

동결 및 Filter Cake 건조과정이 공침법에 의한 Ba—ferrite제조에 미치는 영향

이병우, 오근호
한양대학교 무기재료공학과

The Effect of Freezing and Filter Cake Drying Process on the Preparation of Ba—Ferrite by Coprecipitation

B. W. Lee and K. K. Orr
Department of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University

요 약

pH에 따른 Ba·Fe 수산화물의 용해도를 용해도적(Ksp)을 가지고 계산하여 침전물을 얻었으며 침전물은 750°C에서 결정화하여 BaFe₁₂O₁₉ 단일상을 형성한다.

공침물을 각기 다른 process를 사용하여 filtering과 sintering하였다. 즉 공침전물을 filter cake drying과 일반적인 grinding한 후 pressing하는 방법으로 소결시켰으며 각각 950°C와 1,100°C 2시간 열처리에 의해 이론밀도의 98%에 이르는 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다. 또한 freezing process에서는 colloid상태의 침전물이 수십μm의 분말을 형성하여 Filtering 효율을 크게 증진시킬 수 있었다.

ABSTRACT

Ba·Fe-hydroxide precipitates were obtained by the variation of pH levels, which process was based on the calculated solubility from the solubility product(Ksp). Single phase BaFe₁₂O₁₉ was synthesized above 790°C.

The 98% of theoretical density was obtained in the specimens formed from the filter cake drying and the hand pressing at temperatures 950°C and 1,100°C for 2hrs, respectively. The freezing of colloidal coprecipitate suspension formed powders up to several tens of micron size, which led to reduce the filtration time and the consumption of distilled water.

1. 서 론

전기전자 재료, 구조 재료를 포함한 많은 세라믹스계에서 chemical preparation 방법의 하

나인 공침법에 의한 분말합성이 시도되었고 상당한 물성증진을 가져올 수 있었다. 이러한 물

성증진은 기계적인 분쇄와 혼합에서 이를 수 없는 미세한 submicron 분말과 원자 단위까지의 균질한 혼합에서 얻을 수 있다 [1]. 그러나 대부분의 공침합성과정에서는 소결체에 영향을 미치는 Cl^- , SO_4^- , NO_3^- , Na^+ , K^+ 등 이온의 제거를 위해 filtering에 많은 시간과 증류수(or 알콜 등)가 필요하다 [2]. 또한 공침물이 이러한 filtering agent에 얼마간의 용해도가 있거나 시간의 경과에 따라 다른 물질로 전이될 가능성이 있는 물질에선 빠른 시간안에 filtering이 이루어져야 한다.

본 실험에서는 수직자기기록 매체로 큰 가능성이 있으며 그 coercivity가 높아서 hard ferrite로 널리 쓰이는 Ba-ferrite($BaFe_{12}O_{19}$)의 수산화물 형태의 공침에 대한 기구를 살펴보고 여과시 공침진물을 얼린후 여과하는 process를 적용하여 그 동결효과의 기구와 분말특성 및 filtering 특성 등에 대해 고찰해 보았다 [3].

2. 실험방법

출발원료로 $BaCl_2$ (Junsei, GR급), $FeCl_3$ (Junsei, GR급)를 사용하였으며 침전제로는 NaOH를 사용하였다. 출발물질을 증류수에 용해하여 수용액으로 만든다음 Ba는 $(NH_4)_2CO_3$ 를 사용하여 $BaCO_3$ 로, Fe는 NH_4OH 를 사용하여 $Fe(OH)_2$ 로 침전시킨후 각각 $900^\circ C$, 1시간 동안 가열하여 정량하였다.

각각의 정량된 원료수용액을 $BaFe_{12}O_{19}$ 에 맞도록 $0.6mol/l$ 의 수용액 혼합물을 만든 후 4.4N NaOH 수용액에 서서히 적가하였으며 반응이 완결된 후 최종 pH를 14이상으로 조절하였다. 이렇게 얻어진 침전물을 일부는 일반적인 여과과정인 진공펌프(capacity, 10^{-2} Torr)를 사용하여 여과하였고 일부는 $-25^\circ C$ 로 냉각하여 얼린 후 녹이면서 외부압력이 없는 상태에서 여과하였으며 두 방법 모두 $AgNO_3$ 에 Cl^- 이온이 검출되지 않을때까지 여과하였다. 또한 보통의 여과방법에서는 filter cake를 서서히 건조시킨 후 하소 및 분쇄과정없이 그대로 소결하

는 방법을 통해 분쇄 및 pressing을 거치는 방법과의 비교를 행하였다. 이 과정을 Fig. 1에 나타내었다.

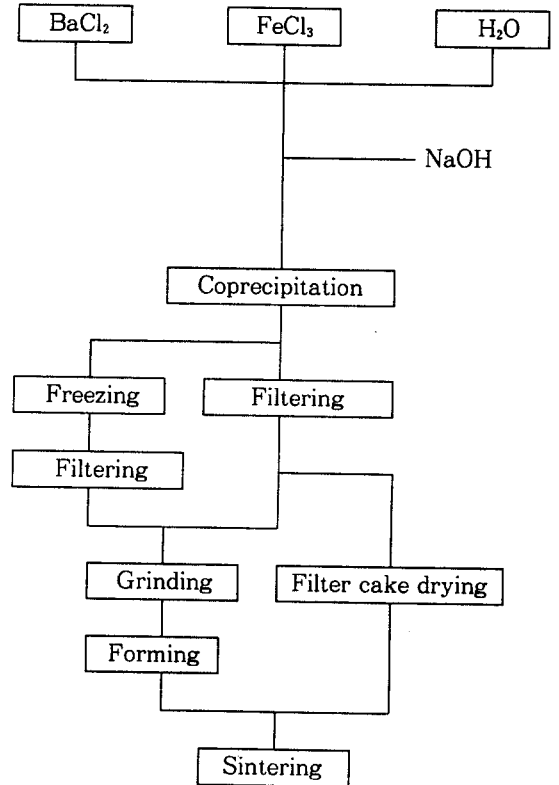


Fig. 1. Flow diagram of Ba-ferrite preparation.

3. 결과 및 고찰

3.1. 공침법에 의한 Ba-ferrite 분말합성

Ba-ferrite는 grain size가 작고 그 밀도가 높을 때 그 coercive force가 증가한다고 알려져 있으며 그러한 소결체를 만들기 위해선 하소와 분쇄과정을 거치는 통상적인 산화물 혼합방법($1,200^\circ C - 1,300^\circ C$ 소결)에서보다 저온에서 밀도높은 소결체를 얻어야 한다. 이를 위해 Ba-carbonate와 Fe-hydroxide의 침전물을 얻는 공침법이 많이 행해져왔으나 본 실험에서는 Ba-Fe-hydroxide로의 침전을 유도해 보았다

[3, 4].

공침법의 근본원리는 pH 및 pCO_3 등에 따른 용해도 차이를 이용한 것이다. 이를 계산하기 위해서는 solubility product(Ksp)가 필요하며 본 실험에서 필요한 Ksp값 [5]으로 pH에 따른 용해도를 계산하면

$$\log[Ba^{2+}] = 25.699 - 2pH$$

$$\log[Fe^{2+}] = 11.688 - 2pH$$

$$\log[Fe^{3+}] = 3.42 - 3pH$$

이 계산 결과를 $\log C$ (C: Molal 농도)와 pH에 따른 graph로 Fig. 2에 나타내었다.

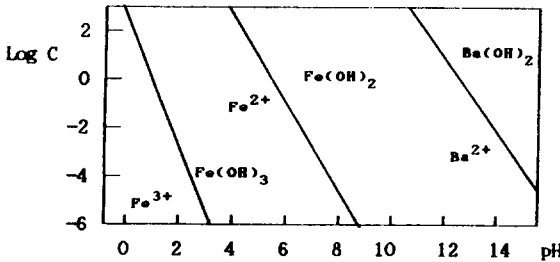


Fig. 2. Log C versus pH of each ion in aqueous solution.

이 결과에서보면 Fe의 경우 낮은 pH에서도 침전이 완료되나 Ba의 경우는 상당히 높은 pH에서 hydroxide로의 침전이 일어난다. 본 실험의 침전제인 4.4N-NaOH 수용액의 pH는 NaOH의 전리 상수가 크므로 $[OH^-]$ 의 농도로 계산해보면 $pH=14.643$ 가 되나 원료용액의 적가에 따라 pH가 계속 낮아지므로 본 실험에서는 4.4N의 NaOH 수용액의 양을 조절하여 침전이 완료되었을 때의 pH를 14이상으로 올려 완전침전을 얻을 수 있었다 [6]. 침전완료 후 걸러진 용액의 Ba 농도를 ICP분석해본 결과 0.41ppm이 존재하므로 거의 완전한 침전이 이루어졌다고 볼 수 있다.

이렇게 얻은 침전물의 TG-DTA(Fig. 3(a)) 및 Cu-K α 선에 의한 X-ray(Fig. 3(b)) data

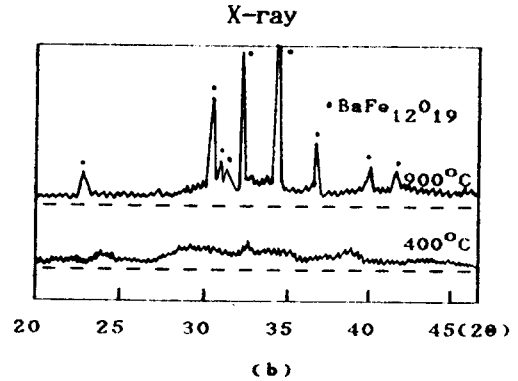
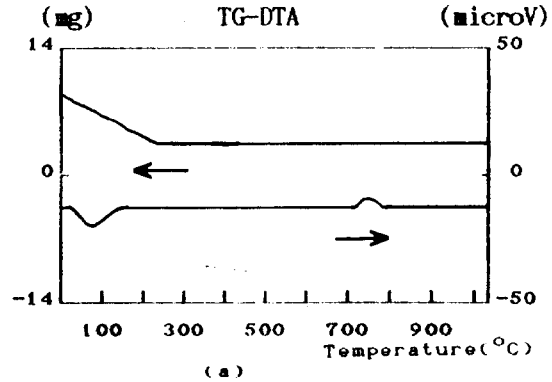


Fig. 3. TG-DTA and X-ray data of coprecipitate.

(a) TG-DTA

(b) X-ray(Cu-K α) peaks(heat treated at 400°C and 900°C)

에서 보면 비정질형태의 공침물이 750°C 이상에서 단일상의 BaFe₁₂O₁₉로 결정화하고 있음을 보이며 공기중의 carbonate 흡수를 막기 위해 밀봉하여 보관한 증류수를 사용하여 실험하였기 때문에 두 data 어디에도 BaCO₃의 존재는 없었다.

3.2. Filter Cake Drying(Sintering)

공침물을 여과하면 시간에 따라 단단한 filter cake를 형성하며 이 filter cake를 공기중에서 수일간 건조하였고 분쇄 및 하소과정

이 소결하였다. 이와함께 공침물을 분쇄 및 pressing($2.6\text{ton}/\text{cm}^2$)한 시편을 준비하여 비교하여 보았다. 이와같은 방법에 의한 비교는 Tseng등 [7]이 BaCO_3 와 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 형태의 침전물을 사용하여 행하였으며 filter cake의 경우 950°C , 2시간 소결하여 이론밀도의 99%를 얻었다고 발표했다. 본 실험에서도 filter cake에서는 950°C 에서 2시간 소결하여 이론밀도의 98%를 얻을 수 있었으며 pressing에 의한 시편은 $1,100^\circ\text{C}$ 에서 2시간 소결하여 같은 밀도를 얻을 수 있었다. 이 방법들을 통해 고상시료(BaCO_3 , Fe_2O_3)의 혼합체 소결온도인 $>1,250^\circ\text{C}$ 보다는 상당히 낮은 온도에서 밀도높은 소결체를 얻을 수 있었다. 그러나 filter cake 형태의 건조물은 건조시 80%이상의 부피 수축이 있어 crack 발생이 많아 실용화에 제한을 받으므로 적절한 건조 방법에 대한 연구가 필요하다.

Fig. 4에 filter cake 형태의 건조체와 분쇄 후 pressing한 green body의 파단면을 나타내었고 Fig. 5에 각각의 소결체에 대한 파단면 SEM 사진을 나타내었다. 이들 파단면 사진의 결과는 filter cake 형태 건조체와 소결체가 보다 균일하고 치밀한 미세조직을 가지고 있으며, 이는 die pressing의 경우 발생하는 치밀화에 장애가 되는 분말간 또는 die 벽과 분말간의 friction이 없기 때문이라고 생각된다.

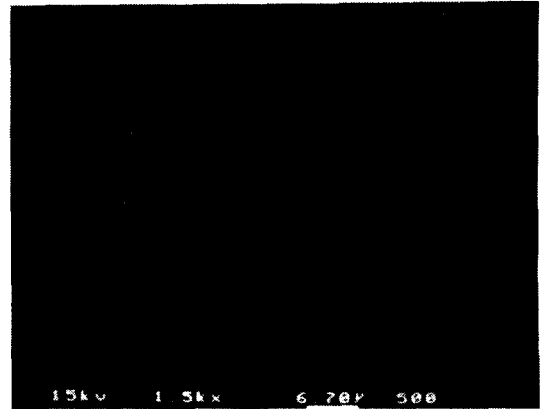


Fig. 4. SEM photos of fracture surface of green bodies formed from
(a) filter cake drying
(b) hand pressing.

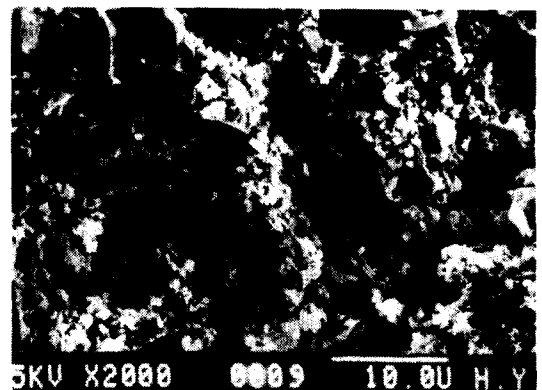
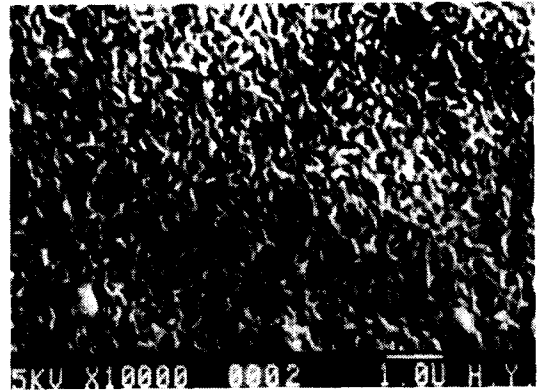


Fig. 5. SEM photos of fracture surface of sintered bodies formed from
 (a) filter cake drying (sintered at 950°C)
 (b) hand pressing (sintered at 1,100°C).

3.3. Freezing Process

Colloidal suspension을 이루고 있는 공침전물을 얼리게 되면 submicron에서 수십 micron까지의 넓은 크기 범위의 powder가 형성된다. 이런 현상은 submicron 크기의 매우 미세한 colloidal 침전물을 얼림에 따라 침전물의 pushing과 consolidation에 의해서 일어난다. 이러한 pushing과 consolidation 현상은 철 alloy계에 있어서 SiO₂ 및 몰등에 있어서의 미세한 입자에 대해 발표 [8-10]가 있어왔다. 같은 mechanism을 적용하여보면 입자와 고체의 계면에너지(σ_{sp})가 입자와 액체의 계면에너지(σ_{ls})의 합보다 클 때 그 에너지를 낮추는 거리만큼의 pushing이 발생하며 따라서 이 pushing 조건은

$$\sigma_{sp} > \sigma_{pl} + \sigma_{ls}$$

가 된다 [10]. 즉 colloid 상태의 침전물을 얼리게 되면 침전물과 얼음의 계면에너지와 얼음과 물과의 계면에너지 차이에 의해 침전물의 pushing이 발생하게 되고 이렇게 밀려난 침전물이 얼음의 dendrites안에 갇히게 되면 (trapping) 서로 합쳐져서 큰 분말 (consolidate)을 형성하게 된다. Fig. 6에 이러한 dendrites형성 모델과 얼음 dendrites 안에 갇힌 침전물의 양상을 나타내었다. 이러한 동결 과정에서 또한 고려해야될 요소로 물과 침전물 양과의 상대적 비로 Fig. 7에 물과 침전물과의 중량비(Wparticle/Wwater)를 각각 0.01, 0.1로 했을 때의 분말 형태를 SEM으로 비교하였다. 침전물의 양이 물의 양에 비해 적게되면 충분한 pushing이 일어나 단단한 1-수십 μ m의 분말이 형성되며, 침전물양이 많게되면 약하게 결합된 분말이 되어 재분산이 가능하게 된다.

이런 분말의 특성으로 인해 filtering에 큰 영향을 미치며 Fig. 8은 이 효과를 잘 나타내주

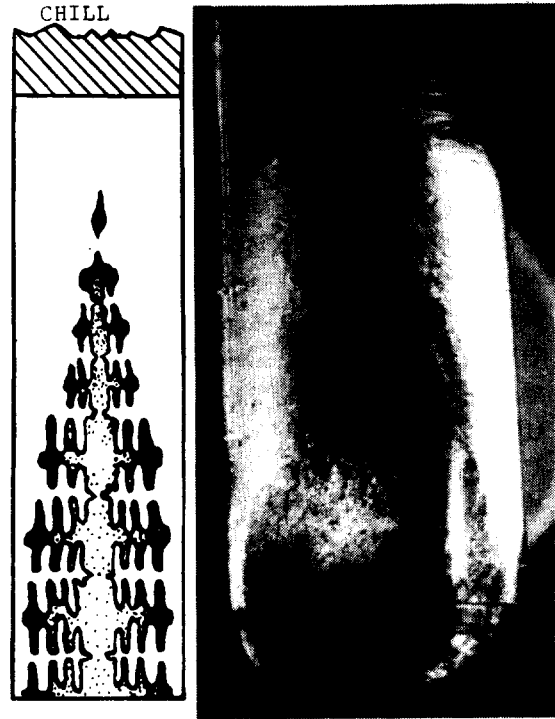


Fig. 6. Dendrites of end chilled sand cast plate [9] (a) and the example of frozen coprecipitate(b).



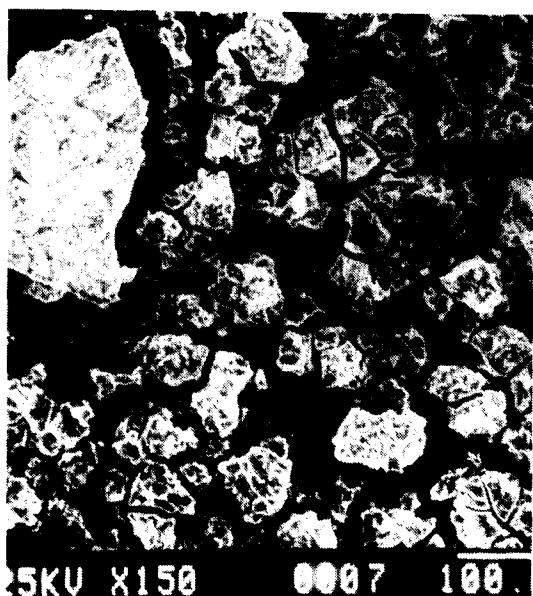


Fig. 7. SEM photograph of powders prepared by freezing process.

(a) weight ratio ($W_{\text{particle}}/W_{\text{water}}$) - 0.01

(b) weight ratio - 0.1

고 있다. Fig. 8은 각각 colloidal precipitate (left)와 이런 침전물을 얼린 후 녹이면서 (right) 시간의 변화에 따른 양상을 살펴본 사진으로 보통의 침전물의 경우는 시간이 지나도 그 suspension의 부피가 변화하지 않으며 그

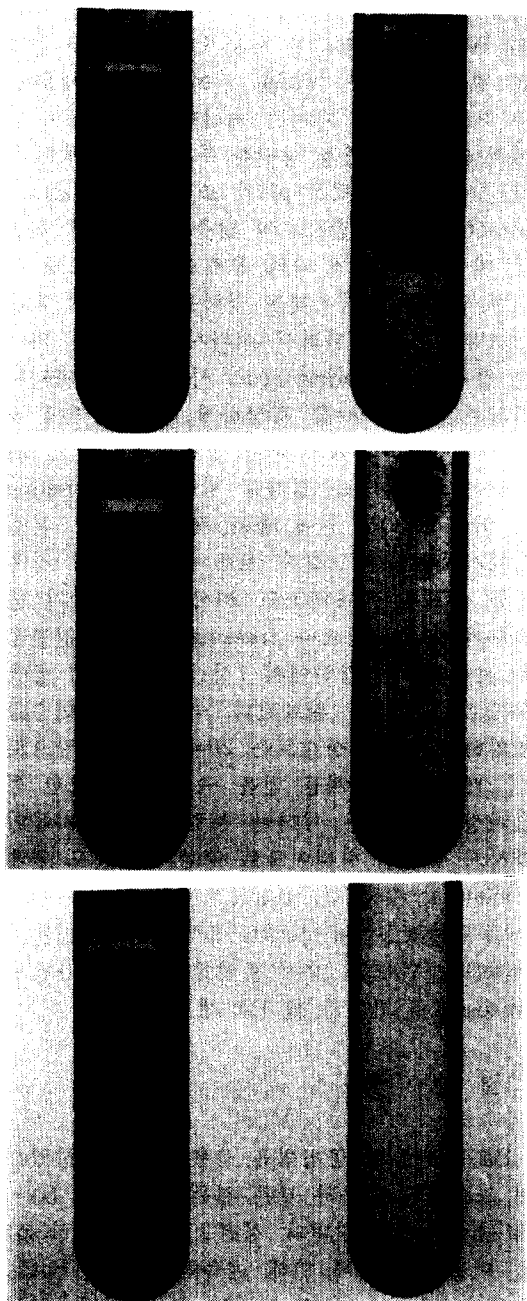
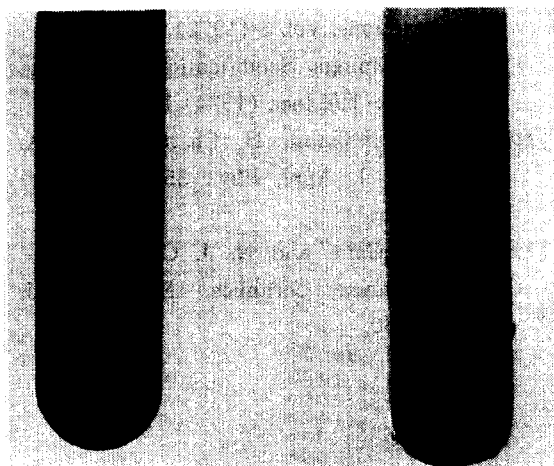


Fig. 8. Photograph of freezing effect example (left:colloidal precipitate, right:frozen and melted precipitate).

(a) as prepared (b) 10min. later (c) 20min. later (d) 30min. later



이유는 미세한 침전물이 가지는 인력인 van der Waals력과 척력인 정전기력 사이에서 안정된 평형상태만큼 거리를 두려고 하기 때문에, 즉 최소에너지를 가지는 거리만큼 입자들이 떨어져 있게되어 항상 상당한 부피를 가지게된다 [11]. 이러한 척력은 pH의 조절에 의해 zeta-potential을 조절함으로써 낮출 수 있으나 침전물 대부분이 pH에 따라 용해도가 변하므로 이러한 공침물의 경우에는 척력을 없애기에 많은 어려움이 있다. 따라서 여과시에 이러한 미세한 입자들이 filtering media 사이에 끼이게되며 견고한 filter cake를 형성하게 되어 여과에 많은 어려움이 있다. 그러나 동결과정을 거친 침전물은 상당히 큰 입자를 형성하므로 melting이 되면서 30분 안에 물과 분리가 된다. 본 실험에서 행한 비교결과 보통의 공침물의 경우 진공 펌프를 사용하고도 20시간 4-liter의 증류수가 필요하였으나 freezing을 거친 침전물은 보통의 대기압하에서 1시간 2-liter의 증류수만으로 여과가 완료된다. 즉 외압의 변수를 제외하고도 시간상으로는 20배 증류수 양으로는 2배의 절감효과를 얻을 수 있었다. 또한 동결과정에서 얻은 이러한 분말은 1차입자들이 약하게 결합된 형태이므로 약한 압력에도 쉽게 grinding할 수 있다. 공침물계에서 시도한 이러한 동결과정은 Ba-ferrite 분말합성 뿐 아니라 여과를 수반하는 많은 분말합성계에서 유용한 process로의 가치가 있다고 생각된다.

4. 결 론

Ba-ferrite를 공침법을 사용하여 합성하였으며 그로부터 다음과 같은 결론을 얻었다. Ba·Fe-hydroxide 형태의 침전물, 용해도적(Ksp)을 이용한 계산에 의해 예측하여 보고 BaCl₂, FeCl₃ 수용액을 4.4N NaOH 용액에 적가하여 얻었다. 이렇게 얻은 비정질 침전물은 750°C 이상에서 BaFe₁₂O₁₉ 단일상으로 결정화하였다.

filtering 과정에서부터 다음의 3가지 다른 경로를 적용하였다. Filter cake drying과 filtering후 crushing과 pressing을 거친 시편은

각각 고상분말(BaCO₃, Fe₂O₃)의 소결조건 보다 150-300°C 낮은 온도인 950°C, 1,100°C에서 이른밀도의 98%에 이르는 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다. Freezing process에서는 colloid 상태의 침전물이 수십 micron까지의 분말을 형성하여 filtering 시간은 1/20로 소모되는 증류수의양은 1/2로 줄일 수 있었다.

REFERENCES

- [1] David W. Johnson, JR., Am. Ceram. Soc. Bull., 60 (1981) 221.
- [2] P. Hagenmuller, Preparative Methods in Solid State Chemistry, Academic Press, (1972) 503.
- [3] K. Haneda, C. Miyakawa, and H. Kojima, J. Am. Ceram. Soc., 59 (1974) 354.
- [4] T. Takada, K. Miyama, Ferrites: Proceedings of the International Conference, July 1th, Japan, (1970) 69.
- [5] R. C. Weast et al., Handbook of Chemistry and Physics, CRC 70th Edi., (1989) B207.
- [6] H. Freiser and Q. Fernando, Ionic Equilibria in Analytical Chemistry, John Wiley & Sons, INC., (1963) 43.
- [7] T. Y. Tesng, C. C. Fu, J. Mat. Sci. Lett., 6 (1987) 351.
- [8] M. Myers, M. C. Flemings, Metallurgical Transactions, Vol. 3 (1972) 2225.
- [9] M. C. Flemings, Solidification Processing, McGraw-Hill Inc., (1974) 164.
- [10] D. R. Uhlmann, B. Chalmers, K. A. Jackson, J. Appl. Phys., 35(10) (1964) 2986.
- [11] I. J. McColm and N. J. Clark, High-Performance Ceramics, Blackie Ltd, (1988) 60.