

## 단결정 MgO와 분말 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>간의 고상 반응 연구

김성재 · 박재우

국방과학연구소 기술연구본부  
(1994년 9월 5일 접수)

### The Study on Solid-State Reaction Between MgO Single Crystal and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powder

S. J. Kim and J. W. Park

Advanced Technology Research Center, Agency for Defense Development  
(Received September 5, 1994)

#### 요 약

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 MgO 간의 반응 지역내 상 및 조성 분포를 조사하여 MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 생성 기구, 반응층내 입성장 기구, MgO 내 Fe 고용한계에 대하여 검토하였다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 MgO 간의 평형 반응상은 MgO-Fe<sub>x</sub>O matrix와 MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 석출상으로 구성되며, MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 고온에서 주위의 산소 분압 변화에 따라 MgO-Fe<sub>x</sub>O 고용체로부터 석출되어 생성되었다. 그리고 MgO 단결정내 확산 거리에 따른 Fe 량 변화는 지수 함수적으로 감소하였으며, 이 결과로부터 MgO 내 Fe의 고용 한계치는 약 4 mol%였다. 한편 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 덩어리내 입자 성장 속도는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 내 확산된 Mg 량에 비례하였다.

#### ABSTRACT

MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> formation, grain growth in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe solid-solution limit in MgO for MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixture were studied by means of investigating the distribution of phases and compositions in reaction area between MgO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The reaction area at equilibrium was composed with MgO-Fe<sub>x</sub>O matrix and MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> precipitation. MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> was formed by precipitating from MgO-Fe<sub>x</sub>O matrix dependent on oxygen partial pressure. Fe contents was exponentially decreased with diffusion distance in MgO single crystal, and thus Fe solid-solution limitation in MgO was about 4 mol%. The grain growth rate in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> base was increased with Mg contents diffused from MgO single crystal.

**Key words:** MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> formation, MgO-Fe<sub>x</sub>O-Matrix

#### 1. 서 론

현재 응용되고 있는 대부분의 세라믹은 고상반응(solid state reaction)에 의해 제조되고 있다. 고상 반응은 원소들의 확산에 의해 이루어지며, 이온 결합성 결정 구조에서는 음이온으로 잘 짜여진 격자(anion lattice) 내를 양이온들의 이동에 의해 확산이 일어나게 되며, 페라이트를 포함하는 여러가지 스피넬 결정 구조 물질에 대한 고상 반응에 대한 연구가 많이 이루어져 왔다<sup>1,2</sup>. 높은 비저항 특성과 고주파 대역에서의 비교적 낮은 자성 손실 및 유전 손실을 가지므로써 고주파 소자 응용 재료로 널리 사용되고 있는 MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(magnesioferrite)에 대한 기초 연구로서 MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계에서의 MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 생성 기

구는 R.E. Carter에 의해 고상 반응법을 통해 연구되었다<sup>3</sup>. 그는 잘 짜여진 산소 격자를 통하여 Mg, Fe 이온들이 상호 확산 과정(counterdiffusion of cations)을 통해 MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 생성된다고 보고하였다. 그리고 vapor transport, surface diffusion에 의한 생성 기구는 적용되지 않는 것으로 결론 내렸다. 즉, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 서로 접촉하고 있는 경우에만 bulk diffusion이 일어나서 MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 생성된다고 주장하였다. 이러한 결과는 MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 다결정체를 일반 소결법으로 제조할 때 원료 분말 혼합의 중요성이 매우 크다는 것을 의미하게 된다. 또한 평형 반응층은 MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 냉각과정에서 석출된 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(hematite)로 이루어진다고 광학 사진 결과로부터 제시하였다. 1971년 Paulus는 MeO와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 혼합물 성형체에서 확산

이온은 Fe<sup>+2</sup>이며, Fe<sup>-3</sup>는 아니라고 보고하고 있다. 이때 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 spinel과 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 간의 계면에서 용해와 동시에 산소를 발생시키게 되고, 발생된 산소는 기상 상태에서 이동하여 spinel이 생성되는 계면에서 흡수가 되는 것을 보고하고 있다<sup>9)</sup>. 한편 MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상태도에 대한 연구 결과로서 1350°C에서 MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계의 거의 모든 조성 영역에서 MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 생성되고 MgO rich 영역에서는 MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>x</sub>O-MgO 고용체(magnesiowustite)가 생성되며, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rich 영역에서는 MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 생성되는 것으로 보고되고 있다<sup>10)</sup>. 본 연구에서는 MgO 단결정을 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말 속에 묻은 후 1355°C에서 96시간 동안 유지하여 MgO 단결정 내에 생성되는 Fe 확산층을 조사하고 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 MgO 간의 평형 반응 지역의 상을 조사하여 spinel 생성 기구, 반응층내 입성장 기구, 단결정 MgO 내 Fe 고용 한계량에 대하여 검토하였다.

### 2. 실험방법

알루미나 도가니 내에 매우 미세한 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Wako Pure Chemical Industry LTD, First Grade) 분말로써 용융법으로 제조된 MgO(삼화화학 LTD) 단결정 주위를 채운 후 Box-Furnance(Linderberg-1111A) 내에서 공기중 1355°C에서 96시간 동안 열처리하였다. 이때 최종 온도는 MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계의 공기중 열처리과정에서 1360°C까지 환원 반응이 일어난다는 보고<sup>9)</sup>에 의해 환원 반응이 최

고로 많이 일어날 수 있는 조건에서 설정되었다. 열처리 후 MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 반응층을 분리하여 주사전자현미경과 EDS(JEOL JXA-840A)를 이용하여 MgO 단결정 벽개면에 수직 방향의 표면으로부터 내부로의 확산 거리에 따른 단결정 MgO의 미세구조 및 조성을 분석하였다. 그리고 X-Ray 입사각을 조절하여 MgO 표면으로부터의 X-Ray 투과 깊이 및 표면내에서의 X-Ray 행로 길이를 변화시켜 반응층의 확산 거리에 따른 상 분석을 X-Ray diffraction (JEOL JDX-8030) 방법으로 실시하였다.

### 3. 결과 및 검토

Fig. 1은 MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 반응층의 Fe의 MgO 내로의 확산 거리에 따른 MgO의 미세구조에 관한 전자현미경 사진으로서 확산 거리가 증가함에 따라 MgO 내에 석출되는 미지 상들의 면적은 감소하고 있으나 석출 상의 형상은 확산 거리에 무관하게 직경 1 μm 이하의 구형으로 관찰되고 있으며, 구형의 석출 상들은 국부적이고 집단적으로 분산되어 있다. 또한 이들 석출 상들간에는 십자형의 일정한 형태로 모여있음을 알 수 있다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말과 최초로 반응된 MgO 표면 내 석출된 상의 성분을 EDS로서 정량적으로 분석한 결과 Fig. 2에서와 같이 matrix 및 석출 상의 Mg/Fe mol 비는 각각 3.76 및 1.56로서 matrix의 조성에 비해 석출상 내 Fe 양이 많음을 알 수 있으나, EDS beam의 시편과의 반응 부피(약 1 μm<sup>3</sup>)의

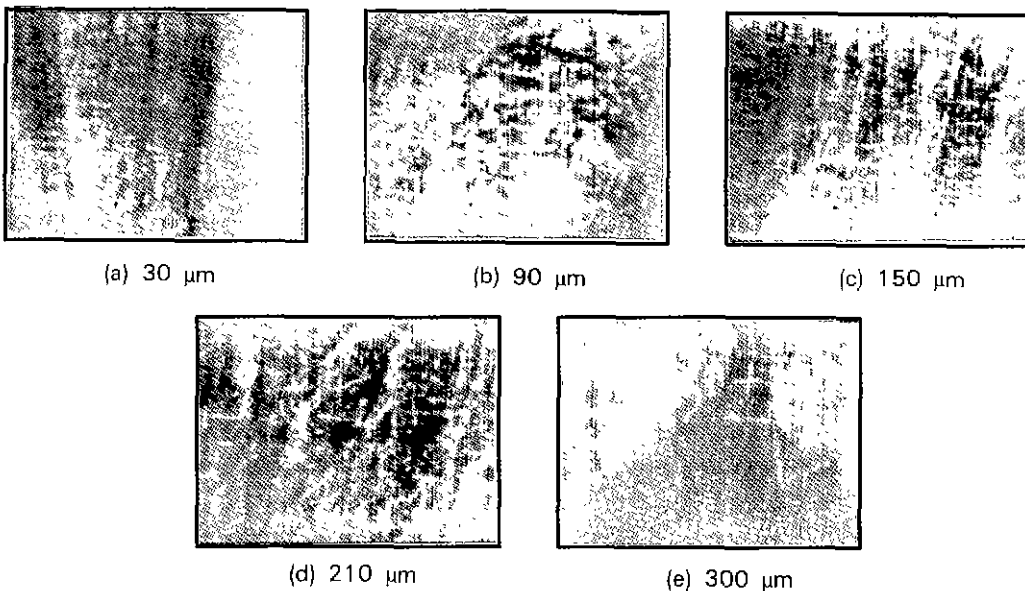


Fig. 1. The microstructure of MgO single crystal with respect to diffusion distance from surface to center.

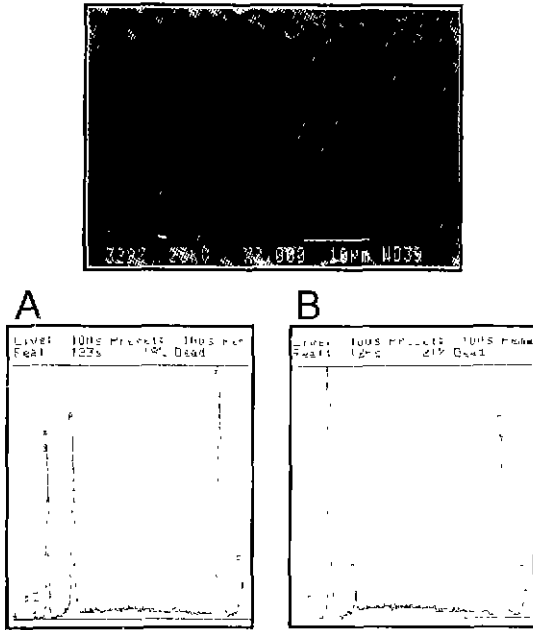


Fig. 2. The quantitative analysis of matrix (A) and precipitate (B) by energy dispersion spectroscopy.

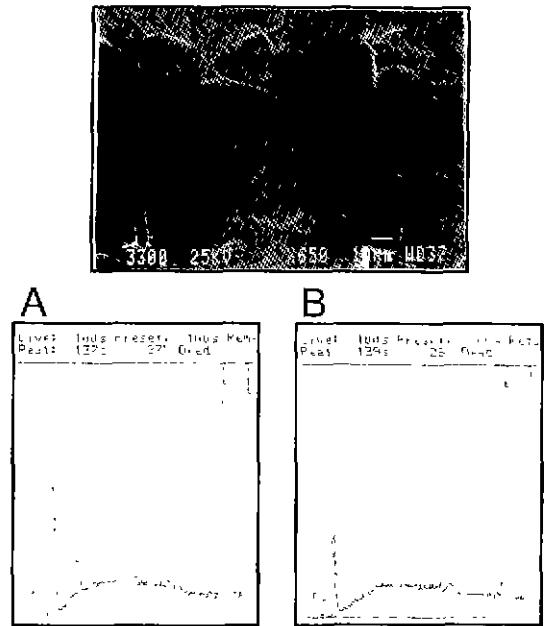


Fig. 4. The microstructure and quantitative analysis of  $Fe_2O_3$  at boundary with single crystal MgO.

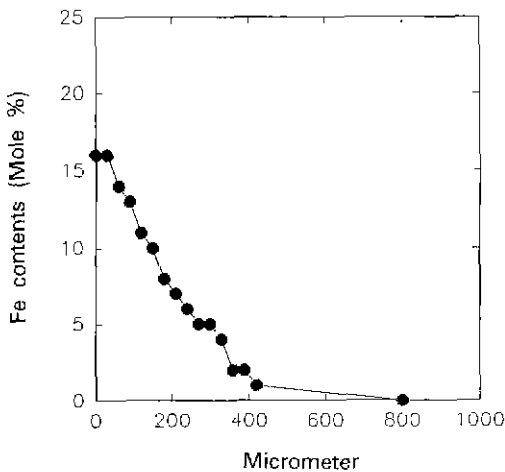


Fig. 3. Concentration profile of iron in single crystal MgO.

Temperature = 1355°C, time = 96 hours

제한에 의해 석출된 상에 국한된 조성 분석은 불가능하였다. Fig. 3은 EDS로서 MgO- $Fe_2O_3$  반응층에서 MgO 내로의 확산 거리에 따른 Fe 원소량을 측정한 결과로서 표면으로부터 30  $\mu m$  확산 거리에 대한 평균 Fe 량은 약 23 mol%에서 확산 거리가 증가함에 따라 지수함수적으로 감소하여 약 400  $\mu m$  확산 거리에서는 거의 0

mol에 접근함을 알 수 있었다. 그리고 Fig. 1에서 전자 현미경 사진에서는 석출 상이 관찰되지 않는 경우의 확산 거리에서도 EDS 분석인 경우 Fe가 약 4 mol%로 나타나고 있으므로 이때의 Fe는 MgO 내 고용되어 있음을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 대략적으로 조사된 MgO 내 Fe 고용량 4 mol%를 MgO 내 Fe 고용 한계량으로 볼 수 있으며, 이 값은 R.T. Tremper 등의 Fe 고용량을 0.053~2.65 영역 및 5.3 mol%에서 MgO 내 Fe 고용 실험을 한 경우 Fe = 5.3 mol%를 제외하고는 MgO matrix 내 2차상이 석출되지 않았다는 연구 결과<sup>7)</sup>와 유사하였다. Fig. 4는 열처리 후 MgO 단결정 면으로부터 분리한  $Fe_2O_3$  덩어리에 대한 주사전자현미경 관찰 및 EDS 분석 결과이다. Fig. 4에서 입경(grain size)이 서로 다른 두 입자(gram)들이 관찰되고 있으며, 이때 큰 입자는 작은 입자에 비해 MgO와의 넓은 접촉 면적을 가지고 있었다. 두 입자들에 대하여 조성 분석을 한 결과  $Fe_2O_3$  입자내 Mg 량은 작은 입자에서보다 큰 입자에서 많음을 알 수 있었다. 이것은 Mg 이온이 MgO 단결정으로부터  $Fe_2O_3$ 으로 확산하여 복합물을 형성할 때 Mg 이온과 Fe 이온간의 가전자(valence charge of Mg, Fe metal) 차이로 인한 양이온 결합이 생성되고, 또한  $Fe_2O_3$  내 증가되는 MgO 량에 비례하여  $Fe_2O_3$  내  $Fe^{3+}$  이온은  $Fe^{2+}$  이온으로의 환원이 촉진되므로서<sup>8)</sup> 결합에 의한 물질이

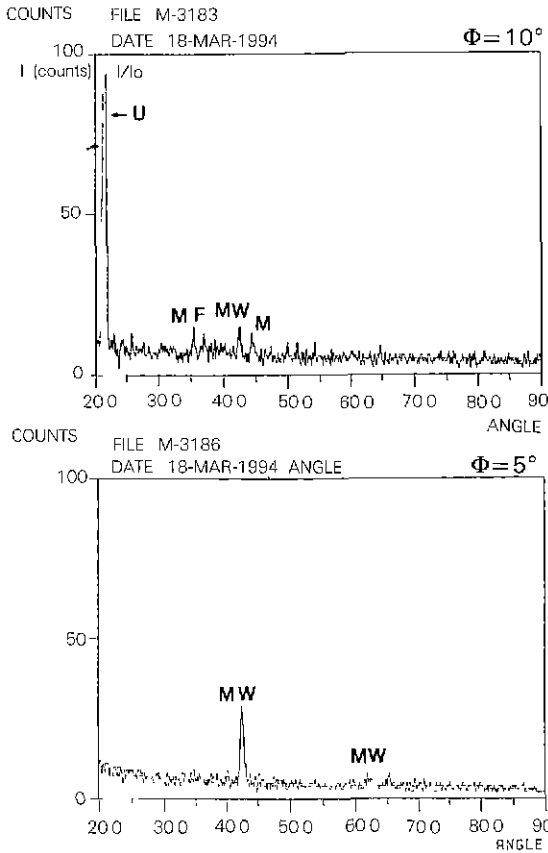


Fig. 5. X-Ray diffraction patterns of the surface of single crystal MgO after reaction with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

동 증가로 인하여 입성장 속도가 변화된 것으로 생각할 수 있다. 즉 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 덩어리 내 입성장 속도의 차이는 조성 변화에 기인하게 되며 Mg 량에 비례하여 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 덩어리 내 입자들의 성장 속도는 증가하게 된다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 간의 반응 영역 내에서의 상을 입사각, Φ=10° 조건에서 X-ray diffraction 법으로 MgO 단결정면에 대해서 조사해 본 결과 Fig. 5(A)에서와 같이 MgO(=M), MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(=MF), Fe<sub>2</sub>O-MgO(=MW) 고용체의 각각 상들의 상대 강도 100 peak에 해당되는 (400), (311), (200) 면들이 관찰되고 있다. 그러나 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등은 관찰할 수 없다. 그리고 2θ=11° 부근에서의 매우 높은 강도의 피크가 보이고 있다. 2θ=11° 부근에서의 피크는 최초 MgO 단결정 내에 포함되어 있는 불순물의 영향에 의한 것으로 생각되나 좀 더 확인이 요구된다. Fig. 5(B)는 MgO 단결정 내에서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와의 반응 영역중 최첨두 부분으로 판단되는 확산 거리까지 표면을 연마한 후 입사각, Φ=

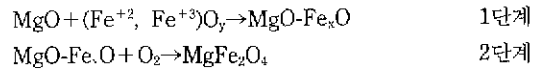
← Reaction layer →

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO-Fe <sub>x</sub> O +MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MgO-Fe <sub>x</sub> O	MgO
--------------------------------	--	-----------------------	-----

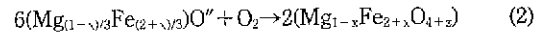
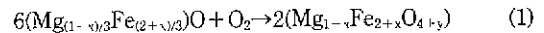
Fig. 6. Schematic diagram of phase boundary for reaction between MgO single crystal and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder.

5° 조건에서 반응면을 조사한 결과로서 Fe<sub>x</sub>O-MgO 상만이 나타나고 있다. 따라서 반응층은 Fig. 6과 같이 구성되어 있음을 알 수 있다.

즉, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 MgO로 확산될 때 두 성분간의 경계 지역의 초기 조건에서는 Fe<sub>x</sub>O-MgO 상이 안정됨을 알 수 있다. 이때 열역학적으로 확산되는 Fe 원소는 이온 반경 및 polarizability 조건에 의해 Fe<sup>+2</sup> 이온이 적당한 것으로 보고되고 있다<sup>9)</sup>. 그리고 이러한 결과는 Bert Phillips 등의 1355°C에서의 MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상태도로부터 본 연구 결과에서 MgO 단결정면의 조성 분석으로부터 구한 MgO : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=7 : 3(wt.ratio) 조성에서 MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MgO-Fe<sub>x</sub>O가 안정 상으로 보고되고 있는 결과와 일치하고 있다. 따라서 MgO와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 간의 고상 반응에 의한 MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 생성 과정은 다음과 같이 예상할 수 있다.



즉, 고온에서 MgO 내 확산된 Fe는 부분적으로 환원되어 Fe<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup>로서 MgO 내에 고용되어 MgO-Fe<sub>x</sub>O를 형성하게 되고 냉각 과정에서 spinel 평형 산소 분압의 감소<sup>10)</sup>로 인하여 식 (1) 및 (2)와 같은 반응<sup>11)</sup>을 통해 MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 생성될 것으로 추측할 수 있다.



식 (1)은 MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 포화된 MgO-Fe<sub>x</sub>O에서 MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 석출되는 반응식을 나타내고 있으며, 식 (2)는 MgO-Fe<sub>x</sub>O로부터 MgO-Fe<sub>x</sub>O가 포화된 MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 석출되는 과정을 나타내고 있다. 한편 MgO-Fe<sub>x</sub>O 계에서 MgO 량이 증가하게 되면 Fe<sub>x</sub>O 내 3가 Fe 원소는 감소하는 것으로 보고되고 있다. 이것으로부터 MgO-Fe<sub>x</sub>O 계에서 상호확산 반응을 하는 과정에서 Fe가 환원된다는 사실과, Fe<sup>+2</sup> 이온이 MgO 내로 쉽게 확산할 수 있음을 알 수 있다. Fig. 5로부터 환원 과정에서 이탈된 산소 원자는 반응이 종료된 이후 반응영역에서의 흡수가 완벽하게

이루어지지 않으므로서 Fe의 원자가는 평균 3 이하임을 알 수 있었다. 따라서 MgO 단결정면의 표면으로부터 확산 거리 증가에 따라 Fe 원자가의 구배가 있을 것으로 생각할 수 있으며, 이때 남아 있는 Fe<sup>+2</sup> 이온들은 최종 MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 전기·자기적 특성에 많은 영향을 미치게 된다. 따라서 이러한 결과는 소결체 제조시 원료 분말의 입자 크기가 매우 중요한 요소임을 의미하게 되고, 소결체 제조 공정중 하소 공정에서 원료 분말의 크기에 따라서 반응상 내 존재하는 Fe<sup>+2</sup> 이온의 양이 달라짐을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

MgO 단결정을 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말 속에 묻은 후 1355°C에서 96시간 동안 유지하여 MgO 단결정 내에 생성되는 Fe 확산층을 조사하고 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 MgO 간의 평형 반응 지역의 상을 조사하여 MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 생성 기구, 반응층 내 입성장 기구, 단결정 MgO 내 Fe 고용한계에 대하여 검토한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 MgO 간의 평형 반응상은 MgO-Fe<sub>x</sub>O matrix와 MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 석출상으로 구성되어 있다.
2. MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 냉각 과정에서 평형 산소압의 감소에 의해 MgO-Fe<sub>x</sub>O 고용체로부터 석출되어 생성된다.
3. MgO 단결정 내 확산 거리에 따른 Fe 량의 변화는 지수 함수적으로 감소하였으며, 이 결과로부터 MgO 내 Fe의 고용 한계치는 약 4 mol%였다.
4. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 덩어리 내 입자 성장 속도는 단결정 MgO로부터 확산된 Mg 량에 비례하였다.

#### REFERENCES

1. R. Lindner et al., "Self-Diffusion and Reaction in

Oxide and Spinel System," *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)*, [N.S.], **6**(3/4), 162-177 (1956).

2. D.W. Hopkins, "Reaction Between Solids-Formation of Zinc Ferrite from Zinc Oxide and Ferric Oxide," *J. Electrochem. Soc.*, **96**(3), 195-203 (1949).

3. R.E. Carter, "Mechanism of Solid-State Reaction Between Magnesium Oxide and Aluminum Oxide and Between Magnesium Oxide and Ferric Oxide," *J. Am. Cer. Soc.*, **44**(3), 116-120 (1961).

4. H. Schmalzried, "Solid State Reaction," p. 93-130, Verlag Chemie, 1981.

5. Bert Phillis et al., "Melting Relations of Magnesium Oxide-Iron Oxide Mixtures in Air," *J. Am. Cer. Soc.*, **44**(4), 169 (1961).

6. L.C.F Blackman, "On the Formation of Fe<sup>-2</sup> in the System MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> at High Temperature," *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 143-145 (1959).

7. R.T. Trenper, "Effect of Nonstoichiometry on Viscous Creep of Iron-Doped Polycrystalline Magnesia," Ph.D. Thesis, University of Utah (1971).

8. E. Bertrand Rigby et al., "Interdiffusion Studies of the System Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO," *J. Am. Cer. Soc.*, **48**(2), 95-99 (1965).

9. D.L. Fresh, "Methods of Preparation and the Crystal Chemistry of Ferrites," *Proc. Inst. Radio Engrs.*, **44**, 1303-1311 (1956).

10. K. Sekine et al., "Thermodynamics of Ferrite Systems," *일본요업협회지*, **87**(9), 443-452 (1979).

11. S.H. Chang, "The System Mg-Fe-O; Electrical Properties, Phase Equilibria, and Chemical Diffusion," Ph.D. Thesis, University of Seoul (1993).