B 13

환원확산법에 의한 Sm-Fe-N계 희토류 영구자석 재료의 제조에 관한 기초연구

A Fundamental Study on the Production of Sm-Fe-N system of the Rare Earth Permanent Magnet Materials by the Reduction and Diffusion process.

충남대학교 대학원 금속공학과 이인호*, 류성남, 강길구
충남대학교 Post Doc. 송창빈
충남대학교 금속공학과 조통래

1. 서 론 : 최근 환원확산법(이하 R-D process로 약한다.)은 자원적으로 빈약하고 고가인 희토류금속을 포함하는 기능성재료(희토류 영구자석, 광자기기록용타켓재료, 수소저장합금등)의 제조에 효율성이 높은 프로세스로써 외국의 희토류 기능소재의 제조사들은 대부분 이 프로세스를 채택하고 있다. 그러나 이들의 기술적인 knowhow는 각 제조사들이 보유하여 거의 보고되고 있지 않으며, R-D process에 대한 몇몇의 기초연구의 보고[1,2]에 의하면, 아직 환원확산반응에는 불확실한 점이 많다. 따라서, 본 연구에서는 최근 RE-Fe계 희토류 영구자석으로 개발되어 활발한 연구가 진행되고 있는 $Sm_2Fe_{17}N_x$계[3] 희토류 영구자석 재료의 제조를 위한 일환으로서 Sm_2Fe_{17}금속간화합물을 일차적으로 제조하였다.

주요한 검토항목으로서는 Ca환원제의 첨가량, R-D반응의 적절한 반응온도 및 시간, 그리고 최종시료로 부터 Sm의 수율(Yield), 잔존 Ca 및 산소 (O_2)의 함유량을 조사하였다.

2. 실험방법 : 실험에 사용한 시료의 원료는 순도가 각각 99.9%의 Sm_2O_3, Fe분말 (+325~-200mesh) 과 순도 99%의 5mesh정도의 Ca칩을 사용했다. 시료는 목표조성에 맞추어 전량 2.5g이 되도록 정확하게 천평하여 막자사발로 혼합해서 사용했다. 준비한 시료는 Ta도가니에 넣어 뚜껑을 덮고, stainless steel제 holder로 고정해서 Ar가스 분위기에서 소정온도, 소정시간 R-D실험을 행했다. 얻어진 합금 시료는 막자사발로 분쇄(-100mesh)하여 XRD에 의한 상을 관찰하였으며, 일부의 시료는 세정 및 건조후 I.C.P.분광분석으로 정량분석을 실시했다.

3. 실험결과 및 고찰 : 일반적으로 R-D법에서는 희토류산화물(RE_2O_3)의 수율과 증기압이 높은 Ca의 휘발 손실을 고려해서 환원에 필요한 이론양의 2.0배정도까지의 Ca를 첨가한다. 본 연구에서는 Ca의 양을 1.0~1.6배 범위로 변화시켜 실험한 결과 이론량의 1.4배정도가 적당하며, 그 이상을 첨가할 경우 오히려 최종시료에 Ca의 잔존량이 많은 것으로 나타났다. Fig. 1은 900℃, 1h에서 Ca량을 변화시켜 R-D 반응후 XRD로 측정한 결과이다. 또한 환원시간과 온도를 변화시켜 검토한 결과 온도가 1100℃정도로 높게되면 환원반응은 매우 빠르게 종료됨을 알았다. 한편 확산반응에 대해서는 Fig. 2에 Sm-Fe 2원계 평형상태도[4]에 보이는 바와 같이 $SmFe_2$, $SmFe_3$, Sm_2Fe_{17}상의 3개의 금속간화합물이 존재함을 알 수 있으며, 본 실험의 온도범위 1000~1150℃로서 1100℃, 4h의 시료에서 Sm_2Fe_{17}상이외에 중심부에 Fe가 크게 잔류함이 관찰되었다. 이것은 확산반응조건의 불충분하기보다는 Sm의 증발손실등으로 사료되어 Sm_2O_3의 양을 목표조성보다 1.5배~1.1배로 첨가하여 실험한 결과 Sm_2O_3을 이론량의 1.1배를 첨가하고 1150℃, 4h의 R-D반응을 행한 시료에서 Sm_2Fe_{17}의 단일상을 얻을 수 있었다. 최종적으로 잔류 CaO의 제거를 위하여 세정 및 건조후 XRD로 측정하여 Liu들의 Data[5]와 비교한 결과를 Fig. 3에 나타냈으며 Sm_2Fe_{17}상이 서로 일치함을 알 수 있었다.

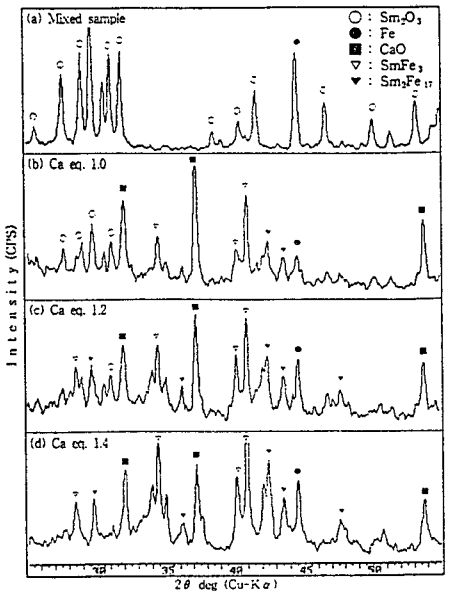

Fig. 1 XRD patterns of (a) as-mixed sample and of samples after the R-D process at 900℃ for 1h with Ca stoichiometry multipliers of (b) 1.0, (c) 1.2 and (d) 1.4.

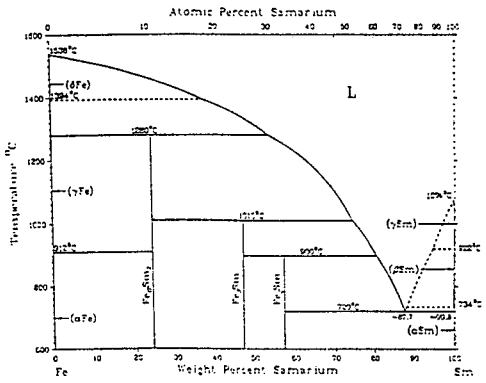

Fig. 2 Phase diagram of the Sm-Fe binary system adopted by Massalski.

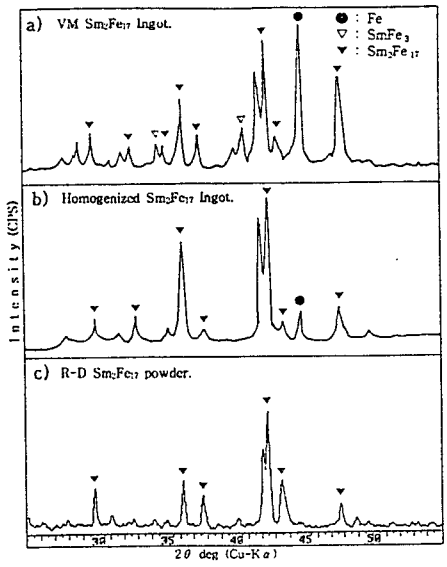

Fig. 3 XRD patterns of (a) as-cast, (b) as-homo -genized VM Sm_2Fe_{17} Ingot and (c) R-D Sm_2Fe_{17} powder.

4. 참고문헌 :

1) 小川 修, 資源素材學會誌, Vol.106, No.13, 773~779, (1990)
2) 宋, 小川, 資源素材學會誌, Vol.110, No.6, 487~491, (1994)
3) J.M.D. Coey and H. Sun, J. Magn. Magn. Mater. 87 (1990) L251.
4) Massaski, T.B.: Binary Alloy Phase Diagram, ASM, Metals Park, Ohio, Vol.2,p.1109 for the Sm-Fe system, (1980)
5) T.Y. Liu, W.C. Chang, C.J. Chen, T.Y. Chu, and C.D. Wu, IEEE Trans. Magn., 28, 2593 (1992)