

## Nd-Fe-B계 희토류 자석의 제조방법

(만도기계(주) 중앙연구소 양정필 박사)

### 1. 서 론

1983년 미국의 Pittsburgh에서 개최된 MMM(Magnetic and Magnetic Materials) Conference에서 Sumitomo Special Metals Co.의 M. Sagawa와 General Motors의 J. Croat에 의해서 소결법(sintering process)<sup>1)</sup>과 급속응고법 (rapid solidification process)<sup>2)</sup>이라는 전혀 다른 제조 방법에 의해서 발표된 Nd-Fe-B계 자석은 이후 눈부신 발전을 거듭하여 오늘에 이르고 있다. 전통적으로 영구 자석의 주요 응용분야인 소형 모터류, 전기전자 부품 등에서 기존의 알니코 및 페라이트 자석을 대체하고 있으며, 최근들어 전반적인 생활 수준의 향상, 개인용 컴퓨터의 폭발적인 보급과 정보통신 산업의 발전에 힘입어 각종 센서, 의료기기, 음향기기, 전기자동차용 모터, 컴퓨터 주변기기, 정보통신 기기 등 새로운 응용 분야도 급격히 증가하고 있다.

우리나라의 경우 1980년대 중반에서 1990년대 초에 이르는 시기에 몇몇 기업 연구소와 국가 출연 연구소를 중심으로 Nd-Fe-B계 자석에 대한 연구가 이루어졌으나 이렇다 할 연구성과를 얻지 못하고 있으며, 최근들어 이 분야에 대한 연구 노력이 오히려 줄어든 느낌이다. 그 동안 국내외의 여러 학술지와 학회 등을 통하여 Nd-Fe-B계 자석이 수없이 소개된 바 있어 다소 진부한 감이 있으나, 본고에서는 급속응고 분말을 이용하여 반지름 방향의 이방성을 갖는 Nd-Fe-B 자석의 제조 방법으로 모터나 발전기 등과 같은 회전체 분야에 있어서 우수한 경쟁력을 가지고 있는 후방입출법(backward extrusion process)<sup>3)</sup>과 고에너지의 이방성 본드자석용 분말의 제조 방법인 수소를 이용한 HDDR(hydrogenation, disproportionation, desorption, recombination)법<sup>4)</sup>의 제조 과정과 기술동향을 고찰함으로써 우리나라의 실

정에 맞는 기술개발 방향에 대하여 서술하고자 한다.

### 2. 본 론

#### 2.1. 후방입출법(Backward extrusion)

이방성의 고에너지 Nd-Fe-B계 자석을 제조하는 대표적인 방법으로는 소결법과 급속응고한 합금 분말을 고온에서 압축시키는 열간 변형(hot deformation)에 의한 방법이 있다. 소결 자석은 대량 생산에 적합하고, 고에너지의 자석을 비교적 낮은 가격으로 생산할 수 있어 고에너지 이방자석의 대부분이 소결법에 의해 제조되고 있다. 그러나, 모터나 발전기 등과 같은 회전체에 사용될 경우 반지름 방향으로 이방성을 부여하기가 어려워 자기적 특성이 저하되며, 추가 가공이 필요한 단점이 있다. 급속응고한 합금 분말을 열간변형 하는 방법은 600~800°C의 온도범위에서 핫프레스링(hot pressing)과 다이업셋팅(die upsetting)의 2단계 열간 소성 변형이 필요하므로 공정이 복잡하고, 제조 원가가 높아 대량 생산에는 적합치 않다. 반면, 소성 변형에 의하여 이방성이 유도되므로 반지름 방향으로 이방성을 갖는 고에너지 자석의 제조가 가능하다는 장점이 있다. 또한, 열적 안정성이 우수하여 온도 상승에 따른 고유보자력(intrinsic coercive force, iHc)과 잔류자석밀도(remanence)의 감소율이 낮고, 고온에서 보다 높은 자기적 특성을 나타낸다.

일본의 Daido Steel. Co.에서는 급속응고 합금분말로부터 핫프레스링과 다이업셋팅에 의해서 이방성 자석을 제조하는 기존의 제조 방법을 크게 보완한 후방입출(back extrusion)에 관한 독자 기술을 확보하였다.

##### 2.1.1. 제조방법 및 설비

Fig. 1에 후방 입출법에 사용되는 장치의 개략도를

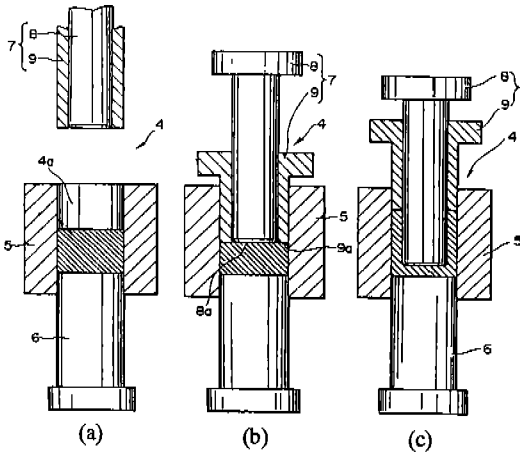


Fig. 1. Sectional views illustrating the forming of anisotropic rare earth magnet material from the cylindrical material by backward extruding.

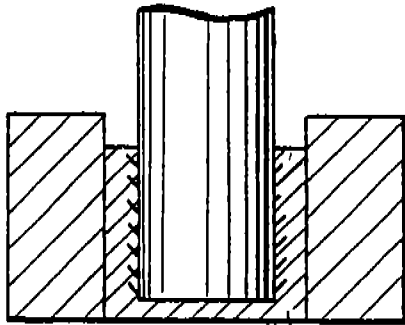


Fig. 2. Sectional views illustrating the formation of crack.

도시하였다. 유도가열 등 적절한 방법의해서 mold (4)를 650~900°C의 온도로 가열하고, 이론밀도의 70~80%인 급속응고 합금분말의 압축 성형체(green magnet)를 mold에 넣은 후 수분간 유지시켜 mold의 열이 성형체에 전달되도록 한다. 이와 같은 제조 장치는 1 torr 이하의 진공이나, Ar gas와 같은 분위기로 유지시킨다. 성형체가 충분히 가열하고 double action punch(7)를 이루는 core punch(8)의 밀면 8a과 sleeve punch(9)의 밀면 9a를 일치시킨다(Fig. 1 (b)). 다음으로 Double action punch를 이용하여 0.5~2.0 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 압축한다. 이와 같이 열간 압축하여 이론 밀도의 99% 이상인 등방성 자석 (isotropic magnet)을 얻은 후, core punch를 2~5 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 프래싱하여 반지름 방향의 이

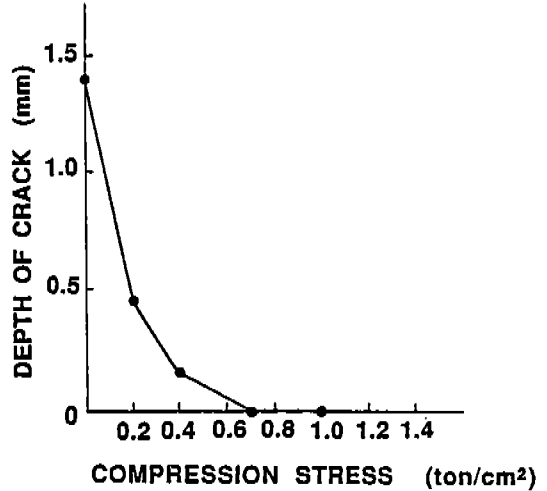


Fig. 3. The relationship between the compression stress and the depth of the forming crack.

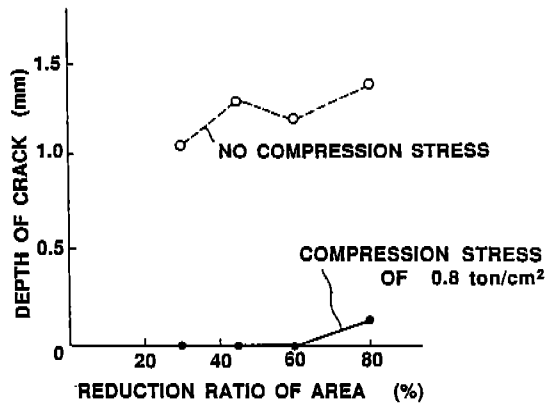


Fig. 4. The relationship between the reduction of area and the depth of the forming crack.

방성을 갖는 자석을 제조한다. 이때 sleeve 모양의 이방자석과 core punch가 이루는 면에 crack의 발생을 억제하기 위하여 sleeve punch에 0.2~1.0 ton/cm<sup>2</sup>의 압력을 가한다. 이와 같은 2단계의 열간 압축 작업이 끝난 후 lower punch(6)을 상승시키면 sieve 모양의 이방성 회토류 자석이 mold(4)로부터 빠져 나오며 밀부분을 자르면 반지름 방향의 이방성을 갖는 링 모양의 회토류 자석을 얻을 수 있다.

### 2.1.2. 압출 결합의 방지

후방압출법에 의해서 제조된 자석에서는 punch와 자석이 이루는 면에서 crack이 발생하기 쉽다. 후방

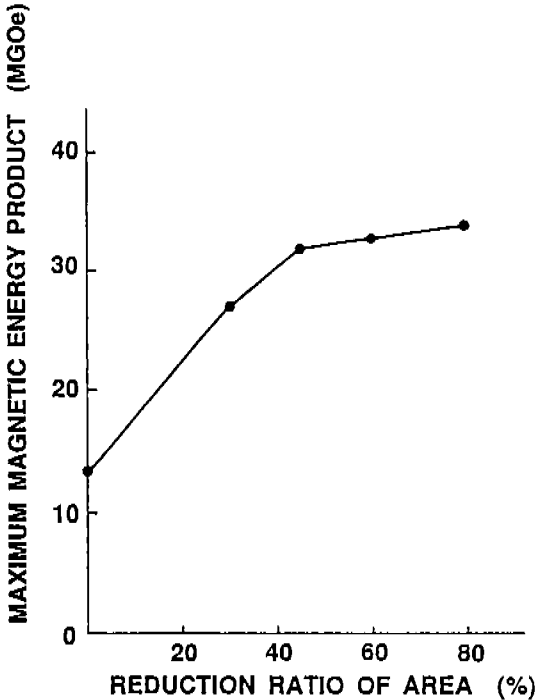


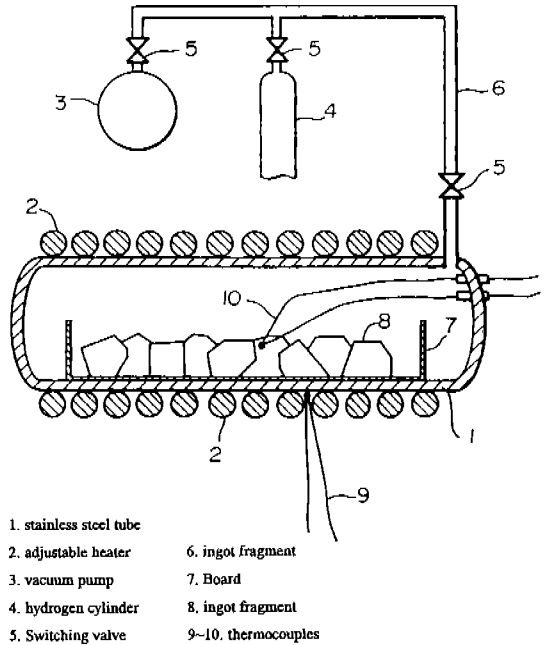
Fig. 5. The relationship between the reduction ratio of area and the maximum magnetic energy product.

압출시 core punch(8)을 이용하여 sleeve punch에 일정 크기의 압력을 동시에 가하는 것은 앞서 설명한 바와 같이 sleeve punch(9)와 이방성 자석이 이루는 면에서 발생하기 쉬운 crack의 생성을 억제하는 효과가 있다. Fig. 2는 sleeve punch를 사용하지 않았을 경우 crack이 생성되는 모양을 보여주고 있다.

Fig. 3는 sleeve punch에 가하는 압력에 따른 crack의 생성 깊이를 보여주고 있다.  $Nd_{13}Fe_{2.7}B_{4.3}$ 의 조성을 갖는 합금을 급속응고하여 약 200  $\mu m$ 의 크기로 분쇄한 후 700°C의 온도에서 1.0  $ton/cm^2$ 의 압력으로 압축한다. 직경 30 mm 높이 19 mm의 원통형 동방성 자석을 직경 23 mm의 core punch(8)를 이용하여 가압하고, sleeve punch(9)의 압력을 변화시키면서 crack의 생성깊이를 조사한 결과 sleeve punch(9)에 가해지는 압력이 0.7  $ton/cm^2$  이상에서 crack의 생성이 억제되고 있음을 보여준다.

2.1.3. 면적의 감소율에 따른 압출결함 및 자기적 특성의 변화

Fig. 4는 면적 감소율(reduction ratio of area)에



- 1. stainless steel tube
- 2. adjustable heater
- 3. vacuum pump
- 4. hydrogen cylinder
- 5. Switching valve
- 6. ingot fragment
- 7. Board
- 8. ingot fragment
- 9-10. thermocouples

Fig. 6. A schematic cross-sectional view showing a tube furnace for HDDR process.

따른 crack 깊이의 변화를 보여준다. Sleeve punch에 0.8  $ton/cm^2$  압력을 가했을 경우 60% 이하의 단면 감소율에서 crack이 발생하지 않았으나, 압력을 가하지 않았을 경우에는 낮은 단면 감소율에서도 crack이 발생하였다.

직경 30 mm의 원통형 자석에 30~80의 단면 감소율이 얻어지도록 후방압출했을 때 최대 자기 에너지적의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 40% 이상의 단면감소율에서 30 MGOe 이상의 최대 자기에너지적을 갖는다. 이는 후방압출에 의해서 반지름 방향의 이방성을 갖는 고에너지 자석의 제조가 가능함을 보여주고 있다.

2.1.4. 기술 동향<sup>5)</sup>

일본의 Daido Steel Co.에서는 1989년 최대자기 에너지적(Maximum Energy Product,  $(BH)_{max}$ )이 30 MGOe 이상인 반지름 방향으로 이방성을 갖는 링 형태의 고에너지 자석을 개발하여 ND-31HR라는 제품명으로 상품화하는데 성공하였다. 이후 1992년에는 35 MGOe의 ND-35R 자석을 개발하였으며, 사용온도가 200°C인 내열성 고에너지 자석 ND-31

HR을 개발하였다.

반지름 방향의 이방성을 갖는 링형태의 고에너지 자석의 주요 응용 분야로 전기 자동차를 들 수 있다. 최근들어 환경에 대한 관심이 높아지면서 자동차로부터 배출되는 배기가스를 줄이고 환경을 보호하기 위하여 각국에서 전기자동차의 개발에 박차를 가하고 있다. Daido Steel Co.에서는 또한 외경이 225 mm에 이르는 링형태의 초대형 자석을 제조하여 전기자동차(Electrified Vehicle)의 구동 모터로 사용하고 있다. 전기 자동차의 핵심인 구동 모터는 크게 영구 자석을 이용한 DC모터와 AC유도 모터로 나눌 수 있는데, 출력이 높고 크기가 작은 영구자석형 DC모터가 기술면에서는 앞서고 있다. 그러나, 모터 제조 원가의 상당 부분을 희토류 자석이 차지하고 있어 가격 경쟁면에서 뒤지고 있어 이의 보완이 시급한 실정이다.

## 2.2. HDDR법

Mitsubishi Materials Co.에서 1990년을 전후하여 Nd-Fe-B계 자석의 새로운 제조 방법으로 개발한 HDDR(hydrogenation, disproportionation, desorption, recombination)법은 이방성을 지닌 합금 분말의 생산을 가능하게 함으로써 고에너지의 이방성 본드 자석 제조가 가능할 것으로 기대를 모으고 있다.

### 2.2.1. 제조과정

Fig. 6에 HDDR법에 의한 Nd-Fe-B계 자석의 제조 장치를 간략하게 도시하였다.<sup>4)</sup> 균질화 처리한 잉곳을 적당한 크기로 분쇄한 후 수소 분위기에서 750~950 °C의 온도로 유지하여 수소를 흡수시킨다(hydroge-

nization). 수소화 반응이 진행되면서 Nd-Fe-B계 잉곳내에서는  $NdH_2$ ,  $\alpha$ -Fe,  $Fe_2B$ 로 상분해가 일어난다(disproportionation). 수소를 흡수한 잉곳을 다시 진공 분위기로 하여 수소를 방출시키면(desorption), 재결정된 미세 결정의  $Nd_2Fe_{14}B$  강자성상이 생성된다(recombination).

이때 수소를 흡수하는 과정은 강한 발열반응(exothermic reaction)이며, 수소를 방출하는 과정은 강열한 흡열반응(endothermic reaction)으로 제조상에 있어 자기적 특성을 저하시키는 요인으로 작용하고 있다.<sup>6)</sup>

HDDR법에 의해 자기적 특성을 높이기 위해서는 수소를 흡수 및 방출하는 과정에서 방향성을 갖도록 미세 조직을 제어하는 것이 관건이다. 현재는 Cd, Ga, Zr, Nb 등과 같은 합금원소 첨가에 의해서 이방성을 얻고 있다.<sup>6-8)</sup> 수소화 반응에 의한 합금의 이방화 기구는 아직 정확히 규명되지 않았으나, 합금원소 첨가에 의해서  $Nd_2Fe_{14}B$ 상을 안정화시키기 때문으로 알려져 있다. 이는 수소화 반응(HD)시 안정화된  $Nd_2Fe_{14}B$ 상이 수소화 반응이 진행된 후에도 잔류하고 수소를 방출하는 과정에서  $Nd_2Fe_{14}B$ 상의 핵으로 작용하여 이방화를 조장한다는 것으로 보고되고 있다. 그러나, 이 현상만으로 HDDR법에 의한 이방화 기구를 설명하기에는 다소 미흡한 감이 있으며, 보다 정확한 이방화 기구를 규명함으로써 HDDR에 의한 Nd-Fe-B계 합금 분말의 이방성을 높여 보다 우수한 자기적 특성을 얻을 수 있을 것으로 예상된다.

### 2.2.2. HDDR 본드 자석의 자기적 특성

Table 1. Magnetic properties of magnequench MQ-type powders and bonded magnets<sup>9)</sup>

	Magnequench product	Residual induction $B_r$ (kG)	Coercive force $H_c$ (kOe)	Intrinsic coercivity $H_{ci}$ (kOe)	Energy product (BH) <sub>max</sub> (MGOe)	Temperature coefficient	
						$B_r$ to 100°C (%/°C)	$H_{ci}$ to 100°C (%/°C)
Powder	MQP-A	7.6	6.3	15.0	12.0	-0.13	-0.40
	MQP-B	8.2	5.7	9.0	12.0	-0.105	-0.40
	MQP-C	7.5	6.3	16.0	12.0	-0.07	-0.40
	MQP-D	8.0	6.5	10.0	12.5	-0.07	-0.40
Bonded magnets	MQ1-A 9H	6.3	5.6	15.0	9.0	-0.13	-0.45
	MQ1-B 10	6.9	5.3	9.0	10.0	-0.105	-0.40
	MQ1-C 9H	6.3	5.6	16.0	9.0	-0.07	-0.40
	MQ1-D 10	6.8	5.7	10.5	10.0	-0.07	-0.40

**Table 2. Magnetic properties of bonded magnets from HDDR powders<sup>4)</sup>**

Sample	Magnetic properties of bonded magnet		
	Residual magnetic flux density Br (kG)	Coercivity iHc (kOe)	Maximum energy product (BH) <sub>max</sub> (MGoe)
Bond magnets of the present invention			
No. 1	8.8	15.2	17.5
No. 2	9.0	15.0	18.1
No. 3	9.2	14.5	18.7
No. 4	9.1	14.8	18.4
No. 5	8.8	13.6	17.0
No. 6	8.7	13.4	16.2
No. 7	9.1	13.0	16.8

수지자석용 Nd-Fe-B 급속응고 합금 분말을 독점 공급해온 General Motors Co.의 MQ-type 분말과 이를 이용한 본드 자석의 자기적 특성을 Table 1에 정리하였다.<sup>9)</sup> 급속응고 분말을 이용한 본드자석의 최대 자기에너지적이 10 MGoe 정도인데 비하여 Table 2에 나타난 바와 같이 HDDR법으로 제조된 합금분말을 이용한 본드 자석의 최대 자기에너지적은 16 MGoe에서 18 MGoe 이상으로 높은 값을 보이고 있다.<sup>4)</sup>

그러나, 0~100°C 구간에서 고유 보자력의 감소율이 MQ-type 본드자석의 경우 0.4%/°C인 반면 HDDR법에 의해서 제조된 본드자석이 0.5%/°C로 열적 안정성면에 있어서는 급속응고에 의한 MQ-type의 자석에 비하여 다소 낮다. 이는 HDDR 자석의 평균입도가 0.3 μm로 급속응고한 MQ-type 자석에 비하여 크기 때문이다.

### 2.2.3. 기술동향<sup>1)</sup>

Mitsubishi Materials Co.는 HDDR법에 개발로 Sumitomo Special Metals Co. 및 General Motors Co.과 3자간의 cross liscence를 이끌어내 합금의 조성, HDDR 분말의 제조, HDDR 자석을 생산 및 판매할 수 있는 권리를 갖게 되었다. Mitsubishi Materials Co.는 1986년 미국에 자회사인 Neomet Co.를 설립하고, 1993~1994년에 HDDR 프로세스에 대한 기술 이전을 실시하여 1995년 30 ton 규모의 분말을 생산하였다.

HDDR법은 제조공정의 어려움과 생산량의 제약으로 대량 생산에 여러가지 문제점이 지적되고 있으나, 이방성합금 분말의 현생산 규모를 30 ton에서 60 ton 이상으로 높이고, 입도조절, 특성의 다양화 등을 통하여 보다 경쟁력 있는 제품을 생산하기 위한 노력이 진행중이다.

## 3. 결 론

본고에서는 급속응고 합금 분말을 이용한 고에너지 이방성 제조방법인 후방압출(backward extrusion)과 수소를 이용한 HDDR법에 대하여 그 제조 방법상의 특징 및 현 기술 개발 동향에 대하여 알아보았다. 소결법과 급속응고법으로 대표되는 Nd-Fe-B계 자석 시장에서 꾸준한 기술 개발 노력을 통하여 Daido Steel Co.와 Mitsubishi Materials Co.는 나름대로 경쟁력 있는 기술을 개발함으로써 cross liscence를 이끌어 내는데 성공하였다. 또한 대만은 이렇다할 고유 기술을 보유하지 못한 상태에서 중소기업 중심으로 급속응고 합금 분말을 이용한 본드자석의 생산에 주력한 결과 각종 컴퓨터 주변기기 및 소형 모터에 사용되는 본드 자석에 있어 우수한 가격 경쟁력을 갖추고 있다.

Nd-Fe-B계 자석이 보다 다양한 분야에 적용되기 위해서는 아직도 많은 연구의 여지가 남아있다. 향후 Nd-Fe-B계 희토류계 자석의 주요 응용 분야로 떠오르고 있는 자동차용 각종 모터, 발전기의 부품으로 사용하기 위해서는 150°C 이상의 온도에서 자기적 특성을 유지할 수 있도록 열적 안정성 및 내식성 개선이 필수적이며, 제조 공정을 개선함으로써 제조 원가를 낮추기 위한 노력도 기업을 중심으로 활발히 진행되고 있다.

2003년에 이르러 Nd-Fe-B계 영구자석과 관련된 주요 합금조성 및 제조방법에 관련된 주요 특허가 대부분 해제되어 우리나라에서도 Nd-Fe-B계 자석의 생산이 가능할 것으로 보인다. 그러나, 우리나라에 있어 Nd-Fe-B계 희토류 자석의 기술력과 응용 능력은 초보적 단계를 벗어나지 못하고 있어 특허 해제 이후에도 경쟁력을 갖춘 독자 생산이 어려울 것으로 판단된다.

최근들어 개인용 컴퓨터의 폭발적인 수요 증가와 정보 통신 산업의 혁신적 발전등 영구자석 관련 산

업은 하루가 다르게 성장하고 있어 시장도 크게 확대될 전망이다. 2000년대에 이르면 전세계 영구자석 시장의 40% 이상을 희토류계 자석이 차지할 것으로 보인다. 앞으로 가석화될 기술 개발에 있어 Nd-Fe-B계 자석은 각종 기기의 소형화 및 고성능화에 있어 중요 역할을 할 것으로 예상되며, 이의 안정된 공급을 통한 관련 산업의 경쟁력을 높이기 위해서도 우리나라의 실정에 맞는 기술 개발 노력이 시급한 실정이다.

### 참 고 문 헌

1. M. Sagawa, S. Fujimura, M. Togawa, and Y. Matsuura: J. Appl. Phys., **55** (1984) 2083
2. J. H. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee and P. E. Pinkerton: J. Appl. Phys., **55** (1984) 2078
3. Japan Patent, JP 95600/89.
4. Japan Patent, JP 349934/91.
5. Yasuaki Kasai: Proceedings of 9th International Conference for Magnet Producers, Users, and Raw Material Suppliers, San Diego, California, U. S.A. (1995)
6. H. Nakamura, R. Suefuji, S. Sugimoto, M. Okada, M. and M. Homma: J. Appl. Phys., **76**, (1994) 6828
7. A. Fujita and I. R. Harris: IEEE Trans. Magn., **29** (1993) 2803.
8. A. Uehara, H. Tomijawa and S. Hirosawa: IEEE Trans. Magn., **29** (1993) 2770.
9. Brochure of Magnequench, Delco Remy.
10. M. Mackey, Thomas, K. Morimoto and N. Komada: Proceedings of 9th International Conference for Magnet Producers, Users, and Raw Material Suppliers, San Diego, California, U.S.A. (1995)