

## 플라스틱 자석 혼합물의 균질도 평가방법과 균질도가 자기특성에 미치는 영향

이석희 · 최준환 · 문탁진

고려대학교 공과대학 재료공학과, 서울 136-701

정원용

한국과학기술연구원 금속공정연구센터, 서울 136-791

(1998년 3월 4일 받음, 1998년 4월 5일 최종수정본 받음)

플라스틱 자석에서 균일한 자장분포와 높은 자기특성을 얻기 위해서는 균질화된 혼합물이 요구되며, 이를 위해서는 적절한 혼합경로와 혼합물의 균질도 평가방법이 필수적이다. 본 연구에서는 Sr-ferrite/EVA 플라스틱 자석에서 혼합균질도의 평가방법과 혼합균질도가 자기특성에 미치는 영향을 조사하였다. 회분식 혼합기와 단축압출기를 이용하여 균질도가 서로 다른 혼합물을 제조하여 토크센서, 모세관 레오미터, 자기특성을 이용하여 혼합균질도를 조사하였다. 토크센서를 이용한 혼합시 토크변화 측정방법은 임계분말충전율 결정에는 효과적인데 반해 혼합균질도 평가에는 적합하지 않았다. 이극이방성 플라스틱 자석의 분말이방화율을 이용한 균질도 평가방법은 정밀도는 높으나, 시편제조와 측정에 고가의 장비가 필요하고 자성분말 혼합물 이외에는 이용될 수 없다. 모세관 레오미터를 이용한 압출압력변화 측정방법은 정밀도가 높고 측정이 간편하여 효과적이었다. 혼합물의 균질도가 증가함에 따라 분말이방화율이 증가하였으며, 분말이방화율의 증가에 따라 잔류자속밀도는 직선적으로 증가하였다.

### I. 서 론

플라스틱 자석은 자성분말을 고분자 결합제내에 균일하게 분산한 후 자장이 형성된 금형내에 사출성형하여 제조되므로 복잡한 형상이나 다양한 착자패턴이 가능하며 높은 정밀도로 대량 생산될 수 있다. 분말에 흐름성을 부여하기 위한 결합제로 주로 열가소성 고분자를 사용하며 요구되는 자기특성과 사용온도가 높지 않은 영역에 이용되고 있다. 플라스틱자석의 제조공정은 분말의 준비, 분말표면처리, 분말과 유기결합제의 혼합, 사출성형, 착자 등으로 구성된다. 성공적인 플라스틱자석의 성형을 위한 혼합물의 타당성은 초기단계에서 혼합물 조성뿐만 아니라 혼합방법에 따라서도 결정된다[1]. 고분자/무기분말의 복합체를 위한 혼합기로는 회분식 양날혼합기, 단축압출기, 이축롤 혼합기, 이축압출기 등이 주로 이용되고 있다. 이축압출기는 분말의 높은 분산을 얻을 수 있으며, 복합체의 제조에 폭넓게 사용되고 있다[2].

높은 정밀도의 착자패턴과 균일한 자장분포의 플라스틱 자석을 얻기 위해서는 자성분말과 결합제의 균질한 혼합이 선행되어야 한다. 혼합물에서 요구되는 균질도는 혼합물의 모든 부분에서 동일한 분말농도를 가져야 하며,

이 분말은 동일한 입도분포를 가져야 한다[3]. 혼합물의 균질도를 위해 필요한 시간 이상의 과도한 혼합에서는 혼합시 발생하는 열과 마찰에 의해 결합제가 분해된다[4]. 혼합시 야기되는 이러한 분해로 고분자의 분자량이 변하게 되고 혼합물의 점도가 변해 불균일 성형과[1], 성형체의 강도저하를 초래하므로 적절한 균질도의 평가가 필요하다. 혼합물의 균질도를 평가하기 위한 방법에는 혼합중의 토크 또는 에너지의 변화를 측정하거나 혼합물의 전단 탄성률, 점도, 밀도, 농도, 분말입도 등을 측정하는 방법들이 있다[5].

본 연구에서는 혼합기 종류와 혼합시간을 변화시켜 여러 균질도의 혼합물을 만들어 혼합중의 토크변화 측정, 모세관 레오미터에서의 정속압출시 압출압력변화 측정, 이극이방성 플라스틱 자석 제조후 분말이방화율 측정 등을 이용하여 혼합물의 균질도 평가방법을 비교하였으며, 혼합물의 균질도가 분말이방화와 자기특성에 미치는 영향을 조사하였다.

### II. 실험 방법

플라스틱 자석을 위한 결합제로 사용된 고분자인

ethylenevinylacetate copolymer (EVA)는 Sumitomo Chemical Co.의 상업용 제품 HE-10 (vinylacetate content 20 wt.%)으로 펠렛 (pellet) 형태이며, 용융지수는 300 g/min (by JIS K6760-1966), 밀도는 0.94 g/cm<sup>3</sup>, 녹는점은 80 °C이다. 자성분말은 스트론 페라이트 (SrO · 6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)로서 Bangara Co.의 상업용 제품인 이방성 분말 OP-71을 사용하였으며, 이론밀도는 5.11 g/cm<sup>3</sup>이다.

분말은 120 °C의 건조오븐에서 수분을 제거하였다. 건조된 분말은 회전식 혼합기에서 EVA와 160 °C에서 혼합되었다. 먼저 정량된 페라이트 분말 70% 정도와 고분자를 혼합하여 고분자가 용융되어 단일혼합물을 형성하면 나머지 분말을 넣어 다시 혼합하였다. 혼합시간을 변화하면서 혼합한 혼합물은 압출기에 투입하기 적당한 크기로 절단되었다. 1차 혼합된 혼합물은 170 °C의 일축압출기에서 압출되었다.

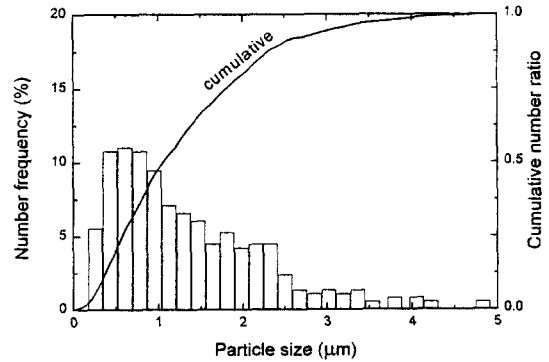
혼합중의 토크변화는 Sensor Developments Inc.사의 01224-023, 회전축 토크센서를 이용하여 측정하였다. 혼합물의 균질도 분석을 위해 Rosand사의 RH14-C, 모세관 레오미터를 사용하였다. 다이의 모세관 지름은 1 mm, 길이는 16 mm였다. 배럴온도는 200 °C였으며 혼합물의 온도평형을 위해 2분간 유지한 후 압출하였다. 전단을 320, 640 S-1에서 각각 일정시간 압출하면서 출구 직전에 위치한 압력센서로부터 시간의 경과에 따른 압력의 변화를 측정하였다. 분말의 이방화율 측정을 위한 시편은 램식사출기를 이용하여 200 °C의 배럴에서 상온의 금형으로 사출하여 제조하였다. 사출성형시 금형에는 유도자기장을 0 kOe에서 4 kOe로 변화시키면서 분말을 이방화시켰다. 분말이방화율 조사를 위한 자기특성의 측정은 Toei사의 TRF 5AH<sub>1</sub> DC-fluxmeter를 사용하였다.

### III. 결과 및 논의

본 연구에 사용된 Sr-ferrite 분말의 형상과 입도분포를 Fig. 1에 나타내었다. 분말의 형상은 각진 다면체를 하고 있다. 큰 분말과 작은 분말의 입도비가 수십배 정도로 매우 크며, 이러한 큰 입도차이로 인해 성형시 큰 분말간의 작은 공간에 미세한 분말이 채워지므로 성형체의 충전 밀도를 증가시킬 수 있다. 미세한 분말은 큰 분말의 표면에 자기적 인력에 의해 붙어있으므로 침전에 의한 방법이나 이미지분석기 등의 방법으로 분말의 평균입도나 입도분포를 분석하기 어렵기 때문에 Fisher사의 Subsieve Sizer를 이용한 공기투과법에 의해 분말의 평균입도를 조사하였다. 또한 주사전자현미경으로 분말의 사진을 찍은



(a)



(b)

Fig. 1. (a) Morphology, and (b) histogram and cumulative particle size distribution of Sr-ferrite powder.

Table 1. Characteristics of powder and polymer.

	Sr-ferrite	EVA
density (g/cm <sup>3</sup> )	5.11, theoretical	0.94
melt index (g/min)	-	300 <sup>a</sup>
composition [vol.% (wt.%)]	55.2 (87)	44.8 (13)
average particle size (μm) by air permeability method	1.40	-
average particle size (μm) by electron microscopy method	1.05	-

후 직접 각각의 분말의 크기를 측정하여 분말 입도분포를 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 1 (b)에 나타내었다. 조사

한 분말의 개체 수는 800여개이다. 공기투과법으로 조사한 분말의 평균입도는 1.4  $\mu\text{m}$  이었으며, 현미경을 이용한 평균입도는 1.05  $\mu\text{m}$  이었다. 이러한 차이는 공기투과법으로 구한 평균입도는 부피평균 또는 질량평균인데 반해, 현미경을 이용한 평균입도는 수평균이므로 단위질량속에 미세한 분말의 수가 매우 많은데에 기인한다[7]. 표 1에 사용된 분말 및 고분자의 특성과 혼합비를 나타내었다. 혼합물의 분말충전율은 55.2 vol. % 이다.

Fig. 2는 Sr-ferrite 분말과 EVA를 회분식 혼련기인 Z-blade 혼합기에서 혼합하면서 혼합시간에 따른 토크의 변화를 나타낸 것이다. 혼합시간에 따른 토크변화는 임계 분말충전율을 결정하는데 주로 이용되며[6], 균질도를 평가하는데 사용될 수도 있다[3]. 정량한 원료를 넣고 혼합을 시작하면 일부의 EVA가 용융되면서 토크가 상승한다. EVA가 완전히 용융되어 단일혼합체를 형성하면서 토크는 급격히 증가하여 최대피크를 나타낸다. 결합제가 용융되어 단일혼합체를 형성하면 분말사이의 빈 공간을 결합제가 차지하게 되고, 결합제가 액체 모세관 압력에 의해 분말들을 끌어당겨 혼합물의 부피가 급격히 감소하게 된다. 부피감소로 인하여 거리가 가까워진 분말간의 마찰로 혼합토크는 최대를 나타낸다. 혼합물의 균질화가 진행되면서 결합제가 분말의 표면에 윤활층을 형성하여 분말간의 마찰을 급속히 감소시켜 혼합토크는 급격히 감소하다가 안정화 단계에 접어든다. 일반적으로 토크를 이용한 혼합물의 균질화도 평가에서는 혼합토크가 안정화되는 단계에 접어들면 혼합물이 균질화되었다고 평가하며[3], Fig. 2에서는 최대피크를 나타낸 시점부터 약 5분 이후를 안정화 단계로 볼 수 있다.

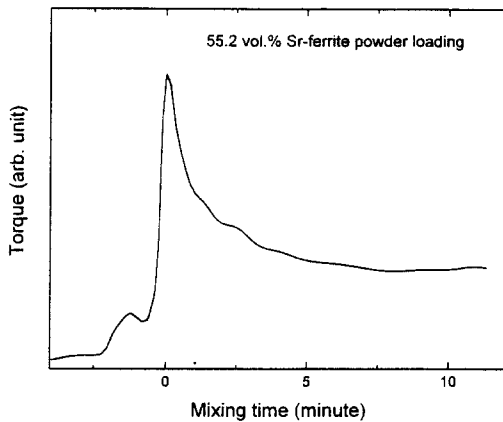


Fig. 2. Mixing torque as a function of mixing time for a constant powder loading in a Z-blade mixer.

표 2에 모세관 레오미터와 분말이방화를 이용한 균질화도 조사를 위하여 준비된 혼합물의 혼합 경로를 나타내었다. 회분식 Z-blade 혼련기만으로 혼합한 혼합물은 Batch-0, Batch-10, Batch-20으로 나타내었으며, 혼합시간은 각각 0분, 10분, 20분이다. Fig. 2에서처럼 최대피크를 보인 시점부터 혼합시간을 측정하였다. Z-blade 혼련기에서 일차혼합후 이 혼합물을 다시 단축압출기에서 압출한 혼합물을 Extruder-0, Extruder-10, Extruder-20으로 나타내었으며, 숫자는 Z-blade 혼련기에서의 일차 혼합시간을 의미한다. 압출조건은 모두 동일하였다.

Table 2. Mixing route of several mixtures.

sample designation	premixer	premixing time (minute)	extruder
Batch-0	Z-blade	0	-
Batch-10	Z-blade	10	-
Batch-20	Z-blade	20	-
Extruder-0	Z-blade	0	single screw extruder
Extruder-10	Z-blade	10	single screw extruder
Extruder-20	Z-blade	20	single screw extruder

Fig. 3은 토크변화를 이용해서 임계분말충전율을 결정하는 방법을 나타낸 것이다. 회분식 혼합기에 정량된 분말을 넣은 후 EVA를 조금씩 첨가하면서 연속적으로 토크의 변화를 관찰하였다. 반대로, EVA를 먼저 정량해 넣은 후 분말을 첨가하면서 토크변화를 관찰할 수도 있다. EVA의 첨가량이 증가함에 따라 분말함량은 상대적으로 감소하게 된다. 분말함량 65.2 vol. %이 되기 전까지는 액상이 연속상을 형성하기에 부족한 양이므로 EVA가 첨가되면 용융되어 분말사이에서 분산될때까지 토크변화가 불안정하다가 다시 안정화되기를 반복하였다. 65.2 vol. %의 분말함량에서는 결합제의 양이 연속상을 형성하기에 충분하므로 분말과 결합제가 단일혼합체를 형성하면서 토크변화가 최대값을 보였으나, Fig. 2에서처럼 혼합토크가 다시 감소하지는 않았다. 높은 함량의 무기분말로 충전된 유기물에서, 분말사이의 유기물은 부동성 액체와 유동성 액체로 구분될 수 있다[8]. 부동성 액체는 접촉하고 있는 분말들 사이의 빈 공간을 채우고 있으며, 혼합물의 흐름에는 관여할 수 없다. 유동성 액체는 부동성 액체 이외의 잉여 액체이며, 자유롭게 움직일 수 있고 분말의 표면에 윤활층을 형성하여 분말간의 마찰을 없애주므로 혼합물의 점도를 급격히 감소시킨다. Fig. 2에서는 분말함

량이 55.2 vol.%이었으므로 유동성 액체가 충분하여 균질도가 진행되면서 혼합토크가 급속히 감소하였으나, Fig. 3에서는 분말함량 65.2 vol.%에서 부동성 결합제만이 존재하여 분말표면에 윤활층을 형성할 수 없으므로 혼합토크가 감소하지 않았다. EVA가 더 첨가되면서 유동성 액체가 형성되어 혼합토크가 감소되고 안정화되는 것을 볼 수 있다. 이 실험을 통하여 본 연구에 사용된 분말의 임계충전율은 65 vol.% 정도인 것을 알 수 있다. 그러나 실제 공정에서는 적정 분말충전율은 임계충전율보다 낮은 범위에서 형성된다.

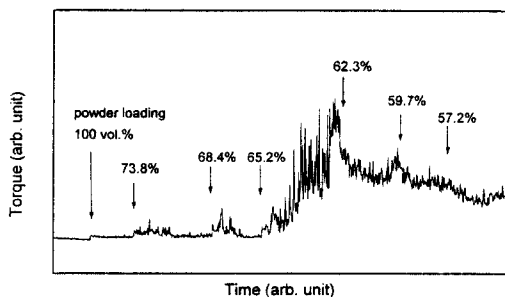


Fig. 3. Powder loading determination result for plastic magnet using a torque sensor.

Fig. 4에 모세관 레오미터를 이용한 혼합물의 균질도 조사 결과를 나타내었다. 혼합물을 일정한 고온의 배럴에서 용해시켜 흐름성을 부여한 후 램에 의해 일정속도로 반대편의 모세관으로 압출하면서 압출구멍 직전에 위치한 압력센서에 걸리는 혼합물의 압력변화를 시간에 따라 측정할 것이다. 전단율은  $320\text{ S}^{-1}$  과  $640\text{ S}^{-1}$  에 대하여 각각 연속적으로 조사하였다. Z-blade 혼합기에서 단일혼합물을 형성한 후 곧바로 회수한 혼합물(Batch-0)은 균질도가 낮기 때문에 전단율  $640\text{ S}^{-1}$  에서 매우 불안정한 압력변화를 보인다. 단일혼합물 형성후 10분간을 더 혼합한 혼합물(Batch-10)에서도 여전히 불안정한 압력변화를 보이지만 앞의 혼합물(Batch-0)보다는 다소 안정화되었으며, 이는 혼합물의 균질화도가 증가하고 있음을 보여준다. 20분 동안 혼합한 혼합물(Batch-20)에서는 매우 안정화된 압출압력의 변화를 나타내며, 이러한 결과로부터 회분식 혼합기를 이용한 혼합에서 균질화된 혼합물을 얻기 위한 적정 혼합시간을 알 수 있다. 회분식 혼합기에서 혼합후 다시 압출기에서 압출한 혼합물의 경우에는, 회분식 혼합기에서 단일혼합물을 형성한 후 회수하여 압출한 혼합물(Extruder-0)보다 회분식 혼합기

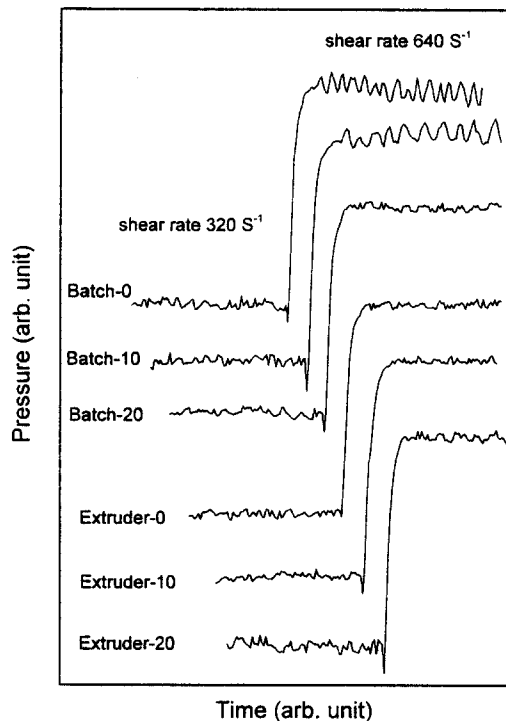


Fig. 4. Pressure change as a function of time using a capillary rheometer.

에서 10분간 혼합 후 압출한 혼합물(Extruder-10)에서 더 안정한 압력변화를 보이다가 회분식 혼합기에서 20분간 혼합 후 압출한 혼합물(Extruder-20)에서 다시 불안정해졌다. 이러한 결과는 회분식 혼합기에서 적정시간 혼합후 압출기에서 압출하는 것이 균질한 혼합물을 얻기에 적합한 혼합방법임을 보여준다. 이 실험의 경우에는 Z-blade 회분식 혼합기에서 10분간 혼합후 압출기에서 압출한 혼합물의 균질화도가 가장 우수하였다. 혼합물 Extruder-20이 전단율  $320\text{ S}^{-1}$  에서 압력변화가 다시 불안정해진 것은 회분식 혼합기에서 20분간 혼합후 압출기에서 압출하는 과정에서 EVA가 열과 마찰에 의해 분해되어 혼합물의 균질도가 감소하였기 때문으로 판단된다. 혼합시 혼합토크 변화를 조사한 Fig. 2의 결과에서는 혼합토크가 안정화된 이후의 혼합물의 균질화도 변화를 평가할 수 없는데 반해, Fig. 4의 모세관 레오미터를 이용한 균질화도 평가 결과는 미세한 균질화도의 변화와 고분자의 분해까지 평가할 수 있는 방법임을 보여준다.

Fig. 5는 이극이방성 플라스틱 자석을 제조후 분말이 방화율을 측정하여 혼합물의 균질화도를 조사한 결과이

다. 사출성형시 금형에 인가되는 자장의 세기를 변화시키면서 여러 가지 이방화율을 가지는 자석을 제조하였다. Fig. 4의 결과에서 균질화도가 높은 혼합물일수록 플라스틱 자석 제조후 높은 분말이방화율을 나타내었다. 혼합물의 균질화가 높을수록 유동성 액체가 분말표면에 윤활층을 균일하게 형성하므로 분말간의 마찰을 감소시켜 자장 방향으로의 분말정렬이 용이하다. 이는 플라스틱 자석의 분말이방화율 측정으로 혼합물의 균질도를 평가할 수 있음을 의미한다. 그러나 분말이방화율을 이용하는 방법은 시편제조와 측정을 위해 고가의 장비가 필요하다는 단점이 있다.

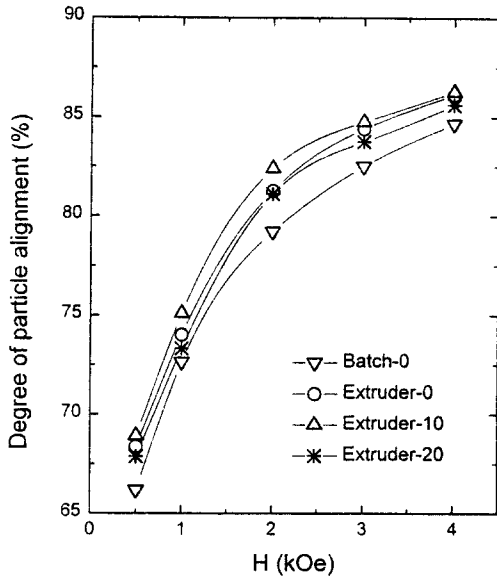


Fig. 5. Particle alignment as a function of magnetic field applied during injection molding.

Fig. 6에 분말이방화율에 따른 플라스틱 자석의 자기 특성 변화를 나타내었다. 서로 다른 분말이방화율을 가지는 플라스틱 자석은 사출성형시 금형에 인가하는 자장의 세기를 0에서 4 kOe까지 변화시키면서 제조하였다. 분말이방화율은 자화용이축에서의 잔류자속밀도를 자화용이축 방향과 그 수직방향에서의 잔류자속밀도의 합으로 나누어 구했다[9]. Fig. 6 (a)는 이방화율이 서로 다른 플라스틱 자석의 자기이력곡선중의 2사분면을 나타낸 것이다. 같은 분말의 사용으로 보자력은 동일하였으며, 분말이방화율의 증가에 따라 자속밀도와 각형비가 증가하여 최대자기에너지적이 증가하였다. Fig. 6 (b), (c)에서 보듯이 분말이방화율의 증가에 대해 잔류자속밀도는

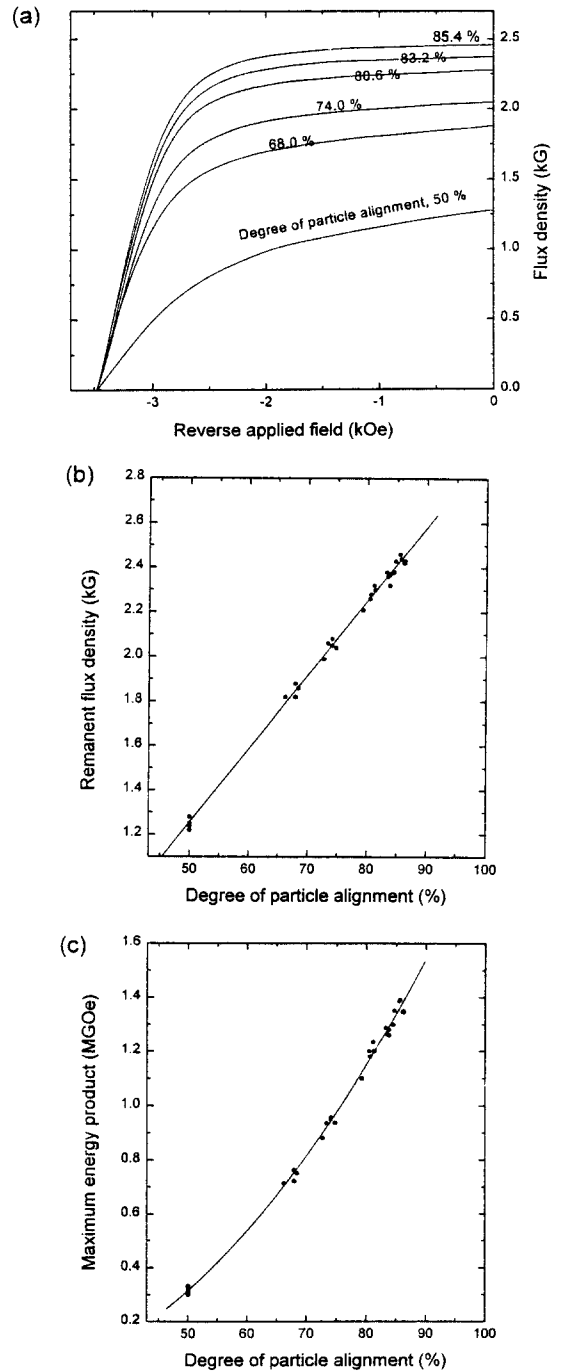


Fig. 6. Magnetic properties as functions of particle alignment : (a) Demagnetization curves of plastic Sr-ferrite magnets with various particle alignment, (b)  $B_r$  vs. degree of particle alignment, and (c)  $(BH)_{max}$  vs. degree of particle alignment.

직선적으로 증가하였으며, 최대자기에너지는 이차함수적으로 증가하였다. 플라스틱자석에서 보자력은 자성분말의 선정시 결정된다. 그러나 잔류자속밀도는 분말의 함량증가와 분말이방화율의 증가에 의해 향상될 수 있다. 분말함량의 증가는 분말간 마찰로 혼합물의 점도증가와 분말이방화율의 감소를 유발하므로 적절한 분말함량이 정해져 있다. 따라서 적정 분말함량의 혼합물로 높은 자기특성과 균일한 자속밀도를 가지는 플라스틱 자석을 제조하기 위해서는 분말의 이방화가 용이해야 하며, 이를 위해서는 적절한 결합제의 선택과 함께 혼합물의 균질도를 향상시키기 위한 혼합방법 및 효과적인 균질도 측정방법이 확보되어야 한다.

#### IV. 결 론

플라스틱 자석에서 혼합물의 균질도 평가방법과 균질도가 자기특성에 미치는 영향을 조사하였다. 혼합중의 토크변화, 모세관 레오미터에서의 압출시 압력변화, 이극이방성 플라스틱 자석의 분말이방화율 조사 등의 방법을 이용하여 균질도를 평가하였다. 혼합중의 토크변화는 임계 분말충전율을 결정하는데 효과적인데 반해 혼합균질도 평가에는 적합하지 않았다. 분말이방화율을 이용한 평가 방법은 정밀도는 높으나 시편제조와 측정을 위한 장비가 고가이고 측정시간이 긴 단점이 있다. 모세관 레오미터를 이용한 압력변화 측정방법이 정밀도가 높고 측정시간이 짧아 가장 적합하였다. 과도한 혼합은 결합제의 분해를 초래하여 혼합물의 균질도를 저하시켰다. 혼합물의 균질도 증가는 플라스틱 자석의 분말이방화율을 증가시켰다.

분말이방화율의 증가에 따라 플라스틱 자석의 잔류자속 밀도는 일차함수적으로 증가하였다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] K. N. Hunt, J. R. G. Evans, J. Br. Ceram. Trans., **87**, 17-21(1988).
- [ 2 ] P. R. Hornsby, *Plastics Compounding*, **6**, 65-71 (1983).
- [ 3 ] R. M. German, *Powder Injection Molding*, Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, (1990), pp. 197-217.
- [ 4 ] M. Takahashi, S. Suzuki, H. Nitanada and E. Arai, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 1093-1099(1988).
- [ 5 ] L. T. Fan, J. R. Too, F. S. Lai and Y. Akao, *Powder Technology*, **22**, 205-213(1979).
- [ 6 ] K. F. Hens and D. Kupp, in *Proc. Conf. 'Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials-1995'*, MPIF, Princeton, NJ, (1995), Vol. 2, 6-45-6-54.
- [ 7 ] James S. Reed, *Principles of Ceramic Processing*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, (1995), pp. 106-109.
- [ 8 ] R. M. German, *Powder Injection Molding*, Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, (1990), pp. 153-158.
- [ 9 ] P. A. Denes, *Ceram. Bull.*, **41**, (8), 509(1962).

## Evaluation Methods of Homogeneity for Feedstocks and Effect of Homogeneity on the Magnetic Properties of Plastic Magnets

S. H. Lee, J. W. Choi and T. J. Moon

*Department of Materials Science and Engineering, Korea Univ., Seoul 136-701*

W. Y. Jeung

*Center for Metals Processing, Korea Institute of Science and Technology, P. O. BOX 131,*

*Cheongryang, Seoul 130-650*

(Received 4 March 1998, in final form 5 April 1998)

Homogeneous feedstock is necessary to make plastic magnets with uniform magnetic properties, therefore the optimized mixing route and the homogeneity evaluation method are demanded. In this paper, method of homogeneity evaluation and effect of homogeneity on the magnetic properties were investigated using Sr-ferrite/EVA plastic magnets. The feedstocks with different homogeneity were prepared using batch mixer and single screw extruder. The homogeneities of feedstocks were tested by torque sensor, capillary rheometer, and measurement of magnetic properties. Mixing torque measurement using torque sensor was an effective method to determine the critical powder loading, but it was not suitable to determine the feedstock mixing quality. Particle alignment measurement of a plastic magnet was very accurate to evaluate the homogeneity, but expensive equipments were required to make and measure the samples. Pressure measurement using capillary rheometer was a very effective and easy method with high accuracy. Homogeneous feedstock increased the particle alignment of plastic magnet. Remanent flux density and maximum energy product increased linearly and quadratically with increasing particle alignment, respectively.