

## 결합제 첨가 방법이 Sr-ferrite 의 미세구조와 자기적 성질에 미치는 영향

이 병교 · 김 정 주 · 조 상 희

경북대학교 공과대학 무기재료공학과

(1990년 2월 28일 접수)

### Effect of Binder Addition Method on Microstructure and Magnetic Properties of Sr-ferrite

B. K. Lee, J. J. Kim and S. H. Cho

Dept. of Inorganic Materials Engineering Kyungpook National University

(Received February 28, 1990)

#### 요 약

Sr-ferrite 계 자성재료에서 성형시 첨가되는 결합제가 미세구조 및 이에 따른 자기적 성질에 미치는 영향을 조사하였다. 결합제로는 PVA 와 PEG 를 사용하였는데 이를 각각 단독으로 첨가하거나 혹은 이들 두가지를 혼합하여 복합 결합제로 첨가함으로써 그 첨가방법을 달리하였다. 성형체는 500°C에서 3시간 가열하여 결합제를 소각한 다음 1250°C에서 2시간동안 공기중에서 소결하였다. 그 결과 결합제를 복합으로 사용한 경우는 단독으로 사용한 경우에 비해 성형밀도는 다소 높았으나 소결밀도는 오히려 낮았으며 비정상 입자성장이 촉진되었다. 이에 따라 보자력 및 잔류자화도 감소하였다.

#### ABSTRACT

Effects of binder addition method during compacting on microstructural change and magnetic characteristics of Sr-ferrite system was investigated. Used binders were PVA and PEG, which were added separately or simultaneously. After compacts were heated at 500°C for 3hr in air for burning out all the binders, they were sintered at 1250°C for 2h. Based on results, in the case of using the two binders simultaneously, comparing to single binder system, compacted density was somewhat higher but sintered density was rather lower, and abnormal grain growth was accelerated. According to these sintering characteristics, remanent magnetization and coercive force were also diminished.

#### 1. 서 론

Sr-ferrite 는 1963년 Cochardt<sup>1)</sup> 등에 의해 처음 개발된 이래 우수한 강자성체로 여러 전자산업부분에서 중요한 소재로 실용화 되어 왔으며 양질의 Ferrite 를 제조하기 위해 자화기구 및 강자성에 대한 이론적 연구, 공침법

수열합성법 등의 분체제조방법 그리고 소결과정 등에 대하여 폭넓은 연구<sup>2-7)</sup>가 진행되고 있다.

그런데 실용화되고 있는 이들 Ferrite 들의 대부분은 요업공정에 의해 제조되는 다결정질체로서 본질적으로 입체와 기공이 포함되어있어 이들이 재료물성에 미치는 여러 가지 영향이 매우 중요하다. 현재 까지도 이들의 영향에

관해서 자주 음미되어 비록 기공과 입자크기의 영향이 중첩된 정성적인 결과이긴 하지만 기공량이 적을 수록 잔류자화는 증가하고 입자크기가 작을수록 보자력이 큰 것으로 알려져있다<sup>9)</sup>.

한편 다결정질 요입체의 기공, 입자 및 입계의 형태, 양 등은 출발원료의 입도, 첨가된 불순물 이외에도 이러가지 제조공정의 변수에 따라 크게 달라지는데 특히 성형공정 중에 첨가되는 결합제도 이러한 미세조직의 변화에 매우 중요한 역할을 하는 것으로 알려져있다<sup>10)</sup>. 일반적으로 분체를 성형할 때 실험실에서는 보통 Polyvinyl Alcohol (PVA), Polyethylene Glycol(PEG) 등 중에서 한가지를 단독으로 사용하지만 산업적으로는 제품 종류에 따라 이들 결합제를 여러 종류로 혼합하여 사용할 뿐 아니라 여기에 계면활성제, 윤활제, 이형제 등 이러가지 고분자 물질들을 첨가하여 사용되는 실정이다<sup>10,11)</sup>.

그러나 분체를 성형할 때 첨가된 결합제의 대부분은 유기물질로 500°C 전후에서 모두 소각시킨 후 소결하기 때문에 성형체의 강도 유지와 성형 능력을 향상시키는 결합제 역할에만 초점을 맞추어 왔고, 소결후의 미세구조와 여러 가지 물성에 미치는 영향에 대한 연구는 거의 없으며, 이는 현장의 Know-how 로 간주되고 있다

따라서 본 연구에서는 강자성체로 중요한 Sr-ferrite 계

에서 결합제로 PVA 와 PEG 를 각각 단일성분으로 첨가했을 때와 서로 혼합하여 복합적으로 첨가했을 경우 각각에 대하여 성형성 뿐만 아니라 소결후의 물성인 소결밀도, 기공률, 기공 크기 및 자기적 성질에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에서는 일반적인 요입체의 제조공정을 따랐으며 Fig.1에 그 개략을 나타내었다. 먼저 하소공정까지 마친 Sr-ferrite 를 태평양양속(주)에서 제공받아 출발 원료로 하였는데 평균 입경이 7 $\mu$ m 였다. 이를 강철로 된 볼 밀에서 증류수를 매체로 24시간 분쇄하여 Fig.2에 나타낸 것처럼 평균입경을 3.4 $\mu$ m 정도가 되게 분쇄하여 원료분말로 하였다.

게조된 원료 분말에 첨가되는 결합제의 양은 모두 10 wt%로 고정하였고, 막자사발에서 30분간 혼합한 다음 40 mesh 체로 조립하였다. 이때 사용한 결합제는 각각 10 wt% 수용액상태의 PVA, PEG 그리고 PEG+PVA(1:1)로 Table 1에 이들의 물성을 나타내었다. 조립 분말을 1500kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 직경 10mm 높이 10mm 의 원통형으로 성형한 다음 500°C에서 3시간 가열하여 결합제를 소각하였다. 소결은 1250°C에서 2시간 동안 공기중에서

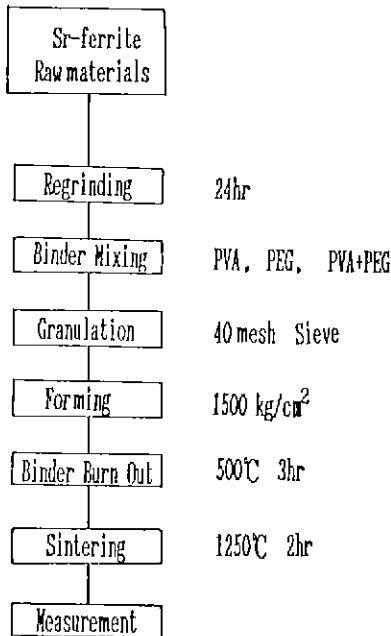


Fig.1 Experimental Procedure.

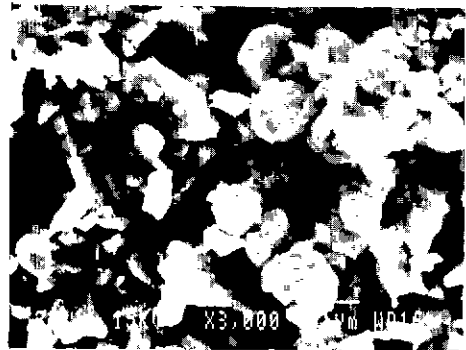


Fig.2. Photograph of Sr-ferrite powder regrinding for 24hr.

Table 1. Characteristic of Binders.

Binders	Molecular weight	Viscosity 1 wt%	Degree of polymerization
PVA	66000	162CPS	15000
PEG	9000	900CST	6000

행하였는데 승온속도는 200°C/hr, 냉각속도는 토에서 자연 냉각되게 하였다.

성형체의 밀도는 결합제를 소각후 치수 및 무게를 측정하여 계산하였고 소결밀도는 아르키메데스의 원리를 이용해서 측정하였다. 아울러 시편을 SiC 연마지에서 연마한 후 2µm diamond로 최종 연마한 다음 1200°C에서 10분간 열 부식하여 미세조직을 관찰하였다. 이때 기공률은 사진 상에서 point counting 방법으로, 입자크기 및 기공크기는 단선 분석 방법<sup>12)</sup>으로 측정했다.

한편 자기적 특성은 소결시편에 0.32mm 에나멜 피복성을 25회 감은 다음 D.C Magnetic hysteresis loop tracer (YEW 3275)로 보자력과 잔류자화를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig.3는 성형시 첨가된 결합제가 각각 PVA, PEG, 그리고 PVA+PEG 인 경우의 성형밀도 및 소결밀도를 동시에 나타낸 것이다 성형밀도는 PVA 및 PEG 를 각각 단독으로 사용했을 때는  $3.05 \pm 0.09 \text{g/cm}^3$  그리고  $3.02 \pm 0.08 \text{g/cm}^3$ 로 결합제 종류에 관계 없이 비슷하였으며, PVA와 PEG의 양을 동일하게 혼합하여 복합적으로 사용하였을 때는  $3.20 \pm 0.08 \text{g/cm}^3$ 로 복합결합제를 사용하는 경우

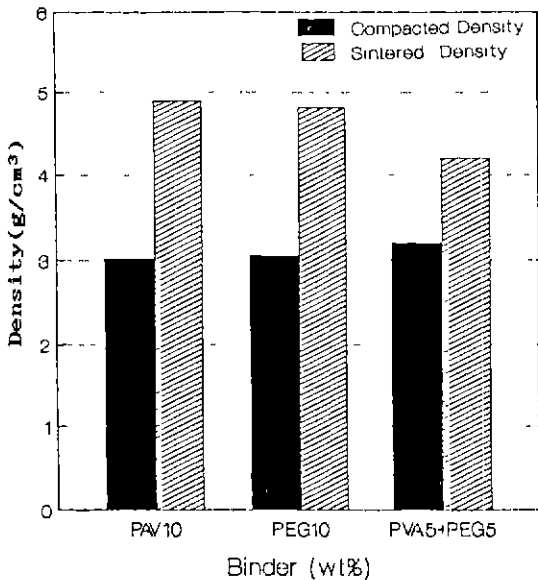


Fig.3. Compacted and sintered density as a function of binder addition.

가 성형성이 무월함을 나타내었다. 그러나 소결밀도는 단독 결합제를 사용한 경우가  $4.81 \sim 4.89 \text{g/cm}^3$ 를 나타내어 복합결합제를 사용했을 때의  $4.20 \text{g/cm}^3$ 에 비해 높은 값을 가졌다 즉 성형밀도가 높은 경우가 오히려 낮은 소결밀도를 나타내어 일반적으로 알려진 경향과는 반대의 지동을 보이고 있다

Fig.4의 (a), (b) 그리고 (c)는 결합제가 PVA, PEG 그리고 PVA+PEG 인 경우의 소결후 미세조직이다. 결합

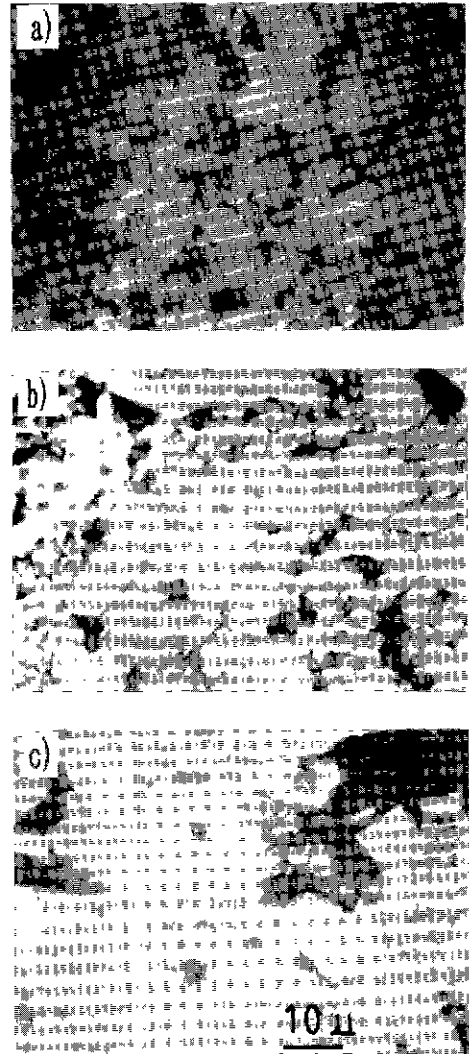


Fig.4. Microstructure of specimen sintered at 1250°C for 2hr with binder. (a) PVA 10wt%, (b) PEG 10wt%, (c) PVA5+PEG5wt%

제가 PVA 및 PEG로 단독으로 사용된 경우의 기공률은 7%로 복합으로 사용한 경우의 15%에 비하여 훨씬 낮은 기공률을 나타내었다. 또한 입자크기는 복합인 경우의  $45 \pm 3 \mu\text{m}$ 에 비하여 단독인 경우가  $12 \pm 1 \mu\text{m}$ 로 입성장이 억제되었을 뿐 아니라 복합결합제를 사용한 경우에는 입자 크기의 분포가 매우 넓고 입자내부에 포획된 기공이 관찰되는 것으로 보아 비정상 입자성장의 정도가 매우 심하게 나타난 것을 알 수 있다. 또한 기공의 크기도 단독결합제로 사용한 경우에 비하여 복합결합제를 사용한 경우가 더 크고 형태도 불규칙하며 크기분포는 넓은 것을 알 수 있다.

한편 일반적으로 두 종류 이상의 유기물을 혼합하여 분자적으로 균일한 혼합물을 얻기 위해서는 두 물질간 미시적 상용성이 있어야 한다. 보통 고분자를 공통 용매에 녹여 혼합하면 각각 고분자간의 척력이 작용하고 또한 거대 분자이므로 혼합 엔트로피마저 낮아 상용성이 없는 것이 보통이다<sup>13)</sup>

Fig.5에는 각 종류의 결합제를 제조한 다음 30분 정도 시험관에서 정지한 후에 유발된 층 분리 현상을 보여주고 있다. Fig.5의 (a), (b)는 각각 PVA, PEG 10wt% 수용액으로 정지한 후에도 결합제의 분리를 관찰할 수 없지만, (c)에 나타난 복합 결합제는 정지 후 뚜렷이 두 층으로 분리됨을 알 수 있다.

따라서 결합제를 복합적으로 사용할 경우 상용성이 없어 분리된 상태의 결합제가 입자간에 작용하는 거동들도 식적으로 추측하여 Fig.6에 나타내었다. 본체에 결합제를 첨가하여 조립하게 되면 서로 잘 혼합되지 않는 결합제의 경우 각 조립마다 서로 다른 결합제들을 포함하게 되고 성형시 압력을 가하면 이러한 조립이 일단 파괴되지만 결합제가 서로 혼합되지 못하기 때문에 시편전체의 밀도 분포

는 결합제 분리로 인해 불균질 해진다 즉 치밀한 조립 내부가 먼저 소결되고 다음으로 결합제가 서로 다른 조립들 사이에서 소결이 진행되는 이른바 차등소결(Differential Sintering)이 유발되어<sup>14)</sup> 비정상 입자 성장이 촉진될 수 있고 기공은 주로 조립체들 사이에서 생기게 되므로 매우 불규칙하고 넓은 분포를 갖게되는 것으로 추정된다.

한편 결합제를 단독으로 사용하면 각 조립들은 동일한 결합제로 형성되므로 성형시 압력을 가해 조립을 파괴시키면 결합제 분리 없이 시편 전체가 균일한 성형 밀도 분포를 갖게되어 입성장 또한 정상적으로 일어나게 되고 이에 따라 입자크기 및 기공분포도 매우 좁게 되는 것으로 추측된다.

Fig 7은 결합제에 따른 보자력(Hc) 및 잔류자화(Br)의 변화를 나타낸 것이다. 보자력도 PVA 및 PEG를 단독으로 사용한 경우는 1800, 1850 Oe였고, 복합결합제로 사용했을 때는 1450 Oe로 단독 결합제의 경우보다 400 Oe

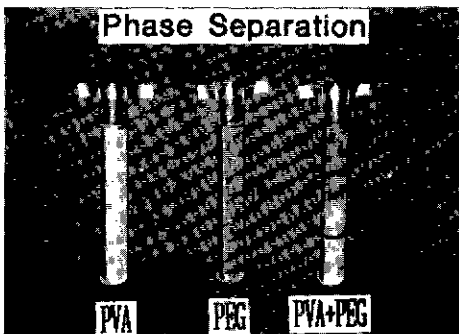


Fig.5. Aqueous solution of PVA, PEG and PVA+PEG mixture settled for 30 minutes.

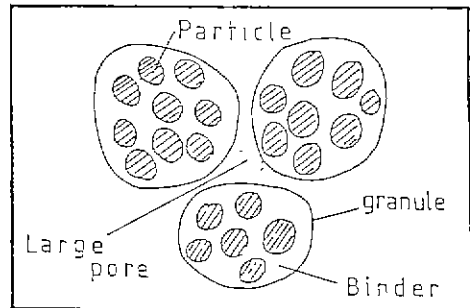


Fig 6. Hypothetical model of compacts.

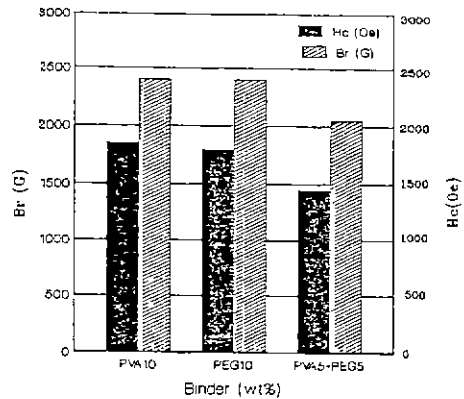


Fig.7. Coercive force and remanent magnetization with variation of binder addition.

이상 감소하였다. 또한 잔류자화는 단독결합체의 경우 2400 G, 복합의 경우는 2050 G로 역시 400 G 정도 감소하였다. Okazaki<sup>8)</sup> 등에 따르면 보자력은 입자크기에 반비례하며 기공률과는 무관하고 잔류자화는 입자크기에 무관하고 기공률에만 반비례하는 바 단일 결합체를 사용하여 밀도가 높고 또한 비정상 입자성장이 억제되어 입자크기가 작게 되어 복합결합체를 쓴 경우에 비하여 보자력 및 잔류자화 모두가 상대적으로 높은 값을 가진 것을 설명할 수 있었다.

#### 4. 결 론

Sr-ferrite 제조시 PVA 10wt%, PEG 10wt% 등으로 결합체를 단독으로 사용한 경우와 PVA 5wt%과 PEG 5wt%로 혼합하여 복합으로 사용한 경우에 대하여 밀도, 미세구조 및 자기적 성질에 미치는 영향을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다

1) 결합체를 단독으로 사용했을 때와 복합으로 사용했을 때를 비교하면 성형밀도는 복합일 때가 높았지만 소결 밀도는 단독일 때가 높았다. 또한 복합 결합체 사용시에는 비정상 입자 성장이 촉진되고 기공 모양이 불규칙하며 기공 크기분포가 넓어졌다.

2) 이러한 미세구조 차이는 복합결합체의 분리에 따른 소결체의 차등 소결로 추측하였다.

3) 결합체도 단독으로 사용했을 경우 상대적으로 높은 밀도 및 작은 입자 크기를 나타내어 높은 잔류자화 및 보자력을 나타내었다.

#### [감사의 글]

본 연구는 한국과학기술연구원 '88 목적기초연구비로 이루어진 것으로써 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. A. Cochardt, "Modified Strontium Ferrites, A New Permanent Magnetic Materials," *J. Appl. Phys.*, **34** (4), pp. 1273-1274 (1963).
2. B.T. Shirk and W.R. Bussem "Temperature Dependence of  $M_s$  and  $K_1$ ,  $BaFe_{12}O_{19}$  and  $SrFe_{12}O_{19}$  Single Crystals," *J. Appl. Phys.*, **40** (3), pp. 1294-1298 (1969)
3. H.D Nam and S.H Cho, " $Fe_2O_3$  Aggregation and Sintering of Ba-Ferrite," *J. Kor. Chem. Soc*, **25** (5), pp 318-324 (1976)
4. H Robbins, "The Preparation of Mn-Zn Ferrite by Co-Precipitation" *Ferrite Proc ICF*, **3**, pp. 7-10 (1980).
5. M. Kiyama, "Condition for the Formation of Compounds Consisting of BaO and  $Fe_2O_3$  from Aqueous Suspensions," *Bull Inst. Chem Res Kyoto Univ.*, **49** (71), pp. 1855-1860 (1976).
6. J.S. Reed, et al., "Characterization and Sintering Behaviour of Ba and Sr Ferrite," *J Am. Ceram. Soc.*, **56** (4), pp. 207-211 (1973).
7. H.D Nam and S.H. Cho, "Effects of Ball-Milling Time and on Formation and Magnetic Properties of Ba-Ferrite," *J. Kor. Chem. Soc.*, **27** (3), pp. 224-232 (1983).
8. K. Okazaki and H. Igarashi, "Importance of Microstructure in Electronic Ceramics," pp. 564-583, *Ceramic Microstructure 76* edited by R. M. Fulrath and J.A. Pask, Westview Press (1977).
9. W.H. Jung, J.J. Kim, S.H. Cho "Effects of Binder on the Sintering Characteristics of PZT Ceramics," *J. Kor. Ceram Soc*, **25** (4), pp. 385-389 (1988).
10. K. Saitoh, *セラミックス 成形用の 有機材料, セラミックス 18* (2), pp. 93-102 (1982).
11. J.W. Harvey, D.W. Johnson JR., "Binder System in Ferrites," *Am. Ceram. Bull.*, **59** (16), pp. 637-643 (1980).
12. R.L. Fullmann, "Measurement of Particle Size in Opaque Bodies," *Trans. AIME*, **3**, pp 447-452 (1953).
13. K. Saitoh, "ファイソセラミックス成形と 有機材料," *CMO 東京*, pp. 91-124 (1985).
14. F.F. Lange, "Formation of Crack-like Voids and Agglomerate Mobility due to Differential Sintering," pp. 636-660 in *Ceramic Powders* ed. by P. Vincenzini, Elsevier Sci. Pub. Co., Amsterdam (1983).