Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers. Vol. 13. No. 6. pp. 545~550. 2000.

논 문 13-6-14

용융염법으로 합성한 Ba-ferrite 입자의 특성

Properties of Ba-ferrite Particles Synthesized by Molten Salt Method

오영우

Young-Woo Oh

Abstract

In order to synthesize Ba-ferrite particles by molten salt method, KCl and NaCl were added to basic composition to 50 % by weight. X was varied from 0.0 to 1.0 to control the magnetic properties in $BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO_{19}$ and 1 mol% of SiO_2 was added to control the aspect ratio of hexagonal platelets. And the effects of reaction temperatures were examined by varying the temperature from 850℃ to 1200℃ with 50℃ intervals. Eutectic composition of NaCl and KCl lowered the crystallizing temperature of Ba-ferrite in molten salts than using KCl and NaCl, separatly. The morphology of resulting Ba-ferrite particles was clearly hexagonal-shaped plates. H_c and M_r were decreased when Fe^{3+} was substitued with Co^{2+} and Ti^{4+} from x = 0 to x = 1.0 in $BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO_{19}$. Adding 1 mol% SiO_2 in molten salt method increased the size but shortened c-axis of the hexagonal ferrites, and this result is an opposite phenomenon compared with the result in solid-state reaction.

Key words(중요용어) : hexagonal ferrites(육방정 페라이트), Ba-ferrite(바륨 페라이트), molten salt method (용융염 합성법)

1. 서 론

마그네토플럼바이트형 육방정 페라이트의 일종인 바륨 페라이트는 화학식 $BaO \cdot 6Fe_2O_3$로 표현되며, 결정입자는 c-축이 판면에 수직한 육각판상이 되기 쉽다. 단자구 구조가 되는 임계 입자반경은 약 0.5 ㎛이고, 이 때 보자력은 5000 Oe(397 ~399 kA/m)를 넘는다. 이것은 c-축 방향을 자화용이 방향으로 하는 큰 일축성의 결정자기이방성에 의한 것으로, 이때의 보자력은 자기기록재료로서 너무 높기 때문에, Fe^{3+}의 일부를 다른 3가 이온이나 (Co^{2+} + Ti^{4+})와 같이 평균하면 3가가 되는 조합으로 치환하여 포화자화를 저하시키지 않고 보자력만을 낮출 수가 있다. 예를 들면 $BaO \cdot 6(Fe_{1-\delta/6}Co_{\delta/6}Ti_{\delta/12})_2O_3$에서 δ ≒ 0.5가 되면 결정자기이방성은 $BaO \cdot 6Fe_2O_3$의 40% 정도까지 저하하며 더욱이 x를 증가시켜서 보자력을 200 ~ 2000 Oe(15.9~159.2 kA/m)의 범위에서 제어할 수가 있다[1].

이러한 바륨페라이트는 높은 보자력과 큰 일축이방성을 가지며, 저렴한 생산비와 대량생산이 용이하여 전자재료의 소자부품으로 널리 사용된다. 또한 미세한 판상입자는 보다 기록밀도가 높은 수직자기기록 매체용 재료로서의 용도로 응용되고 있다[2,3].

본 연구에서는 구성 화합물간의 반응이 용융염을 매개체로 각 성분간의 확산거리가 짧고, 물질이동이

경남대학교 신소재 공학부

(631-701, 경남 마산시 합포구 월영동 449,

Tel : 0551-249-2696, Fax : 0551-248-5033,

E-mail : ceramoh@kyungnam.ac.kr)

1999년 9월 10일 접수, 2000년 5월 25일 심사완료

빨라 비교적 저온에서 짧은 시간에 각 성분을 용해시켜 합성하며, 다른 이온의 치환이 가능하여 보자력의 제어가 용이하고, 분산성이 좋아 분쇄 공정이 필요없는 용융염법[4,5]을 택하였으며, 이때 Fe^{3+}의 일부를 Co^{2+}, Ti^{4+} 이온으로 치환할 경우의 보자력의 변화를 조사하였고, SiO_2의 첨가가 Ba-ferrite 입자의 형상비(比)에 미치는 영향 및 자기적 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 시약급의 $BaCO_3$(99.9%, Anderson), Fe_2O_3(98.0%, 藥理化學)를 사용하였으며, 자기특성을 제어하기 위하여 Fe^{3+}의 치환제로 Co와 Ti를 기본조성식 $BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO_{19}$에 x를 0, 0.5, 0.75, 1.0으로 변화시켰으며, 입자의 형상 제어를 위하여 SiO_2를 1 mole% 첨가 또는 무첨가하였고, 염으로는 KCl과 NaCl을 단독 또는 공정조성(KCl : NaCl = 50 : 50 mole%)을 50 wt% 혼합하여 합성시켰다. 그리고 생성되는 Ba-Ferrite의 육각판상의 형상비를 제어하기 위하여 SiO_2를 첨가하지 않은 것과 SiO_2를 1 mole% 첨가하여 합성한 것을 비교하였으며, 이들 시료의 배합비를 표 1에 나타냈다.

표 1. 시료의 조성
Table 1. Compositions of the samples.

x of $BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO_{19}$	salt(wt%)		SiO_2	REMARK
	KCl	NaCl	mole%	
0.00	50	-	-	BFK-0.00
	50	-	1.0	BFKS-0.00
0.50	50	-	-	BFK-0.50
	50	-	1.0	BFKS-0.00
0.75	50	-	-	BFK-0.75
	50	-	1.0	BFKS-0.75
1.00	50	-	-	BFK-1.00
	50	-	1.0	BFKS-1.00
	-	50	-	BFN-1.00
	-	50	1.0	BFNS-1.00
	28	22	-	BFKN-1.00
	28	22	1.0	BFKN-1.00

원료의 혼합은 칭량한 원료를 steel ball로 습식 ball milling한 후, 90 ℃로 고정된 건조로에서 항량이 될 때까지 건조시켰으며, 건조된 시료는 KCl 50 wt%와 acetone으로 혼합한 후, 열처리 온도의 하한은 NaCl과 KCl의 공정조성의 용융 온도가 645 ± 2 ℃인 점을 고려하여 650 ℃로 하였으며, 850 ℃부터 50 ℃ 간격으로 1200 ℃까지 8단계의 열처리 온도를 설정하여 1시간 유지 시켰다.

열처리한 시료는 전기로에서 로냉(furnance cooling) 시켰으며, 냉각된 시료를 자기(磁氣) 교반기로 수세(washing) 시켰다. 수세는 상등액이 $AgNO_3$ 용액과 백색 침전 반응이 일어나지 않을 때까지 계속하며, 수세를 끝낸 시료는 건조기에서 다시 건조시킨 후 입자의 특성 조사하기 위하여, XRD, VSM, 및 SEM 등으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 입도분석

$BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO_{19}$ 에서 x = 0일 때, SiO_2 첨가유무에 따른 입자의 크기 분포를 그림 1에 나타내었다. SiO_2를 첨가하지 않은 경우는 Ba-ferrite의 c-면(plane)의 길어진 방향의 크기는 평균 0.9 ㎛인데 반하여, 첨가한 경우는 평균 1.4 ㎛로서, 첨가하지 않은 경우에 c-면의 길이가 짧아져 있음을 알 수 있다. 그러나 c-축(axis)의 길이는 오히려 첨가한 경우가 짧아지는 반대의 경향을 보이며, 첨가한 경우는 단자구 입자보다는 비교적 큰 크기를 가지고 있음을 볼 수 있다.

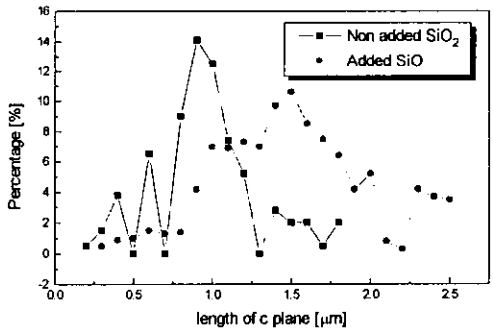

그림 1. Ba-페라이트 입자들의 c-면 평균길이
Fig. 1. Length of c planes of the Ba-ferrite particles [㎛]

3.2 상분석

$BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO_{19}$에서 x = 1.0으로 고정하고, KCl을 염으로 사용하여 원료를 혼합한 후, 850 ℃에서 50 ℃ 간격으로 1200 ℃까지 8단계로 열처리하여 수세, 건조시킨 시료에 대하여 XRD로 상(相) 분석을 한 결과를 그림 2에 나타내었다. 그림에서와 같이 850℃에서 합성한 시료에는 주 상(相)인

$BaFe_{12}O_{19}$ 외에 미반응의 Fe_2O_3와 BaO-Fe_2O_3 2성분 계에서 중간 화합물인 $Ba_2Fe_6O_{11}$ 등이 보인다.

그러나 900 ℃에서 합성한 시료에서는 약한 강도의 Fe_2O_3가 보이지만, 모든 피크는 Ba-ferrite로 생성되었음을 보여 주고 있다. 950 ℃ 이상의 온도에서는 모든 생성물이 Ba-ferrite로 합성 되었다. 이것으로 보아 SiO_2를 첨가하지 않은 $BaFe_{10}CoTiO_{19}$ 합성의 경우에는 염으로 KCl을 사용 할 때 950 ℃ 이상의 온도로 열처리를 해야함을 알 수 있다.

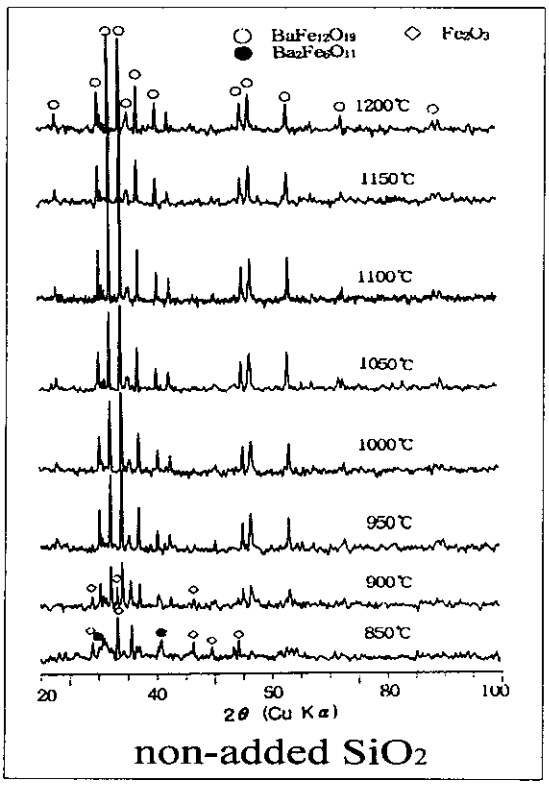

그림 2. SiO_2가 첨가되지않은 $BaFe_{10}CoTiO_{19}$의 XRD 분석 결과

Fig. 2. XRD patterns of $BaFe_{10}CoTiO_{19}$, non-added SiO_2.

그림 3은 그림 2의 경우와 합성 조건은 같으나 SiO_2를 1.0 mole% 첨가하여 KCl 염으로 합성한 시료의 XRD 패턴으로서, SiO_2를 첨가하였을 경우에는 850 ℃에서 미소량의 미반응 Fe_2O_3가 존재하는 것 외에는 모두 Ba-ferrite 상(相)으로 되어 있음을 볼 수 있다.

이로써 SiO_2의 첨가는 용융염 반응에서, 보다 낮은 온도에서 Ba-ferrite의 생성을 도우는 것을 알 수 있다.

그러나 SiO_2를 $BaCO_3$와 Fe_2O_3 혼합량의 0.8 wt% 이상 첨가 할 경우, Si^{4+}의 이온반경이 0.040nm, Fe^{3+}의 이온 반경이 0.065 nm 이므로 Si^{4+} 이온을 Fe^{3+} 이온으로 치환하기 어렵기때문에, 공극

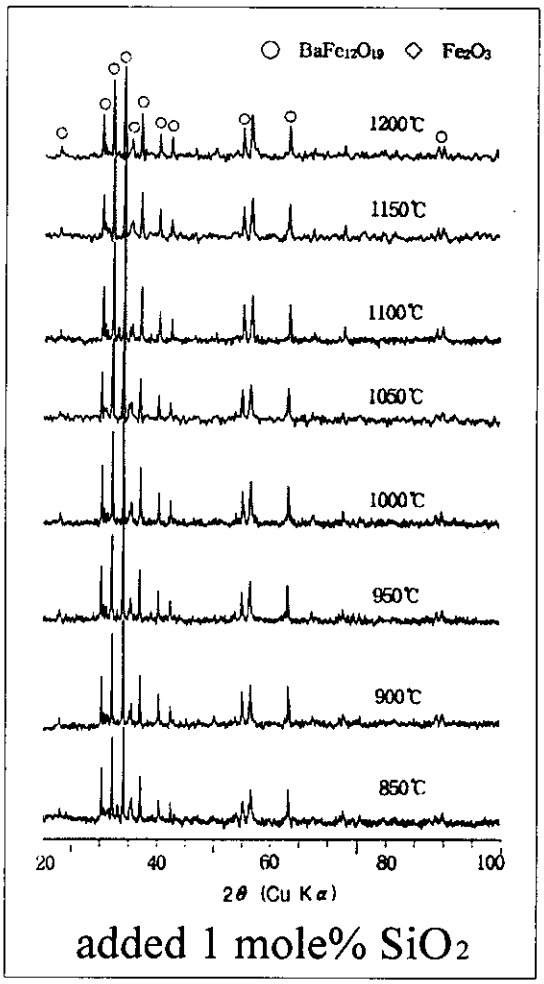

그림 3. SiO_2가 1 mole% 첨가된 $BaFe_{10}CoTiO_{19}$의 XRD 분석 결과

Fig. 3. XRD patterns of $BaFe_{10}CoTiO_{19}$, added 1 mole% SiO_2.

으로 들어가 다음과 같은 결함구조를 만들거나[6],

$$SiO_2 \rightarrow Si^{4+}[\,I\,] + 2\,V^{2-}[Ba] + 2\,O[O] \quad (1)$$

$3SiO_2 \rightarrow 3\ Si^{4+}[\ I\ ] + 4\ V^{3-}[Fe] + 6\ O[O]$, [I]는 interstitial site (2)

Bo-ferrite에 고용되고 남은 SiO_2가 다음 식과 같이 Ba-ferrite를 분해시키기 때문에 과량첨가에는 주의가 필요하다.

$BaFe_{12}O_{19} + SiO_2 \text{ ----> } BaSiO_3 + 6\ Fe_2O_3$ (3)

그림 4는 SiO_2를 첨가하여 합성한 Ba-ferrite 입자들의 상들을 EDS로 분석한 결과로서, Ti^{4+}와 Co^{2+} 이온들은 Fe^{3+}와 치환되어 있음을 추정할 수 있고, Si^{4+}는 앞서의 설명에서와 같이 미소한 양이 ferrite의 공극으로 들어가 결함구조를 만들고 있는 것으로 사료된다.

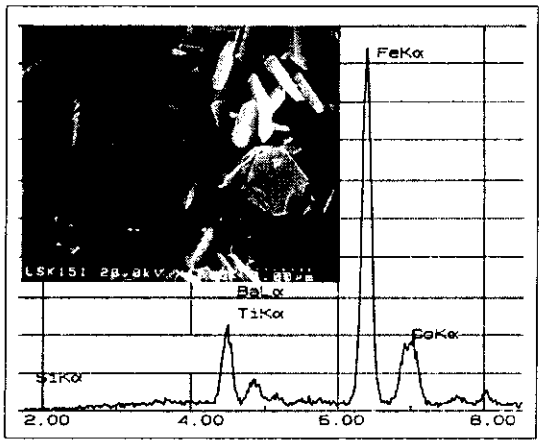

그림 4. SiO_2가 첨가된 $BaFe_{10}CoTiO_{19}$의 EDAX 분석 결과

Fig. 4. SEM image and EDS spectra of the SiO_2-added $BaFe_{10}CoTiO_{19}$.

3.3 미세구조 분석

그림 5는 1100 ℃에서 1시간 열처리한 $BaFe_{10}CoTiO_{19}$ 조성에서 SiO_2의 첨가 유무 및 열처리온도의 변화에 대한 미세구조 사진이다. 반응 온도가 높을수록 입자가 커져 있음을 볼 수 있다.

SiO_2를 첨가한 시료에서는 육각판상의 c-축 길이가 SiO_2를 첨가하지 않는 시료보다 짧으며, 상대적으로 a-축 길이가 길어져 있음을 볼 수 있다. 이는 고상 반응법으로 Ba-ferrite를 제조할 때에 첨가시킨 SiO_2는 소결시에 입자 경계에 편석되어 입자 성장을 억제시킴으로써 보자력을 증가시키고, 이 결과 $(BH)_{max}$를 상승시키는 효과와는 반대의 현상으로 c축의 두께는 감소시키지만 a, b-축은 증가된, 결과적으로 육각판상의 성장을 촉진하는 결과를 초래한 것으로 흥미가 있는 결과이다. 용융염 합성법에서 SiO_2의 첨가는 c-축의 성장을 억제시키는 요인으로 작용된다고 보여진다.

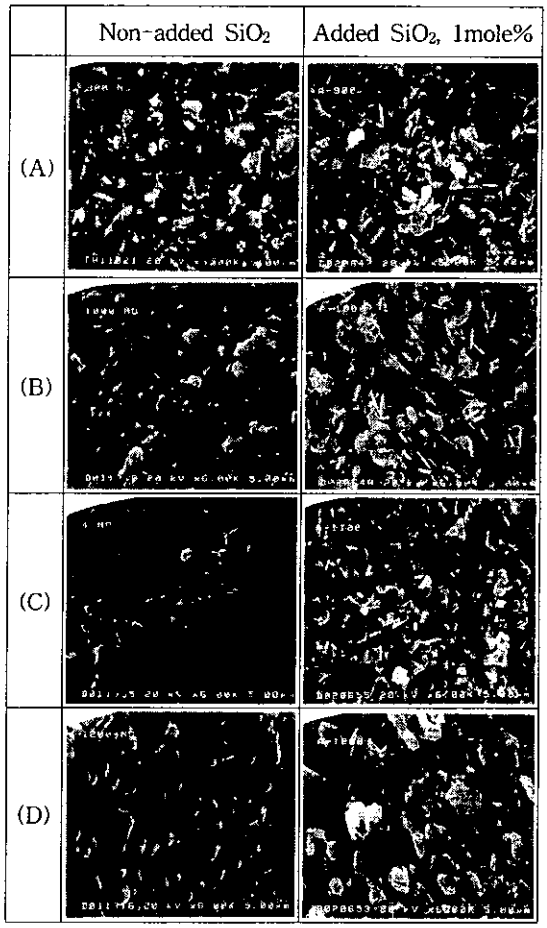

그림 5. 용융염으로 합성한 $BaFe_{10}CoTiO_{19}$의 열처리 온도에 따른 SEM 사진 (A) 900 ℃, (B) 1000 ℃, (C) 1100 ℃ 그리고 (D) 1200 ℃

Fig. 5. SEM photographs of $BaFe_{10}CoTiO_{19}$ synthesized by molten salt fired at various temperatures. (A) 900 ℃, (B) 1000 ℃, (C) 1100 ℃, and (D) 1200 ℃

그림 5에서와 같이 용융염 반응에서 육각판상의 Ba-ferrite가 생성되는 기구는 Kimura 등[7,8]에 의

하면 용융염 내에서 분체의 생성 기구는 크게 두 가지로 나누어진다.

첫째, 한 성분의 염에 대한 용해 속도가 다른 성분보다 빠른 경우, 그림 6의 기구 1과 같이 일방적으로 물질이 이동하여 용해 속도가 느린 입자의 표면에서 반응이 일어나게 되며, 이 반응은 점차적으로 내부로 진행된다. 이때, 생성된 분체의 형상 및 크기는 용해 속도가 느린 분체의 형상 및 크기에 의존한다.

둘째, 각 성분의 용해 속도가 상대적으로 비슷할 경우에는 그림 6의 기구 2와 같이 염 내부에서 생성 반응이 일어나 비교적 특징적인 입자의 형상을 나타낸다. 따라서, 각 성분의 입도 및 용해도에 따른 상대적인 용해속도 (dissolution rate)가 분체의 생성기구를 결정짓는다.

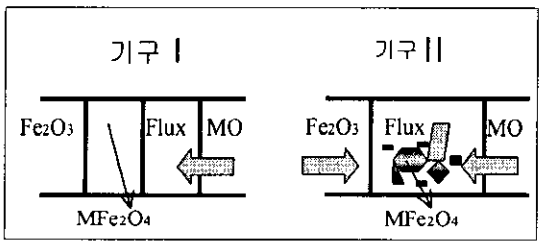

그림 6. 용제에서의 페라이트 형성 모델

Fig. 6. Models for ferrite formation in the presence of flux.

보여진다. 그림 (a)에서와 같이 열처리의 중간 단계에서 MFe_2O_4가 먼저 생성이 되고, 후에 (b)의 그림처럼 육각판상의 Ba-ferrite가 생성되는 것으로 보여진다. 이것은 출발 성분이 염속에서 용해-재석출 과정에 의해 미세 결정인 육각판상이 생성되는 반응이 일어남을 추측할 수 있다.

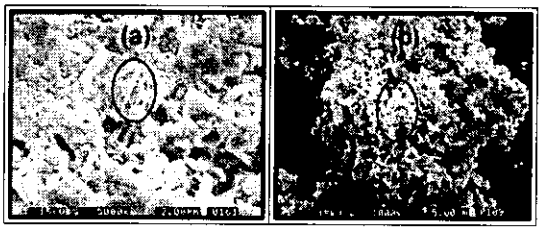

그림 7. 용융염 합성의 (a) 중간 열처리 단계의 상과 (b) 합성된 Ba-ferrite 입자

Fig. 7. SEM photographs of (a) the middle step of the heat treatment and (b) synthesised Ba-ferrite particles

3.4 자기적 특성

표 2는 1100℃에서 1시간 열처리한 $BaFe_{12-2x}Co_x-Ti_xO_{19}$의 x 변화, 염의 종류 및 SiO_2의 첨가 유무에 따른 H_c[Oe]와 M_r[emu/g]의 값을 나타내었다.

표에서와 같이 염으로 KCl을 사용한 경우, x = 0.0 → x = 1.0으로 Fe^{3+}를 Co^{2+}, Ti^{4+}로의 치환량

표 2. $BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO_{19}$의 자기 특성값

Table 2. Magnetic properties of the $BaFe_{12-2x}Co_x-Ti_x\ O_{19}$.

x of $BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO_{19}$	염 (wt%)		SiO_2 (mole%)	H_c (Oe)	M_r (Gauss)	REMARK
	KCl	NaCl				
0.00	50	-	-	1449	35.83	BFK-0.00
	50	-	1.0	974	37.25	BFKS-0.00
0.50	50	-	-	911	28.69	BFK-0.50
	50	-	1.0	463	25.36	BFKS-0.00
1.00	50	-	-	92.51	8.14	BFK-1.00
	50	-	1.0	77.1	7.93	BFKS-1.00
	-	50	-	106	8.73	BFN-1.00
	-	50	1.0	99	7.42	BFNS-1.00
	28	22	-	107	8.45	BFKN-1.00
	28	22	1.0	94	8.53	BFKN-1.00

본 용융염 실험에서의 생성 기구는 그림 7에서 보는 것처럼 육각판상의 생성 기구는 Kimura 등이 제시한 모델 중에서 두 번째의 경우에 해당된다고

이 증가할수록, SiO_2 첨가에 관계없이 H_c의 값은 큰 폭으로 감소하였으며, M_r의 값도 감소함을 보이고 있다. 이는 Ba-ferrite 구조 중 5배위에 있는 Fe^{3+}이

온을 Fe^{3+}와는 결정자기 이방성 에너지가 다른 Co^{2+}, Ti^{4+} 이온으로 치환한 결과로 보여진다.

고상 반응법을 이용하여 Ba-ferrite를 합성할 경우, SiO_2는 입자 성장을 억제시켜 보자력을 증가시키는 효과가 있다고 보고되어 있으나, 용융염 법에서는 첨가시킨 SiO_2가 그림 5의 미세구조사진에서와 같이 오히려 입자의 성장을 초래하여, SiO_2를 첨가시킨 시료의 보자력이 첨가하지 않은 시료의 보자력 값보다 표 2에서와 같이 작아져 있다.

$BaFe_{10}CoTiO_{19}$의 경우, 염으로 KCl, NaCl 및 KCl과 NaCl의 공정 조성을 사용하여 합성한 각 시료의 H_c 및 M_r의 값은 KCl을 사용한 경우가 가장 좋은 결과로 나타났으나, NaCl 및 NaCl + KCl의 경우는 큰 차이가 없었다.

4. 결론

용융염 합성법으로 Ba-ferrite 미세입자를 형성하기 위하여 염으로 KCl, NaCl의 단독 또는 KCl과 NaCl의 공정조성 혼합물을 시료에 50 wt%를 첨가하고, 보자력을 제어하기 위하여 화학식 $BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO_{19}$에서 x를 0.0 ~ 1.0까지 변화시키고, 1 mole%의 SiO_2를 첨가 / 무첨가하였고, $BaFe_{12}O_{19}$ 조성에서 SiO_2의 첨가량을 0~10 wt%까지 첨가하여 합성한 입자의 특성을 TG/DTA, XRD, SEM, EDAX, VSM 등으로 측정한 결과는 다음과 같다.

(1) 염으로 KCl과 NaCl을 공정조성으로 하여 50 wt% 첨가한 시료가, 각각을 단독으로 사용한 경우보다 낮은 온도에서 Ba-ferrite의 미세 결정이 생성됨을 확인하였다.

(2) 용융염으로 합성한 Ba-ferrite입자는 SEM으로 관찰한 결과 뚜렷한 6각 판상의 형상이었다.

(3) $BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO_{19}$에서 $x = 0 \rightarrow x = 1.0$으로 Fe^{3+}를 Co^{2+}, Ti^{4+}로 치환량이 증가할수록 H_c 와 M_r값은 큰 폭으로 감소하였다.

(4) SiO_2를 1 mole%을 첨가한 경우는 첨가하지 않은 경우보다 6각 판상의 c-축이 짧아졌고 판상비 a / c가 커졌는데, 이 결과는 일반적인 고상 반응에서의 SiO_2 첨가효과와는 반대의 현상으로, SiO_2를 첨가한 경우의 보자력이 오히려 첨가하지 않은 경우보다 큰 값을 나타내었다.

감사의 글

본 논문은 학술진흥재단의 97년도 지방대 육성과제 (997-002-E0043) 연구비로 수행되었습니다.

참고문헌

[1]. 홍양기, 박상준, 정홍식, 한국자기학회지, 5(4), p.275, 1995

[2]. J.Smit, H.P.J.Wijn, Ferrites, Philips Technical Library, p.208, 1959

[3]. O.Kubo , T.Ido, H.Yokoyama, IEEE Trans. Magn., MAG-18, p.1122, 1982

[4]. T. Fujiwara, M. Isshiki, Y. Koike, T. Oguchi, IEEE Trans. Magn., MAG-18, p.1200, 1982

[5]. H. Arendt, J. Solid State Chem., 8, pp 339-347(1973)

[6]. T. T. Fang, J. B. Hwng, F. S. Shiau, J. Mats. Sci. Lett., 8(1989) 1386 ~ 1388

[7]. T. Takahashi and T. Kimura, Jpn. Chem. Soc., 9, pp1391-1395(1981)

[8]. T. Kimura and T. Yamaguchi, Advances in Ceramics 21, 169-177 (1987)