

Ba-Ferrite의 생성 및 자기적 성질에 미치는 분쇄시간의 영향

南孝憲* · 趙相熙†

경북대학교 공과대학 전자공학과
(1982. 2. 15 접수)

Effects of Ball-Milling Time on Formation and Magnetic Properties of Ba-Ferrite

Hyo Duk Nam* and Sang Hee Cho†

Department of Electronics Engineering, College of Engineering, Kyungpook National University, Deagu 635, Korea

(Received February 15, 1982)

요 약. Fe_2O_3 와 $BaCO_3$ 분체를 철제 ball-mill로 각각 5, 15, 30, 80, 200시간 혼합분쇄하여 얻어진 $BaCO_3-Fe_2O_3$ 계에서 고체반응 및 생성 Ba-ferrite의 자기적 성질에 미치는 분쇄시간의 영향을 조사하였다. 열칭량, X-선 회절기, 주사형전자현미경 및 B-H 이력곡선기 등을 사용하여 조사한 결과 일정시간 이상 분쇄시켰을 때 입자의 응집현상과 함께 초상자성을 띄는 미립자가 생기게 되어 Ba-ferrite의 생성 및 자기적 성질에 중요한 영향을 미친다는 사실을 확인했다.

ABSTRACT. The effects of ball-milling time on solid state reactions in the system $BaCO_3-Fe_2O_3$ and the magnetic properties of Ba-ferrite ($BaFe_{12}O_{19}$) have been studied. $BaCO_3-Fe_2O_3$ mixtures were prepared by ball-milling for varying lengths of time; 5, 15, 30, 80 and 200 hours. Techniques employed were thermogravimetry, X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy and B-H curve tracer. It is shown that the aggregation states and superparamagnetic size fractions obtained by increasing ball-milling time have remarkable effects on solid state reactions and magnetic properties of Ba-ferrite.

1. 서 론

연구자적으로 각광을 받고 있는 Ba-ferrite는 그 수요가 급증함에 따라 자기적 성질을 향상시키려는 광범위한 노력이 아직도 계속되고 있으며 그 반응기구에 관한 연구도 점차 다양화되고 있다. 그 중에 원료의 순도와 화학조성비, 입자의 크기 및 비표면적 등 원료분체의 특성이 ferrite의 생성 및 자기적 성질에 중요한 영향을 미

칠 것이라는 것은 충분히 예상할 수 있으며 이에 관한 구체적인 조사보고도 많이 나와 있다¹⁻³.

그러나 이러한 보고들도 입자의 응집상태를 고려하지 않으면 무의미하다고 볼 수 있는데 Yamaguchi⁴ 등은 TiO_2 의 응집상태가 $BaCO_2-TiO_2$ 계의 반응율과 반응기구에 현저한 영향을 미친다는 사실을 밝혔고, 필자들도 일차입자의 응집상태가 $BaCO_3-Fe_2O_3$ 계의 고체반응 및 그 자기적 성질에 미치는 영향이 크다는 사실을 조사한 바 있다^{5,6}.

본 연구에서는 앞 보고서 들에 이어 원료의

* Present Address : Department of Electronics Engineering, College of Engineering, Yeungnam University

분쇄시간이 $BaCO_3-Fe_2O_3$ 계의 고체반응 및 그 소결체의 자기적 성질에 미치는 영향을 조사하고자 한다. 현재까지도 분쇄방법이나 분쇄시간에 의한 영향을 조사한 많은 보고서들이^{7~10} 있으나 분쇄로 말미암아 일차입자의 형상이나 크기가 변하게 되어 이들 보고서는 결국 입자의 형상이나 크기의 영향에 관한 문제에 귀착된다. 또 분쇄시 ball-mill에 의한 불순물의 영향을 고려하지 않는다면 분쇄시간이 길수록 원료입자의 혼합 상태가 양호해지고 따라서 ferrite의 자기적 성질이 향상되리라 기대하기 쉽다. 그러나 본 실험에서는 분쇄시간을 달리할 때 일차입자의 형상이 변하고 크기가 작아짐과 동시에 분쇄된 혼합 분체의 응집상태가 달라진다는 점을 중시하고 이에 관한 영향을 중점적으로 조사하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 혼합

실험에 사용한 시료는 D페라이트사에서 공업용으로 쓰이는 Fe_2O_3 와 시판되고 있는 일급시약 $BaCO_3$ 였다. 한편 X-선 회절분석에서 $BaCO_3$ 의 경우 다른 불순물은 관찰할 수 없었으며 Fe_2O_3 는 hematite 구조를 하고 있음이 판명되었다. 이들 시료를 공업적으로 널리 이용되고 있는 철계 ball-mill법 중 습식법으로 혼합 분쇄하였는데, $Fe_2O_3/BaCO_3$ 의 mol 비를 5.7로 하였으며⁵ 분쇄시간의 영향을 알아보기 위하여 5, 15, 30, 80, 200시간씩 분쇄한 것을 출발원료로 하였다. 이때 사용한 mill은 안지름이 10cm, 높이가 9.6cm 이었고 ball 직경은 10mm이며 그 수는 140개였다. 또 원료 분쇄와 물과의 중량비를 1:1로 하였고 ball-mill의 회전속도는 80 rpm으로 하였다. 이와 같이 만든 원료분쇄 및 혼합분쇄를 150°C 건조로에서 3시간 건조시킨 후 물탈로 분쇄하여 입자의 형상, 혼합상태 등을 주사형전자현미경(SEM; scanning electron micrograph, JEOL-JSM 20)으로 관찰하였다.

2.2 $BaCO_3$ 의 반응율 및 Ba-Ferrite의 생성

$BaCO_3-Fe_2O_3$ 혼합분체 약 0.5g을 뚜껑없는 백금도가니(부피: 약 1cc)에 넣고 관찰로를 사

용, 소정의 온도에서 등온반응을 시키면서 열칭(TG; thermogravimetry, CAHN RM-2)에 나타난 중량 감소로 $BaCO_3$ 의 반응율을 측정하였다. 한편 유압식 press (CARVER, model C)와 직경 1cm인 원주형 금형을 사용하여 혼합분체 약 0.7g을 0.5ton/cm²로 압축시켜 원판형 tablet를 만들었다. 이와 같이 만든 성형체를 muffle로 속에서 100°C/h 속도로 실온에서 1200°C까지 등속승온 시키면서 소정의 온도마다 끄집어낸 소결체를 X-선 회절기(JEOL; DX-GERD 12)로 분석하여 Ba-ferrite의 생성과정을 관찰하였다. 이때 소결중의 수축과정을 알아보기 위하여 소결체의 직경과 높이를 마이크로미터로 0.01mm까지 그 무게를 화학천평으로 1mg까지 측정하여 소결체의 수축율과 소결밀도를 계산하였다.

2.3 자기적 성질

전조된 시료를 200°C/h 속도로 1,000°C까지 승온시켜 최종온도에서 2시간 동안 가소시킨 후 이를 다시 몰타르로 분쇄하여 #170메시로 선별한 다음 직경 1cm의 원판형 tablet로 만들었다. 이 때 성형시 분말입자의 마찰을 작게하고 입자의 유동성을 높이기 위해 1% PVA 수용액을 첨가 하였으며 성형압력은 1ton/cm²로 하였다. 이와같이 가소 성형시킨 시료를 다시 200°C/h 속도로 1,100°C로 부터 50°C 간격으로 1,300°C까지 각각 2시간 소결시킨 후 역시로 속에서 서서히 냉각시켰다. 자기적성질을 측정하기 위하여 소결한 각 시편을 0.32mmφ 에나멜 피복 동선으로 25회씩 감아 DC hysteresis loop tracer(YEW, 3257 type)에 의해 자기이력곡선을 얻어 잔류자속밀도(remanent magnetization)와 보자력(coercive force)을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 원료 및 혼합분체의 성질

Fig. 1은 본 연구에 사용한 Fe_2O_3 와 $BaCO_3$ 및 이들을 혼합한 혼합분체의 SEM 사진이다. 사진에서 Fe_2O_3 일차입자의 평균 직경이 약 0.2 μm 이며 직경 4 μm 이상의 응집입자를 다소 포함하고 있고 $BaCO_3$ 는 그 크기가 약 0.1~0.2 μm 정도임을 관찰할 수 있었다. 또 분쇄시간을

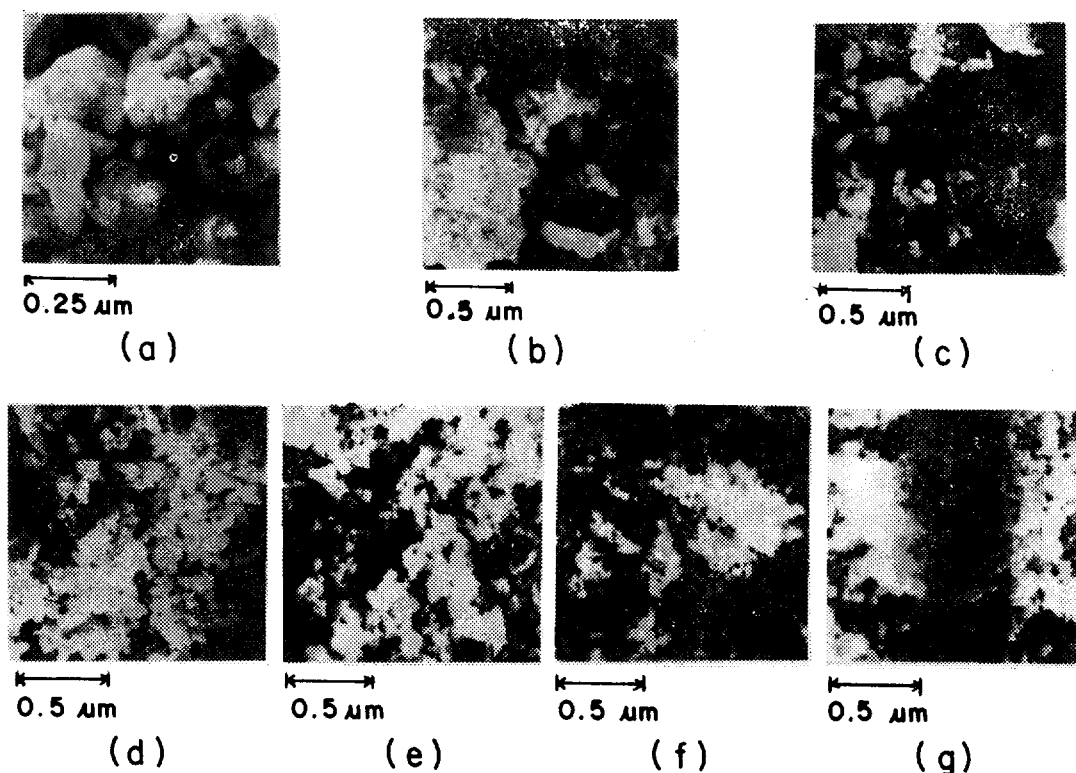


Fig. 1. Scanning electron micrographs of raw materials. (a) BaCO_3 (b) Fe_2O_3 (c) B. M. (5) (d) B. M. (15) (e) B. M. (30) (f) B. M. (80) (g) B. M. (200).

각기 달리한 혼합물 시료별로 살피볼 때, ball-mill로 5시간 분쇄한 B. M. (5)*는 충분히 분쇄되지 않아 원래 크기의 입자가 많이 남아 있었고 B. M. (15)와 B. M. (30)은 대체로 비슷하였으므로** 그 혼합 상태가 비교적 양호하였다. 한편 B. M. (80)의 경우 일차입자는 보다 작아졌으나 이때부터 혼합분체의 응집현상이 일어나기 시작하여 B. M. (200)에서는 직경 $8\mu\text{m}$ 이상인 응집자가 다수 발견되었다. 이와 같이 분쇄

시간이 길어짐에 따라 일차입자의 크기는 작아지지만 어느 한계시간 이상이 될 때는 오히려 응집현상이 두드러지게 나타나게 되며, 이로 인해 생기는 응집입자는 혼합분체의 고체반응 및 소결체의 자기적 성질에 중요한 영향을 미칠 것으로 기대된다.

3.2 수축율 및 소결밀도

Fig. 2 및 3은 각각 소결 과정에서 일어나는 수축율과 소결밀도의 변화를 분쇄시간별로 측정된 결과이다. 수축율이나 소결밀도는 다같이 $1,050^\circ\text{C}$ 부근에서부터 급격히 증가하여 $1,250\sim 1,300^\circ\text{C}$ 에서는 거의 포화치에 도달함과 동시에 소결밀도는 이론밀도인¹¹ $5.28\text{g}/\text{cm}^3$ 에 접근함을 볼 수 있다. 이와 같이 수축이 급증하기 시작하

* B. M. (5) : 5시간 동안 ball-mill로 분쇄한 $\text{BaCO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 혼합분체.

**B. M. (15)와 B. M. (30)은 혼합분체의 S. E. M. 사진뿐만 아니라 다른 측정 결과도 비슷하였기 때문에 본고에서는 B. M. (15)의 값들만 실었다.

는 온도인 1,050°C는 3.3항에서 고찰되는 바와 같이 Ba-ferrite의 생성이 거의 완료되는 온도와 대략 일치하고 있는데, 일반적으로 수축율이나 소결밀도는 ferrite의 생성반응과 직접

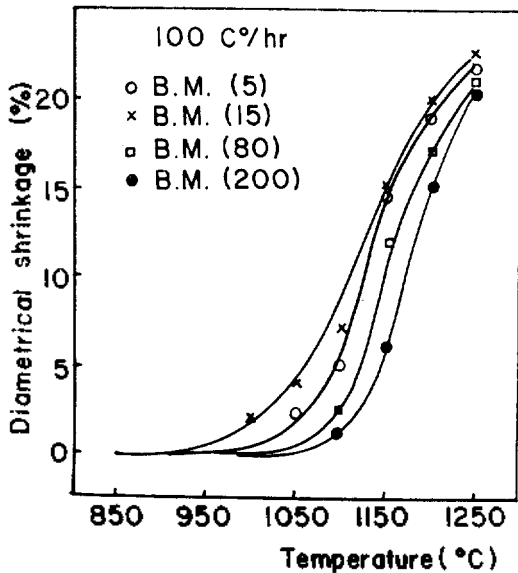


Fig. 2. Diametrical shrinkage during sintering

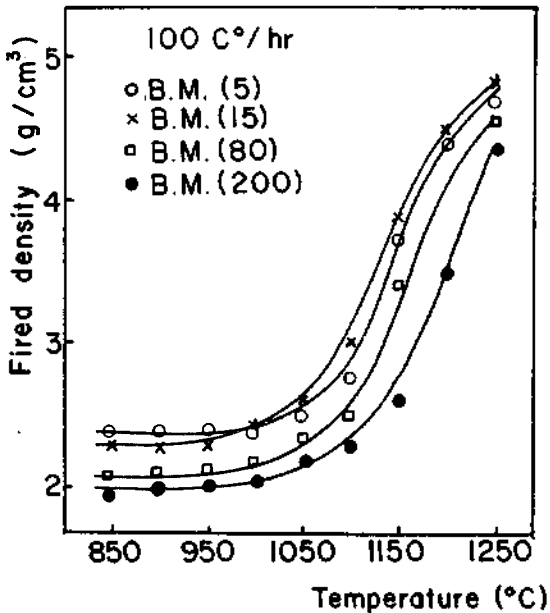


Fig. 3. Densification characteristics of $BaCO_3-Fe_2O_3$ mixtures during sintering.

관련이 있고 자기적 성질과도 밀접한 관계가 있다고 알려져 있다. 이를 분쇄시간별로 살펴보면 대체로 분쇄시간이 길수록 소결밀도가 작고 보다 높은 온도에서 치밀화가 일어나고 있으며, 특이한 것은 저온에서의 밀도가 B.M. (5)보다 작은 B.M. (15)가 고온이 됨에 따라 오히려 그 값이 더 컸다. 이와 같은 증가 경향은 B.M. (15)가 B.M. (5)보다 일차 입자가 작고 혼합 상태가 양호해서 교체반응이 쉽고 수축이 빨라서 ferrite의 생성이 거의 완료되는 온도에서 부터는 오히려 B.M. (5)보다 그 밀도가 크기 때문이라 사료된다.

3.3 Ba-ferrite의 생성과정

소결과정중의 고상반응(solid state reaction)을 알아보기 위하여 2.2항에서 설명한 바와 같이 100°C/h 율로 등속승온 시키면서 650°C에서부터 1,200°C까지 50°C 간격으로 시료를 끄집어 내어 소결체의 상구조를 X-선 회절기로 분석하였다. 각 소결 온도마다 측정된 X-선 스펙트럼에서 원료분체 Fe_2O_3 , $BaCO_3$ 및 그 반응 생성물에 해당되는 스펙트럼의 상대적인 피크 높이를 그 물질의 상대적인 양으로 보고 환산한 각 물질의 상대강도(relative intensity)를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 각 혼합분체는 650°C 부근에서 $BaCO_3$ 의 분해반응이 시작하여 850°C 부근에서 완료되는 동안 중간생성물 $BaO \cdot Fe_2O_3$ 가 생성되었다가 과잉의 Fe_2O_3 와 다시 반응하여 최종생성물인 $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ 가 생성되었는데, 이와 같은 연속적인 2단계의 생성 mechanism이나 반응과정은 지난번 보고서⁵의 경우와 대체로 비슷하였다.

이를 분쇄시간에 따라 살펴볼 때 분쇄시간이 길수록 Fe_2O_3 의 반응개시 온도와 $BaO \cdot Fe_2O_3$ 의 생성 및 소멸 온도가 낮음을 관찰할 수 있는데, 이는 충분한 시간동안 분쇄시킴으로 혼합 상태가 양호해지고 따라서 반응이 쉽게 일어나기 때문이라 설명할 수 있다. 한편 최종생성물인 $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ 을 볼 때 생성이 시작되는 온도는 분쇄시간이 길수록 낮으나 생성이 완료되는 온도는 B.M. (15)가 가장 낮고 더 장시간 분쇄시킬 경우가 오히려 높았다. 또한 Fe_2O_3 의 소멸

온도는 분쇄시간이 아주 길때, 즉 B.M. (200)인 경우를 예로 들면 그 온도가 특히 높아서 1,100°C에서도 Fe_2O_3 가 남아있었다. 일반적으로 분쇄시간이 길수록 일차입자가 충분히 작아지고 혼합상태가 균일해진다고 예상됨에도 불구하고 분쇄시간이 특히 길때는 $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 생성은 오히려 늦고 Fe_2O_3 가 고온에서 까지 남아있는 이 현상은 주목할만한 결과이다. 이와 같은 결과는 장시간 분쇄시킴으로 말미암아 철제 ball-mill, 의한 불순물 Fe가 무시할 수 없을 정도로 혼입되어 혼합물의 화학 조성이 달라진데도 그 원인이 있으리라 추측하고 B.M. (200)에 대해서 혼합분체에 포함된 Fe량을 "산화환원 적정법"으로 분석 측정하였다. 불순물로 혼입된 Fe가 모두 산화되어 Fe_2O_3 가 된다는 가정하에 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BaCO}_3$ 의 mol비 n 를 구해본 결과 n 의 값이 혼합당차 5.7에서 약 0.2 정도 증가하였다. 따라서 분쇄시간이 특히 긴 경우 ball-mill에 의한 불순물 Fe의 혼입은 고온까지 Fe_2O_3 가 남아있는 하나의 요인이 될 수 있겠으며, 이는 3.2항의 결과인 원료분체의 응집현상과 함께 $\text{BaCO}_3-n\text{Fe}_2\text{O}_3$ 계의 고체반응에 영향을 미치게 되어 $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 생성이 늦은 결과를 얻게 되었다고 사료되는데, 이에 관해서는 3.4항에서 좀 더 구체적인 논의를 하고자 한다. 한편 앞서 언급한 연속적인 2단계 생성 과정을 재확인 하기 위하여 X-선 회절분석과는 별도로 DTA(differential thermal analyzer; SHIMADZU, DT-30B) 분석도 해 보았는데, Fig. 5는 B.M. (15)을 sample로 한 분석 결과이다. 그림에서 500°C 이하에서 수분 및 유기물 분해에 의한 흡열 peak을, 700°C 부근에서 BaCO_3 분해 및 중간생성물 $\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 생성으로 인한 발열 Peak를 900°C 이상에서 최종생성물 $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 생성에 따른 발열 peak를 볼 수 있다. 이는 X-선 회절 분석 결과와 일치함을 보여주고 있다.

3.4 고체반응의 해석

Fig. 6는 2.2항의 방법에 의해 700, 800, 900°C에서 각각 등온반응시켰을 때 반응 시간에 따른 BaCO_3 의 반응율을 분쇄 시간별로 나타

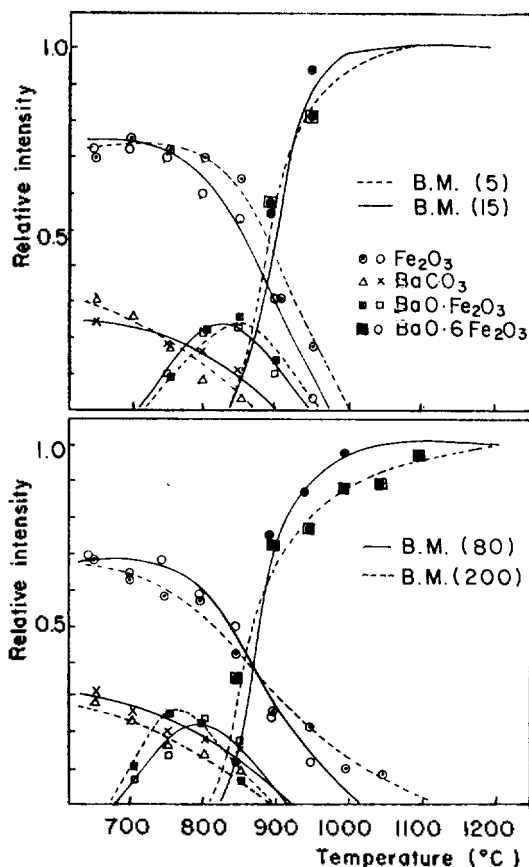


Fig. 4. Reaction behavior of $\text{BaCO}_3-n\text{Fe}_2\text{O}_3$ mixtures ($n=5.7$) heated at the rate $100^\circ\text{C}/\text{h}$. (the relative intensities were obtained from peak heights of X-ray spectra).

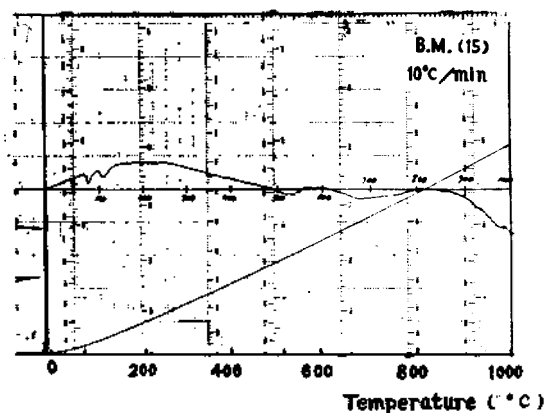
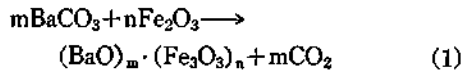


Fig. 5. DTA analysis of $\text{BaCO}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ mixture.

낸 등은 반응곡선이다. 본 실험에서는 유리된 BaO가 생기지 않았기 때문에 분해한 BaCO₃는 전부 반응에 기여한 것으로 보고 식 (1)과 같은 반응에서 BaCO₃의 반응율 α_t 를 식 (2)와 같이 정의하였다.



$$\alpha_t = \frac{W_t}{W_c} = \frac{W_t}{W} \times \frac{nM_{\text{BaCO}_3} + nM_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{mM_{\text{CO}_2}} \quad (2)$$

여기서 M은 분자량, W_c 및 W_t 는 각각 반응이 완료되었을 때와 반응시간 t 에서의 중량감소치, W 는 초기시료의 전중량이다. Fig. 6에서 분해시간에 관계없이 반응온도를 높일수록 반응속도가 증가함을 볼 수 있는데, 이를 분해시간 별로 살펴보면 반응온도에 따라 등온반응곡선의 경향이 현저히 다르며, 그 결과를 다음과 같이 요약할 수 있다. 즉 반응온도가 800°C 이상일 때는 반응속도가 분해시간이 증가할수록 뚜렷이 증가하였으나 반응온도가 낮은 경우는 별 차이가 없을 뿐 아니라 700°C에서는 B.M. (200)의 반응속도가 B.M. (5)나 B.M. (15)보다 오히려 느릴 수 있다. 고온에서 등온반응시켰을 때 분해시간에 따라 반응속도가 증가한 것은 분해시간을 증가시키므로 말미암아 혼합분체의 일차입자가 작아지고 혼합상태가 양호해져서 고체반응이 쉬워졌기 때문이라 설명할 수 있겠다. 그러나 낮은 온도에서는 장시간분해시킨 B.M. (200)의 반응속도가 오히려 느리게 나타난 실험 결과를 다음과 같이 설명하고자 한다. 지난번 보고서⁵에서도 밝힌 바와 같이 BaCO₃ 자체는 약 1,300°C에서 분해반응이 일어나지만 Fe₂O₃와 함께 존재할 때는 그보다 훨씬 낮은 온도인 650°C에서부터 고체반응이 시작되어 850~900°C에서 완료되는 사실을 미루어 보아 Fe₂O₃는 BaCO₃을 분해시키는 자촉매 역할을 한다고 볼 수 있다. 또 ceramic에서 결합수(binding water)의 분해온도가 보통 700~900°C인 사실을 감안해 볼 때 습식법으로 혼합분해한 본 실험에서도 150°C의 건조조에서는 증발되지 않는 결합수가 존재할 것으로 예상된다. 따라서 결합

수의 분해온도보다 낮은 반응온도에서는 장시간 분해할수록 일차입자는 더 작아지지만(일차입자만 생각할 때 그 표면적은 커지겠지만) 결합수로 인하여 응집입자가 점점 커지기 때문에 반응에 기여되는 실효적인 표면적은 오히려 줄어들게 되고 Fe₂O₃의 촉매효과는 저하되리라 생각된다. 그러므로 반응온도가 낮을 경우 B.M. (200)

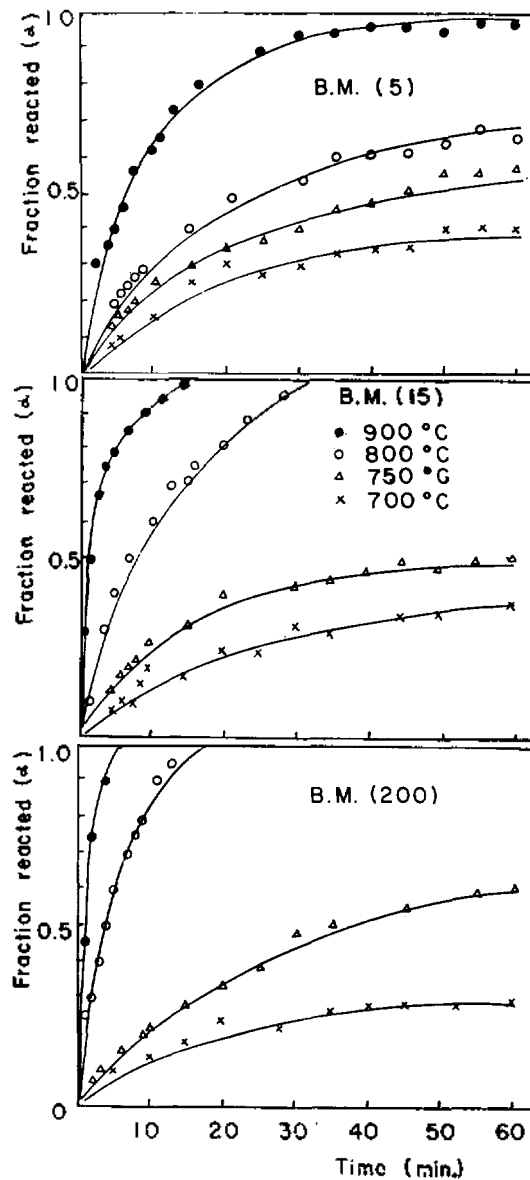


Fig. 6. Fraction reacted (α) plotted against time at various temperature.

이 B.M. (5)나 B.M. (15)보다 반응속도가 오히려 늦어진다고 풀이된다. 반면 온도가 상승하여 결합수가 일단 분해되면 결합수로 인한 응집현상은 사라지고 따라서 반응속도는 주로 입자 크기의 영향을 받게 되므로 장시간 분쇄할수록 Fe_2O_3 의 촉매효과가 상승하여 반응속도는 급격히 커지게 된다고 생각된다. 이와 같은 생각은 보통 ceramic에서 결합수가 분해되는 온도 범위인 $750\sim 800^\circ\text{C}$ 에서 반응속도가 급상승하는 Fig. 6의 결과와도 일치한다. 한편 Fig. 6에서 반응속도의 급상승하는 정도와 그때의 온도가 분쇄시간에 따라 서로 다른 것으로 보아 분쇄의 응집상태와 Fe_2O_3 의 촉매작용 및 반응속도는 서로 함수관계가 있으며, Fe_2O_3 의 촉매효과로 인하여 반응속도가 급상승하는 때는 어떤 임계온도가 존재한다고 사료되는데 이에 관해서는 앞으로 좀 더 자세히 검토되어야겠다.

3.5 자기적 성질

Fig. 7과 Fig. 8는 각각 소결온도에 따른 생성물의 잔류자속밀도, 보자력 등 자기적 성질을 2.4항의 방법으로 측정된 결과이다. 그림에서 잔류자속밀도 및 보자력은 소결온도와 더불어 증가하다가 $1,200\sim 1,250^\circ\text{C}$ 에서 최대치를 나타낸 후 그 값이 급격히 감소함을 볼 수 있는데 지난번 보고서와 비교해 볼 때 전체적인 경향은 대체로 비슷하였으나 가장 좋은 자기적 성질이 얻어지는 소결온도가 약간 낮았다. 이와 같은 자기적 성질을 분쇄시간별로 살펴보면, 잔류자속밀도 및 보자력의 값이 최대가 되는 분쇄시간은 15~30시간이며, 이보다 더 장시간 분쇄하였을 때는 그 최대값이 점차 감소함과 동시에 최대값이 얻어지는데 필요한 소결온도가 높아지고 있다. 일반적으로 ferrite의 자기적 특성은 분쇄시간이 적으면 원료분체의 혼합 상태가 양호하지 못할 뿐만 아니라 입자의 크기에 있어서도 이상적인 단자구(single magnetic domain)보다 크기 때문에 그 특성이 좋지 못하며 입자의 크기를 단자구 범위로 줄일 수 있을 때까지는 분쇄시간을 증가시킴으로서 그 특성을 향상시킬 수 있다고 알려져 있다. 한편 Heimke⁹는 Ba-ferrite의 항자력에 미치는 분쇄의 영향을 조사

한 연구에서 분쇄시간이 지나치게 길어지면 항자력 감소에 결정적인 영향을 미치는 격자결함이 생기게 되고 annealing 함으로서 이 격자결함을 상당히 줄일 수 있다고 보고하였다. 또 Tenzer¹⁰는 이와 같은 항자력의 차이는 분쇄시간이 길어짐에 따라 초상자성을 띄는 미립자(superparamagnetic size fraction)가 생기며 annealing에 의해 없어지기 때문이라 설명하고 아울러 분쇄시간이 증가하면 분자의 열요동(thermal fluctuation)이 증가하여 항자력을 감소시키는 원인이 되지만 온도가 낮아지면 이열전동에 의한 영향은 무시할 수 있다고 보고하였다. 한편 Haneda⁸는 장시간 분쇄한 sample에서 비록 annealing에 의해 항자력을 뚜렷이 증가시켰지만 그 값은 입자의 크기가 단자구 범위라는 가정하에 얻어지는 이론값에는 훨씬 미치지 못함을 발견하고, 그 주된 원인은 분쇄로 인해 생기는 열요동에 의한 것이라기 보다는 격자결함이 Ba-ferrite의 항자력에 더 큰 영향을 미치기 때문이라는 것을 여러가지 실험 결과를 갖고 설명하였다. 앞에서도 지적한 바와 같이 본 연구에서도 15~30시간 분쇄시켰을 때가 자기적 특성이 가장 좋았는데, 이는 B.M. (15)가 가장 낮은 반응온도에서 $\text{BaO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 생성되는 3.3항의 결과와도 밀접한 관계가 있다고 사료되며 그 원인을 다음과 같이 생각할 수 있겠다. 즉 분쇄시간이 이보다 짧을 때 자기적 특성이 떨어지는 것은 혼합과 분쇄가 충분히 이루어지지 않았기 때문이며, 그 이상 분쇄시켰을 때 그 특성이 저하되는 원인으로서는 불순물로 혼입된 Fe의 영향과 장시간 분쇄로 인한 입자의 기계적인 비틀림을 들 수 있겠다. 우선 장시간 분쇄시 철제 ball-mill에 의해 혼입된 Fe는 수백도 온도에서는 모두 산화된다고 볼 수 있으며 이러한 가정하에 B.M. (200)에 대해 구해본 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BaCO}_3$ 의 mol 비 n가 0.2 정도 증가하여 약 5.9가 되었음은 3.3항에서 이미 밝혀졌다. 그런데 Yasuhara 등¹의 보고에 의하면 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BaCO}_3$ 의 mol 비가 5.2~5.8일 때 자기적 특성이 가장 좋고 5.0~6.0일 때까지는 그 특성에 큰 차이가 없다고 한다. 이러한 사실들

을 고려해 볼 때 장시간 분쇄함으로 자기적 성질이 저하되는 원인중 분쇄시 혼입된 Fe의 영향을 전혀 무시할 수 없겠지만 이것만으로는 그 설명이 미흡하다 하겠다. 둘째로 앞에서 소개된 몇 사람^{8~10}의 보고를 종합하여 자기적 특성이 저하되는 원인으로 장시간 분쇄로 인한 결자결합, 열요동초상자성을 띄는 미립자 등을 들 수 있겠다. 그런데 만약 열요동이 상당한 영향을 미친다면 고온일수록 열요동이 심할 것이고 Tenzer¹⁰는 분쇄시간이 길수록 열요동이 증가한다고 하였는데, Fig. 6, 7에서는 1,200~1,250°C 이상에서는 오히려 분쇄시간이 길수록 자기적 특성이 좋음을 볼 수 있다.

따라서 장시간 분쇄하였을 경우 자기적 성질이 저하되는 원인을 분쇄시 혼입된 Fe의 영향을 무시한다면 다음과 같이 요약할 수 있겠다. 즉, 원료분체를 장시간 분쇄함에 따라 입자지름(粒子徑)이 단자구의 입자경에 가까워지 향자력은 증가하지만, 장시간 분쇄로 인하여 입자의 기계적인 비틀림이 생길 뿐만 아니라 초상자성을 나타내는 극미립자가 생기게 되어 분쇄시간과 더불어 자기적 특성은 오히려 감소한다.

4. 결 론

분쇄시간을 달리함으로써 입자 크기와 응집상

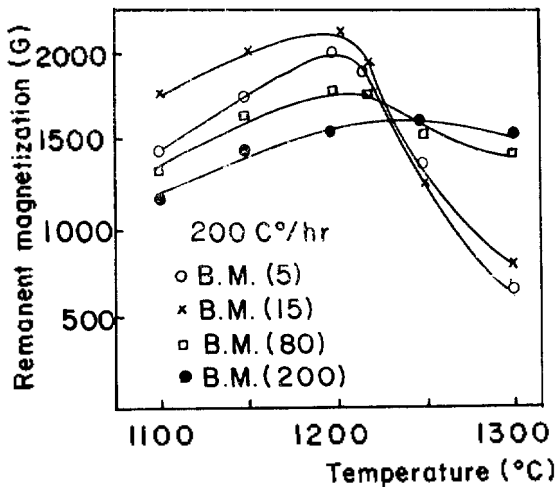


Fig. 7. Remanent magnetization dependence on sintering temperature.

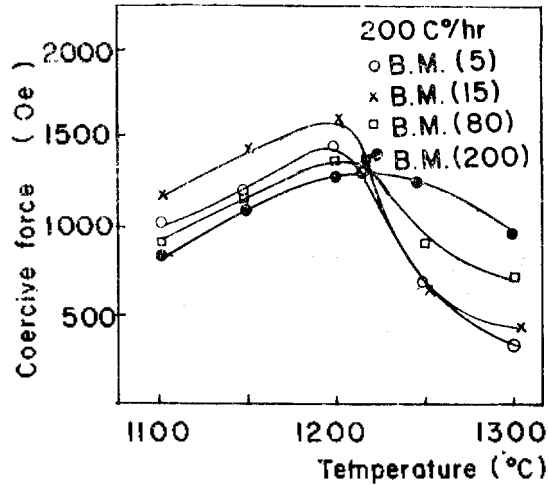


Fig. 8. Coercive force dependence on sintering temperature.

태를 각기 달리한 원료분체를 사용하여 $BaCO_3-Fe_2O_3$ 계의 고체반응 및 생성 Ba-ferrite의 자기적 성질을 조사한 본 실험의 결과를 요약하면 다음과 같았다.

1. 분쇄시간이 증가할수록 원료분체의 일차입자 크기가 작아지고 혼합 상태가 양호해지지만 일정시간이 넘으면 오히려 입자의 응집현상이 일어나는데, 이는 Ba-ferrite의 생성에 중요한 영향을 미쳤다.
2. 장시간 분쇄하여 응집입자가 커지게 되면 반응에 기여되는 실효적인 표면적이 감소되어 낮은 온도에서의 고체반응속도가 늦어지지만, 결합수가 파괴되는 온도 이상이 되면 반응속도는 주로 일차입자 크기에 영향을 받아 급격히 빨라지게 된다.
3. 본 실험의 경우 분쇄시간이 15~30시간일 때 그 자기적 특성이 가장 좋았으며, 그 이상 분쇄하면 입자의 기계적인 비틀림과 초상자성을 띄는 극미립자 때문에 자기적 특성이 현저히 감소하기 시작하였다.

인 용 문 헌

1. K. Yasuhara and G. Asano, *Sumito Kinjoku*, **10** (4), 231 (1958).
2. R.E. Hamilton, *J. Can. Ceram. Soc.*, **36**, 62

- (1967).
3. S. L. Blum and P. C. Li, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **44**(12), 611 (1961).
 4. T. Nomura and T. Yamaguchi, *Ceramic Bulletin*, **59**(4), 453 (1980).
 5. H. D. Nam and S. H. Cho, *J. Kor. Chem. Soc.*, **25**(5), 318 (1981).
 6. H. D. Nam and S. H. Cho, *Electronic Technology Reports*, Kyungpook University, **2**, 35 (1981).
 7. Th. Maurer and H. G. Richter, *Powder Metallurgy International*, **4**(2), 78 (1972).
 8. K. Haneda and H. Kojima, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **57**, 68(1974).
 9. G. Heimke, *Z. Angew. Phys.*, **17**(3), 181(1964).
 10. R. K. Tenzer, *J. Appl. Phys.*, **34**(4-pt. 2), 1267 (1963).
 11. Electronic Ceramic 出版委員會(日本); "The Basic of Ferrite and Magnatic Material, s" 技獻, 174 (1979).