

미세 구조가 Mg-페라이트 소결체의 자성에 미치는 영향

김성재 · 정명득 · 백종규

국방과학연구소 기술연구본부

(1994년 9월 5일 접수)

Effects of Microstructure on the Magnetic Properties of Mg-ferrite Sintered Body

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

Advanced Technology Research Center, Agency for Defense Development

(Received September 5, 1994)

요 약

동일한 출발 조성과 소결 조건으로부터 상대 밀도가 같고 입자의 크기가 서로 다른 미세구조의 다결정 Mg-페라이트를 제조한 후 미세 구조 차이가 소결체의 B-H 특성, 자연 공명 주파수, 강자성 공명 선폭에 미치는 영향을 조사하였다. 동일 출발 조성의 두 소결체에 있어서 소결 과정에서의 미세 구조 발달 특성에 따라 최종 소결체의 B-H 이력 곡선 특성, 포화 자화, 자연 공명 주파수, 강자성 공명 선폭은 변화하였다. 그리고 동일한 밀도 특성을 가질 때 입자가 큰 시편이 작은 시편에 비해서 포화 자화는 높은 반면에 항자력, 자연 공명 주파수, 강자성 공명 선폭은 낮았다. 이러한 특성의 주 원인은 소결 과정에서 생성되는 Fe^{+2} 이온의 양에 따른 자기 이방성 특성 변화의 결과로 해석할 수 있다.

ABSTRACT

Effects of microstructure of two Mg-ferrite specimens with the same starting composition and relative density but with different grain size on B-H hysteresis loop, natural resonance frequency, and ferromagnetic resonance line width are reported. Such properties as B-H hysteresis loop, saturation magnetization, natural resonance frequency, and ferromagnetic resonance line width were influenced by the microstructure development during sintering. Large grain size specimen showed high saturation magnetization, low coercive force, low natural resonance frequency, and low ferromagnetic resonance line width compared with the specimen of small grain size. The main reason for the changes in properties can be explained by the variation in anisotropic characteristics due to Fe^{+2} content generated during sintering process.

Key words: Mg-ferrite, Microstructure, Anisotropic characteristic

1. 서 론

동일한 출발 조성과 소결 조건에서 제조된 페라이트 소결체에 있어서 소결 후의 미세 구조와 소결과정에서의 미세한 조성 변화에 따라 최종 소결체의 전자기적 특성은 많은 차이가 있다¹⁾. 소결 과정에서의 페라이트의 주 성분인 Fe의 산화/환원 반응은 소결체 제조에 있어서 매우 중요한 역할을 하고 있으며²⁾, Fe의 산화/환원 반응 제어에 대한 여러 연구가 보고되고 있다³⁾. 본 연구에서 채택한 $MgO : Fe_2O_3 = 1 : 1$ (mol)인 화학양론 조성의 Mg-페라이트에 있어서 소결 후 순수하게 Mg-페라이트

단상만을 얻는 것이 어렵다고 보고되고 있다⁴⁾. 그리고 Fe^{+2} 이온은 Mg-페라이트의 포화 자화 및 이방성 자기장 특성에 많은 영향을 미치는 것으로 보고되고 있는데⁵⁾, 이는 Mg-페라이트 내 생성된 Fe^{+2} 이온이 스핀넬 결정 구조에서 산소 6개로 구성되는 8면체 자리에 대한 선호도를 가지고 있는데 기인하고 있다. 그리고 소결체의 밀도, 기공 크기 및 위치, 입자 크기 등 미세 구조 특성 변화는 다결정 자성체의 자기적 특성에 많은 영향을 미치게 된다.

본 연구에서는 Mg-페라이트 소결체를 동일한 출발 조성과 소결 조건에서 제조하여 밀도가 서로 같고 기공

위치와 입자 크기가 서로 다른 두가지 다결정 Mg-페라이트 소결체를 제조한 후 미세 구조와 소결 과정에서의 미세 조성 변화가 소결체의 자성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

Fe_2O_3 와 $Mg(OH)_2$ 를 mol 비 1:1로 칭량하여 알콜을 이용한 습식 혼합을 한 후 건조시 비중 차이에 따른 출발 원료간 분리를 최소화하기 위하여 넓은 용기에 혼합물을 약 3 mm 두께로 분포시킨 후 진공 건조기 내에서 신속히 알콜을 제거하였다. 건조 후 1000(A 시편) 및 1200°C (B 시편)에서 2시간 동안 공기중에서 건조 혼합물을 하소하였다. 그리고 하소 분말에 3 wt%의 binder를 첨가하여 가소성 및 결합력을 부여하였으며 binder는 성형밀도 및 성형강도에 유리한 PVA(Aldrich Chem. Co. Ave. M.W : 50000) : PEG(Hayashi Pure Che. Co. Ave. M.W : 600) = 70 : 30의 비율로 혼합된 것을 선택하였다. 두 종류의 하소 분말로부터 외경 25 mm 내경 18 mm인 toroid 모듈드를 사용하여 시편을 제조하였으며 성형 압력은 1 ton/cm²로 하였다. 성형체는 전기로를 이용하여 1400°C에서 4시간 동안 소결하였으며, 이때 승온 속도는 5°C/min, 냉각속도는 두 시편간의 양이온 분포를 일정하게 유지하기 위하여 1°C/min로 하였다.

소결이 끝난 시편은 Archimedean 법을 이용한 겉보기(apparent) 밀도를 측정하고, 소결체의 입경(grain size)과 기공의 위치를 관찰하기 위해 주사 전자 현미경을 이용하여 파단면을 분석하였다. 소결 시편의 평가는 시료 진동형 자력계(Vibrating Sample Magnetometer: LDJ P600)로 소결체의 포화 자화를 조사하였으며, 직류 자

기이력곡선(D.C B-H hysteresis loop) 특성을 LDJ 5500 H로, Impedance/gain-phase analyzer로 자연 공명 현상을, 그리고 공진기 섭동법으로 강자성 공명 현상을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미세구조

Fig.1은 본 연구에서 제조된 두 시편의 파단면 사진으로서 입내 및 입계 파리가 혼합되어 있는 A시편의 입경은 대략 12 μm 정도이고, 기공은 입자 내부에 주로 위치하고 있으며, 입경이 대략 6 μm이고 부분적으로 이상 입성장이 관찰되는 B 시편의 기공은 입계에 있음을 알 수 있다. 두 시편의 밀도는 순수 Mg-페라이트 X-ray 계산밀도, 4.52 g/cm³의 93%로서 동일하다.

3.2. 포화자화

시료진동형 자력계를 이용하여 실온에서 외부 자기장 10 KOe으로서 A, B 소결 시편의 포화 자화를 측정된 결과, A, B 시편의 포화 자화는 각각 42 및 26 emu/g으로서 A 시편의 포화자화는 순수 Mg-페라이트에서 보고⁶⁾되고 있는 27 emu/g에 비하여 높은 값을 보여주고 있으며, B 시편은 26 emu/g으로서 보고된 값과 유사하게 나타났다. Mg-페라이트의 포화 자화에 영향을 주는 주요 인자는 조성 및 동일 조성에 있어서 스피넬 구조내의 양이온 분포로서 알려져 있다. 본 연구에서 두시편간의 출발 조성은 동일하기 때문에 최종 소결체내 조성 변화가 발생한다면 소결과정에서의 Fe 원소의 산화/환원 반응이 주 원인이 된다. 두 시편간의 소결 후의 조성 변화에 따른 포화자화 차이는 소결과정에서의 산화/환원

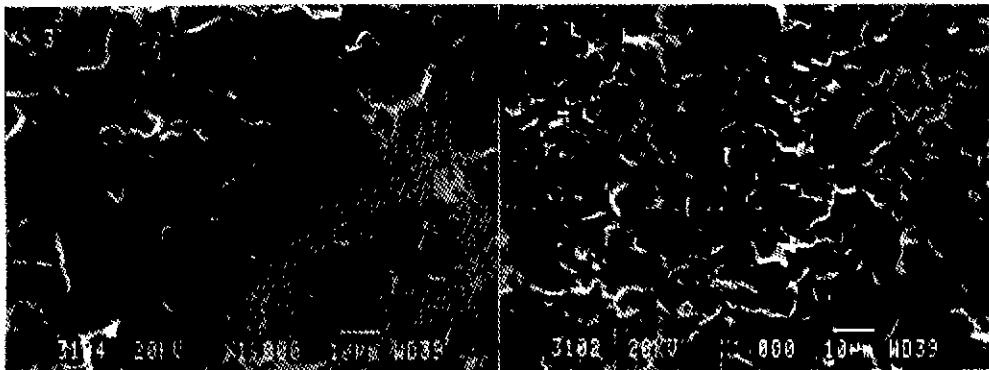


Fig. 1. SEM photographs of the fracture surface of Mg-ferrite, sintered from powder calcined at (A) 1000 and (B) 1200°C.

반응 차이에 의해 일어날 수 있다. 그리고 동일 조성에 대한 스피넬 구조내의 양이온 분포는 소결 과정에서 열 이력에 전적으로 의존하므로 동일 소결 조건에 의해 제조된 두 시편간의 포화 자화 차이의 주 원인은 소결 후의 조성 차이임을 알 수 있다. MgO-Fe₂O₃ 혼합물에 대한 열처리에 따른 시편내 생성되는 Fe⁺²는 열처리 온도 및 MgO/Fe₂O₃ 비에 따라 매우 큰 차이가 있는 것으로 보고되고 있으며^{4,7)}, 온도 상승에 따라 1360°C 까지 Fe⁺² 양이 증가하다가 그 이후부터 감소하는 것으로 보고되고 있다. 즉, 이것은 소결 과정에서 환원 및 재산화가 1360°C 를 기준으로 각각 일어나는 것을 의미한다. 소결과정에서의 환원/산화 반응이 가장 용이하게 일어날 수 있는 곳은 입계로서 외부 분위기로부터의 산소 출입이 용이하여 다결정체의 산소 확산 경로로서 작용하게 된다. 따라서 입계의 면적은 최종 소결 종료 후의 소결체내 Fe의 산화도에 영향을 미치게 됨을 알 수 있다. 그리고 입계 면적은 소결체내 입자 크기, 기공 분포와 관련이 있으며 기공의 위치 및 크기가 일정하다면 입자 크기에 반비례하게 된다. 따라서 동일한 밀도를 가지며 입자의 크기가 A 시편의 12 μm에 비해 1/2인 B 시편의 소결체가 A 시편에 비해 더 높은 Fe의 산화도를 가지게 됨을 예측할 수 있다. 문헌 (5)의 Mg_{1-x}Fe⁺²_xFe⁺³O₄ 조성에서 Fe⁺² 양의 변화에 따른 포화 자화 변화 연구에 의하면 A 및 B 시편의 Fe⁺²의 양은 각각 0.03 mol 및 0 mol임을 알 수 있다.

3.3. B-H 이력 곡선 특성

직류 B-H 이력 곡선 측정기로서 토로이드 시편 A, B에 대해서 자성을 측정할 결과는 Fig. 2와 같다. B-H이력 곡선 특성에 영향을 주는 인자로서 포화 자화, 밀도, 입경, 자기 이방성, 시편 내부 및 외부의 응력, 시편의 형상 등이 알려져 있다. 두 시편의 B-H 이력 곡선은 Fig. 2에서와 같이 B_m(최대 자속 밀도), B_{Hc}(보자력), B_r(잔류 자속 밀도), S.R.(=B_r/B_m)에서 현격한 차이가 관찰되고 있다. B_m의 차이는 식 (1)과 같은 관계에 있어서 A, B 시편의 기공율을 동일하기 때문에 A 시편의 높은 4πMs (포화 자화)에 의해 A 시편의 B_m 값이 B 시편에 비해 높게 나타남을 알 수 있다⁸⁾.

$$B_m \approx (1-p) 4\pi M_s \quad (1)$$

식 (1)에서 p는 소결체의 기공율을 나타낸다. 그리고보자력에 영향을 미치는 주요 인자는 소결체내의 입자 크기, 소결체의 밀도, 외부 응력, 이방성 자기장 특성으로서 본 연구에서 제조된 시편은 소결 후 매우 느리게

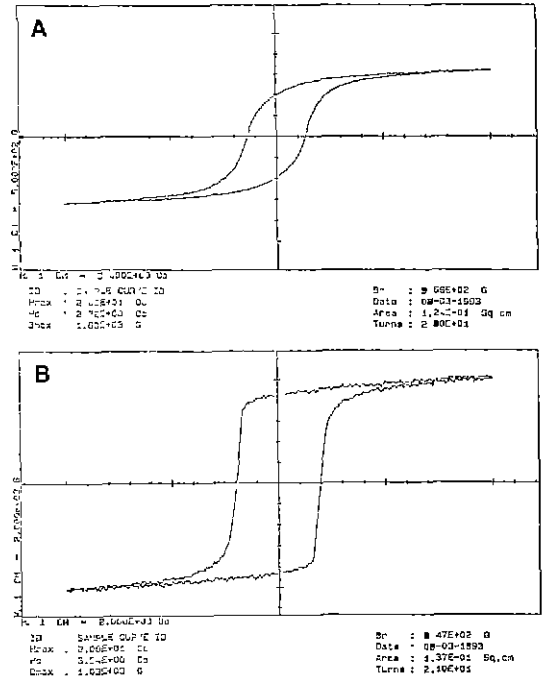


Fig. 2. B-H hysteresis loop of Mg-ferrite sintered from powder calcined at (A) 1000 and (B) 1200°C.

냉각하였기 때문에 냉각 과정에 따른 응력은 무시할 수 있을 것으로 사료되며, 또한 두 시편간의 밀도도 동일하기 때문에 Fig. 2에서의 보자력의 차이는 두 시편간의 입자크기 및 자기 이방성 차이에 주로 기인한다고 가정할 수 있다. 보자력은 입자크기에 반비례하는 것으로 보고되고 있기 때문에 A 시편의 보자력이 B 시편에 비해 낮은 것은 입자 크기의 차이에 기인하는 것으로 정성적으로 생각할 수 있으나, 두 시편간의 보자력 차이는 매우 커서 입자 크기만의 영향으로는 해석에 어려움이 있다. 보자력과 자기이방성 계수, K₁과의 관계식 (2)로부터 자기 이방성에 있어서 B 시편이 큰 이유로 인하여 보자력이 크게 나타났다고 생각할 수 있는데⁹⁾, Mg-페라이트에 있어서 자기 이방성 특성은 조성내 포함되어 있는 Fe⁺² 원소량에 매우 의존적이며 Fe⁺² 원소량에 비례하여 자기 이방성 상수의 절대값은 증가하는 것으로 보고되고 있다³⁾.

$$B_{Hc} \approx \frac{8|K_1|v}{4\pi M_s} \left\{ 0.39 + 0.5 \ln \frac{2\pi M_s^2}{|K_1|} \right\} \quad (2)$$

그러나, 앞의 포화자화 결과에서 A 시편내 포함되어 있는 Fe⁺² 이온의 양은 약 0.007 mol%로서 문헌 5에서

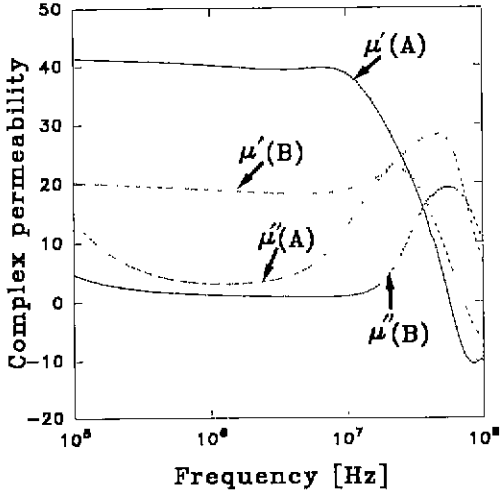


Fig. 3. Variation of complex permeability with frequency of Mg-ferrite, sintered from powder calcined at (A) 1000 and (B) 1200°C.

두 시편간의 K1 상수값의 차이는 약 $5 \times 10^3 \text{ erg/cm}^3$ 인데 비하여 포화자화는 약 16으로서 A 및 B 시편간의 이방성 자기장의 비(=HB/HA)를 구해보면 약 1.3으로서 B 시편의 이방성 자기장이 더 큼을 알 수 있다.

식 (2)에서 v 는 페라이트 소결체내 기공을 포함하는 비자성 물질의 분율이다. 그리고 자기 이력 곡선의 각형 특성은 시편의 치밀도, 보자력, 외부 응력에 관련이 있는 물성으로서 치밀도, 보자력, 외부 응력에 비례하여 각형 특성은 증가하는 것으로 보고되고 있다¹⁰. 본 연구에 이용된 두 시편은 동일 밀도 특성을 가지고 있으며, 외부 응력은 없다고 한다면, 각형 특성은 보자력과 관련성으로부터 고찰할 수 있으며 보자력이 클 수록 시편내 감자 영역에서의 역자화 핵생성이 어려워지게 되어 쉽게 감자되지 않고 각형 특성이 큰 B-H 이력 곡선을 얻을 수 있게 되어 보자력이 큰 B 시편이 A 시편에 비해 높은 각형 특성을 나타냄을 알 수 있다.

3.4. 자연공명 특성

Fig. 3은 주파수 $10^5 \sim 10^8 \text{ Hz}$ 범위내에서 두 시편의 초기 복소 투자율($\mu_c = \mu' + j\mu''$) 측정 결과이다. 초기 투자율은 주파수 의존성을 가지고 있으며, 저 주파수 및 고 주파수 영역에서의 초기투자율은 자구 벽 이동 기구 및 자구 회전 기구를 각각 따르는 것으로 알려져 있다. 대략 $10^5 \sim 10^7 \text{ Hz}$ 영역에서는 A 시편 투자율의 실수부가 B 시편에 비해 약 2배로 큰 값으로 나타나 있다. 초기 투자율을 측정할 때 가해지는 자기장은 매우 미소하기

때문에 시편내 존재하는 이방성 자기장의 크기에 따라 초기 투자율은 결정된다. 따라서 유사 미세 구조의 시편에 대한 초기 투자율로부터 식 (3)에서와 같이 이방성 자기장에 대한 정보를 대략적으로 얻을 수 있으며, (식) 3으로부터 A 시편의 이방성 자기장이 B 시편에 비해 낮을 것으로 예상할 수 있으며, 이것은 B-H 특성에서의 보자력 평가 결과와 일치한다.

$$(\mu' - 1) = 8\pi M_s / 3H_a = 4\pi M_s^2 / 3K1 \tag{3}$$

여기에서 H_a : 이방성 자기장

또한 복소 투자율의 실수부가 1이 되는 주파수를 자구 회전 에 의한 자연 공명 주파수라고 한다면, A 시편의 자연 공명 현상이 B 시편보다 낮은 주파수에서 나타남을 알 수 있다 이것으로부터 시편 내부에 존재하는 이방성 자기장이 포함되어 있는 미지의 내부 정자기장, H_i 에 대한 정보를 얻을 수 있는데, 식 (4)로부터 A 시편의 내부 정자기장이 B 시편에 비해 낮을 것임을 알 수 있다.

$$\omega_r = \gamma H_i \tag{4}$$

여기에서 ω_r : 자연 공명 주파수

γ : 자기 회전비(=2.8 MHz/Oe)

3.5. 강자성 공명 특성

강자성 공명은 자연 공명과는 달리 외부에서 정자기장을 가한 상태에서 자화의 세차 운동에 따른 공명 현상을 의미한다. 이때 자성체가 느끼는 정자기장은 식 (5)와 같이 표현된다.

$$H_{ex} = H_{\text{applied}} + H_{\text{anisotropy}} + H_{\text{demagnetization}} \tag{5}$$

따라서 외부에서 가하는 정자기장(H_{applied})과 자화가 실제로 느끼는 정자기장(H_{ex}) 간에는 차이가 있음을 알 수 있다. 식 (5)에서 반자기장은 측정 시편이 구형일 경우 무시가 가능하므로 결정구조에 따라 결정되는 결정 자기 이방성은 식 (5)에서 매우 중요하다고 할 수 있으며, 결정 구조가 정해지면 고정된다. 강자성 공명에서의 외부 정자기장의 손실 특성은 선폭(Line width)으로 표현되고 있으며 선폭은 정자기장이 자성체에 의해서 에너지를 흡수당할 때 최고값의 반이 되는 두 지점간의 외부 정자기장 차이로 정의되어 있다. 선폭에 영향을 주는 요소로서 시편의 이방성 자기장, 시편내 기공, 시편내 자화의 균일성, 전도도 등을 들 수 있으며 일반적으로 아래와 같이 표현되고 있다¹¹.

$$\Delta H_m = \Delta H_i + \Delta H_{\text{anisotropy}} + \Delta H_{\text{porosity}} + \Delta H_{\text{unknown}} \tag{6}$$

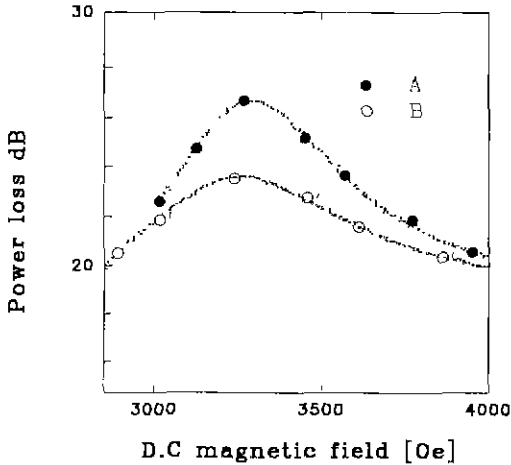


Fig. 4. Variation of transmission power loss with D.C magnetic field of Mg-ferrite, sintered from powder calcined at (A) 1000 and (B) 1200°C.

$$= \frac{8\pi\sqrt{3}}{21} \frac{(H_m^2)}{4\pi M_s} + \frac{8}{\sqrt{3}} \frac{4\pi M_s}{\pi} \frac{P_{eff}}{1+P_{eff}} + \Delta H_m + \Delta H_{unknown}$$

ΔH_m : 결보기 측정 선폭

ΔH_i : 시편의 고유 공명 선폭

$\Delta H_{anisotropy}$: 이방성 자기장에 의한 공명 선폭 증가분

$\Delta H_{porosity}$: 시편의 기공에 의한 공명 선폭 증가분

$\Delta H_{unknown}$: 기타 불확실한 이유에 따른 공명 선폭 증가분

H_a : 시편의 이방성 자기장

P_{eff} : 시편의 유효 기공도

식 (6)에서 단결정 $MgFe_2O_4$ 의 선폭(ΔH_i)은 약 40 Oe로 보고되고 있으며¹²⁾, $\Delta H_{unknown}$ 은 매우 미소하여 계산 편의상 생략이 가능하다. Fig. 4는 두 시편에 대한 강자성 공명 측정 결과이다. A, B 시편의 공명 자기장은 각각 3397 및 3263 Oe로서 식 (5)에서 두 시편에 있어서 반 자기장은 일정하다고 가정한다면 두 시편간의 공명 자기장간의 차이는 이방성 자기장 차이에 의한 것으로 이해할 수 있으며, A 시편의 이방성 자기장이 B 시편에 비해 작은 것을 알 수 있다. 한편 두 시편의 강자기 공명 선폭은 497 및 900 Oe로서 매우 큰 차이가 있음을 알 수 있는데, 이것은 식 (6)를 통해 고찰을 해 보면 두 시편의 기공율은 일정하므로 두 시편의 선폭간의 차이는 이방성 자기장에 의한 것임을 알 수 있다. 즉, B 시편의 이방성 자기장이 A 시편에 비해 큼을 알 수 있는데, 식 (6)에 의해 각각의 이방성 자기장을 계산해 보면 A 및 B 시편의 이방성 자기장은 각각 634 및 1035 Oe.으로서,

이것은 보고된 조성의 단결정 시편의 이방성 자기장과는 많은 차이가 있다⁵⁾. 이 결과로부터 단결정으로부터 측정된 자기 이방성 특성과 다결정체로부터 얻어지는 이방성 특성은 많은 차이가 있음을 알 수 있으며, 다결정 자성체에서 미세 구조 효과가 내재된 미지의 내부 정 자기장으로부터 자기이방성의 정보를 얻는다는 것은 어려움이 있다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

동일 출발 조성의 두 소결체에 있어서 소결 과정에서의 시편간의 상이한 미세 구조 발달 특성은 최종 소결체의 보자력 특성, 포화 자화 특성, 자연 공명 특성, 강자성 공명 특성과 밀접한 관련성이 있었으며, 관련성의 주 원인은 소결체의 미세 구조에 따라 소결 과정에서 생성되는 Fe^{+2} 이온의 양에 따른 자기 이방성 특성 변화 결과에 기인하는 것으로 해석할 수 있었다

REFERENCES

1. 山口喬 “フェライト의 物理 化學,” *エレクトロニクセラミクス* 48 (1974).
2. Y.S. Kim, “Sintering Study of a Magnesium-Manganese Square Loop Ferrite,” *Proc. Int. Conf. Ferrite*, 438-440, Japan (1970).
3. L.C.F. Blackman, “Some factors involved in the preparation of a reproducible Magnesium-Manganese Ferrite,” *Trans. Brit. Cer. Soc.* 624-635 (1957).
4. Paladino, A.E., “Phase equilibria in the ferrites region of the system $FeO-MgO-Fe_2O_3$,” *J. Am. Ceram. Soc.* 43, 62 (1960).
5. J. Smit and H.P.J. Wijn, *Ferrites*, 268-276 (1965).
6. R.S. Tebble and D.J. Craik, *Magnetic Materials*, Wiley-Interscience, New York (1969)
7. L.C.F. Blackman, “On the formation of Fe^{+2} in the system $MgO-Fe_2O_3-MgFe_2O_4$ at high temperatures,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 42, 143-145 (1959).
8. Alex Goldman “Modern Ferrite Technology,” *Van Nostrand Reinhold*, 137 (1990).
9. J. Smit and H.P.J. Wijn, *Ferrites*, 75 (1965).
10. George Economos, “Magnetic Ceramics: IV, Development of a complex ferrite with a rectangular hysteresis-loop characteristic,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 38(10), 353-357 (1955).
11. Shao-Bin Liao et al, “Measurement of magnetic crystalline anisotropy constant and effective porosity,” *Proc. Int. Conf. Ferrite, Japan*, 822-823 (1980).
12. P.J.B. Clarricoats et al “Ferrites,” p. 49, Chapman & Hall (1967).