

Magnetite 粉末의 製造

이호상 · 金圭鎮

東部技術院 素材研究所

Making Process for Magnetite Powder

Ho-Sang Lee and Kyu-Jin Kim

Materials Research Institute, Dongbu Research Council, Taejon, Korea

요 약

본 연구에서는 자성일성분용 흑색 토너의 자성체인 마그네타이트의 새로운 제조방법에 대해 연구를 하였다. 기존의 습식법과는 달리 건식법이라 할 수 있는 분무배소법을 이용하여 마그네타이트를 제조하였다. 이때 제조조건을 달리하며 제조된 마그네타이트 분말의 특성을 수입제인 TMB 125와 비교하였다. 질소 분위기하에서 염화제일철과 염화제이철 수용액의 혼합비를 7:3~3:7까지 변화시켜 가면서 제조했을 때 100% 마그네타이트 상을 관찰할 수 있었고, 염화제일철의 농도가 그보다 크면 FeO의 양이 많아지고, 염화제이철의 농도가 크면 γ -Fe₂O₃의 양이 많아졌다. 두 염화철의 혼합비가 5:5일 때, 분무배소법에 의해 제조된 마그네타이트의 보자력은 110~130 Oe, 포화자화는 80~85 emu/g이었다. 입자의 형태는 불규칙한 구형에 가깝고 입자의 평균크기는 0.3~0.5 μ m로 토너용 자성재료로서 매우 적합한 특성을 나타냈다.

ABSTRACT

In this study, the new processing method to produce magnetite for mono-component black toner was studied using spray roaster. The produced magnetite is compared with TMB125 made by Magnox, USA. When the weight ratio of the ferrous chloride and the ferric chloride is varied from 3 : 7~7 : 3 under N₂ atmosphere, the 100% major phase of magnetite is obtained. However, when the content of the ferrous chloride is higher than 70wt%, the content of FeO is increased. The phase of γ -Fe₂O₃ is shown in the range of over 70wt% of the ferric chloride. The magnetite produced by spray roasting has a saturation magnetization of 80~85 emu/g and a coercivity of 110~130 Oe. The shape of the particle is irregular sphere and the size of the magnetite is the range of 0.3~0.5 μ m. It is shown that the magnetite made by spray roasting is enough to apply to the magnetic material of toner.

1. 서 론

정보화시대에 접어들면서 컴퓨터의 활성화와 더불어 주변기기인 프린터 및 복사기등의 보급율이 급속한 증가를 보이고 있다. 이러한 기록매체의 저변확대는 기록용 재료의 중요성을 대변하고 있으며, 그 어느 때보다 강조되고 질적 및 양적인 면에서 급진장을 하고 있다.¹⁾

한편, 국내 대기업체가 프린터 및 복사기 등에 대한 설비투자 및 연구개발을 지속적으로 연구하여 왔으나 표시기록재료에 대한 연구는 미미한 실정이다. 레이저 프린터나 복사기, 팩시밀리 등의 보급에 말미암은 토너

와 같은 기록재료에 대한 수요증가는 선진업체들이 그들의 아성을 더욱 공고히 하게 만드는 계기가 되고 있다. 최근 국내에서 토너를 자체 생산하는 업체가 있기는 하지만 아직 저급수준에 머물고 있으며, 그나마 원료비 비중면에서 30~50 wt%에 달하는 magnetite(Fe₃O₄)의 경우는 전량수입에 의존해오고 있으며, 토너의 국내 수요가 년 평균 22%의 성장을 보이고 있어서 기본 소재에 대한 국산화가 시급한 실정이다.

Magnetite는 프린터 및 복사기 등에 사용되는 흑색 자성토너의 핵심소재로 사용되고 있으며, magnetite의 품질특성이 최종제품인 토너의 대전특성에 결정적 역

Table 1. Magnetite분말의 용도별 요구특성

용도	요구특성
토너용(자성 일성분계)	고지속밀도 적절한 보자력 적정 입도 및 형상
안료용(흑색), 화장품	적정 입도 균일한 색상

활을 한다. 이외에도 magnetite 자체가 지니고 있는 고유의 색상을 이용하여 흑색 안료 및 화장품 등에 사용되고 있으며, 용도별 요구특성을 Table 1 에 나타내었다.

본 연구에서는 종전방법(습식법)에 비해 제조공정이 단순하고 제조원가가 저렴한 분무배소법에 의해 magnetite 분말의 제조가능성에 대해 기술하고자 한다.

2. 이론적 배경

Magnetite 분말의 제조법은 크게 건식법과 습식법으로 구분된다. 세계적으로 토너 및 안료용 magnetite 분말의 대부분은 습식법에 의해 제조되고 있으며, 일부 건식법에 의해서도 소량 생산되고 있다. Fig. 1 에 이에 대한 제조공정도를 나타내었다.

습식법은 황화철이나 염화철을 기본원료로 하여 용해한 후, 용액을 일칼리화 반응시켜 출발물질로서 수산화철을 제조하여, 이를 가열, 탈수, 건조하여 magnetite를 제조한다.^{2,4)}

필요에 따라서는 수산화철을 소성하여 적색산화철을

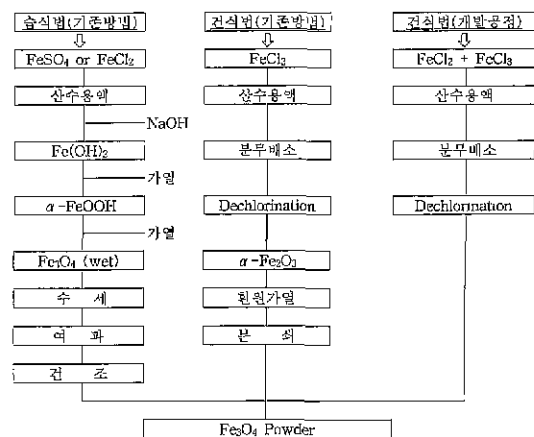


Fig. 1. Magnetite 분말의 제조공정

제조할 수도 있다.⁵⁾ 대부분의 산화철 분말의 전문업체가 채택하고 있는 방법으로써, 목적자체가 고급 산화철의 제조가 목적이므로 산화철의 품질특성이 우수한 반면, 공정자체가 복잡하여 제조원가가 고가라는 단점을 지니고 있다.

건식법은 일반적으로 철강업체에서 열연코일의 산세 후 발생하는 폐산액에서 염산화수의 자원리사이클링 측면에서 부산하는 적색산화철을 출발원료로 하는 방법이다 이 방법은 저가의 산화철을 기본원료로 하기 때문에 제조원가는 습식법에 비해 낮지만, 고온에서 환원처리를 장시간 해주어야 하고 이로 인해 입자가 조대해져 분쇄공정이 추가로 필요하며, 또한 입자형상의 제어가 어렵다는 단점을 지니고 있다.

세 번째 방식은 본 연구에서 개발한 공정으로서, 기본방식은 종전의 건식법을 채택하였지만 분무배소시 용액조성 및 배소분위기를 정밀제어하여 직접 magnetite분말을 제조한다는 점에서 차이가 난다. 본 방식은 종전의 건식법대비 환원처리 및 분쇄공정이 생략된다는 커다란 장점을 지니고 있다. 또한 배소조건을 달리함에 따라 입자크기를 조정하는 것도 어느 정도 가능하다.

3. 실험방법

Fig. 2 는 본 실험공정의 개략적 모식도를 나타낸 것

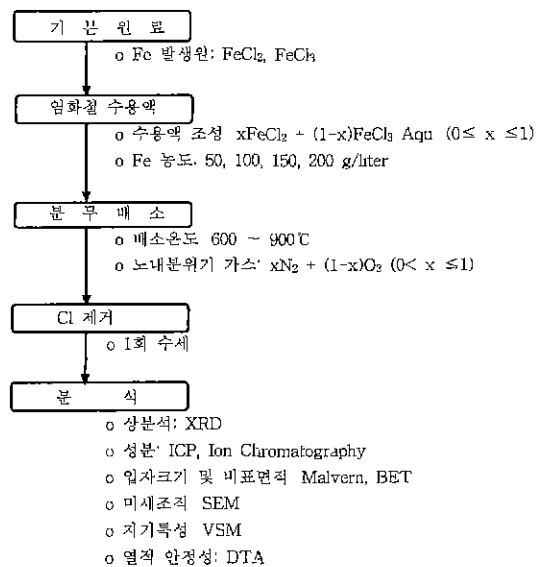


Fig. 2. 실험공정의 모식도

이다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1. FeCl₂/FeCl₃ 용액의 분무배소

Fig. 3 은 용액중 Fe함량이 100 g/liter가 함유되어 있는 FeCl₂수용액을 N₂ 가스 분위기하에서 100°C의 간격으로 배소온도를 달리하여 분무배소하여 cyclone에서 포집한 산화철 분말에 대한 X선 회절패턴을 나타낸 것이다. 750°C이하의 온도에서는 spinel구조의 magnetite상이 주상을 나타내고 있지만 입방구조의 FeO상이 600~750°C 온도영역에서 미량 생성되고 있음을 알 수 있다. 배소온도가 800°C에 달하면, 적색의 α-Fe₂O₃상이 생성되기 시작하여 900°C에서는 magnetite상과 더불어 주상을 형성한다

Fig. 3 에서 나타난 바와 같이 비활성 가스 분위기하에서 노내조건의 변경에 의해서는 magnetite 단상의 제조가 불가능하였고 미량의 FeO상의 생성이 불가피하였다. 이를 해결하기 위하여 N₂ 가스 분위기를 일부 산소로 대체하여 실험을 행하였다. 그 결과, 800°C의 배소온도하에서 1%의 산소대체에 의해서도 FeO상은 전혀 생성되지 않았지만, 반면에 α-Fe₂O₃상의 생성비율이 급격히 증가하였다. 10%정도 산소로

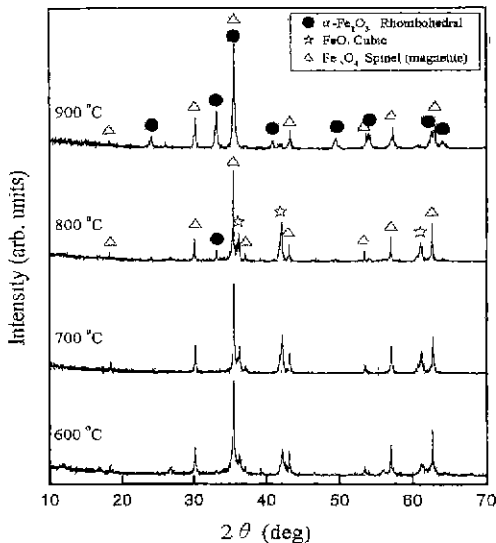


Fig. 3. FeCl₂ 용액(100 g. Fe/liter)을 N₂ 가스 분위기하에서 배소온도를 달리하여 분무배소시켜 제조한 산화철 분말의 XRD 패턴

대체한 경우에서는 100% α-Fe₂O₃상의 체적분율을 나타내었다.

N₂ 가스 분위기하에서 분무배소법에 의해서는 단상의 magnetite상의 제조가 불가능하였으므로 용액중 2가의 FeCl₂를 3가의 FeCl₃로 치환하여 실험을 행하였다.

Fig. 4 는 Fe²⁺/Fe³⁺함량을 달리한 염화철 수용액을 750°C의 일정 배소온도 및 N₂ 가스 분위기하에서 분무배소하여 제조한 분말에 대한 XRD 패턴을 나타낸 것이다. Fe성분중 Fe³⁺의 함량이 점차 증가함에 따라 FeO상의 체적분율이 점차 감소하였고, 30%가 넘어서면 단상의 magnetite상이 생성됨을 관찰할 수가 있다. 한편, 80%를 넘어서면 γ-Fe₂O₃상의 체적분율이 급격히 증가하며, 이때 FeO상은 생성되지 않는다. 이는 Fe³⁺가 Fe²⁺에 비해 산화원인 H₂O에 활성적이라는 것을 의미한다.

따라서 N₂ 가스 분위기하에서 magnetite상의 단상이 존재하는 영역은 수용액의 Fe 성분중 Fe³⁺의 구성비가 30~70%내에서만 가능하다. 한편 배소로내의 분위기는 N₂ 가스이외의 비활성 가스 분위기하에서도 동일한 결과가 나올 수 있다.

4.2. 미세조직 및 물리적 특성

분말의 형상은 용도에 따라 매우 중요하다. 특히 토

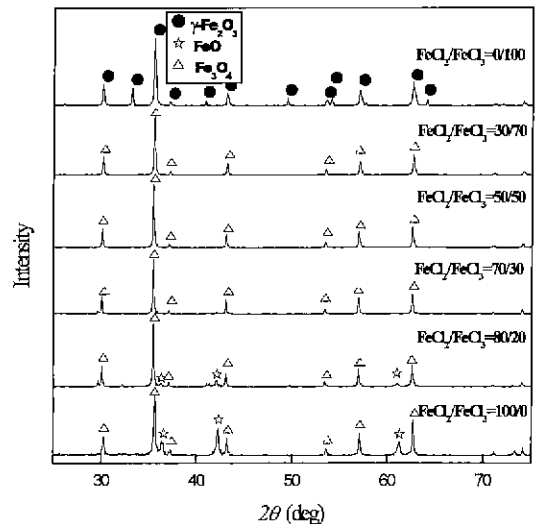


Fig. 4. N₂ 가스 분위기의 일정 배소온도하에서(750°C) 용액중 FeCl₂/FeCl₃ 함량을 달리하여 제조한 산화철분말의 XRD 패턴

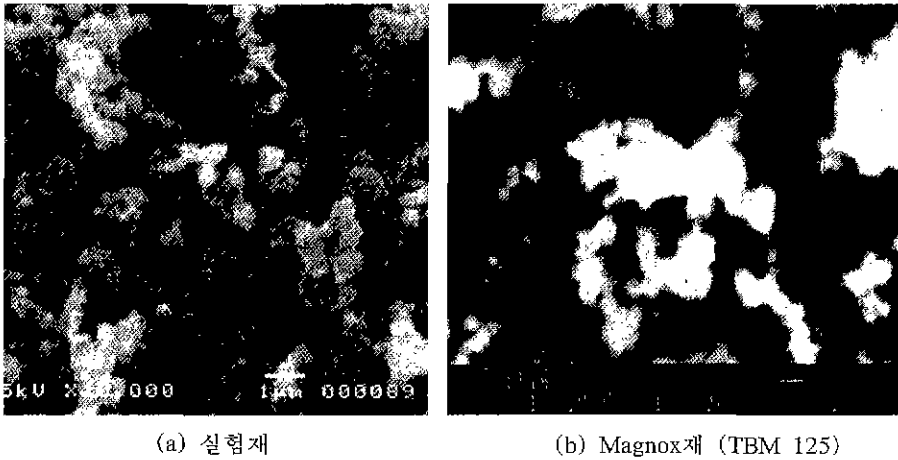


Fig. 5. 미세조직(SEM) 비교

너에 적용하기 위해서는 균일입도 및 가급적 구형의 형상이 요구된다.

Fig. 5 는 Magnox제(TMB 125)와 분무배소법에 의해 제조한 분말에 대한 전자현미경(SEM) 사진을 나타낸 것이다. TMB 125의 분말은 구형이며 0.3~0.5 μm 의 균일한 입도분포를 나타내고 있다. 반면, 분무법에 의해 제조한 분말은 입도분포가 0.1~3.0 μm 의 넓은 분포를

하고 있으나 구형에 가까운 형상을 하고 있다. 수 μm 이상의 조대한 입자가 상당수 관찰되지만, 이러한 입지는 기계적 마찰에 의해 쉽게 분쇄된다.

Fig. 6 은 수입제와 자체 제조한 산화철 분말에 대해 VSM(LDJ 9500)을 이용하여 H=5,000 Oe의 자장을 걸어 측정된 자기적 이력곡선을 나타낸 것이다(실험제는 1회 수세처리한 것이다).

개발A와 B는 각각 magnetite단상 및 FeO상이 일부 함유된 시료로서 포화자화값이 각각 85과 70 emu/g, 보자력이 각각 110과 130 Oe의 값을 나타내고 있다. 특히 개발A 시료는 TMB 125에 비해 포화자화값이 더 우수함을 나타내었다.

한편, 자체제조한 소재의 열적 안정성을 DTA로 분석하여 본 결과, TMB 125와 동일한 열량곡선을 보였다.

5. 결 론

분무배소법을 이용하여 염화철수용액을 분무배소하여 magnetite상 분말의 제조기술을 실험실적으로 개발하였다. 본 개발기술은 종전의 기술(습식법)대비 제조공정이 단순하고 제조원가가 저렴한 장점을 지니고 있으며, 또한 분말의 기계적, 물리적 특성도 수입제품(TMB 125) 대비 동등수준을 보였다.

이하여 본 실험실 조건에 의해 제조한 분말상의 특성을 결정구조 및 품질특성의 관점에서 종합하여 나타내었다.

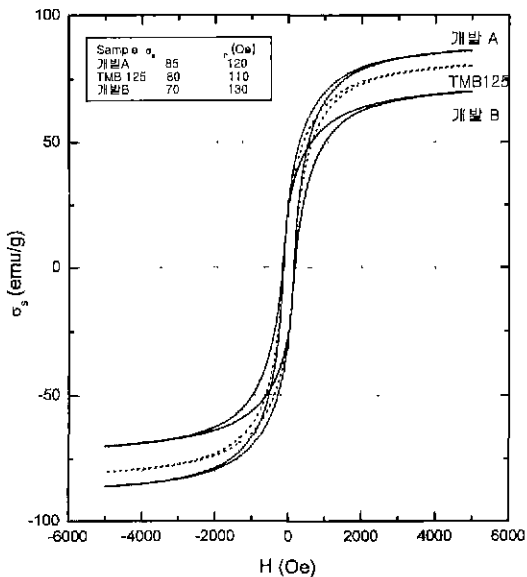


Fig. 6. 실험제와 수입제(TMB 125)에 대한 자기이력곡선 비교

(a) 분말상의 결정구조

대상용액	실험항목	실험결과(결정구조 중심)
FeCl ₂ 수용액 (N ₂ 가스 분위기)	배소온도(600 ≤ T ≤ 900°C)	600 ≤ T < 800°C: magnetite (주상) + FeO 800 ≤ T ≤ 900°C: magnetite (주상) + α-Fe ₂ O ₃
	Fe 함량(50 ≤ x ≤ 200 g/l)	x ≤ 100 g/l: magnetite (주상) + FeO x > 100 g/l: magnetite (주상) + α-Fe ₂ O ₃
	O ₂ 분압(0 ≤ x ≤ 0.1)	x ≥ 0.01 α-Fe ₂ O ₃ (단상)
혼합수용액 (FeCl ₂ + xFeCl ₃ , N ₂ 가스 분위기)	FeCl ₃ 함량(0 ≤ x ≤ 1.0)	0.3 ≤ x ≤ 0.7: magnetite (단상) x < 0.3: magnetite (주상) + FeO x > 0.7: magnetite (주상) + γ-Fe ₂ O ₃

(b) 분말상의 품질특성

항 목		TMB 125 (Magnox)	개발제
자기특성	σ _s (emu/g)	80	70~85
	H _c (Oe)	120	110~140
평균입자크기* (μm)		0.4	0.3~0.8

참고문헌

1. 2nd Annual Imaging Chemicals Conference, Feb. 3-5 (1999), Orland, USA
2. JP 6-92642.
3. JP 9-73186.
4. US 5759435.
5. US 5512195.

《영문학회지 발간》

당 학회에서는 2000년도부터 영문학회지를 4개 학회(한국자원리사이클링학회, 한국자원공학회, 한국암반공학회, 한국지구물리탐사학회)공동으로 발간합니다. 회원여러분의 많은 관심과 참여를 바라며 영문원고를 학회 사무국으로 제출하여 주시기 바랍니다.