

## Synthesis of Sr-Ferrite by a Molten Salt Flux and Its Magnetic Properties

Jung-Sik Kim<sup>†</sup> and Si-Dong Kim

Department of Materials Science and Engineering, The University of Seoul, Seoul 130-743, Korea  
(Received September 13, 2005; Accepted October 11, 2005)

### 염을 이용한 Sr 페라이트의 분말합성과 그의 자성특성

김정식<sup>†</sup> · 김시동

서울시립대학교 신소재공학과  
(2005년 9월 13일 접수; 2005년 10월 11일 승인)

#### ABSTRACT

In this study we prepared the Sr-ferrite powders and magnet by a molten salt method using the (NaCl+KCl) salt mixture. Starting materials of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SrCO<sub>3</sub> were mixed as the molar ratio of 5.70:1, and 0.08 mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.10 mol% SiO<sub>2</sub> and 0.12 mol% CaO were added as additives. Sr-ferrite powders synthesized at the reaction temperatures of 800~1200°C showed the typical M-type hexagonal ferrite phase, and hexagonal plate-like morphology with uniform distribution of 1~3 μm particle size. The bulk density of the sintered Sr-ferrite magnet prepared with powders by the molten salt method showed the maximum density of 4.82 g/cm<sup>3</sup> at the sintering temperature of 1200°C. The maxima of remanent flux density (Br, 45 emu/g) and coercive force (H<sub>c</sub>, 3.75 kOe) occurred at the sintering temperatures of 1150°C and 1200°C.

**Key words :** Ferrite, Permanent magnet, Magnetic properties, Ceramic processing

#### 1. 서 론

Sr-페라이트는 화학식이 SrO·6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로서 Magnetoplumbite 구조를 갖는 하드페라이트이며, 입자의 형태가 육각판상형으로서 판상에 수직인 방향으로 자화용이축을 갖는다. 또한 Sr-페라이트는 기존의 금속자성재료에 비하여 가격이 저렴하고 화학적으로 안정하며 높은 전기저항을 지니기 때문에 일반적인 영구자석과 각종 소형모터 등에 널리 활용될 뿐만 아니라 고주파용 전자기소자에도 사용되고 있다.<sup>1-3)</sup> 특히, 자화면에 수직인 방향으로만 자화하는 특성이 있어 수직자기기록용 분말로서도 사용되고 있다.<sup>4)</sup>

하드 페라이트 자성재료의 제조방법은 크게 고상반응법(conventional solid state reaction method),<sup>5)</sup> 공침법(coprecipitation) 및 수열합성법(hydrothermal synthesis),<sup>6,7)</sup> 졸-겔법(sol-gel process),<sup>8,9)</sup> 분무열분해법(spray pyrolysis),<sup>10)</sup> 용융염법(molten salt method)<sup>11,12)</sup> 등이 있다. 고상반응법은 산화철(α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), BaCO<sub>3</sub>, 또는 SrCO<sub>3</sub>를 혼합하여 ferrite 반응을 시키는 일반적인 방법으로서, 원료분말의 균질혼합이 어렵고 1200°C 이상의 고온 하소온도가 필요하며 균질의 육각판상형 분말을 합성할 수 없기 때문에 자기적

특성이 우수한 고품질 분말을 얻기가 어렵다.

공침법은 예를 들어 염화제일철(FeCl<sub>2</sub>)과 SrCl<sub>2</sub> 또는 BaCl<sub>2</sub>를 이온상태로 반응시킨 후 산화, 건조하여 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SrCO<sub>3</sub>(또는 BaCO<sub>3</sub>)의 혼합체를 ferrite화 반응을 시키는 방법으로, 원자단위의 혼합도와 침전물 입자의 미세화로 자기특성이 우수하고 ferrite화 반응온도를 200~300°C 감소시킬 수 있는 반면에, 제조비용이 비싸고 대량생산이 어려운 단점이 있다. 분무열분해법은 예를 들면 FeCl<sub>2</sub>와 자성 ferrite의 주성분(Mn, Zn, Ni 등)의 금속염을 액상으로 혼합한 후 1000~1200°C에서 고온 분무열분해시켜 직접 페라이트 분말로 합성되도록 반응시키는 제조방법이다. 이 분무열분해법은 특성과 제조공정의 단축이 가능하여 고품질 연자성 ferrite의 생산에 주로 이용되고 있으나 하드 페라이트 제조에는 경제성이 맞지 않아 상용화가 어려운 실정이다.

용융염 합성법은 저온에서 용융하는 염과 출발 구성 산화물을 혼합하여 염의 용융온도 이상으로 가열, 반응시키는 방법으로서 구성화합물 간에 반응이 용융염, 즉 액상 상태에서 반응이 일어난다.<sup>13,14)</sup> 따라서 각 반응 물질 간의 확산거리가 짧고 물질이동이 빨라 비교적 저온에서 짧은 시간 내에 합성이 이루어지며, 핵생성과 성장과정을 통하여 분체가 제조되기 때문에 분체의 형상 및 크기가 비교적 단 분산이고 균일한 형상을 얻을 수 있다.

본 연구에서는 NaCl+KCl 혼합염을 사용하여 균일한 육각판상형의 Sr-ferrites 분말을 합성하고 반응온도와 반응

<sup>†</sup>Corresponding author : Jung-Sik Kim

E-mail : jskim@uos.ac.kr

Tel : +82-2-2210-2758 Fax : +82-2-2215-5863

시간에 따른 분말의 특성에 관하여 고찰하였다. 또한 합성된 분말을 이용하여 페라이트 소결자석을 제조함으로써 소결온도에 따른 자기적 특성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1. 용융염법에 의한 Sr-Ferrites 분말합성

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.9%, Aldrich)를 염(0.5 mol KCl+0.5 mol NaCl)과 1:1의 중량비로 혼합하여 800°C에서 2시간동안 반응시킨 후, 증류수에 충분히 수세시켜 구형의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 얻었다. 그리고, 이 구형의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 SrCO<sub>3</sub>(99.9%, Aldrich)와 5.70:1의 몰비로 혼합하고, 0.08 mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.10 mol% CaO, 0.12 mol% SiO<sub>2</sub>를 첨가제로서 첨가시킨 후 10시간 동안 ball mill로 균일하게 혼합시켰다. 다시 혼합된 분말을 염(0.5 mol KCl+0.5 mol NaCl)과 1:1의 중량비로 혼합하여 약 800-1200°C에서 3시간 반응시켜 Sr-ferrites 분말을 얻었다. 반응 후 잔존하는 염은 증류수로 20회 이상 세척하여 제거하였으며, 수세를 마친 분말은 110°C에서 12시간 건조시켰다. 또한, 세척 후 AgNO<sub>3</sub>(99.8%, Aldrich)를 이용하여 Cl 이온의 잔존 여부를 검사하였다. 용융염법에 의한 Sr-페라이트 분말 제조과정을 Fig. 1(a)에 나타내었다.

2.2. Sr-Ferrites 자석 제조

용융염법으로 합성된 Sr-ferrites 분말을 사용하여 다음과 같이 16×12×4.4 mm 크기의 직사각형 소결자석을 제조하였다. 용융염법으로 합성된 Sr-ferrite 분말과 약 4 wt%의 Binder(Polyvinyl alcohol)를 메탄올과 혼합하여 ball mill로 10시간 습식 혼합시킨 다음, 분말을 60°C의 온도에서 6시간동안 건조시켰다. 그리고 혼합분말을 직육면체형 Mold에 주입하여 1500 kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로, 배향성을 높이기 위해 약 9 kOe의 자계를 인가한 상태에서 성형하였다. 성형된 시편은 전기로를 사용하여 1100-1300°C 온도에서 3

시간동안 소결하였다.

최종적으로 착자기를 이용하여 Sr-페라이트 소결체를 약 표면자속밀도가 400 Gauss 정도 되도록 착자시켰다. Sr-페라이트 소결자석 제조과정을 Fig. 1(b)에 나타내었다.

2.3. 특성 평가

시편의 결정구조는 X-선 회절 분석기(Zeifert 3000 diffractometer)를 사용하여 측정하였으며, 측정조건은 20° < 2θ < 70°, scan speed = 5°/sec, step size = 0.04, target = CuK<sub>α</sub>, Power = 40 kV - 40 mA이었다. 그리고 주사전자현미경(SEM, JEOL JSM-5800) 및 전계방출주사전자현미경(FE-SEM, HITACH S-1400)을 이용하여 분말시료의 형상 및 분포상태를 관찰하였다. 소결시편의 밀도는 아르키메데스법을 이용하여 측정하였고, 자성특성은 VSM(Lake Shore 735)을 이용하여 B-H 자기이력곡선을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분말의 특성

Fig. 2는 용융염법으로 여러 가지 서로 다른 반응시간 동안 합성된 Sr-ferrites 분말의 SEM 사진이다. 페라이트 분말 입자의 형태는 뚜렷한 육각 판상형의 1-2 μm 크기로서 균일한 분포상태이며, 반응시간이 증가할수록 육각 판상형태가 더 뚜렷하고 입자크기 및 두께가 증가됨을 알 수 있다.

Fig. 3은 용융염법으로 2시간동안 800, 900, 1000, 1100, 1200°C의 서로 다른 반응온도 조건에서 제조된 Sr-페라이트 분말의 미세구조 및 형상을 나타내주는 SEM 사진이다. 사진에 나타난바와 같이 반응온도가 높을수록 분말의 크기가 증가하고 육각판상의 측면 두께가 증가됨을 알 수 있다.

Fig. 4는 용융염법으로 합성한 Sr-ferrites 분말의 반응시

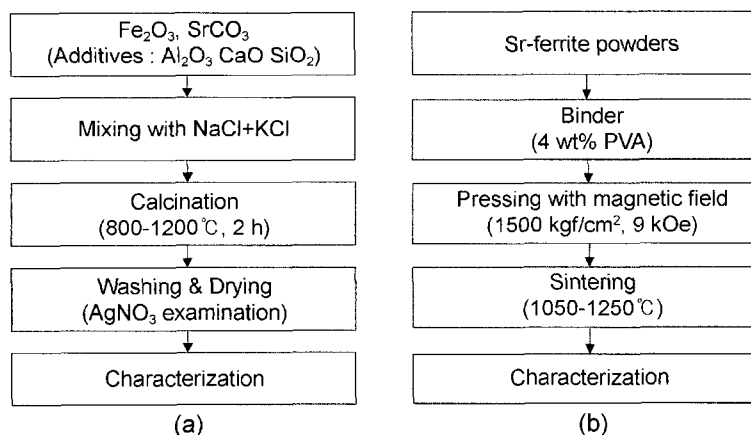
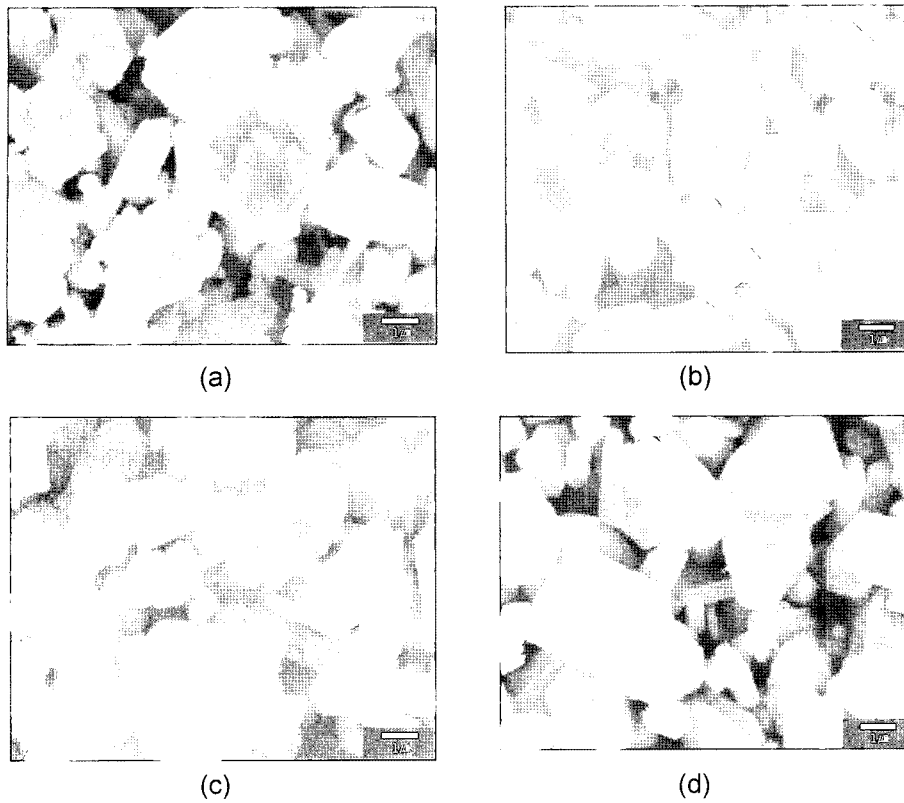
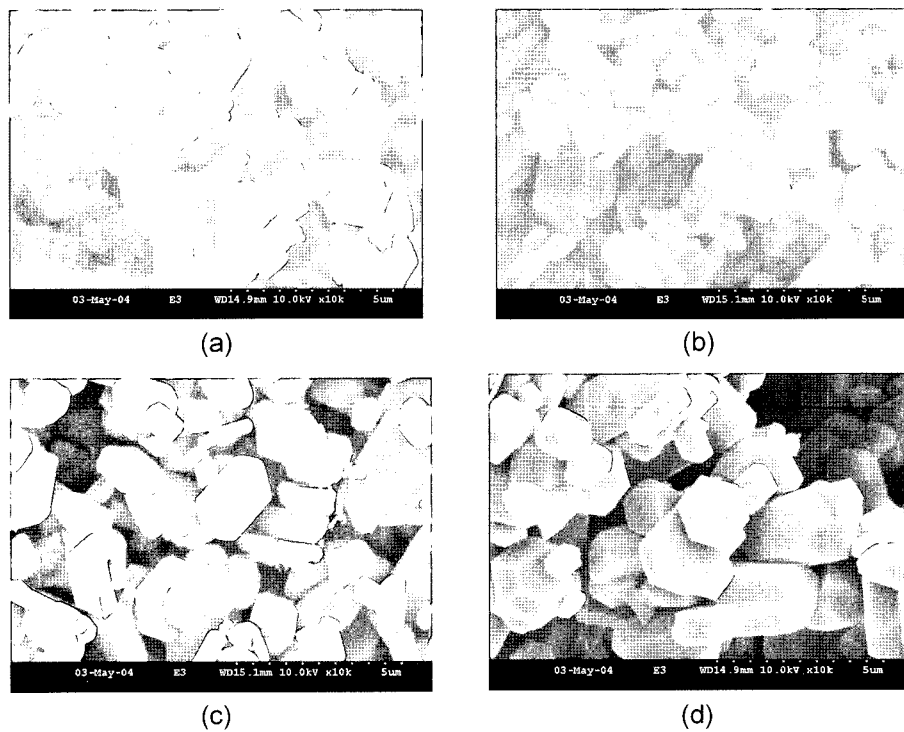


Fig. 1. Experimental procedure; preparation of (a) Sr-ferrites by using the molten salt and (b) Sr-ferrite magnet.



**Fig. 2.** SEM micrographs of the Sr-ferrite powders synthesized at 800°C for various reaction times of (a) 10 min, (b) 1 h, (c) 2 h, and (d) 6 h.



**Fig. 3.** SEM micrographs of Sr-ferrite powders synthesized for 2 h at various reaction temperatures of (a) 900°C, (b) 1000°C, (c) 1100°C, and (d) 1200°C.

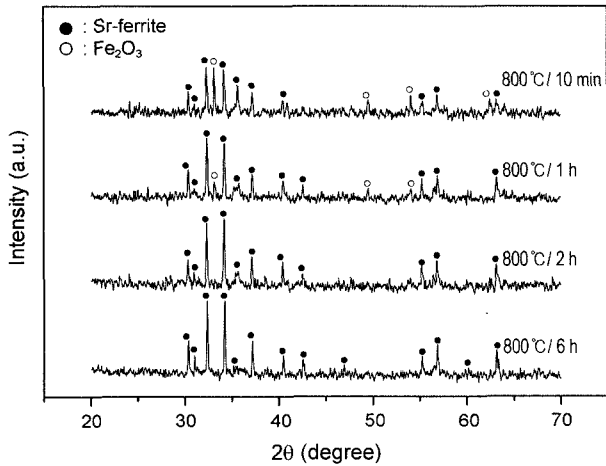


Fig. 4. XRD patterns of the Sr-ferrite powders synthesized at 800°C for various reaction times.

간에 따른 XRD 패턴을 보여주고 있다. 반응시간이 10 min 일때 일부의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 반응하지 않은 채 잔류하고 있으나, 반응시간이 증가함에 따라 크게 줄고 2시간 이상의 반응 시간에서는 거의 남아있지 않고 오직 Sr-ferrite 상만 존재함을 알 수 있다.

3.2. 소결 밀도 및 화학 성분

Sr-ferrite 소결 시편에 대한 부피 밀도를 아르키메데스 방법으로 측정하였다. 소결 시편을 증류수에 넣고 4시간을 끓인 후, 상온까지 냉각시켰다. 먼저 물속에서 포화 시편의 수중무게(*W<sub>sus</sub>*)를 측정하고, 물에서 꺼내어 젖은 수건으로 포화 시편의 표면을 닦아내고 포화무게(*W<sub>sat</sub>*)를 측정하였다. 포화 시편을 120°C의 건조기에서 3시간동안 건조시킨 후, 건조무게(*W<sub>dry</sub>*)를 측정하였다. 부피 밀도는 아래와 같이 계산하였다.

$$D_{bulk} = \frac{W_{dry}}{W_{sat} - W_{sus}} \quad (1)$$

Table 1은 Sr-ferrites 소결시편의 소결온도에 따른 측정 밀도 값의 변화를 나타내었다. 1200°C일 때 가장 높은 밀도 값을 나타냈으며, 이는 이론밀도 값(5.15 g/cm<sup>3</sup>)의 94%

Table 1. The Bulk Density of the Sintered Sr-Ferrites with Different Sintering Temperature

Sintering temperature (°C)	Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )
1050	4.52
1150	4.65
1180	4.68
1200	4.82
1220	4.81
1250	4.75

Table 2. Chemical Composition of the Sintered Sr-Ferrite Analyzed by EDS

	Sr	Fe	Al	Si	Ca
Atomic wt%	7.58	86.21	1.20	0.75	0.90

에 해당된다.

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SrCO<sub>3</sub>(99.9%, Aldrich)를 5.70 : 1의 몰비로 혼합하고, 첨가제로서 0.08 mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.10 mol% SiO<sub>2</sub>, 0.12 mol% CaO를 첨가시킨 Sr-ferrites 소결체에 대해서 EDS로 성분비를 측정분석한 결과 화학조성이 Table 2와 같이 나타났다. Sr 성분을 기준으로 하여 화학식으로 환산하면 Sr<sub>1.0</sub>Fe<sub>11.37</sub>Al<sub>0.16</sub>Si<sub>0.10</sub>Ca<sub>0.12</sub>O<sub>19+x</sub>가 되며, 출발원료의 혼합비와 유사함을 알 수 있다.

3.3. Sr-Ferrites 소결자석의 미세구조

Fig. 5는 용융염법으로 합성된 페라이트 분말을 사용하여 자체 성형시킨 후, 각각 1050, 1150, 1200, 1250°C에서 3시간동안 소결시킨 Sr-ferrites 소결자석의 표면에 대한 미세구조를 SEM으로 관찰한 사진이다. 1050°C에서 소결시킨 페라이트의 경우, 입자 크기 분포상태가 균일하지 않고 작은 입자들이 많은 것으로 보아 부분적으로 입자성장이 충분히 일어나지 못하고 다소 불균일하게 이루어져 있음을 알 수 있다. 반면, 1150°C와 1200°C에서 소결된 시편의 경우, 비교적 입자들이 균일하게 성장한 상태이며, 입자들 사이에 기공이 적은 상태로서 치밀화가 잘 이루어져 있음을 알 수 있다. 그러나, 1250°C에서 소결된 시편은 일부 입자가 과대하게 성장된 상태로서 입자들 간에 치밀화가 다소 떨어진 형상을 이루고 있다. 이는 1200°C에서 가장 높은 소결밀도[Table 1] 값을 나타낸 것과 서로 관련이 있음을 알 수 있다.

3.4. Sr-Ferrites 소결자석의 자기적 특성

Fig. 6은 용융염법으로 합성된 Sr-페라이트 분말을 사용하여 1050, 1150, 1200, 1250°C 온도로 각각 소결시킨 시편에 대해 VSM으로 측정한 B-H 이력곡선들이다. 또한 이 이력곡선들로부터 계산된 잔류자화와 보자력 값은 Fig. 7과 같다. 잔류자화 값은 소결온도가 증가됨에 따라 증가하여 1150-1200°C에서 최대값을 갖고 1250°C로 증가되면 다시 감소되었다. 이는 Fig. 5에서 논의된 바와 같이 입자의 결정성장과 밀도에 관련이 있으며, 1050°C에서는 입자들의 결정성장이 균일하게 성장되지 못하여서 잔류자화가 낮고 1250°C에서는 일부 입자의 조대한 성장으로 인해 오히려 잔류자화가 감소된 것으로 판단된다. 또한 보자력도 소결온도가 1250°C일 때 1150°C, 1200°C일 때보다 다소 감소하였으며, 입자 성장의 조대화에 의한 밀도의 감소에 기인하는 것으로 사료된다.

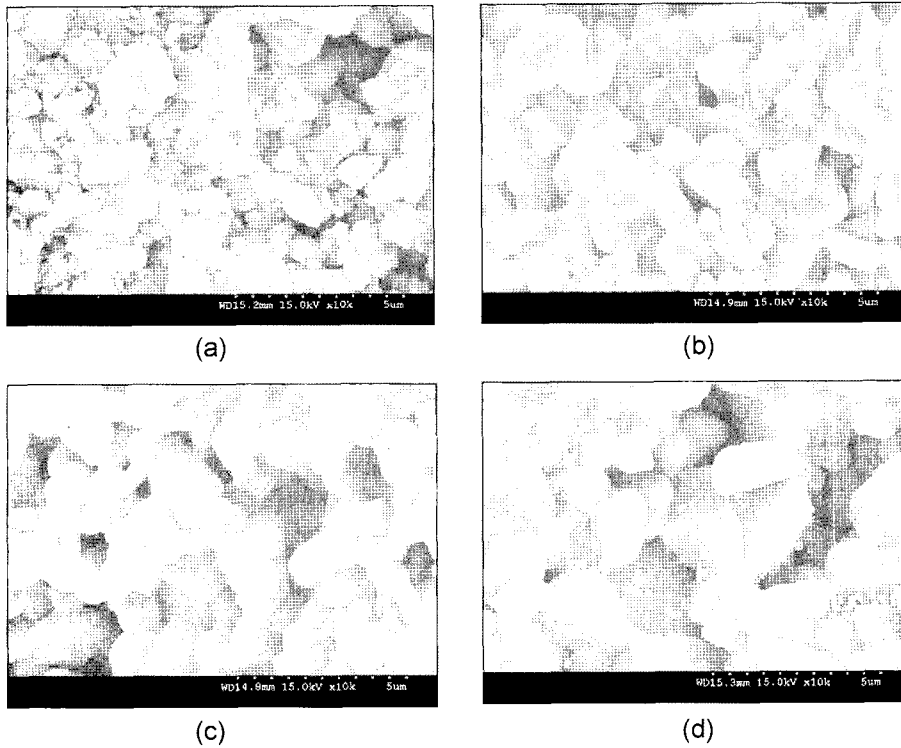


Fig. 5. SEM surface microstructures of the Sr-ferrites magnet sintered at (a) 1050°C, (b) 1150°C, (c) 1200°C, and (d) 1250°C.

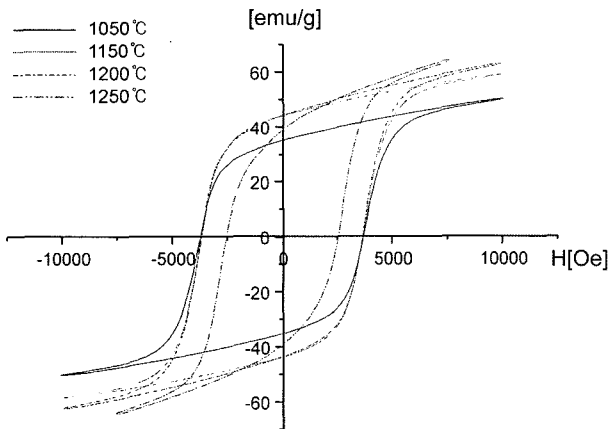


Fig. 6. B-H hysteresis curves at various sintering temperatures for the Sr-ferrites.

#### 4. 결 론

NaCl+KCl 혼합염을 이용하여 Sr-ferrites 분말을 합성하고, 합성된 분말을 사용하여 Sr-페라이트 소결자석을 제조하여 자기적 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 용융염법으로 합성한 Sr-ferrites 분말은 뚜렷한 육각 판상형의 1-3 μm 크기의 입자들로서 반응시간이 증가되고 반응온도가 높을수록 입자크기와 두께가 증가되었다.

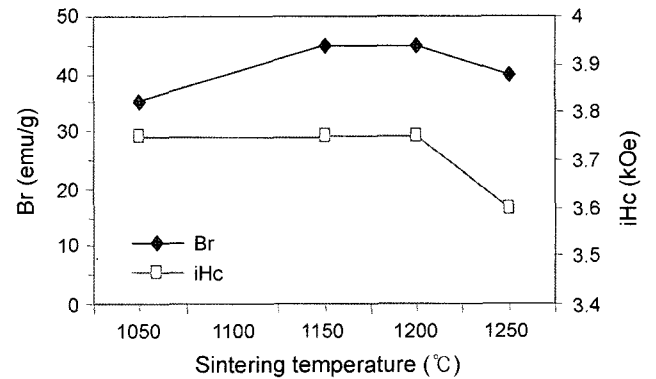


Fig. 7. Variation of magnetic properties of the sintered Sr-ferrite magnet as a function of a sintering temperature.

따라서, 용융염법으로 합성된 분말이 높은 이방성을 띠 수 있는 육각 판상형의 우수한 분말 특성을 지녔음을 알 수 있었다.

2. 용융염법으로 합성된 페라이트 분말을 사용하여 자체 성형시킨 후, 각각 1050-1250°C에서 3시간동안 소결시킨 Sr-ferrites는 1150-1200°C 소결온도에서 입자들이 균일하게 성장하고 치밀화가 잘 이루어졌다.

3. (Sr,Ca)O · 6(Fe,Al,Si)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 조성의 Sr-ferrites를 각각 1050, 1150, 1200, 1250°C 온도로 소결시킨 시편에 대해 VSM으로 B-H 특성을 측정된 결과, 1150-1200°C에서 소

결된 시편이 가장 우수한 자성특성( $B_r = 45 \text{ emu/g}$ ,  $H_c = 3.75 \text{ kOe}$ )을 나타내었다.

4. 소결온도가  $1200^\circ\text{C}$  이상이 되면 비정상입자 성장이 일어나고 Sr-ferrites의 소결밀도는 감소하며 이에 따라 자성특성이 저하되었다.

### 감사의 글

이 논문은 2004년도 서울시립대학교 학술연구조성비(연구교수)에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

1. B. T. Shirk and W. R. Buessem, "Temperature Dependence of  $M_s$  and  $K_1$ ,  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  and  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  Single Crystals," *J. Appl. Phys.*, **40** [3] 1294-98 (1969).
2. A. Morisako, M. Matsumoto, and M. Naoe, "c-Axis Orientation of Hexagonal Ferrite Films Prepared by RF Diode Sputtering," *J. Magn. Magn. Mater.*, **54-57** 1657-58 (1986).
3. X. Sui, M. H. Kryder, B. Y. Wong, and D. E. Laughlin, "Microstructural Origin of the Perpendicular Anisotropy in M-Type Barium Hexaferrite Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering," *IEEE Trans.*, **29** 3751-53 (1993).
4. O. Kubo, T. Ido, and H. Yok, "Properties of Ba Ferrite Particles for Perpendicular Magnetic Recording Media," *IEEE Trans. Magn.*, **18** 1122-27 (1982).
5. F. Harberay and A. Kockel, "The Formation of Strontium Hexaferrite  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  from Pure Iron Oxide and Strontium Carbonate," *IEEE Trans. Magn.*, **12** 983-85 (1976).
6. K. Haneda, C. Miyakawa, and H. Kojima, "Preparation of High Coercivity  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **57** 354-57 (1974).
7. J. H. Lee, H. H. Lee, and C. W. Won, "Magnetic Properties of Sr-Ferrite Powders Prepared by Hydrothermal Method," *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **33** 21-7 (1995).
8. H. Zhang, L. Li, J. Zhou, Z. Yue, Z. Ma, and Z. Gui, "Microstructure Characterization and Properties of Chemically Synthesized  $\text{Co}_2\text{Z}$  Hexaferrite," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** 149-53 (2001).
9. Q. Fang, Y. Liu, P. Yin, and X. Li, "Magnetic Properties and Formation of Sr Ferrite Nanoparticle and Zn, Ti/Ir Substituted Phases," *J. Magn. Magn. Mater.*, **234** 366-70 (2001).
10. K. Haneda, C. Miyakawa, and K. Goto, "Preparation of Small Particles of  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  with High Coercivity by Hydrolysis of Metal-organic Complex," *IEEE, Vol. Mag.*, **23** 3134-36 (1987).
11. Y. Hayashi, T. Kanazawa, and T. Yamaguchi, "Preparation of Acicular NiZn-Ferrite Powders," *J. Mater. Sci.*, **21** 2876-80 (1986).
12. T. Kimura, T. Takahashi, and T. Yamaguchi, "Preparation and Characterization of Ni-Ferrite Powders Obtained in the Presence of Fused Salts," *J. Mater. Sci.*, **15** 1491-97 (1980).
13. R. H. Arendt, Z. H. Rosolowski, and J. W. Szymaszek, "Lead Zirconate Titanate Ceramics from Molten Salt Solvent Synthesized Powders," *Mater. Res. Bull.*, **14** 703 (1979).
14. T. Kimura and T. Yamaguchi, "Morphology Control of Electronic Ceramic Powders by Molten Salt Synthesis," *Advances in Ceramics*, Vol. 21, Ceramic Powder Science, Ed. by G. L. Messing, K. S. Mazdhyasni, J. W. McCauley, and R. A. Haber, American Ceramic Society, Westerville, OH, 169-77 (1987).