[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 2, No. 2 (1992)

철-망간 화합비 변화에 따르는 망간 페라이트의 물성

김 유 상 · 황 용 길
동아대학교 금속공학과

The Physical Properties of Mn-Ferrite According to the Variation of Fe-Mn Composition Ratio

Yu-Sang Kim, Yong-Kil Hwang
Dept. of Metallurgical Engineering, Dong-A University, Pusan 604-714

초 록 시약급 망간염과 폐건전지에서 회수한 망간염 수용액을 전해액으로 사용하고, 0.2% 저탄소 연강을 가용성 양극으로, SUS 304 스테인레스 강을 음극으로 하여 전기분해법에 의해 생성된 망간 페라이트의 화학조성 및 열적, 자기적 성질을 조사한 결과 다음과 같다. $Mn_XFe_{3-X}O_4$(O<X<3) 산화물은 X=1에서 스핀넬형 망간 페라이트가 생성되었고, 망간함량이 증가할수록 200℃까지는 중량감소량이 직선적으로 증가하였다. 망간함량과 가열온도가 증가할수록 보자력이 감소하고 포화자화도 감소하는 경향을 보였다. 시약급 염화망간염을 전해액으로하여 생성시킨 망간 페라이트가 황산망간 및 폐건전지에서 회수한 망간염을 전해액으로 사용하여 제조한 망간 페라이트 보다 포화자화값이 높았다. 200℃, 300℃로 가열하였을 때, 폐건전지에서 침출한 황산망간염을 전해액으로 하여 생성시킨 망간 페라이트가 시약급 황산망간염을 전해액으로 하여 생성시킨 망간 페라이트 보다 포화자화와 잔류자화값이 높았다. 생성된 입도는 모두 구형이었고, 시약급 황산망간염을 전해액으로 하여 생성시킨 망간 페라이트에서는 0.1μm, 폐건전지에서 침출한 황산망간염을 전해액으로 하여 생성시킨 망간 페라이트에서는 0.5μm 범위의 미립자로 생성되었다.

Abstract Experiment has been performed to investigate the thermal and magnetic properties of Mn-ferrite by electrolysis. Using the 0.2%C mild steel as soluble anode and SUS 304 stainless steel as cathode, Mn-ferrite could be made from the sulfuric acid leaching of the wasted manganese dry cell and $MnSO_4$ reagent by electrolysis. As the result of X-ray diffraction, thermal analysis and magnetic measurement, Mn-ferrite was the spinel type in $Mn_XFe_{3-X}O_4$ (X=1), the weight loss rate of $Mn_XFe_{3-X}O_4$ were linearly increased up to the 200℃. Ms, Mr and Hc values were decreased with increasing Mn content and heating temperature. When Mn-ferrite was formed by $MnCl_2$ reagent electrolysis, Ms values were higher than those formed from the sulfuric acid leaching of the wasted manganese dry cell and $MnSO_4$ reagent by electrolysis. In Mn-ferrite, which was formed from the sulfuric acid leaching of the wasted manganese dry cell by electrolysis, Ms and Mr values were higher, Hc values were lower than which was formed by $MnSO_4$ reagent electrolysis at 200℃ and 300℃, while the same values at 100℃. The shape of particles was spherical type, the sizes of them were about 0.1μm sub-micron in $MnSO_4$ reagent electrolysis, 0.5μm in the sulfuric acid leaching of the wasted manganese dry cell by electrolysis.

1. 서 론

자기헤드용 재료나 코어 재료로 사용되고 있는 망간 페라이트는 1956년 부터 철염과 망간염의 중화에 의한 합성법[1,2], 산화철과 산화망간을 혼합한 후, 고온가열에 의한 합성법[3,4,5,6], 기상분해법[7] 등에 의해 많이 연구되고 실용화되고 있으나 상기와 같은 방법으로 제조할 경우 많은 문제점이 생기게 된다. 즉 철산화물과 망간산화물을 고온가열 합성할 때 불균일 혼합으로 인한 원료의 손실, 순도의 저하, 공해 및 경제적인 어려움이 있고 철염과 망간염을 수용액 공침법으로 알칼리 반응시킬 경우 철염 등의 관리가 복잡하고 기상분

해법으로 제조시 고온가열 연소에 따른 폭파의 위험성과 고가의 반응장치를 요하게 된다. 본 연구는 전기분해법[8]에 의해 철－망간을 소정의 화합비로 제조한 산화물을 X-ray 회절 분석실험에 의해 화학조성을 확인하고, 진동시료형 자력계로 자기적 성질을 조사한 후, 주사전자현미경으로 입도의 형상과 크기를 관찰하였으며, 이들 시약 합성법으로 생성된 망간 페라이트를 망간 폐건전지로 부터 회수한 황산망간염의 수용액[9]을 전해액으로 사용하여 전해법으로 생성시킨 망간 페라이트와 비교 검토하여 망간 페라이트 제조공업에 적용될 수 있는 기초자료를 제시하고자 하였다.

2. 실험방법

2－1. 시료 및 장치

본 실험에 사용한 시료는 1급 시약급 $MnCl_2$, $MnSO_4$ 및 망간 폐건전지를 침출한 $MnSO_4$ 각각의 수용액을 전해액으로 하고, 양극으로 0.2%C 저탄소 연강을 썼으며, 음극으로 SUS 304 스테인레스 강을 사용하였다. 중화제로서 NaOH(TCI EP)를 사용한 소정의 전해장치[8]로써 생성시킨 각각의 망간 페라이트를 pH, 온도, 망간조성을 변화시켜 가면서 공기산화

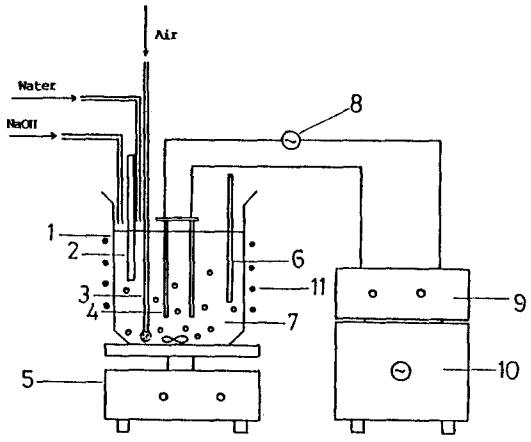

Fig. 1. Schematic of reaction vessel and related apparatus for ferrite formation

시키면서 충분히 교반한 후, 각 실험조건에서 생성된 철－망간 산화물을 수세, 여과한 후, 건조한 시료이다. 시료제조에 사용한 전해실험장치를 Fig. 1에 도시하였다. 그림에서 보는 바와같이 500ml 전해조에 전극을 조립하여 정류기와 연결하고 통전하여 양극철에서 Fe^{2+}을 공급하도록 하였다.

2－2. 실험방법

시약급 망간염으로 조제한 전해액과 폐건전지를 소정의 조건에서 환원[9]시켜서 황산침출하여 정제한 황산염 전해액을 500ml 유리비이커(전해조)에 주입하고, NaOH로써 pH를 조정, 소정의 전해온도[8]에서 다공성 유리봉을 사용하여 공기를 공급하면서 magnetic stirrer로 교반하고, 전해 시간별, 망간 조성별로 시료를 채취하여 양극 산화량을 직시천평(METTLER, AJ 100)으로 칭량하고, 생성된 각각의 Mn-Fe-O계의 시료, $Mn_xFe_{3-x}O_4$(X＝0.5, 1, 1.5, 2, 2.5)를 교반기(EYELA, DC-S)로써 충분히 교반한 후에 상등액 중의 Mn^{2+} 및 Fe^{3+}을 습식분석하여 화학 양론적 결합량을 정하였다. 이들 각각의 시료를 수세, 여과 및 건조한 후 100℃, 200℃, 300℃, 500℃, 1000℃에서 2hr 동안 가열한 후, X-ray 회절분석(Rigaku, D/max-IA)에 의하여 화합물의 조성을 확인하고, TG-DTA(Rigaku, PTC-10A)로써 열적 성질을 조사한 후, VSM(TOA-5-15 Auto)를 사용하여 포화자화(Ms), 잔류자화(Mr) 및 보자력(Hc)을 측정하였다. $MnCl_2$ 시약을 사용하여 수용액 공침법으로 생성시킨 철－망간 산화물과 폐건전지로 부터 침출한 황산망간염을 전해액으로 사용하여 전기분해법으로 합성시킨 철－망간 산화물(이하 E-W. D.C로 표기)의 자기적 성질을 비교 검토하였고, 또 주사전자현미경(JEOL, JSM-35CF)으로 입도의 형상과 크기를 비교 검토하였다.

3. 실험결과 및 고찰

시약급 $MnCl_2$, $MnSO_4$ 및 폐건전지에서 침출한 황산염 수용액을 각각의 전해액으로 하여 전해 중화법에 의해 제조한 철－망간 산화물을 열분석, X-ray 회절분석 및 자기적 성질을 측정한 결과 다음과 같다. Fig. 2는 시약급 0.36M · $MnSO_4$ 수용액을 전해액으로 사용, 소정의 조건(pH10, 전해온도 50℃, 0＜X

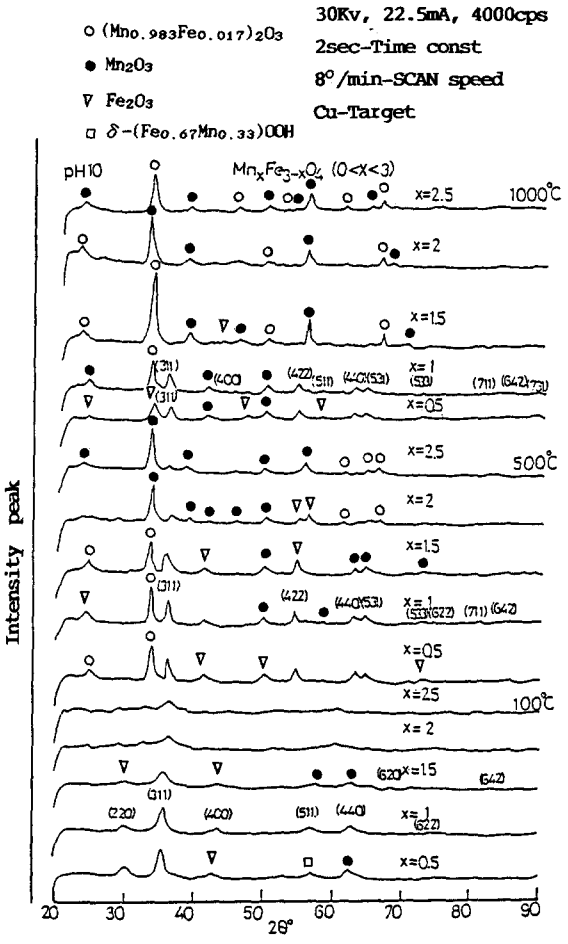

Fig. 2. X-ray diffraction of Mn-ferrite at various composition

<3)에서 $Mn_XFe_{3-x}O_4$를 생성시킨 후, 100℃, 500℃, 1000℃ 온도로 2hr 동안 가열시킨 각 시료를 X-ray 회절분석한 결과로서 100℃, X=1 조성에서 스핀넬형의 peak를 보였고, 또 X=2, 2.5에서 비정질 형태의 화합물로 나타났으며, 500℃, 1000℃로 가열하였을 때 망간함량이 증가함에 따라 주 peak인 (311)면의 2θ값이 35°에서 32.9°로 감소하였으며, X-ray 회절분석 결과에 도시한 바와같이 화학조성은 $(Mn_{0.983}Fe_{0.017})_2O_3$와 Mn_2O_3의 화합물로 나타났다. 이것은 과잉망간이 고온의 천이점 부근에서 분해된 결과로 생각된다. 또 망간함량이 X=0.5인 조성을 500℃로 가열한 시료는 Fe_2O_3, $(Mn_{0.983}Fe_{0.017})_2O_3$와 $MnFe_2O_4$ 형의 화합물이 공존하고 있었다. 이것은 Fe^{2+}과 Mn^{2+}이 화학양론적으로 잘 맞지않기 때문에 과잉의 Fe^{2+}의 영향으로 혼합조성으로 분해되었다고 사료된다. Fig. 3은 망간함량 변화에 따른 TG-DTA 열분석한 결과로서 X 조성이 증가함에 따라 증량감소량이 증가하였고, DTA 곡선, X=1 조성에서 가장 높은 변태점(약 300℃)을

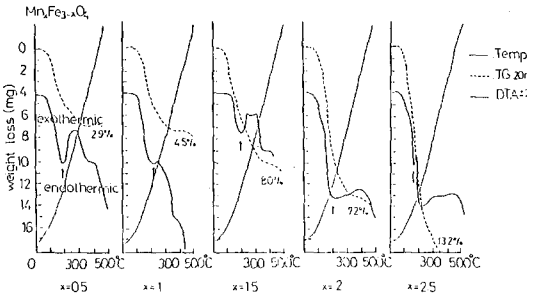

Fig. 3. TG-DTA curves of Mn-ferrite at various composition

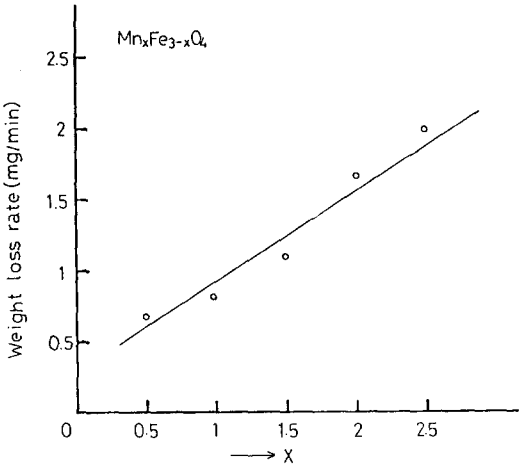

Fig. 4. Weight loss rate of Mn-ferrite at 100~200 ℃ in TG-DTA thermal analysis

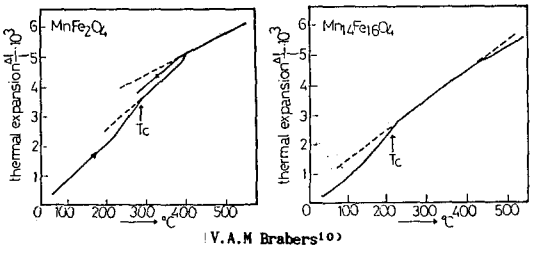

Fig. 5. Curie point and thermal expansion in the <100> direction

보였는데 이것은 Fig. 5의 V. A. M Braber씨가 제시한 바와 같이 결정구조의 천이온도[10]인 자기 변태점(Tc)이 아닌가 생각된다. Fig. 4는 Fig. 3의 실험결과 저온(200℃까지)에서의 중량감소율(반응시간에 대한 중량감소량)을 나타낸 것으로서, 이는 앞서말한 Fig. 2의 X-ray 회절분석 결과와 비교할 때 X=2, 2.5 조성에서 비정질형태의 화합물로 나타났으며 $Mn_{5-X}(Mn, Fe)_{1+X}O_8(OH)_6$와 $(MnO)_{1.48}\cdot(H_2O)_{0.15}$의 철－망간 수산화물계 상태로 혼합된 조성을 갖는 것으로 생각된다. 또 X=0.5에서는 일부 $\delta-(Fe_{0.67}Mn_{0.33})O$ OH의 수산화물 조성도 확인 되었으므로 망간함량이 증가할수록 수분이 많이 함유되어 있음을 알 수 있었다. Fig. 6은 망간 페라이트의 가열 분위기 변화에 따른 큐리온도(Tc)와 망간함량 변화에 따른 결정구조의 변화를 나타낸 것으로서 망간

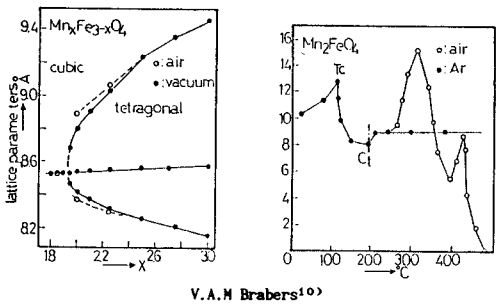

Fig. 6. Crystal transition and lattice parameters of Mn-ferrite with increasing Mn content and temperature, respectively

함량이 증가할수록 큐리온도(Tc)는 감소함을 알 수 있으며 Fig. 3의 DTA 곡선과 연관지어 볼때 망간함량이 증가함에 따라 천이온도는 감소한 결과 큐리온도(Tc) 역시 감소한 것으로 생각된다. 또 X 조성이 2.0까지는 cubic상을 보이다가 그 이상에서는 tetragonal상으로 변태함을 볼 수 있고, 대기중에서 가열할 경우 큐리온도(Tc)는 300℃, Ar 기류 중에서 가열할 경우 100℃로서 약 200℃ 정도의 차이를 보이고 있으며, 그에따라 결정화 온도(Ct)도 약 200℃ 정도로 감소한다고 하였다[10].

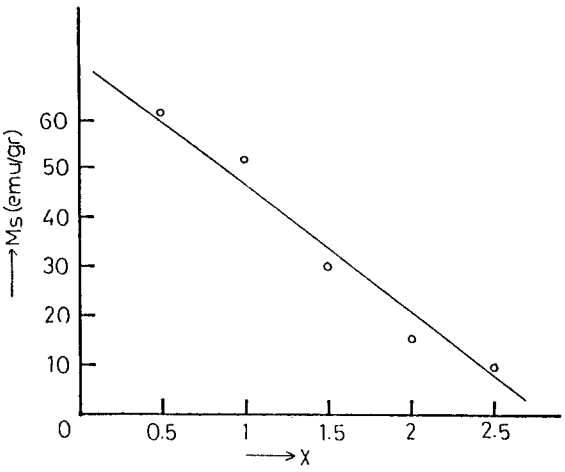

Fig. 7. Variation of saturation magnetization with increasing Mn-content

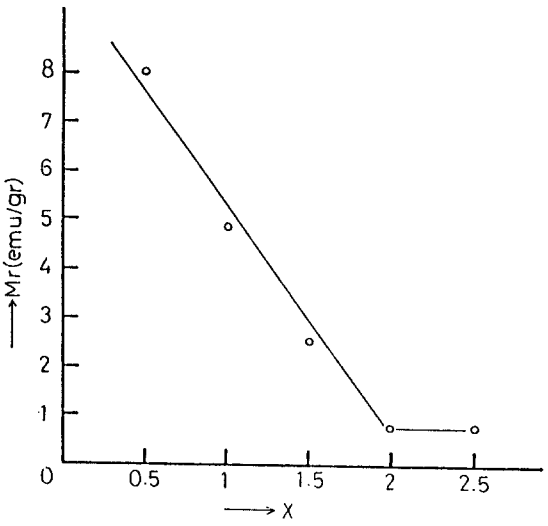

Fig. 8. Variation of residual magnetization with increasing Mn-content

Fig. 7, 8, 9는 전해망간 페라이트의 망간함량 변화에 따른 자기적 성질의 변화를 나타낸 것으로서 $Mn_XFe_{3-X}O_4$ 산화물 X=1 조성에서 52.45emu/gr의 포화자화값을 보였고, 망간함량이 증가할수록 포화자화, 잔류자화 및 보자력 모두 감소하였으며, X=2.0 이상에서 부터는 극히 낮은 잔류자화 및 보자력의 값을 유

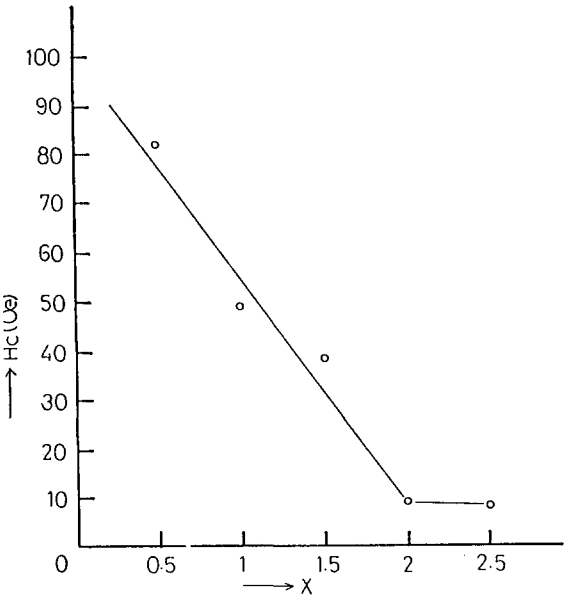

Fig. 9. Variation of coercive force with increasing Mn content

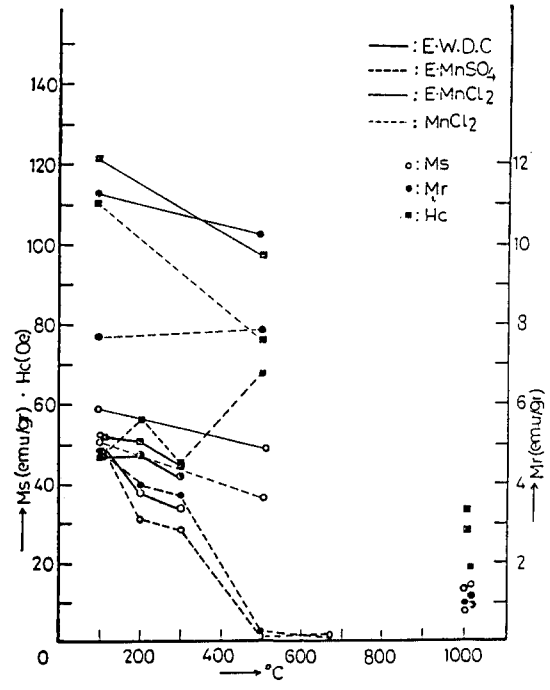

Fig. 10. Variation of magnetic properties of $Mn_xFe_{3-x}O_4$ with increasing temperature(X=1)

지한 것으로 보아 이는 전해망간 페라이트의 결정구조가 cubic 상에서 tetragonal 상으로 변태함에 따른 자기적 열화현상으로 생각된다. Fig. 10은 시약급 $MnSO_4$, $MnCl_2$ 염을 전해액으로 사용하여 전해 생성된 철-망간 산화물(E-$MnSO_4$, E-$MnCl_2$)과 시약급 $MnCl_2$염을 사용하여 수용액공침 생성시킨 철-망간 산화물($MnCl_2$) 및 폐건전지에서 침출 회수한 $MnSO_4$염을 전해액으로 사용하여 전해 생성시킨 철-망간 화합물(E-W. D. C)의 각각의 시료를 소정의 온도를 가열한 후, 진동시료형 자력계로써 자기적 성질을 비교 검토한 결과로서, 100℃ 가열하였을 때, E-$MnCl_2$의 포화자화 값이 59.83emu/gr으로 가장 높았고, E-$MnCl_2$와 E-W. D. C가 E-$MnSO_4$보다 각각 8.91, 3.04emu/gr의 높은 포화자화값을 나타내었으며 잔류자화값 역시 높았고, 보자력은 감소한 것으로 보아 E-W. D. C가 E-$MnSO_4$ 보다 자기적 성질이 다소 우수한 것으로 나타났으며, 시료 내부에 존재하는 기공과 조성의 불균일[11]을 해결하기 위하여는 저온(200℃~300℃)에서 열처리하는 것이 바람직하리라 생각한다.

이렇게 X-ray 회절분석, TG-DTA, VSM 측정을 통하여 망간 페라이트의 물성을 조사한 후, 주사전자현미경으로 입도의 형상과 크기를 비교하여 보았는데 Photo. 1에서 보는 바와같이 망간함량(X=0.5~2.5)을 변화시켜 가더라도 입도는 거의 균일한 크기로 일정하게 생성되어 있음을 관찰할 수 있었고, Photo. 1의 시약급 산 망간염을 전해액으로 사용하여 생성시킨 철-망간 산화물(E-$MnSO_4$)의 X=1 조성인 $MnFe_2O_4$를 100,000 배율로 확대 촬영한 것이 Photo. 2.A이다. 사진에서 보는 바와 같이 거의 약 0.1μm 범위의 구형의 미립자들로 형성되어 존재하고 있음을 확인할 수 있었으며, Photo. 2.B는 폐건전지를 침출한 황산망간염을 전해액으로 사용하여 생성시킨 망간 페라이트(E-W. D. C)의 20,000 배율 조직사진으로서 입도의 형상은 Photo. 2.A의 시약급 황산망간염을 전해액으로 생성시킨 망간 페라이트(E-$MnSO_4$)와 같은 구형으로 생성되었고, 입도의 크기는 약 0.5μm 정도의 범위로 다소 조대하였다.

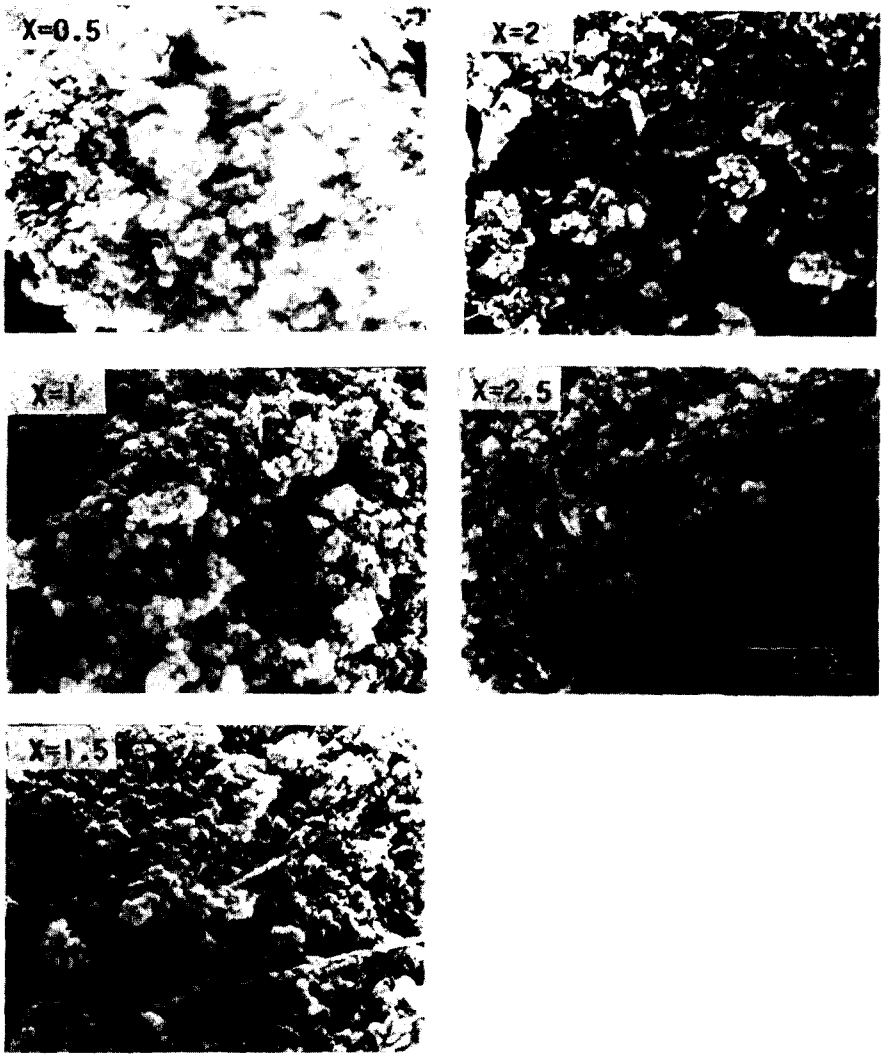

Photo 1. SEM micrographs of Mn-ferrite at various composition.

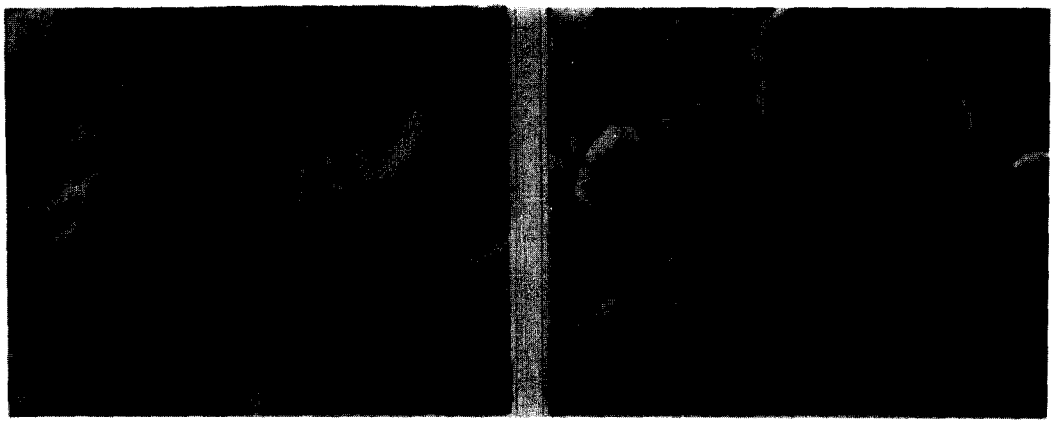

Photo 2. SEM micrographs of Mn-ferrite(X=1, A : reagent, B : wasted dry cell).

4. 결 론

시약급 망간염과 폐건전지에서 회수한 망간염 수용액을 전해액으로 사용하고, 가용성 양극으로 0.2%C강을, 음극으로 304 스테인레스강을 써서 전기분해법에 의하여 제조한 각각의 시료의 열적, 자기적 성질을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. $Mn_XFe_{3-X}O_4$의 산화물 X=1 조성에서 스핀넬형 망간 페라이트가 생성되었다.

2. 열분석 결과, 망간함량이 증가할수록 200℃까지는 중량감소량이 직선적으로 증가하였다.

3. 망간함량이 증가할수록 보자력이 감소하고, 포화자화도 감소하는 경향을 보였다.

4. 시료를 각 온도별로 100℃ 이상 가열하였을 때의 포화자화와 잔류자화는 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다.

5. 시약급 염화망간염을 전해액으로 하여 생성시킨 망간 페라이트가 시약급 황산망간 및 폐건전지에서 회수한 망간염을 전해액으로 사용하여 제조한 망간 페라이트보다 포화자화값이 높았다.

6. 200℃, 300℃로 가열하였을 때 폐건전지에서 침출한 황산망간염을 전해액으로 하여 생성시킨 망간 페라이트가 시약급 황산망간염을 전해액으로 하여 생성시킨 망간 페라이트보다 포화자화 및 잔류자화값이 높았다.

7. 생성된 입도는 모두 구형이었고, 황산망간염을 전해액으로 하여 생성시킨 망간 페라이트에서는 0.1μm, 폐건전지에서 침출한 황산망간염을 전해액으로 하여 생성시킨 망간 페라이트에서는 0.5μm 범위의 크기로 생성되었다.

Reference

1. Shinjo T., Phys. Soc. Jpn., 22, 174(1967)
2. Kiyama M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 47, 1646(1974)
3. V. A. M Brabers, IEEE Trans. Mag., 24 (2), 1907(1988)
4. 河本, 尾島, フェライト, 14(1986)
5. 廣田, 磁性材料也ラミクス, 4th, 41(1986)
6. F. G. Brockman, AM. Cerm. Soc. Bull., 47 (2), 186(1968)
7. S. Gasiorek, J. of Mag. and Mag. Material, 19, 99(1980)
8. 김유상, 황용길, 한국표면공학회지, 25 (1), (1992)
9. 김유상, 황용길, 동아대부설 해양자원연구소 보고지, 3, 87(1990)
10. V. A. M Brabers, J. Phys. Chem. Solids, 32, 2181(1971)
11. M. Kiyama, Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, 134 (1978)