

CuO 와 SiO₂가 Sr-페라이트의 자기적 특성에 미치는 영향

김 동 식 · 김 동 엽 · 정 원 용* · 오 재 현

연세대학교 금속공학과

*한국과학기술원 금속연구부

(1989년 8월 17일 접수)

The Effects of CuO and SiO₂ on the Magnetic Properties of Sr-Ferrite

D.S. Kim, D.Y. Kim, W.Y. Jeung* and J.H. Oh

Dept. of Metallurgical Engineering, Yon Sei University

*Division of Metals, Korea Institute of Science & Technology

(Received August 17, 1989)

요 약

본 연구에서는 CuO 와 SiO₂가 Sr-페라이트의 결정립성장, 소결밀도 및 자기적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. CuO의 첨가에 따라 Sr-페라이트의 결정립은 균일하게 성장하여 잔류자속밀도는 증가하나, 보자력은 감소하였다. SiO₂ 첨가에 따라 보자력은 증가하고 잔류자속밀도는 큰 변화없이 유지되었다. 소결온도 1250°C 이상, SiO₂ 첨가량이 0.8 wt% 이상인 경우에는 Sr-페라이트 내에 비정상입자성장이 발생하며 보자력이 저하한다. CuO 와 SiO₂가 동시에 첨가 되면 잔류자속밀도의 감소는 없으나 보자력은 전반적으로 낮은 값을 나타낸다.

ABSTRACT

The effects of CuO and SiO₂ on the sintered density, grain growth and magnetic properties of Sr-ferrite were investigated. The sintered density of Sr-ferrite is increased with increasing the amount of CuO or SiO₂ addition.

The grains of Sr-ferrite grow uniformly with the addition of CuO, so remanence increases and coercivity decreases. The addition of SiO₂ increases coercivity but does not affect remanence prominently. The sintering temperature above 1250°C and SiO₂ addition above 0.8 wt% causes abnormal grain growth in Sr-ferrite. When CuO and SiO₂ are added simultaneously, remanence does not decrease but coercivity shows low value.

1. 서 론

현재 우리나라에서 생산되고 있는 페라이트 자석들은 대부분 산세산화철, 즉 냉연강판의 압연후 산세정시 얻어지는 염화철(FeCl₂ 또는 FeCl₃)을 열분해하여 얻은 산화철(α -Fe₂O₃)을 원료로 사용하고 있으나 이 산화철의 공

급이 수요에 비하여 상당히 부족한 실정이다¹⁾. 이에 본 연구실에서는 현재 鉛, 아연 광산에서 광미로 폐기처리하고 있는 자황철광(FeS)의 활용에 관한 연구로, 자황철광을 산화배소하여 산화철을 얻은 후 이를 페라이트 잉거자석의 원료로 사용하고자 하는 실험을 진행중에 있다²⁾.

그러나 자황철광을 산화배소하여 얻은 산화철에는 자황

철광 내에 존재하는 석영 및 동광(銅鑛)과 같은 불순물들이 혼입된다. 한편, 페라이트 영구자석의 자기적 특성은 미량의 첨가물에 의해서도 큰 영향을 받으므로³⁻⁵⁾, 자화철광의 산화배소산물인 산화철을 사용하여 페라이트 자석을 제조하기 위해서는 자화철광 내에 존재하는 불순물들이 페라이트 영구자석의 자기적 특성에 어떠한 영향을 미치는지를 먼저 알아보아야 할 것이다.

따라서 본 연구에서는 자화철광을 산화배소하여 얻은 산화철을 사용하여 Sr-페라이트를 제조할 경우 불순물로 혼입될 가능성이 큰 CuO 와 SiO₂가 Sr-페라이트의 소결밀도와 결정립 성장에 미치는 영향을 조사하고, 이에 따른 자기적 특성의 변화를 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편제조

SrCO₃와 α-Fe₂O₃를 1:5.2의 몰비로 칭량하여 소정량의 CuO 혹은 SiO₂를 함께 아트리터에 장입하여 습식으로 혼합과 분쇄를 행하였다. 하소는 batch 로를 사용하여 1250°C에서 1시간동안 행하였으며, 하소산물을 다시 습식으로 분쇄하여 1μm 이하의 입도로 조절하였다.

하소산물은 슬러리 상태로 자장중 압축성형된 후 탈자, 건조되었다. 소결은 각 소결온도에서 1시간동안 행해졌다.

2.2. 분석방법

전자석형 자화기를 사용하여 시편에 12 KOe의 자장을 가한 후 4πM-H 자기이력곡선을 그려, 이로부터 잔류자속밀도, 보자력 및 최대자기에너지적을 구하였다.

CuO 와 SiO₂ 첨가에 따른 결정립크기와 방위성을 알아보기 위하여 광학현미경과 주사전자현미경을 이용하여 조직관찰을 행하고, X-선회절분석을 행하였다.

소결체의 밀도는 JIS Z 2505-1960에 따라 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. CuO 첨가에 따른 자기적 특성의 변화

Sr-페라이트 영구자석의 자기적 특성은 소결후 결정립크기와 결정방위성 및 소결밀도 등과 밀접하게 관련된다^{5,6)}. 즉, 자기적 특성중 잔류자속밀도는 자석의 소결밀도와 결정방위성이 커야 높은 값을 얻을 수 있고, 보자력은 시편의 결정립이 0.8μm 정도로 미세해야 높은 값을 얻

을 수 있다.

Fig.1은 CuO 첨가량에 따른 잔류자속밀도와 보자력의 변화를 나타낸 것이다. CuO 첨가에 따른 잔류자속밀도의 변화는 소결밀도의 변화와 거의 일치하는 경향을 볼 수 있다. 이와같이 잔류자속밀도가 소결밀도에 민감한 이유는 소결밀도가 높으면 단위체적당 자성체의 분율이 커져 잔류자속밀도가 증가하나 소결밀도가 낮으면 상대적으로 단위체적당 기공이 많아질뿐 아니라 이 기공들은 탈자효과를 갖게되므로 잔류자속밀도가 낮아지기 때문이다⁷⁾. 그림에서 보듯이 CuO의 첨가량이 증가함에 따라 잔류자속밀도는 증가하는데, 이는 CuO 첨가가 소결밀도를 증가시키고 결정립을 성장시켜 결정방위성을 증가시켰기 때문이다.

Fig.2는 CuO를 첨가한 Sr-페라이트의 소결온도에 따른 소결밀도의 변화를 나타낸 것이다. 소결온도가 증가함에 따라 각 조성들의 치밀화가 이루어지는 양상은 거의 비슷하나 CuO를 많이 첨가한 조성일수록 낮은 소결온도에서 치밀화가 일어나는 현상을 볼 수 있다. 이와 같이 CuO가 첨가된 Sr-페라이트가 낮은 온도에서 치밀화를 이루는 이유는 두 가지로 나뉘어 생각될 수 있다⁸⁾.

첫째는, CuO가 액상을 형성하여 액상을 통해 물질이동이 일어나 치밀화를 이루는 경우이다. 즉, CuO는 용점이 1300°C이나 Fe₂O₃와 공존하면 1100°C 부근에서 공정반응에 의해 액상을 형성하므로 소결시 액상에 의한 치밀화가 가능할 것이다.

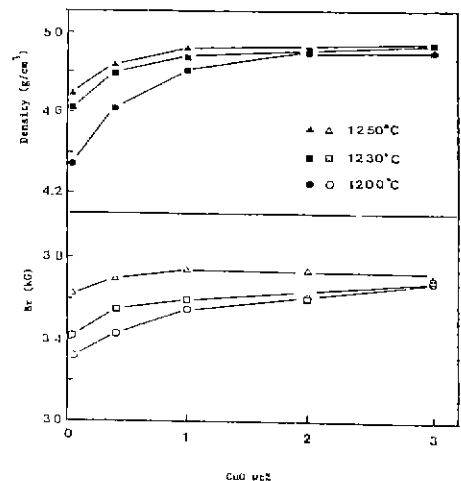


Fig.1. Variation of density and remanence of Sr-ferrite as a function of CuO addition.

때는, CuO 가 volume diffusion 을 촉진시켜 치밀화

를 이루는 경우로서 Cu 가 Sr-페라이트내에 고용되면 산소이온의 공공농도를 증가시켜 소결시 volume diffusion 에 의한 치밀화가 가능할 것이다⁹⁾.

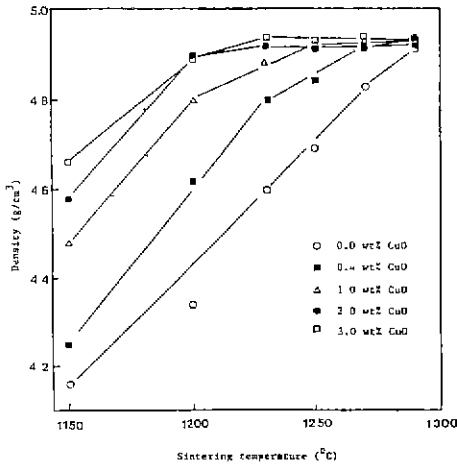


Fig. 2. Relation between density and CuO addition as a function of sintering temperature, sintered for 1hr.

Fig. 3 은 1250°C에서 1 시간 소결한 시편에 대한 조직사진으로 CuO 첨가에 따른 미세구조의 변화를 나타낸 것이다. CuO 첨가에 따라 결정립은 서서히 성장하는 경향을 보여주며, 이는 CuO 가 Sr-페라이트에 고용되거나 액상을 형성하여 물질이동을 촉진시킨 결과로 해석된다.

Fig. 4 는 CuO 첨가에 따른 결정방위성의 변화를 알아보기 위하여 X-선 회절분석을 행한 결과이다. 이때 자화방향에 수직인 면에 대하여 조사하였다. 페라이트 이방성에 대한 정량적인 표현으로 Lotgering 은⁹⁾ 자성계수 (Magnetic quality factor) 라는 개념을 도입하여 결정립 자군들의 방위정도를 결정학적 측면에서 X-선회절분석의 회절강도로 부터 구하는 식을 제시하였다.

$$f = (P - P_0) / (1 - P_0)$$

f : orientation factor

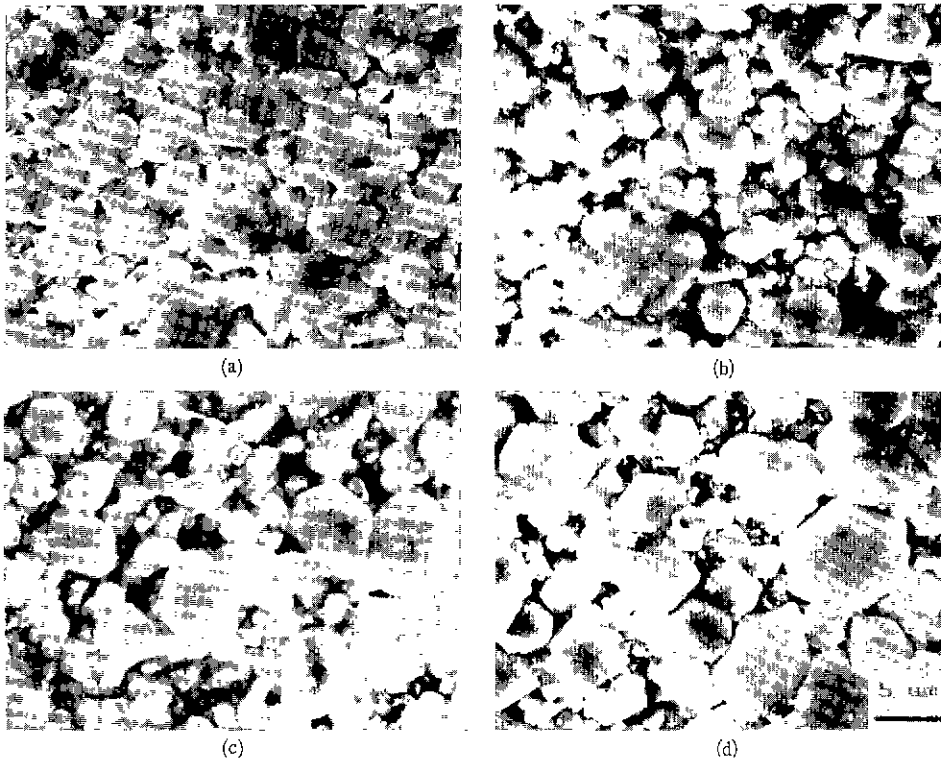


Fig. 3. Microstructures of Sr-ferrite with the addition of CuO(Sintered at 1250 C, 1 hr.). (a) 0.0 wt% CuO (b) 0.4 wt% CuO (c) 1.0 wt% CuO (d) 2.0 wt% CuO

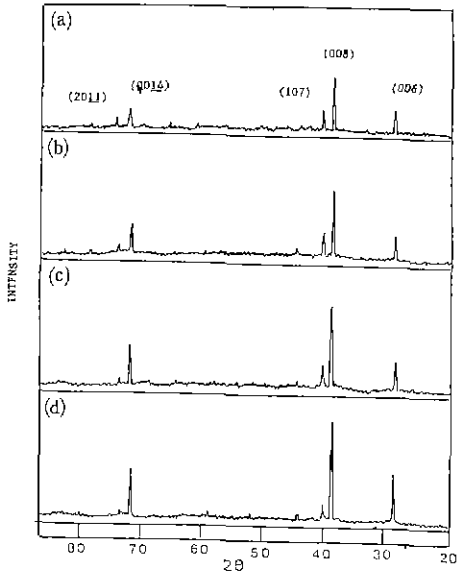


Fig.4. X-ray diffraction patterns of Sr-ferrite perpendicular to the C-axes with the addition of CuO(Sintered at 1250°C, 1 hr.).
 (a) 0.0 wt% CuO (b) 0.4 wt% CuO (c) 1.0 wt% CuO (d) 2.0 wt% CuO

P₀ ; 등방성에 대한 Lotgering factor

$$P_0 = \frac{\sum I_{00l}}{(\sum I_{00l} + \sum I_{hkl})}$$

P ; 이방성에 대한 Lotgering factor

$$P = \frac{\sum I_{00l}}{(\sum I_{00l} + \sum I_{hkl})}$$

I_{00l} ; basal plane 의 상대강도

I_{hkl} ; (hkl) plane 의 상대강도

윗 식을 사용하여 Orientation factor 를 구해본 결과, CuO 가 첨가되지 않은 경우 f=0.62 이었으나 CuO 첨가량이 0.4, 1.0, 2.0 wt%로 증가할수록 Orientation factor 는 각각 0.70, 0.75, 0.79로 점차 증가하였다.

Fig.5는 CuO 첨가에 따른 보자력과 최대자기에너지적의 변화를 나타낸 것이다. 보자력은 CuO의 첨가량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타낸다. 이는 Fig.3에서 본 바와 같이 CuO에 의해 소결시 Sr-페라이트의 결정립이 성장하였기 때문이다. Sr-페라이트의 보자력은 결정립의 크기가 1 μm 이하일때, 즉 결정립이 단자구(single domain)상태일때¹⁰⁾ 최대치를 나타내나 결정립이 성장하면 에너지적으로 단자구상태보다는 다자구(multi domain)상태가 안정하게 되어 자벽이동이 용이하게 일어나 보

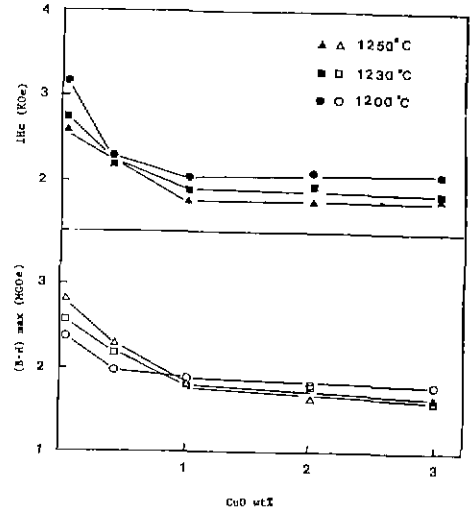


Fig.5. Variation of intrinsic coercivity and (B·H) max of Sr-ferrite as a function of CuO addition.

자력은 작아지게 된다. 한편, 최대자기에너지적도 CuO 첨가량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타낸다. 이는 CuO 첨가에 의한 잔류자속밀도의 증가보다는 보자력의 감소가 훨씬 크기 때문이다.

3.2. SiO₂ 첨가에 따른 자기적 특성의 변화

Fig.6은 SiO₂ 첨가량에 따른 잔류자속밀도와 보자력의

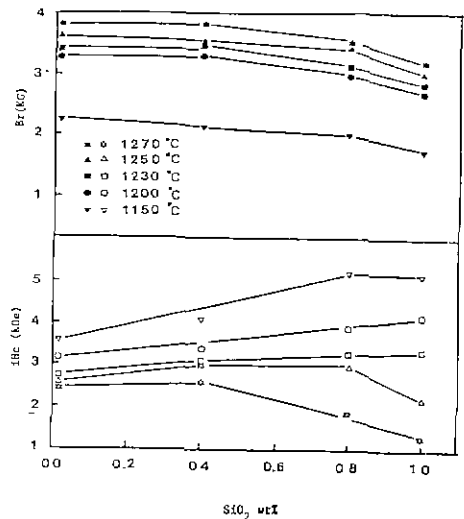


Fig.6. Variation of remanence and intrinsic coercivity of Sr-ferrite as a function of SiO₂ addition.

변화를 나타낸 것이다. 잔류자속밀도는 SiO₂ 첨가량이

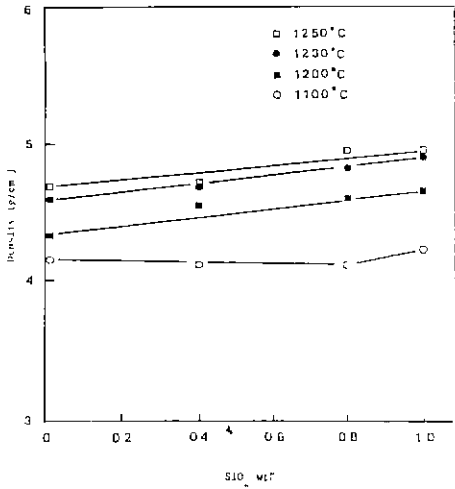
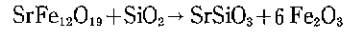


Fig. 7. Variation of density of Sr-ferrite as a function of SiO₂ addition.

0.4 wt%일 경우에는 변화가 거의 없으나, SiO₂가 0.8 wt% 이상 첨가되면 서서히 감소하는 경향을 보이고 있다. 소결밀도는 계속 증가함(Fig.7 참조)에도 불구하고 이와 같이 0.8 wt% 이상 SiO₂첨가시 잔류자속밀도가 감소하는 이유는 Sr-페라이트에 고용되고 남은 SiO₂가 다음과 같이 Sr-페라이트를 분해¹¹⁾시키기 때문이라고 생각된다.



한편, SiO₂ 첨가에 따른 보자력의 변화는 소결온도에 따라 각기 다른 양상을 보인다. 소결온도가 비교적 낮은 1150°C, 1200°C인 경우 보자력은 SiO₂ 첨가량에 따라 계속 증가하는 경향을 나타내나, 소결온도 1250°C, 1270°C에서는 0.4 wt% SiO₂를 첨가한 경우에는 보자력이 증가하다가 SiO₂가 0.8, 1.0 wt% 첨가되면 보자력이 감소한다. 이는 첨가된 SiO₂가 온도와 조성에 따라 각기 다른 상태(고상이나 액상, 또는 Sr-페라이트에 고용된 상태)로 존재하여 Sr-페라이트의 결정립 성장에 영향을 미치기 때

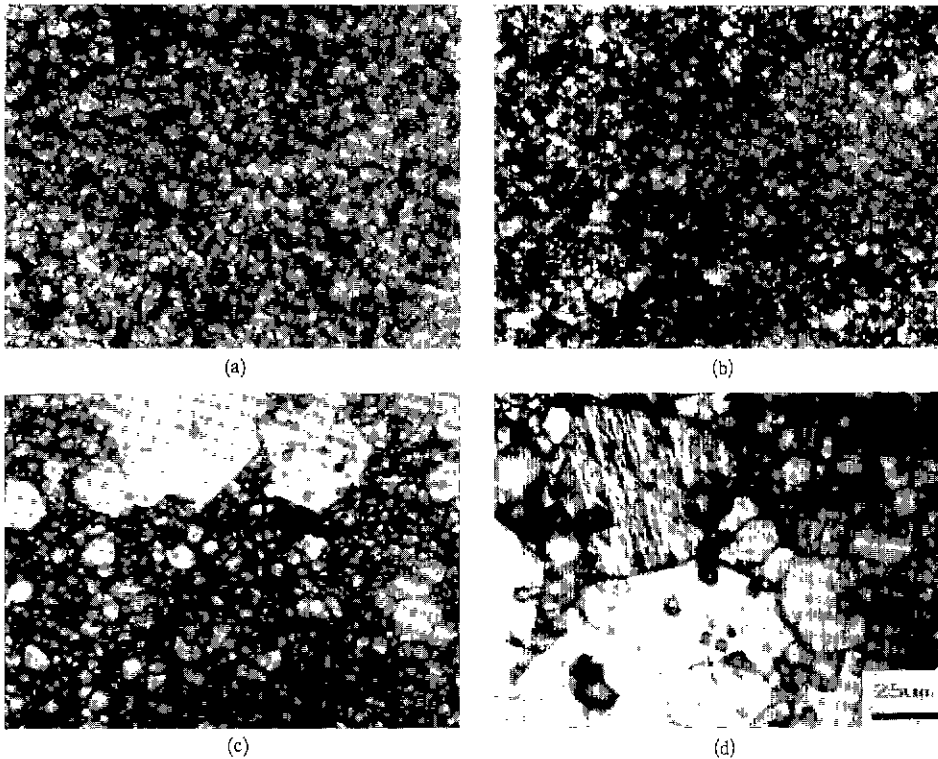


Fig. 8. Microstructures of Sr-ferrite with the addition of SiO₂ (Sintered at 1250°C, 1 hr.).
 (a) 0.0 wt% SiO₂ (b) 0.4 wt% SiO₂ (c) 0.8 wt% SiO₂ (d) 1.0 wt% SiO₂

문이다. 즉, 소결온도가 낮은 경우에는 SiO₂가 고상인 Sr₂SiO₄로 존재하거나 액상으로 존재하더라도 충분한 잠복기를 갖지 않아 결정립성장이 억제되어 보자력이 SiO₂ 첨가에 따라 증가한다고 생각된다. 반면 소결온도가 높은 경우, SiO₂가 0.4 wt% 첨가되었을 때에는 SiO₂가 Sr-페라이트에 고용되거나 고상으로 존재하여 입자성장을 제어하나, 0.8 wt% 이상 첨가되면 SiO₂가 고용되고 남아 multiple grain junction 에서 액상으로 존재하여 비정상입자성장을 일으킨다고 생각된다.

Fig.8 은 1250°C에서 1 시간 소결한 시편에 대한 조직사진으로, SiO₂ 첨가에 따른 미세조직의 변화를 나타낸 것이다. SiO₂가 0.4 wt% 첨가된 경우(b)를 보면 결정립 크기가 매우 미세함을 알 수 있는데, 이는 SiO₂가 고상으로 존재하거나 고용되어 산소이온의 공공농도를 줄여 결정립 성장을 억제한 결과로 보인다^{8,11)}. 그러나 'SiO₂가 0.8 wt% 첨가된 경우(c)의 미세구조에서는 미세한 입자들 이외에 조대한 결정립들이 형성된 것을 볼 수 있으며, 1.0 wt% 첨가된 경우에는 조대한 결정립이 상당수 존재하는 것을 볼 수 있다. P.F.Bongers¹²⁾등은 ESCA, TEM 을 사용하여 SiO₂가 1250°C에서 Sr-페라이트에 0.4~0.6 wt% 고용이 가능하며, 그 이상의 첨가량에서는 multiple grain junction 에 액상인 Sr-silicate 상태로 존재한다고 보고한 바 있다.

한편, 비정상입자는 액상의 형성과 동시에 발생하는 것이 아니라 어느 정도 잠복기를 거친 후에 발생한다. 즉, SiO₂를 1.0 wt% 첨가한 경우, 액상은 1100°C 부근에서 형성되나 비정상입자는 1230°C 이상의 온도에서부터 발생하

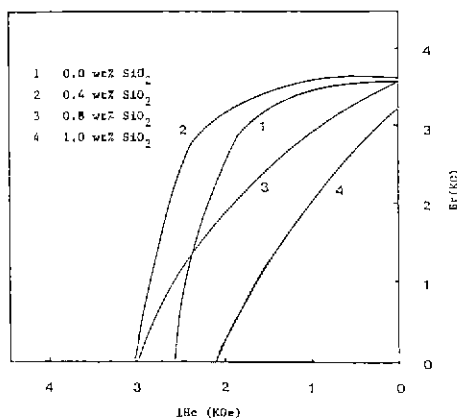


Fig.9. Demagnetization curves of Sr-ferrite with the addition of SiO₂(Sintered at 1250°C, 1 hr.).

였다. 이와 같이 비정상입자가 발생하는 데 잠복기를 갖는 이유는 자세히 알려져 있지 않지만 M.F.Yan¹³⁾은 TiO₂를 첨가한 Mn-Zn 페라이트의 소결에서 이를 관찰한 바 있다. 이 비정상입자는 주위의 미세한 입자들을 일반적으로 흡수하면서 급격히 성장하며, Fig.8 의 (d)와 같이 성장하는 다른 입자와 충돌하면서 성장속도가 감소하게 된다. 비정상입자의 발생은 자기이력곡선에서의 각형비에도 영향을 미치게 된다.

Fig.9는 SiO₂ 첨가량에 따른 소결자석의 탈자곡선을 나타낸 것이다. SiO₂를 0.4 wt% 첨가한 경우는 SiO₂가 결정립성장을 억제하여 미세한 결정립을 유지함으로써 양호한 각형비를 나타내었으나, 비정상입자가 발생하는 0.8 wt% SiO₂에서는 각형비가 서서히 저하하다가 비정상입자가 상당수 존재하는 1.0 wt% SiO₂에서는 각형비가 급격하게 감소하는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 각형비의 감소는 결정립이 성장하면 자벽의 이동(domain wall motion)이 용이하게 일어나기 때문이다⁷⁾.

3.3. CuO 와 SiO₂가 동시에 첨가된 경우의 자기적 특성 변화

Fig.10 은 CuO 가 0.4 wt% 첨가되었을 때 SiO₂ 첨가량의 변화에 따른 소결밀도와 잔류자속밀도 및 보자력의 변화를 나타낸 것이다. SiO₂를 첨가한 경우가 첨가하지 않은 경우보다 대체적으로 높은 잔류자속밀도를 보임을 알

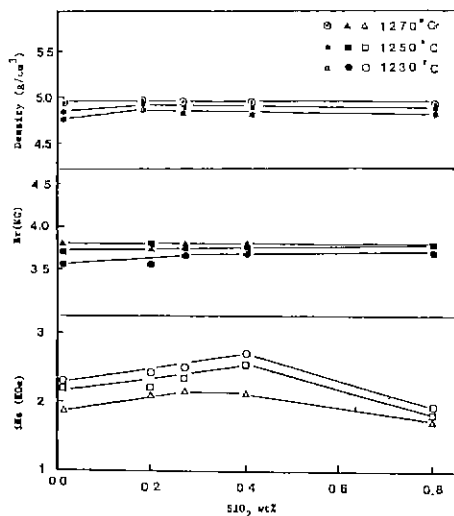


Fig.10. Variation of density, remanence and intrinsic coercivity of SrFe₁₂O₁₉-0.4 wt% CuO magnet as a function of SiO₂ addition.

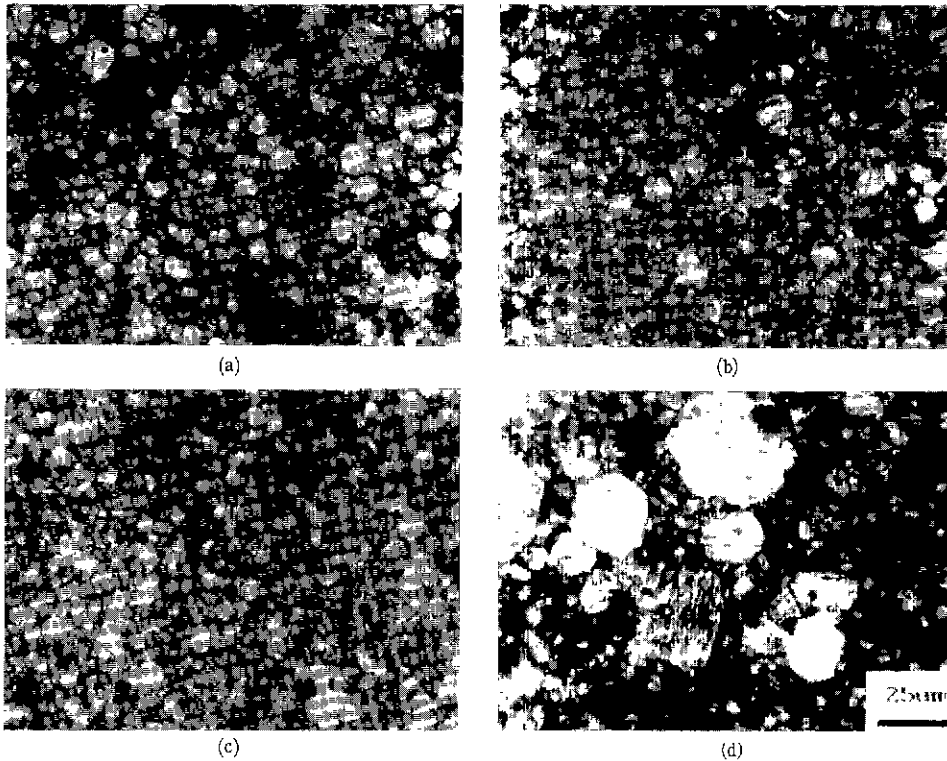


Fig. 11. Microstructures of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -0.4 wt% CuO magnet with the addition of SiO_2 (Sintered at 1250°C , 1 hr.).
 (a) 0.0 wt% SiO_2 (b) 0.2 wt% SiO_2 (c) 0.4 wt% SiO_2 (d) 0.8 wt% SiO_2

수 있다. 이는 SiO_2 가 1050°C 부근에서 공정반응을 하여 액상을 형성해 소결을 촉진시켜 밀도를 증가시키기 때문이다. 그러나 이 액상은 Sr-페라이트의 치밀화를 이룬 후 Sr-페라이트에 고용되었을 것이라 생각된다. 이것은 소결 밀도가 전반적으로 낮은 값을 나타내는 것과 Sr-페라이트의 미세구조가 SiO_2 첨가량에 따라 변화하는 것으로부터 알 수 있다(Fig.11 참조). 만일 이 액상이 고용되지 않고 계속 존재하였다면 소결밀도는 상당히 높은 값을 나타내었을 것이며 결정립도 크게 성장하였을 것이다 H. Kojima¹⁴⁾는 Cu와 Si가 Sr-페라이트에 부분적으로 고용됨을 보고한 바 있다.

보자력은 SiO_2 가 0.4 wt% 첨가될 때까지는 증가하다가 0.8 wt% 첨가되었을 때 감소하는데, 이는 CuO를 첨가하지 않고 SiO_2 만 첨가한 경우와 유사하다. 이러한 이유는 Fig.11에서 보는 바와 같이 미세구조의 변화가 SiO_2 만 첨가한 경우의 미세구조 변화와 유사하기 때문이다. 그러나 CuO가 첨가된 경우는 낮은 소결온도에서도 결정립이 조대화하여 SiO_2 가 0.8 wt% 첨가된 경우 1230°C 에서도 보

자력을 급격히 감소시킨다.

4. 결 론

하소시 첨가된 CuO와 SiO_2 가 Sr-페라이트의 결정립성장, 소결밀도 및 자기적 특성에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) CuO와 SiO_2 의 첨가는 Sr-페라이트의 소결을 촉진시킨다.
- 2) CuO 첨가에 따라 균일한 결정립생장이 일어나 잔류자속밀도는 증가하며보자력은 감소한다.
- 3) Sr-페라이트에 SiO_2 를 첨가하면보자력은 증가하고 잔류자속밀도는 큰 변화없이 유지된다. 그러나 소결온도 1250°C 이상, SiO_2 첨가량 0.8 wt% 이상에서는 비정상립자성장이 발생하며보자력은 저하한다.
- 4) CuO와 SiO_2 가 동시에 첨가되면 잔류자속밀도의 감소는 없으나보자력은 전반적으로 낮은 값을 나타낸다.

[후 기]

본 연구는 "자황철광으로 부터 페라이트 영구자석의 제조에 관한 연구"의 제 4 보로서 문교부 '88 첨단공학(신소재분야) 연구지원금에 의해 수행된 것이다. 문교부 당국의 지원에 충심으로 사의를 표하는 바이다.

REFERENCES

1. 金明喆, "산화철 자성재료의 기술동향과 전망", 산업 연구원 (1985).
2. 金完濟, "유동배소로에 의한 자황철광의 산화배소에 관하여", 연세대학교 석사학위논문 (1987).
3. H. Stablen, "Ferromagnetic Materials", North-Holland Publishing Co., (1982) Chap. 7.
4. Yamemichi and Y. Watanabe, "Influence of Some Additives in Raw Iron Oxide upon Sintering Rates of Barium Ferrites", *J. JSPM*, **21** (7), 18-22 (1974).
5. Michael Tokar, "Microstructure and Magnetic Properties of Lead Ferrite", *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** (6), 302-306 (1969).
6. H. Zijlstra, "Materials Research for Permanent Magnets", *Philips Tech. Rev.*, **34** (8), 193-207 (1974).
7. J. Smit and HPJ Wijn, "Ferrites", John Willey & Sons Inc., (1965) part C.
8. D.W. Readey, "Mass Transport and Sintering in Impure Ionic Solids", *J. Am. Ceram. Soc.*, **49** (7), 366-369 (1966).
9. F. Lotgering, "Topotactical Reactions with Ferrimagnetic Oxides Having Hexagonal Structure (I)", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **9**, 113 (1959).
10. 岩間義郎; "硬質磁性材料", 丸善株式會社, (1976) 106.
11. F. Haberey and F. Kools, "The Effect of Silica Addition in M-type Ferrites", Proceedings of the ICF 3 Sep.-Nov., 1980, Kyoto, Japan, p.p.356-361.
12. P.F. Bongers, F.J.A. DEN Broecler, J.P.M. Damen, P.E.C. Franken and W.T. Stacy, "Defects, Grain Boundary Segregation and Secondary Phases of Ferrites in Relations to the Magnetic Properties", Proceedings of the ICF 3 Sep -Nov., 1980, Kyoto, Japan, p.p.265-271.
13. M.F. Yan, "Impurity-Induced Exaggerated Grain Growth in Mn-Zn Ferrites", *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 342-349 (1978).
14. H. Kojima, *Sci. Rep. RITU*, **10**, 175 (1958).