

기공율, 응력 및 입자 크기가 B-H Hysteresis loop 특성에 미치는 영향 연구

김성재 · 정명득 · 백종규

국방과학연구소 기술연구본부 3부

대전시 유성우체국 사서함 35, 305-600

(1994년 2월 15일 받음, 1994년 6월 21일 최종수정본 받음)

Mg-페라이트에 있어서 B-H hysteresis loop 특성에 미치는 소결체의 밀도, 내부 응력, 입자 크기의 영향을 조사하였다. 밀도가 증가함에 따라서 보자력은 감소하였으며 각형비는 증가하였다. 보자력은 내부 응력에 매우 의존적이었으며 시편 내부에 응력이 존재할때 보자력은 1.95[Oe]에서 4.35[Oe]로 증가하였다. 그러나 각형비는 큰 차이가 없었다. 입자 크기 6-11[um] 범위내에서의 보자력 및 각형비는 입자 크기에 의존성을 갖지 않았다.

I. 서 론

자성체를 이용하기 위해서는 실제 응용 형상으로 제조한 후 외부에서 전류 또는 외부 자기장을 가하여 자성체 내 유기되는 자속 밀도를 이용하는 것이 일반적이라 할 수 있다. 이때 특정 형태로 제조된 자성체의 자기이력곡선(B-H hysteresis loop)의 특성은 매우 중요하다. 특히 hysteresis loop의 고 각형성과 저 보자력을 이용하는 각형 특성(square loop) ferrite는 기록용 소자로서 이용되고 있으며, 마이크로파 페라이트 소자 중 latching용에 유효하게 응용되고 있다. Hysteresis loop의 remanance ratio(= B_r/B_s)는 이방성 계수(K), 자왜 계수(λ), 형상 이방성에 의존하는 물질 상수로서 알려져 있다[1].

Rectangular loop에는 자연적인 것과 외부로부터 유기된 것으로 크게 두가지로 분류하고 있으며, 자연적인 것은 물질 자체의 고유 특성에 의한 것으로서 주로 화학 조성에 의해 결정되고 외부 환경에 민감하지 않다. 그러나 유기된 rectangular loop 특성은 자기장하에서 열처리 또는 외부로부터의 직접적인 stress에 의해서 나타나기 때문에 외부 환경에 매우 민감하다고 할 수 있다. 그리고 소결체 제조에 있어서 동일 화학 조성의 경우 제조 공정 변수에 따라 최종 미세구조 및 전·자기적 특성이 변화하는데 이에 따라 변화되는 특성들은 외인적(extrinsic) 특성으로서, 밀도(기공율), 기공크기 및 기공의 위치, 입경 및 입경 분포(grain size /size distribution), 시편내. 외부의 응력등이 있으며, B-H hysteresis 특성에 대한 시편 밀도, 입경, 응력등의 영향이 부분적으로 보고되고 있으나 [2, 3, 4] 종합적으로 비교 검토된 결과는 접하기 어려우며, 특히 보자력에 대한 영향은 크게 입경과 밀도에 대한 영향이 각각 보고되고 있으며, 두 요소간에 비교 결과는 찾아보기 힘들다.

본 연구는 Mg-페라이트에 대해서 자기이력곡선에 미치는 제반 인자중 제조 공정상 제어가 가능한 변수인 소결체의 밀도, 시편내의 응력, 입경이 고 각형, 저 보자력 특성에 미치는 영향에 관하여 종합적으로 고찰하였다.

II. 실험방법

본 실험에서는 Fe_2O_3 와 $Mg(OH)_2$ 를 mol비 1:1로 척량하여 알콜을 이용한 습식 혼합을 한 후 신속히 알콜을 제거하였다. 건조 후 700~1200[$^{\circ}C$] 범위내에서 100[$^{\circ}C$] 간격으로 각각의 온도에서 2시간 동안 공기중에서 열처리하여 하소 분말을 제조하였다. 그리고 하소 분말을 attritor로써 약 0.5[um] 크기로 일정하게 분쇄하였다. 그리고 PVA 3 wt. %를 하소 분말에 첨가한 후 체(seive, #200)를 통과시켜 일정한 크기의 과립을 제조하였다.

여러가지 하소 분말들로부터 성형 압력 1[ton/cm²]으로 외경 25[mm] 내경 18[mm]인 toroid 모듈드를 사용하여 시편을 제조하였다.

성형체는 전기로를 이용하여 1400[$^{\circ}C$]에서 4시간 동안 소결하였으며, 이때 승온 속도는 5[$^{\circ}C$ /min.], 냉각 속도는 10[$^{\circ}C$ /min.]로 하였다.

종합적으로 상기의 실험을 통하여 Table. I 과 같은 시편을 제조하였다. 이들 시편을 이용하여 직류 자기이력곡선(D. C B-H hysteresis loop) 특성을 LDJ, 5500H 로서 조사하였으며 소결시편의 균일성을 조사하기 위해서 전자현미경의 EDS 분석을 하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1, 2, 3은 A, B, C, D, E, F 시료에 대해서 정자

장하에서 자속밀도 이력 곡선 특성을 조사한 결과다. 자속밀도 이력 곡선에 영향을 줄 수 있는 외인적 요소로서 소결체의 입자 크기, 밀도, 입계 특성, 소결체내 응력등을 들 수 있다. 본 연구에서는 하소 온도에 따른 소결체의 입자 크기, 밀도 그리고 소결체내 존재하는 응력의 자속 밀도 이력 곡선에 미치는 영향에 국한하여 고찰하였다. 첫째 밀도 및 입자 크기의 영향을 알아보면 다음과 같다.

Table I. Material parameters of Mg-ferrite for this study

| 시편 | 밀도 [g/cm ³] | 입자 크기 [μm] | 최대자화 [Gauss] | 큐리온도 [°C] |
|----|----------------------------|---------------|-----------------|--------------|
| A | 4.0182 | 7.5 | 172 | 329 |
| B | 4.0363 | 10 | 174 | 328 |
| C | 4.1538 | 12 | 178 | 329 |
| D | 4.2714 | 11 | 177 | 330 |
| E | 4.3663 | 9 | 185 | 328 |
| F | 4.3844 | 6.5 | 186 | 331 |

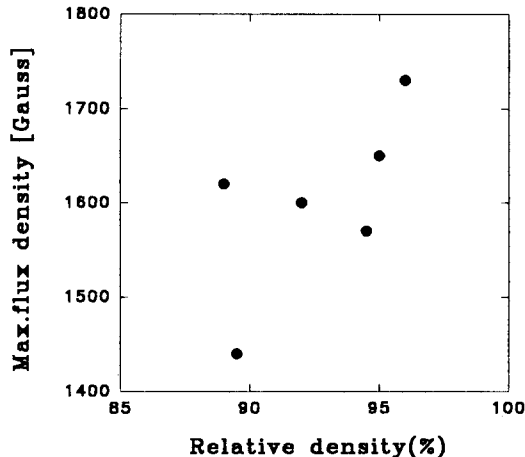


Fig. 1. The variation of max. mag. flux density with relative density of Mg-ferrite

Fig. 1에서 A 시료 조건을 제외한 모든 시편에서 소결 밀도의 증가에 따라 최대 자속 밀도는 증가하는 경향을 보이고 있는데 이러한 결과는 최대 자속 밀도와 소결체의 밀도와의 관련식 (1)에 일치함을 알 수 있다 [2, 3]. 그리고 Table 1에서의 최대 자화 경향과 같음을 알 수 있다.

$$B_m \propto (1-p) \cdot 4\pi M_o \quad (1)$$

여기서, p는 porosity 이다.

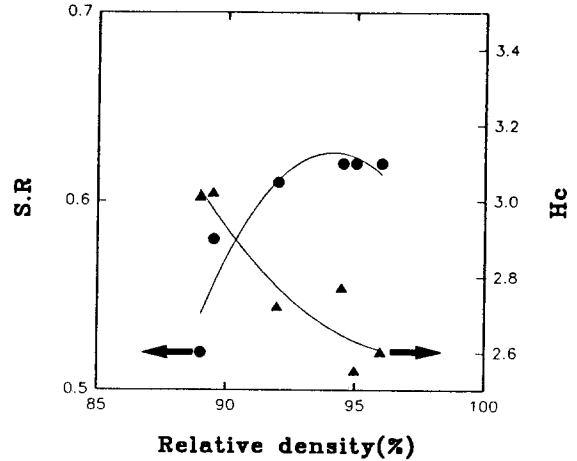


Fig. 2. The variation of squareness ratio(S. R) and coercive force(Hc) with relative density of Mg-ferrite

Fig. 2는 소결 밀도에 따른 보자력 및 각형비 변화 특성이다. Fig. 2에서 소결 밀도가 증가함에 따라 보자력은 감소하고 있다. 이러한 결과는 Neel의 분산 자장 및 소결체내 놓여 있는 개재물의 효과로 설명될 수 있다 [4]. 즉, 소결체내 형성되어 있는 Weiss 자구의 내부에는 자발자화가 전체 자화의 평균 방향으로부터 비틀려져 있는데, 이와 같은 비틀림 현상은 소결체내 존재하는 내부 응력 또는 비자성 개재물이 발생시키는 국부적인 자기장등에 의해 발생되어 식 (2)와 같은 걸보기상의 자하(磁荷, single magnetic pole)가 나타나게 된다.

$$\rho(r) = -\nabla \cdot M(r) \quad (2)$$

이때 외부 자기장에 의해 이동중인 자구 벽은 이 자하에 의해 정지된다. 즉, 자구 벽이 자하를 통과할 때 계는 매우 안정한 고유 에너지를 가지게 되어 평형에 도달하게 되고 자구 벽의 이동은 중지하게 된다. 또한 소결체내 존재하는 개재물은 자발자화의 방향 뿐만 아니라 자발자화의 강도도 변화시키는 효과를 가지고 있는 것으로 알려져 있으며 식 (2)에서의 자하를 아래와 같이 표현할 수 있다 [4].

$$M(r) = M_o + \sum m_p \exp(ipr/L) \quad (3)$$

여기서, p : 전파 방향 벡터

r : 위치 벡터

L : 자구 한변의 길이

$$\sum m_p : 8v(1) v(2) (M(1)s^2 - M(2)s^2)$$

(1) : matrix의 의미 표시

(2) : 개재물의 의미 표시

식(3)과 같이 시편내 자화의 혼란은 분산 자장(h_d)를 만들게 되어 일부 자발 자화의 방향이 자화 용이 방향으로부터 기울어져 식(4)와 같이 자하를 생성하게 된다.

$$\rho(r) = -\nabla \cdot M(r) = i \sum p m_p \exp(i pr) - M_s (d\alpha_2 / dy + d\alpha_3 / dz) \quad (4)$$

위의 자하와 보자력과의 관계로부터 [3]

$$H_c = (2k / \pi M_s) v'' (0.386 + 0.5 \log(2\pi M_s / k)) \quad (5)$$

여기서, k : 상수

v'' : 비자성 물질의 체적 퍼센트 [%]

식(5)의 관계를 얻을 수 있다. 식(5)에서 M_s 가 일정하다고 가정한다면 보자력은 소결체내 비자성 물질의 체적 분율에 비례함을 알 수 있다. 본 연구 결과에서 기공률에 비례하여 보자력이 증가하는 것을 알 수 있는데 이것은 식(5)의 결과에 부합되는 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서의 하소 온도에 따른 소결체의 보자력 감소는 소결체의 밀도 증가에 기인하는 것을 알 수 있다.

Fig. 2에서 소결체 밀도 증가에 따라 각형비가 증가함을 알 수 있다. 각형비는 자속 밀도 이력 곡선에서의 감자 곡선과 관련이 있는 특성으로서 감자 곡선의 특성은 반 자기장 핵 생성에 의해 좌우되는 것으로 알려져 있다 [5]. 핵 생성 자장(H_N)이 매우 적을때와 클때를 나누어 고려할 수 있다. H_N 이 적을 경우 형성된 자구 벽 특성에 의해 재료 전체의 자화 특성을 움직이게하는 최대의 자기장은 그 시료의 보자력과 동일하게 된다 [4]. 이러한 경우가 가장 보편적인 자속밀도 이력 곡선의 특성을 가지게된다. 그리고 H_N 이 보자력보다 큰 경우를 고려해 보면, 외부 자기장이 H_N 에 접근하게 되면 핵이 재료 전체에 영향을 주어 자화는 매우 빠르게 역전되고 이력 곡선은 사각형 모양의 특성을 가지게 된다. 이것은 단자구의 결정립에 자화 용이 방향으로 자기장을 가했을때의 자화곡선 특성과 유사하다. 이러한 결과는 각형비는 소결체의 밀도에 비례한다는 보고 내용과 잘 일치하고 있다 [2].

소결체의 입자 크기에 따른 자기이력곡선 특성을 정리

한 결과는 Fig. 3과 같다. 소결체의 자화 과정은 자구 벽 이동과 자화 회전으로 이루어지는데, 소결체의 입자가 작은 경우 자화 기구중 자구벽 이동에 의한 기여가 감소하고 자화(스핀)의 회전에 의한 기여량이 증가하게 되어 보자력 및 각형비는 증가하게 된다. 그러나 본 연구에서는 입자 크기가 약 6-12 [μm] 사이일때 각형비 및 보자력은 입자 크기에 관련성이 없는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 입자 크기의 분포 및 기공의 조건과 관련이 있을 것으로 사료되나 향후 많은 고찰이 요구되는 부분으로 생각한다.

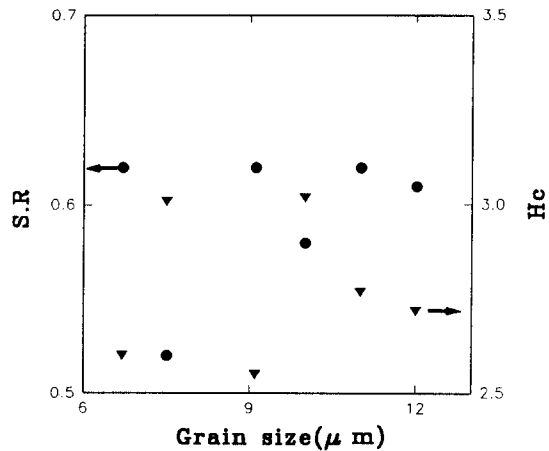


Fig. 3. The variation of squareness ratio(S. R) and coercive force(H_c) with grain size of Mg-ferrite

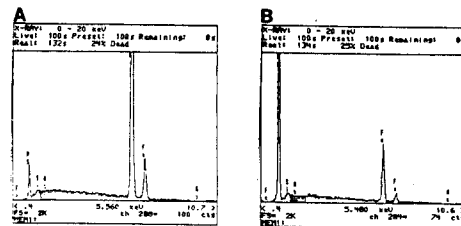
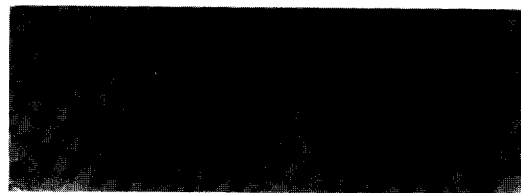


Fig. 4. O. M photograph and EDS of Mg-ferrite having two phase : A: spinel, B: wosstite

두번째로 소결 시편내 존재하는 응력이 자속 밀도 이력 곡선에 미치는 영향을 조사하기 위해서 1400[°C] 4시간 질소 분위기에서 $MgFe_2O_4$ 를 소결하여 Fig. 4와 같은 미세 구조의 시편을 제조하였다. 그리고 주사 전자 현미경의 EDS를 이용하여 연마면에 대한 조성 분석을 하였다. 이때 어두운 부분의 조성은 밝은 부분의 조성에 비해 Mg 성분이 많은 것으로 나타나고 있다. 따라서 시편 제조가 환원성 분위기에서 이루어 졌기 때문에 어두운 부분은 Mg-Fe Wosstite 상으로 추측이 가능하다. 이러한 이차상의 크기는 최고 약 13[um] 정도로서 matrix 상의 입자들 크기와 유사한 것도 관찰되고 있다.

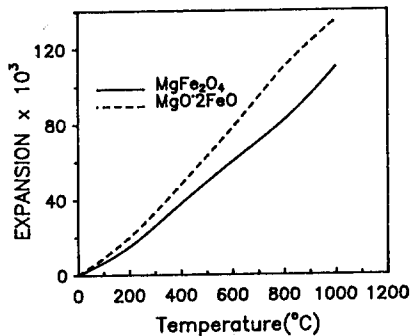


Fig. 5. Thermal expansion of Mg-ferrite and wosstite

소결체내 Fig. 4와같이 두가지 상은 Fig. 5[5]와 같이 서로 다른 열팽창 특성을 가지고 있다. 따라서 시편 제조 시 냉각 속도에 따라 심한 응력이 시편내 발생하게 되며, 이때 심한 경우 시편내 균열이 발생되는 것으로 보고되고 있으나, 본 연구에서는 관찰되지 않았다[5]. 본 연구에서는 Fig. 4 시편과 이 시편을 재 열처리하여 응력을 제거한 시편간에 자속 밀도 이력 곡선의 비교 평가를 통하여 자속 밀도 이력 곡선에 대한 시편내 응력의 영향을 조사한 결과 Fig. 6 및 Table II 와 같다.

특성 비교 결과중 가장 현격한 차이는 자속 밀도, 보자력, 그리고 자기이력 곡선이 그리는 면적(자기이력 손실)에서 관찰되었으며 각형비에 있어서는 큰 변화가 관찰되지 않고 있다. 그리고 동일 외부 자기장에 대한 자속 밀도 증가 기울기로부터 (a)시편이 (b)시편과 비교해 자화가 어렵게 일어나는 것을 알 수 있는데 이러한 기울기 차이는 시편내 자화 기구를 통해서 고찰할 수 있다. 즉, (a)시편은 (b)시편에 비해 쉽게 자화가 되지 않는다는 것은 시편내 자구 벽의 이동이 주위로부터 저지당한 결과로서 해

석되며 이러한 결과는 반대로 높은 보자력 특성을 가지게 하는 요인으로 작용하게 되어 (a)시편의 보자력이 (b)시편의 보자력에 비해 매우 높게 나타난 것으로 생각된다. 따라서 이러한 결과는 종합적으로 시편의 자기이력 곡선이 그려내는 면적, 즉 이력 곡선 손실 특성으로 귀납되어 (a)시편의 자기이력 곡선 면적이 (b)시편의 자기 이력 곡선 면적에 비해 큰 것으로 나타나게 된다. 따라서 시편내 생성되는 2차 상에 의한 응력 효과는 보자력 및 자기이력 곡선 손실에 매우 큰 것으로 나타났으며 각형비에 대해서는 영향이 미소함을 알 수 있다.

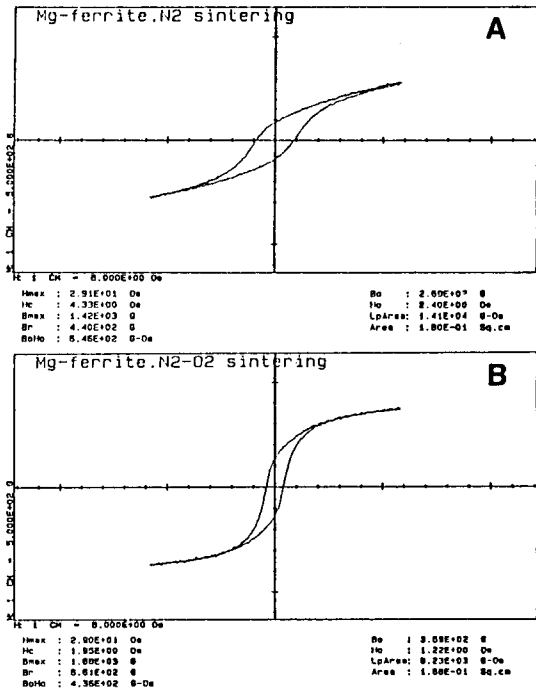


Fig. 6. B-H hysteresis loop of sample ; A(strained) and B(re-heated)

Table II. B-H hysteresis loop properties of sample A, strained and B, annealed

| | A | B |
|------------|------|------|
| B_m [G] | 1420 | 1880 |
| S, R | 0.3 | 0.35 |
| H_c [Oe] | 4.33 | 1.95 |
| B, H | 646 | 436 |

지금까지의 자기이력 곡선 평가 결과를 정리해보면 Mg 페라이트의 주요 특성인 고 각형 및 저 보자력의 특

성을 위해서는 소결체의 고 밀도화 및 응력이 없는 소결체 제조임을 알 수 있다.

4.33 및 1.95 [Oe] 였으며 각형비는 각각 0.3 및 0.35로 큰 영향이 없는 것으로 확인되었다.

IV. 결 론

REFERENCES

Mg 페라이트의 자기이력곡선에 대한 소결체의 밀도, 입자 크기, 내부 응력의 효과를 조사한 결과 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 소결체의 최대 자속 밀도는 소결 밀도에 비례하여 증가하였다.
2. 소결체의 자속 밀도 이력 곡선 특성 조사 결과 보자력 및 각형비는 시편의 기공률에 각각 비례 및 반비례하였으며, 입자 크기의 영향은 6-11 [m] 범위내에서는 관찰되지 않았다.
3. 시편내의 응력은 보자력을 증가시키는 요인으로 관찰되었으며 응력이 있는 경우와 없는 경우 보자력은 각각

- [1] E. P. Wohlfarth "Ferromagnetic Materials, Vol. 2", Northholland Publishing Company (1982), p. 230~233
- [2] Alex Goldman "Morden Ferrite Technology", VanNostrand Reinhold, p. 137 (1990)
- [3] George Economos, J. Am. Ceramic Soc., **38** (10) p. 353~357 (1955)
- [4] Andre herpin "磁性の理論 3" 講談社 p. 285~315 (1982)
- [5] 이홍림, 최승철, 한국요업학회지, **19**(3) p. 193~198 (1982)

The study on effects of porosity, strain and grain size on B-H Hysteresis loop

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

3rd Div., ATRC, ADD

(Received 15 February 1994, in final form 21 June 1994)

Effects of density, inner-stress, and grain size on B-H hysteresis loop properties of Mg-ferrite were investigated.

As the sintered bulk density increase, coercive force(H_c) decreases and squareness ratio increase. Coercive force was very dependent on inner-stress in sintered body, so coercive force increase from 1.95 [Oe] to 4.35 [Oe] when inner stress present in bulk, however, the squareness ratio was almost not changed. Coercive force and squareness ratio were independent on grain size of sintered body which is between 6-11 [μm]