

산화 조건에 따른 Cu-Zn Ferrite분말의 자기적 특성

신 광호⁰, 사공 권 (동아대학교 전기공학과)

The Effects of Oxidation Conditions on the Magnetic Properties of Cu-Zn Ferrite Powder

K.H. Shin⁰, G.Sa-Gong (Dept. of Electrical Engr., Dong-A Univ.)

Abstract

In this paper, The optimum oxidation conditions for the formation of Cu-Zn ferrite were investigated using precipitates obtained by the mixture of $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $ZnCl_2$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ and NaOH. The precipitates were prepared by coprecipitation method on various temperatures and oxidation conditions. The oxidation products were examined by SEM, XRD, and VSM. The particles obtained at 70(°C) were more spherical and fine than that of prepared at 25(°C), 50(°C), 60(°C), respectively. By H_2O_2 oxidation, the saturation magnetization of the powders was little influenced. But, by air oxidation the saturation magnetization of the powders was influenced intricately. According to our experimental data, the saturation magnetization of the powders increased with reaction time and was saturated at 9 hours.

1. 서론

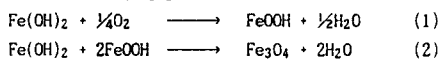
자성 재료로 널리 쓰이는 ferrite분말의 특성 개선을 위해 고상반응법, 액상법, 기상법등¹⁻³⁾이 있다. 그러나 고상반응법은 ball mill을 사용하여 분쇄, 혼합하는 과정에서 불순물이 포함되기 쉽고 입도분포가 넓어지며 입자의 모양과 크기를 제어하기가 어렵다. 또 기상법은 고가의 장비가 필요하고 제품 생산을 양산체제로 전환하기 어려운 난점이 있다. 이러한 원인으로 최근 액상법에 의한 분말합성법이 활발히 연구되고 있다.

액상법에 의한 분말 제조방법은 공침법, 예멸전법, 분무열분해법, 졸겔법, 및 확산법⁴⁻⁶⁾ 등이 있으며, 이들은 분말의 미세화, 고순도화, 저온에서의 소결 및 소결체의 미세 구조 제어가 비교적 쉽다.

지금까지 스피넬 구조를 가지는 ferrite에 대한 일반적인 이론 해석과 실험들이 활발히 연구가 되고 있으나, 아직 Cu-Zn ferrite의 합성에 대한 연구는 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 NaOH를 침전제로 사용하여 공침법에 의해 Submicron 크기의 미세한 1차 입자를 얻었으며, 합성온도와 산화조건(Aging time)에 따른 입자의 크기 및 자기적 특성을 조사하기 위하여 합성한 분말에 대해 SEM, VSM 등의 분석을 행하였다.

Ferrite분말의 생성반응은 아래의 식(1)과 식(2)에 따라 $FeOOH$ 와 $Fe(OH)_2$ 가 공존하게 되는데, 이것을 적정 당량비 및 산화조건으로 70(°C)에서 합성하면 스피넬상의 Fe_3O_4 가 생성되며⁷⁾, 이때 생성된 Fe_3O_4 의 Fe^{2+} 이온의 일부가 반응 중 다른 2가 금속이온(Cu^{2+} 및 Zn^{2+})과 치환하여 스피넬상의 Cu-Zn Ferrite가 생성된다⁸⁾.



2. 분체의 합성 및 측정

스피넬 구조를 가지는 $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 의 시편을 만들기 위하여 출발 원료로 시약급 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $ZnCl_2$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 를 적정 mole비로 수용액 상태로 만든 후 NaOH수용액을 적하시키며 공침시켰다. 그림 1에서 나타난 것처럼 적정비로 칭량된 혼합물을 항온조 내에 있는 4구 플라스크에 넣고 각종 합성온도(25°C, 50°C, 60°C, 70°C)에서 분말을 합성하였다. 산화에 따른 조건을 조사하기 위하여 적정량의 H_2O_2 (10%)를 20분 동안 적하시킨 후, 이어서 air compressor로 180(ml/min)의 유량으로 1시간에서 16시간까지 1시간 간격으로 변화시켰다. 산화가 끝난 침전물의 여액 내에 남아 있는 Na^+ 와 Cl^- 이온을 제거하기 위해서 $AgNO_3$ 로 확인하면서 증류수로 충분히 세척한 후 진공건조기내에서 70(°C)에서 24시간 동안 건조하여 자성 분말을 합성하였다.

각종 합성온도에 따른 분말의 상분석을 행하기 위해 Rikagu社의 XRD로써 회절 분석을 행하였다. 이때의 조건은 Cu-Kα Target에서 25(KV), 10(mA), 시정수:2, scanning speed : 2(°/min)로 하였다. 또한 Cu-Zn ferrite의 자기적 특성은 산화시간의 변화에 따라 진동시료형 자력계(TOEI KOGYO社 VSM-5 model)를 사용하여 측정하였으며, 인가 자장은 최대 5(kOe), Speed : 0.1(min/kOe), time constant : 0.03, B-Set point : 10(%)의 조건으로 하였다. 또 SEM으로 미세 구조를 관찰하였다.

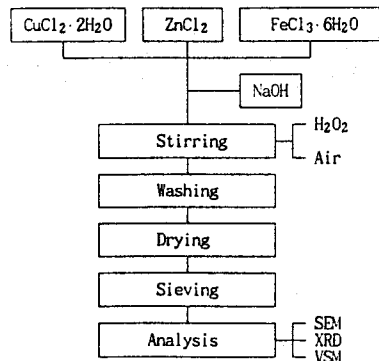


그림.1 실험 공정도

3. 결과 검토 및 고찰

그림 2(a), (b), (c), (d)는 합성 온도(25°C, 50°C, 60°C, 70°C)의 변화에 따른 분말을 관측한 SEM사진으로 (a)와 (b)는 입자의 형상이 균일하지 못하고 각형을 나타내고 있으며, Code법에 의해 구한 평균입자의 크기가 5(μm) 및 3(μm)이었다. 한편 합성온도(60°C, 70°C)가 높아질수록 입자 크기가 균일할 뿐아니라 구형이며 평균입자 크기가 1(μm)에서 (0.5)μm의 미립자로 형성됨을 알 수 있었다. 이들은 같은 농도일 때 용액의 온도가 높으면 낮을 때보다 과포화도가 낮아져서 입자의 핵생성이 억제되어 균일하게 된 것으로 생각된다.

그림 3은 세척횟수에 따른 입자의 크기를 SEM으로 나타낸 것이다. 여기서 3(a)는 전혀 세척을 하지않은 분말이고, 3(b)는 2000(ml)의 증류수로 2번 세척한 분말이며, (c)는 Cl⁻이온이 전혀 검출되지 않을 때까지 여러번(7번) 세척한 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 세척횟수가 많아질 수록 입자가 작아진다. 이러한 현상은 입자의 전기 이중층의 형성에 기인한 것으로 극성 용매인 물에서 전기이중층을 형성하였던 입자가 세척을 함으로서 이온들이 제거되어 해고되었기 때문으로 믿어진다.

그림 4는 분말의 각 합성온도에 따른 XRD-pattern을 나타낸 것으로 (a), (b), (c), (d)는 각각 25(°C), 50(°C), 60(°C), 70(°C)의 온도에서 합성한 분말에 대한 것이다. 분말에 대한 회절상은 Cu-Zn Fe₂O₄의 것으로 JCPDS File과 잘 일치하였다. 그림에서 나타나듯이 합성온도가 높아질수록 강도가 높아지며, 분말내에 스피넬상이 온도의 증가에 따라 증가함을 알 수 있다.

그림 5는 분말의 산화시간에 따른 XRD-pattern을 나타낸 것으로 (a), (b)는 각각 4(시간), 9(시간)의 산화시간으로 합성한 분말에 대한 것이다. 그림 5의 (a)에서 약하게 나타난 피크는 스피넬상에 대한 것임을 JCPDS File로 확인하였고, (b)에서 산화시간이 9시간으로 길어짐에 따라 강도가 강해지는 것을 볼 수 있다. 이것은 분말내에 페리자성을 띠는 스피넬상의 증가로 기인하는 것으로 생각된다.

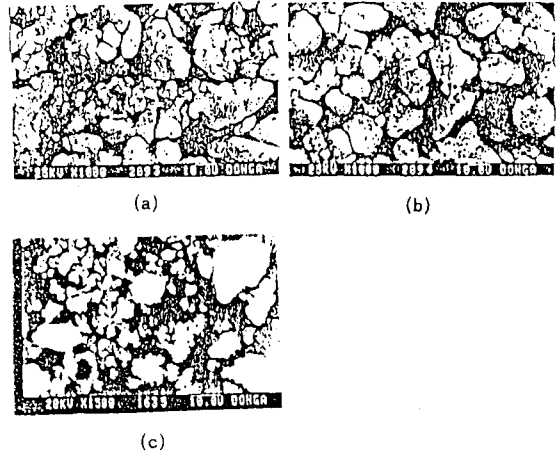


그림 3. 세척횟수에 따른 분말의 전자현미경사진

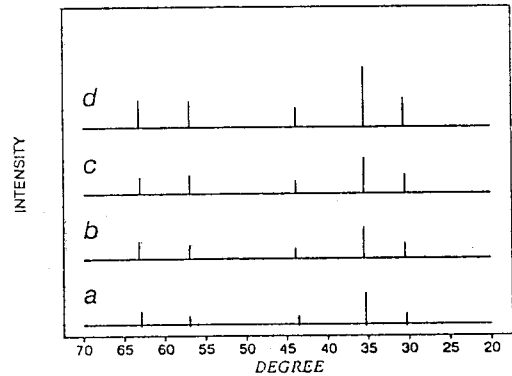


그림 4. 합성온도에 따른 분말의 XRD-pattern
(a):25(°C), (b):50(°C), (c):60(°C), (d):70(°C)

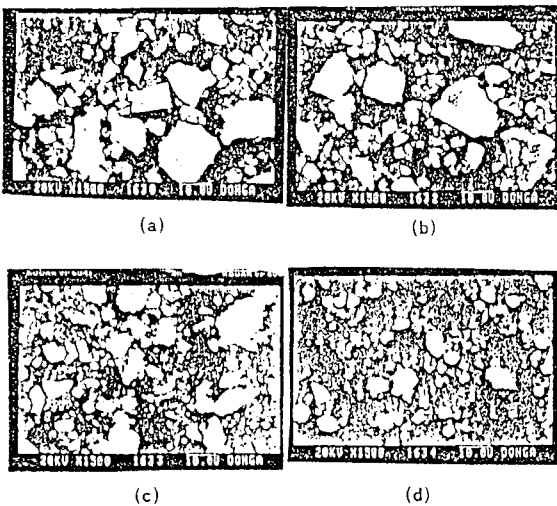


그림 2. 합성온도의 변화에 따른 분말의 전자현미경사진
(a):25(°C), (b):50(°C), (c):60(°C), (d):70(°C)

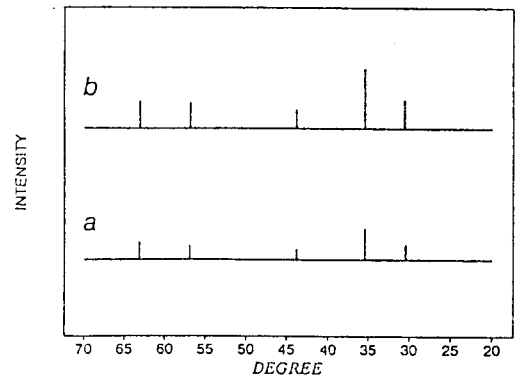


그림 5. 산화시간에 따른 분말의 XRD-pattern
(a):4시간, (b):9시간

그림.6는 70(°C)에서 합성한 분말의 산화조건(시간)에 따라 포화자화(M_s)값을 나타낸 것이다. 화살표로 지시된 값은 금속 용액에 침전제를 적하시킨 직후 적정량의 H_2O_2 를 적하여 얻어낸 값으로 H_2O_2 의 첨가만으로는 분말의 자기포화값에는 별다른 영향을 미치지 못하였다. 그것은 δ -FeOOH와 스피넬의 공존상이 나타나기 때문이며, 또 같은 양의 H_2O_2 에 있어서 첨가 시간의 영향도 크지 않음을 알수 있었다.

H_2O_2 에 의한 산화를 완료한 후 공기를 1시간에서 16 시간까지 주입하였는데, 4시간까지는 자기포화값이 서서히 증가하였고, 그 후 7시간까지 급격히 증가하다가 9시간부터는 포화되었다. 이는 침전제의 당량비가 금속 용액에 대해 15%정도 높고, 산화시간의 증가에 따라 분말 내의 Fe^{3+} 이온이 증가하여 포화되면서 스피넬상 구조를 가지는 입자가 많이 형성되었기 때문으로 생각되며, 1) 공기에 의한 산화 시간은 9시간 이상이면 분말 내부의 Fe^{3+} 이온의 포화로 자화가 포화되는 것으로 보여진다.

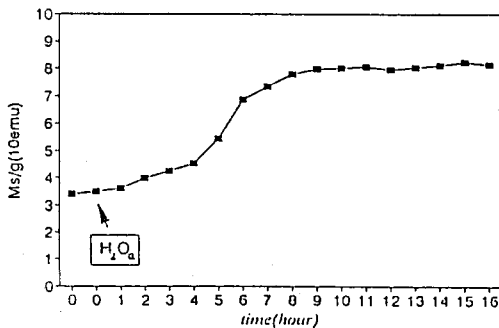


그림 6. 산화시간에 따른 분말의 포화자화값의 변화

4. 결론

공침법에 의해 합성된 Cu-Zn ferrite 분말의 합성온도 및 산화조건에 대한 결과는 다음과 같다.

1. 합성온도가 증가할수록 분말은 구형이며, 평균 입자의 크기는 작아지며 균일해졌다.
2. H_2O_2 를 사용한 산화는 분말의 포화 자화값에 별다른 영향을 미치지 않았다.
3. H_2O_2 로 산화한 후 공기를 사용한 산화는 4시간 이상 계속될 때 분말의 포화 자화값을 급격히 증가시키고 9시간 이상 계속될 때에는 포화되었다.

<참고문헌>

1. T. Yamaguchi, "Effect of Powder on Grain Growth in Mn-Zn Ferrite", J. Am. Cer. Soc., 47(3), 131(1964)
2. H. Robinsons, "The Preparation of Mn-Zn Ferrite by Co-Precipitation," Proc. I.C.F., 7(1980).

3. C.E.Li, H.Y.Yi, and Z.W.Yin, "Preparation of Active Powder for Electric Ceramics by Alcohol Dehydration of Citrate Solution", p.593 in Ceramic Powders, Edited by P.Vincenzin, Elsevier, Amsterdam(1983)
4. David W.Johnson, Jr., "Nonconventional Powder Preparation Techniques", Am.Cer.Soc.Bull., 66(2) 221-224(1981)
5. M.D.Rigterink, "Advances Technology of the Cryochemical Process", Am.Ceram.Soc.Bull., 51(2) 158-161(1972)
6. David W.Johnson, Jr., "Sol-Gel Processing of Ceramics and Glass", Am.Cer.Soc.Bull., 64(12) 1597-1602(1985)
7. T.Nakajima, "Effect of pH Value on Sintered Co-Precipitation Mn-Zn Ferrite", J.Jpn.Soc.Powder and Powder Metal., 17(2), 11-15 (1970)
8. F.S.Li, D.S.Yue, H.X. Zeng, X.F.Liu, "A study of Formation Process of $NiFe_2O_3$ and $ZnFe_2O_3$ Prepared by Oxalate Coprecipitation", Hyperfine Interaction Conference, Ferrite, July.(1970)
9. 岡本祥一, "各種金屬イオンにのδ-オキソ水酸化鐵の置換體およびその磁性", 工業化學雜誌 第67卷
10. Masao Kiyama, "Conditions for the Formation of Fe_3O_4 by the Air Oxidation of $Fe(OH)_2$ Suspensions.", Bull., Chem, Soc, Jpn, 47(7), 1974