

페라이트 이상 입성장

伊藤滋 · 權五興*

동경 이과대학 이공학부 공업화학과, *관동대학교 정보기술공학부

Abnormal Grain Growth in Ferrites

Shigeru Ito and Oh-Heung Kwon*

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science and Technology,
Science University of Tokyo, 278-8510, Japan

*Division of Electronic and Telecommunication Engineering, Kwandong University,
7 Imchun-li Yangyang-up Yangyang-gun Kwanwon-do, Korea

ABSTRACT

Generation of abnormally large grains in the microstructure of small grains has been investigated on some ferrites. Some fractions of large grains were observed in the microstructure of sintered $ZnFe_2O_4$, $Mn-ZnFe_2O_4$, Fe_3O_4 (in N_2) and $MnFe_2O_4$ (in air). On the other hand, the large grains were not observed in $NiFe_2O_4$ and $CoFe_2O_4$, independent of calcining and sintering conditions. The large grains seem to be generated in such ferrites that are easy to vary their compositions or valencies at high temperatures. As the sintering proceeded, the number of large grains was increasing to from a continuous structure consisting of large grains, while the size of large grains did not increase remarkably. In addition, the growth of small grains was also very slow during the generation of the large grains. The large grains appeared to be suddenly generated after some induction periods. Avrami equation could be applied to the relation between net volume of large grains and sintering time. Thus, the grain boundaries may be strongly stabilized when the large grains are generated. The large grain is generated by the local activation of the stabilized grain boundaries, which is caused by the variation of composition or valencies during sintering. It is concluded that the essence of the abnormal grain growth is not the generation of abnormally large grains, but the abnormal stabilization and the local activation of the grain boundaries.

1. 서 론

페라이트를 소결하면 그 입자구조에 있어서, 소립자 중에 이상하게 발달된 대입자가 발생하여, 소위 Duplex 구조가 되는 경우가 있다.

이처럼 입자구조는 페라이트의 자기특성, 기계적 강도 등에 영향을 미친다. 이 대입자의 발생원인으로, 소결중의 조성, 불순물 원료입자경 등이 거론되지만, 이들 조건에 있어서도 균일 입성장이 일어나는 경우도 있어, 아직까지 명확하지 않은 부분이 많다.

그 위에 이 현상의 해석으로, 일반적으로는 입자가 이상한 크기까지 성장했다는 관점에서 이상 입성장이라 불려지고 있으나 이상하게 입성장이 억눌려진 상황 아래에서 한 부분만 정규적 크기의 성장을 했다고 해석할 수

있다. 「이상성장」 한 입자의 크기가 일반적인 균일 성장으로 성장한 입자의 최종적인 크기와 큰 차가 없는 것을 생각하면, 후자의 해석이 이치에 맞다고도 생각된다.

따라서 본 연구에서는 각각의 페라이트($NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, Fe_3O_4 , $Mn-ZnFe_2O_4$)에 관해서, 대입자의 발생조건, 발생과정, 대입자와 소립자의 입성장에 관해 조사, 이상입성장의 본질과 발생 요인에 관해서 고찰하였다.

2. 실험방법

시약으로 이근산업특제 산화제2철, 정동화학제특호아연화 및 탄산망간, 화광순약공업특제 산화니켈, 산화코발트 및 43산화철을 이용하였다

이들 시약을 이용하여 각종 페라이트 조성이 되도록 분밀로 8시간 혼합하여 온도 900,1050 또는 1200°C로 3시간 가소하였다.

가소 후 각종 페라이트를 각각 습식 분밀로 24시간 분쇄한 뒤 건조하였다. 여기에 결합제로 P.V.A를 0.8 wt% 더해, 압력 0.1 GPa로 페레트상(직경 90 mm, 두께 3.5 mm)으로 성형하여, 공기 중 또는 질소 분위기 중 1300°C에서 30~240분간 소결 하였다.

소결 후의 시료를 절단하여, 단면을 연마한 후, 열염산을 이용하여 에칭하여, 단면의 입자구조를 현미경으로 관찰하였다. 소결 후 입경의 측정에는 동물의 페라이트 결정입도시험법을 전용하였다.

이 방법으로 얻어진 대입자의 입도번호 N이 소립자의 그것과 3이상 다를 때 대입자를 이상 성장에 의한 것이라고 보았다.

계속하여, 측정된 평균 입경을 다음에 입성장의 식으로 정리하였다.

$$D = kt^{1/n} \tag{1}$$

(D: 평균입경 k,n: 정수 t: 시간)

역시 대입자가 발생한 경우에는 대입자, 소입자의 각각에 관해 (1)식에 의해 정리하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 각종 페라이트에 있어서 이상입성장의 발생

3.1.1. 발생조건

Fig. 1(a)에 본 실험에 있어서 얻어진 이상입성장한 입자를 포함한 Duplex 구조를 나타낸다. 이 구조에 있어서는 소립자의 평균 입경이 약 15 μm인 것에 반해, 대입자의 그것은 100 μm로 소립자의 6배 정도의 크기였다.

이처럼 대입자의 발생조건에 관해서 다음에 적었다.

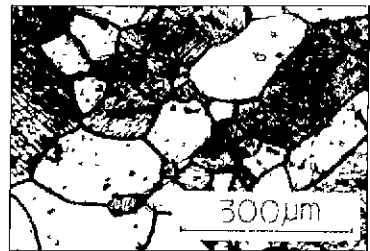
Table 1에 대입자 발생의 유무, 발생에 미치는 가스 온도 및 소결 분위기의 영향을 각종 페라이트 별로 나타낸다.

여기서 대입자가 발생하여 Duplex 구조가 된 것을 ○, 발생하지 않은 것을 ×, N의 값이 3에 가까운 것을 △로 하였다

어느 조건의 경우도 Ni 페라이트 및 Co 페라이트에는 대입자는 발생하지 않았다. 그리고 질소 분위기중 소결의 Mn 페라이트, 공기분위기중 소결의 Zn 페라이트에도 Duplex 구조는 발생하지 않았다.



(a) Large and small grains in duplex structure after the sintering for 20min



(b) Continuous structure after the sintering for 120min

Fig. 1. Microstructure of $Mn_{0.50}Zn_{0.50}Fe_{2.00}O_4$
Sintering temp : 1300°C
Calcining temp: 1200°C
powder size : 5~15 μm

이것은 반대로 공기분위기중 소결의 Mn 페라이트, 질소 분위기중 소결의 Zn 페라이트에는 대입자가 발생하였다. 한번더 Fe_3O_4 및 Mn-Zn 페라이트를 질소 분위기 중에 소결하면 대입자가 발생하였다.

3.1.2. 발생과정

Fig. 2에 나타난 것처럼 균일 입성장을 나타낸 Ni 페라이트의 입성장은 (1)식으로 정리되어 n의 값은 일반적으로 값인 3에 가깝다.

이것에 비해 대입자가 발생할 때의 입성장은 최소 소입자가 천천히 성장하며, 일정시간 후 돌연 대입자가 발생, 대입자가 혼재 하는 Duplex 구조가 된다.

그 다음은 계속하여 대입자가 발생하여, 최종적으로는 Fig. 1(b)에 나타난 것처럼 전부 대입자가 되어, 균일 조직이 되었다.

Fig. 3에는 Mn-Zn 페라이트의 입성장의 모양을 대입자가 발생한 경우 및 발생하지 않은 경우(균일 성장 900°C에서 가소)에 있어서 각각 나타냈다. 여기서 주목할 것은 대입자가 발생한 경우에는 대입자, 소립자 모두 입성장의 경사((1)식에 있어서 1/n의 값)가 1/3보다 작고, 성장이 대단히 늦었다.

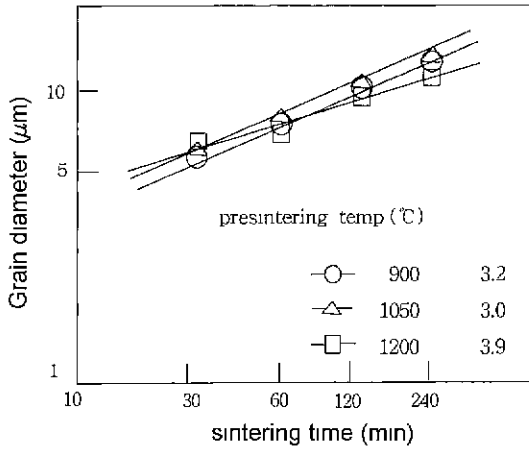


Fig. 2. Grain growth of NiFe_2O_4 (continuous grain growth)
sintering temp : 1300°C
Atmosphere : in air

그 위에, 균일 입성장에 있어서 입경은 이상 입성장이 일어났을 때의 소립자정보다 크고, 성장도 $n=2$ 정도로 빠르며, 장시간의 소결로는 용이하게 대입자와 같은 정도가 되는 것으로 예상된다.

이 경향은 다른 페라이트의 경우에 있어서도 같은 모

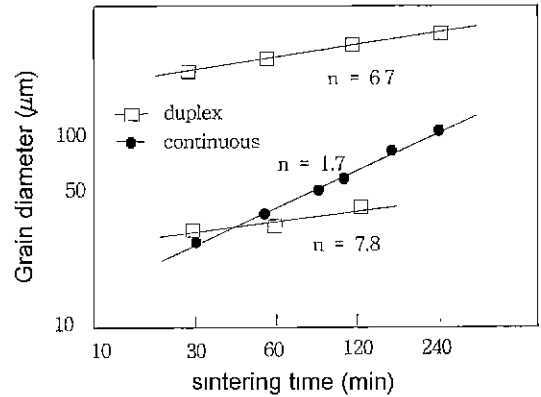


Fig. 3. Grain growths of $\text{Mn-ZnFe}_2\text{O}_4$ on the formation of duplex structure and on the continuous grain growth.
Sintering temp 1300°C
Atmosphere : in N_2
Calcining temp. \square : 1200°C
 \bullet : 900°C

양이었다.

즉, Table 1 에는 모든 페라이트에 대해서, n의 값을 나타내고 있으나 균일성장의 경우에는 n은 거의 3인데 반해 대입자가 발생한 경우에는 그 자신은 입성장이 대

Table 1. Formation of duplex (large and small grains) structure in some ferrites

freeite	presintering temp ($^\circ\text{C}$)	duplex	in air $D(\mu\text{m})$ small large	n	duplex	in N_2 $D(\mu\text{m})$ small large	n
NiFe_2O_4	900	×	8.2	3.2	×	8.0	3.1
	1050	×	8.4	3.0	×	7.8	3.3
	1200	×	7.8	3.9	×	8.0	3.4
CoFe_2O_4	900	×	7.4	3.5	×	7.6	3.4
	1050	×	7.6	2.8	×	7.8	3.0
	1200	×	8.0	2.8	×	7.8	3.1
MnFe_2O_4	900	○	5.0 15.2	8.9 14	×	8.0	3.0
	1050	△	5.2	4.3	×	8.4	2.4
	1200	△	7.4	3.4	×	8.2	3.3
ZnFe_2O_4	900	×	7.4	1.8	○	4.8 15.8	6.5 7.9
	1050	×	7.2	1.9	○	5.2 16.4	8.1 10
	1200	×	6.8	1.8	△	7.8	2.4
Fe_3O_4	900	-	-	-	×	18.0	2.5
	1050	-	-	-	△	17.8	2.2
	1200	-	-	-	○	7.2 46.0	4.5 4.0
$\text{Mn-ZnFe}_2\text{O}_4$	900	-	-	-	×	56.0	2.1
	1050	-	-	-	△	45.0	3.1
	1200	-	-	-	○	40.0 150.0	7.86.7

단히 일어나기 어려움을 나타내고 있다.

여전히 n 의 값에 대해 $n=5$ 정도까지의 이론 식은 있으나, 이러한 커다란 값의 식은 없고, 이상 입성장이 일어날 때의 대입자와 소립자의 입성장은 이상하게 늦는다 할 수 있다.

이상의 것들에서 이상 입성장은 이상하게 입자의 성장이 억제되어 있는 상황 아래에서 일어난 것으로 결론지어진다.

Table 1 에서 대입자를 발생한 것은 Mn, Zn을 포함한 페라이트 및 Fe_2O_4 였다.

Mn, Zn을 포함한 페라이트는 소결중 Mn의 산화, Zn의 휘산이 일어나기 쉽다. 그리고 대체로 Mn의 산화는 공기분위기에서 또, Zn의 휘산은 질소 분위기쪽이 일어나기 쉽고, 실제 Mn 페라이트, Zn 페라이트에서는 이 조건에서 Duplex 구조가 발생하고 있다.

그 위에, Fe_2O_4 에 있어서는 소결 분위기중의 미량의 산소에 의해, Fe의 가수가 변화하기 쉽다. 이에 반해, Ni 페라이트 및 Co 페라이트에 있어서는 소결중 Ni^{2+} , Co^{2+} 모두 휘산하지는 않고 동시에 가수의 변화는 비교적 일어나기 어렵다고 생각된다. 따라서, 대입자의 발생은 소결중의 페라이트 조성의 변화 및 구성원소의 가수의 변화와 관계가 있다고 생각된다.

3.2. 이상입발생에 관한 속도론적 검토

위에 적은 것처럼 대입자의 발생은 소성개시후의 유도시간에 있어서 대단히 빨리 일어났다고 생각된다.

즉, 대입자의 발생은 소결개시후 극소적으로 일어나는 어떤 종의 「통기」에 이러한 현상에는 핵의 발생에 가장자리를 말하는 상전이에 대하여 인도된 속도식 (2) (Avrami 의식)이 통용된다고 생각된다.

$$즉 [-\ln(1-V)]^{1/k} = Bt \tag{2}$$

여기서 V는 전이 반응율이나, 본 연구의 경우에는 이것을 대입자에의 전환율이라 생각한다. 그 위에 B는 정수, t는 시간으로 k는 핵이 반응할 동안 끊임없이 생성, 동시에 핵의 형상이 등그란 형태일 때 4가 된다.

여기서, $Mn_{0.50}Zn_{0.50}Fe_{2.00}O_4$ 의 대입자를 발생시킨 시료에 관해서 1 mm²당 대입자의 수와 대입자의 평균 입경을 시료단면에서 측정하여 V를 구하였다.

Fig. 4 에 나타난 것처럼 $[-\ln(1-V)]^{1/4}$ 과 시간 t와의 사이에는 직선관계가 얻어졌다.

이것에서 대입자의 발생은 극소적으로 일어나는 「계기, 부호」에 끌을 발한다고 결론지어진다.

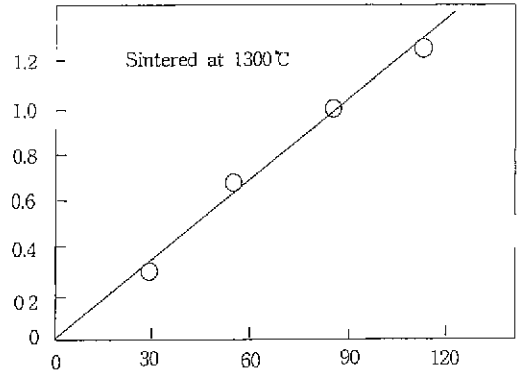


Fig. 4. $[-\ln(1-V)]^{1/4}$ vs. sintering time for $Mn_{0.50}Zn_{0.50}Fe_{2.00}O_4$ with duplex structure. V: Volume of large grains per unit volume.

3.3. 이상성장한 대입자를 Mn-Zn 페라이트 소결체의 자기특성

Mn-Zn 페라이트에 관해서 toroid상(내경 5 mm, 외경 8 mm, 두께 약 2 mm)의 성형체를 소결하여, 그 직류자기 히스테리시스 곡선을 측정하였다.

또, 투자율의 온도 특성을 측정하였다.

Table 2 에서는 Duplex 구조가 된 $Mn_{0.50}Zn_{0.50}Fe_{2.00}O_4$ 시료의 직류자화 히스테리시스 곡선에서 얻어진 포화자속밀도(B_{50}) 잔류자속밀도(B_r) 보자력(H_c)등의 자기특성을 나타낸다

비교를 위해, 평균직경이 거의 같은 성장시료에 관해서도 이들의 값을 나타낸다.

대입자를 포함한 시료쪽이 균일입성장 시료보다, B_{50} , B_r 모두 크고, 또 H_c 는 작았다.

Fig. 5 에 $Mn_{0.70}Zn_{0.24}Fe_{2.06}O_4$ 시료의 투자율(측정주파수 100 kHz)의 온도특성을 나타낸다.

Duplex 구조 발생시료는, 균일 성장시료에 비해 투자율은 높으나 큐리 온도가 낮고, 특히 이 온도 부근에 있어서 투자율의 온도 의존성이 컸다.

이것은 다른 주파수(1~104 kHz)에 있어서도 같은 모

Table 2. Some magnetic properties of $Mn_{0.50}Zn_{0.50}Fe_{2.00}O_4$ having duplex structure and continuous grain structure

	B_{50} [KG]	B_r [KG]	H_c [Oe]
Duplex	3.85	1.40	0.55
Continuous	2.85	1.10	0.80

Each value was obtained from the measurements of DC magnetic hysteresis curve.

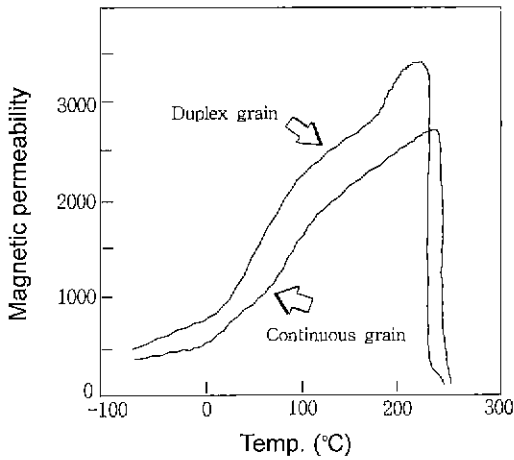


Fig. 5. Temperature dependence of permeabilities for $Mn_{0.70}Zn_{0.34}Fe_{2.06}O_4$ with duplex structure measured at 100 KHz.

Sintering time : 60 min.

양이었다.

또 이들의 경향은 어느 조성의 Mn-Zn 페라이트의 경우도 같았다.

4. 이상입성장의 본질과 발생요인

위에 적은 것 같이 이상성장이 일어나는 경우의 대입자, 소립자 각각의 입성장은 대단히 늦었다.

이상입성장에 의한 대입자의 크기는 소성시간을 충분히 길게하면 균일 입성장에 있어서도 쉽게 얻어짐을 생각하면 이상입성장이 일어날때의 소립자의 입성장이 늦는다는 것은 차라리 당연한 결과라 생각된다.

즉, 이상한 입성장이 억제된 상황 아래서, 한 부분만이 정상적 크기로 성장했다는 것이 정확하게 되었다.

이들에서와 같이 이상 입성장이 일어날 때는 입계는 안정화 되어있다고 생각된다. 그리고, 이것이 무언가의 「계기」에 의해 국소적으로 안정화 할 때, 그 부분만 급격하게 입성장이 일어나 대입자가 발생한다고 생각된다. 이것은 일반적으로 이상 성장이라 함은 입성장에 관한 억제작용이 약해졌을 때, 그부근에서 급격하게 입성장이 진행되어, 주위와 다른 대입자가 발생 한다고 알려진 것에서도 이해된다.

계속하여 이 「계기」에 관해서 고찰해 본다.

이 입계의 안정화 및 그 다음의 국소적으로 일어나는 불안정화에는 이 입계의 안정화 및 그 다음의 국소적으

로 일어나는 불안정화에는 소결중 원소의 기수, 조성의 변화가 관련되었는지 않나 생각된다.

즉, Mn-Zn 페라이트를 예로 생각하면 다음과 같이 생각 할수 있다

우선, 입계의 안정화는 원료입자(소결후의 소립자의 1/10 정도의 크기)가 소립자(소결 개시후)까지 성장하는 단계에서 일어나고 있다.

그리고, 이 단계에서 Mn의 산화 및 Zn의 휘산에 의해, Mn^{2+} 와 Fe^{3+} 의 일부가 스피넬격자중에서 나와 불순물화 되어 입계에 석출하여 입계를 안정화 시킨다. 대체로 입계는 불순물이 모이면 안정화 된다. 다음에 불순물화한, Fe^{3+} 가 2가로 돌아가거나 하여, 페라이트 격자로써 존재 될 수 있게 되면 이들 원자는 스피넬화 하여 다시 순물질로 돌아가 그 부분의 입계는 불 안정하게 되어, 급격하게 입성장이 일어난다.

지금까지의 보고에서는 이상 입성장의 발생에 있어서 대입자, 소립자의 입성장을 뒤쫓지 않았으므로, 이상하게 큰 결정입자가 되는 것이 강제되어진 경향이 있다.

그러나, 이상 입성장의 본질은 입자가 이상한 크기까지 커진다는 것이 아니고, 입자의 성장이 이상하게 억제되어진다는 것에 있다고 결론지어진다.

5. 결 론

본 연구에서는 각종 페라이트에 있어서 이상입성장의 발생조건 및 발생과정 특히 대입자와 소립자의 입성장에 있어서 검토하였다.

결과를 다음과 같이 정리하였다.

1. 이상입성장에 의한 Duplex 구조가 발생한 것은 공기분위기중 소결의 Mn 페라이트, 질소 분위기중 소결의 Zn 페라이트 Fe_3O_4 및 Mn-Zn 페라이트였다. 그러나, Ni 페라이트 및 Co 페라이트에 있어서는 어떤 조성조건에서도 Duplex 구조로는 되지 않았다.
2. 이상 성장에 의한 대입자가 발생할 때의 입성장의 속도는 대입자 및 소립자 모두 매우 느렸다.
3. 대입자는 서서히 성장하지 않고, 어떤 유도시간후에 돌연 발생하였다. 그 위에 시료의 대입자재료의 전환율과 시간과의 사이에 Avrami 의식이 적용 가능성이 있었다. 여기서 입성장을 어떤 「계기」에 끌을 발하는 것으로 생각한다.
4. Duplex 구조를 발생한 Mn-Zn 페라이트의 자기특

성은 균일 입성장 시료에 비교하여 포화자속밀도, 잔류자속밀도 모두 크고, 보자력은 작았다.

그 위에, 투자율도 컸으나 큐리 온도는 낮았다.

5. 이상성장의 「계기」의 본질로써, 이상하게 안정되었던 입계가 구성원소의 산화, 환원에 의해 불안정화 한 것이 추측되었다.

이 때문에, 그 부분에 다른 입자와 비교하면 큰 입자를 형성시킨다고 생각 된다.

6. 대입자의 발생은 입자가 이상하게 커진다는 것이 아니고, 입자의 성장이 이상하게 억제되어있는 것에, 그 본질이 있다고 결론지어진다.

참고문헌

1. T.Akashi, Trans. JIM. 2, 171 (1961).

2. J H Magee, V. Morton, R. D. Fisher and I. J. Lowe, Am. Ceram. Soc. Bull., 50, 966 (1971).
3. E Rss and I Haanke. Z. angew. Physik. 29, 255 (1970).
4. E Rss and I. Hanke. ibid.. 29, 230 (1970)
5. S. Natansohn and D. H. Baird, J. Am. Ceram. Soc., 52, 127 (1969).
6. J. E. Burke, ibid.. 40, 80 (1957).
7. G. R. Chol, J. Am. Ceram. Soc., 54, 34 (1971).
8. P. Levesque, L. Gerlach and J. E. Znimer. ibid.. 41, 300 (1958).
9. T. Yamaguchi. J. AM. Ceram. Soc. 47. 131 (1964).
10. JIS G-0552-1957.
11. ASTM E-112-1969.
12. A. Mocellin and W D Kingery. J. Am. Ceram. Soc., 56 309 (1973).
13. M. Avrami, J. Chem. Phys., 8, 212 (1940).

《광 고》 본學會에서 發刊한 자료를 판매하오니 學會사무실로 문의 바랍니다.

- | | |
|--|----------------------------|
| * EARTH '93 Proceeding(1993) 457쪽,
(International Symposium on East Asian Recycling Technology) | 價格 : 20,000원 |
| * 자원리싸이클링의 실제(1994) 400쪽, | 價格 : 15,000원 |
| * 학회지 합본집 I, II, III
(I: 통권 제1호~제10호, II: 통권 제11호~제20호, III: 통권 제21호~제30호) | 價格 : 40,000원, 50,000원(비회원) |
| * 한·일자원리싸이클링공동워크샵 논문집(1996) 483쪽, | 價格 : 30,000원 |
| * 한·미자원리싸이클링공동워크샵 논문집(1996) 174쪽, | 價格 : 15,000원 |
| * 자원리싸이클링 총서I(1997년 1월) 311쪽, | 價格 : 18,000원 |
| * 日本의 리싸이클링 産業(1998년 1월)395쪽. | 價格 : 22,000원, 발행처-文知社 |
| * 리싸이클링백서(자원재활용백서) 440쪽 | 價格 : 15,000원 " |