

## PbO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계에서의 Melanotekite, Plumboferrite, Magnetoplumbite의 상적관계와 제물성에 관한연구

김 진 · 오근호 · 이종근 · 오재희\*

한양대학교 무기재료공학과

\*인하대학교 무기재료공학과

(1984년 1월 26일 접수)

### Phase Relationship and Electromagnetic Properties in PbO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> System

J. Kim, K. K. Orr, C. K. Lee and J. H. Oh\*

Hanyang University, Seoul, Korea

\*Inha University, Incheon, Korea.

(Received 26 January, 1984)

#### ABSTRACT

Phase relationships of the pseudobinary systems in melanotekite-plumboferrite, and melanotekite-magnetoplumbite in PbO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system were obtained. Dielectric, electric and magnetic properties were measured in the chosen pseudo-ternary system.

#### 1. 서 론

PbO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 3성분계의 상관계는 Glasser<sup>1)</sup>에 의해서 연구되었다(그림 1 참조). 이 3성분계 중에서 2PbO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub>의 mole 비를 갖는 melanotekite ( $\alpha$ 상)는 중간화합물로서 orthorhombic 구조이다<sup>1)</sup>. 또한 PbO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2성분계상태도는 Montavala와 Ravitz<sup>2)</sup>에 의해서 연구되었는데(그림 2 참조), 이 영역에서 중간화합물 plumboferrite (PbO · 2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  $\gamma$ 상)와 magnetoplumbite (PbO · 6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  $\beta$ 상)는 hexagonal 구조이다.

plumboferrite는 PbO · 2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>~PbO · 2.5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 고용체 범위내에서 antiferromagnetism을 나타내며, magnetoplumbite는 PbO · 5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>~PbO · 6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 고용체 범위내에서 ferrimagnetism을 나타낸다(그림 3 참조) magnetoplumbite는 hexagonal 구조를 갖는 MO·6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 화합물을 총칭하며, 이때 M자리에 원자반경이 비슷한 Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>등이 들어가거나 혹은 이이온들의 들

이상이 치환형고용체를 이루며 hard ferrite가 된다<sup>3),4),5)</sup>.

최근까지 사용하고 있는 영구자석의 대부분은 Ba-ferrite이나, Tokar<sup>6)</sup>가 영구자석으로 Pb-ferrite을 연구하기 시작한 후 자기특성개선을 위한 연구가 계속되고 있다.

모든 ferrite의 자기적인 성질은 입자의 크기와 모양에 민감하고, 제조과정중 이러한 성질을 조절하기가 어렵다. 또 ferrite 물질은 취약하기 때문에 성형조각시 비용이 많이 들고, 복잡한 형태를 만드는 것이 불가능하여 최근에는 유리로부터 ferrite 결정을 생성시켜 glass-ceramic ferrite로 이러한 문제점을 해결하려는 연구도 이루어지고 있다<sup>7)</sup>.

많은 비전도성 산화물은 10~20정도의 유전상수를 나타낸다. 그러나 ferrite에서 낮은 주파수일때 높은 유전상수를 갖는다는 보고가 있다<sup>8)</sup>. 이때 유전상수는 비저항과 반비례 관계가 있다. Uiter<sup>9)</sup>는 1 KHz 정도의 낮은 주파수에서 10 $\Omega$ ·m의 비저항을 나타내는

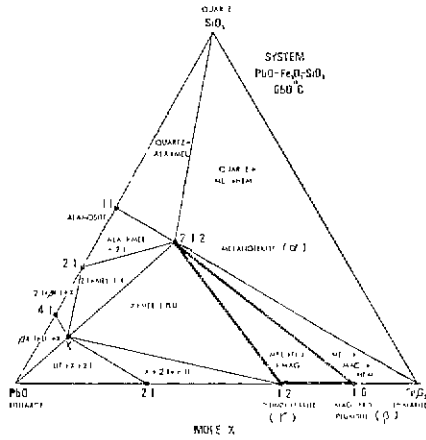


Fig. 1. Phase relations of PbO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system at 650°C. (Ref. 1)

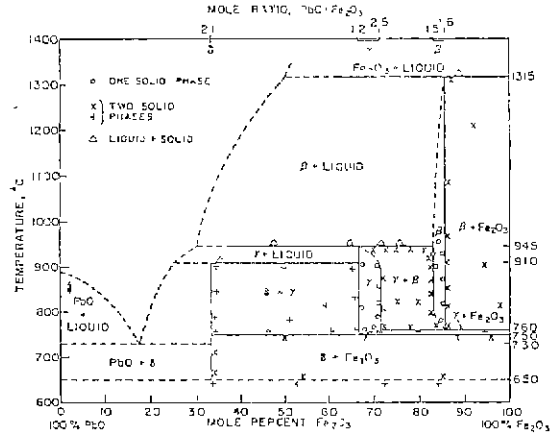
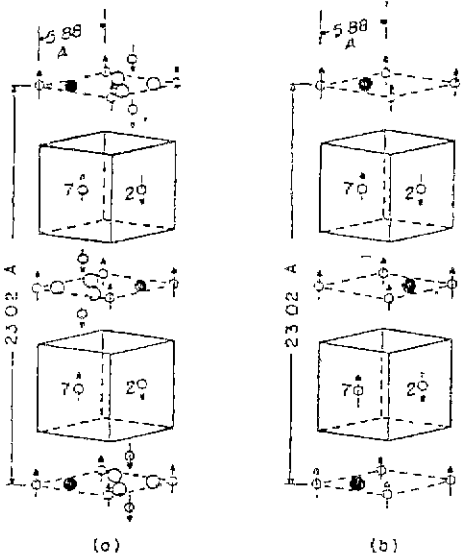
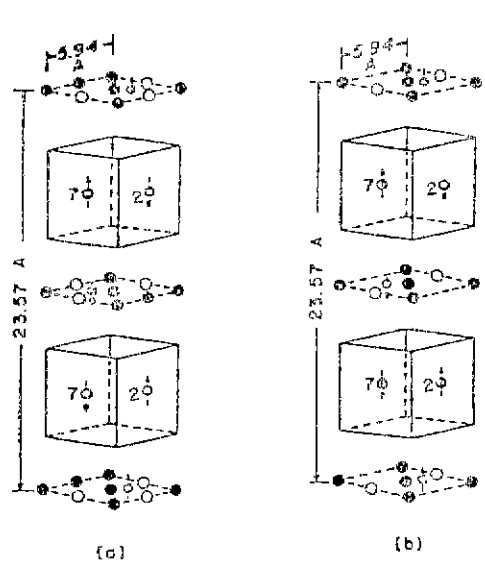


Fig. 2. Phase diagram of the system PbO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (Ref. 3)



(a) (b)



(a) (b)

Fig. 3.1. Structure of beta phase. (a) Structure of PbO · 6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (b) proposed structure of PbO · 5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Blocks represent spinel blocks with 9 ferric ions and 16 Oxygen ions each. Open circles with arrows represent ferric ions and directions of their magnetic moments. Large open circles are oxygen ions; filled circles are lead ions. (Ref. 3)

Fig. 3.2. Suggested possible structure of gamma phase. (a) PbO · 2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (b) PbO · 2 1/2 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Blocks, circles with arrows, and open and filled circles have same significance as in Fig. 2.1. (Ref. 3)

ferrite 조성은 10<sup>5</sup>정도의 유전상수를 나타내지만, 2 × 10<sup>7</sup>Ω·m의 높은 비저항을 나타내는 ferrite 조성은 10<sup>3</sup>정도의 유전상수를 나타낸다고 보고하였다.

본 연구에서는 PbO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 3성분계에서 자기

적 성질을 나타내는 영역의 중간화합물 melanotekite, plumboferrite, magnetoplumbite를 연결하는 pseudo-3 성분계를 설정하여 melanotekite-plumbo-ferrite 및 magnetoplumbite-melanotekite 각각의 pseudo-2 성분계에서 상적관계를 조사하였다. 이 영역내의 조성들에 대해서, 조성에 따른 유전상수의 변화, 주파수 및 온도에 따른 유전상수의 변화, d.c. 비저항, 자기특성등을 측

경하고, 이들 물질과 상과의 관계를 규명하고자 X-선 회절분석을 수행했으며, S. E. M. 으로 미세구조를 관찰했다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시료준비

#### 2.1.1. 출발물질 합성

출발물질로 증간화합물인 melanotekite, plumboferrite, magnetoplumbite를 사용하기 위해 이들 물질을 다음과 같이 합성하였다. PbO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, 일급시약을 사용하여 Table 1 과 같은 Wt. %로 조합하여 plastic ball mill에서 24시간 습식혼합한 다음 건조시켰다. 이 시료를 650°C에서 4시간 하소한후 다시 분쇄하였다. 이 시료를 700, 800, 900°C (Table. 1 참조)에서 24시간 유지한 후 르냉시켰 melanotekite, plumboferrite, magnetoplumbite의 합성을 시도했고 X-선 회절분석으로 상분석을 했다.

위에서 합성한 출발물질로 melanotekite-plumboferrite, magnetoplumbite-melanotekite 각각의 2성분계에서 10mole% 간격으로 조성을 정하였다. 이 조성들을 acetone 을 분산제로 사용하여 혼합한 다음 700, 800, 900, 1000°C에서 4시간 유지한 후 공냉시켰다.

#### 2.1.2. 유전및 전기적 성질 측정용 편 제조

2.1.1. 방법으르 준비한 출발물질로 그림 4와 같은 조성을 택하여 혼합하였다. 이 혼합한 시료들 직경 11mm 인 원통형 mould를 사용하여 1000kg/cm<sup>2</sup>의 성형압으로 두께 3mm의 시편을 가압성형했다. 상관계도를 참고로 775~1000°C 범위에서 소성을 25°C 간격으로 했다. Table 2에 조성의 Wt. %와 소성온도를 나타냈다.

#### 2.1.3. 자기적 성질 측정용 시편제작

2.1.2. 에서 행한 절차로 시료를 준비한 다음, 지장을 가해주기 위해 직경 11mm 원통형 mould로 높이가 8mm 정도되는 원통형 bar를 제조했다. 소성온도는 Table 2의 온도도 했으니 각각의 온도에서 유지시간은 4시간으로 하고 르냉시켰다.

## 2.2. 물질측정

### 2.2.1. X-선 회절분석

Rigaku사의 X-ray diffractometer에서 CuK $\alpha$ 선과 Ni filter (30KV, 15mA, scan speed 4°/min, cps 1000, time const. 1)로 X-선 회절분석을 수행했다.

### 2.2.2. 유전및 전기적 성질 측정

소성시편의 산화피막을 제거한 후, 두께가 1.5mm 정도 되도록 양면을 평행하게 연마한 다음 상온에서

Table 1. Base Compositions and Heat Treatment.

PHASE	Wt. % and TEMP.			HEAT TREATMENT
	PbO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	
MELANOTEKITE ( $\alpha$ PHASE)	61.46	21.99	16.55	700°C 24Hr
PLUMBOFERRITE ( $\gamma$ PHASE)	41.13	58.87	—	800°C 24Hr
MAGNETOPLUMBITE ( $\beta$ PHASE)	18.89	81.11	—	900°C 24Hr

Table 2. Compositions and Heat Treatment

	MOLE PERCENT			Temp (°C)
	Me	Pf	Mp	
0	0		100	1000
2	20		80	975
4	40		60	950
6	60		40	875
8	80		20	—
10	100		0	800
11	0	20	80	1000
12	20	20	60	825
13	40	20	40	800
14	60	20	20	800
15	80	20	0	800
16	0	40	60	950
17	20	40	40	825
18	40	40	20	800
19	60	40	0	800
20	0	60	40	900
21	20	60	20	825
22	40	60	0	800
23	0	80	20	850
24	20	80	0	850
25	0	100	0	860

Me : Melanotekite (2 PbO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2 SiO<sub>2</sub>)

Pf : Plumboferrite (PbO · 2 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Mp : Magnetoplumbite (PbO · 6 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

silver 전극을 부착하여 1 KHz~500KHz 범위의 주파수에서 유전상수를 측정하였다. 이때 Oscillator를 사용하여 6 V/mm의 정상 sine 파형을 signal wave로 했으며, detector 트서는 Kikushi Electric Corp. (Model. 5512A)인 Oscilloscope를 사용했다. 이 장치의 측정 범위는 10~7×10<sup>6</sup>Hz였고 측정오차는 5%정도였다.

온도변화에 따른 유전상수를 측정하기 위해서는 온

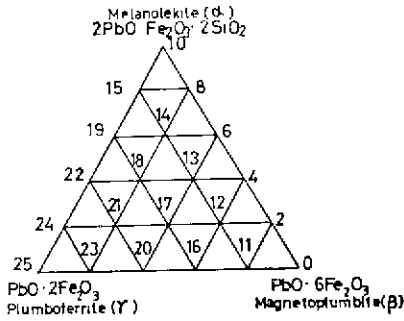


Fig. 4. Triaxial plot of various compositions.

도에 민감한 소형로를 사용했다. 측정시 온도를 230°C

정도까지 승온시킨후 1°C/min 속도로 온도를 낮추며 측정하였다.

비저항을 측정하기 위해서는 LCR-Bridge(Leader, Model LCR-740)을 이용했다.

2.2.3. 자기적 성질측정

자기적 성질을 측정하기 위해서 소성된 두께 8 mm 시편의 산화피막을 제거한 후 두께가 약 5 mm 되도록 양편을 평행하게 연마했다. 이 시편의 둘레에 직경 0.2mm 에나멜 등선을 3회 감은 후 Automatic d. c. BH Curve Tracer (Rikon Denshi Co. Ltd. Model BHU-60)을 이용해 브자력, 잔류자장을 측정했다. 이때 가해진 자장은 2000 Oersted 였다. 그림 5는 측정 시편의 모양과 측정기계의 회로도이다.

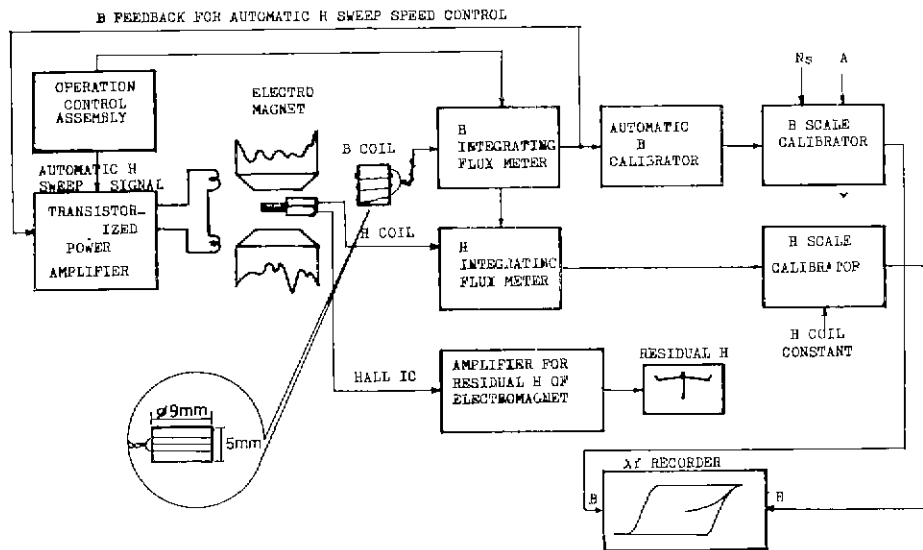


Fig. 5. Circuit and schematic figure of magnetic property measurement

3. 결과 및 고찰

3.1. Melanotekite, Plumboferrite, Magnetoplumbite 합성.

합성된 melanotekite, plumboferrite, magnetoplumbite의 X-선 회절분석 결과는 그림 6과 같았다. X-선 분석결과 magnetoplumbite에서는 PbO 손실에 따른 excess α-Fe₂O₃가 보이며, plumboferrite에서 역시 PbO 손실때문에 격자수축이 일어나 실제 r 상보다 d 값이 작게 나타났다. 그리고 melanotekite에서도 미량의 미반응 Fe₂O₃와 SiO₂를 볼 수 있다. 그러나 magnetoplumbite, plumboferrite, melanotekite 모두 주결정상의

도 합성되었음을 확인할 수 있었다.

3.2. 상관계 분석

그림 7, 8에 나타난 점들은 상관계도를 그리기 위해서 사용한 시편의 소성온도와 조성과의 관계에 따라 표시한 위치이다.

그림 7은 melanotekite-plumboferrite 계의 상관계도이고, 그 대표적인 조성의 X-선 회절도를 그림 8에 표시했다. 또, 그림 9는 magnetoplumbite-melanotekite 계의 상관계도이고, 그 대표적인 조성의 X-선 회절도를 그림 10에 표시했다. 양쪽 System 모두 650°C 이하의 온도에서는 PbO, Fe₂O₃, SiO₂ 외에 새로운 상은 나타나지 않았다.

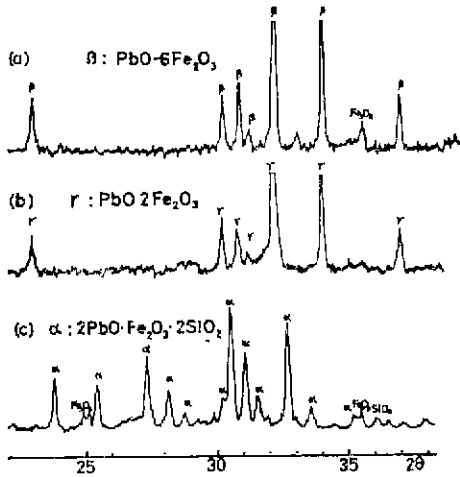


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of (a) Magnetoplumbite (b) Plumboferrite (c) Melanotekite.

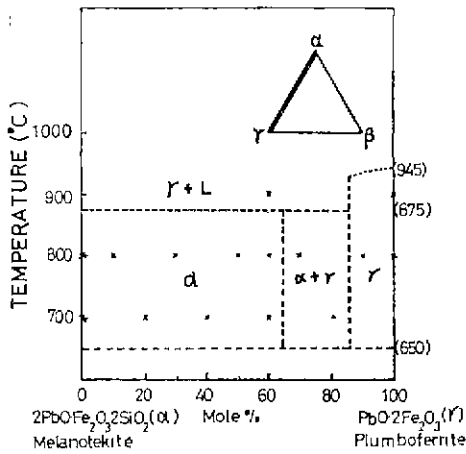
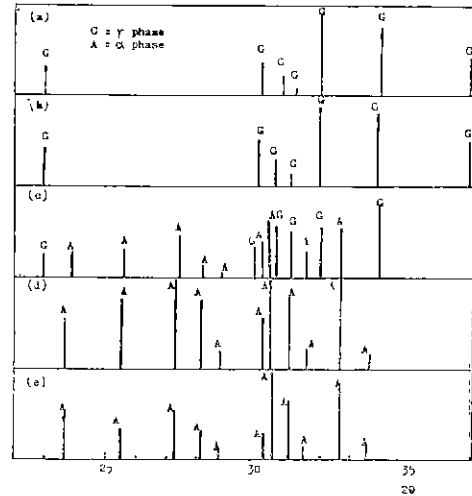


Fig. 7. Phase relationship diagram of pseudo-binary system  $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

### 3. 3. 유전적·전기적 성질

조성에 따른 유전상수와 비저항과의 관계는 도표 11과 같다. 이때 유전상수는 1000Hz의 주파수에서 측정된 값이고 비저항은 d.c.에서 측정했으며 대수값으로 환산해 팔로 안에 표시했다. 상과 유전상수의 관계를 알아보기 위해, 조성과 소성온도에 따른 유전상수의 변화를 나타낸 것이 그림 12~15이다.

이상의 그림에서 (γ+β) 고용체를 이루고 있는 조성들이 높은 유전상수를 나타냈으며 α상이나 excess Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 공존하는 조성에서는 유전상수가 감소했다.



- (a) 100mole%  $\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$
- (b) 90mole%  $\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 10\text{mole} \% 2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
- (c) 70mole%  $\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 30\text{mole} \% 2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
- (d) 10mole%  $\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 90\text{mole} \% 2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
- (e) 100mole%  $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

Fig. 8. X-ray diffraction patterns of various composition sintered 800°C.

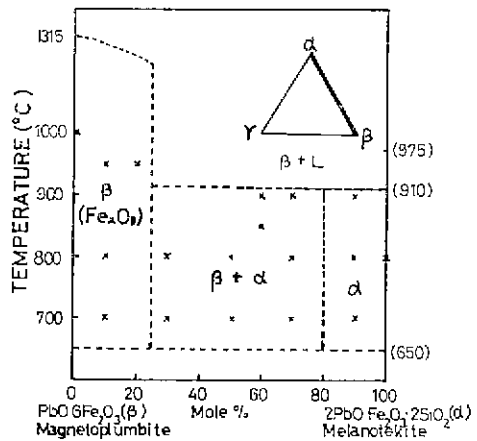
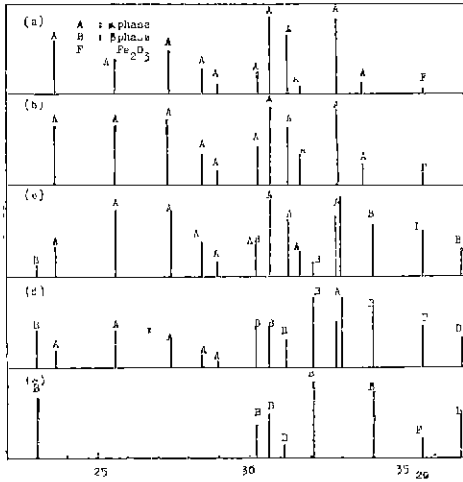


Fig. 9. Phase relationship diagram of binary system  $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ .

또한 같은 (γ+β) 고용체 중에서는 최종소성 mole 비가  $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 로 추정되는 조성에서 더 높은 유전상수를 나타냈다.



- (a) 100mole%  $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
- (b) 90mole%  $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 10\text{mole\% PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$
- (c) 50mole%  $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 50\text{mole\% PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$
- (d) 30mole%  $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 70\text{mole\% PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$
- (e) 100mole%  $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$

Fig. 10. X-ray diffraction patterns of various composition sintered  $800^\circ\text{C}$ .

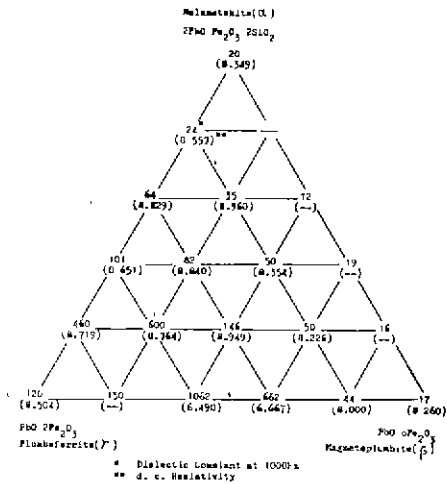


Fig. 11. Triaxial plot of dielectric constant and resistivity vs. compositions.

높은 유전상수를 나타내는 Sample 20, 21, 24의 소성온도에 따른 유전상수의 변화를 그림 16에 나타냈다

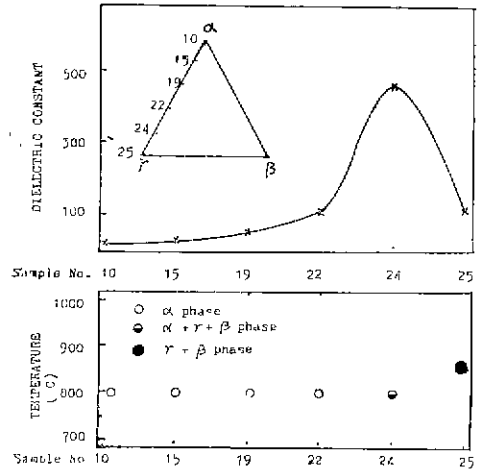


Fig. 12. Dielectric constant at 1 kHz dependence of phases.

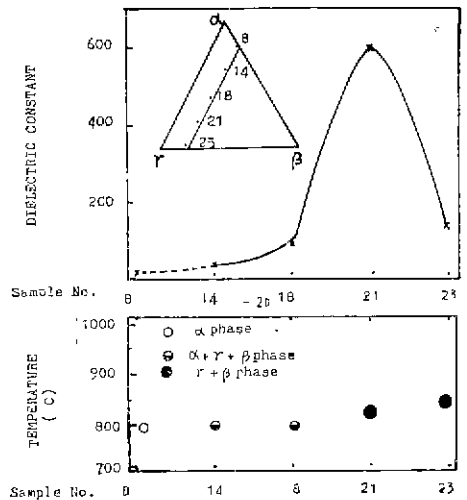


Fig. 13. Dielectric constant at 1 kHz dependence of phases.

최적소성온도는 Sample 20, 21, 24에서 각각  $900, 850, 825^\circ\text{C}$  임을 알 수 있다.

그림 17, 18은 주파수 변화에 따른 유전상수의 변화를 나타낸 것으로, 전체적으로 주파수가 증가함에 따라 유전상수는 감소했으며, sample 21, 16은  $10^3 \sim 10^4\text{Hz}$  범위에서 급격하게 유전상수가 감소했다. 임의로 선택한 sample의 온도와 주파수 변화에 따른 유전상수의 변화를 그림 19에 표시했다. 일정온도에서 낮은 주파수일때 높은 유전상수를 나타내는 것은 permanent dipole moment의 증가 때문이다<sup>8)</sup>. 즉 산소나 금속이

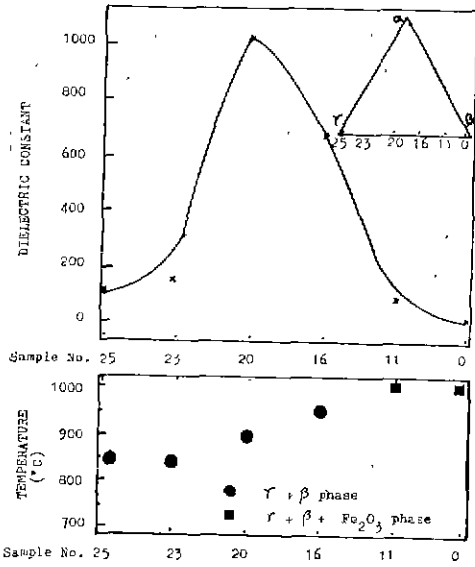


Fig. 14. Dielectric constant at 1 kHz dependence of phases.

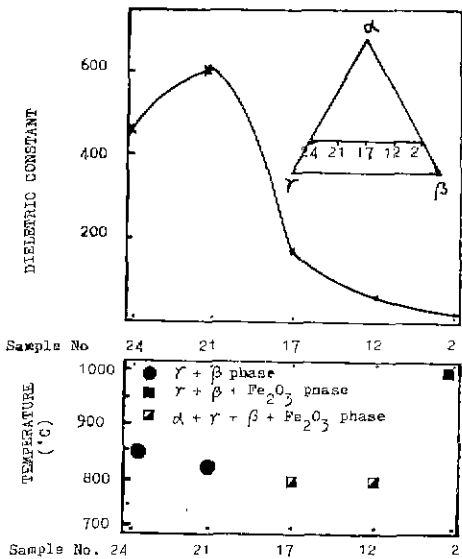


Fig. 15. Dielectric constant at 1 kHz dependence of phases.

온에 전장이 가해지면 distortion에 의한 비대칭성 때문에 effective charge separation이 커진다. 이때 낮은 주파수일 수록 자유도가 커져 비대칭성은 증가한다. effective charge separation이 커지면, permanent dipole moment도 커지고, 따라서 유전상수가 증가하게 된다.

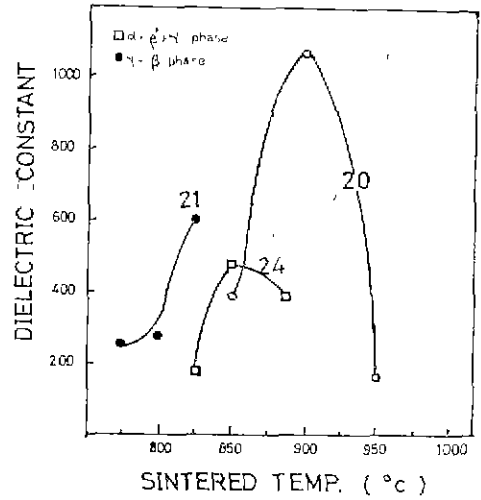


Fig. 16. Dielectric constant as a function of sintered temperature.

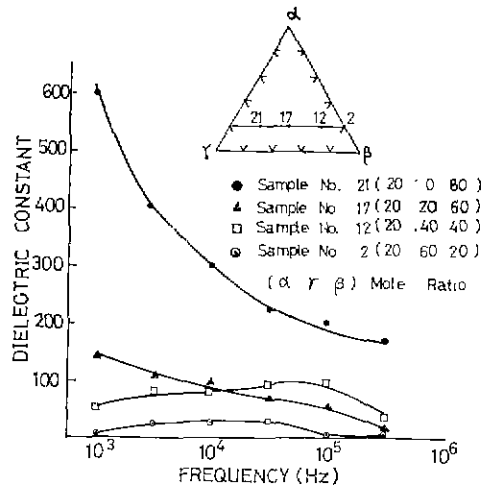


Fig. 17. Variation of the dielectric constant with frequency.

그림 19는 10<sup>3</sup>Hz 일때가 10<sup>4</sup>Hz 일때보다 같은 온도에서 높은 유전상수를 나타냈는데 위의 설명과 잘 일치한다.

다결정 ferrite에 있어서 grain 들은 좋은 전도체이지만, grain 경계에서 접촉면(contact layer)이나 기공은 높은 저항을 나타내는 부분이다<sup>9)</sup>. 그러므로 grain이 작아질 수록 접촉면이 많아져 비저항은 커질 것이다. Schultz<sup>22)</sup>는 glass-ceramic ferrite에서의 전도기구를 grain 내부에서는 electron hopping에 의해서 전도

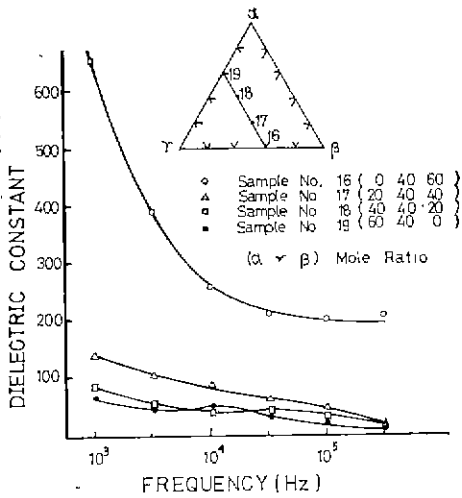


Fig. 18. Variation of the dielectric constant with frequency.

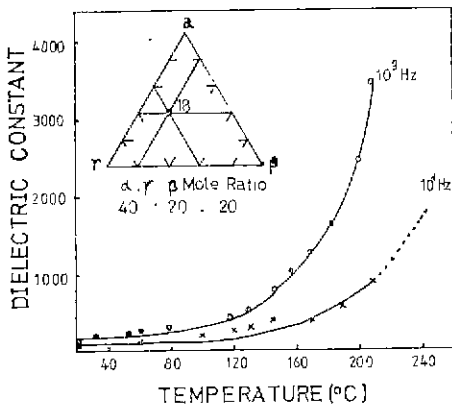


Fig. 19. Variation of dielectric constant with frequency and temperature for a 40/40/20  $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  compound. (sample No. 18)

되다가, grain 간의 전도는 electron tunneling에 의한다고 설명했다. 그림 11은 조성변화에 따른 비저항값을 나타낸 것으로 괄호 안에 표시했다. 낮은 비저항을 나타내는 Sample 16, 20이 높은 유전상수를 나타냈다. 이는 Van Uitert<sup>9)</sup>가 발표한 ferrite에서 낮은 비저항을 나타내는 화합물이 높은 유전상수를 나타낸다는 보고와 잘 일치한다.

Schultz가 수행한 glass-ceramic ferrite에서 대수미저항은  $1.5 \sim 4.8 \rho \cdot \text{cm}$  였는데 본 실험에서는 이보다 큰  $6.49 \sim 8.9 \rho \cdot \text{cm}$  정도의 값을 나타냈다.

### 3.4. 자기적 성질

물질의 자기적인 성질을 표시하는 것으로 최대에너지적(maximum energy product)이 있는데 다음과 같은 식으로 계산된다.

$$(\text{BdHd})_{\text{max}} = (\text{Br}/2)^2$$

Br은 잔류자장을 나타낸다.

한편 미세구조면에서 관찰할때 다결정 ferrite 물질의 자기이력성질은 결정크기에 따라 일반적으로 다음과 같은 3가지로 분류된다. 첫째, Superpara-magnetism으로 ferrite 결정이 single domain 크기보다 작은 경우에 나타난다. 결정이 single-domain 크기에 이를 때까지 hysteresis parameter는 증가한다. 둘째, 결정크기가 Single-domain 크기와 비슷한 영역이다. 셋째 결정크기가 single-domain의 크기보다 큰 경우로, hysteresis parameter는 일정하거나, 감소하는 경향이 있다. 이때 ferrimagnetic 성질을 나타낸다. Schultz<sup>7)</sup>는 Pb-ferrite의 경우 single-domain의 크기가 약  $1.2 \mu\text{m}$  정도라고 보고했다.

조성에 따른 자기적인 성질을 측정한 것이 Table 3이다.  $\text{SiO}_2$ 를 포함하지 않은 Sample 16, 20, 23, 25에서 비교적 좋은 자기적 성질을 나타냈으며  $\text{SiO}_2$  함량이 점점 많아짐에 따라 자기적인 성질은 없어졌다.  $\text{SiO}_2$ 가 함유되지 않고 순수한  $\text{PbO}$ 와  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 로만 이루어진 조성의 자기적인 성질을 나타낸 것이 그림 20이다. 초기 mole 비가  $\text{PbO} \cdot 3.6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 에 이르면 가장 높은 Br,  $(\text{BdHd})_{\text{max}}$ 을 나타냈다.

Schultz의 glass-ceramic으로 Pb-ferrite의 결정을 성장시킨 실험결과는 보자력 351 Oersted일때 51.2 Gauss의 잔류자장을 나타냈지만, 본 연구에서는 240 Oersted에서 800 Gauss의 값을 나타냈다. glass ceramic에서 낮은 값을 나타내는 이유는 100% ferritic 결정이 생성되지 않았기 때문으로 생각된다.

그림 21(a)~(d)은  $\text{SiO}_2$  첨가없이  $\text{PbO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 로만 되어진 화합물의 미세구조이다.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 량이 점점 증가함에 따라 관찰형태의  $\beta$ 상이 잘 성장하여  $3 \mu\text{m}$  정도까지 되었다. 그림 21의 (e)는  $\text{SiO}_2$ 가 함유된 조성의 미세구조이다.  $\text{SiO}_2$ 가 함유되지 않은 조성에 비해서 grain이 상당히 미세하게 나타나 있다. 이는  $\text{SiO}_2$ 의 첨가에 따라  $\beta$ 상의 성장이 저지당한 것으로 추측된다.

앞에서 고찰한 바와 같이 Single-domain의 크기보다 grain이 잘 발달한 20, 16이 낮은 비저항 높은 유전상



Table 3. Magnetic Properties of Various Compositions

Sample No.	Coevive Force Hc(Oe)	Residual Magnetization Br(G)	Maximum Energy Product (BdHd) <sub>max</sub> (G-Oe)
16	260	775	1.5 × 10 <sup>5</sup>
17	20	25	1.6 × 10 <sup>2</sup>
18	50	65	1.1 × 10 <sup>3</sup>
19	—	—	—
20	240	800	1.6 × 10 <sup>5</sup>
21	60	85	1.8 × 10 <sup>3</sup>
22	—	—	—
23	270	775	1.5 × 10 <sup>5</sup>
24	—	—	—
25	190	475	0.5 × 10 <sup>5</sup>

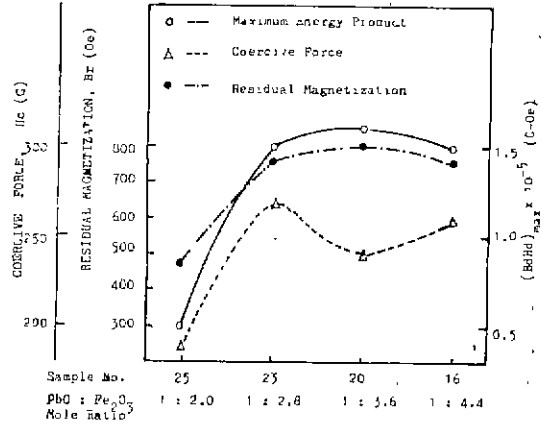


Fig. 20. Variation of magnetic properties with PbO : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio.

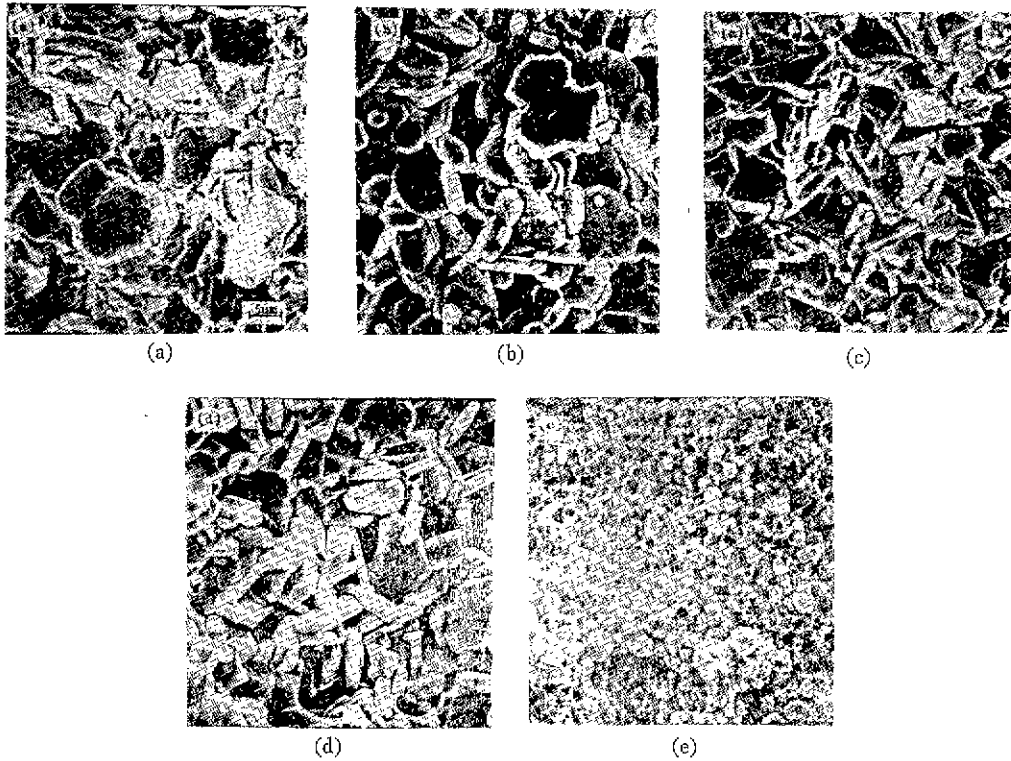


Fig. 21. Microstructure of Initial Mole Ratio PbO : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 (a) 1 : 2 (b) 1 : 2.8 (c) 1 : 3.6 (d) 1 : 4.4  
 (e) PbO · 2.17Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 0.33SiO<sub>2</sub> (×3000 Fracture Figure)

수를 나타냈고, SiO<sub>2</sub>가 함유됨에 따라 grain 이 1.2μm 이하가 되어 비저항은 커지고, 유전상수, 피에제너지 적 ((BH)<sub>max</sub>)은 작아지는 현상을 잘 뒷받침 해준다.

#### 4. 결 론

1. Melanotekite-Plumboferrite pseudo 2 성분계 상관

계 분석결과는 다음과 같다. 100mole%  $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 에 60mole%의  $\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 치환될때까지는  $\alpha$  상을 나타냈고, 70~80mole% 까지는  $\alpha + \gamma$  상을, 90~100mole%까지는  $\gamma$  상이 650~875°C 범위에서 나타났다.

2. Magnetoplumbite-Melanotekitepseudo- 2 성분계 상관계 분석, 결과는 다음과 같다. 100mole%  $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 에 20mole%  $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 까지 치환됨에 따라  $\beta$  상을, 30~80mole% 까지는  $\beta + \alpha'$  상을 80~100mole% 까지는  $\alpha$  상이 650~910°C 범위에서 나타났다.

3. 유전적 · 자기적 성질을 조사하기 위하여 Plumboferrite-Magnetoplumbite 계의 상분석을 수행한 결과 전제조성에서  $\gamma + \beta$  고용체를 나타냈으며 X-선 회절분석 결과 초기조성이  $\text{PbO} \cdot 3.6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 인 Sample 20이 시편제조과정 중 발생한  $\text{PbO}$  손실에 의해 최종 mole 비는  $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  부근으로 확인 되었다.

4. 소성후  $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 로 존재하는 Sample 20에서 비저항은  $6.49\Omega \cdot \text{cm}$ , 유전상수는 1062, 그리고 최대에너지적(maximum energy product)는  $1.6 \times 10^5 \text{G} \cdot \text{Oe}$  였다.

5.  $\beta$  상과  $\alpha$  상이 공존할때  $\beta$  상은 비저항을 작게하고 유전상수를 증가시키는 요인으로 작용했다.

6.  $\text{SiO}_2$ 가 첨가될때보다  $\text{PbO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  만으로 고용체를 형성할때 미세구조 면에서 grain 이 잘 발달했으며, 낮은 비저항 높은 유전상수와 좋은 자기적 성질을 나타냈다.

#### 감사의 글

본 논문의 연구기간동안 한양대학교 요업 · 무기재료 동문회 장학금의 재정적 지원을 받았습니다. 원광일회

장님 및 동문회 여러분께 감사드립니다(김 진).

#### REFERENCES

1. F. P. Glasser, "New Data on Kentrolite and Melanotekite: Ternary Phase Relations in the System  $\text{PbO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ." *The Am. Mineralogist*, **52**, 1085-1093(1967).
2. A. J. Montavala and S. F. Ravits, "Phase Relations and Structures in the System  $\text{PbO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**(6), 285-287 (1969).
3. A. Cocharadt, "Recent Ferrite Magnet Development," *J. Appl. Phys.*, **37**(3), 1112-1115(1966).
4. I. Gordon, R. L. Harvey and R. A. Braden, "Preparation and Magnetic Properties of some eHxagonal Magnetic Oxides," *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**(6), 297-301(1962).
5. J. C. Abrams and M. G. McLaren, "Magnetic Properties of Anisotropic Lead Ferrite," *Ibid.*, **59** (7~8), 347-350(1967).
6. Michael Tokar, "Microstructure and Magnetic Properties of Lead Ferrites," *Ibid.* **52**(6), 302-306(1969).
7. P. C. Schultz. "Magnetic and Semiconducting Glass-Ceramics in the  $\text{PbO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  System," *Proceedings of the International Commission on Glass Annual Meeting 1969, Toronto, Canada.*
8. K. J. Standley "Oxide Magnetic Materials," Clarendon, , Oxford, p.145(1972).
9. K. J. Standley "Oxide Magnetic Materials," Clarendon, , Oxford, p.142(1972).