

# 입자간 Stacking이 자기기록용 Ba-ferrite 분말의 물성과 분산성에 미치는 영향

홍양기 · 정홍식 · 박상준

동양화학공업(주) 중앙연구소

인천광역시 남구 학익동 587-102, 402-040

(1996년 3월 12일 받음, 1996년 5월 7일 최종수정본 받음)

육각판상 Ba-ferrite의 stacking 현상은 자성도료의 도포 후 자장배향을 행할 때 일어나는 것으로 알려져 있으나 분말의 건식분쇄시에도 일어났다. Edge mill을 사용하여 건식분쇄할 때 치환형 Ba-ferrite 분말의 보자력과 tap density는 거의 비례적으로 증가하였고, 분쇄시간보다는 가해지는 압력에 크게 의존하였다. 이 때 보자력의 증가원인은 분쇄시 생성되는 입자간의 stacking 현상에 기인된 것임을 투과전자현미경 관찰로부터 확인하였다. 분말의 tap density가 증가함에 따라 tape에서 분산초기의 광택도가 크게 감소되어 분산성은 떨어졌으나, 배향도는 tap density 1.3 g/cm<sup>3</sup>에서 최대를 나타내었다. 과도한 건식분쇄에 의해 생성된 강고한 stacked cluster는 자성도료 제조시 분산성과 배향도를 동시에 떨어뜨리는 역할을 함을 알 수 있었다.

## I. 서 론

고밀도 자기기록용으로 개발되고 있는 치환형 Ba-ferrite는 0.1 μm 이하의 초미립자로 단파장 재생출력이 우수하고 열적·화학적으로 안정하여 data tape에 사용되기 시작하였다.[1] 또한 이중코팅방식의 개발과 고감도 MR head의 상용화로 포화자화값이 낮은 Ba-ferrite의 단점을 극복함으로써 그 적용분야가 더욱 늘어날 것으로 전망되고 있다.[2, 3] 치환형 Ba-ferrite의 stacking 현상은 자기적 상호작용과 육각판상의 입자형상에 기인한 것으로, stacked size가 증가함에 따라 형상반자계계수가 감소하여 보자력이 증가된 것으로 알려져 있다.[4~8]이 stacking 현상은 입자크기와 판상비가 클수록, oxide/binder 비가 크거나 배향자장의 세기가 클수록 입자간의 stacking되는 정도가 심해져 입자 특성과 tape 제조조건에 크게 의존하는 것으로 밝혀져 있다.[5~7] Stacking 현상이 tape 물성에 미치는 영향은 보자력을 증가시키고 자화반전분포도(SFD; switching field distribution)를 낮추며 각형비(SQ; squareness ratio)를 높이지만, tape의 표면평활도와 write saturation response 및 over-write modulation에 나쁜 영향을 주는 것으로 보고되어 있다.[5, 6, 8] 이러한 stacking 현상의 역제는 입자의 크기와 판상비를 줄여 입자형상의 효과를 감소시키고, 분산과정중 표면에 binder 흡착량을 증진시켜 입자간의 입체 반발력을 부여함으로써 가능하다.

입자간의 stacking 현상은 자성도료의 도포 후 자장배향을 행할 때 일어나는 것으로 알려져 있으나 분말의 건식분쇄에 의해서도 일어났다. 분말의 건식 분쇄공정은 수

세된 치환형 Ba-ferrite 슬러리를 여과·건조하여 얻은 응집괴를 해쇄하기 위해 행해지는데, 이 때 생성되는 육각판상 입자간의 stacking 현상이 분말의 물성과 자성도료를 만드는 분산공정에 미치는 영향은 알려져 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 고밀도 자기기록매체를 개발하는데 있어서 초미세 자기입자간의 stacking 효과를 밝히고자 한다.

## II. 실험방법

사용된 치환형 Ba-ferrite 분말은 유리-재결정화법에 의해 제조되었다. 그 조성은 BaFe<sub>10.5</sub>Co<sub>0.75</sub>Ti<sub>0.45</sub>Sn<sub>0.30</sub>O<sub>19</sub>으로 하였고, 입자크기와 판상비는 각각 0.06 μm와 5이었다. 건식분쇄기로는 edge mill을 사용하였고, 분쇄시간과 가해지는 압력에 따라 분말을 채취하였다. 분산성 평가를 위한 자성도료와 tape의 제조는 다음의 순서에 따라 만들어졌다. 분산기로는 diaf dissolver를 사용하였으며, 이 때 oxide/binder 비는 5로, 고형분은 42 wt.%로 하여 분산시간에 따라 시료를 채취하였다. 사용된 유기용제와 그 사용비율은 methyl ethyl ketone : toluene : cyclohexanone = 1 : 1 : 1로 하였다. PET film 위에 채취한 자성도료를 applicator로 도포한 후 NN극 4500 G의 배향용 자석을 통과시켜 입자들을 수평배향하여 100 °C에서 4시간동안 건조하였다. 분말과 tape의 자기적 물성은 고감도 진동시료형 자력계(VSM)를 사용하여 측정하였고, 그 측정조건은 maximum applied magnetic field 10 KOe, sweep speed 3 min./10 KOe, time constant 0.03 sec로 하였다. 또한 tape의 광택도는

gloss meter를 사용하여 광입사각 45°에서 측정하였으며, edge mill 처리에 따른 치환형 Ba-ferrite 분말의 응집구조 변화는 투과전자현미경(TEM)으로 관찰하였다. 투과전자현미경을 관찰하기 위한 시료는 ethyl alcohol에 소량의 Ba-ferrite 분말을 넣어 초음파로 10분간 분산시키고 카본 도포된 Cu grid에 분산된 용액방울을 적하시킨 뒤 진공속에서 건조하여 준비하였다.

### III. 실험결과 및 고찰

건식 분쇄공정은 수세된 치환형 Ba-ferrite 슬러리를 여과·건조하여 얻은 응집괴를 해쇄하기 위한 것으로 pulverizer로 1차 분쇄한 후 2차 분쇄로 edge mill을 사용하여 건식분쇄를 행하였다. Edge mill은 압축 및 마찰·전단응력에 의해 분말을 분쇄 및 혼합하는데 주로 사용되는 분쇄기이다. Fig. 1은 1차 분쇄된 치환형 Ba-ferrite 분말의 edge mill에 가하는 압력과 분쇄시간에 따른 보자력을 나타낸 것이다. 분쇄시간이 증가함에 따라서는 보자력이 증가하다가 일정한 값을 나타내었지만, 가하는

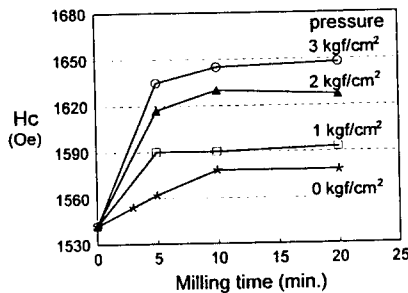


Fig. 1. Change in coercivity of substituted Ba-ferrite powder with milling time and pressure of edge mill.

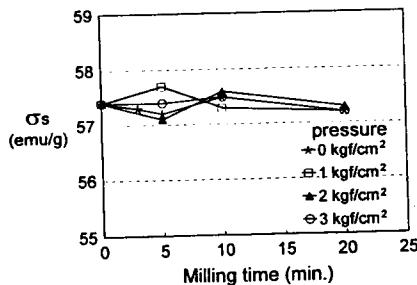


Fig. 2. Change in specific saturation magnetization of substituted Ba-ferrite powder with milling time and pressure of edge mill.

압력을 증가시에는 보자력이 계속 증가하는 것을 보여주고 있다. Edge mill에 가해지는 압력이 증가함에 따라 분말의 보자력은 0 kgf/cm²를 제외하고는 분쇄시간 5분 이내에 크게 증가하였으며, 보자력의 증가폭도 압력에 크게 의존하여 3 kgf/cm²에서는 100 Oe 이상으로 증가하였다. Fig. 2는 1차 분쇄된 치환형 Ba-ferrite 분말의 edge mill에 가하는 압력과 분쇄시간에 따른 포화자화 값의 변화를 나타낸 것이다. 가하는 압력과 분쇄시간에 따른 포화자화 값의 변화는 거의 일정하여 edge mill 처리가 입자의 파괴나 손상을 거의 일으키지 않음을 알 수 있다.

Fig. 3은 1차 분쇄된 치환형 Ba-ferrite 분말의 edge mill에 가하는 압력과 분쇄시간에 따른 tap density의 변화를 나타낸 것이다. 분쇄시간이 0분에서 20분으로 증가함에 따라서는 tap density는 증가하다가 일정한 값을 나타내었지만, 가하는 압력이 0 kgf/cm²에서 3 kgf/cm²로 증가시에는 tap density가 1.3 g/cm³에서 1.7 g/cm³까지 계속 증가하여 보자력과 거의 유사한 형태를 보여주고 있다. 또한 분쇄조건에 따른 tap density 값의 변화로부터 분쇄시간보다는 가해지는 압력이 더 크게 작용하며, 분쇄시간 5분 이내에 급등함을 알 수 있다. Fig. 4는 1차 분쇄된 치환형 Ba-ferrite 분말을 edge mill로 처리시 분쇄조건에 따라 측정된 분말의 tap density와 edge mill 처리 전·후의 보자력 증가폭( $H_{c\ after} - H_{c\ before}$ )의 상호관계를 나타낸 것이다. 치환형 Ba-ferrite 분말의 tap density와 보자력 증가폭은 거의 직선적으로 증가하고 있다. 이것은 edge mill 처리에 의한 분말의 응집되는 정도가 tap density 뿐만아니라 분말의 보자력에도 그대로 반영되는 것을 나타내는 것이다. 치환형 Ba-ferrite의 보자력 증가를 일으키는 것은 육각판상 입자간의 stacking 현상으로 자기적 상호작용과 육각판상의 입자형상에 기인되며, stacked size가 증가함에 따라 형상반자계

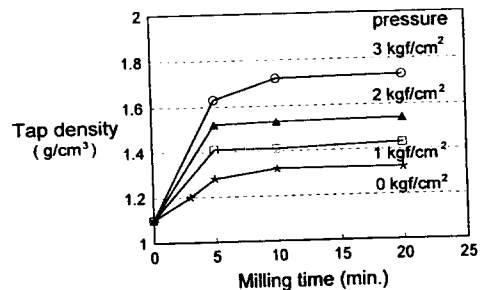


Fig. 3. Tap density dependence of substituted Ba-ferrite powder with milling time and pressure of edge mill.

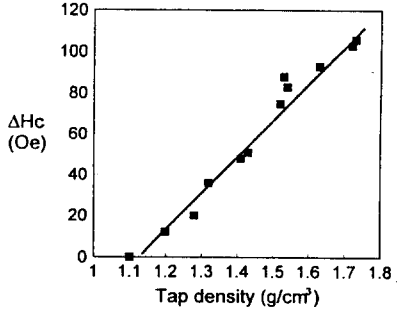


Fig. 4. Tap density dependence of coercivity difference ( $H_{c, after} - H_{c, before}$ ) of edge-milled Ba-ferrite powder.

수가 감소하여 보자력이 증가되는 것으로 알려져 있다.[4 ~ 8]

Fig. 5는 edge mill에 의한 입자간의 응집이 자화반전 분포도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 tap density에 따른 치환형 Ba-ferrite 분말의  $dM/dH$  대  $dH$  곡선을 측정하여 그 반치폭( $\Delta H$ )을 나타낸 것이다. 반치폭은  $dM/dH$  대  $H$  곡선의 반치폭으로 자성입자들의 자화반전이 25%와 75%가 일어나는 외부자계 값의 차이를 말하며, 반치폭의 값이 작을수록 자화반전이 급속히 일어남을 의미한다.  $dM/dH$  대  $H$  곡선으로부터 보자력 분포도를 측정하는 방법과 이 측정방법에 대한 유효성은 앞서 보고된 바와 같다.[9, 10] Edge mill 처리에 의해 tap density가 1.1 g/cm³에서 1.7 g/cm³으로 증가함에 따라 반치폭은 975 Oe에서 825 Oe로 감소하고 있다. 이 때 tap density 1.3 g/cm³까지 반치폭은 급속히 감소하지만, 그 이후부터는 서서히 감소하고 있다. 이 결과로부터

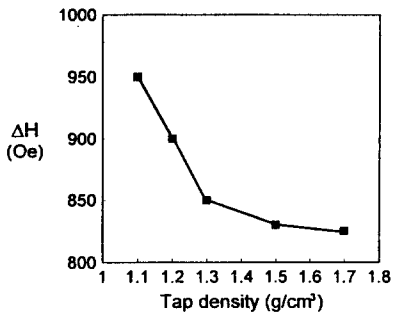


Fig. 5. Tap density dependence of full width half maximum of  $dM/dH$  versus  $H$  curve.

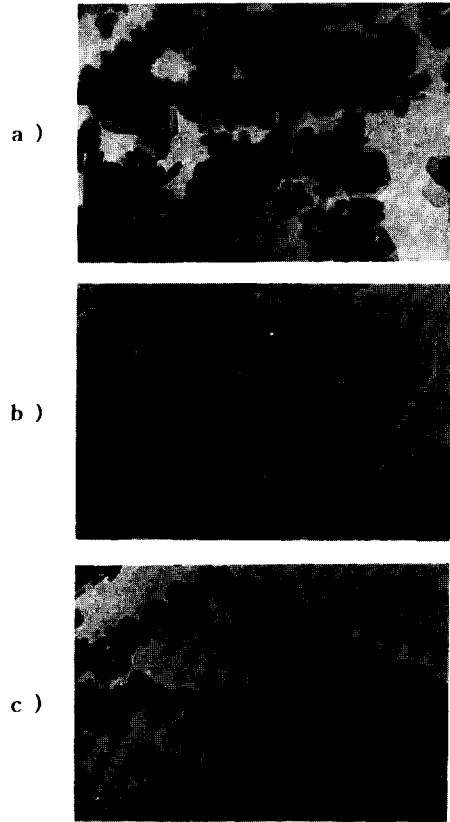


Fig. 6. TEM micrographs of edge-milled Ba-ferrite powders with various tap densities ; a) 1.1 g/cm³, b) 1.3 g/cm³ and c) 1.7 g/cm³.

입자간에 생성된 강한 응집구조에 의해 분말내 자기모멘트의 자화반전이 더욱 급속하게 일어남을 알 수 있었다.

Edge mill 처리에 의해 치환형 Ba-ferrite 분말의 입자간 stacking 여부를 확인하기 위하여 tap density에 따른 입자간 응집구조를 투과전자현미경으로 관찰한 결과를 나타낸 것이 Fig. 6이다. 1차 분쇄된 tap density 1.1 g/cm³인 시료는 부분적으로 stacking된 것과 임의적으로 응집된 것들이 섞여 있는 상태를 보여 주고 있다. 그러나 분말의 tap density가 증가할수록 stacking된 응집체들의 수가 증가되었으며, 한 응집체내에서의 stacking된 입자수도 증가되었다. 이것은 건식분쇄시 압축과 전단응력에 의해 임의적으로 응집된 구조가 파괴되면서 입자가 재배열하는 과정에서 기저면이 넓은 c축 면끼리 입자들이 배열되는 것을 보여주는 것이다. 입자간의 stacking 현상은 입자특성인 입자형상, 입자크기와 판상

비 및 tape 제조조건에 크게 의존하게 된다. tape내에서 stacking된 입자들은 마치 하나의 입자처럼 행동함으로써 형상반자계계수가 감소되어 보자력이 증가되고 자화 반전분포도가 감소되지만, tape의 표면평활도에 나쁜 영향을 주는 것으로 알려져 있다.[5, 6, 8] 또한 stacking에 의한 보자력 증가는 판상비가 3에서 10으로 증가할때 162 Oe 증가된다는 보고[5]로부터 stacking되는 정도는 입자의 판상비에 크게 좌우됨을 알 수 있다. 따라서 Fig. 1과 3의 edge mill 처리에 의한 보자력과 tap density 증가 및 Fig. 5의 반치폭 감소현상은 입자간의 stacking 현상에 기인한 것임을 이 결과로부터 확인할 수 있었으며, 또한 stacking 현상이 tape 물성에 미치는 영향이 분말의 물성에도 그대로 반영됨을 알 수 있었다.

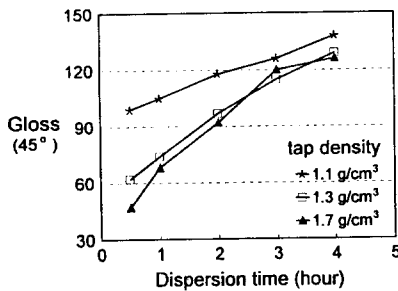


Fig. 7. Dispersion time dependence of gloss of hand-coated Ba-ferrite tape with various tap densities.

Fig. 7은 edge mill 처리에 의한 tap density가 다른 치환형 Ba-ferrite 분말을 분산시간에 따라 채취한 자성도료를 tape로 만들어 그 표면광택도를 측정할 결과이다. 분산이 진행됨에 따라 응집되어 있던 분말이 하나하나의 입자로 되면서 응집물의 크기는 감소되면서 tape의 표면 거칠기는 낮아져 광택도는 증가하게 된다. Tape 표면의 광택도는 표면에 입사된 광은 산란되는 정도에 따라 반사되는 광의 양이 좌우되므로 표면거칠기에 크게 의존하게 된다. 분산시간이 증가함에 따라 tape 표면광택도는 증가하여 tap density에 관계없이 130 부근의 값을 나타내었지만, 분산초기의 표면광택도는 tap density에 크게 의존함을 나타낸다. Edge mill 처리에 의해 tap density 1.1 g/cm<sup>3</sup> 이상으로 될 때 분산시간 30분에서의 tape 표면 광택도는 100에서 60 이하로 크게 감소되어 생성된 stacked cluster의 분산이 더 용이하지 못함을 알 수 있다.

Fig. 8은 tap density가 다른 치환형 Ba-ferrite 분말을 분산시간에 따라 제조된 tape의 수평배향 방향에서 측

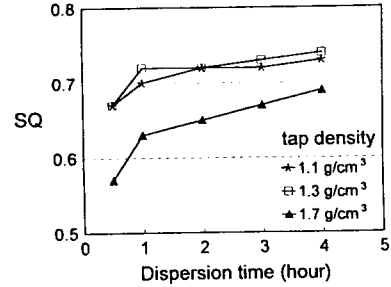


Fig. 8. Dispersion time dependence of squareness ratio of hand-coated Ba-ferrite tape with various tap densities.

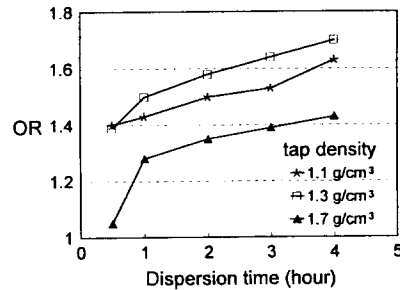


Fig. 9. Dispersion time dependence of orientation ratio of hand-coated Ba-ferrite tape with various tap densities.

정된 각형비를 나타낸 것이다. tap density 1.1 ~ 1.3 g/cm<sup>3</sup>의 경우 각형비는 별 차이 없이 분산시간에 따라 증가하고 있지만, 과도하게 분쇄처리된 tap density 1.7 g/cm<sup>3</sup> 시료는 분산 초기부터 크게 감소되었음을 보여준다. 이러한 각형비 변화는 Ba-ferrite 각각의 입자로 분산되는 정도와 tape의 도포두께, 건조속도 및 배향자장의 세기 등 제조조건에 그 값이 크게 달라져 입자의 배향 정도를 잘 반영하지 못한다. 그러나 배향도는 한 tape내의 종축과 횡축간의 각형비 비율 ( $SQ_{\text{longitudinal}} / SQ_{\text{transverse}}$ )을 나타낸 것으로 자성입자가 한 방향으로 배향되는 정도를 각형비보다는 더 안정된 값으로 나타낸다. Tap density가 다른 치환형 Ba-ferrite 분말을 분산시간에 따라 제조된 tape의 배향도(OR, orientation ratio)를 나타낸 것이 Fig. 9이다. 각형비의 변화로는 판단하기 어려웠던 두 시료에 있어서 tap density 1.1 g/cm<sup>3</sup>보다는 1.3 g/cm<sup>3</sup>의 경우가 배향도가 더 높은 값을 보여 주고 있다. 여기서 부분적으로 stacked cluster는 도막의 초기 광택

도를 저하시키지만, 입자의 배향도는 증진시키고 있다. 그러나 edge mill 처리에 의해 생성된 입자간의 강고한 stacked cluster는 분말의 분산성과 배향도를 동시에 떨어뜨리는 역할을 함을 알 수 있었다.

#### IV. 결 론

건식 edge mill 처리가 치환형 Ba-ferrite 분말의 물성과 분산성에 미치는 영향을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Edge mill을 이용한 건식분쇄시 분말의 보자력과 tap density는 분쇄시간보다는 가하는 압력에 의해 크게 변화하였지만, 포화자화 값은 거의 일정하였다.
2. Edge mill 처리시 분말의 보자력과 tap density의 비례적인 증가와 반치폭의 감소는 입자간의 stacking 현상 때문이었다.
3. Tap density가 증가함에 따라 도막의 초기 광택도는 크게 감소하였으나, 배향도는 tap density 1.3 g/cm<sup>3</sup>에서 가장 우수하였다.
4. 분말의 과도한 분쇄는 입자간의 stacking 현상을 강화시켜 입자의 분산성과 배향도를 동시에 떨어뜨리는 역할을 하였다.

#### 참 고 문 헌

- [1] T. Fujiwara, IEEE Trans. Magn., **MAG-23**, 3125 (1987).
- [2] M. P. Sharrock and L. W. Carlson, IEEE Trans. Magn., **MAG-31**, 2877 (1995).
- [3] D. E. Speliotis, IEEE Trans. Magn., **MAG-31**, 2877 (1995).
- [4] G. W. D. Spratt, N. Kodama, H. Inoue, Y. Uesaka and M. Kadsmoto, IEEE Trans. Magn., **MAG-27**, 4660 (1991).
- [5] D. E. Speliotis, IEEE Trans. Magn., **MAG-22**, 710 (1986).
- [6] T. Ido, O. Kubo and H. Yokoyama, IEEE Trans. Magn., **MAG-22**, 704 (1986).
- [7] M. Chagnon and R. Keirstead, J. Appl. Phys., **67(9)**, 5170 (1990).
- [8] R. H. Victora, J. Appl. Phys., **63(8)**, 3423 (1988).
- [9] Y. K. Hong, H. S. Jung and S. J. Park, J. Kor. Magn. Soc., **5(3)**, 216 (1995).
- [10] Y. K. Hong, H. S. Jung and S. J. Park, J. Kor. Magn. Soc., **5(4)**, 274 (1995).

## Particle Stacking Dependence of Properties and Dispersibility of Ba-ferrite Powder for Magnetic Recording

Y. K. Hong, H. S. Jung and S. J. Park

*Research Center, Oriental Chemical Industries,*

*587-102, Hak-ik Dong, Nam-Ku, Incheon, Korea*

(Received 12 March 1996, in final form 7 May 1996)

It has been known that during magnetic orientation of magnetic Ba-ferrite paint, particle stacking occurs, but also this stacking is found to occur in dry milling process of Ba-ferrite powder in this study. Edge mill was used for dry milling of substituted Ba-ferrite powder. The coercivity of milled Ba-ferrite powder increases linearly with its tap density, and is more dependent on pressure inside a mill than milling time. It is observed by TEM that an increase in the coercivity is attributed to the stacking of particles. A degree of tape's gloss is getting lower with increasing the tap density, which indicates poor dispersibility. The magnetic tape with 1.3 g/cm<sup>3</sup> of tap density showed the highest squareness ratio and orientation ratio in the range of 1.1 to 1.7 g/cm<sup>3</sup>. Excessive dry milling process caused the particles to form clusters, and consequently the dispersibility and orientation became poor.