

## Ni-Zn 페라이트 물성의 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 치환효과

안용운, 김종령, 오영우, 김현식\*, 이해연\*

경남대학교, (주)매트론 기술연구소\*

### The effect of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> substitution on properties of Ni-Zn Ferrite

Yong-Woon An, Jong-Ryung Kim, Young-Woo Oh, Hyun-Sik Kim\*, Hae-Yon Lee\*

Kyongnam Univ., Mattrone

#### Abstract

전력선 통신용 LC 공진필터에 사용되는 Ni-Zn 페라이트를 제조하기 위해 Ni<sub>0.8</sub>Zn<sub>0.2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 기본조성으로 선택하고 x (Co mol 비)를 변화시켜 전자기적 특성을 조사하였다.

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CaO가 첨가됨으로써 균일한 입자성장과 입계에 고저항층이 형성되어 주파수 손실이 감소하였으며, Ni<sub>0.8-x</sub>Zn<sub>0.2</sub>Co<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 기본조성에 Co의 함량을 증가시키면 x = 0.05에서 투자율 75, 공진주파수 20 MHz의 특성을 나타내고 결정 입자 크기와 같은 구조적 특성에는 영향을 거의 미치지 않지만 자기이방성 변화에 따라 전자기적 특성에는 영향을 미친다. 또한, Ni<sub>0.75</sub>Zn<sub>0.2</sub>Co<sub>0.05</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4.017</sub> 조성의 페라이트 코어의 발열량은 큐리온도 이하에서 일어난다.

**Key Words** : Ni-Zn ferrite, Co 첨가, 발열거동, 고주파특성

#### 1. 서 론

자심재료를 10 Mbps급 전력선 통신에 응용하기 위해서는 20 MHz대역에서도 투자율과 주파수 특성 등의 전자기적 성질이 안정적으로 유지되어야 한다. 특히 고주파 대역에서는 전력손실로 인한 열전 손실을 수반하므로 안정적인 자기적 특성을 가지지 못해 그 역할을 다 할 수 없기 때문에, 적은 양의 Co 페라이트의 치환으로 인해 고주파 손실을 줄일 수 있다. 강한 양의 이방성을 가지는 Co 이온은 음의 이방성인 Ni-Zn 페라이트의 이방성을 보상함으로써 고주파 대역에서의 전자기적 특성을 변화시키게 된다.

따라서 본 연구에서는 고주파 대역에서 저손실의 Ni-Zn 페라이트를 개발하기 위해 주파수 특성이 우수한 Ni<sub>0.8</sub>Zn<sub>0.2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 기본조성으로 선택하고 Co의 몰 비를 변화시킴에 따른 자기이방성 변화가 자심재료의 전자기적 특성에 어떠한 영향을 미치는지 고찰하였다.

#### 2. 실험

##### 2.1 시편제조

투자율은 낮지만 주파수 특성이 우수한 Ni<sub>0.8-x</sub>Zn<sub>0.2</sub>Co<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 조성을 기본조성으로 선택하고 99.9 % 이상의 순도를 갖는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, ZnO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 출발원료로 사용하였다. x (Co mol 비)를 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.1로 변화시켜 24시간 동안 습식 혼합하고 건조하였고, 건조된 분말은 950℃에서 2.5시간 동안 하소하였다. 하소된 분말에 PVA(Poly Vinyl Alcohol) 0.5 wt%를 첨가하고 attrition milling하여 슬러리를 제조한 후 분무건조하여 과립화하였다. 과립화된 분말에 예비 실험을 통해 정량화된 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 CaO를 각각 0.7 wt%, 0.3 wt% 첨가하여 1.5 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 토로이달 성형체를 제조하고 1200℃에서 2.5시간 소결하였다.

##### 2.2 특성평가

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 (HP, model 4294A, USA)를 이용하여 측정하였으며, 포화자화 값은 vibrating sample magnetometer(RIKEN DENSHZ, VSM, Model EMT50-15)를 이용하여 5 kOe에서 자화를 측정하였다. 온도특성은 Sample chamber (model TR43C, Japan)를 이용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 950°C에서 하소한 분말의 Co 함량에 따른 X-선 회절분석 결과이다. 하소과정에서 스피넬화 반응이 진행 및 완료되어  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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.

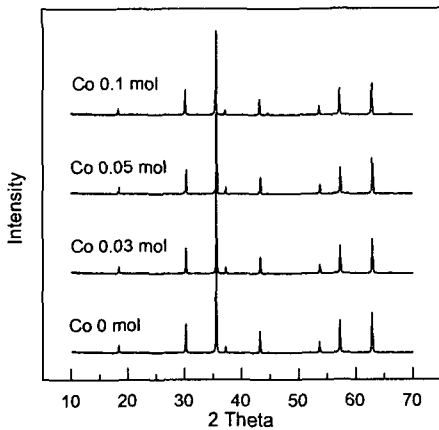


그림 1. Ni<sub>0.8-x</sub>Zn<sub>0.2</sub>Co<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 X-선 회절 분석 결과.

그림 2는 예비실험을 통해 정량화된 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO 첨가량에 따른 주파수 손실과 공진 주파수 변화를 나타낸 것이다. CaO의 첨가량이 증가됨에 따라 주파수 손실이 감소하여 CaO 0.3 wt% 첨가하였을 때 최소 손실 값을 나타냈는데 이는 첨가된 CaO와 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 비자성 물질의 다량 첨가로 인해서 전체적인 자기적 특성이 감소되어 손실이 급격히 증가한 것으로 생각된다. 또한 CaO가 첨가되지 않은 시편보다 공진 주파수는 소폭 증가하였는데, 이것은 CaO와 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 고용체와 액상으로 입계에 존재하여 입자의 거대성장을 억제하고 균일한 결정립을 생성시키고 동시에 고저항층이 형성되어 와전류 손실을 감소시켰기 때문이다<sup>[1]</sup>.

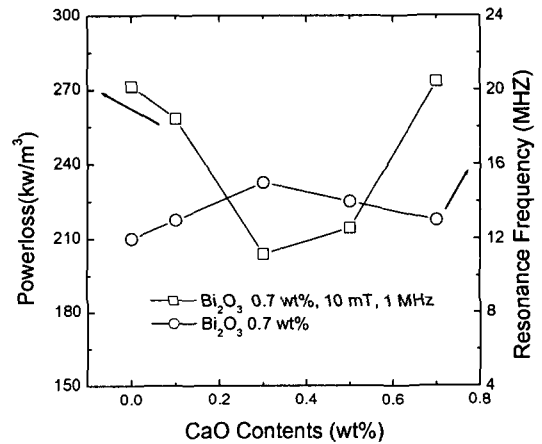


그림 2. CaO 첨가량에 따른 주파수 손실과 공진 주파수 변화.

본 실험에서는 다소 높은 공진주파수와 낮은 손실을 나타내는 CaO 0.3 wt%를 선택하여 기본조성 페라이트에 첨가하였다. 그림 3은 주파수에 따른 투자율 변화를 나타낸 것인데, Co의 몰비(x)가 증가함에 따라 투자율은 감소하지만 x가 0.05 mol 이상에서는 공진주파수가 20 MHz 대역에서 나타났다.

그림 4과 미세구조를 나타낸 것으로서, Co 함량이 증가하더라도 소결밀도는 5.07 ~ 5.09 g/cm<sup>3</sup>으로 변화가 거의 없으며 미세구조에서 관찰되는 것과 같이 결정 입자 크기도 일정하였다. Igarash(1977)은 초투자율의 크기는 결정 입자의 크기에 선형적으로 비례하는 것을 실험적으로 밝혔고, Globus는 자구 모델을 세워서 초투자율이 결정 입자 크기에 선형적으로 비례한다는 것을 보고하였다<sup>[2],[3]</sup>. 그러나 그림 4의 결과에 따르면 Co의

치환 효과가 밀도나 미세구조와 같은 페라이트의 구조적 특성에는 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있으며 그림 3의 투자율 변화는 소결밀도와 입자크기 등에 의한 외적 용인의 영향은 거의 없다고 볼 수 있다.

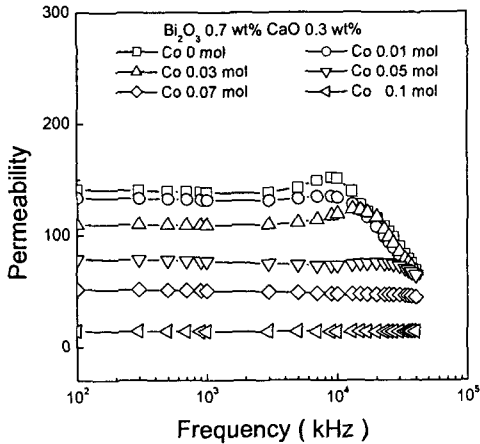


그림 3. 주파수에 따른 투자율 변화.

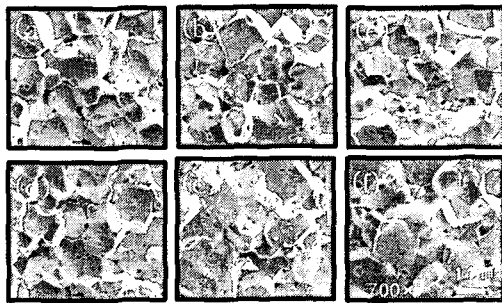


그림 4. Co 첨가량에 따른 미세구조 변화  
(a) Co 0 mol, (b) 0.01 mol, (c) 0.03 mol,  
(d) 0.05 mol, (e) 0.07 mol, (f) 0.1 mol.

그림 5는 Co 첨가량에 따른 포화자화 값을 나타내었다. 그림 3에서 Co의 함량이 증가함에 따라 투자율은 감소하고 포화자화값은 증가하는 것을 확인 할 수 있다.

초투자율은 포화자화 값의 자승에 비례하고 있으므로<sup>[4],[5]</sup>, 초투자율의 감소를 포화자화의 증가로는 설명할 수 없다. 따라서 Co를 첨가함에 따라 자기 이방성의 변화가 생기는 것을 유추 할 수 있다. 큐리 온도가 높은 재료는 더 높은 포화자화 값을 갖으며 재료의 이방성은 재료의 포화자화와  $K \propto M_s^{n(n+1)}$ 의 관계를 만족하는데

<sup>[6]</sup>, 포화자화 값이 증가하는 것을 미루어 볼 때 Co의 첨가량이 증가함에 따라 자기이방성도 증가할 것으로 생각할 수 있다. 자기이방성 계산값은 그림 6에 나타내었다. 따라서 이방성의 변화에 의해 자기회전에 의한 투자율과 자벽이동에 의한 투자율 값이 변하게 되어 전체 초기 투자율이 감소하게 되는 것을 확인 할 수 있었다.

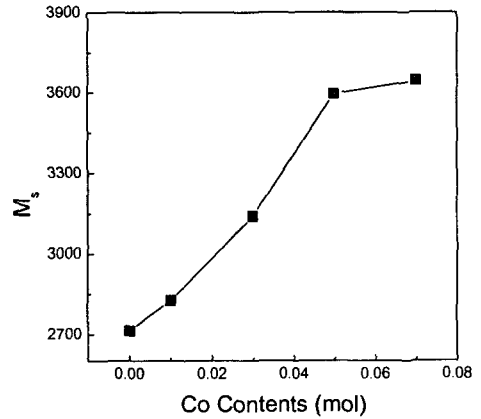


그림 5. Co 첨가량에 따른 포화자화.

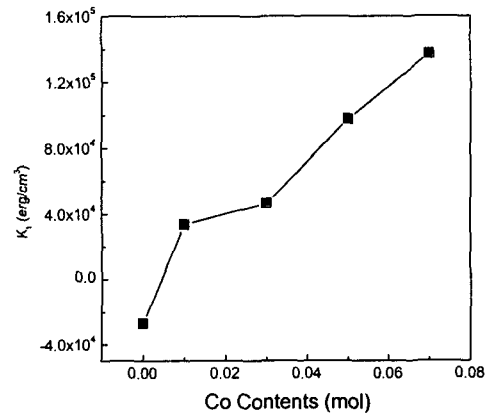


그림 6. Co 첨가량에 따른 자기이방성.

그림 3에서 Co 함량 0.05 mol에서 20MHz 대역의 공진주파수가 형성되었고, 손실도 낮기 때문에  $Ni_{0.75}Zn_{0.2}Co_{0.05}Fe_2O_{4.017}$  조성을 선택하여 발열거동을 평가하였다. 페라이트 코어는 상용 주파수가 고주파로 이동함에 따라 손실의 증가에 의한 열이 발생하여 일정온도 이상으로 코어의 온도가 상승

하면 자기적 성질을 잃게 되는 현상이 발생하기 때문에 코어의 발열 온도 내에서 자기적 성질을 유지하는 것은 중요하다.

그림 7은  $Ni_{0.75}Zn_{0.2}Co_{0.05}Fe_2O_{4.017}$  조성 페라이트의 온도에 따른 인덕턴스 변화를 나타낸 것으로써 온도가 증가할수록 인덕턴스 값은 증가하는 것을 확인 할 수 있다. 그림 8은  $Ni_{0.75}Zn_{0.2}Co_{0.05}Fe_2O_{4.017}$  조성 페라이트의 주파수에 따른 코어 표면의 발열 거동을 나타낸 것인데 15 MHz 주파수에서 30°C 이내로 적은 발열량을 가지기 때문에 그림 7과 비교해 볼 때  $Ni_{0.75}Zn_{0.2}Co_{0.05}Fe_2O_{4.017}$  조성 페라이트는 고주파 대역의 전력선 통신용 필터에 적용되어 안정적인 전자기적 특성을 발휘할 것으로 사료된다.

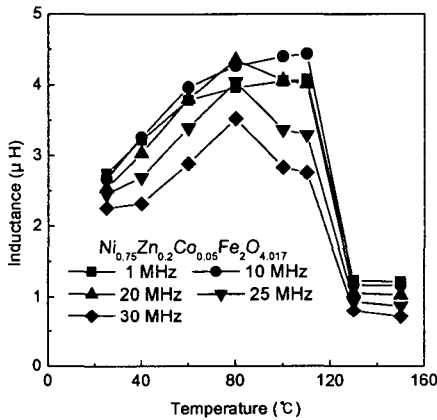


그림 7.  $Ni_{0.75}Zn_{0.2}Co_{0.05}Fe_2O_{4.017}$  조성 페라이트의 온도에 따른 인덕턴스 변화.

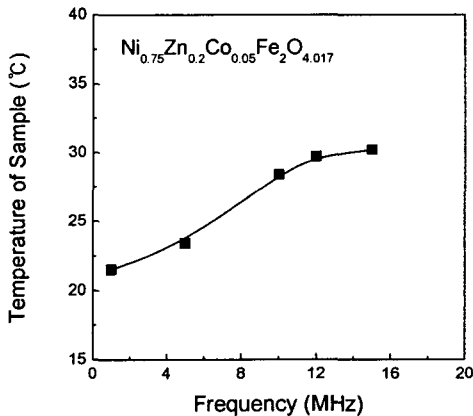


그림 8.  $Ni_{0.75}Zn_{0.2}Co_{0.05}Fe_2O_{4.017}$  조성 페라이트의 주파수에 따른 발열거동.

#### 4. 결론

첨가제 x (Co mol 비)를 변화시켜  $Ni_{0.8-x}Zn_{0.2}Co_xFe_2O_8$ 의 조성 페라이트의 미세구조와 전자기적 특성 및 발열거동을 고찰할 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1.  $Bi_2O_3$  CaO가 첨가됨으로써 균일한 입자성장과 입계에 고저항층이 형성되어 주파수 손실이 감소하였다.
2. Co의 함량은 결정 입자 크기와 같은 구조적 특성에는 영향을 거의 미치지 않지만 전자기적 특성에는 영향을 미친다.
3. Co의 함량을 증가시키면 투자율은 다소 감소하지만 공진주파수가 고주파대역으로 이동하여 x = 0.05에서 투자율 75, 공진주파수 20 MHz의 특성을 나타내고

#### 감사의 글

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

#### 참고 문헌

- [1] W. Heister, "Magnetic properties and grain structure of Mn-Zn ferrites", Am. Ceram. Soc. Bull., 64, 4, pp602-605, 1959
- [2] 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)
- [3] A. Globus., "Determination of initial permeability curve form crystallites size and effective anisotropy field", IEEE. Trans. Mag. Mag-7. (1971)
- [4] Cullity, Introduction to magnetic materials, 1972, p328
- [5] Brabers, Handbook of magnetic materials., vol. 8, 1995, p232
- [6] Cullity, Introduction to magnetic materials, 1972, p121