

## 망간징크 페라이트 단결정의 산화-환원반응에 따른 미세구조의 변화

윤상영·김문규

서울대학교 공과대학 무기재료공학과

(1990년 2월 17일 접수)

### Microstructural Evolution from the Oxidation-Reduction of Mn-Zn Ferrite Single Crystal

Sang Young Yoon and Moon Gyu Kim

Dept. of Inorganic Mat. Eng., Seoul National Univ.

(Received February 17, 1990)

#### 요 약

망간 징크 페라이트의 헤마타이트로의 상전이 거구를 규명하기 위해 망간 징크 페라이트 단결정을 400-1150°C, 공기중에서 산화시켰고, 이를 다시 페라이트 단상 온도영역(1300-1350°C)에서 환원시켰다.

미세구조 관찰로부터 헤마타이트 석출물의 형태는 판상 또는 lath type이었으며 성장방향은 페라이트 matrix와 일정한 방위관계를 보이면서 가장 조밀한 층진을 하는 페라이트의 {111} habit plane 임을 알 수 있었다. 석출물의 성장은 산화반응 시간과 parabolic dependence 를 보였고 결보기 활성화에너지는  $125 \pm 3$  Kcal/mol 이었다. 산화반응시 기공은 양이온과 양이온 공공의 counterdiffusion 에 의해 수반되어지는 부피수축에 의해 생기며, 산화시킨 시편에서 환원반응 후 석출물 자리에 생성되는 기공의 관찰로부터 환원반응은 시편 내부와 외부의 산소 활동도 차이에 기인한 산소의 휘발에 의해 일어남을 알 수 있었다.

이상의 실험결과로부터 망간징크 페라이트의 산화반응은 두가지 반응, 즉 외부의 산소가 스피넬 페라이트 내부로 확산되어 가는 반응과 산소의 확산없이 내부 양이온의 확산에 의해 헤마타이트가 생성되는 반응이 동시에 일어나는 반응기구로 해석할 수 있었다.

#### ABSTRACT

Oxidation of Mn-Zn ferrite was made in air at various temperatures ranging from 400°C to 1150°C. Subsequent reduction of these oxidized samples was also made in air at 1300-1350°C where the spinel phase of Mn-Zn ferrite is stable. Morphological observation revealed that the shape of precipitated hematite was plate or lath type on the close-packed habit plane of {111} ferrite which has a definite orientation relationship. The growth of precipitates showed the behavior of parabolic dependence of the oxidating time. An apparent activation energy for the growth was found to be  $125 \pm 3$  Kcal/mol. The fact that pores are observed along the precipitates illustrates the oxidation to occur dominantly by the counterdiffusion of cations and cation vacancies. For the reduction reaction pores are found to form at the site once occupied by the precipitates and at the surface. This observation illustrates that the oxygen volatilization from interior region to the surface is the dominant process for the reduction reaction.

## 1. 서 론

페라이트 자성재료 중 상업적으로 용도가 다양한 Mn-Zn 페라이트는 원거리 통신 등 microwave 이상의 고주파수 영역에서는 와류 손실이 결코 적지않기 때문에 이를 줄이기 위하여 전기저항을 한층 더 향상해야 할 필요가 있다<sup>1)</sup>.  $(\text{Mn}, \text{Zn})_{1-\gamma}\text{Fe}_{2+\gamma}\text{O}_4$ 의 경우 bulk의 전기전도도는 격자 내의 여분의  $\text{Fe}^{2+}$ 이온의 함량( $\gamma$ )에 의하여 결정되는 것으로 알려져 있다<sup>2)</sup>. 그러므로 전기전도도를 감소시키려면 이 여분의  $\text{Fe}^{2+}$ 이온의 함량을 줄이면 되겠지만 이는 동시에 bulk property로서 자성재료의 생명인 투자율이 magnetostriction에 의해 감소되므로 오히려 역효과를 초래한다<sup>3)</sup>. 따라서 와류손실이 없는 고주파용 페라이트를 제조하기 위해서는 bulk property인 투자율을 훼손하지 않은 채 전기저항만을 향상시킬 수 있는 방법을 모색하지 않으면 안된다.

이 문제에 대해 문헌에 보고된 해결책은 입제를 이용하는 방법으로 첨가제로써  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{CaO}$ 를 써서 입계에 절연막을 형성시키는 방법<sup>4)</sup>, 입자 내에  $\text{Ti}^{4+}$ 를  $\text{Fe}^{2+}$  근처 B site에 침입시켜  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$ 의 electron hopping을 억제시키는 방법<sup>5)</sup>, 또 근본적으로 입자성장을 억제시키 가능한 한 균일하고 작은 입자를 얻는 방법<sup>6)</sup>, 기공을 줄여 고밀도의 제품을 얻는 방법 등이다.

이러한 방법들 외에 스피넬구조인 페라이트를 산화시켜  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  구조인 헤마타이트를 다정질체의 입계에 국한하여 석출시키면 헤마타이트의 전기비저항이 페라이트보다 약 10배 크므로 전기 절연막 효과를 가져올 수 있을 것이다. Carter 등<sup>7)</sup>의 실험결과에 의하면 Mn-Zn 페라이트 단결정에서 헤마타이트의 석출은 입제뿐 아니라 입자 내부에도 일어난다고 하였다. 그러나 이 반응의 기구에 대한 정확한 설명은 없었다. 따라서 단결정 페라이트에서 이러한 연구를 하기 전에 먼저 단결정 Mn-Zn 페라이트의 상전이 기구를 규명함으로써 위해서 인접한 헤마타이트의 다정질 페라이트 입계 석출에 관한 가능성을 본 연구에서 타진하고자 한다. 단결정 시편에 대한 산화반응 연구도 문헌에 보고되어 있으나 환원반응도 고려한 종합적인 분석은 미약한 형편이다.

또한 현재까지의 산화반응에 관한 연구는 몇몇 특정 온도에서 국한되었다. 따라서 본 연구에서는 단결정 Mn-Zn 페라이트의 여러 온도에서의 산화 및 환원반응 연구와 상전이시 형성되는 형상관찰을 통해, Mn-Zn 페라이트 단

결정의 산화 및 환원반응 기구를 규명하는 데 그 목적이 있다.

## 2. 실험방법

Bridgman method에 의해 성장방향이  $\langle 110 \rangle$ 인 조성  $\text{Mn}_{0.558}\text{Zn}_{0.324}\text{Fe}_{2.078}\text{O}_{4+\delta}$ 의 단결정 시편을  $7\text{mm} \times 7\text{mm} \times 4\text{mm}$ 의 직육면체로 절단하여, 각각의 시편을  $400^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$ ,  $1150^\circ\text{C}$ 의 온도로 공기중에서 24시간 산화시킨 후, 공기중에서 급냉하여 시편 표면의 산화반응 정도를 관찰하였다. 또 산화반응의 결보기 활성화에 너지를 구하기 위한 시편은  $4\text{mm} \times 4\text{mm} \times 4\text{mm}$ 의 정육면체로 low concentration diamond saw를 써서 절단하였으며, 각각의 시편을  $700^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$ ,  $1100^\circ\text{C}$ 의 온도로 공기중에서 각각 5시간, 10시간, 20시간, 30시간 산화시킨 후 공기중에서 급냉하여 정육면체의 중간 부분을 절단하여  $\{110\}$ 면의  $\langle 211 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  방향으로는 자란 헤마타이트 석출물을 관찰하였다.

산화-환원시 질량변화를 관찰하기 위한 시편은  $6\text{mm} \times 6\text{mm} \times 8\text{mm}$  직육면체 형태로 절단하고 시편을 공기중에서  $1000^\circ\text{C}$ , 250시간 산화반응시킨 후 공기중에서 급냉하여 반응 후의 무게를 정확히 측정하였다. 또 이를 다시 공기중에서  $1300^\circ\text{C}$ , 60시간 환원반응시켜 산화반응 없이 같은 조건으로 annealing 한 시편의 질량변화 및 미세구조 변화와 비교하였다. 환원반응은  $4\text{mm} \times 4\text{mm} \times 4\text{mm}$ 의 정육면체 형태로 절단한 시편을 사용하였으며 공기중에서  $1000^\circ\text{C}$ , 64시간 산화반응시킨 다음,  $1280^\circ\text{C}$ 에서 각각 2분, 4분, 6분 유지시킨 후, 급냉하여 시편의 미세구조를 산화반응없이 같은 조건에서 실험한 시편과 비교하였다.

미세구조 관찰을 위해 산화된 단결정 시편을 1000mesh와 1200mesh의 SiC paper로 표면을 연마한 후,  $1\mu\text{m}$  다이아몬드 분말로 2시간 정도 연마하였으며, 이를 다시  $0.3\mu\text{m}$  알루미늄나 paste로 최종 연마하였다. 연마 후 표면의 불순물을 제거하기 위하여 시편을 초음파 세척기로 충분히 세척한 후 염산 85%와 불산 15%의 혼합 용액에 약 3분간 담구어 부식시켰다. 부식후 염산 및 불산을 완전히 제거하기 위하여 초음파 세척기로 충분히 세척한 후 흐르는 물 속에서 약 12시간 담구어 두었다.

시편 내부의 기공 생성여부 및 형상의 이해를 돕기 위해 시편을 부식시키지 않고 연마한 표면 그대로를 관찰하

기도 하였으며, 연마시 생길 수 있는 부반응(artifacts)을 없애기 위해 파단면의 미세구조를 각 시편에서 관찰하였다.

시편의 미세조직은 금속 현미경(Optipphoto, Nikon, Japan)과 주사전자현미경(JSM-35, JEOL, Japan)으로 관찰하였다.

각 조건에서 열처리한 후 Mn-Zn 페라이트에 생성된 결정상을 알아보기 위해 X-선 회절분석을 하였다. 사용한 기기는 XRD(D/MAX II-A, Rigaku, Japan)이며 Cu-target, Ni-filter를 사용하였다. 또한 각 반응 후의 Mn-Zn 페라이트의 국소적인 부분의 화학 성분 조사를 하기 위해 EDS 분석을 하였다. 분석기기는 주사전자현미경(JSM-IC 845, JEOL, Japan)에 부착된 EDS(LINK AN 10000, England)장치이며 석출물의 조성 및 Mn-Zn 페라이트 내부의 양이온의 농도를 정량분석할 수 있었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 헤마타이트의 성장방향 및 화학성분

Mn-Zn 페라이트에서의 헤마타이트 석출반응은 Fig.1에서 보는 바와 같이 석출물과 matrix 사이에 결정학적인 성장방향을 보여준다. 이러한 현상은 페라이트 {110}면에

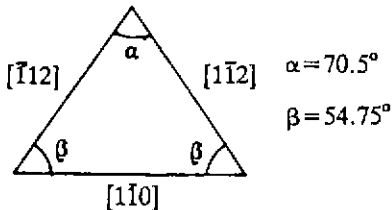
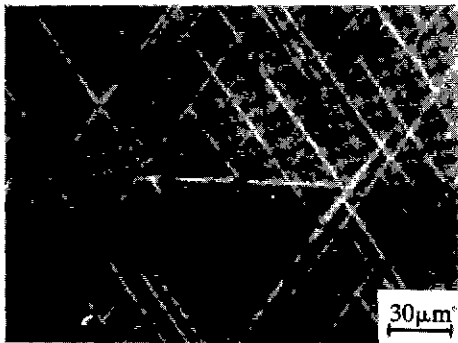


Fig.1. Morphological pattern of precipitated hematite on the {110} plane of ferrite.

헤마타이트 석출물이 3가지 방향의 일정한 각도를 갖는 형태로 자라고 있음을 나타내고 있다(Fig.1-3). Fig.1에서 가운데 보이는 삼각형은 꼭지각( $\alpha$ ) 70.5°, 밑각( $\beta$ ) 54.75°로 벡터관계식에서 보면 페라이트 {111} habit plane에서 석출물의 성장방향이  $\langle 110 \rangle$ 과  $\langle 211 \rangle$ 임을 알 수 있다. 이는 석출물의 성장방향이 fcc의 스피넬구조 산소 이온들이 가장 조밀한 층진을 하는 방향과 일치하는 것을 나타내며, 문헌에 보고된 바와 동일한 일정한 방위관계<sup>6)</sup>를 갖는 것을 설명한다. Fig.4의 파단면의 미세조직에서 알 수 있듯이 헤마타이트 석출은 시편표면에서 시작되며, lath-type으로 내부로 성장해 들어가고 있다. 그림의 lath와 Mn-Zn 페라이트 matrix의 EDS 패턴을 얻어 정량분석한 결과를 Table. 1에 제시하였다. Matrix는 원래 양이온 조성<sup>7)</sup>과 일치하고 석출물의 양이온 중 Mn, Zn이 거의 검출되지 않는 것으로 보아 lath-type의 석출물이 헤마타이트임을 확인할 수 있었다.

#### 3.2. 산화반응에 대한 annealing 온도의 영향

Fig.2는 단결정 Mn-Zn 페라이트의 {110}면에서의 표면 산화정도를 보여주는 것으로 1000°C에서의 산화정도가 가장 큼을 보여준다. 이러한 결과는 산화반응이 이온들의 diffusion process에 의해 제어되는 전형적인 고상반응임 반영한다. 열역학적 구동력은  $\exp(-\Delta G^*/RT)$ 에 비례하고 이온의 이동도는  $\exp(-\Delta G_m/RT)$ 에 비례한다. 여기서  $\Delta G^*$ 는 산화반응에 대한 자유에너지 변화이고,  $\Delta G_m$ 은 확산에 소요되는 활성화에너지이다. 또 산화반응에 대한 자유에너지변화  $\Delta G^*$ 는  $RT \ln(P_0/P)$ 에 비례하므로, oxidation rate(k)는 두 항의 곱인  $P/P_0 \exp(-\Delta G_m/RT)$ 에 비례한다<sup>7)</sup>. 여기서  $P_0$ 는 두 상경계의 평형 산소분압, P는 실험시의 산소분압이다.

즉, 반응속도는 산화와 이온의 이동에 대한 열역학적 구동력과 이온이동도의 곱에 지배된다.

만약 annealing 온도의 변화에 따라 산화반응 기구가 변하지 않으면 enthalpy와 entropy 항이 온도에 따라 거의

Table 1. EDS data of Mn-Zn ferrite oxidized in air at 1000°C for 24hrs. : mol%

element	original composition	ferrite matrix	hematite precipitate
Mn	19.608	20.305	3.733
Zn	11.111	10.530	0.427
Fe	69.281	68.981	95.800

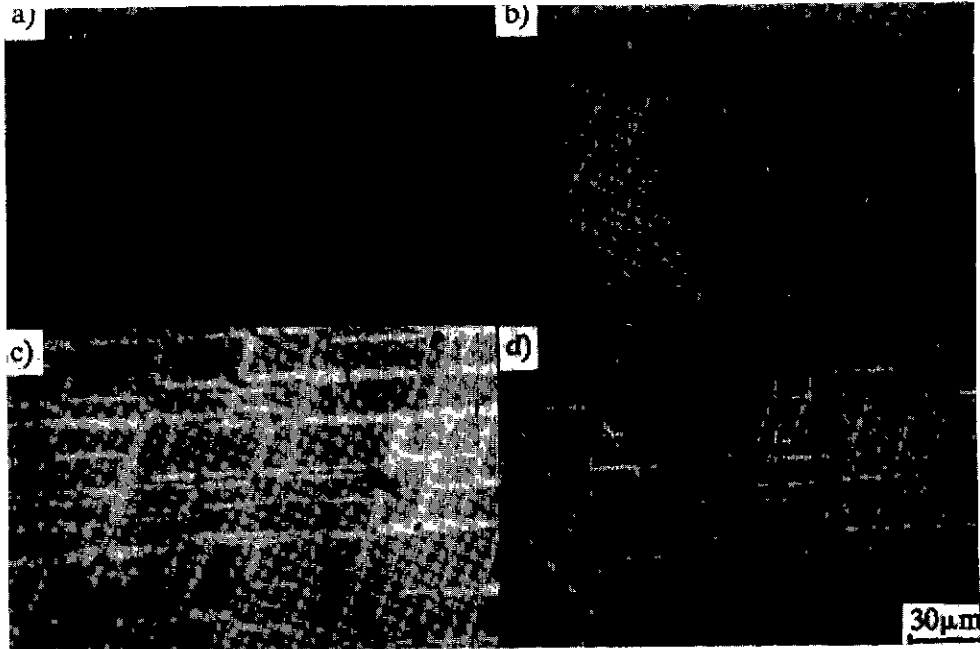


Fig. 2. Optical micrographs of Mn-Zn ferrite single crystals oxidized in air for 24hrs. at a) 400°C, b) 700°C, c) 1000°C, and d) 1150°C.

불변하므로 주어진 산소 분압에 대한 열역학적 구동력은 낮은 온도에서 더 큰 값을 갖는 반면, 이온의 이동도는 높은 온도에서 더 큰 값을 가진다. 따라서 실험결과에서 보는 바와 같이 1000°C 근처에서 산화반응이 가장 빨리 진행됨을 알 수 있다.

### 3.3. 산화반응의 속도론적 고찰

Mn-Zn 페라이트에서의 헤마타이트 석출은 표면에서 결정 내부로 확산되어 석출물이 성장함을 알 수 있다

(Fig.3). 페라이트 {110}면에서 헤마타이트<110>방향으로 자라는 산화반응 기구를 확인하기 위해 각 온도 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C에서의 실험결과를  $x^2-t$  plot 해 보았다. 여기서  $x$ ,  $n$ ,  $t$ 는  $x^n=kt$  관계를 만족하는 것으로 이 실험에서는  $n=2$ 일 때 직선성이 가장 뛰어남을 나타낸다(Fig.5). 그림에서는 error bar를 표시하지 않았지만 각  $X^2$ 점의 표준편차는 약 30% 정도이다. 또

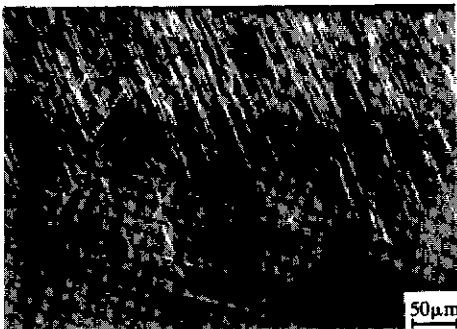


Fig. 3. Cross sectional view parallel to {110} Mn-Zn ferrite oxidized in air 800°C for 66hours. Straight lines extending from surface represent precipitated hematites.



Fig. 4. SEM micrographs showing the morphology of lath-type hematite precipitated within Mn-Zn ferrite by oxidation in air at 1000°C for 24 hrs.

앞절에서 기술한 oxidation rate(k)식과 이온의 이동도,  $D=D_0 \exp(-\Delta H_m/RT)$ 로 부터 다음과 같은 관계식을 구할 수 있다.

$$\ln(kP_0/P) = -\Delta H_m/RT + K \dots\dots\dots(1)$$

Fig. 5에서 기울기인 oxidation rate(k)값을 각 온도에서 구하고 문헌<sup>8)</sup>으로 부터  $P_0$ 값을 찾아 (1)식의  $\ln(kP_0/P) - 1/T$  plot을 하여 그 기울기로 부터 활성화에너지 값

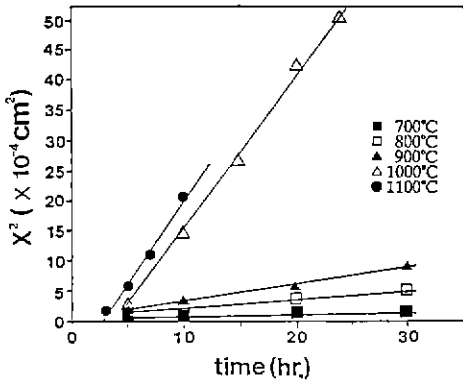


Fig. 5. Squared penetrated length( $x^2$ ) of precipitated hematite by oxidation in air of Mn-Zn ferrite as a function of time (t) for five oxidation temperatures. Each indicated points having about 30% standard deviations are average values from 50 measurements of precipitate length extending from surface.

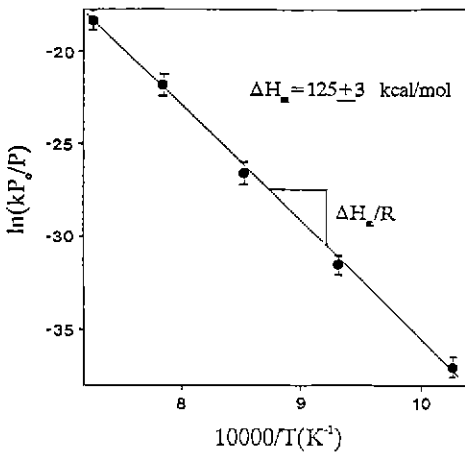


Fig. 6. Temperature dependence of growth rate of plate-shaped precipitated hematite by the oxidation of single crystalline Mn-Zn ferrite.

을 계산하면  $\Delta H_m = 125 \pm 3$  kcal/mol 이다(Fig.6). 이 활성화에너지 값으로 부터 헤마타이트상의 성장에 대한 화학확산계수(chemical diffusion coefficient)를 구할 수 있으나, 정확한 확산기구는 이 계의 각 이온들에 대한 확산 계수자료가 부족하여 알 수 없다

### 3.4. 산화-환원반응시의 기공생성

이 연구에서 흥미있는 점은 Mn-Zn 페라이트에서 헤마타이트 석출물을 따라서 기공이 생성되는 것이다(Fig.7). 즉 산화되기 전의 시편에서는 기공이 나타나지 않는데 반해 산화된 후의 시편에서는 기공이 나타나는 것은 산화와 정에서 기공이 생성됨을 시사한다.

Mn-Zn 페라이트의 산화는 두가지 반응에 의해 일어날 수 있다<sup>9)</sup>. 하나는 외부의 산소가 스피넬 페라이트 내부로 확산되어 들어가는 반응,  $(Zn, Mn, Fe)_3O_4 + O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe_2O_3 + (Mn^{4+}, Zn^{2+})$ 이다. 여기서 a는 Mn의 가능한 원

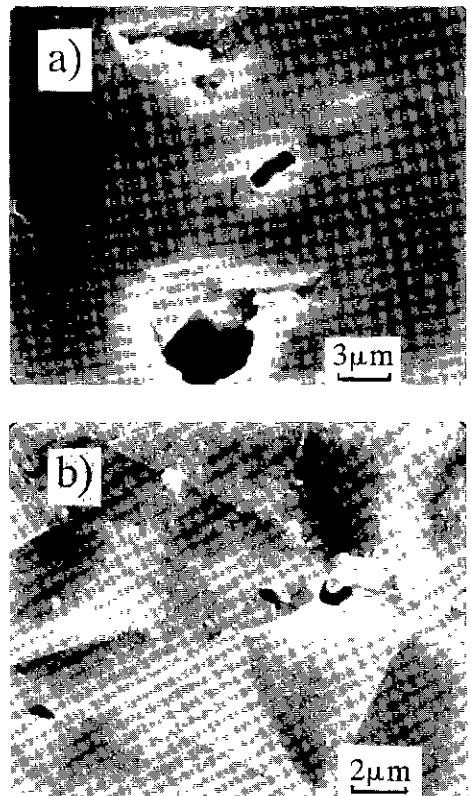


Fig.7. SEM micrographs of Mn-Zn ferrite single crystals oxidized in air at 1000°C for 24hrs. (a) polished surface and (b) fractured surface.

자기를 나타낸다. 이 반응은 공기중에서 1000°C, 250시간 산화반응시킨 시편의 질량이 약 0.9% 증가하는 실험결과로서 설명될 수 있다. 나머지 하나의 반응은 산소의 확산 없이 내부의 양이온 확산에 의해 헤마타이트가 생성되는 반응,  $(Zn, Mn, Fe)_3O_4 + Fe^{3+} \rightarrow Fe_3O_4 (Mn^{2+}, Zn^{2+})$ 이다. 관찰된 기공은 후자의 헤마타이트생성 기구에 의해 일어난다. EDS 분석결과로 부터 헤마타이트 석출물에는 거의 측정할 수 없는 Zn와 미량의 Mn이 존재하는 반면, Fe가 대부분(95% 이상)으로 석출물의 양이온 조성에 비추어 보아도 알 수 있으며, 전자의 반응에서는 부피팽창이 일어나는데 반하여 후자의 반응에서는 부피수축이 일어나고, 또 Mn-Zn 페라이트계에서 양이온의 확산계수가 산소의 확산계수보다 훨씬 큰 값을 가지기 때문이다<sup>10)</sup>. 따라서 후자의 반응 과정에서 dislocation, lattice relaxation 등의 line defects가 생기지 않는다고 가정하면 이 부피수축에 의해 기공이 생성될 수 있다. 이를 정량적으로 알아보면 페라이트에서는 산소가 ABCABC... 적층을 하고, 헤마타이트에서는 ABABAB... 적층을 하므로, 같은 6개의 층을 고려하여 부피변화를 계산할 수 있다. 산소이온의 조밀층진층에서 이온간 거리(a)와 6층의 두께(c)는 각각 페라이트에서는  $a=0.3000nm$ ,  $c=1.4522nm$ 이며 헤마타이트에서는  $a=0.2910nm$ ,  $c=1.3752nm$ 이므로 페라이트의 부피를 근거하면 상전이시 약 11%의 부피수축이 생기나 실제로는 Fig.7을 보면 알 수 있듯이 Mn-Zn 페라이트 matrix와 최초의 헤마타이트 석출물의 계면이 시편 외부 산소 확산의 fast diffusion path로 작용하면서 헤마타이트의 석출을 촉진시키고, 실제 line defects(misfit dislocation 등)가 생성될 수 있으므로<sup>11)</sup> 계산된 부피수축만큼의 기공은 생기지 않는다. 따라서, 페라이트의 산화반응은 위에서 제시한 두 가지 반응이 함께 진행되는 것을 알 수 있다. 즉 Mn-Zn 페라이트 matrix에 헤마타이트가 석출되면서 그 계면이 외부 산소의 확산을 촉진시키고, 반응면에서는 cation vacancy와 cation의 counterdiffusion이 vacancy mechanism에 의해 diffusion process에 기여하는 것을 알 수 있다.

환원반응에서의 미세구조 변화를 이해하기 위해서 우선 산화반응을 시키지 않은 시편을 단상 페라이트 안정영역 온도에서 각각 진공 분위기와 공기중에서 annealing 한 것과 산화시킨 시편을 같은 온도 영역에서 환원시켜 표면 및 내부의 미세구조 변화를 비교한 결과 산화시키지 않은 시편의 미세구조는 아무런 변화를 보이지 않는데 반하여 산

화시킨 시편은 Fig.8에 나타낸 바와 같이 기공이 시편 표면쪽의 헤마타이트 석출물의 위치에 생기는 것을 알 수 있다. 이는 산소 유입의 Mn-Zn 페라이트 산화의 역반응으로 설명될 수 있다. 시편표면에서 공기중으로 산소가 확산 휘발되어 나가면서 헤마타이트 석출물에 있던 양이온은 페라이트 matrix 내로 확산되어 들어가고, 석출물의 산소자리가 기공을 형성하는 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 기공이 헤마타이트 석출물처럼 일정한 각도를 가지면서 잘 정렬되어 있고 환원반응 후의 질량이 산화시켰을 때 증가한 만큼 줄어드는 것으로 부터 이 반응이 타당함을 알 수 있다.

### 3.5. 산화반응 기구

Mn-Zn 페라이트에서 석출물의 형상은 앞절에서 lath-type임을 알 수 있었다. 여기서는 이러한 형상의 석출물이 어떠한 반응기구에 의해 생길 수 있는지를 알아 보기로 한다. 핵생성 기구에서 성장이 가능한 임계핵은 최소한의 핵생성 장벽을 갖는 것으로 다시말해 최소의 임계

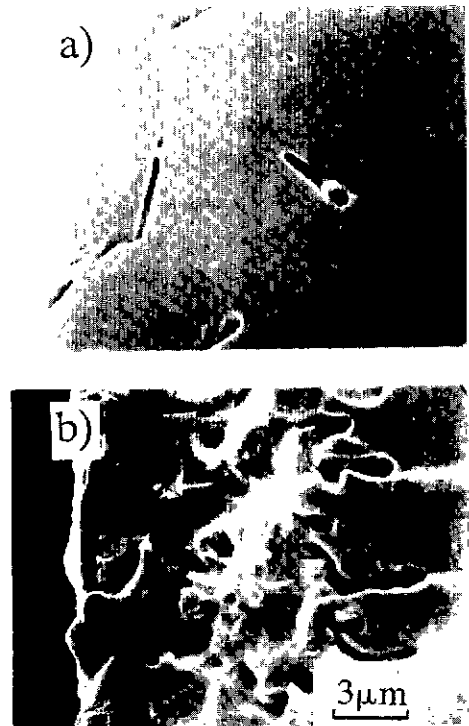


Fig.8. SEM micrographs of Mn-Zn ferrite single crystals reduced in air at 1350°C for 15hrs, oxidized in air at 900°C for 15hrs. (a) polished surface and (b) fractured surface.

체적을 갖는 것이다. 변형에너지 효과가 없는 경우 이런 조건을 만족하는 석출물의 모양은 전체 계면에너지를 최소화하는 모양이 된다. 따라서 핵은 보통 정합 또는 반정합의 작은 면과 완만한 부정합 면에 의해서 둘러 싸여질 수 있을 것이다. 석출물이 성장하기 위해서는 계면이 이동해야 하고 성장하는 모양은 상대적인 이동속도에 좌우된다. 두개의 상이 다른 결정구조를 가지면 반정합 계면은 ledge mechanism에 의해 움직여야 하므로 매우 작은 이동도를 가진다. 그러나 부정합 계면은 매우 큰 이동도를 갖는다. 따라서 ledge의 일정한 공급을 유지하기 어렵다면 부정합계면은 반정합 계면보다 빨리 움직일 수 있기 때문에 잘 일치된 한면을 가진 핵은 얇은 판상이나 lath-type으로 성장한다<sup>21)</sup>.

Fig.9에 Mn-Zn 페라이트와 헤마타이트 석출물의 미세구조를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 헤마타이트 석출물이 페라이트 matrix와 거시적으로 flat한 계면과 완만한 곡면의 계면을 형성하고 있다. 따라서 위에서 설명한 반응기구에 의해 lath type으로 석출물이 자라는 것이다. 즉 이 연구에서 관찰되어진 헤마타이트 석출물과 페라이트 결정구조로부터 결정학적인 산화반응 기구는 가장 낮은 계면 에너지를 가지는 면에서 이온들의 재배열에 가장 에너지가 적게 소요되는 방향으로 성장함을 알 수 있다.

헤마타이트 석출반응은 원자단위로는 단계적으로 일어난 것이며  $Mn_2O_3$  석출의 kinetics가 보장되면 실제로 석출반응은 반복적으로 진행되어 결국 스피넬, 헤마타이트, bixbyite 구조의 세가지 상이 공존하게 될 것이다 Fig.10은 공기중에서 1000°C, 100시간 과다 산화시킨 시편의 형



Fig.9. SEM micrographs of precipitated hematite bounded by a combination of smoothly curved incoherent interface (A) and coherent or semicoherent facets(B).

상이다. 최초 헤마타이트 석출물은 표면에서 부터 생기기 시작하나 장시간 산화시키면 그림에서 보듯이 표면 부위에는 헤마타이트 석출물이 사라지고 다른 layer가 생긴 것을 알 수 있다. 표면의 조성분석 결과 Mn 이온의 양이 상대적으로 증가했음을 보여주며(Fig 11). X-선 분석 결과 스피넬과  $Mn_2O_3$  피크만이 나타나 헤마타이트는 사라지고 표면에  $Mn_2O_3$ 가 석출되었음을 알 수 있다. 본 실



Fig.10. Cross sectional morphology of Mn-Zn ferrite excessively oxidized in air at 1000°C for 100 hrs.

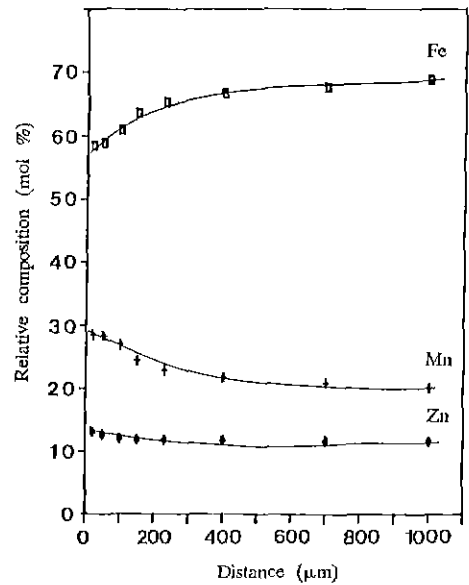


Fig 11. Relative composition profile along the distance from the surface in the Mn-Zn ferrite single crystal oxidized in air at 1000°C for 100hrs

험이 위 세가지 상이 공존하는 열역학적 조건의 영역에서 행해졌다는 사실이 이러한 분석을 뒷받침 해준다.

Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 표면 부위에만 형성되는 반응기구를 알기 위해 Mn-Zn 페라이트 matrix의 각 양이온의 조성을 표면에서 부터 내부로 EDS 분석을 하였으며, 그 결과를 Fig. 11에 나타냈다. 그림에서 보듯이 Mn 이온의 농도구배를 확인할 수 있는데, 이러한 Mn 이온 확산의 구동력은 외부의 높은 산소농도에 의한 포텐셜이다. 이 구동력에 의해 표면에서 Mn 이온이 산화물을 형성하기 위해 내부에 있던 Mn 이온이 외부로 확산되어 나와 표면 부위에 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 석출된다. 따라서 과다 산화반응시킨 시편에서는 Fig. 10과 같은 미세구조를 보여주게 된다. 시간을 더 오래하면 헤마타이트가 없는 층이 계속 자라게 될 것이며 석출되는 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 Fe<sup>3+</sup> 이온과 용해되어 bixbyite(Fe, Mn)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 형성할 것이다.

#### 4. 결 론

Mn-Zn 페라이트의 산화-환원 반응에 수반되는 미세구조 변화를 고찰한 본 실험에서 얻은 결론은 아래와 같다.

1) 미세구조 관찰로부터 헤마타이트의 석출물의 형태 process임을 알 수 있었으며 석출물의 양은 1000℃ 부근과 이온 이동도의 곱이 최대가 될 때 가장 빨리 일어남을 반영한다.

2) 공기중에서의 산화반응은 diffusion-controlled process임을 알 수 있었으며 석출물의 양은 1000℃ 부근에서 최대였다. 이는 산화반응의 속도가 열역학적 구동력과 이온 이동도의 곱이 최대가 될 때 가장 빨리 일어남을 반영한다.

3) 석출물의 성장에 대한 결보기 활성화에너지는 125±3kcal/mol이었으며 석출물을 따라 생성되는 기공은 양이온과 공공의 counterdiffusion에 의해 수반되어지는 부피 수축으로 생성된다. 또 환원반응시 생성되는 기공은 산화반응 때 들어온 산소의 휘발에 기인한다. 이는 환원반응으로 생기는 질량감소로 부터 설명할 수 있었다.

이상의 실험결과로부터 미간 징크 페라이트의 산화반응은 두가지 반응, 즉 외부 산소가 스피넬 페라이트 내부로 확산되어 가는 반응과 산소 확산 없이 내부 양이온의 확산에 의해 헤마타이트가 생성되는 반응이 동시에 작용하는 산화반응 기구에 의해 일어남을 알 수 있었다.

#### 「감사의 글」

본 연구는 1987년도 문교부 학술연구조성비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 포함합니다.

#### REFERENCES

1. H.I. Yoo and H.L. Tuller, "Iron-excess Manganese Ferrite: Electrical Conductivity and Cation Distributions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 388-92 (1987).
2. H.L. Tuller, H.I. Yoo, W. Kehr and R.W. Scheidecker, "Electrical Property-phase Equilibria Correlations in Manganese-Zinc Ferrites," *Adv. Ceram.*, **15**, 315-24 (1986).
3. T. Akashi, "Effect of Addition of CaO and SiO<sub>2</sub> on the Magnetic Characteristics and Microstructures of Manganese Zinc Ferrites (Mn<sub>0.66</sub>Zn<sub>0.21</sub>Fe<sub>2.11</sub>O<sub>4-δ</sub>)," *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **2**, 171-76 (1961).
4. K. Ishino and Y. Narumiya, "Development of Magnetic Ferrites: Control and Application of Losses," *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**, 1469-74 (1987).
5. H. Tsunekawa, A. Nakata, T. Kamijo, K. Okutani, R.K. Mishra and G. Thomas, "Microstructure and Properties of Commercial Grade Manganese Zinc Ferrites," *IEEE Trans. Magn.*, **Mag-15**, 1857-60 (1979).
6. R.E. Carter, W.L. Roth and C.A. Julien, "Orientation Relationship a Hematite Precipitates and Its Ferrite Host," *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 533-36 (1959).
7. D.A. Porter and K.E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Van Nostrand Reinhold, New York (1980).
8. P.I. Slick, "A Thermogravimetric Study of the Equilibrium Relations between a Mn-Zn Ferrite and an O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> Atmosphere," in *Proceedings of 2nd International Conference on Ferrites, 1970*, Kyoto, Japan, edited by Y. Hoshino, S. Iida and M. Sugimoto (University of Tokyo Press, Tokyo,



- pp. 81-83, (1971).
9. V.V. Pan'kov, "Interaction of (MnZn)O Solid Solutions with  $Fe_2O_3$  as Intermediate Stage of Formation of Mn-Zn Ferrites," *Ceram. Int.*, 87-91 (1988).
  10. J. E. Castle and P.L. Surmon, "The Self-Diffusion in Magnetite. Techniques for Sampling and Isotopic Anaysis of Micro Quantities of Water," *J. Phys. Chem.*, 71, 4255-59 (1967).
  11. M.J. Reece and D.J. Barber, "Electron Microscopy of Second Phases in Manganese Zinc Ferrite Crystals," *J. Mat.Sci.*, 22, 2447-56 (1987).
  12. R.D. Doherty and K.E. Rajab, "Kinetics of Growth and Coarsening of Faceted Hexagonal Precipitates in an F.C.C. Matirx-II. Analysis," *Acta Metall.*, 37, 2723-31 (1989).