

용융염법으로 제조된 Ferroxlana 자기적 특성

Magnetic Properties of Ferroxlana Prepared by Flux Method

김근수^{1,a}, 박효열², 김태옥¹

(Geun-Soo Kim^{1,a}, Hoy-Yul Park², and Tae-Ok Kim¹)

Abstract

In this experiment, flux method was applied for preparing ferroxlana at low temperature. The common salt was used as a flux. The mole ratio of flux to Zn₂Y was varied with 0, 6.5, 13, 26 and 52 in dry ball-mixing. Zn₂Y was obtained after heat treatment of the mixed powder. Crystallization, particle morphology and magnetic properties of the prepared powder were investigated using XRD, VSM and SEM. The ferroxlana powder of 2~4 μm was obtained with the mole ratio 26 by heat-treating at the temperature of 1100°C. The coercivity(H_c) and saturation magnetization(M_s) of the ferroxlana were 282Oe and 64.5emu/g, respectively.

Key Words : Flux, Ferroxlana, Magnetic properties, Electromagnetic absorber, Zn₂Y

1. 서 론

현재 무선 통신에 의한 정보 교환이 기하급수적으로 증가함에 따라 사용 주파수도 매우 다양화되고 있다. 특히 사용 주파수가 수십 GHz까지 높아짐에 따라 마이크로웨이브용 페라이트로서 널리 사용되어 왔던 스피넬계 페라이트가 큰 결정자기 이방성을 가진 육방정 페라이트로 전환되고 있는 실정이다. 또한 최근의 전자 및 통신공업의 급속한 발달은 새로운 전자재료의 개발에 기인하며, 이들 전자재료 중에서도 산화물 자성체의 중요성이 더 커지는 경향이다. 이러한 통신기기에서 자성체 세라믹재료를 주로 사용하는 부품으로는 칩 인덕터와 적층 LC 칩 필터, 적층 칩 IFT, 페라이트 비드 및 코어, 그리고 EMI 필터 및 페라이트 전파흡수체 등이 있다. 특히 성능면에서 소형화, 경량화 되

면서 고기능의 재료를 목표로 하고 있는데, 이를 위해서는 재료의 고밀도화, 고정밀화, 고특성화가 필요하다. 높은 주파수에서 널리 사용되는 스피넬계 페라이트는 Snoek 한계[1]에 의해 자성재료로서의 응용이 점점 어려워짐에 따라 높은 주파수에서도 자기적 특성을 가지는 재료의 개발이 요구되고 있다.

전파흡수체는 1930년 중반에 네덜란드의 N. V. Machinerieer[2]가 2GHz 영역에서 사용 가능한 quarter-wave resonant형의 흡수체를 개발한 이후 현재까지 새로운 흡수체의 개발 및 특성향상을 위한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 이들 각종 산화물 자성체 중에서도 고주파 영역에서 그 용도가 기대되는 육방정 페라이트는 BaO-McO-Fe₂O₃ (Mc:2가 금속이온)의 3성분계에서 생성되는 자성체로서, 여기에는 대표적으로 M형(BaFe₁₂O₁₉), W형(BaMe₂Fe₁₆O₂₇), U형(Ba₄Me₂Fe₃₆O₆₀), X형(Ba₂Me₂Fe₂₈O₄₆), Y형(Ba₂Me₂Fe₁₂O₂₂) 및 Z형(Ba₂Me₂Fe₂₄O₄₁) 등이 있으며[3], 이외에도 9 종류가 더 발견되었다는 보고가 있다[4]. 이들 중에서 Y형을 제외한 M, W, U, X, Z형 등의 육방정계 페라이트는 일반적으로 c축[001]을 자화 용이축으로 하는 일축

1. 부산대학교 재료공학부
(부산시 금정구 장전동 산 30)
2. 한국전기연구원 신소재응용연구그룹
a. Corresponding Author : jasmin7820@hanmail.net
접수일자 : 2003. 10. 21
1차 심사 : 2003. 11. 18
심사완료 : 2004. 1. 26

이방성 결정자기 구조를 가지고 있으나, Y형 페라이트는 c 면의 자화 용이성에 의하여 자연공명 주파수가 매우 높아져 GHz대 고주파 영역에서의 자기적 응용이 가능하다. Ferroplana Me_2Y 의 제조에 관해서는 $NaFeO_2$ 또는 $2BaO \cdot B_2O_3$ flux의 용융물을 서서히 냉각시켜 Zn_2Y 의 단결정을 얻거나 [5], flux 용융물로부터 결정 종자를 인상 시켜서 Zn_2Y 단결정을 제조하며 [6-8], 또한 다결정체 제조에 관한 연구보고도 있다 [9-10].

본 연구에서는 flux법을 이용하여 육방정 페라이트인 Zn_2Y 분말을 제조하였으며 그 분말의 물리화학적 성질과 자기적 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

분말제조에 대한 전반적인 실험과정은 그림 1에 나타나 있으며, 출발원료는 $BaCO_3$ (TODA사), ZnO (한일아연회사), Fe_2O_3 (KATAYAMA사), $NaCl$ (한주소금)을 사용하였으며, $BaCO_3$, ZnO , Fe_2O_3 의 시료량은 고정하고 $NaCl$ 의 몰비(R=6.5, 13, 26, 52)만 변화를 시켰다.

이렇게 미리 건조된 각각의 시료를 칭량한 후, 건식으로 볼밀을 사용하여 혼합하였다. 혼합된 분

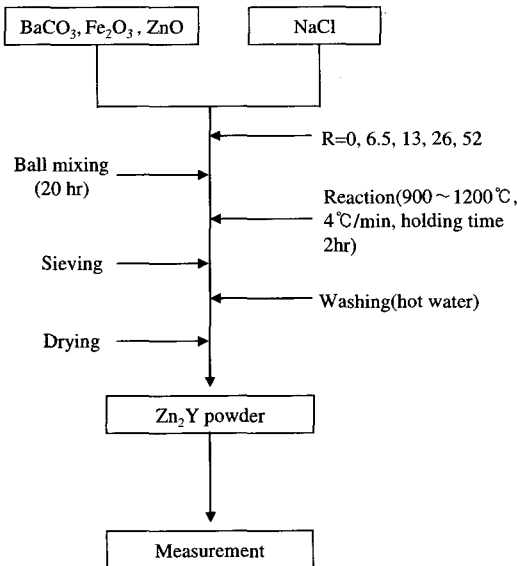


그림 1. 용융염법에 의한 Zn_2Y 입자 제조 공정도.
Fig. 1. Flow chart for preparing Zn_2Y powder.

말은 알루미늄나 도가니에서 $900 \sim 1200^\circ C$ 까지 $100^\circ C$ 간격으로 반응시켰다. 열처리의 승온 및 감온 속도는 $4^\circ C/min$, 반응시간은 2시간으로 고정하였다. 반응시킨 분말은 Cl^- 가 검출되지 않을 때까지 뜨거운 증류수로 충분히 수세한 후 여과해서 $105^\circ C$ 의 전기 건조로에서 24hr 건조시켰다. 이때 Cl^- 를 검출하기 위해서 $AgNO_3$ 를 사용하였다. 열처리된 분말의 결정상을 분석하기 위해 $Cu-K\alpha$ 선을 사용한 X-선 회절기(Rigaku D/MAX-11A, Japan)를 사용하였으며, 시료들의 입자형상 관찰을 위하여 SEM(Hitachi S-5200)을 사용하였다. 자기적 특성을 측정하기 위해 VSM(7300 VSM, Lake Shore)으로 5kOe를 가해 포화자화(saturation magnetization) 및 보자력(coercivity)을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

용융염 합성법은 용융염 내에서 각 성분이 용해한 후 과포화 상태에 의해 액상으로부터 재석출되어 생성물을 형성하는 과정을 거친다. 즉, 구성 화합물간의 반응이 용융염을 매개체로 하는 반응으로 각 성분간의 확산거리가 짧고 물질이동이 빨라 비교적 저온에서 빠르게 반응이 일어난다고 보고되어 있다 [11].

먼저 용융염법에 의한 분말의 제조에 앞서 일반적인 고상반응법에 의한 분말 제조로 시작하였다. 고상반응시 열처리 온도에 따른 분말의 X-선 회절 패턴을 그림 2에 나타내었다.

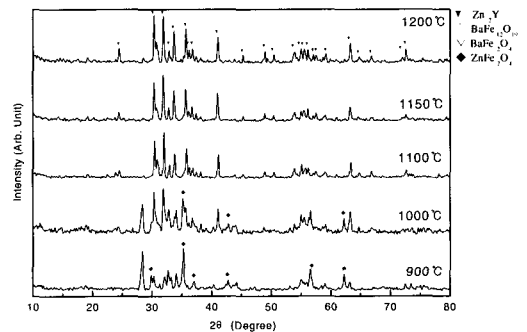


그림 2. 열처리 온도에 따른 XRD 패턴.
(유지시간:2hr)

Fig. 2. XRD pattern of powder prepared at various reaction temperatures(holding time:2hr).

1000℃에서 ZnFe₂O₄, BaFe₂O₄와 BaFe₁₂O₁₉가 함께 공존하고 있으나 1100℃부터는 결정성이 뚜렷한 Zn₂Y의 주 피크(main peak)만 있음을 볼 수 있다. 이것은 불안정한 Y상이 결정화되기 전 스피넬상이 먼저 결정화된다는 것을 증명하고 있다. 또한 합성된 분말의 형상을 SEM 사진으로 그림 3에 나타내었다.

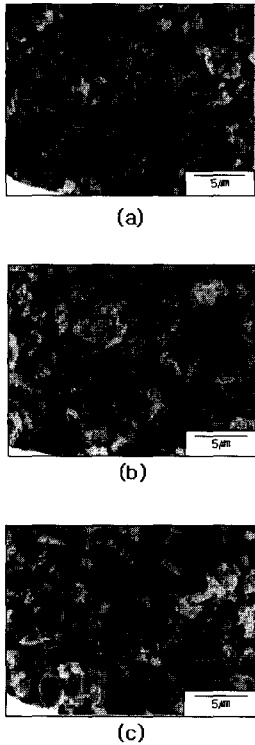


그림 3. 열처리된 Zn₂Y 입자의 SEM사진.
 Fig. 3. Morphologies of Zn₂Y particles
 (a) 1100℃, (b) 1150℃ and (c) 1200℃.

본 실험에서는 NaCl을 사용하여 Zn₂Y 분말을 합성하였다. 이는 비교적 낮은 온도에서 액상을 형성하는 NaCl을 사용함으로써 목적으로 하는 생성물의 반응온도를 낮추고 동시에 원하는 육각판상의 입자들을 결정화시킬 수 있을 것으로 판단했기 때문이다. NaCl의 양에 따라 여러 온도에서 반응시킨 결과 모두 900℃의 낮은 온도에서 Zn₂Y 상을 관찰할 수 있었다. 우선적으로 출발물질(BaCO₃, ZnO, Fe₂O₃)과 NaCl의 몰비율 1 : 6.5로 고정시키고 900℃, 1000℃ 및 1100℃에서 반응시킨 X-선 회절 패턴을 그림 4에 나타내었다.

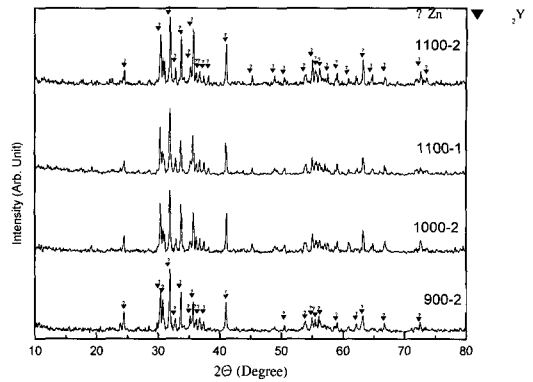


그림 4. 열처리 된 입자의 XRD 패턴
 (유지시간:1, 2hr, mole ratio=6.5).
 Fig. 4. XRD pattern of heat-treated powder
 (holding time:1 and 2hr, mole ratio=6.5).

1100℃까지 어떠한 반응도 일어나지 않았고 Zn₂Y상이 그대로 존재하였다. 이는 용융염 속에서의 화합물들간의 빠른 확산속도와 짧은 반응시간에 기인하는 것으로 판단된다. 그림 5에 생성물의 자기적 특성을 나타내었다.

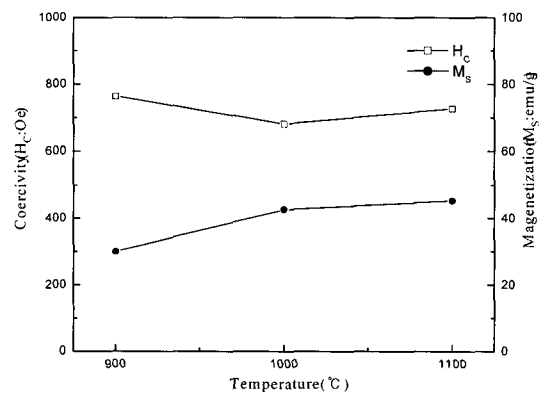


그림 5. 열처리된 생성물의 자기적 성질.
 Fig. 5. Magnetic properties of reacted products
 (mole ratio=6.5).

보자력값은 약간의 감소하는 경향을 보이기는 하나 큰 변화는 보이지 않았다. 이는 X-선 회절 결과에서 보는 것과 같이 이미 Zn₂Y 상이 생성이 된 것에 기인한다고 여겨지며, 포화자화값은 계속적인 상의 생성으로 인하여 증가하는 것으로 여겨

진다. 출발물질과 NaCl의 몰비를 1 : 13으로 증가시켜 실험을 한 X-선 회절 패턴의 결과를 그림 6에 나타내었다.

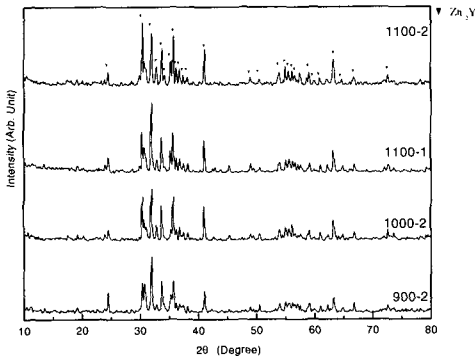


그림 6. 열처리된 입자의 XRD 패턴 (유지시간:1, 2hr, mole ratio=13).

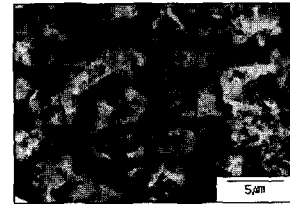
Fig. 6. XRD pattern of heat-treated powder (holding time:1 and 2hr, mole ratio=13).

몰비가 증가하였지만 결정상은 아무런 변화가 없었으며, 또한 900°C의 열처리 온도에서 이미 Zn₂Y상이 형성됨을 알 수 있었다.

반응온도가 900°C에서 1000°C가 되면서 뚜렷한 육각판상의 입자들을 그림 7의 SEM 사진으로 확인할 수가 있다. 반응온도가 1100°C가 되면서 조금 더 뚜렷한 판상의 입자들이 확인되었으며 평균입자들의 크기 또한 증가하였다. 이것은 소결온도의 상승으로 인한 입자성장으로 여겨진다.

그림 8에 생성물의 자기적 특성을 나타내었다. 보자력값은 열처리 온도의 증가에 따라 조금씩 증가하는 경향을 보였다. 이는 육각판상 입자의 이방성(aspect ratio)으로 설명이 가능하다. T. Ido[12]는 이방성이 증가하면 보자력이 증가한다고 보고하였다. 즉 반응온도가 증가할수록 입자성장에 의한 이방성이 증가함으로 보자력이 증가된 것으로 여겨진다. 포화자화값은 증가하였다가 다시 초기값과 같아지는 경향을 보였다. 이것은 용융염 안에서 Zn₂Y의 결정이 이미 이루어진 후의 결과이다.

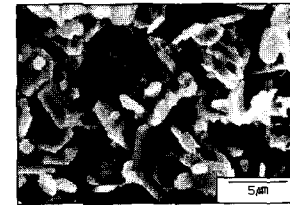
출발 물질과 NaCl의 양을 증가시켜 1 : 26으로 하여 실험을 행한 결과 그림 9의 X-선 회절 패턴에서 보는 것과 같이 900°C의 낮은 온도에서 이미 Zn₂Y의 결정상이 확인되었다. 1200°C까지 열처리를 하였지만 다른 2차 상변화는 발견할 수 없었다.



(a)



(b)



(c)

그림 7. 열처리된 Zn₂Y 입자의 SEM 사진.

Fig. 7. Morphologies of Zn₂Y particles (a)900°C, (b)1000°C and (c)1100°C in NaCl (mole ratio=13).

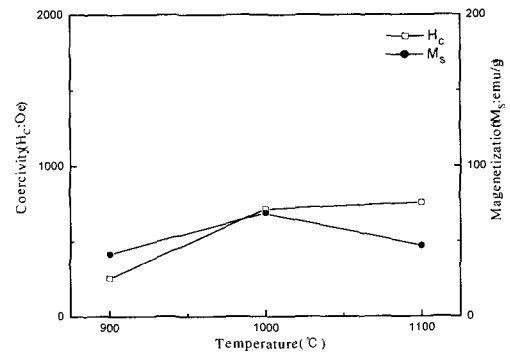


그림 8. 여러 온도에서 열처리된 생성물의 자기적 성질(mole ratio=13).

Fig. 8. Magnetic properties of reacted products obtained at various temperatures(mole ratio=13).

평균 입자 크기 또한 4 μm 이하였다.

두 물질의 물비를 1 : 52까지 증가시켜 1100 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 열처리를 행한 결과 그림 12의 X-선 회절패턴에서 보는 바와 같이 Zn_2Y 의 결정상이 확인되었지만 그림 13의 SEM 사진으로 관찰한 결과 입자 성장에 있어서 매우 불균일한 크기를 보여주었다.

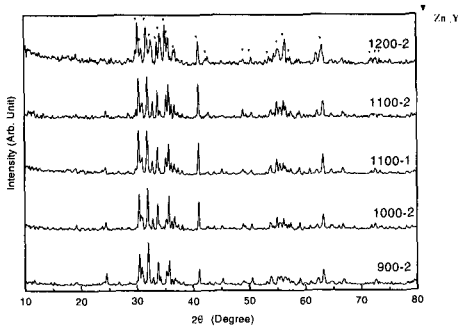


그림 9. 여러 온도에서 열처리 된 입자의 XRD 패턴(유지시간: 1, 2hr, mole ratio=26).

Fig. 9. XRD patterns of heat-treated powder (holding time : 1 and 2hr, mole ratio=26).

그림 10에서는 이 실험에서 얻어진 생성물의 자기적 특성 결과를 보여준다.

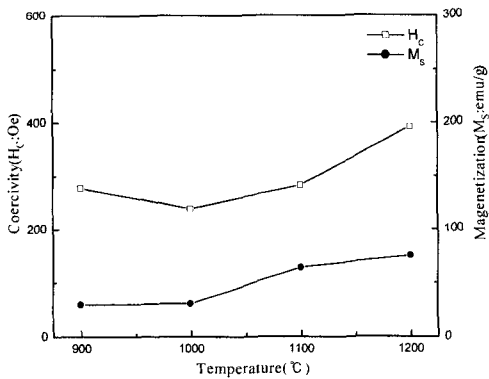


그림 10. 여러 온도에서 열처리된 생성물의 자기적 성질(mole ratio=26).

Fig. 10. Magnetic properties of reacted products at various temperatures (mole ratio=26).

열처리 온도가 상승함에 따라서 보자력값은 큰 변화를 보이지 않았으나 포화자화값은 증가하는 경향을 보였다.

그림 11에 나타난 SEM 사진에 의하면, 판상 입자들의 생성으로 인하여 포화자화값이 증가한 것으로 판단되며, 더 이상의 포화자화값의 변화는 없었다. 열처리 온도가 1200 $^{\circ}\text{C}$ 가 되면서 입자가 서서히 성장을 시작하는 것으로 보였다. 전형적인 연성 페라이트(soft ferrite)의 자기적 특성을 보였으며

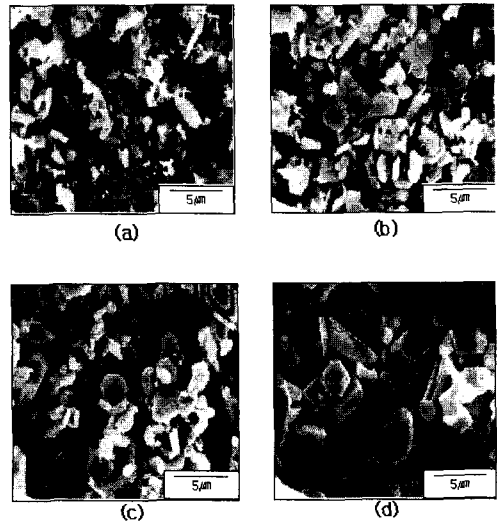


그림 11. 여러 온도에서 열처리된 Zn_2Y 입자의 SEM 사진(mole ratio=26).

Fig. 11. Morphologies of Zn_2Y particles heat-treated at (a)900 $^{\circ}\text{C}$, (b)1000 $^{\circ}\text{C}$, (c)1100 $^{\circ}\text{C}$ and (d) 1200 $^{\circ}\text{C}$ in NaCl(mole ratio=26).

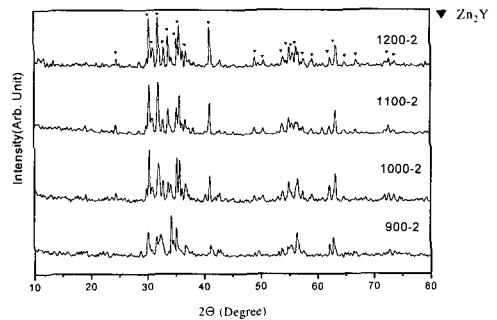


그림 12. 여러 온도에서 열처리 된 입자의 XRD 패턴(유지시간:2시간, mole ratio=52).

Fig. 12. XRD pattern of powder heat-treated at various temperatures (holding time : 2hr, mole ratio=52).

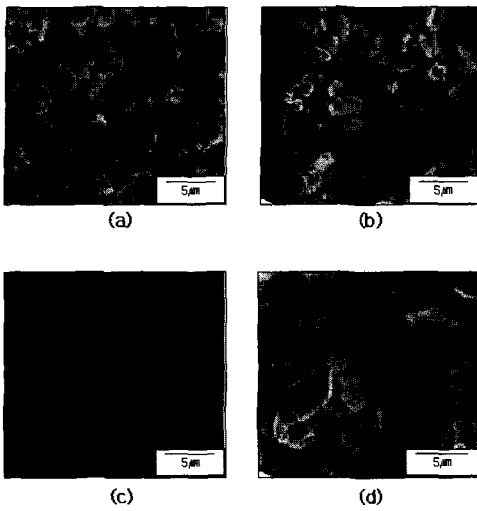


그림 13. 여러 온도에서 열처리된 Zn_2Y 입자의 SEM 사진(mole ratio=52).

Fig. 13. Morphologies of Zn_2Y particles heat-treated at (a)900°C, (b)1000°C, (c)1100°C and (d)1200°C in NaCl(mole ratio=52).

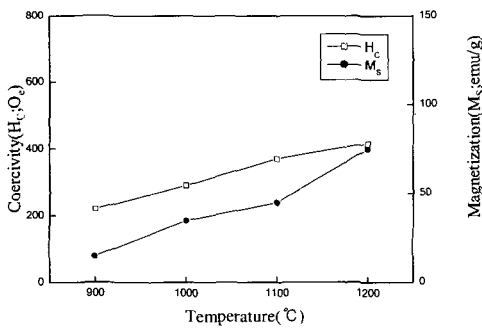


그림 14. 여러 온도에서 열처리된 생성물의 자기적 성질(mole ratio=52).

Fig. 14. Magnetic properties of reacted products obtained at various temperatures(mole ratio=52).

이것은 NaCl의 증가로 물질 이동성에 따라 반응 속도가 증가하였기 때문이라 생각된다. 이것은 열처리 온도가 1100°C에서 1200°C로 되면서 입성장의 속도는 더욱더 가속화되어 평균 입자크기 또한 증가한 것으로 볼 수 있다. 그림 14에 열처리에 따라 얻어진 분말의 자기적 특성을 나타내었다. 보자력값은 변화가 없었으나 포화자화값은 증가를 보였다.

4. 결론

본 연구에서는 GHz 대역 전파흡수체로 사용되는 Zn_2Y 분말을 용융염법으로 합성하고 그 자기적 특성을 고찰한 결과 가장 안정적이고 효율적인 합성 조건들을 확인하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 일반적인 고상반응법에 의해 제조된 Zn_2Y 분말은 열처리 온도가 1100°C 이상에서 합성이 가능 하였으며, 생성물의 입자크기는 대부분 불균일하였다.
2. 용융염법으로 합성한 Zn_2Y 분말은 열처리 온도가 900°C에서부터 합성이 가능하였다. 평균입자들의 크기는 4 µm이하였고, 자기적인 특성은 NaCl의 양이 증가함에 따라 보자력 또한 함께 증가하는 경향을 보였다.
3. 가장 균일한 입자크기를 보이는 분말의 합성조건은 출발물질과 NaCl의 몰비가 1 : 26이고, 열처리의 승온 및 감온 속도가 4°C/min이며 1100°C에서 2hr 유지하여 합성되었다. 이 생성물의 평균입자의 크기는 3µm이며, 보자력값은 282Oe이고 포화자화값은 64.5 emu/g이다.

감사의 글

본 연구는 부산대학교 교내 학술연구조성비의 지원에 의하여 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] J. L. Snoeck, "Dispersion and absorption in magnetic ferrites at frequencies above one megacycle", J. Appl. Phys., Vol. 14, p. 207, 1948.
- [2] William H. and Emerson, "Electromagnetic wave absorbers and anechoic chamber through the years", IEEE Trans. Ant. Propa., AP, Vol. 4, p. 484, 1973.
- [3] J. Smit and H. P. Wijn, "Ferrites", Philips Tech. Library, Eindhoven—the Netherlands, p. 177, 1959.
- [4] D. Epstein, J. A. Kohn and D. W. Eckart, "Permanent magnets and super-conductors, new-substituted hexagonal ferrite", J. Appl. Phys., Vol. 36, p. 1171, 1965.

- [5] R. O. Savage and A. Tauer, "Growth and properties of single crystals of hexagonal ferrite", J. Amer. Cer. Soc., Vol. 47, p. 13, 1964.
- [6] T. R. Aucoin, R. O. Savage, and A. Tauber, "Growth of hexagonal crystals by a modified pulling techniques", J. Appl. Phys., Vol. 37, p. 2908, 1966.
- [7] 條山誠二, "Zn₂Y 단결정의 육성과 자기특성", 日本 武藏野 전기통신 연구소 연구 실용화 보고, Vol. 21, p. 2071, 1972.
- [8] W. Tolkdorf, "Herstellung hexagonaler ferrit einkristalle mit Y-Struktur aus schmelzflüssiger Lösung", J. Crystal Growth., Vol. 18, p. 57, 1973.
- [9] G. H. Jonker, H. P. Wijn, and P. B. Braun, "Ferroxplana hexagonal ferromagnetic iron oxide compounds for very high frequencies", Philips Tech. Rev., Vol. 18, p. 145, 1956.
- [10] A. L. Stuijts and H. P. Wijn, "Crystal oriented ferroxplana", Philips Tech. Rev., Vol. 19, p. 209, 1958.
- [11] R. H. Arendt, J. H. Rosolowski, and J. W. Szymaszek, "Lead zirconate titanate ceramics from molten salt solvent synthesized powders", Mat. Res., Bull., Vol. 14, p. 703, 1979.
- [12] T. Ido, O. Kubo, H. Yokoyama, "Coercivity for Ba-ferrite superfine particles", IEEE. Trans. Mag., MAG-22, No. 5, p. 704, 1986.