

## Barium Ferrite 組織構造에 관한 研究(第 1 報)

安 永 弼·李 侗

(建國大學校 理工大學)

皇 甫 漢·都 命 基

(嶺南大學校)

### Studies on Microstructure of Barium Ferrite (Ist. Report)

Young Pil Ahn, Kwang, Lee

(College of Science and Engineering, Kon Kuk University)

Han Whang-Bo, Myung-Ki Doh

(Dept. of Chem. Eng, Yeung Nam Univ.)

(1969. 8. 30 接受)

#### ABSTRACT

X-ray diffraction intensity of barium ferrite sintered at 1280°C as first sintering, varying mole ratio of barium carbonate and iron (III) oxide was checked. The results corresponded to that magnetic coercivity in previous report. The microstructure and sintering condition were observed by means of two step replica method without etching by electron microscope.

#### 緒 論

廣意로서 ferrite란 酸化金屬과 酸化鐵을 成分으로 하는 化合物 및 그 複합유도체의 總칭을 意味하나 最近에는 이들 一連의 化合物 및 固溶體중 強磁性을 갖는 것을 뜻하고 一般式은  $MO \cdot nFe_2O_3$ 로 표시된다. 磁性體로서의  $BaO \cdot Fe_2O_3$ 系 酸化物의 연구는 본격적으로는 和蘭의 philips社 연구진의  $BaO \cdot 6Fe_2O_3$  (Ferrox dure)의 보고가<sup>(1)</sup> 그 단서라 하여도 과언이 아니다. 이 系統의 磁石은 spinel系 磁石에 비하여 제조가 용이하여 값이 싸고 硬磁石으로서 그 응용분야도 넓다. Struthers, Ward는 산소의 존재하에서  $BaCO_3$ 와  $O_2$ 와의 反應速度를 연구하였고<sup>(2)</sup> Erchak 등은  $BaCO_3$ 와  $Fe_2O_3$ 와의 固相反應 生成物을 X線 解析으로 확인하였고<sup>(3)</sup> Hüttig는 alkali金屬의 많은 ferrite를 제조하였다. Goto 및 Okazaki<sup>(4)</sup> 등은  $BaCO_3 \cdot Fe_2O_3$ 系의 狀態연구를 하였으나 이들 固溶體의 組成이 복잡하고 다양하여 아직 명확히 구명되지 않은 점도 많다. 電子顯微鏡의 研究는 J. Drobck가 ferroxdure의 表面構造를 replica法으로 관찰하였고<sup>(5)</sup> Stuijts<sup>(6)</sup>는  $BaO \cdot$

$5Fe_2O_3$ 의 微細構造를 관찰하였다. 國內에서는 皇甫<sup>(8)(9)</sup> 등은 Steingrever의 pole-coil法을 이용하여 磁力測定으로 barium ferrite 生成反應率을 速度論으로 연구하였고 그 제조과정의 試料의 物性 및 그 製造過程 및 條件에 따른 磁氣性質에 관하여 報告하였다. 本報에서는 barium ferrite 제조과정에서의 最高條件의 결정에 한 자료를 얻고자  $BaCO_3$ 와  $Fe_2O_3$ 의 mole를 달리하여 一次燒成한 試料의 barium ferrite 生成量을 X線 解析으로 비교하였고 그 表面構造를 replica法으로 電子顯微鏡의 觀察을 병행하여 검토하였다.

#### 實驗方法

1. 試料準備: 試料로서 酸化鐵은 落鐵을 黃酸에 용해시켜 黃酸鐵(II)로 얻은 다음 알콜로 再結晶하였다. 이를 탈수한 다음 660°C~680°C에서 6時間 燒成하고 水洗로서 殘留하는  $SO_4^{--}$ 를 제거하고 이를 다시 건조하고 분쇄하여 酸化鐵을 얻었다.

$BaCO_3$ 는 Merck 試藥品을 사용하였다.

2. 化學分析: 試料 약 0.2g을 정평하여 진한 염산

약 25 ml 에 용해시킨 다음 염화주석(II)으로  $Fe^{+3}$  을  $Fe^{+2}$  로 환원시키고 염화수은(II)포화용액을 10 ml 가 하여 과잉의 주석(II)을 산화시켜 진한 인산 약 5ml 와 증류수로서 액량을 200 ml 로 하여 diphenylamine 을 지시약으로 하여 0.1 N  $K_2Cr_2O_7$  표준용액으로 분석하였다<sup>(6)</sup>.

3. 一次燒成: 酸化鐵과 탄산바륨을 mole 比로서 2 : 1, 3 : 1, 4 : 1, 6 : 1 로 혼합하여 濕式으로 6 시간 교반시킨 후 다시 건조하여 분쇄한다. 이혼합물을 2 ton/cm<sup>2</sup> 의 압력하에서 직경 14 mm, 높이 6 mm 정도의 圓柱로 성형시키고 1280°C 에서 120 분간 一次燒成시켜 試料로 하였다.

4. 電子顯微鏡觀察: 原料試驗은 직접 분산시켜 관찰하였고 一次燒成시킨 試料는 그 表面을 研磨하여 cellulose aceto-butylate film 으로 一段 replica 를 얻고 이를 眞空蒸着裝置에서 Cr 및 carbon 으로 shadowing 하여 2段 replica 로서 檢鏡하였다. 檢鏡을 마친 試料는 분쇄하여 X線 強度測定을 행하였다.

5. X線 強度測定: 所用한 X-ray diffractometer 는 NORELCO 製로 molybdenum target 를 사용하였고 作動條件은 50 Kv·20 milli ampere 였다. X線 廻折強度로서 mole 比를 달리하여 燒成시킨 각종 시료중에 존재하는  $Fe_2O_3$  hexagonal barium ferrite 의 phase 量을 추정비교 하였다. 勿論 加熱溫度에 의하여 廻折線의 強度가 증대하고 존재하는 phase 量과 廻折線의 強度가 반드시 비례하지는 않지만 試料 상호간의 비교는 이 정도로서도 충분히 적용될 것으로 생각된다.

結果 및 考察

酸化鐵( $Fe_2O_3$ )의 제법은 여러가지가 있는데 그 製造方法에 따라서 粒子型이 다르며 이들이 ferrite 를 형성하는 固相反應에도 차이가 있음이 알려져 있다.<sup>(2)</sup> Fig.1 에서 처럼  $FeSO_4$  를 焙燒하여 얻은 乾式法에 의한 酸化鐵의 粒子形狀은 粒狀이나 黃酸鐵(II)수용액중에 蓆酸을 加하여 蓆酸鐵(II)을 석출시켜 공기 중에서 分解하여 얻은  $Fe_2O_3$  는 柱狀의 porous 한 粒子狀이다<sup>(6)</sup>.  $BaCO_3$  는 杆狀이 었다. 製造한 酸化鐵(II)의 分析結果는 아래와 같다.

Table 1. Analysis of specimen obtained by roasting of iron(II) sulfate

Content of Iron (%) as $Fe_2O_3$	Impurity as metal	X-ray diffraction
97.67	Si, Al, Mg, Cu, Mn, Zn	$\alpha-Fe_2O_3$

主成分인  $Fe_2O_3$  에 對해서만 分析하였는데 불순물의

함량이 ferrite 의 結晶成長이나 電氣抵抗등에 지대한 영향을 미치는 것으로 알려져 있는데 이 純度가 문제가 될 것으로 안다. Koops 는 Ni-Zn ferrite 의 연구에 있어서 高抵抗膜을 形成하는것으로 추정하였다. 燒結條件의 선정은 Goto<sup>(2)</sup> Okazaki<sup>(5)</sup> 등의 狀態圖연구에 근거로 하였다.

$BaCO_3$  와  $Fe_2O_3$  와의 固相反應은 약 600°C 에서 시작하여 먼저  $BaFe_2O_4$  가 생성한다.

이 相은 BaO 와  $Fe_2O_3$  가 1 : 1 의 mole 比 부근에서는 單一相이고 融點까지 안정하나, mole 比가 이 범위를 벗어난 영역에서는 잔유하고있는  $BaCO_3$  또는  $Fe_2O_3$  와 800°C 이상에서 反應을 일으켜 2 BaO· $Fe_2O_3$  또는 BaO·6  $Fe_2O_3$  등의 結晶相이 생긴다. mole 比가 1 : 1 에서 1 : 6 의 영역에 걸쳐 BaO·6  $Fe_2O_3$  가 생성한다고 報告되어있다. 또한 Erchak 에 의하면  $BaCO_3$  와  $Fe_2O_3$  와의 固相反應에서는  $BaCO_3$  의 함유량이 5~50% 의 범위에서 750°C 이상의 온도이면 BaO·6 $Fe_2O_3$  가 생성함을 보고하고있다.

또한 Zioldowski 및 Battio<sup>(5)</sup>의 연구로는 BaO·6  $Fe_2O_3$  는 1450°C~1500°C 에서 용융하며 동시에 분해되어 BaO·2  $FeO$ ·8  $Fe_2O_3$  혹은 BaO· $Fe_2O_3$  와  $Fe_2O_3$  또는  $Fe_3O_4$  로 됨을 보고 하였다. 이에 본 실험에서의 一次燒成에서는 燒成온도를 위의 보고와 사용한 furnace 의 온도범위를 고려하여 1280°C 에서 2 시간 소결시켜 偏折이 일어나지 않게하였다. 皇甫<sup>(8)</sup> 등의 실험에서는 실제로 一次燒成反應을 同一한 溫度에서 10 分으로 完結하였다고 보고하고 있다. X-ray 廻折像에서도 (Fig. 7 에서 아래로부터 試驗 A,B,C,D)  $BaCO_3$  :  $Fe_2O_3$  의 mole 比가 1 : 2 인 試料 A 에서는 BaO 가 많이 잔존해 있고 BaO·6  $Fe_2O_3$  가 생성되어 있음을 알 수 있다. mole 比가 1 : 3 인 試料 B 에서는 BaO· $Fe_2O_3$  가 다른 어느 試料보다 가장 많이 함유되어 있음을 나타내고 있으며 BaO 의 약한 廻折像도 인정된다. mole 比 1 : 4 의 試料 C 에서는 sample B 보다 BaO·6  $Fe_2O_3$  의 量이 적으며  $\alpha-Fe_2O_3$  가 함유되어 있음을 알수있고 BaO 의 廻折像으로 보아서 약간 殘存해 있는것 같다. mole 比 1 : 6 인 試料 D 에서는  $\alpha-Fe_2O_3$  가 대부분이며 BaO·6  $Fe_2O_3$  의 量은 아주 작다.

이러한 結果는 同一條件의 試料로 실험한 皇甫<sup>(8)</sup> 등의 磁力測定에 의한 速度論의 研究에서의 報告와 一致하고 있다. X線廻折像에서 試料 전체에 걸쳐 未確認의 Peak 가 나타나는 데 이는 다른 組成의 BaO- $Fe_2O_3$  의 酸化物로 보인다.

Erchak, Okazaki, Goto 등의 연구에 의하면 BaO 의 濃度가 높은 쪽에는 BaO· $Fe_2O_3$ , 2 BaO· $Fe_2O_3$  혹은 3

$BaO \cdot Fe_2O_3$  등의 결정학적으로 흥미있는 結晶群이 있고 그리고  $Fe_2O_3$ 의 농도가 높은쪽에서는  $BaO \cdot 2FeO \cdot 8Fe_2O_3$ ,  $2BaO \cdot 3Fe_2O_3$  등이 있음을 報告하고 있다. 電子顯微鏡에서도 試料가  $BaO-Fe_2O_3$ 의 固相生成物의 組成이 복잡하므로서 一貫性있는 설명은 곤란하다.

Fig. 3는 燒結된 粒界가 뚜렷하며 마치 crack와 같은 感을 주게되나 이것은  $BaCO_3$ 의 mole比가 크므로 分解된 未反應의  $BaO$ 나  $BaO \cdot Fe_2O_3$  등이 燒結粒界에 存在하며 또한 polishing할 때 未反應의  $BaO$ 는 물에 용해되어 버려 crack와 같은 感을 주게된다.

Fig. 4는 燒結粒子 表面中에 微細한 凹凸이甚한 것은  $BaO$ 가 燒結生成物中에 널리 퍼져 있음을 나타낸다.

Fig. 5는 細細한 凹凸이 있는 燒結體 表面에 smooth한 粒子表面도 보이는데 이것은 이 sample에  $Fe_2O_3$ 의 함유량이 증가됨으로써  $Fe_2O_3$ 의 燒結이 進行되어 成長한 粒子이다. Fig. 6에서는 X-ray 廻折에서도 대부분의  $\alpha-Fe_2O_3$ 로서 微細粒子는 소실되면서 粒子가 크게 성장하여 있고 grain boundary도 선명하게 나타나 있으며 粒子의 表面도 smooth하게 보인다. 사진에서 검게보이는 부분은 replica 제작시 replica用 film의 용해가 불충분하여 남은것으로 燒結體의 構造와는 無關한 것이다.

### 結 論

1. 一次燒成한 試料에 있어서의 hexagonal barium ferrite 相의 量은  $BaCO_3$ 과  $Fe_2O_3$ 의 mole比가 1:3일때 가장 많았으며 이 結果는 同一條件에서 磁性測定의 結果와 一致하였다.

2. Barium-ferrite의 組織은 그 試料表面을 etching하지 않고서도 燒結狀態를 관찰할 수 있었다. 앞으로 燒結溫度에 따른 hexagonal barium ferrite의 生成量을 X-ray로 추구하고 燒結에 따른 粒度成長을 電子顯微鏡으로 검토하겠다.

### REFERENCES

1. Drobck J., W.C. Bigelow and R.G. Wells.(1961). Electron Microscopic Studies of Growth Structure in Hexagonal Ferrites. J. Amer. Ceram. Soc., 44, 262-64.
2. Goto Y., T. Takado. (1960). J. Amer. Ceram. Soc., 43, 150.
3. Kazuyoshi Kobayashi, Eizaburo Kuzuhara, Motoida. (1963). On Iron Oxide for Ferrites Use. J.S.P.M. 10, 5, 215~220.
4. Michael Erchak, Jr. J. Fankuchan and Roland Ward. (1946). Reaction between Ferric Oxide and Barium Carbonate in the Solid Phase. Identification of Phases by X-ray Diffraction. J. Am. Chem. Soc., 68, 2085-2093.
5. Okazaki C. (1965). Review of Barium Ferrite J.S.P.M., 12, 1, 93~101.
6. Tsubasa Mutsunobu. (1966). Determination of Iron, Barium and Bismuth in Barium-Ferrite. Japan Analyst, 15, 12, 1384~86.
7. Went, J.J., G.W. Rathenau, E.W. Garter and G. W. Costerhaut. (1952). Philips Tech. Rev., 13, 192.
8. Whang-Bo Han, M.K. Doh. (1967). Studies on the Reaction Kinetics of Barium Ferrite. J.K.I. Chem., 5, 4, 215.
9. Whang-Bo Han, M.K. Doh. (1968). Studies on Preparation and Magnetic Properties of Barium Ferrite. J.K.I. Chem., 6, 4.
10. 電子顯微鏡學會編(1960). 電子顯微鏡의 理論과 應用 II, p. 220. 日本丸善株式會社



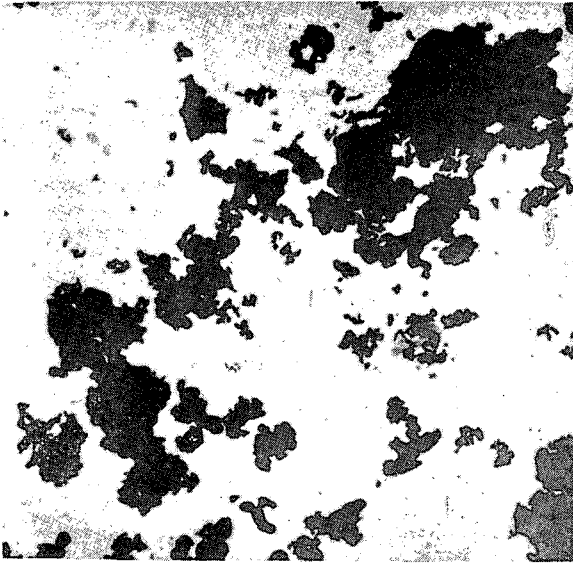


Fig. 1. Sample of Iron (III) Oxide  $\times 7,000$



Fig. 2. Sample of BaCO<sub>3</sub>  $\times 4,000$

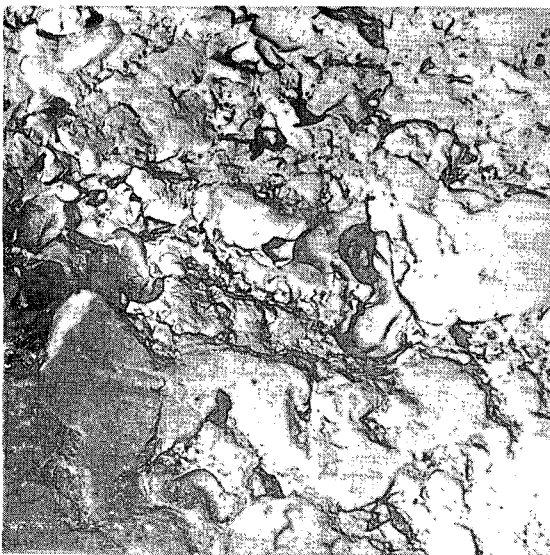


Fig. 3. Sample of A sintered at 1280°C for 2 hours  $\times 7,000$

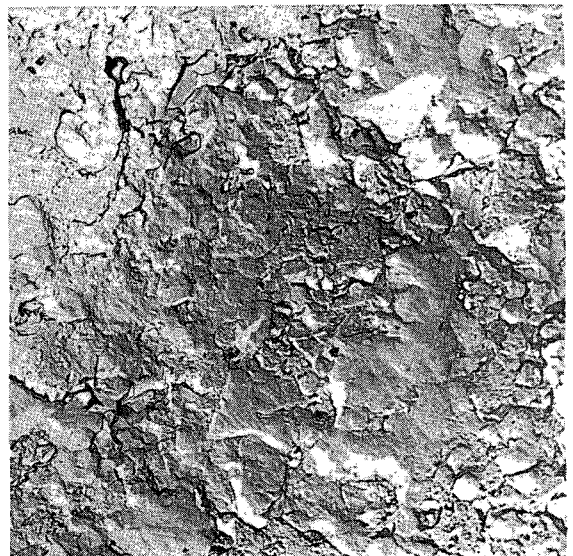


Fig. 4. Sample of B sintered at 1280°C for 2 hours  $\times 7,000$

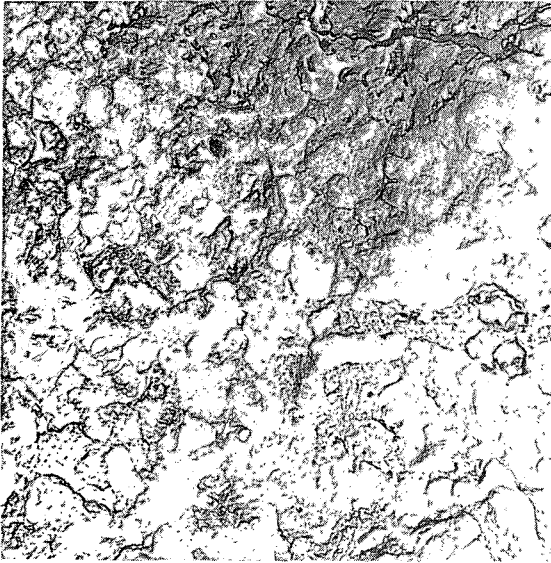


Fig. 5. Sample of C sintered at 1280°C for 2 hours  $\times$  7,000

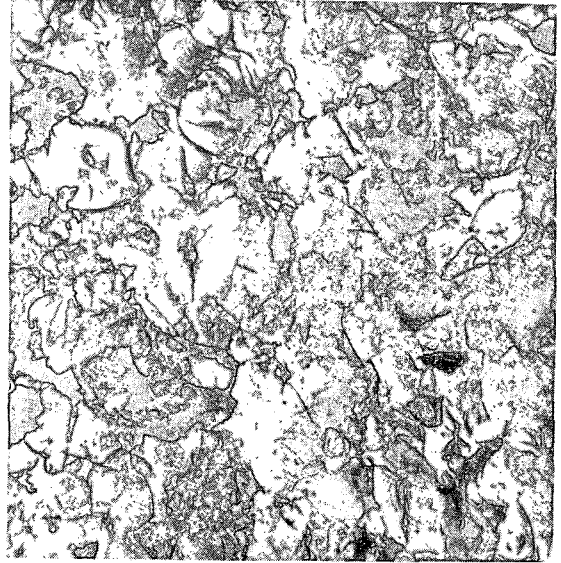


Fig. 6. Sample of D sintered at 1280°C for 2 hours  $\times$  10,000

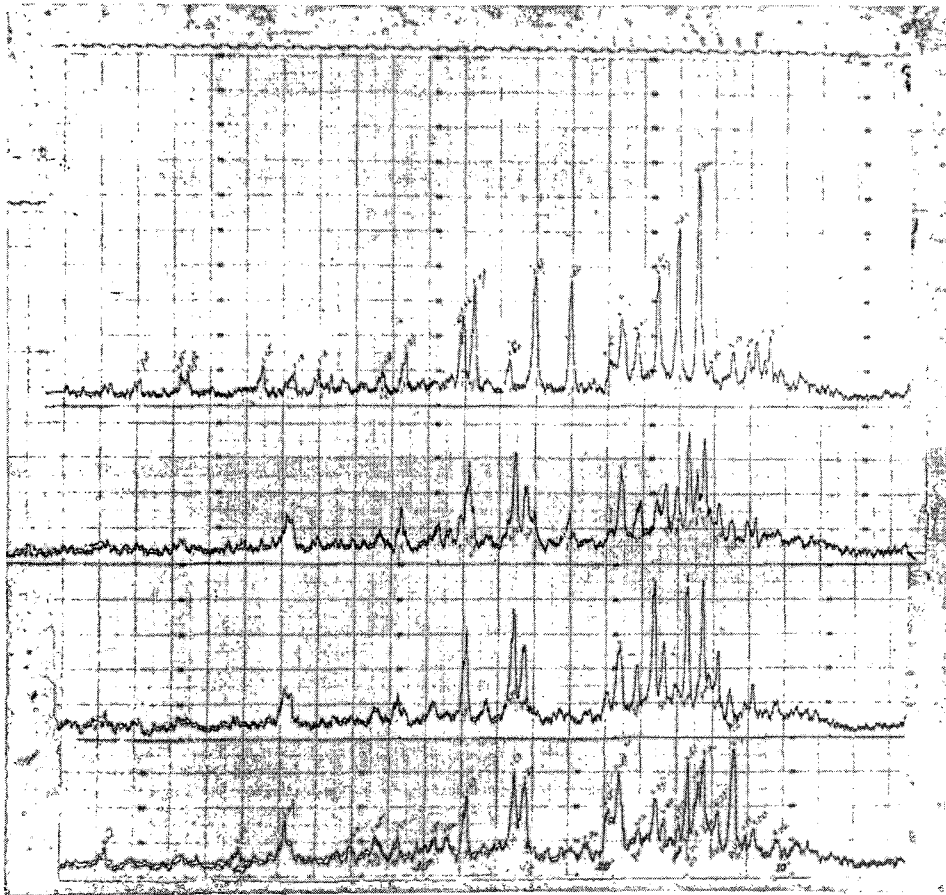


Fig. 7. X ray diffraction of Sample A. B. C. D