

단순화된 분무열분해법을 이용한 Sr-ferrite 제조와 자기특성

Formulation and Magnetic properties of Sr-ferrite powders by
Modified spray co-roasting

김 호 준* 영남대학교 대학원 전자공학과
조 태 식 포항공과대학교 재료금속공학과
남 효 덕 영남대학교 전기전자공학부
양 충 진 포항산업과학연구원 전자기 연구팀

(Hyo-Jun Kim*, Tae-Sik Cho, Hyo-Duk Nam, and Choong-Jin Yang)

Abstract

Preparation of hexagonal strontium-ferrite by modified spray co-roasting(MSCR) which is expected to shorten the length of the process and to elevate the magnetic properties of hard ferrite was studied. We prepared $Fe_2O_3/SrCO_3$ mixture powders by MSCR after stirring ionized $FeCl_2$ in distilled water with solid state $SrCO_3$. And then calcined the mixture powders up to $1150^\circ C$ for Sr-ferrite powders. It is possible to prepare hexaferrite powders with high saturation magnetization ($M_s > 69$ emu/g), coercivity ($H_c > 4000$ Oe). The magnetic values of saturation magnetization are higher than those achieved by the conventional technique.

Key Words(중요용어) : $SrFe_{12}O_{19}$ (스트론튬 페라이트) modified spray co-roast(단순화된 분무열분해) conventional process(고상반응법) magnetic powders(자성분말) hard ferrite(경자성체)

1. 서 론

Ferrite제조방법에는 고상반응법(Conventional process), 공침법(Coprecipitation) 및 분무열분해법(Spray Roasting) 등이 있다. 우선 고상반응법은 산화철($\alpha-Fe_2O_3$)과 $SrCO_3$ 를 혼합하여 ferrite화 반응을 시키는 일반적인 제조방법으로서, 원료의 균일한 혼합이 어렵고 자기특성이 낮은 단점이 있다. 또한 공침법은, 예를 들면 염화제일철($FeCl_2$)과 $SrCl_2$ 를 이온상태로 혼합한 후 산화건조하여 산화된 $\alpha-Fe_2O_3/SrCO_3$ 혼합체를 ferrite화 반응을 시키는 방법으로서, 원자 단위의 혼합도와 침전물입자의 미세화로 자기특성이 우수하고 ferrite화 반응온도를 $200\sim 300^\circ C$ 감소시킬 수 있는 장점이 있는 반면, 제조비용이 비싸고 대량생산이 어려운 단점이 있다.

이에 반하여 분무열분해법은, 페라이트의 원료인 산화철의 제조법 중에 철강의 염산세폐산($FeCl_2$)을 분무 열분해하는 방법¹⁾이 있는데, 이 때에 염산세폐산 중에 페라이트를 구성하는 각종 금속염을 액상으로 혼합한 후 $1000\sim 1200^\circ C$ 에서 고온분무 열분해하여 ferrite화 반응을 시키는 제조방법으로서, 특성 향상과 제조공정의 단축이 가능하다는 관점에서 주

목되고 있다. 그러나 혼합하는 금속염들의 열분해온도와 평형증기압이 서로 달라 $1000^\circ C$ 이상의 고온에서 열분해될 때 성분증발과 미분해물의 잔존이 문제가 되고 있다. 또한 분무열분해법에 의한 ferrite 제조연구는 soft-ferrite분야에 국한되어 있고 hard ferrite분야에 관한 연구는 미흡한 실정이다.

따라서, 본 연구에서 수행한 변형된 분무열분해법(modified spray co-roasting : 이하 MSCR)은 제조공정 단축과 균일한 혼합으로 인한 자기특성 향상이 기대되는 새로운 Sr-ferrite 하소분말 제조방법으로서, $FeCl_2$ 수용액에 고상의 $SrCO_3$ 를 혼합하여 먼저 1단계로 $400\sim 700^\circ C$ 에서 저온분무하여 균일한 $\alpha-Fe_2O_3/SrCO_3$ 혼합체를 제조하고, 2단계로 $900\sim 1200^\circ C$ 에서 ferrite화 반응을 수행하여 각각의 공정별 제특성에 관한 정보를 도출하였으며, 일반적인 고상반응법과도 비교분석 하였다.

2. 실험

일반 건식법에서는 분무배소로 제조된 $\alpha-Fe_2O_3$ 와 특급시약 $SrCO_3$ 를 stirring 방법으로 혼합분말을 제조하고 Modified spray co-roast법에서는 Fe

source로 특급시약 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하여 3.4M농도 FeCl_2 수용액을 만들어 총 Fe이온과 몰비가 $\text{SrO} \cdot n\text{FeCl}_2$ ($n=12.0 \sim 12.8$)이 되도록 평균입경 크기가 약 $0.05\mu\text{m}$ 인 특급시약 SrCO_3 를 혼합하여 출발원료로 하였다. 소정의 온도별로 spray roaster에서 분무하여 heating zone에 낙하된 분말을 수집하였다. 하소공정은 box형 batch로에서 1시간동안 공기중에서 수행되었다. 건식법의 원료시료인 $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와 Spray Process방법의 원료시료인 $\text{SrO} \cdot 12\text{FeCl}_2$ 를 DT-TGA 실험을 하였으며, 공히 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 하여 1000°C 까지 분석하였다. 자기특성 평가는 VSM을 사용하였다. 성분분석은 ICP와 XRD를 사용하여 분석하였고, SEM을 사용하여 미세조직 변화를 확인하였다. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 와 SrCO_3 분말의 혼합상태는 EPMA 분석으로 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 혼합수용액 $\text{FeCl}_2/\text{SrCO}_3$ 의 저온분무 열분해

FeCl_2 의 저온에서의 열적 거동을 알아보기 위하여 DTA측정을 하여 Fig.1에 나타내었다. 220°C 까지 결정수의 증발과 관계되는 흡열 peak와 무게감량이 있으며 370°C 전후로 산화반응으로 보이는 발열 peak가 나타나고 Cl의 탈염으로 인한 급격한 무게감소를 보이고 있다. SrCO_3 는 약 550°C 근방에서 열분해가 시작되어 650°C 근방에서 SrO와 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 반응하는 비교적 열적안정한 물질이라는 J. Bretka²⁾, I.K. Nalk³⁾ 등의 보고를 참고하여 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SrCO}_3$ 혼합체분말을 얻기 위해서는 $400^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ 정도의 분무열분해 온도범위와 산화반응에 필요한 충분한 산소가 필요하리라 판단되어진다.

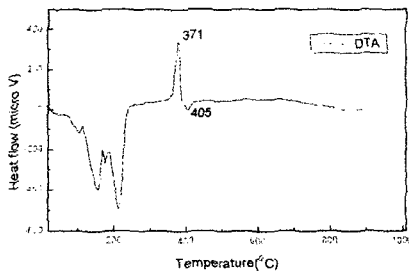


Fig1 TG-DTA of $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ as a raw material for the Modified spray co-roasting

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{SrCO}_3$ 혼합용액을 $300^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ 까지 분무열분해하여 제조된 혼합분말의 결정상 분석을 위하여 X-ray 회절 분석으로 얻은 결과를 Fig.2에 나타내었다. 분무열분해온도 (e) 300°C 의 경우, $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d=4.291, 2.886, 2.777, 2.7610, 2.3976$)등과 SrCO_3 ($d=3.531, 3.102, 2.548$)등의 peak가 확인되었으며, (d) 400°C 에서는 $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ peak가 300°C 와 비교하여 상대강도가 약해지고 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($d=3.323, 2.709, 2.5253, 2.2099, 1.6991, 1.4887, 1.4561, 1.4520$)

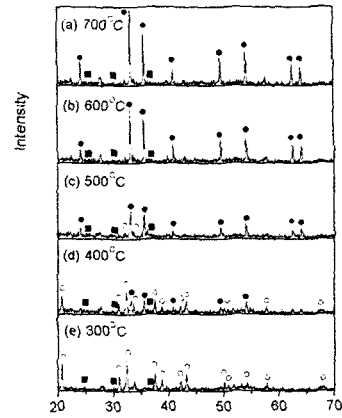


Fig.2 X-ray diffraction patterns of modified spray co-roasted powders at various temperature

등의 Peak가 나타나기 시작하였으며 SrCO_3 peak도 확인되었다. (c) 500°C 이상 분무열분해 온도에서는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 과 SrCO_3 가 주된 상임을 보였으며 (b) 600°C (a) 700°C 로 분무열분해 온도가 높아짐에 따라 상대강도는 증가하였으며 700°C 분무열분해 온도까지 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 과 SrCO_3 의 반응은 발견되지 않았다.

Fisher sub sieve sizer(F.S.S.S), Zeta sizer 및 BET로 측정된 분무열분해 온도에 따른 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SrCO}_3$ 혼합체의 분체특성 결과를 Table에 나타내었다.

Table. Powder characteristics of mixture powders

Spraying temperature(°C)	A.P.S(μm)	A.P.S(μm)	BET(m^2/g)	
	F.S.S.S	zeta-sizer		
Modified	400	0.55	0.21	9.62
Spray	500	0.61	0.23	7.78
Co-roasting	600	0.87	0.43	3.8
	700	1.03	0.62	2.8
Conventional process		0.85	0.40	4.12

Fisher sub sieve sizer(F.S.S.S)와 Zeta sizer로 측정된 산화철의 평균입도는 400°C 에서 각각 $0.55\mu\text{m}$, $0.21\mu\text{m}$ 로 가장 작은 값을 나타내었고, 700°C 에서 각각 $1.03\mu\text{m}$, $0.62\mu\text{m}$ 로써 가장 큰 값을 나타내었다.

Zeta sizer에서는 응집되어 있는 산화철을 용매에 분산시켜 측정하기 때문에 평균입도가 F.S.S.S로 측정된 값과 비교하여 약 50%작은 결과를 나타내었다. 산화철의 평균입도에 반비례하는 비표면적은 평균입도가 가장 작은 400°C 에서 분산한 혼합분말에서 $9.62\text{ m}^2/\text{g}$ 를 나타내었다. 또한 고상반응법의 혼합체분말은 F.S.S.S와 Zeta sizer에서 각각 $0.85(\mu\text{m})$, $0.40(\mu\text{m})$ BET는 $4.12(\text{m}^2/\text{g})$ 으로 MSCR의 분무열분해 온도 600°C 분체특성과 유사하였다.

MSCR과 일반 고상법의 α -Fe₂O₃/SrCO₃ 혼합체의 혼합정도를 살펴보고자 EPMA의 EDS 선분석을 하였으며 Fig.3에 그 결과를 나타내었다.

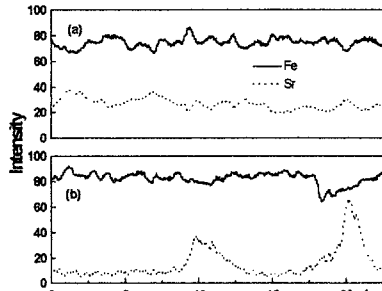


Fig.3 EPMA of mixed raw materials
(a)MSCR (b)conventional process

그림에서 보는 바와 같이 MSCR의 혼합분말의 Intensity는 비교적 균일하나 건식법의 혼합분말은 Sr성분이 균일하게 분산 및 혼합되지 못하고 응집해 있는 결과를 나타내고 있다. 이러한 차이는 고상반응법의 경우는 고상-고상 물질간의 물리적인 혼합인 반면, Modified spray co-roasting에서는 원료 용액인 FeCl₂ 수용액이 액적으로 분사되어 열분해될 때 액적속에 함께 분사되어진 고상의 SrCO₃를 중심으로 미세한 α -Fe₂O₃로 생성되어지기 때문이라고 사료된다.

3.2 α -Fe₂O₃/SrCO₃ 혼합체의 하소 및 자기특성

Fig.4는 일반고상법과 MSCR에 의한 1150°C, 1시간 동안 하소조건에서의 Sr-ferrite 하소분말을 X-ray 회절 분석으로 얻은 결과를 나타낸 것이다. 분석결과 모두 Sr-ferrite인 SrFe₁₂O₁₉의 회절 pattern만이 존재하였다

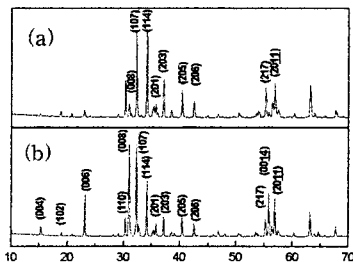


Fig.4 XRD patterns of Sr-ferrite powders at
(a)conventional process (b)MSCR

그림의 일반고상법인 (a)에서 주 peak는 (114)면이었으며 (107)면이 온도증가에 따라 성장하였다. 한편 MSCR로 제조된 Sr-ferrite인 (b)에서는 1050°C 하소 온도에서 건식법의 (a)보다 peak intensity

가 강하게 나타나는 것으로 나타나며, 이는 보다 저온에서 SrFe₁₂O₁₉의 결정구조를 갖추어 가는 것으로 사료된다. 또한 (a)에서는 약하게 나타나는 (004), (006) (008)면 등의 C축에 평행인 (00 l)면들이 (b)에서 강하게 나타나고 있다. 이는 입자들이 C 축과 평행인 면으로 성장하기 때문이라고 판단되며 SEM의 형상관찰로 판상형의 Sr-ferrite powder임을 확인하였다.

Fig.5는 Modified spray co-roasting과 일반 건식법으로 제조된 Sr-ferrite 분말의 형상을 온도별로 SEM으로 관찰한 결과이다. 각각의 하소온도는 Fig.6에서 나타난 보자력특성을 기준으로 미하소, 적정하소, 과잉하소가 되는 온도를 선정하여 비교하였다. MSCR의 경우 하소분말의 형상은 하소온도가 증가함에 따라 육각판상 형태에 가깝게 성장하고 있어 XRD 및 VSM의 결과와 잘 부합하고 있다. 또한 일반고상법의 하소온도별 하소분말의 형상은 구형으로 성장하고 있음을 알 수 있다.

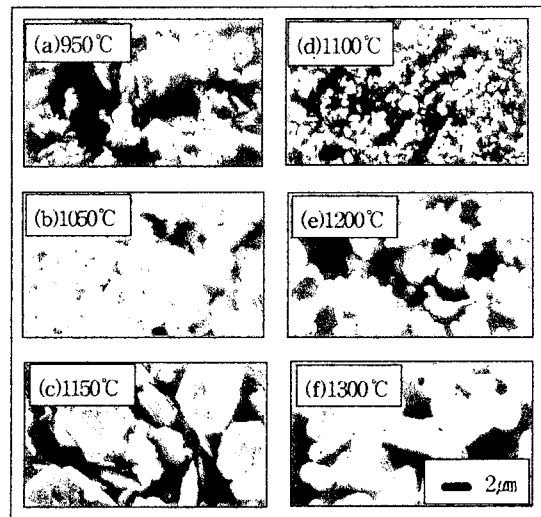


Fig.5 SEM of Sr-ferrite powders of MSCR(a),(b),(c) and conventional process(d),(e),(f)

고특성의 Sr-ferrite hard magnet의 개발은 고유보자력(iHc)과 잔류자속밀도(Br)를 동시에 향상시켜야 하며, 잔류자속밀도는 포화자화(Ms), 소결체의 밀도(ds), 자화용이축의 배향율(p₀)에 비례한다. 즉 육각판상의 하소분말의 경우 소결반응시 판상형분말의 특성상 배향율의 향상이 용이하고, 입자형태상 소결체의 밀도를 높이기에도 용이하다. 하소 후 소결반응 실험을 시료의 양적 문제 때문에 실험적으로 확인하지는 못하였으나, 소결반응 후 소결체에서 배향성과 소결밀도가 향상되리라 판단된다.

분무열분해 온도에 따른 혼합분말의 하소후 자기적 특성을 고찰하기 위하여 각각의 하소분말을 각

각 1000℃~1250℃까지 하소 하여, 자기적특성 결과를 일반건식법으로 제조된 Sr-ferrite와 비교하여 Fig.6에 나타내었다.

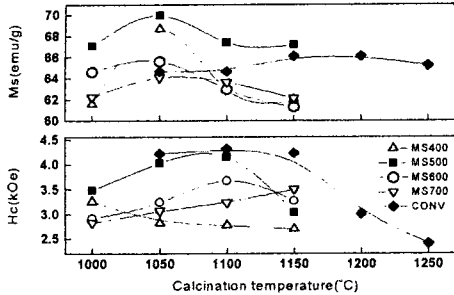


Fig.6 Magnetic properties of MSCR and conventional Sr-ferrites after various calcination

MSCR로 제조된 Sr-ferrite의 포화자화는 분무열 분해 온도 500℃의 혼합분말을 하소한 경우 69.95 emu/g으로 가장 큰 값을 나타냈다. 전체적으로 각 spraying 온도별로는, 1050℃를 기준으로 포화자화값은 최대치를 보였으며 하소온도가 1000℃에서 1050℃로 증가함에 따라 Sr-ferrite의 포화자화값은 증가하였다. 또, 하소온도가 1050℃에서 1150℃로 증가함에 따라 Sr-ferrite의 포화자화값은 감소하는 경향을 보이며 그 정도가 분사온도가 낮은 경우 현저하였다. 이는 하소온도가 증가함에 따라 Sr-ferrite 하소분말의 결정표면적이 증가함에 기인한다. 즉, Sr-ferrite 결정표면은 결정내부와 비교하여 thermal effect로 인한 exchange field가 약하고, 수 A 정도의 nonmagnetic thin layer이 존재하기 때문에 포화자화를 감소시키는 것으로 알려져 있으며 하소분말 입자의 판상비가 커질수록 포화자화값은 감소한다고 보고되고 있다.

건식법의 포화자화값은 1150℃ 하소온도에서 66.1emu/g으로 최대포화자화값을 나타냈으며 최대포화자화값을 발현하는 하소온도가 Modified spray co-roasting의 500℃ spray 경우보다 약 100℃ 더 높았다. Sr-ferrite의 고유보자력은 단자구입자의 체적점유율(fs), 포화자화(Ms), 결정자기이방성 상수(K), 탈자화 계수(N)와 관계가 있으며 다음과 같다.

$$iHc \propto (2k/Ms) \cdot fs - N \cdot Ms$$

상기의 식에서 (2K/Ms)는 결정이방성 자장과 관련된 항이며, (NMs)는 형상이방성 자장과 관련된 항이다. 특히, Sr-ferrite의 고유보자력은 하소분말의 결정크기를 단자구 한계입경인 약 1μm에 가깝게 하는 것이 중요하므로 단자구입자의 체적점유율인 fs와 밀접한 연관성을 갖는다. 본 실험에서는 하소온도가 높을수록 생성되는 ferrite분말의 크기가 증가하기 때문에 보자력이 감소하는 것으로 판단된다.

Modified spray co-roasting로 제조된 Sr-ferrite 하소분말의 고유보자력은 spraying 온도와 하소온도에 따라 큰 차이를 나타내었으며, 혼합물의 평균 입도가 가장크고 몰비의 균형이 깨어진 spraying 온도 700℃와 혼합분말에 Cl이 잔존한 spraying 온도

400℃에서 가장 각각 2,702 Oe, 2833 Oe로 가장 낮았으며 spraying 온도 500℃에서 4150 Oe로 가장 우수했다. 500℃분사온도의 경우 XRD분석결과 혼합분말의 산화가 완전히 이루어졌으며 SEM과 EDS로 확인된바 균일한 입도분포 및 혼합상태등이 고체 반응을 용이하게하고, 하소시 입자 성장에 대한 균일성을 부여함으로써 하소분말의 자기적 특성향상에 기여한 것이라 판단된다.

고상법으로 제조된 Sr-ferrite 하소분말의 보자력은 최대값이 4,325 Oe로서, MSCR로 제조된 하소분말의 최대보자력값이 175 Oe 정도 낮은 이유는 앞서 고찰하였던 바와 같이 잔존 Cl성분이 하소반응 중에 결정내의 결함으로 존재할 가능성과 약8%정도 Fe 성분의 증발이 원인인 것으로 사료된다. 또한 다음의 SEM에서 보는바와 같이 고상법으로 제조된 Sr-ferrite의 하소분말의 형상이 구형에 가깝게 성장함으로써 MSCR로 제조된 Sr-ferrite보다 탈자화계수(N)가 상대적으로 작은 것에 기인하는 바도 있을 것으로 사료된다.

4. 결론

Modified spray co-roast 방법으로 Sr-ferrite 원료분말인 양호한 혼합상태의 α-Fe₂O₃과 SrCO₃ 혼합분말을 얻었다. 적정 조건의 spraying 온도에서 원료시료로 사용하였던 열화제일철이 α-Fe₂O₃로 산화반응이 일어났으며 SrCO₃와 혼합상태가 우수하였다. 본 연구의 최적조건에서 제조된 혼합분말의 하소 후 최대포화자화, 잔류자화 및 보자력등의 자기적 특성은 각각 Ms=69.5 emu/g, Mr=36.98 emu/g, iHc=4031 Oe이었다. Modified spray co-roast 방법으로 Sr-ferrite 분말을 제조함으로써, 제조공정 단축이 가능하였고 우수한 자기적 특성의 Sr-ferrite 분말을 보다 저온에서 제조하는 것이 가능하였다. 향후 제조조건을 더욱 세밀히 제어함으로써 보다 저온에서 우수한 자기특성의 Sr-ferrite 제조가 가능 할 것으로 기대되며 고성능의 전자부품에 적합한 Ferrite 제조가 가능할 것으로 사료된다.

5. 참고문헌

1. S. Ito, Y. Morioka and I. Endo : Iron Powder from Iron Oxide Produced by Waste Pickling Liquor Treatment, 철과강, 1973(10), p 11
2. J. Beratka, T. Brown, Aust. J. Chem., 24, 237(1971)
3. I.K. Nalk, A.R. Das, Trans. Ind. Ceram. Soc., 40, 6, 199(1981)
4. O. Kubo, T. Ido, H. Yokoyama and Y. Koike, J. Appl. Phys., 57, 4280 (1985)
5. S. Kurish, T. Ido and H. Yokoyama, IEEE Trans. Magn., 23, 3137(1987)