

The Effects of Bottom Extremity on the Magnetic Properties of Iron and Cobalt-Iron Electrodeposited Anodic Oxided Films.

H. W. Kang

Department of Electronic Communications, Juseong Junior College

Ken-Ichi Arai

Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University, Japan

(Received 7 September 1995, in final form 25 October 1995)

The micro particle,s shapes of the magnetic films obtained by electrodeposition of Iron ions and Cobalt-Iron mixed ions in aluminum anodic oxidized films are dependent on the size of particle diameter. When the diameter of deposited particles is larger than 300 Å, the film plane anisotropy caused by bottom extremity increases, and the crystalization orientation of FeC deposited unusually in the part of the bottom extremities affects on the coercive force H_c and the magnetic anisotropy energy K_u . It was confirmed that the shape anisotropy of particle affects on the both H_c and K_u because the FeC did not deposit in the Iron deposited samples entirely, but in the Cobalt-Iron alloy deposited samples, the effects by the very strong crystalization orientation of the FeC is larger than that of the shape anisotropy. From these results, the Cobalt-Iron alloyed films could switchover the film plane magnetic anisotropy to the perpendicular magnetic anisotropy energy by using the constraining method of FeC deposition with Cu deposition instead of Cobalt-Iron alloy in the bottom extremities.

- (2) SDS (Sodium Dodecyl benzene Sulfonate)
Junsei, Chemical pure급, 50 % 유효성분
 $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$, 분자량 : 348.43 g/mol
- (3) PAN (poly acrylic ammonium salt)
Cerasperse 5468CF, 한국산노프코(사)
중합도 = 170
 $-(-CH_2-CHCOONH_2-)-_n$,
분자량 : 15000 g/mol

Table I. Raw material and composition of NiCuZn Ferrite.

Component	Fraction (mol%)	Molecular weight (g/mol)	Purity(%)	Density (g/cm ³)	Average particle size(μm)
Fe ₂ O ₃	48	159.69	99	5.24	1.37
NiO	7	74.69	97.36	6.67	14.48
CuO	13	79.55	99	6.4	11.25
ZnO	32	81.38	99.9	5.606	1.54

Table II. Example of batch calculation of 30 vol% raw material.

	Fraction (mol %)	Theoretical wt.(g)	Theoretical vol(cc)	Actual wt.(g)
Fe ₂ O ₃	48	265.25	50.62	267.93
NiO	7	18.09	2.71	18.58
CuO	13	35.79	5.59	36.15
ZnO	32	90.12	16.08	90.21
Solid sum	100	409.25	75	412.87
Water		175	175	175
Solid + Water		584.25	250.00	
Concentration		70.05 wt%	30.00 vol%	

where, concentration(%) = sample / (sample + water) × 100(%)

2. 실험장치 및 물성측정 방법

1. 혼합분말의 분산안정성 시험

50 ml 비이커에 약 2 wt% 농도의 시료를 넣고 각각의 계면활성제를 시료에 대하여 0.6 wt% 첨가하고 HNO₃와 KOH 수용액을 0.1 N과 0.001 N의 농도로 하여 pH를 조절하였다. 이를 약 10분간 초음파 분산시킨 후, 뚜껑이 있는 비색관에 옮겨담고 24 ~ 48시간 동안 침강실험을 실시하여 각 pH에서 계면활성제에 의한 혼합분말의 분산안정성을 확인하였다.

2. 불밀링 혼합 및 분쇄

불밀에 의한 습식 분쇄실험에서 분쇄조건으로는 분쇄 매체인 볼의 크기, 볼 충전율, 슬러리의 농도 및 양, 그리고 분쇄시간 등을 들 수 있다. 본 실험에서는 예비실험을 통하여 다음과 같은 조건들을 일정하게 하였다.

볼의 재질은 첨가될 불순물을 고려하여 스테인레스볼로 선택하였고, 크기는 약 8 mm(5/16 inch)로 하였다. 직경이 9.23 cm이고 용적이 1ℓ인 폴리에틸렌재질의 병을 밀링용기로 정하였고, 볼의 양을 약 1/2ℓ (bulk 부피), 슬러리의 농도는 30 vol%, 슬러리의 양은 1/4ℓ로 하였다. 회전수는 임계회전수의 약 60 %인 80 rpm으로 고정하였다.

3. 입도분석

MALVERN Mastersizer X(England, Max output 5 mW, He-Ne 632.8 nm)에서 측정 가능한 농도(0.005 vol% ~ 0.01 vol%)로 시료를 넣고 입자의 분산을 위하여 1 ~ 3분 동안 교반 및 초음파 분산시킨 후 입도분포를 측정하였다. 이 때, 분산제는 Sodium-hexametaphosphate를 시료에 대하여 약 0.5 wt%를 첨가하였다.

4. 점도측정

점도계(Brookfield, Digital Viscometer RVDT- II, U.S.A.)를 이용하여 불밀링한 슬러리의 점성을 로터의 회전수 변화(선단속도 변화)에 따라 측정하였다.

5. 하소

분말시료의 하소는 box furnace(NEY 6-525, U.S.A.)를 사용하였다. 승온 속도는 10 °C/min으로 하였으며, 하소온도 700 °C에서 3시간 유지한 후, 200 °C까지 약 20 °C/min으로 냉각하였다.

6. 시료의 미세구조 관찰

시료의 미세구조 관찰은 SEM(Scanning Electron Microscope)을 이용하였으며, 시료를 진공 중에서 5 ~ 10 mA로 Au 코팅하고 가속전압을 약 20 kV로 하였다.

7. X선 회절분석

X-Ray Diffractometer(Rigaku D/MAX-30, Japan)를 이용하여 4/min의 속도, 2θ : 20 ~ 70°의 범위로 하소시료에 대하여 X-ray(CuKα) 회절분석을 행하였으

며, 스피넬상의 NiCuZn Ferrite 생성을 확인하였다.

III. 결과 및 고찰

실험에 사용할 각 원료(NiO, CuO, ZnO, Fe₂O₃)의 평균 입경은 Table I 과 같이 1.37 μm ~ 14.48 μm로 크게 차이가 나고, 입자의 표면특성(예, 등전점)이 서로 다르다. 습식 볼밀링에 의해 고농도 슬러리를 균일 혼합 및 효율적인 분쇄를 하기 위해서는, 혼합원료의 분산상태를 유지하여야 한다. 따라서, 혼합원료의 분산안정성을 조사하기 위하여 계면활성제를 첨가하지 않고 18시간 볼밀링하여, 각 pH영역에서 각각의 계면활성제를 첨가한 후, 침강 실험을 통하여 분산안정성을 조사하고 그 결과를 Table III에 정리하였다.

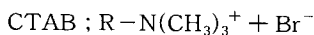
Table III. Dispersion stability of raw mixture milled for 18h.

pH Surfactant	pH					
	4.3	5.5	7.3	8.5	9.5	10.9
No Surfactant	O	O	X	X	X	X
CTAB	O	O	OX	X	X	X
SDS	X	X	X	X	X	X
PAN	X	X	O	O	O	O

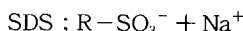
Dispersion state ; O : stable, OX : slightly unstable, X : unstable

계면활성제를 첨가하지 않은 혼합원료는 pH5.5 이하의 산성영역에서 분산안정성이 나타나고 있으나, 중성 이상의 알칼리영역에서는 산화물입자들이 모두 침강하여 분산안정성이 결여되고 있음을 알 수 있다. 따라서, 더 넓은 영역에서 분산 안정성을 유지하고자 양이온성 계면활성제(CTAB), 음이온성 계면활성제(SDS), 음이온성 고분자전해질(PAN)을 혼합원료에 대하여 0.6 wt% 첨가하여 분산안정성을 조사하였다. 이 때, 각 계면활성제의 해리상태를 표시하면 다음과 같다[4, 5].

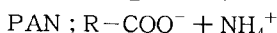
a. 양이온성 계면활성제 :



b. 음이온성 계면활성제 :



c. 음이온성 고분자전해질 :



각각의 계면활성제를 첨가한 결과, CTAB를 사용했을

때에는 계면활성제를 첨가하지 않은 경우와 같이 pH5.5 이하의 영역에서는 분산안정성이 나타나고 있으나, 중성 이상의 알칼리 영역에서는 분산안정성이 결여되어 있음을 볼 수 있다. SDS를 사용했을 때에는 전 영역에서 분산안정성이 결여되어 있음을 볼 수 있다. 한편, PAN을 사용했을 때에는 pH5.5 이하의 산성영역에서는 분산안정성이 결여되었으나, 중성이상 즉, 알칼리의 전 영역에서 분산안정성을 나타내었다.

금속산화물은 물과 접촉하면 표면은 수화되고, 수화된 금속산화물 표면(M-OH)은 일정 pH에서 각각 OH⁻나 H₃O⁺와 반응하여 음하전(MO⁻)과 양하전(MOH₂⁺)을 띠게 된다. 이 때, 음하전과 양하전의 양이 같아지는 pH를 그 물질의 등전점이라고 한다[6-9]. 따라서 일정 pH에서 산화물 표면은 양하전과 음하전이 동시에 존재하지만, 절대치가 많은 하전을 띠게 된다. 계면활성제를 첨가하지 않은 경우, 이들 혼합원료(NiO, CuO, ZnO, Fe₂O₃)의 등전점은 대략 pH8 ~ pH11.3의 범위로 보고되어 있으나, 같은 물질이라도 제조 방법에 따라 혹은 등전점의 측정 방법에 따라서 조금씩 다를 수 있다[6-9]. 중성 이상부터 혼합원료의 등전점 부근까지의 알칼리 영역에서는 입자들이 양하전을 띠지만 하전의 절대치가 작아 분산 안정성을 기대하기 어렵다. 또한, 문헌에 의한 혼합원료의 등전점 범위(예, pH8 ~ pH11.3)에서는 등전점이 서로 조금씩 다르므로[6-9], 입자가 가지고 있는 약간의 하전에 의하여 반대 하전을 띠는 입자들간의 전기적 인력에 의한 응집때문에 표면의 하전이 중화되어 분산의 반발력을 잃고 침강해 버리는 것으로 보인다. 한편, pH5.5 이하의 산성 범위에서는 입자들 표면이 소량의 음하전과 다량의 양하전을 띠어 전체적으로 양하전을 강하게 띠고 있으므로 입자 자체의 하전양으로 충분히 분산을 이룰 수 있다고 보인다.

여기에 양이온 계면활성제(CTAB)를 첨가하게 되면 pH5.5 이하 부분에서는 친수기가 양인 계면활성제는 입자 표면의 소량의 음하전 부분에 소량 흡착하거나 혹은 분산매 속에서 따로 양이온 계면활성제가 독립적인 미셀을 형성하므로, 거의 입자 자체의 하전으로 분산을 이루고 있다고 보인다. 그러나, 중성 영역이나 알칼리 영역에서는 등전점이 다른 혼합원료의 입자 표면이 양하전 또는 음하전을 약간씩 띠면서 응집을 이루고 있는 상태이므로 결국 응집 입자의 하전은 중화 상태가 되고 양이온 계면활성제의 소량 흡착으로는 분산의 안정성은 기대할 수 없는 상태로 보인다.

혼합원료에 음이온 계면활성제(SDS)를 첨가한 경우는 pH5.5 이하의 산성영역에서 양하전을 띠는 입자와 전

기적 결합을 하여 입자 표면의 전기적 중화를 이루게 되고, 음하전을 띠게 될 영역에서는 소량 흡착하거나 음이온 계면활성제가 따로 미셀을 형성하게 되어 전 pH 영역에서 분산의 안정성을 기대하기 어려운 것으로 간주된다.

한편, 음이온성 고분자전해질(PAN)을 0.6 wt% 첨가한 경우의 특성 변화는 다음과 같다. 1분자의 고분자 전해질은 분자량이 약 15000인 경우 170개 정도의 segment가 존재하고, 각 segment마다 음이온(COO⁻; 카르복실산이온)을 띠고 있다[4-5]. pH5.5 이하의 영역에서는 혼합원료가 양이온 하전을 강하게 띠고 있어 PAN의 음이온과 전기적 결합이 일어나 입자의 표면 하전이 중화되어 분산의 안정성은 기대할 수 없으나, pH5.5 이상 등전점까지는 표면에 존재하는 약간의 양하전과 결합하지만 입자의 총하전은 음으로 전환되고, 음하전의 절대량은 곧 분산에 충분한 상태로 되어 분산의 안정성을 나타내게 한다. 등전점 이상 알칼리 영역에서 혼합원료 표면은 소량의 양하전 부분과 다량의 음하전 부분이 존재하지만, 음하전의 절대치가 커서 표면의 전체하전은 음하전을 띠게 된다. 그러나 소량의 양하전 부분이 PAN의 음이온(COO⁻)과 전기적으로 결합을 하여 중화되지만, 산화물 표면은 자체의 음하전과 PAN의 음이온에 의해 더욱 큰 음하전을 띠게 되어 분산안정성을 나타내게 된다. 결국, PAN을 0.6 wt% 첨가한 경우, 혼합원료의 양하전을 강하게 띠는 영역을 제외한 pH5.5 이상의 중성 또는 알칼리 전 영역에서 분산의 안정성을 나타낼 수 있다.

혼합원료 슬러리의 pH변화를 볼밀링 시간에 대하여 관찰한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. NiCuZn Ferrite의 혼합원료를 균일하게 혼합 및 분쇄할 목적으로 볼밀링시 첨가될 불순물을 고려하여 스테인레스볼을 사용하였다.

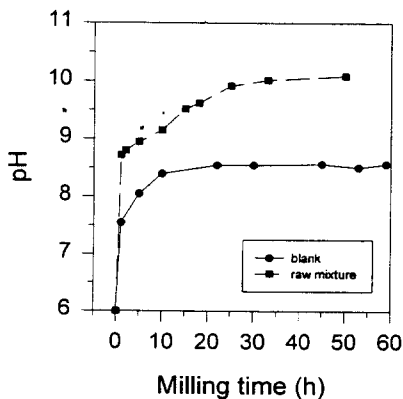
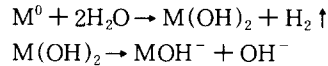


Fig. 1. pH vs. ball milling time.

이 때 볼밀링 시간에 따라 분산매인 증류수와 불매체만의 충전에 의한 pH변화는 밀링시간 1시간에서는 pH7.5 정도를 나타냈고, 10시간 이후 부터는 약 pH8.5를 나타냈다. 혼합원료를 볼밀링할 때는 1시간 이후는 pH8.7을 나타냈으나, 5시간 이후 pH9를, 30시간 이후는 pH10을 나타냈다. 어느 쪽도 볼밀링 시간이 경과하면 pH가 알칼리 영역으로 진행되고 있음을 볼 수 있는데, 이는 볼밀링 진행시 다음과 같이 스테인레스볼에 의한 금속이온의 수화과정이 pH 상승 요인으로 작용하였다고 고려된다[6].



이상, 스테인레스볼을 사용하여 혼합원료의 균일 혼합 및 분쇄를 하기 위해서는 알칼리영역에서 분산이 가능하도록 계면활성제를 선택하여야 할 것으로 사료된다. 따라서, 이상과 같은 분산안정성 시험 결과와 볼밀링시 알칼리 영역으로의 진행을 고려하여, 알칼리영역에서 분산이 가능한 음이온성 고분자전해질(PAN)을 분산제로 선택하여 혼합원료의 균일혼합 및 분쇄실험을 진행하였다.

Fig. 2는 알칼리영역에서 혼합원료의 슬러리 농도 9 vol%, 볼밀링 15시간으로 고정하고 볼밀에서 PAN양 변화에 따른 혼합원료 슬러리의 분산상태를 확인하기 위하여 점도를 측정된 결과이다. 예비실험에서 분산제를 첨가

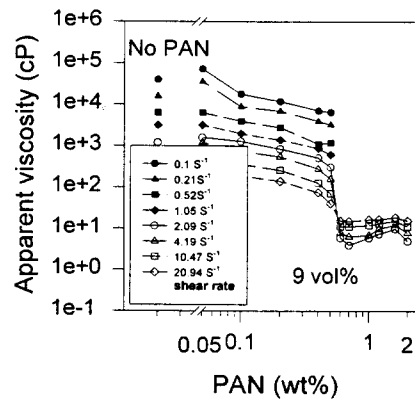


Fig. 2. Apparent viscosity vs. variation of PAN in raw mixture slurry at 9 vol%.

하지 않은 상태에서 최대의 농도로 슬러리가 가능한 상태는 약 9 vol%이었다. 9 vol% 슬러리의 점도는 높지만 어느 정도 볼밀링이 가능한 상태이고 분산제의 효과에 의

한 점도 저하 현상도 관찰이 가능하므로 이를 기준으로 분산제의 첨가효과를 보기로 한 것이다. 분산제인 PAN 양의 변화에 따라 슬러리의 점도가 크게 변화하고 있는 것을 볼 수 있다. PAN양이 0.5 wt% 이하의 범위에서는 PAN이 첨가됨에 따라 슬러리의 점도는 점차 낮아지고 있으나, PAN을 첨가하지 않은 슬러리와 같이 혼합원료 슬러리의 점도는 아직 높은 상태이어서 분산이 이루어지지 않음을 알 수 있다. 그러나, PAN양이 0.6 wt% 이상에서는 현저히 낮은 점도를 나타내어 양호한 분산상태임을 알 수 있었다. 한편, PAN양 변화에 의한 혼합원료의 점성을 선단속도에 대하여 고찰하여 보면, PAN양이 0.5 wt% 이하인 슬러리는 높은 점성을 나타낼 뿐만 아니라, 선단 속도에 따라 점성이 크게 낮아지는 shear thinning 현상이 나타나 PAN이 0.5 wt% 이하의 슬러리는 입자의 응집체가 형성되어 있는 것을 시사하고 있다[10]. 그러나, PAN이 0.6 wt% 이상 첨가된 슬러리 부터는 십 ~ 수십 cP 정도의 낮은 점성을 나타내면서 거의 'Newtonian flow'를 나타내 분산 상태가 양호한 것을 알 수 있다. 따라서, 혼합원료의 분산안정화를 위해서는 분산제인 PAN의 절대 필요양이 존재하고 있음을 알 수 있다. 이때, 혼합원료의 혼합 및 분쇄시 흡착되는 PAN양에 따라 분산의 형태를 구분해 보면 다음과 같다. PAN이 입자의 표면에 충분히 흡착하지 못하면 인접 입자와의 가교를 이루면서 응집체를 형성하여 높은 점성을 나타내지만, 충분히 흡착될 경우 전기기중층에 의한 정전기적 반발력과 고분자 흡착층에 의한 입체장해효과를 동시에 나타낼 수 있어 입자는 안정한 분산상태를 이룰 수 있다[7-9, 11, 12]. 결국, 안정한 분산상태를 이루기 위해서는 분산 입자의 표면적에 대한 분산제의 흡착량이 중요한 요인으로 작용할 것으로 판단되어진다. 따라서, 이상의 실험결과로부터 분산제인 PAN 양을 혼합원료에 대하여 0.7 wt% 첨가하여 혼합원료 슬러리의 분산 안정성을 유지하였다.

예비실험을 통하여 앞으로 진행될 실험에서 슬러리의 점도 범위를 고려하였으며, 적절한 점도를 기준으로 PAN을 0.7 wt% 첨가한 30 vol% 농도의 혼합원료 슬러리를 임의로 선정하여 실험을 진행하고자 한다. 혼합원료의 농도가 30 vol%인 슬러리에 0.7 wt%의 PAN을 첨가하고 볼밀링 시간에 따라 점도 변화를 관찰한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 볼밀링 시간이 증가함에 따라 20시간까지는 점차 점도가 낮아지고 있으나, 그 이후 부터는 점도가 급속히 높아지고, 48시간 밀링에서는 20시간 밀링의 최저 점도에 비하여 1~2 order 정도(예 : 0.21s⁻¹에서 385배, 20.94s⁻¹에서 41배) 높아지는 것을 볼 수 있다. 한편, Fig. 4는 밀링 시간에 따라 혼합원료의 입자크

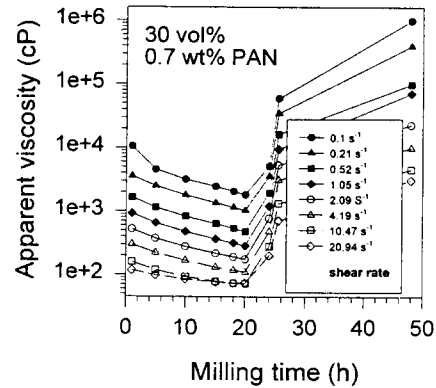


Fig. 3. Effect of ball milling time on the apparent viscosity of raw mixture slurry at 30 vol % (0.7 wt% PAN).

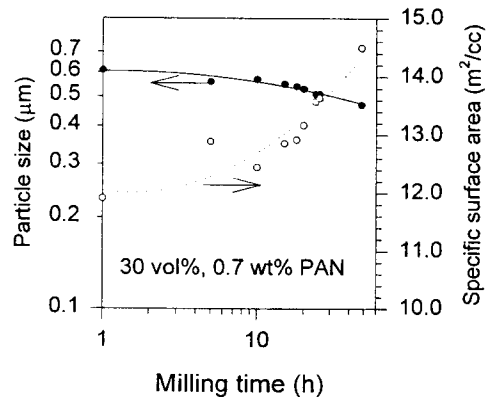


Fig. 4. Average particle size and specific surface area of mixture vs. ball milling time.

기를 관찰한 결과를 나타낸 것이다. 1시간 밀링에서는 평균 입자경이 0.61 μm이고, 밀링 시간이 경과함에 따라 혼합원료의 입자 크기가 semi-log 상에서 거의 직선적으로 점차 작아지면서 48시간 밀링에서는 0.47 μm까지 작아지고 있음을 볼 수 있다. 밀링시간에 따른 혼합원료의 비표면적 변화를 보면, 혼합원료는 밀링시간 10시간 이후 부터는 semi-log 상에서 직선적으로 비표면적이 증가하고 있다. 결국, 입자크기 및 비표면적의 변화를 점도 변화와 병행해서 고려하면, 밀링시간 20시간 까지는 밀링 시간이 경과함에 따라 혼합원료의 입자크기가 작아지면서 단위 입자의 유동유효체적(hydrodynamic volume)이

감소하여 점도가 낮아지는 것으로 사료된다[10]. 그러나, 24시간 이상에서는 밀링시간 경과에 따라 혼합원료의 입자크기가 작아짐에 따라 입자의 비표면적은 증가하는 결과를 초래하여 입자의 단위 비표면적당 흡착 가능한 PAN양이 상대적으로 감소하여 입자간 가교를 이루면서 응집체를 형성하여 분산 안정성을 잃게 된다고 판단된다. 밀링시간에 따라 입자의 비표면적 증가에 의한 상대적인 흡착 PAN 양의 감소를 고려하여 0.7 wt%의 PAN을 더 첨가하여 30분 밀링하면 혼합슬러리의 점도는 밀링시간 20시간 정도의 것과 같이 최저 점도를 나타내었다. 본 실험 결과, PAN양은 분쇄시간 증가에 따라 증가되어야 함을 알 수 있다. 따라서, 혼합원료에 대하여 PAN을 0.7 wt% 첨가시 적절한 밀링시간은 15~20시간인 것으로 사료되어 본 실험에서는 18시간으로 고정하였다.

PAN을 첨가하지 않은 혼합원료 9 vol% 슬러리를 볼 밀링 시간에 대하여 점도의 변화를 관찰하고 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 분산제를 첨가하지 않은 혼합원료 9 vol% 슬러리는 높은 점도를 유지하며 볼밀링 시간변화에 따

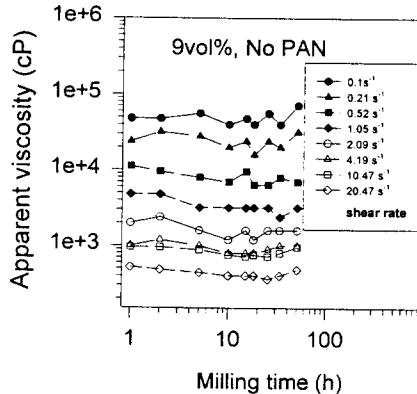


Fig. 5. Apparent viscosity vs. milling time of raw mixture slurry without PAN.

라 점도의 변화는 거의 없었다. 또한 이 때의 입도분석 결과는 Fig. 6과 같으며, 볼밀링 시간에 따라 약 5 μm에서 2 μm로 감소하고 있다. PAN을 첨가하지 않은 혼합원료 자체만으로는 볼밀링시간 전반에 걸쳐 혼합원료의 등전점 범위의 pH를 유지하게 되므로 높은 점도를 형성하며, 분산이 이루어지지 않아 분쇄효과를 그다지 기대할 수 없음을 볼 수 있다.

PAN양 0.7 wt%, 18시간의 볼밀링시 혼합원료 슬러리의 농도 변화에 대한 점도의 변화를 관찰하여 Fig. 7에

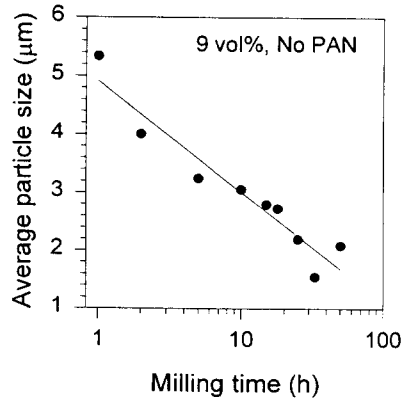


Fig. 6. Average particle size vs. milling time for raw mixture without PAN.

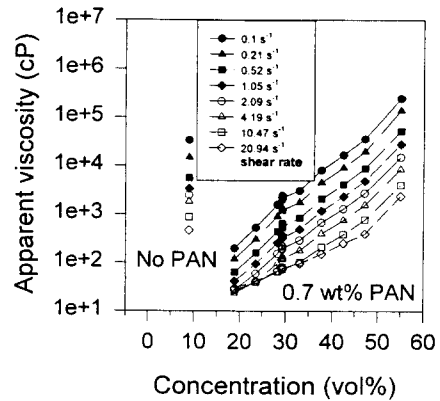


Fig. 7. Apparent viscosity vs. concentration of raw mixture slurry.

나타내었다. 이 때 참고로 PAN을 첨가하지 않은 9 vol% 혼합원료 슬러리의 점도 결과를 함께 나타내었다. 슬러리 농도는 19 vol%부터 55 vol%까지 변화시켜 보았으나 Semil-log상에서 거의 직선적으로 점도의 증가를 나타내고 있었다. PAN을 첨가하지 않은 9 vol%의 혼합원료 슬러리의 점도는 PAN을 0.7 wt% 첨가한 47 vol% 슬러리의 점도와 유사하였다. 또한, 이 때의 18시간 분쇄된 혼합원료의 평균입경의 크기를 Fig. 8에 나타내었다. PAN을 첨가하지 않고 볼밀링한 9 vol% 혼합원료 슬러리의 평균 입자크기는 약 2.7 μm였으나, 0.7 wt% PAN을 첨가한 경우는 슬러리 농도가 높아짐에도 불구하고 47 vol%까지는 평균 입도크기는 약 0.5~0.6 μm였

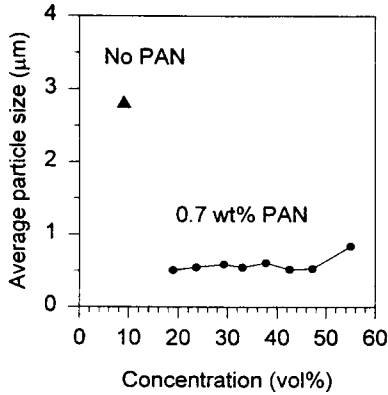


Fig. 8. Average particle size vs. concentration of raw mixture slurry.

다. 그러나, 슬러리의 농도가 높아질수록 점도가 높아지면서 불균일혼합을 초래할 우려와 불매체로부터 슬러리의 분리 능력이 크게 떨어질 수 있다. PAN을 첨가하지 않은 혼합원료는 볼밀링시 등전점 범위의 pH를 유지하여 혼합원료 입자 사이에 강한 응집체를 형성하여 분쇄 능력이 떨어진 것으로 예상된다. 한편, PAN을 0.7 wt% 첨가한 혼합원료의 슬러리는 저농도에서는 충분히 분산을 유지할 수 있지만, 고농도를 유지할수록 입자간 거리의 단축에 의해 입자표면의 같은 하전(전기이중층)의 겹침과 고분자전해질에 의한 입체장해효과에 의해 약한 응집체를 형성하므로써 점도는 급증하였으나 분쇄효과는 나타난 것으로 사료된다.

Fig. 9는 30 vol%의 혼합원료에 PAN을 0.7 wt% 첨가한 후, (a) 밀링초기(5분밀링)와 (b) 18시간 볼밀링하고 얻은 입자들의 SEM 관찰 결과를 나타낸 결과이다. 밀링초기에는 10 µm 정도 크기의 NiO와 CuO 입자들이 거의 원료크기 그대로 보이고 있으나, 18시간 분쇄결과 1 µm 미만의 입자들이 관찰되고 있다. 입도분석 및 비표면적의 결과를 보면 혼합원료의 평균입자경은 약 0.54 µm, 비표면적은 12.92 m²/cc이었다.

30 vol% 농도에서 혼합원료의 균일혼합 및 분쇄공정을 거친 후 건조하여 조분쇄, 다시 250 µm이하로 체 분리하여 하소전의 NiCuZn Ferrite 원료로 사용하였다. Fig. 10에는 NiCuZn Ferrite 원료를 700 °C에서 하소시간 변화에 따라 NiCuZn Ferrite 분말의 생성상을 동정한 것이다. 예비실험에 의하여 원료 분말을 600 °C와 800 °C 범위에서 1시간씩 하소하여 본 결과, 600 °C에서 하소한 회절상은 거의 원료의 회절상 그대로였고, 800 °C에서

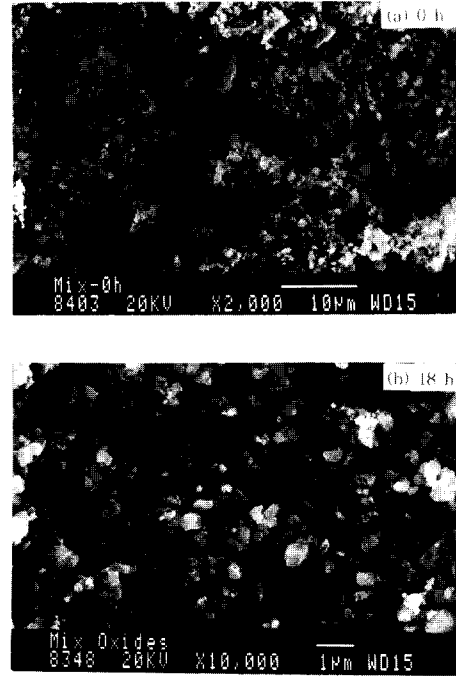


Fig. 9. SEM photograph of raw mixture at different ball milling times.

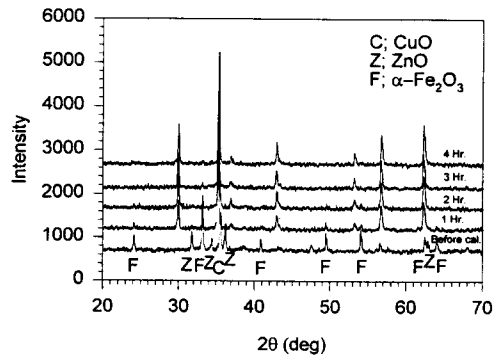


Fig. 10. XRD patterns of NiCuZn Ferrite for different calcination times at 700 °C.

서는 모두 스피넬상이 생성되었다. 반면, 700 °C에서 하소한 회절상은 거의 스피넬상이 생성되었으나 다소 α-Fe₂O₃의 피크가 잔존하고 있었으므로 하소온도 700 °C를 선정하여 하소시간 변화를 본 것이다. 하소전의 시료에는 α-Fe₂O₃, ZnO, CuO의 피크가 보였으나, NiO의 피크는 나타나지 않았다. 700 °C에서 2시간 하소한 시료는 거의 모든 생성상이 NiCuZn Ferrite의 스피넬상을 나타내

고 있지만, 미반응 상태의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 소량 잔존하고 있는 것을 볼 수 있었으며, 700 °C 3시간 이후 부터는 모두 NiCuZn Ferrite의 스피넬상임을 알 수 있었다.

IV. 결 론

본 연구에서는 NiCuZn Ferrite 분말의 제조공정을 제어하기 위하여 습식 불밀링에 의해 원료의 혼합 및 분쇄 실험을 진행하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 혼합원료 자체만의 분산안정성은 pH5.5 이하의 산성영역에서 나타났으나, 음이온성 고분자전해질 (poly acrylic ammonium salt)을 0.6 wt% 첨가할 때는 중성이상의 알칼리 영역에서 분산안정성을 나타내었다. 한편, 혼합원료 슬러리는 밀링시간이 경과함에 따라 pH가 알칼리 영역으로 진행되어 음이온성 고분자전해질이 원료의 혼합 및 분쇄에 적합한 분산제임을 알 수 있었다.
2. 혼합원료의 슬러리를 불밀링할 때 음이온성 고분자전해질을 혼합원료에 대하여 0.7 wt% 첨가하면 적절하였고, 불밀링 시간은 18시간이 적절하였으며, 분산제를 첨가하면, 첨가하지 않을 때보다 분쇄 효과가 크게 향상되었다. 분산제를 첨가하지 않을 경우 불밀링이 가능한 슬러리 최대 농도는 9 vol%였으며, 분산제를 첨가한 약 47 vol% 슬러리의 점도와 유사하였다.
3. 혼합원료 30 vol% 슬러리에 음이온성 고분자전해질을 0.7 wt% 첨가하여 18시간 불밀링한 결과, 혼합원료의 평균입자경은 약 0.54 μm , 비표면적은 12.92 m^2/cc 이었다. 이를 700 °C에서 3시간 동안 하소하면 단일상의 NiCuZn Ferrite가 얻어졌다.

감사의 글

본 연구는 과학기술처에서 시행한 특정연구개발사업의

연구결과입니다.

아울러, 본 실험에 분산제(Cerasperse 5468CF)를 제공하여 주신 한국산노프코(사)에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] 中野 敦之 et al., *エレクトロニク・セラミクス*, (3), 65 (1993)
- [2] Alex Goldman, "Mordern Ferrite Technology", Van Nostrand, (1990) pp 67-85, pp 145-184, pp 185-210
- [3] 구 기덕, "Chip Inductor의 기술 동향", *전자연구*, (7), 92 (1993)
- [4] 高分子學會 高分子實驗學編集委員會, "高分子電解質", 共立出版株式會社, (1979) pp 35-48
- [5] M. R. Porter, "Handbook of Surfactants", Blackie & Son Ltd., (1991) pp 24-48
- [6] Miguel A. Blesa et al., "Chmical Dissolution of Metal Oxides", CRC, (1994) pp 121-186
- [7] Paul C. Hiemenz, "Principles of Colloid and Surface Chemistry", 2nd Ed., Marcel dekker INC., (1986) pp 169-222, pp 677-735
- [8] 北原 文雄 et alog "分散乳花系の化學", 工學圖書株式會社, (1979) pp 77-161
- [9] 北原 文雄 et al., "最新コロイド化學", 講談社, (1990) pp 1-21
- [10] H. A. Barnes et al., "An Introduction to Rheology", Elsevier, (1989) pp 11-35, pp 115-139
- [11] Bhaskar V. Velamakanni et al., *Powder Technology*, **75**, 1 (1993)
- [12] 柳 柄煥, 高橋 實, 鈴木 傑, *J. Ceram. Soc. Jap.*, **101**, (6) 643 (1993)

The Processing control of NiCuZn Ferrite (I)

--Mixing and Size Reduction of Raw Materials by Wet Ball Milling.

B. H. Ryu, S. H. Kim, K. S. Choi, and J. C. Koh

Chemical Engineering Division

Korea Research Institute of Chemical Technology

P. O. Box 107, Yusong, Taejon 305-343, Korea

(Received 14 August 1995, in final form 3 January 1996)

In this research, the processing control of NiCuZn Ferrite has been developed. The mixing and the size reduction of raw materials have been proceeded. In order to produce NiCuZn Ferrite, highly concentrated slurry with fixed ratio and wet ball milling were used. First, the dispersion behavior of raw mixture at the region of pH4 ~ pH11 has been studied. Using wet ball milling operation, the best conditions of mixing and size reduction have been determined. Further more, the most suitable conditions, such as, dispersant kind, dispersant amount, milling time, and slurry concentration have been studied. The poly acrylic ammonium salt (PAN) was chosen as a suitable dispersant to have effective dispersion in basic region. The slurry of raw mixture without dispersant, showed high viscosity and poor grindability. As 0.7 wt% of PAN was added, the concentrated slurry (up to 55 vol%) was possible, and showed well grindability. After 18 h ball milling of 30 vol% of mixture slurry with 0.7 wt% of PAN, the average particle size and specific surface area of raw mixture were 0.54 μm and 12.92 m^2/cc , respectively. The ball milled raw mixture, calcined at 700 $^{\circ}\text{C}$ for 3h, was totally changed into NiCuZn Ferrite with spinel phase.