

하소 온도가 Mn-Zn Ferrite의 치밀화에 미치는 영향

추호성 · 이대희 · 이석기* · 이병교

경북대학교 무기재료공학과

*경일대학교 공업화학과

(1999년 4월 10일 접수)

Effect of Calcination Temperature on Densification in Mn-Zn Ferrite

Ho Sung Choo, Dae Hee Lee, Suk Kee Lee* and Byung Kyo Lee

Department of Inorg. Mater. Eng., Kyungpook National University Taegu 702-701, Korea

*Department of Industrial Chem., Kyungil University Kyungsan 712-701, Korea

(Received April 10 1999)

초 록

Mn-Zn Ferrite에서 상 생성 정도가 치밀화와 최종 소결 밀도에 미치는 영향을 알아보기 위해, 하소 온도를 달리하여 분체를 제조하였다. 제조된 분체의 DTMA 분석 결과 치밀화는 2단계에 걸쳐 발생하였다. 1차 수축은 하소 온도에 관계 없이 일정한 온도에서 수축이 시작하고, 최대수축이 발생하였다. 하지만, 2차 수축은 수축 시작 온도는 일정하였지만, 최대수축이 발생한 온도는 하소온도가 낮을수록 고온으로 이동하였다. 800°C와 900°C에서 하소한 분체가 1100°C, N₂에서 하소한 분체와 하소하지 않은 분체에 비해 높은 밀도값을 나타내었다. 하지만, 1100°C, N₂에서 하소한 분체와 하소하지 않은 분체를 이용하여 제조한 혼합 분체의 경우에는 고온까지 치밀화가 진행되어 1300°C에서는 4.95 g/cm³ 정도의 높은 밀도값을 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

To study the effect of the degree of phase formation on densification behavior and sintered density in Mn-Zn ferrite, ferrite powders were prepared at various temperatures. The DTMA analysis of the calcined powders showed that densification proceeded by two steps. The maximum shrinkage of first step occurred at constant temperature regardless of calcination temperature. Although the starting temperature of second step was constant, the temperature of maximum shrinkage in the step moved to lower temperature as the calcination temperature decreased. The density of sintered specimens obtained from powders calcined at 800°C and 900°C were higher than the density of sintered specimens obtained from uncalcined powders and powders calcined at 1100°C in N₂. However, the density of sintered specimen, which was prepared with uncalcined powders and the powders calcined at 1100°C in N₂, increased to 4.95 g/cm³.

Key words : Mn-Zn Ferrite, Calcination Temperature

1. 서 론

일반적인 요업체에서 단일상의 소결을 행하는 것과는 달리 Mn-Zn Ferrite의 경우 하소과정 중 완전한 단일상을 만들지 않고 미반응 물질이 존재하는 상태에서 소결을 하면 자기적 물성이 더 우수한 것으로 보고되고 있다.¹⁾ 이 경우 잔류 미 반응 물질이 존재하는 상태에서 소결을 하므로 소결과정 중 고융반응이 함께 진행되어 더 복잡한 기구에 의해 최종 미세구조가 결정되는 것으로 알려져 있다.²⁾ 따라서, Mn-Zn Ferrite는 잔류 미반응 물질의 상합성과 치밀화 공정이 동시에 일어나는 반응소

결 과정을 거치게 된다. 이러한 반응 소결의 이점으로는 상합성시 수반되는 높은 자유 에너지 변화를 소결 중 치밀화의 구동력으로 사용 가능하다는 것이다. 반면, 미 반응 물질이 존재하는 상태에서 소결하므로 소결 공정의 제어가 힘들고 시편내 균일한 화학적 조성을 얻기가 힘들다는 단점을 가지고 있다.³⁾

Osamu 등⁴⁾은 고상반응시 Mn-Zn Ferrite의 합성기구는 조성의 변화에 따라 반응경로의 변화는 있으나 약 700°C부터 Zn-Ferrite가 합성되고, 900°C부터 Mn-Zn Ferrite가 합성되는 것으로 보고하였다.

S. Urek 등⁵⁾은 상 합성온도가 미세구조에 미치는 영향

에 대하여 하소온도가 낮을 경우에는 성형성이 나빠 소결체의 형상과 크기 제어가 어려우나 비정상입성장이 억제되며 작은 입자크기를 갖는 소결체가 만들어진다고 설명하였다. 반면, 하소온도가 높을 경우에는 성형밀도가 높아 형상과 크기 제어가 용이하며 조성이 균일하고 입자크기가 큰 소결체를 얻을 수 있으나 비정상 입성장이 발생할 가능성이 증가한다고 설명하였다.

한편, Yung-Tsen 등¹⁾은 인위적으로 미반응 원료분체를 첨가하는 방법을 사용하여 하소조건이 다른 페라이트 분체를 만든 후 소결실험을 행한 결과 상 생성 정도가 낮거나 혹은 완전 미반응 원료분체를 소결했을 경우에 미세하고 균일한 미세구조가 얻어지며 시편 내부구조의 불균일성에 의해 확산과 입성장이 지연된다고 보고하였다

위와 같이 많은 연구자들은 상 생성 기구와 상 생성 정도가 최종 소결체의 미세구조에 미치는 영향에 대한 연구를 수행하였다. 그러나, 상 생성 정도에 따른 치밀화 기구와 이러한 반응 소결적 거동에 대한 연구는 부족한 것으로 판단된다. 이에 본 실험에서는 상 생성 정도가 치밀화에 미치는 영향을 고찰하였고, 상 생성 정도가 다른 분체의 혼합을 통하여 치밀화 촉진의 가능성을 타진해 보았다.

2. 실험방법

본 실험의 개략적인 공정은 Fig 1과 같다. 출발원료로 시약급의 Fe_2O_3 , Mn_2O_4 , ZnO 를 사용하였으며, 각각의 조성은 52.5, 8.5(MnO -25.5 mol%), 22.0 mol%로 칭량하여 고투자율재 조성이 되도록 하였다. Fe_2O_3 는 순도 99.6%, SiO_2 의 함량이 80 ppm 정도이며 평균입경이 $0.52 \mu m$ 이고 Mn_2O_4 는 순도 99.4%, 평균입경이 $0.41 \mu m$ 이며 ZnO 는 순도 99.9%, 입경이 $0.54 \mu m$ 인 시약을 택하였다. 재분쇄시 예상되는 불순물의 혼입에 대한 보정은 XRF (PW2400 PHILIPS)를 이용하여 Fe 혼입량을 산출한 후 분석결과를 참고하여 최종 분쇄후의 시료조성이 출발조성과 일치하도록 원료 혼합시 적정량의 Mn_2O_4 와 ZnO 를 첨가하여 조성을 보정하는 방법을 택하였다.

쇠볼과 쇠볼통을 사용하여 120 rpm으로 10시간 습식 볼밀링하여 혼합한 분체를 $800^\circ C$, $900^\circ C$, $1100^\circ C$ 에서 하소하였다. 승온 속도는 $300^\circ C/hr$ 였으며, 각 온도에서 1시간 유지하였다. 하소시 분위기는 $1100^\circ C$ 의 경우는 승온 과정부터 질소가스(99.9%)를 400 cc/min씩 흘렸으며, 나머지 두 조건의 경우는 공기 중에서 하소하였다. 제분쇄는 125 rpm에서 20시간 습식 볼밀링하였다.

하소 과정을 거치지 않은 혼합 분체와 재분쇄를 거친 3종의 분체, 총 4종의 분체를 이용하여 2종류씩 조합을

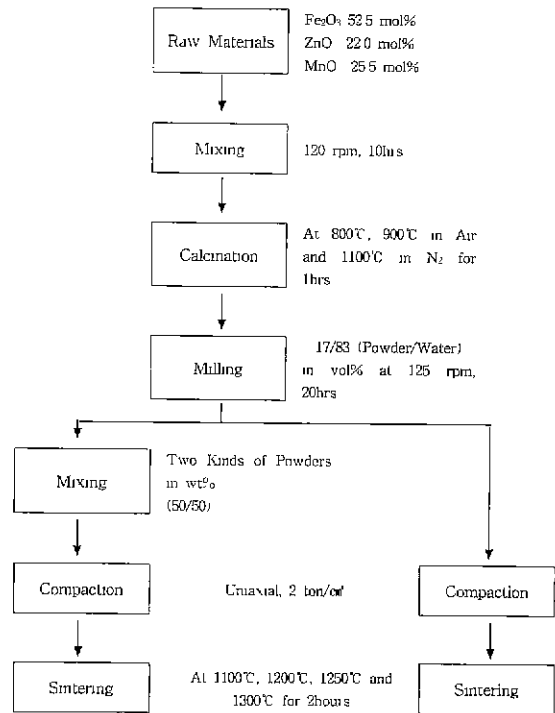


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

이루도록하여 새로운 6종의 분체를 막자사발을 이용하여 제조하였다. 각 분체의 혼합 비율은 무게비로 1대 1이 되도록 하였다.

하소조건이 다른 4종류의 분체와 이들의 혼합체인 6종류의 분체 계 10종의 분체와 1 wt% PVA를 이용하여 과립을 제조하였다. 준비된 과립을 원뿔형으로 2 ton/cm²의 압력으로 일축가압 성형 후 $500^\circ C$ 에서 5시간 동안 유지하여 결합제를 소각하여 성형체를 제조하였다. 소결은 $1100^\circ C$, $1200^\circ C$, $1250^\circ C$, $1300^\circ C$ 에서 2시간 유지하였다. 소결시 승온 속도는 $900^\circ C$ 까지는 $300^\circ C/hr$ 이었으며, $900^\circ C$ 에서 1시간 유지 후 소결온도까지 $100^\circ C/hr$ 로 승온하였다. 소결시 분위기는 최고 온도에서 유지시간이 끝나기 30분 전부터 상온까지 N_2 gas를 400 cc/min씩 흘러 Fe의 산화를 억제하고자 했다.

하소된 분체의 상은 XRD(M03XHF MAC)를 이용하여 조사하고 하소한 분체의 평균 입경과 비표면적은 입도분석기(SA-CP3 SHIMAZU)와 B.E.T.(ASAP2010 MICROMETRICS)를 이용하여 측정하였다. 제조된 성형체의 성형밀도는 칫수법을 이용하여 측정하였으며, 소결 시편의 밀도측정에는 아르키메데스법을 이용하였다. 시편의 수축율은 TMA(SN4404I RIGAKU)를 이용하여 측정하였고, SEM(JSM-5400 JEOL)을 이용하여 시편의 파단면을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 원료 분체의 하소 온도에 따른 XRD 분석결과이다. 하소 과정을 거치지 않은 분체의 경우는 원료 분체의 상들만이 확인되었다. 800°C와 900°C에서 하소한 분체의 XRD 패턴에서는 스피넬상과 헤마타이트상에 의한 회절패턴만 관찰되고 있으며, Mn₃O₄와 ZnO에 의한 회절피크는 전혀 나타나지 않고 있다. Osamu 등⁴⁾의 결과에 의하면 본 실험에서 사용된 조성에서 700°C에서 Zn Ferrite가 합성이 시작되고 900°C 정도에서 Mn-Zn Ferrite가 합성되기 시작하는 것으로 보고되고 있다. 하지만, 본 실험의 결과에 의하면 이들의 peak가 구분되지 않고 있다. 이는 Zn Ferrite에서 Mn-Zn Ferrite로의 합성과정이 결정 구조의 변화 없이 면간 거리의 증가만이 수반되며, 면간 거리의 증가에 따른 peak의 이동 정도가 미세하기 때문에 두 peak가 구분되지 않고 하나의 peak로 나타난 것으로 생각된다. 1100°C, N₂ 분위기에서 하소된 분체의 경우는 스피넬상에 의한 단일상 회절패턴만 관찰되고 있다. 이는 승온과정에서 낮은 산소 분압으로 인하여 스피넬상의 합성이 촉진되고 냉각 과정 중에서도 Fe 이온의 재산화에 의한 헤마타이트상의 석출이 억제되어 나타난 결과로 보여진다.

Fig. 3은 하소온도를 달리한 각 분체의 평균 입경과 B.E.T.에 의한 비표면적값을 나타낸 것이다. 하소 온도가 증가함에 따라 분체의 평균 입경은 증가하고, 이들의 비표면적은 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이는 하소 온도가 증가함에 따라 상 합성 정도가 커지고, 불질 이동의 증가로 입자의 조대화가 진행되어 나타난 결과로 보여진다.

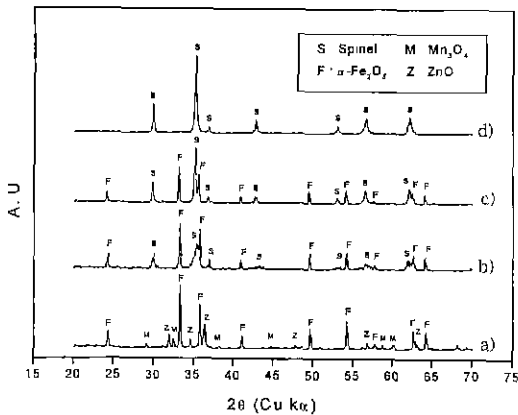


Fig. 2. Change in XRD patterns of powder mixtures with calcination temperature; a) uncalcined powder, b) powders calcined at 800°C in air, c) powders calcined at 900°C in air and d) powders calcined at 1100°C in N₂

Fig 4는 소결 온도조건과 동일하게 측정된 DTMA 결과이다. 분체제조 조건에 상관없이 네 종류의 분체가 소결 온도조건과 동일하게 2단계에 걸쳐 치밀화가 진행됨을 알 수 있다. 하소과정을 거치지 않은 분체의 경우 600°C 부근부터 관찰되는 약간의 부피팽창은 원료분체로 사용된 Mn₃O₄가 산화되어 Mn₂O₃로 전이하는 온도가 600°C 이므로 이에 따른 영향으로 생각된다. 두 번의 수축 모두 분체 제조 조건에 관계없이 700°C와 920°C 부근에서

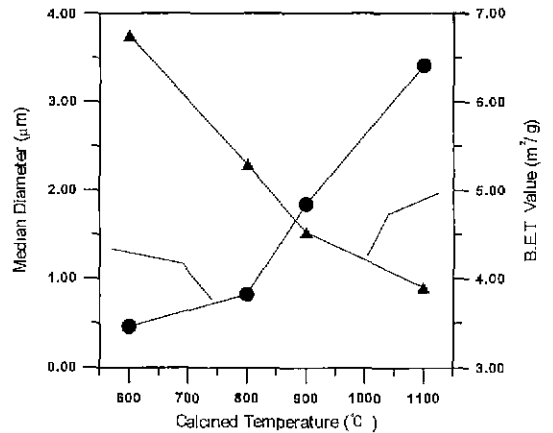


Fig. 3. Variation of median diameters and B.E.T. specific surface area of reground powders with calcination temperature

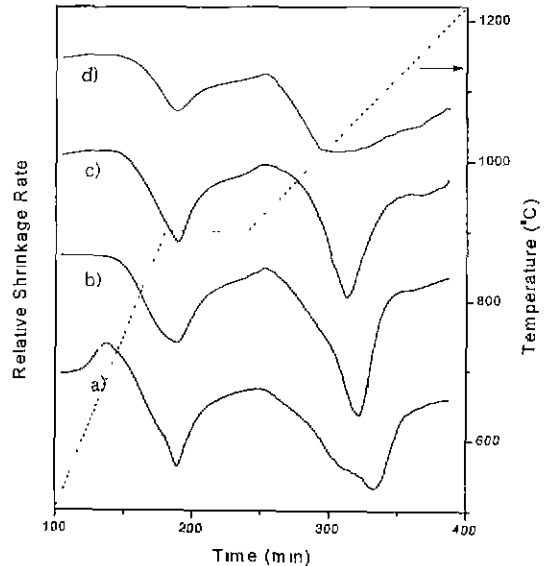


Fig. 4. DTMA patterns of compacted specimens with variation of calcination temperature: a) uncalcined powder, b) powders calcined at 800°C in air, c) powders calcined at 900°C in air and d) powders calcined at 1100°C in N₂

수축이 시작되고 있다. 하소 조건에 따라 분쇄된 분체의 평균입경에서 많은 차이가 남에도 동일 온도에서 수축이 시작하고, Mn-Zn Ferrite의 중간상인 Zn-Ferrite의 합성 온도가 700°C이고 Mn-Zn Ferrite의 합성온도가 900°C 부근인 것으로 미루어 수축의 시작은 화학적 구동력에 의한 것으로 생각된다. 하지만, 수축 정도에서 많은 차이가 나고, 최대 수축이 발생하는 온도도 1차 수축의 경우 하소 온도가 높을수록 고온으로 이동하고, 2차 수축의 경우는 저온으로 이동하고 있다. 1차 수축의 경우 하소 온도가 높을수록 분쇄된 분체의 입경이 크므로 상대적으로 고온에서 물리적 구동력에 의한 치밀화가 발생하므로 나타난 결과인 것으로 생각된다. 1차 수축과는 달리 2차 수축에서 최대 수축이 저온으로 이동한 이유는 상 합성 시 미반응 물질의 양이 감소할수록 상 합성에 요구되는 시간은 감소하게 되고, 이러한 시간의 감소는 동일한 승온 조건에서 최대 수축이 발생하는 온도의 감소로 이어진 결과로 생각된다.

Fig. 5는 하소 온도에 따른 성형체의 밀도를 나타낸 그림이다. 하소과정을 거치지 않은 분체가 가장 낮은 성형밀도를 나타내고 있으며 가장 높은 온도에서 하소한 분체가 가장 높은 성형밀도를 나타내고 있다. 이는 하소 온도의 증가에 따라 입자의 조대화가 진행되므로 동일 시간 분쇄시 하소온도가 높을수록 입자의 크기가 증가한 결과로 생각된다. 즉, 건식 일축가압 성형시에 입자가 미세할 경우 입자들이 금형틈 사이에 끼어들어서 금형의 움직임을 방해하는 이외에도 입자와 입자의 마찰력, 입자와 금형벽과의 마찰력 등이 압력의 전달을 방해하여 성형밀도의 감소를 가져오므로 입자가 미세할 경우 더 낮은 성형밀도를 가지는 것으로 생각된다.⁶⁾

Fig. 6은 하소 온도에 따른 소결밀도를 나타낸 그림이다. 800°C와 900°C에서 하소한 분체의 경우 상대적으로

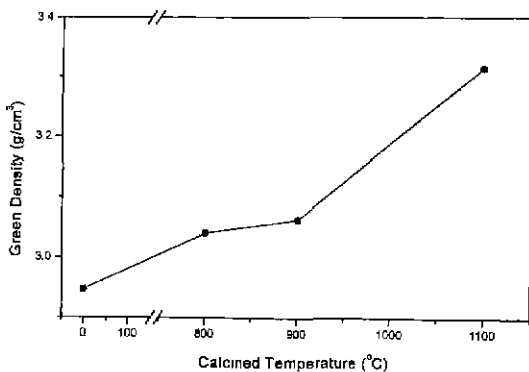


Fig. 5. Green densities of compacted powders obtained at different calcination temperature

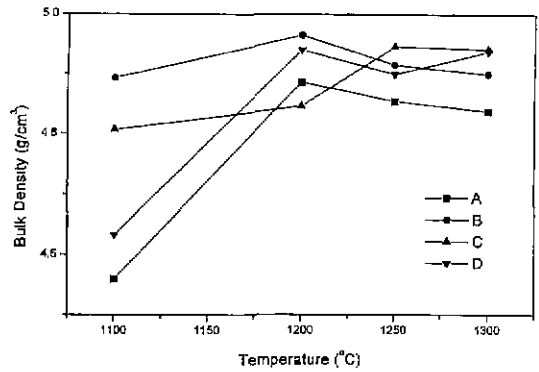


Fig. 6. Bulk densities of sintered bodies as a function of calcination temperature; A : Uncalcined powder, B : Powders calcined at 800°C in air, C : Powders calcined at 900°C in air and D : Powders calcined at 1100°C in N₂.

낮은 소결 온도인 1100°C에서도 높은 밀도를 보인 것은 Fig. 4에 보여진 것과 같이 화학적 구동력이 치밀화에 도움을 준 결과에 따른 것으로 생각된다. 하지만, 원료 분체를 직접 소결한 A의 경우는 Fig 4에서 최대 수축을 보인 온도 이후인 1100°C에서의 소결밀도가 매우 낮음을 보이고 있다. 이는 원료 분체의 직접 소결시 시편 내부의 심한 수축을 차에 의해 시편 내부의 균열 발생에 의한 결과로 생각된다. 1100°C, N₂ 분위기에서 하소한 분체의 경우도 1100°C에서 소결한 소결체의 밀도가 낮은 값을 나타내고 있다. 이는 단일상 분체를 소결함에 따라 화학적 구동력에 의한 치밀화 기구가 배제됨에 따라 저온영역에서 물질 이동이 활발하지 않음에 따른 결과로 생각된다.

Fig. 7은 혼합분체의 하소조건이 다른 세 종류의 분체 및 이들 서로 다른 두 분체를 각각 50 wt%씩 혼합한

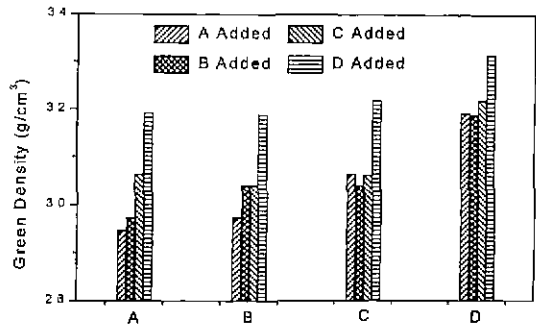


Fig. 7. Green densities of powder mixtures of different calcination temperatures; A : Uncalcined powder, B : Powders calcined at 800°C in air, C : Powders calcined at 900°C in air and D : Powders calcined at 1100°C in N₂.

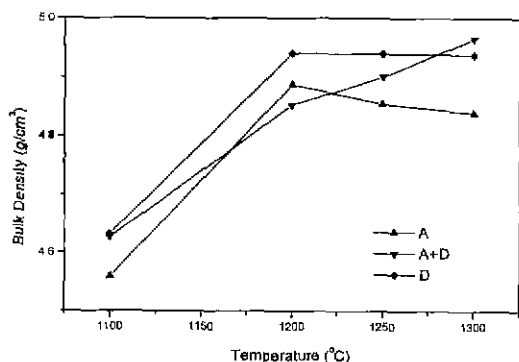


Fig. 8. Bulk densities of sintered bodies formed from two kinds of powders: A. Uncalcined powder and D : Powders calcined at 1100°C in N₂.

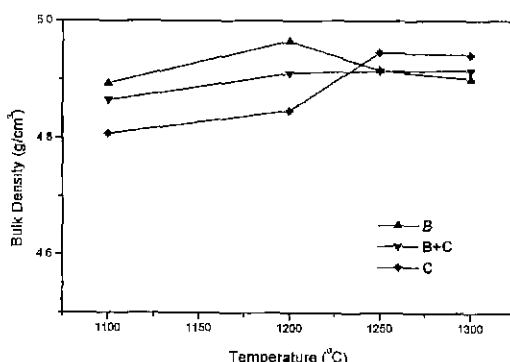


Fig. 10. Bulk densities of sintered bodies formed from two kinds of powders: B : Powders calcined at 800°C in air and C : Powders calcined at 900°C in air.

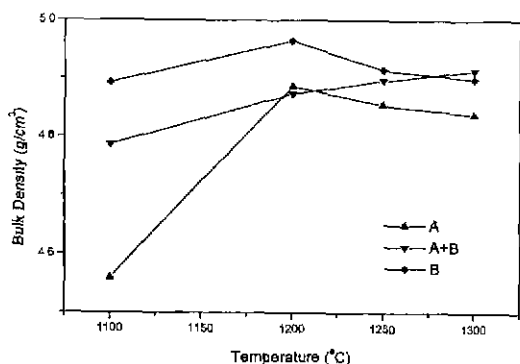


Fig. 9. Bulk densities of sintered bodies formed from two kinds of powders; A : Uncalcined powder and B : Powders calcined at 800°C in air.

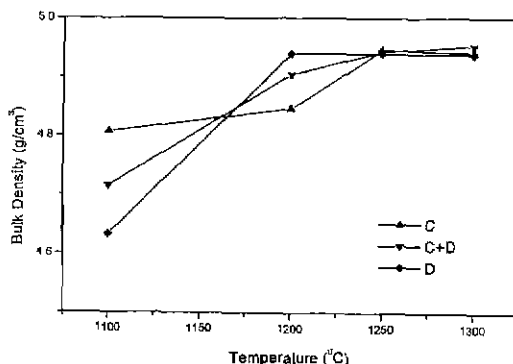


Fig. 11. Bulk densities of sintered bodies formed with two kinds of powders; C : Powders calcined at 900°C in air and D : Powders calcined at 1100°C in N₂.

총 10종의 분체를 과립, 성형, 결합제 소각 후의 성형밀도를 나타낸 것이다. 상이한 밀도를 나타내는 두 종류 분체의 혼합시 그 성형밀도는 각각 분체의 평균값 정도를 나타내고 있음이 관찰되었다.

Fig. 8~11은 하소조건이 다른 두 종류 분체의 소결밀도와 이들 두 분체를 혼합한 분체의 소결밀도를 비교하여 나타낸 것이다. 하소온도의 차이가 크지 않은 혼합분체의 경우는 단일분체의 소결시 얻어지는 밀도값의 평균값 정도를 보인다. 하지만, 하소온도의 차이가 큰 혼합분체인 mix-1100 분체의 경우는 저온에서는 다소 밀도가 떨어지지만, 단일 분체의 소결시 밀도의 증가가 더 이상 진행되지 않는 온도에서도 계속적인 밀도 증가가 관찰되었다. 이는 상 합성시 밀도증가가 수반되는 원료 분체와 상 합성 온도이상의 온도 영역에서도 물리적 구동력에 의해 치밀화가 계속되는 1100°C, N₂ 조건의 분체가 혼합되어 있기 때문으로 생각된다.

Table 1과 Fig. 12는 각 조건의 소결체의 미세구조에서 관찰되는 비정상 입자의 유무와 그 파단면 사진이다.

단일 분체의 소결시 900°C에서 하소한 분체만이 비정상 입자를 보였다. 그러나 각 조건의 분체를 혼합 했을 경우에는 900°C와 1100°C, N₂ 하소분체를 혼합한 모든 시편에서 비정상 입자가 관찰되고 있다. 일반적으로 Mn-Zn Ferrite 계에 있어서 하소 분체에 미반응 물질이 많이 함유되어 있을수록 비정상입성장 거동을 억제하고, 하소 온도가 높을수록 또 재분쇄 시간이 증가할수록 비정상입 성장을 하는 것으로 알려져 있으므로, 1100°C, N₂ 하소 분체를 제외한 세 종류의 분체는 일반적인 경향을 따르는 것으로 보인다. 그러나 1100°C, N₂ 하소분체의 경우, 단독으로 소결했을 경우에는 나타나지 않던 비정상입자가 혼합분체를 만들어 소결했을 경우에는 나타나는 것으로 볼 때 하소분체내부에 비정상입성장을 야기할 수 있는 seed가 너무 많이 분포하여, 단독으로 소결했을 때는 소결초기에 비정상입자간의 충돌로 비정상 입성장이 억제되었으나 혼합분체로 사용된 경우에는 전체부피에 대한 seed의 파괴분율이 감소하여 비정상입성장이 발생한 것으로 사료된다.

Table 1. Existence of Abnormal Grains in Microstructures with Variation of Calcination Temperature

	Uncalcined Powders	Powders Calcined at 800°C in air	Powders Calcined at 900°C in air	Powders Calcined at 1100°C in air
Uncalcined Powders	×	×	×	△
Powders Calcined at 800°C in air	×	×	△	△
Powders Calcined at 900°C in air	×	△	○	△
Powders Calcined at 1100°C in air	△	△	△	×

○ : Many, △ : A Few, × : Not observed.

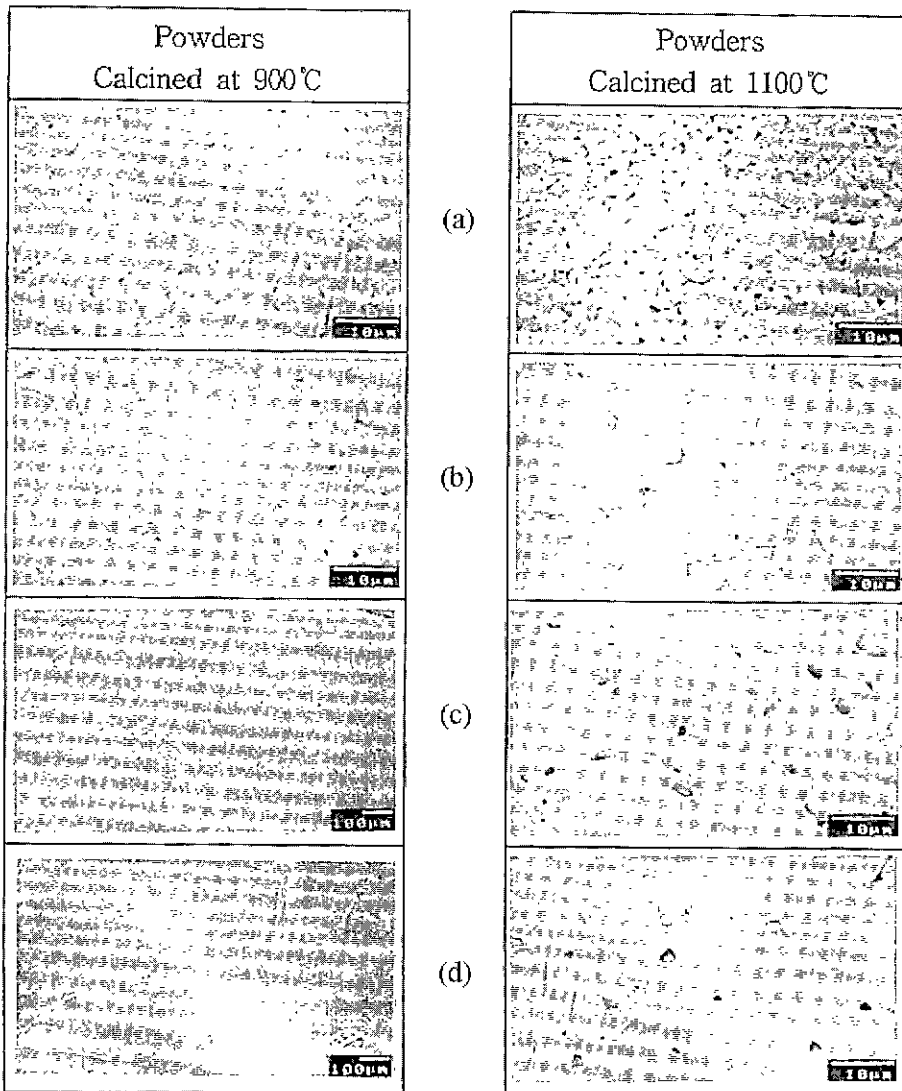


Fig. 12. Microstructural evolution of various specimens with increasing sintering temperatures; (a) 1100°C. (b) 1200°C. (c) 1250°C and (d) 1300°C.

4. 결 론

1. DTMA 분석 결과 소결 중 치밀화는 2단계에 걸쳐 나타나고 있음을 확인할 수 있었다. 1차 수축은 Zn-ferrite상 합성과 물리적 구동력이 동시에 작용한 결과로 생각되며, 2차 수축은 Mn-Zn ferrite상 합성에 의한 치밀화로 생각된다.

2. 1100°C, N₂ 조건에서 하소한 분체와 mix 분체를 혼합하여 제조한 혼합분체의 경우 단일상 분체의 소결과는 다른 밀도 증가 그래프를 얻을 수 있었으며, 단일상 분체의 경우 더 이상의 밀도 증진이 이루어지지 않는 온도인 1300°C까지도 계속적인 밀도 증가가 이루어짐을 확인하였다.

REFERENCES

1. Y.-T Chien, Y.-C. Ko, "Dependence of Magnetic Pro-

erties of Mn-Zn Ferrites on The Degree of Calcination," *J. Mater. Sci.*, **26**, 5859-5864 (1991).
 2. M. I. Rosales, A. M. Palta, M. E. Nicho, A. Brito and M. A. Ponce, "Effect of Sintering Conditions on Microstructure and Magnetic Properties of Mn-An Ferrites." *J Mater Sci.*, **30**, 4446-4450 (1995).
 3. M. N. Rahaman and L. C. De Joughe, "Reaction Sintering of Zinc Ferrite during Constant Rates of Heating," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(7), 1739-44 (1995).
 4. O. Kimura and A. Chiba, "Formation of Commercial Mn-Zn Ferrites." ICF-4, *Am. Ceram. Soc.*, 115-119 (1984).
 5. S. Urek and M. Drogenik, "Influence of Iron Oxide Reactivity on Microstructure Development in MnZn Ferrites," *J. Mater. Sci.*, **31**, 4801-4805 (1996).
 6. H. J. Glass, G. De With, M. J. M. De Graaf and R. J. A. Van Der Drift, "Compaction of Homogeneous (Mn, Zn)-ferrite Potcores," *J. Mater. Sci.*, **30**, 3162-3170 (1995)