

Ni-Zn 페라이트 물성의 Co_3O_4 치환효과

안운운, 김종령, 오영우, 김현식*, 이해연*
경남대학교, (주)매트론 기술연구소*

The effect of Co_3O_4 substitution on properties of Ni-Zn Ferrite

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

Abstract

전력선 통신용 LC 공진필터에 사용되는 Ni-Zn 페라이트를 제조하기 위해 $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 를 기본조성으로 첨가제 Bi_2O_3 , CaO와 x (Co mol 비)를 변화시켜 전자기적 특성을 조사하였다.

Bi_2O_3 , CaO가 첨가됨으로써 균일한 입자성장과 입계에 고저항층이 형성되어 주파수 손실이 감소하였으며, $\text{Ni}_{0.8-x}\text{Zn}_{0.2}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 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 전자기적 특성에는 영향을 미친다. 또한, $\text{Ni}_{0.75}\text{Zn}_{0.2}\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_{4.017}$ 조성의 페라이트 코어의 발열량은 큐리온도 이하에서 일어난다.

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

1. 서 론

커플링 유닛용 자심재료를 10 Mbps급 전력선 통신에 응용하기 위해서는 20 MHz대역에서도 투자율과 주파수 특성 등의 전자기적 성질이 안정적으로 유지되어야 한다. 하지만 통신필터에 사용되는 자심재료는 저주파 대역에서는 자기적 특성이 안정적으로 유지되지만 고주파 대역에서는 전력손실로 인한 열적 손실을 수반하므로 안정적인 자기적 특성을 가지지 못해 그 역할을 다 할 수 없다. 따라서 본 연구에서는 고주파 대역에서 저손실의 Ni-Zn 페라이트를 개발하기 위해 주파수 특성이 우수한 $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 를 기본조성으로 선택하고 Bi_2O_3 와 CaO를 첨가하여 물성을 조사하였으며 Co 치환에 따른 전자기적 특성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시편제조

투자율은 낮지만 주파수 특성이 우수한 $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$

조성을 선택하여 99.9 % 이상의 순도를 갖는 Fe_2O_3 , NiO, ZnO를 출발원료로 사용하여 24시간 동안 습식 혼합하고 건조하였다. 건조된 분말을 950°C에서 2.5시간 동안 하소하였고, PVA(Poly Vinyl Alcohol) 0.5 wt%를 첨가하고 attrition milling하여 슬러리를 제조한 후 분무건조하여 과립화하였다. 과립화된 분말에 Bi_2O_3 와 CaO를 각각 0 ~ 1.5 wt%, 0 ~ 0.7 wt% 첨가하여 1.5 ton/cm²의 압력으로 toroid 성형체를 제조하고 소결하였다. $\text{Ni}_{0.8-x}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_{4+x}$ 조성에 Co의 mol 비(x)를 변화시키고 정량화된 Bi_2O_3 와 CaO를 첨가하여 1200°C에서 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, 온도특성은 Sample chamber (model TR43C, Japan)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Bi_2O_3 의 첨가량에 따른 주파수 손실과 투자율 변화를 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. 그리고 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. 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[1]-[4]. 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 결정입계에 Bi_2O_3 액상이 균일하게 분포되어 크고 균일한 결정립이 형성되어 투자율이 증가되었기 때문인 것으로 판단된다. 또한 투자율은 입계에 고정된 자벽의 부풀림 현상으로 생기는 것이므로 입자 크기가 클수록 자벽의 부풀림 부피가 크게 되어 투자율이 증가하므로[5] 소결과정에서 Bi_2O_3 액상이 형성되어 소결을 촉진시키고 결정립이 성장하여 투자율이 증가하게 된다. 따라서 본 실험에서는 낮은 전력손실과 높은 투자율을 가지는 Bi_2O_3 0.7 wt% 첨가 조성을 선택하여 입계에 편석되어 비저항을 증가시키는 CaO의 첨가량을 변화시켰다.

그림 2는 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 손실과 공진주파수 변화를 나타내었으며, CaO의 첨가량이 증가됨에 따라 주파수 손실이 감

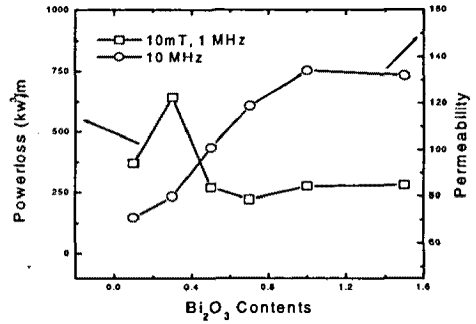


그림 1. Bi_2O_3 첨가량에 따른 주파수 손실과 투자율 변화

소하여 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 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_2O_3 가 고용체와 액상으로 입계에 존재하여 입자의 거대성장을 억제하고 균일한 결정립을 생성시키고 동시에 고저항층이 형성되어 와전류 손실을 감소시켰기 때문이다.

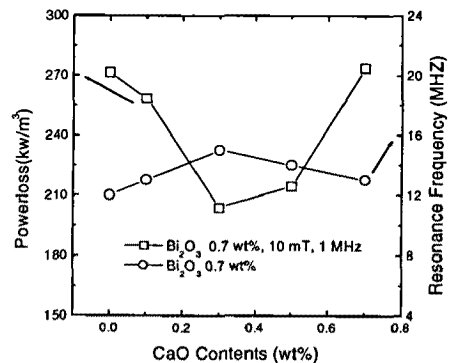


그림 2. CaO 첨가량에 따른 주파수 손실과 공진 주파수 변화

그림 3는 Bi₂O₃와 CaO를 함께 첨가한 시편의 파단면을 나타낸 것으로 그림 3과 비교하면 결정립 크기 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 때문이다. 이것은 Globus 등은 자벽 완화 주파수는 결정 입자 크기의 자승에 반비례하고 손실은 결정 입자의 크기에 비례하는 것을 밝혔는데[5], 이것은 그림 4와 그림 4의 CaO 0.3 wt% 첨가량에서 가장 작은 손실 값을 가지고 높은 공명주파수를 가지는 것과 일치한다.

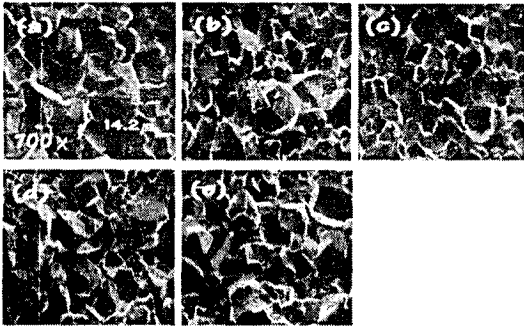


그림 3. CaO 첨가량에 따른 미세구조 변화:
CaO (a) 0 wt% (b) 0.1 wt%,
(c) 0.3 wt%, (d) 0.5 wt%, (e) 0.7 wt%,

그림 4는 Co 첨가량에 따른 Ni-Zn 페라이트의 전력손실(Power loss)과 공진주파수 변화를 나타낸 것으로써 Co 첨가량이 0.05 mol까지는 전력 손실이 감소하였고, 그 이상 첨가될 경우 손실이 급격하게 증가하였다. 이것은 Co의 첨가량이 0.05 mol까지 전력 손실이 감소하는 것은 결정자기 이방성(K₁)이 감소하기 때문이며, Co 함량이 0.06 mol 이상 첨가되었을 경우에 나타나는 손실의 급격한 증가는 자벽이 결합으로 인해 비가역적으로 손실을 발생시키기 때문이다. 자벽은 매체 속에서 마찰력과 비슷한 힘을 받고, 결합들과의 상호작용으로 탄성력과 비슷한 힘을 발생하는데 이 힘은 입계와 기공에 의해 큰 영향을 받는다[5]. 즉, 자벽의 단위 면적당 존재하는 결합들에 의해 힘을 받게 된

다. 따라서 Co의 첨가에 따라 결정 자기 이방성은 0(zero)에 가까워지지만, 첨가량이 증가할수록 결정 자기 이방성은 음에서 양으로 바뀌어 오히려 높은 hysteresis loss를 갖게됨과 동시에 재료내의 결합이 증가하게 되어 손실이 증가한 것으로 판단된다. 또한, Co가 첨가됨에 따라 전체적으로 공진주파수가 증가하였고 첨가량이 0.04 mol까지는 약 10 MHz에서 공진주파수가 형성되었지만 0.05 mol에서는 급격하게 증가하여 20 MHz 이상에서 공진주파수가 형성되었다.

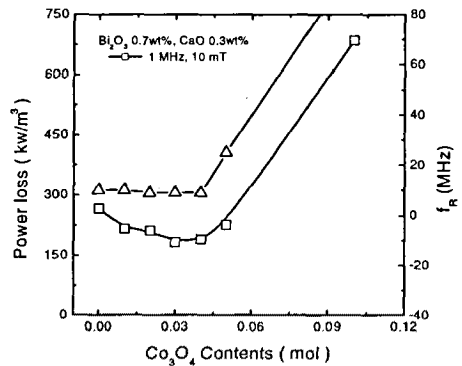


그림 4. Co₃O₄ 첨가량에 따른 전력손실과 공진주파수 변화

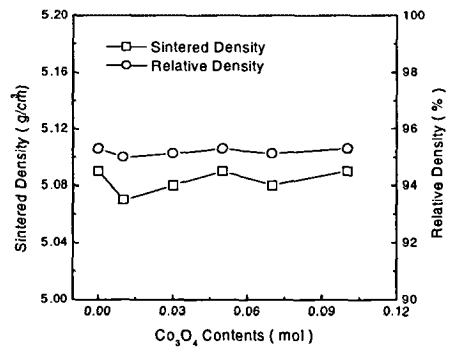


그림 5. Co₃O₄ 첨가에 따른 소결 밀도 변화

그림 5와 그림 6은 Co₃O₄ 첨가량에 따른 Ni-Zn 페라이트의 소결밀도와 미세구조를 나타낸 것으로써, Co 함량이 증가하더라도 소결밀도는 5.07 ~ 5.09 g/cm³으로 변화가 거의 없으며 미세구조에서

관찰되는 것과 같이 결정 입자 크기도 일정하였다. 이것은 Co의 치환 효과가 밀도나 미세구조와 같은 페라이트의 구조적 특성에는 영향을 미치지 않고 다만 그림 4의 결과와 같은 전자기적 고유특성에 영향을 미치고 있음을 보여주는 것이다.

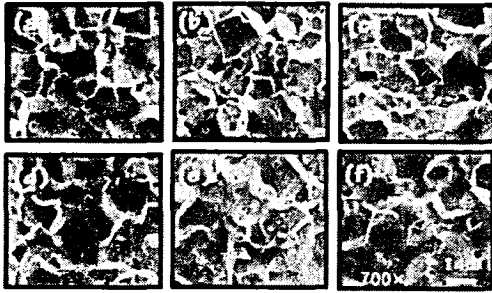


그림 6. Co_3O_4 첨가량에 따른 미세구조 변화
 Co_3O_4 (a) 0 mol, (b) 0.01 mol, (c) 0.03 mol,
 (d) 0.05 mol, (e) 0.07 mol, (f) 0.1 mol

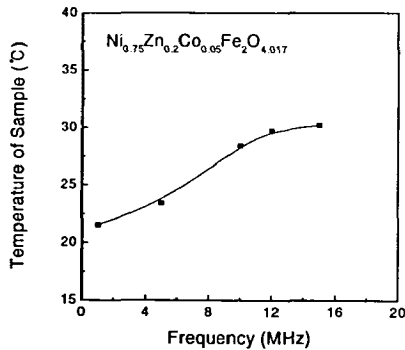


그림 7. $\text{Ni}_{0.75}\text{Zn}_{0.2}\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_{4.017}$ 조성 페라이트의 주파수에 따른 발열거동

페라이트 코어는 상용 주파수가 고주파로 이동함에 따라 와전류 손실의 증가에 의한 열이 발생하여 일정온도 이상으로 코어의 온도가 상승하면 자기적 성질을 잃게되는 현상이 발생하기 때문에 코어의 발열 온도 내에서 자기적 성질을 유지하는 것이 중요하다. 그림 7은 20°C, 10V의 출력전압 하에서 주파수에 따른 코어 표면의 발열거동 측정 결과를 나타낸 것으로 15 MHz의 주파수에서 30°C 까지 상승하였다. 따라서 $\text{Ni}_{0.75}\text{Zn}_{0.2}\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_{4.017}$ 조성 페라이트는 고주파 대역의 전력선 통신용 필터

에 적용되어 안정적인 전자기적 특성을 발휘할 것으로 사료된다.

4. 결론

첨가제 Bi_2O_3 , CaO 와 x (Co mol 비)를 변화시켜 $\text{Ni}_{0.8-x}\text{Zn}_{0.2}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_8$ 의 조성 페라이트의 미세구조와 전자기적 특성 및 발열거동을 고찰할 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Bi_2O_3 , CaO 가 첨가됨으로써 균일한 입자성장파입계에 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] 박종태, "Ni-Zn Ferrite에서 투자율과 손실에 미치는 미세 조직의 영향" (1981)
- [2] W. Heister, "Magnetic properties and grain structure of Mn-Zn ferrites", Am. Ceram. Soc. Bull., 64, 4, pp602-605, 1959
- [3] 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)
- [4] 이은구, "The Effects of Additives on Magnetic Properties dan Microstructure of Ni-Zn Ferrites" (1981)
- [5] A. Globus., "Determination of initial permeability curve form crystallites size and effective anisotropy field", IEEE. Trans. Mag. Mag-7. (1971)