

Bi₂O₃와 CaO 첨가에 따른 PLC용 자심 재료의 물성

Dependence of the physical properties for magnetic core materials on the concentrations of Bi₂O₃ and CaO.

안용운, 이해연, 김종령, 김현식, 오영우

Y.W. An, H.Y. Lee, J.R. Kim, H.S. Kim, Y.W. Oh

Abstract

The Physical and magnetic properties such as microstructure, permeability and power loss of Ni-Zn ferrite with composition of Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄, were investigated as the function of Bi₂O₃ and CaO contents.

The power loss increased in proportion to the amount of Bi₂O₃ up to 0.3 wt% but it decreased over than 0.3 wt% addition. The highest permeability of 134 was obtained to the specimen added 1.0 wt% Bi₂O₃ since Bi₂O₃ contents were strongly dominant to grain growth and size than that of CaO. Bi₂O₃ liquid phase created during sintering process promoted sintering and grain growth so that grain size and permeability increased compared to that of the specimens which were sintered with free-additive and CaO. Also, lots of pores existed in the specimen which was added Bi₂O₃ 0.3 wt% with the biggest grain size.

Key Words : Ni-Zn ferrite, Power Line Communication, Permeability, Power loss, Magnetic property

1. 서론

페라이트의 응용 연구 과제는 페라이트의 주요 용도가 마그네틱 코어나 전자 회로 내에서의 변압기에 집중되어 있기 때문에 주로 고투자율과 저손실의 연질 페라이트를 개발하는 것이다. 특히 전력선 통신을 (Power line communication) 위한 커플링 유닛용 페라이트는 국내외적으로 개발되어 있지 않기 때문에 고주파 대역에서 보다 우수한 전자기적 성질을 갖는 페라이트를 개발하는 것은 중요하다[1]. 따라서 본 연구에서는 고주파 대역에서 고투자율, 저손실의 Ni-Zn 페라이트를 개발하기 위해 투자율은 낮지만 주파수 특성이 우수한

Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄를 기본조성으로 선택하고 Bi₂O₃와 CaO를 첨가하여 물성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시편제조

투자율은 낮지만 주파수 특성이 우수한 Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄ 조성을 선택하여 99.9 % 이상의 순도를 갖는 Fe₂O₃, NiO, ZnO를 출발원료로 사용하여 24시간 동안 습식 혼합하고 건조하였다. 건조된 분말을 950℃에서 2.5시간 동안 하소하였고, 1%의 PVA(Poly Vinyl Alcohol) 수용액 0.5 wt%를 첨가하고 attrition milling하여 슬러리를 제조한 후 분무건조하여 과립화하였다. 과립화된 분말에 Bi₂O₃와 CaO를 각각 0 ~ 1.5 wt%, 0 ~ 0.7 wt% 첨가하여 1.5 ton/cm²의 압력으로 toroid 성형체를 제조하고 1200℃에서 2.5시간 소결하였다.

* 경남대학교 재료공학과

(마산시 월영동 449, Fax: 055-248-5033

E-mail : anywoon@hanmail.net)

** 주)매트론 기술연구소

하소분말과 소결분말을 X선 회절 분석기를 이용하여 결정상 분석하였고, 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 소결체의 미세구조를 분석하였다. 1, 2차 코일을 각각 5회 권선하여 B-H Analyzer (IWATSU/SY-8232)를 이용하여 손실특성을 측정하였고 투자율은 Impedance Analyzer (HP4194A)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림1은 950°C에서 하소한 분말의 X선 회절 분석 결과이다. 하소과정에서 스피넬화 반응이 진행 및 완료되어 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 나 2차상의 잔존 없이 출발원료들이 모두 스피넬 상을 이루고 있는 것을 볼 수 있다. 스피넬화 반응이 550°C에서 시작된다는 연구결과로 볼 때, 950°C의 하소 온도는 스피넬화 반응이 완결되는데 충분한 온도로 판단된다[1].

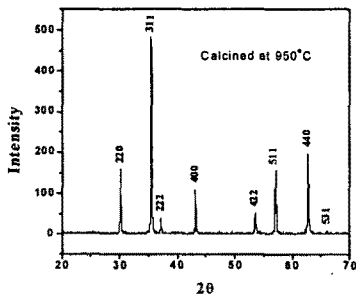


그림 1. Ni-Zn ferrite의 X선 회절분석 결과

Fig. 1. X-ray diffraction patterns

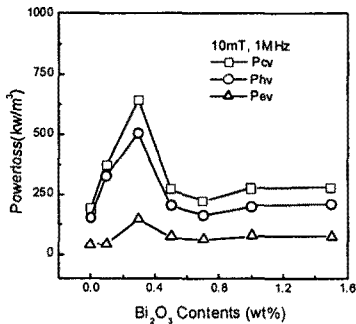


그림 2. Bi_2O_3 첨가량에 따른 주파수 손실
Fig. 2. Power loss of Ni-Zn ferrite added variable Bi_2O_3 contents

그림2는 Bi_2O_3 의 첨가량에 따른 주파수 손실을 나타낸 것이다. Bi_2O_3 의 첨가량 증가에 따라 주파수 손실은 증가하여 0.3 wt%에서 최대손실을 나타냈고, 그 이상에서는 손실이 다시 감소하여 1.0 wt% 이상에서는 큰 변화가 없는 것이 관찰되었다. Bi_2O_3 는 소결과정에서 액상을 형성하여 소결을 촉진하는데, 0.3 wt%의 Bi_2O_3 첨가량에서는 입계에 균일하게 분포하지 못하고 부분적으로 존재하여 불규칙 입자 성장을 유발함으로써 고립기공과 같은 결함을 발생시켜 순수한 조성의 시편보다 높은 손실을 갖는 것으로 판단된다[2]-[5]. 그러나 Bi_2O_3 가 0.3 wt% 이상 첨가된 경우에는 손실이 감소하여 0.7wt% 첨가되었을 때 가장 낮은 손실 값을 나타냈으며 와전류 손실보다 자기이력 손실에 지배적인 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 이는 결정 입계에 Bi_2O_3 액상이 균일하게 분포되어 크고 균일한 결정립이 형성되어 투자율이 증가되었기 때문인 것으로 판단된다.

그림3은 Bi_2O_3 의 첨가량에 따른 투자율 변화를 나타낸 것으로서 Bi_2O_3 의 첨가량이 증가함에 따라 투자율이 증가하여 Bi_2O_3 가 1.0 wt% 첨가된 경우 134의 최고 값을 나타냈으며 그 이상의 첨가량에서는 큰 변화가 없었다. 이것은 투자율이 입계에 고정된 자벽의 부풀림 현상으로 생기는 것이므로 입자 크기가 클수록 자벽의 부풀림 부피가 크게 되어 투자율이 증가하므로[6] 소결과정에서 Bi_2O_3 액상이 형성되어 소결을 촉진시키고 결정립이 성장하여 투자율이 증가한 것으로 판단된다.

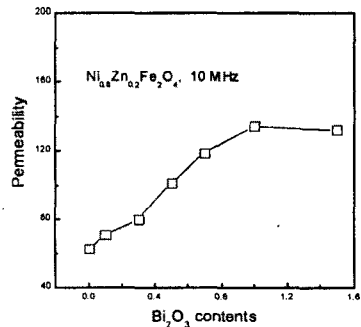


그림 3. Bi_2O_3 첨가량에 따른 투자율 변화
Fig. 3. Permeability of Ni-Zn ferrite as a function of Bi_2O_3 contents

그림4는 주파수에 따른 투자율을 나타낸 것이

다. Bi_2O_3 의 첨가량이 증가함에 따라 투자율은 증가하지만 공진주파수가 감소하는 것을 볼 수 있다. 미세구조에서 입계는 반자계 영역(demagnetizing field)을 형성하고, 자벽을 고정시키는 핀닝 사이트로 작용하는데, 결정립이 현저하게 성장하여 결정립계가 감소함에 따라 핀닝 사이트의 감소와 반자계 효과의 약화를 수반하므로 투자율을 증가시킨다[1]. 그러나 핀닝 사이트의 감소는 자벽이 입계에 고정되려는 힘을 약화시켜 공진주파수는 더 낮은 주파수 영역으로 이동하는 것으로 사료된다.

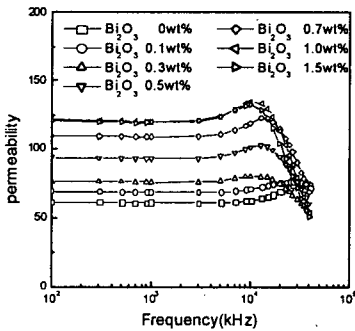


그림 4. Ni-Zn ferrite의 주파수에 따른 투자율
Fig. 4. Permeability of Ni-Zn ferrite as a function of frequency

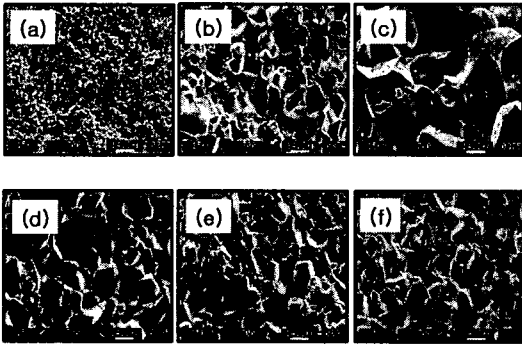


그림 5. Bi_2O_3 첨가량에 따른 미세구조 변화:
(a) Bi_2O_3 free additive, (b) 0.1 wt%, (c) 0.3 wt%, (d) 0.5 wt%, (e) 0.7 wt%, (f) 1.0 wt%
Fig. 5. Microstructures of the Ni-Zn ferrite as the function of Bi_2O_3 additives

Fig. 5에 Bi_2O_3 의 첨가량에 따른 미세구조를 나타냈다. 첨가량이 증가함에 따라 결정립 크기가 증

가하여 Bi_2O_3 0.3 wt% 첨가된 시편에서 가장 큰 결정립 크기를 나타냈으며 비정상 결정립 성장으로 인하여 다수의 기공을 함유하고 있다. 그러나 그 이상의 첨가량에서는 결정립 크기가 감소하고 균일한 크기의 결정립으로 구성되어 있는 것을 볼 수 있다. 이는 그림2와 3의 주파수 손실과 투자율 결과와 일치하는 것으로써 Bi_2O_3 0.3 wt% 첨가된 경우 용융점이 820°C 인 Bi_2O_3 가 소결중에 생성하는 액상이 입계에 불균일하게 분포함으로써 비정상 결정립과 다수의 기공이 형성되어 주파수 손실이 급격히 증가했으며, 결정립 크기가 가장 크지만 투자율은 0.3wt% 이상 첨가된 것에 비해 높지 않은데 이는 기공으로 인해 결정립 크기에 따른 투자율 증가효과가 상쇄된 것으로 판단된다. 그러나 그 이상의 첨가량에서는 크고 균일한 결정립 성장으로 인하여 손실이 감소되고 투자율이 증가된 것으로 판단된다[5].

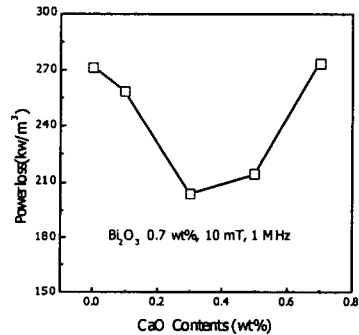


그림 6. CaO 첨가량에 따른 주파수 손실 변화
Fig. 6. Power loss of Ni-Zn ferrite as a function of CaO contents

Fig. 6은 Bi_2O_3 1.0, 1.5wt% 첨가된 시편보다 투자율은 조금 낮지만 공진주파수가 향상된 Bi_2O_3 0.7wt% 첨가 조성을 선택하여 CaO의 첨가량 변화에 따른 손실을 나타낸 것이다. CaO의 첨가량이 증가함에 따라 주파수 손실이 감소하여 CaO 0.3 wt% 첨가하였을 때 최소 손실 값을 나타냈는데 이는 첨가된 CaO와 Bi_2O_3 가 고용체를 생성하여 입계에 편석됨으로써 크고 균일한 결정립으로 이루어진 미세구조를 형성하여 자기이력 손실이 감소하였고 입계에 고저항층이 형성되었기 때문에 와전류 손실이 감소하여 전체적인 주파수 손실이 감소된 것으로 판단된다. 그러나 CaO 0.3 wt% 이상 첨가된 경우에는 CaO와 Bi_2O_3 와 같은 비자성 물질

의 다량 첨가로 인해서 전체적인 자기적 특성이 감소되어 손실이 급격히 증가한 것으로 생각된다.

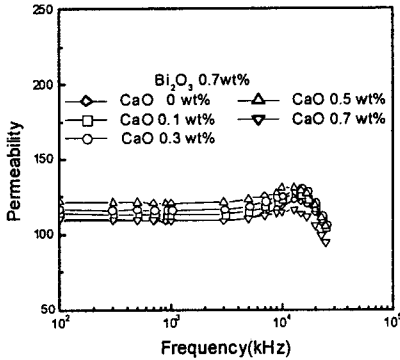


그림 7. 주파수에 따른 투자율 변화
Fig. 7. Permeability of Ni-Zn ferrite as a function of frequency

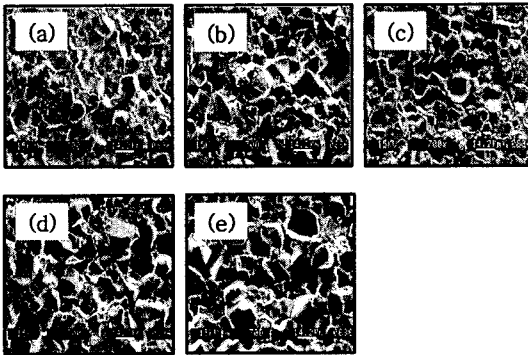


그림 8. CaO 첨가량에 따른 미세구조 변화:
CaO (a) 0 wt% (b) 0.1 wt%,
(c) 0.3 wt%, (d) 0.5 wt%, (e) 0.7 wt%,
Fig. 8. Microstructures of the Ni-Zn ferrite as a function of CaO additives

Fig. 7은 Bi₂O₃의 첨가량을 0.7 wt%로 고정하고, CaO의 첨가량 변화에 따른 투자율을 나타낸 것이다. CaO가 첨가됨에 따라 CaO가 첨가되지 않는 시편보다 투자율과 공진 주파수는 소폭 증가하였다. 이것은 CaO와 Bi₂O₃가 고용체와 액상으로 입계에 존재하여 입자의 거대성장을 억제하고 균일한 결정립을 생성시키고 동시에 고저항층이 형성되어 와전류 손실을 감소시켰기 때문인 것으로 사료된다.

Fig.8은 Bi₂O₃와 CaO를 함께 첨가한 시편의 파 단면을 나타낸 것으로 Fig.4와 비교하면 결정립크

기 변화는 CaO 보다 Bi₂O₃에 의해 지배적인 영향을 받는 것을 알 수 있다. 이것은 Bi₂O₃는 액상형성에 의해 입자성장을 촉진시키지만, CaO는 주로 입계에 존재하여 고저항층을 형성시켜 손실을 감소시키는 역할을 하는 첨가제이기 때문인 것으로 판단된다.

4. 결론

Bi₂O₃와 CaO 첨가가 Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄ 페라이트의 미세구조와 자기적 특성에 미치는 결과를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Bi₂O₃가 소결중에 액상을 형성하여 소결이 촉진되어 0.3wt% 첨가된 시편에서 결정립의 크기는 가장 크지만 다수의 기공형성으로 높은 주파수 손실 특성을 나타냈다.
2. CaO의 첨가량에 따라 투자율과 공진 주파수는 다소 증가하였고, 결정립의 크기는 변화가 없었다.
3. Bi₂O₃와 CaO가 입계에 편석 됨으로써 균일한 입자성장과 입계의 고저항층이 형성되어 주파수 손실이 감소하였다.

감사의 글

본 연구는 2001년도 한국과학재단 목적기초연구 개발사업의 연구지원비로 수행되었으며, 이에 감사하는 바입니다.

참고 문헌

- [1] 이해연, "초고속 전력선 통신을 위한 고전압 커패시터용 자심 재료의 자기적 특성" (2000)
- [2] 박종태, "Ni-Zn Ferrite에서 투자율과 손실에 미치는 미세 조직의 영향" (1981)
- [3] W. Heister, "Magnetic properties and grain structure of Mn-Zn ferrites", Am. Ceram. Soc. Bull., 64, 4, pp602-605, 1959
- [4] H. Igarashi et al., "Effects of porosity and grain size on the magnetic properties of Ni-Zn ferrite" J. Am. Ceram. Soc. 60, 1-2, 51-54 (1977)
- [5] 이은구, "The Effects of Additives on Magnetic Properties dan Microstructure of Ni-Zn Ferrites" (1981)
- [6] A. Globus., "Determination of initial permeability curve form crystallites size and effective anisotropy field", IEEE. Trans. Mag. Mag-7. (1971)