

육방정 스트론튬 페라이트의 자기적 특성에 미치는 입도 분포의 영향

논문
8-3-11

Effect of Particle Size Distribution on The Magnetic Properties of Hexagonal Strontium Ferrite

송 창 열, 신 용 덕
(Song Chang-Yul, Shin Yong-Deok)

Abstract

0.36[wt%] SiO₂ and 0.1[wt%] H₃BO₃ were added to strontium ferrite magnets of the magnetoplumbite phase SrO · 5.7Fe₂O₃ to hinder grain growth and accelerate sintering, respectively. This experiment was carried out to investigate effect of particle size distribution as a function of milling time(20, 30, 40, 50, 60, 70 hours) on the magnetic properties of SrO · 5.7Fe₂O₃ ferrite magnet. The B-H curve, density and the degree of orientation were measured. And the microstructure of ferrite magnets was examined with a SEM.

The optimal conditions and properties of the typical sample are the following : The milling time was 60 hours. Magnetic and physical properties are B_r=4,000[G], iH_c=3,330[Oe], (BH)_{max}=3.786[MGoe], iH_c=3,525[Oe], density=5.0063[g/cm³] and orientation factor f=0.813.

Key Words(중요용어) : Magnetoplumbite, Orientation factor(배향도)

1. 서 론

산소 이온반경(>1Å)과 같은 정도의 크기를 갖는 금속 원소의 산화물 M²⁺O와 Fe₂O₃는 여러 가지 화합물을 형성한다. 그 중에서 일반적으로 M²⁺O·6Fe₂O₃로 표시되는 M형 Ferrite는 육방정에 속하는 천연 Magnetoplumbite(PbFe_{7.5}Mn_{3.5}Al_{0.5}Ti_{0.5}O₁₉)와 같은 구조이다.¹⁾

M으로서 Sr, Ba, Pb등이 있고 현재 실용 소결자석재료 가운데 주류를 점하고 있는 Hard Ferrite 소결자석, 특히 Strontium Ferrite 자석에 대해서는 응용 분야인 전자기기용 모터시장등이 내구 내열성 뿐만 아니라 소형화 경량화 되어감에 따라 자기적 특성을 향상시키기 위하여 여러 가지 실험 연구를 하고 있다.

Strontium Ferrite를 포함한 일축성 경질 Ferrite 소결체의 잔류자속밀도 B_r과 고유 보자력 iH_c는 각각 아래와 같은 식으로 주어진다.²⁾

$$B_r \propto M_s \cdot n_c \cdot \rho/\rho_0$$

$$iH_c \propto K_u \cdot n_s/M_s \quad (1)$$

여기서

M_s :포화 자화[Gauss]

n_c :결정 이방성 정렬율 (자화방향과 일축하는 결정 체적/전 결정 체적)

ρ :외관 밀도[g/cm³]

ρ₀ :이론 밀도[g/cm³]

K_u :이방성 정수[erg/cm³]

n_s :단자구 결정 존재율 (단자구 결정 체적/전 결정 체적)

이와 같이 B_r과 iH_c는 반비례 관계를 형성하므로 잔류자속밀도 B_r값이 일정 이상의 높은 값을 유지 하면서 고유 보자력 iH_c값을 향상시킬 필요가 있다. 따라서 경질 Ferrite 소결자석의 고성능화를 달성하기 위해서는 1)소결체를 고밀도화 하여 2)결정립경을 임계직경(단자구 구조)에 접근시키고 3)결정 배향도를 높여야 한다.

*원광대학교 전기공학과

접수일자 : 1995년 1월 7일

심사완료 : 1995년 3월 27일

단자구 한계 입자경 (반경 R_c = 9μ₀σ_w/M_s²),

직경 $2R_c = 0.94 [\mu m]$ ¹⁾ 영역에 입도 분포를 집중시키고 또한 고밀도의 소결자석을 얻기 위한 방법으로 소결자석의 조성 방법에 따라 분말야금법, 공침법, glass crystallization법, 가수분해법 그리고 첨가제의 영향 등이 다양하게 연구되어져 왔으며 이에 따른 자기적 성능의 비교 고찰이 있어 왔다.³⁾

이중 분말야금법의 제조 공정이 간결하고 경제적이어서 비교적 산업 분야에 많이 이용되고 있다.

본 실험에서는 분말야금법에 따라 자성체의 주 성분 화학식을 SrO의 과잉 조성으로 인해 소결반응성이 좋은 $SrO \cdot 5.7Fe_2O_3$ 의 비화학양론적 조성비로 택하고⁴⁾ 비정상 입자의 성장 억제제를 위한 첨가제 SiO_2 와 소결촉진제 H_3BO_3 를 각각 소량 첨가하여 시편을 제작하였다.

그리고, 밀도와 결정 배향도를 제어하는 인자인 입도 분포에 따라 자기적 특성(감자곡선, 밀도, 배향도, 미세구조)의 변화를 고찰하고자 하였다.

2. 실험

$Fe_2O_3/SrCO_3(=5.7mole) + SiO_2 0.36[Wt\%] + H_3BO_3 0.1[Wt\%]$ 화합물 제조공정은 그림 1과 같다.

하소된 분말과 산업적 활용 측면을 고려 증류수가 아닌 일반물을 플라스틱 통(1200[CC])에 넣고 4.7[φ] stainless ball 을 사용하여 분쇄하였으며 또, 분쇄중 Stress, Strain에 의한 입자의 구조적 결합이나 엉김을⁵⁾ 억제하기 위해 화합물 무게의 8 배에 달하는 상대적으로 많은 물을 넣어 Ball-Mill (전동식) 속도를 30[rpm]으로 하였다.

분쇄된 시료에 분산매 $Na(PO_3)_6 1[Wt\%]$ 의 수용액을 첨가하여 입도 분포를 측정(HORIVA CAPA-300 PARTICLE ANALYZER)하였다. 물이 함유된 시료를 40g씩 원통 금형(40.09φ)에 넣고 9000 [Oe]의 인가 자장하에 49[Mpa]의 압력으로 성형하였다.

페라이트 조성비가 5.7이며 밀도가 5[g/cm³] 정도이고 평균입도가 1[μm] 영역인 시편의 최적 소결온도인 1250℃에서¹⁾ 30분간 소결하였다.

소결자석의 자기특성을 B-H Tracer(Rimlcn Denshi CO., LTD)로 측정하고 그 측정값을 이용하여 배양도를 (2)식으로 계산하였다. 밀도는 Archimedes의 원리에 따라 측정하고 그 측정값을 (3)식에 대입하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

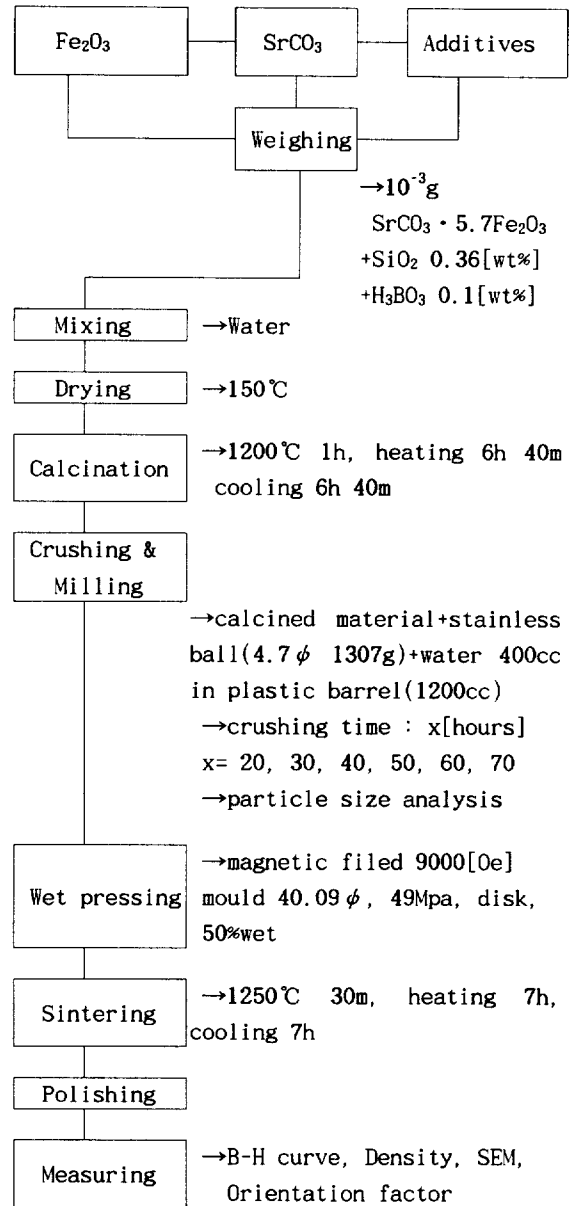


그림 1. 시편의 제조공정

Fig. 1. Manufacturing process of specimens

3-1. $SrO \cdot 5.7Fe_2O_3$ 화합물의 입도 특성

높은 잔류자속밀도는 결정 배향도가 높은 고밀도 소결체에서 얻어지고 고 보자력은 다결정체를 구성하고 있는 결정입자가 한계 입자경 이하의 단자구 입자로 형성될때 얻어지므로 과도한 입자의 성장을 일으키지 않는 조건을 선정하는것이 필수이다. 일차적으로 하소시에 첨가제 SiO_2 를 사용하여 입자의 과도 성장을 억제하였고 이차적으로 분

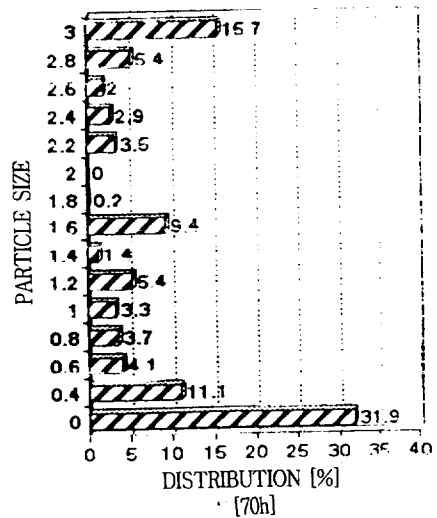
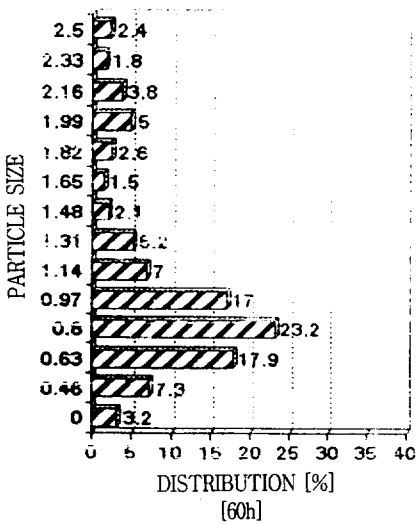
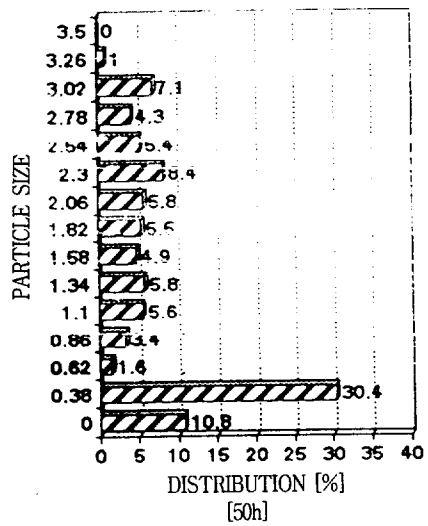
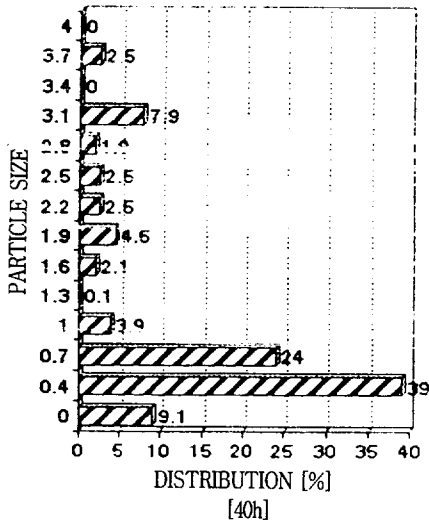
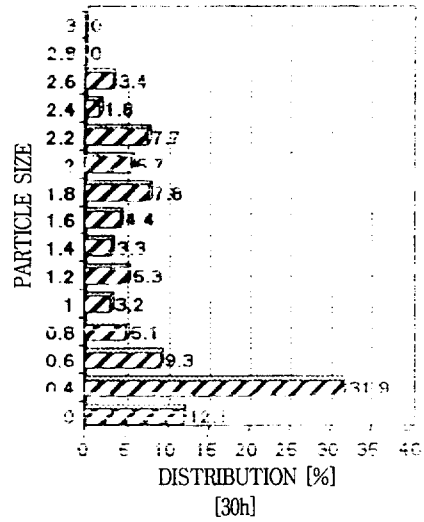
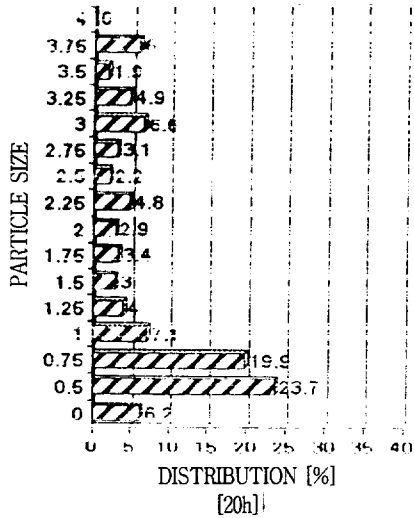


그림 2. 입도 분포
Fig. 2. Particle size distribution.

쇄시간에 따라 감소된 분말의 입도크기를 제어하였다.

분쇄 시간을 각 20, 30, 40, 50, 60, 70 시간으로 변화시켰을 때 입도 크기에 따른 분포 특성은 그림 2와 같다.

분쇄 시간이 증가할 수 록 최대 입도 크기는 점점 작아지면서 1.0[μm] 이하 영역의 분포율이 증가 하고 있다. 분쇄 시간이 60시간 일 때의 자기적 특성이 그림 3에 나타난 바와 같이 가장 높게 나타나는데 이것은 단자구 한계 입자경 이론치(0.94[μm])의 분포도가 가장 높기 때문이라고 사료된다.

그리고 Ferrite는 응집성이 매우강해 입도 측정시 특정 분산매의 사용에도 불구하고 응집상태가 불규칙적으로 발생한다. 소결자석의 사진 1에 나타난 바와 같이 1-2 μm 정도의 미립자의 응집이 전체적으로 조금씩은 나타나고 있으며 특히 40h와 50h에서 두드러지게 나타나고 있다. 따라서 격자결합의 정도가 분쇄시의 Stress, Strain에 의해 나타남을 확인할 수 있다.

3-2. SrO · 5.7Fe₂O₃ 화합물의 자기 특성

고성능 소결자석은 단자구 입자로 구성된 M상의 고밀도 소결체를 만들면 된다. 그러나, SrO · 6Fe₂O₃의 화학량론적 조성은 소결반응성이 부족하여 고온의 소결온도에서도 결정 성장이 나타나지 않기 때문에 고밀도화를 꾀하는 것은 곤란하다.

SrO · nFe₂O₃ 분체의 소결특성에 미치는 인자 n을 고려하면¹⁶⁾ n=6에서는 1350℃ 소결온도에서도 충분한 밀도값이 얻어지지 않지만 SrO과잉의 조성 SrO · 5.7Fe₂O₃은 소결성을 개선할 수 있어 소결온도를 1250℃로 다소 낮게 하여도 n=6에서 얻을 수 있는 밀도 값을 똑같이 얻을 수 가 있다. 이것은 격자 결함 농도의 증대에 따라 SrO의 확산 속도의 증대와 고온에서의 입자 표면에 액상이 존재하고 그곳을 통해서 물질전송이 일어나는 액상소결의 기여에 의한 것으로 사료된다.

SrCO₃와 Fe₂O₃의 두 가지 원료로부터 Ferrite 자석을 만들지만 고성능화 측면에서 1~3%정도의 첨가물을 첨가하는 것이 보통이다. 이것은 자석 특성을 향상시키기 위해서이고 또, 저온에서 소결이 촉진되어 소결온도의 온도 의존성을 완만하게 하여 소결체의 크기 제어와 소정의 자석 특성이 얻어지는 온도 범위를 확대하여 제조를 용이하게 하기 위한 목적을 이루기 위해서이다. 본 실험에서의 SiO₂는 입계에 편석하여 결정 성장을 억제하고 고

밀도화를 꾀하기 위한 고용점 화합물로 0.36[wt%] 첨가하였고 H₃BO₃는 반응과 소결을 촉진하기 위한 비교적 저용점의 화합물로 0.1[wt%]를 첨가하였다.

그림 3은 분쇄 시간에 따른 자기적 특성인데 60 시간 때의 자기적 특성이 높은 것은 다음 표 1에 나타난 바와 같이 Ferrite자석의 제특성이 이론치에 가장 가깝기 때문이다.

표 1. Ferrite의 제특성과 이론치와의 비교
Table 1. Theoretical value vs.the characteristics of SrO · 5.7Fe₂O₃ ferrite magnet

특성항목	이론치	SrO · 5.7Fe ₂ O ₃ Ferrite	달성율 [%]	비고
밀도[g/cm ³]	5.15	5.0063	97.2	Milling Time 60HOURS
배향율 f	1.0	0.813	81.3	
단자구한계 입자경[μm]	0.94	Fig.2 [60h]	—	
B _r [KG]	4.8	4.0	83.3	
H _c [KOe]	—	3.33	—	
H _i [KOe]	20	3.525	17.6	
(BH) _{MAX} [MGOe]	5.7	3.786	66.4	

그림 4는 배향도와 밀도 특성을 분쇄 시간에 따라 나타낸 것이다.

배향도(Orientation factor)는 다음 식

$$\frac{B_r(\parallel)}{[B_r(\parallel) + B_r(\perp)]} \quad (2)$$

에 의해 계산한 것으로 B_r(\parallel)는 인가한 외부 자장 H_{ex}의 방향에 평행한 면의 잔류자속밀도 값이고 B_r(\perp)는 수직면의 값이다.

밀도 측정은 Archimedes의 원리를 이용하여 다음과 같은 식에 의해 계산하였다.

$$D = \frac{W_{dry}}{W_{sat} - W_{sus}} [g/cm^3] \quad (3)$$

여기서

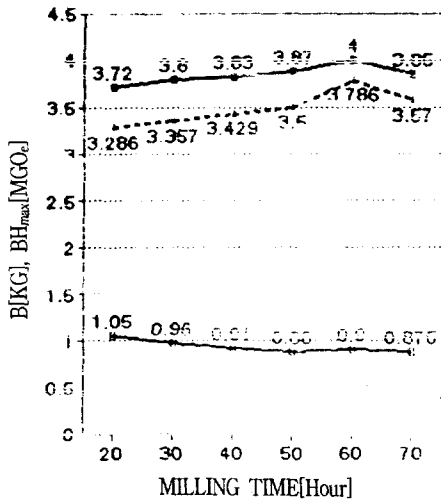
W_{dry} : 시편의 건조 무게

W_{sat} : 끓인 후 20℃까지 냉각시킨 물이 함유된 시편의 무게

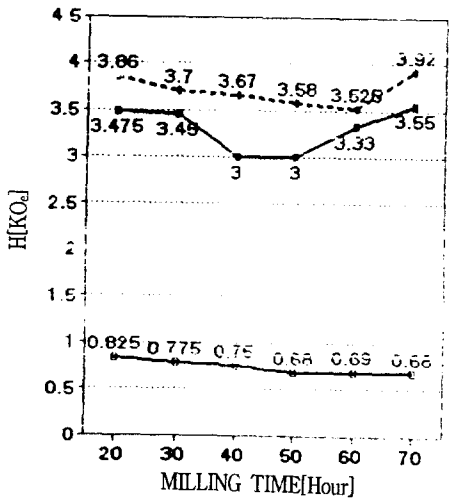
W_{sus} : 시편의 물속 무게

60시간인 시편의 배향도는 0.815보다 다소 낮은 0.813이면서도 그림 3,4에 나타난 바와 같이 자기

적 특성이 약간 높은 이유는 전 입자 내의 단자구 입자 체적분율을 나타내는 단자구 입자의 점적율이 1.0의 이론치에 더 접근되었기 때문으로 사료된다. 그리고 시편의 밀도가 5.0063[g/cm³]으로 전체 시편중 가장 높고 또한 이론치의 97.2%에 이른다.



(a) B_r(H_{ex+}), B_r(H_{ex-})[KG], (BH)_{max} [MGOe]



(b) bH_c(H_{ex+}), bH_c(H_{ex-}), iH_c[KOe]
 (H_{ex+}):인가 자장 방향과 평행면
 (H_{ex-}):인가 자장 방향과 수직면

그림 3 스트론튬 페라이트의 자기적 특성
 Fig. 3. Magnetic properties of Strontium Ferrite

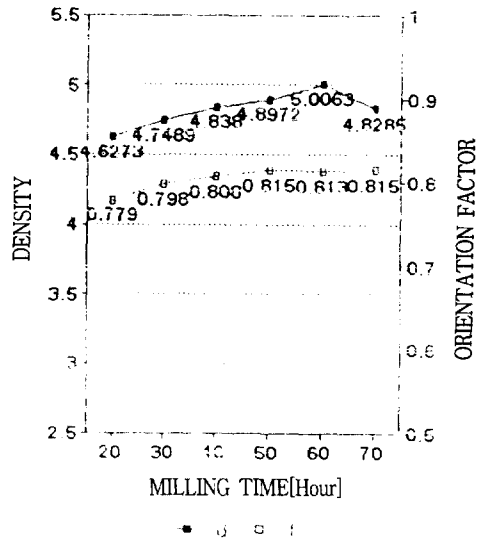


그림 4. 스트론튬 페라이트의 밀도와 배향도
 Fig. 4. Density and orientation factor of Strontium Ferrite

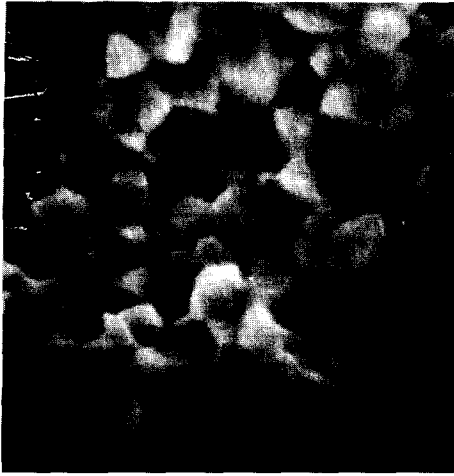
3-3 미세구조 관찰

미세구조는 주사전자현미경(Scanning Electron Micro Analyzer:X-650,HITACHI)을 사용하여 8,000배로 관찰한 것이다.

사진 1은 각 시편의 인가 자장 방향과 수직면(H_{ex-}) 면의 미세구조를 나타낸 것이다. 육방정형 결정의 구조적인 응집도가 40h와 50h에서 크게 나타나고 있으며 전체적으로 입자의 결합정도가 조금씩 나타나고 있다. 이는 입도분석에서 설명한 바와 같이 분쇄시 Stress, Strain에 따른 것으로 사료된다.

하지만, 분쇄 시간이 60, 70 시간일 때 단자구 한계 입자경의 분포가 크게 나타나고 있기 때문에 자기적 특성이 향상되었던 것으로 사료된다.

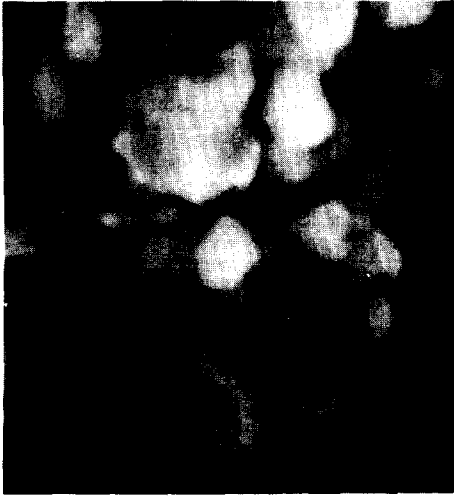
사진 2는 인가 자장 방향과 평행한 면(H_{ex+})의 미세구조로써 시편 60시간의 이방성을 나타내는 자화용이축인 C축의 배향정도를 나타내고 있다. 단자구의 배열이 Magnetoplumbite 구조상의 C축 방향으로 나란히 나열되어 전체적인 배향정도를 보이고 있다.



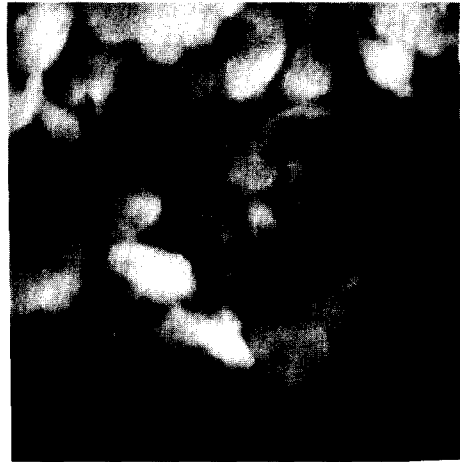
[20h]



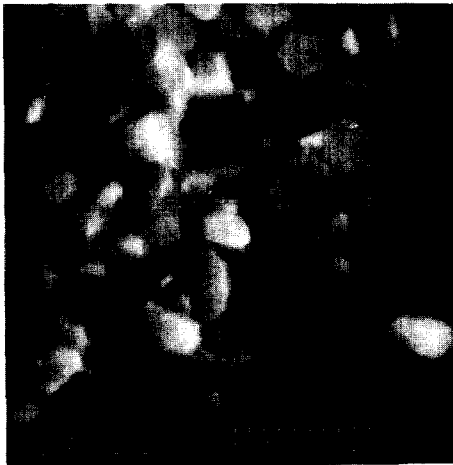
[30h]



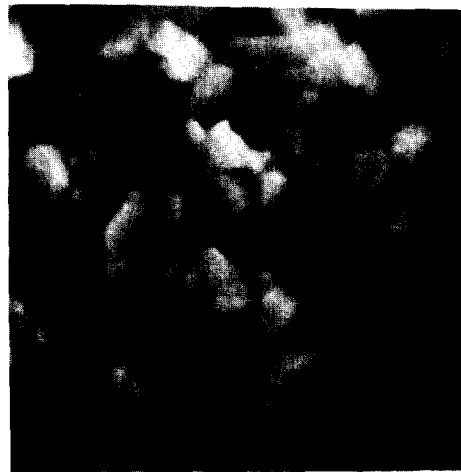
[40h]



[50h]



[60h]



[70h]

사진 1 인가자장에 수직한 면의 미세구조

Photo. 1 Microstructure of various specimen orthogonal to external magnetic field (H_{ex})

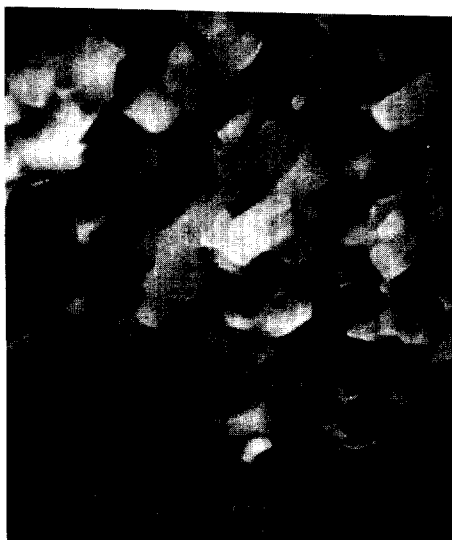


사진 2. 인가 자장에 평행한 면의 시편 60h의 미세 구조

Photo. 2. Microstructure of 60h specimen parallel with external magnetic field (H_{ex+})

4. 결 론

$Fe_2O_3/SrCO_3$ [=5.7mol] + SiO_2 0.36[wt%] + H_3BO_3 0.1[wt%] 화합물을 물과 함께 플라스틱 통(1200[CC])에 넣고 4.7[ϕ] stainless ball을 사용하여 30[rpm]으로 분쇄 하였다. 분쇄 시간을 파라메타로 하여 20, 30, 40, 50, 60, 70 시간 동안 각각 분쇄하였을 때 그 입도 크기 분포 특성에 따른 실험 결과는 다음과 같다.

1. 분쇄 시간이 증가할 수록 최대 입도 크기는 작아지면서 1.0 μ m이하의 영역의 분포율이 증가하고 있다.
2. 분쇄 시간이 60시간일 때 제특성이 이론치에 가깝고 이는 입도 크기가 단자구 한계 입자경(0.94 μ m)에 밀집되어 밀도가 5.0063[g/cm³](이론치의 97.2

%)로 높고 결정 배향성이 81.3[%]로 좋아 고성능화(B_r =4[kG], H_c =3.33[kOe], $(BH)_{max}$ =3.786[MGOe])를 이룰 수 있기 때문이다.

3. 분쇄 시간이 70시간이 넘으면 수십nm의 극미립자의 분포율이 높아 지게 되어 초상자성 자구의 분포율이 상대적으로 많아져 자기적 특성이 오히려 떨어지게 되는 경향이 있다.

※ 본 연구는 원광대학교 학술 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. 平賀貞太郎 外, 電子材料シリーズ フェライト, 丸善株式會社, pp.16-18, 1986.
2. 金子裕治 外, "CaOおよびSiO₂添加によるSrフェライト磁石の高性能化", 粉體および粉末冶金, 第34卷 第4호, pp.169-174, 1987.
3. K.Haneda, C.Miyakawa and K.Goto, "Preparation of small particles of SrFe₁₂O₁₉ with high coersivity by Hydrolysis of metal-organic complex", IEEE Vol. Mag-23, No. 5, September 1987.
4. F.kools, "The action of a silica addtive during sintering of strontium hexaferrite"part2, Science of sintering, Vol.17 NO.1, pp.63~80, January 1985.
5. K.Haneda, H.Kojima, "Effect of milling on the intrinsic coersivity of Barium ferrite powders", Journal of the American Ceramic Society Vol. 57, No. 2, Feburary 1974.
6. Hiroshi Yamamoto etal, "Effects of SrO, BaO and PbO substitution on the Magnetic properties of Anisotropic La system Ferrite Magnets", T.IEE Japan, Vol.111-A NO.12, 1991.