

## 분말사출성형으로 제조된 퍼말로이 연자성체에서 잔류 불순물이 자기특성에 미치는 영향

정원용 · 최준환 · 정우삼

한국과학기술연구원, 금속공정센터  
서울 성북구 하월곡동 39-1

(2000년 9월 5일 받음, 2000년 10월 20일 최종수정본 받음)

분말사출성형법에 의한 니켈 함량이 46.6, 47.2 wt.%인 퍼말로이 소결체의 제조 방법을 조사하였다. 퍼말로이의 자기 특성은 소결체의 잔류탄소 및 산소의 함량에 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 소결체내의 탄소의 함량을 최소화할 수 있는 용매추출과 열분해 방법을 개발하였는데, 잔류탄소는 분말사출을 위한 결합제의 열분해 조건에 영향을 받으며, 잔류산소는 제조 공정중 소결 분위기에 좌우되는 것으로 밝혀졌다. 분말사출성형으로 제조된 퍼말로이 소결체의 잔류탄소의 함량은 50 ppm., 잔류산소의 함량은 150 ppm.이었으며 그 자기특성은 보자력 0.46 Oe, 최대투자율 14,600의 값을 가졌다.

### I. 서 론

분말사출성형법은 플라스틱의 사출성형을 이용하여 복잡한 형상 및 기공이 어려운 금속 또는 세라믹부품을 저비용으로 성형할 수 있어서 폭넓게 이용되고 있다. 분말사출성형 공정은 주로 구조용 중심으로 개발되어 왔으나 최근에는 기능성 소재에도 적용되는 등 그 영역이 확대되고 있다[1,2]. 이 공정은 유기물의 배합으로 구성된 결합제와 퍼말로이 자성분말을 혼합하여 균일한 조성을 갖는 혼합체로 사출성형한 후, 성형체내의 결합제를 제거하는 탈지 과정과 소결과정으로 구성되며[2] 이를 통해 성형체의 비틀림을 방지하고 잔류물을 최소화해야 한다. 따라서 사출에 필요한 유동성을 부여하고, 잔류물을 최소화할 수 있는 결합제의 선택 및 이 결합제의 제거공정이 분말사출성형에서 중요한 공정이다.

무기분말과는 달리 금속, 특히 자성분말을 분말사출성형하는 경우, 공정중의 산화와 소결후의 잔류물질에 의해 자기적 성질이 저하된다[3,4]. 분말사출성형된 소결체의 자기특성이 압연이나 단조에 의해 제조된 제품의 자기특성에 접근하기 위하여서는 잔류탄소나 산소의 함량을 최소화하여야 한다. 분말사출성형에서 잔류하는 탄소는 주로 결합제의 탈지 과정에서 나타나고, 산소는 금속분말과 결합제의 혼합, 사출, 탈지와 소결과정에서 유입된다. 따라서 잔류탄소량을 줄이기 위한 결합제 선정, 탈지 공정 제어 방법과 산화를 방지하기 위한 공정조절이 분말사출성형에 의한 고품질 퍼말로이 연자성체의 제조에 필수적

이다[5,6].

본 연구에서는 분말사출성형에 의한 퍼말로이 소결체 제조시 잔류탄소량을 줄이기 위해, 용매추출에 의해 주결합제를 제거하고 열분해법에 의해 부결합제를 제거하는 방법을 사용하였으며, 이를 위해 PEG(polyethylene glycol)와 PP(polypropylene)로 이루어진 결합제 시스템을 구성하여 적용하였다. 탈지와 소결과정에서 잔류하는 탄소량에 따른 시편의 자기특성을 분석하고, 소결 분위기에 따른 산소의 함량이 시편의 자기특성에 미치는 영향을 조사하였다.

### II. 실험방법

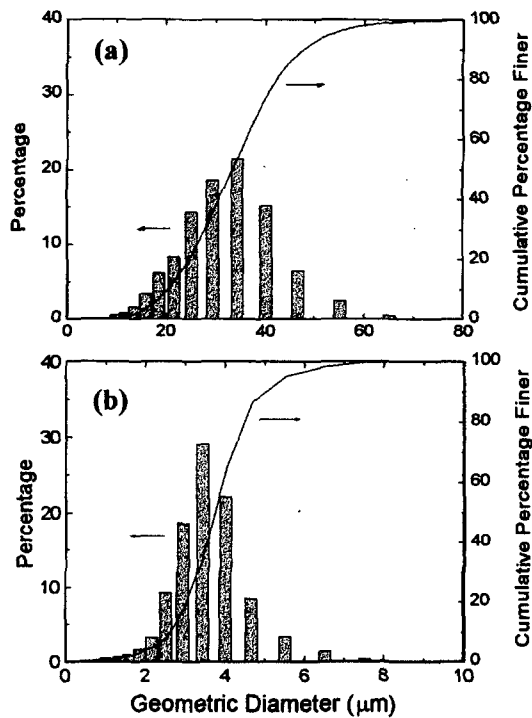
본 연구에 사용된 퍼말로이 분말의 화학성분과 Amherst Process Instrument사의 aerosizer-LD로 측정된 분말의 크기를 Table I에 나타내었다. 분말의 크기는 a 분말이 29.4  $\mu\text{m}$ , b 분말이 3.3  $\mu\text{m}$  였다. Fig. 1은 구형 분말 a 및 b의 입도 분포 측정 결과이다.

사출시 바인더로 사용된 PEG(polyethylene glycol)는 분자량이 1000~20000 g/mol 사이인 제품을 사용하였으며, 본 실험에 사용된 PP(polypropylene)는 대림 Co.의 상업용 제품 PP-141로서 pellet 형태이며, 용융지수는 25 g/min (by ASTM D1238/L), 밀도는 0.91 g/cm<sup>3</sup>이다.

퍼말로이 분말 65~74 vol.%와 PP와 PEG를 4대 6비율로 혼합한 바인더 26~35 %를 섞어 Brabender 혼합기로 190 °C에서 15분간 혼합하였다. 사출성형은 ram형의

**Table I.** Chemical composition and particle size of permalloy powders.

Notation	a	b
Component	HEF325	PB47(PF-5)
Composition	46.6 wt.% Ni-Fe	47.2 wt.% Ni-Fe
Density (g/cm <sup>3</sup> )	8.25	8.25
Average particle size (μm)	29.4	3.3



**Fig. 1.** Particle size distribution of the permalloy powder of (a) HEF325 (designated as a) sieved under 45 μm and (b) PB47 (designated as b).

사출기를 사용하여 200 °C에서 행하였다. 사출시편은 외경이 23.3 mm, 내경이 13.3 mm, 높이 12.0 mm의 링의 형태이다.

사출된 성형체로부터 PEG를 용매추출하기 위한 용매로 에탄올 80 ml를 사용하였다. 항온조에서 에탄올의 끓는점 아래인 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C에서 1시간 동안 용매추출을 행한 후 진공오븐에서 건조시킨 후에 무게 감

소를 측정하여 바인더가 용매추출된 양을 조사하였다. 용매추출된 시편에 남아있는 바인더는 열분해법으로 제거하였다. 열분해 분위기를 위한 가스는 300 cc/min로 흘러주고 150 °C까지는 5 °C/min로 올린 후 600 °C까지 1.5 °C/min으로 승온하여 1시간 유지하였다.

소결은 바인더 제거 후 수평로를 사용하여 진공 또는 수소 분위기로에서 1300 °C~1400 °C 온도에서 소결하였다. 소결된 시편의 자기특성은 Toei Industry Co., LTD의 recording fluxmeter와 Hewlet Packard사의 4192A impedance analyser를 사용하여 측정하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 3.1. 잔류 불순물에 미치는 열분해 분위기와 소결 온도의 영향

열분해에 있어 잔류 탄소량에 영향을 미치는 변수는 분위기, 흘리는 가스의 량, 승온속도, 시편의 두께 등이 있다 [7]. 퍼말로이 분말 65.4 vol.%와 결합제로서 PP 13.84 vol.%, PEG-2000 20.76 vol.%를 혼합하여 사출성형된 사출물을 에탄올에서 용매추출한 후 다양한 분위기에서 600 °C에서 탈지 한 후에 측정된 잔류산소와 탄소함량을 Table II에 나타내었다. 불활성 분위기로 탈지한 경우 산소의 함량은 1000 ppm. 내외로 거의 일정하였으나, 탄소의 함량은 공기 분위기에서 가장 낮았으며, 수소 분위기의 경우는 50 ppm으로 공기분위기에 비해 높았다. 나머지 불활성 분위기의 경우는 거의 일정한 값을 나타내었다. 본 실험에서 사용된 결합제인 PP와 PEG-2000 중에서 PEG-2000은 용매추출로 거의 제거되었으며, 열분해시 제거되는 PP에 의하여 잔류탄소의 함량이 결정된다. 용매추출 후 열분해시 PP는 일차적으로 char와 tar, 가스로 분해되고 char와 tar는 다시 가스와 char로 분해된다. 여기서 분해되지 않고 잔류하는 char는 잔류탄소로 존재하게 된다. 따라서 공기 분위기에서는 char나 tar가 산소와 반응하기 때문에 소결후의 잔류 탄소 함량이 감소한다. 수소 분위기에서는 1차 반응시 잔류하는 char와 tar의 양이 줄어들기 때문에 소결 후의 잔류탄소 함량이 작게 된다. 그러나 불활성 분위기에는 이와 같은 반응이 일어나지 않으므로써 잔류

**Table II.** Residual carbon and oxygen content of A compound after the thermal debinding process with the various thermal debinding atmosphere.

	hydrogen	argon	nitrogen	helium	air
residual oxygen (ppm.)	1,000	1,100	1,000	1,000	16,000
residual carbon (ppm.)	50	100	100	110	40

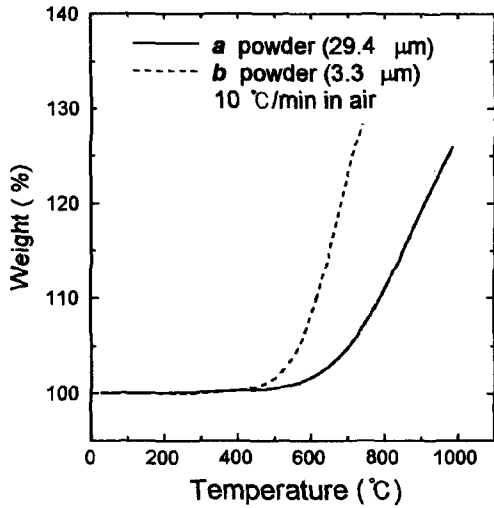


Fig. 2. Weight increase of the permalloy powder by oxidation.

탄소량이 높아진 것으로 판단된다. 그러나 공기 분위기는 소결후에 산소함량이 높아 자기특성을 감소시킬 우려가 있어 자기특성 향상을 위해서는 수소 분위기에서 탈지와 소결하는 것이 적합한 것으로 판단된다.

Fig. 2는 퍼말로이 분말의 산화 특성을 조사하기 위하여 공기중에서 온도를 올리면서 무게 변화를 측정된 결과이다. 퍼말로이 분말 b는 400°C, 분말 a는 500°C부터 산화가 시작됨을 알 수 있다. 따라서 분말사출된 성형체의 용매추출 후 열분해시 400°C까지는 공기 중 분위기에서 진행해도 실제 산화는 일어나지 않으면서 잔류 탄소를 줄일 수 있음을 알 수 있다.

Table III은 잔류불순물에 미치는 영향을 조사하기 위하여 동일한 분말 충전율로 a, b 분말 및 a, b 분말과 결합체의 혼합물을 사출한 시편(A, B compound)을 수소 분위기에서 열분해한 후 잔류탄소량과 산소량을 조사한 결과이다. 분말 b의 잔류산소와 탄소량이 분말 a 보다 높으며 잔류 탄소 및 산소의 함량은 분말사출된 시편의 경우가 분

Table III. Residual carbon and oxygen content of permalloy powders and compounds after the thermal debinding process in hydrogen atmosphere

	powder a	powder b	compound A	compound B
residual oxygen (ppm.)	1100	2900	1000	1400
residual carbon (ppm.)	130	400	50	200

말상태로 측정된 것보다 낮다. 이는 분말사출로 제조된 시편내에 존재하는 PP가 분해되면서 생성된 가스가 산소와 반응하여 제거됨으로써 산소의 함량을 낮춘 것으로 사료된다. 탄소의 경우에도 결합체의 탈지공정에서 생성될 수 있는 탄소보다 수소 분위기내에서 반응에 의해 탈탄되는 양이 많아 잔류 탄소량이 감소하는 것으로 생각된다.

### 3.2. 자기특성

소결온도에 따른 잔류산소함량과 보자력값을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(b)에 나타낸 것처럼 수소 분위기에서 소결시 산소의 함량은 200 ppm. 내외로 큰 차이를 보이지 않으나, 진공에서 소결시에는 산소 함량이 증가하며 또한 소결 온도에 따른 편차가 많았다. 이러한 편차는 소결 온도보다는 시편을 제조하는 사출 성형 및 용매추출, 열분해 공정 등에 의해 나타난 것으로 판단된다.

Fig. 4는 분말사출된 시편을 탈지하여 수소분위기에서 소결한 후에 측정된 산소함량에 따른 보자력을 표시한 것이다. 250 ppm.까지 산소함량이 증가하면 보자력은 직선적으로 증가하고 있다. 산소가 보자력을 증가시키는 이유

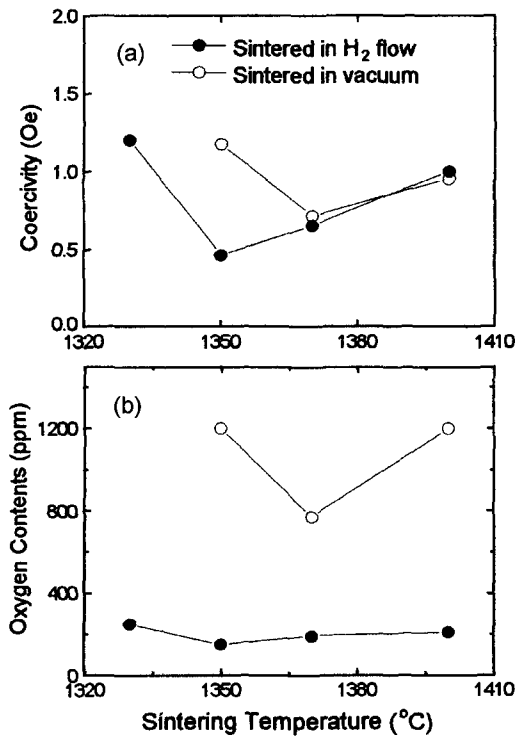


Fig. 3. Variations of (a) coercivity and (b) oxygen content with the sintering temperature.

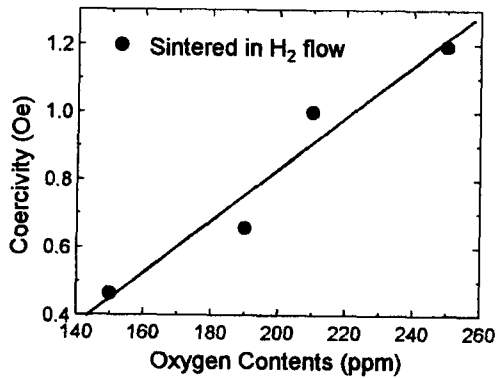


Fig. 4. Oxygen contents dependence of coercivity in powder injection molded permalloy B.

는 자벽의 이동을 방해하고 있기 때문이다. 산소가 자벽의 크기보다 훨씬 큰 산화물 상태로 존재한다면 자벽의 이동을 방해하지 않을 것이다. 그러나 분말사출성형법으로 제조된 시편내에 산소는 침입형 원자로 존재할 가능성이 매우 높다. 이 경우 격자 내에 존재하는 산소 원자에 의해 자벽 이동이 억제될 것으로 생각된다. 탄소 역시 탄화물보다는 격자내에 침입형으로 존재하며 산소와 동일한 거동을 보일 것으로 판단된다. 따라서 퍼말로이의 보자력 감소를 위해서는 산소 및 탄소의 함량을 감소시키는 것이 필수적이다.

Fig. 5는 1400 °C에서 소결한 시편의 광학현미경 관찰 결과이다. 1400 °C에서 소결한 시편은 수소 분위기에서 ~100 mm, 진공 분위기에서는 ~50 μm의 입자 크기를 갖고, 개재물은 수소 분위기에서 소결한 경우가 더 많이 존재하였다. Adler와 Pfeiffer[8]가 제안한 모델에 의하면 개재물의 수가 증가하거나, 입자의 크기가 감소할수록 퍼말로이의 보자력은 증가한다. Fig. 3(a)에서 알수 있는 바와 같이 수소 분위기로 1350 °C에서 소결한 시편이 진공에서 소결한 시편에 비해 보자력이 0.7 Oe 낮으나 1350 °C 이상의 온도에서는 보자력이 거의 동일하였다. 이러한 결과는 Fig. 3(b) 및 Fig. 5의 결과로부터 해석이 가능하다. 즉, 1350 °C에서는 주로 소결체의 산소 함량에 의해 보자력이 좌우되어 수소 분위기에서 소결한 시편의 보자력이 작은 반면, 1370 °C 이상의 고온에서 소결하는 경우는 산소 함량의 영향 이외에 보자력에 미치는 개재물의 수 및 입자 크기 효과가 증가하여 수소나 진공 분위기에서 소결한 시편의 보자력이 유사해진다고 판단된다.

사출성형시 퍼말로이 분말의 충전비를 변화에 따른 소결밀도, 50 Oe에서의 유도자화값과 보자력을 Fig. 6에 나

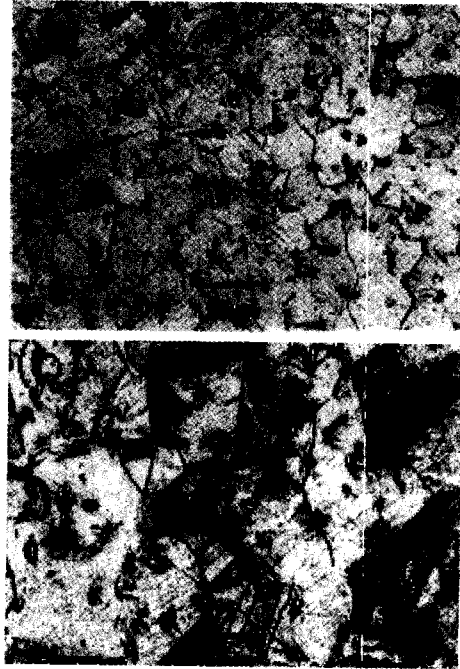


Fig. 5. Optical micrographs of the permalloy B sintered in (a) vacuum and (b) hydrogen flow atmosphere at a temperature of 1400 °C.

타내었다. 퍼말로이 분말의 충전율 증가에 따라 시편 밀도가 증가하는 것은 소결시 고상소결로 치밀화가 진행되기 때문이다[9]. 소결시 치밀화를 촉진시키기 위하여 소결온도에서 액상으로 존재하는 합금을 첨가하면 소결 밀도를 향상시킬수 있는 반면 보자력도 증가한다. 따라서 소결체의 밀도는 소결온도와 분말의 충전비율로 조절하는 것이 가장 적합한 방법이다. 사출시 분말의 충전비율이 높아지면 소결밀도와 함께 유도자화값도 증가하였다. 그러나 니켈 47.5 wt.%인 퍼말로이의 포화자화값은 16 kG 정도이다[8,9]. 그러나 본 실험 결과에서는 외부자장 50 Oe에서 유도자화값이 13 kG이다. 이 값은 분말사출성형으로 제조된 시편의 밀도를 고려해도 매우 낮은 값이다. 이는 외부자장 50 Oe에서 시편이 포화자화되지 않음을 의미한다. 용해, 단조, 압연공정으로 제조한 판재 상태 퍼말로이의 보자력은 0.03 Oe로 매우 낮으나, 분말사출성형으로 제조된 시편의 보자력은 0.75~1.15 Oe의 값을 가졌다. 따라서 외부자장 50 Oe에서 분말사출성형에 의해 포화자화된 퍼말로이 소결체를 얻기에는 보자력이 너무 큰 것으로 판단된다.

진공분위기와 수소분위기에서 소결한 시편의 주파수에

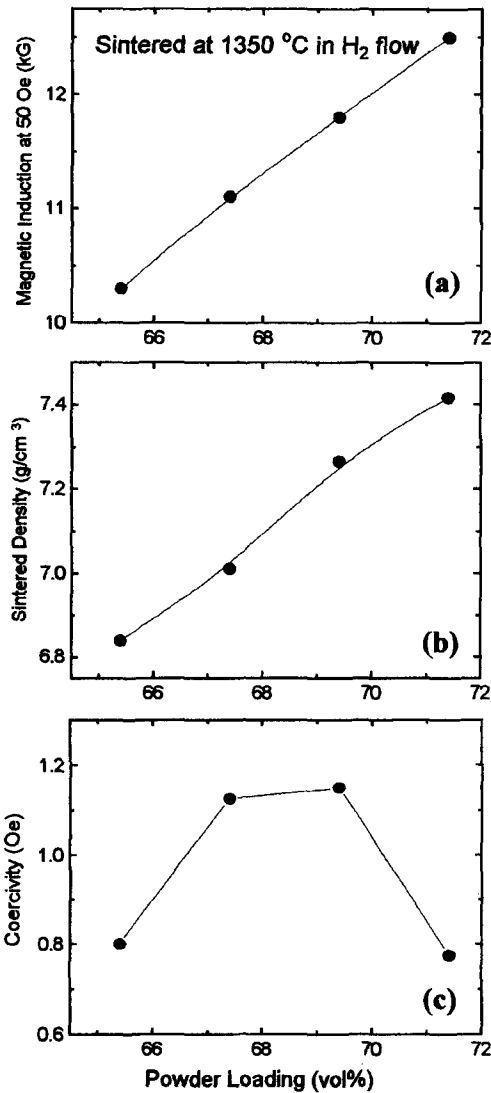


Fig. 6. Variations of (a) magnetic induction at 50 Oe, (b) sintered density and (c) coercivity with the powder loading of the bimodal powder mixture (a:b = 85:15).

따른 초기투자율을 측정된 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 초기투자율은 수소분위기에서는 1350 °C, 진공분위기에서는 1370 °C에서 최대값을 나타내었다. 진공분위기보다 수소분위기에서 처리한 시편의 초기투자율이 높는데 이는 초기투자율이 잔류탄소나 산소 등 불순물의 함량에 영향을 받기 때문이다. 높은 주파수영역에서 사용할 수 있는 퍼말로이는 4-79Mo 퍼말로이 박판재이며 주파수 100 Hz에서 20,000 정도의 초기투자율을 갖는다. 따라서 높은 주파수영역에서 사용 가능한 퍼말로이를 분말사출성형으로 제조

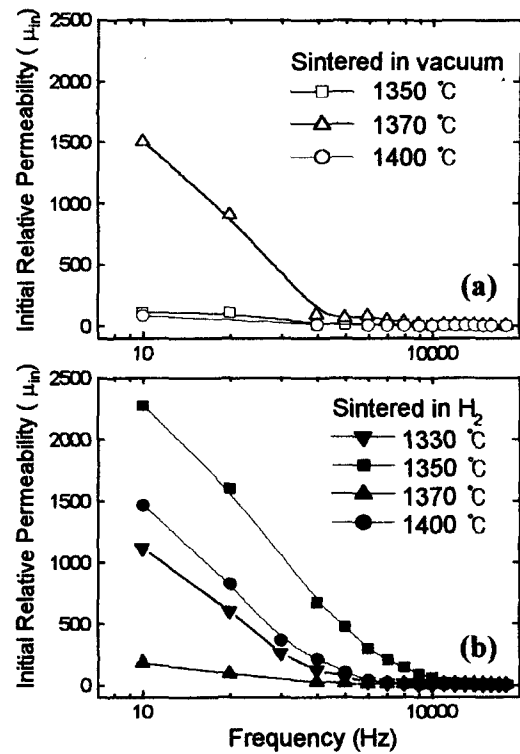


Fig. 7. Frequency dependence of initial relative permeability at various sintering temperatures in (a) vacuum and (b) hydrogen atmosphere.

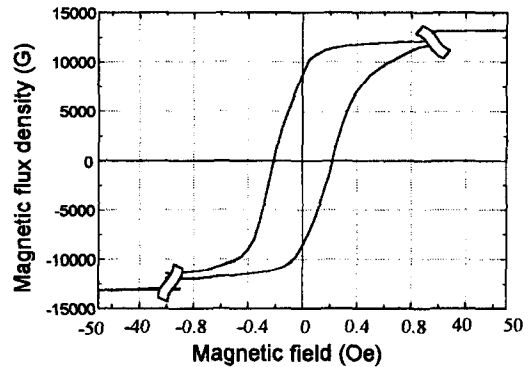


Fig. 8. Magnetic hysteresis loop of permalloy B sintered at 1350 °C in H<sub>2</sub> flow.

하기 위해서는 조성을 변화시켜야 할 것으로 사료된다.

Fig. 8은 분말사출성형으로 최적의 조건에서 제조된 시편의 자기이력곡선을 나타낸 것이다. 이 시편은 compound B를 수소분위기, 1350 °C에서 소결한 것이며 소결체내의 잔류산소 함량은 150 ppm이다. 이때의 자기적 특성은 보자력 0.46 Oe, 외부자장 50 Oe에서의 유도자화 13.2 kG이

며 최대투자율은 14,600이다. 이 곡선에서 보면 외부자장 50 Oe에서 포화된 상태이다. 따라서 상용 퍼말로이 판재 보다 낮은 포화자화값은 분말사출성형시 압연판재보다 밀도가 낮기 때문으로 보인다.

량은 열분해 분위기에 거의 영향을 받지 않았다.

4. 퍼말로이의 소결체의 자기적 특성은 소결시 분위기에 크게 좌우되며, 산소함량이 증가하면 보자력이 증가하고, 최대투자율은 감소하였다.

IV. 결 론

참 고 문 헌

분말사출성형법으로 퍼말로이 연자성체를 제조하기 위하여 PP(polypropylene)/PEF(polyethylene glycol) 결합제 시스템을 개발한후 이를 이용하여 퍼말로이 소결체 제조 방법을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 분말사출법으로 성형된 성형체를 70 °C의 에탄올에서 용매추출로 PEG를 제거하고 수소분위기에서 열분해 방법으로 PP를 제거한 후 소결함으로써 잔류탄소량 50 ppm., 잔류산소량 150 ppm.인 퍼말로이 소결체를 얻을 수 있다.

2. 분말사출성형법으로 제조된 퍼말로이 소결체의 자기 특성은 인가자장 50 Oe에서의 유도자화 13.2 kG, 보자력 0.46 Oe, 최대투자율 14,600이었다.

3. 용매추출과 열분해에 의한 결합제 제거 후 잔류탄소

- [1] R. M. German, K. F. Hens, and S. P. Lin, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **70**(8), 1294(1991).
- [2] R. M. German, *Powder Injection Molding*, MPIF, Princeton, N. J. (1990).
- [3] S. H. Lee, W. Lee, W. Y. Jeung, and T. J. Moon, *Powder Metall.* **41**(3), 185(1998).
- [4] M. Y. Anwar, P. F. Messer, B. Ellis, and H. A. Davies, *Powder Metall.* **38**(2), 113(1995).
- [5] B. Kostic, T. Zhang, and J. R. G. Evans, *Int. J. Powder Metall.* **29**(3), 251(1993).
- [6] M. Youseffi and I. A. Menzies, *Powder Metall.* **40**(1), 62 (1997).
- [7] S. H. Lee, J. W. Choi, W. Y. Jeung, and T. J. Moon, *Powder Metall.* **42**(1), 41(1998).
- [8] E. Adler and H. Pfeiffer, *IEEE Trans. Magn.* **MAG-10**, 172(1974).
- [9] G. Couderchon and J. F. Tiers, *J. Magn. Magn. Mat.* **26**, 196(1982).

Effect of Residual Impurity on Magnetic Properties of the Permalloy Soft Magnet by Powder Injection Molding

Won Young Jeung, Jun Hwan Choi and Woo Sang Jung

Metal Processing Research Center, KIST, P.O. Box 131 Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

(Received 5 September 2000, in final form 20 October 2000)

The manufacturing method of permalloy soft magnet with the Ni contents of 46.6 and 47.2 wt.% was investigated by powder injection molding technology. The magnetic properties of permalloy were greatly affected on the residual carbon and oxygen content of the sintered magnet. Solvent extraction and thermal debinding process to minimize the residual carbon content in sintered magnet were developed by controlling the debinding atmosphere. The residual carbon content depends on the debinding condition of the binder system for powder injection molding and the residual oxygen content on the sintering atmosphere. The sintered magnet produced by powder injection molding process had a 50 ppm. residual carbon, 150 ppm. residual oxygen. The coercivity and maximum relative permeability of permalloy soft magnet were 0.46 Oe and 14,600 respectively.