

NdFeB 분말사출성형에서 저잔류탄소를 위한 결합제 및 탈지거동

최준환 · 이석희 · 윤호규 · 정원웅*

고려대학교 재료공학과, *한국과학기술연구원 금속공정연구센터

A binder system for low carbon residue and debinding behaviors in injection molding of NdFeB powder

June Whan Choi, Seock Hee Lee, Ho Gyu Yoon and Won Young Jeung*

Dept. of Material Science & Engineering, Korea University, Seoul 136-701,

*Metal Processing Research Center, Korea Institute of
Science & Technology, Seoul 136-791

(Received January 15, 1999)

Abstract A new binder system and debinding process for low carbon residue in the injection molding of Nd(Fe,Co)B powder are investigated. In the injection molding of magnetic materials, it is demanded to reduce carbon residue which deteriorates their magnetic properties. The binder system developed is composed of polyethylene glycols (PEGs) and polypropylene (PP). PEG was selected as a major binder component to be extracted in a molecular state by solvent extraction in ethanol, which step would leave no residue. PP was selected as a minor binder component to be subsequently removed by thermolysis which step would leave carbon residue. The behaviors of solvent extraction with the variations of PEG molecular weight, temperature, and time were examined. The dependency of residual carbon content on thermolysis atmosphere was also studied. Opened pore channels introduced in a green body by the solvent extraction and microstructures of the sintered magnets were observed using SEM.

1. 서 론

분말사출성형(PIM)은 플라스틱의 사출성형법이 이용하여 복잡한 형상 및 가공이 어려운 금속/세라믹 분말을 저비용으로 성형할 수 있어서 폭넓게 이용되고 있다.¹⁾ 이 공정은 유기 결합제를 사용하여 분말을 금형에 사출하고 그 형태를 유지한다. 소결 이전에 결합제는 뒤틀림과 성형체의 오염없이 제거되어야 한다.

PIM에 관련된 여러 논문들과 특허에서 결합제의 조성과 사용된 결합제의 제거 기술은 주요 쟁점으로 다루어져 왔다.²⁾ 결합제 시스템은 결합제의 제거를 고려하여 개발되어야 하며, 결합제 제거를 위한 적은 에너지 사용 및 빠른 제거, 그리고 최종 성형체에 최소한의 영향을 미치도록 설계되어야 한다. 이러한 요구를 만족시키기 위해서 개발되는 결합제 시스템들은 여러 결합제 성분들을 사용하여 단계적으로 결합

제가 제거되도록 설계되며, 대부분의 경우 결합제 제거는 용매 추출 또는 wicking과 열분해를 병행하여 이루어진다.³⁾ 용매 추출은 용해가 가능한 결합제 성분과 용매간의 상호확산에 의해, 그리고 wicking은 embedding 분말의 모세관 힘에 의해 저융점 및 저점도의 결합제 성분을 성형체 밖으로 이동시킴으로써 성형체내에 열린 기공의 통로를 형성한다. 이렇게 형성된 열린 기공은 용매에 녹지 않고 남아있는 결합제 성분 혹은 wicking 온도에서 고체 상태인 결합제가 부가적인 열분해에 의해 분해 가스 상태로 쉽게 성형체로부터 빠져 나올 수 있도록 도와준다.

1984년에 M. Sagawa 등에 의해 개발된 Nd(Fe,Co)B계 소결자석은 고특성으로 인해 폭 넓게 사용되고 있다.^{4,5)} 그러나 회토류계 자석분말을 분말사출성형에 적용할 경우, 공정중의 산화와 소결후의 잔류탄화물에 의한 자기적 성질의 저하가 초래된다.⁶⁾ 따라서

분말사출성형으로 고특성의 Nd(Fe,Co)B 소결 자석을 제조하기 위해서는 잔류 탄소량을 최소화하여야 하며, 이를 위한 결합제 시스템의 개발 및 결합제 제거방법의 최적화가 요구된다.

본 연구에서 잔류탄소량을 줄이기 위해 개발한 결합제의 구성성분으로는 polyethylene glycol(PEG)와 polypropylene(PP)을 선택하였다. 주결합제 성분으로 사용된 PEG는 에탄올을 이용한 용매 추출법으로, 부결합제 성분으로 사용된 PP는 열분해법으로 순차적으로 각각 제거하였다. PEG의 분자량, 추출온도, 그리고 시간에 따른 용매 추출 거동을 조사하였으며, 열분해 분위기에 따른 잔류 탄소량의 변화를 조사하였다. 각각의 공정 단계에서의 성형체의 변화와 소결체의 미세 조직을 SEM으로 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 Nd(Fe,Co)B 분말의 조성은 Nd_{14.5}Dy₁Fe_{71.5}Co₅B₇Al₁이며, 진공유도용해로를 이용하여 제조하였다. 잉곳 밀도는 7.56 g/cm³이다. 잉곳은 상온에서 수소분쇄(hydrogen decrepitation, HD)⁷⁾에 의해 1차 분쇄를 한 후 헥산을 분쇄매질로 사용한 습식 볼밀로 2차 분쇄를 하였다. Fisher사의 Sub-Sieve Sizer를 이용하여 측정된 제조분말의 평균 입도는 5.6 μm였다.

결합제로 쓰인 PP는 Daelim Co.의 상업용 제품 PP-141로 Pellet 형태이며, 용융 흐름 지수는 25 g/min(by ASTM D1238/L), 밀도는 0.91 g/cm³이다. PEG는 Yakuri Chemicals Co.의 시약으로 분자량 1,000에서 20,000 사이의 여러 grade를 사용했으며, 밀도는 1.21 g/cm³이다. 각각의 결합제의 녹는점은 DSC를 이용하여 조사하였다.

Nd(Fe,Co)B 분말과 결합제간의 혼합은 분말의 산화를 방지하기 위하여 알곤 분위기의 용기에서 행하였으며, Brabender 혼합기를 이용하여 200℃에서 15분간 혼합하였다. 사출 성형은 ram-type 사출기를 사용하였으며 사출 온도는 200℃였고, 사출 시편은 22×15×7(mm³)의 직육면체 형태이다.

PEG의 추출을 위한 용매로 에탄올을 사용하였다. 각 시편은 80 ml의 에탄올에서 추출되었으며, 항온조에서 추출 온도와 시간을 변화시켜 추출 후 진공오븐에서 50℃로 5시간 건조시켰다. 용매 추출 전과 후의

무게차이를 측정하여 추출된 PEG의 양을 계산하였다.

열분해법에 의한 PP의 제거는 수직로에서 이루어졌다. 이때 수소를 300 cc/min로 흘려주며 600℃까지 3℃/min로 승온하였다.

결합제가 제거된 시편은 진공분위기의 노에서 소결되었다. 1100℃까지 2시간에 승온 후 1시간 유지하였으며, 소결 후 시편의 잔류 탄소량과 산소량을 적외선 흡수법으로 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 결합제 시스템 개발 및 분말과의 혼합비 결정

분말사출성형에 있어서 중요한 공정은 결합제를 제거하는 과정이다. 특히 고분자와 같이 분자량이 높은 유기 결합제를 사용하여 성형하는 경우는 사출체의 형태유지에는 유리한 반면 탈지공정 후 잔류탄소량이 많아 소결 자석의 자기적 성질을 저하시킨다.⁶⁾ 따라서 본 실험에서는 용매 추출법과 열분해법을 병행하여 잔류탄소량을 최소로 하는 탈지조건을 도출하고자 하였다. 용매 추출에 의한 결합제 제거 시에 고려할 것은 적절한 용매와 결합제 시스템을 선택하는 것이다. 회토류계 원소와 철로 구성되는 Nd(Fe, Co)B계 분말의 높은 산화성과 환경오염 등을 고려하

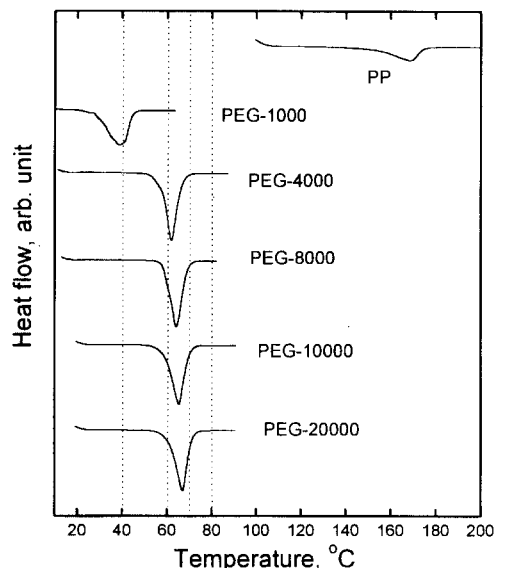


Fig. 1. DSC analyses of PP and PEGs with various molecular weights in air.

여 에탄올을 선택하였다. PEG는 에탄올에 용해도가 매우 높으며, 그림 1에서 보듯이 비교적 낮은 온도의 녹는점을 가지고 있고 분자량의 증가에 따라 녹는점이 증가하였다. 열분해법만에 의한 결합제 제거는 간편하지만 결합제 제거에 소요되는 시간이 길고 열변형의 위험과 잔류물이 비교적 많이 남는 단점이 있다. 따라서 용매 추출과 열분해를 병행할 수 있도록 결합제 시스템을 구성함으로써 결합제 제거에 소요되는 시간을 단축할 수 있다. 또한 용해가능한 결합제 성분을 용매로 추출한 후 열분해에 의해 나머지 결합제를 제거함으로써 열분해에 의해 야기되는 잔류 탄소량을 줄일 수 있다. 여러 고분자중 PP는 열분해 후 비교적 잔류탄소량이 적게 남고⁸⁾ 강도와 녹는점이 높으며, 결정화도가 높아 그림 1에서 보듯이 녹는점의 영역이 좁아서 PEG의 용매 추출 시에 연화되어 강도가 떨어지는 현상이 없어서 선택하였다. 여러 분자량의 PEG를 각각 결합제로 사용하여 사출성형성과 추출속도를 조사한 후 분자량 20,000과 4,000의 PEG를 선정하였다. 최종 결합제 조성은 PEG(Mw: 20000)-60vol.%와 PEG(Mw:4000)-10vol.%, PP-30 vol.%로 정하였다. PEG는 용매 추출 시 분자형태로 제거되므로 잔류물을 남기지 않는다. 따라서 잔류 탄소량을 줄이기 위해서는 PEG양을 최대로 할 필요가 있지만 사출성형성과 용매 추출 후 형태유지에 필요한 적정량의 PP를 사용해야하므로 한계가 있다. PEG (Mw:4000)은 사출성형 후 금형으로부터 성형체의 제거를 용이하게 하고 용매 추출 초기에 성형체에 통로를 만들기 위해 첨가하였다.

사출성형에 의한 자석의 제조에서 자석의 자기특성은 분말의 충전율과 자장중 사출과정에서의 충전된 분말의 배향도에 의존한다. 따라서 분말과 결합제의 혼합비에 있어, 과도한 분말의 충전은 혼합물의 점도를 급격히 증가시켜 분말 배향도가 감소하였으며, 반면에 적정 이하의 분말 충전율에서는 성형체가 결합제 제거 후 형태를 유지할 수 없었다. 본 연구에서 결정된 분말의 적정 혼합비는 54 vol.%이었다.

3.2. 용매 추출법에 의한 결합제 제거

용매 추출의 속도는 용매의 종류, 온도, 시간, 결합제의 종류, 분자량, 분말의 입도, 형태 등에 의존하며, 본 연구에서는 용매의 추출 온도와 시간, 결합제의 분자량에 따른 PEG의 추출거동을 조사하였다.

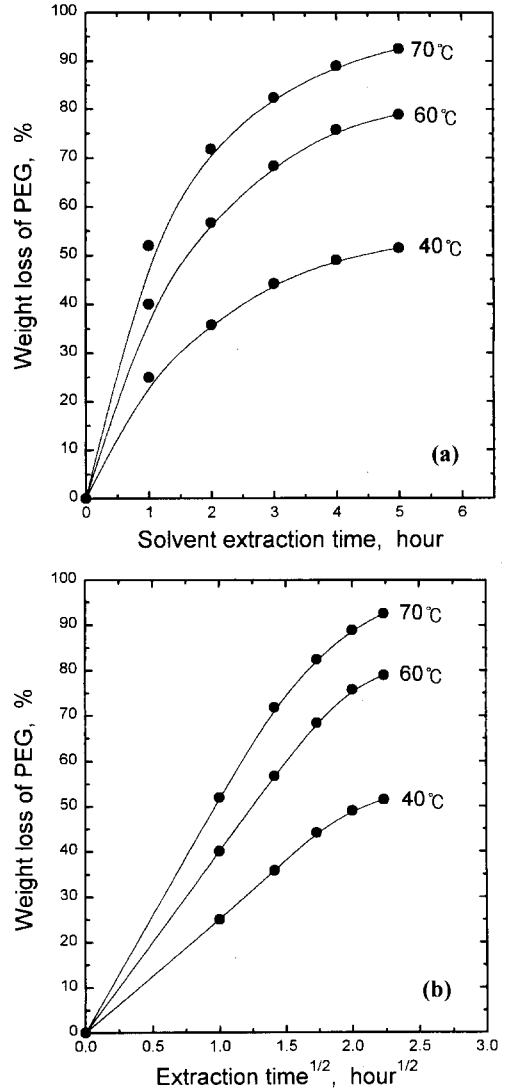


Fig. 2. PEG extraction as a function of (a) time, and (b) square root time at different temperature. The composition tested was A1.

그림 2(a)는 용매 추출 온도와 시간에 따른 PEG-20,000의 추출 거동을 나타낸 것이다. 그림 2(b)는 그림 2(a)를 (시간)^{1/2}에 따라 다시 그린 것이다. 여기서 사용한 조성은 표 1에서의 A1이다. 용매 추출 초기 단계에는 PEG의 추출량이 (시간)^{1/2}에 비례하여 증가하였으며, 이는 추출 거동이 PEG의 확산에 의해 지배되기 때문이다. 그러나 추출 후기 단계에서는 점차 추출 속도가 감소하였으며 이는 분말사이의 모세관 힘에 의한 저항으로 제거되는 속도가 떨어지는 것으

Table 1. Composition of the Nd(Fe.Co)B powder-binder mixtures prepared, vol.%

	Nd(Fe.Co)B powder	PP	PEG-20000	PEG-10000	PEG-4000	PEG-1000
A1	50	15(30(a))	35(70)	-	-	-
A2	50	15(30)	-	35(70)	-	-
A3	50	15(30)	-	-	35(70)	-
A4	50	15(30)	-	-	-	35(70)
F	54	15(30)	27.6(60)	-	4.6(10)	-

(a) : Volume percent of binder system.

로 생각된다.

그림 3은 PEG의 분자량에 따른 용매 추출 거동을 여러 온도에서 조사한 결과이다. 추출시간은 3시간으로 동일하였다. 여기서 사용한 조성은 표 1에서의 A1-A4이다. 추출 온도 40℃와 60℃의 온도에서는 PEG의 분자량 증가에 따라 추출 속도가 감소하였지만, 70℃의 온도에서는 추출 속도가 분자량에 거의 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 그림 1의 DSC 측정 결과에서 보듯이, 추출 온도 40℃와 60℃에서 PEG-20,000과 PEG-10,000는 고체 상태로 존재하고 PEG-1,000과 PEG-4,000이 액체 상태로 각각 존재하며, 추출 온도 70℃에서는 사용된 PEG가 모두 액체 상태로 존재하기 때문이다. 따라서 40℃와 60℃에서는 액체상태의 PEG-1,000과 PEG-4,000이 고체 상태의

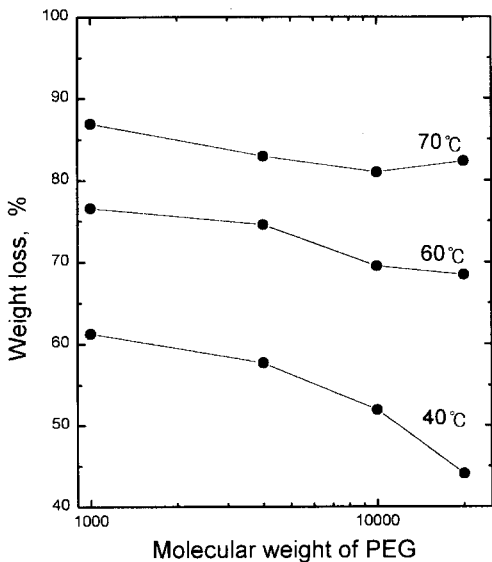


Fig. 3. PEG extraction as a function of its molecular weight at different temperature. The compositions tested were A1-A4.

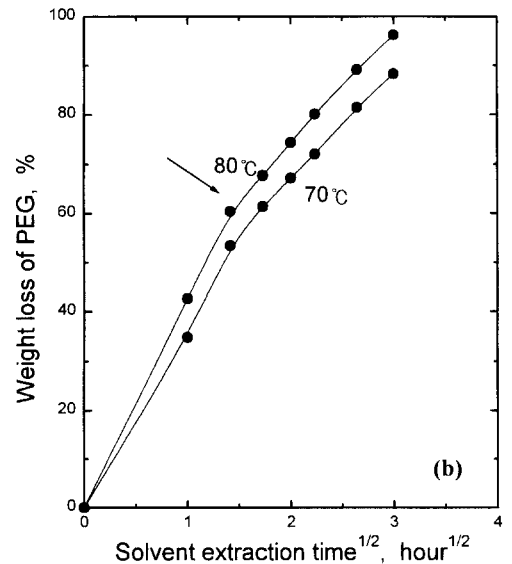
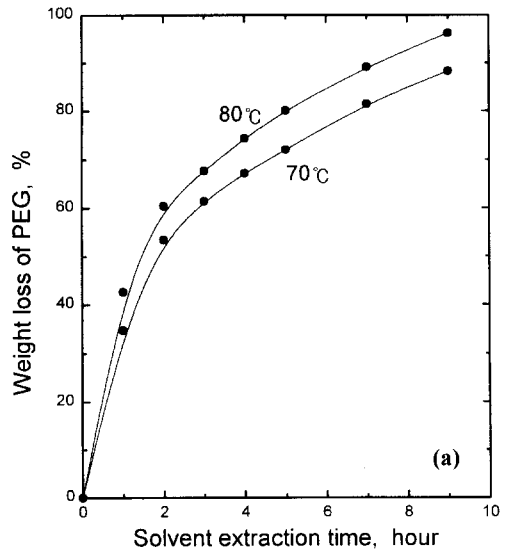


Fig. 4. PEG extraction as a function of (a) time, and (b) square root time at different temperature. The composition tested was F.

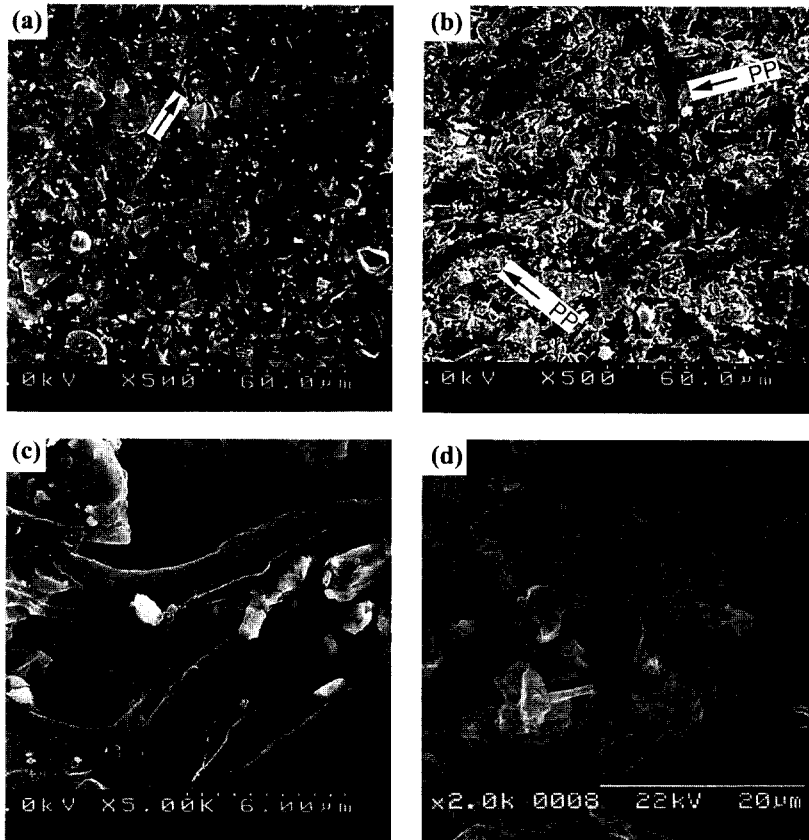


Fig. 5. SEM micrographs of the (a) injection molded, (b) and (c) solvent extracted, and (d) thermally debound samples.

PEG-20,000과 PEG-10,000보다 확산 속도가 더 높기 때문에 추출 속도가 분자량에 의존하게 되며, 추출 온도 70℃에서는 모두 액체상태에서 추출되므로 확산 속도가 비슷하여 추출 속도에 차이가 나지 않는 것으로 생각된다.

그림 4는 최종 혼합 조성물의 용매 추출 거동이다. 여기서 사용된 조성은 표 1에서의 F이다. 그림 4(b)의 경우 그림 2(b)와는 다른 거동을 보인다. 분말의 충전율이 54 vol.%인 그림 4(b)의 경우, 분말과 접촉되지 않은 부분과 분말과 접촉된 부분에서의 PEG의 확산차이가 기울기의 차이로 추출 중간에 나타나며, 반면에 분말 충전율이 50 vol.%인 그림 2(b)에서는 용매 추출 마지막에 나타난다. 결과적으로 PEG의 추출 속도는 분말의 충전율에 의존한다. 분말 충전율의 증가로 인해 PEG 분자의 확산 경로가 길어져 추출 속도의 저하를 초래한다. 이러한 실험 결과와 알콜의 끓는점이 76.5℃라는 사실을 바탕으로, 결정된 PEG

의 적정 추출 조건은 70℃의 온도에서 9시간의 추출이었으며, 이 조건에서 PEG가 90% 이상 제거되었다.

그림 5는 용매 추출과 열분해에 의해 성형체에 형성된 열린 기공을 보여주는 SEM 사진이다. 그림 5(a)는 사출성형된 시편의 표면이다. Nd(Fe,Co)B 분말이 결합체내에 균일하게 분산된 것을 볼 수 있으며, 사출성형 후 결합체의 수축에 의해 사출체 표면에 미세한 크랙이 형성된 것을 볼 수 있다. (b)는 용매 추출에 의해 PEG를 제거한 후의 성형체 표면이며, PP는 잔류하여 분말들을 고정시켜 형태를 유지하고 있음을 볼 수 있다. 그림 5(c)는 그림 5(b)를 확대한 것이며 PP가 골격 구조를 이루어 전체적으로 성형체를 지탱하는 역할을 함을 알 수 있다. 그림 5(d)는 열분해에 의해 PP를 제거한 후 소결 전단계로 분말들은 서로의 마찰력에 의해서 형태를 유지하고 있다.

3.3. 열분해법에 의한 결합제 제거

Table 2. Debinding atmosphere versus residual carbon content for moldings with 54 vol.% powder loading ($10 \times 7 \times 15$ mm samples) debounded at a heating rate of $3^\circ\text{C}/\text{min}$ up to 600°C

Debnding atmosphere	H ₂	Ar	N ₂	He	Air
Residual carbon content(ppm)	1700	8300	9100	8600	1600

열분해 후의 잔류 탄소량은 탈지 분위기, 흘리는 가스량, 탈지 온도, 승온 속도, 시편 두께 등에 의존한다.⁸⁾ 본 실험에서는 탈지 분위기와 탈지 온도에 대한 잔류 탄소량 의존도를 조사하였다.

표 2는 열분해 조건을 승온 속도 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 600°C 까지 가열하였고, 가스 흐름량은 $300\text{ cc}/\text{min}$ 로 흘러 잔류 탄소량을 조사한 결과이다. 수소와 공기에서의 탈지 후 탄소 잔류물이 각각 1600, 1700 ppm으로 적게 남았으며, 알곤, 질소와 헬륨 분위기에서의 탈지 후 8000 ppm 이상의 높은 잔류 탄소량을 보였다. 따라서 잔류 탄소량과 Nd(Fe,Co)B 분말의 산화 문제로 인해 수소 분위기가 적합하였다.

그림 6은 수소 분위기에서의 열분해 시 온도에 따른 Nd(Fe,Co)B의 상분해 여부를 조사한 결과이다. 상온에서 HD 처리된 분말과 수소 분위기에서 600, 700, 800°C 로 승온하여 결합제를 제거한 각각의 Nd

(Fe,Co)B 분말의 상분해를 X-선 회절분석으로 비교하였다. 그림 6(a)에서의 수소분해된 분말은 Nd₂(Fe,Co)₁₄B 상이 수소를 흡수하여 Nd₂(Fe,Co)₁₄BH_x의 격자간 고용체를 형성하고, Nd-rich 상이 수소와 반응하여 NdHy(neodymium hydride)를 형성한다.⁹⁾ 수소를 흡수한 Nd(Fe,Co)B 합금은 격자 팽창률의 차이에 의해 매우 부서지기 쉬운 상태가 된다.⁹⁾ 그림 6(b)의 600°C 까지 승온한 분말은 상온의 HD 분말과 거의 같은 상들의 peak를 보여준다. 그러나 그림 6(c)의 700°C 까지 승온한 분말은 Nd₂(Fe,Co)₁₄B 상이 수소를 흡수하여 α -Fe, NdH₃와 (Fe,Co)₂B로 분해된다. Nd₂(Fe,Co)₁₄B의 분해는 800°C 까지 승온하면서 완전히 진행된다. 이것은 다른 실험 결과인 650°C 부근의 Nd₂(Fe,Co)₁₄B의 분해와 일치한다.⁹⁾

수소 분위기에서의 열분해는 산화 방지와 잔류 탄소량 감소에 효과적이다. 그러나 그림 6에서 보듯이 수소 분위기에서 열분해는 600°C 이하에서 이루어져

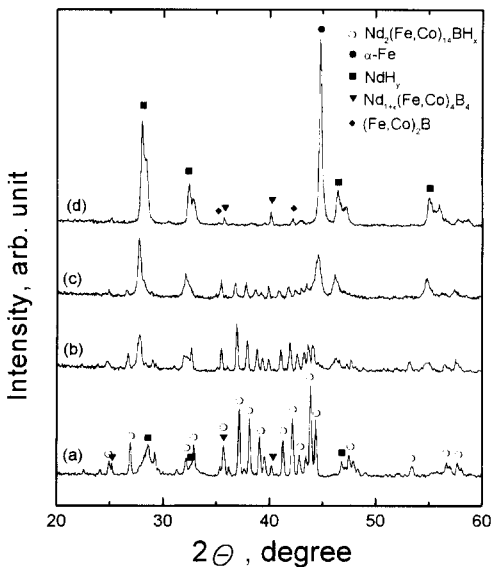


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of (a) Nd(Fe, Co) B powder and powders thermally debounded to (b) 600°C , (c) 700°C , and (d) 800°C

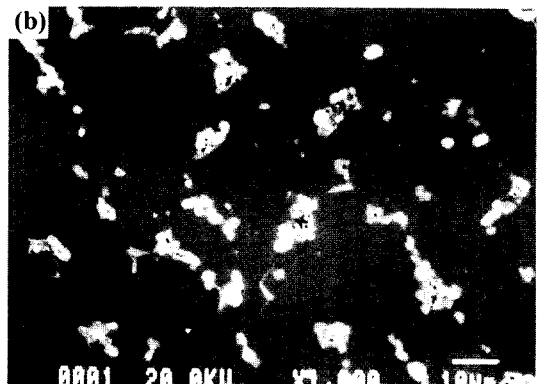
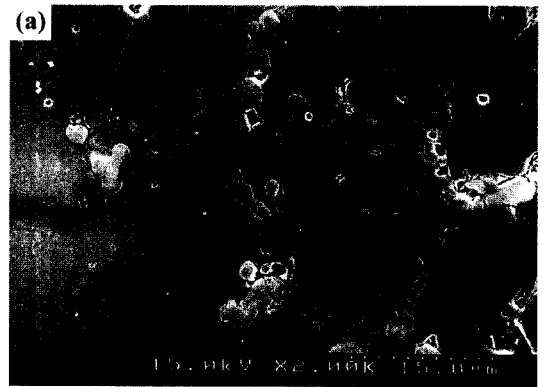


Fig. 7. (a) SEM micrograph, (b) back scattered image of the sintered body.

야 $Nd_2(Fe,Co)_{14}B$ 상의 분해를 막을 수 있다.

3.3 소결

소결은 진공중의 $1100^\circ C$ 에서 1시간을 하였다. 그림 7(a)는 secondary electron으로 관찰한 소결체의 표면이며 치밀화가 덜된 부분도 보인다. 그림 7(b)는 소결체의 back scattered image이다. 회색으로 보이는 부분이 $Nd_2(Fe,Co)_{14}B$ 상이고, 흰색으로 보이는 부분이 소결중에 액상으로 존재하는 Nd-rich 상이다. 소결체의 밀도는 잉곳밀도의 93%, 잔류 탄소량은 1700 ppm이었다.

4. 결 론

$Nd(Fe,Co)B$ 분말의 사출성형에서 잔류 탄소량을 줄이기 위한 결합제 시스템의 개발과 함께 결합제 제거 공정을 조사하였다. 결합제의 용매 추출 거동 및 잔류 탄소량을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PEG를 주 결합제, PP를 부 결합제로 하는 결합제 시스템을 사용하여 PEG를 용매 추출로 제거하고, 소량의 PP를 열분해로 제거함으로써 잔류 탄소량을 줄일 수 있었다.

2. PEG의 녹는점 이상의 추출 온도에서는 PEG의

분자량은 추출 속도에 거의 영향을 미치지 않았다.

3. 열분해 분위기가 잔류 탄소량과 밀접한 관계가 있었으며, 수소분위기가 $Nd(Fe,Co)B$ 자석의 저잔류 탄소량을 위해서 적합하였다.

참고문헌

1. R. M. German, K. F. Hens and S. P. Lin: Am. Ceram. Soc. Bull., **70**(8), (1991) 1294..
2. R. M. German: 'Powder Injection Molding', Princeton, NJ, MPIF., (1990) 99.
3. R. M. German: 'Powder Injection Molding', pp. 281-348; 1990, Princeton, NJ, MPIF.
4. M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, and Y. Matsuura: J. Appl. Phys., **55**, (1984) 2083.
5. M. Sagawa, S. Fujimura, H. Yamamoto, Y. Matsuura, K. Hiraga: IEEE Trans. Magn. **MAG-20**, (1984) 154.
6. S. H. Lee, W. Lee, W. Y. Jeung, and T. J. Moon: Powder Metall., **41**(3), (1998) 185.
7. I. R. Harris, and P. J. McGuinness: Proc. 11th Int. Workshop on RE Magnets & Appl., Pittsburgh, 1 (1990) 29.
8. S. H. Lee, J. W. Choi, W. Y. Jeung, and T. J. Moon: Powder Metall., **42**(1), (1999) 41.
9. I. R. Harris, O. M. Ragg, G. Keegan, and H. Nagel: in Proc. Conf. ISPM-95, Seoul, Korea, Kor. Mag. Soc., (1995) 638.