

## ZnO와 PbO가 Sr-페라이트의 磁氣의 特性에 미치는 影響

金貞勳 · 金東煒 · 金東鎭\* · 鄭元容\*\* · 吳在賢

延世大學校 金屬工學科

\*韓國動力資源研究所 製鍊研究 1室

\*\*韓國科學技術研究院 金屬材料研究團

(1990년 8월 20일 접수)

### Effects of ZnO and PbO on the Magnetic Properties of Sr-ferrite

J.H. Kim, D.Y. Kim, D.J. Kim\*, W.Y. Jeung\*\* and J.H. Oh

Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University

\*First Lab., of Metallurgy, KIER

\*\*Division of Metals, KIST

(Received August 20, 1990)

#### 요 약

본 연구에서는 ZnO와 PbO가 Sr-페라이트의 자기적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. Sr-페라이트에 ZnO가 첨가되면 결정립 성장이 일어나 Sr-페라이트의 잔류자속밀도는 증가하나 보자력 및 최대 자기에너지적은 감소하였다. PbO 첨가의 경우 첨가량 0.5 wt%까지는 최대 자기에너지적이 증가하나 0.5 wt% 이상 첨가되면 보자력이 감소하고 따라서 최대 자기에너지적이 감소하였다. 0.5 wt% PbO를 함유한 Sr-페라이트에 SiO<sub>2</sub>를 첨가하면, 첨가량이 증가함에 따라 Sr-페라이트의 잔류자속밀도는 지속적으로 감소하고 보자력은 증가하였다. 소결온도가 1250°C인 경우에는 SiO<sub>2</sub> 0.5 wt%까지는 보자력 증가에 의하여 최대 자기에너지적이 증가하나 0.5 wt% 이상 첨가되면 비정상입자 성장이 발생하여 보자력과 최대 자기에너지적이 감소하였다.

한편, 자황철광을 산화배소하여 얻은 산화철을 이용하여 최대 자기에너지적이 3.7 MGOe인 Sr-페라이트를 제조할 수 있었다.

#### ABSTRACT

Effects of ZnO, PbO and SiO<sub>2</sub> on the grain growth and magnetic properties of Sr-ferrite were investigated.

(1) Addition of ZnO to Sr-ferrite increased remanence, but decreased coercivity and maximum energy product.

(2) Addition of PbO up to 0.5 wt% increased  $(B \cdot H)_{max}$  of Sr-ferrite, but addition more than 0.5 wt% decreased  $(B \cdot H)_{max}$ .

(3) SiO<sub>2</sub> addition to the 0.5 wt% PbO doped Sr-ferrite decreased remanence and increased coercivity. The coercivity increase is due to the grain refinement effect of SiO<sub>2</sub>. But addition of SiO<sub>2</sub> more than 0.5 wt% invoked a decrease of coercivity and  $(B \cdot H)_{max}$  of Sr-ferrite due to abnormal grain growth.

Sr-ferrite magnet having maximum energy product of 3.7MGOe was fabricated by using the roasting product of Pyrrhotite.

#### 1. 서 론

우리나라에서 생산되고 있는 경질 페라이트 자석은 주로 산세산화철을 원료로 하여 제조되고 있다. 그러나 자원의 효과적인 활용이라는 면에서 볼 때 현재 연, 아연

광산에서 광미로 폐기처분되고 있는 자황철광을 산화배소시켜 산화철을 얻은 후 이를 경질 페라이트의 원료로 이용할 수 있다면 매우 유익할 것이다. 이와 같은 목적을 위해서는 페라이트의 자기적 특성에 큰 영향을 미치는 미량원소의 거동에 관한 연구가 선행되어야 할 것이다.

본 연구에서는 제 4보<sup>1)</sup>(CuO와 SiO<sub>2</sub>가 Sr-ferrite의 자기적 특성에 미치는 영향)에 이어 ZnO 및 PbO가 Sr-페라이트의 자기적 특성에 미치는 영향을 설명하고자 하였다. 이는 CuO와 SiO<sub>2</sub>와 더불어 이들 산화물은 자황철광 정광의 산화배소 산물에 불순물로서 혼입될 가능성이 많기 때문이다.

이를 위하여 ZnO, PbO와 SiO<sub>2</sub>가 Sr-페라이트의 미세 구조, 소결밀도 및 자기적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 아울러, 자황철광 부선정광을 산화배소하여 얻은 산화철을 원료로 하여 직접 Sr-페라이트를 제조한 결과를 함께 제시하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시편제조

SrCO<sub>3</sub>와 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(>99%)를 1 : 5.2의 비율로 칭량한 후 ZnO, PbO와 함께 아트티티에 장입하여 습식으로 분쇄하였다. 첨가한 ZnO와 PbO 그리고 SiO<sub>2</sub>는 모두 일급시약을 사용하였다.

하소는 1250℃에서 1시간 행하였으며, 하소산물을 다시 습식으로 분쇄하여 입도를 1 μm 이하로 조절하였다. 미분쇄된 분말을 8 kOe의 자장 중에서 0.7 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 15 mm×20 mm×10 mm의 직육면체 형상으로 습식 성형한 후 150℃에서 24시간 동안 건조하였다. 이후 1190℃~1300℃의 구간에서 1시간 동안 소결을 행한후 노랭시켰다.

### 2.2. 분석방법

열중량·시차분석기(TG-DTA)를 이용하여 페라이트의 형성 반응을 조사하였으며, 직류 자화측정기를 이용하여 소결시편의 잔류자속밀도, 보자력 및 최대 자기에너지적을 구하였다. 직류 자화측정기의 최대 인가자기장은 26 kOe이었다.

광학현미경 및 주사전자현미경을 이용하여 조직관찰을 행하고, X-선 회절분석을 통하여 결정의 방위성을 살펴 보았다. 이 때 X-선 회절분석은 자화방향에 수직한 면에 대하여 행하였으며, 사용한 X-선은 Fe-Kα이었다. 소결체의 밀도는 JIS-Z 2505-1960에 따라 구하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. ZnO 첨가의 영향

Fig. 1은 ZnO의 첨가가 Sr-페라이트의 형성반응에 미치는 영향을 조사하기 위하여 행한 TG-DTA 분석결과이다.

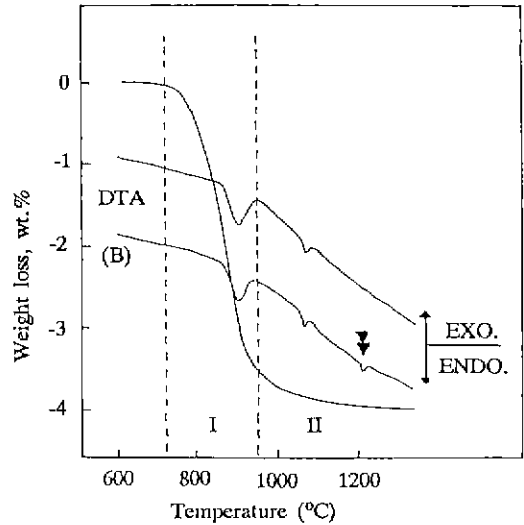


Fig. 1. TG-DTA analysis of (SrCO<sub>3</sub>+α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) powder. (A) SrCO<sub>3</sub>+5.2α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (B) SrCO<sub>3</sub>+5.2α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+5 wt% ZnO

Sr-페라이트의 형성반응은 두 단계로 구분되는데 1단계는 SrCO<sub>3</sub>와 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 반응하여 perovskite(SrFeO<sub>3-x</sub>) 상을 형성하는 단계이고, 2단계는 이 perovskite상이 미반응 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 반응하여 Sr-페라이트를 형성하는 단계이다<sup>2)</sup>. ZnO가 첨가된 경우, 열중량분석 결과에서는 1230℃ 부근에서 흡열피크가 나타나는 차이를 보였다. ZnO의 용점이 1800℃인 점을 고려하면 이 흡열피크는 첨가된 ZnO가 과잉의 SrO 혹은 Sr-페라이트와 반응하여 액상을 형성하는데 따른 피크라고 생각된다.

Fig. 2는 ZnO 첨가에 따른 결정 방위성의 변화를 알아보기 위하여 자화방향에 수직한 면에 대하여 X-선 회절분석을 행한 결과이다. ZnO의 첨가량이 증가함에 따라 (006) (008) (0014) 등의 (00l)면의 회절강도가 증가하였으며, 특히 ZnO가 2.0 wt% 첨가된 경우 (00l)면의 강도가 급격히 증가할 뿐 아니라 주 피크가 (107)면으로부터 (008)면으로 바뀔 수 있다. 이는 ZnO 첨가에 따라 Sr-페라이트 결정립의 배향성이 커진 결과라고 생각된다. 이와 같은 이방성에 대한 정량적 표현으로 Lotgering은 자성계수라는 개념을 도입한 바 있다<sup>3)</sup>.

$$f = (P - P_0) / (1 - P_0)$$

f : orientation factor

P<sub>0</sub> : 등방성에 대한 Lotgering factor

$$P_0 = \sum I_{00l} / (\sum I_{00l} + \sum I_{hkl})$$

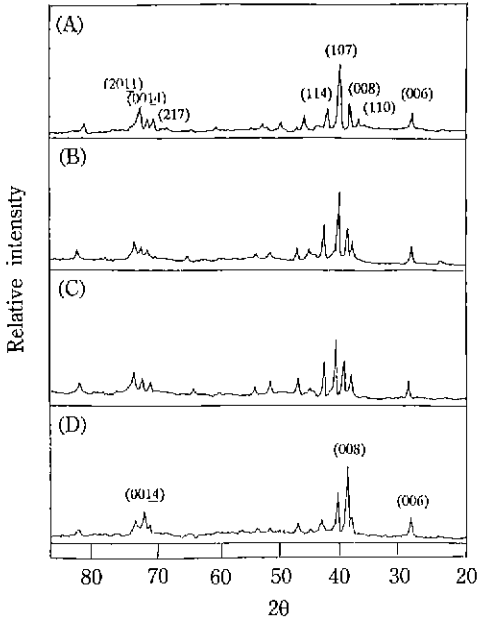


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Sr-ferrite with the addition of ZnO (plane perpendicular to the applied field direction, sintered at 1250°C, 1 hr). (A) 0.0 wt% ZnO; (B) 0.5 wt% ZnO; (C) 1.5 wt% ZnO; (D) 2.0 wt% ZnO.

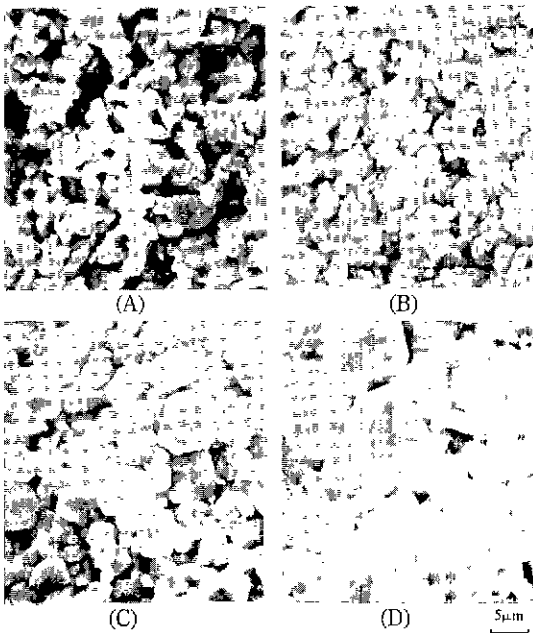


Fig. 3. Microstructures of Sr-ferrite with the addition of ZnO (sintered at 1250°C, 1 hr.). (A) 0.0 wt% ZnO; (B) 0.5 wt% ZnO; (C) 1.5 wt% ZnO; (D) 2.0 wt% ZnO.

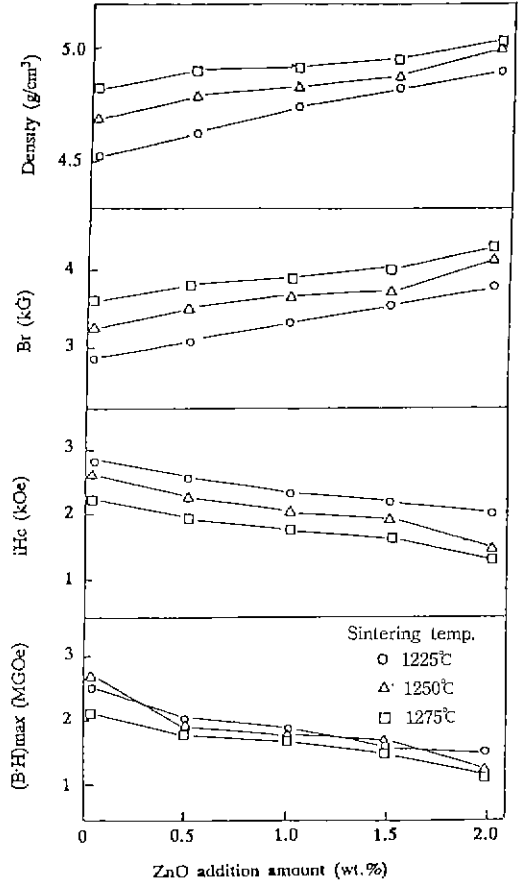


Fig. 4. Variation of magnetic properties and density of Sr-ferrite as a function of ZnO addition.

P : 이방성에 대한 Lotgering factor

$$P = \frac{\sum I_{00l}}{(\sum I_{00l} + \sum I_{hkl})}$$

$I_{00l}$  = basal plane의 회절강도

$I_{hkl}$  = (hkl)면의 회절강도

ZnO의 첨가에 따른 f 값은 첨가하지 않은 경우의 0.48로부터, 0.5, 1.5 wt%가 첨가되었을 경우 0.51, 0.57로서서히 증가하다가 ZnO가 2 wt% 첨가되면 0.92로 급격히 증가하였다.

Fig. 3은 1250°C에서 소결한 Sr-페라이트의 조직사진으로, ZnO 첨가량이 증가함에 따라 결정립이 성장하는 것을 알 수 있다. 한편, 2.0 wt%의 ZnO가 첨가된 경우에는 대부분이 조대한 입자들로 이루어져 있는데, 이는 1.5 wt%의 첨가량까지는 ZnO가 Sr-페라이트에 고용되어 bulk transport를 촉진함으로써 치밀화가 진행되나, 2.0 wt% 첨가된 경우에는 고용되고 남은 ZnO가 제 2상(액

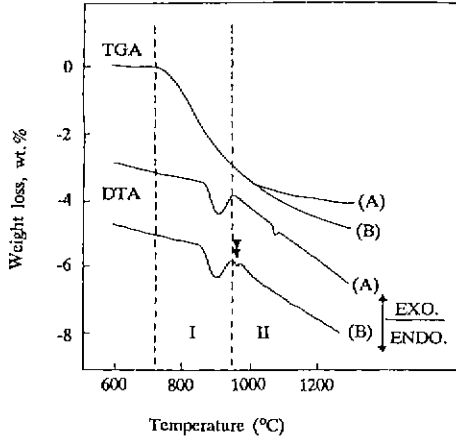


Fig. 5. TG-DTA analysis of  $(\text{SrCO}_3 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)$  powder. (A)  $\text{SrCO}_3 + 5.2\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; (B)  $\text{SrCO}_3 + 5.2\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 5 \text{ wt\% PbO}$

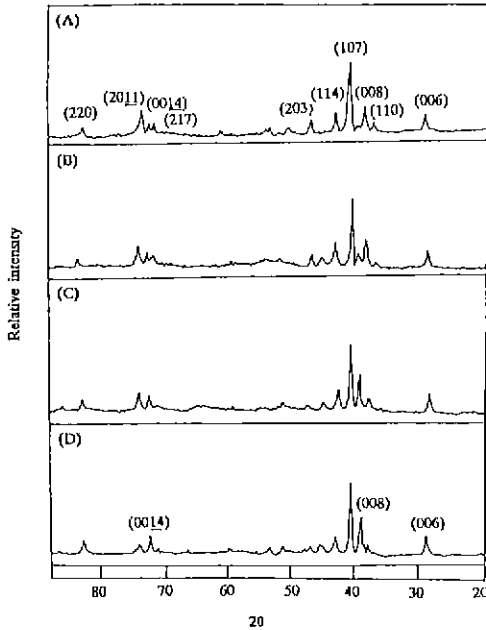


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of Sr-ferrite with the addition of PbO (plane perpendicular to the applied field direction, sintered at  $1250^\circ\text{C}$ , 1 hr). (A) 0.0 wt% ZnO; (B) 0.5 wt% ZnO; (C) 1.5 wt% ZnO; (D) 2.0 wt% ZnO.

상)을 형성함으로써 물질 이동을 촉진하여 치밀화가 진행된 결과라고 생각된다.

Fig. 4는 ZnO 첨가에 따른 자기적 특성 및 밀도의 변화를 나타낸 것이다. 잔류 자속밀도는 ZnO 첨가량이 증가함에 따라 증가하였으나, 보자력 및 최대 자기에너

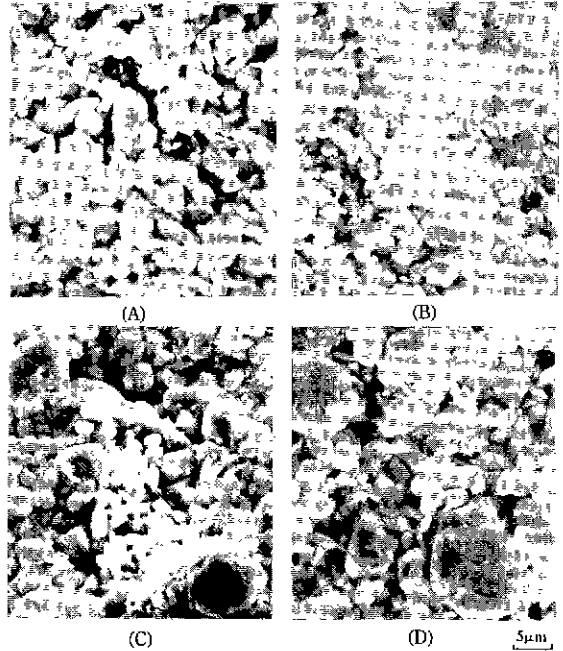


Fig. 7. Microstructures of Sr-ferrite with the addition of PbO (sintered at  $1250^\circ\text{C}$ , 1 hr). (A) 0.0 wt% ZnO; (B) 0.5 wt% ZnO; (C) 1.5 wt% ZnO; (D) 2.0 wt% ZnO.

지적은 감소하였다. 잔류자속밀도가 증가하는 이유는 ZnO의 첨가에 따라 소결밀도가 증가하며, 결정립이 성장하고 결정방위성이 증가함에 기인한다. 그러나 결정립 성장에 따라 보자력은 감소하며, 따라서 최대 자기에너지적도 감소하게 된다.

### 3.2. PbO의 첨가의 영향

Fig. 5는 PbO의 첨가가 Sr-페라이트의 형성반응에 미치는 영향을 조사하기 위하여 행한 TG-DTA 분석결과이다. 열시차분석 곡선에서 PbO를 5 wt% 첨가한 경우, 1단계에서는 PbO를 첨가하지 않은 경우와 동일한 거동을 나타내었으나, 2단계의 반응의 PbO를 첨가하지 않을 경우에 비하여 낮은 온도에서 진행되는 현상을 보였다. 이로부터 PbO 첨가에 의하여 Sr-페라이트의 형성반응이 촉진됨을 알 수 있다. 한편, 열중량분석 결과로부터 PbO 첨가시에는 지속적인 무게 감량이 있음을 알 수 있다. 이는 용융점이 낮은 PbO의 휘발에 의한 결과라고 생각된다<sup>4)</sup>.

Fig. 6은 PbO의 첨가가 Sr-페라이트의 결정방위성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 소결시편에 대하여 자화방향에 수직인 면으로 X-선 회절분석을 행한 결과이다.

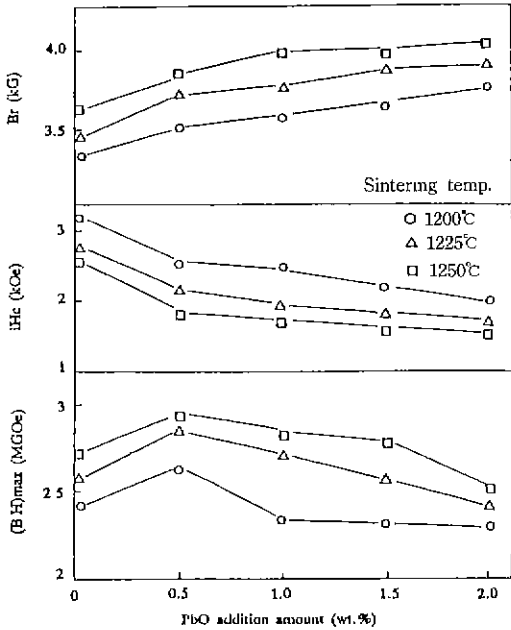


Fig. 8. Variation of magnetic properties of Sr-ferrite as a function of PbO addition.

PbO의 첨가량이 증가함에 따라 basal plane의 회절강도가 증가하는 것을 알 수 있으나, 앞서의 ZnO 첨가의 경우에 비하여 증가폭이 완만함을 알 수 있다. PbO 첨가량이 0, 0.5, 1.0, 2.0 wt%로 증가함에 따라 Lotgering이 제시한  $\tau$  값은 0.48, 0.55, 0.64 및 0.79로 증가하였다.

Fig. 7은 1250°C에서 1시간 소결한 시편의 조직사진으로, PbO 첨가량에 따른 변화를 나타낸 것이다. PbO의 첨가량이 증가함에 따라 결정립이 성장하고 있으며, 특히 PbO를 1.0 wt% 이상 첨가한 경우에는 조대한 비정상 입자의 분율이 증가하고 있음을 알 수 있다. TG-DTA 곡선에서 설명되듯이, PbO는 낮은 온도에서 용융되어 액상을 형성하므로 Sr-페라이트의 결정립 성장을 야기하는 것으로 생각된다.

Fig. 8은 PbO 첨가에 따른 Sr-페라이트의 자기적 특성의 변화를 나타낸 것이다. PbO 첨가량이 증가함에 따라 소결밀도 및 결정방위성의 증가로 인해 잔류자속밀도는 증가하였으나, 보자력은 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 최대 자기에너지적은 0.5 wt%의 PbO 첨가시 최대값을 나타내었는데, 이는 조직사진으로부터 알 수 있듯이 0.5 wt% PbO 첨가시까지는 비정상 입자성장이 미미하여, 소자곡선에서의 각형성이 유지되며 잔류자속밀도가 증가한 결과라 생각된다.

자황철광에 함유되는 여러 가지 불순물 중에서 SiO<sub>2</sub>는

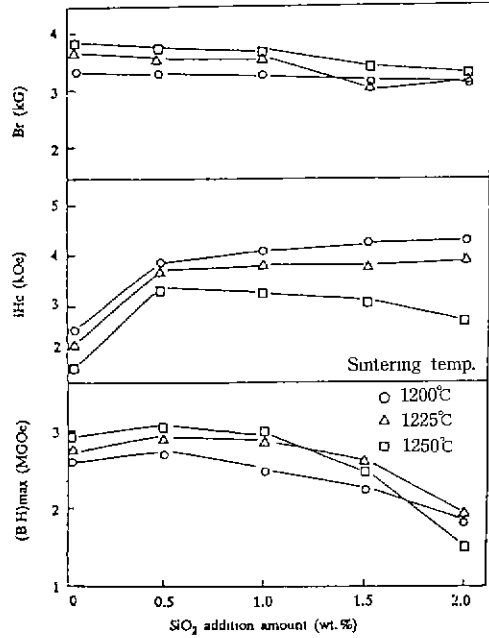
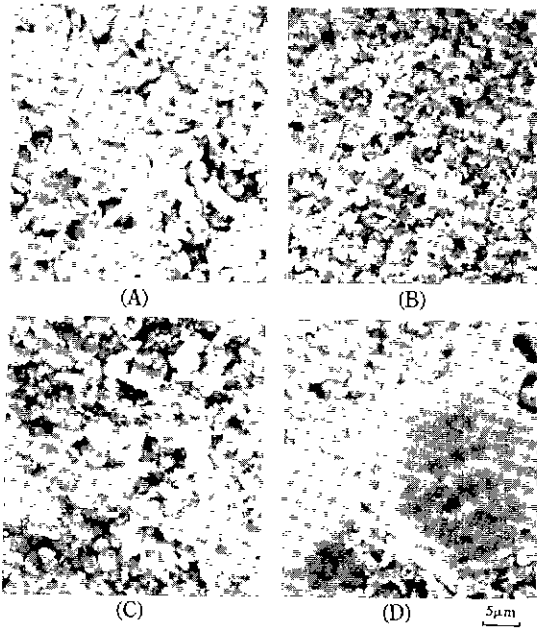


Fig. 9. Variation of magnetic properties of 0.5 wt% PbO doped Sr-ferrite as a function of SiO<sub>2</sub> addition.

Sr-페라이트의 결정립 미세화에 효과가 있다고 알려져 있다<sup>5)</sup>. 따라서 본 실험에서는 PbO를 0.5 wt% 함유한 Sr-페라이트에 SiO<sub>2</sub>를 첨가하여 Sr-페라이트의 자기적 특성의 변화를 함께 조사하였다.

Fig. 9는 각 소결온도에서 SiO<sub>2</sub> 첨가에 따른 Sr-페라이트의 자기적 특성의 변화를 나타낸 것이다. 잔류자속밀도는 감소하나, 보자력은 증가하는 경향을 나타낸다. SiO<sub>2</sub> 첨가에 따른 보자력의 증가는 첨가된 SiO<sub>2</sub>가 화학양론적인 SrO·6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우보다 과잉으로 존재하는 SrO와 반응하여 silicate(Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 및 SrSiO<sub>3</sub>)를 형성하며 이 silicate는 고상으로 존재하여 Sr-페라이트의 입자성장을 억제하기 때문이라고 설명된다. 한편, 소결온도 1250°C에서는 SiO<sub>2</sub> 함량이 0.5 wt%인 경우에 보자력이 최대값을 보인 후 다시 감소하고 있다. 이는 SrO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>의 삼원상태에서 알 수 있듯이 SiO<sub>2</sub> 함유량이 증가하면 1240°C에서 공정반응이 진행되고 액상이 형성되어 더 이상 Sr-페라이트의 결정립 성장을 억제할 수 없기 때문이다. Kools는 Sr-페라이트에 고상의 silicate가 존재하여 결정립 성장을 억제하는 경우는 SiO<sub>2</sub> 첨가량이 0.4~1.0 wt%인 범위로 보고한 바 있다<sup>6)</sup>.

Fig. 10은 0.1 wt% PbO를 함유한 Sr-페라이트에 SiO<sub>2</sub>를 첨가하여 1250°C에서 소결한 후 미세구조의 변화를 살펴본 것이다. 앞서 설명하였듯이 SiO<sub>2</sub>의 첨가량이 0.5



**Fig. 10.** Microstructure of 0.5 wt% PbO doped Sr-ferrite with the addition of SiO<sub>2</sub> (sintered at 1250 °C 1 hr.).  
 (A) 0.0 wt% SiO<sub>2</sub>; (B) 0.5 wt% SiO<sub>2</sub>; (C) 0.75 wt% SiO<sub>2</sub>; (D) 1.0 wt% SiO<sub>2</sub>.

wt%인 경우 결정립 미세화 효과가 가장 뚜렷하며, SiO<sub>2</sub>가 1.0 wt% 첨가된 경우에는 조대한 육각판상형의 비정상 입자성장이 일어남을 볼 수 있다.

### 3.3. 자황철광을 이용한 Sr-페라이트의 제조

본 실험에서는 실제로 자황철광을 이용하여 고품성 Sr-페라이트를 제조하고자 시도하였다. 산화철은 연화광산산 자황철광을 자력선별, 부선을 행한 후 800°C에서 3시간 산화배소한 시료를 사용하였으며, 그 화학성분은 Table 1과 같다.

Table 2는 자황철광 배소산물에 SiO<sub>2</sub>와 붕사를 각각 0.6 wt% 첨가한 후 소결한 시편의 자기적 특성을 나타낸 것이다. SiO<sub>2</sub>는 결정립 미세화를, 붕소는 하소 및 소결 촉진을 꾀할 목적으로 사용되었다. 그러나 자황철광의 배소산물에는 제거되기 어려운 SiO<sub>2</sub>가 0.25 wt% 잔존하고 있으므로 SiO<sub>2</sub>가 첨가된 경우 잔류자속밀도 및 보자력이 낮은 값을 나타내고 있다.

Table 3에는 SiO<sub>2</sub>를 첨가하지 않고 붕사를 0.6 wt% 첨가하여 소결한 시편의 자기적 특성을 나타내었다. 소결온도 1230°C 이상에서는 비정상입자성장이 발생하였으며, 1190°C에서 소결하였을 때 iHc=2.8 kOe, Br=4.1

**Table 1.** Chemical Compositions of Pyrrhotite Concentrate and Pyrrhotite-Cinder

	Pb	Zn	SiO <sub>2</sub>	S	Fe
Pyrrhotite conc.	0.170	0.10	0.18	—	59.13
Pyrrhotite-cinder	0.10	0.14	0.25	0.03	—

**Table 2.** Magnetic Properties of Sr-ferrite Prepared by using Roasting product of Pyrrhotite (0.6 wt% SiO<sub>2</sub> and 0.6 wt% Borax doped)

Sintering temp.(°C)	iHc (kOe)	Br (kG)	(B·H) <sub>max</sub> (MGoe)
1210	2.45	3.47	2.60
1200	2.48	3.65	2.97
1190	2.63	3.47	2.73

**Table 3.** Magnetic Properties of Sr-ferrite Prepared by using Roasting Product of Pyrrhotite (0.6 wt% Borax doped)

Sintering temp.(°C)	iHc (kOe)	Br (kG)	(B·H) <sub>max</sub> (MGoe)
1250	1.26	4.30	1.84
1230	1.86	4.28	3.20
1210	2.53	4.14	3.54
1200	2.90	4.07	3.65
1190	2.78	4.08	3.76

kG, (B·H)<sub>max</sub>=3.7 MGoe인 Sr-페라이트를 제조할 수 있었다.

## 4. 결 론

1. Sr-페라이트에 ZnO가 첨가되면 결정립 성장이 일어나 잔류자속밀도는 증가하나 보자력 및 최대 자기에너지적은 감소하였다.

2. PbO 첨가의 경우, 첨가량 0.5 wt%까지는 최대 자기에너지적이 증가하나, 0.5 wt% 이상 첨가되면 최대 자기에너지적이 감소하였다.

3. 0.5 wt% PbO를 함유한 Sr-페라이트에 SiO<sub>2</sub>를 첨가한 경우 0.5 wt%까지는 보자력 증가에 의해 최대 자기에너지적이 증가하나, 이 이상의 첨가량에서는 비정상입자성장이 발생하여 보자력과 최대 자기에너지적이 감소하였다.

4. 자황철광을 산화배소하여 얻은 산화철을 이용하여 최대 자기에너지적이 3.7 MGoe인 Sr-페라이트를 제조할

수 있었다.

### 후 기

본 연구는 “자황철광으로부터 페라이트 영구자석의 제조에 관한 연구”의 제 5보로서 ‘89년도 문교부 신소재 분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의하여 이루어졌음.

### REFERENCES

1. 김동식, 김동엽, 정원용, 오재현, “CuO와 SiO<sub>2</sub>가 Sr-페라이트의 자기적 특성에 미치는 영향,” *요업학회지*, **26**(6), 747-754 (1989).
2. F. Haberey and A. Kockel, “The Formation of Sr-hexa-Ferrite SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> from Pure Iron Oxide and Strontium Carbonate,” *IEEE Trans on Mag MAG-12* **6**, 983-985 (1976).
3. F. Lotgering, “Topotactical Reaction with Ferrimagnetic Oxide Having Hexagonal Crystal Structure,” *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **9**, 113 (1959).
4. M. Tokar, “Microstructure and Magnetic Properties of Lead Ferrite,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**(6), 302-306 (1969).
5. Yamemichi and Y. Watanabe, “Influence of Some Additives in Raw Iron Oxide upon Sintering Rate of Barium Ferrite,” *J. JSPM*, **21**(7), 18-22 (1974).
6. F. Kools, “Effect of Silica During Sintering of M-type Ferrite,” *Ber Dt. Keram. Ges* **55**(6), 301-304 (1978).