

하소온도에 따른 Mg-페라이트 소결체의 미세구조 및 전기·자기적 특성 연구

김성재 · 정명득 · 백종규

국방과학연구소 기술연구본부

(1994년 2월 15일 접수)

Microstructure, Electric, and Magnetic Properties of Mg-Ferrite with Various Calcination Temperature

Seung-Jae Kim, Myung-Deuk Jeong and Jong-Gyu Paik

Advanced Technology Research Center, Agency for Defense Development

(Received February 15, 1994)

요 약

Mg-페라이트 소결체의 미세구조 및 전기·자기적 특성에 영향을 미치는 하소온도의 변화 효과를 조사하였다. 하소된 분말의 분쇄 후의 평균 입도가 같은 경우 하소온도가 증가함에 따라 성형 밀도 및 소결 밀도는 하소 분말의 치밀화 향상에 의해 증가하였다. 소결체 입자크기는 800~1000°C 영역에서 하소온도 증가에 따라 증가되었고, 1000~1200°C 영역에서는 감소하였다. 800~1100°C 영역에서 하소온도 증가에 따라 비저항은 감소되지만, 1100~1200°C 영역에서는 소결체의 균일하고 미세한 입자 특성과 기공의 입계 분포 특성에 의해 비저항은 증가하였다. 큐리온도는 하소온도에 대한 의존성이 없었으며, 하소 온도 증가에 따라 소결 시편의 밀도 증가에 기인하여 포화 자화는 완전히 증가하였다.

ABSTRACT

Effects of calcination temperature on microstructure and electric-magnetic properties of Mg-ferrite were investigated. As the calcination temperature increases, the green density and the sintered density increase due to the enhancement of densification of calcined powder. The grain size in the sintered ferrite increases with increasing the calcination temperatures from 800 to 1000°C, but decreases from 1000 to 1200°C. The resistivity decreases with increasing the calcination temperatures from 800 to 1100°C, but increases from 1100 to 1200°C due to the microstructure which consists of small, uniform grain size and pores at grain boundaries. Magnetization increases slightly due to the increment of the sintered density while Curie temperature is almost constant regardless of calcination temperatures.

Key words: Calcination, Microstructure, Mg-ferrite Electric, Magnetic

1. 서 론

마이크로파용 ferrite로서 주목을 받고 있는 물질로는 Mg-ferrite계, Li-ferrite계, Yttrium-Iron-Garnet계, Ba-Zn-Co 육방정계(hexagonal structure) 등이 있으며, Mg-ferrite계의 경우 비교적 저 자기손실, 저 유전손실, 그리고 높은 비저항을 갖는 특성을 충족시킬 수 있기 때문에 마이크로파용 소자(device)재료로서 널리 연구되어 왔으며, 또한 고각형 특성으로 인한 기억 소자으로도 응용이 기대되는 재료이다. 지금까지 Mg-Mn-Al계, Mg-

Zn계 등이 주 연구 대상이 되고 있으며 주 성분인 Mg-ferrite(MgFe₂O₄)에 대한 연구 내용은 그다지 많지 않은 형편이다. MgFe₂O₄에 관한 보고 문헌의 경우 매우 높은 온도에서의 미세구조에 국한되어 있고, MgO의 내화적 특성으로 인하여 높은 소결온도가 요구되어 타 물질계 스피넬 페라이트 소결 온도에서 소결할 경우 고밀도의 소결체를 얻기가 어렵다. 고밀도의 소결체를 얻기 위하여 환원-재산화법, inert phase 도입법 등으로 입계 이동을 억제하는 소결 방법이 연구되어 왔으며, 환원-재산화법은 소결시 장시간을 요하는 단점이 있고 매우 높은 온도에서

소결이 이루어지기 때문에 실질 공정상 어려움이 있다.

세라믹 제조에 있어서 동일 화학 조성의 경우 제조 공정 변수에 따라 최종 미세구조 및 전자기적 특성이 변화하는데, 이에 따라 변화되는 특성들은 외인적(extrinsic) 특성으로서, 밀도(기공율), 기공크기 및 기공의 위치, 입경 및 입경 분포(gram size/size distribution) 등이 있다.

내인적/외인적 특성 변화에 대한 제어인자 도출은 각 물질제마다 다양하므로 적용 물질제에 따라 충분한 검증이 필요하고 또 지금까지 발표된 여러 변수 제어 결과들이 최종 응용 제품 제조에는 불충분하므로 각 물질제마다 충분하고 다각적인 최적 조건이 도출되어야 한다. 특히 실용화를 위한 ferrite 제조를 목표로 하는 경우 미세구조 제어기법 확립이 제품의 재현성 및 신뢰도와 직접적인 관련을 가지게 되므로 미세구조 조절을 위한 제조공정 최적화는 필수적인 사항이라 하겠다.

세라믹스 제조공정은 분말 제조공정, 하소공정, 성형 공정 그리고 소결 공정으로 크게 분류할 수 있으며 각 공정에서의 제반 인자들을 정확히 제어해야 만이 균일하고 일정한 제품을 생산할 수 있다. 일반적으로 생산 라인에서의 신상품 개발 단계에 있어서 여러가지 기존 재료 분말(raw materials)들을 이용하므로 실질적으로는 조성 결정 및 하소 공정이 제품 개발의 첫 단계로서 이루어지고 있다. 그러므로 입자 표면의 활성화 및 균일, 미세하고 응집이 작은 조성의 하소 분말을 제조하는 것은 균일한 성형체의 제조 및 최종 소결체의 균일한 특성의 구현을 위해서 매우 주요한 공정 제어 기술이라고 할 수 있다²⁾.

고상법은 대량 생산 체제 및 경제적인 측면에서 다른 어떤 방법보다도 유리해서 대부분의 산업에서 채택되고 있는 실정이다. 특히 오늘날 분쇄 기술의 발달로 인하여 짧은 시간내 균일하고 미세한 입자를 얻을 수 있게 되어 세라믹스의 구조적, 기능적 특성을 저하시키는 요인이 되고 있는 이상입 성장(abnormal grain growth)의 발달을 억제할 수 있다.

본 연구에서는 고상법에 의한 Mg ferrite 소결체 제조에 있어서 소결체의 미세구조를 제어하기 위한 주요 요소로서 하소온도의 영향을 고찰하고, 이에 따른 최종 소결체의 미세구조 및 전기적·자성 특성 평가를 통하여 하소온도와 소결체의 미세구조 및 전기·자기적 특성간의 관계에 대한 연구를 하였다.

2. 실험방법

2.1. 하소 분말 제조

MgO는 실온의 공기중에서 주위의 수분과 반응하는 경향이 크기 때문에 본 실험에서는 공기중에서 안정한 형태인 $Mg(OH)_2$ 를 이용하였다. Fe_2O_3 와 $Mg(OH)_2$ 를 mol 비 1:1로 적량하여 알콜을 이용하여 Attritor로써 30분간 습식 혼합을 한 후 건조시 비중 차이에 따른 출발 재료간 분리를 최소화하기 위하여 신속히 알콜을 제거하였다. 건조 후 실험 변수인 하소온도를 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200°C로 하고 각각의 온도에서 2시간 동안 공기중에서 열처리하여 하소 분말을 제조하였다. 그리고 하소 분말을 attritor로써 약 0.5 μm 크기로 일정하게 분쇄하였다. 이때 분쇄 후의 입경은 알콜 분산매 중에 패라이트 입자를 초음파를 이용하여 분산시킨 후 입자의 브라운 운동에 따른 빛의 산란을 감지하여 입도를 계산해 내는 light intensity fluctuation technique을 이용하여 판독하는 Malvern Autosizer IIc로서 측정하였다. 성형 전 하소 분말에 3 wt%의 binder를 첨가하여 가소성 및 결합력을 부여하였으며 binder는 성형밀도 및 성형강도에 유리한 PVA(Aldrich Che. CO. Ave. M.W : 50000) : PEG(Hayashi Pure Che. Co. Ave. M.W : 600) = 70 : 30의 비율로 혼합된 것을 선택하였다³⁾. 최종적으로 결합제를 첨가한 후 체(seive, #200)를 통과시켜 일정한 크기의 조립체를 제조하였다.

2.2. 성형 및 소결

여러가지 온도에서 하소된 분말들로부터 20 mm 모울드로서 disc 형의 성형체를 제조하였으며, 이때 성형 압력은 1 ton/cm²로 하였다. 그리고 버어니어 캘리퍼스로서 성형체의 외관(dimension) 부피 및 무게를 측정하여 성형체의 기하밀도(geometric density of green body)를 산출하였다.

전기로를 이용하여 1400°C에서 성형체를 4시간 동안 소결하였으며, 이때 승온 속도는 5°C/min., 냉각속도는 10°C/min.로 하였다.

2.3. 특성 분석

소결이 끝난 시편은 각각 외관 측정에 의한 기하밀도와 Archimedeon 법을 이용한 겉보기(apparent) 밀도를 측정하고, 소결체의 미세구조 특성을 관찰하기 위해 주사전자 현미경을 이용하여 부식면을 분석하였다. 이때 부식은 열 부식(thermal etching)으로 하였으며, 연마된 시편을 1200°C에서 20 min. 동안 유지시켜 부식 시편을 제조하였다. 연마면을 이용하여 기공 면적 분포 및 기

공의 형태를 image analyzer(Quantimet 520, Cambridge Ins.)로써 조사하였다.

XRD 및 비표면적 측정기로서 하소 분말의 결정상 및 비표면적 특성을 각각 조사하였다. 소결 시편의 평가는 Vibrating Sample Magnetometer(VSM)(LDJ P600), Differential Scanning Calorimetry(DSC)(Dupong 910)로서 소결체의 자화 및 큐리온도(Curie temperature) 특성을 각각 조사하였으며, 전기적 특성 평가로서 disc 형태의 시료에 nano-ampere source를 사용하여 전류를 인가했을 때 시료 양단에 생기는 전압강하를 측정된 후 식 (1)을 사용하여 시편의 DC 비저항을 측정하였으며, 시편의 표면 전류 특성을 최소화하기 위하여 은 전극 부착 시편을 건조기에서 24시간 유지한 후 비저항 특성을 평가하였다.

$$\rho = \frac{A}{L} \cdot R = \frac{A}{L} \cdot \frac{V}{I} \quad (1)$$

여기서, L, A는 각각 시편의 길이와 단면적이다.

시료의 직경을 D라 할 때, D/L≥5를 만족하는 것이 요구되면 본 측정에서는 D/L=10인 시료를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 하소온도에 따른 결정상 변화

Fig. 1은 하소온도에 따라 혼합물내 생성되는 결정상을 조사한 결과로서 하소온도가 700°C에서는 스피넬 상과 미반응 상들이 혼재하고 있으며, 800°C부터는 100% 스피넬 상임을 확인할 수 있다. 한편 하소온도에 따른 스피넬 생성량은 최근에 D.S. Kang 등이 (MgO)₁₀(MnO)_{0.1}(Fe₂O₃)_{0.8} 조성의 페라이트에 있어서 습식혼합 후 건조 공정에서 분무 건조법을 도입한 경우의 하소 온도에 따른 스피넬 생성량 보고 결과⁴⁾와 유사하였는데, 이 보고 결과에서도 800°C에서 거의 97% 이상의 스피넬 상이 생성되었다. 온도에 따른 스피넬 생성량은 분말의 혼합 상태 및 분말의 표면 상태 그리고 입자크기⁵⁾ 등에 의해 지배되는 것으로 알려져 있으며, 전식법에서의 지르코니아 불을 이용하여 혼합 시간에 따른 하소온도 900°C에서의 MgFe₂O₄ 생성량 고찰 결과는 Fig. 2와 같다. Fig. 2에서 혼합 시간에 따라 생성되는 MgFe₂O₄는 증가함을 알 수 있다. 따라서 800°C에서의 스피넬 상이 100% 생성된 결과는 본 연구에서 알콜을 이용한 습식 혼합 후 건조 과정에서 신속하게 용매를 제거함으로써 비중 차이에 따른 재료간 분리 현상을 최대로 억제한 결과로서 원료간 혼합도가 증진된데 기인한 것으로 사료된다.

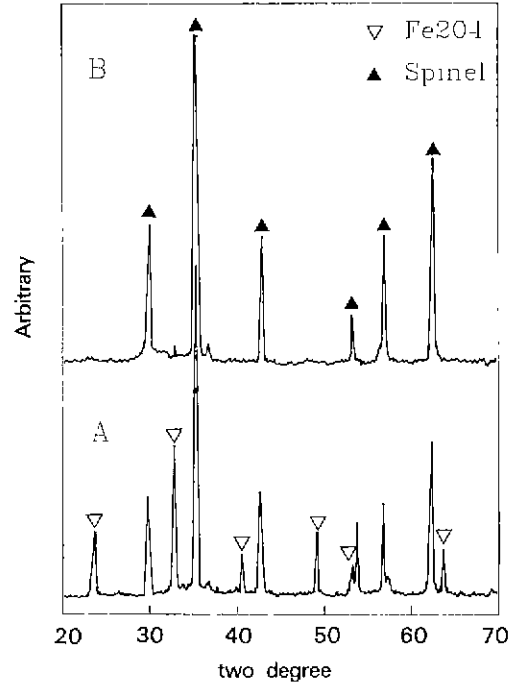


Fig. 1. XRD analysis of Mg(OH)₂-Fe₂O₃ mixture heated at (A) 700 and (B) 800°C.

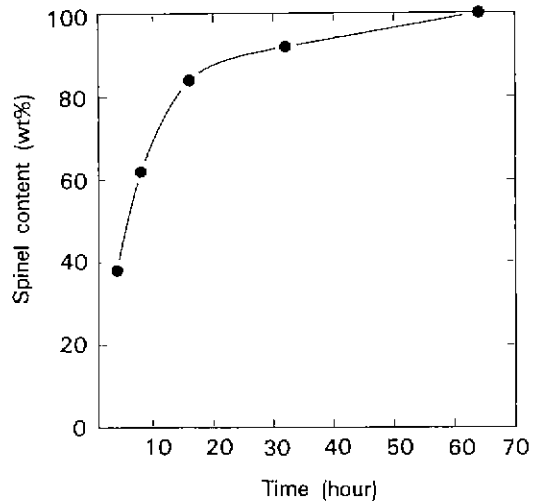


Fig. 2. The spinel content after calcination with varying mixing time of raw materials.

3.2. 성형 밀도 변화

700~1200°C의 온도에서 하소된 분말의 모습을 주사 전자 현미경을 사용하여 관찰한 결과로서 하소온도의 상승에 따라서 일차 입자들의 크기가 증가하는 것을 볼

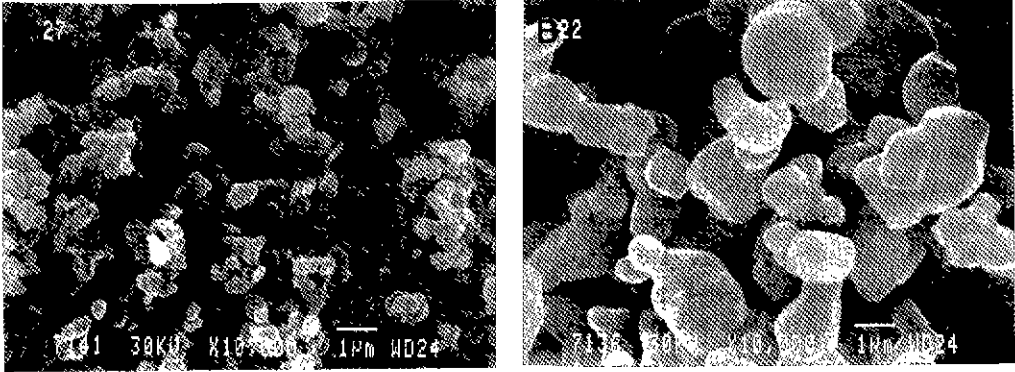


Fig. 3. SEM photographs of c-800 and c-1200.

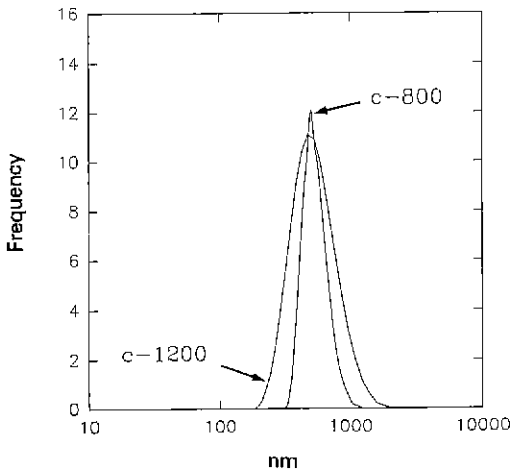


Fig. 4. Particle size distribution of c-800 and c-1200 milled by attritor for 30 min.

수 있었으며, 하소온도가 800°C 일 때는 약 0.1 µm이던 일차 입자가 하소온도가 1200°C 일 때는 1 µm 이상으로 성장하였음을 Fig. 3으로부터 알 수 있다. 본 연구에서는 800°C 이상의 온도에서 하소한 분말을 사용하여 실험함으로써 성형, 소결 특성 및 최종적인 전기·자성 특성에 미치는 하소온도 이외의 영향을 가급적 최소화하고자 하였다. 이들 하소된 분말을 Attrition mill을 사용하여 분쇄하였다. 이때 milling 시간을 조절함으로써 각 입자(2차 입자)의 크기를 약 0.5 µm으로 비슷하게 조절하였으며, 그 대표적인 결과를 Fig. 4에 도시하였다. 성형 밀도는 800°C 에서 하소하였을 때 56%TD(2.53 g/cm³)였으며 하소온도의 증가에 따라 증가하여 1200°C 에서 하소하였을 경우에는 58%TD(2.7 g/cm³)를 나타내었다. 이와같은 성형밀도의 변화 경향은 다음의 이유인 것으로 생각된다. 성형밀도는 성형체내의 기공에 의해 지배되고 성형체

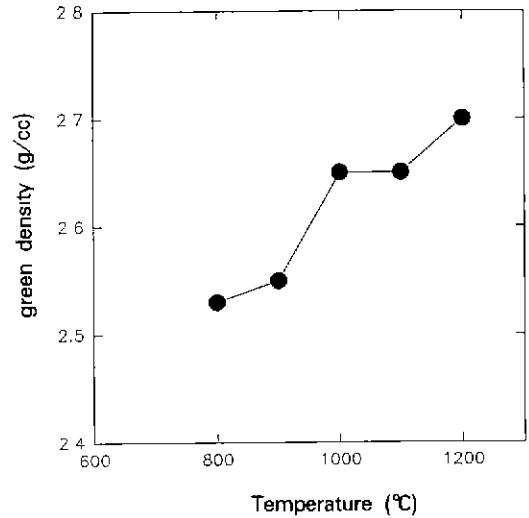


Fig. 5. The variation of green density with calcination temperature.

내 생성되는 기공은 조립 입자의 경우에 조립되기 전의 일차 입자가 가지는 기공, 조립 입자가 가지는 기공, 조립 입자와 조립 입자가 충전되면서 생겨나는 기공으로 나누어 생각할 수 있으며⁷⁾ 일반적으로 하소온도가 증가함에 따라서 하소시 생성되는 반응상의 1차 입자간에 소결 현상이 일어나게 되고 2차(응집)입자내의 미세 구조도 하소온도에 따라서 변하게 된다. 하소온도 증가에 따라서 개개의 2차 입자는 치밀화가 촉진되어서 기공이 없는 단결정에 가까운 치밀도를 가지게 되고 최종적으로 2차 입자간에는 소결과정에서와 같이 목 형성(neck formation)을 하게 된다. 800°C 에서 하소된 시료의 입자는 약 0.1~1 µm의 넓은 범위의 크기를 가지고 있으며, 분쇄 후 평균 입자크기가 0.5 µm인 한개의 입자는 몇개의 작은

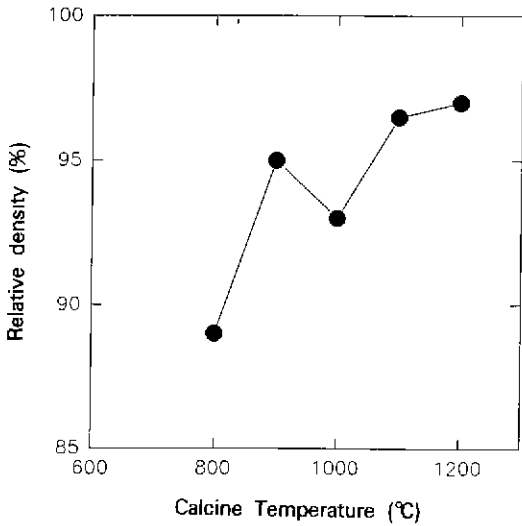


Fig. 6. The variation of relative density of sintered bodies prepared from c-800, 900, 1000, 1100, and 1200.

일차 입자들로 구성되어 평균 크기의 입자내에는 일차 입자간의 기공이 있을 것으로 추측할 수 있다. 그리고 1200°C에서 하소된 분말의 경우 개개 입자의 크기는 모두 1 μ m 이상으로 나타나고 있으므로 실제 분쇄 후 하소 분말의 평균 입자크기는 0.5 μ m로서 분쇄 후 개개의 입자는 매우 치밀할 것으로 예상할 수 있다. 이와같은 두 시료간의 특성 차이는 비표면적에 있어서 많은 차이가 나타날 수 있다. c-800 및 c-1200 두 하소 후 분쇄분말의 비표면적은 각각 2.83 및 1.29 m²/g로서 많은 차이가 있었다. 따라서 입자 충전에 의한 기공을 일정하게 유지하기 위해서 여러가지 온도에서 하소된 분체를 같은 조건의 입도 분포로 분쇄 및 조립하였을 경우 성형 밀도는 입자 자체의 치밀도에 의해 하소온도에 비례하여 증가하게 될 것을 예상할 수 있다. 한편 하소온도가 증가하게 되면 입자들은 hard agglomerate를 형성하게 되고 이에 따라 성형 밀도가 감소하게 되지만 본 연구에서는 분쇄과정을 통해 입자간 hard agglomerate 차

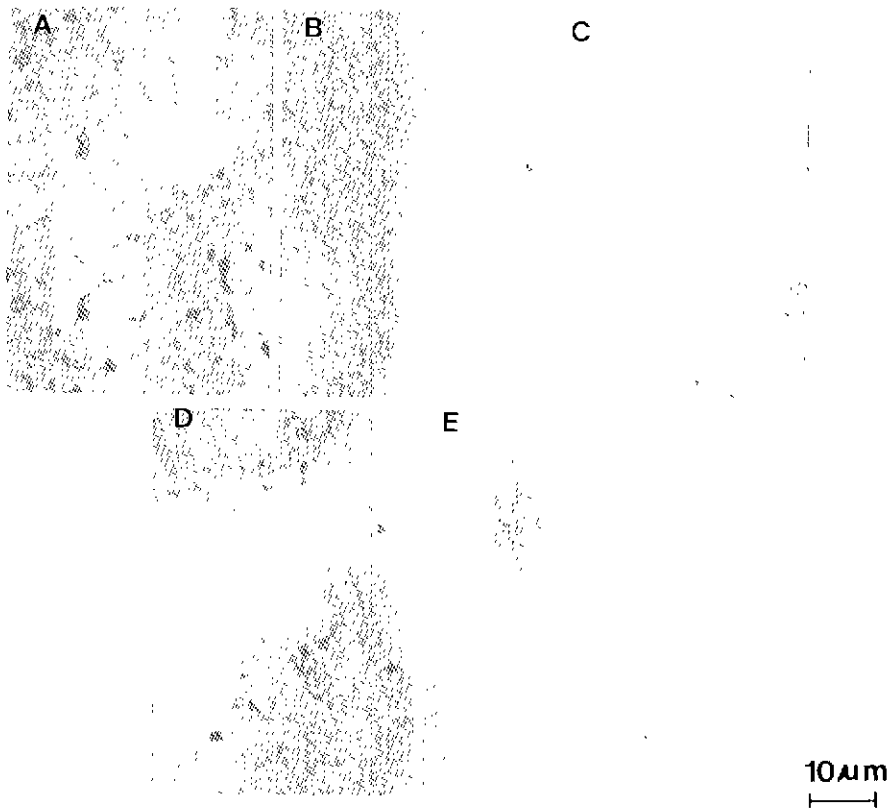


Fig. 7. O.M. photographs of polished sintered bodies prepared from c-800, 900, 1000, 1100, and 1200.

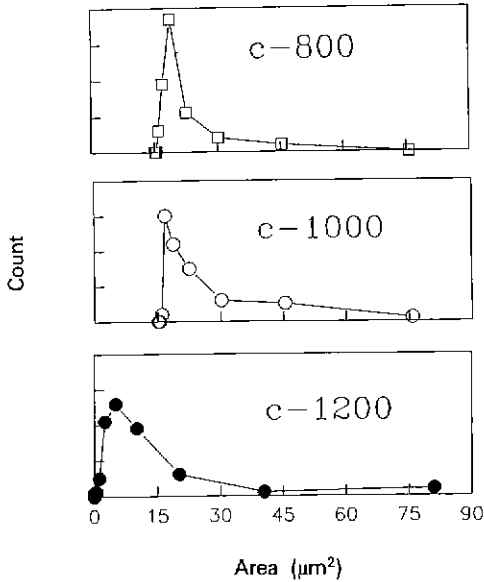


Fig. 8. The distribution of count vs the area of pore of sintered bodies prepared from c-800, 1000, and 1200.

이가 소멸된 것으로 사료된다.

3.3. 소결체의 미세구조 변화

하소온도에 따라서 개개 하소 분말의 결합 특성(하소 후 입자내 기공, 계면)이 변하게 되어 하소온도에 따라 소결시 입자내 물질 이동 특성에 있어서 차이가 있게 된다. 즉, 입자 내부에 포함되어 있는 계면은 물질 이동을 용이하게 하며 소결 과정에서 입성장 속도 또는 기공의 분포 및 크기 등과 관련이 있게 된다. Fig. 6은 c-800, 900, 1000, 1100, 1200 시료를 1400°C 공기중에서 4시간 소결한 MgFe₂O₄의 하소온도에 따른 소결체 밀도 변화 결과로서, c-1000 시편이 전체 경향으로부터 벗어나는 원인에 대해서 지금의 결과로서는 알 수 없으나 이를 제외하면 하소온도가 증가함에 따라서 소결체의 밀도는 증가하는 경향을 관찰할 수 있으며, 이는 소결밀도가 성형밀도에 비례한다는 보고 결과와 유사함을 알 수 있다²⁾. 따라서 이러한 결과로부터 하소온도 변화를 통하여 Mg-페라이트의 밀도 변화를 XRD 계산밀도(=4.52 g/cm³)³⁾의 89~97% 범위내에서 제어 가능함을 알 수 있었다. Fig. 7은 c-800, 900, 1000, 1100, 1200 시료를 소결하여 그 단면을 연마한 후 광학 현미경으로 표면의 기공 상태에 대해서 관찰한 사진이며, 하소온도에 따른 소결체의 기공의 크기를 image analyzer를 이용하여 정

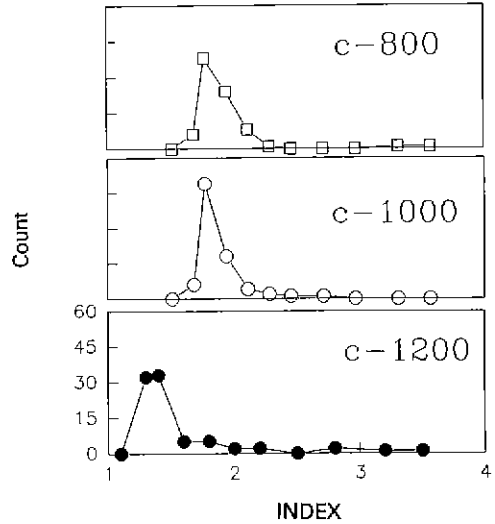


Fig. 9. The distribution of count vs the shape of pore of sintered bodies prepared from c-800, 1000, and 1200.

량적으로 조사하기 위하여 대표적인 시편에 대하여 Fig. 7의 사진으로부터 개개 기공의 면적 및 형상 분포를 구한 결과는 Fig. 8과 같다. c-800, 1000 시료의 소결 시편 경우 평균 기공 면적은 약 6 μm²이고 c-1200의 소결 시편은 평균 기공 면적이 4 μm²으로 조사되었다. 이때 기공의 형태를 2차원 단위에서 원으로 가정한다면 평균 기공의 크기(=2r, r=(면적/π)^{1/2})는 하소온도에 따라 1.128~1.382 μm 범위내에서 변화함을 알 수 있으며, c-800 소결 시편내의 기공의 최소 및 최대 크기는 각각 0.19 및 4.3 μm로서 그 차이가 매우 큼을 알 수 있다. 그리고 기공의 면적 분포는 하소온도 증가에 따라서 분포 폭이 좁아지는 것을 알 수 있는데, 이것은 하소온도에 따라 소결 과정에서 기공 생성 기구가 다른 기인할 것으로 사료되며 분포 폭이 좁을수록 단순한 기공 생성 기구가 적용됨을 예측할 수 있다. 즉, 기공의 생성 기구는 최초 성형시 생성되는 입자들의 기하학적인 충전 상태와 소결 과정에서 하소 분말의 표면 특성과 연관된 입성장 속도와 관련이 있으며 입 성장 속도가 매우 빠른 경우 기공은 입자 내부에 있게 되고 입 성장 속도가 느린 경우의 기공은 입자에 존재하게 된다. 기공 크기가 크고 분포가 좁은 경우는 주로 입자 충전시 이차 입자간의 기하학적인 조건에 따라 기공이 생성되었다고 할 수 있으며, 반대로 기공이 작고 기공 분포 폭이 좁은 경우는 입 성장에 따른 기공 형성 기구가 주로 적용됨을 알 수 있다. 따라서 기공의 크기 분포가 넓은 경우는 앞의 두

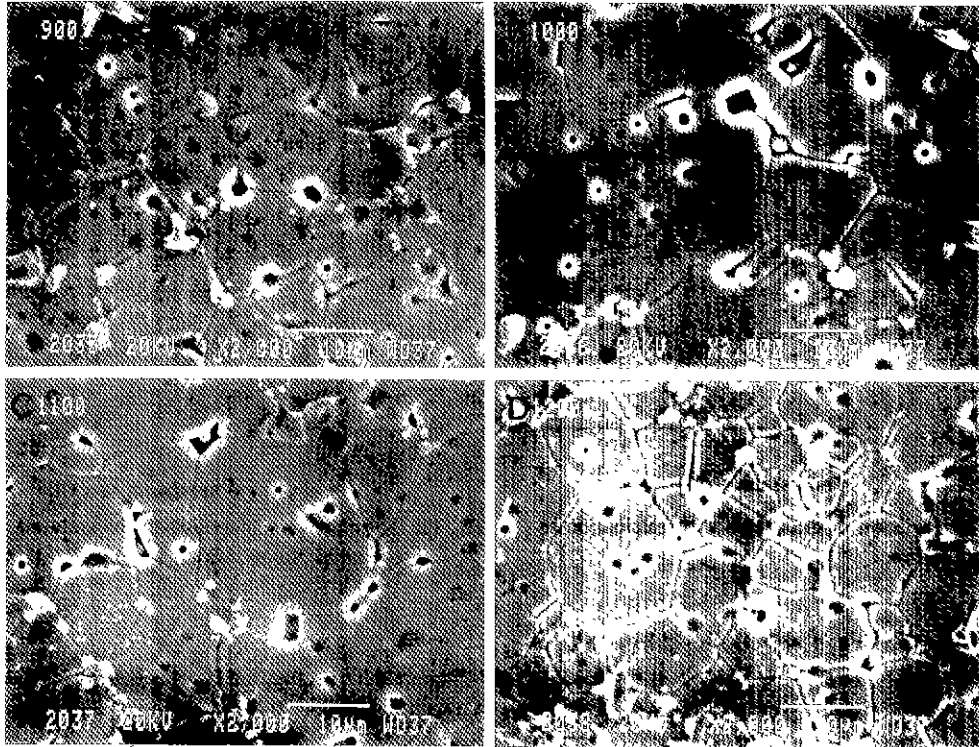


Fig. 10. SEM photographs of etched surface of sintered bodies prepared from c-900, 1000, 1100, and 1200C.

기구가 복합적으로 적용된 것으로 생각할 수 있다.

Fig. 9는 형상 계수를 image analyzer를 이용하여 연마면 기공의 형상을 평면적으로 조사한 결과다. 형상 계수가 1에 접근할수록 기공은 원에 가까게 되며, 따라서 다면체 기공의 면 수가 감소함에 따라 형상 계수는 1에 접근하게 되는 특성을 가지고 있다. 기공의 형상 분포는 하소온도에 따라 시편간에 다소 차이가 있음을 알 수 있는데 c-800의 소결체 경우 기공의 형상 계수는 매우 넓게 분포하고 있으며, c-1000, 12000의 소결체에서는 기공의 형상 계수 분포는 c-800의 소결체에 비해서 좁은 것을 알 수 있다. Fig. 10은 c-900, 1000, 1100, 1200의 소결 시편에 대하여 그 단면을 연마하고 열 부식한 후 전자 현미경으로 관찰한 사진이다. 하소온도 변화에 따라 입자크기 및 입자 분포가 차이가 있음을 알 수 있는데 c-1200의 소결체는 매우 균일하고 미세한 입경의 미세구조를 보이고 있으며 기공은 주로 입계에 위치하고 있다. 반면 c-900, 1000, 1100의 소결체에서는 입자크기가 불균일하고 기공의 위치 및 크기가 불균일한 특성을 보이고 있다.

Fig. 11은 하소온도 변화에 따른 소결체의 입자크기를

나타낸 것으로서, 하소온도가 증가함에 따라서 소결체의 입자크기는 c-800의 소결체의 약 7 μm 로부터 c-1000의 소결체의 약 11 μm 까지 하소온도에 비례하여 증가하다가 c-1100, 1200의 소결체로 됨에 따라 약 6 μm 까지 감소하는 결과를 고찰할 수 있다. 이것은 하소과정에서 동반된 일차 입자간의 소결 현상에 의해서 생성되는 2차 입자들 내의 체면량 차이 및 입자들의 hard agglomerate 상태와 관련이 있을 것으로 사료된다. 입자크기의 극대점을 보이는 현상에 대해서는 명확하게 설명할 수 없으나 실험 결과적으로 하소온도 변화로부터 소결체의 입경을 약 6~11 μm 범위에서 제어할 수 있음을 알 수 있다.

3.4. 소결체의 전기적 특성 변화

Fig. 12는 c-800, 900, 1000, 1100, 1200을 1400 $^{\circ}\text{C}$ 4시간 공기중에서 disc 형태로 소결한 후 disc 시편 양단에 은 전극을 부착하여 D.C 비저항 특성을 평가한 결과로서, D.C 비저항 특성은 하소온도에 매우 의존적인 것을 알 수 있다. 일반적으로 스피넬 페라이트의 전도성은 스피넬 결정구조 8면체 자리[B-site]를 점유하고 있는 Fe^{+2} 와 Fe^{+3} 이온간의 전자 hopping에 의해 나타나는 것으로

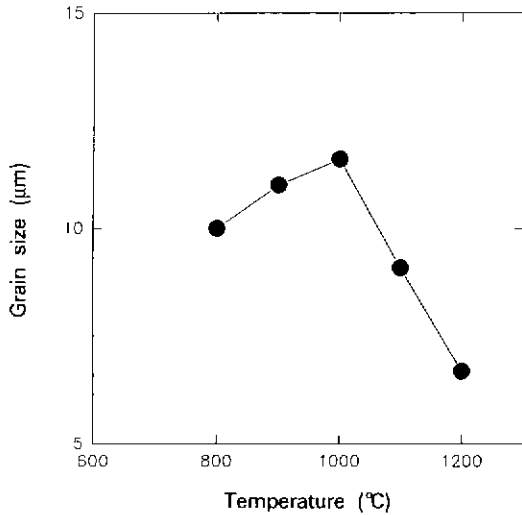


Fig. 11. The variation of grain size with calcination temperature.

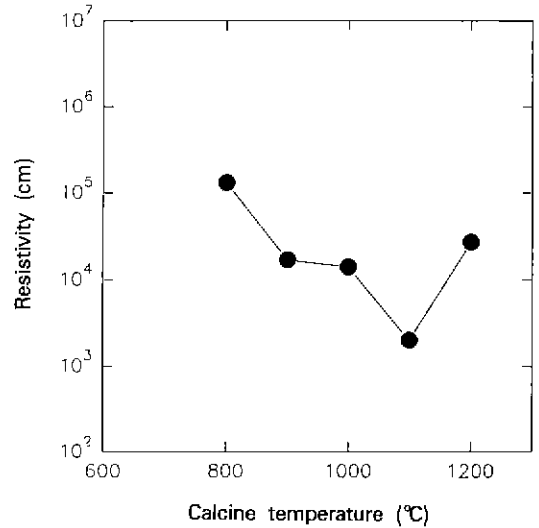


Fig. 12. The variation of resistivity of sintered bodies prepared from c-800, 900, 1000, 1100, and 1200.

보고되고 있으므로⁸⁾, Fe 원자중 B-site 점유에 대한 선택도를 가지고 있는 Fe⁺² 량에 의해서 전기 전도도는 현격하게 차이가 있게 된다. 그리고 MgO-Fe₂O₃ 혼합물에 대한 열처리에 따른 시편내 생성되는 Fe⁺²는 열처리 온도 및 MgO/Fe₂O₃ 비에 따라 매우 큰 차이가 있는 것으로 보고되고 있다^{5,9)}. 인용된 문헌의 결과에 의하면 온도 상승에 따라 1360°C 까지 Fe⁺² 량이 증가하다가 그 이후부터 감소하는 것으로 보고하고 있는데 즉, 이것은 소결 과정에서 1360°C 를 기준으로 환원 및 재산화가 일어나는 것을 의미한다. 스피넬 페라이트 다결정체에서의 전도도 특성은 절연체에 가까운 계면의 특성과 반도체 성질을 가지고 있는 내부 입자의 특성으로 구분되고 있으며 저주파수에서는 계면 특성이 전체 다결정체의 전도성에 지배적인 것으로 알려져 있다¹⁰⁾. 따라서 D.C 비저항 특성은 주로 입체의 전도도 특성과 관련이 있을 것으로 생각할 수 있다. 입체는 소결 과정에서 외부 분위기로부터의 산소 출입이 용이하여 다결정체의 산소 확산 경로로서 작용하므로 입체에서의 산화/환원 반응은 입자 내부에 비해 우선적으로 일어나게 된다. 따라서 다결정체내 입체 면적은 산화/환원량과 관련이 있게 되고 결과적으로 전기 비저항 특성에 영향을 주게 됨을 알 수 있다. 따라서 스피넬 페라이트의 전도성은 하소온도에 비례하여 증가하는⁵⁾ 최초 성형체내 존재하는 Fe⁻² 량과 외부로부터의 산소 출입이 용이한 입체량과 관련이 있게 되므로 이 두가지 관점에서 전도성을 고찰할 수 있다.

Fig. 12에서 하소온도가 증가함에 따라서 비저항은

감소하여 1100°C 하소 조건 시료에서 최저를 보인 후 1200°C 하소 조건 시료에서 증가하였는데, 하소온도가 800~1100°C 영역에서는 비저항 감소 경향의 원인은 소결체내 입자 크기, 기공 분포와 관련이 있을 것으로 사료되며 기공의 위치 및 크기가 일정하다면 입자크기에 반비례하는 특성을 보일 것으로 생각된다. 즉, 소결 시편은 1360°C 에서 산화가 일어나는 것으로 가정한다⁵⁾면, 소결체내 기공의 위치 및 입체량에 따라 산화의 용이성에 있어서 차이가 있을 것으로 생각된다. 특히 결함이 풍부하여 산소의 확산이 용이한 입체에 기공이 있을 경우는 기공이 입자 내부에 있을 경우보다 쉽게 산화가 일어날 것으로 생각할 수 있다. 정성적으로 입체의 면적은 소결체의 입자크기에 반비례하므로 입자크기가 작을수록 입체를 통하여 산화 속도 및 산화량도 증가될 것으로 생각된다. 이와 유사한 소결체의 입체 관련 연구 결과로서 TOSIO KIMURA 등에 의해 보고된¹¹⁾ 균일한 미세구조 및 dual 미세구조의 특성을 가지는 MgFe₂O₄ 소결체의 등은 열처리에 따른 양이온 재분포 연구에서 재분포 상의 핵 생성은 입체에서 일어나서 입자 내부로 성장해 가는 것으로 보고하고 있으며, 이때 균일한 미세구조의 소결체는 입체 면적의 증대로 인하여 높은 핵 생성 밀도와 짧은 핵 생성 거리의 특성을 가지게 되어 등은 열처리 과정에서 양이온 재분포는 신속하게 일어나는 것으로 보고하고 있다. 그리고 c-1200의 소결체가 c-900, 1000, 1100의 소결체보다 더 높은 비저항 특성을

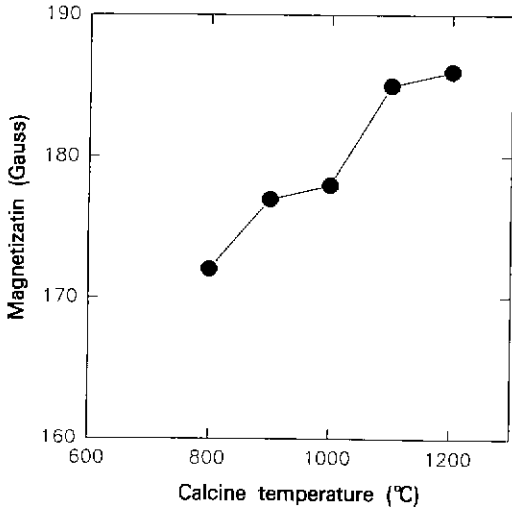


Fig. 13. The variation of saturation magnetization of sintered bodies prepared from c-800, 900, 1000, 1100, and 1200.

가지게 된 것은 1360°C 산화 과정에서 c-1200의 소결체의 기공이 주로 입계에 위치하고 입자크기가 c-900, 1000, 1100의 소결체에 비해서 적으므로 기공 표면의 산화 용이성 및 산화되는 계면량이 많은데 기인하는 것으로 여겨진다.

3.5. 소결체의 자기적 특성 변화

VSM 측정 결과인 emu/g 단위의 물리량에 소결체의 밀도를 곱하여 Gauss로 표현되는 포화자화[Ms]는 자성체의 고유 특성으로서 Mg 페라이트에 있어서 결정내 분포되어 있는 Mg 이온의 위치에 따라 포화 자화 값은 120에서 280 G까지 넓은 범위에서 변화하는 것으로 알려져 있다¹⁰⁾. 그리고 Mg 이온의 위치는 소결체의 제조 열 이력에 의존하는 것으로 보고되고 있다.

하소온도 변화에 따른 소결체의 밀도를 고려한 포화 자화 측정 결과는 Fig. 13과 같다. 하소온도가 증가함에 따라서 160 G에서 188 G까지 소결체의 포화자화는 완만하게 증가하는 추세를 보이고 있다. 이것은 앞의 미세구조 고찰에서의 하소온도 증가에 따른 소결체의 밀도 증가 경향을 따르는 것으로 생각된다. 한편, 강자성 특성이 열에너지에 의해 파괴되는 큐리온도는 포화자화 값과 같이 자성체의 고유 특성으로서 DSC를 이용하여 조사결과는 다음과 같다.

MgFe₂O₄ 내 1 mol Mg에 대한 A-자리를 차지하는 Mg 량이 0.27로부터 0.04 mol로 변화함에 따라서 큐리온도 325에서 410°C의 넓은 범위내에서 변화하며¹²⁾, 일반적

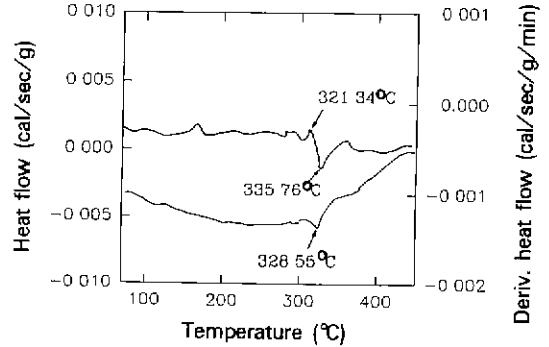


Fig. 14. Typical DSC result of MgFe₂O₄ sintered at 1400°C for 4 hrs.

Table 1. Nomenclature

c-700	Mg(OH) ₂ -Fe ₂ O ₃ mixture calcined at 700°C
c-800	Mg(OH) ₂ -Fe ₂ O ₃ mixture calcined at 800°C
c-900	Mg(OH) ₂ -Fe ₂ O ₃ mixture calcined at 900°C
c-1000	Mg(OH) ₂ -Fe ₂ O ₃ mixture calcined at 1000°C
c-1100	Mg(OH) ₂ -Fe ₂ O ₃ mixture calcined at 1100°C
c-1200	Mg(OH) ₂ -Fe ₂ O ₃ mixture calcined at 1200°C

으로 보고되고 있는 큐리온도는 대략 440°C로 알려져 있다¹³⁾. Fig. 14는 DSC의 대표적인 분석 결과로서 하소온도에 따른 소결체들의 큐리온도는 328~331°C 내에서 모두 관찰되었다. 따라서 큐리온도의 하소온도 의존성을 관찰할 수 없으므로 물질의 고유 특성중에 포함되는 큐리온도 평가로부터 하소온도 변화에 따라 소결체의 자성 구조에는 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 즉, 큐리온도는 자성체의 이방성 자기장 및 초교환 상호작용에서의 교환 적분 상수와 밀접한 관계를 가지고 있는 특성으로서, 앞에서 고찰한 포화 자화에서와 같이 하소온도에 따른 소결 시편간의 고유 자성 구조에는 큰 차이가 없음을 알 수 있다.

4. 결 론

고상법에 의한 Mg ferrite 소결체 제조에 있어서 소결체의 미세 구조를 제어하기 위한 주요 요소로서 하소온도의 영향만을 고찰하고 이에 따른 최종 소결체의 미세구조 및 전자기적 특성 평가를 통하여 하소온도와 소결체의 미세구조 및 전자기적 특성간의 관계에 대한 기초 연구를 수행한 결과 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 하소된 분말의 분쇄 후의 평균 입도가 같은 경우

하소온도가 높아지면 하소 분말의 치밀화가 촉진되어 성형 밀도는 2.5에서 2.7 g/cm³로, 소결 밀도는 이론 밀도 4.5 g/cm³에 대해서 89에서 97%로 각각 증가하였다.

2. 소결체 입자크기는 800~1000℃ 영역에서 하소온도 증가에 따라 증가되지만, 1000~1200℃ 영역에서는 감소하였으나 그 원인에 대해서는 확인할 수 없었다.

3. 하소온도 증가에 따라 소결체내 기공 개개의 면적 분포의 폭은 좁아졌으며, 형태는 구형에서 멀어지는 경향이 있었다.

4. 비저항은 800~1100℃ 영역에서 하소온도 증가에 따라 감소되지만, 1100~1200℃ 영역에서는 소결체의 균일하고 미세한 입자 특성과 기공의 일체 분포 특성에 의해 비저항은 증가하였다.

5. 큐리온도는 하소온도에 따른 의존성이 없었으며, 하소온도에 따라 소결체의 밀도는 증가되어 자화는 하소온도 증가에 따라 160에서 180 G로 완만히 증가하였다.

REFERENCES

1. R.E. Carter, "Effect of Pressure on Microstructure and Coercive Force of Magnesium Ferrite," *J Am Ceram. Soc.*, **41**(12), 545-550 (1958).
2. E. Barringes et al., "Ultrastructure Processing of Ceramic, Glasses, and Composites," p315, John Wiley & Sons, Inc. (1984).
3. C.W. Nies et al., "Effect of Glass-Transition Temperature of Polyethylene Glycol-Plasticized Polyvinyl on Granule Composition," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(4), 301 (1984).
4. D.S. Kang et al., "Variation of the Microstructural and Substantial Properties with the Calcination Temperature in the Microwave Ferrite," Proc. of the Int. Conf. on Ferrite(6th), Japan (1992) p1302-1305.
5. L.C.F. Blackman, "On the Formation of Fe⁺² in the System MgO-Fe₂O₃-MgFe₂O₄ at High Temperature," *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 143-145 (1959).
6. R.E. Carter, "Thermal Expansion of MgFe₂O₄, FeO, MgO·2FeO," *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**(7), 324-327 (1959).
7. 山口喬, "フェライトの物理化学," *エレクトロニクスセラミクス* **1**, 48-54 (1974).
8. H.I. You et al., "Iron-Excess Manganese Ferrite: Electrical Conductivity and Cation Distributions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(60), 388-392 (1987).
9. A.E. Paladind, "Phase Equilibria in the Ferrite Region of the System FeO-MgO-Fe₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**(4), 183-191 (1960).
10. E.C. Snelling, "Soft Ferrites," p. 33-35, Butterworths (1988).
11. Toshio Kimura et al., "Effects of Microstructure on Cation Redistribution in Sintered Mg-Ferrite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**(3-4), 180-181 (1977).
12. Landolt-Bornstein, "Magnetic and Other Properties of Oxides and Related Compounds," p. 216 (1970).
13. D.J. Epstein et al., "Some Properties of Quenched Magnesium Ferrite," *J. Appl. Phys.*, **29**, 376 (1958).