

환원-확산법에 의한 Sm-Fe 합금분말 제조시 Sm₂O₃ 첨가량의 영향

곽 훈 · 이정구* · 최철진
한국기계연구원 부설 재료연구소 기능재료연구본부

The Effect of Excess Samarium Oxide on the Preparation of Sm-Fe Alloy Powder by Reduction-diffusion Method

Hun Kwak, Jung Goo Lee* and Chul Jin Choi

Functional Materials Division, Korea Institute of materials Science,
531 Changwondaero, Changwon 631-831, Korea

(Received August 5, 2009; Revised August 21, 2009; Accepted September 7, 2009)

Abstract To produce alloy powders with only Sm₂Fe₁₇ single phase by reduction-diffusion (R-D) method, the effect of excess samarium oxide on the preparation of Sm-Fe alloy powder during R-D heat treatment was studied. The quantity of samarium oxide was varied from 5% to 50% whereas iron and calcium were taken 0% and 200% in excess of chemical equivalent, respectively. The pellet type mixture of samarium, iron powders and calcium granulars was subjected to heat treatment at 1100°C for 5 hours. The R-D treated pellet was moved into deionized water and agitated to separate Sm-Fe alloy powders. After washing them in deionized water several times, the powders were washed with acetic acid to remove the undesired reaction products such as CaO. By these washing and acid cleaning treatment, only 0.03 wt% calcium remained in Sm-Fe alloy powders. It was also confirmed that the content of unreacted α -Fe in Sm₂Fe₁₇ matrix gradually decreased as the percentage of samarium oxide is increased. However, there was no significant change above 40% excess samarium oxide.

Keywords : Reduction-diffusion method, Sm₂Fe₁₇, magnetic powder

1. 서 론

최근 녹색성장을 위한 에너지 고효율 이용이라는 사회적 요구에 따라 고성능 희토류 영구자석이 다시 주목을 받고 있다. 희토류 영구자석은 Alnico나 Ferrite 영구자석 등에 비하여 고가이지만, 높은 자기적 특성((BH)max기준으로 Ferrite의 13배, Alnico의 3배정도) 때문에 MRI, CD, 에어컨 등 각종 전기·전자기기에서의 수요는 물론, 차세대 하이브리드/전기자동차의 경량화·고성능화를 위한 모터용 영구자석으로도 그 수요가 폭발적으로 증가할 것으로 예상된다[1, 2].

희토류-철계 금속간 화합물 중에서 Th₂Zn₁₇ 결정구조를 가지는 Re₂Fe₁₇계 화합물은 실온에서도 안정하

여 2:17 조성의 단일상을 유지한다. 자기 모멘트가 큰 Fe 함량이 높기 때문에 Re₂Fe₁₇ 화합물은 포화자화값이 크며 제조가 용이하므로 자성재료로써 많은 연구가 이루어져 왔다. 그러나 실온에서 일축자기 이방성의 결여와 극히 낮은 큐리온도 때문에 실용화에는 어려움이 있다[3]. 한편, Re₂Fe₁₇ 화합물 중의 하나인 Sm₂Fe₁₇을 질화처리 하여 얻어지는 Sm-Fe-N계 자석은 Nd₂Fe₁₄B계 자석에 버금가는 포화자화값(M_s=1.5T)을 가지고 있을 뿐만 아니라, 큰 일축결정 자기이방성(H_A=260 KG)과 높은 큐리온도(약 480°C 정도)를 가지고 있기 때문에 제조단가 저감과 고특성화만 달성 된다면 향후 그 이용이 크게 확대 될 것으로 예상된다[2].

이러한 Sm-Fe-N계 자성분말은 크게 Sm₂Fe₁₇ 포함

*Corresponding Author : [Tel : +82-55-280-3606; E-mail : jglee36@kims.re.kr]

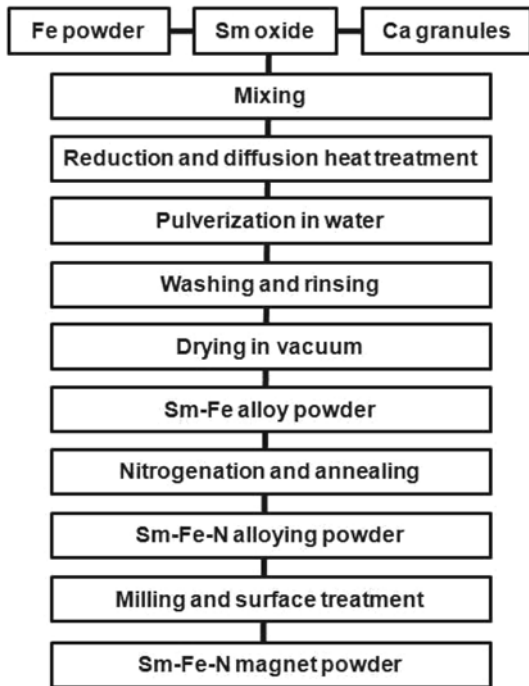


Fig. 1. A typical process of preparing Sm-Fe-N magnetic powder by reduction-diffusion (R-D) method.

금 제조공정과 질화공정에 의해 제조되어 지는데, 모 합금은 주로 용해주조법[4], 환원-확산법[5, 6] 그리고 최근에는 습식법[7] 등에 의해 제조되어 진다. 이 중에서 환원-확산법은 1) Sm에 비해 상대적으로 저가인 Sm₂O₃를 이용하며, 2) 반응 후 미분이 얻어지므로 파쇄공정이 필요 없고, 3) 저온공정이기 때문에 저렴한 비용으로 고품질의 자성분말을 제조할 수 있는 방법이다. 일반적인 환원-확산법에 의한 Sm-Fe-N계 자성분말 제조 공정을 그림 1에 나타내었다. 이러

한 장점 때문에 이 방법은 이미 Sm-Co와 Nd-Fe-B계 자석재료 제조에 상업적으로 이용되고 있다[8, 9]. 하지만 지금까지 환원-확산법에 의한 Sm-Fe-N계 자성분말 제조에 관해서는 체계적인 연구가 이루어지지 않아 상업적 제조방법으로의 채택이 미흡한 실정이다. 따라서, 본 연구그룹은 환원-확산법을 이용하여 고품질 Sm-Fe-N계 자성분말을 제조할 목적으로 각 단계별로 체계적인 연구를 수행하고 있다.

고품질의 Sm-Fe-N계 자성분말 제조의 1단계인 모 합금 제조공정에서 가장 중요한 것은 Sm과 Fe의 Stoichiometry를 맞추는 것이다. 하지만 Sm이 Fe보다 증기압이 훨씬 높아 모합금 제조과정에서 조성을 정밀 제어하는 것이 매우 어렵다. 조성 제어에 실패를 하게 되면 미반응 잔류 α -Fe가 생성이 되어 Sm₂Fe₁₇ 단상 분말을 제조할 수 없게 된다. 본 연구에서는 Sm₂Fe₁₇ 단상 분말을 제조할 목적으로 환원-확산 처리시 Sm oxide의 첨가량 변화가 제조된 Sm-Fe합금 분말에 미치는 영향에 대해 살펴보고 있다.

2. 실험방법

환원-확산공정에 사용된 원료분말로는 carbonyl Fe 분말(Kojundo Co., 순도 99.xx%, 입도 3-5 μ m), Sm₂O₃ 분말(Kojundo Co., 순도 99.99%)과 환원제로 Ca granule(순도 99.5%)를 사용하였다[10].

먼저 환원-확산반응을 균일하게 할 목적으로 원료 분말을 3차원 혼합기로 건식 혼합하였다. 이때, Fe는 이론당량으로 하고 증기압이 높은 Sm₂O₃는 이론당량보다 5~50 wt.%까지 과량으로 첨가하였다. Sm₂O₃의 환원제 역할을 하는 Ca 또한 증기압이 높으나, 수세공정에 의해 제거가 용이하므로 이론당량의 300

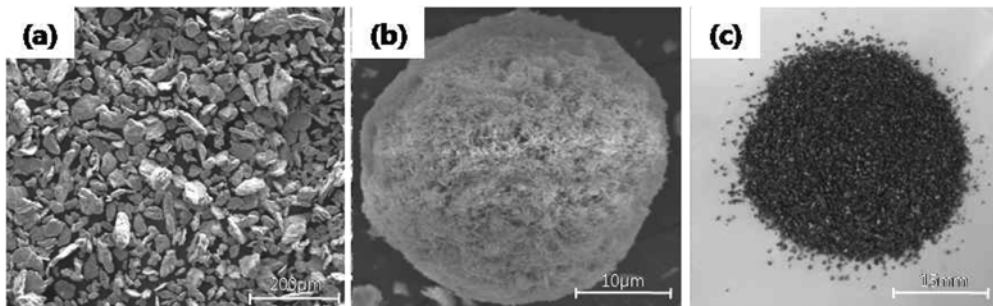


Fig. 2. Raw materials. (a) Fe Powder, (b) Sm₂O₃ Powder and (c) Ca granule

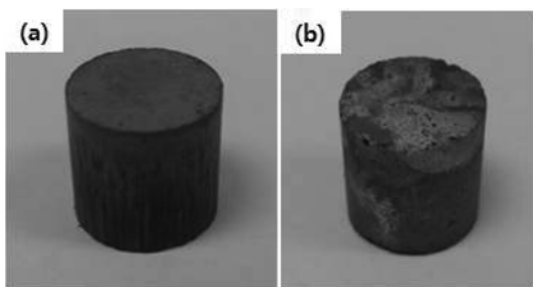
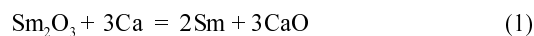


Fig. 3. Typical photographs of pellet type samples (a) before R-D reaction and (b) after R-D reaction.

wt.%를 첨가하였다. 이렇게 혼합된 분말을 약 13 MPa의 압력으로 일축 가압하여 직경 16 mm의 pellet type 시편을 제작하였다(그림 3(a)). 일축 가압을 한 이유는 분말들을 보다 치밀하게 접촉시켜 반응성을 높이기 위함이다. 이 시편을 SUS crucible에 넣고 반 밀봉상태로 하여 관상로에 삽입 후 Ar분위기 하에서 1100°C, 5시간동안 환원-화산반응을 위한 열처리를 실시하였다. 환원-화산반응 후 얻어진 시편을 증류수에 투입하여 자발 붕괴시켜 분말상의 시편을 얻었다. 증류수에 의한 몇 차례의 수세를 실시한 후 잔류 Ca를 제거하기 위하여 2 wt%의 acetic acid 수용액으로 산세처리를 실시하였다. 이렇게 얻어진 분말을 XRD(Regaku, D-Max 2200) 및 SEM(JEOL, JSM-5800)을 이용한 분석을 통하여 Sm₂O₃ 첨가량 변화에 따른 Sm-Fe 합금상 형성 거동을 살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

환원-화산반응시 고온 분위기에서 Sm₂O₃은 Ca에 의해 다음과 같은 환원반응을 일으킨다.



이 반응은 발열반응으로 약 840°C 부근에서 Ca이 용융된 후 약 900°C에서부터 급격하게 일어난다는 열분석 결과가 보고되어 있다[11]. 본 실험에서는 이보다 200°C 높은 1100°C에서 실시하였기 때문에 식(1)의 반응이 충분히 진행되었다고 판단된다. 이처럼 Ca에 의해 환원된 Sm이 Fe분말 내부로 확산하여 Sm-Fe 합금이 형성된다. 환원-화산반응에 의한 Sm-Fe 합금형성의 반응식은 다음과 같다.



이와 같은 환원-화산반응에서 얻어진 반응 생성물은 Sm₂Fe₁₇을 주상으로 하는 Sm-Fe 합금과 CaO 및 미반응의 Ca으로 된 약간의 다공질성 소결체로 되어 있다. 그림 3(b)은 본 실험에서 얻어진 이러한 다공질성 소결체를 나타내고 있다. 그림 3(a)와 (b)는 각각 일축가압 후와 환원-화산반응 후의 pellet의 외형 사진이다. 원료분말의 혼합 후 일축가압한 시편은 어두운 회색빛(일부분의 검은색 줄무늬모양은 일축가압시 몰드에 의해 굽힌 자극)을 띄는데 반해, 성공적인 환원-화산반응 후에는 밝은 회색빛을 띄기 때문에 환원-화산반응 후 소결체의 색깔로도 대략적인 반응정도를 예측할 수 있다. 이렇게 얻어진 반응물은 손으로 눌러도 쉽게 부스러질 정도로 기계적 강도가 매우 약하며, 이것을 물속에 투입하면 아래와 같은 반응에 의해 자발 붕괴되어 분말상의 합금을 얻을 수 있었다.

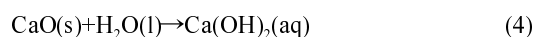
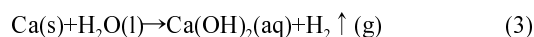


그림 4는 이러한 일련의 수제공정을 나타내고 있

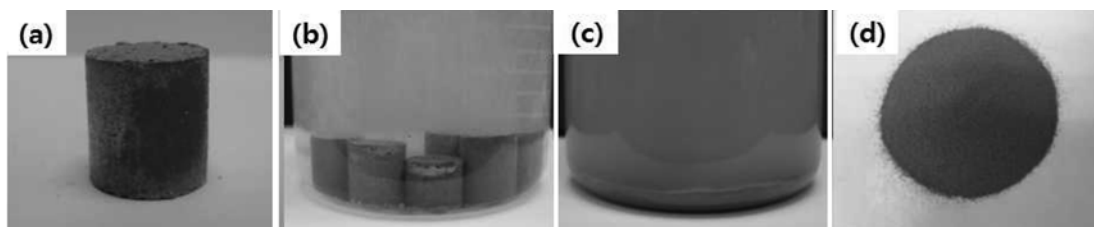


Fig. 4. A sequence of washing process. (a) porous sintered body, (b) generation of hydrogen gas by the reaction between Ca and H₂O, (c) collapse of porous sintered body and (d) Sm-Fe

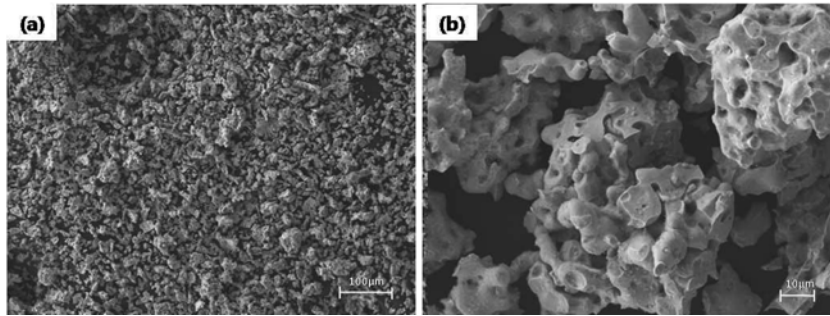


Fig. 5. Typical micrographs of the powders obtained by R-D process.

다. 환원-확산 반응물(그림 4(a))을 증류수에 투입하면 식 (3)의 반응에 의해 수소가스에 급격하게 발생(그림 4(b))함과 동시에 반응물이 붕괴되어 Ca(OH)₂ 비해 비중이 큰 Sm-Fe 합금분말은 쉽게 침전되고 증류수는 탁해진다(그림 4(c)). 이러한 수세공정을 수회 반복하여 Ca(OH)₂를 분리 제거한 후 Oven에서 건조하여 분쇄공정 없이도 수~수십 μm 크기의 Sm-Fe 합금분말을 얻을 수 있었다(그림 4(d)).

그림 5는 이렇게 하여 얻어진 최종분말의 SEM사진을 나타내고 있다. 초기 3-5 μm Fe분말이 환원-확산반응에 의해 어느 정도 입자성장이 진행되어 약 수 십μm 크기의 다공성 덩어리를 형성한 것을 알 수 있다. 표면에 나타난 기공들은 환원-확산반응 중 입자성장에 의해 형성된 것으로 사료되며, 이러한 분말의 외형은 Sm₂O₃ 첨가량에는 크게 의존하지 않았다. 하지만 이렇게 얻어진 분말은 다공질 형태로 되어 있어(그림 5(b)) 수세공정만으로 잔류 Ca이 완전히 제거되지 않았다. 이러한 잔류 Ca를 완전히 제거할 목적으로 수세공정 후 산세처리를 실시하였다[12]. 산세처리는 acetic acid 2 wt% 수용액으로 5-30분 동안 실시한 다음 잔류 Ca 제거 여부를 ICP-AES(Perkin Elmer, Optima 4300) 장치를 이용하여 분석하였으며, 그 결과를 그림 6에 나타내었다.

그림 6에서 알 수 있듯이 수세공정 후 잔류하는 약 3.3 wt%의 Ca은 산세처리에 의해 감소하여 약 15분 간의 산세처리에 의해 0.03 wt% 이하로 감소하였고 그 이후에는 큰 변화가 없음을 확인 할 수 있다.

그림 7은 Sm₂O₃를 이론당량보다 5-50%로 과량 첨가하여 환원-확산반응을 실시한 후 얻은 분말의 XRD 분석 결과를 나타내고 있다. 그림 7에서

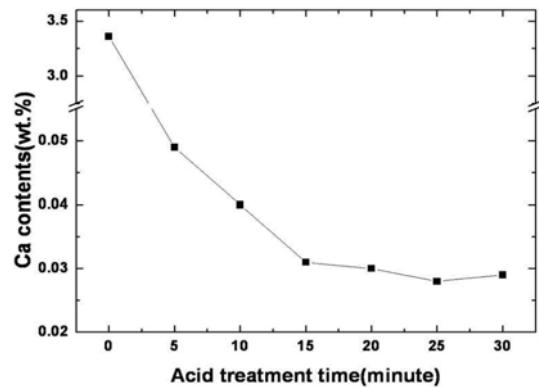


Fig. 6. Effect of acid cleaning treatment on Ca removal in R-D powder.

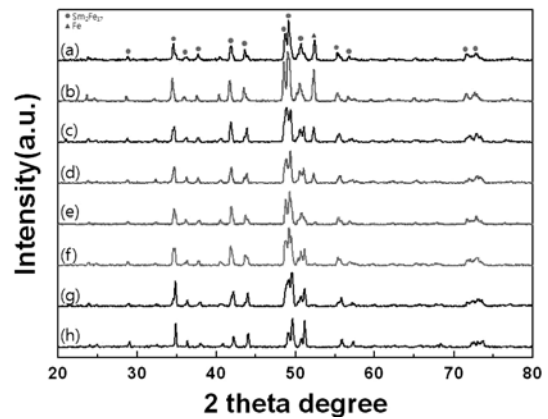


Fig. 7. XRD patterns of the powders obtained by R-D process. (a) Excess of Sm₂O₃ 5%, (b) Excess of Sm₂O₃ 10%, (c) Excess of Sm₂O₃ 15%, (d) Excess of Sm₂O₃ 20%, (e) Excess of Sm₂O₃ 25%, (f) Excess of Sm₂O₃ 30%, (g) Excess of Sm₂O₃ 40% and (h) Excess of Sm₂O₃ 50%

Sm₂O₃ 첨가량이 이론당량보다 5% 과잉 첨가 한 경우는 환원-확산반응 후 Sm₂Fe₁₇ 외에도 상당량의 α-

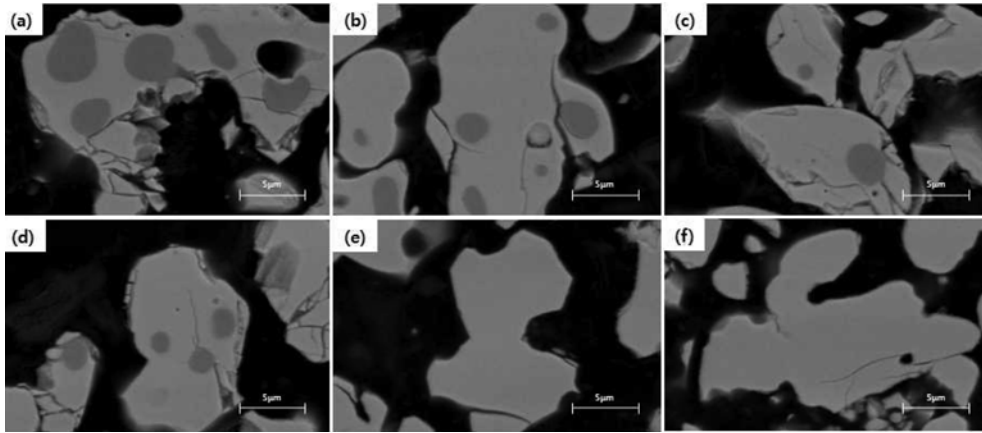


Fig. 8. XRD patterns of the powders obtained by R-D process. (a) Excess of Sm_2O_3 5%, (b) Excess of Sm_2O_3 10%, (c) Excess of Sm_2O_3 15%, (d) Excess of Sm_2O_3 20%, (e) Excess of Sm_2O_3 25%, (f) Excess of Sm_2O_3 30%, (g) Excess of Sm_2O_3 40% and (h) Excess of Sm_2O_3 50%

Fe가 존재하는 것을 알 수 있다. 하지만 Sm_2O_3 첨가량이 증가할수록 $\alpha\text{-Fe}$ 가 감소하여 Sm_2O_3 첨가량이 이론당량보다 30% 보다 과잉 첨가한 경우 $\alpha\text{-Fe}$ 가 거의 소멸하여 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 단상을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

그림 8은 그림 7의 XRD 분석한 분말의 단면 SEM사진을 나타내고 있다. 그림에서 검은색 콘트라스트 부분이 $\alpha\text{-Fe}$ 이고 회색부분이 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 임은 EDS분석을 통해 확인하였다. 그림 8에서 알 수 있듯이 환원-화산반응 후 주로 분말의 중앙부에 잔류하는 $\alpha\text{-Fe}$ 가 Sm_2O_3 첨가량의 증가와 함께 감소하여 Sm_2O_3 을 이론당량보다 40% 과잉 첨가 한 경우 완전히 사라지는 것을 확인할 수 있다. 그림 7의 XRD결과와 약 10% 정도의 차이는 XRD 분석시에는 X선의 침투깊이 때문에 분말 중앙부에 조금 남아 있는 잔류 $\alpha\text{-Fe}$ 의 검출이 힘들었기 때문으로 사료된다. 이러한 결과를 종합해 볼 때 환원-화산반응을 통해 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 단상 분말을 얻기 위한 최적의 Sm_2O_3 첨가량은 이론당량의 약 140%임을 알 수 있다.

이렇게 얻어진 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 단상 분말은 적절한 질화 공정 및 미세화공정을 통해 고풍성 자성분말로 제조되어 질 수 있다. 현재 본 연구그룹은 이러한 환원-화산공정에 의해 얻어진 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 단상분말을 이용하여 고풍성 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 자성분말 제조를 위한 공정 최적화 연구를 수행 중이다.

4. 결 론

본 연구에서는 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 단상 분말제조를 위한 환원-화산공정 최적화 연구의 일환으로 Sm_2O_3 첨가량이 환원-화산반응에 의해 제조된 Sm-Fe합금 분말에 미치는 영향에 대해 살펴보았다. 그 결과, Sm_2O_3 를 이론당량보다 5-50%로 과잉 첨가하였을 경우 Sm_2O_3 첨가량의 증가에 따라 잔류 $\alpha\text{-Fe}$ 의 양이 줄어드는 것을 확인할 수 있었으며, Sm_2O_3 를 약 40% 과잉으로 첨가했을 때 $\alpha\text{-Fe}$ 가 거의 제거되어 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 단상 분말이 형성되는 것을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] M. Katter, J. Wecker and L. Schultz: J. Appl. Phys., **70** (1911) 3188.
- [2] J. M. D. Coey and H. Sun: J. Magn. Mater., **87** (1990) L251.
- [3] J. P. Gavigan, D. Givord and H. S. Li: Concerted European action on Magnets, I.V. Mitchell (Ed.), London (1989) 163.
- [4] N. Imaoka et al.: J. Alloys Comp., **222** (1995) 73.
- [5] R. E. Cech: JOM, **26** (1974) 32.

- [6] A. Kawamoto et al.: IEEE Trans. Magn., **35** (1999) 3322.
- [7] V. R. Caffarena, T. Ogasaware, M. S. Pinho and J. L. Capitaneo: Latin American Applied Research, **36** (2006) 137.
- [8] H. Z. Gu and Y. P. Ye: Chin. Sci. Bull., **12** (1983) 735.
- [9] C. S. Herget: Proc. 8th Int. Workshop on Rare Earth Magnets and Their Applications, K. J. Strnet (ed), Cayton, OH (1985) 407.
- [10] J. C. Boareto et al.: Mater. Sci. Forum, **534-536** (2007) 1365.
- [11] C. B. Song: Korea Journal of Materials Research **8** (1998) 720.
- [12] A. Verma, R. K. Sidhu, S. Mahajan, and O. P. Pandey: J. Mater. Sci. Lett., **15** (1996) 2088.