

염산폐액 정제방법에 따른 산화철이 Sr-ferrite의 하소특성에 미치는 영향

The Effect of Different Iron Oxides Produced from Steel Plants in the Magnetic Properties of Calcined Sr-ferrite Powders.

김효준* 영남대학교 대학원 전자공학과
조태식 포항산업과학연구원 전자기연구팀
양충진 포항산업과학연구원 전자기연구팀
남효덕 영남대학교 대학원 전자공학과

Hyo-Jun Kim* Dept. of Electronics, Yeungnam University
Tae-Sik Cho Electromagnetic Materials Lab., RIST
Choong-Jin Yang Electromagnetic Materials Lab., RIST
Hyo-Duk Nam Dept. of Electronics, Yeungnam University

Abstract

The magnetic properties of calcined Sr-ferrites, related to the iron oxides produced from three different process in steel plants, have been investigated. The powder characteristics of iron oxides are much affected on the magnetic properties of calcined Sr-ferrite powders. It was possible to improve the magnetic property of calcined Sr-ferrites with the iron oxide powders of small size and narrow size distribution. The maximum magnetic properties of calcined Sr-ferrites, showing 69 emu/g of saturation magnetization and 4020 Oe of intrinsic coercivity, are achieved at the following conditions; the iron oxides from the chemirite process(EP), mole ratio of 5.8, and calcination condition of 1200°C/1hr.

1. 서론

Hard ferrite계 자석은 가격대비 에너지효율이 뛰어나고 화학적으로 안정하기 때문에 전세계 영구자석시장의 약 90%를 차지하는 최대생산품목으로써, 전기전자제품의 경박단소화 경향에 따라 고특성 Sr-ferrite($\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) 개발중요성이 증가하고 있다.

철강냉연공장의 산세공정에서 제조되는 hard ferrite용 산화철(hematite ; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)은 염산폐액 정제방법, 열분해온도, 열분해방법등에 의하여 산화철의 결정구조, 화학조성, 분체특성에 차이가 존

재한다[1]. 이러한 제조공정에 따른 산화철의 제특성에 대한 연구는 고특성 Sr-ferrite 제조시 자기특성향상과 생산성향상을 위해서 중요한 과제이다.

본 연구에서는 POSCO에서 제조되는 hard ferrite용 국산산화철의 염산폐액 정제방법에 따른 분체특성이 Sr-ferrite의 하소특성에 어떠한 영향을 미치는지 조사되었다. 염산폐액 정제방법이 다른 산화철에 따른 Sr-ferrite의 하소특성은 몰비, 하소온도의 변화에 따라 고찰되었으며, 이들의 영향을 통계적 기법을 사용하여 정량적으로 분석되었다.

2. 실험방법

산화철은 POSCO에서 산지별로 제조되는 국산 산화철중에서 염산폐액 정제방법에 따라 분무배소법, 유동배소법중 cyclone(이하 CY), 전기집진기(이하 EP)에서 얻어지는 산화철을 사용하였다. 산화철분말과 $SrCO_3$ 는 ball-mill에서 습식으로 혼합되었다. 산화철분말의 영향을 검출하기 위하여 하소조제는 첨가하지 않았다. 슬러리상태의 혼합물은 수분을 제거한 후, 체질(60 mesh)하여 균일입도를 유지하도록 하였다. 하소공정은 box형 batch로 사용하여 하소온도에서 1시간동안 공기중에서 수행되었다.

산화철의 분체특성인 평균입도는 Fisher Sub-Sieve Sizer와 Zeta Sizer를 사용하였고, 비표면적은 BET법으로, 겔보기밀도는 ASTM B-212-48, 충전밀도는 Dual autotap을 사용하여 300회 tapping하여 측정하였다. 산화철분말과 하소분말의 미세조직은 전자주사현미경(SEM)으로 관찰되었다. Sr-ferrite 하소분말의 자기특성은 반자장계수가 0.109인 실린더형 아크릴통에 충전하여, VSM(TOEI사, VSM-5)을 사용하여 최대자장 16.4 kOe를 인가하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Table I.은 염산폐액의 정제방법에 따른 국산 산화철의 분체특성을 측정한 결과이다. 산화철의 분체특성은 산지에 따른 차이는 작았으며, 염산폐액

의 정제방법에 따라 구분되는 특징을 나타내었다.

Table I. Powder characteristics of various domestic iron oxides.

산화철 분말		A.P.S. (F.S.S.S.) (μm)	A.P.S. (Zeta sizer) (μm)	BET (m^2/g)	$D_{A_{90}}$ (g/cm^3)	$D_{T_{90}}$ (g/cm^3)
분 무 배소법	포항1냉	0.92	0.49	4.06	0.38	0.58
	광양2냉	0.85	0.40	4.12	0.48	0.83
	광양3냉	0.84	0.37	4.77	0.50	0.86
	평균	0.870	0.420	4.317	0.453	0.757
유 동 배소법 (CY)	포항2냉	0.81	0.44	7.12	0.63	0.92
	광양1냉	0.79	0.39	6.80	0.54	0.90
	평균	0.800	0.415	6.950	0.585	0.910
유 동 배소법 (EP)	포항2냉	0.69	0.28	9.62	0.43	0.66
	광양1냉	0.55	0.23	7.78	0.36	0.60
	평균	0.620	0.255	8.700	0.395	0.630

산화철의 평균입도는 분무배소법 산화철이 유동배소법 산화철과 비교하여 입도가 큰 결과를 나타내었다. 유동배소법중 EP산화철은 CY산화철보다 평균입도가 작았으며, 이는 생성된 산화철분말이 cyclone에서 먼저 얻어지고 미세한 분말이 전기집진기에서 최종적으로 얻어지기 때문이다.

Fig. 1은 염산폐액의 정제방법이 서로 다른 3가지 산화철분말의 형상을 관찰한 SEM사진이다. 분무배소법 산화철은 유동배소법 산화철과 비교하여 형상이 구형에 가깝고 입도분포가 균일한 경향을 나타내었으며, 산화철분말의 실제입도는 FSSS로 측정한 결과보다 작은 값을 나타내는 Zeta Sizer로 측정한 결과에 가까웠다. 이는 산화철분말의 응집상태와 관계가 있으리라 판단된다.

Table II는 Fig.1의 SEM사진을 근거로 측정된 염산폐액의 정제방법에 따른 산화철분말의 입도분



(a) 분무배소(광양2냉) (b) 유동배소CY(포항2냉) (c) 유동배소EP(포항2냉)

Fig. 1. 염산폐액 정제방법이 다른 산화철의 SEM사진

포를 입자수(%)로 나타낸 결과이다. 분무배소법 산화철분말은 0~0.4 μ m 범위의 균일한 입도분포를 갖는 반면, 유동배소법 산화철분말은 0~1.0 μ m 범위의 상대적으로 넓은 입도분포를 나타내었다.

Table II. Particle distribution of various iron oxides (No.%)

Particle Size (μ m)	0.0-0.1	0.1-0.2	0.2-0.3	0.3-0.4	0.4-0.5	0.5-0.6	0.6-0.7	0.7-0.8	0.8-0.9	0.9-1.0
광양2#	69.2	21.7	7.6	1.5						
포2#CY	42.3	25.0	16.0	8.3	1.3	3.8	1.3	1.3	0.6	0.6
포2#EP	75.8	17.9	2.8	1.4	1.4	0.6	0.3			

Table III은 염산폐액 정제방법이 서로 다른 산화철에 대한 몰비, 하소온도의 변화에 따라 측정된 Sr-ferrite 하소특성을 통계적기법인 3인자 3수준 요인배치법[2]을 사용하여 정량적으로 분석한 실험결과이다. Sr-ferrite 하소특성은 염산폐액 정제방법이 서로 다른 3종류 산화철, 고특성 발현에 적합하다고 알려진 5.6M, 5.8M, 6.0M 3수준의 몰비, 1100 $^{\circ}$ C, 1150 $^{\circ}$ C, 1200 $^{\circ}$ C 3수준의 하소온도등 전체실험조건 27조건에서 측정된 결과를 사용하였다.

Table III. the magnetic properties of calcined Sr-ferrites by using a statistical analysis method.

구분	Iron Oxide			Mol Ratio			Cal. Temp.($^{\circ}$ C)		
	K2	P2 CY	P2 EP	5.6	5.8	6.0	1100	1150	1200
M_s (emu/g)	65.92	66.00	66.91	65.10	66.86	66.87	65.45	66.26	67.12
	(+0.08)	(+0.91)		(+1.76)	(+0.01)		(+0.81)	(+0.86)	
M_i (emu/g)	36.29	36.89	36.87	35.91	36.56	37.57	35.89	36.71	37.44
	(+0.60)	(-0.02)		(+0.65)	(+1.01)		(+0.82)	(+0.73)	
iHc (Oe)	4130	3577	4043	3632	3907	4212	4414	4049	3288
	(-563)	(+466)		(+275)	(+305)		(-365)	(-761)	

고특성 Sr-ferrite 자석의 개발은 잔류자속밀도(Br)와 고유보자력(iHc)을 동시에 향상시켜야 가능하며, 잔류자속밀도는 포화자화(M_s), 소결체의 밀도(d_s), 자화용이축의 배향율(p_0)에 비례하며, 다음의 식으로 간략하게 표현될 수 있다.

$$Br \propto p_0 M_s d_s$$

본 연구에서 Sr-ferrite의 잔류자속밀도는 하소분

말의 포화자화를 향상시키는 것과 밀접한 관련을 갖는다. 염산폐액 정제방법이 서로 다른 산화철을 사용한 Sr-ferrite 하소분말의 포화자화는 산화철의 평균입도가 작은 유동배소법 EP산화철을 사용한 경우 66.91 emu/g로서 가장 큰 값을 나타내었다. 산화철과 SrCO₃의 몰비가 5.6M에서 6.0M로 증가함에 따라 Sr-ferrite 하소분말의 포화자화는 65.10 emu/g에서 66.87 emu/g으로 증가하였다. 이는 Sr-ferrite(SrO · 6Fe₂O₃)의 화학양론조성인 6.0M을 기준으로 몰비가 감소하면 산화철과 반응하지 못한 과잉의 SrO성분으로 인한 비자성상인 3SrO · 2Fe₂O₃가 Sr-ferrite 하소분말내에 존재하기 때문이다. 또한 하소온도가 1100 $^{\circ}$ C에서 1200 $^{\circ}$ C로 증가함에 따라 Sr-ferrite 하소분말의 포화자화는 65.45 emu/g에서 67.12 emu/g으로 증가하였다. 이는 하소온도가 증가함에 따라 Sr-ferrite 하소결정의 크기가 증가해서 상대적으로 결정표면적이 감소하는 것에 기인한다[3]. 즉, Sr-ferrite 결정표면은 결정내부와 비교하여 thermal effect로 인한 exchange field가 약하고[4], 수A 정도의 nonmagnetic thin layer이 존재하기 때문에 포화자화를 감소시키는 것으로 알려져 있다[5-6].

고특성 Sr-ferrite 자석의 고유보자력은 단자구입자의 체적점유율(f_s), 포화자화(M_s), 결정자기이방성 상수(K), 탈자화 계수(N)과 관계가 있으며, 다음의 식으로 표현될 수 있다.

$$iHc \propto (2K/M_s)f_s - NM_s$$

상기의 식에서 (2K/M_s)는 결정이방성 자장과 관련된 항이며, (NM_s)는 형상이방성 자장과 관련된 항이다. 특히, 본 연구에서 Sr-ferrite의 고유보자력은 하소분말의 결정크기를 단자구 한계입경인 약 1 μ m에 가깝게 제조하는 것이 중요하므로 단자구입자의 체적점유율인 f_s 와 밀접한 연관을 갖는다. 염산폐액 정제방법이 서로 다른 산화철을 사용한 Sr-ferrite 하소분말의 고유보자력은 산화철의 평균입도에 따라 큰 차이를 나타내었으며, 산화철의 평균입도가 가장 큰 유동배소법 CY산화철을 사용한 경우 3577 Oe로서 가장 작았고, 산화철의 평균입도가 작고 형상이 구형인 분무배소법 산화철을 사용한 경우 4130 Oe로서 가장 큰 값을 나타내었다. 이는 산화철분말이 하소공정중 ferrite화 반응을 하면서 성장하므로, 초기입도가 큰 산화철의 경우에 Sr-ferrite 하소분말의 결정이 임계단



(a) 분무배소(광양2냉) (b) 유동배소CY(포항2냉) (c) 유동배소EP(포항2냉)
 Fig. 2. 염산페액 정제방법이 다른 산화철에 따른 Sr-ferrite 하소분말의 SEM사진

자구크기 이상으로 성장하여 자벽이 존재하는 다자구상태로 존재할 확률이 높기 때문이다. 또한 분무배소법 산화철은 유동배소법 EP산화철과 비교하여 실제 평균입도가 크지만, Sr-ferrite 하소분말의 고유보자력은 오히려 약 87 Oe 높은 결과를 나타내었다. 이는 Fig.2에서 보듯이 형상이 구형에 가까운 분무배소법 산화철을 사용한 Sr-ferrite 하소결정도 구형에 가까운 형상을 유지하고 있기 때문에, 판상비에 비례하는 탈자화계수가 상대적으로 감소하는 것에 기인한다고 판단된다.

산화철과 SrCO₃의 몰비가 5.6M에서 6.0M로 증가함에 따라 Sr-ferrite 하소분말의 고유보자력은 3632 Oe에서 4212 Oe로 증가하였다. 이는 Sr-ferrite의 화학양론조성인 6.0M을 기준으로 몰비가 감소하면 온도안정성이 낮은 과잉의 SrO성분으로 인하여 Sr-ferrite 하소결정이 상대적으로 크게 성장하기 때문이다. 또한 하소온도가 1100℃에서 1200℃로 증가함에 따라 Sr-ferrite 하소분말의 고유보자력은 4414 Oe에서 3288 Oe로 크게 감소하였다. 이는 하소온도에 따른 외부 열에너지의 증가로 Sr-ferrite 하소결정의 크기가 증가하는 것에 기인하며, 특히 1200℃의 하소온도에서 고유보자력이 급격히 감소하는 결과로 보아 Sr-ferrite 하소결정이 대부분 다자구상태로 존재하리라 판단된다.

4. 결론

1) hard ferrite용 국산산화철의 분체특성은 염산페액의 정제방법에 따라 서로 구분되는 특징을 나타내었으며, Sr-ferrite 하소분말의 자기특성에 매

우 큰 영향을 주었다.

2) 산화철분말의 평균입도가 작을수록 Sr-ferrite 하소분말의 포화자화와 고유보자력을 동시에 향상시키는 것이 가능하였으며, 평균입도가 가장 작은 유동배소법 EP산화철이 Sr-ferrite 하소특성 향상에 적합하였다.

3) 유동배소법 EP산화철, 5.8M, 1200℃/1hr의 하소조건에서 제조된 Sr-ferrite 하소분말은 포화자화가 69 emu/g, 고유보자력이 4020 Oe인 고품성 D.C. 모터용에 응용가능한 최고의 하소특성을 나타내었다.

참고문헌

- [1] Katsuo Koshizuka, 한국자원리사이클링학회, 산화철분과 workshop, 1995.
- [2] 박성현, 현대실험계획법(민영사, 1993.),195.
- [3] O.Kubo, T.Ido, H.Yokoyama and Y.Koike, J.Appl.Phys., 57, 4280(1985)
- [4] S.Kurish, T.Ido and H.Yokoyama, IEEE Trans. Magn., 23, 3137(1987)
- [5] T.Fujiwara, IEEE Trans. Magn., 23, 3125(1987)
- [6] K.Haneda and A.H.Morrish, IEEE Trans. Magn., 25, 2597(1989)