

DIGESTS OF
THE 7TH INTERNATIONAL WORKSHOP
ON IRON OXIDES
(第7回 酸化鐵國際워크샵)

日 時 : 2000年 11月 24日

場 所 : 韓國資源研究所

주최 : 한국자원리사이클링학회

한국자원연구소

후원 : 한국과학기술단체총연합회

高周波用磁性材料の現状と今後の展開

Present and Future of Magnetic Materials for High Frequency

埼玉大学工学部

Faculty of Engineering Saitama University

平塚信之

Nobuyuki Hiratsuka

1. 電子部品の小型化・高機能化・高集積化の背景

携帯電話は 1979 年、800MHz 帯を用いたアナログ方式の自動車電話から始まった。1994 年には 1.5GHz 帯を用いたデジタル方式の携帯電話が使用されるようになった。携帯電話 (cellular mobile telecommunications) の利用者は急速に増加しており、最近ではインターネットアクセスの端末としての機能が携帯電話に組み込まれている。

アナログ方式、デジタル方式に続く第 3 世代の携帯電話システムとして 2001 年 5 月から NTT ドコモにより世界初の W-CDMA (Wide band code-division multiple access、広帯域符号分割多元接続方式) の電話サービスが開始される。これは 2GHz 帯を使用し、データを広い周波数帯にスペクトル (周波数成分) として拡散して伝送するため、干渉やノイズの影響が少なくなり通話品質が大幅に向上する。

第 1 図は携帯電話の機能拡張の展望を示す。次世代の携帯電話はマルチメディアサービス機能がさらに充実し第 2 図のような展開が期待される。

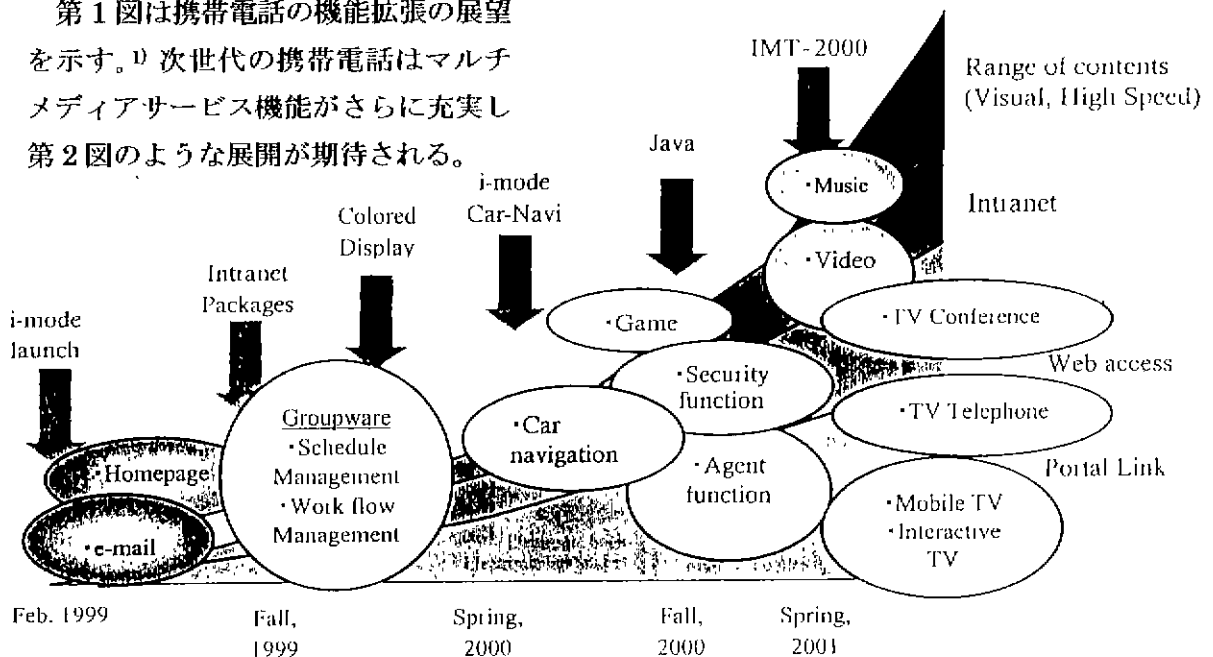


図 1. Development strategy

II. チップインダクター (chip inductor)の小型化・高機能化・高集積化

以上述べたように携帯電話をはじめとする電子機器が多機能化され、しかも携帯できるようにすると、そこに使用されている電子部品も小型化・軽薄化・高機能化することが要求される。

フェライトをチップインダクターとして用いる上での必要とされる課題および技術についてまとめると表1のようになる。

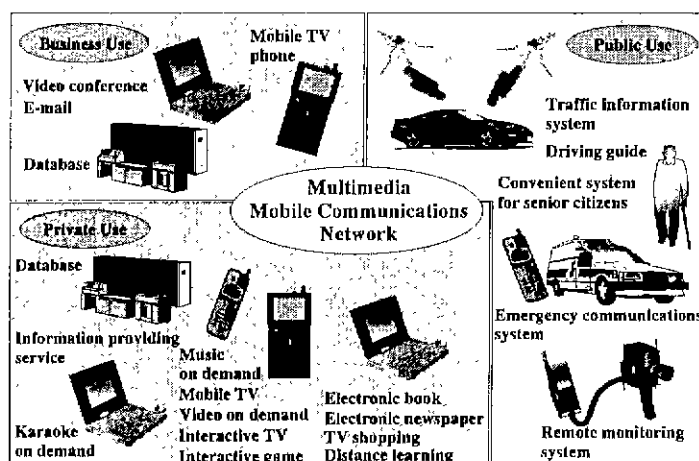


図 2. Mobile multimedia service example

	課題	技術
高機能化	高初透磁率化	Ni-Cu-Znフェライトの高密度化
	高Q化	均一で小さな結晶粒径
	低損失化	高抵抗率化
	高周波化	Ni-Cu-Znフェライトの組成・構造 グラニューラー構造 薄膜化
小型化	低温焼結	粉体の微粒子化 (サブミクロン粒子) 添加物の選択
	実装	リード線材料 Ag(m.p. 960°C) Cu(m.p.1085°C) Ni (m.p.1455°C)
	厚膜化	プリント技術、リード線形成技術 マイクロ電子回路
	薄膜化	フェライト薄膜技術

表 1. Problems and Techniques for miniaturizing of ferrite materials

1. 低温焼結化技術

チップインダクターのリード線として用いられる Ag(m.p.960°C)と共存焼成するために、

Ni-Cu-Zn フェライトは 950℃以下で十分にフェライト化する必要がある。そのために検討されたプロセスと結果について述べる。

1) Ni-Cu-Zn フェライトの組成

Cu イオンを添加することによりフェライトの低温化が可能となる。第 3 図は CuO 含有

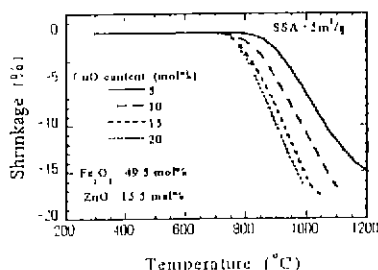
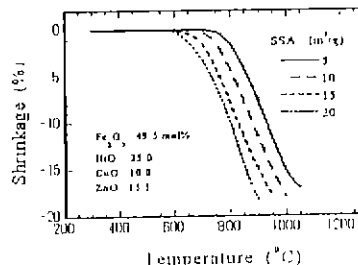


図 3. (a) The effect of cupric oxide content on the densification characteristics of Ni-Cu-Zn ferrites



(b) The effect of specific surface area on the densification behavior of Ni-Cu-Zn ferrites

量の相違による Ni-Cu-Zn フェライトの反応性を収縮率を目安として示す。2) 図において CuO 含有量が多い程、低温から収縮し始め、また 900℃における収縮率も大きい。これはフェライト化反応とよく対応している。

2) 混合時間

Ni-Cu-Zn フェライトを 930℃で 2 時間焼成した初透磁率の混合時間依存性を調べた。2) 混合時間が長くなるに従い、粒径が均一化されることにより初透磁率も向上した。

3) 粉末の表面積

表面積の異なるフェライト粉末の収縮率の焼成温度依存性を調べた。2) 粉末の表面積(SSA)が大きくなると低温から反応が進行し、その結果収縮率も増大する。

4) 不純物の影響

Cl⁻添加量の異なる 3 種類の試料の焼成温度における反応性を第 4 図に示す。3) 試料 A、B、C は NH₄Cl の添加量が 0、0.25、0.5wt.%である Ni-Cu-Zn フェライトである。Cl⁻イオン添加量が多くなると低温からフェライト化反応が進行する。また、SO₄²⁻イオンの存在によるフェライト化反応も調べられている。4) 第 5 図は SO₄²⁻イオンを含む Fe₂O₃を用いて NiO と反応させたときのスピネル相生成率の焼成温度依存性を示す。SO₄²⁻イオンが存在すると低温からの焼結が進行する。

2. 信頼性の向上 5)

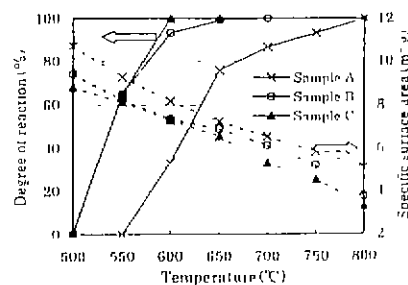


図 4. Effect of Cl ion addition on spinel formation process in Ni-Zn-Cu ferrite.

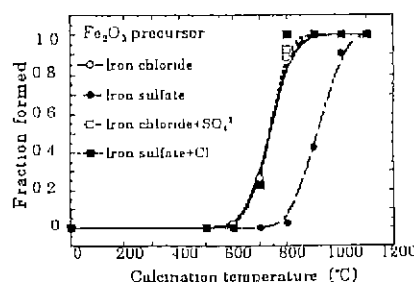


図 5. Effect of anion additives on the formation of ferrite.

30mol%ZnO の試料に MnO を 0~1.0wt.% 添加した粉末をスラリー状にして、ドクターブレード法で green sheet にし、Ag をスクリーン印刷して重ね、積層チップを作製し、920℃ 大気中で焼成した。高温での寿命試験を行ったところ表 2 のような結果が得られ、Mn イオンを添加すると長寿命化し、信頼性が増すことが確認された。

3. フェライト/Ag 同時焼結技術

フェライトと Ag を積層して焼成すると、それぞれの移動による不都合が生じる。熱膨張率の差およびそれぞれの焼縮率の差による。また Ag がフェライト中に拡散することも課題である。Ni-Cu-Zn フェライト中に微量の Ag を添加して焼成した場合の Ag の EDMA 解析結果から、Ag は内部導体から濃厚勾配をもって拡散せず点在する。観察される Ag を同位置に存在する元素を調べた結果、S が検出された(他に Cl も検出された)。このことから AgS および AgCl が生成して局在していると考えられる。

[failure was judged when $\log(\rho)$ decreased by 1]

Mn contents / wt%	initial value of $\log(\rho)$ / $\Omega \cdot \text{cm}$	number of failure samples			
		100h	500h	1000h	2000h
0	8.0	0/20	2/20	11/20	18/20
0.3	11.3	0/20	0/20	0/20	0/20

表 2. Result of the high temperature life test

III. 超高周波用磁性材料

1. 高周波化の動向

現在、チップインダクター用のフェライトとして主に用いられている Ni-Cu-Zn フェライトの初透磁率の限界周波数は百 MHz 程度であり、1000MHz (1GHz) を越えることはできない。

現在の携帯電話の使用周波数が 1.5GHz であり、2001 年からの W-CDMA の電話サービスでは 2GHz 帯を使用する。この動向に対して磁性部品もさらなる高周波化が促進される。図 6 は各種磁性材料の初透磁率および限界周波数(初透磁率が減衰し始める周波数)の関係を示す。Ni-Zn フェライトは百 MHz 以下であり、1GHz 以上となると六方晶型フェライトが対象となる。

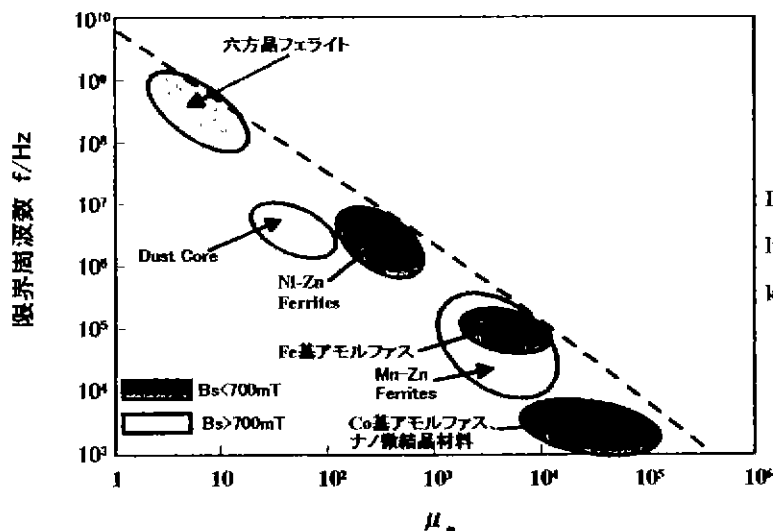


Fig 6 Relation between μ_e and limited frequency (at $Q=1$) for several kinds of soft magnetic materials

2. Z型六方晶 フェライトの構造及び磁気特性

図7は1956年に Philips 社の Jonker 等によって開発され、報告された Co_2Z 型フェライトの初透磁率の周波数依存性を示す。⁶⁾

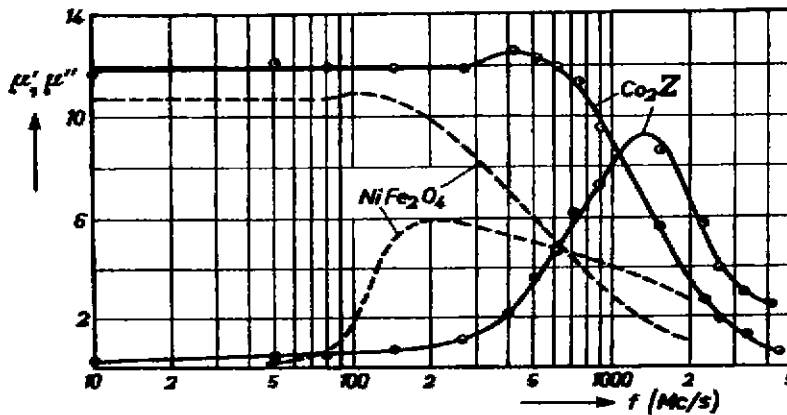


Fig.7 The magnetic spectrum of a polycrystalline specimen of Co_2Z . for comparison, the spectrum of NiFe_2O_4 with approximately the same low-frequency permeability is given.

この Co_2Z 型フェライトの特徴は M 型の垂直方向の磁気異方性がスピネルブロックが固溶しているため弱まり、さらに Co イオンの含有により面内方向の磁気異方性が大きくなりブレナ型フェライトになる。^{7),8)}

このフェライトは実用される機会が少なかったため長い間研究は進展せず特性の改善はほとんどなされていなかった。また、Z 型六方晶フェライトはその複雑な結晶構造のために、単相を得ることが難しい。Z 型六方晶フェライトの単相を得るためには、高温で焼結することが必要とされる。したがって、我々は、さまざまな金属イオンによる三価の鉄イオンの置換によって単相を作製することを試みた。我々は Fe^{3+} イオンを Cu-Si イオン、Cu-Nb イオン及び Mn イオンにより置換した Co_2Z 六方晶フェライトの超高周波における磁気特性を調べた。

$\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Me}_x\text{Fe}_{24-x}\text{O}_{41}$ の Z 型六方晶フェライトは従来の粉末冶金法により作製された。出発材料として、 BaCO_3 、 CoO 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 CuO 、 Nb_2O_5 および Mn_2O_3 を用いた。これらは、それぞれ $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Cu}_{2/3}\text{Nb}_{1/3}\text{Fe}_{23}\text{O}_{41}$ 、 $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Cu}_{1/2}\text{Si}_{1/2}\text{Fe}_{23}\text{O}_{41}$ 及び $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Mn}_1\text{Fe}_{23}\text{O}_{41}$ の組成になるように秤量した。これらの出発材料はボールミルで 10 時間混合し、それから大気中で $1250\text{-}1300^\circ\text{C}$ において 2 時間仮焼成した。仮焼成した粉末は、20-60 分間遊星ボールミルで粉砕した後、トロイダルコアに成型した。その圧粉体は大気中において 1250°C で 2 時間焼結した後、冷却した。

組成は、エネルギー分散型 X 線蛍光分析装置 (EDS) を用いて定量した。試料の初透磁率はインピーダンスアナライザー (HP4291B) で測定した。それらの結晶相は X 線回折装置 (XRD) を用いて測定した。試料の微細構造を走査型電子顕微鏡 (SEM) によって観察した。

図 8 は $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}$, $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Cu}_{2/3}\text{Nb}_{1/3}\text{Fe}_{23}\text{O}_{41}$, $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Cu}_{1/2}\text{Si}_{1/2}\text{Fe}_{23}\text{O}_{41}$ 及び $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Mn}_1\text{Fe}_{23}\text{O}_{41}$ を大気中において 1250°C で 2 時間焼結した試料の X 線回折図を示す。 Co_2Z 試料は、ほぼ Z 型六方晶フェライトの単相になっている。Cu-Nb を Co_2Z に置換した試料と Cu-Si を置換した試料は単相ではなく、W 相も存在する。特に、 Co_2Z 試料に Cu-Nb を置換した場合、大量の W 相が形成された。しかし、 Co_2Z に Mn イオンを置換した試料は、Z 型六方晶構造の単相である。

図 9 は $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}$, $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Cu}_{2/3}\text{Nb}_{1/3}\text{Fe}_{23}\text{O}_{41}$, $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Cu}_{1/2}\text{Si}_{1/2}\text{Fe}_{23}\text{O}_{41}$ 及び $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Mn}_1\text{Fe}_{23}\text{O}_{41}$ トロイダルコアの初透磁率の周波数依存性を示す。Cu-Nb を Co_2Z に置換した試料は、W 相の存在のために約 6 の低い初透磁率である。Cu-Si を置換した試料の初透磁率は約 10 であるが、その限界周波数 ($Q=1$ において) は 1.5GHz であり Co_2Z 試料のそれより高くなっている。初透磁率のわずかな減少は飽和磁化の減少に起因される。 Co_2Z に Mn を置換した試料は約 13 の最も高い初透磁率であり、限界周波数は 0.88GHz であった。 Co_2Z に Mn を置換した試料の高周波磁気特性の改善は、六方晶結晶構造の結晶磁気異方性変化に起因されると考えられる。

図 10 は $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$, $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Cu}_{2/3}\text{Nb}_{1/3}\text{Fe}_{23}\text{O}_{41}$, $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Cu}_{1/2}\text{Si}_{1/2}\text{Fe}_{23}\text{O}_{41}$ 及び $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Mn}_1\text{Fe}_{23}\text{O}_{41}$ の SEM 像を示す。全ての試料において、六角板状粒子が観察された。 Co_2Z 、Cu-Si を置換した Co_2Z 、Mn を置換した Co_2Z の板状粒子の粒径は $2\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ の間であり、これらの粒度分布は広い。他方では、Cu-Nb を置換した Co_2Z 試料の粒径は他の試料よりも大きい。こ

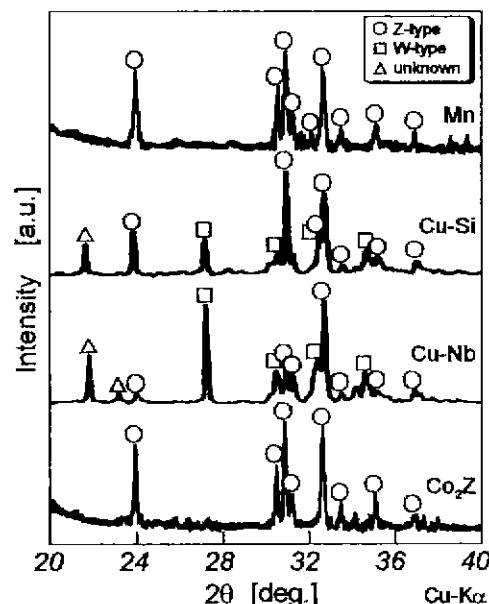


Fig.8 X-ray diffraction patterns of $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$, $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Cu}_{2/3}\text{Nb}_{1/3}\text{Fe}_{23}\text{O}_{41}$, $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Cu}_{1/2}\text{Si}_{1/2}\text{Fe}_{23}\text{O}_{41}$ and $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Mn}_1\text{Fe}_{23}\text{O}_{41}$ sintered at 1250°C for 2 hours in

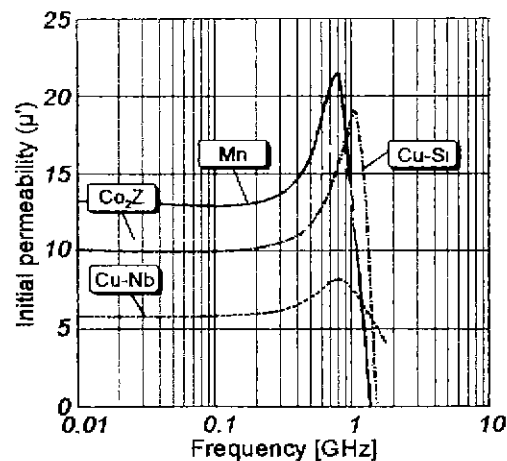


Fig 9 Frequency dependence of initial permeability for $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$, $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Cu}_{2/3}\text{Nb}_{1/3}\text{Fe}_{23}\text{O}_{41}$.



Fig. 10 SEM images of $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$, $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Cu}_{2/3}\text{Nb}_{1/3}\text{Fe}_{23}\text{O}_{41}$, $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Cu}_{1/2}\text{Si}_{1/2}\text{Fe}_{23}\text{O}_{41}$ and $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Mn}_1\text{Fe}_{23}\text{O}_{41}$ sintered at 1250°C for 2 hours in air.

れは、焼結温度がこの系では高すぎることを示唆している。これは Cu イオンと Nb イオンが低温で拡散するからである。

3. 今後の課題

Z 型および Y 型六方晶フェライト材料の課題について挙げると以下のようになる。

- 1) 1GHz において $\mu=10$ 程度、1.4GHz において $\mu=6$ 程度が要求されると予想されるが、現状の技術レベルでは μ 値が満たせない。
- 2) これらのフェライトの通常のパルク製造法では焼結密度が低すぎる。ホットプレス等を使用して作製すると μ が 50 程度の Co_2Z フェライトが得られたとの報告がある。
- 3) 仮焼成および本焼成温度が高い。チップインダクター用の Ni-Cu-Zn フェライトは 950°C 以下で焼成されている。
- 4) 単相を得ることが難しい。異相が生成すると μ 、B、損失特性が低下する。フェライト化反応技術を確認する必要がある。

<文献>

- 1) T.Takami ; "Mobile Multimedia Communications with W-CDMA", Digests of The 8th International Conference on Ferrite, Satellite Conference, p.4 (2000)
- 2) A.Nakagawa, T.Aoki, H.Mori, T.Suzuki, T.Nomura ; "The Study of Low Temperature Sintering Ni-Cu-Zn Ferrites for Multilayer Ferrite Chip", ibid, p.5 (2000)
- 3) N.Taguchi, T.Yamaguchi, Y.Okino, H.Kishi ; "Effect of Cl Ion on The Synthesis and Sintering Behavior in Ni-Zn-Cu Ferrites", ibid, p.6 (2000)
- 4) T.Aoki, T.Murase, N.Sato, T.Nomura ; "Effect of Anion on The Formation of Ferrites", ibid, p.34 (2000)
- 5) A.Nakamura, T.Kodama, T.Konoike, K.Tomono ; "Highly Reliable Ni-Cu-Zn Ferrites by Mn Addition", ibid, p.8 (2000)
- 6) J.L.Snoek ; physica, Vol.14, p.207-217 (1948)
- 7) J.Smit,H.P.J.Wjin ; Philips Technical Library, p.259,278 (1959)
- 8) M.Sugimoto ; Ferromagnetic Materials, Vol3,393 (1982)

High Purity Ferric Oxide : Origin of Impurities and IROX-NKK Purification Process

T.MAEDA

Technology Department, IROX-NKK Company LTD.
2-11, Kanda Nishikicho, Chiyoda-Ku, Tokyo 101-0054, Japan

Abstract – A new process based on the co-precipitation method was developed for removing harmful impurities during Mn-Zn ferrite production such as SiO_2 and P from waste pickle liquor. By this process a final result of less than 100ppm of SiO_2 and less than 10ppm of P content in the ferric oxide is easily attained. Though Ca cannot be removed by this process, water rinsing of the ferric oxide is effective for reducing Ca content to less than 100ppm. For further purification, the origins of each impurity must be investigated and then taken away.

I. INTRODUCTION

Ferric oxide is one of the major constituent materials of ferrites. In particular, high purity ferric oxide is indispensable for the production of high performance Mn-Zn ferrite cores.

This paper reports the results of our investigation into the origins of several impurities in ferric oxide and introduces our novel process for removing them.

II. ORIGIN OF IMPURITIES IN FERRIC OXIDE

As most ferric oxide for ferrites is a by-product of the hydrochloric acid regeneration process in a steel sheet pickling line, there are a lot of opportunities for it to be contaminated. Fig.1 shows the outline of this process and the major sources of impurities. As shown in Fig.1, alkali metal and alkaline earth metal come from industrial water, heavy metal comes from dissolved scale compositions of

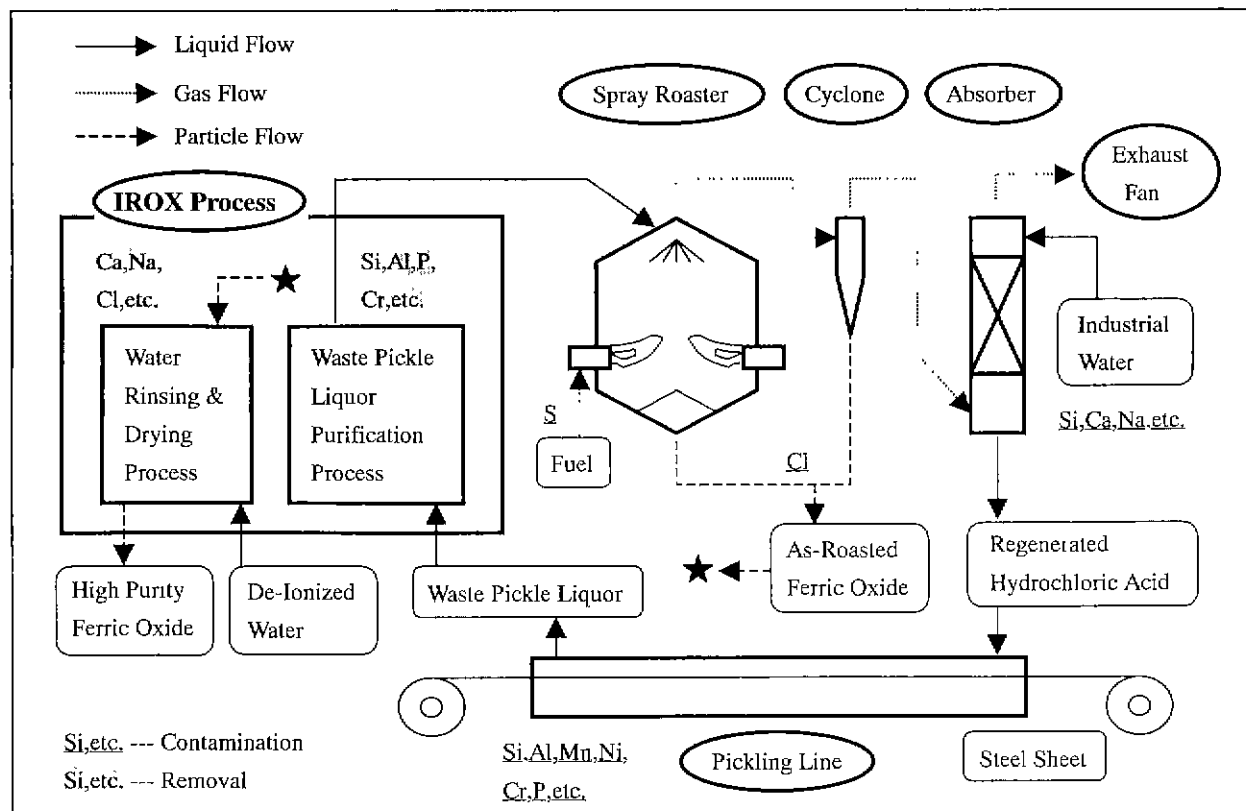


Fig.1. Flow chart of high purity ferric oxide production process

the pickled steel sheet and silicon comes from both.

Table 1. shows an example of our investigation into the origins of Si and Ca in the waste pickle liquor.

Besides these, there can be several other causes of contamination. But these differ from steel mill to steel mill, so people must investigate their particular sources of contamination for removing.

Table 1. Source ratio of Si and Ca in the waste pickle liquor

Sources	Si	Ca
Industrial water	21%	91%
Dissolved scale compositions	73%	—
Others	6%	9%

III. WASTE PICKLE LIQUOR PURIFICATION PROCESS

Though Si is the most influential impurity in the magnetic properties of Mn-Zn ferrites, it is also very difficult to remove since it exists at nanometer size colloidal SiO_2 in the waste pickle liquor. Several methods have been developed for removing it such as filtration[1], adsorption[2], re-crystallization[3], and so on.

We developed a novel process based on the co-precipitation method which can remove SiO_2 and some other harmful impurities such as P simultaneously.

Colloidal SiO_2 in the waste pickle liquor tends to carry negative charges with the raising of pH, which is achieved by the dissolution of iron scrap. On the other hand Al ion, having positive charges, shows a significant change in solubility with the raising of pH. Therefore, if Al ion is added to the solution and the pH is raised up to 3~6 by adding alkali, then Al ion attracts SiO_2 colloid and precipitates as insoluble $\text{Al}(\text{OH})_3$. This procedure is

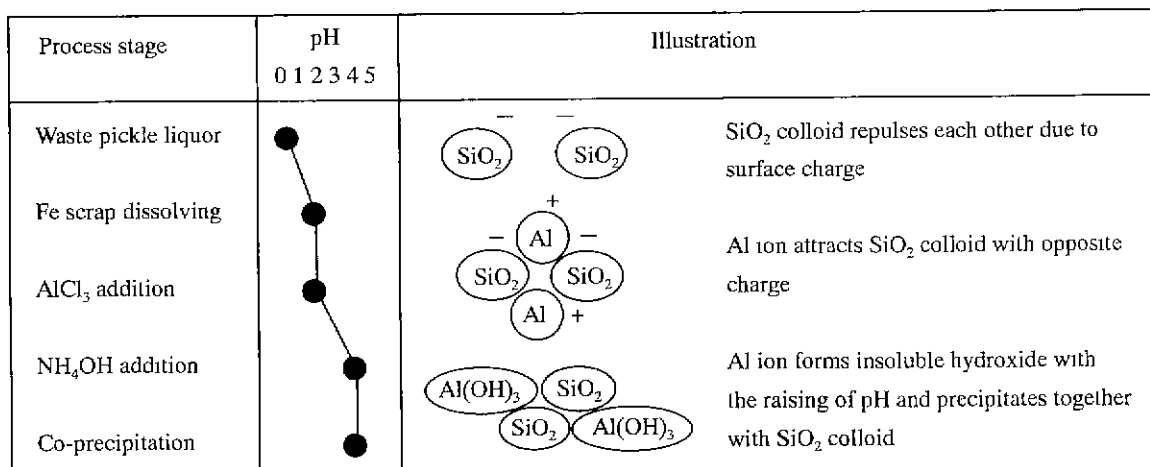


Fig.2. Illustration of waste pickle liquor purification process

illustrated in Fig.2.

As for other impurities, the elements which form insoluble hydroxide or oxide with the raising of pH can be removed in the same way.

IV. WATER RINSING PROCESS

Alkali metal and alkaline earth metal cannot be removed by this process from the waste pickle liquor because of their high solubility. In the IROX-NKK process, as roasted ferric oxide is rinsed by de-ionized water for removing them. Industrial water should not be used for rinsing because the colloidal SiO_2 in it will be adsorbed by the ferric oxide. This rinsing process also contributes to reduce Cl content in the ferric oxide.

V. FURTHER PURIFICATION

The effect of water rinsing is not perfect. Even if a large quantity of de-ionized water is used, a certain amount of alkali metal and alkaline earth metal still remain in ferric oxide.

Fig.3 shows the residual rate of such impurities in ferric oxide after rinsing and drying.

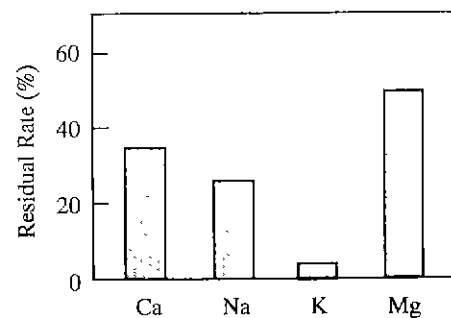


Fig.3. Water rinsing effect on impurities of ferric oxide

Table 2. Impurity level of several IROX-NKK's ferric oxide (wt%)

Brand	SiO ₂	Al	Mn	Ni	Cr	P	Ca	Na	Cl
HD (unpurified, unrinsed)	0.055	0.033	0.198	0.013	0.028	0.013	0.016	0.012	0.185
SM (purified, rinsed)	0.008	0.002	0.204	0.012	<0.001	<0.001	0.007	0.001	0.088
SEW (further purification)	0.003	0.001	0.201	0.008	<0.001	<0.001	0.002	<0.001	0.084

It suggests that a portion of these impurities is trapped within the ferric oxide crystals during spray roasting.

For further purification, de-ionized water can be used as a replacement for the industrial water in the absorber because the major source of these impurities is the industrial water.

Table 2 shows the impurity level of several IROX-NKK's ferric oxide products to compare the effect of each purification process.

SM is now widely used for low power loss Mn-Zn ferrite cores, and SEW is a recently developed product suitable for high permeability Mn-Zn ferrite cores.

REFERENCES

- [1] Japan. Patent 1408381
- [2] Japan. Patent 1830908
- [3] Y.Yamazaki and M.Matsue, Digests of ICF6, p.1(1992)

High Purity Ferric Oxide

- (1) Outline of Ferric Oxide Production Process
- (2) Origin of Impurities in Ferric Oxide
- (3) Introduction of IROX-NKK's Purification Process
 - ① Waste Pickle Liquor Purification Process
 - ② Water Rinsing and Drying Process
 - ③ Further Purification Process
- (4) Effect of Each Process

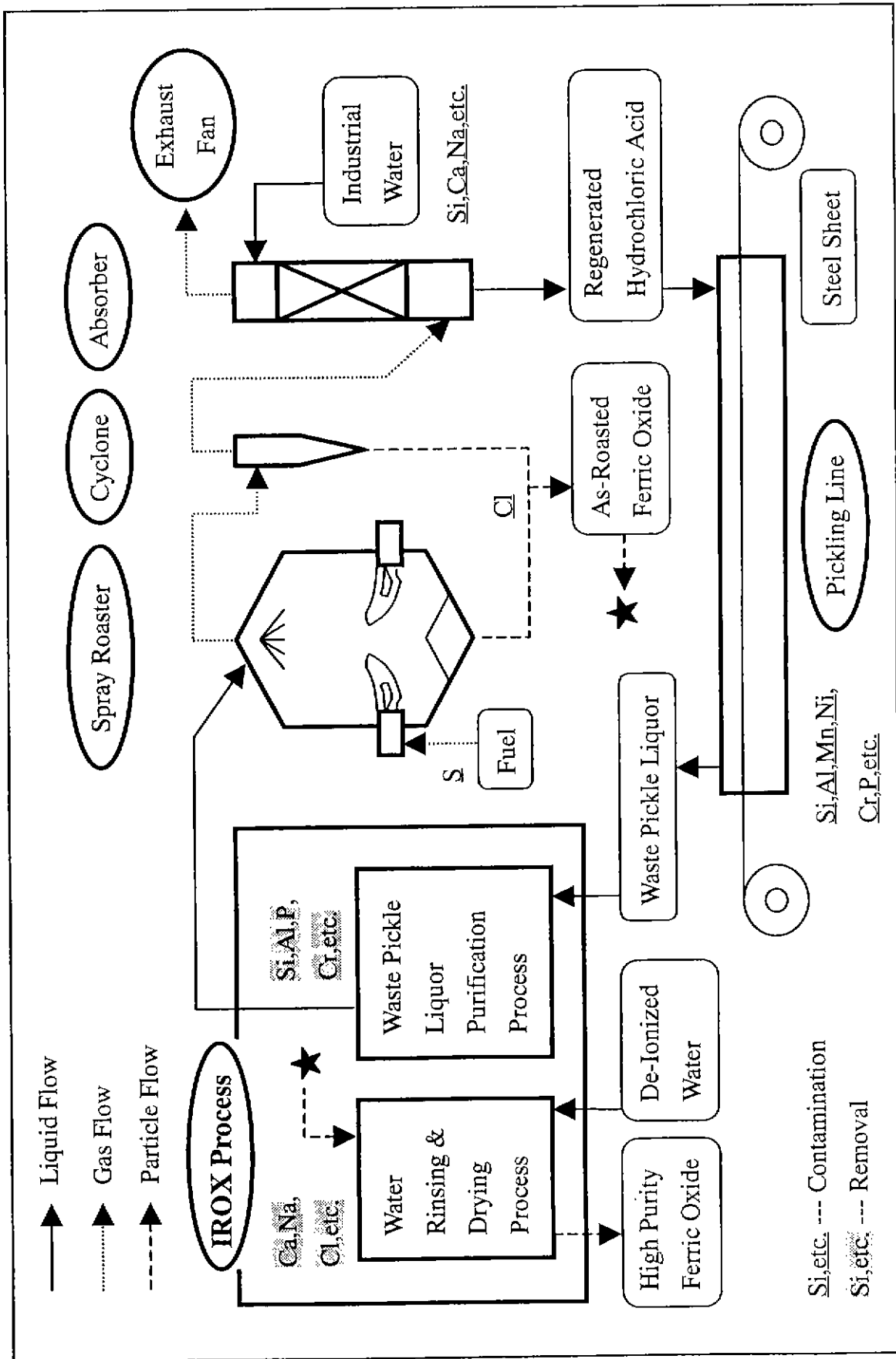
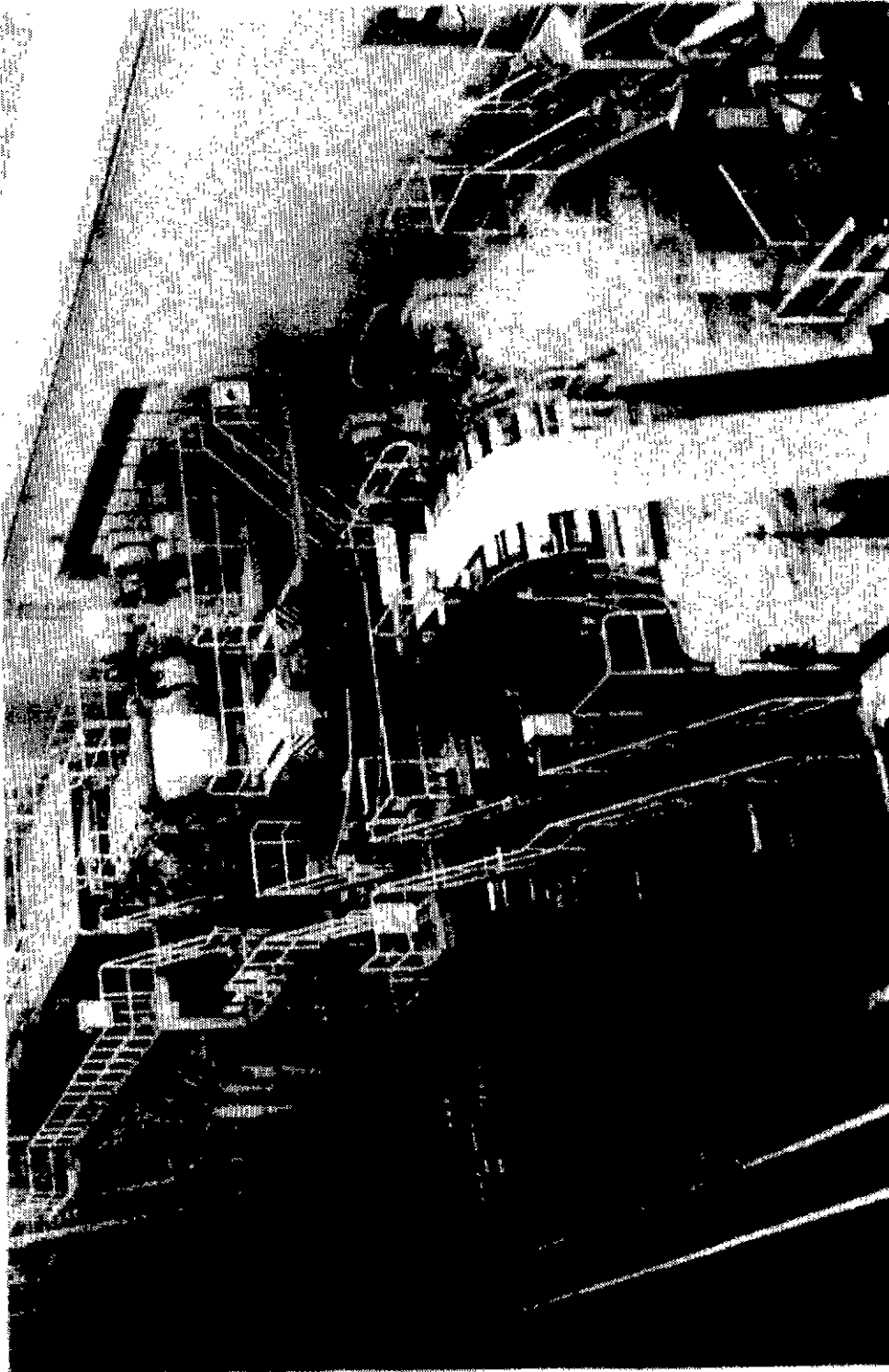
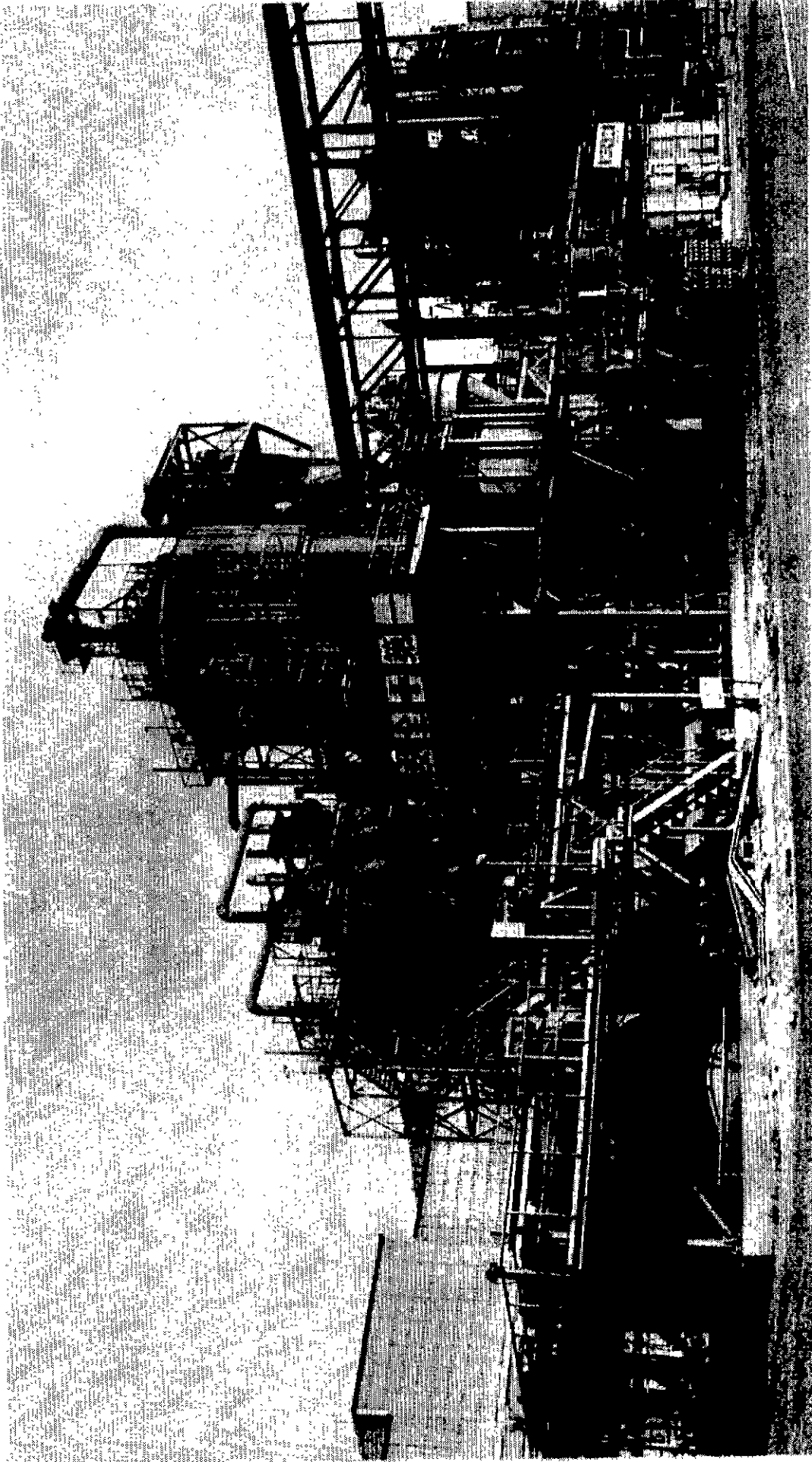


Fig.1. Flow chart of high purity ferric oxide production process



Steel Sheet Pickling Line



Spray Roaster and Waste Pickle Liquor Purification Equipment

Chemical Reaction in the Spray Roaster

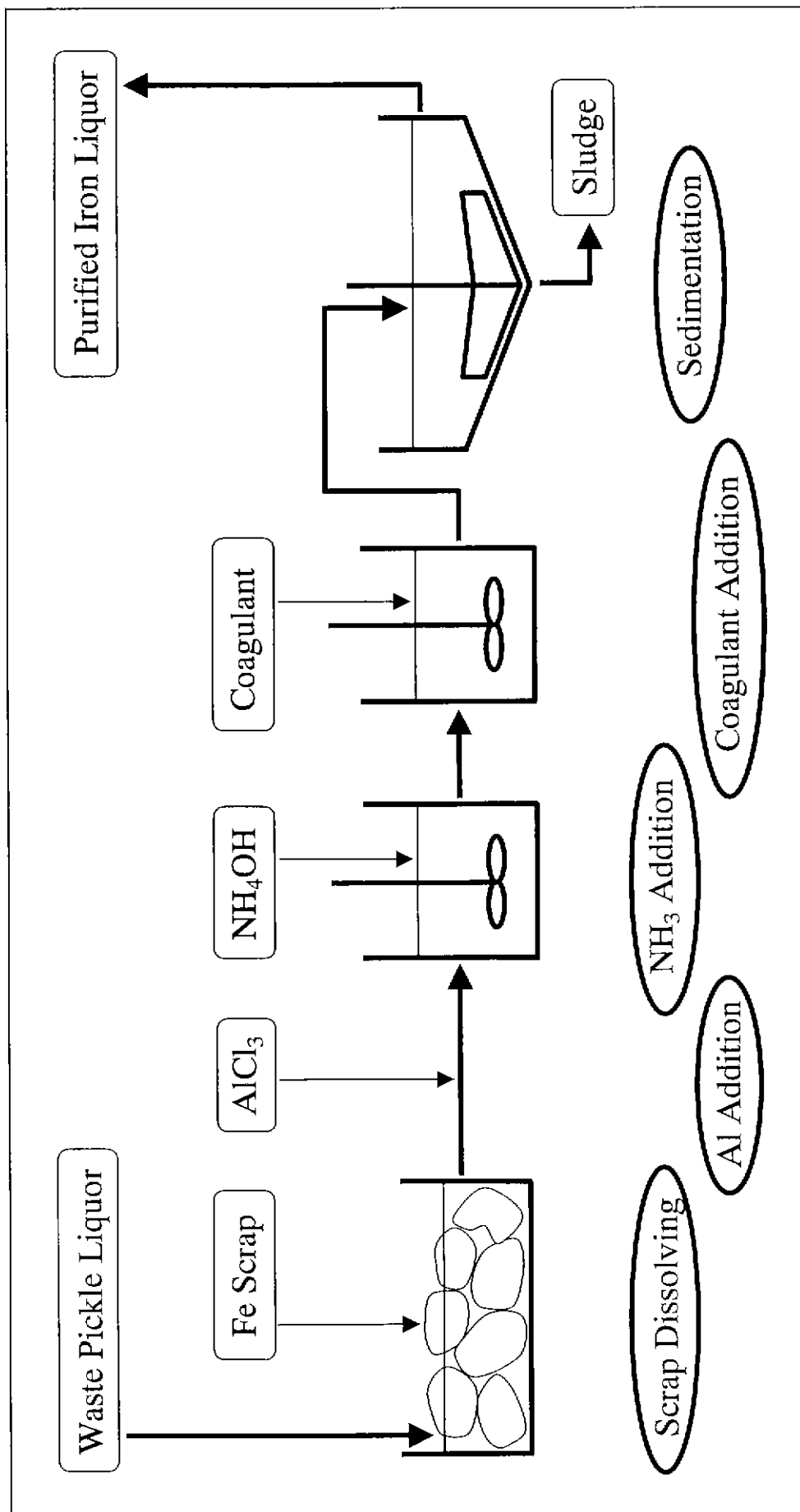


Major Source and Possible Source of Impurities

	Source of Impurities	Impurity Elements								
		Si	Al	Mn	Ni/Cr	P	Ca	Na	S	
Major Source	Dissolved Scale Composition	●	●	●	●	●				
	Industrial Water	●					●	●		
Possible Source	Roaster Refractory	●	●				●			
	Acid Proof BlicK	●					●			
	Blast Furnace/ Oxygen Converter Slag Dust	●	●	●		●	●	●	●	●
	Fuel									●
	Make up HCl	●					●		●	

Source Ratio of Si and Ca in the Waste Pickle Liquor

Sources	Si	Ca
Dissolved Scale Composition	73%	—
Industrial Water	21%	91%
Others	6%	9%



Waste Pickle Liquor Purification Process

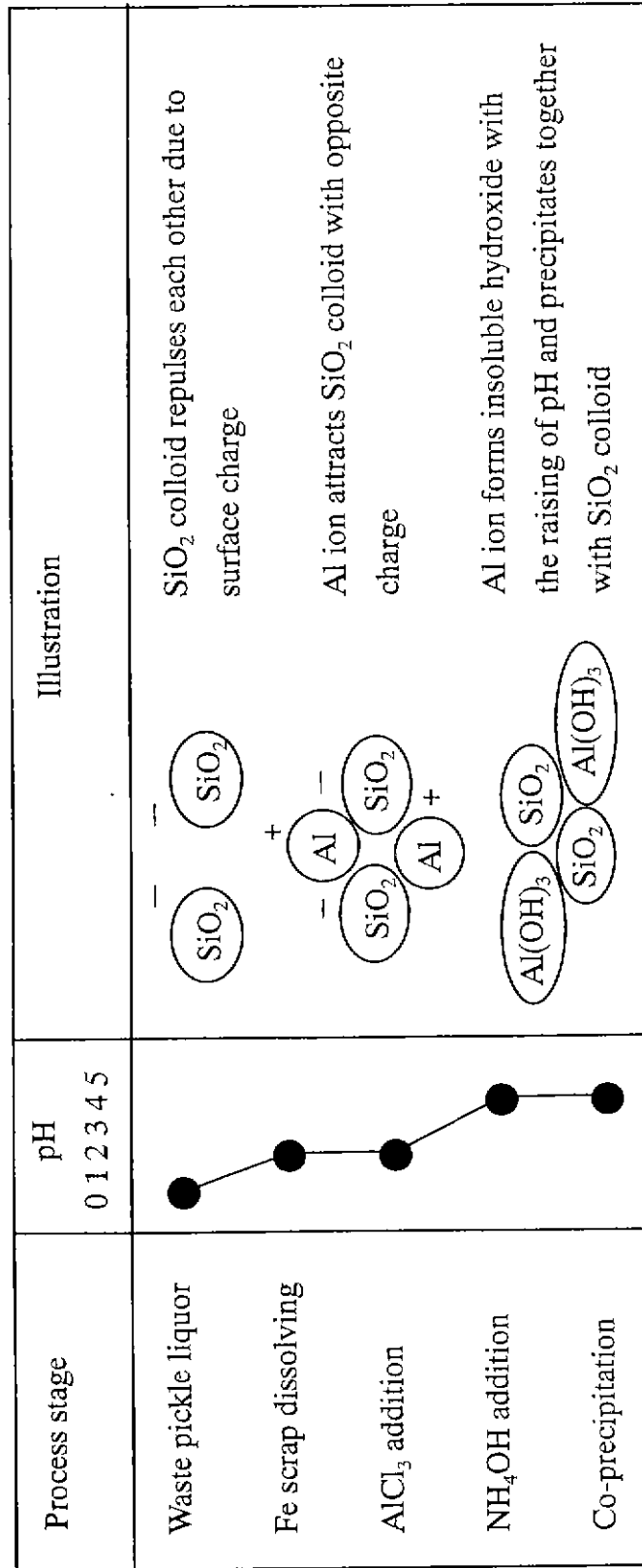
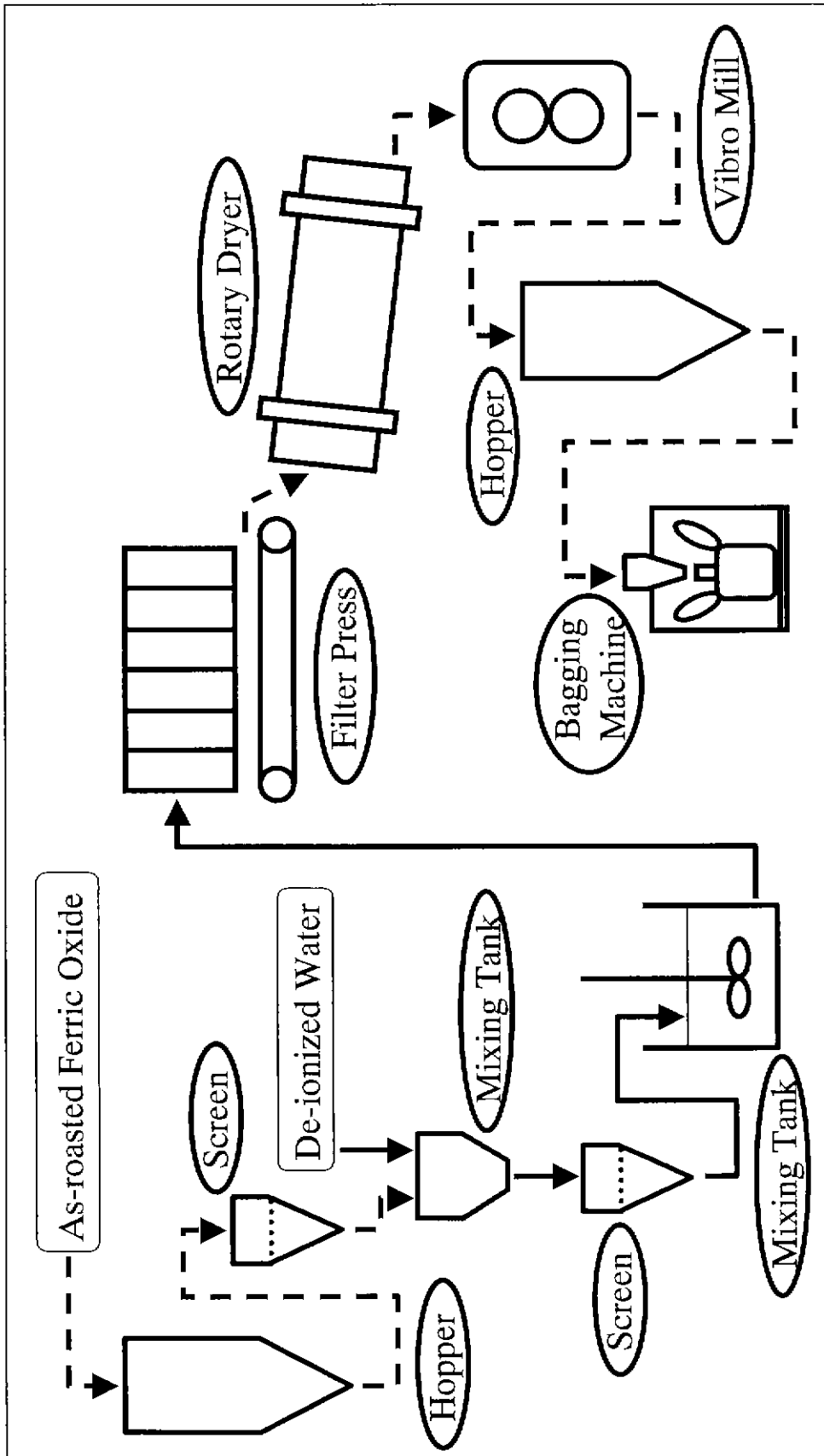


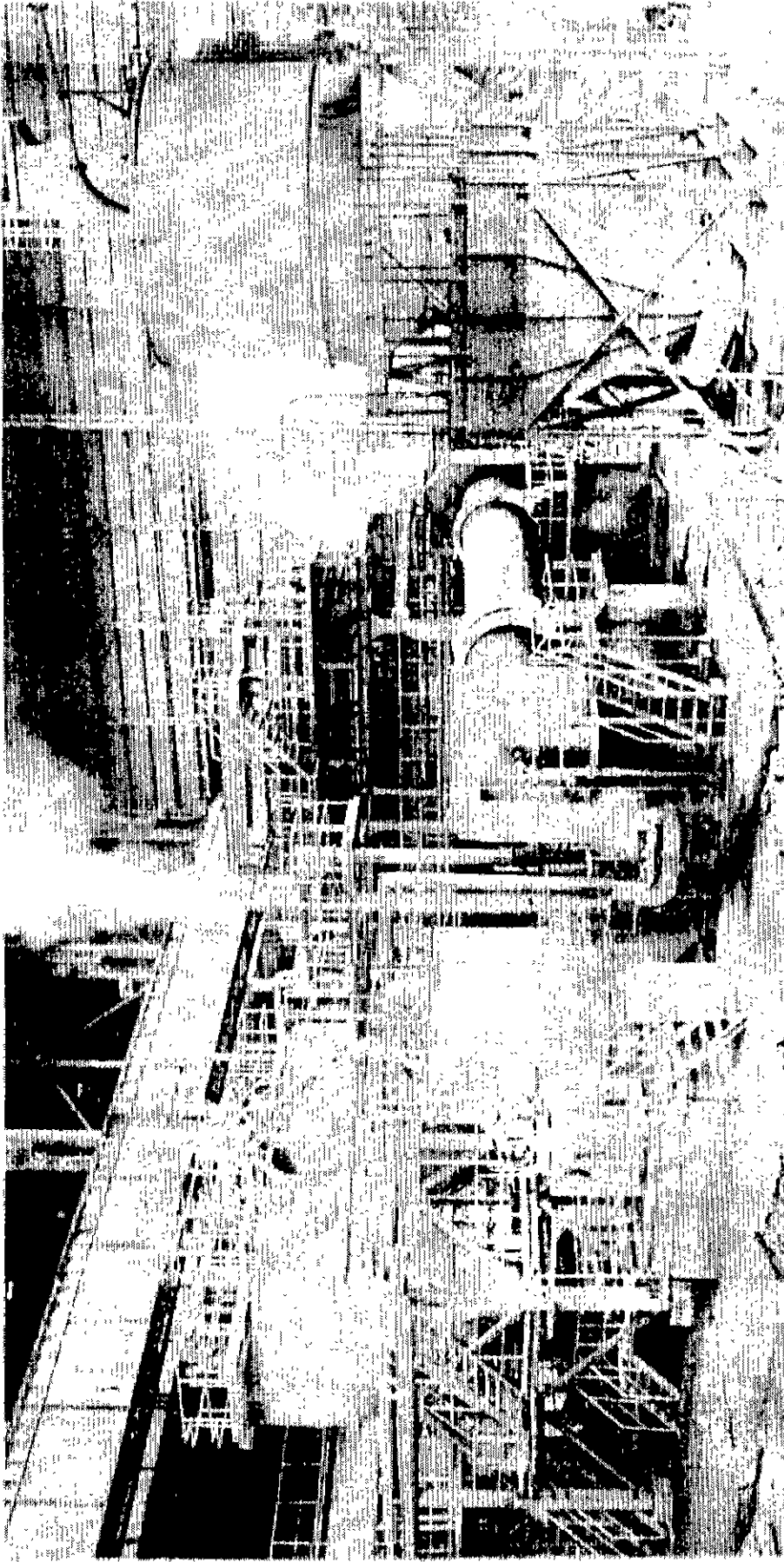
Fig.2. Illustration of waste pickle liquor purification process

Concept of IROX-NKK Process

	low ←	pH	→ high
SiO_2	colloidal SiO_2	colloidal surface potential negative attract with Al^{3+}	colloidal coprecipitate with $\text{Al}(\text{OH})_3$
Al (coprecipitator)	ionic state Al^{3+}	ionic state surface potential positive attract with SiO_2	precipitate as $\text{Al}(\text{OH})_3$ coprecipitate with SiO_2
P	ionic state PO_4^{3-}	partly precipitate $(\text{FePO}_4)^-$	precipitate as $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ coprecipitate with $\text{Al}(\text{OH})_3$

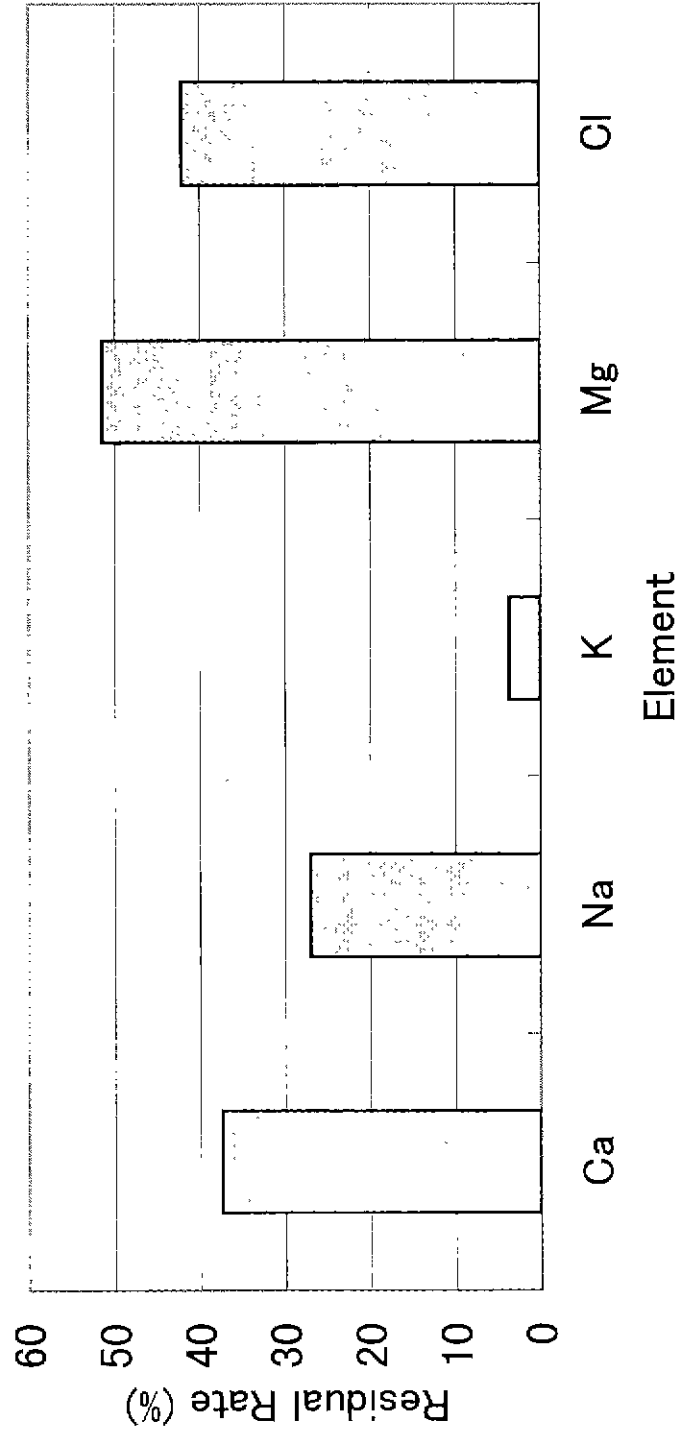


Water Rinsing, Drying and Milling Process



Water Rinsing, Drying and Milling Equipment

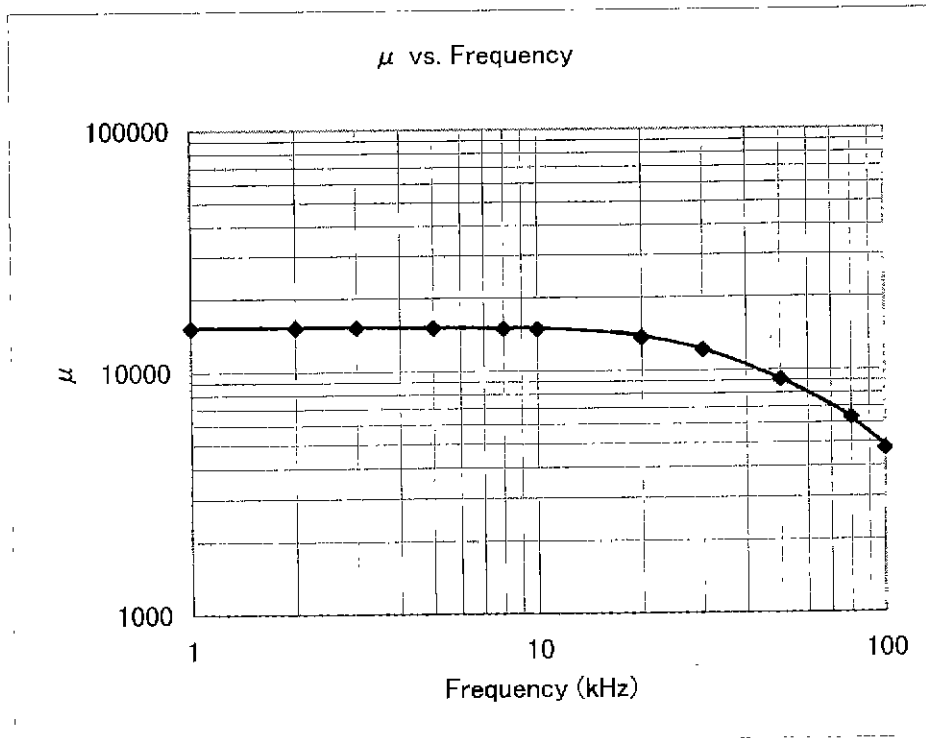
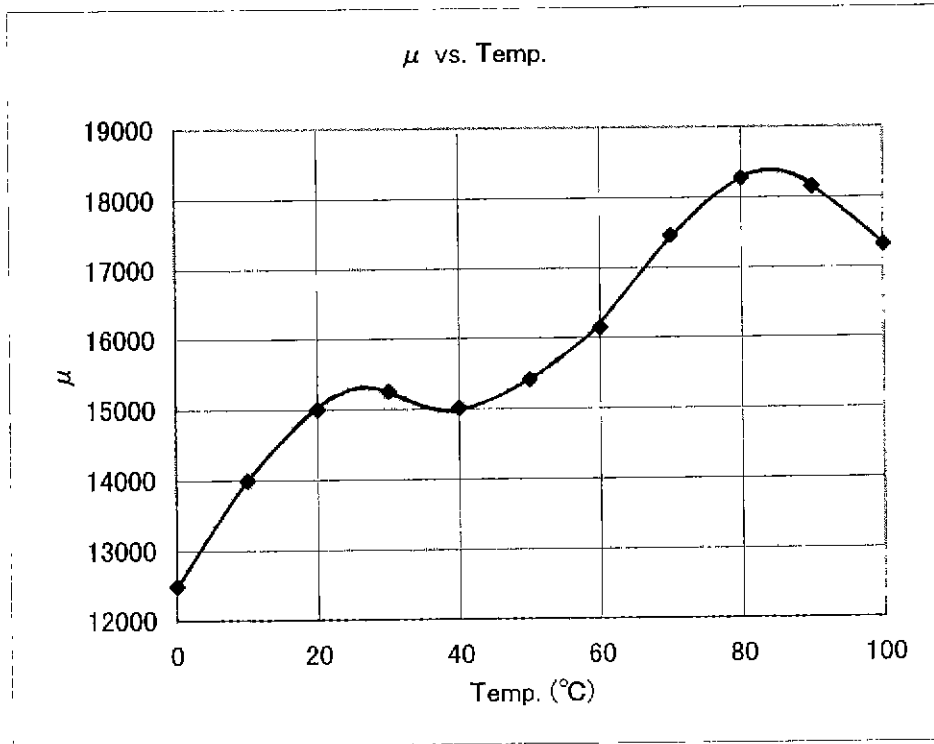
Water Rinsing Effect on Impurities of Ferric Oxide



Impurity Level of several
IROX-NKK's Ferric Oxide

Brand	HD	SM	SEW
Method	unpurified, unrinsed	purified, rinsed	further purification
SiO ₂	0.055	0.008	0.003
Al	0.033	0.002	0.001
Mn	0.198	0.204	0.201
Ni	0.013	0.012	0.008
Cr	0.028	<0.001	<0.001
P	0.013	<0.001	<0.001
Ca	0.016	0.007	0.002
Na	0.012	0.001	<0.001
Cl	0.185	0.088	0.084

Permeability Characteristics of Mn-Zn Ferrite Core
Using SEW (courtesy of a customer)



Conclusion

- (1) Developed a Novel Process based on Co-precipitation
- (2) Investigated the Origin of Impurities in the Whole Process
- (3) Succeeded to Produce Ultra High Purity Ferric Oxide

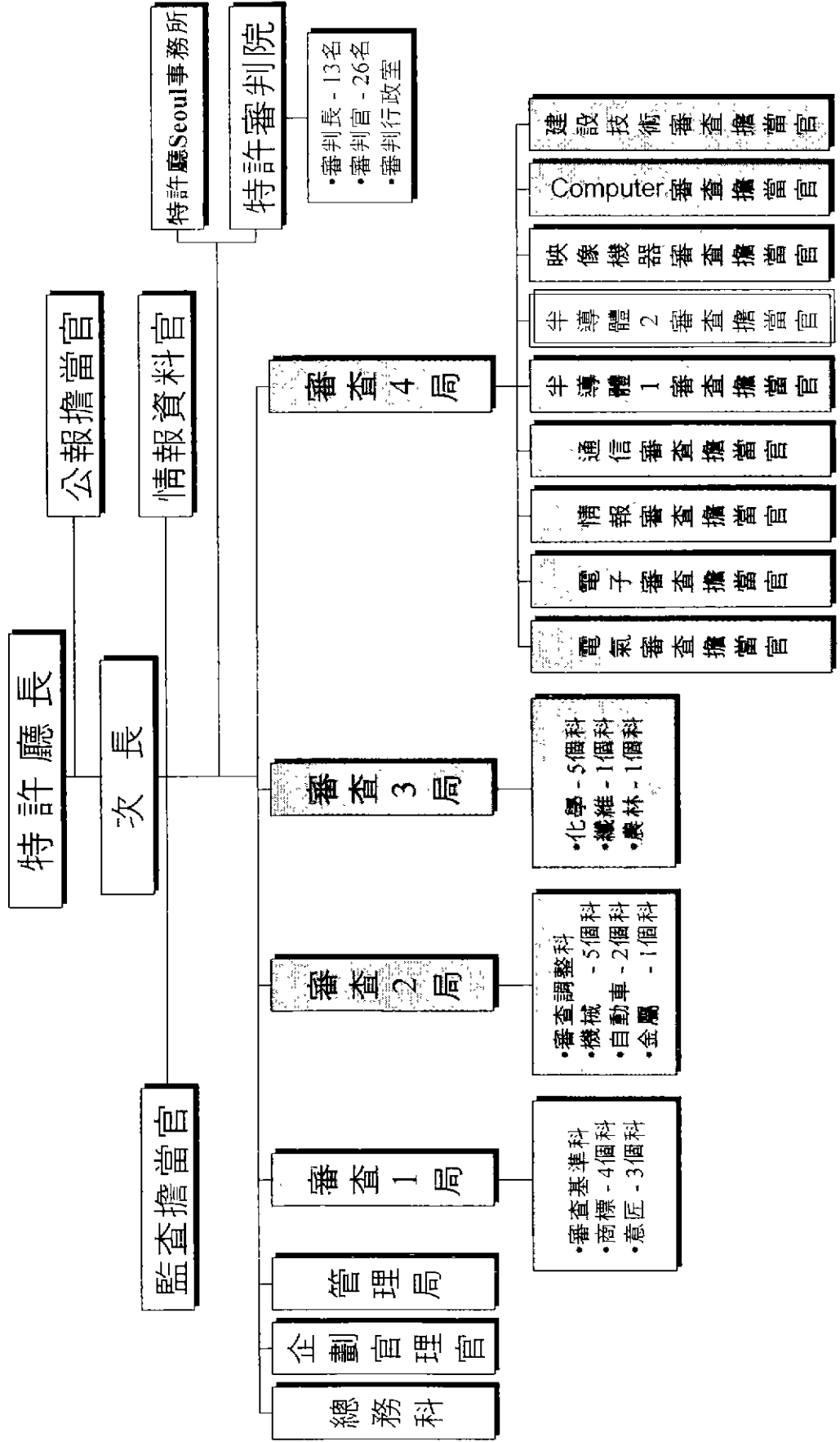
酸化鐵, 顏料 및 FERRITE 等 주로 한 特許出願

特許廳 審査4局
半導體2 審査擔當官室
金 東 燁

kkdy@hotmail.com 82-42-481-5749

特許廳組織圖

<http://www.kipo.go.kr>



目次

- 特許情報 檢索法
有用 DATABASE 紹介
檢索方法
- 酸化鐵 特許動向
一 實施例：patrom特許資料
國內公開特許分析

特許情報檢索の目的

- 新製品開發方向決定
 - － 研究方向決定
 - － 技術開發動向
 - － 商品化檢討
- 特許權獲得
- 特許紛爭對備
 - － 特許紛爭事前豫防
 - － 侵害對備：回避特許出願，異議申請

特許 DATABASE

(大韓民國特許廳)

- 新特實檢索：韓國，日本，美國，EUROPE
- PATROM：韓國 公開特許 抄錄
- PAJ：日本 公開特許 抄錄，IPC別
- TIMEPASS：韓國 公開特許 實用新案，
日本 公開實用，美國 特許公報
- 全文照會
- 其他

INTERNET 特許 DATABASE

- <http://www.kipo.go.kr> (大韓民國特許廳)
- <http://www.kipris.or.kr> (特許技術情報center)
- <http://www.delphion.com> (IBM特許檢索)
- <http://ep.espacenet.com> (Europe特許檢索)
- <http://www.jpo-miti.go.jp> (日本特許檢索)
- <http://www.dowon.com> (特許關聯software資料)

File Edit View Go Window Help

Back Forward Reload Home Search Metascape Print Security Site

Bookmarks Location: http://www.patents.ibm.com/boolquery.html

Instant Message WebMail People Yellow Pages Download New & Cool Channels

What's Related

Home Map Search Translations Conferences Overviews Legal IBM

IBM
U.S. Patent Database

Boolean Text Search

Type the words or phrases you want to search in one or both text entry areas. Select the patent fields to be searched with the selector to the left of each entry area. When using both fields, choose the boolean connector (OR, AND, or AND-NOT). You can get the field definitions or you can view an example query

© 1995-present © 1971-present

Any Field

And

Any Field

Maximum results

Patent Number Search | Advanced Text Search

patentfinder SEARCH PATENT FULL TEXT

Document Done

酸化鐵 國際 WORKSHOP

구분	구분	구분	구분	구분	구분	구분	구분
IPC분류	IPC						
키워드	KW						
출원인	AP						
출원자	IV						
대리인	AG						
출원일자	AD						
공개일자	OPD						
종교일자	PUD						
등록일자	CD						
출원번호	AI						
우선권번호	PN						
중재번호	OPN						
공고번호	PUN						
등록번호	CN						
심판번호	JG						
발명인							

한국공개검색		47	
권리구분			
분류코드			
출원인			
발명자	신화권		47
출원/출구번호			
출원번호			
출원일			
공개번호			
공개일			
우선권지대			
발명인			
대리인			
연결	[발명명칭]		47
주소		47	
<input checked="" type="checkbox"/> 동의어 사용 동의어 편집 AND OR NOT TO WITHOUT ADJ		ALL * ^ * v * Open Save 항목지우기 전체지우기	
<input type="checkbox"/> 3D <input checked="" type="checkbox"/> 검색결과(O) Patent Map			

酸化鐵 國際 WORKSHOP



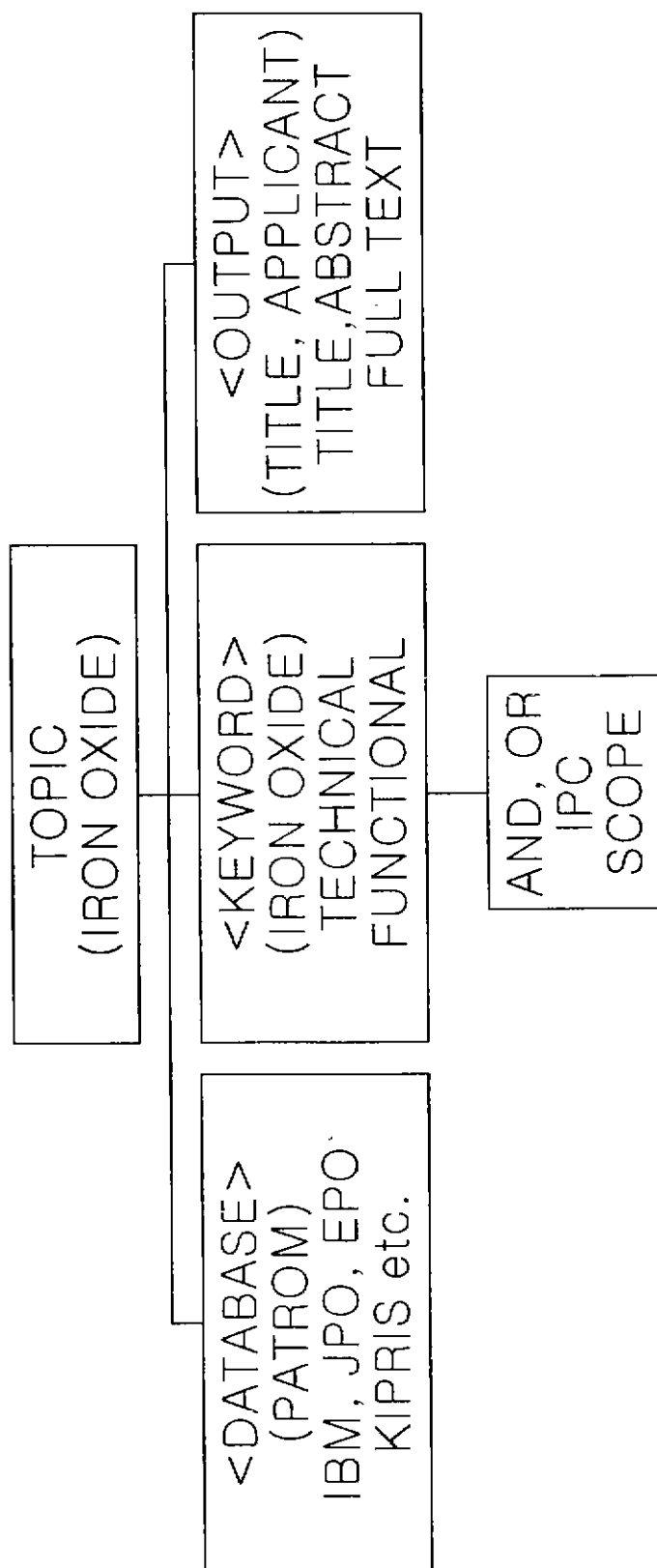
담당명칭 신원철 원형로에서의 신타(스콜, SINTER)생분 제어방법
 -기
 청구범위 로장에 따라 강제중장제가 배열된 표적에서 더 큰 및 원형로에서 그제 관속을 관원제를 사용하여 산화제를 함유하는 원형로를 관원하고, 로의 배드에 배치된 관속과 다른 고체 구성물에서 원형로가 형성되는 공정에 있다. 소를 형성하지 않는 최고 용도가 로의 마지막 1/3에만 증가되고 나머지 원형로에서의 배드의 용도는 전 기간 소를 형성하지 않고 최고 용도 이하로 조절 되도록, 로내의 배드 상의 고체의 용도 분포를 유지하는 신원철 원형로에서의 소를 생성 제어 방법 C218-013/00
 권리구분
 출원인 미국 디펜트 리닉스
 출원번호 1991-009006
 공개번호 1993-005370
 출원일자
 출원일 19930813
 액자번호 32

특허	1983-036371	C218-013/00	산화물, 원형로에서의 직접원형로 및 불탄 시분산 기술
특허	1983-005910	B07B-004/02	산화물 원형로로부터의 배를 제거할 때 미세 단위를 갖는 회수를 위한 공기 시공방법
특허	1983-007850	C218-011/06	산화물 원형로의 적탄화입장지 및 적탄 환원용 제조방법
특허	1983-007857	C22B-005/02	산화물 원형로의 적탄화입장지 및 적탄 환원용 제조방법
특허	1983-008229	C218-005/00	산화물 원형로 적탄화입장지 및 그 장치
특허	1983-005544	G00C-019/00	산화물 원형로 적탄화입장지의 작동관리 시스템
특허	1984-001865	B22-001/00	코발트-합금 자기 산화물 분말의 제조 방법
특허	1984-002741	C01G-049/02	코발트 합금 자기 산화물 분말의 제조 방법
특허	1984-003667	C08C-001/04	불안정 산화물 합금 및 그의 제조 방법
특허	1985-004043	C08C-001/24	산화물 자기합금 및 그의 제조 방법
특허	1986-004050	C08C-001/24	산화물 자기합금 및 그의 제조 방법
특허	1986-005218	C08C-001/24	산화물 산화물 합금
특허	1986-000082	C08D-011/00	강의 산화물을 이용한 초미립자 산화물 및 그 분산화에 의한 자성 잉크 제조방법
특허	1986-017176	C01G-049/02	화라이트 제조용 산화물
특허	1990-009447	C01G-049/06	자기 기록용 자기 산화물 입자의 제조 과정
특허	1980-014269	C04B-005/00	시멘트 제조 원료로 사용되는 산화물 조성물
특허	1991-009596	C08C-001/24	산화물 합금, 미의 제조 방법 및 미의 용도
특허	1991-004477	C08F-001/64	알카리(가정산)용의 약용, 이용하며 자기 테이프에서 산화물을 요구하는 방법
특허	1991-006427	C08C-001/24	자기 산화물 합금, 미의 제조 방법 및 미의 용도
특허	1991-006189	C08C-001/24	코발트-합금 자기 산화물 합금, 미의 제조 방법 및 용도
특허	1992-011923	C01G-049/06	코발트 합금 산화물 분말의 제조 방법
특허	1992-016348	C01G-049/06	고순도 산화물 및 그 제조 방법
특허	1993-004194	C01G-049/06	자기 기록용 산화물 제조방법
특허	1993-007810	C01G-049/02	코발트화라이트-비파라자성 산화물 분말의 제조방법
특허	1993-022402	H01F-001/00	자성 산화물 합금 및 그의 제조 방법
특허	1993-022402	H01F-001/00	자성 산화물 합금 및 그의 제조 방법

[원자 / 제 47]

酸化鐵 國際 WORKSHOP

特許檢索方法

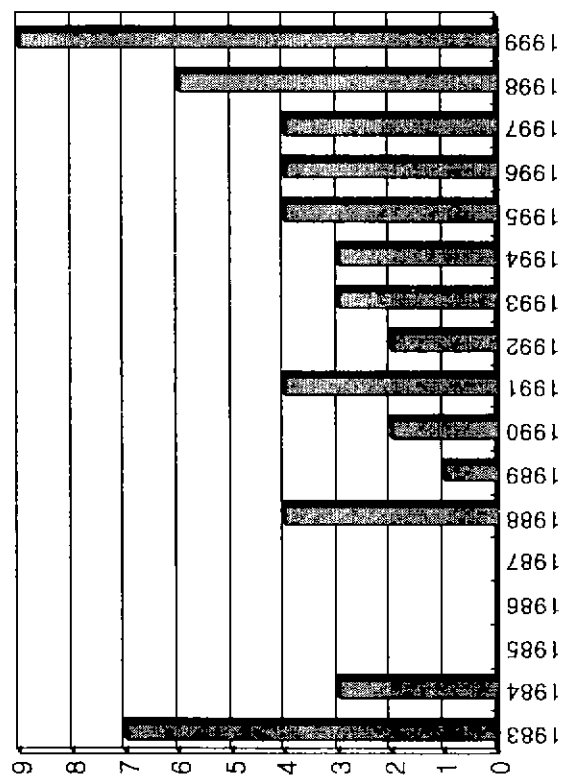


酸化鐵 特許動向

- 使用 DATABASE : PATROM
1983年以來 韓國 公開 特許,實用新案
- KEY WORD : “酸化鐵”
in “TITLE”
- 結果 : 56件

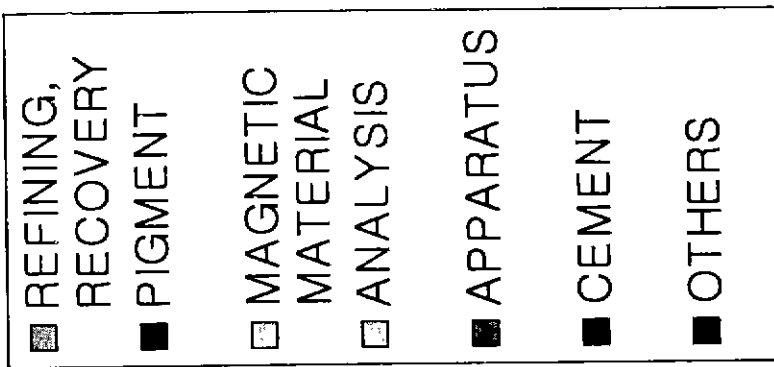
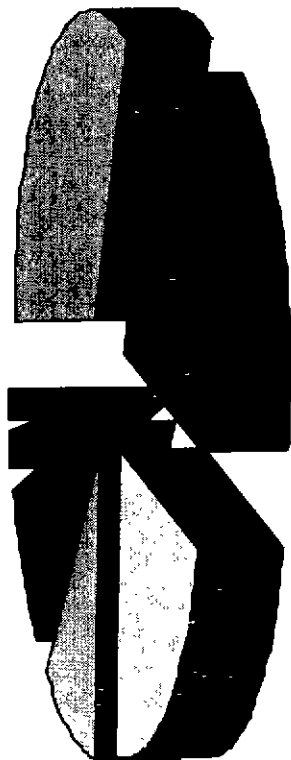
年度別 出願動向

- 公開特許件數



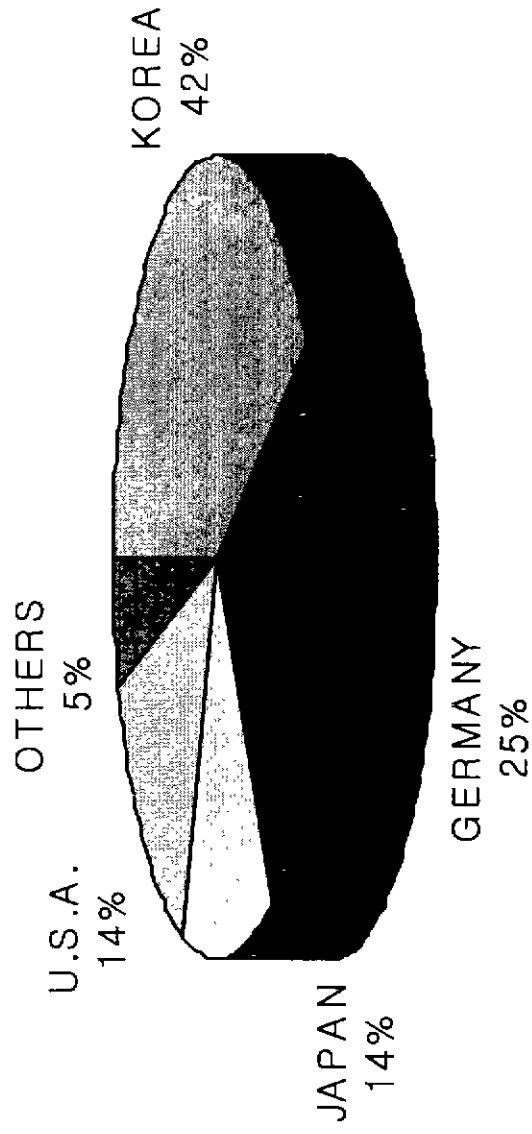
技術別 出願動向

- 技術別 公開特許

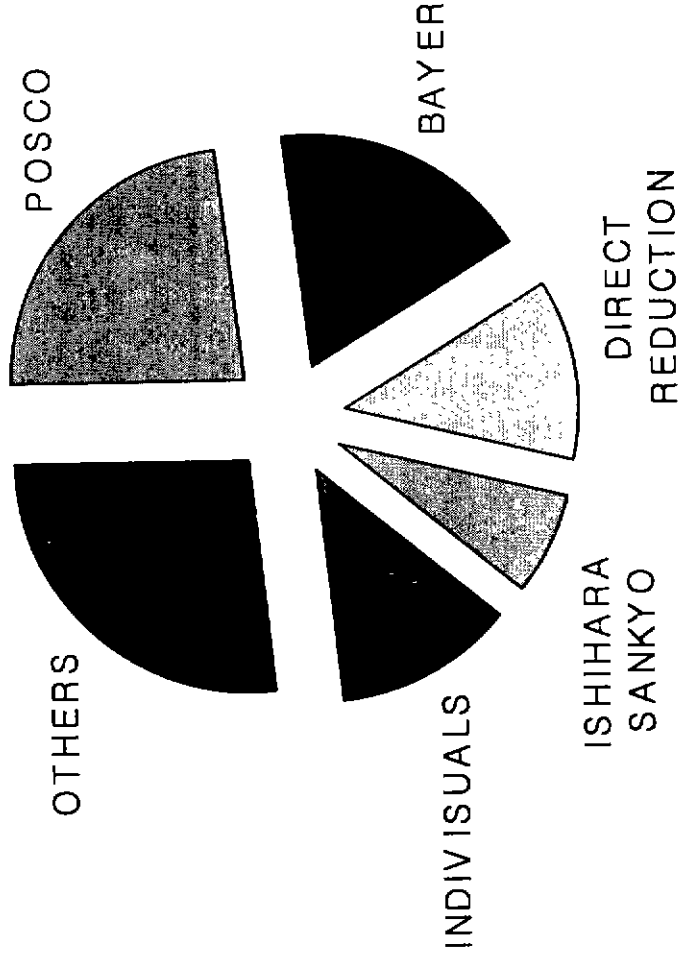


國家別 出願動向

- 出願國家別 公開特許



會社別 出願動向



酸化鐵 國際 WORKSHOP

結 論

特許에 對한 關心

Dispersivity of NiCuZn Ferrite Slurry and Microstructure of Green Sheet in Water Mixed Medium System

B. H. RYU, J. C. KOH

Advanced Material Division,
Korea Research Institute of Chemical Technology
P.O.Box 107, Yusung, Taejeon, 305-600, Korea
E-mail: bhryu@kRICT.re.kr

Abstract-The characterization of NiCuZn Ferrite (NCZF) slurry and green sheet using an water mixed medium system has been studied. The raw materials and the NCZF powder were ground by wet ball milling with the 0.7wt% polyacrylic ammonium salt. The 21vol% of NCZF slurry was prepared by a ball milling. The polyacrylic vinyl copolymer (Mw; 60000) was used as a binder. The mixture of distilled water, Isopropyl alcohol (IPA) and 2-butoxyethanol was used as a dispersion medium. The water content of medium varied from about 40% to 80%. The NCZF slurry was characterized with the water content. The microstructure and the mechanical property of the NCZF sheet have been investigated.

I. INTRODUCTION

Surface mount technology is the biggest theme in the area of electronic component [1]. To miniaturize an electronic component, the ceramic wet process for lamination and/or screen printing method through a solvent medium system is widely used.

In the solvent medium system of tape casting process, the strong and uniform green sheet is easy to achieve, but the solvent-based slurry system is very volatile and irritating to process. Furthermore, the environmental and health aspect of the tape casting process has received special attention in recent years. Therefore, slurry formations using water as dispersion media have appeared and reviewed in the literature [2-3]. An aqueous system has advantages of incombustibility, non-toxicity and low cost, but disadvantages of smaller tolerance to minor change in drying condition, casting composition or film thickness.

To take advantages of the two systems, the preparation and characterization of NCZF slurry and this green sheet using the water mixed medium system has been studied.

II. EXPERIMENT

A. Preparation and characterization of NCZF slurry

The mole fraction of NiO(Dp; 14.48 μm), CuO(11.25 μm), ZnO(1.54 μm), Fe₂O₃(1.37 μm) was 7:13:32:48. After 18h ball milling of 30vol% of mixture slurry with 0.7wt% of polyacrylic ammonium salt (PAN) used as a dispersant(D), the average particle size and specific surface area of raw mixture were 0.54 μm and 12.9 m²/g, respectively. The ball-milled raw mixture, calcined at 700 °C for 3h, was totally changed into NCZF with spinel phase [4]. The 45vol% of NCZF slurry with 0.7wt% of PAN was ball-milled for 60h. The 21vol% of NCZF slurry for tape casting was prepared by further over night ball milling after adding the organic solutions.

The 10.6wt% of polyacrylic vinyl copolymer (Mw; 60000) having KOH 54.5mg/g of acid value and 1.03wt% of polyethylene glycol (Mw; 1000) were added as a binder(B) and a plasticizer(P). The total organic content was 12.33wt%. The mixture of distilled water, IPA and 2-butoxyethanol was used as a dispersion medium. The water content of medium in NCZF slurry varied from about 40% to 80%.

The viscosities of NCZF slurry, supernatant, and binder (10.6wt% of polyacrylic vinyl copolymer) solution were measured by the Cone and Plate type viscometer from 1.9S⁻¹ to 384S⁻¹. The supernatant of NCZF slurry was separated by a centrifuge. The zeta potential of NCZF particle with the same ratio of organics was measured by the electrophoretic method.

B. Preparation and characterization of NCZF green sheet.

The NCZF green sheet was cast by a doctor blade method through a gate opening of 300 μm and at a carrier speed of 50cm/min, then, dried at 45 °C for less than 30 min. The specimen for mechanical test was loaded at constant cross head speed of 10mm/min. The pore size of NCZF green sheet was measured by a mercury porosimeter.

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

The 21vol% of NCZF slurry for tape casting was prepared at the 44 ~ 81wt% water content in medium. The viscosities of NCZF slurry (a), supernatant and binder solution (b) were shown in Fig. 1. The supernatant and the binder solution were clear and transparent.

The viscosity of NCZF slurry depended on the water content of dispersion medium and the shear rate. At a low shear rate, the viscosity of the slurry decreased with increasing the water content. At a high shear rate, the viscosity of the slurry was the

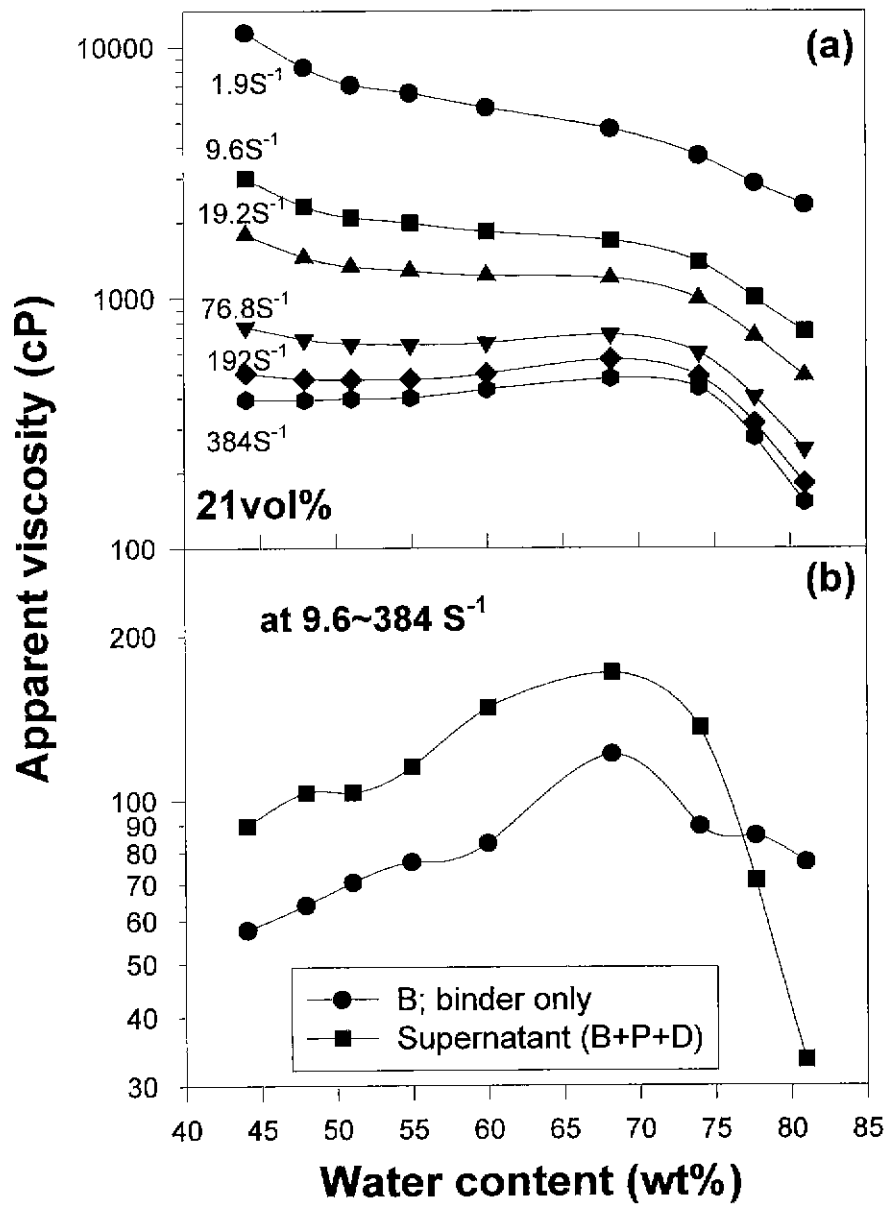


Fig. 1. Apparent viscosities of (a) NiCuZn Ferrite slurry and (b) organic solutions vs. water content.

highest at the water content of 68~74wt%. The tendency of viscosity became almost the same the one of supernatant at a high shear rate.

The viscosities of supernatant solution also depended on the water content of dispersion medium, and not on the shear rate. The viscosity of binder solution was the highest at the 68wt% water content.

In general, the formation of associated colloid was resulted from the proper mixing of surfactant, water and hydrocarbon. The shape (or property) of associated colloid is changed by the concentration and/or HLB of surfactant, temperature and the ratio of water to hydrocarbon [5].

The polyacrylic vinyl copolymer, called binder here, was used as a surfactant. The acid value of binder is 54.5mg/g of KOH. The ratio of IPA, used as a cosolvent, to 2-butoxyethanol is fixed with about 33wt%. In this study, only the different ratio of water to the sum of 2-butoxyethanol and IPA might result in the change of shape of associated colloid. It is thought that the viscosity of binder solution relates with the shape of associated colloid at different ratio of water content.

Furthermore, the tendency of viscosity of supernatant is almost the same as the one of binder solution. It can be concluded that the supernatant of NCZF slurry is composed of the associated colloid.

As the result of thermogravimetric analysis of supernatant, about 90wt% of the added organics, composed of free polymer, is remained in the supernatant. Therefore, only 10wt% of the organics is adsorbed on the NCZF particle at all the range of water content. However, the adsorbed organics on the particle was not analyzed quantitatively yet.

At all the range of water content, the zeta potential of the NCZF particle diluted from the slurry has lower than 20mV that can not maintain the dispersion stability of the slurry. Finally, the dispersion stability of the NCZF slurry using the water mixed medium system was attributed to the free polymer rather than the electrostatic force of the particle.

The mechanical property (a) and the most frequent pore size (b) of NCZF green sheet prepared from the NCZF slurry using the water mixed medium system was shown in Fig. 2.

The mechanical property and the most frequent pore size of NCZF green sheet largely depended on the water content. The tensile stress of NCZF green sheet was increased from 3MPa to 5MPa in the range of 44-51wt% of water content. However the tensile stress was abruptly decreased to 1.5MPa at 55wt% water content. In the range of 55-81wt% water content, the tensile stress was increased to 5MPa as the water content increased.

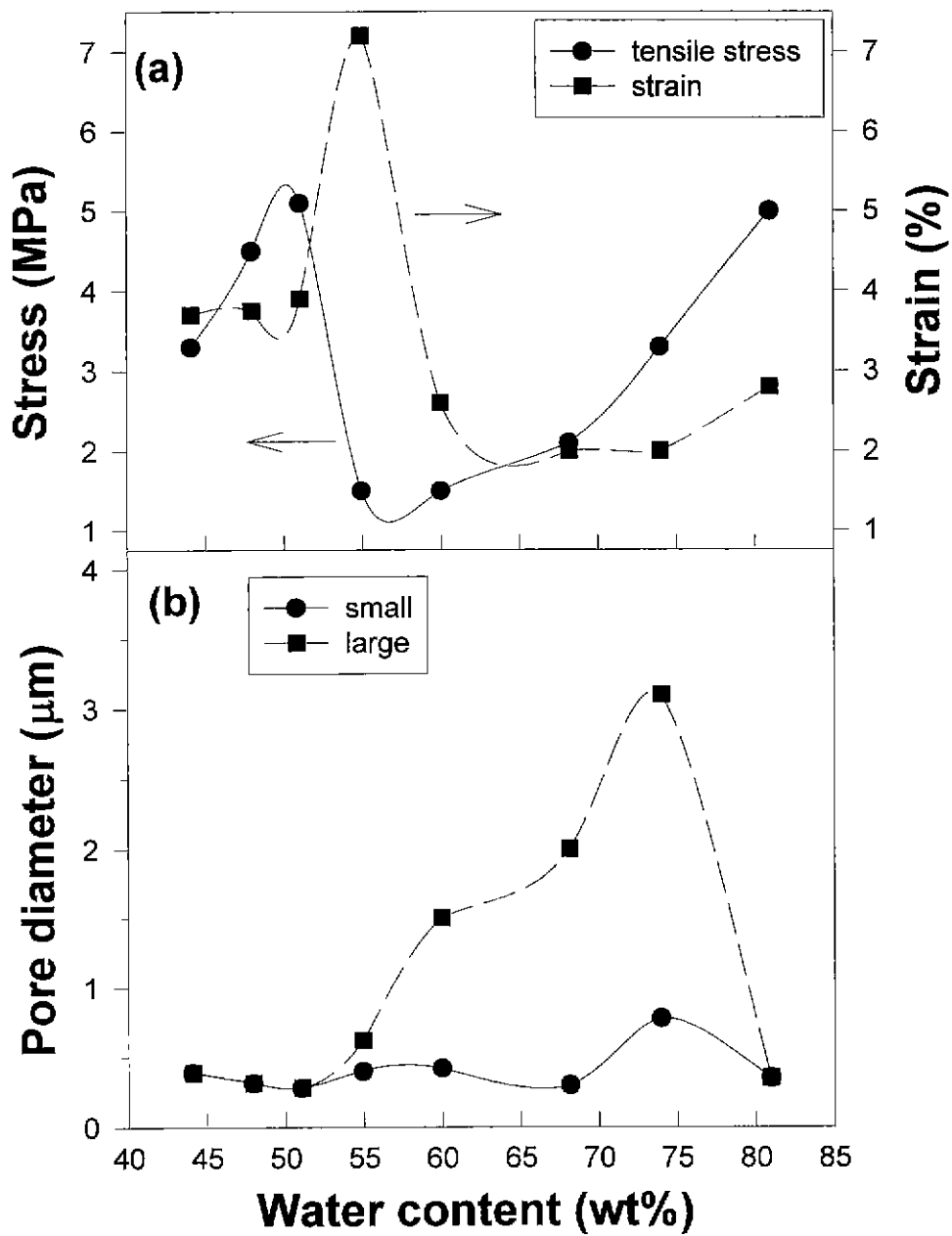


Fig.2. Mechanical properties(a) and pore diameter (b) of NiCuZn Ferrite green sheet vs. water content.

The strain to fracture of NCZF green sheet was about 4% in the range of 44-51wt% water content. However, the strain to fracture was abruptly increased to about 7% at 55wt% water content. In the range of 55-81wt% water content, the strain to fracture was 2-3%.

The most frequent pore size of the NCZF green sheet was about 0.39-0.25 μ m in the range of 44-51wt% water content. However, in the range of 55-74wt% water content, the most frequent pore size of the green sheet has shown the two types of pore sizes at the same time. The most frequent pore size of large pore was increased from 0.6 μ m to 3 μ m at 74wt% water content.

It was found that the mechanical properties were related with the microstructure of the green sheet prepared from the NCZF slurry using the water mixed medium system. The tensile stress of NCZF green sheet was increased with decreasing the pore size. The strain to fracture was decreased in the range of having the large pore(Figs 3~4).

Finally, it is concluded that the microstructure and mechanical property of the green sheet are related with the property of free polymer. And the associated organic colloid in the NCZF slurry was formed by using the water in the mixed medium system.

IV. CONCLUSIONS

The characterization of the NCZF slurry and this green sheet using the water-mixed medium system was executed. The results are summarized as follows:

1. The dispersion stability of the NCZF slurry was attributed to the free polymer rather than the electrostatic force of the particle.
2. The microstructure and mechanical property of the green sheet was related with the property of free polymer depended on the ratio of water content in the medium.

REFERENCES

- [1] T. Nomura, A. Nakano, ICF6, Japan, pp. 1198-1201, 1992
- [2] D. Hotza, P. Greil, Mat. Sci. Eng. A, vol. 202, pp. 206-17, 1995
- [3] B.H. Ryu, M. Takahashi, S. Suzuki, J. Ceram. Soc., Japan, vol. 101[6], 643-48, 1993
- [4] B.H. Ryu, J.C. Koh, J. Korean Mag. Soc., vol. 5[6], pp. 928-36, 1995; B.H. Ryu, J.C. Koh, *ibid.*, vol. 5[6], pp. 937-46, 1995
- [5] K. Shinoda, Progr. Colloid and Polymer Sci., vol. 68, pp. 1-7, 1983

- [6] 류 병환, 이 정민, 고 재천: "실리카 물질에 의한 산화철 입자의 표면개질", 공업화학 회지, 8, (5), 830-836 (1997)
- [7] J.C. Koh, B.H. Ryu, Y.M. Yu, Y.K. Lee, and J.M. Lee: "Characterization of NiCuZn Ferrite Slurry and Green Sheet Using Water Mixed Medium System", J. The Magnetics Soc., Japan, 22, Supplement, No. S1, 170-172 (1998)
- [8] 류병환, 이정민, 고재천: "수계바인더를 이용한 NiCuZn Ferrite의 슬러리 제조", J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 7(4), 35-42 (1998),
- [9] 류병환, 이정민, 고재천: " NiCuZn Ferrite의 겔보기 고화속도와 초기투자율의 충전을 의존성에 관한 연구", J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 7(4), 27-34 (1998)
- [10] 류 병환, 이 영국, 유 영문, 고 재천: "수계-비수계 혼합용매계의 테이프성형용 NiCuZn Ferrite 슬러리의 레올로지", 일본분체공학회 추계연구발표회 초록집, 118-122 (1996)
- [11] D. Andrew R. Jones, Bruce Leary, and David V. Boger: "The Rheology of a Concentrated Colloidal Suspension of Hard Spheres", J. of Colloid and Int. Sci. 147(2), 479-495 (1991)
- [12] Tatsuo Sato, Shigeru Kohnosu: "Effect of Polyvinyl-pyrrolidone on the Physical Properties of Titanium Dioxide Suspension", Colloids and Surfaces A : Physico-Chemical and Engineering Aspects, 88, 197-205 (1994)
- [13] Silke Neuhausler, Walter Richtering: "Rheology and Diffusion in Concentrated Sterically Stabilized Polymer Dispersions", Colloids and Surfaces A : Physico-Chemical and Engineering Aspects, 97, 39-51 (1995)
- [14] 변 태봉, 손 진균, 백 태선: "국내 원료용 산화철의 현황과 전망", 요업기술, 11, 272-279 (1996)

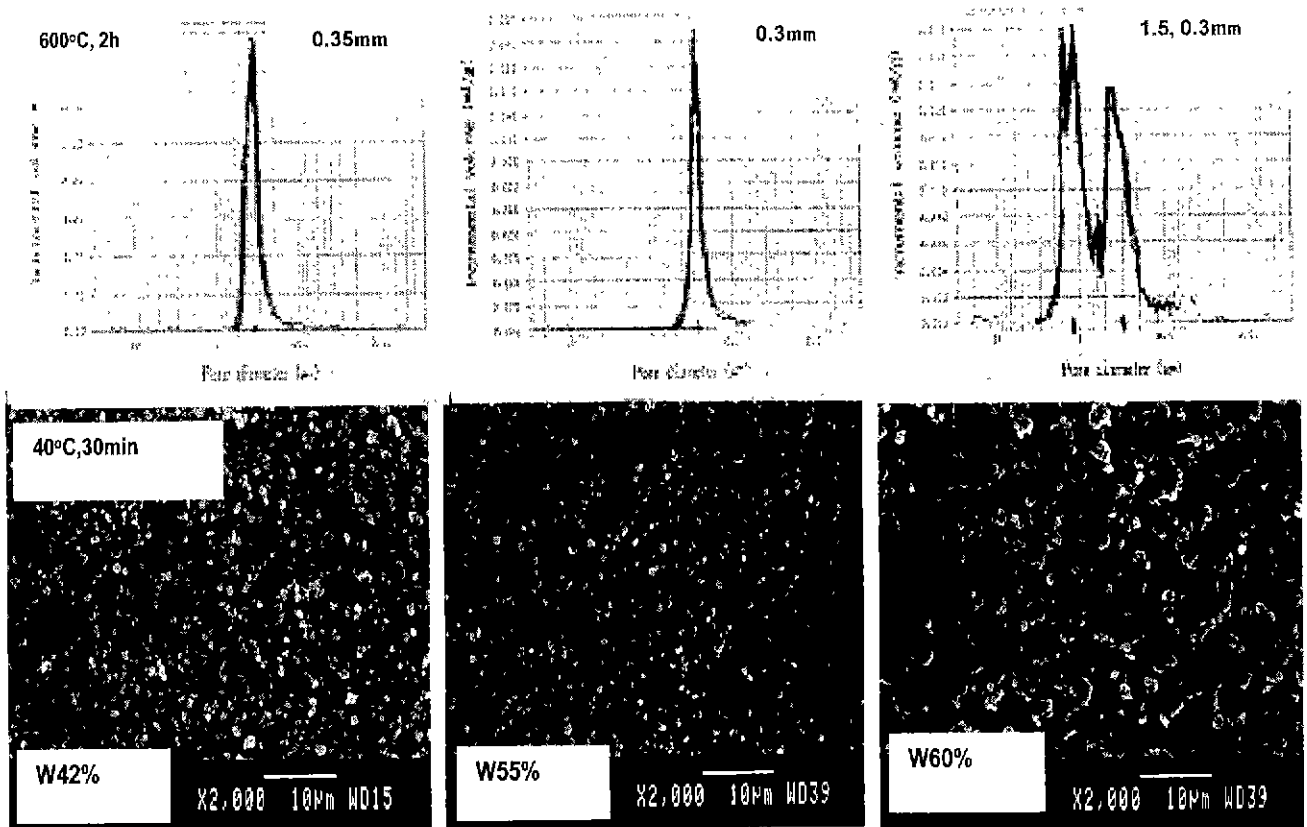


Fig. 3-1 Microstructure of Green sheet

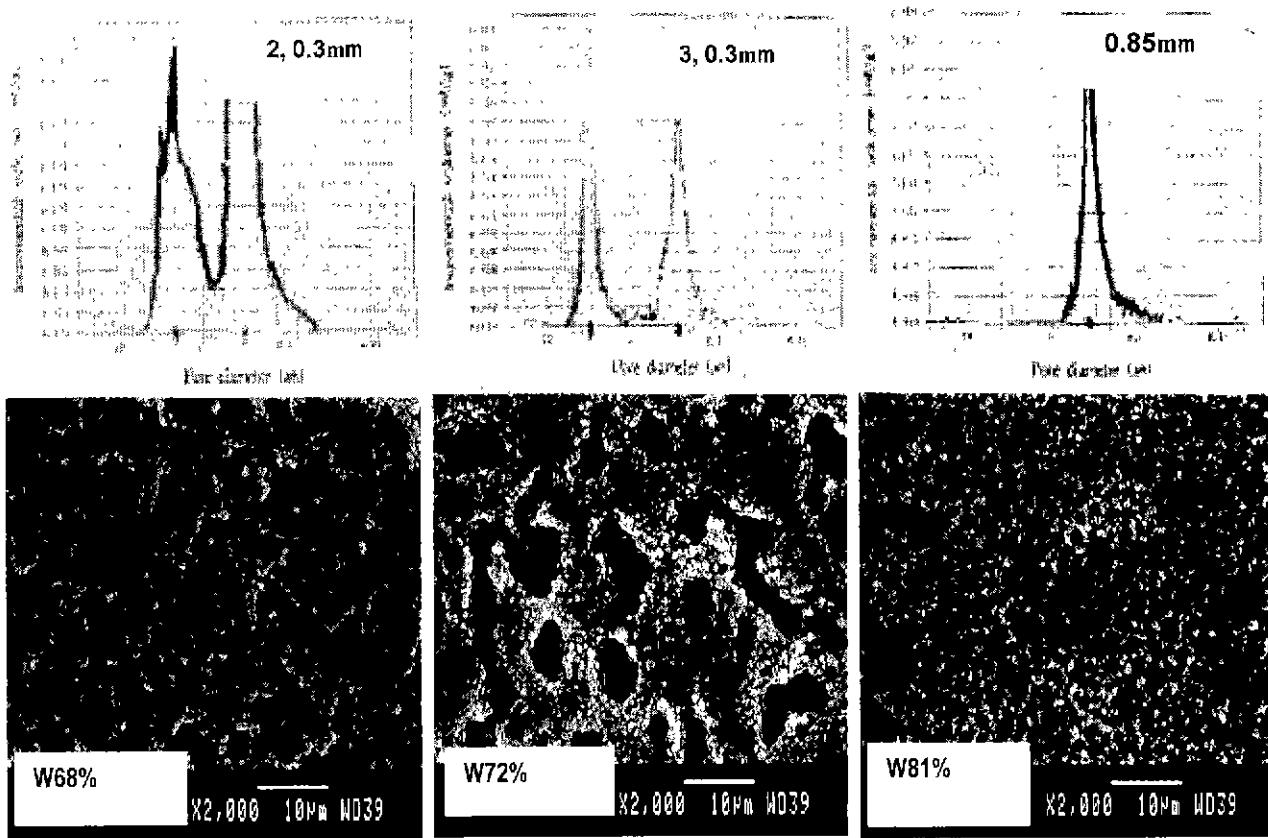


Fig. 3-2 Microstructure of Green sheet

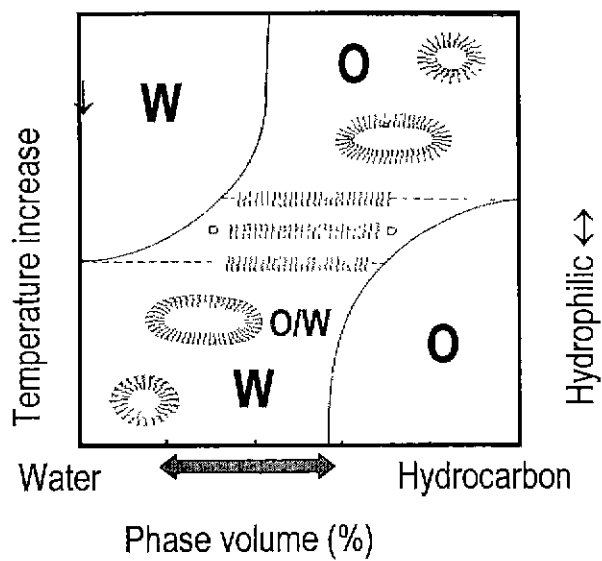


Fig. 4 Schematic diagram of emulsion.

Manufacture of the Ultra Fine CuO Powder by Spray Pyrolysis Process

유 제 근

호서대학교 신소재공학전공

1. 서론

1.1 금속산화물 분말 제조방법

1) 고상반응법 :

- 제조 공정상의 경제성 때문에 Mn-Zn 및 Ni-Zn ferrite 등의 제조에 널리 이용.
- 혼합 등의 모든 과정이 고체상태에서 진행되므로 고기능성 부품의 제조에 기술적 한계.

2) 습식법(공침법) :

Ferrite를 구성하는 금속이온을 포함한 염산, 황산염, 질산염들의 용액을 원료로 하여 분체를 제조 → 고순도 미립자 생성이 가능.

반면 입자의 직경이 작아 성형이 곤란하며, 제조공정 단계가 많아 제조 비용이 고가. 또한 생성물이 수산화물 형태이므로 산화물을 제조하기 위해서는 별도의 하소 처리가 필요

3) 분무 열분해법 :

구성 성분들을 용액상태에서 균일하게 혼합하여 복합용액을 제조한 다음 고온 반응로 내로 분무시킴에 의해 고상화 시키는 방법. → 고상 분말들의 혼합, 하소 및 분쇄를 통한 제조과정들의 생략이 가능하며, 열분해 조건으로 입체 특성의 제어가 가능하고 불순물 혼입의 감소 → 성분의 증발, 미분해 성분 잔류

1.2 국내에서의 금속산화물 분말 제조

1) 분무배소법에 의해 산화철(Fe_2O_3) 제조.

● 포항제철, 동부제강 \Rightarrow 분무배소로는 일본 등에서 전부 수입

2) 복합산화물 분말은 전적으로 고상반응법에 의해 제조

● 고기능성 원료분말 및 제품의 제조가 곤란하여 대부분을 외국에서 수입.

1.3 본 연구의 목적

- 1) Cu chloride 용액을 원료로 사용하여 분무배소법에 의해 생성되는 CuO 및 CuCl 등의 고상분말의 물리적, 화학적 특성에 미치는 반응온도, 원료 용액의 농도, nozzle tip 크기 및 공기의 유입속도 등의 주요 반응인자들의 영향을 파악함으로써 CuO 분말에 대한 최적의 형성 조건을 확립.
- 2) 산업현장에서 다량 발생하는 폐동액을 원료용액으로 사용하여 분무배소 공정에 의한 초미립 고상분말의 제조 조건 확립.
- 3) 분무배소 공정에 의해 생성된 고상분말의 공기 및 수소 분위기 하에서의 열처리에 의한 고순도의 Cu 및 CuO 생성조건 확립.

2. 실험 방법

2.1 Cu chloride 용액의 제조 및 실험조건

- 1) 해당되는 양의 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 증류수에 용해시킨 다음 3회 여과시킨 후 원료 용액으로 사용.
- 2) 반응온도 : $800 \sim 1100^\circ\text{C}$
- 3) 원료용액의 농도 : $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 증류수에 $20 \sim 1200\text{g/l}$ 의 농도로 용해
- 4) Nozzle tip size : $0.5 \sim 5\text{mm}$
- 5) 공기압력 : $0.1 \sim 3\text{Kg/cm}^2$

2.2 Nozzle의 설계 및 제작

- 1) 이류체 형태로 Titanium 재질 ⇒ 길이 70cm, 직경 6cm
- 2) 냉각 system 부착
- 3) Nozzle tip의 직경 : 0.5, 1, 2, 3, 5mm
- 4) 로의 하부에 위치

2.3 분무 배소로 설계 및 제작

- 1) 반응 배소로 : 3 zone type ⇒ 길이 100cm, 직경 60cm
- 2) 반응온도 : 800, 900, 1000, 1100℃
- 3) 반응관(석영관) : 내경 15.5cm, 길이 170cm
- 4) 외부공기를 유입시킬 수 있는 보조 system

2.4 생성된 분말의 포집 및 포집장치

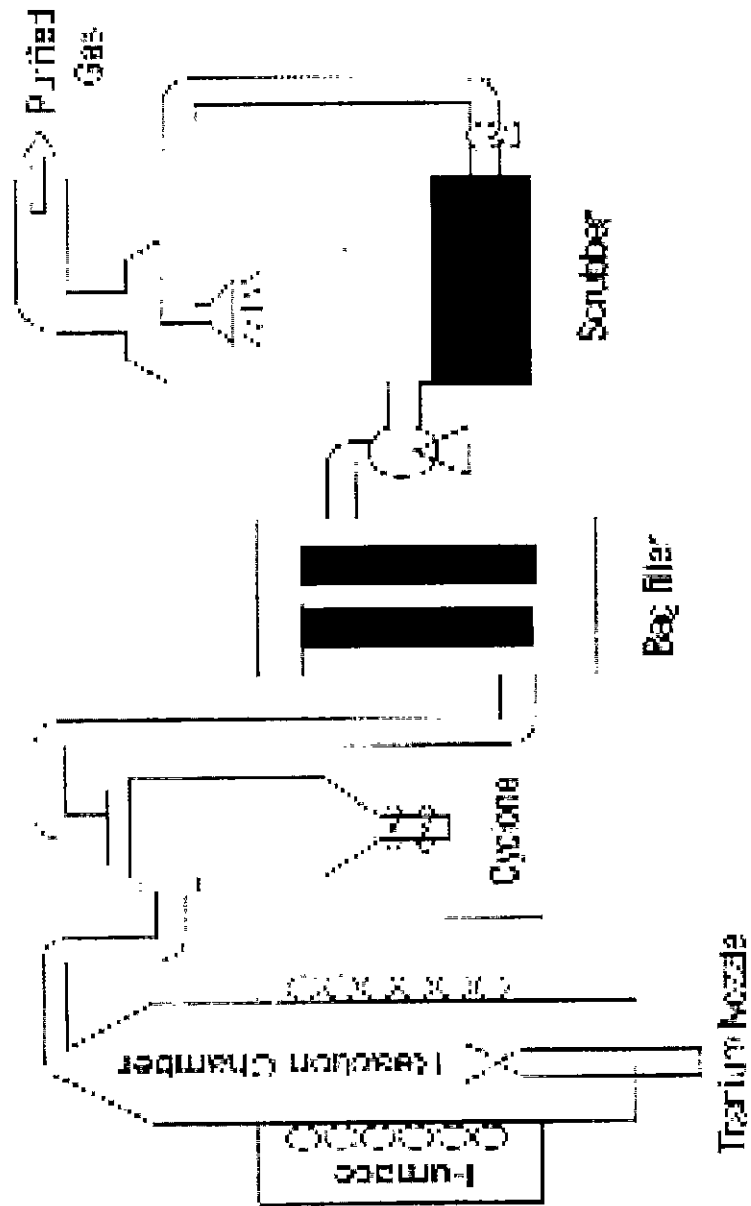
- 1) Nozzle을 통해 분사되어 미립화된 액적은 열분해반응과 동시에 suction blower에 의해 cyclone내로 유입된 후 bag filter로 이동.
- 2) Cyclone : 직경 35cm, 길이 100cm ⇒ Double valve system.
- 3) Bag filter : 직경 15.5cm, 길이 60cm인 6개의 bag을 설치 → Bag에 부착된 복합 산화물들은 1 ~ 2 Kg/cm²의 공기 압력에 의해 하부에 낙하되어 포집. 생성가스는 bag를 통과 후 scrubber로 유입.

2.5 Scrubber 및 중화조

Bag를 통과한 미세분말과 HCl 가스를 제거하기 위하여 상부에서 nozzle에 의해 물을 분무. 대부분의 가스는 HCl 용액으로 되어 하단에 위치한 bath 내부로 유입.

2.6 복합산화물 분말의 제조 및 특성평가

- 1) 반응조건 : 반응온도, 원료용액의 농도, 공기압력, nozzle tip size
- 2) 분말의 조성, 입도분포, 입자형태 등의 측정



3. 실험결과 및 고찰



(a)

(b)

(c)

(d)

— 0.5 μ m

SEM photographs of roasted powder with roasting temp. at raw material solution of 1200 g/l $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

(a) 800°C

(b) 900°C

(c) 1000°C

(d) 1100°C



(a)

(b)

(c)

(d)

— 0.5 μ m

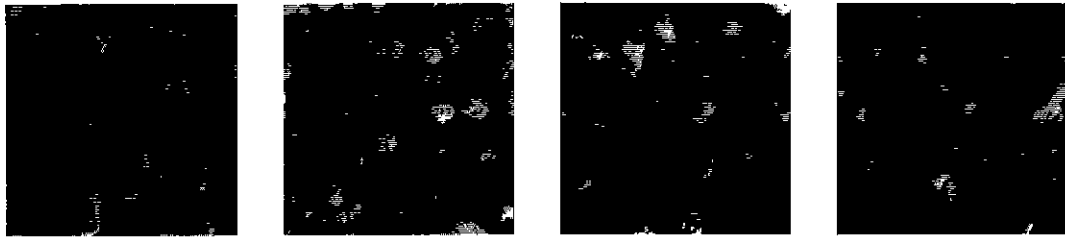
SEM photographs of roasted powder with roasting temp. at raw material solution of 100 g/l $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

(a) 800°C

(b) 900°C

(c) 1000°C

(d) 1100°C

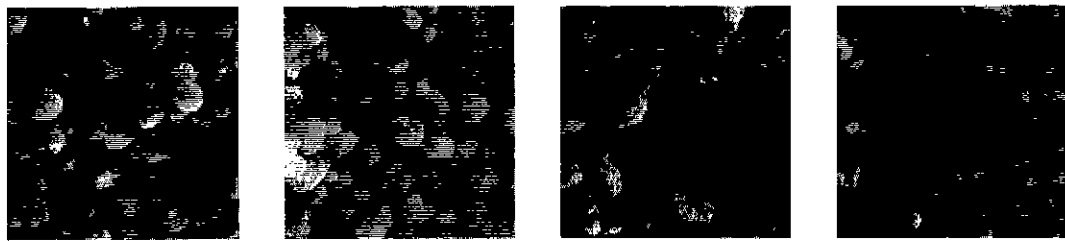


(a) (b) (c) (d)

— 0.5 μ m

SEM photographs of roasted powder with copper chloride concentration of raw material solution at 1000°C roasting temperature.

(a) 1200 g/l (b) 300 g/l (c) 50 g/l (d) 20 g/l

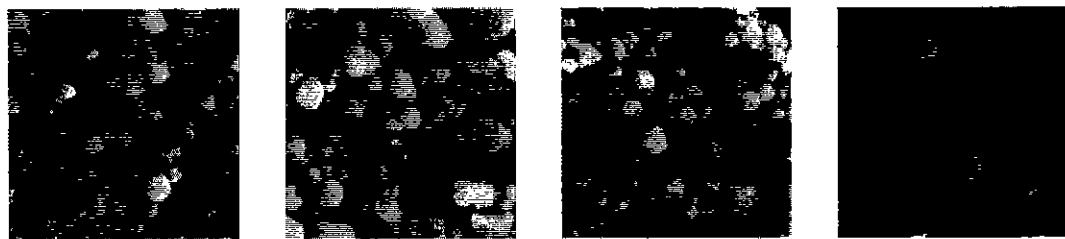


(a) (b) (c) (d)

— 0.5 μ m

SEM photographs of roasted powder with copper chloride concentration of raw material solution at 1100°C roasting temperature.

(a) 1200 g/l (b) 300 g/l (c) 50 g/l (d) 20 g/l

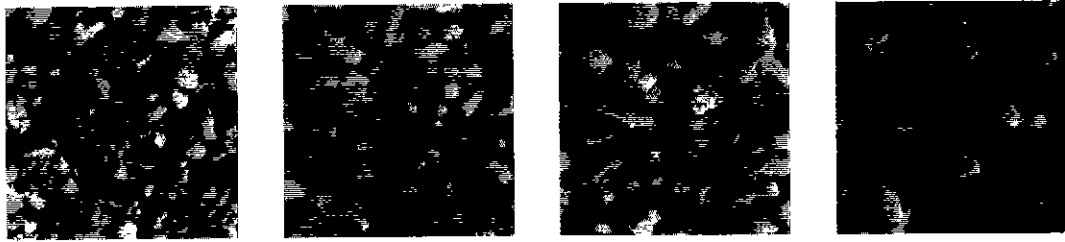


(a) (b) (c) (d)

— 0.5 μ m

SEM photographs of roasted powder with inlet speed of solution. (Concentration of raw material solution : 1200 g/l $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

(a) 2cc/min (b) 5cc/min (c) 10cc/min (d) 20cc/min

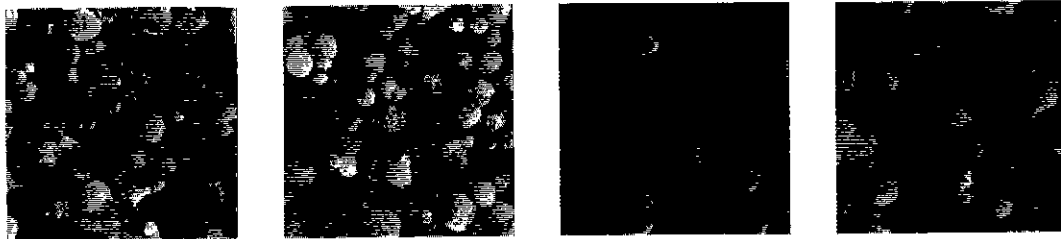


(a) (b) (c) (d)

— 0.5 μ m

SEM photographs of roasted powder with inlet speed of solution.
 (Concentration of raw material solution : 100 g/ ℓ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

(a) 2cc/min (b) 5cc/min (c) 10cc/min (d) 20cc/min



(a) (b) (c) (d)

— 0.5 μ m

SEM photographs of roasted powder with nozzle tip size at raw material
 solution of 1200 g/ ℓ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

(a) 0.5 mm (b) 1 mm (c) 2 mm (d) 3 mm

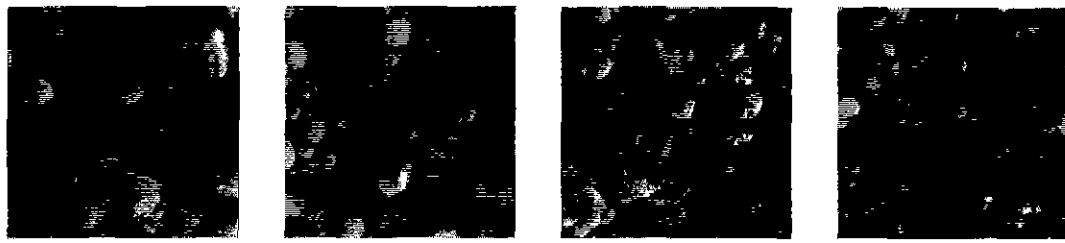


(a) (b) (c) (d)

— 0.5 μ m

SEM photographs of roasted powder with nozzle tip size at raw material
 solution of 100 g/ ℓ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

(a) 1 mm (b) 2 mm (c) 3 mm (d) 5 mm

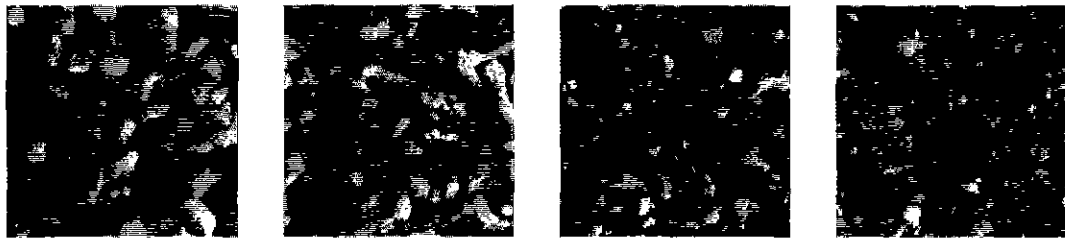


(a) (b) (c) (d)

— 0.5 μ m

SEM photographs of roasted powder with air pressure at raw material solution of 1200 g/l $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

(a) 0.1 kg/cm² (b) 1 kg/cm² (c) 2 kg/cm² (d) 3 kg/cm²

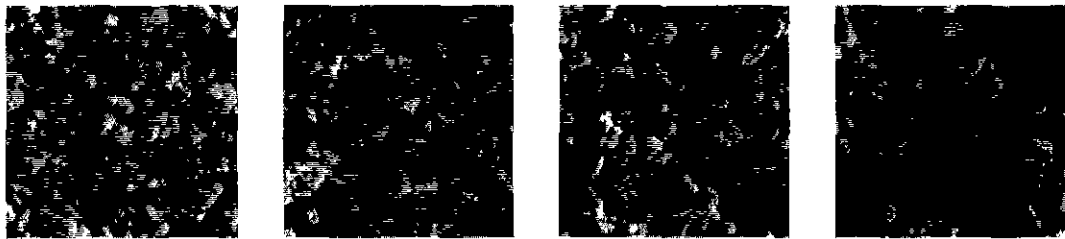


(a) (b) (c) (d)

— 0.5 μ m

SEM photographs of roasted powder with air pressure at raw material solution of 100 g/l $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

(a) 0.1 kg/cm² (b) 1 kg/cm² (c) 2 kg/cm² (d) 3 kg/cm²

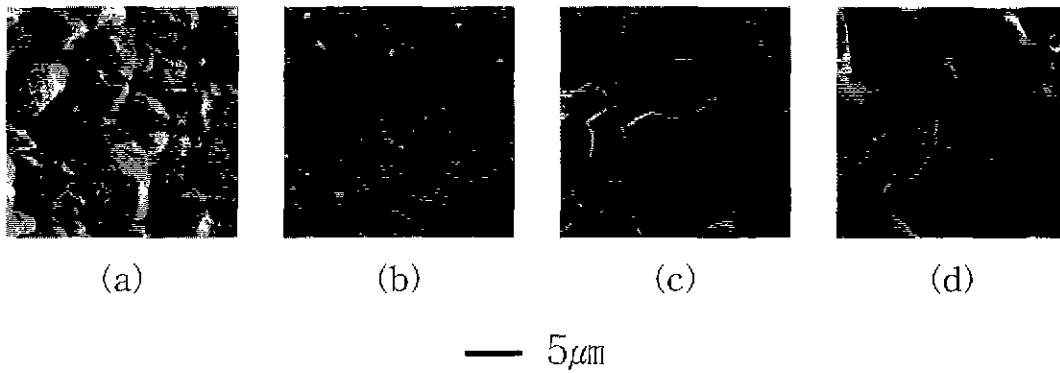


(a) (b) (c) (d)

— 1.5 μ m

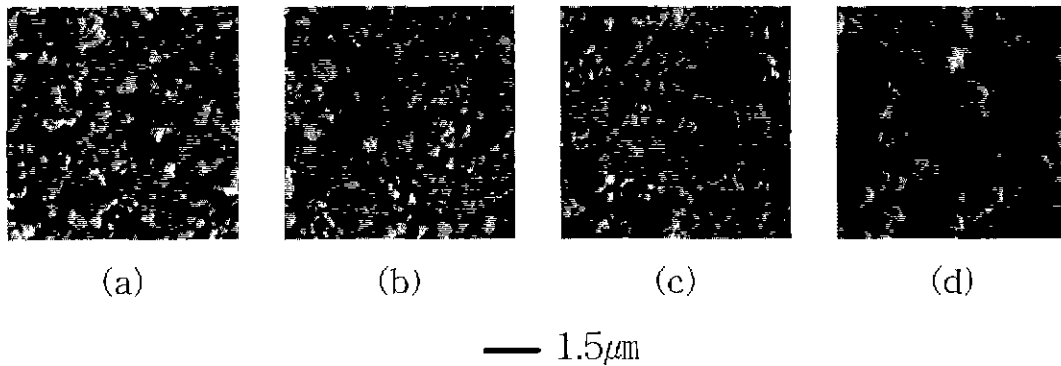
SEM photographs of heat treated product powder with heat treatment temperature in air atmosphere. (Concentration of raw material solution : 1200 g/l $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

(a) 300°C (b) 500°C (c) 700°C (d) 900°C



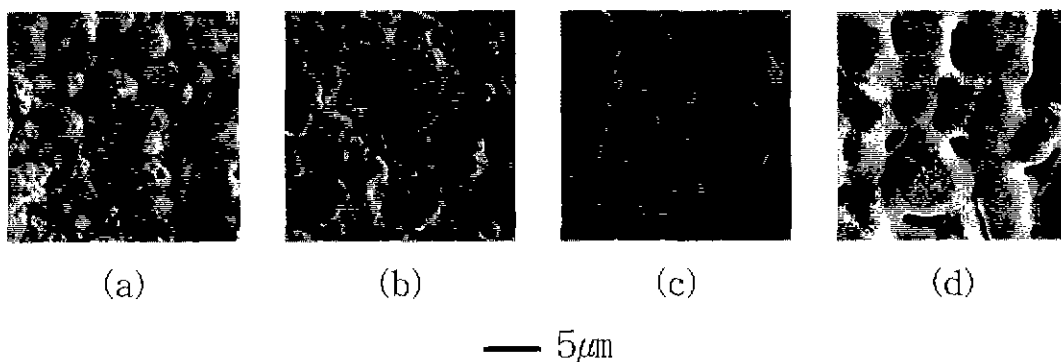
SEM photographs of heat treated product powder with heat treatment temperature in hydrogen atmosphere. (Concentration of raw material solution : 1200 g/l $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

(a) 300°C (b) 500°C (c) 700°C (d) 900°C



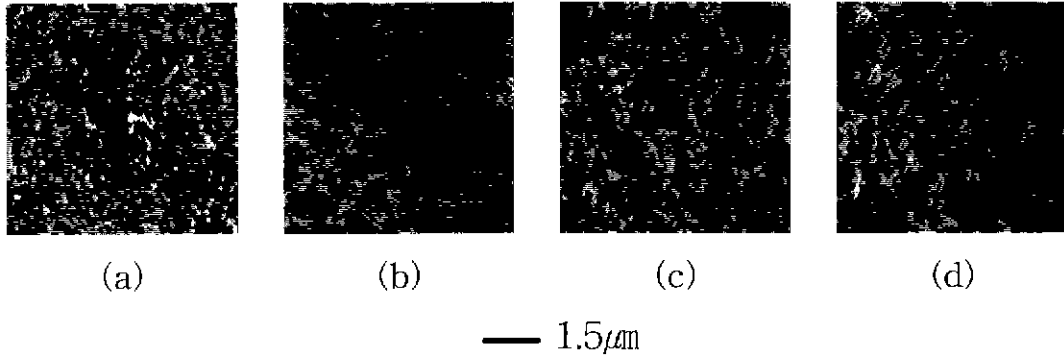
SEM photographs of heat treated product powder with heat treatment temperature in air atmosphere. (Concentration of raw material solution : 300 g/l $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

(a) 300°C (b) 500°C (c) 700°C (d) 900°C



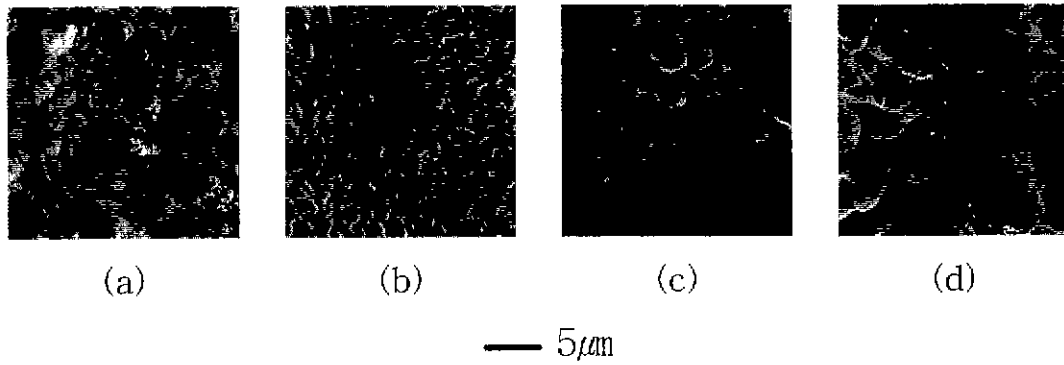
SEM photographs of heat treated product powder with heat treatment temperature in hydrogen atmosphere. (Concentration of raw material solution : 300 g/l $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

(a) 300°C (b) 500°C (c) 700°C (d) 900°C



SEM photographs of heat treated product powder with heat treatment temperature in air atmosphere. (Concentration of raw material solution : 100 g/ l $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

(a) 300 $^{\circ}$ C (b) 500 $^{\circ}$ C (c) 700 $^{\circ}$ C (d) 900 $^{\circ}$ C



SEM photographs of heat treated product powder with heat treatment temperature in hydrogen atmosphere. (Concentration of raw material solution : 100 g/ l $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

(a) 300 $^{\circ}$ C (b) 500 $^{\circ}$ C (c) 700 $^{\circ}$ C (d) 900 $^{\circ}$ C

4. 결 론

A. 구리염화물 용액의 분무열분해 반응에 대한 연구 :

- 1) 원료용액의 농도가 포화농도에 가까운 경우, 반응온도 증가에 따라 외관상으로는 분말들의 입도가 감소하였지만 매우 치밀한 조직을 나타내고 있었다. 생성된 주된 상은 CuCl 이었다. 원료용액의 농도가 $100\text{g}/\ell$ 인 경우 반응온도 증가에 따라 분말들은 치밀한 조직을 나타내면서 입도도 현저히 증가하였으며, 입자형태는 구상과 침상이 혼재되어 있었다.
- 2) 반응온도 1000°C 의 경우, 용액 농도가 증가할수록 분말들의 입도가 증가하였으며, 표면은 전반적으로 다공질 형태를 나타내고 있었다. 용액 농도가 $300\text{g}/\ell$ 이상에서는 분말들의 형상이 구형에 가까운 반면 $100\text{g}/\ell$ 이하인 경우에는 구상과 침상이 혼합되어 있었으며, 농도 감소에 따라 침상 비율이 현저히 증가하였고, 입도는 크게 감소하였다.
- 3) 용액의 농도가 포화농도에 가까운 경우, 용액의 유입속도가 감소할수록 분말의 입도는 감소하였으며, 입자들의 표면은 점점 치밀한 상태를 나타내고 있었다. 용액의 유입속도에 관계없이 생성된 상은 모두 CuCl 이었다. 원료용액의 농도가 $100\text{g}/\ell$ 로 낮은 경우에는 유입속도의 증가에 따라 분말들의 입도는 증가하였으며, 용액의 유입속도에 관계없이 생성된 분말들의 주된 상은 CuO 이었다.
- 4) 용액의 농도가 포화농도에 가까운 경우, nozzle tip 크기가 3mm까지는 tip 크기의 증가에 따라 분말들의 입도는 증가하는 반면, tip 크기가 5mm인 경우에는 분말들의 입도는 오히려 3mm인 경우에 비해 현저히 감소되었다. 농도가 $100\text{g}/\ell$ 인 경우에는 tip 크기 증가에 따라 생성된 분말 입도도 크게 증가되었다.
- 5) 용액의 농도가 포화농도에 가까운 경우, 공기압력의 증가에 따라 분말들의 평균입도는 감소하면서 입도분포는 더욱 균일하였고, 입자들의 표면도 매우 치밀한 조직을 나타내고 있었다. 농도가 $100\text{g}/\ell$ 의 경우, 공기압력의 증가에 따라 생성된 분말들의 입도는 현저히 감소하였다. 공기압력이 $3\text{kg}/\text{cm}^2$ 인 경우에는 일부 입자들을 제외하고는 대부분 입자들의 평균입도가 약 $0.1 \sim 0.2\mu\text{m}$ 정도까지 감소하였으며, 이때 생성된 입자들의 표면은 매우 치밀한 조직을 나타내고 있었다.

B. 열분해 반응에 의해 생성된 분말들의 공기 및 수소 분위기 하에서의 열처리에 대한 연구 :

- 1) 원료용액의 농도가 1200 g/l : 공기 분위기의 경우 반응온도의 증가에 따라 CuO의 생성비율이 증가하였으며, 500°C 이상에서는 거의 대부분이 CuO이었다. 700°C에서는 입도가 약 1 μ m이면서 매우 균일한 입도분포를 이루고 있었다. 반면 수소분위기의 경우에는 반응온도 증가에 따라 Cu의 생성비율이 증가하였으며 700°C 이상에서 완전한 Cu상을 나타내었으며, 300°C를 제외하고는 평균입도는 약 10 μ m 이상을 나타내었다.
- 2) 원료용액의 농도가 300 g/l : 공기분위기의 경우 500°C 이상에서 거의 완전한 CuO상을 나타내었으며, 700°C에서는 평균입도 약 1 μ m인 균일한 입도 분포를 나타내었다. 수소분위기의 경우 500°C 이상에서 Cu가 대부분의 상을 나타내지만 입도는 약 10 μ m 이상으로 현저히 증가하였다.
- 3) 원료용액의 농도가 100g/l : 공기 분위기의 경우 700°C에서 평균입도 약 1 μ m인 균일한 입자들의 CuO상이 형성되었으며 그 이상의 온도에서는 입도가 현저히 증가하였다. 수소분위기의 경우 500°C에서 생성된 Cu 상은 평균 입도 2~ 3 μ m의 균일한 입도분포를 이루고 있었으며 700°C 이상에서는 입도분포가 매우 불균일한 형태를 나타내었다.

酸化鐵 顔料의 色相 向上研究

孫晉君, 金大英, 李在永, 李薰夏

浦項産業科學研究院 資源活用研究팀

1. 서론

철강산업의 냉연공정에서 철판을 산세하면 폐산이 발생하며, 이 폐산은 산화수설비에 의해 회수산과 산화철로 회수된다. 회수산은 산세공정에 재사용되며 산화철은 전자용 및 안료용으로 재활용 된다. 국내에서 안료용 산화철은 습식법의 안료제조공정으로 제조한 산화철과 산화수공정에서 발생한 산화철이 사용되고 있다. 습식법으로 제조한 산화철은 안료 특성이 우수하나 제조가격이 비싼 단점이 있다. 반면 산화수공정에서 발생한 산화철은 안료 특성이 떨어지는 반면 경제성이 우수한 장점이 있다. 페인트용에는 착색력, 분산성 등으로 습식법 제조 산화철이 필요하나, 보도블럭과 같은 일반 콘크리트용의 경우는 안료특성 측면에서 산화수공정 발생 산화철도 충분히 사용 가능하다.

현재 국내 산화철 안료업체에서는 산화철의 품질향상을 위하여 여러 방법을 검토중에 있다. 지금까지 산화수공정 발생 산화철에 대하여 전자용의 경우 품질개선에 대한 여러 연구가 있었으나, 안료용에 대한 연구는 별로 없었다. 따라서 본 연구에서는 산화수발생 산화철에 대하여 산화수 공정과 국내 수요가인 산화철안료 제조업체에서 시도가능한 산화철의 색상 개선방법에 대하여 검토하였다.

2. 이론배경

2-1 산화철안료

산화철은 여러가지 색상을 가지고 있는데, 황색을 비롯하여 오렌지색, 적색, 갈색, 흑색 등 여러색상으로 다양하다. 천연산화철은 선사시대부터 안료로 사용되었는데, 베네티안 적색, 오차르 노란색, 시니아 등이 유명하다. 유색산화철의 종류는 표 1 과 같다. 산화철 안료는 무독성, 화학적 안정성, 색깔의 다양성, 저렴한 가격 등으로 계속하여 사용량이 증가하고 있다.

표 1. 유색산화철의 분류

산화철	색상 (먼셀지수)
헤마타이트	밝은 적색 5R-2.5YR
마게마이트	적색에서 갈색까지
마그네타이트	흑색
괴타이트	노란색-갈색 7.5YR-10YR
레피도크로사이트	오렌지색 5YR-7.5YR
아카가나이트	노란색-갈색 5YR-10YR
웨어하이드라이트	적색-갈색 5YR-7.5YR
웨어시하이트	적색-갈색 5YR-7.5YR

2-2 공업규격

유색산화철은 공업용 안료로 사용되는데 세계 각국에서는 공업규격으로 규정하고 있다. 한국의 경우 KS-M5102에 5종으로 분류되어 있으며, 일본의 경우 JIS-K5109에 3종으로 분류되어 있다. 미국의 경우는 합성적색 ASTM-03721, 합성갈색 ASTM-D3424, 자연산 적색, 갈색 ASTM-03722 등 여러 종류로 규정하고 있다.

한국규격의 1종, 2종이 일본규격의 특호 1호와 유사하며 한국이 보다 상세히 규격항목을 분류하고 있다. 미국규격은 합성과 천연 산화철안료로 나눈 것이 특징이며, 등급규정이 없이 포괄적으로 지정하고 있다. 특히 합성 갈색의 경우 색상을 내기 위하여 카본블랙이 사용되는데, 5% 이하로 규정하고 있다.

유색산화철의 화학조성은 공업규격에서 규정하고 있지만, 색상, 착색력, 흡유량, 은폐력 등 수요가에서 요구하는 사항은 당사자간의 합의에 따르도록 규정하고 있다. 따라서 산화철 안료 제조업체는 산화철 제조시 수요가의 요구에 즉시 대응할 수 있는 기술력이 필요함을 알 수 있다.

표 2. 한국의 산화철 적색 및 갈색 안료 공업규격(KS-M5102)

항 목	종 류				
	1 종	2 종	3 종	4 종	5 종
산화철(Fe ₂ O ₃) (%)	98.5 이상	96.0 이상	92.0 이상	85.0 이상	70.0 이상
수분 및 휘발성분 (%)	0.5 이하	1.0 이하	1.0 이하	1.0 이하	2.0 이하
강열 감량 (%)	1.0 이하	2.5 이하	2.5 이하	3.0 이하	5.0 이하
물용해분 (%)	0.3 이하	0.5 이하	0.8 이하	1.0 이하	1.5 이하
pH	6.0~8.0	6.0~8.0	5.0~8.0	-	-
유기안료	없을 것	없을 것	없을 것	없을 것	없을 것
체 (No. 325) 불통과분 (%)	0.3 이하	0.5 이하	0.5 이하	1.0 이하	2.0 이하
색 상	표준품과 비교하여 큰차이가 없을 것				
착색력					
흡유량					
은폐력					

표 3. 일본의 산화철 적색 및 갈색안료 공업규격(JIS-K 5109)

항 목	특 호	1 호	2 호
산화제이철(%)	98.5 이상	96이상	80이상
건조감량(%)	0.5이하	1.0이하	1.0이하
수 용 분(%)	0.3이하	0.5이하	1.0이하
pH	5.0~7.5	5.0~7.5	-
체불통과분(%)	0.3이하	0.5이하	1.0이하
색 상	표준품과 비교하여 큰차이가 없을 것		
착색력			
분산성			
연화성			
흡유성			

표 4. 미국의 합성 적색산화철 안료(ASM-D3721), 합성 갈색산화철 안료(ASM D-3424) 및 자연산 적색, 갈색산화철 안료 공업규격(ASM-D3722)

항 목	합성 적색	합성 갈색	자연산 적색, 갈색
산화철 (Fe ₂ O ₃)	93.0 이상	83-98	70.0 이상
(FeO)	-	0-10	-
카본블랙	-	5.0 이하	-
수분 및 휘발성	1.0 이하	1.0 이하	1.0 이하
유기 착색물질	없 음	없 음	없 음
총 황산화물	2.0 이하	2.0 이하	2.0 이하
체불통과분 (325)	1.0 이하	1.0 이하	2.0 이하
수용분	0.2 이하	0.5이하	2.0 이하
pH	5.0 이상	-	-
수용분 (초벌안료)	-	-	1.0 이하

2-3 산화철의 제조방법

산화철은 크게 천연산화철과 합성산화철로 대별된다. 천연산화철은 자연상태에서 광석을 채취하여 가공함으로써 얻을 수 있으나, 색상 등의 문제로 지역이 한정되어 있다. 반면 합성산화철은 철 함유물질을 이용하여 화학적으로 제조하므로 순도, 색상 등을 제조공정을 통하여 조절할 수 있다.

산화철의 제조법은 크게 건식제조법과 습식제조법으로 나뉜다. 물론 건식제조법도 습식공정이 없는 것은 아니지만, 습식제조법에 비해 상대적으로 그 비율이 적기 때문에 구분 가능하다. 건식제조법은 그림 1 과 같다. 건식제조법중 하나는 산세과정이나 화학공정에서 발생한 염화철용액이나 별도의 철용액을 제조하여, 고온의 분무 배소에서 분무하여 염소가스와 산화철로 분리하여 제조하는 방법이다. 다른 건식제조법은 황산철중의 황성분을 증발시켜서 산화철을 제조하는 방법이다. 이 공정에서는 산화철중에 황이온이 잔류하므로 후공정에서 수세를 하여 불순물을 제거한다.

한편 습식제조법은 그림 2 와 같은데, 습식으로 처리함에 따라 중간과정에서 흑색, 황색 산화철을 제조할 수도 있다. 습식제조법은 황산철이나 염산철용액을 원료로 하여 알칼리와 반응시켜 출발물질로 수산화철을 제조하게 된다. 이 수산화철은 중간원료로 필요에 따라 습식반응 공정을 통하여 마그네타이트나 수산화철 화합물을 제조한다. 수산화철 화합물은 탈수, 건조하여 황색산화철을 제조하며 마그네타이트는 탈수, 건조하여 흑색산화철을 제조한다. 필요에 따라서는 수산화철 화합물을 소성하여 적색 산화철도 제조할 수 있다.

현재 국내에서 콘크리트용 산화철안료는 대부분 철강공장의 산회수설비에서 염산화수의 자원 리사이클링 과정중에 부산물로 발생중이다.

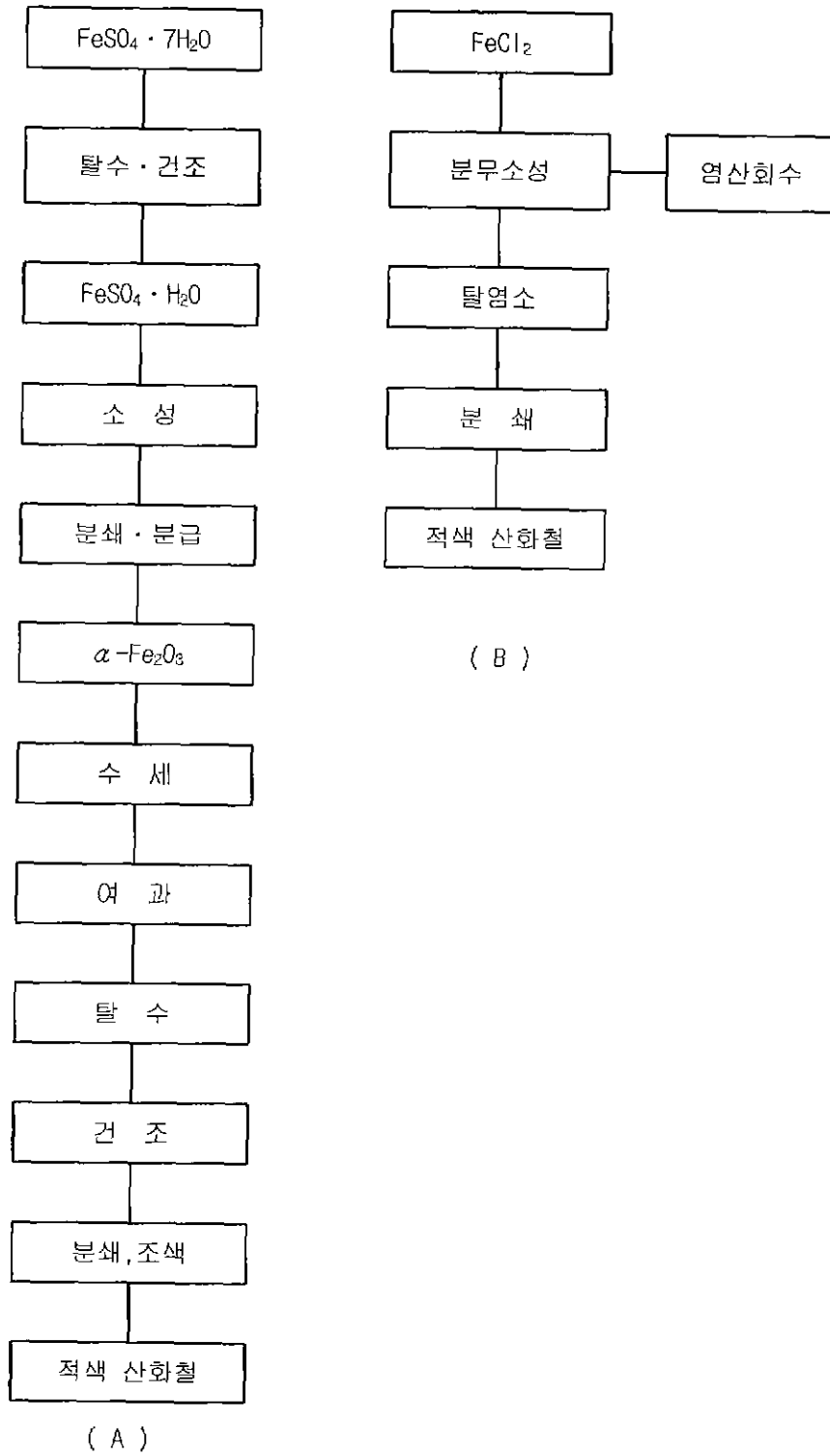


그림 1. 건식 제조법

(A) 광석을 원료로 한 산화철안료 제조공정

(B) 철강산업의 산화수공정

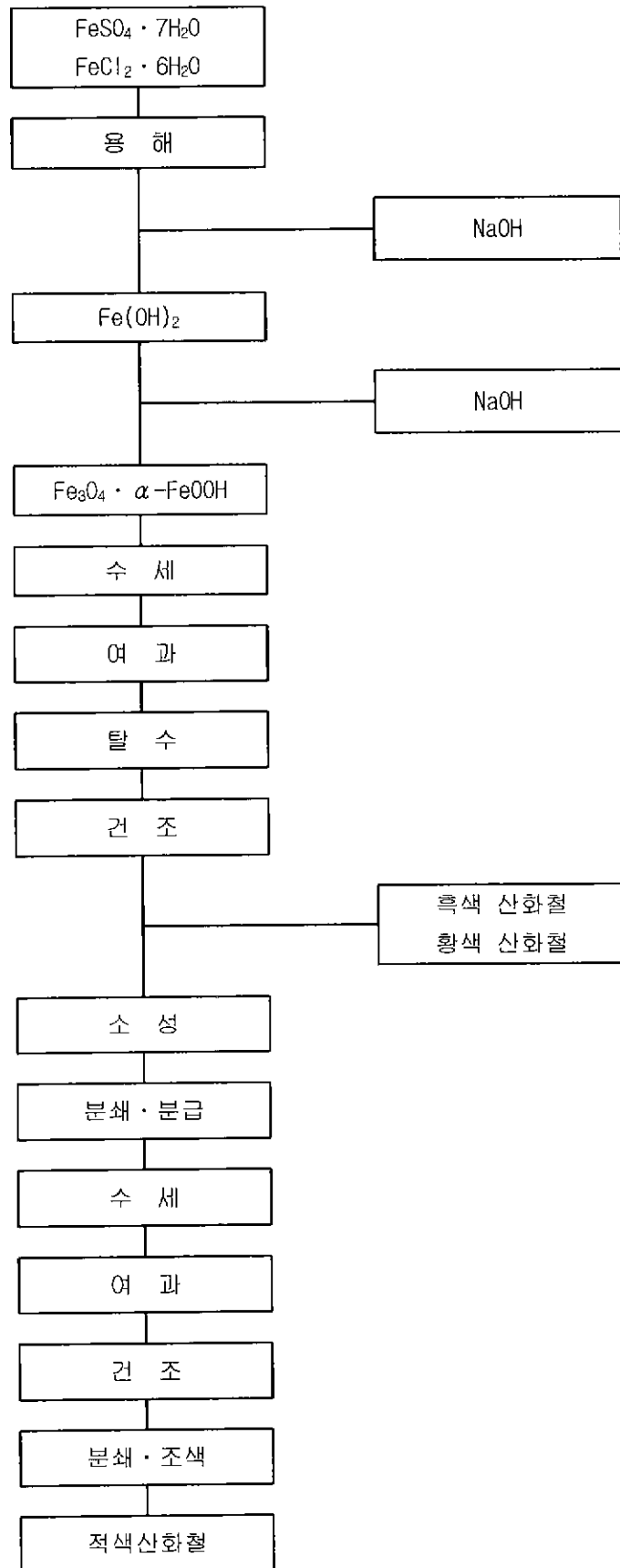


그림 2. 습식제조법

3. 실험 방법

3-1 산화수조업 실험

산화수 조업인자가 산화철의 특성에 미치는 영향을 검토하기 위하여 국내 P회사 냉연공장 산화수설비에서 조업실험을 행하였다. 산화수 조업조건인 온도, 유량, 노즐수, 산소비 등을 변경하며 산화철을 제조한후 제조산화철의 색상을 색도분석계로 분석하였다.

3-2 혼합재 첨가실험

산화철의 색상을 개선하기 위하여 산화철에 혼합재를 첨가하는 혼합실험을 행하였다. 혼합재로는 주로 명도를 개선하기 위하여 티탄, 실리카, 괴타이트 를 사용하였다. 산화철 중량비 5% 간격으로 혼합재를 5-30% 첨가하고 불밀로 20분간 혼합한후 혼합산화철의 색도를 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1 산화수 조업

냉연공장의 산화수 설비에서 배소로의 조업조건인 온도, 유량, 노즐수, 산소비가 산화철안료 색상에 미치는 영향을 실험한 결과는 표 5와 같다. 온도 및 유량을 고정하고 배소로의 폐산분사 노즐수 만을 14 개 에서 21 개로 변경한 경우, 노즐수가 증가함에 따라 노즐당 분사량은 221 ℓ /hr에서 148 ℓ /hr로 감소하게 된다. 노즐수가 증가하면 각 노즐에서 분사량은 작아지나 분사되는 폐산액적의 전체 표면적이 증가하여 배소 반응도가 올라가므로 명도가 향상된 것으로 사려되며 적색 및 황색은 근소하게 저하하였다.

산소비가 배소반응에 미치는 영향을 실험한 결과, 산소비가 증가하면 산화철 안료의 명도는 향상되나 적색 및 황색은 유사하거나 저하하였다. 노즐수가 21개인 경우, 산소비가 증가함에 따라 명도가 크게 향상되었으나 적색은 저하하였으며, 황색은 약간 향상되었다.

배소로의 온도를 580℃로 고정한 후 폐산의 분무유량이 산화철안료 색상에 미치는 영향을 검토하기 위하여 배소로의 폐산분사 노즐수 14개 와 21개 에서 유량을 2700-4650 ℓ /hr 범위에서 변화시키며 실험한 결과는 그림 3 과 같다. 분무 유량이 증가함에 따라 노즐수에 관계없이 제조산화철의 명도, 적색, 황색 모두가 저하하는 경향을 나타내었다. 특히 노즐수가 21개인 경우 분사유량 간격이 600 ℓ /hr로 분사량이 크게 증가하여 산화철 안료의 색상이 급격히 저하된 것으로 사려된다. 따라서 색상을 향상시키기 위해서는 분무량을 최소화할 필요가 있다. 동일조건 580℃, 3100 ℓ /hr 에서 단지 노즐수가 14개와 21개로 다른 경우 산화철의 명도는 유사하며, 적색은 노즐수가 작은 경우가 약간 향상하였다.

반응온도에 따른 산화철안료 색상변화를 검토하기 위하여 노즐수 14에서는 유량을 2900 ℓ /hr, 노즐수 21에서는 유량을 3100 ℓ /hr로 고정하고 반응온도를 550-600℃까지 변화시킨 결과는 그림 4 와 같다. 노즐수 14에서는 반응온도가 올라갈수록 색상이 점차 개선되었다.

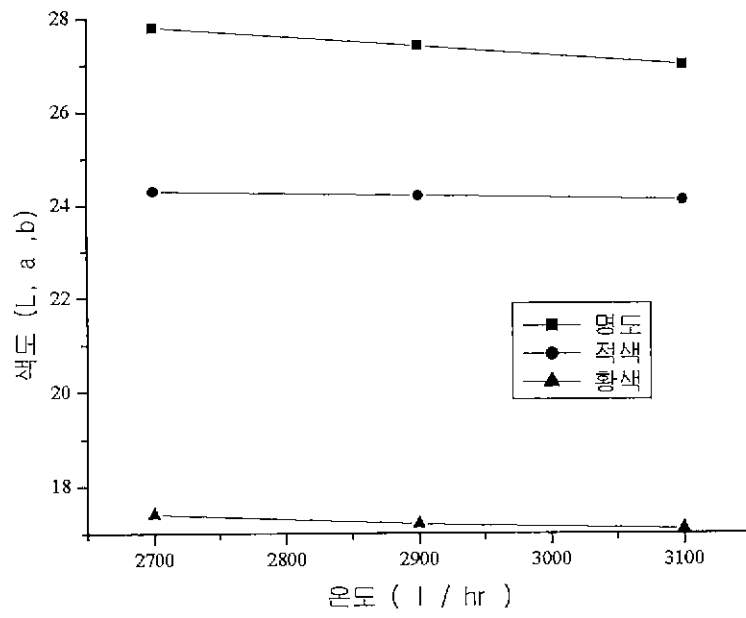
표 5. 배소로 조업조건에 따른 산화철 안료색상 실험결과

시료 번호	온도	유량	노즐수	산소비	명도(L)	적색(a)	황색(b)
1	580	2700	14	1.35	27.82	24.63	17.40
2	580	2900	14	1.35	27.43	24.36	17.19
3	580	3100	14	1.35	26.98	24.01	17.08
4	550	2900	14	1.35	25.11	23.15	15.79
5	560	2900	14	1.35	25.76	23.13	16.24
6	600	2900	14	1.35	27.26	24.37	17.20
7	580	3100	14	1.4	27.42	23.95	16.52
8	580	3100	21	1.35	27.59	23.83	16.57
9	580	4050	21	1.35	26.17	21.89	13.83
10	580	4650	21	1.35	24.92	21.19	13.31
11	550	3100	21	1.35	30.68	24.38	18.14
12	560	3100	21	1.35	28.92	23.27	17.16
13	600	3100	21	1.35	27.05	22.92	15.40
14	580	3100	21	1.4	28.85	23.38	16.78

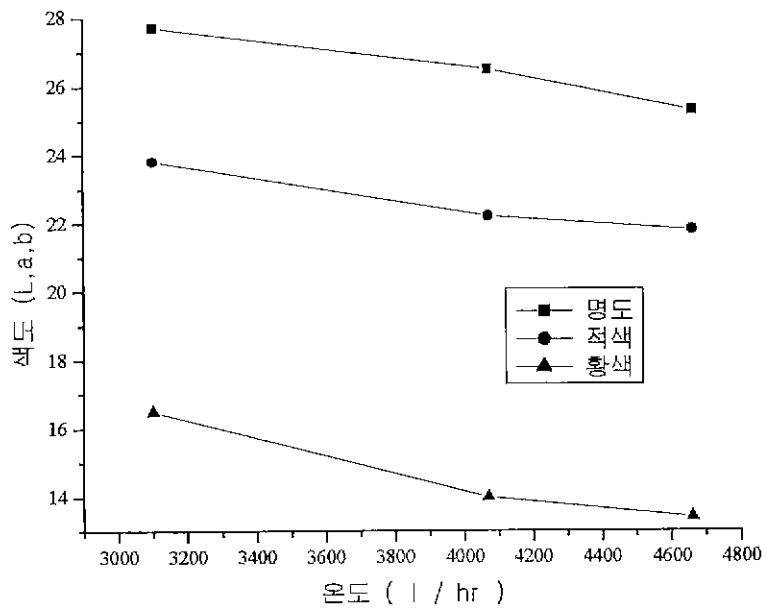
반면 노즐수 21에서는 반응온도가 올라갈수록 명도 및 황색은 점차 저하하였으나 적색은 약간의 저하경향만을 나타내었다. 결과적으로 노즐수가 다른 경우 반응온도에 따른 색상변화 경향이 반대로 나타났다. 그 원인에 대하여는 노즐수 14에서는 노즐당 폐산 분사량이 207 ℓ/hr이나, 노즐수 21에서는 148 ℓ/hr로, 상대적으로 노즐수 21에서의 분사량이 노즐수 14에 비하여 2/3수준으로 작기 때문이다. 그러므로 동일온도 540℃에서 노즐수 14 조건에서는 노즐당 분사되는 폐산량이 많아 짐에 따라 배소로내에서 충분한 산화 및 건조반응이 일어나지 못하여 마그네타이트 등 검은색 계통의 물질이 생성되어 산화철의 색상이 저하되는 것으로 사려된다. 이 현상은 노즐수21에서 유량 4650 ℓ/hr 경우, 노즐당 분사량이 221 ℓ/hr으로 계산되는 경우와 같이 배소로내에서 노즐당 반응량에 비하여 분사량이 많아 불충분한 반응이 일어나 산화철안료 색상이 저하된 결과와 동일한 현상이다. 따라서 노즐수 14의 경우 반응온도가 올라가게 되면 충분한 반응이 일어나게 되어 산화철안료의 색상이 향상되는 것으로 사려된다. 반면, 노즐수 21에서는 노즐당 분사량이 상대적으로 작아 반응이 충분히 일어날 수 있어 550℃에서 색상이 가장 우수하며 점차 온도가 증가하고 분사량이 증가함에 따라

반응도가 낮아져 색상이 저하하는 것으로 사려된다.

현장실험결과 반응온도 550℃, 유량 3100 ℓ /hr, 노즐수 21, 산소비 1.35 에서 가장 색상이 좋은 산화철 안료가 제조되었다. 종합적으로, 노즐수가 14개인 경우에는 배소로의 운전조건에서 유량을 2700 ℓ /hr이하로, 산소비는 1.4로 증가시키면 산화철의 색상이 향상될 가능성이 있다. 그러나 조업온도에 대하여, 온도가 올라가면 산화반응은 향상될 가능성이 있으나 산화철간의 소결발생으로 색상저하의 경향이 보인다. 노즐수가 21개인 경우는, 폐산 유량을 3100 ℓ /hr이하로 하고 반응온도도 가능한 낮추고, 산소비는 1.4로 증가시키면 색상향상의 가능성이 보인다.

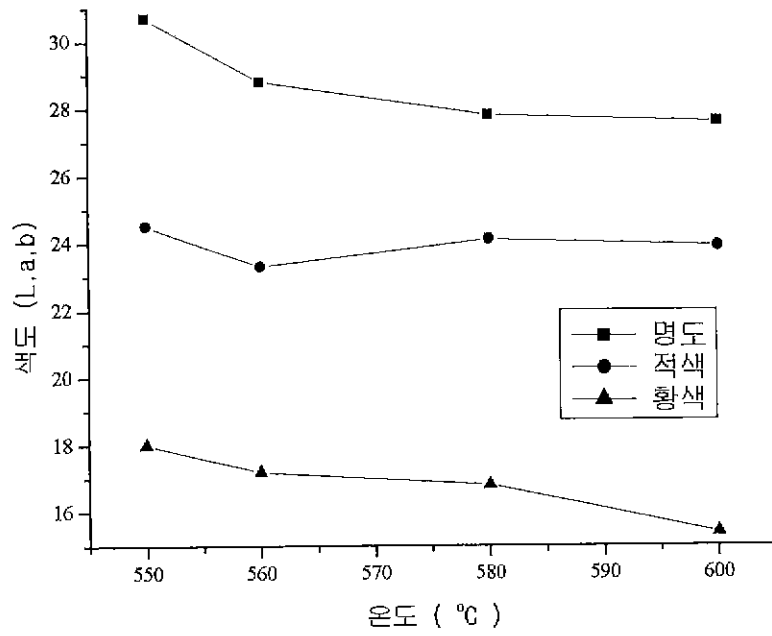


(a) 노즐수 14

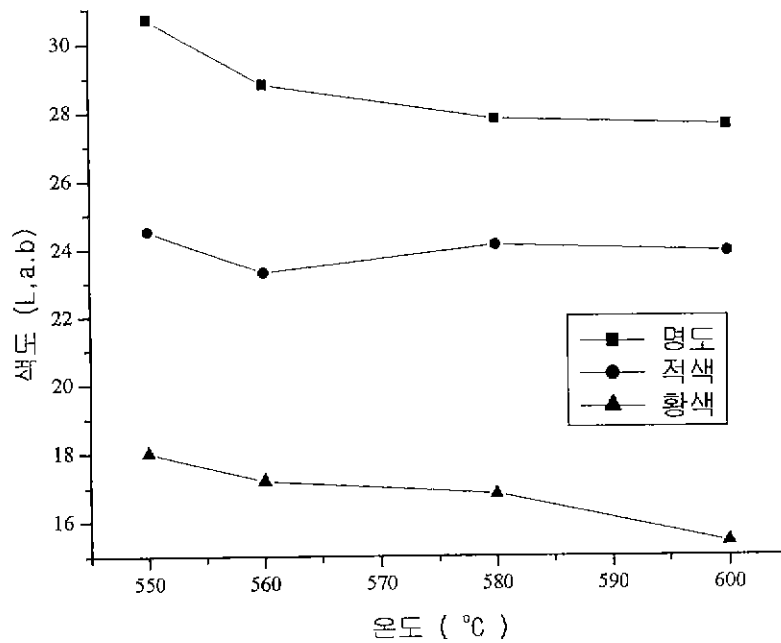


(a) 노즐수 21

그림3. 산화철안료 색상에 대한 장비 폐산량의 영향



(a) 노즐수 14



(a) 노즐수 21

그림4. 산화철안료 색상에 대한 조업온도의 영향

4-2 혼합재

혼합재 첨가실험을 위하여 혼합가능한 혼합재의 색상을 측정된 결과는 표 6와 같다.

표 6. 혼합재의 색상 분석결과

혼합재	명도(L)	적색(a)	황색(b)
공업용 알루미나	94.483	-0.135	0.887
Calcite	92.719	-0.812	2.597
석회석	92.211	-0.221	1.910
Talc	95.503	-0.087	1.270
화학용 알루미나	94.584	-0.283	0.523
티 탄	94.166	0.029	4.815
실리카	92.496	-0.019	2.323
괴타이트	56.303	16.617	54.788

괴타이트를 제외한 알루미나, 석회석, 실리카등은 주로 명도를 높이기 위한 혼합재이며, 괴타이트는 명도 및 일부 황색도를 높이는 혼합재이다. 혼합재의 명도는 산화철에 비하여 매우 높으나, 적색도 및 황색도는 매우 낮음을 알 수 있다. 특히 적색도의 경우는 대부분 마이너스 수치로 적색보다는 녹색을 띄는 것을 알 수 있다. 혼합재를 산화철과 혼합할 경우 입도가 유사하여야 혼합시 균일한 색상 및 시멘트 2차 제품 사용시 품질에 영향이 없으므로 산화철에 비해 입도가 큰 경우 혼합재로 사용하기가 어렵다. 따라서 각종 혼합재중 비교적 입도가 산화철과 유사한 티탄, 실리카, 괴타이트 분말을 혼합재로 선택하여 실험하였다. 혼합재를 산화철에 5~20% 첨가한 경우 혼합재의 특성에 따라 산화철의 색상이 변하였는데 그 결과는 그림 5, 그림 6, 그림 7 과 같다.

티탄을 산화철에 첨가한 경우, 명도는 원래 산화철에 비하여 5% 첨가 경우 저하 하였으나 그 이상으로 첨가량을 증가시키는 경우 명도는 향상되었다. 적색도의 경우는 5% 첨가시 색상이 저하하였으나 그이상의 첨가량에서는 변화가 없다. 황색도의 경우는 원래 산화철의 황색이 10% 첨가량까지 저하한 후 그 이상의 첨가에서는 황색이 향상되었다. 티탄 첨가는 명도 향상이 주목적으로 첨가량증가에 따라 명도는 약간 향상되었으나 큰 색상 개선효과는 볼 수 없었다.

실리카를 산화철에 첨가한 경우, 첨가량 증가에 따라 산화철의 명도는 향상되었으나, 적색도와 황색도는 급격히 저하하였다. 특히 명도의 경우 첨가량 15%에서 급격히 향상되었다. 혼합재의 첨가량 증가와 산화철 색상변화 관계가 직선적으로 되지 않는 것은 산화철과 혼합재의 입자크기 분포가 서로 달라 혼합시 혼합산화철에서 색상발현 효과가 다르기 나타나기 때문이다.

괴타이트를 산화철에 첨가한 경우, 첨가량 증가에 따라 산화철의 명도는 급격히 향상된 반면 적색도는 급격히 저하하였다. 황색도는 첨가량에 비례해 직선적으로 약간씩 향상되었다.

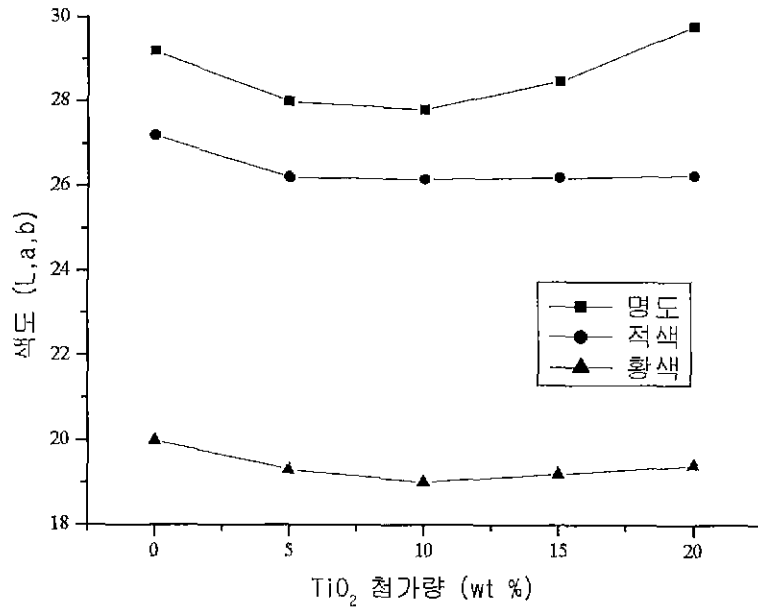


그림5. 티탄 첨가량에 따른 산화철 색상변화

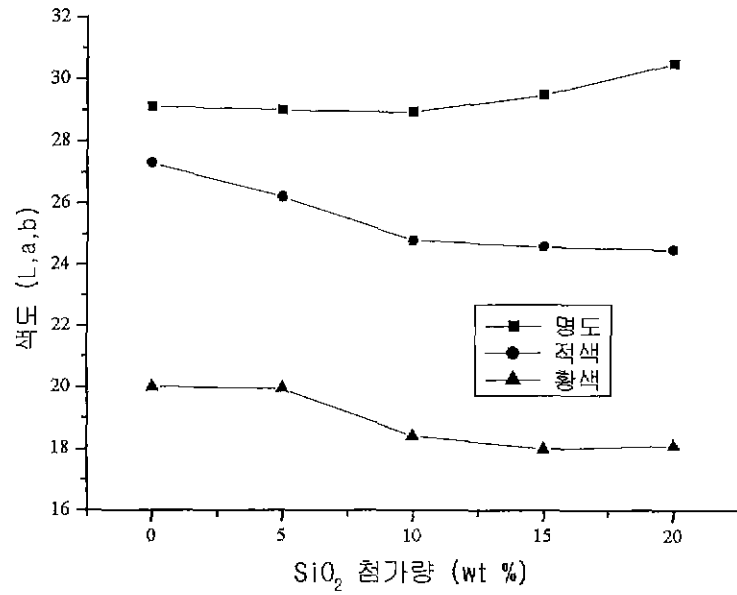


그림6. 실리카 첨가에 따른 산화철 색상변화

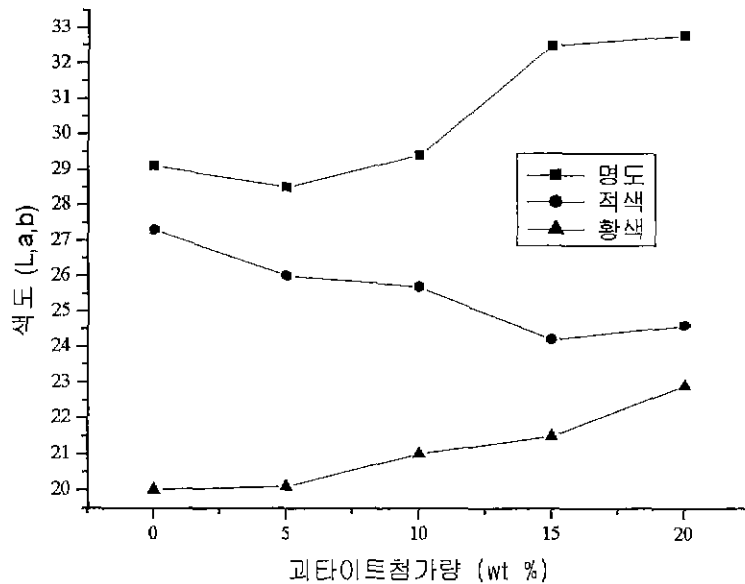


그림7. 과타이트 첨가에 따른 산화철 색상변화

실리카, 티탄 혼합재 경우는 첨가량 증가에 따라 산화철의 명도만 약간씩 향상되고 적색도 및 황색도가 저하한 반면, 과타이트는 명도와 황색도가 크게 향상하였다. 실제 실리카, 티탄을 혼합한 산화철의 경우 육안관찰시 약간 저하된 색상으로 보이나, 과타이트를 혼합한 산화철은 황색이 보강되어 주황색으로 밝은 색상이 나타나 일반적으로 수요가가 선호 색상으로 관찰되었다. 색상혼합을 통한 산화철의 색상개선 실험결과 여러 혼합재가 있으나, 경제성, 혼합재 입자크기, 혼합성, 색상친밀도 등을 고려하면 혼합재로 과타이트가 매우 적절함을 알 수 있다. 특히 과타이트는 산화철의 일종으로 일반적인 안료 산화철제조시 중간 과정에서 발생하는 화합물로 적색 산화철과 동종으로 혼합재로 사용시 유리하다. 반면 과타이트는 온도 및 화학약품에 약하므로 사용시 이점을 유의할 필요가있다.

5. 결론

산화철안료의 색상향상을 위하여 산화철이 발생하는 철강산업 냉연공장 산화수 설비에서 수행한 조업실험과 산화철 안료제조공정의 혼합실험을 검토한 결론은 다음과 같다.

산화수설비에서 여러 조업인자로 실험한 결과, 반응온도 550℃, 유량 3100 ℓ/hr, 노즐 수 21, 산소비 1.35 에서 가장 색상이 좋은 산화철 안료가 제조되었다. 색상이 향상된 산화철을 생산하기 위하여는 배소로의 온도를 낮춘 상태에서 폐산의 분무량을 최소화하여 배소로내에서 폐산의 산화반응이 충분히 일어나도록 조업할 필요가 있다.

혼합실험에서는 혼합재로 티탄,실리카,과타이트가 사용가능하며, 과타이트를 혼합한 산화철이 황색이 보강된 밝은 색상으로 일반적으로 수요가가 선호하는 색상으로 개선되었다.