

최종 보고서

# 하나로 공동 이용화 사업

## Project for Maximum Utilization of HANARO

고분해능 중성자 회절 장치를 이용한 SHS법으로 제조된  
EMI용 페라이트 분말의 화학 조성과 결정 구조 분석

Analysis of Chemistry and Crystallographic Structure of  
Ferrite Powders Prepared by SHS for High Performance  
Electromagnetic Insulators Using Neutron Diffractometer

주관연구기관  
선문대학교

과 학 기 술 부

# 제 출 문

## 과 학 기 술 부 장 관 귀 하

본 보고서를 “고분해능 중성자 회절 장치를 이용한 SHS법으로 제조된 EMI용 페라이트 분말의 화학 조성과 결정 구조 분석”의 최종보고서로 제출합니다.

2002. 4. 30.

연 구 기 관 명 : 선문대학교

연 구 책 입 자 : 최 용

연 구 원 : 이 병 기

연 구 원 : 이 증 재

연 구 원 : 김 창 식

# 요 약 문

## I. 제 목

고분해능 중성자 회절 장치를 이용한 SHS법으로 제조된 EMI용 페라이트 분말의 화학 조성과 결정 구조 분석

## II. 연구개발의 목적 및 필요성

산업사회의 발전에 따라 환경 친화적 소재(eco-materials)에 많은 관심을 갖게 되었으며 정보 통신 산업의 발달로 신소재 제조 분야는 전자기파 차폐 소재 (electromagnetic insulator, EMI)의 개발에 많은 연구가 집중되고 있다. 기존의 전자기파 차폐 소재는 유해 전자파를 접지를 통하여 흘려 보내는 소재와 전자기파 자체를 흡수하는 소재로 분류된다. 전자는 전기 전도성이 우수한 알루미늄이나 스테인레스 강의 세선 (thin-wire)를 주로 사용하고 있으며 후자는 페라이트 분말을 사용하고 있다. 페라이트의 화학식은  $MFe_2O_4$ 로 정의되는데 (M=금속) spinel 구조를 갖는 것이 특징이며 이와 같은 페라이트가 전자기파를 차폐하는 원리는 입사된 전자기파를 외각 전자의 자기 스핀 변화로써 흡수하는 것으로 알려져 있다. 따라서 흡수하는 전자기파의 주파수 범위는 페라이트의 화학양론적 비에 의하여 결정이 되며 특히 전자기파 차폐 효율을 높이기 위하여서는 다양한 범위의 화학조성비를 갖는 복합 페라이트를 제조할 필요가 있다. 일반적으로 페라이트를 제조하는 방법은 금속의 산화물을 예정된 몰 분율(mole ratio)로 기계적으로 혼합하여 하소(calcination)시키고 분쇄하여 원료 분말을 제조하고 이것을 원하는 모양으로 성형한 후 소결(sintering)하여 제조하고 있다. 이와 같은 방법으로는 하소 공정 중에 일정한 조성을 유지하기가 곤란하며 불순물이 혼합 가능성이 크며 소결 중에 입자의 과산화와 산소의 양이 변화하기 때문에 균일한 비화학양론 비를 갖는 페라이트를 제조하기에는 문제점이 있다. 한편 첨단 기능 소재를 제조하고 개발하려는 분야에서는 입자의 초미세(nano-particle)화, 급속 응고(rapid quenching), 고온연소합성(self-propagating high temperature synthesis, SHS) 방법으로 준안정상(meta-stable phase)이나 비평형상(non-equilibrium phase)을 제조함으로써 신기능 물질의 발견 가능성을 제시하고 있

다. 이중 SHS법은 연소 반응 중에 발생하는 높은 발열(exothermic heat)을 이용하여 소재 제조법으로써 반응의 특성상 초고온의 반응이 가능하며 고 순도 물질의 높은 생산성, 경제적인 공정가 등의 장점이 있다. 이와 같은 장점 때문에 제조공정의 조절이 어려운 단점에도 불구하고 현재 고온 연소 합성법을 활용하여 페라이트(ferrite)자성 분말의 합성, 섬유형 탄화물(fibrous carbide)의 제조, 금속간 화합물(intermetallic compound)과 다양한 세라믹스(ceramics)의 복합재료(composites)의 제조 및 도포(coating)등에 응용 분야가 확장되고 있으나 이론적 이해가 아직 부족하여 대량 생산과 공학적 적용을 위하여서는 소재별로 체계적인 연구가 필요한 실정이다. 특히 고온 연소합성법이 기본적으로 물질의 표면 반응(surface reaction)을 통한 물질이동(mass transfer)과 열전달(heat transfer)이 복합적으로 진행되는 공정이므로 품질의 균질화와 최적 공정 조건의 설정을 위한 미시적인 관점에서의 실험적 연구는 많지 않은 실정이다. 따라서 본 연구의 목적은 비평형 공정을 활용하여 신기능 물질의 발견과 첨단 기능소재를 합성하고 중성자 회절 시험을 통하여 그 소재의 결정학적 구조와 화학양론적 비를 분석하고자 하였다.

### III. 연구개발의 내용 및 범위

본 연구에서는 SHS법을 이용하여 경제성이 있는 Mg과 Ba이 첨가된  $Mi_xNi_yZn_{1-x-y}Fe_2O_4$  (M=Mg 또는 Ba) 분말을 합성하였다. 이들 소재의 특성은 비화학양론비에 의존하므로 본 연구에서는 (1) SHS법에 의한 소재합성 (2) X-선에 의한 생성물의 상 분석 (3) 자기적 특성 평가 (4) 중성자회절시험을 통한 비화학양론비 측정이 수행되었다. 중성자 회절선의 분석은 Fullprof를 이용한 Rietveld Analysis로써 수행되었다.

### IV. 연구개발결과

(1) 30 기압의 산소압에서  $Fe_2O_3 + xBaO + yNiO + (1-x-y)ZnO + Fe \rightarrow Ba_xNi_yZn_{1-x-y}Fe_2O_4$ 와  $Fe_2O_3 + xMgO + yNiO + (1-x-y)ZnO + Fe \rightarrow Mg_xNi_yZn_{1-x-y}Fe_2O_4$ 의 고온 고압 연소 합성 반응을 수행하여  $Ba_xNi_yZn_{1-x-y}Fe_2O_4$ 와  $Mg_xNi_yZn_{1-x-y}Fe_2O_4$  분말을 합성하였다. 연소 반응 중에 제조된 페라이트는 철(Fe)과

산화물(NiO, ZnO, BaO, MgO) 사이에 진행되는 산화·환원 반응에 의존하며 이들의 반응은 기상-고상 반응이었다. X-선 회절 분석으로 연소 반응 후에는 스피넬(spinel) 구조가 분명히 관찰되었으며 초기 MgO량이 증가한 시료에서는 스피넬의 회절 강도가 증가함을 알 수 있었다.

(2) 중성자 회절 분석으로 최종 생성물의 화학 조성은  $Ba_{0.45}Ni_{0.02}Zn_{0.43}Fe_2O_4$ ,  $Mg_{0.43}Ni_{0.05}Zn_{0.52}Fe_2O_4$ ,  $Mg_{0.4}Ni_{0.21}Zn_{0.39}Fe_2O_4$ 이며 각각의 격자 상수는  $a= 8.4305$ ,  $a= 8.39379$ ,  $a= 8.39355$ 이었다. ( $\chi^2=2.89\sim 3.75$ ). 이들 소재는 자기이력 곡선에서 전형적인 연자성 특성을 보였다.  $Ba_{0.45}Ni_{0.02}Zn_{0.43}Fe_2O_4$ 의 보자력, 최대자화, 잔류자화는 각각 41.76 Oe, 69.12 emu/gOe, 7.21 emu/gOe이며,  $Mg_{0.43}Ni_{0.05}Zn_{0.52}Fe_2O_4$ 의 보자력, 최대자화, 잔류자화는 각각 32.89 Oe, 33.28 emu/gOe와 0.30 emu/gOe이고  $Mg_{0.4}Ni_{0.21}Zn_{0.39}Fe_2O_4$ 의 보자력, 최대자화, 잔류자화는 각각 48.25 Oe, 48.90 emu/gOe, 5.31 emu/gOe이었다. 자기적 특성의 변화는 페라이트 내의 비화학적 양론비의 차이에 서 기인된다고 사료된다.

## V. 연구개발결과의 활용계획

고온·고압에서 연소합성법(SHS)으로 생성된 공업적으로 경제성이 있는 Ba과 Mg 이 첨가된  $M_xNi_yZn_{1-x-y}Fe_2O_4$  (M=Ba, Mg) 페라이트 분말을 제조하고 중성자 회절 시험을 통하여 준 안정상의 결정 구조와 화학양론적 비 분석을 수행하였다. 본 연구 과제는 전 세계적으로 거의 수행되지 않은 실험으로써 여기서 개발된 측정 기술은 다양한 고기능성 페라이트 소재의 해석에 직접 적용될 수 있다. 본 연구에서 얻은 페라이트 자성 분말의 비화학 양론비의 분석 기술과 연구자가 출원중인 고온·고압에서 연소합성으로 페라이트 분말 제조 방법에 관한 기술이 서로 접목될 때 미량 원소인 Ba와 Mg가 첨가된  $M_xNi_yZn_{1-x-y}Fe_2O_4$  (M=Ba, Mg) 분말의 최적 공정 조건 선정이 가능하여 제품의 균일화와 질적 향상을 얻을 수 있다. 이것은 본 소재의 양산 단계시점에서 제조 공정과 소재 선택의 기반 기술로써 활용될 수 있어서 경제·산업적 가치는 매우 크다고 사료된다.

# S U M M A R Y

## I. Title

Analysis of Chemistry and Crystallographic Structure of Ferrite Powders Prepared by SHS for High Performance Electromagnetic Insulators Using Neutron Diffractometer

## II. Objectives and Necessity of the Research and Development

Eco-materials have more attractive attention as the world becomes modernized and globalized. Especially, the development of electromagnetic insulator, EMI, is one of important issues in the materials research field. There are two types of electromagnetic insulators. One is the by-pass of the harmful electromagnetic wave, for which thin wire made by stainless steel or aluminum has been used. The other is an absorber of the wave for which fine ferrite powders have been used. The ferrite is the material with chemical formula of  $MFe_2O_4$  (M=metal) which has spinel structure. The principle of the wave absorption is known to be related to magnetic spin in the outer electron. Since the absorbed wave range depends on the chemistry of the ferrites, the ferrite powders with various composition should be produced to develop wide-range magnetic insulator. The ferrite powders are conventionally prepared by existing techniques of solid state chemistry of co-precipitation, precursor methods and freeze-drying to make various forms such as polycrystalline, aggregates, thin and thick films and single crystal, through calcination and sintering. A common problem in all these methods is the agglomeration of particles during precipitation or removal of the solvent. Recent research trend to find innovative materials uses unique processes such as nano-technology, rapid solidification and self-propagating high temperature synthesis (SHS) to make meta-stable and non-equilibrium phases. Among these processes, the SHS is a solid combustion process characterized by an exothermic heat release sufficient to propagate a combustion front through the powder

compaction. The SHS process has been applied for the preparation of magnetic powders, fibers, intermetallics, composites and coating for the advantages of this process. Although there are many the industrial application of the process, systematic study based on theoretical background are still required. Especially, it is needed to study about the SHS process for micro-structural control because of its interactive properties of the heat transfer and mass transfer. Therefore, the objectives of this study are to fabricate non-stoichiometric compounds by SHS process and determine the chemical composition by neutron diffractometry.

### III. Scope and Results of the Project

In this study, the SHS reaction of  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + x\text{BaO} + y\text{NiO} + (1-x-y)\text{ZnO} + \text{Fe} \rightarrow \text{Ba}_x\text{Ni}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + x\text{MgO} + y\text{NiO} + (1-x-y)\text{ZnO} + \text{Fe} \rightarrow \text{Mg}_x\text{Ni}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$  were considered. Since the properties of these materials significantly depended on the non-stoichiometric number, synthesis of the materials by SHS, phase identification by X-ray diffraction, determination of magnetic properties and neutron diffraction analysis were carried out. Rietveld Analysis was also carried out with Fullprof.

### IV. Results of the Project

(1) Using the reactions of  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + x\text{BaO} + y\text{NiO} + (1-x-y)\text{ZnO} + \text{Fe} \rightarrow \text{Ba}_x\text{Ni}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + x\text{MgO} + y\text{NiO} + (1-x-y)\text{ZnO} + \text{Fe} \rightarrow \text{Mg}_x\text{Ni}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$  at 30 atmosphere of oxygen pressure,  $\text{Ba}_x\text{Ni}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$  and  $\text{Mg}_x\text{Ni}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$  powders were synthesized. The reaction mechanism is gas-solid reaction which depends on the reduction and oxidation among the iron (Fe) and various oxides such as NiO, ZnO, BaO, MgO in the reactant materials. X-ray analysis showed the spinel spectra which intensity increased with the amount of magnesium oxide.

(2) Neutron diffraction analysis revealed that the final products were



$\text{Ba}_{0.45}\text{Ni}_{0.02}\text{Zn}_{0.43}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.05}\text{Zn}_{0.52}\text{Fe}_2\text{O}_4$  and  $\text{Mg}_{0.4}\text{Ni}_{0.21}\text{Zn}_{0.39}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , of which lattice parameters were  $a=8.4305$ ,  $a=8.39379$ ,  $a=8.39355$ , respectively ( $\chi^2=2.89\sim 3.75$ ). The ferrites showed the soft magnetic properties in their hysteresis curves. The coercive force, maximum magnetization and residual magnetization of  $\text{Ba}_{0.45}\text{Ni}_{0.02}\text{Zn}_{0.43}\text{Fe}_2\text{O}_4$  were 41.76 Oe, 69.12 emu/gOe and 7.21 emu/gOe, respectively. Those of  $\text{Mg}_{0.43}\text{Ni}_{0.05}\text{Zn}_{0.52}\text{Fe}_2\text{O}_4$  were 32.89 Oe, 33.28 emu/gOe and 0.30 emu/gOe, respectively. Those of  $\text{Mg}_{0.4}\text{Ni}_{0.21}\text{Zn}_{0.39}\text{Fe}_2\text{O}_4$  were 48.25 Oe, 48.90 emu/gOe and 5.31 emu/gOe, respectively. The magnetic properties significantly depended on the chemistry of the ferrites.

## V. Application Plan of the Project

Ferrites powders,  $\text{M}_x\text{Ni}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $M=\text{Ba}, \text{Mg}$ ), for high performance electromagnetic insulators were fabricated by self-propagating high temperature synthesis. The chemistry of final products was analyzed by neutron diffractometry to determine non-stoichiometric numbers. The analyzed method for the study of non-stoichiometric compounds was directly applied for the crystallographic analysis of meta-stable phases and ferrites. The combination of the technology obtained from this study and the previous patent will be one of important data for the industrial scale production of the ferrite powders.

# CONTENTS

Cover Letter

Summary (Korean)

Summary (English)

Contents

Chapter 1. Introduction

1-1. Objectives

1-2. Necessity of the Research and Development

Chapter 2. Status of the Research and Development

Chapter 3. Scope and Results of the Project

3-1. Scope of the Project

3-2 Experimental Method

3-2-1. Sample Preparation

3-2-2. SHS Reaction

3-2-3. Phase Identification by XRD and Determination of Magnetic Properties

3-2-4. Neutron Diffraction Analysis

3-3. Results of the Project

3-3-1. Synthesis of  $M_xNi_yZn_{1-x-y}Fe_2O_4$  (M=Ba, Mg) by SHS

3-3-2. Phase Identification and Neutron Diffraction Analysis

3-4. Conclusions

Chapter 4. Achievement of the Project Objectives and its Contribution

Chapter 5. Application Plan of the Project

Chapter 6. References

# 목 차

제출문

요약문

Summary

Contents

제 1 장 서 론

1-1. 연구 개발 목표

1-2. 연구개발의 필요성

제 2 장 국내·외 기술개발 현황

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

3-1. 연구 개발 수행 내용

3-2. 연구 개발 수행 방법

3-2-1. 시료 분말의 준비

3-2-2. 연소 합성

3-2-3. X-선 상분석과 자기적 특성 시험

3-2-4. 중성자 회절 분석에 의한 화학양론비 결정

3-3. 결과

3-3-1.  $M_xNi_yZn_{1-x-y}Fe_2O_4$  (M=Ba, Mg)의 연소 합성과 XRD 상분석

3-3-2. 중성자 회절 분석 및 자기적 특성 평가

3-4. 결론

제 4 장 연구개발 목표 달성도 및 대외 기여도

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

제 6 장 참고문헌

# 제 1 장 서 론

## 1-1. 연구 개발 목표

본 연구의 최종 목표는 공업적으로 경제성이 있는 Ba 또는 Mg가 첨가된  $M_xNi_yZn_{1-x-y}Fe_2O_4$ 과 (M=Ni, Mg) 분말을 고온 고압에서 SHS법으로 제조하고 증성자 회절 시험을 통하여 준 안정상의 결정 구조와 화학양론적 비를 결정함으로써 고성능 EMI용 페라이트 분말의 제조하는데 기반 자료를 제공하는데 있다.

## 1-2. 연구개발의 필요성

가. 연구 개발의 경제·사회·기술적 중요성

- 기술적 측면

산업사회의 발전에 따라 환경 친화적 소재(eco-materials)에 많은 관심을 갖게 되었으며 정보 통신 산업의 발달로 신소재 제조 분야는 전자기파 차폐 소재(electromagnetic insulator, EMI)의 개발에 많은 연구가 집중되고 있다. 기존의 전자기파 차폐 소재는 유해 전자파를 접지를 통하여 흘려 보내는 소재와 전자기파 자체를 흡수하는 소재로 분류된다. 전자는 전기 전도성이 우수한 알루미늄이나 스테인레스 강의 세선(thin-wire)를 주로 사용하고 있으며 후자는 페라이트 분말을 사용하고 있다. 페라이트의 화학식은  $MFe_2O_4$ 로 정의되는데 (M=금속 원소) spinel 구조를 갖는 것이 특징이며 이와 같은 페라이트가 전자기파를 차폐하는 원리는 입사된 전자기파를 외각 전자의 자기 스핀의 변화로써 흡수하는 것으로 알려져 있다. 따라서 흡수하는 전자기파의 주파수 범위는 페라이트의 화학양론적 비에 의하여 결정이 되며 특히 전자기파 차폐 효율을 높이기 위하여서는 다양한 범위의 화학조성비를 갖는 페라이트를 제조할 필요가 있다. 일반적으로 페라이트를 제조하는 방법은 금속의 산화물을 예정된 몰 분율(mole ratio)로 기계적으로 혼합하여 하소(calcination)시키고 분쇄하여 원료 분말을 제조하고 이것을 원하는 모양으로 성형한 후 소결(sintering)하여 제조하고 있다. 이와 같은 방법으로는 하소 공정 중에 불순물이 혼합되며 소결 중에 입자의

괴상화와 산소의 량이 변화하기 때문에 균일한 화학양론 비를 갖는 페라이트를 제조하기에는 문제점이 있다. 한편 첨단 기능 소재를 제조하고 개발하려는 분야에서는 입자의 초미세(nano-particle)화, 급속 응고(rapid quenching), 고온연소합성(self-propagating high temperature synthesis, SHS) 방법으로 준안정상(meta-stable phase)이나 비평형상(non-equilibrium phase)을 제조함으로써 신기능 물질의 발견 가능성을 제시하고 있다. 이중 SHS법은 연소 반응 중에 발생하는 높은 발열(exothermic heat)을 이용하여 소재 제조법으로써 반응의 특성상 초고온의 반응이 가능하며 고 순도 물질의 높은 생산성, 경제적인 공정가 등의 장점이 있다. 이와 같은 장점 때문에 제조공정의 조절이 어려운 단점에도 불구하고 현재 고온 연소 합성법을 활용하여 페라이트(ferrite)자성 분말의 합성, 섬유형 탄화물(fibrous carbide)의 제조, 금속간 화합물(intermetallic compound)과 다양한 세라믹스(ceramics)의 복합재료(composites)의 제조 및 도포(coating)등에 응용 분야가 확장되고 있으나 이론적 이해가 아직 부족하여 대량 생산과 공학적 적용을 위하여서는 소재별로 체계적인 연구가 필요하다. 특히 고온연소합성법이 기본적으로 물질의 표면 반응(surface reaction)을 통한 물질이동(mass transfer)과 열전달(heat transfer)이 복합적으로 진행되는 공정이므로 품질의 균질화와 최적 공정 조건의 설정을 위한 미시적인 관점에서의 실험적 연구는 많지 않은 실정이다.

#### - 경제·산업적 측면

비화학양론수(non-stoichiometric number)를 갖는 소재의 분말 야금법에 의한 제조와 X-선 회절법에 의한 결정 구조 분석은 수행되어 왔으나 이들의 결과는 초기 원료 분말의 조성을 기준으로 특성이 보고되어 있으며 측정 방법의 한계 때문에 보고된 화학양론적 비가 정확하지 못하며 특히 SHS법에 의하여 수행된 분말의 화학 양론적 비의 값은 소재별로 거의 보고되어 있지 않다. 상용 페라이트는 철광석을 산화공정을 통하여 제조하고 있으나 공정의 특성상 일정한 화학적 조성만이 제조가 가능하며 특히 전자기파 차폐를 위하여 화학 양론적 비가 다양한 페라이트가 제조되기에는 어려운 실정이다. 따라서 본 연구를 통하여 이들 소재의 재현성 있는 제조 공정의 확립을 위하여 화학적, 결정학적인 관점에서 최종 생성물을 체계적으로 분석함으로써 관련 소재의 물리·화학적 금상학적으로 연구할 수 있는 기반 기술을 확보할 필요가 있다. 이를 통

하여 기존의 산업체에서 품위가 향상된 이들 소재를 제조할 수 있는 기술을 확보할 수 있으며 국제적으로 인정받는 고부가가치의 소재를 국산화하여 기업의 새로운 이윤을 창출하는데 크게 기여할 것으로 사료된다.

#### - 사회·문화적 측면

SHS법으로 제조된 페라이트 소재의 화학적 결정학적 연구를 수행함으로써 제조공정에 따른 소재의 화학양론적비에 대한 자료를 확보하고 화학적 비정량비를 갖는 소재의 결정구조와 화학적 비정량비를 구할 수 있는 기술을 확보할 필요가 있다. 이는 다양한 세라믹 분말의 자체 소재 설계를 통하여 관련된 기술의 국내 자립도를 높이고 기술 종속으로 오는 국민적 열등감을 탈피할 수 있는 자신감을 줄 수 있다. 특히 SHS법으로 제조된 다양한 페라이트 소재의 결정구조를 분석할 수 있는 기반 기술을 확보함으로써 신소재 분말의 개발에 크게 기여하며, 사회·문화적 영향은 매우 크다고 사료된다.

이상으로부터 본 연구에서는 비평형 공정을 활용하여 신기능 물질의 발견과 첨단 기능소재를 합성하고 중성자 회절 시험을 통하여 그 소재의 결정학적 구조와 화학양론적 비를 분석하고자 하였다. 이를 위하여 SHS법을 이용하여 Ba와 Mg가 첨가된 전자기파 차폐용 복합 페라이트 분말을 고온 고압에서 SHS법으로 합성하고 중성자 회절 시험을 통하여 준 안정상의 결정 구조와 화학양론적 비를 결정하고자 한다. 제조된 다양한 성분의 페라이트 분말의 전자기적 차폐 특성을 측정하여 화학 양론적 비를 조절한 페라이트 분말의 제조 공정 기술을 확보하고 첨단 기능 소재의 물리적 화학적 특성을 연구함으로써 다른 여러 가지 유용한 비화학 양론비를 갖는 전자기파 차폐용 페라이트 분말의 개발 및 제조기술의 향상을 도모하고자 하였다.

## 제 2 장 국내 · 외 기술개발 현황

산업사회의 발전에 따라 환경 친화적 소재(eco-materials)에 많은 관심을 갖게 되었으며 정보 통신 산업의 발달로 신소재 제조 분야는 전자기파 차폐 소재(electromagnetic insulator, EMI)의 개발에 많은 연구가 집중되고 있다.[1, 2] 전자기파 차폐소재로서의 페라이트는 spinel 구조를 갖는 것이 특징이며 입사된 전자기파를 외각 전자의 자기 스핀의 변화로써 흡수하는 것으로 알려져 있다. 따라서 페라이트의 전자기적 특성은 금속과 산소의 화학적 비정량비와 결정 격자내의 원자의 배열에 의존하므로 흡수하는 전자기파의 주파수 범위는 페라이트의 화학양론적 비에 의하여 결정이 되고 특히 전자기파 차폐 효율을 높이기 위하여서는 다양한 범위의 화학조성비를 갖는 페라이트를 제조할 필요가 있다. 그러나 페라이트의 화학양론적 비는 중성자 회절에 의하여 해석이 가능하지만 소재의 자기적 특성 거동 때문에 회절선 해석에 어려움이 있다. 특히 페라이트는 금속과 산소 원자의 화학적 정량비가 정수가 아닌 특성이 있어서 화학적 비정량비와 결정구조 결정에 매우 까다로운 소재이다 이와 같은 결정학적 정보는 중성자 회절시험에 의하여 가능하다. 일반적으로 페라이트를 제조하는 방법은 공침법(coprecipitation), 선봉법(precursor method), 동결건조법(freezing-drying method) 등이 사용되고 있다.[4, 5] 공침법은  $Ni^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ 을 함유한 염화물, 질화물을 수산화물( $Fe_xM_y(OH)_n$ )로 생성시키고 이를 하소(calcination)하여 분말을 제조하는 공정이다. 선봉법은 금속 황화물(sulfate)을 히드라진 카복실산에 녹여 히드라진 카복실산 금속 히드라진염(hydrazinium metal hydrazinecarboxylate,  $(N_2H_5)_3Ni_{1-x}Zn_xFe_2(N_2H_3COO)_9 \cdot H_2O$ )을 만들고 이것을 하소하여 분말을 제조하는 방법이다. 동결건조법은 금속 양이온을 함유한 고농축 용액을 저온에서 침출시키고 진공에서 건조한 후 하소시켜서 분말을 얻는 방법이다. 이들 방법은 용매(solvent)를 제거하는 공정 중에 입자들이 괴상화(agglomeration)가 발생하며 소결중에 산소의 량이 변화하는 문제점이 있다.[6, 7] 금속의 산화물을 예정된 몰 비율(mole ratio)로 기계적으로 혼합하여 하소(calcination)시키고 분쇄하여 원료 분말을 제조하고 이것을 원하는 모양으로 성형한 후 소결(sintering)하여 제조하고 있다. 이와 같은 방법으로는 하소 공정 중에 불순물이 혼합되며 미시적으로 균일한 화학양론 비를 갖는 페라이트를 제조하기에는 어려움이 있다. 한편 첨단 기능 소재(advanced functional materials)를 제조하고 개발하려는 분야에서는 입자의 초미세(nano-particle)화, 급속 응고(rapid quenching), 고온연소합성

(self-propagating high temperature synthesis, SHS) 방법으로 준안정상(meta-stable phase)이나 비평형상(non-equilibrium phase)을 제조함으로써 신기능 물질의 발견 가능성을 제시하고 있다. 이중 SHS법은 연소 반응 중에 발생하는 높은 발열(exothermic heat)을 이용하여 소재 제조법으로써 반응의 특성상 초고온의 반응이 가능하며 고 온도 물질의 높은 생산성, 경제적인 공정가 등의 장점이 있다. 이와 같은 장점 때문에 제조공정의 조절이 어려운 단점에도 불구하고 현재 고온 연소 합성법을 활용하여 페라이트(ferrite)자성 분말의 합성, 섬유형 탄화물(fibrous carbide)의 제조, 금속간 화합물(intermetallic compound)과 다양한 세라믹스(ceramics)의 복합재료(composites)의 제조 및 도포(coating)등에 응용 분야가 확장되고 있으나 이론적 이해가 아직 부족하여 대량 생산과 공학적 적용을 위하여서는 소재별로 체계적인 연구가 필요한 실정이다.[8] 특히 고온연소합성법이 기본적으로 물질의 표면 반응(surface reaction)을 통한 물질이동(mass transfer)과 열전달(heat transfer)이 복합적으로 진행되는 공정이므로 품질의 균질화와 최적 공정 조건의 설정을 위한 미시적인 관점에서의 실험적 연구는 많지 않은 실정이다.[9, 10] 국내에서의 비화학양론비를 갖는 페라이트는 많이 알려져 있으나 경제성 있는 공정인 SHS법으로써 산업화를 위한 대량 생산에 관한 연구는 제품의 균질성 문제 때문에 거의 진행되어 있지 않다.[11] 특히, SHS법으로 제조된 비화학 양론비를 갖는 소재에 대한 중성자 회절 시험은 많지 않다. 1989년 한·러 국제 공동 연구의 일환으로 러시아의 ISMAN 연구소에서 수행한 Ni-Mn 페라이트 제조 기술을 한국 기계연구원에서 도입하여 산업체에 기술을 이전하였으나 기존의 제조 공정 장치를 변경하여야 하는 경제적 부담과 제품의 균질화를 위한 기술적인 어려움으로 실용화가 되어 있지 않은 실정이다.[12] 또한 이와 같이 SHS법으로 제조된 비화학적 정량비를 갖는 페라이트 분말의 결정학적 연구와 화학양론적 비 결정에 관한 연구는 국내외적으로 구체적으로 연구되어 있지 않다.[13] 특히 당해연도에 연구하고자 하는 SHS법으로 제조된 복합 M-Ni-Zn (M=금속 원소) 페라이트의 중성자 회절빔을 이용한 연구는 국내·외적으로 거의 없다. 현재 본 연구팀은 SHS법으로써 제조된 Ni-Zn 페라이트 분말이 기존의 동일한 종류의 페라이트에 비하여 연자성 특성이 매우 향상될 수 있음을 관찰하고 관련 제조 기술을 특허 출원 하였으며 또한 원자력 연구소의 하나로 팀과의 도움으로써 중성자 회절 시험 결과 이것은 화학양론적 비의 차이에서 오는 것으로 확인하였다.[8, 9] 또한 전자기파 차폐 능력이 우수한 페라이트 분말은 비화학 양론비에 따라 주파수 영역이 다른 전자기파 차폐 능력을 보유하고 있기 때문에 공업적으로 다양



한 비 화학양론비를 갖는 페라이트를 경제적으로 제조할 수 있는 기술이 아직 개발되어 있지 않다.[13] 특히 본 연구에서 확보된 SHS법으로 화학양론비가 조절된 Ni-Zn 페라이트 분말 제조 기술을 활용하여 제조 공정 변수를 조절하여 Ba와 Mg가 첨가된 복합  $Ba_xNi_xZn_{1-x-y}Fe_2O_4$ 과  $Mg_xNi_xZn_{1-x-y}Fe_2O_4$  페라이트 분말의 제조와 특성 연구는 수행되어 있지 않은 실정이다.

### 제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

#### 3-1. 연구 개발 수행 내용

본 연구의 목적은 비평형 공정을 활용하여 신기능 물질의 발견과 첨단 기능소재를 합성하고 중성자 회절 시험을 통하여 그 소재의 결정학적 구조와 화학양론적 비를 분석하는데 있다. 이를 위하여 본 연구에서는 SHS법을 이용하여 Ba 또는 Mg가 첨가된  $Ba_xNi_yZn_{1-x-y}Fe_2O_4$ 과  $Mg_xNi_yZn_{1-x-y}Fe_2O_4$  분말을 고온 고압에서 SHS법으로 합성하고 제조된 다양한 성분의 페라이트 분말의 X-선 회절 분석으로 페라이트 상을 분석한 후 중성자 회절 시험을 통하여 준 안정상의 결정 구조와 화학양론적 비를 결정하였다. 이를 통하여 다양한 주파수 영역 구역에 적용되는 전자기적 차폐용 페라이트 분말을 경제적으로 제조하는 기술과 중성자 회절 분석을 통한 비 화학양론비를 측정하는 기술의 향상을 도모하고자 하였다. Table 3-1-1은 본 연구에서 사용된 원료와 제조될 페라이트의 결정 학적 자료이다.[14]

Table 3-1-1 Crystal structure of  $Ba_xNi_yZn_{1-x-y}Fe_2O_4$  and  $Mg_xNi_yZn_{1-x-y}Fe_2O_4$  system

formula	lattice	symbol
NiO	cubic	Fm3m
ZnO	hexagonal	P63mc
MgO	cubic	Fm3m
$Fe_2O_3$	cubic	Fd3m
$Ba_xNi_yZn_{1-x-y}Fe_2O_4$	cubic	Fm3m
$Mg_xNi_yZn_{1-x-y}Fe_2O_4$	cubic	Fm3m

## 3-2. 연구 개발 수행 방법

### 3-2-1. 시료 분말의 준비

고온 고압 연소합성에 의하여  $Ba_xNi_yZn_{1-x-y}Fe_2O_4$ 와  $Mg_xNi_yZn_{1-x-y}Fe_2O_4$  분말을 합성하기 위하여  $Fe_2O_3 + xBaO + yNiO + (1-x-y)ZnO + Fe \rightarrow Ba_xNi_yZn_{1-x-y}Fe_2O_4$ ,  $Fe_2O_3 + xMgO + yNiO + (1-x-y)ZnO + Fe \rightarrow Mg_xNi_yZn_{1-x-y}Fe_2O_4$  와 같은 연소반응을 고려하여 원료 분말의 칭량, 혼합, 압분, 연소, 분석 순으로 수행하였다. Fig. 3-2-1-1은 연소합성에 의한 제조공정도이다. 제조 공정은 크게 시료 준비, 혼합, 성형, 연소 합성, 분리, 미세조직 관찰 및 성분 분석으로 구성되어 있다. 본 연구에서는  $Ba_xNi_yZn_{1-x-y}Fe_2O_4$  합성을 위하여  $Fe_2O_3$ ,  $BaO$ ,  $NiO$ ,  $ZnO$ ,  $Fe$  분말을 사용하였으며  $Mg_xNi_yZn_{1-x-y}Fe_2O_4$  합성을 위하여  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $NiO$ ,  $ZnO$ ,  $Fe$  분말을 사용되었다. 원료 분말의 순도 및 관련 물리적 특성은 Table 3-2-1-1에 있다. 원료 분말들을 화학적 정량비(stoichiometric ratio)로 칭량하고 볼밀(Spex 2000)을 이용하여 5분간 헥산(n-hexane)용액에서 습식 분쇄 혼합하였다. 혼합된 분말은 평균 입도를 측정(Micrometrics, Sedigraph 5100)한 후 69 MPa의 단일 압축으로 직경 10 mm인 원통형 성형체로 성형하였다. Table 3-2-1-2는 반응물의 조성이다.

Table 3-2-1-1. Some selected properties of reactants

substances	$Fe_2O_3$	$NiO$	$ZnO$	$Fe$	$BaO$	$MgO$
manufac.	Aldrich	Aldrich	Aldrich	Aldrich	Aldrich	Aldrich
purity[%]	99.0	99.99	99.9	99.99	97.0	98.5
ave. size[ $\mu m$ ]	<5	150	150	1	<1	150
density[g/cm <sup>3</sup> ]	5.24	2.26	1.83	7.86	5.72	3.58
mole. weight [g/mole]	159.69	74.71	81.37	55.85	153.34	40.3

Table 3-2-1-2. Composition of powder mixtures

sample #	molar ratio					
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	ZnO	Fe	BaO	MgO
K-31-Ba	17.1	3.36	5.58	15.97	2.658	-
K-32-Ba	17.1	3.36	5.58	15.97	5.316	-
K-33-Ba	17.1	3.36	5.58	15.97	7.974	-
K-31-Mg	17.1	3.36	5.58	15.97	-	0.403
K-32-Mg	17.1	3.36	5.58	15.97	-	0.806
K-33-Mg	17.1	3.36	5.58	15.97	-	1.209

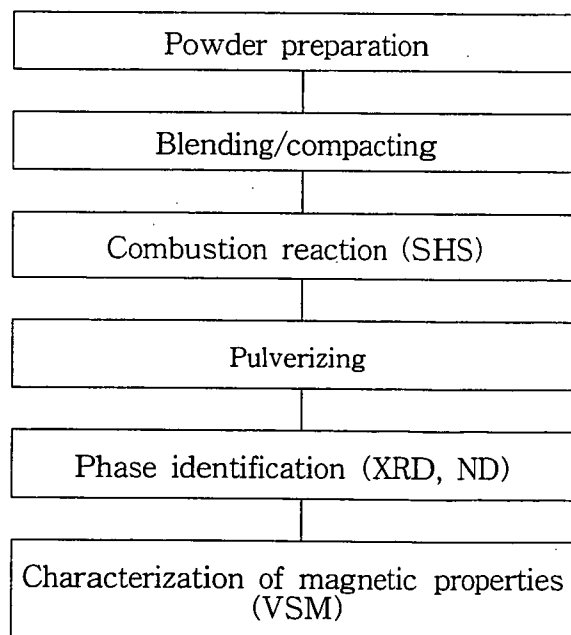


Fig. 3-2-1-1 Fabrication process of ferrite powders by SHS

### 3-2-2. 연소 합성

압분 성형된 반응물을 고온 연소 합성 장치에서 연소 반응시켰다. Fig. 3-2-2-1은 본 실험에서 사용한 연소합성 장치의 사진과 개괄도이다. 이 장치는 반응로, 점화장치(ignition coil), 반응로의 분위기조절 장치, 연소파의 전파 억제 장치, 열전대와 연결된 자료 입력장치(data acquisition unit)이다. 연소합성을 위하여 원통형의 압분체를 반응로에 장입하고 텅스텐 필라멘트를 시료 상단 표면에 접촉시키고 옆면에는 W-W/Re 열전대를 접촉시켰다. 반응로의 분위기는 진공도를  $10^{-3}$  torr 이하로 유지시키고 불활성 아르곤 가스를 3회 반복 주입하였으며 연소 반응 직전의 압력은 고순도 산소 가스를 이용하여 30 기압으로 유지하였다.

### 3-2-3. X-선 상분석과 자기적 특성 시험

연소반응 후의 생성물의 상(phase)을 X-선 회절기(Rigoku)를 이용하여 분석하였다. 상 분석용 시편은 연소합성된 생성물을 볼밀(ball mill)로 분쇄하여 미분화하여 사용하였다. 분석은 Cu target의  $K_{\alpha}$  선을 이용하여 수행하였다. 생성물의 자기적 특성은 VSM (vibrating sample magnetometer, Toei VSH-5)로써 측정하였다.

### 3-2-4. 중성자 회절법(neutron diffractometry)에 의한 화학양론비 결정

중성자 회절 시험은 한국원자력연구소의 하나로에 장착된 HRPD (High Resolution Powder Diffractometer)를 사용하여 수행되었다. 중성자 회절은  $0.05^{\circ}$  간격으로 2초간 계수하는 단계별 주사(step scan) 방법으로  $2\theta$ 가  $0^{\circ} \sim 160^{\circ}$ 까지 측정하였으며  $90^{\circ}$  take-off 각을 갖는 Ge(331) 단색광기(mono-chromator)를 사용하여 0.183887 nm의 단색광을 얻었다. 시료는 직경 8mm 높이 40 mm인 바나듐(vanadium) 용기에 장입하여 He-3 비례형 검출기(proportional counter)로써 측정하였다. 측정된 자료의 분석은 분석용 S/W인 Fullprof를 사용하여 Rietveld Analysis를 수행하였다.

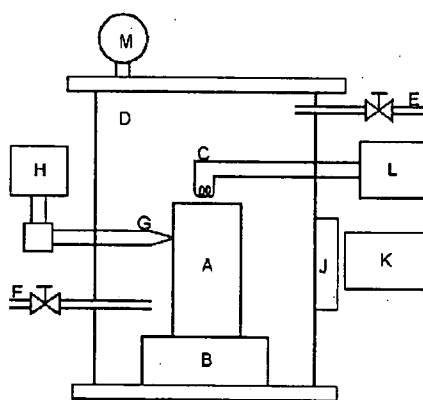
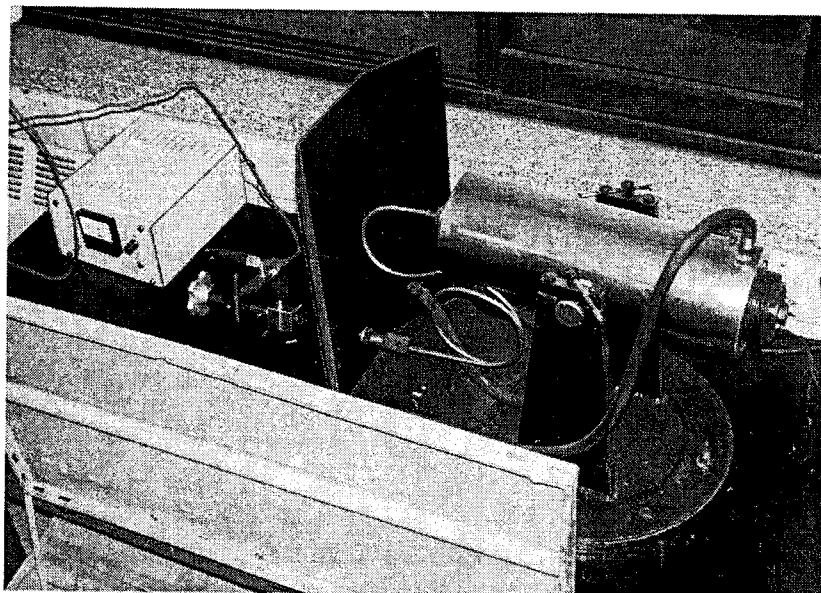


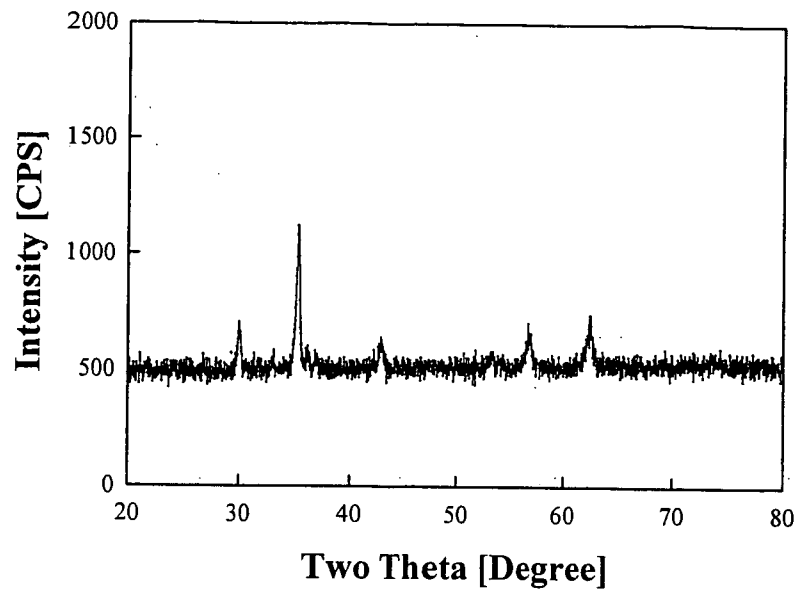
Fig. 3-2-2-1 Photo and schematic diagram of SHS chamber

- A : sample      B : quencher  
 C : ignition coil    D : reaction chamber  
 E : gas in      F : gas out  
 G : thermocouples      H : data aquisition system  
 J : windows      K : video monitoring system  
 L : controller      M : high pressure gauge

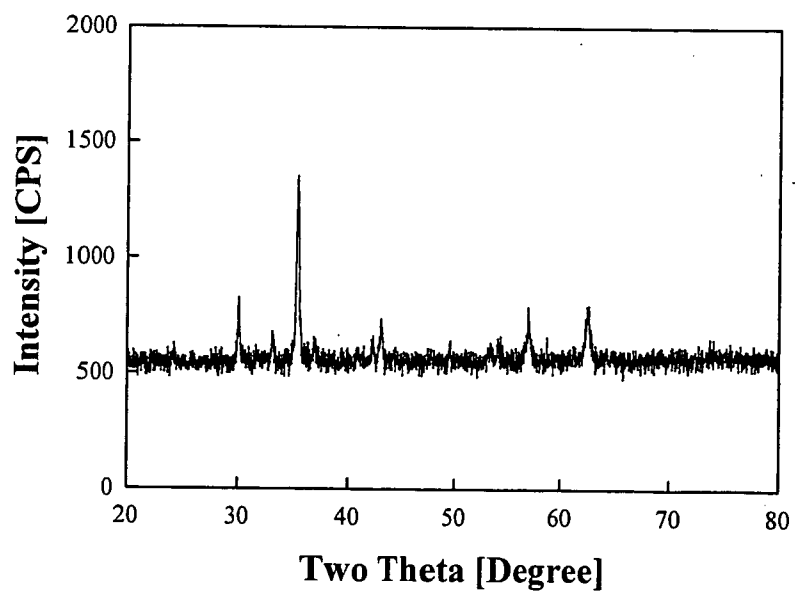
### 3-3. 결과

#### 3-3-1. $M_xNi_yZn_{1-x-y}Fe_2O_4$ (M=Ba, Mg)의 연소 합성 및 상분석

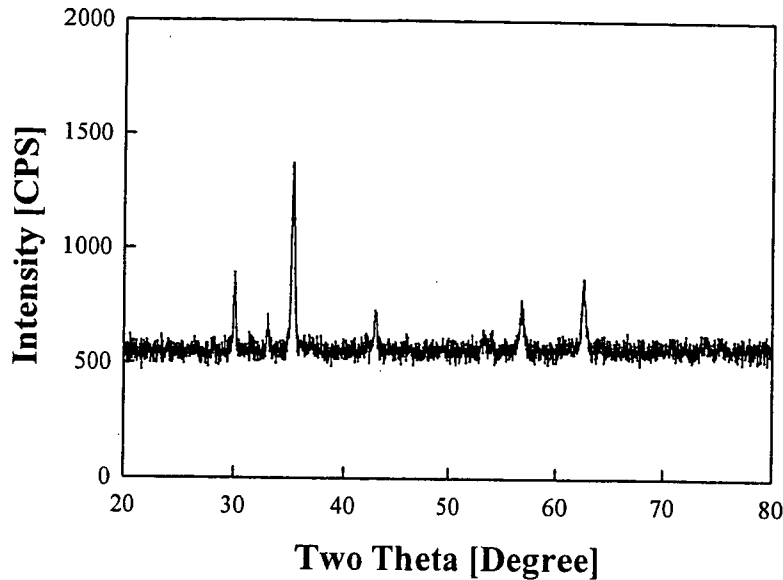
고온 고압에서의 SHS에 의하여  $Ba_xNi_yZn_{1-x-y}Fe_2O_4$ 와  $Mg_xNi_yZn_{1-x-y}Fe_2O_4$  분말을 합성하기 위하여  $Fe_2O_3 + xBaO + yNiO + (1-x-y)ZnO + Fe \rightarrow Ba_xNi_yZn_{1-x-y}Fe_2O_4$ ,  $Fe_2O_3 + xMgO + yNiO + (1-x-y)ZnO + Fe \rightarrow Mg_xNi_yZn_{1-x-y}Fe_2O_4$ 와 같은 연소 반응을 수행하였다. 연소 반응 중에 제조되는 페라이트는 철(Fe)과 산화물(NiO, ZnO, BaO, MgO) 사이에 진행되는 산화·환원 반응에 의존하며 이들의 반응은 기상-고상 반응으로 보고되어 있다. 이들의 연소 합성 조건을 결정하기 위하여 열역학적 상의 안정성을 검토하기 위하여서는 Fe-Ni-Zn-Ba-O계와 Fe-Ni-Zn-Mg-O계와 같이 다원계를 고려하여야 한다. 앞선 연구 결과에 따르면 Fe-Ni-Zn-O계에서 산소압이 증가하면  $NiFe_2O_4$ ,  $ZnFe_2O_4$ 의 상 영역이 증가하며 증가 정도는  $ZnFe_2O_4$ 가 높다고 보고되어 있다.[8, 13] 본 연구에서는 Fe-Ni-Zn-O계에 Ba와 Mg을 Ni과 Zn에 대하여 10-20 mole % 추가한 것이므로 연소 반응의 단열 온도가 상대적으로 감소할 것으로 예상되어 연소 반응을 원활히 유지시키기 위하여 고압의 30 기압의 산소압에서 연소 반응을 수행하였다. 연소 반응은 시편 전체에 균일하게 잘 전파되었으며 20 mole% 이상 첨가하면 반응은 진행되지 않았다. Fig. 3-3-1-1은 생성물의 X-선 회절 분석 결과이다. Fig. 3-3-1-1에서와 같이 시료는 연소 반응 후에는 스피넬(spinel)구조가 분명히 관찰되었으며 MgO이 증가한 시료에서는 스피넬의 회절 강도가 증가함을 알 수 있다. 이는 30 기압의 산소 압력에서 MgO의 증가가 페라이트의 합성을 촉진되도록 함을 알 수 있으며 (Ba, Ni, Zn) $Fe_2O_4$ 와 (Mg, Ni, Zn) $Fe_2O_4$ 가 합성되었음을 보여 준다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 3-3-1-1 Typical X-ray diffraction spectra of SHS product (a) K-31-Ba  
(b) K-31-Mg (c) K-32-Mg

### 3-3-2. 자기적 특성 평가 및 중성자 회절에 의한 비화학양론수 결정

Fig. 3-3-2-1은 30기압의 산소에서 연소합성으로 제조된 (Mg, Ni, Zn)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 페라이트의 자성 특성이다. 자기이력 곡선은 전형적인 연자성 특성을 보인다. K-31-Mg 시료는 보자력, 최대자화, 잔류자화는 각각 32.89 Oe, 33.28 emu/gOe, 0.3 emu/Oe 이었으나 Mg이 강화된 K-32-Mg 시료는 보자력, 최대자화, 잔류자화가 각각 48.25 Oe, 48.90 emu/gOe, 5.31 emu/Oe 이었다. Ba이 첨가된 K-31-Ba는 보자력, 최대자화, 잔류자화가 각각 41.76 Oe, 69.12 emu/gOe, 7.21 emu/Oe 로 측정되었다. 이상으로부터, 연소합성 중의 (Mg, Ni, Zn) 페라이트에서는 MgO이 첨가되면 연자성 특성이 증가함을 알 수 있었다.

스피넬 구조를 갖는 화합물의 일반식은 AB<sub>2</sub>X로 표시되며 공간군(space group)에서는 Fd3m에 속한다. Fd3m 구조에서 금속이온은 결정학적 환경이 다른 A-site와



B-site의 두 곳에 존재할 수 있는데 A-site에는 인접한 산소이온 4개가 이루는 4면체 (tetrahedral site)의 가운데 위치이며 B-site는 인접한 6개의 산소가 이루는 8면체 (octahedral site)이다. 32개의 산소이온으로 단위 결정을 이루면 이때 64개의 A-site와 32개의 B-site가 존재하는데 만일 이 모든 위치에 금속이온이 존재한다면 양이온량이 음이온량보다 많게 되어 전기적 중성을 유지할 수 없게 된다. 따라서 금속과 산소 이온의 비화학적 양론비가 존재하게 된다. 이와 같은 비화학적 양론비의 차이는 소재의 특성에 영향을 주게되므로 본 연구에서 관찰된 자기적 특성의 변화는 비화학적 양론비에 기인하는 것으로 예상할 수 있다. 이와 같은 자기적 특성이 개선된 원인을 연구하기 위하여 중성자 회절 방법으로 비화학적 양론비를 조사하였다. Fig. 3-3-2-1은 전형적인 중성자 회절 분석 결과이다. Fullprof로써 수행한 Rietveld Analysis에서 구한 격자상수(lattice parameter), 신뢰계수(reliability factor) 등이 Table 3-3-2-1, 3-3-2-2, 3-3-2-3에 있다. 초기 조성비가  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{NiO} : \text{ZnO} : \text{Fe} : \text{BaO} = 17.1 : 3.36 : 5.58 : 15.67 : 2.68$ 인 경우에는 생성물의 중량비가  $\text{Ba}_{0.45}\text{Ni}_{0.02}\text{Zn}_{0.43}\text{Fe}_2\text{O}_4 : \text{NiO} : \text{Fe}_2\text{O}_4 : \text{ZnO} : \text{BaO} : \text{Ni} = 68.96 : 7.16 : 18.36 : 2.87 : 0.15 : 2.65$ 로 관찰되었다.  $\text{Ba}_{0.45}\text{Ni}_{0.02}\text{Zn}_{0.43}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 가 약 69 wt.% 합성이 되었으며 잔류 생성물이 존재함을 알 수 있다. 특히 초기 조성에는 존재하지 않은 금속 Ni이 관찰되는데 이는 초기 존재하던 NiO가 Fe에 의하여 환원되었음을 보여준다. 이때  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + x\text{BaO} + y\text{NiO} + (1-x-y)\text{ZnO} + \text{Fe} \rightarrow \text{Ba}_x\text{Ni}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 연소 반응에서 환원될 수 있는 산화물 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{ZnO}$ )중에서 NiO가 상대적으로 비교적 쉽게 환원되지만  $\text{Ba}_x\text{Ni}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 생성 과정에서는 화학적 친화도가 낮기 때문에 원소 상태로 존재하는 것으로 사료된다. 이것은 생성물의 조성이  $\text{Ba}_{0.45}\text{Ni}_{0.02}\text{Zn}_{0.43}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 로써 Ni량이 매우 작은 것과 일치한다. 분석에 따른 신뢰도는  $\chi^2 = 2.89$  이었다. BaO 대신 동일한 mole비율의 MgO를 첨가한 시료의 시편 번호가 K-31-Mg이다. K-31-Mg의 초기 조성비는  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{NiO} : \text{ZnO} : \text{Fe} : \text{MgO} = 17.1 : 3.36 : 5.58 : 15.67 : 0.403$ 인데 생성물의 중량비가  $\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.05}\text{Zn}_{0.52}\text{Fe}_2\text{O}_4 : \text{NiO} : \text{Fe}_2\text{O}_4 : \text{ZnO} : \text{BaO} : \text{Ni} = 59.97 : 7.14 : 31.22 : 2.85 : 0.51 : 1.310$ 으로 관찰되었다.  $\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.05}\text{Zn}_{0.52}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 가 약 60 wt.% 합성이 되었으며 잔류 생성물이 존재함을 알 수 있다. 생성물량이 작은 것은 BaO보다 MgO가 상대적으로 환원 능력과 화학적 친화도에 의하여 결정된 것으로 사료된다. 이를 확인하기 위하여 초기 조성에서 MgO의 양을 2배 증가시킨 시료가 시편 번호 K-32-Mg이다. 이 시료의 초기 조성비는  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{NiO} : \text{ZnO} : \text{Fe} : \text{MgO} = 17.1 : 3.36 : 5.58 :$

15.67 : 0.806인데 생성물의 중량비는  $Mg_{0.4}Ni_{0.21}Zn_{0.39}Fe_2O_4 : NiO : Fe_2O_4 : ZnO : BaO : Ni = 56.97 : 6.820 : 30.55 : 2.30 : 0.93 : 1.050$ 으로 관찰되었다. 분석에 따른 신뢰도는 각각  $\chi^2 = 3.14$ 와  $3.75$ 이었다. K-31-Mg 시료와 K-32-Mg 시료의 생성물의 조성을 비교하면 (Mg, Ni, Zn) 페라이트의 생성량은 약 60%에서 57%로 감소하였으며 생성물인 페라이트 내의 Mg의 함량은 감소하였으나 Ni함량을 증가하였다. 또한 격자 상수는  $a=8.9379$ 에서  $a=8.9355$ 로 감소하였다. 이것은 Ni이 Mg에 비하여 상대적으로 질량이 크지만 합성된 페라이트의 생성량이 작게 관찰되었기 때문에 동일한 mole %의 MgO를 첨가하면 BaO 첨가 보다 상대적으로 연소 반응이 억제되었고 입방정 구조인 페라이트에서 Mg량의 증가로 격자 상수가 변화한 것으로 사료된다. 이와 같은 비화학 양론비의 변화가 페라이트의 자기적 특성의 변화에 영향을 주었다고 사료된다.

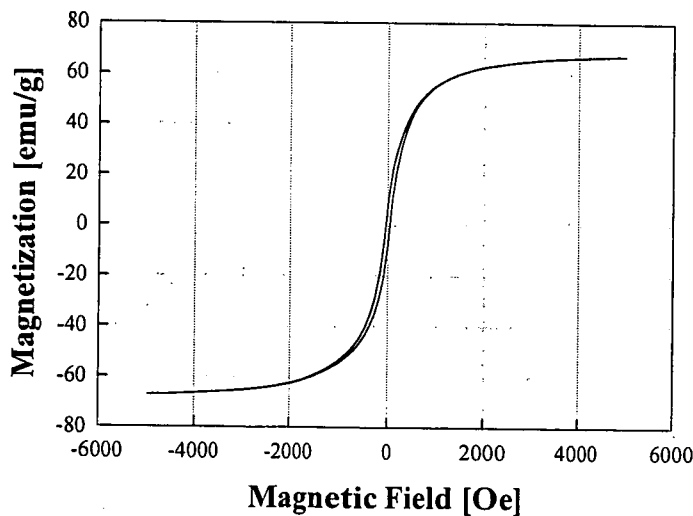
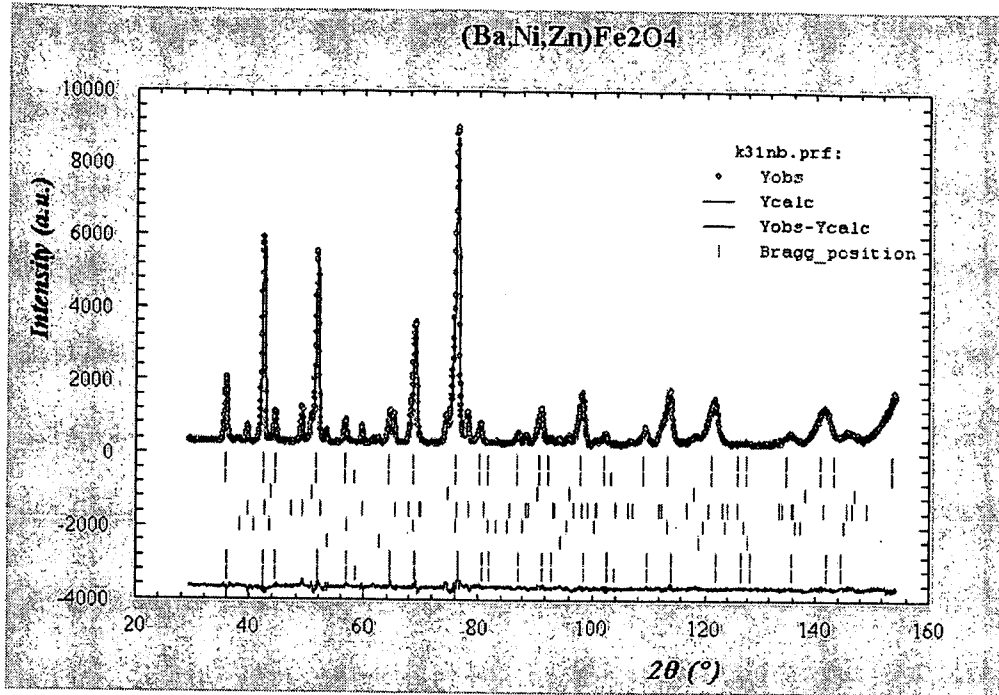
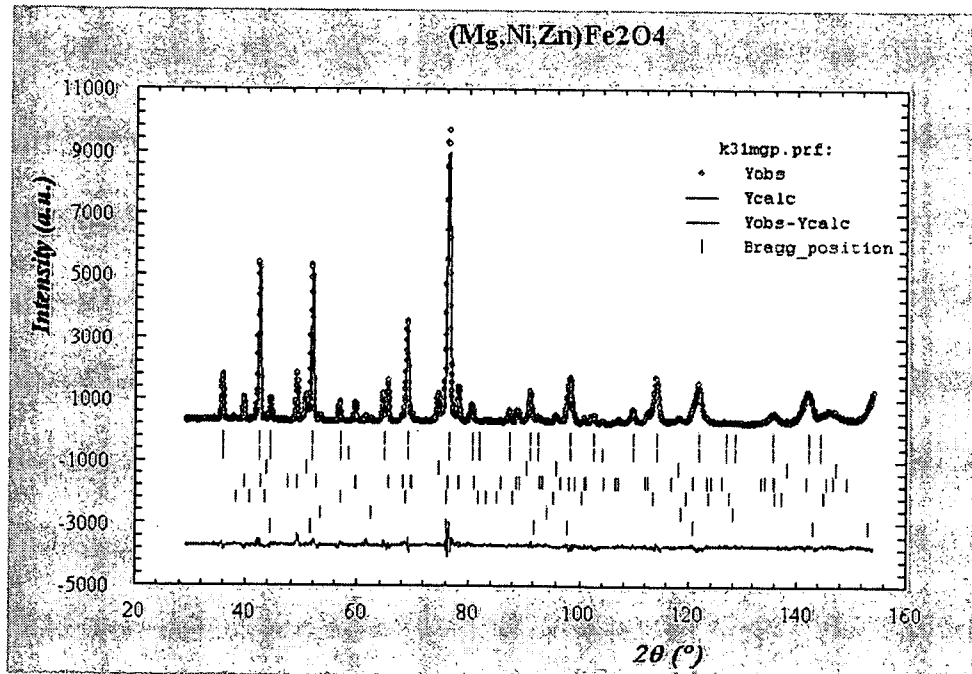


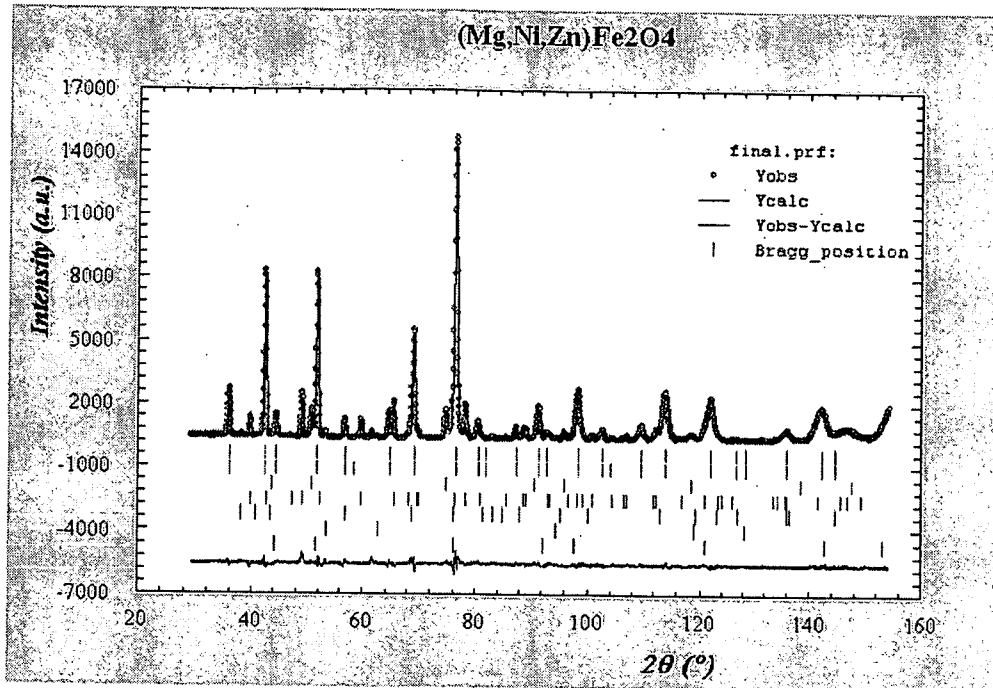
Fig. 3-3-2-1 Typical saturation magnetization versus applied field for  $Ba_{0.45}Ni_{0.02}Zn_{0.43}Fe_2O_4$  ferrite powders prepared by SHS reaction.



(a)



(b)



(c)

Fig. 3-3-2-1 Typical neutron diffraction spectra (a) K-31-Ba (b) K-31-Mg  
(c) K-32-Mg

Table 3-3-2-1. Results of Rietveld refinements of the K-31-Ba sample

Phase	Space group	Lattice parameter (nm)	Wt. fraction (%)	$\chi^2$
$\text{Ba}_{0.45}\text{Ni}_{0.02}\text{Zn}_{0.43}\text{Fe}_2\text{O}_4$	Fm3m	a = 8.4305	68.96	2.89
NiO	P63mc	a = 4.2788	7.16	
$\text{Fe}_2\text{O}_4$	Fd3m	a = 5.0372 c = 13.754	18.36	
ZnO	P63mc	a = 3.2433 c = 5.2797	2.87	
BaO	Fm3m	a = 4.2179	0.15	
Ni	Fm3m	a = 3.5361	2.65	

Table 3-3-2-2. Results of Rietveld refinements of the K-31-Mg sample

Phase	Space group	Lattice parameter (nm)	Wt. fraction (%)	$\chi^2$
Mg <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.05</sub> Zn <sub>0.52</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Fm3m	a = 8.9379	56.97	3.14
NiO	P63mc	a = 4.2788	7.140	
Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Fd3m	a = 5.0372 c = 13.754	31.22	
ZnO	P63mc	a = 3.2433 c = 5.2797	2.850	
MgO	Fm3m	a = 4.2179	0.510	
Ni	Fm3m	a = 3.5361	1.310	

Table 3-3-2-3. Results of Rietveld refinements of the K-32-Mg sample

Phase	Space group	Lattice parameter (nm)	Wt. fraction (%)	$\chi^2$
Mg <sub>0.4</sub> Ni <sub>0.21</sub> Zn <sub>0.39</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Fm3m	a = 8.9355	56.97	3.75
NiO	P63mc	a = 4.2788	6.820	
Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Fd3m	a = 5.0372 c = 13.754	30.55	
ZnO	P63mc	a = 3.2433 c = 5.2797	2.300	
MgO	Fm3m	a = 4.2179	0.930	
Ni	Fm3m	a = 3.5361	1.050	

### 3-4. 결론

(1) 30 기압의 산소압에서  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + x\text{BaO} + y\text{NiO} + (1-x-y)\text{ZnO} + \text{Fe} \rightarrow \text{Ba}_x\text{Ni}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 와  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + x\text{MgO} + y\text{NiO} + (1-x-y)\text{ZnO} + \text{Fe} \rightarrow \text{Mg}_x\text{Ni}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 고온 고압 연소 합성 반응을 수행하여  $\text{Ba}_x\text{Ni}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 와  $\text{Mg}_x\text{Ni}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$  분말을 합성하였다. 연소 반응 중에 제조된 페라이트는 철(Fe)과 산화물(NiO, ZnO, BaO, MgO) 사이에 진행되는 산화·환원 반응에 의존하며 이들의 반응은 기상-고상 반응이었다. X-선 회절 분석으로 연소 반응 후에는 스피넬(spinel) 구조가 분명히 관찰되었으며 초기 MgO량이 증가한 시료에서는 스피넬의 회절 강도가 증가함을 알 수 있었다.

(2) 중성자 회절 분석으로 최종 생성물의 화학 조성은  $\text{Ba}_{0.45}\text{Ni}_{0.02}\text{Zn}_{0.43}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mg}_{0.43}\text{Ni}_{0.05}\text{Zn}_{0.52}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mg}_{0.4}\text{Ni}_{0.21}\text{Zn}_{0.39}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 이며 각각의 격자 상수는  $a = 8.4305$ ,  $a = 8.39379$ ,  $a = 8.39355$ 이었다. ( $\chi^2 = 2.89 \sim 3.75$ ). 이들 소재는 자기이력 곡선에서 전형적인 연자성 특성을 보였다.  $\text{Ba}_{0.45}\text{Ni}_{0.02}\text{Zn}_{0.43}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 보자력, 최대자화, 잔류자화는 각각 41.76 Oe, 69.12 emu/gOe, 7.21 emu/gOe이며,  $\text{Mg}_{0.43}\text{Ni}_{0.05}\text{Zn}_{0.52}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 보자력, 최대자화, 잔류자화는 각각 32.89 Oe, 33.28 emu/gOe와 0.30 emu/gOe이고  $\text{Mg}_{0.4}\text{Ni}_{0.21}\text{Zn}_{0.39}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 보자력, 최대자화, 잔류자화는 각각 48.25 Oe, 48.90 emu/gOe, 5.31 emu/gOe이었다. 자기적 특성의 변화는 페라이트 내의 비화학적 양론비의 차이에서 기인된다고 사료된다.

## 제 4 장 연구개발 목표 달성도 및 대외 기여도

2001년도 원자력연구개발사업으로 수행한 "고분해능 중성자 회절 장치를 이용한 SHS법으로 제조된 EMI용 페라이트 분말의 화학 조성과 결정 구조 분석"에 관한 연구의 최종 목표는 공업적으로 경제성이 있는 미세 조직이 제어된 Ba 또는 Mg가 첨가된  $M_xNi_yZn_{1-x-y}Fe_2O_4$ 과 (M=Ni, Mg) 분말을 고온 고압에서 SHS법으로 제조하고 중성자 회절 시험을 통하여 준 안정상의 결정 구조와 화학양론적 비를 결정함으로써 고성능 EMI용 페라이트 분말의 제조하는데 기반 자료를 제공하는데 있다. 이를 위하여 본 연구에서는 고압의 산소에서 고온연소합성법으로 제조된 비화학 양론 비를 갖는 원료 분말을 중성자 회절법으로 비화학양론비를 분석하였고 자기적 특성을 측정하였다. 각각의 세부 목표는 추진 일정에 따라 달성되었다. 30기압의 산소압에서  $Fe_2O_3 + xBaO + yNiO + (1-x-y)ZnO + Fe \rightarrow Ba_xNi_yZn_{1-x-y}Fe_2O_4$ 와  $Fe_2O_3 + xMgO + yNiO + (1-x-y)ZnO + Fe \rightarrow Mg_xNi_yZn_{1-x-y}Fe_2O_4$ 와 같은 연소 반응으로써  $Ba_xNi_yZn_{1-x-y}Fe_2O_4$ 와  $Mg_xNi_yZn_{1-x-y}Fe_2O_4$  분말이 합성되었다. 중성자 회절 분석으로 최종 생성물의 화학 조성은  $Ba_{0.45}Ni_{0.02}Zn_{0.43}Fe_2O_4$ ,  $Mg_{0.43}Ni_{0.05}Zn_{0.52}Fe_2O_4$ ,  $Mg_{0.4}Ni_{0.21}Zn_{0.39}Fe_2O_4$ 이었다. 각각의 격자 상수와 분석의 신뢰도는  $a= 8.4305$ ,  $a= 8.39379$ ,  $a= 8.39355$ ,  $\chi^2=2.89\sim 3.75$ 이었다. 이 소재는 자기이력 곡선에서 전형적인 연자성 특성을 보였다.  $Ba_{0.45}Ni_{0.02}Zn_{0.43}Fe_2O_4$ 의 보자력, 최대자화, 잔류자화는 각각 41.76 Oe, 69.12 emu/gOe, 7.21 emu/gOe이며,  $Mg_{0.43}Ni_{0.05}Zn_{0.52}Fe_2O_4$ 의 보자력, 최대자화, 잔류자화는 각각 32.89 Oe, 33.28 emu/gOe와 0.30 emu/gOe이며  $Mg_{0.4}Ni_{0.21}Zn_{0.39}Fe_2O_4$ 의 보자력, 최대자화, 잔류자화는 각각 48.25 Oe, 48.90 emu/gOe, 5.31 emu/gOe이었다. 자기적 특성의 변화는 페라이트 내의 비화학적 양론비의 차이에서 기인된다고 사료된다. 이와 같은 소재의 특성은 장범위 대의 고성능 EMI 페라이트 소재의 합성에 필요한 기반 기술을 제공할 수 있어서 관련 연구와 산업의 기여도가 크다고 사료된다.

## 제 5 장 연구개발결과의 활용계획

SHS법으로 생성된 공업적으로 경제성이 있는 전자기파 차폐용 페라이트 분말을 고온 고압 연소합성 장치로써 제조하고 중성자 회절 시험을 통하여 준안정상의 결정 구조와 화학양론비를 결정하였다. 본 연구를 통하여 확보된 준안정상의 결정 구조와 화학양론비 분석 기술은 다양한 고기능성 세라믹 소재의 해석에 직접 적용될 수 있으며 SHS에 의한 페라이트 분말의 제조와 관련하여 이들 비화학 양론비를 갖는 자성 분말의 중성자 회절 시험과 분석으로 얻은 결과는 관련 소재의 공정 조건 선정과 제품은 경제성이 있는 시점에서 상품화가 충분히 가능하다. 기능성 페라이트 분말의 특성은 미세 조직과 화학 양론비에 민감하며 준안정상(metastable phase)이나 비평형상(non-equilibrium phase)을 얻을 수 있다. SHS법은 반응 속도가 비교적 빠르기 때문에 준안정상이나 비평형상을 얻을 수 있는 장점이 있기 때문에 SHS를 활용한 신소재 개발 분야에 지속적으로 연구될 필요가 있다.



## 제 6 장 참고문헌

- [1] Max-Plank Institute, Stuttgart, "Powder Metallurgy International", vol. 20(4) 1998, pp. 26-28.
- [2] Ceramic Source Book, vol. 6, 1990-91, The American Ceramic Society, Inc.
- [3] M. N. Baibich et al., *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, 1988, pp. 2472-2483.
- [4] J. Q. Xiao, Jiang and C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, 1992, pp. 3749-3754.
- [5] S. R. Lee, *Korean Magnetics Society*, vol. 5(6) 1995, pp. 222-232.
- [6] H. H. Wan and H. Y. Cheh, *J. of Electrochem. Soc.*, vol. 135, 1988, pp. 643-652.
- [7] Y. Choi et al., *High Temperature Technology*, vol. 8(3), 1990, pp. 227-229.
- [8] Y. Choi et al., *J. of Materials Science Letters*, vol. 32, pp. 1717-1724, 1998.
- [9] A. M. Abden, *J. of Mag. and Magnetic Materials*, vol. 185, pp. 199-206, 1998.
- [10] A. Dias et al., *J. of Materials Research*, vol. 12(12), pp. 3278-3284 (1997).
- [11] F. J. Schnettler and D. W. Johnson, Synthesized Micro-structure in Ferrite, Tokyo Press, Japan (1971), pp. 121-124.
- [12] Y. Choi et al., *J. of Materials Science :Materials in Electronics*, vol. 11, pp. 25-30, 2000.
- [13] P. B. Avakyan et al., *International Journal of SHS*, vol. 5, pp. 241-246(1996).
- [14] JCPDS, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, (1986).