

분말사출성형에 의한 Nd(Fe,Co)B 소결자석 제조시 잔류탄소의 탈지조건 의존성

(Debinding factors dependence of residual carbon in fabrication of Nd(Fe,Co)B sintered magnets by powder injection molding)

고려대학교 이석희*, 최준환, 문탁진
한국과학기술연구원 정원용

서론

분말사출성형은 플라스틱 사출성형 기술과 분말야금의 장점을 결합시켜 가공이 어렵거나 복잡한 형상의 부품을 직접 대량으로 생산해 낼 수 있다. 유기물은 분말에 흐름성을 부여하며 사출성형후에는 소결에 의해 치밀화와 강도를 얻기 위해 제거된다. 제거방법으로는 열분해 또는 용매추출에 이은 열분해 등이 이용되는데 어느 방법이든지 열분해 후 성형체내에 잔류탄소를 남기게 된다. 비활성 분위기에서 유기물질의 열분해 메카니즘은 여러 연구가에 의해 밝혀져 왔으며, 크게는 증발, 해중합, 불규칙분해 등으로 분류된다.^{1), 2)} 유기물은 열분해에서 일차적으로 수소가 부족한 일차탄화물과 가스로 분해되고, 더 고온의 이차분해에서는 일차탄화물에서 수소가 제거되고 탄소 성분만 남게 되어 성형체내에 잔류하게 된다.²⁾ 잔류탄소는 소결후 재료 특성에 영향을 미친다.³⁾ 분말사출성형을 통한 Nd(Fe,Co)B계 소결자석을 제조시에도 자기특성에 영향을 미쳐 잔류탄소량의 최소화가 필요하다.⁴⁾ 따라서 본 연구에서는 유기물 종류, 유기물 분자량, 승온속도, 탈지온도, 가스흐름량, 탈지분위기, 탈지·소결의 각 단계, 시편두께 등의 탈지조건 변화에 대한 잔류탄소량의 의존도를 조사하였다.

실험방법

본 연구에 사용된 합금조성은 $Nd_{14.7}Fe_{64.2}Co_{12.9}B_{6.9}Al_{0.8}Zr_{0.6}$ 이다. 합금은 유도용해후 급랭되었다. 합금입국은 수소를 이용한 분쇄⁵⁾에 의해 조대분말로, 다시 막자사발에서 평균입도 $15\mu m$ 으로 분쇄되었다. 분말은 유기물과 50 : 50의 부피%로 혼합되었다. 컴파운드는 지름 18mm, 두께 5.4mm의 원기둥 형태의 시편으로 제조되었다. 탈지는 수직로에서 행하였으며, 분위기가스는 상부에서 유입되어 하부로 배출되었다. 탈지된 성형체는 분말의 형태로 탄소성분을 분석하였다. 탄소분석방법은 적외선 흡수법이며 Leco사의 CS-344를 사용하였다. 고온에서 수소흡수에 의한 상변화는 X-선 회절분석으로, 유기물의 열분해 거동은 열질량분석법으로 조사하였다.

결과 및 고찰

테이블 1은 결합제에 따른 잔류탄소량을 나타낸다. Nd(Fe,Co)B 분말과 결합제를 혼합한 컴파운드를 탈지후 남아 있는 분말의 탄소량을 조사한 결과이다. 잔류탄소량은 결합제의 분해 메카니즘과 분자량이 가장 큰 영향을 받는 것으로 나타났다. 유기물의 열분해 메카니즘인 증발, 해중합, 불규칙분해로 각각 분해되는 Stearic acid, PαMS, EVA를 이용하여 승온속도, 가스흐름량, 탈지온도, 시편두께, 분위기 등의 탈지조건 변화에 대한 잔류탄소량의 의존도를 조사하였다. 탈지분위기는 수소와 공기일 때 잔류탄소량이 낮게 나타났다. 탈지온도가 증가함에 따라 탄소량이 감소하였으나, 수소분위기에서는 Nd(Fe,Co)B계 합금이 수소를 흡수하여 650°C 이상에서 상분해가 일어나므로⁵⁾, 적정 탈지온도는 600°C 근처이다. 승온속도가 느릴수록 잔류탄소량은 감소하였으며, 가스흐름량의 변화에 대한 의존도는 적었다. SA는 시편두께의 증가에 따라 탄소량이 급격히 증가하였으나, EVA와 PαMS는 차이가 거의 없었다.

Nd(Fe,Co)B계 합금의 소결기구는 액상소결이며, 분말사출성형으로 제조시 잔류탄소에 의해 자기특성이 영향을 받는다.⁴⁾ 그림 1은 분말사출성형으로 제조한 Nd(Fe,Co)B계 소결체의 삼중점에서의 Nd와 탄소원소 분포를 Auger를 이용한 line scan으로 조사한 결과이다. 결합제는 잔류탄소량이 적은 파라핀왁스를 사용하였다. Nd 성분이 높게 나타난 부분은 소결시 액상을 이루었던 Nd-rich 상이며 소결후 입계면과 삼중점을 형성한다. Nd-rich 상에서 탄소함량이 높게 나타났으며 이는 탈지후 분말표면에 남아있던 탄소가 소결시 Nd-rich 상에 유입된 것으로 판단된다. 입계면의 탄소는 소결후 열처리에 의해 기지상인 $Nd_2(Fe,Co)_{14}B$ 상으로 확산되었으며 확산된 탄소는 $Nd_2(Fe,Co)_{14}B$ 상에 영향을 미쳐 열처리후 자기특성 저하의 원인이 된다.

Table 1 Residual carbon content after thermal debinding in hydrogen atmosphere at a heating rate of 3°C/min to 600°C.

Material	Grade	Manufacturer	D(g/cm ³)	carbon (ppm)
1 Nd(Fe,Co)B alloy	metal powder		7.56	300
2 EP copolymer	MW:150,000	Samsung (Korea)	0.91	2900
3 Paraffin wax	155/160, MW:400	Nippon seiro (Japan)	0.927	1200
4 Stearic acid	MW:284	Kanto (Japan)	0.847	460
5 PE wax-5000	L-C 121N, MW:5,000	Lion chemical (Korea)	0.92	3500
6 PE wax-2000	L-C 502N, MW:2,000	Lion chemical (Korea)	0.89	2600
7 HDPE	J520A, MW:70,000	Samsung (Korea)	0.958	5000
8 MC wax	Hi-Mic-1070, MW:600	Nippon seiro (Japan)	0.932	1700
9 PEG-1000	MW:1,000	Yakuri (Japan)	0.94	1900
10 PEG-6000	MW:6,000	Yakuri (Japan)	1.21	3600
11 PEG-20000	MW:20,000	Yakuri (Japan)	1.21	4500
12 EVA-20	HE-10, VA:20%	Sumitomo (Japan)	0.94	3400
13 EVA-28	KF-11, VA:28%	Sumitomo (Japan)	0.91	2800
14 EVA-50	VA:50%	Scientific polymer (USA)	1.0	4300
15 PMMA	MW:15,000	Aldrich (USA)	1.18	1700
16 PαMS	M _n :685	Aldrich (USA)	1.075	1200

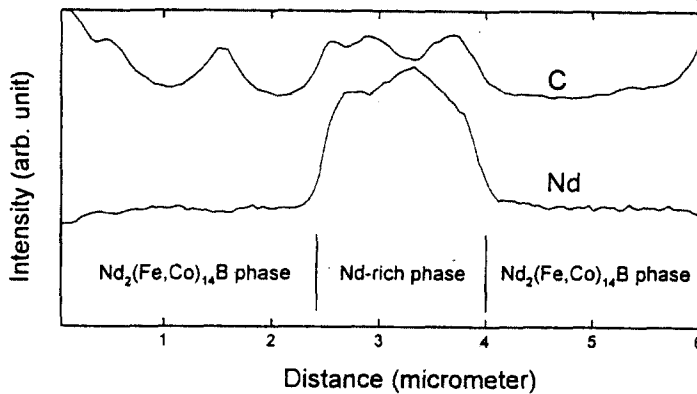


Figure 1 Auger line scan at the grain boundary of Nd(Fe,Co)B sintered magnet fabricated by powder injection molding.

결론

유기물 분해메카니즘, 분자량, 탈지분위기, 탈지온도, 승온속도 등의 순으로 잔류탄소량의 의존도가 높았다. 잔류탄소량에 대한 가스흐름량의 영향은 적었으며, 증발에 의해 제거되는 Stearic acid는 시편두께 의존도가 높았다. 잔류탄소는 소결후 입계면과 삼중점을 이루는 Nd-rich 상에 함유되었다가 열처리에 의해 기지상으로 확산되었다.

참고문헌

1. S. L. Madorsky, "Thermal Degradation of Organic Polymers", Interscience, NY, 1964.
2. D. W. Van Krevelen, "Properties of Polymers", Ch. 21, Elsevier, 3rd edition, 1990
3. F. Petzoldt, H. Eifert, T. Hartwig and G. Veltl, "Advances in Powder Metallurgy", Powder Metallurgy Conference, 1995, vol., 2, part 6, pp 3-13.
4. 정원용, 이석희, K-2000 연구프로그램, 신소형재 process 기술분야, 3차년 보고서
5. I. R. Harris, C. Noble and T. Bailey, J. Less-Common Met., 106 (1985) L1.