

Barium-Ferrite의 製造와 그 磁氣 性質에 關한 研究

皇 甫 漢* · 都 命 基*

Study on the Preparation and Magnetic Properties of Barium-Ferrite

by

Han Whang-Bo* and Myung-Ki Doh

Dept. of Chem. Eng, Yeung Nam Univ.

ABSTRACT

The influences of the first sintering temperature and the sintering duration on the magnetic coercivity and induction of Barium-Ferrite are investigated. The B-H curves of Barium-Ferrite are drawn by means of X-Y recorder attached to the Permagraph magnet tester, varying the mole ratio of the raw mixture, the molding pressure and the mole percentage of the impurities such as Cr_2O_3 and zinc stearate.

序 論

Barium Ferrite 永久磁石은 보통 窯業工業의인 工程을 거쳐 製造된다. 이 ceramic magnet는 保磁力이 特別히 크고 各種 形態로 比較的 容易하게 製造할 수 있으므로 그 用途도 많이 開發되고 있다.

炭酸바륨과 酸化鐵의 粉狀 混合物을 一定한 壓力下에서 成形하고 比較的 高溫(約 1280°C)에서 一次 燒結하면 原料가 反應하여 ferrimagnet 物質이 된다.

1次 燒結 後 생긴 ferrimagnet 製品의 磁氣 性質이 2次 燒結 後의 製品에 많은 影響을 미치므로^{1,2)} 우선 本文에서는 1次 燒結 條件이 中間 製品의 磁氣 性質에 미치는 影響을 調査하였다. 뿐만 아니라 原料에 不純物으로써 Cr_2O_3 를 添加하는 경우와 binder 로써 Zn-stearate를 添加하여 製品의 磁氣 性質을 調査하였다.

Barium Ferrite 試料는 保磁力이 4000 Oersted 程度

나 되므로 Steingroever³⁾가 製作한 pole-coil 法으로 B-H curve를 그렸다. 이와 같이 各種 試料의 脫磁曲線을 正確히 測定하므로써 우수한 製品을 만드는 製造工程을 最適化할 수 있다.

理 論

Hexagonal Barium Ferrite($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$)는 天然礦物 Magneto plumbite($\text{Pb}(\text{Fe}, \text{Mn})_{12}\text{O}_{19}$)와 同型의 原子格子를 가진다. Fig. 1에 表示한 바와 같이 六方晶型이고 單位胞는 2分子로 되어 있다. O^{2-} 에 着目하면 이것은 稠密六方格子로 形成되었고 2개의 spinel 原子團間에 Ba^{2+} 를 포함하는 層이 있다. Ba^{2+} 는 O^{2-} 에 가까운 ion 半徑을 가지므로 O^{2-} 에 稠密充填의 1개를 置換하고 있다. Fe^{3+} 는 O^{2-} 配位의 間隔에 介在하고 그 位置는 4개의 O^{2-} 에 둘러 쌓인 4配位(8a)가 1種, 6개의 O^{2-} 에 둘러 쌓인 6配位(16d)가 3種, 그리고 Ba^{2+} 를 포함하는 層에 5개의 O^{2-} 에 둘러 쌓인 5配位 곧 三方兩錐(Trigonal bipyramid)의 位置가 1種으로 都合 5種의 副

* 嶺南大學校 工科學 化學工學科

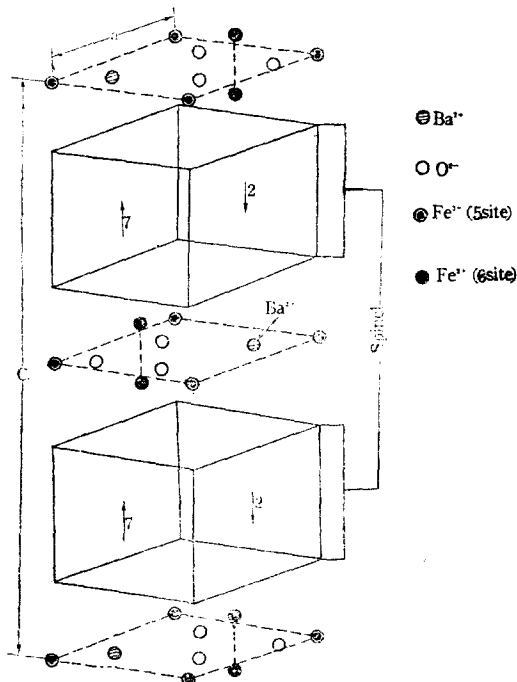


Fig-1 Crystal Structure of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

格子가 있다.

이와 같은 ion 격자가 强磁性을 나타내는 것은 5種의 副格子點을 찾아하는 Fe^{3+} 가 O^{2-} 를 媒介로 하여 spin 磁氣能率間的 配列은 逆平行으로 整列하는 磁氣結合을 한다. 곧 超交換 相互作用에 依하여 磁氣能率을 나타내고 結晶格子間에 相殺되지 않는 磁氣能率이 남아서 强磁性을 나타낸다^{4,5)}.

實 驗

原 料

Ferrite의 原料인 酸化鐵의 製造 方法은 黃酸 第1鐵, 窒酸鐵, 脣酸鐵 等の 焙燒에 依한 方法과 沈澱法 및 酸化法 等이 있다^{6,7)}. 黃酸 第1鐵에서 製造한 酸化鐵은 純度가 높고 反應性이 좋기 때문에 落鐵을 黃酸에 溶解시켜 黃酸 第1鐵을 만든 다음 alcohol로써 再結晶하여 순수한 黃酸 第1鐵을 얻는다. 이를 脫水시킨 다음 $660^{\circ}\sim 680^{\circ}\text{C}$ 에서 6時間 燒成한 後 다시 水洗하여 乾燥한 다음 粉碎하여 酸化鐵을 얻는다.

製造한 酸化鐵의 分析 結果는 다음과 같다.

Table. 1 Chemical Analysis of Iron Oxide

成 分	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Ig-Loss
含量(%)	97.562	0.153	0.235	1.250	0.750	0.050

炭酸 바륨은 M. Merck 製 化學 純度品을 使用하였다.

1次 燒結 條件의 變化와 磁氣 性質

混合 mole 比의 變化

酸化鐵과 炭酸 바륨을 2:1, 3:1, 4:1의 mole 比로 混合하여 濕式으로 6時間 攪拌한 다음 다시 乾燥하여 粉碎한다. 이 混合物를 2 ton/cm^2 의 壓力下에서 直徑 14 mm, 높이 6 mm 程度의 圓柱로 成形시키고 1280°C 에서 120分 間 1次 燒結하였다.

이렇게 만든 試料의 保磁力과 殘留磁氣는 Fig. 2에 表示하였다.

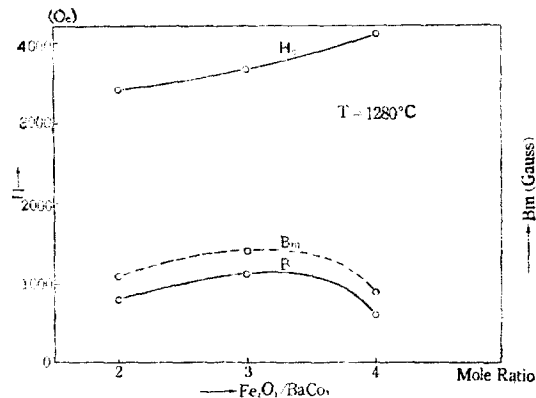


Fig-2 Coercivity (H_c) and Induction (B) vs $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BaCO}_3$ Mole Ratio.

成形 壓力의 變化와 磁氣 性質

酸化鐵과 炭酸 바륨을 上記 方法으로 3:1의 mole 比로 混合하여 1 ton/cm^2 , 2 ton/cm^2 , 3 ton/cm^2 의 壓力下에서 直徑 14 mm, 높이 6 mm 程度의 圓柱로 成形한 다음 1280°C 에서 120分 間 1次 燒結하였다. 이렇게 만든 試料의 保磁力과 殘留磁氣는 Fig. 3에 表示하였다.

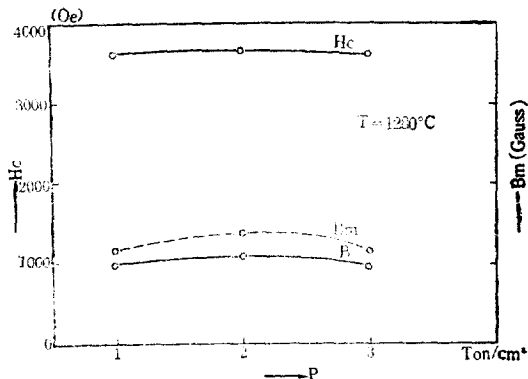


Fig-3 Coercivity (H_c) and Induction (B) vs pressure.

燒成 溫度의 變化와 磁氣 性質

酸化鐵과 炭酸 바륨을 3:1의 mole 比로 混合하여 2 ton/cm^2 의 壓力下에서 直徑 14 mm, 높이 6 mm 程度 圓柱로 成形시킨 다음 1200°C , 1240°C , 1280°C , 1320°C 에서 各各 120分 間 1次 燒結하였다. 이렇게 만든 試料의 保磁力과 殘留磁氣는 Fig. 4에 表示하였다.

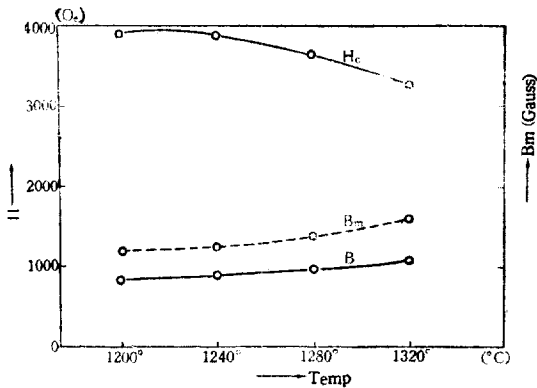


Fig-4 Coercivity (H_c) and Induction (B) vs Annealing Temperature.

燒成 時間의 變化와 磁氣 性質

酸化鐵과 炭酸 바륨을 3 : 1의 mole 比로 混合하여 2 ton/cm²의 壓力下에서 直徑 14 mm, 높이 6 mm 程度 圓柱로 成形하고 1280°C에서 各 10分, 30分, 60分, 90分, 120分 間 1次 燒結하였다. 이렇게 만든 試料의 保磁力과 殘留 磁氣는 Fig. 5에 表示하였다.

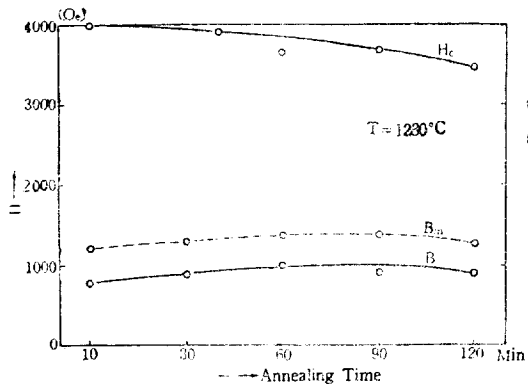


Fig-5 Coercivity (H_c) and Induction (B) vs Annealing Time

添加物의 混入과 磁氣 性質

Binder로 Zn-Stearate를 混入

酸化鐵과 炭酸 바륨을 3 : 1의 mole 比로 混고 여기

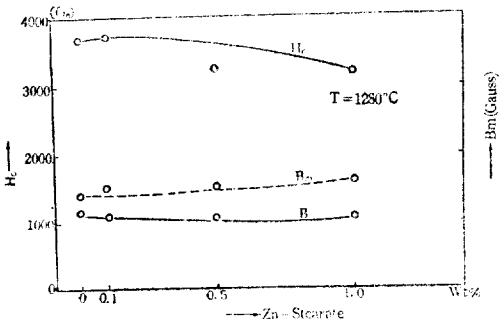


Fig-6 Coercivity (H_c) and Induction (B) vs Zn Stearate Weight Percent as Binder.

에 Zn-stearate를 0.1 wt %, 0.5 wt %, 1 wt %씩 混合하여 2 ton/cm²의 壓力下에서 直徑 14 mm, 높이 6 mm 程度 圓柱로 成形하고 1280°C에서 120分 間 1次 燒結하였다. 이렇게 만든 試料의 保磁力과 殘留 磁氣는 Fig. 6에 表示하였다.

Impurity로 Cr₂O₃를 混入

酸化鐵과 炭酸 바륨을 3 : 1의 mole 比로 混고 여기에 Cr₂O₃를 1 mole %, 5 mole %, 10 mole %씩 混合하여 2 ton/cm²의 壓力下에서 直徑 14 mm, 높이 6 mm 程度로 成形시키고 1280°C에서 120分 間 1次 燒結하였다. 이렇게 만든 試料의 保磁力과 殘留 磁氣는 Fig. 7에 表示하였다.

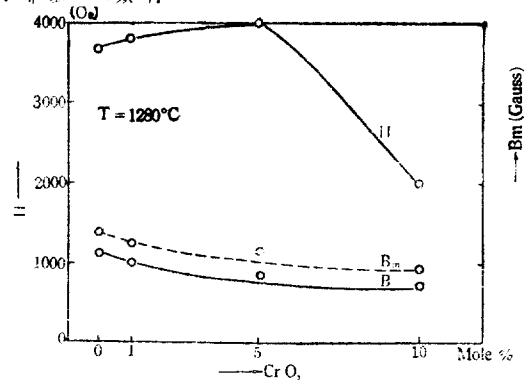


Fig-7 Coercivity (H_c) and Induction (B) vs Cr₂O₃ Mole Percent as Impurity.

Cr₂O₃와 Zn-stearate의 混入

酸化鐵과 炭酸 바륨을 3 : 1의 mole 比로 하여 여기에 Zn-stearate를 1 wt % 混고 同時에 Cr₂O₃를 1 mole %, 5 mole %, 10 mole %씩 添加하여 2 ton/cm²의 壓力下에서 直徑 14 mm, 높이 6 mm 程度 圓柱로 成形하여 1280°C에서 120分 間 1次 燒結하였다. 이렇게 만든 試料의 保磁力과 殘留 磁氣는 Fig. 8에 表示하였다.

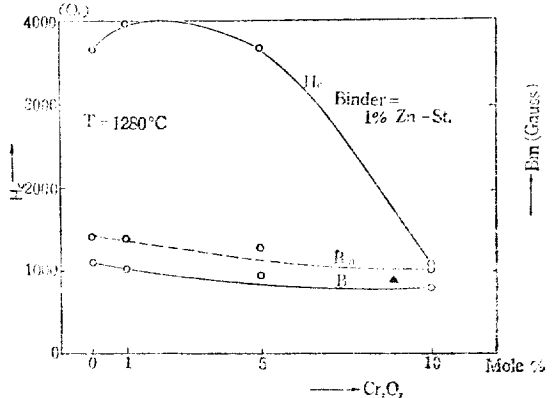


Fig-8 Coercivity (H_c) and Induction (B) vs Cr₂O₃ Mole Percent as Impurity.

Barium Ferrite의 磁氣履力 曲線의 測定

最近 Steingroever³⁾가 Ferrite 永久 磁石의 demagnetization 曲線을 測定하기 위하여 pole-coil法을 利用한

permagraph-magnettester(Fig. 9)¹⁰⁾를 개발한 것을利用하였다. 이 pole-coil 法의 原理는 Fig. 10에 圖示하였으며 測定 試料을 直流로 磁化시킨 鐵 Yoke의 兩極間에 넣는다.

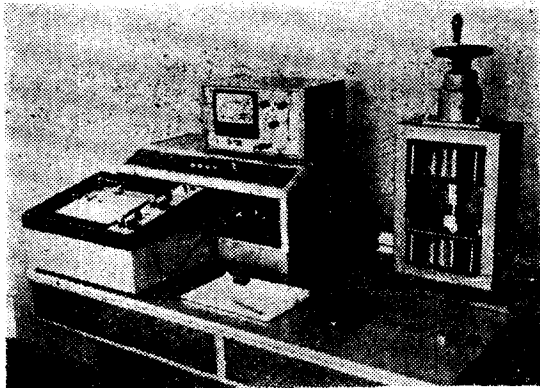


Fig. 9 Permagraph Magnettester

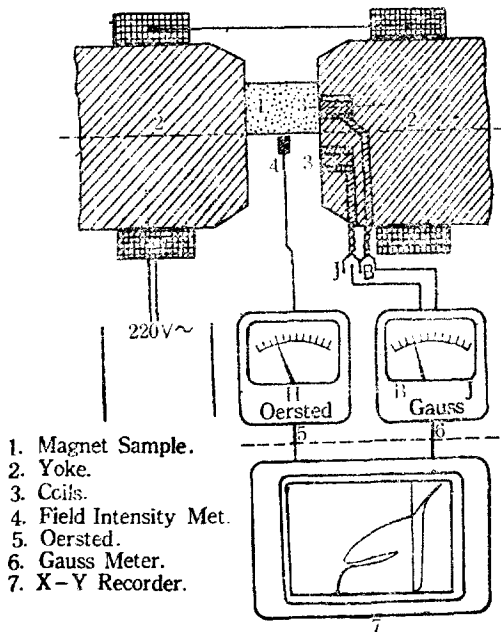


Fig-10 Permagraph Magnet Tester [B-H Curve]

두 개의 coils를 한 極의 表面內에 配置하여 그 中 한 coil은 試料의 磁束을 測定하고 다른 하나는 air-gap의 磁束만 測定한다. 試料의 殘留 磁氣(B)를 測定할 때는 試料 밑의 한 coil만 使用하고 Intrinsic Induction $B-H=4\pi J$ 를 測定할 때는 두 coils를 直列로 連結한다. 이 coil은 Integrating Fluxmeter에 연결되어 X-Y Recorder의 Y軸을 움직이고 試料 옆 air-gap의 磁場의 強度를 測定하는 Oersted meter에서 나오는 기전력이 Recorder의 X軸을 움직인다.

Fig. 11은 permagraph magnettester를 利用하여 酸化鐵과 炭酸 바륨의 混合 mole比를 3:1로 했을 경우

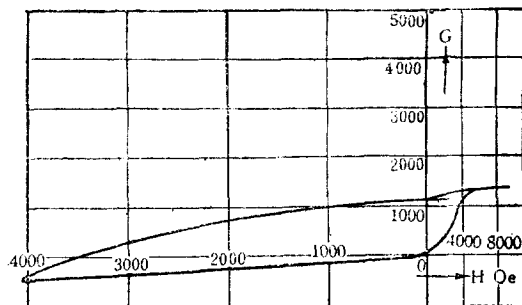


Fig-11 B-H Curves of Barium Ferrite.

Barium Ferrite 脫磁曲線의 보기이다.

實驗 結果 및 考察

Fig. 2에 表示한 바와 같이 混合 mole比의 變化에 依한 磁氣 性質은 酸化鐵과 炭酸바륨의 mole比가 3:1의 경우가 殘留 磁氣는 제일 크고 保磁力은 mole比에 따라 상승하는 結果였다.

Fig. 3에 表示한 바와 같이 成形 壓力의 變化에 依한 磁氣 性質의 影響은 미소하였다.

Fig. 4에 表示한 바와 같이 燒成 溫度의 變化에 依한 磁氣 性質의 影響은 溫度가 上昇함에 따라 오히려 結晶 成長이 增加하여 保磁力은 감소하고 殘留 磁氣는 增加하는 現象을 보였다.

Fig. 5에서 表示한 바와 같이 燒成 時間의 變化에 依한 磁氣 性質의 影響은 1280°C에서 10分 동안에 反應이 完結되므로 그 以上 時間을 계속하면 保磁力을 감소하는 結果를 가져 왔다.

1次 燒成中 試料의 反應率은 vibrating sample magnetometer¹¹⁾를 利用하여 簡易히 測定할 수 있었다.

添加物에 依한 磁氣 性質은 Zn-stearate를 binder로 넣을 경우는 磁氣 性質에 큰 變化가 없었다. 不純物로써 Cr_2O_3 를 넣었을 경우는 Fig. 7에 表示한 바와 같이 5 mole % 정도가 保磁力이 제일 增加하였다. Zn-stearate와 Cr_2O_3 를 同時에 넣을 경우는 Fig. 8에 表示한 바와 같이 큰 變化가 없었다.

2次 燒成에 依한 磁氣 性質의 影響은 2次 燒成 溫度를 1220°C로 하는 것이 保磁力이 제일 좋고 殘留 磁氣는 1080°C~1260°C 범위에서 큰 變化가 없었다¹²⁾.

結 論

1次 燒結時에는 1280°C에서 10分 間 燒結하면 거의 反應이 完結되었으며 이 溫度에서 그 以上 燒結 時間

을 계속하면 오히려 保磁力이 감소하는 結果를 가져 왔고 2次 燒結은 1220°C에서 30分間 燒結하는 것이 좋았다.

添加物으로써 Cr_2O_3 를 5 mole % 程度 넣는 것이 保磁力은 제일 크고 좋았으나 殘留 磁氣에는 큰 變化가 없었다.

Barium-Ferrite와 같이 特히 保磁力이 큰 永久磁石의 磁氣 性質을 調査하는 데는 Steingroever가 製作한 pole-coil法이 좋다고 할 수 있다.

引用 文 獻

- 1) Brockman, F. G: "Research Investigations of Magnetic Material Permanent Ceramic Type" Final Report, Contract No. DA 36-039, Sc-42503 July. (1954).
- 2) Heimke, G.: "Die Koerzitivfeldstärke von Barium-ferritpulvern" Z. Angew. Phys. 15, 271 (1963)
- 3) E, Steingroever.: "Some Measurment of Inhomogeneous

Permanent Magnets by the Pole-Coil Method" J. Appl. Phys. Vol. 37, No. 3 P. 1116 (1966)

- 4) 栗原和信: "粉末冶金 應用(Ⅱ-7) 粉末冶金 技術講座" (1964) p. 17
- 5) 武井武: "Ferrite의 理論と 應用" (1961) p. 56
- 6) R. A. Stephens.: "Iron Oxide as Raw Materials for the Manufacture of Magnetic Ferrites." Am. Ceram. Bull. Mar. (1959) p. 106
- 7) "小林一恵, 葛原榮三郎, 小田基礎. "On Iron Oxide for Ferrites Use," J. S. Powder, M. Vol. 10. No. 5. Oct. (1963) p. 215
- 8) Jong-Geun, Lee. Han Whang-Bo Myung-Ki Doh. "The Effect of Manufacturing Process on the Magnetic Properties of Barium-Ferrite" J. K. Ceram. S. Vol. 5. No. 1. (1968) p. 117
- 9) Han Whang-Bo. Myung-Ki Doh. "On the Reaction Kinetics of Barium-Ferrite" J. KICChE. Vol. 5. No. 4. (1967) p. 215