

## 밀 스케일을 사용한 Sr-페라이트의 특성에 미치는 산화제의 영향

조태식<sup>1,a</sup>, 최승덕<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 경북대학교 나노소재공학부 신소재공학전공

<sup>2</sup> 포항산업과학연구원 재료공정연구소 원천소재연구본부

### Effects of Oxidant on the Properties of Sr-ferrites Using Mill Scale

Tae-Sik Cho<sup>1,a</sup> and Seung-Duek Choi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> School of Nano Materials Engineering, Kyungpook National University, Sangju 742-711, Korea

<sup>2</sup> Materials Processing Center, RIST, Pohang 790-600, Korea

(Received November 9, 2010; Revised November 26, 2010 ; Accepted January 4, 2011)

**Abstract:** We have been studied the effects of oxidant on the properties of Sr-ferrite magnets using mill scale for motor. The small-added (0.5 wt%)  $\text{NaNO}_3$  oxidant improved significantly the degree of oxidation and the grindability of mill scale, and then highly enhanced the magnetic properties of anisotropic Sr-ferrite sintered magnets; such as the remanent flux density from 3.55 to 3.80 kG, the intrinsic coercivity from 2.75 to 3.22 kOe, and the maximum energy product from 2.90 to 3.45 MGOe.

**Keywords:** Sr-ferrite sintered magnet, Mill scale,  $\text{NaNO}_3$  oxidant, Oxidation, Grindability

#### 1. 서 론

철강 제조 시 열연 또는 압연공정의 부산물로 다량 발생하는 밀 스케일 (mill scale; MS)의 자원재활용 차원에서 고부가가치화를 실현하기 위하여, 하드 페라이트 (hard ferrite) 영구자석 분야에 밀 스케일의 응용성을 확대하기 위한 연구들이 진행되어 왔다 [1-4]. 산화철 ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )을 주원료로 사용하는 하드 페라이트 소결자석은 상대적으로 저특성 바륨 페라이트 (Ba-ferrite)와 보자력이 높은 고틈성 Sr-페라이트 (Sr-ferrite)가 제조되고 있으며, 스피커용, 전자렌지용, 고보자력이 요구되는 모터용 등에 사용되고 있다 [5-8]. 밀 스케일은 여러 차례의 분쇄공정을 거쳐 보

자력이 2 kOe 이하인 저특성 Ba-페라이트에 적용하는 연구가 진행되어져 왔다 [1-3]. 자기특성 향상을 위하여, 밀스케일 분쇄분에 산화철을 부분 첨가하여 사용하는 방법도 시도되었다 [3]. 또한, 밀 스케일을 Sr-페라이트에 적용하고자하는 연구가 있었으나 [4], 3 kOe 이상의 고보자력이 요구되는 모터용 Sr-페라이트는 개발되지 못하였다. 본 연구에서 새롭게 제안하는 산화제를 첨가한 밀 스케일을 사용한 고틈성 Sr-페라이트 소결자석의 제조기술이 개발되면, 산화제 및 분쇄 등 추가비용을 감안하더라도 밀 스케일의 고부가가치화를 실현하는 것이 가능해진다. 또한 밀 스케일과 비교하여 고가인 산화철을 사용하고 있는 국내 모터용 Sr-페라이트 제조업체들의 국제경쟁력을 향상시키는 것이 가능하다.

본 연구의 기본방향은 밀 스케일의 산화도를 향상시켜서 분쇄성 (grindability)을 향상시키고, 동시에 Sr-페라이트의 자기특성을 향상시켜 고틈성 모터용에 적용이 가능한 기술을 개발하는 것이다. 이를 위하여 적절한 산화제의 소량 첨가가 밀 스케일의 산화성과 분쇄성에 미치는 영향과 이방성 Sr-페라이트 소결자석의 자기특성에 미치는 영향을 각각 연구하였다.

## 2. 실험 방법

주원료인 밀 스케일은 국내 POSCO산과 동국제강산을 사용하였으며, 부원료인 탄산스트론튬 ( $\text{SrCO}_3$ )은 중국 지공 제품 (순도 98.2%)을 사용하였다. 밀 스케일의 결정구조 분석을 위하여 x-선 회절 실험을 수행하였으며, 밀 스케일 성분의 정량분석도 실시하였다. 밀 스케일 (1차 분쇄분)과  $\text{SrCO}_3$ 의 수분은 건조오븐을 사용하여  $105^\circ\text{C}$ 에서 10시간동안 건조되어졌다. 유독물질의 발생이 없고 범용인 질산나트륨 ( $\text{NaNO}_3$ ) 산화제 (동양화학공업)는, 산화반응 후 자기특성에 나쁜 영향을 줄 수 있는 잔류  $\text{Na}_2\text{O}$ 가 산화제의 36.5 wt%인 점을 고려하여, 건조된 밀 스케일을 기준으로 0.5, 1.0 wt% 소량 첨가하여 혼합되었다. 양산 산화조건을 고려하여,  $\text{NaNO}_3$  산화제의 첨가 유무에 따른 밀 스케일의 산화도 (degree of oxidation)는  $500\sim 700^\circ\text{C}$ 의 온도구간에서 1시간동안 산화시킨 조건에서 측정되었다. 밀 스케일의 산화도는  $1200^\circ\text{C}$ 에서 1시간동안 공기 중에서 완전 산화시켰을 때의 산화도를 100% ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  함량 100 wt%) 기준으로 정하였다. 밀 스케일의 산화도는 산화온도에서 [(산화 후 무게)-(산화 전 무게)]/(산화 전 무게)의 상대적인 개념으로 측정되었다. 또한,  $\text{NaNO}_3$  산화제의 첨가 유무에 따른 산화된 밀 스케일의 분쇄성의 영향은 볼 밀 (ball mill)을 사용하여 분쇄시간에 따른 평균입도를 측정하여 연구하였다.

한편,  $\text{NaNO}_3$  산화제의 첨가 유무에 따른 밀 스케일의 산화도와 분쇄성의 변화가 Sr-페라이트 소결자석의 자기특성에 미치는 영향을 연구하였다. 산화 분쇄된 밀 스케일과  $\text{SrCO}_3$ 는 Sr-페라이트 ( $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ )의 화학양론 조성인 6:1 몰비로 볼 밀을 사용하여 건식 혼합하였다. 하소 (calcination) 조제로는  $\text{SiO}_2$ 를 0.25 wt% 동일하게 혼합 전 첨가하였다. 혼합된 원료는  $1250^\circ\text{C}$ /1시간의 하소조건에서 Sr-페라이트 화 반응을 시켰다. 하소된 Sr-페라이트는 디스크 밀

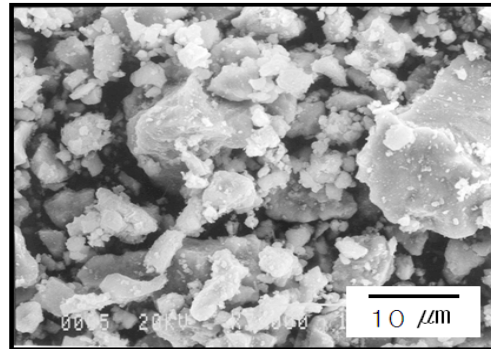


Fig. 1. SEM micrograph of POSCO mill scale.

(disc mill)을 사용한 조분쇄와 아트리티터 (attriter)를 사용한 미분쇄를 통하여  $1\ \mu\text{m}$  수준으로 습식 분쇄되었다. 분쇄 전에 저온소결을 위한 소결조제로  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 자성분말 기준으로 0.75, 0.25, 0.30 wt% 각각 첨가하였다 [5,6]. 분쇄된 Sr-페라이트 자성분말은 10 kOe의 외부자기장 하에서 이방성 (anisotropic)으로 습식 성형되었다. 건조된 Sr-페라이트 성형체는  $1230^\circ\text{C}$ /1시간의 소결조건에서 치밀화 반응을 시켰다 [6]. 제조된 이방성 Sr-페라이트 소결자석은 자성측정기 (D. C. fluxmeter)를 사용하여 자기특성을 측정하였으며, 산화제의 첨가 유무에 따른 자기특성을 비교 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

스피커용, 모터용 등으로 가장 많이 사용되고 있는 Sr-페라이트 영구자석은 일반적으로 산화철을 주원료로 제조된다 [5-8]. 산화철은 제철공장 냉연공정의 부산물로써, 평균입도가  $1.0 \pm 0.5\ \mu\text{m}$  수준으로 미세하며,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 함량이 98.5% 이상으로 산화도가 높다 [9,10]. 한편, 밀 스케일은 제철공장 열연 또는 압연시 코일 또는 철근을 제조할 때 발생하는 스크랩 (scrap)으로써, 일반적으로 형상은 판상 (tabular)이며, 입도는 약 20 mm 이하로 존재한다. 밀 스케일은 산화철과 비교하여 입도가 너무 크기 때문에, Sr-페라이트의 주원료로 사용하기 위해서는 추가적인 분쇄공정이 필요하다 [1-4]. 그림 1에는 주사전자현미경 (SEM)으로 촬영한 POSCO산 밀 스케일 사진을 나타내었다. 밀 스케일은  $2\ \mu\text{m}$  내외의 입자들이 주로 관찰되었지만, Sr-페라이트의 자기특성에 나쁜 영향을

**Table 1.** Results of x-ray diffraction analysis of POSCO mill scale.

Peak No.	2θ (deg)	d (Å)	I/I <sub>0</sub>	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Hematite (H)	FeO Wustite (W)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Magnetite (M)
1	18.24	4.860	13			M (111)
2	24.00	3.705	9	H (102)		
3	30.00	2.976	30			M (220)
4	33.12	2.703	27	H (104)		
5	35.36	2.536	97			M (311)
6	36.16	2.482	60		W (111)	
7	37.04	2.425	13	H (110)		
8	40.80	2.210	9	H (113)		
9	42.00	2.149	100		W (200)	
10	43.04	2.100	27	H (202)		
JCPDS Card No. ⇒				86-2368	06-0615	87-2334

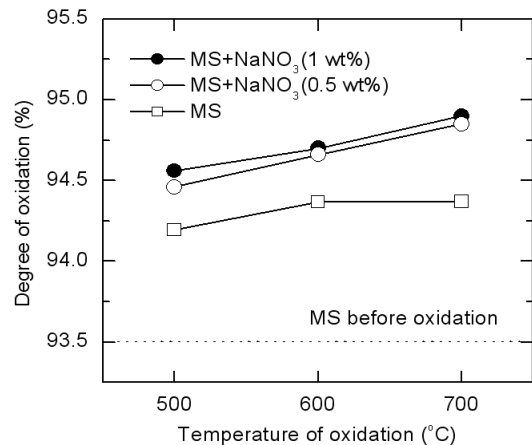
줄 것으로 예상되는 20 μm 이상의 조대한 (coarse) 밀 스케일도 관찰되었다.

표 1에는 연구에 사용된 POSCO산 밀 스케일의 x-선 회절을 통한 결정구조 분석 결과를 나타내었다. 밀 스케일에는 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematite; JCPDS 86-2368) 뿐만 아니라 상대적으로 미반응 산화철인 FeO (wustite; JCPDS 06-0615)와 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetite; JCPDS 87-2334) 결정상이 존재하였다. 철 (Fe) 원자 한 개를 기준으로, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에는 산소 (O) 원자가 1.5개 존재하고, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>에는 산소원자가 1.33개 존재하고, FeO에는 산소원자가 1개 존재한다. 상대적 회절강도 (I/I<sub>0</sub>)는 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 값과 비교해 볼 때, FeO와 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 큰 값을 나타내었다. 이는 밀 스케일 내에 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 뿐만 아니라 FeO와 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 상대적으로 많은 양이 존재하는 것을 나타낸다.

표 2에는 POSCO산 밀 스케일의 정량적인 조성분석 결과를 나타내었다. 밀 스케일의 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량은 35.0 wt%를 나타내었으며, 상대적으로 산화도가 낮은 FeO의 함량은 65.0 wt%로 상대적으로 많은 양을 나타내었다. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 FeO가 공존하는 상이므로, 각각의 함량에 포함된다. 또한, 철 이온은 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서는 F<sup>+3</sup> 양이온으로 존재하고, FeO에서는 F<sup>+2</sup> 양이온으로 존재한다. 측정된 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량과 FeO의 함량을 가지고 산화도를 계산한 결과, 밀 스케일 자체의 산화도는 약 93.5%를 나타내었다. 이는 산화철의 산화도가 98.5% 수준인 것과 비교하여 아주

**Table 2.** Results of quantitative composition analysis of POSCO mill scale.

Composition (wt%)	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Fe (total)	SiO <sub>2</sub>	CaO	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
POSCO (1st H.R.)	35.00	65.00	71.17	0.04	0.03	0.71	0.01



**Fig. 2.** Degree of oxidation of mill scale with/without NaNO<sub>3</sub> oxidant added as a function of temperature.

낮은 결과이다 [10]. 밀 스케일의 산화도가 낮은 이유는, 입자가 조대한 밀 스케일의 표면에는 산화도가 큰 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 성분이 대부분 존재하지만, 내부에는 산소공급이 어려워 산화도가 작은 FeO의 성분이 존재하기 때문이다. 그러므로 고품성 Sr-페라이트의 주 원료로 사용하기 위해서는, 그림 1에서 보듯이 조대한 밀 스케일에 존재하는 불완전 산화철인 FeO 성분을 효과적으로 산화시키는 것이 중요하다고 사료된다.

밀 스케일의 산화도를 향상시키기 위하여, 본 연구에서는 소량 첨가한 산화제의 영향을 조사하였다. 그림 2에는 NaNO<sub>3</sub> 산화제를 0.5, 1.0 wt% 첨가에 따른 밀 스케일의 산화도를 온도에 따라 측정하여 나타내었다. 산화 전 밀 스케일 자체의 산화도는 93.5%를 나타내었다. 산화제를 첨가하지 않은 경우, 밀 스케일의 산화도는 500°C에서 94.19%이었고, 700°C로 온도가 증가함에 따라 94.37%로 약간 증가하였다. 산화제를 0.5 wt% 첨가한 경우, 밀 스케일의 산화도는 500°C에서 94.48%, 700°C에서 94.85%를 나타내었으며, 산화제를 첨가하지 않은 경우와 비교하여 크게 증가하였다. 하지만, 산화제를 1.0 wt% 첨가한 경우, 밀 스케일의 산화도는 500°C에서 94.56%, 700°C에서

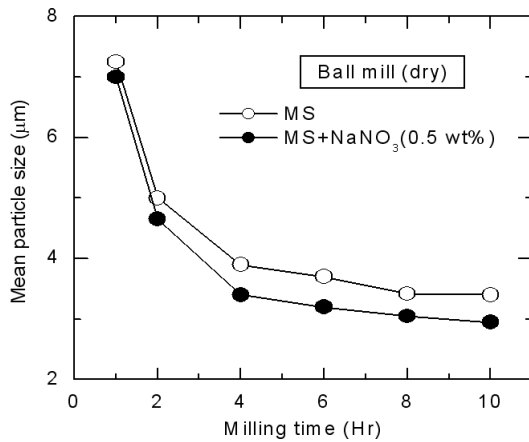


Fig. 3. Mean particle size of mill scale with/without  $\text{NaNO}_3$  oxidant added as a function of milling time using dry ball mill.

94.90%를 나타내었으나, 산화제를 0.5 wt% 첨가한 경우와 비교하여 산화도의 향상은 적었다. 산화도의 향상과 산화반응 후 비자성상인 잔류  $\text{Na}_2\text{O}$ 가 산화제의 36.5 wt%인 점을 고려하여,  $\text{NaNO}_3$  산화제의 적정 첨가량을 0.5 wt%로 선정하였다. 이러한 결과로부터 0.5 wt% 첨가된  $\text{NaNO}_3$  산화제가 밀 스케일의 산화도를 크게 향상시킨다는 사실을 확인할 수 있었다.

다음으로 산화제의 첨가유무에 따른 밀 스케일의 산화도와 분쇄성과의 관계를 규명하는 것은 중요하다. 그림 3에는 0.5 wt% 첨가한  $\text{NaNO}_3$  산화제에 따른 밀 스케일의 평균입도 변화를 건식 볼 밀을 사용하여 분쇄시간에 따라 나타내었다. 측정된 밀 스케일의 평균입도는 일반적으로 분쇄시간이 길어지면 감소한다. 1시간 분쇄한 밀 스케일의 평균입도는  $7.25 \mu\text{m}$ 이었으나, 산화제를 첨가한 경우엔  $7.00 \mu\text{m}$ 로 감소하였다. 또한, 최종 10시간 분쇄한 밀 스케일의 평균입도는 산화제를 첨가하지 않은 경우  $3.40 \mu\text{m}$ 이었으나, 산화제를 첨가한 경우엔  $2.95 \mu\text{m}$ 로 크게 감소하는 유용한 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 산화제가 밀 스케일의 산화도를 향상시키고, 산화도가 향상된 밀 스케일은 분쇄성이 향상되어 평균입도가 감소한다는 것을 의미한다. 산화도가 증가하면 면심입방정 (FCC) 구조를 갖는  $\text{FeO}$  (JCPDS 06-0615)가 육방정 구조를 갖는  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (JCPDS 86-2368)로 바뀐다. 산화도가 증가하면 밀 스케일의 분쇄성이 향상되는 이유는, 육방정  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 면심입방정  $\text{FeO}$ 에 비하여 슬립 (slip)계의 수가 적으므로 소성변형이 일어나가 어

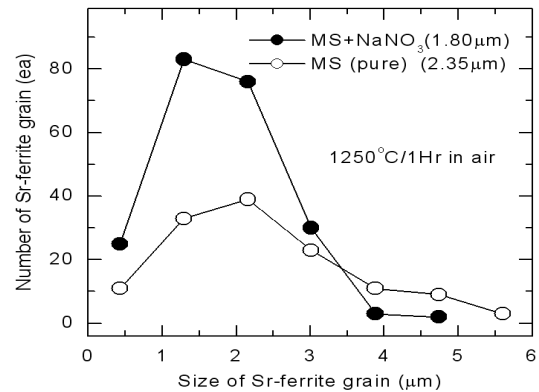


Fig. 4. Grain size distribution of Sr-ferrite calcinated magnetic powders with/without  $\text{NaNO}_3$  oxidant added.

렵고 취성 (brittleness)이 향상되기 때문이다 [11].

또한, 산화제의 첨가유무에 따른 밀 스케일의 산화도와 분쇄성이 이방성 Sr-페라이트 소결자석의 자기 특성에 어떠한 영향을 미치는지 규명하는 것은 중요하다. 그림 4에는 0.5 wt% 첨가한  $\text{NaNO}_3$  산화제에 따른  $1250^\circ\text{C}$ 에서 1시간동안 하소시킨 Sr-페라이트 자성분말의 결정입도분포 (grain size distribution)를 나타내었다. Sr-페라이트의 평균결정입도는 산화제를 첨가하지 않은 경우  $2.35 \mu\text{m}$ 이었으나, 산화제를 첨가한 경우엔  $1.80 \mu\text{m}$ 로 크게 감소하는 유용한 결과를 나타내었다. 고품성 Sr-페라이트 소결자석을 제조하기 위해서는 임계크기가  $1 \mu\text{m}$  수준의 단자구 (single domain) 상태의 결정입도를 갖는 것이 중요하다 [12]. 산화제를 첨가한 경우, Sr-페라이트 하소분말은 단자구 상태에 가까운  $1 \mu\text{m}$  내외의 결정립들이 가장 많이 관찰되었다. 하지만, 산화제를 첨가하지 않은 경우, Sr-페라이트 하소분말은  $2 \mu\text{m}$  내외의 결정립들이 가장 많이 관찰되었으며, 다자구 (multi domain) 상태로 존재하는  $4 \mu\text{m}$  이상의 조대한 결정립들이 상대적으로 다수 관찰되었다. 이러한 조대한 Sr-페라이트 결정립들은 상대적으로 분쇄되지 않은 조대한 밀 스케일에 기인한다. 이러한 결과는 산화제가 밀 스케일의 분쇄성을 향상시켜서, Sr-페라이트 하소분말의 결정입도도 단자구 상태에 가까운  $1 \mu\text{m}$  내외의 결정립들로 존재하게 하는 것에 기인한다 [12].

그림 5에는 0.5 wt% 첨가한  $\text{NaNO}_3$  산화제에 따른  $1230^\circ\text{C}$ 에서 1시간동안 소결시킨 이방성 Sr-페라이트 소결자석의 자기이력곡선 2상한인 감자곡선 (demagnetizing curve)을 각각 나타내었다 [7]. 이방

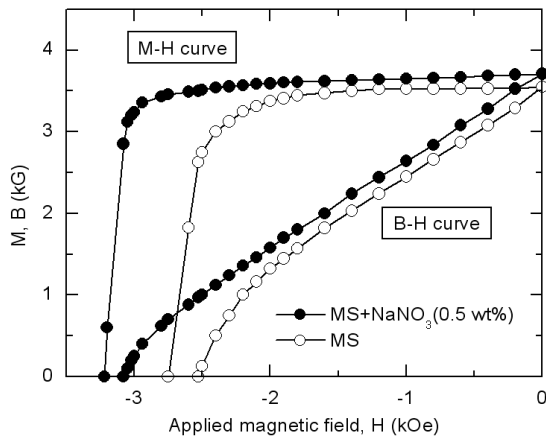


Fig. 5. Demagnetizing curves of anisotropic Sr-ferrite magnets with/without  $\text{NaNO}_3$  oxidant added.

성 Sr-페라이트 소결자석의 잔류자속밀도 (Br)는 산화제를 첨가하지 않은 경우 3.55 kG이었으나, 산화제를 첨가한 경우엔 3.80 kG로 크게 증가하였다. 이는 외부자장 중 성형시 단자구 상태의 Sr-페라이트 자분들이 다자구 상태의 자분들보다 자기특성이 큰 자화용이축이 자장방향으로 배향하기 쉬운 것에 기인한다 [12,13]. 또한, 이방성 Sr-페라이트의 고유보자력 (iHc)도 산화제를 첨가하지 않은 경우 2.75 kOe이었으나, 산화제를 첨가한 경우엔 3.22 kOe로 크게 증가하였으며, 이는 모터용 Sr-페라이트의 특성을 만족하는 값이다. 이는 단자구 상태의 Sr-페라이트 자분들의 보자력이 자벽 (domain wall)이 존재하는 다자구 상태의 자분들의 보자력보다 높은 것에 기인한다 [12]. 그러므로 산화제를 첨가하는 경우, 이방성 Sr-페라이트 소결자석의 잔류자속밀도와 보자력이 동시에 증가하기 때문에 최대자기에너지적  $(BH)_{\max}$ 도 2.90 MGOe 에서 3.45 MGOe로 크게 증가하는 유용한 결과를 나타내었다.

#### 4. 결론

본 논문에서는 밀 스케일을 사용한 이방성 Sr-페라이트 소결자석의 특성에 미치는 산화제의 영향을 연구하였다. 0.5 wt% 첨가된  $\text{NaNO}_3$  산화제는 밀 스케일의 산화도를 93.50%에서 94.85%까지 향상시켰으며, 밀 스케일의 분쇄성을 향상시켜서 볼 밀에서 10 시간 분쇄 평균입도를 3.40  $\mu\text{m}$ 에서 2.95  $\mu\text{m}$ 로 감소시

켰다. 그리하여 산화제의 영향으로 이방성 Sr-페라이트 소결자석은 3.80 kG의 잔류자속밀도, 3.22 kOe의 고유보자력, 3.45 MGOe의 최대자기에너지적 등 모터용에 적용이 가능한 높은 자기특성을 나타내었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2010년도 경북대학교 학술연구비에 의하여 연구되었습니다.

#### REFERENCES

- [1] Y. T. Chien, H. C. Pan, and Y. C. Ko, *J. the American Ceramic Soc.*, **72**, 1328 (1989).
- [2] Y. T. Chien and Y. C. Ko, *J. Mater. Sci.*, **25**, 1711 (1990).
- [3] D. M. Moon, C. S. Nam, S. H. Kim, and U. T. Lim, Kor. Pat. No. 10-1996-0165978.
- [4] S. C. Teng, Y. T. Chien, and Y. C. Ko, *J. Mater. Sci.*, **27**, 2665 (1992).
- [5] S. O. Yoon, H. J. Lee, K. H. Yoon, and H. J. Jeung, *Ferrite* (Bando Co., Seoul, 1996) p. 148.
- [6] Y. Cho, D. R. Son, and T. S. Kweon, *Magnetic Materials* (Books Hill, Seoul, 2005) p. 280.
- [7] H. M. Kim, I. G. Kang, and J. I. Lee, *Physics of Magnetic Materials* (Beksan Co., Seoul, 2001) p. 341.
- [8] C. G. Kim and G. Nam, *Theory and Application of Magnetic Materials*, (CMG, Seoul, 2003) p. 219.
- [9] H. J. Kim, T. S. Cho, H. D. Nam, and C. J. Yang, *J. KIEEME*, **11**, 931 (1998).
- [10] T. S. Cho, H. J. Kim, S. D. Choi, H. D. Nam, and C. J. Yang, *J. Kor. Inst. Resour. Recycl.*, **7**, 43 (1998).
- [11] J. Y. Lee, *The Crystal Structure of Materials*, 1st ed. (CMG, Seoul, 1999) p. 268.
- [12] W. Y. Jeung, T. S. Cho, and T. J. Moon, *J. Kor. Magn. Soc.*, **4**, 219 (1994).
- [13] B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials* (Addison-Wesley, Massachusetts, 1972) p. 207.