

(사)한국자원리사이클링학회
酸化鐵 國際워크샵

일시 : 1999년 9월 3일(금)
장소 : 한국과학기술회관 중회의실

DIGESTS OF THE INTERNATIONAL WORKSHOP ON IRON OXIDES
THE KOREAN INSTITUTE OF RESOURCES RECYCLING

特別講演

フェライトの異常粒成長

東京理科大学理工学部工業化学科 伊藤 滋

Abnormal Grain Growth in Ferrites Shigeru ITO

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science and Technology,
Science University of Tokyo, 278-8510, Japan

Generation of abnormally large grains in the microstructure of small grains has been investigated on some ferrites. Some fractions of large grains were observed in the microstructure of sintered ZnFe_2O_4 , $\text{Mn-ZnFe}_2\text{O}_4$, Fe_3O_4 (in N_2) and MnFe_2O_4 (in air). On the other hand, the large grains were not observed in NiFe_2O_4 and CoFe_2O_4 , independent of calcining and sintering conditions. The large grains seem to be generated in such ferrites that are easy to vary their compositions or valencies at high temperatures. As the sintering proceeded, the number of large grains was increasing to form a continuous structure consisting of large grains, while the size of large grains did not increase remarkably. In addition, the growth of small grains was also very slow during the generation of the large grains. The large grains appeared to be suddenly generated after some induction periods. Avrami equation could be applied to the relation between net volume of large grains and sintering time. Thus, the grain boundaries may be strongly stabilized when the large grains are generated. The large grain is generated by the local activation of the stabilized grain boundaries, which is caused by the variation of compositions or valencies during sintering. It is concluded that the essence of the abnormal grain growth is not the generation of abnormally large grains, but the abnormal stabilization and the local activation of the grain boundaries.

1 緒言

フェライトを焼結すると、その粒子構造において、小粒子中に異常に発達した大粒子が発生し、いわゆるDuplex構造となることがある。このような粒子構造はフェライトの磁気特性、機械的強度等に影響をおよぼす^{1~6)}。この大粒子の発生原因として、焼結中の組成^{7~9)}、不純物¹⁰⁾、原料粒子径¹¹⁾等が挙げられているが、これらの条件においても均一粒成長が起こる場合もあり、今なお明確でない部分が多い。さらにこの現象の解釈として、一般には粒子が異常な大きさにまで成長したとの観点から、異常粒成長と呼ばれているようであるが、異常に粒成長が抑えられている状況下で、ある部分だけが正規の大きさに成長したとも解釈することができる。「異常成長」した粒子の大きさが一般的な均一成長で成長した粒子の最終的な大きさと大差ないことを考えると、後者の解釈の方が理にかなっているようにも思える。そこで本研究では、種々のフェライト(NiFe_2O_4 、 CoFe_2O_4 、 MnFe_2O_4 、 ZnFe_2O_4 、

Fe_3O_4 、 $\text{Mn-ZnFe}_2\text{O}_4$) について、大粒子の発生条件、発生過程、大粒子と小粒子の粒成長について調べ、異常粒成長の本質と発生要因について考察した。

2 実験方法

試薬として、利根産業特製酸化第二鉄、正同化学製特号亜鉛華および炭酸マンガン、和光純薬工業特製酸化ニッケル、酸化コバルトおよび四三酸化鉄を用いた。これらの試薬を用いて各種フェライト組成となるようにボールミルで8時間混合し、温度900、1050または1200℃で3時間仮焼した。仮焼後の各種フェライトをそれぞれ湿式ボールミルで24時間粉碎した後、乾燥した。これに結着剤としてP.V.A.を0.8wt%加え、圧力0.1GPaでペレット状(直径9.0mm、厚さ3.5mm)に成形し、空気中または窒素雰囲気中1300℃で30~240分間焼結した。焼結後の試料を切断し、断面を研磨した後、熱塩酸を用いてエッチングし、断面の粒子構造を顕微鏡により観察した。焼結後の粒径の測定には、鋼のフェライト結

晶粒度試験法^{12,13)}を転用した。この方法で求めた大粒子の粒度番号Nが小粒子のそれと3以上異なる時、大粒子を異常成長によるものとみなした。ついで、測定した平均粒径をつぎに示す粒成長の式により整理した。

$$D = k t^{1/n} \quad (1)$$

(D:平均粒径、k, n:定数、t:時間)

なお、大粒子が発生した場合には、大粒子、小粒子のそれぞれについて(1)式により整理した。

3 実験結果および考察

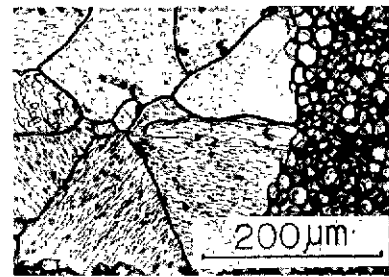
3.1 各種フェライトにおける異常粒成長の発生

3.1.1 発生条件

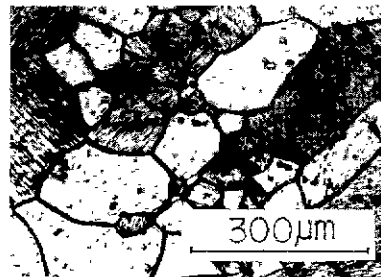
図1(a)に本実験において得られた異常粒成長した粒子を含むDuplex構造を示す。この構造においては小粒子の平均粒径が約 $15\mu\text{m}$ であるのに対し、大粒子のそれは約 $100\mu\text{m}$ となり小粒子の6倍程度の大きさであった。このような大粒子の発生条件について以下に述べる。表1に大粒子発生の有無、発生におよぼす仮焼温度、および焼結雰囲気の影響を各種フェライト別に示す。ここで、大粒子が発生しDuplex構造となったものを○、発生しなかったものを×、Nの値が3に近いものを△とした。どの条件の場合もNiフェライトおよびCoフェライトには大粒子は発生しなかった。そして、窒素雰囲気中焼結のMnフェライト、空気雰囲気中焼結のZnフェライトにもDuplex構造は発生しなかった。これとは逆に、空気雰囲気中焼結のMnフェライト、窒素雰囲気中焼結のZnフェライトには大粒子が発生した。さらに、 Fe_3O_4 およびMn-Znフェライトを窒素雰囲気中で焼結すると大粒子が発生した。

3.1.2 発生過程

図2に示すように、均一粒成長を示したNiフェライトの粒成長は、(1)式で整理され、nの値は一般的な値である3に近くなった。これに対して、大粒子が発生するときの粒成長は、最初小粒子がゆっくり成長して行き、一定時間後突然大粒子が発生し、大粒子が混在するDuplex構造となった。その後は次々と大粒子が発生し、最終的には図1(b)に示すように全



(a) Large and small grains in duplex structure after the sintering for 20 min.



(b) Continuous structure after the sintering for 120 min.

Fig. 1 Microstructure of $\text{Mn}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Fe}_{2.00}\text{O}_4$

Sintering temp. : 1300°C
 Calcining temp. : 1200°C
 Powder size : $5\sim 15\mu\text{m}$

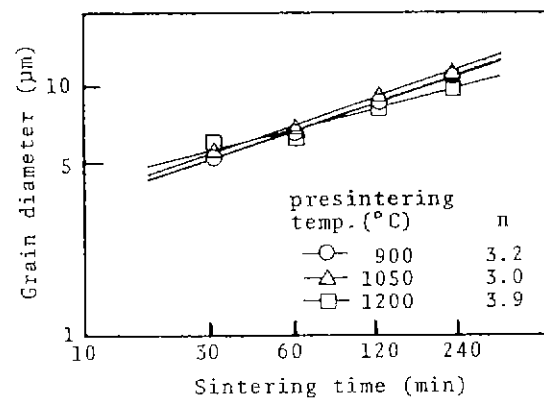


Fig. 2 Grain growth of NiFe_2O_4 (continuous grain growth).

Sintering temp. : 1300°C
 Atmosphere : in air

てが大粒子となり、均一組織となった。図3にはMn-Znフェライトの粒成長の様子を大粒子が発生した場合、および発生しなかった場合(均一成長、 900°C で仮焼)についてそれぞれ示した。ここで注目すべきことは、大粒子が発生した場合には、大粒子、小

Table 1 Formation of duplex (large and small grains) structure in some ferrites.

ferrites	presintering temp. (°C)	duplex	in air		n	duplex	in N ₂		n
			D (μm)	small large			D (μm)	small large	
NiFe ₂ O ₄	900	×	8.2		3.2	×	8.0		3.1
	1050	×	8.4		3.0	×	7.8		3.3
	1200	×	7.8		3.9	×	8.0		3.4
CoFe ₂ O ₄	900	×	7.4		3.5	×	7.6		3.4
	1050	×	7.6		2.8	×	7.8		3.0
	1200	×	8.0		2.8	×	7.8		3.1
MnFe ₂ O ₄	900	○	5.0	15.2	8.9 14	×	8.0		3.0
	1050	△	5.2		4.3	×	8.4		2.4
	1200	△	7.4		3.4	×	8.2		3.3
ZnFe ₂ O ₄	900	×	7.4		1.8	○	4.8 15.8	6.5 7.9	
	1050	×	7.2		1.9	○	5.2 16.4	8.1 10	
	1200	×	6.8		1.8	△	7.8	2.4	
Fe ₃ O ₄	900	—	—		—	×	18.0		2.5
	1050	—	—		—	△	17.8		2.2
	1200	—	—		—	○	7.2 46.0	4.5 4.0	
Mn-ZnFe ₂ O ₄	900	—	—		—	×	56.0		2.1
	1050	—	—		—	△	46.0		3.1
	1200	—	—		—	○	40.0 150.0	7.8 6.7	

Sintering temp.: 1300°C, Sintering time: 120 min.

×: continuous growth, ○: duplex, △: duplex-like

n: n value in the equation $D = Kt^{1/n}$ (D: grain diameter, K: const, t: time)

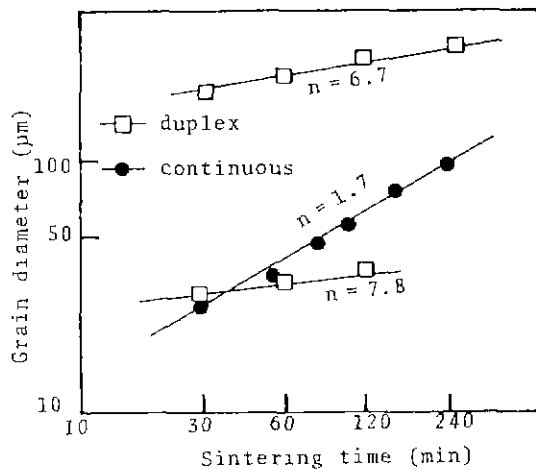


Fig. 3 Grain growths of Mn-ZnFe₂O₄ on the formation of duplex structure and on the continuous grain growth.

Sintering temp. 1300°C

Atmosphere: in N₂

Calcining temp. □: 1200°C, ●: 900°C

粒子とも粒成長の傾き((1)式における1/nの値)が1/3より小さく、成長が非常に遅いということである。さらに、均一粒成長における粒径は異常粒成長が起こったときの小粒子径より大きく、成長もn=2程度

と速く、長時間の焼結では容易に大粒子と同じ程度になることが予想される。この傾向は他のフェライトの場合についても同様であった。すなわち、表1には全てのフェライトについて、nの値を示してあるが、均一成長の場合にはnはほぼ3であるのに対し、大粒子が発生した場合には大粒子、小粒子ともnの値は4~14となり、大粒子、小粒子ともそれ自身は粒成長が非常に起こりにくいことを示している。なお、nの値に関し、n=5程度までの理論式(14)はあるが、このような大きな値の式はなく、異常粒成長が起こるときの大粒子と小粒子の粒成長は異常に遅いということが出来る。以上のことから、異常粒成長は異常に粒子の成長が抑えられている状況下で起こったものと結論される。

表1より、大粒子を発生したのはMn、Znを含むフェライトおよびFe₃O₄であった。Mn、Znを含むフェライトは焼結中、Mnの酸化、Znの揮散が起こりやすい。そして、一般にMnの酸化は空気雰囲気、また、Znの揮散は窒素雰囲気の方が起こりやすく、

実際、Mnフェライト、Znフェライトではこの条件でDuplex構造が発生している。さらに、Fe₃O₄においては焼結雰囲気中の微量の酸素により、Feの価数が増加しやすい。これに対して、NiフェライトおよびCoフェライトにおいては、焼結中、Ni²⁺、Co²⁺とも揮散することなく、かつ、価数の変化は比較的起こりにくいと考えられる。従って、大粒子の発生は焼結中のフェライト組成の変化、および構成元素の価数の変化と関係があると考えられる。

3.2 異常粒発生に対する速度論的検討

上述のように、大粒子の発生は焼成開始後ある誘導時間において、非常に速く起きたと思われる。すなわち、大粒子の発生は焼結開始後局所的におこるある種の「きっかけ」に端を発しているものと考えられる。このような現象には核の発生に端を発する相転移に対して導かれた速度式(2)(Avramiの式)が適用できると考えられる¹⁵⁾。すなわち、

$$[-\ln(1-V)]^{1/k} = Bt \quad (2)$$

ここにVは転移反応率であるが、本研究の場合にはこれを大粒子への転換率と考える。さらに、Bは定数、tは時間で、kは核が反応の間絶えず生成し、かつ核の形が球状である時、4となる。そこで、Mn_{0.50}Zn_{0.50}Fe_{2.00}O₄の大粒子を発生させた試料について、1mm²当りの大粒子の数と大粒子の平均粒径を試料断面より測定し、Vを求めた。図4に示すように $[-\ln(1-V)]^{1/4}$ と時間tとの間には直線関係が得られた。このことから大粒子の発生は局所的に起こる「きっかけ」に端を発していると結論される。

3.4 異常成長した大粒子を有するMn-Znフェライト焼結体の磁気特性

Mn-Znフェライトについて、トロイダル状(内径5mm、外径8mm、厚さ約2mm)の成形体を焼結し、その直流磁気ヒステリシス曲線を測定した。また、透磁率の温度特性を測定した。表2にはDuplex構造となったMn_{0.50}Zn_{0.50}Fe_{2.00}O₄試料の直流磁化ヒス

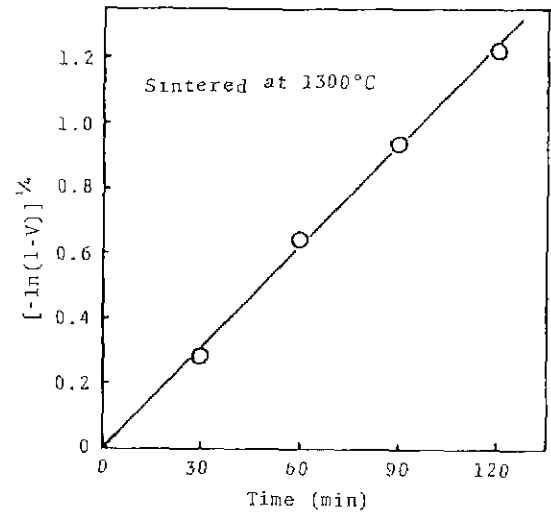


Fig. 4 $[-\ln(1-V)]^{1/4}$ vs. sintering time for Mn_{0.50}Zn_{0.50}Fe_{2.00}O₄ with duplex structure.

V : Volume of large grains per unit volume.

テリシス曲線から求めた飽和磁束密度(B₅₀)、残留磁束密度(B_r)、保磁力(H_c)等の磁気特性を示す。比較のため、平均粒径のほぼ等しい均一粒成長試料についてもこれらの値を示す。大粒子を含んだ試料の方が均一粒成長試料より、B₅₀、B_rともに大きく、またH_cは小さかった。図5にMn_{0.70}Zn_{0.24}Fe_{2.06}O₄試料の透磁率(測定周波数100kHz)の温度特性を示す。Duplex構造発生試料は、均一粒成長試料にくらべ、透磁率は高いがキューリー温度が低く、特にこの温度付近における透磁率の温度依存性が大きかった。このことは他の周波数(1~10⁴kHz)においても同様であった。また、これらの傾向は、いずれの組成のMn-Znフェライトの場合も同じであった。

Table 2 Some magnetic properties of Mn_{0.50}Zn_{0.50}Fe_{2.00}O₄ having duplex structure and continuous grain structure.

	B ₅₀ [KG]	B _r [KG]	H _c [Oe]
Duplex	3.85	1.40	0.55
Continuous	2.85	1.10	0.80

Each value was obtained from the measurements of DC magnetic hysteresis curve.

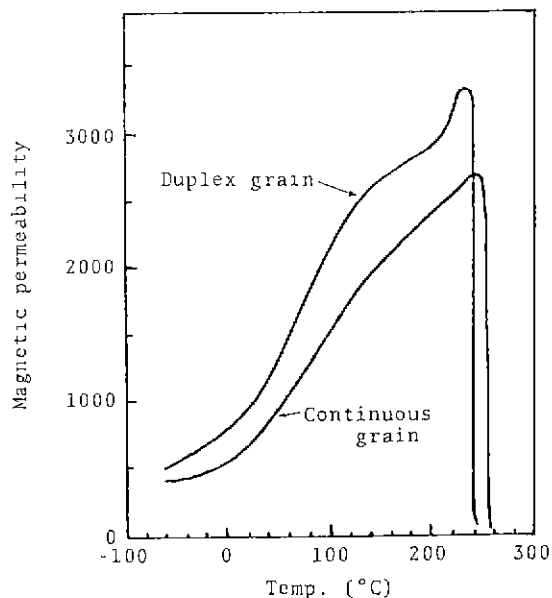


Fig. 5 Temperature dependence of permeabilities for $Mn_{0.70}Zn_{0.24}Fe_{2.06}O_4$ with duplex structure measured at 100 kHz.
Sintering time : 60 min.

4 異常粒成長の本質と発生要因

上に述べたように、異常成長が起こる場合の大粒子、小粒子各々の粒成長は非常に遅かった。異常成長による大粒子の大きさは、焼成時間を充分長くすれば均一粒成長によっても容易に得られることを考えると、異常粒成長が起こっている際の小粒子の粒成長が遅いということはむしろ当然の結果と考えられる。すなわち、異常に粒成長が抑えられている状況下で、ある部分だけが正規の大きさに成長したということの方が正しいことになった。これらのことから、異常粒成長が起こる際には粒界は安定化していると考えられる。そして、それが何らかの「きっかけ」により局所的に不安定化するとき、その部分だけ急激に粒成長が起こって大粒子が発生すると考えられる。このことは、一般に異常成長とは、粒成長に対する抑制作用が弱められたとき、その付近で急激に粒成長が進み、周囲と異なった大粒子が発生する¹⁶⁾と言われていることから理解される。

ついでこの「きっかけ」について考察してみる。この粒界の安定化およびその後の局所的に起こる不安定化には、焼結中の元素の価数、組成の変化が関連しているのではないかと考えられる。すなわち、

Mn-Znフェライトを例に考えるとつぎのように考えることができる。まず、粒界の安定化は原料粒子(焼結後の小粒子の1/10程度の大きさ)が小粒子(焼結開始後)まで成長する段階で起こっている。そして、この段階でMnの酸化およびZnの揮散により、 Mn^{2+} と Fe^{3+} の一部がスピネル格子中から出て不純物化し、粒界に析出して粒界を安定化させる。一般に、粒界は不純物が集まると安定化する。つぎに不純物化した Fe^{3+} が2価になったり、 Mn^{3+} が2価に戻ったりして、フェライト格子として存在できるようになると、これらの原子はスピネル化して再度純物質に戻り、その部分の粒界は不安定となって急激に粒成長が起こる。Duplex構造の発生と価数、組成の変化とは、このように関連していると考えられる。

これまでの報告では、異常粒成長の発生に際して、大粒子・小粒子の粒成長を追っていないため、異常に大きな結晶粒子となることが強調されてきた傾向がある。しかし、異常粒成長の本質は粒子が異常な大きさにまで大きくなるということではなく、粒子の成長が異常に押えられていることにあると結論される。

5 結言

本研究では、各種フェライトにおける異常粒成長の発生条件および発生過程、特に大粒子と小粒子の粒成長について検討した。結果を以下にまとめる。

1) 異常粒成長によるDuplex構造が発生したのは、空気雰囲気中焼結のMnフェライト、窒素雰囲気中焼結のZnフェライト、 Fe_3O_4 およびMn-Znフェライトであった。しかし、NiフェライトおよびCoフェライトにおいては、いずれの焼成条件でもDuplex構造とはならなかった。

2) 異常成長による大粒子が発生している際の粒成長の速度は、大粒子および小粒子ともに非常に遅かった。

3) 大粒子は徐々に成長するのはなく、ある誘導時間の後に突然発生した。さらに、試料の大粒子への転換率と時間との間にAvramiの式が適用可能であった。そこで、この粒成長をある「きっかけ」に端を

発したものと考えた。

4) Duplex構造を発生したMn-Znフェライトの磁気特性は均一粒成長試料に比べて飽和磁束密度、残留磁束密度共に大きく、保磁力は小さかった。さらに透磁率も大きかったが、キュリー温度は低かった。

5) 異常成長の「きっかけ」の本質として、異常に安定していた粒界が構成元素の酸化・還元により不安定化したことが推測された。そのため、その部分に他の粒子と比較すれば大きな粒子を形成させると考えられた。

6) 大粒子の発生は粒子が異常に大きくなるということではなく、粒子の成長が異常に押えられていることに、その本質があると結論された。

謝辞：「酸化鉄国際ワークショップ」で本研究を発表する機会を与えて下さった、韓国資源Recycling学会をはじめ関係各位に深く感謝いたします。

参考文献

1) T. Akashi, Trans. JIM, 2 (1961) 171.

2) J. H. Magee, V. Morton, R. D. Fisher and I. J.

Lowe, Am. Ceram. Soc. Bull., 50 (1971) 966.

3) E. Röss and I. Hanke, Z. angew. Physik, 29 (1970) 225.

4) E. Röss and I. Hanke, *ibid.*, 29 (1970) 230.

5) S. Natansohn and D. H. Baird, J. Am. Ceram. Soc., 52 (1969) 127.

6) J. E. Burke, *ibid.*, 40 (1957) 80.

7) 野村、山口、粉体および粉末冶金, 29 (1982) 13.

8) G. R. Chol, J. Am. Ceram. Soc., 54 (1971) 34.

9) P. Levesque, L. Gerlach and J. E. Zimer, *ibid.*, 41 (1958) 300.

10) 坂東, 粉体および粉末冶金, 15 (1969) 414.

11) T. Yamaguchi, J. Am. Ceram. Soc., 47 (1964) 131.

12) JIS G-0552-1957.

13) ASTM E-112-1969.

14) A. Mocellin and W. D. Kingery, J. Am. Ceram. Soc., 56 (1973) 309.

15) M. Avrami, J. Chem. Phys., 8 (1940) 212.

16) 岡本, 無機合成化学Ⅱ, 共立出版, (1972) 164.

Development of Hard and Soft Ferrite Magnets in China

T.S. Zhao

Department of Physics, Jilin University, Changchun 130023, China

1. Magnet Industry in China

The magnet industry in China had made a big jump during the last decade due to the advantage of cheaper labor cost, abundance of raw materials, technical experts and huge domestic market. By output of magnets China becomes number one in the world. The outputs of Alnico, sintered hard ferrite, sintered NdFeB and soft ferrite magnets in China in 1997 are 1,900, 100,000, 3,150 and 40,000 tons, respectively, meanwhile the corresponding outputs in Japan, the top magnet manufacturer in the world, are 1,400, 49,195, 3,200 and 44,096 tons. The outputs and sales values of various kinds of magnetic materials made in China in 1996 and 1997 are listed in Table 1.

Table 1. Outputs, sales values and average prices of magnetic materials in China

Type of Magnetic Materials	1996			1997		
	Output Ton/year	Sales Value \$,x10 ⁶	Aver.Price \$/kg	Output Ton/year	Sales Value \$,x10 ⁶	Aver.Price \$/kg
Hot-rolled Si-Fe	587,300t	381.7	\$650/ton	617,600t	401.4	\$650/ton
N. O. Si-Fe Sheet	123,600t	96.4	\$780/ton	204,400t	158.4	\$780/ton
G. O. Si-Fe Sheet	55,300t	80.2	\$1450/ton	55,600t	80.2	\$1450/ton
Soft Ferrite	35,000t	455	\$12/kg	40,000t	480	\$12/kg
Total value of Soft Magn. Mat. 1013 million USD				1,120 million USD		
Alnico	2,000t	40	\$20/kg	1,900t	30.4(-24%)	\$16/kg
Sintered ferrite	84,000t	168	\$2/kg	100,000t	220(46%)	\$2.2/kg
Bonded ferrite	7,000t	56	\$8/kg	6,000t	42(8.7%)	\$7/kg
NdFeB(Sintered)	2,600t	135.2	\$52/kg	3,150t	151(31.6%)	\$48/kg
NdFeB(Bonded)	70t	5.7	\$82/kg	150t	12(2.5%)	\$80/kg
Sm-Co(R/Dpowder)	85t	7.2	\$85/kg	80t	6(1.2%)	\$75/kg
Total value of Hard Magn. Mat. 422.1 million USD				479.2 million USD		
Total Value	1.44 billion USD			1.6 billion USD		

2. Hard Ferrite

Hard ferrite has the lowest price/performance among all kinds of

commercially available permanent magnets, in other words, hard ferrite is the most cheap and popular magnets. Commercial production of hard ferrite in China started in 1958. In the past decade, the development of hard ferrite industry in China was very fast. Figure 1 illustrates the output of sintered hard ferrite in China since 1975. The output of hard ferrite in 1997 amounts to 100,000 tons. Now China becomes the number one hard ferrite manufacturer in the world.

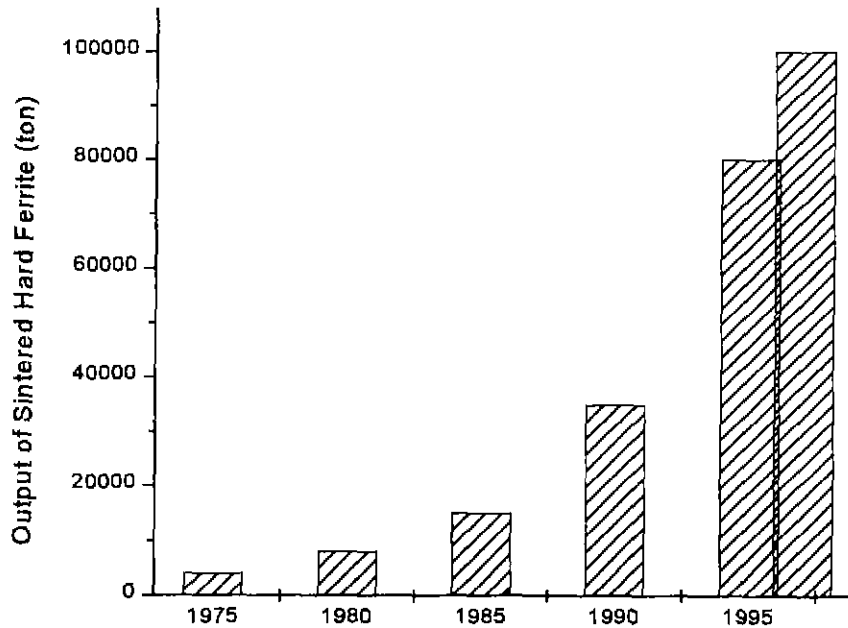


Fig. 1. The output of sintered hard ferrite in China since 1975.

Table 2. Sintered hard ferrite output since 1975

	1975	1980	1985	1990	1995	1997
Japan tons	6600t	51500t	71700t	84800t	64000t	50000t
%	-	+51%	+7%	+3.5%	-6%	-13%
USA tons	7000t	46500t	40400t	51000t	50000t	49000t
%	-	+46%	-3%	+5%	-0.5%	-1%
Europe ton	4600t	27000t	37400t	46900t	32000t	31000t
%	-	+47%	+7%	+5%	-8%	-2%
China tons	4000t	8000t	15000t	35000t	80000t	100000t
%	-	+17%	+13%	+18%	+18%	+12%
SE Asia	-	-	8000t	35000t	55000t	70000t
%	-	-	-	+35%	+9%	+12%
Others ton	-	-	22000t	40000t	50000t	53000t
%	-	-	-	+12%	+5%	+3%
Total	25000t	150000t	194500t	292700t	331000t	353000t
%	-	+43%	+5%	+7%	+3%	+3%

The outputs of sintered hard ferrite all over the world since 1975 are listed in Table 2. The outputs of USA, Japan, Europe, China, South East Asia and others are listed in this Table, respectively. The average annual changing rates are included in the same Table as well. The peak values of hard ferrite output in USA (51,500 tons), Japan (86,900 tons) and Europe (47,000 tons) were reached in 1981, 1987 and 1990, respectively. Since then the outputs were varied below the peak values and almost kept the same until early 90s. The output in Japan was reduced significantly after 1991 due to the shifting producing lines outside Japan. In contrast, the outputs of hard ferrite in China and S.E. Asia are continuously increasing from 70s.

Table 3. The outputs of pre-firing material and sintered hard ferrite of Chinese main manufacturers in 1997

Manufacturer	Output (ton)	
	Pre-firing Material	Sintered Magnet
Dongyang Magnetic Materials Enterprise Group, Zhejiang	50,000	50,000
Beijing General Research Institute of Mining & Metallurgy (BGRIMM)	60,000	
Maanshan Magnetic Material Factory	15,000	
Jinchun Electronic Appliance Company, Yibin, Sichan Province	5,000	3,000
Jiangmen Powder Metallurgy Factory		15,000
Guizhou Kaili Magnetic Material Factory, Guizhou Province		5,000

The average price of sintered hard ferrite in 1996 and 1997 are \$2/kg and \$2.2/kg, respectively, which is much lower than that of Japanese product (\$6.7/kg). The slight increase of price in 1997 is due to the improvement of quality and structure change of products. In the past the major parts of produced ferrite belong to the low grade blocks and rings. The high grade

hard ferrite with arc shape is produced quite recently. Since the price of hard ferrite made in China is quite competitive, so a big portion of produced hard ferrite is exported to the international market. Now China is playing a more and more important role in the international market of hard ferrite.

There are several big hard ferrite manufacturers in China, such as Dongyang Magnetic Materials Enterprise Croup and Beijing General Research Institute of Mining & Metallurgy (BGRIMM). Table 3 lists the outputs of pri-firing material and sintered hard ferrite produced by Chinese main manufacturers in 1997.

3. Soft Ferrite

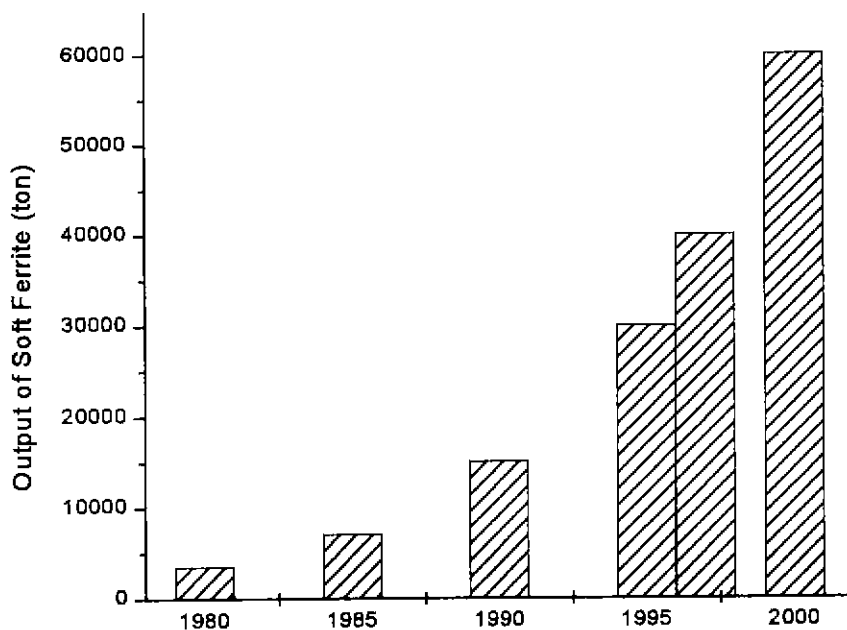


Fig. 2. The output of soft ferrite in China since 1980.

In recent ten years, the development of consumer goods has promoted rapid increase of soft ferrite in China. The products of soft ferrite have been expanded from conventional antenna rod and intermediate frequency transformer cores to transformer cores for switching powers, flyback transformer cores and filter cores which are used in TV sets, consumer electrics & electronics and communication devices. The output of soft ferrite in China is increased from 3,500 tons in 1980 to 40,000 tons in 1997, and estimated to amount to 60,000 tons in the beginning of 21th century. Figure 2 illustrates the output of soft ferrite in China from 1980 to 2000, in which the output in 2000 is the estimated value.

Table 4. The output and product type of main manufacturers of soft ferrite in 1997

Manufacturer	Product	Output (ton)
Jinning Radio Mater. Corp., Nanjing	pot & E cores	4000
Jinchuan Magn. Mater. Corp., Sichun Province	U & E cores	1000
Jinshan General Electronic Factory, Shanxi Province	deflec. cores*	12 million pieces
Haining Tiantong Electronics Inc., Zhejiang Province	U & E cores	7000
Dongyang Magn. Mater. Enterprise Group, Zhejiang	U & E cores	3000
Changshu Radio Devices Factory, Jiangsu Province	deflec. cores*	
Shanghai-Nipponceramic Magn. Devices Corp.	U & E cores	4000
Nanjing-FDK Inc.	U & E cores	3000
	deflec. cores*	7.8 million pieces

*refers to the deflection core for colour TV set.

There are about 100 companies which produce soft ferrite magnets in China. The output in 1997 is 40,000 tons, in which Mn-Zn ferrite cores amounts to about 30,000 tons, Ni-Zn ferrite cores (including deflection cores) amounts to about 8,000 tons, intermediate frequency transformer cores, antenna rods and high frequency inductive cores etc. amounts to 2,000 tons. The average price of soft ferrite in China is \$12/kg, which is lower than the price (\$15/kg) in Japan, although the gap is not so big as the case of hard ferrite. Now China exports a lot of soft ferrite to developed countries including Japan. The output and product type of main soft ferrite companies in China in 1997 are listed in Table 4.

FERRITE INDUSTRY IN KOREA

-STATUS AND OPPORTUNITIES OF FERRITE INDUSTRY-

SEPT. 3, 1999

SUNG DO JANG

ISU CERAMICS CO., LTD

CONTENTS

1. INTRODUCTION
2. PRODUCTION OF IRON OXIDE AND CALCINED FERRITE
POWDER MANUFACTURERS IN KOREA
3. STATUS OF KOREAN FERRITE INDUSTRY

SOFT FERRITE
HARD FERRITE
4. COMPETITION IN THE WORLD MARKET
5. CONCLUSION

1. INTRODUCTION

KOREAN ELECTRONICS INDUSTRY, OUTLOOK

Elsevier Advanced Technology's Forecast of World Electronics Industry

The World Electronics Market:

\$ 1.021 Trillion with 5 % growth in 1997

\$ 1.075 Trillion with 5.3% growth in 1998

\$ 1.153 Trillion with average 4.4 % growth by '2000

Korean Electronics Industry

	1995	1996 (G.R)	1997* (G.R.)
GNP (trillion Won)	48.5	56.1(15.7%)	59.7(6.4%)
Manufacturing	33.6	38.9 (15.8%)	38.4(△1.3%)
Electronics	10.0	11.6(15.8%)	12.2(5.5%)

The fourth largest manufacturer, 5.2% share of the world market.

ELECTRONICS, DEMAND AND SUPPLY(1996 ~ 1997) IN KOREA

		1996	1997	(G.R.%)
Electronics Total	Product'n(Won Tr.)	49.3	54.0	9.4
	Expot (\$ Billion)	41.2	45.0	9.3
	Import(\$ Billion)	27.6	31.0	12.6
	Sale (Won Tr.)	10.5	11.5	8.6
Ind. Electronics	Product'n(Won Tr.)	11.7	14.7	25.3
	Expot (\$ Billion)	8.4	10.4	23.7
Electronics/ House	Product'n(Won Tr.)	10.9	10.7	△1.9
	Expot (\$ Billion)	7.8	10.8	△0.4
Semiconductor	Product'n(Won Tr.)	16.0	16.4	2.3
	Expot (\$ Billion)	17.8	18.8	3.5
Electronics Parts	Product'n(Won Tr.)	10.6	12.1	14.1
	Expot (\$ Billion)	7.1	8.4	17.2

WORLD DEMANDS OF FERRITE and ASSOCIATED PRODUCTS

CRT	140,000,000 pcs.(1998)	149,300,000 pcs. ('2000)
CDT	85,000,000	99,900,000
TOTAL	225,000,000	249,200,000

TRANS. CORES 110,000 tons (1996)

(SMPS:Yen 790~1,300 trillion (1996)

HARD FERRITE 280,000 tons (1994) 600,000 tons ('2000)

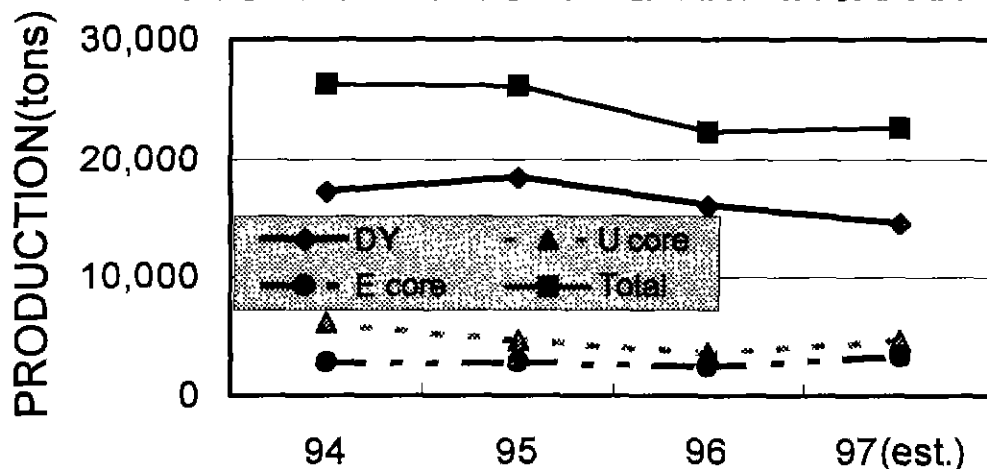
WORLD MARKET SHARE BY KOREA MADE PRODUCTS

CRT,CDT 17,600 tons (1998); Share 28%

SOFT FERRITE 45,800 tons (1998); Share ~27%

HARD FERRITE 14,000 tons (1996); Share 5%

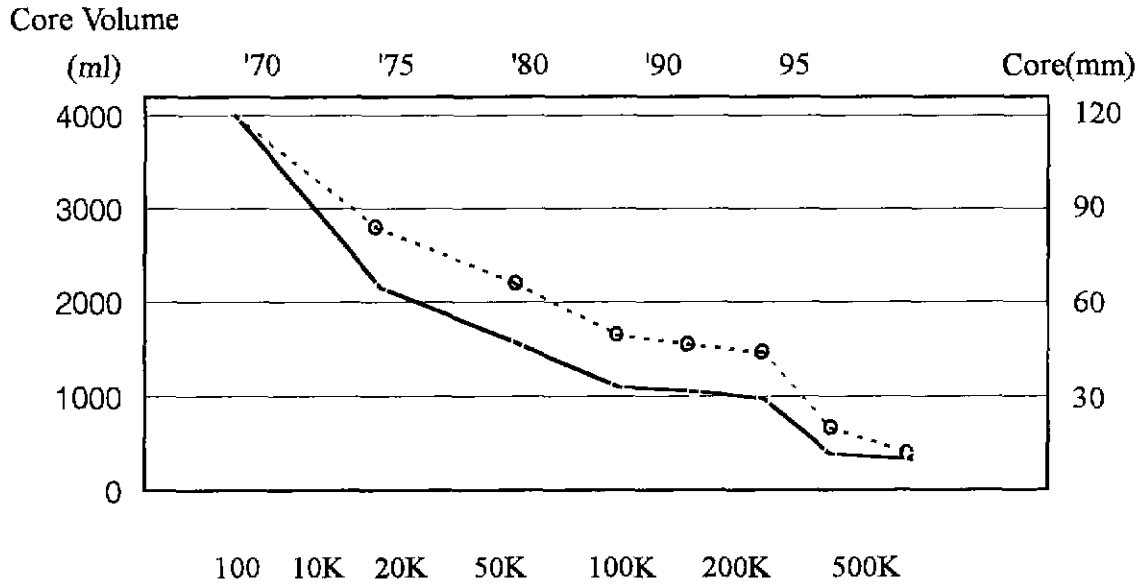
PRODUCTION OF SOFT FERRITE IN JAPAN



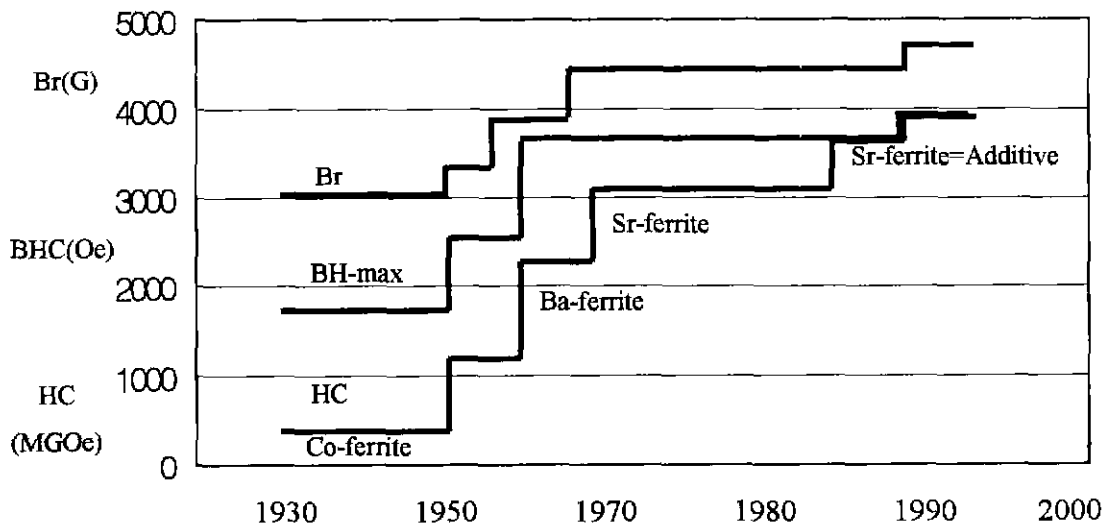
CHANGE OF UNIT WEIGHT AND SALE PRICE BY YEAR(94~97)

	Unit weight/Year	Price/gramYear
DY CORE	Up by 3.7%	Down by 1.2%
U CORE	Up by 0.1%	Down by 4.2%
E CORE	Down by 8.1%	UP by 2.0%

TECHNOLOGY TRENDS IN POWER FERRITE



TECHNOLOGY TRENDS IN HARD FERRITE



2. PRODUCTION OF IRON OXIDE IN KOREA

- Iron oxide was manufactured from milled iron ore and supplied by Tong-Il Chemical Co. to the users as pigment since 1947 in Korea.
- In 1968, Korea Titan Co. started to make iron oxide by wet process from iron sulfate as by-product of titanium oxide preparation. Main use was also pigment.
- Pohang Iron & Steel Co. and Union Steel Co. in mid 1970's realized needs of production of iron oxide from acid recovery process at cold rolling steel plate manufacturing. (Table, Status)
- However, both hard and soft ferrite manufacturers were not able to utilize the domestic iron oxide raw material.
- In 1987 POSCO and Samwha jointly invested to establish Samyang Co. to produce high grade iron oxide for soft ferrite.
- Dongbu Steel Co. and Union Steel Mfg. Co. also produced iron oxide for ferrite industry in 1987.
- Samyang Co. directly operated POSCO's acid recovery system in 1990 and improved the quality and expanded the production capacity of iron oxide.
- Production of iron oxide for ferrite industry in 1995 was 50,000 tons (expected 100,000 tons by 2000). (see Table of Production of Iron oxide)
- SamYang recently emerged into production of a highest quality iron oxide. (see High Grade Iron Oxide Source)

STATUS OF IRON OXIDE PRODUCERS FOR FERRITE INDUSTRY IN KOREA

COMPANY PROCESS & TECHNOLOGY ACID RECOVERY CAPACITY

POSCO (Pohang Iron & Steel Co.) liter/ hour

Pohang (installed in '77, '81, '87)

No.1 Cold Roll	Spray roasting (Ruthner)	5,100
No.2 Cold Roll	Fluidized roasting (NCE)	5,030

Kwangyang ('89~'97)

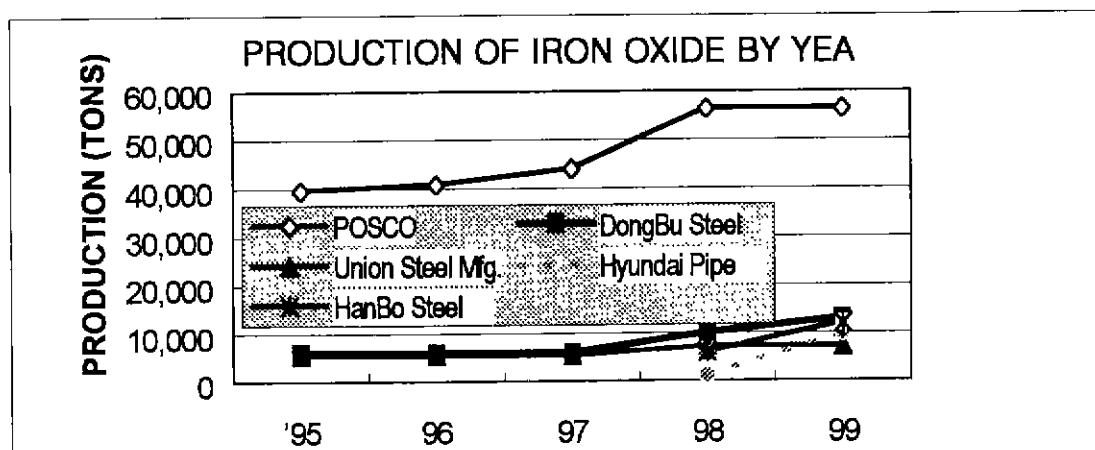
No.1 Cold Roll	Fluidized roasting (NCE)	11,600
No.2 & 3 C.R.	Spray Roasting (Chiyota)	15,800
No.4 Cold Roll	Spray roasting (Andritz)	12,100

DONGBU STEEL ('72,'89, '98)

Seoul	Spray roasting (Ferox, ISSI)	2,700
Inchon	Spray roasting (ISSI)	2,700
Kobu	Spray roasting (ISSI)	10,000
Others		30,000

PRODUCTION OF IRON OXIDE FOR FERRITE INDUSTRY

COMPANY	'95	'96	'97	'98	'99
POSCO	39,600	40,800	43,970	56,400	56,400
DongBu Steel	6,000	6,000	6,000	10,000	13,000
Union Steel Mfg.	5,400	5,400	5,400	7,200	7,200
Hyundai Pipe	-	-	-	1,000	10,000
Total	51,000	52,200	55,370	74,000	87,000



HIGH GRADE IRON OXIDE SOURCES AND CHEMICAL COMPOSITIONS

	Fe₂O₃	SiO₂	CaO	MnO	Cl'
CSR-800					
(Chemirite)	≥ 99.3%	.007	.014	.35	.15
typically		(.0029)	(.003)	(.0022)	(0.13)
KH-CPW					
(Kawasaki)	≥ 99.3%	.008	.01	.28	.07
typically		(.005)	(.0047)	(.0017)	(.052)
SKM-4					
(Samyang)	≥ 99.4%	.006	.01	.20	.10
typically		(.009)	(.008)		

	Al	P	Na	K	S.S.A.
CSR-800					
(Chemirite)	.004	.003			4.5 m ² /g
typically	(.0036)	(.0035)	(.0010)	(.0005)	
KH-CPW					
(Kawasaki)			.0015	.0015	4.5 m ² /g
typically	(.0104)	(.003)	(.0012)	(.0011)	
SKM-4					
(Samyang)	.02		.010		3.4 m ² /g
typically	(.011)		(.014)		

3. STATUS OF KOREAN FERRITE INDUSTRY

Evolution of Ferrite Industry in Korea

- Early 1970s, a small scale production of antenna rods, transformer cores and ferrite magnets were manufactured by a few small scale ferrite makers.
- Samsung Corning Glass Co. was also involved in production of rotary transformer cores including coil windings in 1973.
- In 1976, Korea Ferrite Co. was established and started its operation (Hard ferrite).

DEVELOPMENT OF SOFT FERRITE INDUSTRY

Mn-Zn, Mg-Zn Ferrites

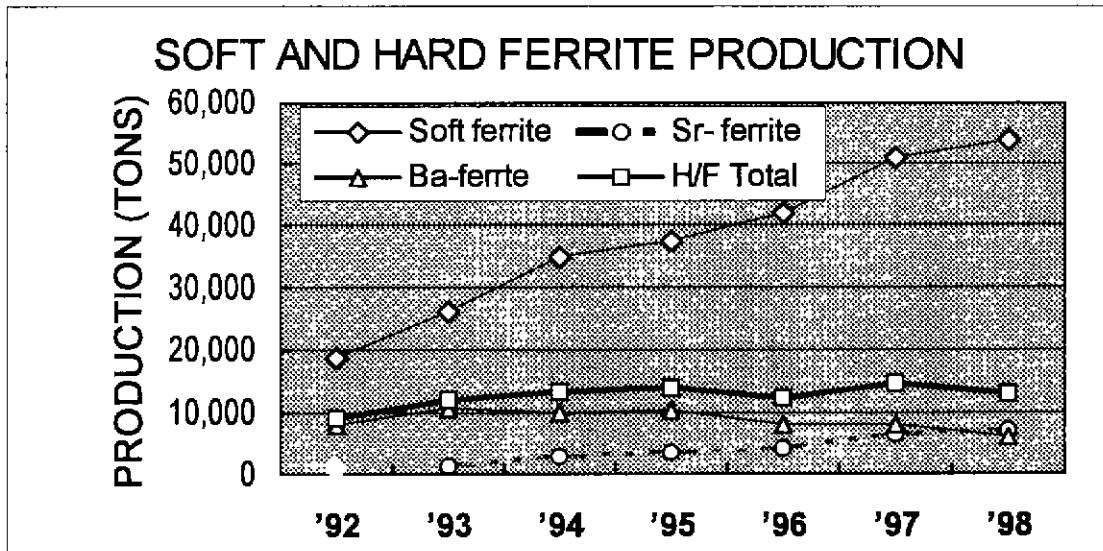
- Samwha Electronics Co. recognized a need of establishment of a ferrite plant based on their technical background of soft ferrite manufacturing for OEM as a large-scale production (in 1976 under the license of Nihon Ferrite Co.)
- Isu Ceramics Co. was established under joint venture and technology license from LCC of Thomson, France in 1987. The CRT manufacturer Korea in late 1980s had faced with a shortage of ferrite cores supply from both local and abroad.
Songwon Ferrite was established in 1992 and started its operation in 1995. (see the list of ferrite manufacturers)

MAJOR MANUFACTURERS OF SOFT FERRITE IN KOREA

COMPANY	Capacity	(tons/ mo.)	MAJOR PRODUCTS
Samwha Elect.	Calcined powder	3,100	All soft ferrite products except magnetic head application
	Sintered cores	2,700	
Isu Ceramics	Calcined powder	1,700	FBT core, DY core, SMPS
	Sintered cores	1,200	Transformer cores
Songwon Ferrite	Calcined powder	550	FBT core, DY core, SMPS
	Sintered cores	300	
Bo-Am Industry	Calcined powde	50	EMI filter core
	Sintered cores	250	Transformer cores
Samsung Corning	Calcined powder	60	VCR rotary trans. core
	Sintered cores	50	
Yunghwa Ferrite	Ni-Zn, Mn-Zn Ferrite	70	VCR rotary Trans. Drum Cores,
Yurim Electronics	Ni-Zn Ferrite	50	Antenna rod, drum cores
Ceratech	Ni-Zn Ferrute		Chip Inductor

FERRITE CORE PRODUCTION IN KOREA (in tons)

	'92	'93	'94	'95	'96	'97	'98
Soft ferrite	18,857	26,143	34,857	37,571	41,857	42,400	45,800
Hard Ferrite	8,910	11,942	13,150	13,976	12,370	14,600	15,000
Total	27,767	38,085	48,007	51,547	54,227	65,700	68,860



Ni-Zn Ferrite

- Ferrite bead, cores, chip bead, inductors and LC filters for EMI filter parts were manufactured since 1980s in Korea.
- The production of Ni-Zn ferrite products by six manufacturers in the country is currently estimated to be 5,200 tons a year. Of these manufacturers Samwha produces nearly one half of the total production.
- Chip inductors of multi-layer type were recently introduced by Cerasech Co. and Samsung Electro-Mechanics Co. The production technology level is still premature and a large quantity of multi-layer chip inductors for computers and mobile telephones is relied on import.
- Total production of soft ferrite products in Korea is estimated to be 45,800 tons in 1998. (see Production of Soft ferrite)

Hard Ferrite

- Hard ferrite was produced by Kyungwon ferrite in early 1970s by pressing and sintering of the imported calcined premix at very small scale.

- Pacific Metals Co. with Hitachi's manufacturing technology in 1977 merged with Korea Ferrite Co.
- Four more major ferrite magnet manufacturers were participated in the manufacturing during 1987~1989. Ssangyong Cement Co., Tongkuk Synthetic Fibers Co., and Changwon, refractory Co. and MAGNETRIO. (see Major Hard Ferrite Mftr.)

Pacific metals Co., today produces **Ba and Sr ferrite** with isotropic and anisotropic magnets for motor segments and speakers at **1200 tons a month**. The company also produces ALNICO magnet at 70 tons a month. The second largest hard ferrite manufacturer is **Ssangyong Cement Co.** who produces mostly **anisotropic Ba-ferrite magnet for speaker at 600 tons** and Sr-ferrite for motor segment at 50 tons a month. **Tongkuk Synthetic Fibers Co.** produces **Sr ferrite for motor segment at 200 tons** a month which figure was significantly reduced from its peak output of 350 tons years ago.

The rest of hard ferrite manufacturers are **Changwon**, isotropic ferrite powder produces with capacity of 300 tons a month, supplies to bonded magnets (rubber and plastic) makers; **Magnetrio** also produces isotropic ferrite powder at 500 tons a month (capacity) and export most of the calcined powder to Japan.

4. COMPETITION IN THE WORLD MARKET

- Comparison of product quality between Korea and Japan. (Chart)
- Technology trends of ferrite products are ever improving in performance.(low-loss, high permeability and higher frequency applications) see graphs
- For instance, most common soft ferrite used for transformer cores for SMPS in 1980 had a volume of 1500-ml with the core size of approximately 90mm as used for 50 KHz. However the physical dimension became much smaller like a 400-ml in volume and core size of a 15-mm for 300 KHz application in 1995. This trend will be further progressed with improvement of ferrite materials and properties.
- In hard ferrite cores, Ba-ferrite was prevailed in 1970s. BH max in Ba-ferrite in

- '70s was 2300 Oe and increased to above 4000 Oe with Sr-ferrite in 1990.
- The price of both soft and hard ferrite is ever reducing by 3 to 5 percentage every year.
 - Negative Competitiveness
 - Excess supply than demand in the world—down price (3~5% a year).
 - Low cost price competition (from NIES).
 - Lower productivity than top manufacturers'.
 - Fast pace of wage increase.
 - Lower investment for R&D.

**COMPARISON of PRODUCT QUALITY between
JAPAN and KOREAN MANUFACTURERS**

DEFLECTION YOKE CORE

		Domestic		Japan	
Items	Code	μ app	PL (kHz/mT)	Code	μ app.
CTV	YM2	350	200(32/100)	H4M	320
Monitor	YM3	440	350(64/100)	H4L	450
Others				DA6	750

FLY-BACK TRANSFORMER CORE

		Domestic		Japan		
Items	Code	μ i.	PL (kHz/mT)	Code	μ i.	PL(kHz/mT)
CTV	PM3	1900	105(25/200)	HV22	1800	506 (100/200)
Monitor	PM5	2200	210(50/200)	HV38	2300	480 (100/200)
	PM7	2400	440(100/200)	HV40	2300	432 (100/200)
	PM9*	3000	350(100/200)	HV45	2300	350(100/200)

**under development*

LOW-LOSS POWER FERRITE

Items	Code	Domestic		Code	Japan	
		μ_r	PL (kHz/mT)		μ_r	PL(kHz/mT)
E CORES				PC30	2500	100(25/200)
	PM1	2500	130(25/200)			
	PM5	2200	570(100/200)			
	PM7	2300	400(100/200)	PC40	2300	410(100/200)
	PM9	3000	300(100/200)	PC44	2400	300(100/200)
	PM11	1400	80(500/50)	PC50	1400	80(500/50)

HIGH PERMEABILITY FERRITE

Items	Code	Domestic		Code	Japan	
		μ_r			μ_r	
Chokes	HM2	5000		HP5	5000	
	HM3	7000		H5B2	7500	
	HM5*	10000		H5C2	10000	
				H5C3	15000	
				H5E	18000	

HARD FERRITE (Sr-)

Code	Domestic		
	Br	bHc	iHc
TAS4434*	under development not available		
TAS3945	4000 ± 100	3800 ± 150	4500 ± 150
TAS4230	4200 ± 100	2850 ± 150	3000 ± 150
TAS4141	4050 ± 100	3750 ± 150	4050 ± 150

Japan

Code	Br	bHc	iHc
FB6N	4400 ± 100	3250 ± 150	3300 ± 150
FB6B	4200 ± 100	3800 ± 150	4000 ± 150
FB6H	4800 ± 100	3800 ± 150	4500 ± 150
FB5N	4400 ± 100	2850 ± 150	4050 ± 150
FB5H	4050 ± 100	3750 ± 150	4050 ± 150

5. CONCLUSION

- The manufacturing technology for both soft and hard ferrites in Korean industry have been transferred mostly from Japan.
- Korea's ferrite industry has been continued its growth and survived in the competitive world manufacturers over last 20 years.
- The ferrite manufacturers in Korea supply the world classs products and are not far behind from the leading manufacturers of Japan.
- Thus, Korea's ferrite industry will be sustained for decades if the relevant industries continue to develop both high quality materials and high value-added products that are competitive with the leading manufacturers' in the world.

一般講演

독일의 산화철 관련산업의 현황

김 만
주식회사 高合

1. 서언

역사적으로 유럽에서의 산화철 사용은 1~2만년전부터 사용한 것으로 추정하고 있다. 이는 프랑스의 서남부지역에 있는 알타미라 동굴과 스페인 칸타블리아 지방의 라스코동굴에서 발견된 동물그림에 산화철계 도료를 사용함에 따른 것으로서, 독일지역에서도 이무렵부터 산화철을 사용한 것으로 추정할 수 있다.

그러나 독일에서의 본격적인 산화철 역사는 산업혁명 이후로서 도색분야 등을 중심으로 발전하였다. 특히 1900년대 들어서 Bayer사는 Nitrobenzene을 아닐린으로 환원시 발생하는 부산물로 발생하는 산화철을 이용하는 Bayer Process를 개발, 이 분야에서 성장을 거듭하였다. 이후 Bayer사는 Bayferrox란 자회사를 설립, 산화철 분야에서 시장을 확장하고 있다.

한편 산화철을 이용한 데이터미디어를 세계 최초로 상업화한 것도 독일이었다. 1935년 F.Pfleumer가 마그네타이트(Fe_3O_4) 분말을 바인더와 혼합한 후, 셀룰로우스에 피복하여 도포형태이프를 개발, BASF사에 의해 생산되었다. 이후 Base Film은 PET 등으로 바뀌었고, 산화철의 자기적 특성 및 피복 기술의 향상에 따라 값싸고 우수한 테이프를 생산, 이 분야에서 최고의 위치를 차지할 수 있었다.

본 글은 산화철 분야에서 중요한 위치를 차지하고 있으며, 국내와도 주요 교역국 중의 하나인 독일의 산화철 생산 및 소비현황과 대외교역현황을 소개하고, 독일의 산화철 제조업체 및 이용산업의 현재와 향후 동향을 소개코자 한다.

2. 산화철의 생산 및 소비현황

(1) 생산현황

산화철의 원료자원은 천연산 및 합성품의 형태로 공급되고 있다. 천연산화철의 경우 유럽에서는 Red Ocher(스페인), Yellow Ocher(프랑스, 스페인), MIO(Micaceous Iron Oxide, 오스트리아), 만다익브라운(독일) 등이 발견되고 있다.¹⁾ 이들 천연산화철 생산현황은 Table. 1과 같다. 이중 독일은 1997년 현재 천연산화철(Iron Oxide Pigment, IOP)을 7,500 ton 생산, 유럽 내 주요 생산국의 위치를 차지하고 있다.

한편 합성산화철의 경우 산세폐액에서 나오는 염화철을 배소시켜 얻는 적색산화철이 있고 Ilmenite광으로부터 산화티타늄을 제조할 때 부생하는 황산철로부터 배소 혹은 알칼리분해하여 제조되는 Magnetite(Fe_3O_4), Hematite(Fe_2O_3) 및 Magemite($\gamma-Fe_2O_3$)등이 있다.

독일의 주요 합성산화철 생산업체는 Bayer AG, Brockheus AG, BASF AG 등으로서 주로 안료용 산화철을 중심으로 생산하고 있다. 특히 Bayer사의 경우 산화철 관련 업체에 대한 대대적인 인수를 진행 중이며, 이를 통하여 생산일괄공정 체제 확립을 통한 생산가 절감 및 시장통제를 목표로 하고 있다.

한편 Brockheus AG는 iron oxide granules process를 최초로 개발한 업체로서 연산 17,000ton의 산화철을 생산하고 있다. 현재는 Laporte PLC소속으로 되어 있으며 산화철 대부분을 북아메리카 지역에 수출하고 있다.

BASF사의 경우 Bayer사와 마찬가지로 안료용 산화철을 주로 생산하고 있으나, 예전에 마그네틱 미디어 사업시 갖추었던 산화철 제조설비를 이용하여 기록용 산화철 또한 일부 생산 판매하고 있다.

Table. 2는 독일의 주요 산화철 생산업체를 나타낸 것이다.

Table 1. Natural Iron Oxide Pigments: European Mine Production²⁾

(Unit: Metric tons)

Country	1993	1994	1995	1996	1997
Germany	7,712	7,475	7,500	7,500	7,500
Austria	8,398	8,000	8,000	7,500	7,500
France	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Italy	700	600	600	500	500
Spain					
- Ocher	8,000	7,000	8,000	7,000	7,000
- Red	16,000	15,000	16,000	15,000	15,000

Table 2. Producers of Iron Oxide Pigments in Germany³⁾

Producers	Location
BASF AG	Carl-Bosch Strasse 38, Ludwigshafen, Germany
Bayer AG	Leverkusen Bayerwerk, Germany
Brockhues AG	Walluf, Germany
GfE Gesellschaft fuer Elektrometallurgie GmbH	Nuemberg, Germany
Dr. Georg F. Kremer Farbmuehle	Hauptstrasse 41-47, Aichstten, Germany

(2) 소비현황

Table 3은 전세계 산화철 사용 현황을 나타낸 것이다. 1997년 현재 합성산화철의 소비량은 약 500,000ton(이중 유럽지역은 약 175,000ton)으로서 38%가 건설자재용 도료, 42%가 도포용, 20%가 플라스틱, 고무소재의 착색제, 토너, 촉매, 페라이트 소재 등에 이용되고 있다. 한편 Bayer사에 따르면 2005년 합성산화철의 총 수요는 600,000ton에 이를 것이며, 이중 서구 유럽이 산화철 소비량의 35%를 차지할 것으로 예측하고 있다.

Table 3. Estimated Iron Oxide Pigment Consumption, By End Use, As A Percentage Of Reported Shipments² (Unit:%)

End use	All Iron oxide		Natural Iron oxide		Synthetic Iron oxide	
	1996	1997	1996	1997	1996	1997
- Coating(industrial finishes, trade sales, lacquers, paint, varnishes)	22	28	13	12	30	42
- Construction materials(cement, mortar, preformed concrete)	30 r/	29	20	19	39	38
- Colorants for ceramics, glass, paper, plastics, rubber, textile	W 8	W 9	W 17 r/	W 19	9 -	8 -
- Foundry sands						
- Industrial chemicals(catalyst)	9	4	W	W	W	W
- Ferrites	W	W	W	W	W	W
- Animal feeds and fertilizers	W	W	W	W	2	W
- Other(also includes cosmetic ink and polishing agents)	31 r/	30	50 r/	50	20	12
Total	100	100	100	100	100	100

W: Withheld to avoid disclosing company proprietary data; included with "Undistributed."

3. 독일의 대외 교역 현황

(1) 독일의 대미 수출입 현황

미국의 합성산화철 수입량은 1997년 현재 60,400 ton으로서 전년대비 14%가 증가하였으나, 독일로부터의 수입량은 12,600ton으로서 약 3% 증가에 불과하였다.(Table 4.) 이는 독일산 산화철의 평균 가격이 1,579 US\$/ton으로 고가인 반면, 중국산 산화철은 581 US\$/ton에 불과하여 중국산의 수입이 증가함에 따른 것이다.

Table 4. U.S. Import for Consumption of Iron Oxide And Hydroxide Pigments, by Country ²⁾

Country	Natural				Synthetic			
	1996		1997		1996		1997	
	Quantity(metric tons)	Value (thous-ands)	Quantity(metric tons)	Value (thou-sands)	Quantity(metric tons)	Value (thou-sands)	Quantity(metric tons)	Value (thou-sands)
Austria	38	\$47	202	\$199	--	--	--	--
Belgium	--	--	--	--	99	\$439	62	\$573
Brazil	--	--	--	--	1,600	1,570	1,290	1,260
Canada	3,940	511	2,600	308	6,260	1,510	6,030	1,820
China	--	--	128	68	16,600	10,700	24,100	14,000
Cyprus	2,560	768	3,720	1,190	--	--	--	--
France	148	149	382	280	2	60	18	255
Germany	206	259	154	175	12,200	19,900	12,600	19,900
Hong Kong	--	--	--	--	820	644	389	309
Hungry	--	--	--	--	17	28	15	28
India	60	14	--	--	3,020	2,380	2,990	2,240
Italy	20	6	204	156	1,420	1,640	2,170	2,450
Japan	22	98	26	205	5,510	26,500	4,570	21,700
Mexico	4	30	7	27	1,560	1,370	1,330	1,320
Netherlands	2,010	1,190	2,290	1,480	10	78	61	68
Spain	179	77	176	108	972	719	1050	557
Sweden	--	--	--	--	175	58	2	10
U.K.	207	179	21	25	2,920	2,920	3,690	5,340
Other	9	38	222	264	4	88	131	584
Total	9,390	3,370	10,100	4,490	53,200	70,600	60,400	72,400

Table 5.는 미국의 산화철 수출현황을 나타낸 것이다. 독일의 경우 pigment grade용 산화철의 대미 수입이 지속되고 있는데, 이는 건설용 도료 등의 지속적인 소비에 의한 것으로 보아진다.

Table 5. U.S. Exports of Iron Oxides And Hydroxides, by Country²⁾

Country	1996				1997			
	Pigment Grade		Other Grade		Pigment Grade		Other Grade	
	Quantity(metric tons)	Value (thous-an ds)	Quantity(metric tons)	Value (thou-san ds)	Quantity(metric tons)	Value (thou-san ds)	Quantity(metric tons)	Value (thou-san ds)
Argentina	(2/)	\$3	785	\$493	30	\$44	331	\$256
Australia	34	126	544	1,370	18	31	650	1,440
Austria	19	19	20	25	--	--	--	--
Belgium	289	529	95	193	352	511	517	608
Brazil	15	108	175	340	22	102	181	432
Canada	19	15	10,700	13,400	152	131	9,560	11,900
Ecuador	16	39	1	4	3	7	2	7
Germany	288	1,220	263	983	306	1,180	337	1,520
Hong Kong	1,040	2,780	70	197	579	1,710	35	151
Indonesia	808	1,380	88	60	597	1,050	27	75
Italy	1	4	231	476	--	--	280	505
Japan	4,030	3,390	2,850	4,080	4,130	3,280	3,290	9,760
R.O.Korea	989	3,830	1,300	4,280	1,260	3,300	885	3,710
Malaysia	42	182	155	236	23	63	51	62
Mexico	4,950	1,560	1,700	4,020	7,050	3,710	1,970	4,850
Netherlands	78	309	1,340	2,210	104	234	1,580	2,760
Singapore	1	3	881	1,660	52	62	390	748
South Africa	828	1,210	70	83	156	185	90	227
Spain	55	113	39	84	4	12	--	--
Taiwan	3	8	746	702	82	102	1,410	1,150
Thailand	313	570	274	547	74	214	115	194
U.K.	607	2,080	2,250	3,890	721	2,370	2,370	3,660
Venezuela	1	4	407	57	15	16	250	99
Other	1,540	3,760	2,180	2,300	853	2,260	1,970	2,230
Total	16,000	23,200	27,200	41,700	16,600	20,600	26,300	46,400

(2) 독일의 대한 수출입 현황

Table 6은 독일의 대한 산화철 수출현황을 나타낸 것이다. 우리나라의 경우 산화철의 주 수입국은 일본, 미국, EU등이며 독일은 이들 나라에 이어 수입 4위의 위치를 차지하고 있다.

한편 Table에서 볼 때 1997년을 경계로 독일의 대한 산화철 수출량이 감소하고 있음을 알 수 있는데, 이는 우리나라 건설경기 불황으로 인한 안료 경기의 하락⁵⁾ 및 IMF에 따른 경제 침체에 기인한 것으로 사료된다.

독일산 산화철의 국내 주요 수입업체로는 (주)우신펜그먼트, (주)SKM, 은성무역(주), 고려화

학(주), (주)카보라인코리아, 한국베링거인겔하임(주) 및 대한약품공업협동조합 등이 있다.

Table 6. German Exports of Iron Oxide And Hydroxide Pigments to R.O.Korea (Unit:Thousands\$,%)

Year	Value	Increased Ratio
1991	1,863	5.0
1992	4,219	126.5
1993	6,050	43.4
1994	4,299	-28.9
1995	3,686	-14.3
1996	3,859	4.7
1997	4,081	5.7
1998	1,728	-57.6
1999	699	-17.3

4. 독일의 산화철 제조업체 및 이용산업 동향

(1) Bayer AG

Bayer사는 크게 건강(의약), 농업, 고분자, 화학 등 4분야로 구성되어 있고, 이중 산화철 분야는 화학부문의 안료개발 unit에서 담당하고 있다.

최근 Bayer사는 생산일괄공정 체제 확립을 통한 생산가 절감 및 시장통제 목표를 위해 서 기존의 생산라인을 확장하고 있으며, 산화철 관련 업체의 대대적인 인수작업을 진행 중에 있다. 그 예로 미 뉴 마틴스빌(New Martinsville)에 위치하고 있는 바이페록(BAyferrox)사의 산화철 염료의 생산라인을 99년 4월까지 4천 파운드 확장, 세계에서 두 번째로 큰 산화철 생산라인을 확보할 예정이다. 이 공장 증설에는 두 개의 라인이 들어 갈 예정인데 한 라인은 황색 산화철 생산라인이며 다른 라인은 아연아철산염과 산화철 생산라인이다.

한편 브라질에서는 Sherwin-Williams사와 공동으로 Globo SA Tintas e Pigmentos of Sao Paulo사를 인수, 이 회사가 소유하고 있던 산화철 공장(연산 15,000ton)을 확보하였다.

(2) Chemische Werke Brockheus AG(Laporte PLC)

Brockheus AG는 연산 17,000ton의 산화철을 생산하는 유럽(특히 독일)의 주요업체로서 iron oxide granules process를 최초로 개발하였다. 현재는 Laporte PLC소속으로 되어

있다.

한편 Laporte PLC의 경우 세계 2번째 규모로 산화철을 생산하고 있으며, 이를 건설, 코팅, 염료 및 기타 산업 부문에 공급하고 있다. 특히 미국 Beltsville에 micro-granules process를 채택한 생산 설비를 완공, 미주지역에 건설자재용 도료를 공급하고 있다.

또한 granular pigment delivery system을 개발, Granumat란 상표로 제공함으로써 user들로 하여금 dust 문제없이 손쉽게 착색작업을 진행할 수 있게 하였다.

(3) BASF AG

독일의 종합화학기업 바스프(BASF) 그룹은 약 100여개의 계열사가 있으며, 이들 계열사들이 약 3만가지의 각종 화학제품을 생산하는 세계 4위의 종합화학기업이다.

바스프의 핵심역량은 생산된 화학제품을 다음 단계에서 중간재로 사용하는 수직·수평 계열화 시스템으로서, 독일 루드빅스하펜에 있는 7.1 평방Km의 공단에서 이들 공정을 수행하고 있다.

이 공단에는 350개의 생산공장을 포함해 2000개가 넘는 건물들이 들어서 천연가스 원유 기초화학제품에서부터 중간재화학제품 특수화학제품 고부가가치 화학원료 비료 농약 의약품에 이르는 다양한 제품을 생산한다.

BASF사 또한 안료용 산화철을 주로 생산하고 있으나, 예전에 마그네틱 미디어 사업시 갖추었던 산화철 제조설비를 이용하여 기록용 산화철 또한 일부 생산 판매하고 있다. 그러나 기록용 산화철의 경우 데이터미디어 부문의 철수에 따라 사업의 지속여부에는 의문이 제기된다.

(4) BASF 마그네틱스(현. EMTEC 마그네틱스)

EMTEC Magnetics GmbH는 세계 최대의 생산 능력(96년 현재 전세계 총 코팅 양의 약 20%를 차지하고 있음)을 갖고 있는 마그네틱 미디어 회사이다. 주요 생산공장은 Willstätt, 뮌헨 두 곳에 있으며, 비디오용 테이프를 생산하고 있으나, 그 특성에는 다소 차이가 있다. 뮌헨공장의 경우 부지가 협소한 관계로 생산공정이 일괄공정(Inline Process)으로 되어 있으며, 단시간 내에 코팅층을 건조하기 위하여 비등점이 낮은 용제와 점도가 낮은 레진을 사용하고 있다. 또한 일괄공정에 따라 back coating을 하지 않으며, 공업용 팬케이크 이외에도 듀플리케이터(VT1904, 100% CrO₂으로 구성. 복사시 열을 이용함)를 생산하고 있다. 반면 Willstätt의 경우 고객용을 주로 생산하고 있으며, back coating을 실시하며, 고부가가치용 순철분말을 사용하고 있다. EMTEC의 경우 3.5인치용 생산량은 Teijin에 이어 세계 2위로서 Willstätt에서 생산하고 있다.

일본계 업체(한국업체 포함)의 경우 Magemite(γ -Fe₂O₃)나 Co-Fe를 코팅분말로 주로

사용하고 있으나, 이 회사는 크롬산화철을 비디오테이프 코팅분말로 사용하는 점이 다소 특이하다.

한편 산화철 및 순철분말의 대부분을 일본업체에서 수입하고 있다.

Table 7. Coating Capacity of EMTEC Magnetics GmbH
(Unit: Million m²)

Plant Location	1996	1997
Willstatt	1,150	1,250
Munich	1,060	1,200

Table 8. Coating Volume of EMTEC Magnetics GmbH
(Unit: Million m²)

Plant Location	1995	1996
Willstatt	960	1,020
Munich	823	852

Table 9. Situation of Coating Lines in Willstatt Plant

Type	Line	Coating Width	Coating Speed	Etc.
Video	1	1320mm	700m/min	
Video	4	660mm	700~1000m/min	
MTC	1	660mm		
Cookie	1	660mm		
MP	1	660mm		
Special	1	660mm		
	1			Not Used
	2	110/225mm		Pilot Plant

Table 10. Situation of Coating Lines in Munich Plant

Type	Line	Coating Width	Coating Speed	Etc.
Video	3	660mm	700m/min	
Video	1	660mm	1000m/min	
Audio	1	660mm	700m/min	
Broadcast	1	660mm	700m/min	
Special	1	110mm	110mm	Special Product

5. 향후 전망

서구지역에 3대 산화철 생산업체인 Bayer, Harcros, Laporte사 등은 지난 5년간 관련사업부문에 대해 생산 Capacity의 확장, 관련 업체의 인수 등을 통하여 경쟁력을 강화해왔다. 이중 Bayer, Laporte사는 분진이 적고 취급이 용이한 granulated pigments에 초점을 맞추어 사업을 진행하고 있으며, Hacro사는 산화철 표면 피복기술을 이용하여 혼합 및 준비과정을 줄일 수 있는 공정을 개발하였다. 또한 이들 회사들의 공통점은 중국에 대한 투자를 통하여 사업확장을 꾀하고 있다.

한편 마그네틱 미디어 업체들은 DVD의 출현에 따라 마케팅 분야에서 커다란 어려움을 겪고 있다. 하지만 이들 업체들은 기존의 산화철 코팅분말의 이용에서 탈피, 자기적 특성이 우수한 철계 분말을 이용, 고부가가치의 고메모리용 데이터 미디어를 개발하고 있다. 그 대표적인 제품으로는 DVC용 테이프, 고메모리용 디스크(ZIP, HI-FD, Clik 등)이 있으며, 기존의 마그네틱 테이프 및 디스켓 시장 뿐만 아니라 광메모리 업체의 새로운 경쟁자로서 등장이 예고되고 있다. 이에 따라 기존의 비디오, 오디오에 사용되던 산화철은 점차적으로 소비가 감소될 것으로 예상되나 순철분말과 같은 고부가가치의 제품 수요는 증가할 것이므로 이에 대한 대비가 필요할 것이다.

6. 참고문헌

- (1) 김명철: "산화철 자성재료의 기술동향과 전망", 산업연구원, (1985), pp11-pp12.
- (2) Michael J.Potter: 'Iron Oxide Pigments', U.S.Geological Survey Internationals Information,
- (3) 'Directory of World Chemical Producers', 95/96 Standard Edi., Chemical Information Series, Inc., Dollas, USA, pp207A- pp212.
- (4) KOTIS: 한국무역통계/특정 품목의 국가별 수출입 통계, "http://www.kotis.net"
- (5) 화학경제연구원: "98 화학연감", 화학경제연구원, (1998), pp226.

Mn-Zn-Fe계 스피넬 산화물중의 Mn 이온의 거동

권 오홍

관동대학교 정보기술공학부 교수

Behavior of Mn ions in Spinel-type Mn-Zn-Fe Oxide System

OH-HEUNG KWON

KWANDONG UNIVERSITY

1. 서론

엘렉트로닉스 기기의 소형 경량화와 함께 전원부에 있어서도 마찬가지로 요청이 거세 전력 변환부의 주파수를 고주파화 함에 따라 소형화를 꾀하는 고주파 전원방식이 급속히 발전하고 있다.

스위칭 전원의 소형 저 손실화를 위해 자심에 요구되는 특성은 ①투자율이 높을 것 ② 고주파 역에 있어서도 투자율이 안정 되어 할 것 ③손실이 작을 것 이 전원의 자심재료 로써 사용되어 있는 Mn-Zn 페라이트는 높은 포화자속 밀도 및 투자율을 가진 고주파 특성이 양호하고 자기손실도 적은 특징을 가진다. 그러나 Mn-Zn 페라이트의 고주파자기 특성의 개선을 위해서는 결정입자의 소경화와 결정입자 개층의 고저항화에 따른 와전류 손실의 억제 및 미세구조의 균일화에 따른 히스테리시스 손실의 절감이 중요하다

현재까지 첨가물에 따른 결정입자의 소경화 및 입자계의 고저항화에 관한 연구는 많이 보고되었지만 미세구조의 균일성에 관한 보고는 드물다.

따라서 본 연구에서는 Mn-Xn 페라이트의 미세구조의 균일성이 출발원료 Mn 산화물 에 따라 가장 큰 영향을 받는 것에 주목하였다. MnO₂, Mn₂O₃ 및 Mn₃O₄의 가수가 다른 Mn 산화물을 출발원료로 사용하고 Mn-Zn 페라이트를 작제하여 그것들의 자기특성의 차이를 명확히 한 후 이 자기특성 차이의 기원이 되는 스피넬 구조의 균일성을 조사, 그 위에 소성중인 스피넬상 생성과정에 있어서의 Mn 이온의 거동을 조사하였음에 보고한다.

2. 실험방법

Mn 산화물로서 MnO₂, Mn₂O₃ 및 Mn₃O₄를 선택, 이것들과 α -Fe₂O₃, ZnO를 Mn:23.8at%, Fe:69.5at%, Zn:6.7at%의 배율이 되도록 측량하였다. 실용되고 있는 Mn-Zn

페라이트는 이것에 SiO₂ 및 CaO 등의 첨가물을 더하지만, 본 실험에서는 가수가 다른 Mn 산화물에 Mn-Zn 페라이트의 미세구조 및 자기특성에 미치는 영향을 단리하기 위해 자기특성에 영향을 미치는 첨가물은 사용하지 않았다. 또 출발 원료인 3종의 Mn 산화물은 Mn 이온의 가수이외의 요인을 동일 시 하기 위해 입경이 거의 비슷하거나 게다가 불순물도 적은 것을 사용하였다. 여전히 표1은 출발원료인 Mn 산화물의 불순물의 함유량을 나타낸다.

표1. 각종 Mn 산화물의 불순물의 함유량

	SiO ₂ (mol%)	CaO (mol%)	Na (mol%)
MnO ₂	0.101	0.010	0.010
Mn ₂ O ₃	0.005	0.010	0.009
Mn ₃ O ₄	0.003	0.001	0.001

측량한 원료는 습식 불필에서 2시간 혼합한 후 950℃에서 가소하였다. 이것을 습식 불필에서 2시간 분쇄후 Toroidal상에 성형하고 1200℃에서 본 소성하였다. 제작한 시료의 조성은 EDS에 따라 측정하였다. 시료의 투자율과 코아로스의 주파수 특성 및 보자력은 BH 아나라이터를 사용해 측정하였다.

시료의 결정구조는 SRD에 따라 분석하였다.

또 페라이트의 결정구조의 균일성을 조사하기 위해 자화의 온도 의존성을 조사하였다. 스피넬 상생성 반응은 TG-DTA 측정에 따라 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

연자성 페라이트로서의 특성을 평가하기 위해 작제한 시료의 투자율 및 코아로스 주파수특성을 측정함에 따라 성능의 지표로 삼았다.

그림1은 ①MnO₂, Mn₂O₃ 및 Mn₃O₄에서 작제한 시료의 투자율의 주파수 특성을 나타낸다. 그림가운데 시료명은 출발원료의 Mn 산화물명으로 표시하였다. 0.1MHz 에 대한 투자율은 MnO₂, Mn₂O₃ 및 Mn₃O₄에서 작제한 시료로 각각 1300, 1750 및 2000으로 하였다.

특히 Mn₃O₄를 이용한 시료는 투자율 및 한계 주파수가 모두 다른 Mn-Zn 페라이트 보다 뛰어난 특성을 나타내며 게다가 1MHz 부근에서 발생하는 공명현상도 적었다. 그림2는 ②MnO₂, Mn₂O₃ 및 Mn₃O₄에서 작제한 시료의 코아로스의 주파수 의존성을 나타낸다. 인가자계는 B_m=50mT로 하였다.

측정한 주파수대역에 있어서 Mn₃O₄보다 작제했던 시료가 더욱 낮은 코아로스치를 나타낸다. 0.1MHz 에 있어서 코아로스는 MnO₂, Mn₂O₃ 및 Mn₃O₄로 제작한 시료로 각각 41.22 및 12mW/cm² 였다.

그림3은 ③MnO₂, Mn₂O₃ 및 Mn₃O₄로 작제한 시료의 코아로스를 주파수(*f*)에 비례하

므로 이 그림에 대한 그래프의 프라프트한 부분은 히스테리 시스로스 성분이다. Mn_3O_4 로
 작제한 시료는 히스테리시스로스 성분이 아주 적으나 이것은 이 시료의 보자력이 0.19
 Oe와 3종류의 페라이트 가운데 아주 낮음을 반영한 것이라 생각되어진다.

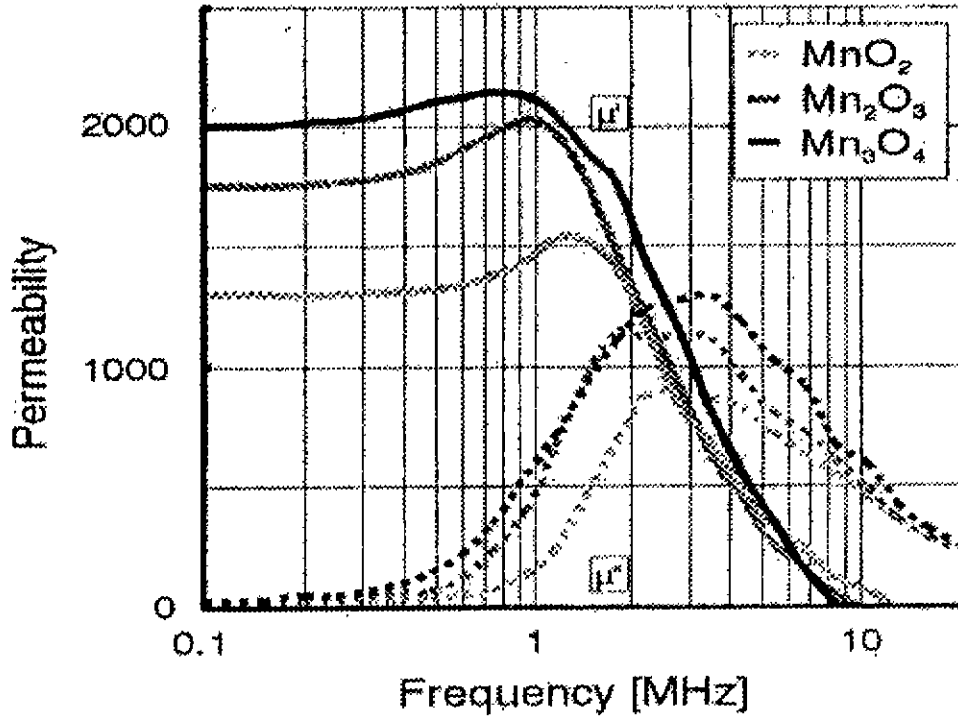


그림1 μ -f 특성

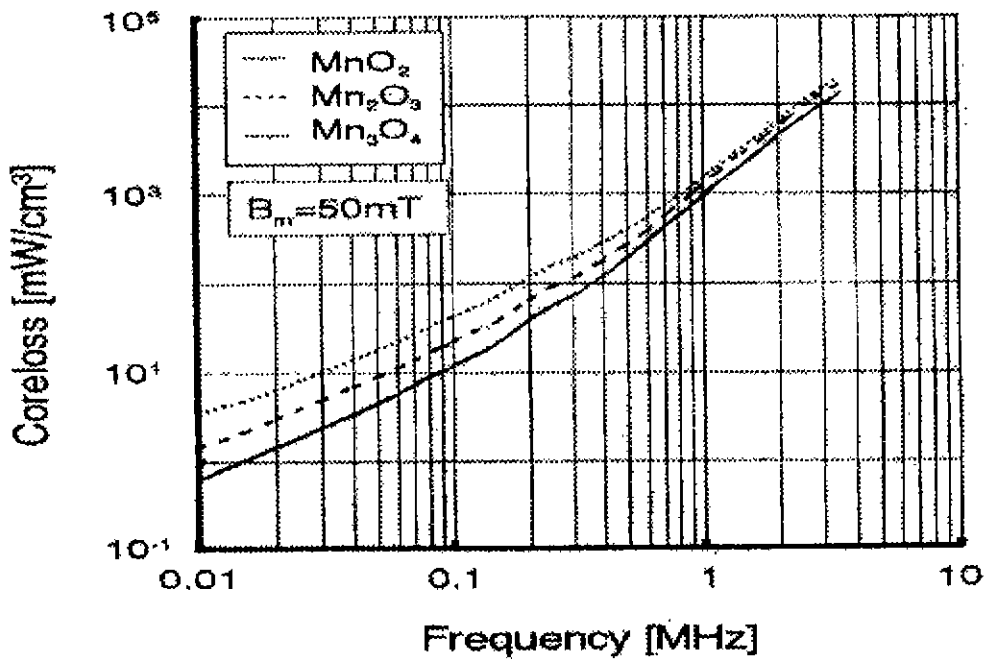


그림2. Coreloss - f 특성

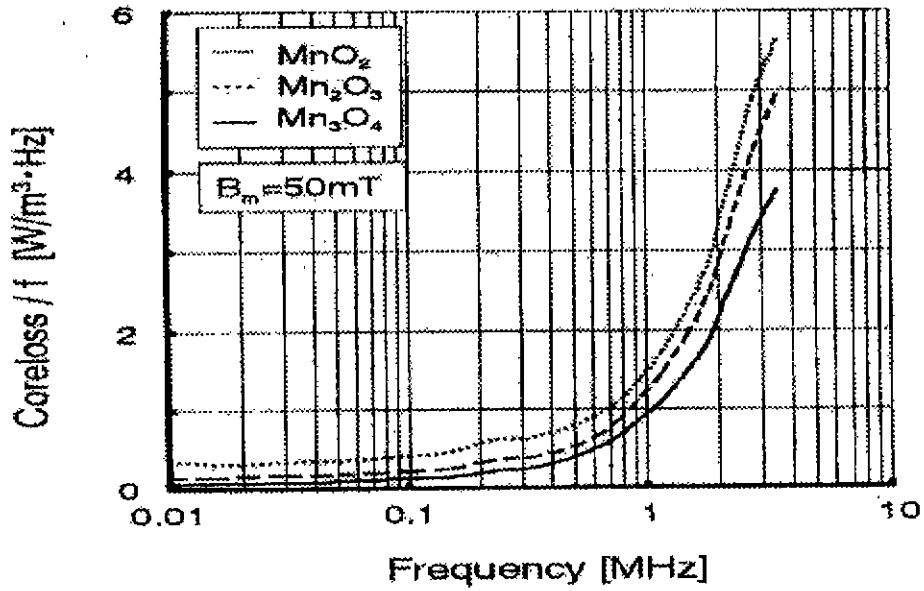


그림3. Coreloss / f-f 특성

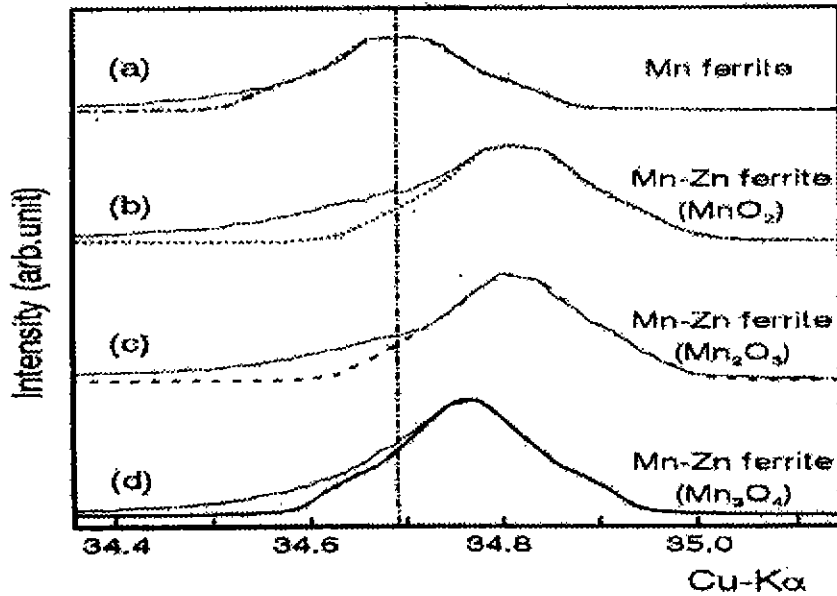


그림4. 스피넬(311)회절 피크

이상의 결과로 Mn_3O_4 를 출발 원료로 사용한 시료는 투자율이 높고 고주파역에 있어서도 투자율이 안정되고 더구나 손실이 적은 것으로 판단되었다.

다음에 이것들의 결과를 근거로하여 출발원료로 사용했던 Mn 산화물에서 자기특성에 차이가 생기는 이유를 다각적으로 검토한다.

우선 X선 회절에 MnO_2 , Mn_2O_3 및 Mn_3O_4 로 작제한 시료의 결정구조를 해석하였다. 그림 4는 ④스피넬 구조(311)의 면에서의 회절 피크를 확대한 그림이다. (a)는 Mn 페라이트

의 것으로 좌우대칭형이다.

한편 (b)는 MnO_2 (c) Mn_2O_3 및 (d) Mn_3O_4 에서 작제한 Mn-Zn 페라이트의 회절픽은 정점의 좌측 사면이 브로드이다.

이부분이 (a)에 나타난 Mn 페라이트의 회절각 과거의 일치함으로 이것들의 Mn-Zn 페라이트 그 일부가 Mn 페라이트에 분리하고 또는 스피넬구조의 이온 분포가 불균일이 된다고 본다. 균질한 스피넬상(311)의 픽은 좌우대칭형이라 가정하고 픽의 좌측에 우측의 픽형을 대칭조작 하였다. 실제의 좌측의 픽면적과 대칭조작한 면적의 차분을 Mn 페라이트의 존재량의 지표로 하였다.

그림에서 Mn_3O_4 에서 작제한 Mn-Zn 페라이트의 면적차분이 아주 작은 것으로 보아 이 페라이트는 스피넬상의 균일성이 좋은 것으로 추측되었다. 그 위에, 생성한 스피넬 구조중의 조성 및 이온 배치를 반영한다.

따라서 3종류의 Mn-Zn 페라이트의 조성이 배합시의 값과 동일한 것을 EDS 측정에서 확인했다. 큐리온도의 높은 Mn 페라이트 ($T_c=300^{\circ}C$) 가 분리되 존재한다면 Mn-Zn 페라이트 전체로서의 큐리온도는 고온측에 시프트하고 M-T 커프의 경사도 완만하게 되리라 예상된다. 반대로 균일한 스피넬상이라면 큐리온도는 저하하여 M-T 커프의 경사도 급준되리라 추측된다.

그림5는 MnO_2 , Mn_2O_3 및 Mn_3O_4 에서 작제한 시료의 자화의 온도 의존성을 나타낸다. 세로축은 $50^{\circ}C$ 에 대한 각 시료의 자화치를 1로 하여 규격화하였다. 그림에서 자기특성이 양호한 페라이트 일수록 큐리 온도가 낮아져 예상과 일치하였다.

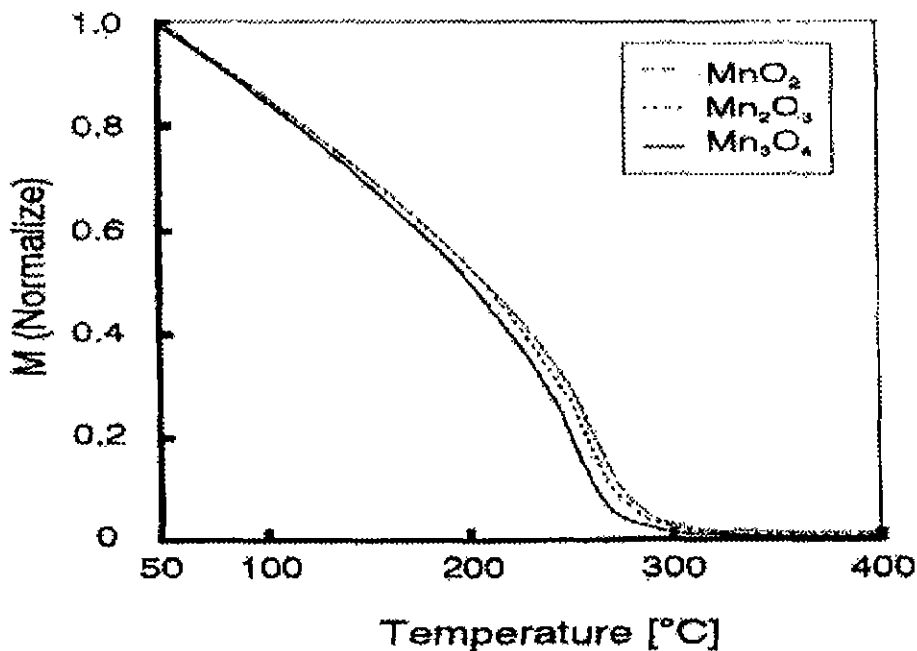


그림5. 자화의 온도 의존성

그림6은 M-T 커브의 경사를 보기위해 M-T 커브를 온도로 미분한 것이다. 가장 자기특성이 양호한 Mn_3O_4 를 원료로 작제한 시료로 M-T 커브의 경사가 가장 급준 되었다.

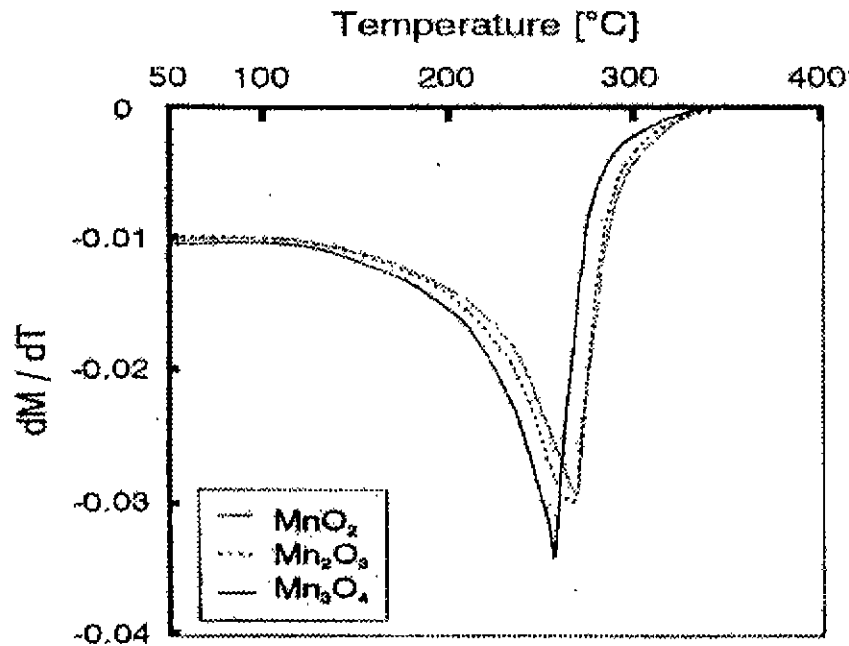


그림6. dM/dT - T 곡선

이상의결과로 출발원료인 Mn 산화물의 상위에 따른 자기특성의 차이는 스피넬상의 균일성에 의한 것으로 판단하였다. 또, 스피넬상의 균일성에 차이가 생긴 메카니즘을 TG-DTA 에 의한 페라이트 생성반응의 해석에 따라 검토하였다. 입자의 접촉점에서의 반응을 상정하여 Fe-Mn 산화물계, Fe-Zn 산화물계, Mn-Zn 산화물계에 관해 조사했다.

먼저 Fe-Mn 산화물계의 반응은 스피넬상 생성온도가 1000°C 이상으로 높기 때문에 그것보다 낮은 온도로 반응하는 Fe-Zn 산화물계와 Mn-Zn 산화물계에 착목하였다. 그림 7은 Fe-Zn계 산화물 및 Mn-Zn 산화물계의 TG-DTA를 나타낸다. α - Fe_2O_3 및 ZnO가 반응하는 것은 약 600°C이다.

또 Mn-Zn 산화물계에서는 MnO_2 및 ZnO가 530°C, Mn_2O_3 및 ZnO가 540°C로 이것은 Fe-Zn 산화물계의 반응온도 보다 낮고 MnO_2 및 Mn_2O_3 를 출발원료로 사용했던 경우는 Mn-Zn 산화물계의 반응이 우선적으로 진행되는 것으로 추측된다.

한편 Mn_3O_4 및 ZnO의 반응온도는 650°C로써 Fe-Zn 산화물계의 반응 온도보다 높다. 즉 Mn_3O_4 를 사용한 경우는 Fe-Zn 산화물계의 반응이 우선적으로 일어난다. 따라서 승온 과정에서 최초로 일어나는 반응은 MnO_2 및 Mn_2O_3 에서는 Mn-Zn 산화물계로써 Mn_3O_4 의 경우만 Fe-Zn 산화물계의 반응이 된다. 이 반응의 진행상황을 고찰하면 본 실험과 같은 파워 페라이트 조성의 경우 Mn-Zn 산화물계의 반응은 전원료에 대해 Mn 산화물과 ZnO의 량이 적기 때문에 ZnO와 접촉하지 않은 Mn 산화물이 남아 Mn 페라이트를 생성한다고 본다.

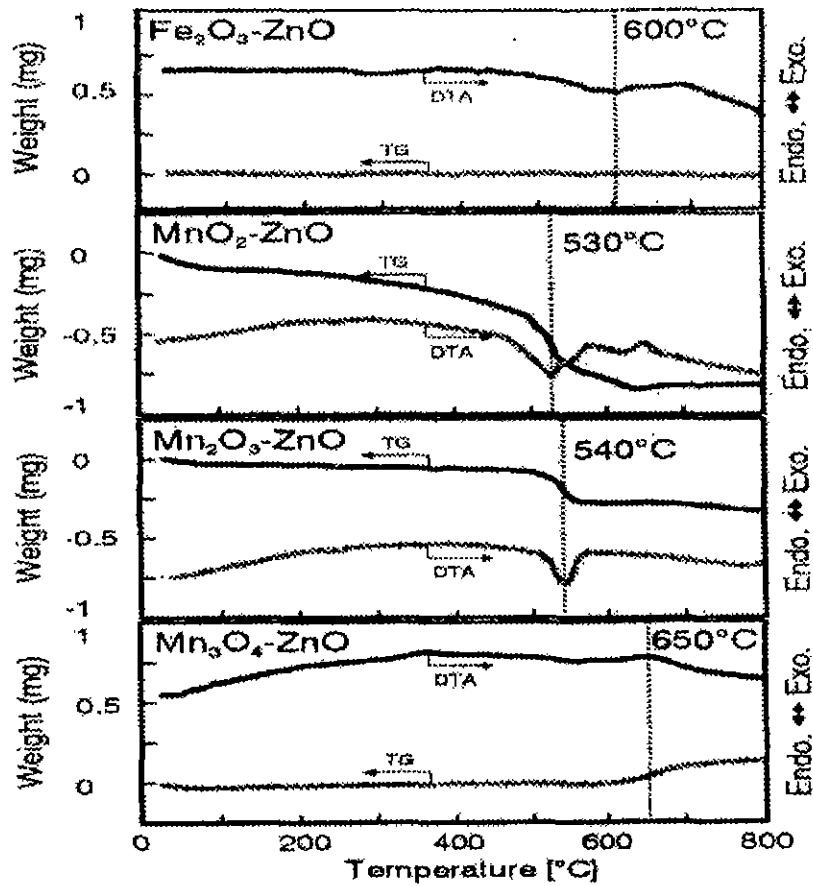


그림7은 Fe-Zn 및 Mn-Zn 산화물계의 TG-DTA

즉 Mn-Zn 산화물계의 반응 일부밖에 진행하지 않으므로 페라이트의 생성상은 불균일이 된다. 한편 Mn_3O_4 를 사용한 Mn-Zn-Fe계 산화물에 있어서는 Fe-Zn 산화물에 있어서는 Fe-Zn 산화물계는 ZnO의 주위에 $\alpha-Fe_2O_3$ 가 풍부하게 존재하기 때문에 스피넬화 반응은 균일하게 진행되며 생성된 스피넬상의 균일성이 향상하는 것으로 추측된다. 생성된 스피넬상의 균일성을 반영하여, Mn_3O_4 를 이용한 Mn-Zn 페라이트는 보자력, 초투자율, 코어로스점이 최상의 결과를 얻었다.

4. 결론

- 1) Mn_3O_4 를 출발원료로 작제한 Mn-Zn 페라이트는 투자율 한계 주파수 모두 높고, 또 코어로스도 적으며 자심 재료로써도 뛰어난 특성을 나타낸다.
- 2) 자기특성의 양호한 Mn_3O_4 를 출발원료로 작제한 Mn-Zn 페라이트의 스피넬상의 균일성은 좋으나, 자기특성이 떨어지는 MnO_2 및 Mn_2O_4 를 원료로 작제한 시료의 스

피넬상의 균일성은 떨어지며, 이것들의 시료는 미시적으로 Mn 페라이트 및 Mn 페라이트에서 분리된 불균일 상태인 것이 판명되었다.

3) TG-DTA 에 의한 스피넬상 생성 메카니즘의 해석결과, Mn_3O_4 를 사용한 경우에만 Fe-Zn계 스피넬상의 반응이 우선적으로 시작하는 것이 밝혀졌다. 즉, Mn_3O_4 를 사용한 경우에만 Zn 페라이트가 먼저 생성되며 이것이 Mn 산화물이 고용하는 반응과정을 거치므로 Mn-Zn 페라이트와 Mn 페라이트의 분리가 억제된다.

Magnetite 분말의 제조

이 호상, 김 규진

東部技術院 素材研究所

1. 서 론

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

한편, 국내 대기업체가 프린터 및 복사기 등에 대한 설비투자 및 연구개발을 지속적으로 해왔으나 표시기록재료에 대한 연구는 미미한 실정이다. 레이저 프린터나 복사기, 팩시밀리 등의 보급에 팔미암은 토너와 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 30~50wt%에 달하는 magnetite(Fe_3O_4)의 경우는 전량수입에 의존해오고 있으며, 토너의 국내수요가 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 역할을 한다. 이외에도 magnetite 자체가 지니고 있는 고유의 색상을 이용하여 흑색 안료 및 화장품 등에 사용되고 있으며, 용도별 요구특성을 표 1에 나타내었다.

표 1. Magnetite분말의 용도별 요구특성.

용 도	요 구 특 성
토너용(자성 일성분계)	○ 고자속밀도 ○ 적절한 보자력 ○ 적정 입도 및 형상
안료용(흑색), 화장품	○ 적정 입도 ○ 균일한 색상

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

II. 이론적 배경

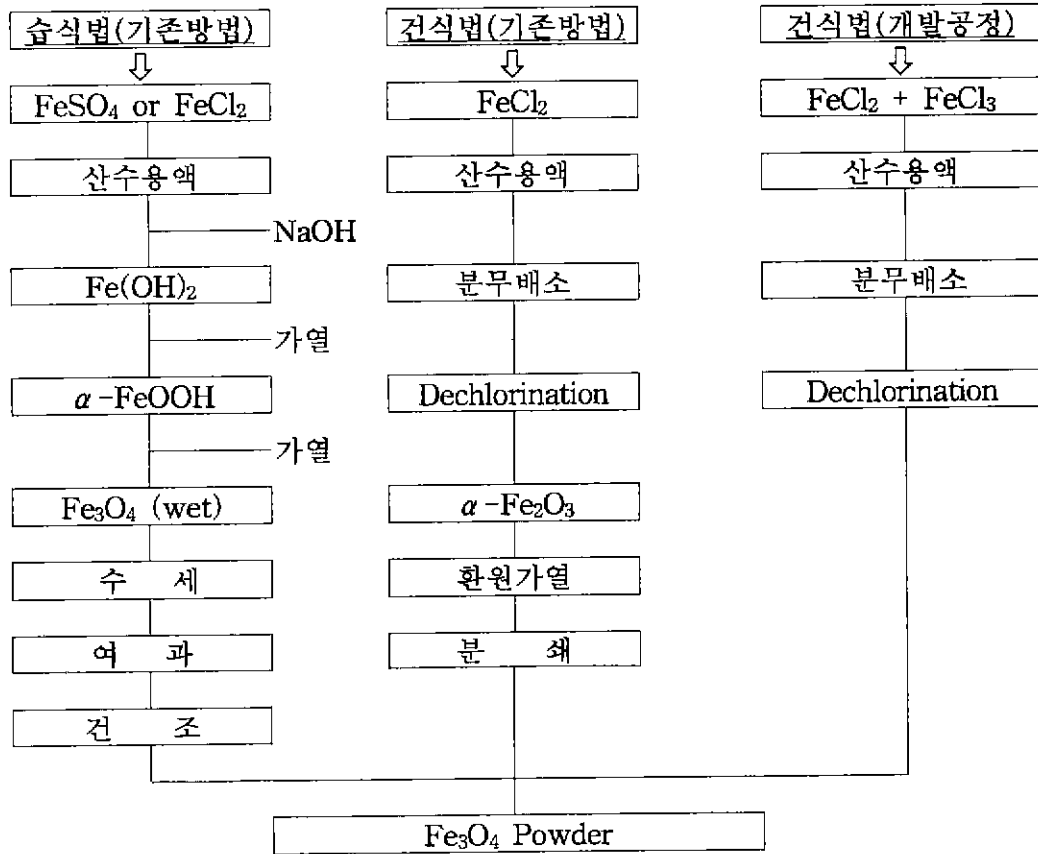


그림 1. Magnetite 분말의 제조공정.

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

습식법은 황화철이나 염화철을 기본원료로 하여 용해한 후, 용액을 알칼리와 반응시켜 출발물질로서 수산화철을 제조하여, 이를 가열, 탈수, 건조하여 magnetite를 제조한다.²⁻⁴⁾ 필요에 따라서는 수산화철을 소성하여 적색산화철을 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 산세후 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 채택하

였지만 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.

III. 실험방법

그림 2는 본 실험공정의 개략적 모식도를 나타낸 것이다.

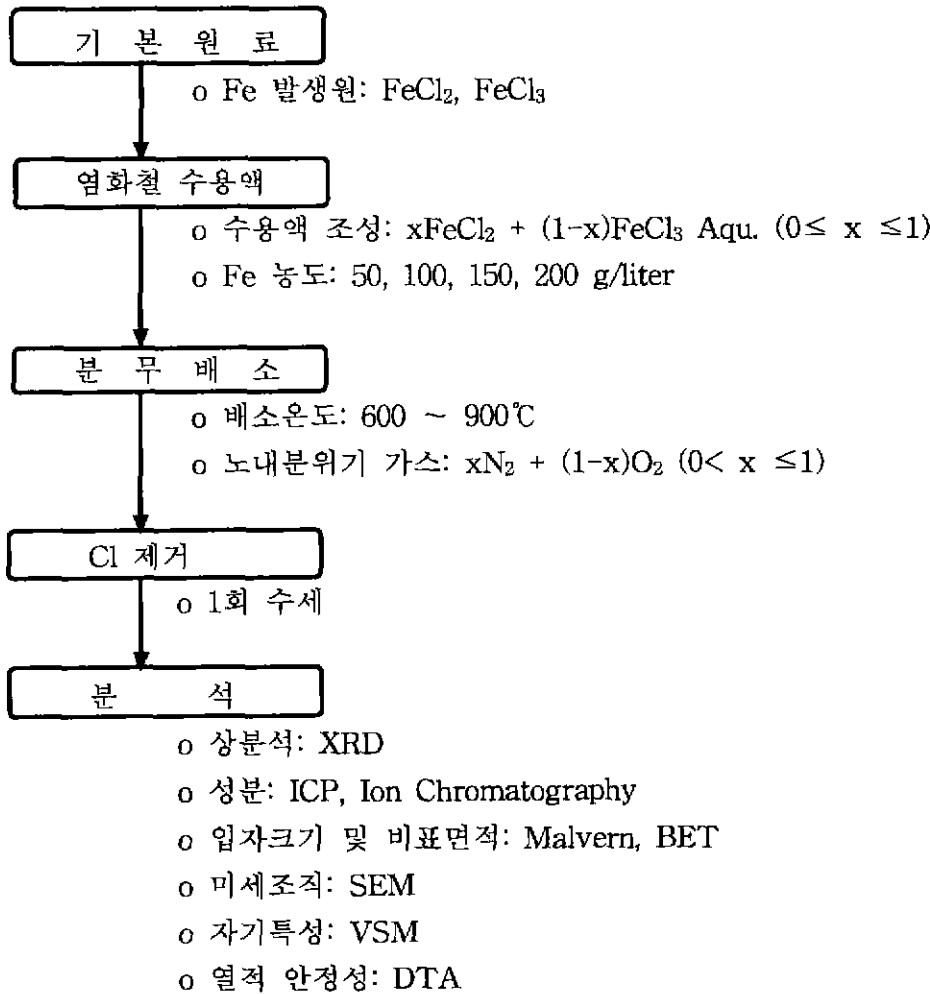


그림 2. 실험공정의 모식도.

IV. 실험결과 및 고찰

IV-1. FeCl₂/FeCl₃용액의 분무배소

그림 3은 용액중 Fe함량이 100g/liter가 함유되어 있는 FeCl₂수용액을 N₂ 가스 분위기 하에서 100°C의 간격으로 배소온도를 달리하여 분무배소하여 cyclone에서 포집한 산화물 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

그림 3에서 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 대체한 경우에는 100% α -Fe₂O₃상의 체적분율을 나타내었다.

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

그림 4는 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 가스 이외의 비활성 가스 분위기하에서도 동일한 결과가 나올 수 있다.

IV-2. 미세조직 및 물리적 특성

분말의 형상은 용도에 따라 매우 중요하다. 특히 토너에 적용하기 위해서는 균일입도 및 가급적 구형의 형상이 요구된다.

그림 5는 Magnox재(TMB 125)와 분무배소법에 의해 제조한 분말에 대한 전자현미경(SEM) 사진을 나타낸 것이다. TMB 125의 분말은 구형이며 0.3~0.5 μ m의 균일한 입도 분포를 나타내고 있다. 반면, 분무법에 의해 제조한 분말은 입도분포가 0.1 - 3.0 μ m의 넓은 분포를 하고 있으나 구형에 가까운 형상을 하고 있다. 수 μ m이상의 조대한 입자가 상당수 관찰되지만, 이러한 입자는 기계적 마찰에 의해 쉽게 분쇄된다.

그림 6은 수입재와 자체 제조한 산화철 분말에 대해 VSM (LDJ 9500)을 이용하여 H=5,000Oe의 자장을 걸어 측정된 자기적 이력곡선을 나타낸 것이다 (실험재는 1회 수세 처리한 것이다).

개발A와 B는 각각 magnetite단상 및 FeO상이 일부 함유된 시료로서 포화자화값이 각각 110과 85 emu/g, 보자력이 각각 120과 130Oe의 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.

V. 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.

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

(a) 분말상의 결정구조

대상용액	실험항목	실험 결과 (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)	95	85~110
	H _c (Oe)	110	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.

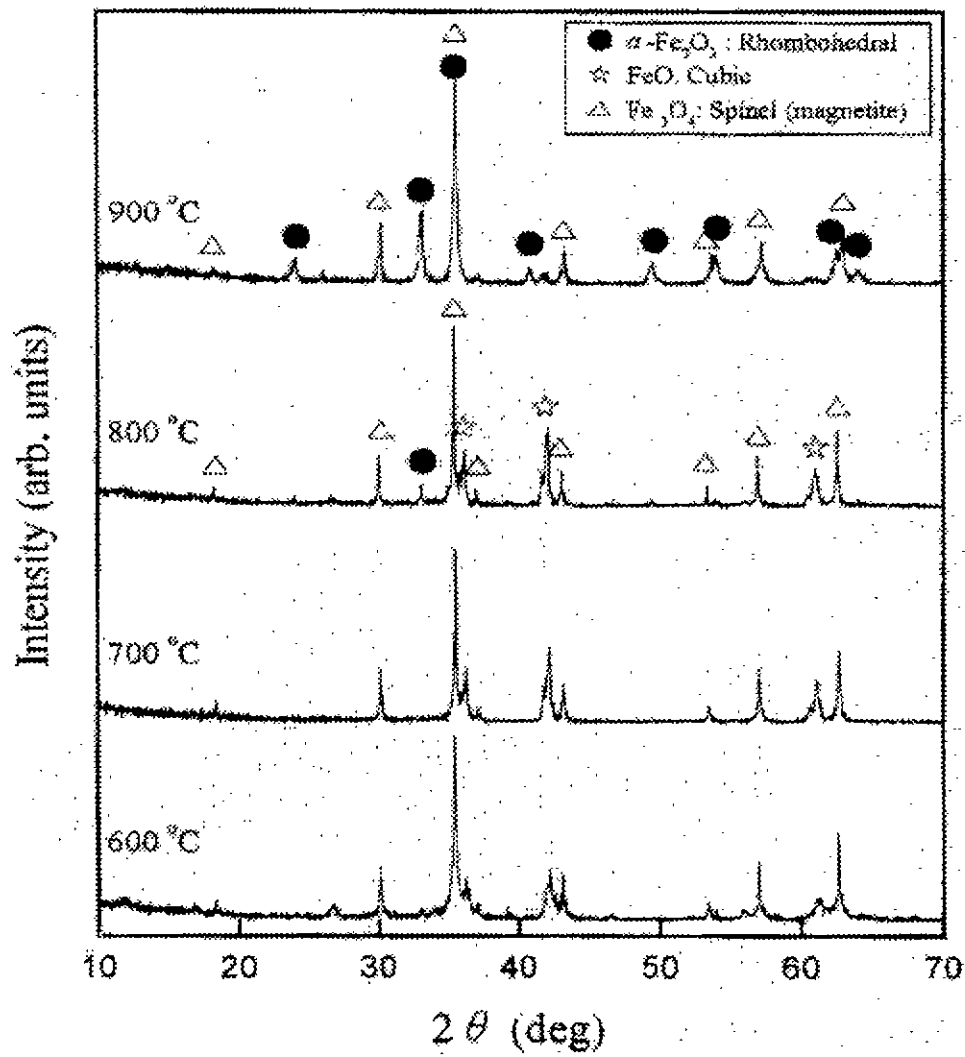


그림 3. FeCl_2 용액(100g, Fe/liter)을 N_2 가스 분위기하에서 배소온도를 달리하여 분무배소시켜 제조한 산화철분말의 XRD 패턴.

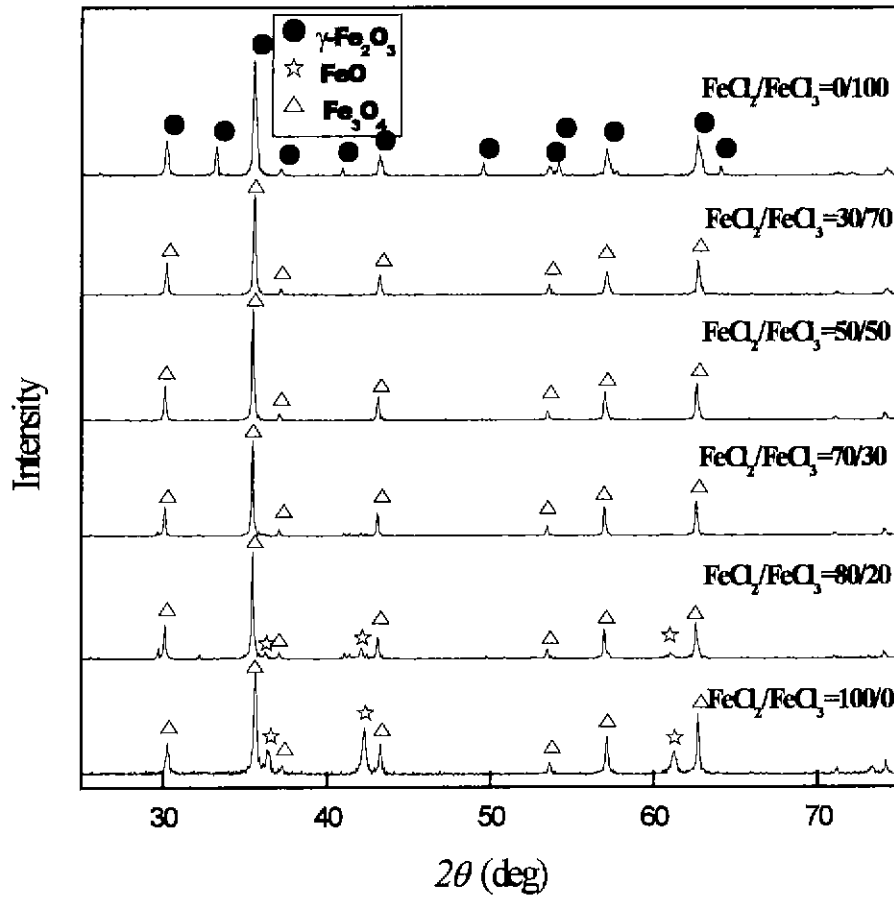
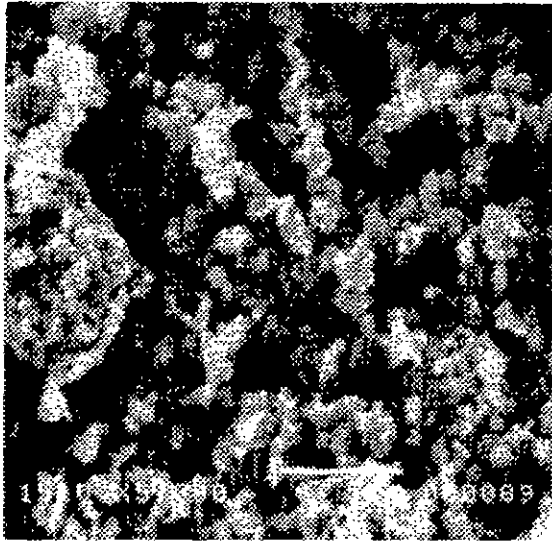
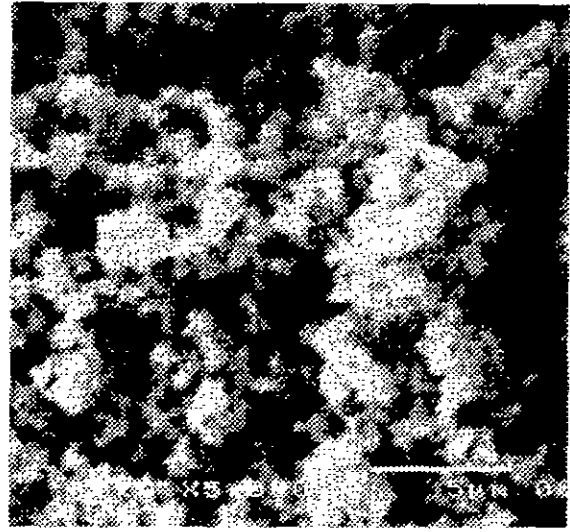


그림 4. N_2 가스 분위기의 일정 배소온도하에서(750°C) 용액중 $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ 함량을 달리하여 제조한 산화철분말의 XRD 패턴.



(a) 실험재



(b) Magnox재 (TMB 125)

그림 5. 미세조직(SEM) 비교.

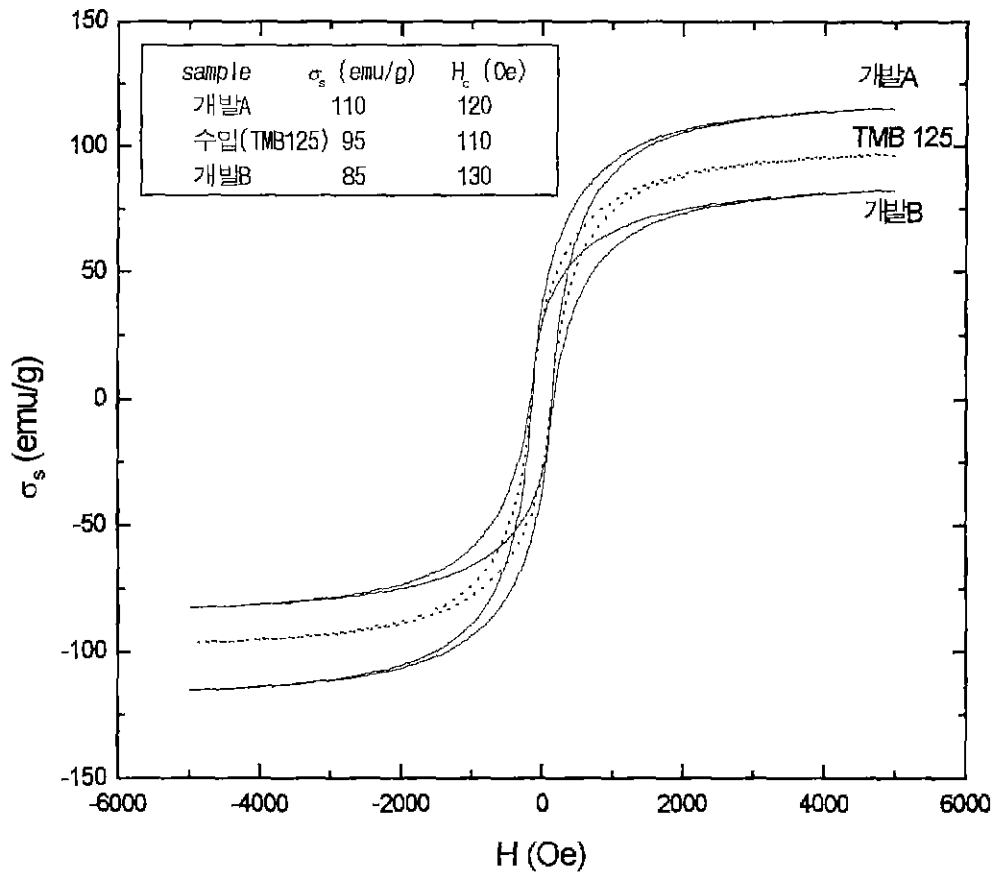


그림 6. 실험재와 수입재에 대한 자기이력곡선 비교.

POSCO산 산화철 품질향상 연구

Improvement in Iron Oxide from POSCO

손진균, 김대영, 이재영, 이훈하
포항산업과학연구원 자원활용연구팀

손홍재
삼양산업(주) 기술연구소

1. 서론

철강산업에서 열간압연 작업중 열연판의 표면은 고온산화작용에 의해 철산화물이 발생한다. 발생된 스케일 형태의 철산화물은 냉연공장에서 압연작업전에 산세작업으로 제거된다. 현재 포항제철의 냉연 공장에서는 산세작업시 염산을 사용하고 있으며, 산세작업시 발생한 폐염산은 산회수설비에서 재활용을 위하여 산화철과 회수산으로 분리하고 있다. 회수산은 산세공정에 재사용 되며, 발생한 산화철은 페라이트 전자제품 및 적색안료의 원료로 판매되고 있다. 아울러 국내에서 각 산화철에 대한 수요가의 요구품질은 계속 고급화하고 있다. 현재 국내에서 전자부품 및 안료의 고급화에 따라 요구되는 산화철 요구품질수준은 표1과 같다. 산화철은 전자용과 안료용의 용도에 따라 품질요구 수준이 다른데, 전자용 산화철의 경우는 우선 하드 페라이트용과 소프트 페라이트용으로 구분되며, 소프트 페라이트용 산화철은 다시 용도에 따라 불순물의 함량 규제수준이 각기 다르다. 특히, 고순도 전자용 산화철의 경우는 표2와 같이 각종 불순물에 대한 허용치가 매우 엄격함을 알수 있다. 안료용 산화철의 경우는 밝은 적색 색상, 1 μ m의 입자크기 및 염소 성분 1000 ppm 이하로 비교적 단순하다.

산화철의 품질조절에 관하여, 실리카, 인, 알루미늄의 화학 성분은 산세폐액 상태에서 응집 및 여과 방법에 의하여 조절 가능하며, 평균입경 및 겉보기 밀도는 산회수설비에서 배소로 작업조건, 로타리 킬른에서 탈염소시 산화철의 재가열방법, 분쇄작업에 의해 조절 가능하다. 아울러, 염소성분은 배소로의 작업조건이나 산화철의 수세, 로타리킬른에 의한 산화철의 재가열 방법에 의해 조절 가능하다. 현재 포항제철에서 부산물로 발생하는 일부 산화철은 품질관리에 의해 고급산화철로 제조되어 외국에 수출되고 있다.

일반적으로 제철소 산회수공정에서 발생하는 산화철은 염화철계 산화철이기 대부분이기 때문에 염소이온은 떼어놓을 수 없는 불순물로 작용하게 된다. 이러한 염소이온은

표 1 국내 수요가 요구품질 수준 및 포철 산화철 품질비교

구분		요구품질		당사재 품질		비교재 품질	
전자용	Soft 용	SiO ₂ (ppm)	고급용 ≤70 중급용 ≤150	-	-	SHS-IROX	20
				K 1 C	80-150	SH-IROX	50
				K 2 C	150-250	SM-IROX	80
				K 3 C	80-120	CSS-CHEMERITE	70
	Hard 용	SiO ₂ (ppm)	≤3000	P 2 C	200	수입재(일본) 수입재(독일)	2180 100
				K 3 C	200-300		
K 3 E				200-400			
안료용	색상	밝은 적색	P 1 C	검은적색	수입재	밝은적색	

표 2 전자용 고순도 산화철 수요가 요구품질 수준

구분	SiO ₂ (ppm)	P (ppm)	AL (ppm)	CI (%)	APS μm	AD (g/cc)
현재품질	50-80	20	80↓	0.15	0.8	0.4
요구품질	60↓	20↓	80↓	0.1↓	0.8-0.9	0.6-0.8

페라이트 제조공정시 저용점 화합물이나 저비점 화합물을 형성하여 페라이트 결정조직과 조성에 영향을 미칠 뿐 아니라 가소나 소성공정에서 염소가스나 기타 염소 화합물로 방출되어 각종설비를 손상시키기도 하므로 페라이트 제조 공정 이전의 원료상태에서 산화철의 탈염소 공정을 반드시 실시하여 조절해야 한다. 따라서 본 연구에서는 페라이트 제품용 산화철에 대한 품질향상을 위하여 탈염소 공정을 검토하였다.

한편 안료용 산화철은 산화수 공정의 배소로 내에 산세염화철 용액을 분무하여 제조하는데 배소로의 운전조건에 따라 안료 특성이 크게 변한다. 따라서 산화철의 안료 특성향상을 위하여 배소로의 운전조건을 검토하였다.

2. 실험방법

2-1 탈염소 실험

외경 74mm 와 125mm의 스크류 방식의 탈염소장치를 제작후 현장 산화수 배소로 하단부에 탈염소 실험장치를 설치하고 탈염소 실험을 수행하였다. 배소로는 조업온도, 유량, 공기비, 폐산처리량을 고정하고 탈염소 실험장치의 온도, 산화철 충전율, 회전속도등을 변화 시키며 탈염소 전후의 산화철 염소량을 측정하였다.

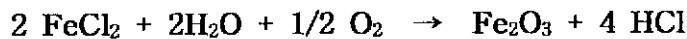
2-2 안료 색상실험

포항제철소 1냉연공장의 신예화에 따라 새로이 설치된 엔드리치-루스너형태의 분무 배소로의 조업조건을 변화시키며 산화철을 생산한후 색도계를 이용하여 일차적인 산화철 안료의 색상특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 탈염소

산화수 설비에서 배소로내 반응은 다음과 같다.



이때 생성된 산화철에는 염소성분이 흡착되어 있으며, 반응중 미반응한 FeOCl, FeCl₂, HCl등이 산화철과 혼재되어 배소로에서 배출되므로 산화철에 염소성분이 잔류하게 된다. 이 염소성분은 산화철이 페라이트용 원료로 사용될 경우 페라이트 반응에서 소결촉진 반응을 일으켜 비정상 입자성장을 유도함에 따라 전자물성을 감소시키며, 페라이트 제조시 설비 부식을 야기한다. 또한 안료용 원료로 사용되는 경우도 설비부식 뿐만 아니라 색상 저하, 내구성 저하 등으로 제품성능을 저하시킨다. 따라서 산화철중 염소성분은 반드시 제거하여야 하는 성분이다. 파일럿 플랜트 규모로 냉연공장 배소로 후단에 설치한 1차 실험장치의 탈염소 실험결과는 표 3과 같다. 실험조건은 충전율 70-80%, 회전수는 5, 2.1 rpm, 정체시간은 5, 11분으로 하였다. 체류시간 5분 조건에서는 600℃이상이 되어야만 산화철의 염소농도가 1000ppm 미만 이었으며, 체류시간 11분에서는 500℃이상의 온도에서 1000ppm 미만이 됨을 알수 있었다.

체류시간 5분 조건의 실험에서, 여러 조건의 실조업에서 행한 실험이므로 초기 산화철 농도가 각기 다르다. 온도가 올라감에 따라 600℃이상에서는 산화철의 염소농도가 1000ppm 이하로 잔류하는 것을 확인 할 수 있었다. 한편 체류시간 11분 조건의 실험에서는 전자의 실험조건 보다 산화철의 초기농도가 2500ppm 으로 높은데도 불구하고 탈염소 시간이 장시간인 관계로 500℃이상에서는 쉽게 탈염소 농도가 1000ppm 이하가 됨을 알 수 있었다. 실험결과로부터 온도와 체류시간이 탈염소 반응에 중요한 인자임을 확인 할 수 있었다.

표 3 파일럿 플랜트 규모 1차 실험장치의 탈염소 실험 결과

실험온도	체류시간 5분		체류시간 11분	
	초기농도	탈염소 농도	초기농도	탈염소 농도
300℃	1744	1458	-	-
400℃	1744	1307	2500	657
	1400	1173	2500	1064
	1400	1132	-	-
500℃	1400	980	2500	741
	1400	1153	2500	689
600℃	1400	766	2500	539
	1400	908	2500	439

2차 실험장치로 실험한 결과는 표 4와 같다. 초기 1300ppm 염소 함유 산화철은 모든 실험조건에서 1000ppm 이하로 탈염소 되었다. 실험결과는 온도가 올라갈수록, 충전률이 낮을수록, 회전속도가 늦어 반응 시간이 길수록 탈염소율이 높았다. 반응온도가 높을수록 탈염소가 활발히 진행되며, 충전율이 낮을 경우 탈염소 분위기 농도가 낮아 쉽게 탈염소 되기 때문인 것으로 사려된다. 특히 1차 실험장치에 비하여 2차 실험장치에서는 내부혼합효과가 증대 되도록 배출회전날개를 설치하여 탈염소효과가 증대되었으며, 체류시간도 2 rpm의 경우 20분이상으로 체류시간이 연장 되었기 때문에 탈염소율이 향상된 것으로 판단된다.

표 4 파일럿 플랜트 2차 실험의 장치 탈염소 실험결과

회전수(rpm)	충진율(%)	온도(℃)		
		500	550	600
2	30	541	453	378
	50	566	462	404
	70	522	534	404
3	30	506	500	425
	50	646	602	358
	70	684	592	516
4	30	535	562	490
	50	705	594	477
	70	638	573	437

2차 실험 장치의 탈염소 실험 결과로부터 냉연공장의 산화철 탈염소 설비의 설계기본 요구조건을 표 5과 같이 확정 하였다.

표 5 도출된 탈염소 설비 설계 기본 요구조건

산화철 생산량 (kg/hr)	AD(g/cc)	충진율(%)	온도(℃)	정체시간(min)
2,431	0.3	50	550-600	20

여기서 탈염소설비의 규모인 산화철 생산량은 다음식으로 계산한다.

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ 생산량 (2,436g/hr)} = \text{Spray량 (8500 l/hr)} \times \text{Fe 농도 (200g/l)} \\ \times \text{산화철화비(1.43)}$$

3-2 산화철안료 특성향상

냉연공장의 산회수로 설비에서 배소로의 조업조건인 온도, 유량, 노즐수, 산소비가 산화철안료 색상에 미치는 영향을 검토하였는데 실험결과는 표 6과 같다. 우선 배소로의 온도를 580℃로 고정한 후 폐산의 분무유량이 산화철안료 색상에 미치는 영향을 검토하기 위하여 노즐수 14 와 21에서 유량을 2700-4650 l/hr로 변화시킨 결과는 그림 1 과 같다. 분무 유량이 증가함에 따라 노즐수에 관계없이 산화철의 명도, 적색, 황색 모두가 감소하는 경향이다. 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 우세하였다.

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 그림2 와 같다. 노즐수 14에서는 반응온도가 증가할수록 색상이 점차 개선되었다. 반면 노즐수 21에서는 반응온도가 증가 할수록 명도 및 황색은 점차 감소하였으나 적색은 약간의 감소경향만을 나타내었다. 노즐수에 따라 반응온도에 따른 색상변화 경향이 반대로 나타났다. 그 원인에 대하여는 노즐수 14 에서는 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

표 6 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

조건에서는 노즐당 분사되는 폐산량이 많아 짐에 따라 배소로내에서 충분한 산화 및 건조반응이 일어나지 못하여 산화철의 색상이 저하되는 것으로 사려된다. 이 현상은 노즐수 21에서 유량 4650 l/hr 경우, 노즐당 분사량이 221 l/hr으로 계산되는 경우와 같이 반응량에 비하여 분사량이 많아 불충분한 반응으로 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 일어날수있어 550℃에서 색상이 가장 우수하며 점차 온도가 증가하고 분사량이 증가함에 따라 반응도가 낮아져 색상이 감소하는 것으로 사려된다.

온도 및 유량을 고정하고 노즐수 만을 14 에서 21로 변경한 경우, 노즐수가 증가함에 따라 노즐당 분사량은 221 l/hr에서 148 l/hr로 감소하게 된다. 노즐수가 증가 하면

각 노즐에서 분사량은 작으나 분사되는 폐산액적의 전체 표면적이 증가하여 반응도가 올라가므로 명도가 증가한 것으로 사려되며 적색 및 황색은 근소하게 감소하였다.

산소비가 반응에 미치는 영향을 실험한 결과, 산소비가 증가하면 산화철 안료의 명도는 향상되거나 적색 및 황색은 유사하거나 감소하였다. 노즐수가 21개인 경우, 산소비가 증가함에 따라 명도가 크게 증가하였으나 적색은 감소하였으며, 황색은 약간 증가하였다.

현장실험결과 반응온도 550℃, 유량 3100 l/hr, 노즐수 21에서 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, 폐산유량을 3100 l/hr이하로 하고 반응온도도 가능한 낮추고, 산소비는 1.4로 증가시키면 색상향상의 가능성이 보인다.

4. 결론

포항제철에서 산회수 조업시 배소로에서 발생하는 산화철의 전자기적 특성 및 안료특성의 품질향상을 위한 현장실험 결과에서 도출된 결론은 다음과 같다

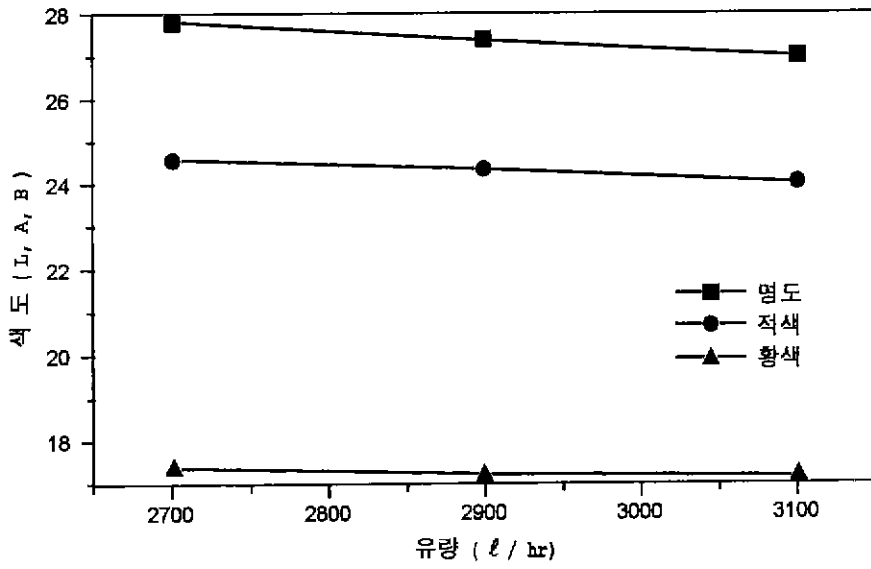
파일럿 플랜트 규모 장치를 냉연공장 산회수공정의 배소로 후단에 설치하고 탈염소 시험을 행한 결과 산회수로의 적정운전 조건에서 산화철이 1000ppm 이하의 염소성분을 갖는 탈염소 조건을 확인하였으며, 도출한 탈염소설비 설계기본 요구조건은 다음과 같다.

산화철생산량 (kg/hr)	겉보기밀도 (g/cc)	충진률(%)	온도(℃)	정체시간(min)
2.431	0.3	50	550-600	20

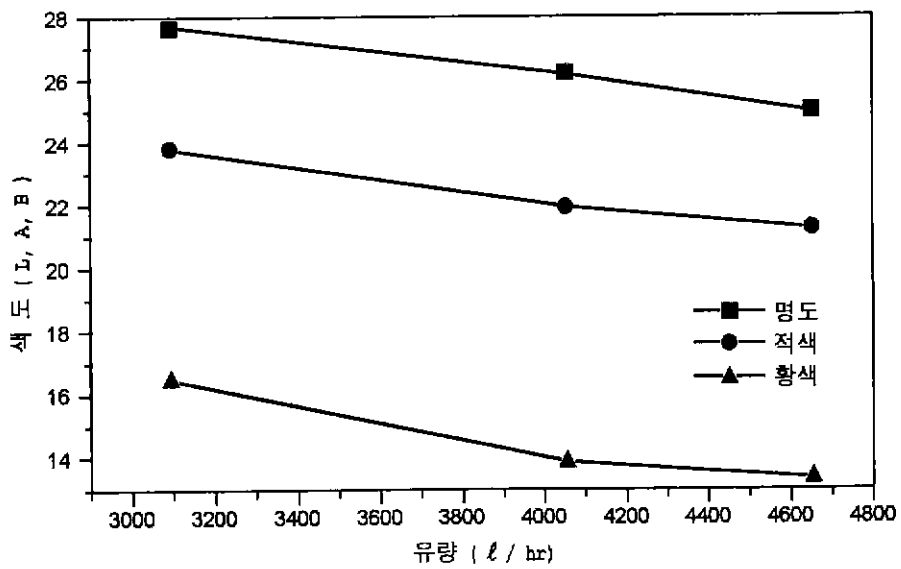
산회수공정의 배소로의 운전조건을 변경하며 생산 산화철의 안료특성을 검토한 결과 배소로의 운전온도가 낮을수록 색상이 향상 되는 경향을 보이며, 최상의 안료색상 산화철 제조조건은 운전온도 550℃, 유량 3100 l/hr, 노즐수 21 이다.

참고 문헌

1. 손진균, 이재영, 김대영, 이훈하: “안료산화철의 유색콘크리트 품질향상 연구”, 포항 산업과학연구원 연구보고서, 1998.
2. 손진균, 김대영, 이재영, 이훈하: “산화철의 탈염소 공정검토”, 포항산업과학연구원 연구보고서, 1999.
3. Takao Kazama: “산화철계 안료”, 한국자원리싸이클링학회 산화철분과 워크샵, 1998.

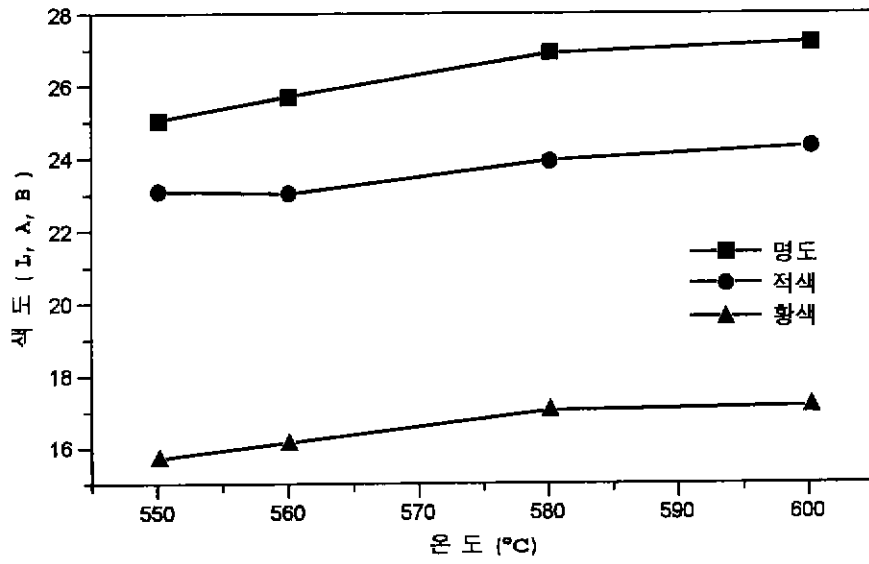


(a) 노즐수 14

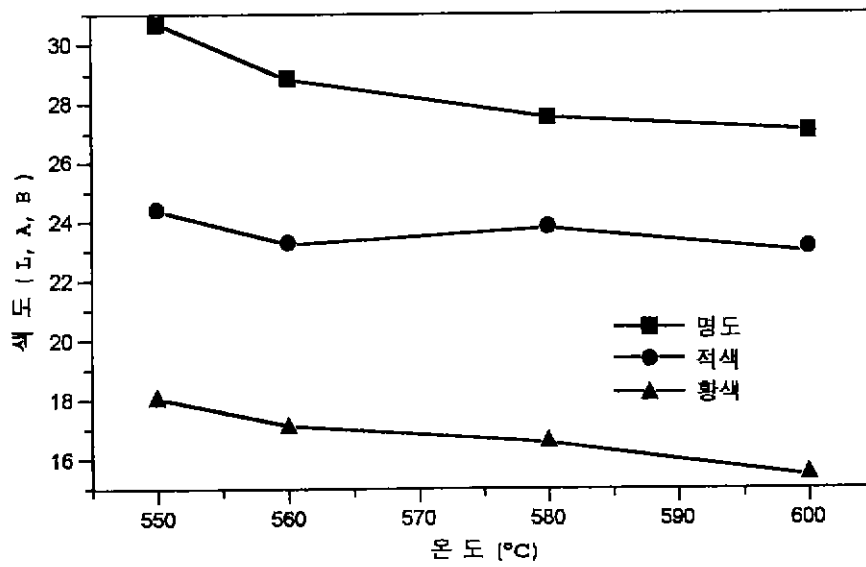


(b) 노즐수 21

그림 1 산화철안료 색상에 대한 장입 폐산량의 영향



(a) 노즐수 14



(b) 노즐수 21

그림 2 산화철안료 색상에 대한 조업온도의 영향