

## 알콜탈수법에 의해 제조된 Mn-Zn Ferrite 미분체의 진공주입성형

이경직 · 이대희 · 김창현\* · 이창섭\*\* · 이석기\*\*\* · 이병교

경북대학교 무기재료공학과

\*가야대학교 공학부

\*\*계명대학교 화학과

\*\*\*경북대학교 고분자공학과

(1997년 7월 1일 접수)

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

Gyeng-Jik Lee, Dae-Hee Lee, Chang-Hyun Kim\*, Chang-Seop Ri\*\*,  
Suk-Kee Lee\*\*\* and Byung-Kyo Lee

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

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

\*\*Dept. of Chem., Keimyung University

\*\*\*Dept. of Polymer Sci., Kyungpook National University

(Received July 1, 1997)

### 요 약

알콜탈수법으로 Mn-Zn ferrite 미분체를 합성하고 이 분체를 습식성형법의 일종인 진공주입법으로 성형하였다. 결합제로 polyethylene glycol(PEG)과 polyvinyl alcohol(PVA) 두가지를 사용하였다. Mn-Zn ferrite의 최적의 성형 조건을 얻기 위해서 결합제의 첨가량을 조사하였다. 이를 평가하기 위해 성형체의 파단면, 성형밀도와 소결밀도, 미세구조를 관찰하였다. 진공주입법으로 제조한 시편은 PEG 0.1 wt%, PVA 0.5 wt%일 때 우수한 소결밀도와 균일한 미세구조가 관찰되었다.

### ABSTRACT

Mn-Zn ferrite powders prepared by an alcoholic dehydration method. Vacuum casting, a kind of wet forming process was examined with this powders. As binders, polyethylene glycol and polyvinyl alcohol were used. In order to determine optimum forming conditions, additional amount of binders was exchanged in slurry. In order to estimate this conditions, fracture morphology, densities of green and sintered bodies and the microstructure were observed. High density and homogeneous microstructure in sintered bodies were obtained in the case of 0.1 wt% PEG or 0.5 wt% PVA.

**Key words :** Vacuum casting, Alcoholic dehydration, Mn-Zn Ferrite, PVA, PEG

### 1. 서 론

최근에 들어 소결체의 전기적, 자기적 특성을 향상시키고자 분체의 물성 증진에 관한 연구가 많이 행해지고 있으며<sup>1,2)</sup>, 특히 전통적인 분체합성법인 고상반응법 이외에도 액상반응법과 기상반응법 등을 이용하여 합성분체의 물성을 근본적으로 개선하고자 하는 노력이 많이 행해져 왔다. 그 성과로 submicron 단위까지 입자의 크기와 형상을 제어할 수 있었다. 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 입자들로 인해 건식 가압성형시에 입자 입자들간의 마찰 및 금형벽과 입자들간의 마찰력 증가로 인해 성형압력의 균일한 전달이 이루어지지 않기 때문에 입자들의 충전과 유동이 어려워지고 성형체 내부에 국부적인 밀도 편차가 존재하게 된다.<sup>3)</sup> 그리고 미세한 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.<sup>4,5)</sup>

이러한 문제점들의 해결을 위해 열처리 과정에서 생성된 응집체를 분쇄하여 균일한 크기의 미분체를 얻거나 성형방법에서의 습식성형법을 사용하여 이를 해결하고자 한다. Lee 등<sup>6)</sup>이 습식성형법의 일종인 주입성형법을 사용하여 국부적인 밀도구배가 없는 균일한 성형체를 제조하였다고 보고한 바 있다. 그러나 주입성형의 경우 공정시간이 길고 성형체의 강도가 약하며 석고형틀에서의 불순물 혼입을 야기시킬 수 있다. 본 실험에서는 이런 단점을 보완하기 위해 현탁액 상태를 이용한 진공 주입<sup>7,8)</sup>을 도입하여 공정시간을 줄이고 오염을 방지하고 그리고 소결성의 향상을 꾀하고자 하였다.

## 2. 실험방법

조성식( $Mn_{0.51}Zn_{0.42}$ ) $Fe_{2.07}O_4$ 의 Mn-Zn ferrite분체를 합성하기 위하여 공침법의 일종인 알콜탈수법<sup>9-11)</sup>을 사용하였다. 출발물질로는 시약급의 ferric citrate hydrate와  $Mn_2O_3$ , ZnO를 사용하였으며 액체시약 역시 시약급의 formic acid와 ammonia water, ethylalcohol을 사용하였다. 먼저 ferric citrate hydrate를 증류수와 15N 농도의 암모니아수에 100°C로 가열교반하면서 녹여 citrate solution을 만든다.  $Mn_2O_3$ 와 ZnO도 동일한 방법으로 증류수와 formic acid에 녹여 formate solution을 만들었다. 각각의 용매 비율은 증류수:암모니아수=7:1, 증류수:formic acid=2:1로 정하여 pH는 2.5로 고정하였다. 제조된 각각의 용액을 혼합교반하여 완전 혼합용액을 만든 후 이류관 노즐을 통하여 부피비 1:12의 에탄올에 분무하였다. 탈수 반응에 의해 얻어진 침전물을 감압여과하여 120°C에서 12시간동안 건조시킨 후 400°C의 공기 중에서 5시간동안 유기물 분해하고 900°C에서 2시간 동안 하소하였다. 하소된 분체를 steel ball을 사용하여 2시간동안 재분쇄하였다. 재분쇄된 분체에 분산제(citric acid), 그리고 분산매(증류수)를 넣고 zirconia ball을 사용하여 0.5시간동안 혼합한 후 결합제 [PVA(500) or PEG(6000)]를 넣어 1.5시간동안 혼합하여 현탁액을 만들었다. 제조된 현탁액을 glass filter를 이용한 형틀에 주입하고 200 mmHg까지 감압한 후, 만들어진 케이크를 형틀에서 분리하여 40°C에서 24시간 건조하였다. 건조된 시편을 500°C에서 5시간동안 결합제를 burn-out하였다. 승온속도와 냉각속도는 100°C/hr로 하였다.

Fig. 1과 Fig. 2는 각각 진공주입성형의 공정도와 모형도를 나타낸 것이다. 하소후 재분쇄한 미분체를 결합제와 분산제, 물을 넣고 ball mixing한 현탁액을 glass filter를

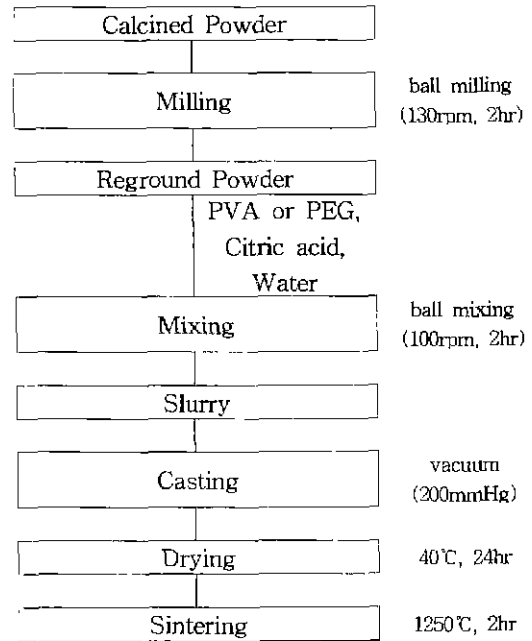


Fig. 1. Experimental procedure of vacuum casting.

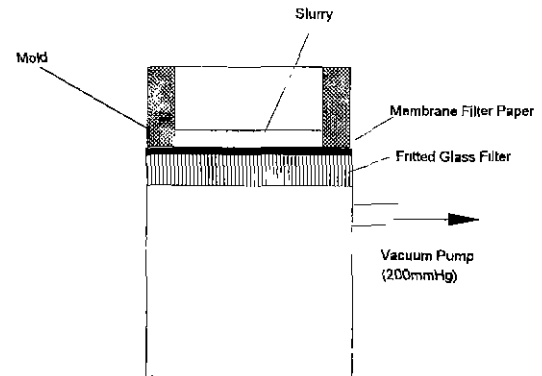


Fig. 2. Schematic diagram of vacuum casting.

이용한 형틀에 분는다. 형틀을 약 200 mmHg정도로 감압하여 주입성형한다. 만들어진 cake를 형틀과 분리 후 40°C에서 24시간 건조하였다. 소결과정은 900°C까지 300°C/hr로 승온하고 1시간동안 유지한 후 1250°C까지 100°C/hr로 승온한 다음 1250°C에서 2시간동안 유지하고 소결종료 30분전부터 0.01%  $O_2$ 분위기로 하였다. 냉각시 1000°C이하는 로냉하였다.

건식성형법과의 비교를 위해 같은 조건으로 제조된 Mn-Zn Ferrite 미분체를 사용하여 100 MPa로 일축가압성형한 시편도 관찰하였다. 각각의 시편의 파단면, 성형 및 소결밀도와 미세구조를 관찰하였다.

입자의 형상 관찰은 주사전자현미경(JEOL, JSM-5400,

Japan)을 이용하였으며 하소 분체의 상분석은 X-선 회절 장치(MAC, M03XHF, Japan)를 사용하였다. 현탁액의 점도는 회전점도계(HAAKE, VT500, Germany)를 이용하여 측정하였으며 시편의 성형밀도는 치수법으로, 소결밀도는 아르키메데스법으로 측정하였다. 미세구조는 광학 현미경(OLYMPUS, BHM, Japan)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 알콜탈수법으로 합성한 하소분체의 응집체를 이룰 재분쇄한 분체의 SEM 사진이다. 그림 a)의 900°C

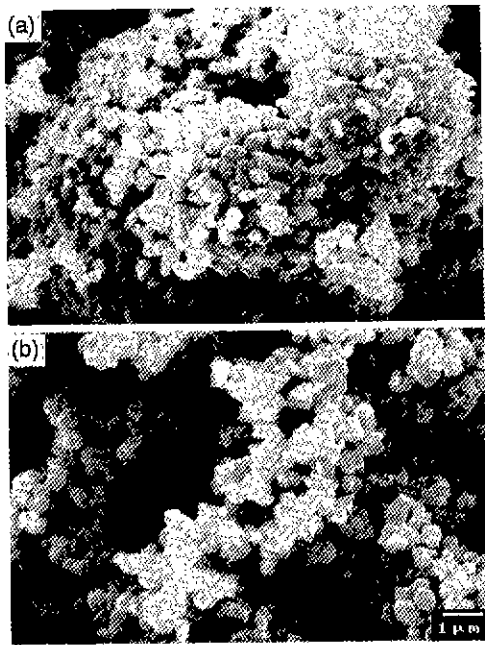


Fig. 3. SEM photographs of a) calcined and b) re-ground fine powders

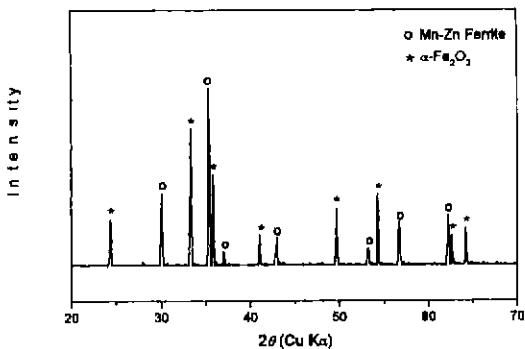


Fig. 4. XRD pattern of Mn-Zn powder calcined at 900°C for 2 h.

에서 하소한 분체는 일차입자의 크기가 미세한 구형의 단분산이지만 하소시 일차 입자들간의 응집으로 인해 형성된 큰 응집체가 관찰된다. 이와 같은 응집체의 존재는 성형시 성형의 불균일을 일으킬 수 있고 미세구조에도 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.<sup>12)</sup> 그림 b)의 재분쇄한 분체는 큰 응집체가 분쇄되어 전체적으로 작고 균일한 일차입자들로 구성되어 있음을 확인할 수 있다.

Fig. 4는 900°C에서 2시간 동안 하소한 분체의 XRD pattern을 나타낸 것이다. Mn-Zn ferrite의 spinel상이 만들어 졌음을 확인할 수 있다. α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(hematite)에 의한 회절피크가 약하게 나타나고 있으므로 완전히 합성된 spinel 상과 미반응된 소량의 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 혼재하고 있는 것으로 추정된다.

Fig. 5는 분산제로 사용된 citric acid의 양에 따른 현탁액의 점도를 나타낸 것이다. Citric acid를 첨가함에 따라 0.6 wt.%까지는 점도가 낮아지다가 그 이후는 다시 증가함을 보여준다. 이것은 citric acid가 첨가됨에 따라 분산제로써 입자에 흡착되어 입자들간의 입체적 방해와

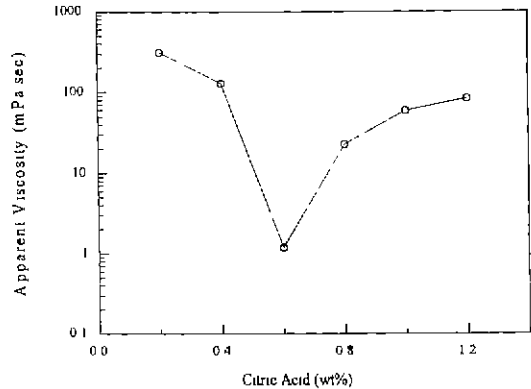


Fig. 5. Viscosity of the slurry with variation of dispersant content.

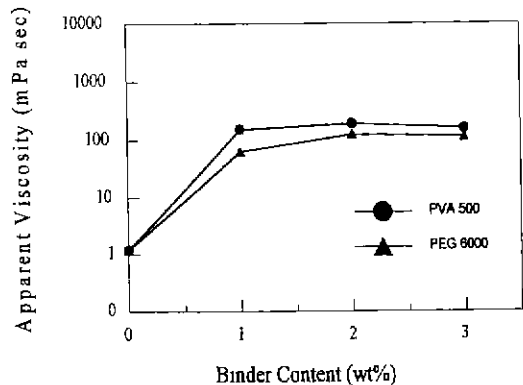


Fig. 6. Viscosity of the slurry with variation of binder content(citric acid=0.6 wt%, water=60 wt%).

정전기적 반발에 의해서 현탁액을 안정화시키지만<sup>13,14)</sup> 입자표면을 완전히 흡착한 후에는 분산제 자체의 엉김현상 때문에 점도가 증가하는 것으로 사료된다. 따라서 본 실험에서는 분산제인 citric acid의 양을 0.6 wt%로 고정하여 실험하였다.

Fig. 6은 증류수와 citric acid의 양을 각각 60 wt%와 0.6 wt%로 고정했을 때 결합제로 사용한 PVA와 PEG 양에 따른 현탁액의 점도변화를 나타낸 것이다. 결합제의 양이 증가할수록 점차적으로 현탁액의 점도가 증가하는 경향을 보인다. 이것은 분체입자표면에 흡착된 결합제의 양이 증가할수록 흡착된 고분자간의 인력으로 인해 점도가 증가하고 분체입자 표면에 단분자층로 흡착된 이후 계속 첨가된 결합제 역시 고분자 chain의 엉김현상을 유발하여 점도 증가에 기여한 것으로 생각된다. 그리고 같은 농도에서 상대적으로 PVA를 첨가했을 경

우 점도가 PEG를 첨가했을 경우보다 높게 나타났다. 이는 상온에서 PEG의 Tg(glass transition temperature)가 PVA보다 낮기 때문에 PEG가 PVA보다 낮은 점도를 나타내는 것으로 사료된다.

Fig. 7은 결합제의 양에 따른 진공주입성형한 시편의 성형밀도의 변화를 나타낸 것이다. 결합제의 양이 증가함에 따라 PVA를 결합제로 사용한 경우 성형체의 밀도는 거의 변화가 없고 일축가압성형법으로 만든 시편보다 낮다. 반면에 PEG를 첨가했을 경우 성형체의 밀도가 완만하게 떨어지는 경향을 보인다. 이것은 결합제의 양이 증가함에 따라 점도의 증가로 인한 균일한 입자의 충전을 얻기 어렵고, 결합제 burn-out시 생성된 기공의 영향 때문인 것으로 보고된 바 있다.<sup>15,16)</sup> 긴 chain을 가진 PEG의 경우 PVA보다 낮은 성형밀도를 가지는 것으로 관찰되었다.

Fig. 8은 결합제의 양에 따른 성형체의 파단면을 나타

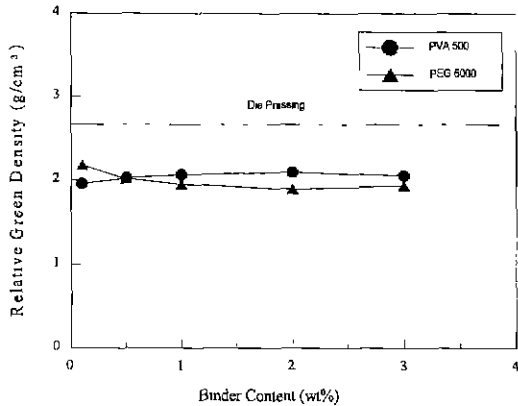


Fig. 7. Green density of Mn-Zn ferrite specimens with variation of binder content.

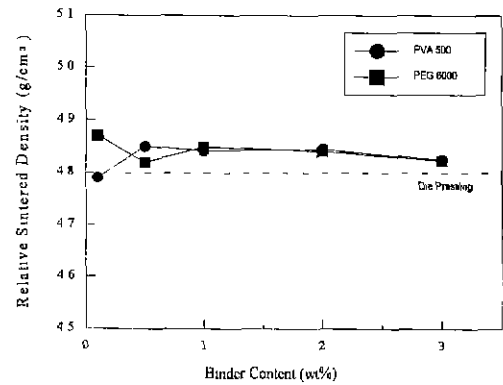


Fig. 9. Sintered density of Mn-Zn ferrite specimens with variation of binder content.

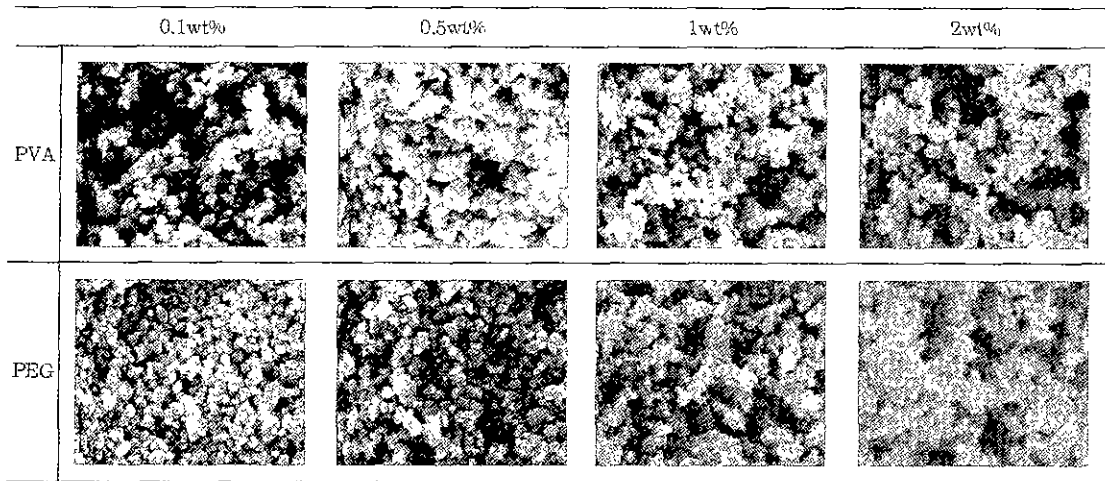


Fig. 8. Fracture morphology of Mn-Zn ferrite specimens with variation of binder content.

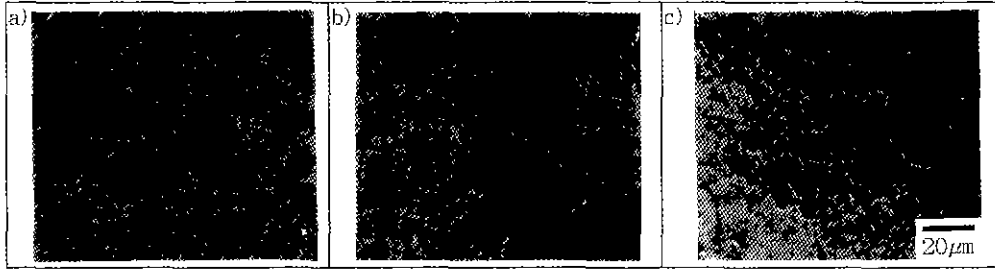


Fig. 10. Microstructure of Mn-Zn ferrite sintered bodies; a) 0.5 wt% PVA(vacuum casting), b) 0.1 wt% PEG (vacuum casting) and c) 1.0 wt% PVA (diepressing, 100MPa).

낸 SEM사진이다. 결합제의 양이 증가할수록 PVA와 PEG 모두 기공의 양이 증가함을 알 수 있다. Fig. 7의 밀도변화요인으로 성형체의 파단면도 비슷한 경향을 나타낸다. 결합제의 양이 증가함에 따라 PEG를 결합제로 사용했을 경우 PVA보다 낮은 밀도변화를 보인다. 이는 PEG의 긴 chain이 균일한 입자충전을 방해하는 효과가 PVA보다 큰 것으로 사료된다.

Fig. 9는 진공주입한 시편의 소결밀도를 나타낸 것이다. 결합제의 양에 따라 거의 비슷한 결과를 보이지만 낮은 농도에서 PEG가 PVA보다 더 높은 밀도를 나타낸다. 이것은 Fig. 7에서 성형체의 파단면 사진에서 보듯이 균일한 입자충전으로 인한 것으로 사료된다. 결합제의 양이 증가함에 따라 입을 알 수 있다. PVA를 결합제로 사용한 경우 소결체의 밀도는 거의 변화가 없고 일축가압성형법으로 만든 시편보다는 높다. 반면에 PEG를 첨가했을 경우 소결체의 밀도가 완만하게 떨어지는 경향을 보인다. 이것은 Fig. 6과 Fig. 7의 밀도변화 요인때문인 것으로 사료된다. PEG는 0.1 wt%에서 PVA는 0.5 wt%에서 상대적으로 높은 소결밀도를 얻었다.

Fig. 10에서는 성형시 균일한 충전이 가능한 PVA 0.5 wt%와 PEG 0.1 wt%로 진공주입한 시편과 일축가압성형한 시편을 1250°C에서 2시간 동안 소결후 미세구조 사진이다. 일축가압성형한 소결체는 크고 불균일한 기공들과 비정상입성장거동을 관찰할 수 있다. 그러나 진공주입한 시편에서는 입계에 기공들이 관찰되지만 전체적으로 grain이 작고 균일한 크기이며 입내 기공이 존재하지 않는 균일한 미세구조를 관찰할 수 있다.

#### 4. 결 론

알콜탈수법으로 제조한 Mn-Zn ferrite 미분체를 습식성형법의 일종인 진공주입성형하여 결합제의 종류에 따른 현탁액의 조건과 일축가압성형과의 비교에서 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 습식성형의 일종인 진공주입법으로 제조한 Mn-Zn

ferrite 소결체는 일축가압성형법에 비해 높은 소결밀도의 균일한 미세구조를 얻었다.

2. 성형시 현탁액의 조건으로는 PEG는 0.1 wt%일 때, PVA 0.5 wt%일 때(분산제 citric acid 0.6 wt%, 분산매 water 60 wt%), 높은 소결밀도와 균일한 미세구조를 관찰할 수 있었다.

3. 습식성형법의 일종인 진공주입법으로 성형할 경우 낮은 성형밀도에서도 소결성의 향상을 가질 수 있는 것으로 사료된다.

#### REFERENCES

1. 엄태형, 고성만, 서동수, 양준환, 박근하, "공침법에 의한 Mn-Zn Ferrite 분말제조 연구," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **30**(6) 478-484 (1993).
2. 이경희, 이병하, 허원도, 황우연, "Formation Reaction of Mn-Zn Ferrite by Wet Process," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **30**(1) 25-33 (1993).
3. A. O. Bochi and E. Gilbert, "Wet Forming Processes as a Potential Solution to Agglomeration Problems", *Advanced Creamic Processing and Technology*, Edited by Jon G. P. Binner, 73-93 (1990).
4. B. Kellet and F. F. Lange, "Stresses Induced by Differential Sintering in Powder Compacts," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(5) 369-71 (1984).
5. F. W. Dynys and J. W. Halloran, "Influence of Aggregates on Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(9) 596-601 (1984).
6. 이경직, 이대회, 김창현, 이창섭, 이석기, 이병교, "Slip Casting of Mn-Zn Ferrite Fine Powders Prepared by Alcoholic Dehydration," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **34**(4) 394-398 (1997).
7. David W. Richerson, "Modern Cermic Engineering," 2nd Edition, Marcell Dekker, Inc., New York, pp.462-463 (1992).
8. James S. Reed, "Introduction to the Principles of Ceramic Processing," John Wiley & Sons, Inc., Singapore, pp.393 (1988).
9. P. Sainamthip and V. R. W. Amarakoon, "Preparation of Manganese Zinc Ferrite Powders by Alcoholic Dehy-

- dration," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(2) c92-c95 (1988).
- 10 이대희, 신효순, 이병교, "Synthesis of Mn-Zn Ferrite by Alcoholic Dehydration," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **32**(8) 922-30 (1995).
  - 11 김창범, 신효순, 이대희, 이병교, "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).
  - 12 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).
  - 13 Richard E Mistler, "Tape Casting : The Basic Process for Meeting the Needs of the Electronics Industry," *Ceramics Bulletin*, Vol.69, No.6 (1990).
  - 14 Rodrigo Moreno, "The Role of Slip Additives in Tape Casting Technology:Part-Solvents and Dispersants," *The Ceramic Society Bulletin*, **71**(10) 1521-1531 (1992).
  - 15 K. Saitoh, "ファインセラミックス成形と有機材料," CMO, 東京, pp.91-124 (1985).
  - 16 R. A. Dimilia and J. S. Reed, "Effect of Humidity on the Pressing Characteristics of Spray-Dried Alumina"; in *Advances in Ceramics*, Vol. 9, Forming of Ceramics, Edited by J. A. Mangels, *Am. Ceram. Soc., Inc.*, pp.38-46 (1984).