

고온 자전 연소합성법과 기계적 미분에 의한 준나노 크기의 Ba-Zn Ferrite 분말의 제조

論 文

57-4-13

Preparation of Quasi-nano-sized of Ba-Zn Ferrites Powders by Self-Propagating High Temperature Synthesis and Mechanical Milling

崔景淑* · 李鍾載* · 金赫敦* · 崔鎔* · 李尙憲†

(Kyung-Suk Choi · Jong-Jae Lee · Hyuk-Don Kim · Yong Choi · Sang-Heon Lee)

Abstract - Ba-Zn ferrite powders for electromagnetic insulator were synthesized by self-propagating high-temperature synthesis(SHS) with a reaction of $x\text{BaO}_2 + (1-x)\text{ZnO} + 0.5\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe} \rightarrow \text{Ba}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. In this study, phase identification of SHS products was carried out by using x-ray diffractometry and quasi-nano sized Ba-Zn powders were prepared by a pulverizing process. SHS mechanism was studied by thermodynamical analysis about oxidation reaction among BaO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , and Fe . As oxygen pressure increases from 0.25 MPa to 1.0 MPa, the SHS reactions occur well and make clearly the SHS products. X-ray analysis shows that final SHS products formed with the ratio of BaO_2/ZnO of 0.25, 1.0 and 4.0, are mainly $\text{Ba}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Based on thermodynamical evaluation, the heat of formation increases in the order of ZnFe_2O_4 , BaFe_2O_4 , and $\text{Ba}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. This supports that $\text{Ba}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ phase is predominately formed during SHS reaction. The SHS reactions to form $\text{Ba}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ depends on oxygen partial pressure, and the heat of formation during the SHS reaction. The SHS reactions tends to occur well with increasing the oxygen partial pressure and BaO_2/ZnO ratio in the reactants This means that the SHS reaction for the formation of Ba-Zn ferrite includes the reduction of BaO_2/ZnO and the oxidation of Fe . $\text{Ba}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ powders after pulverizing is agglomerated with a size of about $50\mu\text{m}$, in which quasi-nano sized particles with about 300nm are present.

Key Words : SHS, Mechanical milling, Quasi-nano, Ferrite powder

1. 서 론

Ba-Zn 페라이트 분말은 전자기와 흡수체(electromagnetic absorber), 기록 매체(recording media)나 마이크로 웨이브 기기(microwave device)에 적용될 수 있는 소재로서 그 성능은 치환형 원소와 입자의 크기에 의존한다[1]. Ba-Zn 페라이트 분말은 공침법(co-precipitation), 급속응고법(rapid quenching method) 등으로 제조할 수 있다 [2-6]. 공침법에서는 미분을 쉽게 얻을 수 있으나 비교적 고가의 원료가 사용되는 문제점이 있으며 급속응고법은 제조 공정 조건이 단순하지 않은 문제점이 있다[7]. 한편, 고온 자전 연소 합성법(Self-propagation High Temperature Synthesis, SHS)을 사용하면 고온점 산화물 분말을 경제적으로 합성할 수 있으나 적절한 원료 분말의 선정과 연소 반응 조건을 조절할 필요가 있다[8-11]. 최근 들어 산화 니켈(NiO)과 산화 아연(ZnO) 분말을 활용하여 고온 자전 연소 합성법으로 Ni-Zn 페라이트를 합성되었는데 페라이트의 미세 조직은 다공성(porous) 응집체(agglomerated structure)로서 쉽게 미분화될 수 있는 구조였다[12]. 이와 같이 페라이트 분말을 고온 자전 연소 반응으로 제조할 경우에는 산화물의 환원 반응과 순철의 산화 반응이 포함되므로 연소 반응 기구와

생성물의 성분은 초기 조성의 비와 산소압에 크게 의존하는 것으로 보고되어 있다[13]. 따라서 본 연구에서는 고온 자전 연소 합성법과 기계적 미분화를 통하여 Ba-Zn 페라이트 분말을 제조하고 연소 반응에 대한 초기 조성과 산소압의 영향을 조사하였다. 이를 통하여 전자기와 흡수체용 준나노-크기의 Ba-Zn 페라이트 분말을 경제적으로 제조하는 공정을 구하고자 하였다.

2. 실험 방법

Ba-Zn Ferrite를 자전 연소 합성하기 위하여 $x\text{BaO}_2 + (1-x)\text{ZnO} + 0.5\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe} + \text{P}_{\text{O}_2} \rightarrow \text{Ba}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 고온 자전 연소 반응을 고려하였다. 표 1은 초기 분말 시료의 입도와 반응물의 조성이다. 칭량된 원료 분말을 스펙스밀(Spex mill, Model 8000-115)을 사용하여 혼합하고, 혼합된 원료분말을 고온 자전 연소 합성 장치에서 산소압을 0.25-1.0 MPa 변화시키면서 연소 반응시킨 후 스펙스 밀을 사용하여 기계적 미분하였다.

표 1 분말혼합 조성

Table 1 Composition of powder mixtures

Sample number	Molar ratio			
	BaO ₂ (<1 μm)	ZnO (<150 μm)	Fe ₂ O ₃ (<5 μm)	Fe (<1 μm)
BZ1	0.2	0.8	0.5	1.0
BZ2	0.5	0.5	0.5	1.0
BZ3	0.8	0.2	0.5	1.0

† 교신저자, 正會員 : 鮮文大 工大 電子工學部 副教授 · 工博

E-mail : shlee@sunmoon.ac.kr

* 正會員 : 鮮文大 工大 電子材料工學科

接受日字 : 2007年 10月 17日

最終完了 : 2008年 3月 4日

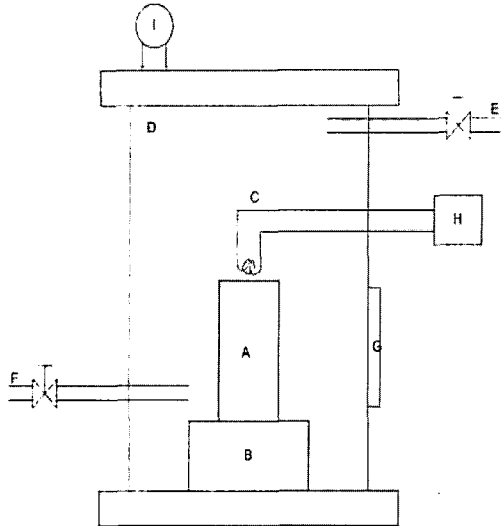


그림 1 고온자전연소합성 장치 개괄도
Fig. 1 Schematic diagram of SHS chamber

- A: sample
- B: holder
- C: ignition coil
- D: reaction chamber
- E: gas in
- F: gas out
- G: windows
- H: controller
- I: vacuum gauge

그림 1은 본 실험에서 사용한 고온 연소 합성 장치의 개괄도이다[8]. 연소 반응 후의 생성물의 상(phase)을 X-선 회절 분석기(DIMAX2200HR, RIGAKU International Co., Japan)를 이용하여 분석하였다. 분석은 Cu target의 K α 선을 이용하여 회절 각 20°~80°의 2 θ 구간에서 수행하였다. 생성물의 미세 조직은 고효율 주사 전자현미경(FE-SEM, JSM 6700F, JEOL, Japan)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결 과

그림 2는 0.25 MPa의 산소압에서 초기 조성에 따른 고온 자전 연소 합성 전과 합성 후의 X-선 회절 분석 결과이다. 그림 2에서와 같이 초기 조성이 BaO₂/ZnO=1.0과 BaO₂/ZnO=0.25인 반응물에서는 고온자전연소합성 후에는 주로 Ba_xZn_{1-x}Fe₂O₄상이 관찰되었다. 그러나 초기 조성이 BaO₂/ZnO=4.0으로 변화하면 생성물에서는 Ba_xZn_{1-x}Fe₂O₄상 이외에도 Ba_xFe₂O₄상이 뚜렷이 관찰되었다. 초기 조성의 변화에 따른 자전 연소 합성된 생성물의 상을 분석하기 위하여 연소 반응 후에 생성될 수 있는 상을 고려하였다. 본 연구에서 $x\text{BaO}_2 + (1-x)\text{ZnO} + 0.5\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe} + \text{P}_{\text{O}_2} \rightarrow \text{Ba}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 고온 자전 연소 합성을 수행하였으므로 생성물의 상은 초기 조성의 비와 산소압에 의하여 결정된다. 이때, 고온 자전 연소 합성 후에 생성될 수 있는 가능한 상은 Ba_xFe₂O₄, Zn_xFe₂O₄ 또는 Ba_xZn_{1-x}Fe₂O₄이다. 여기서 고온 자전 연소 합성 반응의 특징중의 하나는 반응 중에 발생하는 발열 반응열에 의하여 자체 전파되는 공정이므로 초기 분말 간의 국부적인 반응열이 연소파가 자체 전파하는데 매우 중

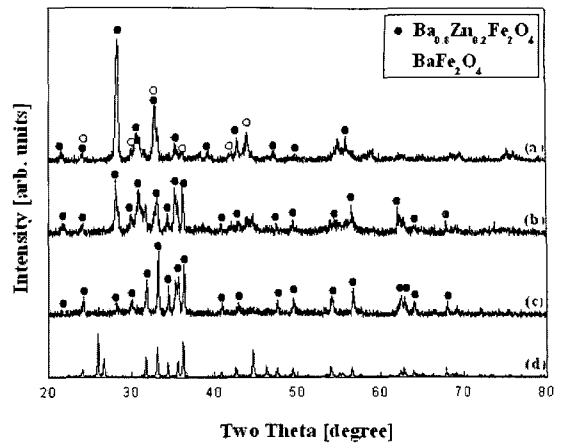


그림 2 0.25 MPa의 산소압에서 초기 조성에 따른 고온자전 연소합성 전과 합성 후의 X-선 회절 분석

Fig. 2 Typical X-ray spectra of Ba-Zn Ferrites formed by SHS at the oxygen pressure of 0.25 MPa with initial composition of BaO₂/ZnO

- (a) BaO₂/ZnO=4.0
- (b) BaO₂/ZnO=1.0
- (c) BaO₂/ZnO=0.25
- (d) reactant

요한 변수가 된다. 따라서 본 연구에서는 각각의 페라이트에 대하여 단열 조건(adiabatic condition)에서의 연소 반응의 생성열은 열용량을 고려하여 계산하였다[14,15].

그림 3은 Ba_xFe₂O₄, Zn_xFe₂O₄와 Ba_xZn_{1-x}Fe₂O₄이 생성될 때의 온도에 따른 반응열의 변화이다. 그림 3에서와 같이 연소 반응에 의한 생성열의 크기는 Ba_xZn_{1-x}Fe₂O₄가 약 -150 KJ/mole 범위로 비교적 크며, Ba_xFe₂O₄는 약 -100 KJ/mole 범위이나, Zn_xFe₂O₄는 약 -15 KJ/mole 범위로 매우 작다. 이는 연소 반응이 자체 진행되기 위하여는 선택적으로 Ba_xZn_{1-x}Fe₂O₄이 생성되는 것이 유리함을 의미한다. 따라서 그림 2에서 BaO₂/ZnO=1.0과 BaO₂/ZnO=0.25인 반응물에서는 고온 자전 연소 합성 후에는 주로 Ba_xZn_{1-x}Fe₂O₄상이 관찰되는 것은 연소 반응에 의한 생성열과 관계 있음을 알 수 있으며 초기 조성이 BaO₂/ZnO=4.0로 변화하면 과다한 BaO₂때문에 생성물에서는 Ba_xZn_{1-x}Fe₂O₄상 이외에도 Ba_xFe₂O₄상이 생성됨을 예상할 수 있다.

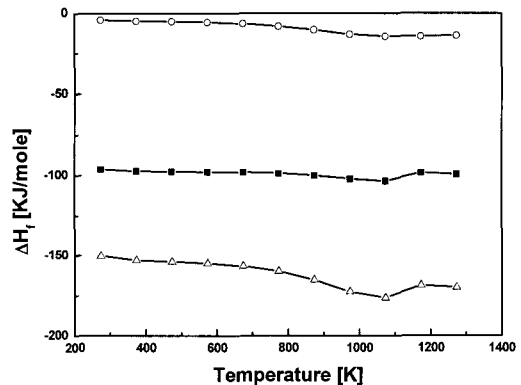


그림 3 페라이트 분말 종류에 따른 생성열 변화

Fig. 3 Heat of formations of several ferrites

- (○): ZnFe₂O₄, (■): BaFe₂O₄, (△): BaZnFe₂O₄

이를 보다 구체적으로 이해하기 위하여 산소압에 따른 자전 연소 합성된 생성물의 상을 분석하였다. 본 연구에서 고려한 $x\text{BaO}_2+(1-x)\text{ZnO}+0.5\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Fe}+\text{PO}_2\rightarrow\text{Ba}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 고온 자전 연소 합성은 산소압에 영향을 받을 수 있는데 산소압이 증가하면 산화반응이 유리하여 연소 반응에 의한 생성열이 증가한다. 그림 4와 5는 동일한 초기조성에 대하여 산소압에 따른 생성물의 상분석 결과이다. 그림 4와 5에서와 같이 초기 조성이 $\text{BaO}_2/\text{ZnO}=1.0$ 와 $\text{BaO}_2/\text{ZnO}=0.25$ 인 반응물에서 산소압이 0.25기압에서 1.0기압으로 증가하면 생성물에는 $\text{Ba}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 이외에도 BaFe_2O_4 상이 분명히 관찰되었다. 따라서 그림 2와 그림 4를 비교하면, 연소 반응열이 증가하여 자전 연소합성 반응이 촉진되면 생성열이 비교적 작은 BaFe_2O_4 이 생성됨을 알 수 있었다. 따라서 균일한 조성의 $\text{Ba}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 를 얻기 위하여서는 산소압을 0.25 기압 이하로 유지하는 것이 공정상으로 유리함을 알 수 있었다.

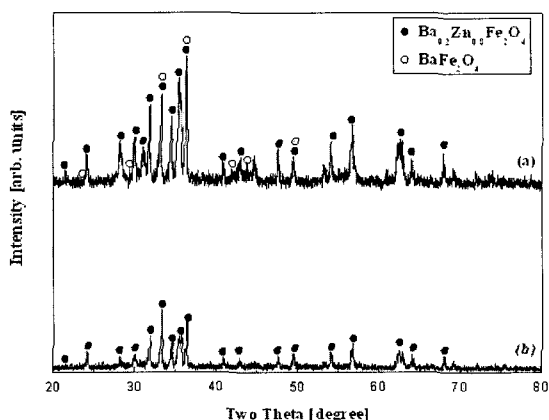


그림 4 초기조성비가 $\text{BaO}_2/\text{ZnO}=0.25$ 인 생성물의 산소압에 따른 상분석
 Fig. 4 Effect of oxygen pressure on the final product of SHS for the initial composition of $\text{BaO}_2/\text{ZnO}=0.25$. (a) 1.0MPa (b) 0.25MPa

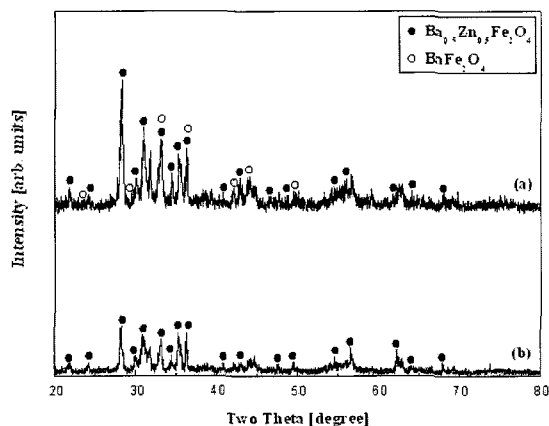


그림 5 초기조성비가 $\text{BaO}_2/\text{ZnO}=1.0$ 인 생성물의 산소압에 따른 상분석
 Fig. 5 Effect of oxygen pressure on the final product of SHS for the initial composition of $\text{BaO}_2/\text{ZnO}=1.0$. (a) 1.0MPa (b) 0.25MPa

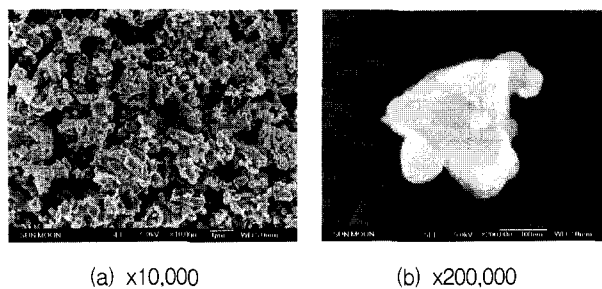


그림 6 $\text{Ba}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 FE-SEM 이미지
 Fig. 6 FE-SEM images of $\text{Ba}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

그림 6은 연소 반응 후 SPEX mill을 사용하여 5분 미분한 후의 입자의 모양을 고효율 주사 전자현미경으로 관찰한 결과이다. 그림 6-(a)에서와 같이 입자의 크기는 약 $1\mu\text{m}$ 이하로 괴상화(agglomeration)되어 있으며, 그림 6-(b)에서와 같이 각각의 입자의 크기는 약 300nm 이하의 크기이었다. 이는 다공성의 자전 연소 합성된 생성물은 비교적 짧은 시간의 기계적 미분 공정으로 비교적 단시간에 준 나노 크기의 페라이트 분말을 얻을 수 있음을 의미한다.

3. 결 론

BaO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , Fe 혼합체 분말의 BaO_2/ZnO 의 비율과 산소압을 변화시키면서 고온 자전 연소 합성하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- (1) $P_{O_2}=0.25$, BaO_2/ZnO 가 0.25~1.0인 조건에서는 고온 자전 연소 합성된 생성물은 주로 $\text{Ba}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 이었으나, $\text{BaO}_2/\text{ZnO}=4.0$ 으로 증가하면, 생성물의 상은 주로 $\text{Ba}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 이었으며 미량의 $\text{Ba}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 상이 관찰되었다.
- (2) 산소압이 $P_{O_2}=0.25$ 에서 $P_{O_2}=1.0$ 으로 증가하면 고온 자전 연소 합성된 생성물에는 BaFe_2O_4 가 생성될 가능성이 높아진다.
- (3) 고온 자전 연소 합성 후 SPEX mill로 5분 미분하면 생성물의 크기는 약 $1\mu\text{m}$ 이하로 응집되어(agglomeration)되어 있으며, 각각의 입자 크기는 약 300nm 이었다.

감사의 글

이 논문은 2007년도 과학기술부의 재원으로 한국 과학 재단의 국가지정연구실사업으로 수행된 연구이며 (Grant number M1060000024806J000024810), 저자는 시료준비에 도움을 준 김홍구(한국신소재), 채길남(선문대학교)에게 감사 드립니다.

참 고 문 헌

[1] Fujiwara Tatsue, IEEE, Trans on Magn., MAG-21, 5, 1480, (1985)
 [2] 신형섭, 한국세라믹학회, 한국세라믹학회지 요업학회지 34권 제10호, pp 1045~1052, (1997)
 [3] S. R. JaNaSi, D. RODRIGUES, M. EURA and F. J.

G. LAMDRAF, *Phys. stat. sol. (a)* **185**, No.2, pp479~485, (2001)

[4] H. Hibst, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **21**, pp270~287, (1982)

[5] H. S. Shin and S. J. Kwon, *Jpn. Soc. Powder & Powder Metal*, ICF 6TH, pp1402~1405, (1992)

[6] W. Roos, *J. Am Ceram.Soc.*,63(11~12),pp601~603,(1980)

[7] Yougjae Shim, Dong Whan Kim, Guk Tae Kim, 한국 세라믹학회, 한국 세라믹학회지 제38권 제 5호, pp401~404, (2001)

[8] A. G. Merzhanov and I.P.Borovinskaya,*Doki.Akad. Nauk SSSR*, vol. 204(2), p. 366, (1972)

[9] A. G. Merzhanov, *Doke, Chem*, vol. 204(2), pp 661~pp. 667, (1972)

[10] B. Manley, J. B. Holt, and Z. A. Munir , *Materials Science Research*, (1984).

[11] M. Quabdesselam and Z. A. Munir , *J. Mater. Sci.* vol. 22, p. 1799, (1987)

[12] 송문섭, 김덕진, 채길남, 최 용, 대한 재료 금속 학회, (2006)

[13] 송문섭, 최경숙, 김흥구, 황순웅, 최 용, 대한 재료 금속 학회, (2006)

[14] J. B. Holt and Z. A. Munir, *Journal of Materials Science*, vol. 21, p. 251, (1986)

[15] A. G. Merzhanov, *Fizik. Khim. Sovrem. Problem.*, p. 6, (1983)



김혁돈 (金赫敦)

1979년 6월 1일생. 2006년 선문대학교 전자재료 공학과 졸업. 2006년 동 대학원 재학중(석사과정)
Tel : 010-3435-4024
E-mail : khdon4024@hanmail.net



최 용 (崔 鎔)

1958년 10월 5일생. 1981년 연세대학교 금속공학과 졸업. 1983년 한국과학기술원 재료공학과 졸업(석사) 1992년 미시간공대(USA) 제조공정(공학)
Tel : 02-427-5387
Fax : 041-541-7426
E-mail : yochoi@sunmoon.ac.kr



이상헌 (李尙憲)

1962년 8월 6일생. 1989년 일본 TOKAI 대 전자공학과 졸업. 1994년 동 대학원 전자공학과졸업 (공학). 현재 선문대 전자공학과 교수
Tel : 041-530-2375
Fax : 041-530-2933
E-mail : shlee@sunmoon.ac.kr

저 자 소 개



최경숙 (崔景淑)

1981년 7월 13일생. 2005년 선문대학교 금속공학과 졸업. 2008년 동 대학원 금속 재료공학과 석사학위 취득
Tel : 010-9017-7217
E-mail : suelove0707@hanmail.net



이종재 (李鍾載)

1975년 10월 2일생. 2001년 선문대학교 금속공학과 졸업. 2004년 동 대학원 금속 재료공학과 졸업(석사), 2008년 현재 동 대학원 재학중(박사과정)
Tel : 011-736-6361
E-mail : ferrite2@sunmoon.ac.kr