

Ti⁴⁺의 첨가가 Ni-Cu-Co Ferrite의 미세구조, 자기이방성, 자왜특성에 미치는 영향

정 용 무* · 주 응 길**

* 한국 원자력 연구소

** 한국 과학원 재료공학과

(1979年 9月 13日 接受)

Effects of Ti⁴⁺ Addition to Ni-Cu-Co Ferrite on Microstructure, Magnetocrystalline Anisotropy and Magnetostriction

Y. M. Jeong* and W. K. Choo**

* Korea Atomic Energy Research Institute

** Dept. of Materials Science, KAIS

(Received Sept. 13, 1979)

ABSTRACT

The effect of Ti⁴⁺ addition on the sinterability, microstructure, and temperature dependence of electromechanical coupling factor of magnetostrictive Ni-Cu-Co ferrite was investigated.

The density of Ni-Cu-Co ferrite slightly increased by 2.0 mole % addition of either TiO₂ or Fe₂TiO₄, but tended to decrease by more than 2.0 mole % addition of TiO₂ or Fe₂TiO₄. As the content of either TiO₂ or Fe₂TiO₄ increased, the magnetocrystalline anisotropy compensation temperature also increased.

Microstructure studies showed the stable grains when Ni-Cu-Co ferrite was sintered above 1,200°C.

1. 서 론

강자성 재료의 자왜현상은 자기결정이방성(magnetic crystalline anisotropy)과 밀접한 관계를 가진다.¹⁾ 자기이방성은 간단히 말해서 격자내의 원자가 가지는 spin이 어떤 결정방향으로 배열될 때 가장 낮은 에너지를 갖게 되는 것을 말한다. 그런데 외부의 자장을 받지 않은 상태에서 결정축의 어떤 일정한 방향으로 나열되었던 spin들이 외부 자장을 가하게 되면 방향 전환을 중요당하게 되고 이에 따라 원자간의 상호작용력도 변하게 되어 결정의 형태가 변하게 된다. 즉 자장에 의하여 자성 재료의 dimension이 변하게 되는 것이다. 이러한 자성재료의 외부 자장에 의하여 dimension 변하는

현상을 자왜(magnetostriction)라 한다.

자기결정 이방성은 격자구조와 spin과의 관계에서 나타나며 spin의 방향을 바꾸는데 드는 에너지를 자기결정 이방성 에너지라 한다. 자기결정 이방성 에너지는 입방체 결정구조에서 다음과 같이 전개된다.¹⁾

$$E = K_0 + K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) \quad (1)$$

여기에 K₀, K₁, K₂는 자기결정 이방성 계수이며, α₁, α₂, α₃는 결정축과 자화 방향간의 direction cosine이다. 일반적으로 더 높은 전개는 필요치 않으며, 어떤 경우에는 K₂도 작으므로 무시한다. 또한 K₀는 결정축과 자화 방향에 무관하므로 간단히 하여 다음과 같

이 쓰기도 한다.

$$E = K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) \quad (2)$$

보통 cobalt ferrite 를 제외한 대부분 spinel ferrite 에서는 (111)면 이 가장 자화하기 쉬운 면이며 (100)이 가장 자화하기 어려운 면이다. 즉 $K_1 < 0$ 이다. 그러나 cobalt ferrite 에서는 (100)이 가장 자화하기 쉬운 면이고 (111)이 가장 자화하기 어려운 면이다. 즉 $K_1 > 0$ 이다. 자기결정 이방성 에너지는 가장 쉬운 방향으로 배치되어 있는 spin system 을 회전시키는데 드는 에너지이다. 자왜 진동자의 전기 에너지와 기계 에너지 parameter 들로 coupling 된 에너지 방정식은 전기음향 변환기 회로 방정식으로 설명할 수 있다. 전기음향 변환기는 전기 에너지를 기계적 음향 에너지로 변환시키는 기기를 말한다. 전기기계 결합계수의 제곱 k^2 은 전기음향 변환기에서 전기 에너지가 기계 에너지로 전환되는 비율을 말하며, 열 손실이나 복사가 없는 가정하에서 k^2 은 다음과 같이 정의하기도 한다.²⁾

$$k^2 = \frac{\epsilon s^2 E_s^{(2)}}{\Sigma A} = \frac{\epsilon s^2 E_s^{(3)}}{|K_1| + |\alpha_{ies}| + \text{internal shape anisotropy}} \approx \frac{\epsilon s^2 E_s^{(2)}}{|K_1|} \quad (3)$$

여기서 ΣA 는 anisotropy energy 들의 합이고, ϵs 는 saturation magnetostriction, E_s 는 saturation magnetization 에서 Young's Modulus, K_1 는 first-order magnetocrystalline anisotropy constant, α_i 는 평균 내부응력이다.

전기음향 변환기의 운동 방정식은 전기에너지 parameters 와 기계에너지 parameters 의 연결 방정식으로 표시된다.³⁾ 운동 방정식을 impedance 개념을 도입하여 풀게되면, 전기기계 결합계수의 제곱 k^2 은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$k^2 = \frac{2(f_a - f_r)}{\phi f_a} \quad (4)$$

여기서 f_a 는 반공진 주파수이며, f_r 는 공진주파수이다. 또 ϕ 는 상수으로써 빔형의 시편은 $\pi^2/8$ 이고 ring 형의 시편은 1이다.

다시 말해서 impedance Z 의 절대치가 최대값이 되는 주파수가 f_r 이며, impedance 가 최소값이 되는 주파수가 f_a 이다. Fig. 1 에 impedance 와 conductance 의 주파수와 함수관계를 정성적으로 도시하였다. Eq. (3) 은 전기기계 결합계수 k 와 자기 이방성 계수 K_1 과의 관계를 나타낸다. 여기서 분모항은 모든 자기 이방성 에너지의 합으로 나타내며 자기 이방성을 감소시킴으로써

K 의 증가를 기대할 수 있다. 낮은 porosity 는 내부 형태 이방성을 감소시킴으로써 k 의 증가에 기여할 수 있고, 또한 소결 cycle 을 느리게 하여 내부 응력 (σ_i) 을 최소화하여 K 를 증가시킬 수 있다. 그러나 보통 분모항을 k_2 으로 대체하기도 한다.

Gorter⁴⁾에 의하면 반대 부호의 일차 자기결정 이방성 계수 큰 가진 재료를 첨가하면 자기결정 이방성이 보상될 것이라고 믿어졌다.

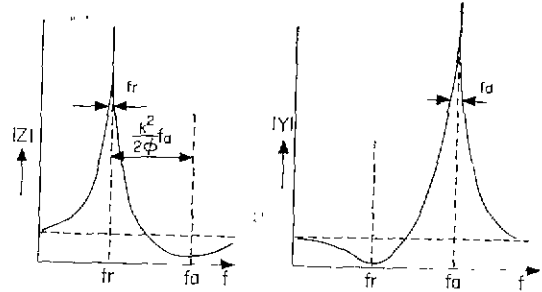


Fig. 1 Absolute values of impedance Z and admittance Y of a ferrite vibrator (in air), as a function of frequency f ⁵⁾.

이러한 자기결정 이방성의 보상에 의해서 자성 재료의 투자율이 증가하고 coercive force 가 감소한다.

자성 재료의 자기결정 이방성 계수는 온도에 따라 심하게 변화하므로 이방성의 보상은 특정한 온도 T_{com} 에서 얻어지니, T_{com} 은 자성 재료에 첨가된 물질들의 자기결정 이방성 계수의 크기와 부호, 첨가된 양의 비로써 결정된다.⁶⁾ 보통 자왜 진동자 재료에서 온도에 따른 k 의 변화는 T_{com} 에서 최대를 나타내는데, 이 값은 첨가된 minor additive 의 양 특히 CoO 의 양에 따라 변화한다.

Spinel ferrite 의 화학 구조는 일반적으로 $MO \cdot Fe_2O_3$ 로 표현된다. 여기서 M 은 2 가의 금속 양이온으로 보통 Ni, Co, Fe, Mn, Mg, Cu, Zn 등이 이에 속한다.

보통 고투자율 ferrite 는 내체로 자왜 진동자용으로는 부적당하며⁶⁾ nickel ferrite ($NiO \cdot Fe_2O_3$)를 모체로 하여 몇가지 ferrite 를 복합 첨가하여 제조한다. Y. Kikuchi et al. 은 nickel ferrite 에 CuO, CoO, MnO, V_2O_4 , WO_3 , Cr_2O_3 , ZnO, CdO, Li_2O 중에서 1~5 중을 복합 첨가하여 이에 따른 전기기계 결합계수의 변화를 연구하였다.^{7~10)}

Copper oxide 의 첨가는 ferrite 의 소결성을 향상시키며, 소결 밀도가 증가하고, 소결 온도를 저하시킨다. 한편 포화 자속상태에서의 자왜 상수 λ_s , 포화자속 B_s ,

Curie 온도 T_c, coercive force H_c 등에는 별로 영향이 없다. 즉 자기적 성질을 증가시키지는 못하지만 소결 온도분 100°~200°C 저하시킴으로써 대량 생산과 원가 절감에 중요성을 가지게 되었다.¹¹⁾ D. Attached¹²⁾는 Ni-Cu-Co ferrite에서 copper oxide의 양을 변화시키면서 K값을 측정하였는데, copper oxide의 첨가로 소결 온도가 저하하고 자기적, 기계적 균일성을 증가시키나 50% 이상 첨가하면 오히려 k는 감소하며, NiO가 CuO에 비해 비싸므로 약간의 CuO를 첨가하는 것이 유리하다고 하였다.

또한 cobalt ferrite의 소량 첨가는 자기결정 이방성을 보상한다. 즉 CoFe₂O₄는 K₁이 양의 값인 반면, NiFe₂O₄는 음의 값을 가진다. (Table 1 참고)

Table 1. Anisotropy Constants at Room Temperature¹³⁾

Substance	K ₁ (10 ⁵ ergs/cm ³)
NiFe ₂ O ₄	-0.62
CoFe ₂ O ₄	+20

F.G. Brockman et al.¹⁴⁾은 Ni-Zn-Co-Cu ferrite에서 CoO의 양이 증가함에 따라 T_{com}은 증가한다고 보고하였다.

Y. Kikuchi et al.¹⁵⁾은 Ni-Cu-Co ferrite계에서 CoO를 0.01, 0.02 첨가하고 CuO를 0.15 첨가할 때, k ≈ 27%까지 얻었으며, CoO를 더 많이 첨가하면, k 값은 감소하나, B_s가 증가하고, I_s가 증가하여 유향 부하가 큰 매질에 대해서 대전폭 특성이 유리할 것이라고 하였다. 이러한 사실에 비추어 Y. Kikuchi는 Ni-Cu-Co ferrite드래 Vibrox I과 Vibrox II라는 이름의 상표를 개발하였다. 여기서 Vibrox의 조성은 [(NiO)_{0.85-0.90}(CuO)_{0.15-0.10}] 0.996~0.985 (CoO)_{0.004-0.015} Fe₂O₃이다.²²⁾

이 조성에서 CuO가 적고 CoO가 많은 것이 Vibrox I이며 이것은 k_{max}이 높다. 반면에 CuO가 많고 CoO가 적은 것이 Vibrox II이며, 이는 공진 주파수의 온도계수가 작고 기계적 강도가 크다.

이 밖에도 ferrite의 자기결정 이방성을 보상하기 위해서 첨가하는 물질로는 Ti⁴⁺가 있다. T. Stijntjes et al.¹⁶⁾에 의하면 Mn-Zn ferrite에 TiO₂가 치환될 때 Ti⁴⁺가 octahedral site에 들어가서 2Fe³⁺ → Ti⁴⁺ + Fe²⁺로 치환하여 Fe²⁺이 양의 자기결정 이방성 계수를 가지므로 자기결정 이방성을 보상한다고 하였다. (Fig. 2 참조). 그는 이 사실을 투자율-온도 곡선에서 TiO₂ 첨가량이 증가함에 따라 secondary peak 온도가 증가

한다고 하여 이를 증명하였다. 그리고 F.N. Bradley¹⁷⁾에 의하면 소량 첨가제로써의 TiO₂는 첨가량에 따라 선형적으로 Curie 온도를 저하시키며 소결성을 향상시키고 직류 전기 기항은 감소한다고 하였다.

또한 Y. Ishikawa et al.¹⁸⁾에 의하면 Fe₂TiO₄는 그 결정 구조를 ulvöspinel 이다하며, 저온에서 매우 큰 자왜율과 더불어 큰 자기결정 이방성 계수도 갖는다. Ulvöspinel이란 Fe²⁺만을 갖는 inverse spinel 구조로써 상온에서는 cubic 구조이나, 저온에서는 Jahn-Teller distortion에 의하여 약한 tetragonal로 변형되는 구조이다.

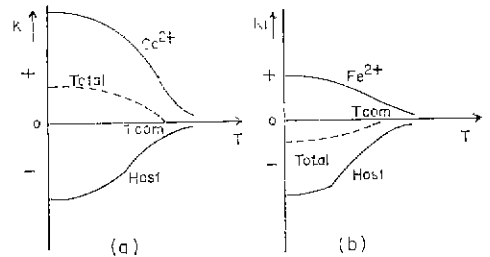


Fig. 2 Schematic drawings of the various contributions to the anisotropy constant K₁ as a function of temperature T. (a) The positive contribution labelled Co²⁺, has a stronger temperature dependence than the negative contribution, labelled host. (b) The positive contribution is labelled Fe²⁺ and has a weak temperature dependence.

2. 실험 방법

Fig. 3에 도시한 것과 같이 실험을 진행하였다. 실험과정은 아래에 요약하여 설명하기로 하겠다.

Table 2와 설명된 시약중 Fe₂O₃, NiO, CuO는 하소 후에 얻을 수 있는 조성이 되도록 110°C에서 24시간 이상 건조시킨 후 평량하였고, CoSO₄·7H₂O는 건조하면 탈수하게 되고 이렇게 되면 정확한 분자식울 알 수 없게 되므로 건조하지 않고 평량하였다. 이 원료를 섞은 후, 내용적 1.5l stainless steel ball mill에서 steel ball, 원료 혼합체, 증류수를 혼합하여 35rpm으로 8시간 wet ball milling 하였다. 그리고 slurry 상태의 혼합물을 ball mill에서 stainless steel tray로 옮겨 담은 후 110°C에서 24시간 이상 충분히 건조 시켰다. 건조 후 케이크 형태의 덩어리를 대강 부순뒤 alumina crucible에 넣고 900°C에서 하소 하였다. 900°C까지 승온시키는데 2시간, 900°C에서 2시간이 유지시켰

고, 노병시켰다.

하소하여 얻은 시편을 porcelain mortar and pestle 로 분쇄하고 50 mesh sieve 를 통과시켰다. 이 분말을 X-ray diffraction 분석시험을 하였으며, 다시 TiO₂ 와 TiO₂+Fe₂O₃ 를 추가로 첨가하여 성분비 (1-x) [(NiO)_{0.82}(CuO)_{0.16}(CoO)_{0.02}Fe₂O₃]_x[(TiO₂)_{1-y}[(NiO)_{0.82}(CuO)_{0.16}(CoO)_{0.02}Fe₂O₃]_y(Fe₂TiO₄)] 가 되도록 하였다. 여기서 x=0, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05 와 y=0, 0.01, 0.02, 0.05 가 되도록 하였다. 이 혼합분말을 약 50rpm 으로 wet ball milling 하였다. 위의 화학조성은 유럽등지에서 사용되는 자재 진동자^{11,18)}들을 참조로 하여 원료를 각 구성비로 혼합한 것이다.

Ball milling 후 slurry 형태의 혼합물을 110°C 에서 12시간 이상 충분히 건조시킨 후 덩어리 형태로 된 것을 porcelain mortar and pestle 로 분쇄하고 100 mesh sieve 를 통과시켰다. 이 분말에 1.5% PVA 수용액을 첨가한 후 건조하여 덩어리 모양 분체를 얻었다. 이 덩어리 분체를 다시 분쇄한 후 50 mesh sieve 에 통과시켜 분말을 만들어 1.5ton/cm² 압력으로 die 에 넣고 기압성형하여 green ceramics 를 만들었다. 이때 윤활

Table 2. Purity of Raw Materials

Chemicals	Purity	Grade	Coment
Fe ₂ O ₃	>99 %	Reagent	Matheson Coleman
NiO	>99.1%	Baker analyzeid	Baker
CuO	>99.8%	Analytical reagent	Mallinckrodt
CoSO ₄ · 7H ₂ O	>99.8%	Analytical reagent	Mollinckrodt
TiO ₂	>99.5%	Guaranteed reagent	Kitsuda Chem

제로는 아세톤에 스테아린산을 포화시켜 사용하였다. Green density 는 이론밀도(5.38g/cm³)의 60~65% 정도 이었다. Green ceramics 는 disc 형태와 ring 형태로 성형하였다.

소결온도는 1,100°C, 1,150°C, 1,200°C, 1,250°C, 1,300°C 로 하였다. ceramics 는 400°C 에서 1시간 동안에 결합제를 휘발시킨 뒤에 400°C/hr 로 가열하고, 소결온도에 다나르면 2시간 유지하고, 400°C/hr 로 냉각하였다. 소결은 공기 분위기에서 행하였다.

소결 제품은 disc 형 시편의 X-ray diffraction pattern 을 측정하여 소결된 경도를 판단하였으며, 격자상수를 구하여 이론밀도를 구하였다. 소결밀도 측정은 disc 형 시편으로 사용하였으며, ASTM standard 중의 bulk density 와 aparent specific gravity 측정법¹⁹⁾을 참조하여 apparent specific gravity 를 측정하였다.

Toroid 형태의 소결 시편을 사용하여 Fig.4의 회로를 사용하여 전기기계 결합계수 k 를 측정하였다. 자재 진동자가 진동할 때 권선한 coil 과 마찰은 damping 효과를 가져오므로 가능하면 이러한 마찰을 줄여야 한다. 마찰을 줄이기 위하여 아크릴 원통을 가공하여 toroid ferrite 를 넣고 teflon 선을 ferrite 밀에 받치도록 하였다. 일차 coil 은 시편의 반쪽 부분에 아크릴 원통 위쪽 진동자에 직접 닿지 않도록 30번 감고, 이차 coil 을 시편의 다른 반쪽 부분에 30번 감았다. 전기기계 결합계수 k 는 공진-반공진 방식으로 공진 주파수 fr 과 반공진 주파수 fa 를 측정하여 구하였다.

이차 coil 은 DC bias 를 걸어주기 위한 것이다. Toroid 형에서 DC bias 자장과 다른 parameter 들과의 관계는 다음과 같다.

$$H = \frac{1.257ni}{L} \text{ (Oe)} \quad (7)$$

여기서 H는 자장(Oe)이며, L자속이 통하는 길이, n는 동선 감은 회수, i는 전류(ampere)이다.

온도에 따른 k 의 변화를 측정하기 위하여 copper bath 에 시편을 넣고 뚜껑을 닫은 다음 beaker 에 넣고

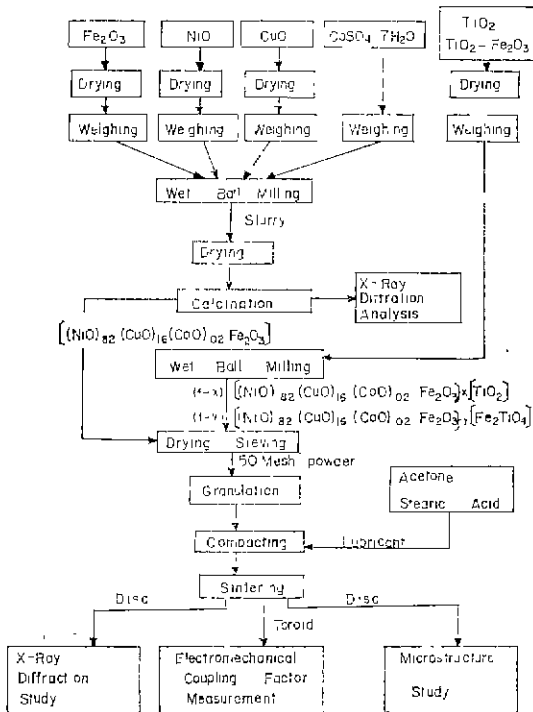


Fig. 3 Flow sheet of experimental procedure.

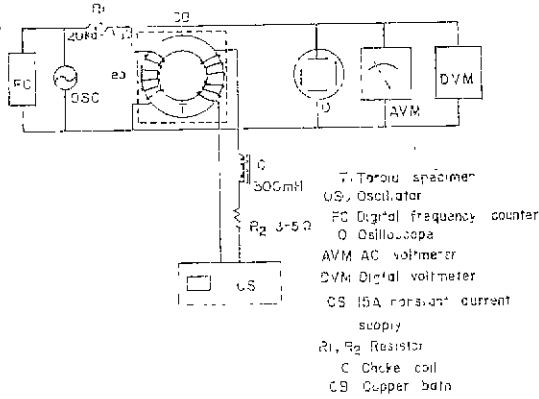


Fig. 4 Schematic circuit diagram of electromechanical coupling factor measurement system.

그 사이에 일음과 아세톤을 넣고 hot plate로 서서히 가열하여 온도에 따른 k의 변화를 측정하였고, bias는 7.50e로 고정시켰다.

미세조직 관찰은 다음과 같이 행하였다. Disc형 소결 시편을 bakelite에 mounting하여 200번, 400번, 600번, 800번, 1,000번 연마지의 순서로 연마하였다.

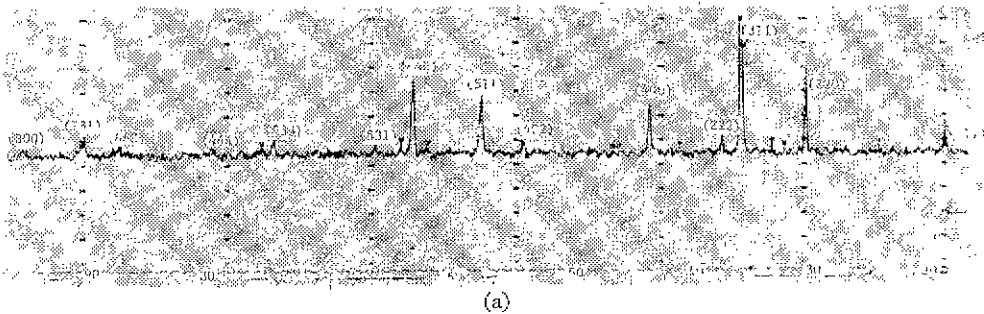
여기서 600번 연마지 이후에는 물을 첨가하여 wet grinding 하였다. 연마후에 Al₂O₃ 분말을 증류수에 타서 연마제트 사용하여 polishing 하였다. Rough polishing에서는 1 μ m의 Al₂O₃ 분말을, fine polishing에서는 0.3 μ m의 Al₂O₃ 분말을 사용하였다. 시편을 methyl alcohol 트리지 깨끗이 씻은 뒤에 건조시켜서 부식시켰다.

부식은 P. Levesque at al.²⁰⁾에 참조하여 oxalic acid를 증류수에 조희되게 용해시킨 용액과 질산 황산을 1:1로 섞어서 약 100 $^{\circ}$ ~110 $^{\circ}$ C에서 5~20분간 부식시켰다. 부식후에 Baush & Lomb사의 광학 현미경으로 미세조직을 관찰하였으며 400배의 배율로 현미경 사진을 촬영하였다.

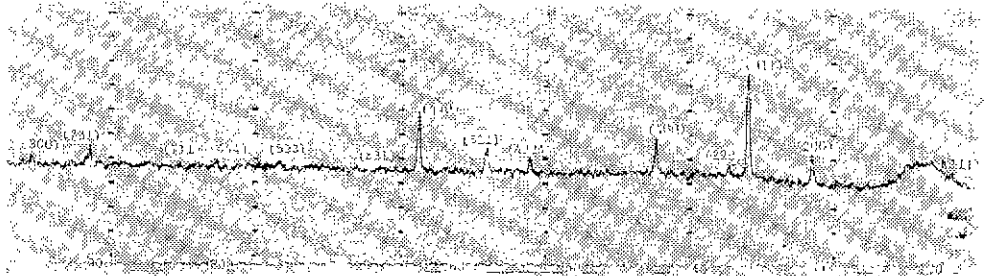
3. 결과 및 고찰

1. 소결밀도 및 미세조직

하소한 분말과 각 소결체의 X-ray diffraction 실험 결과를 ASTM Standard File과 비교하여 큰 결과 TiO₂ 또는 Fe₂O₃와 TiO₂ 첨가에 따른 변화는 탐지할수 없었다. 이것은 TiO₂와 Fe₂O₃은 미량 첨가하였으므로 나타나지 않는다고 보아진다. 또한 하소한 분말과 소결체의 X-ray pattern을 비교하면 하소한 분말에서 약간의 α -Fe₂O₃의 peak가 보이며, 이는 하소시에 원



(a)



(b)

Fig. 5 X-ray diffraction patterns.

(a) X-ray diffraction pattern of Ni-Cu-Co ferrite powder calcined at 900 $^{\circ}$ C for 2 hours.

(b) X-ray diffraction pattern of Ni-Cu-Co ferrite sintered at 1,200 $^{\circ}$ C for 2 hours.

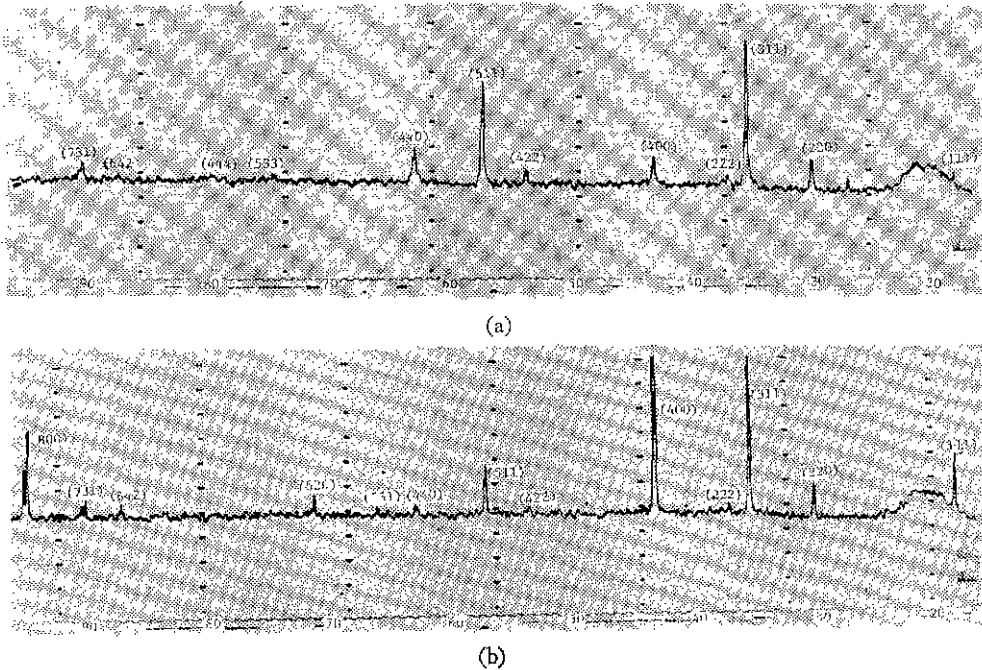


Fig. 6 X-ray diffraction patterns.

- (a) $0.95[(\text{NiO})_{0.82}(\text{CuO})_{0.16}(\text{CoO})_{0.02}\text{Fe}_2\text{O}_3] \cdot 0.05[\text{TiO}_2]$ sintered at $1,200^\circ\text{C}$ for 2 hours.
- (b) $0.95[(\text{NiO})_{0.82}(\text{CuO})_{0.16}(\text{CoO})_{0.02}\text{Fe}_2\text{O}_3] \cdot 0.05[\text{Fe}_2\text{TiO}_4]$ sintered at $1,200^\circ\text{C}$ for 2 hours.

비한 spinel 화 반응이 일어나지 않았음을 의미한다. 한편 소결시편의 X-ray pattern 에서는 하소 후에 존재 하던 소량의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 모두 spinel 화 반응을 일으켰음을 확인할 수 있었다(Fig. 5 와 6 참조).

X-ray diffraction 분석에서 spinel 의 격자 상수를 계산하여 $a_0 = 8.33 \pm 0.01 \text{ \AA}$ 과 이 격자 상수를 대입하여 이론 밀도 $d = 5.38 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ 을 얻었다.

소결온도와 조성에 따른 밀도 변화를 Fig. 7 와 Fig. 8 에 보였다. TiO_2 와 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ 첨가에 따른 밀도는 크게 변화하지 않았으나, $1,250^\circ\text{C}$ 에서는 TiO_2 나 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ 첨가의 경우, 모두 2mole% 첨가할 경우 밀도가 약간 높아졌다가, 5mole% 첨가시에는 감소 하였다. 그러나 $1,200^\circ\text{C}$ 에서 TiO_2 를 0.5mole% 첨가할 때 모든 시편중의 최대 밀도를 나타낸다. 밀도 실험결과를 관찰컨데 $1,200^\circ\text{C}$ 에서 최적 소결조건을 이루었다고 볼 수 있다. Fig. 8 에서 볼 수 있듯이 조성이 같을 때 소결온도를 1250°C 로 하였을 때 얻을 수 있는 밀도가 소결온도 $1,200^\circ\text{C}$ 일때보다 증가하지 않았다.

소결 조건의 변화에 따른 미세조직 관찰 결과는 Fig. 9~Fig. 11 과 같다. Fig. 9 는 순수한 Ni-Cu-Co ferrite 에서 소결 온도에 따른 조직의 변화이고, Fig. 10 와

Fig. 11 은 각 조성의 시편을 $1,250^\circ\text{C}$ 에서 소결한 경우의 미세조직이다.

Fig. 9 에서 $1,100^\circ\text{C}$ 소결한 시편에서는 매우 작은 grain 구조를 보이나, $1,150^\circ\text{C}$ 소결한 시편에서는 불연속 입자성장(discontinuous grain growth)의 말기 단계가 보이며, $1,200^\circ\text{C}$ 소결한 시편에서는 매우 큰 grain 으로써 더 이상 grain 이 성장하지 않았다.

$1,150^\circ\text{C}$ 에서 소결한 시편에서 심한 불연속 입자 성장이 나타난 이유는 첨가된 copper oxide 가 강력한 입자성장 촉진제이기 때문이라고 판단된다. F.N. Bradley¹⁷⁾에 의하면 copper oxide 의 첨가는 소결 온도를 저하시키고, 소결성을 향상시키며, 입자 성장을 촉진시킨다고 하였다. 불연속 입자 성장이 나타나던 아무리 소결을 오래하더라도 grain 내부의 pore 가 제거되지 않기 때문에 어떤 한계이상 밀도화가 되지 않는다. 그럼에도 불구하고 nickel ferrite 에 copper oxide 를 첨가하는 이유는 소결 온도를 낮추고, NiO 가 CuO 에 비해 비싸므로 제조 단가를 저하시키는 외에, copper ferrite 의 Jahn-Teller distortion 때문에 나타나는 강한 tetragonal distortion 경향 때문이다.

Ferrite 자외 진동자는 대진폭 하에서 작동하여 강력장 복사에 이용하므로, 기계적 강도가 매우 중요하며

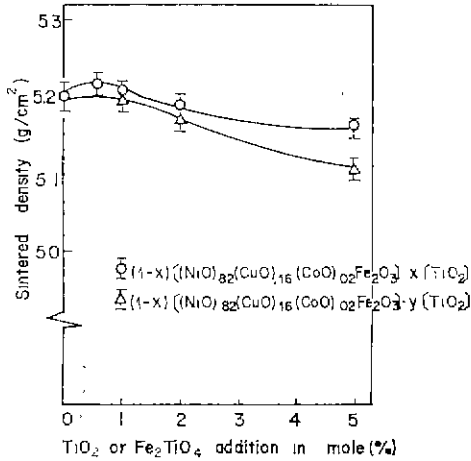


Fig. 7 Sintered density versus composition, specimens sintered for 2 hours at 1,200°C.

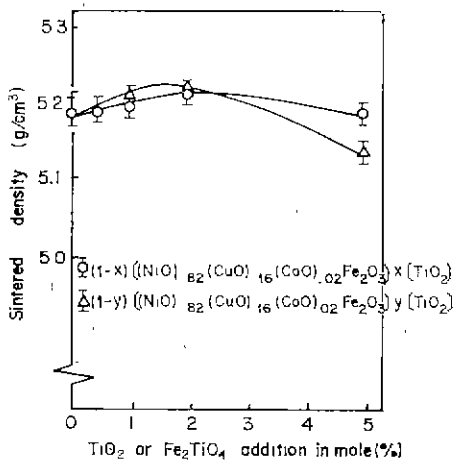
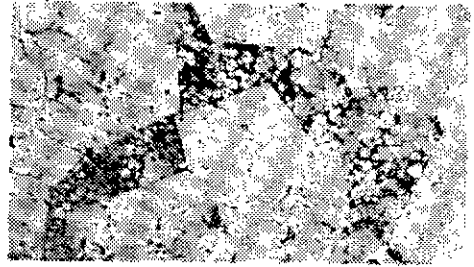
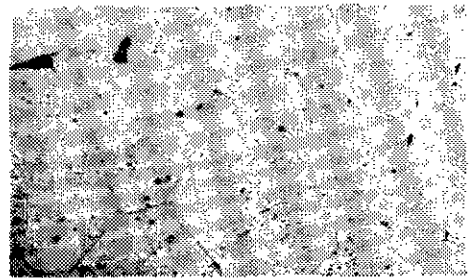


Fig. 8 Sintered density versus composition, specimens sintered for 2 hours at 1,250°C.

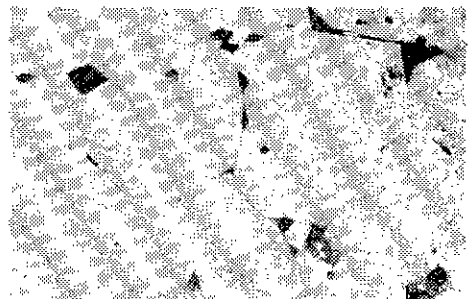


(b) T=1,150°C

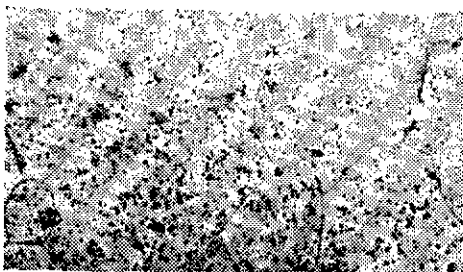


(c) T=1,200°C

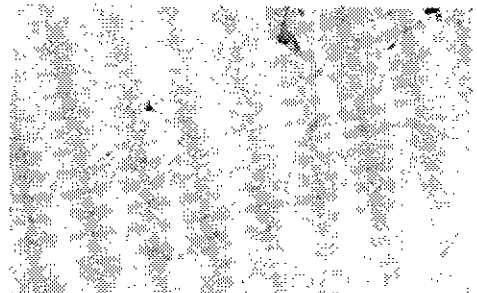
Fig. 9 Microstructures of (NiO)_{0.82}(CuO)_{0.16}(CoO)_{0.02}Fe₂O₃ sintered at various temperatures, T for 2 hours. (X400)



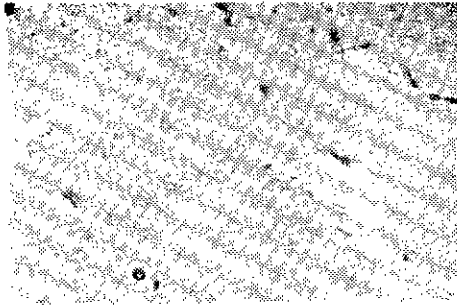
(a) x=0.01



(a) T=1,100°C

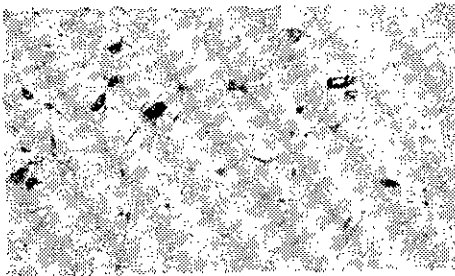


(b) x=0.02

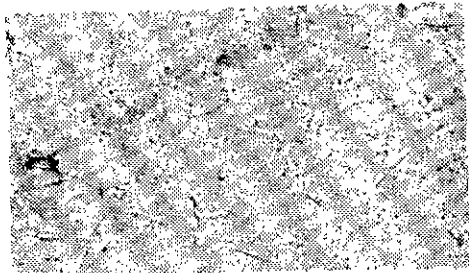


(c) $x=0.05$

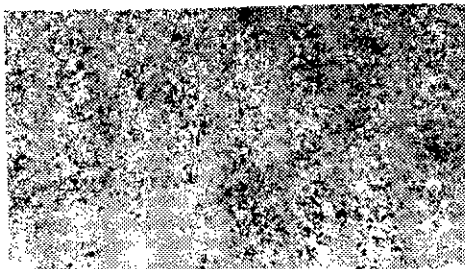
Fig. 10 Microstructures of $(1-x) [(NiO)_{0.82}(CuO)_{0.16}(CoO)_{0.02}Fe_2O_3] \cdot x[TiO_2]$ sintered at $1250^\circ C$ for 2 hours. (X400)



(a) $y=0.01$



(b) $y=0.02$



(c) $y=0.05$

Fig. 11 Microstructures of $(1-y) [(NiO)_{0.82}(CuO)_{0.16}(CoO)_{0.02}Fe_2O_3] \cdot y[Fe_2TiO_4]$ sintered at $1250^\circ C$ for 2 hours. (X400)

소결체에서 기계적 강도는 밀도와 밀접한 관계가 있다. L. D. Rozenberg¹¹⁾에 의하면 ferrite의 밀도와 파괴 강도간에는, 밀도가 감소할수록 선형적으로 파괴 강도는 감소한다고 하였다. 소결체에서 높은 밀도를 얻기 위해서는 불연속 입자 성장을 억제하여야 하는데 이를 위해서는 particle size를 균일하게 하고, 불순물로써 입자 성장 억제제를 첨가하면 grain boundary의 이동을 불순물이 방해하여, 불연속 입자 성장을 억제할 수 있다.

R. C. Saull²¹⁾은 X-ray diffraction과 자기 모멘트 측정을 통하여 copper ferrite의 reaction kinetics를 조사하였는데, $780^\circ C$ 에서 5시간 이상 하소하면 대부분의 spinel화 반응이 일어난다고 하였다. S. L. Blum²²⁾에 의하면 nickel ferrite는 $1,200^\circ C$, 5시간 이상의 소결 조건에서 거의 100% ferrite가 형성되었다. 그러나 실제로 자외 진동자용 재료로써 순수한 nickel ferrite는 $1,350^\circ C$, 2시간 이상의 소결조건에서 제조하며 copper oxide를 첨가하여 $100^\circ \sim 200^\circ C$ 정도 소결 온도를 저하시킨다.¹¹⁾ 본 실험에서도 $1,200^\circ C$ 에서 소결이 완전히 진행되었으므로 이것은 Y. Kikuchi²³⁾의 결과와 유사하다.

일반적으로 $1,200^\circ C$ 이상의 소결 온도에서는 grain boundary 주위의 pore들이 약간 제거되었음이 관찰되었다. 즉 $1,200^\circ C$ 이상의 소결 온도에서는 입자 성장이 끝나서 안정한 grain 구조를 형성하였으므로, 그 다음 단계로써 grain 내의 pore들이 grain boundary로 확산하여 grain boundary에서 제거되기 시작하였음을 짐작할 수 있다. 한편 grain의 중앙에는 일부 pore들이 그대로 존재하는데 이들은 grain boundary까지의 확산 거리가 멀기 때문에 미처 확산하지 못한 것들로 간주된다.

Fig. 10와 Fig. 11에서 $1,250^\circ C$ 소결한 각 조성의 조적을 보면 TiO_2 나 $Fe_2O_3+TiO_2$ 첨가에 따라 약간 pore가 감소한 것을 관찰할 수 있다. 즉 TiO_2 의 첨가가 소결성은 약간 증가시켰으나, 그렇다고 TiO_2 가 grain boundary를 고착시켜서 불연속 입자 성장을 억제시킨다고는 볼 수 없으며, 오히려 TiO_2 가 spinel화 반응을 일으켜서 Ti^{4+} 가 spinel 구조의 octahedral site에 들어갔을 것으로 사료된다.

Fe-Ti-O계의 상태도²⁴⁾에는 Fe_2TiO_4 , Fe_2TiO_3 , $FeTiO_5$, $TiFe_2O_5$ 가 존재하는데, 이 중에서 Fe_2TiO_4 만이 ulvöspinel 이구조이다.

본 실험에서 Fe_2O_3 와 TiO_2 를 첨가한 경우는 미량 첨가이며, X-ray 분석과 미세조직에서 second phase가 보이지 않았고, T. G. W. Stijnes^{11, 12)}에 의하면 Mn-

Zn ferrite에 TiO₂를 첨가할 때 Ti⁴⁺가 spinel의 octahedral site에 들어간다고 하였는 바, Ni-Cu-Co ferrite에서도 Ti⁴⁺가 고응체를 형성하였다고 보아진다. 따라서 화학조성에서 TiO₂+Fe₂O₃를 Fe₂TiO₄로 표현하였다.

2. 전기 기계적 성질 고찰

빈도측정 실험결과와 미세조직 실험결과에 의하면 1,200°C에서 최적 소결 조건이 이루어졌다고 판단된다. 전기 기계적 성질도 최적 소결조건하에서 optimum이 되리라고 추리되므로 상기 온도에서 소결한 시편의 전기 기계결합 계수를 측정·고찰하였다.

Fig. 12과 Fig. 13에서 각 시편들의 온도에 따른 전기기계 결합계수 k의 변화를 보였다. Fig. 10에서는 TiO₂를 첨가한 시편을 1,200°C에서 소결할 경우의 온도에 따른 전기기계 결합계수 k의 변화를 보였고, Fig. 13에서는 Fe₂TiO₄를 첨가한 시편을 1,200°C에서 소결할 경우에 각각 전기 기계 결합계수 k의 변화를 보였다.

대체로 TiO₂나 Fe₂TiO₄가 첨가됨에 따라 전기기계 k의 최대값을 나타내는 온도가 증가하였다. 이러한 결과가 나온 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다.

Eq. (3)에서 보던 전기기계 결합계수 k의 최대값을 나타내는 온도는 일차 자기결정 이방성 계수의 절대값 K₁이 최소인 온도이다. 즉 이 온도를 자기결정 이방성 보상온도 T_{cem}으로 볼 수 있다. 본 연구에서 TiO₂나 Fe₂TiO₄를 첨가함에 따라 k의 최대값을 나타내는 온도가 증가하였다는 것은 자기결정 이방성 보상온도가 증가하였다는 것과 같다. 이것은 순수한 Ni-Cu-Co ferrite의 조성일때 Co²⁺에 의해 Fig. 2-(a)와 같이 자기결정 이방성 보상온도가 존재하는데, 여기에 TiO₂나 Fe₂TiO₄를 더 첨가하면, T. Stijntjes²⁵⁾가 밝힌대로, Fe²⁺를 첨가한 것과 같이 되어, Fig. 2-(a)의 T_{com}이 더욱 증가할 것이다. Ni-Cu-Co ferrite에 Ti⁴⁺이온을 첨가하여 자기결정 이방성 보상온도가 증가하는 현상이 Fe²⁺의 생성 때문이라고 설명하기 전에, Stijntjes²⁵⁾가 연구한 Mn-Zn ferrite와 본 연구의 Ni-Cu-Co ferrite와의 구조상 차이점, 그리고 Stijntjes 연구결과를 고찰하여 볼 필요가 있다.

T. Stijntjes²⁵⁾는 Mn_{1-n}Zn_nFe_{2-2n}⁺³Fe_n⁻²Ti_b⁻⁴O₄ ferrite system에서 Ti⁴⁺이온 첨가량이 증가함에 따라 자기결정 이방성 보상온도가 증가하는 현상을 관찰하

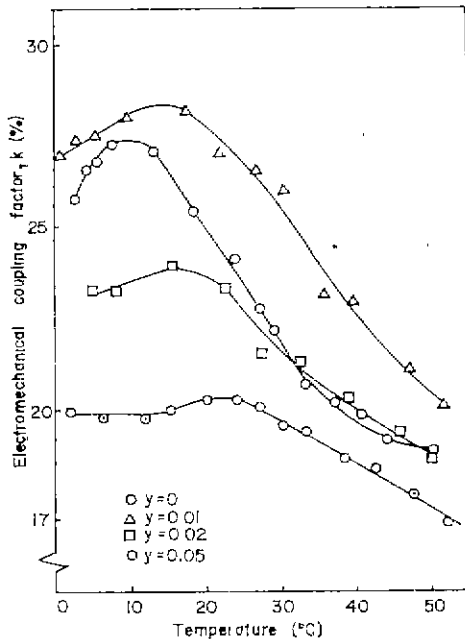


Fig. 12 Temperature dependence of electromechanical coupling factor on TiO₂ additon for compositions of the series (1-x) [NiO]_{0.82} (CuO)_{0.16} (CoO)_{0.02}Fe₂O₃·x(TiO₂) sintered at 1,200°C for 2 hours. DC bias is 7.5Oe.

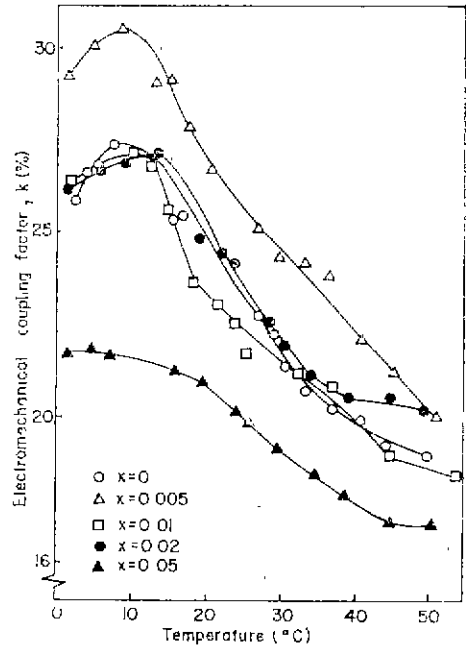


Fig. 13 Temperature dependence of electromechanical coupling factor on Fe₂TiO₄ addition of the series (1-y) [(NiO)_{0.82}(CuO)_{0.16}(CuO)_{0.02}Fe₂O₃]_{1-y}[Fe₂TiO₄]_y sintered at 1,200°C for 2 hours. DC bias is 7.5 Oe.

였고, 이러한 보상온도의 증가는 소결중에 $2\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{12} + \text{Fe}^{+2}$ 반응이 일어나서, Fe^{+2} 이온농도가 증가하기 때문이라고 설명하고 있다. Fe^{+2} 는 octahedral site를 차지한다고 알려져 있고, 또 자기결정 이방성이 $K_1 > 0$ 인 반면 host ferrite는 $K_1 < 0$ 이어서 Mn-Zn ferrite K_1 값의 절대치를 보상한다고 설명된다.

한편 F. Lotgering²⁶⁾은 Mn-Zn ferrite에 Ti^{+4} 를 첨가하던 $\text{Fe}^{+3} + \text{Mn}^{+3} \rightarrow \text{Ti}^{+4} + \text{Mn}^{+2}$ 의 반응이 일어나며 동시에 $\text{Mn}^{+2} + \text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Mn}^{+3} + \text{Fe}^{+2}$ 반응이 일어나 Mn-Zn ferrite의 전기 전도도가 증가한다고 설명하고 있어서 Ni-Cu-Co ferrite에서 Lotgering의 해석에 의해서는 Fe^{+2} 가 Ti^{+4} 의 첨가로 생성되는 과정을 설명할 수 없다. 그러나 Lotgering은 Ti^{+4} 의 첨가에 Mn-Zn ferrite의 전기 전도도가 경향이 없는 것으로 판단했으나 Stijntjes는 Ti^{+4} 의 첨가로 전기 전도도가 감소하는 실험결과를 보이고 있어 Lotgering의 결론과 상충되는 결론을 내리고 있다. Stijntjes²⁵⁾는 또 같은 실험에서 permeability와 전기 전도도 측정외에도 loss factor를 측정하여, 자기결정 이방성이 최소가 되는 점에서 loss factor가 최소화 되는 것을 관찰함으로써 전반적으로 결론의 신빙성을 높여주고 있다. 따라서 Stijntjes의 결론이 보다 신빙성이 있는 것으로 판단된다.

본 연구에서는 $(1-x)[(\text{NiO})_{.82}(\text{CuO})_{.16}(\text{CoO})_{.02}\text{Fe}_2\text{O}_3] \cdot x[\text{TiO}_2]$ 와 $(1-y)[(\text{NiO})_{.82}(\text{CuO})_{.16}(\text{CoO})_{.02}\text{Fe}_2\text{O}_3] \cdot y[\text{TiO}_2]$ 를 혼합한 후 소결한 시편들의 전기결합 계수를 측정함으로써 Ti^{+4} 의 첨가가 자기 이방성에 미치는 영향을 관찰하고자 하였다. CoFe_2O_4 는 그 자체가 양의 자기결정 이방성 계수를 가지기 때문에 Co^{+2} 첨가가 Ni-Cu ferrite의 자기결정 이방성 계수를 보상한다. 그런데 Ti^{+4} 는 spinel 구조의 octahedral site를 들어갈 때 Fe^{+2} 를 생성케하여 Fe^{+2} 이 양의 K_1 값을 나타내므로 CoFe_2O_4 첨가시와 같이 이방성을 보상하여 K_1 값의 절대치를 감소시킨다. 그러나 Fig. 2에서 보는 바와 같이 Fe^{+2} 는 Co^{+2} 에 비해 K_1 의 절대치가 작으므로 Ti^{+4} 를 첨가할 때 자기결정 이방성 보상온도 증가율은 Co^{+2} 를 첨가할 경우보다 작을 것이다.

일반적으로 Ni-Cu-Co ferrite는 inverse spinel 구조를 가지고 있어 normal spinel 구조를 가진 Mn-Zn ferrite보다 octahedral site에 있는 Fe^{+3} 의 숫자는 반감된다. 그러나 Ti^{+4} 가 농도가 5mole% 이하인 경우에는 octahedral site에 있는 Fe^{+3} 이 $2\text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Ti}^{+4} + \text{Fe}^{+2}$ 의 반응을 일으킬수 있는 충분한 숫자가 Ni-Cu-Co ferrite에 남아있다. 따라서 Stijntjes가 Mn-Zn ferrite에서 관찰한 $2\text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Fe}^{+2} + \text{Ti}^{+4}$ 반응은 Ni-Cu-Co ferrite

에서도 일어날수 있다고 판단된다.

Fig. 12와 Fig. 13에서 TiO_2 또는 Fe_2TiO_4 첨가량이 증가함에 따라서 약 2mole%까지는 자기결정 이방성 보상온도가 증가하였으나 5mole% 증가시에는 첨가량 만큼 보상온도가 증가하지 않으며 또한 최대 보상온도가 20°C 를 넘지 않고 있다. 이것은 다음과 같이 설명할 수 있다. Y. Syono와 Y. Ishikawa²⁷⁾에 의하면 보상온도가 20°C 가 되면 Fe_2TiO_4 의 자기결정 이방성 계수가 0이 된다. 즉 20°C 이상에서는 Fe_2TiO_4 가 자기결정 이방성 보상에 기여하지 않으며, Ti^{+4} 의 자기결정 이방성 보상온도가 따라서 20°C 이하이라고 추측된다. 또한 각 원소의 온도에 따른 K_1 의 변화가 각기 다르고 k와 K_1 의 함수 관계를 표시한 Eq. (2)가 유도 과정에서 단순화 시키기 위한 가정을 많이하여 보상온도와 TiO_2 의 첨가량과 함수관계를 정량적으로 표시하는 것은 불가능하다. 전기기계 결합계수 k와 자기이방성의 관계는 K_1 이외에도 내부형태 이방성(internal shape anisotropy)와 내부 응력 이방성(internal stress anisotropy)이 있는데, 후자들이 전기결합 계수에 미치는 영향은 정성적으로 설명할 수 밖에 없어 TiO_2 첨가량과 Fe^{+2} 증가량과의 관계는 정량적으로 표시하기에는 많은 문제점들이 있다. Fig. 12에서 TiO_2 의 양이 커다하면 오히려 k의 값이 감소하고 있고 peak도 보이지 않고 있다.

Fig. 12와 Fig. 13에서 관찰할 수 있는 흥미있는 하나의 현상은 TiO_2 나 Fe_2TiO_4 가 5mole% 정도로 증가하면 Ni-Cu-Co ferrite의 k값의 크기가 감소하는 단점은 있지만 온도에 대한 변화율이 감소하는 현상을 관찰할 수 있다. 따라서 온도 변화에 민감한 응용분야에서는 5mole% Fe_2TiO_4 가 첨가된 Ni-Cu-Co ferrite가 진동자 소재로 적합하리라 생각된다.

밀도와 k와의 관계를 관찰하여 보면 k와 밀도는 밀접한 관계를 보인다. 즉 Fig. 7의 밀도와 조성과의 관계에서도 $1, 200^\circ\text{C}$ 에서 소결하였을 때 0.5mole% TiO_2 에서 최대 밀도를 나타내었고, 또 Fig. 12에서도 0.5mole% TiO_2 , $1, 200^\circ\text{C}$ 에서 k의 최대치가 나타났고, 5mole% 첨가시에는 밀도도, k값도 모두 감소하였다.

이러한 결과는 전기기계 결합계수의 정의에서 분포에 이방성 함에 내부 형태 이방성이 작을수록 k가 증가할 것에 비추어 알 수 있다. 내부 형태 이방성은 주로 pore의 분포, 형태에 따라 좌우되는데 밀도가 높을수록 pore가 줄어들며 pore의 형태도 원형을 보일 것이므로, 내부 형태 이방성은 감소하여 k의 증가를 초래하였다고 판단된다.

4. 결 론

1. Ti⁴⁺ 첨가는 Ni-Cu-Co ferrite 에서도 Mn-Zn ferrite 의 경우에 있어서와 같이 자기결정 이방성을 보강하며 첨가량이 증가함에 따라서 전기결합 계수가 최대치가 되는 보상온도를 증가시킨다. 이것은 Ti⁴⁺ 가 spinel 구조의 octahedral site 에 들어가서 2Fe³⁺→Fe²⁺+Ti⁴⁺ 반응을 소결시에 일으켜서 Fe²⁺가 자기결정 이방성을 보강하기 때문이라고 사료된다.

2. TiO₂의 첨가는 Ni-Cu-Co ferrite 의 소결침에는 크게 기여하지 않으며, 불연속 입자 성장을 피할 수는 없었으나, pore 는 감소하는 경향이 보였다.

3. 전기기계 결합계수 k는 재료의 밀도와 밀집한 관계가 있다. 이것은 밀도가 높을수록 pore 가 줄어들며 또 원형화할 것이므로, 이에 따라 정의되는 내부형테 이방성이 감소하여, k 값은 증가하였다고 사료된다.

참고 문헌

1. B. D. Culity, *Introduction to the Magnetic Materials*, (Addison-Wesley, 1972), p. 264-266
2. C. Heck, *Magnetic Materials and Their Application*, (Butterworths, London, 1974), p. 656-657
3. R. Bozorth, *Ferromagnetism* (D'van Nostrand, 1951), p. 632
4. E. W. Gorter, "Some Properties of Ferrites in Connection with Their Chemistry", Proc. IRE, p. 1945 (1955)
5. K. Ohta, "Magnetocrystalline Anisotropy and Magnetic Permeability of Mn-Zn-Fe Ferrites", J. Phys. Soc. Japan **18**, 685 (1963)
6. Y. Kikuchi, *Ultrasonic Transducers*, (The Research Institute of Electrical Communication, Tohoku Univ. 1969), Chap 1
7. C. Burgt, "Ferroxcube Material for Piezomagnetic Vibrator", Philips Tech. Rev., **18**, 285(1956-57)
8. B. D. Culity, *Introduction to the Magnetic Materials*, (Addison-Wesley, 1972), Chap. 7
9. C. Heck, *Magnetic Materials and Their Application*, (Butterworths, London, 1974), Chap. 2
10. Y. Kikuchi, *Ultrasonic Transducers*, (The Research Institute of Electrical Communication, Tohoku Univ. 1969), Chap. 2
11. L. D. Rozeberg, *Sources of High-Intensity Ultrasound*, vol. 1, Pt. II, "Ultrasonic Ferrite Radiator", (Plenum Press, 1969), p. 165-221
12. D. Attached, British Pat. 846981
13. Y. Ishikawa and Y. Syono, "Giant Magnetostriction Due to Jahn-Teller Distortion in Fe₂TiO₄", Phys. Rev. Letter, **26**, 1335 (1971); *Ferrite* (Proceedings of the International Conference, Japan, 1970), p. 47
14. F. G. Brockman, P. W. Beck and W. G. Streneck, "Magnetostrictive Ferrite with Small Change in Coupling Coefficient from 0° to 20°C", *J. Am. Cer. Soc.*, **46**, 167 (1963)
15. Y. Kikuchi, "Performance of Magnetostrictive Transducers of Aluminum-Iron Alloy or Nickel-Copper Ferrites", J. Acoust. Soc. Am. **29**, 569 (1957)
16. T. G. W. Stijntjes, J. Klerk and A. Broess van Grocnou, "Permeability and Conductivity of Ti-Substituted Mn-Zn Ferrites", Philips Res. Rept. **25**, 95-107 (1970)
17. F. N. Bradley, *Materials for Magnetic Functions* (Hayden Book Co. New-York, 1971), p. 78
18. I. P. Golyamina, "Magnetostrictive Ferrites as a Material for Electroacoustic Transducers", Soviet Phys. Acoust. **6**, No. 3, 311-320 (1960)
19. ASTM Standard (C372-72), *Annual Book of ASTM Standard* (American Society for Testing and Materials, 1975). p. 313
20. P. Levesque and L. Gerlach, "The Metallography of Ferrites", *J. Am. Cer. Soc.* **39**, No. 3, p. 119 (1956)
21. R. C. Saull, A. J. Pointon, D. Nixon and C. J. Batho, "Kinetics of Formation of the Copper Ferrites, CuFe₂O₄", Proc. British Cer. Soc. **18**, 139, (1970)
22. S. L. Blum and P. C. Li, "Kinetics of Nickel Ferrite Formation", *J. Am. Cer. Soc.* **44**, 611 (1961)
23. Y. Kikuchi, N. Tsuya, H. Shimizu, M. Terajima, A. Sugiyama, T. Hirone, S. Maeda and J. Shimoiizaka, "Study on Ferrites for the Use in Magnetostriction Vibrator", pt. II Ni-Cu Ferrite" Sci. Rept. Res. Inst. (Tohoku Univ.) **B7**, No. 1, p. 171-178 (1955),
24. P. Reijnen, "The Formation of Ferrites from the Metal Oxides", *Science of Ceramics*, vol. 3, Ed.

- G.H. Stewart (Academic Press, 1967), p. 245
25. T.G.W. Stijntjes, A. Broese van Groenou and R.F. Pearson, J.E. Knowles and P. Rankin, *Ferrite* (Proceedings of the International Conference, Japan, 1970), p. 194
26. F. Lotgrieng, *J. Phys. Chem. Solids* **25**, p. 95
- (1964)
27. Y. Syono and Y. Ishikawa, "Magnetocrystalline Anisotropy and Magnetostriction of $\text{Fe}_2\text{TiO}_4-(1-x)\text{Fe}_3\text{O}_4(x>0.5)$ ", *J. Phys. Soc. Japan* **19**, 1752 (1964)