

## 초음파를 이용한 페라이트 분말의 결정화

신현창 · 오재희\* · 이재춘\*\* · 최승철

이주대학교 재료공학과

\*인하대학교 무기재료공학과

\*\*명지대학교 무기재료공학과

(1999년 12월 27일 접수)

### Crystallization of Ferrite Powder Using Ultrasonic Wave

Hyun Chang Shin, Jae Hee Oh\*, Jae Chun Lee\*\* and Seung Chul Choi

Department of Materials Science and Engineering, Ajou University, Suwon 442-749, Korea

\*Department of Ceramic Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

\*\*Department of Inorganic Materials Engineering, Myongji University, Youngin 449-728, Korea

(Received Decmber 27, 1999)

#### 초 록

초음파조사를 통하여 페라이트 분말의 저온 결정화 과정을 촉진시킬 수 있는 새로운 공정을 개발하였다. 공침법에 의해 제조된 페라이트 공침물에 초음파를 조사하여, 초음파 조사가 제조된 분말의 결정화에 미치는 영향을 XRD 분석을 통하여 평가하였다. 초음파를 조사하지 않고 공침법에 의해 제조된 분말은 비정질이었으나, 5시간 초음파를 조사한 분말부터 결정화가 진행되었으며, 비정질에서 결정상으로 변하는 정도는 초음파 조사시간과 비례하였다. 또한 25시간 초음파 조사를 통하여 제조된 페라이트 분말은 500°C에서 열처리하여 제조된 페라이트 분말보다 높은 결정성과 넓은 비표면적을 얻을 수 있었다.

#### ABSTRACT

A new technique capable of accelerating the crystallization of ferrite powder at low temperature is developed. Effects of the ultrasonic waves on the crystallization were studied for ferrite powders prepared using the co-precipitation method. The crystallization of the ferrite powders exposed to the ultrasonic waves were characterized by the XRD. The amorphous ferrite powders prepared using the co-precipitation method were crystallized as a result of the exposure to the ultrasonic waves for 5 h and the crystallization of the ferrite powders became more enhanced in proportion to the time exposed. The ferrite powder exposed to the ultrasonic waves for 25 h had higher crystallinity a larger specific surface area than the ferrite powder calcined at 500°C for 2 h.

**Key words :** Ultrasonic wave exposing, Crystallization, Ferrite powder processing

#### 1. 서 론

세라믹 분말 제조 방법에 있어서 공침법은 고상반응법에 비해 합성된 분말의 조성이 균일하며, 순도가 높고, 불균일한 결정립 성장이 일어나지 않아 소결 특성이 우수할 뿐만 아니라, 화학조성의 조절이 용이하며, 졸-겔법에 비해 비교적 공정변수가 적다.<sup>1,2)</sup> 그러나 공침법에 의해 제조된 침전물은 대부분이 비정질상을 가지고 있다. 그러므로 분말합성을 위해서는 하소와 같은 열처리 공정이 필요하다.<sup>3,4)</sup> 본 연구는 공침법으로 제조한 분말을 열처리 공정을 거치지 않고 저온에서 결정화된 분말을 제조하기 위한 새로운 방법으로 초음파를 이용하였다.

초음파의 가장 일반적인 응용 예로는 초음파 세척이 있으며, 그 외에 비파괴 검사등의 여러 분야에서 널리 사용되고 있다. 또한 초음파 조사를 통하여 화학반응을 촉진시

키는 연구가 행해지고 있으며, 이러한 연구 중에는 일반적인 조건에서는 진행되지 않는 반응이 초음파 조사를 통하여 진행되는 경우도 있다.<sup>5-7)</sup> 최근에는 초음파를 이용하여 유리 질 표면에서 그 결정성을 향상시키는 연구도 일부 진행되고 있다.<sup>8-11)</sup>

초음파가 액상 중의 화학반응을 촉진시킬 수 있는 이유는 공동현상(空洞現象, cavitation) 때문이다. 공동현상이란 초음파를 용액중에 조사할 경우 Fig. 1<sup>12)</sup>과 같이 공동(cavity)이 생성되어 성장, 내음파 파괴(implosive collapse)등이 연속적으로 발생하는 현상이다. 초음파는 압력의 변동으로 전해지므로 음장내의 정압을 중심으로 압력의 증감이 연속적으로 일어난다. 이때 공동이 발생하며, 이 공동은 감압축의 반주기(半週期)에서는 팽창하고, 가압축의 반주기에서는 수축하면서 진동한다. 이때 공동은 진동하면서 평균직경이 증대되고 진폭도 커지므로, 나중에는 큰 직경의 공동이 압쇄(壓潰)하므

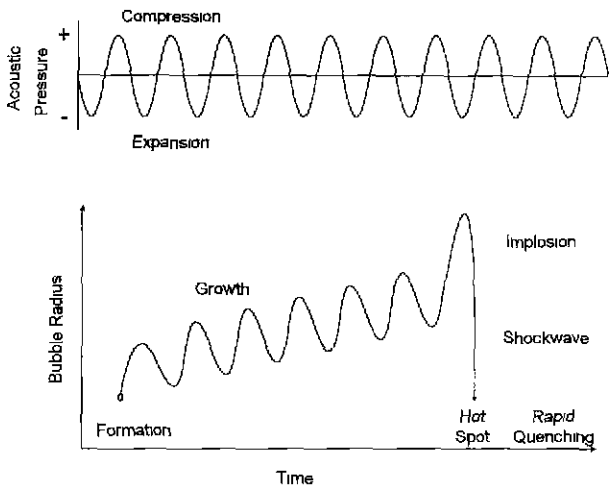


Fig. 1. Cavitation by ultrasonic wave<sup>1)</sup>.

로 큰 충격적 압력이 발생한다. 초음파는 이러한 과정을 빠르게 반복하면서 압축과정에서는 온도를 급격히 상승시키지만, 주파수가 높아 아주 빠르게 팽창하면서 온도를 낮추기 때문에 국부적으로 발생한 고온의 열이 다른 부분으로 전달되지 않아 전체적으로는 큰 온도상승이 일어나지 않는다.<sup>13)</sup>

이와 같은 현상을 이용하여 초음파를 물질 합성에 응용한 예로 K. Suslick은 초음파를 비정질(amorphous)금속의 합성에 적용하였고,<sup>12)</sup> H. Choi 등은 초음파를 lead oxalate 침전 반응에 적용시키는 연구를 진행하였다.<sup>14)</sup> 본 연구 그룹은 초음파 조사를 통하여 세라믹 슬러리 내에서의 응집을 방지하고, 균질화를 촉진시키는 연구를 진행한 바 있다.<sup>15)</sup>

본 연구에서는 공침법을 이용하여 제조된 공침물에 초음파를 조사하여 초음파의 공동현상에 의해 국부적으로 발생하는 고온의 열을 이용하여 초음파 조사가 분말의 결정화에 어떠한 영향을 미치는지를 연구하였다.

2. 실험방법

스피넬 구조의  $(Ni_{0.5}Cu_{0.5})Fe_2O_4$ 를 공침법으로 제조하기 위하여 Fig. 2와 같은 공정을 거쳐 분말을 제조하였다.  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 와  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 를 출발물질로 하여 조성에 맞게 수용액을 제조한 후, 삼구플라스크에서 혼합하였다. 이 혼합용액에 2.5 M KOH 수용액을 침전제로 사용하여 pH 10이 될 때까지 적가시킨 후, 상온에서 pH 10을 유지하면서 3시간 동안 교반하였다.

초음파 조사가 페라이트 분말의 결정화에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 공침법으로 제조된 공침물에 Fig. 3과 같은 실험 장치를 이용하여 초음파를 조사하였다. 이때 사용한 초음파의 주파수는 38.5 kHz, 용량은 최대 270 W의 초음파 기기(주)신창)를 사용하였다. 초음파 기기는 248×146×229 mm의 용적을 가지며, 공침물이 들어있는 내부 용기의 크기는 지름이 90 mm인 비이커를 사용하였다. 초음파

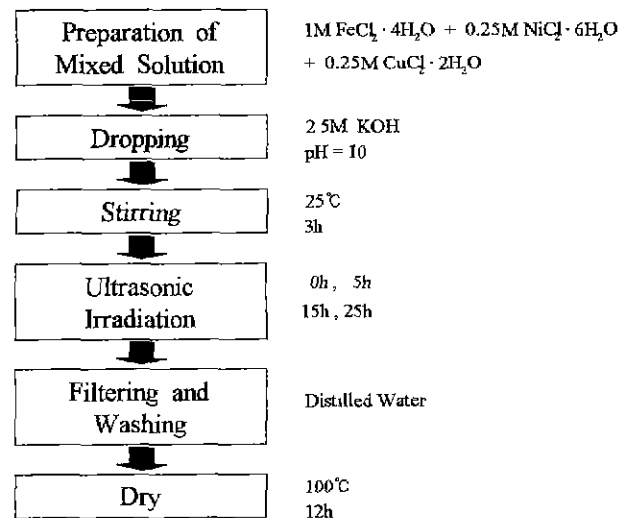


Fig. 2. Flow chart of experimental method.

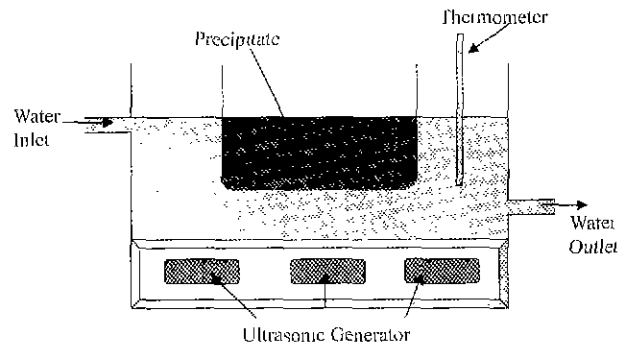


Fig. 3. Ultrasonic experimental apparatus.

연속 조사시 발생하는 온도상승을 방지하기 위해 용기 내에 냉각수를 계속 공급하여 온도를 40°C이하로 유지시켰다.

초음파 조사시간은 1시간 간격으로 증가시켰으며, 결정화가 이루어진 이후에는 10시간 간격으로 조사하였다. 초음파를 조사한 후, 공침물을 증류수로 세척, 여과를 반복하였다. 여과된 공침물을 100°C의 진공건조기에서 충분히 건조시켰으며, 건조된 분말을 XRD(McScience M18XHF-SRA, Japan) 분석을 통하여 초음파조사에 의한 결정상의 변화를 관찰하였다. 또한 각 분말을 400°C부터 100°C 간격으로 온도를 증가시키면서 2시간 동안 하소한 후, XRD 분석을 통하여 초음파 조사가 분말의 열처리 공정에 미치는 영향을 비교 분석하였다.

제조된 분말 중 25시간 초음파를 조사하여 제조한 페라이트 분말과 500°C에서 2시간 하소한 분말의 표면적을 비표면적측정기(BET, ASAP2000, MICROMETRICS)로 측정하여 비교 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

공침법에 의해 제조된 공침물에 초음파를 조사하여 제조

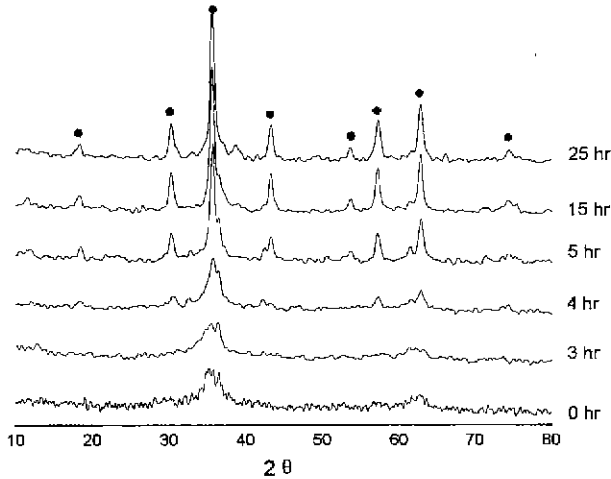


Fig. 4. XRD patterns of the prepared powder for various ultrasonic wave exposing time ; ● NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

된 페라이트 분말의 XRD 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 공침법에 의해 제조된 공침물은 결정성을 가지고 있지 않은 비정질 상태였으며, 이 공침물에 초음파를 3시간 조사하여서 제조한 페라이트 역시 비정질 상이 관찰되었다. 그러나 4시간 초음파를 조사한 분말에서는 비정질 상에서 약간의 결정화가 진행되기 시작하였다. 이와 같은 현상은 용액내에 초음파를 조사할 경우 발생하는 공동이 가압과 감압을 반복하는 초음파의 진행에 따라 점점 성장하다가 큰 압력으로 인하여 압쇄하면서 동시에 발생하는 극부적인 온도 상승이 분말의 결정화에 영향을 주어 결정상이 생성되어 가는 중간단계라 할 수 있다.

5시간 이상 초음파를 조사한 페라이트 분말에서는 비정질상이 사라지고, 명확한 결정상이 XRD 분석에서 관찰되었다. 이 결정상은 공침법에 의해 제조된 비정질 페라이트 분말을 고온에서 하소하였을 때와 같은 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>상으로 확인되었다. 또한 이 공침물에 초음파 조사시간을 증가시킬 경우 더욱 명확한 결정상으로 성장하는 것을 관찰할 수 있었다. 이 결과를 통하여 본 실험 조건에서 제조된 페라이트 분말의 비정질 상태에서 결정상으로 변하는 임계시간은 4~5시간 사이였으며, 초음파 조사시간이 증가함에 따라 결정성이 높은 페라이트 분말을 얻을 수 있었다.

공침법에 의해 제조된 비정질 페라이트 분말과 초음파 조사를 통하여 결정화를 시킨 분말을 400°C에서 2시간 동안 하소한 분말의 XRD 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 공침법에 의해 제조된 비정질 페라이트 분말은 400°C에서 2시간 하소하여도 완전한 결정상을 XRD 분석 결과에서 관찰할 수 없었으며, 초음파를 5시간 조사하여 얻은 페라이트 분말 (Fig.4)보다도 결정성이 현저히 낮은 것이 관찰되었다. 초음파를 5, 15, 25시간으로 조사시간을 증가시켜 제조한 페라이트 분말을 400°C에서 2시간 하소한 경우에는 초음파 조사시간의 증가에 비례하여 결정화가 훨씬 진행된 것을 XRD

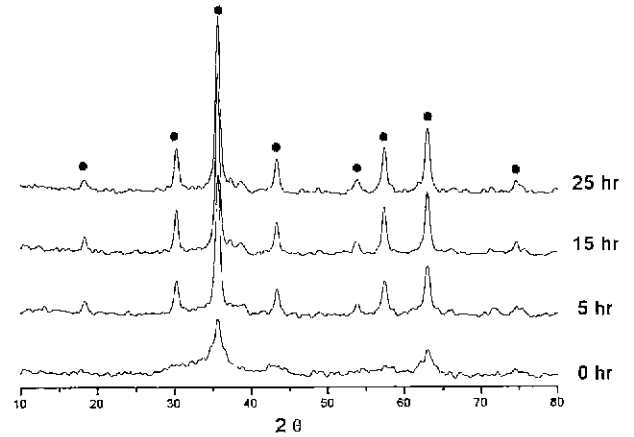


Fig. 5. XRD patterns of the calcined powder at 400°C for 2 hr after prepared at various ultrasonic wave exposing time ; ● NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

결과를 통하여 관찰할 수 있었다.

공침법에 의해 제조된 비정질 페라이트 분말과 초음파 조사를 통하여 결정화를 시킨 분말을 500°C에서 2시간 하소하여 얻어진 분말의 XRD 분석 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 공침법에 의해 제조된 비정질 페라이트 분말을 500°C에서 2시간 하소한 결과 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 결정상이 관찰되었다. 이와 같은 결과로써, 공침법에 의해 제조된 비정질 페라이트 분말이 결정화가 되는 열처리 임계 온도는 400°C에서 500°C 사이임을 알 수 있었다. 또한 초음파를 조사하여 제조된 페라이트 분말들은 열처리 온도가 증가함에 따라 더욱 결정성이 우수해졌다.

Fig. 4의 25시간 초음파를 조사하여 제조한 페라이트 분말과 Fig. 6의 공침법에 의해 제조된 비정질 페라이트 분말을 500°C에서 2시간 하소하여 제조한 페라이트 분말의 XRD 결과를 비교해 볼 때, 25시간 초음파 조사를 통하여 제조된 페라이트 분말의 결정성이 더 우수하다는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 같은 온도에서 같은 시간 열처리를 할 경우,

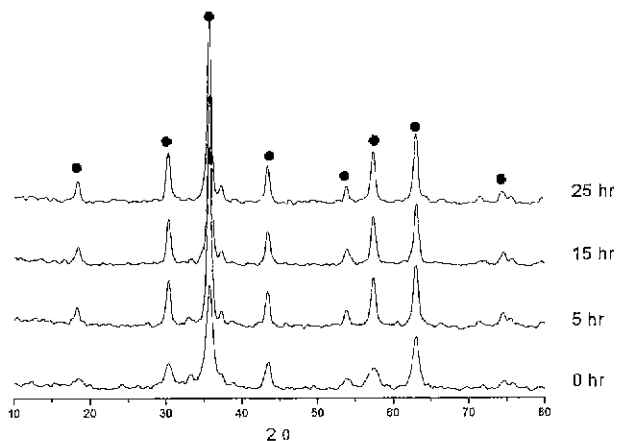


Fig. 6. XRD patterns of the calcined powder at 400°C for 2 hr after prepared at various ultrasonic wave exposing time ; ● NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

**Table 1.** Specific Surface Area of The Various Ferrite Powder Prepared by Ultrasonic Treatment

Ferrite Powder	Specific Surface Area
Prepared by the co-precipitation method	186.16 m <sup>2</sup> /g
Calcined at 500°C for 2 hr without the ultrasonic treatment	57.01 m <sup>2</sup> /g
Prepared by the ultrasonic treatment for 25 hr	66.33 m <sup>2</sup> /g

25시간 초음파를 조사하여 제조한 분말이 가장 우수한 결정성을 나타내었다. 이와 같은 결과로써 초음파를 조사하여 제조한 페라이트 분말은 그 하소온도를 현저히 낮출 수 있음을 알 수 있었다.

25시간 초음파를 조사하여 제조한 페라이트 분말과 500°C에서 2시간 동안 하소하여 제조된 분말의 비표면적 측정 결과를 Table 1에 나타내었다. 초음파를 조사하지 않고 공침법으로 제조한 뒤 열처리를 행하지 않은 비정질의 페라이트 분말은 186.16 m<sup>2</sup>/g으로 상당히 넓은 비표면적이 관찰되었다. 25시간 초음파를 조사하여 제조한 페라이트 분말과 500°C에서 2시간 동안 하소하여 제조된 분말의 비표면적은 각각 66.33 m<sup>2</sup>/g과 57.01 m<sup>2</sup>/g으로 비정질 분말과 비교하여 비표면적이 현저하게 감소된 것이 관찰되었으나, 보고된 다른 페라이트 분말보다는 비표면적이 넓은 것으로 나타났다.<sup>16,17)</sup> 특히 초음파를 조사하여 제조된 페라이트 분말은 열처리하여 제조된 페라이트 분말보다 결정성이 높으면서, 비표면적도 넓었다. 본 연구를 통하여 초음파조사에 의해 보다 저온에서 결정상의 페라이트 분말을 제조할 수 있는 새로운 제조 공정을 개발하였다.

#### 4. 결 론

NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O와 CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O를 출발 원료로 하여 상온에서 pH 10의 반응조건으로 제조된 공침물에 초음파를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

초음파를 조사하지 않고 공침법에 의해 제조된 페라이트 분말은 비정질 상태였으나, 5시간 초음파를 조사한 분말에서는 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 단일 결정상이 성장하였다. 분말의 결정성은 초음파 조사시간이 증가함에 따라 더 향상되어 하소공정 없이도 상온에서 결정성이 높은 결정상을 얻을 수 있었다. 또 초음파 조사를 통하여 제조된 페라이트 분말은 초음파를 조사하지 않은 페라이트 분말 보다 같은 조건에서 열처리를 할 경우 보다 높은 결정성을 얻을 수 있었다.

이와 같은 결과를 통하여 본 연구에서는 공침법으로 제조된 공침물에 초음파 조사를 통하여 상온에서도 하소 공정 없이 분말을 결정화시킬 수 있으며, 또한 물질의 하소 온도를 상당히 낮출 수 있는 새로운 분말 제조 공정을 개발하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 1999년도 한국과학재단 특정기초연구(과제번호; 1999-1-301-005-5)의 연구비 지원에 의해 수행되었다. 초음파 기기 제작으로 본 연구에 많은 도움을 주신 (주)신창의 유감상 사장님께 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. S. Pyun, S. Chang and Y. Shim, "Permeability and Temperature Dependence of Permeability in Co<sup>2+</sup> and Al<sup>3+</sup> Doped Mn-Zn Ferrites," *Am. Cer. Soc. Bull.*, **64**(4), 585 (1985).
2. H. Robinsons, "The Preparation of Mn-Zn Ferrites by Co-precipitation," *Proc. I.C.F.*, **7**, (1980).
3. 신현창, 김철, 최정철, M. Tsuji, 최승철, "스트론튬 페라이트를 이용한 CO<sub>2</sub> 가스 분해," *Energy Engg. J.*, **8**(1), 137-142 (1999).
4. 荒井康夫, "세라믹분체재료학," 129, 만도출판사, 서울, 1994.
5. 전자기술연구회, "초음파응용," 61, 기문사, 서울, 1994.
6. Y. Fang, D. Agrawal, D. Roy, R. Roy and P. Brown, "Ultrasonically Accelerated Synthesis of Hydroxyapatite," *J. Mater. Res.*, **7**(8), 2294-2298 (1992).
7. K. Suslick, K. J. Gawienowski, P. Schubert and H. Wang, "Al- kane Sonochemistry," *J. Phys. Chem.*, **87**(13), 2299-2301 (1983).
8. Y. Ding, A. Osaka and Y. Miura, "Stimulated Surface Crystallization of Lithium Niobate on Tellurite Glass due to Ultrasonic Treatment," *J. Non-Crystalline Solids*, **178**, 103-108 (1994).
9. Y. Ding, N. Masuda and Y. Miura, "Preparation of Polar Oriented Sr<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> Film by Surface Crystallization of Glass and Second Harmonic Generation," *J. Non-Crystalline Solids*, **203**, 88-95 (1996).
10. Y. Ding, A. Osaka and Y. Miura, "Enhanced Surface Crystallization of β-Barium Borate on Glass due to Ultrasonic Treatment," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(3), 749-752 (1994).
11. Y. Ding, A. Osaka and Y. Miura, "Surface Crystallization of Lead Titanate from Glass Enhanced by Ultrasonic Treatment with Suspension," *J. Non-Crystalline Solids*, **176**, 200-207, (1994).
12. K. Suslick, "Applications of Ultrasound to Materials Chemistry," *MRS Bull.*, **4**, 29-34 (1995).
13. J. Lorimer and T. Mason, "Sonochemistry Part1-The Physical Aspects," *Chem. Soc. Rev.*, **16**(2), 239-274 (1987).
14. H. Choi, N. Enomoto and Z. Enakagawa, "Effect of Ultrasonic Irradiation on Precipitation of Lead Oxalate from Aqueous Solution," *J. Mater. Sci.*, **29**, 3239-3242 (1994).
15. 김한수, 최승철, 이진국, 정형진, "딥터블레이드법에 의한 PLZT계 경사기능 압전 액츄에이터의 제조와 압전 변위 특성," *J. Kor. Cer. Soc.*, **29**(9), 695-704 (1992).
16. K. Nishizawa, H. Kato, K. Mimori, T. Yoshida, N. Hasegawa, M. Tsuji and Y. Tamaura, "Methanation of carbon deposited directly from CO<sub>2</sub> on Rhodium-Bearing Activated

- Magnetite," *J. Mater. Sci.*, **29**, 768-772 (1994).
17. T. Kodama, M. Tabata, T. Sano, M. Tsuji and Y. Tamaura, "XRD and Mossbauer Studies on Oxygen-Deficient Ni(II)-Bearing Ferrite with a High Reactivity for CO<sub>2</sub> Decomposition to Carbon," *J. Solid State Chem.*, **120**, 64-69 (1995).