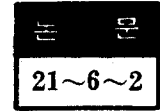


바륨 웨라이트 자석의 시작—II

Fabrication of Barium Oxide Ferrite Magnet-II



백 용 현*
(Yong Hyun Paik)

Abstract

The magnetic properties of Ba-Ferrite ($M^{2+}O \cdot nFe_2O_3$) is highly improved under the condition of composition ratio $n=4.4$ when Bi_2O_3 is added to Ferrite, the adding amount and sintering temperature which affect the magnetic properties were investigated and the following results; were obtained;

1. Magnetic properties are varied with Bi_2O_3 content and sintering temperature, and coercive force and residual induction can be improved with Bi_2O_3 .
2. The optimal content of Bi_2O_3 amount is about 4 mol %
3. Without the addition of Bi_2O_3 , the optimal sintering temperature is about $1300^\circ C$, but when 4 mol % of Bi_2O_3 is added, the optimal sintering temperature falls to the range of $900^\circ C$ to $1100^\circ C$ and it also improves magnetic properties.
4. Residual induction increases as the sintering temperature is raised to $1100^\circ C$. Coercive force also increased as the sintering temperature is raised to $1000^\circ C$, but it rapidly decreases when sintering temperature goes beyond $1000^\circ C$
5. Only a negligible change may be noticed in the decrease of Curie temperature by the addition of about 4 mol % of Bi_2O_3 .

1. 서 론

$BaO \cdot nFe_2O_3$, $SrO \cdot nFe_2O_3$, $PbO \cdot nFe_2O_3$ 등의 산화 금속자석재료는 磁氣異方性이 큰 천연산 magneto plumbite와 동형의 결정구조를 갖으며 또한 원료가 값이 싸고 그 제조법도 비교적 간단하다. 그리고 비저항이 클뿐 아니라, 抗磁力이 커서 고주파용으로써 널리 사용되고 있다. 이 자석은 잔류자기가 적으나 (거의 금속자석의 1/3이하) 항자력이 극히 큰 특징을 갖고 있기 때문에 치수比(단면적과 길이의 比)가 적은 자석에도 사용 할 수가 있다. 따라서 이 자석의 잔류자기를 증대시키는 방법이 여러가지로 연구되고 있다. 즉 자장내에서 成型, 소결하는 방법 또는 어떤 첨가물을 가해서 그 잔류자기를 증대시키는 방법등이다. 前者의 방

법은 잔류자기를 증대시키기는 하지만 항자력은 오히려 감소되는 경향이 있다. 즉 항자력의 감소가 잔류자기의 증대에 비해서 현저하기 때문에 결국 $(B \cdot H)_{max}$ 가 다소 증대하는데 불과하다. 그래서 Ba-Ferrite자석의 특성을 효과적으로 개선시키는 한 방법으로서 Bi_2O_3 를 첨가하는 방법이 취해지고 있다. 그런데 이 改善機構에 대해서는 아직까지도 명확치 않은 점이 많다. 그러나 대략 첨가물이 자성을 개선시키는 요인으로는 첨가물이 결정격자내에 固溶되어 특성을 본질적으로 향상시키는 경우와 燒結이나 반응을 촉진시켜 그 물질고유의 특성을 최대치로 접근시키는 2차적인 효과가 있다는 것이 알려져 있다. 그래서 첨가시킨 Bi_2O_3 가 Ba-Ferrite특성에 어떠한 영향을 미치는가를 究明하는 것이 중요하다. 본 연구에서는 이러한 목적으로 magneto plumbite형에 속하는 Ba-Ferrite에 Bi_2O_3 를 첨가한 경우에 여러가지의 소결온도에 대한 결과를 비교

*정회원 : 인하대 공대 전기공학과 교수

하여, Bi_2O_3 의 첨가량과 소결온도의 자기특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 시료 및 실험방법

산화금속자석의 제조법은 粉末冶金的 조작이므로 양호한 고체반응을 일으키게 해서 자석으로서의 특성을 향상시키려면 제조상의 여러가지 연구와 검토가 필요하다. 즉 (1) 원료산화물의 혼합을 충분히 할것 (2) 최종소결전의 粒度를 적당한 크기로 할것 (3) 假燒를 적당한 온도로 행할것 (4) 성형압력을 가급적 크게 할것 (5) 소결로내의 분위기를 적당히 선정할것 등이고, 만일 이들 제조상의 조작중에서 어느 하나라도 조건이 부적당하면 강력한 자성을 얻을 수 없다는 것은 이미 본연구자는 발표한 바 있다. 특히 산화물자석의 특성은 組成과 소결조건에 의하여 현저히 변하고, 첨가물의 영향도 또한 소결조건에 의하여 복잡하게 변화한다. 前報에 의하면 $\text{M}^{2+}\text{O} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{M}^{2+}=\text{Ba}$)의 조성비 n 가 4.4부근에서 영구자석으로서 좋은 특성을 얻는 최적조건이었다. 그런데 여기서는 자기특성을 더욱 개선시키기 위하여 Bi_2O_3 를 첨가한 방법을 시도하였다. 그래서 조성비 $n=4.4$ 의 $\text{M}^{2+}\text{O} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{M}^{2+}=\text{Ba}$)에 Bi_2O_3 를 2, 4, 6, mol %씩 첨가한 시료를 만들었다. 즉 1급 試藥의 산화바륨(순도 99.6%) 및 Ferrite제조용 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 원료로 하여 前記 mol比로 각각 秤量하여 이미 발표한 방법과 똑같은 방법으로 Ball mill를 사용하여 혼합과 동시에 粉碎해서 직경 0.5cm의 球로 성형하여 공기중에서 900°C로 2시간 假燒한 다음 다시 Ball mill를 사용하여 粗粉碎(coarse puluerizing), 微粉碎(fine puluerizing)를 각각 20시간, 30시간 분쇄한 것을 universal test machine을 사용하여 2 ton/cm²의 압력으로 12mm×12mm, 높이 5mm의 입방형으로 각각 성형하였다. 이와같이 Bi_2O_3 를 2 mol %, 4 mol %, 6 mol %씩 첨가해서 성형한 시료와 Bi_2O_3 를 첨가치 않고 성형한 시료를 각각 900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C 및 1300°C에서 30분간 2차 소결시켰다. 이와같이 해서 얻어진 각 시료에 대해서 잔류자기와 항자력을 측정하였다. 다음에는 自動記錄 磁氣天秤을 사용하여 curie 온도를 측정하였다.

收縮率에 영향을 미치는 요인으로는 純度, 粒度, 組成狀態, 成型條件, 소결등인데 시료에 사용한 원료는 거의 純도가 99%이상이고, 원료의 粒度도 10 μ 이하이므로 일정한 상태라고 생각할 수 있다. 본실험에서는 최적함유량으로 판명된 Bi_2O_3 4 mol%를 첨가한 시료에 대하여 다음과 같이 수축율을 구하였다. 즉 소결온도가 다른 각 시료를 방치 냉각시킨 후 micro meter

를 사용해서 부피를 구하여 다음식으로 수축율을 계산하였다.

$$\text{Shrinkage}\% = \frac{v_0 - v_1}{v_0} \times 100$$

v_0 : 900°C로 소결하였을 경우의 부피(cm³)

v_1 : 각 온도에서 소결하였을 경우의 부피(cm³)

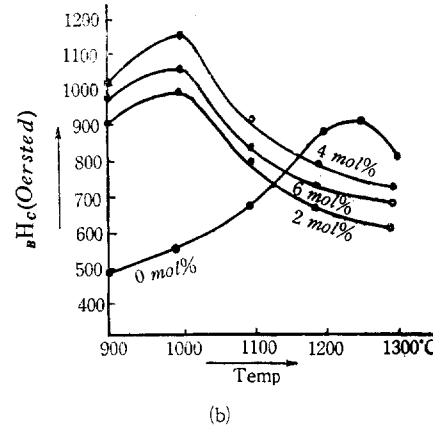
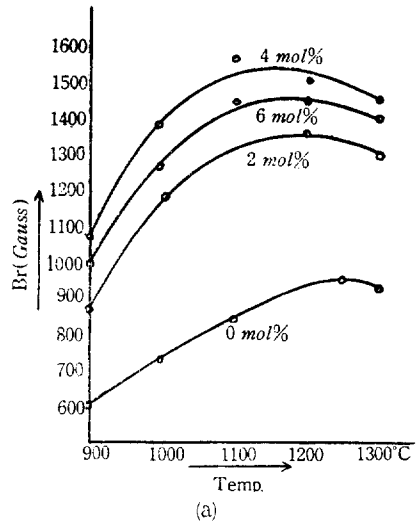


그림 1. Bi_2O_3 첨가량에 대한 잔류자기 및 항자력의 소결온도와의 관계

Fig. 1. Relations among coercive force, residual induction and temperature against the addition amount of Bi_2O_3 .

3. 실험결과 및 고찰

그림 1-(a)(b)는 Bi_2O_3 를 2 mol %, 4 mol %, 6 mol % 첨가하였을 경우와 전혀 첨가치 않았을 경우에 대하여 각각 잔류자기 Br 및 항자력 H_c 의 소결온도에 의한 변화를 표시한 것이다. 즉 Bi_2O_3 를 첨가함으로써 Br과 H_c 가 현저하게 개선되고 그림(a)에서 최대 Br

를 얻는 소결온도는 Bi_2O_3 를 첨가치 않았을 경우는 1250°C부근인데 반하여 Bi_2O_3 를 첨가하였을 경우는 대략 1100°C부근이다. 또 그림 (b)에서 최대 $B_r H_c$ 를 얻는 소결온도는 Bi_2O_3 를 첨가치 않았을 경우는 1250°C부근인데 Bi_2O_3 를 첨가하였을 경우는 1000°C부근이다. 이것으로 미루어 보아 Bi_2O_3 를 첨가하므로써 소결온도를 저하시킬 수가 있으며 동시에 자성특성($\text{Br} \cdot B_r H_c$)도

현저하게 증대하고 있다. 따라서 이 자석재료는 치수비가 적은 자석으로써 사용할 경우에 적당하다. 일반적으로 자석 재료의 항자력은 원료의 입자의 크기에 따라서 좌우되며, 또 소결시키는 온도에 따라서도 크게 달라진

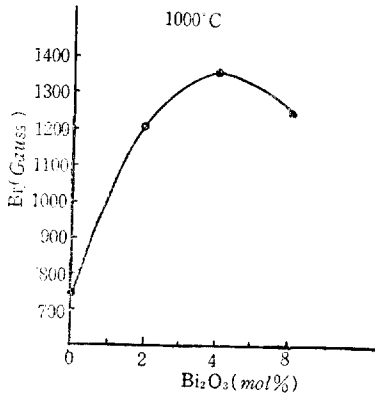


그림 2. Bi_2O_3 (mol%)량에 대한 잔류자기

Fig. 2. Relation of residual induction against the amount of Bi_2O_3 .

향상시킬 수가 있다는 것을 알 수 있다. 이것은 Bi가 비교적 낮은 용점(270°C)을 갖기므로 원료산화물 혹은 화합물 입자간에 介在되어 고체반응과 결정생성반응을 촉진시키고 또한 그 일부는 결정입자내에 고용되어 그 자기특성을 변화시킨다고 생각된다.

그림 2는 $B_r H_c$ 를 max로 하는 1000°C에서 소결한 시료들의 Bi_2O_3 첨가량에 대한 잔류자기 Br 의 관계를 표시한 것이다. 이때 그림 1에서도 알 수 있었던 바와 같이 Bi_2O_3 를 첨가하므로써 소결온도를 900~1100°C로 저하시킬 수가 있었으므로 1000°C에 대한 Bi_2O_3 의 양을 검토한 바 4 mol %부근에서 Br 이 가장 높다는 것을 알 수 있다. 그림 3은 각 소결온도에 대한 Ba-Ferrite 자석의 특성을 표시한 것이다. 곡선(1)은 Bi_2O_3 를 4 mol %첨가하고 1100°C로 소결한 경우이며, Bi_2O_3 를 첨가치 않고 1250°C로 소결한 것(곡선 4)보다 잔류자기는 현저하게 증대하지만 항자력은 첨가치 않은 것 보다 약간 감소되고 있다. 곡선(3)은 Bi_2O_3 를 4 mol %첨가하고 900°C로 소결한 경우인데 첨가치 않았을 때보다 잔류자기 및 항자력이 다소 증대되고 있다. 곡선(2)는 Bi_2O_3 를 4 mol %첨가시키고 1000°C에서 소결한 경우이며 잔류자기는 곡선(1)에 비해서는 적지만 항자력이

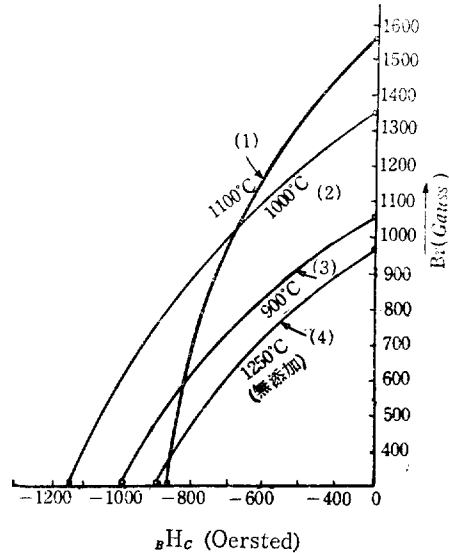


그림 3. 각 소결온도에 대한 Ba-Ferrite 자석의 특성

Fig. 3. Characteristics of Ba-Ferrite magnets against the various sintering temperature.

다. 즉 소결온도가 높으면 소결이 과도하게 진행되어 잔류자기는 증대하지만 항자력은 오히려 감소하고, 또 소결온도가 너무 낮으면 원료의 고체반응이 잘 진행되지 않아서 잔류자기나 항자력을 충분히 크게 할 수 없는 것이 보통이다. 그러나 Bi_2O_3 를 첨가할 때는 고체반응이 더 낮은 온도에서 진행되어 Br 및 $B_r H_c$ 가 증대되고, 또한 소결온도로서 사용목적에 적합한 특성을 얻기가 비교적 용이하다는 것을 알 수 있다.

그림 4는 Bi_2O_3 첨가량에 따르는 Curie 온도 변화를

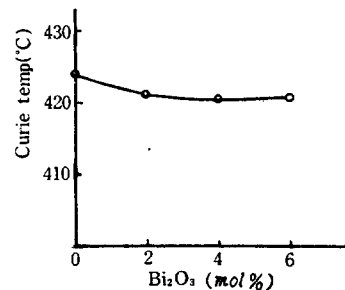


그림 4. Bi_2O_3 (mol%) 량에 대한 Curie 온도 변화

Fig. 4. Changes of Curie temperature against the amount of Bi_2O_3 for Ba-Ferrite.

표시하였다. BaM는 Bi_2O_3 4 mol%의 첨가로서 약 4°C 저하되고 있다. 이것으로 미루어 보아 Bi_2O_3 의 극히 소량만이 M상에 고용되고 첨가량의 대부분이 BiFe_2O_3 ($\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{BiFe}_2\text{O}_3$)로서 혼在한다고 생각된다.

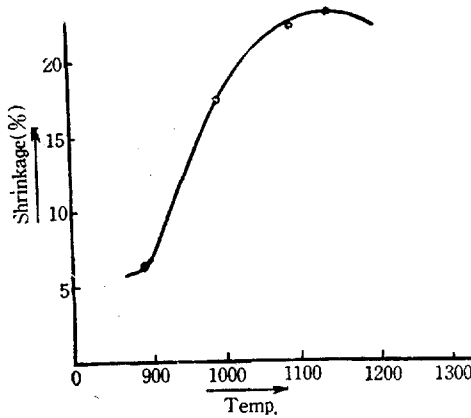


그림 5. 각 소결온도에 대한 수축율

Fig. 5. Shrinkages against the various sintering temperature.

그림 5는 각 소결온도에 대한 수축율을 표시한 것인데 이것은 Bi_2O_3 를 4 mol% 첨가한 경우이다. Ferrite 자성재료는 분말원료를 일정한 반응조건에서 소결시키므로, 이때 각 조건에 따르는 제품의 수축율은看過할 수 없는 문제이다. 그림에서 $900\sim 1000^\circ\text{C}$ 사이에서는 소결 온도에 따라서 수축이 급격한 변화를 이루고 있다. 그리고 1200°C 이상으로 소결하면 多孔質이 되어 도리어 수축율도 적고 자석특성도 나빠지는 경향이 있다. 이는 Bi_2O_3 의 일부가 분해된 것에 기인한 것으로 볼수있다.

4. 결 론

$\text{M}^{2+}\text{O}\cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{M}^{2+}=\text{Ba}$) 즉 Ba-Ferrite의 자기특성이 가장 좋아지는 조성비 $n=4.4$ 에서 Bi_2O_3 를 첨가하였을 경우, 첨가량 및 소결온도가 자기특성에 미치는 영향을 연구하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 자석의 특성은 Bi_2O_3 함유량 및 소결온도에 따라 달라지나 Bi_2O_3 를 첨가치 않았을 때 보다 잔류자기 및 항자력이 증가된다.
2. Bi_2O_3 의 최적첨가량은 4mol% 정도이다.
3. Bi_2O_3 를 4mol% 첨가할 때 사용목적에 따라 다르지만, 소결온도의 범위는 대략 $900\sim 1100^\circ\text{C}$ 정도이다. 이것은 Bi_2O_3 를 첨가치 않고 최적온도 약 1300°C 에서 소결할 때 보다도 자기특성을 향상시키고 동시에 소결온도를 저하시킬 수가 있다.
4. Bi_2O_3 를 첨가할 때 잔류자기는 소결온도가 약 110

0°C 까지는 온도가 높아짐에 따라 현저히 증가한다. 항자력은 소결온도가 약 1000°C 까지는 온도가 높아짐에 따라 증가하나, 그 이상의 온도에서는 급격히 감소한다.

5. Bi_2O_3 를 4 mol% 정도 첨가시킴으로서 Ba-Ferrite의 curie점의 저하하는 변화가 극히 적다. 이상의 결과로서 Bi_2O_3 를 첨가시킴으로서 Ba-Ferrite의 자성은 개선되고 소결축진이 된다는 것을 구명할 수가 있었다.

끝으로 본연구에 협조하여 주신 인하대학교 부설 재료과학연구소, 고려대학교 성영권박사, 원자력연구소 노재식박사, 기술연구소 조동호, 박봉완 諸씨께 감사드리는 바이다.

참 고 문 헌

1. C.A. Domenicali; Magnetic and Electric Properties of Natural and Synthetic Single Crystal of Magnetite. Phys. Rev. Vol. 78, No. 4, p.458 May 1950.
2. A.H. Mrrish & L.A.K. Watt; Effect of the Interaction Magnetic Particles on the Critical Single-Domain Size Phys, Rev. Vol. 105, No.5, p.1476 March. 1957.
3. Warren E. Henry; Magnetization Studies and Possible Magnetic Structure of Barium Ferrite III. Phys. Rev. Vol. 112, No.2 p.336 Oct. 15, 1958.
4. C.D. Owens; Analysis of Measurement on Magnetic Ferrite Proc IRE p.359 March 1953.
5. J.H. Van Vleck; Fundamental Theory of Ferro-and Ferrite-Magnetism. Proc. IRE. p. 1246 Oct. 1956.
6. J.L. Salpeter; Developments in Sinteaed Magnetic Materials Proc. IRE p. 514 March 1954.
7. C. Kittel; Introduction to Solid State Physics. Wiley & Sons, Inc. 1956.
8. A.G. Sadler; The Formation of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. J. Can, Ceram, Soc, 34, 155~62 (1965) (Eng)
9. 백용현; 바리움 웨라이트자석의 시작—I. 대한전기학회지 제19권 제4호. p.12~17. 1970.
粉末冶金(일본분말 기술협회편)
武井 杉本; 과학연구소 보고 31(1955), 191.
小紫 原田; Ba-Ferrite Magnet(日立평론 1960.)
김황압, 김동수; Ba-Ferrite의 소결현상 1971.