

## Mn 및 La-Mn 치환 Sr 페라이트의 자기적 특성 변화

장세동\* · 김종오

충남대학교 공과대학 재료공학과

김종희

고기능성자성재료연구센터

(2001년 10월 11일 받음, 2001년 11월 25일 최종수정본 받음)

Sr 페라이트의 자기적특성을 향상시키기 위하여 화학량론적조성인 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>[SrM]에서 SrFe<sub>12-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>19</sub> [Mn<sub>x</sub>-SrM] 및 Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Fe<sub>12-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>19</sub>[(La-Mn)<sub>x</sub>-SrM] 조성으로 원료를 혼합한후 공기중 하소를 실시하여 하소분의 특성을 관찰하였으며, 소결조제와 함께 미분쇄 후 공기중에서 열처리하여 Sr 페라이트자석을 제조함으로써 그 자기적 특성변화를 조사하였다. 화학량론적 조성과 Mn<sub>0.3</sub>-SrM 조성으로 원소치환을 실시한 하소분말의 특성은 각각 M<sub>s</sub>: 61.06 emu/g, H<sub>c</sub>: 4.45 kOe 및 M<sub>s</sub>: 61.16 emu/g, H<sub>c</sub>: 4.46 kOe로 거의 동일한 특성이 얻어졌다. 이것은 Sr 페라이트의 화학량론적 조성에서 Mn원소를 대치한 경우, 결정구조의 변화없이 치환된 것으로 생각된다. 또한 화학량론적인 조성에서 Mn<sub>x</sub>-SrM 및 (La-Mn)<sub>x</sub>-SrM 조성으로 원소치환된 하소분말을 사용하여 제조한 페라이트 자석의 자기특성은 소량첨가(X=0.3)경우는 화학량론적인 조성과 거의 동일한 특성을 나타내나 치환량이 많아지면(X=0.5) 일반적으로 자기특성이 감소하였으며, 특히 H<sub>c</sub> 값이 급격히 떨어짐으로써, (La-Mn)<sub>x</sub>-SrM 조성의 경우 x=0.3 부근에서 최적의 치환량을 보여주었다.

주제어 : 페라이트자석, 원소치환, 자기특성

### I. 서 론

일반적으로 페라이트의 자기특성은 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다[1-4].

$$B_r \propto M_s \cdot p_o \cdot D_s \cdot (1 - \alpha)$$

$$H_c \propto p_o [(2K/M_s) \cdot f_s - N \cdot M_s]$$

여기서 M<sub>s</sub>는 포화자화(saturation magnetization), p<sub>o</sub>는 자화용이축의 배향도, D<sub>s</sub>는 소결밀도, α는 비자성상의 체적비율, K는 결정 이방성상수, f<sub>s</sub>는 단자구의 체적비 그리고 N은 반자계계수를 나타낸다. 따라서 페라이트 자석의 잔류자속밀도(B<sub>r</sub>)증가는 조성에 의한 포화자화값 및 자화용이축에 대한 배향도를 향상시킴으로써 기대될 수 있으며, 보자력(H<sub>c</sub>)은 구조민감 특성으로서 결정입자 크기와 같은 미세구조의 제어로 개선시킬 수 있다.

최근 Sr 페라이트의 화학량론적 조성인 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>에서 Fe<sup>3+</sup> 및 Sr<sup>2+</sup> 이온에 Co<sup>2+</sup> 및 La<sup>3+</sup> 치환으로 하소분의 포화자화를 증가시켜 소결자석의 자기적 특성을 향상하고자 하는 실험들이 행하여지고 있다[4-8].

본 연구에서는 Sr 페라이트자석의 특성향상을 위하여 0 K에서 측정된 Mn 페라이트의 포화 자화(saturation magnetization μ<sub>H</sub>) 값이 4.6 μ<sub>B</sub>/molecule로 Co 페라이트의 3.7 μ<sub>B</sub>/molecule에 비해 더 높다는 것에서[9] Sr 페라이트의 화학량론적인 조성으로부터 Mn원소의 단독치환과 그리고 2가 금속이온의 치환에 따른 전하 보상치환에서 La과의 동시치환에 의한 하소분의 포화자화값 및 결정립 상태를 관찰하였으며, 이러한 조건으로 제조된 하소분말을 사용하여 Sr 페라이트자석을 제조함으로써 그 자기적 특성변화를 조사 하였다.

### II. 실험 방법

Sr 페라이트의 화학량론적 조성으로부터 Fe 이온에 Mn을 치환하고, 2가 금속이온의 치환에 따른 전하보상치환에서 La을 동시치환한 경우의 자기적 특성을 비교하기 위

Table I. Chemical composition of Sr-system ferrites

| Chemical formula   | Symbol                    |
|--|---------------------------|
| SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>   | SrM                       |
| SrFe <sub>12-x</sub> Mn <sub>x</sub> O <sub>19</sub>                                 | Mn <sub>x</sub> -SrM      |
| Sr <sub>1-x</sub> La <sub>x</sub> Fe <sub>12-x</sub> Mn <sub>x</sub> O <sub>19</sub> | (La-Mn) <sub>x</sub> -SrM |

\*Tel: (042)821-6233, E-mail: jsd999@hanmail.net

하여 Table I과 같은 조성식으로 실험을 수행하였다.

본 실험에서는 상기 조성식에서  $X=0.3$  및  $0.5$ 의 조성을 사용하였으며, 원소치환으로 사용된 원료는 안정한 산화물로서  $Mn_3O_4$  및  $La_2O_3$ 를 사용하였다. 조성식에 의하여 원료를 평량한후 물을 분산매로 하여 습식혼합을 실시하고, 이 혼합원료를 건조한 후  $300\text{ }^\circ\text{C/hr}$ 의 승온속도로  $1230\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1hr동안 하소를 행하였다. 하소후의 결정립 상태를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(SEM)으로 분석하고, 하소분을  $3\text{ mm}^3$  입방형으로 시료를 준비하여 진동 시료형자력계(VSM)로 하소분의 자기특성을 조사하였다.

하소분말을 소결제로서  $SiO_2$ ,  $CaCO_3$  및  $SrCO_3$  등을 첨가하여 볼밀에서 평균입도  $0.80\text{ }\mu\text{m}$  정도로 습식 미분쇄하고, 이 미분쇄된 원료를 8 kOe의 외부자장을 인가하면서 disc 형태로 자장중 성형하였다. 성형된 시편은 시험로에서  $250\text{ }^\circ\text{C/hr}$ 의 승온속도로  $1200\sim 1220\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1hr동안 소결하였다. 소결된 Sr페라이트에 대하여 소결체의 결정립 상태를 관찰하기 위하여 SEM분석을 행하였으며, BH curve tracer에서  $35\text{ mm}\phi$  search coil을 사용하여 자기특성값의 변화를 조사 하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 3.1 Sr계 페라이트 하소분말의 특성

Fig. 1은 하소전 단독  $Mn_3O_4$  첨가한 경우 와  $Mn_3O_4$  및  $La_2O_3$ 를 동시첨가하여 치환을 유도한 경우의 하소후 결정립 상태를 SEM 분석한 것이다.

동일한 혼합 및 하소조건에서 단독으로 Mn 치환을 유도한  $MnX\text{-SrM}$ 의 결정상태 변화는 X값이 증가할수록 하소분에서 약간의 결정성장이 일어나고 있음을 나타낸다.

La와 동시치환을 유도한  $[(La-Mn)_X\text{-SrM}]$ 에서는 결정이 좀 더 크고 균일하게 성장하였으며, 단독 Mn 첨가의 경우와 같이 치환량이 많을수록 그 결정크기는 더 성장하였다. 이 현상은 란탄계원소의 첨가가 Sr 페라이트의 고용 범위를 넓게 할뿐만 아니라, 2가 금속의 치환에 따른 전하 보상을 이룰 수 있다는 사실과 일치한다[4-6].

따라서 Sr 페라이트의 화학량론적인 조성에서 하소전 미량의  $Mn_3O_4$  및 란탄계 산화물 등을 동시 첨가한 경우, 첨가량의 조절 및 하소조건의 재설정으로 높은 포화자화를 갖는 하소분말이 제조되어야 할 것이다.

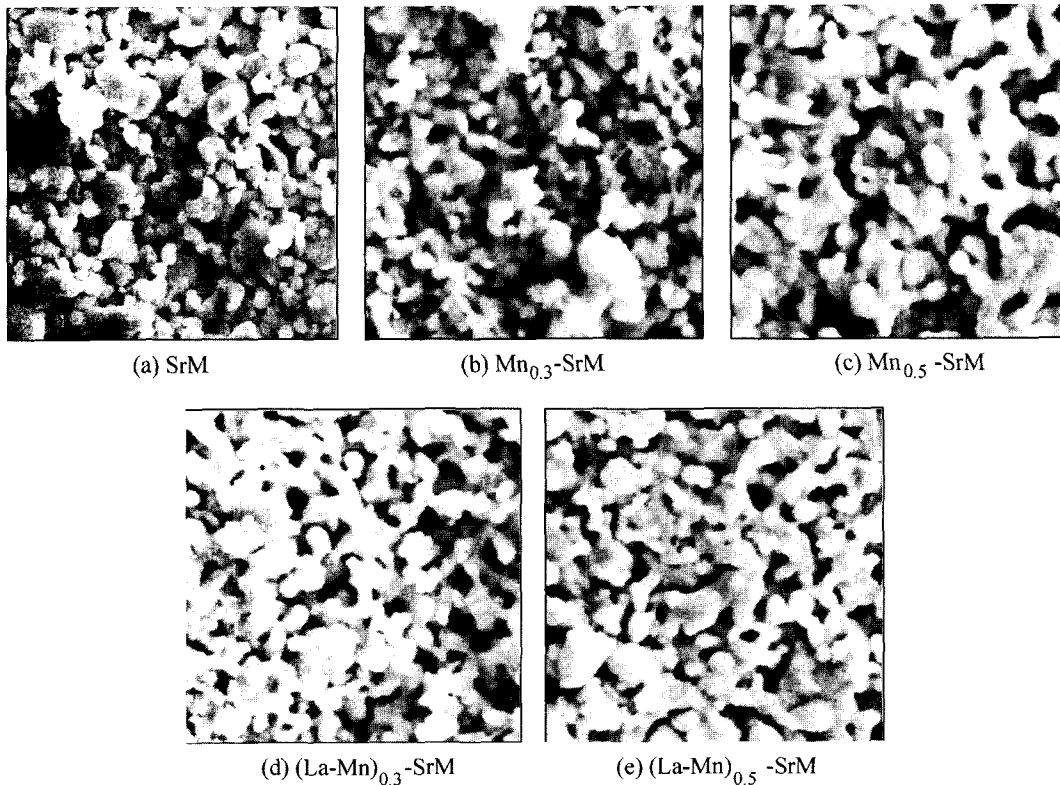


Fig. 1. Morphologies of materials calcined at  $1230\text{ }^\circ\text{C}$  for 1 hr with various elemental substitution of Sr ferrite (—  $1.0\text{ }\mu\text{m}$ ).

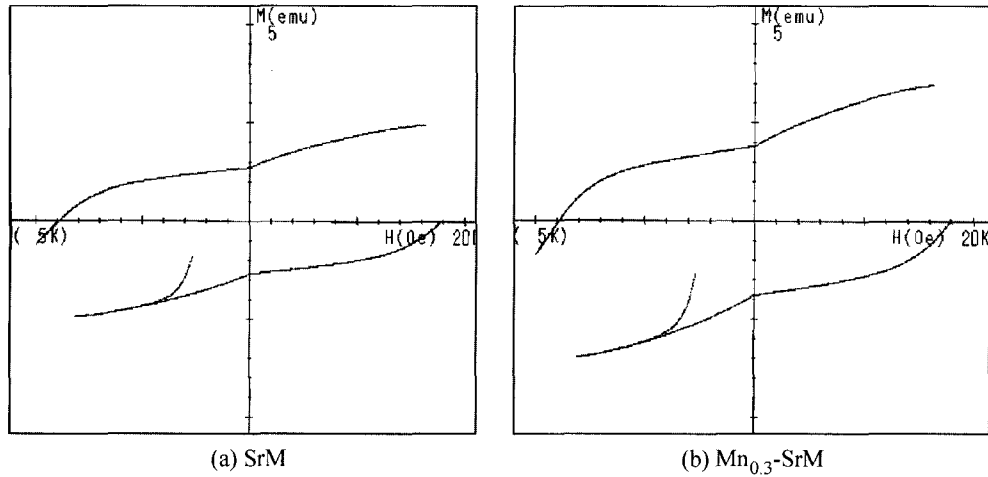


Fig. 2. Hysteresis loops for the calcined compounds of Sr-system ferrite measured by VSM.

Fig. 2는 화학량론적인 조성과 미량의 Mn을 치환시킨 Sr 페라이트의 하소분에 대하여 VSM에서 측정된 자기이력곡선이며, 이 측정값을 Table 2에 나타내었다.

이 결과에 의하면 화학량론적 조성으로 얻어진 하소분의 경우, 포화자화값( $M_s$ )은 61.06 emu/g이고 보자력( $H_c$ )은 4454 Oe를 나타내었다. 이 조건에서 Mn을 단독 치환한 경우에는 포화자화값( $M_s$ )은 61.16 emu/g이고, 보자력은 4455 Oe의 값으로 화학량론적 조성의 자기특성과 비슷한 값을 나타내었는데, 이것은 Mn 이온이 하향의 spin

을 가진  $Fe^{3+}$ 를 치환하면서 포화자화값에는 큰 변화를 일으키지 않은 것으로 보여진다. 또한 이 현상은 Fig. 1의 SEM분석결과에서와 같이 Mn을 X=0.3 조건으로 치환하여도 동일한 하소조건에서는 결정성장이 거의 변화하지 않는 것과 관련된다.

Table II. Magnetic properties of calcined compounds for Sr-system ferrite measured by VSM

| Composition                                    | $M_s$<br>(emu/g) | $M_r$<br>(emu/g) | $H_c$<br>(kOe) |
|--|------------------|------------------|----------------|
| $SrFe_{12}O_{19}$ [SrM]                        | 61.06            | 33.69            | 4.45           |
| $SrFe_{11.7}Mn_{0.3}O_{19}$ [ $Mn_{0.3}$ -SrM] | 61.16            | 33.32            | 4.46           |

### 3.2 Sr계 페라이트 자석의 소결 특성

#### (1) 미세구조

Fig. 3은 화학량론적 조성과 Mn 및 La-Mn를 치환한 하소분말을 사용하여 소결조제로서 소량의  $SiO_2$ ,  $CaCO_3$  및  $SrCO_3$ 를 첨가하고 볼밀에서 평균입도  $0.80 \mu m$ 로 습식 미분쇄한 후, 자장중 성형을 실시하여 소결온도  $1220^\circ C$ 에서 한 시간 동안 소결한 Sr계 페라이트자석의 소결체 파 단면을 SEM 분석한 미세구조의 사진이다.

하소분말을  $0.80 \mu m$  정도로 미분쇄한 후 동일조건에서

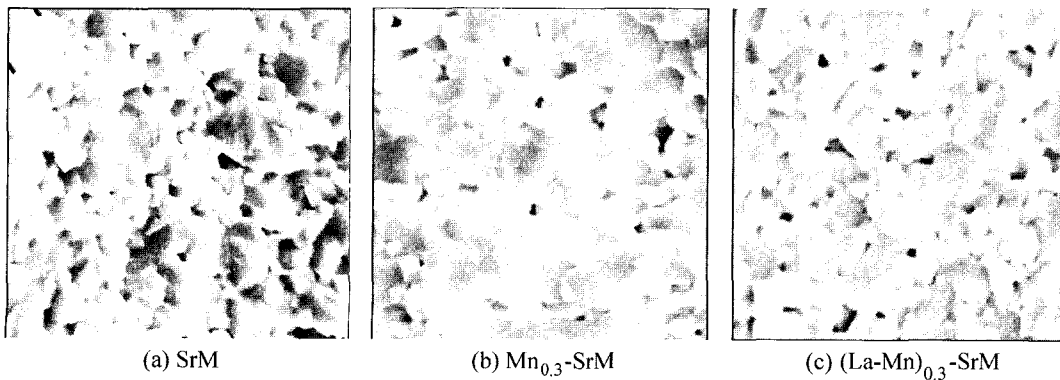


Fig. 3. Morphologies of ferrite compounds sintered at  $1220^\circ C$  for 1 hr after calcined at  $1230^\circ C$  for 1 hr ( $\text{---} 1.0 \mu m$ ).

**Table III.** Magnetic properties of ferrite magnets sintered at 1200 °C (low density) and 1220 °C (high density) for 1hr for SrM, (Mn)<sub>x</sub>-SrM and (La-Mn)<sub>x</sub>-SrM.

| Composition  | Density (g/cm <sup>3</sup> ) | Magnetic Properties |                      |                          |
|--|------------------------------|---------------------|----------------------|--------------------------|
|  |                              | B <sub>r</sub> (kG) | H <sub>c</sub> (kOe) | BH <sub>max</sub> (MGoe) |
| SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> [SrM]   | 4.92                         | 3.99                | 3.71                 | 3.88                     |
|  | 4.96                         | 4.08                | 3.67                 | 4.00                     |
| SrFe <sub>11.7</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>19</sub> [Mn <sub>0.3</sub> -SrM]  | 4.93                         | 3.91                | 3.67                 | 3.53                     |
|  | 4.97                         | 3.92                | 3.79                 | 3.77                     |
| SrFe <sub>11.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>19</sub> [Mn <sub>0.5</sub> -SrM]  | 4.93                         | 3.85                | 3.58                 | 3.73                     |
|  | 4.96                         | 3.90                | 3.72                 | 3.74                     |
| Sr <sub>0.7</sub> La <sub>0.3</sub> Fe <sub>11.7</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>19</sub> [(La-Mn) <sub>0.3</sub> -SrM] | 4.96                         | 3.84                | 3.80                 | 3.52                     |
|  | 4.99                         | 3.90                | 3.67                 | 3.66                     |
| Sr <sub>0.5</sub> La <sub>0.5</sub> Fe <sub>11.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>19</sub> [(La-Mn) <sub>0.5</sub> -SrM] | 5.14                         | 4.11                | 1.51                 | 3.18                     |
|  | 5.16                         | 4.13                | 1.36                 | 2.93                     |

소결을 실시한 경우, 초기 하소분의 결정상태처럼 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 단독첨가하거나 또는 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 동시첨가하여 제조된 페라이트의 소결후 결정립 상태는 전체적으로 균일한 결정상태를 나타내고 있다.

(2) 자기특성

Table III은 SrM, Mn<sub>x</sub>-SrM 및 (La-Mn)<sub>x</sub>-SrM 조성에 의해 제조된 Sr계 페라이트자석을 BH curve tracer에서 외부자장을 최고 9 kOe 까지 인가하면서 35 mmφ search coil을 사용하여 자기특성을 조사한 결과이다.

Mn<sub>x</sub>-SrM 조성의 경우 하소분의 자기특성은 화학량론적 조성과 거의 비슷한 특성을 나타냈으나, 소결체의 자기특성은 X=0.3에서 0.5로 증가할수록 잔류자속밀도(B<sub>r</sub>) 및 보자력(H<sub>c</sub>)은 약간씩 감소하는 경향을 보이고 있다.

이것은 Sr 페라이트에 Mn 이온이 하향의 spin을 가진 Fe<sup>3+</sup>에 잘 치환 된 것으로 판단되지만, x=0.3에서 0.5로 증가할수록 잔류자속밀도(B<sub>r</sub>) 및 보자력(H<sub>c</sub>)이 감소하는 것은 적정 치환량을 넘어선 Mn에 의하여 자기특성이 다소 떨어진 것으로 보여진다. 따라서 Mn원소치환에 있어서 최적의 치환량 및 조건을 선정되어야 할 것으로 사료된다.

[(La-Mn)<sub>x</sub>-SrM] 조성으로 혼합 하소한 원료를 사용하여 제조된 Sr계 페라이트자석의 자기특성 관찰결과 X=0.3 경우 화학량론적인 조성과 거의 비슷한 소결밀도 및 자기특성을 나타내었으나, X=0.5에서는 소결밀도와 잔류자속밀도(B<sub>r</sub>)은 약간 증가하지만, 보자력(H<sub>c</sub>)값은 급격하게 감소하고 있다.

이 원인은 Sr 페라이트의 화학량론적 조성에서 Mn 및 La가 적정 치환량을 넘어섬으로써 소결중 재결정화 또는 조성변화에 의하여 결정립 경계(grain boundary)에 새로운

조성상이 생성한 때문으로 보여진다. 이러한 조사하기 위해서는 화학량론적 조성 및 치환량 변화에 따른 소결후 결정상태와 결정립에 대한 조성분석이 요구된다.

따라서 화학량론적 조성에서 Mn<sub>x</sub>-SrM 및 (La-Mn)<sub>x</sub>-SrM조성으로 원소치환을 실시한 하소분말을 사용하여 제조한 페라이트자석의 자기특성은 소량첨가(X=0.3)한 경우 화학량론적 조성과 거의 동일한 특성을 나타내나 치환량이 많아지면(X=0.5) 자기적 특성값이 일반적으로 떨어진 것으로 나타났다.

따라서 (La-Mn)<sub>x</sub>-SrM조성의 경우 X=0.3 부근이 최적의 치환량으로 보여진다.

IV. 결 론

SrM, Mn<sub>x</sub>-SrM 및 (La-Mn)<sub>x</sub>-SrM 화학조성으로 하소분말을 제조하여 그 특성을 관찰하였으며, 하소분을 소결조제와 함께 미분쇄한 후 공기중에서 소결하여 제조한 Sr계 페라이트자석의 자기적 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 미량의 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 및 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가하여 치환을 유도한 Sr계 페라이트 하소분말의 결정입자는 화학량론적인 조성에서와 같은 성장(crystal growth)상태를 나타내었다.

2) 화학량론적인 SrM조성과 원소치환을 실시한 Mn<sub>0.3</sub>-SrM의 하소특성은 M<sub>s</sub>가 각각 61.06 emu/g 및 61.16 emu/g, H<sub>c</sub> 값은 4.45 kOe 및 4.46 kOe로 비슷한 특성을 나타내었는데, 이것은 화학량론적인 조성에서 Mn 첨가가 결정구조의 변화없이 치환된 것으로 사료된다.

3) 화학량론적인 조성에서 Mn<sub>x</sub>-SrM 및 (La-Mn)<sub>x</sub>-SrM 조성으로 원소치환을 실시한 하소 분말을 사용하여 제조

한 페라이트자석의 자기특성은 소량첨가 ( $X=0.3$ ) 경우는 화학량론적인 조성과 거의 동일한 특성을 나타내나, 치환량이 많아지면( $X=0.5$ ) 자기특성이 떨어지고  $(La-Mn)_x-SrM$ 의 보자력( $H_c$ ) 값이 급격히 감소하였다. 따라서  $(La-Mn)_x-SrM$ 조성의 경우  $x=0.3$  부근이 최적의 치환량으로 보여진다.

### 참 고 문 헌

- [1] E. P. Wohlfarth, "Ferromagnetic Materials Vol 3," North Holland Publishing Co, (1982), Chap.4, 5.
- [2] Y. Kaneko, and A. Hamamura, J. Jpn. Soc. Powder & Powder Metallurgy, **39**(11), 937(1992).
- [3] Y. Kaneko, K. Kitajima, and N. Takusagawa, J. Ceramic Soc. Jpn. **101**(8), 905(1993).
- [4] H. Yamamoto, H. Kumehara, and H. Nishio, J. Jpn. Soc. Powder & Powder Metallurgy, **42**(6), 712(1995).
- [5] H. Yamamoto, J. Jpn. Soc. Powder & Powder Metallurgy, **43**(1), 5(1996).
- [6] H. Taguchi, T. Takeishi, and K. Suwa, J. Jpn. Soc. Powder & Powder Metallurgy, **44**(1), 3 (1997).
- [7] H. Taguchi, T. Takeishi, K. Suwa, K. Masuzawa, and Y. Minachi, Pro. J. Phys. IV, France, C1-311(1997).
- [8] K. Iida, Y. Minachi, K. Masuzawa, M. Kawakami, H. Nishio, and T. Taguchi, J. Magn. Soc. Japan, **23**, 1093 (1999).
- [9] B. D. Cullity "Introduction to magnetic materials" Addison-Wesley Publishing Company, Inc. (1972), p. 188, Chap. 6.

## Magnetic Properties of Mn and La-Mn Substituted Strontium Ferrite

S. D. Jang and C. O. Kim

Division of Materials Engineering, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea

J. H. Kim

Research Center for Advanced Magnetic Materials, Taejon 305-764, Korea

(Received 11 October 2001, in final form 25 November 2001)

These experiments were carried out to examine the effects of elemental substitution of Mn and La-Mn on Sr-ferrite. The calcined properties for the Mn and La-Mn substitution were examined, and the sintered magnetic properties were compared with the stoichiometric condition. The magnetic properties of calcined SrM and  $(La-Mn)_{0.3}-SrM$  composition were as follows, respectively;  $M_s$ : 61.06 emu/g,  $H_c$ : 4.45 kOe and  $M_s$ : 61.16 emu/g,  $H_c$ : 4.46 kOe. Also, the sintered ferrite magnets of  $Mn_{0.3}-SrM$  and  $[(La-Mn)_{0.3}-SrM]$  exhibited a similar properties to the stoichiometric composition but the coercivity of  $(La-Mn)_x-SrM$  was decreased rapidly with  $x=0.5$ .

**Key words** : ferrite magnet, element substitution, magnetic properties.