

환원처리가 Ba-ferrite의 물성에 미치는 영향

홍양기* · 정홍식 · 김현준

* Magnetic and Electronic Materials Research Laboratory,

Department of Metallurgical and Mining Engineering,

University of Idaho, Moscow, ID 83844-3024, U. S. A.

동양화학공업 (주) 중앙연구소, 인천광역시 남구 학익동 587-102, 402-040

(1996년 12월 6일 받음, 1997년 2월 10일 최종수정본 받음)

치환형 Ba-ferrite의 수소환원 거동은 순수한 Ba-ferrite와는 다르게 나타났다. 환원온도 250 °C에서 520 °C의 범위에서 치환형 Ba-ferrite의 보자력은 증가하다가 다시 감소하는 반면에 순수한 Ba-ferrite는 계속 감소하였다. 치환형 Ba-ferrite의 환원과정은 환원되는 정도에 따라 3단계로 나뉘어진다. 1과 2단계에서 Ba-ferrite의 구조는 그대로 유지되지만 자기적 성질은 다르게 나타났다. 1단계에서 보자력은 증가하고 산화처리시 가역적이지만, 2단계에서는 보자력이 더욱 증가하고 산화처리시 비가역적이었다. 그러나 3단계에서는 Ba-ferrite 구조 자체가 붕괴되어 α -Fe와 소량의 $BaFeO_{3-x}$ 의 생성으로 H_c 는 크게 감소하고 포화자화값은 130 emu/g으로 크게 증가하였다. 이 때 보자력 분포도는 크게 넓어지며 입자크기도 감소하였다. 또한 치환이온들은 환원과정에서 Ba-ferrite 구조의 붕괴를 억제하였으며, 2a + 4f_{IV}, 2b 및 12k 자리의 치환이온들이 4f_{IV}와 12k'의 자리로 이동함을 확인하였다. 따라서 1과 2단계에서의 보자력 증가원인은 치환이온의 자리이동에 따른 고보자력상의 생성 때문이었다.

I. 서 론

고밀도 자기기록용으로 개발되고 있는 치환형 Ba-ferrite는 0.1 μ m 이하의 초미립자로 단파장 재생출력이 우수하고 열적·화학적 안정하여 data tape에 사용되기 시작하였다. 치환형 Ba-ferrite 분말의 단점으로 기존의 사용되는 침상형 분말에 비하여 포화자화값이 낮기 때문에 기록과장이 길어질수록 tape의 재생출력이 감소하게 된다. [1] 그러나 기록밀도가 증가될수록 기록과장은 감소하여 tape 표면층만 기록하는데 사용되므로 tape의 재생출력은 포화자속보다 tape의 표면거칠기와 보자력이 더 큰 기여를 하게 된다. 따라서 사용되는 치환형 Ba-ferrite 분말은 가능한 포화자화값이 더 높고 입자크기는 더 작으며 보자력이 더 높은 것이 요구되고 있다. [2~4] 포화자화값이 낮은 단점을 극복하기 위한 방법으로는 Ba-ferrite 분말 자체의 포화자화값을 높이는 방법 [5], tape 제조시 표면에는 Ba-ferrite층을 내부에는 Co- γ -Fe₂O₃ 혹은 α -Fe층으로 이중코팅하는 방법 [6] 및 자기헤드의 감도를 높이는 방법 [7]이 있다. 현재 tape에서는 이중코팅방식이 도입되고 고감도 MR head가 상용화됨으로써 포화자화값은 작지만 단파장 재생출력이 우수한 Ba-ferrite의 사용분야가 더욱 늘어날 것으로 보인다.

Ba-ferrite 분말 자체의 포화자화값을 높이는 방법으로는 치환이온의 종류와 치환량을 제어하는 방법 [8, 9],

높은 포화자화값을 갖는 spinel ferrite를 Ba-ferrite 분말의 표면에 피착시키는 방법 [10] 및 환원처리에 의해 Ba-ferrite 분말내 α -Fe를 함유시키는 방법 [11]이 있다. 이 중에서 환원처리에 의해 α -Fe가 함유된 치환형 Ba-ferrite 분말을 제조시 α -Fe의 생성량이 증가함에 따라 포화자화값은 증가하며, 이 때 분말의 보자력은 순수한 Ba-ferrite와는 다르게 증가하다가 감소한다고 한다. [11]

따라서 본 연구에서는 환원처리하여 α -Fe가 함유된 치환형 Ba-ferrite 분말을 제조하고 환원거동에 따른 α -Fe의 생성과정과 보자력이 증가하는 원인을 알아보고자 한다.

II. 실험방법

사용된 치환형 Ba-ferrite 분말은 유리-재결정화법에 의해 제조 [12]되었으며, 그 조성은 $BaFe_{10.4}Co_{0.5}Zn_{0.3}Ti_{0.5}Sn_{0.3}O_{19}$ 이었다. 또한 순수한 Ba-ferrite 분말은 공업용으로 입자크기가 1 μ m인 것을 사용하였다. 환원조건은 N₂:H₂의 비율 100:50 cc/min. 으로, 환원시간은 1 시간으로 일정하게 하고 환원온도를 변화시켜 실험을 행하였다. 환원처리된 분말은 대기에 의한 산화를 방지하기 위해 toluene에 침적시킨 후 실온에서 건조하였다. 환원처리된 분말의 입자의 형상 및 크기는 TEM으로 관찰

하였으며, 자기적 물성과 분말의 보자력 분포도는 시료진 동형 자력계 (VSM)로 측정하였다. 환원에 따른 결정상의 동정은 X선 회절분석기 (XRD)로 하였고, 환원온도에 따른 환원거동은 열중량분석기 (TGA)로 수소분위기 하에서 승온속도 10 °C/min.로 하여 측정하였다. 또한 환원처리에 따른 치환이온의 거동을 알아보기 위하여 Mössbauer spectrum을 측정하였다.

III. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 치환형과 순수한 Ba-ferrite 분말의 환원온도에 따른 보자력과 포화자화값의 변화를 나타낸 것이다. 환원온도가 상온에서 520 °C로 증가함에 따라 순수한 Ba-ferrite의 보자력은 2003 Oe에서 145 Oe로 계속 감소하였다. 치환형 Ba-ferrite 분말의 경우는 보자력이 350 °C까지 938 Oe에서 1841 Oe로 2배정도 증가하다가 그 이상의 환원온도에서는 감소하여 520 °C에서 347 Oe를 나타내고 있다. 환원에 따른 보자력 변화의 결과는 앞서 보고된 결과와 유사한 경향을 나타내었으며, 치환형 Ba-ferrite 분말의 보자력 증가원인을 α -Fe의 생성에 기인된 strain induced anisotropy 증가와 치환이온으로 들어간 Co가 고보자력의 Co-Fe 합금을 형성하기 때문으로 보고하고 있다. [11] 치환형과 순수한 Ba-ferrite의 포화자화값은 350 °C까지 환원처리 하기전에 비해 약간 감소하였지만, 450 °C에서 순수한 Ba-ferrite는 5.5 emu/g으로 크게 감소하는 반면에 치환형 Ba-ferrite는 62.6 emu/g으로 오히려 증가함을 보여주었다. 그러나 환원온도 520 °C에서는 둘 다 130 emu/g 이상으로 크게 증가하였다.

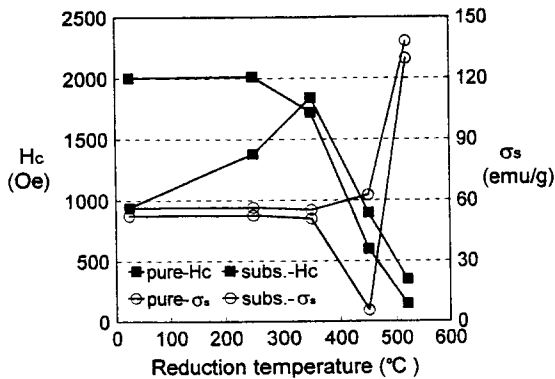


Fig. 1. Change in coercivity and specific saturation magnetization of pure and substituted Ba-ferrite particles with reduction temperature.

Fig. 2는 Ba-ferrite 분말의 환원온도에 따른 결정상을 XRD로 분석한 결과이다. 순수한 Ba-ferrite인 Fig. 2(a)의 경우 350 °C까지는 Ba-ferrite의 피크만 나타내고 있지만, 450 °C에서는 Ba-ferrite 구조가 완전히 붕괴되어 비정질 상태로 되었음을 나타낸다. 그러나 치환형 Ba-ferrite를 나타낸 Fig. 2(b)의 경우도 350 °C까지 단일상의 Ba-ferrite 피크만 보이지만, 450 °C에서는 순수한 Ba-ferrite가 비정질 상태로 된 것과는 다르게 Ba-ferrite와 α -Fe가 공존하고 있음을 알 수 있다. 520 °C에서는 역시 순수한 Ba-ferrite와 동일한 α -Fe의 주 피크와 소량의 BaFeO_{3-x}가 생성되었다. 이 결과로부터 450 °C에서 순수한 Ba-ferrite의 포화자화값이 크게 감소하는 이유는 Ba-ferrite의 구조가 붕괴되어 거의 비정질 상태로 존재하기 때문이며, 치환형 Ba-ferrite에서 포화자화값이 증가하는 이유는 Ba-ferrite의 구조를 유지하면서 환원에 따른 α -Fe의 생성 때문이다. 520 °C에서 포화자화값이 130 emu/g 이상으로 크게 증가한 이유는 Ba-ferrite가 대부분 환원되어 α -Fe로 전환되었기 때

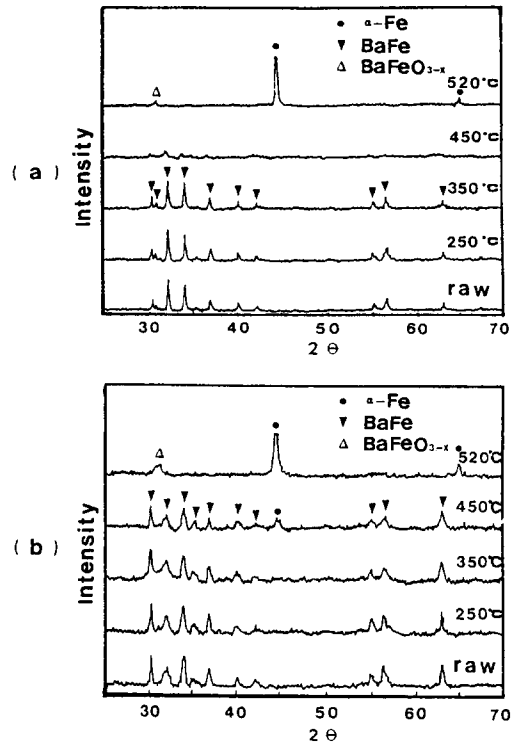


Fig. 2. XRD patterns of Ba-ferrite particles with reduction temperature ; (a) pure Ba-ferrite, (b) substituted Ba-ferrite.

문임을 알 수 있다. 또한 환원온도 350 °C까지 치환형 Ba-ferrite 분말의 보자력 증가는 α -Fe와 치환이온인 Co에 의한 Co-Fe 합금이 형성되지 않았음을 Fig. 2(b)의 결과로부터 알 수 있어 앞서 보고된 원인[11]과는 다른 원인에 기인함을 알 수 있다. 그리고 450 °C에서 순수한 Ba-ferrite의 구조가 완전히 붕괴되어 비정질 상태로 된 것과는 다르게 치환형 Ba-ferrite는 약간의 α -Fe만 생성된 것으로부터 사용된 치환이온이 magneto-plumbite 구조를 유지시키는 효과가 있음을 알 수 있다. 이때 사용된 치환이온 중 $\text{Co}^{+2} - \text{Ti}^{+4}$ 계는 Ba-ferrite의 구조내 2b와 4f_v 자리를, $\text{Co}^{+2} - \text{Sn}^{+4}$ 계는 2b, 4f_v와 12k에 강한 선호도를 나타내 Ba 이온이 존재하는 R-block 내에 주로 치환되는 것으로 알려져 있다. [13, 14]

Fig. 3은 환원온도에 따른 치환형 Ba-ferrite 분말의 보자력 분포도를 알아보기 위하여 dM/dH 대 H 곡선을 측정 한 것이다. dM/dH 대 H 곡선으로부터 자성 분말의 보자력 분포도를 측정하는 방법과 이 측정방법에 대한 유효성은 앞서 보고[15, 16]한 바와 같다. 250 °C까지 분말의 보자력 분포도는 별 차이가 없지만, 350 °C부터는 보자력 분포도가 불균일해지고 dM/dH 대 H 곡선의 최대피크값이 1100 Oe에서 3000 Oe로 증가하고 있다. α -Fe상이 존재하지 않는 환원온도 350 °C에서의 고보자력상의 생성은 환원에 의한 결정구조내 산소의 방출에 따른 결정내부에 strain induced anisotropy의 발생과 Ba-ferrite의 보자력을 제어하기 위해 치환이온의 자리이동에 기인된 것으로 판단된다. 또한 450 °C의 경우 보자력 분포도는 350 °C에 비해 더욱 불균일해지고 저보

자력상이 생성되었으며, 이 저보자력상이 α -Fe임을 Fig. 2의 XRD 결과로부터 알 수 있다. 그러므로 Ba-ferrite의 환원에 의해 생성된 α -Fe는 분말의 포화자화값을 증가시키나 보자력을 감소시키는 역할을 행함을 알 수 있었다. 환원온도에 따른 치환형 Ba-ferrite 분말의 입자형태를 TEM으로 관찰한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 환원온도가 증가함에 따라 육각관상의 입자형태가 350 °C에서 붕괴되어 각진 부위가 사라졌으며, 450 °C에서는 입자크기가 크게 감소됨을 알 수 있었다.

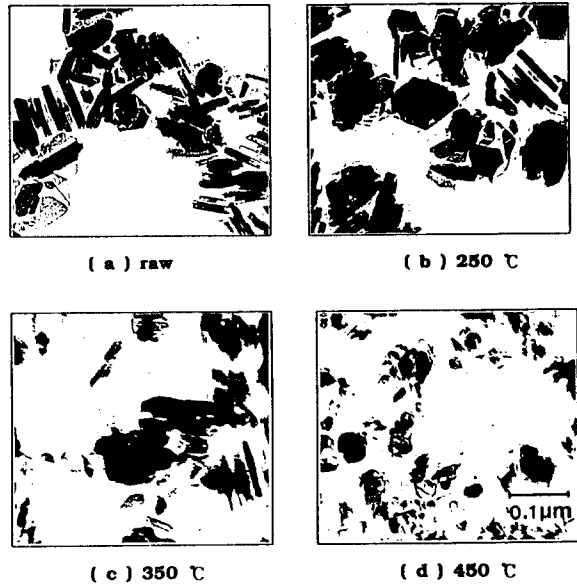


Fig. 4. TEM micrographs of substituted Ba-ferrite particles with reduction temperature.

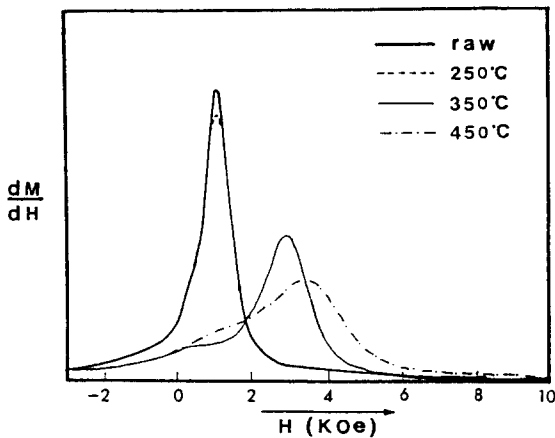


Fig. 3. dM/dH versus H curves of substituted Ba-ferrite powders with reduction temperature.

Fig. 5는 환원처리된 치환형 Ba-ferrite 분말을 대기 중에서 200 °C와 300 °C로 산화처리하여 얻은 분말의 보자력값을 나타낸 것이다. 250 °C에서 환원처리된 분말은 200 °C와 300 °C로 재산화처리시 보자력 1378 Oe에서 다시 본래의 보자력으로 회복되지만, 350 °C에서 환원처리된 분말의 경우는 회복되지 않았다. 또한 재산화처리시 250 °C에서 환원처리된 분말의 포화자화값은 환원처리하기전과 유사하지만 350 °C에서 환원처리된 분말은 3 emu/g 이상의 감소를 나타낸다. 이것은 환원정도에 따라 보자력이 가역적인 영역과 비가역적인 영역이 존재하며, 비가역적인 영역에서 재산화시 포화자화값이 감소하는 것은 분명하지 않지만 산화되어 비자성체로 일부가 전환된다는 것을 의미하고 있다.

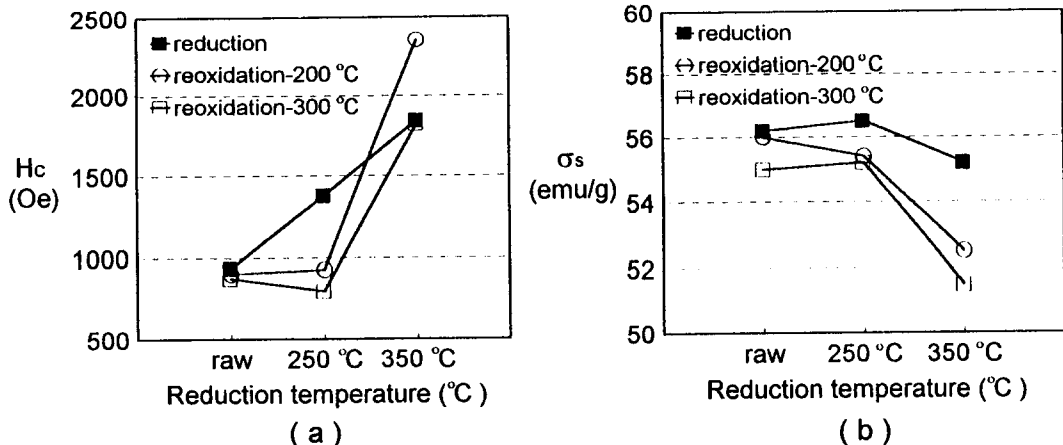


Fig. 5. Re-oxidation effect on coercivity and specific saturation magnetization of substituted Ba-ferrite particles.

환원온도에 따른 치환형 Ba-ferrite의 환원거동을 알아보기 위하여 수소환원분위기로 하여 열중량분석(TGA)을 행한 결과를 나타낸 것이 Fig. 6이다. 환원온도에 따른 치환형 Ba-ferrite의 환원거동은 3단계로 나뉘어져서 이루어지고 있다. 700 °C까지의 총 무게감량은 24.1 %이며, 이것은 이론적인 순수한 Ba-ferrite의 산소함유량 27.3 %에 비교해 볼 때 88 % 정도 환원되었음을 나타낸다. 1단계는 환원온도 30~280 °C까지로 무게감량은 1.2 %로 미미하였으나, 환원온도 280~410 °C인 2단계부터는 무게감량이 7.8 %로 크게 증가하였다. 1과 2단계까지는 환원처리시 보자력이 증가하는 영역을 나타내지만 물성의 차이는 매우 다르다. 1단계는 산화처리시 보자력이 가역적이고 보자력 분포도가 좁게 나타나지만, 2단계에서는 산화처리시 보자력이 비가역적이고 고보자

력상의 생성으로 보자력 분포도가 넓어지게 됨을 Fig. 3과 5의 결과로부터 알 수 있다. 3단계는 환원온도 410~554 °C까지로 무게감량은 15.1 %로 Ba-Ferrite 구조가 환원되어 α-Fe와 소량의 BaFeO_{3-x}가 생성되었고, 환원종료 후 대기중에서 노출시 급속히 산화되어 표면이 매우 불안정함을 나타낸다.

Fig. 7은 환원온도 350 °C까지 보자력이 증가하는 원인을 알아보기 위하여 실온에서의 350 °C까지 환원처리된 분말의 Mössbauer spectra를 측정할 결과이며, 그

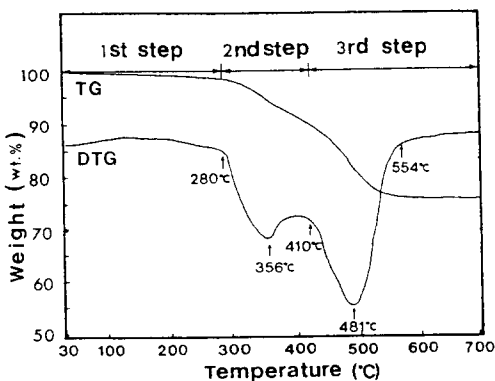


Fig. 6. TG and DTG curves of substituted Ba-ferrite powder with reduction temperature. (20 °C/min., H₂)

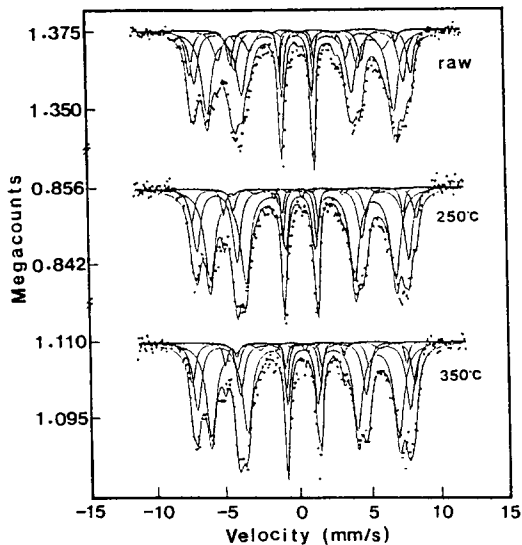


Fig. 7. Mössbauer spectra of substituted Ba-ferrite powders with reduction temperature.

hyperfine fields와 subspectral areas를 Table I에 나타내었다. 치환형 Ba-ferrite는 magneto-plumbite 구조내 5개 자리(4f_v, 4f_{iv}, 2a, 2b, 12k)를 갖고 있지만 5개 patterns 즉, 4f_v, 4f_{iv}+2a, 2b, 12k와 12k'으로 Mössbauer spectra에 fitting 된다. 2a와 4f_{iv} 자리의 hyperfine field는 거의 같아서 2개의 sub-patterns로 분해할 수 없기 때문이며, 12k는 치환이온이 치환됨에 따라 hyperfine field distribution의 증가때문에 2개의 자리, undisturbed 12k와 disturbed 12k'으로 나뉘어지기 때문이다. 환원처리된 치환형 Ba-ferrite의 보자력이 크게 증가하는 환원온도 350 °C까지는 Fig. 2(b)의 XRD 측정결과에서 알 수 있듯이 단일상의 Ba-ferrite만 존재하는 영역이다. 치환형 Ba-ferrite의 보자력은 구조내 5개 자리에 대한 치환이온의 자리 선호도에 의존하여 보자력을 나타내며, 치환이온 중 Co⁺²-Ti⁺⁴계는 2b와 4f_v 자리를, Co⁺²-Sn⁺⁴계는 2b, 4f_v와 12k에 강한 선호도를 나타내 Ba 이온이 존재하는 R-block 내에 주로 치환되는 것으로 알려져 있다. [13, 14] 환원처리시 Ba-ferrite 입자는 산소결핍으로 내부응력이 발생되어 치환이온은 열역학적으로 더 안정한 자리로 이동함으로써 분말의 결정자기이방성은 변화하게 될 것이다. 따라서 350 °C까지 환원처리된 치환형 Ba-ferrite 분말의 Mössbauer를 측정함으로써 치환이온의 자리점유율의 변화를 알아보았다. Mössbauer spectra내 5개 subpatterns의 상대적인 면적은 각 자리에 해당하는 Fe 이온의 수에 비례하게 되므로 환원처리되지 않은 치환형 Ba-ferrite에 비해 그 면적이 감소할수록 그 자리에 있는 치환이온이 증가함을 알 수 있다. 환원처리되지 않은 치환형 Ba-ferrite에 비해 보자력이 크게 증가하는 250 °C와 350 °C에서 환원처리된 분말의 각 자리에 대한 상대적인 면적의 변화는 Table I과 같다. 환원처리된 분말의 4f_v+2a, 2b 및 12k 자리의 면적은 증가하였고 4f_{iv}와 12k' 자리의 면적은 감소되었다. 이는 치환된 치환이온가 환원처리에 의해 4f_v+2a, 2b 및 12k에서 4f_{iv}와 12k'으로 이동하는 것을 의미한다. 2b와 12k에 있는 치환이온의 이동은 본래의 결정자기이방성을 회복한 고보자력상의 생성을 의미하며, 이 고보자력상의 생성은 Fig. 3의 환원온도에 따른 보자력 분포도 측정결과로부터 확인할 수 있었다. 따라서 단일상의 Ba-ferrite만 존재하는 350 °C까지 환원처리된 분말의 보자력이 급격히 증가한 이유는 기보고된 magneto-plumbite 구조내 α-Fe 도입에 따른 strain induced anisotropy와 치환이온인 Co에 의한 Co-Fe 합금의 형성[11]의 기여보다는 치

환이온의 자리이동에 따른 고보자력상 생성의 기여가 더 크게 작용하였기 때문이다.

Table I. Reduction temperature dependence of Mössbauer parameter.

site	raw		250 °C		350 °C	
	H _{hf} (kOe)	area (%)	H _{hf} (kOe)	area (%)	H _{hf} (kOe)	area (%)
4f _v	479.6	15.6	486.7	11.5	482.2	13.1
4f _{iv} +2a	451.2	23.0	457.9	29.8	460.5	27.7
12k	461.1	44.6	398.7	51.5	404.1	50.4
12k'	351.0	13.7	316.7	3.1	308.4	4.3
2b	364.7	3.1	385.1	4.2	389.7	4.6

IV. 결 론

치환형 Ba-ferrite 분말을 수소환원처리시 보자력이 계속 감소하는 순수한 Ba-ferrite와는 다르게 증가된 후 다시 감소하고 있다. 또한 Ba-ferrite 분말의 환원 과정은 환원되는 정도에 따라 3단계로 나뉘어진다. 1단계는 환원온도 30~280 °C까지로 보자력은 증가하고 산화처리시 가역적이었다. 2단계는 환원온도 280~410 °C로 Ba-ferrite 구조는 그대로 유지하지만, 보자력은 더욱 증가하였고 산화처리시 비가역적이었다. 그러나 3단계에서는 Ba-ferrite 구조가 붕괴되어 α-Fe와 소량의 BaFeO_{3-x} 생성으로 보자력은 크게 감소되었고 포화자화값은 130 emu/g으로 크게 증가하였다. 이 때 순수한 Ba-ferrite는 일시에 구조가 붕괴되어 비정질 상태가 되지만 치환형 Ba-ferrite는 부분적인 환원으로 생성되는 α-Fe 양에 따라 포화자화값은 지속적으로 증가하였다. 1과 2단계에서 보자력이 증가하는 현상은 magneto-plumbite 구조내 치환이온들의 2a+4f_v, 2b 및 12k에서 4f_{iv}와 12k'으로 자리이동에 따른 고보자력상의 생성 때문이며, 이 때의 분말의 보자력 분포도는 매우 불균일하게 됨을 알 수 있었다.

감사의 글

Mössbauer 스펙트럼 측정에 적극 협조하여 준 캐나다 Manitoba 대학의 A. H. Morrish 교수와 X. Z. Zhou 박사에게 감사 드립니다.

참고문헌

- [1] T. Fujiwara, IEEE Trans. Magn., **MAG-23**, 3125 (1987).
- [2] H. Auweter, H. Jachow, H. Jakusch, E. Schwab, and R. J. Veitch, IEEE Trans. Magn., **MAG-27**, 4669(1991).
- [3] R. G. Simmons, IEEE Trans. Magn., **MAG-26**, 93(1990).
- [4] Y. Nakamura, J. Mag. Soc. Japan, **17**, 768 (1993).
- [5] H. Yokoyama, T. Ido, M. Isshiki, K. Kurata, and T. Fukaya, IEEE Trans. Magn., **MAG-28**, 2391(1992).
- [6] T. Miyosh, and M. Fujiyama, U. S. Patent No. 4643941 (1987).
- [7] J. G. Zhu, and D. Speliotis, J. Mag. Soc. Japan, **18**, 111(1994).
- [8] E. Ogawa, and O. Kubo, J. Mag. Soc. Japan, **15**, 681(1991).
- [9] T. Fugimoto, T. Kimura, K. Ohdan, and K. Haneda, J. Mag. Soc. Japan, **14**, 81(1990).
- [10] H. Sadamura, N. Sugita, M. Maekawa, and N. Nagai, J. Appl. Phys., **7(10)**, 5559(1994).
- [11] S. Kitahata, and M. Kishimoto, IEEE Trans. Magn., **MAG-30**, 4017(1994).
- [12] Y. K. Hong, H. S. Jung, H. Y. Joo, and B. J. Jung, Korea Patent # 99986(1996).
- [13] Y. K. Hong, A. H. Morrish, X. Z. Zhou, and Z. W. Li, IEEE Trans. Magn., **MAG-27**, 4654(1991).
- [14] X. Z. Zhou, A. H. Morrish, Z. Yang, and H. X. Zeng, J. Appl. Phys., **75(10)**, 5556(1994).
- [15] Y. K. Hong, H. S. Jung, and S. J. Park, J. of Korean Mag. Soc., **5(3)**, 216(1995).
- [16] Y. K. Hong, H. S. Jung, and S. J. Park, J. of Korean Mag. Soc., **5(4)**, 275(1995).

The Effect of Hydrogen Reduction Treatment on Properties of Ba-ferrite

Y. K. Hong*, H. S. Jung, and H. J. Kim

* *Magnetic and Electronic Materials Research Laboratory,
Department of Metallurgical and Mining Engineering,
University of Idaho, Moscow, ID 83844-3024, U. S. A.
Research Center, Oriental Chemical Industries, 587-102,
Hakik-Dong, Nam-Ku, Incheon, Korea*

(Received 6 December 1996, in final form 10 February 1997)

Physical and magnetic behaviors of reduced Co-Zn-Ti-Sn substituted Ba-ferrite particles with hydrogen are different from those of reduced-pure Ba-ferrite particles. The coercivity of substituted Ba-ferrite particles shows a peaking effect with the reduction temperature ranging from 250 to 520 °C, while the coercivity of pure Ba-ferrite decreases monotonically. The reduction process of substituted Ba-ferrite has been found to be divided into three steps. At the first and second steps, the magneto-plumbite structure maintained. When the reduced-substituted Ba-ferrite particles are reoxidized, the coercivity is reversible at the first step but irreversible at the second step. During the third step of reduction process above 410 °C, the magneto-plumbite structure was collapsed with formation of α -Fe and BaFeO_{3-x} phases and consequently the coercivity distribution is broaden and the coercivity irreversible. The coercivity and saturation magnetization decreases and increases up to 130 emu/g respectively. In this study, it is found that the substituted elements prevent the magneto-plumbite structure from collapse during the reduction process and furthermore migrate from the magnetic sites of 2a+4f_N, 2b, and 12k to 4f_V and 12k'. An increase in the coercivity before the collapse of magneto-plumbite structure is attributed to the migration of cations in hexagonal Ba-ferrite structure.