

사출성형법에 의해 제작된 Fe-2%Ni연자성 소결체의 소결 및 자기적 특성

임태환
선문대학교 신소재공학과

Densification Behavior and Magnetic Properties of Fe-2%Ni Sintered Compact Fabricated by Metal Injection Molding

Tae-Hwan Lim

Department of Advanced Materials Engineering, Sunmoon University

요약 미립의 3종류 Fe-2%Ni합금 분말(N사), Fe+2%Ni혼합 분말(B사 및 S사)을 항절력 시험편 및 링(ring)형상의 시험편으로 사출 성형, 탈지, 소결 조건(환원 및 소결 분위기, 소결 온도, 소결시간, 냉각속도)을 변화시켜 소결체를 제작하였다. 얻어진 소결체에 대하여는 소결체의 밀도 및 자기적 특성을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다. (1) 탈지한 각 성형체를 수소 중에서 1123K×3.6ks 유지하고, Ar중에서 1623K×14.4ks로 소결할 경우 N(사), B(사), S(사)소결체의 밀도는 각각 96, 99, 99%로 나타났고, 소결체의 산소·탄소량은 각각 0.0041%O, 0.0006%C, 0.0027%O, 0.0022%C, 0.160%O, 0.0026%C의 값을 나타내었다. (2) 위의 결과로부터 보면 B(사)의 소결체가 가장 우수한 결과를 나타내므로 B(사)의 Ar중 소결체에 대하여 자기적 특성을 조사한 결과, $B_{25}=14.3\text{KG}$, $B_r=7.75\text{KG}$, $H_c=2.1\text{Oe}$ 로 용해해서 만든 제품의 값에는 미치지 못했다. (3) B(사)의 성형체를 Ar가스 중에서 1673K×14.4ks로 소결 후 1123K까지는 0.83Ks^{-1} 로 냉각하고 1123K부터 실온까지는 0.083Ks^{-1} 로 냉각한 소결체의 자기적 특성은 $B_{25}=14.8\text{KG}$, $B_r=8.3\text{KG}$, $H_c=1.3\text{Oe}$ 로 용해해서 만든 제품의 값과 거의 동일한 값을 얻었다. 이상, 소결 조건 제어(환원조건, 소결분위기, 소결온도, 소결시간) 및 냉각속도 제어를 통한 소결 공정으로 목적하는 연자성 재료 특성을 얻었다.

Abstract 3 kinds of fine powder, Fe-2%Ni alloy powder(N Ltd.) and Fe+2%Ni mixed powder(B Ltd. and S Ltd.), were fabricated into sintered compacts of bending strength specimens and ring type specimens by metal injection molding, debinding and controlling sintering conditions (reduction and sintering atmospheres, sintering temperature, sintering time and cooling rates). Density and magnetic properties of the sintered compacts were evaluated with the following conclusions. (1) When each compact was hold at 1123K for 3.6ks in H₂ and sintered at 1623K for 14.4ks in Ar, the density of N, B and S Ltd. 's sintered compacts were measured as 96, 99 and 99%, and oxygen/carbon contents were measured as 0.0041%O/0.0006%C, 0.0027%O/0.0022%C, and 0.160%O/0.0026%C, respectively. (2) Magnetic characteristics of B Ltd. compact in Ar with the best results showed $B_{25}=14.3\text{KG}$, $B_r=7.75\text{KG}$, and $H_c=2.1\text{Oe}$, but not enough as those made by melting process. (3) Magnetic properties of B Ltd. compact which were sintered at 1673K for 14.4ks in Ar gas, and cooled at 0.83Ks^{-1} to 1123K and then cooled at 0.083Ks^{-1} down to room temperature were measured as $B_{25}=14.8\text{KG}$, $B_r=8.3\text{KG}$, and $H_c=1.3\text{Oe}$, almost similar to those made by melting process. Objected soft magnetic materials properties were obtained through sintering process by controlling sintering conditions (reduction condition, sintering atmosphere, sintering temperature and sintering time) and cooling rates.

Keywords : Magnetic properties, Metal powder, Metal injection molding, Sintering, Soft magnetic material

*Corresponding Author : Tae-Hwan Lim(Sunmoon Univ.)

Tel: +82-41-530-2343 email: ltw@sunmoon.ac.kr

Received August 23, 2018

Revised November 1, 2018

Accepted January 4, 2019

Published January 31, 2019

1. 서론

금속분말을 사용한 제품 제조(분말야금) 공정에서 금속 사출성형법을 적용하면 형상이 3차원적으로 복잡하고, 고성능을 요구하고, 기계가공이 곤란한 소형 연자성(전자석) 부품 제조에 적합하다. 3차원적으로 복잡한 소형 연자성 부품을 주조법(용해+치절)으로 제조할 경우, 재료가 연성이 있으므로 기계가공(치절)공정에서 가공팁이 바이트(치공구)에 걸려 바이트가 손상된다. 이에 기계가공으로는 3차원적으로 복잡한 소형 연자성 부품을 제작할 수 없다. 3차원적으로 형상이 복잡한 소형 연자성 부품은 사출성형+소결법으로만 제작이 가능하나, 소결특성 및 자기적 특성 향상을 위해 체계적으로 연구한 결과는 찾아 볼 수 없기 때문에 연구 개발이 필요하다. 특히 분말야금(소결)법을 통해 제조되는 연자성 재료의 자기적 성질에는 소결체의 기공, 불순물(산소, 탄소), 결정립 크기가 크게 영향을 미친다[1].

따라서 본 제품 개발 연구에서는 높은 포화자속 밀도가 얻어지는 Fe+2%Ni혼합 미분말 및 합금 미분말을 사용, 고성능 소결 전자석을 얻기 위하여 소결 거동 및 자기적 특성을 체계적으로 평가하는 것을 목적으로 하였다.

2. 실험방법

원료분말로는 평균입도가 8 μ m의 N(사)의 수분사 Fe-2%Ni합금 분말과 평균입도가 5 μ m의 B(사)와 S(사)의 수분사 Fe분말, 평균입도가 10 μ m의 W(사)의 카보닐 Ni분말을 사용하여 혼합한 2종류의 Fe+2%Ni혼합 분말을 사용하였다. 3종류의 분말을 열가소성 수지와 혼련하여 항절력 시험편 및 링(ring)형상의 시험편으로 사출성형 하였다. 결합재(binder)는 수중에서 95%정도 탈지하였고 나머지의 바인더는 질소 분위기 중에서 가열 탈지하였다. 소결 분위기는 진공($\sim 10^{-6}$ Torr) 및 H₂, Ar으로 하였다. 소결 온도는 1473~1673K에서 변화시켜 소결 시간은 3.6ks와 14.4ks로 하였고, 냉각속도는 일반적으로 0.83Ks⁻¹로 하였다. 제조된 소결체에 대하여는 상대밀도 측정, 산소·탄소 분석, 조직관찰, 자기적 특성 평가 등을 실시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1에는 질소 분위기에서 1단계 탈지한 3종류의 성형체에 대하여 환원분위기를 진공으로 하였을 경우, 산소·탄소량에 미치는 환원온도의 영향을 나타내었다. 질소 분위기 하에서 탈지한 N(사), B(사), S(사)의 탈지 성형체의 산소·탄소량을 보면 각각 2.373%O, 0.370%C, 0.250%O, 0.946%C, 0.654%O, 0.375%C로 나타나 어느 경우에 있어서나 다량의 산소·탄소가 존재하고 있는 것을 알 수 있다. 먼저, 환원 성형체의 산소량을 보면 어느 경우에 있어서나 환원온도의 상승과 함께 감소하는 경향을 나타내고 있는 것을 알 수 있다. 또한, 동일 환원 온도에서 산소량을 보면 어느 경우에 있어서나 N(사), S(사), B(사)의 순으로 낮은 값을 나타내었다. 예를 들어 1123K의 환원온도에서 N(사), S(사), B(사) 환원 성형체의 산소량은 각각 1.3, 0.2, 0.025%를 나타내었다. 다음으로 환원 성형체의 탄소량을 보면, 이 경우도 환원 온도의 상승과 더불어 탄소량은 감소하는 경향을 나타내고 있고, 탈지 성형체의 탄소량에 비례하여 B(사), N(사), S(사)순으로 낮은 값을 나타내었다. 이 경우도 1123K의 환원온도에서 N(사), B(사), S(사) 환원 성형체의 탄소량을 보면 각각 0.05, 0.75, 0.05%를 나타내었다.

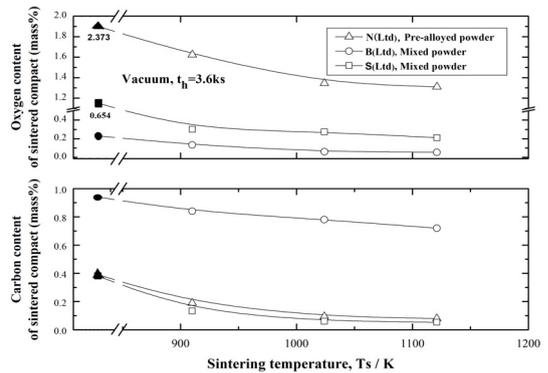


Fig. 1. Effects of sintering(reduction) temperature on the oxygen and carbon content of vacuum-sintered compacts.

Fig. 2에는 수소 중에서 환원 처리한 성형체의 산소·탄소량에 미치는 환원온도의 영향을 나타내었다. 수소 중 N(사), B(사), S(사)의 환원 성형체의 산소·탄소량은 어느 경우에 있어서나 1123K의 온도에서 0.312%O, 0.07%C 이하의 값을 나타내어 목적하는 약 0.3%의 산

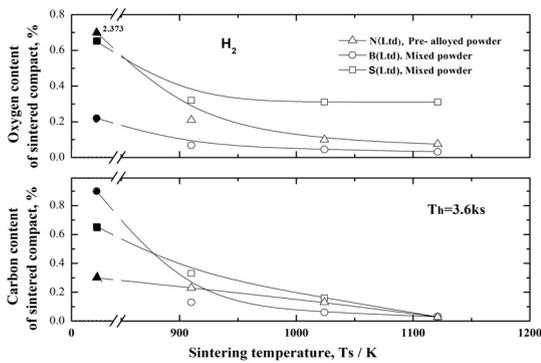


Fig. 2. Effects of sintering(reduction) temperature on the oxygen and carbon content of sintered compacts in H₂ gas.

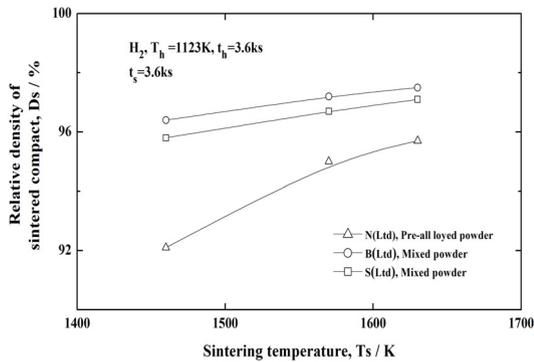


Fig. 3. Effects of sintering temperature on the relative density of sintered compact(Ds) in H₂ gas.

소량, 0.1%이하의 탄소량 값을 얻을 수 있었다. 또한 어느 경우에 있어서나 진공환원에 비하여 수소 중에서 환원처리를 실시한 환원 성형체가 낮은 산소·탄소량 값을 나타내고 있는 것도 알 수 있다. 이에 Fig. 3에는 3종류 1차 질소 탈지 성형체에 대하여 소결 분위기를 수소 중으로 하여 1123K × 3.6ks 유지하고 소결한 소결체의 상대 밀도에 미치는 소결 온도의 영향을 나타내었다. 그 결과, 소결체의 상대 밀도는 어느 경우에 있어서나 소결온도의 상승과 더불어 증가하는 경향을 나타내고 있는 것을 알 수 있다. 예를 들어 가장 고온인 1623K에서의 N(사), B(사), S(사)의 소결체의 밀도 값을 보면 각각 95, 98, 97%를 나타내어 B(사)의 경우가 가장 소결 특성이 우수한 것을 알 수 있다.

Fig. 4에는 수소 중 소결체의 상대밀도에 미치는 소결 온도 및 소결 시간의 영향을 나타내었다. 어느 경우에 있어서나 동일 소결온도에서는 3.6ks 소결한 소결체에 비하

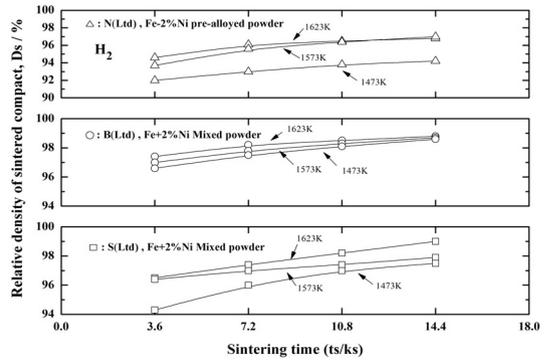


Fig. 4. Effects of sintering temperature, sintering time on the relative density of sintered compacts in H₂ gas.

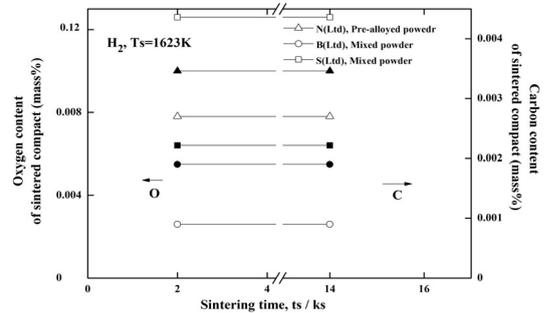


Fig. 5. Effects of sintering time on the oxygen and carbon content of sintered compacts in H₂ gas. white marker: oxygen, black marker: carbon.

여 14.4ks 소결한 소결체의 밀도가 높게 나타났다. 예를 들어 1623K에서 소결시간을 14.4ks로 연장하여 소결할 경우 N(사), B(사), S(사) 소결체의 상대밀도는 각각 97%, 99%, 99%의 값을 나타내고 있는 것을 알 수 있다. B(사) 및 S(사) 소결체는 거의 완전 치밀화에 가까운 소결밀도 값을 얻었다. 다음은 위의 1623K에서 소결한 소결체에 대하여 산소·탄소량 값을 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. 그 결과, 소결시간을 1.8ks에서 14.4ks로 연장하여도 소결체의 산소·탄소량은 거의 변화 없이 일정한 값을 나타내고 있는 것을 알 수 있다. 예를 들어 ts=14.4ks에서 N(사), B(사), S(사) 소결체의 산소·탄소량을 보면 각각 0.008%O, 0.003%C, 0.002%O, 0.0018%C, 0.129%O, 0.0023%C의 값을 나타내었다. 이상 수소 중 소결체의 결과를 종합해 보면 결과를 종합하여 B(사) 분말을 사용하였을 경우가 가장 우수한 소결 특성을 나타내고 있는 것을 알 수 있다.

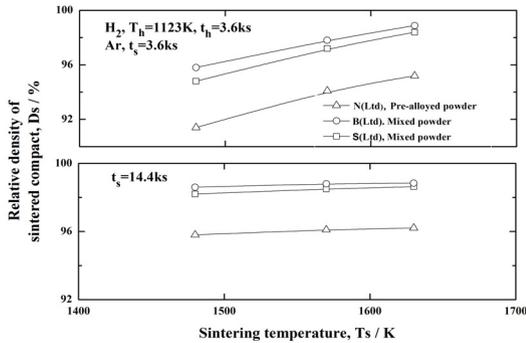


Fig. 6. Effects of sintering temperature, sintering time on the relative density of sintered compacts in Ar after H₂ gas reduction.

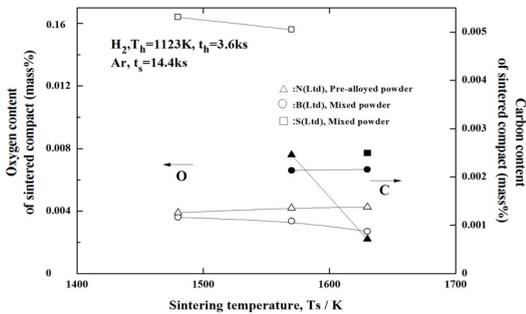


Fig. 7. Effects of sintering temperature on oxygen and carbon content of sintered compacts in Ar after H₂ gas reduction. white marker: oxygen, black marker: carbon.

다음은 제품 제조에 있어 제조 원가 절감을 위한 방편으로 불활성 가스인 Ar 분위기 중에서 소결을 실시하였다. Fig. 6에는 질소 탈지한 3종류 성형체를 수소 중에서 1123K×3.6ks 유지하고, Ar 분위기에서 소결하였을 경우 소결체의 상대밀도에 미치는 소결 온도 및 소결시간의 영향을 나타내었다. 그 결과, N(사), B(사), S(사) 소결체의 최대 밀도는 어느 경우에 있어서나 1623×14.4ks 소결에서 각각 96, 99, 99%를 나타내어 B(사), S(사)의 소결체 밀도는 수소 중 소결체와 동일한 값을 나타내고 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 7에는 위의 Ar 중, ts=14.4ks에서 소결한 소결체의 산소·탄소량 값을 나타내었다. 예를 들어 소결온도가 가장 높은 Ts=1623K에서 N(사), B(사), S(사) 소결체의 산소·탄소량은 각각 0.0041%O, 0.0006%C, 0.0027%O, 0.0022%C, 0.160%O, 0.0026%C의 값을 나타내었다. 위의 Ar 소결 분위기 중 결과도 보면 어느



Fig. 8. Typical microstructures of Fe+2%Ni(B Ltd) mixed compact hold at 1123K for 3.6ks in H₂ gas and sintered at 1623K for 14.4ks in Ar gas.

경우에 있어서나 B(사) 소결체의 경우가 소결 밀도가 가장 높고, 소결체에 잔류하는 산소량이 가장 적은 것을 알 수 있다. 이에 제품 제조에 있어서는 B(사)의 혼합 분말을 사용하기로 결정하였다.

Fig. 8에는 가장 우수한 소결 특성을 나타내는 B(사) 소결체의 광학 현미경 조직 사진 예를 나타내었다. 그 결과, 소결체의 밀도와 상응하는 1~2μm의 기공이 소량 잔류하고 있고, 결정립은 약 115μm 정도로 입자 성장되어 있는 것을 알 수 있다. 다음은 이 소결체에 대하여 자기적 특성을 조사한 결과, 자속밀도(B₂₅)=14.3KG, 잔류자속 밀도(B_r)=7.75KG, 보자력(H_c)=2.1Oe로 나타나, 용해해서 만든 제품의 값에는 미치지 못했다. 또한, N(사), S(사) 소결체에 대하여도 자기적 특성을 평가하였으나, B(사) 소결체에 비하여 자기적 특성 값이 떨어지는 것을 확인하였다. 여기서 연자성 소결체의 자기적 특성에 영향을 미치는 인자를 보면 첫 번째는 재료의 조성(불순물, 성분)이고, 두 번째로는 제품 제조 공정에 관련되어 있는 상구조(다른 상 혼재 입자의 크기, 형상), 결정립(형상, 크기, 균일성, 계면의 수), 기공(형상, 크기, 균일성, 기공 내의 기체의 조성) 등이 있다[2-5]. 다음은 이에 이와 같은 관련 인자들에 대하여 고찰하였다. 먼저, 3종류 소결체에 대하여 불순물로 소결체에 잔류하는 산소·탄소량의 관점에서 자기적 특성을 평가한 결과 잔류하는 산소·탄소량과는 상관관계가 없는 것을 확인하였다. 다음으로는 제품 제조공정과 관련이 있는 소결체에 다른 상이 혼재하고, 기공량이 많을수록, 결정립 크기가 작을수록, 비정상적으로 성장한 결정립이 존재하면 연자성 특성이 저하된다는 연구 결과가 보고되어 있다[2-5]. 이에, 이와 같은 인자들에 대하여 고찰하였다. 먼저 소결체에 대하여

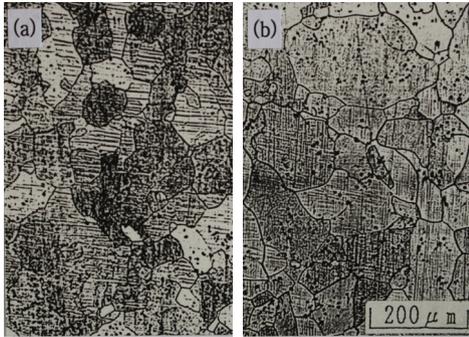


Fig. 9. Typical microstructures of B Ltd Sintered Compacts controlled by furnace cooling and cooling rate. (a) Ar, Ts=1673K, ts=14.4ks → R.T, furnace cooling. (b) Ar, Ts=1673K, ts=14.4ks → Tc=1123K → R.T. Tc=1123K → R.T, cooling rate control(0.083Ks⁻¹).

상구조를 X-ray로 분석한 결과 다른 상이 혼재하지 않는 것을 확인하였다. 다음은 소결체에 잔류하는 기공인데 거의 99%로 소결 치밀화 되어 있고, 기공은 거의 관찰되지 않았으므로 기공의 영향은 크지 않다고 생각하였다. 이에, 용해해서 만든 용제재에 비하여 연자성 특성이 저하된 것은 소결체의 결정립 크기와 연관이 있다고 생각하였다. 일반적으로 연자성 재료에서 결정립 크기는 보자력과 반비례한다[5]. 즉, 보자력 값을 작게 하기 위해서는 소결체의 결정립 크기를 성장 시킬 필요가 있다. 또한, 비정상적으로 성장된 결정립이 소결체에 잔류하는 것도 자기적 특성을 저하시키는 요인이므로 결정립 크기를 균일하게 성장시킬 방법에 대하여 생각하였다. 본 소결에서는 소결로 속에서 자연냉각(로냉)시켰다.

야금학적으로 결정립 크기를 성장시키는 기본적인 수단으로는 소결온도를 상승시키고, 소결냉각 속도를 제어하는 방법이 있다[6]. 먼저, 소결온도를 1623K에서 1673K로 상승시켜 소결을 실시하였다.

Fig. 9에는 로냉 및 냉각속도를 제어한 B(사) 소결체의 광학 현미경 조직 사진 예를 나타내었다. 그 결과, 환원을 목적으로 수소 중에서 1123K×3.6ks 유지하고, Ar 분위기에서 1673K×14.4ks 소결한 후 로냉한 소결체를 보면 기공이 거의 잔류하지 않고, 결정립은 약 120μm 정도로 1623K에서 소결한 소결체에 비하여 약 5μm 정도 성장되어 소결온도 상승에 따른 입자 성장 효과는 크지 않은 것을 알 수 있다. 다음으로 소결체의 결정립 크기를 성장시킬 목적으로 수소 중에서 1123K×3.6ks로 환원시킨 후, Ar가스 중에서 1673K×14.4ks로 소결한 소결체를

1123K까지는 0.83Ks⁻¹로 냉각하고 1123K부터 실온까지는 0.083Ks⁻¹로 냉각을 실시한 소결체의 결정립 크기를 보면 약 143μm로 성장되어 있는 것을 알 수 있다. 또한, 비정상적으로 성장한 결정립도 잔류하지 않는 것도 확인하였다.

다음은 위의 두 소결체에 대하여 자기적 특성 값을 평가하여 Table 1에 나타내었다. 먼저, 냉각 속도를 제어하지 않은 소결체(로냉)의 자기적 특성 값은 B₂₅=15.2KG, Br=8.75KG, Hc=1.60Oe로 나타나 목적하는 값을 얻을 수 없었으나, 냉각속도를 제어하여 결정립이 성장된 소결체의 자기적 특성 값은 B₂₅=14.8KG, Br=8.3KG, Hc=1.3Oe을 나타내어 용해해서 만든 제품의 값과 거의 동일한 값을 얻었다.

이상, 소결 조건 제어(환원조건, 소결분위기, 소결온도, 소결시간) 및 냉각속도 제어를 통한 소결 공정으로 목적하는 연자성 재료 특성을 발휘하는 제품을 제조할 수 있게 되었다.

Table 1. Magnetic properties of B Ltd sintered compact according to cooling conditions

Sintering condition of B Ltd sintered compact	B ₂₅ (KG)	Br (KG)	Hc (Oe)
Ar, Ts=1673K, ts=14.4ks → R.T, furnace cooling	15.2	8.75	1.6
Ar, Ts=1673K, ts=14.4ks → Tc=1123K → R.T. Tc=1123K → R.T, cooling rate control(0.083Ks ⁻¹)	14.8	8.3	1.3

3. 결론

미립의 Fe-2%Ni합금 분말 및 Fe+2%Ni혼합 분말을 열가소성 수지와 혼련하여 항절력 시험편 및 링(ring)형상의 시험편으로 사출 성형하여 결합재(binder)는 수중에서 95%정도 탈지하고 나머지는 질소 분위기 중에서 가열 탈지하였다. 탈지체(성형체)에 대하여는 소결 조건(환원 및 소결 분위기, 소결 온도, 소결시간, 냉각속도)을 변화시켜 소결체를 제작하였다. 얻어진 소결체에 대하여는 소결체의 밀도 및 자기적 특성을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 질소 분위기 하에서 탈지한 N(사) 합금분, B(사)

혼합분, S(사)혼합분 탈지 성형체의 산소·탄소량은 각각 2.373%O, 0.370%C, 0.250%O, 0.946%C, 0.654%O, 0.375%C로 나타났다. 어느 경우에 있어서나 진공환원보다는 수소 중 환원에서 우수한 환원 감량을 나타냈다. 예를 들어 1123K의 환원 온도에서 N(사), B(사), S(사) 수소 중 환원 체의 산소량은 각각 1.3, 0.025, 0.2%로 나타났다.

- (2) 원감 절감을 위해 탈지한 각 성형체를 수소 중에서 1123K×3.6ks 유지하고, Ar중에서 1623K×14.4ks로 소결할 경우 N(사), B(사), S(사) 소결체의 밀도는 각각 96, 99, 99%로 나타났고, 소결체의 산소·탄소량은 각각 0.0041%O, 0.0006%C, 0.0027%O, 0.0022%C, 0.160%O, 0.0026%C의 값을 나타내었다.
- (3) 위의 결과로부터 보면 B(사)의 소결체가 가장 우수한 결과를 나타내므로 B(사)의 Ar중 소결체에 대하여 자기적 특성을 조사한 결과, $B_{25}=14.3\text{KG}$, $B_r=7.75\text{KG}$, $H_c=2.1\text{Oe}$ 로 용해해서 만든 제품의 값에는 미치지 못했다.
- (4) B(사)의 성형체를 Ar가스 중에서 1673K×14.4ks로 소결 후 1123K까지는 0.83Ks^{-1} 로 냉각하고 1123K부터 실온까지는 0.083Ks^{-1} 로 냉각한 소결체의 자기적 특성은 $B_{25}=14.8\text{KG}$, $B_r=8.3\text{KG}$, $H_c=1.3\text{Oe}$ 로 용해해서 만든 제품의 값과 거의 동일한 값을 얻었다.

이상, 소결 조건 제어(환원조건, 소결분위기, 소결온도, 소결시간) 및 냉각속도 제어를 통한 소결 공정으로 목적하는 연자성 재료 특성을 얻었다.

[6] Jpn. Soc. Materials Science, "Basic Knowledge of Advanced Materials," Ohmsha, 1991.

임 태 환(Tae-Hwan Lim)

[정회원]



- 1989년 3월 : 일본, 동경대학교 금속재료과(공학석사)
- 1992년 2월 : 일본, 동경대학교 재료학과 (공학박사)
- 1992년 3월 ~ 현재 : 선문대학교 신소재공학과 교수

<관심분야>

고성능 자동차 부품 제조 및 가공

References

- [1] C.Lall, "Soft Magnetism Fundamentals for Powder Metallurgy and Metal Injection Molding," Monographs in P/M Series, MPIF, Princeton, New Jersey, 1992.
- [2] Masakatu Fukuda, "The Special Steel," vol.63, no.5, pp. 7, 2014.
- [3] Katsushi Kusaka, "J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy," vol.49, pp. 430, 2002.
- [4] Hideshi Miura, "J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy," vol.43, pp. 858, 1996.
- [5] Junjiro Takekawa, "J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy," vol.37, pp. 183, 1990.