

1,2차 첨가제가 이방성 SrO-5.7Fe₂O₃의 자기적 특성에 미치는 효과

宋俊泰* 辛龍德** 鄭仁永* 陳弘範*
* 成均館大學 工科學科 電氣工學科

A Study on the Effects of first and second additives Magnetic Characteristics of Anisotropic SrO-5.7Fe₂O₃

Joon-Tae Song, Yeong-Duck Shin, In-Young Jeong, Hong-Bum Jin,
The Department of Electrical Engineering Sung Kyun Kwan Univ.

ABSTRACT

The effect of CaCO₃, SrCO₃, SiO₂ and H₃BO₃ in the range of 0.1-1.0 wt% on strontium ferrites consisting of the magnetoplumbite phase SrO-5.7Fe₂O₃ were investigated.

The hysteresis loop, density, demagnetization curve and the intrinsic coercive force were measured on anisotropic ferrite.

The particle diameter and 0.5(wt%) of second additive CaCO₃ is particularly important for the properties of anisotropic ferrite. When the particle diameter is decreased from 1.98(μm) to 1.07(μm), the remance is increased from 2900 to 4010(G) and the coercive force from 2150 to 2850(Oe) at a sintering temperature 1230(°C).

Remance Br(G), coercive force(Oe) and maximum energy product of sample A-16 are 87(%), 56(%), 67(%) of S-W model theoretical value.

1. 서 론

1953년 Philips 연구소의 J. J. Went, G. W. Rathenau, E. W. Gorter, G. W. VanOsterhout 등에 의하여 천연광물 Magnetoplumbite (pbFe₁₂ Mn₃ Al_{0.5} Ti_{0.5} O₁₉)와 같은 결정구조를 갖는 Ba계 페라이트 자석이 발표되었고 武井, 三本 등은 Ba계 페라이트에 0.2-20(wt%)의 Bi₂O₃ 혹은 NaBiO₃를 첨가하여 800-1100(°C)의 온도에서도 좋은 소결상태가 되도록 하였으며 Philips사의 Ba계 페라이트보다 약 20(%) 향상됨을 발견 하였다.(1)

1963년경에 Sr계 페라이트 자석이 Ba계 페라이트 자석보다 자성이 양호하다고 발표된 이래 지금까지 이르고 있다.(2)(3)

최근에는 금속합금의 자석 대신에 Sr계 페라이트로 대체 이용되고 있으며 더구나 에너지변환과 전자 기기용 등으로 널리 사용되고있다.(4)

이와같이 다양한 응용성을 가진 Sr계 페라이트는 SrCO₃와 Fe₂O₃의 새로운 조성비 개발, 제조 기술의 진보 및 여러가지 산화물들 소량첨가하여 고 보자력, 경량화, 고 에너지밀도 등의 고 안정화 고 성능화를 위한 연구가 계속되고 있다.

본 연구에서는 육방정 페라이트 자석의 일종인 SrO-xFe₂O₃에서 x=5.7의 조성비를 선택 하였고 1차에 SiO₂ 0.15(wt%), H₃BO₃ 0.1(wt%)를첨가하여 하소한후 2차에 CaCO₃ 0.1-1.0(wt%), SrCO₃ 0.5(wt%), SiO₂ 0.3(wt%)를 첨가하여 성형, 소결하였다.

SiO₂, H₃BO₃는 Sr 페라이트보다 용점이 낮기 때문에 소결 과정에서 고상반응을 보다 빠른 온도에서 일으키기 시작하여 페라이트생성이 완료 되고 보자력과 에너지 증대를 얻는데 목적을 두고서 실험하였다.

또 CaCO₃와 SrCO₃의 동시 첨가는 잔류자화 증대를 얻는데 목적을두고 실험하였다.(3)

따라서, 이방성 제조방법을 이용하여 입도의 크기를 입계직경에 접근하면서 자기특성 실험의 제정수와 E. C Stoner 와 E. P Wohlfarth가 제안한 단자구입자의 자화과정 M-H loop를 계산 할 수 있는 S-W Model의 이론치와 비교 고찰 하였다.(5)

2. Sr 페라이트의 결정구조와 시편제조

2-1. Sr 페라이트의 결정구조 및 물성

Sr 페라이트의 결정구조는 그 단위격자 구조가 단위포 (단위격자)가 2분자로 이루어졌고, C축에 대해 층상으로 Fe³⁺, Ba²⁺, O²⁻가 각각 배치 하고있다.

즉, 그의 격자구조를 C축(Z축)에 직각인 평면으로 13개로 분할하면 6개의 분할면이 1분자로 형성 되는것 같이 된다. 여기서 상, 하의 분자는 C축을 중심으로 180° 회전한 구조이다.(1)(6)

단위격자의 각각자점을 점하고 있는 Fe³⁺의 자기모멘트 방향과 수에 따라 MO 6Fe₂O₃ 1분자의 온도 T에 의한 자발자화의 세기(Ms)는 다음과 같이 표시된다.

$$M_s(T) = 6\sigma_k(T) - 2\sigma_{f2}(T) - 2\sigma_{f1}(T) + \sigma_b(T) + \sigma_a(T) \quad (1)$$

여기서, $\sigma_k, \sigma_{f2}, \sigma_{f1}, \sigma_b, \sigma_a$ 는 각각 Wyckoff 지표에 의한 격자점의 Fe³⁺의 자화세기이다.(7)(6)

2-2. 시편제조

Sr Ferrite 자석을 이방성형(anisotropic)으로 제조하기 위해 SrCO₃, Fe₂O₃ 원료 분말을 1:5.7의 몰비에 1차 첨가제 SiO₂ 0.15(wt%), H₃BO₃ 0.1(wt%)을 각각 전자선평 (Geber Bosch S2000)으로 평량한후 알루미나 유말에 넣어 돌을 분산때로 혼합하였다. 혼합이 끝난 시료를 100(°C)에서 건조시킨후 알루미나 도가니에 넣어 전기로(Eurotherm Controller/Programmer Type 818 Made in England)를 사용하여 600°C/hr 씩 증가시켜 1200(°C)에서 60분 동안 1차 열처리(Calcinating)하였다.

표 2-1 시편의 조성비
Table 2-1 Compositions of specimens

구분	첨가제		1차 첨가제(wt%)		2차 첨가제(wt%)		입도
	시편번호	비율	SiO ₂	H ₃ BO ₃	SiO ₂	CaCO ₃ / SrCO ₃	
이	A-1, A-2	"	0.15	0.1	0.3	0.5 / 0.5	0.81 μm
	A-3, A-4	"	0.15	0.1	0.3	0.5 / 0.5	0.81 μm
	A-5, A-6	"	0.15	0.1	0.3	0.5 / 0.5	0.81 μm
	A-7, A-8	"	0.15	0.1	0.3	0.5 / 0.5	0.81 μm
방	A-9, A-10	"	0.15	0.1	0.3	1.0 / 0.5	0.81 μm
	A-11, A-12	"	0.15	0.1	0.3	1.0 / 0.5	0.81 μm
성	A-13	"	0.15	0.1	0.3	0.1 / 0.5	1.98 μm
	A-14	"	0.15	0.1	0.3	0.5 / 0.5	1.98 μm
	A-15	"	0.15	0.1	0.3	1.0 / 0.5	1.98 μm
	A-16	"	0.15	0.1	0.3	0.5 / 0.5	1.07 μm

1차 열처리를 행한 본말에 2차 첨가제 CaCO₃ 0.1-1.0(wt%), SrCO₃ 0.5(wt%), SiO₂ 0.3(wt%)를 제 첨가한 후 물을 분산매로 하여 1.98(μ m)와 0.81(μ m), 1.07(μ m)로 미분해 하였다.⁽⁸⁾

혼합 분쇄가 끝난 50%의 수분 함유량의 반죽물 시료를 원통형 금형에 80(gr)씩 넣고 9000[oe]의 자기 인가하에 49(Mpa)의 압력으로 성형하였다.⁽¹⁾⁽⁹⁾

성형된 시편을 전기로에 다시 넣어 180°C/hr씩 증가시켜 온도변화(1180-1280°C)에 따라 2시간 동안 소결(Sintering) 하였고 600°C/hr씩 온도를 하강시켜 시편을 냉각 처리 하였다.⁽¹⁰⁾

3. 실험결과 고찰

3-1 미세구조의 관찰

그림 3-1은 입도크기가 0.81(μ m)인 시편 A-4, 8, 12의 밀도값 (4.71, 4.75, 4.81g/Cm³)이 입도크기가 1.98(μ m)인 시편 A-13, 14, 15의 밀도값(3.97, 4.16, 4.09, g/Cm³)보다 훨씬 더 이론치에 가깝고 CaCO₃의 첨가량이 많을수록, 더 크게 밀도값이 나타나고 있다. 특히 단자구에 보다 더 가까운 입도크기 (1.07 μ m)의 시편 A-16 의 밀도값은 4.85(g/Cm³)로 이론치의 95%에 이르고 그림 3-2에 나타난바와 같이 자기특성이 우수하게 나타나고 있으며 CaCO₃의 첨가량도 0.5wt% 일때 가장 우수한 자기특성임을 본 실험을 통하여 알수가 있었다.

또, 사진 3-1에 나타난바와 같이 자기특성이 시편 A-16은 그레인크기(Grain diameter)가 일정하고 자화용이축이 C 축 배렬로 외부 인가자계의 각도와 자발 자화의 방향과 거의 일치 하므로써 정렬함 정도가 양호하며 자기모멘트(M_s)의 정자에너지 (Magnetostatic energy)가 작게되어 자성특성이 양호하다.

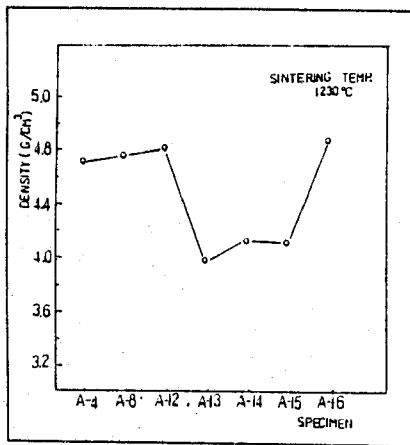


그림 3-1 입도 및 첨가제비율에 따른 이방성 Sr-페라이트의 1230(°C)의 소결밀도
Fig. 3-1 Sintered density of anisotropic Sr-ferrite with additives as a function of particle size at 1230(°C) in air

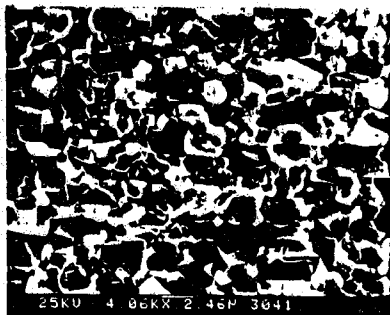


사진 3-1 입도 1.07 μ m의 시편 A-16의 표면사진 (1230(°C))
Photo. 3-1 Microstructures of samples A-16 with 1.07 μ m particle diameter (1230(°C))

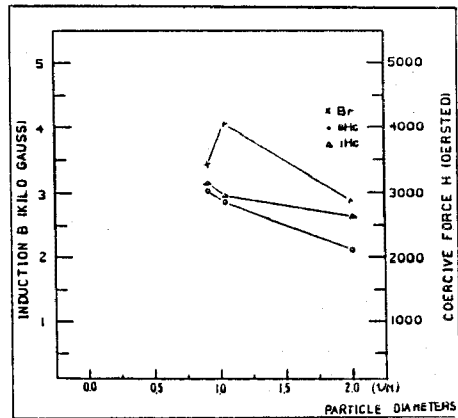


그림 3-2. 입도 크기에 따른 이방성 시편의 B-H 특성(A-5,14,16)
Fig. 3-2. B-H characteristics of anisotropic samples as a function particle diameters(A-5,14,16).

사진 3-2에서 3-3은 1230(°C)의 소결온도와 1,2차 첨가제중 CaCO₃를 0.5(wt%) (A-5~8)로하여 공기중에서 변화시켜 소결한 이방성(anisotropic) Sr-페라이트 자석의 그레인구조(Grain structure)이다.

그레인 형상은 성형시 인가자계방향과 평행의 표면 사진으로 C축의 결정자기 이방축 배렬이며 크기와 밀도는 소결온도와 첨가제양에 따라 다르게 나타나고 있다.

사진 3-2는 입도크기가 0.81(μ m)인 시편 A-5의 그레인은 대개 C 축 배렬을 이루고는 있으나 자발자화축이 외부자계 방향과 완전히 일치하고 있지 않는 상태이고 근대근대 육방정(Hexagonal)형 그대로 있는 상태이기 때문에 자기모멘트(M_s)의 정자에너지(Magnetostatic energy)만큼 감소하는 자기특성이 나타나게된다.

사진 3-3은 입도크기가 1.98(μ m)인 시편 A-14보 이 방성으로 페라이트화 하였으나 자화용이축인 C축의 정렬함 정도, 배향도가 미세하게 나타났으며 등방성에서와 같이 육방정(Hexagonal)형의 grain도 다소있다. 또 미세하게 나타난 자화용이축도 외부자계 방향과의 각도가 상당히 크며 그레인이 무질서하게 쇄교(Cross link)하고 있다.

이와같이 자화용이축의 배향도 향상은 입도크기 (particle diameter)가 지배적이고 매우낮은 기공, 정교한 그레인망(fine-grained matrix)등을 위한 소결밀도,첨가제양에 따라 영향을 미치고 있음을 본 연구에서 알수가 있다.

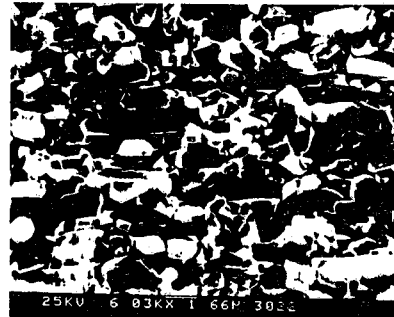


사진 3-2 첨가제 및 소결온도에 따른 시편의 표면사진 1230(°C)0.5(wt%) (A-5)
Photo. 3-2 Microstructures of samples with additives on sintering temperature in air 1230(°C)0.5(wt%) (A-5)

그림 3-3은 소결 1210(°C), 1230(°C)에서 입도 및 첨가제 변화에 따른 수축률 변화인데 인가 외부자계의 수직방향의 직경(diameter)의 수축율은 크게 변화하지 않고 일정하나 평행방향의 높이(height)의 수축율은 CaCO₃의 wt%가 많을수록 증가하며 입도크기가 클수록 수축율이 낮고 작을수록 그 변화율은 크게 나타나고 있다.

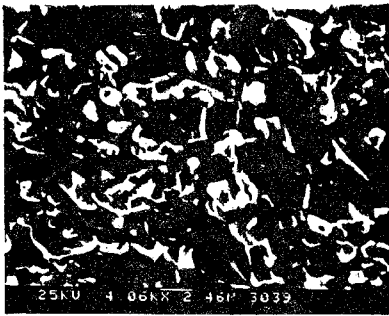


사진 3-3 첨가제 및 소결온도에 따른 시편의 표면사진
1230(°C) 0.5(wt%)(A-14)
Photo. 3-3 Microstructures of samples with additives
at 1230(°C) in air 0.5(wt%)(A-14)

특히, 단자구에 가까운 시편 A-16의 수축율은 직경의 수축율이 14%이고 높이의 수축율은 21%으로 나타남을 알수있다.
이와같은 수축을 변화는 Sr-페라이트 자석의 자화 방향의 두께(Thickness)와 길이(length)를 설계하여 低温不可逆減磁현상이 발생하지않도록 하기위한 重要한 요소임을 본 연구에서 알수있다.

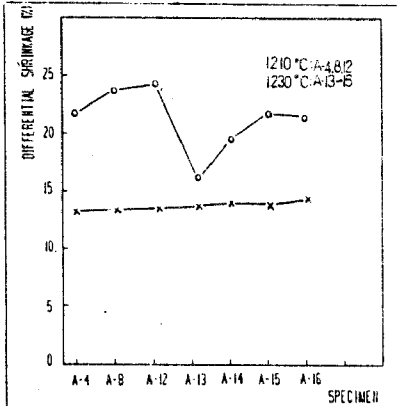


그림 3-3 입도 및 첨가제 변화에 따른 이방성 Sr-페라이트의 1210(°C), 1230(°C)의 높이와 직경의 수축변화
Fig. 3-3 Variation of differential shrinkage of high and Diameter in anisotropic Sr-ferrite as a function of particle diameter and additives (1210°C, 1230°C)

3-2 자기특성 (Hysteresis loop와 B-H)

磁化過程의 현상을 알아보면 강자성체의 磁區構造는 消磁狀態에서는 많은 자구구조(多磁區)로 되어 있으며 전체로 보으면 자구방향이 일치하고 있지 않다. 여기에 외부자장을 가하면 그 방향은 자구체적이 증가하는것 같이 자벽이 이동한다. 外部磁場이 커지면 자구전체가 외부 자장의 방향을 향하고 겨우 외부자장의 방향 쪽으로 자구가 기울어져 殘留한다. 외부자장을 계속 크게 하여도 자벽의 이동은 일어나지 않고스핀(Spin)은 회전(rotain)에 의해 외부자장의 방향에 일치하여 포화에 달한다.

이와같은 현상의 初磁化曲線이 그림 3-4, 5, 에서 나타나고 있다

시편 A-16 (그림 3-5) 의 초자화곡선을 보면 初透磁率이 4.4이고시편 A-14, (그림 3-4,)의초부자율은 4이다. 따라서, 시편A-16의 값이 시편 A-14,보다 큰 초기 부자율 값을 갖게된다.

이렇게 시편A-14의 초기부자율(Initial permeability) 값이 시편 A-16 보다 낮은 이유로는 첫째, 자성체 내에 porosity가 더 많아 내부 감자자화 (Internal demagnetization)가 발생하고 인가자계하에서 국부적인 영향자계(Local effective field)을 낮게 하는것으로 사료된다.

둘째, 자벽이 더 많아 자벽에너지 그 만큼 더 크게 된다. 또 단위 면적당의 자벽에너지 σ_w 는 일축 이방성의 경우 $4\gamma AK/a$ (A 는 k_B/θ k_B 는 Boltzman Constant, θ 는 curie temperature a 는격자정수) K , 즉 結晶磁氣二方性定數가 크면 자벽에너지는 크게되고, 초기부자율은 M_s^2/K (M_s : 자발자화)에 비례한다. 여기서 K 가크기 때문에 시편 A-16 보다 작게 나타나고 있다.

셋째, 자성체가 자화될때 그 크기등이 변화되는 현상을 자왜(Magneto striction)라 하는데 초기부자율은 자성체의 기계적특성과 磁歪에 따라 이루어진다. 다른 stress가 없을때 단위체적당 Magneto striction work는 $\lambda^2 E$ 이다. 여기서 λ 는 Magnetostrictive Constant이고 E 는 young modulus이다. 특히 Sr-페라이트와 같이 대칭성이 작은 결정은 자왜의 이방성이 크나 그 값은 아주 미세하여 무시되고 있다. (10) 이와같이 초기 부자율은 porosity, 결정이방성, 자왜 및 포화자화에 따라 다르게 됨을 실험을 통하여 알 수 있었다.

그림 3-6은 입도 크기를 0.81(μm)로 하고 1,2차 첨가제중 $CaCO_3$ 을 0.5, 0.1(wt%)로 하였을때의 온도의존성 이다. 잔류 자속밀도 Br (Gauss)는 온도의존성 따라 크게 나타나는 반면에 $aH_c(oe)$ $iH_c(oe)$ 는 보편적으로 온도 증가에 따라 감소되고 있다.

1,2차 첨가제중 $CaCO_3$ 을 1.0(wt%)로 하였을때의 Br (Gauss)은 위 두현상보다 가장 크게 나타나고 $aH_c(oe)$ 와 $iH_c(oe)$ 가 보다 더 낮은 온도에서 즉 1250(°C)에서 부터 현저히 떨어진다. 따라서 본 연구에서 얻은 최적의 소결온도와 첨가량을 살펴보면 $CaCO_3$ 의 wt%가 0.1wt% 일때는 보자력이 떨어지고 1.0 wt% 일때는 1250(°C) 이상에서 현저히 떨어지므로 소결밀도와 보다 낮은 온도에서의 소결온도를 이상적으로 본다면 1230(°C)임이 최적점이고 $CaCO_3$ 의 첨가량도 0.5(wt%)가 가장 적합함을 알수있다.

실온(room temperature)에서 Sr-페라이트는 M_s 가 365(G), 이방성자장 H_A (anisotropyfield)이16,430(Oe)으로 C.D.Mee와 J.C Jeschke의 단자구SrFe₂O₇ 실험에서의 값이다. (11)

이들값을 식 $H_A=2K_1/M_s$ 에 대입하면 결정 자기 이방성 정수 K_1 이 3.0×10^6 (erg/cc)임을 알수있다. 따라서 Stoner와 Wohlfarth (S-W Model)의 이본식 $M_H=0.96K_1/M_s$ 에서 形狀磁氣異方性的 反磁場係數 N_d 를 고려하고 습식법의 제조로 인한 자성분말의 體積充塡率 P 을 고려하여 다음과 같은 식으로 단자구 입자의 최대보자력을 수정 보완하였다. (2)(12)

$$M_H=0.48(2K_1/M_s-N_dM_s)-1.7PM_s \quad (2)$$

본 연구 실험에서 가장 우수하게 제작한 시편 A-16의 iH_c 는 C.D.Mee와 J.C.Jeschke가 전기분해 공침법(electrolytic coprecipitation method)에 의해 얻은 S-W Model 이론치 $M_H=5100(oe)$ 의 56(%)가 됨을 나타내고 있다. 여기서, $N_d=4\pi$, $P=0.95$ 이다. (2) 또 잔류자속밀도 Br 는 87(%)에 이르고 최대 에너지적 $(BH)_{max}$ 는 이론치 $(4\pi M_s)^2/4$ 의 67(%)가 됨을 나타내고 있다.

입도 크기가 1.07(μm)은 이론치

$$2R_c = \frac{9 \times 4\gamma AK_1}{2\pi M_s^2} = \frac{9 \times 4\gamma k_B \theta / a K_1}{4\pi M_s^2} \quad \text{여기서}$$

(k_B 는 1.368×10^{-16} erg/°K, θ 는 curie temperature, $a = 5.876$ (Å)이다.)

0.987(μm)보다 다소 큰 값이다.

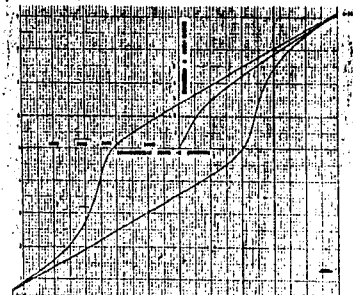


그림 3-4. 이방성 시편 A-14 의 자기이력곡선
Fig. 3-4. Hysteresis loop of anisotropic sample A-14.

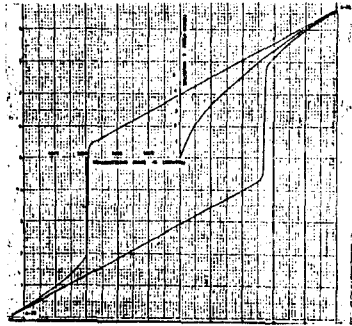


그림 3-5. 이방성 시편 A-16의 자기이력곡선
Fig. 3-5. Hysteresis loop of anisotropic sample A-16.

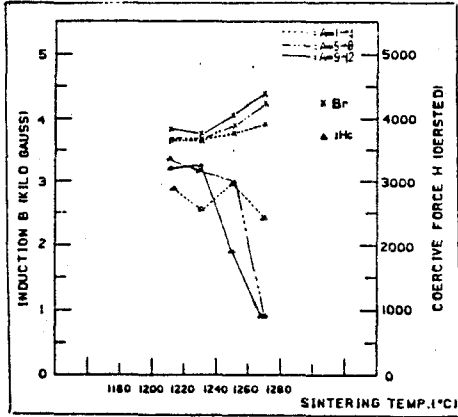


그림 3-6. 온도에 따른 이방성 시편의 B-H 특성
Fig. 3-6. B-H characteristics of anisotropic samples as a function of temperature

4. 결 론

본 연구에서는 육방정 페라이트 자석의 일종인 $1 \text{ SrO} - x \text{ Fe}_2\text{O}_3$ 에서 $x = 5.7$ 의 조성비를 선택하였고 SiO_2 , H_3BO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 의 첨가제를 0.1 ~ 1.0 wt%의 범위 내에서 1,2차에 첨가하였다. 첨가량과 소결온도에 따라 자기적특성의 차이와 이방성 측면에서 실험 조사하고 시편들의 미세구조, B-H 특성 Hysteresis loop, shrinkage 등을 측정하였다.

본 연구를 통하여 얻은 결과중 중요한것은 다음과 같다.

- (1) 2차첨가제중 CaCO_3 의 첨가량이 0.5(wt%)일때 그레인 크기가 균일하고 자화용이축인 C축의 配向度는 입도 크기가 지배적이다. 즉 1.98(μm)의 입도의 C축 정렬 정도가 미세하게 나타난 반면에 0.81(μm), 1.07(μm)에서는 C축 정렬 정도가 거의 일치하고 있다.
- (2) 단자구에 가까운 시편 A-16의 수축율은 소결 온도 1230(°C)에서 직경이 14%이고 높이가 21%로 크게 변화한다. 따라서 저온 불가역감자현상이 일어나지 않도록 하기 위한 Mould 설계의 중요함 요소이다.
- (3) 소결온도가 1230(°C)이고 입도 크기가 0.81(μm)의 시편 A-5와 1.07(μm)의 시편 A-16의 $r_{Hc}(Oe)$ 는 각각 전기분해 공침법 (electrolytic coprecipitation method)에 의해 얻은 S-W Model 이론치 62(%), 56(%), 그리고 산류자속밀도 $Br(\text{Gauss})$ 는 80(%), 87(%), 에 이르며 최대에너지적은 이론치의 57(%), 67(%), 이다.

참고문헌

1. 岩間義郎 "硬質磁性材料" 磁氣工學講座 3. 丸善株式會社 PP.99 1976.
2. 總合技術 センタ "永久磁石의 開發 材料設計と 磁氣回路의 解析" 設計應用技術 PP.61
3. A.Cochardt. "Modified Strontium Ferrite, A New Permanent Magnet Material" J.APPL. Phys., vol.34, NO.4(Part2) PP.1273-1274, APRIL, 1963
4. MARLENE MARINESCA et al "New Permanent Magnetic Separator with NaFeB Meets Theoretical predictions" IEEE Trans. MAG. 1963
5. C.D.Mee and J.C.Jeschke, "Single-Domain Properties in Hexagonal Ferrites" J. APPL.Phys.,Vol.34, NO.4(part2), PP.1271-1272, APPL, 1963.
6. A.Aharoni and M.Schieber, "Magnetic Moment of Lanthanum Magnetoplumbite Ferrite "Phys.Rev.vol.123, NO.3, PP.807-809, AUGUST, 1961
7. K.Haneda and Allan H.Morrish, "Magnetic Properties of BaFe₁₂O₁₉ Small Particles" IEEE TRANS. Mag.,VOL.25,NO3, PP2597-2601, MAY, 1989
8. K.Haneda and H.KOJIMA "Effect of Milling on the intrinsic Coercivity of Barium Ferrite Powders" J.Amer,ceram.soc. vol. 57, NO.2, PP.68-71, FEBRUARY, 1974
9. R.W.Rice "Deformation, Recrystallization, Strength, And Fracture of Press-forged Ceramic Materials" J.Amer.Ceram.soc, vol.57, NO. 2, ppo 90-97, FEBRUARY, 1972
10. K.Oda, T.Yoshio, k.O-Oka and F.Kanamaru, "Magnetic properties of SrFe₁₂O₁₉ Particles Prepared by the Glass-Ceramic Method, J.Ma, Sci,Lett. vol.3,PP.1007-1010, 1984
11. B.T.Shirk and W.R.Huessem "Temperature Dependence of Ms and K₁ of BaFe₁₂O₁₉ and SrFe₁₂O₁₉ single crystals" J.APP.Phys. VOL.40, NO.3, PP.1294-1296, MARCH, 1964
12. K.Haneda, C.Miyakawa and K.Goto, "Preparation of Small Particles of SrFe₁₂O₁₉ with High Coercivity By Hydrolysis of Metal-ORGONIC Complexes". IEEE Trans. Mag., vol.MAG-23, NO.5, PP.3134-3136, SEPTEMBER, 1987.