

바륨 웨라이트 자석의 시작—I

논문

19~4~2

Fabrication of Barium Oxide Ferrite Magnet—I

백 응 현*
(Yong Hyun Paik)

[ABSTRACT]

BaO·nFe₂O₃ Powder ferrite magnet was made by sintering process.
 The purity of the powder were 99.6% for BaO, 99.5% for Fe₂O₃, and the grain size 1~3 micron.
 The Optimum mixing ratio n=4.4 the optimum density 4.8gr/cm³ and the optimum second sintering temperature 1260°C was found.
 The theoretical bloch wall, dimension of domain and energy per unit volume of BaFe₁₂O₁₉ were compared with pure Fe.
 Also, the saturation magnetization and maximum energy product were Computed.

1. 서 론

요업자성재료 중 산화물 자성체로서 대표적인 페라이트는 원자의 자기능률(磁氣能率)이 크고, 열내력(熱耐力)이 크며, 분자간의 상호작용이 큰 Fe, Ni Co 등의 혼합분말을 다결정 또는 단결정상태로 소결(燒結)시켜 사용하게 되며 그 결정구조에 따라서 Spinel형, Hexagonal형, Garnet형, 페라이트로 구분된다.

본 연구에서 취급한 BaFe₁₂O₁₉의 결정구조는 O²⁻의 주된 6방격자(稠密六方格子)로 되어 있기 때문에 Spinel 구조(그림 1 참조)에 비해서 매우 복잡할 뿐만 아니라 격자구조(格子構造) 중 Ba²⁺를 갖는 원자단에는 Spinel 원자단까지도 포함하는 특징을 갖고 있다.

이와 같이 두개의 Spinel 원자단을 c축에 가지고 있는 BaFe₁₂O₁₉의 격자상수(格子常數)는 a=5.876Å, c=23.17Å으로써 c축이 a축에 비해 약 4배나 크게 되어 c축상향(c軸上向)으로의 자발자화(自發磁化)의 자기능률(磁氣能率)과 반평행결합능률(反平行結合能率)과의 차이는 표 1과 같이 MnO·Fe₂O₃의 5.0μ_B, FeO·Fe₂O₃의 4.2μ_B, CoO·Fe₂O₃의 3.3μ_B에 비하여 40μ_B란 큰 값을 갖고 있으므로 한번의 자화로 좋은 영구자석을 얻게 된다. (여기서 μ_B는 Bohr magneton으로써 -0.927×10⁻²⁰erg/Oe), 또 X선에 의한 BaFe₁₂O₁₉의 밀도는 5.28gr/cm³이며 포화자화는 저온(低溫)에서 자장의 세기(35KG 이상)에 관계없이 때문에 4.2°K 13°K에서 1.64μ_B를 갖

게 된다.

표 1. 타 Ferrite와의 자발자화비교

MnO · Fe ₂ O ₃	5.0μ _B
FeO · Fe ₂ O ₃	4.2μ _B
CoO · Fe ₂ O ₃	3.3μ _B
BaO · 6Fe ₂ O ₃	40μ _B

BaFe₁₂O₁₉의 C축을 그림 2와 같이 결정(結晶)의 단일축으로 잡으면 이 축내의 자구의 폭은 Landau와 Lifshitz의 방법으로 다음과 같이 된다.

$$D = \left(\frac{2\sigma_w L}{K} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

여기서 K는 이방성 정수(異方性定數), σ_w는 자벽(磁壁)의 단위면적당 energy로써 이는 교환 energy σ_{ex}와 이방성 energy σ_{anis} 2의 합이 되어,

$$\sigma_w = 2\pi(KKS^2/a)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

로 표시된다.

식(2)에 J=KKC/6 (여기서 K_C는 Curie Point로써 723°K), K=2×10⁶erg/cm³ s=1/2, a=2.3×10⁻⁷cm를 대입하면,

$$\sigma_w = 150\text{erg/cm}^2 \quad (3)$$

로 되며, Fe의 1 erg/cm²에 비하여 약 150배의 Energy를 가지고 있음을 알 수 있다.

*정회원 : 인하공과대학 전기공학과 교수

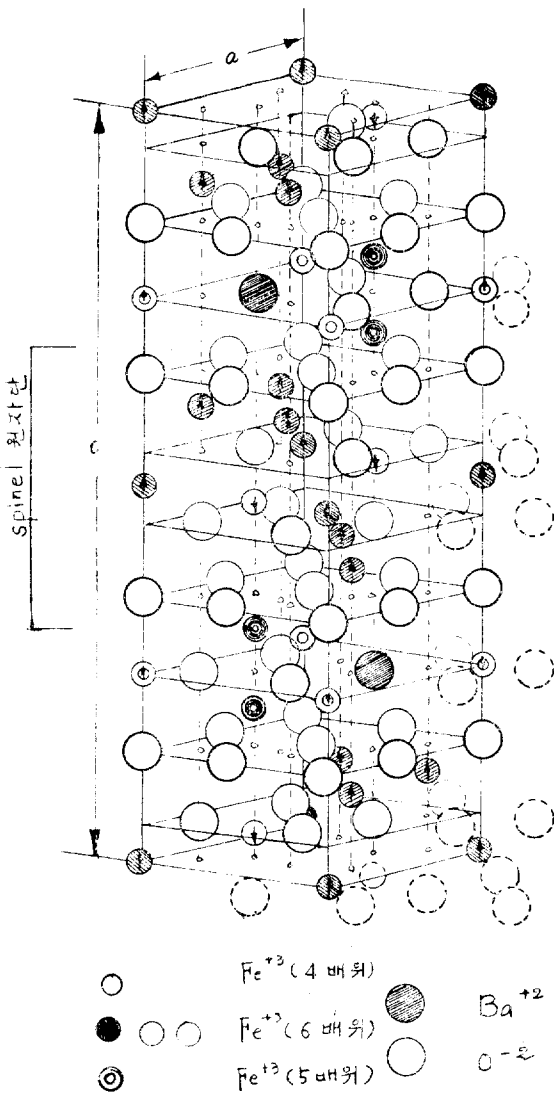


그림 1. BaFe₁₂O₁₉의 단위포
 Fig. 1. The unit cell of BaFe₁₂O₁₉

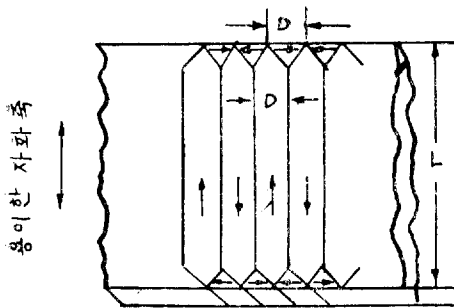


그림 2. 단일축내 자구의 배열
 Fig. 2. The arrange of magnet domain in the c-axis

식(1)에서 L를 1cm로 잡아 D를 구하면 약 10⁻²cm로 되어 Fe의 약 3×10⁻³cm에 비하여 훨씬 큰 자구를 형성하며 자구의 단위체적당 Energy는 식(4)로 된다.

$$f_{자구} = (2\sigma_w K/L)^{1/2} \quad (4)$$

식(4)를 BaFe₁₂O₁₉에 대하여 계산하면 3×10⁴ergs/cm³로써 Fe의 1.3×10³ergs/cm³에 비하여 약 23배 일을 알 수 있다.

이와 같이 타축(他軸)(5.877Å)보다 c축(23.02Å)이 커서 c축 방향의 이방성(異方性)이 현저하므로 보자력이 큰 특징을 갖는 이들 페라이트는 Alnico계 자석보다는 보자력이 크고 화학적으로 안정하고 밀도가 작고 제조형태의 용이점(容易點) 이외에도 원료가 풍부하므로 그의 국내 생산 개발이 시급히 요구되고 있는 전자제품중의 하나이다.

이와 같이 저렴한 공비(工費)로 제작 가능한 바리움 페라이트의 이론적 해석은 앞서서와 같이 이미 연구되어 있으나, 원료의 순도, 입도, 소성온도(燒成溫度)배합율(配合率), 첨가물(添加物) 등에 따라서 그 특징이 크게 변하므로 각국에서는 자기의 입장에 알맞는 제품 개발에 분분하고 있는 실정이며 우리나라에서도 KIST, 삼화콘데서 등에서 현재 연구진행 중인 것으로 안다.

본 연구에서는 도자기의 제조공정과 비슷한 공정을 갖는 등방성 산화바리움페라이트 자석의 최적혼합비 n(n=Fe₂O₃/BaO의 mole%)을 원료분말의 여러 조건과 제조공정(製造工程)의 영향을 고려하여 구하였으며, 이 자석의 국내 생산을 가능하게 하기 위하여 연구한 그 첫단계의 결과를 기술한 것이다.

2. 시작품(試作品)의 제조

BaO·nFe₂O₃는 산화바리움 BaO나 탄산바리움BaCO₃를 α-상 산화철 Fe₂O₃와 1:n의 mole비로 혼합 성형(forming)하고 1100°C~1370°C로 소성(燒成)하여 얻을

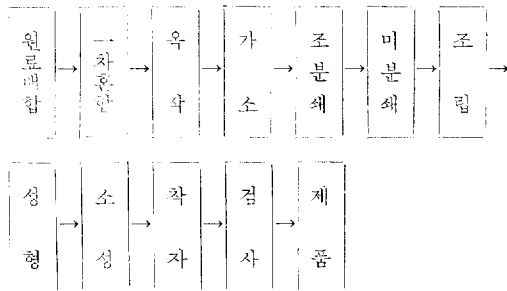


그림 3. BaO·nFe₂O₃의 제조 공정
 Fig. 3. Manufacturing process of Barium Ferrite Magnet

수 있으며 이의 제조 공정을 그림 3에 그렸다.

Fe₂O₃는 유산제1철에 가성카리를 화학 반응시켜 침전 상태로 다량을 얻을 수 있으며 99.5%까지 순도를 높일 수 있었고, 산화바리움은 순도 99.6% 시약(試藥)을 사용하였다.

산화바리움 : 산화철을 1 : n의 mole비 즉 중량비로는 153.34gr : 159.69n gr을 천칭(天秤)으로 명량(稱量)하여 Ball-mill을 사용하여 20시간 혼합과 동시에 분쇄(pulverizing)도 피하였으며 입자와 Ball-mill Ferrite간의 마찰상태와 분말의 응집상태(凝集狀態)를 원활히 하여 주기 위하여 약간의 증류수를 첨가하였다.

소성 시(時) Ferrite화의 화학반응을 촉진시키고 성형(forming)을 용이하게 하며 수축률을 감소시키기 위하여 또 가열에 의해서 열분해되어 다량의 GAS를 내는 화합물을 사용했을 경우에는 가소성공정(假燒成工程)에서 열분해시킴으로써 본 소성 시에 GAS가 방출되지 않게 하기 위하여 가소성의 온도, 시간 등을 충분히 고려해서 행하여야 하는데 본 연구에서는 분말에 증류수를 섞어 직경 0.5cm의 구(球)로 상형하여 950°C로, 2시간 가소성 시켰다.

가소성된 원료는 크게 뭉쳐져 있으므로 본 소성 시 소결반응을 촉진시키고 성형 시 성형밀도를 높이기 위하여 Ball-mill을 사용, 조분쇄(Coarse pulverizing), 미분쇄(fine pulverizing) 각각 20시간 30시간 분쇄하여 분말평균입도(粉末平均粒度)를 1~3micron으로 내릴 수 있었다.

성형 시에는 분말입자 간의 마찰을 감소시키고 입자의 유동성을 높여 균일한 성형이 되도록 점착제(粘着劑)로서 소량의 PVA수용액($\frac{1}{16}$ mole%), 윤활제(潤滑劑)로서 "왁스"(0.2mole%)을 분말에 혼합시켰고 본 소성 시 소결촉진제(燒結促進劑), 즉 Binder로서 2mole%의 Bi를 혼합시켜 0.1~1mm 정도로써 조립(造粒)(granulation) 후 3ton/cm²의 press압력으로 동방성이 되기 위한 전식성형(乾式成形)하여 900~1400°C의 소성은 도로 3시간 소성 후 착자(着磁) (착자기 용량1800 G)하였다.

3. 시작품의 성질

(a) 선수축률(線收縮率)

구열(龜裂)을 막기 위하여 소성온도는 일정한 시간 간격으로 서서히 올려야 하며 순도99.55%, 평균입도 1.5 micron인 시료(試料)에 대한 선수축률의 결과치를 구하여 그림 4에 그렸다.

BaO·Fe₂O₃로 이루어지는 이론적인 2원계 평형상태도인 그림 5에서 보는 바와 같이 800~1500°C 사이에 2BaO·Fe₂O₃, BaO·Fe₂O₃, BaO·6Fe₂O₃인 3개의 화합물이

존재하며 2BaO·Fe₂O₃+BaO·Fe₂O₃간의 공정점(共晶點)은 Fe₂O₃ 41.2 mole%에서 1330°C가 되고 BaO·Fe₂O₃

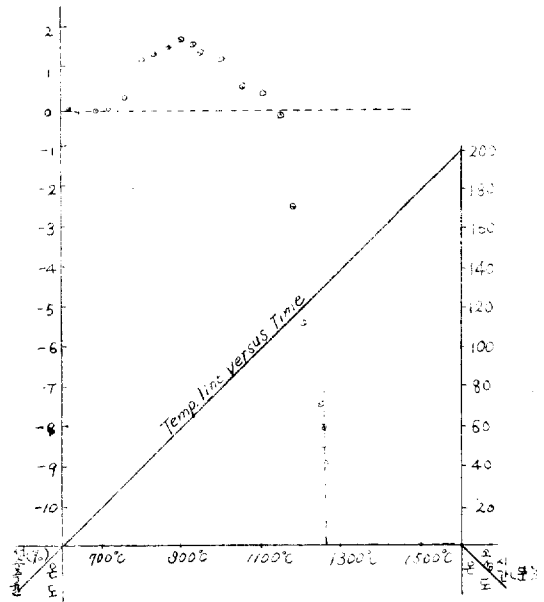


그림 4. 선수축률곡선
Fig. 4. Line shrinkage ratio curve

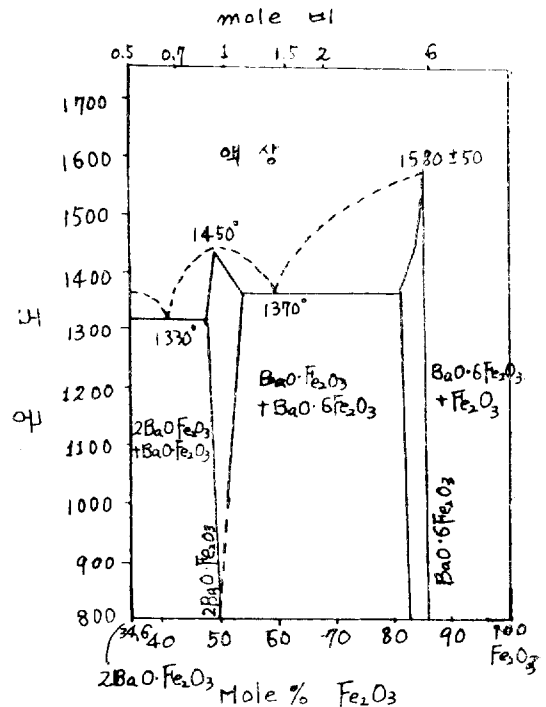


그림 5. BaO-Fe₂O₃ 2원평형상태도
Fig. 5. Equilibrium diagram for BaO-Fe₂O₃ reaction

$O_3 + BaO \cdot 6Fe_2O_3$ 간의 공정점은 Fe_2O_3 60.0mole%에서 $1370^\circ C$ 로 된다.

$a=5.876\text{\AA}$ $c=23.17\text{\AA}$ 6방정(六方晶) $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ 결정상(結晶相)은 상당히 넓은 고용도(固溶度)를 갖고 있기 때문에 적자상수의 변화는 거의 없는 것으로 취급한다.

이와 같이 Fe_2O_3 60mole%일 때 $1370^\circ C$ 부근에서 $BaO \cdot Fe_2O_3 \cdot BaO \cdot 6Fe_2O_3$ 간에 공정점을 갖지만 그림 4에서와 같이 $n=4.4$ 로 잡을 경우에는 $1260^\circ C$ 에서 공정점이 생기게 된다.

(b) 밀도의 변화

혼합비 $n=4.4$ 로 3시간 소성하여 그림 6을 그렸다.

$1260^\circ C$ 부근에서 4.8gr/cm^3 인 포화치를 얻었으며 그 이상의 소성온도에서는 변형이 생김을 확인하였다.

그림 4의 선속축출 곡선에서 보면 $1260^\circ C$ 부근에서 급격한 변화를 보였는데 이 온도까지 밀도는 계속 증가하게 됨은 당연한 결과이다.

여기서 각 소성온도 유지시간은 3시간이며 그 이상의 온도증가는 매 10분 간격마다 $100^\circ C$ 로 하여 서서히 올렸다.

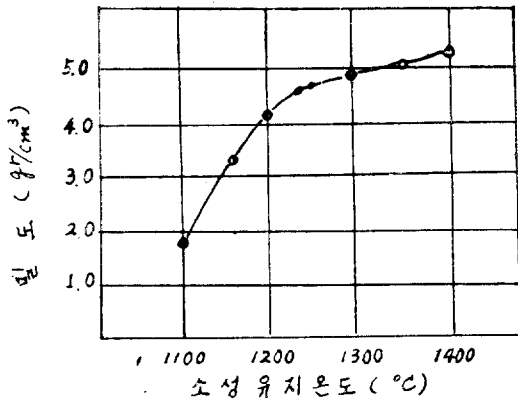


그림 6. 소성온도에 대한 온도의 변화
Fig. 6. Density variations for sintering temperature

(c) 자기적 성질

(1) 밀도에 대한 자기적 성질

혼합비 $n=4.4$ 에 대하여 1차 소성온도 $950^\circ C$, 2차 소성온도 $1260^\circ C$ 로 1~3시간 소성 후 밀도변화에 대한 잔류자기(殘留磁氣)를 측정하여 그림 7에 plot하였다.

밀도 4.8gr/cm^3 부근에서 최대 잔류자기를 얻었으며 그림 6의 변형 전의 최대 밀도와 일치한다.

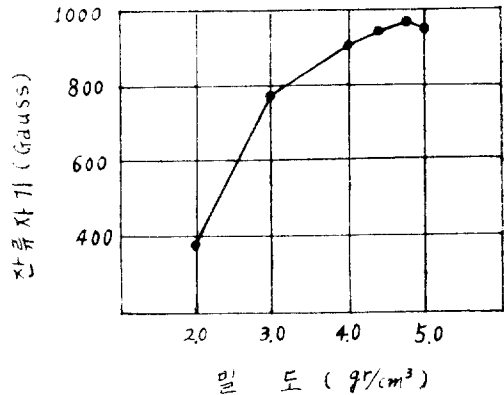


그림 7. 밀도에 대한 잔류자기
Fig. 7. Magnetic properties for density

(2) 2차 소성온도와 혼합비에 대한 자기적 성질

2차 소성온도 $900^\circ C \sim 1400^\circ C$ 에서 3시간 소성 후 착자하여 잔류자기를 측정 plot한 것이 그림 8과 그림 9이다.

그림 8의 $BaO : Fe_2O_3$ 의 혼합비는 4.4이며 $1100^\circ C \sim 1300^\circ C$ 에서 최대의 만족부가 나타나며 특히 $1260^\circ C$ 부근에서 최대치를 얻을 수 있었고 $1300^\circ C$ 이상으로 가열시키면 자성이 급격히 감소함을 나타낸다.

이것은 $1260^\circ C$ 이상에서 오는 변형에 기인되는 것으로 보인다.

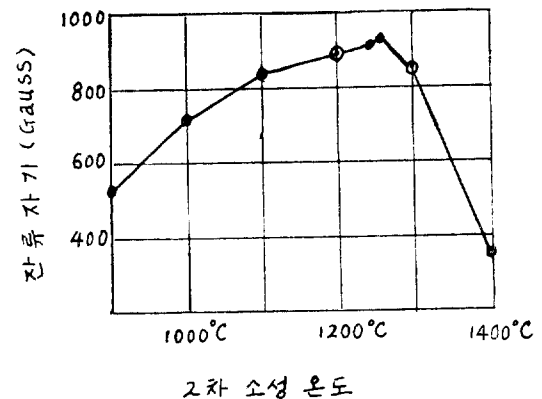


그림 8. 2차 소성온도에 대한 잔류자기
Fig. 8. Magnetic properties for sintering temp

그림 9의 혼합비 변화에 대한 자성곡선에서는 BaO 18mole% (Fe_2O_3 80%, Bi 2%) 즉 BaO : Fe_2O_3 를 1 : 4.4로 택한 경우가 최적임을 알 수가 있다.

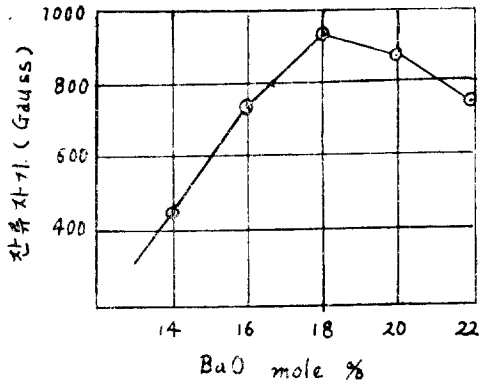


그림 9. 혼합비에 대한 잔류자기의 변화
Fig. 9. Magnetic properties for mixing for ratio

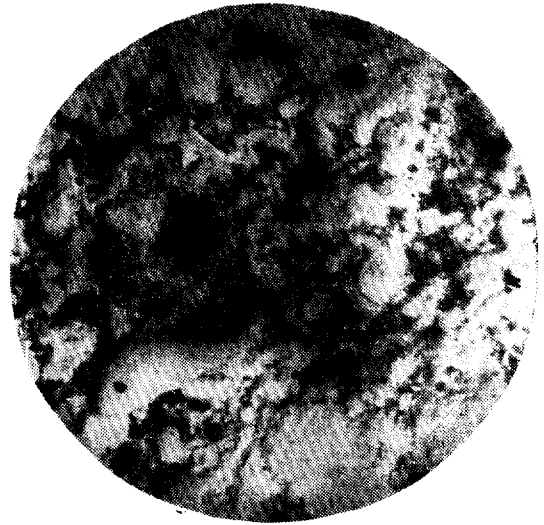


Photo. 2. Particle shape of BaO · 4.4 Fe_2O_3 ferrite magnet ($\times 16,000$)

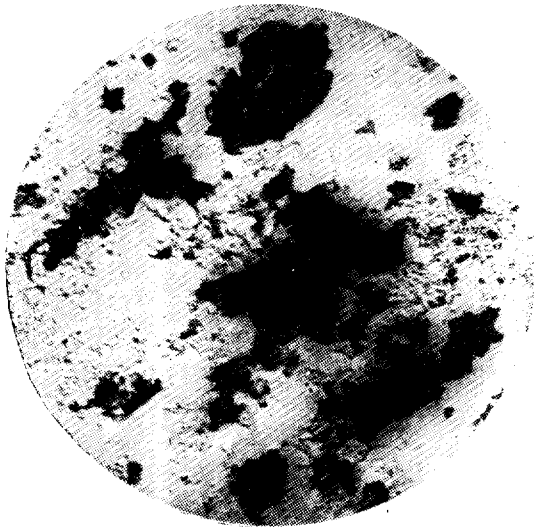


Photo. 1. Particle of BaO · 4.4 Fe_2O_3 ferrite magnet ($\times 16,000$)

참고로 2차 소성온도 1200°C에서 자석의 표면상태를 전자현미경으로 찍어 사진 1, 2에 실었다.

사진 1은 16,000배 확대로 표면찍히지만 하여 찍은 상태이며,

사진 2는 동일배(同一倍)의 확대로 초산과 Picric산에

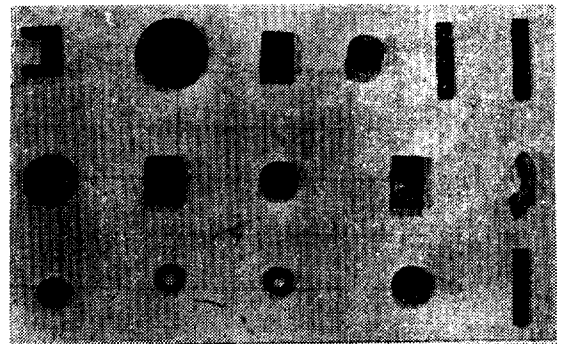


Photo. 3. The appearance of BaO · 4.4 Fe_2O_3 Ferrite magnet ($\times 1/2$)

부식시켜 결정입계(結晶粒界)를 나타낸 사진이다. 사진 3은 완성된 자석의 의형이다.

4. 결 론

자구의 Dimension을 식(1)에서 L대신 c축 23.17Å을 대입 계산하면 약 0.05 micron으로 되어 자구(磁區)

당 energy는 약 $6.3 \times 10^7 \text{erg/cm}^3$ 로써 상당히 큰 Energy를 얻을 수 있지만 제조 과정을 통하여 입자의 크기를 1 micron이하로 내리기란 실제로는 어려운 문제이므로 이론치와 많은 차이가 생기게 된다.

2차 소성시 온도조정도 그림 5의 이론적인 평형상태도에서 $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 공정점 1370°C 와 큰 차이가 난 것은 혼합비 $n=4.4$ 로 택하였다는 것과 점착제, 윤활제, 소결촉진제의 첨가로 인한 온도저하에 기인하는 것으로 보인다.

1200°C 에서 작은 자석의 현미경 결정조직은 분말융결(粉末融結)이 완전하지 못한 상태로써 (점은 부분은 공동(腔洞)이) 본 실험에서 찾아낸 $n=4.4$ 순도 99.5% (Fe_2O_3), 99.6% (BaO)인 상태의 공정점이 1260°C 에서는 확실한 입계(粒界)가 나오리라 예상된다.

끝으로 본 연구에 협조하여 주신 고려대학교 성 영권 박사, 원자력 연구소 노재식 박사, 육산 기술연구소 조동호, 박봉완 학형께 深謝드리는 바이다.

참 고 문 헌

- (1) C.A Domenicali; Magnetic and Electric Properties of Natural and Synthetic Single Crystals of Magnetite. *phys. Rev.*, Vol. 78, No.4, p458 May 1950
- (2) A.H. Morrish & L.A.K Watt; Effect of the Interaction Between Magnetic Particles on the Critical Single-Domain Size. *phys. Rev.* Vol. 105, No.5, p1476 March. 1957
- (3) Warren E. Henry; Magnetization Studies and Possible Magnetic Structure of Barium Ferrite III. *Phys. Rev.* Vol. 112, No.2, p336 Oct, 15 1958
- (4) C.D Owens; Analysis of Measurement on Magnetic Ferrite. *proc IRE* p.359. Mar 1953.
- (5) J.H Van Vleck; Fundamental Theory of Ferro-and Ferric-Magnetism. *proc. IRE*, p.1246 Oct, 1956.
- (6) J.L Salpeter; Developments in Sintered Magnetic Materials *proc IRE* p. 514 Mar 1954
- (7) C. Kittel; Introduction to Solid State Physics. Wiley & Sons, Inc 1956
- (8) 분말야금기술협회편(粉末冶金技術協會編): 분말금응용 제품(II) 1954 일간공업신문사(日刊工業新聞社).