

수열합성법에 의한 Sr-Ferrite 분말합성

이경희·이병하·김상규
명지대학교 무기재료공학과
(1986년 11월 27일 접수)

Preparation of Sr-Ferrite Powders by Hydrothermal

Kyung-Hee Lee, Byung-Ha Lee and Sang-Kyu Kim

Dept. of Inorganic Materials Engineering Myong-Ji Univ.

(Received November 27, 1986)

요 약

본 연구는 수열합성법에 의한 Sr-Ferrite 분말($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) 합성조건을 규명하기 위한 연구이다. $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 혼합수용액을 NaOH를 사용하여 일정 pH로 유지시킨 뒤, 반응온도($150^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$)와 시간(2시간~48시간)을 변화시켜가며 수열합성을 행하였다. 그 결과 150°C 에서는 36시간부터, 200°C 에서는 4시간부터, 250°C 이상에서는 2시간 부터 Sr-Ferrite 분말이 합성되었다. 합성된 분말은 합성온도가 높아지거나 합성시간이 길어짐에 따라 결정입자의 크기는 증가하였다. 또 이것은 육방 ferrite M-형 구조를 지닌 결정으로 고순도이며, 조성식은 $\text{SrO} \cdot 5.6 \text{Fe}_2\text{O}_3$ 임을 확인하였다.

ABSTRACT

This study is to detect the synthetic condition for the formation of Sr-Ferrite ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) by hydrothermally reaction.

Mixed suspension of $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were fixed on pH and were subjected to autoclavings at various temperature ($150 \sim 300^\circ\text{C}$), reaction time (2hrs. ~ 48hrs.)

The Sr - Ferrite powders were synthesized at 150°C for 36hrs, 200°C for 4hrs and 250°C for 2hrs.

Synthesized powders were increased particle sizes at longer reaction time and higher reaction temperature.

It has hexagonal ferrite M-type structure and has high purity of $\text{SrO} \cdot 5.6 \text{Fe}_2\text{O}_3$ composition.

1. 서 론

최근 기술의 진보가 요구되는 재래재료의 성능향상과 새로운 Ceramics 재료의 실용화를 위해서는 우수

한 성능과 높은 신뢰도를 지닌 재현성 있는 재료제조법을 확립하지 않으면 안된다. 자기기록면에서는 최근 기록의 고도화와 기기의 소형화를 위한 신기술 개발에 역점을 두고 있는데 이것이 오늘날 일본에서 개발 되

고 있는 수직자기기록방식²⁾이다. 이는 종래의 자기 기록방식에 비해 이 수직자기기록방식은 매체면에 수직 방향으로 자화하기 때문에 단파장에 대한 자화반발이 없다. 이와같은 수직자기용 자성분말로 현재 자광 받고 있는 것으로는 Ba-Ferrite ($BaFe_{12}O_{19}$)³⁾와 Sr-Ferrite ($SrFe_{12}O_{19}$)가 있다. 이러한 자성분말은 육방정 Ferrite M-type 구조를 가지며 자화면에 수직방향으로만 자화하는 특징을 갖고 있다. 이 판상결정을 테이프면에 평행하게 배열함으로써 도포형 수직자기 기록용 매체 분말로서 사용할 수 있다.

따라서 본 연구는 이와같은 수직자기기록용 Ferrite 분말의 하나인 Sr-Ferrite 를 그 model 로 택하여 이것의 수열합법성을 개발하여 보고자 한다. 지금까지 밝혀진 Sr-Ferrite 의 합성법에는 고상반응법⁴⁾과 공침 가열반응법⁵⁾ 등이 있는데 이들은 미립의 육각판상분말을 합성할 수 없으며 합성온도도 800°C 이상 요구된다. 이 연구에서는 본 수열합성으로 얻은 분말과 고상 반응법 및 공침가열법으로 얻은 분말을 비교하여 수직 자기기록용 Sr-Ferrite 분말의 최적합성조건을 규명하고자 한다.

2. 실험방법

2.1 출발물질

출발물질로 특급의 $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ (MERCK Co.) 와 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (Shinyo Pure Chem-Co.) 및 NaOH (Santoky Chem. Co.)를 수용액으로 하여 사용하였다. 이 경우 $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ 수용액의 농도는 $(NH_4)_2CO_3$ 를 사용하여 $SrCO_3$ 침전물로 만들어 600°C 로 가열하여 제산하였고, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 수용액의 농도는 NH_4OH 로서 $Fe(OH)_3$ 침전물을 만들어 900°C 로 가열한 뒤 제산하였다.

2.2 수열합성

본 실험의 수열합성은 Fig.1 에서와 같이 일정 mole 비의 $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ 와 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 혼합 수용액을 N_2 Gas 분위기로 유지된 삼구 Flask 에 넣은 후 pH 조절제로 NaOH 수용액을 넣어 교반시켰다. 이와같이 혼합된 suspension 을 체적의 변화를 막기위해 Tetrafluorethylene bottle 에 넣어 미국 Parr 사제인 Monnel 합금으로 된 Bomb Assembled Type No. 4821 의 Autoclave 를 사용 수열합성하였다. 이때 합성조건은 150°C 에서 300°C 까지 50°C 간격으로 행하였고 각각의 온도에서 합성시간을 2 시간 부터 48 시간까지 변화시켜 보았다. 여러가지 조건으로 합성하여 얻어진 생성물을 Cl^- ion 이 검출되지 않을때 까지 여과·수세한 후 건조하였다. 이때 미반응 $Sr(OH)_2$ 침전물은 열수로서 수세기 전

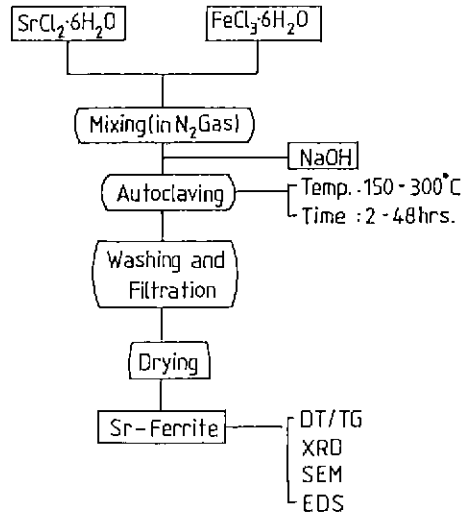


Fig. 1. Flow chart of Sr-ferrite processing.

부 제거할 수 있었다. 완전히 건조된 시료를 사용하여 시차열분석, X선회절분석, SEM 관찰 및 EDS 분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 용해도와 pH 관계

출발물질인 $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ 와 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 수용액에 알칼리를 첨가하여 생성된 $Fe(OH)_3$ 와 $Sr(OH)_2$ 의 pH 에 따른 용해도 관계를 Fig.2 에 나타낸다. 여기서 보면 $Fe(OH)_3$ 는 pH 7 이상부터 생성이 되며 $Sr(OH)_2$ 는 pH 13 이후 부터 생성이 된다. 따라서 $Fe(OH)_3$ 와 $Sr(OH)_2$ 를 전부 생성시키기 위해서는 혼합수용액의 pH를 13 이상 유지하여야 한다.

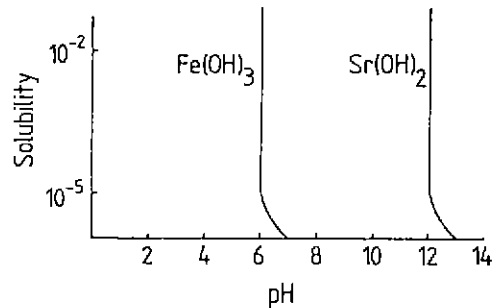


Fig. 2. Relation of solubility and pH.

3.2 X선회절분석

Fig. 3은 고상반응법과 공침가열반응법으로 합성된 Sr-Ferrite 분말의 X선회절분석결과이다. 이것은 X선회절분석시 Cu-target에 대한 Sr-Ferrite의 Stan-

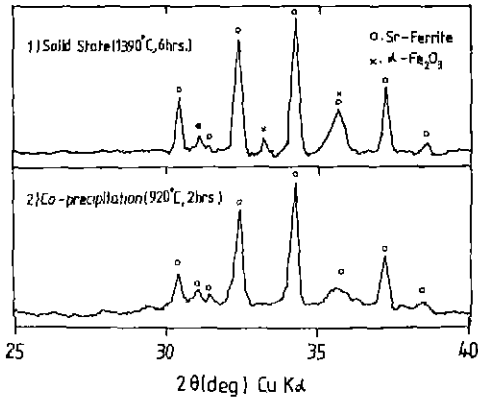


Fig. 3. Standard X-ray diffraction patterns of Sr-ferrite powders

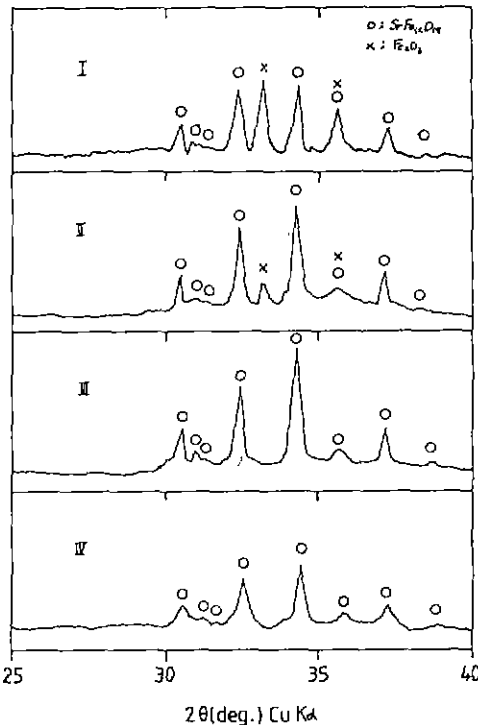


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of various mole ratio by hydrothermal synthesis at 250°C for 12 hrs. (mole ratio (Fe₂O₃/SrO I: 5, II: 4, III: 3.5, IV: 3))

dard chart를 얻기위해 Brisi와 Rolando 등이 연구한 방법에 따라 행한 것이다. 그림에서 1)은 SrCO₃와 Fe₂O₃ 혼합분말을 1390°C에서 6시간 동안 하소한 분말이며 2)는 SrCl₂와 FeCl₃ 수용액을 이용하여 얻은 공침전물을 920°C에서 2시간 동안 하소한 분말의 X선회절분석 결과이다. 이 두가지는 앞으로의 수열합성으로 합성한 분말에 대한 X선회절분석 결과를 해석하기 위하여 사용할 것이다.

고상반응물의 경우 미반응 Fe₂O₃가 존재하였지만 공침가열반응의 경우는 미반응 Fe₂O₃는 존재하지 않았다.

Fig. 4는 본 수열합성법으로 합성한 분말내에 미반응 Fe₂O₃가 존재하지 않게 하기 위하여, SrO:Fe₂O₃의 mole 비를 변화시켜가며 250°C에서 12시간 동안 수열합성한 분말의 X선회절분석 결과이다. 그 결과 SrO:Fe₂O₃의 mole 비가 3.5 이하인 혼합물부터 미반응 Fe₂O₃가 검출되지 않음을 알 수 있다. 또한 이 경우 과량으로 첨가된 미반응 Sr(OH)₂는 열수로서 수세시 완전히 제거되었음을 확인할 수 있다.

Fig. 5는 합성온도를 250°C로 고정된 후 합성시간만을 변화시켜 얻어진 분말의 X선회절분석 결과이다.

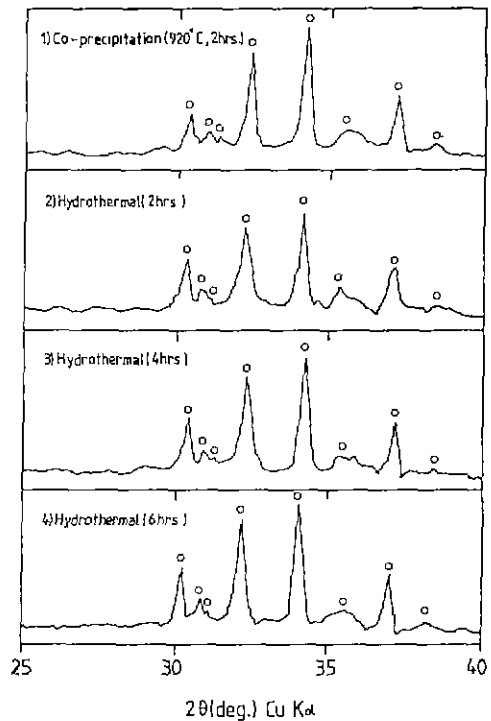


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of products at 250°C for various times.

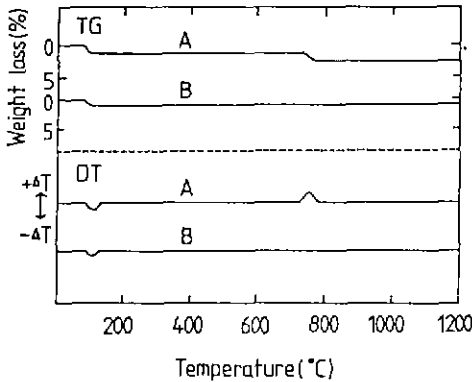


Fig. 6 DT/TG curves of hydrothermal synthesis products (A ; Sr-Ferrite gel, B: Pure Sr-Ferrite).

그 결과 합성시간이 길어짐에 따라 다소 Sr-Ferrite의 결정성이 좋아짐을 알 수 있다.

3.3 시차열분석

Fig. 6은 SrO:Fe₂O₃의 mole 비를 1 : 3.5로 고정하여 수열합성을 행한 분말의 시차열분석 결과이다. 그 결과 X선회절분석결과 Sr-Ferrite 분말이 생성되지 않은 분말의 경우는 A와 같이 800 °C 부근에서 Sr-Ferrite의 결정성 발열 peak가 존재하였다. 그러나 Sr-Ferrite의 결정이 생성된 분말의 경우는 B와 같이 흡착수에 의한 용열 peak 이외에 아무런 peak도 존재하지 않았다. 이것으로 X선회절분석결과 Sr-Ferrite 결정이 생성된 분말내에는 미반응물이 존재하지 않음을 알 수 있다.

3.4 SEM 분석

Fig. 7은 합성시간을 고정한 후 합성온도를 변화시켜 합성한 분말에 대한 SEM 분석결과이다. 그 결과 본 수열합성법으로 합성한 Sr-Ferrite는 전형적인 육각판상 Ferrite 결정임을 알 수 있다. 또한 250°C에서 6시간 동안 합성한 Sr-Ferrite의 입경은 1.5 μm이며 300°C에서 6시간 동안 합성한 Sr-Ferrite는 1.7 μm로서 합성온도가 높아짐에 따라 Sr-Ferrite 결정은 다소 성장함을 알 수 있다.

Fig. 8은 합성온도를 고정한 후 합성시간을 변화시켜가며 합성한 분말에 대한 SEM 분석 결과이다. 그 결과 합성시간이 길어짐에 따라 결정입자는 커지며 또한 온도변화와는 달리 육각판상의 두께가 다소 두꺼워 짐을 알 수 있다.

3.5 EDS 분석

Fig. 9는 X선회절 및 SEM 분석 결과 가장 좋은

Sr-Ferrite 결정성을 보인 250°C에서 6시간 동안 합성한 분말의 EDS 분석 결과이다. 그 결과 결정내에 Na⁺나 Cl⁻ ion은 존재하지 않았으며, EDS 분석 결과로서 계산된 Sr-Ferrite 결정의 화학식은 SrO·5.6Fe₂O₃임을 확인하였다.

3.6 Sr-Ferrite 분말의 생성영역

Table 1은 SrCl₂와 FeCl₃ 수용액을 1 : 7로 혼합하여 150°C부터 300°C의 온도변화에서 수열합성한 각각의 분말에 대한 X선회절분석으로 얻어진 결과이다. 여기서 0는 Sr-Ferrite가 생성되었음을 나타내

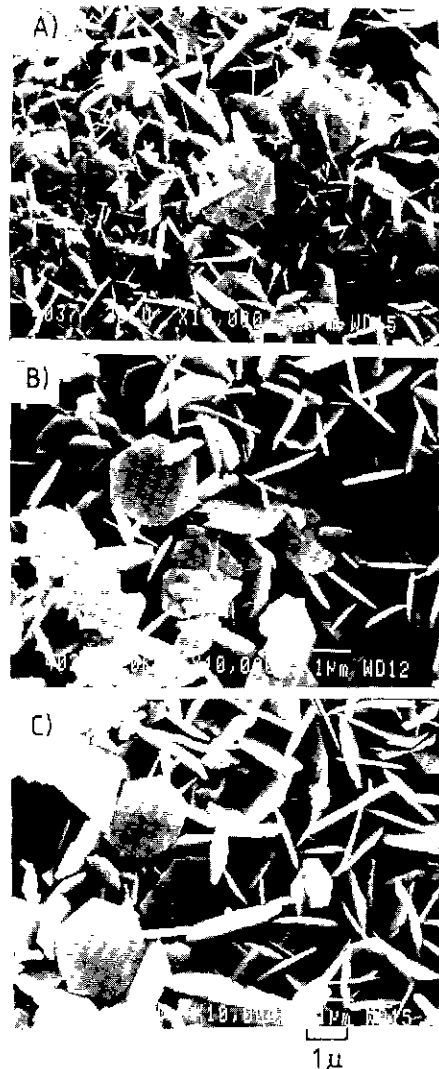


Fig. 7 SEM of Sr-ferrite powders by hydrothermal synthesis at various temp. for 6 hrs. (A : 200 °C , B : 250°C , C : 300°C)

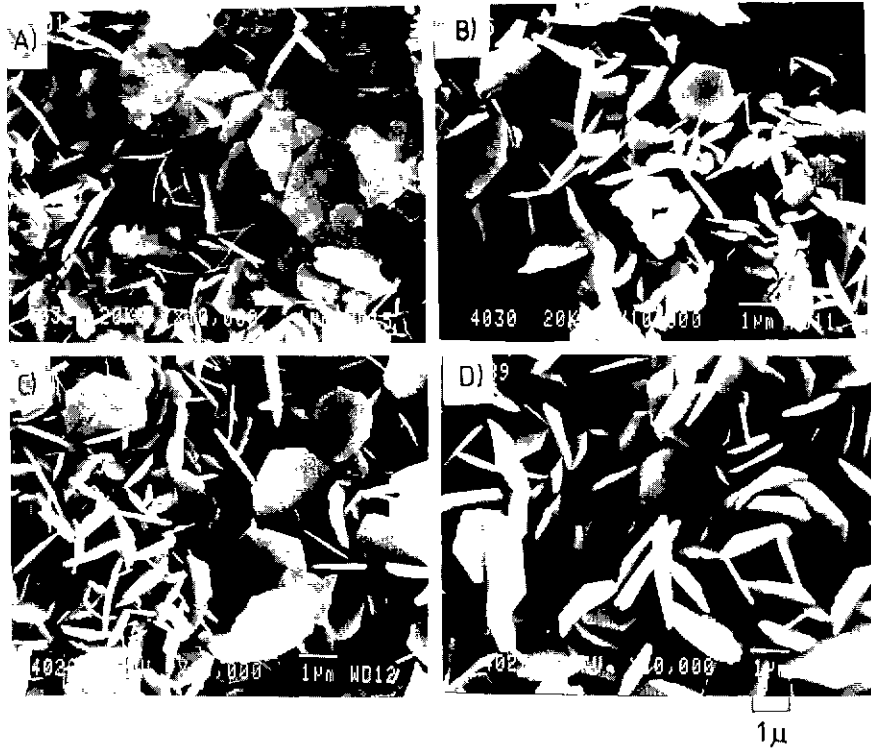


Fig. 8 SEM of Sr-ferrite by hydrothermal synthesis at 250 °C for various times (A: 2 hrs. B: 4 hrs. C: 12 hrs. D: 24hrs.)



	OXIDE
Fe ₂ O ₃	84.796
SrO	15.204
	100.000

Fig. 9 SEM photograph and EDS spectrum of Sr-ferrite powders at 250°C for 6hrs.

는 것이고 X는 Sr-Ferrite Gel의 존재를 나타내는 것이다. 그 결과 150°C에서는 36시간부터 200°C에서는 4시간부터 250°C 이상에서는 2시간부터 Sr-Ferrite가 생성됨을 알 수 있다.

Table 1. The Formation Products in Terms of Time and Temperature

Time (hrs) \ Temp. (°C)	2	4	6	12	24	36	48
150	×	×	×	×	×	○	○
200	×	○	○	○	○	○	○
250	○	○	○	○	○	○	○
300	○	○	○	○	○	○	○

○ : Sr-Ferrite × : Sr-Ferrite Gel

4. 결론

SrCl₂·6H₂O와 FeCl₃·6H₂O 수용액을 1 : 7의 mole 비로 혼합하여 pH 조절제로 NaOH를 사용하여 150°C에서 300°C까지 수열합성을 행하였다. 그 결과 Sr-Ferrite 분말의 합성조건은 다음과 같다.

1) SrCl₂·6H₂O와 FeCl₃·6H₂O 수용액의 mole 비를 1 : 7로 하여 수열합성할 경우 150°C (70 psi)에

서는 36시간부터 200°C (230 psi)에서는 4시간이후 부터 250°C (580 psi)이상에서는 2시간이후 부터 육 각판상의 Sr-Ferrite가 생성됨을 알 수 있었다.

2) 합성된 Sr-Ferrite 분말은 육각판상의 형상을 띄고 있으며 합성온도가 높아지거나 합성시간이 길어 짐에 따라 결정입자의 크기는 증가하였다.

3) 본 수열합성법으로 합성된 Sr-Ferrite는 고 순도로서 조성은 SrO · 5.6 Fe₂O₃임을 확인하였다.

Reference

1. 小池 吉康, 久保 修, “垂直磁氣記録用バリウムフェライト粒子”, *セラミックス*, **18** (10), 839 (1983).
2. 井戸 忠, “垂直磁記録用 バリウム フェライト, *エレクトロニク・セラミクス*, **16** (73), 49 (1985).
3. 五島 康雅, 高橋 克明, “Fe₂O₃-rich 領域でのSrO-Fe₂O₃ 系状態圖とそを利用しての SrO·6Fe₂O₃ 単結晶の育成”, *粉體および粉末冶金*, **17** (5), 193 (1971).
4. Masao Kiyama, “Condition for the Formation of Compounds Consisting of BaO and Fe₂O₃ from Aqueous Suspensions *Buk*”, *Chem. Soc. Japan*, **49**(7), 1855 (1970).
5. Brisi, Rolando, *Am. Chim. (Rome)*, **59**, 385-99 (1969).