

## 유리결정화에 의한 Ferroplana $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ 미세 단결정의 제조

김성재 · 김동호 · 이재동 · 김태옥  
부산대학교 공과대학 무기재료공학과  
(1993년 1월 30일 접수)

### Preparation of Fine Single-Crystalline Particles of Ferroplana, $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ from Crystallization of Glass

Seung-Jae Kim, Dong-Ho Kim, Jae-Dong Lee and Tae-Ok Kim

Department of Inorganic Materials Pusan National University

(Received January 30, 1993)

#### 요 약

Ferroplana 단결정 미분체를 제조하기 위한 기초 연구로서  $BaO-B_2O_3-Fe_2O_3-CoO$ 계 유리로부터 유리결정화법으로 제조된 ferroplana의 자기적 특성에 관하여 고찰하였다.  $1300^\circ C$ 에서 철제 쌍로라로부터 급냉된 시편은 비정질이었으며, 이로부터의 결정화는 다단계로 일어났으며, 이때 결정화된 ferroplana는 비정질 matrix내에서  $880\sim 950^\circ C$ 에서 안정하고  $950^\circ C$ 부터 분해가 시작되었다. 추출된 ferroplana 입자의 포화자화, 보자력 그리고 Curie 온도는 각각 29 emu/g, 166 Oe,  $610 \pm 5$  K였다.

#### ABSTRACT

As the fundamental research on preparation of fine single crystalline ferroplana by means of glass-crystallization methods using steel twin-roller, the properties of ferroplana crystallized from glass were studied. Most of the specimens quenched by twin-roller at about  $1300^\circ C$  were glass phase. the crystallization of these glasses underwent multi-steps and ferroplana phase was only stable in the temperature range of  $880^\circ C$  to  $950^\circ C$ . Above  $950^\circ C$  ferroplana begins to be decomposed in glass. Ferroplana had such magnetic properties as  $M_s = 29$  emu/g,  $M_Hc = 166$  Oe. and Curie Temperature,  $T_c = 610 \pm 5$  K.

#### 1. 서 론

고주파 통신 공학의 발달과 더불어 사용되는 주파수도 다양해지고 높아지고 있는 추세이다. 특히 응용 주파수가 수십 GHz대까지 높아짐에 따라 microwave용 ferrite에 대한 선진국에서의 연구 방향이 가장 널리 사용되고 있었던 기존의 spinel계 ferrite에서 결정 자기 이방성이 큰 hexagonal ferrite로 전환되고 있고, 국내에서는 microwave용 ferrite 수요의 대부분을 거의 수입에 의존하고 있는 실정이다. 또한 최근의 급속한 전자 및 통신공업의 발달은 새로운 전자재료의 개발에 대부분 기인하고 있으며, 이들 전자재료 중에서도 산화물 자성체의 중요성이 점점 더 커지고 있다.

이들 각종 산화물 자성체 중 고주파 영역에서 그 용

도가 기대되는 hexagonal ferrite는  $BaO-MeO-Fe_2O_3$  ( $Me; 2$ 가 금속 이온)의 3성분계에서 생성되는 자성체로서 여기에는 M형( $BaFe_{12}O_{19}$ ), W형( $BaMe_2Fe_{16}O_{27}$ ), U형( $Ba_4Me_2Fe_{36}O_{60}$ ), X형( $Ba_2Me_2Fe_{28}O_{46}$ ), Y형( $Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$ ) 및 Z형( $Ba_2Me_2Fe_{24}O_{41}$ ) 등이 대표적이며<sup>1)</sup>, 이외에도 9종류가 더 발견되었다는 보고가 있다<sup>2)</sup>.

이들 중에서 c면내 자화용이 방향을 가지고 있는 Y형을 제외한 M, W, U, X, Z형 등의 육방정계 페라이트는 일반적으로 c-축  $[001]$ 을 자화용이축으로 하는 일축 이방성 자기결정구조를 가지고 있다.

Ferroplana 제조에 관해서는 많은 연구가 이미 보고되어 왔다. 연구 초기에는 단결정 육성에 주로 많은 연구가 발표되었으며 최근에는 공침법에 의한 다결정 분말제조가 활발하게 연구가 이루어지고 있다. 종래의

공침법으로 Co<sub>2</sub>Y 분말입자를 제조할 때 2차상으로서 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 최종 결정상내 잔류하여 자기적 특성에도 영향을 미치는 등 순수한 Co<sub>2</sub>Y 입자를 제조하는데는 성공하지 못하였으나<sup>3)</sup>, Fe(OH)<sub>2</sub>-Ba(OH)<sub>2</sub>-Co(OH)<sub>2</sub>의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 이용한 급산화 공정을 포함한 제조 공정의 개선으로 단일상의 Co<sub>2</sub>Y 제조에 성공하였다<sup>4)</sup>. 그러나 Ref. 4에서 주로 결정구조 해석에 역점을 두고 있으며 제조 입자의 분산성에 대한 연구 결과는 보고되고 있지 않다.

본 연구에서는 고배향 소결 시편 제조를 하기 위한 기초연구로서 형상 및 분산성이 양호한 Co<sub>2</sub>Y 분체를 얻을 수 있을 것으로 기대되는 유리 결정화법으로 Zn<sub>2</sub>Y<sup>5)</sup>에 이어서 Co<sub>2</sub>Y의 합성을 시도하였다. Co<sub>2</sub>Y 미세 단결정 입자를 제조하고 XRD, DTA, SEM, VSM 등을 이용하여 유리상으로부터의 Co<sub>2</sub>Y 입자의 생성과정, 입자의 형상 및 크기, 단일상 존재 조성 영역 및 그 자기적 특성 등에 관한 기초적인 연구를 행하였다.

## 2. 실험방법

유리결정화법에 의한 Co<sub>2</sub>Y 합성 연구 문헌을 검색할 수 없었기 때문에, 본 연구에서는 Ref. 5에서 Zn<sub>2</sub>Y 제조 경험을 토대로 하여 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, CoO, BaCO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 Table 1과 같은 조성을 선택하여 실험을 실시했다. φ 10 mm의 원판 형태로 성형(압력; 150 kg/cm<sup>2</sup>)하여 H<sub>2</sub>O 및 CO<sub>2</sub>의 방출이 가능한 700°C 부근에서 2시간 동안 하소하였다.

이와같이 하소한 시료를 1300°C에서 용융한 후 공기 냉각과 로라 급냉법으로 비정질 시편은 제작하였다.

로라 급냉법으로 얻은 비정질 BaO-CoO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계로 유리상내 결정화 온도를 결정하기 위하여 DTA 분석을 하였으며, DTA 분석에 따른 주요 온도에서의 상을 동정하기 위하여 XRD 조사를 하였다. 이때 결정 격자를 Co<sub>2</sub>Y 결정의 격자면, (001 $\bar{2}$ ), (110), (001 $\bar{5}$ ), (113), (1013), (116), (011 $\bar{4}$ ), (119), (024), (205), (021 $\bar{0}$ ), (2020)을 사용하여 면간 거리와 격자상수 관계식을 사용하여 계산하였다. 결정화시킨 시편을 50 vol.%의 acetic acid에 넣어 24시간 끓인 후 수세 건조하여 Co<sub>2</sub>Y 미세 단결정 분말을 추출하였으며, 추출한 ferroxlana Co<sub>2</sub>Y 분말의 조성 및 형태를 확인하기 위하여 ICP(Inductively Coupled Plasma Spectrometer) 분석 및 SEM 관찰을 하였으며, 그리고 추출한 Co<sub>2</sub>Y 미세 단결정 분체의 자성특성을 VSM (Vibrating Sample Magnetometer)으로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Table 1. Compositions of Glasses (mol%)

Sample No.	Composition (mole%)			
	BaO	CoO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
A-1	35.0	10.0	30.0	25.0
A-2	34.1	12.2	29.3	24.4
A-3	33.3	14.3	28.6	23.8
B-1	36.3	9.1	27.3	27.3
B-2	35.5	11.1	26.7	26.7
B-3	34.8	13.0	26.1	26.1
C-1	37.5	8.3	25.0	29.2
C-2	36.7	10.2	24.5	28.6
C-3	36.0	12.0	24.0	28.0
D-1	38.4	7.7	23.1	30.8
D-2	37.8	9.4	22.6	30.2
D-3	37.1	11.1	22.2	29.6
E-1	39.3	7.1	21.4	32.2
E-2	38.6	8.8	21.0	31.6
E-3	37.9	10.4	20.7	31.0
F-1	40.0	6.7	20.0	33.3
F-2	39.3	8.2	19.7	32.8
F-3	38.7	9.7	19.3	32.3
G-1	40.6	6.3	18.7	34.4
G-2	40.0	7.7	18.5	33.8
G-3	39.4	9.1	18.2	33.3
H-1	41.2	5.9	17.6	35.3
H-2	40.6	7.2	17.4	34.8
H-3	40.0	8.6	17.1	34.3

### 3.1. BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 조성의 결정화 과정

냉각방법에 따른 급냉 시편의 결정상을 조사한 대표적인 결과는 Fig. 1과 같다. Fig. 1에서 공기 급냉 시편(a)는 spinel, BaM으로 판단되는 결정 peak가 관찰되며, 로라 급냉 시편은 비정질 상태임을 알 수 있다.

비정질 BaO-CoO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계(D-1, G-1)의 결정화 과정을 확인하기 위한 열분석 결과는 Fig. 2와 같다.

Fig. 2(a)에서 보는 바와 같이 D-1 sample에 대해서는 약 580°C와 650°C 부근에서 뚜렷한 발열 peak가 관찰되었고, 약 820°C 부근에서 뚜렷한 흡열 peak가 관찰되었다. 또한 Fig. 2(b)의 G-1 sample에 대해서는 약 600°C와 630°C 부근에서 뚜렷한 발열 peak가 관찰되었고, 약 820°C, 850°C, 880°C 부근에서 흡열 peak가 관찰되었다.

위의 열분석 결과를 확인하기 위하여 각 발열 peak와

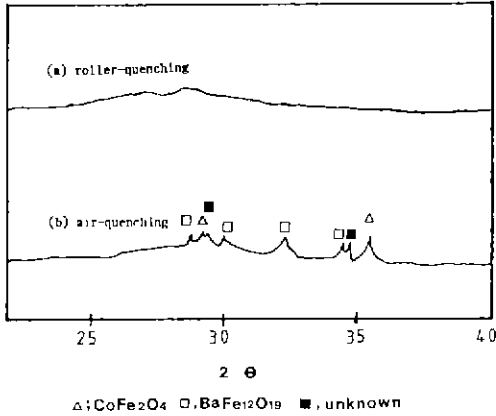


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of D-1 sample using the different quenching-methods.

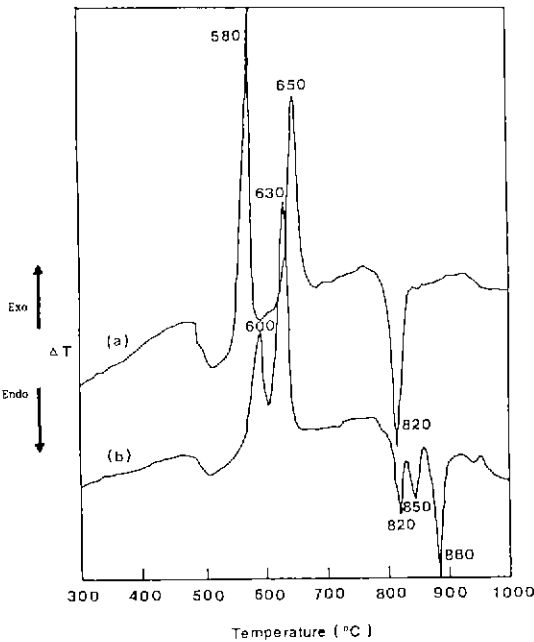


Fig. 2. DTA curves of amorphous samples; (a) D-1. (b) G-1.

흡열 peak의 반응이 끝나는 온도, 즉 D-1 sample에 대해서는 600, 700, 850, 875, 900, 925, 950°C로. 또한 G-1 sample에 대해서는 610, 640, 780, 830, 860, 900, 925, 950, 975°C로 각 온도별로 DTA와 동일 조건(승온속도: 10°C/min, soaking time: 5 min)으로 열처리한 후 각 온도별 결정상을 확인해보기 위하여 XRD 분석을 행하였다. 열처리한 후에는 냉각시 다른 결정상의 생성을

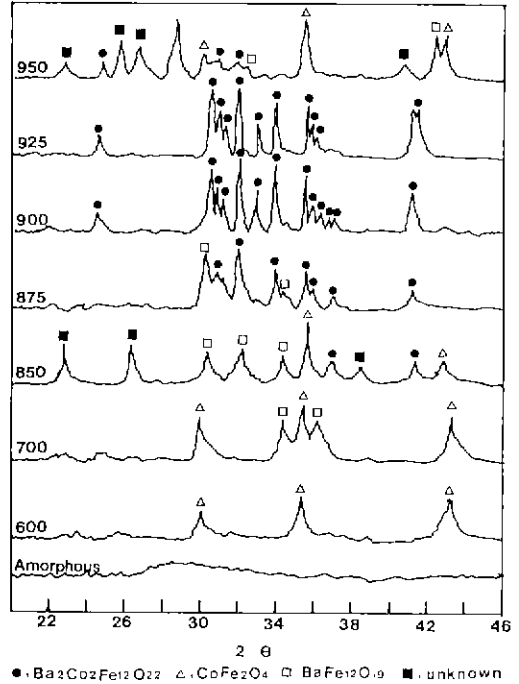


Fig. 3. X-ray diffraction patterns a function of temperature for amorphous sample, D-1

방지하기 위하여 각 온도에서 5분간 유지한 후 급냉시켰다. XRD로 분석한 D-1, G-1 samples의 각 온도별 결정상은 Fig. 3, 4와 같다

Fig. 3에서 보는 바와 같이 급냉한 D-1 sample은 완전히 비정질체였으며, 600°C에서는 Co-S( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ )상이 형성되기 시작하였으며, 700°C에서는 Co-S 결정상이 최대 성장함과 동시에 Ba-M( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) 결정상이 형성되기 시작하였다. 850°C에서는 주로 Ba-M상이 대부분이며 아직도 Co-S상이 공존하며, 일부 Ba-M, Co-S상이 분해되면서  $\text{Co}_2\text{Y}(\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22})$ 상이 생성되기 시작하며, JCPDS card상으로 확인할 수 없는 미지의 결정상도 공존하고 있다. 875°C에서는 미지의 상과 Ba-M상, Co-S상이 거의 분해되면서  $\text{Co}_2\text{Y}$ 상이 대부분 형성되지만 아직도 완전히 분해되지 않은 중간상 Ba-M상이 잔류하고 있다. 900°C에서는 나머지 중간상이 완전히 분해되면서 순수한  $\text{Co}_2\text{Y}$ 상만이 존재하였다. 925°C에서는  $\text{Co}_2\text{Y}$  peak의 강도가 900°C에 비해 증가하고 sharp해져 결정성상이 일어난을 확인할 수 있으며 950°C에서는  $\text{Co}_2\text{Y}$ 상이 완전히 분해되어 중간상으로 생성되었던 Ba-M, Co-S, 미지의 상이 다시 생성되었다.

Fig. 4에서 급냉 G-1 시료 또한 급냉한 시편은 완전히

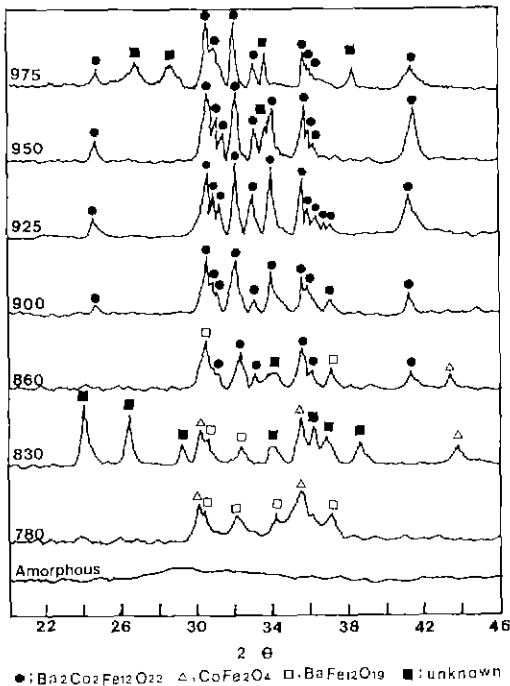


Fig. 4. X-ray diffraction patterns a function of temperature for amorphous sample, G-1.

비정질체였으며, 610~780°C에서는 Co-S상과 Ba-M상이 공존하였으며, 830°C에서는 Co-S, Ba-M상이 최대 성장함과 동시에 일부 분해되어 미지의 상이 관찰되었다. 860°C에서는 미지상의 일부 peak이 소멸되었고, Co-S, Ba-M,  $Co_2Y$ 상이 공존하고 있는 상태이다. D-1과 동일하게 G-1 또한 900°C에서는 중간상으로 생성된 Ba-M, Co-S, 미지의 상 등이 완전히 소멸되고 순수한  $Co_2Y$ 상만이 존재하였다. 925°C에서는  $Co_2Y$ 상이 최대로 성장하였으며 950°C에서는 주상은  $Co_2Y$ 이지만 일부  $Co_2Y$ 상의 분해가 일어남을 확인할 수 있었다. 975°C에서는  $Co_2Y$ 상이 많이 존재하지만 많은 peak들이 미지의 상으로 분해되었다.

위의 두 XRD pattern으로부터 알 수 있는 것은 대략 유리결정화범에 의한  $Co_2Y$  생성 안정 영역은  $Zn_2Y$  경우<sup>1)</sup>와 유사한 약 880~950°C라고 추측된다. 본 연구에서 실시한 조성별 900°C에서 2시간 동안 열처리하여 XRD로 분석한 최종 결정상 결과를 Table 2에 정리하였다.

Table 2와 같이 주로 flux가 작은 조성인 A-C 계열에서는 최종 결정상으로 주로 Ba 이온과 관련된 Ba-M 결정상이 많이 형성되었고, flux가 많은 조성인 F-H 계열에서는 주로 Co 이온과 관련된 Co-S,  $Co_2Y$  결정상 등이 많이 형성되었는데, 이것은 본 연구에서 flux로서

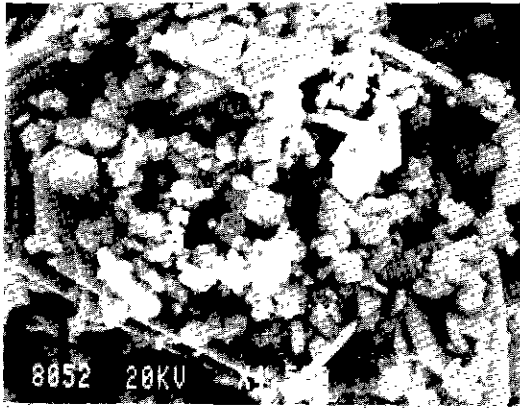
Table 2. Resultant Crystals Crystallized at 900°C for the Glasses in This Study

Sample No	Resultant crystals at 900°C (by XRD)
A-1	$BaFe_{12}O_{19}$ , unknown
A-2	$BaFe_{12}O_{19}$ , unknown.
A-3	$BaFe_{12}O_{19}$ , unknown.
B-1	$BaFe_{12}O_{19}$ , small $CoFe_2O_4$ , unknown.
B-2	$BaFe_{12}O_{19}$ , unknown.
B-3	$BaFe_{12}O_{19}$ , small $CoFe_2O_4$ .
C-1	$Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ , small $CoFe_2O_4$ .
C-2	$BaFe_{12}O_{19}$ , $CoFe_2O_4$ .
C-3	$Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ , small $CoFe_2O_4$ .
D-1	$Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ .
D-2	$BaFe_{12}O_{19}$ , $CoFe_2O_4$ , unknown.
D-3	$Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ , small $CoFe_2O_4$ .
E-1	$BaFe_{12}O_{19}$ , $CoFe_2O_4$ .
E-2	$BaFe_{12}O_{19}$ , $CoFe_2O_4$ , unknown
E-3	$Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ , $CoFe_2O_4$ , unknown.
F-1	$BaFe_{12}O_{19}$ , $CoFe_2O_4$ .
F-2	$BaFe_{12}O_{19}$ , $CoFe_2O_4$ , unknown.
F-3	$CoFe_2O_4$ , small $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ .
G-1	$Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ .
G-2	$Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ , small $CoFe_2O_4$ .
G-3	$CoFe_2O_4$ .
H-1	$BaFe_{12}O_{19}$ , $CoFe_2O_4$ .
H-2	$Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ , small $CoFe_2O_4$ .
H-3	$CoFe_2O_4$ .

$BaO-B_2O_3$ 계를 사용하고 있기 때문에  $B_2O_3$ 가 적게 함유된 조성 A-C 계열에서는 Ba 이온이 주로 flux( $BaO-B_2O_3$ )로서 작용함을 알 수 있다. 또한 본 연구 조성에서 D-1, G-1 조성에서만 최종 결정상으로서 순수한  $Co_2Y$  단일상이 존재하였고, 나머지 조성에서는 Ba-M, Co-S상과 공존하였는데, 이러한 결과 이유에 대해서는 좀더 고찰이 요구된다.

### 3.2. $Co_2Y$ 분체의 특성

Fig. 5는 급냉 방법을 변화시켜 얻은 시료를 900°C에서 열처리하여 초산으로 flux를 완전히 제거한 후 분석한 SEM 사진이다. Fig. 5에서 공냉시켜서 열처리한 (a)번 시료는 이상성장한 입자가 관찰되었다. 공냉한 시료는 Fig. 1의 XRD 분석 결과에서와 같이 완전히 비정질화되지 않고 일부 결정상들이 관찰되었는데 이 결정상들이



(a) air quenching — 900 °C (10 °C/min).

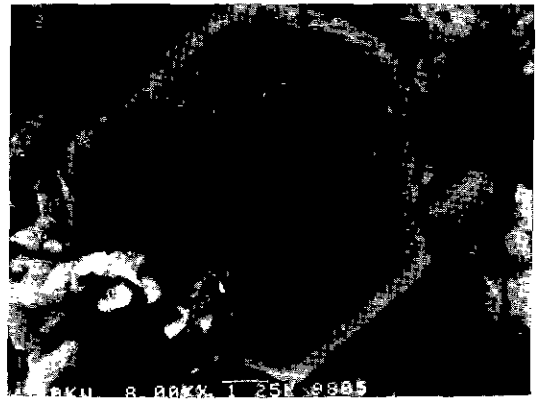


(b) roller quenching — 900 °C (10 °C/min)

Fig. 5. SEM micrographs of D-1 sample using the different quenching-methods.

열처리 과정에서 이상 성장의 seed 역할을 한 것으로 추측된다. 반면에 완전히 비정질로 분석된 쌍-로라 급냉 시편(b)에서는 SEM 사진과 같이 약 1 μm 이하의 입자들이 대체로 고르게 성장한 것으로 관찰되었으며, 이로써 쌍로라 급냉 장치 냉각 능력이 유리결정화법에 있어서 균일한 입자를 제조하기 위하여 매우 중요함을 확인할 수 있었다.

최종 결정화 온도에서 유지시간 변화에 따른 입자의 형상을 관찰한 결과 Fig. 6과 같다. Fig. 6에서 900°C에서 12시간 유지하였을 경우 입자 표면은 매우 깨끗하였으며, 24시간 유지하였을 경우 입자에 void가 생긴 약 6 μm 이상의 이상성장한 입자가 몇몇 관찰되었다. void는 일정한 형상을 가지고 있는 것으로 관찰되었는데, flux내에서 생성되는 Barium hexaferrite<sup>6)</sup>와 유사하게 void는 최초 미지의 이종핵 생성자리(heterogeneous nucleation



1440 min

Fig. 6. SEM micrographs of G-1 Co<sub>2</sub>Y particles heated at 900°C for 24 hrs

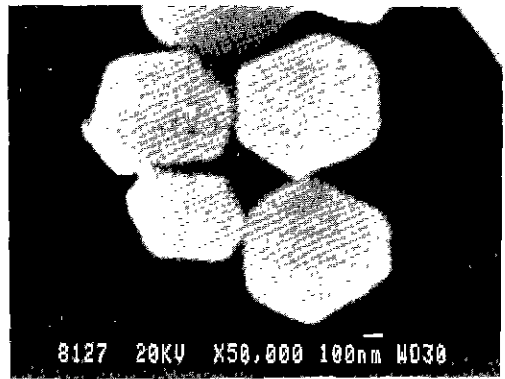


Fig. 7. SEM micrograph of well dispersed Co<sub>2</sub>Y particles.

site)로서 이종핵으로부터 결정 성장 후 초산 처리시 이종핵이 추출되어 나온 흔적으로 추측되며, 위 큰 입자는 입자내 관찰되는 많은 void로부터 이종핵 생성 기구에 의해 성장된 여러 입자들이 서로 접한 후 시간이 지남에 따라 커다란 단결정으로 성장한 것으로 사료된다.

Fig. 7은 유리결정화법으로 900°C에서 2시간 동안 열처리하여 제조한 Co<sub>2</sub>Y 분체의 분산성을 관찰하기 위해서 알콜을 용매로 약 20분간 초음파 분산 후 hot plate 위의 얇은 유리판 위에 분산시켜서 촬영한 SEM 사진이다. Fig. 7에서와 같이 유리결정화법으로 제조한 입자의 분산성이 매우 우수하여 입자간에 모두 분리되어 있음을 알 수 있었으며 또한 c축이 자화용이방향인 Ba-M의 응집현상이 면간 자기인력에 의해 면간에 접하는 상태로 관찰되는데 본 시편에서는 육간 판상의 모서리 부분들이 서로 연결되어 있는 것으로부터 본 연구에서 제조된 Co<sub>2</sub>

Y의 자화용이 방향이 c면내 존재함을 예상할 수 있다.

Table 3은 유리결정화법으로 900°C, 950°C에서 2시간 동안 열처리하여 제조한 미세 단결정 분말의 실제 조성을 확인하기 위하여 ICP 분석한 결과이다. Table 3에서 보는 바와 같이 Ba, Fe양은 최초로 배합한 조성비에 근접하지만 Co양은 조금 부족한 것으로 확인되었는데, 이것은 원자 반경이 매우 큰 Ba 이온이 화학 양론에 비해 과량으로 결정에 참가한다는 것은 매우 어렵다고 생각되므로 실제 분석 시료 준비시 flux가 완전히 제거되지 않은 시료에 기인한 것으로 판단되며, Co와 Fe간의 비율을 생각해 보면 Fe/Co=6.4로서 화학 양론 조성에서 Co가 적음을 알 수 있다. 이러한 결과는 최초 비정질 제조시 Fe<sup>+3</sup>→Fe<sup>-2</sup>의 환원반응에 의해서 생성된 Fe<sup>+2</sup> 이온이 결정내 Co 이온 자리에 치환되어 들어가는데 그 원인이 있을 것으로 생각되며 유리결정화법으로 제조한 Zn<sub>2</sub>Y에서는 Fe<sup>+2</sup> 이온이 전체 Fe의 2~4 wt% 포함되어 있는 것으로 저자에 의해 보고된 바 있다.

Table 4는 본 연구에서 제조한 순수한 Co<sub>2</sub>Y상에 대한 격자상수 값으로서 JCPD 카드<sup>7)</sup>와는 다소 차이가 있으나 실제 보고되고 있는 Co<sub>2</sub>Y 격자상수 값들간에는 많은 차이가 있는 것을 알 수 있는데, 예를들어 Rietveld 결정구조 프로그램으로 계산된 격자상수 값<sup>4)</sup>은 a=5.8602 Å, c=43.512 Å로서 보고된 값과는 차이가 있음을 알 수 있는데 그 이유에 대해서는 좀더 고찰을 요한다.

Table 3. Results of Quantitative Analysis for D-1 Sample by ICP (mole ratio)

Sample No.	Ba	Co	Fe
Theoretical ratio	1	1	6
D-1	1	0.93	5.99

Table 4. Lattice Constants of Ba<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub> Powder

Sample No.	a axis (Å)	c axis (Å)
JCPDS Card	5.88	43.56
D-1 900°C	5.8524	43.6088
G-1 900°C	5.8484	43.5981
G-1 950°C	5.8488	43.5750

Table 5. Magnetic Properties of Ba<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub> Fine Particles Crystallized at 900°C for 2 hrs.using VSM (10 kOe)

M.P.	σ <sub>max</sub> (emu/g)	σ <sub>i</sub> (emu/g)	M <sub>H<sub>c</sub></sub> (Oe)	S.R.	S.F.D. (Oe)
D-1	28.83	13.25	166.3	0.4594	393.2
G-1	27.92	11.75	164.4	0.4209	417.8

M.P.; Magnetic Properties, S.R; Squareness Ratio, S.F.D.; Switching Field Distribution

### 3.3. 자기적 특성

비정질 BaO-CoO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계를 900°C (승온속도 10 °C/min)에서 2시간 동안 열처리하여 초산으로 24시간 추출한 Co<sub>2</sub>Y 미세 분말의 자기적 특성을 VSM으로 측정한 결과는 Table 5와 같다.

Table 5에서와 같이 σ<sub>max</sub>은 약 29 emu/g 정도인데, 이 값은 기존 보고된 값보다 약간 낮은 값을 보이고 있는데, Collomb<sup>8)</sup> 등이 보고한 이온분포에 의한 Co<sub>2</sub>Y의 화학식당 계산된 자기모멘트 32 emu/g이었다. Fig. 8은 온도의 변화에 따른 D-1 조성의 포화 자화 측정 그래프이다. Co<sub>2</sub>Y의 Curie 온도는 Collomb 등의 결과에서는 593±5 K이고 Ref. 9에서는 613 K로 보고되고 있는데 본 연구에서는 약 610±5 K로서 Ref. 9와 유사하였다.

## 4. 결 론

유리결정화법으로 제조한 ferroxplana Ba<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub> 미세 단결정 분말의 생성과정, 입자의 형상 및 자기적 특성 등에 관하여 XRD, DTA, SEM, VSM 등으로 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 비정질 BaO-CoO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계에서의 Ba<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub>의 결정화는 여러 단계에 걸쳐서 형성되며, 결정화

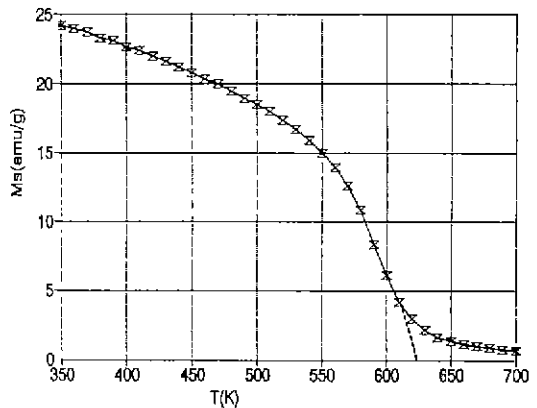


Fig. 8. Saturation magnetization measured by VSM as a function of temperature for Co<sub>2</sub>Y particles crystallized at 900°C for 2 hrs.

과정중 중간상인  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , 미지상의 생성 후 약  $880\sim 950^\circ\text{C}$  의 온도 영역에서만이 단일상으로 존재하고 약  $950^\circ\text{C}$  이상에서는  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  등으로 분해된다.

2. 본 연구에서  $(\text{BaO} : \text{CoO} : \text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{B}_2\text{O}_3) = (38.4 : 7.7 : 23.1 : 30.8)$ ,  $(40.6 : 6.3 : 18.7 : 34.4)$  조성에서 순수한  $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  단일상을 얻을 수 있었다.

3. 본 연구에서 제조한  $\text{Co}_2\text{Y}$  분체의 자기적 특성은 다음과 같다.

(10 kOe ; by VSM)

Curie Temp. ;  $610 \pm 5 \text{ K}$

$M_s$  ; 29 emu/g,  $M_r$  ; 13 emu/g,  $M_{H_C}$  ; 166 Oe

### REFERENCES

1. J. Smit and H.P.H. Wijn, "Ferrites." Philips Tech. Library, Eindhoven, the Netherlands, 177-188 (1965).
2. D. Epstein, J.A. Kohn and D.W. Eckart, "Permanent Magnets and Super-Conductors, New-Substituted Hexagonal Ferrites," *J. Appl. Phys.*, **36**(3), 1171 (1965).
3. 이승호, "침전법에 의한  $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  합성과정에 관한 연구," 공학석사 학위논문. 부산대학교 (1982).
4. 신희섭, 이상걸, 권순주, "공침법에 의해 제조된 육방정 산화철  $\text{Co}_2\text{Y}(\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22})$ 의 특성," *요업학회지*, **29**(3), 195-201 (1992).
5. 김성재, 김동호, 김태욱, "유리결정화법에 의한 Ferroxp-lana  $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  미세 단결정의 제조," *요업학회지*, **29**(10), 765-772 (1992).
6. Chung-Kook Lee *et al.*, "Crystallization of Barium hexaferrite." Proc. 50th Annual Meeting of EMSA, 362-363 (1992).
7. JCPDS card (19-100).
8. A. Collomb, M.A. Hadj Farhat, and J.C. Joubert, "Cobalt Location in the Y-Type Hexagonal Ferrite:  $\text{BaCoFe}_6\text{O}_{11}$ ," *Materl. Res. Bull.*, **24**, 453-458 (1989).
9. J. Smit and H.P.H. Wijn, "Ferrites." Philips Tech. Library. Eindhoven, the Netherlands, 197 (1965)