

원료 분말의 혼합 시간에 따른 소결 Mg-ferrite의 전기·자기적 특성 변화

김성재·백종규

국방과학연구소 기술연구본부 3부

(1994년 9월 5일 접수)

A Study on the Electric-magnetic Properties of Mg-ferrite with Various Mixing Time of Raw Materials

Seung-Jae Kim and Jong-Gyu Paik

Advanced Technology Research Center, Agency for Defense Development

(Received September 5, 1994)

요 약

최종 Mg-ferrite 소결체의 전기적 특성과 자성에 원료 혼합 시간 변화가 미치는 영향에 대하여 조사한 결과로서, 하소 후에 생성되는 spinel 결정상의 양 및 최종 소결체의 기하 밀도는 원료 혼합 시간 증가에 따라 혼합도 증가에 기인하여 각각 약 30%로부터 100%까지, 3.5 g/cc에서 4.25 g/cc까지 증가하였으며, 소결체내의 입자에 대한 교류 비저항 특성, 소결체의 격자상수 및 포화자화 특성은 원료 혼합 시간 증가에 따라 각각 감소 및 증가하였는데, 이는 소결체내 존재하는 Fe^{+2} 양에 의존하는 것으로 사료되었다. 결과적으로 하소분말의 결정학적 특성이 최종 소결체의 미세 구조 및 전기적 특성, 자성에 많은 영향을 주는 것을 알 수 있었다.

ABSTRACT

As the results of the study on the effects of mixing time for raw materials to the electric and magnetic properties of Mg-ferrite, the fraction of spinel phase after calcination and the geometry density of sintered Mg-ferrite increased from 30% to 100% and from 3.5 g/cc to 4.25 g/cc respectively due to mixing-homogeneity of raw materials. The AC resistivity of grains decreased and lattice parameter, saturation magnetization increased due to the increase in Fe^{+2} of sintered body. Conclusively the characteristic of powder after calcination had strong influence on the microstructure, electric, and magnetic properties in Mg-ferrite sintered body.

Key words: Mg-ferrite, Mixing time, Electric and magnetic property

1. 서 론

세라믹 제조 공정에서 원료 혼합 공정은 최종 제품 특성의 균일화를 증진시키는 목적과 반응 온도의 감소라는 경제적인 면에 있어서 매우 중요한 공정이다. 그러나 원료 혼합 공정은 최종 제품의 절대적인 기능상의 우수성보다는 주로 기능의 균일성에 많은 중요성이 강조되어 왔으며, 미세구조적인 측면이 강조되어 기계적 특성 면에 있어서 그 중요성이 더욱 부각되어 왔다. 본 연구에서는 기능성 자성 재료인 $MgFe_2O_4$ (magnioferrite)를 대상으로 하여 출발 재료인 $Mg(OH)_2$ 와 Fe_2O_3 간의 혼합도가 최종 소결 제품에 미치는 기능적인 측

면에서의 영향과 그 원인에 대하여 검토하였다. 일반적으로 생산 공정에서는 하소 공정 관리를 위해 하소 분말에 대하여 Vibrating sample magnetometer(VSM)로써 자화(magnetization) 또는 X-ray 회절법으로 하소 후 생성된 스피넬상의 양을 하소 분말의 관리 요소로서 활용하고 있다. 그러나 두 종류의 관리 요소들은 하소전의 원료들의 혼합도에 매우 의존적인 관제를 가지고 있다. 대개 생산 공정에서의 $MgFe_2O_4$ 의 경우에 분쇄 공정을 고려하여 900~1000°C 부근에서 하소를 하고 있으며 이때 생성되는 스피넬 상의 양은 대략 70~80%인 것으로 알려져 있다.

2. 실험방법

2.1. 하소 분말 제조

MgO는 실온의 공기중에서 주위의 수분과 반응하는 경향이 크기 때문에 본 실험에서는 공기중에서 안정한 형태인 Mg(OH)₂를 이용하였다. Fe₂O₃와 Mg(OH)₂를 mol 비 1 : 1로 칭량하여 전식법으로 혼합을 하였다. 이때 사용한 용기 및 불 재질은 각각 폴리 비닐 계통(제품명 : Nalgin)과 지르코니아였으며, 본 연구에서의 실험변수인 혼합 시간을 4, 8, 16, 32, 64로 변화시켜 혼합 분체를 준비하였다.

그리고 900°C에서 2시간 공기중에서 열처리를 하여 하소 분말을 제조하였다. 하소 분말은 마노유발로써 30분간 충분히 분쇄하였으며, 성형전 하소 분말에 3 wt%의 binder를 첨가하여 가소성 및 결합력을 부여하였다. 이때 사용된 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 선택하였다¹⁾. 최종적으로 결합제를 첨가한 후 체(seive, #200)를 통과시켜 일정한 크기의 과립을 제조하였다.

2.2. 성형 및 소결

여러가지 온도에서 하소된 분말들로부터 ϕ 20 mm 모듈로써 disc 형의 성형체를 제조하였으며, 이때 성형 압력은 1 ton/cm²로 하였다. 성형체는 전기로를 이용하여 1400°C에서 4시간 동안 소결하였으며, 이때 승온 속도는 5°C/min., 냉각속도는 10°C/min.로 하였다.

2.3. 특성 분석

소결이 끝난 시편은 외관 측정에 의한 기하밀도를 측정하고, 소결체의 미세구조를 관찰하기 위해 소결체의 파단면을 주사전자현미경으로서 관찰하였다.

그리고 X-ray diffraction 분말법으로 하소 분말 및 소결체의 결정성을 조사하였다. VSM(LDJ P600)으로써 소결체의 자화 특성을 조사하였으며, 입계의 전기적 특성 평가로서 disc 형태의 시료에 nano-ampere source를 사용하여 전류를 인가했을 때 시료 양단에 생기는 전압 강하를 측정된 후 식(1)을 사용하여 DC 비저항을 측정하였으며, 시편의 표면 전류 특성을 최소화하기 위하여 은전극 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 할때, D/L ≥ 5를 만족하는 것이 요구되며 본 측정에서는 D/L = 10인 시료를 사용하였다. 또한 입자의 전기적 특성을 조사하기 위해 40 MHz에서 Impedance/gain-phase analyzer로써 비저항을 측정하였다

3. 결과 및 고찰

하소 후 혼합 산화물내 생성된 spinel 결정상의 양을 조사하기 위하여 임의의 Fe₂O₃ 및 MgFe₂O₄ 조성을 갖는 기준 시료를 사용하여 X-ray 회절 분석한 결과로부터 Fe₂O₃/MgFe₂O₄의 함량비를 조사하였다. Fig. 1은 Fe₂O₃ 및 MgFe₂O₄ 함량비에 따른 Fe₂O₃ (104) 면과 MgFe₂O₄ (220) 면의 intensity 비를 구한 결과이며, 이로부터 하소 후의 혼합 산화물내 spinel 결정상의 양을 분석할 수 있었다.

Fig. 2는 원료의 혼합 시간을 4시간에서 64시간까지 변화하여 900°C에서 2시간 열처리한 시료에 있어서 혼합 산화물내 생성된 spinel 결정상의 양을 나타내고 있다. 혼합 시간 증가에 따라 생성되는 spinel 결정상의 양은 증가함을 알 수 있는데, 혼합 시간이 4시간에서 16시간 까지의 영역에서 매우 급하게 spinel 결정상의 양이 증가하고 있으며, 16시간부터는 완만히 증가하고 있음을 알 수 있다. 이와같은 혼합시간에 따른 spinel 결정상의 증가는 최초 원료 혼합 시간 증가에 따라 두 원료간의 혼합도가 증진되어 두 산화물간의 상호 확산이 용이하게 이루어지게 되었는데 기인하게 된다. 문헌²⁾에 따르면

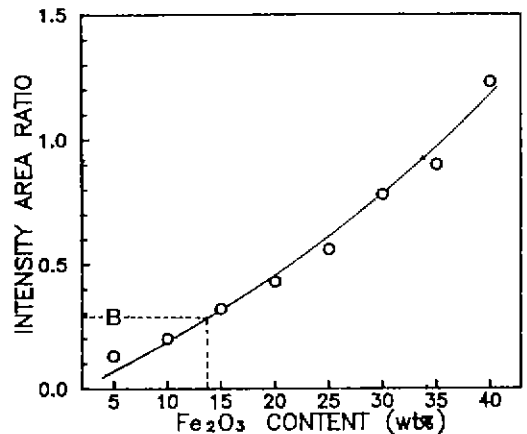


Fig. 1. Intensity area ratio [I(Fe₂O₃)/I(MgFe₂O₄)] vs Fe₂O₃ content.

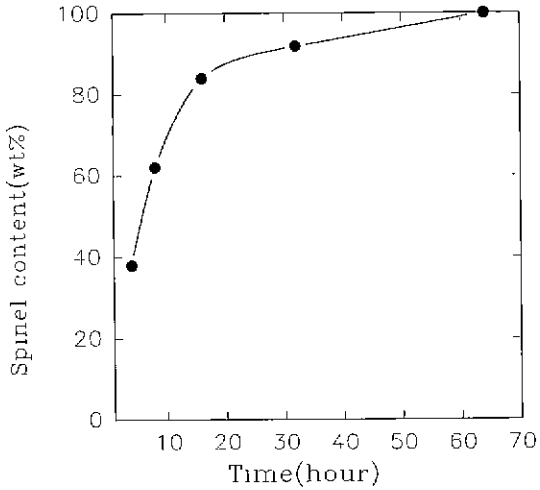


Fig. 2. The spinel contents after calcination with varying mixing time of raw materials.

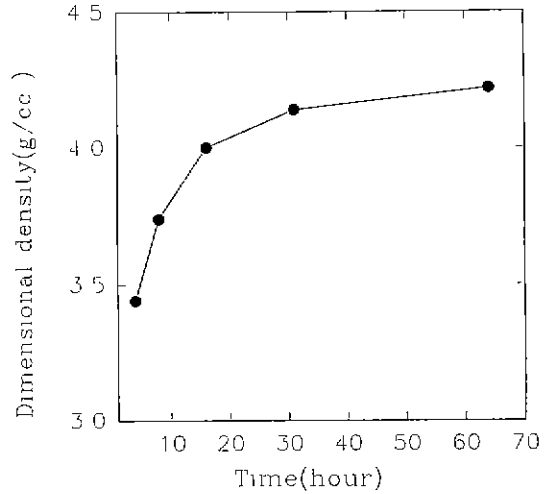


Fig. 3. The dimensional density of Mg-ferrite with varying mixing time of raw materials.

MgO와 Fe_2O_3 간의 고상 반응은 두 산화물간의 직접적인 접촉에 의해 일어난다고 하고 있다. 따라서 혼합물의 혼합도 차이는 근본적으로 두 재료간의 반응 속도의 차이로 나타나게 되며, 결과적으로 혼합 시간에 따라

생성되는 spinel 결정상의 양은 약 30%에서 100%까지 넓은 범위내에서 변화됨을 알 수 있다.

Fig. 3은 원료 혼합 시간 변화에 따라서 서로 다른 spinel 결정상의 양을 가지고 있는 하소 분말로부터 디스크

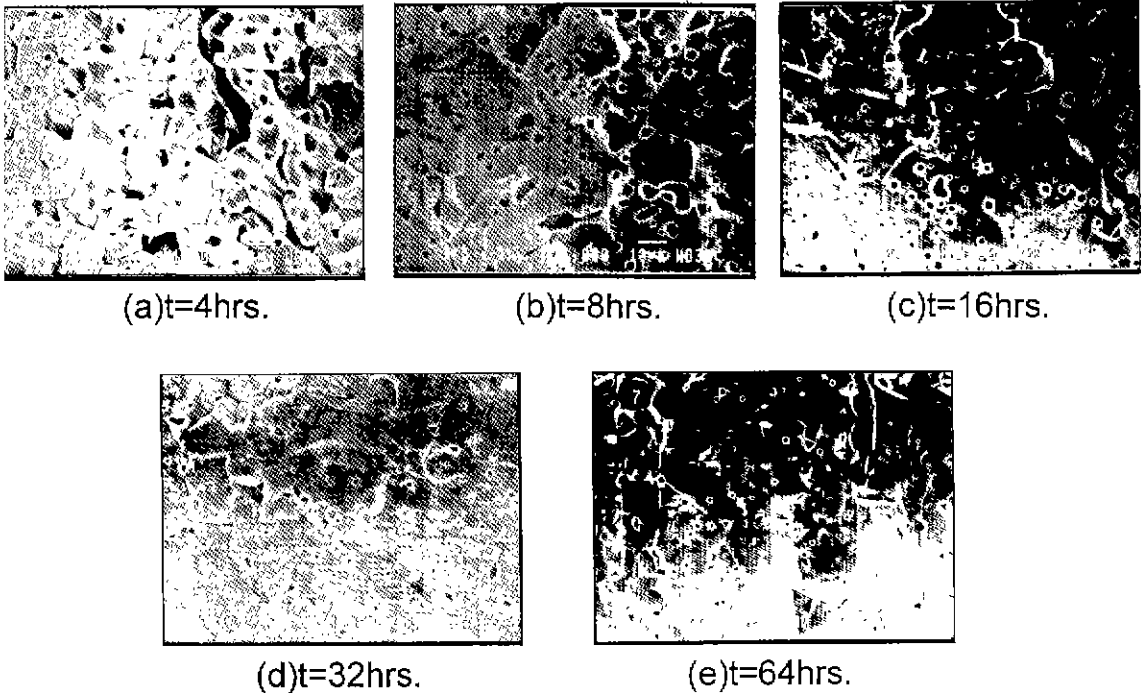


Fig. 4. SEM photographs of Mg-ferrite with varying mixing time of raw materials.

형태로 성형한 시편을 1400°C 에서 4시간 동안 소결한 시편의 치수 및 무게를 측정하여 계산한 기하 밀도를 조사한 결과로서, 기하 밀도는 시편 조건에 따라 3.44에서 4.22 g/cc 범위내에서 변화하고 있다. spinel 결정상의 양이 증가함에 따라서 소결체의 치수 밀도는 증가하는 경향이 있었다. 이것의 원인을 조사하기 위해 여러가지 소결 시편의 파단면을 주사전자현미경으로써 관찰하였으며, 그 결과는 Fig. 4와 같다.

4시간 혼합 조건 시료의 미세 조직은 큰 입자와 작은 입자가 불균일하게 혼재하고 있고 입자간에는 매우 엉성하게 연결되어 있음을 알 수 있다. 시편 파괴시 입내 파괴 특성으로 인하여 원료 혼합시간이 8시간인 시편부터 입자의 크기는 명확하지 않으나 균일한 입자 크기의 미세 구조를 나타내고 있으며, 치밀도도 증가하는 것을 알 수 있다. 혼합 시간이 64시간인 시편 경우 기공량이 매우 적고 입자 크기가 약 40~50 micrometer의 균일한 미세구조를 보이고 있다. 원료 혼합 시간에 따른 최종 소결체의 미세 구조 특성 변화는 성형체내 spinel 결정상의 양이 적을수록 Mg(OH)₂ 또는 Fe₂O₃ 재료 각각의 응집체가 많이 존재하게 되어 소결과정에서 개개의 응집체는 자체로서 소결되고, 응집체간에는 고상 반응에 따른 spinel 생성 반응, 그리고 소결이 동시에 일어남에 따라 혼합 시간에 비례하여 치밀하고 균일한 최종 소결체의 미세구조가 얻어진 것으로 사료된다.

Fig. 5는 원료의 혼합시간 변화에 따라 제조된 최종 소결체를 분쇄하여 XRD 분말법으로 spinel 결정상의 격자 상수를 측정된 결과다. 원료의 혼합 시간 증가에 따라서 소결체의 격자 상수는 8.3864 Å에서 8.3946 Å까지 증가하고 있다. 혼합시간이 4시간과 8시간 사이에서 격자 상수는 급격히 증가하고 있으며, 혼합 시간이 8시간부터 그 이상의 시편에 있어서는 8.3925 Å에서 8.3946 Å까지 직선적으로 완만하게 증가하였다. 이러한 특성은 하소 후에 혼합물내 생성된 spinel 결정상의 양의 변화 경향과 유사함을 알 수 있으며, Mg-spinel 결정상에서 격자 상수 변화는 열처리 조건 및 조성에 의해 일어날 수 있다. 즉, 소결 후의 냉각 과정에서의 차이에 의해 동일 조성의 Mg-spinel 결정 구조내에서도 양이온 분포의 변화로 인해 격자 상수가 달라질 수 있다. 그리고 Mg-spinel 결정 구조내 Fe⁺² 이온이 있을 경우로서 Fe⁺² 이온의 산소 원자 6개로 구성되어 있는 8면체 내부자리에 대한 점유 선호도에 의해 격자 상수는 변하게 된다. 결과적으로 이 두가지 인자의 종합적인 효과에 의하여 격자 상수는 정해진다. 본 연구에서 소결 과정에서 열처리 조건이 모두 일정하기 때문에 격자 상수 변화는 시편내

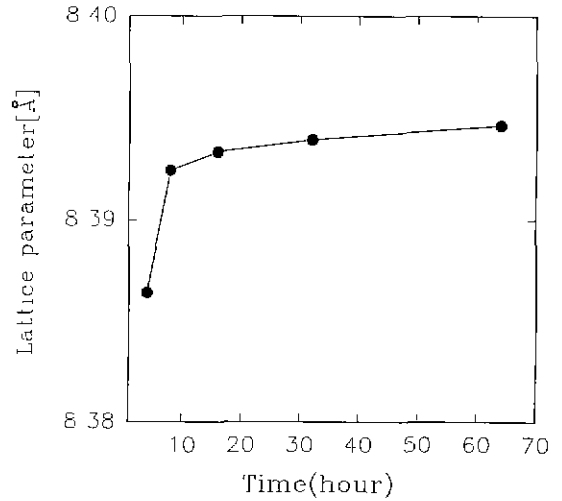


Fig. 5. The lattice parameter of Mg-ferrite with varying mixing time of raw materials.

존재하는 Fe⁺² 이온의 양에 의한 것으로 생각할 수 있다. MgO와 Fe₂O₃ 간의 계면에서의 반응은 Mg, Fe 원소의 상호확산에 의해 진행되며, 이때 Fe⁺³ 이온의 확산 속도가 Mg⁺² 이온의 확산 속도보다 빠른 것으로 알려져 있다. 그리고 Fe 원소가 확산하여 MgO로 이동할 때 Fe의 가전자수는 +2로 되고, 이때 빠져 나간 산소 분자는 기체 상태로 반응 지역으로 이동하는 것으로 알려져 있다³⁾. 실제로 MgO 단결정내 Fe₂O₃ 확산 실험 결과 MgO 단결정 표면으로부터 내부에 걸쳐 MgO는 확산되어 이동한 Fe 원소와 반응하여 Mg-spinel, MgO·Fe_{1-x}O (wustite) 결정상을 형성하고 있으며, 두 재료가 접하는 계면에서의 안정상은 MgO matrix 내 Mg-spinel, MgO·Fe_{1-x}O로서, 확산 거리가 증가함에 따라서 MgO matrix 내 MgO·Fe_{1-x}O 만이 안정상으로 조사되었다⁴⁾. 따라서 MgO와 Fe₂O₃가 반응하여 spinel 상이 형성될 때 Fe⁺² 이온으로 확산되어 들어간 Fe 원소가 기체상태로 이동한 산소 분자와 결합하여 Fe⁺³ 이온 상태로 회복되는 과정에서 산소 이온의 확산 속도 및 열역학적 결정의 안정성등의 이유로 인하여 100% 회복되지 않음을 알 수 있다.

본 연구에서의 변수는 원료의 혼합도이므로 원 재료들간의 접촉되는 계면 양의 변화로서 나타나게 된다. 따라서 지금까지의 격자 상수 변화 결과로부터 기체 상태의 산소 분자가 반응지역으로의 확산은 매우 빠르게 진행됨을 알 수 있으나, 실제 최초 생성된 Fe⁺² 이온이 결정 구조내에서 열역학적으로 안정한데 기인하여 고온

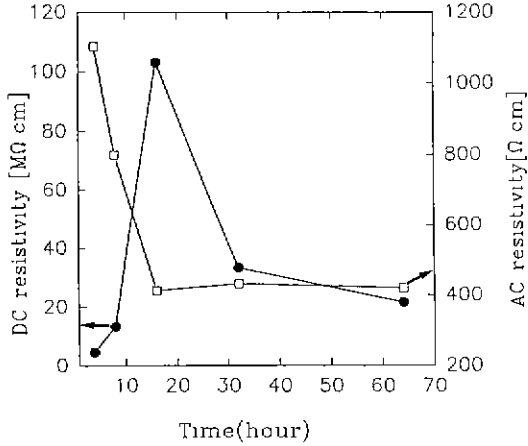


Fig. 6. The resistivity of Mg-ferrite with varying mixing time of raw materials.

에서도 재 산화되지 않고 계속 유지되는 것으로 사료된다. 따라서 하소 과정에서 생성되는 spinel 결정구조의 특성이 최종 소결체의 결정 구조 특성에 영향을 미침을 알 수 있다.

Fig. 6은 여러가지 원료 혼합 시간 변화에 따라 제조된 디스크 형태의 소결 시편에 대한 직류, 교류에서의 비저항 특성을 평가한 결과다. Fig. 6에서 직류와 교류에서의 비저항 특성 평가 결과는 매우 큰 차이가 있음을 알 수 있다. 직류 비저항 특성은 다결정체 페라이트에 있어서 주로 계면(grain boundary) 특성에 의해 좌우되며, 높은 주파수의 교류에서의 비저항 특성은 주로 입자(gram)의 특성에 의존하는 것으로 보고되고 있다⁹⁾. 따라서 전체 시편중 입체가 차지하는 부피는 전체에 비해서 미소하므로 입자의 특성을 시편의 대표적인 결정구조와 비교하여 고찰할 수 있다. 일반적으로 spinel 결정 구조에서의 전기 전도 특성은 8면체 자리에 위치하는 Fe¹², Fe¹³ 이온간의 small polaron hopping 기구에 의해 좌우된다. 따라서 전도성이 큰 시편의 결정 구조내에는 8면체 자리 점유의 선호도를 가지고 있는 Fe¹² 이온이 많이 존재하는 것을 의미하게 된다. 따라서 높은 주파수의 교류하에서의 전기적 특성은 XRD 결과인 격자 상수와 연관이 있게 된다. 40 MHz에서의 비저항 특성에 대하여 원료 혼합 시간의 증가에 따라 비저항은 감소하고 있으며 16시간까지는 급격히 감소하다가 그 이후부터는 거의 유사한 400 Ohm·cm로 나타나고 있다. 이는 직류 비저항 특성에 비해 매우 낮은 비저항 값을 보이고 있으며, 경향 또한 매우 큰 차이가 있음을 알 수 있다. 따라서 혼합 시간 증가에 따라서 Fe²⁺ 이온이 결정내

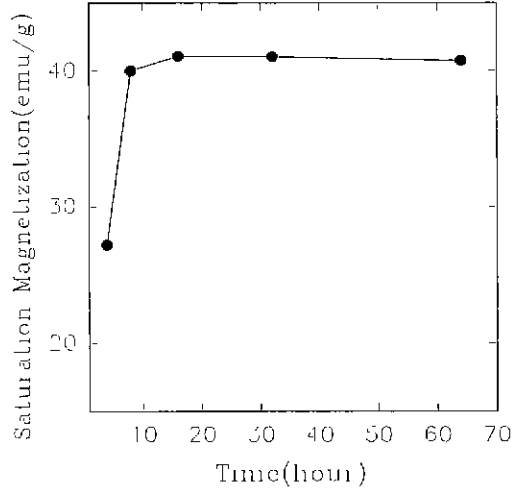
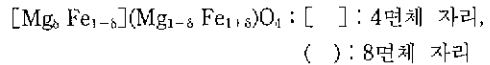


Fig. 7. The magnetization of Mg-ferrite with varying mixing time of raw materials.

많이 존재함을 알 수 있다.

Fig. 7은 여러가지 원료 혼합 시간 변화에 따라 제조된 소결 시편에 대한 외부 자기장 10 kOe 하에서의 포화 자화를 emu/g로서 나타낸 결과다. Fig. 5에서의 격자 상수 변화와 거의 유사한 변화 경향을 나타내고 있다. Mg-spinel 결정에서의 포화자화는 spinel 결정내 Mg 이온의 4개 산소 원자로 구성되어 있는 4면체 자리에 들어가는 양에 따라 변하게 된다.



즉, δ 가 증가함에 따라서 ferri 자성 기구에 의해서 포화 자화는 증가하게 된다 Mg-ferrite 결정 구조에서의 δ 변화는 앞의 격자 상수 고찰에서와 같이 소결 후의 냉각 방법 및 결정의 조성에 의해 결정된다. 즉, 냉각 방법은 일정하므로 조성만을 고려해 본다면, Mg-ferrite 내 제조과정에서 생성된 Fe¹² 이온이 포함되어 있는 결정 구조를 Fe₃O₄ 화학식으로 나타낼 수 있으며, 결과적으로 본 연구에서 제조된 소결체는 MgFe₂O₄-Fe₃O₄의 고용체로서 간주될 수 있으므로 MgFe₂O₄-Fe₃O₄ 고용체내 높은 포화자화 값을 가진 Fe₃O₄의 양에 의해 전체 시편이 나타내는 종합적인 포화 자화는 결정된다고 할 수 있다. 그리고 포화 자화 특성은 다결정체내의 계면의 특성으로부터는 큰 영향을 받지 않기 때문에 결과적으로 XRD 및 교류에서의 비저항 특성 결과의 원인과 동일하다고 생각할 수 있다. 실험 결과에서의 XRD 결과와

포화자화 측정 결과에 대한 상호 비교로부터 격자 상수가 증가할수록 포화 자화도 증가하는 것을 알 수 있으며, 이러한 결과는 소결체 제조시 생성된 Fe^{+2} 의 양에 그 원인이 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

Mg-ferrite 소결체 제조시 원료 혼합 시간 변화에 따라 하소 후의 혼합 산화물내 생성되는 spinel 결정상의 양에 있어서 많은 차이가 있었다. 이와 같은 하소분말의 결정학적 특성이 최종 소결체의 미세 구조 및 전기적 특성, 자성에 많은 영향을 주는 것을 알 수 있었으며, 이로부터 도출된 주요한 결론은 다음과 같다.

1. 하소 후에 생성되는 spinel 결정상의 양 및 최종 소결체의 기하 밀도는 원료 혼합 시간 증가에 따라 혼합도 증가에 기인하여 각각 약 30%로부터 100%까지, 3.5 g/cc에서 4.25 g/cc까지 증가하였다.
2. 소결체 내의 입자에 대한 교류 비저항 특성, 소결

체의 격자상수 및 포화자화 특성은 원료 혼합 시간 증가에 따라 각각 감소 및 증가하였는데, 이는 소결체 내 존재하는 Fe^{+2} 양에 의존하는 것으로 사료되었다.

REFERENCES

1. C.W. Nies et al, "Effect of Glass-Transition Temperature of Polyethylene Glycol-Plasticized Polyvinyl on Granule Composition," *J. Am. Ceram Soc.*, **67**(4), 301 (1984).
2. R.E. CARTER, "Mechanism of Solid-State Reaction Between Magnesium Oxide and Aluminum Oxide and Between Magnesium Oxide and Ferric Oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**(3), 116-120 (1961).
3. H. Schmalzried, "Solid State Reaction," p. 93-130, Verlag Chemie, 1981.
4. S.J Kim, to be Published Elsewhere.
5. E.C. Snelling, "Soft Ferrites," p. 33-35, Butterworths (1988)