

분무열분해 공정에 의한 폐액으로부터 니켈 페라이트 나노 분말 제조

俞栽根 · 徐相箕 · 姜聖求 · 金左鍊 · 朴施炫 · 金用洙 · 崔載夏* · 孫晉君**

湖西大學校 新素材工學專攻, *忠北大學校 材料工學科, **浦項產業科學研究院

Manufacture of Nano-Sized Ni-ferrite Powder from Waste Solution by Spray Pyrolysis Process

†Jae-Keun Yu, Sang-Kee Suh, Seong-Gu Kang, Jwa-Yeon Kim, Si-Hyun Park, Young-Soo Park*, Jae-Ha Choi* and Jin-Gun Sohn**

Department of Advanced Materials Engineering, Hoseo University, Korea

*Department of Materials Engineering, Chungbuk University, Korea

**Pohang Research Institute of Industrial Science and Technology, Korea

요 약

본 연구에서는 새도우 마스크 제조공정 중 발생하는 Fe-Ni 계 폐산용액을 효율적으로 재활용하기 위하여 폐산용액을 자체 제작한 분무열분해 system을 이용하여 분무열분해시킴에 의해 평균입도 100 nm 이하의 니켈 페라이트(NiFe_2O_4) 나노 분말을 제조하였으며 반응온도, 용액의 농도 및 용액 유입속도의 반응인자들의 변화에 따른 생성된 분말의 특성변화를 파악하였다. 반응온도가 800~1100°C로 증가함에 따라 분무열분해 공정에 의해 생성된 분말의 평균입도가 현저히 증가하였고 점점 치밀한 조직을 나타내었으며 비표면적은 크게 감소하였다. 반응온도의 증가에 따라 니켈 페라이트 상의 생성비율 및 결정성이 증가하였다. 원료용액의 농도가 증가됨에 따라 분말의 평균입도는 점점 증가하고 비표면적은 감소하는 반면 입도분포는 더욱 불규칙하게 나타났다. 용액의 농도 증가에 따라 니켈 페라이트 상의 생성비율 및 결정성은 현저히 증가하고 있었다. 용액의 유입속도 증가에 따라 분말들의 평균입도는 현저히 증가하고 비표면적은 감소하는 반면 입도분포는 불규칙하게 되며 조직의 치밀성도 감소하였다. 용액의 유입속도 감소에 따라 니켈 페라이트 상의 결정성 및 생성비율이 현저히 증가하고 있었다.

주제어: 폐산, 재활용, 분무열분해, 니켈 페라이트, 나노 분말

Abstract

In order to efficiently recycle the waste solution resulting from shadow mask processing, nano-sized Ni-ferrite powder was fabricated through spray pyrolysis process. The average particle size of the powder was below 100nm. In this study, the effects of the reaction temperature, the concentration of raw material solution and the injection speed of solution on the properties of powder were respectively investigated. As the reaction temperature increased from 800°C to 1100°C, average particle size of the powder significantly increased and powder structure became more solid, whereas its specific surface area was greatly reduced. Formation rate and crystallization of NiFe_2O_4 phase increased along with the temperature rise. As the concentrations of iron and nickel components in waste solution increased, particle size of the powder became larger, particle size distribution became more irregular, and specific surface area was reduced. Formation rate and crystallization of NiFe_2O_4 phase increased significantly along with the increase of the concentration of solution. As the inlet speed of solution increased, particle size of the powder became larger, particle size distribution became wider, specific surface area was reduced and powder structure became less solid. As the inlet speed of solution decreased, formation rate and crystallization of NiFe_2O_4 phase significantly increased.

Key words: waste solution, recycling, spray pyrolysis, nickel ferrite, nano powder

† 2003년 4월 11일 접수, 2003년 5월 28일 수리

* E-mail: jkyou@office.hoseo.ac.kr

1. 서 론

일반적으로 미립의 금속산화물 분말을 제조하는 방법은 건식법(고상반응법),¹⁾ 습식법²⁾ 및 분무열분해법³⁻⁵⁾ 등으로 구분 될 수 있다. 국내의 경우 고상 반응법은 제조 공정상의 경제성으로 인하여 대부분의 복합 분말의 제조에 널리 이용되고 있다. 그러나 이 방법은 혼합 등의 과정들이 고체 상태에서 이루어지기 때문에 정밀하고 불순물들의 함량이 엄격히 제한되는 고기능성 부품 제조에는 기술적 한계가 있다. 한편 공침법으로 대표되는 습식법은 생성되는 분말의 순도가 매우 높을 뿐 아니라 입도분포가 균일한 미립의 입자들을 제조할 수 있는 장점이 있는 반면, 생성되는 분말이 대부분 수산화물 형태이기 때문에 산화물 분말을 제조하기 위해서는 열처리 과정이 수반되어야 하므로 입도 조절이 곤란한 단점이 있다. 한편 분무열분해법은 고상 반응법에서는 필수적인 과정들인 고상 분말들의 혼합과 하소에 의한 반응 및 이의 분쇄를 통한 분말 제조의 과정들을 생략시킬 수 있을 뿐 아니라 열분해 조건에 의해 입자 특성 제어가 가능하고 불순물 혼입의 가능성이 적다는 공정상의 장점을 가지고 있다. 또한 고상 상태 보다는 용액상태에서의 불순물 제거가 훨씬 용이하므로 고순도의 원료분말을 제조하는데 적합한 공정 방법이다. 반면 이 방법은 다른 방법들에 비해 원료용액의 제조비용이 고가인 단점이 있다고 알려져 있다. 그러나 이러한 단점은 산업현장에서 발생하는 유기금속을 함유한 폐액을 원료용액으로 사용하는 경우에는 전혀 문제가 되지 않으며 오히려 고기능성의 금속산화물 분말의 제조 뿐 아니라 폐액의 효율적 재활용 측면에서도 매우 바람직한 공정으로 평가되고 있다.

국내의 산업현장에서는 열연강판의 산세공정, 반도체 마스크 제조공정 및 염색 공정 등에서 많은 유기금속을 함유한 폐액이 다량으로 배출되고 있는 실정이다. 국내의 경우 폐액을 이용한 분무열분해법은 포항제철 및 동부제강 등에서 열연강판의 산세시 발생하는 폐산(waste acid)으로부터 염산을 회수함과 동시에 미립의 산화철 분말을 제조하는데 적용되고 있는 정도이며, PCB 제조 공정에서 생성되는 폐동액을 원료로 사용하여 미립의 CuO 분말을 제조하는 연구^{6,7)}가 일부 이루어지고 있는 상황이다. 이들 분야를 제외하고는 폐액으로부터 금속산화물 분말의 제조에 대한 연구가 거의 이루어지지 못하였으며 특히 이들 폐산에 다른 성분들을 용해시킨 복합폐산을 원료용액으로 사용하여 고기능성의 복합산화

물 분말을 제조하는 공정은 전혀 이루어 지지 못하고 있으며 이에 대한 기반 기술도 매우 미약한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 반도체 마스크 제조공정에서 발생하는 Fe-Ni 계 폐산 용액에 Ni 성분을 용해시킨 복합 산용액을 원료용액으로 사용하여 분무열분해법에 의해 입도분포 및 조성이 균일하며, 입자형태가 구상이면서 평균입도가 100 nm 이하인 Ni-ferrite 나노 분말을 제조하며 반응온도, 원료용액의 농도 및 원료용액의 유입속도들의 반응조건 변화에 따른 생성분말의 특성변화를 파악하는데 그 목적이 있다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 반도체 마스크 제조 공정에서 발생하는 폐산을 여과지(5A)로 2회 여과시킨 후 분무열분해를 위한 원료용액으로 사용하였다. 이 정제된 폐산 용액 내의 Fe 및 Ni 성분의 농도는 각각 200 g/l 및 11 g/l이었으며 SiO₂, P, Ca 및 Cu 성분들이 100 ppm 이하로 존재하고 있었으며 용액의 비중은 약 1.5를 나타 내었다. 이 폐산 용액 내에 99% 순도의 NiCl₂·6H₂O를 첨가하여 분무열분해 후의 분말의 조성이 NiFe₂O₄에 해당되도록 복합 산용액을 제조하였다. 제조된 용액은 거의 포화농도에 가까웠으며 증류수로 희석시킴에 의해 최종 제조된 원료 용액 내의 Fe 농도가 200, 100, 70 및 40 g/l가 되도록 다양하게 조절하였다. 본 연구에서는 분무열분해 공정에 의해 입자형상 및 입도분포 등의 특성이 균일한 초미립 분말을 제조하기 위하여 용액의 미립화 장치, 열분해 반응로, bag filter 등의 포집장치 및 유해 생성 가스를 청정 시킬 수 있는 장치까지 포

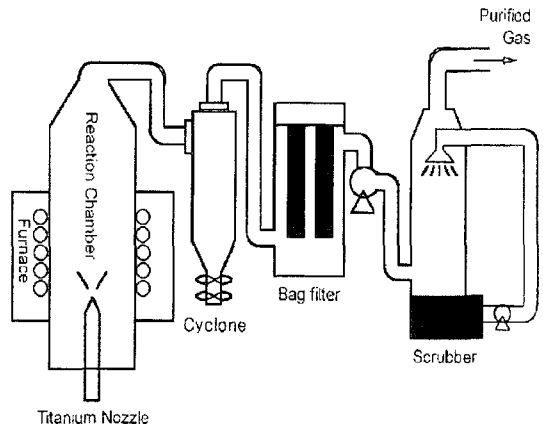


Fig. 1. Schematic diagram of spray pyrolysis system.

합하는 분무열분해 system을 제작하였으며 이를 Fig. 1에 나타내었다. 원료용액인 복합 산용액을 nozzle을 통하여 800~1100°C로 유지되는 반응로 내부로 미립화된 액적형태로 분무시킴으로써 포집장치에서 입도가 100 nm 이하인 Ni-ferrite 분말 및 Fe_2O_3+NiO 의 복합 산화물 분말을 제조하였다. 복합 산용액을 정량화학펌프를 통하여 2~150 cc/min의 유속으로 nozzle의 한쪽 입구를 통하여 공급하고, air compressor로부터 압축된 공기를 3 kg/cm²의 압력으로 nozzle의 다른 쪽 입구로 투입하여 용액을 미립화시킴으로써 반응온도, 원료용액의 농도 및 원료용액의 유입속도의 반응조건 변화에 따른 생성분말의 특성변화를 파악하였다. 반응인자들의 변화에 따른 분말들의 특성 변화는 SEM(입도분포, 평균입도 및 입자형상의 변화), XRD 분석(분말의 상 및 조

성의 변화) 및 비표면적 측정을 통하여 파악하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 원료용액 내의 Fe 성분의 농도를 원액상태인 200 g/l로 유지하고(이때 Ni 성분은 $NiFe_2O_4$ 조성에 해당되는 농도), 공기압력이 3 kg/cm²인 경우에 열분해 반응온도가 800°C로부터 1100°C로 변화함에 따라 나타나는 입자들의 특성변화를 SEM에 의해 나타낸 결과이다. 반응온도의 증가에 따라 생성되는 분말의 평균입도는 증가하고 있었으며 조적도 현저하게 치밀화됨을 알 수 있었다. Nozzle에 의해 미립화된 액적은 반응로 내부로 유입된 후 열분해 반응이 진행될 때 액적 표면에서부터 용질이 고상화되어 석출되기 때문에 액적 내부

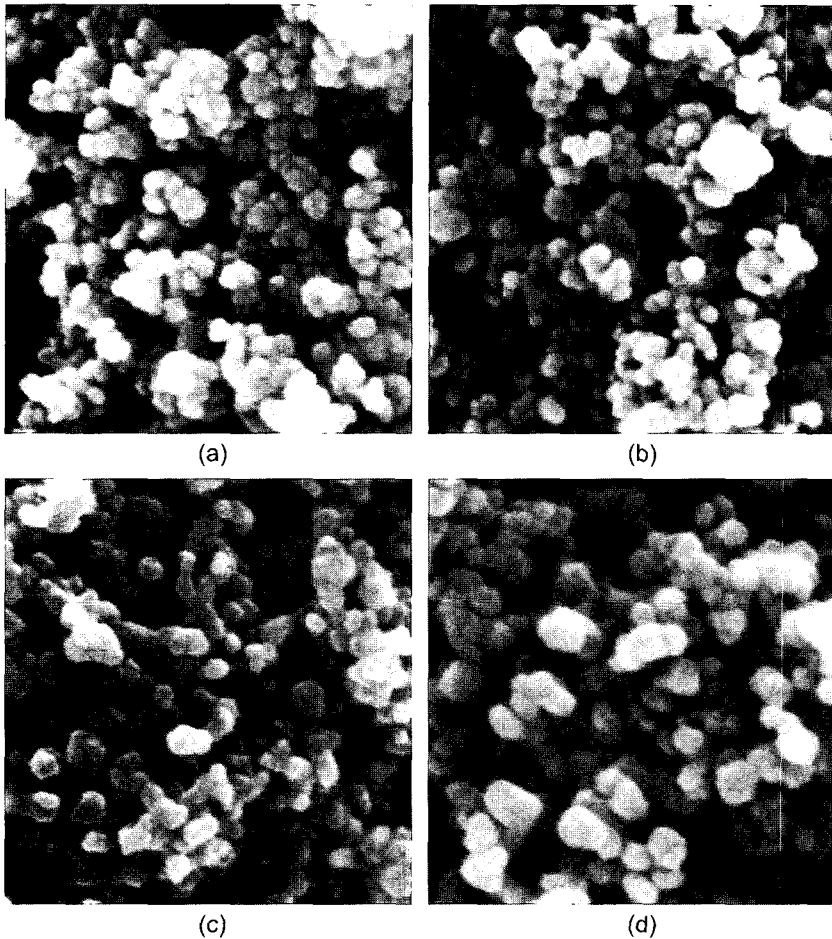


Fig. 2. SEM photographs of produced powder with reaction temperature at raw material solution of 200 g/l Fe, 3 kg/cm² air pressure and 10 ml/min. inlet speed of solution. ((a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1000°C, (d) 1100°C)

에 존재하는 용매가 표면의 고상층을 원활하게 통과하지 못하면 액적내부의 압력은 증가하게 되고 결국 액적은 분열되게 된다. 특히 본 반응조건의 경우와 같이 원료용액의 농도가 높은 경우에는 액적의 분열 현상은 더욱 현저하게 일어나게 된다. 한편 반응온도 800°C에서는 미립화된 액적이 반응영역으로 유입되자마자 표면에서의 급격한 용매의 증발로 인하여 액적은 심하게 분열된다. 본 연구에서는 열분해반응이 일어나는 영역이 매우 짧을 뿐 아니라 반응온도 800°C에서는 미립의 고상분말을 충분히 소결시킬 만큼 온도가 높지 못하기 때문에 최종 생성된 분말의 평균입도는 30~40 nm 정도로 미세하게 나타났으며 이들 초미립의 입자들은 서로 응집되는 경향이 매우 강함을 알 수 있었다. 반응온도 900°C의 경우에는 온도의 증가에 따른 용매의 더욱 급속한 증발에 의하여 열분해 과정의 초기에 액적분열 현상은 더욱 심하게 일어나기 때문에 생성된 분말의 입도 분포는 800°C의 경우 보다 불규칙하게 나타나고 있지만 높은 온도로 인하여 초미립 입자들의 소결이 진행되어 입도가 800°C의 경우보다 약간 증가할 뿐만 아니라 더욱 치밀한 조직을 나타내고 있었다. 반응온도 1000°C의 경우에는 열분해 반응의 초기 단계에서 액적의 분열 현상이 더욱 심하게 나타나기 때문에 생성된 분말의 입도는 매우 불규칙하게 되고 입도도 오히려 감소할 수 있지만 실제로는 높은 반응온도로 인하여 입자들 사이의 소결이 상당히 진행되기 때문에 최종적으로 생성된 분말의 입도가 50 nm 정도로 증가하게 되었으며 조직도 훨씬 치밀하게 나타나고 있었다. 또한 분말들의 입도 증가에 따라 입자들 상호 간의 응집현상은 현저하게 감소함을 알 수 있었다. 한편 1100°C의 경우에는 높은 반응 온도로 인하여 액적 표면은 순간적으로 고상화 반응이 일어나게 되기 때문에 액적 내부의 압력이 현저하게 증가하게 되어 액적의 심한 분열이 일어나게 된다. 따라서 반응초기에 형성된 고상 분말의 입도는 매우 작게 나타나게 되지만 높은 반응온도로 인하여 소결이 매우 빠르게 진행되기 때문에 분말의 입도는 70 nm 정도로 크게 증가되었다. 이때 분말들의 조직도 현저하게 치밀화 되었으며 입자들 사이의 응집 현상도 더욱 감소함을 알 수 있었다. Fig. 3은 XRD 분석에 의해 각각의 반응온도 하에서 생성된 분말들의 상을 나타낸 결과이다. 반응온도에 관계없이 NiFe₂O₄, Fe₂O₃ 및 NiO 상이 공존하고 있음을 알 수 있었다. 또한 반응온도의 증가에 따라 Fe₂O₃ 상의 비율은 점점 감소하는 반면 NiFe₂O₄ 상의 비율은 현저히 증가하고 있었으며 이 현상은

1000°C 이상에서 더욱 현저하게 나타나고 있었다. 이 결과는 반응온도가 낮은 경우에는 Fe₂O₃ 및 NiO 상이

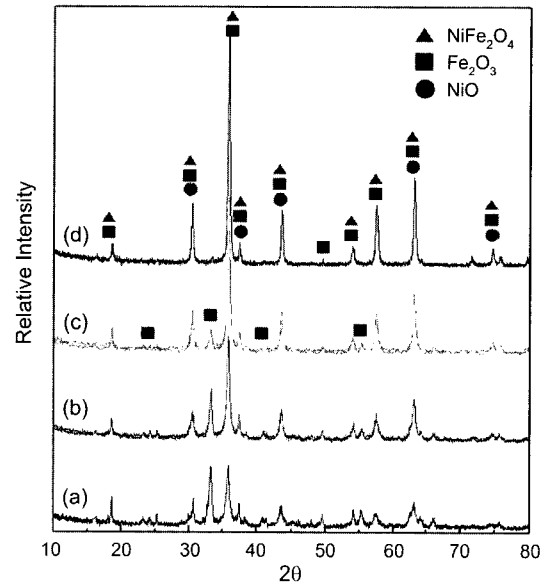


Fig. 3. XRD patterns of powder with temperature at raw material solution of 200 g/l Fe, 3 kg/cm² air pressure and 10 ml/min. inlet speed of solution. ((a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1000°C, (d) 1100°C)

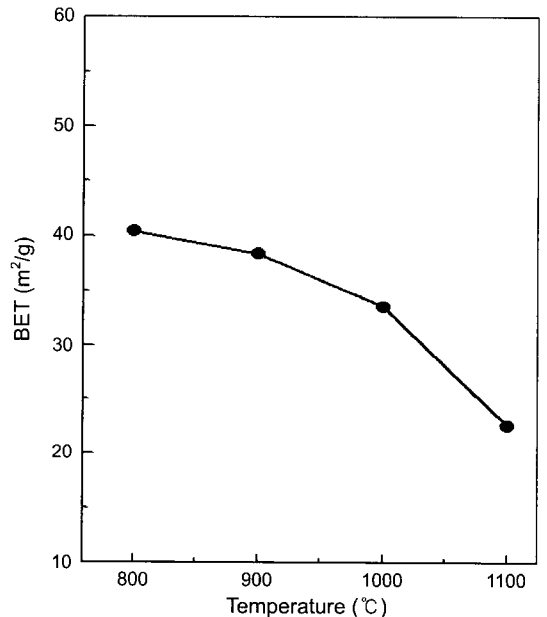


Fig. 4. Specific surface areas of powder with reaction temperature at low material solution of 200 g/l Fe, 3 kg/cm² air pressure and 10 ml/min. inlet speed of solution.

현저하게 나타나지만 반응온도의 증가에 따라 이 상들 사이에 $Fe_2O_3 + NiO = NiFe_2O_4$ 형태의 ferrite화 반응이 진행되어 $NiFe_2O_4$ 상의 비율이 크게 증가하게 된 것으로 판단된다. 가장 낮은 반응온도인 $800^\circ C$ 에서도 철염화물 및 니켈 염화물의 미반응 생성물은 나타나지 않았으며 이 결과로부터 본 반응온도 영역에서는 짧은 반응시간에도 불구하고 충분한 열분해반응이 진행됨을 알 수 있었다. 한편 Fig. 4는 반응온도 변화에 따른 생성된 분말의 비표면적의 변화를 나타낸 결과이다. 반응온도 증가에 따라 비표면적은 감소하고 있었으며 특히 $1100^\circ C$ 에서 현저히 감소함을 알 수 있었다. 이 결과는 Fig. 2에서 나타낸 바와 같이 반응온도 증가에 따라 분말들의 입도가 증가하고 조직도 더욱 치밀화됨에 기인하는 것으로 사료된다.

Fig. 5는 반응온도가 $1000^\circ C$, 공기압력이 $3 kg/cm^2$ 인 경우에 원료용액 내의 Fe 및 Ni 성분의 농도 변화에 따른 열분해반응에 의해 생성된 분말들의 특성변화를 SEM에 나타낸 결과이다. Fe 성분의 농도가 $40 g/l$ 로부터 $200 g/l$ 로 증가됨에 따라 분말의 입도는 점점 증가하는 반면 입도분포는 현저히 불규칙하게 나타남을 알 수 있었다. 농도가 $40 g/l$ 로 낮은 경우에는 용매가 증발된 후의 액적 크기가 매우 작게 될 뿐만 아니라 열분해 과정에서의 액적분열현상도 현저히 감소하게 되므로 최종적으로 생성된 분말의 평균입도는 $30 nm$ 정도로 매우 작게 나타나는 반면 입도분포는 상당히 균일하게 나타남을 알 수 있었다. 농도가 $70 g/l$ 및 $100 g/l$ 로 증가되는 경우에는 용매 증발 후의 액적 크기가 현저히 감소되지 않는 반면 열분해 과정에서 액적 분열현상이 심

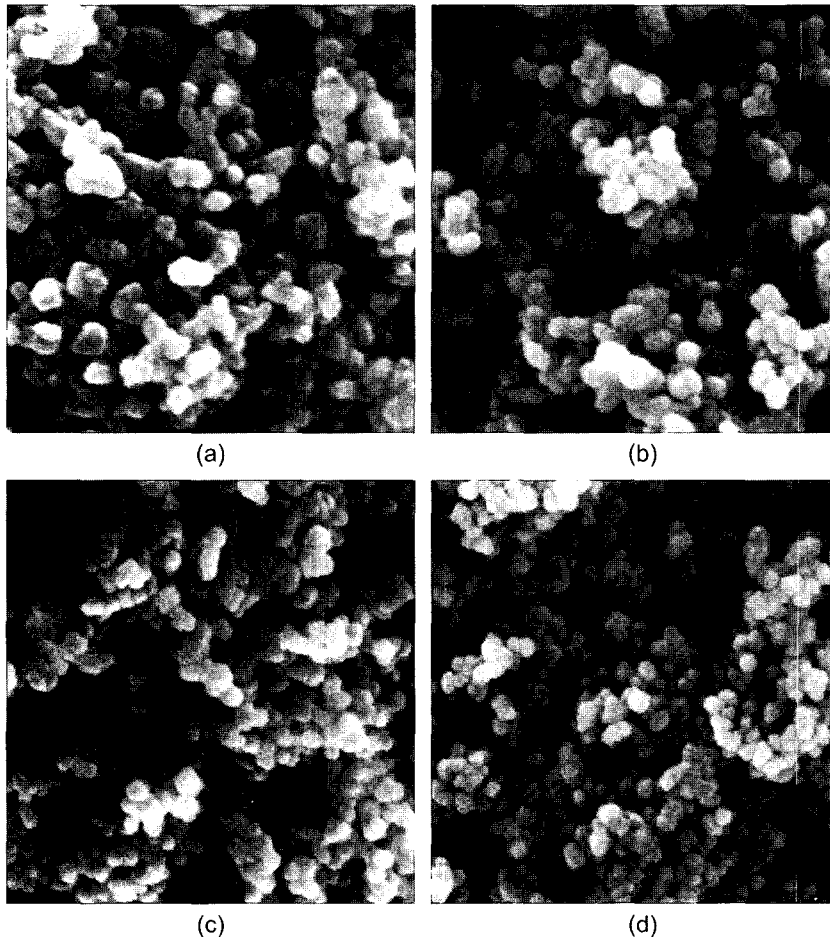


Fig. 5. SEM photographs of produced powder with iron concentration of raw material solution at $1000^\circ C$, $3 kg/cm^2$ air pressure and $10 ml/min.$ inlet speed of solution. ((a) $200 g/l$, (b) $100 g/l$, (c) $70 g/l$, (d) $40 g/l$)

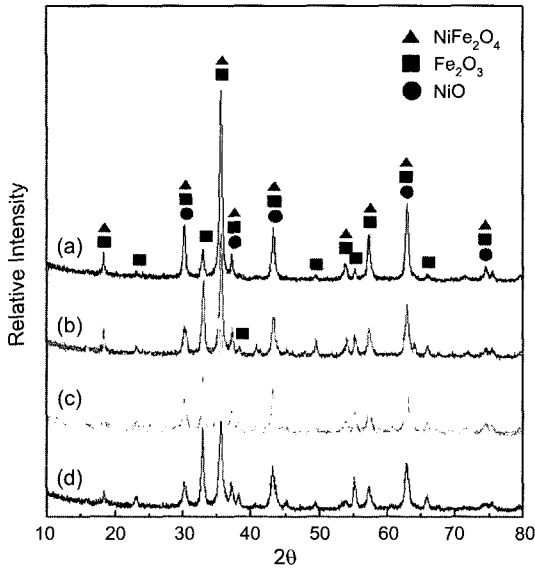


Fig. 6. XRD patterns of powder with iron concentration of raw material solution at 1000°C, 3 kg/cm² air pressure and 10 ml/min. inlet speed of solution. ((a) 200 g/l, (b) 100 g/l, (c) 70 g/l, (d) 40 g/l)

하게 되기 때문에 생성된 분말의 입도는 증가하는 반면 입도분포는 40 g/l의 경우에서 보다 불규칙하게 나타나고 있었다. 또한 농도가 포화농도에 가까운 200 g/l로 증가되는 경우에는 열분해 반응의 초기단계에서부터 액적 표면에서의 용질 과포화 현상이 일어나기 때문에 용매의 증발에 따른 액적 크기의 감소는 거의 나타나지 않지만 열분해과정에서의 액적분열은 매우 심하게 일어나기 때문에 최종 생성된 분말의 입도는 50 nm 정도로 증가하는 반면 입도분포는 매우 불규칙하게 나타나고 있음을 알 수 있었다. Fig. 6은 XRD 분석에 의해 용액 농도 변화에 따른 생성된 분말의 상의 변화를 나타낸 결과이다. 용액의 농도에 관계없이 NiFe₂O₄, Fe₂O₃ 및 NiO 상이 공존하고 있음을 알 수 있었다. 반면 농도 증가에 따라 Fe₂O₃ 상의 비율은 점점 감소하고 있으며 NiFe₂O₄ 상의 생성비율 및 결정성이 현저히 증가하고 있었다. 이 현상은 용액의 농도가 낮은 경우에는 반응로 내에서 액적 내의 용매의 증발에 상당한 시간이 필요할 뿐만 아니라 증발열이 증가되기 때문에 Fe₂O₃ 및 NiO 상이 생성된 후에 나타나는 ferrite화 반응이 감소 되어 NiFe₂O₄ 상의 결정성 및 생성비율이 작게 나타나는 반면, 용액의 농도가 높은 경우에는 액적 내에서 용매의 증발이 빠르게 완료되기 때문에 Fe₂O₃ 및 NiO 상이 생성된 후 ferrite화 반응이 더욱 현저히 진

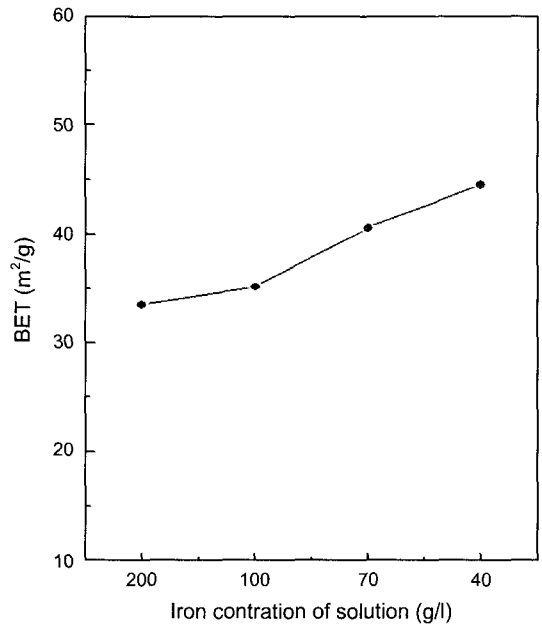


Fig. 7. Specific surface areas of powder with iron concentration of solution at 1000°C, 3 kg/cm² air pressure and 10 ml/min. inlet speed of solution.

행되어 Fe₂O₃ 상의 비율은 감소하고 NiFe₂O₄ 상의 생성 비율 및 결정성이 크게 증가되는 사실에 기인하는 것으로 판단된다. Fig. 7에서는 용액의 농도 변화에 따른 생성된 분말들의 비표면적의 변화를 나타내었다. 용액의 농도 증가에 따라 비표면적은 점점 감소하고 있음을 알 수 있었다. 이 결과는 Fig. 5에서 나타낸 바와 같이 용액의 농도 증가에 따라 분말의 입도가 증가됨에 기인하고 있다. 용액의 농도 증가에 비하여 비표면적 변화가 현저하게 나타나지 않은 이유는 위에서 언급한 바와 같이 농도 증가에 따라 열분해 과정에서 액적의 분열이 더욱 심하게 일어남에 기인하고 있다.

Fig. 8은 폐액 중의 Fe 농도가 200 g/l, 반응온도가 1000°C이며 공기압력이 3 kg/cm²인 조건에서 원료용액의 반응로 내부로의 유입속도 변화에 따른 열분해 반응에 의해 생성되는 분말들의 특성변화를 SEM에 의해 나타낸 결과이다. 용액의 유입속도 증가에 따라 생성되는 분말들의 입도는 현저히 증가하는 반면 입도분포는 불규칙하게 되며 조직의 치밀성도 감소함을 알 수 있었다. 특히 유입속도가 150 cc/min인 경우에는 입자들의 소결이 매우 부족한 상태를 나타내고 있었다. 일반적으로 이류체 노즐에 의해 형성되는 액적들의 평균입도는 다음의 식 (8)에 의해 나타낼 수 있다.

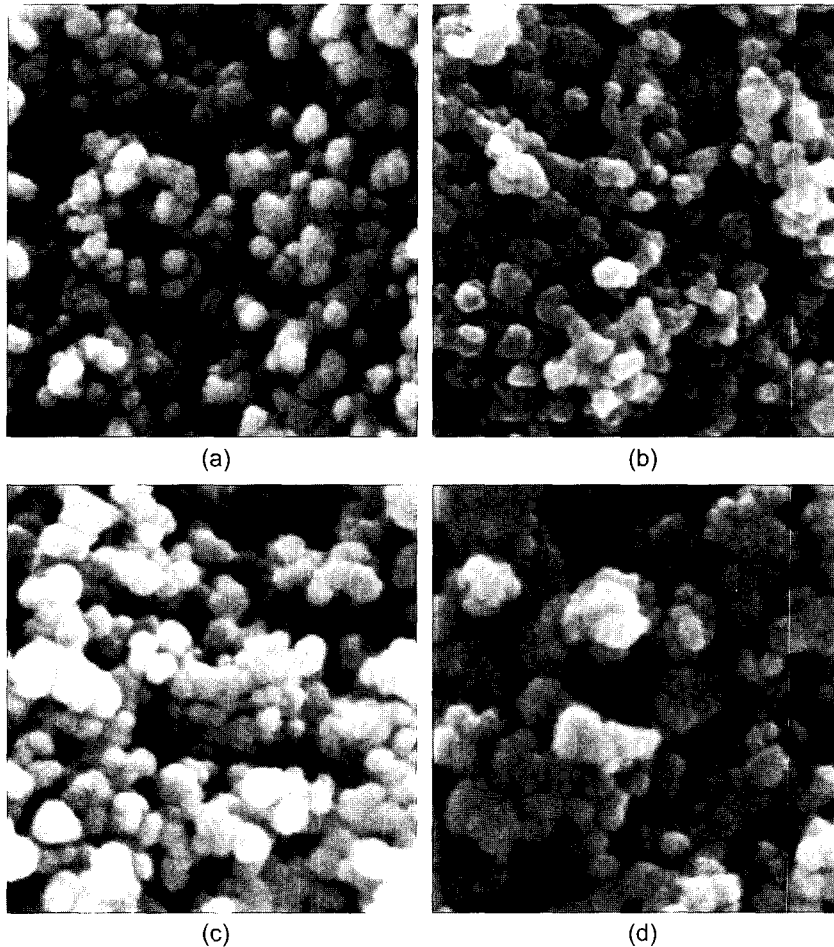


Fig. 8. SEM photographs of produced powder with inlet speed of solution at 1000°C, raw material solution of 200 g/l Fe and 3 kg/cm² air pressure. ((a) 2 ml/min, (b) 10 ml/min, (c) 50 ml/min, (d) 150 ml/min)

$$X = 585 \frac{\sqrt{\sigma}}{v\sqrt{\sigma}} + 579 \left(\frac{\mu}{v\sqrt{\sigma\rho}} \right)^{0.45} \frac{1000Q_L^{1.5}}{Q_a} \quad (1)$$

여기서 X는 평균입도, σ 는 용액의 표면장력, ρ 는 밀도, v 는 용액의 분사속도, μ 는 점도, Q_L 은 용액의 양, Q_a 는 유입 공기량을 나타낸다. 따라서 용액의 유입속도가 2 cc/min.로 매우 낮은 경우에는 미립화되는 액적의 크기가 작게 되고 열분해 과정에서의 액적 분열 현상도 거의 나타나지 않기 때문에 최종적으로 생성되는 분말들의 평균입도가 30 nm 정도로 매우 작게되면서 입도 분포도 비교적 균일하며 상당히 치밀한 조직을 나타내게 되는 것으로 사료된다. 용액의 유입속도가 10 cc/min. 및 50 cc/min로 증가된 경우에는 미립화되는 액적의 크기가 현저히 증가하게 되기 때문에 열분해 과정에

서 액적 표면에서의 과포화 현상에 의한 액적 내부의 압력 증가는 더욱 증가하게 되어 액적 분열은 심하게 나타나게 된다. 그러나 초기의 미립화된 액적 크기가 상당히 크고 또한 용액의 유입속도 증가에 따라 열분해 과정에서의 용매의 증발열이 증가하기 때문에 액적의 분열 현상은 감소되며 이에 따라 최종 생성된 분말들의 평균입도는 70 nm 정도까지 증가하는 반면 입도분포는 더욱 불규칙하게 나타나고 있었다. 용액의 유입속도가 150 cc/min.로 증가된 경우에는 액적의 분열현상 및 용액의 증발에 의한 많은 증발열의 상호작용에 의해 생성된 분말들은 표면이 전반적으로 치밀하지 못하였고 매우 불규칙한 입도분포를 나타내고 있지만 입도는 더욱 증가됨을 알 수 있었다. 이 결과는 열분해 과정에서의 과도한 증발열로 인하여 액적의 분열현상은 심하게 나

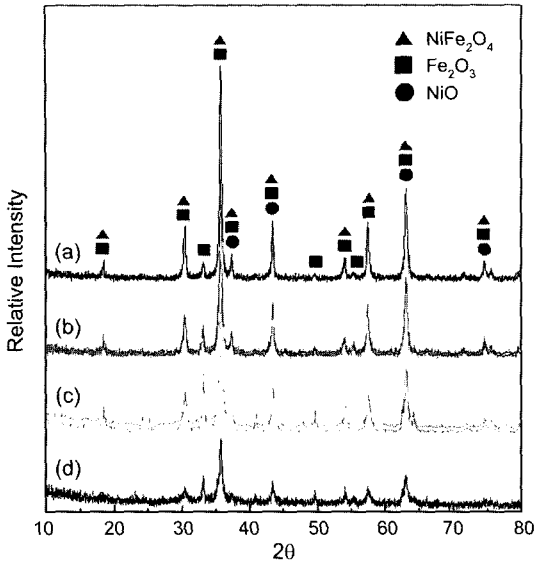


Fig. 9. XRD patterns of powder with inlet speed of solution at 1000°C, low material solution of 200 g/l Fe and 3 kg/cm² air pressure. ((a) 2 ml/min, (b) 10 ml/min, (c) 50 ml/min, (d) 150 ml/min)

타나지 않지만 최종 생성되는 산화물 입자들 사이의 소결현상이 현저히 감소하게 되어 전체적으로 입도는 증가하는 반면 다공질 형태의 치밀하지 못한 조직을 나타내는 사실에 기인하고 있다. Fig. 9는 XRD 분석에 의해 nozzle를 통한 반응로 내부로의 용액의 유입속도 변화에 따른 생성된 분말들의 상의 변화를 나타낸 결과이다. 용액의 유입속도가 가장 낮은 2 cc/min.로부터 가장 높은 150 cc/min.까지 용액의 유입속도에 관계없이 NiFe₂O₄, Fe₂O₃ 및 NiO 상이 공존하고 있음을 알 수 있었다. 또한 용액의 유입속도가 감소함에 따라 Ni-ferrite의 결정성 및 상의 비율이 현저히 증가함을 알 수 있었다. 이 결과는 용액의 유입속도가 낮은 경우에는 식 (1)에 따라 액적의 크기가 감소되기 때문에 열분해 과정에서 액적으로부터의 증발열이 감소할 뿐만 아니라 액적의 내부까지 짧은 시간에 열분해 반응이 완료되기 때문에 생성된 Fe₂O₃ 및 NiO 상 사이에 ferrite화 반응이 더욱 진행되어 Fe₂O₃ 및 NiO 상의 비율은 감소하는 반면 Ni-ferrite의 생성비율이 증가하며 결정성도 증가하는 사실에 기인하고 있다, 한편 용액의 유입속도가 150 cc/min.인 경우에는 열분해 과정에서의 과도한 증발열 및 액적 크기의 증가에 따라 Fe₂O₃ 및 NiO 상의 결정성이 현저히 낮을 뿐 아니라 Ni-ferrite 상의 결정성 및 생성 비율도 매우 낮게 나타남을 알

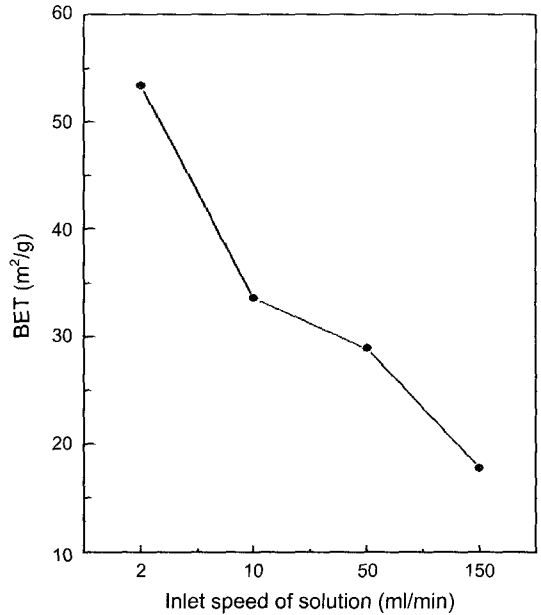


Fig. 10. Specific surface areas of powder with inlet speed of solution at 1000°C, raw material solution of 200 g/l Fe and 3 kg/cm² air pressure.

수 있었다. Fig. 10 에서는 용액의 유입속도 변화에 따른 분말들의 비표면적의 변화를 나타내었다. 용액의 유입속도 증가에 따라 비표면적은 현저히 감소하고 있음을 알 수 있었다. 이 결과는 Fig. 8에 나타난 바와 같이 용액의 유입속도 증가에 따라 액적 크기가 증가될 뿐 아니라 용매의 증발열 증가에 따른 액적분열의 감소에 의해 최종 생성된 분말의 입도가 증가됨에 기인하고 있다.

4. 결 론

Fe-Ni 계 복합 산용액의 분무열분해에 의해 Ni-ferrite(NiFe₂O₄) 및 Fe₂O₃+NiO 분말을 제조하였으며 반응온도, 용액의 농도 및 원료용액의 유입속도 변화에 따른 생성된 분말의 특성변화를 파악하였다.

1. 반응온도가 800~1100°C로 증가함에 따라 분말의 평균입도가 현저히 증가 하였고 점점 치밀한 조직을 나타내었으며 비표면적은 크게 감소하였다. 분말의 평균입도는 반응온도 800 및 900°C에서는 50 nm 이하로 나타난 반면 1000°C에서는 50 nm 정도로 증가하였으며 1100°C의 경우에는 70 nm 정도로 크게 증가되었다. 반응온도의 증가에 따라 NiFe₂O₄ 상의 생성비율 및 결정

성이 증가 하였으며 이 현상은 1000°C 이상에서 더욱 현저하게 나타났다.

2. 원료용액의 농도가 증가됨에 따라 분말의 평균입도는 점점 증가하고 비표면적은 감소하는 반면 입도분포는 더욱 불규칙하게 나타났다. 용액 내의 Fe 성분의 농도가 40 g/l 로 낮은 경우에는 분말의 평균 입도는 30 nm 정도로 작게 나타 나는 반면 입도분포는 상당히 균일함을 알 수 있었다. 반면 Fe 농도가 70, 100 및 200 g/l 로 증가되는 경우에는 열분해과정에서의 심한 액적 분열로 인하여 평균입도는 50 nm 정도로 증가하는 반면 입도분포는 점점 불규칙하게 되었다. 용액의 농도 증가에 따라 Fe₂O₃ 상의 비율은 감소하는 반면 NiFe₂O₄ 상의 생성 비율 및 결정성은 현저히 증가하고 있었다.

3. 용액의 유입속도 증가에 따라 분말들의 평균입도는 현저히 증가하고 비표면적은 감소하는 반면 입도분포는 매우 불규칙하게 되며 조직의 치밀성도 감소하였다. 용액의 유입속도가 2 cc/min로 낮은 경우에는 분말의 평균입도가 30 nm 정도로 매우 작게 되면서 입도분포도 비교적 균일하고 상당히 치밀한 조직을 나타내었다. 용액의 유입속도가 10 cc/min 및 50 cc/min 로 증가된 경우에는 분말들의 평균 입도는 70 nm 정도까지 증가하는 반면 입도분포는 더욱 불규칙하게 나타나고 있었다. 용액의 유입속도가 150 cc/min 로 증가된 경우에는 분말들의 표면이 전반적으로 치밀하지 못하였고 매우 불규칙한 입도분포를 나타내고 있지만 평균입도는 더욱 증가되었다. 용액의 유입속도가 감소함에 따라 NiFe₂O₄ 상의 결정성 및 생성비율이 현저히 증가하고 있었다.

참고문헌

1. Nakamura, T., and Okano, Y., 1996: Electro Magnetic Properties of Mn-Zn Ferrite, Proceeding of the ICF 7, C1-101.
2. Yamamoto, Y., Makino, A., and Nikaidou, T., 1996: Electric and Magnetic Properties of Ta-Doped Polycrystalline Mn-Zn Ferrite, Proceeding of the ICF 7, C1-121.
3. Pebler, A. R., 1990: Preparation of Small Particle Stabilized Zirconia by Aerosol Pyrolysis, J. Mater. Res., 5, 680-682.
4. Pluym, T. C., Lyons, S. W., Powell, Q. H., Gurav, A. S., and Kudas, T. T., 1993: Palladium Metal and Palladium Particle Production by Spray Pyrolysis, Mat. Res. Bull., 28, 369-376.
5. Majumdar, D., Shefelbine, T. A., and Kudas, T. T., 1996: Copper(I) Oxide Powder Generation by Spray Pyrolysis, J. Mater. Res., 11, 2861-2868.
6. Yu, J. K., and Park, H. B., 2002: A Study on the Manufacture of the CuO Powder from Copper Chloride Solution by Spray Pyrolysis Process, Korean Journal Materials Research, 12(1), 58-67.
7. Yu, J. K., Suh, S. K., Choi, J. H., and Sohn, J. G., 2002: Manufacture of Ultra Fine CuO Powder from Waste Copper Chloride Solution by Spray Pyrolysis Process, Geosystem Engineering, 5(1), 13-19.

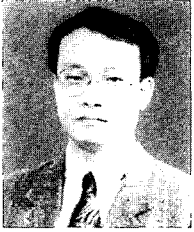
俞 栽 根

- 현재 호서대학교 신소재공학 전공 교수
- 본 학회지 9권 4호 참조



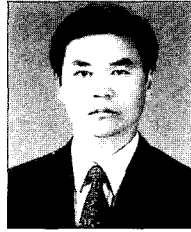
徐 相 箕

- 1970년 서울대학교 금속공학과 학사
- 1976년 Drexel University 재료공학과 박사
- 현재 호서대학교 신소재공학전공 교수



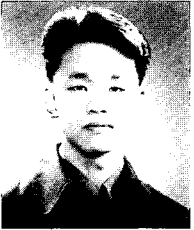
姜 聖 求

- 1986년 서울대학교 화학과 학사
- 1993년 서울대학교 화학과 박사
- 현재 호서대학교 신소재공학전공 교수



金 左 鍊

- 1981년 고려대학교 재료공학과 학사
- 1995년 Cincinnati University 재료공학 박사
- 현재 호서대학교 신소재공학전공 교수



朴 施 炫

- 2001년 호서대학교 재료공학과 학사
- 현재 호서대학교 재료공학과 대학원 재학



金 用 洙

- 2002년 충북대학교 재료공학과 학사
- 현재 충북대학교 재료공학과 대학원 재학



崔 載 夏

- 1974년 고려대학교 금속공학과 학사
- 1985년 고려대학교 금속공학과 박사
- 현재 충북대학교 재료공학과 교수

孫 晉 君

- 현재 포항산업과학연구원 기획팀장
- 본 학회지 9권 4호 참조