

Fe(OH)₂-BaCO₃ 및 Fe(OH)₃-BaCO₃의 共沈物로부터 Ba-Ferrite 생성과정의 비교

金 泰 玉

부산대학교 공과대학 무기재료공학과
(1982年 3月 30日 接受)

Comparison between Synthesis Processes of Ba-Ferrite from Coprecipitates Fe(OH)₂-BaCO₃ and Fe(OH)₃-BaCO₃

Tae-Ok Kim

Dept. of Inorganic Materials Busan National Univ.

(Received March 30, 1982)

ABSTRACT

For the preparation of ferroxdure BaO·5.5 Fe₂O₃ with high coercive force, the green and calcined coprecipitates, which were obtained by neutralizing the mixed salt solution FeCl₂-BaCl₂ and FeCl₃-BaCl₂ with alkali solution NaOH-Na₂CO₃, were investigated about the thermal reaction, crystal growth, and the magnetic properties of the sintered specimens.

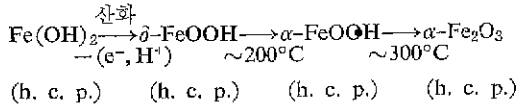
The very fine single-domain crystallites of Ba-ferrite with high coercive force are formed from the coprecipitate of amorphous Fe(OH)₃ and amorphous BaCO₃ at lower temperature than that of subnucleus crystalline δ-FeOOH and amorphous BaCO₃.

1. 서 론

대표적 ferroxdure 인 Ba-ferrite (BaFe₁₂O₁₉)는 이
터 많이 연구되어 있다. 이 ferrite는 대부분 Fe₂O₃와
BaCO₃로써 분말야금적으로 제조되고 있으나, 그 保
磁力은 Stoner-Wolfath의 값¹⁾보다 훨씬 작다. 이것은
Ba-ferrite의 粒子가 multidomain 크기이고, ball milling
시의 기계적 응력에 의한 格子歪曲에 기인한다²⁾. 따
라서 근년에는 이 이론값에 가까운 큰 保磁力을 가진
Ba-ferrite를 얻기 위하여, 역학적 응력을 주지않으면
서 더욱 긴밀하고 活性化된 微細混合物을 합성하여 煨
燒 및 燒成溫度를 낮춤과 동시에 單磁區 ferrite 粉末을
얻을 수 있는 共沈合成法에 관한 연구가 보고 되고 있
다. 예를 들면 Haneda 등³⁾은 FeCl₃와 BaCl₂의 혼합
염용액을 NaOH 용액과 중화하여 얻은 침전물을 925°C
에서 1시간 하소한 시료에 대하여 그 保磁力의 작도
의존성을 조사하여 逆磁區(reverse domain)의 생성이

미세적 保磁力에 크게 영향을 준다고 보고하였다. 또
한 Haneda 등⁴⁾은 FeCl₃-BaCl₂의 혼합염용액과 NaOH-
Na₂CO₃ 혼합 alkali 용액을 중화시킬 때의 최종 pH에
따른 침전하소물의 磁性變化를 조사하였다. 吳在熙 등⁵⁾
은 FeCl₃와 BaCl₂를 NaOH와 Na₂B₄O₇의 alkali 용액
과 반응시켜 얻은 침전물로부터 Ba-ferrite 생성의 최
적 반응 pH, 하소온도를 조사하였다. Roos 등^{6), 7)}은
Haneda 등³⁾과 같은 방법으로 제조한 공침물로부터의
Ba-ferrite 생성과정을 새로운 수단인 microwave 흡수로
써 조사하였다. 그러나 이 연구들에서는 Fe(OH)₃-Ba
CO₃의 공침물만을 다루고 있다. 본 연구에서는 큰
(BH)max을 가진 Ba-ferrite를 얻기 위한 연구의 일
환으로 Fe(OH)₂-BaCO₃ 공침혼합물로부터 Ba-ferrite
생성과정을 Fe(OH)₃-BaCO₃로부터의 경우와 비교 점
토하였다. 그러나 Fe(OH)₂는 불안정한 침전물로서
공기와 접촉하거나 물속의 O₂에 의하여 서서히 산화
되어 α-FeOOH, Fe(OH)₃ 및 δ-FeOOH 등의 복잡한

성분을 가지게 되나, 이를 급격히 산화시키면 δ -FeOOH 만으로 된다, 이 δ -FeOOH 는 육방정의 ferri 磁性體로서 온도상승에 따라 다음과 같이 변태한다⁸⁾.



위 식에서 Fe(OH)₂로부터 α-Fe₂O₃ 까지 전부 육방 격밀층전이므로 δ-FeOOH 와 BaCO₃ 가 원자수준에서 혼합되어 있으면 topotactic 한 반응이 일어나리라 기대된다. 이와 같은 δ-FeOOH 의 특성을 감안하여 본 연구에서는 Fe(OH)₂-BaCO₃ 공침물을 급격히 산화시키 얻은 δ-FeOOH-BaCO₃ 의 혼합물로부터 Ba-ferrite 의 생성과정을 특상의 Fe(OH)₃-BaCO₃ 공침물의 경우와 비교 검토하였다.

2. 실험방법

2.1 시료제작 및 상민화

FeCl₂ · 4H₂O 5.5mole 과 BaCl₂ · 2H₂O 0.5mole 를 산소를 제거한 증류수에 녹여 4l 의 혼합용액을 만들고, 이것을 NaOH 48mole 과 Na₂CO₃ 4mole 를 산소를 제거한 증류수에 녹여 만든 4l 의 혼합 alkali 용액에 공기와외의 접촉을 피하면서 적하시켰다. 이때 얻어진 침전물을 24시간 숙성한 후 교반하면서 28%의 H₂O₂ 용액 300ml 를 침전물에 주입하여 40~50°C 를 유지하면서 급격하게 산화시킨 다음 48시간 숙성하였다. 이 숙성된 침전물을 충분히 수세 이과하여 용해된 NaCl 과 alkali 를 제거한 다음 40~54°C 에서 건조시킨 후 desiccator 내에서 보관하였다. 이 건조시료의 radical 과 結粒形態를 IR(KBr tablet 법)과 투과전자현미경으로 조사하였다. 이어서 DTA 와 TGA 로써 10°C/min 의 가열속도와 공기중 하소과정의 열화학반응을 조사하고, 200°C/hr 의 가열속도로 실온에서 1000°C 까지의 각 온도에서 1시간 煨燒하고 爐冷한 시료에 대하여 X-선회절(Fc-Kα)로써 BaFe₁₂O₁₉ 들 비롯한 각종 相들의 생성-소멸과 입자성장을 조사하였다. 또 green

sample 과 925°C 에서 1 시간 하소하고 爐冷한 시료에 대하여 주사전자현미경으로 그 結晶粒形態도 관찰하였다.

한편 FeCl₃ · 6H₂O 1.1 mole 과 BaCl₂ · 2H₂O 0.1mole 를 Fe³⁺ : Ba²⁺ = 11:1 되게 증류수에 녹여 1l 의 혼합용액을 만들고, NaOH 4mole 과 Na₂CO₃ 1mole 를 증류수에 녹여 만든 1l 의 혼합 alkali 용액에 교반하면서 적하시켜 Fe(OH)₃-BaCO₃ 의 공침물을 얻고 앞의 δ-FeOOH-BaCO₃ 공침물의 경우와 같이 건조하고 하소하여, 열화학반응, Ba-ferrite 생성과정, 결정립형태를 조사하였다. 각 시료의 시료냉과 제조조건을 요약하면 다음 Table 1 과 같다.

2.2 磁性

앞 2.1 항에서와 같이 제조한 공침시료 BaM-1 과 BaM-2 를 X-선 회절시험으로 조사한 결과 Ba-ferrite 가 생성되는 온도인 950°C 에서 1 시간 하소한 다음 爐冷한 후 분쇄한 10g 을 내경 20mm 의 금속속에 넣어 400kg-w/cm²으로 가 원주상으로 가압정형하고, 이것은 200°C/hr 의 가열속도로써 1100, 1150, 1200°C 에서 1 시간 소성하고 노냉시켰다. 이와 같이 소성한 BaM-1 과 BaM-2 의 원주형 소결시편에 coil 을 15회 감고 D.C. magnetic hysteresis loop tracer(Yokogawa type 3257)로써 실온에서의 초기상대부자율 μ_r, 잔류자속밀도 Br, 보자력 BHc 과 최대 energy 적 (BH)max 을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 공침물의 상태

공침시료 BaM-1 과 BaM-2 의 IR 분석과 공침시료 및 단독침전물 δ-FeOOH, Fe(OH)₃, BaCO₃ 의 X-선 회절시험 결과-Fig. 1, 2 와 같다.

Fig. 1 에서 보는 것과 같이 BaM-1 은 wave number 1450 cm⁻¹ 근방에서 (CO₃)²⁻의 에리한 symmetric bending 흡수와 3200cm⁻¹ 근방에서의 (OH)⁻기의 stretching 흡수가 나타나는 반면, BaM-2 는 1420~1330cm⁻¹ 에

Table 1 Preparation conditions of coprecipitates.

sample	concent. of salts	concent. of alkalis	coprecipitate	reaction temperature(°C)	terminal pH
BaM-1	$\frac{0.5}{11}$ M BaCl ₂ 0.5MFeCl ₂	12M NaOH 1M Na ₂ CO ₃	BaCO ₃ δ-FeOOH	40~45	13.0
BaM-2	$\frac{0.5}{11}$ M BaCl ₂ 0.5MFeCl ₃	12M NaOH 1MNa ₂ CO ₃	BaCO Fe(OH) ₃	40~45	13.0

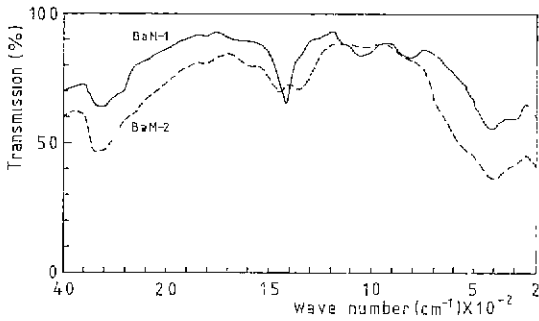


Fig. 1 Infrared spectrograms of the coprecipitates for Ba-ferrite.

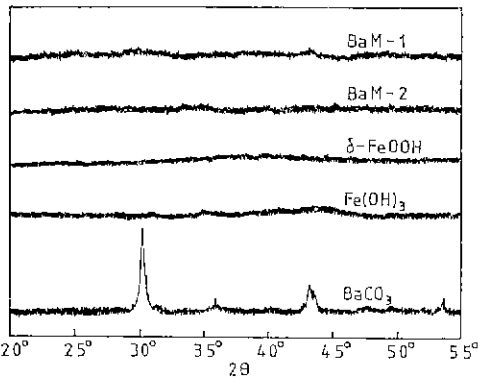


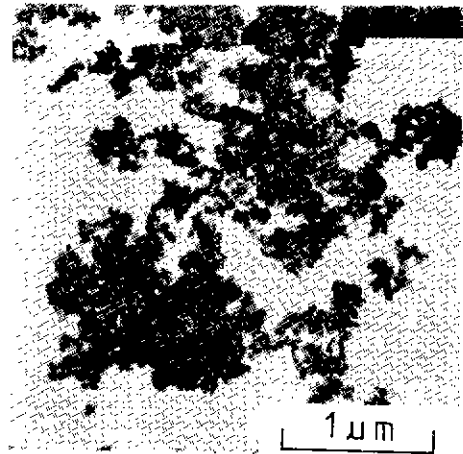
Fig. 2 X-ray diffraction (Fe-Kα) patterns of green coprecipitates and precipitates.

서도 bending vibration 하는 (OH)-기 보이고, H₂O에 의한 3400cm⁻¹ 부근의 흡수가 보인다.

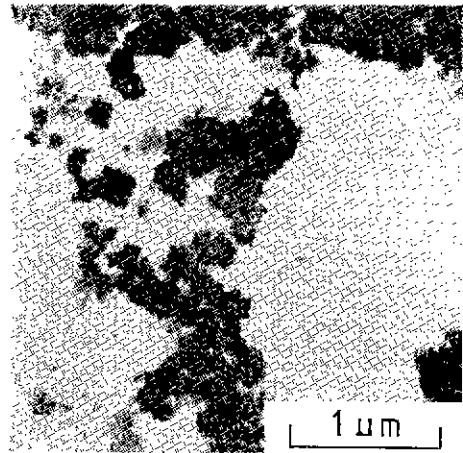
Fig. 2의 X-선회절시험결과는 단독 침전된 BaCO₃를 제외하고 BaM-1, BaM-2, δ-FeOOH 및 Fe(OH)₃는 인정할만한 회절상을 나타내지 않는다. 그러나 磁氣場內에서 BaM-1은 強磁性을 나타낸다. 이 결과를 종합하면 공침시료 BaM-1은 주로 Fe(OH)₂가 급격히 산화되어 생긴 sub nucleus의 δ-FeOOH와 무정형 BaCO₃의 혼합물인 반면, BaM-2는 무정형 Fe(OH)₃·xH₂O(또는 Fe₂O₃·nH₂O)₄와 무정형 BaCO₃로 혼합되어 있음을 보인다.

BaM-1과 BaM-2의 green sample에 대한 부과전자현미경 관찰 결과 Fig. 3과 같다.

Fig. 3을 보면 BaM-1은 BaM-2보다 더 미세하고 완전한 結粒을 보이고 있다. 이것은 무정형의 BaCO₃를 흡착한 subnucleus-crystal의 δ-FeOOH가 그 自發 磁化로 응집된 반면, BaM-2는 무정형의 Fe(OH)₃·xH₂O와 BaCO₃가 단순히 colloid 응집된 것으로 보인다.



(a) BaM-1



(b) BaM-2

Fig. 3 Electron-micrographs of the coprecipitates for Ba-ferrites.

3.2 열화학반응 및 상변화

건조공침시료 BaM-1과 BaM-2 및 비교를 위한 단독침전 δ-FeOOH, Fe(OH)₃와 BaCO₃의 DTA, TGA 결과 Fig. 4, 5와 같다.

Fig. 4, 5를 보면 400°C 이하까지는 BaM-1과 BaM-2는 각각 δ-FeOOH, Fe(OH)₃와 대체로 비슷하지만, BaM-1은 850°C 부근에서 약간 발열하는 반면, BaM-2는 750°C 근방에서 급격한 발열반응을 보이고 있다. BaM-1이 200°C 이하에서 약간 발열하는 것은 그 주성분인 δ-FeOOH가 α-FeOOH로 변환함에 기인하고, 300°C 근방에서의 흡열반응은 α-FeOOH가 탈수반응하여 α-Fe₂O₃로 변하는 과정을 나타낸다고 생각된다⁹⁾. 한편 BaM-2는 무정형 Fe(OH)₃·xH₂O가 150°C 부근에서 급격히 탈수하여 α-Fe₂O₃로

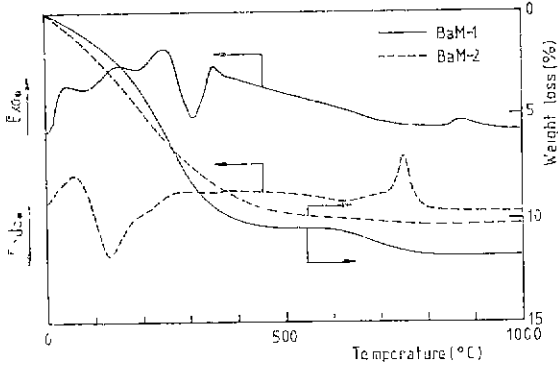


Fig. 4 DTA, TGA curves of the coprecipitates for Ba-ferrites.

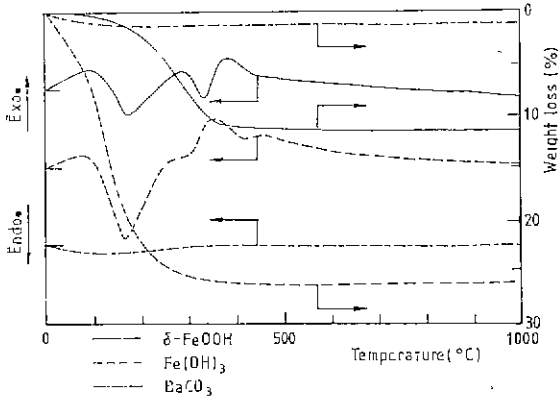


Fig. 5 DTA, TGA curves of the precipitates δ -FeOOH, Fe(OH)₃ and BaCO₃.

된다. BaCO₃의 분해는 BaM-2에서는 600°C 부근에서 완료되나, BaM-1은 600°C 부근에서 시작되어 800°C 근방에서 완료되고, 이 분해생성된 α -Fe₂O₃와 BaO가 Ba-ferrite로 형성되는 온도도 BaM-2가 BaM-1보다 약 130°C 낮은 750°C 인데 반하여 BaM-1은 880°C이다. 그리고 Ba-ferrite의 함정도 BaM-2가 BaM-1보다 훨씬 급격히 일어난다. 따라서 무정형의 Fe(OH)₃·xH₂O는 불안정한 α -Fe₂O₃를 형성하고, 또 이것은 BaCO₃의 분해도 촉진시키는 효과가 있음을 보이는 반면, 결정성이 비교적 양호한 subnucleus의 δ -FeOOH의 경우는 전자보다 안정한 α -Fe₂O₃로 되어 BaCO₃를 분해시키는 온도도 높고, Ba-ferrite의 생성온도도 높아지며 반응도 서서히 일어난다.

Fig. 4의 BaM-2 TGA 결과에서 Fe(OH)₃·xH₂O의 x를 구한 결과 1.13이므로 건조된 BaM-2는 11Fe(OH)₃·1.13H₂O+BaCO₃의 조성을 가진 공침물이다.

2.1항에서 기술한 바와 같이 각 온도에서 1시간 공

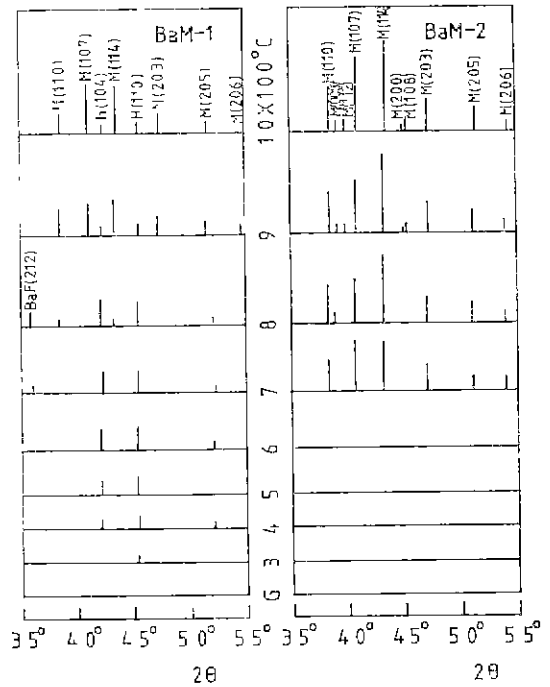


Fig. 6 X-ray diffraction (Fe-K α) patterns of green and calcined coprecipitates for Ba-ferrite (M:BaF₁₂O₁₉, H: α -Fe₂O₃, BaF:BaFe₂O₄).

기중 하소한 후 냉한 시료의 X-선회절시험(Fe-K α) 결과 Fig. 6과 같다.

Fig. 6을 보면 BaM-2는 700°C 부근에서 BaFe₁₂O₁₉의 단일상으로 형성되어 온도가 올라감에 따라 계속 성장하는 반면 BaM-1은 300°C 부근부터 α -Fe₂O₃가 생성되고 700~800°C에서는 BaFe₂O₄도 생성되었다가 소멸하며 900°C에서 BaFe₁₂O₁₉가 생성되기 시작하여 1000°C에서도 BaFe₁₂O₁₉와 α -Fe₂O₃가 혼재함을 알 수 있다. 이를 종합하면 Fe(OH)₃·xH₂O에서 형성된 무정형 α -Fe₂O₃는 700°C 이하에서 BaCO₃를 분해시키고 곧 BaO와 반응하여 Ba-ferrite를 형성하는 반면 δ -FeOOH는 결정상의 α -Fe₂O₃를 형성하여 BaCO₃의 분해온도도 높아지고 완전한 Ba-ferrite에의 함정도 1000°C 이상의 고온에서 일어난다. 이것은 앞의 DTA, TGA 결과와도 일치한다. BaM-2는 미세한 α -Fe₂O₃를 형성하여 그 비표면적이 큼으로써 전체적으로 표면반응에 의한 Ba-ferrite를 형성하나, BaM-1의 경우는 결정성이 양호한 α -Fe₂O₃가 생성되고 (0001) α -Fe₂O₃//(0001)BaFe₁₂O₁₉의 topotactic한 반응¹⁰⁾에 따른 α -Fe₂O₃에 의한 Ba²⁺의 확산에 의하여 Ba-

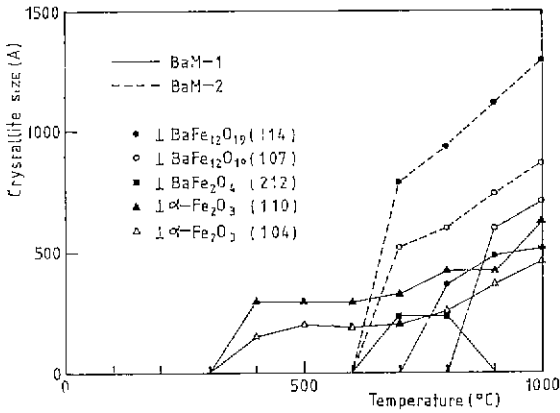


Fig. 7 Calcination-temperature dependence of crystallite size in calcined coprecipitates.

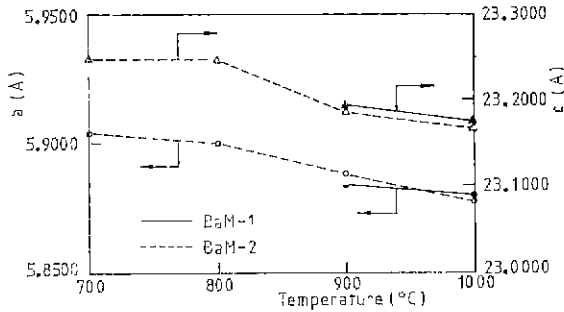


Fig. 8 The variation of lattice parameter a and c due to calcination.

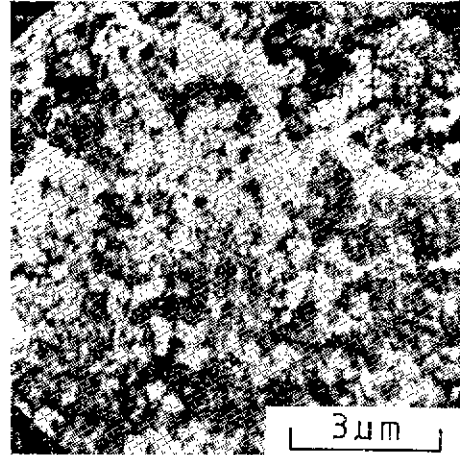
ferrite가 생성되므로 BaM-2의 경우보다 높은 活性化 energy를 필요로 한다.

하소과정중 성장-소멸하는 대표적인 결정립의 크기를 Warren의 방법으로 X-선회절결과로부터 구할 때 Fig. 7과 같다.

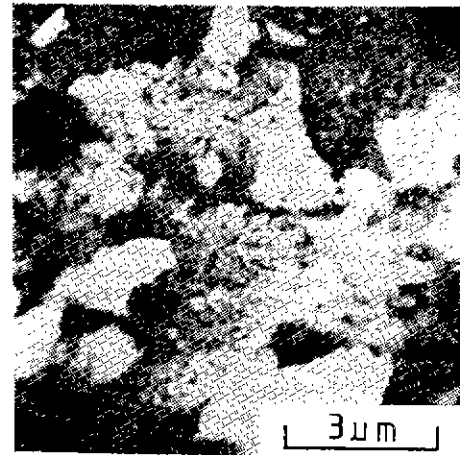
Fig. 7을 보면 BaM-2로부터 생성된 Ba-ferrite는 같은 온도에서 BaM-1보다 약 2배정도 結晶粒이 크나 결정성장속도는 거의 비슷하다. 그러나 結晶軸별로 보면 BaM-1과 BaM-2는 서로 다른 결정성장을 보이고 있다. 특히 BaM-1에서는 α-Fe₂O₃도 약간 粒子가 성장하고 있다.

하소온도 상승에 따른 Ba-ferrite의 격자 상수 a와 c의 변화를 X-선회절로써 구한 결과 Fig. 8과 같다.

Fig. 8에서 보는 바와 같이 BaM-2는 700°C부터 Ba-ferrite가 생성되나 그 결정상수 a와 c는 이론치보다 큰 값을 가지고서 최밀충전되어 있지 못하다가 하소온도가 증가함에 따라 ASTM card 7-276의 a₀=5 876 Å, c₀=23.17Å에 가까워진다. 한편 BaM-1은 900°C에서부터 Ba-ferrite가 생성되어 1000°C에서



(a) BaM-1 (925°C)



(b) BaM-2 (925°C)

Fig. 9 Electron-micrographs of the calcined coprecipitates for Ba-ferrite.

이론치에 가까워지나, BaM-1보다는 최밀충전되어 있지 않다. 이것은 혼재하고 있는 α-Fe₂O₃의 영향인 것 같다.

925°C에서 1시간 하소한 BaM-1과 BaM-2의 주사전자현미경조사 결과인 Fig. 9를 보면, BaM-1은 작은 結晶粒들이 모여 있음을 보이고 있으나 BaM-2에서는 보다 낮은 온도에서도 무정형 α-Fe₂O₃와 BaO의 반응으로 Ba-ferrite의 형성과 동시에 응집을 보이고 있다.

3.3 소결시편의 자성

2.2항에서 기술한 바와 같이 하소-소결한 BaM-1과 BaM-2의 소결온도별 자성을 측정할 결과 Table 2와 같다.

Table 2의 BaM-1과 BaM-2는 각각 950°C에서

Table 2 Magnetic characteristics of the calcined-sintered coprecipitates with BaO·5.5 Fe₂O₃ composition.

sample No.	calcination	sintering	remanence Br(G)	coercive force B_r/H_c (Oe)	energy product (BH) max(MGOe)
BaM-1	950°C-1hr	1100°C-1hr	1300	1200	0.70
		1150°C-1hr	1350	1300	0.78
		1200°C-1hr	1350	1300	0.63
BaM-2	950°C-1hr	1100°C-1hr	1200	1300	0.60
		1150°C-1hr	1300	1200	0.55
		1200°C-1hr	1320	1180	0.48

하소한 후 1150°C 와 1100°C 에서 소성한 경우 保磁力 이 가장 크고 최대 energy 積을 가지는데, 이것은 앞의 DTA, TGA 및 X-선 회절결과에서 검토한 바와 같이 結晶度가 양호한 미세한 單磁區 Ba-ferrite 가 생성되기 때문에 제레식분말야금법으로 제작한 경우보다 Stoner-Wohlfath 의 이론치¹⁾에 가까운 값을 나타낸다.

4. 결 론

高保磁力의 ferroxdure BaO·5.5Fe₂O₃ 를 제조하기 위한 기초적 연구로서 FeCl₂BaCl₂ 와 FeCl₃-BaCl₂ 혼합염수용액과 NaOH-Na₂CO₃ 의 alkali 용액으로 반응시킨 공침탄-수산화물의 공기중 하소과정에서 일어나는 相變화, 結晶成長 및 燒結試料의 磁性を 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Fe²⁺, Ba²⁺를 alkali 로서 공침 반응시키고 급격히 산화시키던 subnucleus crystal 의 δ-FeOOH 와 무정형의 BaCO₃ 의 공침혼합물이 되고, Fe³⁺, Ba²⁺ 를 공침시키는 경우는 무정형의 活性化된 Fe(OH)₃·xH₂O 와 BaCO₃ 의 공침혼합물이 얻어진다.
- 2) 공침물내의 무정형 Fe(OH)₃·xH₂O 에서 생성된 α-Fe₂O₃ 는 δ-FeOOH 에서 생성된 α-Fe₂O₃ 보다 BaCO₃ 의 분해를 촉진시키어 보다 낮은 온도에서 급격히 Ba-ferrite 로 합성된다.
- 3) 高保磁力의 Ba-ferrite 를 보다 낮은 하소-소결온도에서 얻기 위하여서는 Fe³⁺-Ba²⁺를 공침시키는 것이 Fe²⁺-Ba²⁺ 를 공침시키는 것보다 유리하다.

참고문헌

1) E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, "Mechanism of Magnet Hysteresis in Heterogeneous Alloys," *Phil. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A*, **240**(826)

599-642(1948).
 2) K. Haneda and H. Kojima, "Effect of Milling on Intrinsic Coercivity of Barium Ferrite Powder," *J. Amer. Ceram. Soc.*, **57**(2) 68-71(1974).
 3) K. Haneda, C. Miyakawa and H. Kojima, "Preparation of High-Coercivity BaFe₁₂O₁₉," *J. Amer. Ceram. Soc.*, **57**(8) 354-357 (1974).
 4) K. Haneda and H. Kojima, "Magnetization Reversal Process in Chemically Coprecipitated and Ordinary Prepared BaFe₁₂O₁₉," *J. Appl. Phys.*, **44**(8) 3760-3762(1973).
 5) 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氣特性," *電氣化學(日本)* **44**(2) 131-134(1976).
 6) W. Roos, "Formation of Chemically Coprecipitated Barium Ferrite", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **63**(11-12) 601-603(1980).
 7) W. Roos and K. A. Hempel, "Hysteresis of the Microwave Absorption and Magnetization Reversal of BaFe₁₂O₁₉ Powder," *J. of Magnetism and Magnetic Materials*, North Holland 15-18, 1457-1458(1980).
 8) A. R. Burkin, *The Chemistry of Hydrometallurgical Processes* (New Jersey, D. Van Nostrand Inc., 1966) 87-89.
 9) 岡本洋一, "δ-オキソ水酸化鐵の生成および分解," *工業化學雜誌(日本)* **67**(11) 144-1855 (1964).
 10) T. Takada, Y. Ikeda, "A New Preparation Method of the Oriented Ferrite Magnets", *Int. Conf. Ferrites* ed. by Y Hoshino, Univ. of Tokyo Press (1971) 275.