

Fe₂O₃ 응집상태와 Ba-Ferrite의 소결성

南孝憲* · 趙相熙

경북대학교 공과대학 전자공학과
(1981. 3. 24 접수)

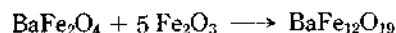
Fe₂O₃ Aggregation and Sintering of Ba-Ferrite

Hyo-Duk Nam* and Sang-Hee Cho

Department of Electronics Engineering, College of Engineering,
Kyungpook National University, Daegu 635, Korea

(Received March 24, 1981)

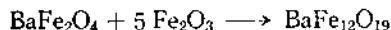
요 약. 일차입자의 크기와 응집상태가 다른 두 종류의 Fe₂O₃를 부분침전법과 ball-mill 혼합법으로 BaCO₃와 혼합한 BaCO₃-Fe₂O₃ 계의 고체반응에 있어 Fe₂O₃ 분체의 영향을 조사하였다. TG, XRD, SEM 등을 측정에 사용하였으며, X-선 회절분석결과 Ba-ferrite의 생성과정은 다음과 같은 연속적인 2 단계로 이루어진다는 것을 알았다.



또 Fe₂O₃ 원료분체의 응집상태와 혼합방법은 고체반응에 현저한 영향을 미친다는 것을 확인했다.

ABSTRACT. The effects of Fe₂O₃ aggregation on the sintering of Ba-ferrite (BaFe₁₂O₁₉) were studied. BaCO₃-Fe₂O₃ mixtures were prepared by partial precipitation mixing and ball-mill mixing method using two different Fe₂O₃ powders. Techniques employed were TG, XRD and SEM.

X-ray diffraction analysis showed that the over all reaction basically consists of the two consecutive reaction;



It is also shown that the aggregation state of Fe₂O₃ raw materials, as well as the mixing method, has a remarkable effect on solid state reaction between BaCO₃ and Fe₂O₃.

1. 서 론

화학적 조성이 BaO·6Fe₂O₃이며 magnetoplumbite형 결정구조를 가진 Ba-ferrite 소결체는 자기적 성질이 우수하고 화학적으로 안정할 뿐만

아니라 구조차이에 비해 열가로 대량 생산이 가능하여 오늘날 영구자석으로 극히 중요한 위치를 차지하고 있다. 1952년 Philips 사¹에서 처음으로 개발한 이래 지금까지 자기적 특성을 향상시키기 위한 광범위한 연구가 계속되어 왔는데^{2,3} 이들 연구는 궁극적으로 소결의 문제, 즉 소결 과정에 있어 Ba-ferrite의 생성의 문제에 귀착된다. 그러나 Ba-ferrite의 역사와 그 중요성에 비

* Present Address: Department of Electronics Engineering, College of Engineering, Yeungnam University

해 BaCO₃-Fe₂O₃ 계에 있어서 고체반응의 mechanism에 관해서는 규명되어야 할 많은 과제가 남아 있다.

Goto 등⁶은 공기중에서 BaCO₃-Fe₂O₃ 계의 상태도 조사를 하였고 Beretka 등⁷은 진공중에서 BaCO₃-Fe₂O₃ 계의 반응 mechanism을 연구하였다. 한편 Hamilton⁸은 BaCO₃-TiO₂ 계에 있어서 powder의 반응은 입자크기 및 비표면적과 밀접한 관계가 있다고 보고하였으며, Blum⁹ 등은 Ni-ferrite의 소결과정에서 비슷한 결과를 얻었다. 그러나 이러한 결과들은 입자의 응집상태를 고려하지 않는다면 무의미하다고 볼 수 있는데, Yamaguchi 등¹⁰은 TiO₂의 응집상태가 BaCO₃-TiO₂ 계의 반응율과 반응 mechanism에 현저한 영향을 미친다는 것을 밝혔다.

본 연구에서는 원료분체의 제성질이 Ba-ferrite의 소결거동에 미치는 영향을 조사하고자, 우선 입자입자의 크기와 응집상태가 다른 두 종류의 Fe₂O₃를 택하였고 BaCO₃-Fe₂O₃ 계의 고체반응에 있어서 BaCO₃ 분해 및 Fe₂O₃ 반응온도와 중간 생성물을 비롯한 전 생성과정을 관찰하였다. 혼합방법으로는 입자 입자특성의 파괴를 막기 위하여 부분침전법^{10~11} (partial precipitation mixing; pptn)을 도입하였으며 종래의 ball-mill 혼합법에 의한 것과 비교하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 혼합. Ba-ferrite에 있어서는 Fe₂O₃/BaO의 mol 비가 6이 되어야 정량적인 화합물이 되지만 자기적 성질은 오히려 5.2~5.8일 때 더 좋다는 Yasuhara 등²의 보고를 참고하여 부분침전법과 ball-mill 혼합법으로 Fe₂O₃와 BaCO₃를 Fe₂O₃/BaO의 mol 비가 5.7이 되도록 혼합한 것을 출발원료로 하였다.

부분침전법(pptn)법. 0.2mol의 Ba(NO₃)₂ 수용액 1l에 소정의 조성비에 해당하는 Fe₂O₃를 분산시키면서 교반기와 초음파 발생기를 사용하여 현탁액을 만들고 여기에 파잉의 0.2 mol (NH₄)₂CO₃ 수용액을 혼합하여 BaCO₃-Fe₂O₃ 혼합물을 얻었다. 이 침전된 혼합물을 흡입여과기로 여과하여 물로 세척하고 아세톤으로 정제시

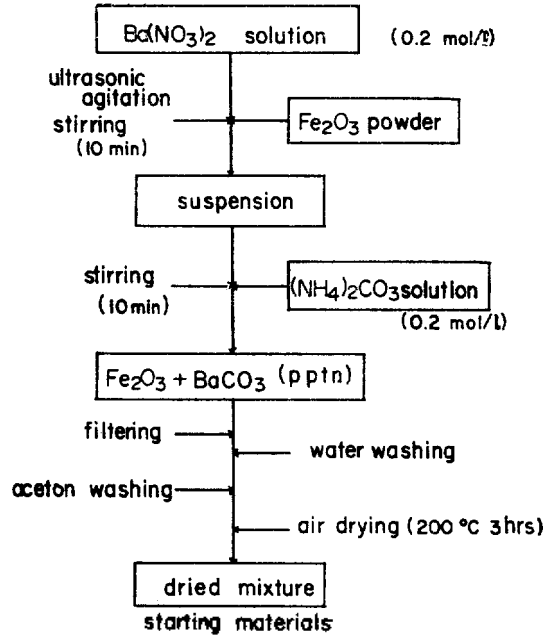
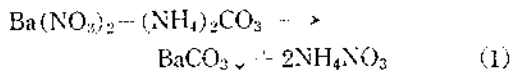


Fig. 1. Block diagram of pptn mixing method.

킨후 다시 200 °C의 건조로 안에서 3시간 건조시켰다. Fig. 1은 이 과정을 나타낸 것이다.

Ball-mill 혼합법. 부분침전법과 혼합방법에 의한 영향을 비교하기 위하여, 공업적으로 널리 사용되고 있는 철제 ball-mill 혼합법중 습식법으로 10시간 혼합하였다. 이때 시료 BaCO₃는 부분침전법과 같은 조건으로 하기 위하여 다음 반응에 의하여 얻은 것으로 하였다.



2.2 원료분체의 관찰

원료분체 및 혼합분체의 혼합상태와 입자형상을 관찰하기 위하여 이들 분체를 mortar로 분쇄한 후 주사형 전자현미경 (SEM; scanning electron micrograph, JEOL-JSM20)으로 관찰하였다.

2.3 반응온도의 측정

BaCO₃ 분해 및 Ba-ferrite 생성온도를 알아 보기 위하여 T. G. (thermogravimetry)를 사용하였다. BaCO₃-Fe₂O₃ 혼합분체 약 0.5 g을 백금도

가니에 넣고 관상로에서 76 °C/hr 속도로 실온에서 1200 °C까지 등속 승온시키면서 열천평 (CH-ANN-RM2)에 나타난 증량감소를 X-Y recorder로 기록하였다.

2.4 Ba-ferrite 생성과정의 관찰

BaCO₃-Fe₂O₃ 혼합분체 약 0.7g을 지름 1cm의 원통형 dice에 넣고 유압식 압축기를 사용, 0.5ton/cm²으로 압축시킨 성형체를 muffle로 속에서 100 °C/hr 속도로 실온에서 1200 °C까지 소결시켰다. 이와 같이 등속승온 시키면서 소결의 온도에서 소결체를 로외로 취출한 후 mortar로 분쇄하였다. 각 생성물의 반응온도 및 생성

과정을 알아보기 위하여 이 분말을 X-선 회절기 (JEOL;DX-GERD 12)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 원료분체의 성질

Fig. 2는 본 실험에 사용한 2종류의 Fe₂O₃ (A), (B)와 BaCO₃ 및 이들을 혼합한 혼합분체의 주사형 현미경사진(SEM)이다. 여기서 Fe₂O₃ 분체의 입차입자 크기는 큰 차이가 없으나 (A)쪽은 (B)쪽에 비하여 입자크기가 고르지 못할 뿐만 아니라 지름 수μm의 응집입자가 많이 관찰되었고, 혼합분체 역시 pptn(A)가 pptn(B)보다 응집입자가 컸다. 한편 다 같은 Fe₂O₃(A)를 사용하였지만 ball-mill(A)는 ball-mill 혼합시 각 입자들이 고루 분쇄되어서 pptn(A)보다 입자분포가 고르며 pptn(B)쪽으로 한층 가까와 졌다.

이들 분체의 성질을 더 자세히 알아보기 위하여 tap 밀도*와 0.5 ton/cm²의 압력을 가한 성형밀도를 측정하여 Table 1에 나타내었다. Tap 밀도나 성형밀도가 다같이 Fe₂O₃(A) 쪽이 (B)쪽보다 작다는 것은 (A)쪽이 (B)쪽보다 응집입자가 큰 SEM 사진과 잘 일치하였다. 또 pptn(A) 밀도가 pptn(B)나 ball-mill(A)의 밀도보다 작은 것도 마찬가지로 설명할 수 있다.

이상의 사실로부터 pptn(A)가 (B)보다 입자가 크고 혼합상태가 고르지

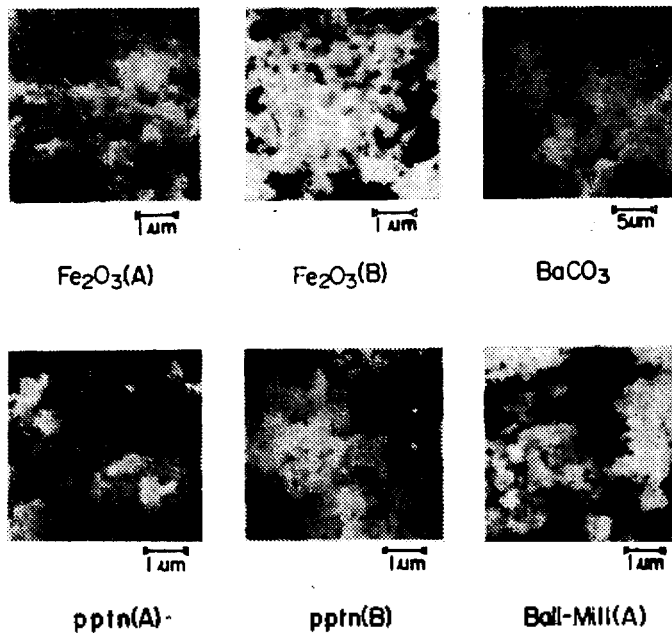


Fig. 2. Scanning electron micrographs of raw materials.

Table 1. Typical properties of Fe₂O₃ raw materials and BaCO₃-n·Fe₂O₃ mixtures. (n=5.7)

	Fe ₂ O ₃ powder			Mixture		
	d_{tap} (g/cm ³)	d_{press} (g/cm ³)	D	Mixing method	d_{tap} (g/cm ³)	d_{press} (g/cm ³)
(A)	0.86	2.06	Large	pptn(A)	0.77	2.14
(B)	1.12	2.51	Small	pptn(B)	1.05	2.51
				Ball-mill(A)	0.87	2.22

d_{tap} : tap density, d_{press} : pressed density at 0.5ton/cm², D: particle size from SEM.

* Tap 밀도: 지름 1.5cm 시험관에 5g의 분체를 넣고 30cm 높이에서 30번 자유낙하시킨 후 측정된 밀도

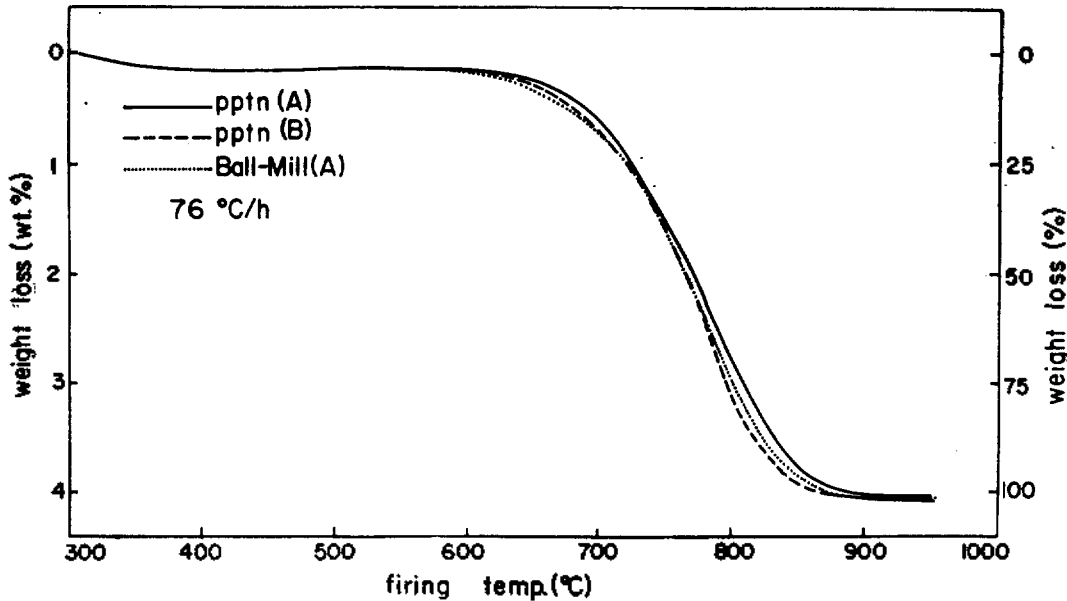


Fig. 3. Weight loss of $BaCO_3 + nFe_2O_3$ mixtures ($n=5.7$).

못하며 ball-mill(A)는 pptn(A) 보다 혼합상태가 양호할 것으로 사료되며 따라서 pptn(A) 쪽이(B) 보다, 또 pptn(A) 쪽이 ball-mill(A) 보다 더 고온에서 $BaCO_3$ 의 분해 및 $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ 의 생성반응이 완료될 것으로 기대되는데 이는 3.2절에서 확인되었다.

3.2 반응 및 생성온도

BaCO₃ 분해온도. $BaCO_3$ 자체는 약 1300 °C에서 분해반응이 일어나지만 Fe_2O_3 와 함께 존재할때 그보다 훨씬 낮은 온도에서 분해되어 고체반응이 일어나며 SiO_2 , $CaCO_3$ 같은 첨가물 유무에 따라서도 반응온도가 달라진다고 보고되고 있다⁵. 본 실험에서는 Fe_2O_3 분체의 종류에 따른 $BaCO_3$ 분해온도를 알아보고자 2.3절의 방법으로 열칭평(T. G)을 사용, 소결과정에서 CO_2 발생으로 인한 $BaCO_3-Fe_2O_3$ 혼합분체의 중량변화를 측정하여 Fig. 3에 나타내었다.

Fe_2O_3 의 종류에 관계없이 전반적인 경향은 대체로 비슷하며 상온에서부터 약 650 °C까지는 중량이 직선적으로 서서히 감소하다가 650 °C부터는 급격히 감소한 후 약 850~900 °C 부근에서 거의 포화치에 이르게 됨을 볼 수 있다. 여

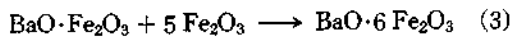
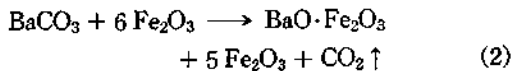
기서 제 1 단계인 650 °C까지의 중량감소는 주로 수분의 증발 및 $BaCO_3$ 와 Fe_2O_3 중에 포함된 불순물의 열분해에 의한 것으로, 제 2 단계의 급격한 변화는 $BaCO_3$ 의 열분해와 Ba-ferrite의 생성에 의한 것으로, 제 3 단계의 완만한 감소는 미분해 $BaCO_3$ 의 열분해에 의한 것으로 설명되고 있다².

그러나 이 과정을 원료분체의 종류별로 살펴볼때 CO_2 의 열분해가 일어나는 제 2 단계에서 가장 뚜렷한 차이를 보였다. 즉 pptn(A)는 pptn(B)나 ball-mill(A)보다 높은 온도에서 열분해가 계속 되었다. 이 현상 또한 Fe_2O_3 의 입자의 크기나 용집상태에 기인하는 것으로 사료되며, 이로서 알 수 있는 것은 $BaCO_3-Fe_2O_3$ 계의 고체반응에는 Fe_2O_3 가 주역할을 한다는 것이다.

Ba-ferrite의 생성과정. 소결과정에서의 고상반응을 알아보기 위하여 2.4절에서 설명한 바와 같이 100 °C/hr 속도로 실온에서 1200 °C까지 등속승온시키면서 소결의 온도마다 로의로 취출하여 분쇄한 소결분체의 상구조를 X-선 회절분석에 의해 조사하였다. Goto 등⁶은 $BaCO_3-Fe_2O_3$ 계의 상태도 연구에서 800~1380 °C 범

위에서는 $2\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 등이 안전한 화합물로 존재한다고 보고한바 있으나 본 실험에서는 이 온도 범위에서 $\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와 $\text{BaO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 만이 검출되었다.

X-선 회절분석에 나타난 여러 피이크중에 최강의 피이크인 Fe_2O_3 의 $d=2.69 \text{ \AA}$ ($2\theta=42.1^\circ$), BaCO_3 의 3.72 \AA (30.2°), $\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와 $\text{BaO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 3.13 \AA (36.0°)와 2.78 \AA (40.8°)의 피이크를 택하여 분석했는데 Fig. 4는 상대적인 피이크 높이를 상대강도로 환산하여 소결온도와의 관계를 나타낸 것이다. 그림에서 각 혼합분체는 650°C 부근에서 BaCO_3 의 분해반응이 시작하여 850°C 부근에서 완료되었으며, 이 온도 범위에서 $\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 도 생성되었다가 사라지면서 850°C 부근에서부터 $\text{BaO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 생성됨을 볼 수 있다. 이로서 BaCO_3 가 분해되면서 Fe_2O_3 와 반응하여 일단 중간생성물인 $\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 로 생성되며, 저온에서 생성된 이 $\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 는 온도의 증가와 더불어 과잉의 Fe_2O_3 와 반응하여 최종생성물인 $\text{BaO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 생성된다는 것을 알 수 있다. 따라서 $\text{BaO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 생성 mechanism은 Fe_2O_3 의 종류에 관계없이 다음과 같은 연속적인 2단계를 거친다고 할 수 있다.



이때 중간생성물로 생긴 $\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 는 $\text{BaO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 생성에 중요한 영향을 미치며 자기적 성질에는 기여하지 못한다고 알려져 있다.

이를 Fe_2O_3 분체의 종류별로 살펴보면 BaCO_3 분해온도는 큰 차이가 없으나 Fe_2O_3 반응온도의 경우 ball-mill(A)는 약 970°C 에서, pptn(B)는 약 1150°C 에서 반응이 끝난 반면 pptn(A)는 1200°C 에서도 약간의 Fe_2O_3 가 남아있다. 또 중간생성물인 $\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 역시 pptn(A) 쪽이 pptn(B)나 ball-mill(A) 보다 높은 온도까지 남아 있으며 최종생성물인 $\text{BaO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 도 pptn(A) 쪽이 가장 서서히 생성함을 알 수 있다.

Fe_2O_3 (A)가 (B) 보다 응집입자가 크다는 점과

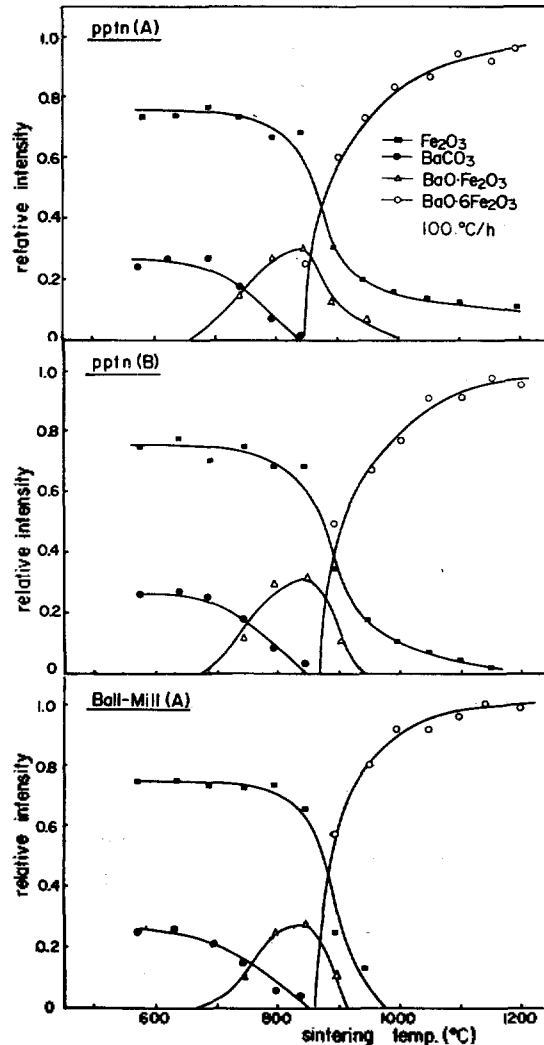


Fig. 4. Sintering temperature versus relative intensity.

다같은 Fe_2O_3 (A)를 사용한 ball-mill(A) 경우, ball-mill 혼합시 응집입자가 파괴되어 pptn(B)에 가까워졌다는 점을 감안해 볼때, 같은 BaCO_3 와 반응했음에도 불구하고 Fe_2O_3 의 분체특성—특히 응집상태—에 따라 반응온도가 현저히 다르다는 것은 매우 중요한 의미를 가진다.

이와 같이 원료분체의 응집상태나 입자크기가 소결중 고상반응에 중요한 역할을 하는 것은 응집상태에 따른 접촉면적의 차이가 주원인이라 생각된다. 즉 pptn(A) 경우는 입자가 크고 불균

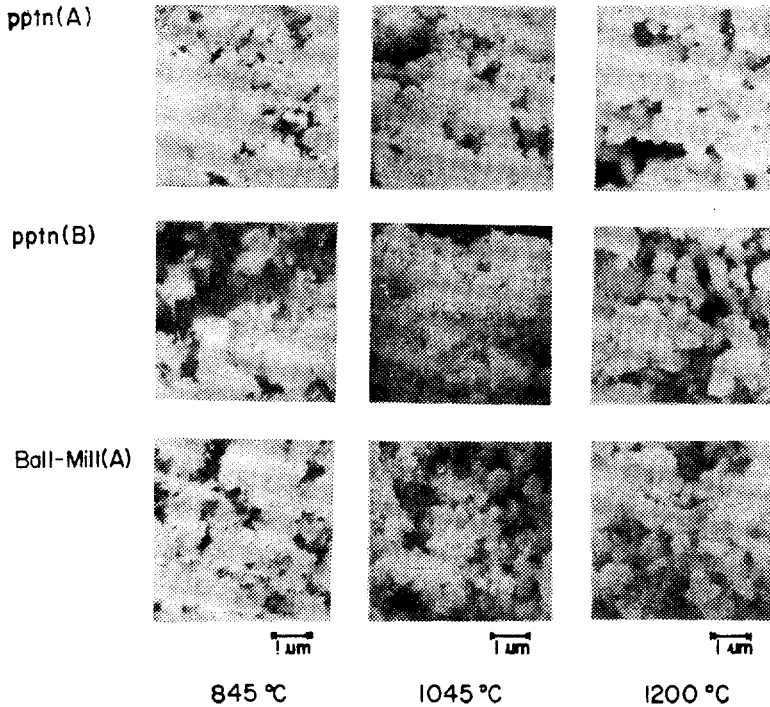


Fig. 5. Scanning electron micrographs of BaCO₃-nFe₂O₃ mixtures at various sintering temperatures (n=5, 7).

일하므로 접촉면적이 작으며 따라서 접촉면에서의 과잉의 BaCO₃ 때문에 비교적 많은 BaO·Fe₂O₃를 만들게 될 것이다. 따라서 Fe₂O₃의 일부는 BaCO₃가 완전히 분해된 후에도 미반응 상태로 남아 있게 되고 BaO·6Fe₂O₃ 단상물질이 얻어지려면 상당히 시간이 걸리게 된다.

또 원료분체의 응집상태는 소결체의 자기적 성질에도 현저한 영향을 미칠 것으로 예상되는데 이에 관한 조사는 다음 과제로 삼고져 한다.

3.3 결정입자의 성장

Fig. 5는 소결온도의 증가와 더불어 BaCO₃+Fe₂O₃ 혼합분체가 소결되어가는 과정을 시료의 종류별로 찍은 SEM 사진이다. 845 °C까지 소결시켰을 때 작은 인편상(鱗片狀)이던 것이 소결 온도가 증가함에 따라 결정입자가 급속히 성장하여 1045 °C에서는 그 모양이 뚜렷하였다. 또 1200 °C에서는 0.5 μm 전후의 결정이 부분적으로 성장되면서 열세의 입자가 우세의 입자에 잠식되어 더욱 큰 결정이 성장되고 있다.

또 다같이 1200 °C까지 소결한 것을 시료의

종류별로 살펴보면 원료분체의 입자가 큰 pptn(A) 쪽이 pptn(B)나 ballmill(A) 보다 결정입자가 더 큼을 볼 수 있는데, 이와같이 결정입자의 성장 역시 원료분체의 응집상태와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.

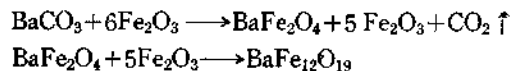
4. 결론

일차입자의 크기와 응집상태가 다른 두 종류의 Fe₂O₃와 BaCO₃를 부분침전법으로 혼합한 BaCO₃-Fe₂O₃계의 고체반응에 있어서 Fe₂O₃ 분체 영향을 조사한 본 실험의 결과는 다음과 같았다.

(1) Fe₂O₃ 분체의 응집상태는 Ba-ferrite 생성과정에 큰 영향을 미치는 데, 응집입자의 크기가 작고 균일 할수록 낮은

온도에서 반응이 일어나며 BaO·Fe₂O₃의 소멸 및 BaO·6Fe₂O₃의 생성 온도도 낮다.

(2) 원료분체의 종류에 관계없이 Ba-ferrite의 생성과정은 다음과 같은 연속적인 2 단계로 이루어진다.



(3) 부분침전법은 일차입자의 특성이 파괴되지 않기 때문에 고체반응에 있어 원료분체의 영향을 조사하는데는 적합한 혼합방법이며, ball-mill 혼합방법은 원료분체를 풀고루 분체시켜 주므로 낮은 온도에서 반응시킬 수 있고 BaO·Fe₂O₃ 생성도 다소 억제할 수 있다.

REFERENCES

1. J. J. Went, G. W. Rathenau and E. W. Gorter, *Philips Tech. Rev.*, **13**, 194 (1952).
2. K. Yasuhara and G. Asano, *Sumito Kinjoku*, **10**, (4), 231~240 (1958).

3. Th. Maurer and H. G. Richter, *Powder Metallurgy International*, **4**(2), 78~81 (1972).
4. J. S. Reed and R. M. Fulrath, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **56**(4), 207~211 (1973).
5. M. Sugimoto and T. Takei, *Sci. Papers I.P.C. R.*, **54**(2), 212~218 (1960).
6. Y. Goto, et al, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **43**(3), 150~153 (1960).
7. J. Beretka and M. J. Ridge, *J. Chem. Soc.* (A), 2463~2465 (1968).
8. R. E. Hamilton, *J. Can. Ceram. Soc.*, **36**, 62~64 (1967).
9. S. L. Blum and P. C. Li, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **44**(12), 611~17 (1961).
10. T. Nomura and T. Yamaguchi, *Ceramic Bulletin*, **59**(4), 453~458 (1980).
11. T. Yamaguchi and S. H. Cho, *Cermurgia Int.*, **2**(2), 76~80 (1976).