

La-Co 치환량에 따른 스트론튬 페라이트의 자기특성

*張世東

카본로렌코리아(주) 개발팀

Magnetic properties of Sr-ferrite by La-Co substitution

*Se-Dong Jang

Magnet Division, CARBONE LORRAINE KOREA,
380 Chonpyung-ri, Samsung-Myun, Eumsung-gun, Chungbuk, Korea

요 약

스트론튬 페라이트에 포화자화를 높이기 위하여 Fe이온에 Co를 치환하고, 원소치환에 따른 전하보상차원으로 La를 동시 치환을 실시한 $Sr_{1-x}La_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ 조성에서 치환량 $x=0$ 에서 부터 $x=0.5$ 까지 0.1 씩 변화하여 하소분말을 제조하여 하소분말 특성을 조사하고, 소결조제와 함께 미분쇄한 후 자장중 성형 및 소결하여 스트론튬 페라이트 자석을 제조하여 미세구조와 자기적 특성을 조사하였다. 스트론튬 페라이트에 La-Co 치환량이 증가할수록 하소 후 이방성자장과 하소분말의 보자력을 강하게 증가시키며, 하소 후 결정크기가 작아지는 것으로 나타났다. 스트론튬 페라이트 자석은 La-Co의 치환량에 따라 회귀식 $B_r \approx -0.097_iH_c + 4500$ 의 함수적 관계를 나타내고 있으며, La-Co를 치환하지 않은 $SrFe_{12}O_{19}$ 조성에서 잔류자속밀도는 4090 G, 보자력은 3560 Oe를 나타내었으나, La-Co치환량 0.3인 $Sr_{0.7}La_{0.3}Fe_{11.7}Co_{0.3}O_{19}$ 조성에서 잔류자속밀도는 4080 G, 보자력은 4800 Oe의 특성을 나타내었다.

주제어 : 스트론튬 페라이트, 포화자화, 이방성자장, 보자력, 잔류자속밀도

ABSTRACT

This experiment was carried out to examine the effects of La-Co substitution on Sr-ferrite. The magnetic properties of calcined and sintered materials varied with the substitutional amount of La and Co elements in Sr-ferrite. Anisotropy field and coercivity for Sr ferrite were increased with raising La-Co substitution amounts. The microstructure observation for Sr ferrite substituted by La-Co revealed that La-Co inhabited grain growth during calcination and promoted lateral grain growth during sintering. The relationship between B_r and iH_c for La-Co substituted Sr-ferrite was found to be $B_r \approx -0.097_iH_c + 4500$. In case of $SrFe_{12}O_{19}$, B_r was 4090 G and iH_c was 3560 Oe, but B_r was 4080 G and iH_c was 4800 Oe for $Sr_{0.7}La_{0.3}Fe_{11.7}Co_{0.3}O_{19}$.

Key words: Sr-ferrite, magnet, element substitution, magnetic properties.

1. 서 론

페라이트 자석은 Kato와 Takei가 1931년 Fe-Co 혼합물 및 1933년 철 산화물의 영구자석을 개발한 이래로, 1952년 Philips사의 Went등이 바륨 페라이트를 개발하여 현재의 페라이트 자석으로 발전되었다.¹⁾ 또한 1963년 Cocharadt등에 의해서 스트론튬 페라이트 자석이

개발 되었다.²⁾ 스트론튬 페라이트는 Sr^{2+} 이온과 O^{2-} 이온의 공간적 배열이 최밀 충전구조를 가지는 육방정형 구조로써 $SrFe_{12}O_{19}$ 화학식을 가지는 M형 페라이트 자석이며, 자기이방성 정수 K 가 영보다 크고, c축 방향 즉 [001]이 자화용이축이다. 페라이트 자석은 회토류 자석에 비하여 에너지적은 작으나 화학적으로 안정되고 값싼 제조공정에 의해서 스피커, 전화기, 발전기 및 자동차용 소형모터등에 전자부품 소재로써 널리 사용되고 있다.

* 2002년 7월 18일 접수, 2002년 8월 22일 수리

* E-mail: sedong.jang@carbonelorraine.co.kr

우수하고 양호한 자석은 작은 체적에서 강한 자계를 외부공간에 만들어내며, 열이나 외부로부터의 감자 작용에 대해서 안정할 것과 자기 에너지에 대한 가격 및 성능이 양호할 것 등이 요구된다. 강한 자계를 외부공간에 만들어 낸다는 것은 자석의 최대에너지적(BH_{max})이 큰 자석을 의미하며, 이를 크게 하기 위해서는 잔류자속밀도(Br)와 보자력(H_c)을 크게 하여야 한다.

페라이트 자석의 잔류자속밀도와 보자력 특성은 $B_r \propto M_s \cdot p_o \cdot D_s \cdot (1-\alpha)$ 과 $H_c \propto p_o \cdot [(2K/M_s) \cdot f_s \cdot N \cdot M_s]$ 의 관계식으로 표시될 수 있다. 여기서 M_s 는 포화자화, D_s 는 소결밀도, p_o 는 자화용이축의 배향도, α 는 비자성상의 체적비율, K 는 자기이방성상수, f_s 는 단자구의 체적비 그리고 N 은 반자계 계수를 나타낸다. 따라서 잔류자속밀도를 증가시키기 위해서는 자발자화를 크게 하고, 자화 용이축에 대한 배향도를 향상시키고 비자성상을 줄이고 소결밀도를 높여야 한다. 또한 보자력이란 형성된 자기를 소멸시키려는 힘에 대한 저항력으로서 자화하기 쉬운 방향으로 일단 자화해 버리면 그 자화방향을 바꾸기 힘든 결정은 높은 보자력을 나타낼 것이다. 소결온도가 올라가 결정의 크기가 커지면 자벽의 이동이 쉽게 일어나 보자력이 작아진다. 이는 구조민감 특성으로 결정입자의 크기와 분포에 따라 크게 변화한다.

본 연구에서는 스트론튬 페라이트의 조성에서 포화자화를 높이기 위하여 Fe이온에 Co를 치환하고, 금속원소치환에 따른 전하보상차원으로 La를 동시 치환을 실시한 스트론튬계 페라이트에 대하여 La-Co치환량에 따른 하소분말의 특성 및 미세구조를 조사하였으며,³⁻⁷⁾ 이 하소분말을 이용하여 소결 자석을 제조하여 치환량에 따른 자기적 특성 및 미세구조 변화를 조사하여 보자력의 변화를 미세구조 관점에서 조사함으로써 스트론튬 페라이트 자석의 La-Co치환에 따른 최적의 치환량을 설정하고자 하였다.

2. 실험방법

Fig. 1은 La-Co치환 스트론튬 페라이트의 제조 공정도를 나타내었다.

산화철은 제조방법에 따라 결정구조, 입도 및 입자형상이 약간씩 달라지게 되고 이에 따라 그 기능 및 특성이 달라지며 적용되는 용도도 약간씩 다르다. 산화철의 순도, 불순물의 종류 및 양은 스트론튬 페라이트의 자기특성에 영향을 미치며, 특히 다른 성격의 화합물과의 혼합 및 하소에 의해 페라이트화가 된 후 분쇄, 성

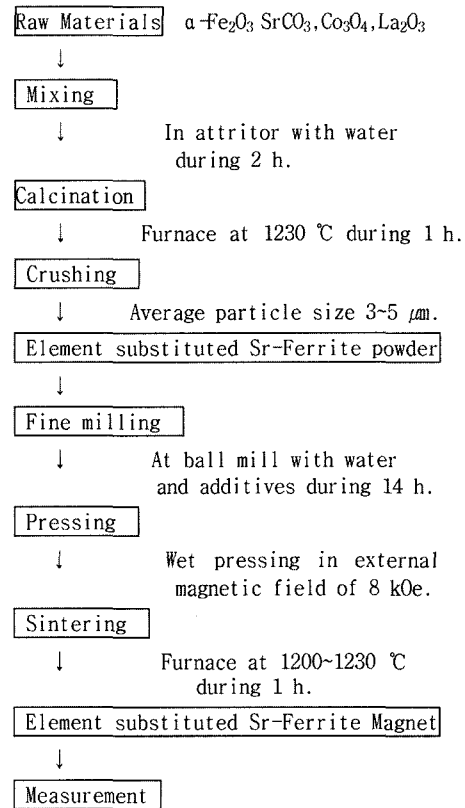


Fig. 1. Process procedure of element substituted Sr-ferrite magnet.

형 및 소결등의 공정을 거치어 제품이 되기 때문에 산화철의 분체특성 및 물리적 특성이 중요한 요인이 된다. 본 실험에서는 원소치환 스트론튬 페라이트를 제조하기 위하여 출발원료로 제철소 냉연공정의 염산폐액을 열처리 한 순도 99%이상 및 SiO_2 90 ppm의 산화철을 주 원료로 사용하였으며, 또한 순도 98.86%의 탄산스트론튬($SrCO_3$)을 원재료로 사용하여 스트론튬 페라이트를 제조 하였다. 원소치환을 위하여 사용된 원료는 시약급의 Co_3O_4 (JUNSEI CHEMICAL Co. Ltd) 및 La_2O_3 (JUNSEI CHEMICAL Co. Ltd)의 산화물을 사용하였다.

본 연구에서는 $Sr_{1-x}La_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ ($0 < x < 0.5$)의 조성식으로 원료를 평량하고 혼합기에서 2시간 동안 혼합하였다. 혼합된 원료를 시험로에서 $250^\circ C/h$ 씩 증가하여 $1230^\circ C$ 에서 1시간 하소를 행하였다. 하소된 원료를 진동밀을 사용하여 $3 \sim 5 \mu m$ 정도로 건식 조분쇄를 실시한 후, 분쇄된 분말에 소결조제로 SiO_2 , $CaCO_3$ 및 소량의

SrCO₃를 첨가한 후 물을 분산매로 하여 불밀에서 평균 입도 0.80 μm까지 습식 미분쇄를 행하고, 미분쇄가 끝난 원료를 적정 농도로 침전시킨 후 성형압 400 kg/cm² 및 외부자장 8 kOe를 인가하면서 Φ35×t13 mm로 자장 중 성형을 실시 하였다. 성형된 시편은 시험로에서 250°C/h씩 증가하여 1200~1230°C에서 1 시간 소결한 후 로내에서 상온까지 냉각 처리하였다.

La-Co치환 스트론튬 페라이트의 하소분을 SPD (singular point detector)테크닉을 사용하여 이방성자장 (H_A) 및 보자력을 조사하였다.^{8,9)}

원소 치환된 스트론튬 페라이트의 하소분말을 이용하여 소결조제와 함께 미분쇄 및 성형을 실시한 후 시험로에서 소결하여 스트론튬계 페라이트 자석을 제조하여 BH curve tracer(LDJ 5500H)를 이용하여 최고 자장 9 kOe까지 인가하면서 ϕ35 mm의 search coil을 사용하여 자기특성을 조사하였다.

소결 후 미세구조를 관찰하기 위해서 소결시편에 대하여 성형 중 외부자장 인가방향으로 연마한 후 에칭처리하여 주사전자현미경 관찰을 실시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. La-Co 치환량에 따른 하소 특성

Fig. 2는 Sr_{1-x}La_xFe_{12-x}Co_xO₁₉조성식에서 치환량 x의 변화에 따른 하소분말의 이방성자장을 나타내었다. 스트론튬 페라이트에 La-Co을 치환하는 경우 치환량이 증

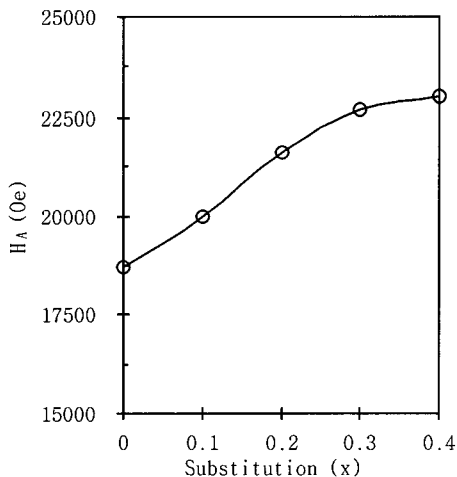


Fig. 2. Anisotropy field of calcined materials for Sr_{1-x}-La_xFe_{12-x}Co_xO₁₉ (0<x<0.4).

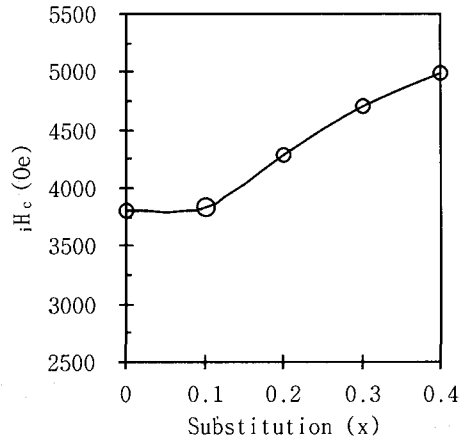


Fig. 3. Coercivity of calcined materials for Sr_{1-x}La_xFe_{12-x}Co_xO₁₉ and Ba_{1-x}La_xFe_{12-x}Co_xO₁₉ (0<x<0.4).

가할수록 하소 후 이방성자장을 강하게 증가시키는 것으로 나타났다. SrFe₁₂O₁₉에서 이방성자장은 18.7 kOe를 나타내었으나, La-Co치환량 x=0.3인 Sr_{0.7}La_{0.3}Fe_{11.7}Co_{0.3}O₁₉조성의 경우에는 22.7 kOe를 나타내었다.

Fig. 3은 Sr_{1-x}La_xFe_{12-x}Co_xO₁₉에서 치환량의 변화에 따른 하소분말의 보자력값을 나타내었다.

스트론튬 페라이트에 La-Co을 치환하는 경우 치환량이 증가할수록 하소 후 보자력을 강하게 증가시키는 것으로 나타났다. SrFe₁₂O₁₉에서 보자력은 3800 Oe를 나타내었으나, 치환량 x=0.3인 Sr_{0.7}La_{0.3}Fe_{11.7}Co_{0.3}O₁₉ 경우에는 4700 Oe로 향상되었다.

Fig. 4는 SrFe₁₂O₁₉와 Sr_{0.6}La_{0.4}Fe_{11.6}Co_{0.4}O₁₉의 하소분말에대한 미세구조 사진을 나타내었다. La-Co를 치환시킨 스트론튬 페라이트의 경우 하소후 결정이 작아지는 것으로 나타났다. La-Co치환량이 증가할수록 하소분

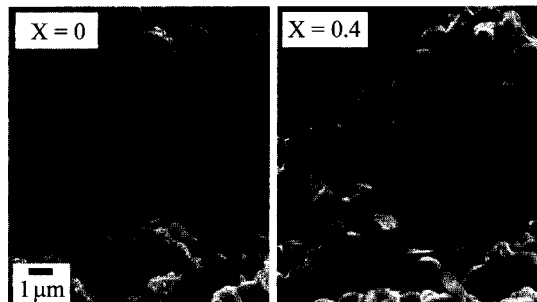


Fig. 4. Microstructure of calcined materials for Sr_{1-x}La_xFe_{12-x}Co_xO₁₉ (x=0 and 0.4).

말의 보자력값이 커지고 있는데 이는 이방성자장 증가와 함께 Fig. 4. 12의 미세구조사진에 나타난 바와 같이 치환량이 많아질수록 하소 후 결정크기가 작아지는 것과 잘 일치한다. 즉 치환된 La-Co원소는 하소반응에서 스트론튬 페라이트내의 결정성장을 억제 및 지연시키는 역할을 하기 때문이다

3.2. 소결자석특성 및 미세구조의 변화

Fig. 5는 La-Co의 치환량에 따른 스트론튬 페라이트의 자기적 특성변화를 나타내었다. 치환량이 증가할수록 잔류자속밀도는 거의 변화를 나타내지 않으며, 보자력은 치환량 $x < 0.3$ 까지는 향상하고 있으나 치환량이 $x > 0.3$ 인 경우에는 급격한 보자력의 감소를 나타내고 있다.

일반적 스트론튬 페라이트의 $SrFe_{12}O_{19}$ 조성에서 잔류자속밀도는 4090 G이고 보자력은 3560 Oe를 나타내었고, La-Co의 치환량을 0.3으로하고 동일조건에서 하소 및 소결을 실시한 $Sr_{0.7}La_{0.3}Fe_{11.7}Co_{0.3}O_{19}$ 조성에서

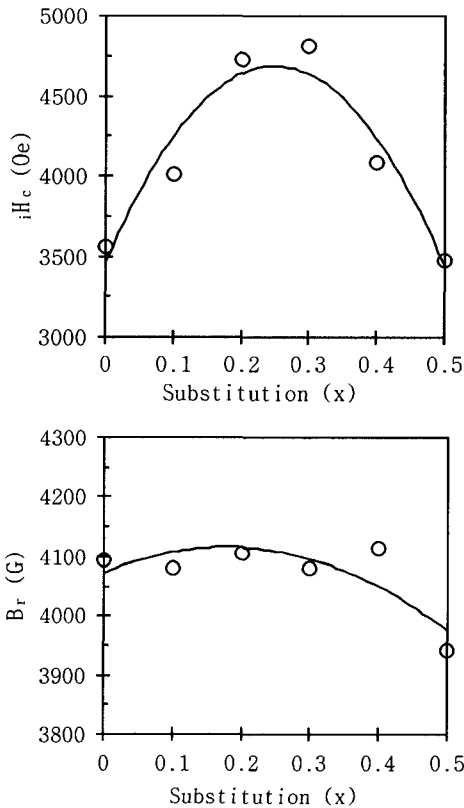


Fig. 5. Magnetic properties of sintered magnet for $Sr_{1-x}La_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ ($0 < x < 0.5$).

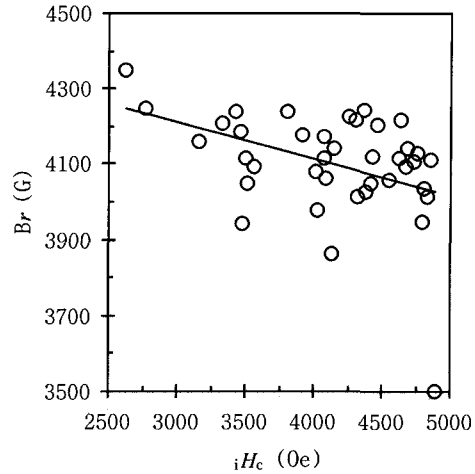


Fig. 6. Relation between B_r and iH_c of sintered magnet for $Sr_{1-x}La_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ ($0 < x < 0.5$).

동일조건에서 제조한 La-Co치환 스트론튬계 페라이트 자석의 잔류자속밀도는 4080 G이고 보자력은 4800 Oe의 특성을 나타내었다. 이는 스트론튬 페라이트에서 La-Co를 치환시킬 경우 잔류자속밀도는 비슷한 특성을 유지하면서 보자력을 30%이상 향상할 수 있음을 나타내고 있다.

Fig. 6은 La-Co치환량에 따른 잔류자속밀도와 보자력의 상관관계를 나타내고 있다. 스트론튬 페라이트 자석은 La-Co의 치환량에 따라 회귀식 $B_r = -0.097iH_c + 4500$ 의 함수적 관계를 나타내고있다. 이는 스트론튬 페라이트 자석의 자기특성은 La-Co치환량을 변화시킴으로써 잔류자속밀도의 큰 변화없이 보자력의 향상을 얻을 수 있음을 나타내고 있다.

La-Co치환 스트론튬 페라이트 자석의 보자력향상을 미세구조관점에서 분석하고자 소결된 시편을 연마 및 에칭처리하여 주사전자현미경으로 관찰한 사진을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에 의하면 La-Co치환량이 증가함에 따라 소결 후 결정이 성형 중 자장인가방향에 수직 방향으로 성장함을 알수가 있다. 즉 c축에 수직방향인 결정의 폭이 커지면서 c축 방향으로의 두께는 얇아짐을 알 수가 있다.

일반적으로 페라이트 자석을 포함한 영구자석의 경우 보자력은 $iH_c = \alpha H_A - N/\mu_0(B_r + J_s)$ 로 나타낼 수 있으며, 여기서 자기특성 인자로서 H_A 는 자기이방성자장, B_r 은 잔류자속밀도를 나타내며, 미세구조 인자로서 α 는 결정크기인자, N 은 결정형상인자로서 나타낼 수 있다.^{4,10)} 상

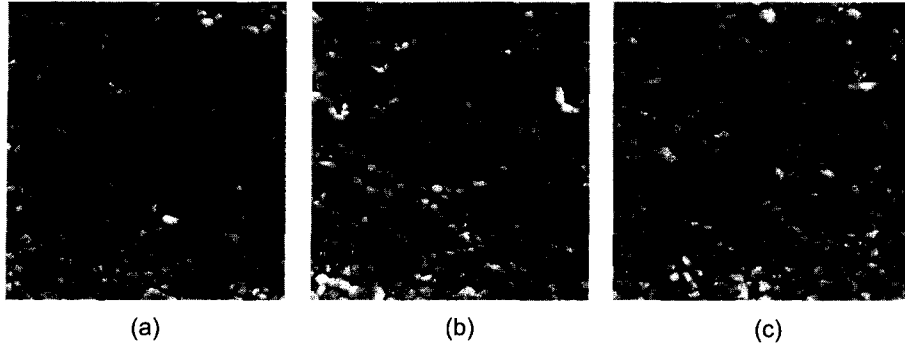


Fig. 7. SEM microstructure of La-Co substituted Sr ferrite magnet (a) $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, (b) $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$, (c) $\text{Sr}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{Fe}_{11.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{19}$.

기식에 의하면 보자력은 이방성자장과 미세구조에 기인 된다고 할 수 있다. 따라서 La-Co치환에 의한 보자력의 향상은 하소분말의 측정결과에서 나타난 이방성자장의 증가와 더불어 결정의 크기가 전체적으로 작아지며 결정형상이 c축에 수직방향으로 성장하는 것과 관계하고 있음을 알 수가 있다.

4. 결 론

1. 스트론튬 페라이트에 La-Co를 치환하는 경우 치환량이 증가할수록 하소 후 이방성자장과 하소분말의 보자력을 강하게 증가시키는 것으로 나타났으며, 또한 하소 후 결정크기가 작아지는 것으로 나타났다. 이는 치환된 La-Co원소는 하소반응에서 스트론튬 페라이트내의 결정성장을 억제 및 지연시키는 역할을 하기 때문이다.
2. La-Co치환 스트론튬 페라이트 자석의 보자력은 치환량 $x \leq 0.3$ 까지는 향상하고 있으나, 치환량이 $x > 0.3$ 인 경우에는 급격한 감소를 나타내었다. 이러한 보자력의 변화는 La-Co치환량이 증가할수록 소결 후 결정이 c축에 수직방향인 결정의 폭이 커지면서 c축 방향으로의 두께는 얇아지는 것과 관계하고있음을 알 수가 있다.
3. La-Co치환 스트론튬 페라이트 자석은 회귀식 $B_r = -0.097H_c + 4500$ 의 함수적 관계를 나타내고있으며, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 조성에서 잔류자속밀도는 4090 G이고 보자력은 3560 Oe를 나타내었다. 그러나 La-Co의 치환량을 0.3으로 하고 동일조건에서 하소 및 소결을 실시한 $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{11.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$ 조성에서의 잔류자속밀도는 4080 G이고 보자력은 4800 Oe의

특성을 나타내었다. 이는 스트론튬 페라이트에서 La-Co를 치환시킬 경우 잔류자속밀도는 비슷한 특성을 유지하면서 보자력을 30%이상 향상할 수 있음을 나타내고 있다.

참고문헌

1. J. J. Went, G. W. Rathenau, E. W. Gorter and G. W. vanOosterhout: Philips Tech. Rev., 13, 194 (1952).
2. A. Cocharde: J. Appl. Phys., 34, 1273 (1963).
3. H. Taguchi, F. Hirata, T. Takeishi, and T. Mori, "High Performance ferrite magnet", Proc. ICF6, Tokyo, Japan, p.1118 (1992).
4. Y. Ogata, H. Iwasaki, Y. Kubota, M. Yamamoto, T. Jimura, T. Shinohara "Hot isostatic pressing of Sr ferrite magnet", Proc. ICF7, Bordeaux, France, pp. C1-309-310 (1996).
5. H. Yamamoto, "Research on ferrite magnet materials", J. Jpn. Soc. Powder & Powder Metallurgy, vol. 43, no.1, pp.5-12 (1996).
6. H. Taguchi, T. Takeishi, K. Suwa, K. Masuawa, Y. Minachi, "High energy ferrite magnets", Proc. ICF7, Bordeaux, France, pp.C1-311-312 (1996).
7. Y. Kubota, T. Takami and Y. Ogata "La-Co substituted Sr ferrite magnets", Proc. Ferrite, ICF8, Kyoto and Tokyo, Japan, p. 410 (2000).
8. R. A. McCurrie and S. Jackson, J. Appl. Phys., 61, p. 4858. (1987).
9. R. Grossinger, J. C. Tellezblanco, F. Kools, A. Morel, M. Rossignol, and Ph. Tenaud, Ferrites, Proc. of ICF8, Tokyo and Kyoto, Japan p. 428-430 (2000).
10. A. Morel, F. Kools, P. Tenaud, R. Grossinger and M. Rossignol "Modeling of La-Co substituted M-type ferrite coercivity force", Proc. Ferrite, ICF8, Kyoto and Tokyo, Japan, p. 434 (2000).