

비정질 Ba-Ferrite로 부터 추출한 BaFe₁₂O₁₉ 입자의 특성

김태옥 · 오영우* · 박효열 · 강원호**

부산대학교 무기재료공학과

*경남대학교 무기재료공학과

**삼성코닝(株) 연구소

(1987년 9월 22일 접수)

Characteristics of BaFe₁₂O₁₉ Particles Extracted from Amorphous Ba-Ferrite

Tae-Ok Kim, Young-Woo Oh*, Hyo-Yul Park and Won-Ho Kang**

Dept. of Inorganic Materials Eng., Pusan Nat. Univ.

*Dept. of Inorganic Materials Eng., Kyung-Nam Univ.

**Research Center, Sam Sung Corning Co., LTD.

(Received September 22, 1987)

요 약

B₂O₃-mBaO-nFe₂O₃ 계의 비정질 산화물 자성체를 자체 제작한 쌍-로라 급냉장치로서 제조하였으며, 이를 결정화시켜 미세한 BaFe₁₂O₁₉ 입자를 추출하였다. 입자의 크기 및 자기적 특성의 제어를 위하여 Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ 및 CoO를 미량 첨가하였을 때, 입자들은 평균 0.2 μm의 뚜렷한 6각판상으로 균일하였으며, 보자력이 평균 1400 Oe로서 수직자기 기록용 매체로서의 가능성을 확인할 수 있었다.

ABSTRACT

Amorphous ferrites with composition B₂O₃-mBaO-nFe₂O₃ were prepared by an ultra rapid-quenching technique. X-ray patterns and SEM reveal the products to be amorphous at room temperature.

BaFe₁₂O₁₉ fine particles extracted from amorphous Ba-ferrites which added Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ and CoO have narrow size distribution, average 0.2 μm, and coercive force, average 1400 Oe, increased with increasing TiO₂ amounts.

The obtained BaFe₁₂O₁₉ fine particles would be appreciated as perpendicular magnetic recording media.

1. 서 론

Poulsen이 강선(鋼線)을 이용하여 녹음장치를 발명한 이래, 자기기록 기술은 VTR, computer, cash-card 등에 폭넓게 이용되고 있으며, 자기기록 기술의 응용

이 확산됨에 따라 보다 더 기록의 고밀도화를 향하여 기술혁신이 이루어지고 있다. 1978년 Iwasaki¹⁾는 종래의 면내기록 방식과는 다른 수직자화기록방식이 고밀도기록에 적합하다는 명확한 이론적 근거를 제시하고, Co-Cr 합금을 불활성가스의 plasma를 이용하여

sputtering) 막으로 제조하였으며, 이들이 먼내에 수직으로 자화가 형성됨을 실증하였다. 산화물자성체중에는 c 축이 자화용이방향인 Ba-ferrite가 있으며, 이들 입자의 제조방법에는 고상반응법 공침-가열합성법²⁾, 수열합성법³⁾, 유리결정화법⁴⁾ 등이 있다. 이들중 유리결정화법은 Ba-ferrite 성분내 NWF 인 B₂O₃ 등을 혼합하여 1300°C 이상의 고온에서 용해하고, 이것을 급냉해서 비정질체를 얻으며, 이 비정질체를 다시 적당한 온도로 가열하여 BaFe₁₂O₁₉ 를 유리상중에 석출시킨후, 초산으로 유리물질을 서서히 용해하므로써 BaFe₁₂O₁₉ 입자를 추출하는 방법이다.

수직자기기록용으로 요구되는 자성입자는 입자의 크기와 자기적 특성에 제한이 있다.⁵⁾ sub μm의 기록 파장에 대응하여 입자경도 0.2 μm 이하로 제어해야 하며, 입도분포도 기록제생시의 noise에 영향을 주기때문에 가능한한 균일해야 한다. 또한 자기 head에 의해 기록제생이 가능하도록 보자력도 적당한 값인 500 - 1500 Oe 로 제어할 필요가 있다. 본 연구는 1 단계로 쌍-로라(twin-roller) 급냉장치를 제작하고, 이로부터 비정질산화물자성체의 제조가 가능한가를 확인하였으며, 2 단계로 Kuromitsu 등⁶⁾, Haberey⁷⁾가 제시한 상태를 참고하여 그린 B₂O₃-BaO-Fe₂O₃ 계 조성삼각형에서 5개의 조성을 선택하고, 이조성에 Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ 및 CoO를 적당한 비율로 미량 첨가시켜 제조한 BaFe₁₂O₁₉ 입자의 특성을 조사한 결과이다.

2. 실험

2-1 장치 제작

쌍-로라냉각방법은 편-로라(single roller)냉각방법에 비해 초기냉각율이 다소 높으나, 용융물이 로라에 접촉하는 시간이 짧아 전체적인 냉각율이 다소 떨어지는 반면에 로라사이의 간격을 조절하므로써 비정질시편의 두께를 조절할 수 있고, 한쪽의 로라를 장치에서 분리함으로써 편-로라방법으로의 사용이 가능한 이점이 있다. Fig.1, 2 에 자체 제작한 쌍-로라급냉장치를 나타내었다.

장치의 작동은 먼저 혼합시료를 도가니(알루미늄튜브)내에 넣고, 피스톤에 연결하여 시료가 로의 중심부에 닿도록 한다. 온도조절기로서 온도를 제어하면서 시료의 일부가 녹아 노즐을 막을 정도의 온도에서 도가니내부를 진공펌프로 진공상태를 만든다. 일정한 온도에서 몇시간 유지시킨후 질소가스와 연결되어 있는 solenoid 밸브를 작동시키므로써 도가니는 최대 3400 rpm으로 회전하는 철제로라에 매우 근접하게 되며, 이와동시에 4-5초 동안 5-10 기압의 질소가스에 의해 용융물이 회전하고 있는 로라에 떨어져 냉각된다.

2-2 시료준비

시약은 모두 특급시약으로 Fe₂O₃, H₃BO₃, BaCO₃, Al₂O₃ 등을 사용하였으며, 조합은 Fig.3 에서와 같이 B₂O₃-BaO-Fe₂O₃ 조성삼각형에서 A, B, C, D 및 E

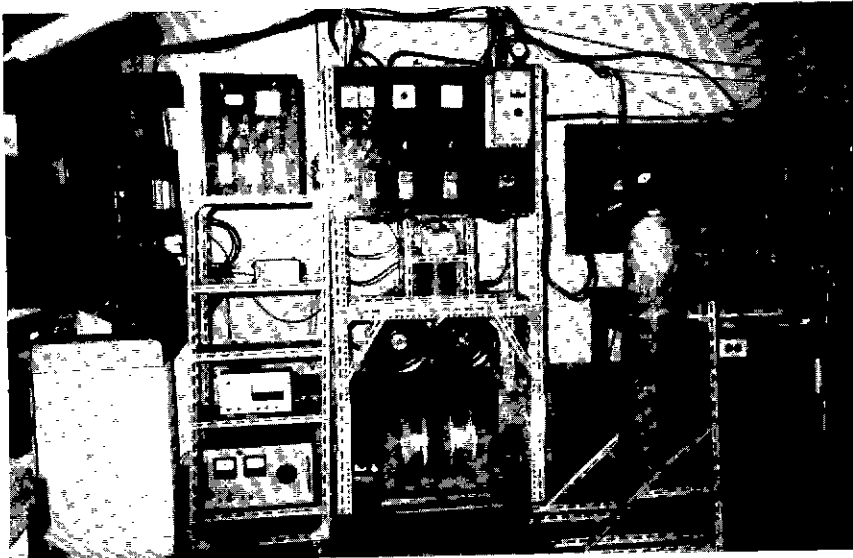


Fig. 1. Twin-roller rapid quenching apparatus.

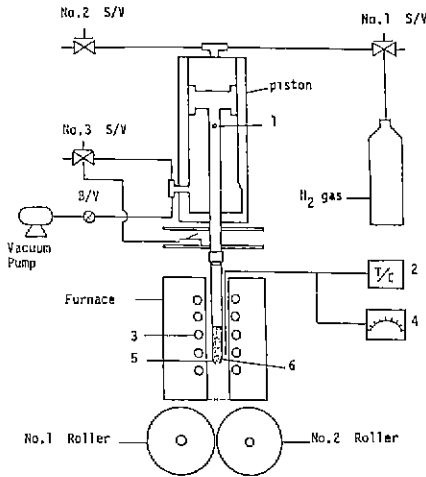


Fig. 2. Scheme of the twin-roller rapid-quenching apparatus.

- 1: hole for pouring melts by gas
- 2: thermocouple 3: heating element
- 4: temperature controller
- 5: Al₂O₃ tube 6: sample

의 5개 위치를 선택하였다. 또한 Ogata 등⁵⁾의 보고서와같이 비정질로 부터 추출한 BaFe₁₂O₁₉ 입자의 크기가 0.2 μm 이하가 되어야만, 수직자기기록 매체로서의 유용성이 있기 때문에 추출입자의 크기 조절 및 그때의 적절한 자기적 특성을 부여하기 위하여 SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ 및 CoO 등의 첨가제를 Table.1과 같이 첨가하여 모두 10개의 시편을 조합하였다.

2-3 생성물질 조사

Rigaku사의 X-Ray 회절장치로서 급냉한 시편이 비정질인가의 확인과 결정화 시편의 생성상 및 추출입자

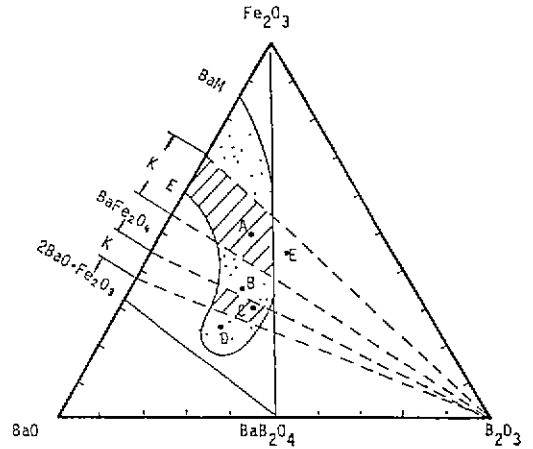


Fig. 3. Composition diagram for preparation of amorphous Ba-ferrite. Stippled area is the region of primary crystallization of Ba-ferrite. K, E are the amorphous region in BaO-Fe₂O₃ binary system and eutectic point, respectively.

의 결정상을 확인하였고, SEM과 EDAX로 결정형태 및 그들의 조성분석을 하였다.

2-4 자성특성 조사

추출한 BaFe₁₂O₁₉ 입자의 자기포화치, 잔류자화, μHc 및 각형비를 LDJ model 9500의 VSM으로 측정하였고, Riken Denshi의 B-H Curve Tracer (Model BHU-60)로 역시 Br, BHC 등을 측정하였다. 또한 실은에서 Mössbauer spectrum을 측정하여 Fe²⁺, Fe³⁺의 존재와 그들의 배위과계를 구명코자 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1 시편제조

원료 시약을 각각의 물비로 무게를 달아 알루미늄 자제 불틸에서 12시간 혼합한 green 시료 B의 용융온도 및 알루미늄질 도가니와 용융시료와의 고온에서의 접촉정도를 알기위하여 젖음(wetting) 시험한 결과를 Fig.4에 나타내었다.

그림에서와 같이 green 시료 B는 1000°C 보다 다소 높은온도에서 용융되기 시작하며, 1350°C에서 알루미늄질 기판위에 완전히 spreading하지는 않았으나 (cos θ ≈ 1). 젖음각은 80°이며, 이온도에서 장시간 유지하거나, 계속 온도를 증가시키면 입계 spreading온도에 도달할 것이다.

실험에서는 1350°C, 2시간으로 용융한 후 5-10기압으로 용융물을 사출 하였을 때, 질소가스에 의해 순

Table 1. Compositions of Samples. Symbols Indicated in Fig. 3.

| raw mats. symbol | (mole %) | | | | | | |
|---------------------|----------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|-----|---|
| | BaO | Fe ₂ O ₃ | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | TiO ₂ | CoO | |
| A | 20 | 30 | 50 | | | | |
| B | 25 | 40 | 35 | | | | |
| C | 30 | 40 | 30 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| D | 25 | 50 | 25 | | | | |
| E | 30 | 25 | 45 | | | | |
| C-1 | | | | 0 | 0 | 3 | 3 |
| C-2 | | | | 1 | 0 | 2 | 3 |
| C-3 | 30 | 40 | 24 | 2 | 0 | 1 | 3 |
| C-4 | | | | 3 | 0 | 0 | 3 |
| C-5 | | | | 4 | 2 | 2 | 2 |

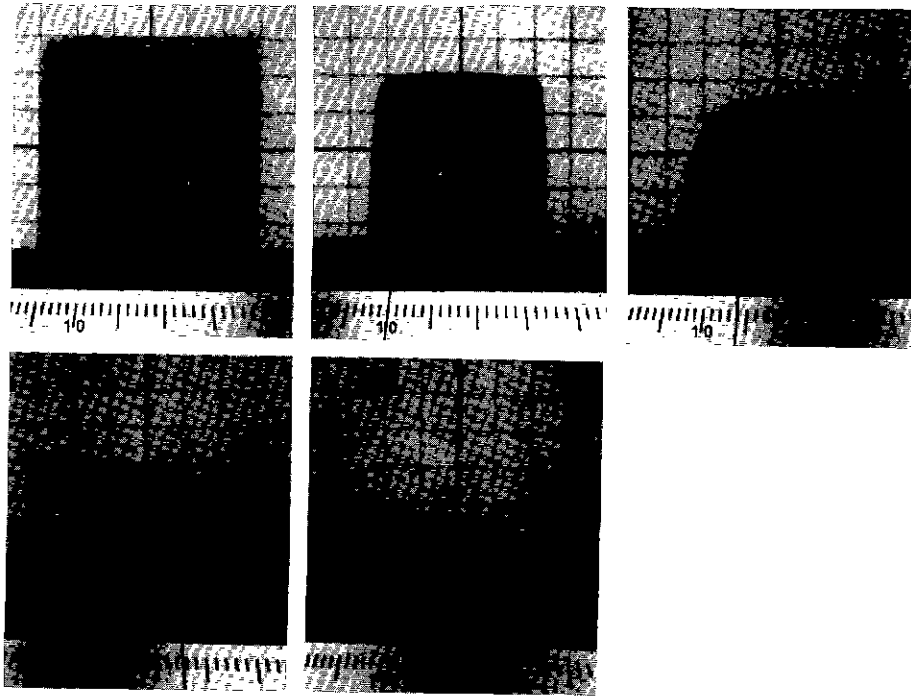


Fig. 4. Photographs of wetting process of sample C with increasing temperature. Ruler in photograph indicates temperature scale ($\times 10^2$).

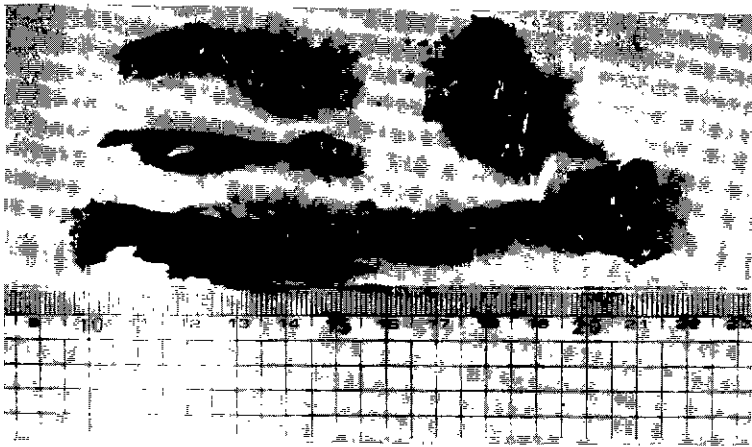


Fig. 5. Amorphous sample C made by roller-quenching method.

간적으로 응고되는 시료외에는 모두 로라로 떨어져 나왔음을 알 수 있었다.

쌍-로라장치로 급냉시켜 제조한 비정질시편을 Fig. 5에 나타내었다.

제조된 시편은 주로 ribbon들과 많은 박편이었으며, 길이 약 150 mm의 것도 제조되었다. 이때 시편의 두께

는 100 μm 정도이었고, 시편의 두께가 얇을수록 ribbon이 꼬여져 있는 형상이었다.

쌍-로라로 급냉시킨 시편이 모두 비정질체인것을 Fig.6의 XRD 분석으로 확인하였다. Fig.6은 시료 C를 용융한 후, 로내에서의 자연냉각, 물속에서의 냉각 및 쌍-로라장치에서 급냉시킨 시편의 X-ray 패턴

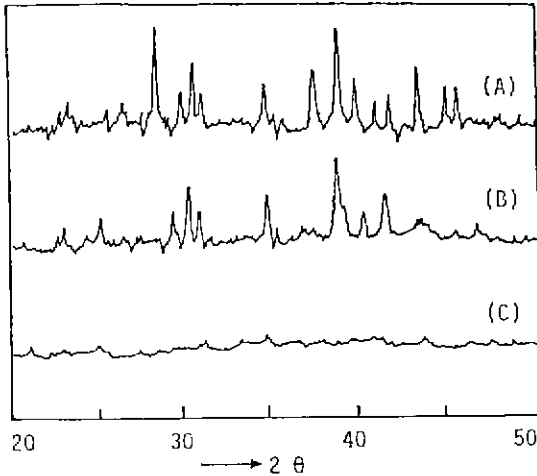


Fig. 6. X-ray diffraction patterns (Cu-Kα) of quenched sample prepared by (A) air cooling (B) water quenching (C) roller quenching

을 나타낸 것으로서, 쌍-로라에서의 급냉시편은 halo pattern을 나타내어 비정질체인 것을 확인할 수 있는 반면에, 다른방법은 냉각시편내에 많은 결정상이 석출되어 있는 것으로 보아, 쌍-로라에서의 급냉효과가 우수함을 알 수 있다. Table 2,3은 비정질 Ba-ferrite시편 C의 화학분석결과로서, B₂O₃는 고온에서 증발로 인하여 출발시료에서보다 약 4.3% 감소하였으며, BaO가 약 1.1% 증가한 것은 B₂O₃의 증발로 인하여 전체

Table 2. Chemical Analysis of Starting Materials and Amorphous.

| Constituent | Amount (wt %) | |
|--------------------------------|--------------------|-----------|
| | Starting Materials | Amorphous |
| B ₂ O ₃ | 16.04 | 15.34 |
| BaO | 47.15 | 47.65 |
| Fe ₂ O ₃ | 36.81 | 34.49 |
| FeO | 0.00 | 2.52 |

Table 3. Results of Quantitative Analysis.

| Constituent | Theoretical (wt %) | Measured (wt %) | %Meas.-%Th. %Th. |
|--------------------------------------|--------------------|-----------------|---------------------|
| Fe ₂ O ₃ (FeO) | 36.81 | 37.01 | + 0.054 |
| | 47.15 | 47.65 | + 0.011 |

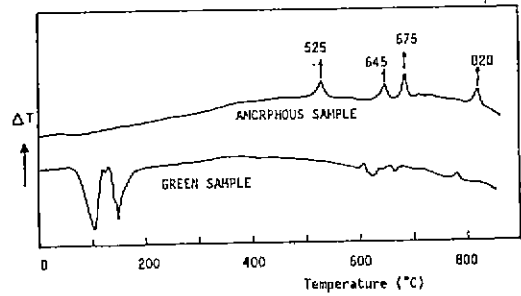


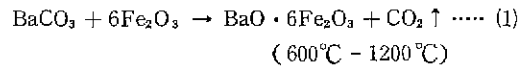
Fig. 7. DTA curves of green sample and amorphous sample.

량에서 상대적으로 증가한 것이다. 또한 Fe₂O₃ 중의 약량은 FeO로 환원되었으나, 이것은 Tanigawa¹² 등이 보고한 Fe³⁺의 환원량보다는 적은량이며, Shirk 등¹³이 보고한 환원량과는 거의 일치하고 있다.

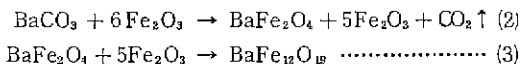
3-2 열분석

green 시료의 온도변화에 의한 상전이 및 비정질 Ba-ferrite의 결정화온도를 알기 위하여 시차열분석을 행한 결과는 Fig.7과 같다.

BaCO₃ 단독으로는 열적으로 안정하여 1200°C 정도에서는 분해하기가 어렵지만 고온에서는 염기성의 성질이 강하기 때문에 산성산화물, 산화철 또는 Al₂O₃ 등의 중성산화물과 혼합 가열하면 비교적 용이하게 반응이 진행되고 염을 생성한다.¹⁰⁾



또한 Cho 등¹¹⁾은 BaCO₃ 중의 CO₂ 분해온도가 첨가되는 Fe₂O₃의 용접상태에 따라 달라질 수 있으며, 입자가 크고, 불균일할수록 분해온도가 높았다고 보고하고, 다음과 같이 2단계로 Ba-ferrite가 생성된다고 하였으나, 본실험에서는 시료 모두를 특급시약으로 제조하여 용융시켰기 때문에 Fe₂O₃의 용접상태, 크기 및 불균일성이 비정질체 제조에 미치는 영향은 거의 없을 것으로 생각된다.



DTA 곡선으로 부터 비정질체의 결정화단계 및 그대의 온도를 측정할 예로는 Popma 등¹⁴⁾, Gyrgy 등¹⁵⁾이 비정질 YIG에서, 杉木¹⁶⁾은 spinel계 ferrite에서 가열온도의 상승에 따라 결정화가 2단계에 걸쳐 일어난다고 하였지만, 본실험에서는 Fig.7과 같이 525, 645, 675 및 820°C에서의 발열 peak가 확인되므로써 다

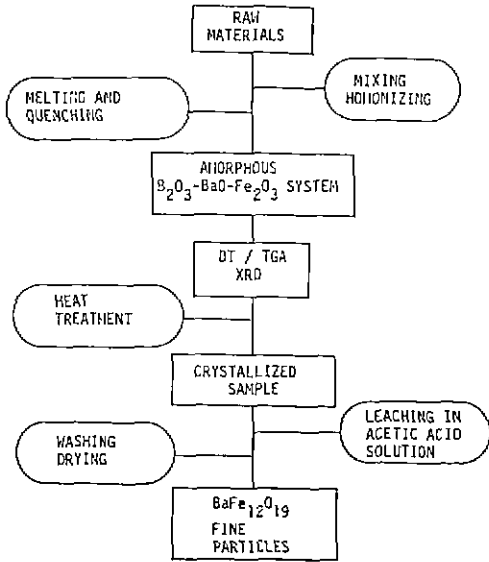


Fig. 8. Extraction process of $BaFe_{12}O_{19}$ powder from crystallized sample.

단계에 걸쳐 결정화가 일어나는 것을 알 수 있으며, 이는 Laville⁹⁾의 연구보고와 같다.

3-3 Ba-ferrite 입자 추출

급냉시켜 얻은 비정질체의 DTA/TG 및 XRD 분석으로 확인한 결정화 온도 820°C에서 13시간 유지하여 결정화시킨 시편을 20 vol %의 acetic acid에 넣어 10시간 끓인 후, 미운물로 수세하여 Ba-ferrite 입자를 추출하였으며, 이 과정을 Fig.8에 도시하였다.

이때 추출된 입자는 Fig.9의 X-선 회절분석 결과와 같이 (107)로 발달한 $BaFe_{12}O_{19}$ 만이 보였으며 모두 뚜렷한 6각판상입이 Fig.10의 SEM 분석결과 확인되었다.

Fig.10에서와 같이 첨가제를 첨가하지 않은 A, B, C, D의 입자는 크기와 그 분포가 비슷하였으나, SiO_2 등의 첨가제를 미량 첨가시킨 C-1, C-2, C-3, C-4, C-5의 입자는 첨가시키지 않은 시편의 입자에 비해 크기가 작고, 균일한 분포로 되어 있음을 알 수 있다.

C-1의 경우는 Al_2O_3 , SiO_2 를 첨가하지 않고 TiO_2 , CoO 만을 첨가하였으나, 입자가 균일하게 작아져 있음이 특이하며, 특히 Al_2O_3 를 첨가시킨 C-5는 SiO_2 를 첨가시킨 경우보다 입경의 크기는 다소 작아졌으나, a면이 더 얇아져 전체적인 입자의 평균 판상비가 더 커져 있음을 알 수 있고, Fe^{3+} 와 치환되는 모든 첨가제의 몰비를 6몰로 고정하여 상대적으로 SiO_2 의 첨가

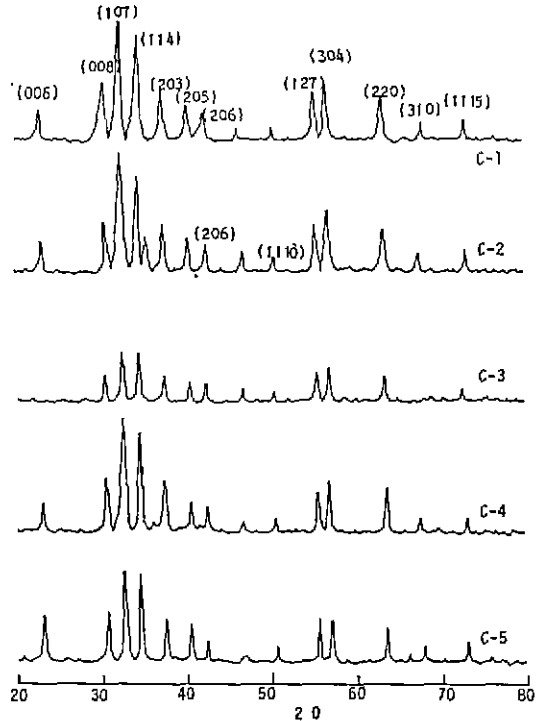


Fig. 9. X-ray patterns (Cu-K α) of $BaFe_{12}O_{19}$ particles extracted from amorphous Ba-ferrite with additives.

량을 변화 시킬때, SiO_2 의 첨가량이 많아질수록 입경이 다소 작아지고 있음을 볼 수 있으며, 이는 SiO_2 가 냉각시에 결정입자에 모여 Ba-ferrite 입자의 성장에 필요한 확산을 방지하기 때문이라 생각된다.

C-4의 경우, 평균 입경의 크기는 0.2 μm , 평균 판상비 c/a는 5로서 입자크기의 분포는 균일하지만 자기 기록매체로서는 다소 큰 것으로 확인되었다.

3-4 자기적 특성

실온에서 측정된 비정질 Ba-ferrite의 Mössbauer spectrum은 뚜렷하지는 않으나 base 면에 강자성에 내부자장을 나타내는 6선의 분열 peak가 보였으며 극저온에서의 Mössbauer spectra를 측정할 Lavill 등⁹⁾은 44K에서 Magnetic hyperfine splitting (hfs)이 시작되고, 4.2K, 평균 hyperfine field $H = 430$ Oe에서 뚜렷한 6선의 자기 spectrum이 관찰되어 강자성체인것을 명확하게 해 준다고 하였다. 또한 Sugimoto¹⁴⁾는 비정질 Co-ferrite에서도 역시 극저온에서 6선의 spectra와 급격한 포화자화의 증가를 보고하므로써 비정질 ferrite의 저온에서의 특이한 성질의 응용을 기대하였다.

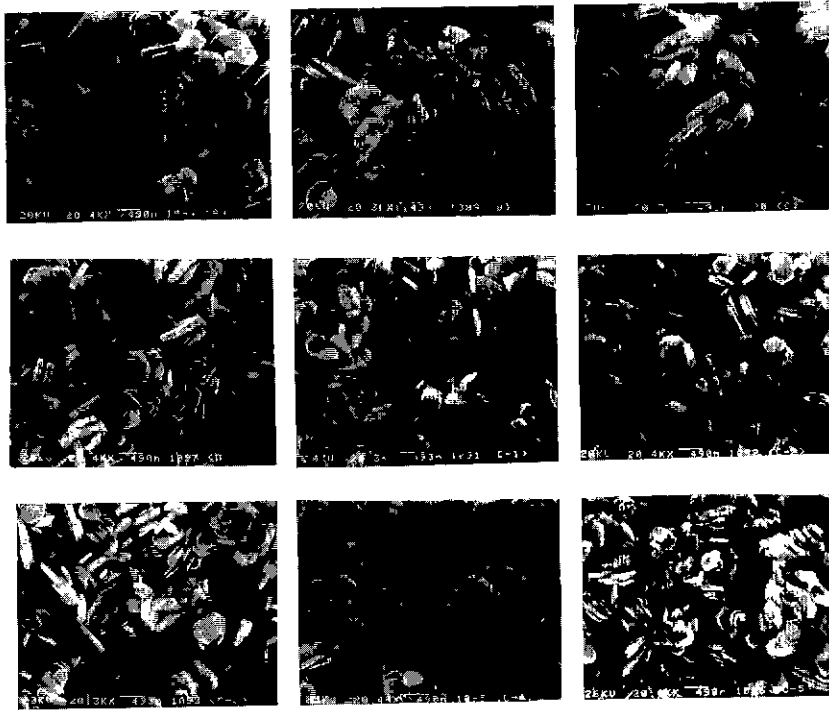


Fig. 10. SEM photographs of BaFe₁₂O₁₉ particles extracted from amorphous Ba-ferrite.

Table 4. Magnetic Properties of BaFe₁₂O₁₉ Fine Particles According to Additives.

| | σ_{max} | σ_r (emu/g) | H_{max} (Oe) | mH_c (Oe) | S. R. |
|-----|----------------|--------------------|----------------|-------------|-------|
| C | 48.4 | 30.3 | 9985 | 1668 | 0.62 |
| C-1 | 32.1 | 20.1 | 7985 | 1521 | 0.63 |
| C-2 | 26.1 | 18.2 | 4999 | 1490 | 0.70 |
| C-3 | 25.2 | 17.5 | 5001 | 1505 | 0.69 |
| C-4 | 26.4 | 17.6 | 5000 | 1492 | 0.67 |
| C-5 | 30.8 | 21.3 | 4998 | 1086 | 0.69 |

한편 추출한 Ba-ferrite 입자의 자기적 특성을 조사하기 위하여 VSM으로 측정한 M-H loop를 Fig. 11에, M-H loop 상에서 구한 각각의 특성치를 Table 4에 나타내었다.

전형적인 수직자기 기록매체용 Ba-ferrite 입자의 자기포화치(σ_{max})가 40-60 emu/g 인데 반하여, 본 실험에서의 입자는 다소 낮은 값을 가지고 있다. 그러나 M-H loop의 각형비(squareness ratio)는 평균 0.68로서 기대치인 0.5보다 크다. 이는 입자들이 제조과정에서 평행으로 orientation 할려고 하는 경향이 있기

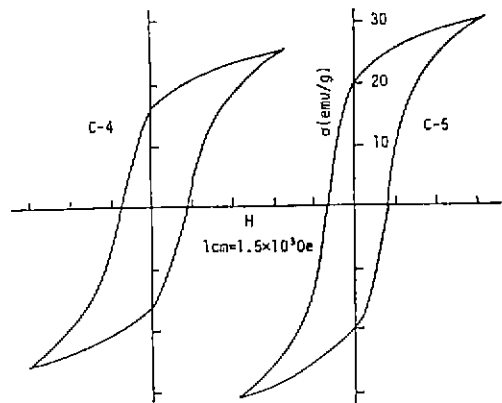


Fig. 11. Magnetic properties of BaFe₁₂O₁₉ fine particles according to additives.

때문이며, 이러한 자기적인 orientation의 정도는 입자의 형상, 크기 및 다른 인자에 따라 경향이 조금 다를 수 있다.

또한 첨가제중 TiO₂의 첨가량이 적을수록 σ_{max} 및 σ_r 의 값이 감소함을 보여주고 있으며, mH_c 는 첨가시

킨 경우의 평균치가 약 1400 Oe 정도로서 자기기록 매체용 BaFe₁₂O₁₉ 입자의 특성치 범위에 있으므로 이상 상태에서 포화자화(σ_{max})를 조금만 증가시킨다면 본 실험에서 제조한 BaFe₁₂O₁₉ 입자로서의 응용이 가능할 것이다.

4. 결 론

B₂O₃-mBaO-nFe₂O₃ 계의 조성에 Al₂O₃ 등의 첨가제를 첨가하여, 자체 제작한 쌍-로라 급냉장치로 비정질체를 만들고, 이들을 결정화 시켜 추출한 BaFe₁₂O₁₉ 정질체를 만들고 입자의 크기, 형상 및 자기적 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

- 1) 자체 제작한 쌍-로라 급냉장치로 제조한 시편은 모두 비정질체로서, 냉각효과가 우수하였다.
- 2) 추출한 BaFe₁₂O₁₉ 입자는 6각 판상으로, 첨가제를 미량 첨가시킨 시편에서는 평균 입경이 0.2 μ m 판상미 c/a는 평균 5였다.
- 3) 첨가제를 첨가시켜 추출한 입자를 VSM 으로 측정한 M-H loop의 각형비는 평균 0.68 이었고, σ_{max} 는 25-35 emu/g, μH_c 는 평균 1400 Oe 였다.
- 4) σ_{max} 및 σ_r 은 TiO₂의 첨가량을 증가시킬수록 값이 커졌다.
- 5) 본 실험에서 추출한 BaFe₁₂O₁₉ 입자는 자기 특성치중 σ_{max} 만을 다소 증가시키면 수직자기 기록 매체로서 가능성을 확인하였다.

후 기

본 연구는 산학 협동재단 1986년도 학술연구비에 의해 수행된 것으로서 이에 감사를 드리는 바입니다.

REFERENCES

1. S. Iwasaki and K. Ouchi, "Co-Cr recording films with perpendicular magnetic anisotropy", IEEE Trans. Mag. MAG-14, 5, 849 (1978).
2. K. Haneda, C. Miyakawa and H. Kojima, "Preparation of high-coercivity BaFe₁₂O₁₉", *J. Amer. Cera. Soc.*, 57(8) 354 (1974).
3. A. Gilchrist, Brit. Pat. 793870 (1956/58).
4. B. T. Shirk and W. R. Buessem, "Magnetic properties of Barium ferrite formed by crystallization of a glass", *J. Amer. Cera. Soc.*, 53(4), 192 (1970).
5. Y. Ogata, T. Iimura and H. Harada, "Fine particles of hexagonal ferrite for perpendicular magnetic recording media", *Advances in Cera.*, vol 16, 289(1985) (4th Int. Conf. Ferrites, 1984).
6. Y. Kuromitsu, K. Morinaga and T. Yanagase, "Glass forming region and Fe³⁺ coordination in glasses of RO-Fe₂O₃ system", *Yogyo-Kyokai-Shi*, 92(4) 173 (1984).
7. F. Haberey, "Preparation of M-type hexaferrite particles by the glass crystallization method on the bases of the pseudo-ternary system Fe₂O₃-BaO-B₂O₃", *IEEE Trans. Mag. MAG-23*, 1 29 (1987).
8. H. Tanigawa and H. Tanaka, "Magnetic microcrystalline materials produced by crystallization of glasses in the system B₂O₃-BaO-Fe₂O₃", *Osaka Gijutsu Shikenjo*, 15(4) 285(1964).
9. H. Laville and J.C. Bernier, "Micromagnetism in a new BaO-Fe₂O₃·B₂O₃ glass," *J. Mats. Sci.*, 15, 73 (1980).
10. 湊敏夫, 松本 清治, "炭酸バリウム (BaCO₃)", *エレクトロニク・セラミクス*, 3, 35 (1972)
11. S. H. Cho and H. D. Nam, "Fe₂O₃ aggregation and formation of Ba-ferrite", *Mat. Res. Bull.*, 17, 1265(1982).
12. Th. J. A. Popma and A. M. van Diepen, "Magnetization and Mossbauer spectra of non-crystalline Y₃Fe₅O₁₂", *Mat. Res. Bull.*, 9, 1119 (1985).
13. 杉本光男, "아몰 스 磁性酸化物", *エレクトロニク・セラミクス*, 冬號, 9 (1985)
14. M. Sugimoto and N. Hiratsuka, "Magnetic properties of amorphous spinel ferrites", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 21 (1) 197 (1982).