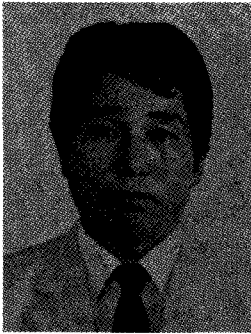


非金屬 元素와 Nd系 永久磁石



金 弘 球
〈산업기술정보원 책임연구원〉

目 次

1. 머리말
2. 窒素
3. 水素
4. 맺는말

〈이번호에 전재〉

1. 머리말

1967년 美國의 Strant가 SmCo_5 微粒 磁石을 발견한데 이어 1973년 日本 Tawara가 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 형상과 SmCo_5 형상의 2相 析出硬化 자석을 발견했으며, 특히 1983년 美國 GM사와 日本 Sagawa 등이 발견한 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型 영구자석 재료는 첫째, 최대 에너지積이 Sm-Co系 영구자석 재료를 능가하며, 둘째, Nd와 Fe는 Sm과 Co보다 각각 자원적으로 풍부할 뿐만 아니라 저렴하기 때문에, 고성능이면서도 코스트 퍼포먼스가 우수한 이 재료의 수요는 소형화, 경량화가 요구되는 일렉트로닉스 산업을 중심으로 여러 분야에 걸쳐 응용되고 있으며, 그 생산량은 급속히 성장하고 있는 일렉트로닉스 산업과 더불어 해마다 증가하고 있다.

미국 GM社의 超急冷 Nd-Fe-B系 永久磁石 材料나 日本 Sagawa 등의 Nd-Fe-B계 磁石 材料에 자극을 받아, EC(유럽 공동체)에서는 1985년 프로젝트 연구 CEAM(유럽 공동체의 영구자석 개발에 대한 대책 프로젝트)를 발족시켜 Nd-Fe-B 영구자석을 초월하는 새로운 영구자석 재료의 탐색을 위한 기초와 응용 연구를 개시하였다.

그러나 통상의 용해에 의한 제법으로는 R-Fe-X(X는 금속계의 제3 첨가 원소)계 합금중에서는 Nd-Fe-B계 영구자석을 초월할 가능성이 있는 新金屬間 化合物을 알 수 있었다. 그래서 CEAM에서는 제3원소를 첨가하는 용해법에서 N, H, C, B 등의 비금속 원소 가스 침입에 의한 제법으로 방향 전환하였다.

따라서 本稿에서는 가장 많이 이용되고 있는 질소와 수소를 이용한 영구자석의 성능향상에 대해 언급하기로 한다.

2. 窒 素

새로 발견된 희토류-철-질소(R-Fe-N)계 화합물은 R_2Fe_{17} , RFe_{11}Ti 등의 희토류-철계 금속간 화합물의 격자간 위치(八面體 位置)에

질소 원자를 침입시켜서 생성한다.

질소의 침입은窒化鋼 등의 금속재료 표면 처리에 사용되고 있는窒化處理法과 기본적으로 같은 방법에 의해 행해진다. 그러나表面硬化를 위한 질화처리법과는 달리 시료 전체를 균일하게 질화시키기 위해 시료를 사전에微粉末化 시키거나, 질화처리후 시료 전체에 충분히 질소가 확산될 수 있도록 열처리를 해야 하는데 이때 질화 처리 온도를 너무 올리면 시료의 열분해에 의해 조직의 파괴가 일어날 수 있으므로 연구가 필요하다. 또한 질화 처리에만 한정되지 않고 일반적으로 가스와의 고체의 반응은 시료 표면상태에 민감하므로 이 점도 신경을 써야 한다.

결국 질소의 침입은窒素 가스, 암모니아 가스, 水素와窒素, 水素와 암모니아 등의 혼합가스 분위기에서 400℃~600℃ 정도의 비교적 높은 低溫處理에 의해 촉진된다.窒素侵入에 의해 (1) 磁氣轉移 溫度의 上昇, (2) Fe 자기 모멘트 增大 및 (3) 一軸 磁氣 異方性의 출현이 발생하고, 영구자석 재료 후보로서 우수한 특성을 얻을 수 있는데, 특히 강한 일축 자기이방성의 출현은 효과가 아주 크다. 지금까지는 희토류 副格子가 만드는 結晶 磁氣 異方性은 희토류 원소의 종류만 제어할 수 없는 것으로 인식되어 있었다.

이 물질 탐색에서는 Coey가 개발한 TPA (Piezo 減壓素子를 이용한 高減度 熱-壓力 分析裝置)가 위력을 발휘하였다. 그 결과, 1990년 Coey와 Sun은 Sm₂Fe₁₇금속간 화합물이窒素를 吸藏하여 Sm₂Fe₁₇N₃이 되어 Nd-Fe-B 영구자석과 맞먹는 자기특성을 갖는다는 것을 알게 되었다.

한편 일본에서는 單相의 Sm₂Fe₁₇N₃시료 제조를 목표로 연구를 거듭한 결과, 고압 질소 분위기하에서 표면처리에 의해 생성되는 α-Fe불순물 표면에 아주 적은 양질의 시료 제작에 성공하였다. MINEBEA의 Suzuki 등의 그룹은 Sm₂Fe₁₇N_x 등의 분드磁石, Zn분드磁石을 제조하고 그 영구자석 특성을 자세히 報告하였다. 東北大의 Okada 등의 연구팀

은 Sm₂Fe₁₇N_x화합물의 열분해 온도를 막아는 첨가원소의 탐색이나 HDDR법의 적용 등 흥미로운 재료개발을 보고했다. TDK의 Fukuno 등은 수소가스로 분말을 처리한 후 질화처리를 함으로써 커다란 입도의 시료에 대해서도 질화처리가 충분히 가능하다는 것을 발견하였으며, 자석분말로써 최대 자기 에너지적 (BH)_{max}=240KJ/m³(30MGoe)를 얻었다. 특히 旭化成工業(株)은 1986년 연구에 착수한 후, 1988년 Sm₂Fe₁₇N을 발견하였으며 특허도 출원하였다. 이 특허에 의하면 Sm-Fe-Nx영구자석 재료는 Fe계 재료이면서도 내식성이 우수하며, 암모니아 분압을 제어한 암모니아-수소 혼합 가스 질화 처리 방법을 사용하였을 뿐 아니라 미립자 분말의 산화에 의해 보자력이 향상된다는 등의 기술내용이 포함되어 있는데, 이것이 연구 활성화의 기폭제 역할을 하였다.

〈表 1〉에 각종 영구자석 재료의 큐리온도, 실온에서의 飽和磁化, 異方性 磁界의 값을 비교했다. 큐리온도는 그 재료의 이용가능한 온도 상한의 목표이고, 포화자화는 보자력이 충분히 큰 경우 자석체로부터 얻어지는 最大 에너지積(BH)_{MAX}의 목표가 된다. 또한 이방성 자계는 얻을 수 있는 보자력 값의 목표가 있으나 실제로 어느 정도의 보자력을 얻을 것인가는 자석체의 조직이나 구조에 크게 의존한다. 즉 각 결정립 크기, 각 결정립 내외의 相異 존재 및 그 磁性, 또는 각 결정립의 표면상태에 의해 크게 변동한다. 따라서 새로운 질화 화합물계 영구자석 재료가 얻을 수 있는 최대 에너지적은 Nd-Fe-B계 정도이지만, 保磁力 및 그 耐熱限界의 개량에 기대를 걸 수 있다. 〈圖 1〉에 현재 시판되고 있는 鐵系 영구자석의 최대 에너지적 (BH)_{MAX}의 특성치를 나타내고 있는데, 특성치의 범위가 넓은 것은 다른 금속 재료와 같이 영구자석의 다양한 용도에 맞추어 특성치를 조정하여야 하기 때문이다. 따라서 새로운 R-Fe-N계 영구자석 재료는 획기적인 소재라기 보다는 지금까지 시판되고 있는 자석의 대체 재료로 사용된다.

이 圖에서 유일하게 가능성이 있는 新素材는 Nd-Fe-B系 재료인데, 개발이 지연되고 있는 異方性 본드磁石의 120-200KJ/m³ (15-25MGOe) 특성 영역이기 때문에 현재 R-Fe-N系 영구자석 재료는 이방성 본드자석용 분말의 개발을 중심으로 연구되고 있다.

日本の 旭化成, MINEBEA, TDK 등은 이미 이 특성범위의 이방성 수지 본드자석 실용화에 접근하고 있으나, 지금까지 개발된 이방성 자석용 분말은 New Creation型 磁石粉末이며, 생산성이나 안정성이 뛰어난 석출경화용 이방성 자석분말은 좀 더 연구해야 한다.

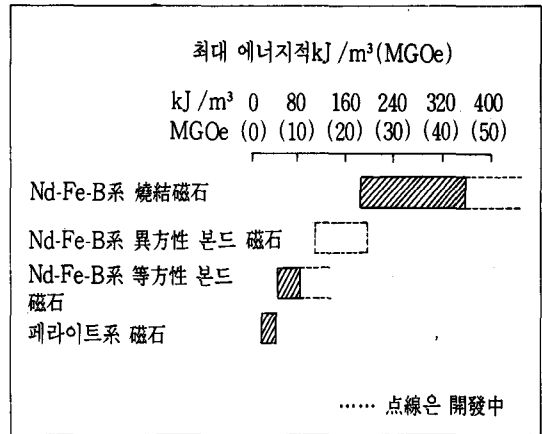
中國으로부터 低價格 原料의 輸出에 따라 전체적으로 희토류 금속의 가격이 저하하기는 하였지만 다른 금속 재료와 비교하면 아직도 비싸다. 특히 Sm 금속은 Nd 금속에 비해 4 배 이상 비싸기 때문에 Sm-Fe-N계 영구자석은 가격에서 밀리고 있다. 그리고 R-Fe-N系 영구자석 재료가 Nd-Fe-B系 영구자석 재료와 비교해서 우위에 설 수 있는 특성은 保磁力, 溫度特性, 耐蝕性이므로, 재료 개발자가 이런 점을 충분히 고려해서 高保磁力, 高耐熱性, 高耐蝕性 등의 재료를 개발해야 한다.

또한 일부에서 행해지고 있는 Zn, Ga 등의 低融點 合金(液相 合金)을 사용한다든지, CIP 처리나 HIP 처리 등을 이용한 高密度 壓粉體, 燒結體의 제조는 명확하게 Nd-Fe-B 소결자석의 대체 제품이고, 앞서 언급한 특성 이외에 코스트가 많이 들지않는 제법을 적용시키지 않는한 획기적인 재료개발은 어려울 것이다.

〈표 1〉 각 永久磁石用 稀土類 金屬間 化合物의 큐리온도 Tc, 실온에서의 飽和 磁化 Ms 및 異方性 磁界 μ₀H_A

	Tc(K)	Ms(T)	μ ₀ H _A (T)
SmCo ₅	1000	1.14	28
Sm ₂ Co ₁₇	1193	1.25	6.0
Nd ₂ Fe ₁₄ B	588	1.60	8.0
Sm ₂ Fe ₁₇ N ₃	749	1.60	22
NdFe ₁₁ TiN	729	1.48	12

(10T 이상의 強磁場 下에서 측정된 異方性 磁界를 나타냄.)



〈圖 1〉 市販되고 있는 鐵系 永久磁石 材料의 最大 에너지積

3 水 素

최근 Nd-Fe-B系 자석에 있어서 수소와의 반응(HDDR 現象)을 이용한 방법이 선을 보이고 있다.

HDDR 현상의 HDDR은 水素處理(Hydrogenation), 不均化(Disproportionation), 放出(Desorption), 再結合(Recombination)을 의미하며, 물질에 있어서 수소의 흡수, 방출 반응에 따르는 현상의 머리 글자를 따온 것이다. 이 현상은 Nd-Fe-B系 영구자석에서 日本의 Takeshita와 Nakayama에 의해 개발된 본드자석용 분말이 처음이었다. 그 후, 英國의 Harris와 McGuinness가 자석분말의 제조 방법으로 확립시켰다.

구체적으로 Nd-Fe-B계 자석을 예로 들어 HDDR 현상을 설명하면 다음과 같다.

Nd-Fe-B계 자석이 현재 최상의 영구자석인 것은 主相의 Nd₂Fe₁₄B相이 높은 자기적 성질을 가지고 있기 때문이다. 이 Nd₂Fe₁₄B 화합물로 되어 있는 Nd-Fe-B계 합금을 700~900℃ 온도역에 있어서, 수소 중에서 처리하면 Nd₂Fe₁₄B 화합물은 상온 불균화 반응에 의해 Nd 수소화물, Fe, B, Fe의 3상으로 분해한다. 그러나 계속해서 분위기를 진공으로 바꾸어 열처리하면 Nd 수소화물로부터 수소

가 방출되어 금속 Nd가 생성되며, 생성된Nd는 그 자리에서 Fe₂B, Fe와 재결합하며, 그 결과 0.3 μ m로 單磁區 입자 사이즈에 가까운 미세한 Nd₂Fe₁₄B 化合物 相으로 되는 집합체가 생성된다. 이 0.3 μ m라고 하는 사이즈는 소결자석 및 급랭박대 자석의 사이즈와 비교하면 중간 사이즈이며 생성된 미세 결정립으로 되는 집합체의 결정입계에는 Nd-rich 相이나 非晶質(Amorphous) 相이 존재하지 않는 것으로 보고된다. 또한 일본의 Hirozawa와 Sagawa는 Nd₂Fe₁₄B 化合物의 水素壓-溫度圖를 사용하여 HDDR 현상을 설명하고 있다. 이 HDDR 현상을 이용하여 제조된 Nd-Fe-B계 자석분말은 발표 초기에는 磁氣的으로 等方性이라고 언급했으나, 日本의 Takeshita, Nakayama는 Fe 일부를 Co로 치환한 계에서 Ga, Hf, Zr 등의 원소를 첨가하면, C축 방향으로 정렬된 결정립의 자석분말을 얻을 수 있다고 보고하고 있다. 또한 그들은 이 집합조직의 자석분말을 사용함으로써 Epoxy Bond 자석으로 (BH)_{max}=144.8KJm⁻³(18.1MGOe), Hot Press 자석으로 (BH)_{max}=280KJm⁻³(35MGOe)의 높은 자기특성을 얻을 수 있다고 보고했다.

집합조직이 형성되는 이유에 관해서는 Structure Memory 機構的 방법이 주류를 이루고 있다. 즉, 첨가원소가 함유된 系에서는 Nd₂Fe₁₄B 결정립이 존재하고 이것이 재결합 반응시 핵으로 되기 때문에 생성되는 결정립의 C축 방향은 핵의 C축 방향으로 정렬된다고 생각하고 있다. 이러한 假說을 뒷받침하는 것으로 재결합 반응에서 생성되고, 그후 성장한 큰 결정립의 C축 방향이 원래의 결정립 C축 방향과 일치하고 있는 것으로 磁區 관찰에 의해 실증되었다는 보고도 있다. 그러나 집합조직 형성기구를 해명하기 위해서 규소강판 등으로 행하여지고 있는 것과 같은 핵의 존재나 그 선택적 성장을 증명하는 연구가 더 필요하다.

Coey 등에 의하여 보고된 질소 침입형 Sm₂Fe₁₇ 化合物은 높은 자기적 성질 [큐리온

도 476℃, 포화자화 1.54Wbm⁻²(15.4kG), 이방성 자계 20.8MAm⁻¹(260kOe)]를 갖고 있기 때문에 최근 주목받고 있는 자성 化合物이나 Sm₂Fe₁₇N_x 化合物은 550℃ 이상의 온도에서 SmN과 α -Fe로 분해되기 때문에 자석화의 연구는 주로 본드자석용 분말로의 응용을 중심으로 진행되고 있다. 이러한 관점에서 Sm₂Fe₁₇ 化合物에서도 HDDR 현상이 생긴다면 Sm₂Fe₁₇N_x본드자석용 분말 제조에 유효하게 이용할 수 있다.

그리고 日本 Mooij, Ohashi 등의 보고에 의하면, ThMn₁₂형 결정구조를 갖는 Sm(Fe, M)₁₂ 化合物은 液體急冷法, 미케니컬 얼로잉法 등에 의해 960kAm⁻¹(12kOe)나 936kAm⁻¹(11.7kOe)와 같이 상당히 높은 보자력을 얻을 수 있다고 언급하고 있다. 또한 中國 Yang 등의 연구 결과에 의하면, Sm₂Fe₁₇N_x系 化合物과 같이 ThMn₁₂系 자성물 化合物에서도 질소가 侵入型에 固溶됨으로서 자기적 성질이 향상된다고 언급하여, Nd(Fe, M)₁₂N_x계 化合物이 주목받고 있다. 그리고 ThMn₁₂형 결정구조를 가지는 자성 化合物에 대해서도 HDDR 현상의 가능성을 검토하였으며, 실험방법은 Sm₂Fe₁₇N_x 化合物에서 사용한 것과 같았다.

4. 맺는 말

앞서 HDDR 현상에 대해서 서술했지만 이 현상의 응용은 아직 시작 단계라고 볼 수 있으며, 본드자석용 분말의 제조방법으로써 실제 활용하기 위해서는 아직도 많은 문제점이 있다. 우선 Nd-Fe-B계 자석에서 공업화되고 있는 분말법, 액체급랭법 등에 대항하기 위해서는 상당한 집합도를 가진 이방성 분말의 제조가 가능해야 한다. 또한 결정립의 입도 분포가 HV처리 조건에 따라 변화하기 때문에 그 최적 조건의 확립이 필요하다.

이와 같이 HDDR 현상을 사용하는 미세화 방법은 발전 단계에 있으며, 앞으로의 연구에 기대하는 바가 크다. <♣>