

## 초임계수 결정화법에서 원료 농도비 및 반응시간이 바륨 헥사페라이트 제조 특성에 미치는 영향

서순용\* · 노승욱 · 박상도<sup>†</sup> · 박소진\*

\*충남대학교 화학공학과  
한국에너지기술연구소 에너지환경연구부  
(1999년 8월 25일 접수, 1999년 9월 14일 채택)

### Influence of Stoichiometry and Reaction Time in the Barium Hexaferrite Synthesis by Supercritical Water Crystallization Method

Soon-Yong Seo\*, Seung-Wook Rho, Sang-Do Park<sup>†</sup> and So-Jin Park\*

\*Department of Chemical Engineering, Chungnam National University  
Energy and Environment Research Department, Korea Institute of Energy Research  
(Received 25 August 1999; accepted 14 September 1999)

#### 요 약

고밀도 자기기록 매체로 사용되는 바륨 헥사페라이트의 초임계수 결정화 제조 공정에서 입자 특성에 영향을 미치는 Fe/Ba 농도비와 반응시간에 대한 영향을 회분식 반응기를 이용하여 고찰하였다. 반응물로는  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  그리고 KOH를 사용하였으며, 반응기로는  $35 \text{ cm}^3$  회분식 반응기를, 가열 매체로는 molten salt bath를 이용하였으며, 생성된 입자의 상(phase)과 형상은 XRD 및 SEM을 사용하여 관찰하였다. 초임계수 결정화법으로  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 생성하는 경우,  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 생성반응은 비양론적 화학반응 경로를 따르는 것이 확인되었으며, 바륨 헥사페라이트의 적정 생성 농도비는  $2 \leq \text{Fe}/\text{Ba} \leq 7$ 의 범위였다. 반응시간 측면에서는 5분 이내의 빠른 시간 내에 일정한 크기의 결정이 갖추어지며, 반응시간이 증가하여도 더 이상의 결정 성장이 일어나지 않음을 확인할 수 있었다. 이는 초임계수 조건에서의 빠른 가수분해, 화학결합 및 탈수반응에 기인되는 것으로 매우 짧은 반응시간으로도  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 생성할 수 있음이 규명됨으로써, 본 초임계수 결정화 공정 개발에 연속 공정의 도입이 충분히 가능하다는 것을 알 수 있었다.

**Abstract** – Barium hexaferrite, which have been used as the magnetic material for high density recording media, could be prepared from aqueous suspensions containing ferric nitrate, barium nitrate and potassium hydroxide by supercritical water crystallization method. In this process, the effect of the Fe/Ba and the reaction time on the size, morphology and phase of product were investigated with batch reactor of  $35 \text{ cm}^3$  heated in molten salt bath. The morphology and the phase of the fine particle produced were observed by a scanning electron microscope(SEM) and X-ray diffraction(XRD). In this experiments, we could identify that  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  is produced through the path of nonstoichiometric reaction and the optimum molar ratio of Fe/Ba is from 2 to 7. The crystallinity of  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  obtained at a short reaction time(<5 min) was very good and then the growth of particles were not observed in spite of the reaction time increase. These are due to the rapid hydrolysis, fast chemical bonding and dyhydration reaction under supercritical water condition. Also, it is thought that supercritical water crystallization process could be developed as a continuous process as the fact that barium hexaferrite could be successfully synthesized at a very short reaction time under supercritical water condition is identified.

Key words: Barium Hexaferrite, Supercritical Water, Crystallization

#### 1. 서 론

바륨 헥사페라이트(barium hexaferrite)는 분자식이  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 이고, 구조식이  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 이며 육각의 결정 구조인 M형(magnetoplumbite)의 페라이트로써, 화학적으로 매우 안정하며 채래식 자성 pigment 보다 훨씬 자화율이 높고, 보자력이 크며, 또한 가격이 저렴하므로 오랫동안 영구자석으로 사용되어왔다. 또한 바륨 헥사페라이트는

SFD(Switching Field Distribution)값이 매우 좁고, 내산화성, 내부식성이 우수한 특징을 가지고 있을 뿐 아니라 자화 용이축이 기판에 수직이기 때문에 입자 크기가  $0.03\text{-}1 \mu\text{m}$  정도로 매우 작으며 판상비(aspect ratio) 또한 3-10정도의 규격으로 제조 가능하면 수직자성기록 매체로서의 이용이 가능해, 차세대 고밀도 자성기록 매체로서 주목 받아왔다[1].

바륨 헥사페라이트를 제조하는 공정으로는 영구자석 제조를 위한 채래식 공정인 melt coprecipitation 공정을 들 수 있으며, 고밀도 기록재료 제조를 위한 공정으로는 수열법(hydrothermal method)[2, 3]과

<sup>†</sup>E-mail: sdopark@sun330.kier.re.kr

glass-crystallization 등을 들 수 있다. 그러나 이들 공정들은 이는 이미 상용화되어 있으나 sol-gel법, 초임계수 결정화(SCWC) 등 몇몇 제조 공정들은 아직 연구 개발단계에 있다. 여기서 수열법은 glass-crystallization에 비해 용융, 분쇄, 산 세척 등 추가적인 처리과정을 필요로 하지 않는 비교적 단순한 공정이며 향후 기대가 되고 있는 공정이다. 그러나 수열법은 5-25시간의 긴 반응 시간을 필요로 하며, 전구 물질(precursor)로  $\text{FeOOH}$ 나  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 와 같은 slurry 형태의 반응물을 사용할 경우, 속도 결정 단계인 용해 과정이 느리고, 더욱이  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 와 같은 homogeneous 형태의 수용액을 사용할 경우에는 중간 생성물질로  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 생성된다는 점이 단점으로 지적되고 있다. 이는 바륨 헥사페라이트를 얻기 위해서는 추가적인 후처리 공정이 필요하다는 것을 의미하는 것으로서, 최근에 이러한 문제점을 보완하기 위해 온도 및 압력 등의 변수를 조절하여 용매의 밀도나 유전율을 쉽게 변화시켜 줌으로써, 반응 시간을 단축시켜 에너지를 절약할 수 있는 새로운 개념의 초임계수 결정화(supercritical water crystallization) 공정[4] 개발에 관심이 모아지고 있다. 여기서 초임계수란 온도와 압력이 임계점( $T_c=374.3^\circ\text{C}$ ,  $P_c=221\text{ bar}$ ) 이상인 상태의 물을 의미하는 것으로서 이러한 초임계수는 온도와 압력의 적은 변화에도 밀도와 점도가 크게 변하고, 무기물의 용해도와 유전상수(dielectric constant)가 매우 낮다는 특성 때문에 hydrolysis나 dehydration 반응의 조건을 조절하는 매질(medium)으로써 널리 응용되고 있다.

따라서 본 연구에서는 연속식 초임계수 결정화 공정 개발에 앞서 회분식 반응기를 이용한 초임계수 조건하에서 주요 반응변수인, Fe/Ba 농도비 및 반응 시간 등의 변화에 따라 생성되는 바륨 헥사페라이트 입자의 특성을 고찰하고자 하였다.

## 2. 실험

초임계수를 반응 매체로 하여 바륨 헥사페라이트를 제조하는 실험을 수행하기 위한 회분식 실험장치의 개략도를 Fig. 1에 도시하였다. 실험장치는 고압 반응기, 가열조(molten salt bath), 냉각조(water bath)로 크게 구분할 수 있다.

고압 반응기는 SUS316 재질로 내부 용량은  $35\text{ cm}^3$ 이며, 반응기 내부의 온도를 측정하기 위하여 K-형 열전대를 설치하였고, 압력은 NOSHOK(Germany) 압력계 및 pressure transducer(9368612, XPRO Co.)를 이용, 상호 보완하여 측정하였다. 가열조는 반응기 내부의 온도 및 압력을 급속히 상승시키기 위하여 사용되는 것으로,  $\text{KNO}_3$ 와

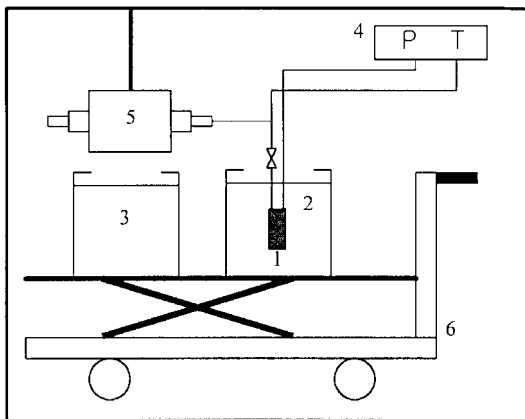


Fig. 1. Batch experimental apparatus.

- |                     |                   |
|---------------------|-------------------|
| 1. Reactor          | 4. T, P indicator |
| 2. Molten salt bath | 5. Shaker         |
| 3. Water bath       | 6. Mover          |

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 1:1의 비율로 혼합하여 용융시켰으며, 가열조 온도는 PID(한영, DX9) 온도 조절기로 조절하였다. 한편 반응기 안의 원료수용액을 균일 상으로 유지하기 위하여 진동기를 사용하여 반응기를 250 rpm으로 교반시켰으며, 냉각수로는 얼음 물을 사용하였다.

시약으로는 barium nitrate( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , Junsei, 98.5%), ferric nitrate( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Showa, 98%), potassium hydroxide(KOH, 덕산, 85%)를 사용하였고, 원료 수용액은 ferric nitrate의 농도를 0.05 M로 고정하고, barium nitrate를 Fe/Ba 비가 0.5, 2, 7, 12가 되도록 종류수를 이용하여 조제 사용하였다. 알칼리 몰비( $R, [\text{OH}^-]/\text{total}[\text{NO}_3^-]$ )는 4로 고정하였으며 여기서, Fe/Ba 농도비 및 알칼리 몰비 R은 식 (1), (2)와 같이 표현된다.

$$\text{Fe/Ba molar ratio} = \frac{[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]}{[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2]} \quad (1)$$

$$R = \frac{[\text{KOH}]}{2[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2] + 3[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]} \quad (2)$$

실험방법은 우선, 실험온도 및 압력 조건에 상응하는 초임계수의 밀도로부터 계산된 양의 원료 수용액을 주입한 후 반응기를 밀폐시킨다. 밀폐된 반응기를 반응온도로 유지되고 있는 가열조에 넣어 일정한 시간동안 반응시킨다. 반응온도까지 도달하는 데는 평균 3분 미만의 시간이 소요되며, 시간에 따른 반응기 내의 승온 속도는 exponential 함수 형태를 보였다. 본 실험에서 사용된 반응시간은 반응기를 molten salt bath에 담긴 시점부터 반응이 종결될 때까지의 시간으로 정의하였으며 이는 반응온도까지 도달하는 승온시간 보다 짧은 반응시간을 고찰하기 위함에서 였다. 반응시간이 1분일 때의 반응기 내의 온도는  $330^\circ\text{C}$ 였다. 반응 종결 후에는 신속히 냉각조에 반응기를 주입하여 더 이상 반응이 진행되지 않도록 하였으며 반응이 종료된 후 반응기 내의 생성된 입자는 종류수로 3회 세척하고, 이어서 다시 에탄올로 2회 수세하여 미반응의 Ba를 제거한 후 건조기에서( $100^\circ\text{C}$ ) 12시간 가량 건조한다. 건조된 입자의 조성은 X-ray diffractometer (Rigaku, 30 kV-25 mA,  $\text{CuK}\alpha$  radiation)를 사용하여 확인하였으며, SEM(Philips, XL-30) 측정은 미량의 시료를 ethanol에 분산시킨 후 glass holder에 도포한 후 ion coater를 이용하여 Au coating한 후 1-2만 배율로 입자의 크기 및 형상을 관찰하였다.

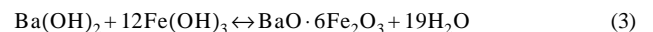
## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 장치 특성 실험

실험은  $400^\circ\text{C}$ 에서 수행하였으며, 실험 압력을 유지하기 위하여 실험조건에 맞는 농도로 제조된  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  수용액,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  수용액 및 KOH 수용액을 각각 8 ml씩(total 24 ml) 반응기에 주입하여 실험온도에 도달하게 한 후, 일정시간 반응시킨 후 반응을 종결하여 장치특성 및 실험의 재현성을 고찰하였다. Fig. 2는 Fe/Ba 농도비가 2인 경우, 60분간 3회 실험한 결과에 대한 SEM 사진으로서 Fig. 2에서 볼 수 있듯이, (a), (b), (c)의 경우와 같이 입자 성분, 크기 및 형태 측면에서 차이점을 발견할 수 없어 장치특성 및 재현성 실험에서는 만족할 만한 결과를 나타내고 있었다.

### 3-2. Fe/Ba 농도비 및 반응시간에 따른 생성물의 변화

수열합성법이나 초임계수 결정화법과 같은 액상 공정에서 Ba와 Fe로부터  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 생성하는 반응식은 일반적으로 식 (3)과 같이 나타낸다.



그러나, 대부분의 공정에서 Ba와 Fe를 양론비로 주입하는 경우,  $\text{BaO} \cdot$

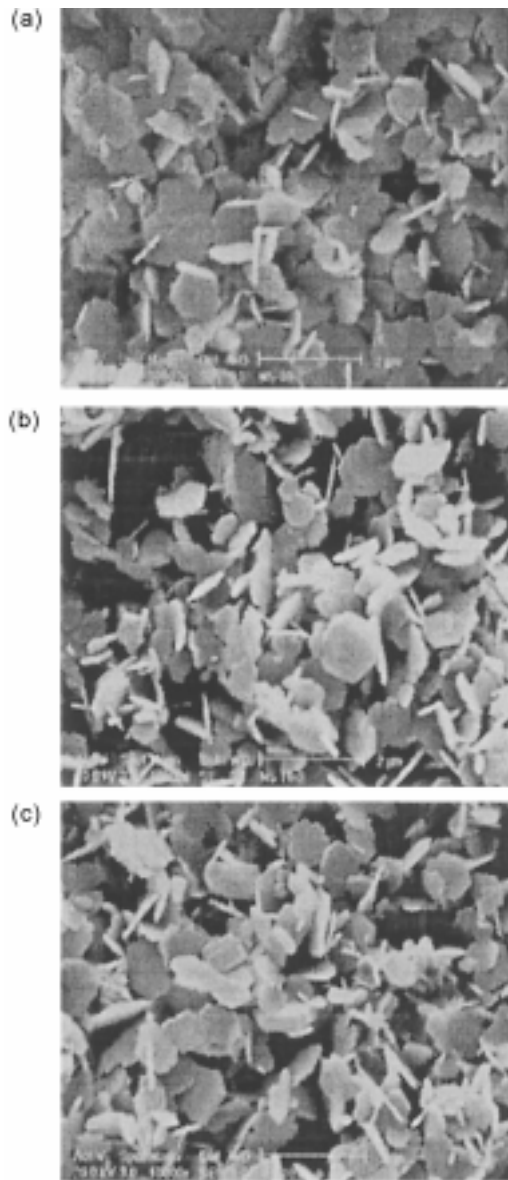


Fig. 2. SEM micrographs of products at Fe/Ba molar ratio of 2 and reaction time of 60 min.

$6Fe_2O_3$ 는 생성되지 않고  $\alpha-Fe_2O_3$  단일상이 생성되며, 과량의 Ba를 주입하여야  $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ 가 생성되는 비양론적 화학 반응으로 알려져 있다. 이러한 현상은 상대적으로 빠른 가수분해 및 탈수 반응 속도를 가지는 Fe 성분이  $\alpha-Fe_2O_3$ 로 생성된 후,  $\alpha-Fe_2O_3$ 의 표면에서부터 용액 중의 Ba 성분과 반응하기 때문으로, 반응온도, 압력 조건에서 Ba 성분의 용해도와 밀접한 관계를 가지고 있는 것으로 알려져 있다. 따라서, 본 연구에서는 Ba를 과량(excess)으로 주입하여 Fe/Ba 농도비에 따른 생성물의 성분 변화를 고찰하였다. 실험결과, Fe/Ba 농도비가 0.5인 경우 반응시간이 경과함에 따라 생성물은  $BaO \cdot 6Fe_2O_3 \rightarrow BaO \cdot 2Fe_2O_3 \rightarrow BaO \cdot 6Fe_2O_3$ 의 성분 변화가 나타났으며, Fe/Ba 농도비가 12인 경우에는  $\alpha-Fe_2O_3 \rightarrow \alpha-Fe_2O_3$ ,  $BaO \cdot 2Fe_2O_3 \rightarrow \alpha-Fe_2O_3$ 의 성분 변화가 나타남을 확인하였다. 그러나, Fe/Ba 농도비가 2와 7인 경우에는 시간의 변화에 관계없이  $BaO \cdot 6Fe_2O_3$  단일상의 생성물을 얻을 수 있었다. 따라서 상기 실험결과에서 볼 수 있듯이, 생성물은 반응 시간과 Fe/Ba 농도비 모두의 영향을 받는 것으로 나타났으며, 실험결과 중 특히 Fe/Ba 농도비가 0.5와 12인 경우 뚜렷한 상의 전

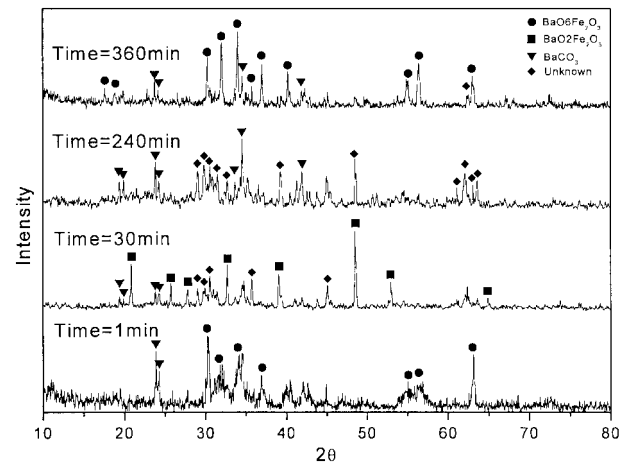


Fig. 3. XRD patterns of products at Fe/Ba molar ratio of 0.5 with various reaction time.

환을 볼 수 있었으므로 우선 Fe/Ba 농도비가 0.5 및 12일 때 시간에 따른 생성물의 변화에 대하여 고찰하고자 하였다.

Fe/Ba 농도비가 0.5인 경우, 시간에 따른 반응 생성물의 성분 변화를 나타내고 있는 Fig. 3에서 볼 수 있듯이, 반응 시간이 1분인 경우, 생성물은  $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ 의 peak를 나타내고 있으나, 완전한 결정이 갖추어지기 이전의 무정형 상태와 유사한 상태로 존재하며, 시간이 증가함에 따라 용해·재결정의 과정을 거치는 동안  $BaO \cdot 2Fe_2O_3$ 와  $BaO \cdot xFe_2O_3 (2 < x < 6)$ 의 혼합물로 존재하며, 충분한 시간이 경과한 후에는 다시 안정한 상태의  $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ 를 생성하며 평형에 도달하게 된다. 이러한 결과는 Fe/Ba 농도비가 0.5인 경우 Ba 성분은 화학 양론비에 비하여 대단히 큰 농도를 갖기 때문에 Fe 성분과 유사하거나 또는 더욱 큰 활동도를 나타내기 때문에, 반응 초기 안정한 상태의  $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ 를 형성하였다가, Ba 성분을 더욱 많이 함유하는 준 안정상태의  $BaO \cdot 2Fe_2O_3$ 와  $BaO \cdot xFe_2O_3 (2 < x < 6)$ 의 상태를 거치며, 최종적으로 가장 안정한 상태인  $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ 를 생성하는 것으로 판단된다.

Fig. 4는 Fe/Ba 농도비가 12인, 화학 양론비(stoichiometric)로 주입한 경우의 반응 생성물 변화를 나타내고 있다. Fe/Ba 농도비가 12인 경우는 Fe/Ba 농도비가 0.5인 경우와는 상이하게, Fe의 반응성이 더욱 우수하게 나타나기 때문에, 반응 시간이 짧은 1분의 경우에는 빠른 Fe 성분의 반응에 의하여 인접해 있는 Ba 성분이 포함되어 있는  $BaO \cdot yFe_2O_3 (y < 2)$ 와  $\alpha-Fe_2O_3$ 를 생성하지만, 시간이 경과함에 따라,

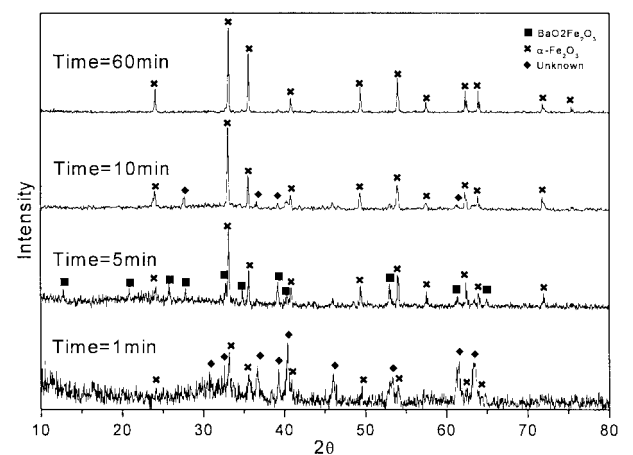
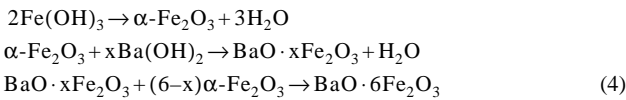


Fig. 4. XRD patterns of products at Fe/Ba molar ratio of 12 with various reaction time.

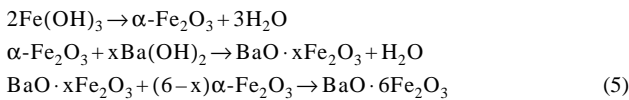
결정의 용해·재결정 반응을 거치면서  $\text{BaO} \cdot y\text{Fe}_2\text{O}_3$ 에 포함되는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  성분의 비율이 더욱 높아지며, 충분한 시간이 지난 후에는 최종적으로  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  단일상을 생성하게 된다.

반면, Fe/Ba 농도비가 2와 7인 경우에는 짧은 반응시간에 무정형의  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 생성한 후, 시간이 증가함에 따라 성분의 변화 없이 결정질이 우수하게 나타남으로써, 본 실험결과  $2 \leq \text{Fe}/\text{Ba} \leq 7$ 의 농도비 범위에서는 초임계수 결정화법을 이용함으로써 매우 짧은 반응시간으로도  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 생성할 수 있음을 확인하였으며, 이러한 빠른 반응 속도를 활용하는 경우, 연속 공정을 도입함으로써, 생산성을 향상시키는 것이 충분히 가능하다고 판단된다.

수열합성(hydrothermal process)의 경우  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 생성에 대한 여러 가지 반응메커니즘이 발표되어 있으나, 본 실험의 결과는 Ataic 등[5]의 메커니즘과 유사한 메커니즘으로 해석할 수 있다. Ataic 등[5]은  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 생성 반응을 식 (4)와 같은 세 가지 단계의 반응으로 해석하였다.



그러나, 이들은 Fe/Ba의 농도비가 8인, 220 °C에서의 실험만을 수행한 결과이며, 다른 연구자들의 실험결과에서는 실험조건에 따라  $\text{BaO} \cdot 4.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $5\text{BaO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$  등 중간 생성물의 존재 여부에 대한 논의가 거론되었다[2, 6]. 이러한 중간생성물의 형성은 Fe/Ba의 농도비에 따른 Fe 및 Ba 성분의 활동도와 실험 온도에 따른  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 와 Ba 성분의 결합 및 탈수반응 속도 차이에 기인하는 것으로 판단되며,  $\text{BaO} \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3(x < 6)$ 의 중간생성물을 거쳐  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 생성하는 메커니즘은 식 (5)와 같이 설명할 수 있다.



### 3-3. 바륨 헥사페라이트의 형상에 대한 Fe/Ba 농도비 및 반응시간의 영향

Fig. 5는 Fe/Ba 농도비에 따른 생성된  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 SEM 사진이며, Fe/Ba 농도비가 0.5인 경우 생성된  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 경우를 포함하여 비교하기 위하여 360분의 반응 시간에 생성된 결과를 수록하였다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 생성된  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 입자 크기는 Fe/Ba 농도비가 각각 0.5, 2, 7인 경우 약 0.5  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$ 로, Ba 농도가 증가함에 따라 감소함을 나타내고 있다. 이러한 현상은 Ba 농도가 증가함에 따라 Ba 성분의 활동도가 증가하기 때문에, Fe 성분이  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 완전한 결정을 생성하기 전, 또는 결정이 성장하기 전에 Ba 성분과의 혼합 및 탈수 과정을 거쳐서 아주 미세한  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 생성하기 때문인 것으로 판단된다. 또한, Arai 등[4]의 주장에 의하면  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 는  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  또는  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 와  $(\text{BaOH}^+)$ 의 반응에 의하여 생성된다고 하였으므로, Fe의 비율이 작아지면  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  또는  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 생성하는데 소모되는  $(\text{OH}^-)$  이온의 양이 작아짐에 따라, 용액중에 남아있는  $(\text{OH}^-)$  이온의 농도가 상대적으로 증가되며, 따라서  $(\text{BaOH}^+)$ 와의 해리 평형이  $(\text{BaOH}^+)$ 의 형성 반응 쪽으로 이동함에 따라 보다 많은 수의  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 생성하기 때문에, 상대적으로 입자의 크기가 작아지는 것으로 해석할 수도 있다. 이러한 Arai 등[4]의 주장은 일반적으로 총괄 음이온 농도비 R값이 증가하면 입자의 크기가 작아지며, 생성물의 양이 증가한다는 현상과 일치하고 있다.

Fig. 6은 Fe/Ba 농도비가 2인 경우, 시간의 경과에 따른 입자 크기 확률곡률 제38권 제1호 2000년 2월

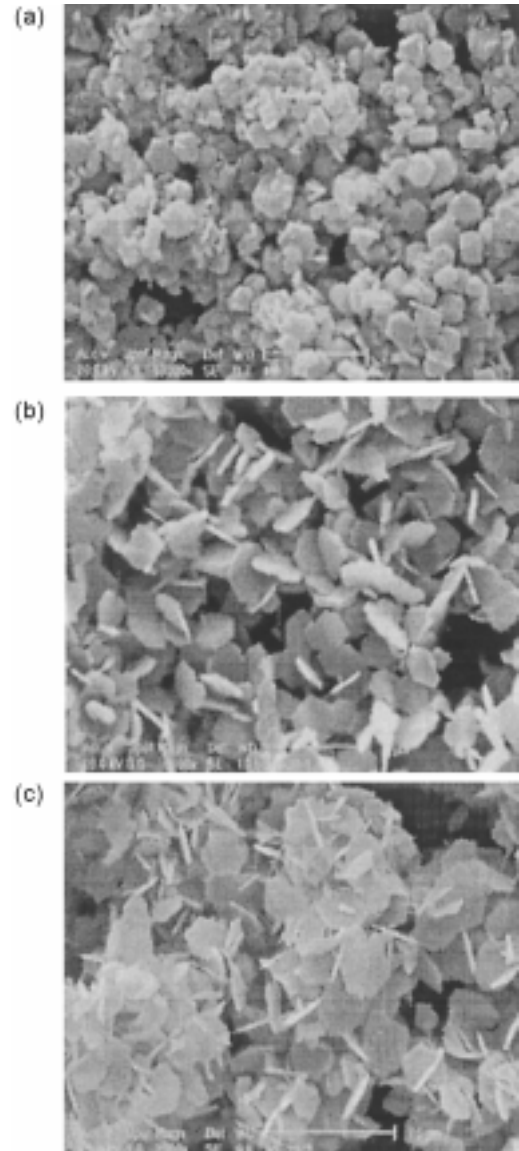


Fig. 5. SEM micrographs products at reaction time of 360 min with various Fe/Ba molar ratio.

(a) Fe/Ba=0.5, (b) Fe/Ba=2, (c) Fe/Ba=7

를 비교하기 위한 SEM 사진을 보이고 있다. 반응 시간이 1분인 경우, 육각 판형의 결정이 완전히 갖추어지지 않은 상태의 입자 형태를 보이고 있으며, 5분이 경과할 때까지 결정은 급격히 성장한다. 그러나, 이후에는 반응 시간이 증가하더라도 결정은 더 이상 성장하지 않으며, 결정의 성상은 항상되고 있음을 볼 수 있다. 이러한 현상은 Fe/Ba의 농도비가 7인 경우에도 동일하게 나타나고 있으며, 일반적으로 수열합성법에서는 열수의 높은 확산 계수와 밀도 변화에 의한 입자의 용해·재석출 때문(Ostwald ripening)이라고 설명하고 있다. 그러나, 또 다른 연구자들은 용해·재석출은 용해력이 큰 영역에서 일어나기 때문에 밀도가 작은 초임계 영역에서는 일어나기 어렵다는 이유로 이러한 설명에 부정적인 입장을 표명하고 있으며, 승온 과정에 있어, 비교적 낮은 온도에서 생성된 작은 결정단위가 응집할 수 있는 최소 단위로 성장한 후, 초임계수 조건에서 응집하여 결정 입자를 생성하며, 더 이상의 결정성장은 이루어지지 않고 수율을 증가시킬 수 있다고 주장하고 있다. 이러한 두 가지 엇갈린 의견에 대한 결과는 향후, 연속식 장치를 통하여 원료 물질과 열수의 직접 혼합에 의한

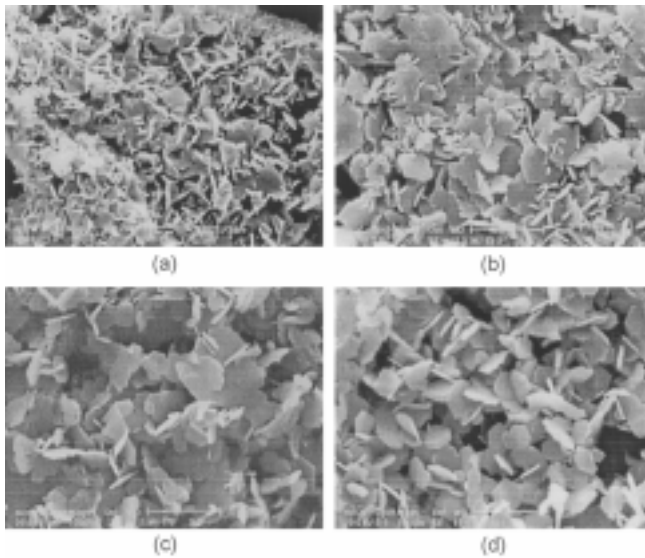


Fig. 6. SEM micrographs of products at Fe/Ba molar ratio of 2 with various reaction time.

(a) 1 min, (b) 5 min, (c) 60 min, (d) 360 min

승은 시간의 최소화 실험을 통하여 규명되어 질 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

Molten salt bath를 이용한 회분식 반응기를 이용하여 초임계수 결정화법에 의한  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  생성 과정에서, 원료 물질의 농도 및 반응 시간의 변화에 따른 생성물의 성분 및 형상의 변화에 대하여 고찰하였다. 실험결과, 초임계수 결정화 공정에서도  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 생성 반응은 비양론적 화학반응 경로를 따르는 것을 확인하였으며, 원료 수용액을 양론비로 주입하는 경우에는  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 생성되고, Ba의 농도가 매우 낮은 경우, 즉 Fe/Ba 농도비가 0.5일 때는 barium hexaferrite를 생성하는 데 오랜 시간(6시간 이상)이 소요되었다. 따라서 barium hexaferrite를 생성하는 최적의 원료 수용액의 농도비는  $2 \leq \text{Fe}/\text{Ba} \leq 7$ 의 범위가 적당함을 알 수 있었다. 또한 초임계수 결정화

법으로  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 생성하는 경우, 5분 이내의 빠른 시간 내에 일정한 크기의 결정이 갖추어지며, 반응 시간이 증가하여도 더 이상의 결정 성장이 일어나지 않는 것도 확인할 수 있었다.

결론적으로 본 실험을 통하여 초임계수 조건에서의 빠른 가수분해 및 화학 결합, 그리고 탈수 반응에 의하여 매우 짧은 반응 시간으로도  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 생성할 수 있음이 규명됨으로써, 본 공정 개발에 연속 공정의 도입이 충분히 가능하다는 것을 알 수 있었다.

#### 감 사

본 연구는 과기부가 지원하는 에너지 절약 원천기술 사업의 일환으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

1. Fujiwara, T.: *IEEE. Trans. on Magn.*, **MAG-21**, 5, 1480(1985).
2. Kiyama, M.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**(7), 1855(1976).
3. Kumazawa, H., Cho, H. and Sada, M. E.: *J. Mat. Sci.*, **28**, 5247 (1993).
4. Hakuda, Y., Adschiri, T., Suzuki, T., Chida, T., Seino, K. and Arai, K.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(9), 2461(1998).
5. Ataie, A., Piramoon, M. R., Harris, I. R. and Ponton, C. B.: *J. Mag. Mater.*, **30**, 5600(1995).
6. Wang, M.-L., Shih, Z.-W. and Lin, C.-H.: *J. Crystal Growth*, **139**, 47 (1994).
7. Sada, E., Kumazawa H. and Cho, H.-M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 1319(1991).
8. Sakai, H., Hanawa, K. and Aoyagi, K.: *IEEE. Trans. on Magn.*, **28**(6), 3355(1992).
9. van der Gissen, A. A.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 2155(1996).
10. Wefers, K.: *Ber. deut. Keram. Ges.*, **43**, 677(1966).
11. Schwerman, U. and Anorg, Z.: *Allgem. Chem.*, **23**, 298(1959).
12. Arkins, R. J., Posner, A. M. and Quirk J. P.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 3271(1968).