

Co₃O₄ 첨가에 의한 Ni-Zn ferrite의 자기적 특성 변화

이선학*, 오영우*, 김덕훈*, 김현식**, 민복기***
 경남대학교*·주)매트론**, 한국전기연구원***

The effects of Co₃O₄ additives on the magnetic properties of Ni-Zn ferrites

S.H. Lee*, Y.W. Oh*, D.H. Kim*, H.S. Kim**, B.K Min***

Kyungnam University*, Mattron co. Ltd**, Korea Electrotechnology Research Institute***

Abstract - 초고속 전력선 통신을 위한 고주파수 대역에서 안정적인 자기적 특성을 갖는 Ni-Zn ferrite를 개발하기 위해서 투자율은 낮지만 주파수 특성이 우수한 Ni_{10.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄를 기본조성으로 입자를 성장시키는 Bi₂O₃를 0.7, 비저항을 증가시키는 CaO를 0.3, 그리고 입자를 균일하게 하는 V₂O₅를 0.1 wt% 첨가하여 미세구조를 제어하고, 다시 고주파 특성을 향상시킬 것으로 기대되는 Co₃O₄를 0, 0.3, 0.5, 0.7 wt%로 변화시켜 자기적 특성을 조사하였다. Co₃O₄가 밀도 및 미세구조에는 영향을 미치지 않았으나 0.3, 0.5 wt% 첨가시 첨가하지 않은 조성보다 투자율은 감소하였으나 사용 한계 주파수로 여겨지는 공명주파수가 각각 19.905, 19.205 MHz로 크게 증가하였다. 그리고 전체 전력 손실도 Co₃O₄를 첨가했을 때 감소하였으나 첨가량에는 큰 변화가 없었다. 와전류 손실이 전체 전력손실에 지배적인 영향을 미치고 있다.

1. 서론

전자공업의 급속한 발달과 함께 전자재료의 개발이 요청되고 있으며, 이 중에서도 자성재료의 중요성은 컴퓨터 산업의 발달과 함께 점차 증대되고 있다. 스피널 페라이트중 100 kHz ~ 1 MHz의 주파수대에서는 주로 고 투자율 재료인 Mn-Zn 페라이트가, 1 MHz 이상의 주파수대에서는 Mn-Zn 페라이트에 비하여 비저항이 높은 Ni-Zn 페라이트가 사용되고 있다[1, 2]. 특히, Ni-Zn 페라이트는 진동수가 1 MHz 이상인 microwave range에 알맞은 재료로 널리 알려져 있으며[3], 고주파 손실이 적어 라디오형 주파수대의 공중선, 공간주파 트랜스 및 인덕터 등에 사용되고 있다[4]. 이는 페라이트의 전기 비저항이 금속보다 훨씬 높은 10⁻² ~ 10¹² Ω·cm의 값을 가지므로 와전류 손실을 줄일 수 있기 때문이다. 페라이트의 응용 연구의 과제는 페라이트의 주된 용도가 마그네틱 코어나 전자회로 내에서의 트랜스포머이기 때문에 주로 높은 투자율과 낮은 손실을 갖는 연질 페라이트의 개발이다. 스피널 페라이트가 고주파수 영역에서의 우수한 특성을 나타내기 위해서는 페라이트 조성의 손실이 적어야 한다.

최근에 차세대 인터넷 통신망으로 주목받고 있는 전력선 통신은 전력선 자체가 전송 통신선으로 설계, 설치 및 운용되고 있지 않기 때문에 다양한 종류의 전기부하들이 복잡하게 연결됨에 따라 전력 전달시 생성되는 간섭 현상과 변압기를 통해 데이터를 전송하는데 핵심적인 문제점을 가지고 있다[5, 6]. 특히 고압 배전선의 변압기에서 데이터의 손실을 최소화하기 위한 커플링 유닛에 대한 연구는 가속화되고 있지만 이러한 고전압·고주파용 커플러에 사용되는 자심 재료에 대한 연구는 아주 미약한 상황이다. 일반적 커플링 유닛에 사용되는 자심 재료는 저전압 혹은 저주파수 대역에서 자기적 특성을 가지므로 수 Mbps 급의 고속 전력선 통신에 사용하기 위해서는 수십 MHz 대역에서도 우수하고 안정적인 자기적 특성을 갖는 자심 재료가 요구되고 있다.

본 연구에서는 초고속 전력선 통신을 위한 고주파수 대역에서 고투자율, 저손실을 갖는 Ni-Zn 페라이트를 개

발하기 위하여 투자율은 낮지만 주파수 특성이 우수한 Ni_{10.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄를 기본조성(7, 8]으로 하여 이전의 실험에서 투자율 증진 및 비저항 증가를 목적으로 첨가된 Bi₂O₃, V₂O₅ 및 CaO의 첨가량을 고정한 상태로 Co₃O₄의 첨가량을 변화시켜 투자율 및 손실 등의 자기적 특성을 조사하였다.

2. 본론

2.1 실험 방법

99.9% 이상의 순도를 갖는 NiO, ZnO, 그리고 98.5%의 Fe₂O₃를 Ni_{10.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄의 조성비로 칭량하여 steel ball로 습식혼합한 후 건조기에서 충분히 건조하였다. 건조된 시료를 950℃에서 2.5시간 하소하고 PVA 0.5 wt%를 결합제로, PAN(Poly acrylic ammonium) 0.7 wt%를 계면활성제로 첨가하고 attrition mill을 이용하여 분쇄하였다. 분쇄된 분말은 slurry 상태로 분무건조 하여 과립화 하였다. 과립화된 분말에 Bi₂O₃ 0.7wt%, CaO 0.3 wt%, 그리고 V₂O₅를 0.1 wt%로 고정하고 Co₃O₄를 0, 0.3, 0.5, 0.7 wt% 첨가하여 1.5 ton/cm²으로 toroid 성형체를 제조하고 1200℃에서 2.5시간 소결하였다.

소결체의 밀도는 아르키메데스 법으로 측정하였고, X-ray 회절분석(X'pert APD system, Philips)을 통하여 하소 분체와 소결체의 결정상을 분석하였으며, 소결체의 미세구조를 분석하기 위해서 SEM(S-2700, Hitach)을 사용 하였다. 또한 초투자율은 Impedance Analyzer (HP 4194A, Hewlett Packard.)를 이용하여 측정하였고, B-H Analyzer(SY-8232, Iwatsu)를 이용하여 주파수 손실 특성을 을 측정하였다.

2.2 실험결과 및 고찰

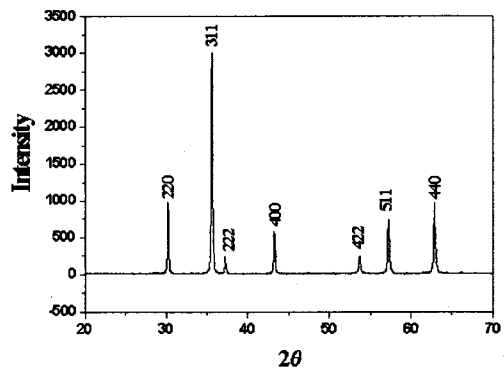


Fig. 1 X-ray diffraction pattern of Ni-Zn ferrite sintered at 1200 °C

Fig. 1은 소결 후의 X-Ray 회절분석 결과로, Ni-Zn ferrite 각각의 면 방향에 대한 X-선 회절패턴의 intensity가 하소 후 측정된 X-Ray 회절분석 결과보다 상당히 증가하였음을 알 수 있는데, 이것은 소결 과정을 거치면서 Ni-Zn ferrite의 결정성이 향상되어 나타나는 결과로 생각되며 여러 가지 첨가물에 의한 second phase의 peak는 찾아볼 수 없었고 순수한 조성과 같은 spinel peak만이 확인되었다.

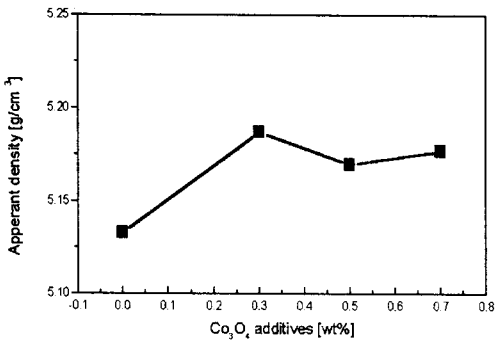


Fig. 2. Apperant density of Ni-Zn ferrite sintered at 1200°C for 2.5 hours with variable Co₃O₄

Fig. 2는 Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄에 Bi₂O₃ 0.7, CaO를 0.3, V₂O₅가 0.1 wt% 첨가된 조성에 Co₃O₄의 첨가량을 달리하였을 때의 겉보기 밀도를 나타내고 있다. Co₃O₄를 첨가하지 않았을 때 5.133 g/cm³의 밀도를 보였으며, Co₃O₄를 0.3 wt% 첨가했을 때 5.187 g/cm³로 가장 높은 밀도를 나타냈으나 그 변화량을 보면 Co₃O₄ 첨가량 변화에 따라서는 밀도 변화가 거의 없었다. 따라서 Co₃O₄는 Ni-Zn 페라이트에서 첨가제로 사용되었을 때 미세구조에는 크게 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

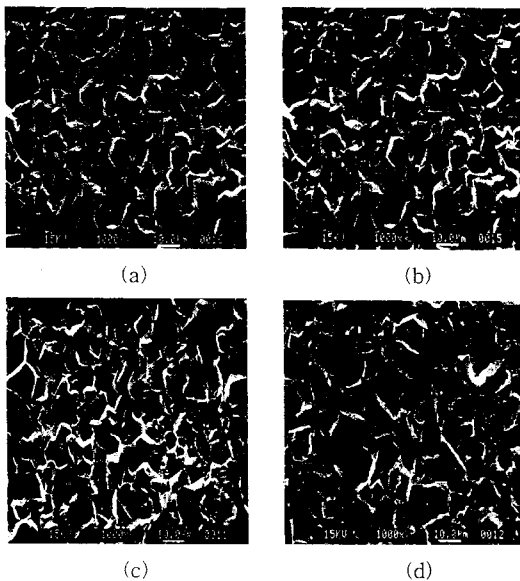


Fig. 3. Microstructures of Ni-Zn ferrite sintered at 1200°C for 2.5 hours with Co₃O₄ (a) 0,

(b) 0.3, (c) 0.5, (d) 0.7 wt%

Fig. 3은 Co₃O₄ 첨가량을 변화시켜 1200°C에서 2.5시간 소결된 Ni-Zn ferrite의 미세구조 사진이다. Co₃O₄ 첨가량의 변화에 따라서는 미세구조의 변화가 거의 없는 것으로 보인다. 전체적으로 10 μm 이하의 결정립을 갖고 있으며 입도분포 또한 거의 일정한 것으로 보인다. 그러나 입자 내부 및 입계에 약간의 기공이 존재하고 있어서 자기적 특성에 영향을 미칠 것으로 판단된다. 따라서 Fig. 2의 결과에서 예상한 것처럼 Co₃O₄는 미세구조에 큰 영향을 끼치지 않는 것으로 여겨진다. 그러나 Co₃O₄를 0.7 wt% 첨가했을 시에는 다른 미세구조에서 보이지 않는 10 μm 이상의 입자들이 아주 적은 양이긴 하지만 나타나고 있다.

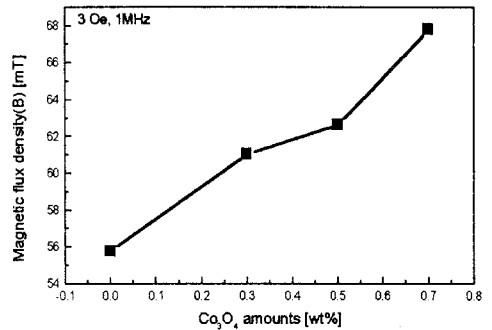


Fig. 4. Maximum magnetic susceptibility of Ni-Zn ferrite sintered at 1200°C for 2.5 hours with variable Co₃O₄

Fig. 4는 주파수 1 MHz에서 3 Oe의 자장을 인가했을 때 자속밀도를 나타내는 그래프로 Co₃O₄ 첨가량 증가에 따라 최대 자속밀도가 증가하고 있다. 이는 자성이온인 Co²⁺가 증가함에 따라 증가하는 것으로 판단된다.

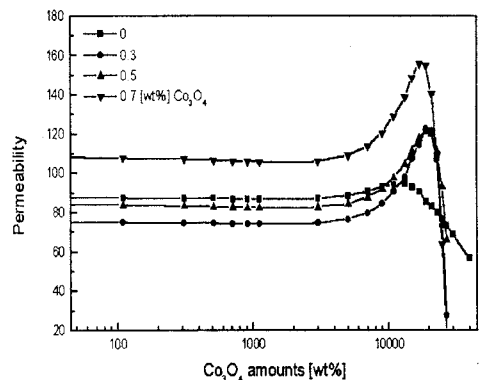


Fig. 5. Permeability of Ni-Zn ferrite sintered at 1200°C for 2.5 hours with variable Co₃O₄

Fig. 5는 Co₃O₄ 첨가량에 따른 투자율을 변화를 나타낸

것으로 Co_3O_4 가 0.5 wt%까지 첨가됨에 따라 투자율이 낮아지고 있다. 그리고 사용주파수 한계라 불리는 공명 주파수가 Co_3O_4 를 첨가하지 않았을 때는 13 MHz에서 발생하였으나 0.3, 0.5 wt%로 첨가량이 증가함에 따라 투자율은 감소하고 있지만 공명주파수는 각각 19.905 MHz, 19.205 MHz로 고주파수대로 이동하여 투자율의 주파수 의존성이 향상됨을 알 수 있다. Fig. 4에서 Co_3O_4 첨가량 증가에 따라 자속밀도가 증가하므로 Co_3O_4 를 첨가하지 않은 조성보다 투자율이 높을 것으로 예상되었으나 0.3, 0.5 wt% 첨가시 투자율이 오히려 Co_3O_4 를 첨가하지 않은 시편보다 감소하였다. 그러나 Co_3O_4 를 0.7 wt% 첨가한 시편에서는 미세구조 사진에서의 예상대로 투자율이 가장 크게 나타났는데 이는 다른 미세구조에서 보이지 않는 10 μm 이상의 입자들이 아주 적은 양이긴 하지만 나타나고 있으며 자속밀도가 가장 큰 값을 갖고 있어서 투자율이 증가한 것으로 여겨진다.

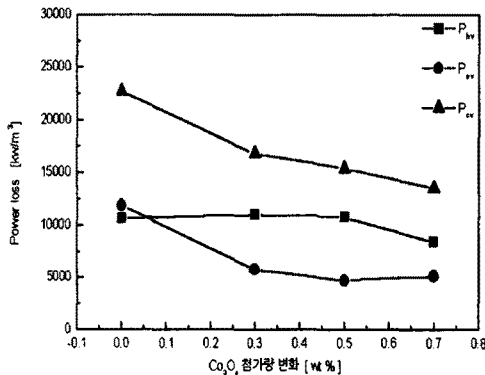


Fig. 7. Power loss of Ni-Zn ferrite sintered at 1200°C for 2.5 hours with Co_3O_4 (a) 0, (b) 0.3, (c) 0.5, (d) 0.7 wt%

Fig. 7은 최대 자속밀도를 50 mT로 고정하여 1 MHz의 주파수에서 측정된 전력손실 값의 변화를 나타낸 것이다. 전체 손실 P_{cv} (total loss)와 와전류 손실 P_{ev} (eddy current loss)가 Co_3O_4 의 첨가량 증가에 따라 선형적으로 감소하고 있으며, 히스테리시스 손실 P_{hv} (hysteresis loss)는 거의 일정한 값을 나타내고 있다. 일반적으로 고주파수 대역에서는 P_{ev} 가 주파수에 제공하여 증가하므로 P_{hv} 보다 P_{ev} 에 지배적인 영향을 미친다. 따라서 1 MHz에서 Co_3O_4 첨가량 증가에 따라 P_{ev} 가 감소하고 있으므로 Co_3O_4 첨가에 의해 고주파에서의 손실이 감소할 것으로 기대된다. P_{cv} 의 감소는 Co의 증가에 따라 전체 비저항이 증가하여 P_{ev} 가 감소함으로써 일어난 결과라고 판단된다.

3. 결 론

$\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 를 기본조성으로 하여 Bi_2O_3 를 0.7 wt%, CaO를 0.3 wt%, 그리고 V_2O_5 를 0.1 wt%로 고정하고 Co_3O_4 를 0, 0.3, 0.5, 0.7 wt% 첨가하여 자기적 특성에 대해 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 첨가제로 사용한 Co_3O_4 는 첨가량에 관계없이 밀도가 5.133 ~ 5.187 g/cm³로 변화가 없었으며 미세구조 또

한 10 μm 이하의 입자들로 균일하였으나 입내 및 입계 기공을 조금 포함하고 있다.

2. Co_3O_4 를 첨가하지 않은 조성은 10 MHz에서 투자율이 93.09, 공명주파수가 13 MHz를 나타냈으나 Co_3O_4 를 0.3, 0.5 wt% 첨가시에 각각 투자율이 84.52, 91.95로 감소하고 공명주파수가 19.9053, 19.2052 MHz로 증가하였다.

3. Co_3O_4 첨가량 변화에 따라 P_{hv} 는 변화가 없었고 P_{ev} 는 감소하였으나 0.3 ~ 0.7 wt%에서는 큰 변화량이 없었다. 그리고 P_{cv} 는 P_{ev} 의 지배적인 영향을 받고 있다.

4. $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 조성에 Co_3O_4 를 0.3 wt% 첨가하였을 때 투자율이 84.52이고 공명주파수가 19.9053 MHz를 나타냈으며 Co_3O_4 를 첨가하지 않았을 때보다 손실이 크게 감소하였다.

감사의 글

본 연구는 2001년도 한국과학기술연구원 목적기초연구 개발 사업의 연구비지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다 바입니다.

(참 고 문 헌)

- [1] W. R. Buessen et. al., "Soft ferrite a review", J. Am. Ceram. Soc. 41. 300 (1958).
- [2] S. Komarneni, E. Fregeau, E. Breval, R. Roy, "H-y drothermal preparation of ultrafine ferrites and their sintering", J. A. Ceram. Soc., 71(1), c-26 (1988).
- [3] F. G. Brockman and K. E. Mattesson, "Ni-Zn ferrite effects of composition on magnetic properties of a nickel-zinc-(cobalt) ferrites", J. Am. Ceram. Soc., 83(9) 517 (1970).
- [4] 近角聰信, 太田惠造, 津屋 昇, 石川義和, "磁性體 핸드북", 朝倉, pp. 767-878 (1987).
- [5] A. Ono, T. Maruno, N. kaihara, Ferrites proceedings ICF-6, 1206, (1992).
- [6] Proc. of 1997 International symposium on power-line Communications and its Applications, Saalbau, Essen, Germany, April, pp.2-4, (1997).
- [7] 오영우, 김종령, 김현식, 이해연, 송재성, " Bi_2O_3 와 CaO 첨가가 Ni-Zn ferrite의 자기적 특성에 미치는 영향", 2001년도 한국전기전자재료학회 춘계학술대회 논문집, p. 77-80
- [8] 오영우, 김종령, 김덕훈, 김현식, 이해연, 민복기, "전력선 통신용 페라이트 자심 재료의 자기적 특성", 2001년도 대한전기학회 춘계학술대회 논문집, p. 70-73