

Seed 첨가에 의한 Sr-Ferrite의 미세구조 제어

박준홍 · 신호순 · 이병교
경북대학교 무기재료공학과
(1994년 7월 25일 접수)

Microstructure Control of Sr-Ferrite by Seed Addition

Jun-Hong Park, Hyo-Soon Shin and Byung-Kyo Lee
Dept. of Inorganic Mater. Eng., Kyungpook National University
(Received July 25, 1994)

요 약

용융염법으로 합성한 Sr-ferrite 분체를 각각 기지상과 seed 로 사용하여 Sr-ferrite 의 이상입자 성장을 억제하고자 하였다. 각 소결 조건에서 15% 이상의 seed 를 첨가한 경우 이상입자의 성장이 억제되었으며 균일한 미세구조를 나타내었다. 그리고 1225°C 소결에서는 10%의 seed 첨가에도 이상입자 성장이 억제되어져서 1225°C 의 경우가 가장 많은 이상입자의 핵을 가지고 있음을 알 수 있었다.

ABSTRACT

In Sr-ferrite system, it has been attempted to inhibit the abnormal grain growth using Sr-ferrite powders synthesized by molten salt method as the matrix and the seeds, respectively. At each sintering temperature, the addition of seed more than 15% suppressed the abnormal grain growth, and the uniform microstructure resulted. Particularly, at 1225°C, it was observed that the maximum number of the abnormal grain growth nuclei was achieved since the abnormal grain growth was suppressed even by the addition of 10% seed.

Key words: Seed grain, Normal grain, Abnormal grain growth, Nuclei

1. 서 론

소결시 미세구조상의 이상입자 성장은 평균입자 크기보다 큰 결정립이 주위의 작은 결정립보다 급속히 과대하게 성장하는 과정이다. 이러한 이상입자 성장은 일반적으로 재료의 강도저하 및 전기적 물성을 저하시키며 또한 입자내 기공의 포획으로 인해 완전소결을 어렵게 만든다¹⁾. 반면 ZnO 바리스터의 경우처럼 재료 고유의 전기적 특성을 살리기 위해 인위적으로 이상입자 성장을 유발한 예도 있다. 지금까지 이상입자 성장을 억제하는데 있어 소결온도와 소결시간의 제어, 화학조성의 조절, 첨가물의 변화, 소결 분위기의 제어 등 여러가지의 방법이 적용되어 왔다²⁾.

Sr-ferrite는 소결시 일정온도 이상에서 이상입자 성장을 일으키는 대표적인 계로서 과대한 입자의 성장과 이상입자내에 포획된 많은 기공의 영향으로 항자력 및 잔류자화를 감소시키는 것으로 알려져 있다³⁾. 따라서

이러한 이상입자 성장을 억제하는 것은 강자성체의 자기적특성을 향상시키는데 아주 중요한 문제라 할 수 있겠다.

용융염합성법은 저온에서 용융하는 염과 출발 구성산화물을 혼합하여 염의 용융온도 이상으로 가열, 반응시키는 방법으로써 액상을 통한 물질이동도를 향상시켜 저온에서 짧은 시간내에 합성이 이루어진다. 그리고 핵생성과 성장과정을 통하여 분체가 제조되기 때문에 분체의 형상 및 크기가 비교적 단분산이고 균일한 형상을 나타낸다는 장점이 있다^{4,5)}.

본 연구에서는 용융염법으로 합성한 Sr-ferrite 분체를 이용하여 Sr-ferrite의 자기적특성에 중요한 영향을 미치는 이상입자 성장을 억제하기 위해 이상입자의 핵을 의도적으로 제조하여 기지상에 분포시켰다. 이상입자의 핵을 다수 분포시킴으로써 다수의 이상입자를 성장, 상호 방해하도록 하여 입계의 이동성을 저하시키고자 하였다.

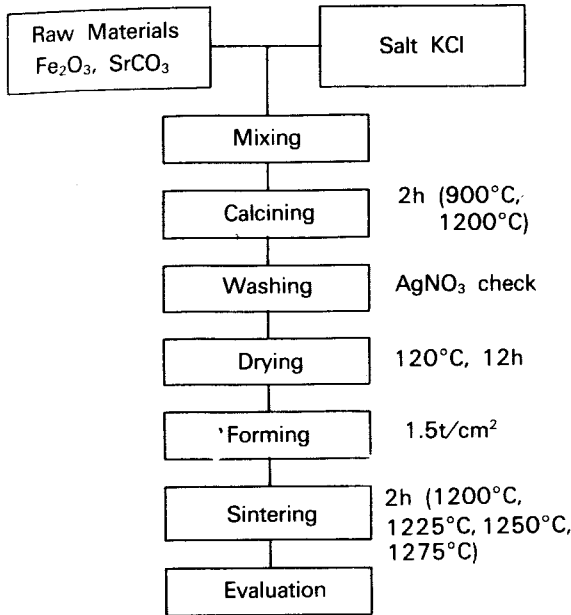


Fig. 1. Experimental procedure.

2. 실험방법

Fig. 1은 본 실험의 공정도이다. 먼저 시약급의 출발 물질 Fe_2O_3 (99.9%, Aldrich)와 $SrCO_3$ (99.8%, Aldrich)를 5.5 : 1의 몰비율로 칭량한 후 zirconia ball을 사용하여 습식 볼밀법으로 6시간 동안 혼합하였다. 혼합이 끝난 시료는 건조기에서 충분히 건조시킨 후 염 KCl(99%, Junsei)과 1 : 1과 1 : 5의 중량비로 유발에서 충분히 혼합시켰다. 염과 혼합된 출발물질은 각각 900°C와 1200°C의

온도에서 2시간씩 반응시킨 후 증류수와 초음파 세척기로써 잔존하는 염을 제거하였다. 수세한 후 $AgNO_3$ (99.8%, Junsei) 용액을 이용하여 Cl^- 이온의 잔존여부를 확인하고 얻어진 분말을 건조기에서 120°C의 온도로 12시간 이상 충분히 건조하였다. 이들 powder를 각각 BET (Micro Metrics, Flow Sorbs 2300) 로 그 비표면적을 측정하고 SEM(Hitachi, X-650)으로 관찰하였다. 용융염 합성법의 공정에 따라 제조된 Sr-ferrite 분말 중에서 900°C의 온도에서 염과 1 : 1의 혼합비로 반응된 것은 기지상으로, 1200°C의 온도에서 염과 1 : 5의 혼합비로 반응된 것은 seed grain 으로 분류하였다. 기지상에 seed grain을 각각 0, 10, 15, 20 vol%씩 첨가하여 유발에서 혼합한 다음, 결합제로 PVA 10 wt% 수용액을 Sr-ferrite 분체에 대해 10 wt% 첨가하여 다시 혼합하였다. 혼합된 분체는 40 mesh 체를 이용하여 체조립한 다음 직경 15 mmφ mold에 2g씩 넣고 1.2 ton/cm²의 압력으로 성형하였다. 성형체는 600°C의 온도에서 6시간 동안 유지하여 결합제를 완전히 소각시킨 다음 5°C/min의 승온속도로 1200°C, 1225°C, 1250°C, 1275°C의 온도에서 각각 2시간씩 소결하였다. 소결된 시편은 밀도측정과 미세구조 관찰을 통하여 소결성을 평가하였다.

3. 결과 및 토의

본 실험에서 제조, 사용된 Sr-ferrite 분체는 용융염법에 의하여 합성되었다. Fig. 2는 분체의 SEM 사진을 나타내었다. 그림 (a)는 900°C에서 2시간 동안 용융염과 원료분체를 1 : 1의 중량비로 혼합하여 합성한 분체로써 기지상으로 사용되었다. 이들은 육각관상형의 형상을

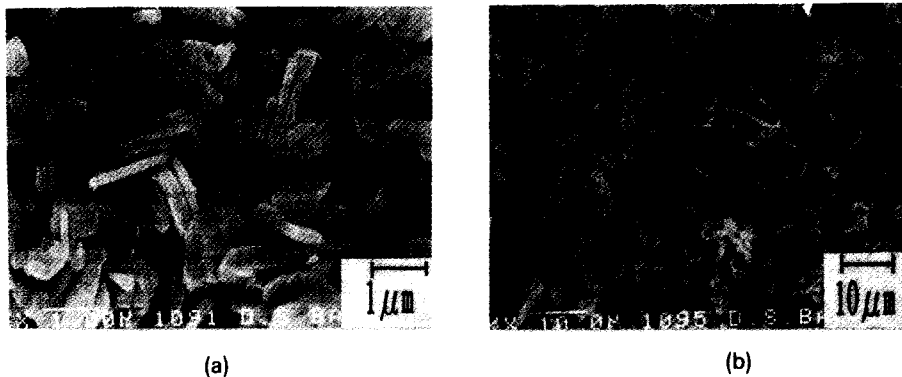


Fig. 2. SEM photographs of Sr-ferrite powders with variation of reaction temperature and salt amount. (a) 900°C (1:1), (b) 1200°C (1:5)

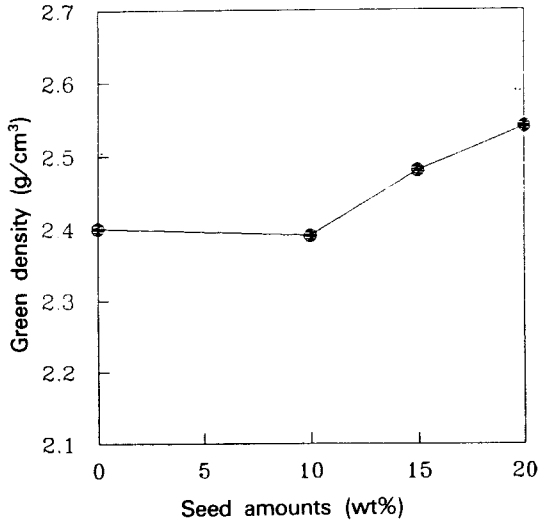


Fig. 3. Change of green density with seed amount.

나타내고 있으며 BET 분석 결과 $3.24 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로, 구형으로 가정한 평균입도는 $0.36 \mu\text{m}$ 이었다. 그림 (b)는 1200°C 에서 2시간 동안 용융염과 원료분체를 5:1의 중량비로 혼합하여 합성한 분체로써 seed로 사용된 분체이다. 이 분체의 BET 분석 결과는 $0.63 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로, 구형가정 평균입도는 $1.87 \mu\text{m}$ 이었다. 따라서 이들 두 분체의 크기는 약 6배 정도의 차이를 나타내고 있어서 두가지 분체가 혼합될 경우 bimodal 형태의 입도 분포를 나타내기 때문에 seed로써 충분할 것으로 사료된다.

Fig. 3에서 용융염 합성법에 의해 제조된, 비교적 단분산이며 반응온도의 변화에도 불구하고 일정한 입도분포의 형상을 가진 기지상과 seed grain을 혼합할 때, seed grain의 첨가량에 따라 성형체의 밀도변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 seed량이 증가함에 따라 성형 밀도가 증가함을 볼 수 있다. 이것은 작은 입자로 구성된 기지상에 입자크기가 큰 seed를 첨가함에 따라 전체적인 입도분포의 형상이 bimodal의 형태로 된다. 작은 입자에 첨가된 큰 입자의 양이 증가할수록 혼합물의 기공률을 감소시키고, 결과적으로 성형체의 밀도를 증가시킨다. 그러나, 본 실험에서는 seed의 양이 10% 이상 첨가되었을 때부터 성형밀도의 증가를 보였다. 이것은 첨가된 seed의 입자형상이 이상적인 구형이 아니며, 또한 기지상의 입자형상도 판상이며 미세하기 때문에 seed 양 10% 첨가까지는 성형밀도가 거의 변화가 없으며 전체적인 성형밀도는 약 5% 정도 낮게 나타난 것으로 본다.

Fig. 4는 seed의 첨가량을 0%, 10%, 15%, 20%로 변화시킨 성형체를 1200°C , 1225°C , 1250°C , 1275°C 에서

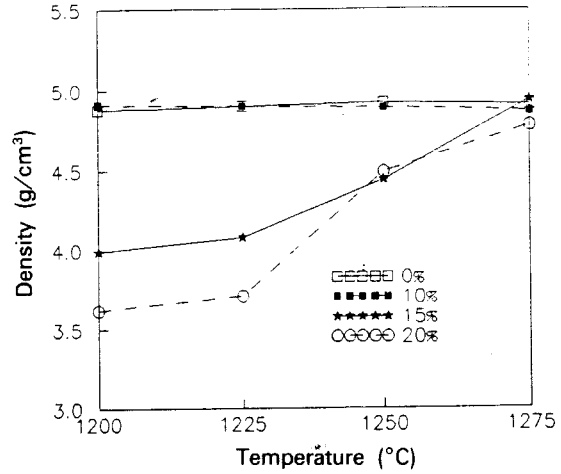


Fig. 4. Bulk density vs. reaction temperature with variation of seed amount.

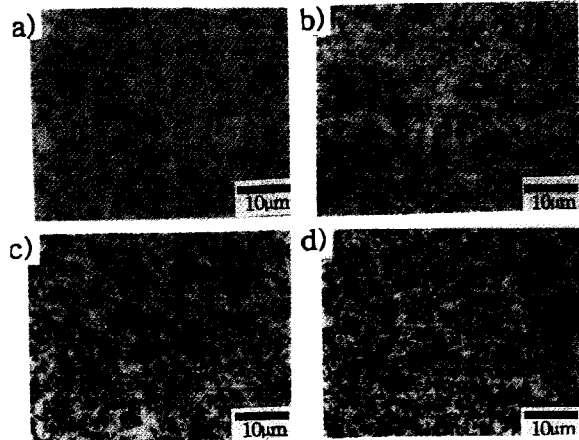


Fig. 5. Microstructure of Sr-ferrite sintered at 1200°C with addition of seed grains: (a) 0 wt%, (b) 10 wt%, (c) 15 wt%, (d) 20 wt%.

각각 2시간씩 소결했을 때의 밀도변화이다. Seed의 첨가량이 0%, 10%인 시편은 1200°C 정도의 소결온도부터 이론밀도의 96% 정도로 높은 밀도를 나타내며 온도에 따른 변화가 거의 없었다. 반면 첨가량이 15%, 20%로 증가함에 따라 소결초기에는 밀도가 낮게 나타났으며, 소결온도가 높아짐에 따라 밀도도 증가하였다. 위의 결과로 seed의 첨가량이 증가할수록 성형밀도가 높아짐에도 불구하고 소결의 진행이 느리게 일어났음을 알 수 있다. 이러한 결과는 seed 첨가량의 증가에 따라 분체 평균입경의 증가로 소결의 진행에 필요한 구동력의 감소에 기인한 것으로 볼 수 있다. 즉, 분체의 평균입경이 증가할수록 소결의 구동력인 입자의 비표면적이 감소하

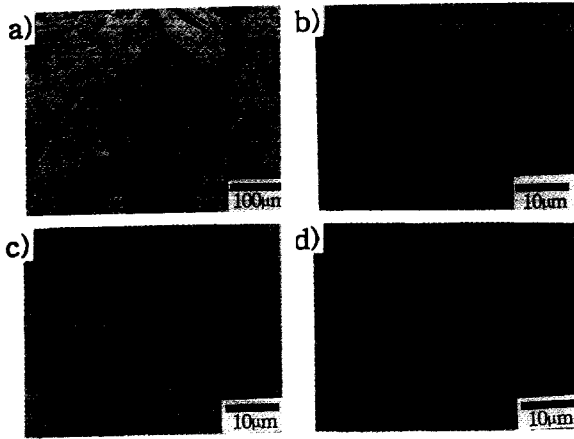


Fig. 6. Microstructure of Sr-ferrite sintered at 1225°C with addition of seed grains: (a) 0 wt%, (b) 10 wt%, (c) 15 wt%, (d) 20 wt%.

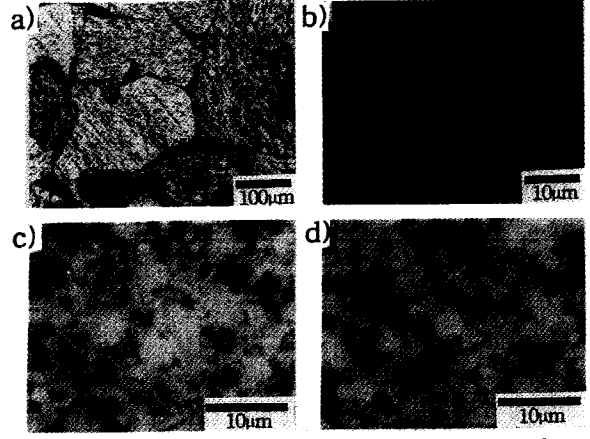


Fig. 7. Microstructure of Sr-ferrite sintered at 1250°C with addition of seed grains: (a) 0 wt%, (b) 10 wt%, (c) 15 wt%, (d) 20 wt%.

고 또한 scaling law 효과에 의해 소결이 더디게 일어난다는 것이다. 그리고 Sr-ferrite 에서는 96% 정도의 소결밀도에서 치밀화가 거의 완료되었기 때문에, 1225°C (Fig. 6(a), (b))와 1250°C (Fig. 7(a), (b))에서 미세구조상으로는 grain size의 차이가 보이지만 소결밀도는 거의 차이가 없게 나타난 것으로 본다.

Fig. 5는 seed 첨가량을 0%, 10%, 15%, 20%로 변화시키면서 1200°C 에서 2시간 소결한 소결체의 미세구조 사진이다. 그림에서 (c), (d)의 시편은 grain size가 작고 pore가 많은 미세구조를 보이고 있으며, (a), (b)의 시편은 pore가 (c), (d)보다 적은 반면에 이상입자로 보이는 핵이 다수 생기고 있음을 알 수 있다. 이 사진의 소결온도인 1200°C는 Sr-ferrite의 액상 생성온도인 1195°C 보다 높아 적은 양의 액상이 생성되었을 것으로 사료되며 이들 적은 양의 액상이 불균일하게 분포함에 따라 이상입자의 핵이 될 수 있는 site가 된다. Kolar⁶⁾는 적은 양의 액상이 분포하는 가운데 소결이 진행될 때 이상입자 성장의 좋은 조건이 된다고 보고하였다. 따라서 이 Sr-ferrite 에서도 적은 양의 액상이 존재함에 의한 이상입자 성장이 일어나므로 이상입자로 보이는 grain이 관찰된다. 그러나 (c)와 (d)의 경우에는 seed grain 이 많은 양 첨가되어서 이상입자의 핵이 많이 생성되었기 때문에 이상입자간의 성장 억제효과에 의하여 이상입자 성장을 관찰할 수 없다. Hillert⁷⁾는 이상입자의 핵이 충분히 normal grain과 근접해 있어서 주위의 normal grain을 모두 소모하면서 이상입자로 성장한다고 보고하였다. 그러므로 이상입자의 핵의 수가 많아지면 이상입자의 핵 주위에 normal grain이 적게 분포하고 이상입자 성장이 일어나지 않는

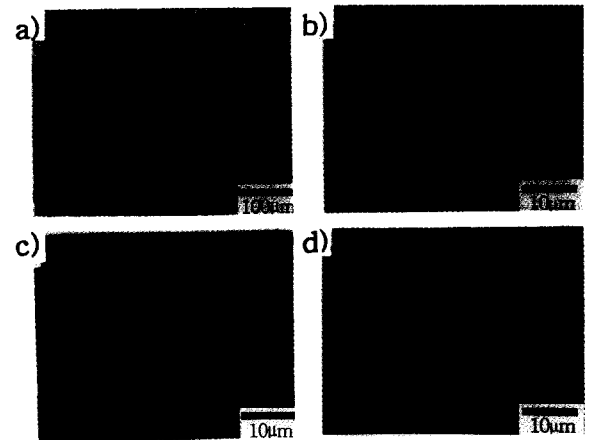


Fig. 8. Microstructure of Sr-ferrite sintered at 1275°C with addition of seed grains: (a) 0 wt%, (b) 10 wt%, (c) 15 wt%, (d) 20 wt%.

원인이 된다. 그림에서 (c)와 (d)의 경우가 이에 해당한다. 또한 이상입자 성장은 입자의 성장속도를 증대시켜 소결 초기의 치밀화에 도움을 준다. 그래서 그림 (a)와 (b)의 경우 pore의 분포가 적고 Fig. 4에서 볼 수 있는 바와 같이 초기의 소결밀도가 높게 나타나고 있음을 알 수 있다. 그러나 소결온도가 1200°C로 낮기 때문에 grain size가 작고 이상입자도 성장과정 중에 있는 것으로 생각된다.

Fig. 6은 seed 첨가량을 변화시키면서 1225°C에서 소결한 Sr-ferrite의 미세구조 사진이다. 그림에서 seed가 첨가되지 않은 (a)의 경우에는 이상입자 성장이 과다하게 일어나서 100µm 이상의 이상입자들이 존재하고 있음을

볼 수 있다. 그러나 그림 (b)의 10% seed 첨가의 경우에서부터 이상입자 성장이 억제되고 있는데 이것은 그림 (b)에서 이미 이상입자 성장을 억제할 정도의 핵이 생성되었기 때문이다. 또한 온도의 증가에 따라서 치밀화가 더 진행되고 있음도 볼 수 있다.

Fig. 7은 seed 첨가량을 변화시키면서 1250°C에서 소결한 Sr-ferrite의 미세구조 사진이다. 그림에서 (a)는 과도한 이상입자 성장이 일어났으며 (b)의 경우는 이상입자 성장이 진행중에 있고 (c)와 (d)에서는 seed 첨가량의 증가에 따라 이상입자 성장의 핵이 다수 분포하기 때문에 이상입자 성장이 억제되어져 있다. 그러나 온도가 높아짐에 따라 전반적으로 입자는 성장하였음을 알 수 있다.

Fig. 8은 seed 첨가량을 변화시키면서 1275°C에서 소결한 Sr-ferrite의 미세구조 사진이다. 이 그림은 앞에서 제시한 Fig. 7과 같은 양상을 나타내지만 그림 (b)에서 이상입자 성장이 좀 더 진척되었음을 볼 수 있다. 이것은 온도의 증가에 따른 입성장의 결과로 생각된다.

위의 실험결과에서 seed 첨가량의 변화에 따른, 소결 온도 변화에 따른 이상입자 생성을 관찰한 결과 1225°C에서만 10%의 seed 첨가에도 이상입자 성장이 억제되었음을 알 수 있었다. 이것은 1225°C에서 이상입자 성장의 핵이 가장 많이 생성됨을 알 수 있으며 그 이상의 온도에서는 점차적으로 핵의 양이 감소되는 것으로 보인다.

4. 결 론

용융염 합성에 의해 900°C, 1200°C의 온도에서 제조된 Sr-ferrite 분체를 각각 기지상과 seed grain으로 사용하였을때, 성형 및 소결시 이상입자 성장을 억제한 결과는 다음과 같다.

1. 기지상내에 분포되는 seed의 양이 증가할수록 입도분포의 변화로 기공률이 감소하여 성형밀도는 높게

나타났다.

2. 소결밀도는 scaling law 효과로 seed 첨가량이 증가함에 따라 초기의 소결속도는 느리게 나타났다.

3. 기지상내 이상입자의 핵으로 seed grain을 첨가하여 높은 소결온도에서도 이상입자 성장을 억제할 수 있었다. 이것은 seed 첨가량이 증가할수록 이상입자로 성장하는 입자의 수가 증가하여 상호 입자간의 억제에 의해 평균입경이 감소하였으며 균일한 분포를 나타내기 때문이다.

4. 1225°C 소결온도에서는 10%의 seed 첨가에 따라 이상입자 성장이 억제되었으므로 이상입자의 핵생성은 1225°C에서 가장 많이 일어남을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. 이준근, 세라믹스의 소결, 105- (1991).
2. Kazuo Eda, Masanori and Michio Matsuoka, "Grain Growth Control in ZnO Varistor Using Seed Grains," *J. Appl. Phys.*, **54**(2), 1095-1099 (1983).
3. D.F.K. Hennings, R. Janssen and P.J.L. Reynen, "Control of Liquid Phase Enhanced Discontinuous Grain Growth in Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(1), 23-27 (1987).
4. K. Okazaki and H. Igarash, "Importance of Microstructure in Electronic Ceramics," in *Ceramic Microstructure*, 564-583 (1977).
5. R.H. Arendt, J.H. Roslowski and J.W. Szymaszek, "Lead Zirconate Titanate Ceramics from Molten Salt Solvent Synthesized Powders," *Mat. Res. Bull.*, **14**(5), 703- (1979).
6. T. Kimura and T. Yamaguchi, "Morphology Control of Electronic Ceramic Powders by Molten Salt Synthesis," in *Advances in Ceramics*, (21), 169-177.
7. D. Kolar, "Discontinuous Grain Growth in Multiphase Ceramics," in *Sintering of Advanced Ceramics*, 529-544.
8. Mats Hillert, "Comments on Grain Growth," *Scripta Metall.*, **22**, 1035-1036 (1988).