

알콜탈수법에 의해 제조된 Mn-Zn Ferrite분체의 주입성형

이경직 · 이대희 · 신효순 · 이석기* · 김창현** · 이병교

경북대학교 무기재료공학과

*경북대학교 고분자공학과

**가야대학교 공학부

(1997년도 2월 24일 접수)

Slip Casting of Mn-Zn Ferrite Powders Prepared by Alcoholic Dehydration Method

Gyeng-Jik Lee, Dae-Hee Lee, Hyo-Soon Shin, Suk-Kee Lee*, Chang-Hyun Kim**
and Byung-Kyo Lee

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Kyungpook National University

*Dept. of Polymer Sci., Kyungpook National University

**Dept. of Ceram. Eng., Kaya University

(Received February 24, 1997)

요 약

공침법의 일종인 알콜탈수법으로 단분산의 Mn-Zn ferrite분체를 합성하였다. 유기 분산제와 고분자 결합제의 양에 따른 슬러리의 안정성과 주입성형성에 미치는 영향을 고찰하였다. 슬러리 제조에는 유기 분산제로서 사용되어지는 citric acid를 사용하고 비이온계 결합제로서 polyvinylalcohol(PVA)를 선택하였다. 증류수, citric acid, polyvinylalcohol(PVA)의 양을 변화시키면서 점도와 밀도를 통한 최적의 성형 조건을 찾고자 하였다. 건식성형법과의 비교를 위해 일축가압성형한 소결체의 밀도와 미세구조를 비교 관찰하였다.

ABSTRACT

Mn-Zn ferrite powders were prepared by alcoholic dehydration, using coprecipitation method. Then the effects of organic dispersant and polymeric binder concentration on stability and casting of slurry were discussed. Citric acid, the organic dispersant and polyvinylalcohol(PVA), the non-ionic binder, were selected as additives of slurry. With variation of concentration of water, citric acid and polyvinylalcohol(PVA), optimum forming conditions were determined from viscosity and density. To compare with dry process, density and microstructure of sintered body formed by uniaxial die pressing were observed.

Key words : Alcoholic dehydration, Slip casting, Mn-Zn Ferrite, PVA, Citric acid

1. 서 론

Spinel형 soft ferrite의 일종인 Mn-Zn ferrite는 Cu-Zn ferrite나 Ni-Zn ferrite에 비하여 전기 비저항은 떨어지지만 초투자율과 포화 자화가 크고 우수한 온도 의존성 등으로 인하여 2MHz 이하의 주파수 대역에서는 가장 특성이 좋은 자성재료이다.^{1,2)}

최근에 들어 최종 소결체의 전기적, 자기적 특성을 향상시키고자 분체의 물성 증진에 관한 연구가 많이 행해지고 있으며,^{3,4)} 특히 전통적인 분체합성법인 고상반응

법 이외에도 액상반응법과 기상반응법 등을 이용하여 합성분체의 물성을 근본적으로 개선하고자 하는 노력이 많이 행해져 왔다. 그 성과로 submicron단위까지 입자의 크기와 형상을 제어할 수 있는 단계에 이르렀다. 그러나 대부분의 연구에 있어서 분체 특성이 뛰어난 분체를 제조할 수 있었음에도 불구하고 이들 분체를 이용한 소결 특성의 향상에 대한 보고는 거의 이루어지지 않고 있다.

이에 대한 원인은 큰 비표면적을 갖는 미세한 일차 입자들로 인해 건식 가압성형시에 일차 입자들간의 마찰

및 금형벽과 입자들간의 마찰력 증가로 인해 성형압력의 균일한 전달이 이루어지지 않기 때문에 입자들의 충전과 유동이 어려워지고 성형체 내부에 국부적인 밀도편차가 존재하게 된다.⁵⁾ 그리고 미세한 일차 입자들로 이루어진 응집체의 존재는 성형체의 성형밀도를 급격히 감소시키고 일차 입자간 거리의 불균일성으로 인한 차등 소결을 유발하여 이상입자의 성장 원인이 되기도 하며 불균일한 미세구조를 형성하게 된다.^{6,7)}

본 실험에서는 이러한 문제점들을 해결하고자 Mn-Zn ferrite분체를 알콜탈수법으로 합성하였다.⁸⁻¹⁰⁾ 그리고 이 분체를 재분쇄 실험을 통하여 열처리 과정에서 생성된 응집체를 적정조건에서 분쇄하고 습식성형법의 일종인 주입성형법¹¹⁻¹²⁾을 사용하여 국부적인 밀도구배가 없는 균일한 성형체를 제조하고자 하였다. 세라믹 분체의 슬러리 제조 공정에 비이온계 분산제로서 사용되는 다중 전해질(polyelectrolytes)중 citric acid를 사용하고 고분자 결합제로서 PVA를 선택하였다.¹³⁾ 증류수, citric acid, PVA의 양을 각각 변화시키면서 점도와 성형밀도 측정을 통한 최적의 성형 조건을 찾고자 하였고 건식성형법과의 성형성을 비교하기 위해 소결체의 밀도와 미세구조를 비교하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 조성식($Mn_{0.51}Zn_{0.424}Fe_{2.066}O_4$)의 Mn-Zn ferrite분체를 합성하기 위하여 공침법의 일종인 알콜탈수법을 사용하였다. 출발물질로는 시약급의 ferric citrate(Jassen chimica, 98%, 18~20%iron, Belgium)와 Mn_2O_4 (Cerac, 200 mesh, 98%, USA), ZnO (Cerac, 200 mesh, 99.9%, USA)를 사용하였으며 액체시약 역시 시약급의 formic acid(Acros, 99%, USA)와 암모니아수(D.S.P.GR Reagent, 25~28% NH_3 , Korea), 그리고 에탄올(D.S.P.GR Reagent, 95%, Korea)을 사용하였다. 먼저 ferric citrate를 증류수와 15N농도의 암모니아수에 100°C로 가열교반하여 citrate solution을 만든다. Mn_2O_4 와 ZnO 도 동일한 방법으로 증류수와 formic acid에 녹여 clear solution을 만든다. 각각의 용매 비율은 증류수:암모니아수=7:1, 증류수:formic acid=2:1로 정하여 pH는 2.5로 고정하였다. 각각의 용액을 혼합교반하여 완전 혼합용액을 만든 후 이류관 노즐을 통하여 부피비 1:12의 에탄올에 분무하였다. 탈수반응에 의해 얻어진 침전물을 감압여과하여 120°C에서 충분히 건조시킨 후 400°C의 공기 중에서 5시간 동안 유기물 분해하고 900°C에서 2시간동안 하소하였다. 하소된 분체를 24시간 동안 재분쇄한 후 PVA(Junsei Chemical Co., Ltd., chemical pure, Korea)와 citric acid(D.S.P.GR

Reagent, 99.5%, Korea), 증류수를 혼합한 슬러리를 만든다. PVA, citric acid, 증류수는 각각 1wt%~4wt%, 0.1wt%~0.8wt%, 50wt%~80wt%로 변화시켰다. 제조된 슬러리를 무게비가 석고:물=65:100인 형틀에 부어 주입성형을 한 후 상온에서 건조하였다. 소결은 1250°C에서 2시간 유지하고 소결종료 30분전부터 N_2 분위기로 하였다. 냉각시 1000°C이하는 로냉하였다.

분체의 입도 분석과 입자의 형상 관찰은 원심침강형 입도분석기(SHIMADZU, SA-CP3, Japan)와 주사전자현미경(SEM: JEOL, JSM-5400, Japan)을 이용하였으며 하소 분체는 X-선 회절장치(XRD: MAC, M03XHF, Japan)로써 상분석하였다. 슬러리의 점도는 회전점도계(Rheometer: HAAKE, VT500, Germany)를 이용하여 1~10s⁻¹범위의 전단속도로 측정하였으며 시편의 성형밀도는 치수법으로, 소결밀도는 아르키메데스법으로 측정하였다.

3. 실험결과

Fig. 1은 알콜탈수법으로 합성한 하소분체와 이를 재분쇄한 분체의 SEM 사진이다. 그림 a)의 하소분체는 일차입자의 크기가 미세하고 구형의 단분산이지만 일차입자들간의 응집으로 인해 형성된 큰 응집체가 관찰된다. 이와 같은 응집체의 존재는 성형시 성형의 불균일을 일으킬 수 있는 것으로 알려져 있다.¹⁴⁾ 그림 b)의 재분쇄한 분체는 일차입자의 크기는 a)와 거의 같지만 대부분의 큰 응집체가 분쇄되어 전체적으로 작고 균일한 일차입자들로 구성되어 있음을 확인할 수 있다.

Fig. 2는 900°C에서 공기 분위기로 2시간 동안 하소한 분체의 XRD회절패턴이다. 미반응 $\alpha-Fe_2O_3$ 에 의한 회절피크는 주피크($I/I_0=100$)만 약하게 나타나고 있으므로 완전히 합성된 Spinel상과 미반응된 소량의 $\alpha-Fe_2O_3$ (hematite)가 혼재하고 있는 것으로 추정된다. 통상적인 Mn-Zn ferrite계에 있어서 스피넬 단일상으로서의 고상반응 종결온도는 ~1200°C로 알려져 있다

Fig. 3은 증류수와 citric acid의 양을 고정했을 때 결합제로 사용한 PVA양에 따른 슬러리의 점도변화를 나타낸 것이다. PVA양이 증가할수록 점차적으로 슬러리의 점도가 증가함을 알 수 있다. 이것은 분체입자표면에 흡착된 PVA고분자의 양이 증가할수록 흡착된 고분자간의 인력으로 인해 점도가 증가하고 이후 분체입자 표면에 monolayer로 흡착된 이후 계속 침가된 PVA역시 고분자 chain사이의 엉킴현상을 유발하여 점도 증가에 기여한 것으로 생각된다.

Fig. 4는 증류수와 PVA의 양을 고정했을 때 citric acid양에 따른 슬러리의 점도를 나타낸 것이다. Citric

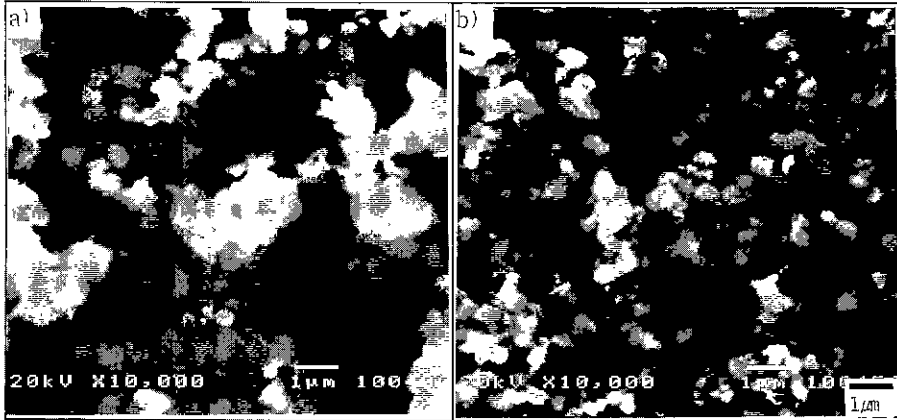


Fig. 1. SEM photographs of a) calcined b) reground fine powders

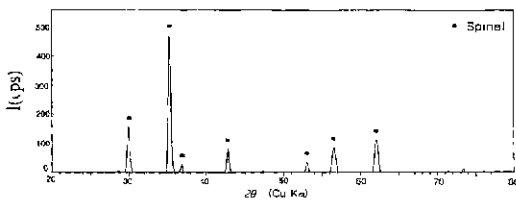


Fig. 2. XRD pattern of Mn-Zn powder calcined at 900°C for 2 h.

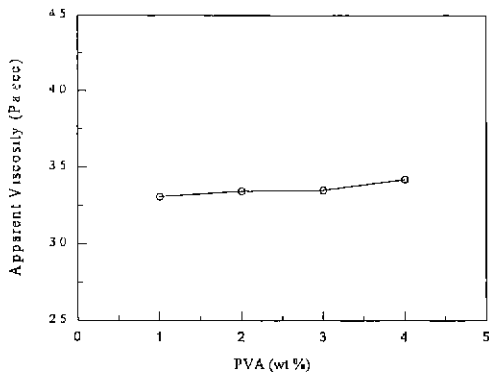


Fig. 3. Effect of PVA concentration on viscosity of the slurry.

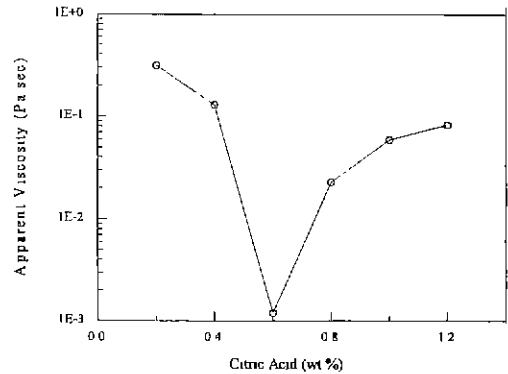


Fig. 4. Effect of citric acid concentration on viscosity of the slurry.

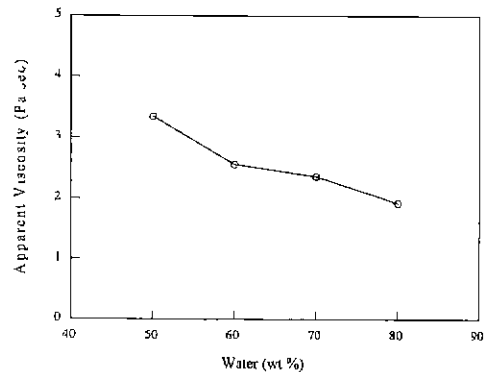


Fig. 5. Effect of water content on viscosity of the slurry.

acid를 첨가함에 따라 0.6 wt.%까지는 점도가 낮아지다가 그 이후는 다시 증가함을 보여준다. 이것은 citric acid가 첨가됨에 따라 분산제로써 입자에 흡착되어 입자들간의 침전을 방지하여 점도를 낮추지만 입자표면을 완전히 흡착한 후에는 분산제자체의 엉김현상 때문에 점도가 증가하는 것으로 사료된다.

Fig. 5는 PVA와 citric acid의 양을 고정했을 때 용매인 증류수의 양이 증가함에 따라 슬러리의 점도가 낮아

짐을 알 수 있다. 용매의 양이 증가함에 따라 결합제와 분체의 양이 상대적으로 적어지기 때문에 점도의 감소가 일어나게 된다. 그러나 용매의 양이 너무 많으면 점도는 감소하지만 캐스팅 과정에서 제거될 용매의 양이

많아지게 되므로 성형체의 수율이 낮아지고 성형과정에서 균열이 발생하는 등 악영향을 미치게되기 때문에 적절한 용매의 양을 결정하는 것이 매우 중요하다.

Fig. 6은 실험과정에서 얻어진 최적의 조건인 PVA 2 wt%, citric acid 0.6 wt%, 증류수 60 wt%에서 슬러리의 시간에 따른 점도변화를 나타낸 것이다. 초기에는 다소 감소하지만 120분 이상에서는 큰 변화가 없는 것으

로 보아 슬러리가 시간이 지남에 따라 안정하다고 생각된다. 그림에서 초기의 점도변화는 결합제와 분산제의 혼합 및 반응에 의한 결과로 생각된다.

Fig. 7은 PVA양에 따른 주입성형법으로 만든 시편의 성형 및 소결밀도의 변화를 나타낸 것이다. PVA양이 증가함에 따라 성형체의 밀도는 거의 변화가 없고 일반적인 일축 가압성형법으로 만든 시편보다 낮다. 주입성형

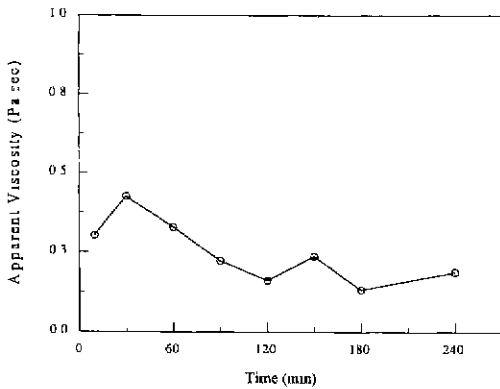


Fig. 6. Effect of time on viscosity of the slurry.

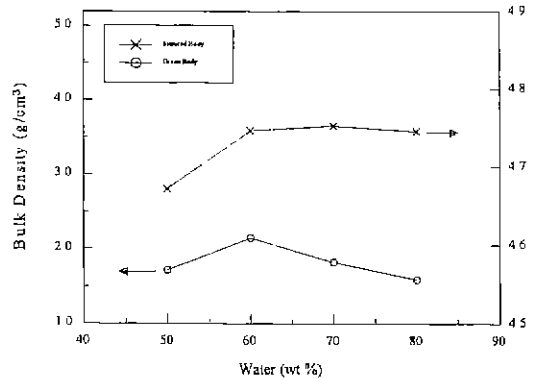


Fig. 8. Effect of water content on bulk density of green and sintered bodies.

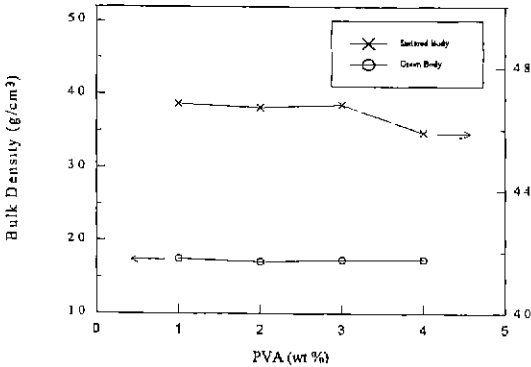


Fig. 7. Effect of PVA concentration on bulk density of green and sintered bodies.

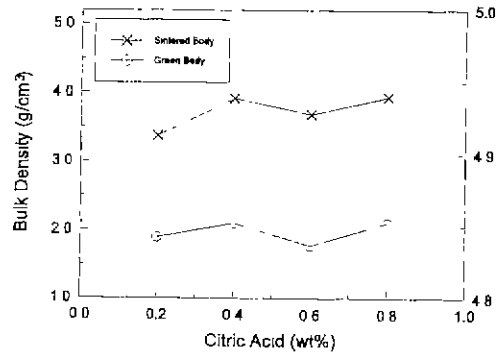


Fig. 9. Effect of citric acid concentration on bulk density of green and sintered bodies.

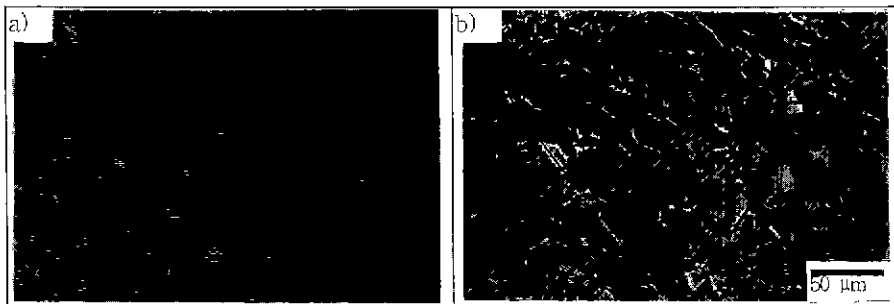


Fig. 10. Microstructure of Mn-Zn ferrite specimens sintered at 1250°C for 2 hours: a) slip casting b) die pressing

한 소결체의 소결밀도는 결합제의 양이 증가함에 따라 다소 감소함을 보인다. 이것은 결합제의 양이 증가함에 따라 결합제 조각시 생성된 기공의 양이 증가하기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 8은 증류수의 양에 따른 시편의 성형 및 소결밀도를 나타낸 것이다. 증류수의 양이 증가할수록 밀도의 증가를 보이는데 이것은 증류수가 많을수록 점도가 낮아지고 입자들의 Brownian motion이 원활히 이루어져 입자의 완전한 충진을 유도하여 밀도가 증가한 것으로 사료된다.

Fig. 9는 citric acid양에 따른 성형 및 소결밀도를 나타낸 것이다. citric acid의 양이 증가할수록 밀도가 점차적으로 증가함을 알 수 있다. citric acid는 분산제이므로 슬러리의 분산성을 증가시키기에 따라 균일한 충진을 이룰 수 있기 때문이다.

Fig. 10은 알콜탈수법으로 합성한 분체를 주입성형한 후 1250°C에서 2시간 소결한 소결체의 미세구조로서, a)는 주입성형법, b)는 일축가압성형으로 만든 시편의 SEM사진이다. 일반적으로 일축가압성형한 소결체는 크고 불균일한 기공들과 비정상입성장한 grain을 관찰할 수 있다. 그러나 주입성형한 b)의 경우 작고 균일한 grain과 전체적으로 균일하게 분포된 미세기공들을 관찰할 수 있었다.

4. 결 론

공침법의 일종인 알콜탈수법으로 작고 균일한 단분산의 Mn-Zn ferrite분체를 제조하고 이 분체를 이용하여 주입성형조건을 찾고 건식성형법과 성형성을 비교판찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 슬러리의 최적 성형조건은 PVA 2wt%, citric acid 0.6 wt%, 증류수 60 wt%이다.

2. 습식성형의 일종인 주입성형법으로 제조한 시편이 일축가압성형법에 비해 고밀도의 균일한 미세구조를 얻었다.

감사의 글

이 연구는 1996년도 교육부 신소재 학술연구조성비 지원에 의하여 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. E. C. Snelling, *Soft Ferrites Properties and Ap-*

plications, 2nd Edition Butterworths & Co. Ltd, 1-25 (1988).

2. 허원도, "고투자율 Soft Ferrite의 최신 기술 동향," *자성재료 심포지움 논문집*, 서울대학교, The Korean Ceramic Society, 26-32 (1993).

3. 엄태형, 고성만, 서동수, 양준환, 박근하, "공침법에 의한 MnZn Ferrite 분말제조 연구," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **30**(6) 478-484 (1993).

4. 이경희 이병하, 허원도, 황우연, "Formation Reaction of Mn-Zn Ferrite by Wet Process," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **30**(1) 25-33 (1993).

5. A. O. Bochi and E. Gilbert, "Wet Forming Processes as a Potential Solution to Agglomeration Problems," *Advanced Ceramic Processing and Technology*, Edited by Jon G. P. Binner, Noyes Publications US, 73-93 (1990).

6. B. Kellert and F. F. Lange, "Stresses Induced by Differential Sintering in Powder Compacts," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(5) 369-71 (1984).

7. F. W. Dynys and J. W. Halloian, "Influence of Aggregates on Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(9) 596-601 (1984).

8. P. Sainamthip and V. R. W. Amarakoon, "Preparation of Manganese Zinc Ferrite Powders by Alcoholic Dehydration of Citrate/Formate Solution," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(2) c92-c95 (1988).

9. D. H. Lee, H. S. Shin and B. K. Lee, "Synthesis of Mn-Zn Ferrite by Alcoholic Dehydration," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **32**(8) 922-30 (1995).

10. C. B. Kim, H. S. Shin, D. H. Lee, C. H. Kim and B. K. Lee, "Effect of pH on the Precipitation of Manganese Zinc Ferrite Powder by Alcoholic Dehydration of Citrate/formate Solution," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **32**(10) 1123-30 (1995).

11. L. A. Correia, R. J. G. Beenen and H. J. Veringa, "A New Technique to Sturdy Powder Compaction during Slip Casting," *Euro-Ceramics vol. 1*, Edited by G. D. With, R. A. Terpstra and R. Metselaar, 1.186-90 (1989).

12. F. M. Tiller and C. D. Tsai, "Theory of Filtration of Ceramics - I, Slip Casting," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(12) 1510-15 (1984).

13. Pirmin Hidber, Thomas Graule and Ludwig Gauckler, "Interactions Dispersants and Binders with α -Alumina in Aqueous Suspensions," *Ceramic Transactions vol. 54*, Edited by James H. Adair, Jon A. Casey, Clive A. Randall and Sridhar Venigalla, 23-30 (1995).

14. D. W. Johnson, Jr, D. J. Nitti and L. Berrin, "High Purity Reactive Alumina Powders : II, Particle Size and Agglomeration Study," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **51**(12) 896-900 (1972).