

환원·확산법에 의한 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 계 희토류 영구자석의 제조에 관한 기초연구(제1보) - $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 금속간화합물 합금분말의 제조 -

송창빈·조통래*

공주대학교 공과대학 재료공학과

*충남대학교 공과대학 재료공학부

A Basic Study on the Production of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ System Rare Earth Permanent Magnet by the Reduction and Diffusion(I)

- Production of Alloy Powder of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ Intermetallic Compound -

Chang Been SONG and Tong Rae CHO*

Department of Materials Engineering, Kongju National University, Kongju 314-701

*School of Materials Engineering, Chungnam National University, Taejeon 305-764

(1998년 2월 19일 받음, 1998년 6월 11일 최종수정본 받음)

초 록 환원·확산법에 의해 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 계 희토류 영구자석을 제조하기 위한 기초연구로서, 우선 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 금속간화합물의 제조를 위하여, 금속 Ca에 의한 Sm_2O_3 의 환원반응과 Fe분말중에 Sm의 확산반응을 검토하였다. 그 결과 전자는 1000°C 이상의 고온의 경우에 매우 빠르게 완료되지만, 후자의 Fe분말의 중심까지 Sm의 확산반응의 완료(완전한 균질화 조건)는 1100°C에서 3h 정도의 R-D반응이 필요하며, 이 확산반응이 전체 반응에 있어서 율속단계임을 알았다. Sm-Fe계의 금속간화합물들의 성장은 1000°C 이하에서는 SmFe_2 , SmFe_3 및 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 금속간화합물의 3개의 상이 관찰되었으나, 1100°C에서는 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 금속간화합물의 상만이 관찰되었다. 본 연구에서 얻어진 최종시료의 산소 및 Ca량은 각각 0.72wt% 및 0.11wt%이었다.

Abstract As a basic study on the production of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ system rare earth permanent magnet by the reduction and diffusion(R-D) process, firstly the reduction reaction of Sm_2O_3 by metallic Ca and diffusion of Sm into Fe powder was investigated for the production the $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ intermetallic compound. We concluded that the former case was very rapidly completed under the high temperature greater than 1000°C, and the latter case of completion of diffusion reaction of Sm into the center of Fe powder(perfect homogenization condition) was required through 3h R-D reaction at 1100°C and identified as a rate determining step(RDS) on the whole reaction. Though SmFe_2 , SmFe_3 and $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ phases in the growth of phases of intermetallic compound in the Sm-Fe binary system were observed below 1000°C, but only $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ phase was observed at 1100°C. Oxygen and Ca contents of the final sample in this work were 0.72wt% and 0.11wt% respectively.

1. 서 론

최근 희토류금속은 자성재료, 광자기타겟용 및 수소저장 재료 등의 기능성재료에서 매우 중요한 원소로서 주목되고 있으며, 이들 기능재료의 제조에 관한 연구도 활발하게 진행되고 있다. 그 제조법의 하나인 환원확산법(이하 R-D process라고 약한다.)은 희토류금속의 원료로서 비교적 저렴한 희토류산화물 혹은 할로젠화합물을 천이금속의 분말과 혼합하여 1000~1200°C의 비교적 저온에서 Ca 혹은 CaH_2 와 같은 활성물질로 환원하여 동시에 확산시킴으로써 분말상의 목적합금을 얻어내는 제조법으로서, 이미 외국에서는 SmCo_5 계 및 Nd-Fe-B계 희토류 영구자석재료의 제조에 경제적·효율적인 프로세스로서 채택되고 있다. 그러나, 이 R-D process에 관한 연구보고는 국내·외적으로 대부분 기초연구에 관한 것이며, 저자들의 것을 포함하여 몇몇의 보고가 있는 정도이다.^{1~13)} 그 중에서 Sm-Fe계의

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 금속간화합물의 제조에 관한 연구는 Tanabe들의 Fe wire+ Sm_2O_3 + CaH_2 를 혼합한 pellet을 만들어 환원확산반응(이하 R-D반응으로 약한다.)의 기초실험을 행한 데이터와, 저자들의 고체 Fe중에 Sm의 확산과정의 보고가 전부이다.^{4,11)}

따라서, 본 연구는 최근 $\text{RE}_2\text{Fe}_{17}$ 계 금속간화합물로부터 큐리온도가 높고 강한 일축자기이방성을 갖기 때문에 자기적 특성이 우수하여 관계 연구자들의 화제가 되고 있는 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 계 혹은 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 계 희토류 영구자석을 제조할 목적으로, 그동안 저자들이 수행해 온 R-D process에 의한 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 계 희토류 영구자석재료의 제조실험을 통한 기초데이터^{11,13)}를 토대로, 우선 Sm-Fe계의 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 금속간화합물을 제조한 실험결과를 보고한다.

2. 실험 방법

그림 1은 본 실험에 사용한 실험장치의 개략도를 나타냈

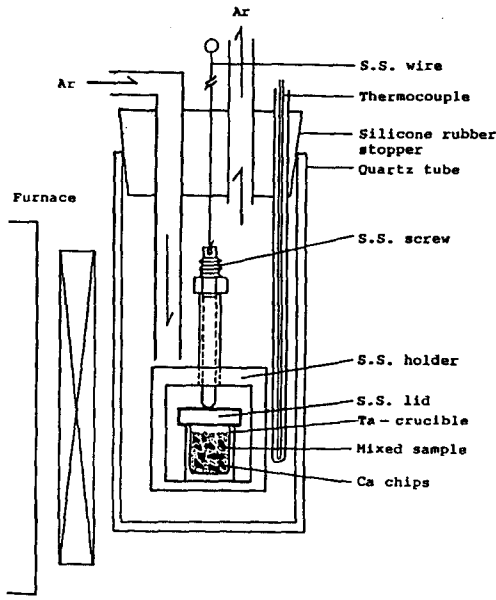


Fig. 1. Schematic of experimental apparatus.

다. 실험에 사용한 시료는 순도 99.9%의 Sm_2O_3 분말, Fe 분말(-325mesh), 그리고 순도 98%의 칩상의 금속 Ca이다. 이하 R-D 실험에 사용한 Ca은 휘발되어 손실되는 양을 고려하여 이론당량의 1.5배, Sm_2O_3 분말의 초기조성은 Sm의 yield (actual content/target content)와 순도를 고려하여 1.07% 과잉으로 첨가하였다.¹³⁾ 소정량 천평한 분말시료는 막자사발로 혼합한 후, Ca과 함께 Ta도가니에 넣고 Ar가스 분위기에서 소정온도 및 소정시간으로 R-D 실험을 행하였다.

R-D반응후 얻어진 시료는 아게이트제의 막자사발로 100mesh 이하로 분쇄하여 XRD로 합금상을 관찰하였으며, 몇몇의 시료는 수지에 마운팅, 미세연마 및 에칭하여 광학현미경(OM) 및 EDAX 등으로 확산상태를 관찰하였다. 또한 일부의 시료에 대해서는 생성된 CaO를 제거하기 위하여 막자사발로 100mesh 이하까지 분쇄하여 수선후, LECO에 의한 산소분석 및 ICP발광분석으로 합금조성의 정량분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 금속 Ca에 의한 Sm_2O_3 의 환원

그림 2는 $\text{Sm}_2\text{O}_3 + 3\text{Ca} = 2\text{Sm} + 3\text{CaO}$ 의 환원반응에 대하여 시차열분석(DTA)한 결과를 나타냈다. 844°C 부근에서 Ca의 용점(838~851°C)에 따르는 흡열반응에 이어서 큰 발열반응이 일어났다. 이것은 용융 Ca에 의한 Sm_2O_3 의 환원반응에 의한 peak이며 용융보다 약간 높은 온도에서 발열반응과 함께 매우 빠르게 환원반응이 진행됨을 알 수 있었다. 이러한 결과를 토대로 본 실험에서는 실제로 Fe분말을 첨가하여 850~1150°C 범위에서 환원반응의 온도와 시간의 최적조건을 조사하였으며, XRD에 의한 환원반응의 정성적인 결과를 그림 3에 나타냈다. (a)는 R-D반응 전 Ca를 제외한 혼합시료($\text{Sm}_2\text{O}_3 + 17\text{Fe}$)이다. (b) 850

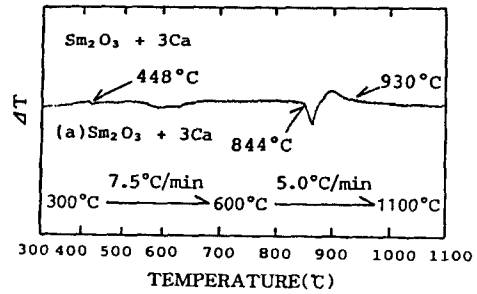


Fig. 2. Result of the differential thermal analysis.

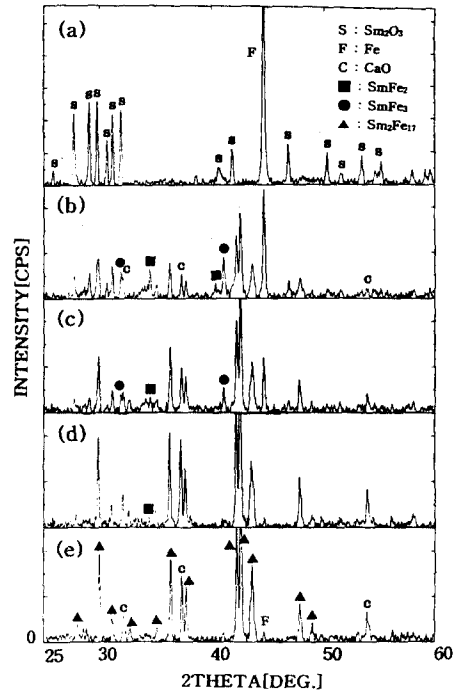


Fig. 3. XRD patterns of samples after the R-D reaction; (a) mixed sample, (b) at 850°C for 1h, (c) at 900°C for 1h, (d) at 1000°C for 30min and (e) at 1100°C for 5min.

°C와 (c) 900°C는 1h에서도 Sm_2O_3 의 peak가 다량 검출되었으며, CaO의 주요 peak의 intensity도 (d) 1000°C × 30min와 (e) 1100°C × 5min의 시료보다 낮게 관찰됨으로써 아직 환원반응이 완료되지 않았음을 알 수 있었다. 그러나, (d)와 (e)의 샘플에서는 Sm_2O_3 의 peak가 완전히 소멸됨과 동시에 Fe peak의 intensity가 약화되고 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 상의 peak의 intensity도 상대적으로 높아지는 것을 알 수 있었다. 따라서, 본 실험에서는 미환원된 Sm_2O_3 나 생성된 CaO의 XRD의 강도를 정량적으로 비교하여 환원반응에 대한 반응속도의 검토를 시도하였다. 그러나 이들 시료는 상기의 R-D반응이 완료되기 전의 시료이며, 게다가 미반응의 Ca과 이미 환원되어 확산되기 전의 Sm의 경우는 XRD로 측정하기 위하여 일부 소결된 것을 분쇄할 때 공기 중의 산소에 의한 산화가 일어나므로 본 실험에서는 피하였다. 이와 같은 결과로 1000°C 이상의 온도에서는 환원반응이 매우 빨리 진행됨을 정성적으로 확인하였다.

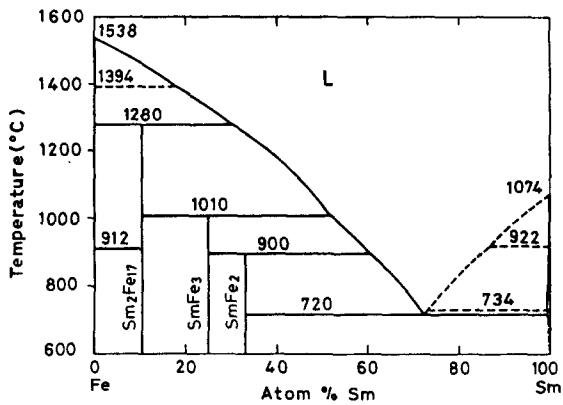


Fig. 4. Phase diagram of the Sm-Fe binary system adopted by Massalski.¹⁵⁾

3.2 Sm-Fe계 금속간화합물의 성장

그림 4의 Sm-Fe 2원계 평형상태도¹⁵⁾로부터 예측할 수 있듯이 SmFe_2 , SmFe_3 및 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 금속간화합물이 존재함을 알 수 있다. 예를들면, 900°C 이하라면 3개의 상이 나타날 것으로 예상할 수 있으며, 본 실험에서는 $890\sim 1100^\circ\text{C}$ 의 범위에서 R-D 실험을 행하였다. 그 결과 전질의 그림 3의 XRD의 패턴에서도 관찰할 수 있는 바와 같이 (a) 850°C , (b) 900°C , (c) 1000°C 의 시료에서는 SmFe_2 , SmFe_3 및 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 금속간화합물의 3개의 상이 확인되었으며, (d) 1100°C 의 시료에서는 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 금속간화합물의 상만이 관찰되므로 그림 4의 상태도와 일치됨을 확인하였다.

또한, 그림 5는 Fe분말에 Sm의 확산상태를 관찰하기 위하여 각각, (a) $900^\circ\text{C} \times 12\text{h}$, (b) $1000^\circ\text{C} \times 6\text{h}$, (c) $1100^\circ\text{C} \times 1.5\text{h}$ 및 (d) $1100^\circ\text{C} \times 3\text{h}$ 의 R-D반응후 시료를 수지에 마운팅하여 그 단면을 OM으로부터 관찰한 결과이다. 회색이나 검게 관찰되는 부분은 CaO 이며, 밝은 부분은 Fe 분말에 Sm이 확산되어 성장한 확산층(주로 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 금속간화합물)으로서, (a) 900°C 의 시료의 경우에 12시간의 장시간 R-D반응을 행하여도 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 금속간화합물만이 정확하게 관찰되었으며, (b) $1000^\circ\text{C} \times 6\text{h}$ 의 시료에서도 마찬가지로 상기의 XRD로부터 관찰된 SmFe_2 및 SmFe_3 상은 관찰되지 않았다. 그 이유는 현재 불명확하지만, 에칭의 정도가 과도하였기 때문이라고 사료되었다. 한편, 본 실험의 에칭정도는 Fe분말에 어느 정도까지 Sm의 확산이 진행되었는지 구분하기 위하여 에칭액의 농도와 시간을 조정하였다. 그리고 다음 절에서 상술하겠지만 (c)의 시료는 확산이 진행중이며, (d)는 Fe분말중에 Sm의 확산이 완료되어 분말시료의 전체가 균일한 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 금속간화합물로 성장한 상태이다. 그림 6은 그림 5-(b)의 1000°C , 6h의 R-D반응후의 샘플을 EDAX에 의해 측정된 결과로서, (a)는 SEM photograph, (b), (c) 및 (d)는 각각 Fe, Sm 및 Ca의 특성 X선의 분포를 나타낸 것이다. 그림 5의 OM 사진에서 확산상태를 관찰할 수 있는 것처럼 크기가 비교적 큰 Fe분말의 중심에는 Sm이 확산되지 않아 Fe가 잔존하고 있으며, 나머지 비교적 작은 입자의 경우는 이미 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 금속간화합물이 생성되어 있음을 확인하였다. 이와 같은 결과, 확산반응에 따른 Fe분말에 Sm의 확산이 반응온도와 시간에 따라 의존성을 나타냈지만, 확산층이 불규칙하여 두께를 정확하게 측정하는 것은 곤란하였다.

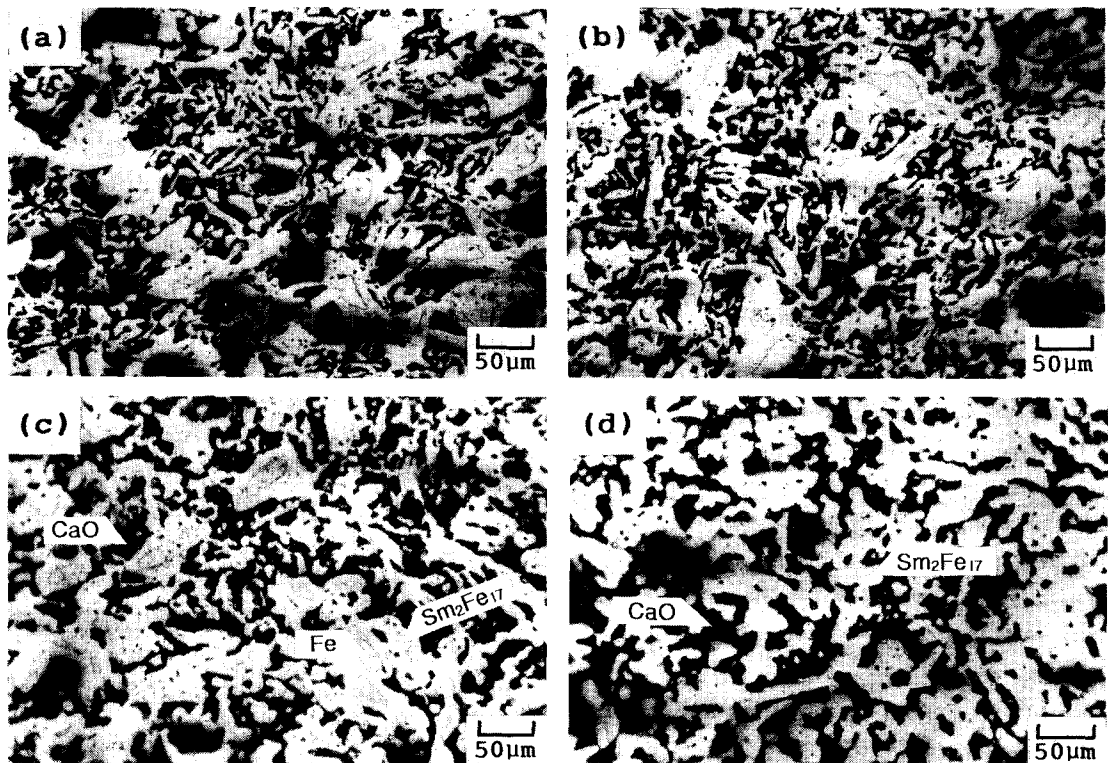


Fig. 5. Photomicrographs of samples after the R-D reaction; (a) at 900°C for 12h, (b) at 1000°C for 6h, (c) at 1100°C for 1.5h and (d) at 1100°C for 3h.

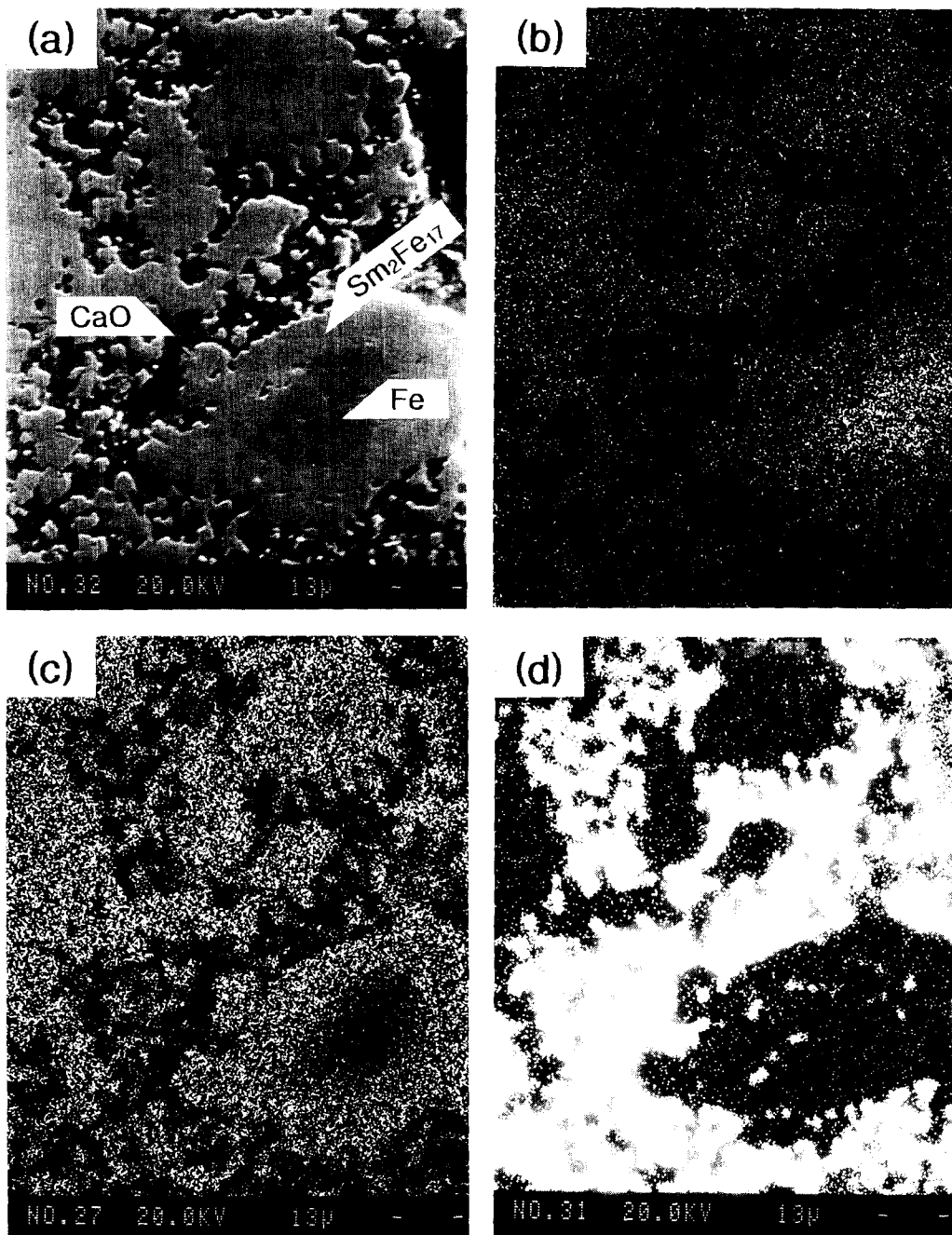


Fig. 6. Distribution of elements on the cross section of sample prepared the R-D reaction at 1000°C for 6h ; (a) SEM photograph, (b) Fe-K α , (c) Sm-L α , (d) Ca-K α .

3.3 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 금속간화합물의 제조

본 연구의 최종목표는 R-D process에 의한 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 계 희토류 영구자석의 제조지만, 우선 균일한 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 금속간화합물을 제조하는 것이 중요하다. 따라서, 본 실험에서는 이제까지 행한 환원확산 실험의 기초 데이터를 이용하여 합금조성의 목표를 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 금속간화합물로 하여 R-D 실험을 행하였다. 한편, 이전에 저자들은 R-D 반응에서 Fe분말의 입자가 작을수록 확산반응이 유리할 것이 예상되어 혼합분말 (Sm_2O_3 ; 1~2 μm 이하, Co ; 5 μm 정도 이하) 과 칩상태의 금속 Ca (약 3~6mm 정도 이하) 을 사용하여 R-D 실험을 행한 결과, Ca 칩의 주위에 있는 바로 용융된 Ca 과 접촉

하여 환원확산 상태가 양호하였다. 그러나 Ca 과 멀리 떨어진 혼합분말의 경우에 천이금속 (Co) 의 입자가 너무 미세하면, 환원확산반응과 함께 소결되어 Ca 의 용체 혹은 증기가 혼합분말에 침투하기 어려워 R-D 반응의 진행상태가 오히려 느린 것이 확인되었다.¹³⁾ 이와 같은 결과로부터 본 실험에서는 -325mesh의 Fe분말을 사용하였으며, 비교적 환원확산의 상태가 양호하였다. 그림 3은 OM 사진들로부터 관찰되었듯이 (a), (b) 및 (c) 의 시료는 R-D 반응온도와 시간이 불충분하여 Fe분말의 중심에 Fe가 잔류하고 있으나, (d) 의 1100°C, 3h의 시료는 Fe분말의 중심까지 확산이 완료되었음을 알 수 있다. 또한 이 시료를 XRD로 측정

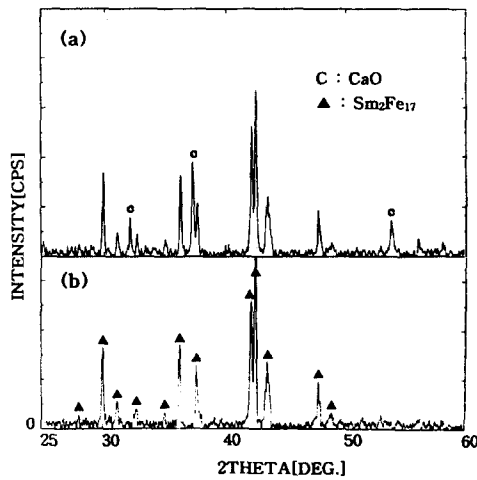


Fig. 7. XRD patterns of samples after the R-D reaction at 1100 °C for 3h : (a) before washing (b) after washing.

하여 CaO peak를 제외한 나머지는 ASTM 카드로부터 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ structure의 단상의 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 금속간화합물이 얻어짐을 확인할 수 있었으며, 그 결과를 그림 7-(a)에 나타냈다. (b) 샘플의 XRD 패턴은 수선후의 것으로서 R-D반응 중에 생성된 CaO peak가 완전히 제거됨을 알 수 있었다. 또한, 본 실험에서는 R-D반응후의 합금분말을 수세하는 동안에 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 금속간화합물이 물과 반응하여 어느 정도 산화되는지를 확인하기 위하여 LECO에 의한 산소분석과 조성을 분석하였다. 그 결과를 표 1에 나타냈다. 특히, 산소함유량에 대하여 저자들의 Sm-Co계의 과거의 연구결과(산소함유량 : 0.65wt%)의 보고¹³⁾와 비교하면 0.07% 정도 약간 높게 나타났지만, 이것은 Fe가 Co에 비하여 산화되기 쉽기 때문인 것으로 사료되며, 그 밖에 Sm, Fe는 목표조성에 근접한 결과가 얻어졌다.

Table 1. Result of the compositions analysis of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ intermetallic compound in Fig. 7-(a) for Sm, Fe, Ca and O by the ICP and LECO.

	(wt.%)			
	Sm	Fe	Ca	O
Theory comp. (target comp.)	24.05	75.95	—	—
This work (R-D process)	23.86	75.31	0.11	0.72

4. 결 론

본 실험은 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 계 희토류 영구자석의 제조를 위한 연구의 일환으로서, 그동안 저자들의 축적된 R-D process의 기초 데이터를 토대로 Sm-Fe계 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 금속간화합물의 제조실험을 행하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Sm_2O_3 의 환원은 DTA 분석결과로는 Ca의 용점(842 °C 정도) 부근에서 큰 발열반응과 함께 시작되지만, R-D 실험에서는 용점보다 약간 높은 850 °C 및 900 °C에서는 1

시간의 가열에도 종료되지 않고, 1000 °C 이상의 고온이 되면 30분정도에 완료됨을 알았다.

2) 고체 Fe중에 Sm의 확산은 1100 °C 이상이 되면 환원과 동시에 빠르게 시작되지만, Fe분말의 중심까지, 혹은 분말전체에 걸친 확산반응의 종료(균질화 조건)는 1100 °C에서도 3h정도의 R-D반응 조건이 필요한 것으로 판단되었으며, 전체 R-D반응은 확산반응이 율속단계(RDS)임을 알았다.

3) 보통, 용융법에 의해 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 계 희토류 영구자석을 제조할 경우에는 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 금속간화합 물을 고진공, 고순도 불활성 가스중에서 편석을 줄이기 위하여 5~6회정도 반복 용해후, 1000 °C 이상의 고온에서 50시간 이상 균질화 처리, 조분쇄 및 미분쇄(325mesh 이하)하여 질화 처리를 하는 등 복잡한 프로세스가 필요하다. 그러나, 본 실험의 결과, 1100 °C, 3h정도의 R-D반응만으로 균질하며 325mesh 이하의 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 금속간화합물의 분말제조가 가능한 것으로 판단되므로, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 계 희토류 영구자석의 제조에는 R-D process가 매우 경제적·효율적인 제조법으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 학술진흥재단(신진교수과제)의 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 진심으로 감사사를 드립니다.

참고 문헌

- Cech, R.E : USP 3, 748, 193, granted for general Electric Co., 24, 7, 1973
- Li, D., Liu, J. and Xu, E. : Paper No.X-i, Presented at the 5th International Workshop on Rare Earth-Cobalt Permanent Magnets and their Application, Roanoke, Virginia, U.S.A., 571~581, (1981)
- Herget, C. : Proc. 8th International Workshop on Rare Earth Permanent Magnets and their Applications, 407~422, Dayton, USA, (1985)
- 宋昌彬·小川 修 : 資源·素材學會誌, Vol.106, No.12, 761~767, (1990)
- 田 晃生·務中達也·朝木善次郎 : 資源·素材學會誌, Vol.106, No.14, 867~872, (1990)
- Qi, G., Hino, M. and Yazawa, Y. : Materials Trans., JIM, Vol.31, No.6, 463~470, (1990)
- Tanabe, T., Hirose, S. and Asaki, Z. : Proc. Int. Sympo. on Processing of Rare metals, 307~310, Kokura, Japan, (1990)
- 宋昌彬·小川 修 : 資源·素材學會平成3年度春季大會講演概要集, P.265, (1991)
- 田 晃生·務中達也·朝木善次郎 : 資源·素材學會誌, Vol.108, No.2, 95~101, (1992)
- 安田清隆·李自強·板垣 乙未生 : 資源·素材學會誌, Vol.108, No.2, 103~109, (1992)

11. 宋昌彬 · 小川 修 : 資源 · 素材學會誌, Vol.108, No.5, 407~411, (1992)
12. T.Y.Liu, W.C.Chang, C.J.Chen, T.Y.Chu and C.D. Wu : IEEE Trans. Magn., Vol.28, No.5, 2593~2595, (1992)
13. 宋昌彬 · 小川 修 : 資源 · 素材學會誌, Vol.110, No.14, 1145~1150, (1994)
14. C. Burkhardt, M.Matzinger, M.Steinhorst, J.Fidler and I.R.Harris : Journal of Magnetism and Magnetic Materials 169, 69~81, (1997)
15. Massalski, T. B. : Binary Alloy Phase Diagrams, ASM, Metals Park, Ohio, Vol.1, p.1109 for Sm-Fe System, (1986)