

용융염법에 의한 Sr-ferrite의 생성기구

박준홍 · 신효순 · 이병교

경북대학교 무기재료공학과

(1994년 5월 24일 접수)

Formation Mechanism of Sr-Ferrite by Molten Salt Method

Jun-Hong Park, Hyo-Soon Shin and Byung-Kyo Lee

Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University

(Received May 24, 1994)

요 약

Sr-ferrite 분체용 용융염 합성법으로 합성하였다. 합성된 분체의 생성과정을 알기위하여 출발 원료분체, Fe_2O_3 의 크기 및 형상(구형, 침상)을 제어하였다. 생성된 Sr-ferrite의 형상은 출발 원료분체 Fe_2O_3 의 형상에 상관없이 판상을 나타내었다. 따라서 용융염 내에서 Sr-ferrite의 생성기구는 용해-석출과정에 의하여 지배되었음을 알 수 있었다.

ABSTRACT

Sr-ferrite powders were synthesized by molten salt method. The process of powder formation was investigated by controlling the size and shape (sphere and acicular) of starting materials. The morphology of resulting ferrite was plate-like regardless of the shape of starting materials. Fe_2O_3 powders. As a result, the formation of Sr-ferrite in the molten salt was proceeded by solution-precipitation.

1. 서 론

용융염 합성법은 용융염 내에서 각 성분이 용해한 후 과포화 상태에 의해 액상으로부터 재석출되어 생성물을 형성하는 과정을 거친다. 즉 구성 화합물 간의 반응이 용융염을 매개체로 하는 반응으로 각 성분간의 확산거리가 짧고 물질이동이 빨라 비교적 저온에서 짧은 시간에 반응이 일어난다¹⁾. 또한 액상을 통한 물질이동에 의해 반응이 진행됨에 따라 분체혼합에 의한 고상반응에서 보다 출발물질의 분체특성에 따라 생성물질의 형상을 제어하고 반응기구를 해석하는데 용이하다^{2,3)}. 이러한 생성물질의 형상제어와 반응기구에 미치는 인자들로써 출발물질의 입도, 출발물질과 생성물질의 염에대한 용해도와 용해속도, 염의 종류 및 반응온도와 시간 등이 있다. 일반적으로 출발 및 생성 산화물의 염에 대한 용해도는 아주 작아 고상과 액상이 공존하는 상태에서 반응이 일어난다고 알려져 있다.

Sr-ferrite는 magnetoplumbite 구조를 가지는 hard-fe-

rrite의 일종으로 자기적 특성이 우수하고 재료비가 저렴하며, 특히 자화면에 수직인 방향으로 자화하는 특성이 있어 수직자기 기록용 분말로 현재 각광을 받고 있는 재료이다⁴⁾. 또한 Sr-ferrite는 입자의 평형형상이 육각판상으로 이방성이 크기 때문에 입자의 형상관찰에 매우 유용한 재료이다^{2,3)}.

따라서 본 실험에서는 KCl 염을 사용하여 출발물질의 입도 및 형상을 제어하고 반응온도와 시간의 제어에 따라 Sr-ferrite의 생성기구 및 입자의 형상을 고찰하였다.

2. 실험방법

분체특성이 다른 Fe_2O_3 (99.9%, Aldrich)를 이용하여 Sr-Ferrite의 생성반응을 고찰하기 위하여 Fe_2O_3 를 염 KCl(99%, Junsei)과 1 : 1로 혼합하여 900°C, 1000°C에서 각각 반응시켜 비교적 구형의 입자로 성장시켰다. 침상의 Fe_2O_3 는 geothite를 600°C의 온도에서 열분해하여 얻었다. Fig. 1에 공정도에서와 같이 각각의 Fe_2O_3 를 $SrCO_3$

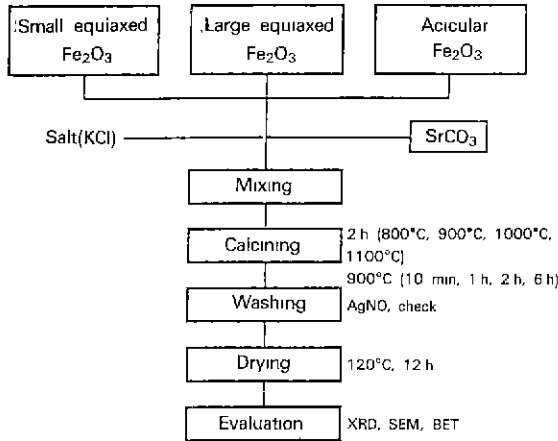


Fig. 1. Experimental procedure.

(99.8%, Aldrich)와 5.5 : 1의 몰비로 혼합하고, 염 KCl을 전체 출발물질에 대해 1 : 1의 중량비로 첨가하였다. 염과 출발물질을 유발에서 한시간 혼합후 800°C에서 1100°C로 반응온도를 변화시키고, 10분에서 6시간으로 반응시간을 변화시켰다. 반응후 잔존하는 염은 증류수로 20회

이상 세척후 AgNO₃(99.8%, Junsei)를 이용하여 Cl⁻의 잔존여부를 확인하였다. 수세한 분말은 120°C에서 12시간 이상 건조한 후 XRD(Jeol, JDX 8E)로써 상분석하고, SEM(Hitachi, X-650), BET(Micro Metrics, Flow Sorbs 2300)를 통하여 입자의 형상 및 크기를 평가하였다.

3. 결과 및 토의

Fig. 2는 SrCO₃와 Fe₂O₃를 각각 염 KCl 속에서 900°C 2시간 열처리한 결과이다. 그림에서 (a)와 (b)는 각각 출발 원료분체 Fe₂O₃와 SrCO₃를 나타낸 것인데, 이때 Fe₂O₃의 입자크기가 더 큼에도 불구하고 열처리 후에는 그림 (c)와 (d)에서 보는 바와 같이 SrCO₃의 입자가 더 커졌음을 알 수 있다. 이것은 열속에서의 용해속도는 Fe₂O₃가 SrCO₃보다 느림을 의미한다. 따라서 Sr-ferrite의 생성반응에서 Fe₂O₃의 용해속도가 율속단계임을 알 수 있으며, 이것은 생성 Sr-ferrite의 형상 및 크기제어는 Fe₂O₃의 형상 및 크기 제어으로써 가능하다는 것을 제시해주고 있다.

Fig. 3은 Sr-ferrite의 생성반응을 고찰하기 위해 형상

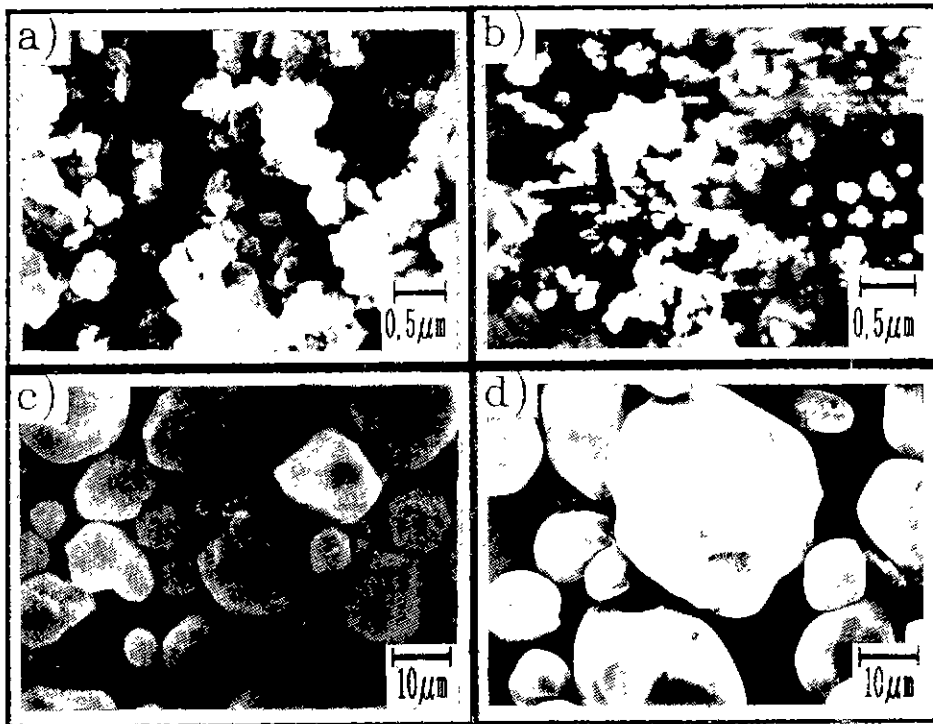


Fig. 2. SEM photographs of (a) Fe₂O₃, (b) SrCO₃, (c) and (d) reacted from (a) and (b), respectively at 900°C in 2 h KCl.

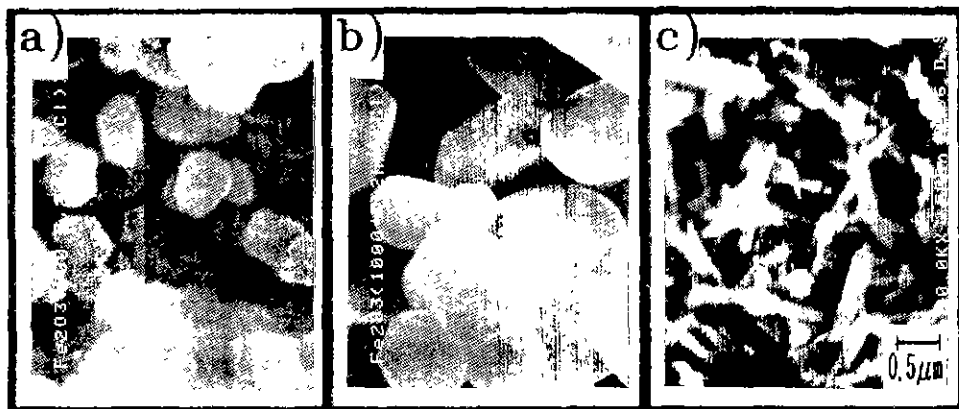


Fig. 3. SEM photographs of (a) small Fe₂O₃, (b) large Fe₂O₃, (c) acicular Fe₂O₃.

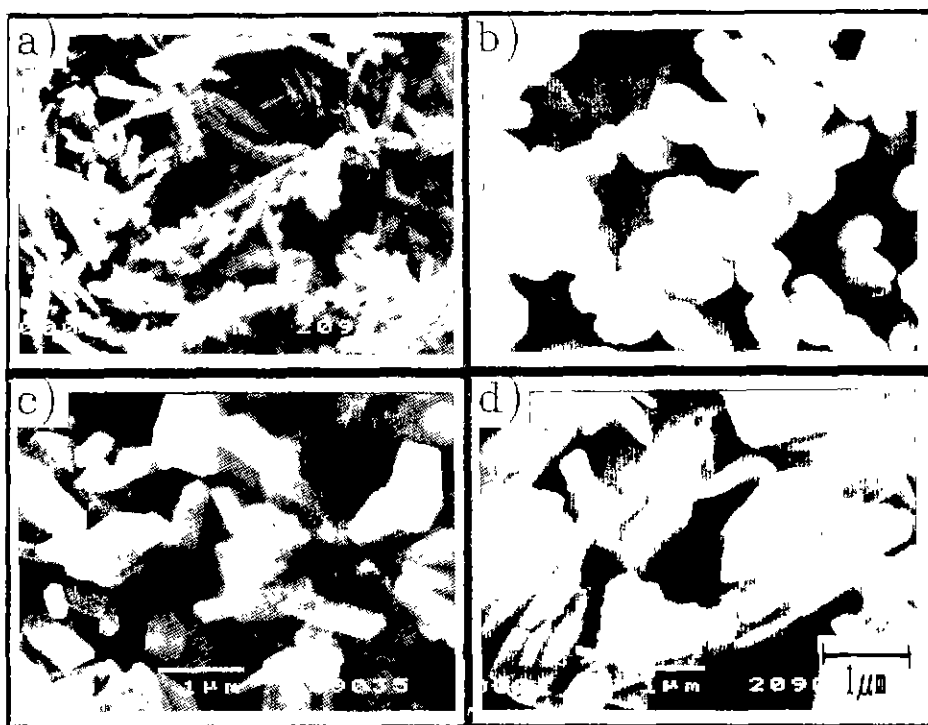


Fig. 4. SEM photographs of (a) acicular Fe₂O₃, (b) small Fe₂O₃, (c) Sr-ferrite made from (a), and (d) Sr-ferrite made from (b).

및 크기를 제어한 Fe₂O₃ 분체의 SEM 사진이다. 그림 (a)와 (b)는 900°C 와 1000°C 에서 KCl 속에서 성장한 분체로써 크기는 온도에 따라서 다르지만 비교적 구형의 형상을 나타내고 있다. 그리고 (c)는 geothite를 600°C 2시간 열분해하여 얻은 분체로써 침상의 형상을 나타내고 있으며, 표면적이 매우 큰 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 출발 원료분체 Fe₂O₃의 형상을 변화시킨 것으로 (a)는 침상의 Fe₂O₃이고, (b)는 900°C 에서 열처리한 구형의 Fe₂O₃ 분체이다. (c)와 (d)는 (a)와 (b)의 원료분체를 각각 SrCO₃ 분체와 900°C 에서 2시간 열처리하여 합성한 Sr-ferrite 분체의 SEM 사진이다. 그림에서 합성된 Sr-ferrite의 형상은 출발 Fe₂O₃의 형상에 상관없이

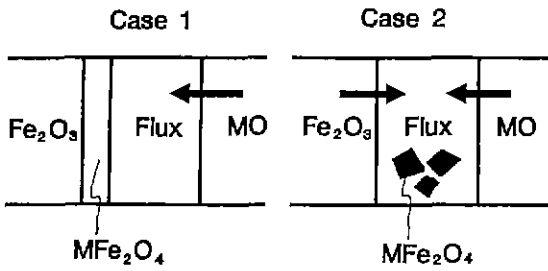


Fig. 5. Models for ferrite formation in the presence of flux.

비교적 판상의 형상을 보이고 있다. Kimura 등^{6,7)}에 의하면 용융염 내에서 분체의 생성기구는 크게 두가지로 나누어진다. 첫째, 한 성분의 염에대한 용해속도가 다른 성분보다 빠른 경우, Fig. 5의 case 1과 같이 일반적으로 물질이 이동하여 용해속도가 느린 입자의 표면에서 반응이 일어나게 되며, 이 반응은 점차적으로 내부로 진행된다. 이때 생성 분체의 형상 및 크기는 용해속도가 느린 분체의 형상 및 크기에 의존한다. 둘째, 각 성분의 용해속도가 상대적으로 비슷할 경우에는 Fig. 5의 case

2와 같이 염 내부에서 생성반응이 일어나 비교적 특징적인 입자의 형상을 나타낸다. 따라서 각 성분의 입도 및 용해도에 따른 상대적인 용해속도(dissolution rate)가 분체의 생성기구를 결정짓는다. Fig. 4에서 출발 Fe_2O_3 의 형상변화에 무관하게 Sr-ferrite의 형상은 ferrite의 평형 형상으로 알려진 판상을 나타내고 있는 것으로 보아, Fig. 5의 case 2와 같이 각 출발 성분이 염속에서 용해-재석출과정에 의해 생성반응이 일어남을 알 수 있다.

위의 결과에서 반응초기의 형상관찰은 대단히 중요한 의미를 가진다 즉 반응초기의 입자의 형상이 다른데도 불구하고, 성장과정을 거치면서 생성물의 형상이 동일하게 나타날 수 있기 때문에 반응초기의 형상을 관찰하여야 한다. Fig. 6은 Fig. 3의 (c)에서 제시한 침상의 Fe_2O_3 를 이용하여, $900^{\circ}C$ 에서 10분, 1시간, 2시간, 6시간으로 시간을 변화시키면서 합성한 Sr-ferrite 분체의 미세구조를 보여주는 SEM 사진이다. 이 사진에서 관찰되는 바와 같이, 합성의 초기단계에서 이미 판상의 형상을 나타내고 있음을 확인할 수 있으며, 이 판상의 형상이 시간이 지남에 따라 큰 변화가 없었다. 그래서 합성시간의 변화에 따라 입자의 성장은 거의 일어나지 않음을

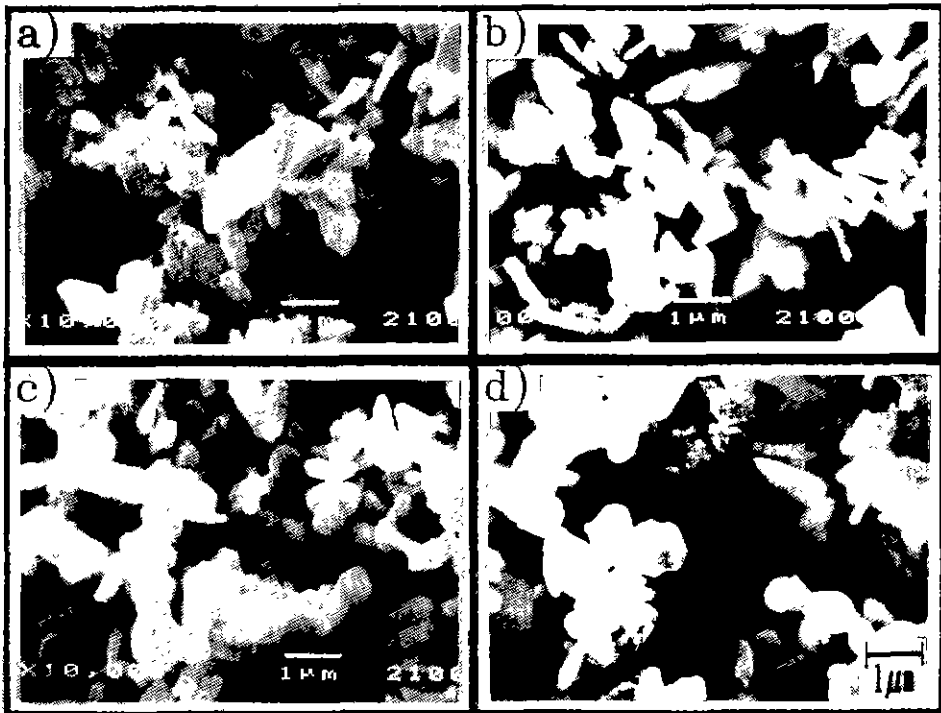


Fig. 6. SEM photographs Sr-ferrite made from acicular Fe_2O_3 at $900^{\circ}C$ for (a) 10 min, (b) 1 h, (c) 2 h and (d) 6 h.

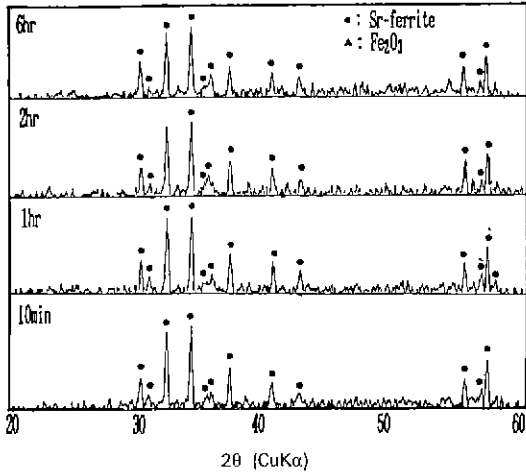


Fig. 7. XRD patterns of Sr-ferrite made from acicular Fe_2O_3 at $900^\circ C$ for (a) 10 min, (b) 1 h, (c) 2 h and (d) 6 h.

관찰할 수 있었다.

Fig. 7은 앞에서 제시한 Fig. 6의 Sr-ferrite 분체에 대한 XRD 분석 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 반응시

간이 10분에서부터 이미 Sr-ferrite가 합성되어졌으며, 미반응의 Fe_2O_3 피크는 관찰되지 않는다. 이것은 비표면적의 크기에 연관이 있어 설명할 수 있다. 즉, 침상의 Fe_2O_3 는 비표면적이 매우 크기 때문에 용해속도가 매우 커서 반응의 초기단계에서 이미 합성이 완전히 일어났음을 알 수 있다.

Fig. 8은 Fig. 3의 (a)에서 제시한 $900^\circ C$ 에서 2시간 열처리한 작은 구형의 Fe_2O_3 를 이용하여 $900^\circ C$ 에서 10분, 1시간, 2시간, 6시간 합성한 Sr-ferrite의 SEM 사진이다. 이 사진에서 반응초기의 분체의 형상이 이미 판상으로 나타나고 있으며, 그림 (a)와 (b)에서 판상위에 나타나는 작은 구형의 분체는 염 내에서 입자의 성장에 의해 소멸하는 작은 입자의 반응형상으로 생각된다. 그림에서 생성 Sr-ferrite는 응집상태를 나타내고 있으며, 이들 분체는 반응시간에 따라 판상을 그대로 유지하고 있어 형상에는 큰 변화가 없음을 관찰할 수 있다.

Fig. 9는 앞에서 제시한 Fig. 8의 Sr-ferrite에 대한 XRD 분석결과를 보여준다. 그림에서 반응시간이 10분에서는 미반응의 Fe_2O_3 가 관찰되고 있으며 1시간부터 Sr-ferrite의 합성이 완료되었음을 알 수 있다. 이것은 Fig. 7의 결과와 비교해 볼 때 Fe_2O_3 의 비표면적의 차이에서 나

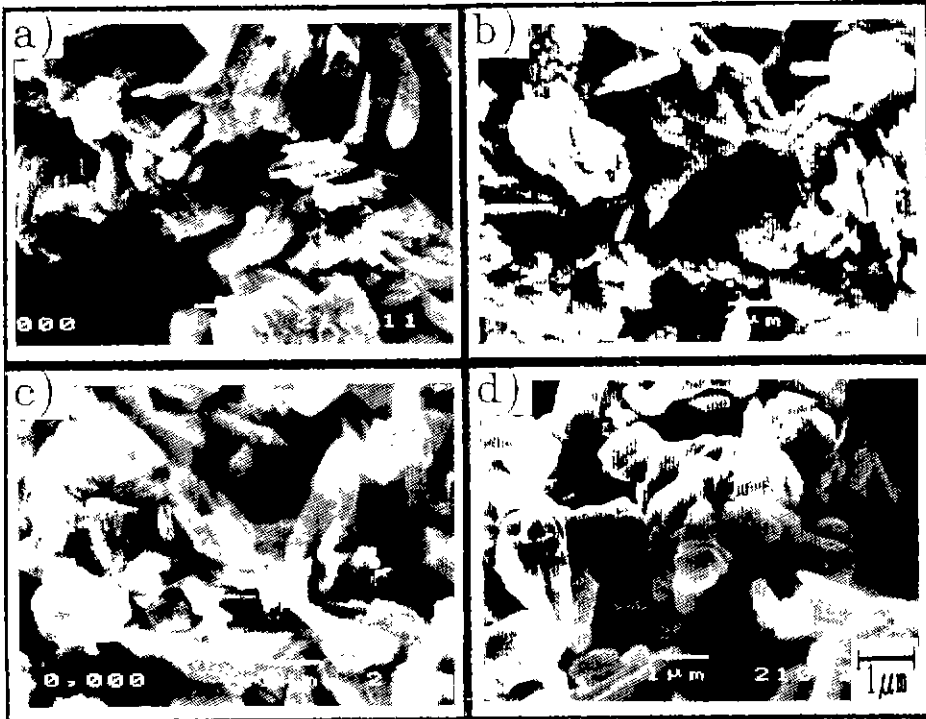


Fig. 8. SEM photographs Sr-ferrite made from small Fe_2O_3 at $900^\circ C$ for (a) 10 min, (b) 1 h, (c) 2 h and (d) 6 h.

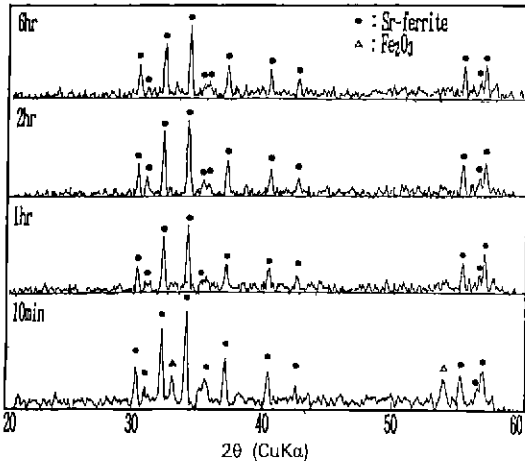


Fig. 9. XRD patterns of Sr-ferrite made from small Fe_2O_3 at $900^\circ C$ for (a) 10 min, (b) 1 h, (c) 2 h and (d) 6 h.

타나는 용해속도차에 기인한 것임을 알 수 있다. 즉, 비표면적이 큰 침상의 Fe_2O_3 는 상대적으로 비표면적이 적은 구형의 Fe_2O_3 보다 용해속도가 빠르므로 Sr-ferrite

의 합성이 빠른 것임을 알 수 있다.

Fig. 10은 Fig. 3의 (b)에서 제시한 $1000^\circ C$ 에서 2시간 열처리한 큰 구형의 Fe_2O_3 를 이용하여 $900^\circ C$ 에서 10분, 1시간, 2시간, 6시간 합성한 Sr-ferrite의 SEM 사진이다. 이 사진에서 반응초기의 분체의 형상이 Fig. 8의 경우와 같이 이미 관상으로 나타나고 있다. 그리고 반응시간의 증가에 따라서도 Fig. 8의 경우와 같은 양상을 보였다.

Fig. 11은 앞에서 제시한 Fig. 10의 Sr-ferrite에 대한 XRD 분석결과를 보여준다. 여기에서는 반응시간을 1시간 유지하였음에도 불구하고 미반응의 Fe_2O_3 가 관찰되고 있음을 확인할 수 있었다. 이것은 입자크기 증가에 따른 비표면적 감소로 상대적 용해속도가 감소하였기 때문이다.

Fig. 12는 $900^\circ C$ 반응온도에서 반응시간의 증가에 따른 생성 Sr-ferrite의 비표면적 값의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이, 2시간 반응시까지 미반응물이 아직 존재하고 있으므로 상대비교가 어렵지만, Sr-ferrite가 완전히 합성된 상태, 즉, 반응시간이 2시간 이상에서는 출발 Fe_2O_3 의 크기에 따라 비표면적은 반비례 관계를 나타내고 있음을 알 수 있다. 이것은 단위 부피당

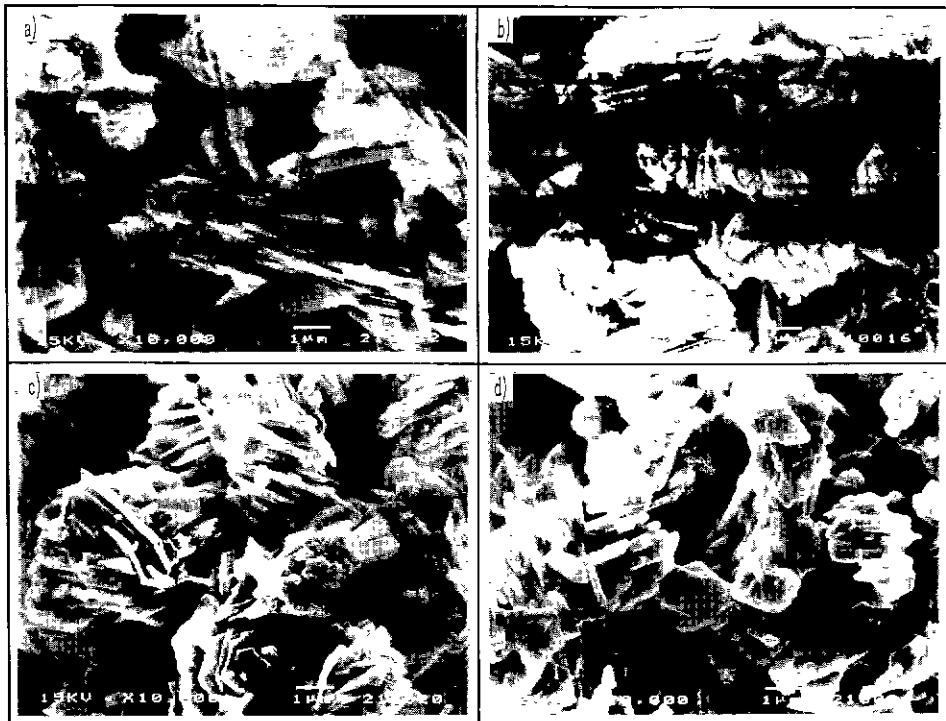


Fig. 10. SEM photographs Sr-ferrite made from large Fe_2O_3 at $900^\circ C$ for (a) 10 min, (b) 1 h, (c) 2 h and (d) 6 h.

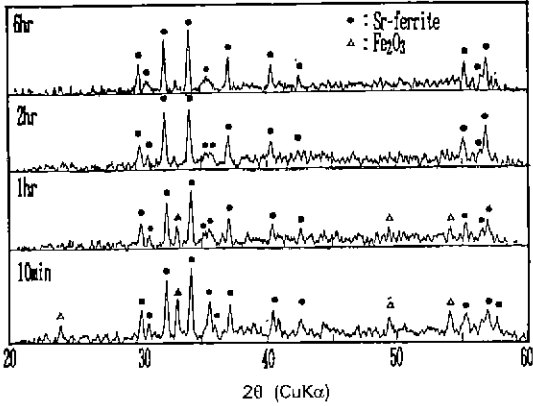


Fig. 11. XRD patterns of Sr-ferrite made from large Fe_2O_3 at $900^\circ C$ for (a) 10 min, (b) 1 h, (c) 2 h and (d) 6 h.

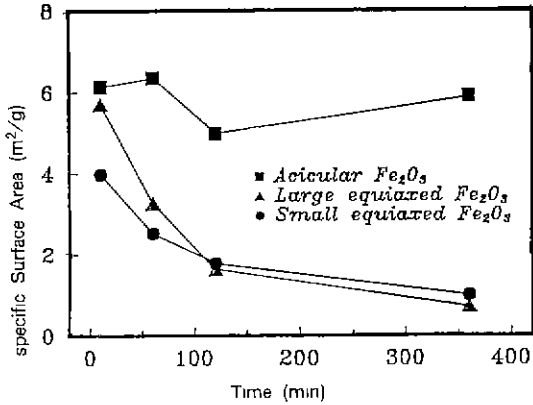


Fig. 12. Change of specific surface area vs. reaction time.

핵생성 수의 차이에 따른 것으로 생각된다. 즉 출발물질의 입도가 작은 경우 용해속도가 크게 되고 그에 따른 핵생성 수가 크게 되기 때문이다.

4. 결 론

KCl 용융염을 사용한 Sr-ferrite 생성반응에서 출발 Fe_2O_3 의 형상과 크기를 제어하여 실험한 결과 다음과 같은 결론에 도달하였다. Fe_2O_3 의 형상을 침상과 구형으로 제어한 결과 출발 Fe_2O_3 의 형상에 상관없이 판상의 Sr-ferrite가 얻어진다. 따라서 KCl 염 속에서의 Sr-ferrite 생성반응은 각 출발성분의 용해식출과정에 의해 일어남을 알 수 있었다. 또한 출발 Fe_2O_3 의 비표면적을 달리한 Sr-ferrite의 생성반응에서는 출발 Fe_2O_3 의 입도가 클수록 비표면적의 감소로 용해속도가 느려지고 결과적으로 ferrite의 생성반응이 느려짐을 알 수 있으며, 이에 따라 생성 Sr-ferrite 입자의 표면적은 핵생성수의 감소로 인하여 감소함을 알 수 있었다.

REFERENCES

- R.H. Arendt, J.H. Roslowski, and J.W. Szymaszek, "Lead Zirconate Titanate Ceramics from Molten Salt Solvent Synthesized Powders," *Mat. Res. Bull.*, **14**(5), 703-709 (1979).
- Y. Hayashi, "Mechanism and Application of Flux-Aided Powder Reaction," Keio Univ., Ph.D. thesis (1986).
- Y. Hayashi, T. Kimura, and T. Yamaguchi, "Preparation of Acicular NiZn-Ferrite Powders," *J. Mat. Sci.*, **21**, 2876-2880 (1986).
- 이경희, 이병화, 김상규, "수열합성법에 의한 Sr-Ferrite 분말합성," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **24**(1), 17-22 (1987).
- J.S. Reed and R.M. Fulrath, "Characterization and Sintering Behavior of Sr-Ferrite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(4), 207-211 (1973).
- T. Kimura and T. Yamaguchi, "Morphology Control of Electronic Ceramic Powders by Molten Salt Synthesis," *Advances in Ceramics 21; Ceramic Powder Science*, edited by G.L. Messing, K.S. Mazdiyasi, J.W. McCauley, and R.A. Haber, 169-177 (1987).
- T. Takahashi and T. Kimura, "フラックス法によるフェライト分體の生成機構," *Jap. Chem. Soc.*, **9**, 1391-1395 (1981).