

〈 論 文 〉

환원 · 확산법에 의한 2-17형 고성능 희토류영구자석 재료의 제조에 있어서 첨가원소의 영향

송창빈* · 조통래

충남대학교 공과대학 금속공학과 Post-Doc 연구원*

충남대학교 공과대학 금속공학과

Effects of Addition Elements on the Production of the 2-17 Type
High Performance of the Rare Earth Permanent Magnet
Materials by the Reduction and Diffusion Process

Chang-Been Song*, **Tong-Rae Cho**

Postdoctoral Researcher*

Dept. of Metallurgical Engineering, College of Engineering,
Chungnam National University

ABSTRACT

The reduction and diffusion process(R-D process) is an economical way to produce the functional materials which contain rare-earth elements and has been applied to the production of rare-earth magnet materials(SmCo_5 , $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$), magneto-optical(MO) target materials and hydrogen storage alloy, etc. However, because of difficult to control of the final composition, the R-D process has not been applied to production of the 2-17 type rare earth permanent magnet materials which contain several elements.

Therefore, this work was as a basic study for the production of the 2-17 type rare earth permanent materials with composition $\text{Sm}(\text{Co}_{0.72}\text{Fe}_{0.21}\text{Cu}_{0.05}\text{Zr}_{0.03})_{7.9}$ by the R-D process, the following were mainly examined : the amount of metallic calcium as a reductant, homogenization condition of the alloy after the R-D reaction, measuring of magnetic properties of the sample after step aging. The sample prepared by the R-D process contained a little more oxygen than that prepared by the melting method, however, showed almost the same magnetic properties.

KEY WORDS : Reduction-Diffusion Process, Metallic Calcium, 2-17 type Rare-Earth Magnet Materials, Homogenization, Step Aging.

1. 서 론

최근 고성능 희토류영구자석은 다른 자석재료에 비하여 매우 고가이지만 그 자기적 특성 때문에 가정용·산업용의 전기·전자기기의 고성능화는 물론, 소형화 및 경량화를 위하여 그 수요는 날이 급증하고 있다. 그 중 Sm-Co계의 $Sm_2(Co, Fe, Cu, Zr)_{17}$ 희토류영구자석(이하 2-17 type 이라 약한다.)은 (B·H)_{max}가 240kJ/m³을 넘는 고성능 자석¹⁾으로서, Nd-Fe-B계 자석에 비하여 Curie점이 훨씬 높을 뿐만 아니라, 내식성도 우수하여 특수 목적용으로 수요가 증대되고 있으며, 그 제조법에 있어서도 활발한 연구가 진행 중이다^{2),3)}.

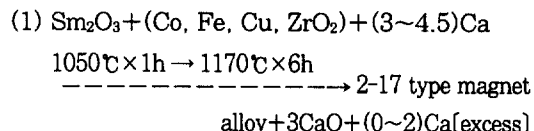
한편 환원·확산법(The Reduction and Diffusion Process, 이하 R-D process로 약한다.)은 1970년대 중반에 미국 GE사의 Cech⁴⁾가 Sm-Co계의 $SmCo_5$ 영구자석재료의 제조에 적용할 목적으로 개발되었으며, 고가인 희토류원소를 사용하지 않고 비교적 가격이 저렴한 희토류산화물(RE_2O_3)을 원료로 사용하므로 종래의 용융법에 비하여 제조원가를 절감할 수 있는 장점이 있다. 따라서 최근 외국에서는 희토류원소를 포함하는 기능성 신소재의 제조에 효율성과 경제성이 높은 제조법으로서 주목을 받고 있을 뿐만 아니라, $SmCo_5$, $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ 등 희토류 영구자석의 제조에 채택하고 있다. 그러나, 2-17 type 희토류자석은 Cu, Fe 및 Zr 등의 첨가원소가 필요하며, 이들 첨가원소에 의해 R-D reaction의 거동이 복잡하게 되기 때문에 R-D process의 적용이 불가능한 것으로 알려져 왔다.

따라서, 본 연구에서는 R-D process를 2-17 type 희토류 자석재료의 제조에 적용할 목적으로 Sm($Co_{0.72}Fe_{0.21}Cu_{0.05}Zr_{0.03}$)_{7.9}을 목표조성으로 제조실험을 하였다. 주요한 검토항목은 각 원소의 확산반응에 미치는 환원제 Ca의 첨가량의 영향, R-D 반응의 검토, 합금시료의 균질화처리, 다단시효처리 및 자성측정을 행하였다.

2. 실험방법

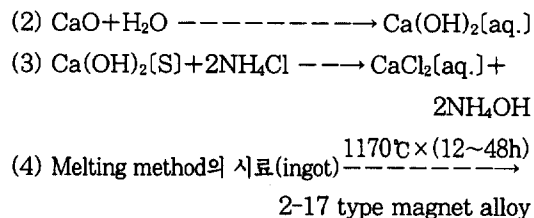
시료의 원료는 순도가 각각 99.9%의 Sm_2O_3 , Co, Fe, Cu, ZrO_2 분말과 순도 99%의 금속 Ca칩을 사용하였으며, 시료는 전량 2.5g이 되도록 정확하게 천평하여 막자사발로 혼합해서 사용했다. 단, 용점이 1852℃로 높은 금속 Zr에 대해서는 ZrO_2 분말의 형태로 첨가하는 것이 균일하게 확산되는 것이 확인되었기 때문에 이하의 실험에 대해서는 ZrO_2 분말을 사용했다. Fig. 1에는 실험장치의 개략도를 나타냈으며, 준비한 시료를 Ta도가니에 넣어 뚜껑을 덮고, 스테인레스강제 홀더로 고정하여 알곤가스 분위기에서 소정온도·소정시간 R-D 실험을 행했다. 얻어진 합금 시료는 수지에 마운팅하여 연마후 EPMA과 광학현미경으로 합금의 조직을 관찰하였으며, 일부의 시료는 막자사발로 분쇄(100mesh 이하)하여 XRD에 의한 상의 관찰 및 I.C.P. 발광분광분석으로 정량분석을 실시했다.

다음은 R-D 반응과 생성되는 CaO의 수세과정용 식으로 나타냈다.



단, * Sm_2O_3 은 Sm의 휘발손실을 고려해서 이론량의 1.03배 첨가했다.

* Co의 입도는 +280 ~ -200mesh를 사용했다.



수세 및 건조가 끝난 일부의 시료는 press로 성형(3ton/cm²)하여 균질화처리와 다단시효처리를 하였으며, VSM으로 인가자장 최대 15kOe자장중에서 자기특성을 측정했다.

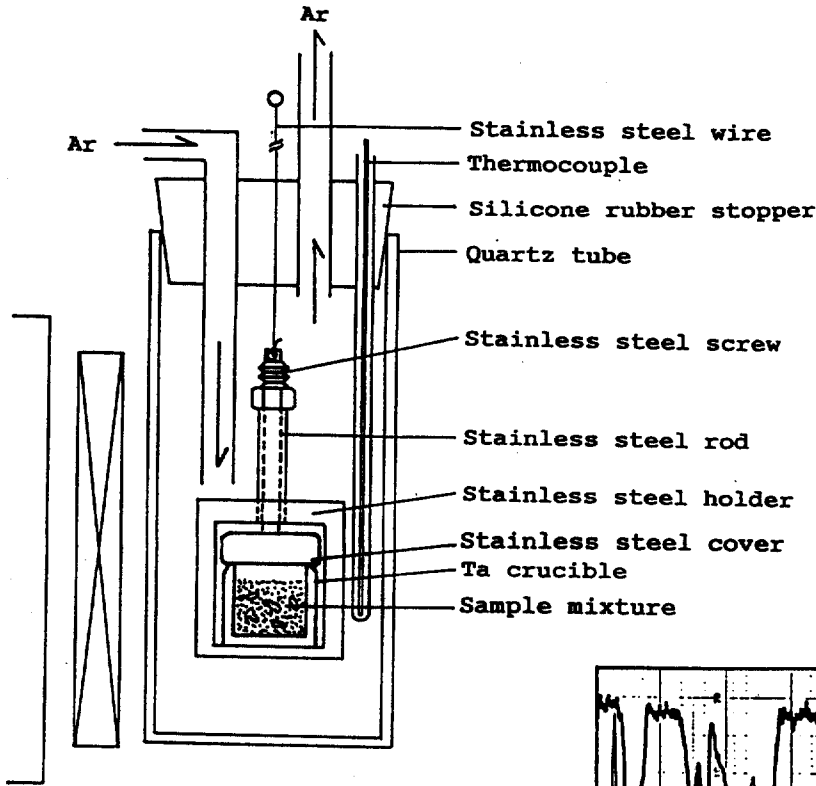


Fig. 1 Schematic of R-D experimental apparatus

3. 실험결과 및 고찰

3.1 Cu의 확산과 각 원소의 수율에 미치는 Ca량의 영향

일반적으로 R-D process에서는 회토류 산화물의 수율과 증기압이 높은 Ca의 휘발손실을 고려해서 회토류산화물의 환원에 필요한 이론량의 1.5배 정도의 Ca를 사용한다. 따라서 본 연구에서도 Ca량을 1.5배 까지 변화시켜 실험한 결과, 합금중에 Cu의 확산상태가 불충분 함을 알았다.

그러나, Ca량이 1.2배 첨가된 시료에서 EPMA의 선분석에 의한 Cu peak가 소멸하여 확산상태의 양호함이 확인되었으며, 이들의 결과를 Fig. 2에 나타냈다.

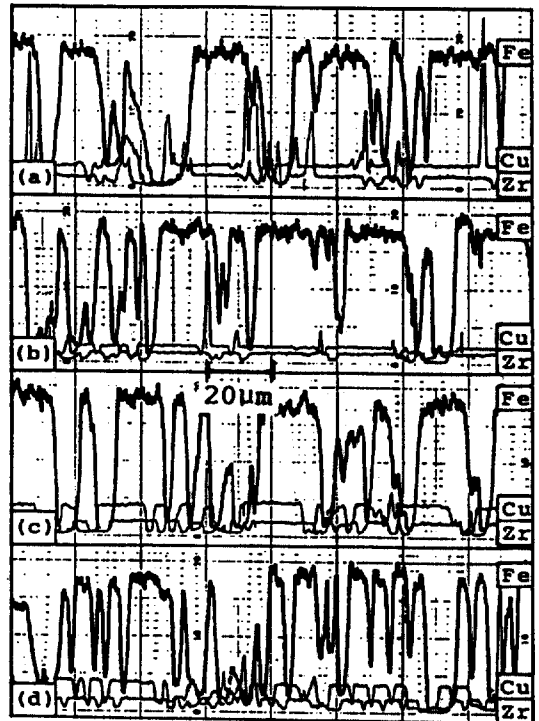


Fig. 2 Results of line analyses by the EPMA of samples after R-D reaction at 1050°C for 2h, the amount of Ca : (a)1.5, (b)1.3, (c)1.2 and (d)1.0.

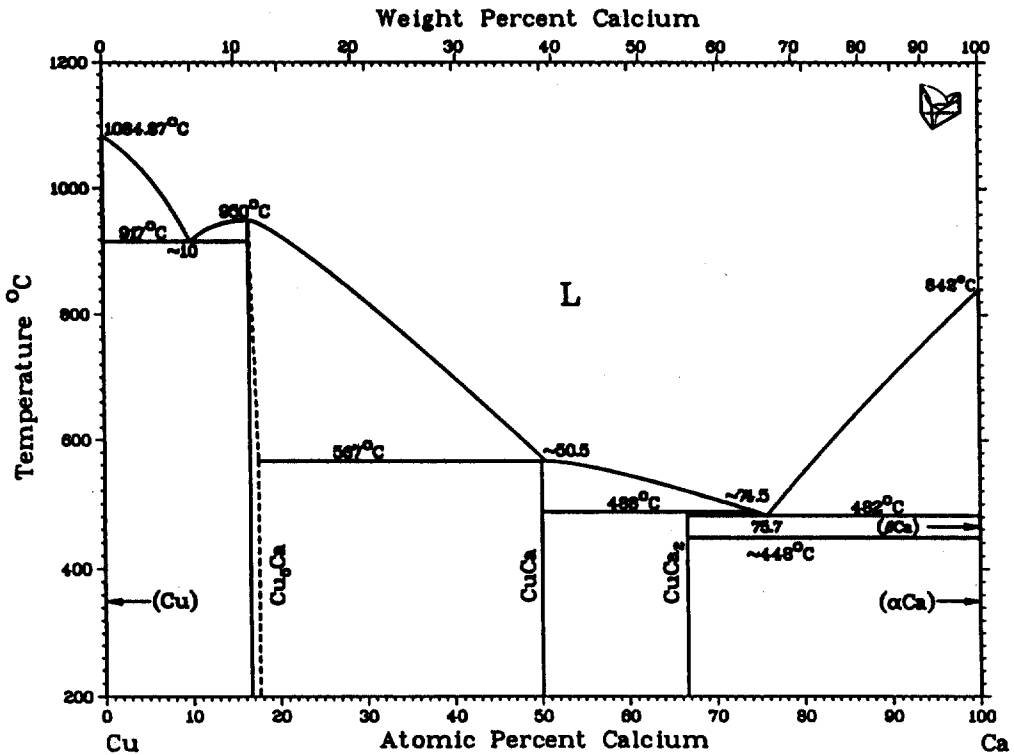


Fig. 3 Phase diagram of the Cu-Ca binary system⁵⁾

이것은 Fig. 3에 나타난 Cu-Ca 2원계 평형상태도⁵⁾에서 알수 있듯이 Ca의 용체가 과잉으로 존재하면, Ca용점보다 훨씬 낮은 온도와 넓은 조성범위에서 Cu-Ca의 용체가 형성됨으로써, 원래 소량 첨가되는 Cu가 Ca 속에 녹아들어가 Cu의 chemical potential 이 저하하여 Co 및 Fe중에 확산이 어렵게 되는 것으

로 사료되었다. 한편, Ca을 1.2배 이하로 첨가하면 환원반응이 불충분하게 됨을 확인하였다.

Table 1과 Fig. 4은 Ca의 량을 1.5배까지 변화시켜 R-D반응후 생성된 CaO를 제거하여 I.C.P. 및 LECO에 의한 분석결과를 나타낸 것이다. 전술의 EPMA의 분석결과와 같이 Ca량이 1.2배 이상이 되

Table 1. Results of each elements analyses by the I.C.P. and LECO of samples prepared by the melting method and the R-D process.

	Co	Sm	Fe	Cu	Zr	Ca	O	Ca (eq.x)
Melting M.	54.01	24.19	14.73	4.13	2.93	—	—	—
R-D process	55.42	21.95	14.78	4.07	2.80	0.34	0.68	1.0
R-D process	54.01	23.51	14.80	4.02	2.73	0.61	0.33	1.2
R-D process	54.16	23.65	14.66	3.47	2.69	0.89	0.49	1.3
R-D process	53.74	24.25	14.50	2.87	2.52	0.95	1.27	1.5

(wt %)

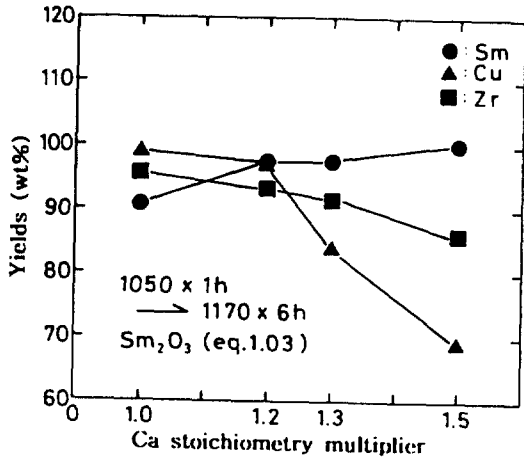


Fig. 4 Effect of the amount of Ca on the yields of Sm, Cu and Zr.

면 Zr 의 수율에 대하여도 약간 감소하지만, 특히 Cu 의 수율이 현저하게 저하됨이 확인되었다.

3.2 R-D 반응 및 균질화 처리

Photo.1은 melting method와 R-D process에 의해 제조된 합금시료의 조직을 광학현미경으로 관찰한 결과이다. a)는 용해직후의 잉곳조직, b)는 a)의 시료를 1170℃, 48h 동안 균질화 및 시효처리를 행한 시료로서, 후에 상술하는 바와 같이 Zr-rich phase가 관찰되었다. 그리고, c,d)는 R-D process에 의해 1050℃, 1시간 가열후 1170℃로 승온시켜 6시간 동안 R-D reaction 후, 시효처리를 행하여 광학현미경으로 관찰한 결과로서 합금시료의 균질화 정도와 미세한 조직의 관찰은 불가능했다.

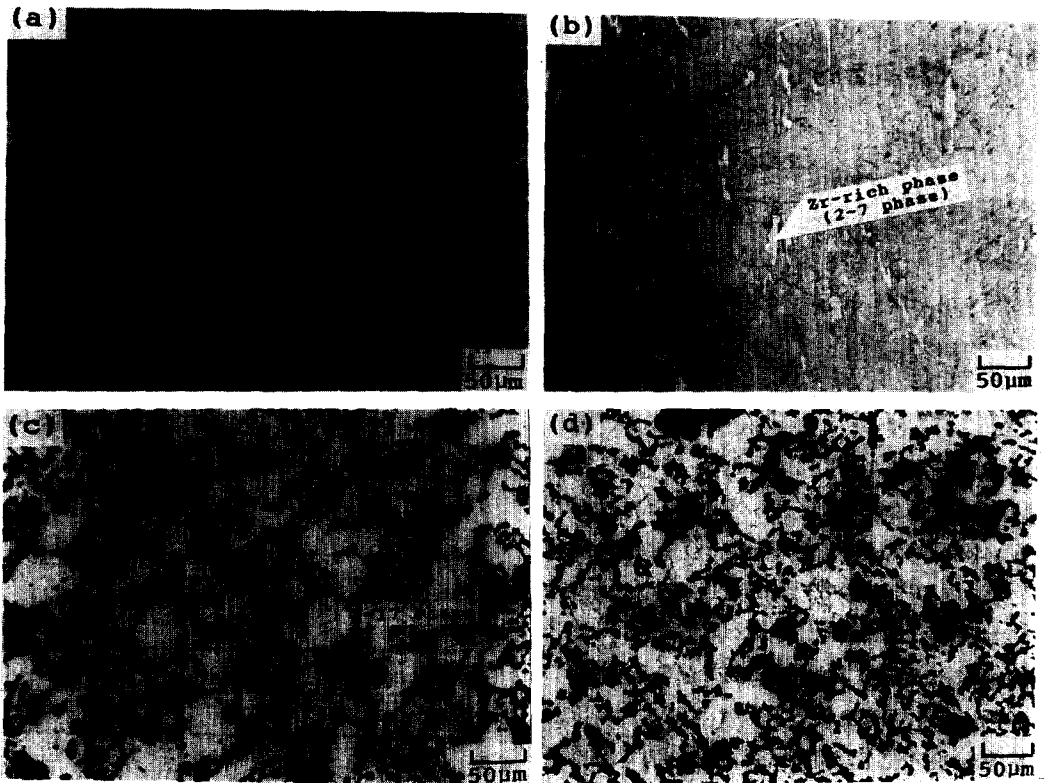


Photo 1. Effect of homogenization time at 1170℃ on the microstructure of samples prepared by the melting method and the R-D process.

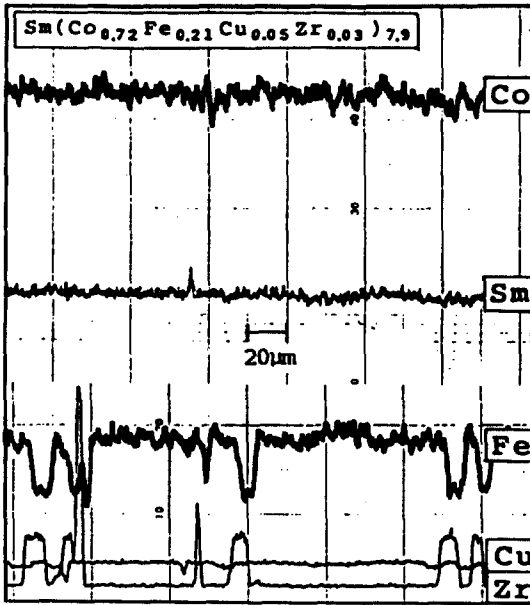


Fig. 5 Result of line analyses by the EPMA of sample of photo. 1-c).

따라서 Fig. 5는 photo. 1-c)의 시료를 EPMA로 선분석 한 결과, 상기의 Zr-rich phase가 존재함을 확인하였으며, 다른 원소는 대부분 균질하게 분포하고 있음을 알았다.

3.3 Zr-rich phase 의 생성

Buschow⁶⁾들에 의하면 2-17 type 자석재료의 조성에서 Zr의 원소가 어느 정도 이상의 조성이 되면 Tb-Cu계의 TbCu₇ 금속간화합물(2-7 phase)이 존재 한다는 보고가 있으며, 盛田⁷⁾들은 이상은 Zr-rich한 plate상의 조직으로서 Zr이 2.0at%이하 이면 2-7 phase이 생성되지 않는 것으로 보고하고 있다. 그러나, Fig. 5의 EPMA의 선분석에 의해 관찰되었듯이 본 연구에 사용한 시료의 조성에는 약 2.2at%의 Zr이 포함되어 있으므로 전자들에 의해 보고한 결과와 일치 함을 알았다.

한편 이 2-7 phase는 2-17 type 자석재료에서

curie 점과 포화자화를 저하시키는 것으로 알려져 있으므로 조성의 선택 및 균질화처리가 중요할 것으로 사료 되었다.

3.4 Step aging 과 자기적 성질

Fig. 6은 본 연구에서 사용한 다단시효처리 패턴이며, 균질화처리까지 행한 일부의 시료는 다단시효처리 후 자기적 성질을 측정하였다.

Table 2에는 용융법과 R-D process에 의한 시료의 산소량과 자기적 성질을 나타냈다. 잔류하는 산소량에 대하여는 R-D process에 의한 시료가 약간 높은 분석치가 얻어졌지만, 자기적 성질에 대해서는 R-D process의 시료가 용융법의 특성에 거의 근접하였다.

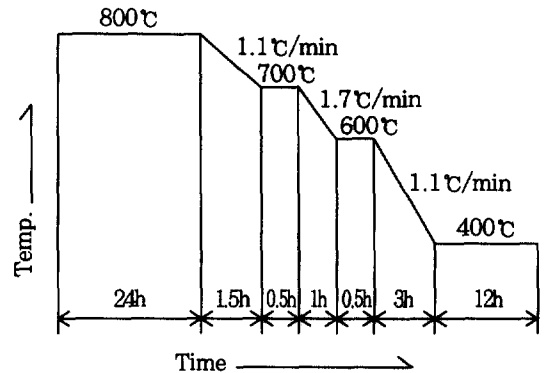


Fig. 6 Schematic of the thermal profile for the step aging in this study.

Process	Saturation magnetization (emu/g)	intrinsic coercive force (iHc)	Oxygen (wt%)
Melting M.	72.56	6.63	0.27
R-D process	69.11	5.41	0.49

Table 2. Oxygen contents and magnetic properties of samples prepared by the melting method and the R-D process after step aging.

4. 결론

본 연구는 2-17 type 희토류 영구자석재료의 제조에 R-D process를 적용하기 위한 기초연구로서, 최종조성을 목표조성에 근접시키기 위하여 Sm_2O_3 의 초기조성의 변화, 그리고 Ca의 량, 균질화등의 최적조건을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Sm_2O_3 의 환원에 필요한 Ca량은 이론량의 1.2배 이상 첨가하면 충분하지만, 오히려 Cu와 Zr의 확산이 어렵게 되어 이들 원소의 수율이 저하됨을 알았다.
- 2) 시료의 균질화 조건은 1050℃, 1시간 가열후 1170℃로 승온시켜 6시간 동안 가열함으로써 대부분 원소는 균질화가 가능하지만, Zr-rich phase가 생성되었다.
- 3) R-D process에 의해 제조된 시료가 용융법에 의한 것에 비하여 잔류하는 산소량이 많지만 VSM으로 자기적 성질을 측정된 결과 후자의 특성치에 거의 근접하였다.

REFERENCES

- (1) T.Ojima, S.Tomizawa, T.Yoneyama : IEEE Trans. Magn., MAG-13(1977), 1371.
- (2) Herget, C. : Metallurgical Methods for the production of Rare Earth-Transition Metal Permanent Magnet Materials, MPR, 438~444, June, (1987)
- (3) 宋·小川 : 資源·素材學會誌, 110[No.6], 487~491, (1994)
- (4) Cech, R.E. : J.of Metals, Feb., 32~35, (1974)
- (5) T.B.Massalski et al : Binary Alloy Phase Diagram, Vol.1, ASM, Metals Park, Ohio, P.609 for The Cu-Ca system, (1986)
- (6) K.H.J.Buschow and A.S.van der Goot : Acta cryst., B27(1971), 1085.
- (7) 盛田芳雄, 梅田高熙, 木村康夫 : 日本金屬學會誌 第52卷 第2號(1988), 243~250.