

분말사출성형으로 제조된 다극 이방성 Sr-페라이트 소결자석

Multi-pole anisotropic Sr-ferrite sintered magnets fabricated by powder injection molding

조 태 식
(Tae Sik Cho)

Abstract

Multi-pole anisotropic Sr-ferrite sintered magnets has been studied by powder injection molding under applied magnetic field. The orientation of anisotropic Sr-ferrite powders higher than 80% during injection molding is achieved at the following conditions; apparent viscosity lower than 2500 poise in 1000 sec⁻¹ shear rate and applied magnetic field higher than 4 kOe. For the high fluidity and strength of injection molded compact, and the effective binder removal without defects during solvent extraction and thermal debinding, the optimum multi-binder composition is paraffin wax(PW)/carnauba wax(CW)/HDPE = 50/25/25 wt%. The rate of binder removal is proportional to the mean particle size of Sr-ferrite powders whereas it is inversely proportional to the content of Sr-ferrite powders and the sample thickness. The high magnetic properties of Sr-ferrite sintered magnets are: 3.8 kG of remanent flux density, 3.4 kOe of intrinsic coercivity, and 1.2 kG of surface flux density (1-mm-thick) in the direction of applied magnetic field.

Key Words : Sr-ferrite sintered magnet, multi-pole anisotropic, powder injection molding

1. 서 론

일반적으로 소결자석은 자성분말로만 구성되어 있어 자기특성이 높은 반면 다양한 형상과 방향으로 이방화가 어려운 단점이 존재하며, 레진본드자석은 다양한 방향과 형상으로 이방화가 가능한 장점을 갖지만 비자성체인 유기결합제가 포함되어 있으므로 소결자석과 비교하여 자기특성이 낮은 단점이 존재한다.¹⁾ 분말사출성형 기술은 기존의 소결자석과 레진본드자석의 장점을 결합시킨 고품성 다극 이방성 소결자석을 제조하는데 응용이 가능한 기술이다.

국립상주대학교 신소재공학과
(경북 상주시 가장동 386 상주대학교,
Fax: 054-530-5418
E-mail : tscho@sangju.ac.kr)

분말사출성형은 무기분말을 유동성을 부여하기 위한 유기결합제와 혼합하여 사출성형한 다음 결합제를 제거하고 소결공정을 거쳐서, 복잡한 형상의 정밀부품을 후 가공없이 제조할 수 있는 새로운 성형기술이다.²⁾ 일반적으로 분말사출성형에 사용되는 결합제는 여러 가지 성분이 혼합된 다성분계 결합제를 사용하는 것이 사출성형 및 결합제 제거공정에 유리한 것으로 알려져 있다. 대표적인 분말사출성형 기술인 WITEC 공정에서는 저분자량의 왁스류와 고분자량의 열가소성 수지로 구성된 다성분계 결합제를 사용하고 있다.²⁾

본 연구에서는 분말사출성형용 혼합체인 Sr-페라이트/paraffin wax(PW)/carnauba wax(CW)/HDPE를 사용하여 외부 자기장이 인가된 상태에서 사출성형을 수행하여 이방성 Sr-페라이트 자성분말을 다극 이방성 방향으로 배향시켰다. 이 분말사출성형체에

서 용매추출법으로 PW를 제거하고 열분해법으로 잔류하는 CW/HDPE 결합제를 제거시킨 다음 소결하여 고풍성 다극 이방성 Sr-페라이트 소결자석을 제조하는 연구를 수행하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 이방성 Sr-페라이트 자성분말은 약 1.0 μm 의 평균입도를 갖는다. 결합제는 n-헵탄에 용해되어 추출되는 PW (일본 Nippon Seiro Co.)와 n-헵탄에 용해되지 않고 열분해로 제거되는 CW (독일 Kahl Co., 2442)와 HDPE (호남석유화학, 5200B)를 사용하였다. 실험에 사용한 결합제 및 용매의 중요물성은 표 1에 나타내었다.

표 1. 결합제와 용매의 물성.

Table 1. Properties of binders and solvent.

	PW	CW	HDPE	Heptane
M.P. ($^{\circ}\text{C}$)	52	87	132	-90.7
ΔH_m (J/g)	142	207	200	-
Density (g/cm^3)	0.902	0.970	0.964	0.684
M.W. (g)	361	1400	200000	100.2

진공 건조오븐에서 충분히 건조된 Sr-페라이트, PW, CW 및 HDPE는 Z-blade 혼합기를 사용하여 150~170 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간동안 혼합되었다. 혼합된 시료는 자체 제작한 사출기를 사용하여 170~200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 0~8 kOe의 외부자기장을 인가하면서 자장 중 사출 성형되었다. PW 성분을 용매추출하기 위하여 100 g의 n-헵탄이 담긴 밀폐된 시료병에 담아서 항온조에 넣어 용매온도와 추출시간에 따른 PW의 추출량을 각각 측정하였다. PW 성분이 제거된 성형체의 CW/HDPE 잔류결합제 성분은 자체제작한 열분해장치를 이용하여 N_2 와 공기분위기 하에서 열분해법으로 제거되는 양이 측정되었다. 결합제가 제거된 성형체는 소결로에서 1200~1250 $^{\circ}\text{C}$ 1시간 소결되었다.

이방성 Sr-페라이트 자석의 자기특성은 직류자화이력곡선 측정장치를 이용하여 자장방향과 자장수직방향에서 측정하였다. 이방성 Sr-페라이트 자성분말의 방향성은 자장방향의 잔류자속밀도와 자장방향과 자장수직방향 잔류자속밀도의 합의 비로서 계산되었다. 표면자속밀도는 hall-probe를 이용하여 측정되었다. 사출성형체의 유동성의 척도인 겔보기점도는 capillary rheometer를 이용하여 성형온도의 범위에서 측정되었다.

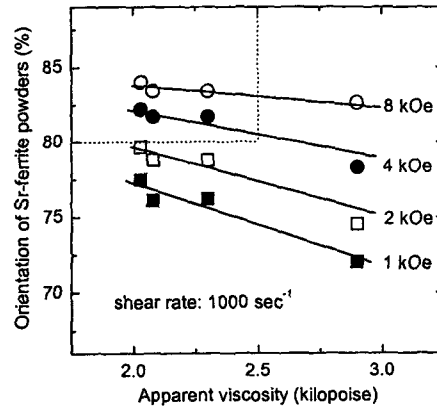


그림 1. 외부자기장과 겔보기점도에 따른 이방성 Sr-페라이트 자성분말의 방향성.

Fig. 1. Orientation of Sr-ferrite powders as functions of applied magnetic field and apparent viscosity.

3. 결과 및 고찰

3.1 자장 중 사출성형시 자성분말의 방향성

육방정의 Sr-페라이트 자성분말은 결정자기이방성을 갖기 때문에 c축 방향으로 하나의 자화용이축만을 갖으며, 외부자기장을 갖으면 자화용이축인 c축은 인가된 자기장의 방향으로 배향하고자 한다.³⁾ 그러므로 분말사출성형체의 자기특성은 사출성형공정에서 외부자기장의 방향에 대한 이방성 Sr-페라이트 자성분말의 방향성에 비례한다. 분말사출성형에 의한 고풍성의 다극 이방성 Sr-페라이트 소결자석을 제조하기 위해서는 외부자기장의 세기와 사출성형온도에 따른 Sr-페라이트 자성분말의 방향성의 변화를 연구하는 것이 중요하다.

그림 1은 자장 중 사출성형시 외부자기장과 겔보기점도에 따른 이방성 Sr-페라이트 자성분말의 방향성을 나타내었다. 자장 중 사출성형시 이방성 Sr-페라이트 자성분말의 방향성은 인가한 외부자장의 세기에 비례하였으며, 자성분말/결합제 혼합물의 유동성의 척도인 겔보기점도에는 반비례하였다. 분말사출성형체의 겔보기점도는 Sr-페라이트 자성분말의 충전율에 따라 증가하고, 사출성형온도가 증가하면 감소하며, 사용하는 다성분계 결합제의 조성에 따라 변화하였다. Sr-페라이트 자성분말의 적절 충전율은

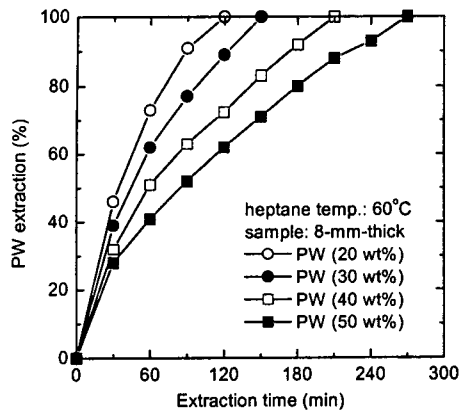


그림 2. PW의 첨가량에 따른 n-헵탄에 의한 PW의 용매추출율.

Fig. 2. Solvent extraction of PW by n-heptane at different PW contents.

임계충진율인 60 vol%보다 8 vol% 낮은 52 vol%이었다. 높은 자기특성의 발현에 필요한 80% 이상의 이방성 Sr-페라이트 자성분말의 방향성은 1000 sec⁻¹의 전단속도에서 성형체의 겔보기점도가 2500 poise 이하이고, 외부에서 가해주는 자기장이 4 kOe 이상인 유용한 사출성형조건에서 가능하였다.

3.2 용매추출에 의한 PW 결합체의 제거

분말사출성형체를 소결하기 위해서는 사용된 PW, CW, HDPE 유기결합체들을 제거하여야 한다. 대표적인 분말사출성형체의 결합체 제거방법은 1단계로 저분자량 결합체인 왁스류를 용매추출법으로 제거하고, 2단계로 고분자량 결합체를 열분해법으로 제거하는 방법이다.⁴⁾ 용매추출법의 중요한 목적은 분말사출성형체 내에 연속적인 기공을 형성시켜서 잔류결합체를 열분해법으로 결합없이 효과적으로 제거시키기 위함이다. 본 연구에서는 n-헵탄 용매를 사용하여 분말사출성형체 내의 PW의 효과적인 추출거동을 규명하고자 하였다.

그림 2는 PW의 첨가량에 따른 n-헵탄에 의한 PW의 용매추출율을 나타내었다. PW의 용매추출율은 분말사출성형체 내에 PW의 첨가량이 증가함에 따라 감소하였다. 또한 PW의 추출율은 용매온도와 Sr-페라이트 자성분말의 평균입도에는 지속적으로 증가하였고, PW의 분자량, Sr-페라이트 자성분말의 충전율, 시편의 두께에 따라 감소하였다. 효과적인 열분해에 의한 결합체 제거를 위해서 필요한 연속

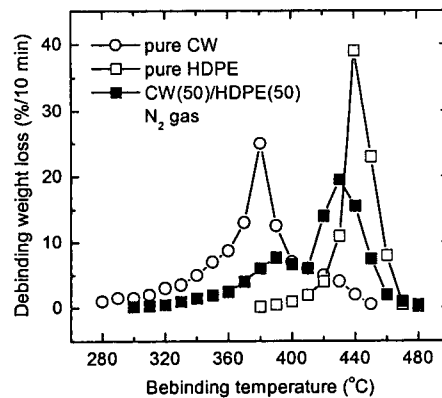


그림 3. CW, HDPE, CW(50)/HDPE(50) 성형체의 열분해.

Fig. 3. Thermal debinding of CW, HDPE, and CW/HDPE of PW removed compact.

적인 기공은 PW의 첨가량에 비례하며, 30 wt% 이상의 PW를 용매추출로 제거할 때 분말사출성형체 내에 형성되었다. 연속적인 기공을 형성하면서 사출성형체의 강도를 만족하는 PW의 적절한 첨가량은 결합체의 약 50 wt%이었다. 60~70°C 범위의 n-헵탄에 의한 PW의 용매추출속도는 $2.8 \sim 3.9 \times 10^{-6}$ g/cm²sec를 나타내었다.

3.3 열분해에 의한 CW/HDPE 결합체의 제거

본 연구에서는 용매추출로 PW가 제거된 분말사출성형체의 잔류결합체인 CW와 HDPE의 열분해에 의한 제거가 연구되었다. 그림3은 CW, HDPE, 성형체 내의 CW(50)/HDPE(50)를 각각 N₂ 분위기에서 1°C/min의 승온속도로 열분해한 실험결과이다. N₂ 분위기에서 CW는 약 290~450°C의 온도범위에서 열분해되고, HDPE는 약 380~460°C의 온도범위에서 열분해되었다. 또한 열분해가 가장 급격히 일어나는 온도는 CW의 경우 약 380°C이고 HDPE의 경우 약 450°C이었다. N₂ 분위기에서 CW(50)/HDPE(50)를 혼합한 결합체는 각각의 단일한 결합체를 사용하는 것보다 넓은 온도범위에서 열분해되었고, 급격한 열분해 온도에서의 열분해 양을 크게 감소시킬 수 있었다. CW(50)/HDPE(50) 결합체 조성은 열분해시 성형체에 크랙과 같은 결함의 발생을 줄일 수 있고, 분말사출성형시 유동성을 향상시키고 성형체의 강도도 만족할 만한 수준인 적절한 조성이었다.

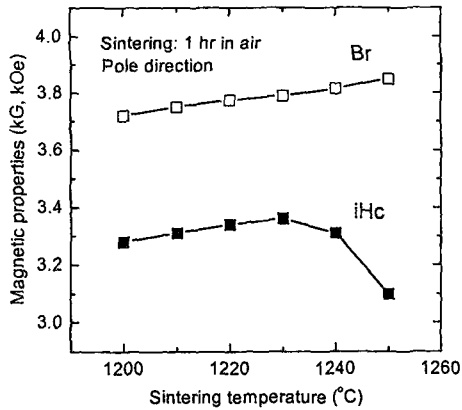


그림 4. 소결온도에 따른 Sr-페라이트의 자기특성.
Fig. 4. Magnetic properties of Sr-ferrites as a function of sintering temperature.

한편, 열분해에 의한 결합제의 제거를 쉽게 하는 연속적인 기공 (pore)은 30 wt%이상의 PW를 용매 추출로 제거할 때 분말사출성형체 내에 형성되었다. 열분해에 의한 CW/HDPE 잔류결합제의 제거속도는 용매추출로 제거된 PW의 양, 즉, 성형체 내의 기공의 양에 비례하였다. 또한 열분해에 의한 CW/HDPE 결합제의 제거속도는 Sr-페라이트 자성분말의 평균 입도에는 비례하였고 충전율에는 반비례하였다.

3.4 소결 후 Sr-페라이트의 방향성과 자기특성

그림 4에는 용매추출과 열분해로 결합제가 제거된 1.0 μm 의 Sr-페라이트 자성분말로만 이루어진 성형체를 공기 중에서 소결하였을 경우, 소결온도에 따른 자기특성을 나타내었다. 소결온도가 1200°C에서 1250°C로 증가함에 따라 잔류자속밀도는 3.72 kG에서 3.85 kG로 증가하였다. 이는 소결온도가 증가함에 따라 성형체내 자성분말의 치밀화로 소결밀도가 증가하기 때문이다. 1200°C의 소결온도에서 3.28 kOe인 보자력은 1230°C에서 3.36 kOe로 약간 증가하지만, 1230°C 이상의 온도에서 오히려 감소하여 1250°C에서는 3.10 kOe를 나타내었다. 1230°C 이상의 온도에서 보자력이 감소하는 이유는 Sr-페라이트 결정입자가 2.0 μm 이상이므로 크게 성장하여 다자구 상태로 존재하기 때문이다. 이상으로부터 적절한 소결조건은 1230°C/1시간이었으며, 이 조건에서의 Sr-페라이트 소결자석의 밀도는 4.92 g/cm³을 나타내었다. 적정조건에서 제조된 소결자석의 극 방향에서의

Sr-페라이트의 방향성은 85%를 나타내었고, 극 방향에서의 자기특성은 3.8 kG의 잔류자속밀도, 3.4 kOe의 보자력을 나타내었다. 또한 링형 12극 이방성 Sr-페라이트 소결자석을 제조하였으며, 극 방향에서의 표면자속밀도가 1 mm의 자석두께에서 1.2 kG의 높고 균일한 값을 나타내었다.

4. 결론

1) PW(50)/CW(25)/HDPE(25)인 분말사출성형용 결합제는 유동성과 성형체의 강도가 우수하였으며, 결합없이 효과적인 용매추출과 열분해에 의한 결합제 제거가 가능하였다.

2) 자장 중 사출성형시 1000 sec⁻¹의 전단속도에서 겔보기점도가 2500 poise인 성형체는 4 kOe 이상의 외부자가장 하에서 80% 이상의 이방성 Sr-페라이트 자성분말의 방향성을 나타내었다.

3) n-헵탄에 의한 PW의 추출율은 용매온도와 자성분말의 입도에는 비례하였고, PW의 첨가량, 자성분말의 충전율, 시편의 두께에는 반비례하였다.

4) 열분해에 의한 CW/HDPE의 제거속도는 자성분말의 평균입도와 기공의 양에 비례하였고, 자성분말의 충전율과 시편의 두께에는 반비례하였다.

5) 다극 이방성 Sr-페라이트 소결자석은 극 방향성에서 85%의 방향성, 3.8 kG의 잔류자속밀도, 3.4 kOe의 보자력, 1 mm의 두께에서 1.2 kG의 표면자속밀도 등 높은 자기특성을 나타내었다.

참고 문헌

- [1] W.J. Jeung, T.S.Cho, and T.J. Moon, "The alignment of Sr-ferrite magnetic powder in anisotropic Sr-ferrite/resin-bonded magnets", J. of Korean Magn. Soc., 4(2), pp. 219-225, 1994.
- [2] R.M. German, "Powder Injection Molding", MPIF, NJ, 3-19, 1990.
- [3] B.D. Cullity, "Introduction to Magnetic Materials", Addison-Wesley Publishing Co., 212, 1972.
- [4] T.S.Cho, W.J. Jeung, and T.J. Moon, "The extraction of PW by n-heptane solvent from Sr-ferrite/PW/HDPE composites for powder injection molding", Polymer (Korea), 19(1), pp. 87-94, 1995.