

## 밀 스케일을 활용한 Sr-페라이트 소결자석의 연구

### Study on the Sr-ferrite sintered magnets using mill scale

조태식  
(Tae-Sik Cho)

#### Abstract

High-quality Sr-ferrite sintered magnets have been studied by using mill scale added SrCO<sub>3</sub> and oxidants before oxidation process. The pre-added SrCO<sub>3</sub> powders were improved the degree of oxidation and crush of mill scale and the magnetic properties of Sr-ferrite sintered magnets. The small added NaNO<sub>3</sub> oxidant was also highly improved the degree of oxidation and crush of mill scale and the magnetic properties of Sr-ferrite sintered magnets; 3805 G of remanent flux density, 3240 Oe of intrinsic coercivity, and 3.45 MGOe of maximum energy product.

**Key Words** : mill scale, Sr-ferrite sintered magnet, oxidation, oxidants, SrCO<sub>3</sub>

#### 1. 서론

철강의 제조시 열연 또는 압연공정의 부산물로 다량 발생하는 밀 스케일 (mill scale)의 고부가가치화를 실현하고, 자원재활용의 차원에서 밀 스케일의 응용성을 확대하는 것을 목적으로 하는 연구들이 진행되어 왔다.[1,2] 본 연구에서 제안하는 밀 스케일을 활용한 고품성 Sr-페라이트 소결자석의 제조기술이 개발되면, 산화 및 분쇄 등 추가비용을 감안하더라도 밀 스케일의 고부가가치화를 실현하는 것이 가능해진다. 또한 고가의 POSCO 산화철을 사용하는 국내 Sr-페라이트 제조업체들의 국제 경쟁력을 향상시키는 것이 가능하다.

본 연구의 기본방향은 밀 스케일의 산화성을 향상시켜서 밀 스케일의 분쇄성을 향상시키고, 동시에 Sr-페라이트 제조시 자기특성을 향상시키는 것이 가능한 양산 적용기술을 개발하는 것이다. 이를 위한 구체적인 연구방법으로 적정 물비의 SrCO<sub>3</sub> 선첨가가 밀 스케일의 산화성/분쇄성 및 자기특성에 미치는 영향과 적절한 산화제의 첨가가 밀 스

케일의 산화성/분쇄성 및 자기특성에 미치는 영향을 연구하였다.

#### 2. 실험

밀 스케일 (1차 분쇄분)과 부원료인 SrCO<sub>3</sub>는 진공 건조오븐을 사용하여 100℃/10시간동안 수분을 충분히 건조시켰다. 건조된 밀 스케일과 선첨가되는 SrCO<sub>3</sub>는 볼 밀을 사용하여 Sr-페라이트의 화학양론 조성인 6:1 몰비로 혼합하였다 (밀 스케일의 미산화도를 보정함). 산화제 (NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)는 건조된 밀 스케일을 기준으로 0.5, 1 wt%로 볼 밀을 사용하여 혼합하였다. 밀 스케일의 산화도는 밀 스케일을 1200℃/1시간동안 완전 산화시켰을 때의 산화도를 기준으로, 산화온도에서 [(산화 후 무게)-(산화 전 무게)]/(산화 전 무게)의 상대적인 개념으로 측정되었다. 양산산화조건과 유사한 상태를 유지하기 위하여, 산화실험 중 시료가 담긴 도가니의 뚜껑을 사용하여 외부 산소의 공급을 차단하였다. SrCO<sub>3</sub>의 선첨가에 따른 밀 스케일의 산화도는 600℃/1시간의 조건에서 측정되었으며 밀 스케일만을 산화시킨 결과와 비교하였다. 산화제의 첨가에 따른 밀 스케일의 산화도도 600℃/1시

국립상주대학교 신소재공학과  
(경북 상주시 가창동 386,  
Fax: 054-530-5418  
E-mail : tscho@sangju.ac.kr)

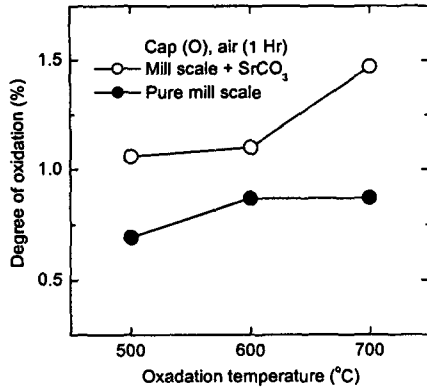


그림 1. 선첨가된 SrCO<sub>3</sub>를 사용한 산화온도에 따른 밀 스케일의 산화도.

Fig. 1. Oxidation of mill scale as a function of temperature by using mill scale pre-added SrCO<sub>3</sub> before oxidation process.

간의 조건에서 측정되었으며 밀 스케일만을 산화시킨 결과와 비교하였다. SrCO<sub>3</sub>의 선첨가 또는 산화제의 첨가 유무에 따른 밀 스케일의 분쇄성의 영향을 볼 밀을 사용하여 분쇄시간에 따른 평균입도를 측정하여 연구하였다. 또한, SrCO<sub>3</sub>의 선첨가 또는 산화제의 첨가 유무에 따른 1230°C/1시간의 소결조건에서 측정된 Sr-페라이트의 자기특성을 비교 분석하였다. 하소조제로는 SiO<sub>2</sub>를 0.25 wt% 일정하게 첨가하였고, 소결조제로는 CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0.75/0.25/0.30 wt% 일정하게 첨가하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 SrCO<sub>3</sub>의 선첨가에 따른 영향

SrCO<sub>3</sub>의 선첨가가 밀 스케일의 산화성과 분쇄성에 미치는 영향을 연구하기 위하여, 밀 스케일을 산화시키기 전에 SrCO<sub>3</sub>를 밀 스케일과 적정한 몰비 (1:6)로 미리 혼합하여 산화공정과 분쇄공정을 수행하였다. 그림 1에는 SrCO<sub>3</sub> 선첨가 유무에 따른 밀 스케일의 산화도를 산화온도에 따라 측정된 결과를 나타내었다. 부원료인 SrCO<sub>3</sub>를 선첨가한 경우의 밀 스케일의 산화도는 SrCO<sub>3</sub>를 선첨가 하지 않은 순수한 밀 스케일의 경우와 비교하여 향상되는 유의한 결과를 나타내었다. 이는 SrCO<sub>3</sub>의 선첨가시 밀 스케일 분말입자의 응집현상을 억제하

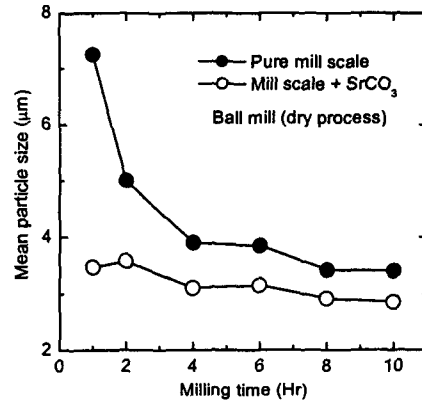


그림 2. 선첨가된 SrCO<sub>3</sub>를 사용한 분쇄시간에 따른 밀 스케일의 평균입도.

Fig. 2. Mean particle size of mill scale as a function of milling time by using mill scale pre-added SrCO<sub>3</sub> before oxidation process.

는 것이 가능하며, 도가니 내에 존재하는 산소가 밀 스케일 시료의 표면뿐만 아니라 시료의 내부까지 확산되는 것이 상대적으로 용이한 결과에 기인하였다. 또한, 산화온도가 500°C에서 700°C로 증가함에 따라 산소의 활성도가 증가하여 밀 스케일의 산화도는 증가하는 결과를 나타내었다.

그림2에는 SrCO<sub>3</sub> 선첨가 유무에 따른 밀 스케일의 분쇄성을 연구하기 위하여, 밀 스케일의 평균입도를 분쇄시간에 따라 측정된 결과를 나타내었다. SrCO<sub>3</sub>를 선첨가한 경우의 밀 스케일의 평균입도는 일정한 조건에서 SrCO<sub>3</sub>를 선첨가 하지 않은 순수한 밀 스케일의 경우와 비교하여 감소하여 분쇄성을 향상시키는 유의한 결과를 나타내었다. 이는 SrCO<sub>3</sub>가 밀 스케일과 비교시 분쇄가 잘 되는 측면도 있지만, SrCO<sub>3</sub>를 선첨가하면 밀 스케일 분말입자끼리의 응집현상을 억제하는 것이 가능하였으며, 산화 후 밀 스케일의 분쇄시 시료의 흐름성(fluidity)이 향상되었기 때문이다.

SrCO<sub>3</sub>의 선첨가가 밀 스케일의 산화성과 분쇄성을 동시에 향상시켰을 때, 이것이 Sr-페라이트 소결자석의 자기특성에 미치는 영향을 조사하였다. SrCO<sub>3</sub>를 첨가하지 않은 경우와 비교하여, SrCO<sub>3</sub>를 선첨가하는 경우 Sr-페라이트 소결자석의 자기특성인 잔류자속밀도는 3555 G에서 3580 G로 약간 향상되었고, 고유보자력도 2700 Oe에서 2765 Oe로

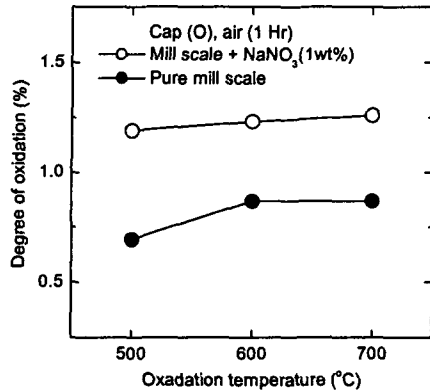


그림 3. 산화제 NaNO<sub>3</sub>를 첨가한 산화온도에 따른 밀 스케일의 산화도.

Fig. 3. Oxidation of mill scale as a function of temperature by using mill scale added NaNO<sub>3</sub> oxidant before oxidation process.

약간 향상되는 유용한 결과를 나타내었다. 그리고 Sr-페라이트 소결자석의 최대자기에너지적도 2.90 MGOe에서 3.10 MGOe로 약간 증가하는 유용한 결과를 나타내었다. 이상의 결과들로부터, 밀 스케일을 활용하여 Sr-페라이트 소결자석을 제조할 때, SrCO<sub>3</sub>를 선첨가하는 방법은 밀 스케일의 산화성이나 분쇄성을 향상시켰으며 Sr-페라이트의 자기특성도 약간 향상키는 유용한 결과를 나타내었다. 그 외에도 SrCO<sub>3</sub>를 선첨가하는 방법은 산화공정시 밀 스케일과 SrCO<sub>3</sub>의 혼합을 유도하여 에너지 효율을 향상시킬 수 있었고, 중국산 SrCO<sub>3</sub>의 입도를 작게 하여 Sr-페라이트화 반응을 활성화시킬 수 있었으며, 분산배합공정을 생략할 수 있는 공정의 단순화를 기대할 수 있는 장점을 나타내었다.

### 3.2 산화제의 첨가에 따른 영향

그림 3에는 산화제인 NaNO<sub>3</sub>의 첨가 유무에 따른 밀 스케일의 산화도를 산화온도에 따라 측정된 결과를 나타내었다. 산화제를 사용하지 않은 순수한 밀 스케일의 경우와 비교하여, NaNO<sub>3</sub> 산화제를 1 wt% 첨가하여 사용하는 경우에 밀 스케일의 산화도가 향상되는 유용한 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 모든 산화온도에서 동일한 결과를 나타내었다. KNO<sub>3</sub> 산화제는 NaNO<sub>3</sub> 산화제와 유사하게 밀 스케일의 산화도를 향상시켰지만, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>

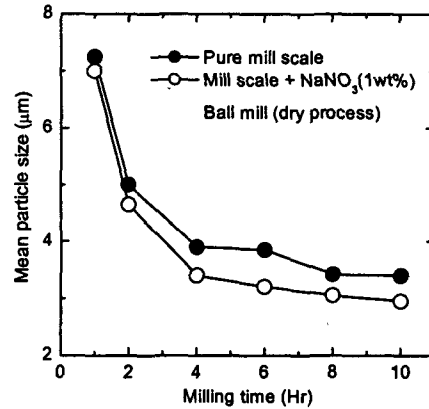


그림 4. 산화제 NaNO<sub>3</sub>를 첨가한 분쇄시간에 따른 밀 스케일의 평균입도.

Fig. 4. Mean particle size of mill scale as a function of milling time by using mill scale added NaNO<sub>3</sub> oxidant before oxidation process.

산화제를 사용하면 밀 스케일의 산화도가 오히려 낮아지는 유익하지 못한 결과를 나타내었다.

그림4에는 산화제 첨가 유무에 따른 밀 스케일의 분쇄성을 연구하기 위하여, 밀 스케일의 평균입도를 분쇄시간에 따라 측정된 결과를 나타내었다. 산화처리된 밀 스케일의 평균 분쇄입도는 분쇄시간이 증가함에 따라 감소하지만, 산화제의 첨가 유무에 따라 다른 경향을 나타내었다. 밀 스케일 자체와 비교하여 산화제를 사용한 경우 분쇄시간이 증가함에 따라 밀 스케일의 평균입도가 감소하는 유용한 결과를 나타내었다. 이는 산화제의 첨가로 조대한 분말을 포함한 모든 밀 스케일 분말의 산화도가 향상되어 분쇄성이 향상된 결과라고 사료된다. 전자현미경으로 분쇄된 밀 스케일의 분말형상을 관찰한 결과, 산화제 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>를 첨가한 경우보다는 NaNO<sub>3</sub>나 KNO<sub>3</sub>를 첨가한 경우에 분쇄 후 조대한 입자가 상대적으로 보이지 않았으며, 밀 스케일의 분말들은 균일하고 작은 값을 나타내는 유용한 결과를 나타내었다.

산화제의 첨가 유무에 따른 밀 스케일을 사용한 Sr-페라이트 소결자석의 자기특성을 측정하였다. 산화제를 사용하지 않은 경우와 비교하여, 산화제 NaNO<sub>3</sub> 또는 KNO<sub>3</sub>를 1 wt% 소량으로 첨가하여 사용하는 경우에 Sr-페라이트 소결자석의 자기특

성은 크게 향상되는 유의한 결과를 나타내었다. 특히, 산화제  $\text{NaNO}_3$ 를 사용한 경우에는 산화제를 사용하지 않은 경우와 비교하여 Sr-페라이트 소결 자석의 잔류자속밀도가 3555 G에서 3805 G로 250 G 크게 증가하였고, 고유보자력이 2730 Oe에서 3240 Oe로 510 Oe 크게 증가하였고, 최대자기에너지적도 2.90 MGOe에서 3.45 MGOe로 크게 증가하는 매우 유용한 결과를 나타내었다. 그러나 산화제  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 를 사용한 경우에는 Sr-페라이트 소결 자석의 자기특성은 잔류자속밀도는 약간 증가하고 고유보자력은 오히려 약간 낮아지는 수준의 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 산화제의 사용에 따른 밀 스케일의 산화성 및 분쇄성의 결과와 밀접한 연관을 나타내었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 밀 스케일의 산화성과 분쇄성을 동시에 향상시켜 Sr-페라이트 소결자석을 제조하는 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 밀 스케일의 산화공정 전에 부원료인  $\text{SrCO}_3$ 을 적정한 물비로 선첨가하면,  $\text{SrCO}_3$ 를 선첨가하지 않은 경우와 비교하여 밀 스케일의 산화성과 분쇄성이 동시에 약간 향상되었으며, Sr-페라이트 소결 자석의 자기특성도 약간 증가하는 유용한 결과를 나타내었다.
- 2) 밀 스케일에  $\text{NaNO}_3$  산화제를 1 wt% 첨가하면, 밀 스케일의 산화성과 분쇄성이 동시에 향상되었으며, Sr-페라이트 소결자석의 자기특성도 크게 증가하는 매우 유용한 결과를 나타내었다. 산화제를 사용하지 않은 경우와 비교하여 Sr-페라이트의 자기특성은 잔류자속밀도가 3555 G에서 3805 G로, 고유보자력이 2730 Oe에서 3240 Oe로, 최대자기에너지적이 2.90 MGOe에서 3.45 MGOe로 크게 증가하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 포항산업과학연구원 (RIST)의 연구비에 의해 수행되었습니다.

#### 참고 문헌

- [1] S. C. Teng, Y. T. Chien, and Y. C. Ko, "Effect of forms of  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  as an additive

on magnetic properties of  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  ferrites", J. Materials Science, Vol. 27(10), pp. 2665-2669, 1992.

- [2] Y. T. Chien and Y. C. Ko, "The effect of silica characterization on the microstructure of  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  ferrites", J. Materials Science, Vol. 25(3), pp. 1711-1714, 1990.