

## 고성기용바리움훼리트의 자기적특성에 미치는 $\text{MnO}_2$ 첨가효과

리은성, 리청숙

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《기계공학, 금속공학, 열공학, 재료공학을 비롯한 중요부문 기술공학들을 빨리 발전시키고 그 성과를 여러 경제부문에 적극 받아들여야 합니다.》(《조선로동당 제7차대회에서 한 중앙위원회사업총화보고》 단행본 40페이지)

원가가 낮으면서도 자기적특성이 높은 바리움훼리트자석을 생산하는것은 인민경제의 현대화와 설비의 국산화를 실현하는데서 나서는 중요한 문제이다.

고성기용바리움훼리트의 자기적특성을 높이는데서 첨가물의 영향이 큰데 특히  $\text{MnO}_2$ 이 연자성훼리트의 특성을 높이는 좋은 첨가물이라는것은 많이 알려져있다.[1, 4]

우리는 바리움훼리트의 자기적특성(잔류자화와 보자력)에 미치는  $\text{MnO}_2$ 의 첨가량변화를 고찰하였다.

### 실험 방법

바리움훼리트를 일반자기제작법으로 제작하였다.

출발물질로는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ 을 리용하였다. 먼저  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ 을 1 : 6의 물질량비로 혼합한것을  $500\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 1차성형하고 1  $200^\circ\text{C}$ 에서 2h동안 1차소결한 다음 다시 분쇄하였다. 여기에  $\text{MnO}_2$ 을 첨가하고 다시 2차분쇄하였다. 그리고 자기마당속에서 2차성형하고 1  $200^\circ\text{C}$ 에서 2h동안 2차소결한 다음 로랭하였다. 얻어진 시편들을 연마하고 다시 센 자기마당( $2000\text{A}/\text{m}$ )속에 넣었다가 꺼냈다.

실험에서는  $\text{MnO}_2$ 의 첨가량을 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00질량%로 변화시키면서 시편의 자기적특성을 고찰하였다.

자기적특성을 측정하기 위한 시편의 크기는  $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ , 두께는 2~3mm로 하였다.

상분석은 X선회절분석기(《Rigaku-SmartLab》)로, 구조적 및 자기적특성은 탄동검류계(《M21/2》)와 영구자석특성측정장치를 리용하여 측정하였다.

### 실험결과 및 분석

$\text{MnO}_2$ 첨가량이 서로 다른 바리움훼리트시편의 XRD도형은 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이  $\text{MnO}_2$ 의 첨가량에 관계없이 모든 시편들에서 회절봉우리들 사이의 상대적인 위치변화는 없으며 회절세기에서의 약간의 변화만이 있다. 즉 모든 시편

들에서 룽방정계바리움휠리트단상이 얻어지고 다른 상들은 관측되지 않았다.

$\text{MnO}_2$ 의 첨가량에 따르는 바리움휠리트의 살창상수는 표와 같다.

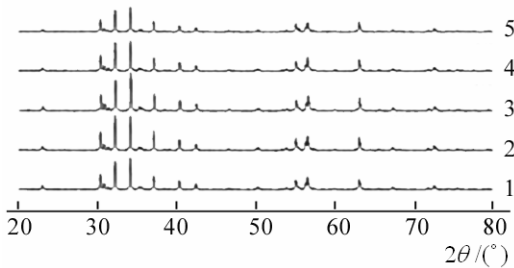


그림 1.  $\text{MnO}_2$ 첨가량이 서로 다른 바리움휠리트시편의 XRD도형  
1-5는  $\text{MnO}_2$ 첨가량이 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00질량%인 경우

$\text{MnO}_2$ 의 첨가량 /질량%	a/nm	c/nm
0	0.589 2	2.322 8
0.25	0.589 7	2.323 2
0.50	0.589 4	2.322 6
0.75	0.588 3	2.318 1
1.00	0.589 3	2.321 4

표에서 보는바와 같이  $\text{MnO}_2$ 을 0.75질량% 첨가한 바리움휠리트시편의 살창상수들은 다른것에 비하여 작다. 그것은  $\text{MnO}_2$ 첨가량이 0.75질량%일 때 Mn이온이 바리움휠리트립자속으로 더 많이 침투되기때문이다. 휠리트립자속으로 들어간 Mn이온은 Fe와 치환되거나 Fe의 빈자리에 들어간다고 볼수 있다. 그런데  $\text{Mn}^{4+}$ 반경이  $\text{Fe}^{3+}$ 의 반경보다 작기때문에 결정살창은 수축되게 된다.[1]

$\text{MnO}_2$ 첨가량에 따르는 잔류자화와 보자력은 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 잔류자화는  $\text{MnO}_2$ 을 0.5질량% 첨가하였을 때에는 감소하다가 그 이상에서는 급격히 증가하여 0.75질량%일 때 0.244T로 최대가 되며 그다음부터는 다시 감소한다. 보자력은  $\text{MnO}_2$ 첨가량에 따라 감소한다.  $\text{MnO}_2$ 의 첨가량이 많아질수록 보자력이 감소하는것은 살창속으로 Mn이온들이 더 많이 들어오면서 립자성장을 촉진시켜 자벽이동성이 힘들어지기때문이다.

이로부터  $\text{MnO}_2$ 의 첨가량을 조절하여 보자력

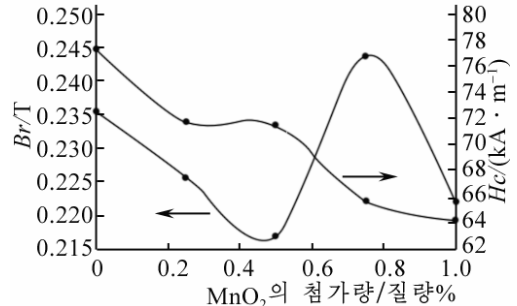


그림 2.  $\text{MnO}_2$ 첨가량에 따르는 잔류자화와 보자력

을 쉽게 조종할수 있다는것을 알수 있다.

한편  $\text{MnO}_2$ 첨가량에 따라 잔류자화가 변하는것을 Fe이온의 배치상태로 설명할수 있다.

모든 금속이온들은 산소원자로 된 공간안에 배열되어있다. 구체적으로 보면 2개의 이온들은 4면체공간( $4f_1$ )에 있고 1개의 이온은 삼방량추공간( $2b$ )에 있으며 3개의 8면체공간위치에 즉  $2a$  위치에 1개의 이온,  $4f_1$ 위치에 2개의 이온,  $12k$ 위치에 6개의 이온들이 각각 있다.(그림 3)

그림 3에서 보는바와 같이 윗방향스핀을 가진  $\text{Fe}^{3+}$ 들은  $2a$ ,  $2b$ ,  $12k$ 상태에 있고 아래방향스핀을 가진  $\text{Fe}^{3+}$ 들은  $4f_1$ ,  $4f_2$ 상태에 있다.

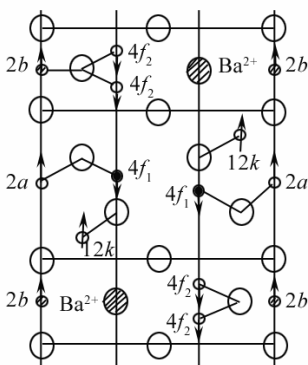


그림 3. 바리움휠리트의 자기적구조

스핀들의 반평행배렬로부터 자기모멘트는 다음과 같다.

$$m = 12k + 2a + 2b + 4f_1 + 4f_2$$

바리움페리트의 결정학적이방성상수는  $2b$ 상태에 있는 Fe이온과 가깝게 연관되어있다. 이것은  $2b$ 상태에 있는 Fe이온들의 스핀배향이  $c$ 축과 평행되어 다른 자성이온들이 초교환호상작용에 의하여 똑같이 스핀배향되도록 하기때문이다. 따라서 이방성상수  $K_1$ 은  $2b$ 상태에 있는 Fe이온들의 합에 의하여 결정된다.  $2b$ 상태에 있는 Fe이온들은 가장 큰 정의 자기변형상수를 가지고있고  $4f_1$ ,  $4f_2$ ,  $2a$ 상태에 있는 Fe이온들은 상대적으로 약한 정의 자기변형상수를 가진다.[2, 3]  $12k$ 상태에 있는 Fe이온들은 부의 자기변형상수를 가진다. 그러므로 Fe이온들은  $4f_1$ ,  $4f_2$ 상태에서  $2b$ 상태까지 이동되어 자기변형상수는 더 커지고 결정학적자기이방성상수들은 급속히 증가하게 된다.

$MnO_2$ 의 첨가량이 0.75질량%이상에서는 더 많은 Mn이온들이 바리움페리트로 들어가고 Fe이온들이  $2b$ 상태로부터  $12k$ 상태까지 치환되면서 이방성상수를 감소시키기때문에 잔류자화는 감소한다. 살창속에서 파잉으로 된 Mn이온은 Fe이온분포가 평형을 이루지 못하게 하며 이것은 A위치(4면체위치)와 B위치(8면체위치)사이에서 Fe이온들의 초교환호상작용을 약화시키게 된다.

## 맺는 말

$MnO_2$ 을 첨가물로 리용하는 경우 모든 시편들이  $MnO_2$ 의 첨가량에 관계없이 룽방정계 바리움페리트단상구조를 가진다. 또한  $MnO_2$ 의 첨가량이 0.75질량%일 때 잔류자화는 0.243 6T로서 최대값에 도달하고 보자력은  $MnO_2$ 의 첨가량에 따라 점차 감소한다.

## 참고 문헌

- [1] Xin Zhang et al.; J. Magn. Magn. Mater., 311, 507, 2008.
- [2] Y. Xu et al.; Phys. Status Solid, B 157, 685, 1990.
- [3] C. Rath et al.; J. Magn. Magn. Mater., 160, 323, 1996.
- [4] M. Zhang et al.; J. Magn. Magn. Mater., 369, 23, 2014.

주체106(2017)년 3월 5일 원고접수

## Effect of Doping $MnO_2$ on Magnetic Properties for Speaker Barium Ferrite

*Ri Un Song, Ri Chong Suk*

We examined the effects of  $MnO_2$  on residual magnetization and coercivity by doping with different amount, and explained its mechanism. When  $MnO_2$  is doped, all samples of BaM has a hexagonal one-phase. The residual magnetization reaches the maximum (0.243 6T) at 0.75wt% of dopant, and the coercivity decreases gradually with the increase of  $MnO_2$  doping amount. The effect of  $MnO_2$  dopant to the magnetic properties is described in relation with the distribution of Fe ions.

Key words:  $MnO_2$ , barium ferrite, crystal parameter, residual magnetization, coercivity