

La-Co 치환량에 따른  
스트론튬 페라이트의  
미세구조

카본로렌코리아(주)  
장세동

# La-Co 치환량에 따른 스트론튬 페라이트의 미세구조

張世東

카본로렌 코리아(주) Magnet 사업부

---

## Morphology of La-Co substituted SrM ferrite

Se-Dong Jang

*Magnet Division, CARBONE LORRAINE KOREA,*

*380 Chonpyung-ri, Samsung-Myun, Eumsung-gun, Chungbuk, KOREA*

[sedong.jang@carbonelorraine.co.kr](mailto:sedong.jang@carbonelorraine.co.kr)

### 요 약

스트론튬 페라이트에 La-Co원소 치환량에 따른 미세구조효과와 자기특성변화를 연구하였다. La-Co치환된 스트론튬 페라이트는 La원소 치환량(x)은 Fe와 Sr의 몰비(n)과 Co원소치환량(y)와  $x=2ny$ 의 관계식을 갖으며 하소분말의 보자력(HcJ) 값은 Fe와 Sr의 몰비  $n=6.0$ 에서 치환량  $x=0.3$ 일때 270 kA/m 및  $x=0.2$ 일때 240 kA/m의 값을 나타내었다. La-Co원소가 치환된 스트론튬 페라이트 소결자석의 미세구조는 판상형으로 성장하고, 몰비가 높을수록 결정의 크기는 감소하였다. 이는 하소후 형성된 초기 결정상태에 의하여 결정된 것으로 판단된다. La-Co치환 스트론튬 페라이트의 소결자석의 자기특성은 몰비  $n=6.0$ 에서 치환량  $x=0.3$ 의 조건으로 제조한 경우, 잔류자속밀도(Br) 415 mT와 보자력(HcJ) 355 kA/m의 특성이 얻어졌으며, 몰비  $n=6.0$ 에서 치환량  $x=0.2$ 의 조건으로 제조한 경우 잔류자속밀도(Br) 410 mT와 보자력(HcJ)은 370 kA/m의 특성이 얻어졌다. 또한 자기특성곡선의 각형성은 치환량  $x=0.2$ 일때 더욱 향상되었다.

주제어 : 스트론튬 페라이트, 원소치환, 자기특성, 미세구조

### ABSTRACT

This experiment was carried out to examine the effects of morphology on properties of La-Co substituted SrM ferrite. The magnetic properties of calcined and sintered materials varied with the substitutional amount of La and Co elements in Sr-ferrite. In the substituted SrM ferrite, the atomic fraction  $x$  of La is directly related to the mole ratio  $n$  of iron oxide and the atomic fraction  $y$  of Co by equation  $x=2ny$ . The HcJ values of the calcined powder were about 270 kA/m and 240 kA/m with  $x=0.3$  and  $x=0.2$ , respectively at stoichiometry,  $n=6.0$ . Crystallites of the sintered material were grown with a plate shape, and their size decreased with increasing mole ratios. Such a shape was caused by the initial state of crystallite formed after calcination. In case of  $x=0.3$  and  $n=6.0$ , Br was 415 mT and HcJ was 355 kA/m, and in  $x=0.2$  and  $n=6.0$ , Br was 410 mT and HcJ was 370 kA/m. The squareness in 2nd quarter of BH curve with  $x=0.2$  was smoothly improved compared with  $x=0.3$ .

**Key words:** Sr-ferrite, magnet, element substitution, magnetic properties, microstructure

---

## 1. 서 론

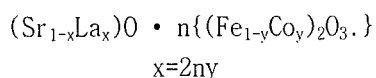
M형 페라이트는 1952년에  $BaFe_{12}O_{19}$ (BaM) [1] 및 1963년  $SrFe_{12}O_{19}$ (SrM) [2] 의 화학식으로 개발되었다. 모터의 효율을 증대시키고 중량을 감소시키기 위하여, 스트론튬 페라이트는 제조공정의 최적화를 통하여 자기특성을 향상시켜왔다. 이방성 스트론튬 페라이트의 잔류자속밀도(Br)과 보자력(iHc)을 증대시키기 위한 많은 방법들이 있으며, 이는 크게 1)배향도 향상, 2)소결밀도 향상, 3)페라이트 입자 제어, 4)결정 자기이방성 향상으로 분류할 수 있다 [3~7] 여기서 1),2)와 3)은 페라이트의 제조공정 최적화와 밀접한 관계가 있다. 그러나 이러한 방법에 의한 자기특성향상은 한계를 나타내고있다.

육방정형 페라이트의 근본적인 자기특성향상을 위하여 많은 연구자들이 양이온 원소치환에 관하여 많은 연구를 하고 있다. 이방성 M형 페라이트의 자기특성은 Sr과 Fe원소에 대하여 각각 La및 Co원소에 의한 치환으로 향상할 수 있다. 페라이트 보자력 향상에 관하여  $Fe^{3+}$ 이온에 대하여  $Co^{2+}$ 이온의 치환효과는 고유 자기특성 향상을 위하여 연구되어 왔다.  $Fe^{3+}$ 이온이 2+이온을 가지는 원소에 의하여 치환될 때, 동시에  $Sr^{2+}$ 이온은 전하보상에 의하여 다른 3+이온에 의하여 치환되어야 한다. 일반적으로 희토류 원소는 이온가(ion valence)가 3+이고 이온반경이  $Sr^{2+}$ 와 유사하기 때문에 좋은 후보로 알려져 왔다[4-9].

그러나 La-Co치환 스트론튬 페라이트의 미세구조 변화 효과는 아직 자세히 보고되지 않았다. 따라서 본 연구에서는 La-Co원소에 의하여 치환된 스트론튬 페라이트에 대하여 La와 Co의 치환량 및 몰비 변화에 의한 자기특성과 미세구조 변화를 조사하였다.

## 2. 실험방법

La-Co치환된 스트론튬 페라이트는 아래와 같은 기본식을 가지고 조성되었다.



여기서 n은  $Fe_2O_3$  와  $SrO$ 의 몰비, 그리고 전하보상조건은  $x=2ny$ 로 나타내었다.

원소치환 스트론튬 페라이트를 제조하기 위하여

출발원료로서 제철소 냉연공정의 염산폐액을 열처리한 순도 99%이상 및  $SiO_2$  90 ppm의 산화철( $\alpha-Fe_2O_3$ )을 주원료로 사용하였으며, 또한 순도 98.86%의 탄산스트론튬( $SrCO_3$ )을 주원료로 사용하였으며 원소치환을 위하여  $La_2O_3$  및  $Co_3O_4$ 를 사용하였다.

본실험에서는  $(Sr_{1-x}La_x)O \cdot n\{(Fe_{1-y}Co_y)_2O_3\}$ 의 화학조성식에서 원소 치환량 x 를 0.2 또는 0.3으로 고정하고 몰비 n을 5.6 에서부터 6.2 까지 0.2씩 변화시켰다. 상기 조성식으로 시료를 평량하고 attritor를 사용하여 습식 혼합을 실시하였고, 혼합된 원료를 건조시킨후 공기중 1230℃에서 한시간 하소를 실시하였다. 하소된 분말은 결정 및 하소 분말특성을 조사 하였다.

하소된 분말은 vibrating disk mill을 사용 조분쇄를 실시하여 2~3 $\mu$ m 정도의 powder를 제조하여 소결조제로서  $SiO_2$ ,  $CaCO_3$  및  $SrCO_3$  을 넣고 ball mill에서 미분쇄를 실시하였다. 미분쇄된 원료를  $\phi 35 \times H13$  mm 형태로 8kOe의 외부자장을 인가하면서 시편을 성형하였다. 성형된 시편은 시험로에서 각각 1200℃ 및 1220℃ 에서 한시간 소결후 로내에서 상온까지 냉각처리 하였다.

소결된 스트론튬 페라이트를 BH curve tracer를 이용하여 최고자장 9kOe까지 인가하면서 자기특성을 조사하였으며, 또한 소결된 시편을 주사전자현미경으로 미세구조분석을 실시 하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 La-Co치환 스트론튬 페라이트의 하소분말 특성

Fig.1은 치환량 x 및 몰비 n의 변화에 따른 하소분말의 보자력( $iHc$ )<sub>cal</sub> 값을 나타내었다. 치환량 x 및 몰비 n이 증가할수록 하소분말의 보자력은 증가하고있다. 이는 하소분말에 미세결정이 더 많은 것으로 사료된다. 일반적으로 이는 powder의 보자력은 multi-domain인 경우 큰 입자가 작은 입자 보다 보자력값이 작다고 잘 알려져 있다[10].

몰비와 함께 보자력값( $iHc$ )<sub>cal</sub>의 증가는 Fe양의 증가로 동일온도 하소에의하여 결정성장이 지연된 것으로 사료된다. 반면에 조분쇄후에는 미소결함(micro-defects)에의하여 보자력값이 감소된 것으로 사료된다.

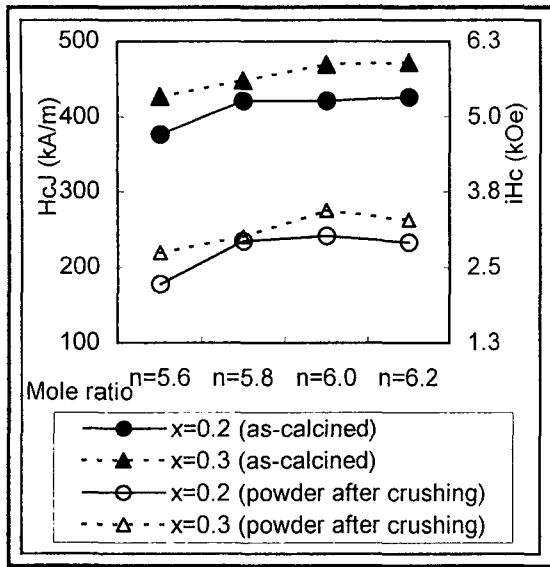


Fig.1.  $(iHc)_{cal.}$  (coercivity of calcined material) versus n (mole ratio of iron oxide).

또한 치환량  $x=0.2$ 보다  $x=0.3$ 에서 높은 보자력 값은 원소치환에 의하여 결정성장이 억제된 것으로 사료된다.

Fig.2는 La-Co 치환된 스트론튬 페라이트에 치환량 및 몰비에 따른 주사전자현미경 분석을 실시한 사진이다. 스트론튬 페라이트의 결정은 판상형(a platelet)을 나타내고 있으며, 특히 낮은 몰비에서 판상형이 뚜렷하게 나타내고 있다.

La와 Co의 치환량이 많은 경우, 결정의 크기는 약간 작아진다. 이는 스트론튬 페라이트에 La과 Co를 치환한 경우 자기이방성상수가 커지고 결정성장이 억제된다고 보고된 것과 잘 일치하고 있다 [8,9,11]. 또한 하소후 결정은 원소치환량에 관계없이 화학량론적인 몰비  $n=6.0$ 에서는 더욱 균일한 형태를 나타내고 있다.

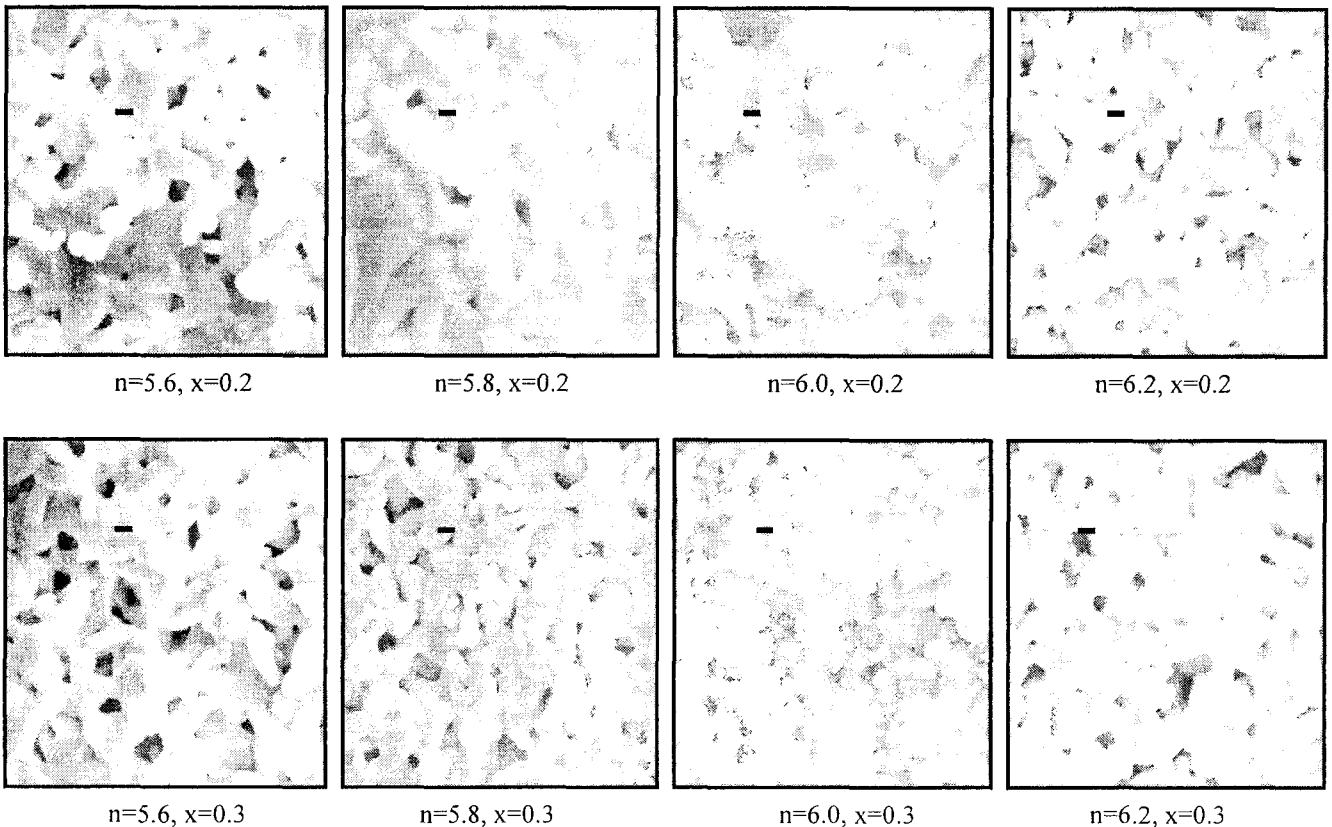


Fig. 2. SEM images of materials calcined at 1230°C for 1hr  
 $[ \text{---} 1.0\mu\text{m}, \times 3000, (\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)\text{O} \cdot n\{(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{O}_3\} ]$

### 3.2 La-Co치환 스트론튬 페라이트의 소결 특성

#### (1) 미세구조(Morphology)

Fig.3은 몰비와 치환량의 변화에 따른 소결된 스트론튬 페라이트의 미세구조를 나타내었다.

La-Co치환된 스트론튬 페라이트의 소결후 미세구조는 판상형을 나타내고 있으며, 이는 하소후 결정과 비슷하다. 또한 c축에 대한 배향도는 몰비가

낮을수록 높은 배향도를 나타내고 있다. 이러한 미세구조는 초기 하소결정의 형태로부터 나타나는 것이며, 최종 자기특성에도 영향을 미칠 것이다.

스트론튬 페라이트의 배향도는 결정형상에도 의존하기 때문에, 고배향도를 유지하면 동일한 보자력 특성을 유지하면서 높은 잔류자속밀도를 갖는 스트론튬 페라이트를 만들 수 있을 것이다.

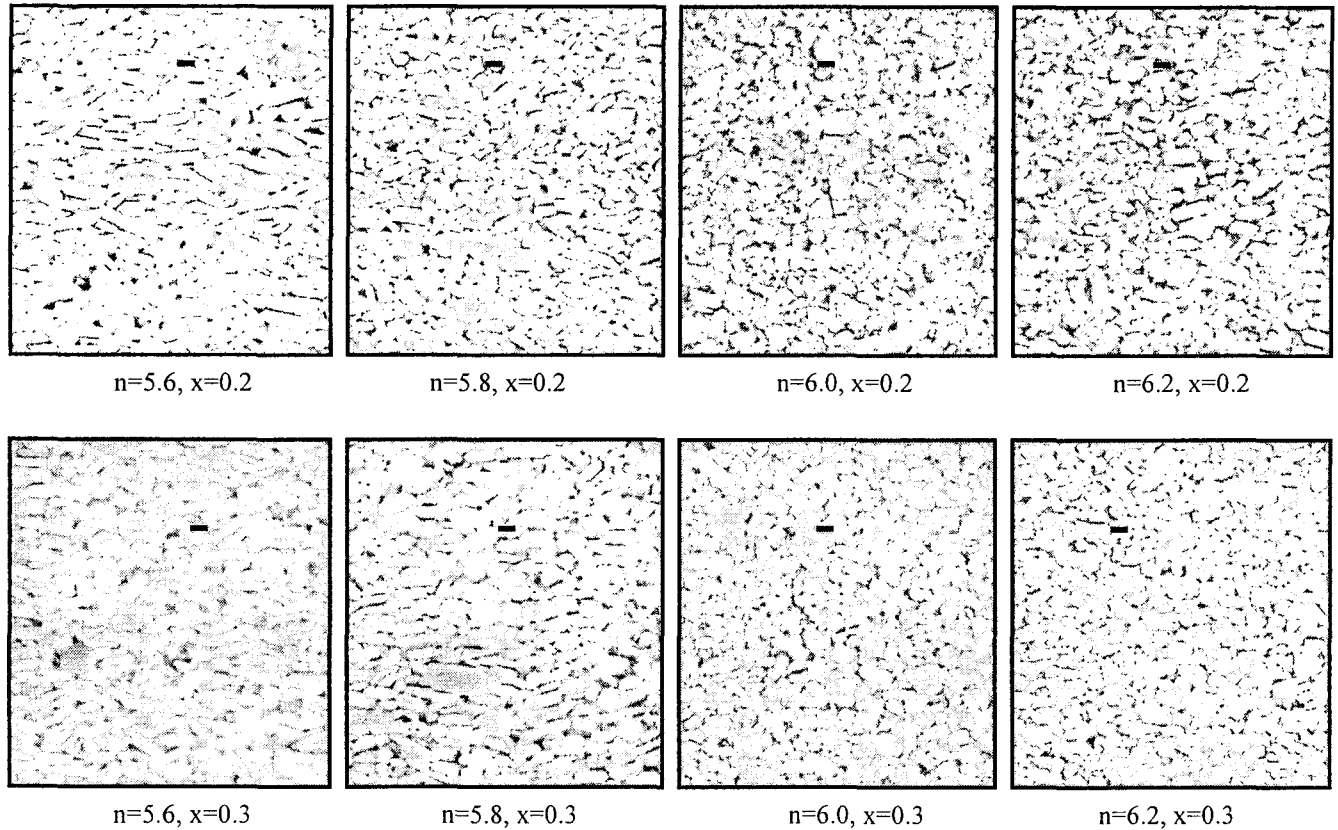


Fig. 3. Morphologies of La-Co substituted SrM ferrites sintered at 1200 °C for 1hr  
[— 1.0 μm, ×4000, polishing and thermal etched, ↑ applied field direction]

#### (2) 자기특성(Magnetic property)

이방성 스트론튬 페라이트에  $Fe^{3+}$  대신  $Co^{2+}$ 을 동시에  $La^{3+}$  대신  $Sr^{2+}$ 를 치환하면 잔류자속밀도 감소없이 스트론튬 페라이트의 보자력을 향상시킬 수 있다고 알려져 있으며, 일반적으로  $Co^{2+}$ 의 자기모멘트(the residual orbital magnetic moment)는 La-Co치환 스트론튬 페라이트 보자력을 향상시키는 주요 역할을 하고있다[3-9].

Fig.4는 스트론튬 페라이트에 몰비와 원소 치환량에 따른 자기특성의 변화를 나타내고 있다.

몰비가 증가할수록 잔류자속밀도는 감소하고 보자력값은 증가하고있는 경향이다. 이러한 자기특성변화는 La-Co치환된 스트론튬 페라이트의 소결후, 몰비가 낮을수록 크게 성장하고 있는 미세구조 사진에서 확실하게 알수있다.

그러나 몰비 n=6.2, 치환량 x=0.2에서 보자력값이 감소하고 있다. 이는 하소분을 조분쇄하는 동안 형성된 결정결함(the crystal defect)에 기인한 것으로 보여진다.

따라서 상기 결과에 의하면 치환량 x=0.2경우

몰비  $n=6.0$ 이 그리고 치환량  $x=0.3$  경우 몰비  $n=6.2$ 가 최적의 보자력값을 나타내고 있으며, 스트론튬 페라이트에 원소를 치환할 경우 원소

치환량은 몰비에 의존하고 있음을 잘 나타내고 있다.

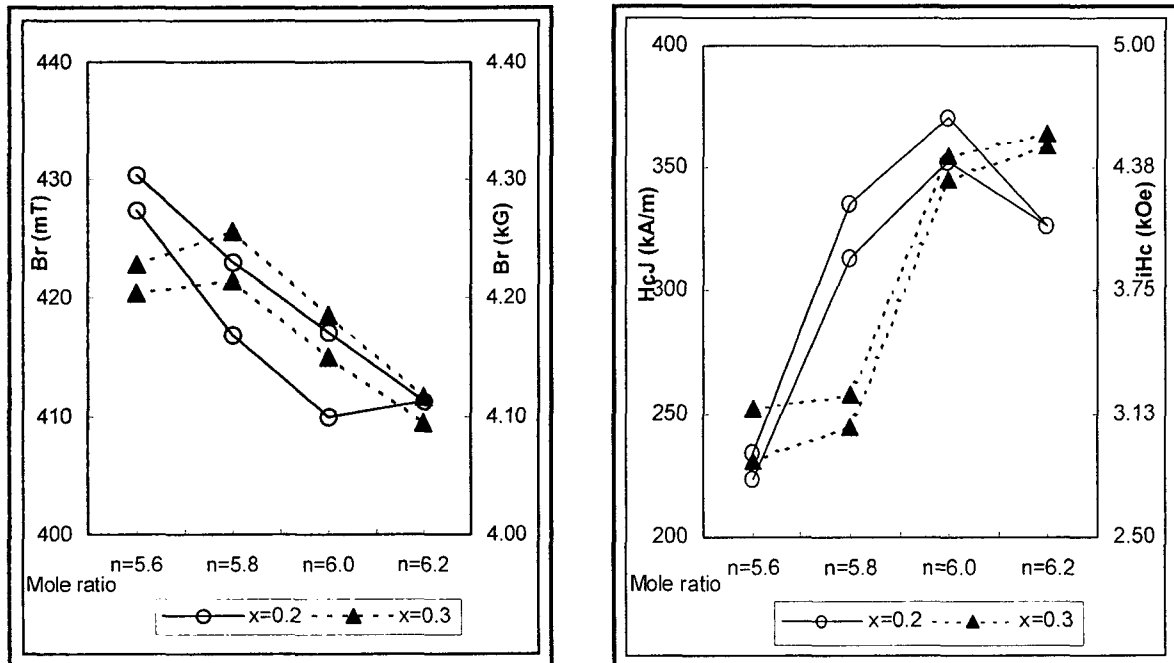


Fig. 4. Magnetic properties of La-Co substituted Sr ferrites.

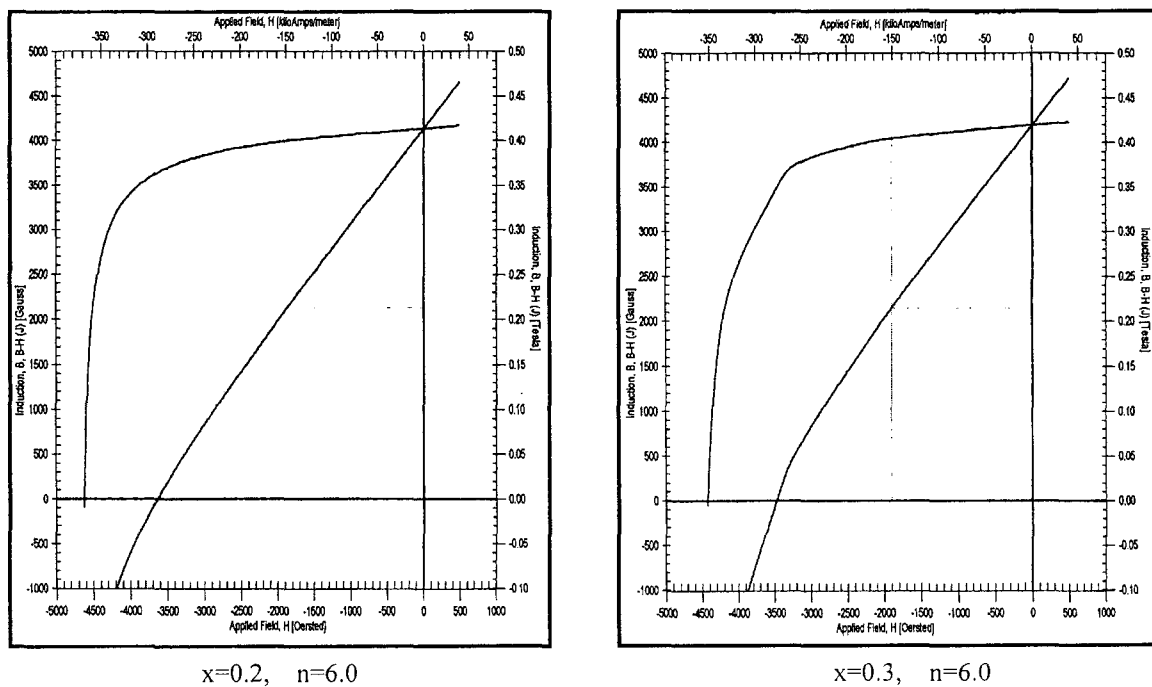


Fig. 5. BH curves of La-Co substituted Sr ferrite magnets.

Fig.5는 화학량론적인 몰비n=6.0에서 La-Co 치환량 x=0.2 와 x=0.3에서의 스트론튬 페라이트 소결 자석의 자기특성곡선을 나타내고있다. 특성을 나타내고있다. 치환량 x=0.3에서 자기특성곡선의 2상간의 각형성은 약간의 왜곡된 현상을 나타내고 있으며, 치환량 x=0.2에서는 완만한 곡선을 나타내고있다. 이는 치환량 x값이 증가함에 따라 각형성의 왜곡은 미반응된 Co원소나 또는 Co 화합물 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 등이 결정립(grain boundary)에 존재하고 있기때문으로 보여진다.

Table 1.은 치환량과 몰비변화에 따른 자기특성 값을 나타내었다. 몰비 n=6.0 및 치환량 x=0.3의

조건으로 혼합하여 미분쇄 자장중 성형한 후, 1200℃에서 한시간 소결한 경우, 잔류자속밀도 415 mT 및 보자력 355 kA/m의 자기특성 이 얻어졌으며, 몰비 n=6.2 및 치환량 x=0.3의 조건의 경우 잔류자속밀도 410 mT 및 보자력 364 kA/m 특성이 얻어졌다. 또한 몰비 n=6.0 및 치환량 x=0.2 조건의 경우 잔류자속밀도 410 mT 및 보자력 370 kA/m 특성이 얻어졌다. 따라서 상기의 자기특성결과를 보면 스트론튬 페라이트에 La-Co원소를 치환한 경우 몰비 n=6.0 및 치환량 x=0.2에서 최적의 조건을 나타내고 있다.

Table 1. Characteristics of sintered La-Co substituted SrM ferrites  
 $[(Sr_{1-x}La_x)O \cdot n\{(Fe_{1-y}Co_y)_2O_3\}, x=2ny]$

Composition		Sintering Temp. (°C for 1 hr)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Magnetic Properties		
n	x			Br (mT)	HcJ (kA/m)	BHmax (J/m <sup>3</sup> )
5.6	0.2	1200	5.102	427	234.1	35.28
		1220	5.115	430	224.2	35.52
5.8	0.2	1200	5.043	417	335.5	34.16
		1220	5.019	423	313.0	35.28
6.0	0.2	1200	5.020	410	370.2	32.56
		1220	5.072	417	352.2	34.16
6.2	0.2	1200	4.991	411	326.1	32.80
		1220	5.022	414	345.5	33.60
5.6	0.3	1200	5.110	420	252.4	33.44
		1220	5.146	423	231.5	34.16
5.8	0.3	1200	5.117	421	258.3	33.68
		1220	5.141	426	245.4	34.72
6.0	0.3	1200	5.066	415	355.2	33.44
		1220	5.098	419	344.8	33.84
6.2	0.3	1200	5.043	410	364.0	32.24
		1220	5.080	412	358.7	33.12

#### 4. 결론

스트론튬 페라이트에 La과 Co원소 치환량에 따른 자기특성 및 미세구조변화를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1)하소후 판상형의 결정을 나타내고 있으며, 낮은 몰비에서 판상형 성장이 뚜렷하다. 또한 화학량론적인 몰비 n=6.0에서는 더욱 균일한 결정성장을 나타내며 치환량에 따라서도 변화가 적은 것으로 나타났다.

La-Co원소가 치환된 스트론튬 페라이트의 소결후 미세구조는 판상형으로 성장하였으며, 이는 초기 하소분말에 기인한 것이다.

2)하소분말을 조분쇄한후 측정된 보자력값은 몰비  $n=6.0$ 인경우 치환량  $x=0.3$ 에서 270 kA/m 및 치환량  $x=0.2$  인 경우 240 kA/m값이 얻어졌다.

3)La-Co원소치환 스트론튬 페라이트의 소결 자기특성은 화학량론적인 몰비  $n=6.0$ 에서, La-Co치환량  $x=0.3$ 인경우 잔류자속밀도 415mT 및 보자력 355kA/m, 치환량  $x=0.2$ 인경우 잔류자속밀도 410mT 및 보자력 370kA/m 값이 얻어졌다. 스트론튬 페라이트에 La-Co을 치환한 경우 몰비  $n=6.0$  및 치환량  $x=0.2$  에서 최적의 조건을 나타내고 있다

4)자기특성곡선의 2상한의 각형성은 La-Co 치환량  $x=0.3$ 에서 약간의 왜곡된 현상을 나타내고 있으며, 치환량  $x=0.2$ 에서는 완만한 곡선을 나타내고있다. 이는 La-Co치환량  $x$ 값이 증가함에 따라 각형성의 왜곡은 미반응된 Co원소나 또는 Co화합물  $CoFe_2O_4$  등이 결정립 (grain boundary)에 존재하고 있기 때문으로 보여진다.

## Reference

[1] J. J. Went, G. W. Rathenau, E. W. Gorter and G. W. vanOosterhout: Philips Tech. Rev., **13**,194 (1952)  
 [2] A. Cochardt: J. Appl. Phys., **34**, 1273 (1963)

[3] H. Taguchi, F. Hirata, T. Takeishi, and T. Mori, "High Performance ferrite magnet", Proc. ICF6, Tokyo, Japan, **p.1118**, 1992.

[4] Y. Ogata, H. Iwasaki, Y. Kubota, M. Yamamoto, T. Iimura, T. Shinohara "Hot isostatic pressing of Sr ferrite magnet", Proc. ICF7, Bordeaux, France, **pp. C1-309-310**, 1996.

[5] H. Yamamoto, "Research on ferrite magnet materials", J. Jpn. Soc. Powder & Powder Metallurgy vol. 43, no.1, **pp.5-12**,1996

[6] H.Taguchi, T.Takeishi, K.Suwa, K.Masuawa, Y.Minachi, "High energy ferrite magnets", Proc. ICF7, Bordeaux, France, **pp.C1-311-312**,1996.

[7] Y. Ogata, Y. Kubota, T. Takami, M. Tokunaga, and T. Shinohara. "Improvement of magnetic properties of Sr ferrite magnets by substitution of La and Co", IEEE Transactions on magnetics, Vol.35, No.5, September 1999.

[8] Y.Kubota, T.Takami and Y.Ogata "La-Co substituted Sr ferrite magnets", Proc. Ferrite, ICF8, Kyoto and Tokyo, Japan, **p. 410**, 2000

[9] A.Morel, F.Kools, P.Tenaud, R.Grossinger and M.Rossignol "Modeling of La-Co substituted M-type ferrite coercivity force", Proc. Ferrite, ICF8, Kyoto and Tokyo, Japan, **p. 434**, 2000

[10]B.D.Cullity, "Introduction to magnetic materials" Addison-Wesley Publishing Company, **p.181**, 1972

[11]S.D.JANG, "Magnetic properties of Sr-ferrite by La-Co substitution", J.of Korean Inst. of Resources Recycling, Vol.11, No.5, **p.16**, 2002