

재분쇄 조건이 Mn-Zn Ferrite의 미세구조에 미치는 영향

추호성 · 이대희 · 이석기* · 상희선** · 이병교

경북대학교 무기재료공학과

*경일대학교 공업화학과

**경일대학교 안전공학과

(1999년 4월 10일 접수)

Effect of Regrinding Condition on Microstructure in Mn-Zn Ferrite

Ho Sung Choo, Dae Hee Lee, Suk Kee Lee*, Hie Sun Sang**
and Byung Kyo Lee

Department of Inorg. Mater. Eng., Kyungpook National University Taegu 702-701, Korea

*Department of Industrial Chem., Kyungil University Kyungsan 712-701, Korea

**Department of Safety Eng., Kyungil University Kyungsan 712-701, Korea

(Received April 10, 1999)

초 록

비정상입성장이 쉽게 발생하는 기구로 알려진 Mn-Zn Ferrite 제조시 공정 인자 중 재분쇄시 초기 슬러리 조건과 분쇄시간을 변화시키며 미세구조를 관찰하였다. 초기 슬러리에서 분체의 비율이 높고, 분쇄 시간이 길수록 비정상입성장이 관찰되었다. 비정상입성장이 관찰된 15/85 조건과 16.5/83.5 조건에서 60시간 분쇄한 분체의 경우 각 조건에서 40시간 분쇄한 분체와 입도분포상의 큰 차이는 없었다. 이와 같은 결과는 분체의 입도분포의 증가가 비정상입성장의 seed로 작용한다는 Chol의 결과와는 상이한 결과이다. 본 실험에서 관찰된 비정상입성장은 분체의 활성화에 의한 영향으로 생각된다.

ABSTRACTS

Among the processing parameters, known to lead the abnormal grain growth, in the preparation of Mn-Zn ferrite, the effects of regrinding slurry condition and regrinding time on the microstructure were investigated. The abnormal grain growth was observed with increasing powder fraction in initial slurry and regrinding time. Abnormal grain growth was observed from the specimens prepared from the powders reground at 15/85(powder/water vol%) and 16.5/83.5 conditions for 60 h. However, the particle size distribution in the powders was similar to that of powders reground at the above slurry conditions for 40 h. The result was different from the Chol's result. The abnormal grain growth in this study is likely attributed to increased powder activity

Key words : Mn-Zn Ferrite, Microstructure, Particle size, Abnormal grain growth

1. 서 론

Mn-Zn 페라이트는 전자 통신 분야, 오디오, 비디오의 기록용 헤드, 요크 코일 등의 전자 부품에 많이 응용되고 있으며, 금속에서는 찾아볼 수 없는 높은 초투자율과 높은 전기 저항의 공존으로 현재까지 대체 물질의 발견이 이루어지지 않은 중요한 자성 물질이다.¹⁾

Spinel형 soft 페라이트의 일종인 Mn-Zn 페라이트는 사용 목적에 따라 상이한 미세구조가 요구된다. 고투자율체의 경우는 내부 기공이 없으며 크고 균일한 입경을

가진 미세구조가 요구되며, 저손실체의 경우는 고투자율체에 비해 상대적으로 작은 입경이 요구된다. 두 경우 입경의 크기 차이는 있으나 균일한 미세구조가 요구되는 것은 동일하다. 하지만, 높은 자기적 물성을 가지기 위해 요구되는 입내 기공의 제거와 균일한 결정립 등의 조건에 악영향을 미치는 비정상입성장이 쉽게 유발하는 것이 단점이다.^{2,3)}

요업체에서 비정상입성장이 일어나는 요인으로는 원료 분말의 넓은 입도분포, 소량의 액상의 존재, 기공의 불규칙 소멸이 등의 제 이상이 소결과정 중 불규칙하게 소멸

할 때 일부 입계의 이동이 선택적으로 빨라지므로 나타나는 것, 시편내에 존재하는 화학적, 물리적 불균일성 등이 제안되고 있으나 현재까지 뚜렷한 원인규명이 불충분한 형편이다.⁴⁾

Mn-Zn 페라이트계에서도 비정상입성장의 요인으로 여러 요인들이 제시되고 있다. Chol⁵⁾은 재분쇄시 분쇄 시간의 증가에 따른 입도분포의 증가를 비정상입성장의 요인으로 제시하였으며, Yan⁶⁾은 불순물의 혼입에 따른 비정상입성장의 가능성을 제시하였다.

Mn-Zn 페라이트계에서 비정상입성장의 요인으로 제시되고 있는 입도분포의 변화와 불순물의 혼입 등이 모두 공정인자에 의해 많은 영향을 받게 되므로, 공정인자에 따른 비정상입성장의 경향을 알아보는 것이 매우 중요하리라 생각된다.

이에 본 실험에서는 하소 분말의 분쇄에 있어, 초기 슬러리 점도에 따른 분쇄효율의 차이 및 분쇄시간에 따른 입도분포의 변화가 미세구조에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다. 또한, 동일한 조건에서 제조된 분체에 있어 성형압에 따른 미세구조의 변화도 함께 고찰하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 출발원료로 시약급의 Fe₂O₃, Mn₃O₄, ZnO를 각각 52.5, 8.5(MnO-25.5 mol%), 22.0 mol%로 칭량하여 고투자율제 조성이 되도록 하여 실험하였다. Fe₂O₃는 순도가 99.6% 이상이며, SiO₂의 함량이 80 ppm 정도이고 평균입경이 0.52 μm이다. Mn₃O₄는 순도 99.4%, 평균입경이 0.41 μm이며 ZnO는 순도 99.9%, 평균 입경이 0.54 μm이었다. 한편 원료분체의 혼합, 하소후의 재분쇄시 steel 볼을 분쇄 매체로 한 습식볼밀법을 행하였기 때문에 이 과정에서 볼의 마모에 따른 불순물의 혼입이 일어나 초기 출발조성의 변동이 일어나게 되므로 이의 보정을 위해 XRF(PW2400, PHILIPS)를 이용하여 Fe 혼입량을 산출한 후 분석결과를 참고하여 최종 분쇄 후의 시료조성이 출발조성과 일치하도록 원료 혼합시 적정량의 Mn₃O₄와 ZnO를 첨가하여 조성을 보정하는 방법을 택하였다.

120 rpm에서 10시간 습식 볼밀링하여 혼합하였으며, 혼합분체를 900°C까지 300°C/hr로 승온하여 1시간 유지한 후 냉각하여 하소 분체를 제조하였다.

재분쇄는 125 rpm에서 슬러리 조건과 분쇄 시간을 변화시키며 행하였다. 슬러리 조건은 분체와 증류수의 비가 부피비로 13.5:86.5, 15:85, 16.5:83.5(이후 14, 15, 16으로 표기)가 되도록 하였으며, 분쇄 시간은 각 슬러리 조건에서 20시간, 40시간, 60시간으로 변화시켰다.

성형압을 각각 1, 2, 3 ton/cm²으로 하여 일축가압 성

형한 후 500°C에서 결합제를 소각하였다. 대기중에서 900°C까지 300°C/hr의 승온 속도로 승온한 후 1시간 유지후 1250°C까지 100°C/hr의 속도로 가열하고 2시간 유지하여 소결하였다. 소결된 시편은 1000°C까지는 100°C/hr의 냉각속도로 냉각한 후 이후는 로냉하였다. 소결시 분위기는 로냉 시작 30분 전부터 상온까지 질소 가스(99.9%)를 400 cc/min씩 흘려 Fe의 산화를 억제하고자 했다.

재분쇄한 분체의 입도는 입도분석기(SHIMAZU SA-CP3)를 이용하여 분석하였다. 성형체의 소결밀도는 컷수법으로, 소결체의 소결밀도는 아르키메데스법으로 측정하였다. 미세구조는 광학현미경을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1, Fig. 2과 Fig 3은 동일한 분쇄 시간동안 슬러리 조건에 따른 입도 분포의 변화를 보여주고 있다. 분말의 함량이 많은 16 조건이 다른 두 조건에 비해 분쇄능이 떨어져 평균입도가 상대적으로 크게 나타나고 있다. 이는 슬러리의 초기 점도가 주어진 회전수에서 효율적인

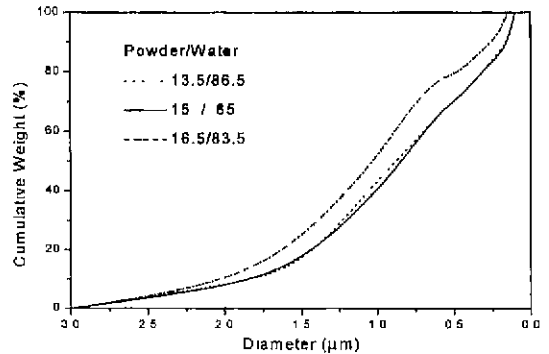


Fig. 1. Particle size distributions with variation of powder/water volumetric ratios (Ball-milled for 20 h).

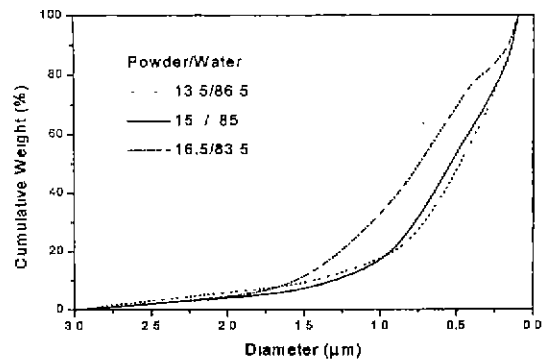


Fig. 2. Particle size distributions with variation of powder/water volumetric ratios (Ball-milled for 40 h).

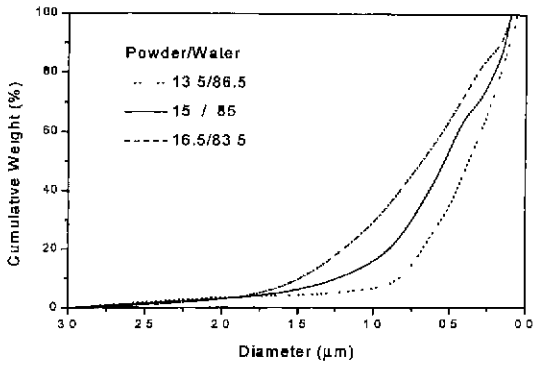


Fig. 3. Particle size distributions with variation of powder/water volumetric ratios (Ball-milled for 60 h).

분쇄가 이루어지는 점도를 넘어서 있어 다른 조건에 비해 분쇄능이 떨어진 것으로 생각된다. 반면, 15 조건과 13 조건의 경우는 20시간과 40시간까지는 매우 유사한 입도분포를 보여주고 있다. 하지만, 60시간 분쇄한 경우의 평균입도는 14 조건이 15 조건에 비해 매우 작게 나타나고 있다. 이는 15 조건의 경우 초기 슬러리 조건이 효율적인 분쇄가 일어나는 슬러리 조건에서 분쇄가 진행됨에 따라 그 영역을 벗어나게 되어 분쇄능이 떨어진 것으로 생각되며, 13 조건의 경우는 분쇄가 진행함에 따라 수반되는 점도의 증가에 의해 슬러리 조건이 효율적인 분쇄가 일어나는 조건에 접근하게 됨으로 이러한 차이를 보인 것으로 생각된다. 입도 분포적 측면에서는 슬러리 조건이 동일한 경우는 분쇄 시간이 증가할수록, 동일 시간 분쇄시에는 16, 15, 13 순으로 더 넓은 입도분포를 가지게 됨을 알 수 있다. 분쇄 시간의 증가에 따라 입도 분포와 함께 중요한 고려 사항중의 하나인 불순물의 혼입 가능성은 ICP(JY-38plus, France)를 이용하여 분석하였다. 분석결과 초기 슬러리 조건에 따른 Ca 이온의량은 13 조건에서 60시간 분쇄한 분체의 경우 24 ppm을 보였고, 16 조건에서 60시간 분쇄한 분체가 32 ppm을 보였다. 슬러리 조건의 차가 가장 심하고, 분쇄 시간이 가장 길어 불순물의 혼입의 정도가 가장 심할 것으로 예상되는 두 조건의 분체에서 Ca 이온의 차가 10 ppm 이하로 분쇄시 불순물의 혼입 정도는 측정 오차 고려시 유사한 것으로 생각된다. 따라서, Yan³¹ 등에 의해 제기된 불순물의 혼입에 따른 비정상입성장의 가능성은 본 실험에서는 배제하여도 무방할 것으로 생각된다.

Fig. 4는 각 조건에서 분쇄된 분체의 B.E.T. 비표면적이다. 슬러리에서 분체가 차지하는 부피비가 증가할수록 동일 시간 분쇄시 낮은 B.E.T. 수치를 나타내고 있다. 이는 위에서 언급한 입도 분석 결과와 잘 일치하는 결과를 보여준다. 특히, 16 조건의 경우 40시간 분쇄시의 경우

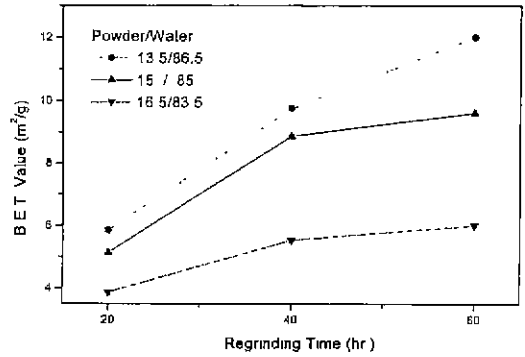


Fig. 4. B.E.T. specific surface area of regrinded powders.

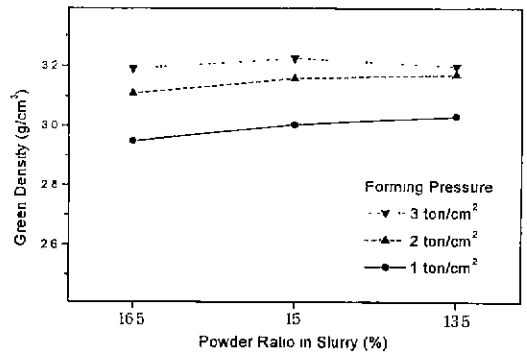


Fig. 5. Green density of powders milled in three milling conditions for 40 h.

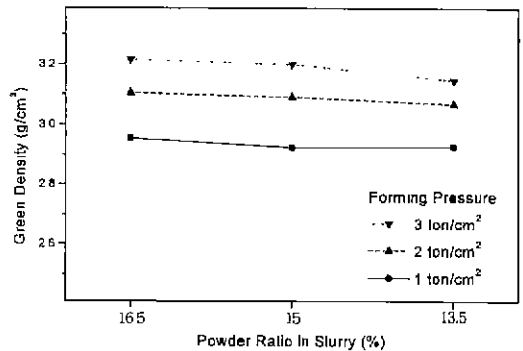


Fig. 6. Green density of powders milled in three milling conditions for 60 h.

와 60시간 분쇄시의 비표면적이 거의 차이를 보이지 않고 있다. 이러한 결과도 입도 분석 결과와 잘 일치하는 결과이다.

Fig. 5와 Fig. 6은 동일 시간 분쇄시 슬러리 조건과 성형압에 따른 성형밀도의 변화를 나타낸 그림이다. 두 그림 모두 동일 성형압에서 성형시 슬러리 조건 변화에 따른 성형압의 변화는 그리 크지 않았다. 40시간 분쇄한

분체의 경우 3 ton/cm²으로 성형하였을 때 분체의 비가 15 이상인 경우가 14인 경우보다 높은 성형밀도를 나타내고 있다. 이는 분쇄가 진행됨으로 입자의 미세화에 따른 입경의 감소가 성형시 긍정적인 요인으로 작용한 것으로 생각된다. 반면, 60시간 분쇄한 분체의 경우 분체의 미세화가 많이 진행된 분체의 성형밀도가 더 낮은 값을 보여주고 있다. 이는 13 조건에서 분쇄된 분체의 경우, 분쇄가 장시간 계속적으로 이루어짐에 따라 분체의 미립화가 이루어짐에 따라 성형시 분체와 분체, 몰드와 분체 간의 마찰력 증가가 성형시 악영향을 미친 결과로 생각된다.

Fig. 7은 각각의 분쇄 조건에서 40시간 분쇄한 분체를 성형압을 달리하여 성형한 후 1250°C에서 소결한 시편의 미세구조이다. 균일한 입경 분포를 보이는 14와 15 조건에 비해 16 조건은 평균 입경에서 벗어나 과도하게 성장한 입자가 관찰되고 있다.

Fig. 8은 각각의 분쇄 조건에서 60시간 분쇄한 분체를 성형압을 달리하여 성형후 소결한 미세구조이다 40시간 분쇄후 소결한 미세구조에 비해 13 조건을 제외한 두 조건의 경우는 전체적으로 비정상 입성장이 일어났다. 또한, 동일 분체를 사용하였더라도 성형압의 변화에 따라 비정상입성장의 진행에 차이를 나타내고 있다. 그러나,

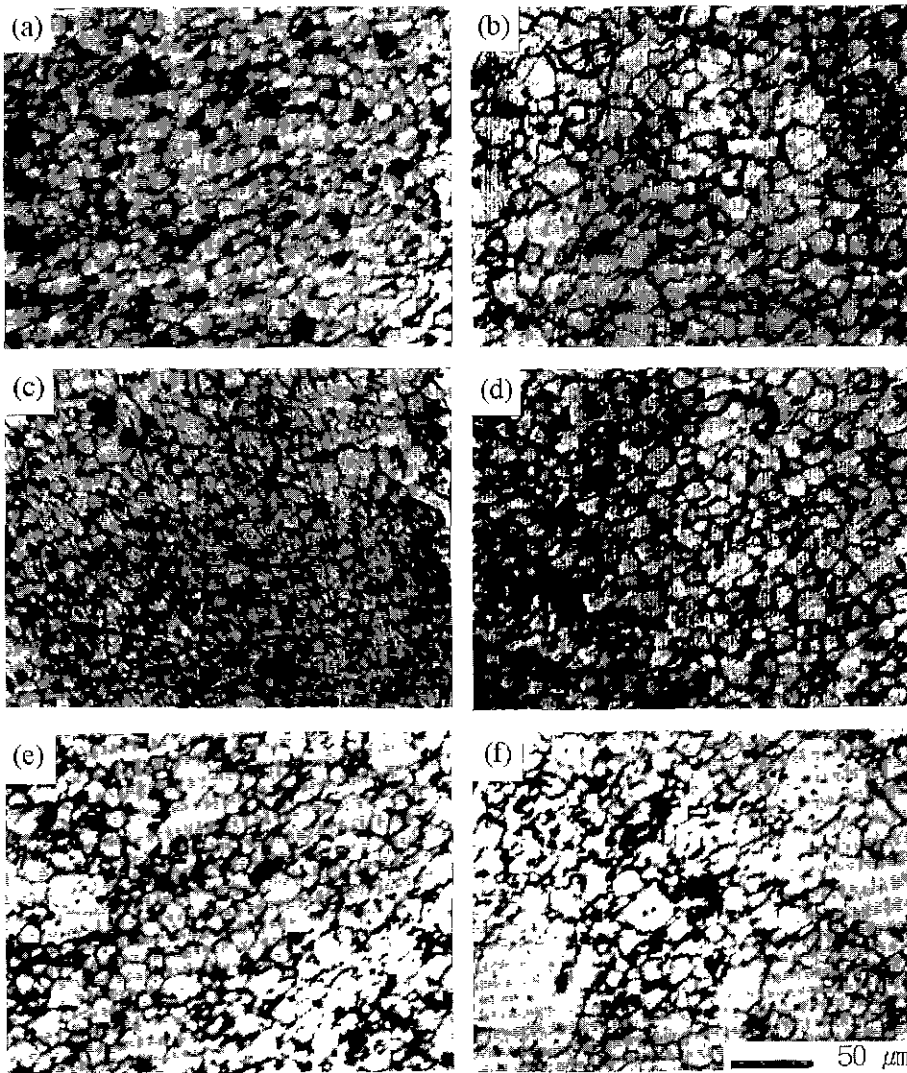


Fig. 7. Microstructures after sintering at 1250°C using powders ground for 40 h with various slurry conditions and forming pressures; (a) 13.5/86.5-1 ton/cm², (b) 13.5/86.5-3 tons/cm², (c) 15/85-1 ton/cm², (d) 15/85-3 tons/cm², (e) 16.5/83.5-1 ton/cm² and (f) 16.5/83.5-3 tons/cm².

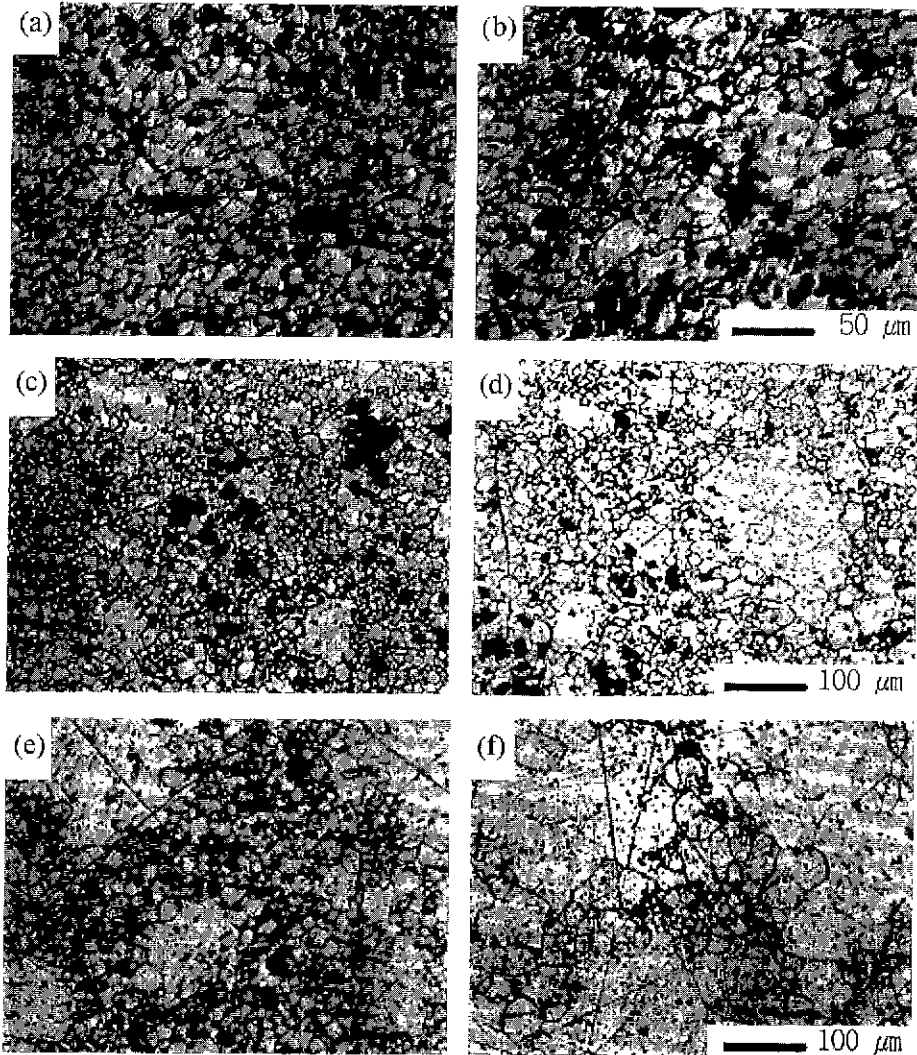


Fig. 8. Microstructures after sintering at 1250°C using powders ground for 60 h with various slurry conditions and forming pressures; (a) 13.5/86.5-1 ton/cm², (b) 13.5/86.5-3 tons/cm², (c) 15/85-1 ton/cm², (d) 15/85-3 tons/cm², (e) 16.5/83.5-1 ton/cm² and (f) 16.5/83.5-3 tons/cm².

동일 면적에 비정상입성장하는 입자의 수는 거의 동일함을 알 수 있다. 이는 초기 성형 밀도가 높아서 치밀화와 입성장이 빠르게 일어난 결과인 것으로 생각된다.

15 조건의 경우는 40시간 분쇄시에는 전혀 관찰되지 않은 비정상입성장이 관찰되고 있다. 이러한 경향은 분쇄 시간의 증가에 따라 입도 분포의 증가에 의해 비정상입성장이 발생한다는 Chol⁹⁾의 결과와 동일한 경향을 보이고 있다. 하지만, 13과 15 조건에서 60시간 분쇄한 두 분체의 입도 분포를 살펴보면 비정상입성장이 관찰되지 않는 13 조건의 분체가 오히려 넓은 입도 분포를 가짐을 알 수 있다. 또한, 16과 15 조건의 경우 입도 분석 결과에서 알 수 있듯이 40시간 이후에는 거의 분쇄가 이루

어지지 않았으나, 미세구조상에서는 큰 변화를 보여주고 있다. 이는 분체의 실제적인 입경의 감소는 이루어지지 않더라도 계속적인 분쇄공정의 진행에 따라 분체의 활성화 정도가 비정상입성장에 영향을 미칠 수 있음을 보여주고 있다.

4. 결 론

초기 슬러리 조건에서 분체의 비율이 증가할수록 분쇄 시간이 증가할수록 비정상 입성장하는 입자가 많이 관찰되었다. 또한, 15와 16 조건의 경우 40시간 이후에는 입도분포상의 큰 변화가 관찰되지 않으나, 미세구조상에는

비정상입성장이 관찰되었다. 이는 분체의 활성화가 비정상입성장의 seed로 작용한 것으로 생각된다.

REFERENCES

1. M. Rozman and M. Drofenik "Sintering of Nanosized MnZn Ferrite Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(7), 1757-64 (1998).
2. E. Roess. "Magnetic Properties and Microstructures of High Permeability Mn-Zn Ferrites," *Ferrites; Proceedings of the International Conference*, July, 1970, Japan.
3. M. F. Yan and D. W. Johnson, JR., "Impurity-Induced Exaggerated Grain Growth in Mn-Zn Ferrites," *J. Am Ceram. Soc.*, **61**(7-8), 342-349 (1978).
4. 신호순 "침전법에 의한 세라믹스 분체합성에서 용매의 영향과 강용집체의 평가," 경북대학교 박사학위논문 (1996).
5. G. R. Chol, "Influence of Milled Powder Particle Size Distribution on the Mn-Zn Ferrite," *J. Am Ceram. Soc.*, **54**(1), 34-39 (1970)