희토류 영구자석 기술의 진보와 최근 동향

DOI: 10.3938/PhiT.28.035

김 효 준

Progress and Recent Trends in Rare-Earth Magnet Technology

Hyo-Jun KIM

Celebrating its 100th anniversary in 2017, Daido Steel of Japan hosted a technical symposium, with the catchphrase 'Aiming at the Rare Earth Iron Age!', on the subject of rare-earth permanent magnets. The typical materials in use at the times serve as the only standard for dividing the eras of the material civilization in human society, such as the stone age, the bronze age, and the iron age. If the 20th century is the era of silicon, then the 21st century will be the era of rare earths. The Nd-Fe-B magnet is the strongest permanent magnet ever created by humans and is one of the key materials that will lead future industries, such as the robot and the electric-vehicle industries. In this paper, we look back on the development of rare-earth permanent magnets with a focus of on the Nd-Fe-B magnet and introduce the recent trends in technology development.

'Aiming at The Rare Earth Iron Age!' 2017년 일본의 대동 특수강(Daido Steel Group)이 창업 100주년 기념 기술 심포지엄에서 희토류 영구자석을 주제로 내걸었던 캐치프레이즈다. 석기, 청동기 그리고 철기 등 시대를 대표하는 재료로 우리는 그 시대를 명명한다. 20세기를 실리콘의 시대라고 한다면 21세기부터는 희토류-철의 시대라는 선언이다. 희토류가 대표적으로 응용되는 분야는 영구자석이다. 네오디뮴(Neodymium, Nd)을 가공해 만든 네오디뮴-철-붕소(Nd-Fe-B)계 영구자석은 지금까지 인류가 만들어낸 최강의 영구자석이며 로봇, 전자

Fig. 1. Various types of permanent magnets.

동차 등 미래 산업을 이끌 핵심 소재 중 하나다. 본 글에서는 Nd-Fe-B계를 중심으로 희토류 영구 자석 연구의 발전을 되돌아보는 것과 동시에 최근의 기술 개발 동향에 대해 소개하고자 한다.

영구자석의 발전 역사

영구자석을 태생으로 구분한다면 두 가지다. 자철광(마그네타이트, Fe_3O_4)이라는 천연의 자석과 보다 강하게 만든 인공의 자석이다. 현재는 대부분 인공 자석을 사용하는데 상업적 영구자석이 개발된 역사는 100년이 채 되지 않는다. 더욱이 금세기 가전, 산업 및 우주항공용 액추에이터의 눈부신 고성능화를 이끌어낸 희토류 영구자석의 역사는 불과 40여 년에 지나지 않는다는 것은 놀라운 일이다. 그림 1은 현재 사용하는 다양한 영구자석을 나타낸다.^[1]

영구자석의 성능은 2가지 척도로 평가한다. 하나는 자력의 세기를 나타내는 잔류자속밀도(B_r), 다른 하나는 외부의 반대 자력에 대항해 자력을 지켜내는 힘, 즉 보자력(H_c)이다. B 와 H 의 관계를 나타내는 $B-H$ 곡선에서 B 와 H 의 곱의 최대치를 최대 에너지적(BH_{max})으로 정의해서 흔히 영구자석의 성능을 나타내기도 한다. 그림 2는 최대 에너지적(BH_{max})의 변천을 보여준다. 일본에서 발명된 KS 강철이래, 알리코($AlNiCo$) 자석의 기초가 되는 MK 스틸 자석, 알리코 자석, 산화물 페라

저자약력

김효준 박사는 충북대학교에서 2012년 전기공학 박사학위를 받았으며, 현재 자화전자(주) 연구소에서 희토류 자성소재와 영구자석형 모터 연구를 수행하고 있다.(hjkim2@jahwa.co.kr)

REFERENCES

- [1] M. H. Walmer *et al.*, Proc. 20th Int. Workshop on REPM and their Applications, 1 (2008).

Fig. 2. Progress of permanent magnet.

이트 자석, 그리고 희토류계 자석으로 이어지는 지난 한 세기 동안 (BH)_{max}는 약 60배가 넘는 비약적인 발전이 있었다. 1950년대에 개발된 페라이트 자석은 철강 냉연공장의 산세 공정에서 염산 폐액을 정제하면서 부산물로 얻는 산화철(Fe₂O₃)이 주원료다. 자석의 원재료가 염가이고 제조 방법도 간단할 뿐만 아니라 화학적으로도 안정하기 때문에 자동차, 가전 등 여러 분야의 모터에 가장 일반적으로 사용하고 있다. 1959년 미국의 Bell Telephone 연구소에서 GdCo₅의 자기이방성에 관한 연구를 발표했는데, 이것이 희토류계 자석 연구의 시초였다. 1960년대에는 주로 미국에서 사마륨(Sm)과 코발트(Co)를 사용한 새로운 자성 물질이 개발되었다.^[2] 페라이트 자석과 매우 유사한 공법으로 생산되는데 이후 최대 에너지적은 30 MGOe에 이른다. 강력한 보자력과 잔류자속밀도를 갖춘 완전히 새로운 물질인 희토류 영구자석의 시대가 1970년대부터 열리게 되었다. 그러나 Sm은 희토류 원소 중에서도 희소금속이라는 점과, Co는 산출국이 한정되어 있는 자원이라는 제약 때문에 안정된 수급과 가격의 문제가 새롭게 대두되었다.

Nd-Fe-B계 자석의 발명

1980년대에 Co 대신 Fe를 사용하고 희토류 광석 중에 비교적 함유량이 풍부한 경희토류(La ~ Nd) 원소를 사용한 화합물에 대해 많은 연구가 이루어져 희토류 영구자석 시대의 새로운 서막이 시작되었다. 1984년 J. J. Croat 등^[3]은 Nd와 Fe를 급속 냉각법으로 Nd-Fe-B계 합금 자석을, 또 Sagawa 등^[4]은 분말 야금법으로 Nd-Fe-B계 소결자석을 각각 개발했다. 이 발명을 계기로 3원계 희토류 화합물 영구자석이 주목을 받게 되

었다. 발표 당시, 급속 냉각법을 이용한 Nd-Fe-B계 합금리본은 분말 형태로 분쇄한 후 수지류와 혼합해 압축 성형한 본드 자석으로 제작하였는데 간단한 공정으로 (BH)_{max}는 9 MGOe에 이르렀고, 분말 야금법으로 제작한 소결자석은 36 MGOe에 이르러 종래의 자석보다 월등하였다. 수지 본드 영구자석은 결합제가 차지하는 부피분을 만큼 자기적 특성이 낮지만 복잡한 형상으로 제도가 용이하고 와류손이 작기 때문에 정보통신용 소형 전동기에 활용되고 있다. 소결자석은 유도 용해로 제작한 합금을 분쇄한 후에 자장 중에서 성형하고 소결 및 열처리하는 공정으로 제조하는데 50 MGOe를 상회하는 큰 최대 에너지적을 가진다.

희토류 자원과 Nd-Fe-B계 자석

희토류의 수급 및 가격 변동성에 대해 Nd-Fe-B계 영구자석 산업분야가 가장 민감하고 즉각적인 반응을 나타내는 이유는 구성하는 물질 가운데 Nd가 차지하는 비율이 30 wt% 이상으로 높기 때문이다. 또한 전기 자동차 구동모터와 같은 150 °C 이상의 환경^[5]에 대응하기 위해서는 25 kOe 이상의 높은 보자력이 필요한데, 사용온도에 대한 안정성을 위한 합금 조성에서는 희토류의 중량을 더 증가시키거나 일부 Nd를 디스프로슘(Dy) 혹은 터븀(Tb)과 같은 고가의 중희토류계로 대체해야 하는 등 재료비의 대부분을 희토류가 점유하고 있다. 특히, Dy 및 Tb 등 중희토류는 세계적으로 자원량이 많지 않아 생산과 무역이 전략적으로 억제되면 관련 산업에 미치는 영향이 크다. 전방 성장 산업인 자동차 구동모터는 전 세계적으로 저탄소 녹색성장의 당위성이 대두되어 머지않아 연간 1000만 대 이상으로 확대될 것으로 예상되는 등^[6] 고효율 자성소재의 수요는 매년 20% 이상의 새로운 수요증가가 예측되기 때문에 희토류 자원의 한계와 고갈에 대한 우려는 당면한 문제가 되었다. 기술 선진국에서는 극한의 절전시기에 도전하거나 Dy를 합금에 투입하는 대신 입계에 확산시킴으로써 중희토류의 사용량을 절감하는 등 희토류 저감형 자석의 연구개발이 국가차원에서 종합적으로 이루어지고 있다. 최근의 희토류 자원 확보를 둘러싼 환경적 변화는 Dy의 사용량을 줄이면서 보자력을 향상시키고자 하는 새로운 기술적 도전을 유발하는 계기가 되었다.

REFERENCES

- [2] K. H. J. Buschow *et al.*, J. Appl. Phys. **40**, 4029 (1969).
- [3] J. J. Croat *et al.*, J. Appl. Phys. **55**, 2078 (1984).
- [4] M. Sagawa *et al.*, J. Appl. Phys. **55**, 2083 (1984).
- [5] L. Chen *et al.*, IEEE Trans. Magn. **51**, 8109004 (2015).
- [6] Trend in Electric Vehicle Market, KETI (2010).

Fig. 3. Fabrication process and its key parameters for magnetic performance.

Nd-Fe-B계 영구자석의 기술동향

일반적인 제조 공정은 합금 설계, 분말 제조, 자장 배향 성형, 소결 및 열처리 단계로 구분할 수 있는데 그림 3에 나타내었다. 합금 설계(Alloy Design) 단계에서 경희토류 원소(Nd)와 중희토류 원소(Dy, Tb) 등을 포함한 기본 합금 조성을 설계하고, 자기적 특성 향상에 필요한 첨가 원소의 종류와 양을 결정함으로써 기본적인 자기적 특성 범위가 결정된다. 고주파 유도 용해로와 단물법을 조합한 스트립 캐스팅(Strip casting)법으로 합금 조각을 제조하는데, 목표하는 미분말의 입도에 대응하도록 조밀한 층상구조를 형성시켜야 한다. 이후 젯밀(Jet Mill) 공정에서 $5\mu\text{m}$ 이하로 분말을 제조하고 배향 자장을 가하여 성형한다. 소결 및 열처리를 통해 성형체는 소결이 되고 가공 및 표면 코팅 처리를 함으로써 자석이 제조된다. 2000년대 중반까지는 부품의 소형화와 회전기의 부피당 출력밀도를 높이기 위해 주로 자석의 잔류자속밀도를 향상시키는 방향으로 연구개발이 진행되었으나 최근에는 중희토류를 사용하지 않고 보자력을 향상시키는 동시에 잔류자속밀도를 극대화하는 방향으로 전환되었다. Nd-Fe-B계 영구자석의 보자력 메커니즘^[7]은 역자구 핵생성이기 때문에 보자력을 향상시키기 위해서는 결정의 역자구가 발생할 확률을 줄이는 것이 중요하다. 역자구 발생확률을 줄이는 방법은, 결정립 크기를 단자구 크기($0.2 \sim 0.3\mu\text{m}$)까지 작게 하는 방법과 주상인 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 를 Nd-rich상 등으로 보호막을 형성하거나 강화시켜 결정계면의 상태를 보강하는 방법이 유효하다.^[8-10] 즉, 결정립의 미세화와 결정립계 입계상의 제어로 중희토류를 저감하거나 궁극적으로 제로화하는 것이 가능하다.

1. 결정립 미세화

결정립 미세화라는 기술적 전략의 실용화를 위해서는 원료의 합금 제작과 분쇄 과정이 종래의 기술과는 차별화되어야 한다. Nd-rich상이 균일하게 주상인 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상과 Nd-rich상이 미세한 층상구조를 형성하도록 합금을 제조하는 것이 중요한데, Nd-rich상을 경계로 합금을 미세한 자석 분말로 분쇄될 수 있도록 함으로써 소결 과정을 거쳐 종국에는 미세한 주상 주위에 Nd-rich상의 보호막을 형성시킬 수 있다. 극미세 분말 제조를 위한 최근의 기술 개발 동향은 그림 4와 같이 스트립 캐스

팅한 합금의 층상구조 간격을 더욱 미세하게 하는 것인데, 용해한 합금의 냉각 속과 반대 측 Free surface side의 냉각 속도 편차로 인해 발생하는 미세조직의 차이를 극소화하는 연구가 진행되고 있다. 일반적으로 분쇄 단계는 조분쇄와 미분쇄로 나뉜다. 조분쇄는 수소와 합금 간의 화학적 반응을 이용한 분쇄 단계로써 Nd계 소결자석용 합금의 경우 수소와 반응하게 되면 식 (1)과 같은 화학반응이 일어난다.

합금은 취성 재료로서 신장률이 0에 가깝고 인성 강도 또한 낮아서 상기의 화학반응식에 따라 수소화물을 형성하게 되면 국부적으로 2.8~4.8% 정도의 체적 팽창과 응력이 발생해 합금의 파열이 발생한다.^[11] 단자구 크기가 미세하기 때문에 높은 자기적 특성을 갖는 소결자석을 제조하기 위해 Jet 기류를 이용하는 Jet mill 기기로 미 분쇄한다.

일반적인 Nd-Fe-B계 자석의 결정크기는 $5\mu\text{m}$ 을 상회하는데, 단자구의 크기와는 거리가 멀다. 그림 5에 나타낸 것과 같이 분말의 크기가 단자구 크기에 근접함에 따라 보자력은 증가하지만, 분말 상호 간의 인력이 증가하고 모멘텀의 합이 작

REFERENCES

- [7] M. Sagawa *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, 785 (1987).
- [8] K. Hitora *et al.*, IEEE Trans. Magn. **42**, 2909 (2006).
- [9] M. Komuro *et al.*, IEEE Trans. Magn. **46**, 3831 (2010).
- [10] T. Hidaka *et al.*, Proc. 21th Int. Workshop on REPM and their Applications 100 (2010).
- [11] G. Yan *et al.*, J. Alloys Comp. **292**, 266 (1999).

Fig. 4. Schematic representation of the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phase and Nd-rich phase in the strip-cast flake.

Fig. 5. Powder size and magnetic performance.

아지기 때문에 이방화(Alignment)가 낮아지고 산소 오염의 가능성도 증가한다. Intermetallic사의 Sagawa 박사는 분말을 수소 처리 후 질소보다 가벼운 헬륨가스를 사용해 Jet mill하는 방법으로 1 μm보다 미세한 분말을 제조하는 기술을 개발하였다. 미세 분말은 단자구 크기에 근접함에 따라 보자력이 향상되는 장점이 있지만 분말의 자발 자화로 인해 분쇄 시 분급이 어렵고, 자장 성형 단계에서도 이방화가 어려운 난제가 있는데 PLP(PressLess Process)법을 함께 개발해 추가적인 Dy를 첨가하지 않고도 보자력은 약 20 kOe에 이른다. 국내에서도 공정비용이 크게 상승하지 않는 극미세 분말 제조기술 개발을 위해 앞 절에서 설명한 미세한 층상구조를 갖는 합금 제조 기술과 균일한 크랙을 유발할 수 있는 수소 파쇄공정, 그리고 젯 밀 분말의 충돌 속도 조절과 충돌 횟수의 제어에 관한 기술적

Fig. 6. $(\text{Nd,Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ crystal grain images and micro-structure of Dy diffusion material [Hitachi-metals].

접근이 시도되고 있다.^[12]

2. 입계상의 제어

Dy, Tb의 사용량을 감소시키기 위한 방법으로 실용화가 진행되고 있는 것이 입계 확산법이라는 기술이다. 입계 확산법은 ShinEtsu, Hitachi 금속, TDK 등의 자석 제조 기업이 개발을 하였으며 ShinEtsu와 Hitachi 금속은 입계 확산법을 적용한 Nd-Fe-B계 자석의 판매를 시작하였고 TDK도 2011년부터 양산에 적용하기 시작하였다.^[13-15]

입계 확산법을 크게 나누면 2종류로 나눌 수 있다. 첫 번째는 액상화가 가능한 Dy, Tb의 화합물을 사용하는 것이다. Dy 혹은 Tb 화합물을 자석 분말에 도포하여 자석 분말의 표면에 Dy 혹은 Tb 막을 만들고 열처리 과정에서 Dy, Tb 화합물이 분해해서 소결자석의 입계를 따라서 확산하게 된다. 두 번째는

REFERENCES

- [12] M. Tetsuhiko *et al.*, Intermetallics Co. Ltd., WO Patent 2014/034650 A1 (2013).
- [13] <http://www.shinetsu-rare-earth-magnet.jp/rd/grain.html>.
- [14] <https://www.hitachi-metals.co.jp/e/products/item/mag/>.
- [15] <https://product.tdk.com/info/en/archives/techjournal/index.html#3>.

진공로 안에 소결자석과 Dy 혹은 Tb를 넣고 가열해서 Dy, Tb의 증기가 자석의 입계를 따라서 확산되는 증착 방법이다. 첫 번째 방법은 ShinEtsu와 TDK에서 이용하고 있으며 두 번째 방법은 Hitachi 금속에서 이용하고 있다.

ShinEtsu의 신기술인 입계 확산법은 Dy를 입계 부근에 집중 배치하는 방법으로서 종래의 2합금법에 비해서 보자력이 더욱 향상되었고 잔류자속밀도 저하의 억제 효과를 실현했다. 종래의 2합금법은 희토류를 포함하지 않은 화학양론적 조성에 가까운 조성의 합금과 희토류 원소를 첨가한 소결조제 합금 등 용점이 다른 2합금을 혼합하고 소결해서 결정자기방성을 증가시키는 Dy를 입계 부근에 선택적으로 배치시켰다. 종래의 2합금법을 더욱 개선한 입계 확산 합금법은 기존의 2합금법보다 Dy를 결정립계 부분에 더욱 집중 배치하여 효율적으로 보자력을 증가시켰고 또한 잔류자속밀도 저하의 억제 효과를 실현하였다. 입계 확산 합금법을 이용하여 Dy 사용량을 저감하면서 동시에 잔류자속밀도 저하 없이 보자력을 기존 대비 약 30% 증가시킬 수 있다. 한편, TDK는 Dy를 입계에 균일하게 분포시키기 위해서 새로운 입계 확산법 프로세스를 개발하였으며 그 기술명을 H-HAL(Homogeneous High Anisotropy filed Layer)이라 명하고 있다. H-HAL법은 성형체를 만들기 전에 Dy를 혼합하는 것이 핵심이다. 구체적으로는 분쇄한 Dy 분말과 Nd-Fe-B계 자석 분말을 고속 Jet Milling 방식에 의해서 균일하게 혼합하여 Dy 분말을 Nd-Fe-B계 자석분말에 균일하게 분산시킨다. Dy이 소결 시 결정립계를 따라서 확산하게 함으로써 결정립 내부에는 Dy 함량이 적고, 결정립계에는 Dy 함량이 높아져서 전체적으로는 Dy 사용량을 저감할 수 있다고 보고하고 있다. 마지막으로 Hitachi 금속은 그림 6에 나타난 증착 확산 기술인 이른바 DDMagic 기술을 개발하였다. DDMagic은 Nd 자석을 800~900℃ 진공 열처리 공정에서 행해지는데 수 mm 정도로 Dy이 자석 내부로 확산되고 표면 부근에서 효과적으로 보자력을 높여서 Dy를 평균 30% 정도 절감할 수 있는

기술이다. 특히 Dy 함유량이 8% 정도인 HEV용 자석은 현재 4% 정도로 대략 절반 정도 절감할 수 있다고 보고하고 있다.

결론

영구자석 소재 발전의 역사를 되돌아보면 수많은 기술 혁신들이 촘촘하게 새겨져 있다. 페라이트의 출현으로 철강 산업의 폐기물을 자원으로 승화시켰고, Sm-Co는 페라이트를 월등히 뛰어넘는 희토류 영구자석의 시대를 열었다. 또 Nd-Fe-B의 개발로 Sm-Co가 가진 원재료 수급의 문제를 극복하는 등 그 시대가 던져준 역경을 극복하면서 영구자석은 발전해 왔다. 또 2010년 중·일 간 다오위다오(釣魚島) 분쟁으로 촉발된 유래 없는 희토류 영구자석의 가격 폭등은 NdFeB 자석의 채용 확대에 장애가 되기도 하였으나 다른 한편으로는 이러한 환경적 변화가 탈 Dy라는 기술발전의 새로운 동기를 가져다주기도 하였다. 최근 미·중 무역전쟁에서 사상 최대 규모로 중국산 제품에 추가 관세를 부과한다고 밝히면서도 미국이 희토류를 제외시킨 것은 첨단산업 핵심소재인 희토류의 중요성이 다시 한번 부각되는 대목이다. 희토류 영구자석이 첨단기술 및 국방기술의 발전과 녹색에너지산업의 필수 전략자원으로 인식되면서, 기술 선진국 일본을 비롯해 세계 각국이 희토류를 저감하거나 대체할 기술 확보를 위한 경쟁에 뛰어들고 있다. 국내에서도 기존의 Nd계 영구자석보다 희토류의 사용량을 저감하면서도 자기특성을 향상시키는 기술 확보와 희토류 영구자석을 대체할 차세대 영구자석 기술개발을 목표로 산·학·연 관련 전문가들이 연구를 수행 중에 있다. 머지않아 기술선진국과의 격차를 좁혀 나갈 것으로 기대하며 더 많은 정부의 관심과 관련 연구자들의 노력으로 기술 선진국과의 기술격차를 뛰어 넘고, 나아가 자성소재 산업뿐만 아니라 전방 산업의 경쟁력을 한층 더 높일 수 있기를 바란다.