

## 플라스틱 페라이트 자석의 레올로지와 자기특성

이석희 · 최준환 · 문탁진

고려대학교 공과대학 재료공학과, 서울 136-701

정 원 응

한국과학기술연구원 금속공정연구센터, 서울 136-791

(198년 4월 14일 받음, 1998년 5월 30일 최종수정본 받음)

플라스틱 이방성 페라이트 자석에서 페라이트 분말함량 변화에 따른 레올로지와 자기특성의 변화를 조사하였다. 분말함량 변화에 따른 혼합물 상대점도의 측정값과 이론식을 비교하였다. 분말함량 증가에 따른 혼합물의 상대점도 증가경향과 플라스틱 자석의 분말배향도의 감소경향은 정확히 일치하였다. 일정한 자장하에서 사출성형된 플라스틱 이방성 페라이트 자석에서 잔류자속밀도와 최대자기에너지적은 분말함량 증가에 따라 직선적으로 증가하다가 다시 감소하여 극대값을 나타냈으며, 극대값 이후의 자기특성 감소는 분말배향도의 급격한 감소에 기인하였다. 자기특성 극대값을 나타내는 분말함량은 사출성형시 자장의 세기와 결합제의 용융점도에 의존하며, 높은 자기특성을 위해서는 낮은 용융점도의 결합제 사용이 필요하다.

### I. 서 론

플라스틱 자석은 자성분말을 비자성체인 유기 결합제와 혼합하여 원하는 형태로 성형하여 제조된다. 성형체의 사출성형과 강도 유지를 위해 비자성 물질인 고분자를 사용하기 때문에 플라스틱 자석은 소결자석에 비해 자기특성이 떨어지므로 요구되는 자기특성이 높지 않은 영역에 주로 이용되고 있다.

플라스틱 자석은 등방성과 이방성으로 분류될 수 있다. 등방성 플라스틱 자석은 특정 방향으로의 배열이 불가능한 자성분말을 사용하여 제조되며, 이방성 플라스틱 자석은 이방성 자성분말을 사용하여 성형단계에서 특정방향으로 자성분말들을 배향시켜 이방화를 얻는다. 자성분말의 배향은 기계적 이방화나 자기장에 의해 얻는다. 기계적 이방화는 페라이트 분말의 판상 형상을 이용한 롤링 성형에 의해 얻어진다. 자기장에 의한 이방화는 사출, 압출, 또는 다이 프레스에 의한 성형시 금형이나 다이스내에 원하는 자기장을 형성하여 얻는다.

플라스틱 자석에서 높은 자기특성을 얻기 위해서는 높은 자성분말 함량이 요구된다. 페라이트 본드 자석에서 사출성형에는 분말함량 50~65 vol.%, 롤링 성형에는 70 vol.%가 가능하다[1]. 등방성 플라스틱 자석에서 자기특성은 분말의 함수이며, 분말함량 증가는 곧바로 자기특성 증가로 이어진다. 이방성 플라스틱 자

석에서는 분말함량과 분말배향이 자기특성의 변화요인이다. Samow[2]는 270 mT (2.7 kG)의 잔류자속밀도와 14 kJ/m<sup>3</sup>(1.8 MGOe)의 최대자기에너지적을 가지는 플라스틱 이방성 페라이트 자석을 제조하기 위해서는 70 vol.%의 분말함량과 80 %의 분말배향도가 필요하다는 것을 보였다. 분말의 배향은 혼합물의 유변학적 거동과 직접 관련된다. 기계적으로 이방화를 얻는 롤링 성형보다는 자기장으로 이방화를 얻는 사출성형에서 혼합물의 점도가 분말이방화에 미치는 영향이 더 지배적이다. 일반적으로, 분말의 충전율 증가에 따라 혼합물의 점도는 낮은 충전율 범위에서는 직선적으로 증가하다가 높은 충전율에서 급격히 증가하며, 임계충전율에서는 무한대에 근접하여 지수함수적인 증가경향을 보인다. 사출성형에서 분말배향을 위한 중요한 인자는 혼합물의 점도와 인가자장의 세기이며, 혼합물의 점도는 결합제의 선택, 성형 조건, 분말 형태, 충전율, 혼합 균질도, 첨가제 등에 의존한다[3-7].

본 연구는 플라스틱 이방성 페라이트 자석에서 분말함량 변화에 따른 자기특성 변화와 혼합물의 레올로지 변화를 조사하였다. 모세관 레오미터로 측정된 각각의 혼합물의 점도를 이론식과 비교하였다. 일정한 자장하에서 플라스틱 자석을 사출성형하여 충전율 변화에 따른 잔류자속밀도, 최대자기에너지적, 그리고 분말이방화의 변화를 조사하였다. 일정한 분말함량의 플라스틱

자석에서 사출성형시 인가자장의 변화에 따른 자기특성 변화를 조사하였다.

## II. 실험방법

결합제로 ethylenevinylacetate copolymer(EVA)와 high density polyethylene(HDPE)를 사용하였다. EVA는 Sumitomo Chemical Co.의 상업용 제품 HE-10 (vinylacetate content 20 wt.%)로 pellet 형태이며, 용융지수는 300 g/min (by JIS K6760-1966), 밀도는 0.94 g/cm<sup>3</sup>, 녹는점은 80 °C이다. HDPE는 Samsung General Chemicals Co.의 상업용 제품 J520A로 펠렛 형태이며, 용융지수는 18.0 g/min (by ASTM D1238, 190 °C), 밀도는 0.958 g/cm<sup>3</sup>, 녹는점은 131 °C이다. 이방성 자성분말은 스트론튬 페라이트(SrO·6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)로 Bangara Co.의 상업용 제품인 OP-71을 사용하였으며, 이 분말의 이론밀도는 5.11 g/cm<sup>3</sup>이다.

분말은 120 °C의 건조오븐에서 수분을 제거한 후 회분식 혼합기에서 일차 혼합되었다. EVA/페라이트 혼합물은 120 °C에서, HDPE/페라이트 혼합물은 150 °C에서 혼합되었다. 먼저 정량된 페라이트 분말의 70% 정도와 고분자를 혼합하여 고분자가 용융되어 단일혼합물을 형성하면 나머지 분말을 넣어 다시 혼합하였다. 혼합물은 압출기에 투입하기 적당한 크기로 절단된 후 일축압출기에서 압출되었다. EVA/페라이트 혼합물은 170 °C에서, HDPE/페라이트 혼합물은 210 °C에서 압출되었다.

임계 분말충전율을 결정하기 위하여 Sensor Developments Inc.사의 01224-023 회전축 토크센서를 이용한 토크변화와, 사출성형체의 밀도를 측정하였다. 밀도는 여섯 개의 성형체를 측정하여 평균하였다. 분말의 함량변화에 따른 HDPE/페라이트 혼합물의 점도는 Rosand사의 RH14-C 모세관 레오미터로 측정되었다. 사용된 다이의 모세관 지름은 1 mm, 길이는 16 mm이다. 배럴온도는 210 °C였으며, 혼합물의 온도평형을 위해 2분간 유지후 압출하였다. 자기특성 측정을 위한 시편은 램식 사출기를 이용하여 제조하였으며, EVA/페라이트 혼합물은 200 °C, HDPE/페라이트 혼합물은 210 °C의 배럴에서 상온의 금형으로 사출되었다. 사출성형시 금형에는 유도자기장을 인가하여 분말을 배향시켰다. 자기특성의 측정은 Toei사의 TRF 5AH1 DC-fluxmeter를 사용하였다.

## III. 결과 및 고찰

본 연구에 사용된 Sr-ferrite 분말의 형상을 그림 1에 나타내었다. 분말은 판상 형상을 하고 있어 기계적 이방화도 가능하다. 큰 분말과 작은 분말의 입도비는 수십배 정도로 크며, 분말간의 큰 입도차이는 성형체의 충전밀도를 높이는데 유리하다[8]. 현미경을 이용하여 구한 분말의 평균입도는 1.05 μm, 공기투과법으로 구한 평균입도는 1.4 μm이었다.

그림 2는 분말의 임계 충전율을 결정하기 위한 실험 결과이다. 실험 결과에 관한 논의는 이전의 연구결과에 상세히 나타내었다[6]. 임계 분말충전율의 결정은 적정 분말함량과 혼합물의 점도를 예측하는데 필요하며, 여러 측정방법들이 제안되어져 왔다[9-11]. 그림 2(a)는 회분식 혼합기에 정량된 분말을 넣은 후 바인더로 stearic acid(SA)를 조금씩 첨가하면서 연속적으로 토크의 변화를 관찰한 결과이다. 반대로, 바인더를 먼저 넣은 후 분말을 첨가하면서 토크변화를 관찰할 수도 있다. 바인더로는 고분자, 오일, 물 등을 사용할 수도 있다. 바인더의 첨가량이 증가함에 따라 분말함량은 상대적으로 감소한다. 임계충전율 이상의 분말함량에서는 액상의 바인더가 연속상을 형성하기에 부족하므로 바인더가 첨가되면 혼합토크가 일시적으로 증가하였다가 바인더가 용융되어 분말 사이에 분산되면 다시 안정화되었다. 66.1 vol.%의 분말함량에서 혼합토크가 높고 매우 불안정하였으며, 이는 결합제가 연속상을 형성하여 단일혼합체를 형성하게 되면서 분말간의 마찰이 발생하였기 때문이다. 이때의 혼합조성인 66.1 vol.%가 사용된 분말의 최대충전율이다. 66.1



Fig. 1. Morphology of Sr-ferrite powder used.

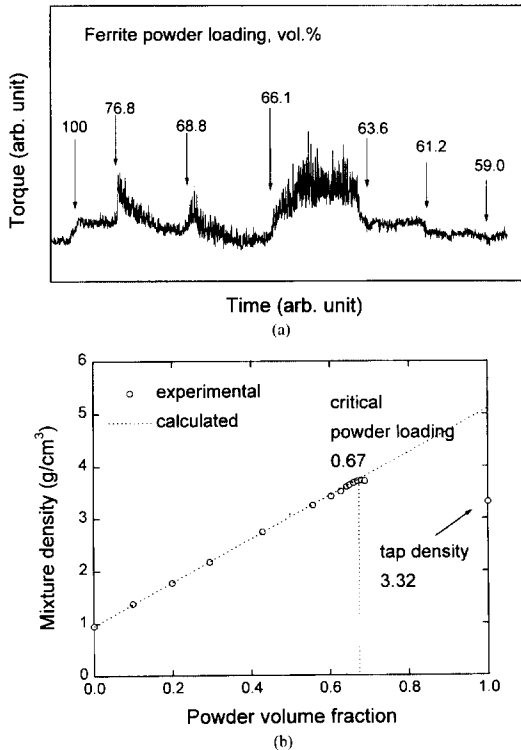


Fig. 2. Critical powder loading determination for plastic magnet using (a) a torque sensor, and (b) density of injection molded compact.

vol.% 이후의 결합제 첨가에서는 혼합토크가 급속히 안정화 되었으며, 이는 과량의 결합제가 분말 표면에 윤택층을 형성하여 분말간 마찰이 급격히 감소되었기 때문이다. 임계충전율과 혼합토크의 관계는 이전의 논문에서 자세히 설명하였다[6]. 그림 2(b)는 플라스틱 자석의 분말함량 변화에 따른 사출성형체의 밀도 변화를 나타낸 결과이다. 분말함량 증가에 따라 성형체 밀도가 계산된 값과 거의 일치하게 증가하다가 분말 67 vol.% 이상의 충전율에서 계산값에서 벗어나 감소하기 시작하였다. 이는 바인더의 양이 분말사이의 공간을 채우기에 부족해지면서 성형체내에 빈 공간이 형성되기 시작했기 때문이다. 그림 2로부터 사용된 분말의 임계 충전율은 67 vol.% 정도인 것을 알 수 있다. 임계 분말충전율 결정을 위한 실험에서는 사용된 바인더의 종류와 실험온도에 따라 차이가 발생할 수 있으며, 이는 물질마다 열팽창계수가 서로 다르고[12] 액상으로서의 상변화시 부피변화량이 서로 다르기 때문이다. 이러한 영향은 물, 오일 등을 이용하여 상온에서 상변화없이 실험함으로써 배제될 수 있다.

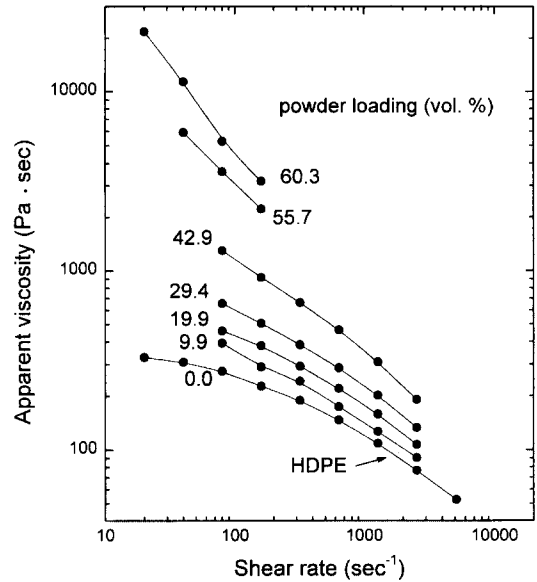


Fig. 3. Viscosity-shear rate plots of HDPE/ferrite suspensions with powder loading variation from 0 to 60.3 vol.%.

그림 3은 분말함량이 다른 HDPE/페라이트 혼합물들의 점도를 전단율에 따라 측정한 결과이다. HDPE/페라이트 혼합물들의 점도-전단율 그래프는 유사 소성(pseudo-plastic) 거동을 나타내며 다음의 관계식을 따른다.

$$\tau = k \gamma^n \quad (1)$$

위 식에서  $\tau$ 는 전단 응력,  $k$ 는 유체농도 지수,  $\gamma$ 는 전단율,  $n$ 은 흐름거동 지수이다. 점도는 전단 응력과 전단율의 비로서 아래와 같이 정의된다.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = k \gamma^{n-1} = k_0 e^{\frac{E}{RT}} \gamma^{n-1} \quad (2)$$

위 식에서  $\eta$ 는 점도,  $k_0$ 는 상수,  $E$ 는 흐름 활성화 에너지,  $R$ 는 가스 상수,  $T$ 는 절대온도이다.

각각의 분말함량 조성에서 흐름거동 지수  $n$ 값은 1보다 작아 전단 진해짐(shear thickening)은 발견되지 않았다. 전체적으로 분말의 부피함량이 증가함에 따라  $n$ 값은 감소하였으며, 이는 충전율 증가로 전단 묽어짐(shear thinning)이 증가함을 의미한다. 일반적으로 사출성형은 10<sup>2</sup>와 10<sup>5</sup> sec<sup>-1</sup> 사이의 전단율에서 이루어지며, 이 범위내의 전단율에서 혼합물의 최대 점도는 1000 Pa·sec 정도이어야 한다고 분말사출성형에서 제안되었다[13]. 플라스틱 자석은 고자기 특성을 위해 높

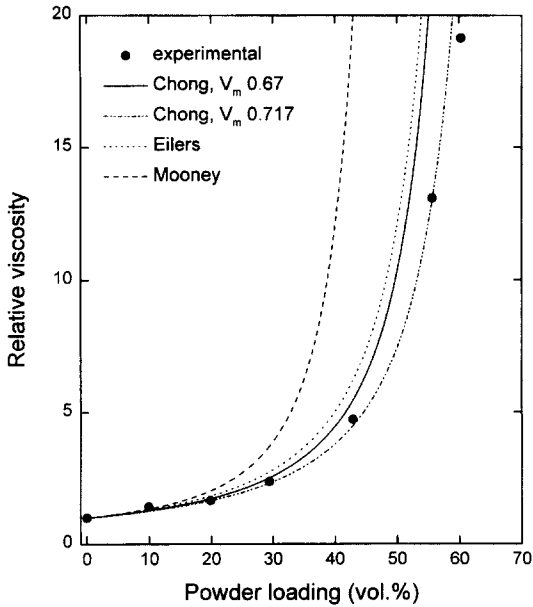


Fig. 4. Relative viscosity-volume loading curve for HDPE/ferrite suspension from Fig. 3., shear rate=80 sec<sup>-1</sup>.

은 함량의 자성분말을 함유해야 하며, 이로 인한 혼합물의 점도증가는 성형시 인가자장 방향으로의 분말배향을 어렵게 만든다. 따라서 자성분말이 고충전된 혼합물의 원만한 사출성형과 자성분말 배향을 용이하게 하기 위하여 커플링제에 의한 분말표면처리[4,5], 낮은 점도의 결합제 선택과 적정의 성형조건 등이 필요하다. 일반적으로 충전으로 인해 혼합물의 점도가 10 내지 10<sup>4</sup> 지수 정도 증가하므로[7], 순수 바인더의 점도는 가능한 낮아야 한다.

그림 4는 분말함량이 다른 HDPE/페라이트 혼합물들의 점도변화를 상대점도로 나타낸 결과이다. 분말이 충전되지 않은 HDPE의 점도가 80 sec<sup>-1</sup>의 전단율에서 227 Pa·sec의 값을 나타내었다. 분말로 충전된 조성의 상대점도는 다음의 식으로 계산되었다.

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \tag{3}$$

이 식에서  $\eta_r$ 는 상대 점도,  $\eta$ 는 혼합물의 점도,  $\eta_0$ 는 순수 바인더의 점도를 각각 나타낸다. 충전된 혼합물의 충전율에 따른 점도변화를 예측하기 위해 Eilers[14]는 다음과 같은 식을 제안하였다.

$$\eta_r = \left( 1 + \frac{1.25 V}{1 - V/V_{max}} \right)^2 \tag{4}$$

Mooney[15]는 다음과 같은 식을 제안하였다.

$$\eta_r = \exp \left( \frac{2.5 V}{1 - kV} \right) \tag{5}$$

여기에서  $k$ 는 동일한 크기의 구형분말에 대하여  $1/V_{max}$ 이다.

Chong[16]은 Eilers의 식을 수정하여 다음과 같은 관계식을 제안하였다.

$$\eta_r = \left( 1 + \frac{0.75 V/V_{max}}{1 - V/V_{max}} \right)^2 \tag{6}$$

최대충전율  $V_{max}$ 를 결정하기 위한 그림 2의 실험결과에서  $V_{max}$ 은 0.67이었다. 이 값을 식 (4), (5), (6)에 각각 대입하여 그림 4에 그래프로 나타내었다. 위의 식들은 최대충전율  $V_{max}$ 에서 혼합물의 점도가 무한대임을 나타내며, 실제의 측정에서도 이와 유사한 결과를 나타내었다. 최대충전율에서는 분말들끼리 직접 접촉을 하고 있어 전단흐름으로 인한 분말 회전시 마찰력이 발생하여 점도가 무한대가 된다.  $V_{max}$ 는 분말의 특성과 관련 있으며 분말의 크기, 입도분포, 비표면적, 분말의 형태 등에 따라 변한다[7]. 분말함량과 상대점도와의 관계를 나타내는 실험식들이 현재까지 백여개 이상 발표되었으며, 많은 실험식들이 ( $V_{max}-V$ ) 항을 분모에 가진다. 이 항은 점도는 분말사이의 빈공간을 채우고 남은 여분의 바인더와 관련이 있음을 의미한다. 이 여분의 바인더는 분말표면에 윤활층을 형성하여 흐름으로 인한 분말의 회전시 분말간의 마찰을 저하시킨다. 세 그래프중 Chong에 의한 관계식이 측정값에 가장 근접하였다. Chong의 관계식과 그림 4의 실험결과와 일치하기 위한 최대충전율  $V_{max}$ 은 0.717이며, 이 값을 Chong의 식에 대입하여 그림 4에 나타내었다. 분말의 특성으로부터 다분산계의 최대충전율[17]과 다공도[18]를 예측하는 이론적 방법들도 제안되었다. 그러나 이러한 이론들은 분말의 분산도가 높은 경우에만 적용될 수 있으며, 실험값과 계산에 의해 구한 최대 분말충전율은 실제로 큰 차이를 보일 수 있다. 이는 이론에 의한 계산에서는 충전에 미치는 입자표면의 화학적 성질과 입자 형상의 영향을 고려치 않기 때문이다[19].

그림 5는 분말함량 변화에 따른 HDPE/페라이트 플라스틱 자석의 자기특성 변화를 보여준다. 사출성형시 인가자장은 5 kOe이었다. 분말함량 증가에 따라 분말 배향  $J_c(//)/J_c$ 는 거의 일정하다가 40 vol.% 이상의 충전

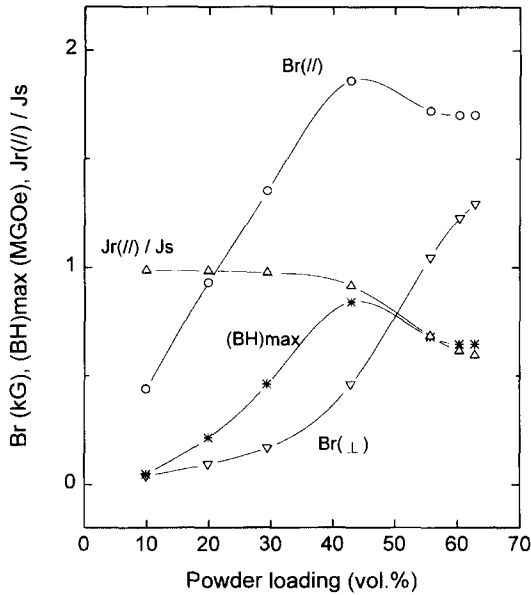


Fig. 5. Magnetic properties and the degree of particle alignment versus powder loading of HDPE/ferrite plastic magnets, which were injection molded under a applied magnetic field of 5 kOe.

울에서 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 분말배향의 이러한 감소 경향은 그림 4의 상대점도 증가 경향과 정확히 일치한다. 분말 배향을 나타내는  $J_r(//)/J_s$ 의 계산은 Y. B. Kim의 방법을 이용하였다[20]. 분말함량 증가에 따라 인가자장에 평행한 방향의 잔류자속밀도  $Br$ 과 최대자기에너지적  $(BH)_{max}$ 는 직선적으로 증가하다가 다시 감소하여 분말함량 43 vol.% 부근에서 극대값을 나타내었다. 최대자기에너지적이 다시 감소하기 시작하는 위치는 분말배향이 급격히 감소하는 위치와 일치한다. 이러한 결과는 이방성 플라스틱 자석의 자기 특성이 혼합물의 유변학적 거동과 직접 관련됨을 보여준다. 그림 5에서 극대값을 나타내는 분말함량의 위치는 사출성형시 인가자장 세기, 결합체의 용융점도 등에 의존한다. 따라서 고자기 특성의 플라스틱 페라이트 자석을 제조하기 위해서는 높은 분말함량의 혼합 조성에서 자기특성이 극대값을 보여야 하며, 이를 위해서는 기계적 특성이 유지되면서 가능한한 용융점도가 낮은 결합체를 선택하는 것이 필수적이다.

그림 6은 일정한 분말함량을 가지는 EVA/페라이트 플라스틱 자석의 인가자장 변화에 대한 자기특성의 의존성을 보여준다. 분말함량은 55.2 vol.%이며 인가자장은 0 kOe에서 4 kOe까지 변화시켰다. 인가자장 증

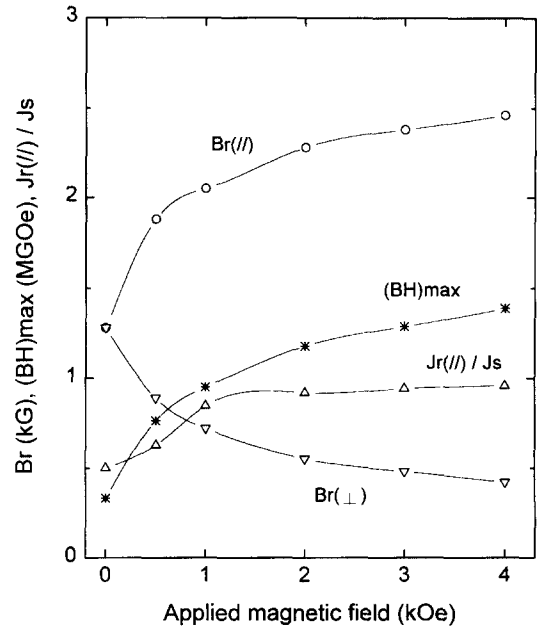


Fig. 6. Magnetic properties and the degree of particle alignment versus applied magnetic field of EVA/ferrite plastic magnets with powder loading 55.2 vol.%.

가에 따라 잔류자속밀도  $B_r(//)$ , 최대자기에너지적  $(BH)_{max}$ , 분말 배향  $J_r(//)/J_s$ 이 급격히 증가하다가 점차 증가율이 둔화되어 전체적으로 포물선의 형태를 나타내었다. 인가자장 2 kOe 이상에서 분말 배향  $J_r(//)/J_s$ 의 작은 증가가 큰 자기특성의 증가로 증폭됨을 볼 수 있다. 그림 5의 자기특성값과 그림 6의 자기특성값이 차이를 보이는 것은 사용된 바인더의 용융점도가 서로 다르기 때문이다.

#### IV. 결 론

분말함량에 따른 HDPE/페라이트 혼합물의 점도와 자기특성의 변화를 조사하였다. 분말함량 증가에 따라 잔류자속밀도  $Br$ 과 최대자기에너지적  $(BH)_{max}$ 는 직선적으로 증가하다가 다시 감소하여 극대값을 보였다. 극대값 이후의 분말함량 증가에 따른 자기특성 감소는 분말배향  $J_r(//)/J_s$ 의 급격한 저하에 기인하였다. 극대값을 나타내는 분말함량의 위치는 자장의 세기와 결합체의 용융점도에 의존하며, 높은 자기특성을 얻기 위해서는 낮은 용융점도의 결합체 사용이 필요하다. 충전율에 따른 이방성 플라스틱 자석의 분말배향의 감소 경향은 혼합물의 상대점도 증가 경향과 일치하였다.

### 참 고 문 헌

- [1] E. P. Wohlfarth, *Ferromagnetic Materials*, North-Holland Publishing Co., (1982) Vol. 3, pp. 582-592.
- [2] G. Samow, *Elektroanzeiger*, **26**(22), 453 (1973).
- [3] L. H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, John Wiley and Sons, New York, (1986).
- [4] C. D. Han, C. Sandford and H. J. Yoo, *Polym. Eng. and Sci.* **18**, 849 (1978).
- [5] C. D. Han, T. Van Den Weghe, P. Shete and J. R. Haw, *Polym. Eng. and Sci.* **21**, 196 (1981).
- [6] S. H. Lee, J. W. Choi, T. J. Moon and W. Y. Jeung, *J. Kor. Mag. Soc.* **8**(2), 1998.
- [7] R. M. German, *Powder Injection Molding*, MPIF, Princeton, New Jersey (1990), pp. 153-177.
- [8] R. M. German, *Powder Injection Molding*, MPIF, Princeton, New Jersey (1990), pp. 62-95.
- [9] H. A. Gardner and R. E. Coleman, *Farben-Ztg.* **32**, 966 (1927).
- [10] G. P. Bierwagen, *J. Paint Technol.* **44**, 46 (1972).
- [11] C. J. Markhoff, B. C. Mutsuddy and J. W. Lennon, 'Advances in Ceramics,' Am. Ceram. Soc., Columbus, OH (1984), Vol. 9, pp. 246-50.
- [12] D. L. Faulkner and L. R. Schmidt, *Polym. Eng. and Sci.* **17**, 657 (1977).
- [13] M. J. Edirisinghe and J. R. G. Evans, *Br. Ceram. Trans. J.* **86**, 18 (1987).
- [14] H. Eilers, *Kolloid Z.* **97**, 313 (1941).
- [15] M. Mooney, *J. Colloid. Sci.* **6**, 162 (1951).
- [16] J. S. Chong, E. B. Christiansen and A. D. Baer, *J. Appl. Polym. Sci.* **15**, 2007 (1971).
- [17] D. I. Lee, *J. Paint. Technol.* **42**, 579 (1970).
- [18] Idem, *ibid* **23**, 490 (1984).
- [19] S. J. Stedman, J. R. G. Evans and J. Woodthorpe, *J. Mat. Sci.* **25**, 1833 (1990).
- [20] Y. B. Kim, Jin Han-min, *J. Magn. Magn. Mat.* **169**, 114 (1997).

## Rheological and Magnetic Properties of Plastic Ferrite Magnets

S. H. Lee, J. W. Choi, T. J. Moon and W. Y. Jeung\*

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

*\*Center for Metals Processing, Korea Institute of Science and Technology,*

*P. O. BOX 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea*

(Received 14 April 1998, in final form 30 May 1998)

The purpose of this study is to investigate the variations of rheological and magnetic properties with powder loading in plastic anisotropic ferrite magnets. The measured relative viscosities with powder loading were compared with the calculated ones. The variation of relative viscosities with powder loading was in good agreement with that of particle alignment. Remanent flux density and maximum energy product increased linearly with the increase of powder loading, and then showed maximum values. The decrease of magnetic properties at high powder loading was caused by rapid decrease of particle alignment due to the drastic increase of mixture viscosity. The powder loading for maximum magnetic properties is dependent on magnetic field during injection molding and melt viscosity of binder, so the binder with low melt viscosity is necessary to fabricate the magnet with high properties.