

## Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>몰비 및 BaO첨가가 Sr-Ferrite 특성에 미치는 영향

문기훈 · 심영재 · 조성걸\*

경상대학교 공과대학 무기재료공학과, 생산기술연구소  
\*경상대학교 공과대학 전자재료공학과, 생산기술연구소  
(1997년 1월 22일 접수)

## Effect of Molar Ratio of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and BaO Addition on the Characteristics of Sr-Ferrite

Gi-Hun Mun, Youngjae Shim and Sung Gurl Cho\*

Dept. of Inorganic Materials Eng. and Research Institute of Industrial Technology  
\*Dept. of Electronic Materials Eng. and Research Institute of Industrial Technology  
Gyeongsang National University  
(Received January 22, 1997)

### 요 약

Sr-ferrite는 magnetoplumbite구조를 갖는 hexagonal ferrite로 Ba-ferrite와 자기적 성질은 비슷하나 motor용 영구 자석 사용에는 많은 장점을 갖는 것으로 알려져 있다. 높은 밀도와 잘 배열된 1 μm이하의 grain크기를 갖는 Sr-ferrite소결체는 잔류자속밀도(B<sub>r</sub>)와 보자력(H<sub>c</sub>)의 향상에 필요하다. SrO · nFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>기본 조성에서 n값을 5.6에서 6.2사이로 변화시키고 한편 BaO를 첨가하여 하소 온도에 따른 Sr-ferrite의 분말을 제조, 소결하여 Sr-ferrite의 특성을 연구하였다. n값의 변화, BaO의 첨가, 그리고 하소온도의 변화는 하소분말의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이차상 생성 및 입자의 형태 및 크기에 영향을 주었다. BaO의 첨가는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이차상의 생성, 입자의 성장, 그리고 육각관상이 발달한 입자를 만들었다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이차상은 소결밀도를 저하시키고 B<sub>r</sub>값의 감소를 가져왔다. Grain의 크기와 배열은 H<sub>c</sub>값에 영향을 주었다.

### ABSTRACT

Sr-ferrite having magnetoplumbite structure is similar to Ba-ferrite in magnetic characteristics, but better magnetic characteristics for using motor application. To improve remanence magnetic flux density(B<sub>r</sub>) and coercive force(H<sub>c</sub>), it is necessary that sintered ferrites must have high density and grain size less than 1 μm. By varying n values in SrO · nFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> basic composition, calcination temperature, and BaO addition, Sr-ferrite powder and sintered specimen was prepared. The n values, calcination temperature, and BaO addition affected secondary phase formation, particle size, and particle shape. BaO addition enhanced Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> secondary phase and hexagonal shape particle. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase reduced sintered density which greatly decreased B<sub>r</sub>.

**Key words :** Sr-ferrite, BaO addition, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase, Density, Magnetic flux density

### 1. 서 론

MeFe<sub>12</sub>O<sub>16</sub>(Me=Ba, Sr, Pb)의 화학식으로 표시되는 hexagonal ferrite는 magnetoplumbite구조를 갖는 영구 자석으로서 소결체 및 플라스틱에 혼합된 형태로 제조되어 다양한 용도로 사용되고 있다.<sup>1)</sup> 이중 Sr-ferrite는 Ba-ferrite와 자기적 성질은 비슷하나 비교적 높은 보자력을 지니고 있어 저온 감자에 유리한 점으로 mo-

tor용 영구 자석 이용에 적합한 것으로 알려져 있다.

Sr-ferrite의 자기적 성질 중 잔류자속밀도(B<sub>r</sub>)는 밀도, 화학 조성, 그리고 보자력(H<sub>c</sub>)은 grain의 크기와 배열과 밀접한 관련이 있다.<sup>2)</sup> Sr-ferrite의 자기적 성질의 향상을 위한 높은 밀도와 잘 배열된 1 μm이하의 grain크기의 미세구조를 갖는 소결체를 얻기 위한 연구가 많이 행하여져 왔다. Sr-ferrite의 미세구조를 향상시키기 위하여 SrO가 과량으로 들어가는 조성에 의한 밀도의 증진과

SiO<sub>2</sub> 등의 첨가물에 의한 입자 성장의 억제 및 액상에 의한 밀도의 증가 방법들이 제시되고 있다.<sup>3)</sup> 한편으로 수열합성법<sup>4)</sup> 등에 의한 화학적 방법에 의한 균질한 Sr-ferrite 분말의 제조에 의한 자기적 특성의 향상과 박막 형태<sup>5)</sup>의 자석의 제조에 대한 연구도 행하여지고 있다.

일반적으로 hexagonal ferrite의 분자식은 MO · 6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(여기서 M은 Sr 또는 Ba)로 MO:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 mol비가 6인 경우가 이상적인 경우이다. MO:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 mol비가 6이상인 경우는 ferrite상 이외에 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 존재할 것으로 예측되나, 실제로는 MO:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 mol비가 6이하인 경우에도 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상 이외의 이차상이 존재한다. 그 이유는 M의 종류와 하소 온도에 관계가 있다. 그리고 이러한 이차상의 존재는 ferrite의 소결과 자기적 성질에 큰 영향을 미치므로 이에 대한 연구를 수행하는 것이 필요한 것으로 생각된다.

Sr-ferrite를 포함하는 영구 자석 관련 연구는 자기적 특성의 향상을 위한 기술적인 측면에 치우친 경향이 큰 것으로 사료된다. 이러한 현상은 특허 관련 문헌이 전체 문헌에서 상당한 비중을 차지하고 있는 것에서 알 수 있다. 한편 출발 물질의 입도 분포, SrO:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비율, 하소 온도, 분쇄, 그리고 첨가물 등 제조 공정 변수들은 Sr-ferrite 소결체의 미세구조에 큰 영향을 주고 있는 것으로 알려져 있으나, 그 원인들에 대하여서는 구체적으로 정리된 문헌이 없는 실정으로 이에 대한 체계적인 연구의 필요성이 있다.

본 연구에서는 SrO · nFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기본 조성에서 n값을 5.6에서 6.2사이로 변화시키면서 하소 온도에 따른 Sr-ferrite의 분말을 제조, 소결하여 이차상들이 자기적 특성에 영향을 주는지 여부를 관찰하고자 한다. 한편 Sr 대신 Ba를 일부 치환한 Sr<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>O · nFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 조성의 경우를 SrO · nFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기본 조성과 비교하여 Ba의 첨가에 따른 이차상들의 변화를 살피고, 이차상들이 자기적 특성에 어떠한 영향을 주는지에 대하여 연구하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 조성은 SrO · nFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(n=5.6~6.2), Sr<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>O · nFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(n=5.6~6.2)의 두 종류이다. 실험에 사용한 시약은 순도 99+% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 98% SrCO<sub>3</sub>, 그리고 99% BaCl<sub>2</sub>의 미국 Aldrich 시약이었다. 시약을 조성비에 따라 칭량한 후 원료:steel ball:물을 부피비로 1:6:1.5로 하여 1시간 동안 습식 혼합을 하였다. 습식 혼합 후 120°C에서 24시간 동안 건조한 다음 유발을 이용하여 덩어리를 썬 다음 100 mesh체를 통과한 분말을 하소에 이용하였다. 하소는 1000°C, 1050°C, 그리고 1100°C의 세 가지 온도에서 1시간 동안 행한 후 노냉하였다. 하소 중

요약회지

생길 것으로 예상되는 응집의 제거와 성형시 성형성 부여를 위하여 PVA 1 wt%를 첨가하여 24시간 습식 분쇄를 행한 후 성형을 하였다. 17 g 정도의 분말을 직경 15 mm 정도의 금형을 이용하여 1 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 일축 성형하여 두께 12 mm 정도의 실린더형 성형체를 제조하였다. 소결은 1250°C에서 1시간의 짧은 시간 행하여 가능한 grain의 성장을 억제하였다.

하소 분말의 ferrite화 및 미반응 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 이차상들의 존재 여부를 관찰하기 위하여 Rikaku사의 X-선 회절 장치를 이용하여 35 kV, CuKα, Ni filter, 0.01°간격, 각 간격 유지 시간 10초, 그리고 25~45°의 주사 범위(2θ)에서 회절 분석을 하였다. SEM을 이용하여 하소 분말 형상 및 소결체의 미세구조를 관찰하였다. 소결체의 미세구조 관찰은 화학적 부식에 어려움이 있어 1150°C에서 30분 동안 열 부식하여 JEOL사의 JSM-6000 model 주사 전자현미경으로 하였다.

자기적 특성은 Electronics사의 5500H Hysteresis Graph를 이용하여 최대인가 자장 15000 Oe하에서 잔류자속밀도(B<sub>r</sub>), 보자력(H<sub>c</sub>), 최대자기에너지적(BH<sub>max</sub>)을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

1000°C에서 하소한 SrO · nFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 조성 및 Sr<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>

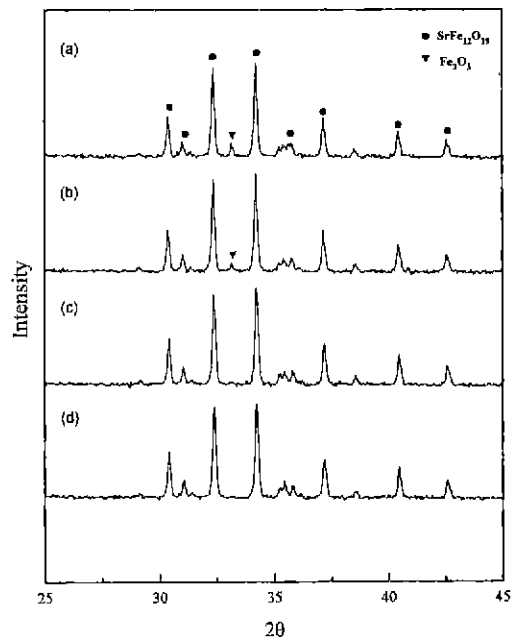


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of SrO · nFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcined at 1000°C as a function of molar ratio of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (a) 6.2 (b) 6.0 (c) 5.8 (d) 5.6

O · nFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>조성에서 n값의 변화에 따른 X-선회절 결과를 Fig. 1과 2에 나타내었다. 일반적으로 ferrite화 반응은 대부분 완료되었으나, 거의 모든 조성에서 미반응 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 존재하였다. Ba가 첨가된 경우 미반응 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상은 모든 n값에서 존재하였으나, SrO · nFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>조성의 경우 n이 6.0이상에서 미반응 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 존재하였다. 여기서 1000°C에서 하소시 MO:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 mol비가 6이하일 때 SrO · nFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>조성에서는 ferrite화 반응이 완료되었으나, Ba를 첨가 하였을때는 ferrite화 반응이 완료되지 못하였다. Ba첨가는 ferrite화를 완료하기 위하여 하소 온도를 높여야 된다는 것을 보여주고 있다. 이와 같이 MO:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 mol비와 M의 종류에 따른 ferrite화 반응을 이해하기 위해서는 혼합물들이 가열시 일어나는 반응의 이해가 필요하다.

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SrCO<sub>3</sub>의 혼합체를 가열하면 600°C부근에서

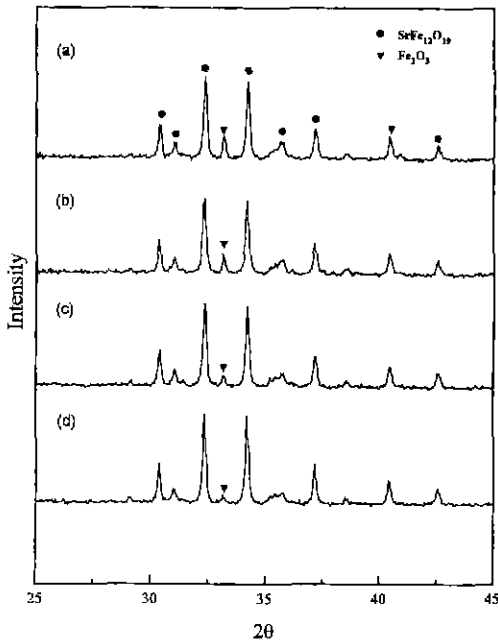


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Sr<sub>0.9</sub>O · nFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcined at 1000°C as a function of molar ratio of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (a) 6.2 (b) 6.0 (c) 5.8 (d) 5.6

SrCO<sub>3</sub>가 분해하여 SrO가 형성되고 CO<sub>2</sub>가 방출되면서 SrFeO<sub>3-x</sub>상이 형성되고 900°C부근에서 ferrite합성 반응이 시작하여 1050°C부근에서 반응이 완료된다고 알려져 있다.<sup>6,8)</sup> 한편 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 BaCO<sub>3</sub>의 혼합체의 반응은 n값이 6.0전후에 따라 다른 변화가 일어난다. BaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상태도<sup>7)</sup>에 따르면 BaO:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 mol비가 6이상인 경우 Ba-ferrite와 미반응 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 존재하며, BaO:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 mol비가 6이하인 경우 Ba-ferrite와 BaO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 존재하고 있다. BaO가 첨가되는 경우 ferrite화 반응시 BaO의 비율이 높은 부분에서 BaO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 생성되면서 전체적으로 BaO:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 mol비가 6.0이상으로 유지되어 미반응 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 존재하여 하소온도가 증가함에 따라 BaO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상과 미반응 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 반응하여 ferrite화가 점차 진행이 되는 것으로 생각된다.

이와 같이 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SrCO<sub>3</sub>의 혼합체를 1000°C에서 하소하는 경우 ferrite상, SrFeO<sub>3-x</sub>상, 그리고 미반응 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 존재할 것으로 예상되며, BaO를 첨가하는 경우 이들 상 이외에 BaO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 존재할 것으로 생각된다. SrFeO<sub>3-x</sub>상 및 BaO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 X-선 회절 분석에서 나타나지 않는 이유는 이들 상의 X-선 회절 분석상의 peak의 위치가 ferrite상의 위치와 동일 하기 때문<sup>8)</sup>으로 생각되나 실제 이들 상의 양이 적어 peak이 나타나지 않을 가능성도 있다.

하소 온도를 증가시켜 SrFeO<sub>3-x</sub>상, BaO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상, 그리고 미반응 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상의 이차상들의 존재에 변화가 있는지를 관찰하기 위하여 SrO · nFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>조성과 Sr<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>O · nFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(n=5.6~6.2) 조성 분말을 1050°C와 1100°C에서 하소하여 X-선회절 분석한 결과 SrO · nFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>조성의 경우는 1000°C에서 하소한 것과 동일하게 n=6.0이상에서 미반응 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 발견되었다. 한편 Ba를 첨가한 경우 n=5.6에서는 미반응 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 관찰되지 않은 반면 n=5.8이상에서는 미반응 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 관찰되었다. BaO가 첨가된 경우 하소온도 증가는 미반응 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상을 제거할 수 있으나 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mole(n)비를 최소한 5.6이하로 유지하여야 미반응 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 없어질 것으로 생각된다.참고로 Table 1에 하소 온도와 n값의 변화에 따른 미반응

Table 1. The Presence of Unreacted Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Phase in SrO · nFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Sr<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>O · nFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System with Variation of Calcination Temperature and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mole Ratio.

mole ratio Temp.	SrO · nFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				Sr <sub>0.9</sub> Ba <sub>0.1</sub> O · nFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	n=5.6	n=5.8	n=6.0	n=6.2	n=5.6	n=5.8	n=6.0	n=6.2
1000°C	x	x	o	o	o	o	o	o
1050°C	x	x	o	o	x	o	o	o
1100°C	x	x	o	o	x	o	o	o

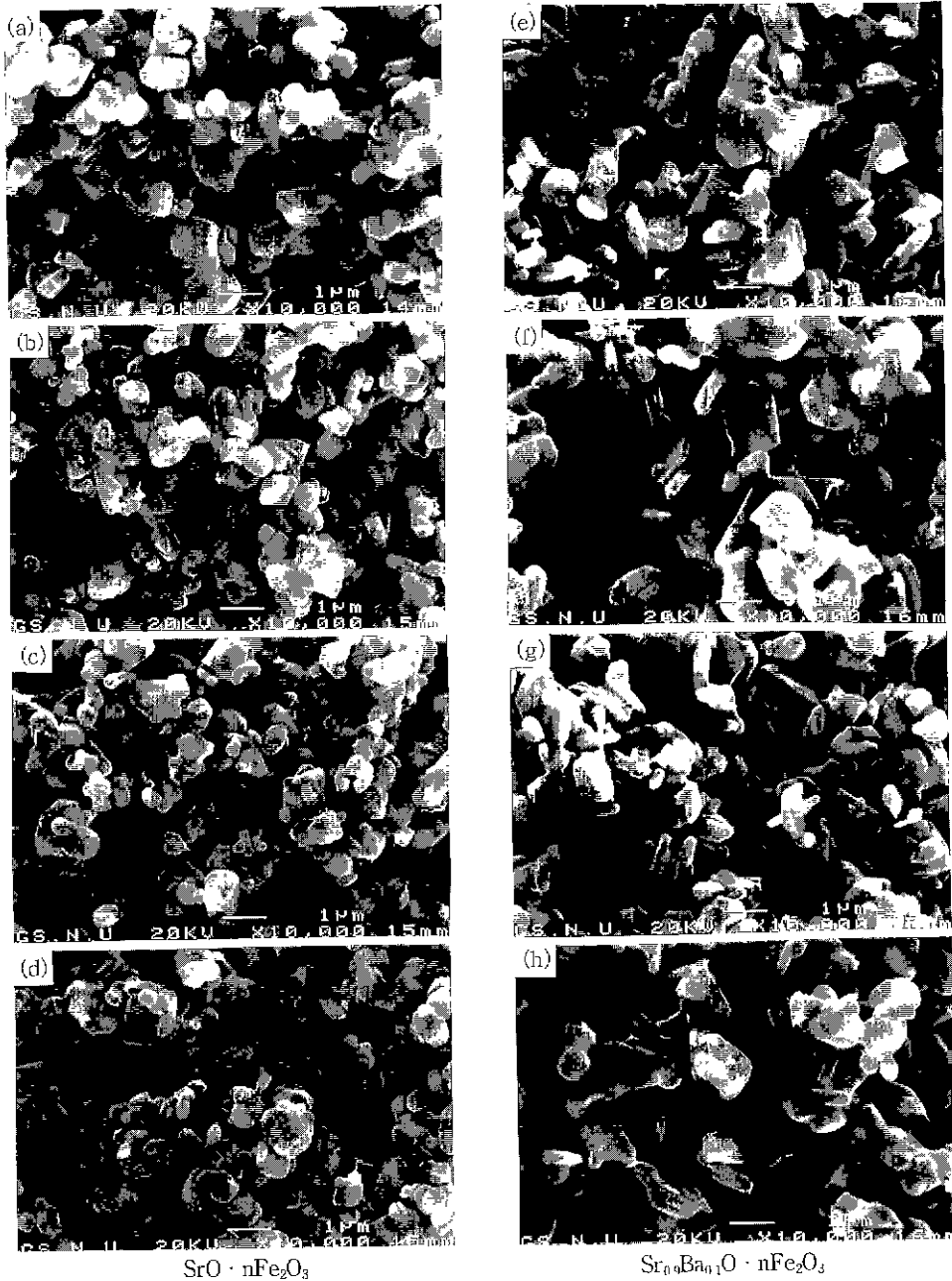


Fig. 3. SEM photographs of  $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{O} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$  powder calcined at  $1100^\circ\text{C}$  as a function of molar ratio of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . (a)(e) 5.6 (b)(f) 5.8 (c)(g) 6.0 (d)(h) 6.2

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ 상의 존재 유무를 Ba를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우에 대하여 X-선 회절 결과로부터 정리하였다.

Fig. 3은  $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$  조성 및  $\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{O} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$  조성에서  $n$ 값의 변화에 따른  $1100^\circ\text{C}$ 에서 하소한 분말들의 전자현미경 사진이다. 조성  $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$  조성의 입자들

은 어느 정도 구형에 가까운 판상 형태이며  $n$ 값에 큰 변화가 없이  $0.5 \mu\text{m}$  정도의 크기를 갖고 있다. BaO의 첨가는 입자의 형상이 육각판상으로 변화시켰으며, 입자의 크기도  $1 \mu\text{m}$  정도로 증가하는 것을 관찰 할 수 있었으나  $n$ 값의 변화에 따른 크기 및 형태의 변화는 없었다. 24시

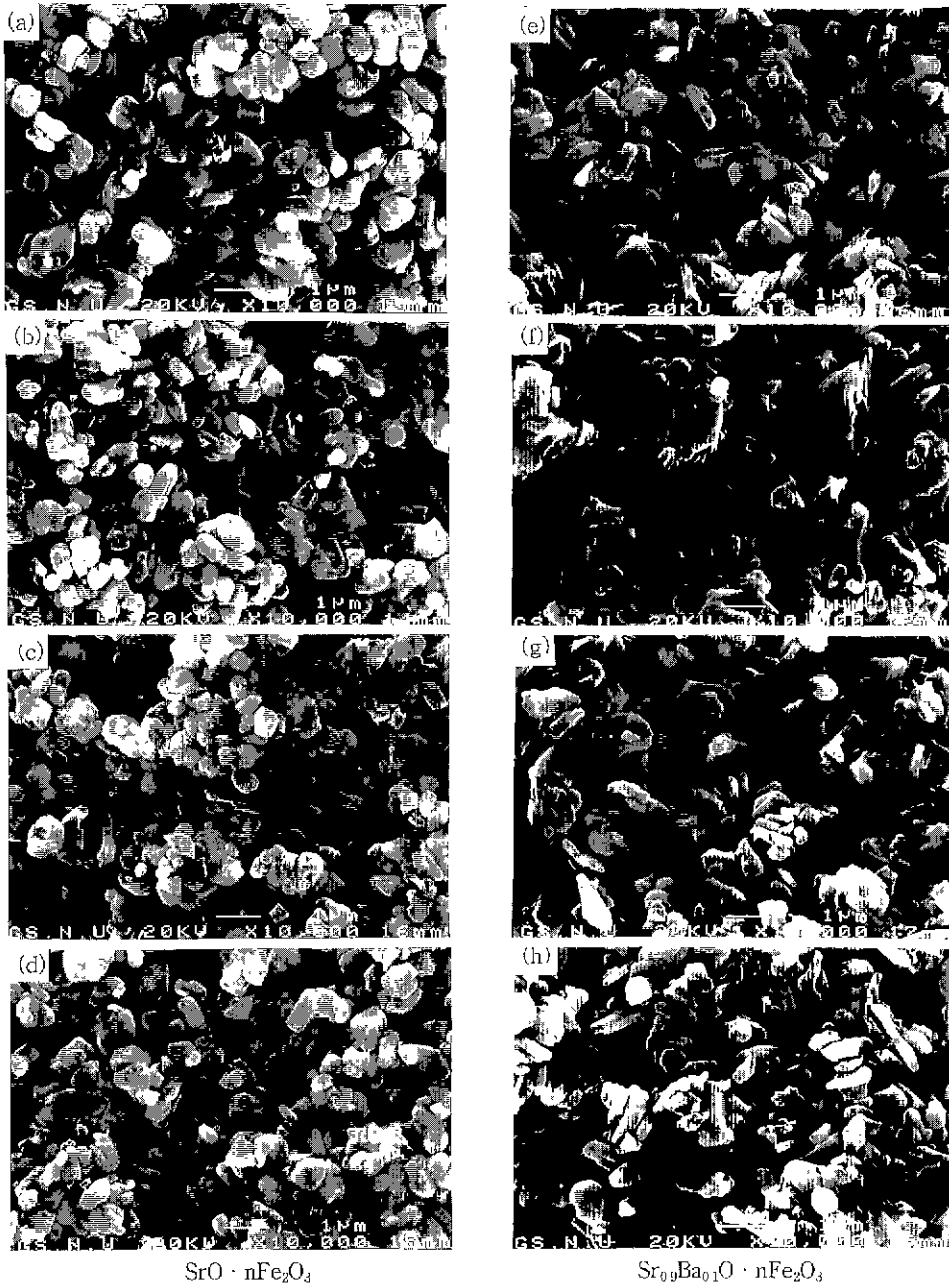


Fig. 4. SEM photographs of SrO · nFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Sr<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>O · nFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wet ball milled and calcined at 1100°C as a function of molar ratio of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (a)(e) 5.6 (b)(f) 5.8 (c)(g) 6.0 (d)(h) 6.2

간 습식 분쇄를 한 입자들의 전자현미경 사진인 Fig. 4에서 보듯이 Ba가 첨가된 조성 입자는 육각판상의 형태가 현저하여지며, 크기는 약 반정도로 줄어들었다. 반면 SrO · nFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 조성 입자의 경우 습식분쇄는 입자 형태와 크기에 는 큰 변화를 주지 못하였다. 앞에서 언급

된 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrFeO<sub>3</sub>, 그리고 BaO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 이차상들은 분말의 전자현미경 사진에서 정확하게 구별이 불가능 하였다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상은 형상이 구형이며, SrFeO<sub>3</sub>와 BaO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상 역시 ferrite화 과정에서 생성되는 상으로 구형으로 알려지고 있다.<sup>9)</sup> 분말의 전자현미경 사진에서 구형

의 입자들이 일부 존재하나 이들이 정확하게  $Fe_2O_3$ 상,  $SrFeO_{4-x}$ 상,  $BaO \cdot Fe_2O_3$ 상인지는 현재로는 확인할 수 없다. 본 실험의 ferrite조성에서 3종류의 이차상들이 존재할 가능성이 있으나 X-선회절 분석과 분말의 전자현미경 사진의 입자 형상에서  $Fe_2O_3$ 상 이외의 이차상의 존재는 확인할 수 없었으며,  $Fe_2O_3$ 상 이외의 이차상은 이후의 소결 밀도와 자기적 성질에 직접적인 영향이 없는 것으로 판단되어, ferrite의 특성에 미치는  $Fe_2O_3$ 이차상 효과만 거론하기로 한다.

Fig. 5는 1250°C에서 소결한 두가지 조성 ferrite의 소결 밀도의 변화를 보여주고 있다. 일반적으로  $SrO \cdot nFe_2O_3$ 조성의 시편들이 Ba를 첨가한 시편들보다 소결 밀도가 높으며, 4.7 g/cm<sup>3</sup>이상의 높은 밀도를 갖는 시편들과 3.6 g/cm<sup>3</sup>정도의 낮은 밀도를 갖는 시편들의 두가지로 크게 구별된다. Table 1의 미반응  $Fe_2O_3$ 상의 존재 유무 조건과 Fig. 5의 밀도를 비교할 때 ferrite분말에 존재하는 미반응  $Fe_2O_3$ 상과 밀도는 직접적인 관계를 갖고 있는 것을 알 수 있다. 미반응  $Fe_2O_3$ 상이 없는 경우는 높은 밀도를 얻을 수 있었으며, 미반응  $Fe_2O_3$ 상은 소결시 치밀화를 방해한 것으로 생각된다. Fig. 6은 1100°C에서 하소한 분말을 사용하여 소결한 두가지 조성을  $Fe_2O_3$  mole(n)비의 변화에 따른 소결 시편의 조직 사진을 보여 주고 있다.  $SrO \cdot nFe_2O_3$ 조성의 시편들의 밀도가 Ba가 첨가된 시편들의 밀도 보다 다소 높은 것은 하소한 입자들의 형상과 관련이 있는 것으로 생각된다. 즉 Ba가 첨가된 시편의 경우 하소한 분말의 입자들

이 육각판상 형상이 더 발달하여 이 육각판상의 입자가 소결시에 치밀화를 다소 어렵게 만든 것으로 보인다. 그러나 조직사진에서 Ba가 첨가된 경우 grain의 배향성이 첨가되지 않은 경우 보다 다소 잘되어 있는 것으로 판단되나 Ba가 첨가되지 않은 경우 보다 현저한 차이는 관찰되지 않았다.

Fig. 7, 8, 9는 두종류 조성의 ferrite소결체에서 n값과 하소온도의 변화에 따른 자기적 특성인 잔류자속밀도( $B_r$ ), 보자력( $H_c$ ), 그리고 최대자기에너지적( $BH_{max}$ )의 변화를 보여 주고 있다.  $B_r$ 값은 소결밀도와 직접적인 관계가 있으며, grain의 배향성에 다소 영향을 받은 것으로 생각된다. 소결밀도가 높은 시편은  $B_r$ 값이 높은 것을 알 수 있으며, Ba가 첨가된 경우 밀도는  $SrO \cdot nFe_2O_3$ 조성의 시편 보다 다소 낮으나  $B_r$ 값은 다소 높은 이유는 소결시편의 grain의 배향성이 다소 발달한 것으로 판단된다.  $B_r$ 값은 일차적으로 소결밀도와 밀접한 관계가 있으므로, 높은  $B_r$ 값을 갖는 ferrite를 얻기 위해서는 소결 밀도가 높아야 된다. 높은 밀도의 시편을 얻기 위한 미반응  $Fe_2O_3$ 상의 억제는 적절한 하소 온도,  $Fe_2O_3$  mole (n) 비, 그리고 Ba의 첨가시  $Fe_2O_3$  mole(n) 비의 조절에 의해서 가능하다. 일반적으로 Ba의 첨가를 하는 경우 높은 하소 온도와 MO의 비율이 크게하는 것이  $Fe_2O_3$ 상의 억제하여  $B_r$ 값을 높일 수 있는 방법이다. 한편 전체적으로 하소 온도의 증가 및 Ba의 첨가시  $B_r$ 값이 다소 증가하고 있는 경향은 분말의 hexagonal ferrite형태를 발달시켜 미세구조 사진 상으로는 뚜렷하지 않지만 미세구조에서 grain의 배향성과 관련이 있는 것으로 생각된다. 보자력( $H_c$ )값은 대체적으로 잔류자속밀도( $B_r$ )값과 반대적 현상을 보이고 있다. 즉 밀도가 낮으면  $H_c$ 값이 커지는 현상을 보이고 있다. 그러나  $H_c$ 값은 밀도와는 직접적인 관계가 없으며, grain의 크기에 직접적인 관련이 있으며 grain의 배향에 다소 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 높은 보자력 값은 1 μm이하의 크기를 갖는 grain들이 배열된 미세구조를 갖는 ferrite에서 얻을 수 있다.<sup>2)</sup> 밀도가 높게 소결된 시편들은 grain의 크기가 대체적으로 밀도가 낮은 시편들은 보다 다소 grain의 크기가 작아 보자력이 상대적으로 높은 것으로 생각된다. 최대자기에너지적( $BH_{max}$ )값도  $B_r$ 값과 같이 밀도와 직접적인 관련이 있음을 보여주고 있다. 즉 높은  $BH_{max}$ 값을 갖는 ferrite를 얻기 위해서는 밀도가 높아야 하며, 이를 위해서 미반응  $Fe_2O_3$ 상이 없는 하소 분말이 필요하다

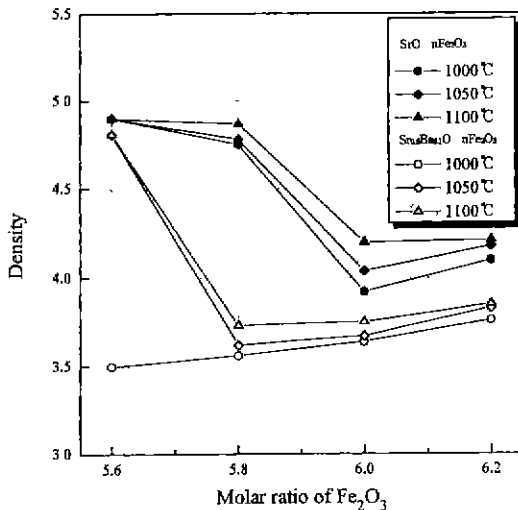


Fig. 5. Effect of molar ratio of  $Fe_2O_3$  on the density of  $SrO \cdot nFe_2O_3$  and  $Sr_{0.9}Ba_{0.1}O \cdot nFe_2O_3$  calcined at various temperatures and sintered at 1250°C for 1hr.

4. 결 론

$SrO \cdot nFe_2O_3$ 기본 조성과 Ba를 일부 첨가한  $Sr_{0.9}Ba_{0.1}$

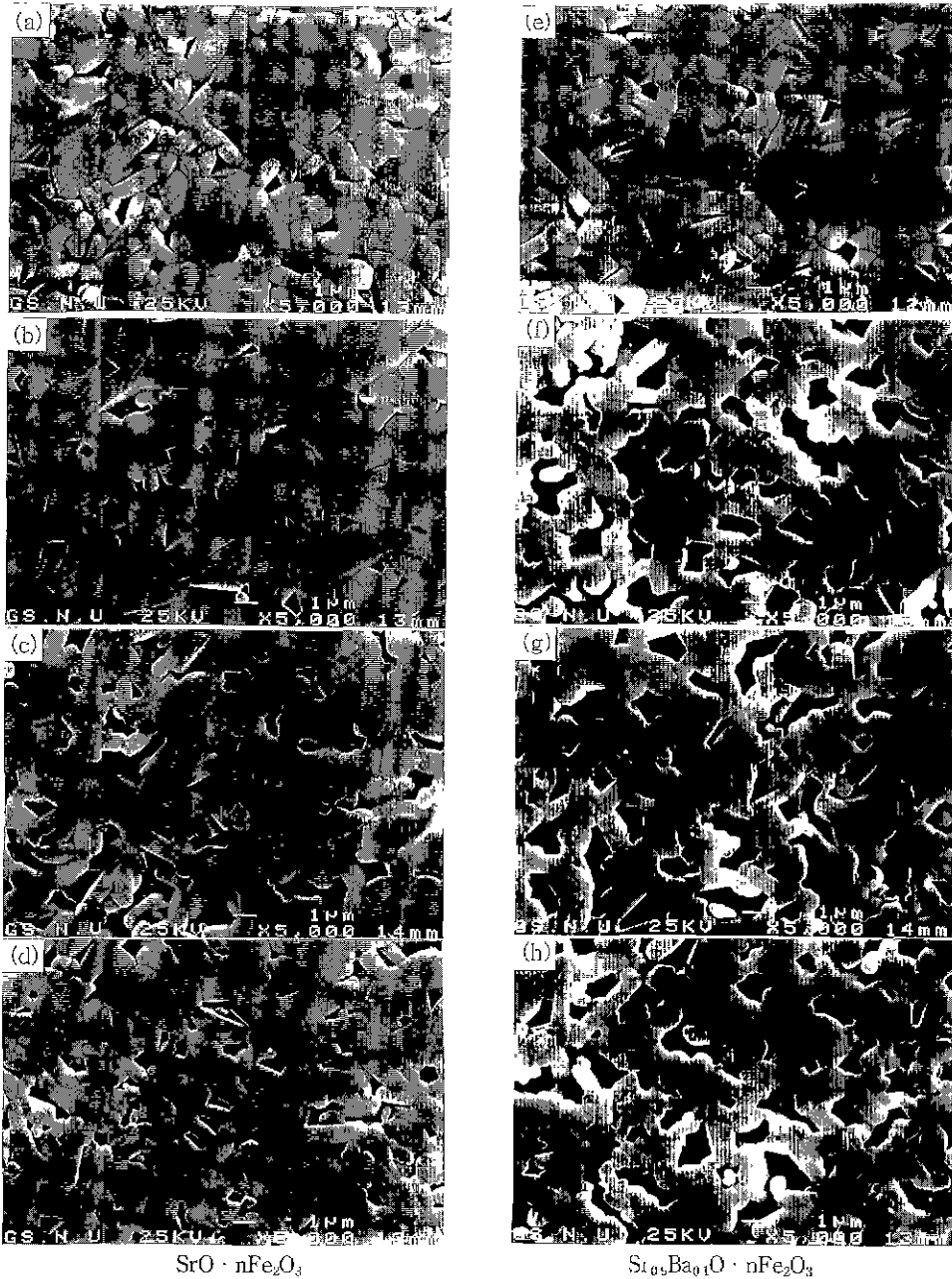


Fig. 6. SEM photographs of SrO·nFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Sr<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.1</sub>O·nFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> specimen calcined at 1100°C and sintered at 1250°C as a function of molar ratio of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (a)(e) 5.6 (b)(f) 5.8 (c)(g) 6.0 (d)(h) 6.2

O·nFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 조성 ferrite에서 n값과 하소 온도의 변화에 따른 이차상의 존재, 분말의 형상, 미세구조, 그리고 자기적 성질의 변화를 관찰한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. Ferrite상은 1000°C 이상의 하소 온도에서 형성이 되며, ferrite상 이외에 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrFeO<sub>3-x</sub>, 그리고 BaO

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 이차상의 존재가능성이 있었다. BaO의 첨가는 입자의 형상과 크기, 이차상의 양과 소결 특성에 영향을 주었다.

2. 이차상, 특히 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>은 소결 특성과 잔류자화(B<sub>r</sub>)에 큰 영향을 주었다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상은 소결밀도와 B<sub>r</sub>값을 크게

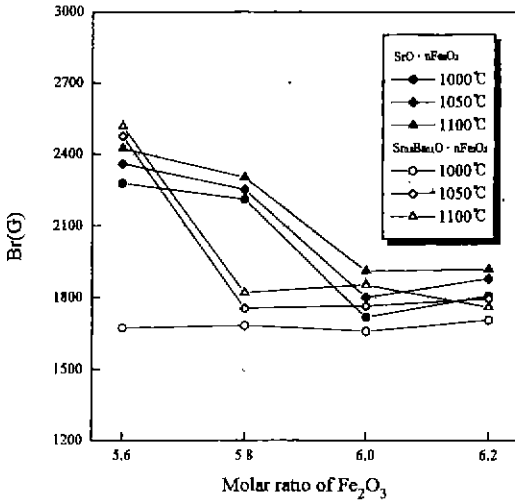


Fig. 7. Effect of molar ratio of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the remanence magnetic flux density(B') of SrO · nFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Sr<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>O · nFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcined at various temperatures and sintered at 1250°C for 1hr.

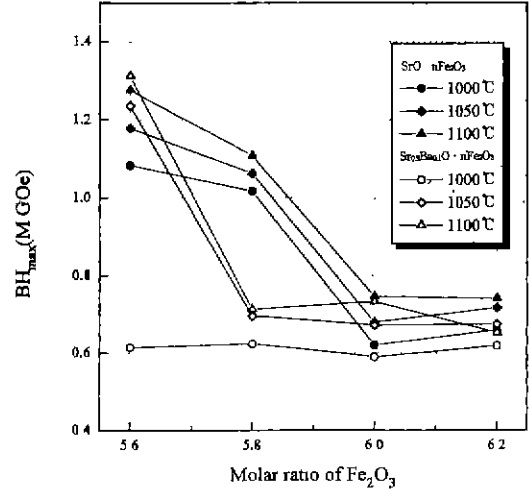


Fig. 9. Effect of molar ratio of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the maximum energy product(BH<sub>max</sub>) of SrO · nFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Sr<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>O · nFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcined at various temperatures and sintered at 1250°C for 1hr.

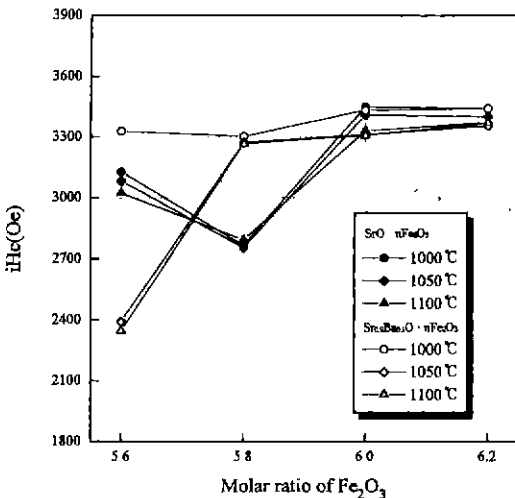


Fig. 8. Effect of molar ratio of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the intrinsic coercivity(H<sub>c</sub>) of SrO · nFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Sr<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>O · nFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcined at various temperatures and sintered at 1250°C for 1hr.

저하시켰다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상을 없애기 위해서는 충분히 높은 하소 온도가 필요하며 BaO를 첨가할때는 MO의 양을 증가시켜야 한다.

3. 입자 모양과 크기는 하소온도와 BaO의 양에 큰 영향을 받았다. 하소온도의 증가와 BaO의 첨가는 육각관상의 모양 입자의 형상을 촉진시킨 것으로 생각된다.

REFERENCES

1. F. G. Brockman, "Magnetic ceramic-a Review and status Report," *J. Am. Cer. Bull.*, **47**(2) 186~(1968).
2. S. Besenica and M. Drogenik, "High Coercivity Sr hexaferrites," *J. Magnetism and Magnetic Materials*, **101**, 307~(1991).
3. Franciscus Kools. "Effect of silica during sintering of M-type ferrite." *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, **55**(6) 301~(1978).
4. 이종현, 이혁희, 원창환, "수열합성법에 의해 제조된 Sr-ferrite분말의 자기적 특성," *대한금속학회지*, **33**(1) 21~(1995).
5. E. Lacroix, P. Gerard, G. Marest, M. Dupuy. "Substrate effects on the crystalline orientation of barium hexaferrite films," *J. Appl. Phys.*, **69**(8) 4770~(1991).
6. 정원용, "B, 4100G, H<sub>c</sub> 4100Oe이상의 고품성 Sr자석 기술개발에 관한 연구," 상공부 공업기반 개발사업 기술 1차년도 보고서, p. 25, 상공자원부 (1993).
7. Robert S. Roth, Jennifer R Dennis and Howard F. Mcmurdie, "Phase Diagrams for Ceramics." Vol. 1, Fig. 208, edited and published by The American Ceramic Society
8. F. Habery and A. Kocked "The Formation of Strontium Hexaferrite SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> from Pure Iron Oxide and Strontium Carbonate," *IEEE Transactions on Magnetism*, Mag-**12**(6), 983~ November (1976).
9. J. S. Reed and R. M Fulrath, "Characterization and Sintering Behavior of Ba and Sr Ferrite," *J. Am. Cer. Soc.*, **56**(4), 207~ (1973)