

탄소를 환원제로 한 환원확산법에 의한 Mn(Sb,Bi) 금속간 화합물의 제조에 관한 연구

윤석길 · 백정흠*
첨단소재공학부

<요약>

Mn, Sb, Bi의 산화물과 환원제로 C를 혼합하여 900 ~ 1200℃의 온도 범위에서 환원 및 확산 반응을 통한 Mn(Sb,Bi) 금속간 화합물의 제조 가능성을 조사하였다. X선 회절 분석에 의하면 Mn(Sb,Bi) 금속간 화합물이 생성됨을 확인할 수 있었으나 여러 이온가의 Mn 산화물과 금속 Bi, Sb등이 동시에 존재함이 확인되었다.

* 현주소: 현대전자산업 청주공장

A study on the production of Mn(Sb,Bi) intermetallic compounds by R/D process

S. Yoon · J. H. Baek*
School of Materials Science and Engineering

<Abstract>

Production of Mn(Sb,Bi) intermetallic compounds through reduction and diffusion(R/D) process was attempted. Oxides of Mn, Sb and Bi were ball-milled with C and reacted at temperatures of a range of 900~1200℃. XRD results revealed that Mn(Sb,Bi) intermetallics were formed but, at the same time, Mn oxides with various valencies and metallic Sb and Bi were also found.

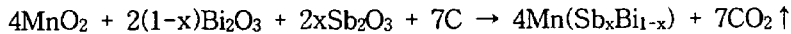
* present address : Hyundai Electronic Industries Ltd.

I. 서론

강자성 금속간 화합물 MnBi는 매우 큰 일축 자기결정이방성($K_1 = 1.1 \times 10^6 \text{ J/m}^3$)과 역시 큰 Kerr 회전각($\theta_k = 0.5^\circ$)을 가지고 있어서 경자성 재료나 광자기 재료로서의 가능성을 가지고 있다. 그러나 통상의 합금 용해법으로는 Bi와 Mn의 편석이 심하게 일어나서 MnBi상 단상으로 된 시료를 얻을 수 없다. 이는 MnBi의 큰부피 자석 재료로의 활용을 막는 가장 큰 이유가 된다. 이를 개선하기 위한 노력으로 분말야금법[1], 급속응고법[2, 3]등을 이용한 큰부피 시료 제작과 진공증착[4] 및 스퍼터링[5]을 이용한 박막 시료 제조에 대한 연구가 이루어지고 있다. 본연구는 환원 확산법을 이용한 MnBi 금속간 화합물 제조에 대한 기본 연구를 목적으로 하고 있다. MnSb는 MnBi와 같은 NiAs형 결정구조를 가지고 있을 뿐 아니라 자기적 구조도 유사하다. 또 MnSb상은 그 형성 조성이 약간의 범위를 가지고 있으므로 Mn(Sb,Bi)상 형성에 도움을 줄 것으로 기대된다.

II. 실험

원료 분말인 각 원소 산화물은 MnO_2 , Bi_2O_3 , Sb_2O_3 로 하고 환원제로 C(흑연)를 사용하였다. 목표 조성 공식이 $\text{Mn}(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})$ 가 되도록 각 산화물과 흑연의 양을 정해져 총량이 30g이 되도록 칭량하였다. x의 값은 0 으로부터 1 까지 0.2의 간격으로 총 6개의 시료를 만들었다. 이때 예상 반응은 다음 식으로 설정하였다.



혼합 분말은 불밀을 이용하여 24시간 알콜을 첨가한 습식 밀링을 행하여 충분히 혼합한 후에 100°C 에서 건조하였다. 건조된 분말을 약 2g 씩 금형에 넣어 11 mmD \times ~7 mmH의 알약 형태로 1 t/cm^2 의 압력으로 압축하였다. 압분체는 알루미늄나 보트에 실어서 관상로에 장입하고 환원 확산 반응을 시켰다. 이때 관상로의 한 끝은 봉쇄하고 한 끝에서 나오는 배기는 물을 통과하여 배출되게 함으로서 외부 공기의 노내 유입을 차단하였다. 초기에 관내부에 존재하는 산소는 시료와 함께 소량의 흑연을 별도로 넣어 제거하도록 하였다. 이 과정의 실험장치 개략도는 Fig 1과 같다. 환원확산 반응의 온도는 $965 \sim 1160^\circ\text{C}$ 로 하였고 최고 온도에서 각 5시간 유지하였다. 냉각은 노냉으로 하였다. 각 시료에 대한 환원확산 실험 조건은 표 1과 같다.

반응 결과에 대한 상분석은 X선회절 실험을 통하여 분석하였으며 사용한 X선은 Cu K α 선이였다.

표 1. 환원확산 실험 조건

x	milling time	T_m (°C)	holding and cooling
0	24 h	965	held at T_m for 5 h, furnace-cooled
0.2	"	970	"
0.4	"	990	"
0.6	"	1000	"
0.8	"	1100	"
1.0	"	1160	"

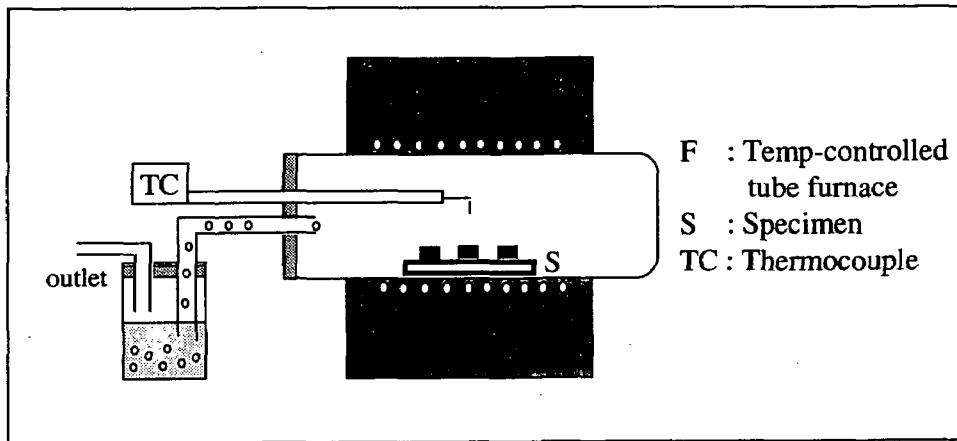
 T_m : 최고 온도

Fig.1 Reduction Furnace

III. 결과 및 토의

반응 생성물에 대한 X선 회절 결과는 Fig 2 ~ Fig 7 과 같다. 그 결과를 보면 전 조성에 걸쳐 금속간 화합물 Mn(Sb,Bi)상의 생성은 소량에 그친 반면 금속 Bi상 또는 금속 Bi-Sb상이 환원 생성됨을 볼 수 있다. 금속 Mn은 발견되지 않으며 대신 MnO상이 나타난다. Sb의 함량이 증가하면서 즉 $x > 0.6$ 일 때에는 일부 Sb_2O_3 가 환원이 안된 것으로 나타난다.

Mn(Sb,Bi)상의 형성이 억제된 것은 금속 Mn상의 부족이 그 근본적 원인인 것으로 보인다. 이는 MnO_2 로부터 금속 Mn으로 직접 환원되기보다는 대부분은 Mn_2O_3 , Mn_3O_4 등을 거쳐 MnO로 환원되는 것을 뜻한다. 금속 Mn이 형성되지 못하고 MnO가 최종 반응 생성물로 남는 것이다. 산화물 형성 자유에너지로부터 산정되는 MnO의 C에 의한 환원 온도는 $1700^\circ C$ 정도의 고온 영역이다. Sb 함량이 많은 시료($x > 0.6$)에서 Sb_2O_3 가 잔존하는 현상은 자유에너지의 관점에서 볼 때 반응 온도가 충분히 높지 못한 때문으로 생각된다.

반응 후에 압분체는 원래의 형태로부터 이그러져 있고 쉽게 분말 형태로 부스러진다. 반

응 후의 분말은 모든 조성에서 자석에 강하게 흡착되는 강자성적 행동을 보이는데 이는 양은 적지만 형성된 Mn(Sb,Bi)상이 분산되어 있기 때문으로 생각된다. X선 회절선으로는 명확한 확인이 안 되었으나 Mn_3O_4 의 존재의 가능성을 배제할 수 없으며 이 상도 분말의 강자성적 거동에 기여를 할 것이다. Sb 함량이 큰 시료에서 보이는 Mn_2Sb 상도 분말의 강자성적 성질의 원인의 일부가 된다.

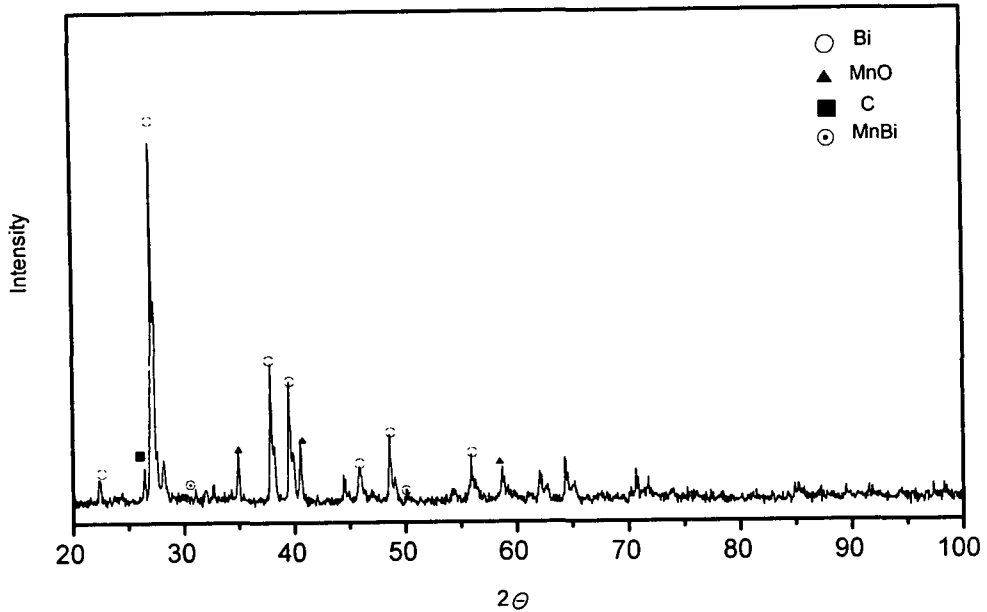


Fig 2. X-ray powder diffraction pattern of the fired $4MnO_2 + 2(1-x)Bi_2O_3 + 2xSb_2O_3 + 7C$ compounds ($x=0$).

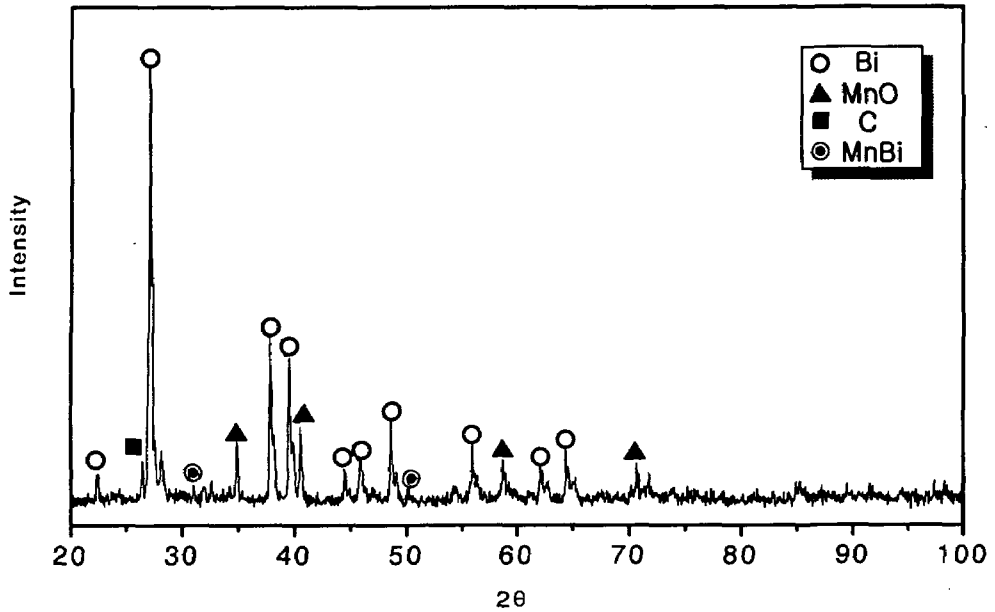


Fig 3. same as fig 2. (x=0.2)

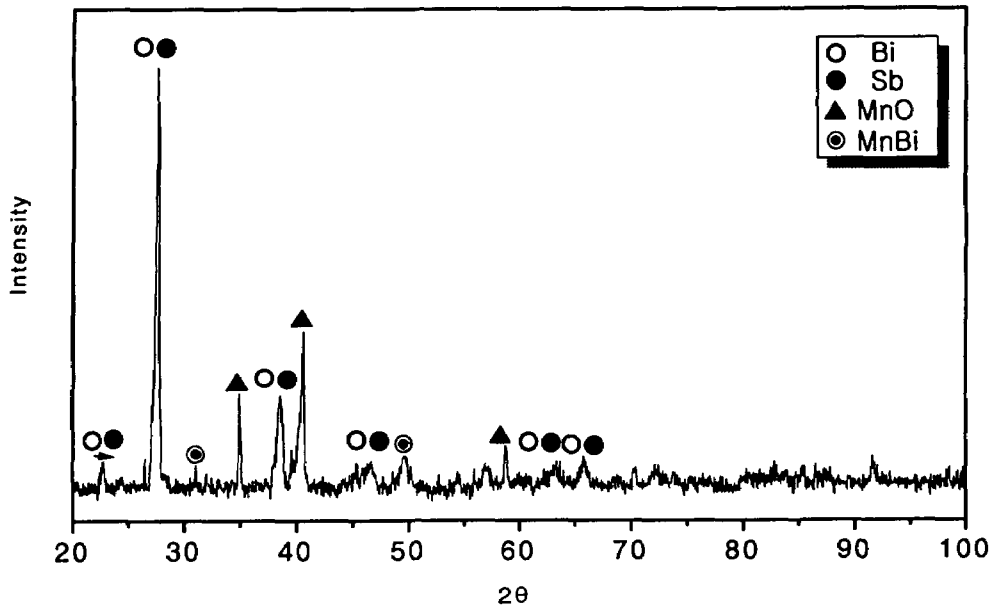
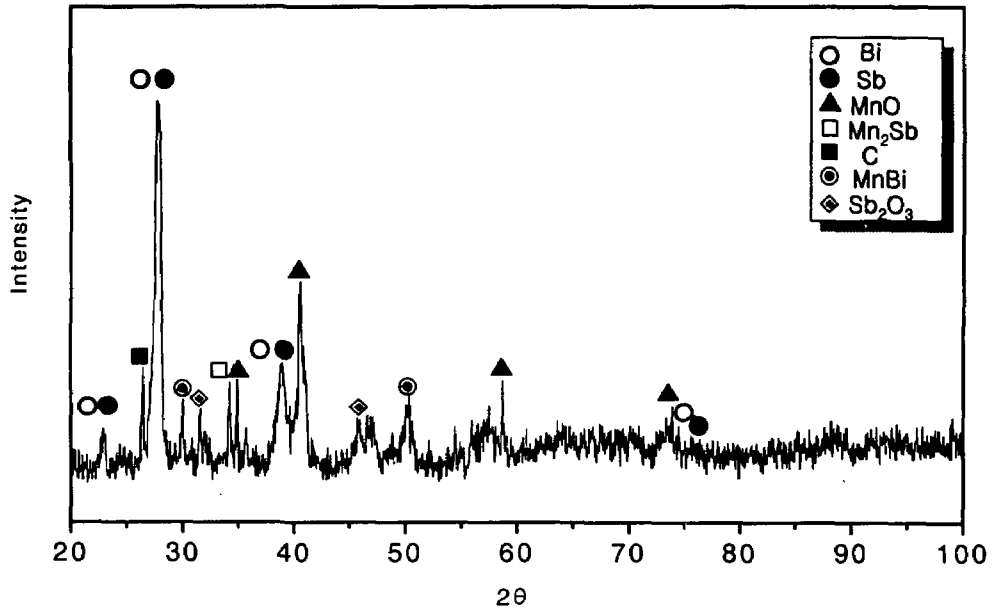
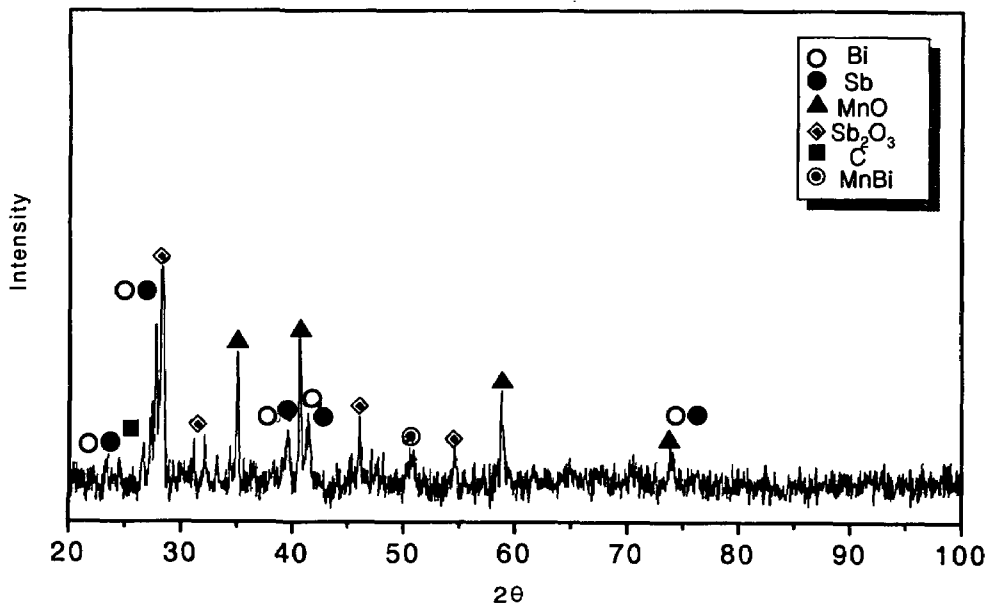


Fig 4. same as fig 2. (x=0.4)

Fig 5. same as fig 2. ($x=0.6$)Fig 6. same as fig 2. ($x=0.8$)

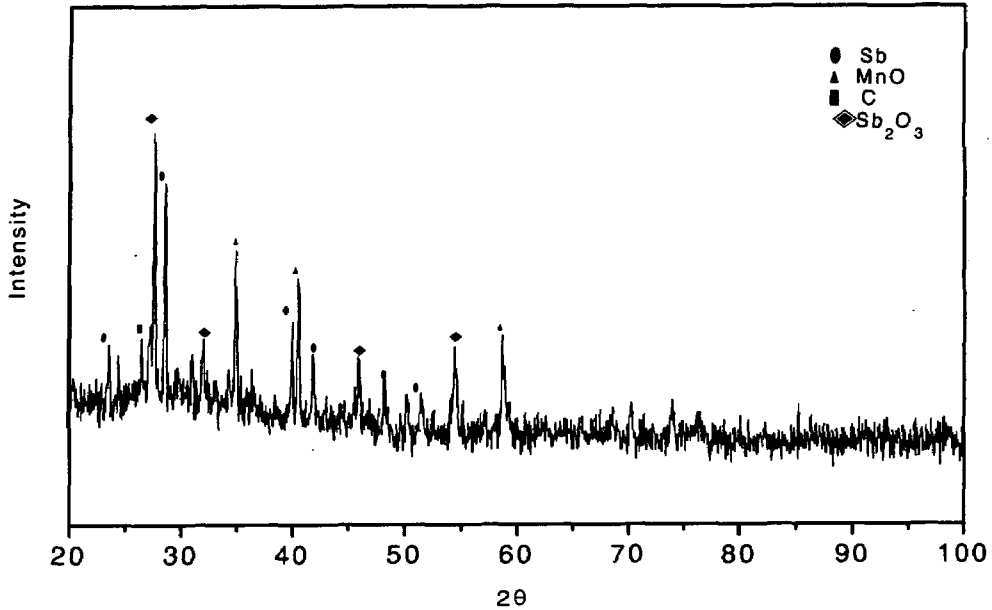


Fig 7. same as fig 2. (x=1)

IV. 결 론

- (1) MnO₂, Bi₂O₃, Sb₂O₃와 C를 혼합하여 900 ~ 1200℃ 사이의 온도에서 환원확산 반응을 시킨 결과 소량의 Mn(Sb,Bi)상이 형성되고 Sb의 함량(x)에 따라 금속 Bi상, Bi-Sb상, Sb상 등이 환원되었으며 Mn은 MnO의 형태로 환원되고 Sb₂O₃의 일부는 미환원 상태로 존재함이 확인되었다.
- (2) 생성된 분말은 x의 전 범위에 걸쳐 실온에서 강한 강자성적 거동을 보이고 있으며 이는 강자성 Mn(Sb,Bi)상이 분산되어 있기 때문이다.
- (3) MnO를 C로 환원시켜 Mn(Sb,Bi)상의 형성을 확대하기 위하여는 1700℃이상의 온도가 필요하다. 또 비교적 저온에서는 Ca등 더 강력한 환원제가 요구되며 이들은 앞으로의 연구 과제가 될 것이다.

감사의 글

본연구는 1997년 울산대학교 대학원 활성화 연구비로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. M. Kishimoto and K. Wakai, "Effect of Grinding on the Coercivity of MnBi Particles" Jap. J. Appl. Phys., 16, 3, (1977) p459
2. C. S. Lakshmi and R. W. Smith, "Magnetic and Structural Properties of Melt-spu Bi-Mn Alloys" Can. Metallurgical Quarterly, 29, 3,(1990) p233
3. X. Guo, Z. Altounian and J. O. Stroem-Olsen, "Formation of MnBi ferromagnetic phases through crystallization of the amorphous phase" J. Appl. Phys., 69, 8, (1991) P6067
4. D. Chen, G. N. Otto and F. M. Schmit, "MnBi Films for Magneto optic Recording", IEEE Mag Trans, MAG-9, 2, (1973) p66
5. M. A. Angadi and V. Thagaimani, "Magnetoresistance in MnBi films", J. Mater. Sci. Lett., 6, (1987) p1004