

# Pb-ferrite와 添加物の 効果

## A Study about Pb-ferrite & effect of Annex

논문  
23~5~3

裴 晋 鎬\*      司 空 鍵\*\*  
(Bae Jin Ho)      (Sa kon kun)

### Abstract

Ba-ferrite and Sr-ferrite are mostly used for permanent magnetic materials. In this work, we investigated Pb-ferrite which is studying now at abroad.

We studied the most appropriate mole percent of PbO to Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, calcinating temperature and time, sintering temperature and time, and further investigated effects of the annex (NaBiO<sub>3</sub>)

The method of appraisalment is the microscope for meta and B-H curve by flaxmeter.

의 素原料 외에 微量의 添加物을 混合함으로 反應의 促進, 生成 ferrite의 性能( $\mu Q$ , 積, curie溫度,  $\mu_0$ 의 溫度係數, (B-H)<sub>max</sub>, 電氣傳導度等)을 改善을 할 수 있다 따라서 본 研究에서는 添加物로서 NaBiO<sub>3</sub>를 사용하여 Pb-ferrite에 대한 燃結溫度와 磁氣特性에 대한 影響을 조사하였다.

### 1. 序 論

ferrite는 일반적으로 M<sup>2+</sup>O·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 표시되나, 이의 磁性은 2價金屬 Ion M의 Ion半徑의 크기에 따라 變한다.

Ion半徑이 약 0.5Å이하의 金屬 Ion은 O<sub>2</sub> Ion과의 置換이 이루어지지 못하고, 이들 金屬 Ion은 格子間隙에 들어가서 侵入型 固溶體로 된다. 그러나 Ion半徑이 비교적 큰 Ba, Sr, Pb등은 이것과 Ion半徑이 비슷한 O<sub>2</sub> Ion과 置換되어 Magnetoplumbite型의 구조로 되어 強磁性을 띠게 된다.<sup>1)~8)</sup>

Magnetoplumbite 結晶構造는 Spinel構造와 비슷하나 좀 복잡하다. 이의 結晶構造는 같은 이름의 天然 鑛物 Pb(FeMn)<sub>12</sub>O<sub>19</sub>와 같은 構造로 6方晶系에 속한다 즉 이 結晶構造는 Spinel原子團 사이에 Ion半徑이 큰 2價 金屬 Ion을 포함하는 原子團이 끼어있는 것으로, Spinel型格子의 [111]方向이 6方晶系結晶의 C軸이 된다.

현재 우리나라에서는 주로 硬質 ferrite로서 Magnetoplumbite型에 속하는 Ba-ferrite가 제조 사용되고 있으나, 이 研究에서는 Ba<sup>2+</sup>의 6配位(Spinel型의 A位置; 8a, B位置; 16d) 位置의 Ion半徑과 비슷한 Pb<sup>2+</sup>를 사용한 Pb-ferrite의 제조를 시도하였다. 또 ferrite

### 2. 實驗方法

#### 2-1 使用 材料

使用 材料는 표 1과 같다.

표 1. 使用 材料

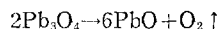
名 稱	純 度	製造名
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 99%以上, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 1%以下	三隆社
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	市販 特級品	長項 林純藥 工業
NaBiO <sub>3</sub>	JIS規格品	

#### 2-2 混 合

製造工程을 위한 實驗器具 및 裝置를 사진 1에 표시한다.

混合은 ball mill로 하였으며 ball mill의 크기는 200mmφ×200mmL이고, 鋼球의 크기는 20mmφ이다.

PbO는 Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 500°C에서 熱分解하면



의 反應이 일어나 1 gr-mole Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>에서 0.977 gr-mole

\*正會員: 嶺南大學校工科大学 教授

\*\*正會員: 嶺南工業高等專門學校 講師



사진 1 The experimental Equipments and Apparatuses (1) Ball mill (2) oven (3) furnace (Si c), (4) thermo couple and thermometer, (5) measuring device, (6) flux meter, (7) Rectifier

PbO가 생성됨으로 1 gr-mole PbO를 얻기 위해서 1.024gr-mole Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 필요하다. 따라서 Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 혼합비는 mole ratio가 1 : 4~6이며 重量比는 228.57gr:638.76~958.14gr이다.

혼합법은 혼식으로 全試料와 같은 重量의 蒸溜水를 섞어 ball mill 내에서 6時間 混合하였으며, NaBiO<sub>3</sub>를 添加時는 PbO와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 全重量의 3~5%(39.73~49.31gr)를 添加 ball mill내에서 6時間 混合하였다

2-3 燃 燒(calcination)

燃燒는 ball mill에서 나온 混合溶液을 電氣 oven으로 加熱, 半乾燥後 지름 2cm球로 成形한 것을 乾燥爐에서 완전 乾燥시킨 후 電氣爐(5KW, 最高溫度 1,450°C)로써 燃燒處理하였다.

燃燒 때의 PbO·nFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 ferrite反應은 溫度가 늘을수록 빨라지며, 低溫(800°C)에서 長時間燃燒한 것과 高溫(900°C)에서 短時間 燃燒한 것은 磁性的의 差異가 있었다.

이 이유는 ferrite는 團體間的 反應에 의해서 生成되는 것으로, 먼저 PbO와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 接觸面에 ferrite層이 생기고 이 ferrite層을 媒介로 하여 Pb<sup>2+</sup>와 Fe<sup>3+</sup>의 擴散速度가 달라지기 때문에 燃燒方法에 따라서 2 PbO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 PbO·2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>등의 非磁性物質이 생기기 때문이다.<sup>9)</sup>

燃燒溫度에 대한 磁氣의 特性을 조사키 위해서 燃燒溫度를 850°~1,100°C 사이를 50°C 간격으로 變化시켰다. 또 이때 燃燒時間은 2時間이다.

2-4 成 形

燃燒가 끝난 試料를 mortar로써 粉碎 #280mesh로써 選別하였다.(53μ)

成形時 粉末粒子間的 磨擦을 減小시키고 粒子의 流動性을 높이기 위해서 粘着劑로서 PVA 1% 水溶液 0.3Wt%를 混合하였으며 成形前에 混合試料를 0.1~0.2mmφ의 粒子로 顆粒하였으며 潤滑劑로서 Stearic-Acid powder 0.1%를 添加하였다.

成形壓力은 0.5ton/cm<sup>2</sup>이며, 成形의 形態는 20mmφ 높이 20mm의 圓筒形으로 하였다.

2-5 燒 結(Sintering)

燒結過程은 緻密化와 結晶成長의 두 段階로 생각할 수 있으며, 燒結의 初期에는 緻密化가 주로 일어나고 다음에 結晶成長이 일어난다.<sup>10),11)</sup>

그런데 密度를 크게하고 結晶成長을 抑制하기 위해서는 낮은 溫度에서 長時間 燒結하는 것 보다는 높은 溫度에서 短時間內에 燒結하는 것이 좋은 결과를 얻었다. 實驗에 의하면 20~30分間 處理한 것이 좋았다.

2-6 燒結溫度 比較調查

적정 燒結溫度를 알기 위해서는 金屬顯微鏡과 B-H 曲線을 磁束計로서 調查하였다. 調查結果 無添加物 때 最適燒結溫度는 1,000°C~1,100°C사이였다. (참조 그림 4) 또 1,150°C 이상에서는 多孔質이 되어 磁氣特性도 좋지 못하였다.

3. 實驗結果 및 檢討

3-1 燃燒溫度와 磁性

그림 1은 燃燒溫度에 따른 殘留磁束密度 Br를 표시한 것이다.

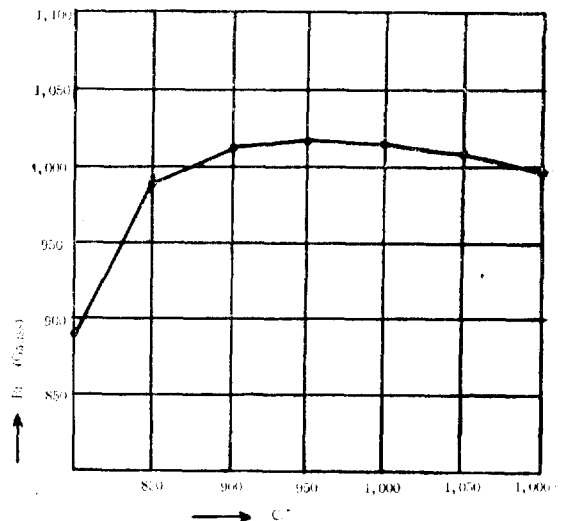


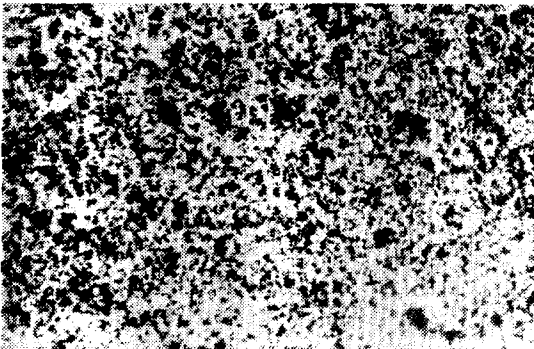
그림 1. 燃燒溫度와 磁性  
Fig. 1. Prefiring Temperature and Magnetic Properties

그림 1에서 950°C에서 가장 높은 殘留磁束密度를 나타내나, 燃燒溫度가 높을수록 燒結密度가 거의 변치않고  $PbO \cdot nFe_2O_3$ 의 생성량이 불량한 것 같다. 또한 微粉碎時 粉末粒子가 不均一하여 成形이 不良하고 氣孔率이 커지고 密度가 작아진다.

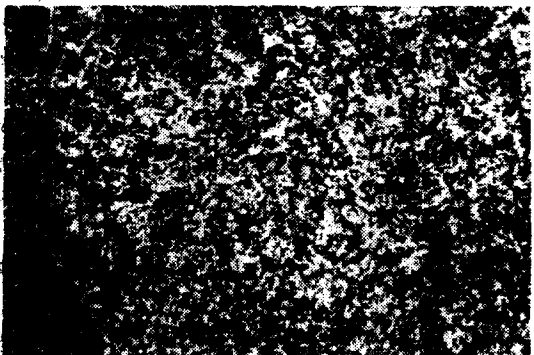
좋은 磁性을 위해서는 成形品의 密度를 增大시켜야 하는데 이를 위하여 成形壓力을 크게하면 氣孔率은 감소하나 成形燒結品에 龜裂이 생겨 結果的으로 磁性은 불량하여진다.

이는 鐵의 同素變態가 900°C, 1,400°C이며, 이 變態溫度에서 磁化率, 熱膨脹이 急變함에 기인하는 듯하다.<sup>12)</sup>

한편 最適燃燒度를 알기 위한 다른 방법으로 磁石의 表面狀態를 金屬顯微鏡으로 조사하였으며, 사진 2, 3이다.



(a) The polished surface(×100)



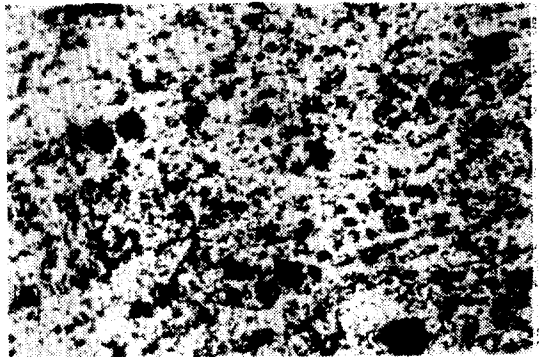
(b) The etched surface with HCl (×100)

사진 2. The microphotograph of  $PbO \cdot 5.7Fe_2O_3$  ferrite magnet at the calcination temp. 900°C, the sintering temp. 1,100°C

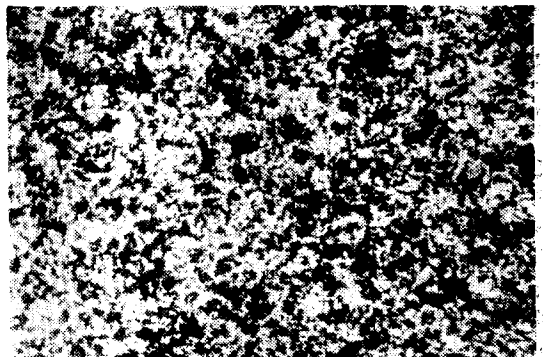
사진 2(a)(b)는 燃燒溫度 900°C, 燒結溫度 1,100°C 인 것으로 倍率은 100倍이다. (a)는 表面研磨단 한 것이며 (b)는 HCl로 腐蝕하여 結晶粒界를 나타낸 것이다

또 사진 3(a)(b)는 燃燒溫度 950°C, 燒結溫度 1,100°C의 것으로 (a)는 表面研磨단 한 것 (b)는 HCl로 腐蝕

處理한 것이며 顯微鏡 擴大倍率은 100倍이다.



(a) The polished surface(×100)



(b) The etched surface(×100)

사진 3. The microphotograph of Pb-ferrite magnet at the calcination temp. 950°C, the sintering temp. 1,100°C(×100)

위 사진에서 흰 부분은 ferrite相이고 검은 부분은  $\alpha$ 相  $Fe_2O_3$ 가 腐蝕된 것이며, 검고 크게 보이는 것은 氣孔이다.

위 사진에서 동일 成型壓力, 동일 燒結條件下에서는 燃燒溫度가 900°C이상 이 되면 氣孔이 더 커진다는 사실을 알 수 있다.

따라서 Pb-ferrite가 가장 좋은 磁氣特性을 나타내는 燃燒溫度는 900~950°C이다. 또 燃燒時間은 2時間 이상 各各의 溫度로 유지하면 燃燒時間의 변화에는 별 다른 磁性의 차이는 볼 수 없었다. 또 燃燒時에 상온에서 각각의 燃燒溫度까지 被燃燒物을 넣어둔 채로 昇溫시킴보다 最適燃燒度로 유지한 노내에 被燃燒物을 넣어 燃燒하는 것이 좋다. 이 이유는 非磁性體인  $2PbO \cdot Fe_2O_3$  및  $PbO \cdot 2Fe_2O_3$ 가 생기는 溫度領域을 빨리 통과하는 것이 중용하기 까닭이다.

### 3-2 組成比와 磁性과의 관계

그림 2에 mole ratio와 磁性과의 관계를 표시한다.  $PbO \cdot Fe_2O_3$ 의 組成比는 mole比로  $PbO : Fe_2O_3 = 1 : n$

로 표시하면 n의 값은 그림 2의 횡좌표와 같이 4~6.5로 변화시켰다.

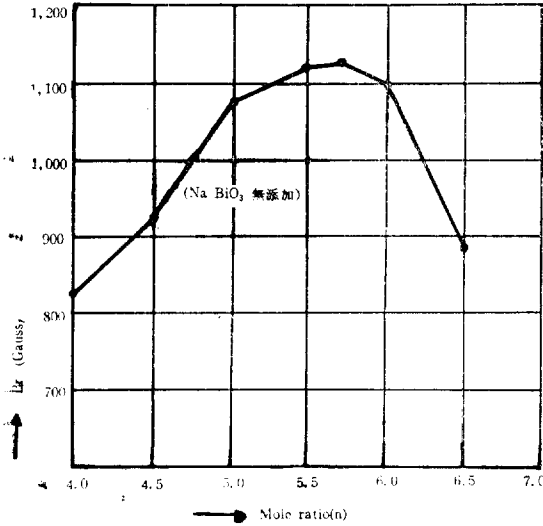


그림 2. Mole ratio에 對한 磁性  
Fig. 2. Magnetic properties for Mole ratio (PbO:nFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

이 결과에서 磁氣特性이 좋은 것은 n의 값이 5.5~5.7일 때이다.

### 3-3 添加物の 효과

添加物은 原料酸化物 혹은 이들 化合物의 粒子間에 介在되어 固體反應과 結晶生成反應을 促進시키고, 磁氣特性 및 機械的性質을 變化시킨다고 생각되는데, 本 실험에서는 添加物로서 NaBiO<sub>3</sub>를 사용하였으며 添加物의 混合量은 重量 %를 2~6까지 變化시켜 보았다.

이 때 PbO : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 混合比는 1 : 5.5이며 燒結溫度는 950°C이다.

그림 3은 이의 결과를 표시한 것이다.

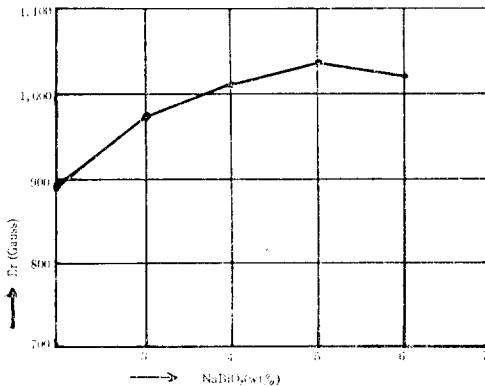


그림 3. NaBiO<sub>3</sub> 첨가량에 따른 殘留磁氣  
Fig. 3. Residual properties against the amount of NaBiO<sub>3</sub>

그림 3에서 添加量의 最適値는 5Wt%임을 알았다. 따라서 NaBiO<sub>3</sub>를 5Wt% 添加한 경우와 添加치 않은 경우에 대하여 각 燒結溫度에 따른 減磁特性을 조사하였다. 이들의 減磁曲線은 그림 4에 표시한다.

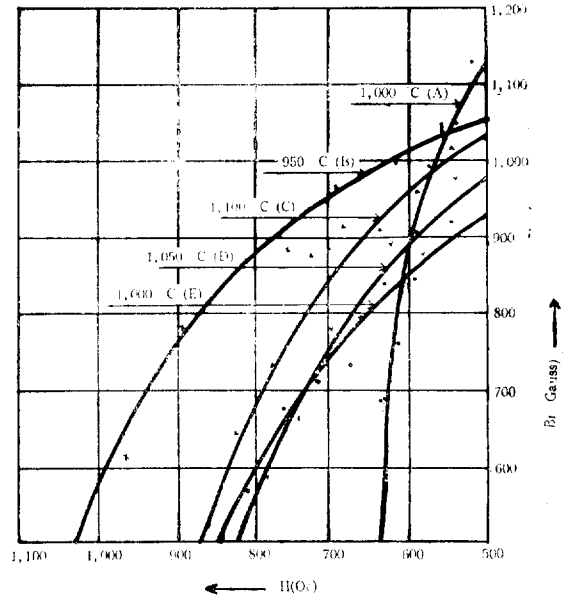


그림 4. 各燒結溫度에 對한 減磁曲線  
Fig. 4. The B-H Curve of the ferrite against each sintering Temperature.

그림 4에서 곡선 (A)는 NaBiO<sub>3</sub>를 5Wt% 添加하고 1,000°C로 燒結한 경우이며, NaBiO<sub>3</sub>를 添加치 않고 1,100°C로 燒結한 곡선 (C)보다 殘留磁束密度는 현저하게 증가하나 抗磁力이 無添加物때 보다 현저히 감소하고 있다.

곡선 (B)는 NaBiO<sub>3</sub>를 5Wt% 添加시키고 950°C에서 燒結한 경우이며 殘留磁束密度는 곡선 (A)보다 감소하나 抗磁力이 현저하게 증가한다. 따라서 이는 커수비가 적은 磁石材料로는 적당할 것이다.

곡선 (D), 곡선 (E)는 無添加時에 燒結溫度를 1,050°C 및 1,000°C로 한 경우이다.

곡선 (C)와 (B)를 비교할 때 NaBiO<sub>3</sub>를 添加時가 燒結溫度를 낮추어도 磁氣特性은 改善됨을 알 수 있다.

또 Energy積(B×H)도 (B)곡선의 경우가 가장 크다

## 4. 結 論

Pb-ferrite에 대한 이상의 실험에서 다음과 같은 사실을 말할 수 있다.

(1) PbO와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 最適混合比는 PbO : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1:5.5~5.7(mol比)이다.

(2) Pb-ferrite에 添加物로서 NaBiO<sub>3</sub>를 사용할 때