

육방정 Sr-페라이트의 자기적 특성에 미치는 입도 분포의 영향

송창열*, 신용덕
원광대학교 전기공학과

Effects of Particle Size Distribution on The Magnetic Properties of Hexagonal Sr-Ferrite

Song Chang-Yul*, Shin Yong-Deok
Department of Electrical Engineering WONKWANG University

ABSTRACT

0.36[wt%]SiO₂ and 0.1[wt%]H₃BO₃ were added to strontium ferrite magnets of the magnetoplumbite phase SrO·5.7Fe₂O₃.

This experiment was carried out to investigate the effects of particle size distribution as a function of milling time(20,30,40,50,60,70 hours) on the magnetic properties of SrO·5.7Fe₂O₃ ferrite magnet.

The B-H Curve, density and the degree of orientation were measured.

The optimal conditions of making magnets and properties of a typical sample are the following : The milling time was 60 hours. Magnetic and physical properties are B_r=4000[G], H_c=3330[Oe], H_c=3525[Oe], (BH)_{max}=3.786[MGoe], density=5.0063g/cm³, orientation factor f=0.813.

1. 서론

산소 이온반경(>1Å)과 같은 정도의 크기를 갖는 금속원소의 산화물 M²⁺O와 Fe₂O₃는 여러 가지의 화합물을 형성한다. 그 중에서 M²⁺O 6Fe₂O₃ 또는 MFe₁₂O₁₉의 일반식으로 표시하는 Ferrite는 육방정에 속하는 천연Magnetoplumbite (PbFe₇, sMn₃, sAl_{0.5}Ti_{0.5}O₁₉)와 같은 구조이다.¹⁾

M으로서 Sr, Ba, Pb가 있고 현재 실용 소결자석 재료 가운데 주류를 점하고 있는 Hard Ferrite 소결자석 특히 Sr-Ferrite자석에 대해서는 응용분야인 전자기기 시장의 강요요구에 대응하기 때문에 자기적 특성을 향상시키기 위하여 여러 가지 실험 연구를 하고있다.

Sr-Ferrite를 포함한 일축성 경질 Ferrite소결체는 잔류자화 M_r과 고유 보자력 H_c는 아래와 같은 식으로 주어진다.²⁾

$$M_r \propto M_s n_r \rho / \rho_0$$

$$H_c \propto K_u \cdot n_s / M_s \quad \text{-----(1)}$$

여기서

- M_s :포화 자화[Gauss]
- n_c :결정 이방성 정열율 (자화방향과 c축이 일축하는 결정체적/전 결정체적)
- ρ :외관밀도(g/cm³)
- ρ₀ :이론밀도(g/cm³)
- K_u :이방성정수(erg/cm³)
- n_s :단자구 결정존재율 (단자구결정 체적/전 결정체적)

따라서 경질 Ferrite소결자석의 고 성능화를 달성하기 위해서는 1)소결체의 고 밀도화 2)결정립경을 임계적경(단자구 구조)에 접근시킨다. 3)결정 배향도를 높인다.

(1)식에서 알수있는 바와 같이 M_r과 H_c는 반비례관계를 갖는다. 따라서 잔류자화 M_r값을 일정이상의 높은 값을 유지하면서 고유 보자력 H_c값을 향상 시킬 필요가 있다.

본 실험에서는 자성체의 주 성분 화학식을 MO.5.7Fe₂O₃로 비화학 양론적 조성비를 택하였고 비정상 입자의 성장 억제제를 위한 첨가제 SiO₂와 소결촉진제 H₃BO₃를 각각 소량첨가하였으며³⁾고성능화를 달성하기 위한 위 세가지의 조건을 만족 할 수 있는 방법을 연구하고자 입도분포에 따른 자기적특성을 알아 보았다.

2. 실험

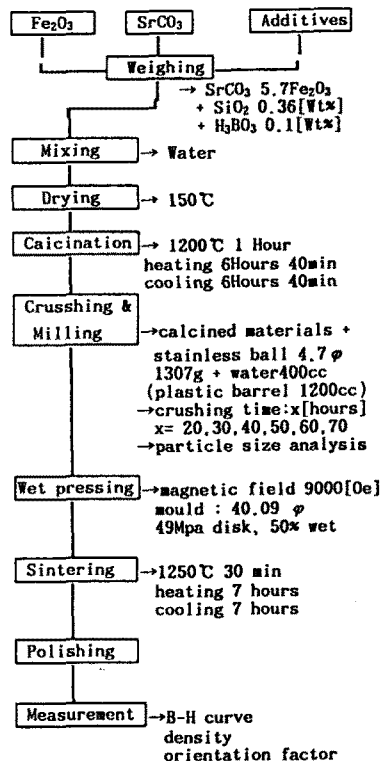


Fig.1 Manufacturing process of specimen

3. 결과 및 고찰

3-1 SrO * 5.7Fe₂O₃ 화합물의 입도특성

Fe₂O₃/SrCO₃[=5.7mole]+SiO₂0.36[wt%]+H₃BO₃0.1[wt%] 화합물 50g을 그림1의 제조과정에 따라 하소한후 1200CC의 플라스틱 통에 넣고 30rpm의 속도로 Milling하였다.

Milling 시간을 각 20, 30, 40, 50, 60, 70 시간으로 변화시켰을때 입도크기에 따른 분포특성을 그림2에 나타내었다.

Milling 시간이 증가할수록 최대 입도 크기는 작아지면서 1.0μm이하 영역의 분포율이 증가 하고있다. Milling 시간이 60시간일때의 자기적특성이 그림 3에 나타난 바와 같이 가장높게 나타나는데 이것은 단자구 한계 입자경 이론치의 분포도가 가장높기때문이라고 사료된다.

3-2. SrO * 5.7Fe₂O₃ 화합물의 자기특성

고성능 소결자석은 단자구 입자로 구성된 M상의 고밀도 소결체를 만들면 된다. 그러나, Sr * 6Fe₂O₃의 화학량론적 조성은 소결반응성이 부족하여 고온의 소결온도에서도 현저한 결정성장이 나타나지 않기 때문에 고밀도화를 피하는 것은 곤란하다. SrO과잉의 조성(SrO * Fe₂O₃ n<6)은 소결성을 개선할수있어 소결온도를 다소 낮게 하여도 n=6에서 얻을 수 있는 밀도값을 똑같이 얻을 수 가있다.¹⁴⁾

이것은 격자결합능도의 증대에따라 확산속도의 증대와 역상소결의 기여에 의한 것으로 사료된다.

SrCO₃와 Fe₂O₃의 두가지 원료로부터 Ferrite자석을 만들지만 공업생산 측면에서 1~3%정도의 첨가물을 첨가하는 것이 보통이다. 이것은 자석특성을 향상시키기 위해서이고 또, 저온에서 소결이 촉진되어 소결온도의 온도의존성을 완만하게하여 소결체의 크기제어와 소결의 자석특성이 얻어지는 온도범위를 확대하여 제조를 용이하게 하기 위한 목적을 이루기 위해서이다. 본 실험에서의 SiO₂는 입계에 편석하여 결정성장을 억제하고 고밀도화를 피하기 위한 고용점화합물로 0.36[wt%] 조합하였고 H₃BO₃는 반응과 소결을 촉진하기위한 비교적 저용점의 화합물로 0.1[wt%] 조합하여 첨가하였다.

그림 3은 Milling시간에 따른 자기적 특성인데 60시간 때의 자기적특성이 높은 것은 다음 표 1에 나타난 바와 같이 Ferrite자석의 자기 및 물성 특성이 이론치에 가장가깝기 때문이다.

그림 4는 배향도와 밀도특성을 Milling시간에따라 나타낸 것이다. 배향도(Orientation fator)는 다음 식

$$B_r(\parallel) / [B_r(\parallel) + B_r(\perp)] \text{ -----(2)}$$

에의해 계산한 것으로 B_r(∥)는 인가한 외부자장 H_{max}의 방향에 평행한 면의 잔류자속밀도 값이고 B_r(⊥)는 수직면의 값이다.

밀도 측정은 Archimedes의 원리를 이용하여 다음과 같은 식에의해 계산하였다.

$$D = \frac{W_{dry}}{W_{ant} - W_{sub}} [g/cm^3] \text{ -----(3)}$$

여기서

W_{dry}:시편의 건조무게

W_{ant}:끓인후 20℃까지 냉각시킨 물이 함유된 시편의무게

W_{sub}:시편의 몰속무게

Milling이 60시간인 시편의 배향도는 0.815보다 다소 낮아지더라도 그림 3.4에 나타난 바와 같이 자기적 특성이 약간 높은 이유는 전 입자내의 단자구 입자 체적분율을 나타내는 단자구 입자의 점적율이 1.0의 이론치에 더 접근 되었기 때문으로 사료된다.

4. 결 론

Fe₂O₃/SrCO₃[=5.7mole]+SiO₂0.36[wt%]+H₃BO₃0.1[wt%] 화합물의 입도크기 분포특성에 따른 실험결과는 다음과 같다.

1) Milling 시간이 증가 할 수록 최대 입도크기는 작아 지면서 1.0μm이하의 영역의 분포율이 증가 하고있다. Milling시간이 60시간일때 자기 및 물성특성이 이론치에 가깝다.

$$B_r=4.0[KG] (83.3\%)$$

$$\mu_{Hc}=3.525[kOe](17.6\%)$$

$$(BH)_{max}=3.786[MGOe] (66.4\%)$$

$$f=0.813(81.3\%), D=5.0063[g/cm^3](97.2\%)$$

2) Milling시간이 70시간이 넘으면 극미립자의 분포율이 높아 초 상자성으로 되어 자기적 특성이 오히려 떨어지게 되므로 단자구 한계 입자경에 분포도를 집중 시킬 수 있는 방법이 연구 되어져야 한다.

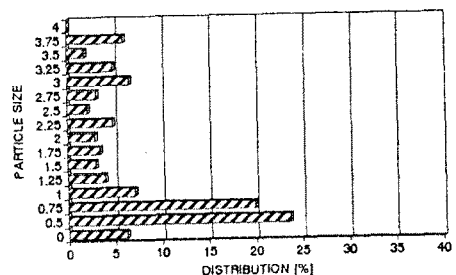
참고문헌

- 1) 平賀貞太郎 外 “電子材料シリーズ” フェライト 丸善株式會社 P.16-18.1986
- 2) 金子裕治 外 “CaOおよびSiO₂添加によるSrフェライト磁石の高性能化” 粉體および粉未冶金 第34巻 第4号 P.169-174.1987
- 3) F.kools. "The action of a silica additive during sintering of strontium hexaferrite" part2, Science of sintering ,Vol.17, NO.1,P.63~80 January,1985.
- 4) Hiroshi Yamamoto etal "Effects of SrO, BaO and PbO substitution on the Magnetic properties of Anisotropic La system Ferrite Magnets" T. IEE Japan, Vol.111 -A, NO.12, 1991.

Table 1. Theoretical value vs. the magnetic and physical properties of SrO * 5.7Fe₂O₃ ferrite magnet

특성항목	이론치	SrO * 5.7Fe ₂ O ₃ Ferrite	달성율 [%]	비고
밀도[g/cm ³]	5.15	5.0063	97.2	Milling Time 60HOURS
배향율 f	1.0	0.813	81.3	
단자구한계 입자경 [μm]	0.94	Fig.2 [S5]	—	
B _r [KG]	4.8	4.0	83.3	
μ _{Hc} [kOe]	20	3.525	17.6	
(BH) _{max} [MGOe]	5.7	3.786	66.4	

Fig.2 Particle size distribution [S1]



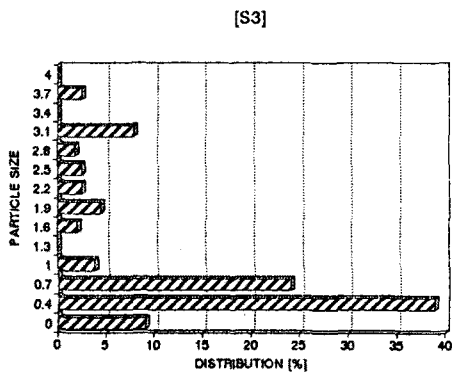
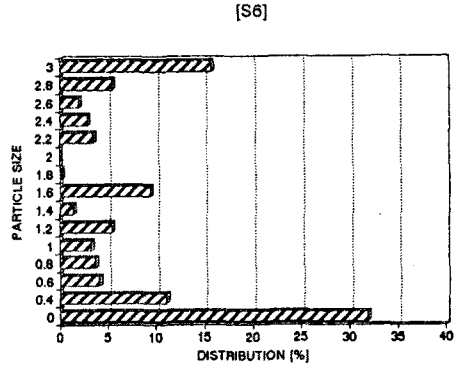
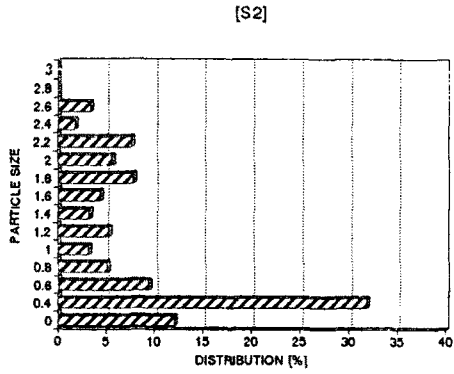
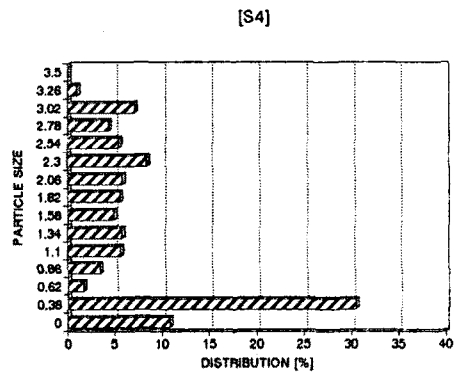
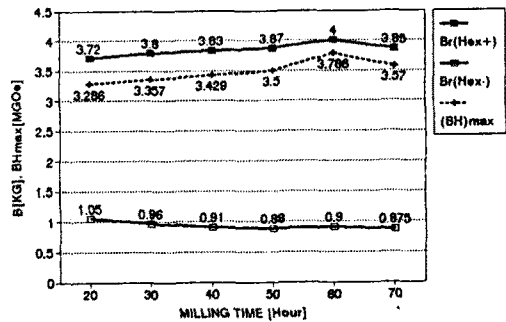


Fig.3 Magnetic properties of Ferrite
 (a) Br(Hex+), Br(Hex-)[KG], (BH)max[MGOe]



(b) bHc(Hex+), bHc(hex-), iHc[KOe]

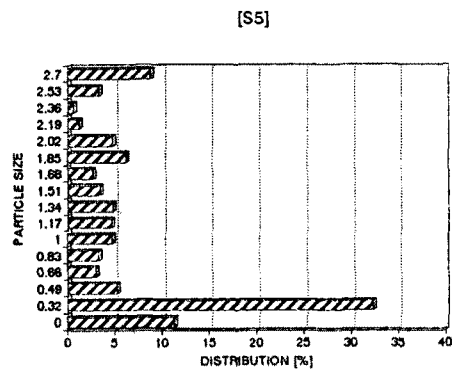
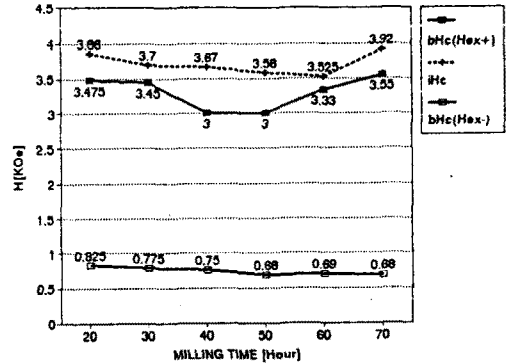


Fig.4 Density & Orientation of Ferrite

