

Current Status and Prospect of Rare Earth Magnet

Sumin Kim, Hyun-Sook Lee, and Wooyoung Lee*

Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 03722, Korea

(Received 4 October 2018, Received in final form 2 November 2018, Accepted 2 November 2018)

A compelling need for high magnetic properties led to active consideration of rare-earth permanent magnets, which have been used in various applications such as communication, memory, and audio equipment. Recently, the use of rare-earth permanent magnets has expanded to green automobiles, robots, wind power plants, actuators, and generators due to the rise of the fourth industrial revolution and problematic issues of air pollution and fine dust generation. In particular, demand for high-performance permanent magnets is rapidly increasing to meet the ever growing interest in the industry of environment-friendly automobiles (hybrid/electric vehicles). However, since the rare-earth magnets are expensive and have limitation in high-temperature applications such as an automobile motor, it is essential to develop a permanent magnet with reduced rare-earth concentration that can bear high temperatures. Consequently, several major corporations have established a high-performance permanent magnet research team and are pursuing new businesses. At this point of view, the present article reviews a summary of the history and the R & D trends of rare-earth permanent magnets that have been developed in the past.

Keywords : permanent magnets, rare-earth magnet, Sm-Co, Nd-Fe-B

희토류 영구자석의 현황과 전망

김수민 · 이현숙 · 이우영*

연세대학교 신소재공학과, 서울시 서대문구 연세로 50, 03722

(2018년 10월 4일 받음, 2018년 11월 2일 최종수정본 받음, 2018년 11월 2일 게재확정)

희토류 영구자석은 높은 자기특성으로 인해 개발 이후 통신, 메모리, 음향기기 등 다양한 응용분야에 활용되어왔다. 최근 4차 산업혁명의 대두와 대기환경 오염 및 미세먼지 발생 이슈 등으로 인해 친환경자동차, 로봇, 풍력발전소, 액츄에이터, 발전기 등 활용 범위가 점점 확장되고있다. 특히 환경친화형 자동차(하이브리드/전기자동차) 전장사업분야에 대한 관심이 커짐에 따라 고성능 영구자석 수요가 급격히 증대되고 있는 추세이다. 그러나, 고성능 영구자석으로 널리 이용되고 있는 희토류계 영구자석은 자동차용 모터가 작동하는 고온적용의 한계가 있고 고가의 중희토류가 사용되고 있기 때문에, 고온 작동가능한 중희토류 저감형 영구자석의 개발이 시급하다. 이를 위해 여러 대기업에서는 고성능 영구자석 연구팀을 발족하고 신규 사업을 추진 중에 있다. 이러한 시점에서 그동안 개발되어온 희토류 영구자석의 연구개발 현황과 동향을 알아보고, 향후 연구 개발 방향에 대하여 토의하고자 한다.

주제어 : 영구자석, 희토류 자석, Sm-Co, Nd-Fe-B

I. 서 론

영구자석은 주로 모터, 발전기, 액츄에이터 등에 사용되어 전기에너지를 기계에너지로 그리고 그 역방향으로의 에너지 변환에서 핵심적인 역할을 수행한다. 영구자석의 개발은 기존의 전자석을 대체함에 따라 소형화, 경량화 및 에너지 절감

에 크게 기여하였다. Fig. 1은 영구자석의 개발 단계를 나타내며, 1916년 KS-steel이 개발을 시작으로 현재 가장 높은 최대자기에너지적($(BH)_{max}$)을 나타내는 Nd-Fe-B 영구자석까지 다양한 재료와 기술이 개발되어 왔다. 특히 Sm-Co, Nd-Fe-B 등의 희토류 영구자석은 높은 자기적 특성으로 인하여 통신, 메모리, 음향기기, 자동차 모터 및 발전기 분야 등 다양한 응용분야에 활용되고 있다. 특히 하이브리드/전기 자동차로 대표되는 친환경 자동차와 4차 산업혁명의 로봇 등 차세대 성장동력산업에서 고성능 희토류 영구자석에 대한 수요

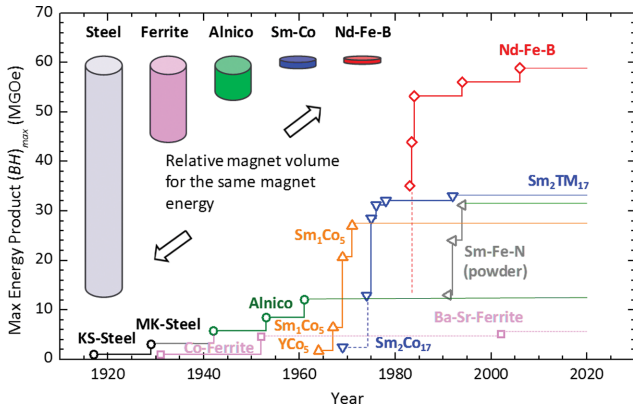


Fig. 1. (Color online) Development in the energy density $(BH)_{max}$ of hard magnetic materials and presentation of different types of materials with comparable energy densities.

가 폭발적으로 늘어나고 있다.

이 같은 트렌드에 맞춰 일본은 기술적, 인프라적 우위를 바탕으로 초고성능 희토류 영구자석 시장을 선점하였으며, 나아가 희토류 자원 리스크를 줄이고 가격경쟁력 강화를 위하여 중희토류 원소를 저감, 궁극적으로 제로화하는 기술과 총 희토류 함량을 감소시키는 기술을 ‘희소금속 대체 재료 개발 프로젝트’와 ‘원소 전략 프로젝트’와 같은 대형 국가 프로젝트를 통해 개발하고 있다. 또한 중국은 희토류 자원의 풍부함을 무기로 중간급의 성능을 가지는 희토류 영구자석을 대량 생산, 공급하여 초고성능 시장을 제외한 나머지 분야를 선점하고 있다. 국내에서는 1990년대에 삼성전기, LG금속, 쌍용 등의 대기업에서 희토류 영구자석에 대한 사업화를 진행하였으나, 핵심 물질/공정에 대한 특허 문제를 해결하지 못하여 포기하였다. 하지만 2014년 핵심 특허가 만료됨에 따라 자화전자, 성립첨단산업과 같은 중견기업에서 내수시장을 중심으로 사업을 진행하고 있으며, 최근 친환경 자동차 전장사업분야에 대한 관심이 커짐에 따라 여러 대기업에서 영구자석 연구팀을 발족하고 신규 사업을 추진 중에 있다.

본 논문에서는 Sm-Co, Nd-Fe-B로 대표되는 희토류 영구자석에 대한 연구개발 동향에 대해서 기술한다.

II. 연구 동향

1. Samarium-Cobalt 영구자석

희토류 영구자석은 1967년 미국 Wright-Patterson AFB의 K. Strnat 연구팀이 hexagonal 구조로 높은 결정 이방성을 지니는 RCo_5 ($R = Y, Ce, Pr, Sm$)의 intermetallic phase를 개발하면서 그 역사가 시작되었다[1]. 1968년 네덜란드 Philips의 Buschow 연구팀은 $SmCo_5$ 파우더를 이용하여 $(BH)_{max}$ 8.1 MGOe의 벌크자석을 제조하였으며[2], 이후 $SmCo_5$ 분말의

미세화 기술로 $(BH)_{max}$ 는 급진적으로 향상되어, Bushchow 연구팀이 18.5 MGOe[3], 미국 Raytheon Company의 Dilip K. Das 연구팀이 20 MGOe[4]의 성능을 가지는 $SmCo_5$ 벌크자석을 보고하였다. 그리고 1970년 미국 GM의 M. G. Benz 연구팀은 액상 소결 기술을 적용하여 밀도가 향상된 벌크자석을 보고하였다[5]. $SmCo_5$ 계 영구자석은 대표적인 nucleation 모델로 보자력의 향상을 위해서는 결정립 미세화 기술이 중요하다. 이 때문에 1967년 $SmCo_5$ 가 개발된 뒤로 1970년까지 입자미세화 및 벌크자석 제조기술의 발달에 대한 연구가 활발히 진행되었으며, 1970년대 초반부터 $Sm(Co, Cu, Fe, TM)_{7-8}$, ($TM = Zr, Ti, \text{ or } Hf$)와 같은 석출 경화를 이용한 자석 제조 연구가 활발히 진행되었다[6-8]. 이는 Co의 일부를 Cu 등과 같은 원소로 치환하여 보자력 기구를 pinning 형으로 변화시키는 것으로, 이는 1972년 K. Strnat 연구팀이 2세대 자석인 Sm_2Co_{17} 계 자석을 개발하는데 초석이 되었다[9]. 이후 이를 기반으로 하여 $Sm_2(Co, Fe, Cu, M)_{17}$, ($M = Nb, Ta, V, \text{ or } Zr$) 등의 다양한 조성 개발에 대한 연구가 진행되었으며, 약 30 MGOe에 달하는 $Sm_2(Co, Fe, Zr, Cu)_{17}$ 자석이 보고되었다[10-13]. 이들 자석은 단순 소결만 실시하였던 1:5 자석과 달리 $Sm(Co, Fe)$ 상에 Cu, Zr 등을 포함시켜 과포화 상을 만들기 위하여 1,200 °C 이상의 고온에서 열처리 후 급냉을 실시하는 용체화처리의 공정과 비교적 낮은 온도에서 실시하는 어닐링 공정(~800 °C)이 필수적으로 포함된다. 이를 통해 제조된 Sm_2Co_{17} 기반 자석은 Fig. 2[14]에 나타나듯이, 2:17 cell phase(A) 주위로 1:5 cell boundary phase(B)와 Zr-rich phase(C)가 둘러싸고 있는 구조로 되어있다. 이들 상의 자벽에너지는 서로 크게 다르기 때문에 상의 계면에서 자벽의 이동이 방해되어 pinning 형 보자력 기구를 가지게 된다. 즉 이러한 pinning type coercivity mechanism

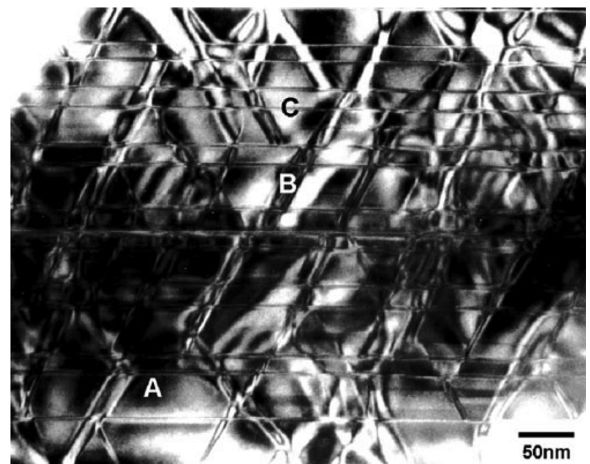


Fig. 2. TEM bright field image of a high-temperature 2:17-based SmCo magnet [14].

Table I. The structure type, and intrinsic magnetic properties; the Curie temperature T_C , the anisotropy field $H_A = (2K_1 + 4K_2)/J_s$, the anisotropy constant K_1 , the saturation magnetization $\mu_0 M_s$, and the upper limit of energy density $(BH)_{max} = \mu_0 M_s^2/4$.

Compound	Structure type	T_C (K)	$\mu_0 H_A$ (T)	K_1 (MJ/m ³)	$\mu_0 M_s$ (T)	$\mu_0 M_s^2/4$ (kJ/m ³)	Ref.
SmCo ₅	Hexagonal CaCu ₅	993	40	17	1.05	219	[15]
Sm ₂ Co ₁₇	Rhombohedral Th ₂ Zn ₁₇	1100	6.5	3.3	1.30	336	

은 석출 경화로 인해 강한 보자력을 나타낸다.

SmCo₅와 Sm₂Co₁₇ 유형의 영구자석은 높은 자기결정 이방성과 큐리 온도를 가지고 있어 최대 작동 온도가 250~300 °C 정도로 높으며, 뛰어난 내열성과 부식 저항력으로 별도의 도금이나 코팅을 필요로 하지 않는다. 이러한 특성으로 인하여 광범위한 온도 및 환경에서의 저항을 요구하는 우주항공, 국방, 모터, 센서, 자기치료 등에 널리 쓰인다. 하지만 Sm 및 Co의 공급이 불안정하여 가격이 높고, 자기특성에 비하여 제조단가가 높으며, 기계적 강도가 낮다는 단점을 가지고 있다. Table I은 SmCo₅와 SmCo₁₇의 자기적 특성을 나타낸다 [15].

2. Neodymium-Iron-Boron 영구자석

Nd-Fe-B 자석은 현재 약 60 MGOe의 가장 높은 최대자기 에너지를 가지는 자석으로, 하이브리드 및 전기자동차의 구동모터와 같이 고품질의 영구자석을 필요로 하는 곳에 적용되고 있다. 1983년 두 연구 기관에서 각각 다른 제조방법으로 Nd-Fe-B 자석을 최초 보고하였는데, 일본 Sumitomo Special Metals Company Ltd.(SSMC)의 Sagawa 연구팀이 분말야금공정으로(36.5 MGOe), 그리고 급냉 방법으로 미국

General Motors Corp.(GM)에서 개발(14.3 MGOe)하였다 [16-18]. Nd-Fe-B 자석은 Sm-Co 자석에 비해 저가의 소재이며, 높은 자기적 특성을 가지고 있어 개발 직후 Sm-Co 자석을 빠르게 대체하게 되었다.

Nd-Fe-B 자석은 Fig. 3과 같이 등온 단면을 통해 일정 조성범위에서 형성이 가능한 결정상을 예측할 수 있다. 등온 단면에 따르면 일반적인 Nd-Fe-B 조성범위에서 주상인 τ_1 (Nd₂Fe₁₄B), 저용점상인 Nd-rich 상, 그리고 B-rich 상인 τ_2 (Nd₁Fe₄B₄) 가 안정한 상으로 예측된다[19]. 또한 Nd/B = 2/1 단면에서의 Nd-Fe-B 상태도(Fig. 4)를 통해 일반적인 Nd-Fe-B 소결자석의 제조공정(strip casting, sintering, heat treatment 등) 중 상의 변화를 살펴보면, strip casting 공정(Point A → RT)에서 냉각 시 γ -Fe 영역을 통과하게 되므로 상온에서 τ_1 (Nd₂Fe₁₄B) + α -Fe 조직이 얻어진다. 다음의 sintering 공정(RT → Point B → C)에서 소결 온도로 인하여 α -Fe는 소멸되고 τ_1 + 액상(L)이 존재하게 되며, 온도가 B → C로 낮아짐에 따라 액상(L)의 Nd 함량은 증가하고, 동시에 τ_1 의 부피 분율이 증가한다. 그리고 heat treatment 과정에서 C → D로 이동함에 따라 L → τ_1 (Nd₂Fe₁₄B) + τ_2 (Nd₁Fe₄B₄) 반응에 의하여 τ_1 , τ_2 , L 상이 존재하게 되며, L의 Nd 함량은 점차 증가하면서 부피 분율은 감소하게 된다. 그리고 마지막으로

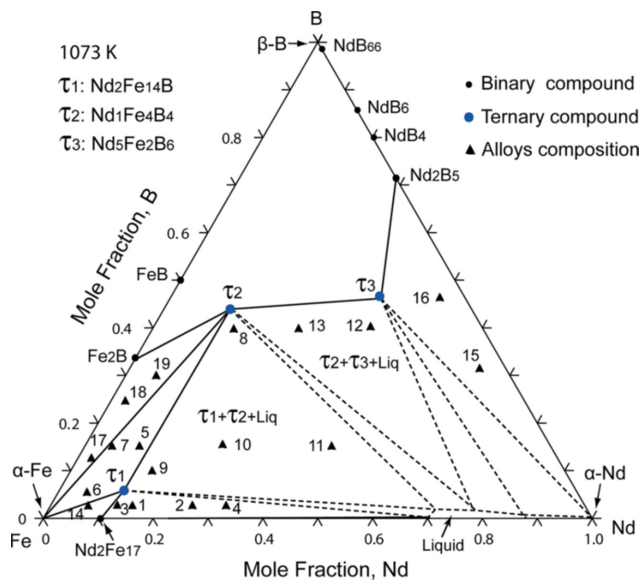


Fig. 3. (Color online) Phase equilibria of the Nd-Fe-B ternary system at 1073 K [19].

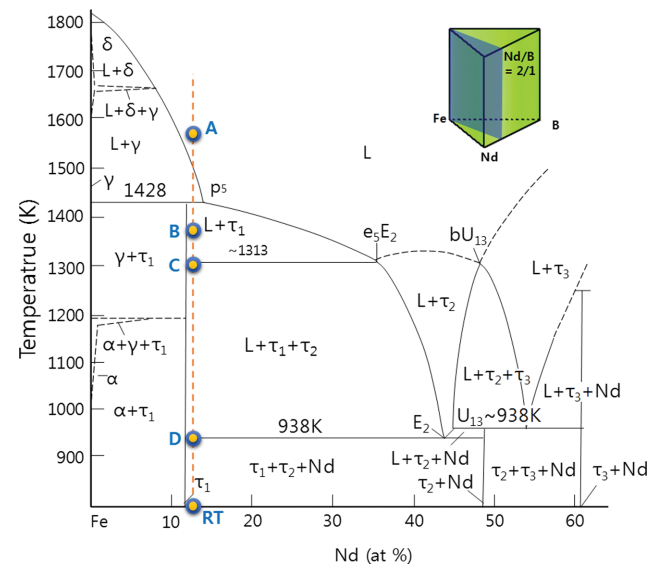


Fig. 4. (Color online) Vertical section of Nd-Fe-B for composition of Nd/B = 2/1.

D → RT의 과정으로 최종 소결자석은 위의 등온 단면의 결과와 같이 Nd-rich, $\tau_1(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})$, $\tau_2(\text{Nd}_1\text{Fe}_4\text{B}_4)$ 의 세 가지 상이 형성되게 된다.

이 중 Nd-rich 상은 약 660 °C 이상에서 액상으로 존재하여, 소결과정에서 액상 소결효과로 자석의 치밀화에 중요한 역할을 한다. 또한 비자성상인 Nd-rich 상은 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 주상(결정립)을 둘러싸는 형태로 입계를 따라서 형성되어, 결정립 표면의 결함을 제거하고 결정립 간의 자기상호교환 효과를 억제하여 보자력을 향상시키는 근원이 되므로, Nd-rich 상 분포의 균일성에 비례하여 보자력이 증가한다고 할 수 있다. 열처리가 완료된 자석에서 Nd-rich 상은 산소 농도에 따라서 결정구조가 다르며 산소농도가 약 9 at.% 미만에서는 dhcp의 구조를 가지며, 11~43 at.% 범위에서는 fcc 구조를, 그리고 55~70 at.% 범위에서는 hcp 구조를 가진다. Fe-Nd 상태에서 안정상 중 fcc 구조가 존재하지 않는 것으로 보아 산소가 fcc 구조를 안정화시키는 역할을 하는 것으로 판단되며, 열처리 과정에서 Nd-rich 상이 dhcp에서 fcc로 변환에 따라 보자력이 향상되는 현상은 fcc Nd-rich 상과 matrix 간의 격자상수 mismatch 정도가 적기 때문이다. 따라서 Nd-Fe-B 소결자석의 자기특성 최대화를 위해서는 Nd-rich 상의 산화를 제어함과 동시에 가능한 최소한의 분율로 결정립계에 균일하게 분포하게 하여야 한다.

Nd-Fe-B 소결자석은 높은 자기 특성을 가지지만, 전기/하이브리드 자동차의 구동모터와 같은 고온 환경의 분야에 적용하기에는 큐리온도가 낮고, 온도가 올라감에 따라 보자력이 급격하게 감소한다는 단점을 가지고 있다. 따라서 이를 해결하기 위한 기술이 활발하게 개발되어 왔다. 일반적으로 영구자석의 보자력은 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$H_c = \alpha H_A - N_{eff} M_s \quad (1)$$

(H_c : Coercivity; H_A : Anisotropy field; M_s : Saturation

magnetization; α : Factor which relates to the microstructure; N_{eff} : Effective demagnetization field)

식(1)로부터 보자력을 향상시키기 위해서는 H_A 가 높고, M_s 가 가능한 낮은 물질을 사용하여야 한다. 이를 위해 Nd 계 영구자석에서는 Dy, Tb과 같은 중희토류를 첨가하면 보자력을 향상시킬 수 있다. 그러나, 중희토류 사용은 자원수급 문제 외에도 자석의 $(BH)_{max}$, B_r 값을 저하시키는 중대한 결점이 있기 때문에, 고품성 Nd 계 영구자석에서 Dy, Tb과 같은 중희토류 원소를 저감, 궁극적으로 제로화하는 기술 개발이 매우 시급하다. 한편, 식(1)에서 α 를 잘 제어하면 중희토류에 의존하지 않고 고보자력 달성이 가능하다. 다시 말해 분말야금공정에 의해 제조된 자석의 미세조직을 잘 제어하면 Dy와 같은 고가의 중희토류 사용량을 최소화하면서 보자력을 향상시킬 수 있다.

Dy, Tb과 같은 중희토류 사용량을 최소화하면서 보자력을 향상시키는 주요 방법은 다음과 같다.

첫 번째 방법은 자석을 구성하는 입자를 미세화시키는 방법이다. Fig. 5[20]에서 보는 바와 같이 이론적으로 영구자석의 입자크기가 단자구 크기까지 감소할 수록, 입자를 구성하는 자벽의 개수가 감소하여 자화 반전의 가능성이 상대적으로 낮아지므로 보자력이 증가한다. 두 번째 방법은 영구자석의 입자 계면을 Dy, Tb로 도포하는 방법이다. 일반적으로 영구자석의 자기적 결함은 입자의 계면에 집중적으로 분포한다. 만약 계면에 연자성상, 산화물 등과 같은 작은 결함이 생성되면 약자장에 의해서도 반자구가 쉽게 형성되어 자구 내부로 쉽게 전파되면서 손쉬운 반전이 일어날 수 있다. 계면에 이방성 자장이 높은 Dy, Tb를 균일하게 분포시키게 되면 최소한의 Dy, Tb를 사용하면서 보자력을 충분히 향상시킬 수 있다. 이처럼 미세조직 제어를 통하여 고성능 Nd-Fe-B 계 영구자석을 개발하기 위하여 전세계적으로 많은 연구가 진행

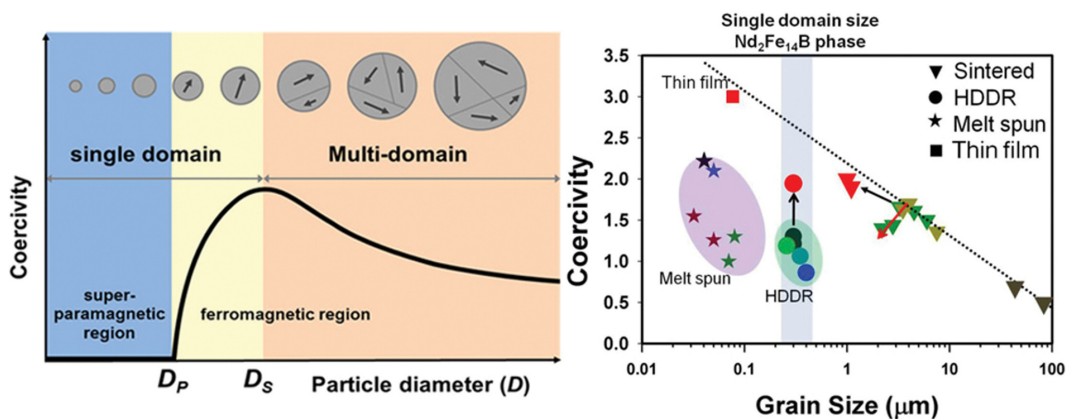


Fig. 5. (Color online) Relationship between particle diameter and coercivity: Theoretical consideration and experimental results [20].

되고 있으며, 다음 위 두가지 기술을 포함하여 Nd-Fe-B 계 영구자석의 주요 연구 및 특허 동향을 살펴보고자 한다.

2-1. 입자 미세화

일반적으로, Nd-Fe-B 계 소결자석은 자성분말을 성형, 소결하여 원하는 형상의 자석으로 만들어진다. 이를 위해 용해된 원재료를 고속으로 회전하는 드럼 표면에 부어서 급냉각하는 방식인 strip casting 방법과 조분쇄된 strip을 jet milling 방법으로 미분쇄하여 자성분말을 제조한다.

Jet milling은 조분쇄한 자성분말을 고속가스흐름에 투하하여 분말끼리 충돌시켜 미분쇄하는 기술로 일반적으로 질소가스를 사용하지만, M. Sagawa가 설립한 기업인 인터메탈릭은 헬륨가스를 사용하는 새로운 방법을 개발하였다[21]. 헬륨은 질소보다 가볍기 때문에 유속을 빠르게 하지 않고도 단시간에 미분쇄할 수 있어 표면산화를 최소화 할 수 있고, 또한 헬륨은 불활성가스이기 때문에 질소와 달리 Nd와 화합물을 잘 형성하지 않는 장점이 있다. 이러한 방법으로 인터메탈릭은 실험실 레벨에서 약 1 μm 정도의 미세한 자성분말을 제조하였고, 이 미세화된 자성분말을 소결하기 위한 방법으로 「PLP(PressLess Process)」라는 새로운 기술도 개발하였다[21]. 자성분말을 미세화 할수록 비표면적이 증가하여 산화가 쉬워지는데, 이를 방지하기 위해 고안한 것이 PLP 방식이다. 고농도의 아르곤 가스로 채워진 파이프 내에서 자성분말의 충전에서 소결까지 일련의 공정을 모두 실시하는 것이다. Fig. 6의 PLP 모식도[20]에서 알 수 있듯이, 구체적으로는 먼저 호퍼에서 카본재질의 용기에 자성분말을 공급하고 그것을 손으로 누르는 정도의 압력으로 용기에 채운 다음, 코일을 이

용하여 5 Tesla 정도의 강한 펄스자장을 가하여 자화 방향을 정렬하여 소결하면 자석이 완성되는 것이다. 종래의 소결법과는 달리 프레스를 위하여 공기 중에서 자분을 몰드에 넣거나 빼는 작업이 필요 없고, 윤활제나 바인더가 적어도 되기 때문에 자분이 잘 산화되지 않고 불순물도 혼합되기 어려운 장점이 있다. 또한 press 없이도 이를 실시한 것과 비슷한 수준의 밀도를 얻을 수 있다. 인터메탈릭에서는 실증장치 2대를 제조하여 이미 효과를 확인하였는데, 라멜라 간격이 3~4 μm의 원료합금을 헬륨 jet milling으로 미분쇄하여 약 1 μm 크기의 분말을 얻었으며, 이를 사용하여 소결 후의 주상의 입경이 약 1.5 μm 정도로 미세한 Nd-Fe-B 계 소결자석을 제조하였다. 이 기술을 통해 Dy와 Tb을 첨가하지 않고 약 20 kOe 정도의 보자력을 얻었다.

주상 Nd₂Fe₁₄B의 결정립을 미세화하기 위한 다른 방법으로는 HDDR(Hydrogenation, Disproportionation, Desorption and Recombination)이 있다. 이 공정은 1989년 일본의 Mitsubishi Materials Corporation의 Takeshita에 처음 개발되었다[22]. Fig. 7[23]에 나타낸 것처럼 이 방법의 특징은 화학반응을 이용해서 결정립 미세화를 유도하는 것이다. 자분을 물리적으로 작게 분쇄해서 결정립을 미세화 하는 방법과 달리 자분을 그 것보다 작게 하지 않아도 되기 때문에 Nd-rich 상의 산화를 방지할 수 있다. HDDR 방법에서는 먼저 자분을 수소분위기에서 가열하여 Nd₂Fe₁₄B을 NdH₂, Fe, Fe₂B로 분해하고, 이를 진공 중에서 가열하여 수소를 방출하여 다시 Nd₂Fe₁₄B 상으로 재결합되게 한다. 이 일련의 화학반응에 의해 주상의 결정립은 초기 100 μm에서 250 nm 정도까지 미세화될 수 있다.

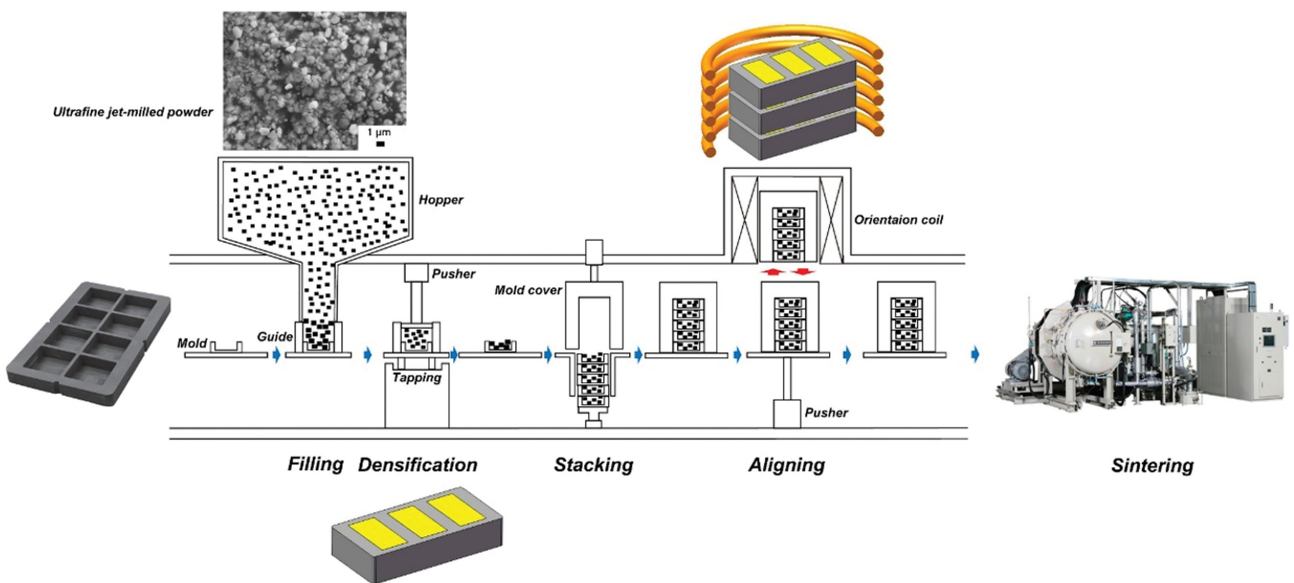


Fig. 6. (Color online) Schematic illustration of PLP (PressLess Process) [20].

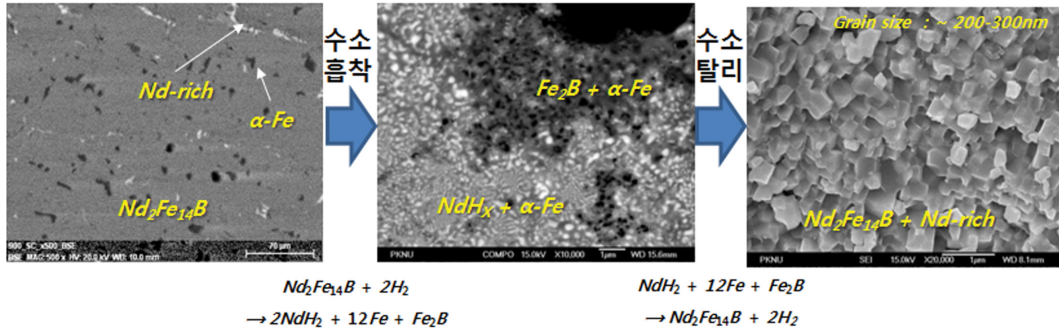


Fig. 7. (Color online) Grain refinement by HDDR process [23].

Nd-Fe-B 계 미세 자성분말을 제조하는 또 다른 대표적인 방법은 액체급냉법(Melt spinning method)이다. 이 방법은 Nd 계 모합금 용탕을 냉각된 회전 드럼판에 분사하여 리본 형태로 제조하는 것으로, strip casting보다 빠른 회전 속도에 의한 급냉 효과로 melt-spun ribbon에는 비정질상이 형성된다. 이후 열처리를 통해 수십 nm의 미세한 결정립을 얻을 수 있다. 이것을 분쇄하여 제조된 고보자력 자성분말을 보통 Nd 계 분드자석 제조에 사용되고 있다. 하지만, 이 방법에 의해 제조된 자성분말의 결정립은 자화용이축 방향이 각기 다른 방향을 향하고 있기 때문에 등방성 자석제조만 가능하다는 단점이 있다. 이러한 등방성 자성분말을 이용하여 이방성 영구자석을 제조하기 위해 열간성형(Hot deformation) 공정이 이용된다. 일본 Daido에서는 이러한 방법에 의해 이방성 radial ring 자석[NEOQUENCH-DR]을 제조하여 판매하고 있다. Fig. 8에 열간성형공정의 모식도를 나타내었다[24]. 열간성형 공정은 Hot pressing과 Hot forming(또는 Die upsetting) 두 단계로 나누어 행해진다. 전자는 melt spun 분말을 약 700~800 °C 온도에서 일축성형하여 진밀도에 가까운 성형체를 만드는 단계로, 이 성형체는 자기적으로 등방성인 상태이다. 하

지만 이 단계에서 형성된 성형체의 미세구조가 다음 단계의 성형과 최종제품의 자기특성에 크게 영향을 미치기 때문에 최근에는 Spark Plasma Sintering(SPS)를 이용한 연구도 활발히 진행 중이다. 후자는 hot pressing에 의해 제조된 성형체를 압력 방향과 수직된 방향으로 소성변형을 시킴으로써 자화용이축방향을 성형압력방향으로 정렬시키는 단계이며, 이를 통해 이방성 벌크자석이 제조된다. 이렇게 제조된 영구자석은 중희토류를 첨가하지 않아도 높은 보자력을 얻을 수 있기 때문에 중희토류 문제를 해결할 수 있는 제조방법으로 주목받고 있다.

2-2. 입계 확산(Grain Boundary Diffusion Process, GBDP)

Nd-Fe-B 영구자석의 보자력 향상을 위한 또 다른 방법 중 하나는 Dy, Tb와 같은 중희토류 원소를 첨가하는 것이다. 희토류 영구자석은 3d와 4f 원소의 합금으로 이뤄지며, 이들은 비교적 내각에 존재하여 궤도 각 운동량의 의해 자기모멘트가 결정되는 4f 희토류 원소에 의해 큰 자기 이방성을 가지며, 3d 전이금속 원소에 의해 높은 포화자화값을 가지는데,

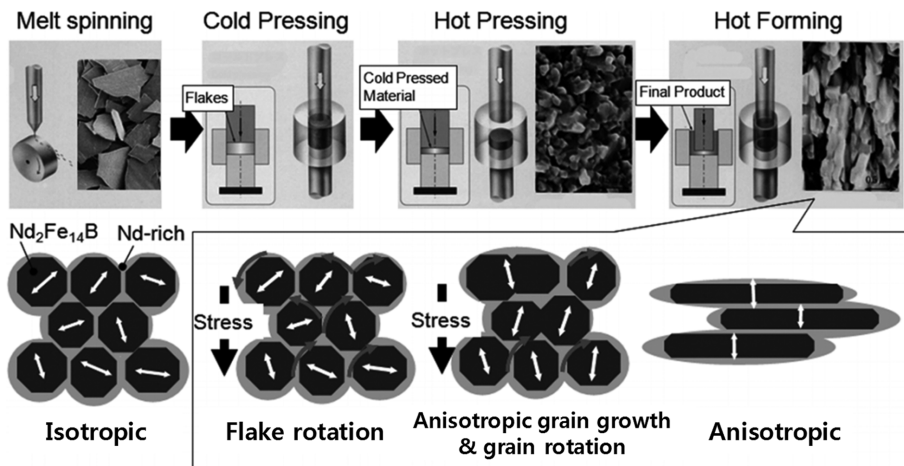


Fig. 8. A schematic illustration of production process of Nd-Fe-B die-upset magnets [24].

Table II. Basic physical properties of $R_2Fe_{14}B$ compounds [25].

Compound	Lattice constants (Å)		M_s (μ_B /f.u.) 300 K	μ_0H_a (T) 300 K	T_c (K)	M_s (T) 300 K
	a	c				
$La_2Fe_{14}B$	8.82	12.34	24.9	2.0	530	1.271
$Ce_2Fe_{14}B$	8.75	12.10	23.9	2.6	422	1.17
$Pr_2Fe_{14}B$	8.81	12.27	31.9	8.7	569	1.56
$Nd_2Fe_{14}B$	8.81	12.21	32.5	7.3	586	1.60
$Tb_2Fe_{14}B$	8.77	12.05	14.0	22.0	620	0.664
$Dy_2Fe_{14}B$	8.76	11.99	14.0	15.0	598	0.712

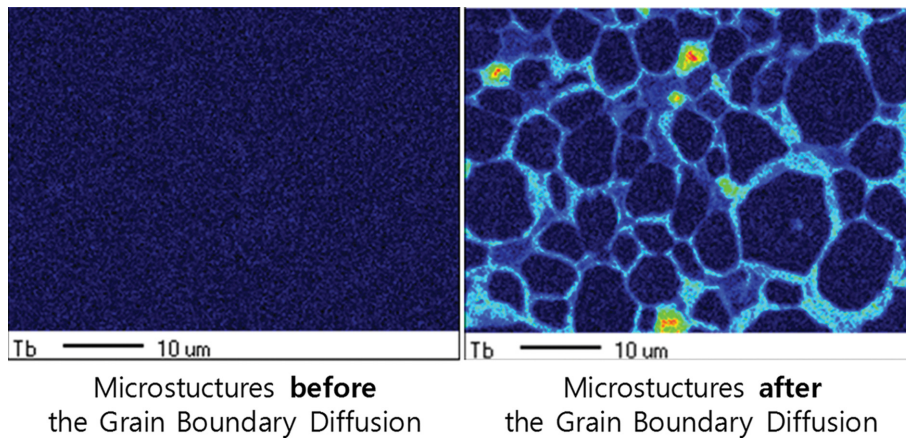


Fig. 9. (Color online) Tb composition images of grain-boundary-diffusion-processed magnets.

Table II[25]에서 볼 수 있듯이 $Dy_2Fe_{14}B$ 와 $Tb_2Fe_{14}B$ 의 이방성자계가 $Nd_2Fe_{14}B$ 에 비해서 높으며, 반대로 자화 값은 낮다. 이는 경회토류와 달리 중회토류의 자기모멘트는 천이 금속의 자기모멘트와 반 평행이 되기 때문이다.

2005년 Shin-Etsu Chemical은 중회토류 원소를 Nd-Fe-B 소결 자석의 표면에 도포하여, 열처리를 통해 자석의 입계에 중회토류 원소를 선택적으로 위치시키는 입계확산(Grain Boundary Diffusion Process, GBDP) 기술을 개발하였다 [26,27]. 기존 모합금에 Dy, Tb 등의 중회토류를 첨가하는 이원합금법(binary alloy)의 경우, 주상을 포함한 자석 전체에 균일하게 중회토류 원소가 존재하게 되어 중회토류 원소 첨가량 대비 보자력 증대 효과가 작으며, 동시에 B_r , $(BH)_{max}$ 의 저하 효과는 크다는 단점을 가지고 있었다. 반면에 입계확산 기술의 경우, 열처리 과정에서 중회토류 원소가 입계에 존재하는 Nd-rich 상의 Nd 원소와 치환되며, 동시에 입계를 따라 자석 내부로 확산되어 들어가게 되는데, 그 결과 Fig. 9와 같이 주상의 결정립을 중회토류 함량이 높은 shell이 둘러싸게 되는 core-shell 구조를 형성한다. 이는 기존의 이원합금법에 비하여 중회토 원소를 입계에 선택적으로 위치시키기 때문에 중회토류 사용량을 대폭 줄일 수 있으며, 동시에 $(BH)_{max}$, B_r 의 감소를 최소화하면서 효과적으로 H_c 를 증가시킬 수 있는 기술이다. Fig. 10은 48 M 등급의 Nd-Fe-B 소결자석에

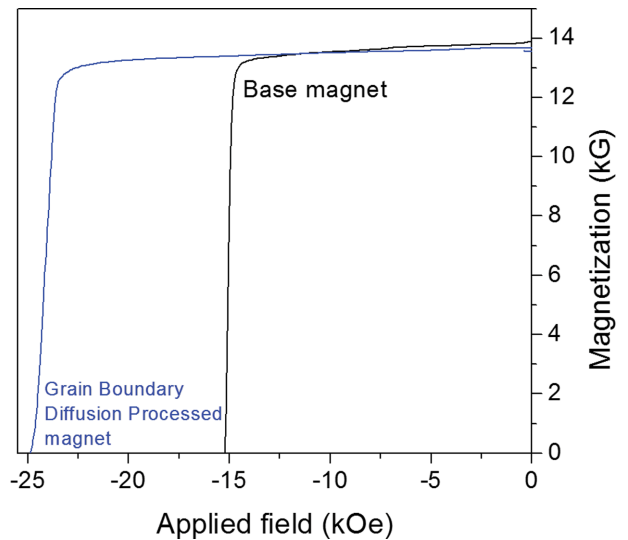


Fig. 10. (Color online) Grain boundary diffusion process.

TbH 를 입계확산한 자석의 자기적 특성이다. 확산 물질은 주로 수소화합물 또는 불소화합물 형태로 사용하는데, 이는 확산 물질을 미세한 분말 형태로 제조하고, 열처리 과정에서의 확산물질의 산화를 방지하기 위함이다. 도포 방법은 확산 물질과 에탄올 등을 혼합하여 제조한 슬러리에 샘플을 넣어 코팅하는 Dipping 방식과 금속 증기를 통한 증착 방식이 대표

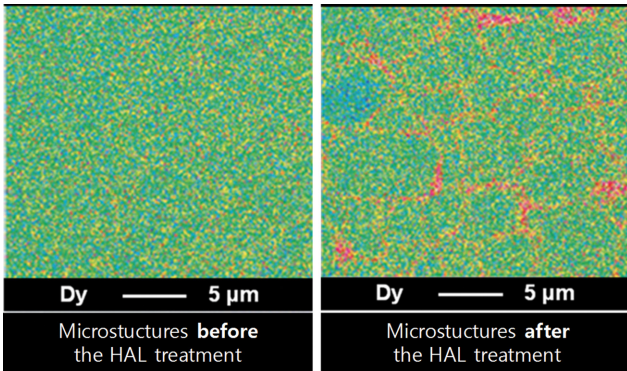


Fig. 11. (Color online) Images of magnets taken for the observation of Dy composition using the HAL process [29].

적이다[26-28].

중희토류를 입계에 균일하게 분포시키는 또 다른 기술로 일본 TDK에서 개발한 ‘H-HAL(Homogeneous-High Anisotropy field Layer)법’이 있다[29]. 이 기술은 jet-milling 과정에서 중희토류 분말과 Nd-Fe-B 분말을 동시에 투입하여 균일하게 혼합한 후 소결 자석을 제조하게 된다. 이 H-HAL 기술은 기존의 입계확산 기술에 비해 자석 내부까지 입계에 균일하게 중희토류를 위치시킬 수 있다는 장점을 가지고 있다. Fig. 11은 H-HAL 공정을 이용하여 제조된 소결자석의 Dy mapping 이미지로 중희토류(Dy)가 입계에 균일하게 분포한 것을 확인할 수 있다. 하지만 보자력 증가 효과는 기존 입계확산 기술에 비해 작운데, 이는 입계개선효과가 전자에 비해 작기 때문인 것으로 분석된다.

또한 HDDR 처리를 한 분말을 이용해 제조된 Nd-Fe-B 자석의 경우, 중희토류 대신 약 600 °C 부근의 저융점을 가지는 Nd-Cu, Nd-Cu-Al 등의 천이금속과의 합금 분말을 Nd-Fe-B 분말과 혼합하여 자석을 제조하거나, 리본 형태로 제조하여 Nd-Fe-B 벌크 자석에 코팅 후 입계에 확산시킴으로써 자석의 열적 특성을 향상시키는 연구도 진행되고 있다[30-33]. Fig. 12은 Nd-Cu 리본을 이용하여 입계확산을 한 Nd-Fe-B 열간변형 자석의 mapping 이미지이다.

2-3. 비저항 증가를 통한 고온 환경에서의 보자력 확보

모터 및 고속 발전기에서 전자기 유도의 교류 자기장에 의한 와전류 손실은 자석의 가열을 가져오고, 영구자석의 성능 감소 및 전체 효율을 감소시키는 원인이 된다. 와전류 손실은 자석의 두께와 주파수에 비례하며 비저항에 반비례한다. 따라서 고온 영역에서 와전류로 인한 자석의 성능 저하를 해결하기 위하여 영구자석의 결정립미세화, 입계확산 등의 기술을 바탕으로 상온 자기특성을 증가시키는 방법 외에, 영구자석의 비저항 증가를 통해 모터 및 발전기 구동 중 영구자석의 온도 증가 폭을 감소시키는 것 또한 해결책이 될 수 있다. 영구자석의 비저항을 증가시키기 위하여 절연된 세그먼트로 분할하는 방법과 자석 분말을 절연막으로 코팅하는 방법 등 여러가지 기술이 개발되고 있다. 하지만 고분자 바인더 절연막은 높은 절연 효과에 비해 영구자석의 작동 온도와 자기특성이 저하되는 단점을 가지고 있다. 이를 해결하기 위하여 고분자 외에 Li, Na, Mg, Sr, Ba의 불화물 및 산화물을 이용하여 비저항을 높이는 연구가 진행되고 있다[34,35]. 2007

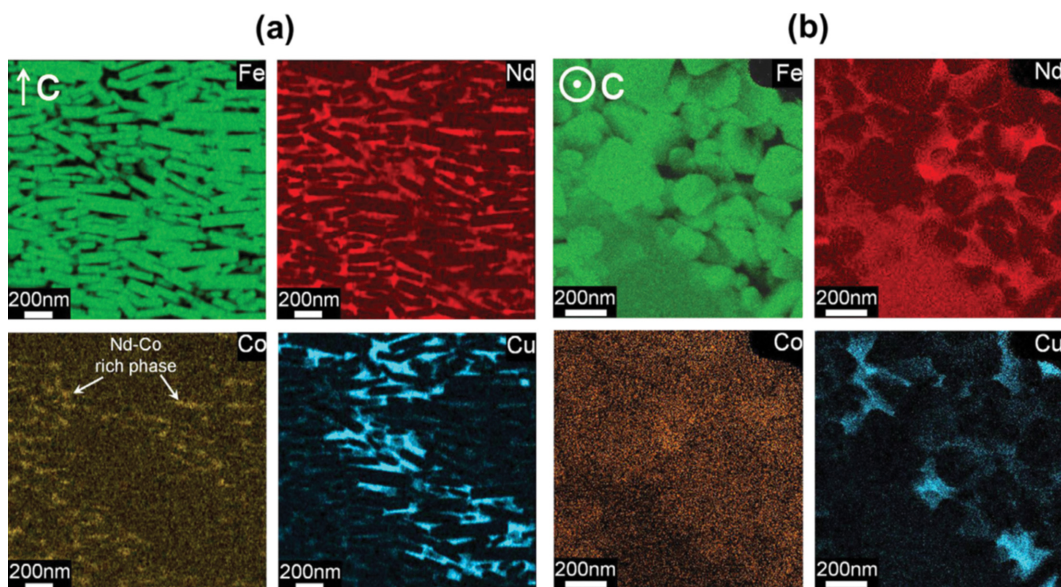


Fig. 12. (Color online) TEM-EDS mapping images of the diffusion-processed sample using Nd-Cu: (a) c-axis in-plane with an upward direction and (b) c-axis out-of-plane [30].

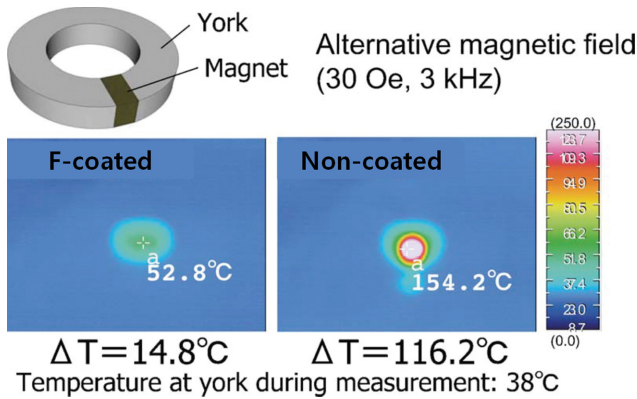


Fig. 13. (Color online) Temperature measured for non-coated and F-coated magnets under alternative magnetic field [36].

년 일본의 Hitachi는 NdF_2 를 이용하여 온도변화를 $116.2^\circ C$ 에서 $14.8^\circ C$ 로 감소시킨 연구 결과를 발표하였으며(Fig. 13), 2014년 중국의 L. Zheng 연구팀은 CaF_2 를 이용하여 전기 비저항을 증가시킨 연구결과를 발표하였다[36,37]. 하지만 여전히 비저항 증가 물질 함유에 따른 자기 특성 저하 문제에

대한 해결이 필요하다.

2-4. Nd 대체 영구자석

2018년 2월, 일본 Toyota 자동차는 세계 최초로 경희토류 Nd를 La과 Ce으로 대체한 ‘Nd-저감 내열 자석’을 개발하였다고 발표하였다[38]. 경희토류 Tb, Dy를 사용하지 않는 것은 물론, 경희토류인 Nd을 보다 저가이면서 풍부한 La과 Ce으로 일부 대체한 것으로, 가격 경쟁력에서 큰 우위를 점할 수 있을 것으로 보인다. Toyota는 ‘Nd 저감 내열 자석’ 개발을 위해 세 가지 핵심 기술을 적용하였다. 첫 번째는 결정립 미세화 기술로 기존 $5\ \mu m$ 에서 $0.25\ \mu m$ 수준까지 결정립 크기를 줄였다. 두 번째는 입계확산 자석의 구조에서 볼 수 있는 코어셸 구조를 형성하는 것으로 균일한 Nd 분포를 가지는 결정립이 아닌, 결정립의 외부에 Nd 함량이 높은 미세 구조를 형성하는 것이다. 그리고 마지막은 외부보다 상대적으로 Nd 함량이 낮은 결정립 내부에 La, Ce을 위치시키는 기술이다. Fig. 14은 위 세 기술이 접목된 자석의 미세구조 이미지이다. Table II에서 나타낸 것과 같이 $La_2Fe_{14}B$, $Ce_2Fe_{14}B$

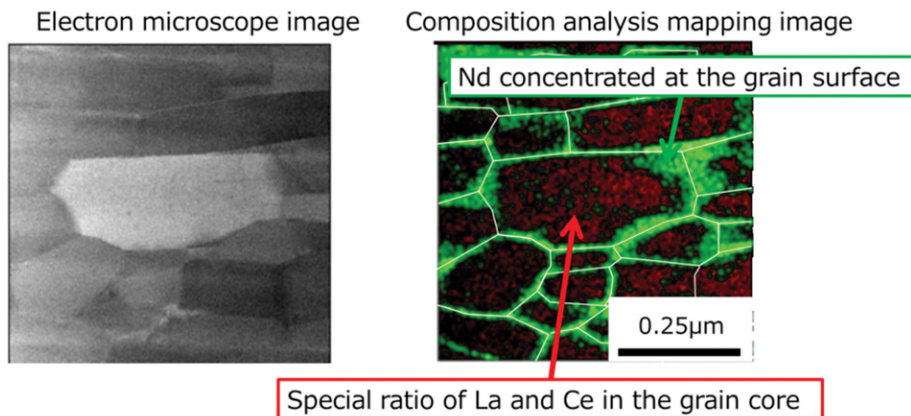


Fig. 14. (Color online) Electron microscope image and composition analysis mapping image of Nd-reduced, heat-resistant magnet [38].

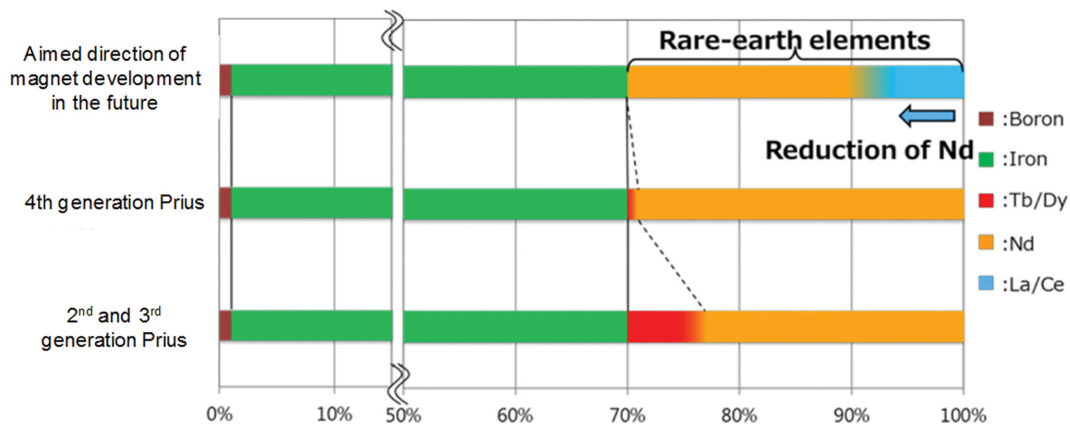


Fig. 15. (Color online) Use of rare earths in neodymium magnets [38].

는 Nd₂Fe₁₄B에 비하여 M_s 와 H_d 가 낮지만, 효율적인 미세구조를 형성하여 자기 특성의 저하를 최소화한 것이다. Toyota는 위 자석을 2020년 상반기에 일부 모터에 적용할 것이며 향후 10년 이내에 고성능 구동 모터에 적용하는 것을 목표로 한다고 밝혔다(Fig. 15). 아직까지 La 및 Ce 기반 자석에 대한 연구가 활발히 이루어지지 않아 매커니즘과 미세구조 등 밝혀야 부분이 많지만, 향후 기술이 성숙해 감에 따라 (중)희토류 원소의 공급 불안정과 가격경쟁력에 대한 리스크를 해소해 줄 것으로 기대된다.

2-5. 특허 동향

1983년 Nd-Fe-B 영구자석이 개발된 뒤로 한국, 미국, 일본, 유럽, 중국 등 주요 국가에 약 4,500건의 특허가 출원 되었으며, 그 세부사항은 Table III과 같다. 연도별 출원 동향은 Fig. 16에서 알 수 있듯이, 1980년대 중반 본격적인 출원 활

동을 시작으로 최근까지 지속적으로 특허 건수가 증가하고 있는 것을 알 수 있다. 특히, 2010년을 기점으로 출원 건수가 큰 폭으로 증가한 것을 확인할 수 있으며, 이는 중국의 희토류 무기화 전략 및 그에 대한 타국의 대응에 따라 출원 활동이 활발해짐에 따른 것으로 풀이된다. 국가별 출원 동향(Fig. 17)과 국가별 세부 출원인 현황(Table IV)을 살펴보면, 한국은 1990년대 초반 본격적인 출원 활동을 시작으로 지속적인 성장세를 유지하고 있는 것으로 분석되며, 2011년 이후 내국인 및 외국인 출원이 동시에 성장하면서 급격한 성장세를 보이고 있다. 미국은 1990년대 후반 본격적인 출원 활동을 시작으로 최근까지 지속적인 성장세를 유지하고 있으며, 특히 2000년대에 들어 일본, 중국, 독일 국적 외국인의 출원 활동이 활발해지면서 급격한 증가세를 보이고 있다. 또한 일본은 개발 초기 1980년대부터 출원이 활발하게 이루어졌으며 최근 까지 다소 큰 폭의 증감을 반복하며 출원 활동이 이어지고

Table III. Patent status by country and technology.

Category	Korea	USA	Japan	Europe	China	Sum
Grain refinement	128	228	419	53	612	1,440
Grian boundary diffusion process	58	61	135	43	191	488
Others	236	235	489	175	1,419	2,554
Sum	422	524	1,043	271	2,222	4,482

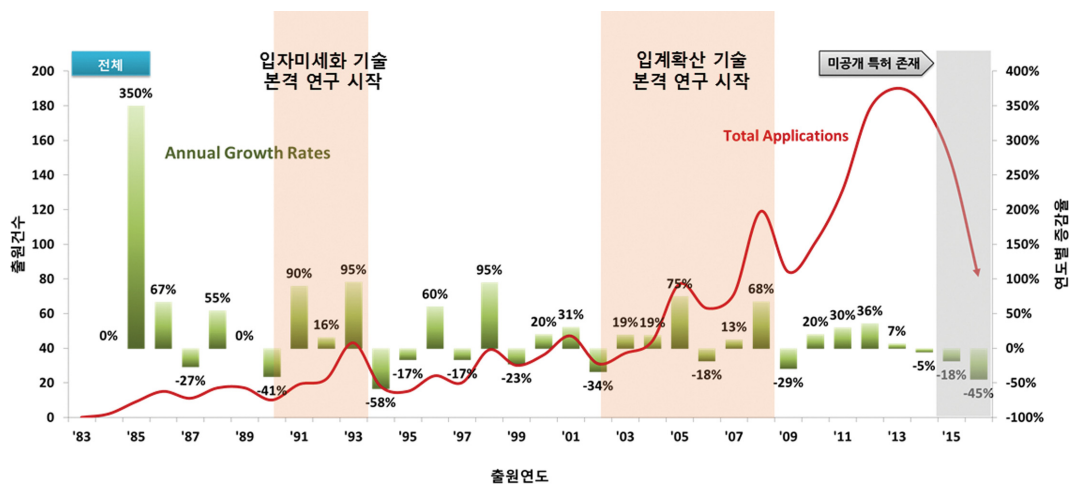


Fig. 16. (Color online) Patent status of Nd-Fe-B permanent magnets by year.

Table IV. Proportion of patents by domestic and foreign.

Country	Applicant (%)		Foreigners by country (%)					Others
	Domestic	Foreign	Korea	Usa	Japan	China	Europe	
Korea	46	54	-	13	68	9	3	7
USA	36	64	5	-	37	15	15	28
Japan	92	8	6	41	-	11	24	18
Europe	19	81	6	12	70	9	-	3
China	92	8	3	6	84	-	3	4

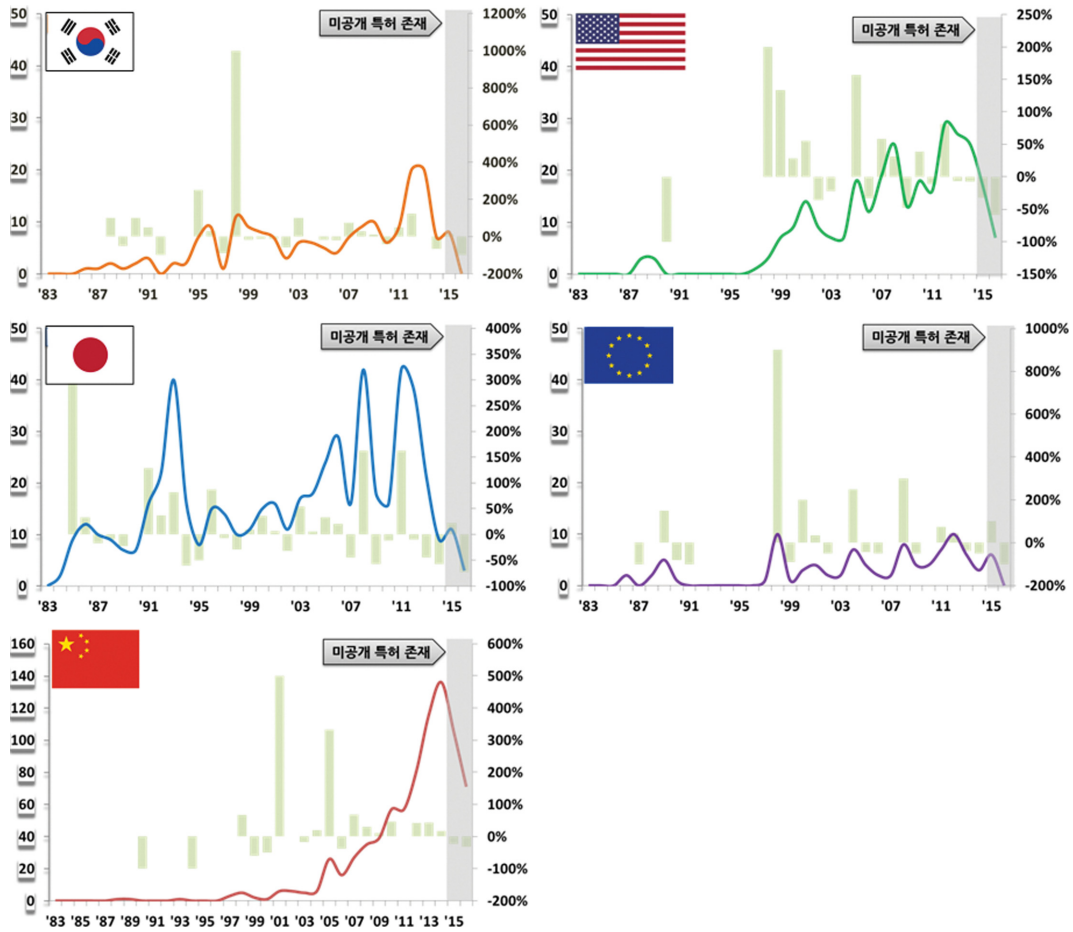


Fig. 17. (Color online) Patent status by country and year.

있으며, 내국인의 비율이 매우 높은 것을 알 수 있다. 또한 한국, 미국, 중국, 유럽의 국가에서 특허를 출원한 외국인 중 일본인이 차지하는 비율은 모든 국가에서 제일 높은 것으로 나타났다. 유럽은 타 국가에 비해 출원 활동이 활발하지 못한 것으로 나타나고 있으나, 이는 유럽 특허청의 출원만을 집계한 결과로, 개별 국가의 출원을 합치면 보다 큰 규모의 출원이 이루어졌을 것으로 예상된다. 또한 중국은 2000년대 초반 본격적인 출원 활동을 시작으로 최근까지 활발한 출원 활동을 이어오고 있으며, 2010년 이후 폭발적인 성장세를 나타내며 2014년에는 136건의 출원이 이루어졌다. 한국, 미국, 유럽, 중국은 출원 건수와 출원 인수가 증가하는 성장기의 단계에 있는 것으로 분석되었으며, 반면에 일본은 최근 출원 건수는 유지되면서 출원 인수가 소폭 감소하는 것으로 보아 성숙기의 단계에 접어든 것으로 판단된다(기술성장단계는 태동, 성장, 성숙, 쇠퇴, 회복 등 5단계로 구분되며, 성장기는 R&D의 급격한 증가 및 경쟁의 격화, 그리고 특허와 특허출원인의 빠른 증가를 나타내며, 성숙기는 지속적인 연구개발 활동 및 특허 수의 정체, 특허출원인의 정체 또는 감소를 나타낸다.).

III. 맺음말

1967년 Sm-Co, 1983년 Nd-Fe-B 영구자석이 개발된 이후로, 이들 희토류 영구자석은 높은 자기적 성능으로 수많은 산업 분야에 적용되어 왔다. 특히, 하이브리드/전기자동차와 같은 친환경 자동차 및 4차 산업혁명에서 소형화, 경량화, 고효율화에 대한 요구는 고성능 희토류 영구자석의 필요성을 더욱 증대시켰다. 이에 따라 새로운 조성의 자석을 개발함과 동시에 결정립미세화, 입계확산, 비저항증가, 경희토류 대체 등 수많은 기술이 개발되고 적용되고 있다. 우리나라의 주력 산업인 자동차 산업뿐만 아니라 미래 성장동력산업에서 선도 국가의 역할을 하기 위해서 핵심 부품인 고성능 영구자석에 대한 연구와 이에 대한 지원이 필수적이다. 아직까지 우리나라는 일본, 중국에 비하여 생산 인프라를 비롯하여 기술력, 자성재료 전문기공 등 여러 부문에서 열세이지만, 최근 많은 기업의 참여와 정부의 적극적인 지원에 힘입어 가까운 미래에 일본과 대등한 수준으로 영구자석 시장을 선도하는 국가의 반열에 오를 것으로 기대된다.

감사의 글

이 성과는 2018년도 과학기술정보통신부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2018R1A2B6007169).

References

- [1] K. J. Strnat, G. Hoffer, J. Olson, W. Ostertag, and J. J. Becker, *J. Appl. Phys.* **38**, 1001 (1967).
- [2] W. A. J. J. Velge and K. H. J. Buschow, *J. Appl. Phys.* **39**, 1717 (1968).
- [3] K. H. J. Buschow, W. Luiten, P. A. Naastepad, and F. F. Westendorp, *Philips Tech. Rev.* **29**, 336 (1968).
- [4] D. K. Das, *IEEE Trans. Magn. Mag.* **5**, 214 (1969).
- [5] M. G. Benz and D. L. Martin, *Appl. Phys. Lett.* **17**, 176 (1970).
- [6] E. A. Nesbitt, R. H. Willens, R. C. Sherwood, E. Buehler, and J. H. Wernick, *Appl. Phys. Lett.* **12**, 361 (1968).
- [7] Y. Tawara and H. Senno, *IEEE Trans. Magn. Mag.* **8**, 560 (1972).
- [8] J. Ormerod, *Powder Metall.* **32**, 244 (1989).
- [9] K. J. Strnat, *IEEE Trans. Magn. Mag.* **8**, 511 (1972).
- [10] S. Ojima, S. Tomizawa, T. Yoneyama, and T. Hori, *IEEE Trans. Magn. Mag.* **13**, 1317 (1977).
- [11] K. J. Strnat, *J. Magn. Magn. Mater.* **7**, 351 (1978).
- [12] J. Ormerod, *Less-Common Met.* **111**, 49 (1985).
- [13] B. A. Legrand, D. Chateigner, R. Perrier de la Bathie, and R. Tourniera, *J. Alloys Compd.* **275-277**, 660 (1998).
- [14] O. Gutfleisch, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33**, R157 (2000).
- [15] Strnat K J 1988 *Ferromagnetic Materials* vol 4, ed E P Wohlfarth and KHJ Buschow (Amsterdam: North-Holland) p. 131.
- [16] M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, and Y. Matsuura, *J. Appl. Phys.* **55**, 2083 (1984).
- [17] J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee, and F. E. Pinkerton, *J. Appl. Phys.* **55**, 2078 (1984).
- [18] J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee, and F. E. Pinkerton, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 148 (1984).
- [19] G. Fu, J. Wang, M. H. Rong, G. H. Rao, and H. Y. Zhou, *JPE-DAV* **37**, 308 (2016).
- [20] <http://www.magnet-sdm.com/>.
- [21] M. Sagawa, *Proc. 22th Int. Workshop on Rare Earth Permanent Magnet and Their Applications*, 3 (2012).
- [22] T. Takashita, *Proceedings of the Tenth International Workshop on REPM* **1**, 551 (1989).
- [23] J. G. Lee and J. H. Yu, *Ceramist* **17**, 50 (2014).
- [24] Yabumi T 2008 *BM News* (The Japan Association of Bonded Magnetic Materials (JABM)) 40 42.
- [25] M. Sagawa, S. Hirose, H. Yamamoto, S. Fusimura, and Y. Matsuura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, 6, 785 (1987).
- [26] H. Nakamura, K. Hirota, M. Shimao, T. Minowa, and M. Honshima, *IEEE Trans. Magn.* **41**, 3844 (2005).
- [27] K. Hirota, H. Nakamura, M. Shimao, T. Minowa, and M. Honshima, *IEEE Trans. Magn.* **42**, 2909 (2006).
- [28] D. Harimoto and Y. Matsuura, *Hitachi Metals Technical Review* **23**, 29 (2007).
- [29] TDK, *Technical Journal* 4 (2011).
- [30] H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, S. Nagashima, M. Yano, T. Shoji, A. Kato, T. Schrefl, and K. Hono, *Acta Mater* **61**, 6622 (2013).
- [31] C. Mishima, K. Noguchi, M. Yamazaki, H. Mitarai, and Y. Honkura, *Proc. 21st Int. Workshop on Rare-Earth Permanent Magnets and their Applications*, 253 (2010).
- [32] H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, T. Nishiuchi, S. Hirose, and K. Hono, *Scripta Mater.* **63**, 1124 (2010).
- [33] K. Hono, T. Ohkubo, and H. Sepehri-Amin, *J. Jpn. Inst. Met.* **76**, 2 (2012).
- [34] M. Endo, M. Mochizuki, and N. Fujimori, *U.S. Patent No. 5,858,124* 01/12/1999.
- [35] M. Marinescu, A. M. Gabay, J. F. Liu, and G. C. Hadjipanayis, *J. Appl. Phys.* **105**, 07A711 (2009).
- [36] M. Komuro, Y. Satsu, Y. Enomoto, and H. Koharagi, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 102503 (2007).
- [37] W. Li, L. Zheng, W. Bi, Y. Li, M. Zhu, H. Feng, D. Zhou, and Z. Guo, *IEEE Trans. Magn.* **50**, 1 (2014).
- [38] Toyota Motor Corporation, *Toyota Develops New Magnet for Electric Motors Aiming to Reduce Use of Critical Rare-Earth Element by up to 50%* (2018).