

분말사출성형체에서 Sr-페라이트 자성분말의 배향도에 미치는 첨가제의 영향

조태식[†] · 정원용*

국립상주대학교 신소재공학과, *한국과학기술연구원 금속공정연구센터
(2000년 11월 30일 접수)

Effect of Additives on the Orientation of Magnetic Sr-Ferrite Powders in Powder Injection Molded Compacts

Tae Sik Cho[†] and Won Young Jeung*

Department of Materials Science and Engineering, Sangju National University, Sangju 742-711, Korea

*Metal Processing Research Center, KIST, Seoul 130-650, Korea

[†]e-mail : tscho@sangju.ac.kr

(Received November 30, 2000)

요약: 다극 이방성 Sr-페라이트 소결자석을 제조하기 위한 자장중 분말사출성형공정에서 Sr-페라이트 자성분말의 배향도에 미치는 결합제의 첨가제 영향이 연구되었다. 외부자기장의 방향에 대한 Sr-페라이트 자성분말의 배향도는 첨가제의 종류, 사출성형온도와 관련한 사출성형체의 유동성과 외부자기장의 세기에 크게 의존하였다. Paraffin wax/carnauba wax/HDPE 3성분계 결합제에 stearic acid를 첨가하면 분말사출성형체의 유동성이 향상되어 Sr-페라이트 자성분말의 배향도가 증가되었으나, silane계 커플링제를 첨가하면 성형체의 유동성이 오히려 감소되어 Sr-페라이트의 배향도가 감소되었다. 80% 이상의 Sr-페라이트 자성분말의 배향도는 사출성형체의 겔보기점도가 2500 poise (1000 sec^{-1}) 이하이고 외부자기장의 세기가 4 kOe 이상인 유용한 조건에서 얻어졌다.

ABSTRACT: The effect of additives on the orientation of magnetic Sr-ferrite powders has been studied during powder injection molding under applied magnetic field for fabricating multi-pole anisotropic sintered Sr-ferrite magnets. The orientation of the Sr-ferrite powders depends sensitively on the fluidity of powder-binder mixture, related to the binder additives and the injection molding temperature, and the magnetic field intensity. The orientation of Sr-ferrite powders is good for the compacts with stearic acid added in the binder system of paraffin wax/carnauba wax/HDPE, but it is poor for the compacts with silane coupling agent added. The orientation of Sr-ferrites higher than 80% is achieved at the following useful conditions; apparent viscosity lower than 2500 poise in 1000 sec^{-1} shear rate and applied magnetic field higher than 4 kOe.

Keywords: powder injection molding, orientation of Sr-ferrites, fluidity, stearic acid, coupling agent.

서 론

소결자석은 자성분말로만 구성되어 자기특성이 높은 반면 다양한 방향과 형상으로 이방화가 어려운 단점이 있으며, 레진본드자석은 다양한 방향과 형상으로 이방화가 가능하지만 비자성체인 유기결합제가 포

함되어 있으므로 소결자석과 비교하여 자기특성이 낮은 단점이 있다.¹ 분말사출성형은 기존의 소결자석과 레진본드자석의 장점을 결합시킨 링(ring)형 다극(multi-pole) 이방성 소결자석을 제조하는데 응용이 가능한 유용한 기술이다.^{2,3}

분말사출성형은 무기분말과 유기결합제를 혼합하

여 사출성형한 다음 결합제를 제거하고 소결하는 공정으로, 복잡한 형상의 정밀부품을 후가공없이 제조할 수 있는 새로운 분말성형기술이다.⁴⁻⁶ 일반적으로 분말사출성형용 결합제는 분자량이 다른 다성분계 결합제로 사용되는 것이 성형공정과 결합제 제거공정에 유리한 것으로 알려져 있다.⁴ 대표적인 분말사출성형 기술은 열가소성 수지와 wax류의 다성분계 결합제를 주성분으로 하는 WITEC공정과⁷ 수용성 메틸셀룰로오스의 겔화를 이용하는 Rivers공정으로⁸ 크게 구분할 수 있다.

본 연구에서는 분말사출성형용 다성분계 결합제에서 이방성 Sr-페라이트($\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) 자성분말의 배향도에 미치는 첨가제로서 stearic acid (SA)와 커플링제 (CA)의 영향이 주로 연구되었다. Sr-페라이트 자성분말의 배향도는 첨가제의 종류, 사출성형 온도 및 인가된 외부자기장의 세기를 변화시켜가면서 조사되었다. 이러한 연구결과를 토대로 다극 이방성 Sr-페라이트 소결자석의 개발에 실제로 적용이 가능한 자장중 사출성형조건을 제시하고자 하였다.

실 험

재 료. 실험에 사용된 분말사출성형용 결합제는 용매추출법으로 제거되는 paraffin wax (PW), 열분해법으로 제거되는 carnauba wax (CW)와 HDPE로 구성된 3성분계 결합제이다. PW는 일본 Nippon Seiro사의 제품, CW는 독일 Kahl사 (grade 2442)의 제품, 그리고 HDPE는 호남석유화학의 제품 (grade 5200B)을 사용하였다. 첨가제로 사용된 SA는 미국 Union Carbide사의 제품, 그리고 CA는 미국 Union Carbide사의 silane계 CA A-174 (γ -methacryloxypropyl trimethoxy silane)를 사용하였다. 본 실험에 사용된 분말사출성형용 결합제 및 첨가제의 중요한 물성은 Table 1에 나타내었다.

시편제조. 진공 건조오븐에서 충분히 건조된 Sr-페라이트 자성분말, PW, CW 및 HDPE는 PW : CW : HDPE (5 : 2 : 2 wt%)의 조성비로 Z-blade 혼합기를 사용하여 150~170 °C 온도범위에서 2시간동안 혼합되었다. Sr-페라이트 자성분말의 충전율은 87 wt% (56 vol%)이고 유기결합제 성분의 충전율은 13 wt%로 일정하게 유지하였다. 첨가제로서

Table 1. The Properties of Binders and Additives

	PW	CW	HDPE	SA	CA
melting point (°C)	52	87	132	64~70	liquid
heat of fusion (J/g)	142	207	200	-	-
density (g/cm ³ , 25 °C)	0.902	0.970	0.964	0.847	0.946
molecular weight (g)	360	1400	40000 ^a	284	221

^a The number of average molecular weight.

CA는 Sr-페라이트 자성분말과 결합제를 혼합하기 전에 습식법으로 자성분말에 먼저 표면처리 되었고, SA는 결합제와 함께 자성분말과 혼합되었다. 첨가제는 자성분말을 기준으로 1.5 wt%로 일정하게 사용되었다. 혼합된 시료는 펠렛화하여 자체 제작한 램형 사출기로 외부자기장의 세기를 0~8 kOe로 변화시켜가면서 160 °C에서 200 °C의 온도범위에서 자장중 사출성형되었다.

측 정. 자장중 사출된 성형체의 자기특성은 직류자화이력곡선 측정장치 (D.C. Fluxmeter)를 사용하여 외부자기장의 방향과 외부자기장의 수직방향에서 측정되었다. 이방성 Sr-페라이트 자성분말의 배향도 (degree of orientation; DO)는 다음의 식을 이용하여 계산되었다.⁹ $\text{Br}_{(1)}$ 는 인가된 외부자기장 방향에서의 잔류자속밀도이고, $\text{Br}_{(1)}$ 는 외부자기장의 수직방향에서의 잔류자속밀도이다.

$$\text{DO} (\%) = [\text{Br}_{(1)} / (\text{Br}_{(1)} + \text{Br}_{(1)})] \times 100$$

사출성형체의 유동성을 나타내는 겔보기점도 (apparent viscosity)는 Instron capillary rheometer를 사용하여 160~200 °C의 사출성형온도 범위에서 측정되었다. 사용된 capillary는 직경이 0.765 mm이고 길이가 7.866 mm이다.

결과 및 고찰

육방정 (hexagonal)의 Sr-페라이트는 결정자기가 방성을 갖기 때문에 c축 방향으로 하나의 자화용이축만을 갖고, 외부자기장을 가하면 자화용이축인 c축은 인가된 자기장의 방향으로 배향하고자 한다.¹⁰ 그러므로 Sr-페라이트의 자기특성은 성형공정에서 외부자기장의 방향에 대한 이방성 Sr-페라이트 자성분말의 배향도에 비례한다. 또한 이방성 Sr-페라이트



Figure 1. SEM micrograph of anisotropic magnetic Sr-ferrite powders.

자성분말의 배향도는 각각의 자성분말이 단자구 (single domain) 상태로 존재하는지 다자구상태로 존재하는지에 영향을 받으며, 이는 주로 Sr-페라이트 자성분말의 입자크기에 의존한다. Figure 1은 사용된 이방성 Sr-페라이트 자성분말의 평균입도와 형상을 나타내는 주사전자현미경 (SEM) 사진이다. 이방성 Sr-페라이트 자성분말의 평균입도는 대부분 단자구 상태로 존재하는 크기인 약 $1.0 \mu\text{m}$ 이었으며,¹ 자성분말의 자화용이축인 c축은 자장중 사출성형시 인가된 외부자기장의 방향으로 배향될 것이다.

분말사출성형에 의한 링형의 다극 이방성 Sr-페라이트 소결자석을 제조하기 위해서는 외부자기장의 세기와 사출성형온도에 따른 이방성 Sr-페라이트 자성분말의 배향도의 변화를 연구하는 것이 중요하다. Figure 2에서는 첨가제를 사용하지 않은 PW : CW : HDPE (5 : 2 : 2 wt%) 3성분계 결합제에서 인가된 외부자기장의 세기와 사출성형온도에 따른 Sr-페라이트 자성분말의 배향도를 나타내고 있다. 외부자기장이 인가되지 않은 상태에서의 Sr-페라이트 자성분말의 배향도는 50%이다. 이는 Sr-페라이트 자성분말의 자화용이축인 c축이 분말사출성형체 내에서 방향성을 갖지 않고 불규칙하게 존재하기 때문이다. 일정한 사출성형온도에서 Sr-페라이트 자성분말의 배향도는 인가된 외부자기장의 세기가 8 kOe까지 증가함에 따라 80% 이상으로 향상되는 결과를 나타내었다. 이는 일정한 사출성형온도에서 외부자기장의 세기가 증가할수록 Sr-페라이트 자성분말의 c축이 인가된 외부자기장의 방향으로 잘 배열되기 때문이다. 이러한 결과는 레진본드자석에서 이방성 Sr-

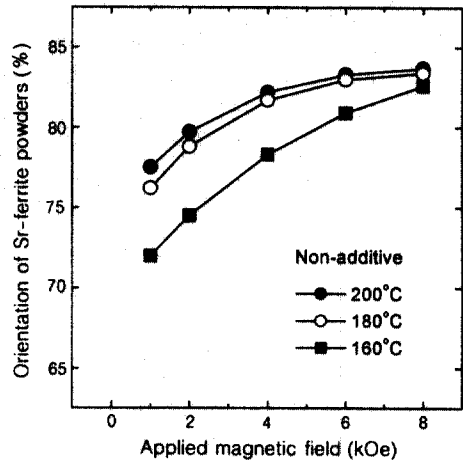


Figure 2. Orientation of Sr-ferrite powders as a function of magnetic field at several molding temperatures in the powder injection molded compacts without additive.

페라이트 자성분말의 배향도가 자장중 사출성형시 인가된 외부자기장의 세기에 비례하는 결과와도 잘 일치하였다.¹

또한 이방성 Sr-페라이트 자성분말의 배향도는 일정한 외부자기장 하에서 160 °C에서 200 °C로 사출성형온도가 증가함에 따라 향상되는 결과를 나타내었다. 이는 사출성형온도가 증가함에 따라 사출성형체의 유동성의 척도인 겔보기점도가 감소하며,¹¹ 이로 인해 외부자기장의 방향으로 Sr-페라이트 자성분말의 자화용이축인 c축이 잘 배향되기 때문이다. 분말사출성형시 성형온도가 높을수록 저분자량 wax성분의 열분해가 많이 일어나기 때문에,² 본 연구에서는 Sr-페라이트 자성분말의 배향도가 비교적 우수한 180 °C를 사출성형의 기준온도로 선정하였다. 또한 Sr-페라이트 자성분말의 배향도에 미치는 사출성형온도의 영향은 외부자기장의 세기가 증가함에 따라 감소하였다. 이는 Sr-페라이트 자성분말의 배향도가 외부자기장의 세기가 증가함에 따라 사출성형체의 유동성보다는 외부자기장에 크게 의존하기 때문이다.

이방성 Sr-페라이트 자성분말의 배향도를 이해하기 위해서는 사출성형온도와 첨가제에 따른 사출성형체의 유동성의 척도인 겔보기점도를 측정하는 것이 중요하다. 사출성형체의 겔보기점도는 1000 sec^{-1} 의 전단속도에서 사출성형온도를 160 °C에서 200 °C로

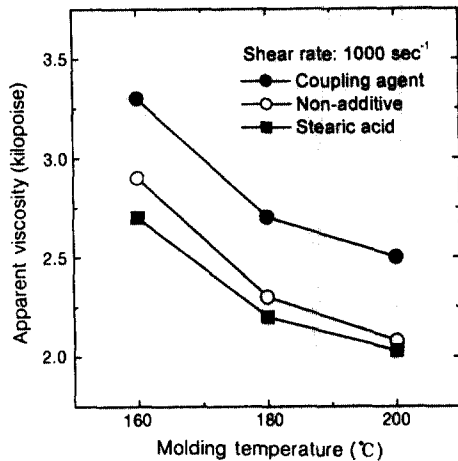


Figure 3. Apparent viscosity of powder injection molded compacts as a function of injection molding temperature with different binder additives.

증가시켜가면서 capillary rheometer를 사용하여 측정되었다. Figure 3에서는 분말사출성형용 PW : CW : HDPE (5 : 2 : 2 wt%) 3성분계의 결합제에서 사출성형온도와 첨가제의 사용에 따른 사출성형체의 겔보기점도의 변화를 나타내고 있다. 일정한 결합제 조성에서 사출성형체의 겔보기점도는 사출성형온도가 증가함에 따라 감소하였다. 이는 사출성형온도가 증가함에 따라 사출성형체의 유동성이 향상됨을 의미하며, 자장중 분말사출성형시 성형온도가 증가함에 따라 이방성 Sr-페라이트 자성분말의 배향도가 향상되는 결과와도 잘 일치하였다.

또한 사출성형체의 겔보기점도는 1000 sec^{-1} 의 전단속도에서 결합제의 첨가제에 따라 크게 변화하는 결과를 나타내었다. 일정한 13 wt%의 충전율을 갖는 PW/CW/HDPE 3성분계 결합제에서, SA의 첨가는 사출성형체의 겔보기점도를 감소시켰으나 CA의 첨가는 사출성형체의 겔보기점도를 오히려 크게 증가시켰다. 이는 SA의 첨가는 성형체의 유동성을 향상시키고 CA의 첨가는 성형체의 유동성을 감소시키는 결과를 의미한다. 분말사출성형체에서 첨가제의 사용에 따른 이러한 유동성의 변화는 자장중 사출성형시 Sr-페라이트 자성분말의 배향도와도 밀접한 연관성을 갖으리라 판단된다.

180 °C의 일정한 사출성형온도에서 첨가제의 사용

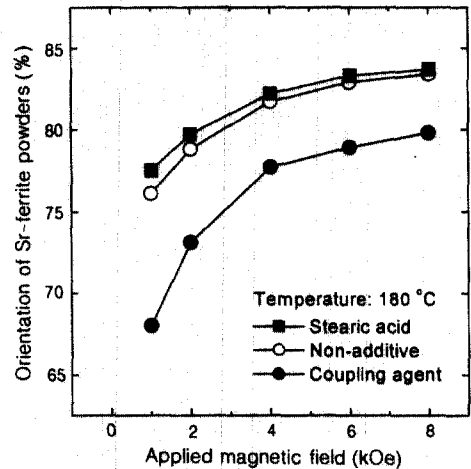


Figure 4. Orientation of Sr-ferrite powders as a function of applied magnetic field in the powder injection molded compacts with different binder additives.

에 따른 이방성 Sr-페라이트 자성분말의 배향도와 사출성형체의 유동성의 척도인 겔보기점도와와의 관계를 조사하였다. Figure 4에서는 PW : CW : HDPE (5 : 2 : 2 wt%) 3성분계 결합제를 갖는 사출성형체에서 첨가제와 외부자기장에 따른 Sr-페라이트 자성분말의 배향도의 변화를 나타내고 있다. Sr-페라이트 자성분말의 배향도는 자장중 사출성형시 분말사출성형용 결합제에 첨가제를 사용함에 따라 크게 변화하는 결과를 나타내었다. 13 wt%의 충전율을 갖는 PW/CW/HDPE 결합제에서 SA의 첨가는 Sr-페라이트 자성분말의 배향도를 향상시켰고, CA의 첨가는 자성분말의 배향도를 오히려 크게 저하시켰다. 자장중 사출성형시 첨가제의 사용에 따른 이러한 Sr-페라이트 자성분말의 배향도의 변화는 Figure 3에서 보듯이 첨가제에 따른 사출성형체의 유동성의 변화와도 서로 잘 일치하는 결과를 나타내었다.

첨가제의 사용에 따른 Sr-페라이트 자성분말의 배향도와 사출성형체의 유동성이 변화하는 원인을 규명하기 위하여, 분말사출성형체의 파단면을 주사전자현미경 (SEM)으로 조사하였다. Figure 5에서는 PW : CW : HDPE (5 : 2 : 2 wt%) 3성분계 결합제 조성에 SA와 CA를 첨가제로 사용한 사출성형체의 파단면을 나타내었다. Figure 5(a)에서 평균입도가 약 $1.0 \mu\text{m}$ 인 Sr-페라이트 자성분말은 분말사출성형

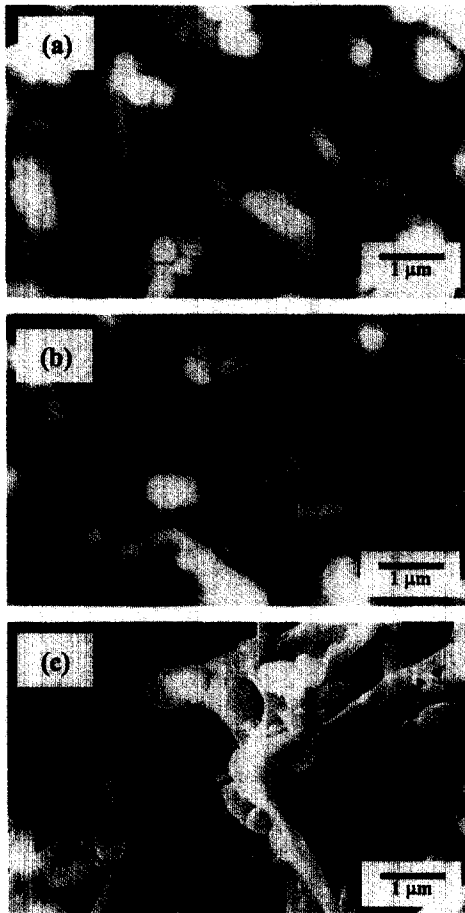


Figure 5. SEM micrographs of the fractured surface of powder injection molded compacts with different binder additives; (a) non-additive, (b) stearic acid, and (c) coupling agent.

용 PW : CW : HDPE 3성분계 결합제와 잘 혼합되어 있음을 볼 수 있다. Figure 5(b)는 첨가제로 SA를 사용한 경우로서, Sr-페라이트 자성분말은 소량의 SA가 첨가된 PW : CW : HDPE 3성분계 결합제와 잘 혼합되어 있음을 볼 수 있다. SA는 결합제-무기분말의 계면에너지를 감소시켜 접촉각을 작게 만들며, 유동성을 향상시켜 균일한 혼합이 보다 용이해지는 것으로 알려져 있다.¹² 결과적으로 SA의 첨가는 이방성 Sr-페라이트 자성분말의 배향도를 향상시키는 유용한 결과를 나타내었다.

Figure 5(c)는 첨가제로서 silane계 CA를 자성분

말에 표면처리하여 사용한 경우의 파단면으로서, Sr-페라이트 자성분말이 줄 (line)과 같은 형태의 물질로 결합되어 있는 형상을 나타내고 있다. 첨가제가 사용되지 않은 Figure 5(a)와 비교할 때, 이러한 줄 모양의 물질은 Sr-페라이트 자성분말에 표면처리된 CA에 기인하는 것으로 생각된다.¹³ 일반적으로 CA는 무기분말의 표면에 화학결합으로 고정되며, 고분자와 무기분말로 구성된 복합체의 기계적 강도와 성형성을 개선하기 위하여 개발되어 왔으나,¹⁴ 복합체에서 CA 처리에 의한 점도감소를 설명하는 메커니즘은 분명하지 않다.¹⁵ 본 연구에서 다량의 저분자량 wax류를 포함하는 분말사출성형용 결합제에서 CA의 첨가는 유동성을 저하시켰으며 이방성 Sr-페라이트 자성분말의 배향도도 감소시키는 유용하지 않은 결과를 나타내었다.

분말사출성형체의 기계적 강도는 결합제 제거공정에서 균열과 같은 결함을 줄이기 위하여 중요하다. 그러므로 PW : CW : HDPE (5 : 2 : 2 wt%) 3성분계 결합제조성에 첨가제로 SA와 CA를 사용한 분말사출성형체의 기계적 특성인 압축강도를 측정하여 비교하였다. 첨가제를 사용하지 않은 분말사출성형체의 압축강도는 0.62 kgf/mm²을 나타내었다. 이값과 비교하여 SA가 첨가된 분말사출성형체의 압축강도는 8% 저하된 0.57 kgf/mm²를 나타내었으나, CA가 첨가된 분말사출성형체의 압축강도는 오히려 5% 향상된 0.66 kgf/mm²의 결과를 나타내었다. 이러한 CA의 첨가로 인한 압축강도의 향상은 CA의 가교반응과 관련이 있다고 보고되었다.¹³

스테핑 (stepping) 모터용 링형 다극 이방성 Sr-페라이트 소결자석을 제조하기 위해서는 다극을 갖는 자장사출금형의 설계상 작은 외부자기장에서도 높은 자성분말의 배향도를 균일하게 갖는 기술의 개발이 중요하다. Figure 6에서는 PW : CW : HDPE (5 : 2 : 2 wt%) 3성분계 분말사출성형용 결합제에서 첨가제와 외부자기장에 따른 Sr-페라이트 자성분말의 배향도와 사출성형체의 유동성의 척도인 겔보기점도와의 상관관계를 나타내었다. 일정한 외부자기장에서 분말사출성형체의 겔보기점도와 Sr-페라이트 자성분말의 배향도는 직선적인 반비례 관계를 나타내었다. 이는 분말사출성형체의 겔보기점도가 감소함에 따라 인가되는 외부자기장의 방향으로 이방성 Sr-페라이트

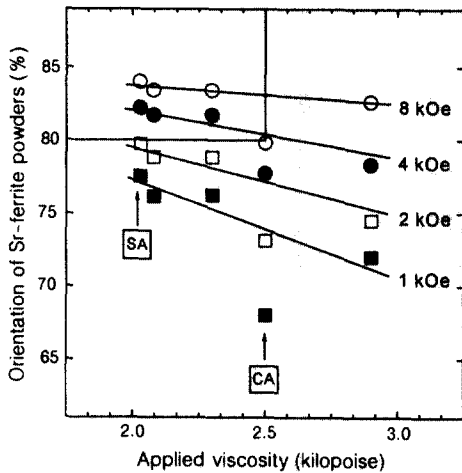


Figure 6. Orientation of Sr-ferrite powders as a function of apparent viscosity at several applied magnetic fields in the powder injection molded compacts with different binder additives (■: 1 kOe, □: 2 kOe, ●: 4 kOe, ○: 8 kOe).

트 자성분말이 보다 잘 배향되기 때문이다. 분말사출성형용 첨가제로 SA를 사용하면 겔보기점도가 감소하여 Sr-페라이트 자성분말의 배향도를 증가시키면서 직선적인 반비례 관계를 만족하는 유용한 결과를 나타내었다. 그러나 CA를 첨가하면 겔보기점도가 크게 증가하여 Sr-페라이트 자성분말의 배향도를 80% 이하로 오히려 크게 감소시키는 유용하지 않은 결과를 나타내었다. 응용에 필요한 80% 이상의 Sr-페라이트 자성분말의 배향도는 결합제조에 관계없이 사출성형체의 겔보기점도가 2500 poise (1000 sec^{-1}) 이하이고 외부자기장의 세기가 4 kOe 이상인 실제적으로 유용한 조건에서 가능하였다.

결 론

본 연구에서는 다극 이방성 Sr-페라이트 소결자석을 제조하기 위한 분말사출성형용 PW : CW : HDPE (5 : 2 : 2 wt%) 3성분계 결합제에서 자장중 사출성형시 Sr-페라이트 자성분말의 배향도에 미치는 첨가제로서 SA와 CA의 영향이 조사되었다. 외부자기장의 방향에 대한 Sr-페라이트 자성분말의 배향도는 첨가제의 종류, 사출성형온도와 관련한 사출성형체의 유동성과 외부자기장의 세기에 크게 의존하

였다. 13 wt% 충전율의 PW/CW/HDPE 3성분계 결합제에서, SA의 첨가는 분말사출성형체의 유동성을 향상시켜 자장중 사출성형시 Sr-페라이트 분말의 배향도를 향상시켰으나 압축강도는 저하시켰다. 한편 silane계 CA의 첨가는 가교반응으로 인해 분말사출성형체의 유동성을 크게 감소시켰으며 Sr-페라이트의 배향도도 80% 이하로 오히려 감소시켰으나 압축강도는 향상시켰다. 응용에 필요한 80% 이상의 Sr-페라이트 자성분말의 배향도는 사출성형체의 겔보기점도가 2500 poise (1000 sec^{-1}) 이하이고 외부자기장의 세기가 4 kOe 이상인 유용한 조건에서 가능하였다.

감사의 글: 본 연구는 국립상주대학교 산업과학기술연구소의 연구비가 지원되었습니다.

참 고 문 헌

1. W. Y. Jeung, T. S. Cho, and T. J. Moon, *J. of Korean Magn. Soc.*, **4**, 219 (1994).
2. T. S. Cho, W. Y. Jeung, and T. J. Moon, *Polymer (Korea)*, **19**, 87 (1995).
3. N. Murillo, J. Gonzalez, C. Guraya, M. Gutierrez, and F. J. Seco, *J. Magn. Magn. Mater.*, **203**, 165 (1999).
4. R. M. German, "Powder Injection Molding", p. 5, MPIF, NJ, 1990.
5. R. W. Messler Jr., *Metal Powder Report*, **5**, 363 (1990).
6. S. T. Lin and R. M. German, *Powder Metall. Intern.*, **21**, 19 (1989).
7. R. E. Wiech, U. S. Patent 4,305,756 (1981).
8. R. D. Rivers, U. S. Patent 4,113,480 (1978).
9. P. A. Denes, *Ceramic Bulletin*, **41**, 509 (1962).
10. B. D. Cullity, "Introduction to Magnetic Materials", p. 212, Addison-Wesley Publishing Co., Massachusetts, 1972.
11. C. I. Chung, B. O. Rhee, M. Y. Cao, and C. X. Liu, *Advances in Powder Technology*, **3**, 67 (1986).
12. P. D. Calvert, E. S. Tormey, and R. L. Pober, *Ceramic Bulletin*, **65**, 669 (1986).
13. C. D. Han, T. V. D. Weghe, P. Shete, and J. R. Haw, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 196 (1981).
14. R. B. Seymour, "Additives for Plastics", p. 123, Academic Press, NY, 1978.
15. C. D. Han, C. Sandford, and H. J. Yoo, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 849 (1978).