Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers. Vol.11, No.10, pp.931-939, 1998.

저온 분무 열분해법으로 제조된 Sr-ferrite의 자기특성

Magnetic Properties of Sr-ferrite Powders via Modified Low Temperature Co-spray Roasting Process

김효준*, 조태식**, 남효덕***, 양충진****
(Hyo Jun Kim, Tae Sik Cho, Hyo Duk Nam, Choong Jin Yang)

Abstract

Preparation of the hexagonal Sr-ferrite powders with high performance by co-spraying precusor of the $FeCl_2$ + $SrCO_3$ at a low temperature was proved as a cost-effective method. The co-spray roasting was carried out in the temperature range of 300~700 ℃ after $SrCO_3$ powders were mixed into $12FeCl_2 \cdot 4H_2O$ liquor. By this low temperature roasting method fine particles of multi-phased Fe_2O_3 + $SrCO_3$ were formulated. Powders calcined at 1050 ℃ for 1 hour show the best magnetic property of M_s=69.96 emu/g, M_r=36.98 emu/g, and ${}_iH_c$=4031 Oe. This calcining temperature is lower than that of the conventional dry method by 100 ℃.

Kew Words(중요용어) : $SrFe_{12}O_{19}$(스트론튬 페라이트), Low temperature co-spray roasting (저온 분무열분해), Hard ferrite(경자성체), Magnetic powders(자성분말)

1. 서 론

경자성 페라이트(hard magnetic ferrite) 제조방법으로는 크게 건식법(convential dry method), 공침법(co-precipitation) 및 분무열분해법(spray roasting) 등이 있다. 건식법은 산화철(α-Fe_2O_3, hematite)과 $BaCO_3$ 또는 $SrCO_3$를 혼합하여 ferrite 반응을 시키는 일반적인 방법으로서, 원료분말의 균질혼합이 어렵고 고특성의 분말을 얻기가 까다롭다. 공침법은, 예를 들어 염화제일철($FeCl_2$)과 $SrCl_2$ 또는 $BaCl_2$를 이온상태로 반응시킨 후 산화, 건조하여 α-Fe_2O_3 + $SrCO_3$(또는 $BaCO_3$)의 혼합체를 ferrite화 반응을 시키는 방법으로, 원자단위의 혼합도와 침전물 입자의 미세화로 자기특성이 우수하고 ferrite화 반응온도를 200~300 ℃ 감소시킬 수 있는 반면에, 제조비용이 비싸고 대량생산이 어려운 단점이 있다.

국내에서는 자성ferrite의 원료로 사용되는 산화철의 제조에는 포항제철, 동국제강 또는 연합철강 등의 냉연제품을 산세(pickling)하는 공정에서 부산물로 발생하는 산세폐액($FeCl_2$)을 분무하여 산화철을 제조하는 방법[1]이 있다. 분무열분해법은 이 염산폐액에 자성ferrite를 구성하는 주성분(Mn, Zn, Ni 등)의 금속염을 액상으로 혼합한 후 1000~1200 ℃에서 고온 분무열분해시켜 직접 연자성 페라이트(soft ferrite)분말 반응을 시키는 제조방법이다. 이 분무열분해법은 특성과 제조공정의 단축이 가능하여 고품질 연자성 ferrite의 생산에 주로 이용되고 있다[2,3]. 그러나 혼합한 금속염들의 열분해 온도와 평형증기압이 각기 달라 1000 ℃ 이상의 고온에서 열분해될 때 주성분의 증발과 미분해물의 잔존이 문제가 되곤 한다. 더구나 상기의 열분해법은 연자성 페라이트(soft ferrite) 제조에 국한되고 경자성 페라이트(hard ferrite)의 제조에는 경제성이 맞지 않아 실용

* : 영남대학교 대학원 전자공학과
E-mail : muscle@hanmail.net
** : 포항공과 대학교 재료공학과
*** : 영남대학교 전기전자공학부
(경북 경산시 대동 214-1, Fax : 053-813-8230)
**** : 포항산업과학기술연구원 금속재료팀
E-mail : cjyang@risnet.rist.re.kr
1998년 7월 22일 접수, 1998년 9월 1일 심사완료
<'98 춘계학술회의에서 우수논문으로 추천됨>

연구가 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 저온 분무열분해(low temperature co-spray roasting, LCSR)를 이용하여 경자성 재료인 Sr-ferrite 분말의 제조공정 단축과 주성분의 원료인 Fe_2O_3와 $SrCO_3$ 의 혼합체 분말을 제조하였다. 즉, $FeCl_2$ 수용액에 $SrCO_3$ 고상분말을 현탁액으로 만들고 400~700 ℃의 저온영역에서 분무열분해 시켜, α-Fe_2O_3/$SrCO_3$ 혼합체의 분말을 성형한 후 900~1200 ℃ 영역에서 ferrite화 반응을 완성하는 방법에 관하여 연구하였다.

2. 실험방법

각 단계별 제 특성을 저온열분해법과 비교하기 위해 통상적인 건식법을 병행하였으며, 그림 1에 건식법과 LCSR의 공정도를 보여준다. 건식법에서는

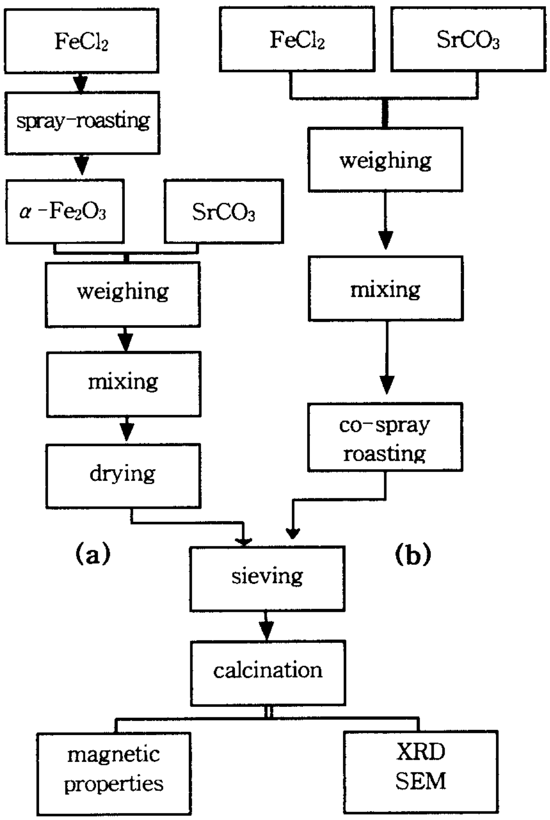

그림.1. 스트론튬 페라이트분말의 제조공정.
(a) 건식법 (b) 저온분무열분해법

Fig.1. Schematic flow indicating the production method of Sr-ferrite powders.
(a) conventional method (b) LCSR

입도 0.4~0.8 μm의 α-Fe_2O_3와 평균입도 0.1 μm 입도의 시약급 $SrCO_3$ 분말(99.9%, Shinyo사)을 사용하였다. 상기 원료분말을 Fe_2O_3 : $SrCO_3$ = 6 : 1의 mole 비로 평량하여 증류수와 함께 43wt.%의 원료농도로 만들고, 비이커를 사용하여 내용물을 600 rpm으로 1시간 교반하여 균질하게 혼합처리를 하였다. 혼합된 현탁액을 150℃에서 건조하면서 밀도차에 의한 상분리가 일어나지 않도록 1~4 시간 계속 교반을 하여 충분히 수분을 제거하였다.

LCSR에서는 Fe 원천으로 시약급 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$를 증류수에 용해하여 3.4 mol 농도의 $FeCl_2$ 수용액을 만든 후 $SrO \cdot nFeCl_2$(n=12.0)이 되도록 시약급 $SrCO_3$를 첨가하고 교반기로 30분 이상 혼합한 것을 출발원료로 하였다. 충분히 교반된 수용액은 300~700 ℃ 범위에서 분무배소를 실시하였으며 원하는 온도부위에서 낙하된 분말을 수거하여 분석을 실시하였으며, 이때 사용한 공기의 분무압은 4 kg/cm^{2}였다(그림 2 참조). 하소반응(calcination)의 전처리로써 건조된 분말을 60 mesh로 체질하여 입자끼리의 엉김을 방지하면서 균일한 입도를 유지하도록 하였고, 하소용 시료분말은 알루미나 도가니를 사용하여 box형 로에서 7℃/min 으로 승온하면서 900~1250 ℃ 구간에서 실시하였으며, 지정된 온도에서 1시간 유지한 후 10 ℃/min으로 상온까지 냉각하였다.

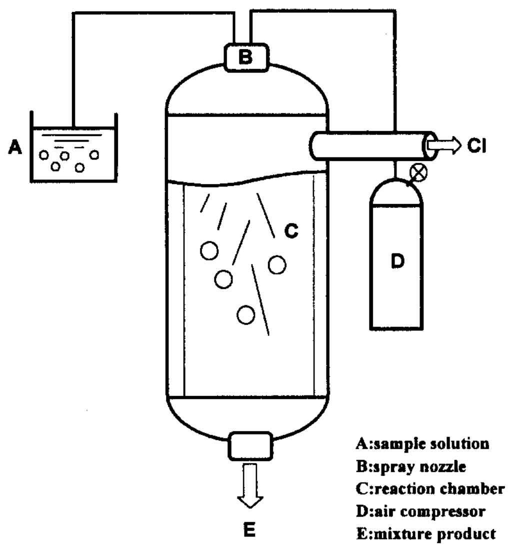

그림. 2. LCSR용 분무장치와 분무로의 구조도.

Fig. 2. Schematic drawing of spray unit and furnace for LCSR.

모든 자성산화철의 조성분석은 유도쌍플라즈마(Baird ICP AES, PS-4)를 사용하였으며, 자성산화철의 열적거동을 확인하는데는 TG-DTA를 사용하였고, 각 분말의 입도측정을 위해 비표면적 측정법(BET, Micromagnetics ASAP 2000)를 사용하여 200 ℃에서 24시간 진공을 유지하며 액체질소 온도에서 질소가스를 흡착시켜 비표면적을 구하였다. 상분석은 분말을 glass holder에 부착시켜 X-ray 회절분석으로 실시하였으며 하소분말의 입자성형상태를 확인하기 위해 전자현미경(SEM, TEM)을 사용하였고, 자기특성은 진동시료자력계(Vibrating sample magnetometer, Toei사)를 사용하여 인가자장 16 kOe 하에서 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. $FeCl_2/SrCO_3$ 혼합용액의 저온분무열분해

본 연구에서 사용한 염화제일철($FeCl_2 \cdot 4H_2O$)의 열적거동을 확인하기 위해 상온~1000 ℃ 구간에서 TG-DTA를 사용하여 그림 3과 같이 열분석을 실시하였다. 상온에서 220 ℃까지 결정수의 증발과 관계되는 흡열peak와 질량감소가 있으며, 370 ℃ 전후로 산화반응과 관련된 발열peak가 나타나고 Cl의 탈염으로 인한 급격한 무게감소를 보이고 있다. $SrCO_3$는 약 750 ℃에서 SrO와 CO_2로 열분해 하면서 산화철과 반응하므로 750 ℃ 이하에서는 비교적 열적안정성을 보인다. 그러나 550 ℃에서 열분해가 시작되고[4], 650 ℃ 부근에서 SrO와 α-Fe_2O_3가 반응한다는 보고가 있어[5], 저온분무열분해를 통하여 균일하게 혼합된 α-$Fe_2O_3/SrCO_3$ 분말혼합체를 생성하기 위해서는 370~750 ℃의 온도구간에서 산화열분해반응이 필요함을 알 수 있다.

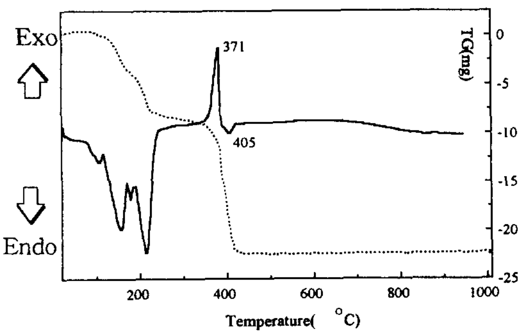

그림.3. LCSR의 원료분말인 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$의 TG-DTA.
Fig.3. TG-DTA of $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ as raw material for the LCSR.

3.4 mol 농도의 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 수용액에 $SrCO_3$를 Fe 이온과 Sr 이온의 비가 n:1 이 되도록 분산혼합하여, 산소농도가 충분한 상태에서 700 ℃ 이하에서 분무열분해 할 때 화학반응식은 :

$$nFeCl_2 + nH_2O + SrCO_3 + n/4\ O_2 \rightarrow n/2\ Fe_2O_3 + SrCO_3 + 2nHCl \qquad (1)$$

이 된다. 만약 산소의 농도가 불충분하면 Fe_3O_4가 부분적으로 생성되고 산화반응이 좋은 조건에서 α-Fe_2O_3의 생성이 용이하다. 또한 본 연구에서와 같이 $FeCl_2/SrCO_3$ 혼합용액을 분무열분해 하므로 적절한 산소분위기, 온도 및 분무조건이 만족할 때에 Fe_2O_3, $SrCO_3$ 및 Fe_3O_4 의 구성비가 이상적으로 이루어지므로 실험적으로 확립함이 중요하다.

$FeCl_2 \cdot 4H_2O$ + $SrCO_3$ 혼합용액을 300~700 ℃까지 분무열분해하여 제조된 혼합분말의 X-ray 회절패턴을 그림 4에 보인다. 분무열분해 온도가 300 ℃일 경우(e), $FeCl_2 \cdot 2H_2O$와 $SrCO_3$의 peak가 확인되며, 400 ℃ 인 경우(d) $FeCl_2 \cdot 2H_2O$의 peak가 300 ℃에 비해 상대강도가 약해지며 α-Fe_2O_3의 peak가 나타나기 시작하고 $SrCO_3$의 peak도 확인된다. 500 ℃ 이상 온도에서는 α-Fe_2O_3와 $SrCO_3$가 주된 상임을 알 수 있으며, 600 ℃(b), 700 ℃(a)로 온도가

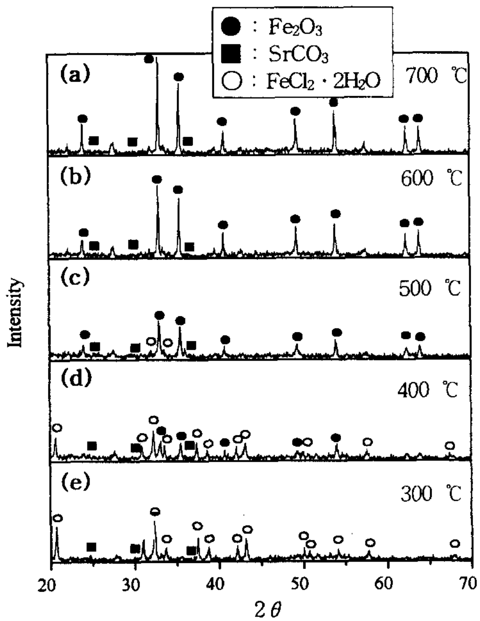

그림.4. 분무열분해 온도에 따른 LCSR 분말의 XRD
Fig.4. X-ray diffraction patterns of LCSR powders at various temperature.

높아짐에 따라 상대강도는 증가하여 잔존 $FeCl_2$의 존재는 확인되지 않고 있다. 따라서 경제적인 면을 고려할 때 500 ℃에서 분무열분해를 실시하는 것이 합리적임을 알 수 있고, 이는 통상적인 분무열분해에 비해 400~500 ℃가 낮은 온도이다.

이러한 결론은 그림 5와 같이 $FeCl_2$의 온도에 따른 산화율을 분석하여 Cl의 감량을 측정함으로써 더욱 확실해 진다. 즉, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$를 배소온도와 동일한 구역에서 산화시키면서 Fe^{+3}의 생성량을 확인하여 $FeCl_2 \rightarrow Fe_2O_3$의 변환을 확인한 실험이다. X-ray 회절분석에서와 같이 500 ℃ 이상에서는 거의 Fe_2O_3가 생성되었으나, 400~475 ℃ 구간에서는 아직도 $FeCl_2$의 완전분해는 이루어지지 않았고 $FeCl_2$의 열분해 온도로 알려진 370 ℃ 부근에서는 오히려 65% 정도의 Fe_2O_3만이 확인되었다. 따라서 Fe_2O_3의 생성이 확실한 온도영역이면서 가장 낮은 온도인 500 ℃가 분무열분해의 임계온도임을 확인하였다.

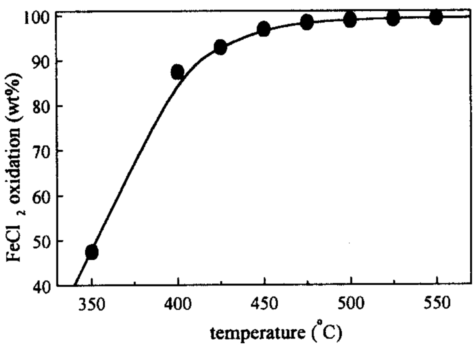

그림.5. 온도변화에 따른 $FeCl_2$의 산화율 변화.

Fig.5. Oxidation fraction of $FeCl_2$ as a function of temperature.

3.2. 분무열분해 후 생성된 α-Fe_2O_3/$SrCO_3$ 분체특성

분무배소 동안에 미세한 산화물을 형성하는 메카니즘은 표면증발건조, 감율건조 및 열분해 등이 일어나서 산화물층 내의 용매증기압 또는 분해 생성물의 압력이 과다하여 폭발적으로 열분해가 진행된다. 본 실험에서는 균일하게 분산혼합된 각각의 $SrCO_3$ 입자가 고상의 α-Fe_2O_3 표면에서 독립적으로 생성되므로 열역학적으로 안정하고 $FeCl_2 \rightarrow Fe_2O_3$에 상응하는 반응만이 진행되므로 열분해온도가 낮은 것이 특징이다. 전술한 열분해의 과정을 도식적으로 나타내면 그림 6과 같다. 그림 7에 500 ℃에서 실시한 저온 분무열분해와 통상적인 건식법으로 제조된 α-Fe_2O_3 /$SrCO_3$분말 혼합체의 SEM 사진을 보여준다. 분무열분해에 의해 생성된 혼합상 분말의 평균입도는 0.1 μm 내외이고 건식법으로 생성된 분말의 평균입도는 0.5 μm 부근임을 알 수

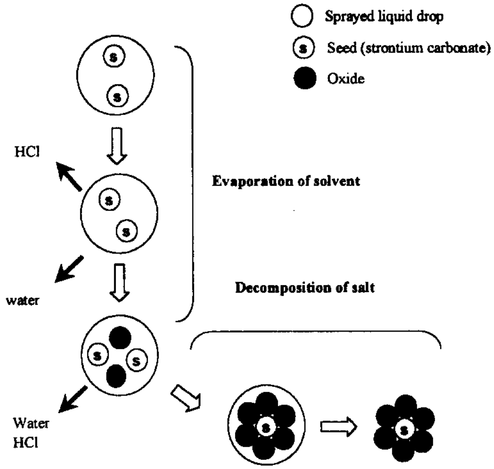

그림.6. LCSR에 의한 혼합체 분말 형성 개념도.

Fig.6. Schematic drawing of mixture formulating by LCSR.

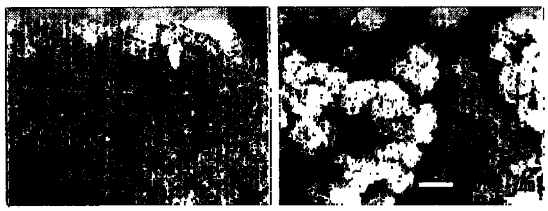

그림.7. 제조방법에 따른 혼합상 분말의 SEM 사진.
(a) 저온분무열분해법 (b) 건식법

Fig.7. SEM micrographs of the mixed powders made by different method.
(a) LCSR (b)conventional

있다. 이는 배소과정에서 탈염을 목적으로 500 ℃에서 열분해하는 동안 Fe_2O_3 입자의 생성반응이 오히려 건식법에서 Fe_2O_3 와 $SrCO_3$ 혼합분말의 입자간 응집현상보다 더욱 유리함을 보여준다.

실제로 분무열분해 하는동안 배소온도는 혼합생성물 입도에 직접적인 영향을 미치며, 500 ℃에서 700

℃로 분무열분해 온도가 증가할수록 입자에 미치는 열에너지 효과가 커져 입자의 성장을 용이하게 함으로써 평균입도가 0.1에서 0.3 μm로 증가함을 알 수 있었다(Table 1 참조)

표 1. 분무열분해온도에 따른 혼합체 분말의 분체특성.

Table.1. powder characteristics of various domestic iron oxides dependence on spraying temperature.

Spraying temperature(℃)		A.P.S(μm) F.S.S.S	A.P.S(μm) Zeta-sizer	BET (m^2/g)
LCSR	400	0.55	0.21	9.62
	500	0.61	0.23	7.78
	600	0.87	0.43	3.8
	700	1.03	0.62	2.8
Conventional method		0.85	0.40	4.12

고특성의 Sr-ferrite 소결자석 또는 수지자석의 개발을 위해서는 잔류자속밀도(B_r)과 고유보자력($_iH_c$)을 동시에 향상시키는 것이 중요하며, 각각의 특성은 다음과 같이 표현된다[6].

$$B_r = M_s\ p\ d \qquad (2)$$

$$_iH_c = (2K/M_s)\ f - NM_s \qquad (3)$$

즉, 잔류자속밀도(B_r)은 Sr-ferrite원료의 포화자화(M_s), 자석의 입자배향율(p), 소결체 또는 분체 green compact 의 밀도(d)에 비례하며, 고유보자력($_iH_c$)은 단자구입자(single domain particle)의 체적점유율(f), 포화자화(M_s) 결정이방성상수(K) 및 탈자화계수(N)의 함수로 결정된다. 사실상 Fe_2O_3 미립자의 자기특성은 결정이방성(magnetocrystalline anisotropy) 보다는 형상이방성(shape anisotropy)에 더욱 의존하므로 분무열분해 과정중 형성되는 입자의 형상 또한 중요한 인자로 취급되어야 한다. 본 연구에서 의도하듯이 Sr-ferrite 자성분말을 저온분무열분해로 직접 얻는 과정에서 $Fe_2O_3/SrCO_3$ 혼합상의 미립자가 열분해 된 후 구형의 균질한 입도분포를 갖게하는 것이 자기특성 형상에 가장 효율적인 접근이다. 그러나 입도가 보자력의 극대화를 위해서는 일단 자성미립자의 크기가 임계단자구 크기(critical magnetic domain size)보다는 작아야 하는 조건을 만족해야 할 것이다. 0.1 μm의 α-Fe_2O_3 /$SrCO_3$ 혼합상 분말 크기는 통상적인 Sr-ferrite의 임계단자구크기(0.7 μm)보다 훨씬 작다[7]. 특히 본 연구에서는 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 수용액만을 분무열분해하여 Fe_2O_3 생성물의 고분해능 전자현미경(HRTEM)으로 미세조직을 관찰한 결과를 그림 8에 보여준다. 상술한 바와 같이 입자의 크기는 0.1 μm 범위로 측정되나, 전자회절패턴 그림 8에 보여 지듯이 (0001)면의 육방정계 패턴의 중복회절을 나타내므로 다수의 Fe_2O_3 미립자로 구성되어 있음을 처음으로 확인하였다. 실제로 사진의 화살표에 있듯이 다수의 25 nm 크기의 결정립의 격자가 관측된다(사진에 관측되는 대다수의 줄무늬는 격자가 아니고 두께변화에 따라 발생한 bend contour임). 따라서 종전까지는 관측이 불가능하여 마이크로 범위로 알고 있으나, 분무열분해 과정에서 형성되는 α-Fe_2O_3 결정입도는 실제적으로 조건에 따라 나노크기의 결정범위임을 알 수 있다.

그림.8. 고분해능 전자현미경으로 관찰된 Fe_2O_3의 결정구조.

Fig.8. High resolution TEM micrograph showing the structure of Fe_2O_3 of about the critical grain size, 25nm.

저온 분무열분해에 의해 생성된 혼합상 분말의 $Fe_2O_3/SrCO_3$ 혼성상태를 분석하기 위해 EDS 분석을 실시하여 혼합정도를 확인하고 통상의 건식법으로 제조한 것과 비교하여 그림 9에 나타내었다. 그림 9(a) 및 (b)에서와 같이 분무열분해 후 생성된 혼합상 분말에서는 Fe와 Sr의 조성분포가 평균치에서 크게 벗어나지 않고, 건식법으로 제조된 혼합분말은 Sr 조성변화가 상당히 불균질하게 관측된다. 결국 기계적으로 혼합된 $Fe_2O_3/SrCO_3$의 이상혼합은 제한적임을 알 수 있다. 그림6에 도식적으로 보

였듯이 분무열분해에 의하여 생성된 혼합상 분말은 Fe_2O_3 분말을 중심으로 $SrCO_3$ 분말이 균일하게 코팅되어 있는 상황으로 유추할 수 있다.

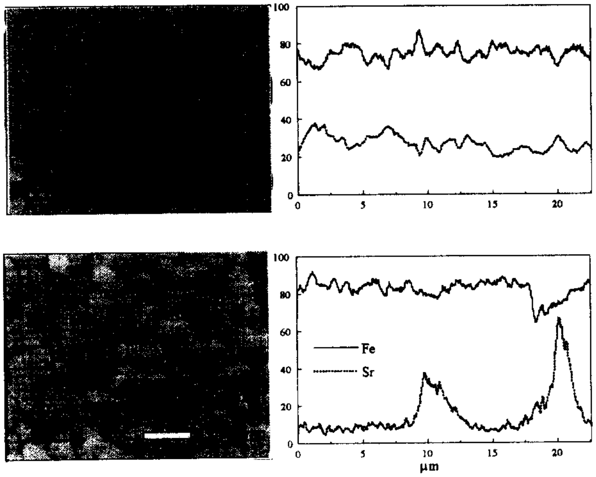

그림.9. Sr-ferrite 제조방법이 서로 다른 혼합물의 EPMA. (a) 저온분무열분해법 (b) 건식법

Fig.9. EPMA of mixture at different method for Sr-ferrite. (a) LCSR (b) conventional

3.3. 혼합상 α-Fe_2O_3/$SrCO_3$ 분말의 하소 및 자기특성

분무열분해(LCSR) 후 α-Fe_2O_3/$SrCO_3$ 혼합상 분말의 페라이트화 반응을 확인하기 위해 먼저 DTA 분석을 실시하였다. 또한 건식혼합으로 합성한 분말과 열분석을 비교하여 그림 10에 나타냈다. 저온분무열분해 후 생성된 Fe_2O_3/$SrCO_3$ 혼합상 분말은 200 ℃까지는 그림 6에서와 같이 잔존 Cl성분과 결정수들의 분해가 일어나는 것으로 생각되며 800 ℃ 부근에서부터 흡열반응을 보이면서 870 ℃에서는 페라이트화가 시작되는 것으로 분석된다. 이는 Harbey 등[8] 이 보고하였듯이 :

$$SrCO_3 + 6(\alpha\text{-}Fe_2O_3) + (1/2-x)O \rightarrow SrFeO_{3-x} + 5.5(\alpha\text{-}Fe_2O_3) + CO_2\uparrow \quad (4)$$

$$SrFeO_{3-x} + 5.5(\alpha\text{-}Fe_2O_3) \rightarrow SrO.6Fe_2O_3 + 1/2(1/2-x)O_2\uparrow \quad (5)$$

와 같은 단계를 거치면서 $SrO.6Fe_2O_3$(=$SrFe_{12}O_{19}$)를 생성하는 것으로, 800 ℃ 부근에서 식(4)에 해당하는 반응이 일어나고, 870 ℃ 부근에서 식(5)에 해당하는 반응을 보이는 것을 알 수 있다. 건식법으로 제조된 혼합상 분말의 경우 800에서 900 ℃ 까지는 CO_2가 발생하면서 중간상인 $SrFeO_{3-x}$ 가 생성되고 950 ℃ 이상에서 Sr-ferrite가 형성됨을 알 수 있다. 결국 Sr-ferrtie의 형성은 저온분무열분해로 제조된 분말에서 쉽게 형성되며, 이는 초기부터 $SrCO_3$ 미세분말이 Fe_2O_3 분말이 표면에 고루 분포되어 페라이트 반응시 입자의 표면에너지가 건식법으로 제조된 경우보다 훨씬 크기 때문인 것으로 판단된다.

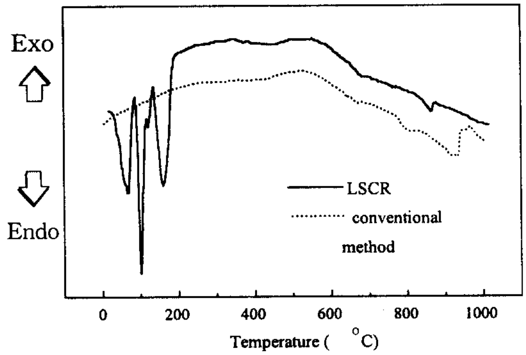

그림.10. 건식법과 LCSR로 제조된 혼합체 분말의 DTA.

Fig.10. DTA of LCSR and conventional method powders.

그림 11(a) 및 (b)는 각각 일반고상법과 저온분무열분해법에 의한 분말을 1150 및 1050 ℃에서 1시간 동안 하소처리(calcination)한 후 X-ray 회절분석을 실시한 결과이다. (a) 및 (b) 모두 $SrFe_{12}O_{19}$의 Sr-ferrite 존재만을 보여준다. 주목해야 할 것은 일반고상법으로 제조된 Sr-ferrite(=hexagonal)의 경우 (114) 및 (107) 면의 형성이 뚜렷하였으나, 저온분무열분해법으로 시작한 Sr-ferrite 에서는 (004), (006), (008) 면 등 C축에 평행인 (00ℓ)면의 회절이 강하게 측정된다. 이는 입자들이 성장하는 동안 C축과 평행하게 형성된 것을 의미하며, 전자현미경 관찰결과 판상의 Sr-ferrite 분말을 확인할 수 있었다.

그림 12는 저온분무열분해법으로 제조한 혼합상 분말을 각각 950, 1050 및 1150 ℃에서 하소하여 생성된 Sr-ferrite 분말과 일반고상법으로 혼합한 분말을 각각 1100, 1200 및 1300 ℃에서 하소한 Sr-ferrite의 분말양상을 보여주는 주사전자현미경 사진이다. 즉, 각각의 조건에서 보자력을 기준으로 불충분한 하소온도, 적정온도, 과잉의 하소온도를 택함으로써 분말의 양상을 뚜렷이 확인하려고 했다.

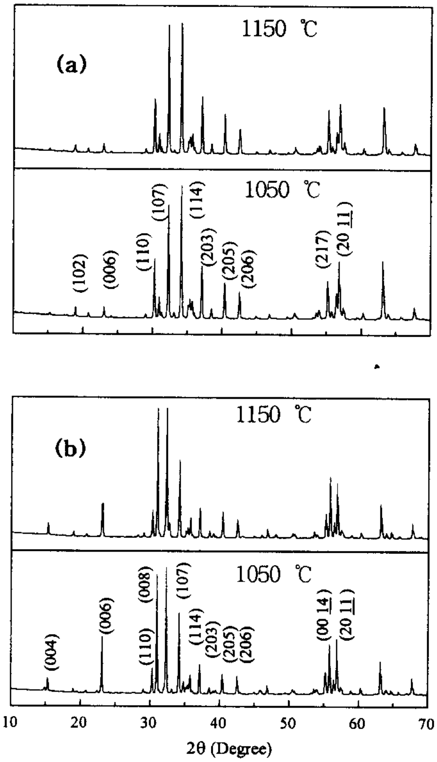

그림.11. 제조방법에 따른 스트론튬 페라이트의 X선 회절패턴.
(a) 건식법 (b)저온분무열분해법

Fig.11. XRD patterns of Sr-ferrite powders at different method.
(a) conventional (b) LCSR

각 제조법에서 적정 하소온도를 보이는 1050 ℃ (b) 및 1200 ℃(e) 에서 분말의 양상을 보면, 그림 11의 X-ray 회절패턴에서 암시했듯이 저온분무열분해로 시작한 Sr-ferrite의 결정입자는 명확한 육각판상임을 확인 할 수 있으며, 반면에 일반고상법으로 제조된 Sr-ferrite 의 입자는 고유의 육각판상은 관찰되지 않고 다만 미립의 구형으로 엉켜 있음을 알 수 있다. 분무열분해(LCSR) 온도에 따른 혼합상 분말의 하소(calcination)후 자기특성을 고찰하기 위해 각 샘플을 1000~1250 ℃ 범위에서 하소하여 그 결과를 일반고상법으로 제조한 Sr-ferrite와 비교하여 그림 13에 보인다. LCSR로 제조된 Sr-ferrite의 포화자화는 분무열분해 온도 500 ℃의 혼합상 분말을 하소한 경우 69.95 emu/g으로 가장 큰 값을 나타냈다. 각 분무온도의 경우를 고려할 때에 하소온도 1050 ℃를 기준으로 실험적으로 얻어진 포화자화값(M_s)이 최대치를 보였으며 그 이후 1150 ℃로 증가함에 따라 Sr-ferrite의 포화자화값은 감소하는 경향을 보이며, 그 정도는 분무온도가 400 ℃ 인 경우 더욱 현저하였다. Table 1에 보였듯이 분무열분해 온도가 400 ℃ 인 경우 미립자의 평균입도(by Zeta Sizer)가 0.21 μm에 불과하고 비표면적이 9.62 m^2/g으로 상당히 큰 값을 보일뿐 아니라, 혼합상 분말에 잔존하는 Cl이 빠져나가면서 Sr-ferrite 분말에 다수의 기공을 형성하기 때문인 것으로 판단한다. 또한 분무열분해법으로 제조한 Sr-ferrite의 자기특성이 하소온도가 상승함에 따라 최대치를 보인 후 감소하는 경향을 보이는데, 이는 그림 12(b) 및

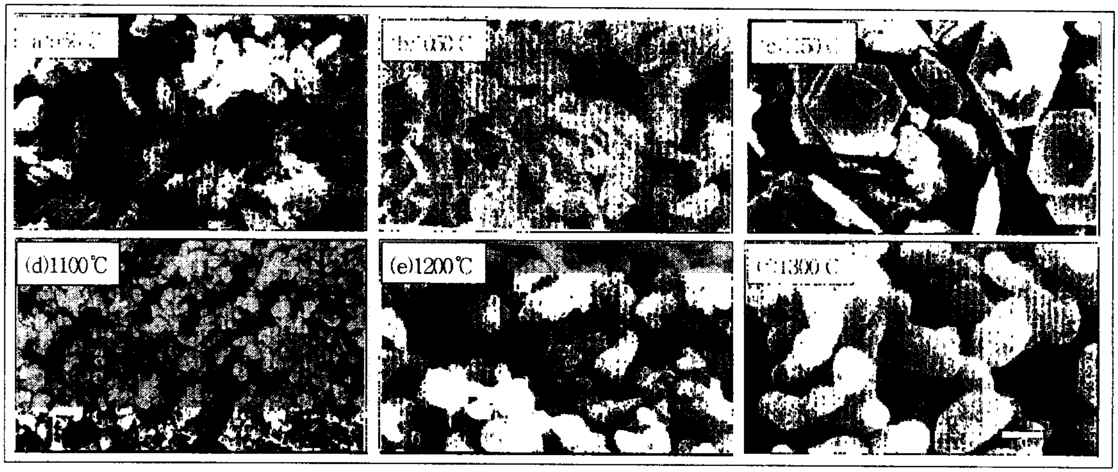

그림.12. LCSR (a), (b), (c)와 건식법 (d), (e), (f)으로 제조된 스트론튬 분말의 SEM사진.

Fig.12. SEM micrographs of Sr-ferrite powders by LCSR (a), (b), (c) and conventional method (d), (e), (f).

(c)에 보이듯이 육각판상의 Sr-ferrite 입자에서 판상비(직경 대 두께 비)가 클수록 표면적이 증가하여, 직경면에 존재하는 기공 또는 비자성상($SrCO_3$)의 분율이 증가함에 따른 포화자화 및 잔류자화값의 감소로 보인다[9, 10]. 건식법으로 제조된 Sr-ferrite 의 포화자화값은 1150 ℃ 하소처리에서 66.1 emu/g의 최대값을 보이며 이값은 500 ℃에서 분무열분해법으로 제조된 것과 비교할 때 100 ℃가 높은 값이다. 따라서 저온분무열분해법은 공정단순화와 대량생산 측면에서 뿐만아니라 하소온도를 낮출 수 있다는 면에서도 경제적인 제조공정으로 판단된다.

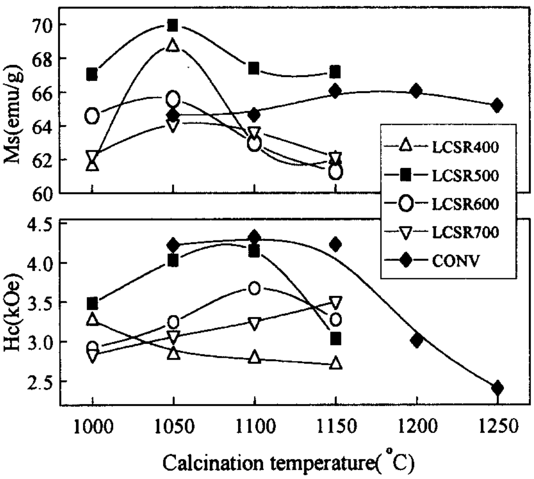

그림.13. LCSR과 건식법으로 제조된 스트론튬 페라이트 분말의 하소온도에 따른 자기특성.

Fig. 13. Magnetic properties of LCSR and conventional method Sr-ferrite powders after various calcination.

저온분무열분해(LCSR) 로 제조된 Sr-ferrite 하소분말의 고유보자력은 분무배소 온도와 하소온도의 조건에 따라 값의 큰 차이가 보인다. 700 ℃에서 열분해된 혼합분말로 하소한 Sr-ferrite의 고유보자력이 가장 낮은 값을 보이는데 이는 초기의 평균입도가 가장 크고(1.03 μm by FSSS) 하소후의 $6Fe_2O_3/SrCO_3$에서 Fe/Sr 몰비가 초기의 12와는 다른 7.5 의 비율을 보였기 때문이며, 400 ℃에서 하소한 분말의 Sr-ferrite의 고유보자력은 전술한 대로 Cl의 내포로 인한 내부결함 때문인 것으로 추정된다. 그림 13에 보이듯이 Sr-ferrite의 분말양상이 최적인 500 ℃ 하소처리가 보자력값에도 최대치를 보이고 있다. LCSR로 제조된 Sr-ferrite의 최대 보자력이 4150 Oe 로서, 일반 고상법으로 제조된 값보다 175 Oe 낮은 이유는 전술했듯이 Cl의 내포와 더불어 하소중에 약 8% 정도의 Fe 성분이 휘발된 때문이라 판단된다. 또한, 엄격히 말해 측정시편의 탈자화계수에 각 경우의 분말형상이 영향을 미치나 자세한 설명은 본 연구의 범위에 벗어난다.

4. 결 론

염산폐액을 재활용하여 제조공정단축 및 자기특성 향상이 동시에 기대되는 새로운 제조방법인 저온분무열분해법(LCSR)으로 Sr-ferrite를 제조하고, 각 단계별 제특성과 자기적 특성을 분석한 결과는 다음과 같이 요약된다.

1. 적정조건의 저온분무열분해법으로 $Fe_2O_3/SrCO_3$ 혼합상 분말을 제조함으로써 일반건식법의 혼합공정을 생략하고도 보다 우수한 혼합상태의 혼합분말을 얻을 수 있었다.
2. 또 열분무된 $Fe_2O_3/SrCO_3$ 혼합체 분말의 성분, 성분비 및 분체특성 등이 열분무온도에 크게 의존하였으며 탈염소와 성분비 및 분체특성 등은 분무열분해온도 500°C 경우 가장 적합하였다.
3. LSCR법으로 혼합체를 제조한 경우 건식법에 비해 제조공정을 단축시킬 수 있을 뿐만 아니라, ferrite화 반응온도 및 최고 자기적 특성을 얻는 온도를 80~100°C 낮출 수 있어 생산 적용시 에너지절감효과를 기대할 수 있으며 또한 얻어진 자기특성도 건식법보다 우수하였다.
4. 본 실험에서 도출한 최적조건인 분무열분해온도 500°C, 하소온도 1050°C에서 1시간의 하소조건에서 최대포화자화값 및 보자력은 각각 69.95 emu/g 및 4031 Oe 이었다.

따라서, 향 후 본연구에서 연구한 새로운 ferrite 제조방법인 LCSR을 대량생산에 적용함으로써 염산폐액($FeCl_2$)을 재활용할 수 있을 뿐만 아니라, Sr-ferrite 공정단축이 가능한 동시에 자기특성을 향상시킬 수 있을 것으로 판단되며 불순물, 첨가물 등의 조건을 세밀히 제어함으로써 우수한 Sr-ferrite의 단순제조법이 확립될 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. S.Ito, Y.Morioka and I Endo, 철과강, Vol.10, pp11, 1973

2. M.J.Ruthner, Vol.11(3), pp.203~214, 1979
3. Udo Wagner, IEEE Trans., MAG(19), pp99, 1980
4. J.Beraka and T. Brown, J. Chem., Vol.24, pp.237, 1971
5. I.K.Nalk and A.R.Das, Trans. Ind. Ceram. Soc., Vol.40(6), pp.199, 1981
6. 金子 裕治 : "粉体特性 및 粉末冶金", vol.39(11), pp.939, 1992
7. H.Taguchi, F.Hirata, T.Takeishi and T.Mori, Proc. of ICF 6, 1992, Tokyo & Kyoto, 1992, pp.1118
8. F.Harbey and A.Kockel, IEEE Trans. Magn., Vol. MAG 12(6), pp.983, 1976
9. S.Kurisu, T Ido and H.Yokoyama, IEEE Trans. Magn., Vol. MAG-23(5), pp.3137, 1987
10. O.Kubo, T Ido, H.Yokoyama and Y.Koike, J. Appl. Phys., Vol.57, pp.4280, 1985