

## 유기산염 열분해법으로 합성한 Cu-Ni-Zn 페라이트분말의 특성과 하소조건

정재우 · 이완재  
한양대학교 공학대학 금속재료공학과

### Calcined Condition and Characteristic of Cu-Ni-Zn Ferrite Powder Made by Thermal Decomposition of Organic Acid Salt

Jae-Woo Jung and Wan-Jae Lee  
Department of Metallurgy & Materials Science, Hanyang University,  
Ansan 425-791, Korea  
(Received January 9, 1995)

**ABSTRACT** In this study the calcined condition and characteristic of Cu-Ni-Zn ferrite powder were investigated. The Cu-Ni-Zn ferrite powder has been synthesized by the thermal decomposition of the organic acid salt. This process did not require a strict pH control and provided the uniform composition and fine powder with about 0.3  $\mu\text{m}$ . The XRD diffraction pattern of this powder showed about 50% spinel phase. The optimum calcination was found to be done at 700°C for one hour. After the calcination, the amount of spinel increased to 90%. The distribution of the particle size showed bimodal peaks, one was about 0.5  $\mu\text{m}$  and the other was about 20  $\mu\text{m}$ . The large particles of 20  $\mu\text{m}$  were the agglomeration of fine particles. The mean particle size of the powder was about 0.4  $\mu\text{m}$ . The powder was compacted under 100 MPa pressure and sintered at 1100~1250°C for one hour in air. The density of ferrites specimen was a function of the sintering temperature. The higher the temperature, the denser the ferrite. The maximum relative density of the sintered ferrite was about 93% at 1250°C. The grain size of sintered specimen at 1200°C was 5  $\mu\text{m}$  and homogeneous.

#### 1. 서 론

Cu-Ni-Zn 페라이트(ferrite)는 전자파 흡수체(electromagnetic absorber)로 사용되고 있다. 이 페라이트는 일반적으로  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , CuO, NiO, ZnO 산화물 분말을 일정한 화학양론(stoichiometric)이 되도록 배합하여 건식 또는 습식 혼합하고 하소(calcination)를 행한 후, 일정한 형상으로 가압성형한 후 공기 중에서 소결을 하여 제품을 생산하고 있다. 전자파 흡수특성은 페라이트의 화학적 조성과 미세조직에 의존한다.<sup>1,2)</sup> 일정한 화학조성 일지라도 보다 균질하고, 보다 미세한 조직일수록 저주파에서 고주파의 광범위한 주파수 대역에서 전자파의 흡수가 양호하다.<sup>3)</sup>

화학적으로 균질하고 미세한 페라이트 분말을 얻기 위한 방법으로는 공침법, 졸겔법, 수열합성법<sup>4-6)</sup> 그리고 최근에 산화물계 고온초전도체 합성에 응용되고 있는 유기산염 열분해법<sup>7,8)</sup> 등이 있다. 유기산염 열분해법을 제외한 다른 방법에서는 원료로 사용되는 금속알콕사이드(alkoxide)가 고가이고, 합성시간이 길며, 제조된 분말은 공기중의 수분과 반응하여 가수분해를 이르는 불안정한 성질을 갖고 있다. 그러나 유기산염 열분해법은 질산에 산화물 또는 금속을 용해하여 각 금속이온들을 균일하게 분산시켜 유기산염으로 만든 후 가열하여 용매를 증발시키고, 열분해시켜서 분말을 제조한다.<sup>9)</sup> 이 방법은 원료가 저렴하고, 제조공정이 간단하며, 조성이 균질하고 미세한 분말을 얻을 수 있다는 장점이 있다.

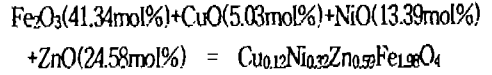
본 연구는 유기산염 열분해법으로 제조한 전자과 흡수용 페라이트분말의 특성을 조사하고, 이 분말의 하소조건과 소결체의 미세조직을 조사 검토하였다.

### 2. 실험방법

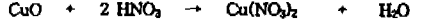
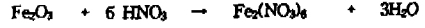
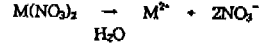
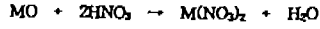
원료분말로는 고순도의 산화철분말( $Fe_2O_3$ ), 산화동분말( $CuO$ ), 산화니켈분말( $NiO$ ), 산화아연분말( $ZnO$ )을 사용하여,  $Cu_{0.12}Ni_{0.32}Zn_{0.59}Fe_{1.98}O_4$ 의 화학양론이 되도록 각 분말을 칭량하여 40g이 되도록 하였다. 유기산염 생성반응 과정을 그림 1에 표시하였다. 각 원료 분말을 90°C로 가열한 질산(nitric acid)에 교반(stirring)하면서 용해시킨 후 금속질산염을 만들고 계속해서 구연산(citric acid)을 첨가하여 금속구연산염을 만들었다. 여기에 에틸렌 글리콜(ethylene glycol)을 첨가하여 금속이온 또는 카르복실기(carboxyl)가 일종의 이온교환반응을 일으켜서 졸(sol)을 만든 후 냉각하여 상온에서 젤(gel) 상태가 되도록 하였다. 이 젤을 350°C로 가열하면 고형 젤(rigid gel)에서 수분이 제거되면서 도중에 발열반응이 일어나 잠시 최고 430°C까지 상승되었다가 반응이 멈추어 350°C로 유지되고 1.5시간 동안 열분해시켜 합성분말을 제조하였다.

DTA-TG 분석을 승온속도 5°C/min로 실온에서부터 1000°C까지 열분석을 하여 유기물질의 분해 여부를 조사하였다. 이 분말의 하소는 500~900°C의 각 온도로 대기중에서 1시간씩 행하였다. 열분해 후 합성된 분말과 각 온도에서 하소한 후 유자막으로 분쇄한 분말의 크기는 레이저 입도분석기(Malvern Co. Laser particle analyzer)로 측정하였으며, 분말 형상을 SEM으로 관찰하였다. X-선 회절시험기로 원료분말, 열분해 합성분말과 각 온도에서 하소한 분말의 상을 분석하여, 생성된 스피넬(spinel)량을 조사하였다.

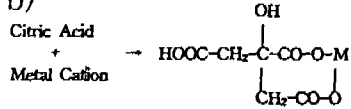
최적의 하소조건을 조사하기 위하여 각 온도에서 하소한 후 유자막으로 분쇄한 분말에 윤활제 PVA를 2% 첨가하고, 100 MPa로 성형한 후 1200°C에서 소결을 하여, 소결체의 미세조직을 SEM으로 관찰하였다. 최적의 하소 조건에서 하소한 분말에 윤활제를 첨가하여 100 MPa의 압력으로 성형을 하고, 1100~1250°C의 온도에서 1시간 동안 대기중에서 소결을 행하였다. 이들 소결체의 밀도는 수증부



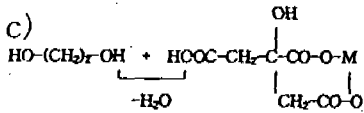
a)



b)



c)



d)

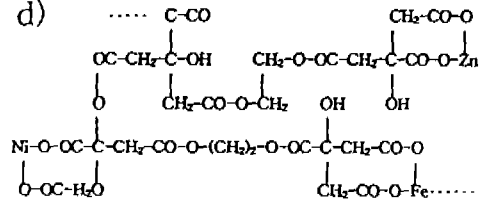


Fig. 1. Process of chemical reaction in organic acid salt. (a) oxides react on nitric acid to form a cation, (b) cation reacts on citric acid to form a citric acid salt, (c) dehydration of citric acid salt with ethylene glycol and (d) polymerization of citric acid salt with ethylene glycol.

유법(Archimedes' method; ASTM B 328)<sup>10)</sup>으로 측정하고, 상 변화는 X-선 회절 시험기로 조사하였으며, 미세조직은 광학현미경과 SEM으로 관찰하여 그 결과를 소결온도와의 관계로 검토하였다.

### 3. 결과 및 고찰

유기산염 열분해법으로 합성한 후 유자막으로 분쇄한 분말을 SEM으로 관찰하여 그림 2(a)에 표시하였다. 사진에서 분말입자의 크기는 1µm 이하로 미세하고 형상은 등근 모양을 하고 있으며, 미세한 입자들이 뭉쳐져 큰 덩어리를 이루고 있는 것을 알 수 있다. 이들 분말의 입도를 레이저 입도 분석기로

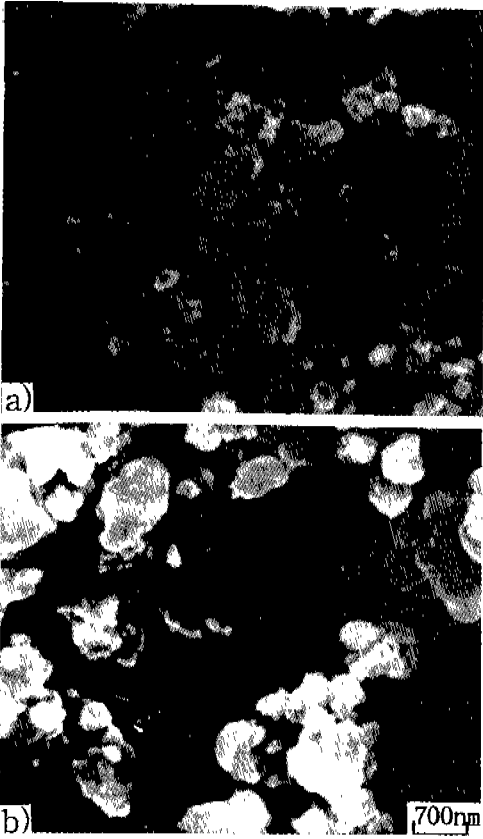


Fig. 2. SEM morphology of synthetic powder (a) and calcined powder (b).

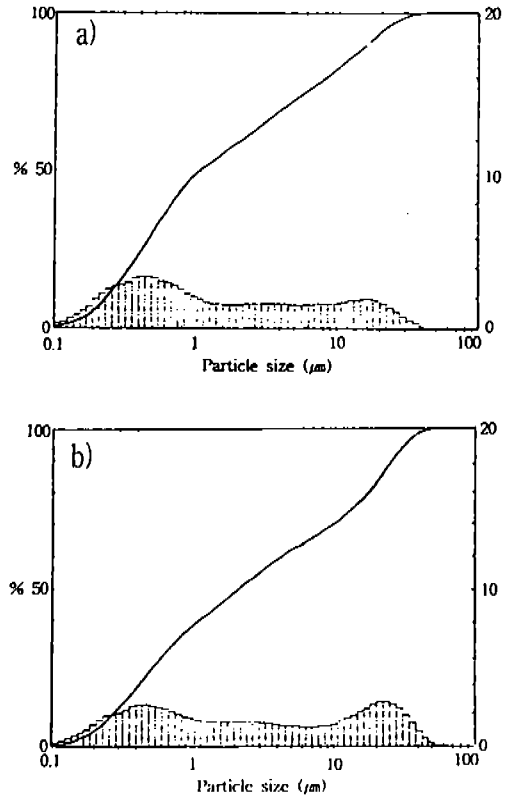


Fig. 3. Size distribution of synthetic powder and calcined powder.

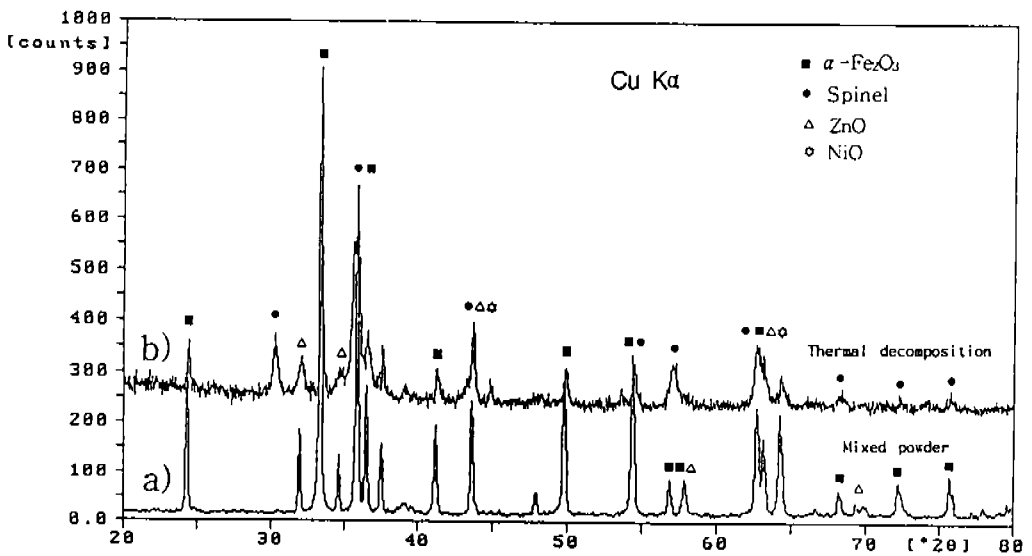


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of mixed powder (a) and thermal decomposition powder (b).

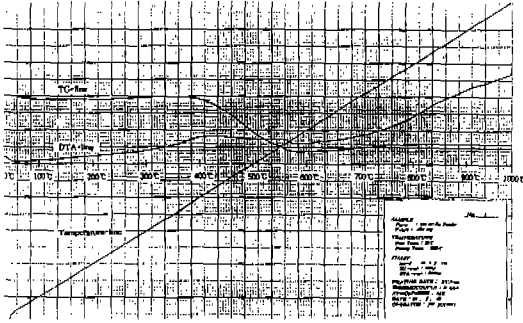


Fig. 5. DTA-TG graph on Cu-Ni-Zn synthetic ferrite powder.

분석하여 그림 3(a)에 표시하였다. 이 입도분포도에는 피크(peak)가 두 개 나타나고 있으며, 10  $\mu\text{m}$  이상의 입자도 많이 존재하는 것을 알 수 있다. 이는 그림 2(a)에서 알 수 있는 바와 같이 입자가 큰 것들은 합성분말을 유자막으로 분쇄시에 완전히 분쇄되지 않은 미세한 입자가 뭉쳐진 덩어리 입자로 인한 것이라고 생각된다. 따라서 입자분포도에서 입자 크기가 작은 쪽만 고려하면 입자 크기는 0.1  $\mu\text{m}$ 에서부터 2  $\mu\text{m}$ 까지의 범위를 갖고 있으며, 평균입도는 약 0.3  $\mu\text{m}$ 이 된다. 이와같은 입자 크기는 습식볼밀로 혼합한 분말의 평균입도가 약 0.6  $\mu\text{m}$ 임<sup>11)</sup>을 고려할 때 더 미세하다는 것을 알 수 있다.

열분해법으로 합성한 분말에 대하여 화학적 조성

의 균질화정도를 XRD로 조사하여 그 회절패턴을 그림 4에 표시하였다. 각 원료 산화물분말을 볼밀로 혼합한 분말의 회절패턴(a)도 비교하기 위하여 함께 제시하였다. 혼합분말의 회절패턴(a)에서는 각 산화물의 회절강도가 명확히 나타나고 있지만, 열분해법으로 합성한 분말의 회절패턴(b)에서는 이들 회절강도가 감쇄하고, 헤마타이트(hematite,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )의 (104)와 (110), ZnO의 (101), NiO의 (200) 그리고 CuO의 (111)면 등 주 피크만 약하게 나타나고, 새로운 상인 스피넬상이 2 $\theta$ 가 31° 근방에서 나타났다. 열분해법으로 합성한 분말에서 스피넬상이 출현한 것은 Fe, Zn, Ni, Cu 등의 금속이온들이 스피넬구조의 팔면체 또는 사면체 중심에 선택적으로 위치하여 스피넬상의 (220), (311), (222) 그리고 (333)면이 2 $\theta$ 가 31, 36, 44, 58° 근방에서 나타났다. 이와같은 스피넬상의 양은 스피넬 (311)면의 강도와 헤마타이트 (104)면의 강도의 비를 스피넬화로 나타내는 내부표준법<sup>12)</sup>에 의하여 계산하면 약 50%가 얻어졌다. 스피넬상이 상당히 많이 형성되었다는 것은 열분해법이 페라이트조성을 균질하게 한다는 것을 입증해 주고 있으며, 하소를 보다 낮은 온도에서 행할수 있다고 생각되었다.

열분해법으로 제조한 분말에 유기물성분이 열분해 반응 후에도 남아 있는지를 조사하기 위하여 DTA-TG 분석 결과를 그림 5에 표시하였다. 그림 5에서

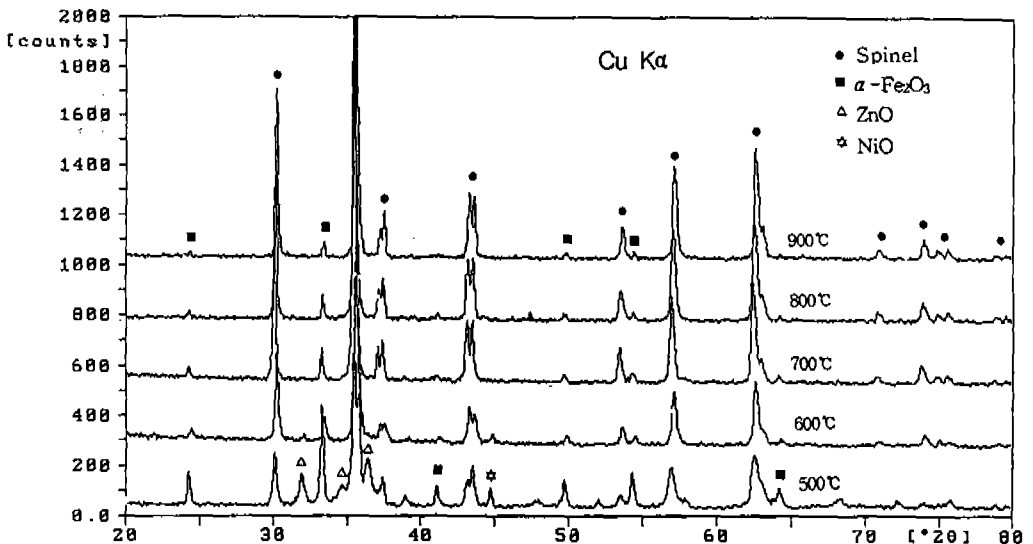


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of calcined powders.

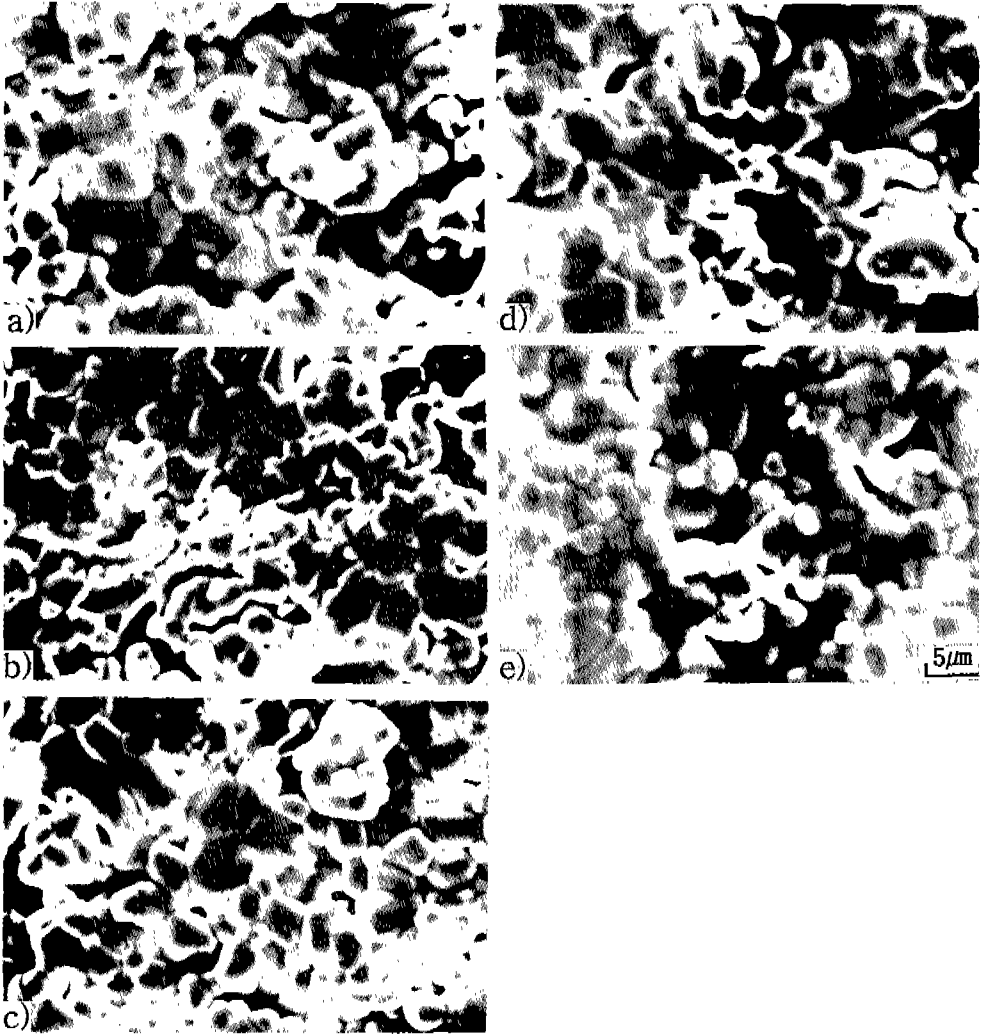


Fig. 7. SEM morphology of Cu-Ni-Zn ferrite sintered at 1200°C for 1 hr. in air, calcined (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C, (d) 800°C and (e) 900°C.

무게 감량이 370°C부터 일어나기 시작하여 590°C까지 계속되고 그 이상의 온도에서는 일어나지 않고 있다. 따라서 유기물은 약 600°C 이상이 되면 존재하지 않을 것으로 추측되며, 하소온도를 600°C 이상으로 한다면 유기물의 영향은 거의 없을 것으로 생각된다.

열분해한 분말을 공기중에서 500~900°C의 각 온도에서 1시간 하소하여, 생성된 스피넬량을 XRD로 조사하여 그림 6에 표시하였다. 유기물질이 존재하는 500°C에서 하소한 경우는  $Fe_2O_3$ , ZnO와 NiO 산화물의 피크가 약하게 나타나고 있으나 하소온도가 상승할수록  $Fe_2O_3$ 의 (104)면 등의 피크만이 나타난

다. 700, 800, 900°C에서 하소한 경우의 스피넬량은 각각 약 91.2, 93.1, 95.7%였다. 대표적으로 700°C에서 하소한 후 유자막으로 분쇄한 분말의 형상은 그림 2(b), 그리고 입도분포는 그림 3(b)에 표시하였다. 그림 3(b)에서 두 개의 피크가 존재하며, 10 µm 이상의 큰 입자는 그림 2(b)에서 알 수 있듯이, 초미립분말이 응집된 것이라고 추정된다. 따라서 실제 평균 입도는 약 0.4 µm이 될 것으로 생각되었다.

그림 7은 500~900°C의 각 온도에서 하소한 후 성형하여 1200°C에서 1시간 소결한 시편의 파단면을 SEM으로 관찰한 것이다. 500°C에서 하소한 후 소

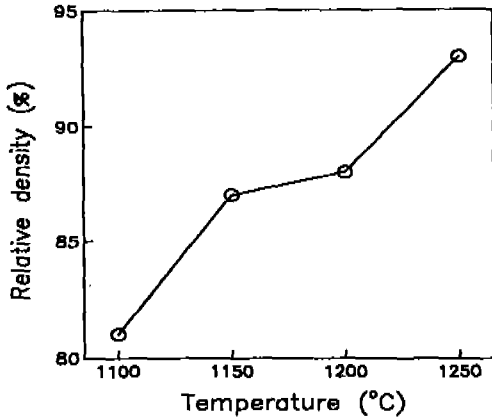


Fig. 8. Relative density versus sintering temperature on Cu-Ni-Zn ferrites.

결한 시편의 조직은 기공이 많고, 이상성장입자(abnormal grain growth)들도 관찰되었다. 하소온도가 상승하면 기공은 감소하고, 입자도 균일하게 되었다. 이들 하소조건이 다른 분말을 사용한 소결체의 평균입도, 스피넬상의 형성과량 그리고 미세조직 등을 비교 검토한 결과, 최적 하소 조건은 700°C에서 1시간 하소하는 것이라고 생각되었다. 이는 불밀한 경우<sup>11)</sup>보다 약 200°C 낮은 온도이다.

700°C에서 하소한 분말을 100 MPa의 압력으로 성형하여 1100~1250°C의 각 온도에서 소결하였다. 소결체의 격자상수는 XRD로 페라이트의 각 회절면의 2θ를 측정하여 리스트 스퀘어법(method of least squares)<sup>13)</sup>으로 구하였으며, 이 격자상수로부터 계산하여 이론밀도 5.45 g/cm<sup>3</sup>를 얻었다. 이 이론밀도와 수증부유법으로 측정한 밀도와와의 비, 즉 상대밀도를 그림 8에 제시하였다. 상대밀도는 1100°C에서 소결한 시편의 경우 약 81%에 도달하고, 소결온도의 상승과 함께 증가하여 1250°C에서 소결한 경우에는 약 93%가 되었다. 이와같은 상대밀도는 불밀방법으로 제조한 분말을 사용할 경우<sup>11)</sup>보다 약 3% 높아졌다. 밀도의 증가는 유기산염 열분해법으로 합성한 분말이 미립이고 균일한 크기를 갖고 있어서 소결성이 보다 양호하므로 더 높은 밀도를 나타냈다고 생각된다.

그림 9에 대표적으로 1200와 1250°C의 온도에서 소결한 시편의 조직을 표시하였다. 조직중에 기공이 관찰되며, 이 기공은 소결온도가 상승하면 감소하였

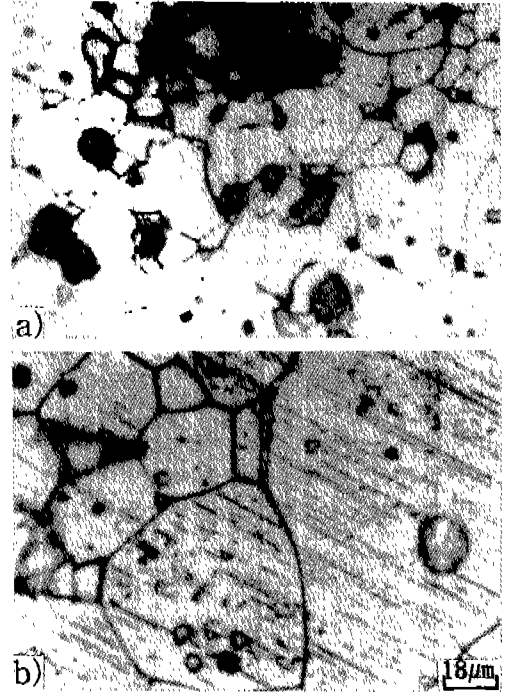


Fig. 9. Microstructures of Cu-Ni-Zn ferrite specimens sintered at (a) 1200°C and (b) 1250°C.

다. 페라이트 입자는 소결온도가 높을수록 성장하여 조대화되었다. 1200°C에서 소결한 시편은 기공들이 대부분 입계에 존재하고, 평균입자 크기(mean grain size)는 약 5 μm이며, 비교적 균일한 입자 분포를 보이고 있다. 반면에 1250°C에서 소결한 시편은 1200°C에서 소결한 시편보다 기공의 수는 줄고, 기공의 크기는 약간 커졌으며, 기공의 위치는 입내와 입계에 고루 분포되어 있다. 입자의 평균크기는 약 15 μm으로 상당히 커졌고, 비정상적인 입자 성장도 많이 관찰되었다. 이러한 미세조직은 기계적으로 혼합한 분말을 사용한 경우<sup>11)</sup>보다 소결온도가 약 100°C 정도 낮은 조건에서 얻어졌다. 전자파 흡수체로서는 조직이 치밀하고, 입자가 미세할수록 흡수능이 향상된다.<sup>3,11)</sup> 소결온도가 높을수록 치밀화에는 유리하지만, 입자 성장이 빠르게 일어나고, 비정상적인 입자의 성장이 많이 일어나기 때문에 불리하다. 이를 방지하기 위하여 입자성장 억제제를 첨가하거나 소결온도를 낮추어야 될 것이다. 1200°C에서 소결한 조직이 균일하고 치밀하므로 전자파 흡수에 가장 유리하다고 생각되었다.

#### 4. 결 론

유기산염 열분해법으로 합성한 전자파 흡수체용 Cu-Ni-Zn 페라이트 분말의 특성과 하소 조건을 조사하고 미세조직을 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 유기산염 열분해법으로 합성한 분말은 조성이 균일하고 미세하였으며, 입자의 평균 크기는 약 0.3  $\mu\text{m}$ 이었다.

2) 열분해법으로 합성한 분말은 스피넬상이 약 50% 형성되어 있어서, 하소온도를 기존 방법보다 낮출 수 있다. 최적의 하소조건은 700°C 에서 1시간 동안 행하는 경우이다.

3) 소결체의 상대밀도는 소결온도가 상승할수록 증가하며, 1250°C 에서 최고 약 93%에 도달하였다.

4) 소결체의 미세조직은 소결온도가 높을수록 기공은 감소하지만, 입자는 성장하여 1250°C 에서 소결한 경우 이상성장입자가 출현하였다. 가장 양호한 조직은 1200°C 에서 1시간 소결한 경우이며, 평균입자 크기는 약 5  $\mu\text{m}$ 이었다.

#### 참 고 문 헌

1. 清水康敬, 杉浦行, 石野健, 乾哲司: 電磁波の吸収と

- 遮蔽, 日経技術圖書株式會社, 東京 (1989) 4
2. 關康雄: 電波吸收体と電波暗室, シ-エムシ-, 東京 (1985) 1
3. K. Ishino and Y. Narumiya: Am. Ceram. Bull., **66** (1987) 1469
4. 牧野彰宏, 山本豊, 坂詰直樹: 粉體および粉末冶金, **39** (1992) 129
5. K. Majima, Y. Ozawa, S. Katsuyama and H. Nagai: J. Japan Inst. of Metals, **58** (1994) 707
6. S. Komarneni, E. Fregeau, E. Breval and R. Roy: Communications of Am. Ceram. Soc., **71** (1988) C-26
7. T. Asaka, Y. Okazawa and K. Tachikawa: J. Japan Inst. of Metals, **56** (1992) 715
8. T. Asaka, Y. Shiomi and K. Tachikawa: J. Japan Inst. Metals, **56** (1992) 722
9. T. Asaka, Y. Okazawa, T. Hirayama and K. Tachikawa: Jpn. J. Appl. Phys., **29** (1990) L280
10. Metal Handbook Ninth Edition, ASM, Vol. 7 (1984) 482
11. 정재우, 이완재: 한국재료학회지 (1995) 투고중
12. 김경용, 김왕섭, 강선모, 정형진: 한국요업학회지, **28** (1991) 556
13. B. D. Cullity: *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, 2nd Edition. (1978) 360