

## Development Trend of Nd-Reduced Nd-Fe-B Permanent Magnets for Solving Rare-Earth Resources Problem

Hee-Ryoung Cha, Youn-Kyoung Baek, and Jung-Goo Lee\*

*Powder & Ceramics Division, Korea Institute of Materials Science, 797 Changwondaero, Changwon 51508, Korea*

Dong-Hwan Kim

*Research Center of SG Tech., Star Group Ind. Co., Ltd., 49, Dalseo-daero 85-gil, Dalseo-gu, Daegu 42714, Korea*

(Received 5 June 2019, Received in final form 25 June 2019, Accepted 25 June 2019)

Recently, the demand of high efficient/miniaturized parts is increasing with the development of industry. Especially, the hybrid/electric vehicle market is rapidly growing because of the energy saving and environmental problems. The Nd-Fe-B magnet is one of the most important material in the automobile industry, which determines the efficiency and performance of traction motors. However, the issues on the resource and the price of heavy rare-earth (HRE) metals which are used to improve thermal stability of the magnet are constantly emerging. In addition, as the demand for Nd-Fe-B magnets is rapidly increasing with the growth of the electric vehicle market, Nd is also expected to be in short supply to meet the demand. Thus, there is a growing interest in research to replace Nd/Pr with Ce/La which is more abundant and cheaper than Nd along with the development of HRE lean/free magnets. The present article introduces the trend in research and development of a Nd-reduced rare-earth magnet to solve the problem of rare-earth resources.

**Keywords :** permanent magnet, Nd-Fe-B, Nd-reduced magnet

## 희토류 자원문제 해결을 위한 Nd 저감형 Nd-Fe-B계 영구자석 소재 기술 개발 동향

차희령 · 백연경 · 이정구\*

한국기계연구원 부설 재료연구소, 창원시 창원대로 797, 51508

김동환

성림첨단산업, 대구시 달서대로 85길 42714

(2019년 6월 5일 받음, 2019년 6월 25일 최종수정본 받음, 2019년 6월 25일 게재확정)

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

**주제어 :** 영구자석, Nd-Fe-B, Nd 저감형 자석

## I. 서 론

에너지 및 환경문제를 해결하기 위해 풍력발전과 같은 친환경 발전방식이 확대되고 자동차 산업 역시 하이브리드/전기자동차와 같은 전력구동기반으로 변화함에 따라 발전기 제너레이터 또는 자동차 구동모터에 사용하기 위한 영구자석의 수요가 급격하게 늘어나고 있다[1,2]. 영구자석은 모터의 성능과 효율을 결정하는 핵심 소재이며, 영구자석에서 희토 금속은 중요한 성분으로 자리 잡고 있다. Sagawa 박사에 의해 발명된 Nd-Fe-B 자석은 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 상승하게 되는데 이때 내열특성이 취약한 Nd-Fe-B 자석의 보자력은 급격하게 저하된다[4]. 따라서 Dy와 같은 중희토 금속을 Nd-Fe-B 자석에 첨가하여 자석이 고온 사용 환경에서도 안정적인 특성을 낼 수 있도록 보자력을 향상시켜 사용하고 있다. 하지만 현재 중국이 세계 희토류 생산량의 대부분을 점유하고 있고 특히 중희토 금속은 중국의 남부지역에서만 분리, 정제되고 있기 때문에 자원의 공급이 매우 불안정하며, 2010년 희토류 금속의 가격이 급격하게 증가하면서 희토류 자원부족 및 수급불균형 문제가 대두된 이후 지금까지 지속되고 있다. 또한 중희토 금속을 첨가할 경우 자석의 내열특성은 개선되지만 자석의 세기를 나타내는 최대에너지적은 오히려 감소하게 되어 첨가량이 증가됨에 따라 모터의 성능은 저하될 수 있다. 이에 2010년 희토류 파동 이후 중희토류 금속의 사용량을 줄이거나 사용하지 않고 자석의 미세구조를 제어하여 중희토 저감/배제형 자석을 제조하기 위한 연구가 많이 수행되었다[5-8].

한편, 일본에서는 자석의 미세구조를 제어하여 자석 자체의 특성을 개선할 뿐만 아니라 실제 자석이 적용되는 자동차 모터의 형상을 재설계하여 자석의 사용 환경을 개선함으로써 중희토류를 사용하지 않고도 고효율/고성능을 나타내는 모터를 제작하였고 실제 전기자동차에 적용하였음을 발표하였다. 이 연구결과는 앞으로 자석을 개발하는 연구팀과 모터를 설계하는 연구팀의 융합연구에 의해서 소재에 요구되는 특성은 점차 낮아질 수 있음을 의미한다. 따라서 최근에는 자석의 성능을 향상시키는 연구에만 집중하기 보다는 자원문제를 해결하기 위해 경희토 금속 중에서도 상대적으로 자원이 부족하고 가격이 높은 Nd 역시 저감/대체하여 기존의 Nd-Fe-B 자석보다 성능은 좀 낮지만 경제성이 큰 자석을 제조하기 위한 연구에 대한 관심도 증가하고 있다. 또한 친환경 발전기, 전기자동차 시장이 확대됨에 따라 Nd-Fe-B 자석의 수요가 급격하게 증가하면서 향후 2025년에는 Nd의 수요가 공급을 초

과할 것으로 예상되는데, 이러한 Nd 저감형 영구자석의 개발은 Nd 자원의 수급 문제 해결에도 크게 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

이에 본 고에서는 Nd 저감형 Nd-Fe-B계 영구자석 제조 기술 개발 동향에 대해서 살펴보고자 한다.

## II. 희토류 영구자석 산업 동향

영구자석 소재는 자동차, 가전, IT, 의료산업 등 다양한 분야에서 핵심소재로 사용되고 있다. 특히 Nd-Fe-B 자석은 현재까지 알려진 영구자석 중 가장 우수한 자기특성을 나타내기 때문에 부품의 소형화, 경량화가 요구되는 제품에 대부분 쓰이고 있다. Nd-Fe-B 자석의 적용분야를 살펴보면, 먼저 세탁기와 같은 가전제품의 모터에 사용함으로써 제품의 성능향상은 물론이고 사용 시 발생하는 소음을 크게 감소시킬 수 있었다. 또한 휴대전화, 전자기기의 박형화/소형화에도 크게 공헌하였으며, 보이스 코일 모터(VCM)에 사용하여 컴퓨터, 카메라, 미세가공 액츄에이터 등에 널리 사용되어 왔다[2].

하지만 최근 산업전반의 패러다임이 에너지/환경문제 해결을 위한 방향으로 전환되면서 발전기, 모터용 자석에 대한 관심과 수요가 커지고 있다. 예를 들어 전기 자동차 구동모터 1대에 약 2 kg 자석의 Nd-Fe-B 자석이 사용되며, 특히 풍력 발전에서는 MW 발전에 250~600 kg의 Nd-Fe-B 자석이 사용된다. 그 수요는 점차 증가되어 향후 10년 내에 수요가 공급을 초과할 것으로 예상되며, 이에 Nd 자원 공급이 중요한 문제로 대두될 것으로 사료된다[2].

또한, Nd-Fe-B 자석은 일반적으로 약 30 wt.%의 희토 금속을 포함하고 있는데, 이때, Nd를 기본으로 사용분야에 따라 Nd의 일부를 Pr, Dy, Tb 등으로 치환하여 사용하고 있다. Nd는 중희토 금속인 Dy, Tb보다 저렴하고 자원이 풍부하지만 Ce, La, Y 등의 다른 경희토 금속에 비해 생산량이 적고 가격이 높은 편이다(Fig. 1)[9]. 그럼에도 불구하고 생산되는 희토 금속 중 산업에 사용되는 자원의 대부분을 Nd가 차지하고 있어 최근 다른 경희토 금속의 활용이 하나의 이슈로 대두되었다.

Ce, La 등의 경희토 금속은 Nd에 비해 자원이 풍부하고 가격이 낮은 장점이 있다. 하지만 Ce(또는 La)-Fe-B 자석은 Nd-Fe-B 자석에 비해 고유 자기특성이 낮기 때문에 Ce/La를 첨가하면 보자력, 포화자화, 내열특성 모두 크게 저하된다. 일반 소결자석에서 자석의 미세구조를 조성이 서로 다르고 불균일한 다상 구조의 자석으로 제조하여 자기특성의 저하를 줄이는 것이 가능함이 보고되고 있지만[9], 자석의 미세구조 제어만으로 Nd-Fe-B 자석과 동일하거나 높은 특성 특히, 높은 잔류자화 값을 가지는 자석으로 제조하기는 어렵다. 하지만

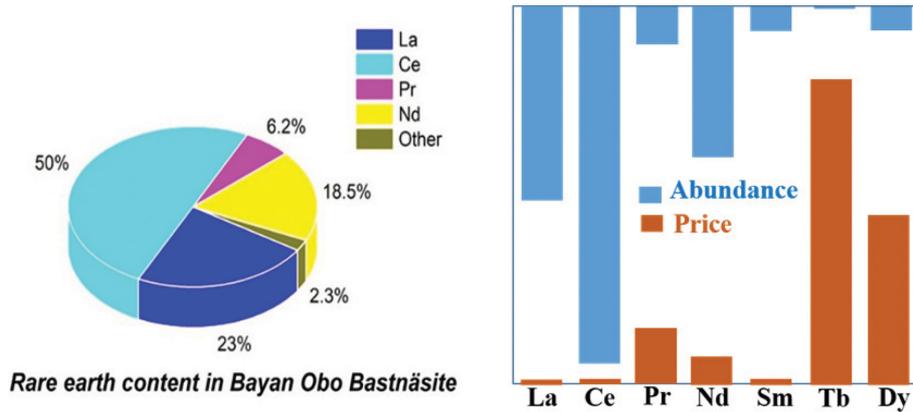


Fig. 1. (Color online) Abundance and price of rare-earth elements [9].

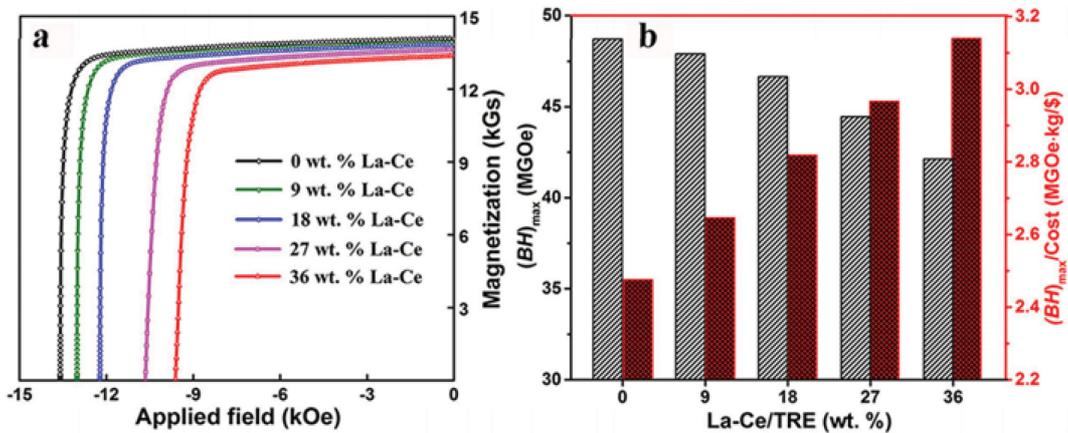


Fig. 2. (Color online) (a) Demagnetization curves, (b)  $(BH)_{max}$  and  $(BH)_{max}/cost$  versus La-Ce content for MMP magnets [9]

Ce의 가격 대비 자석의 성능(가성비)을 비교해 보았을 때 Ce이 첨가된 자석의 가치가 Nd-Fe-B 자석에 비해 낮다고 보기는 힘들다. 실제 다상 구조를 가지는 소결자석의 Ce/La 첨가량에 따른 가성비는 Ce/La의 첨가량이 증가할수록 더 크게 증가되는 것을 확인하였다[9]. 따라서 Ce/La이 첨가된 Nd 저감 Nd-Fe-B 자석은 향후 Nd-Fe-B 자석의 수요가 늘어남에 따라 예상되는 희토 자원의 수급과 공급의 불균형 문제를 해결해줄 중요한 자성소재 중 하나라고 말할 수 있을 것이다 (Fig. 2)[9].

### III. 희토류 영구자석의 Nd 저감 기술

#### 1. 결정립 미세화 기술

희토류 자원 문제가 대두되면서 가장 먼저 Nd-Fe-B 자석의 내열특성을 개선하기 위해 사용되어온 값비싼 중희토 금속을 저감, 배제하기 위한 연구들이 주목받기 시작하였다 [4,5,8,10-14]. 이와 같이 중희토 사용량을 저감, 배제하기 위해서 이용되는 대표적인 방법으로 입계확산공정과 미세구조

제어가 있다[4]. 전자는 중희토 사용량을 저감하기 위한 가장 효율적인 공정법으로 합금제조 단계에서 중희토 금속을 첨가하여 균일한 조성을 가지는 자석을 제조하는 종래의 방식이 아니라 중희토 금속을 자화반전이 일어나기 쉬운 결정립 계면에 선택적으로 확산/치환하여 이방성자계를 향상시키므로써 보자력을 증가시키는 방식이다[15-19]. 후자는 중희토 금속을 사용하지 않고도 자석의 보자력을 크게 증가시킬 수 있는 방법으로 이론적으로 자석의 결정립을 미세화시킴으로써 보자력을 향상시키는 것이 가능하며 결정립이 단자구 크기를 가질 때 가장 높은 보자력을 가진다[4]. 한편, 위에서 언급한 중희토 금속의 사용량을 저감/배제하기 위한 방법은 중희토 금속에만 국한되는 것은 아님을 인지하여야 한다. 다시 말해 Nd-Ce-Fe-B 자석 역시 입계확산을 통해 결정립 표면영역의 이방성 자계를 개선하고, 결정립 크기를 단자구 크기까지 미세화한다면 자석의 보자력이 크게 개선되기 때문에 이러한 기술은 Nd 저감 자석을 제조하기 위한 연구에도 적용이 가능하다(Fig. 3).

한편, 자석의 결정립 미세화 기술과 관련하여 일반 소결자

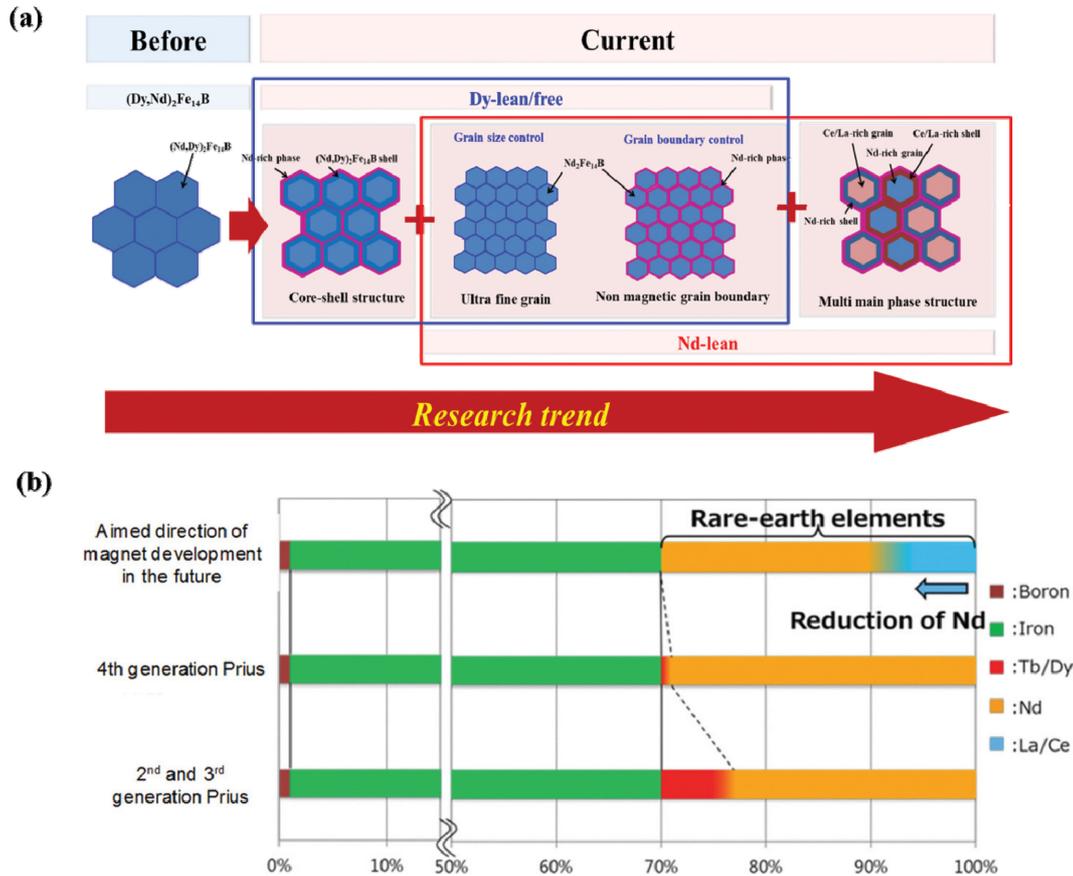


Fig. 3. (Color online) Schematic illustrations for (a) coercivity enhancement and (b) use of rare-earths in Nd based rare-earth magnet [49].

석 제조에서는 미세 분말을 제조하기 위해 strip-casting 법으로 제조된 합금을 수소과쇄 및 젯밀법을 이용하여 수  $\mu\text{m}$  크기의 분말로 제조하고 있는데 분말의 크기를 더욱 미세화하기 위해 일본에서는 strip-casting 합금의 층상조직 간격을 제어하는 방법과 젯밀 공정 시 기존에 사용했던 질소가스 대신 보다 가벼운 헬륨가스를 이용하여 분말을 분쇄하는 방법 등을 시도하였다. 실험 결과 헬륨가스를 이용하여 분쇄함으로써 약 1  $\mu\text{m}$  크기의 자분을 얻는데 성공하였으며 약 1  $\mu\text{m}$  크기의 미세 분말을 소결하기 위해서 PLP(Pressless Process) 방식도 새로이 개발되었다. 일본에서는 이 방법을 이용하여 미세 분말 소결 시 발생하는 산화, 성형 문제를 해결하였을 뿐만 아니라 중회토 금속을 사용하지 않고도 20 kOe 이상의 보자력을 나타내는 자석 제조에 성공하였다[5]. 한편, melt-spinning 법과 HDDR(Hydrogenation-Disproportionation-Desorption-Recombination) 공정법은 Nd-Fe-B 자석의 결정립을 단자구 크기 이하로 미세화시킬 수 있는 대표적인 방법이다[7,20-24]. HDDR 공정법을 통해 제조된 분말은 분말크기는 수백  $\mu\text{m}$ 에서 수 mm 크기를 가지지만 결정립은 약 300 nm로  $Nd_2Fe_{14}B$  상의 단자구 크기와 유사하기 때문에 미세 분말 제

조의 가장 큰 문제점인 분말의 산화를 문제를 해결할 수 있다. 또한 공정 변수를 적절히 제어하면 각각의 결정립이 결정학적으로 한 방향으로 배열된 이방성 분말의 제조가 가능하다. HDDR 분말은 주로 비인더와 혼합하여 본드자석에 사용되어 왔지만 최근에는 HDDR 분말을 hot-press와 같은 저온 소결공정을 통해 소결자석으로 제조하기 위한 연구들이 많은 관심을 받고 있다[25-27]. Melt-spinning은 용융금속을 급랭하여 등방성의 리본으로 제조하는 방식으로 이때 결정립은 냉각속도에 따라 비정질 또는 수십 nm 크기로 형성된다. 이는 HDDR 분말의 결정립의 1/10에 해당하는 크기이다. 하지만 melt-spun 분말의 경우 결정립은 굉장히 미세하지만 결정학적으로 등방성을 가지기 때문에 열간변형(hot-deformation)법을 이용하여 이방성 벌크자석으로 제조한다. 열간변형법으로 제조된 자석은 결정립이 a-축 방향으로 늘어난 판상의 구조를 가지고 있으며, 공정 동안에 자화용이 방향인 c-축이 가압방향으로 정렬되어 높은 잔류자화 값을 가지는 이방성 자석으로 제조된다(Fig. 4)[7,28-31].

한편, 2016년 7월 일본 자동차 제조업체인 혼다는 다이도 특수강과 공동으로 하이브리드자동차 구동모터용 영구자석을

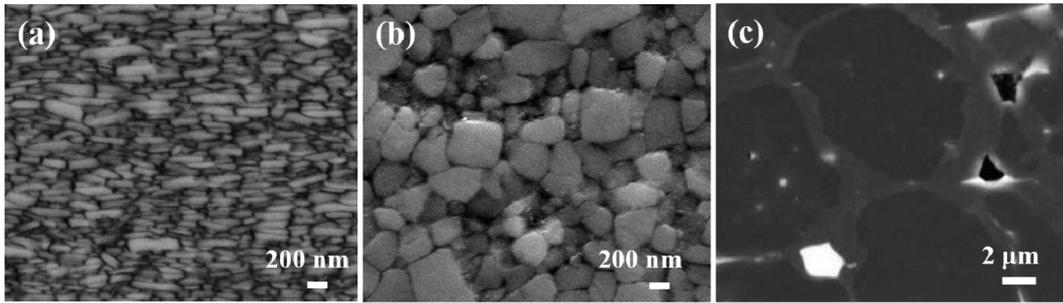


Fig. 4. SEM image of Nd based rare-earth magnet produced by a) melt-spun, (b) HDDR and (c) jet-milling powder.

개발했다고 발표하였다. 이 영구자석은 중희토 금속을 전혀 사용하지 않은 자석으로 다이오의 열간변형 자석제조 기술을 이용하여 자석의 결정립을 기존 소결자석의 1/10 수준으로 미세화하여 자석의 내열특성을 향상시켰으며 혼다에서 추가로 로터형상을 재설계하여 탑재된 자석이 기존 자석과 동일한 성능을 달성할 수 있도록 하였다.

## 2. 다상 구조 제어 기술

### 2-1. 소결자석

Nd 저감 Nd-Fe-B 자석 제조와 관련하여 기존 소결자석 제조 분야에서 가장 활발한 연구가 진행되고 있다. 최근 연구동향을 살펴보면 Nd를 저감을 위해서 Nd 대신 상대적으로 풍부하고 저렴한 경희토 금속인 Ce, La, Y을 첨가한 연구들이 보고되고 있으며, 특히 특정 배합비로 혼합된 Ce/La을 사용한 연구들이 많이 보고되고 있다. Ce과 La은 주로 Ce:La = 65:35의 비율로 혼합되어 사용되고 있는데 이 비율은 희토류 생산 시 얻어지는 혼합비로써 이 혼합비의 합금을 사용할 경우 자원 이용의 균형을 맞출 수 있을 뿐만 아니라 추가 추출 공정을 생략할 수 있기 때문에 환경적 문제도 줄일 수 있다[32].

종래에는 기존의 소결자석 제조 방식인 합금제조, 분말분쇄, 자장성형, 소결공정을 적용하여 Nd-Fe-B 상의 Nd에 Ce/La이 균일하게 치환된 자석을 제조하였으나, 이러한 방식을 적용하여 자석을 제조할 경우  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (포화자화  $J_s = 11.7 \text{ kG}$ , 이방성 자계  $H_A = 26 \text{ kOe}$ , 큐리 온도  $T_c = 151 \text{ }^\circ\text{C}$ )와  $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (포화자화  $J_s = 13.8 \text{ kG}$ , 이방성 자계  $H_A = 20 \text{ kOe}$ , 큐리 온도  $T_c = 243 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 화합물은  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (포화자화  $J_s = 16.0 \text{ kG}$ , 이방성 자계  $H_A = 73 \text{ kOe}$ , 큐리 온도  $T_c = 312 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 화합물에 비해 낮은 고유 자성특성을 나타내기 때문에 제조된 자석은 기존 Nd 자석에 비해 훨씬 낮은 자기 특성을 가질 수밖에 없다. 이와 관련하여 최근 중국 Zhejiang University의 Yan 교수 연구팀은 Ce/La의 함량이 높은 분말과 Ce/La을 포함 않는 분말을 각각 제조하여 적당한 비율로 혼합한 뒤 소결하여 두 가지 상이 혼합되어 분포하는 구조(MMP, Multi Main Phase)를 가지는 소결자석에 관한 연구를 발표하였다[9]. 이러한 다상 구조를 가지는 자석은 같은 양의 Ce/La이 첨가된 기존의 단상(SMP, Single Main Phase) 구조에 비해 월등히 높은 자기 특성을 나타낸다. 또한 두 종류의 분말이 소결되는 동안에 이웃한 분말 간에 확산이 일어나게 되어 Nd와 Ce/La이 서로 치환되어 하나의 결정립 안에서 core-shell 구

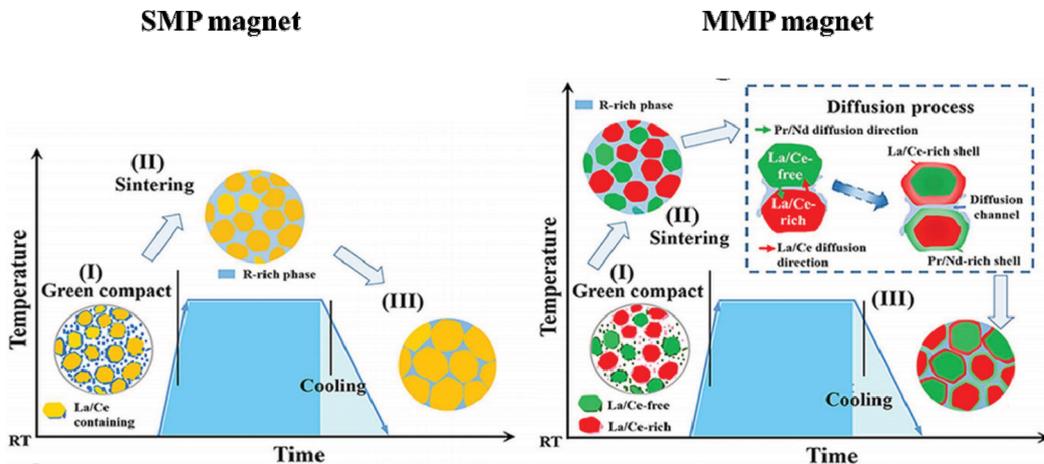


Fig. 5. (Color online) Schematic illustration of SMP and MMP magnet production [9].

조를 형성하게 된다(Fig. 5). 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[9,33]. 즉, 결정립내 자기적으로 hard한 영역(Nd 조성이 높은 영역)과 비교적 soft한 영역(Ce/La 함량이 높은 영역)의 단거리 교환상호작용은 자석의 잔류자화 값 개선에 기여하고, 이웃한 Nd-rich 결정립과 (Ce/La)-rich 결정립간의 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 다상구조를 잘 형성하여야 하고 인접한 결정립 간의 단거리 교환상호작용에 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 (Fig. 6(a))[32].

한편, 다상구조 자석의 Ce/La의 치환량을 늘리기 위해서는 Ce/La이 함유된 합금의 Ce/La 함유량을 증가시켜야한다. 하지만 Ce/La의 함량을 증가시키게 되면 주상인 2-14-1 상 외에 CeFe<sub>2</sub> 상이 형성되는데 이때 CeFe<sub>2</sub> 상의 큐리온도는 -46 °C로 상온에서 상자성을 나타낸다. 따라서, 형성되는

CeFe<sub>2</sub> 상이 증가할수록 자석의 자화 값은 감소되며, 이에 CeFe<sub>2</sub> 상을 제거하거나 생성을 억제하기 위한 연구에 대한 관심이 증가하고 있다[34]. 하지만 최근 일부 논문에서는 CeFe<sub>2</sub> 상이 소결 및 후처리 공정 시 두껍고 연속적인 입계상을 형성하도록 도와줌으로써 보자력 개선에 오히려 도움을 줄 수 있다는 연구결과도 보고되고 있어[33], Ce/La이 치환된 Nd-Fe-B 자석에서 CeFe<sub>2</sub> 상이 미치는 영향에 관해서는 조금 더 정확한 연구결과가 필요할 것이다.

일반적으로 Nd-Fe-B 소결자석은 자석의 미세구조 및 자기 특성 특성을 개선하기 위해서 소결 후 열처리를 시행한다. 이때, 후열처리공정에서 공정 온도, 시간, 열처리 분위기가 자석의 자기특성 변화에 크게 영향을 미치고 있음이 보고되고 있다. 다상 구조를 가지는 Nd-Ce-Fe-B 소결 자석은 저온에서 열처리를 했을 경우 소결시 형성되는 core-shell 구조를 유지하면서 균일하고 연속적인 입계상을 형성하여 제조된 자석의 자기특성이 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 후열처리 온도에서 열처리하는 것이 중요하다(Fig. 7)[35].

한편, 기존 Nd-Fe-B 자석은 보자력 증대를 위해 중희토 금속을 자석 내부로 확산시켜 결정립표면의 이방성자계를 높이거나 비자성 저융점 합금을 결정립계면에 균일하게 분포할 수 있는 입계확산 공정을 수행하였다. Nd-Ce-Fe-B 자석 또한 보자력을 개선하기 위해 입계확산 공정을 적용할 수 있으며, Nd-Ce-Fe-B 자석은 주로 Nd, Pr 화합물 및 Nd, Pr 기반 저융점 합금을 확산 물질로 사용한다. Ce이 첨가된 자석에 Nd 화합물 또는 Nd 기반 합금을 확산처리 했을 경우 두

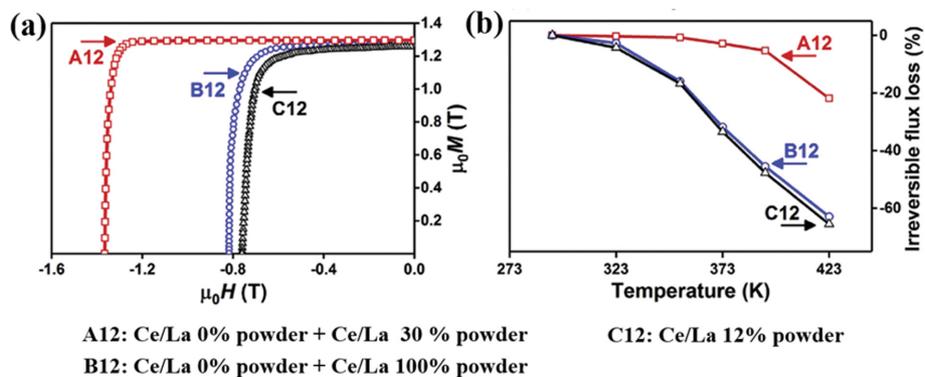
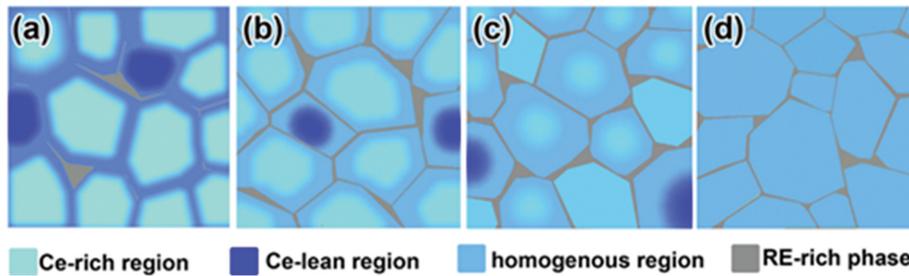


Fig. 6. (Color online) (a) Demagnetization curves and (b) dependences of irreversible flux loss on the temperature for SMP and MMP magnet with 12 wt.% La/Ce contents [32].



**Fig. 7.** (Color online) Schematic illustrations of the rare earth distributions in the Nd-Ce-Fe-B magnets. (a) Initial MMP magnet. (b) Post-annealed magnet at low temperature and (c) high temperature. (d) SMP magnet [35].

가지의 긍정적인 효과를 기대할 수 있다. 첫 번째는 Ce-Fe-B에 비해 Nd-Fe-B 조성의 자석이 상대적으로 높은 자기특성(포화자화, 이방성자계, 큐리온도)을 나타내기 때문에 자화반전이 일어나기 쉬운 결정립 표면 영역의 Nd 농도를 증가시켜 입계의 이방성 자계 및 포화자화 값을 높임으로써 자석의 보자력과 세기를 향상시킬 수 있다. 두 번째는 결정립 계면의 비자성상의 부피가 증가되면서 연속적이고 두꺼운 입계상을 형성하여 이웃한 결정립간의 자기적 상호작용을 억제하여 보자력이 개선될 수 있다. 하지만 여기서 중요한 점은 단상의 Nd-Ce-Fe-B 자석은 입계확산에 의해 core-shell 구조형성, 주상의 Nd 농도 증가에 의한 이방성자계 및 포화자화 값 증가, 그리고 이웃한 결정립간의 자기 교환상호작용 억제 효과에 의해 자기특성이 크게 증가할 수 있으나, 단상의 구조를 가지는 결정립은 공정 온도가 높아지게 되면 결정립의 조성 불균일성이 감소하여 오히려 자기특성을 감소시킬 수 있다. 따라서 단상 구조의 MMP 자석의 경우에는 후열처리와 마찬가지로 입계확산 역시 최대한 조성이 불균일한 단상 구조를 유지하면서 입계를 제어할 수 있도록 해야 한다[36,37].

### 2-2. 열간변형 자석

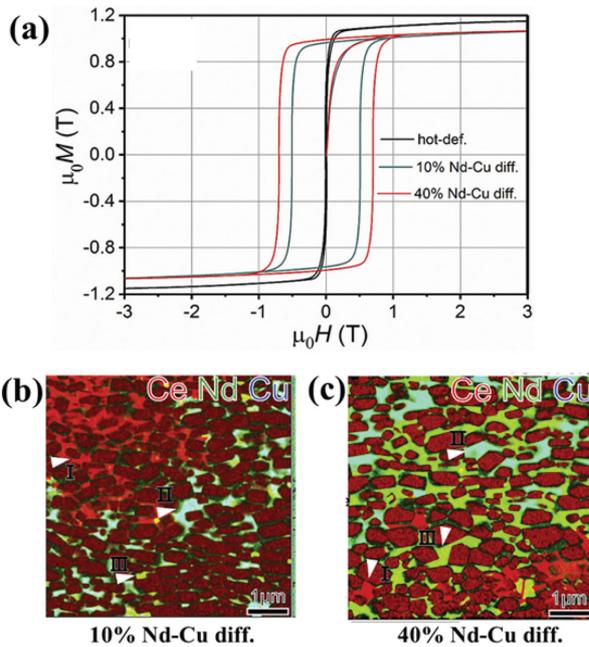
Melt-spun 분말을 열간변형하여 결정립이 미세한 이방성 Nd-Ce-Fe-B 자석을 제조하기 위한 연구도 많이 보고되고 있다[38,39].

먼저, melt-spun 분말 제조와 관련하여 높은 자기특성과 최적의 미세구조를 가지는 분말을 제조하기 위해 적절한 조성을 설계하는 것이 중요하다. 일반적으로 Nd-Ce-Fe-B 분말을 제조할 때, Ce의 첨가량이 증가함에 따라 자기특성이 점차 감소되게 된다. 이것은 Ce-Fe-B의 고유 자기특성이 Nd-Fe-B보다 낮기 때문이다. 하지만 한 가지 특이한 점은 Ce이 약 20%가 치환되었을 경우 분말의 보자력이 비정상적으로 증가되는 경향이 나타나고 있다[40-43]. 이러한 보자력 변화는 Ce 첨가에 의해 고유 자기특성인  $H_A$ 는 낮아지지만 제조된 분말의 결정립 크기 및 분포, 균일한 입계상 형성으로 미세구조가 개선될 경우 나타날 수 있으며,  $Ce_2Fe_{14}B$ 의 혼합 전자상

태에 의해 c-축으로의 격자 상수가 증가하여 보자력이 증가할 수 있다. 즉,  $Nd_2Fe_{14}B$ 와  $Ce_2Fe_{14}B$ 의 결정구조는 같지만  $Nd_2Fe_{14}B$ 의 Nd는 3가 (3+)의 단일 전자상태를 가지고 있는 반면  $Ce_2Fe_{14}B$ 의 Ce는 3가 (3+)와 4가 (4+)가 혼합되어 있는 전자상태를 가진다. 이때, Ce의 원자반경은 3+가 102 pm로 98.3 pm인 Nd보다 크며 4+가 87 pm으로 Nd보다 작다. 그리고 이 Ce의 원자상태 비율은 Ce의 첨가 조성에 따라 달라질 수 있으며, 3+의 비율이 커질 경우 c-축으로 팽창되어 보자력이 증가하는 것이 가능하다[42,44].

한편, Nd-Ce-Fe-B melt-spun 분말의 미세구조 및 특성개선을 위해 분말제조 시 다양한 물질이 첨가되고 있다. 최근 보고에 따르면 소량의 La, Ta를 첨가할 경우 분말의 결정립이 미세화 될 뿐만 아니라  $CeFe_2$  상의 형성을 억제하는 것이 가능하다고 보고되고 있다[45,46]. 따라서 제조된 분말은 결정립 미세화에 의해 보자력이 개선되고, 상온에서 상자성을 나타내는  $CeFe_2$  상의 형성이 줄어들면서 잔류자화 값도 증가되게 된다. 그 외에 Ti, Si 등의 물질을 첨가한 연구가 발표되었으며 Ti의 첨가에 의해 결정립 미세화가 가능하며 특히, 결정립계에  $Fe_2Ti$  상을 형성하여 보자력을 크게 향상시킬 수 있다고 보고되었다[47]. 또한, Si를 첨가할 경우에도  $CeFe_2$  상의 형성을 억제하여 자기 특성이 개선될 수 있다고 보고되고 있다[34].

한편, 제조된 melt-spun 분말은 이방성 벌크자석으로 제조하기 위하여 열간변형법이 사용된다. 하지만 두 종류의 미세 분말을 혼합하여 다상구조를 만드는 일반소결법과 비교하여 열간변형법은 상대적으로 큰 분말 내부에 결정립이 미세화된 분말을 이용하여 이방성 벌크자석을 제조하는 방법으로 일반소결법으로 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 개선한다. 제조된 자석은 입계확산 전 단일상의 열간변형 자석과 비교하여 입계에서의 이방성 자계가 높아지면서 보자력이 크게 향상되고, 자석의 주상의 Nd 함량이 높아짐에 따라 포화자화 값 역시



**Fig. 8.** (Color online) (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 [38].

증가하게 된다(Fig. 8)[38,39,48].

이와 관련하여 2018년 2월 일본 토요타에서는 열간변형법과 입계확산법을 통해 중희토 금속은 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

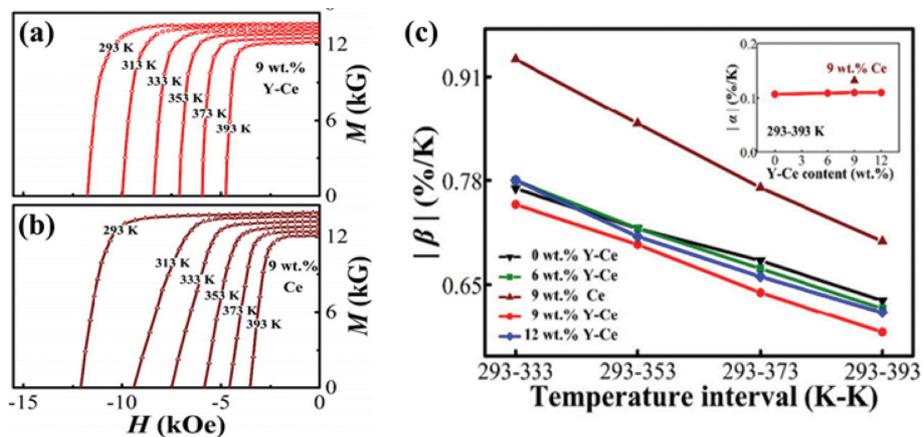
보자력 및 내열성을 효율적으로 향상시켰다[49].

### 3. Nd 저감 자석의 열 안정성

영구자석의 응용분야가 전기자동차 구동모터에 집중되면서 자석의 열 안정성을 향상시키는 것은 굉장히 중요한 연구 분야이다. 일반적으로 Nd 자석의보자력을 향상시키기 위해 중희토류 금속을 첨가하거나 소량의 Co를 첨가하여 자석의 내열특성을 개선한다. 하지만 자원문제로 인해 Nd 저감 자석이 주목받으면서 Nd 대신 Ce/La을 치환하여 특성을 향상시키기 위한 연구들이 최근 많이 보고되고 있다. 이와 관련하여 Ce 이 첨가된 자석에서는 자석의 미세구조에 따라 내열특성이 크게 달라짐이 보고되고 있으며, 단상의 SMP 구조에 비해 다상의 MMP 구조를 가지는 자석의 열 안정성이 월등히 뛰어나며 특히 온도에 따른보자력의 감소비율이 크게 개선된다(Fig. 6(b))[9,32]. 한편, Nd-Ce-Fe-B 자석의 열 안정성을 개선하기 위해 첨가되는 대표적인 물질은 Y이다. Y 역시 Nd에 비해 저렴하고 풍부한 희토 금속으로 Y<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 자석은 Ce<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 자석과 동등한 H<sub>c</sub>, 월등한 J<sub>s</sub>(1.41 T), 높은 큐리온도 T<sub>c</sub>(565 K)를 지닌다. 특히 이방성자계의 열 감자율이 우수하기 때문에 Nd-Ce-Fe-B 자석을 대체할 수 있는 희토 자석으로 주목받고 있다. 실제 중국 Zhejiang 대학의 Mi Yan 교수팀에서는 Ce-Nd-Fe-B 자석에 Y를 첨가하여 고온에서의보자력을 크게 개선하는 연구결과를 발표하였다(Fig. 9)[50]. 또한, melt-spun 분말 제조와 관련하여 Si와 Ta의 첨가 역시 분말의 열안정성을 향상시킬 수 있다고 보고되고 있다[34,51].

## IV. 결 론

산업의 발달과 더불어 에너지 저감 및 환경/자원 문제를 해



**Fig. 9.** (Color online) (a) Demagnetization curves of the magnet with (a) 9 wt.% Y<sub>0.35</sub>Ce<sub>0.65</sub> substitution and (b) 9 wt.% Ce substitution for Nd at selected temperatures. (c) Temperature coefficients of coercivity of initial magnet, the magnets with 6, 9 and 12 wt.% Y<sub>0.35</sub>Ce<sub>0.65</sub> and 9 wt.% Ce substitution in different temperature intervals [50].

결하기 위해 에너지 소비와 관련된 소재부품에도 변화가 나타나고 있다. 특히, 친환경 자동차 산업이 성장하면서 자동차 구동모터의 핵심 소재인 Nd-Fe-B 자석의 수요가 급격하게 증가하고 있다. 사용되는 Nd-Fe-B 자석은 경희토 금속인 Nd를 기반으로 자석의 내열특성을 개선시키기 위해 중희토 금속인 Dy 또는 Tb이 상당량 첨가되는데, 향후 Nd-Fe-B 자석의 수요증가와 함께 Nd, Dy, Tb와 같은 자원문제가 대두될 것으로 예상된다. 따라서 상대적으로 매장량이 많고 활용도가 낮은 희토 자원을 이용하여 고성능의 자석을 제조할 수 있는 기술 개발이 필요한 실정이다. 이에 최근에는 중희토는 물론 Nd가 저감된 자석을 제조하기 위해서 Nd-Fe-B 자석의 일부 Nd를 Ce, La, Y 등 상대적으로 풍부하고 저렴한 희토 금속으로 대체하는 기술 개발이 주목받고 있으며, 중국, 일본 등 많은 연구자들이 자석의 미세구조 제어를 통해 고성능 Nd 저감 Nd-Fe-B 자석을 제조하기 위한 기술을 개발하기 위해 노력하고 있다. 이러한 노력은 향후 산업의 발전과 환경/자원 문제 해결에 크게 기여할 것으로 예상되며, 희토자원 문제 해결을 위한 영구자석 개발에 대한 지속적인 관심이 필요하다.

### 감사의 글

본 연구는 지식경제부 핵심소재원천기술개발사업과 소재부품이종기술융합형기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

### 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] K. Hono and H. Sepehri-Amin, *Scr. Mater.* **67**, 530 (2012).
- [5] X. Xu, T. Sasaki, J. Li, Z. Dong, H. S. Amin, T. Kim, T. Ohkubo, T. Schrefl, and K. Hono, *Acta Materialia* **156**, 146 (2018).
- [6] H. Cha, K. Jeon, J. Yu, H. Kwon, Y. Kim, and J. Lee, *J. Alloys Compounds*. **693**, 744 (2017).
- [7] D. Brown, Z. Wu, F. He, D. Miller, and J. Herchenroeder, *J. Phys.: Condensed Matter* **26**, 064202 (2014).
- [8] H. Sepehri-Amin, J. Liu, T. Ohkubo, K. Hioki, A. Hattori, and K. Hono, *Scr. Mater.* **69**, 647 (2013).
- [9] J. Jin, T. Ma, Y. Zhang, G. Bai, and M. Yan, *Scientific Reports* **6**, 32200 (2016).
- [10] K. Hono, T. Ohkubo, and H. Sepehri-Amin, *Journal of the Japan Institute of Metals* **76**, 2 (2012).
- [11] R. Goto, M. Matsuura, S. Sugimoto, N. Tezuka, Y. Une, and M. Sagawa, *J. Appl. Phys.* **111**, 07A739 (2012).
- [12] H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, S. Nagashima, M. Yano, T. Shoji, A. Kato, T. Schrefl, and K. Hono, *Acta Materialia* **61**, 6622 (2013).
- [13] J. Li, L. Liu, H. Sepehri-Amin, X. Tang, T. Ohkubo, N. Sakuma, T. Shoji, A. Kato, T. Schrefl, and K. Hono, *Acta Materialia* **162**, 171 (2018).
- [14] T. Sasaki, T. Ohkubo, Y. Takada, T. Sato, A. Kato, Y. Kaneko, and K. Hono, *Scr. Mater.* **113**, 218 (2016).
- [15] H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, and K. Hono, *Acta Materialia* **61**, 1982 (2013).
- [16] Y. Liu, S. Guo, X. Liu, D. Lee, and A. Yan, *J. Appl. Phys.* **111**, 07A705 (2012).
- [17] A. Gabay, M. Marinescu, W. Li, J. Liu, and G. Hadjipanayis, *J. Appl. Phys.* **109**, 083916 (2011).
- [18] F. Xu, L. Zhang, X. Dong, Q. Liu, and M. Komuro, *Scr. Mater.* **64**, 1137 (2011).
- [19] T. Kim, S. Lee, H. Kim, M. Lee, and T. Jang, *Acta Materialia* **93**, 95 (2015).
- [20] L. Liu, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, M. Yano, A. Kato, T. Shoji, and K. Hono, *J. Alloys Compounds* **666**, 432 (2016).
- [21] H. Sepehri-Amin, L. Liu, T. Ohkubo, M. Yano, T. Shoji, A. Kato, T. Schrefl, and K. Hono, *Acta Materialia* **99**, 297 (2015).
- [22] H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hono, K. Güth, and O. Gutfleisch, *Acta Materialia* **85**, 42 (2015).
- [23] T. Akiya, J. Liu, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hioki, A. Hattori, and K. Hono, *Scr. Mater.* **81**, 48 (2014).
- [24] H. Cha, J. Yu, Y. Baek, H. Kwon, T. Kim, C. Yang, T. Lim, Y. Kim, and J. Lee, *Metals and Materials International* **20**, 909 (2014).
- [25] H. Cha, J. Yoo, K. Jeon, Y. Baek, H. Kwon, D. Lee, and J. Lee, *IEEE Trans. Magn.* **53**, 1 (2017).
- [26] J. Yoo, H. Cha, J. Jung, Y. Kim, Y. Baek, D. Lee, H. Kwon, and J. Lee, *IEEE Trans. Magn.* **54**, 1 (2018).
- [27] H. Wang, R. Chen, W. Yin, M. Zhu, X. Tang, Z. Wang, C. Jin, J. Ju, D. Lee, and A. Yan, *J. Magn. Magn. Mater.* **438**, 35 (2017).
- [28] W. Grunberger, D. Hinz, A. Kirchner, K. Muller, and L. Schultz, *IEEE Trans. Magn.* **33**, 3889 (1997).
- [29] T. Mouri, M. Kumano, H. Yasuda, T. Nagase, R. Kato, Y. Nakazawa, and H. Shimizu, *Scr. Mater.* **78**, 37 (2014).
- [30] H. Yasuda, M. Kumano, T. Nagase, R. Kato, and H. Shimizu, *Scr. Mater.* **65**, 743 (2011).
- [31] H. Cha, S. Liu, J. Yu, H. Kwon, Y. Kim, and J. Lee, *IEEE Trans. Magn.* **51**, 1 (2015).
- [32] J. Jin, G. Bai, Z. Zhang, and M. Yan, *J. Alloys Compounds* **763**, 854 (2018).
- [33] Y. Zhang, T. Ma, J. Jin, J. Li, C. Wu, B. Shen, and M. Yan, *Acta Materialia* **128**, 22 (2017).
- [34] 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).
- [35] Y. Zhang, T. Ma, M. Yan, J. Jin, B. Wu, B. Peng, Y. Liu, M. Yue, and C. Liu, *Acta Materialia* **146**, 97 (2018).

- [36] J. Jin, M. Yan, Y. Liu, B. Peng, and G. Bai, *Acta Materialia* **169**, 248 (2019).
- [37] T. Ma, W. Zhang, B. Peng, Y. Liu, Y. Chen, X. Wang, and M. Yan, *J. Phys. D* **51**, 055003 (2018).
- [38] 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).
- [39] H. W. Chang, Y. I. Lee, P. H. Liao, and W. C. Chang, *Scr. Mater.* **146**, 222 (2018).
- [40] 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).
- [41] M. Hussain, L. Zhao, C. Zhang, D. Jiao, X. Zhong, and Z. Liu, *Physica B: Condensed Matter* **483**, 69 (2016).
- [42] M. Yang, H. Wang, Y. Hu, L. Yang, A. Maclennan, and B. Yang, *J. Alloys Compounds* **710**, 519 (2017).
- [43] L. Song, N. Yu, M. Zhu, Q. Wang, and W. Li, *Journal of Rare Earths* **36**, 95 (2018).
- [44] K. Pei, X. Zhang, M. Lin, and A. Yan, *J. Magn. Magn. Mater.* **398**, 96 (2016).
- [45] K. Xu, H. Li, Y. Luo, L. Wang, D. Yu, Z. Wang, H. Peng, and Y. Zhang, *J. Magn. Magn. Mater.* **461**, 100 (2018).
- [46] J. Zhang, W. Li, X. Liao, H. Yu, L. Zhao, H. Zeng, D. Peng, and Z. Liu, *J. Mater. Sci. Technol.* **35**, 1877 (2019).
- [47] H. Peng, Y. Luo, Y. Dou, Y. Yang, Z. Wang, W. Yan, J. Xie, D. Yu, and S. Diao, *J. Magn. Magn. Mater.* **477**, 323 (2019).
- [48] M. Ito, M. Yano, N. Sakuma, H. Kishimoto, A. Manabe, T. Shoji, A. Kato, N. Dempsey, D. Givord, and G. Zimanyi, *Aip Advances* **6**, 056029 (2016).
- [49] Toyota Motor Corporation, Toyota Develops New Magnet for Electric Motors Aiming to Reduce Use of Critical Rare-Earth Element by up to 50% (2018).
- [50] B. Peng, T. Ma, Y. Zhang, J. Jin, and M. Yan, *Scr. Mater.* **131**, 11 (2017).
- [51] S. U. Rehman, Q. Jiang, W. Lei, L. Zeng, Q. Tan, M. Ghazanfar, S. U. Awan, T. Ahmad, M. Zhong, and Z. Zhong, *J. Phys. Chem. Solids* **124**, 261 (2019).