영구자석 재료의 개발현황 및 향후 발전방향

최철진* · 박지훈 · 임정태 · 김종우

한국재료연구원 분말재료연구본부

Research Trends and Future Research Directions of Permanent Magnetic Materials

Chul-Jin Choi*, Jihoon Park, Jung Tae Lim, and Jong-Woo Kim

Powder Materials Division, Korea Institute of Materials Science, Gyeongsangnam-do 51508, Republic of Korea

Abstract: Permanent magnetic materials are essential for converting mechanical and electric energy, and are needed in electric vehicles, electronics, wind turbines, and etc. However, high performance rare-earth element based magnets have many limitations, including critical materials problems and the degradation of magnetic properties at elevated temperatures. There has been increasing international demand to solve these problems, and to develop new magnets with reduced rare earth materials, or free magnets based on metallic alloys. This paper describes current research trends, and state of art and future research directions for next generation permanent magnetic materials, to accelerate their research and rapid industrialization.

(Received July 26 2021; Accepted August 19, 2021)

Keywords: permanent magnet, rare earth element reduced and free magnet, next generation permanent magnetic materials

1. 서론

영구자석 소재는 전기적 에너지와 기계적 에너지를 상호 변환시키는데 산업적으로 응용할 수 있는 유일한 소재이며, 고효율 모터, Generator 등에 광범위하게 활용되고 있다. 이러한 영구자석기술은 21세기 인류가 추구하는 기후변화 전략의 구현을 위해 차세대 자동차, 에너지 절전형 가전제품, 그리고 신재생 에너지 생산용 주요부품의 기반기술이며, 전체 전력소비량의 약 50%가 모터구동에 사용된다는 점에서 영구자석 재료기술의 중요성은 쉽게 이해할 수 있다.

최근 영구자성 소재의 수요는 매년 큰 폭으로 증가하고 있으며, 현재 영구자석은 전세계적으로 연간 90만톤 이상이 사용되고 있으며 모터 등의 경량화 및 고효율화 추세에 따라, 연간 11% 이상의 고속성장이 지속되고 있다 [1]. 이러한 영구자석기술을 기술적 발전과정을 살펴보면, 그림 1과 같이 1920년대부터 20년 정도의 시간으로 계속 새로운 소재가 개발되어 발전해 왔다. 현재 자기적 특성이 제일

우수한 합금은 Sm-Co 및 Nd-Fe-B 합금의 희토류계 합금이며, 그림에서 보는 바와 같이 같은 자기에너지를 나타낼 수 있는 부피가 희토류계 자석이 제일 적음을 알 수 있다. 현재 산업적으로 가장 많이 사용되고 있는 영구자석은 특성은 낮으나, 가격이 싼 페라이트 자석과 가격은 비싸나 (페라이트의 100배 정도) 특성이 우수한 네오디뮴계 자석이 주로 사용되고 있다 [1].

하지만 자기적 특성이 우수한 기존 네오디뮴계 자석소재는 주요 수출국인 중국의 자원 편중성 및 전략적인 수출제한 정책으로 인해 희토류 자원의 수급불균형이 심각하고, 가격이 매우 높은 점 등의 취약성이 있다.

또한 상온에서의 특성은 우수한 편이나 온도에 따른 열화 특성이 크기 때문에, 200 °C 이상의 온도영역에서 안정적인 작동을 요구하는 차세대 자동차 및 풍력산업 등에 적용하기에는 많은 제약이 있는 실정이다. 따라서 이러한 한계를 극복하기 위해서는 궁극적으로 고온특성이 우수하고 산업적 가격경쟁력을 갖추기 위해 희토류 원소 저감 또는 대체의 새로운 영구자석 자성소재 개발이 절실한 시점이다. 따라서 본 고에서는 국내 차세대 영구자석 재료의 산업화 및 연구개발 활성화를 위해, 영구자석 소재의 국내외 개발현황 및 향후 발전방향에 대해 기술하고자 한다.

- 최철진 · 김종우: 책임연구원, 박지훈: 선임연구원, 임정태: 포스닥 연구원

*Corresponding Author: Chul-Jin Choi

[Tel: +82-55-280-3532, E-mail: cjchoi@kims.re.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

2. 국내외 연구개발 동향

2.1 해외 연구개발 동향

현재 세계에서 소비되는 대부분의 희토류계 영구자석은 주로 일본과 중국에서 생산되고 있으며, 유럽과 미국에서도 일부 생산되지만 그 생산량은 매우 적다. 1990년대까지만 해도 일본의 생산량이 가장 많았지만, 이후 중국의 생산량이 꾸준히 증가하여, 2006년에는 중국의 생산량이 일본의 생산량을 추월하였다. 자성소재의 제조비용, 자원 측면에서 양적으로 중국제품이 세계 1위 자리를 고수하고 있으나 자석의 특성 면에서는 아직까지 일본제품이 세계최고라고 알려져 있다. 최근 중국, 한국, 대만 등 아시아 국가들의 자석 연구개발이 점차 활발해지고 있기 때문에 일본은 상당한 위기감을 가지고 있다. 미국은 1960년대에는 세계 1위의 영구자석 생산기지였지만, 현재는 자석산업이 거의 사장되었고 2004년 약 100톤 생산되었던 Nd계 소결자석이 2005년 이후에는 거의 생산되고 있지 않다. 그러나 최근 군사용을 포함한 전자변환 디바이스를 중국과 일본에 전면적으로 의존하는 상황을 우려하는 의견이 나오고 있어 자석연구를 다시 부활시키려는 움직임이 나타나고 있다.

희토류 원소를 저감하고 Nd계 자석의 성능을 능가할 수 있는 새로운 자성소재 개발의 필요성을 인식한 선진국에서는 초대형 국가차원 프로젝트들을 진행하고 있다. 희토류 자성소재 대체 소재연구는 최근 일본을 중심으로 활발히 이루어지고 있으며, 일본에서는 2007년도부터 경제통상성에서 ‘희소금속 대체재료 개발 프로젝트’의 일환으로 희토류 자성소재에서 중희토류 사용량을 저감하는 기술 개발을 먼저 시작하였다. 이러한 기술을 통하여 기존대비 중희토류를 약 50%까지 저감하는 기술개발에 성공하여 일부 상용화되고 있다. 이와는 별도로 문부성에서는 ‘원소전략 프로젝트’에서 이방성 나노복합자석 개발을 진행중에 있다. 또한 2009년부터는 Nd계 희토류 자성소재를 대체할 목적으로 신규 영구자석 개발도 진행중에 있으며 2012년도부터는 ‘신원소전략 프로젝트’를 시작하여 기존의 개발된 중희토류 저감기술은 물론, 신규 영구자석 개발을 ‘이론-재료-평가’라는 융합연구 개념에서 해답을 찾는 새로운 시도를 시작하였다. 이들 과제를 기술적 전개 단계로 분류해 보면 희토류 자성소재를 구성하는 ①희토류 중에서도 가장 희귀한 중희토류 (Dy)를 감소시키는 단계, ②중희토류 함량을 감소시키는 단계 및 ③최종적으로 희토류자석을 대체할 신자성소재를 개발하는 단계로 구성되어 있다.

미국에서도 2011년부터 시작된 “Materials Genome Initiative”라는 새로운 전략소재 개발 프로그램을 추진중에

있으며, 그 중심은 희토류 대체 신소재 합금 개발과제이다. 또한 2009년 미국 델라웨어 대학의 George C. Hadjipapanis 교수를 중심으로 정부와 같이 희토류 대체 자성소재 개발을 추진하고 있다.

EU에서는 ROMEO (Replacement and Original Magnet Engineering Options : A European Seven Framework Project to Develop Advanced Permanent Magnets Without or With Reduced Use of Critical Raw Materials) 과제로 처음 2008년 Raw Materials Initiative를 개최하여 하이브리드/전기 자동차의 핵심 부품인 고성능 자석에서의 희토류 원소 Nd의 저감/대체 방안을 논의하였다. 이에 따라 ROMEO과제에서는 희토류계 자석의 결정립계에서 중희토류를 효과적으로 저감시키는 법과 Nd계 영구자석과 페라이트 자석이 아닌 새로운 비희토류계 영구자석 제조로 해결하고자 하여, 독일 Dresden 대학을 중심으로 스웨덴, 이태리, 프랑스, 스페인, 아일랜드, 오스트리아, 슬로베니아, 스위스 등의 대학 및 연구소가 공동으로 새로운 비희토류 자석의 제조 등의 연구를 진행중이다.

세계 최대 희토류 생산국가인 중국에는 낮은 제조비용을 기반으로 전세계 자석생산량의 70~80%를 생산하고 있으며, 중국희토류연구원을 비롯해서 산학연에서 희토류 자석의 특성 향상 및 희토류 저감 연구를 활발히 추진중에 있다.

2.2 국내 연구개발 동향

2008년부터 소재원천기술 개발사업인 “극미세 자성입자 입자복합화기술”사업이 시작되어 국내적으로 신영구자석에 대한 연구를 시작하게 되었다. 한국재료연구원에서는 미국의 Alabama대학과 협력하여, Mn-Al계 및 Mn-Bi계에 대한 격자구조 변화에 따른 자기적 특성변화 및 core-shell 나노 자성 입자의 자기적 특성을 컴퓨터 시뮬레이션하여, 기존 희토류계 자성소재보다 우수한 신자성소재가 제조될 수 있음을 예측하였다. 또한 자성소재를 안정적으로 제조하는 신공정에 대해서도 연구를 하였으며, 주된 연구내용으로는 Atomization공정으로 Mn-Al 합금분말 제조공정, 미분쇄공정 및 최적 열처리공정에 대한 연구를 수행하였다. 한양대학교에서는 연/경자성체 나노입자 형성 및 제어를 통한 복합체의 제조 및 연/경자성체 간의 exchange-coupling을 이용한 새로운 개념의 영구자석 개발을 목표로 연구를 진행하여, 자성 특성을 향상시키는 연구를 수행하였다. 포항산업과학연구원(RIST)에서는 강자성/연자성 복합 Exchange Coupled Magnet을 구현하기 위하여 초미세 복합상 합금 및 이를 이용한 자석제조 연구를 진행하였으며, 미세 결정립화를 위한 급속냉각기술 및 자장중 열처리기술을 개발연

구를 진행하였으며, KAIST에서는 Nd계 자성재료의 입계 구조 특성을 조사하여 자석의 산화를 최소화하는 Nd-rich 입계구조 및 입계의 두께에 대한 연구를 수행하였다. 그외 연세대를 비롯한 일부 대학에서는 주로 희토류원소 저감과 관련된 연구도 최근 일부 진행중이며, 그 내용으로는 합금의 제조방법 개선, HDDR (Hydrogenation-Disproportionation-Desorption-Recombination) 및 Dy 확산공정을 접목시켜 입자를 미세화시키는 기술, 나노복합재료 개발 등에 대한 연구를 하고 있다. 지금까지 국내 산·학·연 기관들의 주된 연구는 공정 개선에 의한 희토류계 영구자석의 성능 향상연구이며, 2000년 초반부터 희토류 원소의 가격급등으로 전세계적인 신자성 소재에 대한 관심이 높아져, 고특성의 신자성 소재 개발 경향에 따라 국내에서도 희토류 대체 소재 개발에 대한 연구가 진행되고 있다.

현재 국내에서는 희토류 자석은 생산되지 않고 전량 중국, 일본에서 수입중이며, 1990년 이후 (주)쌍용, (주)삼성전기, (주)LG금속 등의 대기업에서 희토류자석 사업화를 진행하였으나, 사업초기 희토류자석에 관련한 물질특허문제 및 중국과의 제조비용 문제 등을 해결하지 못하여 사업을 포기하고 있으며, 2000년대 이후에는 (주)자화전자, (주)성립첨단 등의 중견기업에서 다시 희토류자석 사업에 참여하기 시작하여 내수시장 중심으로 수입 및 후처리를 진행해 오고 있다. 현재 희토류 자원의 전략 무기화 및 수출제한 정책, 중국과 일본기업간의 특허분쟁 및 라이선싱 계약 등 미래산업의 핵심이 될 자성소재 선점을 위한 치열한 경쟁이 계속되고 있어 이를 대비한 국내 기업 (LG, 현대, 삼성, 쌍용머티리얼, 태평양금속, 경원페라이트 등)들의 지속적인 모니터링 및 동향 파악이 이루어지고 있다.

3. 주요 연구개발 기술

3.1 희토류 원소 저감기술

최근 하이브리드 자동차용 구동모터의 수요가 증가하고 있으며 고온에서 사용가능한 구동모터가 필요함에 따라 Nd-Fe-B계 영구자석의 높은 열적 특성을 요구하고 있다. 하지만, 가장 널리 사용중인 Nd-Fe-B계 소결자석은 보자력 온도계수가 $0.55\%/^{\circ}\text{C}$ 의 매우 높은 값을 가지고 있어 고온에서 보자력이 급격히 감소하는 특성을 보이며, 특히 약 327°C 의 매우 낮은 큐리온도를 보이는 단점이 있다. 이러한 단점을 극복하고자 Dy와 Tb 등의 이방성자장이 매우 큰 중희토류 원소를 첨가하고 있다. 그러나 Dy와 Tb 등의 중희토류 원소는 Nd에 비해 매장량이 매우 적으며, 중국 등의 특정 지역에 자원이 편중되어 있어 수급과 가격

Fig. 1. Development history of permanent magnets [1]

이 불안정한 단점이 있다. 따라서 Dy와 Tb 등의 중희토류 원소를 저감한 Nd계 영구자석의 개발이 필요로 하고 있으며, 이에 따라 본 고에서는 Dy 저감 및 Dy-free의 Nd-Fe-B 소결자석 개발에 대한 기술개발동향을 기술하고자 한다.

Nd-Fe-B 조성을 가지는 영구자석에 경우, 이론적인 보자력 값은 약 76 kOe로 알려져 있지만, Nd-Fe-B계 소결자석의 보자력은 약 12 kOe로 이론치에 비해 매우 낮은 값을 보이고 있다. 보자력을 증가시키기 위해 이방성자장이 큰 Dy 원소를 첨가하여야 하지만 Nd 원소에 비해 가격이 매우 비싼 단점이 있으며, Dy와 Nd-Fe-B 분말을 혼합하여 소결할 경우, 영구자석 내부에 Dy가 필요하지 않은 부분까지 균일하게 분포함에 따라 잔류자속밀도가 저하된다.

그 결과 2005년 Shin-Etsu Chemical사에서는 GBDP (Grain Boundary Diffusion Process)라는 새로운 공정을 통해 Dy 저감용 Nd-Fe-B계 소결자석의 개발에 대해 보고하였다 [2,3]. GBDP는 적은 양의 Dy과 Tb 등의 중희토류 원소를 표면에서 내부로 확산시켜 Nd-Fe-B계 소결자석 내부의 결정립계 부분에만 분포시킴으로써 잔류자화의 감소 없이 보자력을 증가시키는 공정이다.

그림 2는 Sin-Etsu chemical사에서 수행한 GBDP연구의 대표적인 결과로서, GBDP 공정 전후의 Nd-Fe-B 소결자석의 자기적 특성 변화를 보여준다. GBDP 공정을 통해 소량의 Dy 원소를 결정립계로 확산시킴으로써 잔류자화의 감소없이 보자력을 약 30% 증가시킴을 알 수 있다 [4]. 특히 결정립계로 확산이 가능한 여러 물질 중에 TbF_3 를 이용하여 GBDP를 할 경우, 확산 전과 비교하여 보자력이 약 7 kOe 이상 증가되었다고 보고되었다 [3].

GBDP를 통해 결정립계를 제어하여 보자력을 증가시키는 방법도 있지만, 일반적인 자성재료들은 결정립의 크기가 단자구일 때 가장 큰 보자력을 가지므로 결정립 크기를

Fig. 2. Magnetic property change in grain boundary diffusion of Dy to Nd-Fe-B magnet [4]

미세화시키는 방법이 있다. 결정립이 작을 경우 단자구가 다자구보다 에너지적으로 안정하며, 다자구에 비해 자화반전에 필요한 에너지가 작으므로 감자를 억제하고 보자력을 증가시킬 수 있다. 따라서, 일본 Intermetallics사의 Sagawa 박사팀은 Nd-Fe-B계 소결자석의 결정립 크기를 줄이는 방법으로 PLP (Press-less Precess)라는 공정을 보고하였다 [5]. PLP 공정은 jet-mill을 이용한 분쇄과정에서 헬륨가스로 통해 1 μm 크기를 가지는 초미세 분말을 제조한다. 제조된 분말의 산화를 방지하기 위해 불활성 가스 분위기 내에서 몰드에 장입하고 이를 펄스 자기장을 이용하여, 결정립들을 정렬후에 소결과 열처리를 통해 소결자석을 제조한다. 일반적인 소결공정에서 미세 분말을 이용하여 자장성형을 진행할 경우, 매우 큰 압력이 필요하지만, PLP 공정의 경우 고압이 필요없는 장점이 있으며, 따라서 미세분말공정에 매우 적합하다고 할 수 있다 [5]. 이러한 PLP 공정으로 제조된 Dy-free Nd-Fe-B계 소결자석의 보자력과 최대 자기에너지적은 각각 17 kOe와 50 MGOe의 매우 우수한 성능을 보이며, 일반적인 소결공정으로 제조된 자석보다 약 20~30%의 Dy 원소를 절감할 수 있다.

Nd-Fe-B계 합금의 분말을 미세화를 할 수 있는 방법 중에서 화학반응을 이용하는 HDDR (Hydrogenation, Disproportionation, Desorption, and Recombination) 공정이 매우 활발히 연구되고 있다 [6]. HDDR 공정은 수소와 Nd-Fe-B계 합금을 반응시키는 hydrogenation 공정, 수소와의 반응을 통해 Nd-Fe-B계 합금이 NdH_2 , Fe와 Fe_2B 상으로 분해되는 disproportionation 공정, 이를 고진공에서의 열처리를 통해 수소가 제거되는 desorption 공정과 마지막으로 Nd, Fe, Fe_2B 의 상이 50~300 nm 크기의 결정립을

가지는 Nd-Fe-B계 합금으로 재결합되는 recombination 공정으로 이루어져 있다. HDDR 공정의 장점은 수소 분압이나 온도 등을 제어하여 c-축으로 정렬이 된 이방성 분말이 제조된다는 점이고, 제조된 분말을 이용한 이방성 본드자석의 최대자기에너지적이 약 25 MGOe의 매우 큰 값을 가진다고 보고되었다 [7-9]. 또한 HDDR 분말에 Dy와 Tb 등의 중희토류 원소가 아닌 Nd-Cu-Al 또는 Nd-Cu 분말 등을 혼합하여 이를 첨가물의 공정온도 부근에서 열처리하여, 열적 특성과 보자력을 향상시키는 연구가 진행되고 있다. 첨가물의 공정온도 부근에서 열처리를 할 경우, 이 때 첨가물은 액상이 되어 HDDR 분말의 결정립계로 확산된다. 그러므로 Nd-rich상으로 구성된 결정립계에 의해 각각의 결정립들은 자기적 결합이 차단되고 결정립 계면의 결합이 최소화되므로 역자구 생성이 억제되어 보자력이 증가하는 결과를 나타낸다 [10-12]. 이러한 연구를 통해 보자력이 약 4 kOe 이상 증가하는 것으로 보고되었다 [13]. 또한 일본 Hono 그룹에서는 SPS (Spark Plasma Sintering) 공정을 이용하여 결정립이 작은 HDDR 분말의 벌크화 연구도 진행되고 있으며, 이 때 최대자기에너지적이 약 26 MGOe의 값을 보인다고 보고하였다 [14].

그 외 급속냉각법을 이용하여 Nd-Fe-B계 합금의 결정립 미세화 연구도 진행중에 있다. Melt-spinning 장비를 이용하는 급속냉각법은 불활성 가스인 Ar 가스 분위기 내에서 매우 빠르게 회전하는 구리 휠에 용해된 Nd-Fe-B계 합금을 분사하여 ribbon이나 flake 형태로 제조하는 방법이다. 이 때 제조된 ribbon이나 flake은 약 20~50 nm의 매우 작은 결정립을 가지는 나노결정이며, 무작위한 배열을 보이는 등방성의 특성을 나타낸다. 이러한 등방성의 분말은 열간압축과 열간변형공정을 통해 이방성 자석의 제조가 가능하며, 소결자석과 다르게 짧은 c-축을 가지는 결정립 향상을 보여 반자장 계수가 증가하게 된다 [15-18]. 또한 Nd-rich 상이 결정립 주변에 균일하게 분포하지 못하기 때문에 결정립간의 자기적 결합이 효과적으로 차단되지 못하는 단점이 있으며, 보다 우수한 특성을 얻기 위해 반자장 계수값을 낮추고, 결정립계를 개선하는 연구가 활발히 진행중에 있다.

3.2 비희토류계 영구자석 제조기술

3.2.1 Fe-rich계 신영구자석 제조기술

고성능 영구자석 제조의 기본 원칙은 전이금속 원소인 Mn, Fe, Co, Ni를 잘 조합하여, 이들의 스핀을 강자성체로 잘 배열시키는 것이다. 이 중에서 Fe는 지표상에 풍부한 원소이고, 자기 모멘트도 높다. 높은 자기적 특성을 얻

기 위해서는 전이금속 원소간의 간격이 중요한데, 이들 원자의 간격이 너무 작으면 antiferromagnetism이 되고, 너무 크면 큐리온도가 낮아지고 magnetization이 감소한다. 따라서 최적의 원자간격으로 자기적 상을 안정화시키는 제 2의 원소가 필요하다. 또한 높은 보자력을 위해서는 높은 자기이방성을 얻을 수 있는 tetragonal 또는 hexagonal 구조가 필요하다. 실제로 FePt는 $L1_0$ 구조를 가지고 있어 이상적이나, Pt의 높은 가격이 걸림돌이 되고 있다.

최근 질소를 포함하는 전이금속 화합물이 저가이며, 자기적 모멘트가 높아 큰 관심을 끌고 있다. 이들 합금은 자기적 상이 준안정상이며, 고온에서 분해되는 문제점이 있다. 이들 합금 중에서 가장 큰 관심을 끌고 있는 합금계는 Sm-Fe-N 및 $Fe_{16}N_2$ 계이다. 전자는 Sm_2Fe_{17} 합금을 질화시켜 제조하고 있으나 현재까지는 고밀도 치밀화 및 정렬된 벌크소재를 제조하지 못하고 있다. 고밀도 치밀화를 위하여 고온 열처리를 하게 되면 자성상의 분해 및 과도한 결정립 성장으로 급격한 자기적 특성의 감소를 가져오는 문제점이 있다. 따라서 이들 합금의 산업화를 위해서는 준안정상의 안정화 및 치밀화공정 개발이 절대적으로 필요하다. $Fe_{16}N_2$ 의 경우에도 일본의 일부 그룹에서 분말을 양산화하고 있다고 알려져 있으나 아직 순도 및 상안정성 면에서 문제점이 있는 것으로 보고되고 있다.

또한, Fe-rich계 물질 중에서 희토류(R)-Fe-X 화합물은 널리 사용되는 Nd계 영구자석을 대체하기 위한 가장 유망한 후보 물질로써 잘 알려져 있다. 특히, 이들 합금 중에서 $ThMn_{12}$ 구조의 화합물은 경희토류 원소의 비율이 약 8% 이하로 매우 적은 양을 포함하고 있을 뿐만 아니라, 이론적인 자기적 특성 또한 기존의 희토류 영구자석보다 우수하기 때문에 새로운 영구자석의 강력한 후보 물질로 각광 받고 있다. 이러한 $ThMn_{12}$ 구조를 가지는 Fe-rich계

합금은 Nd-Fe-B 및 Sm-Co 자석과 비교하여 큰 보자력, 높은 포화자화 및 큐리온도를 가지고 있을 뿐만 아니라 이론적으로 79 MGOe를 초과하는 최대자기에너지적 등의 우수한 자기적 특성을 가지고 있다 [19-21]. 2017년 일본 K. Hono 그룹에서는 $Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{12}$ 합금 박막의 포화자화가 1.78 T, 자기이방성 필드가 12 T로 매우 우수한 값을 보인다고 보고하였으며, 그 결과를 그림 3에 나타내었다 [21]. 또한, 상 안정화 원소인 Zr 및 Ti가 치환된 합금인 $(Sm_{0.8}Zr_{0.2})(Fe_{0.75}Co_{0.25})_{11.5}Ti_{0.5}$ 와 $(Sm_{0.92}Zr_{0.08})(Fe_{0.75}Co_{0.25})_{11.35}Ti_{0.65}$ 의 포화자화도 마찬가지로 각각 1.63와 1.47 T로 매우 우수한 특성을 보인다고 보고되었다 [22]. Co 원소 치환은 큐리온도, 포화 자화 및 자기이방성 필드 등의 자기적 특성을 향상시킨다고 알려져 있으며, Sm($Fe_{0.9}Co_{0.1}$)₁₁Ti 합금의 큐리온도는 700 °C 이상으로 분석되었다. 또한, Co 원소 치환량이 증가함에 따라 큐리온도, 보자력 및 포화자화 등의 자기적 특성이 증가하였으며, Sm($Fe_{0.8}Co_{0.2}$)₁₁Ti 합금에서 가장 우수한 자기적 특성을 나타내었다. 따라서 이러한 특성은 Nd-Fe-B계 물질을 대체하여 고온용 영구자석 물질로의 가능성을 보여준다.

$ThMn_{12}$ 의 결정구조는 공간 그룹 $14/mmm$ 을 가지는 정방정 구조이며, 약 700~1300 °C 사이에서 상이 형성된다. 하지만 $ThMn_{12}$ 구조는 상온에서 불안정하여, 분말로 제조할 때 일부 Fe 원소를 안정화 원소로 치환해야 한다. $ThMn_{12}$ 화합물은 이론적으로 예측된 결과에 비해 약 40%의 자기적 특성도 발현되지 못하고 있는 실정이며, 이는 $ThMn_{12}$ 구조의 Fe-rich계 합금의 낮은 상안정성 및 미세구조 제어의 어려움 때문이다. Fe-rich계 합금의 단자구 크기는 약 30~50 nm로 매우 작으며, 단자구 크기로 결정립을 제어하기 위해서는 melt-spinning을 통한 비정질 ribbon을 제조하고 이를 열처리하여 $ThMn_{12}$ 상을 얻는것이 일반적이

Fig. 3. Magnetic properties of $Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{12}$ alloys and other magnets [21]

나, 열처리시 Sm 원소의 휘발 및 단자구 크기로의 결정립 제어의 어려움이 있어 소결자석의 특성 또한 낮은 실정이다 [23-26]. 따라서 고틱성 영구자석을 제조하기 위해서는 Sm 원소의 휘발 방지 공정 및 단자구 크기 결정립을 제어할 수 있는 공정 개발이 필수적으로 요구된다.

3.2.2 Mn계 합금

3.2.2.1 Mn-Al계 합금

Mn-Al계의 경자성상인 τ 상으로 Kono [27] 와 Koch [28]에 의해서 처음으로 소개되었다. τ 상 Mn-Al계 합금은 정방정 구조를 가지고 있으며 c 축 방향으로 Mn의 스핀이 정렬되어 강자성 특성을 띠고 있다. Mn와 Al의 낮은 가격과 탁월한 유용성, 그리고 Mn의 높은 자기 모멘트, 높은 자기결정이방성 및 높은 최대자기에너지적 (~ 12 MGOe)로 인하여, 1950년대부터 꾸준히 새로운 영구자석 자성소재로 각광을 받고 있다. 상온에서 강자성상인 τ 상은 870 °C 이상에서 형성되는 고온 비자성상인 ϵ 상을 퀀칭한 후, 400 ~600 °C에서 다시 열처리하여 얻을 수 있다. 하지만, τ 상 Mn-Al계 합금은 준안정상으로 열과 압력 등 외부인가 요인에 의하여 비자성상으로 쉽게 상변태가 일어난다. 이러한 τ 상을 안정화시키기 위해서는 탄소를 첨가하여야 한다. 탄소 첨가는 퀴리온도와 이방성 자기장을 감소시키지만 포화자화값은 증가시킨다 [29].

순도가 높은 자성분말을 제조하는 것과 더불어 변형공정을 통한 자성체의 미세조직 제어를 통해서도 자기적 특성을 향상시킬 수 있다. 1970년대 Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.에서는 Mn-Al-C 합금을 열간압출하여 [30-34] 미세

조직을 일축 방향으로 texturing시키는데 성공하였고, 그 결과로써 Mn-Al계 영구자석 소재 중에서 가장 높은 최대자기에너지적($(BH)_{max}$)인 9.2 MGOe를 얻는데 성공하였다 [32]. 최근 한국재료연구원과 중국 Jiliang대에서는 고압변형공정을 통한 보자력 향상에 대한 결과를 보고하였다 [33]. 그림 4는 고압변형공정을 통해 미세화된 결정립을 나타내고 있으며, 단자구 크기와 비슷한 결정립에 의해 기존의 가장 높은 보자력 값인 0.44 T보다 월등히 향상된 0.59 T의 보자력 값을 나타내어 영구자석으로의 응용 가능성을 보여주었다 [35].

3.2.2.2 Mn-Bi계 합금

Mn-Bi계 소재는 Mn계 비희토류 영구자석 소재 중에서 가장 높은 최대자기에너지적 ($(BH)_{max}$)을 가진다는 점에서 큰 주목을 받고 있다. Mn-Bi계 합금의 경자성상은 Mn의 50 at.% 부근에서 형성되며 [36] 격자상수에 따라 low temperature phase (LTP)와 high temperature phase (HTP)로 나뉜다 [37]. Nd-Fe-B계 합금으로 대표되는 희토류 영구자석의 문제점은 온도상승에 따라 자기적 특성이 급격히 낮아지는 음의 방향으로의 높은 보자력 온도계수로 인하여 고온에서의 활용도가 떨어진다는 점이다. 이런 점으로 볼 때, 온도상승에 따라 특성이 향상되는 양의 보자력 온도계수를 갖는 LTP Mn-Bi계 합금은 고온에서의 활용 가능성이 높다. Mn-Bi계 합금의 자기이방성 온도계수와 보자력은 온도가 높아질수록 증가하는 경향을 보여 상온에서는 보자력이 1.5 T, 그리고 127 °C에서는 2.0 T에 달한다 [38]. 이는 Mn-Bi계 합금의 스핀이 -273.15 °C에서

Fig. 4. (a) Electron Backscatter Diffraction (EBSD) data of ϵ phase, (b) EBSD of τ phase, (c) TEM image of τ phase and (d) TEM image of highly deformed τ phase.

Fig. 5. Maximum magnetic energy product of Mn-Bi and Nd-Fe-B magnet with temperature [40].

Fig. 6. Development history of Mn-Bi based alloy

는 plane 방향으로 누워있다가 온도가 상승함에 따라 서서히 c -axis 방향으로 회전하여 -183°C 에서는 완전히 c -axis 방향으로 정렬이 되기 때문이다 [39]. 그리고 온도가 더 상승하게 되면 격자뒤틀림 현상 (Lattice distortion)으로 인해 Mn와 Bi 원자 사이의 스핀궤도 결합 (Spin-orbit coupling)이 강해지고 자기결정 이방성에너지 (Magnetocrystalline anisotropy energy)가 커지기 때문이다.

Mn-Al계 합금에서 Al이 Mn 원자간의 거리를 멀어지게 함으로써 Mn이 강자성을 띠는 것처럼, Mn-Bi계에서도 Bi가 Mn 원자간의 거리를 멀어지게 하여 Mn 원자의 $3d$ 오비탈이 근접한 Mn 원자의 $3d$ 오비탈과 떨어져 스핀이 c -axis 방향으로 정렬되어 강자성 특성을 띠게 된다. 따라서 제 3의 원소를 도핑하여 Mn-Bi계 합금의 결정구조를 안정화시키는 동시에 격자상수 c_0 와 a_0 의 비율(c_0/a_0)을 높일 수 있다면 더 높은 자기 모멘트를 얻을 수 있을 것이다.

-273.15°C 에서 약 227°C 까지 온도가 상승함에 따라 증가하는 보자력 덕분에 Mn-Bi계 합금의 이론적인 최대자기 에너지적, $(BH)_{\text{max}}$ 는 그림 5와 같이 -173°C 에서 -23°C 까지 온도가 상승함에 따라 1.7 MGOe에서 18.7 MGOe까지 급격히 증가하게 되고 -23°C 이상의 온도에서는 서서히 줄어들어 327°C 에서는 6.2 MGOe까지 감소하게 된다 [40]. 이러한 경향은 온도가 상승함에 따라 급격히 떨어지는 Nd-Fe-B계 자석의 $(BH)_{\text{max}}$ 와는 대조적이고 이론상으로는 177°C 에서 $(BH)_{\text{max}}$ 가 역전된다. 상온에서의 이론적 $(BH)_{\text{max}}$ 는 17.7 MGOe이며[41] 실험적으로는 17 MGOe로 보고된 바 있다 [42].

또한 Mn-Bi계 영구자석소재는 기존 합성공정 중 분말의 산화, 편석 발생 및 이로 인한 소결시 정렬도 감소로 인해 자기적 특성이 저하되는 문제점이 있다. 한국재료연구원에

서는 고진동 자성분말제조 신공정 개발을 통해 Mn-Bi계 합금분말 표면의 산화층 및 편석을 제거하여 고순도 Mn-Bi계 합금 분말을 제조할 수 있었고, 벌크화 공정시 결정립 정렬 문제를 해결하여 그림 6과 같이 세계최고의 최대 자기에너지적을 얻을 수 있었다 [42].

4. 결 론

영구자석소재는 전기적 에너지의 기계적 에너지로의 상호변환에 필수적인 소재로서 그 활용성이 급증하고 있다. 향후의 미래 산업구조는 전기자동차, 풍력, 로봇, 첨단 가전제품 등의 산업으로 개편될 것으로 예상되며, 이에 필수적인 소재인 영구자석 수요는 크게 증가될 것으로 판단된다. 특히 소형화, 경량화, 고효율화가 요구되고 있는 첨단 부품산업에서는 고특성 영구자석을 이용한 모터 사용이 급증할 것으로 예상되고 있다. 이에 따라 영구자석소재의 자화 및 최대자기에너지적을 향상시켜 전동기의 에너지 효율을 높이는 연구가 지속적으로 진행되고 있다.

하지만 현재 자기적 특성이 제일 우수한 희토류계 영구자석은 희토류 자원의 중국 편재성, 높은 가격 및 희토류 자석의 낮은 온도 특성 등의 문제점이 있어 희토류 원소의 저감 및 대체에 관한 새로운 영구자석재료에 대한 전세계적인 요구가 높아지고 있다. 따라서 국내에서도 기술경쟁에서 낙오되지 않기 위해서는 차세대 영구자석 재료기술에 대한 장기적이고 체계적인 개발전략을 정립하고, 산.학.연의 유기적 공동연구에 의한 차세대 영구자석재료기술의 경제적 제조기술, 응용화기술 및 특성평가기술에 대한 강력하고 지속적인 기술개발이 절실히 요청된다.

Acknowledgement

이 논문은 2016년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단-미래소재 디스커버리사업의 지원 (No. 2016M3D1A1027800)을 받아 수행된 연구임.

REFERENCES

1. O. Gutfleisch, M. A. Willard, E. Brück, C. H. Chen, S. G. Sankar, and J. P. Liu, *Adv. Mater.* **23**, 821 (2011).
2. H. NaoCamura, K. Hirota, M. Shimao, T. Minowa, and M. Honshima, *IEEE Trans. Magn.* **41**, 3844 (2005).
3. K. Hirota, H. Nakamura, M. Shimao, T. Minowa, and M. Honshima, *IEEE Trans. Magn.* **42**, 2909 (2006).
4. Shinetsu, *New Alloying Process by Grain Boundary*

- Diffusion*, <https://www.shinetsu-rare-earth-magnet.jp/e/rd/grain.html> (2007).
5. M. Sagawa, *Proc. 22th Int. Workshop on Rare Earth Permanent Magnet and Their Applications*, 3 (2012).
 6. T. Takeshita and R. Nakayama, *Proc. 11th Int. Workshop on Rare Earth Permanent Magnet and their Applications*, 49 (1990).
 7. T. Takeshita and K. Morimoto, *J. Appl. Phys.* **79**, 5040 (1996).
 8. O. Gutfleisch, K. Khlopkov, A. Teresiak, K. H. Müller, G. Drazic, C. Mishima, and Y. Honkura, *IEEE Trans. Magn.* **39**, 2926 (2003).
 9. Y. Honkura, C. Mishima, N. Hamada, G. Drazic, and O. Gutfleisch, *J. Magn. Magn. Mater.* **290**, 1282 (2005).
 10. 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).
 11. H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, T. Nishiuchi, S. Hirosawa, and K. Hono, *Scripta Mater.* **63**, 1124 (2010).
 12. K. Hono, T. Ohkubo, and H. Sepehri-Amin, *J. Jpn. Inst. Met.* **76**, 2 (2012).
 13. C. Mishima, K. Noguchi, M. Yamazaki, and Y. Honkura, *Proc. 21st Int. Workshop on Rare Earth Permanent Magnet and Their Applications*, 253 (2010).
 14. K. Suresh, T. Ohkubo, Y. K. Takahashi, K. Oh-ishi, R. Gopalan, K. Hono, T. Nishiuchi, N. Nozawa, and S. Hirosawa, *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 3681 (2009).
 15. R. W. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 790 (1985).
 16. K. D. Drust and H. Kronmuller, *J. Magn. Magn. Mater.* **68**, 63 (1987).
 17. J. Hwang, H. Lee, and S. Yi, *Met. Mater. Int.* **25**, 1 (2019).
 18. H. Gwon, S. Shin, J. Jeon, T. Song, S. Kim, and B. C. D. Cooman, *Met. Mater. Int.* **25**, 594 (2019).
 19. K. H. J. Buschow, *J. Appl. Phys.* **63**, 3130 (1988).
 20. K. H. J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater.* **100**, 79 (1991).
 21. Y. Hirayama, Y. K. Takahashi, S. Hirosawa, and K. Hono, *Scr. Mater.* **138**, 62 (2017).
 22. T. Kuno, S. Suzuki, K. Urushibata, K. Kobayashi, N. Sakuma, M. Yano, A. Kato, and A. Manabe, *AIP Adv.* **6**, 025221 (2016).
 23. D. Goll, R. Loeffler, R. Stein, U. Pflanz, S. Goeb, R. Karimi, and G. Schneider, *Phys. Status Solidi-Papd Res. Lett.* **8**, 862 (2014).
 24. C. Zhou, F. E. Pinkerton, and J. F. Herbst, *J. Appl. Phys.* **115**, 17C716 (2014).
 25. C. Zhou, K. Sun, F. E. Pinkerton, and M. J. Kramer, *J. Appl. Phys.* **117**, 17A741 (2015).
 26. Y. Matsuura, S. Hirosawa, H. Yamamoto, S. Fujimura, and M. Sagawa, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 308 (1985).
 27. H. Kono, *J. Phys. Soc. Japan* **13**, 1444 (1958).
 28. A. J. J. Koch, P. Hokkeling, M. G. v. d. Steeg, and K. J. de Vos, *J. Appl. Phys.* **31**, S75 (1960).
 29. L. Pareti, F. Bolzoni, F. Leccabue, and A.E. Ermakov, *J. Appl. Phys.* **59**, 3824 (1986).
 30. H. Yamamoto, *U.S. Patent US3,661,567*, <https://patentimages.storage.googleapis.com/b2/90/b3/be77e415f154b4/US3661567.pdf>, (1972).
 31. T. Ohtani, N. Kato, S. Kojima, Y. Sakamoto, M. Tsukahara, K. Kojima, I. Konno, and T. Kubo, *U.S. Patent US3,944,445*, 16 March 1976.
 32. T. Kubo, T. Ohtani, S. Kojima, N. Kato, K. Kojima, Y. Sakamoto, I. Konno, and M. Tsukahara, *U.S. Patent US3,976,519*, 24 August 1976.
 33. Y. Sakamoto, N. Kato, and T. Ohtani, *U.S. Patent US4,051,706*, 4 October 1977.
 34. T. Ohtani, N. Kato, S. Kojima, K. Kojima, Y. Sakamoto, I. Konno, M. Tsukahara, and T. Kubo, *IEEE Trans. Magn.* **MAG-13**, 1328 (1977).
 35. P. Z. Si, J. T. Lim, J. Park, H. H. Lee, H. Ge, H. Lee, S. Han, H. S. Kim, and C. J. Choi, *Phys. Status Solidi B* **257**, 1900356 (2020).
 36. T. Chen and W. E. Stutius, *IEEE Trans. Magn.* **10**, 581 (1974).
 37. B. W. Roberts, *Phys. Rev.* **104**, 607 (1956).
 38. X. Guo, X. Chen, Z. Altounian, and J. O. Ström-Olsen, *Phys. Rev. B* **46**, 14578 (1992).
 39. J. B. Yang, W. B. Yelon, W. J. James, Q. Cai, M. Kornecki, S. Roy, N. Ali, and Ph. l'Heritier, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 6509 (2002).
 40. J. Park, Y. K. Hong, J. J. Lee, W. Lee, S. G. Kim, and C. J. Choi, *Metals* **4**, 455 (2014).
 41. R. G. Pirich and D. J. Larson, *U.S. Patent US4,784,703*, 15 November 1988.
 42. Yang Yang, Jihoon Park, Jung Tae Lim, Oi Lun Li, and Chul-Jin Choi, *J. Magn. Magn. Mater.* **517**, 167344 (2021).