



열처리 온도에 따른 NdFeB계 자석의 탈자 및 분별 연구

김병준^a, 박익근^b, 김용성^{b*}

Study on the Demagnetization and Classification of NdFeB Magnets According to Different Heat Treatment Temperatures

Byeong Jun Kim^a, Ik Keun Park^b, Young Sung Kim^{b*}^a Graduate School of NIDE Fusing Technology, Seoul National University of Science & Technology^b Seoul Tech NDT Research Center, Seoul National University of Science & Technology

ARTICLE INFO

Article history:

Received	9	February	2021
Revised	18	February	2021
Accepted	25	February	2021

Keywords:

Recycling
Demagnetization
Classification
NdFeB
Magnet
Heat treatment

ABSTRACT

In this study, demagnetization heat treatment conditions were studied for recycling and reuse of waste NdFeB magnets. The specimens used four different Nd magnets of N, H, UH and AH grades. To investigate the heat treatment conditions of a Nd magnet, a thermal flow computational simulation was performed to determine the exact temperature change of the magnet specimen according to the heat treatment time change at an ambient temperature inside a heat treatment furnace. It was determined that the content of elements existing inside the magnet, such as expensive heavy rare earths Dy and Tb, could be predicted by examining the rate of decrease in magnetic flux density at each heat treatment temperature.

1. 서론

1.1 연구배경

희토류 금속은 반도체, 스마트폰, 태양광, TV, 의료기기 등 다양한 산업분야에 필수적으로 쓰이는 첨단소재로 이름에서 알 수 있듯이 희소성이 높은 중요한 자원이다. 희토류 금속은 원자번호 57~71번의 15개 원소와 스칸듐과 이트륨을 합한 17개 원소를 총칭하며, 물질의 화학적 성질이 비슷해 분리가 어려워, 정제하기도 어렵다. 국내에서는 생산되지 않고, 전 세계 매장량의 48.4%를 중국이 차지하고 있으며, 전 세계 생산량 비중도 2011년 기준 97%로 대부분을 차지하고 있다. 희토류의 공급이 중국에 편중되어 있는 탓에, 수출 규제를 통한 공급 불안과 자원의 무기화는 매우 치명

적이다. 때문에, 희토류를 대체 또는 저감하는 기술 연구가 필요하다. 실제로 Nd₂Fe₁₄B자석(=Nd자석)에 투입하는 희토류인 Nd와 Dy를 저감하려는 연구가 활발히 이루어지고 있다. Nd를 상대적으로 저가인 Ce와 La로 대체하거나, 아예 희토류를 대체하여 Fe-N계, Fe-Ni계, Cu를 대량으로 사용하는 등의 연구가 진행 중이다. 하지만, 대부분 가격 경쟁력이나, Nd자석에 비해 성능이 떨어지는 등의 문제로 상용화는 요원한 실정이다. Nd와 Dy의 가격이 폭등하고 있는 반면, 이들 희토류의 자원순환 과정이 국내에서는 거의 일어나지 않고 있다. 당장에 대체할 수 있는 방안이 없는 상황에서 희토류 자원의 재활용 및 재사용에 대한 연구가 더욱 필요한 실정이다^[1,2].

한편, HEV 차량 1대에는 약 1.61 kg의 Nd자석이 냉장고나 세

* Corresponding author. Tel.: +82-2-970-6804

E-mail address: youngsk@seoultech.ac.kr (Young Sung Kim).

탁기, 에어컨과 같은 대형가전제품의 모터에도 400~500 g 정도 포함되어 있다는 조사결과가 있다. 그러나 이를 수거하고 해체하는 업체에서 희토류자석이 포함된 부품은 대부분 전기로에서 고철을 회수하는 방식으로 처리하고 있는 실정이다. Nd자석이 높은 자속밀도를 갖고 있어 모터에 강하게 부착되어 분리/해체가 어렵기 때문에, 전기로에서 통상 500°C 이상 고온 열처리로 탈자하고 있다. 고온 가열 작업은 비용의 상승뿐만 아니라, 작업장의 안전 등의 Nd자석 회수의 큰 문제점으로 지적된다. 때문에, 안전하면서도 비용이 저렴한 탈자 방법이 필요하다^[1].

Nd자석은 높은 자속 밀도를 갖고 있지만, 다른 영구 자석에 비해 낮은 큐리 온도를 갖고 있어, 자기적 성능의 열화가 온도 상승에 매우 민감하다. 자기적 성능 열화에는 보자력과 자속밀도의 감소가 있으며, 보자력의 성능 감소율이 4-6배 더 크기 때문에 내열성을 높이기 위해서는 고보자력이 필수적이다^[3]. 통상 중희토류인 Dy와 Tb를 Nd자석의 고유 보자력 값을 향상시키기 위해 첨가한다^[4-7]. Dy와 Tb의 함량을 늘림으로써, Nd자석의 내열성을 높이고 최대사용온도를 증가 시킬 수 있다. 이때, 최대사용온도를 기준으로 내열 등급이 나뉜다.

이 내열 등급은 해당 온도까지 자기적 성능 열화가 일어나지 않는 것을 의미하고, 동시에 Dy와 Tb의 함량이 어느 정도인지를 예측할 수 있는 기준이 될 수 있다. Nd자석은 자속 밀도가 높기 때문에 수거 및 해체 시 작업의 용이성을 위해서 자기적인 성질은 없애는 탈자화를 반드시 수행해야 한다. 탈자에는 열을 가하는 방식과 전기적인 방식 두 가지가 있다. 전기적인 방식은 자석에 자기장을 걸어주는 방식으로 자계의 방향을 번갈아 바꿔주면서 자계 강도를 서서히 약하게 걸어주며 자석의 잔류자기를 0으로 만든다. 열을 가하는 방식은 자석이 자성을 완전히 잃어버리는 큐리 온도까지 열을 가하여 탈자하는 방식이다. 전기적인 방식은 강력한 전원이 필요하여 설비도 비싸고 전기세 등의 비용이 많이 든다. 때문에 수거업체에서는 간편하게 토치나 전기로를 이용해서 고온 가열하여 탈자하는 방법을 주로 사용한다. 따라서 현재까지 탈자 열처리 시, 열처리로의 분위기 온도와 실제 Nd자석에 인가된 열에 의한 온도의 차이를 고려한 열처리 조건의 연구가 이루어진 적이 없다.

한편, 고온 가열 탈자의 경우 앞서 언급한대로 비용과 작업장 안전의 문제도 있지만, Dy와 Tb의 함량이 높은 내열 등급의 Nd자석과 일반 Nd자석을 구분할 수 없는 문제점도 있다. 고온으로 탈자할 경우, 내열 등급에 상관없이 모두 탈자되어 자기적 성능 열화 차이를 확인 할 수 없고 오로지 탈자한 Nd자석을 조성 분석을 해야만 구별 할 수 있다. 현장에서는 Nd자석의 등급을 구분하기 위해 일일이 분석을 통해 자석을 분별 처리하기는 사실상 어렵다. 이는 희토류의 수급이 중요한 현 시점에서 기껏 회수한 희토

류를 고철로 내다버리는 불합리한 상황이다. 또한, Nd자석 내부에 존재하는 Nd-rich상이 산화가 잘되는 성질이 있어^[6], 이를 방지하기 위해 Nd자석 표면에 도금층을 형성하는데, 고온 탈자시에는 보호용 도금층과 Nd자석이 산화된다. 따라서 Nd자석을 산화없이 탈자할 경우 재착자하는 것만으로 Nd자석을 재사용하는 것이 가능하다. 또한 Nd자석의 사용 온도별 탈자열처리를 연구하면 자석 내부에 포함된 Nd, Dy, Tb 등의 희토류를 추출하여 재원료화하는 방법보다 시간, 비용, 환경적으로 훨씬 경제적인 것이라 예상된다.

따라서 본 연구에서는 Nd자석의 정확한 탈자 열처리 조건을 확보하기 위해서 열처리로의 분위기 온도와 실제 자석의 온도에 어떻게 영향을 미치는가에 대한 전산모사를 통해 연구하였다. 또한, 탈자 열처리 조건의 제어를 통해 현재 사용되는 각 등급의 Nd자석의 분별을 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 시료

NdFeB자석은 상업적으로 최대사용온도에 따라 등급을 분류하며 동일 등급 내에서는 자기적인 특성에 따라 숫자를 표기하여 더 세밀히 분류한다. 예를 들어, N40H와 N50H자석의 경우, 둘 다 최대 사용 온도가 120°C이며, 숫자가 큰 N50H가 자기적인 특성(자속 밀도, 보자력 등)이 더 우수하다. N등급은 가장 일반적인 Nd자석이며, 최대사용온도가 80°C로 내열성이 매우 떨어진다. Dy와 Tb를 첨가하여 내열성을 높여 내열성을 높인 M, H, SH, UH, EH, AH 등급이 있으며, 본 실험에 사용한 자석에 대한 등급을 Table 1에 표기하였다.

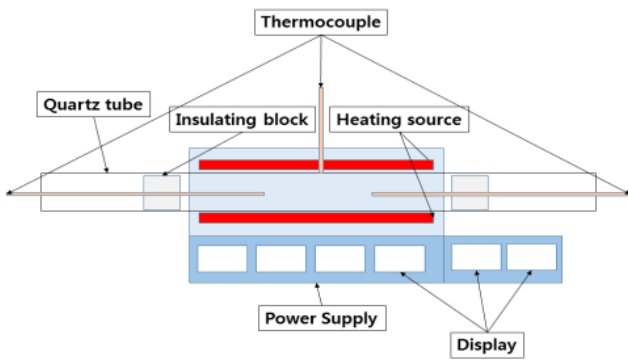
본 연구에서는 N등급(N35), H등급(N48H), UH등급(N38UH), AH등급(N33AH) 총 4개의 서로 다른 등급의 Nd자석을 시료로 사용하였다.

2.2 미세구조 분석 및 성분분석

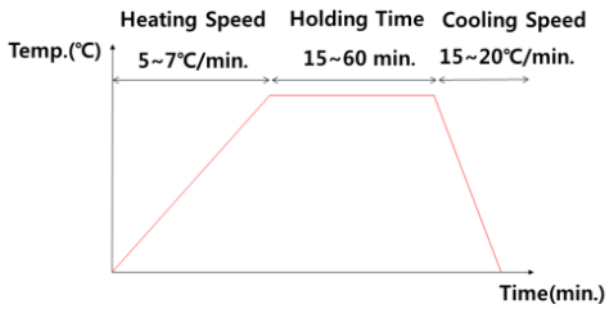
실험에 사용되고 있는 다양한 종류의 Nd자석의 표면보호를 위한 도금층과 품위에 따른 조성을 분석하기 위해서 광학현미경과 고분해능주사전자현미경(high resolution field emission scanning electron microscope: HRFESEM) 모델 SU8010 및 에너지 분광분석기(energy dispersive x-ray spectroscopy: EDS)를 사용하여 분석하였다.

Table 1 Heat resisting temperatures on each grade of Nd magnets

Grade	N	H	UH	AH
Max operating temperature (°C)	80	120	180	230



(a) Quartz tube furnace



(b) Heat treatment pattern

Fig. 1 Nd magnet demagnetization heat treatment

2.3 열처리 실험

열처리는 Fig. 1(a)의 석영 관상로를 사용하였다. 로 내부의 정확한 온도를 확인하고자 석영관 양 끝단에 이동이 용이한 열전대 센서(thermocouple)를 설치하였다. 관상로 내부의 온도가 설정한 온도에 도달하면, 관의 한쪽 끝 마개를 열어, Nd자석이 담긴 알루미늄 보트를 장입하고, 다시 마개를 닫았다.

장입된 자석의 열처리는 Fig. 1(b)와 같은 조건으로 수행하였다. 열처리 온도에 도달한 순간부터 열처리 유지시간을 측정하였으며, 이때 열처리 설정온도와 로내부의 실제 온도 편차는 ±2°C 이내로 제어되었다. 열처리 유지시간이 끝나면, 관상로의 전류 공급을 중단하고, 비열원부로 이동하여 공랭하였다.

2.4 열처리 시스템의 전산모사

본 연구에서 열처리 시, 로 내의 온도는 열전대센서를 통해 직접 측정이 가능하지만 열원에서 실제 자석에 인가되는 열이 시간변화에 따라 어떻게 온도변화에 영향을 미치는지 측정이 용이하지 않다. 따라서 열처리 로 내부에서 온도변화에 따라 실제 Nd자석 시편의 온도변화거동을 확인하기 위해 Solidworks premium 2020 SP 3.0 소프트웨어를 통해 열처리 전산모사를 진행하였다.

전산모사의 모델은 Fig. 2에 나타내었다. 초기 온도는 20°C이고, 가열은 석영관과 맞닿아 있는 로 내부 벽에서 100~400°C까지 50°C 간격으로 Nd자석의 큐리 전과 후 범위에서 수행하였다.

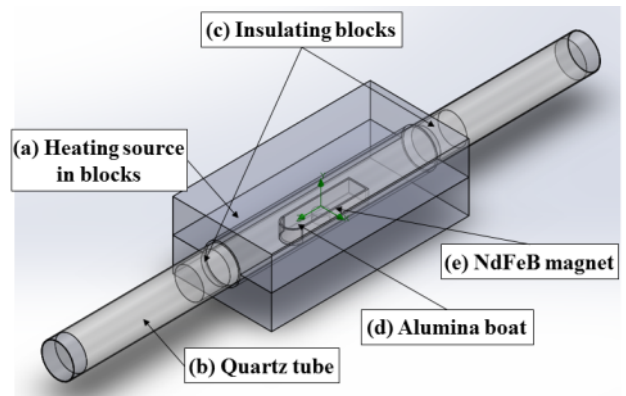


Fig. 2 Computer simulation model for heat flow analysis in furnace interior and Nd magnet specimen

본 실험에서 열처리로 내부에서 자석시편의 직접적인 온도를 확인하기 어렵기 때문에 전산모사를 통해 샘플의 시간변화에 따른 온도 변화를 계산하였다. 이 때, 고려한 방정식은 열유체의 연속방정식인 (1)식, 열의 운동방정식 (2)식과 열전달방정식 (3)식을 사용하여 시편의 온도를 계산하였다^[8-10].

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho V) = 0 \tag{1}$$

$$\rho g - \nabla p + \nabla \cdot \tau_{ij} = \rho \frac{dV}{dt} \tag{2}$$

$$\rho c_v \frac{dT}{dt} = k \nabla^2 T + q \tag{3}$$

- | | |
|------------------------|---------------------|
| ρ: 밀도 | c _v : 비열 |
| t: 시간 | T: 온도 |
| V: 속도 | k: 열전도율 |
| τ _{ij} : 점성응력 | q: 열원 |

이 때 경계조건은 관상로의 열원 Fig. 2(a)로 석영 관상로 Fig. 2(b)를 감싸고 있는 내화벽돌부의 안쪽 부분으로 한정했다. 내화벽돌로 둘러싸인 석영 관상로에서 접촉 열원부의 양단에 Fig. 2(c)의 절연체로 단열하였다. 설정한 열처리 온도가 유지될 때, Fig. 2(d)의 알루미늄 보트에 Fig. 2(e)의 Nd자석 시편이 장입된다. 시편의 초기 온도는 20°C이고, 전산모사 시간은 7200초로 설정하였다.

열전달을 위한 유체는 공기를 사용하였으며, 전산모사에서 사용된 재질은 Table 2에 나타내었다.

2.5 자기적 특성 분석

열처리한 후, Nd자석의 자기적 특성을 확인하기 위해, (주)Kanetec의 Tesla meter TM-601 제품으로 자석의 자속밀도를 측정하였다. 자석의 차자 방향의 중심부를 기준으로 등간격으로 3곳의 자속밀도 Fig. 3과 같이 측정하고, 그 평균값을 측정값으로

Table 2 Material properties

	Density (kg/m ³)	Thermal conductivity (W/m/K)	Specific heat (J/kg/k)
NdFeB magnet	7800	9	440
Alumina boat	3960	30	850
Insulating block	2300	1.4949	877.96
Quartz tube	2200	2	700
Heating source in blocks	700	0.27	837

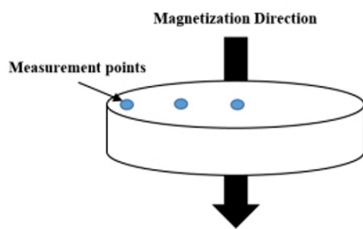


Fig. 3 Magnetization direction in Nd magnet specimen and the positions of magnetic flux density measurement

로 하였다. 열처리 전과 후의 Nd자석에서 자속밀도 변화를 각각 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Nd자석의 도금부와 모재부 분석

Nd 자석은 통상 열 및 산화에 취약한 특성을 지니고 있다. 본 연구에서는 Nd자석의 완전탈자를 위해 큐리 온도 이상인 300도에서 열처리를 수행하였다. 이때 자석 표면도금층의 변색 여부에 대한 산화의 검토와 도금층의 두께 및 모재부의 성분분석을 Fig. 4와 같이 수행하였다. Fig. 4(a)는 Nd자석 도금부와 모재부의 경계면을 분석한 것이며, Fig. 4(b)는 해당 경계면을 line profile로 분석한 것이다. 모재부에는 Fe, Dy, Nd, Pr이 혼합된 상태로 존재하고, 도금부는 Ni-Cu-Ni의 3개 층으로 구성되어 있다. 도금부는 각각 5.73, 3.3, 4.33 μm로 도금부 전체 두께는 약 14 μm이었다. Nd자석 표면도금층의 변색은 일어나지 않았고, 조성 분석결과 자석 내부에 산화 또한 이루어지지 않은 것으로 판단된다.

Nd자석은 높은 자속 밀도를 갖고 있지만, 다른 영구 자석에 비해 낮은 큐리 온도를 갖고 있어, 자기적 성능의 열화 온도를 높이기 위해 중희토류인 Dy와 Tb과 같은 원소를 첨가한다. Dy와 Tb의 함량을 조절함으로써, Nd자석의 자기적 특성과 내열 등급이 나뉜다. 본 연구에 사용한 자석의 성분을 분석한 결과를 Table 3에 정리하였다.

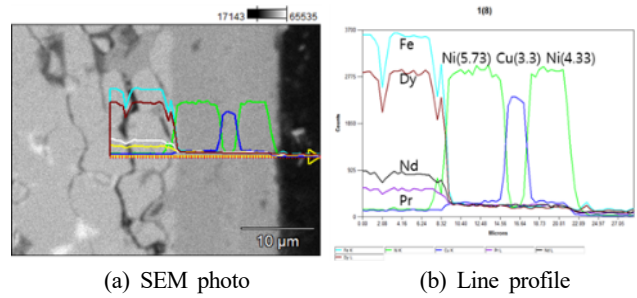


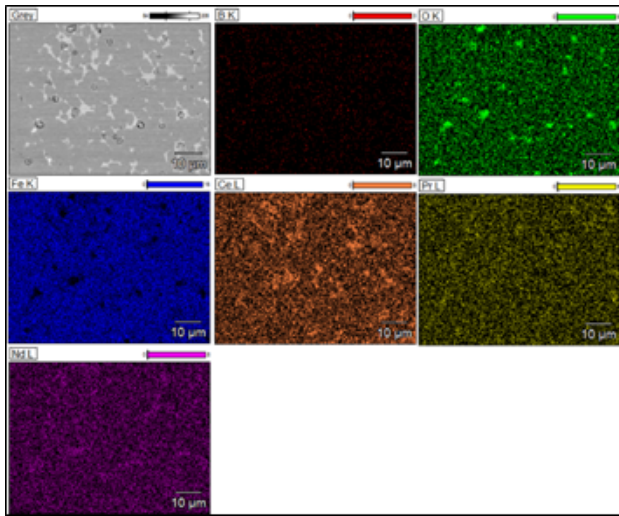
Fig. 4 Analysis of base material layer and plating layer of Nd magnet

Table 3 Composition analysis result in each grade of Nd magnet

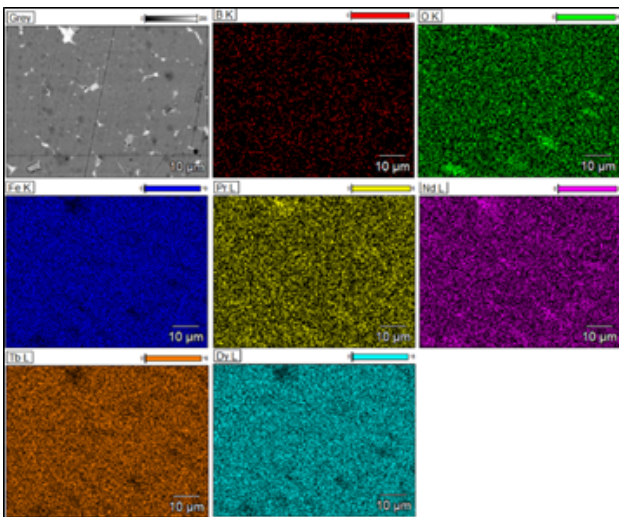
Grade	Main elements and rare earth contents (%)							
	Fe	B	O	Nd	Ce	Pr	Dy	Tb
N	69.79	1.44	1.04	9.99	13.87	3.87	-	-
H	72.41	1.96	1.63	19.41	-	4.03	0.56	-
UH	67.18	1.55	2.25	20.61	-	6.47	0.68	1.27
AH	67.01	1.31	1.20	14.83	-	3.39	11.20	1.06

N등급의 경우, Dy와 Tb는 함유하지 않으며 Ce 13.54%, Pr 3.44%, Nd 9.28%의 희토류로 구성되어 있다. Ce는 전통적인 Nd 자석의 구성 성분은 아니며, 희토류 핵심 원소인 Nd저감을 위해 자기적인 특성에 영향을 미치지 않는 범위 내에서 함유된 것으로 판단된다^[2]. H등급의 경우, Ce와 Tb는 포함되지 않았으나, Nd자석에 Dy 0.56%의 희토류를 포함하고 있다. 이는 H등급은 120°C로 낮은 등급의 내열 자석이기때문에, Dy의 함량이 적은 것으로 보인다. UH등급은 H등급보다 희토류의 비중이 높으며, 특히 Tb가 추가되어 사용 온도가 H등급보다 더욱 높은 것으로 판단된다. AH등급은 Nd의 비중이 다른 내열 자석보다 줄어들었지만, Dy 함량이 11.20%로 매우 많이 함유되어 있다. 사용 온도가 높은 등급의 Nd 자석일 수록, Dy와 Tb의 함량이 높은 것을 알 수 있다. EDS로 Nd자석의 모재부의 조성을 등급별로 분석한 결과 H, UH, AH와 같은 내열특성이 우수한 고품질의 자석일수록 중희토류 성분인 Dy와 Tb 함량이 증가함을 확인할 수 있었다.

Fig. 5는 Nd자석 내부에서 각 원소들의 분포를 확인하기 위해 자석 모재부를 EDS mapping 분석한 결과이다. N등급, H등급, UH등급, AH등급의 Nd자석들 중에서 N등급과 AH등급의 EDS mapping 분석하였다. N등급에서 일부 O가 밀집한 부분에 Nd 성분이 밀집한 경향을 보였다. 이는 상용되는 NdFeB자석에는 NdFeB에 대부분을 차지하는 Nd-rich층 사이에 Nd₂O₃의 산화물층이 일부 존재하므로 Nd산화물이 검출된 것으로 판단된다^[11]. 그 외 성분들은 두 등급 모두에서 균질하게 분포되어 있음을 보였다.



(a) N grade Nd magnet



(b) AH grade Nd magnet

Fig. 5 EDS mapping images on cross-sectional area

3.2 열처리 조건 및 전산모사

열처리 조건에 따라 로 내부의 시편의 실제적인 온도를 온도 센서로 직접 측정하는 것은 어렵다. 따라서 열처리로 내부의 일정온도에서 시간변화에 따른 시편의 온도를 정확하게 예측하기 위해 전산모사를 하였다.

본 연구에서 전산모사는 석영 관상로를 100에서 400°C까지 50°C간격으로 승온시킨 후, $\Phi 20 \times 10$ t 크기의 AH등급 Nd자석을 장입하였다. 이때, 장입시간을 1분 간격으로 120분 동안 열처리로 내부의 분위기 온도를 실제 측정하였으며, 이때 Nd자석 시편의 온도를 전산모사로 계산하였다.

열처리 시간 변화에 따른 열처리로 내부온도 및 시편의 온도 변화 결과를 Fig. 6에 비교하여 나타내었다.

Fig. 6(a) 100°C 열처리 시, 열전대센서로 측정된 로 내부의 실제 온도는 32분이 경과했을 때 설정온도에 도달했다. Fig. 6(b)

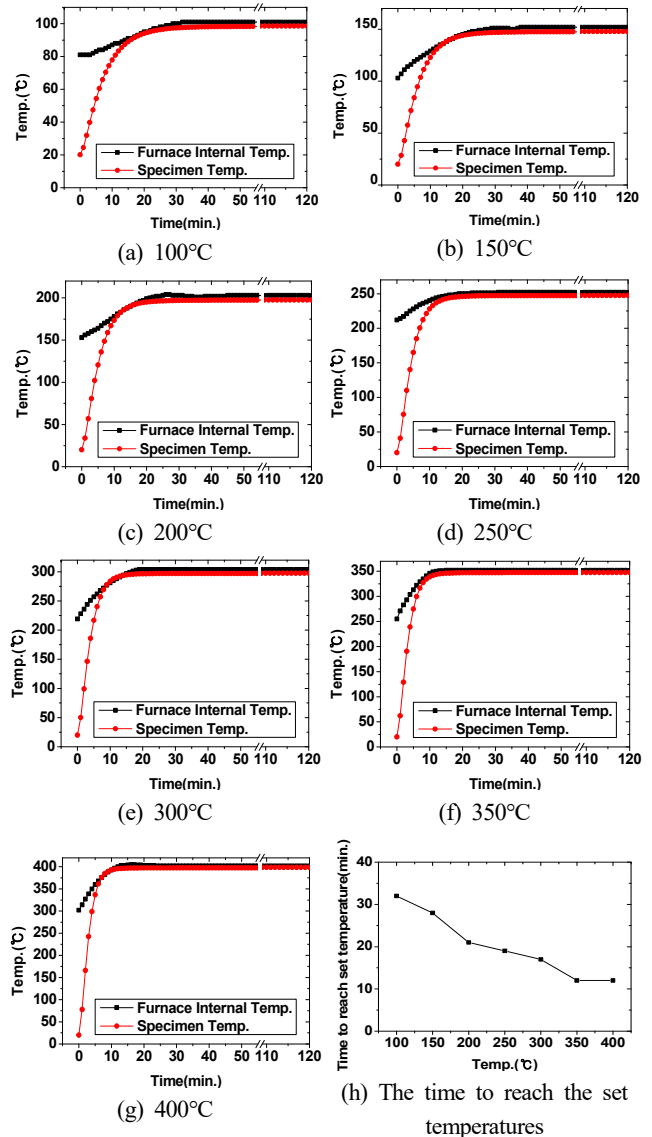




Fig. 6 Internal temperature change of furnace and temperature change of specimen calculated by computer simulation according to the heat treatment time

150°C에서 로 내부의 설정온도 도달시간은 28분, 200°C에서는 21분, 250°C에서는 19분, 300°C에서는 17분, 350°C와 400°C에서는 12분이 경과한 시점에서 로 내부의 온도가 설정온도에 도달했다. Fig. 6(h)에 설정온도와 도달시간을 나타내었다. 열처리 설정 온도가 상승함에 따라, 설정온도에 도달하는 시점이 빨라진다. 이는 열전도를 나타내는 Fourier 법칙에 기인한 것으로 아래 식(4)에 나타내었다^[8].

$$Q' = -kA \frac{\Delta T}{\Delta x} = \frac{Q}{dt} \quad (4)$$

- Q': 열전달률
- k: 열전도율
- A: 단면적
- T: 온도
- t: 시간
- Q: 열량

Table 4 Specimen used in computational simulation for mass effect examination

Shape		
Volume (mm ³)	530	3141
Weight (g)	4	24

단위 시간당(dt) 전도되는 열에너지(Q)는 두 물체(시편과 열원)의 온도차(ΔT)에 비례한다. 때문에, 열처리 온도(열원)가 높을수록 시편과 열원의 온도 차이(ΔT)가 증가하여, 열전달률이 증가하고 짧은 시간에 보다 높은 온도 상승이 나타나 설정온도에 도달시간이 짧아지는 것으로 판단된다. 100°C에서 설정온도 도달시간 32분으로 가장 느리므로 열처리 시간 30분은 시편에 열이 가해지기에 충분하다고 판단된다.

3.3 열처리 시편의 질량 효과(Mass effect) 비교 전산모사

열처리시 Nd자석의 크기 및 질량에 따라 열처리시 설정온도에 도달하는데 걸리는 시간의 변화가 예상된다. 이때, 질량효과를 검토하기 위해 사용된 시편의 정보를 Table 4에 나타내었다.

질량 효과를 상대 비교하기 위해 질량이 가장 큰 시편과 작은 시편을 각각 설정온도 100~400°C 범위에서 100°C 간격으로 시간변화에 따른 온도 변화를 계산하여 Fig. 7에 비교하였다.

이들 결과에서 일정온도까지 도달하는데 걸린 시간의 그래프에서 온도×시간의 면적을 비교하였다. 이때 이들 면적을 정성적인 열량으로 가정하여 판단하였다.

Fig. 7(a)의 100°C에서 동일 온도와 시간 변화량에 대한 두 시편에서 단위 면적 차이는 90으로 가장 높았다. Fig. 7(b)의 200°C에서 온도와 시간 변화량에 대한 단위 면적 차이는 79.5, Fig. 7(c)의 300°C에서 온도와 시간 변화에 대한 단위 면적 차이는 65, Fig. 7(d)의 400°C에서 온도와 시간 변화에 대한 단위 면적 차이는 53으로 열처리 설정 온도가 증가함에 따라 질량이 큰 시편과의 단위 면적 차이가 증가하였다.

이는 시편이 동일한 비열을 가지고, 동일한 열량이 가해지는 상황에서 질량이 큰 시편이 온도 상승에 필요한 전도에 의한 열량이 더 크기 때문에 질량 효과를 보인 것으로 판단된다.

이상의 결과로 판단해보면 탈자를 위한 열처리 시간은 일정온도에서 20분 이내에서 질량효과를 나타내므로 30분이면 적절한 것으로 판단된다.

3.4 열처리 온도에 따른 자기적 특성 변화

앞서 검토한 열처리 실험 조건에 따른 시편의 정확한 온도를 전

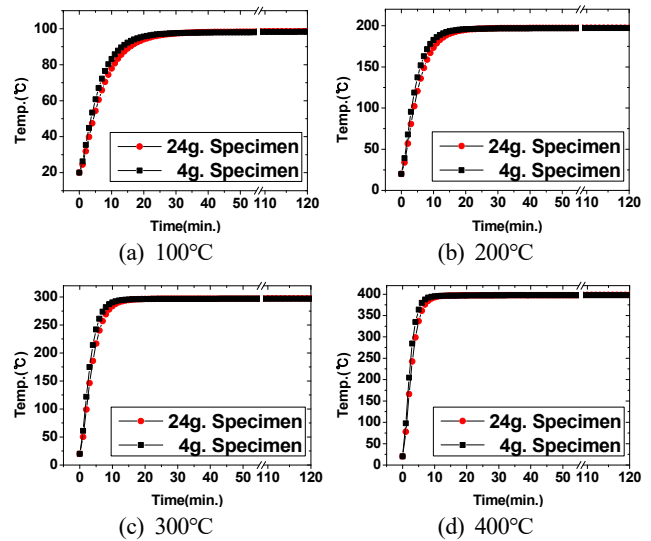


Fig. 7 Temperature change of the specimen calculated by computer simulation according to the heat treatment time change of two specimen of different masses at the set temperature

산모사로 확인하였다. 또한, 시편의 무게 차이를 고려한 질량효과를 동시에 고려하여 최종 열처리 시간을 30분으로 설정하였다. 자석의 자속밀도의 감소는 시간의 경과에 의한 영향보다는 온도변화의 영향이 지배적이므로 본 연구에서 열처리 시간 변화에 따른 영향은 고려하지 않았다^[12,13].

열처리 온도 변화에 따른 시편의 자기적 특성 분석을 수행하였다. Nd자석을 N등급부터 H, UH, AH로 각 등급별로 100~400°C까지 50°C 간격으로 열처리하였다. 온도 상승에 따른 Nd자석의 자속 밀도 변화를 Fig. 8에 나타내었다.

Nd자석의 등급이 N등급에서 H, UH, AH등급으로 높아질수록, 자속밀도가 감소하기 시작하는 온도가 각각 100, 150, 200, 250°C로 높게 나타났다. 이는 Nd자석의 조성 분석결과인 Table 3에서 알 수 있듯이, 높은 등급일수록 Dy나 Tb 함량이 높아 보자력과 내열성이 향상되었기 때문이다^[4-7].

한편, 자속밀도의 감소가 시작하는 온도는 Nd자석의 등급마다 다르지만, 자속밀도가 0이 되어 탈자되는 큐리 온도는 300°C 부근으로 나타났다. 이는 큐리 온도가 NdFeB계 자석 재료의 고유한 물성값이기 때문에, 첨가원소의 효과는 큐리 온도보다 자석의 내열성을 향상시키는데 기여한 것으로 판단된다. 열처리 온도에 따른 Nd자석 등급별 시편의 자속밀도 변화 비를 Fig. 9에 나타내었다.

N등급 Nd 자석의 자기적 특성 변화는 100°C에서 초기 대비 51%, 150°C에서 77%, 200°C에서 91%의 자속밀도가 감소하였다. 250°C에서는 완전히 탈자되어 200~250°C 사이에 큐리 온도가 존재하는 것으로 판단된다. Table 3의 조성 분석결과에서

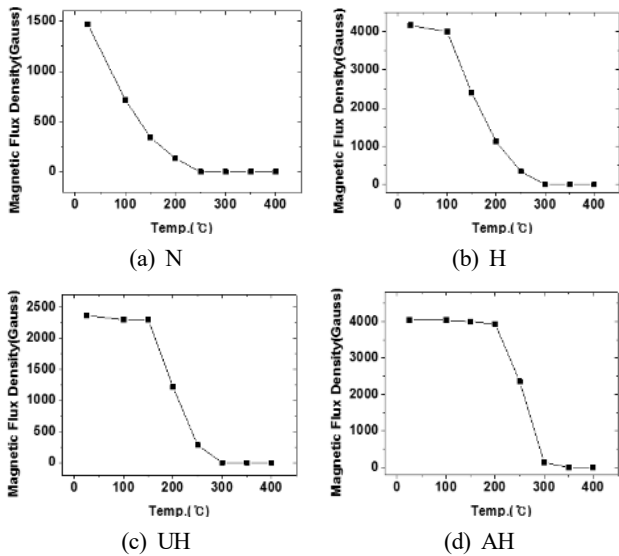


Fig. 8 Change of magnetic flux density in Nd magnets by grade according to the change of heat treatment temperatures

알 수 있듯이 내열성과 보자력을 높여주는 Dy, Tb과 같은 중희토류 원소가 전혀 함유되지 않아 자기적 특성의 열화가 큰 것으로 판단된다.

또한, 통상의 Nd자석의 큐리 온도인 314°C보다 낮은 250°C 부근인 원인은 본 연구에서 사용된 N등급의 경우 Nd저감을 위해 사용된 Ce의 함유로 인한 $Ce_2Fe_{14}B$ 상의 형성으로 인해 Nd자석의 내열특성의 저하에 주로 영향을 미친 것으로 판단된다^[2].

H등급의 경우 100°C에서 자속밀도의 감소가 거의 일어나지 않았으나, 150°C부터 42%의 급격한 자속밀도의 감소를 보였다. 그리고 200°C에서 73%, 250°C에서 91%, 300°C에서 완전히 탈자되었다. 150°C에서 자속밀도 감소가 일어나는 것으로 볼 때, N등급보다 내열성이 향상된 것을 알 수 있다. 이는 Nd자석에 0.56%의 Dy가 함유되어 자석의 내열성이 향상되었으며, 250~300°C 사이에 큐리 온도가 존재하는 것으로 판단된다.

UH등급은 100, 150°C에서 자속밀도의 변화가 거의 나타나지 않았으며, 200°C에서 48%, 250°C에서 88%, 300°C에서 완전히 탈자되었다. UH등급은 200°C 부근까지 내열성을 보였으며, 큐리 온도가 300°C 부근에 존재하는 것으로 판단된다. 이는 앞서 분석한 H등급의 조성에 Dy의 추가로 Tb을 첨가하여 내열성을 향상시킨 것으로 판단된다.

AH등급은 200°C까지 자속밀도의 변화가 거의 나타나지 않았으며, 250°C에서 41%, 300°C에서 97%, 350°C에서 완전히 탈자되어 큐리 온도가 300°C 이상으로 나타났다. 이와 같이 AH등급에서 250°C 부근에서의 높은 내열성의 향상과 큐리 온도의 상승은 중희토류인 11.2%의 Dy함량과 1.06%의 Tb에 기인한 것으로 판단된다.

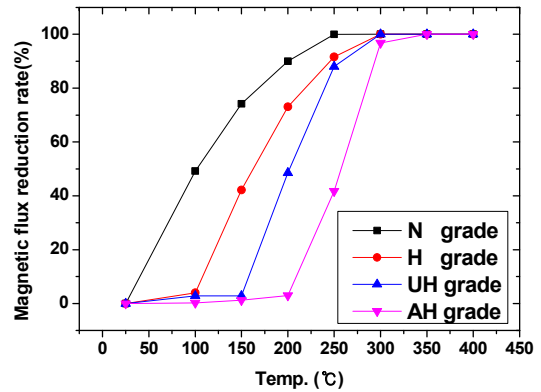


Fig. 9 Magnetic flux density reduction rate in Nd magnets by grade according to heat treatment temperatures

각 등급의 자석에서 자속밀도 감소 그래프를 보면, N등급에서 H, UH, AH로 등급이 높을수록 온도가 높아짐에 따라 자속밀도가 감소하는 즉, 내열성이 향상되는 경향성을 나타내었다. 즉 자석의 내열성이 N등급(Dy, Tb 미함유) < H등급(Dy 함유) < UH등급(Dy, Tb 함유) < AH등급(Dy 10% 이상, Tb 함유) 순으로 나타났다. 이와 같이 열처리 온도와 자속밀도의 감소비 자료의 검토를 통해서 향후 자석 내부에 존재하는 고가의 희토류 함유량을 판별하는 자료로 활용이 가능하리라 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 Nd자석의 정확한 탈자 열처리 조건을 확보하기 위해서 열처리로 내부의 분위기온도의 시간변화와 그에 따른 실제 자석시편의 정확한 온도변화를 전산모사로 확인하였다.

열유동 전산모사를 통해 열처리로 내부의 100°C에서 400°C까지 50°C 간격의 설정온도에서 시간변화에 따른 자석 시편의 온도 상승 거동을 확인하였다. 설정온도가 150°C 이하로 낮을 경우 자석시편이 설정 온도에 도달하는 시간이 30분 전후로 길었다. 반면 설정온도가 200°C 이상으로 높을 경우 설정 온도에 도달하는 시간이 21분에서 12분까지 짧아졌다. 질량이 서로 다른 시편을 전산모사한 경우, 열처리 설정 온도가 100°C에서 400°C까지 증가함에 따라 질량이 큰 시편에서 열량 차이가 증가하는 결과를 보였으며, 설정온도에 도달하는 20분 이내에서 질량효과를 크게 나타내었다. 따라서 자석의 질량효과를 배제하기 위한 탈자 열처리 가능 시간은 30분이면 안정적인 것으로 판단된다. 앞서 검토한 대로, 열처리 시간을 30분으로 설정하고, 각 등급의 Nd자석을 100°C에서 400°C까지 열처리한 결과 N등급에서 H, UH, AH로 등급이 높을수록 온도가 높아짐에 따라 자속밀도가 감소하기 시작하는 온도가 높았다. 열처리 온도와 자속밀도의 감소 비율의 검토를 통해서 자석 내부에 존재하는 고가의 중희토류 Dy나 Tb과 같은 함유

량을 예측함으로써 자석의 등급별 분별이 가능할 것으로 판단된다. 상기의 다양한 등급의 Nd자석의 탈자열처리 온도를 검토한 결과 300°C 미만에서 완료되었으며, 이 모든 자석의 보호를 위해 표면에 약 14 μm 두께의 도금층은 열영향에 의한 변색이나 손상은 전혀 일어나지 않았다.

따라서 탈자된 자석은 재착자에 의한 신규자석으로의 활용이 가능함을 보였다.

후 기

이 논문은 2020년도 에너지기술개발사업 과제번호 20205210100070의 연구비지원으로 수행되었습니다.

References

- [1] Jo, J. H., 2015, The Study on Activation of Resource Recycling Through Flow Analysis of Neodymium-Based Rare Earth Magnets, *J. Korea Soc. Waste Manag.*, 32:5 500-508, <http://doi.org/10.9786/kswm.2015.32.5.500>.
- [2] Cha, H., Baek, Y., Kim, D., Lee, J., 2019, Replacing Rare-Earth Elements in Permanent Magnets, *Physics and High Technology*, 28:9 24-31, <http://doi.org/10.3938/PhiT.28.036>.
- [3] Oh, S., Kim, D., Gong, G., Heo, Y., Kim, J., Lee, J., 2017, Inward Diffusion of Tb Ions and the Magnetic Properties of the Nd-Fe-B Magnets, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, 30:1 27-31, <http://doi.org/10.4313/JKEM.2017.30.1.27>.
- [4] Kim, S. H., Kim, J. W., Byun, J. M., Kim, D. Y., 2015, Enhancement of Coercivity for Nd-Fe-B Sintered Magnets, *J. Korean Powder Metall. Inst.*, 22:1 60-67, <http://doi.org/10.4150/KPMI.2015.22.1.60>.
- [5] Kim, Y., Jung, W. S., Jeung, W. Y., 2002, Improvement of Magnetic Properties of Nd-Fe-B Type Sintered Magnet, *J. Korean Magn. Soc.*, 12:2 57-62, <https://doi.org/10.4283/JKMS.2002.12.2.057>.
- [6] Namkung, S., Cho, S., Kim, J., 2012, Current Status and Research Trend of Rare-earth Permanent Magnet, *J. Korean Magn. Soc.*, 22:6 221-227, <https://doi.org/10.4283/JKMS.2012.22.6.221>.
- [7] Lee, J., Baek, Y., Yu, J., Choi, C., 2012, Trend in Research and Development Related to Lean Heavy Rare-earth Permanent Magnets for Next-generation Motors, *J. Korean Powder Metall. Inst.*, 19:2 151-159, <https://doi.org/10.4150/KPMI.2012.19.2.151>.
- [8] Incropera, F. P., Dewitt, D. P., 1999, *Fundamental of Heat and mass Transfer* (4th), Wiley, New Jersey, USA.
- [9] White, F. M., 1998, *Fluid mechanics* (4th), McGraw-Hill Higher Education, New York, USA.
- [10] Shin, H. J., Park, G. W., 2019, CFD Analysis of a 2-Stage Air Compressor for a Hydrogen Electric Car, *J. Korean Soc. Manuf. Technol. Eng.*, 28:6 453-459, <https://doi.org/10.7735/ksmte.2019.28.6.453>.
- [11] Mazilkin, A., Straumal, B. B., Protasova, S. G., Gorji, S., Straumal, A. B., Katter, M., Schutz, G., Barezky, B., 2021, Grain Boundary Oxide Layers in NdFeB-based Permanent Magnets, *Mater. Des.*, 199:1 1-11, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109417>.
- [12] Haavisto, M., Tuominen, S., Kankaanpaa, H., Paju, M., 2010, Time Dependence of Demagnetization and Flux Losses Occurring in Sintered Nd-fe-B Permanent Magnets, *IEEE T. Magn.*, 46:9 3582-3584, <https://doi.org/10.1109/TMAG.2010.2047262>.
- [13] Haavisto, M., Tuominen, S., Santa-Nokki, T., Kankaanpaa, H., Paju, M., Ruuskanen, P., 2014, Magnetic Behavior of Sintered NdFeB Magnets on a Long-Term Timescale, *Advance in Materials Science and Engineering*, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2014 1-7, <https://doi.org/10.1155/2014/760584>.



Byeong Jun Kim

Master Candidate in the Graduate School of NIDE Fusing Technology, Seoul National University of Science and Technology. His research interest is Material and Nano-Micro Technology.
E-mail: kbj1020@naver.com



Ik Keun Park

Professor in the Department of Mechanical & Automotive Engineering, Seoul National University of Science and Technology. His Research interest is Nondestructive Evaluation.
E-mail: ikpark@seoultech.ac.kr



Young Sung Kim

Professor in the NDT Research Center, Seoul National University of Science and Technology. His research interest in Material and Nano-Micro Technology.
E-mail: youngsk@seoultech.ac.kr