

스테인레스 제강 분진을 함유한 순철 소결코아의 자기특성

김상원*

포항산업과학연구원 재료공정연구센터 금속코팅재료연구팀
경북 포항시 남구 효자동 산 32, 790-600

(2001년 5월 8일 받음, 2001년 6월 13일 최종수정본 받음)

순철 코아의 소결밀도와 자기특성에 미치는 분진의 첨가량과 소결온도의 영향을 조사하였다. 1350 °C에서 1 시간동안 소결한 경우 최고의 자기특성을 나타내었으며, 분진의 첨가량이 증가할수록 자기특성은 열악해지나 10 wt.%까지는 양호하였다. 한 예로 10 wt.%의 분진 첨가로 얻어진 직류자기특성은, 자속밀도(B_{1s}), 보자력(H_c)과 최대투자율(μ_{max})이 각각 9.8~10.9 KG, 2.2~2.3 Oe, 1950~2050로 나타났다. 이 값은 Höganäs사에서 제조된 순철 분말(Ancorsteel)의 자기특성과 동등한 수준이며, 본 연구에서 얻어진 우수한 특성의 소결코아는 자동차, DC 모터의 고정자 등에 활용이 기대된다.

I. 서 론

제선 및 제강설비를 갖춘 제철소에서 발생공정에 따라 상이한 물리화학적 특성을 나타내는 분진이 막대한 량 발생하고 있다. 조강 생산력이 2,000 만톤 정도인 제철소에서 년간 발생되는 각종 분진의 총량은 약 70 만톤 이상이 될 것으로 추정되며, 거의 대부분을 판매, 재활용하여 극히 일부는 매립 등으로 처리하고 있다. 이중 금속이 주성분인 분진의 재활용은 수합된 분진을 용융시켜 유기금속 잉곳(ingot)과 슬래그(slag)로 분리하고 잉곳은 다시 원료로 사용하며 슬래그는 매립하는 등의 과정을 거치는데 분진의 처리를 위한 부대설비와 비용이 필요하게 된다. 또한 상기와 같은 처리과정에서 어떠한 형태로건 인체에 유해한 중금속 성분의 폐기물은 존재하게 되므로 환경보호적인 측면에서 문제점이 있다.

한편, 최근 OA, 컴퓨터 관련 분야 나아가 기계산업분야의 메카트로닉스화에 동반하여, 전자·전기·기계부품의 코아로서 높은 주파수의 응용 부품이 아닌 ABS(Anti-lock Brake System)등의 감지 시스템, DC 모터의 고정자, solenoid plunger와 printer-head 등과 같은 용도로 그 활용이 기대되는 소형 및 고성능의 연자기 특성을 나타내는 복잡형상의 부품에 대한 수요가 증대되고 있다. 이와 같은 수요를 만족시키기 위하여 Fe계, Fe-Ni계와 같이 연자기 특성이 우수한 재료를 사용하여, 최종 부품의 형상 혹은 그것에 가까운 형상으로 재료의 손실을 최소화하며 높은 효율로 생산 가능한 분말야금법을 활용하므로써 코아를 제작하고자 하는 연구가 진행되어 왔다[1-3]. 일반적으로

분말야금법에 의하여 제조한 연자성 소결재료는 불가결하게 내부에 존재하는 기공(pore)으로 인하여 용해로 제조한 재료에 비하여 자기특성이 열악하며, 특히 구조민감성(structure sensitive)으로 재료의 조성, 구조, 공정 변수의 조그만 차이에도 심하게 변동하는 연자기 특성의 측도인 보자력, 투자율 등을 구체적으로 입자의 크기, 소결품의 순도, 성형시 내부응력 분포, 기공율(소결밀도)등에 크게 영향을 받는다[4].

본 연구에서는 분진의 활용적 측면에서 코아의 원료로서 산화물 형태의 분진 첨가는 소결품의 순도를 떨어뜨려 연자기 특성의 펠연적 악화가 예상되나, 순철 소결코아의 특성과 비교하여 가능한 한 자속밀도가 크고 그 이외의 자기특성에서도 크게 손색이 없는 한도 내에서 코아 원료로서의 가능성을 확인하고자 하였다. 이를 위하여 제철소 발생 분진중 철의 함량이 비교적 높은 스테인레스(STS)제강공정에서 발생하는 분진을 대상으로 하여 이를 일부 첨가한 소결코아를 제작하고 나타난 자기특성을 조사하였다.

II. 실험방법

2.1. 사용분말

Fig. 1은 사용한 순철 원료분말의 형상을 나타내며, 순도가 99.9 % 이상이며 평균입도가 100 μm(149 μm)인 실현용 전해분말(일본 고순도화학사)이다. 이 분말에 일정량의 분진을 첨가하였으며, Fig. 2에는 평균입도가 1 μm 이하이며, 복합 산화물 구조를 가지는 분진의 전형적인 형상과 EDX 스펙트럼을 나타내었다. 분진의 구체적인 물리



Fig. 1. SEM micrographs showing the raw Fe powder.

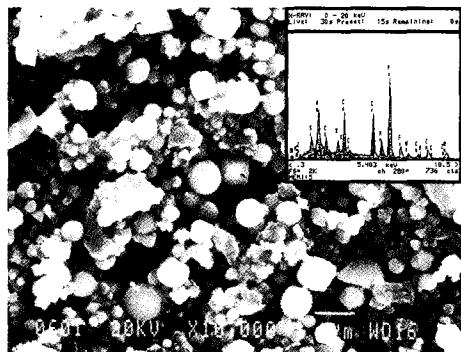


Fig. 2. SEM micrograph showing the dusts and EDX spectrum from those.

화학적 특성에 대해서는 문헌 [5]에 잘 기술되어 있다.

2.2. 소결코아의 제조

상기의 순철 원료분말에 1~30 wt.% 분진을 첨가한 혼합분말을 1.5 g씩 평평하여 1개의 코아 시편을 제작하였다. 내경, 외경이 각각 10.5 mmφ, 15.5 mmφ인 금형을 사용하였으며 단압식 유압 프레스로 10 ton/cm²의 수직 압력을 가하여 코아를 성형하였다. 성형시 유후재로 스테아린산 아연[Zn(C₁₈H₃₅O₂)] 사용하였고, 소결 원료까지 취급의 용이함을 위하여 0.5~2 wt.%의 파라핀을 첨가하여 성형강도를 높였으며, 소결작전 150 °C에서 1시간 진공오븐에서 가열, 완전히 제거하였다. 본 논문에서는 1 wt.% 파라핀 첨가시만 언급하는데 그 이하에서 성형체의 파손이 쉽고, 이상에서는 소결시간이 길어졌기 때문이다. 소결은 진공소결로(미국 VI사 model VII)를 사용하여 1100~1350 °C에서 1시간 동안 행하였다. 이와 같은 공정으로 제작된 코아 시편을 테프론 피복의 직경 0.35 mm 동선으로 각각 13회씩 1, 2차 권선하여 B-H analyzer(일본 Iwatsu사, model SY 8232)로 자속밀도(B), 보자력(H_c),

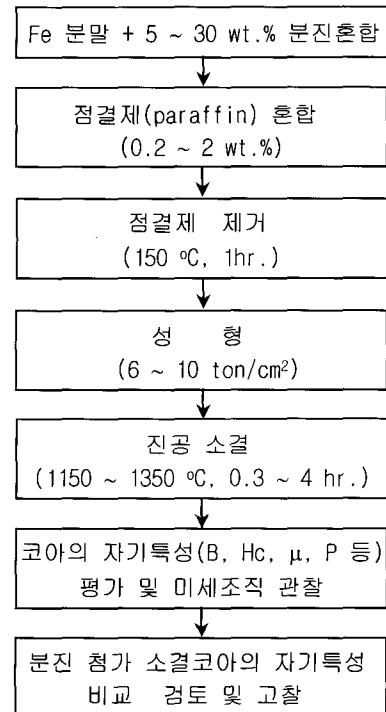


Fig. 3. Schematic flows indicating the fabrication process of sintered cores.

진폭비(투자율(μ_a), 손실(P) 등 60 Hz에서의 교류자기특성을 측정하였다. 또한 문헌값과 비교하기 위하여 직류자기특성을 B-H curve tracer(일본 Riken Denshi사, model : BHS-40)로 측정하였다. 소결밀도(ρ)는 소결체의 치수와 중량을 정확히 측정하여 구하였다. 소결체의 미세조직은 편광현미경과 SEM을 통하여 관찰하였고, SEM의 부속기기인 EDX를 이용하여 첨가분진의 형상변화와 성분분석을 실시하였다. 분진의 구조 파악에는 Cu-Kα선을 이용하는 Rigaku사의 XRD-MXC를 사용하였다. Fig. 3에 본 연구의 실험공정도를 나타낸다.

III. 연구결과 및 고찰

3.1. 분진을 첨가한 소결코아의 자기특성

일반적으로 소결기구는 직접·간접적으로 온도와 함수관계에 있으며 특히 확산기구에 의한 소결기구를 생각할 때 확산계수는 온도와 지수함수의 관계를 보이므로 소결효과는 소결시간보다 훨씬 크다[6]. 따라서 본 연구에서는 1100, 1250, 1350 °C의 각 소결온도에서 소결시간을 1시간으로 고정하고 소결온도 변화에서 나타나는 자기특성

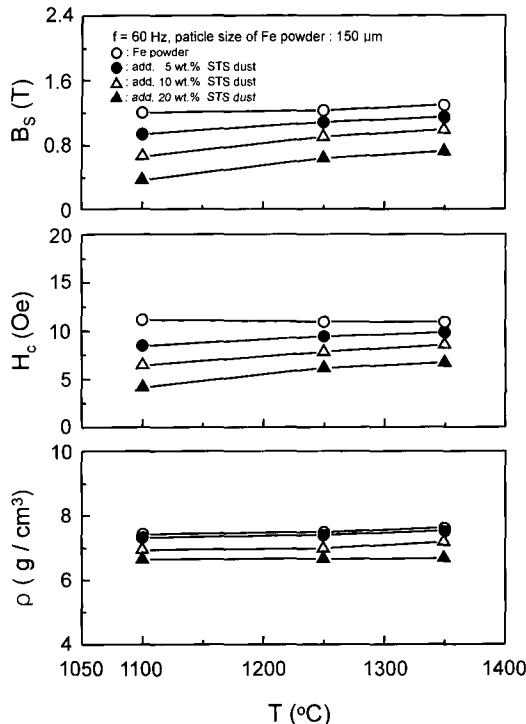


Fig. 4. Sintering temperature dependency of AC magnetic properties measured at the frequency of 60 Hz in an exciting field of 15 Oe as a function of dusts content for the sintered cores.

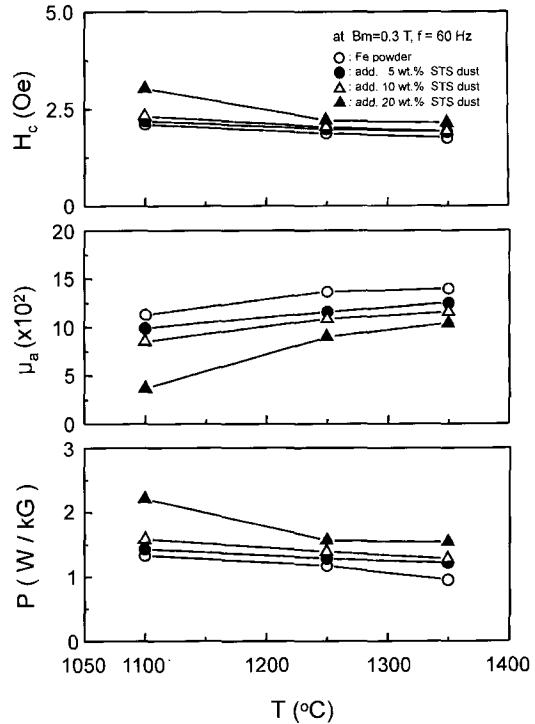


Fig. 5. Sintering temperature dependency of AC magnetic properties measured at the frequency of 60 Hz in a magnetic induction of 0.3 T as a function of dusts content for the sintered cores.

의 변화를 조사하였고, Fig. 4에 그 결과를 나타내었다. 그림에서의 B_{15} , H_c , ρ 는 각각 60 Hz, 15 Oe 인가 교류자기장에서 측정된 자속밀도, 보자력 및 소결밀도이며, 0, 5, 10, 20 wt% 분진 첨가에 따른 자기특성의 변화를 나타내고 있다. 그림에서 자기특성에 큰 영향을 미치는 밀도의 변화는 온도 증가와 함께 다소 증가하는 경향을 나타내나 현저한 변화는 없다. 1100 °C에서 0 %인 순철 코아의 값은 7.4 g/cm³ 정도로 이론밀도의 95 %에 달하는 큰 소결밀도를 나타내고 있으며, 분진의 첨가량이 증가할수록 ρ 는 계통적으로 감소하여 20 wt.%가 되면 6.64 g/cm³ 정도가 되어 순철 코아의 90 % 수준의 값을 나타낸다. 이는 밀도가 작은 복합 산화물 구조의 분진첨가에 따른 타당한 결과로 생각된다. 한편, B_{15} 및 H_c 도 소결온도의 증가와 함께 증가하는 경향을 나타내고 있으며, 소결온도 및 분진 첨가량에 대한 소결밀도 변화와 잘 일치하고 있다. 순철 코아의 B_{15} 는 1350 °C에서 1.29 T 정도를 나타내며, 5, 10 wt.%에서는 B_{15} 가 다소 작아지나 밀도가 작아 체적으로는 상당량의 분진이 첨가되었음에도 각각 1.14 T, 0.98 T 수준

을 나타내는 예상외의 양호한 특성을 나타내고 있다. 이는 자기적으로 15 Oe의 인가자기장에서 미분진의 첨가에도 불구하고 자화과정이 용이하게 진행될 수 있다는 것을 의미한다. 한편, H_c 는 소결온도 및 분진 첨가량에 대한 B_{15} 변화의 경향과 거의 동일한 거동을 나타내고 있다. 즉 소결온도가 낮을수록, 분진의 첨가량이 많을수록 H_c 는 작은 값을 나타내고 있는데, 15 Oe 인가자기장에서 측정된 이 결과만으로 보면 분진 첨가량이 증가할수록 B는 작지만 작은 H_c 로 연자기 특성을 나타낸다고 생각할 수 있다. 그러나 이는 15 Oe 인가자기장중 작게 나타난 B로부터 연유하는 minor loop의 H_c 로 생각할 수 있다[7]. 따라서 이점을 분명히 하기 위하여 B를 0.3 T로 고정시키고 이때 나타나는 H_c , μ_a , P 등 자기특성을 소결온도에 대하여 조사하였다. Fig. 5가 그 결과이다. 그림에서의 각 특성은 소결온도가 증가할수록, 분진의 첨가량이 작을수록 양호한 것으로 나타났다. 즉 5, 10 wt.%일 때 μ_a 는 순철 코아의 1390에 비교하여 각각 1236, 1149를 나타내며, H_c 는 1.74 Oe에서 1.89 Oe, 1.91 Oe로 증가한 것을 알 수 있다. 이는 분진의

첨가가 소결체의 순도를 저하시켜 자화과정을 방해하고 있고 있음을 의미한다. 실제 불충분한 제거로 인하여 성형체 중에 잔존하는 윤활재, 소결 분위기에서 미량으로 존재하는 C, O₂, N₂ 가스 등은 연자기 특성에 악영향을 주는 것으로 알려져 있으며, 한 예로 Fe에 0.5 %의 C 첨가는 H_c 를 3배나 증가시킨다는 보고[8]가 있다. 그러나 분진을 10 wt.%나 인위적으로 첨가시켰지만 H_c 가 10 % 내외로 증가한 상기의 결과는 상당히 흥미로운 것이다.

3.2. 분진을 첨가한 소결코아의 미세조직

Fig. 6, 7 및 8에서 각각의 (a), (b), (c)는 각각 1100,

1250, 1350 °C에서 1시간 소결한 0, 5, 10 wt.%의 분진이 첨가된 코아의 에칭전 조직의 100배 확대상이다. 사용한 순철 분말의 평균입도는 149 μm이다. Fig. 6에서는 비교적 저온인 관계로 원료분말의 거칠고 복잡한 형상이 비교적 그대로 나타나 있다. 분진의 첨가량이 증가할수록 순철 코아에서 다수 존재하였던 기공(사진에서 검은색)의 크기는 증가하고 그 수는 현저히 감소하며 첨가한 분진(사진에서 회색)이 기공을 채워가며 원료분말의 표면을 피복하고 있는 양상으로 관찰된다. 따라서 압축성형시 입자간 냉간용접으로 접촉점(neck)이 형성되어 그 경로를 통하여 어느 정도 물질이동이 이루어진 흔적이 발견되는 등 소결

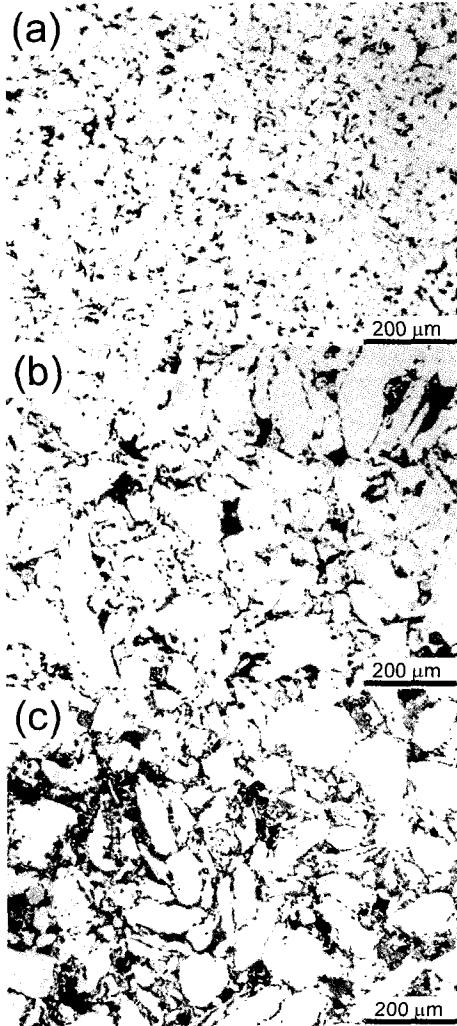


Fig. 6. Optical micrographs of Fe-X wt.% dusts cores sintered at 1100 °C for 1 hour, (a) X = 0, (b) X = 5, and (c) X = 10, respectively.

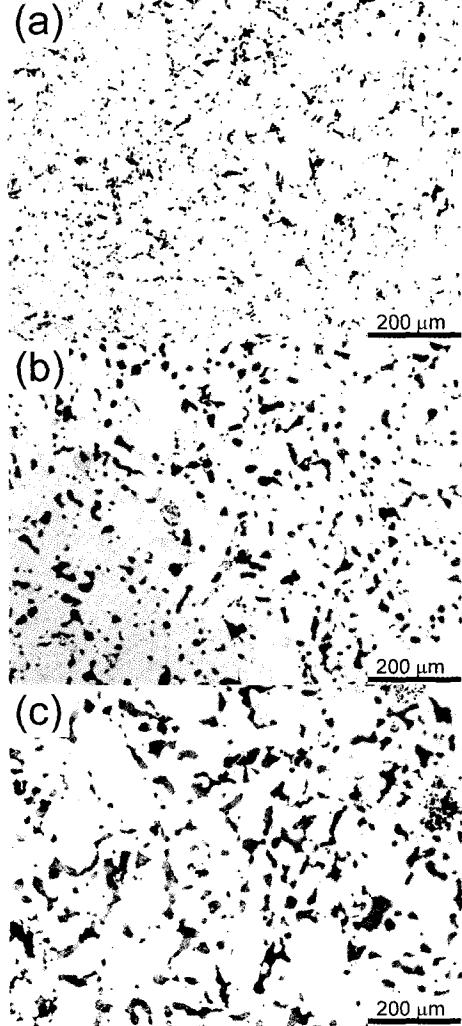


Fig. 7. Optical micrographs of Fe-X wt.% dusts cores sintered at 1250 °C for 1 hour, (a) X = 0, (b) X = 5, and (c) X = 10, respectively.

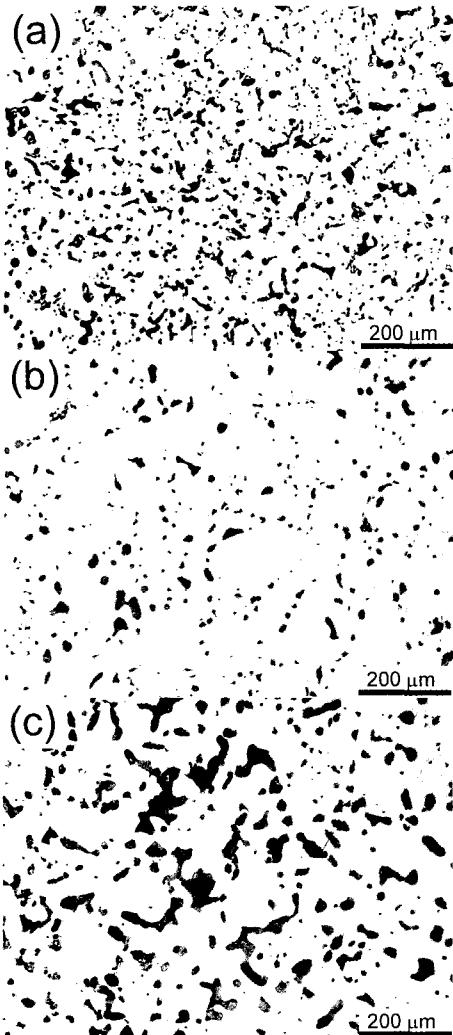


Fig. 8. Optical micrographs of Fe-X wt.% dusts cores sintered at 1350 °C for 1 hour, (a) X = 0, (b) X = 5, and (c) X = 10, respectively.

과정 중 입자간 초기결합단계에 있음을 확인할 수 있다. Fig. 7에서는 소결반응이 상당히 진행되어 접촉점 성장(neck growth)이 확연해짐에 따라 기공이 폐쇄되는 등 기공의 수축과 동시에 구형화 양상이 관찰되며, 분진량이 증가할수록 Fig. 6에서 관찰되었던 순철 분말 표면에서의 얇은 분진 피복이 붕괴되고, 분진은 마치 순철 기지상에서 생성되는 새로운 상과 같이 섬 형태로 점점 성장, 합체되어 가는 양상을 보인다. 그러나 기공의 모양이 비교적 날카롭고 불규칙하여 소결과정중 기공의 구형화 단계는 완전히 완료되지 못한 것으로 생각되며, 순철 원료분말의 형상은 관찰할 수 없다. Fig. 8에서는 소결과정중 기공의 구

형화 단계가 거의 완료되고 조대화도 어느 정도 진행된 것으로 판단된다. 이와 함께 Fig. 7의 섬 형태로 성장, 합체된 분진의 형상도 더욱 구형화의 양상을 보인다. 이러한 소결조직의 변화에서 금속 산화물의 용점은 순금속보다 높은 경우가 많은데 본 연구에서 첨가한 분진은 산화물이기는 하나 용점이 순철보다 낮은 것으로 추측된다. 즉, 분진의 첨가에 따라 기공의 수가 급격하게 감소하는 상기의 양상이 낮은 용점으로 이미 용융된 분진이 소결시 불가결하게 존재하는 기공으로 빨려들어 갔기 때문에 설명될 수 있기 때문이다. 분진의 용점이 순철보다 낮다는 사실을 확인하기 위하여 100% 분진만으로 코아를 제작하고 동일한 조건에서 소결을 실시하여 코아 형상의 변형 유무를 관찰하였다. Fig. 9의 (a), (b), (c) 및 (d)에 그 결과를 나타내었다. 그림에는 레이들 정련(ladle furnace)공정에서 발생한 분진코아의 형상변화도 함께 나타나 있다. 그림에서 알 수 있듯이 1100 °C에서 소결을 실시한 경우 코아의 체적이 다소 증가하는 쪽으로 변형이 있지만 용융되었다는 징후는 보이지 않는다. 그러나 1250 °C 이상이 되면 분진은 용융되어 코아의 형태가 완전히 붕괴된다. 이 결과로부터 첨가한 분진의 용점은 순철보다 낮은 1100~1250 °C 내에 존재함을 정성적으로 알 수 있다. 이와 같이 제강 분진이 산화물 구조를 가지면서도 용점이 낮은 이유는 단금속의 산화물이 아니라 Fe_3O_4 혹은 Fe_2O_3 구조에서의 Fe가 다른 금속성분 즉 Cr, Ni, Mn, Cu, Si, Zn, Ca 가운데 2종 이상의 성분으로 일부 치환된 매우 복잡한 구조의 산화물이라는 사실[5]에 기인한 것으로 추측된다. 이는 진공 분위기에서 소결하였으므로 분진은 용융된 상태에서도 금속상태로 환원되지 않고 산화물 상태로 존재한다는 사실에서 가능한데, 용융된 분진으로부터 얻은 Fig. 10의 X선 회절결과와 소결전 분진에서 얻어진 것과 비교하면 산화물의 구조는 다소 변화하였으나 금속 산화물의 종류는 유사하므로 분진이 용융되더라도 산화물임에는 불변함을 알 수 있다. 한편, 분진의 첨가량에 따라 분진이 섬 형태으로 성장, 합체하는 미세조직이 소결코아의 자기특성에는 어떠한 영향을 주었는지 고찰하였다. 일반적인 소결 과정에 있어 최초 압축성형시 냉간용접에 의하여 형성된 입자간 접촉점(neck)을 통하여 활발한 물질이동이 이루어지게 된다. 따라서 Fig. 6, 7 및 8의 소결조직에서 순철 분말과 섬 형태의 용융된 분진과의 사이에 물질이동이 있었는지를 조사하였다. Fig. 11에 20 wt.%의 분진을 첨가한 코아의 1350 °C 소결조직을 나타내며, (a), (b), (c)는 각각 사진의 순철 기지부로 생각되는 A와 용융된 분진이

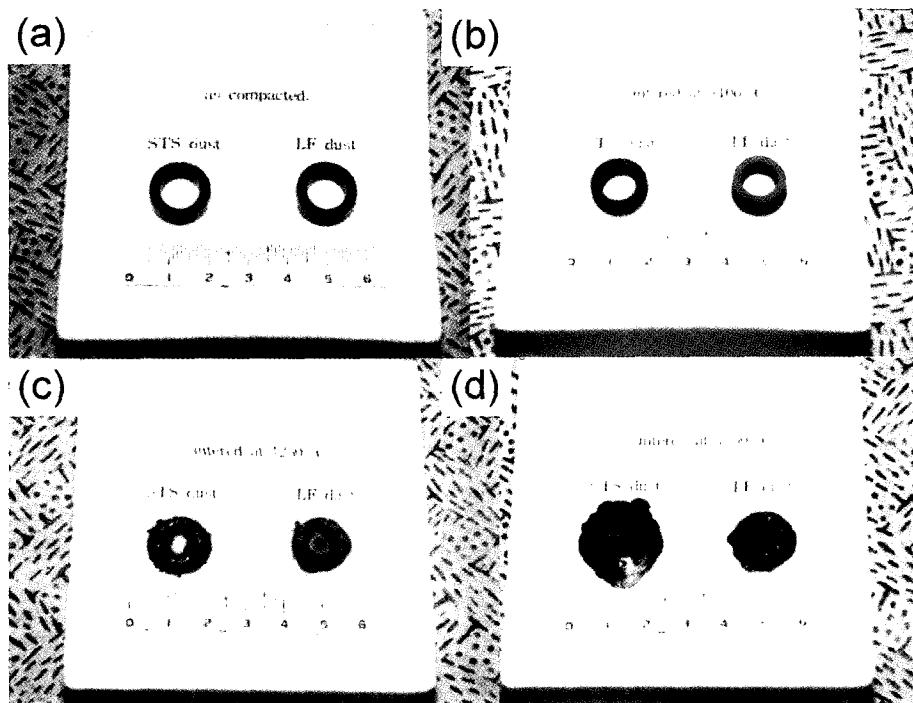


Fig. 9. Shape of the cores made of only dusts, which was sintered at various temperature, (a) as compacted, (b) 1100 °C, (c) 1250 °C, and (d) 1350 °C, respectively.

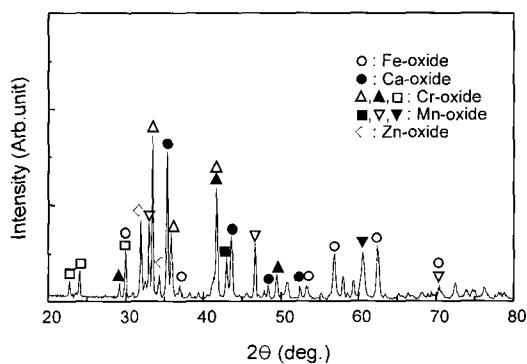


Fig. 10. XRD patterns of melted dusts.

라 생각되는 B, C에서 성분분석한 EDX 스펙트럼이다. 그림에서 용융 분진의 덩어리 내부에서도 Ca, Si가 주성분을 이루는 개재물이 존재하고 있음을 알 수 있다. 또한 기지부인 A에서는 순철 이외의 분진의 성분이 일체 검출되지 않은 것으로부터 소결과정중 순철과 분진간의 물질이동이 전혀 없었던 것이 확인된다. 이는 소결코아에서 첨가된 분진은 순철과 단순히 혼합상태로 존재함을 의미한다. 따라서 분진만의 자기특성을 조사함으로써 소결시 용융 혼합된 분진의 자기적 역할을 유추해 볼 수 있다. Fig. 12에 1100 °C에서 소결한 분진 코아의 자기특성 측정예를 나타

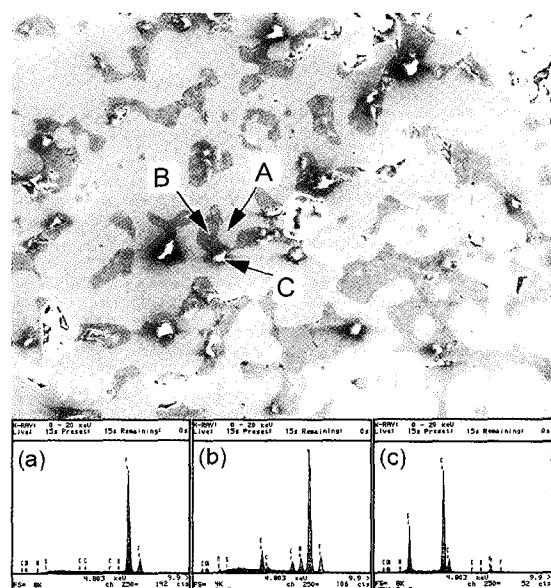


Fig. 11. SEM micrograph showing the sintered body and EDX spectrum from that.

낸다. 60 Hz, 15 Oe 인가자기장에서 측정된 B_{15} 는 약 60 G, H_c 는 7.5 Oe 정도를 나타내고 있다. 이 값을 Fig. 4의 순철 코아의 소결온도에 대한 B_{15} 와 H_c 에 비교하면,

Table I. Comparison of DC magnetic properties of obtained from the present work and competitor's work for the sintered Fe cores

	Content	B _{max} (kG) (at 15 Oe)	H _c (Oe)	μ _{max}	ρ (g/cm ³)
This work	Fe + 3 wt.% STS dust	11.4~13.0	2.0	2370~2500	7.35~7.4
	Fe + 5 wt.% STS dust	11.0~12.7	2.0~2.1	2350~2450	7.2~7.3
	Fe + 7 wt.% STS dust	10.7~11.9	2.1~2.2	1980~2100	7.15
	Fe + 10 wt.% STS dust	9.8~10.9	2.2~2.3	195~2050	6.9~7.0
Höganäs Corp.	Fe	10~13	1.5~2.5	1800~3500	6.8~7.2

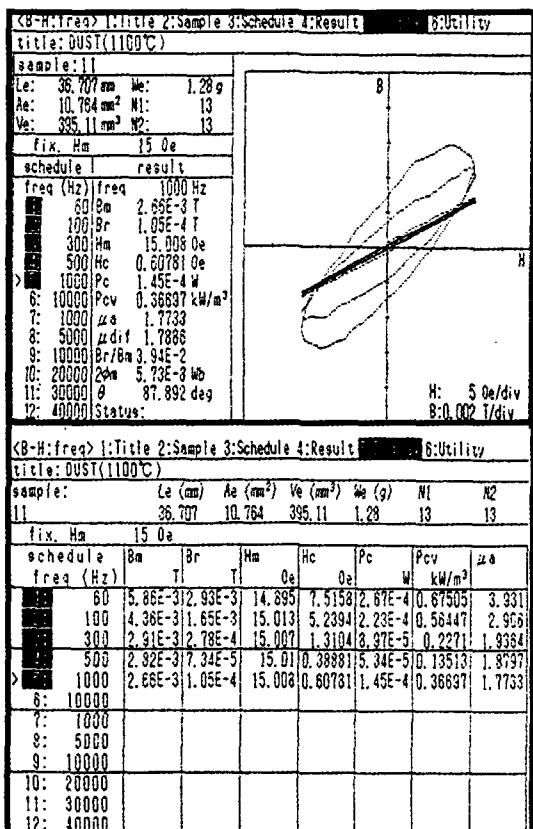


Fig. 12. Typical hysteresis loop and magnetic data measured with 60 Hz sinusoidal current for the cores made of only dusts.

B_{15} 는 측정오차 정도의 크기이며 H_c 는 오히려 작다. 결국 첨가된 분진은 순철과 화합이 아닌 혼합의 상태로 존재하므로, B 이외의 자기특성에는 현저한 악영향을 주지 않는 것으로 이해된다. 이로써 Fig. 5의 결과도 무리없이 잘 설명된다.

Table I에 본 연구에서 얻어진 소결코아의 직류자기특성을 비교에와 함께 나타내었다. 비교에는 순철 분말생산에

있어 전세계 생산량의 약 25 %를 점유하는 Höganäs Corp.의 순철 분말에 대한 자기특성[9]이다. 성형압력, 소결 분위기를 포함한 소결조건 등을 정확히 알 수 없으므로 본 연구의 결과와 직접 비교하는 것에는 무리가 있으나, 10 wt.% 분진첨가까지의 자기특성은 Höganäs 순철 코아의 특성 중 비교적 나쁜 쪽의 범주($B_{max} = 10$ kOe, $H_c = 2.5$ Oe, $\mu_{max} = 1800$, $\rho = 6.8$ g/cm³)에 충분히 들어가는 양호한 특성임을 확인할 수 있다.

IV. 결 론

순철 코아의 자기특성에 미치는 STS 제강분진의 첨가량 및 소결온도의 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 소결온도가 증가할수록 소결체의 밀도 및 자기특성은 향상되었으며 1350 °C에서 1시간 동안 소결한 경우 양호한 자기특성을 나타내었다.

2) 분진을 함유한 소결코아의 자기특성은, 분진의 첨가량이 증가할수록 열악해졌다. 한 예로 최고 10 wt.%의 분진 첨가시 얻어진 직류자기특성 B_{15} , H_c 및 최대투자율 (μ_{max})은 각각 9.8~10.9 kG, 2.2~2.3 Oe, 1950~2050였다.

3) 2)의 결과는, 첨가된 분진은 복잡 구조의 산화물로 융점이 순철보다 낮아 소결 과정을 거치면서도 순철과 단순히 혼합상태로 존재하였음에 기인한다.

4) 10 wt.% 분진첨가까지의 자기특성은 Höganäs 순철 코아의 특성 중 비교적 나쁜 쪽의 범주에 충분히 들어가는 양호한 특성임을 확인하였다.

참 고 문 헌

- [1] 日本公開特許公報 昭 52-32809.
- [2] 日本公開特許公報 昭 62-103343.
- [3] 日本公開特許公報 平 2-57615.
- [4] C. Lall, Soft Magnetism, Metal Powder Industries Feder-

- ation, Princeton, New Jersey (1992), p. 40.
- [5] 김상원, 양충진, 박언병, STS 공장 발생분진의 분리집진
기술, 연구보고서, 포항산업과학연구원 (1996).
- [6] 李鐘南, 文仁炯, 粉末冶金學, 光林社 (1994), p. 47.
- [7] 김상원, 양충진, 한국자기학회지, 6(6), 388(1996).
- [8] C. Lall, Soft Magnetism, Metal Powder Industries Feder
ation, Princeton, New Jersey (1992), p. 80.
- [9] K. S. Narsimhan, Digest of Soft Magnetic Materials 96
Gorham/Intertech Consulting, San Francisco (1996).

Magnetic Properties of Sintered Fe Cores Containing Stainless Steel-making Dusts

S. W. Kim

*Electromagnetic Materials Laboratory, Materials & Processes Research Center,
Research Institute of Industrial Science & Technology (RIST), 790-600 Pohang, Korea*

(Received 8 May, 2001, in final form 13 June, 2001)

Effect of sintering temperature and dusts content on sintered density (ρ) and magnetic properties were evaluated. Cores sintered at 1350 °C for 1 hour with the Fe powders containing up to 10 wt.% dusts showed a good AC/DC properties. For example, the DC magnetic properties of magnetic induction (B_{15}), coercive force (H_c) and permeability (μ_{max}) of cores containing 10 wt.% dusts were ranging over 9.8~10.9 kG, 2.2~2.3 Oe and 1950~2050, respectively. These magnetic properties are equivalent to those of competitor's (i.e. Ancorsteel produced by Höganäs). The cores obtained from the present work are expected to apply for high-performance soft magnetic components such as automotive and DC motor.