

TM-93-06

pH에 따른 Ni-Zn 페라이트의 자기적 특성

김 한 근 사 공 건
(동아대학교 전기공학과)

The Characteristics of Magnetic of Ni-Zn Ferrite dependent on pH

K. H. Kim^o, G. Sa-Gong
(Dept. Of Electrical Engr., Dong-A Univ.)

Abstract

In this paper, the magnetic properties of Ni-Zn ferrite powders dependent on pH have been studied.

Ni-Zn ferrite powders were synthesized by coprecipitation method(pH were 7, 9, 11 and 13, respctively) using $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ and $ZnCl_2$ as starting materials and its powders were calcined at 1,000($^{\circ}C$).

The saturated magnetizations of the Ni-Zn ferrite powders dependent on various pH, such as 7, 9, 11 and 13 were 11.44, 29.77, 69.62 and 66.75(emu/g), respctively.

I. 서론

전자통신 사업 분야에 응용되고 있는 연질 자성재료에는 저손실 재료로서 Mn-Zn계 및 Ni-Zn계 페라이트가 주로 사용되고 있는데¹⁾ Ni-Zn 페라이트가 Mn-Zn 페라이트보다 투자율과 자속밀도는 낮으나 전기 저항률이 높은 특징을 지니고 있기 때문에 고주파용으로 사용되고 있다.²⁾

페라이트 분말의 제조방법으로는 고상반응법, 액상법, 기상법³⁾ 등이 있다. 그러나 고상반응법은 분쇄, 혼합과정에서 불순물이 혼입되기 쉬우며 입도분포가 넓고 입자의 모양과 크기를 제어하기 어렵다. 또한 기상법은 고가의 장비가 필요하고 대량생산에서의 어려움 등의 단점이 있다. 이러한 원인으로 최근 액상법에 의한 분말합성법이 활발히 연구되고 있다.

액상법에 의한 분말 제조방법에는 공침법, 에멀전법, 분무열분해법 및 졸겔법⁴⁻⁵⁾ 등이 있으며, 이들은 분말의 미세화, 고순도화, 저온에서의 소결 및 소결체의 미세 구조 제어가 비교적 쉽다.

따라서 본 연구에서는 분말의 미세 구조의 제어가 비교적 쉬운 공침법으로 pH를 달리하여 미세한 Ni-Zn 페라이트 분말을 얻어 이들 분말의 자기적 특성을 조사하였다.

II. 실험 방법

1. 분말 합성

본 연구의 출발원료로는 특급의 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (Katayama Chem. Ind. Ltd.)와 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (Yotukawa Chem. Ind. Ltd.), 그리고 1급의 $ZnCl_2$ (Tedla Company Inc.)를 $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 의 조성비로 칭량한 후, 4구 flask 내에서 수용액 상태로 만들고 pH를 조절하기 위한 침전제로는 NaOH를 사용하였다. 또한 pH를 7, 9, 11 및 13으로 하여 그림 1에서 나타낸 것처럼 공침법으로 Ni-Zn 페라이트를 합성하였으며, 침전물 여액중에 용

해되어 있는 Cl⁻이온을 $AgNO_3$ 를 사용하여 확인해 가며 증류수로 충분히 세척하였다. 이들 공침물을 건조기 내에서 70($^{\circ}C$)에서 24시간 동안 완전히 건조한 후 합성된 이들 분말의 열화학적 반응 및 중량 감소, 화합물 생성 peak의 확인, 미립 분말의 크기 및 형상을 TG-DTA(SHIMATZU, DT-30), XRD(RIKAGU사) 및 SEM(JEOL사)등으로 관찰하였다.

2. 측정 방법

pH(7, 9, 11, 13)별로 합성된 Ni-Zn 페라이트분말의 상분석을 행하기 위해 1,000($^{\circ}C$)에서 1시간 하소한 분말에 대해서 XRD로써 회절 분석을 행하였다. 이때의 조건은 Fe-K α Target에서, 27.5(KV), 17.5(mA), 시정수: 1, scanning speed: 1($^{\circ}/min$)로 하였다. 또한 이들 분말의 자기적 특성을 조사하고자 진동시료형자력계(TOEI KOGYO社 VSM-5 model)로 분말의 포화자화를 측정하였다. 측정은 상온에서 행하였으며 인가자장은 최대 5(kOe), Speed: 0.1(min/kOe), time constant: 0.03, B-Set point: 10(%)의 조건으로 하였다. 또 SEM으로 미세 구조를 관찰하였다.

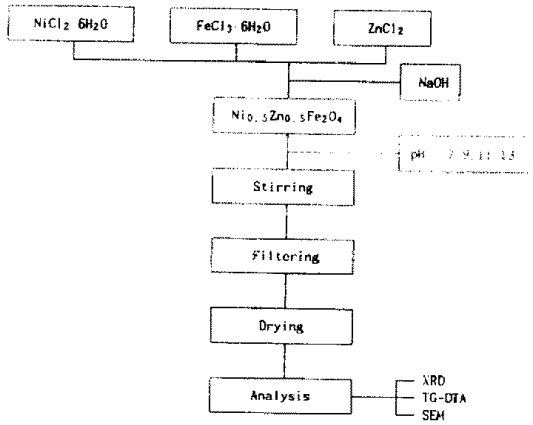


Fig. 1. Flow chart for preparation of Ni-Zn ferrites

IV. 결과 및 고찰

Fig. 2는 합성된 분말에 대해 1,000(°C)까지 측정된 TG-DTA 결과로서 pH에 관계없이 합성된 모든 Ni-Zn 페라이트 분말이 100(°C)부근에서 흡착수의 분해로 인한 흡열 피크를 보이고 있다. 또 460(°C)부근에서 발열 피크가 나타나고 있는데, 이는 Ferrite의 Precursor가 결정화되는 데 따른 발열 피크로서 이 온도 이상에서는 TG의 감량은 나타나지 않았으며, 1000(°C)까지 새로운 결정상의 생성이나 분해 peak는 존재하지 않았다.

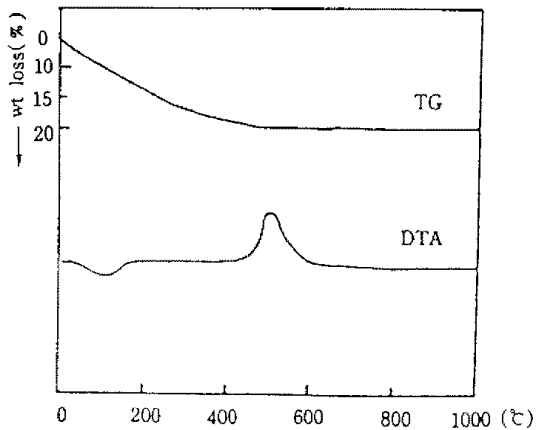


Fig. 2. TG-DTA curves of Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ powder

Fig. 3은 pH(7, 9, 11, 13)별로 합성하여 1,000(°C)에서 1시간 하소한 분말의 XRD 상분석을 나타낸 것으로 pH가 7 및 9으로 합성한 분말에서는 α-Fe₂O₃와 NiFe₂O₄의 피크가 나타난 반면, pH가 11 및 13으로 합성한 분말에서는 Ni-Zn 페라이트 피크만이 나타났다.

Fig. 4(a), (b), (c), (d)는 pH(7, 9, 11, 13)별로 합성한 분말의 입자의 크기 및 형상을 관찰하기 위한 SEM 사진으로 이들 페라이트 입자들은 pH에 관계없이 구형이며 초미립자로 응집되어 있어 입자의 크기를 알 수 없었다. 이 응집현상은 입자사이에서의 van der Waals힘과 표면전하의 중화때문으로 생각된다.⁶⁾

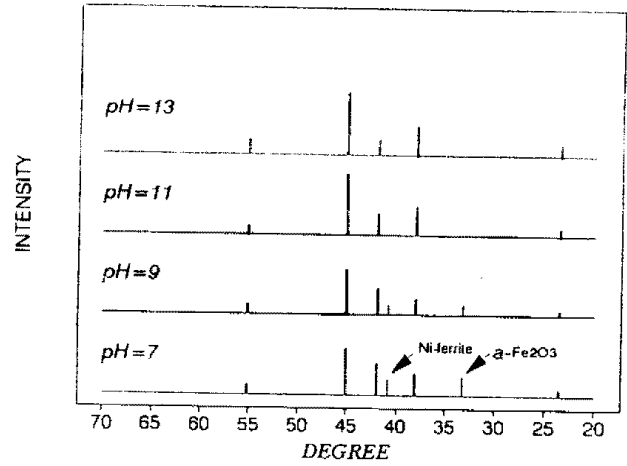
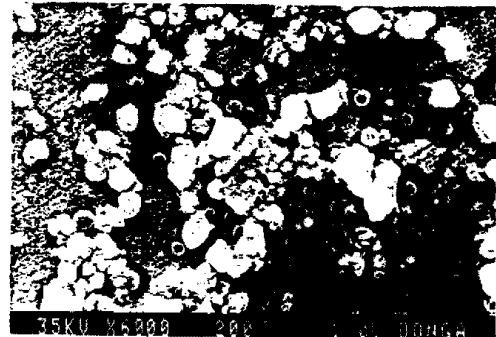


Fig. 3. XRD patterns of Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ powders dependent on pH(7, 9, 11, 13)



(a) pH=7



(b) pH=9



(c) pH=11



(d) pH=13

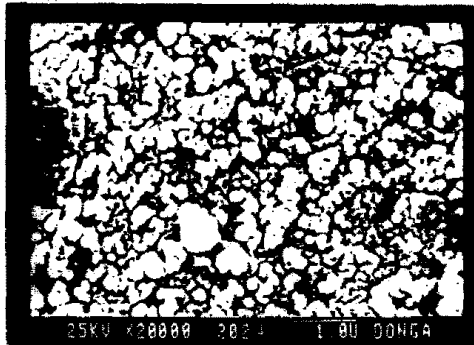
Fig. 4. SEM photographs of $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ powders dependent on pH(7, 9, 11, 13)

Fig.5(a),(b)는 pH가 7 및 13에서 합성하여 1,000(°C)에서 하소한 분말의 SEM 사진으로, 초미립자로 응집되어 있어 전자현미경의 관찰로 입자의 크기를 알 수 없어서 X선 회절의 Line Broadening에 의해 분말의 크기를 구했다.

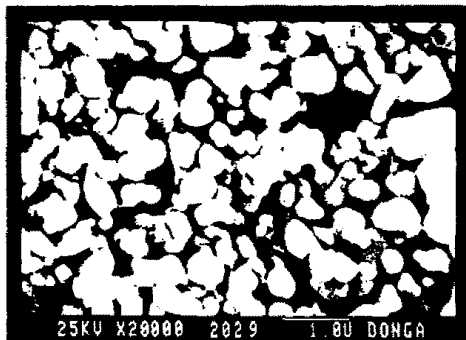
즉 Warren 및 Scherrer의 식에 의한(7) 결정립 크기(D)는

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta_B} \quad (1)$$

이다. 여기에서 B는 회절선의 半價幅(rad), λ 는 x-ray의 파장(Å), $\theta_B = (\theta_1 + \theta_2)/2$ 이다. 식(1)에서 계산한 분말의 입자의 크기는 950, 1,070(Å)이었다.

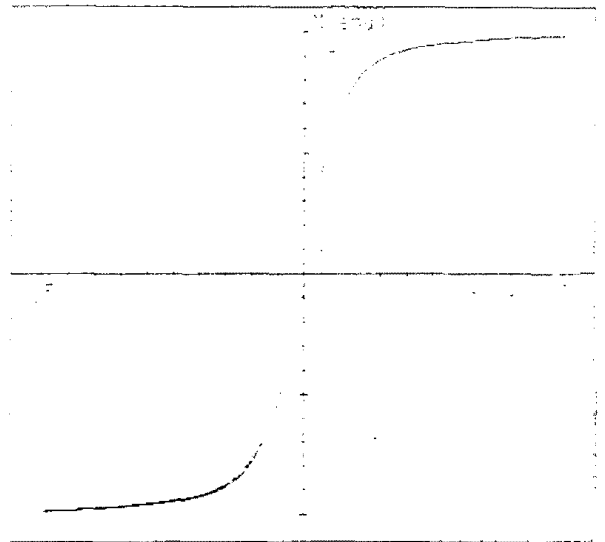


(a) pH=7

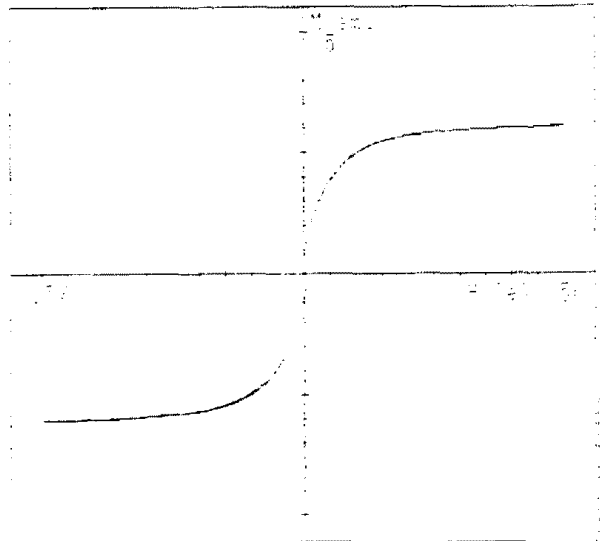


(b) pH=13

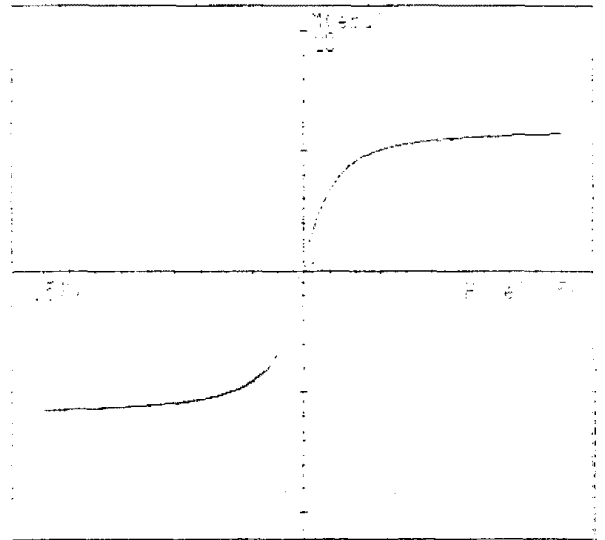
Fig. 5. SEM photographs of $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ powders dependent on pH(7, 13) at calined 1,000(°C)



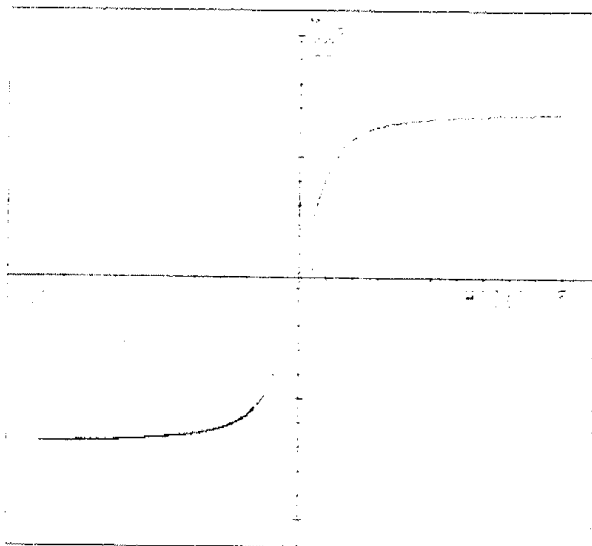
(a) pH=7



(b) pH=9



(c) pH=11



(d) pH=13

Fig. 6. Saturated magnetizations of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ powders dependent on pH(7, 9, 11, 13)

Fig. 6(a), (b), (c), (d)는 1,000(°C)에서 하소한 Ni-Zn 페라이트 분말에 대해 pH에 따른 포화자화값을 VSM으로 측정된 결과를 나타낸 것으로, pH(7, 9, 11, 13)에 따른 포화자화값(Ms/g)은 각각 11.44, 29.77, 69.62 및 66.75(emu/g)이었다. pH가 11까지는 포화자화값(Ms/g)이 증가하나 pH가 13일때는 오히려 포화자화값(Ms/g)이 감소하였다.

V. 결론

pH(7, 9, 11, 13)별로 합성하여 1,000(°C)에서 1시간 하소한 Ni-Zn Ferrite 분말에 대해 다음과 같은 측정 결과를 얻었다.

1. pH가 7 및 9으로 합성한 분말에서는 XRD상에서 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 와 NiFe_2O_4 의 피크가 나타난 반면, pH가 11 및 13으로 합성한 분말에서는 Ni-Zn 페라이트 피크만이 나타났다.
2. pH(7, 9, 11, 13)별로 합성된 Ni-Zn 페라이트분말의 포화자화값(Ms/g)은 각각 11.44, 29.77, 69.62 및 66.75(emu/g)이었다.

<참고문헌>

1. 平賀貞太郎, "フェ라이트", 丸善(株), p. 88, 1986
2. 金子秀夫, "磁性材料", 日本金屬學會, p. 155, 1982
3. H. Robinsons, "The Preparation of in Mn-Zn Ferrite by Co-Precipitation.", Proc. I. C. F., 7, 1980
4. David W. Johnson, Jr., "Nonconventional Powder Preparation Techniques", Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 66, No. 2, pp 221-224, 1981
5. M. D. Rigterink, "Advances Technology of the Cryochemical Process", Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 51, No. 2, pp 158-161, 1972
6. 窯業協會編輯委員會, "CERAMIC PROCESSING: POWDER PREPARATION AND FORMIG", 窯業學會, p. 20, 1986
7. Harold P. Klug, X-ray Diffraction Procedures, Wiley-Interscience, p. 689, 1974