구조 금속간 화합물 자석에 대해서도 고 Fe농도이면서 회토류(RE)를 포함한  $\text{RE}(\text{Fe}, \text{V})_{12}$ ,  $\text{RE}(\text{Fe}, \text{Ti})_{12}$  및  $\text{RE}(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}$  등에 대하여 MA법을 적용한 연구를 행하였다. 이 중에서 MA법에 의해 제조된 Sm-Fe-Mo계와 Sm-Fe-Ti계 합금의 보자력은 5 kOe를 넘는다고 보고

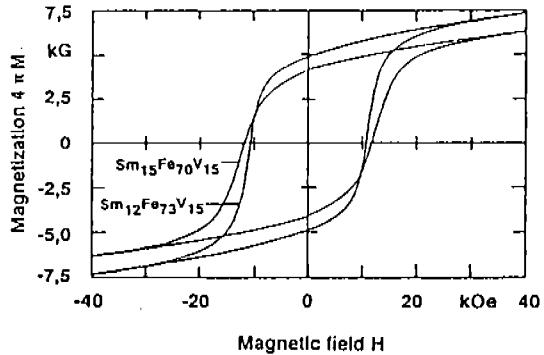


Fig. 12. Room-temperature hysteresis loops of resin-bonded  $\text{Sm}_{15}\text{Fe}_{70}\text{V}_{15}$  and  $\text{Sm}_{12}\text{Fe}_{73}\text{V}_{15}$  samples mechanically alloyed and annealed for 30 min at  $700^\circ\text{C}$ .

하고 있다.<sup>19)</sup> 이방성자장( $H_A$ )이  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 보다는 큰  $\text{Sm}_8\text{Fe}_{80}\text{Mo}_{12}$ ( $H_A$  : 90 kOe)이나  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 에 있어서 통상의 분말야금법을 적용해서 만든 합금의 보자력이 1 kOe인 것을 감안하면 MA법에 의해 제조된 위 합금의 보자력이 얼마나 큰 값인지를 알 수가 있다. 통상의 분말야금법에서는 Mo이나 Ti를 용해시키기 위하여 고온이 필요하나 높은 증기압을 가진 Sm은 이 온도에서 증발하여 손실된다.

이 문제는 통상의 분말야금법에 있어서 문제시되고 있으나 위의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이 MA법에 의하면 이러한 문제는 극복될 수 있으리라 생각된다. MA에 의해 제조된 합금분말은 적절한 온도 및 시간에서 열처리를 함으로써 높은 보자력을 보이게 된다. 이것은 MA처리한  $\text{Sm}_{10}\text{Fe}_{80}\text{Ti}_{10}$ 을 850~900°C에서 열처리하면 경질자성상인 1:12상( $\text{ThMn}_{12}$  구조)이 생성되는 것에 유래한다. 그럼 12<sup>19)</sup>에 나타낸 것처럼 MA 후 열처리하여 수지로 결합시킨  $\text{Sm}_{15}\text{Fe}_{70}\text{V}_{15}$ 와  $\text{Sm}_{12}\text{Fe}_{73}\text{V}_{15}$ 는 이 계의 자석재료로서는 상당히 높은 보자력 11.7 kOe 및 10.6 kOe를 각각 보인다. 이러한 합금에서 1:12상 이외에  $\text{Fe}_2\text{Sm}$ 상이 형성되는 사실로부터 이 2차 입체상이 자기적 경화에 기여하는 것으로 추정된다. 이러한 결과로부터 Schultz 등은 MA법에 의해 제조된  $\text{ThMn}_{12}$  구조 자석에 대하여 실용 자석재료인 Nd-Fe-B과 비교하여 보자력이 같은 레벨이고, 포화자화에서는 25~30% 낮으므로 이방성재료가 제조된다면 실용화의 기회는 있을 것으로 결론내리고 있다. 특히 흥미있는 것은  $\text{Sm}_{20}\text{Fe}_{70}\text{Ti}_{10}$ 의 기존의 영구자

석에 있어서 최고 높은 50.3 kOe의 거대한 보자력을 보이는 것이다. 이 합금에 있어서 자기경화기구는 아직 불명이다. MA법에 의해 새롭게 발견된 20:70:10상 구조의 합금은 포화자화가 비교적 낮지만 거대한 보자력을 보이므로 MA에 의한 조직제어의 관점에서도 특히 주목할 가치가 있다고 생각한다.

회토류 금속간화합물 중에  $RE_2Fe_{17}$ 은 수소를 저장할 수 있는 것으로 알려져 있으나 자석재료로서는 이용될 수 없다는 것이 일반적 견해였다. 예를 들어  $SmCo_5$ 는 좋은 자석재료이나  $Sm_2Co_{17}$ 은 자화용이축이 C면내에 있기 때문에 자석이 되기 어렵다. 최근 Coey 등<sup>20)</sup>은 이  $RE_2Fe_{17}$ 형 화합물을 질화시키면 큐리온도가 상승한다고 하였는데 이 사실로부터 Fe-Fe의 상호작용이 커진다는 것을 확실히 알 수 있다. 결국 이 화합물에서도 연자성 재료에서 소개한  $Fe_{16}N_2$ 처럼 격자간격이 증가하여 Fe간의 상호작용을 크게 하였다고 생각한다. 한편 이러한 예측과는 별개로  $RE_2Fe_{17}$ 의 경우 질화가 진행되면 놀랄정도로 자화용이축이 면내 방향에서 C축 방향으로 변화하는 사실이다. 그래서 현재  $Sm_2Fe_{17}$ 는 뛰어난 영구자석 재료로서 많은 연구자의 관심을 모으고 있다. 여기서 질화처리법으로 질소나 암모니아 가스 분위기 중 MA법이 질화철의 합성에서 알 수 있듯이 앞으로 크게 활약하리라 믿는다.

### 3. 결 론

MA법은 용접차가 크고, 더욱이 고온에서 증기압이 높은 원소나 산화하기 쉬운 원소로 구성된 합금의 제조법으로서 이용할 가치가 높다. 또한 기존의 합금계라도 MA법을 이용한 새로운 조직의 생성이나 조직의 개선을 통해서 자기 특성을 비롯하여 종래에 없었던 새로운 기능성을 나타내거나 지금까지의 기능을 더욱 개선할 수 있으리라 기대된다. 여기서 소개한 연구결과는 연자성 재료 및 회토류자석의 제조법에 대한 MA법의 장점을 강조했으나 앞으로 다른 자성 재료의 분야에서도 MA법의 원리를 응용한 재료개발이 이루어지리라 생각한다.

### 참 고 문 헌

- Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi : J. Appl.

- Phys., **64** (1986) 6044
- 中村健彦, 井上明久, 増本健 : 日本金屬學會講演概要集 (1988) 628
- H. Kimura and F. Tanaka : Mater. Sci. Eng., **97** (1988) 628
- M. Kimura, H. Kimura and T. Ban : JIMIS-5, Kyoto (1988)
- W. Schlump and H. Grewe : *New Materials by Mechanical Alloying Techniques*, eds. E. Arzt and L. Schultz, Deutsche Gesellschaft Metallkunde (1989) 405
- C. H. Lee, M. Mori, T. Fukunaga and U. Mizutani : Jpn. J. Appl. Phys., **29** (1990) 540
- C. H. Lee, T. Fukunaga and U. Mizutani : Mater. Sci. Eng., **A134** (1991) 1334
- C. H. Lee, T. Fukunaga, Y. Yamada, H. Okamoto and U. Mizutani : J. Phase Equilibria, **14** (1993) 167
- C. H. Lee, T. Koyano and U. Mizutani : J. Korean Inst. of Electrical and Electronic Material Engineers, **7** (1994) 397
- C. H. Lee and J. W. Hong : J. Korean Inst. of Electrical and Electronic Material Engineers, **7** (1994) 397
- T. K. Kim and M. Takahashi : Appl. Phys. Lett., **20** (1972) 492
- T. Nakamura, A. Inoue, K. Matsuki and T. Masumoto : J. Mater. Sci. Lett., **8** (1990) 377
- L. Schultz, J. Wecker and Hellstern : J. Appl. Phys., **61** (1987) 3583
- L. Schultz, K. Schnitzke and J. Wecher : J. Appl. Phys., **64** (1988) 5302
- L. Schultz and J. Wecker : Mater. Sci. Eng., **99** (1988) 127
- W. Heisz and L. Schultz : Appl. Phys. Lett., **53** (1988) 342
- L. Schultz, K. Schnitzke and J. Wecher : J. Magn. Magn. Mater., **80** (1989) 115
- L. Schultz and J. Wecker : J. Appl. Phys., **64** (1988) 5711
- L. Schultz, K. Schnitzke and J. Wecher : J. Magn. Magn. Mater., **83** (1990) 254
- J. M. D. Coey and H. Sun : J. Magn. Magn. Mater., **87** (1990) L251