

Barium-Ferrite 組織構造에 관한 研究(第二報)

安 永 弼 · 吳 平 濟
 (漢陽大學校) (建國大學校)
 金 東 洙 · 都 命 基
 (嶺南大學校)

Studies on Microstructure of Barium Ferrite. <2nd. Report>

Young-Pil Ahn, Pyoung-je Oh
 <Han Yang Univ.> <Dept of Chem, Kon Kuk Univ>
 Dong-Soo Kim, Myung-Ki Doh
 <Dept. of Chem, Yeung Nam Univ>

(1971. 2. 1 接受)

ABSTRACT

The Optimum Conditions of Preparing barium Ferrite from BaCO₃ and Fe₂O₃ are Sought for with electron microscope.

At first to find the optimum sintering temperature, the mixture in 1 : 3 mole ratio. Sintered primarily at 700°C for an hour, is Sintered secondary at 960°C±10, 1040°C±10, 1120°C±10, 1200°C±10, 1250°C±10, 1330°C±10, respectively for an hour. at the optimum temperature obtained in this way. Sintering time is varied from 10 minutes to 120 minutes with 10 minutes intervals.

Through the experiment, It is found that the optimum temperature of 1200~1250°C and optimum time of half-one hour.

I. 緒 論

Ferrite가 磁性을 나타내는 것은 酸化 金屬과 酸化 第二鐵의 粉狀混合物을 一定한 壓力下에서 成形하고 比較的 高溫에서 一次 燒結하면 原料가 反應하여 Ferri-magnet 物質이 되며 이는 大部分 電子의 Spin magnetic moment에 依해서 發生되는데 이것은 Ferro magnetism으로 自發磁化가 일어나는 것이다. 特히 炭酸바륨과 酸化第二鐵間에 일어나는 Barium-Ferrite의 固相反應에 관한 研究는 많았으나⁽¹⁻³⁾ 電子현미경을 利用한 組織構造에 관한 研究는 부족하였다. J. Drobek⁽⁴⁾가 Ferroxdure의 表面構造를 replica 法으로 관찰하였고 Stajit⁽⁵⁾는 BaO·5Fe₂O₃의 微細構造를 관찰한 일도 있었다. 前報⁽⁶⁾에서는 炭酸바륨과 酸化第二鐵의 粉狀混合物을 mole比를 달리하여 成形하고 一次燒結하였을 때 얻어지는 Hexagonal Barium-Fer-

rite의 表面組織을 관찰하였으며 本文에서는 炭酸바륨과 酸化第二鐵間의 mole比를 1 : 3으로 하고 燒結條件을 變化시켰을때 얻어지는 燒結粒子的 成長過程을 고려하면서 表面構造를 replica 法으로 電子현미경을 利用하여 觀察하였으며 燒結現象에 따른 物性的 測定⁽⁷⁾과 相互比較하여 검토하고자 한다.

II. 實 驗

1. 原料

本 實驗에 使用한 炭酸바륨은 Merck製 酸化第二鐵은 Kishida(日本)製 特급시약을 原料로 使用하였으 며 그 化學組成은 다음 表 1과 같다.

表 1. Chemical Composition of Powders used

Material	Chemical Composition(%)				
	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
산화제 2철	97.572	0.163	0.245	1.26	0.76

2. 試料의 제조

粒도가 一定한 탄산바륨과 산화제2철의 粉狀混合物을 1 : 3 mole 比率로 혼합하여 습식으로 磁材 Ball-mill 內에서 12시간 교반시켜 건조하고 분쇄한 다음 일본 高津製 Universal Test Machine 을 利用하여 1.5ton/cm²의 壓力下에서 直徑 15mm~20mm, 높이 6mm의 圓柱로 成型하여 Lindberg-Type 自動溫度 조절용 電氣爐를 使用하여 자동온도상승에 따라 700°C에서 1시간 동안 가열하여 일차 假燒處理한 다음 그 부피를 計算하고 그 平均値를 V₀라 하였다. 위의 시료 일부를 백금접시에 넣어 미리 960°C, 1040°C, 1120°C, 1250°C, 1330°C로 예열한 같은 전기로에서 1시간 동안 가열시킨후 방치 냉각한 것을 시료로 사용하였고 그 부피를 계산하고 그 平均値를 V₁라하고 수축률의 변화를 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{Shrinkage}\% = \frac{V_0 - V_1}{V_0} \times 100$$

다시 일차 소성한 시료를 백금 접시에 넣어 미리 1250°C로 예열된 같은 전기로에서 各各 10分, 30分, 90分, 120分 동안 가열한후 放置冷却할 것을 시료로 使用하였다.

3. 電子현미경 관찰

시료의 소결현상에 對한 관찰을 하기 위하여 다음과 같은 조작을 行하였다.

(a) 먼저 산화크롬(Cr₂O₃)의 견마제를 사용하여 라사지위에서 表面을 닦아 乾음을 확인한다.

(b) 증류수로서 세척함과 同時에 침식시켜 말린후 시료 表面에 Methyl acetate 를 바르고 이 위에 Triacetyl cellulose(TAC) film 을 얹어놓고 완전히 마른후 떼어내어 一段 replica 로 한다.

(c) 一段 replica 를 Slide glass 위에 고정하여 vacuum evapulator 에 넣어서 4~5×10⁻⁵mmHg 下에서 (極과 replica 간 거리는 5~7cm) 크롬(Cr) Shadowing 한후 Carbon Coating 을 한다.

(d) Carbon Coating 이 끝난후 적당한 넓이로 잘라 paraffin Coating 을 한다.

(e) 약 50°C정도로 가열한 methyl acetate 와 acetone 에 넣어 Triacetyl cellulose(TAC) film 과 paraffin 을 제거하여 Carbon thin film 을 만든후 mesh 上에 附着시켜 鏡경했다.

이때 사용한 진공증착기는 日製 Hitachi Hus-s type 에 Ionization Vacuum gauge Control(Type GI-T)을 부착한 것을 사용했고 전자현미경은 日本 AKAHI (明石)製 TRS-50型으로 分解態 20Å, 加速電壓 50KV 직접배율(최대) 30,000배의 것이다.

Ⅲ. 結果 및 考察

BaCO₃와 Fe₂O₃와의 固相反應은 약 600°C에서 시작하여 먼저 BaFe₂O₄가 생성한다. 이 相은 BaO와 Fe₂O₃가 1 : 1의 mole 比 부근에서는 單一相이고 溶점까지 안정하나, mole 比가 이 범위를 벗어난 영역에서는 잔유하고 있는 BaCO₃ 또는 Fe₂O₃와 800°C 이상에서 反應을 일으켜 2BaO·Fe₂O₃ 또는 BaO·6Fe₂O₃ 등의 결정상이 생긴다. mole 比가 1:1~1:6의 領域에 걸쳐 BaO·6Fe₂O₃가 생성한다고 보고되고 있다. 또한 Erchak⁽¹⁾에 의하면 BaCO₃와 Fe₂O₃와의 固相反應에서는 BaCO₃의 함유량이 5~50%의 범위에서 750°C 이상의 온도이면 BaO·6Fe₂O₃가 생성함을 보고하고 있다. Ziowski⁽¹²⁾ 및 Batti⁽¹³⁾의 연구로는 BaO·6Fe₂O₃는 1450°~1500°C에서 용융하며 동시에 분해되어 BaO·2FeO·8Fe₂O₃ 혹은 BaO·Fe₂O₃와 Fe₂O₃ 또는 Fe₃O₄로 됨을 보고하고 있으며 또한 前報에서^{6,9,10,11} BaCO₃와 Fe₂O₃의 mole 比가 1 : 3이 保磁力이 가장 좋다는 報告가 있었다. 그러므로 이러한 실험을 토대로 하여 BaCO₃와 Fe₂O₃을 1 : 3의 mole 比로 혼합성형하여 700°C에서 1시간동안 一次소성한후 2차 소결온도를 선정하기 위하여 ㉠ 960°C±10 ㉡ 1040°C±10 ㉢ 1120°C±10 ㉣ 1200°C±10 ㉤ 1250°C±10 ㉥ 1330°C±10으로 각각 1시간 가열하여 온도변화에 따르는 체적변화를 측정하였다. 그 결과는 그림 ①에 表示했으며 各 온도의 전자현미경 사진은 그림 ②, ③④⑤⑥⑦에 表示했다. 위의 실험결과에서 各 온도에서 체적변화는 960°C에서 8.3% 1040°C는 36.0%, 1120°C는 40.4%, 1200°C는 49.7%, 1250°C는 50.4%, 1330°C는 50.7%이며 1120°C까지는 급격히 감소했으나 1200°C부터 감소율은 완만하고 1250°C 이후는 일정값을 나타내며 전자현미경 사진과 X-ray 회절상을 비교 검토하면 960°C에서 1시간 가열한 시료에서의 X-Ray 회절상에는 대부분 hexagonal barium ferrite 로 되어 있는 것을 미루어 볼 때 전자현미경 사진에 나타난 큰 粒子는 反應이 완료된 Barium ferrite 의 一次粒子(미세입자)가 가벼운 소결을 일으켜 응집하여 二次粒子를 形成하고 있음이 사료되며 1040°C의 사진은(그림 3) 상당히 소결이 進行되어 表面 상태가 그림 2와는 상당한 차이가 나며 여기저기 보이는 一次粒子로 形成된 二次粒子는 그림 4,5로 故로써 점점 적어지며 그림 6에서는 二次粒子는 없어지고 一次結晶粒子가 성장되어 粒子의 독특한 형태를 나타내고 있다.

그리고 1330°C에서는 Barium Ferrite 의 一部가 분

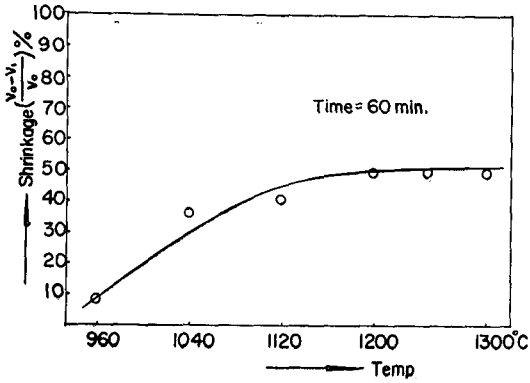


Fig 1. Relations between shrinkage V_s sintering temp. on the formation of Barium Ferrite at constant time.

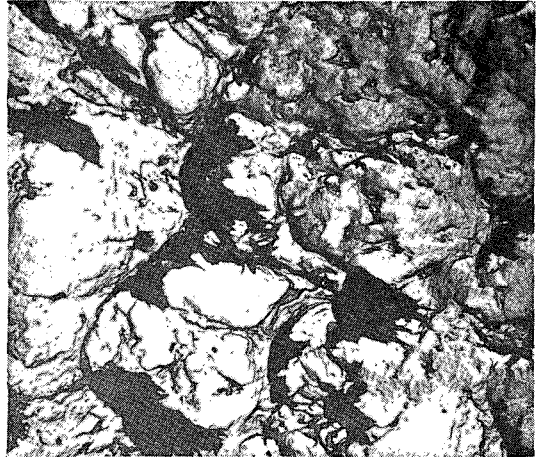


Fig 2. Sample of a sintered at $960^{\circ}\text{C}\pm 10$ for 1 hours $\times 5,000$

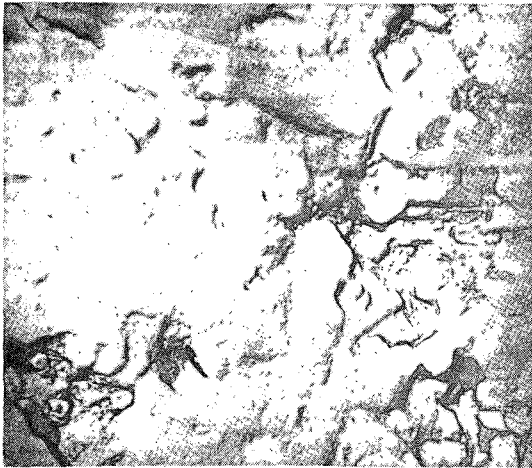


Fig 3. Sample of B sintered at $1040^{\circ}\text{C}\pm 10$ for 1 hours $\times 5,000$

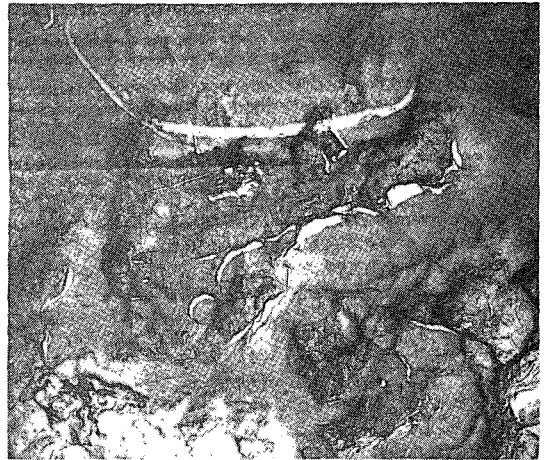


Fig 4. Sample of C Sintered at $1120^{\circ}\text{C}\pm 10$ for 1 hours $\times 5,000$

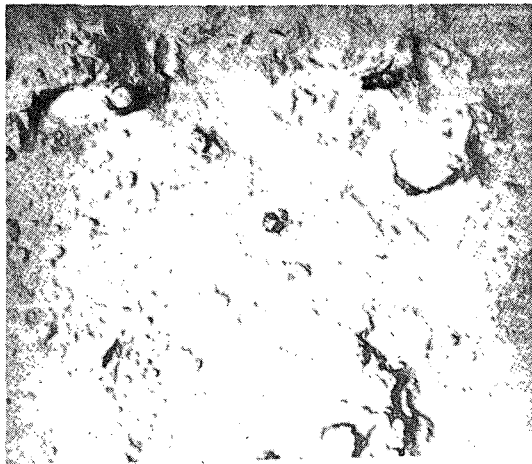


Fig 5. Sample of D Sintered at $1200^{\circ}\text{C}\pm 10$ for 1 hours $\times 5,000$

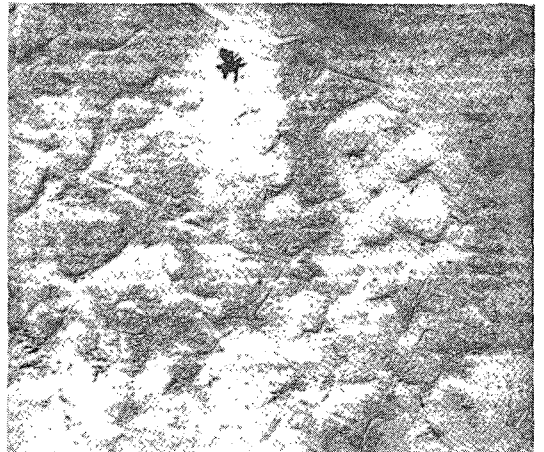


Fig 6. Sample of E Sintered at $1250^{\circ}\text{C}\pm 10$ for 1 hours $\times 5,000$

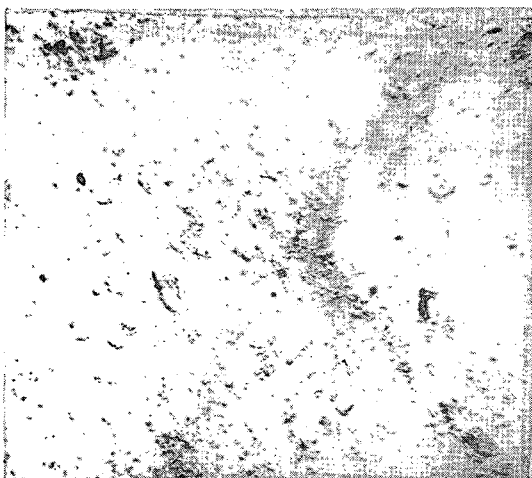


Fig 7. Sample of F Sintered at $1330^{\circ}\text{C}\pm 10$ for 1 hours $\times 5,000$

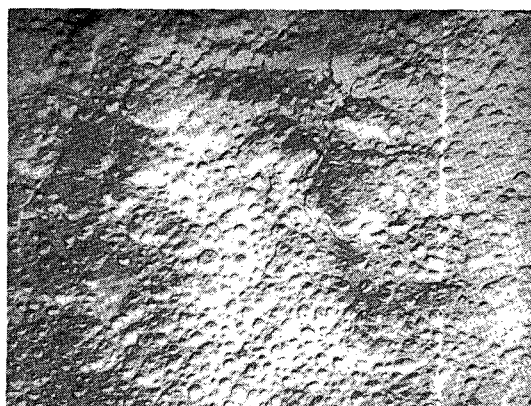


Fig 8. Sample of A sintered at 1250°C for 10 min $\times 5,000$

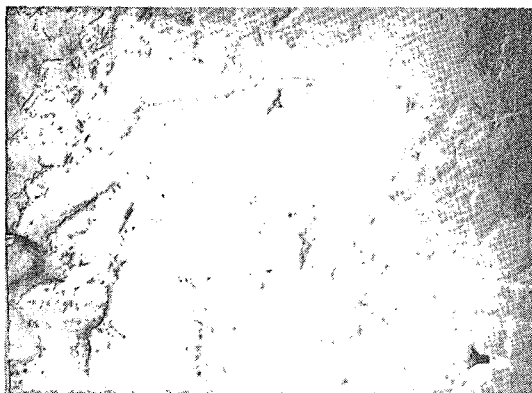


Fig 9. Sample of B sintered at 1250°C for 30 min $\times 5,000$

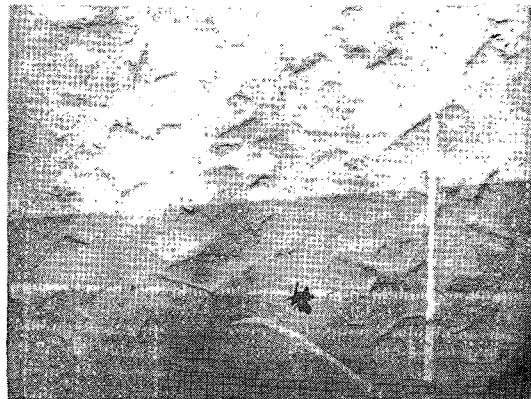


Fig 10. Sample of C sintered at 1250°C for 60 min $\times 5,000$

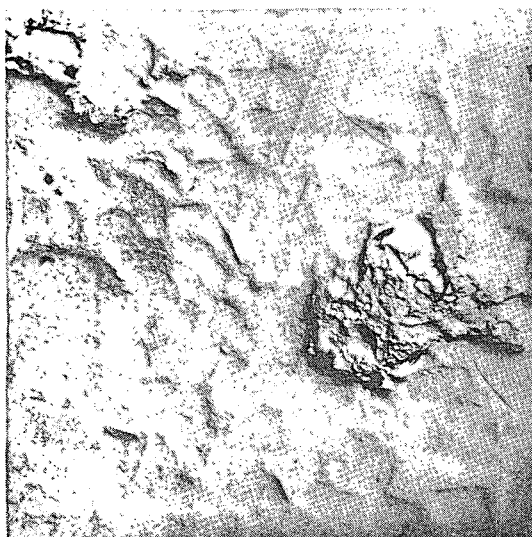


Fig 11. Sample of D sintered at 1250°C for 90 min $\times 5,000$



Fig 12. Sample of E sintered at 1250°C for 2 hours $\times 5,000$

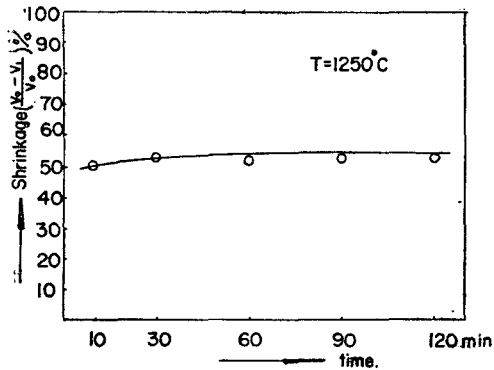


Fig 13. Relations between shrinkage V_s sintering time on the formation of Barium Ferrite at constant temp.

해되어 변화하였는지 그림 7의 전자현미경 사진을 보면 그림 6의 독특한 결정입자의 粒界가 차차 볼 수 없이 변해졌으며 X-ray 像에서도 Barium-ferrite와 相異なる 像을 나타내고 있었다. 이러한 결과는 Goto,²⁾ Okazaki,³⁾ 小菅⁴⁾ 등의 상태도 이론에서 BaCO₃와 Fe₂O₃의 mole比 1 : 1~1 : 6에서는 800°C 이상에서는 반응하여 2BaO·Fe₂O₃ 또는 BaO·6Fe₂O₃ 등의 결정상이 생긴다는 것과 Erchak⁽¹⁾의 BaCO₃의 함유량이 5~50%의 범위에서 750°C 이상의 온도면 BaO·6Fe₂O₃가 생성한다는 것이 완전일치하며 Batti 등의 연구에서 1450°C인 고온에서는 BaO·6Fe₂O₃가 용융하며 분해되어 BaO·2FeO·8Fe₂O₃, 혹은 BaO·Fe₂O₃와 Fe₂O₃로 된다는 보고가 있으나 완전 용해되지 않더라도 즉 1330°C±10°C 정도라도 이미 분해를 일으키지 않는가 사료된다. 이상의 실험결과로서 BaCO₃와 Fe₂O₃의 mole比를 1 : 3으로 하고 소결온도를 1250°C로 固定하고 소결 과정과 결정성장을 관찰하기 위하여 10分, 30分, 60分, 90分, 120分간 가열하여 얻은 시료의 수축률의 현상은 그림 13에 表示하였으며 전자현미경 사진은 그림 3⑨⑩⑪⑫에 나타내었다. 이상의 그림으로 보아 1250°C의 10分(그림 8) 가열에는 一次粒子가 表面만이 응결되어 表面이 Smooth하게 보이며 아직 未응결된 작은 二次粒子가 여기저기 表面에 보이며 시간을 30分으로 하면 그림 9에 나타낸 것과 같이 일차결정 입자가 급격히 성장하여 표면까지 結晶粒界가 뚜렷하게 나타나며 60分の 그림 10, 90分の 그림 11에도 結晶粒界가 뚜렷이 나

타나고 있으나 結晶粒子의 크기는 큰 변화가 없다. 이것은 一次粒子가 작고 고르며 어느정도까지는 일시적으로 성장한다는 Takada²⁾의 Fe₂O₃의 결정성장 연구와 일치하며 120分(그림 12)의 가열에서는 結晶成長粒子中에 아직까지 보이지 않는 새로운 結晶이 生成하고 있는 것도 나타나고 있다.

IV. 結 論

炭酸바륨과 酸化第二鐵間에 일어나는 固相反應에 관한 研究는 많았으나 比較的 高溫에서 소결에 따른 粒子成長을 電子顯微鏡으로 研究한 事實은 없었다.

本文에서는 原料를 比較的 高溫狀態인 1000°C 이상에서 단계적으로 소결시켰을때 소결에 따른 粒度成長을 電子顯微鏡으로 관찰하였고 소결온도에 따른 체적 감소율과 X-ray 회절상을 비교하여 前報에서의 6, 7, 9, 10, 11의 研究와 比較 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) BaCO₃와 Fe₂O₃의 一次燒結溫度를 700°C로한 二次燒結溫度는 1200°C~1250°C가 제일 좋았고 燒結時間은 30分~90分까지로 되어 있으나 특히 30分~60分이 좋았으며 120分으로 하면 새로운 결정이 생성함을 알았다.

(2) 온도가 상승함에 따라 결정성장이 증가하고 960°C~1120°C사이는 미소결 현상이 심하고 1200~1250°C는 완전소결하고 1330°C에서는 一部가 분해되어 독특한 결정입자의 粒界가 변했다.

(3) 체적변화는 960°C~1120°C까지는 급격히 감소했으나 1200°C에서는 감소율이 완만하고 1250°C이후는 일정값을 갖는다.

V. REFERENCES

- 1) Michael Erchak, Jr. J. Fankuchan and Roland Ward. (1946). Reaction between Ferric Oxide and Barium Carbonate in the Solid phase. Identification of phases by X-ray Diffraction. J. Am. Chem. Soc., 68, 10. 2085-2093.
- 2) Goto Y., T. Takada(1960). J. Amer. Ceram. Soc., 43, 150.
- 3) Okazaki, C.(1965). Review of Barium Ferrite J.S.P.M., 12, 1, 93~101.
- 4) Drobek J., W.C. Bigelow and R.G. Wells. (1961). Electron Microscopic Studies of Growth Structure in Hexagonal Ferrites. J. Amer. Ceram. Soc., 44, 262-64.
- 5) 電子顯微鏡學編(1960). 電子顯微鏡의 理論과 應

- 用Ⅲ, p.220. 日本丸善株式會社.
- 6) 李优, 都命基 : 한국 전자현미경 학회지 Vol. 1, No.1 (1969)
 - 7) Kim Hwang am, Kim Dong Soo, Doh Myung Ki, "Study on the sintering phenomena of Barium-Ferrite" 영남대학교 논문 제4집(1970)
 - 8) 小菅皓二 : "Ferrite의 平衡狀態圖" 粉體 및 粉末冶金, 第16卷 第4號 1969. p.177.
 - 9) Whang-Bo Han, Doh Myung Ki.(1967). Studies on the Reaction Kinetics of Barium Ferrite. J.K.I. Chem., 5, 4, 215.
 - 10) Whang-Bo Han, Doh Myung Ki.(1968). Studies on Preparation and Magnetic Properties of Barium Ferrite. J.K.I. Chem., 6, 4.
 - 11) Kim Dong Soo, Doh Myung Ki. (1969) "studies on the magnetic properties and Crystal Structure of Barium Ferrite by X-ray diffraction. 영남대학교 논문집 Vol. 3. 57~66.
 - 12) Ziolkowski.(1962). Pseudobinary system BaO·6Fe₂O₃—BaO·Fe₂O₃, Hutniczych 14, No. 3, 155-63.
 - 13) Batti. (1962). Region in the Ternary System BaO·Fe₂O₃—Al₂O₃. Univ. Studi Trieste Fac. Ing. Ist. Chim. Appl. No. 11, 33pp. (1961)