

이방성 Sr페라이트 플라스틱자석의 자기특성에 관한 연구

조남희·진성빈·문현욱·신용진

명지대학교 전자공학과

A Study on the Magnetic Properties of Anisotropic Sr-Ferrite Plastic Magnets

Nam-Hee Cho, Sung-Bin Jin, Hyun-Wook Moon, Yong-Jin Shin

Department of Electronics, Myong Ji University

초 록 본 논문은 Sr페라이트 플라스틱자석의 자기특성에 관하여 연구한 것이다. Sr페라이트의 조성은 $\text{SrO}5.9\text{Fe}_2\text{O}_3$ 에 CaO , SiO_2 , Na_2SiO_3 및 Al_2O_3 를 미량 첨가하고, PVA(polyvinylalchohol) 7%수용액을 가하여 질소분위기에서 1200 °C, 2 시간 소성하였다. PVA를 이용한 탄소코팅법으로 분말제조시 분쇄효과를 얻었으며, 페라이트의 함량을 증가시켜서 자기특성을 향상시켰다. Sr페라이트분말과 폴리아미드6을 75~90 wt%로 혼련한 후 0~10 kOe의 자장을 인가하여 이방성 Sr페라이트 플라스틱 자석을 제조하였다. 자석제조시 사출온도 270 °C, 사출압력 120 kg/cm³, 자장의 세기 8 kOe 및 자장인가시간 6 초에서 최적의 사출성형조건을 얻었다. 실험결과 자장중 사출성형법을 이용하여 제조한 이방성 플라스틱자석에서 $(\text{BH})_{\max} = \sim 2.0\text{MGoe}$ 의 특성을 얻었다.

Abstract In this paper, we mention study on the Magnetic Properties of Anisotropic Sr-ferrite Plastic Magnets. In order to make Sr-ferrite, first, a little CaO, SiO₂, Na₂SiO₃ and Al₂O₃ are added to SrO · nFe₂O₃ (n=5.9). Then, the preparation is sintered at 1200 °C for 2 hours under N₂ environment with addition of PVA 7% solution. The carbon coating method using PVA solution not only provides grinding effect on powder fabrication, but also improves the magnetic properties by increasing ferrite content. To fabricate anisotropy Sr ferrite plastic magnet, 75~90 wt% of Sr ferrite and polyamide are kneaded and then 0~10 kOe of magnetic field is applied. On magnet fabrication, an optimal condition of injection mold is obtained under the injection temperature 270 °C, the injection pressure 120 kg/cm³, the magnetic field 8 kOe and magnetic field applied time 6 sec. As the results of experiments, we obtain $(\text{BH})_{\max} = \sim 2.0\text{MGoe}$ property on anisotropy plastic magnet which is fabricated by using injection mold method in magnetic field.

1. 서 론

최근 전자산업의 급속한 발전으로, 각종 정밀 전자 통신기기 제작에 필요한 고품위의 첨단소재가 절실히 요구되고 있으며, 또한 첨단 기술의 발전으로 신제품의 경박단소화 추세가 강화되고 있는 실정이다. 특히 각종 소재의 핵심이 되어 있는 자성재료에 있어서도, 우수한 특성의 새로운 신소재 개발 연구가 경쟁적으로 진행되고 있다. 이중 영구자석 분야에

있어서의 플라스틱 자석은 깨지거나 잘 부서지지 않고, 복잡한 형상의 자석 제작이 가능하며, 기계가공 없이도 높은 정밀도의 치수를 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 양산성이 높고, 화학적인 안정성을 지니고 있는 등, 경박단소화의 추세에 부응할 수 있는 고품위의 음향기기, 회전기기, 통신기기 및 정밀계측기기 등 광범위한 분야에의 활용이 증대해 가고 있다^{1~4)}.

플라스틱자석 제조시 고려해야 할 사항은

첫째, 단자구입자에 근접하는 미립자분말의 제조이다. 단자구상태의 미립자분말은 고보자력을 유지할 뿐만 아니라 충진도, 밀도 및 자계배열시 배향도를 향상시켜 준다. 따라서 특별한 열처리기술, 첨가제에 의한 입자제어 및 분쇄기술이 요구된다. 둘째, 자계중성형기술이다. 이방성금형의 설계, 전자석의 설계, 수지의 유동성과 흡수성을 고려한 사출온도, 사출압력 및 자계의 세기 등을 고려하여 최적의 이방화배열조건을 설정하여야 한다. 셋째, 첨가제를 사용하여 입자의 물리적특성을 제어하는 것이다. 즉, 입자와 입자간의 결합력을 높여줌으로서 충진율, 밀도 및 기계적강도를 향상시켜 주고 자계중 사출성형시 윤활성을 부여하여 배향도를 향상시켜야 한다.

본 연구에서는 위에서 기술한 여러가지 점을 고려하여, Sr페라이트의 분말제조시에 폴리 비닐알콜(polyvinyl alcohol)을 이용한 탄소코팅법을 시행하고, 단자구의 미립자분말을 제조하는 최적의 분말제조조건을 조사하였다. 그리고 분쇄시의 격자결함으로 인한 보자력의 감소를 보상하기 위하여, 미분쇄된 분말을 열처리를 통하여 이를 방지하였다.

이방성몰드, 전자석 및 사출기를 설계하여 이방성 Sr페라이트·플라스틱자석을 제조하여, 제조시의 Sr페라이트분말의 충진율, 사출온도, 사출압력, 자계의 세기 및 자계인가시간에 따른 관계를 조사하였다. 또 자계중 사출성형시의 인가자계의 세기에 따른 자성분말의 자화 및 배향과정을 조사하였고, 결합제와 활제를 사용하여 배향도를 향상시켰으며, 희토류를 첨가하여 그 자기특성의 향상을 시도하였다. 그리고, 플라스틱자석 제조시, 폴리아미드6과 12에 대한 자성분말의 방향성과 자기특성과의 관계를 규명하고, 사출성형조건과 자기특성과의 관계를 조사한 다음, 이를 결과를 토대로 하여, Sr페라이트·플라스틱자석 제조를 위한 최적의 조건을 모아 정리하였다.

2. 실험 방법

기본조성의 선정은 최적의 비화학양론 조성인 $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ (n=5.9)로 하였으며, 첨가제로 SiO_2 와 CaCO_3 , Na_2SiO_3 , Al_2O_3 0.2~0.7 wt %를 첨가하였다. 한편, 분쇄시 분쇄 효과 및 자석제조시 폴리아미드와의 결합력을 향상시

켜 주는 탄소코팅 공정을 위하여 PVA 7% 수용액을 첨가하고, 습식혼합공정을 거친 다음 진공오븐내에서 90 °C, 24 시간 동안 충분히 건조하였다.

건조된 시료를 2~3 mm크기로 분쇄하고, TG-DTA와 X선회절분석을 한 다음, 다시 질소 분위기에서 1200 °C, 2 시간 소성하였다. 혼합물은 알루미나 도가니에 담아 5 °C/min의 빠른 속도로 승온하여, 100 °C에서 30 분 동안 1차 소성후 다시 1200 °C에서 2 시간 동안 2차 소성시킨 다음, 로냉하였다.

분산매체로서 알콜을 사용하여, 60 rpm의 속도로 분쇄하였다. 분쇄시간은 6 시간부터 24 시간까지 하였는데, 적정입도분포는 18 시간 분쇄에서 얻어졌으며, 단자구입자(평균입자 1.2 μm)의 크기에 접근할 수 있었다.

플라스틱 자석을 제조하기 위하여 폐라이트분말과 폴리아미드 6, 그리고 조제로서 시랑커플링[silane coupling, $(\text{RO}_3)_3\text{-Si-R}$]을 혼합하고, 자장중 사출성형하였다.

먼저, 폴리아미드는 난연성, 자체물성의 향상 및 흡습된 수분을 감소시키기 위하여 진공오븐속에서 120 °C, 6 시간 건조시켰다. 또, 폐라이트분말속의 수분이 혼합시 폴리아미드에 흡습되는 것을 방지하기 위하여 120 °C에서 6 시간 동안 건조시킨다. 건조된 폴리아미드와 폐라이트분말을 75~90 wt%까지 그 양을 변화시키면서 260 °C로 가열혼련하였다. 이때 첨가제로 시랑을 1 wt% 첨가하고, 용융물을 사출기로 밀어내어 3~4 mm크기로 절단하였다. 절단된 시료를 다시 호퍼에 넣고 270 °C로 가열하여 자장중 사출 성형시켰다. 이때, 금형온도는 용융물의 냉각속도와 수축, 그리고 폐라이트 분말의 배향도를 고려하여 금형의 온도를 60 °C로 유지하면서 사출시켰다. 사출시 인가자장은 0~10 kOe, 시간은 0~60 초 사이로 하였으며 사출압력은 120 kg/cm²로 하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3-1은 1200 °C에서 2 시간 소성시킨 $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ (n=5.9)조성의 입자크기를 보인 것이다. 소성온도 1200 °C는 TG-DTA와 X-선회절분석의 결과에서 구한 것이며, 모든 조성에 걸쳐, 정해진 온도에서 소성하였다. 그림

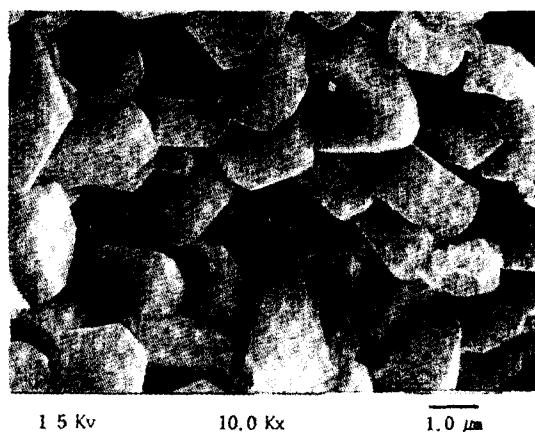


Fig. 1. SEM picture of calcinated powder at 1200°C ($n = 5.9$)

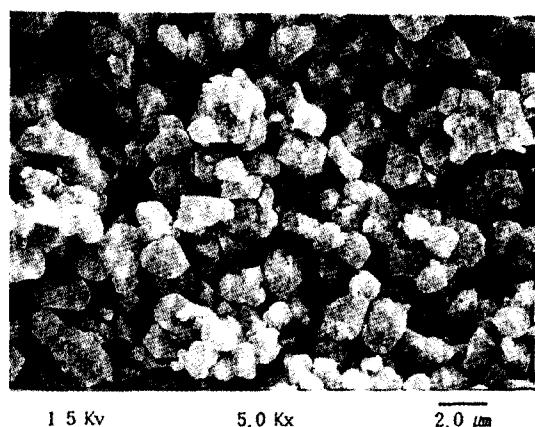


Fig. 2. SEM picture of composition for 18 hr

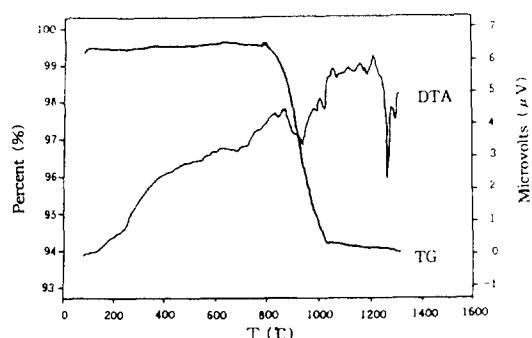


Fig. 3. TG-DTA analysis(composition + additives)

에서 알 수 있는 바와 같이, $n = 5.9$ 의 조성은 입도 분포가 균일하고, $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 크기의 안정한 소성분말을 가지고 있다.

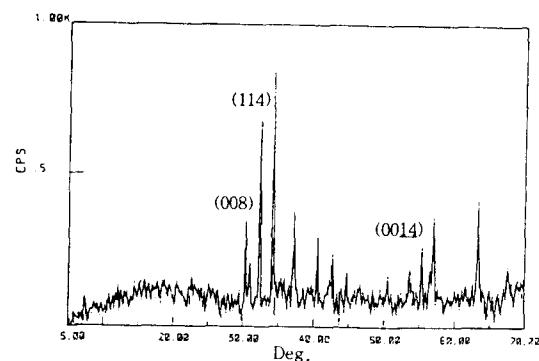


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of calcinated at 1200 °C

Fig. 2는 $n = 5.9$ 의 기본조성을 소성시킨 후 18 시간 분쇄한 분말의 SEM사진이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 거의 $1 \mu\text{m}$ 이하의 단지구입자분포를 보이고 있으며, 성형시 충진밀도를 높일 수 있는 적당한 입도분포를 갖고 있다.

Fig. 3는 기본조성과 $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$ 를 첨가한 분말의 소성온도를 결정하기 위해서 TG-DTA 실험을 통하여 얻은 결과를 나타낸 것이다.

그림에서 알 수 있는 바와 같이, CaCO_3 과 SiO_2 를 첨가했을 경우의 TG-DTA의 분석결과로서, CO_2 발생의 1단계가 기본조성보다는 100 °C정도 낮은 700~900 °C사이에서 일어났으며, $\text{Sr} \cdot \text{페라이트}$ 가 생성되는 2단계 반응은 기본조성 보다 50 °C정도 낮은 1150~1275 °C에서 일어났다^{11~14)}.

이것은 CaCO_3 과 SiO_2 의 첨가로 인한 페라이트화의 촉진으로 생각되며, $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 반응하여 융점이 낮아지는데 그 원인이 있는 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 TG-DTA 분석결과에 따라 기본조성은 1200 °C에서 소성하였으며, 소성한 시료는 X·선회절분석으로 페라이트상을 관찰하였다.

Fig. 4는 기본조성을 1200 °C에서 2 시간 소오킹(soaking)시킨 기본조성에 대한 X-선회절분석에 의한 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 SrOFe_2O_3 의 마그네토플럼바이트상으로 이루어진 것임을 알 수 있다. 이것은 비화학양론적 조성인 $\text{SrO} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 : 5.9$ 의 조성으로서 모두 마그네토플럼바이트상으로 되어 있으며, SrO 와 Fe_2O_3 는 잔존하

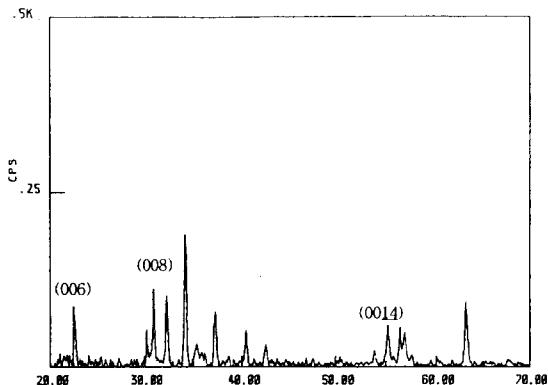


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of P6PM(isotropics)

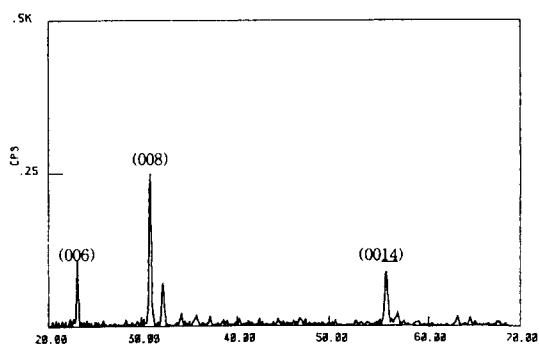


Fig. 6. X-ray diffraction pattern of P6PM (anisotropics)

지 않고, 제2상도 생성되어 있지 않은 것으로 생각된다.

Fig. 5와 Fig. 6는 폴리아미드6을 바인더로 하고 함량비 85 wt%의 Sr · 페라이트분말의 등방성 및 이방성 Sr · 페라이트 플라스틱자석의 X-선회절패턴이다. 그림에서 알 수 있 는 바와 같이, 등방성의 경우는 전형적인 Sr · 페라이트분말의 X선회절패턴과 유사하였으 며, 주 피크는 (114)면으로서 Basel 평면인 (006), (008) 및 (0014)면은 주피크보다 약 하게 나타났다. 그러나 이방성인 경우의 Basel 평면은 급격히 증가했으며, 주 피크도 (008)면으로 이동하였다. 이상적인 이방성 Sr · 페라이트 플라스틱자석의 경우에는 (00ℓ)면을 제외한 모든 (hkl)면은 나타나지 않 아야 하는데, 등방성일때의 (107)면의 피크가 잔존하고 있다. 이것은 결정립이 단결정이 아 니기 때문에 자계중에서도 완전히 c축 방향으 로 정렬되지 않았기 때문인 것으로 생각된다.

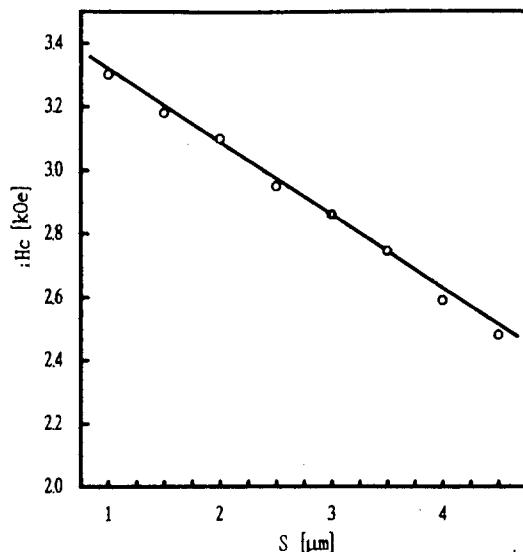


Fig. 7. Variation of intrinsic coercivity to the average grain size of ferrite powder.

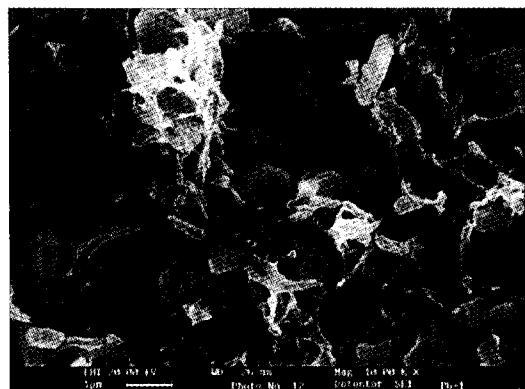


Fig. 8. SEM picture of pelleting sample(polyamide6 + Sr ferrite(85wt%)).

Fig. 7은 평균입자크기에 따른 보자력의 변화를 나타낸 것이다. 일반적으로 보자력이 감소하는 원인중의 하나는 높은 소성온도와 장시간의 소성에 의한 결정의 조대성장으로 인한 결정이방성과 형상이방성의 감소를 들 수 있는데, 이러한 결정입자는 단자구가 아닌 다자구형태로 바뀌어지기 때문에, 보자력이 현저하게 떨어지게 된다.

Fig. 7은 본 연구의 결과로서, 보자력이 입자의 크기가 증가할수록 직선적으로 감소하고 있음을 알 수 있다.

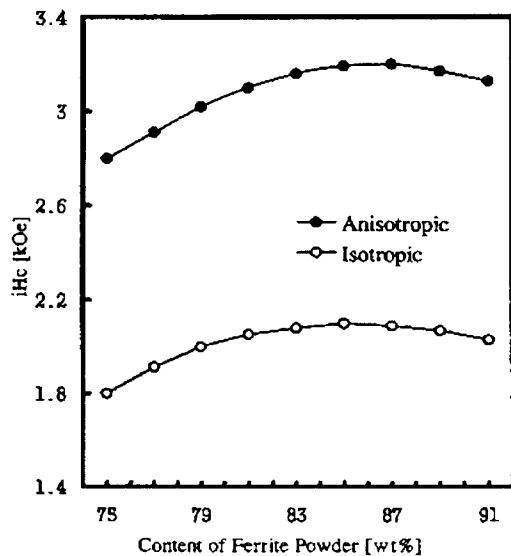


Fig. 9. Relationship between H_c and content of ferrite powder.

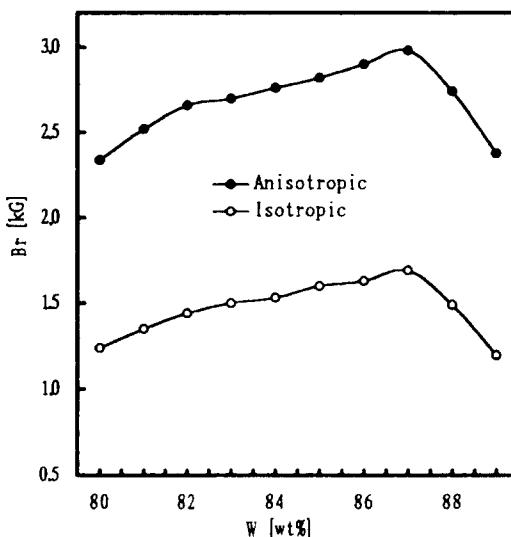


Fig. 10. Relationship between B_r and content of ferrite powder.

Fig. 8은 폴리아미드6, 85 wt%의 Sr · 페라이트분말, 1 wt%의 실란커플링제 및 스테아린 윤활제를 250 °C에서 혼련하여 조립한 시료의 SEM사진이다.

Fig. 9는 페라이트 분말의 함량에 따른 보자력의 변화로서, 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 등방성보다는 이방성 플라스틱 자석

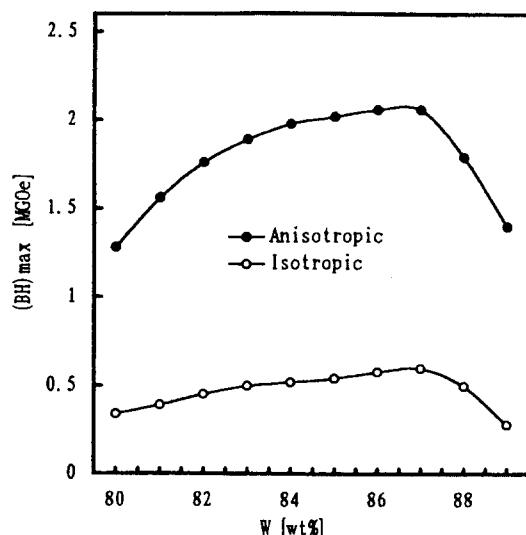


Fig. 11. Relationship between $(BH)_{max}$ and content of ferrite powder.

이 약 1000~1200[Oe]정도 높게 나타났다. 이것은 인가자장에 따른 페라이트분말의 배열에 의한 이방화에 기인하는 것이다. 또 85 wt %까지는 보자력이 증가하다가 85 wt% 이상에서는 더 이상의 증가가 나타나지 않았다. 이것은 85 wt%까지는 분말의 함량이 증가함에 따라 보자력이 상승하다가 85wt%이후부터는 함량보다는 고보자력을 유지하고 충진도, 밀도 및 자계 배열시 배향도를 높여주는 역할을 하는 단자구입자에 의한 영향이 지배적이기 때문에 일정 보자력을 유지하게 되는 것으로 생각한다^{15~17)}.

Fig. 10은 페라이트 분말의 함량에 따른 잔류자속밀도의 변화로서 Fig. 11과 동일하게 이방성의 경우가 높게 나타났다. 그러나 85 wt%까지는 급격한 증가를 보이지만 85 wt% 이후부터는 감소하였다. 이것은 페라이트분말의 함량이 증가할수록 폴리아미드와의 결합력이 떨어져서 파단이 발생하게 되고, 이로 인한 감자계의 영향으로 잔류자속밀도가 감소한 것으로 생각된다. Fig. 11은 페라이트분말의 $(BH)_{max}$ 의 관계를 나타낸 것으로서 자장 중 사출성형방법을 이용하여 85 wt%에서 약 1.89 MGoe를 얻을 수 있었다.

Fig. 12는 인가자장의 세기와 $(BH)_{max}$ 의 관계를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 8 kOe부근에서 포화가 나타났다.

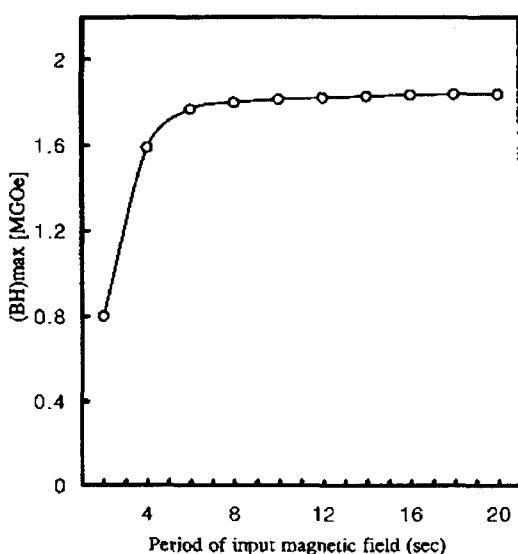


Fig. 12. Relationship between $(BH)_{\max}$ and magnetic field strength.

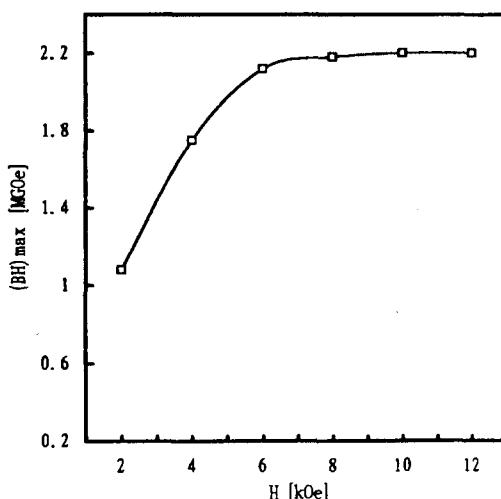


Fig. 13. Relationship between $(BH)_{\max}$ and period of input magnetic field.

일반적으로 사출성형시 인가하는 자장의 세기는 누설자속을 감안하여 제조된 자석의 포화값에 30~50%를 부가하여 제작한다^{16,17)}. 따라서 본 연구에서 제조된 Sr·페라이트 플라스틱자석의 포화값을 5 kOe정도로 하고 30~50%의 누설자속을 감안하면 8 kOe에서 거의 포화가 되는 것은 타당한 것으로 생각된다.

Fig. 13은 자장인가 시간에 따른 $(BH)_{\max}$ 의 변화로서, 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 6

초에서부터 포화가 시작되고 있다. 따라서 자장의 인가시점에서부터 약 6 초후에 거의 c 축으로 배열된 것으로 생각할 수가 있다.

4. 결 론

이상과 같이, 본 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 질소분위기를 이용한 탄소피막법은 분쇄시 분쇄효과를 높일 수 있으며 18시간 분쇄하여 0.9~1.2 μm 의 단자구입자분말을 제조할 수 있었다.

2) 입자크기에 따른 보자력의 관계는 입자크기가 증가할수록 보자력은 직선적으로 감소하였다.

3) 플라스틱자석 제조시 최적사출성형조건은 사출압력 120 kg/cm², 인가자장의 세기 8 kOe, 자장인가시간 6 초, 사출온도 270 °C 및 몰드온도 60 °C로 나타났다.

4) 자장중사출성형법을 이용하여 $(BH)_{\max} = \sim 2.0$ MGoe의 플라스틱자석을 얻었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초(특정)연구과제 지원에 의하여 이루어졌음으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 金子秀夫 外 15人：“永久磁石の開発材料設計と磁気回路の解析設計應用技術”, 総合技術 センタ-, p.1 (1986)
2. V.Adelskold : “X-ray Studied on Magnetoplumbite $\text{PbO}_6\text{Fe}_2\text{O}_3$ and other Substances Resembling Beta-Alumina $\text{Na}_2\text{O}\text{Al}_2\text{O}_3$ ”, Arkiv Kemi, Min, Geol, **12A**, (29), P.1 (1938)
3. A.L.Stuijts : “Sintering of Ceramic Permanent Magnetic Material”, Trans, Brit, Ceram. Soc., **55**, p.57 (1956)
4. A.Cochardt : “Modified strontium Ferrite. A New Permanent Magnetic Materials”, J. Appl, Phys. **34**, p.1273 (1963)
5. 牧野昇：“永久磁石”, アグネ, **89** (1967)
6. 平賀貞太郎 外 2人：“フェライト”, 電子材料シリーズ, 丸善株式會社
7. 金管三：新時代의 磁性材料, p.25 (1989)

8. 公開特許公報 昭63-36501 (1988)
9. 公開特許公報 平1-283802 (1989)
10. 日本粉末冶金技術協議編: 粉末冶金燒結機構, p.102 (1989)
11. R.H.Arendt : "Liquid-Phase Sintering of Magnetically Isotropic Compacts of BaFe₁₂O₁₉ and SrFe₁₂O₁₉", J.Appl. phys., **44**, (7), pp.3300 (1973)
12. C.D.Mee and J.C.Jeschke : "Single-Domain Properties in Hexagonal Ferrites", J. Appl.Phys., **34**, (4), p.1271 (1963)
13. K.Oda et al : "Magnetic Properties of SrFe₁₂O₁₉ Particle by the Glass-Ceramic Methode", J.Ma.Sci. Lett, **3**, (1984)
14. K.Hanede et al : "Preperation of Small Particle of SrFe₁₂O₁₉ with High Coercivity by Hydrolysis of Metal-ORGONIC Completes", IEEE Trans.MAG., **MAG-23**, (5) (1987)
15. X.Solands, et al : "Crystal Structure Strontium Hexaferrite SrFe₁₂O₁₉", J.S.S.Chem., **72**, p218 (1988)
16. N.Horiishi and S.Yamamoto : "Ferrite Powder For Bonded Magnets.", ICF 6, Tokyo and Kyoto, Japan (1992)
17. M.Hámano : "Overview Of Bonded Magnets In Japan", ICF 6, Tokyo and Kyoto, Japan (1992)