

용융염법으로 합성한 Ba-ferrite의 SiO₂ 및 Seed 첨가 효과
Effects of SiO₂ and Seed on Ba-ferrite Synthesized by Molten Salt

김 영 근

대구 · 경북지방 중소기업청

이 승 관*, 김 현 식, 오 영 우

경남대학교 공과대학 무기재료공학과

Young-Keun Kim

Taegu · Kyongbuk Regional Small and Medium Business Office

Sung-Kwan Lee*, Hyun-Sik Kim, Young-Woo Oh

Dept. of Inorganic Materials Eng., Kyungnam Univ.

Abstract

In order to synthesize Ba-ferrite fine particles by molten salt method and inhibit the abnormal grain growth of sintered specimen, KCl and NaCl were added to basic composition to 50% by weight, and added 1 mole% of SiO₂ to control the shape of Ba-ferrite particles. H_c and M_r were decreased when Fe³⁺ was substituted with Co²⁺ and Ti⁴⁺ from x=0 to x=1.0 in BaFe_{12-2x}Ti_xCo_xO₁₉, and 1 mole% SiO₂ increased the size but shortened c-axis of hexagonal ferrite. Seeds added in Ba-ferrite particle effected inhibition of abnormal grain growth during sintering.

1. 서론

Motor 또는 speaker용 6방정계 Ba-ferrite는 일반적으로 고상법으로 제조 되고 있다. 그러나 미세한 단결정성의 Ba-ferrite 입자를 얻기 위해서는 분쇄시 분말 중에 비틀림을 남기거나 입경이 크고, 형성이 불규칙한 고상 반응 법보다는 수열 합성법¹⁾, 용융염(molten salt)법²⁾, 유리 결정화법³⁾ 등을 사용하고 있다.

이들 중 용융염법은 알칼리, 알칼리토류 염화물의 용융염이 산화물을 잘 용해시키는 성질을 이용한 것으로, 이러한 용융염이 Ba-ferrite 성분을 용해시켜 Ba-ferrite를 합성하는 것이며, Fe³⁺ 이온 대신 다른 이온의 치환이 가능하여 보자력의 제어가 용이하며, Ba-ferrite 결정 성장시 입자가 KCl 또는 NaCl층에 의하여 분리되기 때문에 분산성이 양호하고, 합성된 Ba-ferrite 입자는 비교적 균일하며, 크다.

본 연구에서는 용융염으로 Ba-ferrite를 합성할 때, SiO₂의 첨가가 형상에 미치는 영향을 SEM 등으로 조사하였으며, Fe³⁺의 일부를 Ti⁴⁺, Co²⁺ 이온으로 치환할 경우의 보자력의 변화를 조사하였다. 또한, Ba-ferrite는

소결시 Sr-ferrite에 비해서는 일정 온도 이상에서 비정상 입자의 성장을 일으키는 경우가 적지만, 입계의 이동성을 줄여 비정상 입자의 성장을 억제하기 위해서 seed를 첨가시킨 소결 시편의 미세구조도 관찰하였다.

2. 실험 방법

시약급의 Fe₂O₃(藥理化學, 99%), BaCO₃(Anderson, 99.9%)를 5.2~5.8 : 1의 mole 比로 혼합하고, 자기특성을 제어하기 위해서 BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO₁₉에서 x를 0, 0.5, 0.75, 1.0, 1.75로 변화시켰으며, 염인 KCl과 NaCl을 단독 또는 공정 조성(KCl : NaCl=50 : 50mole%)을 50 wt% 혼합시켜 합성하였다. 그리고 생성되는 Ba-ferrite의 6각 판상의 형상비를 제어하기 위하여 SiO₂를 첨가하지 않은 것과 1 mole% 첨가하여 합성한 시료를 비교하였으며, 이들 시료의 배합비율 표 1에 나타내었다.

원료의 혼합은 적당량의 원료를 ball mill에서 건식 또는 막자 사발에서 acetone으로 수 시간 동안 습식 혼합

Table 1 Compositions of the samples

Sample	x of BaFe _{12-2x} Co _x Ti _x O ₁₉	Salts(wt%)		SiO ₂ (mole%)
		KCl	NaCl	
BaF-K -0.00	0.00	50		
BaF-K -0.50	0.50	50		
BaF-K -0.75	0.75	50		
BaF-K -1.00	1.00	50		
BaF-K -1.25	1.25	50		
BaF-K-0.00S	0.00	50		1.0
BaF-K-0.50S	0.50	50		1.0
BaF-K-0.75S	0.75	50		1.0
BaF-K-1.00S	1.00	50		1.0
BaF-K-1.25S	1.25	50		1.0
BaF-N-1.00	1.00		50	
BaF-N-1.00S	1.00		50	1.0
BaF-KN-1.00	1.00	28	22	
BaF-KN-1.00S	1.00	28	22	1.0

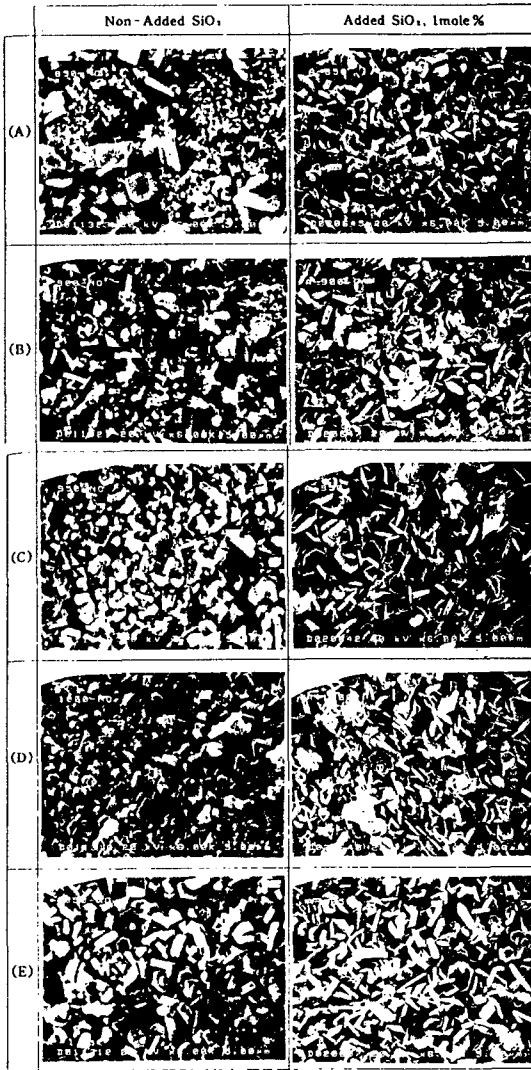


Fig. 3 SEM photographs of $BaFe_{10}TiCoO_{19}$ synthesized by molten salt fired at various temperatures. (A)850°C, (B)900°C, (C)950°C, (D)1000°C, (E)1050°C

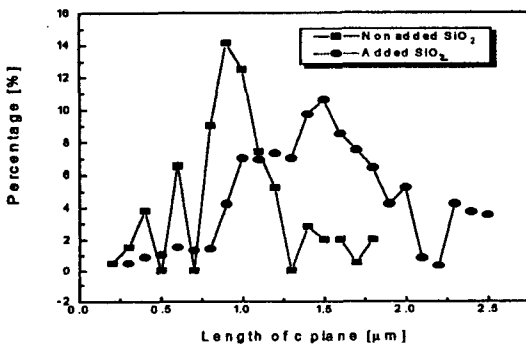


Fig. 4 Length of c plane [μm]

3-3 상(相) 분석

분석한 결과를 그림 5에 나타내었다. 850°C에서는 主相인 Ba-ferrite의 중간 생성물 등의 異相의 존재가 보이나, 950°C 이상에서는 Ba-ferrite의에는 다른 相이 보이지 않는다. SiO_2 를 1mole% 첨가한 경우인 그림 6에서

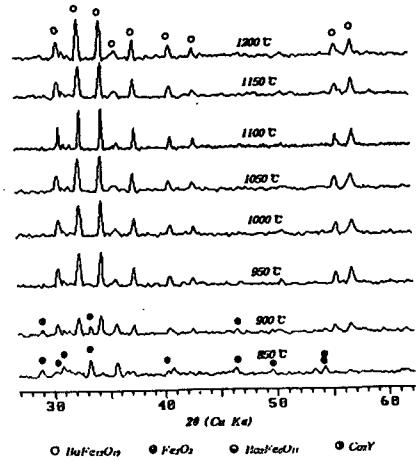


Fig. 5 XRD patterns of the $BaFe_{10}TiCoO_{19}$, non-added SiO_2

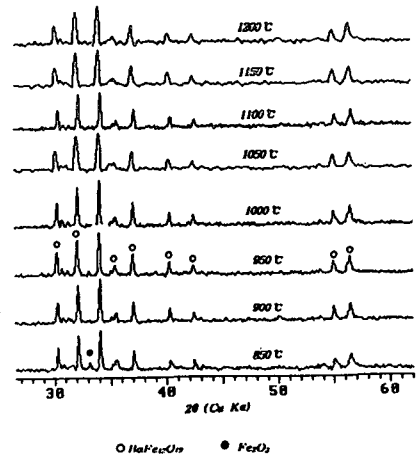


Fig. 6 XRD patterns of the $BaFe_{10}TiCoO_{19}$, added 1 mole % SiO_2

는 850°C 부근에서 Ba-ferrite 상만이 존재하고 있어 SiO_2 의 첨가는 용융염 반응에서 보다 낮은 온도에서 Ba-ferrite의 생성을 도우는 것을 알 수 있다.

그러나 SiO_2 를 $BaCO_3$ 와 Fe_2O_3 혼합량의 0.8 wt% 이상 첨가 할 경우, Si^{4+} 의 이온 반경이 0.040 nm, Fe^{3+} 의 이온 반경이 0.065 nm 이므로 Si^{4+} 이온을 Fe^{3+} 이온으로 치환하기 어렵기 때문에, 공극으로 들어가 다음과 같은 결함구조를 만들거나, Ba-ferrite에 고용

하고, 혼합된 시료는 90℃로 고정된 건조로에서 항량이 될 때까지 건조시켰다.

건조된 시료를 알루미늄이나 도가니에 넣고 전기로에서 열처리 온도를 여러 가지로 변화시켜 용융염 반응을 시켰으며, 열처리 온도의 하한은 NaCl과 KCl의 공정 조성의 용융 온도가 $645 \pm 2^\circ\text{C}$ 인 점을 고려하여 650°C 로 하여 850°C 부터 50°C 간격으로 1200°C 까지 8단계의 열처리 온도를 설정하여 실험하였다.

열처리한 시료는 전기로에서 로냉(furnance cooling)하며, 냉각된 시료를 비커 속에 증류수와 함께 넣고 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 제 특성을 DTA/TG, BET, VSM, XRD, B-H loop tracer 등으로 조사하였다. 건조 후의 Ba-ferrite 미립자에 seed를 적당량 첨가하여 혼합하고, PVA를 사용하여 80mesh를 통과시켜 과립을 제조하였으며, $2\text{ton}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 die pressing하였다. 소결은 승온속도 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 1250°C 에서 1시간 유지한 후 로 냉시켰으며, 연마 시편을 thermal etching하여 SEM으로 미세 구조를 관찰하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3-1 용융염 반응

혼합시료 BaF-K, BaF-NS로 공기중 가열시의 반응 및 결정생성 온도를 측정한 결과 중 BaF-NS의 경우를 그림 1에 나타내었다. NaCl만을 사용한 경우는 NaCl의 M.P.보다 약 7°C 낮은 797.9°C 에서 결정 생성 온도로 보이는 흡열 peak가 보이며, 이는 NaCl과 다른 원료들에

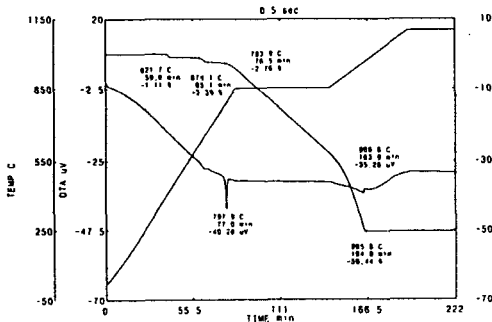


Fig. 1 TG/DTA curves of BaF-N-S.

혼합되어 있는 다른 종류의 불순물 염과의 반응으로 본래의 NaCl의 용융온도 보다 다소 낮은 온도에서 결정생성이 빨리 이루어진 것으로 사료된다. TG 곡선에서는 780°C 부근에서 부터 증발에 의한 중량 감소가 급격하게 일어나 960°C 부근까지 진행되다가 그 이상의 온도

에서는 중량 감소가 거의 일어나지 않았다.

3-2 미세구조 및 입도분석

여러 가지 조건으로 용융염과 반응시켜 수세한 후, 건조시킨 Ba-ferrite 분말의 입자 형상을 관찰한 것이 그림 2, 3이다. 그림 2에서와 같이 SiO_2 를 첨가한 시료에서는 6각 판상의 Ba-ferrite의 c축의 길이가 SiO_2 를 첨가하지 않은 시료 보다 짧으며, 상대적으로 a축의 길이가 길어져 있음을 알 수 있다. 이는 고상 반응법으로 Ba-ferrite를 제조할 때 첨가시킨 SiO_2 는 소결시에 입자 경계에 편석되어 입자 성장을 억제시킴으로써 보자력을 증가시키고, 이 결과 $(\text{BH})_{\text{max}}$ 를 상승시키는 효과와는 반대되는 현상으로 용융염 반응에서의 SiO_2 첨가가 오히려 Ba-ferrite의 입자성장을 증진시키고 있는 흥미있는 결과가 보여진다.

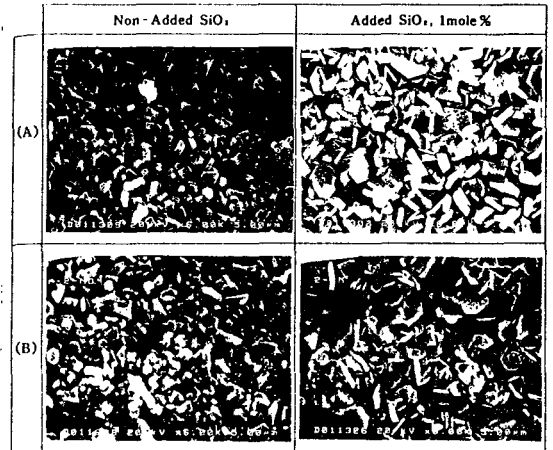
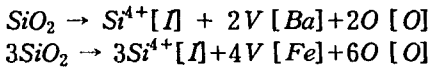


Fig. 2 SEM photographs of $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_{19}$ synthesized by molten salt, fired at 1100°C , 1hr holding. (A) $x=0.00$, (B) $x=0.05$

용융염 반응 온도를 850°C 부터 1200°C 까지 50°C 간격으로 변화시켜 입자의 크기와 형상을 관찰한 그림 3의 경우에도 모든 온도범위에서 SiO_2 를 첨가한 경우가 첨가하지 않은 경우 보다 입자가 커져 있었으며, 또한, 반응 온도가 높을수록 입자는 커져 있다.

그림 4는 SiO_2 첨가 유무에 따른 입자의 크기 분포를 particle size analyzer로 분석한 것과 SEM 사진으로 계산한 것을 나타낸 것으로 SiO_2 를 첨가하지 않은 경우는 c면 방향의 크기는 평균 $0.9\mu\text{m}$ 인데 반해서, 첨가한 경우는 평균 $1.4\mu\text{m}$ 였으며, c축의 길이는 오히려 첨가한 경우가 그림 2의 SEM 사진에서와 같이 짧아지는 반대의 경향을 보이며, 첨가한 경우는 단자구(single domain) 입자보다는 비교적 큰 크기를 가지고 있음을 볼 수 있다.

KCl을 염으로 사용하여, 혼합원료를 850°C 에서 50°C 간격으로 1200°C 까지 8단계로 열처리 하여 XRD로 상



[I]는 *interstitial site*

되고 남은 SiO_2 가 다음식과 같이 Ba-ferrite를 분해 시키기 때문에 과량첨가에는 주의가 필요하다.

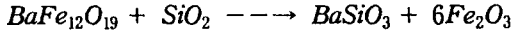


그림 7은 SiO_2 를 첨가하여 합성한 Ba-ferrite 입자들의 SEM image에 나타난 상들을 EDAX로 분석한 결과로서, Ti^{4+} 와 Co^{2+} 이온들은 Fe^{3+} 와 치환되어 있음을 추정할 수 있고, Si^{4+} 는 앞서의 설명에서와 같이 미소한 양이 ferrite의 공극으로 들어가 결합구조를 만들고 있는 것으로 사료된다.

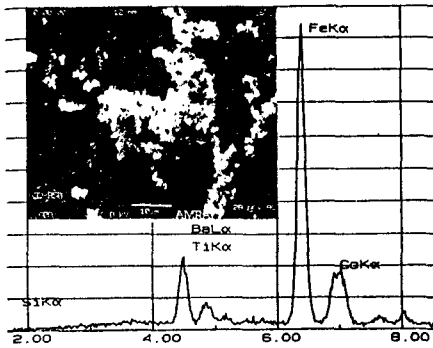


Fig. 7 SEM image and EDS spectra of the SiO_2 -added $\text{BaFe}_{10}\text{TiCoO}_{19}$.

3-4 자기적 성질

VSM으로 측정된 각 시료들의 H_c [Oe]와 M_r [emu/g]의 값을 표 2에 나타내었다. 염으로 KCl을 사용한 경우의 $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_{19}$ 에서 $x=0.0 \rightarrow x=1.0$ 으로 치환량이 증가할수록 SiO_2 의 첨가에 관계없이 H_c 값은 큰 폭으로 감소하였으며, M_r 의 값도 감소함을 보이고 있다.

3-5 Seed 첨가 효과

그림 8는 seed의 첨가 유무에 따른 소결 시편의 SEM images로서 seed를 첨가한 소결 시편에서는 비정상 입자의 생성을 억제시켜 전체적으로는 균일한 입성장을 보이고 있다.

4. 결론

(1) 염으로 KCl과 NaCl을 공정조성으로 하여 50 wt% 첨가한 시료가, 각각을 단독으로 사용한 경우보다 낮은 온도에서 Ba-ferrite의 미세 결정이 생성됨을 확인하였다.

Table 2. Magnetic properties of $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$.

	Salts	Fired Temp.	SiO_2	H_c (Oe)	M_r (Gauss)	Remarks
x=0	KCl	1100°C	A	974	37.25	BAF-K-0.0S
	KCl	1100°C	NA	1449	35.83	BAF-K-0.0
x=0.05	KCl	1100°C	A	463	25.36	BAF-K-0.5S
	KCl	1100°C	NA	911	28.69	BAF-K-0.5
x=1.0	KCl	1050°C	A	125	12.60	BAF-K-1.0S
	KCl	1050°C	NA	157	11.42	BAF-K-1.0
	KCl	1100°C	A	77.1	7.929	BAF-K-1.0S
	KCl	1100°C	NA	92.51	8.138	BAF-K-1.0
	NaCl	1100°C	A	99	7.42	BAF-N-1.0S
	NaCl	1100°C	NA	106	8.73	BAF-N-1.0
	NaCl+KCl	1100°C	A	94	8.53	BAF-KN-1.0S
	NaCl+KCl	1100°C	NA	107	8.45	BAF-KN-1.0

Note : SiO_2 - Added ; A, SiO_2 - Non Added ; NA

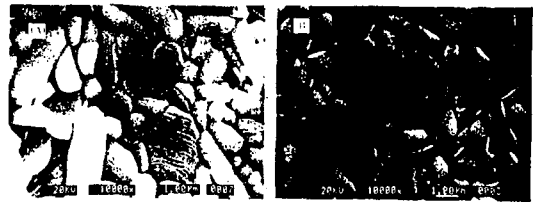


Fig. 8 SEM images of the sintered specimens.
(A) Non-added, (B) Added seeds.

(2) $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ 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.

(3) SiO_2 를 1 mole%을 첨가한 경우는 첨가하지 않은 경우보다 6각 판상의 c축이 짧아졌고, 판상비 a/c가 커졌는데, 이 결과는 일반적인 고상 반응에서의 SiO_2 첨가 효과와는 반대의 현상으로, SiO_2 를 첨가한 경우의 보자력이 첨가하지 않은 경우보다 오히려 작은 값을 나타내었다.

(4) Ba-ferrite 미립자를 각각 기지상과 seed로 사용하여 소결시켰을 경우, seed는 비정상 입성장을 억제한 것으로 나타났다.

참고 문헌

1. A. Gilchrist, Brit. Pat. 793870(1956/58)
2. R. H. Arendt, "The Molten Salt Synthesis of Single Magnetic Domain $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ Crystals", J. Solis State Chem., 8, 338 (1973)
3. R. H. Anendt and N. Y. Schenectady, U.S. Pat. 3973443