

행성식불분쇄를 리용한 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 분산매물계 나노복합희토류영구자석의 제조와 특성

박원국, 장재식, 러혁수

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《새 재료부문을 발전시키지 않고서는 전자공업을 주체적으로 발전시킬수 없고 기계공업의 현대화를 실현할수 없으며 최신과학기술을 전반적으로 발전시킬수 없습니다.》
(《김정일선집》 증보판 제15권 487페이지)

교환결합 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 나노복합희토류영구자석은 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 단일상으로 이루어진 자석보다 Nd함량이 적은 희토류합금으로서 높은 잔류자화와 자기에너지밀도를 가진다.[1] 특히 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 분산매물계 나노복합희토류영구자석에서 20~30%의 적은 경자성상을 연자성상 $\alpha\text{-Fe}$ 에 분산시키면 높은 최대자기에너지적을 얻을수 있다는것이 미시자기학적 모의연구를 통하여 평가되였다.[2]

교환결합 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 나노복합체의 자기적특성은 나노급미시구조에 민감하게 의존하며 높은 자기적성질을 나타낼수 있게 하는 미시구조는 합리적인 제조공정을 통하여 실현될수 있다.

우리는 행성식불분쇄법에 기초한 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 분산매물계 나노복합희토류영구자석을 제조하고 그 특성을 고찰하였다.

1. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 분산매물계 나노복합체의 제조방법

먼저 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 와 $\alpha\text{-Fe}$ 의 원료분말을 준비한다. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 원료분말립자들은 두께가 10~20 μm 정도이고 크기가 수십~수백 μm 인 판모양이며 $\alpha\text{-Fe}$ 원료분말립자들은 크기가 100 μm 근방인 알갱이모양이다. 그다음 원료분말을 $v^h:v^s=2:8$ 의 체적비로 혼합한다.

행성식불분쇄법으로 결정립도가 수십nm인 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상결정립자들이 $\alpha\text{-Fe}$ 상매질속에 고르게 분산매물되어있는 교환결합 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 나노복합체분말을 만든다. 이 구조는 소성-취성혼합재료분말의 기계적분쇄과정에 나타나는 미시구조진화물림새[3]를 통하여 실현될수 있다.

분쇄의 첫 단계에 미분된 취성이 강한 경자성 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 분말립자들은 판형으로 변형된 가소성이 좋은 연자성 $\alpha\text{-Fe}$ 분말립자들사이의 공간에 분포된다. 분쇄가 계속되면 연자성상분말립자들이 응집되고 경화되면서 연자성상분말들사이의 경계가 없어지게 되며 결국 경자성상분말립자들이 공간적으로 소성분말립자들속에 분산매물되는 구조가 형성된다. 개별적인 성분량은 초기원료분말의 배합비성분을 유지한다. 분쇄과정이 계속되면 연자성상분말이 더 강하게 응집되고 경화되며 경자성상분말립자들은 점차 더 미분되면서 연자성상매질속에 균일하게 분포된다.

연자성상-경자성상복합재료분말의 분산매물계가 얻어지기 위한 전제조건은 가소성이 좋은 연자성상성분이 취성이 강한 경자성상성분보다 상대적으로 많은 함량을 가짐으로써 연자성상소성매질이 경자성상취성분말을 매몰할수 있어야 한다는것이다.

이것은 상대적으로 적은 체적분률(20~30%)의 취성을 가지는 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상결정립자들이 소성을 가지는 $\alpha\text{-Fe}$ 상매질속에 분산매물된 구조를 가지는 복합체분말을 만드는데 적합한 불분쇄물립새로 된다.

이러한 미시구조진화물립새를 적용하여 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상결정립자들이 $\alpha\text{-Fe}$ 상매질속에 분산매물된 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 나노복합체분말을 제조하였다. 이를 위하여 행성식물분쇄공정을 두단계로 나누어 진행하였다.

첫 단계로 표면활성분쇄조종매체를 리용하여 립자들의 용착과정을 제한하면서 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 와 $\alpha\text{-Fe}$ 원료혼합분말을 초보적으로 미분하였다. 250r/min정도의 회전속도로 30~40h동안 불분쇄하여 원료혼합분말로부터 수십~수백nm의 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 분말립자들과 수십~수백nm 두께의 관형구조를 가지는 $\alpha\text{-Fe}$ 분말립자들의 혼합분말을 만들었다.

다음단계로 분쇄조종매체를 제거하고 120h동안 불분쇄를 계속하여 첫 단계에서 만든 혼합분말로부터 립도가 수십nm정도인 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상결정립자들이 $\alpha\text{-Fe}$ 상매질속에 분산매물된 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 나노결정복합분말을 제조하였다.

혼합분말생성물을 형타에 넣어 2GPa의 압력으로 압축성형한 후 성형된 시편의 밀도를 측정하여 압착성형정도를 평가할수 있다. 성형물의 밀도는 $\rho = 7.42\text{g}/\text{cm}^3$ 로서 리상밀도

$$\rho_0 = \frac{\rho_h v_h + \rho_s v_s}{v_h + v_s} = 7.69\text{g}/\text{cm}^3$$

에 대한 상대밀도는 $\rho/\rho_0 \approx 0.96$ 정도이다. 식에서 경자성 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상과 연자성 $\alpha\text{-Fe}$ 상의 밀도가 각각 $\rho_h = 7.3\text{g}/\text{cm}^3$, $\rho_s = 7.8\text{g}/\text{cm}^3$ 임을 고려하였다.

불분쇄과정에 무정형화된 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상의 재결정화를 위하여 압축성형물을 600°C에서 0.5~1h동안 진공열처리하였다.

2. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 분산매물계 나노복합체의 구조와 자기적성질

먼저 얻어진 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 분산매물계 나노복합체의 구조를 주사전자현미경으로 측정하였다.(그림 1) 그림 1에서 밝은 부분은 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상분말립자들에 해당되며 어두운 부분은 $\alpha\text{-Fe}$ 상매질에 해당된다.

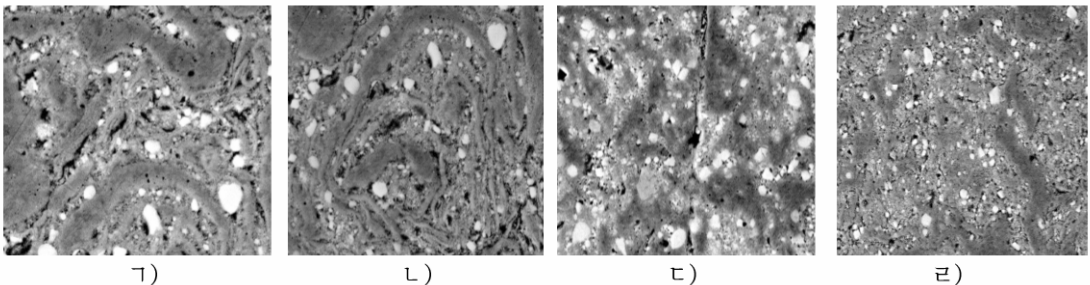


그림 1. 표면활성매체를 제거한 후 각이한 분쇄시간후에 얻어진 나노복합체의 SEM사진

㉠)~㉡)는 분쇄시간이 각각 20, 40, 80, 120h인 경우

그림 1에서 보는바와 같이 메타놀분쇄조종매체를 제거한 후 분쇄시간의 경과에 따라 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 분말립자들이 $\alpha\text{-Fe}$ 상매질속에 분산매물된 구조가 형성된다. 또한 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 분말립자들의 크기는 분쇄시간의 증가에 따라 전반적으로 작아진다. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 분말립자들은 처음

(20h 분쇄)에는 명백히 α -Fe상으로 이루어지는 매질층사이 구역에 몰려(그림 1의 7))있다가 분쇄시간이 증가함에 따라 점차 립도가 작아지면서 α -Fe상매질속에 골고루 분포된다. 120h의 2단계 분쇄과정을 거친 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha$ -Fe분산매물계 복합체에서 전반적인 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 분말립자의 평균크기는 수십nm정도로 작아지며 α -Fe상속에 골고루 분산매물된다.(그림 1의 8)) 한편 그림 1로부터 분쇄시간이 증가함에 따라 분말립자들사이에 존재하는 기공의 크기와 상대적인 체적분률이 점차 작아지고 보다 고밀도로 충전된 분말복합체가 얻어진다는것을 확인할수 있다.

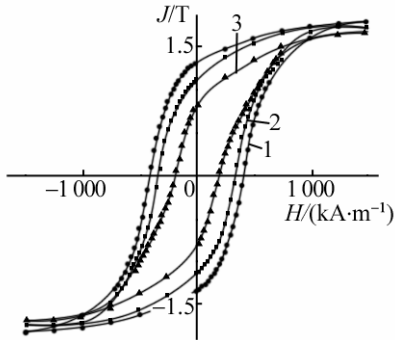


그림 2. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha$ -Fe나노복합체들의 자기리력곡선

1-3은 2단계 불분쇄시간이 각각 120, 80, 40h인 경우

40h의 1단계 불분쇄와 40, 80, 120h의 2단계 불분쇄를 거친 분말복합체들을 압축성형 및 재결정화열처리하고 진동시편자력계로 최대자기마당 2T의 범위에서 자기마당을 변화시키면서 리력곡선을 관측하였다.(그림 2)

그림 2에서 보는바와 같이 2단계 불분쇄시간의 증가에 따라 얻어지는 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha$ -Fe나노복합체의 포화자화세기, 잔류자화세기, 보자력 등의 자기적성질이 전반적으로 개선된다. 이것은 얻어지는 나노복합체의 미시구조가 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 나노결정립자들이 α -Fe매질속에 고르게 분산매물된 구조로 진화되어 전체 계에서 경자성 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 나노결정립자들과 연자성 α -Fe매질사이 교환결합효과가 더 잘 나타나기때문이라고 해석할수 있다.

자기리력곡선으로 잔류자화, 보자력, 최대에네르기적 등의 자기적성질들을 평가할수 있다. 40h의 1단계 불분쇄와 120h의 2단계 불분쇄를 거친 분말복합체들을 압축성형 및 재결정화열처리하여 얻은 시편의 포화자화는 $J_s = 1.80\text{T}$, 잔류자화는 $J_r = 1.33\text{T}$, 상대잔류자화는 $m_r = J_r/J_s = 0.74$, 보자력은 $H_c = 410\text{kJ/m}^3$ 이며 최대에네르기적은 $(BH)_{\text{최대}} = 152\text{kJ/m}^3$ 정도이다. 경자성 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 합금함량이 20%인 경우에 얻어진 이 자기적특성은 역시 행성식불분쇄에 의하여 제조한 경자성 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 합금함량이 60%정도인 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha$ -Fe나노복합히토류영구자석[4]의 자기적특성보다 높다.

맺는 말

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 와 α -Fe가 2 : 8의 체적비로 혼합된 혼합분말원료를 2단계의 행성식불분쇄로 분쇄하고 압축성형 및 재결정화열처리하여 최대에네르기적이 $(BH)_{\text{최대}} = 152\text{kJ/m}^3$ 인 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha$ -Fe분산매물계 나노복합히토류영구자석을 제조하였다.

참고 문헌

- [1] I. Betancourt et al.; Mater. Sci. Tech., 26, 5, 2010.
- [2] H. S. Ryo et al.; J. Magn. Magn. Mater., 426, 46, 2017.
- [3] H. K. D. H. Bhadeshia; Mater. Sci. Eng., A 223, 64, 1997.
- [4] V. Neu et al.; J. Appl. Phys., 90, 1540, 2001.

Preparation of Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe Disperse-embedded Nanocomposite Rare Earth Magnets Using Planetary Ball Mill and Its Characteristics

Pak Won Guk, Jang Jae Sik and Ryo Hyok Su

From compound powder of Nd₂Fe₁₄B and α -Fe with volume ratio of 2 : 8, we prepared Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe disperse-embedded nanocomposite magnet with $(BH)_{\text{최대}} = 152 \text{ kJ/m}^3$ by the process including 2-step planetary ball mill, compress molding and heating recrystallization.

Keywords: nanocomposite magnets, Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe, planetary ball mill