영구자석에서의 희토류 대체 기술

DOI: 10.3938/PhiT.28.036

차희령·백연경·김동환·이정구

Replacing Rare-Earth Elements in Permanent Magnets

Hee-Ryoung CHA, Youn-Kyoung BAEK, Dong-Hwan KIM and Jung-Goo LEE

Recently, with the development of industry, the demand for highly efficient/miniaturized parts has been increasing. Especially, the hybrid/electric vehicle market is rapidly growing because of environmental problems and the need to save energy. The Nd-Fe-B magnet, which determines the efficiency and the performance of traction motors, is one of the most important materials in the automobile industry. However, issues with the availability and the price of heavy rare-earth (HRE) metals, which are used to improve the thermal stability of the magnet, are constantly emerging. In addition, as the demand for Nd-Fe-B magnets has been increasing rapidly with the growth of the electric vehicle market, Nd is also expected to be in short supply to meet the demand. Thus, the interest in research to replace Nd/Pr with Ce/La, which is more abundant and cheaper than Nd, along with the develop-

ment of HRE lean/free magnets, has been growing. The present article introduces the trend in research and development on a Nd-reduced rare-earth magnet to solve the problem of limited rare-earth resources.

최근 산업의 발달과 함께 전자기 부품의 고효율화/소형화가 요구되고 있다. 특히, 에너지 및 환경문제가 대두되면서 친환경 자동차인 하이브리드/전기자동차 시장이 빠르게 성장하고 있다. 이러한 산업변화에 대응하기 위한 핵심 소재 중 하나가 Nd-Fe-B계 자석이며, 자석의 특성에 따라 구동 모터와 같은 자동차 부품의 효율 및 성능이 결정된다. 하지만 Nd-Fe-B계 자석의 내열특성을 개선하기 위해 사용되는 중희토 금속은 자원편중 및 가격문제가 지속적으로 대두되고 있다. 또한 전기자동차 시장의 성장과 함께 Nd-Fe-B계 자석의 수요가 급격하게 증가하고 있으며, 향후 Nd 역시 수요에 대한 공급에 차질이 예상된다. 이에 최근에는 중희토 금속 저감/배제 자석 개발과 더불어 Nd-Fe-B계 자석 제조에 주로 사용되고 있는 Nd, Pr을 자원이 풍부하고 가격이 저렴한 Ce, La 등으로 대체하기 위한 연구에 대한 관심이 커지고 있다. 따라서 본 글에서는 이러한 희토류 자원의 문제를 해결하기 위한 Nd 저감형 Nd-Fe-B계 자석의 연구 개발 동향에 대해 살펴보고자 한다.

저자약력

차희령 박사는 부산대학교 재료공학과에서 박사학위를 취득하였다. 이후 일본 AIST에서 박사후 연구원으로 근무하다가 2018년부터 한국기계연구원 부설 재료연구소에서 자성재료 분야를 연구 중이다.(h.cha@kims.re.kr)

백연경 박사는 아모레퍼시픽중앙연구소에 재직하다 KAIST 생명화학공학과에서 박사학위를 취득 후 2011년부터 한국기계연구원 부설 재료연구소에서 자성재료 신공정기술을 연구 중이다.(ykbaek@kims.re.kr)

김동환 박사는 충남대학교에서 금속공학 학사학위 취득 후, 충남대학교에서 희토자석 관련 석사학위와 박사학위를 취득하였다. 이후 Univ. of Delaware에서 박사후 연구원, 자화전자에서 책임연구원, 포스코에서 팀장으로 근무하였고, 2014년부터 성림첨단산업(주) 연구소장으로 근무 중이다.(dhkim@sgtech.co.kr)

이정구 박사는 성균관대학교 금속공학 학사학위, 오사카대학 재료공학 석사, 박사학위를 취득하였다. 이후, 특임연구원, 조수, 특임조교수로 근무하다가 귀국하여 2016년부터 한국기계연구원 부설 재료연구소에서 자성재료를 연구 중이다.(jglee36@kims.re.kr)

들어가는 글

최근 4차 산업혁명이 시작되어 기존의 엔진방식의 기계산업이 모터방식의 전기산업으로 빠르게 변화되고 있다. 또한 이러한 변화는 미세먼지와 같은 환경문제 해결을 위한 풍력발전과 같은 신재생에너지 분야로의 확대 등으로 향후 더욱 빨라질 것으로 예상되어 이에 대한 국가적인 대응이 절실한 시점이다. 예를 들어, 자동차 산업의 경우, 기존 엔진구동에서 하이브리드/전기자동차와 같은 전력구동기반으로 빠르게 변화하고 있다.^[1,2] 또한, 로봇 산업의 경우, 기존 산업용 로봇은 물론 최근에는 협업로봇, 헬스케어로봇 등 가정용으로 그 시장이 확대되고 있다. 이러한 산업패러다임 변화에서 모터가 핵심 부품이며, 모터의 성능과 효율을 결정하는 핵심소재가 바로 영구자석

이다. 영구자석은 20세기 초기부터 개발되어 왔지만, 1983년 일본 Sagawa 박사에 의해 발명된 Nd-Fe-B계 자석이 현재까지 개발된 영구자석 중에 가장 높은 자기특성을 나타내고 있으며 고효율, 고성능이 요구되는 부품에 필수적으로 사용되고 있다.^[3] 한편, 자동차 구동모터에 사용되는 자석은 사용온도가 약 200 °C까지 상승하기 때문에 영구자석의 고내열성(고보자력)이 요구되고 Tb, Dy 같은 중희토류를 첨가하여 이러한 고온특성은 만족시켜 왔다. 하지만, 2010년 센카쿠열도(중국명 댜오 위다오) 분쟁으로 야기된 희토류 파동으로 특히 중희토류 금속 가격이 급등하여 일본은 물론 한국도 관련 산업에서 큰 피해를 입었다. 그 이후 희토류 자석의 내열성 향상을 위해 첨가되는 Tb와 Dy와 같은 중희토류 원소를 저감 또는 배제하는 연구가 활발히 진행되어 지금은 중희토류 완전 배제 Nd-Fe-B계 자석이 전기자동차 구동모터에 적용가능하게 되었다. 하지만, 최근 전기자동차 시장이 크게 확대됨에 따라 Nd-Fe-B계 자석의 수요가 급격히 증가하여 향후 2025년에는 희토자석에서 약 30% 사용되는 Nd의 수요가 공급을 초과할 것으로 예상되고, 또한 최근 미-중 무역마찰로 Nd의 가격상승이 우려되고 있다. 따라서 Nd-Fe-B계 자석에서 Nd를 저감/대체하는 기술과 궁극적으로는 희토류를 완전히 대체하는 영구자석개발이 필요하다.

이 글에서는 산업적으로 개발이 시급히 요구되는 Nd-Fe-B계 자석에서 Nd를 저감/대체하는 기술과 장기적으로 개발이 필요한 Fe계 영구자석 기술개발에 대해서 소개하고자 한다.

희토류 영구자석에서의 Nd 대체 기술

Nd-Fe-B계 자석은 일반적으로 약 30 wt.%의 희토 금속을 포함하고 있는데, 이때, Nd를 기본으로 사용 분야에 따라 Nd의 일부를 Pr, Dy, Tb 등으로 치환하여 사용하고 있다. Nd는 중희토 금속인 Dy, Tb보다 저렴하고 자원이 풍부하지만 Ce, La와 같은 다른 경희토 금속에 비해 생산량이 적고 가격이 높은 편이다.

그럼에도 불구하고 생산되는 희토 금속 중 산업에 사용되는 자원의 대부분을 Nd가 차지하고 있어 최근 생산량이 많고 가격이 저렴한 다른 경희토 금속의 활용이 하나의 이슈로 대두되었다. 하지만 Ce(또는 La)-Fe-B계 자석은 Nd-Fe-B계 자석에 비해 고유 자기특성이 낮기 때문에 Ce/La을 첨가하면 보자력, 포화자화, 내열특성 모두 크게 저하된다. 일반 소결자석에서 자석의 미세구조를 조성이 서로 다르고 불균일한 다상 구조의 자석으로 제조하여 자기특성의 저하를 줄이는 것이 가능하다고 보고되고 있지만,^[4] 자석의 미세구조 제어만으로 Nd-Fe-B계 자석과 동일하거나 높은 특성 특히, 높은 잔류자화 값을 가지는 자석으로 제조하기는 어렵다. 하지만 자석의 가격 대비 자기특

Fig. 1. Abundance and price of rare-earth elements.

성(가성비)을 비교해 보았을 때 Ce(또는 La)-Fe-B계 자석이 Nd-Fe-B계 자석보다 우수할 수 있다. 실제 다상 구조를 가지는 소결자석의 Ce/La 첨가량에 따른 가성비는 Ce/La의 첨가량이 증가할수록 더 크게 증가한다. 따라서 Ce/La이 첨가된 Nd 저감형 Nd-Fe-B계 자석은 향후 Nd-Fe-B계 자석의 수요가 늘어남에 따라 예상되는 희토 자원의 수급과 공급의 불균형

REFERENCES

- [1] J. Lee and J. Yu, *Ceramist* **17**, 50 (2014).
- [2] J. Lee, J. Yu, H. Kim and T. Jang, *J. Korean Magn. Soc.* **22**, 58 (2012).
- [3] M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura, *J. Appl. Phys.* **55**, 2083 (1984).
- [4] J. Jin, T. Ma, Y. Zhang, G. Bai and M. Yan, *Scientific Reports* **6**, 32200 (2016).

문제를 해결해 줄 중요한 자성소재 중 하나라고 말할 수 있을 것이다.

1. Nd-Fe-B계 자석에서 Ce과 La 첨가 효과

높은 자기특성과 최적의 미세구조를 가지는 Nd 저감 자석을 제조하기 위해서 자석의 조성설계가 중요하다. 일반적으로 Nd-Ce-Fe-B 분말을 제조할 때, Ce의 첨가량이 증가함에 따라 자기특성이 점차 감소되게 되지만, Ce이 약 20%가 치환되었을 경우 분말의 보자력이 비정상적으로 증가되는 경향이 나타난다.^[5] 이러한 보자력 변화는 Ce 첨가량에 따른 분말의 결정립 크기 및 분포, 입계상 등 미세구조 변화와 특히, $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 의 혼합 전자상태에 의한 격자 상수 변화에 의한 것이다. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 와 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 의 결정구조는 같지만 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 의 Nd는 3가(3+)의 단일 전자상태를 가지고 있는 반면 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 의 Ce는 3가(3+)와 4가(4+)가 혼합되어 있는 전자상태를 가진다. Ce의 원자반경은 3+가 115 pm로 112.3 pm인 Nd보다 크며 4+가 101 pm으로 Nd보다 작고, Nd-Ce-Fe-B 자석의 Ce의 혼합 원자가는 Ce의 첨가량에 따라 달라질 수 있으며, 3+의 비율이 커질 경우 c-축으로 격자가 팽창되어 보자력이 증가할 수 있다.^[6] 한편, Ce-Fe-B계 자석에서 Ce에 비해 원자반경이 큰 La을 일부 Ce과 치환할 때 격자 팽창에 의해 Ce-Fe-B 자석의 Ce의 3+가 비율이 증가하여 자석의 특성이 개선될 수 있다. 최근 Ce의 30%가 La으로 치환될 경우 가장 높은 특성을 가지며, La을 첨가할 경우 분말의 결정립 미세화에 유리할 뿐만 아니라 상온에서 상자성 성질을 나타내는 CeFe_2 의 형성을 억제하여 보자력 및 자화값이 증가될 수 있다고 보고되었다.^[7] 또한, Co가 소량 첨가된 Nd-Fe-B계 자석에 Ce을 첨가하면 Ce 원자는 4f보다 4g site에 우선적으로 위치하게 되어 Ce을 첨가하지 않은 자석보다도 더 높은 보자력과 자화 값을 가질 수 있다.^[8] 즉, 이 연구결과는 자석의 조성 최적화 및 특정 원소 첨가로부터 Nd-Ce-Fe-B 자석이 기존의 Nd-Fe-B계 자석을 뛰어넘는 자석으로 제조가 가능함을 시사하고 있다.

2. Nd 저감형 희토자석 제조방법

Nd 저감형 Nd-Fe-B 자석 제조와 관련하여 소결자석 제조 분야에서 가장 활발한 연구가 진행되고 있다. 종래에는 소결자석공정인 합금제조-분말화-자장성형-소결공정의 합금제조단계에서 Ce과 La를 첨가하여 자석을 제조하였다. 이 경우, Ce과 La이 Nd-Fe-B의 Nd와 균일하게 치환된 단상의 자석이 제조되면, $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상과 $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 은 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상에 비해 낮은 고유자성특성을 나타내기 때문에 제조된 자석 또한 치환 전의 Nd-Fe-B 자석에 비해 훨씬 낮은 자기 특성을 가질 수밖에 없

Table 1. Intrinsic magnetic properties of $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phases.^[4]

	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	$\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	$\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$
$\mu_0 M_s$ (kG)	16.0	11.7	13.8
H_A (kOe)	73	26	20
T_c (K)	585	424	516

다.

한편, 최근 Ce/La의 함량이 높은 분말과 Ce/La을 포함하지 않는 분말을 각각 제조하여 적당한 비율로 혼합한 뒤 소결하여 두 가지 상이 혼합되어 분포하는 다상(multi main phase, MMP) 구조를 가지는 소결자석에 관한 연구가 발표되었다.^[4] 이러한 다상 구조를 가지는 자석은 같은 양의 Ce/La이 첨가된 기존의 단상(single main phase, SMP) 구조에 비해 월등히 높은 자기 특성을 나타낸다. 또한 두 종류의 분말이 소결되는 동안에 이웃한 분말 간에 확산이 일어나 Nd와 Ce/La이 서로 치환되어 하나의 결정립 안에서 core-shell 구조를 형성하게 된다.

이때, 다상의 구조를 가지는 MMP 자석에서는, 1. 각 결정립 내부 또는 결정립과 결정립 계면의 RE-rich 상간의 단거리 교환상호작용(short-range exchange coupling), 2. 다른 Ce/La 조성을 가지는 독립된 결정립 사이에서의 장거리 정자기 상호작용(long-range magnetostatic interactions), 3. RE-rich 계면상에 의한 분리가 잘 되지 못한 인접한 결정립 간의 단거리 교환상호작용 등 세 가지 형태의 자기 상호작용이 나타날 수 있으며 이 세 가지 상호작용에 의해 자석의 잔류자화 값, 보자력 등 자기특성이 개선된다고 보고되고 있다.^[4] 즉, 결정립 내 경자성 영역(Nd 조성이 높은 영역)과 연자성 영역(Ce/La 함량이 높은 영역)의 단거리 교환상호작용은 자석의 잔류자화 값 개선에 기여하고, 이웃한 Nd-rich 결정립과 (Ce/La)-rich 결정립 간의 장거리 정자기 상호작용은 자석의 보자력 개선에 기여함으로써 MMP 자석은 SMP 자석에 비해 월등히 높은 특성을 나타내게 된다.

따라서 단거리 교환상호작용과 장거리 정자기 상호작용이 잘 일어날 수 있도록 적절한 조성의 core-shell 구조와 다상구조

REFERENCES

- [5] A. K. Pathak, M. Khan, K. A. Gschneidner Jr, R. W. McCallum, L. Zhou, K. Sun, K. W. Dennis, C. Zhou, F. E. Pinkerton and M. J. Kramer, *Adv. Mater.* **27**, 2663 (2015).
- [6] K. Pei, X. Zhang, M. Lin and A. Yan, *J. Magn. Magn. Mater.* **398**, 96 (2016).
- [7] K. Xu, H. Li, Y. Luo, L. Wang, D. Yu, Z. Wang, H. Peng and Y. Zhang, *J. Magn. Magn. Mater.* **461**, 100 (2018).
- [8] X. Tang, H. Sepehri-Amin, M. Matsumoto, T. Ohkubo and K. Hono, *Acta Materialia*. **175**, 1 (2019).

Fig. 2. Schematic illustration of SMP and MMP magnet production.

Fig. 3. Schematic illustrations of the interaction between adjacent grains in MMP magnet.

를 잘 형성하여야 하고 인접한 결정립 간의 단거리 교환상호 작용에 의한 자화반전이 일어나지 않도록 결정립계를 비자성상으로 균일하고 연속적이게 잘 제어해야 한다. 즉, 다상구조 자석에서 Ce/La이 함유된 합금 분말의 조성, 혼합 비율 등에 따라 자기특성이 크게 달라질 수 있으므로 위의 긍정적인 2가지 상호작용은 잘 일어나고 부정적 상호작용은 방지할 수 있는 구조를 형성할 수 있도록 조성, 혼합 비율을 선정하여 소결하는 것이 중요하다.^[9] 한편, 다상구조 자석의 Ce/La의 치환량을 늘리기 위해서는 Ce/La이 함유된 합금의 Ce/La 함유량을 증가시켜야 한다. 하지만 Ce/La의 함량을 증가시키게 되면 주상인 2-14-1 상 외에 CeFe_2 상이 형성되는데 이때 CeFe_2 상의 큐리온도는 227 K로 상온에서 상자성을 나타낸다. 따라서 형성되는 CeFe_2 상이 증가할수록 자석의 자화 값은 감소되며, 이에 CeFe_2 상을 제거하거나 생성을 억제하기 위한 연구에 대한 관심이 증가하고 있다.^[10] 하지만 최근 일부 논문에서는

CeFe_2 상이 소결 및 후처리 공정 시 두껍고 연속적인 입계상을 형성하도록 도와줌으로써 보자력 개선에 오히려 도움을 줄 수 있다는 연구결과도 보고되고 있어^[11] CeFe_2 상이 미치는 영향에 관해서는 추가 연구가 필요하다. 일반적으로 Nd-Fe-B계 소결자석은 미세구조 및 자기특성 개선을 위해 소결 후 열처리를 실시한다. 다상 구조를 가지는 Nd-Ce-Fe-B 소결 자석은 저온에서 열처리를 했을 경우 소결 시 형성되는 core-shell 구조를 유지하면서 균일하고 연속적인 입계상을 형성하여 자기특

REFERENCES

- [9] J. Jin, G. Bai, Z. Zhang and M. Yan, *J. Alloys Compounds* **763**, 854 (2018).
- [10] J. S. Zhang, L. Z. Zhao, X. F. Liao, H. X. Zeng, D. R. Peng, H. Y. Yu, X. C. Zhong and Z. W. Liu, *Intermetallics* **107**, 75 (2019).
- [11] Y. Zhang, T. Ma, J. Jin, J. Li, C. Wu, B. Shen and M. Yan, *Acta Materialia* **128**, 22 (2017).

Fig. 4. Schematic illustrations of the rare earth distributions in the Nd-Ce-Fe-B magnets after post-annealing.

Fig. 5. (a) Demagnetization curves of initial hot-deformed magnet and Nd-Cu diffusion processed magnet. (b,c) Ce, Nd and Cu mapping images of Nd-Cu diffusion processed magnets.^[13]

성이 크게 증가될 수 있다. 하지만 너무 높은 온도에서 열처리할 경우 결정립 계면은 두껍고 연속적인 입계상을 형성하지만 입내의 다상 구조가 균일한 조성을 가지는 단상의 구조로 변화되면서 오히려 자기특성을 저하시킬 수 있다. 따라서 다상의 구조를 가지는 자석의 경우 균일하고 연속적인 입계상을 형성하면서 결정립의 core-shell 구조는 유지할 수 있는 최적의 후 열처리 온도에서 열처리하는 것이 중요하다.^[12]

한편, 소결자석과 달리 급속응고법으로 제조된 melt-spun 분말은 이방성 벌크자석으로 제조하기 위하여 열간변형법이 적용된다. 하지만 두 종류의 분말을 혼합하여 다상구조를 만드는 일반소결법에 비교하여 melt-spinning 공정은 상대적으로 큰 분말 내부에 결정립만 미세화하는 공정으로 일반 소결법으로 제조된 자석과 같이 분말 내부에 다상구조를 형성하기는 어렵다. 따라서 Ce이 치환된 열간변형의 자석은 단일상을 가지는 구조의 이방성 자석으로 먼저 제조한 뒤 Nd 기반의 저융점 합금을 입계확산 처리하여 core-shell 구조를 가지는 자석으로 제조하여 자석의 성능을 개선할 수 있다. 제조된 자석은 입계확산 전 단일상의 열간변형 자석과 비교하여 입계에서의 이방성 자계가 높아지면서 보자력이 크게 향상되고, 자석의 주상의 Nd 함량이 높아짐에 따라 포화 자화 값 역시 증가하게 된다.^[13]

이와 관련하여 2018년 2월 일본 토요타에서는 열간변형법과 입계확산법을 통해 중희토 급속은 물론 Nd를 최대 50% 저감하여 기존에 사용되는 자석과 동일한 수준의 내열특성을 가지는 자석을 제조하였다고 발표하였다. 토요타에서 새로이 개발한 자석은 Ce/La이 특정 배합비로 혼합된 자분을 열간변형하여 제조한 자석으로 Nd-Fe-B의 단자구 크기와 유사한 결정립을 가지는 이방성 벌크자석이다. 제조된 자석은 자화반전이 일어나기 쉬운 결정립계면에 Nd를 입계확산 처리하여 보자력

REFERENCES

- [12] Y. Zhang, T. Ma, M. Yan, J. Jin, B. Wu, B. Peng, Y. Liu, M. Yue and C. Liu, *Acta Materialia* **146**, 97 (2018).
- [13] X. Tang, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, M. Yano, M. Ito, A. Kato, N. Sakuma, T. Shoji, T. Schrefl and K. Hono, *Acta Materialia* **144**, 884 (2018).

및 내열성을 효율적으로 향상시켰다.^[14]

희토류 대체 철계 영구자석

위에서 소개한 Nd-Fe-B계 자석에서 Nd 저감 기술은 관련 산업에서 개발이 매우 시급한 기술이지만 장기적으로는 희토자석을 완전히 대체할 수 있는 고틱성 영구자석 개발도 필요하다. 지금까지 희토류를 대체할 수 있는 대표적인 기술로는 1) 경자성과 연자성이 나노스케일에서 혼합된 나노컴포지트 자석과^[15] 2) 높은 자기특성을 가지는 3d 전이금속기반의 비희토류 영구자석 개발이 알려져 있다.^[16] 하지만, 전자의 경우 경/연자성 나노입자의 산화, 분산, 이방벌크화 등의 공정상의 많은 문제에 봉착해 있다. 후자의 경우 연구개발속도는 느리지만 꾸준한 향상을 보이고 있다. 현재까지 활발히 연구되고 있는 3d 전이금속 기반의 희토류 대체 영구자석 소재 중 우수한 자기특성을 나타내는 소재는 대표적으로 MnAl, MnBi, L1₀-FeNi, α'' -Fe₁₆N₂ 등이 있다. 이 소재의 공통점은 모두 정방성(tetragonality)이 높은 준안정 결정상을 가짐으로 인하여 높은 결정자기이방성 상수를 나타내는 점이다.

지금까지 많은 비희토류 영구자석이 제안되고 연구되고 있지만 개발소재의 상용화를 고려한다면 철계 영구자석이 가장 실용적이라고 보여진다. 본 기고에서는 대표적인 철계 영구자석에 대해서 소개하고자 한다.

1. Fe-N계 희토류 대체 영구자석

높은 포화자화 및 결정자기이방성 값을 나타내는 α'' -Fe₁₆N₂는 N 원자가 순수 Fe의 BCC(body-centered cubic) 결정격자에 침입하여 생성된 BCT(body-centered tetragonal) 구조를 갖는다.^[18] 이 결정구조는 도입되는 N의 함량에 따라 변화되는데 특히 약 11.1 at%의 N 원자가 도입되었을 때 N 원자는 Fe 결정격자의 octahedral hollow site에 랜덤하게 차지하게 되면서 α'' -Fe₁₆N₂상의 BCT 구조가 발현되고 높은 자기특성을 나타낸다. 그러나 N 함량이 달라지게 되면 Fe₈N상의 BCT 구조(N > 2.4 at%) 또는 FCC 구조의 γ' -Fe₄N상(N > 20 at%)이 발현되므로 고틱성 α'' -Fe₁₆N₂상을 제조하기 위한 공정개발이 활발히 진행되었다.^[19] 1972년 Kim과 Takahashi는 유리기판 위에 N₂ 분압을 조절하여 Fe 위에 N 원소를 증착하는 열증착법을 이용하여 상온에서 BCT 구조를 갖는 박막형태의 α'' -Fe₁₆N₂상의 질화물을 제조하였다.^[34] 1994년 Takahashi 그룹은 플라즈마 증발법으로 MgO 기판 위에 플라즈마를 조절하여 질화물을 성장시켰으며 이때 α'' -Fe₁₆N의 포화자화값은 2.4 T였다.^[20] 진공증착을 기반으로 한 박막제조법은 이론적

Table 2. Intrinsic magnetic properties of RE-free permanent magnets.^[17]

	L1 ₀ -MnAl	MnBi	α'' -Fe ₁₆ N ₂	L1 ₀ -FeNi
$\mu_0 M_s$ (T)	0.75	0.78	2.40	1.60
K_1 (MJ/m ³)	1.7	1.2	1.0	1.3
T_c (K)	650	630	810	~750

자기특성을 실험적으로 확인할 수 있는 좋은 시스템이기는 하지만, 보다 실질적인 자석소재로의 응용을 위하여 분말 형태의 α'' -Fe₁₆N₂을 다량 제조 가능한 공정에 대한 필요성이 대두되면서 여러 제조공정 연구가 수행되었다. 특히 α'' -Fe₁₆N₂은 질소가 소량(11.1 at%) 함입되어 생성되는 준안정 결정상이므로, 고에너지 플라즈마 조사법이나 분쇄법에 의한 제조방법으로는 과질화 또는 상 분해가 일어날 수 있어 고순도로 제조가 어렵다. 그러므로 여러 연구자들이 출발 물질을 다양한 산화철(α -FeOOH, α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄ 등) 등의 나노분말을 활용하고, 이를 가스 분위기 하에서 저온 상전이 공정을 거쳐 단일상의 α'' -Fe₁₆N₂을 제조하고자 하였다. 동북대의 Takahashi 그룹의 경우 수열합성을 통하여 산화철 나노분말을 제조하고, 이를 수소 환원 및 암모니아 기반의 저온 질화를 통하여 단일상의 α'' -Fe₁₆N₂ 분말을 g 단위로 제조하는 방법을 발표하였다.^[21] 제조된 시료는 5 K에서 234 emu/g의 포화자화, 결정자기이방성 상수 값은 1×10^7 erg/cm³의 우수한 자기특성을 지니며 기존 박막형태의 α'' -Fe₁₆N₂과 견줄만한 수준이었다. 한편 플라즈마 기반의 건식방법으로 비자성 산화물이 코팅된 철 나노 분말을 제조하고 질화공정의 최적화를 통하여 $M_s \sim$

REFERENCES

- [14] <https://global.toyota/en/newsroom/corporate/21139684.html>.
- [15] I. J. McDonald, M. E. Jamer, K. L. Krycka, E. Anber, D. Foley, A. C. Lang and L. H. Lewis, ACS Applied Nano Materials 2, 1940 (2019).
- [16] J. Cui, M. Kramer, L. Zhou, F. Liu, A. Gabay, G. Hadjipaniayis, B. Balasubramanian and D. Sellmyer, Acta Mater. 158, 118 (2018).
- [17] F. Jimenez-Villacorta and L. H. Lewis, Nanomagnetism 160-189 (2014).
- [18] K. Jack. Proc. R. Soc. London. A208, 216 (1951).
- [19] M. Usikov and A. Khachatryan. Fiz. Metal. Metal. 30, 614 (1970).
- [20] T. Ogi, A. B. D. Nandiyanto, Y. Kisakibaru, T. Iwaki, K. Nakamura and K. Okuyama, J. Appl. Phys. 113, 164301 (2013).
- [21] T. Ogawa, Y. Ogata, R. Gallage, N. Kobayashi, N. Hayashi, Y. Kusano, S. Yamamoto, K. Kohara, M. Doi and M. Takano, Appl. Phys. Express. 6, 073007 (2013).

Fig. 6. (a) Phase diagram of Fe-N and (b) crystal structure of α'' -Fe₁₆N₂.^[28]

162 emu/g 및 $H_c \sim 3000$ Oe (300 K)의 자기적 특성을 지니는 α'' -Fe₁₆N₂ 나노분말을 제조하였다.^[22] 한편 응집되지 않은 산화철 나노분말을 활용하여도 α -Fe로의 환원공정에서 심각한 응집 현상이 발생하여 출발분말의 입도를 유지하기 어려운 문제점이 제기되었다.^[23] 실제 수소환원 중에서는 산화철의 산소가 빠져나감과 동시에 Fe 원자 간 재결합으로 입자의 조대화가 발생하기 때문이다. 이를 해결하기 위해 Gutfleisch 그룹에서는 고압 수소환원공정을 고안하여 초기분말과 유사한 입도의 α -Fe 나노입자를 제조할 수 있었으며 이는 대부분 α'' -Fe₁₆N₂로 상전이되었음을 보여주었다.^[24] 제조된 최종 분말은 50 nm의 입도를 나타내며, $M_s \sim 162$ emu/g(300 K), $H_c \sim 2.2$ kOe로 α'' -Fe₁₆N₂의 이론적 자기특성보다는 많이 낮는데 이는 표면 산화층의 발생으로 인한 특성 저하임을 XPS 및 STEM-EELS를 통하여 입증하였다. 즉 보자력 증진을 위해서는 단자구 크기 수준으로의 입도 조절이 필요하나, 이에 따라 산화층이 발생하여 자화값의 저하를 초래할 수 있음을 보여주는 결과이다. 이와는 반대로 입도가 마이크로미터 수준의 고순도

α'' -Fe₁₆N₂ 제조 연구가 발표되었는데 분무건조법을 이용하여 제조한 평균 1 μ m의 산화철 입자를 기반으로 $M_s \sim 176$ emu/g, $H_c \sim 1471$ Oe를 나타내며 2.3 MGOe의 (BH)_{max} 특성의 질화철 분말을 제조하였다.^[24] 이는 기존 나노분말 대비 보자력은 비교적 낮지만 연속생산이 가능한 상용화 공정을 기반으로 고순도 α'' -Fe₁₆N₂(~ 96 wt%) 분말의 제조 가능성을 보여주었다. 한편 범용적 분말제조방법인 볼 밀링법과 벌크형태로의 질화철 제조를 위한 일축인장변형을 이용한 strained-wire법 및 Fe 호일을 이용한 이온주입기술 기반의 질화공정도 개발되었다.^[25-27] 현재 벌크화 기술은 초기단계이지만 다양한 형태의 벌크자석을 제조하려는 시도는 계속되고 있으며, 이는 추후 희토 자원 문제 해결을 위한 비희토류 원소기반 벌크자석 기술개발에 있어 가능성을 열어줄 것으로 기대된다.

2. Fe-Ni계 희토류 대체 영구자석

L1₀-FeNi은 차세대 영구 자석의 후보 물질로^[29-31] NWA 6259 meteorites에서 발견되었다. 원자들이 규칙적으로 배열된 L1₀-FeNi상은 기존 희토자석의 (BH)_{max} 수준에 도달 가능한 비희토류 재료 중 하나로 높은 포화 자화 및 큰 일축 자기 이방성을 지닌다.^[30] 또한, L1₀-FeNi 상은 다른 비희토류 물질에 비해 풍부하고 저렴한 Fe, Ni로 구성되어 있어 경제적인 면에서도 경쟁력 있는 소재이다.^[32] L1₀-FeNi의 기본적인 특성을 살펴보면 격자 구조는 c축을 따라 교차된 Fe 및 Ni의 mona-

REFERENCES

- [22] T. Ogi, A. B. D. Nandiyanto, Y. Kisakibaru, T. Iwaki, K. Nakamura and K. Okuyama, J. Appl. Phys. **113**, 164301 (2013).
- [23] I. Dirba *et al.*, Acta Mater. **123**, 214 (2017).
- [24] Y. K. Baek, Y. T. Seo, J. G. Lee, D. S. Kim, D. S. Bae and C. J. Choi, J. Kor. Powd. Met. Inst., **20**, 104 (2013).
- [25] Y. Jiang, J. Liu, P. K. Suri, G. Kennedy, N. N. Thadhani, D. J. Flannigan and J. P. Wang, Adv. Eng. Mater. **18**, 1009 (2016).
- [26] Y. Jiang, V. Dabade, L. F. Allard, E. Lara-Curzio and R. James, Phys. Rev. Appl. **6**, 024013 (2016).
- [27] Y. Jiang, Md Al Mehedi, E. Fu, Y. Wang, L. F. Allard and J. P. Wang, Sci. Rep. **6**, 25436 (2016).
- [28] M. Widenmeyer, L. Shlyk, A. Senyshyn, R. Monig and R. Niewa, Z. Anorg. Allg. Chem. **639**, 2851 (2013).
- [29] R. S. Jr. Clarke and E. R. D. Scott, Am. Mineral. **65**, 624 (1980).
- [30] L. H. Lewis, F. E. Pinkerton, N. Bordeaux, A. Mubarak, E. Poirier, J. I. Goldstein, R. Skomski and K. Barmak, IEEE Magn. Lett. **5**, 5500104 (2014).
- [31] J. F. Alberssen, J. M. Knudsen, N. O. Roy-Poulsen and L. Vistisen, Phys. Scripta. **22**, 171 (1980).
- [32] M. Kotsugi, H. Maruyama, N. Ishimatsu, N. Kawamura, M. Suzuki, M. Mizumaki, K. Osaka, T. Matsumoto, T. Ohkichi, T. Ohtsuki, T. Kojima, M. Mizuguchi, K. Takanashi and Y. Watanabe, J. Phys. Condens. Matter. **26**, 064206 (2014).

tomic 층이 화학적으로 정렬된 FCT superstructure이며, NWA 6259 meteorites에 자연적으로 형성된 $L1_0$ -FeNi의 조성비는 Fe:Ni = 50.4:49.6 (at.%)이다. Ordered- $L1_0$ -FeNi의 격자 파라미터는 $a=b=3.582 \text{ \AA}$ 및 $c=3.607 \text{ \AA}$ ($c/a=1.007$)로 추정되고, disordered-FeNi의 파라미터는 $a=b=c=3.603 \text{ \AA}$ 로 보고되고 있다.^[32] Ordered- $L1_0$ -FeNi의 자기특성은 표 2에 나타난 것 같이 매우 우수하다.^[17] 하지만 $L1_0$ -FeNi 구조의 ordered-disordered 온도($\sim 320 \text{ }^\circ\text{C}$)가 너무 낮기 때문에 인위적으로 $L1_0$ -FeNi 상을 제조하는 것은 매우 어렵다.^[29] Fe 및 Ni의 확산 계수는 이 온도($\sim 320 \text{ }^\circ\text{C}$) 부근에서 매우 낮기 때문에, FeNi의 disordered(FCC) 상(즉, soft magnetic properties)으로부터 FeNi의 ordered ($L1_0$) 상으로의 전이가 힘들다.^[34,35] 따라서 많은 연구자들이 지금까지 다양한 방법(고에너지 볼 밀링 기술, 박막 성장, 고에너지 전자 빔 조사 및 고 에너지 비틀림 기술 등)을 적용하여 안정한 $L1_0$ -FeNi 상을 제조하기 위한 연구를 시도하였다.^[33,34,36] 비정질 합금 연구로 저명한 Makino는 비정질 $\text{Fe}_{42}\text{Ni}_{41.3}\text{Si}_8\text{B}_4\text{P}_4\text{Cu}_{0.7}$ ribbon을 열처리($\sim 350 \text{ }^\circ\text{C}$, 288 h)하여 α -Fe, Fe_3B 상들과 함께 정렬된 ordered $L1_0$ -FeNi상을 얻었다.^[35] 하지만, $L1_0$ -FeNi 상의 부피 분율이 매우 낮아 높은 자기적 특성을 얻지 못하였다. 종래의 열처리 방법으로는 제조가 어려운 $L1_0$ -FeNi상을 Lima와 Drago는 새로운 저온 순환 산소 환원 공정을 적용하여 $L1_0$ -FeNi상을 획득하는 방법을 개발하였다.^[37] 그 결과, 623 K에서 Ni를 캡핑한 Fe 입자를 Ar/O_2 와 H를 이용하여 산화 환원 공정을 통해 19% 이상의 ordered $L1_0$ -FeNi 상을 효과적으로 얻는데 성공하였다. 최근, Goto는 질소를 이용하여 $L1_0$ -FeNi상을 합성하는 새로운 접근법을 사용했다.^[38] Al-FeNi 분말을 암모니아 가스로 질화하여 $L1_0$ -FeNi과 동일한 순서로 배열된 FeNiN을 형성하였고, 탈질(denitridation)을 통해 단상 $L1_0$ -FeNi상을 형성하였다. 그 결과, disordered-FeNi상에서 ordered- $L1_0$ 상으로의 구조적 변화를 통해 보자력을 0.2 kOe에서 1.8 kOe로 효과적으로 증가시켰다. $L1_0$ -FeNi는 모든 비희토류 자성 소재 중에서도 원자재의 수급 및 가격에 관계없이 희토류 영구자석과 경쟁할 수 있는 물질로 아직 높은 분율의 $L1_0$ -FeNi상(19 wt.% 초과)이 함유된 벌크 자석은 제조할 수는 없지만, 지금까지의 연구 결과를 통해 차세대 희토류 대체 영구자석 소재로서의 가능성을 확인할 수 있다.

나오는 글

산업의 발달과 더불어 에너지 저감 및 환경/자원 문제를 해결하기 위해 에너지 소비와 관련된 소재부품에도 변화가 나타나고 있다. 특히, 친환경 자동차 산업이 성장하면서 자동차 구

Fig. 7. Conceptual diagram for fabrication of ordered alloys by NITE (Nitrogen Insertion and Topotactic Extraction) method.

동모터의 핵심 소재인 Nd-Fe-B 자석의 수요가 급격하게 증가하고 있다. 사용되는 Nd-Fe-B 자석은 경희토류 금속인 Nd를 기반으로 자석의 내열특성을 개선시키기 위해 중희토류 금속인 Dy 또는 Tb이 상당량 첨가되는데, 향후 Nd-Fe-B 자석의 수요 증가와 함께 Nd, Dy, Tb와 같은 자원문제가 대두될 것으로 예상된다. 따라서 상대적으로 매장량이 많고 활용도가 낮은 희토류 자원을 이용하여 고성능의 자석을 제조할 수 있는 기술 개발이 필요한 실정이다. 이에 최근에는 중희토류는 물론 Nd가 저감된 자석을 제조하기 위해서 Nd-Fe-B계 자석의 일부 Nd를 Ce, La, Y 등 상대적으로 풍부하고 저렴한 희토류 금속으로 대체하고 미세조직 제어를 통해 고특성의 Nd 저감 Nd-Fe-B 자석기술 개발이 절실하다. 또한, 장기적 안목에서 희토류를 완전히 대체할 수 있는 신규 영구자석 탐색 및 개발도 꾸준히 이루어질 필요가 있다.

REFERENCES

- [33] M. Kotsugi, H. Maruyama, N. Ishimatsu, N. Kawamura, M. Suzuki, M. Mizumaki and K. Osaka, J. Phys. Condens. Matter. **26**, 064206 (2014).
- [34] M. Kotsugi, M. Mizuguchi, S. Sekiya, T. Ohkouchi, T. Kojima, K. Takanashi and Y. Watanabe, J. Phys. Conf. Ser. **266**, 012095 (2011).
- [35] A. Makino, P. Sharma, K. Sato, A. Takeuchi, Y. Zhang and K. Takenaka, Sci. Rep. **5**, 16627 (2015).
- [36] Eric Poirier, Frederick E. Pinkerton, Robert Kubic, Raja K. Mishra, Nina Bordeaux, Arif Mubarak, Laura H. Lewis, Joseph I. Goldstein, Ralph Skomski and Katayun Barmak, J. Appl. Phys. **117**, 17E318 (2015).
- [37] E. Lima Jr. and V. Drago, Physica Status Solidi (A) **187**, 119 (2001).
- [38] S. Goto, H. Kura, E. Watanabe, Y. Hayashi, H. Yanagihara, Y. Shimada, M. Mizuguchi, K. Takanashi and E. Kita, Sci. Rep. **7**, 13216 (2017).