

초음파 에너지가 Mn-Zn Ferrite 분체에 미치는 영향

이경직 · 이대희 · 이석기* · 이병교

경북대학교 무기재료공학과

*경북대학교 고분자공학과

(1999년 3월 24일 접수)

Effect of Ultrasonic Energy on Mn-Zn Ferrite Powder Behavior

Gyeng Jik Lee, Dae Hee Lee, Suk Kee Lee* and Byung Kyo Lee

Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

*Department of Industrial Chemistry, Kyungil University, Kyungbuk 712-701, Korea

(Received March 24, 1999)

초 특

고상반응법과 알콜탈수법에 의하여 합성된 Mn-Zn ferrite 분체를 이용하여 현탁액을 만들고 이에 초음파를 조사하여 분체에 미치는 영향을 연구하였다. 서로 다른 열처리 온도에서 만들어진 응집체가 초음파 조사시간에 따라 변화하는 입자크기와 분포 및 형상을 관찰한 결과, 초음파 에너지에 의하여 분체가 서로 다른 거동에 의하여 분쇄되는 것을 알 수 있었다.

ABSTRACT

Effect of ultrasonic-wave irradiation on the Mn-Zn ferrite powder suspension prepared by solid-state reaction and alcoholic dehydration methods was investigated. Size, distribution, and morphology of the powders prepared at different temperatures were examined, as a function of irradiation time. It was observed that the powders were reduced in size by ultrasonic energy through distinct routes.

Key words : Ultrasonic energy, Mn-Zn ferrite powder, Suspension

1. 서 론

세라믹스 분야의 발전과 더불어 세라믹스 분체에 대한 관심이 증가하고 있다. 산업현장에서는 고상법에 의한 분체제조가 일반적으로 행해지고 있는데 하소과정에서 생성되는 응집체는 성형시 분쇄되지 않아 성형의 불균일을 초래하고 소결시 소결체의 물성에 악영향을 미치게 되므로 응집체를 제거하기 위해 분쇄과정을 거친다.¹⁾ 이러한 응집체의 생성을 막기 위해 액상반응법을 사용하여 분체를 합성하는 연구가 많이 행해지고 있다. 그러나 액상반응법 또한 침전이나 열처리시 생성되는 응집체에 의해 성형의 불균일을 초래할 수 있다. 따라서 이 응집체를 제거하기 위해 약간의 분쇄과정을 거쳐야 한다.

한편, 여러 분야에서 초음파를 활용하는 다양한 연구들이 이루어져 왔으며 주로 고주파 진동자를 이용한 미세액적 생성, 분분자 진동 및 cavity의 생성과 소멸시 물리적 에너지 변화를 이용하는 세척기, 초음파의 미질을 통한 전파와 반사를 이용한 초음파 감지기 등에 활용되

고 있다. 세라믹에서도 초음파를 이용하여 분체를 합성하는 연구가 이루어지고 있다.

매질 내에 가해진 강력한 초음파는 소멸파가 되어 압축력(정압)과 팽창력(부압)이 반복적으로 나타나게 된다. 팽창할 때 매질 중의 cavity가 발생하고 이 기포는 다시 압축될 때에 소멸한다. 이러한 기포는 1초에 수만번 씩 팽창과 수축을 거듭하면서 점점 구경이 커진다. 어느 일정 구경 이상이 되면 이 기포는 순간적으로 수축 파열하면서 매우 큰 충격파를 일으킨다. 이 충격파는 큰 압력을 발생시킴과 동시에 발생한 기포의 계면이 소멸되면서 순간적인 고열을 발생시켜 매질 내에 여러 가지 물리 화학적 작용을 촉진시킨다.²⁾

분체에 물리적 에너지를 가함으로써 결정상의 변화를 관찰한다든지 분체의 형태를 비교 관찰하는 연구는 주로 금속분야에서 이루어져 왔으며 기계적인 충격을 이용하여 상의 변화를 일으키는 mechano-chemical 효과와 초음파에 의한 분체의 형상변화 및 neck 생성을 관찰한 보고가 있어 왔다. Fukuhara³⁾ 등은 quartz에 초음파 에너지

를 가하여 미세응력의 이완과 산소이온의 이동에 의해 재결정화가 일어남을 보고하였다. Suslick²⁾은 이러한 캐비테이션(cavitation) 현상을 이용하여 metal carbonyl, nitrosyl 혹은 pentacarbonyl 등으로부터 비정질 금속과 합금, 나노 콜로이드입자 등을 합성하고 금속 입자들의 표면을 매끄럽게 만들거나 입자들간의 응집을 보고하였다. 기타 금속의 상전이나 침전분리, 입자응집분야의 연구가 활발히 이루어지고 있다.⁴⁾

세라믹스는 비교적 열역학적으로 안정한 상을 가지고 있기 때문에 가시적인 변화를 관찰할 수 있느냐는 의문점을 가지고 있어 이에 대한 연구가 거의 없는 상황이다. 그러나 강력한 초음파에 의해 변화관찰이 비교적 쉬운 세라믹스 미분체에 초음파를 조사함으로써 고상반응법과 액상반응법에 의해 생성된 응집체의 분해여부와 입자의 형상변화 등을 관찰할 필요가 있을 것이다. 본 실험은 Suslick의 보고에서 나타난 금속 입자들에 대한 초음파의 영향을 고려하여 세라믹스 미분체에 강력한 초음파 에너지가 미치는 영향을 알아보려 하였다. 일반적인 고상반응법으로 합성한 Mn-Zn ferrite와 액상반응법 중 하나인 알콜탈수법⁵⁾을 사용한 Mn-Zn ferrite 미분체를 이용하여 초음파를 조사함에 따른 입자의 크기변화 및 입자의 형상변화를 관찰하고자 하였다. 실험에서 사용된 soft ferrite의 일종인 Mn-Zn ferrite는 초투자율과 포화자화가 크고 우수한 온도 의존성 등으로 인해 2MHz 이하의 주파수 대역에서는 가장 특성이 좋은 재료로 알려져 있다.^{6,7)}

2. 실험방법

먼저 Mn-Zn ferrite 미분체를 고상반응법으로 합성하였다. $(\text{Mn}_{0.51}\text{Zn}_{0.42})\text{Fe}_{2.07}\text{O}_4$ 을 조성식으로 하여 시약급의 Mn_2O_3 ($\phi=0.41 \mu\text{m}$, 99.4%), ZnO ($\phi=0.48 \mu\text{m}$, 99.6%), Fe_2O_3 ($\phi=0.52 \mu\text{m}$, 99.6%)를 칭량한 다음 ball mill을 사용하여 10시간동안 습식 혼합하였다. 혼합 슬러리를 100°C에서 24시간 건조하고 알루미늄 도가니에 넣어 900°C에서 공기분위기로 2시간동안 하소하여 합성분체를 얻었다. 합성된 분체를 입도분석기(SA-CP3, SHIMADZU)로 크기와 분포를 측정하고 주사전자현미경(JSM-5400, JEOL)을 이용하여 형상과 크기 및 응집상태를 확인하고 X선 회절장치(MAC, M03XHF)를 이용하여 상분석을 하였다.

알콜탈수법으로 고상반응법과 같은 조성식의 Mn-Zn ferrite분체를 합성하였다. 출발물질로는 시약급의 ferric citrate hydrate와 Mn_2O_3 , ZnO 를 사용하였으며 액체시약 역시 시약급의 formic acid와 암모니아수, 에탄올을 사용하였다. 먼저 ferric citrate를 증류수와 15N 농도의 암모니아수에 100°C로 가열교반하면서 녹여 citrate solution

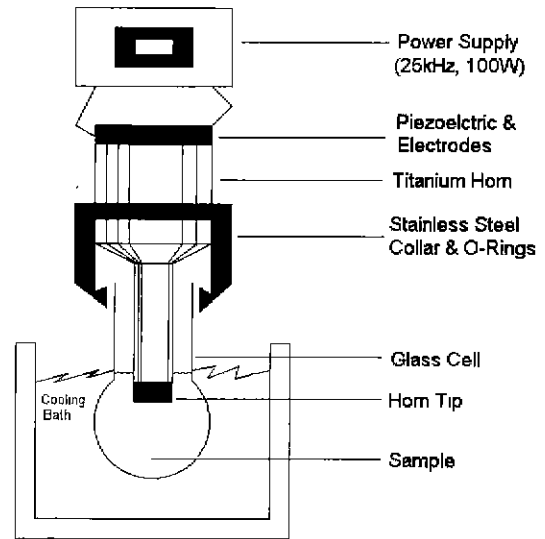


Fig. 1. Schematics of ultrasonic generating apparatus.

을, Mn_2O_3 와 ZnO 도 동일한 방법으로 증류수와 formic acid에 녹여 formate solution을 만들고 각각의 용매 비율은 증류수 : 암모니아수 = 7 : 1, 증류수 : formic acid = 2 : 1. pH는 2.5로 고정하였다.⁸⁾ 제조된 각각의 용액을 혼합교반하여 완전 혼합용액을 만든 후 이류관 노즐을 통하여 부피비 1 : 12의 에탄올에 분무하였다. 탈수반응에 의해 얻어진 침전물을 감압여과하여 120°C에서 12시간 동안 건조시킨 후 400°C의 공기 중에서 5시간동안 유기물 분해하였다.

Mn-Zn ferrite 분체와 물을 혼합하여 현탁액을 만들고 마이크로팁이 장착된 초음파 발생장치(Sonifier, 25 kHz, 100W/cm², BRANSON)를 사용하여 이 현탁액에 조사하였다. Fig. 1은 초음파조사 장치도를 나타낸 것이다. 50 ml 시험관에 분체의 양을 5 wt%로 고정된 현탁액 30 ml를 넣고 초음파를 조사하였다. 초음파 조사시간은 5분에서 60분까지로 하였다. 초음파 조사 후 시간에 따른 입자의 크기 및 형상을 주사전자현미경과 입도분석기, 비표면적측정기(BET, ASAP2010, MICROMETRICS), X선 회절장치로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2와 Fig. 3은 고상반응법과 알콜탈수법으로 합성한 두 가지 분체의 XRD 패턴을 보여주고 있다. 고상반응법으로 합성한 Fig. 2 a)의 Mn-Zn ferrite 분체는 스피넬 상과 미반응된 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 혼재되어 있는 것으로 보여지며 알콜탈수법으로 합성한 Fig. 3 a)의 Mn-Zn ferrite 분체는 준안정한 Mn-Zn ferrite 스피넬 단상을 보

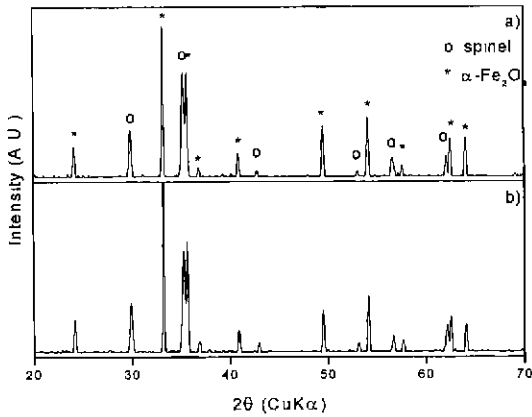


Fig. 2. XRD patterns of Mn-Zn ferrite powders, prepared by solid-solid reaction with ultrasonic irradiation time; a) 0 min and b) 60 min.

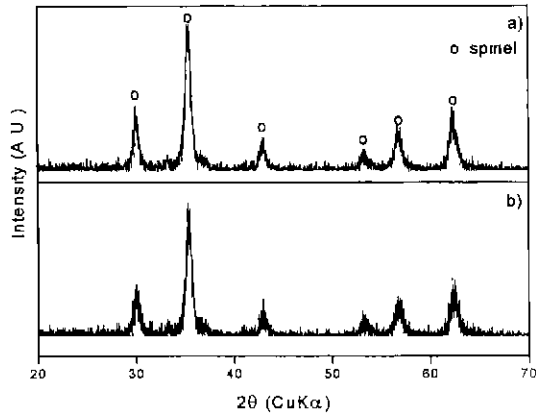


Fig. 3. XRD patterns of Mn-Zn ferrite powders, prepared by alcoholic dehydration with ultrasonic irradiation time; a) 0 min and b) 60 min.

여주고 있다. 초음파를 조사한 후 Fig. 2 b)와 Fig. 3 b)의 XRD 패턴의 변화가 없는 것으로 보아 상변화에는 영향을 미치지 못한 것으로 생각된다.

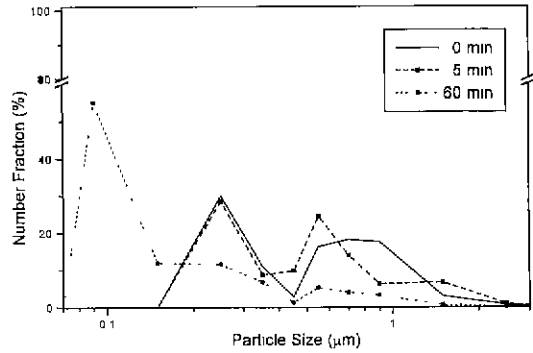


Fig. 4. Particle size distribution of Mn-Zn ferrite powders, prepared by solid-solid reaction with ultrasonic irradiation time.

Fig. 4는 고상반응법으로 합성한 분체에 초음파를 시간 에 따라 조사한 후 그 입도분포를 나타낸 것이다. 시간이 증가함에 따라 입도 분포가 전체적으로 크기가 작은 쪽으로 이동한 것으로 보아 초음파로 인한 큰 충격파로 인해 응집체가 분쇄되는 것으로 생각된다. 입자크기 0.45 μm를 기준으로 하여 초음파 조사시간이 증가함에 따라 그 이상의 입자들은 감소하는 것과 0.1 μm이하의 미세입자들의 수가 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 초기에는 응집체가 분쇄되면서 0.45 μm 이상의 입자들이 감소하고, 시간이 지남에 따라 이들 입자들의 표면에서 미세한 입자들이 떨어져 나가는 에칭효과 때문에 미세한 입자들의 수가 증가된 것으로 사료된다.

Fig. 5는 고상반응법으로 합성한 Mn-Zn ferrite 미분체의 초음파 조사시간에 따른 SEM사진을 보여주고 있다. 초음파 조사시간이 증가함에 따라 응집된 입자들이 a)에서와 같이 둥근 입자형상에서 c)의 뚜렷한 각진모양으로 변화됨을 알 수 있다. 앞에서 말한 금속 미분체에서 보이는 입자들간의 응집이나 neck 형성 혹은 표면 매끄러움은 보이지 않고 응집된 입자들의 표면에서 계단모양과 각진 모양을 관찰할 수 있다. 이는 Fig. 4의 결과와 같이 초음파가 응집체를 분리시킬 뿐 아니라 미세한 입자



Fig. 5. SEM photographs of Mn-Zn ferrite powders, prepared by solid-state reaction with ultrasonic irradiation time : a) 0 min, b) 5 min and c) 60 min.

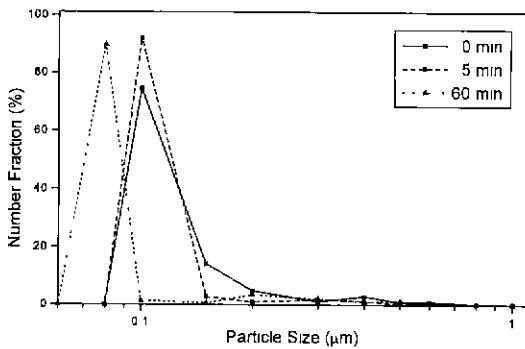


Fig. 6. Particle size distribution of Mn-Zn ferrite powders, prepared by alcoholic dehydration with ultrasonic irradiation time.

가 떨어져 나가는 에칭효과를 일으켜 입자의 표면에서 계단모양이나 각진 모양이 보이는 것으로 추측된다. 이러한 에칭효과를 이용하여 입자의 결정구조 혹은 결정성장 방향을 예측할 수 있을 것으로 생각된다. 화살표 표시한 b)의 육각형 모양의 입자와 c)의 사각형 모양을 한 입자의 결정성장방향은 각각 스피넬 구조에서의 <111> 과 <100>인 것으로 생각된다. 따라서 Mn-Zn ferrite 입자는 <111>과 <100> 두 가지 방향으로 성장하는 것을 알 수 있다. 역으로 결정입자표면에서 미세한 입자가 떨어져 나가는 방향도 예측할 수 있을 것이다.

Fig. 6은 알콜탈수법으로 합성한 분체의 초음파 조사시간에 따른 입도 분포를 나타낸 것이다. Fig. 4에서 나타난 것과는 달리 5분까지는 0.1 μm 근처의 입자들의 수가 약간의 증가를 보이다가 시간이 증가함에 따라 0.1 μm이하로 이동하는 것을 알 수 있다. 이는 큰 응집체들이 먼저 깨어져 일차입자 몇 개가 이루는 작은 크기의 응집체로 분쇄된 후에 일차입자들로 분쇄되어 0.1 μm이하의 입자 수가 증가하는 것으로 사료된다. 알콜탈수법으로 제조된 응집체는 침전이나 낮은 온도의 유기물분해 과정에서 생성되기 때문에 입자간 결합력이 약하므로 쉽게 분쇄되는

Table 1. Specific Surface Area of Two Mn-Zn Ferrite Powders with Ultrasonic Irradiation Time

Ultrasonic irradiation time	Solid-state reaction	Alcoholic dehydration
0 min	3.006 (m ² /g)	3.734 (m ² /g)
5 min	3.136 (m ² /g)	3.850 (m ² /g)
60 min	3.226 (m ² /g)	4.226 (m ² /g)

것으로 생각된다. 일차입자의 크기가 미세하여 초음파로 인한 일차입자의 형상 변화는 없는 것으로 사료된다.

Fig. 7은 알콜탈수법으로 합성한 Mn-Zn ferrite 미분체의 초음파 조사시간에 따른 SEM사진을 보여주고 있다. 초음파 조사시간이 증가함에 따라 응집된 입자들의 수가 줄어들고 일차입자들로 분리되는 것을 알 수 있다. a)에서의 응집체들과 일차입자들이 혼재해 있으며 초음파 조사 시작 후 5분이 경과된 b)의 경우 깨진 응집체 모양을 관찰함으로써 Fig. 6에서의 결과와 같이 작은 크기의 응집체를 거쳐서 분쇄되고 있음을 확인할 수 있었다. 1시간동안 초음파를 조사한 c)의 경우 응집체가 일차입자들로 완전히 분쇄되었음을 알 수 있었다.

Table 1은 각각의 Mn-Zn ferrite 분체에 초음파를 시간에 따라 조사한 후 BET값을 보여주고 있다. 초음파 조사시간이 증가할수록 두가지 분체의 BET값이 서로 다르게 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 고상반응법으로 만들어진 분체에 초음파를 조사하면 응집된 입자들의 크기변화는 미미하고 표면 에칭효과가 두드러져서 BET값이 서서히 증가하는 것으로 사료되며 알콜탈수법으로 만든 분체는 입자간 결합력이 약하기 때문에 응집체로부터 일차입자들이 쉽게 떨어져서 고상반응법보다 BET값이 더 증가하는 것으로 사료된다.

4. 결 론

고상반응법과 알콜탈수법으로 합성한 각각의 분체에

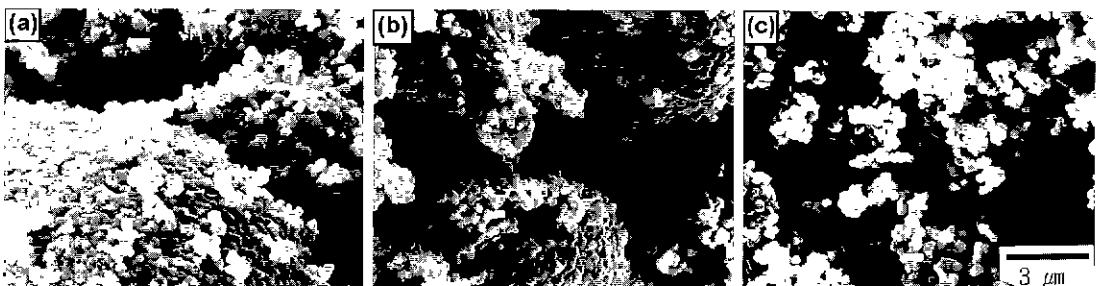


Fig. 7. SEM photographs of Mn-Zn ferrite powders prepared by alcoholic dehydration with ultrasonic irradiation time · a) 0 min, b) 5 min and c) 60 min.

초음파를 조사하였을 때 초음파 조사시간이 증가함에 따라 입자의 평균크기가 작아지고 입도분포가 일차입자의 크기로 분쇄됨을 알 수 있었다. 고상반응법에 의해 만들어진 분체는 용집체의 표면에서 미세한 입자가 떨어져 나가는 에칭효과 때문에 입자의 형상이 계단모양이나 각진모양으로 바뀌는 것을 알 수 있었다. 이것은 입자의 표면을 벗겨내어 입자의 결정성장 방향과 결정구조 해석에 용이하게 사용될 것이다. 알콜탈수법에 의해 생성된 용집체의 경우 고상반응법보다 낮은 온도에서 열처리를 행하여 입자간의 결합력이 약하기 때문에 초음파에 의해 일차입자로 분쇄되는 효과가 큰 것을 알 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 1997년도 학술진흥재단 학술연구조성비 지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. R. C. Burk, T. W. Zawidzki and P. S. Apte. "Particle Size Distribution and Its Relation to Sintering-A Case Study for UO_2 Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(11) 815-818 (1983).
2. K. S. Suslick, "Applications of Ultrasound to Materials Chemistry," *Mat. Res. Bull.*, **4**, 29-34 (1995).
3. M. Fukuhara, A. Sanpei and K. Shibuki, "Low Temperature-Elastic Moduli, Debye Temperature and Internal Dilational and Shear Frictions of Fused Quartz," *J. Mat. Sci.* **32**(5) 1207-1211 (1997)
4. 주영희, 박도순, 김운수, "초음파 분무열분해에 의한 Bi-Pb-Sr-Ca-O의 미분체 제조," *요업학회지*, **28**(5) 353-358 (1991).
5. P. Sannamthip and V. R. W. Amarakoon, "Preparation of Manganese Zinc Ferrite Powders by Alcoholic Dehydration of Citrate/Formate Solution," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(2) C92-C95 (1988).
6. E. C. Snelling, *Soft Ferrites Properties and Applications*, 2nd Ed. Butterworths, London, 1-25 1988.
7. 허원도. "고투자를 Soft Ferrite의 최신기술 동향," *자성재료 심포지움 자료집*, 서울대학교. 한국요업학회, 26-32 (1993).
8. 이대희, 신희순, 이병교. "알콜탈수법에 의한 Mn-Zn ferrite 합성," *요업학회지*, **32**(8) 922-930 (1995).

1. R. C. Burk, T. W. Zawidzki and P. S. Apte. "Particle