

## 희토류계 이방성 분말의 개발현황과 향후과제

김동환\* · 유지훈

한국기계연구원 부설 재료연구소 기능재료연구본부

### The Present Issues of Rare Earth Magnetic Powder for Bonded Magnets

Donghwan Kim\* and Jihun Yu

Functional Materials Division, Korea Institute of Materials Science,  
531 Changwondaero, Changwon 631-831, Korea

#### 1. 서 론

최근 에너지저감 및 환경친화형 녹색성장사업이 새로운 이슈로 급부상 하면서 자동차산업에서는 화석 원료를 사용하는 내연기관을 모터와 병행하여 사용하는 하이브리드차 혹은 환경친화형 에너지원인 수소 등을 대체에너지로 활용하여 전기를 발생시키고 모터를 구동하는 연료전지차에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이들 환경친화형 자동차들은 공통적으로 전기에너지를 이용하여 구동되기 때문에 영구자석형 모터 및 발전기가 필연적으로 채용되고 있고, 자성소재 측면에서 자동차 부품의 경량화, 소형화 및 에너지 효율 향상을 위해 우수한 경자기 성능을 갖는 희토류 영구자석을 개발하고자 하는 기술적 수요가 증가하는 추세이다[1-5].

산업적으로 사용되고 있는 희토류 자석 중에 Nd-Fe-B계는 가격대비 성능이 양호하여 전체 희토류 자석 자석 소비량의 90% 이상을 차지하고 있으며, Sm-Co계, Sm-Fe-N계 등은 고온용 및 특수한 용도에 일부 한정적으로 사용되고 있다. 희토류 자석의 제조공정은 그림 1에 설명된 바와 같이 단결정 분말 제조, 자장성형 및 소결공정에 의해 제조되는 희토류 소결자석과 미세결정립으로 구성된 분말을 바인더와 혼련하여 압축성형 혹은 사출성형기술에 의해 다양한 형상으로 제조되는 희토류 본드자석으로 구분된다[3]. 이들 두 가지 형태의 희토류 자석은 출발 합금을 구성하는 원소가 유사하다는 공통점이

있는 반면에 자석의 경자기 성능이 얻어지는 메커니즘과 추구하는 경제적 혹은 기술적 가치가 다르기 때문에 서로 다른 용도의 제품에 응용되고 있다. 예를 들어, 희토류 소결자석의 경우 자석 제조과정 중에 이방화조직 형성이 용이하고 이론밀도에 근접하는 자석의 제조가 가능하여 높은 자기특성이 얻어질 수 있기 때문에 환경친화형 자동차용 구동모터, 고출력 서보모터, 공작기계용 리니어모터 등 대형 모터에 주로 사용되고 있다. 희토류 본드자석은 분말성형 후 소결과정을 거치지 않기 때문에 자석의 밀도가 낮고 자기적 성능은 소결자석 대비 50~70% 수준에 불과하지만, 자석 제조비용이 저렴하고 박형 내지 복잡한 형상의 구현이 가능하다는 장점이 있어 자동차용 전장모터, 가전용 BLDC모터, 산업용 서보모터 등 중/소형 모터에 사용된다. 또한, 희토류 본드자석은 비교적 단순한 공정에 의하여 제조되므로 최종 자석의 자기특성은 자석제조공정보다는 출발분말의 성능에 의하여 결정되기 때문에 우수한 희토류 본드자석이 얻어지기 위해서는 고성능 희토류 분말제조를 위한 합금기술 및 공정기술의 개발이 중요하다.

본 논문에서는 향후 미래형 자동차용 전장모터, 가전용 BLDC모터, 산업용 중/소형 서보모터에 사용량이 급격히 증가하리라 예상되는 희토류 본드자석의 고성능화에 중요한 역할을 하게 될 희토류분말의 제조과정과 개발현황 및 향후 본 기술이 해결하여야 할 기술적 과제에 대하여 설명하고자 한다.

\*Corresponding Author : [Tel : +82-55-280-3571; E-mail : kimmag@kims.re.kr]

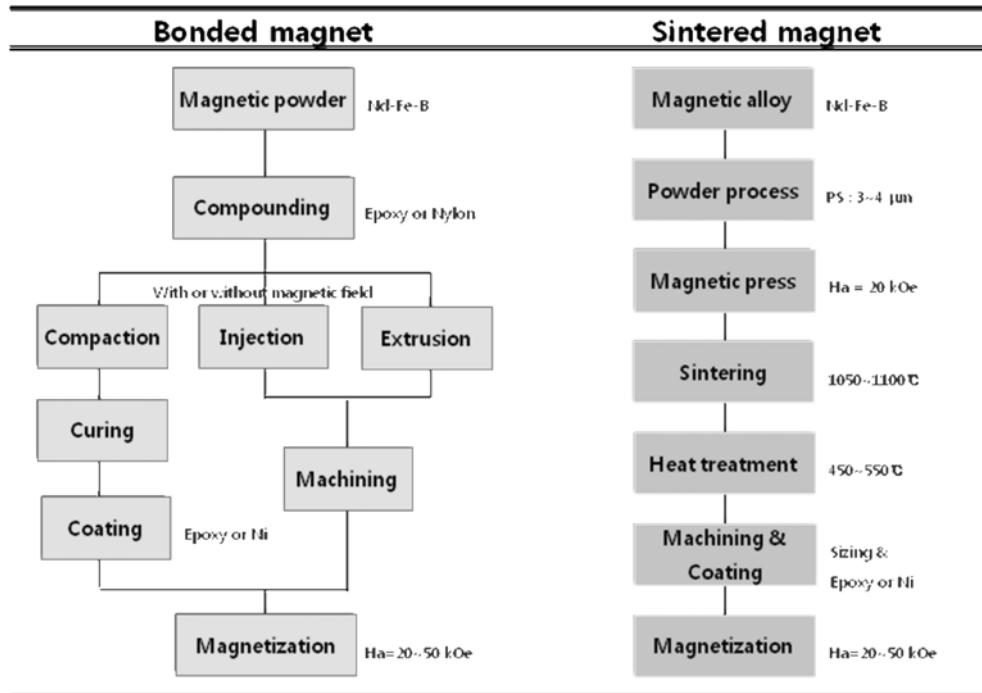


Fig. 1 Manufacturing process of rare earth bonded and sintered magnets.

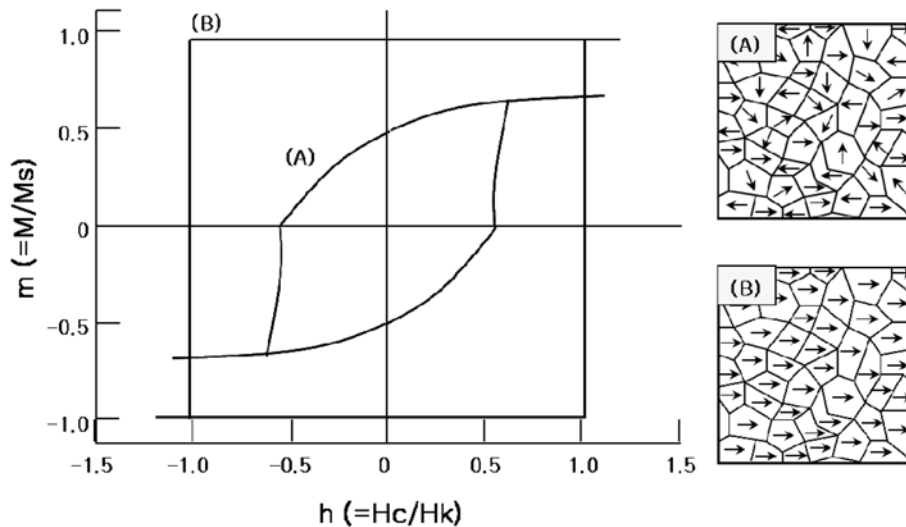


Fig. 2 Magnetic properties depending on anisotropic texture of magnets.

## 2. 영구자석의 경자기 성능 제어인자

영구자석은 한번 자화가 되면 외부 환경변화에 영향을 받지 않으면서 지속적으로 자력을 발생시키는 특징을 갖는 기능성 소재이기 때문에 잔류자속밀도가

(B)과 보자력( $H_c$ )은 자석의 경자기 성능을 결정하는 척도로 사용될 수 있다. 잔류자속밀도가 증가할수록 자석은 외부로 보다 센 자력을 발생시킬 수 있고 다양한 응용분야에이방성 분말서 기기의 출력과 효율을 향상시킬 수 있다. 이론적으로 영구자석의 잔류자

속밀도는 다음과 같이 소재를 구성하는 주상의 포화 자속밀도( $M_s$ ), 상대밀도( $\rho/\rho_0$ ), 강자성상분율( $1-\alpha$ ) 및 결정립의 이방화 정도( $f$ ) 등의 조건에 의하여 결정된다[3].

$$B_r \propto M_s \cdot \rho/\rho_0 \cdot (1-\alpha) \cdot f$$

상기 언급된 잔류자속밀도를 결정하는 제어인자들 중에 결정립의 이방화는 자석을 구성하는 각각의 결정립들이 특정한 결정학적 방향(자화용이축)으로 배향되어 있는 정도를 의미하며, 일정한 합금조성에서 잔류자속밀도를 증가시키는데 중요한 요소가 된다. Stoner와 Wohlfarth에 의하면 그림 2에서 보는 바와 같이 미세조직이 무질서한 결정학적 배향을 갖는 등방성자석(a)은 완전 이방화된 이방성자석(b)에 대하여 자기이력곡선을 계산해 보면 등방성자석은 이방성자석 대비 잔류자속밀도가 50% 수준인 것으로 보고되고 있다[7].

또한, 보자력은 열, 반대방향 자장, 기계적 충격 등 자석을 탈자 시키려는 환경에 대응하여 영구자석의 고유성능을 유지하게 하는 역할을 하여 보자력이 우수하면 내환경성이 양호하여 고온응용기기, 고출력기기 등에 사용 가능할 뿐만 아니라, 자석을 얇게 제조하여 사용할 수 있기 때문에 무게가 감소하여 경제적인 가치가 높아지게 된다. 희토류 자석이 개발된 이래 자석의 보자력을 향상시키기 위해 다양한 연구가 시도되었으며, 가장 효과적인 방법으로는 결정립을 단자구 크기 수준으로 미세화는 방법이 제안되고 있다[7-10]. 결정립 크기가 감소함에 따라 결정립 내부에 자벽이 형성될 확률이 감소하고, 결과적으로 외부자장에 의해 탈자가 진행되려 할 때 자벽이동을 억제할 수 있는 효과를 나타내기 때문에 분말의 보자력이 증가하는 효과가 나타난다[11].

따라서, 우수한 경자기 성능의 희토류 본드자석을 제조하기 위해서는 자석의 출발분말을 구성하는 결정립들을 단자구 수준으로 미세화 시키고, 이들 미세 결정립들이 결정방향이 자화용이축으로 완전 배향된 이방성 분말을 제조하는 것이 필요하다.

### 3. 희토류 본드자석용 이방성 분말 제조방법

희토류계 영구자석 소재 중 희토류계 본드자석용

으로 활용될 수 있는 분말로는 수소화-상분해-수소방출-재결합반응 (Hydrogenation-Disproportionation-Desorption-Recombination, 이하 “HDDR”)의 수소반응 공정에 의하여 제조된 Nd-Fe-B계 이방성 분말, 질화처리와 분쇄공정에 의하여 제조된 Sm-Fe-N계 이방성 분말, 급속냉각공법에 의하여 초미세결정립으로 형성된 Nd-Fe-B계 등방성 분말 등이 소개되고 있다 [3, 12-14]. 이들 여러 가지 희토류 본드자석용 분말 중에 HDDR 공정에 의하여 제조된 Nd-Fe-B계 이방성 분말은 상대적으로 이방화율이 높고 우수한 보자력이 얻어지고 있으며, 제조공정은 상기의 다른 분말 제조방법 보다 비교적 낮은 비용으로 분말을 제조할 수 있는 합리적인 희토류분말 제조방법으로 알려져 있다.

HDDR 이방성 분말은 1989년 일본의 Mitsubishi materials corporation에서 세계 최초로 개발에 성공한 이래, 1990년대 초 부터 Neomet corporation 및 Magnequench가 특허권을 부여 받아 양산과 판매를 진행하였다. 양산 초기 분말의 대량 생산 시 특성 불균일이 발생하고 상대적으로 조대한(수백  $\mu\text{m}$ ) 분말을 자장 중에 성형하여 본드자석으로 제조하는 자장 성형기술이 안정적으로 개발되지 못한 상황이어서 생산된 분말은 일부 특수한 모터에 적용하기 위해 소량만 사용되었다. 하지만, 2000년대 접어들면서 일본의 Aichi steel cooperation은 상기의 HDDR 분말의 대량 생산 문제점을 해결하여 안정적인 분말생산 기술 및 고배향 분말성형기술 개발에 성공하였고, 2003년 중반에는 그림 3과 같이 기존의 페라이트 자석을 HDDR이방성 분말로 제조된 고성능 자석으로 대체한 자동차용 전장모터를 개발하면서 동일한 제조비용으로 무게를 50% 감소시키는데 성공하였다 [4, 5, 15]. 이와 같이 자동차분야에서 희토류 이방성

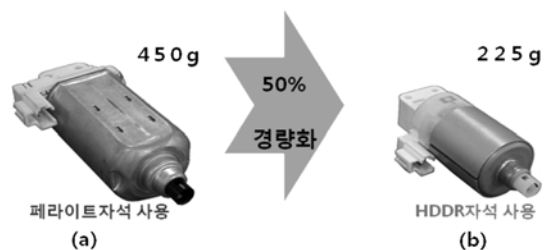


Fig. 3. Effect of weight reduction of motors by using (a) anisotropic rare-earth magnet or by using (b) ferrite magnet.

분말의 채용시례가 나타나면서 HDDR 이방성 분말이 산업전반에 본격적으로 활용될 수 있는 토대가 마련되었고, 최근에는 전동공구, 냉장고 팬모터, 각종 자동차 전장모터 등에 개발이 시작되면서 분말의 고성능화에 대한 관심이 집중되고 있다.

#### 4. HDDR 공법에 의한 이방성 분말 제조방법

HDDR 공정은 700~900°C 온도범위에서 합금에 수소를 흡수 및 방출시키는 과정을 반복적으로 실시함으로써 입자를 구성하는 결정립을 반응전 수백  $\mu\text{m}$  → 반응 후 수백 nm 크기로 미세화시키고 동시에 형성된 미세결정립의 결정학적 배향을 일축으로 이방화시키는 기술로서 세부 공정은 그림 4와 같다.

##### 4.1. 합금제조과정

최종적으로 얻지는 HDDR분말의 자기특성을 향상시키기 위해 그 동안 많은 연구자들에 의해 다양한 합금조성의 HDDR 거동 연구가 수행되어 왔으며, 대표적으로 Nd-Fe-Co-Nb-Ca-B 성분의 합금이 분말의 경자기 성능을 향상시키는데 효과적인 것으로 보고되고 있다. 상기 성분으로 구성된 합금은 유도가열방식에 의해 진공 혹은 알곤 분위기에서 용해된 후 몰드캐스팅 혹은 스트립캐스팅법에 의해 잉곳으로 제

조된다. XRD 및 SEM-EDS를 이용하여 제조된 잉곳이 구성하고 있는 상들을 분석하면 주상인  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상과 보조상인 Nd-rich상과 더불어 일반적으로  $\alpha\text{-Fe}$ 상이 다량 형성됨을 관찰할 수 있다. 이는 Nd-Fe-B 상태도에서 알 수 있는 바와 같이 13 at% 이하 Nd 조성의HDDR용 합금은 용탕이 응고하는 과정 중, 약1100~1200°C 구간에서  $\gamma\text{-Fe}$ 상이 평형상으로 석출되고 상온으로 냉각되면서  $\alpha\text{-Fe}$ 상으로 안정화된 것에 기인한다. 합금 잉곳이  $\alpha\text{-Fe}$ 상과 같은 연자성상을 함유하게 되면 수소반응에 의한 상분해 혹은 재결합 과정시 불균일한 미세결정립 형성이 유도되고 이방화율도 저하되기 때문에 이들 연자성상들을 제거하기 위하여 합금제조시 빠른 냉각속도를 유지하는 스트립캐스팅법을 이용하거나, 몰드캐스팅에 의한 주조 후 1000~1100°C 구간에서 장시간 균질화처리를 실시하는 것이 효과적이다.

##### 4.2. 수소화-상분해 과정

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{Nd-rich}$  상으로 구성된 균질화처리 잉곳을 수백  $\mu\text{m}$ ~수 mm 크기로 조분쇄하여 수소 반응로에 장입하고  $5 \times 10^{-5}$  torr까지 진공 배기한 후, 다시 수소를 0.3~1.0 atm까지 주입하고 온도를 700~900°C 까지 증가시키면 조분쇄된 합금분말은 단계적으로 수소를 흡수하면서 다음과 같은 수소화 및 상분해 과정이 일어난다.

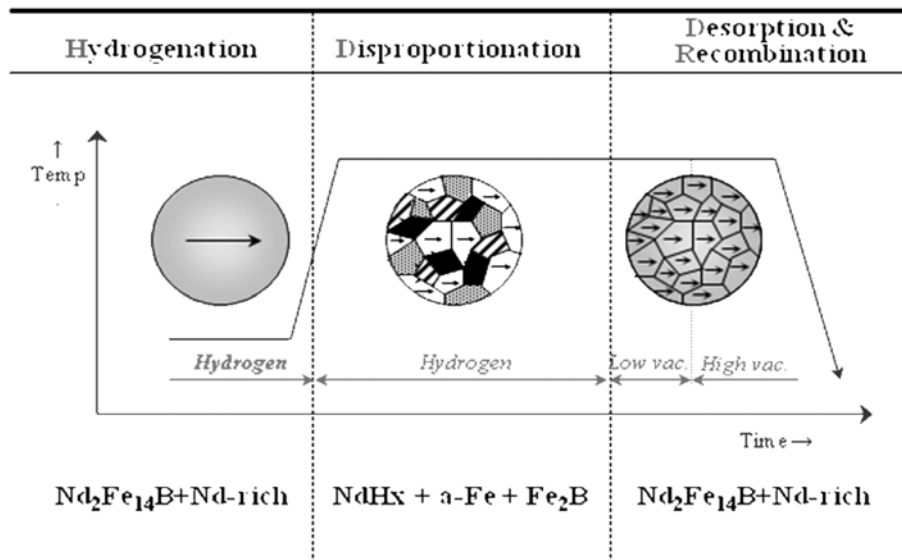


Fig. 4. Illustration of HDDR process.

- 수소화(상온~300°C) :  $Nd_2Fe_{14}B + Nd\text{-rich} + H_2 \rightarrow Nd_2Fe_{14}BH_x + NdH_x$
- 상분해(700~900°C) :  $Nd_2Fe_{14}BH_x + NdH_x + H_2 \rightarrow \alpha\text{-Fe} + Fe_2B + NdH_x$

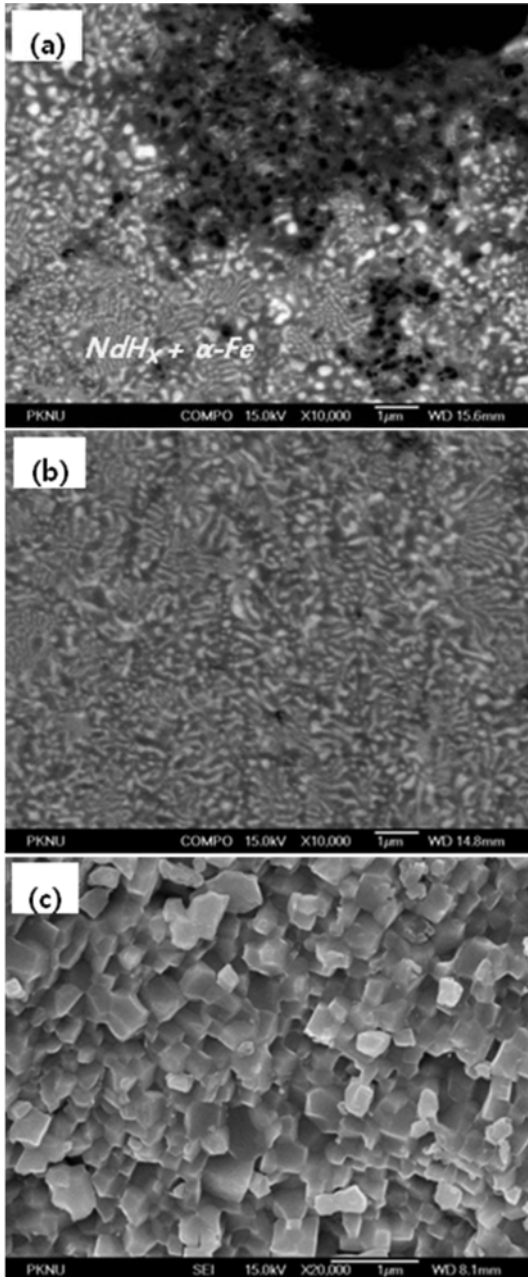


Fig. 5. SEM images of (a) hydrogenation, (b) desorption and (c) recombination treated Nd-Fe-Ga-Nb-B powders.

이와 같이 수소흡수에 의한 상분해 과정은 고상→고상 간의 반응으로서 상변태 과정에서 발생하는 부피변화에 의해 내부응력이 발생하고 결과적으로 내부응력을 최소화 하기 위해 분해상 들은 그림 5(a)과 같이 미세한 lamella형태로 형성된다. 상분해 과정에서 형성되는 상들의 크기와 분포, 즉 lamella상간 간격의 균일 정도는 상분해 이후 수소방출 및 재결합 과정에서 얻어지는 최종 분말의 미세구조와 이방화 조직 형성에 중요한 역할을 하기 때문에 수소흡수 반응속도를 적절히 조절하여 미세구조를 균일하게 제어하여야 한다. 일본의 Aichi steel corporation 등의 연구결과에 의하면 수소화 및 상분해 과정에서 반응속도를 제어하는 가장 중요한 인자는 수소분압 이며, 수소분압=0.2~0.3 atm에서 수소 흡수반응을 실시하는 것이 분말의 이방성 미세조직 형성에 가장 효과적 이고 수소분압=0.5 atm 이상으로 증가하면 반응속도가 급격히 증가하여 등방성 미세조직이 형성되는 것으로 보고되고 있다[4, 5, 15].

### 4.3. 수소방출-재결합 과정

수소흡수 의한 상분해 과정이 완료된 후 반응로의 수소압력=0.1~0.3 atm가 되도록 배기하여 10분 정도 유지하면 분해상이 함유하는 수소의 일부가 방출되는 반응이 진행되고, 다시  $1 \times 10^{-1}$  torr 이하까지 진공 배기하여 수소를 완전히 방출시키면서 다음과 같은 재결합 과정이 진행되어 분말은 HDDR 반응 전 수백  $\mu\text{m}$ →반응 후 수백 nm 크기의 미세한  $Nd_2Fe_{14}B$  결정립으로 구성되게 된다.

- 재결합(700~900°C) :  $\alpha\text{-Fe} + Fe_2B + NdH_x \rightarrow Nd_2Fe_{14}B + Nd\text{-rich}$

진공 배기에 의해 수소를 완전히 방출시키는 재결합 과정에 앞서 수소압력을 일정량 감소키면서 분해상이 함유하는 수소를 일부 방출키는 단계를 거치게 되면 재결합 반응시 결정립의 이방화 정도를 크게 향상시킬 수 있다. 상분해가 완료된 분말 및 수소방출이 완료된 분말의 미세구조를 비교해 보면 그림 5(a) 및 (b)와 같다. XRD에 의한 상분석 결과, 수소방출이 완료된 상태에서  $Nd_2Fe_{14}B$  상으로 재결정은 거의 일어나지 않음을 확인하였다. 그림에서 보는 바와 같이 수소방출 반응은 원자들의 확산반응에 의해 분해상인  $\alpha\text{-Fe-Fe}_2B$  혹은  $\alpha\text{-Fe-NdH}_x$ 의 lamella 상의

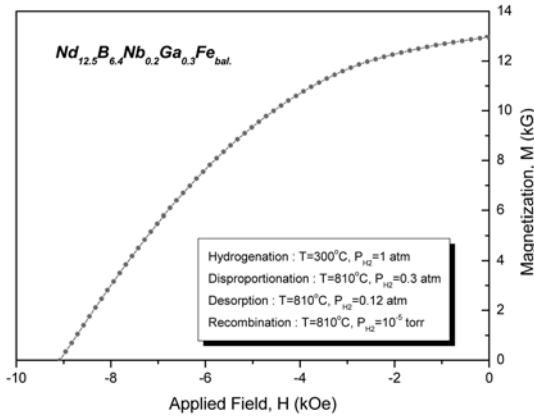


Fig. 6. Demagnetization curve of HDDR treated Nd-Fe-Ga-Nb-B powder.

균일도가 향상시키는데 효과적이고, 이후 재결합 과정에서 균일한 미세 결정립을 형성시키는데 중요한 역할을 함을 알 수 있다. 고진공 배기에 의하여 재결정 과정이 종료되면 그림 5(c)에 나타난 바와 같이 결정립크기=300~500 nm 범위의  $Nd_2Fe_{14}B$  미세 결정립이 형성된다. 그림 6은 수소압력=0.3 atm 에서 충분히 상분해를 실시한 후, 수소방출 및 재결정 과정 시 수소분압을 각각 0.12 atm 및  $10^{-5}$  torr에서 진행하여 제조된 희토류 이방성 분말의 자기특성 측정함 감자곡선이다. HDDR 반응에 의하여 제조된 분말의 잔류자속밀도와 보자력은 각각 13.0 kG 및 9.2 kOe 가 얻어졌다.

### 5. HDDR 공법의 향후 해결과제

앞서 언급한 바와 같이 희토류 분드자석은 소결자석과 달리 소결과정을 거치지 않기 때문에 자석의 밀도가 낮고 분말 표면의 자기적인 결함을 충분히 제거하지 못하여 보자력이 감소하고 감자곡선의 각형성이 저하되는 문제가 있다. 따라서, 향후 HDDR 기술을 발전시켜 분드자석 분야의 활용분야를 확대시키기 위해서는 다음과 같은 기술적 과제들이 해결되어야 한다.

- 분말내부의 Nd-rich 상 미세/균일분포 유도에 의한 보자력 향상 기술 개발
- 분말표면 형상제어 및 도포기술에 의한 감자곡선 각형성 향상기술 개발
- 분말 자장성형시 이방화를 및 밀도의 동시 향상

### 기술 개발

- HDDR 기술을 소결공정에 접목한 미세 입자 형태의 소결자석 제조기술 개발
- 대량생산시 분말특성 균일도 향상을 위한 제조기술 개발

최근 자동차, 가전등 산업 전반에 걸쳐 이방성 분드자석에 대한 기술수요가 증가하면서 상기와 같은 과제를 해결하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히, 이 분야 가장 우수한 기술을 보유하고 있는 일본의 여러 연구그룹에서는 HDDR 처리된 분말을 이용하여 분말 표면에 Dy 화합물을 도포하여 보자력 및 각형성을 향상시키고자 하는 연구, 소결자석용 분말을 자장성형한 후 HDDR 처리에 의해 입자를 미세화시키고 저온소결에 의하여 소결자석의 결정립도를 감소시키고자 하는 연구들이 활발히 진행되고 있는 추세이다.

## 6. 결 론

향후 차세대 성장동력 산업이 미래형 자동차, 지능형 로봇, 정밀의료기기, 지능형 정보가전 등과 같은 산업분야에서의 고품성·고효율 모터에 대한 수요가 급증할 것으로 예상되어 Nd-Fe-B계 이방성 자석은 Sm-Fe-N계 이방성자석은 과 함께 이러한 차세대 산업을 지탱할 필수불가결한 소재로 인식되고 있다. 현재 세계적으로 이 분야에 대한 연구 환경을 살펴보면, 오랜 연구개발의 역사를 가진 일본을 중심으로 한 선진국에 비해 국내의 연구개발 역사는 매우 짧아 체계적인 연구가 진행되지 못한 실정이다. 하지만 2008년부터 지식경제부에서 주관하는 소재원천기술개발사업이 시작되어 산학연의 관련 연구자들이 모여 체계적인 연구를 할 수 있는 계기가 마련되어 연구개발이 진행 중에 있고 빠른 속도로 선진국과의 기술격차를 줄이고 있어 향후 차세대 산업에 필요한 자성분말소재시장 선점을 위한 경쟁은 더욱 치열해질 것으로 예상된다.

## 감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

- [1] L. Yang: Proceeding of the 19<sup>th</sup> International Workshop on HPMA and their Application, (2006) 1.
- [2] S. Hirosawa and H. Tomizawa: 일본응용자기학회지, **21** (1997) 160.
- [3] Y. Kaneko: Proceeding of the 16th workshop on rare earth magnets and their applications, (2000) 83.
- [4] Y. Honkura: Proceeding of the 18<sup>th</sup> International Workshop on HPMA and their Application, (2004) 559.
- [5] Y. Honkura: Proceeding of the 19<sup>th</sup> International Workshop on HPMA and their Application, (2006) 231.
- [6] I. R. Harris and P. J. McGuiness: J. of the Less-Common Metals, **172** (1991) 1273.
- [7] B. D. Cullity: Introduction to magnetic materials, (1972) 337.
- [8] O. Gutfleisch, M. Verdier and I. R. Harris: J of Alloys and Compounds, **196** (1993) L19.
- [9] T. Momida, P. Choi, Y. Maehara, M. Uehara, H. Tomizawa and S. Hirosawa: J. of Alloys and Compounds, **242** (1996) 129.
- [10] Y. Kawashita, N. Waki, T. Tayu, T. Sugiyama, H. Ono, H. Koyama, H. Kanno and T. Uchida: J. of Magnetism and Magnetic Materials **269** (2004) 293.
- [11] B. D. Cullity: Introduction to magnetic materials, (1972) 387.
- [12] S. Sugimoto, H. Nakamura, K. Kato, D. Book, T. Kagotani, M. Okada and M. Homma: Journal of Alloys and Compounds, **293** (1999) 862.
- [13] M. Sagawa, S. Fujimura, N. Tpgawa and Y. Matsuura: J. Appl. Phys., **55** (1984) 2083.
- [14] P. Thompson, O. Gutfeisch, J. N. Chapman and I. R. Harris: J. of Magnetism and Magnetic Materials, **202** (1999) 53.
- [15] C. Mishima, N. Hamada, H. Mitari and Y. Honkura: IEEE Trans. On Magnetics, **37**(2001) 2467.