

Hexagonal Ferrite에 관한 연구 (Ⅲ)

共沈法에 의한 Ferroplana ZnY ($Ba_2Zn_2Fe_{12}O_{22}$)의 합성과 그 磁性

金 泰 玉, 辛 鶴 基*

釜山大學校 工科大學

*慶南工業專門大學

(1979년 3월 3일 접수)

Studies on Hexagonal Ferrite (Ⅲ)

Coprecipitation-Method Preparation of Ferroplana ZnY ($Ba_2Zn_2Fe_{12}O_{22}$) and Its Magnetic Properties

Tae-Ok Kim, Hack-Gi Shin*

College of Engineering, Busan National Univ.

*Kyungnam Technical Junior College

(Received March 3, 1979)

ABSTRACT

In order to prepare ferroplana ZnY ($Ba_2Zn_2Fe_{12}O_{22}$), which would be useful for GHz-band communication, the optimum coprecipitation condition of 1 $BaCl_2$ -1 $Zn(NO_3)_2$ -6 $FeCl_3$ in $NaOH-Na_2CO_3$ solution was investigated by use of a new apparatus invented in our laboratory. By freeze-drying and calcining the coprecipitated hydroxide-carbonate, the very reactive powder was obtained, from which the synthesis process of ZnY and the other related crystals were investigated by means of X-ray diffraction.

In results, it was found that the reactive powder containing ZnY as the major component can be prepared by this method, which may be used in manufacturing the various magnetic cores for the microwave communication.

1. 서 론

Y형 ferroplana ($Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$, Me: 2價金屬)는 $BaO-MeO-Fe_2O_3$ 의 3 성분계에서 생성되는 hexagonal ferrite의 일종으로서 $S(MeFe_2O_4)$, $M(MeFe_2O_{19})$, $W(BaMe_2Fe_{16}O_{27})$, $X(Ba_2Me_2Fe_{28}O_{46})$ 및 $Z(Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41})$ 등과 결정구조적 관련을 가지고서 c-面(0001)을 磁化容易面으로 하고 이 면내는 結晶磁氣異方性 (crystal-line magnetic anisotropy) 이 매우 작은, 특이한 磁性材料이다. 최근 전자 및 통신공학이 점점 고주파 경향으

로 흐름에 따라 종래의 spinel ferrite (ferroxcube)는 GHz 주파수대의 자성체로 보려는 부적당하므로 위의 특성을 지닌 ferroplana가 이 분야의 새로운 磁性材料로서 주목받고 있다. 따라서 이 磁性體의 결정구조, 불성 및 응용에 관하여서는 이미 많은 연구가 보고되어 있다^{1)~10)}.

일반적으로 ferrite 多結晶體를 제조하는 방법에는 제라식 粉末冶金法과 共沈法이 있다. 분말야금법은 분쇄시 불순물의 혼입, 분말입자의 粗大 및 燒結溫度가 높은 단점이 있다. 그리고 多結晶體 ZnY를 1400°C 이상

에서 소결하면 Fe_2O_3 가 Fe_3O_4 로 변화함에 의한 脫酸素로 인하여 格子 缺陷과 空孔이 생겨 透磁率이 감소하고 고주파손실이 커지는 요인이 되므로 이 온도 이상에서는 소결을 피하여야 한다. 일반적으로 ferrite는 $1200\sim 1300^\circ C$ 에서 소결하므로 脫酸素에 의한 격자결함은 보통 문제가 되지 않으나, 소성시 ZnO의 증발이 일어나므로 주의가 요구된다. 또한 고주파손실을 작게 하기 위하여서는 結晶粒을 크게 하고 高密度化하여야 하므로 최근에는 ferroxplana에 대한 각종 첨가제의 효과와 hot press에 관한 연구가 보고 되어있다¹⁷⁾. 共沈法은 각종염과 alkali 용액의 반응에 의한 미세하고 균일한 침전을 이용하므로 보다 낮은 온도에서 합성, 소결되며 粒子成長이 빨리 진행된다. 침전특성은 용액의 농도, pH 및 반응 부분에 따라 변한다¹⁸⁾¹⁹⁾. 이 공침반응에 의한 ZnY의 합성에 관한 연구보고는 아직 없는 실정이다.

본 연구에서는 새로운 반응장치를 고안하여 얻은 공침물을 하소 및 소결할 때 각종 결정생성의 과정을 X-선회절시험으로 조사하고, 아울러 微細構造, 磁性등을 측정하므로써 제래식 분말야금법으로 합성한 ZnY와 서로 비교하여 ZnY의 공침합성상의 문제점과 그 해결을 조사하므로써, 이 磁性體 응용의 기초적 자료를 제공하고자 한다.

2. 실험

2.1 공침반응

$FeCl_3$, $BaCl_2$ 및 $Zn(NO_3)_2$ 의 수용액과 $NaOH-Na_2CO_3$ 수용액간에는 炭-水酸化合物을 형성한다. Ba^{2+} 는 pH 12 이상이어야 水酸化合物 $Ba(OH)_2$ 로 완전히 반응하고, 그 이하이면 일부만이 반응된다. Zn^{2+} 의 수산화물 $Zn(OH)_2$ 는 pH 12에서 NaOH에 용해하는 성질이 있으므로 Zn^{2+} 를 용이하게 침전시키기 위하여서는 pH를 약간 낮추고 또한 Ba^{2+} 를 동시에 침전시키기 위하여 $NaOH-Na_2CO_3$ 용액계로서 공침반응계를 구성하였다. 즉 0.5M $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, 0.5M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 및 0.5M $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 수용액을 0.5M NaOH와 0.5M Na_2CO_3 수용액과 반응시켰다. 이렇게 얻은 침전물은 다른 용기에 옮겨 여액중의 미반응 이온을 정성분석하였다²⁰⁾. 그 결과 Fe^{3+} , Zn^{2+} 는 완전히 반응되어 있었으므로 Na_2CO_3 의 첨가량에 따른 미침전반응 Ba^{2+} 를 JIS 4516에 따라 정량하고 이 결과를 이용하여 ZnY를 조성하였으며 이 炭-水酸共沈物은 $100^\circ C$ 에서 건조하면 굳어져 분쇄하기 어렵었으므로 미세한 분말을 얻기 위하여 진공동결 건조기 (Thermovac Industries Corp. Mode FD-5)에서 동결 ($-60^\circ C$)~가열 ($80^\circ C$)를 반복 건조하여 미세한

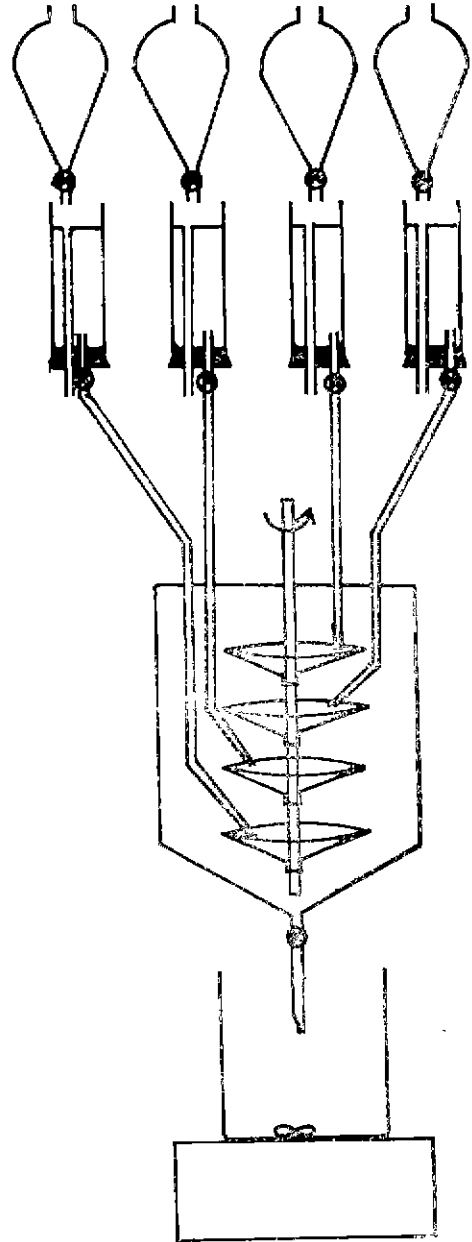


Fig. 1 Coprecipitation apparatus.

분말을 얻었다.

본 실험에서는 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 와 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 의 1급 시약을 사용하였다.

2.2 장치

ZnY 조성의 균일한 공침물을 얻기 위하여 Fig. 1과 같은 장치를 고안하여 사용하였다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 회전축에 고정된 disc에 alkali 용액을 떨어뜨리고 사방으로 비산시켜 양쪽 벽

에 얇은 수막을 형성하면서 흘러내리게 하고 동시에 염용액을 다음 아래의 회전 disc에 떨어뜨려 사방으로 미산시켜 수막을 형성하며 흘러내리고 있는 alkali 용액과 공침반응하게 한다. 이 공침물을 다시 약 한시간 동안 교반하여 반응시킨다. 이 반응장치의 최적조건을 찾기 위한 예비실험 결과 rpm 150, 경사각 15° 인 disc가 가장 적합하였고, 3 가지 용액을 혼합하여 alkali 용액과, 반응시키는 것이 각각 단독으로 반응시키는 경우보다 더 좋은 결과가 나타났다. 즉 두 방법으로 얻은 공침물을 900°C에서 2시간 하소한 결과 혼합용액을 사용한 공침제작 시료가 영구자석에 의하여 훨씬 잘 磁化 (magnetization) 되었으므로 본 실험에서는 혼합용액방법을 채택하였다.

2.3 하소

공침물을 동결건조하여 얻은 분말을 다시 완전히 건조시키고 200~1200°C에서 각 100°C 간격의 온도로 2시간 유지시켰다. 그리고 공침법으로 合成한 시편의 특성과 비교하기 위하여 재래식 분말야금법으로도 ZnY를 합성하였다. 즉 BaCO₃ 98.675g, ZnO 40.685g, Fe₂O₃ 239.535g을 benzen을 넣은 철제 ball mill에서 4시간 혼합시킨 후 공기중 건조시켰다. 이렇게 얻은 혼합물을 10⁸N/m²의 압력으로 φ23mm×3mm의 pellet로 성형한 후 공침물의 동결건조시료와 함께 200~1250°C의 100°C 간격 온도로 SiC 전기로내에서 공기중 2시간 하소한후 agate mortar로써 미분쇄하여 X-선 회절(Co-Kα) 시험 시료로서 사용하였다.

2.4 소결

공침법과 재래식 분말야금법에 의한 시료의 소결성을 비교 조사하기 위하여 앞의 2.3항에서와 같이 2종의 시료를 950°C의 SiC 전기로내에서 공기중 하소시키고, 재래식합성 하소시편은 agate mortar로써 분쇄하여 60mesh 체를 全通시키고, 또한 공침합성 하소시편은 그대로 각각 benzen을 충전한 철제 ball mill로써 24시간 분쇄시킨후 공기중 건조시켜 mould에 각각 3g씩을 넣어 외경 23mm, 내경 10mm, 두께 3mm의 toroid로 10⁸N/m²의 압력으로 성형하였다. 이들 성형물을 건조후 1000~1250°C에서 50°C 간격으로 SiC 전기로를 사용. 공기중 2시간 소결시켰다. 각 온도별로 소결한 시편의 수축율과 겉보기 기공율을 측정하였다. 공침합성 시편은 1150°C 부터 수축율, 기공율의 변화가 완만하므로, 다시 이 온도에서 소결 시간에 따른 변화를 조사하기 위하여 1, 2, 4, 8시간 유지시켜 얻은 시편의 수축율과 기공율을 측정하였다. 그리고 각 소결시편의 표면(가압방향과 수직인면)을 연마하고 9M HCl로써 etching 하여 금속현미경으로 그 微細構造를 관찰하고,

400배의 현미경사진상에 10cm 길이의 직선을 45° 간격으로 4개 그어, 이 선과 교차하는 grain의 수로써 平均粒徑을 계산하였다.

2.5 磁性

각 온도에서 소결한 toroid 시편에 50회씩 1, 2차 결일을 감아 15.92 kHz에서 이들의 impedance를 vector impedance meter (Hewlett Packard 4800A)를 사용하여 측정하고 比透磁率 μ_r 과 損失率 $\tan\delta$ 를 계산하였다. 또한 D.C. magnetic hysteresis loop tracer(Yokogawa type 3257)를 사용하여 磁氣履歴曲線을 tracing하고 이 hysteresis loop 상에서 각 시편의 殘留磁束密度 Br과 保磁力 bHc를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 공침

FeCl₃·6H₂O, Zn(NO₃)₂·6H₂O, BaCl₂·2H₂O의 각 0.5M 용액을 NaOH-Na₂CO₃ 용액계와 친전 반응시킬 때 Na₂CO₃/BaCl₂의 mole비에 따른 미침전 반응의 Ba²⁺를 조사한 결과 Fig. 2와 같다.

Fig. 2의 결과에 따라 Na₂CO₃/BaCl₂=1.3을 택하여 BaCl₂·2H₂O를 5.27mol% 더 가하여 공침물이 정확한 ZnY의 조성으로 되도록 다음과 같이 조합하였다. 즉 FeCl₃·6H₂O, Zn(NO₃)₂·6H₂O, BaCl₂·2H₂O를 각각 162.180, 29.747, 23.663g을 0.5M 수용액으로 만들고, NaOH 80.000, Na₂CO₃ 14.984g을 0.5M 수용액으로

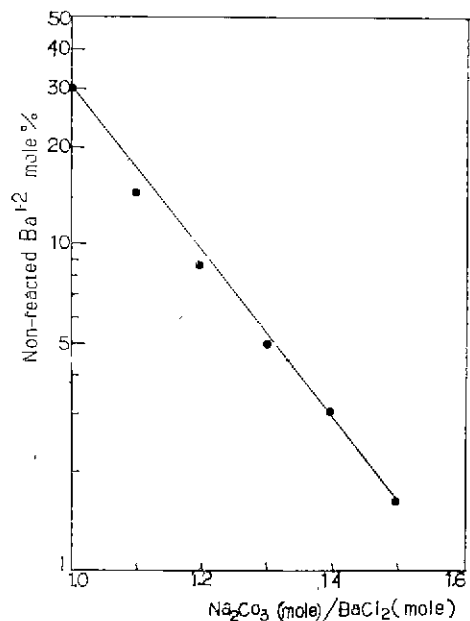


Fig. 2 Non-precipitated Ba²⁺ vs. Na₂CO₃/BaCl₂

판들어서 Fig. 1의 반응장치를 사용하여 2.2항에서 기술한 바와 같이 공침반응시키고, ethyl alcohol을 소량

가하여 분극을 줄여 침전시킨 후 침전물중의 NaCl과 NaNO₃를 5번 수세하여 제거하였다. 이렇게 얻은 공침물을 증결건조후 각 온도별로 2시간 공기중 하스하여 중량 감소를 조사한 결과 Fig. 3과 같다.

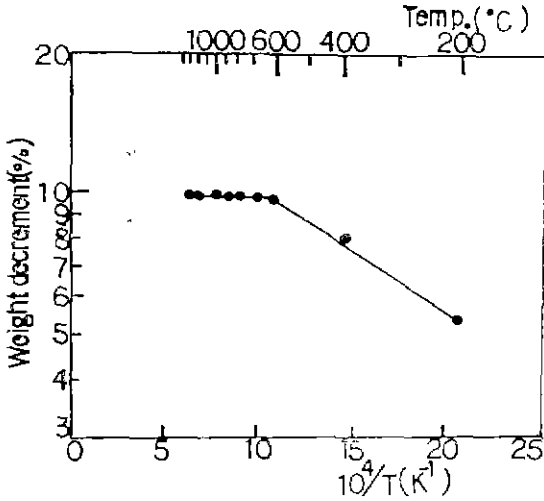


Fig. 3 Weight decrement of coprecipitated hydro-carbonate vs. calcining temperature.

Fig. 3을 보면 200~600°C까지는 중량감소의 변화가 심하나 600°C 이후부터는 거의 일정하다. 이것은 침전물중 ZnCO₃는 300°C, Zn(OH)₂는 125°C, Fe(OH)₃는 500°C 부근에서 열분해 반응이 일어나고, BaCO₃는 극히 높은 온도인 1450°C에서 열분해 반응이 일어나지만 균일하게 혼합되어 있으면 전체적으로는 600°C 이하에서 열분해 반응이 일어나서 끝나는 것으로 생각된다. 즉 BaCO₃는 단독으로서는 열분해온도가 극히 높지만 Fe₂O₃와 혼합되어 있을 경우에는 500°C 부근에서 쉽게 열분해하여 BaO를 형성하므로^{2D}, 단지 Fe(OH)₃가 열분해하여 Fe₂O₃가 형성되고 이어서 BaCO₃가 열분해하기 시작한다고 볼 수있다. 이에 관하여서는 더욱 기초적인 연구가 필요하다.

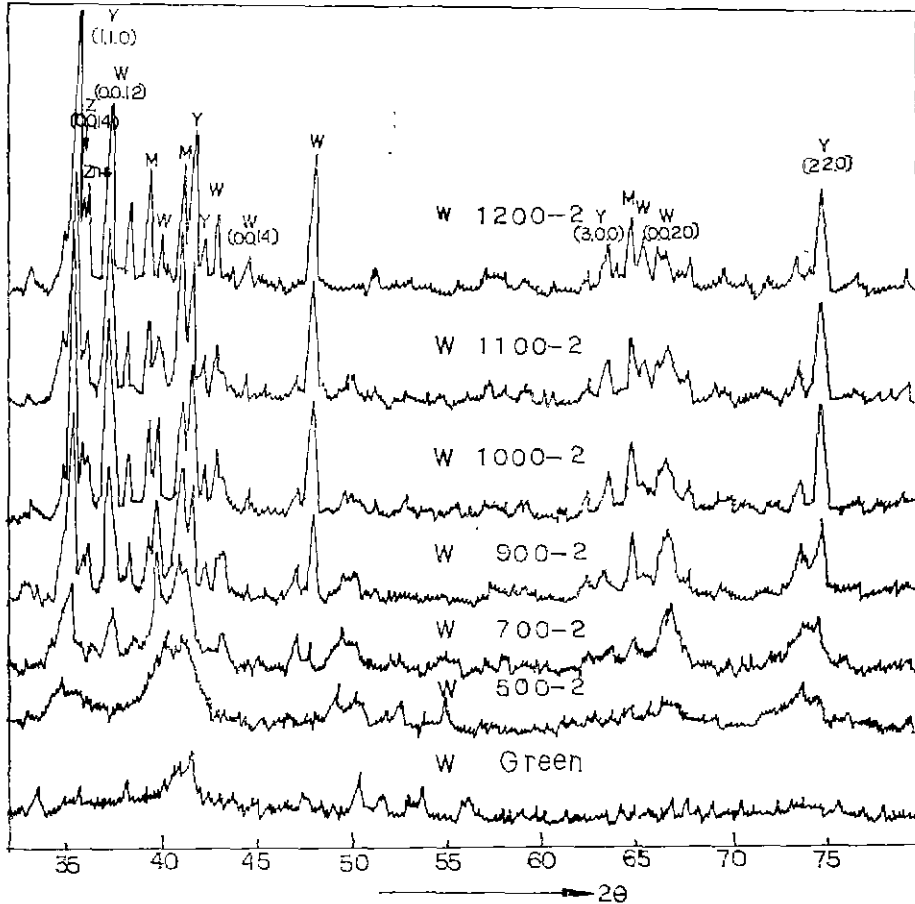


Fig. 4 X-ray diffraction (Co K α) patterns of specimens prepared by coprecipitation-method

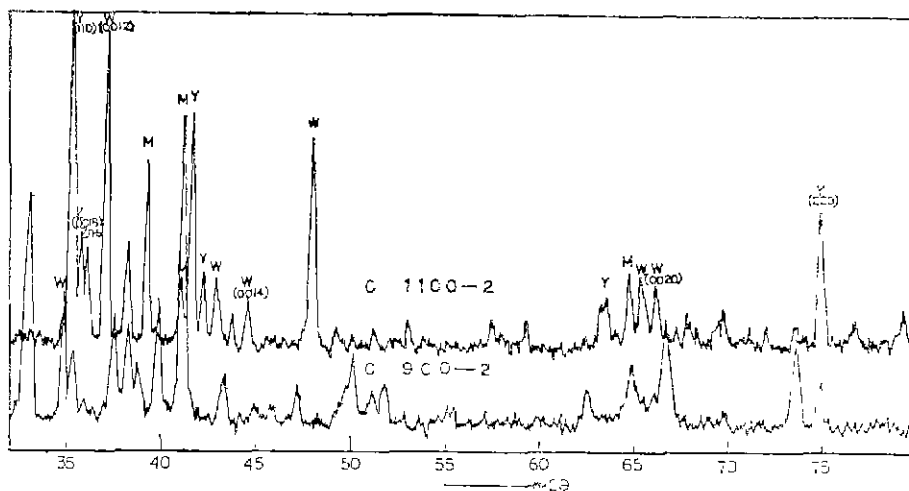


Fig. 5 X-ray diffraction (Co $K\alpha$) patterns of specimens prepared by conventional method.

2.3절에서 기술한 방법으로 만든 각 시편의 하소온도에 따른 결정생성 과정을 조사하기 위한 X-선회절(Co- $K\alpha$ 사용)시험결과 Fig. 4, 5와 같다. 여기서 W는 공침 합성시편 (Wet method), C는 제래식 분말야금법으로 합성한 시편 (Conventional method)을 가리키고, Green은 하소하지 않은 소도시료, 숫자는 소성온도와 유지 시간을 가리킨다. (예: W 1150-2; 공침 탄수산화물을 건조 후 1150°C에서 공기중 2시간 하소한 시편).

Fig. 4를 보면 동결건조한 공침물은 $2\theta=41.5^\circ$, 150.5° 근방에서 약간 회절상이 보이나 대체로 비정질임을 알 수 있다. 500°C에서 결정화하기 시작하여 700°C에서 ZnY를 비롯한 ZnS, BaM, ZnW 및 ZnZ의 회절상이 확인된다. 900°C에서는 ZnY(110) ZnY(220) ZnW(0.0.20)과 ZnW(0.0.12)가 발생하여 커지고, 1000°C에서는 거의 모든 결정의 회절상이 나타나나, ZnZ는 거의 존재하지 않고, BaM 회절상은 커지는 반면 다른 회절상은 900°C와 비슷하다. 1200°C에서 모든 회절상은 커지나 BaM은 상대적으로 거의 변화가 없는 것이 특이하다. 제래식으로 합성한 시편은 하소온도 900°C에서는 BaM과 BaW의 회절상이 공침합성시편보다 많이 나타난 반면, ZnY 회절상은 특히 공침합성시편보다 적게 나타나고 ZnZ의 회절상은 거의 나타나지 않는다. 그리고 1100°C에서는 ZnY 회절상은 공침합성시편과 거의 같으나 BaM 회절상이 많이 나타난다.

이상의 결과를 종합하면 공침합성시편은 제래식합성시편보다 저온에서 결정생성이 시작되고, 특히 ZnY 결

정이 제래식 합성시편보다 많이 나타나는 반면 ferrox-plana가 아닌 BaM, ZnW 등은 적게 나타나는 좋은 특성이 있음을 알 수 있다. 따라서 공침물소지는 제래식 혼합소지보다 하소온도를 200°C 가량 낮출 수 있다. 그러나 공침합성시편에서도 ZnY에 BaM, ZnW 등의 異相이 나타나므로 이 異相을 억제시킬 수 있는 방법과 기구에 관한 연구가 요망된다.

3.2 소결

2.4 항에서 기술한 바와 같이 toroid를 성형한 공침 및 제래식합성시편을 각소성온도별 수축율과 기공율을 측정된 결과 Fig. 6과 같다.

Fig. 6에서 공침합성시편을 1100°C까지는 수축이 계속되고 있으나, 1100°C 이상부터는 수축이 거의 일어나지 않는다. 이 경우 소결활성화 energy는 1000~1100°C에서 7.0×10^4 J/mole, 1100~1250°C에서 4.6×10^3 J/mole이다. 제래식합성시편은 1200°C까지는 계속 수축이 증가하는 현상을 보여주고 있으며 1250°C에서는 약간 팽창현상이 일어난다. 공침합성시편의 겉보기 기공율은 1150°C까지는 급격하게 감소하나, 1150°C 이상부터는 완만히 줄어들고 있다. 그리고 제래식합성시편은 1200°C까지 계속 감소하고, 1200°C 이상부터는 다소 완만하여 진다. 따라서 공침합성시편은 제래식시편보다 더 낮은 온도에서 소결이 시작되어 약 1100°C에서 소결이 거의 완료됨을 알 수 있다. 공침합성시편을 1150°C에서 1, 2, 4, 8시간 소결시키고 그 수축율과 기공율을 측정된 결과 Fig. 7과 같다.

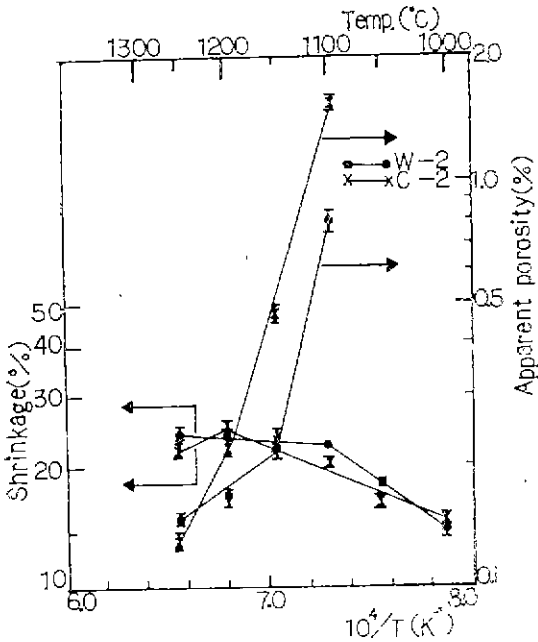


Fig. 6 Firing temperature dependence of the linear shrinkage and apparent porosity of the specimens sintered for 2 hrs.

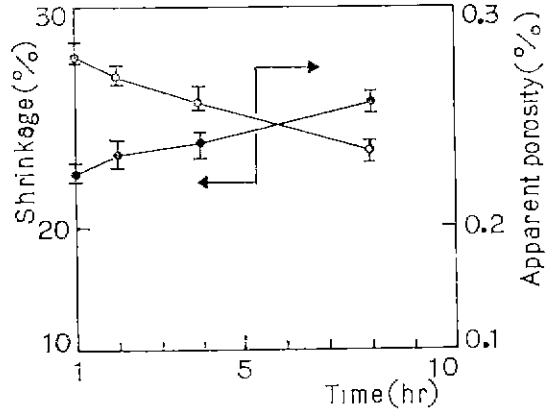


Fig. 7 Soaking time dependence of the linear shrinkage and apparent porosity of coprecipitated specimens sintered at 1150°C.

Fig. 7을 보면 수축율은 소결유지시간에 따라 계속 증가하고 있으며 결보기 기공율은 계속 감소함을 보여준다. 이 결과로 보아 2시간에서 소결이 완전되는 종결되지 않고, 소성유지시간에 따라 계속 소결이 완만하게 일어나고 있음을 알 수 있다. 특히 1시간과 2시간 사이에서는 같은 비율로 증가를 보이고 있으며 결

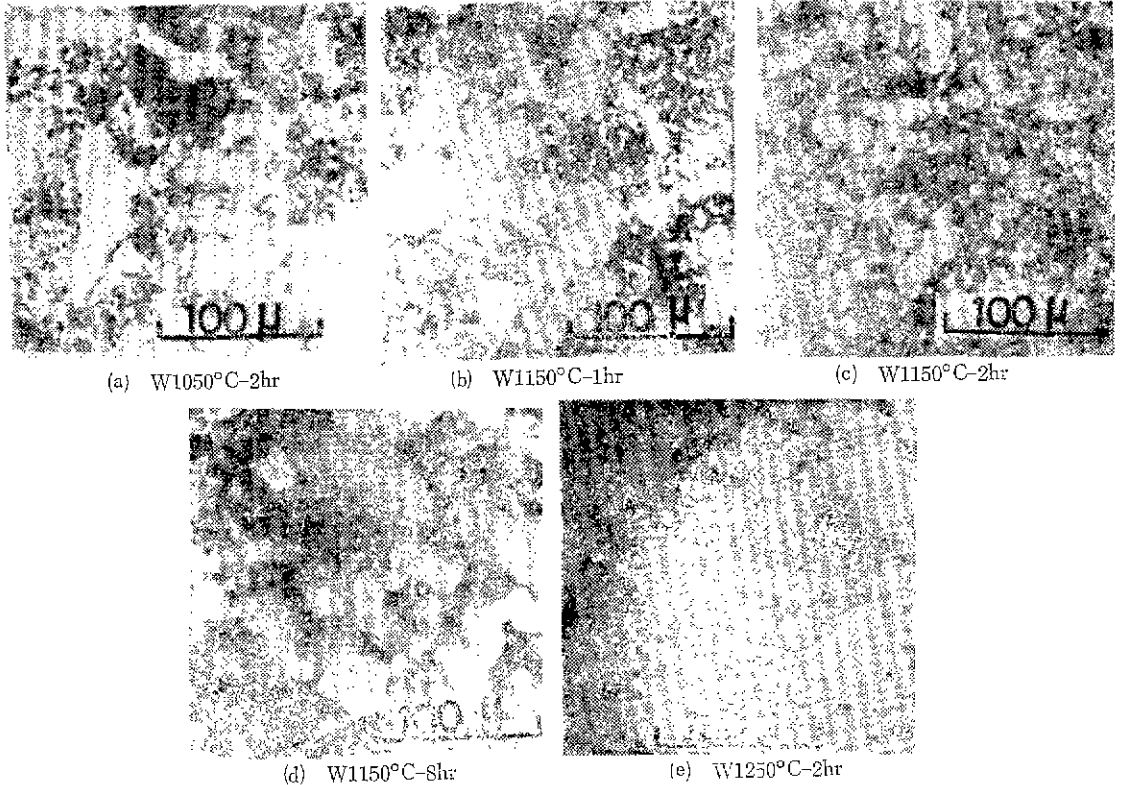


Fig. 8 Microstructure of the fired specimens prepared by coprecipitation.

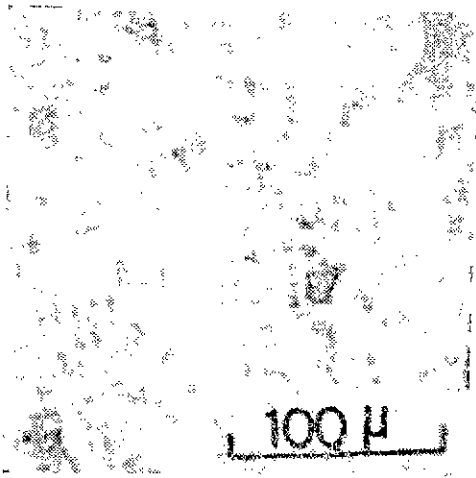


Fig. 9 Microstructure of the conventional specimens sintered at 1200°C for 2 hrs.

보기기공률도 2 시간까지는 변화가 다소 크지만, 2 시간 이상부터는 같은 율로 완만한 변화를 보이고 있다. 즉 소결초기에서는 변화가 다소 크지만 후기에서는 변화가 적은 것으로 보아 초기단계가 후기단계보다 소결이 더 빨리 진행된다는 것을 알 수 있다. 따라서 공침합성시편의 소성은 1150°C에서 2 시간이면 적당한 것 같다.

소결의 진행상황과 기공의 분포를 직접 관찰하기 위하여 각 온도와 유지시간으로 소성한 공침 및 제레식합성시편을 연마한후 9M 염산으로 etching시켜 금속현미경으로 조사한 결과 Fig. 8, 9와 같다.

Fig. 8, 9에서 보는 바와 같이 각 시편의 結晶粒은 소성온도가 증가할수록 점점 더 성장함을 보이며, 소성 유지시간이 길어질수록 粒徑이 커짐을 알 수 있다. 일반적으로 공침합성된 시편은 제레식합성시편보다 粒徑이 더 크다. 즉 1050°C에서는 結晶粒이 거의 생성되지 않았으며, 1250°C에서는 기공이 거의 없고 結晶粒은 21μm 정도로 성장하였다. 1150°C에서 1 시간 유지한 시편은 다소 큰 결정이 산재하고 있으나, 전체적으로 보면 대체로 7μm 정도의 結晶粒이 많이 산재하여 平均粒徑 19μm이다. 이 결과는 앞에서 기술한 수축율과 기공율의 결과와 잘 일치한다. 따라서 수축율, 기공율 및 微細構造를 조사한 결과를 종합하여 보면, 공침합성시편은 제레식합성시편보다 더 낮은 온도에서 소결이 일어남을 확인할 수 있다.

각 온도별로 소성한 공침시편의 粒徑의 변화를 조사한 결과 Fig. 10과 같다.

Fig. 10에서 보는 바와 같이 공침합성시편의 소결시

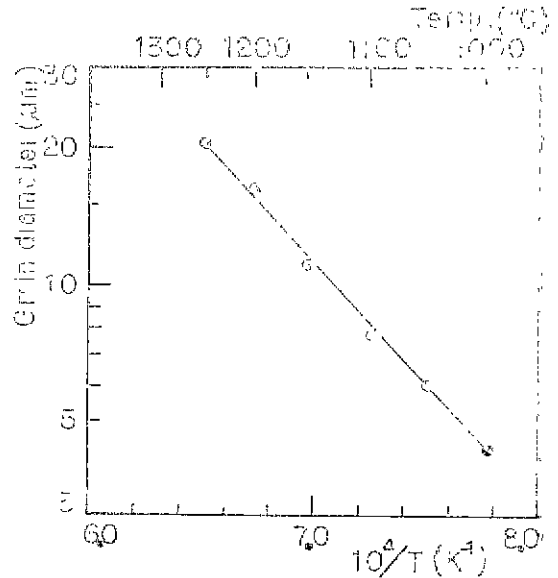


Fig. 10 Temperature dependence of grain diameter of coprecipitated specimens sintered for 2hrs.

의 結晶粒 成長活性化 energy는 1.03×10^5 J/mole 임을 알 수 있다.

3.3 磁性

2.5와 같이 각 온도에서 소성한 시편의 比透磁率과 損失率을 15.92kHz에서 측정한 결과 Fig 11과 같다.

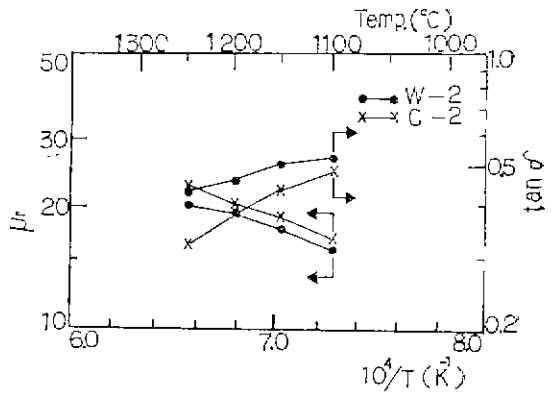


Fig. 11 Firing temperature dependence of the relative permeability (μ_r) and loss factor ($\tan \delta$) of the coprecipitated and conventional specimens at 15.92 kHz.

Fig. 11을 보면 공침 및 제레식합성시편은 소성온도가 높을수록 비투자율이 증가하는 현상을 보여 주고

있다. 특히 제레식합성시편은 공침합성시편보다 비투자율이 더 큰 것은 X-선회절시험의 결과에서와 같이 투자율이 큰 BaM ($BaFe_{12}O_{19}$)이 공침합성시편보다 제레식합성시편에 더욱 많이 나타남에 그 원인이 있는것 같다. 1150°C의 온도에서 소성유지시간에 따른 공침합성시편의 비투자율의 변화를 측정할 결과 Fig. 12와 같다.

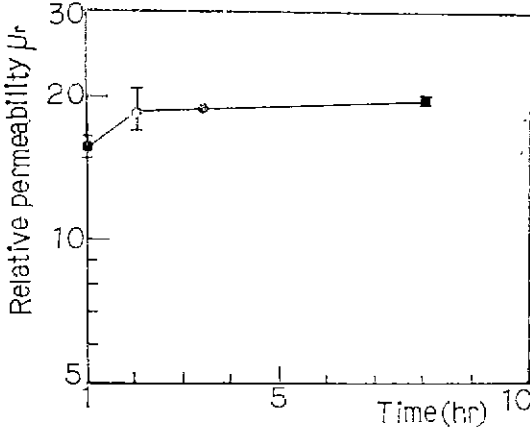


Fig. 12 Soaking time dependence of the relative permeability (at 15.92kHz) of the coprecipitated specimens sintered at 1150°C.

Fig. 12를 보면 소성유지시간에 따른 비투자율은 2 시간까지는 급격히 증가하나, 2 시간 이상 유지하면 완만한 증가를 보이고 있다. 이것으로 보아 粒徑이 클수록 비투자율이 커짐을 알 수 있다. Fig. 11을 보면 공침합성시편의 손실율은 소성온도가 높을수록 제레식합성시편보다 커지나 공침시편의 주 소결온도인 1150°C 부근에서는 큰 차이가 없다. 이것은 1150°C에서 공침합성시편의 粒徑이 제레식합성시편보다 더 큰 데에 그 원인이 있는 것 같다.

각 온도와 유지시간으로 소결한 시편의 磁氣履歴曲線을 tracing하고 그 loop 상에서 殘留磁束密度 (Br), 保磁力 (bHc)와 磁氣履歴損失 (Wh)를 계산한 결과 Fig. 13~15와 같다.

Fig. 13을 보면 공침합성시편의 잔류자속밀도는 소성 온도 1200°C에서 370 gauss로서 가장 크고, 제레식합성시편은 531 gauss로서 최대가 된 후 각 시편 모두 1200°C 부터는 감소현상을 보인다. 이 결과에 따르면 제레식합성시편이 공침합성시편보다 잔류자속밀도가 더 큰 것은 X-선 회절시험에서 본 바와 같이 BaM ($BaFe_{12}O_{19}$)의 석출에 기인된다고 볼 수 있다. 그리고 1200°C 부터 감소현상을 나타내는 것은 고온에서 ZnO의 증발에

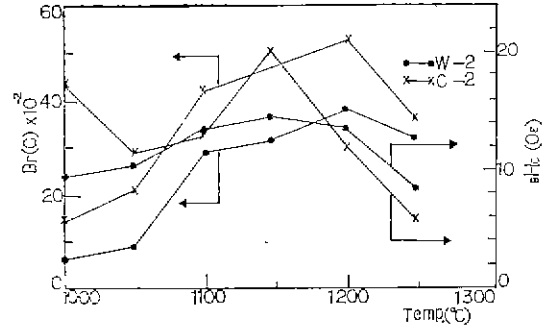


Fig. 13 Firing temperature dependence of the remanent magnetic flux density (Br) and coercive force (bHc) of the coprecipitated and conventional specimens sintered for 2hr.

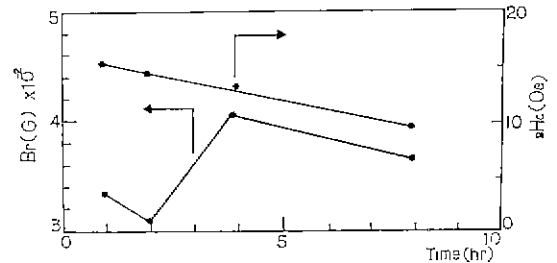


Fig. 14 Soaking time dependence of the remanent magnetic flux density (Br) and coercive force of the coprecipitated specimens fired at 1150°C.

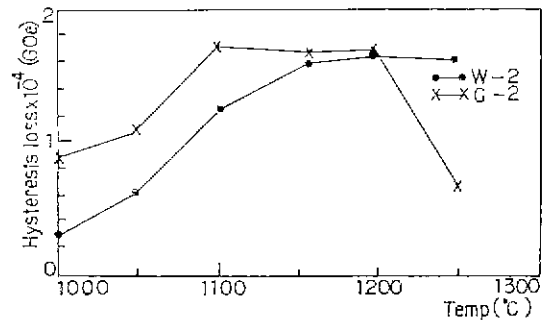


Fig. 15 Firing temperature dependence of hysteresis loss of the coprecipitated and conventional specimens.

따른 격자결함으로 생각된다.

Fig. 14를 보면 1150°C에서 소성한 공침합성시편의 잔류자속밀도는 4 시간 소성유지의 경우 최대의 값 416

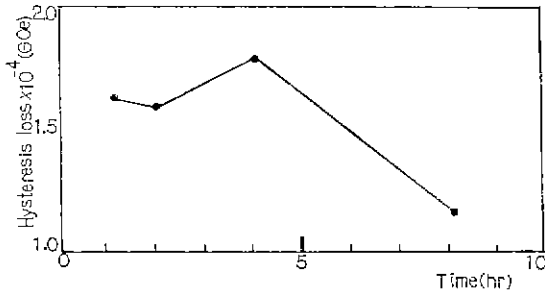


Fig. 16 Soaking time dependence of hysteresis loss of the coprecipitated specimens sintered at 1150°C.

gauss를 갖으며 2시간이면 최소의 값 308 gauss를 갖는다. 이 결과는 Verweel¹⁴⁾의 연구와 거의 일치하고 있다.

Fig. 13을 보면 제레식합성시편의 保磁力은 소성온도 1150°C에서 20.3 oersted로 가장 크고 1250°C에서는 공침합성시편보다 더욱 작은 반면, 공침합성시편은 소성온도 1150°C까지는 계속 증가하여 최대값 14 oersted가 되고 소성온도 1150°C부터는 감소하는 현상을 보인다.

Fig. 14를 보면 공침합성한 시편의 보자력은 소결시간을 계속 유지함에 따라 감소하는 경향을 나타낸다. 이것은 소결유지시간에 따라 結晶粒의 성장에 기인하는 것 같다.

Fig. 15의 자기이력손실 (hysteresis loss)을 보면 공침제조합성시편은 소성온도 1150°C까지는 급격히 증가하나 소성온도 1200°C 이상에서는 약간 감소하는 경향을 보인다. 제레식합성 시편의 자기이력손실은 소성온도 1150°C까지는 급격히 증가하고 1200°C 이상에서는 급작스런 감소를 보여준다.

Fig. 16을 보면 1150°C에서 소결한 공침제조합성시편의 자기이력손실은 소결유지시간 2시간까지는 거의 일정하다가 4시간 이후부터는 급격한 감소를 보여준다.

이상의 결과는 공침합성한 시편이 제레식합성시편보다 ZnY 상이 많이 생기고 結晶粒이 보다 크게 성장하여 磁壁移動이 용이하여짐에 그 원인이 있는 것 같다. 이것은 앞의 X-선 회절시험 결과와 잘 일치한다.

4. 결론

공침법에 의한 ferroxplana ZnY ($Ba_2Zn_2Fe_{12}O_{22}$)의 합성과 그 磁性에 관한 이상의 연구 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 共沈炭—水酸化物로부터 ZnY 합성은 제레식의 산화물로부터 합성하는 것보다 약 200°C정도 하소온도를 낮추어 950°C에서 반응시킬 수 있다.

2) 共沈炭—水酸化物로부터 ZnY 합성은 제레식분말 야금법에 의한 합성보다 異相의 생성이 훨씬 적으므로 더욱 균일하고, ZnY를 주성분으로 포함한 미세한 분말의 煨燒物을 얻을 수 있다.

3) 共沈炭—水酸化物를 등결건조하여 하소시켜 얻은 미세한 분말을 성형하여 소결하면 제레식보다 소결능이 양호하여 1100°C에서 소결이 대체로 완료된다. 이때 공침합성시편 및 제레식합성시편의 粒子成長 活性化 energy는 각각 7.0×10^4 J/mole, 4.2×10^4 J/mole이다.

4) 공침합성시편은 제레식합성시편보다 透磁率이 약간 작고 損失率도 조금 크지만 殘留磁束密度는 훨씬 작으므로 高周波用軟磁性材料로서는 그 성능이 우수하다고 볼 수 있다.

본연구의 X-선회절시험을 도와 주신 서울대학교 공과대학 요업공학과 林應極博士를 비롯한 전 교수에게 심심한 사의를 드린다.

참 고 문 헌

- 1) G. H. Jonker, H. P. Wijn and P. B. Braun, "Ferroxplana Hexagonal Ferromagnetic Iron-Oxide Compound for Very High Frequencies," *Philips Tech. Rev.*, **18** (6) 145 (1956).
- 2) P. B. Braun, "The Crystal Structures of a New Group of Ferromagnetic Compounds," *Philips Res. Rep.*, **12** p. 491 (1957).
- 3) 金泰玉, "Hexagonal Ferrite에 관한 研究(I), Ferroxplana $Zn_{1-x}MnxY$ ($Ba_2Zn_2(1-x)Mn_2Fe_{12}O_{22}$)의 磁性", *J. Korean Cer. Soc.*, **13**(3) 13 (1976).
- 4) 金泰玉, "ZnY($Ba_2Zn_2Fe_{12}O_{22}$) 單結晶의 磁歪", 釜山大學校 附設 臨海地域開發研究院 生産技術研究所 研究報告 第18輯 p. 175-181 (1978).
- 5) T. Yamamoto, M. Kikuchi, S. Hikichi and S. Otsuki, "Development of Electromagnetic Wave Absorber by use of Y-type Ferroxplana," *Tokin Tech. Rev.*, **7**(1) 40(1974).
- 6) 金泰玉, "Hexagonal Ferrite에 관한 研究(II), Ferroxplana $Co_{1-x}Zn_xZ$ ($Ba_2Co_2(1-x)Zn_2Fe_{24}O_{41}$) Magnetostriction", *J. Korean Cer. Soc.*, **13** (4) 5(1976).
- 7) T. Iwasawa and H. Abe, "The Application of Ferroxplana Single Crystal to VTR Head," *Proc. of I. C. F.*, Tokyo Univ. Press, p. 349(1970).
- 8) S. Shinoyama and Y. Sucmune, "Crystal Growth

- of Hexagonal Ferrite and Its Magnetic Characteristics." *ibid.*, p. 346 (1970).
- 9) R. O. Savage and A. Tauer, "Growth and Properties of Single Crystals of Hexagonal Ferrites," *J. Amer. Cer. Soc.*, **47** (1) 13 (1964).
 - 10) A. Tauer and S. Dixon, "Improvement of the Ferromagnetic Resonance Line Width of Single Crystal ZnY by New Growth Technique", *J. Appl. Phys.*, **35**(3) 1008 (1964).
 - 11) T. R. Aucoin and R. O. Savage. "Growth of Hexagonal Ferrite Crystal by a Modified Pulling Techniques," *ibid.*, **37**(7) 2908 (1966).
 - 12) A. L. Stuijts and H. P. J. Wijn. "Crystal-Oriented Ferroxplana," *philips Tech. Rev.*, **19**(7-8) 209 (1958).
 - 13) S. Shinoyama, "Growth and Magnetic Characteristics of ZnY Single Crystals," 日本電信電話研究所研究實用化報告, **21**(11) 63(1972).
 - 14) J. Verweel, "Magnetic Properties of Some Ferroxplana Single Crystals," Thesis, Univ. of Amsterdam, Netherland (1966).
 - 15) N. N. Agapova and T. M. Perekalia, "Magneto-Crystalline Anisotropy of Hexagonal Ferrite Single Crystal of the System $Ba_2Co_xZn_{2-x}Fe_{12}O_{22}$." *Soviet Physics Solid State*, **9** (8) 1825 (1968).
 - 16) 富永 匡昭, "最近の高透磁率フェライト(3)," エレクトロニクスセラミクス(日本學獻社) **7** (2) 37 (1971).
 - 17) H. Igaiashi and K. Okazaki, "Effect of Porosity and Grain Size on the Magnetic Properties of Ni-Zr Ferrites," *Amer. Cer. Soc.*, **60** (1-2) 13 (1976).
 - 18) K. Haneča, C. Miyakawa and H. Kojima, "Preparation of High-Coercivity $Ba_2Fe_{12}O_{13}$," *Amer. Cer. Soc.*, **57**(8) 18(1974).
 - 19) 吳 在熙, 山崎 陽太郎, 佐藤 實, "濕式法によるバリウムフェライトの合成と磁気特性", 電氣化學(日本), **44**(2) 131 (1976).
 - 20) 朴斗元, 朴永圭, 分析化學(螢雪出版社) p. 131-168 (1975).
 - 21) M. Erchak, Jr. I. Fankuchen and R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2085 (1946).