NdFeB 자석 스크랩을 이용한 Mg-Cu-Gd-Nd 비정질 합금의 제조 및 특성

윤덕환¹ · 민홍¹ · 채홍준² · 이진규^{1,*}

¹공주대학교 신소재공학부

²고등기술연구원

Formation and Characterization of Mg-Cu-Gd-Nd Bulk Metallic Glass Using NdFeB Magnet Scrap

Duck Hwan Yoon¹, Hong Min¹, Hong jun Chae², and Jin Kyu Lee^{1,*}

¹Division of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, Cheonan 31080, Republic of Korea

²Institute for Advanced Engineering, Yongin 17180, Republic of Korea

Abstract: In the present study, new Mg-based bulk metallic glasses have been developed in a Mg-Cu-Gd-Nd based system using a Mg-Nd byproduct obtained from the recycling process of NdFeB magnet scrap through liquid metal extraction. The Mg-Cu-Gd-Nd bulk metallic glasses with a diameter of 2 mm are fabricated by injection casting using Mg-Nd byproduct. The compressive fracture strength and total strain are 850 MPa and 1.8%, respectively, for the $Mg_{66.5-x}Cu_{28.5}Gd_xNd_5$ ($x=8, 10$ at%) bulk metallic glasses. The activation energy of the $Mg_{56.5}Cu_{28.5}Gd_{10}Nd_5$ bulk metallic glass using Mg-Nd byproduct is similar to that of conventional $Mg_{56.5}Cu_{28.5}Gd_{10}Nd_5$ bulk metallic glass using pure elements, indicating that the thermal stability in the supercooled liquid region is similar. From the results, the recycling process for NdFeB magnet scrap can be considered a cost effective method for the formation of Mg-based bulk metallic glasses. It can therefore be concluded that the newly developed Mg-Cu-Gd-Nd bulk metallic glasses using Mg-Nd byproduct obtained from the recycling process of NdFeB magnet scrap have potential for industrial application.

(Received July 31, 2019; Accepted August 27, 2019)

Keywords: Mg, bulk metallic glass, NdFeB, recycling, scrap

1. 서 론

NdFeB 자석의 최대자기 에너지적, 전류자속 밀도, 보자력 등의 자성 특성은 현존하는 영구자석 중 가장 우수한 것으로 알려져 있으며, 이러한 우수한 자성 특성으로 인해 자동차, 전자 등 주요 산업에 폭 넓게 활용이 되고 있다. NdFeB 자석의 수요는 2000년대 초반까지 주로 정보저장 매체나 가전기기용의 용도가 주요 시장이었고, 최근 들어 친환경 자동차인 하이브리드 및 전기자동차 산업의 발전과 신재생에너지인 풍력산업의 수요 증가에 따라 고기능성 모터의 핵심소재로 사용되는 NdFeB 자석의 수요가 증가하고 있다. NdFeB 자석의 주요 원소인 Nd와 보자력을 높

이기 위해 소량 포함되는 Dy와 같은 희토류 원소는 적은 매장량으로 인해 최근 수급 불균형의 문제가 발생하고 있으므로 안정적인 원소의 공급이 중요한 화두로 떠오르고 있다. 또한 NdFeB 소결 자석의 경우 성형, 소결, 가공 과정에서 스크랩이 원료의 30% 이상 발생하는 것으로 알려져 있다. 특히 국내의 경우 NdFeB 소결 자석은 전량 수입에 의존하고 있으며, 발생하는 스크랩은 재활용되지 못하고 해외로 수출되는 것으로 알려져 있다 [1].

기존의 NdFeB 소결 자석 스크랩의 재활용 방법으로 전통적인 습식야금 기술을 이용하여 분쇄된 자석 스크랩을 산을 이용하여 용해하고, 용해된 액상을 침전하고 분리하여 Nd를 얻는 공정이 제시되었다 [2-4]. 최근에는 NdFeB 스크랩을 Mg 용탕에 침지하여 자석 스크랩내의 Nd를 Mg 용탕 내부로 확산시킨 후 고액 분리 반응으로 이용하여 Nd이 함유된 Mg 액상을 얻고, 최종적으로는 Mg을 기화시켜 Nd를 얻는 방안이 제시되었다 [5-8]. 이러한 Mg 용

- 윤덕환 · 민홍: 석사과정, 채홍준: 연구원, 이진규: 교수

*Corresponding Author: Jin Kyu Lee

[Tel: +82-41-521-9388, E-mail: jklee71@kongju.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

탕을 이용한 NdFeB 자석의 재활용 방법은 건식 반응으로 습식반응과 같이 유해한 화학 물질이 필요하지 않고, 반응 공정이 비교적 단순하다는 장점이 있다.

최근 많은 연구가 이루어지고 있는 고온 기계적 특성이 우수한 Mg 합금은 Nd와 같은 희토류(rare earth, RE) 원소가 함유되어 있다 [9,10]. Mg-Nd-Zn-Zr 합금의 경우 Nd은 석출 강화 효과를 증진시키고 [11], Mg-Nd 합금의 경우 석출 입자들이 전위이동을 억제하여 크리프 저항성을 증가시키는 것으로 보고되었다 [12]. 또한 Mg계 벌크 비정질 합금의 경우에도 Nd를 첨가하여 비정질 형성능을 향상시킨 결과가 Mg-Ni-Nd 및 Mg-Cu-(Y, Nd) 합금계 등에서 보고되었다 [13,14]. 그러나 우수한 특성을 가지는 Mg 합금을 제조하기 위해 Nd와 같은 고가의 희토류 순금속을 사용하는 것은 경제적인 부분에서는 단점이 되고 있다. Mg 용탕을 이용한 NdFeB 자석 스크랩의 재활용 방법의 경우 중간 단계에서 Nd를 함유한 Mg 용탕이 얻어지고, 고액 분리 반응에 의해 Nd이 함유된 Mg 합금을 얻을 수 있으므로 [15,16], 이러한 Nd 함유 Mg 합금을 Nd를 포함하는 Mg 합금 제조에 활용할 수 있다면 NdFeB 자석 스크랩의 재활용 및 Mg 합금의 상용화 측면에서 경제적인 순환 소재 공정 및 제조 기술이 될 수 있다.

본 연구에서는 NdFeB 자석 스크랩의 순환 소재화 공정에서 얻어지는 Mg-Nd 합금을 이용하여 새로운 Mg계 벌크 비정질 합금을 제조하고 그 특성을 평가하고자 하였다. 이를 통하여 궁극적으로는 NdFeB 자석의 순환소재화 공정의 사례를 제시하고, 희토류를 포함하는 Mg 벌크 비정질 재료의 새로운 제조 공정을 제시하고자 한다.

2. 실험방법

그림 1은 Mg 용탕을 이용하여 NdFeB 자석 스크랩으로부터 Nd를 추출하는 공정의 모식도를 보여주고 있다 [5]. 공정 온도에서 Mg에 대하여 Nd은 충분한 고용도를 가지는 반면 Fe와 B는 극히 낮은 용해도를 가지므로 NdFeB

Fig. 1. Process for Nd extraction from Nd-Fe-B magnet scrap by Mg.

자석내의 Nd은 용탕내로 확산하게 되고, Fe와 B는 고상 상태로 잔류하게 된다. Nd을 포함하는 액상 Mg과 고상 Fe-B를 고액 분리하게 되면 액상의 Mg-Nd와 고상의 Fe-B를 얻을 수 있으며, Mg-Nd 액상으로부터 Mg을 기화시켜 Nd를 얻을 수 있고, 고상의 Fe-B은 철강용 소재로 활용될 수 있다 [5,6].

본 연구에서는 고액 분리에 의해 얻어지는 Mg-Nd 액상을 모합금으로 활용하여 Mg계 비정질 합금 제조에 활용하고자 하였다. Mg 용탕에 상용 NdFeB 자석 스크랩을 넣은 후 1073K에서 60분 동안 반응시킨 후 고액 분리하여 Mg-Nd 모합금을 제조하였다. 표 1은 본 연구에서 사용한 NdFeB 자석(Grade N35) 스크랩의 유도결합 플라즈마 분광 분석(ICP, ICPA-6300 Duo, Thermo Scientific) 결과를 보여주고 있다. 표 2는 Mg 용탕 추출법으로 제조된 Mg-Nd 모합금의 유도결합 플라즈마 분광 분석 결과를 보여주고 있으며, Nd 이외에도 Gd과 Pr이 소량 포함되어 있는 것을 알 수 있다.

제조된 Mg-Nd 모합금과 Mg(99.9%), Cu(99.9%), Nd(99.9%), Gd(99.9%)의 원소를 혼합하여 고주파 유도

Table 1. Overall composition of NdFeB magnet scrap (Grade N35) by ICP analysis

Element	Fe	Nd	Gd	Pr	B	Al	Nb
(wt%)	72.06	17.95	6.66	3.88	0.96	0.90	0.14

Table 2. Overall composition of Mg-Nd byproduct obtained from the recycling process of NdFeB magnet scrap through liquid metal extraction by ICP analysis

Element	Mg	Nd	Gd	Pr	Al	Fe	Nb	B
(wt%)	79.34	12.54	3.6	3.83	0.32	0.21	0.07	0.06

용해로를 이용하여 고순도의 Ar(99.999%) 분위기 하에서 용해하여 Mg-Cu-Gd-Nd 합금을 제조하였다. 제조된 Mg-Cu-Gd-Nd 합금을 injection casting법을 이용하여 구리 몰드에 주조하여 지름이 2 mm인 봉상 형태의 비정질 합금을 제조하였다. 제조된 비정질 시편의 구조 분석을 위하여 X-선 회절(XRD, MiniFlex600, Rigaku)을 행하였고, $\text{CuK}\alpha_1(\lambda=1.5406 \text{ \AA})$ 을 이용하여 연속주사 방법으로 $20^\circ\sim 80^\circ$ 의 범위에서 $4^\circ/\text{min}$ 의 주사속도로 회절 도형을 얻었다. 비정질 합금의 유리전이 온도(glass transition temperature, T_g), 결정화 온도(crystallization temperature, T_x) 및 결정화 엔탈피(crystallization enthalpy, ΔH)는 시차 열분석기(DSC, DSC8000, PerkinElmer)를 이용하여 $373\sim 623 \text{ K}$ 의 범위에서 고순도(99.999%)의 Ar 분위기에서 20 K/min 의 속도로 승온하면서 측정하였다. 제조된 시편의 기계적 특성은 만능시험기(UTM, AG-X, SHIMADZU)를 이용하여 압축강도를 측정하였으며, 상온에서 $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 의 변형속도로 실시하였다. 강도 시험 후 파단면은 주사전자 현미경(SEM, MIRA LMH, TESCAN)을 이용하여 관찰하였다.

3. 실험 결과

본 연구에서 사용한 상용 NdFeB 자석 스크랩으로부터 얻어지는 Mg-Nd 모합금은 성분 분석결과 Nd 이외에도 Gd과 Pr을 일부 포함하고 있으므로, 본 연구에서는 Nd와 Gd을 포함하는 Mg-Cu-Gd-Nd 비정질 합금계를 설계하였으며, 상대적으로 소량 포함되는 Pr은 Mg 원소 조성에 포함하여 합금 설계를 진행하였다.

그림 2는 injection casting에 의해 제조된 직경 2 mm의 $\text{Mg}_{66.5-x}\text{Cu}_{28.5}\text{Gd}_x\text{Nd}_5$ ($x=4, 6, 8, 10 \text{ at\%}$) 벌크 비정질 합금의 X-선 회절도형을 나타내고 있으며, 비정질 상에서 나타나는 전형적인 halo pattern을 보여주고 있다.

그림 3은 제조된 $\text{Mg}_{66.5-x}\text{Cu}_{28.5}\text{Gd}_x\text{Nd}_5$ ($x=4, 6, 8, 10 \text{ at\%}$) 벌크 비정질 합금을 20 K/min 의 속도로 가열하면서 얻은 시차열분석 결과로서, 비정질상은 유리전이 온도 T_g 에서 유리 전이가 일어나 과냉각 액상영역을 거쳐서 결정화 온도 T_x 에서 결정상으로 상변화가 일어나는 것을 알 수 있다. Gd의 함량이 증가함에 따라 유리전이 온도 T_g 와 비정질 합금의 열적 안정성을 나타내는 결정화 온도 T_x 는 증가하는 것을 알 수 있으며, 과냉각 액상영역($\Delta T_x = T_x - T_g$)은 $\text{Mg}_{62.5}\text{Cu}_{28.5}\text{Gd}_4\text{Nd}_5$ 비정질 합금의 경우 가장 큰 56 K 의 값을 나타내었다. 또한 $\text{Mg}_{56.5}\text{Cu}_{28.5}\text{Gd}_{10}\text{Nd}_5$ 비정질 합금의 경우는 두 개의 겹쳐진 발열 피크를 보여주고 있고, 나머

Fig. 2. XRD traces obtained from the $\text{Mg}_{66.5-x}\text{Cu}_{28.5}\text{Gd}_x\text{Nd}_5$ ($x=4, 6, 8, 10 \text{ at\%}$) bulk metallic glasses.

Fig. 3. DSC curves obtained from the $\text{Mg}_{66.5-x}\text{Cu}_{28.5}\text{Gd}_x\text{Nd}_5$ ($x=4, 6, 8, 10 \text{ at\%}$) bulk metallic glasses.

Table 3. Thermal properties of $\text{Mg}_{66.5-x}\text{Cu}_{28.5}\text{Gd}_x\text{Nd}_5$ ($x=4, 6, 8, 10 \text{ at\%}$) bulk metallic glasses by DSC analysis

	$T_g(\text{K})$	$T_x(\text{K})$	$\Delta T_x(\text{K})$	$\Delta H(\text{J/g})$
$\text{Mg}_{62.5}\text{Cu}_{28.5}\text{Gd}_4\text{Nd}_5$	416	472	56	51.2
$\text{Mg}_{60.5}\text{Cu}_{28.5}\text{Gd}_6\text{Nd}_5$	420	475	55	60.7
$\text{Mg}_{58.5}\text{Cu}_{28.5}\text{Gd}_8\text{Nd}_5$	423	476	53	68.2
$\text{Mg}_{56.5}\text{Cu}_{28.5}\text{Gd}_{10}\text{Nd}_5$	428	477	49	62.5

지 비정질 합금들의 경우는 하나의 발열 피크를 보여주고 있다. 표 3은 제조된 $\text{Mg}_{66.5-x}\text{Cu}_{28.5}\text{Gd}_x\text{Nd}_5$ ($x=4, 6, 8, 10 \text{ at\%}$) 벌크 비정질 합금에서 얻어진 열분석 결과를 보여주고 있다.

제조된 벌크 비정질 합금의 기계적 특성을 평가하기 위해서 상온에서 압축강도 시험을 실시하였다. 그림 4는 injection

Fig. 4. Compressive stress-strain curves of the $\text{Mg}_{56.5}\text{Cu}_{28.5}\text{Gd}_{10}\text{Nd}_5$ and $\text{Mg}_{56.5}\text{Cu}_{28.5}\text{Gd}_{10}\text{Nd}_5$ bulk metallic glasses.

Fig. 5. Fracture surface of $\text{Mg}_{56.5}\text{Cu}_{28.5}\text{Gd}_{10}\text{Nd}_5$ bulk metallic glass.

casting으로 제조된 $\text{Mg}_{58.5}\text{Cu}_{28.5}\text{Gd}_{10}\text{Nd}_5$ 과 $\text{Mg}_{56.5}\text{Cu}_{28.5}\text{Gd}_{10}\text{Nd}_5$ 벌크 비정질 합금의 압축시험 결과를 보여주고 있다. 두 합금은 모두 약 850 MPa의 파단압축강도(fracture strength, σ_f)와 1.8%의 총 연신율(total strain, ϵ_f)을 나타내고 있고, 기존에 보고된 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ 벌크 비정질 합금의 650 MPa의 파단압축강도와 비교하여 200 MPa 정도의 높은 값을 나타내었다 [17]. 그림 5는 $\text{Mg}_{56.5}\text{Cu}_{28.5}\text{Gd}_{10}\text{Nd}_5$ 벌크 비정질 합금의 압축강도 시험 후 파단면의 형상을 보여주고 있으며, 비정질 합금의 전형적인 vein-like pattern을 보여주고 있다. 이러한 vein-like pattern은 일축 하중에서 변형이 일어날 때 시편 내부에서 국부적인 열의 발생과 자유부피의 증가로 인해 점성이 낮아져 불균일 변형이 일어나면서 형성되는 것으로 보고되고 있다 [18-20].

Table 4. DSC results obtained from the $\text{Mg}_{56.5}\text{Cu}_{28.5}\text{Gd}_{10}\text{Nd}_5$ bulk metallic glasses using Mg-Nd byproduct and using pure elements at different heating rates.

Heating rate (K/min)	Peak temperature, T_p (K)	
	Using pure elements	Using Mg-Nd byproduct
10	479	481
20	486	489
40	496	497

Fig. 6. Kissinger plots of the $\text{Mg}_{56.5}\text{Cu}_{28.5}\text{Gd}_{10}\text{Nd}_5$ bulk metallic glasses using Mg-Nd byproduct and using pure elements.

상용 NdFeB 자석 스크랩으로부터 얻어지는 Mg-Nd 모합금을 활용하여 제조된 Mg-Cu-Gd-Nd 벌크 비정질 합금과 순수한 원소를 이용하여 제조된 Mg-Cu-Gd-Nd 벌크 비정질 합금의 열적 안정성을 비교하기 위해서 Kissinger 식을 이용하였다. Kissinger 식은 비정질 합금의 결정화 반응에 대한 활성화 에너지를 얻기 위해 많이 활용되고 있으며 [21], 관계식은 다음과 같다.

$$\ln\left(\frac{\alpha}{T_p^2}\right) = \frac{E}{RT} + C$$

이 식에서 T_p 는 결정화 발열피크 온도(K), α 는 시차열분석에서의 승온 속도(K/s), R 은 기체상수(8.314 J/K·mol)를 의미한다. 표 4는 여러 승온 속도(10, 20, 40 K/min)로 측정된 상용 NdFeB 자석 스크랩으로부터 얻어진 Mg-Nd 모합금을 활용하여 제조된 $\text{Mg}_{56.5}\text{Cu}_{28.5}\text{Gd}_{10}\text{Nd}_5$ 벌크 비정질 합금과 순수한 원소를 이용하여 제조된 $\text{Mg}_{56.5}\text{Cu}_{28.5}\text{Gd}_{10}\text{Nd}_5$ 벌크 비정질 합금의 시차열분석 결과를 보여주고 있다. 표 4에서 얻어진 각 합금의 결정화 피크 온도를 이용하여 $\ln(\alpha/T_p^2)$ 와 $1/T_p$ 의 Kissinger plot을 그림 6에 나타내었으

Table 5. Overall composition of $\text{Mg}_{56.5}\text{Cu}_{28.5}\text{Gd}_{10}\text{Nd}_5$ bulk metallic glass using Mg-Nd byproduct by ICP analysis

Element	Mg	Cu	Gd	Nd	Pr	Al	Fe
(at%)	54.91	29.38	9.38	5.53	0.70	0.06	0.04
(wt%)	24.03	33.62	26.56	14.36	0.39	0.03	0.04

며, 이때 얻어진 값들을 선형 회귀하여 얻은 직선의 기울기로부터 결정화에 대한 활성화 에너지를 계산하였다. 순수한 원소를 이용하여 제조된 $\text{Mg}_{56.5}\text{Cu}_{28.5}\text{Gd}_{10}\text{Nd}_5$ 벌크 비정질 합금의 활성화 에너지는 172 KJ/mol이며, NdFeB 자석 스크랩으로부터 얻어지는 Mg-Nd 모합금을 활용하여 제조된 $\text{Mg}_{56.5}\text{Cu}_{28.5}\text{Gd}_{10}\text{Nd}_5$ 벌크 비정질 합금의 활성화 에너지는 165 KJ/mol로 계산되었다.

4. 고 찰

본 연구에서 비정질 합금 제조에 사용한 NdFeB 자석 스크랩으로부터 얻어진 Mg-Nd 모합금은 Nd와 Gd를 포함하고 있으므로, 두 원소를 포함하는 Mg계 비정질 합금계인 Mg-Cu-Gd-Nd 합금계를 설계하였다. 일반적으로 우수한 비정질 형성능을 갖기 위해서는, 3개 이상의 원소를 포함하는 다성분계 시스템과 구성 원소들 사이에 큰 음의 혼합열(heat of mixing) 및 주요 구성 원소들 사이에 약 12% 이상의 큰 원자반경 차이를 가져야 한다는 경험법칙이 알려져 있다 [22]. 기존 연구에 의하면 이런 경우 액상의 충전 밀도(packing density)가 높고, 낮은 온도까지 안정한 상태로 유지하여 원자의 이동도가 감소하고, 결정상의 핵생성이 억제되어 비정질 형성능이 향상되는 것으로 보고되었다 [22]. 본 연구에서 제안된 Mg-Cu-Gd-Nd 합금계의 경우, 기존에 보고된 Mg-Cu-Gd 3원계에 비해 4원계 다성분계 시스템을 기본으로 하고 있으며, Gd와 Nd는 상태도상에서 서로 고용체를 이루고 있다. 또한 구성원소의 원자 반경은 Mg 1.6 Å, Cu 1.28 Å, Gd 1.8 Å, Nd 1.82 Å로 Nd와 Gd는 Mg과는 약 13%, Cu와는 약 41%의 큰 원자반경 차이를 가지고 있고, 구성 원소들 간의 혼합열은 Mg-Cu -3 kJ/mol, Mg-Gd -6 kJ/mol, Mg-Nd -6 kJ/mol, Cu-Gd -22 kJ/mol, Cu-Nd -22 kJ/mol로 큰 음의 혼합열을 가지는 것을 알 수 있으며, 이로부터 Mg-Cu-Gd-Nd 합금 시스템은 비정질 형성능 향상을 위한 경험법칙을 모두 충족시키는 것을 알 수 있다. 그러므로 기존 Mg-Cu-Gd 합금계 대비 Nd가 첨가된 Mg-Cu-Gd-Nd 합금계는 액상의 구조를 좀 더 조밀하게 만들어 액상내의 원자의 이동도를 감소시키고, 그 결과 액상 내에서 핵생성과 결정상 성장을 위한 원자들의 재배열의 속도가 감소하여 결정상의

핵생성이 억제되어 비정질 형성능이 증가하는 것으로 판단된다.

본 연구에서 사용한 NdFeB 자석 스크랩으로부터 얻어지는 Mg-Nd 모합금은 소량의 Gd, Pr과 극미량의 Al, Fe를 포함하고 있으므로, 이러한 Mg-Nd 모합금을 이용하여 제조된 Mg-Cu-Gd-Nd 합금 역시 소량의 Pr, Al, Fe 등의 원소를 포함하고 있을 것으로 판단되어, Mg-Nd 모합금을 사용하여 제조된 벌크 비정질 합금에 대하여 유도결합 플라즈마 분광 분석을 실시하였다. 표 5는 Mg-Nd 모합금을 사용하여 제조된 $\text{Mg}_{56.5}\text{Cu}_{28.5}\text{Gd}_{10}\text{Nd}_5$ 벌크 비정질 합금의 유도결합 플라즈마 분광 분석 결과를 보여주고 있으며, 제조된 $\text{Mg}_{56.5}\text{Cu}_{28.5}\text{Gd}_{10}\text{Nd}_5$ 벌크 비정질 합금은 소량의 Pr과 극미량의 Al, Fe 원소를 포함하고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 NdFeB 자석 스크랩으로부터 얻어진 Mg-Nd 모합금을 활용하여 제조된 Mg-Cu-Gd-Nd 벌크 비정질 합금은 기존의 고순도의 원소만으로 제조된 벌크 비정질 합금과는 달리 스크랩에 함유되어 있는 미량 원소가 포함되어도 비정질 형성이 가능함을 보여주고 있다. 제조된 Mg-Cu-Gd-Nd 벌크 비정질 합금에 소량 포함된 Pr 원소의 경우 원자반경은 1.82 Å으로 Mg, Cu 등의 주요 구성 원소와 12% 이상의 원자 반경을 가지고 있으며, 혼합열의 경우 Mg과는 -6 kJ/mol, Cu와는 -22 kJ/mol의 음의 혼합열을 가지는 것을 알 수 있다. 그러므로 이러한 소량의 Pr의 첨가는 비정질 형성능 향상을 위한 경험 법칙을 충족시키는 것을 알 수 있으며, 비정질 형성능 향상에 기여하는 것으로 판단된다. 그림 7은 injection casting시 직경 2 mm 이상의 벌크 비정질 합금이 형성되는 영역을 유사 3원 조성도(pseudo ternary composition diagram)에 나타내었으며, 넓은 조성 영역에서 비정질이 형성되는 것을 보여주고 있다.

그림 4에 나타낸 바와 같이 기계적인 강도도 기존에 보고된 Mg-Cu-Gd 벌크 비정질 합금에 비해 약 200 MPa 정도의 높은 값을 나타내었다. Mg-Cu-Gd-Nd 벌크 비정질 합금의 향상된 강도값은 구성 원자들 간의 원자 반경 차이와 큰 음의 혼합열에 의한 구성 원자들 사이에는 강한 결합력과 조밀한 원자 충전 배열(dense randomly packed atomic configurations)에 기인하는 것으로 판단된다 [17].

그림 6의 활성화 에너지 값으로부터 Mg-Nd 모합금을

Fig. 7. Bulk metallic glass forming region in the pseudo ternary Mg-Cu-(Nd, Gd) system.

활용하여 제조된 비정질 합금은 순수한 원소만을 이용하여 제조된 동일한 조성의 벌크 비정질 합금과 유사한 열적 안정성을 가지고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 NdFeB 자석 스크랩의 순환소재화 과정에서 얻어진 Mg-Nd 모합금을 활용한 Mg-Cu-Gd-Nd 벌크 비정질 합금의 제조는 NdFeB 자석 스크랩의 순환소재화 및 이를 활용한 새로운 Mg계 벌크 비정질 합금의 제조라는 측면에서 의미가 있다고 할 수 있고, 특히 고가의 희토류를 포함하는 벌크 비정질 합금의 경제성 있는 제조 공정에 적용될 수 있을 것으로 판단된다. 또한 Mg계 벌크 비정질 합금뿐만 아니라 Nd, Gd 등의 희토류를 포함하는 고강도 Mg 합금 제조 및 개발에도 적용될 수 있을 것으로 기대된다. 더 나아가 그림 1의 Mg 용탕을 이용한 NdFeB 자석 스크랩으로부터 Nd를 추출하는 공정의 모식도에 나타난 것처럼, 고액 분리 공정을 이용하여 Fe-B 모합금을 얻을 수 있으며, 이러한 Fe-B 모합금은 Fe계 합금 제조에도 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

5. 결 론

1. 본 연구에서는 NdFeB 자석 스크랩의 순환 소재화 공정에서 얻어지는 Mg-Nd 합금을 이용하여 새로운 Mg-Cu-Gd-Nd 벌크 비정질 합금을 성공적으로 개발하였다.

2. 제조된 $Mg_{66.5-x}Cu_{28.5}Gd_xNd_5$ ($x=8, 10$ at%) 벌크 비정질 합금은 약 850 MPa의 압축파단강도와 1.8%의 총 연

신율을 나타내었다.

3. NdFeB 자석 스크랩의 순환 소재화 공정에서 얻어지는 Mg-Nd 합금을 이용하여 제조된 $Mg_{56.5}Cu_{28.5}Gd_{10}Nd_5$ 벌크 비정질 합금은 순수한 원소만을 이용하여 제조된 동일한 조성의 벌크 비정질 합금과 유사한 열적 안정성을 가졌다.

4. NdFeB 자석 스크랩으로부터 얻어진 Mg-Nd 모합금을 활용한 Mg-Cu-Gd-Nd 벌크 비정질 합금의 제조 방법은 Nd, Gd, Pr 등의 희토류를 포함하는 Mg계 벌크 비정질 합금 및 고강도 Mg 합금의 제조에 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 2015년 공주대학교 학술연구지원사업의 연구 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J. H. Jo, *J. Korea Soc. Waste Manag.* **32**, 500 (2015).
2. J. W. Lyman and G. R. Palmer, *High Temp. Mater. Processes* **11**, 175 (1993).
3. T. Uda, *Mater. Trans. JIM* **43**, 55 (2002).
4. M. Firdaus, M. A. Rhamdhani, Y. Durandet, W. J. Rankin, and K. McGregor, *J. Sustain. Metall.* **2**, 276 (2016).
5. O. Takeda, T. H. Okabo, and Y. Umetsu, *J. Alloy. Compd.* **392**, 206 (2005).
6. T. Okabe and Y. Umetsu, *J. Alloy. Compd.* **408-412**, 387 (2006).
7. T. Akahori, Y. Miyamoto, T. Saeki, M. Okamoto, and T. H. Okabe, *J. Alloy. Compd.* **703**, 337 (2017).
8. V. Raghavan, *J. Phase Equilibria Diffus.* **27**, 292 (2006).
9. X. Jin, W. Xu, D. Shan, C. Lin, and Q. Zhang, *Met. Mater. Int.* **23**, 434 (2017).
10. S. W. Nam, *Korean J. Met. Mater.* **55**, 209 (2017).
11. A. R. Natarajan, E. L. S. Solomon, B. Puchala, E. A. Marquis, and A. Van der Ven, *Acta Mater.* **108**, 367 (2016).
12. D. Choudhuri, N. Dendge, S. Nag, M. A. Gibson, and R. Banerjee, *Metall. Mater. Trans. A* **44**, 2905 (2013).
13. Y. Li, H. Y. Liu, and H. Jones, *J. Mater. Sci.* **31**, 1857 (1996).
14. Q. Zheng, H. Ma, E. Ma and J. Xu, *Scripta Mater.* **55**, 541 (2006).
15. H. J. Chae, Y. D. Kim, B. S. Kim, J. G. Kim, and T. S. Kim, *J. Alloy. Compd.* **586**, S143 (2014).

16. M. Sun, X. Hu, L. Peng, P. Fu, W. Ding, and Y. Peng, *J. Mater. Process Tech.* **218**, 57 (2015).
17. G. B. Liu, P. Gao, S. Q. Yang, Z. Xue, and M. L. Zhang, *J. Alloy. Compd.* **588**, 59 (2014).
18. F. Spaepen, *Acta Metall.* **25**, 407 (1977).
19. A. S. Argon, *Acta Metall.* **27**, 47 (1979).
20. H. J. Lemeay, H. S. Chen, and T. T. Wang, *Metall. Trans.* **3**, 699 (1972).
21. H. E. Kissinger, *Anal. Chem.* **29** 1702 (1957).
22. A. Inoue, *Acta Mater.* **48**, 279 (2000).