

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C04B 35/26	(45) 공고일자 1997년05월28일	(11) 공고번호 특1997-0008749
(21) 출원번호 특1994-0038250	(24) 등록일자 1997년05월28일	(65) 공개번호 특1996-0022384
(22) 출원일자 1994년12월28일	(43) 공개일자 1996년07월18일	

(73) 특허권자	포항종합제철주식회사 김만제 경상북도 포항시 괴동동 1번지재단법인산업과학기술연구소 신창식 경상북도 포항시 효자동 산32번지
(72) 발명자	김병원 경상북도 포항시 효자동 산 32번지 재단법인 산업과학기술연구소 내 이재영 경상북도 포항시 효자동 산 32번지 재단법인 산업과학기술연구소 내 한기현
(74) 대리인	경상북도 포항시 효자동 산 32번지 재단법인 산업과학기술연구소 내 전준항, 손원, 김종윤

심사관 : 정상섭 (책자공보 제5038호)

(54) 금속옥살레이트를 전구체로 이용한 니켈-아연 페라이트 분말제조방법

요약

없음

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

금속옥살레이트를 전구체로 이용한 니켈-아연 페라이트 분말제조방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명에 의한 방법으로 제조된 Ni-Zn 페라이트의 전자현미경 사진.

제2도는 본 발명에 의한 방법으로 제조된 $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 의 EOX분석결과를 나타내는 그래프이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 제철소에서 발생하는 폐자원을 이용하여 전파흡수체 및 자기코아등에 사용되는 니켈-아연 페라이트 분말을 제조하는 방법에 관한 것이다.

종래 Ni-Zn 페라이트를 제조하는 방법은 건식법과 습식법으로 대별된다.

건식법이란 산화철과 산화아연등을 혼합한 후 가소(calcinaion)하거나 각종 탄산염(CO_3), $Ni(CO)_3$, $Zn(CO)_3$) 등을 균일하게 혼합한 후 가소함으로써 $MO:Fe_2O_3(M=Ni^{2+}, Zn^{2+})$ 으로 이루어진 스피넬 구조를 갖는 페라이트를 합성하는 방법이다.

상기 건식법은 생산성이 우수하고 제조비가 저렴한 잇점이 있으나 건식혼합시 조성이 불균일하고, 가소온도가 높기때문에 입자가 소결되어 가소 후 분쇄공정을 필요로 한다.

또한, 습식법은 염화철, 염화니켈, 염화아연과 같은 수용성 금속염을 Zn-Ni 페라이트 조성이 되도록 용해한 후 알카리를 첨가하여 수용액내에서 페라이트반응을 유도함으로써 페라이트 분말을 제조하는 방법이다.

상기 습식법은 조성이 균일한 것과 같은 장점이 있으나 용액 반응시 장기간을 소요되며 입자가 미세하므로 여과하기가 곤란하고 이를 직접 압축하여 소결용으로 이용하기에는 분말 입자가 마찰(interparticle friction)로 인한 성형성이 저조한 문제가 있는 것이다.

이와같은 건식법과 습식법에 있어서 공통적으로 중요시되는 것은 원료의 순도인데, 각종 출발원료인 Fe_2O_3 , NiO, ZnO 또는 염화니켈, 염화아연, 염화철의 순도는 최종 물질인 니켈-아연 페라이트의 품질과 매우 밀접한 관계가 있다. 이와 관련하여 본 발명자들은 제철소도금공장에서 발생하는 폐산, 페니켈 양극,

페아연 양극을 이용하여 일련의 정제공정에 의한 고순도의 페라이트 원료용액 제조방법에 대하여 기술원 (특허출원 제94-30770)한 바 있다.

이에 본 발명의 목적은 상기 출원된 용액정제법으로 원료를 고순도로함과 동시에 종래의 조성불균일 및 성형성 문제점을 해결한 보다 개선된 페라이트 분말 제조방법을 제공하는 것이며, 특히 본 발명의 방법으로 페라이트 분말을 제조하는 경우, 저온에서 가소반응되어 소결되지 않음으로 분쇄공정을 생략 가능한 것이다.

본 발명에 의하면, 제철소 도금공장에서 발생하는 폐 Ni 양극과 폐 Zn 양극 및 폐산을 이용한 Ni-Zn 페라이트 분말 제조방법에 있어서 Ni, Zn 및 Fe이온의 몰비가 $2X:2-2X:4(0<X<1)$ 가 되도록 Zn 및 Ni 양극을 폐산에 용해하고, 이 용액에 옥살산을 금속이온의 총 몰수와 같은 몰수 이상이 되도록 투여하여 금속옥살레이트 분말을 제조한 후 이 분말을 700°C 이상 산화성 분위기하에서 열처리함을 특징으로 하는 금속옥살레이트를 전구체로 이용한 Ni-Zn 페라이트 분말 제조방법이 제공된다.

이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

폐산에 페니켈양극, 페아연양극을 용해시킴으로써 용액상태에서 페라이트 조성 $Mo \cdot Fe_2O_3(M=Ni^{2+}, Zn^{2+})$ 으로 된 수용액을 제조할 수 있음은 특허출원 제94-30770에 기술원한 바 있다.

본 발명의 방법에 의하면, 상기 Fe, Zn 및 Ni 이온이 존재하는 수용액에 옥살산($H_2(CO_2)_2$)을 첨가함으로써 금속옥살레이트가 형성되며 이는 니켈-아연 페라이트 분말 제조에 전구체로 사용된다.

본 발명의 고순도 니켈-아연 페라이트 분말 제조방법에 있어서, 먼저 제철소 도금공장에서 발생하는 폐 Ni 양극과 폐 Zn 양극을 냉연 공장에서 발생하는 폐산에 페라이트조성이 되도록 용해시킨다.

일예로, $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ 페라이트를 제조하기 위해서 Zn:Ni:Fe의 몰비가 1:1:4가 되도록 용해하여야 한다. 이때 Ni과 Zn비는 1:1로 제한되지는 않으며 $2X:2-2X$ 가 되도록하여 Ni:Zn:Fe 비의 몰비가 $2X:2-2X:4$ 가 되도록 조절 가능하다. 단, 이때 Ni-Zn 페라이트 조성이 되도록 하기 위하여 X는 $0<X<1$ 의 범위로 한다.

그후, 상기 Ni-Zn 페라이트 조성으로 된 용액에 옥살산을 투입하여 금속옥살레이트 분말을 제조한다.

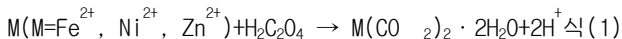
상기 옥살산은 Fe, Ni, Zn등 모든 금속이온의 총 몰수와 같은 몰수 이상이 되도록 당량비 이상으로 첨가되어야 한다. 옥살산이 당량비 이하로 첨가되는 경우에는 금속이온이 모두 반응하지 못하고 잔류하게 되어 원료가 손실된다.

옥살산 투입후, 교반함에 따라 2-3분 경과후 노란색의 금속옥살레이트 분말이 석출된다. 이를 여과하고 물로 수세하여 잔류옥살산을 제거한 후 건조시켜 금속옥살레이트 분말을 얻는다.

이와같이 제조된 금속옥살레이트 분말을 700°C이상 산화성 분위기하에서 열처리함으로써 Ni-Zn 페라이트 분말이 형성된다.

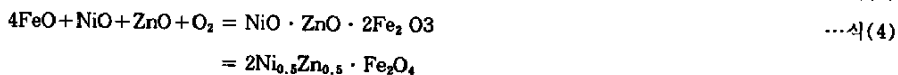
이하, 상기 반응에 대하여 보다 상세히 설명한다.

Ni, Zn, Fe 이온이 존재하는 페라이트 수용액에 옥살산($H_2(CO_2)_2$)를 첨가하여 교반함에 따라 하기 반응 (반응식 1)이 진행되어 금속옥살레이트가 형성된다.



상기 금속옥살레이트는 크기 1-10 μ m인 벽돌형태로 형성된다.

상기 금속옥살레이트를 산화성분위기하에서 열처리하면 하기식 (2), (3)과 같이 반응하여 스피넬 페라이트가 형성되며, 이때 상기 Ni-Zn 페라이트 용액에서 Fe:Ni:Zn의 몰비가 4:1:1인 경우에는 상기 금속이온이 Fe:Ni:Zn=4:1:1의 몰비로 형성되며 이를 계속하여 산성성 분위기하에서 열처리하면 다음 식(4)와 같이 반응하여 Ni-Zn 페라이트가 형성된다.



이때, 페라이트의 Fe:Ni:Zn의 몰비를 4:1:1로 한정하는 것은 아니며, $4:2X:2-2X(0<X<1)$ 인 어떠한 조성일 수 있다.

즉, 모든 조성의 Ni-Zn 페라이트를 제조할 수 있다.

상기한 바와같이 금속옥살레이트를 전구체로 사용하여 Ni-Zn 페라이트를 제조함으로써, 전구체의 형태가 그대로 유지되어 크기가 1-10 μ m이고, 입도분포가 균일한 벽돌형 Ni-Zn 페라이트가 제조된다.

또한 분말 개개 입자는 완벽한 페라이트 조성을 갖는 페라이트 분말 즉 분쇄 과정없이 완벽한 페라이트 조성을 갖는 페라이트 분말로 제조되며, 특히 옥살레이트 분말 내부는 이미 페라이트 조성이 이루어져 있으므로 페라이트 생성반응, 즉 가소반응시 확산경로(diffusion path)가 짧아지므로 낮은 온도에서 가소반응을 유도할 수 있다.

이와같이 낮은 온도에서 가소반응이 일어나므로 가소반응시 입자간 소결이 거의 일어나지 않고 가소 후에도 초기 입자형태를 그대로 유지하게 된다.

이하, 본 발명의 실시예에 대하여 설명한다.

실시예 1

제철소 도금공장에서 발생하는 폐 Ni 양극과 폐 Zn양극을 폐산에 용해하여 FeCl_2 0.4몰/1, NiCl_2 0.1몰/1, ZnCl_2 0.1몰/1가 되도록 용액을 조절하였다. 이 용액에 0.6몰/1 옥살산($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 용액을 금속이온이 포함된 용액부피와 동일한 부피를 투여하였다.

그후 교반함에 따라 금속옥살레이트 분말이 석출되었다. 금속옥살레이트 분말을 대기중에서 600°C에서 1200°C까지 1시간동안 열처리하여 페라이트 분말을 제조한 다음 XRD로 결정상을 조사하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

한편 종래의 건식법을 사용하여 페라이트 분말을 제조하였다.

즉 Fe_2O_3 0.4몰, ZnO 0.1몰, $\text{Ni}(\text{CO}_3)$ 0.1몰을 불밀을 사용하여 균일하게 혼합한 후 600°C에서 1200°C까지 1시간 열처리하였다. 상기 분말을 분쇄한 다음 XRD로 결정상을 조사하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

페라이트 분말의 XRD분석결과

열처리온도	종래제	발명제
600°C	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ZnO, NiO	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$
700°C	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ZnO, NiO	$\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$
800°C	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ZnO, NiO	$\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$
900°C	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$
1000°C	$\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$
1100°C	$\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$
1200°C	$\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

XRD분석결과 종래 건식법으로 제조한 경우에는 900°C에서 페라이트 반응이 시작되어 1000°C 이상에서 완전한 페라이트가 얻어지지만 옥살레이트를 전구체로 사용하여 페라이트 반응을 일으키면 600°C 이하에서 이미 페라이트 반응이 시작되고 700°C 이상에서는 완전한 페라이트가 제조됨을 알 수 있었다. 따라서 저온 열처리에 따라 분말이 소결되지 않으므로 분쇄공정이 생략될 수 있다.

즉 제1도에 나타낸 바와같이 800°C에서 1시간 열처리한 분말을 전자현미경으로 관찰한 결과 평균직경이 5 μm 정도인 비교적 균일한 페라이트가 얻어짐을 확인할 수 있었으며 제2도에 나타낸 바와같이 분말 내부의 성분을 EDX로 분석한 결과 초기 조성인 $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 가 각각의 분말에 균일하게 유지되고 있음을 확인할 수 있었다.

실시예 2

열처리온도에 따라 얻어지는 Ni-Zn 페라이트 분말을 진동자기분석기(VSM)로 측정된 결과 하기표 2에 나타낸 바와같이 700°C 이상에서는 포화자화 60emu/g 이상 보자력 60 Oe 이하의 양호한 자기적 특성을 나타내었다.

[표 2]

페라이트의 자기적 특성 분석결과

	열처리조건	자기적 성질	
		보자력(Oe)	포화자화(emu/g)
비교예	600°C 1시간	84	43.2
발명제 1	700°C 1시간	60	61.3
발명제 2	800°C 1시간	54	66
발명제 3	900°C 1시간	52	66.7
발명제 4	1000°C 1시간	44	65.8
발명제 5	1100°C 1시간	48	64.7
발명제 6	1200°C 1시간	43	64.8

본 발명의 방법으로 제조된 Ni-Zn 페라이트 분말은 입도가 5 μm 정도로 균일함으로 성형성이 우수하고, 저온에서 제조되는 장점이 있다. 또한 가소후에도 입자가 소결되지 않으므로 따로 분쇄공정을 요하지 않는 등의 장점이 있는 것이다.

(57) 청구의 범위

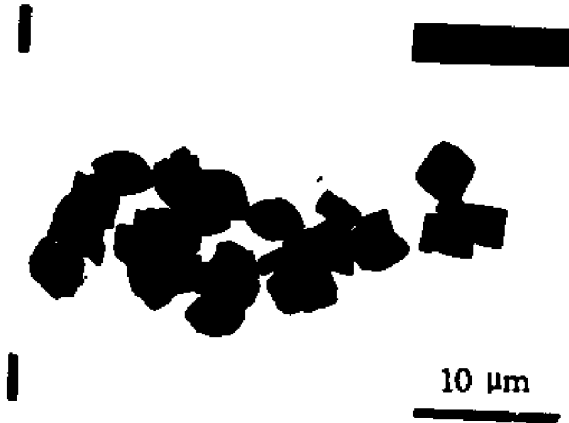
청구항 1

제철소 도금공장에서 발생하는 폐 Ni양극과 폐 Zn양극 및 폐산을 이용한 Ni-Zn 페라이트분말 제조방법에

있어서 Ni:Zn:Fe 이온의 몰비가 $2X:2-2X:4(0 < X < 1)$ 이 되도록 Zn 및 Ni양극을 폐산에 용해하고, 이 용액에 옥살산을 금속이온의 총 몰수와 같은 몰수 이상이 되도록 투여하여 금속옥살레이트 분말을 제조하고, 이 분말을 700°C 이상 산화성 분위기하에서 열처리함을 특징으로 하는 금속옥살레이트를 전구체로 이용한 Ni-Zn 페라이트 분말 제조방법.

도면

도면1



도면2

