

자기테이프용 Metal Powder의 초음파 분산에 의한 자기적 특성 향상에 관한 연구

김창곤 · 최현승 · 장학진 · 윤석영 · 김태옥[†]
부산대학교 공과대학 무기재료공학과

Study on Magnetic Property Enhancement of Metal Powders for Magnetic Tape by Using Ultrasonic Dispersion

Chang-Gon Kim, Hyun-Seung Choi, Hak-Jin Jang, Seog-Young Yoon, Tae-Ok Kim[†]
Department of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University 30
Changjeon-dong, Keumjeong-gu, Pusan 609-735

(2001년 9월 19일 받음, 2001년 11월 3일 최종수정본 받음)

Abstract It was investigated the effect of ultrasonic treatment on magnetic property of ultra fine magnetic Fe powders (α -Fe) for magnetic tape. The properties were characterized with vibrating sample magnetometer (VSM), particle size analyzer (PSA) and scanning electron microscope (SEM). At 4hours ultrasonic treatment of 70 kHz, magnetic properties such as squareness ratio (S.Q. : 0.8868), orientation ratio (O.R. : 2.45) and switching field distribution (S.F.D. : 0.394) before taping were relatively enhanced. Cumulative particle size distribution of less than 5 μ m fine powder was above 90% below 1hour leaving time after ultrasonic treatment and it was supposed that ultrasonic treatment prevent aggregation. The magnetic values of S.Q. and S.F.D. of tape manufactured at 70 kHz and 4hour ultrasonic treatment were improved from 0.7747, 0.3818 to 0.8037, 0.3706, respectively. Electro-magnetic property used as in-output signal characteristic was improved, which showed that ultrasonic treatment developed the magnetic properties.

Key words: ultrasonic dispersion, squareness ratio (S.Q.), orientation ratio (O.R.), switching field distribution (S.F.D.), electro-magnetic property

1. 서 론

자기기록매체의 시작은 1898년 Denmark의 Valdemor poulsen이 동선을 이용한 녹음기를 발표한 이래 지금까지 발전되어왔다.^{1~3)} γ -Fe₂O₃, Co- γ -Fe₂O₃, CrO₂ 등의 자성 재료를 이용한 오디오, 비디오, 컴퓨터 테이프의 실용화에 이어 1980년대부터 α -Fe 분말을 이용한 8mm 테이프를 개발에 성공을 함으로써 기록매체의 또 하나의 혁신의 장이 열렸다.^{4~7)} 현재까지 도포형 기록매체중 최고의 기록밀도를 자랑하는 α -Fe 분말은 그 우수성으로 인해 지금까지 많이 사용되어오고 있다.^{8~13)}

현재의 기록매체는 자기기록매체와 광기록매체 그리고 광자기 기록매체 등으로 크게 구분된다. 이중 광기록매체는 random access, 신뢰성, 넓은 적용성으로 인하여 중요한 기록매체로서의 역할을 담당하고 있으나 고화질의 대용량 화에는 실용화 및 상용화에 시간을 필요로 하고 있다. 그리고 광자기 기록 매체는 광기록매체와 자기기록매체의 단점을 보완함으로써 차세대 기록매체로서 기대되지만 이 또한 아직까지 상용화엔 상당한 시간이 필요할 것으로 예상된다. 그러므로 현재까지는 자기기록매체가 널리 이용되고 있는

실정이다. 한편, 자기기록매체도 기록 밀도의 비약적인 증대와 신뢰성의 확보로 그 역할이 오히려 증대되고 있다. 즉 HDTV용 테이프 또는 digital VCR용 테이프로서 초미립자 성분말 (α -Fe)를 사용한 테이프가 적용 가능하게 됨으로서, 자기 기록 매체의 지속적인 적용이 전망되고 있다.^{14,15)}

본 연구에서는 초음파 분산을 통한 자기 테이프용 초미립자성 철 분말의 자기적 특성 향상에 대한 효과를 각각 28 kHz, 40 kHz, 70 kHz 의 3가지 초음파 장비를 사용하여 실험하였고, 이에 대하여 자기적 특성, 입도 분포 및 표면 형상등을 분석하였다. 또한, 초음파 처리된 도료로 제조된 테이프의 자기적 특성과 전자변환특성에 대해서도 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 대한 전반적인 공정은 Fig. 1과 같다. 초음파 분산장치로는 여러형태중 분산 공정중 재분산이 용이한 배관형 분산기를 이용하였으며, 주파수대에 의한 효과 효과를 알아보기 위해 28 kHz, 40 kHz, 70 kHz의 3가지 주파수대에서 분산실험을 행하였다. 본 실험에 사용된 전형적인 자성 도료의 조성은 Table 1과 같다. 상기의 화합물을 1200 rpm

[†] Corresponding author : kimto@hyowon.pusan.ac.kr

Table 1. The chemical composition for paint.

Materials	Quantity(%)
Metal Powder (length × thickness : 0.15 × 0.015 μm, Hc 1600Oe)	23
Vinyl chloride resins	2.4
Polyurethane resins	2.4
Abradant (Al ₂ O ₃ , size 0.2~0.5 μm)	1.8
Carbon black (size 20 μm)	0.4
Lubricant	0.7
MEK/Toluene/Cyclohexanon	23/23/23

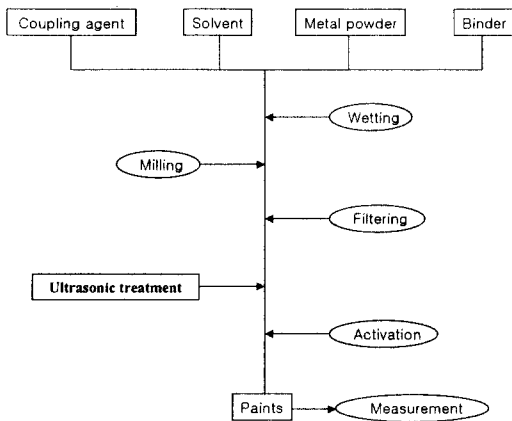


Fig. 1. Flowchart for all experiment.

의 고속으로 회전하는 교반기에서 10시간 교반하여 wetting 시킨 후, wetting이 이루어진 액을 수직형 sandmill (Asada, Japan)을 이용하여 1.0~1.6 mm 정도의 zirconia bead와 함께 800 rpm으로 분산시킨 후 Nippon Roki사의 HT-40과 HT-20 series를 이용하여 4시간 여과시켜 자성도료를 얻을 수 있었다.

이와같이 얻어진 자성도료를 sandmill 사용시 최적의 분산 시간을 알아보기 위해 자체 제작한 smear기로 도포하여, 분산시간 및 방치시간에 따른 S.Q.와 O.R.의 자기적 특성을 VSM (DMS, USA)으로 측정하였다. 최적의 분산시간에서 얻은 도료를 표준시료로하여 28 kHz, 40 kHz, 70 kHz의 각 주파수에서 초음파 분산 처리를 실시한 후, 준비된 sheet에 도포한 후 상기 VSM으로서 S.Q., O.R. 및 S.F.D.의 자기적 특성을 측정하여 초음파 처리 전과 처리 후의 특성을 비교, 분석하였다.

초음파 처리시간에 따라 입자 크기분포와 방치시간에 따른 도료의 상안정성에 대한 입도의 변화를 입도분석기 (Marnern, USA)로 측정하여 초음파 처리 분산에 따른 입도 변화를 확인하였다. 초음파 처리 전과 처리후의 입도분포 변화에 따른 도포된 sheet의 표면을 주사전자현미경 (Hitachi, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 또한, 초음파 처리시간에 따른 도료의 점도변화를 B형 점도계로서 측정하고, 일정 시점에서 도료의 내부 온도를 같이 측정하여 상관관계에 대하여 조사하였다. 최종적으로 초음파 처리 전과

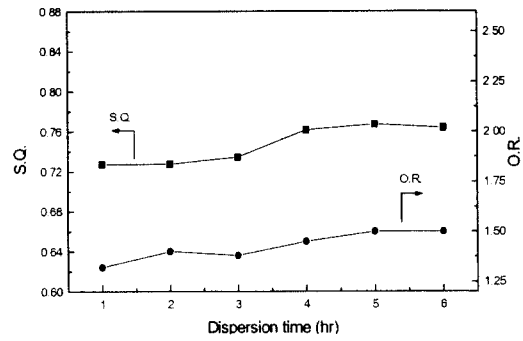


Fig. 2. Squareness ratio (S.Q.) and orientation ratio (O.R.) of paint with dispersion time before ultrasonic treatment.

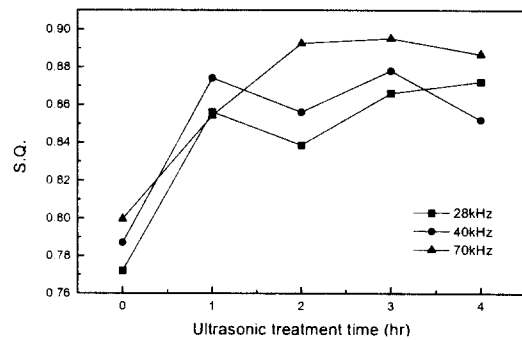


Fig. 3. Squareness ratio (S.Q.) with ultrasonic treatment time at various ultrasonic frequencies.

처리 후의 도료를 base film 위에 일정한 두께로 도포하여 비디오 테이프화하였고, 자기적 특성과 전자변환특성을 조사하여 초음파 처리에 의한 재분산의 효과를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 초음파 처리전 분산시간에 따른 특성변화

초음파처리전 sandmill 사용시 분산시간별 도료의 자기적 성질의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보이는 바와 같이 분산 시간의 증가에 따라 squareness ratio (S.Q.)와 orientation ratio (O.R.)가 각각 0.7273~0.7674, 1.32~1.50으로 증가하는 경향을 보였으며, 분산시간이 4시간 일 때 0.7612, 1.45의 최적의 값을 가졌다. 한편, 분산시간이 4시간 이상에서는 값의 변화가 거의 없었다. 이는 sandmill에서 도료 분산시 4시간이상에서는 분산에 대한 효과를 얻을 수 없는 것으로 여겨진다. 분산 후 방치시간에 따른 자기적 특성은 시간에 따라 미세한 감소가 나타났지만 큰 변화를 보여주지 않았으며, 이는 sandmill 사용시 분산시간이 4시간일 때 최적의 안정적인 도료를 얻을 수 있는 것으로 판단되어진다.

3.2 초음파 분산 처리에 따른 특성 변화

초음파분산효과를 알아보기 위해 sandmill로 4시간 분산시킨 도료를 사용하여, 각각 28 kHz, 40 kHz, 70 kHz 주파수대에서 초음파 처리 시간에 따른 자기특성의 변화를 관찰하였다. Fig. 3은 초음파인가에 따른 도료의 S.Q.변화를 나타내고 있다. 초음파 처리 시간이 증가함에 따라 값이 증

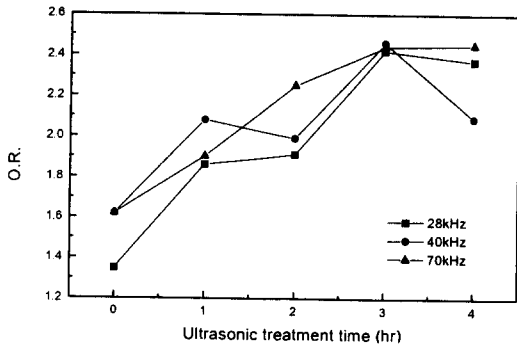


Fig. 4. Orientation ratio (O.R.) with ultrasonic treatment time at various ultrasonic frequencies.

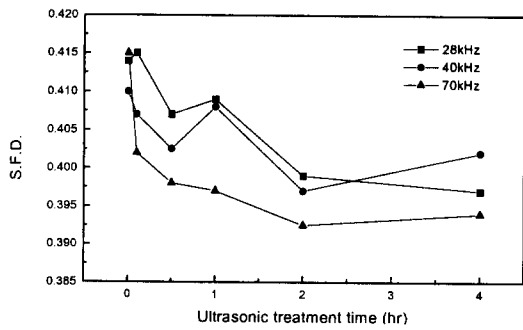


Fig. 5. Switching field distribution (S.F.D.) with treatment time at various ultrasonic frequencies.

가하였으며 4시간일 때 각 주파수에서 비교적 최대의 값을 가졌다. 그리고, 높은 주파수대인 70 kHz의 경우 4시간 초음파 처리시 S.Q.가 0.8868로 가장 뛰어난 특성을 보였다. 초음파 처리에 따른 O.R.의 변화도 S.Q.와 비슷한 경향을 나타내었으며, 주파수가 70 kHz이고, 4시간 초음파 처리된 도료가 높은 값인 2.45를 가짐을 Fig. 4에서 보여주고 있다.

Fig. 5에서는 도료의 S.F.D.가 초음파 처리 시간에 따라 감소함을 나타내고 있다. 일반적으로 기록재료로 사용되기 위해서는 S.F.D.가 낮은 값이 바람직하며, 이는 기록매체내 좁고 안정한 자장 천이 영역에 도움이 되기 때문이다. 여기에서도 3가지 주파수중 가장 높은 주파수대인 70 kHz에서 4시간 초음파 처리시 가장 낮은 값인 0.394로 좋은 자기특성을 나타내었다. 이상의 결과를 토대로, 본 실험의 조건에서 초음파 주파수대가 70 kHz이고 분산시간이 4시간일 때 가장 뛰어난 자기특성을 나타냄을 알 수 있었다.

일반적으로 주파수와 입자반경사이의 관계를 유도하는 과정으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

입자가 변형되지 않고 유지되기 위한 힘으로써,

$$F = 2\pi r T \quad (1)$$

초음파진동에 의해 입자가 변형되는 힘으로써,

$$F = ma \quad (2)$$

여기서,

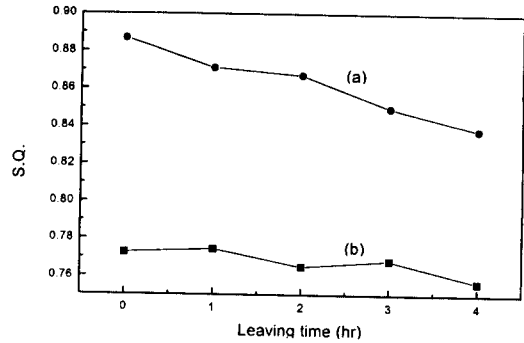


Fig. 6. The variation of squareness ratio (S.Q.) with leaving time; (a) with ultrasonic treatment, (b) without ultrasonic treatment.

$$m = 4/3\pi r^3 \rho \quad (3)$$

$$a = \omega^2 \xi = (2\pi f)^2 \xi \quad (4)$$

이 식으로 입자반경과 주파수사이의 관계를 나타내면,

$$r = \left[\frac{3T}{8\pi^2 f^2 \rho \xi} \right]^{1/3} \quad (5)$$

여기서 T : 입자계면장력

r : 입자 반경 (μm)

ρ : 밀도

ω : 진동각 속도

ξ : 진동자 표면 진폭

f : 주파수

식 (5)로부터 입자반경이 입자계면장력, 밀도, 진동각 속도, 진폭, 주파수의 함수임을 알 수 있다. 본 실험시 입자계면장력, 밀도, 진동각 속도, 진폭이 일정하다는 가정하에 입자반경이 주파수에 반비례하며, 초음파 주파수증가에 따라 입자 크기가 감소함을 알 수 있다. 이는 자성을 띄고 있는 자성 재료의 고유한 성질 때문에 입자간 응집하려는 경향을 줄일 수 있을 것으로 판단되어진다. 따라서, 인가된 3가지 초음파 주파수 중 70 kHz일 때 가장 분산이 잘된 도료를 얻을 수 있었고, 4시간 처리시 분산의 균일도가 향상되는 효과로 인해 안정한 분산이 이루어져 가장 뛰어난 자기적 특성이 나타난 것으로 여겨진다.

일반적으로 주파수를 증대하면 입자간 응집작용이 강하게 나타나기 때문에 분산효과는 주파수를 올리는 것보다 진폭을 크게 하는 것이 효과적이지만 입자반경이 주파수 의존성을 알아보기 위해 일반적으로 많이 상용화되고 있는 3가지 28 kHz, 40 kHz, 70 kHz의 초음파 분산기를 선택하였다. 또한, 동일 매질에서 초음파 인가시간을 길게 함은 분산효과에 비해 진폭을 크게하여 분산효과를 얻는 것이 효율적이며 초음파 처리 시간을 길게 하는 것은 분산을 균일하게 하는 효과가 있다. 그러므로 본 연구에서는 적정의 초음파 처리 시간을 통해 최적의 자성도료를 얻기 위해 4시간까지를 선정하여 실험하였다.

Fig. 6에서 70 kHz로 4시간동안 초음파 처리한 것과 초

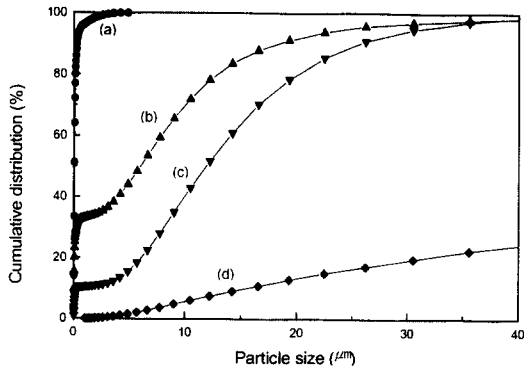


Fig. 7. Particle size cumulation distribution with leaving time after 70kHz ultrasonic treatment ; (a) directly after ultrasonic treatment, (b) 1hr after ultrasonic treatment, (c) 2hr after ultrasonic treatment, and (d) 4hr after ultrasonic treatment.

음파 처리하지 않은 도료의 방치시간에 따른 S.Q.값의 변화를 비교해서 보여주고 있다. 초음파를 처리한 경우 방치시간에 따라 S.Q.값의 감소가 눈에 띄는 반면, 처리하지 않는 경우는 그 변화량이 거의 없었다. 즉, 초음파를 처리한 경우 자성 철 분말의 분산성을 향상시켰으나, 시간이 흐름에 따라 다시 분말들이 응집에 의해 자기적 성질이 감소되는 것으로 여겨진다. 그러나, 초음파 처리되지 않은 경우에 비해서는 여전히 높은 값을 가짐을 볼 수 있다.

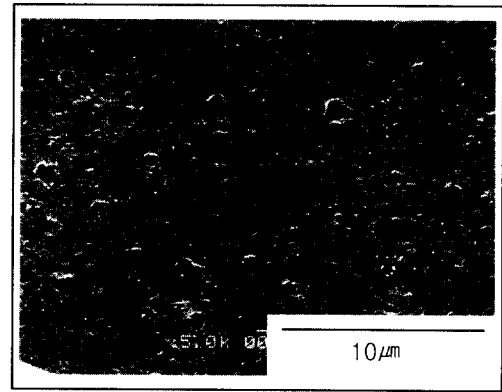
초음파 처리 및 방치시간에 따른 입도 분포변화를 Fig. 7에 나타내었다. 초음파 처리를 하고 1시간 이내의 경우 입자 size 5μm이하가 90% 이상이었으며, 방치시간의 경과에 따라서 그 입자크기가 현저히 증가함을 알 수 있다. 이는 입도 분포를 통해서 초음파 에너지가 입자들의 응집형성을 막고 분산성을 향상시켰음을 알 수 있지만 방치시간이 증가함에 따라 입자 응집이 크게 나타남을 알 수 있다.

초음파 처리의 유무에 따른 도포된 sheet의 표면형상의 SEM 사진을 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 볼 수 있듯이, 초음파 처리 전과 후의 차이가 분명하게 나타나고 있다. 한편, 초음파 처리 후 4시간 방치후 도포된 sheet의 표면형상에서 분말의 응집이 보이고 있으나, 초음파 처리 전 보다는 뛰어난 표면 상태를 나타내고 있다. 이와같이 입자 응집이 생긴 부분에서는 신호 입출력의 noise 발생으로 인해 기록 밀도의 저하를 야기시키므로 이를 제어하는 것이 아주 중요하다.^{16,17)} 앞서 언급한 바와 같이 방치 시간에 따라 입자 응집에 의해 자기적 특성이 감소하므로 초음파 분산완료 후 빠른 시간내에 테이프화 하는 것이 중요하다고 생각되어진다.

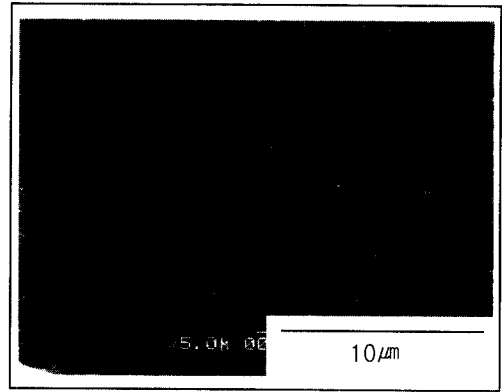
본 실험에서처럼 초음파 에너지를 이용할 경우 그 진동에 의한 열 에너지가 발생되는데 이에 의한 온도 상승은 점도에 크게 영향을 미치므로 이 또한 무시할 수 없는 부분이다. 액체의 점도는 다음과 같은 식 (2)에 따른다.¹⁸⁾

$$\eta_L = A \exp(Q/RT) \quad (6)$$

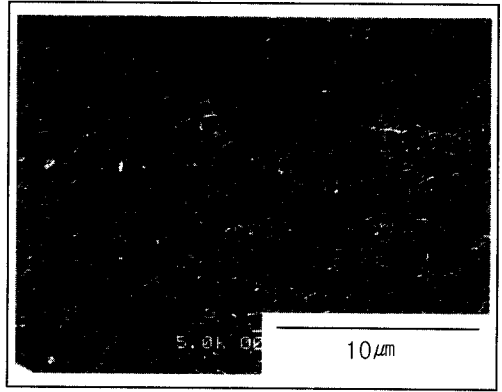
여기서 A, Q : 특정한 액체에 대한 상수



(a)



(b)



(c)

Fig. 8. Surface morphologies for sheets prepared at various conditions ; (a) directly after dispersion, (b) directly after ultrasonic treatment, and (c) leaving for 4hours after ultrasonic treatment.

물의 경우, A : $1.25 \times 10^{-3} \text{m}$, Q/R : 1970K

식 (6)에서 온도 변화에 의해 점도변화가 크게 영향을 받을 수 있다. 테이프 제작용으로 사용되는 용매들은 휘발성이 높고 기화점이 낮기 때문에 온도의 상승을 최소화해야 한다. 온도상승은 점도에 영향을 주어 테이프도포시 부착성과 물성 변화를 야기할 수 있으므로, 이를 제어하기 위하여 초음파 처리시 냉각수를 사용하였으며, 초음파 처리 시간에 따른 점도 및 온도 변화를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서 보이는 바와 같이, 초음파 처리 시간의 증가에

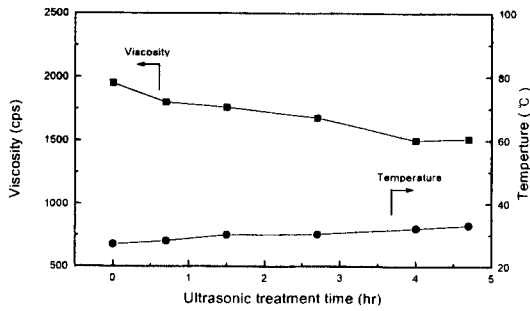


Fig. 9. Variation of viscosity and temperture of paints with leaving time (for 4hr ultrasonic treatment with 70kHz)

Table 2. Magnetic properties of tape before and after ultrasonic treatment with 70 kHz.

	H _c (Oe)	S.Q.	S.F.D.	O.R.
Before	1560	0.7747	0.3818	1.83
After	1589	0.8037	0.3706	2.02

Table 3. Electro-magnetic properties of tape before and after ultrasonic treatment with 70kHz.

(단위: dB)

	Y-OUT	Y-S/N	C-OUT	C-S/N
Before	-0.6	-0.3	-0.5	-1.6
After	0.1	-0.3	0.3	-0.9

따라 내부 온도의 변화가 크게 나타나지 않았으며, 이로 인해 점도의 변화도 크게 나타나지 않았다. 그러므로 초음파 사용시 냉각수를 이용함으로써 안정하게 분산된 도료를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

3.3 제조된 테이프의 자기특성 및 전자변환 특성

테이프화 되었을 때의 초음파 처리전과 처리후의 자기적 특성 변화비교를 Table 2에 나타내었다. 초음파 분산 처리에 의해 입자 응집이 제어되어 5 μ m이하의 평균입자분포가 90% 이상인 미세입자를 얻음으로서 자기적 특성이 향상된 것으로 여겨진다. 응집되지 않은 미세 입자들은 자성도막의 충전성을 향상시켜 자기기록밀도가 높아진 것으로 판단된다.¹⁶⁾ Table 3은 초음파 처리전과 후의 전자변환특성을 나타내고 있으며, Y-OUT (Video signal output)은 비디오 신호 출력이고, Y-S/N (Video signal to noise)는 비디오 신호에 대한 노이즈이며, C-OUT (Chroma output)은 색 신호출력을 말하며, C-S/N (Chroma signal to noise)는 색신호에 대한 노이즈를 나타낸다. 전자변환특성 역시 초음파 처리에 의해 향상됨을 보이고 있으며 이 현상 또한 입자 size의 영향을 받는 것으로 보고되고 있다.^{19~22)}

4. 결 론

초음파 분산을 통한 자기 테이프용 초미립 자성 철 분말 (α -Fe)의 자기적 특성 향상에 대한 효과에 대하여 실험한 결과를 토대로 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 초음파 처리전 도료제조시 분산시간이 증가할수록 자

기적 성질이 증가하는 경향을 보였고, 4시간 분산시 가장 좋은 특성이 나타났으며, 그 이상의 시간에서는 거의 변화가 없는 안정한 도료를 얻을 수 있었다.

2) 초음파 처리에 의하여 자기적 특성은 향상되었으며, 주파수가 70 kHz이고, 4시간 초음파 인가시 비교적 뛰어난 특성을 나타내었다. Squareness ratio (S.Q.)와 orientation ration (O.R.) 및 switching field distribution (S.F.D.) 값이 각각 0.8868, 2.45 및 0.394로 나타났다.

3) 주파수가 70 kHz이고, 4시간 초음파 처리한 도료에서의 평균입자 크기가 경과시간에 따라 응집에 의해 증가하였으며, 1시간 이내에서는 5 μ m이하의 미세 분말의 누적 분포가 90% 이상을 나타내었고, 따라서 초음파 처리후 빠른 시간내 테이프화하는 것이 요구되어진다.

4) 초음파 처리 시간에 따라 자성도료의 점도와 내부온도는 거의 변화가 없었으며 분산 안정성을 얻을 수 있었다.

5) 주파수가 70 kHz이고, 4시간 초음파 처리된 자성도료를 가지고 제조된 테이프의 S.Q.와 S.F.D.는 처리전 0.7747, 0.3818에서 0.8037, 0.3706로 자기적 특성이 향상되었으며, 테이프화 하였을 때의 전자변환특성도 향상되었다.

참 고 문 헌

1. M. Camras, *Magnetic Recording Handbook*, Van Nostrand Reinhold Company (1988).
2. F. Jorgensen, *The Complete Handbook of Magnetic Recording*, McGraw-Hill (1996).
3. C.B. Kim, *Proceedings of the 5th applied physics symposium on the magnetic materials and applications*, Korean Physical Society, 115 (1990).
4. A. Goldman, *Handbook of Modern Ferromagnetic Materials*, Kluwer Academic Publishers (1999).
5. K. Tagawa, M. Matsunaga, K. Ohshima, M. Hiramatsu, T. Ishibashi and J. Mikami, *IEEE Trans. Magn.*, **22**, 729 (1986).
6. Y. Tateno, *J. Magn. Magn. Mater.* **231**, 347 (2000).
7. S. Aoyama, M. Kishimoto, *IEEE Trans. Magn.*, **27**, 791 (1991).
8. M. Kishimoto, S. Kitahata and M. Amemiya, *IEEE Trans. Magn.*, **22**, 732 (1986).
9. J. Chen, D.E. Nikels, *IEEE Trans. Magn.*, **32**, 4478 (1996).
10. J.J. Newman, *IEEE Trans. Magn.*, **14**, 886 (1978).
11. M.C.A. Mathur, G.F. Hudson, R.J. Martin, W.A. McKinley, L.D. Hackett, *IEEE Trans. Magn.*, **27**, 4675 (1991).
12. W.G. Peng, S.S. Wong, Y.S. Lin, C.D. Wu, *IEEE Trans. Magn.*, **28**, 2377 (1992).
13. J.H. Kim and K.H. Kim, *J. Kor. Mag. Soc.*, **6**, 21 (1996).
14. J.H. Kim and K.H. Kim, *J. Kor. Mag. Soc.*, **6**, 28 (1996).
15. Y.H. Kim, *Magnetism and Magnetic Materials*, Pearson Education Korea (1997).

16. S. M. Kim, T. O. Kim, *J. Kor. Mag. Soc.*, **6**, 334 (1996).
17. Y. Honda, Y. Hirayama, N. Inaba, K. Ito, M. Futamoto, *IEEE Trans. Magn.*, **35**, 2682 (1999).
18. J.A. Reed, *Principle of Ceramic Processing*, John wiley & Sons (1995).
19. H. Auweter, H. Jachow, H. Jakusch, E. Schwab, and R. J. Veitch, *IEEE Trans. Magn.*, **27**, 4669 (1991).
20. S.M. Kim, T.O. Kim, H.G. Sin, W.S. Yeo, *J. Kor. Mag. Soc.*, **7**, 314 (1997).
21. R.J. Veitch, E. Held, H. Jakusch, R. K rner, *IEEE Trans. Magn.*, **29**, 3637 (1993).
22. N. Kodama, *J. Magn. Magn. Mater.*, **224**, 113 (2001).