



FLiNdBa 용융염을 이용한 네오디뮴 금속의 전해채취

조성욱* · 유정현

한국지질자원연구원 광물자원연구본부

Electrowinning of Neodymium Metal Using FLiNdBa Molten Salt

Sung-Wook Cho* and Jeong-Hyun Yu

Mineral Resources Research Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources,
Daejeon 34132, Republic of Korea

Abstract: Neodymium is the most used of rare earth elements. Its demand is rapidly increasing as the raw material for Nd-Fe-B permanent magnets. In the present study, the preparation of neodymium metal by molten salt electrowinning was investigated, using the support salt of $\text{LiF}:\text{NdF}_3:\text{BaF}_2 = 7.5:67.4:25.1$ (in wt%, FLiNdBa). It focused particularly on the effects of the electrowinning temperature, the cathodic current density, and the feeding rate of the raw material (Nd_2O_3) on the current efficiency. The current efficiency decreased almost linearly with the electrowinning temperature regardless of the cathodic current density in the temperature range (1030~1130 °C). Considering current efficiency and workability, the most suitable electrowinning temperature was 1040~1050 °C. The current efficiency increased linearly with the cathodic current density in the range of 1~4 A/cm² irrespective of the electrowinning temperature. The effect of the feeding rate of the raw material (Nd_2O_3) on the current efficiency showed the same tendency as that of the cathodic current density on the current efficiency. The current efficiency of 73.6% and the metal purity of 99.8% were achieved in this study when the cathodic current density was 3.6 A/cm² and the electrowinning temperature was 1045 °C.

(Received July 21, 2021; Accepted October 26, 2021)

Keywords: molten salt electrowinning, neodymium, neodymium oxide, neodymium fluoride, current efficiency, current density

1. 서 론

희토류는 독특한 광화학적, 전자기적 성질을 가지고 있어 형광체, 자성재료, 수소저장합금, 촉매 등 첨단 핵심 소재의 필수 원료로 사용되고 있다. 그 중에서도 특히 네오디뮴은 합금 중 첨가제로서뿐 아니라 자동차, 군사장비, 의료기기 등 각종 첨단 기기의 전기전자 부품에 사용되는 Nd-Fe-B 영구자석의 원료로서 [1], 희토류 원소 중 시장 규모가 가장 크며 수요량이 급증하고 있다 [2-4].

중간 원료 소재인 네오디뮴 금속(이하 Nd 금속)을 비롯한 희토류 금속의 주요 제조기술로 용융염 전해법과 금속

열환원법을 들 수 있으며, 이들로부터 제조된 희토류 금속의 고순도화를 위해 진공증류법이 활용될 수 있다 [5,6]. 그러나 일부 비점이 낮은 Sm, Eu, Tm, Yb 등과 소량의 고순도 희토류 금속을 제조하는 경우 외에는 대부분의 희토류 금속이 용융염 전해법으로 제조되고 있다 [5-7]. 희토류 금속의 용융염 전해는 염화물 전해(염화물 용융염계 희토류 염화물 전해)와 산화물 전해(불화물 용융염계 희토류 산화물 전해)로 대별된다 [8]. 염화물 전해는 희토류 염화물의 분해전압이 적절하고 조작온도가 낮아 저용점의 희토류 금속에 유리한 장점을 갖고 있다. 그러나 염의 휘발성과 용융 염화물 내 희토류 금속의 용해도가 크고, 전류 효율과 금속 수율이 낮을 뿐 아니라, 염화물 원료의 흡습성, 독성의 염소가스 발생 등의 단점이 있다 [7-9]. 따라서 1980년대 일본에서 Nd 영구자석이 개발되면서 Nd 금속의 수요가 증가되자 염화물 용융염 전해로는 한계가 있는 Nd

- 조성욱 · 유정현: 책임연구원

*Corresponding Author:

[Tel: +82-, E-mail:]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

금속의 제조를 위해 산화물 용융염 전해법이 본격 개발되었다 [5,9]. 사실, Nd 금속이 용융염 전해에 의해 해외, 특히 중국에서 상용 생산되고 있음은 잘 알려져 있다. 그러나 Nd 금속의 제조에는 많은 변수가 영향을 미치는데 반해 이에 대한 기술적 보고 자료는 결과 위주로 매우 제한적이거나 단편적이라는 점도 주지의 사실이다.

따라서 본 논문에서는 희토류 원소 중 가장 중요한 위치를 차지하고 있는 Nd 금속의 용융염 전해 제조에 대해 보고하고자 한다. 특히 FLiNdBa 용융염 내 Nd 산화물 전해에 의한 Nd 금속 제조에 대해 실험 결과뿐 아니라 과정과 방법을 비교적 자세히 서술함으로써 전해 작업의 단편적 정보 제공 대신에 실험과 결과에 대한 종합적 이해와 재현성을 돕고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 전해지지염의 조성

Nd_2O_3 는 용점이 높아 단독으로 용해, 전해가 곤란하므로 I족 또는 II족(알칼리 또는 알칼리토류) 금속의 불화물과 NdF_3 의 혼합 용융체(전해지지염)로 용해 후 전해 환원한다. 그 예는 LiF-NdF_3 [9-11], $\text{LiF-NdF}_3\text{-BaF}_2$ [12], LiF-

$\text{NdF}_3\text{-CaF}_2$ [13] 등 비교적 다양하며 Nd-oxyfluoride를 형성하면서 보다 쉽게 용해되기 때문에 설명되고 있다 [11,13]. 한편, 전해지지염의 조성은 그것의 용점, 환원전위, 증기압, Nd_2O_3 의 용해도, 유동성 등에 관련되므로 전해온도, 인가 전류·전압의 세기, Nd_2O_3 의 투입 속도 등과 더불어 전해 환원에 영향을 미치는 주요 인자 중 하나이다. 그러나 공개되지 않거나 제한된 조성에 대해서만 보고가 이루어져 개선의 여지가 있다.

본 연구에서는 $\text{LiF-NdF}_3\text{-BaF}_2$ 계를 전해지지염으로 이용하되 다음과 같은 이유로 그 조성을 결정하였다. 일반적으로 희토산화물의 불화물 내 용해도는 알칼리 또는 알칼리토류금속의 불화물에서보다 자체 희토불화물에서 더 크다. 그럼에도 불구하고 Nd_2O_3 의 경우 LiF-NdF_3 2원계 내 NdF_3 가 rich한 영역($\text{NdF}_3 = 74\sim 90 \text{ wt}\%$)에서조차 용해도가 약 2 wt%에 불과한 것으로 보고된 바 있다 [14]. 따라서 NdF_3 와 LiF 의 무게비는 9:1로 하고 NdF_3 와 BaF_2 의 비는 용점을 낮출 수 있도록 $\text{BaF}_2\text{-NdF}_3$ 상태도 [15]에서 공정 조성비가 되도록 하였다. 이와 같이 정해진 전해지지염의 조성을 mol%로 나타낸 그림 1에 표시하였으며 이는 무게비로 $\text{LiF:NdF}_3\text{:BaF}_2 = 7.5:67.4:25.1$ 이다.

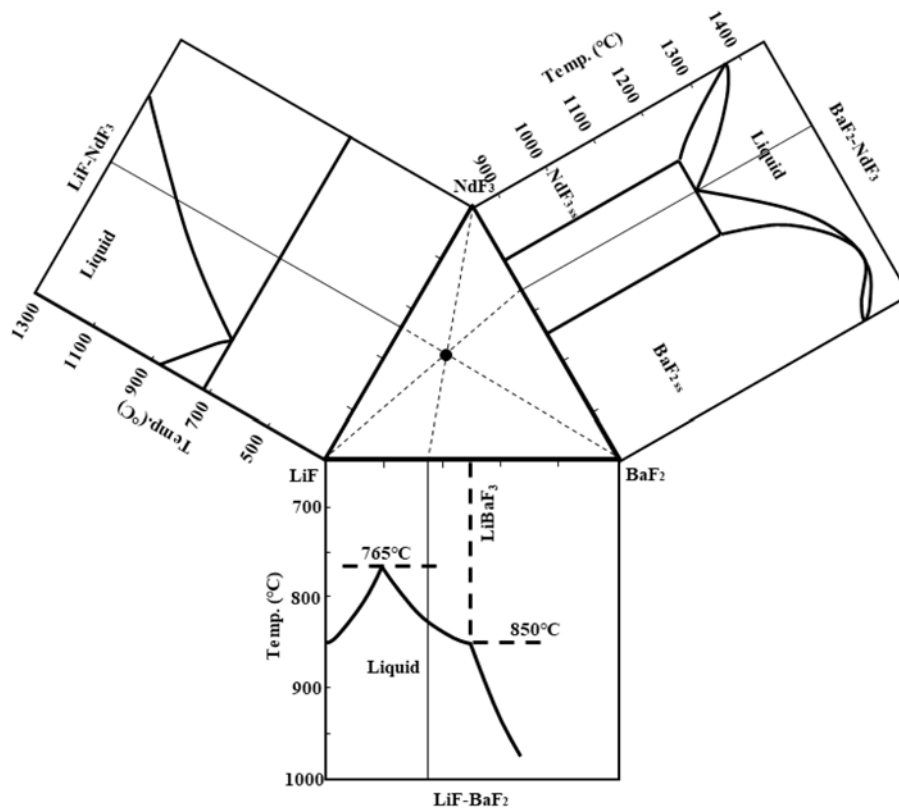


Fig. 1. The composition of the support salt used in this study (in mol%).

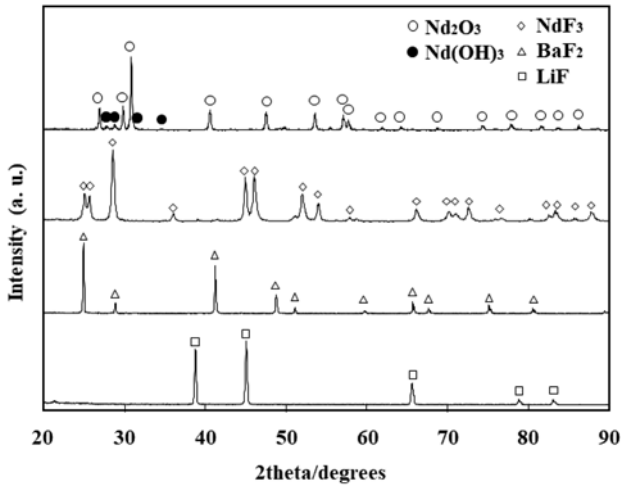


Fig. 2. The XRD patterns of the raw materials used in experiments.

2.2 원료 및 실험 장치

본 연구에서 사용된 원료들의 제조사와 순도는 이하와 같다. BaF₂는 “Alfa Aesar” 제품으로 순도 98.5% 이상이었으며, LiF, NdF₃ 및 Nd₂O₃는 “China Rare Metal Material Co., ltd” 제품으로 각각 순도 99.5%, 99.5%, 99.9% 이상이였다.

그림 2는 이들 원료들의 XRD 패턴을 보여준다. 그림 2에서 알 수 있듯이 전해지지염의 구성 성분인 불화물들은 모두 단일 상임을 보여주고 있으나 환원 원료인 Nd₂O₃는 소량의 Nd(OH)₃ 상이 공존하고 있음을 나타내고 있다.

Nd(OH)₃는 약 430~650 °C 범위에서 하소에 의해 2Nd(OH)₃=Nd₂O₃+3H₂O 반응으로 분해된다 [16,17]. 초기에 전해지지염과 함께 투입되는 Nd₂O₃ 중의 Nd(OH)₃는 전해온도까지 승온 중에 분해 제거될 것으로 생각되나 전해 중 추가 투입되는 Nd₂O₃ 중의 Nd(OH)₃는 상기 분해 반응에 의해 전해 공정을 교란할 것으로 생각되었다. 따라서 Nd₂O₃의 흡습과 Nd(OH)₃의 생성을 억제하기 위하여 Nd₂O₃를 글로브 박스에 보관하면서 필요 시 꺼내어 사용하였다. 환원 원료 Nd₂O₃의 투입에 대해서는 후술하는 실험부분에서 자세히 설명될 것이다.

실험 장치의 개략도를 그림 3에 나타내었다. 그림에서 보이듯 실험 장치는 가열로와 교류 전원, 가열로 내부의 전해조, 써머커플, 전극 및 직류 공급 장치, 발생 가스 처리용 후드 및 스크러버, 온도, 전류, 전압 등 데이터 모니터링 및 수집 처리 장치 등으로 이루어져 있다. 전해조에는 원통형의 graphite 도가니, 음극으로는 상하로 깊이 조절이 가능한 텅스텐 봉(직경 20φ), 양극으로는 graphite 도가니 자체를 사용하였다. 전해 환원된 액상 금속의 낙하

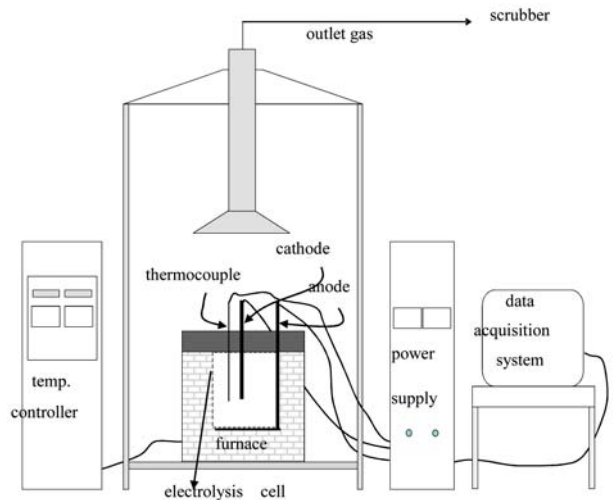


Fig. 3. Schematic diagram of the experimental apparatus.

및 수집이 용이하도록 텅스텐 봉 하단은 반구형으로 제작되었으며 액상 Nd 금속의 수집용으로 원통형의 Mo 도가니를 음극 봉 아래에 위치시켰다.

또한 전해지지염의 량에 따라 용융염의 높이가 달라지므로 양극 전류 밀도(용융염과 접촉하는 graphite 도가니 양극의 단위 면적당 전류량)에 변화를 줄 수 있으며, 음극인 텅스텐 봉의 침지 깊이를 조절함으로써 음극 전류 밀도(용융염과 접촉하는 텅스텐 음극의 단위 면적당 전류량)를 변화시킬 수 있다. 음극 전류 밀도 i_c 는 텅스텐 봉의 직경 D, 침지 깊이 h, 전류량 I로부터 다음과 같이 계산될 수 있다.

$$i_c = \frac{I}{\pi D \left(\frac{1}{2}D + h\right)} \dots \quad (1)$$

2.3 실험

전해지지염을 앞서 언급한 비율로 칭량하고 환원 원료 Nd₂O₃를 NdF₃와 LiF 총량의 1.5 wt% 칭량하여 서로 잘 혼합하였다. 전해지지염의 총량은 2,485~3,475 g이었으며 초기 혼합되는 Nd₂O₃ 량은 이에 비례하여 27.9~39 g이었다.

잘 혼합된 염을 장입할 수 있는 만큼 최대한 graphite 도가니에 장입하고 K-type의 써머커플과 음극인 텅스텐 봉을 위치시켰다. 음극 봉의 침지 깊이는 염이 액상이 된 후 접촉 면적을 고려하여 결정한다. 이는 결과적으로 음극 전류 밀도를 결정하므로 중요한 실험 변수 중 하나이다. 본 연구에서의 음극 봉 침지 깊이는 7.3~12.5 cm, 접촉 면적으로는 52.1~84.8 cm² 범위에서 가변적이였다. 써머커플은

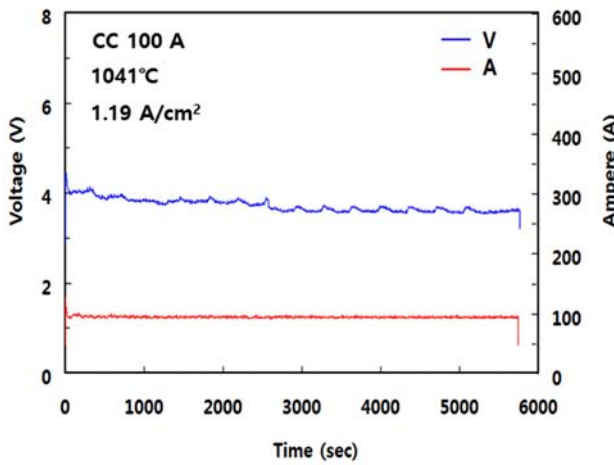


Fig. 4. An example for variations in voltage and ampere monitored in the experiment of constant current mode (CC: constant current).

끝단이 액상의 염 중간 깊이에 오도록 위치시킨다. 이를 위해서는 염이 액상이 되었을 때의 중간 깊이와 용융염 상하부에서의 온도 편차를 사전에 파악해 두어야 한다.

써머커플의 삽입, 발생 가스의 배기, 전해 중 환원 원료의 추가 투입 등이 가능하도록 적절히 가공된 세라믹 보드로 가열로를 덮고 교류 전원에 의해 가열하였다. 온도가 상승하여 전해지지염이 용해되면 전해조 내 염의 높이가 1/2 내지 1/3로 낮아지므로 초기에 부피 문제로 장입하지 못한 나머지 전해지지염을 추가 투입하고 용해시켰다. 전해지지염의 용해 완료 후 전해 목표온도에 도달하면 직류 전원에 의해 전해를 시작한다. 전해는 전류 밀도의 조절이 용이한 정전류 모드로 대부분 진행되었고 일부 정전압 모드로도 진행되었다. 그림 4와 5에 각 모드에서의 실험 중 대표적인 전압과 전류의 변화를 각각의 실험 조건들과 함께 나타내었다.

전해 환원이 진행되면 초기 장입된 환원 원료가 점차 소비 고갈되므로 전해지지염의 분해가 일어나기 전에 일정 시간 간격으로 환원 원료를 추가 투입한다. 이때 용해도를 초과하지 않도록 투입량과 투입 속도를 전해 조건에 따라 적절히 결정해야 한다.

추가 투입 속도는 전해 조건에 따라 아래 식(2)에 의해 생성되는 시간당 Nd 금속량으로부터 시간당 필요 Nd_2O_3 량을 환산하여 결정한다. 식(2)에서 n 은 Nd 금속의 화학당량이며 F 는 Faraday 상수이다. 또한 식(2)로부터 동일한 전류 효율 일지라도 전류량을 달리하면 단위시간 당 추가 투입해야 할 Nd_2O_3 의 량도 달라져야 함을 알 수 있다. 다시 말하면, 전류량을 달리하여 실험할 경우 추가 투입 시간 간격을 그대로 두고 1회 추가 투입량을 달리하거나, 1회 추가 투입량을 그대로 두고 추가 투입 시간 간격을 달리해야 한다. 본 연구에

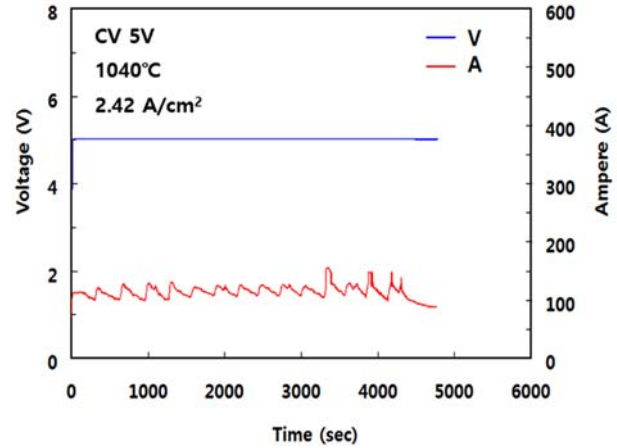


Fig. 5. An example for variations in voltage and ampere monitored in the experiment of constant voltage mode (CV: constant voltage).

서는 전류 효율을 70~80%로 가정하고, 실험 시 예정된 인가 전류에 상응하도록 추가 투입 속도를 결정하였다.

$$\text{전류효율(\%)} = \frac{M(Nd \text{ mol/hr})}{\frac{I(A) \times 3600(\text{sec})}{nF}} \times 100 \dots \quad (2)$$

전해 환원이 진행됨에 따라, 음극에서 환원된 액상의 Nd 금속은 전해조 하부의 수집 용기로 침전되어 쌓이게 된다. 한편 양극에서는 graphite와 산소 이온의 반응으로 CO 또는 CO-CO₂가 발생하며 [18-20] 후드를 통해 배기된다. 본 연구에서는 전해 중 환원 원료인 Nd₂O₃가 십여 차례 추가 투입되었으며, 전해 종료 후 전해조는 가열로 내에서 공랭되었다.

냉각된 전해조를 파쇄하여 내부의 Mo 도가니로부터 Nd 금속을 회수하였다. 이때 Nd 금속은 전해지지염과 Mo 도가니로부터 쉽게 분리되었다. 회수된 금속의 무게와 전해 중 공급된 직류 전기에너지로부터 전류 효율을 계산하고 실험 전 가정 값과 비교 분석하였다. 또한 XRD (Rigaku X-ray diffractometer with Cu K α radiation($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$)), GDMS (MSI Glow Discharge Mass Spectrometry, GD-90), 산소/질소 (LECO TCH600) 분석을 통하여 상 분석과 금속의 순도, 금속 및 비금속 불순물들을 파악하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 전해온도의 영향

전해지지염의 증기압과 석출 금속의 재 용해 [20-23]를 고려하면 실험 온도는 Nd 금속의 용점(1021 °C) 이상에서 가능한 한 낮은 것이 좋다. 그러나 전해지지염의 유동성과 환원 원료 Nd₂O₃의 용해도를 고려하면 온도가 높은 것이

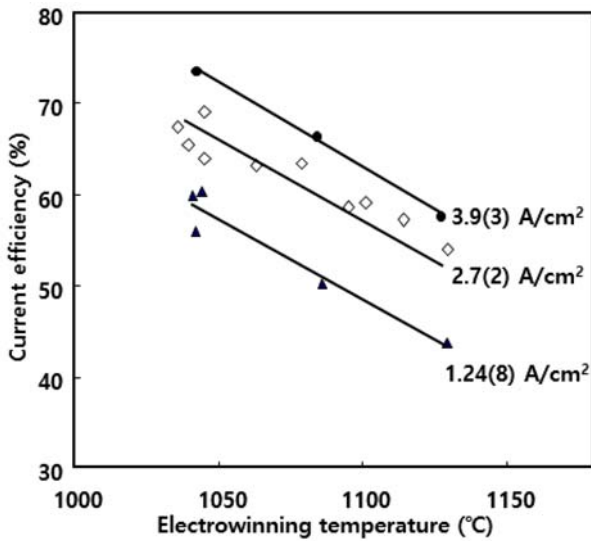


Fig. 6. Change in the current efficiency with the temperature at different cathodic current densities (the number in parenthesis: standard deviation).

좋다. 따라서 본 연구에서는 실험 온도 1030~1130 °C의 범위에서 온도에 따른 전류 효율의 변화를 조사하였다.

실험 결과를 그림 6에 나타낸다. 그림 6에서 보이듯이 음극 전류 밀도의 세기에 관계없이 전해온도가 증가할수록 전류 효율은 거의 직선적으로 감소하였다. 이는 다음과 같이 설명될 수 있다. 전해 환원된 희토류 금속의 전해지지염에 의한 재 용해는 잘 알려져 있다 [20-23]. Chen 등은 [21] 용융 NdF₃-LiF계에서 Nd 금속의 용해 실험을 통하여 NdF₂와 NdOF가 형성됨을 보고하였고 Shimada 등은 [22,23] 용융 LiF 내에서 Nd 금속이 용해되어 NdF₂와 NdF₃가 형성됨을 보고하였으며 이 때의 용해 거동을 아레니우스의 반응 속도론 적으로 설명하였다. 즉, 서로 다른 온도에서 용해 시간 t일 때 용융염 내 용질 금속의 농도 x를 실험을 통해 $x=Kt$ 근사식으로 나타낸 후 각 온도에서의 K값을 평가하였다. 여기서 K는 용해 반응의 속도 상수이다. 이로부터 lnK에 대한 아레니우스 도표, 즉, lnK vs. 1/T의 관계($K = Ae^{(-E_a/T)}$)로부터 용해에 대한 활성화 에너지를 평가하였다. 이들의 연구 결과에 기초할 때 본 연구에서도 재 용해 현상이 발생하며 온도가 올라갈수록 커짐으로써 전류 효율이 감소한 것으로 생각된다. 또한 이로부터 온도의 증가에 따른 전해지지염의 유동성 증가가 전류 효율에 미치는 긍정적 효과보다 석출 금속의 고온 재 용해가 전류 효율에 미치는 부정적 효과가 더 크다는 것을 알 수 있다.

그림 6에 전해온도와 전류 효율의 관계를 직선으로 표시

하였으나 온도가 낮아질수록 그 기울기가 다소 감소하는 듯하다. 이는 온도가 감소함에 따라 전해지지염의 유동성이 지나치게 감소한 데 기인한 것으로 추정된다.

사실, 전해온도가 1030~1040 °C 정도로 너무 낮을 경우, 전류가 자주 멈추고 전압은 정류기의 설정 한계값을 넘어 전해가 중단되었다. 이는 전해지지염의 점도 증가(유동성 감소)가 전류의 흐름을 저하시킬 뿐 아니라 양극에서의 발생 가스 배출도 어렵게 하여 양극 표면에서의 지속적 산화 반응을 저해하기 때문으로 해석된다. 따라서 전해온도는 작업성뿐만 아니라 전류 효율의 관점에서 1040~1050 °C 범위가 가장 적절하였다.

3.2 음극 전류 밀도의 영향

음극 전류 밀도가 전류 효율에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 그림 7은 서로 다른 온도에서 전류 효율과 음극 전류 밀도의 관계를 나타낸다. 데이터가 다소 산포되어 있으나 전해온도에 관계없이 전류 효율은 음극 전류 밀도에 따라 증가하였고 대체로 선형적인 관계를 나타내었다. 이에 대한 설명은 Choi 등의 보고를 [24] 참고할 수 있다. Choi 등은 소듐보레이트 용융염을 이용한 철의 전해 환원 실험에서, 패러데이 반응 없이 용융염 내에 흐르는 전자 전류(electronic current)를 전류 손실, 즉 전해시스템의 전류 효율을 낮추는 요소로 보고, 셀 전압에 따른 전류 밀도의 변화와 전자 전류의 기여도를 조사하였다. 이에 따르면 셀 전압의 증가에 따른 전류 밀도의 증가에 따라 총 전류에 대한 전자 전류의 기여도가 대폭적으로 감소하였다. 즉,

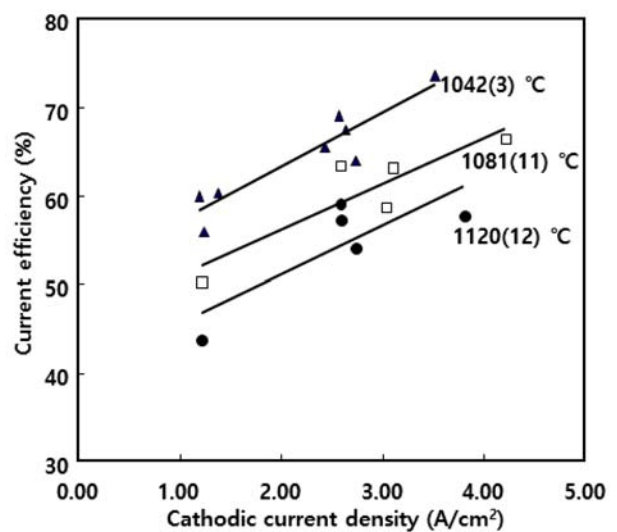


Fig. 7. Change in the current efficiency with the cathodic current density at different temperatures (the number in parenthesis: standard deviation).

본 연구에서도 전류 밀도가 증가할수록 전류 효율의 저하 원인이 되는 전자 전류의 기여도가 감소하여 전류 효율이 증가한 것으로 해석된다.

한편, 음극 전류 밀도가 너무 커지면 용융염의 온도가 과잉 상승하여 석출 금속의 재 용해가 촉진되거나, 금속의 생성 속도가 Nd 양이온의 확산 속도보다 크게 되어 음극에서 Nd 양이온의 순간적 고갈을 초래할 경우 오히려 전류 효율이 감소할 가능성이 있다. 그러나 본 연구 범위에서는 이를 확인하지 못하였으며 이에 대해서는 추가적인 실험이 필요하다.

결과적으로 음극 전류 밀도와 전해온도를 함께 고려할 때 음극 전류 밀도 3.6 A/cm^2 , 전해온도 1045°C 에서 본 연구에서의 최고 전류 효율 73.6%를 나타내었다.

3.3 Nd_2O_3 투입 속도의 영향

앞서 실험 방법에서 기재하였듯이 식(2)로부터 동일한 전류 효율일지라도 전류량을 달리하면 단위시간 당 추가 투입해야 할 Nd_2O_3 의 량도 달라져야 함을 알 수 있다. 즉, 전류량과 Nd_2O_3 투입 속도(단위시간 당 추가 투입해야 할 Nd_2O_3 의 량)는 정비례 관계에 있다.

음극의 삽입 깊이가 동일할 경우 음극 전류 밀도는 전류량과 정비례 관계이므로 음극 전류 밀도와 환원 원료 Nd_2O_3 의 투입 속도는 정비례할 것이다. 따라서 Nd_2O_3 투입 속도가 전류 효율에 미치는 영향은 음극 전류 밀도가 전류 효율에 미치는 영향과 동일한 경향을 보일 것이다.

실험 결과의 검증은 위하여 그림 7에서 음극의 삽입 깊이가 동일한 실험만을 선택하여 그림 8에 전류 효율과 Nd_2O_3 투입 속도의 관계를 나타내었다. 앞서의 예측과 같이, 전류 효율은 Nd_2O_3 의 투입 속도에 따라 증가하였다. 또한 그림에서 3 종류의 서로 다른 심볼이 나타내 듯 전

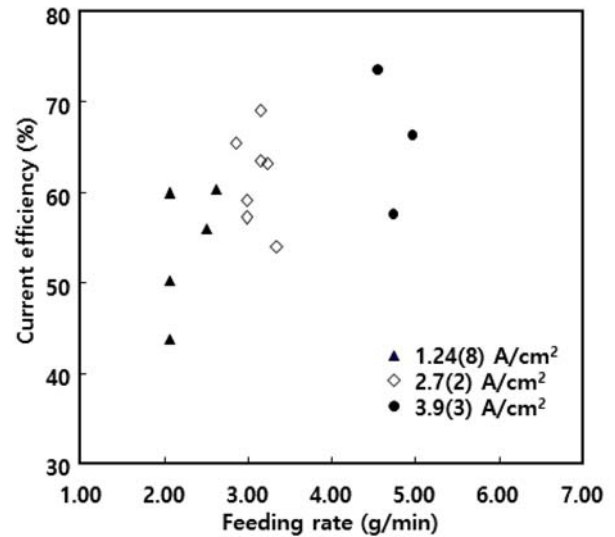


Fig. 8. Change in the current efficiency with the feeding rate of Nd_2O_3 at different cathodic current densities (the number in parenthesis: standard deviation).

류 밀도가 증가하면 Nd_2O_3 의 투입 속도도 증가하는데, 이는 Nd_2O_3 의 추가 투입 속도를 인가 전류량에 따라 상응하게 변화시켰기 때문이다.

한편, 그림 8에서 동일한 추가 투입 속도에서의 전류 효율 차이는 전해온도의 차이 때문이며 이에 대해서는 3의 1절에서 설명되었다.

3.4 석출 금속 Nd의 분석

회수된 Nd 금속의 사진 일부를 그림 9에 나타내었다. 그림 9의 (a), (b) 두 잉곳은 각각 그림 4와 5에 상응하는 결과물로서 각 실험에서의 전류 효율과 잉곳 무게도 함께 기재하였다. 석출 금속의 회수 방법은 실험 부분에 언

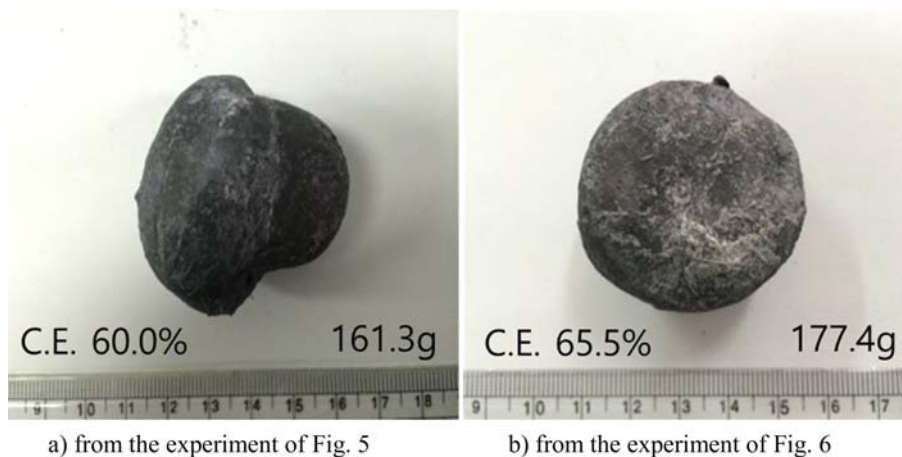


Fig. 9. Nd metal ingots obtained by electrowinning in this study (C.E.: current efficiency)

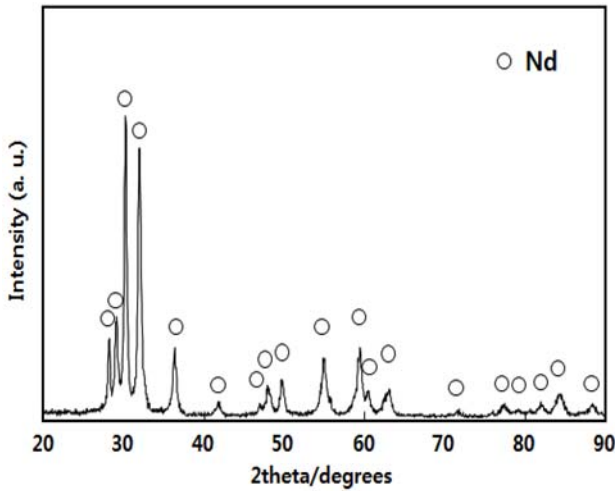


Fig. 10. The XRD pattern of a Nd metal obtained in this study.

급되어 있다. 또한 그림 10에 나타난 석출 금속의 XRD 패턴으로부터 회수된 금속은 Nd 단상임을 알 수 있다.

GDMS와 산소/질소 분석을 통하여 회수 금속의 순도와 불순물들을 조사하였다. GDMS분석의 경우, 스퍼터링으로 시료 표면의 오염과 산화 피막을 제거한 후 분석을 3회 실시하였고 결과치를 평균하여 표 1에 나타내었다. 1 ppm 미만의 미량 원소들(T.E)은 기재를 생략하였다. 표 2에 산소/질소 분석결과를 나타내었다. 분석 값들은 산소/질소 각각에 대한 blank 시료와 두 종류의 표준 시료(O: 35±5, 112±4 ppm, N: 60±14, 90±10 ppm)를 이용하여 보정되었다.

표 1로부터 알 수 있듯이, 회수 금속은 99.87%의 순도를 나타내었다. Nd 이외에 검출된 Pr, Dy 등 6가지 희토류 원소들은 희토류 정광의 제련 시 분리정제 정도에 기인하여 잔류한 것이며, 그 중 특히 Pr은 주기율표 상에서 Nd와 이웃하는 원소로서 Nd와의 분리정제 난도가 커서 원료인 Nd₂O₃에 상대적으로 다량 잔존한 것으로 생각된다. 그러나 Nd 금속의 최대 수요처인 Nd계 영구자석의 제조에, 최근 Pr이 포함된 Nd-Pr 금속이 사용되고, 온도에 대한 보자력 특성 개선을 위해 Dy가 첨가 원소(Nd-Fe-B 합금 중 통상 3~5 wt% 첨가)로 사용되고 있음을 고려할 때 [25-27], 소량의 Pr과 Dy는 불순물로 간주될 이유가 없다. 따라서 회수된 금속이 영구자석용일 때 표 1과 2로부터 금속의 순도는 99.9% 이상으로 간주되어도 좋을 것이다.

그 밖의 불순물들은 대부분 원료 Nd₂O₃와 금속불화물의 생산 공정 중 취급 용기, 내화재, 투입 부자재 등으로부터 비롯되었을 것으로 생각된다. 또한 전해 과정에서 graphite 도가니를 전해조이자 양극으로 사용 했음에도 불구하고 보

Table 1. The result of GDMS analysis for the Nd metal obtained in this study

Element	ppm	Element	ppm
Nd	998700	F	24.83
Pr	654.8	Si	23.28
Dy	105.3	Mg	22.72
Ho	25.61	Li	4.412
Tm	7.445	Zr	2.574
La	4.431	Cr	2.400
Ce	1.134	C	2.301
Nb	291.4	P	1.361
S	82.16	Cd	1.006
Al	80.36	T.E	<1

Table 2. Oxygen and nitrogen contents in the Nd metal analyzed with LECO TCH600 (S1~S5: the number of specimen)

Element	ppm (the number in parenthesis: standard deviation)					ave.
	S1	S2	S3	S4	S5	
O	92	108	100	91	93	97(7)
N	5	16	14	11	12	12(4)

자력에 해로운 C가 2.3 ppm에 불과하였다. 보자력은 벌크 자석 제조 시 소결 열처리 공정을 거치며 낮고 균일해지는 결정립계 Nd-rich phase에 의해 결정립간 분리(magnetic decoupling) 효과가 유발되어 크게 증가된다 [27,28]. 그러나 불순물 C는 소결 열처리 공정 중 Nd-rich phase에 편석되어 결합으로 작용함으로써 보자력 저하의 가장 큰 요인이 된다 [29].

4. 결 론

본 연구에서는 Nd 금속의 용융염 전해 제조, 특히 불화물 용융염계 Nd 산화물 전해에 의한 Nd 금속 제조에 대해 조사하였다. 결론을 요약하면 다음과 같다.

본 연구에서의 전해온도 범위, 1030~1130 °C에서 전류 효율은 음극 전류 밀도의 세기에 관계없이 전해온도가 증가할수록 거의 선형적으로 감소하였다. 그러나 전해온도가 1030~1040 °C 정도로 너무 낮을 경우, 전류가 자주 멈추고 전압은 정류기의 설정 한계값을 넘어 전하가 중단되었다. 따라서 전해온도는 작업성뿐만 아니라 전류 효율의 관점에서 1040~1050 °C 범위가 가장 적절하였다. 본 연구에서의 음극 전류 밀도 범위, 약 1~4 A/cm²에서 전류 효율은 전해온도에 관계없이 음극 전류 밀도에 따라 증가하였고 대체로 선형적인 관계를 나타내었다. Nd₂O₃ 투입 속도

가 전류 효율에 미치는 영향은 음극 전류 밀도가 전류 효율에 미치는 영향과 동일한 경향을 나타내었다. 즉, 전류 효율은 Nd_2O_3 의 투입 속도에 따라 증가하였다. 다만, Nd_2O_3 의 투입 속도는 용해도 범위 내에서 인가 전류량과 상응하게 변화시켜야 한다. 본 연구에서는 음극 전류 밀도 3.6 A/cm^2 , 전해온도 $1045 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 전류 효율 73.6%를 나타내었으며, 순도 > 99.8%의 결과를 얻었다.

감사의 글

본 연구는 국가과학기술연구회에 의해 지원된 창조형 융합연구사업 “국내산 함희토류광으로부터 희토류소재 제조 기술 개발”의 일환으로 수행되었습니다.

REFERENCES

1. V. Zepf, *Rare Earth Elements*, 65, Springer Theses, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2013).
2. *Rare Earth Metals Market by Type and Application*, MarketsandMarkets, Illinois (2014).
3. *Global and China Rare Earth Permanent Magnet Industry Report 2018-2023*, ResearchInChina, Beijing (2019).
4. 영구자석 시장/연구개발특구기술 글로벌 시장동향 보고서, 연구개발특구진흥재단, 대전 (2018).
5. S. Yan, Z. Li, B. Zhao, G. Yang, S. Pang, and Z. Wang, *Chinese Rare Earths* **26**, 81 (2005).
6. T. Lee, H. Park, J. Lee, Y. M. Kim, and J. Kang, *Korean J. Met. Mater.* **59**, 392 (2021).
7. S. Pang, S. Yan, Z. Li, D. Chen, L. Xu, and B. Zhao, *Chinese J. Rare Met.* **35**, 440 (2011).
8. B. Liu, *World Nonferrous Metals* **26**, 75 (2009).
9. H. Lin, *Powder Metallurgy Industry* **13**, 34 (2003).
10. D. Chen, S. Yan, Z. Li, Z. Wang, S. Pang, X. Wang, and L. Xu, *J. Chinese Rare Earth Soc.* **27**, 302 (2009).
11. E. Stefanidaki, C. Hasiotis, and C. Kontoyannis, *Electrochimica Acta* **46**, 2665 (2001).
12. A. Kaneko, Y. Yamamoto, and C. Okada, *J. Alloys Compd.* **193**, 44 (1993).
13. R. Thudum, A. Srivastava, S. Nandi, A. Nagaraj, and R. Shekhar, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy* **119**, 88 (2010).
14. Ram A. Sharma, *J. Metals* **39**, 33 (1987).
15. *ACerS-NIST Phase Equilibria Diagrams PC Database, Ver. 4.1*, ACerS/NIST, Westerville/Gaithersburg, USA (2016).
16. A. Phuruangrat, S. Thongtem, and T. Thongtem, *Ceram. Int.* **38**, 4075 (2012).
17. N. Ekthammathat, A. Phuruangrat, B. Kuntalue, S. Thongtem, and T. Thongtem, *Dig. J. Nanomater. Biostructures* **10**, 715 (2015).
18. J. Wang, C. Wang, G. Tu, Y. Ren, and L. Mi, *Chinese Rare Earths* **29**, 61 (2008).
19. X. Yin, Z. Liu, and Y. Cao, *J. Baotou Univ. Iron Steel Technol.* **21**, 19 (2002).
20. T. Shimada, N. Tedzuka, Y. Shimizu, and M. Miyake, *J. Alloys Compd.* **204**, 1 (1994).
21. D. Chen, S. Yan, Z. Li, B. Zhao, Z. Wang, and S. Pang, *Chinese J. Rare Met.* **32**, 482 (2008).
22. T. Shimada, N. Tedzuka, Y. Shimizu, and M. Miyake, *Proceedings of the International Symposium on Molten Salt Chemistry and Technology* **93**, 220 (1993).
23. T. Shimada, *J. Alloys Compd.* **245**, 142 (1996).
24. Ho-Gil Choi, Seungwoo Choi, Min-Kyung Kim, Juyoung Jang, Ki Tae Nam, In-Ho Jung, and Kyung-Woo Yi, *Ironmak. Steelmak.* **48**, 1030 (2021).
25. J.I. Betancourt R. and H.A. Davies, *J. Appl. Phys.* **85**, 5911 (1999).
26. H. Rahimi, A. Ghasemi, R. Mozaffarinia, and M. Tavoosi, *J. Magn. Magn. Mater.* **424**, 199 (2017).
27. C. Choi, J. Park, J. T. Lim, and J. Kim, *Korean J. Met. Mater.* **59**, 761 (2021).
28. F. Vial, F. Joly, E. Nevalainen, M. Sagawa, K. Hiraga, and K.T. Park, *J. Magn. Magn. Mater.* **242**, 1329 (2002).
29. T. Minowa, M. Shima, and M. Honshima, *J. Magn. Magn. Mater.* **97**, 107 (1991).