

## Barium Hexaferrite 廢 자석의 再活用

\*朴 仁 龍

大田産業大學校 材料工學科

### Recycling of Waste Barium Hexaferrite Magnets

\*In-Yong Park

Dept. of Materials Engineering Taejon National Univ. of Technology

#### 요 약

등방성 영구자석의 제조과정에서 발생되고 있는 barium hexaferrite 폐 자석으로 소결체를 제조하여 물리적, 자기적 특성을 조사하였다. 소결체는 XRD, XRF, SEM 및 자기적 성질을 측정하였다. 폐 영구자석을 분쇄하고 조립화하여 폐 영구자석 분말 과립과 시판용 과립을 일정비율로 혼합·성형하고 소결하였다. 폐 영구자석 분쇄분말의 함량에 따라 자기적 특성은 점차 감소하지만, 소결 온도 1150~1200°C에서 영구자석으로서 요구되는 자기적 특성을 나타내었다.

주제어 : 폐 영구자석, hexaferrite, 자기적 특성, 재활용

#### ABSTRACT

Magnetic and physical properties of sintered bodies prepared from waste sintered barium hexaferrite magnets which were come from fabrication process of isotropic permanent magnets were investigated. The properties of the sintered bodies were characterized by XRD, XRF, SEM, and BH curve tracer. After the waste permanent magnets were milled and granulated, the granules of the waste permanent magnet powders and the commercial granules were mixed with various proportions, pressed, and sintered. Although the magnetic properties were decreased gradually with the content of waste magnet powder, the magnetic characteristics of the sintered magnets at 1150~1200°C were comparable to those required for isotropic permanent magnets.

**Key words:** Waste permanent magnet, hexaferrite, magnetic property, recycling.

#### 1. 서 론

자성재료(magnetic materials)는 우리의 일상생활에 중요한 역할을 하고 있으며, 전자재료로서의 확고한 위치를 차지하고 있다. 산화물 자성재료는 hard 및 soft ferrite로 구분되며, 1995년 기준으로 전세계 시장에서 hard ferrite가 60% 이상을 차지하고 있다.<sup>1)</sup> 이것은 실용화된 자석 재료 중에서 ferrite 자석의 최대 특징인 cost performance, 즉 가격 대비 자기 에너지가 가장

우수하기 때문이다.

산화물계 영구자석 중 조성이  $BaFe_{12}O_{19}$ 인 barium hexaferrite가 1952년 Philips사<sup>2)</sup>에서 개발된 이래 많은 연구가 행해져 그 특성이 많이 향상되었다. Barium hexaferrite 영구자석은 magnetoplumbite 구조를 갖는 hard ferrite로서 페리자성재료(ferrimagnetic materials) 중의 하나로 실제적 응용 측면에서 매우 중요한 물질 중의 하나이다. Barium hexaferrite의 화학식은  $BaO \cdot nFe_2O_3$ 로도 표현되며, 화학당량 조성(stoichiometric composition)은  $n=6$  이나  $BaO$ 가 더 고용되는 중간화합물(intermediate compound)을 형성한다.<sup>3)</sup> 화학당량

\* 1999년 12월 15일 접수, 2000년 3월 2일 수리

\* E-mail: iypark@hyunam.tnut.ac.kr

조성에서는 소결반응성이 미흡하여 소결온도가 높게 되고 현저한 결정성장을 수반하지 않고 고밀도화를 이루는 것은 곤란하다.<sup>4)</sup> 따라서  $n < 6$ 인 BaO를 과량 첨가함으로써 소결성이 개선될 수 있으며, 그 이유는 과잉의 BaO가 소결촉매로써 작용하는 것으로 간주된다. 따라서 실제로 등방성 소결자석(isotropic sintered magnet)이나 고 보자력의 재질에서는  $n = 5.3 \sim 5.5$ . 고 잔류자속 밀도의 재질에서는  $n$ 이 5.8 부근에서 조성이 선정된다.

Barium hexaferrite magnet는 가격적인 면에서 큰 장점을 가지고 있어 등방성 자석으로는 이 물질로 한정되어지며, 아직까지 세계적으로 많이 생산되고 있는 제품 중의 하나이지만, 성형 및 소성에서 발생하는 불량품의 처리에 어려움을 겪고 있다. 제품생산 시 발생하는 성형불량은 일부 분쇄하여 그대로 사용되고 있으며, 소결 불량품은 분쇄하여 소결 시 수축 조절용으로 원재료에 첨가하여 다소 재사용하고 있지만, 불량품의 많은 발생량에도 불구하고 재활용에 관한 연구가 극히 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 barium hexaferrite magnet를 분쇄하고 하소(calcination)한 후 2차 분쇄와 분급을 통해 미세한 입자를 분리하여 과립을 만들고, 이 분쇄분말 과립과 시판용 과립의 혼합비를 변화시켜 일축 가압 성형에 의해 성형체를 제조하고 소결하여 자기적 특성 및 물리적 특성을 조사하여 재활용 가능성을 검토하고자 하였다.

## 2. 실험방법

등방성 barium hexaferrite magnet의 소결 불량품을 다음과 같은 방법으로 시편을 제조하고 소결체를 얻어 특성을 평가하여 재활용 가능성을 검토하였다. 소결 불량품을 vibratory mill을 사용하여 6시간 분쇄한 후, 분쇄분말을 1000°C에서 1시간 동안 하소하고, 이 하소된 분말을 이온교환수에 분산시켜 2차 분쇄로서 attrition mill(steel vial과 steel ball( $\phi 9.5$  mm))을 사용하여 200 rpm으로 2시간 분쇄하였다. 2차 분쇄된 slurry를 325 mesh(44  $\mu$ m)의 sieve로 분급하여 통과한 미세한 분말만

을 hot plate로 수분을 증발시키고, 120°C의 건조기에서 12시간 이상 충분히 건조하였다.

건조된 분말은 10 wt%의 PVA(polyvinyl alcohol) 수용액을 사용하여 분쇄 분말에 대해 PVA가 1.0 wt%가 되도록 첨가하여 혼합한 후, attrition mill을 사용하여 500 rpm으로 30분간 회전시켜 과립을 제조하였다. 생성된 과립은 sieve를 사용하여 과립 크기가 75~300  $\mu$ m 범위의 입자만 분리하여 120°C 건조기에서 2시간 건조하였다. 건조된 과립을 시판용 과립과 혼합하여 19.5 mm $\Phi$ 의 성형 mold에 8g을 넣고 1.0 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 일축 가압성형을 하였다. 분쇄분말의 과립과 시판용 과립의 혼합비는 무게 비로 5:95, 10:90, 15:85, 20:80 및 분쇄분말 100% 등 5가지 종류로 하였다. 성형체를 고온 전기로에서 10°C/min의 승온속도로 가열하여 600°C에서 1시간 동안 유기물을 burn-out시키고, 10°C/min의 승온 속도로 1150, 1200, 1220, 1250°C까지 승온시킨 후 설정된 소결온도에서 2시간 동안 유지한 후 노냉시켰다.

분쇄하여 얻어진 시료는 X선회절(Philips PW1710, CuK $\alpha$ 선,  $\lambda = 1.54186 \text{ \AA}$ ) 및 형광X선(XRF, Philips PW1400) 분석을 통해 상 및 조성을 분석하였다. 성형체의 얻어진 소결체의 치수를 비교하여 선 수축률과 체적 수축률을 계산하였다. 소결체의 밀도와 기공율은 Archimedes 원리를 이용하여 측정하였으며, 소결체의 자기적 특성은 D.C magnetic hysteresis loop tracer(LDJ Electronic, Inc., Model 5500H Hysteresigraph)로 인가 자장(8 kOe)을 가하여 hysteresis loop를 얻어 측정하였다. 분말 및 소결체의 미세조직은 SEM(Scanning Electron Microscope, JEOL 6400)을 사용하여 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

등방성 barium hexaferrite 소결자석의 제조공정에서 발생하는 소결불량품을 분쇄하여 과립을 제조하고, 이 과립을 시판용 과립에 무게 비를 달리하여 혼합한 후, 압축성형에 의해 성형체를 제조하여 각 온도별로 소결한 후 물

Table 1. Chemical compositions of commercial and waste hard ferrite magnet powders

Composition (wt%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	SrO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Mole ratio of Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BaO
Commercial	83.03	14.36	0.38	0.57	0.19	0.06	5.336
Waste BaM	83.60	14.96	0.25	0.25	0.42	0.15	5.552

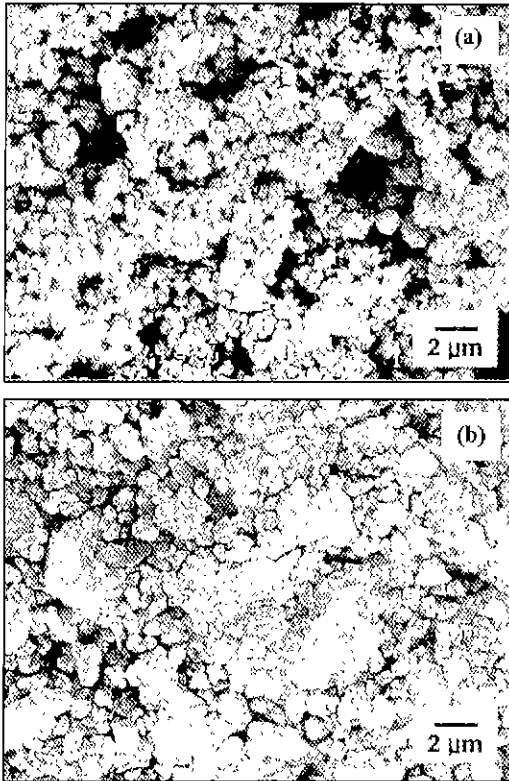


Fig. 1. Scanning electron micrographs of (a) commercial and (b) milled waste barium hexaferrite powders.

리적, 자기적 특성을 측정된 결과는 다음과 같다.

XRF에 의한 성분분석결과를 Table 1에 나타낸다. Attrition mill에 의해 분쇄한 소결자석 분말의  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BaO}$  몰 비가  $n=5.552$ 로 시판용 시료의  $n=5.336$ 에 비해 철분 함량이 다소 증가하였는데, 이는 분쇄과정 중에 mill의 vial과 media로부터 철분의 혼입에 의한 것으로 추정된다. 분쇄 분말의 X선 회절분석결과, 전형적인 magnetoplumbite 구조인  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  단상으로 확인되었고, 측정된 성분비가 barium hexaferrite 단상 영역의 조성이므로 폐 자석의 분쇄분말을 성분 조정 없이 사용하였다.

Fig. 1에 시판용 및 분쇄분말의 SEM 사진을 나타낸다. 시판용 과립의 barium ferrite 결정입자 크기는  $1\mu\text{m}$  정도의 입자들도 관찰되지만, 대부분  $0.5\mu\text{m}$  정도의 매우 미세한 submicrometer 크기의 입자들로 구성되어 있었다. 반면 본 연구에서 소결불량품의 분쇄분말은 큰 입자는  $2\sim 3\mu\text{m}$  이지만, 대부분  $1\mu\text{m}$  전후로 시판용 과

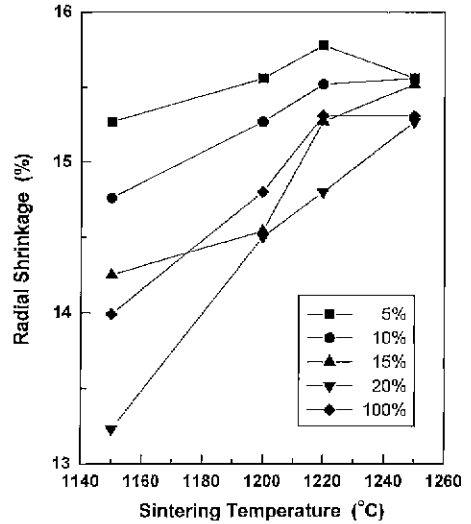


Fig. 2. Plots of radial shrinkage vs. sintering temperature for powder compacts prepared with various ratios of milled waste magnets.

립을 구성하고 있는 입자에 비해 다소 큰 입자 크기를 나타냈다.

성형체와 소결체의 지름방향의 치수로부터 계산한 수축률을 Fig. 2에 나타낸다. 지름방향의 수축률은 소결온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이며,  $1150^\circ\text{C}$ 에서는 분쇄분말의 함량이 증가할수록 수축률이 낮으나 소결온도에 따른 수축률의 증가속도가 크고,  $1220\sim 1250^\circ\text{C}$  사이에서는 둔화되는 경향을 보였다. 또한 소결온도가 증가함에 따라 분쇄분말의 함량에 따른 지름수축률의 차이가 줄어들어 소결온도  $1250^\circ\text{C}$ 에서는  $15.0\sim 15.5\%$  정도로 그 차이는 크지 않았다. 분쇄분말이 20 wt%가 포함된 소결체의 수축률이 가장 낮은 값을 갖고 소결온도에 따라 계속적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 일반적으로 등방성 barium ferrite 제조 시 수축률은 약 15% 정도로 조절되고 있다. 따라서 지름방향의 수축률로 비교해 볼 때, 수축률 제어 측면에서는 수축률 변화가 작은 5~10 wt%의 분쇄분말 과립의 첨가 비율이 낮은 경우가 적당할 것으로 사료된다.

Fig. 3은 소결온도에 따른 소결체의 부피 수축률을 나타낸 것으로 지름 방향의 수축률과 같이 소결온도 증가에 따라 수축률이 증가하는 경향을 나타내고 있다. 각 소결온도에서 분쇄분말의 함량이 증가함에 따라 수축률은 낮은 값을 나타내며, 분쇄분말의 함량이 5~20 wt%까지는 분쇄분말 첨가량이 증가함에 따라 일정한 차로

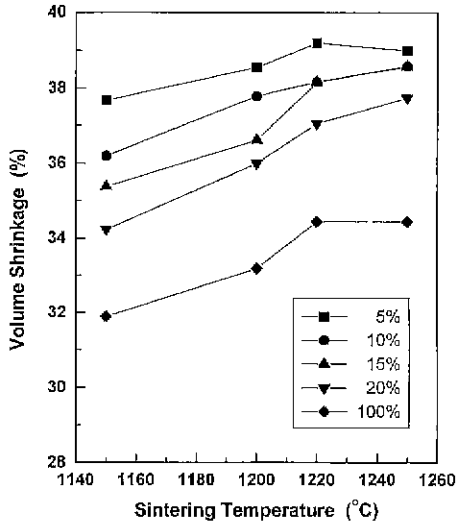


Fig. 3. Plots of volume shrinkage vs. sintering temperature for powder compacts prepared with various ratios of milled waste magnets.

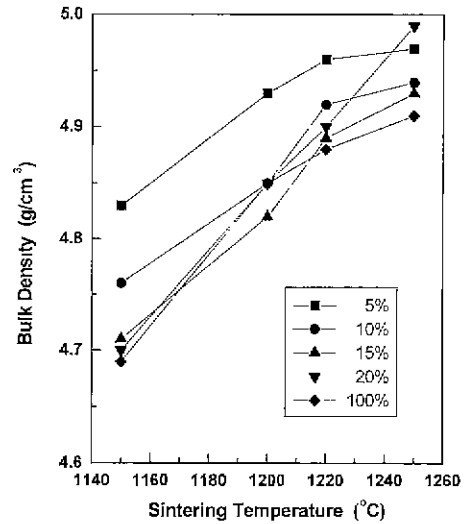


Fig. 4. Plots of bulk density vs. sintering temperature for powder compacts prepared with various ratios of milled waste magnets.

감소하고 있으며, 소결온도에 따른 수축률 증가율은 분쇄분말 첨가량에 비례하여 증가하였다. 분쇄분말 100 wt%의 소결체는 소결온도에 따른 부피 수축률은 다른 조성에 비해 2% 이상 떨어지는 현상을 보이고 있다 즉 Fig. 2의 지름수축률 결과에서 순수한 분쇄분말의 소결체(100 wt%)가 20 wt% 함유한 소결체에 비해 보다 높은 수축률을 나타냈으나, Fig. 3의 부피수축률은 분쇄분말의 함량 변화에 따라 감소하는 경향을 보이고 있는데, 그 이유는 분쇄분말의 함량이 5~20 wt%까지는 두께 방향의 수축률이 소결온도에 따라 약간 증가하는 경향을 나타내지만, 13% 전후로 거의 같은 값을 갖는 반면 100 wt%의 소결체의 경우는 8% 정도로 다른 조성의 소결체에 비해 4~5% 정도 낮은 수축률은 나타냈기 때문에 부피수축률이 전반적으로 2% 이상의 차이가 발생하였다.

각 분쇄분말 과립의 첨가량을 달리한 조성의 시편들에 대하여 소결온도에 따른 밀도의 측정값을 Fig. 4에 나타낸다. 소결온도가 증가할수록 치밀화(densification)가 진행되어 소결밀도가 향상되었는데, 1220°C부터는 소결속도가 둔화되는 경향을 관찰할 수 있었다. 분쇄분말 첨가량이 100 wt% 소결체의 경우 Fig. 3의 부피수축률이 낮음에도 불구하고 다른 조성의 시편들과 비슷한 밀도를 갖는 이유는 같은 무게의 과립을 사용하였지만 성형체의 부피가 다른 조성 시편에 비해 6% 정도 높은 성형

밀도를 나타냈기 때문이다. 이와 같은 결과는 시편용 과립에 비해 본 연구에서 제조한 과립의 강도가 보다 낮아 성형과정 중에 파괴되어 과립들 사이의 큰 기공을 채워 성형밀도가 향상되었기 때문이라 사료된다.<sup>5)</sup> 소결체의 밀도는 1200°C 이상에서 모든 조성이 4.8 g/cm<sup>3</sup> 이상을 나타냈다.

소결온도 변화에 따른 소결시편 파단면의 미세조직의 SEM 사진을 Fig. 5에 나타낸다. 분쇄분말의 함량이 5~20 wt%의 소결체들은 유사한 미세구조를 나타냈다. 분쇄분말 과립의 경우는 대체적으로 입자가 다소 크지만, 미세구조의 변화는 분쇄분말 과립의 첨가량보다는 소결온도에 따라 큰 차이를 보이고 있다. 특히 시편용 과립이 인접한 과립과 과립 사이에는 큰 기공이 존재하였다. 이 이유는 시편용 과립의 강도가 너무 강하여 압축성형단계에서 과립이 파괴되지 않아 과립의 파괴에 따른 과립간의 기공을 매우지 못하였기 때문이라 생각된다.<sup>5)</sup> 소결온도 1150°C의 시편들에는 2~4 μm의 큰 입자들도 다소 존재하지만, 대부분은 1 μm 전후로 Fig. 1의 원료 분말에 비해서는 다소 결정입자가 성장하였다. 소결온도 1200°C의 시편들에서는 1150°C의 것과 비교하여 대부분의 결정입자들은 성장이 거의 일어나지 않은 반면에 분쇄분말 100 wt% 소결체의 경우는 부분적으로 10~15 μm의 거대 입자로 이상립성장(irregular or exaggerated grain growth)이 관찰되었다. 이러한 거

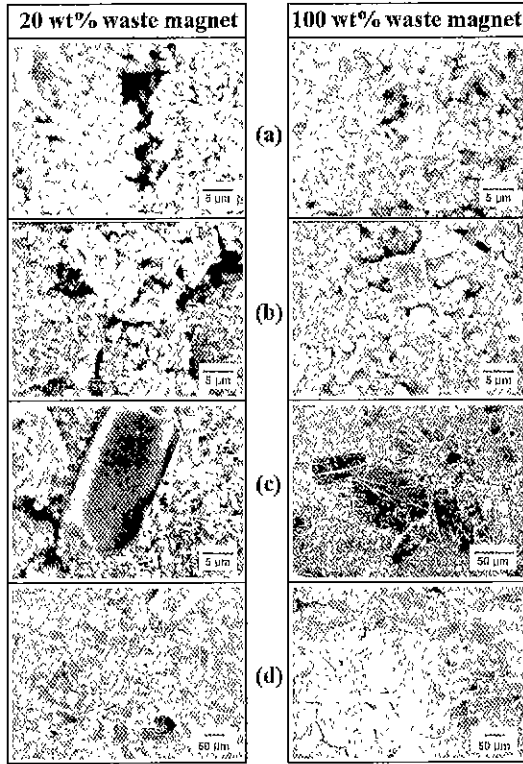


Fig. 5. SEM micrographs of the fracture surfaces of the sintered bodies with 20 wt% waste magnet powder mixtures and 100 wt% waste magnet powders : (a) 1150°C (b) 1200°C. (c) 1220°C and (d) 1250°C.

대 입자의 존재는 소결자석의 자기적 특성, 특히 보자력의 저하를 초래하게 된다.<sup>6,7)</sup> 소결온도 1220°C의 시편에서는 입자성장이 더욱 진행되어 1 μm 전후의 미세한 입자가 대부분이지만, 거대입자의 경우는 1200°C에 비해 더욱 성장하여 25~30 μm의 입자들이 관찰되었다. 특히 분쇄분말 100 wt% 소결체에는 수십~백 μm 정도의 거대 입자 수가 현저히 증가되었다. 소결온도

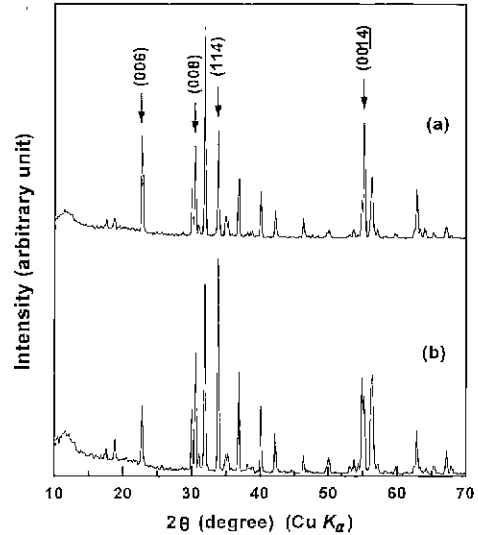


Fig. 6. XRD patterns on the magnet surfaces prepared from (a) 20 wt% waste magnet powder mixtures and (b) 100 wt% waste magnet powders (sintered at 1250°C).

1250°C에서는 모든 조성의 시편 표면에 광택이 나는 입자들로 덮여 있으며, 파단면의 미세조직은 과소결에 의해 100 μm 전후의 이상립성장된 큰 입자들이 거의 대부분을 차지하고 있다. 또한 거대 입자의 파단면에는 수 μm 크기의 폐기공(closed pore)이 많이 관찰되었는데, 이것은 입자의 성장속도가 기공의 이동속도 보다 빠른 경우에 기공이 입자 내에 포함되는 현상이다. 따라서 본 연구의 제조조건 하에서 소결온도 1250°C는 과도한 입자성장으로 자기적 특성이 현저히 저하될 것이다.

Fig. 6은 이상립성장된 1250°C 소결체 표면의 XRD 분석 결과를 나타낸다. 20 wt% 분쇄분말의 소결체의 XRD 회절 peak 중 특히 (006), (008), (0014) 등 (00*l*) 면의 회절강도가 분쇄분말 및 JCPDS Card No. 27-1029에 비해 매우 강하게 나타났으며, 이는 c축으로의 성장속도보다 a축으로의 성장속도가 커서 c면이 매우 발달한

Table 2. Magnetic characteristics of isotropic barium hexaferrites for permanent magnets

Remanent flux density $B_r$	Coercive force $H_c$	Maximum magnetic energy density $(BH)_{max}$	Density	Ref
kG	Oe	MGOe	$g/cm^3$	
2.0~2.3	1600~1900	0.8~1.1	4.8	8, 9
2.2~2.4	1800~2000	1.0~1.3	4.6~5.0	4
>2.2	>1900	>1.1		10

것으로 SEM 분석결과와 판상 조직과 비교해 볼 때 거대한 이상입자성장이 c축에 수직인 방향으로 일어나 자기적 특성의 현저한 저하가 일어날 것으로 예측된다. 또한 100 wt% 분쇄분말의 소결체는 (006), (008), (0014) 등 (00*l*) 면 외에 (114) 면도 매우 발달되어 있다는 것이 확인되었다

영구자석에서 자기적 성질로는 잔류자속밀도(remanent flux density, Br), 보자력(coercive force, Hc), 최대에너지곱(maximum magnetic energy density, (BH)<sub>max</sub>) 등이 실용상 중요한 값으로 자석이 외부에 만드는 개자속량의 기준이 된다. 영구 자석용 재료 중에서 등방성 barium ferrite의 자기적 특성 기준은 다소 차이를 보이고 있으며, 이들의 특성 값들을 Table 2에 나타낸다.

국내 K사에서 현재 생산되고 있는 등방성 barium ferrite 제품의 자기적 특성은  $B_r=2403$  G,  $H_c=2035$  Oe,  $(BH)_{max}=1.259$  MGOe이었다. 이 자기적 특성 값은 KS 및 JIS 규격의 기준 이상의 값을 나타내고 있다. 따라서 본 연구에서 얻어진 자기적 특성 결과들은 KS, JIS 및 K사의 값과 비교하였다.

Fig. 7은 소결온도에 따른 잔류자속밀도를 나타낸다. 잔류자속밀도는 소결체의 밀도가 높을수록 증가한다고 보고되어 있다.<sup>4)</sup> Fig. 4의 소결체 밀도 측정결과를 소결온도가 증가함에 따라 계속 증가하는 경향을 나타냈으며, 1150~1200°C에서 소결밀도의 증가에 따라 잔류

자속밀도가 증가했으나 그 이상의 소결온도에서는 소결온도가 증가함에 따라 급격한 감소 경향을 나타냈다. 따라서 이는 단순히 소결밀도의 증가만으로는 설명이 곤란하며, SEM 결과와 함께 유추해볼 때 거대한 결정입자의 성장과도 무관하지 않으리라 사료된다. Yasuhara와 Asano<sup>11)</sup>는 n=5.4 조성의 BaCO<sub>3</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 혼합물을 소성하여 자기적 특성과 밀도를 측정하였다. 이 혼합물은 800°C 부근부터 barium ferrite가 생성되기 시작하여 소성온도 증가에 따라 소결밀도가 1300°C까지 계속 증가하지만, 잔류자속밀도는 1250°C까지 증가하고 1300°C에서는 급격히 저하하는 이유를 판상의 결정이 생기기 때문이라고 보고하고 있다. 박<sup>12)</sup>은 소결온도가 높을 때 잔류자속밀도 및 보자력의 저하 원인을 판상 결정보다는 새로운 상의 생성으로 인해 일어났다고 해석하고 있다. 그러나 새로운 상으로 판단된 peak들이 본 연구의 XRD 결과의 (00*l*)면의 위치와 일치하는 것으로 보아 박<sup>12)</sup>의 해석은 옳지 않다고 판단된다. 따라서 Fig. 5의 SEM 사진과 Fig. 6의 XRD 결과를 종합적으로 고려해 볼 때 1220°C 이상에서 자기적 특성의 저하 원인은 a축 방향의 성장속도가 c축 방향에 비해 훨씬 커서 생긴 거대한 판상 결정에 의해 생기는 반자장 때문에 잔류자속밀도가 현저히 저하되었을 것이라 사료된다. 1150~1200°C에서는 폐영구자석 분쇄분말의 첨가량이 증가할수록 B<sub>r</sub>값이 대체적으로 다소 낮

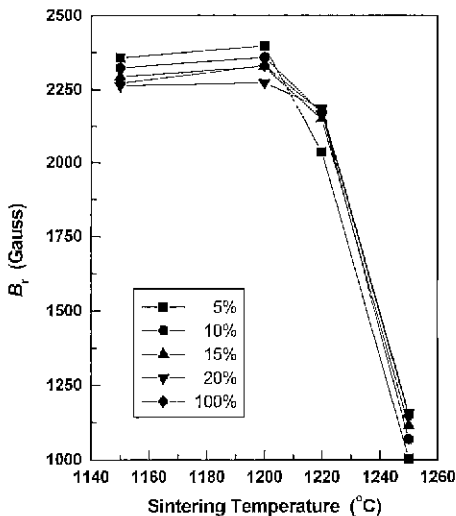


Fig. 7. Plots of remanent flux density vs. sintering temperature for powder compacts prepared with various ratios of milled waste magnets.

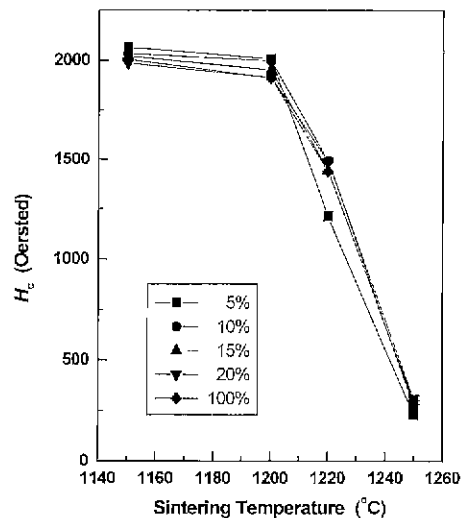


Fig. 8. Plots of coercive force vs. sintering temperature for powder compacts prepared with various ratios of milled waste magnets.

은 값을 보여주고 있다. 본 실험 조건에서는 1150~1220°C 범위에서는 Br값이 2037~2397 G로써 KS 및 JIS 규격의 하한 값을 모두 만족하고 있다는 것이 확인되었다. 그러나 K사의 제품과 비교했을 때, 85~99%를 나타내지만, 1200°C 이하에서는 94% 이상의 값이 얻어져 잔류자속밀도는 상당히 우수한 결과가 얻어졌다. 소결온도가 1220°C 이상에서는 잔류자속밀도가 급격히 저하되어 1250°C에서는 모든 조성의 시료가 K사의 시편에 대하여 50% 이하의 값을 나타냈다.

소결온도 및 분쇄분말의 첨가량에 따른 보자력의 측정결과를 Fig. 8에 나타낸다. 보자력은 1150~1200°C에서는 소결온도 증가에 따라 약간 감소하는 경향을 보이며, 그 이상의 소결온도 조건에서는 급격한 감소를 보이고 있다. 일반적으로 소결자석은 입자의 크기가 단자구 크기 정도일 때 가장 높은 보자력을 가지며, 입자 크기가 증가함에 따라 보자력이 감소한다.<sup>6,7)</sup> 즉 소결온도의 증가에 따른 보자력의 감소는 특히 1220°C 이상에서 나타나는 이상입자성장이 현저히 진행되어 급격한 감소가 일어났다고 여겨진다. 따라서 보자력 측정결과를 Fig. 5의 소결온도에 따른 미세조직의 관찰결과와 잘 일치하고 있다. 분쇄분말의 첨가량에 따라 보자력이 감소되는 현상은 시판용 과립의 입자에 비해 입자 크기가 큰 분쇄분말의 혼합량이 높아지기 때문일 것이다. 1150~1200°C에서는 모든 시편의 보자력이 1900 Oe

이상을 나타내어 KS 및 JIS 규격의 상한을 상회하는 값을 나타냈으며, 한편 K사의 제품에 비해서는 94~100%로 높은 값을 나타내고 있다. 따라서 고 보자력을 위한 소결온도는 1150~1200°C 범위가 적당하다고 사료된다

Fig. 9는 분쇄물의 첨가량을 달리한 시편을 각 온도에서 소결한 시편들의 최대에너지공을 나타낸 것으로 분쇄물의 첨가량이 증가할수록 감소하며, 소결온도에 따른 변화는 1150~1200°C에서는 약간 감소하지만 1220°C부터는 급격히 감소하는 경향을 보여주었다. 최대에너지공은 잔류자속밀도와 보자력의 값에 따라 변하며, 일반적으로 잔류자속밀도가 최대가 되는 온도와 보자력이 최대가 되는 온도가 다르므로 그 중간의 온도에서 가장 큰 최대에너지공을 갖는다. 그러나 본 연구 결과에서는 소결온도에 따른 최대에너지공은 보자력의 변화 경향과 거의 비슷한 결과를 보여주고 있다. 소결온도 1150~1200°C에서는 최대에너지공의 값이 1.14 MGOe 이상으로 모든 조성에서 KS 및 JIS 규격의 상한 값 이상을 가지고 있으며, K사의 값에 비해서는 90% 이상을 나타내었다. 따라서  $(BH)_{max}$  값으로 볼 때 소결조건 1150~1200°C에서 2시간 소결한 시편들은 조성에 관계없이 영구자석으로써 요구되는 자기적 특성을 만족하고 있다.

#### 4. 결 론

등방성 barium hexaferrite의 제조공정에서 발생하는 소결불량품을 분쇄·과립화하여 시판용 과립과 여러 가지 비율로 혼합한 후 소결체를 제조하고 물리적 특성 및 자기적 특성을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다 등방성 소결자석에서 요구되는 수축률 제어를 위해서는 분쇄분말을 10 wt% 이하로 혼합하는 것이 바람직하다. 분쇄분말의 모든 조성에서 자기적 특성을 만족하기 위해서는 1150~1200°C에서 2시간 소결하는 것이 바람직하며, 소결온도 1220°C 이상에서 자기적 특성의 현저한 저하는 판상 결정의 성장에 의한 것이다. 이상의 모든 성질을 종합해 볼 때, 본 연구의 실험조건 하에서는 분쇄분말의 함량이 5~10 wt%, 소결온도 1200°C, 2시간이 최적조건이라 사료된다.

#### 감사의 글

본 연구는 1997년도 대전산업대학교 학술연구비 지

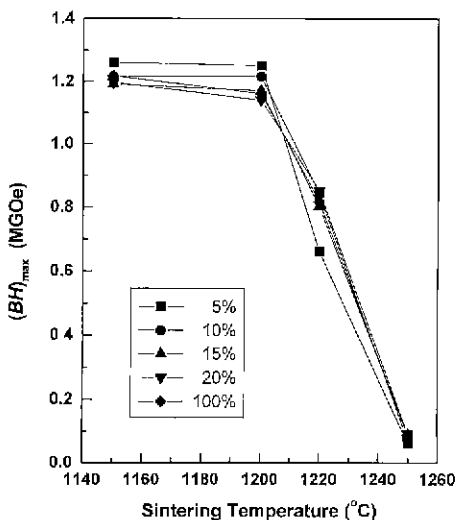


Fig. 9. Plots of maximum magnetic energy density vs. sintering temperature for powder compacts prepared with various ratios of milled waste magnets.

원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

- 1 R.E. Schwanke. "Iron Oxides for Hard & Soft Ferrite Production-An Overview", in "Assessing the Business Opportunities, Markets and Technologies for Iron Oxides for Hard/Soft Ferrites", Gotham/Intertech's 6th Iron Oxide Business Development Conference, June 18-20, Pennsylvania, USA (1996).
- 2 J.J. Went, G.W. Rathenau, E.W. Gorter, and G.W. van Oosterhout: "Ferroxdure, A Class of Permanent Magnetic Materials", Philips Tech. Rev., 13(7), 194-208 (1952).
- 3 E.M. Levin, C.R. Robbins and H.F. McMurdie: "Phase Diagrams for Ceramists", The Amer. Ceram. Soc., Ed. by M.K. Reser, 4th Ed., Vol 1, p. 97. Ohio, USA (1979).
- 4 平賀太郎, 奥谷克伸, 尾島輝彦: "フェライト", Ch. 5, pp. 125-150, 丸善株式会社 東京, 日本 (1986).
- 5 I.S. Reed: "Introduction to the Principles of Ceramic Processing", Ch. 20, Wiley Interscience, NY, USA (1998).
- 6 K.J. Sixtus, K.J. Kronenberg and R.K. Tenzer: "Investigations on Barium Ferrite Magnets", J. Appl. Phys., 27(9), 1051-1057 (1956).
- 7 C.R. Barrett, W.D. Nix and A.S. Tetelman: "The Principles of Engineering Materials", Ch. 14, pp. 501-502, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, USA (1973).
- 8 KS C 2505: "영구 자석용 재료".
- 9 JIS C 2502: "永久磁石材料".
- 10 G. Heimeke and J.D. Nye: "Ferrite Permanent Magnets from Prefabricated Powders", Powder Metallurgy International, 5(1), 728-733 (1973).
- 11 安原吉郎, 淺野皓一: "FXD磁石の研究", 住友金屬, 10(4), 231-240 (1958).
- 12 박병학: "등방성 바리움 웨라이트 자석의 성질에 미치는 소결온도 및 시간의 영향", KAIST 석사학위논문 (1975).



朴仁龍

- 1990년 일본 와세다대학 응용화학공학과 공학박사
- 현재 대전산업대학교 재료공학과 부교수