

## 용융염법으로 합성한 Ba-ferrite 입자의 특성

### Properties of Ba-ferrite Particles Synthesized by Molten Salt Method

오영우  
Young-Woo Oh

#### Abstract

In order to synthesize Ba-ferrite particles by molten salt method, KCl and NaCl were added to basic composition to 50 % by weight. X was varied from 0.0 to 1.0 to control the magnetic properties in  $BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO_{19}$  and 1 mol% of  $SiO_2$  was added to control the aspect ratio of hexagonal platelets. And the effects of reaction temperatures were examined by varying the temperature from 850°C to 1200°C with 50°C intervals. Eutectic composition of NaCl and KCl lowered the crystallizing temperature of Ba-ferrite in molten salts than using KCl and NaCl, separately. The morphology of resulting Ba-ferrite particles was clearly hexagonal-shaped plates.  $H_c$  and  $M_r$  were decreased when  $Fe^{3+}$  was substituted with  $Co^{2+}$  and  $Ti^{4+}$  from  $x = 0$  to  $x = 1.0$  in  $BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO_{19}$ . Adding 1 mol%  $SiO_2$  in molten salt method increased the size but shortened c-axis of the hexagonal ferrites, and this result is an opposite phenomenon compared with the result in solid-state reaction.

**Key words(중요용어)** : hexagonal ferrites(육방정 페라이트), Ba-ferrite(바륨 페라이트), molten salt method

(용융염 합성법)

#### 1. 서 론

마그네토플럼바이트형 육방정 페라이트의 일종인 바륨 페라이트는 화학식  $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ 로 표현되며, 결정입자는 c-축이 판면에 수직인 육각판상이 되기 쉽다. 단자구 구조가 되는 임계 입자반경은 약 0.5  $\mu m$ 이고, 이 때 보자력은 5000 Oe(397 ~ 399 kA/m)를 넘는다. 이것은 c-축 방향을 자화용이 방향으로 하는 큰 일축성의 결정자기이방성에 의한 것으로, 이때의 보자력은 자기기록재료로서 너무 높기 때문

에,  $Fe^{3+}$ 의 일부를 다른 3가 이온이나 ( $Co^{2+} + Ti^{4+}$ )와 같이 평균하면 3가가 되는 조합으로 치환하여 포화자화를 저하시키지 않고 보자력만을 낮출 수가 있다. 예를 들면  $BaO \cdot 6(Fe_{1-\delta}Co_{\delta/6}Ti_{\delta/12})_2O_3$ 에서  $\delta \approx 0.5$ 가 되면 결정자기이방성은  $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ 의 40% 정도까지 저하하며 더욱이 x를 증가시켜서 보자력을 200 ~ 2000 Oe(15.9~159.2 kA/m)의 범위에서 제어할 수가 있다[1].

이러한 바륨페라이트는 높은 보자력과 큰 일축이방성을 가지며, 저렴한 생산비와 대량생산이 용이하여 전자재료의 소자부품으로 널리 사용된다. 또한 미세한 판상입자는 보다 기록밀도가 높은 수직자기 기록 매체용 재료로서의 용도로 응용되고 있다[2,3].

본 연구에서는 구성 화합물간의 반응이 용융염을 매개체로 각 성분간의 확산거리가 짧고, 물질이동이

경남대학교 신소재 공학부  
(631-701, 경남 마산시 합포구 월영동 449,  
Tel : 0551-249-2696, Fax : 0551-248-5033,  
E-mail : ceramoh@kyungnam.ac.kr)  
1999년 9월 10일 접수, 2000년 5월 25일 심사완료

빨라 비교적 저온에서 짧은 시간에 각 성분을 용해시켜 합성하며, 다른 이온의 치환이 가능하여 보자력의 제어가 용이하고, 분산성이 좋아 분쇄 공정이 필요없는 용융염법[4,5]을 택하였으며, 이때  $Fe^{3+}$ 의 일부를  $Co^{2+}$ ,  $Ti^{4+}$  이온으로 치환할 경우의 보자력의 변화를 조사하였고,  $SiO_2$ 의 첨가가 Ba-ferrite 입자의 형상비(比)에 미치는 영향 및 자기적 특성을 조사하였다.

### 2. 실험 방법

본 연구에서는 시약급의  $BaCO_3$ (99.9%, Anderson),  $Fe_2O_3$ (98.0%, 藥理化學)를 사용하였으며, 자기 특성을 제어하기 위하여  $Fe^{3+}$ 의 치환제로 Co와 Ti를 기본조성식  $BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO_{19}$ 에 x를 0, 0.5, 0.75, 1.0으로 변화시켰으며, 입자의 형상 제어를 위하여  $SiO_2$ 를 1 mole% 첨가 또는 무첨가하였고, 염으로는 KCl과 NaCl을 단독 또는 공정조성(KCl : NaCl = 50 : 50 mole%)을 50 wt% 혼합하여 합성시켰다. 그리고 생성되는 Ba-Ferrite의 육각판상의 형상비를 제어하기 위하여  $SiO_2$ 를 첨가하지 않은 것과  $SiO_2$ 를 1 mole% 첨가하여 합성한 것을 비교하였으며, 이들 시료의 배합비를 표 1에 나타냈다.

표 1. 시료의 조성  
Table 1. Compositions of the samples.

x of $BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO_{19}$	salt(wt%)		$SiO_2$ mole%	REMARK
	KCl	NaCl		
0.00	50	-	-	BFK-0.00
	50	-	1.0	BFKS-0.00
0.50	50	-	-	BFK-0.50
	50	-	1.0	BFKS-0.00
0.75	50	-	-	BFK-0.75
	50	-	1.0	BFKS-0.75
1.00	50	-	-	BFK-1.00
	50	-	1.0	BFKS-1.00
	-	50	-	BFN-1.00
	-	50	1.0	BFNS-1.00
	28	22	-	BFKN-1.00
	28	22	1.0	BFKN-1.00

원료의 혼합은 칭량한 원료를 steel ball로 습식 ball milling한 후, 90 °C로 고정된 건조로에서 항량이 될 때까지 건조시켰으며, 건조된 시료는 KCl 50 wt%와 acetone으로 혼합한 후, 열처리 온도의 하한은 NaCl과 KCl의 공정조성의 용융 온도가  $645 \pm 2$  °C인 점을 고려하여 650 °C로 하였으며, 850

°C부터 50 °C 간격으로 1200 °C까지 8단계의 열처리 온도를 설정하여 1시간 유지 시켰다.

열처리한 시료는 전기로에서 로냉(furnace cooling) 시켰으며, 냉각된 시료를 자기(磁氣) 교반기로 수세(washing) 시켰다. 수세는 상등액이  $AgNO_3$  용액과 백색 침전 반응이 일어나지 않을 때까지 계속하며, 수세를 끝낸 시료는 건조기에서 다시 건조시킨 후 입자의 특성 조사하기 위하여, XRD, VSM, 및 SEM 등으로 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 입도분석

$BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO_{19}$ 에서  $x = 0$ 일 때,  $SiO_2$  첨가유무에 따른 입자의 크기 분포를 그림 1에 나타내었다.  $SiO_2$ 를 첨가하지 않은 경우는 Ba-ferrite의 c-면(plane)의 길어진 방향의 크기는 평균 0.9  $\mu m$ 인데 반하여, 첨가한 경우는 평균 1.4  $\mu m$ 로서, 첨가하지 않은 경우에 c-면의 길이가 짧아져 있음을 알 수 있다. 그러나 c-축(axis)의 길이는 오히려 첨가한 경우가 짧아지는 반대의 경향을 보이며, 첨가한 경우는 단자구 입자보다는 비교적 큰 크기를 가지고 있음을 볼 수 있다.

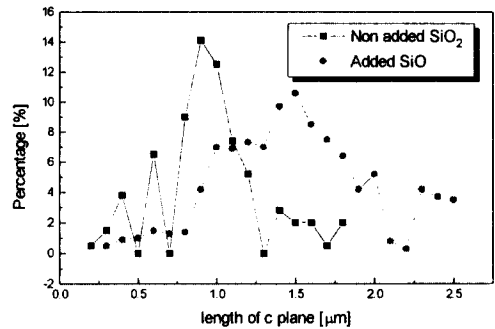


그림 1. Ba-페라이트 입자들의 c-면 평균길이  
Fig. 1. Length of c planes of the Ba-ferrite particles [ $\mu m$ ]

#### 3.2 상분석

$BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO_{19}$ 에서  $x = 1.0$ 으로 고정하고, KCl을 염으로 사용하여 원료를 혼합한 후, 850 °C에서 50 °C 간격으로 1200 °C까지 8단계로 열처리하여 수세, 건조시킨 시료에 대하여 XRD로 상(相) 분석을 한 결과를 그림 2에 나타내었다. 그림에서와 같이 850 °C에서 합성한 시료에는 주 상(相)인

BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 외에 미반응의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 BaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2성분 계에서 중간 화합물인 Ba<sub>2</sub>Fe<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 등이 보인다.

그러나 900 °C에서 합성한 시료에서는 약한 강도의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 보이지만, 모든 피크는 Ba-ferrite로 생성되었음을 보여 주고 있다. 950 °C 이상의 온도에서는 모든 생성물이 Ba-ferrite로 합성 되었다. 이것으로 보아 SiO<sub>2</sub>를 첨가하지 않은 BaFe<sub>10</sub>CoTiO<sub>19</sub> 합성의 경우에는 염으로 KCl을 사용 할 때 950 °C 이상의 온도로 열처리를 해야함을 알 수 있다.

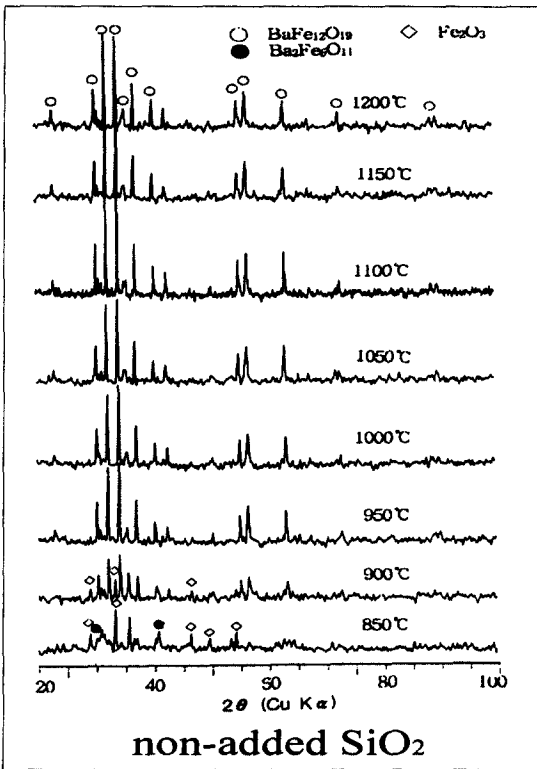


그림 2. SiO<sub>2</sub>가 첨가되지않은 BaFe<sub>10</sub>CoTiO<sub>19</sub>의 XRD 분석 결과

Fig. 2. XRD patterns of BaFe<sub>10</sub>CoTiO<sub>19</sub>, non-added SiO<sub>2</sub>.

그림 3은 그림 2의 경우와 합성 조건은 같으나 SiO<sub>2</sub>를 1.0 mole% 첨가하여 KCl 염으로 합성한 시료의 XRD 패턴으로서, SiO<sub>2</sub>를 첨가하였을 경우에는 850 °C에서 미소량의 미반응 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 존재하는 것 외에는 모두 Ba-ferrite 상(相)으로 되어 있음을 볼 수 있다.

이로써 SiO<sub>2</sub>의 첨가는 용융염 반응에서, 보다 낮은 온도에서 Ba-ferrite의 생성을 도우는 것을 알 수 있다.

그러나 SiO<sub>2</sub>를 BaCO<sub>3</sub>와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 혼합량의 0.8 wt% 이상 첨가 할 경우, Si<sup>4+</sup>의 이온반경이 0.040nm, Fe<sup>3+</sup>의 이온 반경이 0.065 nm 이므로 Si<sup>4+</sup> 이온을 Fe<sup>3+</sup> 이온으로 치환하기 어렵기때문에, 공극

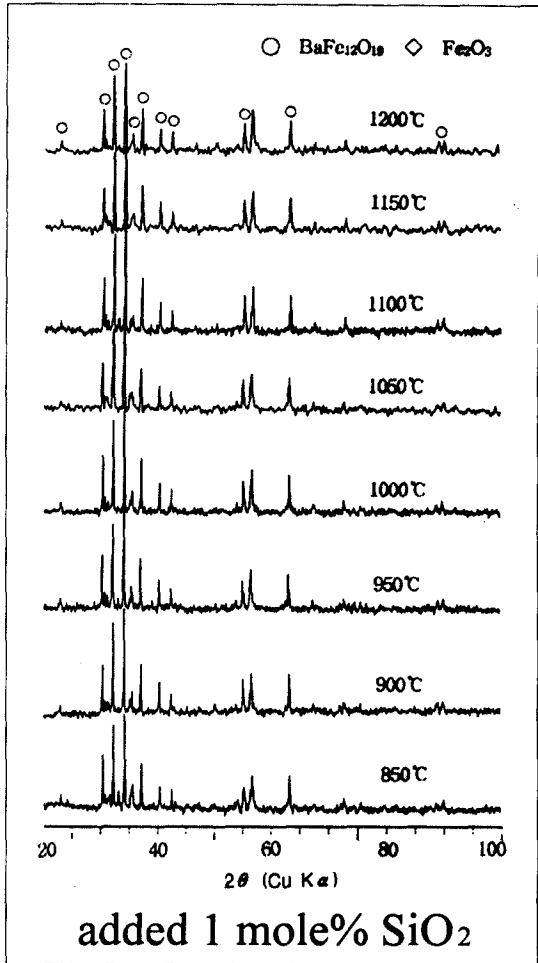
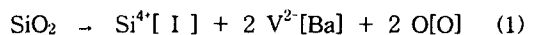
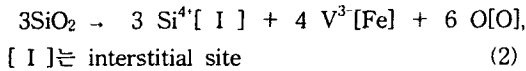


그림 3. SiO<sub>2</sub>가 1 mole% 첨가된 BaFe<sub>10</sub>CoTiO<sub>19</sub>의 XRD 분석 결과

Fig. 3. XRD patterns of BaFe<sub>10</sub>CoTiO<sub>19</sub>, added 1 mole% SiO<sub>2</sub>.

으로 들어가 다음과 같은 결함구조를 만들거나[6],





Bo-ferrite에 고용되고 남은 SiO<sub>2</sub>가 다음 식과 같이 Ba-ferrite를 분해시키기 때문에 과량첨가에는 주의가 필요하다.

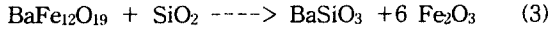


그림 4는 SiO<sub>2</sub>를 첨가하여 합성한 Ba-ferrite 입자들의 상들을 EDS로 분석한 결과로서, Ti<sup>4+</sup>와 Co<sup>2+</sup> 이온들은 Fe<sup>3+</sup>와 치환되어 있음을 추정할 수 있고, Si<sup>4+</sup>는 앞서의 설명에서와 같이 미소한 양이 ferrite의 공극으로 들어가 결합구조를 만들고 있는 것으로 사료된다.

성장을 억제시킴으로써 보자력을 증가시키고, 이 결과 (BH)<sub>max</sub>를 상승시키는 효과와는 반대의 현상으로 c축의 두께는 감소시키지만 a, b-축은 증가된, 결과적으로 육각판상의 성장을 촉진하는 결과를 초래한 것으로 흥미가 있는 결과이다. 용융염 합성법에서 SiO<sub>2</sub>의 첨가는 c-축의 성장을 억제시키는 요인으로 작용된다고 보여진다.

그림 4. SiO<sub>2</sub>가 첨가된 BaFe<sub>10</sub>CoTiO<sub>19</sub>의 EDAX 분석 결과

Fig. 4. SEM image and EDS spectra of the SiO<sub>2</sub>-added BaFe<sub>10</sub>CoTiO<sub>19</sub>.

### 3.3 미세구조 분석

그림 5는 1100 °C에서 1시간 열처리한 BaFe<sub>10</sub>CoTiO<sub>19</sub> 조성에서 SiO<sub>2</sub>의 첨가 유무 및 열처리온도의 변화에 대한 미세구조 사진이다. 반응 온도가 높을수록 입자가 커져 있음을 볼 수 있다.

SiO<sub>2</sub>를 첨가한 시료에서는 육각판상의 c-축 길이가 SiO<sub>2</sub>를 첨가하지 않는 시료보다 짧으며, 상대적으로 a-축 길이가 길어져 있음을 볼 수 있다. 이는 고상 반응법으로 Ba-ferrite를 제조할 때에 첨가시킨 SiO<sub>2</sub>는 소결시에 입자 경계에 편석되어 입자

그림 5. 용융염으로 합성한 BaFe<sub>10</sub>CoTiO<sub>19</sub>의 열처리 온도에 따른 SEM 사진 (A) 900 °C, (B) 1000 °C, (C) 1100 °C 그리고 (D) 1200 °C

Fig. 5. SEM photographs of BaFe<sub>10</sub>CoTiO<sub>19</sub> synthesized by molten salt fired at various temperatures. (A) 900 °C, (B) 1000 °C, (C) 1100 °C, and (D) 1200 °C

그림 5에서와 같이 용융염 반응에서 육각판상의 Ba-ferrite가 생성되는 기구는 Kimura 등[7,8]에 의

하면 용융염 내에서 분체의 생성 기구는 크게 두 가지로 나누어진다.

첫째, 한 성분의 염에 대한 용해 속도가 다른 성분보다 빠른 경우, 그림 6의 기구 1과 같이 일방적으로 물질이 이동하여 용해 속도가 느린 입자의 표면에서 반응이 일어나게 되며, 이 반응은 점차적으로 내부로 진행된다. 이때, 생성된 분체의 형상 및 크기는 용해 속도가 느린 분체의 형상 및 크기에 의존한다.

둘째, 각 성분의 용해 속도가 상대적으로 비슷할 경우에는 그림 6의 기구 2와 같이 염 내부에서 생성 반응이 일어나 비교적 특징적인 입자의 형상을 나타낸다. 따라서, 각 성분의 입도 및 용해도에 따른 상대적인 용해속도 (dissolution rate)가 분체의 생성기구를 결정짓는다.

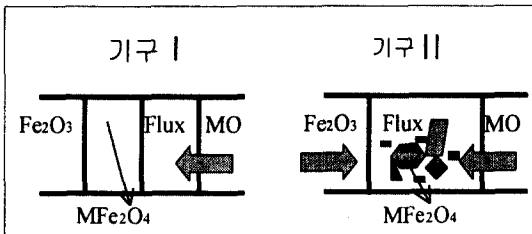


그림 6. 용제에서의 페라이트 형성 모델  
Fig. 6. Models for ferrite formation in the presence of flux.

표 2. BaFe<sub>12-2x</sub>Co<sub>x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>19</sub>의 자기 특성값  
Table 2. Magnetic properties of the BaFe<sub>12-2x</sub>Co<sub>x</sub>-Ti<sub>x</sub>O<sub>19</sub>.

x of BaFe <sub>12-2x</sub> Co <sub>x</sub> Ti <sub>x</sub> O <sub>19</sub>	염 (wt%)		SiO <sub>2</sub> (mole%)	H <sub>c</sub> (Oe)	M <sub>r</sub> (Gauss)	REMARK
	KCl	NaCl				
0.00	50	-	-	1449	35.83	BFK-0.00
	50	-	1.0	974	37.25	BFKS-0.00
0.50	50	-	-	911	28.69	BFK-0.50
	50	-	1.0	463	25.36	BFKS-0.00
1.00	50	-	-	92.51	8.14	BFK-1.00
	50	-	1.0	77.1	7.93	BFKS-1.00
	-	50	-	106	8.73	BFN-1.00
	-	50	1.0	99	7.42	BENS-1.00
	28	22	-	107	8.45	BFKN-1.00
	28	22	1.0	94	8.53	BFKN-1.00

본 용융염 실험에서의 생성 기구는 그림 7에서 보는 것처럼 육각판상의 생성 기구는 Kimura 등이 제시한 모델 중에서 두 번째의 경우에 해당된다고

보여진다. 그림 (a)에서와 같이 열처리의 중간 단계에서 MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 먼저 생성이 되고, 후에 (b)의 그림처럼 육각판상의 Ba-ferrite가 생성되는 것으로 보여진다. 이것은 출발 성분이 염속에서 용해-재석출 과정에 의해 미세 결정인 육각판상이 생성되는 반응이 일어남을 추측할 수 있다.

그림 7. 용융염 합성의 (a) 중간 열처리 단계의 상과 (b) 합성된 Ba-ferrite 입자

Fig. 7. SEM photographs of (a) the middle step of the heat treatment and (b) synthesised Ba-ferrite particles

### 3.4 자기적 특성

표 2는 1100°C에서 1시간 열처리한 BaFe<sub>12-2x</sub>Co<sub>x</sub>-Ti<sub>x</sub>O<sub>19</sub>의 x 변화, 염의 종류 및 SiO<sub>2</sub>의 첨가 유무에 따른 H<sub>c</sub>[Oe]와 M<sub>r</sub>[emu/g]의 값을 나타내었다.

표에서와 같이 염으로 KCl을 사용한 경우, x = 0.0 → x = 1.0으로 Fe<sup>3+</sup>를 Co<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup>로의 치환량

이 증가할수록, SiO<sub>2</sub> 첨가에 관계없이 H<sub>c</sub>의 값은 큰 폭으로 감소하였으며, M<sub>r</sub>의 값도 감소함을 보이고 있다. 이는 Ba-ferrite 구조 중 5배위에 있는 Fe<sup>3+</sup>이

은을  $Fe^{3+}$ 와는 결정자기 이방성 에너지가 다른  $Co^{2+}$ ,  $Ti^{4+}$  이온으로 치환할 결과로 보여진다.

고상 반응법을 이용하여 Ba-ferrite를 합성할 경우,  $SiO_2$ 는 입자 성장을 억제시켜 보자력을 증가시키는 효과가 있다고 보고되어 있으나, 용융염 법에서는 첨가시킨  $SiO_2$ 가 그림 5의 미세구조사진에서와 같이 오히려 입자의 성장을 초래하여,  $SiO_2$ 를 첨가시킨 시료의 보자력이 첨가하지 않은 시료의 보자력 값보다 표 2에서와 같이 작아져 있다.

$BaFe_{10}CoTiO_{19}$ 의 경우, 염으로 KCl, NaCl 및 KCl과 NaCl의 공정 조성을 사용하여 합성한 각 시료의  $H_c$  및  $M_r$ 의 값은 KCl을 사용한 경우가 가장 좋은 결과로 나타났으나, NaCl 및 NaCl + KCl의 경우는 큰 차이가 없었다.

#### 4. 결론

용융염 합성법으로 Ba-ferrite 미세입자를 형성하기 위하여 염으로 KCl, NaCl의 단독 또는 KCl과 NaCl의 공정 조성 혼합물을 시료에 50 wt%를 첨가하고, 보자력을 제어하기 위하여 화학식  $BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO_{19}$ 에서 x를 0.0 ~ 1.0까지 변화시키고, 1 mole%의  $SiO_2$ 를 첨가 / 무첨가하였고,  $BaFe_{12}O_{19}$  조성에서  $SiO_2$ 의 첨가량을 0~10 wt%까지 첨가하여 합성한 입자의 특성을 TG/DTA, XRD, SEM, EDAX, VSM 등으로 측정된 결과는 다음과 같다.

- (1) 염으로 KCl과 NaCl을 공정조성으로 하여 50 wt% 첨가한 시료가, 각각을 단독으로 사용한 경우보다 낮은 온도에서 Ba-ferrite의 미세 결정이 생성됨을 확인하였다.
- (2) 용융염으로 합성한 Ba-ferrite입자는 SEM으로 관찰한 결과 뚜렷한 6각 판상의 형상이었다.
- (3)  $BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO_{19}$ 에서  $x = 0 \rightarrow x = 1.0$ 으로  $Fe^{3+}$ 를  $Co^{2+}$ ,  $Ti^{4+}$ 로 치환량이 증가할수록  $H_c$  와  $M_r$ 값은 큰 폭으로 감소하였다.
- (4)  $SiO_2$ 를 1 mole%을 첨가한 경우는 첨가하지 않은 경우보다 6각 판상의 c-축이 짧아졌고 판상비  $a/c$ 가 커졌는데, 이 결과는 일반적인 고상 반응에서의  $SiO_2$  첨가효과와는 반대의 현상으로,  $SiO_2$ 를 첨가한 경우의 보자력이 오히려 첨가하지 않은 경우보다 큰 값을 나타내었다.

#### 감사의 글

본 논문은 학술진흥재단의 97년도 지방대 육성과

제 (997-002-E0043) 연구비로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

- [1]. 홍양기, 박상준, 정홍식, 한국자기학회지, 5(4), p.275, 1995
- [2]. J.Smit, H.P.J.Wijn, Ferrites, Philips Technical Library, p.208, 1959
- [3]. O.Kubo, T.Ido, H.Yokoyama, IEEE Trans. Magn., MAG-18, p.1122, 1982
- [4]. T. Fujiwara, M. Isshiki, Y. Koike, T. Oguchi, IEEE Trans. Magn., MAG-18, p.1200, 1982
- [5]. H. Arendt, J. Solid State Chem., 8, pp 339-347(1973)
- [6]. T. T. Fang, J. B. Hwang, F. S. Shiau, J. Mats. Sci. Lett., 8(1989) 1386 ~ 1388
- [7]. T. Takahashi and T. Kimura, Jpn. Chem. Soc., 9, pp1391-1395(1981)
- [8]. T. Kimura and T. Yamaguchi, Advances in Ceramics 21, 169-177 (1987)