



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

스트론튬 W-type

육방정 페라이트의 합성과 특성

**Synthesis and Properties of Strontium W-type
Hexagonal Ferrite**

2014년 2월

서울대학교 대학원

재료공학부

유 재 형

스트론튬 W-type 육방정 페라이트의 합성과 특성

Synthesis and Properties of Strontium W-type Hexagonal Ferrite

지도교수 유 상 임

이 논문을 공학석사학위논문으로 제출함
2014년 2월

서울대학교 대학원
재료공학부
유 재 형

유 재 형 의 석사학위논문을 인준함
2014년 2월

위 원 장 박 찬 (인)

부위원장 유 상 임 (인)

위 원 홍 성 현 (인)

초 록

본 연구에서는 공기 중 고온영역에서만 안정하기 때문에 상온에서 단일상을 얻기가 힘들다고 알려진 스트론튬 W-type 육방정 페라이트 ($\text{SrFe}_{18}\text{O}_{27}$; SrW)의 단일상을 합성하고, 그 물성을 규명하고자 하였다. 시편은 고상반응법으로 제조 하였으며, SrCO_3 와 Fe_2O_3 를 1:9의 비율로 섞은 분말을 공기 중 1150°C 에서 8시간의 1차 하소를 한 후, 공기 중, N_2 가스 분위기($PO_2 = 5 \times 10^{-8} \text{ atm}$) 그리고 1000ppm의 산소농도를 갖는 O_2/N_2 혼합가스 분위기($PO_2 = 10^{-3} \text{ atm}$)중 고온영역에서 각각 2시간 동안 열처리 후 로냉하였다.

공기 중 열처리 후 로냉시에는 냉각 과정 중 일어나는 상분해로 인해 상온에서 SrW의 단일상을 얻을 수가 없었고, 스트론튬 M-type 육방정 페라이트($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$; SrM)와 Fe_2O_3 가 함께 존재하는 혼합상이 나타났다. 공기 중 1400°C 에서 열처리한 후 수냉한 경우 단일상을 얻을 수 있었으나 열 충격으로 인해 시편이 부서지는 현상을 막을 수 없었다.

0.05ppm의 산소농도를 갖는 N_2 가스($PO_2 = 5 \times 10^{-8} \text{ atm}$)를 사용하여 열처리한 경우 $1275, 1300^\circ\text{C}$ 의 온도에서 SrW의 상이 합성되었지만 소량의 Fe_3O_4 가 이차상으로 발견되었다. 1325°C 이상의 온도에서 열처리하였을 때는 Fe_3O_4 와 액상에서 응고된 다른 상들이 발견되었으며, 1250°C 에서 열처리하였을 때는 SrW의 상이 합성되지 않고 SrM과 Fe_3O_4 의 상이 합성된 것을 확인하였다.

1000ppm의 산소농도를 갖는 O_2/N_2 혼합가스($PO_2 = 10^{-3} \text{ atm}$)를 사용하여 열처리한 결과 $1300\text{--}1350^\circ\text{C}$ 의 온도영역에서 SrW를 합성한 후 로냉하여 상분해 없이 단일상을 얻을 수 있었다. 1275°C 에서 열처리하였을 때는 소량의 SrM과 Fe_2O_3 의 이차상이 발견되었고, 1250°C 에서 열처리하였을 때는 SrW의 상이 합성되지 않고 SrM과 Fe_2O_3 의 상이 발견되었다. 열처리온도를 1375°C 까지 상승시켰을 때는 Fe_3O_4 와 액상에서 응고된 다른

상들이 나타났다. SrW의 상 안정영역을 좀 더 정확하게 결정하기 위하여 1275-1300 °C의 온도구간과 1350-1375 °C의 온도구간에서 추가 실험을 진행한 결과 1000ppm의 산소 분압($PO_2 = 10^{-3}$ atm)에서의 SrW의 상 안정 온도영역은 1297.5 ± 2.5 °C 이상 1352.5 ± 2.5 °C이하임을 규명할 수 있었다.

공기 중 1차 하소 후 O_2/N_2 혼합가스 분위기중 1300, 1325, 1350°C에서 열처리한 시편들은 각각 71.5, 73.9, 72.1 emu/g의 M_s 값과 79.4, 82.7, 91.7%의 다소 낮은 상대 밀도를 보였으며, O_2/N_2 혼합가스 분위기($PO_2 = 10^{-3}$ atm)중 1300°C를 2차 하소 온도로 정하고 2차 하소를 거친 분말을 1300, 1325, 1350°C의 온도에서 소결 열처리한 시편의 경우 각각 70.8, 72.8, 72.4 emu/g의 M_s 값과 79.2, 85.0, 93.6%의 여전히 낮은 상대 밀도를 나타내는 것을 확인하였다. 이러한 낮은 상대밀도의 원인은 시편에 다수 존재하는 기공 때문이며 이는 승온과정 중 빠른 속도로 상의 분해가 일어났다가 다시 합성되는 과정 때문에 발생한 것으로 사료된다.

결론적으로 공기 중 로냉으로 상온에서 얻기가 힘든 SrW의 단일상을 1000ppm($PO_2 = 10^{-3}$ atm)과 같은 낮은 산소분압에서 합성하고 그 분위기에서 로냉을 통해 XRD상으로 상온에서 단일상을 얻을 수 있었다. 또한 이러한 낮은 산소분압에서 SrW의 상 안정영역을 실험적으로 정확히 규명하였는데, 이 결과로부터 SrW의 상 안정영역이 공기 중보다 낮은 온도 영역으로 이동한다는 것과 공기 중 로냉시에 발생하는 상분해를 낮은 산소분압에서 로냉시 억제할 수 있었다.

주요어 : 육방정 페라이트, 스트론튬 W-type 육방정 페라이트, 열처리 분위기 조절, 상 안정영역, 자기적 특성

학 번 : 2012-20614

목 차

1. 서론	5
2. 문헌연구	6
2.1. 육방정 페라이트	7
2.1.1. 육방정 페라이트의 종류와 특성	7
2.1.2. W-type 육방정 페라이트의 특성	11
2.2. 육방정 페라이트의 합성 방법	15
3. 실험 방법	16
3.1. 스트론튬 W-type 육방정 페라이트의 합성	16
3.1.1. 스트론튬 W-type 육방정 페라이트의 제조공정	16
3.2. 스트론튬 W-type 육방정 페라이트의 특성 분석	17
3.2.1. 결정구조와 상 분석	17
3.2.2. 미세조직 관찰	17
3.2.3. 소결밀도 측정	17
3.2.4. 자기적 특성	18
4. 실험 결과 및 고찰	19
4.1. 상 합성 및 특성 평가	19
4.1.1. 공기 중 하소 후 공기 중에서의 상 합성	19
4.1.2. 공기 중 하소 후 N ₂ 가스 분위기에서의 상 합성	24
4.1.3. 공기 중 하소 후 O ₂ /N ₂ 혼합가스 분위기에서의 상 합성 및 특성	28
4.1.4. O ₂ /N ₂ 혼합가스 분위기에서 하소 후	

O ₂ /N ₂ 혼합가스 분위기에서의 상 합성 및 특성	45
5. 결론	52
6. 참고문헌	54
Abstract	58

1. 서론

육방정 페라이트(hexagonal ferrite)는 1950년대에 처음 발견된 후 종류 별로 다양하게 나타나는 자기적 특성으로 인해 영구자석으로써의 응용뿐만 아니라 자기기록매체, 정보저장장치, 고주파영역에서 사용되는 전자기기 등의 여러 분야에 응용되어 왔으며 연구자들의 많은 관심을 받고 있는 물질이다. 그 중 특히 W-type 육방정 페라이트(Ba or $\text{SrFe}_{18}\text{O}_{27}$)는 1980년 F. K. Lotgering 등에 의해 M-type 육방정 페라이트(Ba or $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$)보다 약 10% 가량의 높은 포화자화(saturation magnetization, M_s) 값을 가지며 거의 같은 크기의 이방성 자기장(anisotropy field, H_A)을 갖는다고 보고되었다 [1]. 이는 W-type 육방정 페라이트가 현재 가장 널리 쓰이고 있는 영구자석 재료인 M-type 육방정 페라이트와의 조합을 통해 보다 높은 M_s 값을 갖는 영구자석 재료의 개발이 가능함을 시사한다. 영구자석은 기본적으로 높은 M_s 값, 높은 보자력(coercivity, H_c), 그리고 높은 잔류 자화(remanent magnetization, M_r) 값을 요구하며 최대 에너지적(maximum energy product, $(BH)_{max}$)으로 그 성능을 나타낸다. 높은 $(BH)_{max}$ 특성을 갖기 위해서는 기본적으로 높은 M_s 값이 요구되는데, 이는 자성물질의 내재적 특성(intrinsic property)으로서 공정변수의 조건에 따라 조절이 가능한 H_c 와는 달리 물질의 조성에 따라 그 값이 결정된다. 따라서 M-type 육방정 페라이트 보다 높은 M_s 값을 갖는 W-type 육방정 페라이트를 이용하여 좀 더 높은 $(BH)_{max}$ 특성의 구현이 가능할 것으로 사료된다.

현재 개발된 영구자석 재료 중에서 가장 높은 $(BH)_{max}$ 특성을 나타내는 물질은 Nd계자석($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$)으로서, 약 56 MGOe의 값을 나타낸다 [2]. 하지만 이 물질은 585 K의 낮은 큐리 온도(Curie temperature, T_c) [3]와 더불어 희토류 물질인 Nd와 제조공정 중 소량 첨가되는 Dy의 가격이 매우 높다는 단점을 갖고 있다. 이에 반해 M-type 육방정 페라이트의 경우

$(BH)_{max}$ 의 값이 약 4 MGOe로 Nd계자석에 비해 현저히 낮은 특성을 보이지만 공기 중 상온에서도 안정하여 제조공정이 간단하고 제조단가가 저렴하며 약 720 K의 높은 T_c [4]를 갖는 장점 때문에 세계적으로 제조되는 영구자석의 90%를 차지하고 있다 [5].

공기 중 상온에서도 안정한 M-type 육방정 페라이트와는 다르게 W-type 육방정 페라이트는 공기 중 고온영역에서 안정한 상으로서 스트론튬 W-type 육방정 페라이트($SrFe_{18}O_{27}$; SrW)의 경우 공기 중 1350-1440°C의 온도영역에서 안정하다고 보고되어있고 [6], 상온에서 단일상을 얻기가 어렵기 때문에 M-type 육방정 페라이트 보다 높은 M_s 값을 나타냄에도 불구하고. 그에 대한 연구가 많이 이루어져 있지 않은 상황이다. 또한 W-type 육방정 페라이트가 가지고 있는 두 개의 Fe^{2+} 이온이 냉각 과정 중 쉽게 Fe^{3+} 이온으로 산화하는 문제도 상온에서 단일상을 얻기가 어려운 원인이다. 때문에 냉각 과정 중 Fe^{2+} 이온이 산화하는 문제를 막기 위해 Fe^{2+} 이온을 다른 2가 원소인 Zn, Mn, Ni, Co 등으로 치환하여 W-type 육방정 페라이트를 합성한 결과에 관한 보고 [7-12]는 많이 있지만, SrW 단일상의 합성과 그 특성의 보고는 이루어져있지 않은 상황이다. 뿐만 아니라, 치환을 통한 SrW합성에 관해서도 Fe이온의 부분적인 치환에 관한 것은 없기 때문에 SrW의 상 안정 영역을 결정하게 되면 SrW의 단일상 합성이 가능해짐과 동시에 2가 양이온의 부분치환에 관한 연구도 가능해질 것으로 사료된다.

따라서 본 연구에서는 산소분압을 조절하여 낮은 산소분압에서의 열처리를 통하여 SrW의 단일상을 합성함과 동시에 10^{-3} atm의 산소 분압에서의 SrW 상 안정 영역을 결정하고, 그 물성을 규명하고자 하였다.

2. 문헌 연구

2.1. 육방정 페라이트

2.1.1. 육방정 페라이트의 종류와 특성

자성을 띠는 광물인 magnetoplumbite가 1925년에 처음으로 발견되었고 [13], 1938년에 이 광물이 $\text{PbFe}_{7.5}\text{Mn}_{3.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{19}$ 의 조성을 가지며 육방정 구조를 갖는다는 것이 밝혀졌다 [14]. Magnetoplumbite의 기본적인 형태는 $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ 이며, 여러 가지의 동형 화합물이 존재하는데 가장 대표적인 것이 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 이다. $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 은 바륨페라이트, 바륨 M-type 육방정 페라이트 등의 이름으로 불리며 이 역시 육방정 구조를 갖는다 [15]. 이 후 H. P. J. Wjin과 P. B. Braun의 $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3$ 2성분계 연구에서 2가 철이온과 3가 철이온이 동시에 존재하는 좀 더 복잡한 형태의 육방구조의 화합물인 바륨 W-type 육방정 페라이트($\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$)가 발견되었다 [16,17]. 이후 G. H. Jonker, H. P. J. Wjin, P. B. Braun의 $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-MeO}$ (Me = 크기가 작은 2가 금속 이온) 3성분계 연구를 통해 더 많은 육방정 페라이트의 발견이 이루어졌다 [18].

육방정 페라이트는 1950년대에 발견된 이후 연구자들의 꾸준한 관심을 받고 있으며 현재 그 관심이 기하급수적으로 증가하고 있다. 육방정 페라이트는 제조공정이 간단하고 제조단가가 저렴하다는 장점과 함께 다양한 이용과 응용이 가능하기에 세계적으로 많은 양이 생산되고 있으며, 상업적으로나 기술적으로 매우 중요한 물질이다. 육방정 페라이트는 영구자석으로써의 응용뿐만 아니라 자기기록매체, 정보저장장치, 특히 고주파 영역에서 사용되는 전자기기 등의 응용에 쓰인다 [19]. 육방정 페라이트는 조성에 따라서 M, W, Z, Y, X, U-type으로 나뉘며 종류에 따른 조성은 다음과 같다.

M-type - $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}(\text{BaM})$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}(\text{SrM})$
W-type - $\text{BaMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}(\text{BaMeW})$, $\text{SrMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}(\text{SrMeW})$
Z-type - $\text{Ba}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}(\text{BaMeX})$, $\text{Sr}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}(\text{SrMeZ})$
Y-type - $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}(\text{BaMeY})$, $\text{Sr}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}(\text{SrMeY})$
X-type - $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}(\text{BaMeX})$, $\text{Sr}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}(\text{SrMeX})$
U-type - $\text{Ba}_4\text{Me}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}(\text{BaMeU})$, $\text{Sr}_4\text{Me}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}(\text{SrMeU})$
Me = Fe, Ni, Co, Zn, Mn 등과 같은 2가 금속 이온

이들은 복잡한 결정구조를 나타내며 종류별로 서로 밀접한 관련이 있다. 육방정 페라이트의 구조는 여러 가지 방법으로 나타낼 수 있는데 이를 표 2-1에 나타내었다. 가장 간단하게 모든 육방정 페라이트는 S(스피넬, MeFe_2O_4), M($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) 그리고 Y($\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$)의 세 가지 단위 화합물의 조합으로 나타낼 수 있다. W-type($\text{BaMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$)은 $M+2S$ 로 나타낼 수 있고, X-type($\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46} = W+M = 2M+2S$), Z-type($\text{Ba}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41} = M+Y$), 그리고 U-type($\text{Ba}_4\text{Me}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60} = Z+M = 2M+Y$)로 나타낼 수 있다.

표 2-1. 육방정 페라이트의 구조. * = c-축을 기준으로 180° 회전
(출처 : 참고문헌 [19]).

종류	분자식	분자단위	페라이트 블록
S	MeFe_2O_4	S	1/2 S
M	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	M	RS
W	$\text{BaMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$	$M+2S$	RSS
X	$\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$	$2M+2S$	$R^*S^*S^*RS$
Y	$\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$	Y	ST
Z	$\text{Ba}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$	$Y+M$	STSR
U	$\text{Ba}_4\text{Me}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$	$Y+2M$	$\text{SRS}^*\text{R}^*\text{S}^*\text{T}$

육방정 페라이트를 표 2-1에서와 같이 S, R 그리고 T블록의 조합으로도 나타낼 수 있다. S블록은 2개의 스피넬 단위로 이루어져 있으며 $2\text{MeFe}_2\text{O}_4$ 의 분자식을 가지며 두 층의 산소원자 층을 포함한다. R블록은 육방충전구조의 세 층으로 이루어져있으며 각각의 층에는 4개의 산소 원자가 들어가나 중간층에서는 산소원자 하나가 비슷한 크기의 바륨원자로 치환되면서 $\text{BaFe}_6\text{O}_{11}$ 의 분자식을 갖는다. T블록은 4개의 산소원자 층으로 이루어져 있는데, 중간층의 두 층에 산소원자가 바륨 원자로 치환된 형태이며 $\text{Ba}_2\text{Fe}_8\text{O}_{14}$ 의 분자식을 갖는다. 각각의 블록을 그림 2-1에 나타내었다. 이를 통해 M-type 육방정 페라이트, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 는 RS로 나타낼 수 있고, W-type, $\text{BaMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ 은 RSS, X-type($\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46} = \text{R}^*\text{S}^*\text{S}^*\text{RS}$), Z-type($\text{Ba}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41} = \text{STSR}$), 그리고 U-type ($\text{Ba}_4\text{Me}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60} = \text{SRS}^*\text{R}^*\text{S}^*\text{T}$)로 나타낼 수 있다.

모든 육방정 페라이트는 육방정의 결정구조를 가지며 페리자성 (ferrimagnetic)을 띤다. 육방정 페라이트의 특성은 그 결정구조와 밀접하게 연관되어있으며, 결정구조 내에 특정한 방향으로 자화가 쉽게 유도되는 자기이방성(magnetic anisotropy)을 갖는다, 육방정 페라이트의 자기이방성은 크게 두 가지로 나눌 수 있는데 하나는 자화용이방향이 하나의 축(easy axis of magnetization) 나타나는 일축 자기이방성(uniaxial anisotropy), 그리고 다른 하나는 자화용이방향이 면(easy plane or cone of magnetization)으로 나타나는 경우이다. 자화용이방향이 하나의 축으로 나타나는 경우 자화의 방향을 바꾸기가 힘들기 때문에 보자력이 큰 반면 자화용이방향이 면으로 존재할 경우에는 자화의 방향을 자화용이면 내에서 쉽게 바꿀 수 있기 때문에 낮은 보자력을 갖게 된다. 육방정 페라이트는 일반적으로 c-축으로 일축 자기이방성을 갖지만 $\text{Me} = \text{Co}$ 일 경우에는 평면 혹은 c-축을 중심으로 70° 의 각을 이루는 원뿔 형태의 자화용이면을 갖는다고 보고되어있다 [18]. 여러 가지 육방정 페라이트들의 물리적 특성을 표 2-2에, 자기적 특성을 표 2-3에 나타내었다.

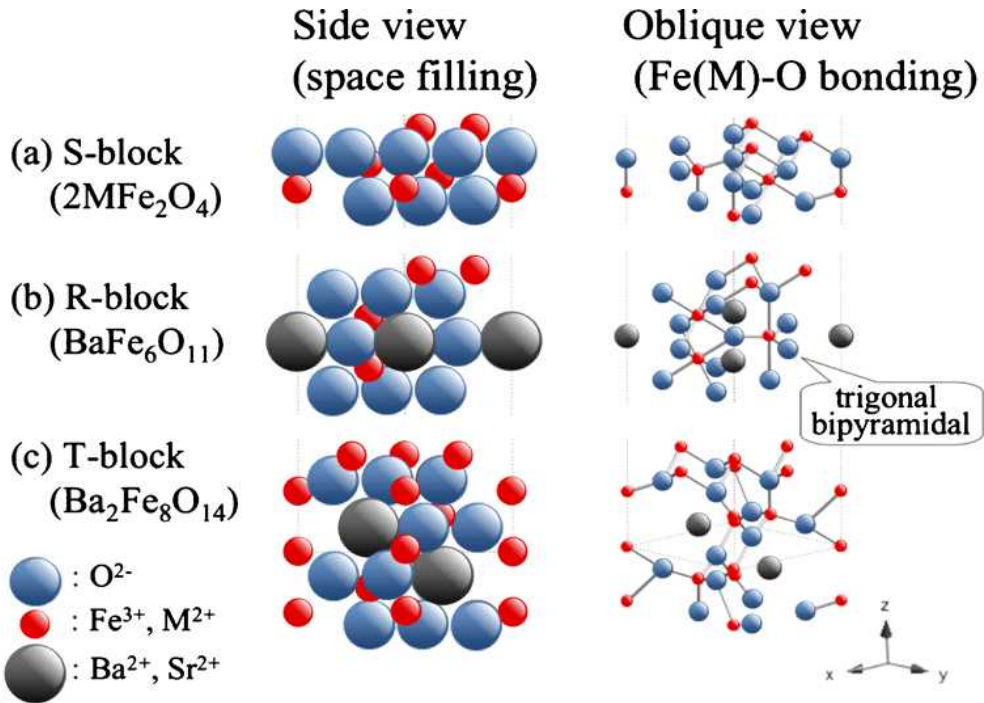


그림 2-1. S, R 그리고 T 블록 (출처 : 참고문헌 [20]).

표 2-2. 육방정 페라이트의 물리적 특성 (출처 : 참고문헌 [4]).

종류	분자량(g)	ρ (g cm ⁻³)	c (Å)	자기이방성
BaM	1112	5.28	23.18	uniaxial
SrM	1062	5.11	23.03	uniaxial
Ba ₂ Co ₂ Y	1410	5.40	43.56	in plane
Ba ₃ Co ₂ Z	2522	5.35	52.30	in plane
BaCo ₂ W	1577	5.31	32.84	in cone
Ba ₂ Co ₂ X	2688	5.29	84.11	in cone
Ba ₄ Co ₂ U	3624	5.31	38.16	in plane

표 2-3. 육방정 페라이트의 자기적 특성 (출처 : 참고문헌 [19]).

페라이트	$M_s(\text{emu/g})$	M_r/M_s	$H_A(\text{Oe})$	H_c	$T_c(^{\circ}\text{C})$
BaM	72	0.50	17002	높음	450
SrM	74	0.50	20006	높음	460
Ba ₂ Co ₂ Y	34	0.38	27998	낮음	340
Ba ₃ Co ₂ Z	50	n/a	13006	매우 낮음	410
BaCo ₂ W	82	n/a	21200	낮음	490
Ba ₂ Co ₂ X	57	n/a	9500	매우 낮음	467
Ba ₄ Co ₂ U	50	n/a	n/a	낮음	434

2.1.2. W-type 육방정 페라이트의 특성

W-type 육방정 페라이트는 앞서 언급한 것과 같이 Sr- or BaMe₂Fe₁₆O₂₇의 조성을 가지며, 1952년 J. J. Went에 의해서 BaFe₁₈O₂₇의 조성을 갖는 W-type 육방정 페라이트가 M-type과 X-type 육방정 페라이트의 혼합상으로 처음 발견되었다 [15]. 스트론튬 W-type 육방정페라이트는 $P6_3/mmc$ 의 공간군을 가지며 격자상수는 $a = 5.8969 \text{ \AA}$, $c = 32.799 \text{ \AA}$ 이다 [6]. 그림 2-2는 바륨 W-type 육방정 페라이트 구조의 단면도이다. 이 그림에서 바륨 원자는 스트론튬 원자로 치환될 수 있다. 위에서 언급한바와 같이 W-type 육방정 페라이트는 RSS의 페라이트 블록으로 나타낼 수 있는데, W-type의 단위세포(unit cell)는 2개의 W-type 분자단위로 이루어져 있고 RSS의 블록이 서로 c -축을 기준으로 180° 회전한 형태로 쌓여있기 때문에 $R^*S^*S^*RSS$ 로 나타낼 수 있다. S블록은 총 2개의 알짜 자기 모멘트(net magnetic moment)를 갖는데, W-type 육방정 페라이트의 경우 R^*S^*RS 의 구조를 갖는 M-type 육방정 페라이트 보다 총 2개의 S블록을 더 포함하

고 있으므로 총 4개의 자기모멘트를 더 갖게 되어 M-type 육방정 페라이트 보다 높은 M_s 값을 나타내게 된다. 또한 W-type 육방정 페라이트는 두 개의 Fe원자 간에 하나의 산소원자를 두고 일어나는 superexchange interaction(Fe-O-Fe) 뿐만 아니라 두 개의 산소원자를 사이에 두고 일어나는 super-superexchange interaction (Fe-O-O-Fe)도 함께 나타나기 때문에 M-type 육방정 페라이트 보다 높은 M_s 와 높은 H_A 를 갖는다고 보고되어 있다 [21]. 또한 W-type 육방정 페라이트는 Fe^{2+} 이온을 포함하기 때문에 Fe^{3+} 이온만을 포함하는 M-type 육방정 페라이트 보다 높은 전기전도도를 나타낸다고 알려져 있다 [19]. W-type 페라이트는 단일상의 합성이 어렵기 때문에 주로 Me자리에 Fe대신 Co, Ni, Zn, Mn 등을 치환하여 전기전도도와 H_c 를 낮춤으로써 고주파용 전자기기에 많이 응용되고 있다. 표 2-4에 여러 W-type 페라이트의 자기적 특성을 나타내었다.

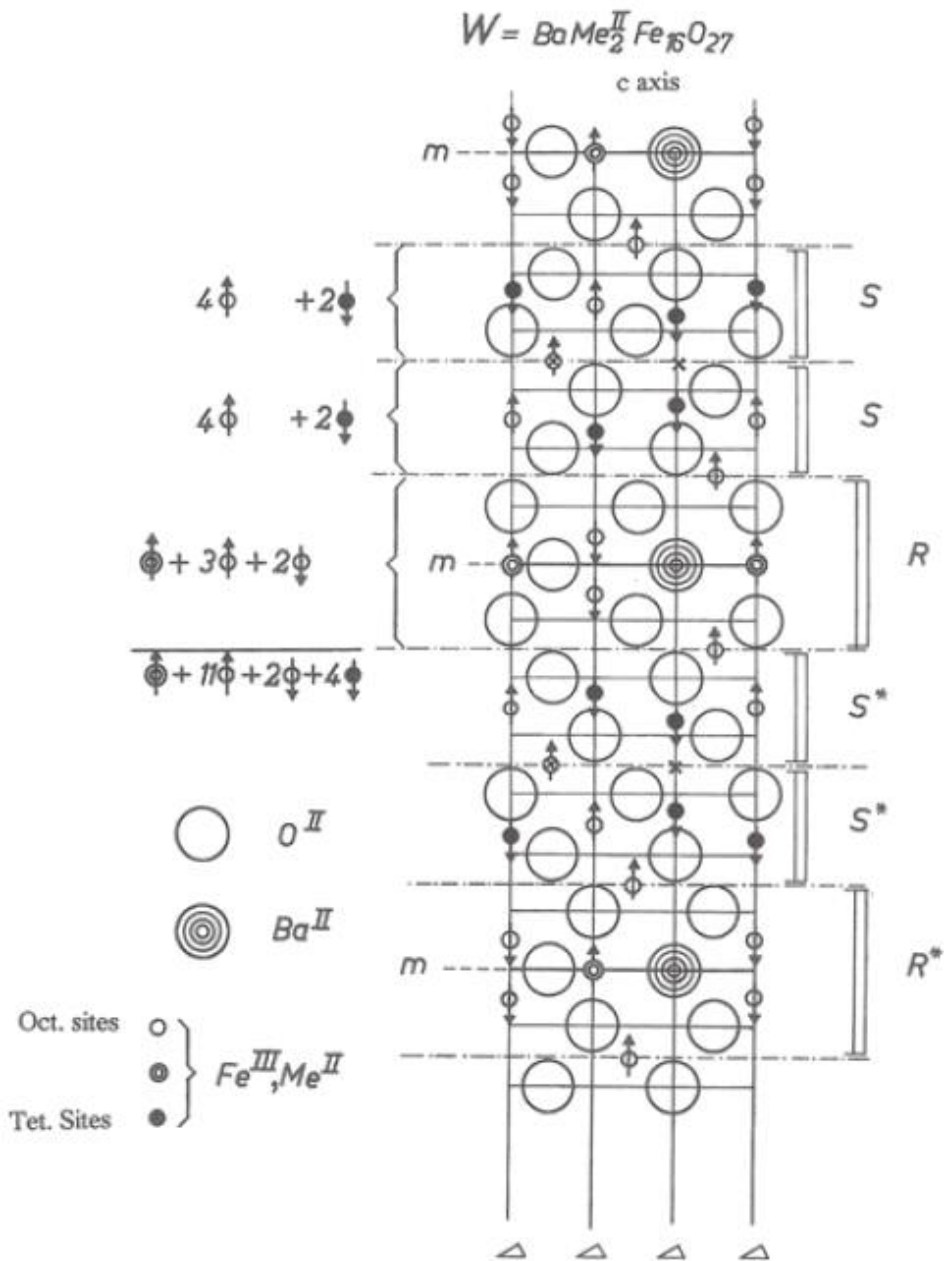


그림 2-2. W-type 육방정 페라이트 구조의 단면도 (출처 : 참고문헌 [4]).

표 2-4. W-type 육방정 페라이트의 자기적 특성.

페라이트	M_s (emu/g)	H_c (Oe)	참고문헌
BaW	78	2000	[1]
BaNiZnW	66	530	[7]
SrZn _{1.5} (FeLi) _{0.5} W	91	1257	[11]
BaCo ₂ W	82	747	[22]
BaCoZnW	78	26	[23]
Ba _{0.85} La _{0.15} Co ₂ W	70.	5	[24]
SrCo ₂ W	74	53	[25]

2.2. 육방정 페라이트의 합성 방법

육방정 페라이트를 합성하는 방법에는 여러 가지가 있다.

첫째로 고상반응법(solid state reaction method)은 가장 일반적인 세라믹스 제조 방법으로서 이 방법을 이용해 육방정 페라이트를 합성하는 방법은 산화철(Fe_2O_3)과 바륨 탄산염(BaCO_3) 혹은 스트론튬 탄산염(SrCO_3)의 혼합물을 가열하여 높은 온도에서 서로 반응시키는 방법이다. 가열에 의한 반응생성물은 좀 더 고운 분말을 얻기 위하여 밀링(milling)과정을 거치게 되고 이 분말을 소결과정을 통해 밀도를 향상시킨다. 높은 소결 밀도를 얻기 위해 높은 소결 온도와 긴 유지시간이 요구됨에 따라 결정립의 크기가 커지고 결정립의 구조가 거칠게 된다는 단점이 있다. 하지만 시작물질이 원자단위에서 직접적으로 섞이게 되면 결정화가 더 낮은 온도에서 이루어지게 되고, 결국 더 낮은 소결온도에서도 충분한 소결 밀도와 더 작은 결정립 크기를 얻을 수 있는데, 이는 일반적인 밀링방법이 아닌 high energy mechanochemical milling을 통해 가능하다. 고상반응법은 무엇보다도 합성과정 자체가 복잡하지 않고 간단하다는 장점을 가지고 있다.

다음으로 공침법(coprecipitation method)이 있는데 이는 화학적인 방법으로서 여러 가지 서로 다른 이온들을 수용액 혹은 비수용액에서 동시에 침전 시키는 방법을 뜻한다. 이 방법을 이용해 육방정 페라이트를 합성하기 위해서는 일반적으로 iron deficient non-stoichiometric mixture를 사용해야 하며, 바륨 M-type 육방정 페라이트를 합성하기 위해서는 Fe:Ba의 비율이 12가 아닌 10-11인 혼합물을 사용해야 한다고 알려져 있다 [26]. 공침법을 이용하면 600°C 의 낮은 온도에서 평균 결정립 크기가 $0.1\ \mu\text{m}$ 미만의 바륨 M-type 육방정 페라이트를 제조할 수 있다 [27]. 하지만 이 방법은 용액의 pH농도가 중요한 변수가 되기 때문에 다소 복잡한 공정이라 할 수 있다. 이 두 가지 합성 방법 이외에도 salt-melt method, sol-gel method, hydrothermal synthesis 등의 여러 가지 방법이 있다.

3. 실험 방법

3.1. 스트론튬 W-type 육방정 페라이트의 합성

3.1.1. 스트론튬 W-type 육방정 페라이트의 제조공정

본 실험에서는 99.9%의 순도를 갖는 Fe_2O_3 와 SrCO_3 의 분말을 이용하여 고상반응법을 통해 시편을 제조하였다. $\text{SrFe}_{18}\text{O}_{27}$ 의 조성을 갖는 분말을 제조하기 위하여 Fe_2O_3 와 SrCO_3 분말을 1:9의 비율로 섞은 후 지르코니아(zirconia)볼과 에탄올(ethanol)과 함께 혼합하여 24시간 동안 볼밀링(ball-milling)하였다. 볼밀링한 분말을 건조한 후 머플 퍼니스(muffle furnace)를 사용하여 공기 중 1150°C에서 8시간동안 열처리 하였다. 이 열처리의 목적은 SrCO_3 의 CO_2 를 제거하는데 주목적이 있으며 본 실험에서는 이를 1차 하소라고 명명하였다. 1차 하소한 분말은 그라인딩(grinding)과 시빙(sieving)과정을 거친 후 24시간동안 볼밀링 하였다. 볼밀링한 분말을 건조한 후 유압압축기를 이용하여 180kg/cm²의 압력을 가해 지름 15mm, 두께 2mm의 펠렛(pellet)으로 성형하였다. 그 후 2t/cm²의 압력으로 CIP(cold isotatic press)하였다. CIP까지 마친 펠렛을 공기 중, N₂ 가스 분위기, O₂/N₂혼합가스 분위기에서 각각 소결 열처리 한 후 여러 가지 분석을 시행하였다.

열처리 분위기는 0.05ppm의 산소농도를 갖는 N₂가스($P_{\text{O}_2} = 5 \times 10^{-8}$ atm)와 1000ppm의 산소농도를 갖는 O₂/N₂혼합가스($P_{\text{O}_2} = 10^{-3}$ atm)를 사용하여 조절하였으며, MFC(mass flow controller)를 사용하여 0.5l/min의 유량으로 흘려주었다. 열처리는 알루미나 튜브 퍼니스(alumina tube furnace)를 사용하여 시행하였으며 시편들은 열처리 후 상온까지 로냉(furnace cooling)하였다.

3.2. 스트론튬 W-type 육방정 페라이트의 특성 분석

3.2.1. 결정구조와 상 분석

본 실험에서는 X-ray 회절장치(XRD : X-ray diffractometer, Bruker D8-advance)를 사용하여 시편의 결정 구조 분석과 상 분석을 하였다. 소결한 시편을 그라인딩한 분말상태의 시편을 측정하였으며, θ - 2θ 측정법을 사용하였고, 파장이 1.54056 Å인 Cu-K α 방사를 이용하여 측정하였다. 40kV의 가속전압과 40mA의 전류를 이용하여 분당 5°의 속도로 20-70°의 각도 범위에서 측정한 후 좀 더 정밀한 분석을 위해 분당 1.5°의 속도로 29-38°의 각도범위에서 재측정 하였다. 장비의 오차를 보정하기 위하여 Si분말을 함께 섞어서 측정한 후 이를 토대로 TOPAS 소프트웨어(Bruker AXS, Karlsruhe)를 사용하여 격자상수를 구하였다.

3.2.2. 미세조직 관찰

전자 주사 현미경(SEM : scanning electron microscopy, JEOL, JSM-6360)를 사용하여 시편의 미세조직을 관찰하였다. 시편의 표면과 파단면을 관찰하였으며, 시편은 silver paste를 이용하여 홀더에 붙인 후 전도성을 높이기 위해 스퍼터(sputter)를 사용하여 백금(Pt)를 300초간 증착한 후 미세조직을 관찰하였다.

3.2.3. 소결밀도 측정

소결한 시편의 치밀화(densification) 정도를 알아보기 위하여 아르키메데스 법(Archimedes' method)으로 소결밀도를 측정하였다. 먼저 소결체의 건조무게(W_{air})를 측정한 후 증류수에 넣어 1시간동안 가열하여 소결체의 기공 안에 증류수가 완전히 채워지도록 한 후 포수 무게(W_{sat})와 현수 무

계(W_{fluid})를 측정하였다. 측정한 값들을 이용하여 다음 식으로부터 소결밀도를 계산하였다.

$$\rho_{\text{실험밀도}} = \frac{W_{air}}{(W_{sat} - W_{fluid})} \quad (3-1)$$

$$\rho_{\text{이론밀도}} = \frac{2M}{NV_{cell}} \quad (3-2)$$

(M : 분자량, N : 아보가드로 수, V_{cell} : 단위세포의 부피)

$$\rho_{\text{상대밀도}} = \frac{\rho_{\text{실험밀도}}}{\rho_{\text{이론밀도}}} \quad (3-3)$$

단위세포의 부피는 논문에 보고된 SrW단일상의 격자상수를 통해 구하였다 [6]. $V_{cell} = a^2c \sin 120^\circ$.

3.2.4. 자기적 특성

시편의 자기적 특성을 알아보기 위하여 VSM(vibrating sample magnetometer, Lakeshore VSM 7404)을 사용하여 자기이력곡선(magnetic hysteresis loop)을 측정하였다. 자기소거(demagnetization)효과를 최소화하기 위해 시편을 직육면체형태로 가공하였으며, 측정중 시편이 움직이는 것을 방지하기 위해 시편을 비자성(nonmagnetic) 캡슐 안에 넣고 에폭시 수지로 고정시킨 후 측정하였다. 측정은 최대자장 15kOe하에서 시행하였고, 자기이력곡선을 통해 M_s , M_r , H_c 의 값을 구하였다.

4. 실험 결과 및 고찰

4.1. 상 합성 및 특성 평가

4.1.1. 공기 중 하소 후 공기 중에서의 상 합성

먼저 공기 중에서 1차 하소를 거친 분말의 XRD패턴을 그림 4-1-1에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 스트론튬 M-type 육방정 페라이트 (SrM)와 Fe_2O_3 만으로 이루어진 것을 알 수 있다. 이는 그림 4-1-2에 나타낸 $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3$ 의 공기 중 상평형도와 일치하는 결과이다. 이 분말을 펠렛형태로 성형한 후 공기 중 1365, 1400°C에서 각각 2시간씩 열처리 한 후 로냉한 시편의 분말 XRD패턴을 그림 4-1-3에 나타내었다. 그림 4-1-4에는 1400°C에서에서 2시간 열처리 한 후 수냉(water quenching)한 시편의 XRD패턴을 나타내었다. 수냉한 시편은 SrW의 단일상을 형성하고 있는 것을 확인할 수 있었고, 4-1-3에 나타낸 XRD패턴에서 볼 수 있듯이 로냉한 두 시편 모두 SrW의 단일상이 아닌 SrM, Fe_2O_3 등과의 혼합상으로 이루어진 것을 알 수 있었다. 이는 로냉 과정 중 SrW상의 분해(decomposition)에 의한 것으로 생각된다. XRD패턴상에서 1400°C 열처리 한 시편으로부터 SrW가 더 많이 발견 된 것은 냉각 과정 중 SrW가 안정한 영역에 1365°C에서 열처리한 시편보다 더 오래 머무르기 때문으로 생각된다. 그림 4-1-5에 시편의 SEM 사진을 나타내었다. 모든 시편은 연마(polishing)후 30°C의 진한염산(35%)에서 1분간 에칭 하였다. 1365, 1400°C에서 열처리 후 로냉한 시편 모두 많은 기공(pore)를 포함하고 있었으며 결정립(grain)의 모습을 관찰할 수 없었다. 수냉한 시편에서는 결정립을 관찰할 수 있었지만 굉장히 불규칙한 모습을 확인할 수 있었다.

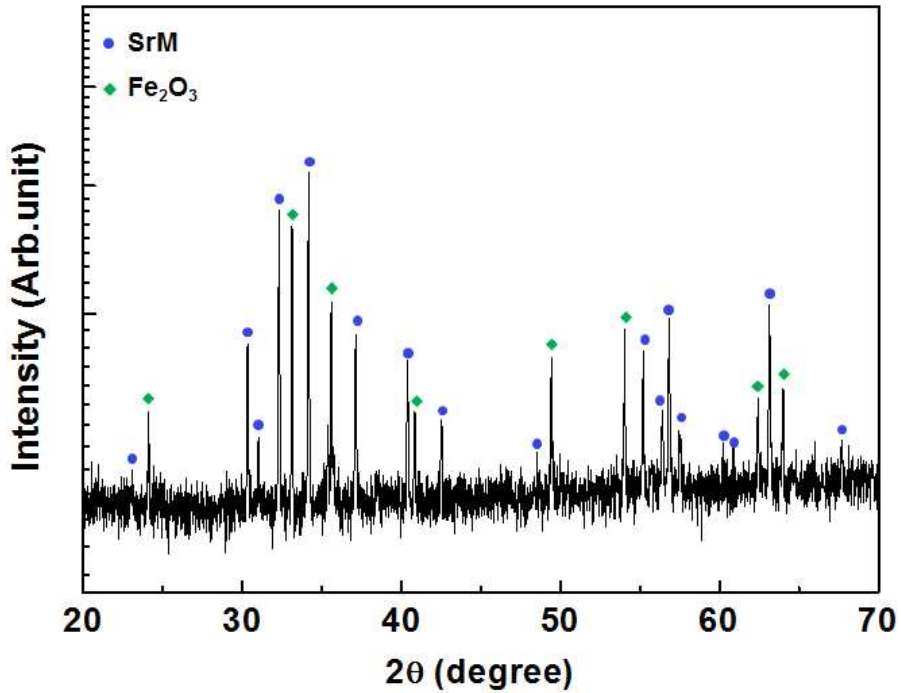


그림 4-1-1. 공기 중 1150°C에서 8시간동안 열처리한 분말의 XRD패턴.

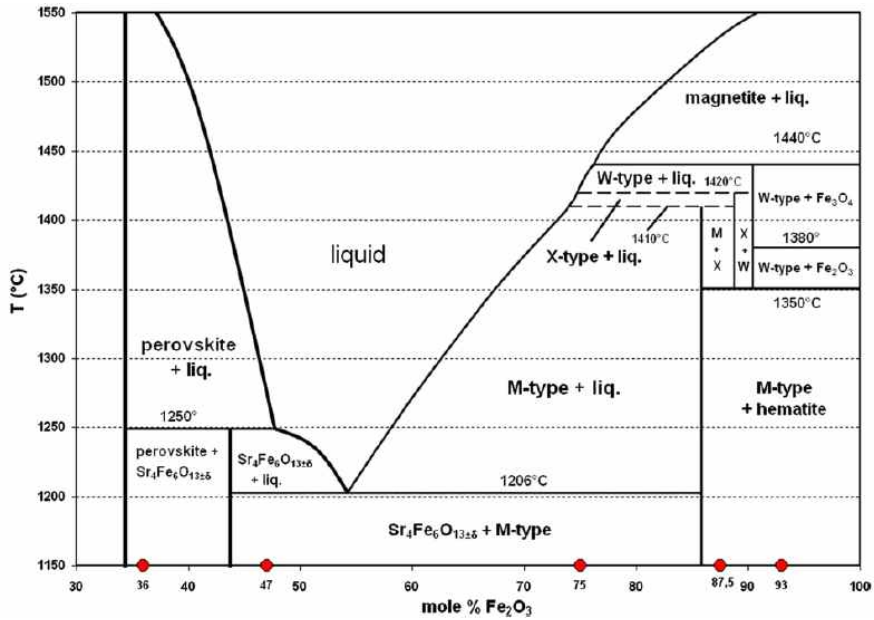


그림 4-1-2. SrO-Fe₂O₃의 공기 중 상평형도(출처 : 참고문헌 [6]).

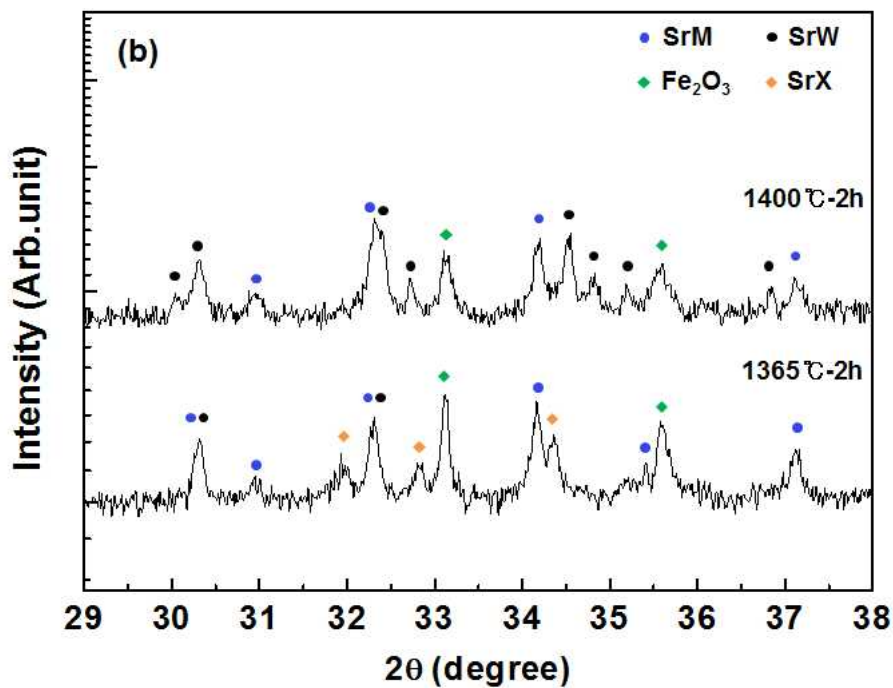
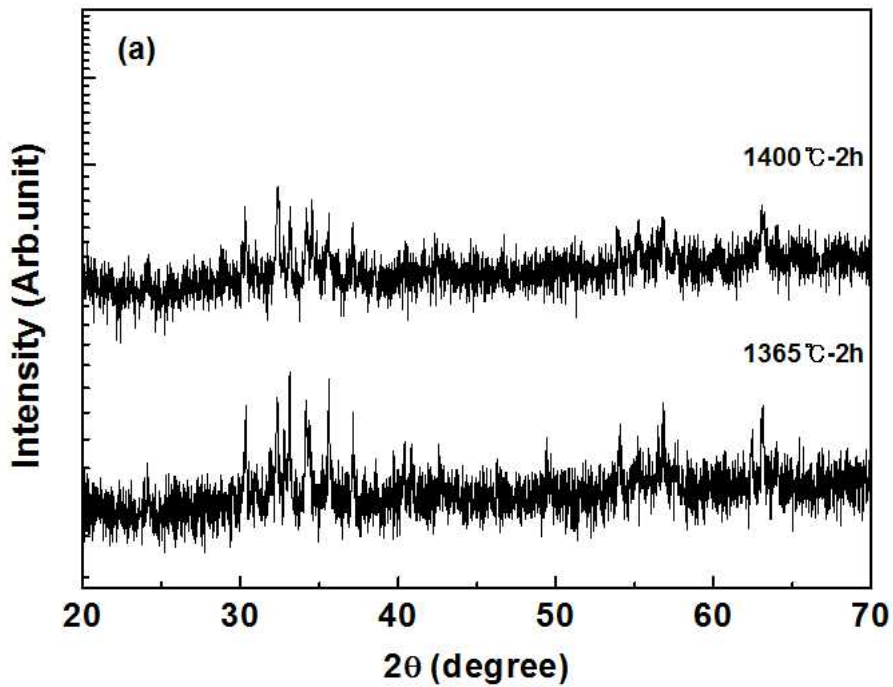


그림 4-1-3. 공기 중 1365, 1400°C의 온도에서 각각 2시간씩 열처리한 시편의 분말 XRD패턴. (a) 2θ 가 20-70°구간, (b) 2θ 가 29-38°구간.

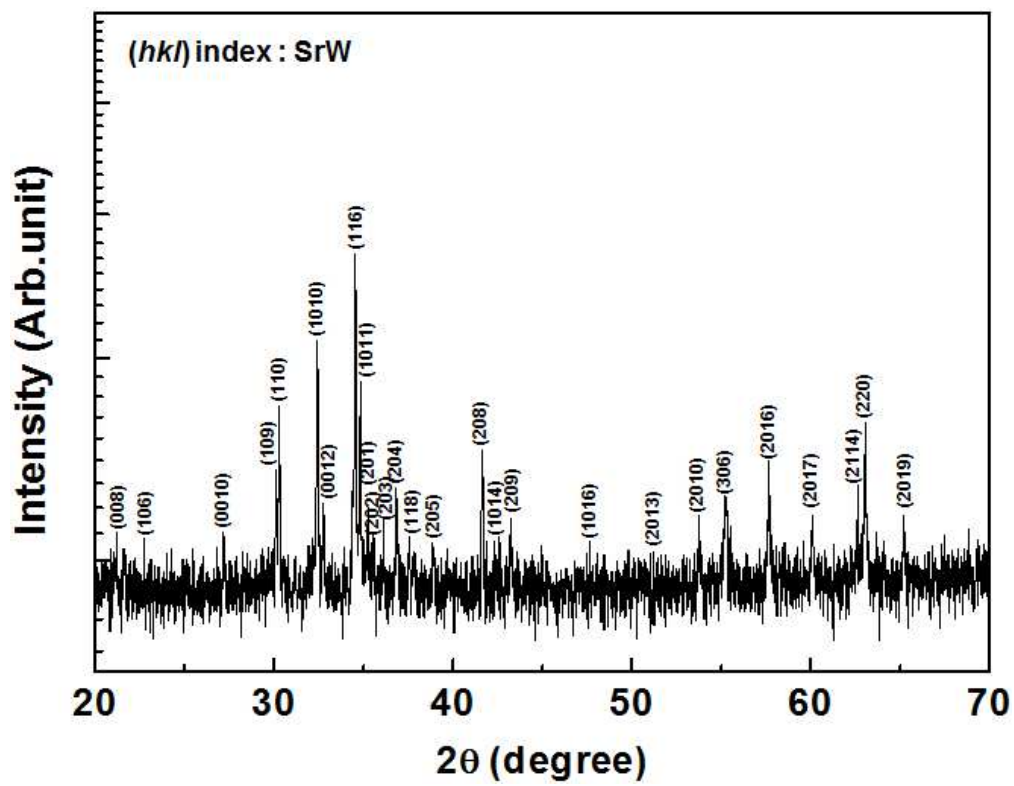


그림 4-1-4. 공기 중 1400℃에서 2시간 열처리 후 수냉한 시편의 분말 XRD패턴.

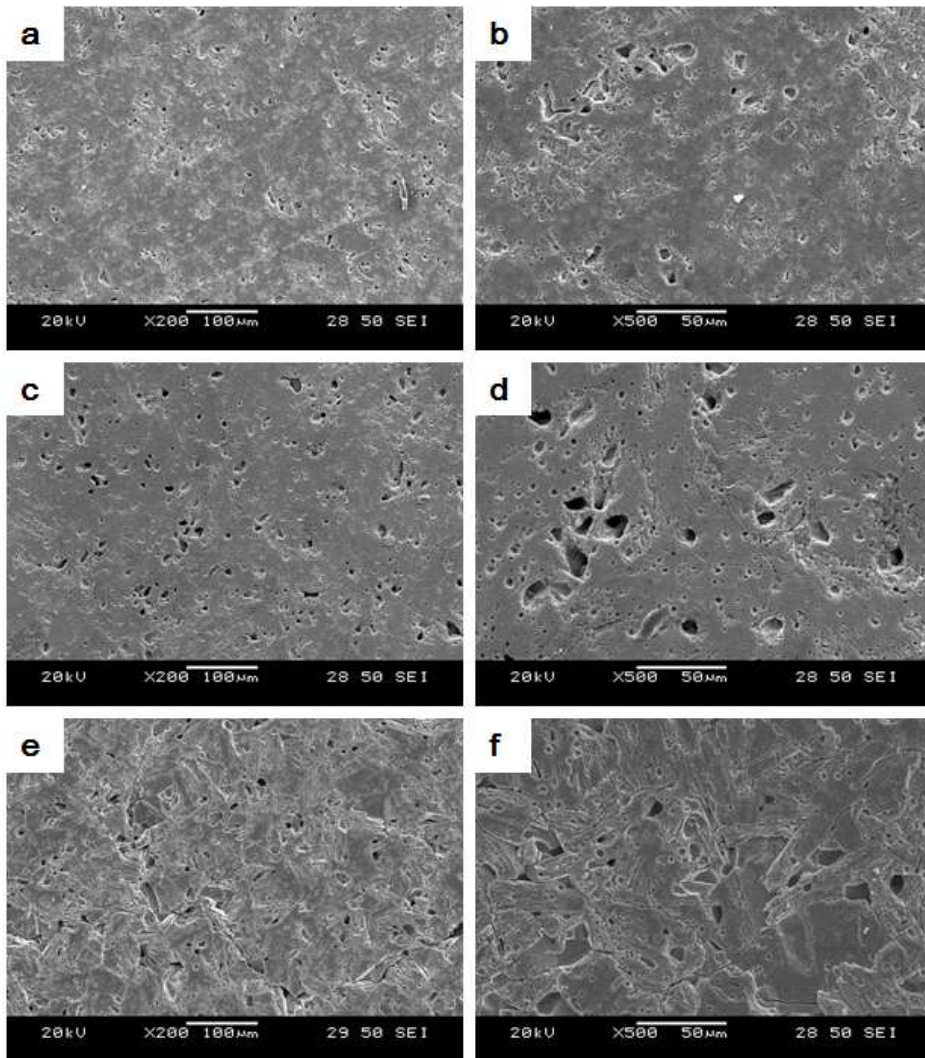


그림 4-1-5. 공기 중 1365℃의 온도에서 2시간 열처리한 시편의 표면 (a) 200배, (b) 500배, 1400℃의 온도에서 2시간 열처리한 시편의 표면 (c) 200배, (d) 500배, 1400℃의 온도에서 2시간 열처리 후 수냉한 시편의 표면 (e) 200배, (f) 500배 SEM 사진들.

4.1.2. 공기 중 하소 후 N₂가스 분위기에서의 상 합성

공기 중에서 열처리 하였을 때에는 고온에서 유지 후 로냉과정 중에 일어나는 SrW의 다른 상들로의 분해 때문에 SrW의 단일상이 얻어지지 않았다. 따라서 이를 막기 위하여 0.05ppm의 산소농도를 갖는 순도 99.999%의 N₂가스($PO_2 = 5 \times 10^{-8}$ atm)를 사용하여 열처리 분위기를 조절하여 실험을 진행하였다. 열처리는 1200°C부터 1350°C까지 25°C간격으로 시행하였으며, 각각의 온도에서 2시간씩 유지한 후 로냉하였다.

그림 4-1-6에 N₂분위기($PO_2 = 5 \times 10^{-8}$ atm)에서 열처리한 시편들의 분말 XRD패턴을 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 1325°C 이상의 온도에서는 Fe₃O₄가 주를 이루면서 액상에서 응고된 상들이 발견되었다. 1275, 1300°C 에서는 SrW가 합성되었으나 Fe₃O₄가 이차상으로 발견되었고, 그보다 아래의 온도인 1200-1250°C에서는 SrW의 상이 합성되지 않고 SrM상이 형성된 것을 알 수 있는데, 이는 열처리 온도가 SrW의 상을 형성하기에는 너무 낮았기 때문으로 생각된다. 그림 4-1-3의 공기 중에서 열처리한 XRD패턴과 비교 해보면 냉각과정 중에 상들의 분해가 전혀 일어나지 않는 것은 아니겠지만 상의 분해가 확실히 덜 일어난다는 것을 알 수 있다. 공기 중에서 열처리 하였을 때는 SrW가 SrM로 분해되면서 SrW와 SrM이 거의 같은 양으로 존재하는 혼합상이 발견 되었으나 이와 다르게 N₂분위기($PO_2 = 5 \times 10^{-8}$ atm)에서 열처리 하였을 때는 1275, 1300°C의 온도에서 열처리한 시편에서는 SrW만 존재하고 1200-1250°C의 온도에서 열처리한 시편에서는 SrM만 존재하기 때문이다. 이는 XRD패턴 상에 낮은 강도로 나타나는 Fe₃O₄픽(peak)으로도 알 수 있다. 공기 중 열처리한 시편들의 경우 그림 4-1-3의 XRD패턴에서 Fe₂O₃의 픽만 나타난 것으로 미루어 보아 공기 중 열처리 시에 고온에서 안정한 Fe₃O₄가 냉각 과정 중에 Fe₂O₃로 바뀐 것을 알 수 있다. 하지만 그림 4-1-5의 XRD패턴에서 Fe₃O₄의 픽이 나타난 것으로 보아 Fe₂O₃로의 분해가 일어나지 않은 것을 알 수 있다. 하지만 위와 같은 설명으로는 1200-1250°C

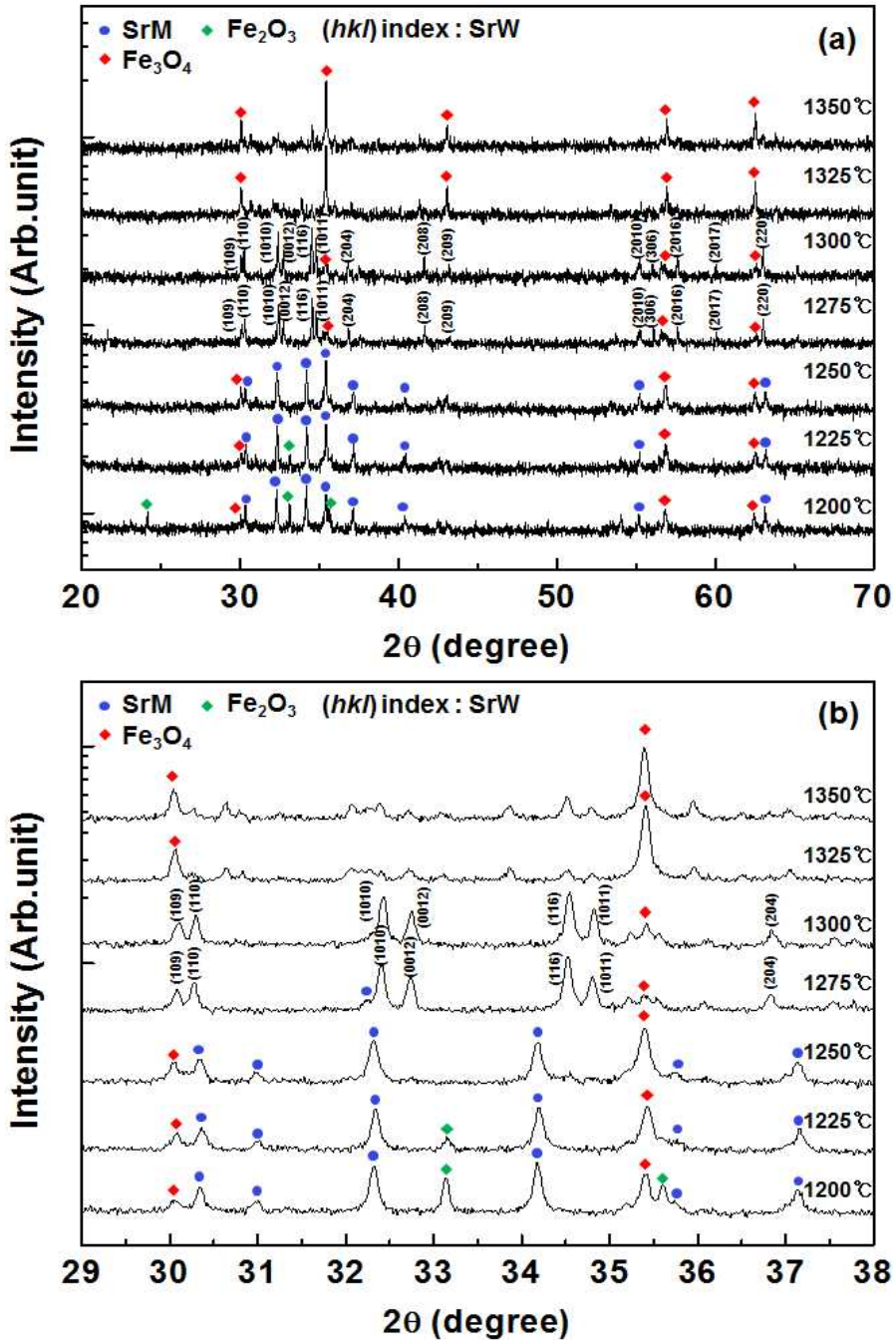


그림 4-1-6. N_2 분위기($PO_2 = 5 \times 10^{-8}$ atm) 중 각각의 온도에서 2시간씩 열처리한 시편의 분말 XRD패턴. (a) 2θ 가 20-70°구간, (b) 2θ 가 29-38°구간.

의 온도구간에서 Fe_3O_4 의 픽이 나타나는 이유를 설명 할 수 없는데, 이는 열처리 중 낮은 산소분압으로 인한 환원 반응 때문으로 생각된다. 따라서 비교적 환원이 잘 일어나는 높은 온도인 1225, 1250 $^\circ\text{C}$ 에서는 Fe_3O_4 의 픽이 나타나고 1200 $^\circ\text{C}$ 의 비교적 낮은 온도에서는 Fe_2O_3 와 Fe_3O_4 의 픽이 함께 나타난 것으로 생각된다. 특히 1200 $^\circ\text{C}$ 에서 2시간 열처리한 시편의 경우 SrW, Fe_2O_3 , 그리고 Fe_3O_4 의 3개의 상이 함께 존재하는 모습을 보이는데, 깁스의 상률(Gibbs phase rule)에 따르면 2성분계에서 3개의 상이 평형을 이루는 경우는 공정점(eutectic point)밖에 없기 때문에 이는 시편이 비평형상(non-equilibrium phases)을 이루고 있다는 것을 뜻한다.

그림 4-1-6의 XRD패턴으로부터 1275, 1300 $^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 시편에서 SrW와 소량의 Fe_3O_4 가 발견 된 것을 알 수 있는데, 이는 2시간이라는 비교적 짧은 열처리 유지시간으로 인한 미반응물일 것이라 생각하여 1275 $^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 열처리한 펠렛을 그라인딩한 후 다시 펠렛으로 성형하여 같은 온도에서 2시간의 열처리를 반복 시행하였다. 그림 4-1-7에 XRD패턴을 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 열처리가 반복될수록 SrW의 픽들의 크기가 작아지면서 픽의 위치가 고각으로 이동하는 것과 동시에 Fe_3O_4 의 픽이 점점 커지는 것을 확인할 수 있었다. SrW의 픽들이 고각으로 이동하는 것으로부터 열처리가 반복 될수록 SrW의 격자상수(lattice parameter)가 줄어들고 동시에 철이 결핍된 $\text{SrW}(\text{SrFe}_{18-x}\text{O}_{27-\delta})$ 가 형성 된 것을 예상할 수 있고 이러한 고용체(solid solution)의 존재 유무는 추후 정밀한 조성 분석을 통해 확인할 수 있을 것이다. 또한 픽들의 크기가 점점 작아지는 것으로 부터 SrW의 상이 사라진다는 것을 유추할 수 있다. 결국 열처리가 반복되면서 낮은 산소분압으로 인해 SrW내의 산소원자들이 빠져나가고 전하의 균형(charge balance)을 맞추기 위해 철 원자들도 함께 빠져 나가면서 철이 결핍된 SrW의 상과 Fe_3O_4 가 생성되었다고 해석할 수 있다. 따라서 SrW의 단일상을 합성하기 위해서는 보다 높은 산소분압이 필요하다는 것을 알 수 있었다.

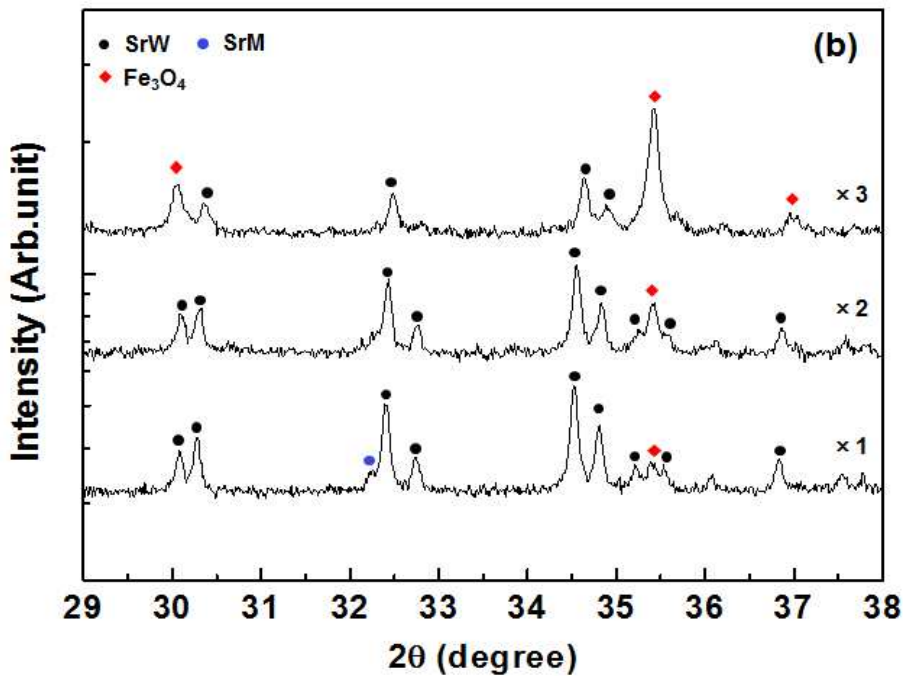
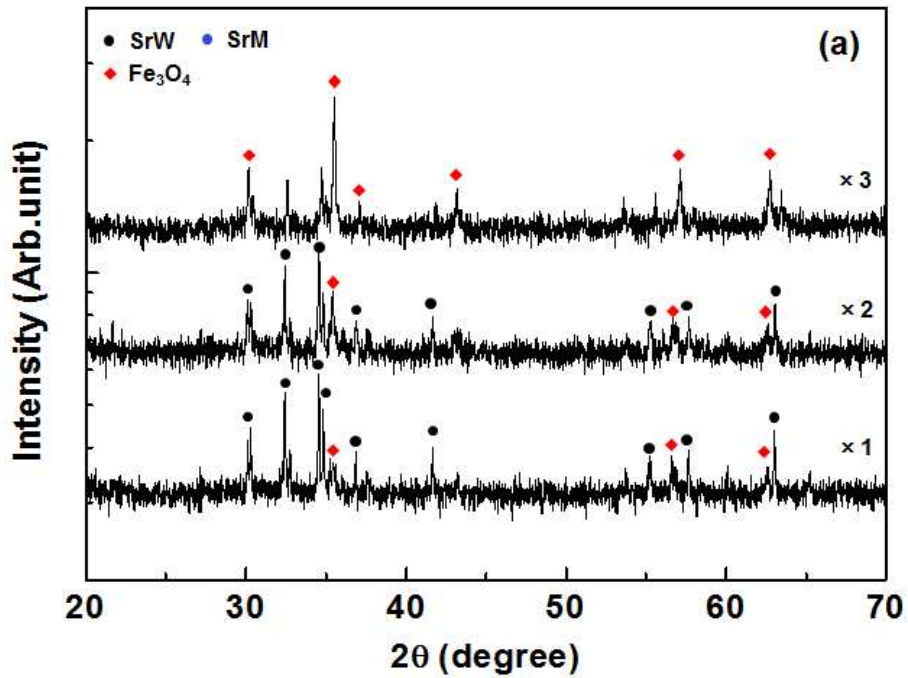


그림 4-1-7. N_2 분위기 ($P_{\text{O}_2} = 5 \times 10^{-8}$ atm) 중 1275°C 의 온도에서 2시간씩 반복 열처리한 시편의 분말 XRD패턴. $\times 1$: 1회 반복, $\times 2$: 2회 반복, $\times 3$: 3회 반복. (a) 2θ 가 $20\text{--}70^\circ$ 구간, (b) 2θ 가 $29\text{--}38^\circ$ 구간.

4.1.3. 공기 중 하소 후 O₂/N₂혼합가스 분위기에서의 상 합성 및 특성

0.05ppm의 산소농도를 갖는 N₂가스($PO_2 = 5 \times 10^{-3}$ atm)를 이용하여 열처리 하였을 때는 너무 낮은 산소분압으로 인해 SrW의 단일상을 얻을 수가 없었으므로 보다 높은 1000ppm의 산소농도를 갖는 O₂/N₂혼합가스($PO_2 = 10^{-3}$ atm)를 사용하여 열처리를 시행하였다. 열처리는 1250-1350°C의 온도구간에서 25°C간격으로 시행하였으며 각각의 온도에서 2시간씩 유지한 후 로냉하였다. 그림 4-1-8에 XRD패턴을 나타내었다. 그림에 나타난 XRD패턴으로부터 1300-1350°C의 온도구간에서 SrW의 단일상이 합성된 것을 확인할 수 있었다. 1275°C에서 열처리하였을 때는 SrW의 상이 합성되긴 했으나 소량의 SrM과 Fe₂O₃의 상이 발견되었다. 1250°C에서 열처리한 시편은 SrM상과 Fe₂O₃만으로 이루어져있었으며, 이는 공기 중에서 1차 하소를 거친 분말의 조성과의 같은 조성으로서 SrW의 상을 형성하기에는 열처리 온도가 너무 낮았기 때문으로 생각된다.

SrW의 단일상으로 이루어진 시편들의 자기이력곡선을 그림 4-1-9에 나타내었고 자기적 특성과 물리적 특성을 표 4-1에 나타내었다. 그림 4-1-10에는 시편의 표면과 파단면의 SEM사진을 나타내었다. 1300, 1325, 1350°C의 온도에서 열처리한 시편들은 각각 71.5, 73.9, 72.1 emu/g의 M_s 값을 나타냈으며 이는 F. K. Lotgering등에 의해 보고된 BaW의 78 emu/g [1]보다 낮은 것을 확인할 수 있었다. 일반적으로 M_s 값은 자기이력곡선에서 자장의 세기가 증가함에 따라 자화의 값이 더 이상 증가하지 않을 때의 자화 값을 의미하지만, W-type과 M-type 육방정 페라이트의 경우 자기이방성 에너지가 크고 일축 자기 이방성을 갖기 때문에 그림 4-1-11에 나타난 모양의 자기이력곡선을 나타낸다. 따라서 M_s 값을 정하기가 까다롭기 때문에 본 실험에서는 15 kOe에서의 자화 값을 M_s 값으로 나타내었고, F. K. Lotgering등의 논문에서는 $M-H^2$ 의 그래프에서 외삽을 통해 $H^2=0(H=\infty)$ 에서의 자화 값을 M_s 값으로 나타내었다. 실제로 본 실험에서 제조한 시편의 M_s 값을 위의 방법으로 구하였을 때 시편들 모두 77

emu/g이상의 값을 나타내는 것을 확인하였다.

그림 4-1-12에 열처리 온도에 따른 격자상수를 수냉한 시편의 것과 비교하여 그래프로 나타내었다. XRD패턴을 통해 구한 시편들의 격자상수는 수냉(water quenching)한 샘플의 것과 0.3%이내의 차이를 보이는 것을 확인할 수 있었으며, 열처리 온도가 증가함에 따라 약간 증가하는 경향을 보였다. 이러한 현상은 추후 조성의 정량분석을 통해 그 원인을 확인할 수 있을 것으로 사료된다. 시편들 모두 고온에서 열처리하였음에도 불구하고 1350℃에서 열처리한 시편을 제외한 모든 시편에서 90%미만의 낮은 상대밀도를 보이는데 이는 본 실험의 열처리과정 자체가 치밀화과정(densification) 뿐만 아니라 SrM과 Fe₂O₃에서 SrW로 변하는 상 합성 과정 또한 포함되어 있기 때문이라고 생각된다. 그림 4-1-10에 나타낸 시편들의 표면 SEM사진으로 부터 시편에 많은 기공이 존재하는 것을 확인할 수 있고 이는 상 합성 과정 중 산소의 배출과 상들 간의 부피차이에 인한 것으로 생각된다. 또한 파단면의 사진을 통해 판상(plate shape)의 결정립(grain)들이 불규칙적으로 쌓여 있는 것을 확인할 수 있고 이 또한 낮은 밀도의 원인이라고 생각된다. 따라서 SrW의 단일상을 가진 분말의 소결 열처리와 동시에 성형 중에 자장을 가해주는 자장성형을 통해 분말을 정렬시켜줌으로써 높은 밀도를 갖는 시편의 제조가 가능할 것이라 사료된다.

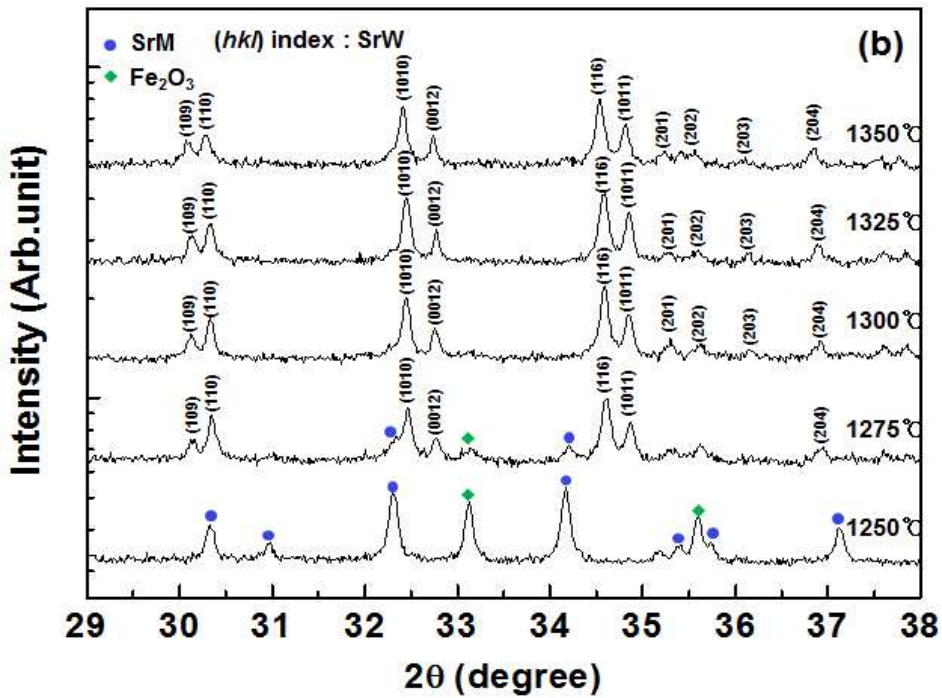
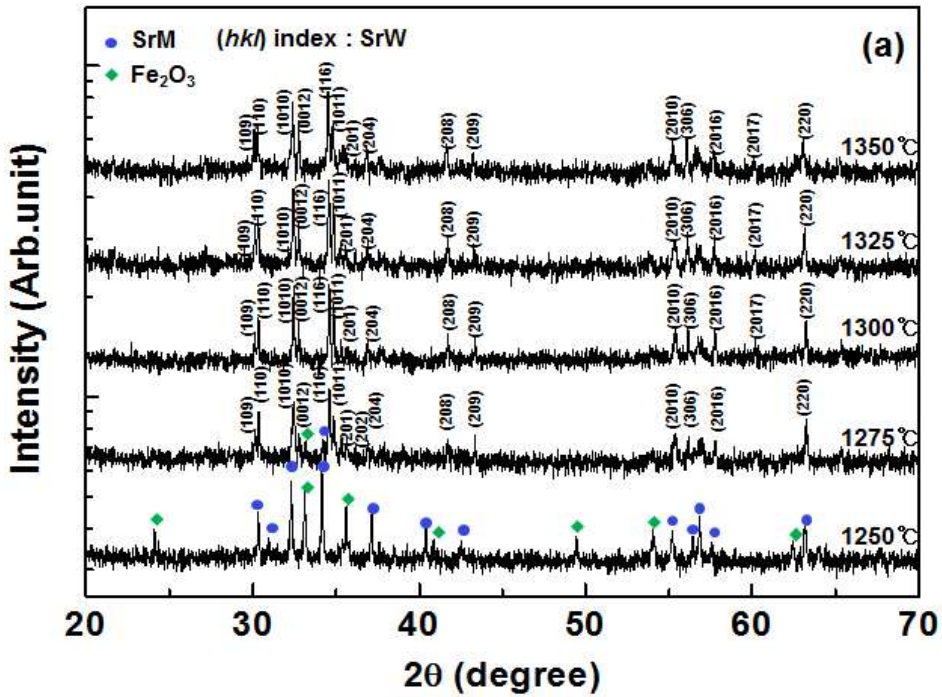


그림 4-1-8. O_2/N_2 분위기 ($P_{\text{O}_2} = 10^{-3}$ atm)중 각각의 온도에서 2시간씩 열처리한 시편의 분말 XRD패턴. (a) 2θ 가 20-70°구간, (b) 2θ 가 29-38°구간.

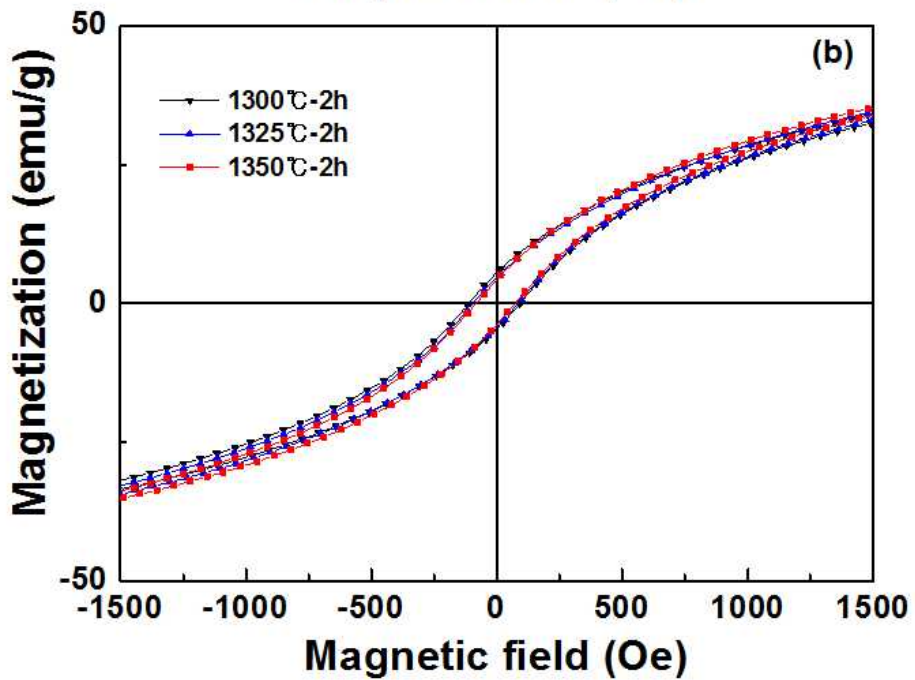
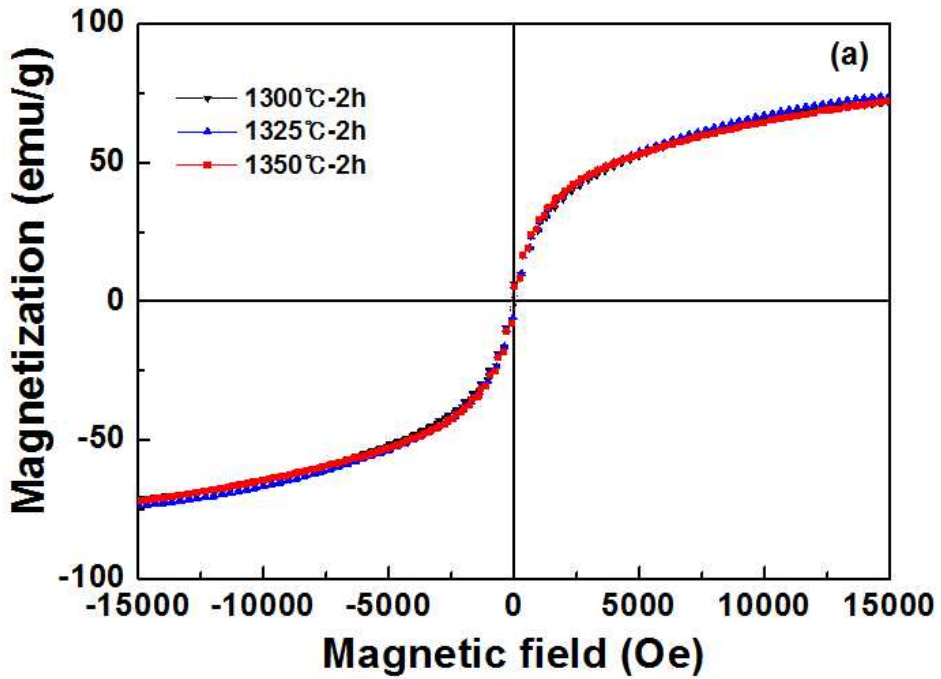


그림 4-1-9. O_2/N_2 분위기($PO_2 = 10^{-3}$ atm)중 각각의 온도에서 2시간씩 열처리한 시편의 자기이력곡선. (a) ± 15000 Oe (b) ± 1500 Oe.

표 4-1. O₂/N₂분위기($P_{O_2} = 10^{-3}$ atm)에서 열처리한 SrW의 특성.

열처리 조건	1300°C - 2h	1325°C - 2h	1350°C - 2h
M_s (emu/g)	71.5	73.9	72.1
M_r (emu/g)	5.6	4.8	4.3
H_c (Oe)	102	90	78
a (Å)	5.883	5.891	5.896
c (Å)	32.760	32.798	32.802
밀도 (g/cm ³)	4.07	4.24	4.70
상대밀도 (%)	79.4	82.7	91.7

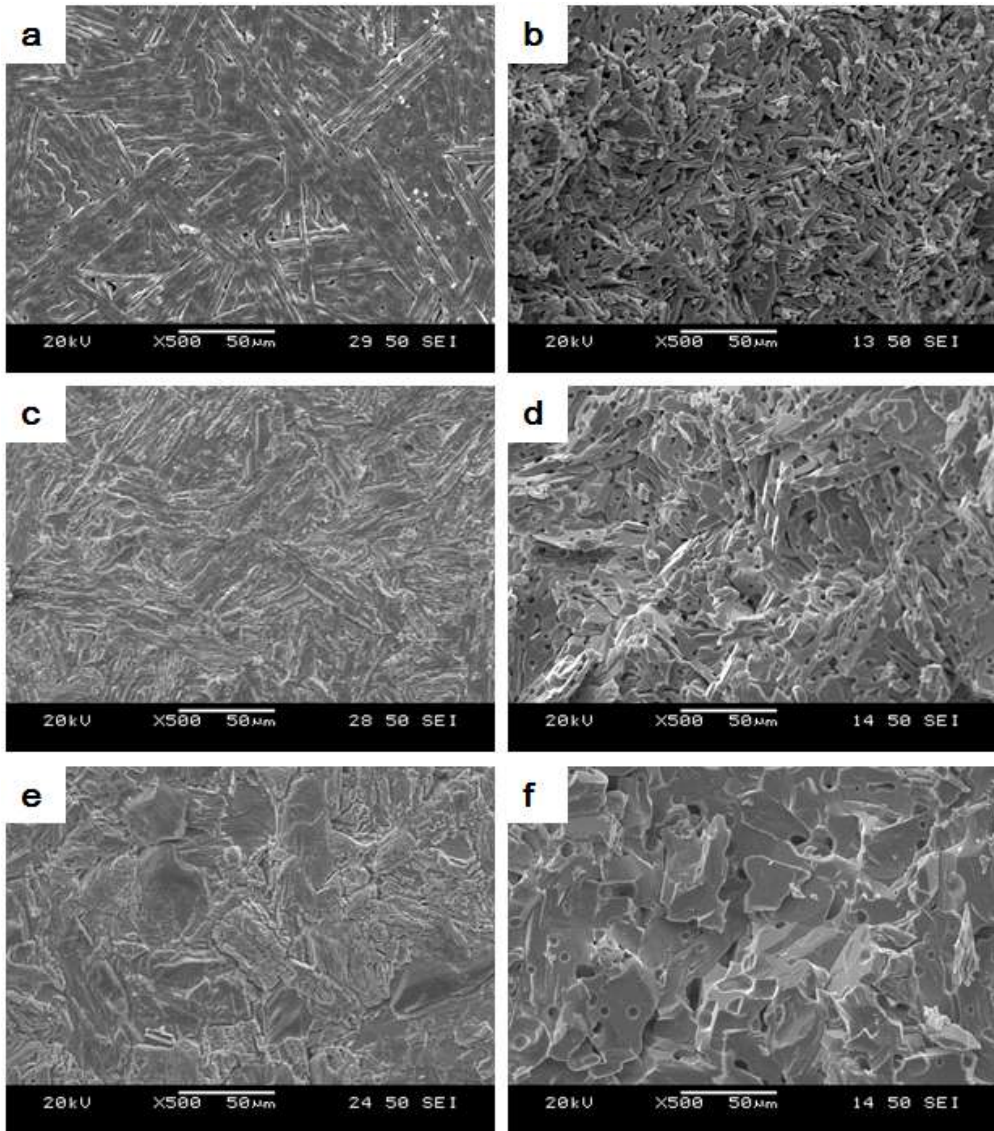


그림 4-1-10. 1300°C의 온도에서 2시간 열처리한 시편의 (a) 표면, (b) 파단면, 1325°C의 온도에서 2시간 열처리한 시편의 (c) 표면, (d) 파단면, 1350°C의 온도에서 2시간 열처리한 시편의 (e) 표면, (f) 파단면 SEM 사진들.

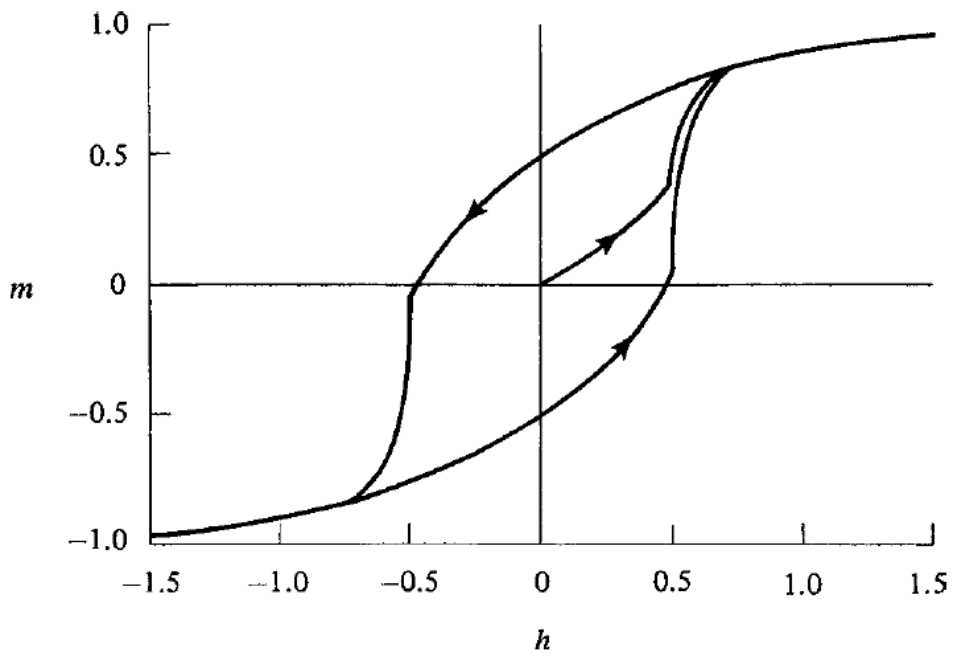


그림 4-1-11. Hysteresis loop of an assembly of noninteracting, randomly oriented, uniaxial single domain particles (출처 : 참고문헌 [28]).

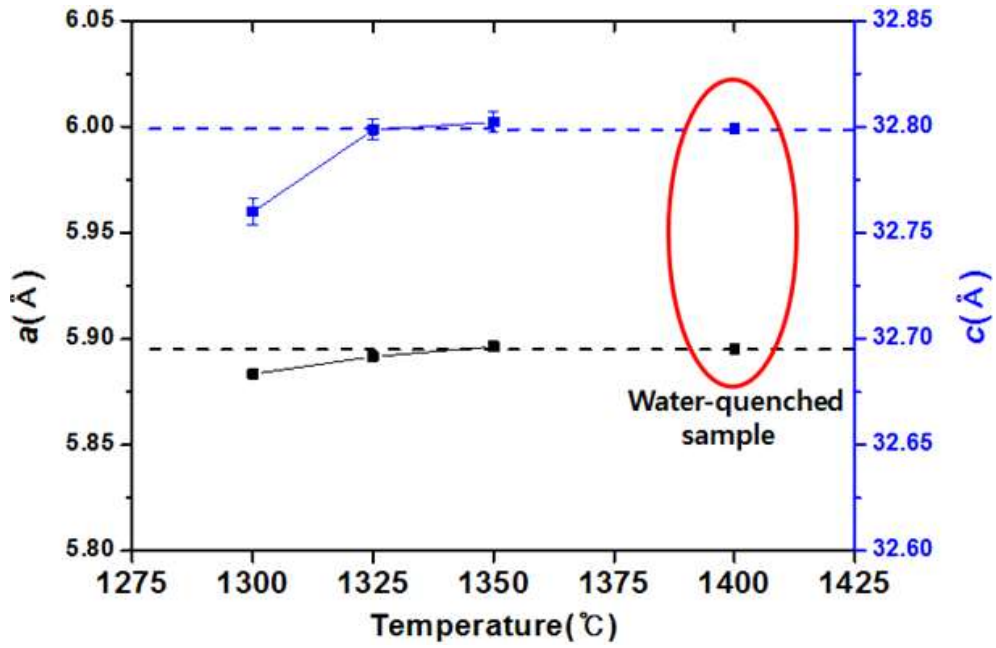


그림 4-1-12. 열처리 온도에 따른 격자상수의 변화.

위의 실험결과를 바탕으로 O_2/N_2 분위기($PO_2 = 10^{-3}$ atm)중 1300-1350°C의 온도영역에서 SrW의 단일상이 합성된다는 것을 알 수 있었고, $PO_2 = 10^{-3}$ atm의 산소압력에서 SrW의 상 안정영역을 좀 더 정확하게 결정하기 위하여 1275-1300°C의 온도구간과 1350-1375°C의 온도구간에서 추가적으로 열처리를 시행하였다. 먼저 SrW의 lower phase boundary temperature를 결정하기에 앞서 1275°C에서 열처리한 시편에서 발견된 SrM과 Fe_2O_3 역시 2시간의 짧은 열처리 유지시간으로 인해 열역학적 평형을 이루지 못했기 때문에 나타난 상들이라 생각하여 열처리한 펠렛을 그라인딩한 후 같은 온도에서 2시간의 열처리를 반복 시행하였다. 결과를 그림 4-1-13에 나타내었다. 1275°C의 온도에서 2시간의 열처리를 두 번 시행한 결과 첫 번째 열처리 후에 형성되었던 SrW의 상이 사라지고 SrM과 Fe_2O_3 의 상들이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 따라서 1275°C의 온도에서는 SrW의 상이 안정하지 않다는 것을 확인할 수 있었고 처음에 형성되었던 SrW상이 다시 SrM과 Fe_2O_3 로 분해된 것은 펠렛의 표면과 내부에 산소분압의 차이가 생기면서 시편의 표면과 내부의 상이 다르게 나타나고, 그라인딩 과정에서 시편 내부와 표면이 골고루 섞이면서 두 번째 열처리 후에 열역학적 평형을 이룬 것이 라고 생각할 수 있다. 이러한 현상은 같은 열처리 조건에서 펠렛과 분말상태의 시편을 동시에 열처리함으로써 시편 표면과 내부의 산소압력차에 기인한 현상임을 알 수 있었다.

SrW의 단일상이 형성된 가장 낮은 온도인 1300°C보다 10°C낮은 1290°C에서 펠렛형태와 분말형태 시편의 열처리결과를 그림 4-1-14에 나타내었다. 그림에 나타난 XRD패턴을 통해서 분말형태로 열처리한 시편과 펠렛형태로 열처리한 시편의 상이 서로 다르게 나타난 것을 확인할 수 있었다. 펠렛형태로 열처리를 한 시편의 분말 XRD패턴에서는 다량의 SrW상이 발견된 반면 분말형태로 열처리한 시편에서는 다량의 SrM, Fe_2O_3 상과 소량의 SrW상이 발견되었다. 1290°C의 온도에서도 SrW의 단일상이 합성되지 않고 이차상들이 발견되었기 때문에 5°C의 온도를 올려 1295°C에서 펠렛과 분말의 시편을 2시간씩 열처리 하였고, 그림 4-1-14에

그 결과를 나타내었다. 1295°C의 온도에서도 마찬가지로 펠렛형태로 열처리한 시편과 분말형태로 열처리한 시편의 상이 서로 다른 것을 확인할 수 있었다. 펠렛형태로 열처리한 시편에서는 다량의 SrW상과 소량의 SrM상이 발견되었고, 분말 형태로 열처리한 시편에서는 SrW, SrM, Fe₂O₃의 상이 서로 비슷한 양으로 발견되었다. 펠렛형태의 시편과 분말 형태의 시편의 상이 서로 다르게 나타나는 것은 시편의 표면과 내부의 산소압력차이 때문으로 해석할 수 있다. 펠렛형태의 시편에서는 표면과 내부의 압력차가 발생하는 반면 분말형태의 시편에서는 압력차가 거의 없기 때문에 두 시편의상이 다르게 나타나는 것이며 또한 분말상태의 시편이 좀 더 빠른 속도로 열역학적 평형에 다다르기 때문으로 사료된다.

그림 4-1-15에 1250, 1275, 1290, 1295, 1300°C의 온도에서 각각 2시간씩 열처리한 시편들의 XRD패턴을 나타내었다. 1275°C에서 열처리한 시편의 XRD패턴은 2시간의 열처리를 두 번 반복한 시편의 것이고, 1290, 1295°C에서 열처리한 시편의 XRD패턴은 분말형태로 열처리한 시편의 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 1295°C이하의 온도에서는 모두 SrW의 단일상이 합성되지 않았으므로 SrW의 lower phase boundary temperature를 $1297.5 \pm 2.5^\circ\text{C}$ 로 결정하였다.

다음으로 SrW의 upper phase boundary temperature를 결정하기 위하여 1375°C에서 2시간의 열처리를 시행하였다. 결과를 그림 4-1-14에 나타내었다. XRD패턴상에서 SrW상이 거의 사라지고 Fe₃O₄의 상이 발견되었다. SrW의 단일상이 형성된 가장 높은 온도인 1350°C보다 10°C높은 1360°C에서 열처리를 하였을 때도 SrW의 양이 줄어들었고 Fe₃O₄의 상이 발견되었다. 온도를 5°C내려 1355°C에서 2시간의 열처리를 시행하였을 때도 Fe₃O₄의 상이 이차상으로 발견되었기 때문에 SrW의 upper phase boundary temperature를 $1352.5 \pm 2.5^\circ\text{C}$ 로 결정하였다.

위에서 결정한 phase boundary temperature를 바탕으로 그린 SrW의 상안정도를 그림 4-1-17에 나타내었다. SrW상의 공기 중($PO_2 = 0.21 \text{ atm}$) 상안정영역은 참고문헌 [6]을 따라 1350-1440°C로 나타냈으며, 1000ppm

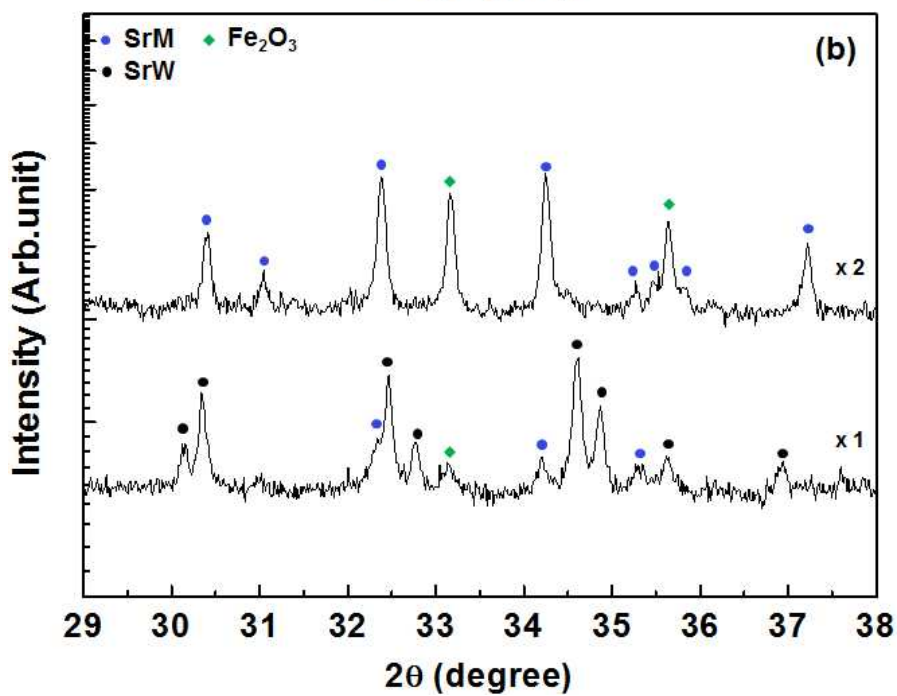
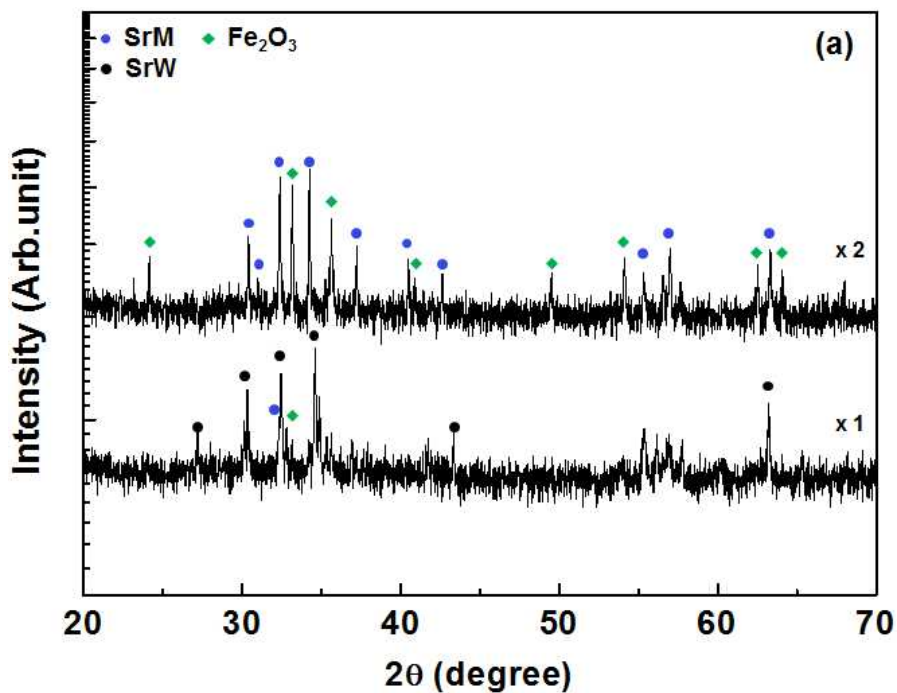


그림 4-1-13. O_2/N_2 분위기($PO_2 = 10^{-3}$ atm)중 $1275^\circ C$ 의 온도에서 2시간 씩 반복 열처리한 시편의 분말 XRD패턴. $\times 1$: 1회 반복, $\times 2$: 2회 반복. (a) 2θ 가 $20-70^\circ$ 구간, (b) 2θ 가 $29-38^\circ$ 구간.

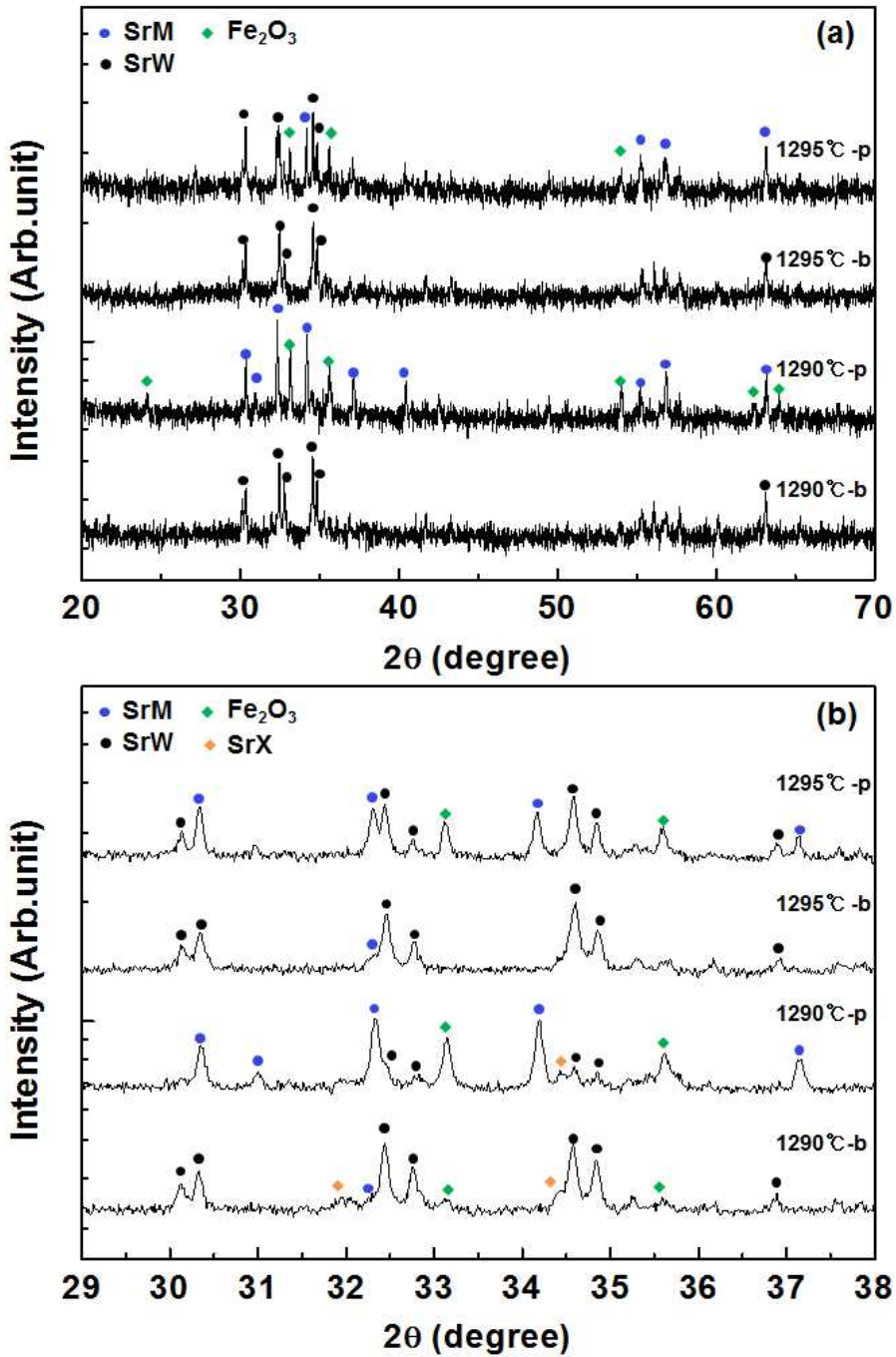


그림 4-1-14. O₂/N₂분위기($PO_2 = 10^{-3}$ atm)중 각각의 온도에서 2시간씩 열처리한 시편의 분말 XRD패턴. b는 펠릿형태, p는 분말형태로 열처리한 것을 나타낸다. (a) 2θ 가 20-70°구간, (b) 2θ 가 29-38°구간.

의 산소농도분위기($PO_2 = 10^{-3}$ atm)에서는 본 실험에서 결정한대로 $1297.5 \pm 2.5 - 1352.5 \pm 2.5^\circ\text{C}$ 을 상 안정영역으로 나타내었다. 그림에서 붉은 선은 공기 중과 본 실험에서 결정한 온도를 연결한 선이고, 검은 선은 Fe-Fe₂O₃계의 상안정성을 나타낸 것이다. 그림 4-1-17의 상안정도에 붉은 선으로 나타낸 SrW와 SrM + Fe₂O₃의 상 경계를 통해 같은 온도에서 SrW가 SrM + Fe₂O₃보다 낮은 산소압력에서 안정한 것을 알 수 있다. 하지만 이는 앞서 수행한 분말형태와 펠렛형태의 시편 열처리 실험결과와 일치하는 않는 결과이다. 앞선 실험에서 펠렛형태의 시편에서 SrW의 상이 더 많이 발견 되었고 이는 시편의 내부에 SrW가 형성되었다는 것을 의미하며(분말형태의 시편에서는 시편 내부와 외부의 압력차가 거의 없다고 볼 수 있기 때문에 상대적으로 펠렛형태의 시편보다 빠르게 평형상을 이루므로) 시편의 표면과 내부에 산소압력차가 생기게 되면 시편 내부의 산소압력이 상대적으로 높을 것이기 때문이다. 따라서 1275°C에서 2시간의 열처리를 하였을 때 형성되었던 SrW상은 다음과 같이 설명이 가능하다. 그림 4-1-17의 상 안정도에 나타낸 Fe₂O₃-Fe₃O₄의 상 경계로부터 $PO_2 = 10^{-3}$ atm의 산소압력 하에 약 1200°C이상의 온도에서는 Fe₃O₄가 안정한 것을 알 수 있다. 따라서 상온에서 SrM + Fe₂O₃로 이루어져있던 시편이 온도가 올라감에 따라 SrM + Fe₃O₄로 변하면서 산소를 배출하게 되고 그에 따라 시편 주변의 산소압력이 높아지면서 SrW안정영역으로 이동하게 되어 SrW가 형성되었다고 생각할 수 있고, 그림 4-1-18에 나타낸 상 안정도를 예상할 수 있다. 하지만 정확한 상 안정도를 위해서는 $PO_2 = 10^{-3}$ atm보다 높은 산소압력에서의 추가실험이 필요할 것으로 사료된다.

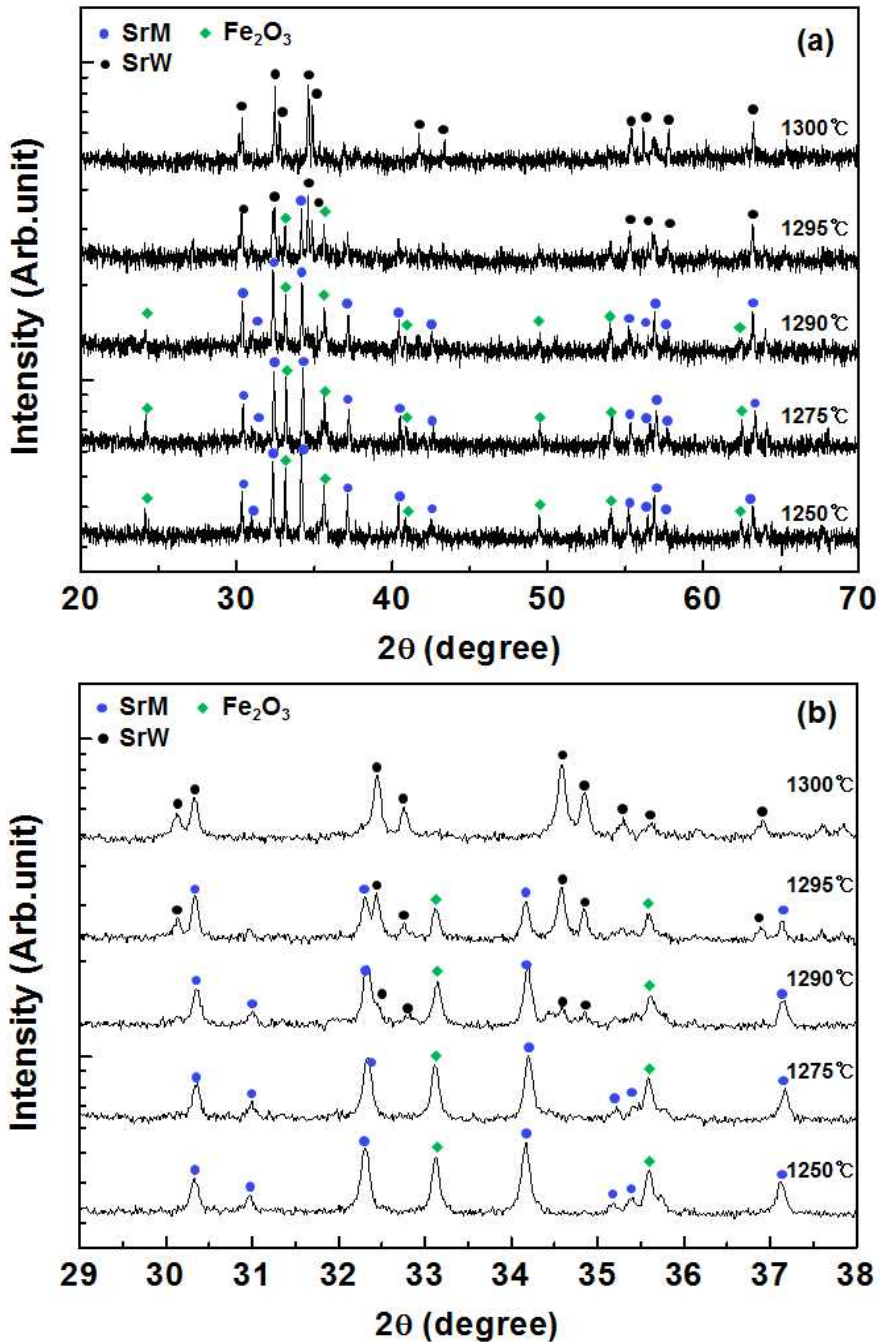


그림 4-1-15. O_2/N_2 분위기($P_{O_2} = 10^{-3}$ atm)중 각각의 온도에서 2시간씩 열처리한 시편의 분말 XRD패턴. (a) 2θ 가 20-70°구간, (b) 2θ 가 29-38°구간.

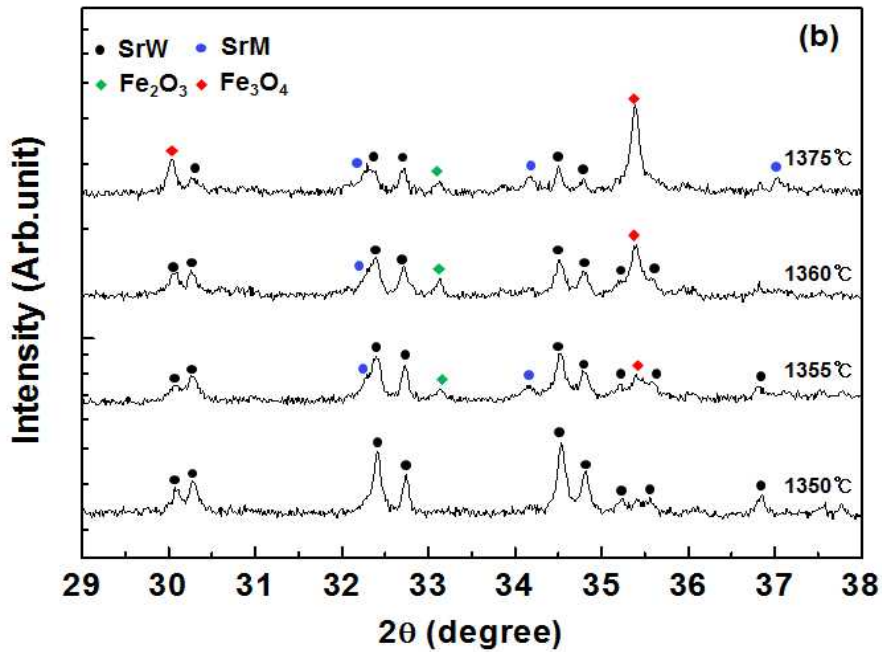
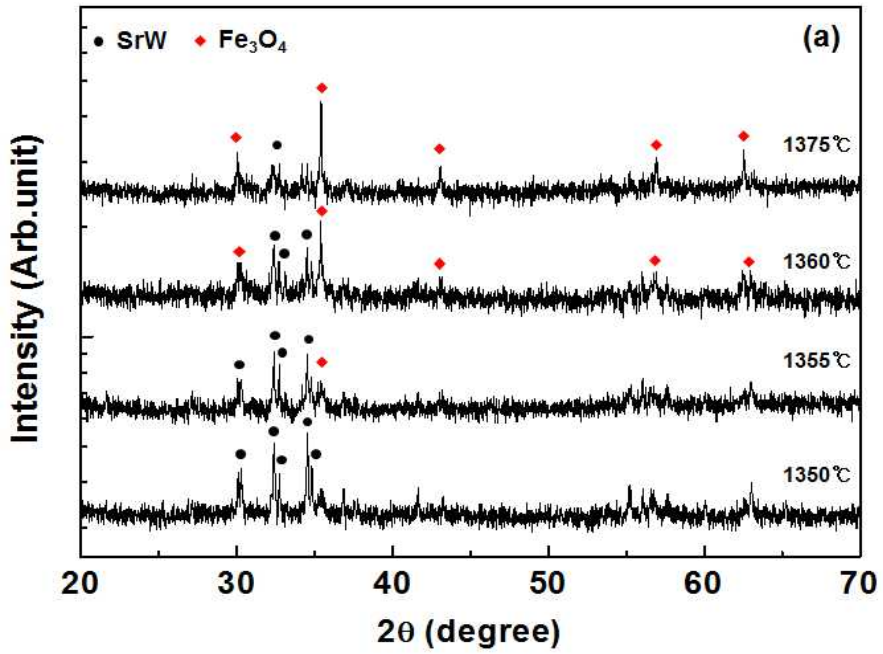


그림 4-1-16. O_2/N_2 분위기($P_{\text{O}_2} = 10^{-3}$ atm)중 각각의 온도에서 2시간씩 열처리한 시편의 분말 XRD패턴. (a) 2θ 가 20-70°구간, (b) 2θ 가 29-38°구간.

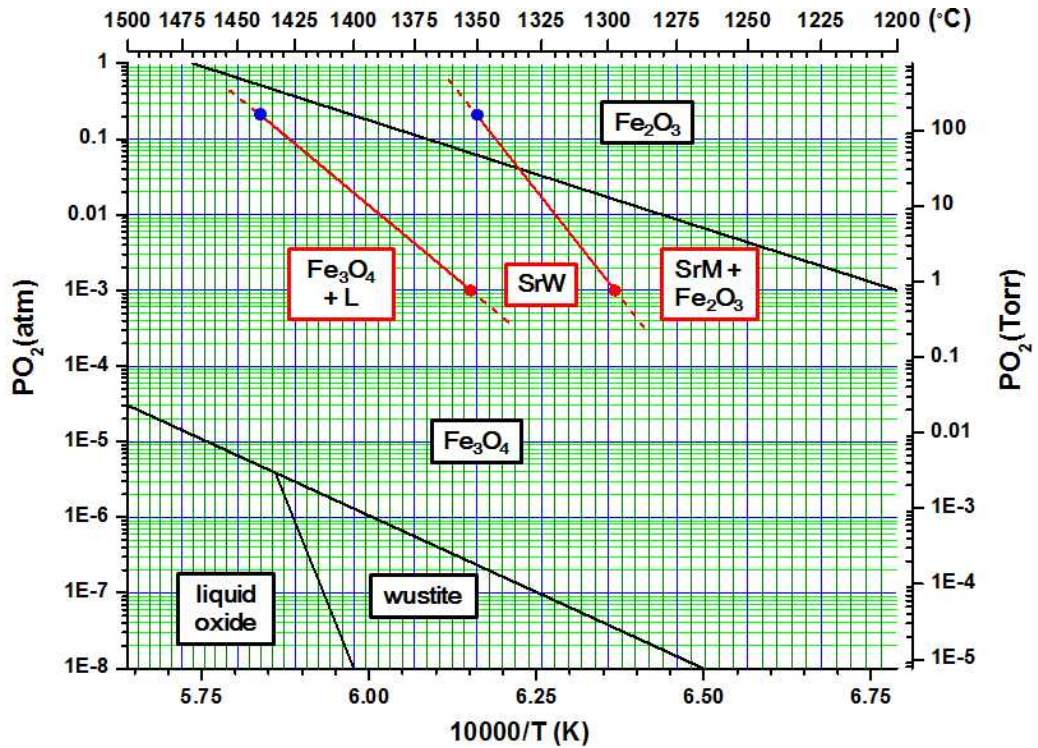


그림 4-1-17. SrW의 상안정도. 파란 점은 공기 중($PO_2 = 0.21$ atm) SrW의 상 안정영역 [6]을 나타내고, 붉은 점은 $PO_2 = 10^{-3}$ atm에서 SrW의 상 안정영역을 나타낸다. 붉은색 선은 본 실험에서 결정한 상 경계를 나타내며 검은색 선은 Fe- Fe_2O_3 의 상안정성을 나타낸 것이다.

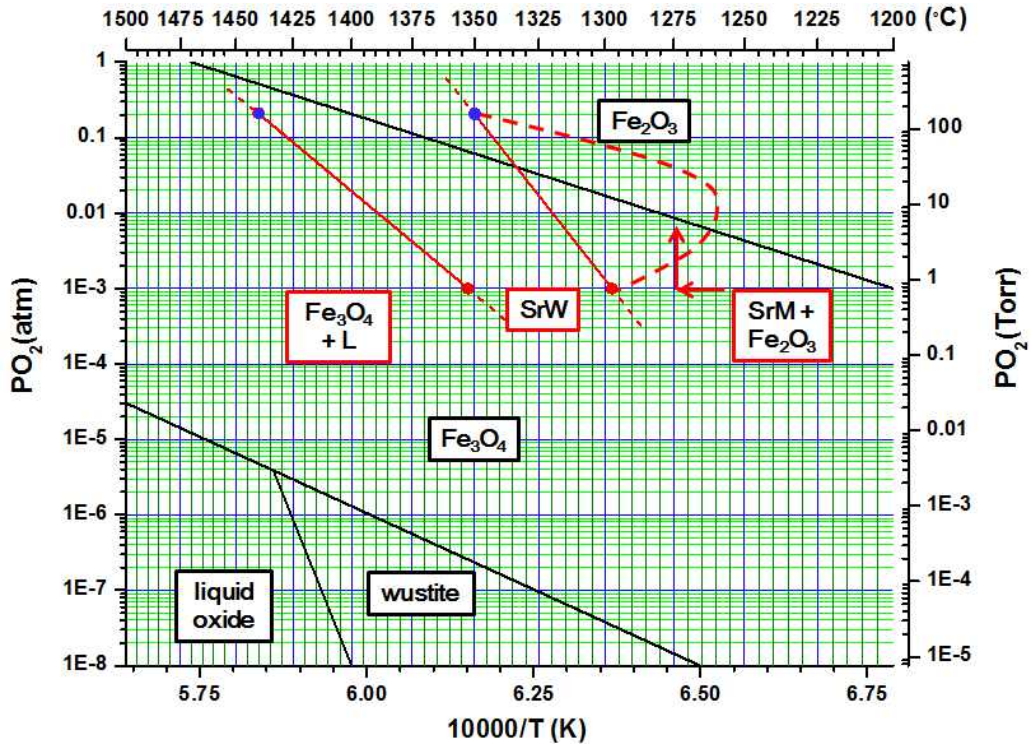


그림 4-1-18. SrW의 상안정도. 파란 점은 공기 중($PO_2 = 0.21$ atm) SrW의 상 안정영역 [6]을 나타내고, 붉은 점은 $PO_2 = 10^{-3}$ atm에서 SrW의 상 안정영역을 나타낸다. 붉은색 실선은 본 실험에서 결정한 상 경계를 나타내며 붉은색 점선은 예상되는 상 경계를 나타낸 것이고 검은색 선은 Fe-Fe₂O₃의 상안정성을 나타낸 것이다.

4.1.4 O₂/N₂혼합가스 분위기에서 하소 후 O₂/N₂혼합가스 분위기에서의 상 합성 및 특성

공기 중에서 1차하소를 시행한 분말을 O₂/N₂혼합가스 분위기($PO_2 = 10^{-3}$ atm)중 1300℃에서 2시간의 2차 하소를 시행하였다. 2차하소를 거친 분말은 SrW의 단일상을 이루고 있었으며, 이 분말을 펠렛으로 성형한 후 1300, 1325, 1350℃의 온도에서 각각 2시간씩 소결 열처리하였다. 2차하소를 거친 후 소결한 시편의 분말 XRD패턴을 그림 4-1-19에 나타내었고 자기이력곡선을 그림 4-1-20에 나타내었다. 표 4-2에는 자기적 특성과 물리적 특성을 나타내었다. 그림 4-1-19에서 볼 수 있듯이 모든 시편이 SrW의 단일상을 나타냈고, 각각 70.8, 72.8, 72.8 emu/g의 M_s 값을 나타냈으며 2차 하소를 거치지 않은 시편과 큰 차이를 확인 할 수 없었다. 시편의 밀도는 크게 상승할 것으로 기대했으나 약간 상승하였고 여전히 낮은 밀도를 나타내었다. 이러한 낮은 밀도의 원인에는 여러 가지가 있을 수 있는데 첫째로 그림 4-1-21에 나타낸 시편의 표면과 파단면의 SEM사진으로부터 불규칙적으로 쌓여있는 판상의 결정립들을 확인할 수 있었다. 또한 앞선 실험 결과 중 N₂분위기($PO_2 = 5 \times 10^{-8}$ atm)중 1275℃의 온도에서 반복열처리 하였을 때, 처음에 형성되었던 SrW의 상이 2시간 만에 모두 분해가 일어난 것을 미루어 보아 분해반응이 빠른 속도로 일어나는 것을 알 수 있고 따라서 승온과정 중 SrW의 분해도 원인이 될 수 있다. 그림 4-1-2에 나타낸 SrO-Fe₂O₃의 상평형도를 보면 SrM + Fe₂O₃의 안정영역이 상당히 넓은 온도구간을 이루고 있는 것을 알 수 있는데, SrW상으로 이루어진 시편이 승온과정 중 이 영역을 지나면서 SrM + Fe₂O₃로 분해가 일어나고 다시 SrW상으로의 상합성이 일어나면서 시편 내에 많은 기공이 형성되어 낮은 밀도를 나타낼 수도 있다. 또한 1300℃라는 하소온도자체가 매우 높은 온도이기 때문에 이온도에서 하소한 분말들은 결정립의 성장이 상당히 이루어진 상태라고 할 수 있고 따라서, 소결 후에 시편이 거친 결정립 구조를 갖게 하는 요인이 될 수 있을

것으로 사료된다. 따라서 자장성형과 함께 좀 더 낮은 온도에서의 하소, 그리고 방전 플라즈마 소결법(spark plasma sintering)을 통해 빠른 속도로 온도를 올려줌으로써 높은 밀도의 소결체를 얻을 수 있을 것으로 사료된다. 그림 4-1-22에 열처리 온도에 따른 격자상수의 변화를 그래프로 나타내었으며 열처리 온도에 따라 격자상수가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 추후 조성의 정량분석을 통해 그 원인을 확인할 수 있을 것으로 사료된다.

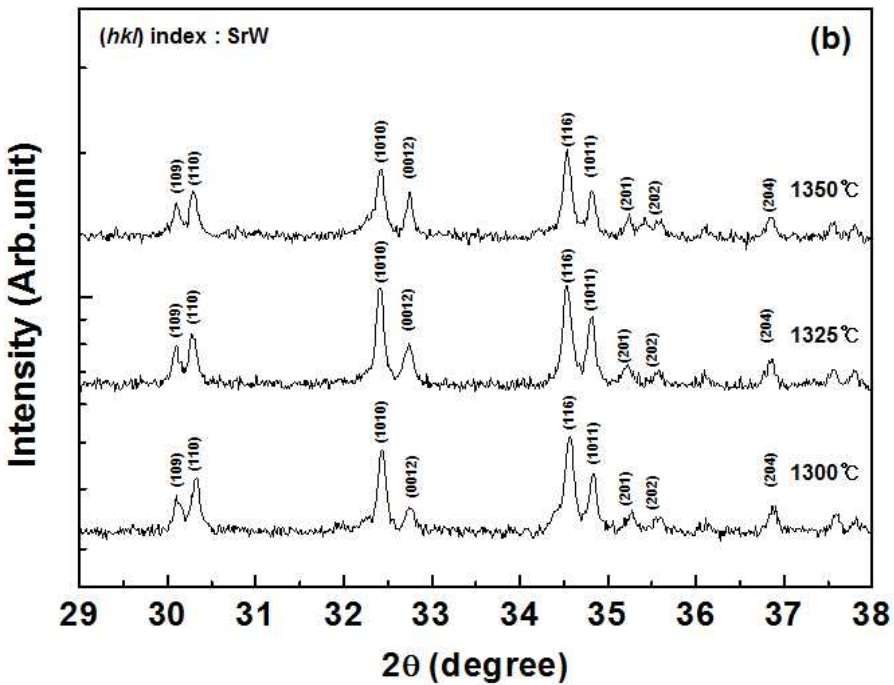
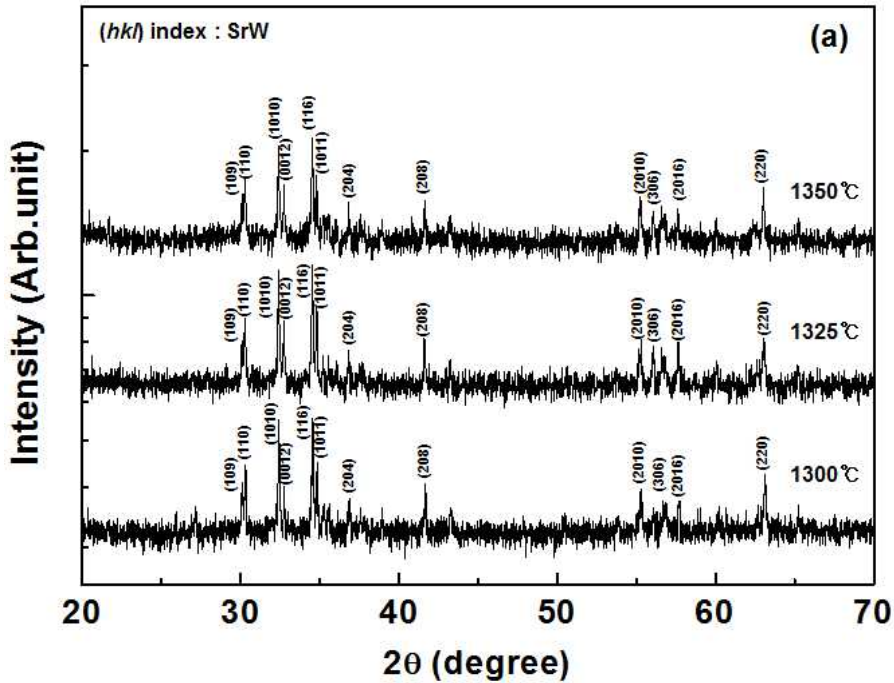


그림 4-1-19. O_2/N_2 분위기($PO_2 = 10^{-3}$ atm)에서 하소 후 각각의 온도에서 2시간씩 열처리한 시편의 분말 XRD패턴. (a) 2θ 가 20-70°구간, (b) 2θ 가 29-38°구간.

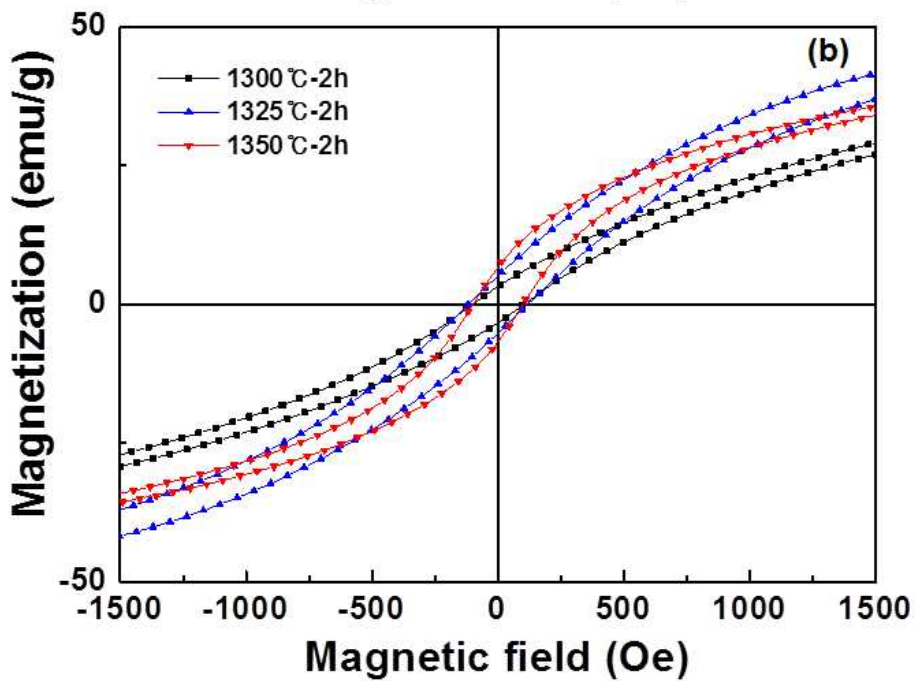
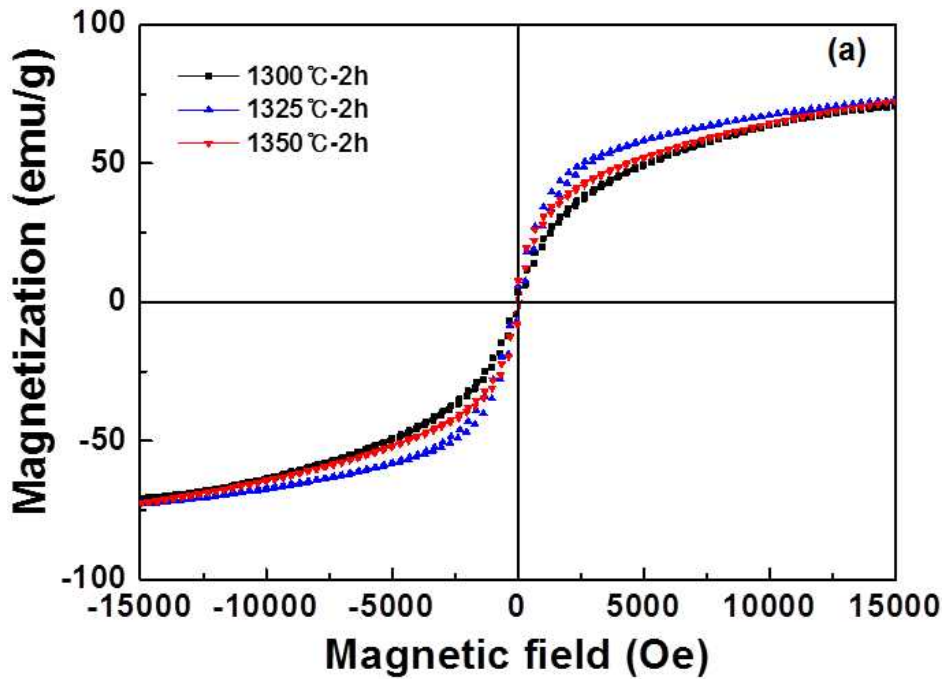


그림 4-1-20. O_2/N_2 분위기($PO_2 = 10^{-3}$ atm)에서 하소 후 각각의 온도에서 2 시간씩 소결한 시편의 자기이력곡선. (a) ± 15000 Oe (b) ± 1500 Oe.

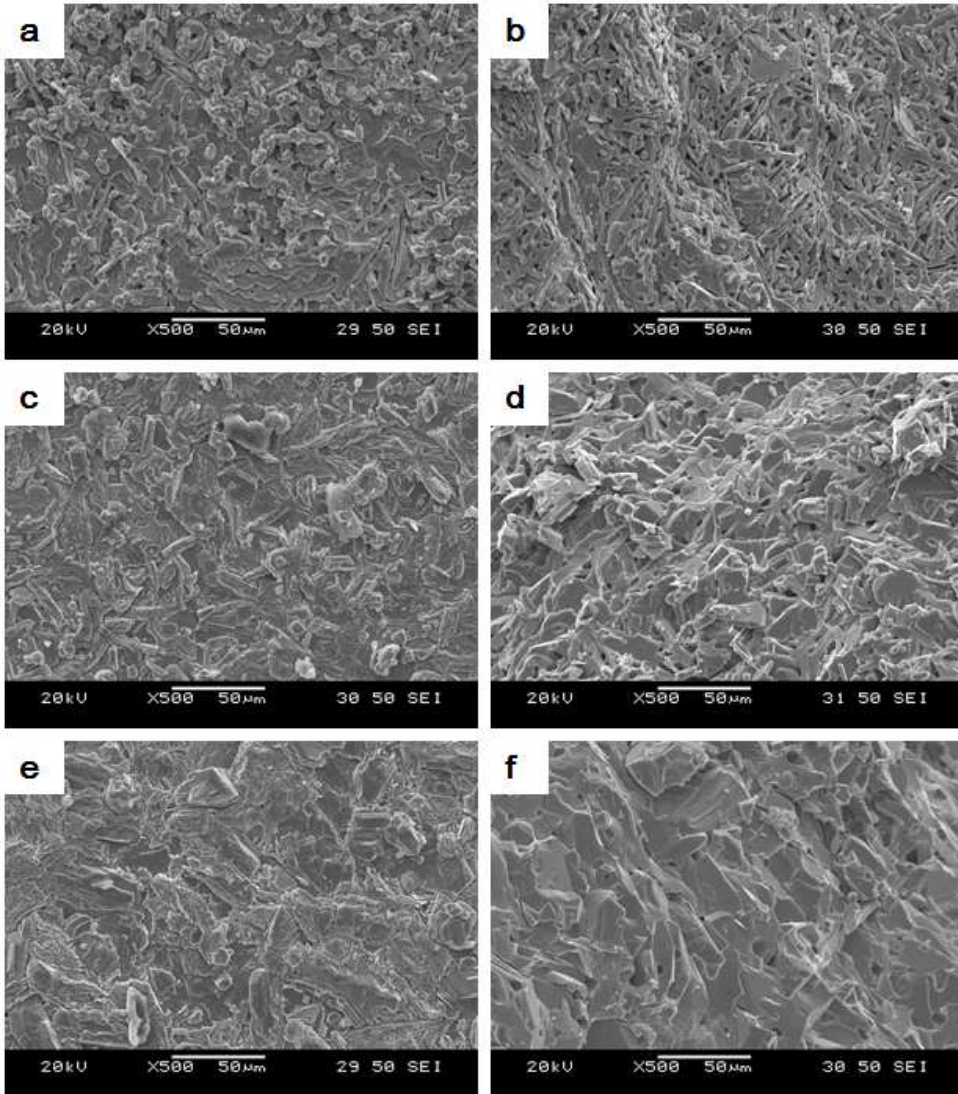


그림 4-1-21. 1300°C의 온도에서 2시간 소결한 시편의 (a) 표면 (b) 파단면, 1325°C의 온도에서 2시간 소결한 시편의 (c) 표면 (d) 파단면, 1350°C의 온도에서 2시간 소결한 시편의 (e) 표면 (f) 파단면의 SEM 사진들.

표 4-2. O₂/N₂분위기($PO_2 = 10^{-3}$ atm)에서 하소 후 소결한 SrW의 특성.

열처리 조건	1300 °C - 2h	1325 °C - 2h	1350°C - 2h
M_s (emu/g)	70.8	72.8	72.4
M_r (emu/g)	3.2	5.2	6.8
H_c (Oe)	103	118	99
a (Å)	5.888	5.893	5.897
c (Å)	32.771	32.792	32.805
밀도(g/cm ³)	4.06	4.36	4.80
상대밀도(%)	79.2	85.0	93.6

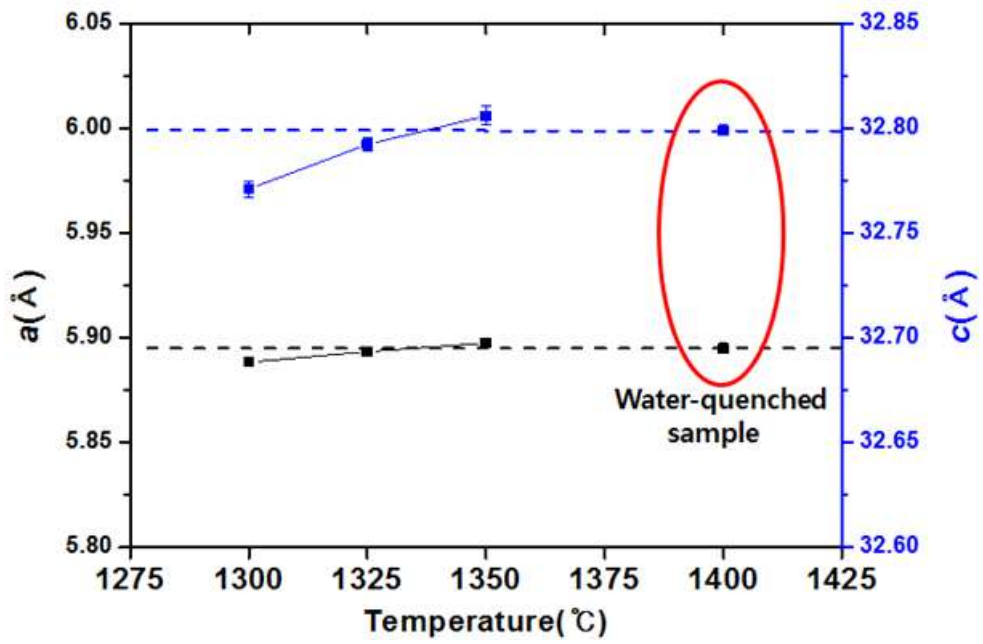


그림 4-1-22. 열처리 온도에 따른 격자상수의 변화.

5. 결론

본 연구에서는 상온에서 스트론튬 W-type 육방정 페라이트(SrW)의 단일상을 얻기 위하여 열처리 분위기를 조절 하였고, 그 결과 SrW의 단일상을 얻을 수 있었다. 공기 중 1150°C에서 8시간 동안 열처리한 분말을 펠렛으로 성형한 후 공기 중, N₂분위기($PO_2 = 5 \times 10^{-8}$ atm), O₂/N₂혼합가스 분위기($PO_2 = 10^{-3}$ atm)의 세 가지 분위기에서 열처리하였으며 그 결과는 다음과 같다.

먼저 공기 중에서 열처리 하였을 때는 냉각 과정 중 일어나는 상 분해로 인하여 SrW의 단일상을 얻을 수가 없었고, SrM, Fe₂O₃ 등의 2차상들이 발견되었다.

N₂가스 분위기($PO_2 = 5 \times 10^{-8}$ atm)에서 열처리 하였을 때는 1275, 1300°C의 온도에서 SrW의 상이 합성되었지만 소량의 Fe₃O₄가 이차상으로 발견되었다. 1325°C이상의 온도에서 열처리하였을 때는 Fe₃O₄와 액상에서 응고된 다른 상들이 발견되었으며, 1250°C에서 열처리하였을 때는 SrW의 상이 합성되지 않고 SrM과 Fe₃O₄의 상이 나타났다.

O₂/N₂혼합가스 분위기($PO_2 = 10^{-3}$ atm)에서 열처리 하였을 때는 1300-1350°C의 온도영역에서 SrW의 단일상이 합성된 것을 확인할 수 있었다. 1275°C에서 열처리하였을 때는 소량의 SrM과 Fe₂O₃의 이차상이 발견되었고, 1250°C에서 열처리하였을 때는 너무 낮은 온도로 인해 SrW의 상이 합성되지 않고 SrM과 Fe₂O₃의 상이 발견되었다. 열처리온도를 1375°C까지 상승시켰을 때는 Fe₃O₄와 액상에서 응고된 다른 상들이 나타났다. SrW 단일상을 나타낸 1300, 1325, 1350°C에서 2시간씩 열처리한 시편들의 격자상수는 수냉한 시편의 것과 0.3%이내의 차이를 나타냈으며, 각각 71.5, 73.9, 72.1 emu/g의 M_s 값과 79.4, 82.7, 91.7%의 상대밀도를 나타내었다. 높은 온도에서의 열처리에도 불구하고 낮은 밀도를 나타내는 원인은 시편의 파단면 SEM사진을 통해 불규칙적으로 쌓여있는 판상의 결정립

과 열처리 중 일어나는 SrM + Fe₂O₃의 SrW로의 상 합성 과정 중에 발생하는 기공 때문으로 생각된다.

SrW의 상 안정영역을 좀 더 정확하게 결정하기 위하여 1275-1300℃의 온도구간과 1350-1375℃의 온도구간에서 추가 실험을 시행하여 SrW의 $PO_2 = 10^{-3}$ atm에서 lower phase boundary temperature를 1297.5 ± 2.5 ℃로 결정하였고, SrW의 $PO_2 = 10^{-3}$ atm에서 upper phase boundary temperature를 1352.5 ± 2.5 ℃로 결정하였다.

공기 중 1차하소를 거친 후 열처리한 시편들은 다소 낮은 밀도를 보였으므로 이를 높이기 위해 위에서 정한 O₂/N₂혼합가스 분위기($PO_2 = 10^{-3}$ atm)에서의 SrW의 안정영역을 토대로 1300℃에서 2차 하소를 거친 후 1300, 1325, 1350℃에서 2시간씩 소결 열처리를 시행하였다. 소결한 시편들의 격자상수는 수냉한 시편의 것과 0.1%이내의 차이를 나타냈으며, 각각 70.8, 72.8, 72.4 emu/g의 M_s 값과 79.2, 85.0, 93.6%의 상대밀도를 나타내었다. SrW의 단일상으로 이루어진 분말을 이용하여 소결하였음에도 불구하고 시편의 파단면 SEM사진에서 기공이 발견되었는데 이는 승온 과정 중 빠른 속도로 상의 분해가 일어났다가 다시 합성되는 과정에서 형성된 것으로 사료된다.

결론적으로 본 연구에서는 공기 중 고온영역에서 안정하기 때문에 상온에서 단일상을 얻기가 힘들다고 알려진 SrW의 단일상을 열처리 분위기 조절을 통하여 얻을 수 있었다. SrW의 상 안정영역이 상온까지 확장된 것은 아니지만 냉각과정 중 일어나는 상분해를 막음으로써 XRD분석 결과 상온까지 단일상이 유지 되는 것을 확인할 수 있었고, 더 나아가 낮은 산소분압에서의 상 안정영역을 결정하였다. 향후 좀 더 정확한 상 안정도와 상 안정영역의 결정을 위하여 정밀한 조성 분석과 추가 실험이 필요할 것이며 이를 통해 추후 SrW의 부분치환에 관한 연구와 더불어 다양한 연구가 가능해질 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- [1] F. K. Lotgering, P. H. G. M. Vromans, M. A. H. Huyberts, "Permanent-Magnet Material Obtained by Sintering the Hexagonal Ferrite $W=BaFe_{18}O_{27}$ ", Journal of Applied Physics, 51 (1980), 5913.
- [2] O. Gutfleisch, M. A. Willard, E. Bruck, C. H. Chen, S. G. Sankar, J. P. Liu, "Magnetic Materials and Devices for the 21st Century: Stronger, Lighter, and More Energy Efficient", Advanced Material, 23 (2011), 821.
- [3] J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee, F. E. Pinkerton, "Pr-Fe and Nd-Fe-Based Materials: A New Class of High-Performance Permanent Magnets (Invited)", Journal of Applied Physics, 55 (1984), 2078.
- [4] J. Smit, H. P. J. Wjin, "Ferrites", Philips Technical Library, Eindhoven (1959).
- [5] Q. Mohsen, "Factors Affecting the Synthesis and Formation of Single-Phase Barium hexaferrite by a technique of oxalate precursor", American Journal of Applied Sciences, 7 (2010), 914.
- [6] N. Langhof, D. Seifert, M. Göbbels, and J. Töpfer, "Reinvestigation of the Fe-rich part of the pseudo-binary system $SrO-Fe_2O_3$ ", Journal of Solid State Chemistry, 182 (2009) 2409.
- [7] D. Lisjak, A. Znidarsič, A. Sztanislav, and M. Drofenik, "A two-step synthesis of NiZn-W hexaferrites", Journal of the European Ceramic Society, 28 (2008) 2057.

- [8] F. Leccabue, O A. Muzio, M. S. E. Kany, G. Calestani, G. Albanese, "Magnetic properties and phase formation of $\text{SrMn}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}(\text{SrMn}_2\text{-W})$ hexaferrite prepared by the coprecipitation method", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 68 (1987) 201.
- [9] G. Litsardakis, D. Samaras, A. Collomb, "Magnetic properties of the $\text{Sr}(\text{Ba})\text{Zn}_x\text{Mn}_{2-x}\text{-W}$ hexagonal ferrites", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 81 (1989) 184.
- [10] I. Khan, I. Sadiq, M. N. Ashiq, M.-U.-D. Rana, "Role of Ce-Mn substitution on structural, electrical and magnetic properties of W-type strontium hexaferrites", *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 8042.
- [11] S. Ram, J. C. Joubert, "Synthesis and magnetic properties of $\text{SrZn}_2\text{-W}$ type hexagonal ferrites using a partial $2\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+\text{Fe}^{3+}$ substitution", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 99 (1991) 133.
- [12] A. Collomb, J. P. Mignot, "The $\text{Ba}(\text{Sr})\text{Mn}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ W-type hexagonal ferrites as permanent magnets", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 69 (1987) 330.
- [13] G. Aminoff, "Über ein neues oxydisches Mineral aus Långban.(Magnetoplumbit)", *Geol Foren Stockh Forh* 47 (1925) 283.
- [14] V. Adelskold, "Arkiv Kemi Mineral", *Geol* 12a, (1938) 1.
- [15] JJ Went, GW Rathenau, EW Gorter, "Ferroxdure, a class of new permanent magnet materials", *Philips Tech. Rev*, 13 (1952) 194.

- [16] H. P. J. Wijn, "A New Method of Melting Ferromagnetic Semiconductors. $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$, a New Kind of Ferromagnetic Crystal with High Crystal Anisotropy", *Nature* 170 (1952) 707.
- [17] P. B. Braun, "A superstructure in spinels", *Nature* 170 (1952) 708.
- [18] G. H. Jonker, H. P. J. Wijn, P. B. Braun, "Ferroxplana, hexagonal ferromagnetic iron-oxide compounds for very high frequencies", *Philos Technol Rev* 18 (1956) 145.
- [19] R. C. Pullar, "Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics", *Progress in Materials Science*, 57 (2012) 1191.
- [20] K. Kamishima, N. Hosaka, K. Kakizaki, N. Hiratsuka, "Crystallographic and magnetic properties of Cu_2X , Co_2X , and Ni_2X hexaferrites", *Journal of Applied Physics*, 109 (2011) 013904.
- [21] A. P. Lilot, A. Gerard, F. Grandjean, "Analysis of the superexchange interactions paths in the W-hexagonal ferrites", *IEEE Transactions on Magnetics* 18 (1982) 1463.
- [22] J. Xu, H. Zou, H. Li, G. Li, S. Gan, G. Hong, "Influence of Nd^{3+} substitution on the microstructure and electromagnetic properties of barium W-type hexaferrite", *Journal of Alloys and Compounds*, 490 (2010) 552.
- [23] Z. W. Li, Y. P. Wu, G. Q. Lin, "Doping effect on complex permeability and permittivity for W-type barium ferrite composites", *Journal*

of Applied Physics, 102 (2007) 083908.

[24] L. Hongying, Z. Haifeng, Y. Lanying, X. Jijing, G. Shucui, M. Jian, H. Guangyan, "Preparation and Characterization of W-Type Hexaferrite Doped with La³⁺", Journal of Rare Earths, 25 (2007) 590.

[25] C. Stergiou, G. Litsardakis, "Preparation and magnetic characterization of Co₂-W strontium hexaferrites doped with Ni and La", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 323 (2011) 2362.

[26] K. Haneda, C. Miyakawa, H. Kojima, "Preparation of high-coercivity BaFe₁₂O₁₉", Journal of The American Ceramic Society, 57 (1974) 354.

[27] S. Okamoto, "Structure of δ -FeOOH", Journal of The American Ceramic Society, 51 (1968) 594.

[28] B. D. Cullity, C. D. Graham, "Introduction to magnetic materials", Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc. (2009).

Abstract

In this study, we tried to synthesize the single phase of strontium W-type hexagonal ferrite ($\text{SrFe}_{18}\text{O}_{27}$; SrW) which is known difficult to obtain a single phase at room temperature because it is stable only at high temperature region of 1350-1440 °C in air, and also to identify its physical properties. The samples were prepared by the standard solid state reaction. The powder of SrCO_3 and Fe_2O_3 were mixed together with a ratio of 1 : 9, and then calcined at 1150 °C for 8 h in air. As-calcined powder was pressed into pellets, and then annealed at various high temperatures for 2 h in air, N_2 ($P_{\text{O}_2} = 5 \times 10^{-8}$ atm), and O_2/N_2 ($P_{\text{O}_2} = 10^{-3}$ atm) atmosphere, respectively.

When the samples were annealed in air, the SrW single phase was not obtained due to the phase decomposition during furnace-cooling. Instead, the mixed phases of strontium M-type hexagonal ferrite ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$; SrM) and Fe_2O_3 were obtained. When the sample was water-quenched after annealing at 1400 °C in air for 2 h, while the SrW single phase could be obtained, the sample was broken due to a thermal shock.

The samples annealed at 1275 and 1300 °C in N_2 atmosphere ($P_{\text{O}_2} = 5 \times 10^{-8}$ atm) by using N_2 gas having an oxygen concentration of 0.05 ppm, consisted of SrW with a small amount of Fe_3O_4 . When samples were annealed at 1325 °C, Fe_3O_4 and other phases solidified from a liquid phase were found, and SrM and Fe_3O_4 were detected for the samples annealed at the temperatures below 1250 °C.

The single phase of SrW could be obtained by annealing at the temperature region of 1300-1350 °C in O_2/N_2 atmosphere ($P_{\text{O}_2} = 10^{-3}$ atm) and then followed by furnace-cooling without phase decomposition. When

the sample was annealed at 1275 °C, small amount of SrM and Fe₂O₃ were found as second phases. When the annealing temperature was increased up to 1375 °C, Fe₃O₄ and other phases solidified from a liquid phase were found. In order to determine the phase stability region of SrW in PO₂ = 10⁻³ atm more accurately, annealing was performed at the temperature region of 1275-1300 °C and 1350-1375 °C. We determined the stability temperature region of SrW in PO₂ = 10⁻³ atm as 1352.5 ± 2.5 °C - 1297.5 ± 2.5 °C.

The samples annealed in O₂/N₂ atmosphere after calcination in air, showed *M_s* values of 71.5, 73.9, 72.1 emu/g and rather low relative densities of 79.4, 82.7 91.7%, respectively. To improve the relative density, secondary calcination was performed at 1300 °C for 2 h in O₂/N₂ atmosphere, and followed by sintering at the temperature region of 1300, 1325, 1350 °C in PO₂ = 10⁻³ atm. The samples showed *M_s* values of 70.8, 72.4, 72.8 emu/g and still low relative densities of 79.2, 85.0, 93.6%, respectively. The cause of such a low relative density is pores present in the sample which might be attributed to the phase decomposition during the heating process.

As a result, we could obtain a single phase of SrW at room temperature by annealing followed by furnace-cooling in low oxygen pressure, such as 1000 ppm(PO₂ = 10⁻³ atm). Furthermore, we determined the phase stability temperature region of SrW in PO₂ = 10⁻³ atm, and from this result, it was confirmed that the phase stability temperature region was shifted to lower temperature when compared to that of in air. And also we could inhibit the phase decomposition of SrW during the furnace-cooling.

Key Words : Hexagonal ferrite, strontium W-type hexagonal ferrite, oxygen pressure control, phase stability region, magnetic properties

Student Number : 2012-20614