

## 환원확산법에 의한 Sm-Co계 희토류 영구자석재료의 제조에 관한 연구

동경대학원 금속공학과 송창빈

### 1. 서 론

환원확산법(The Reduction-Diffusion Process: 이후 R-D법으로 약한다)은 1970년대 초에 미국의 Cech<sup>1)</sup>가 희토류 자석재료의 제조를 목적으로 개발된 프로세스로서, 비교적 저렴한 희토류 산화물을 Ca 혹은 CaH<sub>2</sub> 등의 환원제를 사용하여 비교적 낮은 온도에서 목적합금의 제조가 가능하므로, 이미 국외에서는 공업적으로 효율성이 높은 분말야금법으로 각광을 받고 있다. 그 적용범위로서는 SmCo<sub>5</sub>계 및 Nd-Fe-B계 희토류 자석재료의 제조는 물론, 최근에는 Tb-Fe계 광자기 기록용 타켓제의 제조에 적용되어, 종래의 용융법이나 Hot process 등보다 강도와 균질성에 있어서 우수하다는 보고가 있으며, 또한 수소저장용합금(LaNi<sub>5</sub>)의 제조에의 연구도 진행되고 있다.

한편, 희토류 영구자석중에서도 Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>계는 다량의 첨가원소로 R-D반응이 복잡하여 종래의 R-D법의 적용에 여러가지 난점이 있었다.

따라서 본 연구에서는 지금까지의 R-D법을 개량할 목적으로, R-D반응 후 Cu를 첨가하였으며, 또한 Zr은 용점이 높은 것을 고려해서 ZrO<sub>2</sub>를 첨가하면 확산이 용이하다는 결과가 확인되었으므로<sup>2)</sup>, 이하의 실험에는 ZrO<sub>2</sub>를 사용했다.

### 2. 실험방법

실험은 각 원소의 수율에 미치는 시료의 초기의 조성과 Ca첨가량의 검토에 의한 R-D법의 개량, 시차 열분석 및 XRD에 의한 환원온도와 환원시간의 검토, 시료의 균질화 후 자기적 특성을 측정했다. 사용한 원료의 순도는 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co, Fe, Cu, ZrO<sub>2</sub>의 각 분말이 99.9%, Ca칩은 99%의 것을 사용하여 소정량을 천평한후 혼합해서 Ta crucible에 넣고, 뚜껑을 닫아, S.S. holder로 고정하여 석영관의 Ar분위기속에서 R-D반응(1000~1200°C)을 시켰다. 얻어진 소정의 시료에 대해서는 XRD, I.C.P, LECO, VSM 등으로 측정 및 분석을 했다.

### 3. 실험결과 및 고찰

일반적으로 R-D법에서는, 희토류금속의 수율의 향상, 또한 Ca의 높은 증기압을 고려해서 희토류산화물의 환원에 필요한 이론량 1.5~2.0배의 Ca를 사용한다. 그러나 본 연구에서는 Ca량의 1.5~1.7배 정도에서 Sm의 수율이 최대를 나타냈지만, 특히 Cu와 Zr의 수율이 Ca량 1.2배 이상이 되면, 급격히 저하함을 알았다.

그 이유로서는 Cu의 경우, Cu와 Ca이 비교적 저온에서도 용체형성이 용이하며, Ca가 과잉으로 존재하면 Cu가 Ca중에 용해되어 화학포텐셜이 저하되므로 확산이 어렵게 됨을 알았다.

한편, Fig.1와 같이 Ca에 의한  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 의 환원반응과 R-D반응의 거동을 살펴보기 위해 시차 열분석(DTA)으로 검토한 결과 Ca의 용점(838~851°C) 부근에서 흡열반응과 발열반응이 일어나며, 꽤 단시간에 환원반응이 완료되지만, Cu를 첨가한 시료에서는 흡열반응이 810°C정도로 저하되는 것으로 Cu와 Ca가 상호반응하는 것이 확인되었다.

Ca의 양, 환원온도 및 환원시간에 대해서 XRD와 I.C.P에 의한 정성 및 정량 분석에 의한 결과, Ca에 의한  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 의 환원조건에 대해서는 Ca양은 이론량의 1.5배, 1100°C에서, 2시간 정도의 R-D반응이 적합하다는 것을 알게 되었다.

상기와 같은 R-D반응 조건하에서 얻어진 시료에 Cu를 첨가하여 Ar분위기 중에서 균질화, 다단시효처리한 후 자기특성을 용해법에 의한 것과 비교한 결과를 Table.1에 나타냈다.

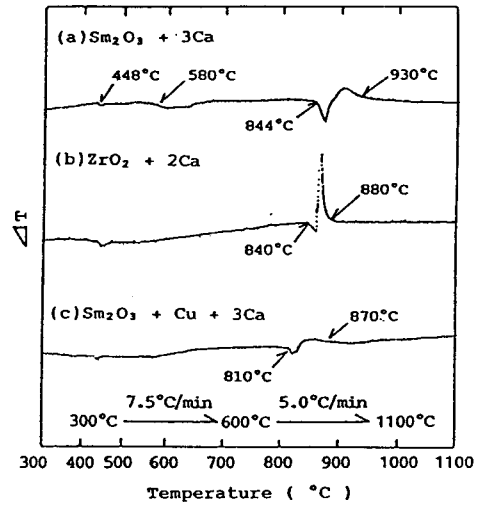


Fig.1 Result of the DTA.

Table 1 Oxygen contents and magnetic properties of samples prepared by the melting method and the R-D process.

Process	Saturation magnetization (emu / g)	Intrinsic coercive force (iH <sub>c</sub> )	Oxygen (wt%)
M. method	34.32	6.25	0.42
R-D process	32.51	6.03	0.65

## 4. 결 론

본 연구는, R-D법을 Sm-Co계 2-17type 희토류 영구자석재료의 제조에 적용하기 위한 기초연구의 일환으로서, 환원반응 후 Cu의 첨가, 그리고 금속분말의 Zr대신에 산화물을 첨가하여 Ca에 의한 환원거동과 각 원소의 조성제어에 중점적으로 검토를 했으며, 최종적으로 용융법에 의한 자기적 성질과 비교한 결과 동일한 조건하에서 Step Aging 한 시료에서는 거의 대등한 자성이 얻어졌다. 따라서, R-D법이 2-17type자석재료의 제조 가능성을 시사해 주었다.

### <참고문헌>

- 1) Cech, R.E: U.S.Patent No.3, 748.193
- 2) 宋·小川: 平成4年 資源·素材學會 分科研究會資料, [O]新素材 5~8, (1992)