

Sr·페라이트의 磁氣特性 改善에 關한 研究

(Study on the Improvement of Magnetic Properties of Strontium Ferrite)

정병두*, 문현욱**, 서강수**, 신용진***

(Byung-Doo Chung, Hyun-Wook Moon, Kang-Soo Seo, Yong-Jin Shin)

요 약

본 논문은 이방성 Sr·페라이트의 자기특성의 개선에 관하여 연구한 것이다. 시편은 $SrO \cdot nFe_2O_3$ 의 기본조성으로서 非化學量論的 영역인 $n=5.9$ 를 택하였다. 그리고 保磁力을 증가시키기 위하여 기본첨가제로서 0.7wt% $CaCO_3$ 와 0.3wt% SiO_2 를 첨가하여 煨燒시킨 다음 Na_2SiO_3 의 량을 변화시키면서 복합첨가하였다.

한편, 위의 시료(기본첨가제와 0.5wt% Na_2SiO_3)에 Cr_2O_3 및 Al_2O_3 를 단독 및 복합첨가한 결과, 0.5wt% Al_2O_3 가 단독첨가되었을 경우, 좋은 磁氣特性을 나타내었다.

본 연구에서 시행한 복합첨가방식에 의한 Sr·페라이트의 磁氣特性의 조사를 통하여 等方性의 경우, 기본조성과 기본첨가제와 0.5wt% Na_2SiO_3 와 0.5wt% Al_2O_3 조성에서 $(BH)_{max}=1.15MGOe$, 그리고 異方性의 경우, $(BH)_{max}=3.23MGOe$ 를 얻었으며, 시료를 異方性화하므로서 磁氣特性面에서 等方性인 경우의 2~3배의 改善效果를 얻었다. 그리고 燒結溫度는 $1210^\circ C$ 에서 가장 좋은 특성을 나타내었으며, 큐리온도는 等方性의 경우 $T_c=410\sim 420^\circ C$ 에서, 異方性의 경우 $T_c=439\sim 445^\circ C$ 로서 약 $30^\circ C$ 가 향상되었다.

Abstract

In this paper, a study on the improvement of the magnetic properties of anisotropic strontium ferrites is described. The specimen was the basic composition of $SrO \cdot nFe_2O_3$, and $n=5.9$ in the nonstoichiometric region was chosen for this study. After 0.7wt% $CaCO_3$ and 0.3wt% SiO_2 were added as basic additives and then the added composition was calcinated, the various amount of Na_2SiO_3 was added in order to increase coecivity.

In order to further improve the magnetic properties, Cr_2O_3 and/or Al_2O_3 were added to the above composition. According to the experiment results, the better magnetic properties were achieved with the addition of 0.5wt% Al_2O_3 .

Another improvement was obtained by changing the isotropic strontium ferrites to the anisotropic strontium ferrites. With the final composition(that is, the composition which consisted of the basic composition, basic additives, 0.5wt% Na_2SiO_3 and 0.5wt% Al_2O_3), $(BH)_{max}$ was 1.15MGOe for isotropic strontium ferrites and 3.23MGOe for anisotropic strontium ferrites when the sintering temperature was $1210^\circ C$. In other words, the anisotropic strontium ferrites had 2 or 3 times better magnetic properties than the isotropic strontium ferrites.

On the other hand, the Curie temperature, T_c , was between $410^\circ C$ and $420^\circ C$ for the isotropic strontium ferrites, and between $439^\circ C$ and $445^\circ C$ for the anisotropic strontium ferrites. That is, about $30^\circ C$ improvement in the Curie temperature was obtained by changing the isotropic strontium ferrites to the anisotropic strontium ferrites.

* : 목포전문대학 전자과

** : 명지대학 전자공학과

*** : 명지대학 전자공학과

I. 서 론

Sr·페라이트는 1963년에 Cochardt¹⁾에 의하여 Ba·페라이트와 같은 마그네토 플럼바이트형 Sr·페라이트의 磁氣特性을 발표했는데, 이에 사용되는 Sr은 Pb에 비하여 가볍고, 이온반경이 작기 때문에 반응속도가 빠르고, 燒結特性이 좋으며, 자기특성도 우수한 것으로 보고되어 있다.^{2,3)}

페라이트磁石은 酸化物이기 때문에 化學的으로 안정하고, 생산가가 낮으며, 渦電流가 적다는 장점 때문에, 최근 金屬合金 대신에 Sr·페라이트로 대체되고 있으며, 音樂機器, 回轉機器, 計測機器, 制御裝置 및 電子機器分野, 그리고 플라스틱 磁石用 분말로서 널리 쓰이고 있다.⁴⁾

본 연구는 최근 高性能, 小形化 및 輕量化 추세에 따라 Sr·페라이트의 磁氣特性 개선을 목적으로 한 것이다. 먼저 磁氣特性的 개선을 위하여 SrO·nFe₂O₃에서 n=5.9의 기본조성에 대해 煨燒전에 CaCO₃와 SiO₂의 양을 변화시키면서 첨가하고, 煨燒후에 Na₂SiO₃, Cr₂O₃ 및 Al₂O₃의 양을 변화시키면서 첨가하였다. 제조된 분말은 異方性과 等方性的 두가지 형태로 시편을 제작하였고, 保磁力(iHc), 殘留磁束密度(Br), 最大에너지적[(BH)_{max}], 飽和磁氣모멘트(σ_s) 및 큐리에온도(Tc)등을 조사하여 磁氣特性 개선 및 그 응용 가능성에 대하여 고찰하였다.

II. 시편의 제작 및 측정

본 연구에서 사용한 시료의 기본조성의 선정은 비화학양론 및 화학양론 조성의 영역인 SrO : Fe₂O₃=1 : 5.8~6.1사이에서 첨가물에 따른 최적 조성비를 모색하였다. 표 1은 시편의 조성을 나타낸 것이다. 한편, 粒界에 高抵抗層을 형성하고, 燒結을 촉진시키기 위하여 1차 첨가제로서 0.2~1wt%의 CaCO₃에 0.3wt%이 SiO₂를 복합첨가한 것을 煨燒시켰으며, 煨燒後에는 입자의 불균일 성장을 억제하고 磁氣特性을 높이기 위하여, 다시 2차 첨가제로서 0.5wt%의 Na₂SiO₃를 기본으로 하여, 일반적으로 입자의 조대성장을 방지해 주는 0.~wt% 및 1wt%의 Cr₂O₃와 0.25~1wt%의 Al₂O₃를 단독 또는 복합첨가하였다.⁵⁻⁹⁾

그리고, 單磁區 입자를 만들기 위하여 분쇄 시간을 조절하였으며, 시편은 等方性과 異方性的 것을 각각 만들었는데, 異方性試料은 8kOe의 磁界中에서 압축성형하였다.

표 1. 시편의 조성

Table 1. Composition of Specimens.

Basic composition (A group)	Before calcination additives (B group)	After calcination additives		
		Basic (C group)	1st (D group)	2nd (E group)
SrO 5.8Fe ₂ O ₃ [A1]	—	—	—	—
SrO 5.9Fe ₂ O ₃ [A2]	0.2wt%CaCO ₃ 0.3wt%SiO ₂ [B1]	—	—	—
		0.7wt%CaCO ₃ 0.3wt%SiO ₂ [B2]	0.25wt%Na ₂ SiO ₃ [C1]	—
		0.5 wt%Na ₂ SiO ₃ [C2]	0.5wt%Cr ₂ O ₃ [D1]	0.25wt%Al ₂ O ₃ [E1]
			—	0.5 wt%Al ₂ O ₃ [E2]
			—	0.75wt%Al ₂ O ₃ [E3]
		—	1wt%Cr ₂ O ₃ [D2]	—
—	0.5wt%Al ₂ O ₃ [D3]	—		
—	1wt%Al ₂ O ₃ [D4]	—		
—	0.75wt%Na ₂ SiO ₃ [C3]	—	—	
—	1wt%CaCO ₃ 0.3wt%SiO ₂ [B3]	—	—	—
SrO 6.0Fe ₂ O ₃ [A3]	—	—	—	—
SrO 6.1Fe ₂ O ₃ [A4]	—	—	—	—

燒結時 승온속도는 300℃/hr로 하였으며, 等方性 및 異方性 공히 1190℃, 1210℃, 1230℃ 및 1250℃에서 각각 1시간 燒結하였다.

그리고 煨燒된 분말의 입자구조(마그네토 플럼바이트구조) 및 입자크기와 燒結시편들의 치밀화 과정을 관찰하기 위하여 走査電子顯微鏡(Akashi Co. DS-BO SEM)을 사용하였다.

분해온도(I 단단계용)와 반응온도(II 단계 반응)는 TG-DTA(Shimadzu Co. DT-30)분석결과에서 구하였다. 측정시 DTA는 100μV, TG는 100mg/%, 승온속도는 10℃/min 및

차트속도 2.5mm/min의 조건으로 하였으며, 온도 범위는 23~1300°C로 하였다.

한편, 煨燒된 분말의 M상은 X·線廻折裝置 (JEC, XRD PW1710)로 관찰하였다. 出力은 35kV, 30mA로 하였으며, 走査 범위(2θ)는 0°~70°이었다.

Sr·페라이트시편의 溫度變化에 따른 磁氣特性的 변화는 振動試料磁力計(VSM-5-15, TEM-WF86R-154, Toei Kogyo Co. Ltd.)로 측정하였으며, 최대磁界 150kOe를 인가하여 시편을 충분히 포화시킨후 온도상승에 따른 飽和磁氣모멘트(σ [emu])의 변화를 측정하였다.

磁氣特性은 자동계측시스템인 B-H 커브·트레이서(AMH-1050-50, Walker Scientific, Inc.)를 사용하여 B-H곡선 및 M-H곡선을 구하였다.

입자크기는 $\bar{D}=kP$ 의 식을 사용하였으며, 여기서 \bar{D} 는 平均粒子이 크기, P는 입계와 임의로 그은 직선(대각선 또는 적당한 간격의 평행선)이 교차하는 점의 평균, k는 상수로서 페라이트의 경우 1.56을 사용한다.

III. 실험 및 고찰

그림 1(a), (b), (c) 및 (d)는 1275°C에서 1시간 煨燒시킨 $n=5.8\sim 6.1$ 조성의 입자크기를 보인 것이다.

본 연구에서 채택한 煨燒溫度는 TG-DTA와 X·線廻折分析의 결과로 부터 구한 것으로서 기본조성은 1275°C에서 첨가물을 첨가한 조성은 1250°C에서 각각 煨燒하였다. 그림에서 알 수 있는 바와같이 $n=5.9$ 의 조성은 粒

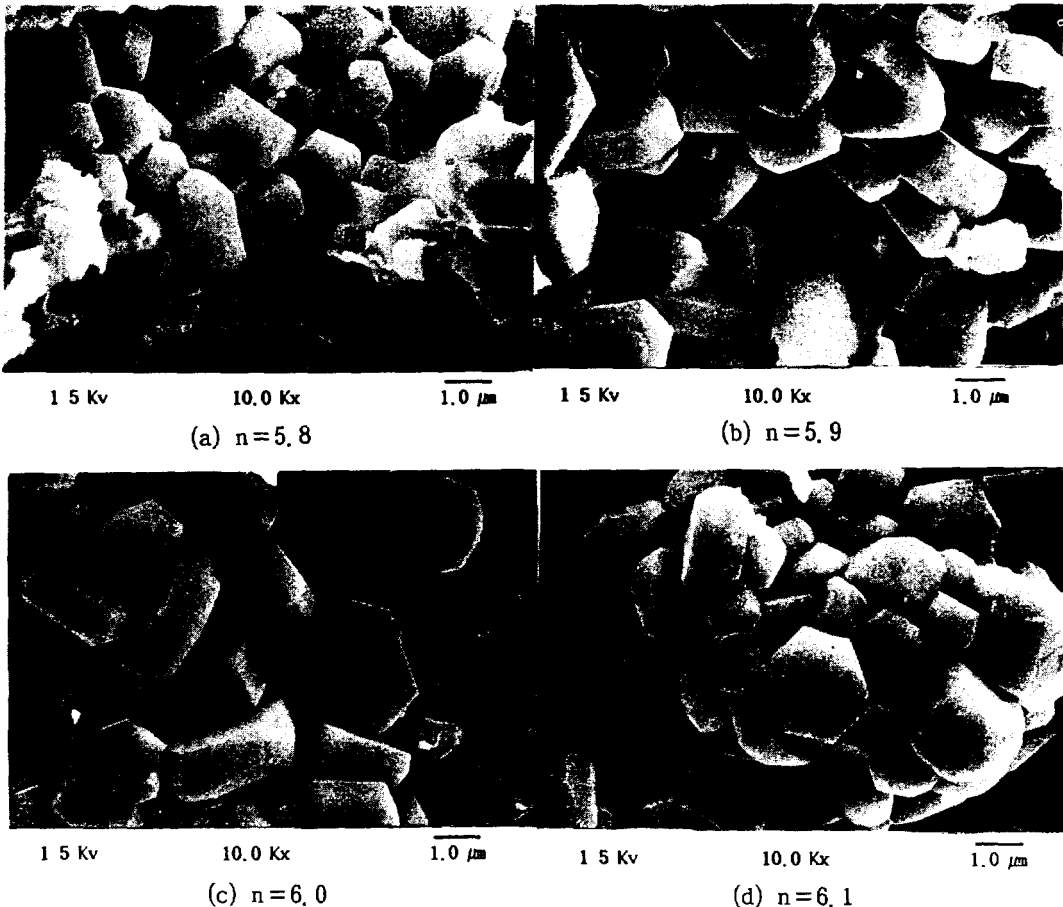


그림 1. 1275°C에서 煨燒시킨 분말의 SEM 사진

Fig.1. SEM picture of calcinated powder at 1275°C.

度分布가 균일하고, 2~3 μ m 크기의 안정한 煨燒粉末을 얻을 수 있었다.

또한, n=5.9의 기본조성에 CaCO₃와 SiO₂를 첨가하여, TG-DTA의 결과에 따라 1250 $^{\circ}$ C에서 1시간동안 煨燒시킨 분말의 경우도 모두 2~3 μ m 크기의 적당한 粉度分布를 얻을 수 있었다.

그림 2는, 분말의 煨燒溫度를 결정하기 위하여 기본조성 n=5.9의 시료에 대해서 TG-DTA실험을 한것으로서, 800~1000 $^{\circ}$ C 사이에서 나타난 반응피크는 形成反應의 I 단계로서 CO₂의 발생에 따른 질량감소와 중간상(SrFeO_{3-x}: Perovskite)이 형성되며, 약 1200~1300 $^{\circ}$ C 사이에서는 形成反應의 II 단계로서 Sr·페라이트(SrO·6Fe₂O₃)가 형성된 것으로 생각된다.

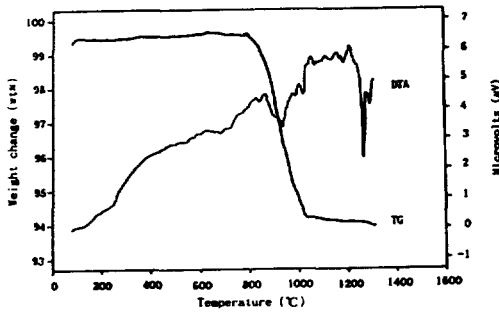


그림 2. TG-DTA 분석결과(n=5.9)
Fig. 2. TG-DTA patterns for the samples with n=5.9.

또, 그림 3은 기본조성에 0.7wt%CaCO₃와 0.3wt%SiO₂를 첨가했을 경우의 TG-DTA의 분석결과로서, CO₂가 발생하는 I 단계가 기본조성의 경우보다는 100 $^{\circ}$ C정도 낮은 700~900 $^{\circ}$ C사이에서 일어났으며, Sr·페라이트가 생성되는 II 단계 반응은 기본조성의 경우보다 50 $^{\circ}$ C 낮은 1150~1275 $^{\circ}$ C에서 일어났다. 이것은 CaCO₃와 SiO₂의 첨가로 인한 페라이트화의 촉진으로 생각된다.⁵⁾

따라서 본 연구에서는 TG-DTA 결과에 따라 기본조성은 1275 $^{\circ}$ C에서 煨燒하였으며, 기본첨가제를 첨가한 경우에는 1250 $^{\circ}$ C에서 煨燒하였다.

그림 4는 기본조성을 1275 $^{\circ}$ C에서 1시간 소오킹시킨 기본조성에 대한

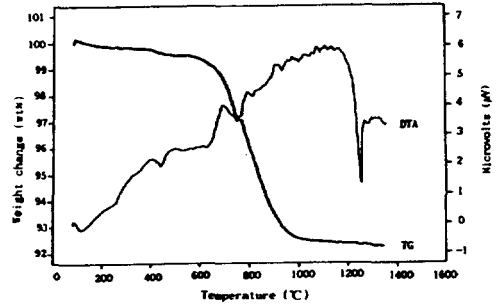


그림 3. TG-DTA 분석결과
(기본조성+기본첨가제)
Fig. 2. TG-DTA patterns for the samples with(basic composition + basic additives).

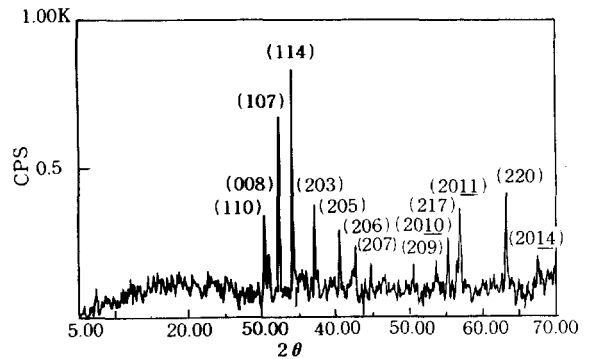


그림 4. 1275 $^{\circ}$ C에서 煨燒시킨 기본조성의 X·線回선패턴

Fig.4. X-ray diffraction pattern of basic composition calculated at 1275 $^{\circ}$ C.

X·線廻折分析 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와같이 마그네토폴럼바이트상으로 이루어진 것임을 알 수 있다.

그림 5는 VSM으로 측정된 等方性和 異方性 Sr·페라이트의 온도특성을 나타낸 것이다. 시편은 표 2에 나타낸 바와같이, 표 1에서 각 그룹마다 우수한 특성을 나타낸 시편을 선정하여, 20~600 $^{\circ}$ C에 걸쳐서 飽和磁氣모멘트를 측정한 것이다.

그림에서 알 수 있는 바와 같이 等方性和

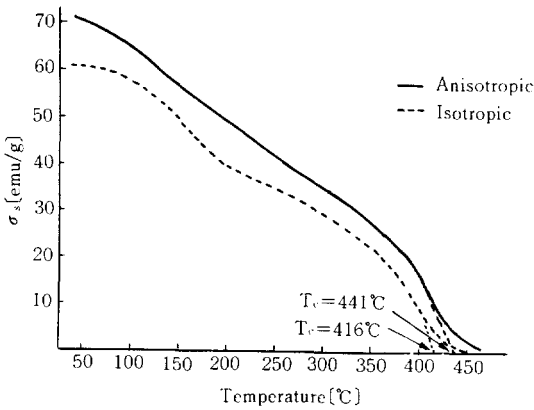


그림 5. 等方性和異方性 시편의 온도 특성

Fig.5. Temperature characteristics of anisotropic and isotropic specimens.

異方性磁石의 總飽和磁氣모멘트의 차이는 10emu/g 정도이지만 온도에 따른 감소기울기는 거의 일치하였으며 큐리온도(Tc)는 等方性的 경우보다 異方性인 경우가 25℃ 정도 높게 나타났다. 이는 異方性的 경우 磁界中 成형시 磁氣모멘트가 c축으로 정렬되어 조직의 배열이 일정하게 되어서, 煨燒時 입자성장을 용이하게 유도하여, 온도변화에도 특성이 비교적 안정하기 때문인 것으로 생각된다.

표 3은 표 1에 나타낸 시편들의 (BH)_{max}를 나타낸 것으로서, 표에서 알 수 있는 바와 같이 A1, B2, C2의 시편이 각 그룹에서 가장 높은 (BH)_{max}를 나타내었다.

표 2. 각 시편의 큐리온도

Table 2. Curie Temperature of anisotropic specimens.

Specimen No.	Anisotropic					Isotropic
	B'2	C'2	D'1	D'3	E'2	D3
Curie Temp.(°C)	445	442	442	441	439	416

표 4는 표 1에서 A그룹, B그룹 및 C그룹의 조성을 실험하면서 각각 가장 우수한 (BH)_{max} 특성을 나타낸 조성에 Cr₂O₃와 Al₂O₃를 복합첨가하여 만든 D그룹의 조성이다.

표 3. A~C그룹 시편의 (BH)_{max}

Table 3. (BH)_{max} of A~C group specimens.

Specimen No.	Sintering Temperatur(°C)			
	1210	1230	1250	
A	A1	0.95	0.83	0.57
	A2	0.85	0.76	0.53
	A3	0.81	0.72	0.50
	A4	0.76	0.66	0.43
B	B1	0.76	0.71	0.38
	B2	0.95	0.81	0.54
	B3	0.84	0.76	0.44
C	C1	0.98	0.86	0.65
	C2	1.07	0.96	0.81
	C3	0.91	0.73	0.38

표 4. D그룹 시편의 조성

Table 4. Composition of D-group specimens.

Sample No.	D1	D2	D3	D4
Composition	SrO·5.9Fe ₂ O ₃	SrO·5.9Fe ₂ O ₃	SrO·5.9Fe ₂ O ₃	SrO·5.9Fe ₂ O ₃
	0.7wt%CaCO ₃	0.7wt%CaCO ₃	0.7wt%CaCO ₃	0.7wt%CaCO ₃
	0.3wt%SiO ₂	0.3wt%SiO ₂	0.3wt%SiO ₂	0.3wt%SiO ₂
	0.5wt%Na ₂ SiO ₃	0.5wt%Na ₂ SiO ₃	0.5wt%Na ₂ SiO ₃	0.5wt%Na ₂ SiO ₃
	0.5wt%Cr ₂ O ₃	1wt%Cr ₂ O ₃	0.5wt%Al ₂ O ₃	0.5wt%Al ₂ O ₃

그림 6과 7은 표 4의 조성, 즉, 기본첨가제 +0.5wt%Na₂SiO₃에 0.5wt%와 1wt%의 Cr₂O₃, 0.5wt%와 1wt%의 Al₂O₃를 첨가한 경우의 각 煨燒溫度에 따른 磁氣特性和 SEM사진을 나타낸 것이다.

그림에서 알 수 있는 바와같이 Cr₂O₃와 Al₂O₃를 첨가한 경우 과대한 粒子成長을 억제함으로써 높은 (BH)_{max}를 얻을 수 있었다. 이것은 SEM 사진에서 보는 바와같이, c축에 직각 방향으로 粒徑의 감소로 인한 보자력의 상승과 煨燒體의 치밀화로 인한 잔류자속밀도의 증가로 (BH)_{max}가 크게 향상된 것으로 생각된다.⁸⁾ 또한 그림에서 알 수 있는 바와 같이 Cr₂O₃의 경우 입경은 2μm 정도, Al₂O₃의 경우는 입경이 2μm보다 작게 성장하여, 입자성장의 억제효과는 Al₂O₃가 우수한 것으로 나타났다.

Sr 페라이트의 자기특성 개선에 관한 연구

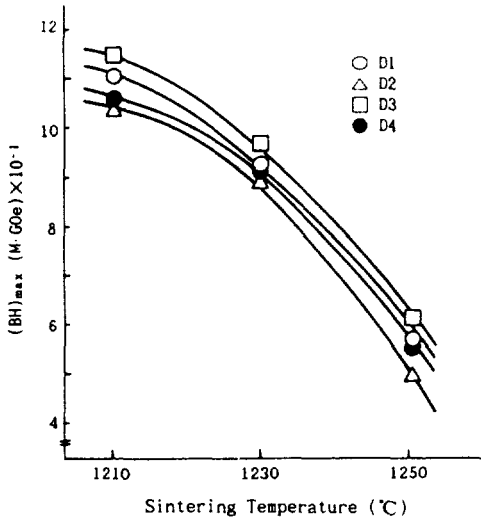


그림 6. 기본조성+기본첨가제+0.5wt% $Na_2SiO_3+(Cr_2O_3, Al_2O_3)$ 의 磁氣特性

Fig.6. Magnetic properties of basic composition+basic additives+0.5wt% $Na_2SiO_3+(Cr_2O_3, Al_2O_3)$.

그림 8은 A,B,C,D 및 E 그룹중에서 가장 좋은 磁氣特性을 나타낸 시편만을 선정하여, 磁界中 壓縮成形하여 燒結시킨 異方性磁石의 $(BH)_{max}$ 를 나타낸 것이다. 일반적으로 磁界中

에서 성형시킨 瑕燒분말들은 磁化容易方向인 c축으로 정렬하게 되므로, 總飽和磁束密度的 증가로 인한 $(BH)_{max}$ 의 큰 증가를 기대할 수 있다. 따라서, 그림 9의 SEM 사진에서 알 수 있는 바와 같이 磁界中에서 성형할 경우 시편의 입자배열은 c축에 평행하게 배열하게 되므로, 磁氣特性이 향상되었다고 생각된다. 等方性에서도 좋은 磁氣特性을 나타낸, 기본

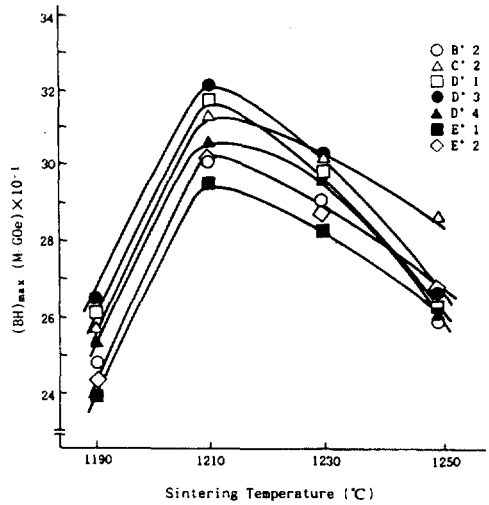


그림 8. 異方性磁石의 $(BH)_{max}$ 변화
Fig.8. Variation of $(BH)_{max}$ of anisotropic magnet.

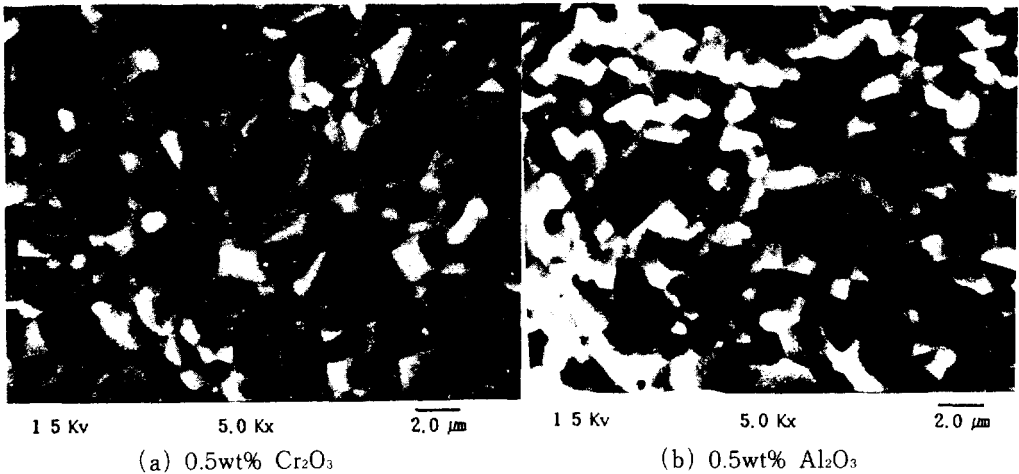


그림 7. 기본조성+기본첨가제+0.5wt% $Na_2SiO_3+(Cr_2O_3, Al_2O_3)$ 의 SEM사진
Fig.7. SEM picture of basic composition+basic additives+0.5wt% $Na_2SiO_3+(Cr_2O_3, Al_2O_3)$

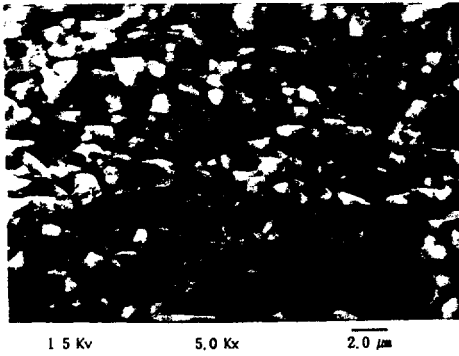


그림 9. 異方性磁石의 SEM 사진
Fig. 9. SEM picture of anisotropic magnet.

조성+기본첨가제+0.5wt% Na_2SiO_3 +0.5wt% Al_2O_3 의 조성을 異方化시킨 결과 3.23MGOe의 $(\text{BH})_{\text{max}}$ 을 얻을 수 있었다.

그림 10은 평균입자크기에 따른 保磁力의 변화를 나타낸 것이다. 일반적으로 保磁力이 감소하는 원인중의 하나는 높은 燒結溫度와 장시간의 燒結에 의한 결정의 조대성장으로 인한 形狀異方性의 감소를 들 수 있는데, 이러한 결정입자는 單磁區가 아닌 多磁區(poly domain) 형태로 바뀌면서 磁化로 인하여 保磁力이 현저하게 떨어지게 된다.⁹⁻¹¹⁾

따라서 본 연구에서는 소결 시편의 입자크기에 따른 보자력의 변화를 측정된 결과 保磁力이 입자의 크기와 더불어 직선적으로 감소하고 있음을 알 수 있었다.

IV. 결 론

이상에서 기술한 바와 같이, 異方性 Sr·페라이트의 磁氣特性 改善을 위한 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 煨燒前에 첨가한 CaCO_3 와 SiO_2 의 0.7wt% CaCO_3 +0.3wt% SiO_2 에서 가장 좋은 磁氣特性을 나타내었다.
- 2) SiO_2 Na_2SiO_3 를 첨가한 경우, 첨가량 0.5wt% Na_2SiO_3 에서 가장 좋은 특성을 나타내었다.
- 3) 粒子成長의 억제효과는 Cr_2O_3 보다는 Al_2O_3 첨가의 경우가 우수하였다.

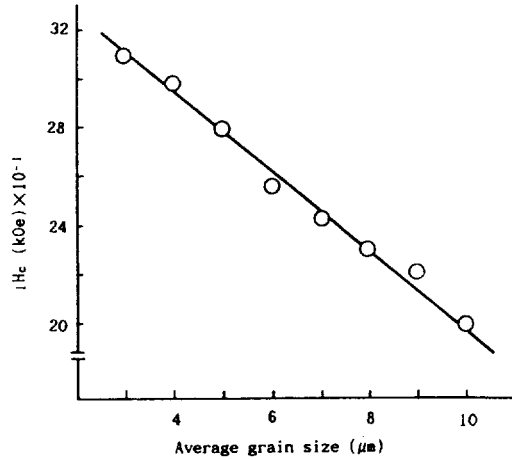


그림 10. Sr·페라이트의 평균입자크기에 따른 保磁力의 변화

Fig.10. Variation of intrinsic coercivity to the average grain size of Sr-ferrite.

- 4) 기본조성+기본첨가제(0.7wt% CaCO_3 +0.3wt% SiO_2)+0.5wt% Na_2SiO_3 +0.5wt% Al_2O_3 의 조성에서, 等方性의 경우 $(\text{BH})_{\text{max}}=1.15\text{MGOe}$ 의 특성을 얻었으며, 異方化시킨 시편의 경우 $(\text{BH})_{\text{max}}=3.23\text{MGOe}$ 의 좋은 특성을 얻을 수 있었다.
- 5) 큐리온도는 等方性시편의 경우 $T_c=410^\circ\text{C} \sim 420^\circ\text{C}$ 이었으며, 異方性 시편의 경우 $T_c=439^\circ\text{C} \sim 445^\circ\text{C}$ 로서 異方性인 경우 약 30°C 가량 더 높았다.
- 6) 평균입자크기와 保磁力은 역의 線形關係가 있음을 확인하였다.

이상과 같은 결과로 부터 복합첨가방식에 의하여 제조된 Sr·페라이트는, 1210°C 에서 燒結한 시편이 기본적으로 우수한 磁氣特性을 모두 갖추고 있음이 확인되었을 뿐만 아니라, 특히 기본조성+0.7wt% CaCO_3 +0.3wt% SiO_2 +0.5wt% Na_2SiO_3 +0.5wt% Al_2O_3 의 시편을 異方化 하므로써 磁氣特性面에서 等方性인 경우보다도 약 300%정도의 改善效果를 얻을 수 있었으며, 이는 各種 소형 정밀 電氣, 電子 및 通信機器 등의 주요소재로서의 사용도 가능할 것으로 확신한다.