Q-4

Mechanical alloying법으로 제조한 Sr-ferrite 분말의 자기적 이방성

태평양금속 배재원*, 손성우, 정국철
부경대학교 황동하, 권해웅

Magnetic anisotropy of Sr-ferrite powder produced via mechanical alloying

Pacific Metals J. W. Bae*, S. W. Shon, K. C. Chung
Pukyong National University D. H. Hwang, H. W. Kwon

1. 서 론

영구자석 재료용 Sr-ferrite의 제조에 mechanical alloying (기계적 합금화) 기술을 적용해서 초미세 결정립으로 구성된 고보자력의 Sr-ferrite를 제조해서 높은 보자력을 실현할 수 있는 것으로 보고하고 있다[1]. 그러나 이 새로운 방법으로 제조한 Sr-ferrite는 높은 보자력을 갖기는 하지만, 대단히 미세한 결정립들이 결합하여 입자를 구성하고 있어 자장을 가해서 입자를 배향시키기가 어렵다. 따라서 이 재료는 등방성 분말로 밖에 이용할 수 없는 결정적인 문제점이 있다. 등방성 분말로서도 다양한 응용분야를 찾을 수 있겠지만, 고성능 재료가 되기 위해서는 이방성 분말이 되어야 한다. 본 연구에서는 mechanical alloying법을 적용하여 제조한 Sr-ferrite 분말의 자기적 이방성을 조사하였다.

2. 연구방법

Sr-ferrite를 합성하기 위한 고순도(99.9 %) 원료로 $SrCO_3$ 와 Fe_2O_3의 몰 비가 1 : 5.85가 되도록 혼합한 재료 (이하 조성 1 재료)와 $SrCO_3$의 일부를 La_2O_3로 치환하고 Fe_2O_3의 일부를 Co_3O_4로 치환해서 ($SrCO_3$ + La_2O_3)과 (Fe_2O_3 + Co_3O_4)의 몰 비가 역시 1 : 5.85가 되고 여기에 ($SrCO_3$ + La_2O_3)과 (Fe_2O_3 + Co_3O_4) 전체에 대하여 0.2 wt%의 SiO_2를 첨가한 재료 (이하 조성 2 재료)를 사용하였다. 혼합된 원료는 shaker mill (Spex mill 8000-type)을 이용하여 25 시간 mechanical alloying 하였다. mechanical alloing을 위한 milling이 완료된 혼합 원료는 공기 중에서 조성 1 재료의 경우 900 ℃에서 90 분, 조성 2 재료의 경우 1100 ℃에서 60 분 가열하여 Sr-ferrite로 합성시켰다. 합성된 Sr-ferrite 분말을roller mill을 이용, 저에너지로 milling하였으며, roller milling 후 500 ℃에서 30 분간 annealing 하였다. 합성된 Sr-ferrite 분말 입자의 미세구조는 투과전자현미경을 이용하여 관찰하였으며, 자기적 특성은 VSM(최대자장 15 kOe)으로 측정하였다. 제조한 Sr-ferrite 분말의 이방성을 확인하기 위하여, 분말을 자장 (10 kOe)을 가하여 aligning 시킨 후 wax로 bonding 하고 aligning 방향과 평행한 방향 및 이에 수직한 방향에서 측정한 잔류자화 값을 측정해서 아래의 식으로 구한 배향도(DoA: degree of alignment)로서 분말의 이방성을 나타내는 척도로 삼았다.

$$[M_{r(p)} - M_{r(t)}]/M_{r(p)} \times 100\ (\%)$$

여기서, $M_{r(p)}$ 는 aligning 방향과 평행한(parallel) 방향에서 측정되는 잔류자화,
$M_{r(t)}$는 aligning 방향과 수직한(transverse) 방향에서 측정되는 잔류자화를 나타낸다.

3. 실험결과 및 고찰

합성된 Sr-ferrite 분말을 roller mill을 이용하여 저에너지로 milling하면서, milling 시간에 따른 포화자화의 변화를 조사한 결과, 포화자화는 roller milling 시간에 따라서 지속적으로 감소하였다. 이는 미세하게 합성되

어 입자 간에 서로 agglomeration 되어 있던 미세한 입자들이 서로 분리되어 대단히 미세한 nano scale의 입자로 분리되면서 비표면적의 증대로 인한 초상자성 (super-paramagnetism)을 띄면서 자화를 상실하기 때문이다. 제조한 Sr-ferrite 분말의 이방성을 확인하기 위하여 분말을 aligning 시킨 후 aligning 방향과 평행한 방향 및 이에 수직한 방향에서 측정한 잔류자화 값이 비교하였다. aligning 방향에서의 잔류자화는 milling 시간이 길어져도 그다지 큰 변화를 보이지 않고 있으나 aligning 방향에 수직인 방향에서의 잔류자화는 milling 시간이 길어짐에 따라 조금 씩 감소하고 있다. 이 결과에서 주목할 것은, aligning 방향에서의 잔류자화와 aligning 방향에 수직인 방향에서의 잔류자화의 차이가 milling 시간이 길어짐에 따라 점차 커지고 있다는 점이다. 이는 milling 시간이 길어짐에 따라 분말은 배향성 즉, 이방성이 향상됨을 의미한다. 이는 합성된 Sr-ferrite 입자들이 서로 결합되어 큰 입자를 이루고 있다가 milling에 의하여 독립적으로 분리되어 단결정 입자로 분리되는 입자의 숫자가 점차 증가하기 때문으로 생각된다. 합성한 Sr-ferrite 분말의 보자력은 milling 시간이 길어짐에 따라 점차 감소하고 있는데, 이는 agglomeration 되어 큰 입자를 형성하고 있던 미세하게 합성된 결정립이 milling에 의해 분리되어 대단히 미세한 단결정 입자로 분리되면서 비표면적의 증대로 인한 초상자성 (super-paramagnetism) 상태에 가까이 감으로써 나타나는 결과로 볼 수 있다. 합성한 조성 1 및 조성 2 재료 Sr-ferrite 분말의 자장 중 배향도를 조사한 결과, 조성 2 재료의 Sr-ferrite 분말이 조성 1 재료의 분말에 비하여 일관되게 높은 배향도를 보이고 있다. 조성 2 재료의 Sr-ferrite 분말이 조성 2 재료의 분말에 비하여 높은 이방성을 갖는 것은 2 가지 이유로 설명할 수 있다. 첫째, 조성 2 재료의 Sr-ferrite는 치환제 중 특히, La_2O_3에 의해 그 결정자기 이방성이 향상되는 것으로 알려져 있다.[2]. 따라서 동일한 세기의 자장 중에서 입자가 자장 방향으로 배향되려고 하는 경향은 더욱 더 커져 이방성이 향상되는 것으로 볼 수 있다. 그러나 이러한 효과보다는 오히려 합성 결정립의 크기 차이에서 오는 영향이 더 클 것으로 생각된다. 조성 2 재료는 1100 ℃에서 합성되어 900 ℃에서 합성되는 조성 1 재료에 비하여 더 큰 결정립 크기를 가진다. 합성된 Sr-ferrite 입자들이 서로 결합되어 큰 입자를 이루고 있다가 milling에 의하여 독립적으로 분리되어 단결정 입자로 분리되는데, 이 분리된 결정립의 크기도 조성 2 재료 분말에서 조성 1 재료 분말에서 보다 도 더 크다. 따라서 보다 큰 단결정 입자로 분리된 조성 2 재료 분말이 동일한 자장 중에서 자장 방향으로 배향하려고 하는 경향이 클 것이며 높은 이방성을 갖는 것으로 볼 수 있다.

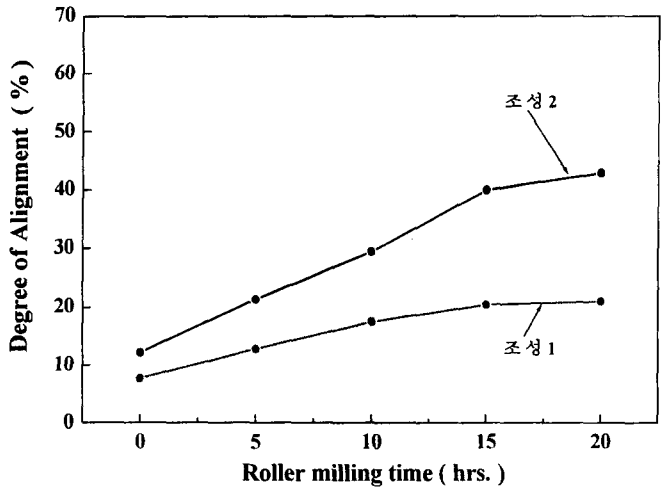

Fig. 1. Variations of degree of alignment as a function of post-synthesis milling time.

4. 참고문헌

[1] 배재원, 권해웅, 한국자기학회 2002 춘계연구발표회, p. 102.

[2] R. Grossinger, J. C. Tellez Blanco, G. Wiesinger, M. Kupferling, F. Kools, A. Morel, P. Tenaud, M. Rossignol, J.M. Le Breton, Proc. 17th Int'l. Workshop on Rare Earth Magnets and Their Applications, August, Newark, Delaware, USA, (2002) 74.