

$(\text{Mg}_{0.29-y}\text{Mn}_y\text{Fe}_{0.71})_{3-\delta}\text{O}_4$ 웨라이트계의 상평형

채정훈 · 유한일 · 강선호 · 강대석* · 유병두*

서울대학교 신소재 공동연구소

서울대학교 공과대학 무기재료 공학과

*국방과학기술연구소

(1994년 11월 22일 접수)

Phase Equilibria of the Ferrous Ferrite System of $(\text{Mg}_{0.29-y}\text{Mn}_y\text{Fe}_{0.71})_{3-\delta}\text{O}_4$

Jung-Hoon Chae, Han-Il Yoo, Sun-Ho Kang,

Dae-Suk Kang* and Byung-Doo You*

Research Institute of Advanced Materials, and

Department of Inorganic Materials Engineering, Seoul National University

*Agency for Defense Development

(Received November 22, 1994)

요 약

열역학적 평형 조건 하에서 Mg-Mn 웨라이트 ($\text{Mg}_{0.29-y}\text{Mn}_y\text{Fe}_{0.71})_{3-\delta}\text{O}_4$ 계의 전기전도도와 열기전력을 이 계의 열역학적 변수인 양이온 조성(y), 온도(T), 산소분압(Po_2)의 함수로 측정하고, 이 전기적 특성과 상전이 사이의 연계성을 이용하여 $0 \leq y \leq 0.29$, $1100 \leq T/^\circ\text{C} \leq 1400$, $10^{-11} \leq \text{Po}_2/\text{atm} \leq 1$ 의 범위에서 웨라이트 스피넬 상 및 인근 상들의 안정영역을 $\log \text{Po}_2$ 대 y, $\log \text{Po}_2$ 대 $1/T$ 면에서 결정하였다. 온도가 일정할 때, Mn의 함량(y)이 커질수록 웨라이트 단일상이 안정한 산소분압 범위는 더 넓어지면서 전체적으로 낮은 산소 분압 쪽으로 움직이고, 일정한 조성에 있어서 상안정영역간 경계 $\log \text{Po}_2(1/T)$ 는 음의 기울기를 가지는 직선이었다.

ABSTRACT

Electrical conductivity and thermoelectric power of the ferrous ferrite system of $(\text{Mg}_{0.29-y}\text{Mn}_y\text{Fe}_{0.71})_{3-\delta}\text{O}_4$ have been measured as function of the thermodynamic variables, cationic composition(y), temperature(T) and oxygen partial pressure(Po_2) under thermodynamic equilibrium conditions at elevated temperatures. On the basis of the electrical properties-phase stability correlation, the stability regions of the ferrite spinel and its neighboring phases have been subsequently located in the $\log \text{Po}_2$ vs. y and $\log \text{Po}_2$ vs. $1/T$ planes in the ranges of $0 \leq y \leq 0.29$, $1100 \leq T/^\circ\text{C} \leq 1400$ and $10^{-11} \leq \text{Po}_2/\text{atm} \leq 1$. The stability region, $\Delta \log \text{Po}_2(y, 1/T)$, of the ferrite spinel single phase widens with increasing Mn-content(y) and the boundaries of each region are linear against $1/T$ with negative slopes.

Key words: Mg-Mn ferrite, Electrical conductivity, Thermoelectric power, Stability region

1. 서 론

Mg-Mn 웨라이트는 자기 이력 곡선의 직각성(square-ness)이 뛰어날 뿐만 아니라 Mn-Zn 웨라이트에 비해 훨씬 높은 저항을 가지고 있어서 와류 손실을 줄일 수 있기 때문에 현재 마이크로 웨이브 영역에서 주로 사용되고 있다¹⁾. 그러나 그 전·자기적 특성은 재료공학적

관점에서 아직도 개선 내지는 향상의 여지가 있음은 주지의 사실이다.

Mg-Mn 웨라이트계에는 스피넬(spinel) 구조를 갖는 $(\text{Mg}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z)_{3-\delta}\text{O}_4$ 외에도 산소의 함량에 따라 암염(rock salt) 구조의 $(\text{Mg}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z)_{1-\Delta}\text{O}$ 와 코런덤(corundum) 구조의 $(\text{Mg}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z)_{2+\epsilon}\text{O}_3$ 등의 산화물이 존재한다[여기서 $x+y+z=1$ 이고, Δ, δ, ϵ 는 화학 양론적 조성에서 벗어

나는 정도(nonstoichiometry)를 나타낸다]. 따라서 Mg-Mn 페라이트 스피넬 (Mg_xMn_yFe_z)_{3-δ}O₄를 공업적으로 제조하는 데 있어서는 이러한 인공 상들의 석출이 제어될 수 있는 소결 및 냉각 조건을 설정하는 것이 관건이 된다. 이를 위해서는 주어진 페라이트 스피넬의 안정 영역이 조성, 온도, 주위 산소 분압등의 열역학적 조건에 따라 어떻게 달라지는지를 파악하여야 한다. 이런 정보는 통상 산소분압 대 온도, 조성 대 온도, 조성 대 산소분압 도표(상평형도)로 나타내는데, Mg-Mn 페라이트 (Mg_xMn_yFe_z)_{3-δ}O₄의 경우 손쉽게 이용할 수 있는 이런 상평형도가 아직도 알려져 있지 않다. 이 논문에서 우리는 철의 함량이 z=0.71로 고정된 (Mg_xMn_yFe_z)_{1-δ}O₄ 페라이트의 상안정도를 최초로 제시한다.

일찍이 유한일과 Tuller²⁾는 철이 과량 함유된(z>2/3) 페라이트, 이를테면 Mn_{1-x}Fe_{2+x}O₄(γ>0)에서 Po₂에 따른 전기적 특성 변화와 상전이의 연계성을 확인하고, 이 연계성에 근거하여 등온 전기전도도나 열기전력의 변화로부터 각 산화물의 상안정 영역을 열역학적 평형조건 하에서 손쉽게 찾을 수 있는 실험 방법을 제안하였다. 이 방법은 이후 여러 페라이트계에 적용되어 그 타당성이 입증되었다²⁻⁴⁾. 본 연구에서는 이 방법을 적용하여 Mg-Mn-Fe-O 계의 상평형도를 확립하였다.

2. 실험방법

통상의 요업체 제조 공정으로 Mn 함량(y)이 각각 y=0.07, 0.14, 0.22인 페라이트 시편(Mg_{0.29-y}Mn_yFe_{0.71})₃O₄을 제조하였다. 먼저, 순도가 99.98%인 Fe₂O₃ 가루(Aldrich Chem., U.S.A.)와 순도가 각각 99.99%인 MnO₂(Aldrich Chem., U.S.A.), MgO(Aldrich Chem., U.S.A.)를 조성 비율대로 칭량하여 쇄분과 함께 플라스틱 용기에 넣고 에탄올을 매개로 24시간 동안 분쇄 혼합한 후, 100°C 정도에서 말리고, 이어 870°C 공기중에서 3시간 동안 하소하였다. 일차 하소한 것을 다시 분쇄, 혼합, 건조의 과정을 거친 후, 지름 1인치의 금속 몰드로 1차 성형하고, 150 kg중/cm²의 압력을 2분 동안 가하며 정수압 성형(cold isostatic pressing)을 하였다. 성형체는 1370°C에서 3시간 동안 공기 중에서 소결하고 노냉하였다. 이렇게 제조된 각 조성의 소결체를 절단하여 2×2×15 mm 정도 크기의 직육면체형 시편을 만들었다.

4-탐침법으로 전기전도도를 잴 수 있도록 각 직육면체 시편의 양 끝에서 안쪽으로 각각 1 mm와 3.5 mm 쬐이는 곳 네 모서리에 두께가 0.3 mm인 톱날로 0.3 mm 정도 깊이의 V자 홈을 내고 거기에 0.2 mm 굵기의

백금선을 한번 돌려 감고 잘 꼬아서 고정시켰다. 전기적 접촉을 좋게 하기 위하여 V자 홈의 양 벽과 Pt선 사이에 백금 페이스트(Pt-paste, Engelhard, #5542, U.S.A.)를 얇게 발랐다.

각 시편의 네개의 전극은 굵기 0.125 인치, 길이 50 cm인 6구멍 짜리 알루미늄관에 미리 넣어 둔 0.2 mm 굵기의 Pt 리드선 네개의 끝에 각각 용접하여 연결하였다. 특별히 세개 중 하나의 시편(y=0.22)에는 두 바깥쪽 전극에 Pt 리드선 대신에 S-형 열전대를 연결하여 시편 양단에 걸리는 온도 차이도 잴 수 있도록 하였다. 이렇게 준비된 시편 세개를 관상로 안 동일한 깊이에 두되 그 길이방향 축을 중심으로 120° 간격으로 배치하였다. 이것은 세 시편에 가능한한 동일한 온도 차이가 걸리도록 하기 위함이었다.

전기전도도와 열기전력을 1100, 1200, 1300, 1400°C에서 산소분압의 함수로 측정하였는데, 자세한 측정 방법은 이미 다른 곳에 발표된 바 있다^{2,3,5)}. 일정한 온도와 산소분압을 유지하면서 전기전도도를 직류 4탐침법으로 계속 측정하여 더 이상 변하지 않을 때의 값을 평형 전기전도도로 취하였는데, 산소분압이 바뀌고 나서 평형 전기전도도가 임하는데 걸리는 시간은 1100°C에서 6~10시간, 1300°C에서는 3~4시간 정도였다.

열기전력은 노 자체의 온도분포를 이용하는 정상상태법(steady state technique)²⁾으로 측정하였다. 온도 차이에 대한 열전위차(thermoelectromotive force) 변화의 기울기[직선도(linear correlation coefficient) 0.98 이상]로부터 시편과 Pt 리드선 전체의 열기전력을 얻었고 Pt의 절대 열기전력⁶⁾을 보정하므로써 시편의 절대 열기전력을 결정하였다. 열기전력의 오차는 최대 5%를 넘지 않았다. 이 측정은 저온측을 기준으로 하였기 때문에 n-type 전도체의 경우 그 열기전력의 부호는 양수가 된다.

산소 분압은 N₂/O₂, 혹은 CO/CO₂ 혼합기체를 사용하여 10⁻¹⁴ 기압에서 1 기압까지 조절하였으며, 시편 바로 앞에 둔 ZrO₂(+15 mol% Ca) 산소 센서로 측정하였다.

3. 결 과

1100, 1200, 1300, 1400°C에서 산소 분압 변화에 따른 (Mg_{0.29-y}Mn_yFe_{0.71})₃O₄ 페라이트계의 전기전도도(σ)와 열기전력(θ)의 변화를 Fig. 1~4에 나타내었다(1400°C는 전기전도도만 나타내었음.) 특히 Fig. 1과 2에는 이 연구에서 측정된 y=0.07, 0.14, 0.22의 등온선 외에도 장세홍⁴⁾과 유한일 등²⁾이 각각 측정된 이 페라이트의 양 끝 조성 y=0와 y=0.29의 등온선을 함께 보였다.

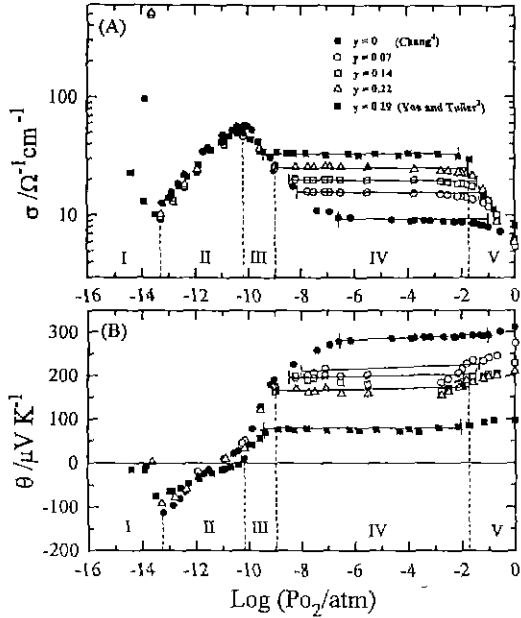


Fig. 1. 1100°C isotherms of dc conductivity (A) and thermoelectric power (B) for the system of $(Mg_{0.29-y}Mn_yFe_{0.71})O_n$. The PO_2 regions bounded by the characteristic points are denoted by the Roman numerals I-V on the isotherms for $(Mg_{0.07}Mn_{0.22}Fe_{0.71})O_n$ as an example. ($y=0$ from Chang⁴⁾ and $y=0.29$ from Yoo and Tuller²⁾)

이들 등온선을 일렬해 보면 양이온 조성(y)에 상관없이 PO_2 에 대하여 모두 동일한 경향을 보이고 있음을 알 수 있다. 이 경향성을 보다 분명하게 보이기 위하여 Fig. 5에 $y=0.22$ 의 1100°C 등온선만을 따로 나타내었다. 여기서 보면, 산소분압(PO_2)이 1기압으로부터 낮아짐에 따라 전기전도도가 처음에는 증가하다가 대략 $\log(Po_2/atm) \cong -2$ 에 이르면서부터 PO_2 에 거의 무관해진다. 전기전도도가 PO_2 에 무관한 영역은 $\log(Po_2/atm) \cong -9$ 까지 계속되고, 거기서부터 전도도는 다시 증가하여 $\log(Po_2/atm) \cong -10$ 부근에서 극대값을 보인 후 다시 감소하여 $\log(Po_2/atm) \cong -14$ 어음에서 극소가 된다. 그리고 산소분압이 더 낮아지면 전도도는 매우 급격하게 증가한다. 이런 변화는 열기전력에도 1:1로 대응되어 나타난다 ($y=0.07, 0.14$ 의 조성을 갖는 시편의 열기전력은 $y=0.22$ 시편만큼 정밀하지 못한다, 이것은 열전대가 $y=0.22$ 인 시편에만 부착되어 있어서 $y=0.07, 0.14$ 시편 양단의 온도차이가 정확히 정의되지 않았기 때문이다. 그러나 $y=0.07, 0.14$ 의 경우에도 열기전력 곡선과 전기전도도 곡선의 경향성은 잘 일치하고 있으며, 웨라이트 스피넬

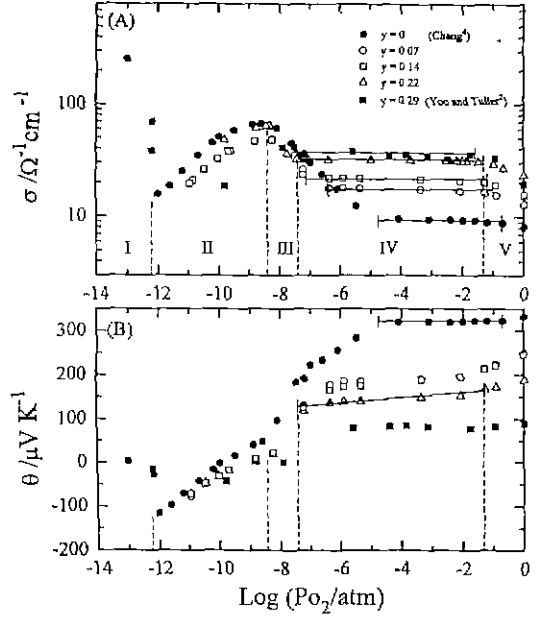


Fig. 2. 1200°C isotherms of dc conductivity (A) and thermoelectric power (B) for the system of $(Mg_{0.29-y}Mn_yFe_{0.71})O_n$. ($y=0$ from Chang⁴⁾ and $y=0.29$ from Yoo and Tuller²⁾)

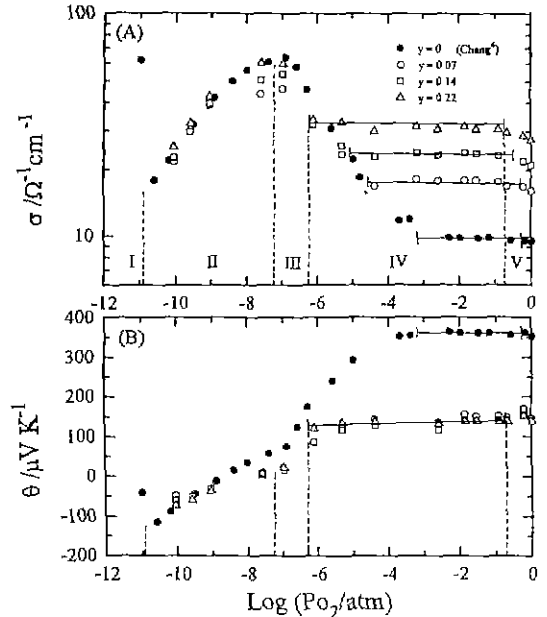


Fig. 3. 1300°C isotherms of dc conductivity (A) and thermoelectric power (B) for the system of $(Mg_{0.29-y}Mn_yFe_{0.71})O_n$. ($y=0$ from Chang⁴⁾)

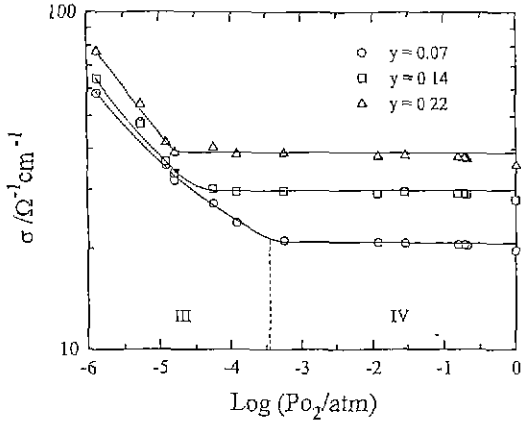


Fig. 4. 1400°C isotherms of dc conductivity for the system of (Mg_{0.28-y}Mn_yFe_{0.71})O_a. The Po₂ regions bounded by the characteristic points are denoted by the Roman numerals III-V on the isotherms for y=0.07 as an example.

에서 열기전력과 전기전도도의 이러한 일대일 대응은 일찌기 확인된 바 있다²⁻⁴⁾. 따라서 전기전도도나 열기전력 변화의 경향성에 따라 전도도 등온선은 5개의 Po₂ 영역, I~V으로 나눌 수 있다.

온도가 높아지면 이러한 경향을 그대로 유지한 채 σ나 θ 등온선 전체가 높은 산소분압 쪽으로 옮겨 가는 것이 여실할때, 1400°C 에서는 영역 V가 숫제 나타나지도 않는다(Fig. 4).

그리고 주목할 사실은 이들 특성의 등온 변화가 II에서 V까지의 영역에서는 재현성이 비교적 좋으나 일단 시편이 영역 I에 들어 갔다가 높은 Po₂ 쪽으로 되돌아 오면 전기적 특성의 재현성이 나빠진다는 것이다. 이것은 영역 I에 머무는 동안 어떤 비가역적인 변화가 우리의 웨라이트 시편에 일어났음을 의미한다.

4. 분석 및 토론

Po₂에 따라 전기적 특성이 Fig. 1~4와 같이 변하는 경향은 일찌기 철이온이 과량 함유된 웨라이트 M_{1-y}Fe_{2+y}O₄(y>0) 계에서 유한일 등^{2,5)}에 의하여 처음으로 발견되었다. 그들은 이러한 변화가 상전이에 의한 것임을 확인하고, 상평형과 전기적 특성의 연계성으로부터 Mn-웨라이트의 상평형도를 확립한 바 있다²⁾. 이 결과에 비추어 Fig. 5의 Po₂ 영역 I~V는 다음과 같은 평형상 영역에 해당한다.

영역 I: 금속 (Mg, Mn, Fe)와 (Mg, Mn, Fe)_{1-δ}O의

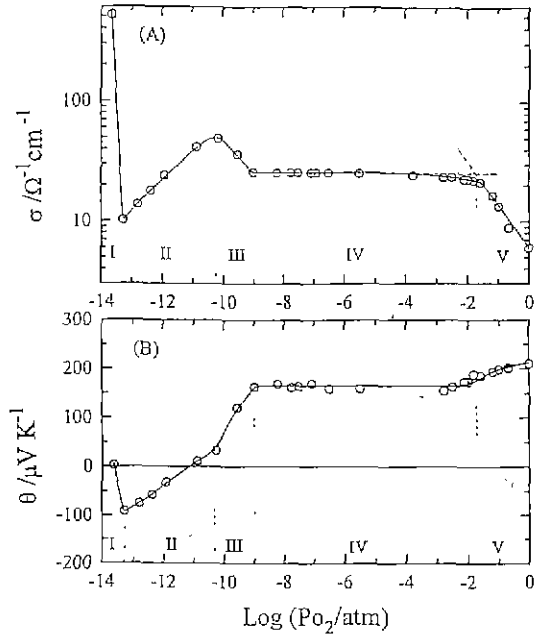


Fig. 5. 1100°C isotherms of dc conductivity (A) and thermoelectric power (B) for the cationic composition of (Mg_{0.28}Mn_{0.07}Fe_{0.71})O_a. The Po₂ regions denoted by the Roman numerals I-V represents the stability region of the following phases: I, Fe+(Mg, Mn, Fe)O; II, (Mg, Mn, Fe)O; III, (Mg, Mn, Fe)₃O₄+(Mg, Mn, Fe)O; IV, (Mg, Mn, Fe)₃O₄; V, (Mg, Mn, Fe)₃O₄+(Mg, Mn, Fe)₂O₃.

이상 공존 영역

영역 II: (Mg_xMn_yFe_z)_{1-δ}O 단일상 영역

영역 III: (Mg, Mn, Fe)_{1-δ}O와 (Mg, Mn, Fe)_{3-δ}O₄의

이상 공존 영역

영역 IV: (Mg_xMn_yFe_z)_{3-δ}O₄ 단일상 영역

영역 V: (Mg, Mn, Fe)_{3-δ}O₄와 (Mg, Mn, Fe)_{2+ε}O₃의

이상 공존 영역

(Mg_xMn_yFe_z)O_a 계에는 산소의 함량이 서로 다른 여러 상들(이를테면 α=0, 1, 4/3, 3/2)이 존재한다. 이들은 단일상으로 존재하기도 하고 여러 개의 상이 공존하기도 하는데, 이러한 열역학적 평형 상태는 이 계의 열역학적 독립 변수인 온도(T), 전체 압력(P), 양이온들의 조성(y, z; x=1-y-z), 그리고 평형 산소 분압(Po₂)에 의하여 결정된다. 만일 온도와 전체 압력이 일정하다면, Gibbs의 상법칙에 의하여 단일상은 체계의, 2상 혼합물은 두개의 독립 변수를 가진다. 이때, 단일상 영역에서는(금속 성

분의 증기압이 매우 낮기 때문에) 양이온의 조성이 일정하므로, 독립변수의 수는 하나로 줄어든다. 따라서 본 실험에서처럼 온도가 일정한 경우, 단일상의 평형특성, 이를테면 전기전도도는 산소분압에 의하여 일의적으로 결정된다. 이와 달리 2상 혼합물의 경우에는 평형상 사이에 양이온의 재분포가 일어나므로 자유도는 2이다. 그러므로 이상영역의 평형특성은 산소 분압만에 의하여 일의적으로 결정되지 않을 것으로 예상할 수 있다.

그러나 관찰한 바에 의하면, 시편이 영역 I를 거치지 않는 한 그 등은 전기적 특성은 전체 PO_2 영역에 걸쳐 실험오차 범위내에서 재현되었다. 이것은 Me-Fe-O 삼성분계의 결과²⁴⁾에 비추어 이상영역으로 예상하는 영역 I, III, V에서도 열역학적 독립 변수가 하나임을 강하게 시사하고 있다. 주어진 온도(T), 압력(P) 하에서 Mg-Mn-Fe-O 사성분계가 2상 평형을 이루면서(이를테면, $(Mg, Mn, Fe)_{1-\Delta}O$ 와 $(Mg, Mn, Fe)_{3-\delta}O_4$) 자유도가 1이 되려면, (양이온들은 두 상 사이에서 재분포되므로) 두 상 중 하나의 산소함량(Δ 혹은 δ)이 산소분압에 무관하게 고정되어야 한다. 그러하지 않다면 세개의 상이 공존하여야만 된다. 어떠한 경우이든 이들 사성분계의 전기적 특성 변화가 X-선 회절분석으로 그 평형상이 확인된 양 끝 조성 $y=0^4$ 와 0.29²⁵⁾의 그것과 일치하고 있는 것은 영역 III에서는 스피넬 상과 (한 종류이든 두 종류의 혼합물이든) 우스타이트류의 상 $(Mg, Mn, Fe)_{1-\Delta}O$ 이, 영역 V에서는 (한 종류이든 두 종류의 혼합물이든) 헤마타이트 류의 상 $(Mg, Mn, Fe)_{2+\epsilon}O_3$ 이 함께 존재하고 있음을 뒷받침해 준다. 이 문제는 상분석 등을 통하여 간단히 규명될 수 있는 문제이나 본 연구의 주된 목적이 Mg-Mn 헤라이트의 안정영역을 결정하는 것이므로 여기서는 그냥 헤마타이트, 우스타이트로 그 상들을 명명한다.

Fig. 1~4에서 관찰된 각 영역에서의 전기적 특성과 이들 평형상 사이의 연계성을 구체적으로 살펴보면 다음과 같다

4.1. 헤라이트 단일상 영역(영역 IV)

과량의 철을 함유한 헤라이트 스피넬 $(M_{1-\gamma}Fe_{2+\gamma})_{1-\delta}O_4$ ($\gamma > 0$, $M = Mg, Mn$)의 경우, 전기전도는 팔면체포 안 자리(B-자리)에 있는 Fe_B^{2+} 와 Fe_B^{3+} 사이에서 small polaron hopping에 의해 일어나는 것으로 알려져 있다³⁾. 이 경우 전기전도도는 이들 두 양이온 농도의 곱에(즉, $\sigma \propto [Fe_B^{2+}][Fe_B^{3+}]$), 열기전력은 이들 농도의 비에 비례한다(즉, $\theta \propto \ln([Fe_B^{2+}]/[Fe_B^{3+}])$). 이 스피넬에서 $\gamma \gg |\delta|$ 이면 $[Fe_B^{2+}]$ 와 $[Fe_B^{3+}]$ 는 산소분압에는 실질적으로

무관하고, γ 와 양이온 자리비공에 관한 평형, 즉 온도만에 의하여 결정된다^{5,7)}. 따라서 온도가 일정할 때 헤라이트의 전기전도도나 열기전력은 산소 분압에는 거의 무관한 특성을 가진다. 그러나 산소분압이 상안정영역의 경계에 가까워지면 이온 결합의 농도 $|\delta|$ 가 일반적으로 증가하는데⁶⁾, 이때 $|\delta|$ 가 임여 철의 농도 γ 에 비해 무시할 수 없을 정도가 되면 전기적 특성은 PO_2 의존성을 보이게 된다.

이러한 현상은 $Fe_{3-\delta}O_4$ 에서 일찌기 발견되었는데⁹⁾, 1312°C 때 마그네타이트($Fe_{3-\delta}O_4$)의 전기전도도가 산소 분압에 거의 무관하다가 헤마타이트(Fe_3O_3)와의 상경계 근처에 와서 약 18% 정도 감소한다¹⁸⁾. 이 때 마그네타이트의 결합 농도(이 경우 금속 결핍) δ 의 변화를 보면, FeO/Fe_3O_4 상경계로부터 Fe_3O_4 의 안정영역을 가로질러 산소 분압이 증가하는데도 δ 의 변화가 거의 눈에 띄지 않다가 헤마타이트와의 경계 근처에 이르면 δ 가 눈에 띌 정도로 커진다^{10,16)}.

바로 이런 이유로 Fig. 5(A)의 영역 IV에서 전도도는 PO_2 에 대하여 일정하다가 영역의 오른쪽 끝부분에 와서 감소하기 시작한다. 한편 열기전력은 δ 의 증가와 더불어 $[Fe_B^{3+}]$ 는 증가하고 $[Fe_B^{2+}]$ 는 감소하므로 그 절대값이 영역 IV의 오른쪽 상경계 부근에 이르면 증가하는 것이다.

이 상경계를 넘어 PO_2 가 더 커지면(영역 V), 드디어 $(Mg, Mn, Fe)_{2+\epsilon}O_3$ 헤마타이트가 스피넬 헤라이트 바대내에 석출하게 되는데, 이 헤마타이트의 전기저항이 바대의 그것보다 훨씬 크므로 계의 전체 전도도는 급격히 감소하게 된다.

스피넬과 헤마타이트의 상경계 부근에서는 계의 전기적 특성이 헤라이트 $(Mg, Mn, Fe)_{3-\delta}O_4$ 의 δ 증가로 변화하다가 $(Mg, Mn, Fe)_{2+\epsilon}O_3$ 의 석출로 계속 변화하기 때문에 전도도나 열기전력 등온선상에서 상경계를 결정하는 데는 약간의 임의성이 게재된다. 본 연구에서는 σ 의 감소가 두드러지는 영역 V에서의 σ 값들의 직선 연장선과 PO_2 에 무관한 부분의 σ 의 연장선이 서로 만나는 곳을 상경계로 설정하였다. 이와같이 설정한 상경계에서의 전기전도도의 감소는 대략 10% 미만이었다.

한편 산소 분압이 낮아져서 헤라이트 안에 전기 전도도가 훨씬 큰 우스타이트가 석출되기 시작하면 계 전체의 전도도는 증가하며, 이에 상응하는 변화가 열기전력 등온선상에서도 일어난다. 그러므로 헤라이트의 아랫 쪽 상경계는 윗쪽과는 달리 계의 전도도가 일정하던 값으로부터 증가하기 시작하는 곳이 바로 상경계에 해당한다.

4.2. 우스타이트 단일상 영역(영역 II)

MgO가 절연체임을 감안하면 (Mg,Mn,Fe)_{1-Δ}O의 전기적 특성은 Mn_{1-Δ}O와 Fe_{1-Δ}O 특성의 상대적 조성에 따른 조합과 그 경향이 유사할 것으로 예상되는데, 지금의 경우 z=0.71이므로 Fe_{1-Δ}O에 더 가까우려하는 것은 쉽게 짐작할 수 있다.

Fe_{1-Δ}O의 전기 전도도는 안정영역 전체에 걸쳐 Po₂가 감소하면 단조 감소하는 전형적인 p형 전도성을 보이나 열기전력은 +에서 -로 부호가 바뀐다^{11,12}. 한편 Mn_{1-Δ}O 단일상의 전기전도도는 산소 분압이 낮아지면 단조 감소하다가 Mn과의 상경계 부근에 이르러 최소값을 보이고 다시 증가한다^{12,13}. 이는 산소 분압이 낮아짐에 따라 주된 전하나르계가 정공에서 전자로 바뀌기 때문인데, 실제로 금속 과잉(metal excess)이 되어 그리되는 지는 확실하지 않고, 다만 금속이 석출되는 경계 근처에서 Δ는 거의 0에 가까운 것으로 보인다¹³.

그러므로 (Mg,Mn,Fe)_{1-Δ}O (z=0.71)의 전기적 특성은 Fe의 함량이 Mn의 그것보다 훨씬 많으므로 그 변화의 추이가 차라리 Fe_{1-Δ}O에 가까울 것인즉¹², 그 전체 안정영역에서 Po₂가 감소하면 전기전도도는 단조 감소할 것이 예상되고 열기전력 역시 그에 상응하여 변화할 것이다. 이것이 Fig. 5의 영역 II에서 보는 바이다. Fig. 1~4에서 보면 영역 II에서 Mn의 몰 비에 따른 전기 전도도의 차이는 거의 없거나 아주 적으며, 열기전력은 Mn 웨라이트의 경우(y=0.29)를 제외한 모든 조성에서 부호의 전이를 보인다.

4.3. 2상 공존 영역(영역 I, III, V)

Fig. 5에서 보면 웨라이트가 우스타이트와 공존하는 영역(III)에서 전기전도도는 산소 분압이 낮아짐에 따라 증가하고, 헤마타이트와 공존하는 영역(V)은 산소분압이 높아짐에 따라 감소한다. Percolation 이론에 의하면¹⁴, 전도도의 차이가 큰 2차 상을 모상에 균일하게 분산시켰을 때 2차 상이 적어도 부피로 15% 이상 되어야 전기 전도도의 변화가 나타난다고 한다. 따라서 전기 전도도의 변화가 오로지 전도도의 차이가 큰 2차 상의 생성에 의해서라면, 전기전도도가 바뀌기 시작하는 곳과 실제 2차상이 생기기 시작하는 상경계는 서로 다를 것이다.

Paladino에 따르면¹⁵, (Mg,Fe)₃O₄로부터 생성되는 최초의 (Mg, Fe)O는 거의 MgO 만으로 이루어져 있다. Shchepetkin 등은¹⁶ 웨라이트 MeFe₂O₄(Me=Mg, Mn, Co, Ni, Zn, Cu)에서 우스타이트가 생기기 시작하는 산소 분압이 마그네타이트의 그것에 비해 높을수록 우스타이트 상은 보다 많은 Me²⁺ 이온을 포함한다고 하였다.

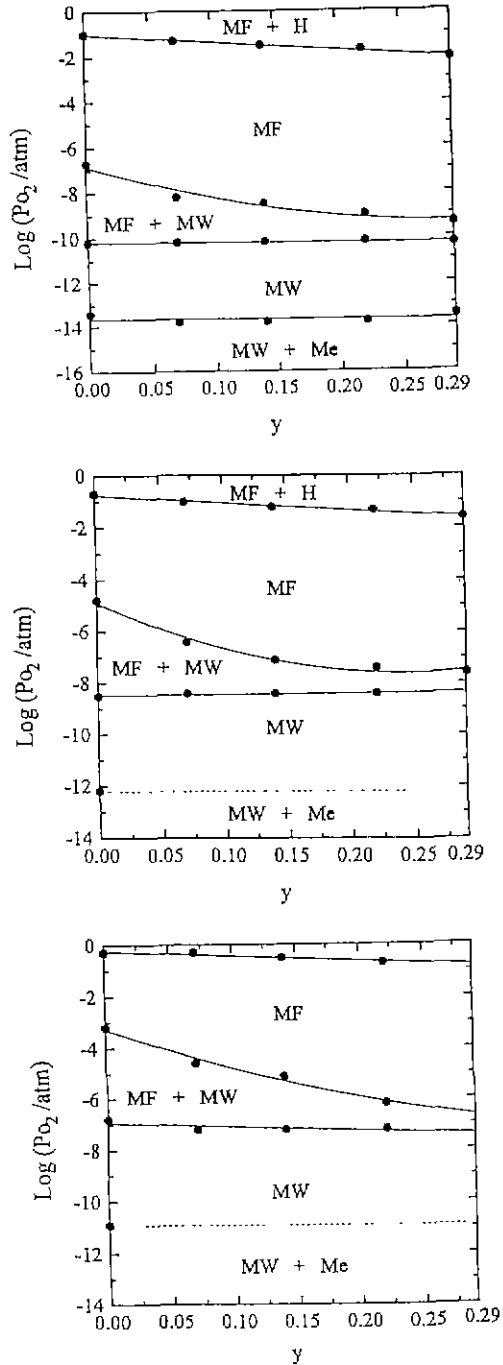


Fig. 6. Phase diagrams of (Mg_{0.29-y}Mn_yFe_{0.71})O₄ as a function of oxygen partial pressure and manganese content y. (y=0 from Chang⁴) and y=0.29 from Yoo and Tuller²³): (a) 1100°C; (b) 1200°C; (c) 1300°C. H, (Mg, Mn, Fe)₂O₃; MF, (Mg, Mn, Fe)₃O₄; MW, (Mg, Mn, Fe)O; Me, metal.

Table 1. Phase Boundaries* for the System of $(Mg_{0.29-y}Mn_yFe_{0.71})O_x$

Composition (y)	Phase boundary ‡	1100°C	1200°C	1300°C	1400°C	$\partial \ln P_{O_2} / \partial (1/T)$
0.00	(H+MF)/MF	-1.0*	-0.7*	-0.3*		
	MF/(MF+MW)	-6.7	-4.8	-3.2		
	(MF+MW)/MW	-10.2	-8.5	-6.8		
	MW/(MW+Me)	-13.4	-12.2	-10.9		
0.07	(H+MF)/MF	-1.3	-1.0	-0.3		2.1 ± 0.6 eV
	MF/(MF+MW)	-8.2	-6.4	-4.6	-3.5*	7.3 ± 0.3 eV
	(MF+MW)/MW	-10.2	-8.4	-7.2		7.3 ± 0.3 eV
	MW/(MW+Me)	-13.8				
0.14	(H+MF)/MF	-1.5	-1.2	-0.5		2.1 ± 0.6 eV
	MF/(MF+MW)	-8.5	-7.1	-5.1	-4.6	6.3 ± 0.8 eV
	(MF+MW)/MW	-10.2	-8.4	-7.2		7.3 ± 0.3 eV
	MW/(MW+Me)	-13.8				
0.22	(H+MF)/MF	-1.7	-1.3	-0.7		2.1 ± 0.3 eV
	MF/(MF+MW)	-9.0	-7.4	-6.2	-4.8	6.39 ± 0.03 eV
	(MF+MW)/MW	-10.2	-8.4	-7.2		7.3 ± 0.3 eV
	MW/(MW+Me)	-13.8				
0.29	(H+MF)/MF	-2.1	-1.6			
	MF/(MF+MW)	-9.4	-7.6			
	(MF+MW)/MW	-10.3				
	MW/(MW+Me)	-13.5				

*Phase boundaries are expressed in $\log (P_{O_2}/atm)$

‡ H, $(Mg, Mn, Fe)_{2+r}O_3$; MF, $(Mg, Mn, Fe)_{3-s}O_4$; MW, $(Mg, Mn, Fe)_{1-\Delta}O$; Me, Metal

1100°C 에서 마그네타이트가 우스타이트로 상전이하는 산소분압은 $\log(P_{O_2}/atm) = -10.9$ 인데 비해¹⁷⁾, Fig. 1에서 $(Mg_xMn_yFe_z)_{3-s}O_4$ 의 하한은 $-8.2 \sim -9$ 이다. 따라서 초기에 생기는 우스타이트는 MgO와 MnO를 많이 포함하고 있을 것으로 예상되며 모상인 헤라이트에는 이 2차 상의 석출에 따라 과잉 Fe^{2+} 의 함량이 상대적으로 증가하게 된다. 과량의 철을 함유한 헤라이트의 경우에 조성이 Fe_3O_4 에 가까워 질수록 전기전도도가 증가하는데, 이런 이유로 우스타이트 2차 상의 생성과 동시에 전기전도도가 증가하기 시작할 것으로 생각된다. 그러므로 헤라이트 $(Mg_xMn_yFe_z)_{3-s}O_4$ 단일상 영역의 하한 또는 $(Mg_xMn_yFe_z)_{3-s}O_4/(Mg, Mn, Fe)_{1-\Delta}O$ 2상영역의 상한은 전기전도도가 증가하기 시작하는 곳에 해당한다.

한편, $(Mg_xMn_yFe_z)_{3-s}O_4$ 바데에 헤마타이트가 석출되면 전기전도도는 감소한다. Mg-헤라이트에서 석출되는 헤마타이트는 거의 순수한 Fe_2O_3 라고 보고된 바가 있거니와⁴⁾, Fe_2O_3 의 전기전도도는 헤라이트에 비해 매우 작다¹⁸⁾. 따라서 헤마타이트가 생성되면 헤라이트 모상에는 Mg나 Mn의 함량이 상대적으로 증가하게 되고 이로 인해

모상의 전기전도도는 감소하게 된다. Percolation 이론에 근거하여¹⁹⁾, 헤마타이트 생성초기에는 주로 모상의 전기전도도의 감소가 크게 기여할 것으로 생각된다.

마지막으로, $(Mg, Mn, Fe)_{1-\Delta}O$ 의 단일상 영역 II에서 산소 분압이 더욱 낮아지면, 드디어 금속이 석출하기 시작한다. 따라서 전기전도도는 급격히 증가할 것이 예상되는데, 여기가 영역 I에 해당한다. 금속은 산화물에 비하여 증기압이 크므로 시편을 이 산소 분압 영역에 장시간 둘 경우, 증발로 인한 금속 성분의 손실이 예상된다. 등은 전기적 특성을 켈 때 영역 I을 거처 온 시편은 그 특성의 변화 경향은 그대로이나 크기는 재현되지 못했던 것은 바로 이런 까닭인 것으로 판단된다.

Fig. 1~4의 전기적 특성 변화로부터 결정된 $(Mg_{0.29-y}Mn_yFe_{0.71})O_x$ 의 1100, 1200, 1300, 1400°C 에서의 각 상 안정영역의 경계를 Table 1에 자세히 나타내었다. 여기서 $y=0$ 과 $y=0.29$ 인 조성은 각각 삼성분계 Mg-헤라이트와 Mn-헤라이트로서, 장세홍⁴⁾과 유한일 등²⁾의 결과를 인용하였다.

Fig. 6은 1100, 1200, 1300°C 때 각 평형상 영역을 조성

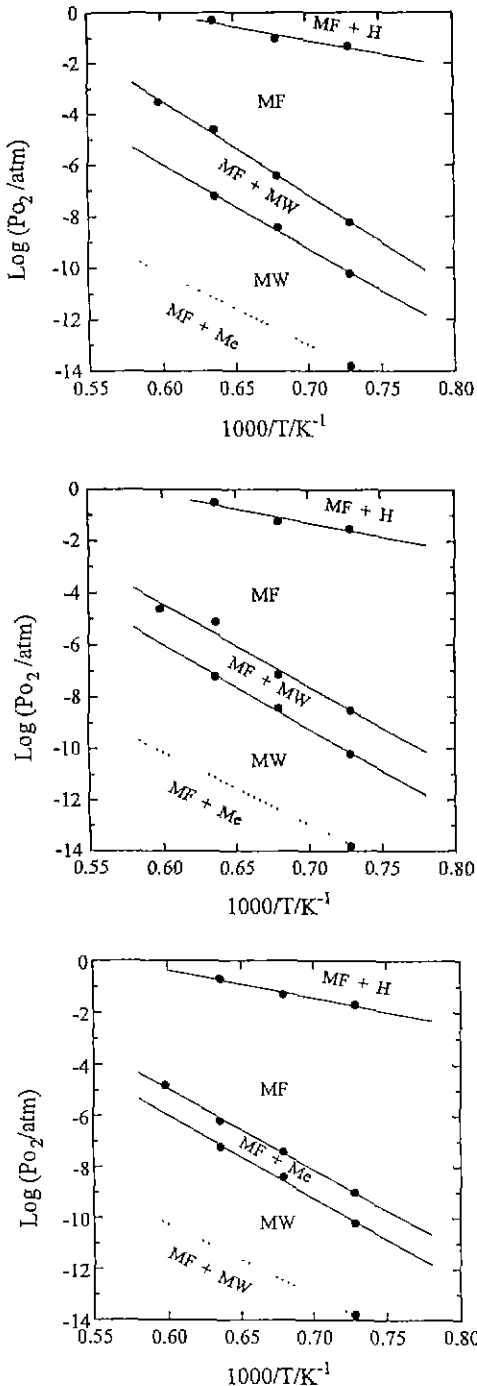


Fig. 7. Phase diagrams of $(\text{Mg}_{0.29-y}\text{Mn}_y\text{Fe}_{0.71})\text{O}_4$ as a function of oxygen partial pressure and temperature: (a) $y=0.07$; (b) $y=0.14$; (c) $y=0.22$. H, $(\text{Mg, Mn, Fe})_2\text{O}_3$; MF, $(\text{Mg, Mn, Fe})_3\text{O}_4$; MW, $(\text{Mg, Mn, Fe})\text{O}$; Me, metal.

(y) 대 산소 분압($\log P_{\text{O}_2}/\text{atm}$) 평면에 나타낸 것이다. 이 평면은 스피넬 페라이트(MF), 우스타이트(MW) 등의 두 단일상 영역과 헤마타이트(H)와 페라이트(MF), 페라이트와 우스타이트(MW), 우스타이트와 금속(Me) 등 세 개의 이상 공존 영역으로 나뉜다. 온도가 일정할 때 페라이트 단일상 영역은 Mn의 양이 증가함에 따라 그 안정 영역은 낮은 산소 분압쪽으로 넓어지고, 우스타이트 단일상 영역은 양이온 조성에 거의 무관하다.

Fig. 7에는 Table 1의 데이터를 $\text{Log } P_{\text{O}_2}$ 대 온도 면에 나타내었다. 각 양이온 조성에 있어서($y=0.07, 0.14, 0.22$) 상경계는 절대 온도의 역수($1/T$)에 대하여 음의 기울기를 가진 직선의 관계를 보이고 있다. 이것은 $(\text{Mg}_{0.29-y}\text{Mn}_y\text{Fe}_{0.71})\text{O}_4$ 의 $\alpha=0$ 로부터 $3/2$ 에 이르는 산화 반응이 발열반응이며, 그때의 엔탈피 변화가 주어진 온도 범위에서 일정하기 때문이다. 실제 각 상경계의 기울기 $\partial \ln P_{\text{O}_2} / \partial (1/T)$ 를 eV 단위로 Table 1의 오른쪽 끝에 붙여두었다.

5. 결 론

전기적 특성과 상평형의 연계성에 근거하여 $(\text{Mg}_{0.29-y}\text{Mn}_y\text{Fe}_{0.71})\text{O}_4$ 계의 고온 상평형도($\log P_{\text{O}_2}$ 대 T, $\log P_{\text{O}_2}$ 대 y)를 $1100 \leq T/\text{C} \leq 1400$ 의 온도와 $10^{12} \leq P_{\text{O}_2}/\text{atm} \leq 1$ 의 산소 분압의 범위에서 처음으로 확립하였다.

모든 양이온 조성(y)에서 $\log P_{\text{O}_2}$ 와 $1/T$ 로 나타낸 여러 상들의 상경계는 직선적인 관계를 나타내었다. Mg 페라이트($y=0$)에서 Mn 페라이트($y=0.29$)에 가까워질수록, 즉 Mn의 함량이 증가할수록 페라이트 단일상 영역은 넓어지면서 낮은 산소 분압 쪽으로 이동하였다.

REFERENCES

1. J. Nicolas, "Microwave Ferrites," pp 243-296 in *Ferromagnetic Materials*, vol. 2, E.P. Wohlfarth, ed., North-Holland Publishing Co., New York, 1980.
2. H.I. Yoo and H.L. Tuller, "In-Situ Phase Equilibria Determination of a Manganese Ferrite by Electrical Means," *J. Mater. Res.*, 3(3), 552-556 (1988).
3. J.H. Kim and H.I. Yoo, "Electrical Properties and Phase Stability of a Zinc Ferrite," *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(2), 258-262 (1990).
4. 장세홍, "Mg-Fe-O 계: 전기적 성질, 상평형, 화학확산," 서울대학교 공학 박사학위 논문, 1993.
5. H.I. Yoo and H.L. Tuller, "Iron-Excess Manganese Ferrite: Electrical Conductivity and Cation Distributions," *J. Am. Ceram. Soc.*, 70(6), 388-392 (1987).

6. N. Cusack and P. Kendall, "The Absolute Scale of Thermoelectric Power at High Temperature," *Proc. Phys. Soc. (London)*, **72**, 898-901 (1958).
7. H.I. Yoo and H.L. Tuller, "Analytic Calculation of Cation Distributions in Ferrite Spinel $Mn_{1-x}Fe_{2+x}O_4$," *J. Phys. Chem. Solids*, **49**, 761-766 (1988).
8. 강선호, "전하적정법에 의한 (Mg, Fe)_{3-δ}O₄ Spinel의 Nonstoichiometry 측정," 서울대학교 공학 석사학위 논문, 1994.
9. D.S. Tannhauser, "Conductivity in Iron Oxides," *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 25-34 (1962).
10. R. Dieckmann, "Defects and Cation Diffusion in Magnetite (IV): Nonstoichiometry and Point Defect Structure of Magnetite ($Fe_{3-δ}O_4$)," *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **86**, 112-118 (1982).
11. E. Garstein and T.O. Mason, "Reanalysis of Wüstite Electrical Properties," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, C24-26 (1982).
12. C.A. Goodwin, H.K. Bowen, and D. Adler, "Electrical and Optical Properties of Single Crystals in the FeO-MnO Systems," *J. Appl. Phys.*, **45**, 626-632 (1974).
13. M. Keller and R. Dieckmann, "Defects and Transport Properties of Manganese Oxides (II): The Nonstoichiometry of Hausmannite ($Mn_{3-δ}O_4$)," *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **89**, 1095-1104 (1985).
14. S. Kirkpatrick, "Percolation and Conduction," *Rev. Modern Phys.*, **45**(4), 574-88 (1973).
15. A.E. Paladino, "Phase Equilibria in the Ferrite Region of the System FeO-MgO-Fe₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**(4), 183-191 (1960).
16. A.A. Shchepetkin and G.I. Chufarov, "The Dissociation of Solid Solutions of Oxides in M-Fe-O Systems under Equilibrium Conditions," *Russ. J. Inorg. Chem.*, **17**(6), 792-794 (1972).
17. L.S. Darken, R.W. Gurry, "The System Iron-Oxygen. I. The Wüstite Field and Related Equilibria," *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1398-1412 (1945).
18. R. Dieckmann, C.A. Witt and T.O. Mason, "Defects and Cation Diffusion in Magnetite (V): Electrical Conduction, Cation Distribution and Point Defects in $Fe_{3-δ}O_4$," *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **86**, 112-118 (1982).