

비양론 화학적 조성 및 소결온도가 Ni-Zn Ferrite의 자기적 성질에 미치는 영향

박준철* · 임호빈**
*포항종합제철 연구소
**한국과학원, 재료공학과
(1980년 5월 1일 접수)

The Effects of Non-Stoichiometry and Sintering Temperature on the Magnetic Properties of Ni-Zn Ferrites

Joon Chul Park* and Ho Bin Im**

*Research Lab. POSCO

**Dept. of Materials Science, KAIS

(Received May 1, 1980)

ABSTRACT

The effects of non-stoichiometry and sintering temperature on the magnetic properties of materials in the system $Ni_{0.33}Zn_{0.61}Fe_{2.04}O_4$ have been investigated. The value of x used in initial weighing of oxides were varied from -0.04 to -0.12 . The value of x , however, appears to be from $+0.04$ to -0.04 after ferrite powder preparation due to iron pick up during ball mill mixing and grinding.

The densities of specimens which were deficient in iron were higher than those with excess iron. Specimens with near stoichiometric composition showed maximum initial permeability and minimum coercivity whereas high values of quality factor (Q) were observed in iron deficient specimens.

The quality factor decreased monotonically with increasing sintering temperature, but the permeability showed maxima with increasing sintering temperature. Thus highest value of figure of merit μQ was obtained in composition $Ni_{0.33}Zn_{0.61}Fe_{1.98}O_4$ sintered at $1000^\circ C$ for 3 hrs. in an air atmosphere.

I. 서 론

인질자성재료는 flux-multiplier로 사용되고 있는데 고 주파 영역에서는 주로 ferrite가 사용되고 있다. 이는 ferrite의 전기비저항이 금속 보다 높은 $10^{-2} \sim 10^{12} \Omega \cdot cm$ 의 값을 가지므로 주파수에 비례하고 전기비저항에 반비례하는⁽¹⁾ 와전류 손실을 줄일수 있기 때문이다. 최근에 많이 사용되고 있는 연자성 ferrite로는 Spinel structure를 가진 Mn-Zn-Fe ferrite 및 Ni-Zn ferrite와

hexagonal structure를 가진 Ba ferrite가 있다. 대체로 주파수 10KHz에서 1 MHz 사이에서는 Mn-Zn-Fe ferrite가 사용되고, 1 MHz에서 15MHz까지는 Ni-Zn ferrite, 그리고 그 이상의 주파수에서는 Ni ferrite나 hexagonal ferrite가 주로 사용되고 있다⁽²⁾. Ferrite의 자기적 성질은 결정구조 및 조성에 의해 결정되는 고유인자와 제조과정에서 결정되는 외적인자에 의하여 결정된다. 외적인자로는 원료의 순도, powder 제조방법, 소결온도, 소결분위기 등이다. 또한 ferrite 분말의 non

-stoichiometry도 현미경조직에 영향을 주고 결과적으로 자기적 성질에 영향을 주게 된다. 이러한 non-stoichiometry는 ferrite가 Fe_2O_3 를 주 원료로 하고 있고 ferrite-제조시는 보통 강구와 steel로 된 ball mill jar를 사용하므로 분말제조후의 철의 함량은 원료로 사용한 철보다 항상 많기 마련이다.

분말제조 과정에서 증가되는 철의 함량은 하소온도, 사용한 강구 및 jar, ball mill의 회전속도, 회전시간, solvent의 종류에 따라 다르게 된다. Ni-Zn ferrite에 관한 연구는 많이 있었고^(3,4,5) Ni-Zn-Co ferrite의 분말제조 여건에 따른 자기적 성질에 미치는 영향도 연구되었다.^(6,7,8)

그러나 실제로 공장에서 Ni-Zn ferrite 제조시에 일어나는 문제에 관한 연구는 Industry에서 하였어도 많이 발표되지 않고 있는 형편이다. 본연구의 기본 목적은 1~5MHz 사이에서 제일 적합한 Ni-Zn ferrite를 개발하는데 있다. 따라서 대량 생산에 쓰이는 방법인 wet ball mill 방법을 택하였는데 전기비저항을 낮추는 Fe^{2+} 의 형성을 억제하는 것이 필요하여 Fe_2O_3 의 양을 조절하여 Fe 과잉(iron excess), stoichiometry, Fe 부족(iron deficient) 조성을 만들고 각 조성이 소결온도, 현미경조직, 자기적성질에 미치는 영향을 조사함으로써 의국제(독일 siemens사의 300M11 ferrite) 보다 우수한 ferrite를 개발하려고 하였다.

2. 실험방법

2-1. 시편제조

본 연구에서 사용된 시료는 고순도의 Fe_2O_3 (미국 C. K. Williams Co), NiO (J. T. Baker Chemical Co.), ZnO (Mallinkrodt), CoO (일본 Kanto Chemical Co.) 등의 분말을 사용하였으며 $Ni_{0.99}Zn_{0.61}Fe_{2-x}O_4$ 에서 $x = -0.04, -0.06, -0.08, -0.10, -0.12$ 의 조성으로 1 formula unit씩 저울로 무게를 측정하여 ball mill jar에 넣고 증류수를 첨가한 다음 100RPM의 속도로 18시간 혼합하였다. 또 $x = -0.04$ 인 조성에 acetone을 사용하여 만들기도 하였다. Ball mill에서 나온 시료를 건조시킨 후 알루미늄용기에 담아 900°C에서 3시간 동안 공기중에서 하소하고 다시 Ball mill jar에 넣고 15시간 혼합 분쇄한 후 결합제로 시료의 2 wt%의 PVA를 첨가한 후 3시간 분산시켜 건조한 후 윤활제로서 1.5wt%의 Zinc Stearate 분말을 첨가하고 분쇄 혼합한 다음 60 mesh sieve를 통과시켰다. 외경 22mm, 내경 14mm의 toroid die 및 punch를 사용하여 2.0ton/cm²의 압력으로 성형한 후 600°C에서 3시간 유지시켜 결합제와 윤활제를 제거하였다. 소결은 공기분위기에

서 3시간씩 하였다.

2-2. 측정

X-ray 회절 분석은 Norelco Co의 X-ray diffractometer에 Cu target를 사용하여 타상(second phase)의 생성 유무 및 적자상수를 측정하였다.

밀도는 시편표면에 파라핀을 입힌후 물에 담구어 부피를 측정하고 무게를측 정하여 얻었다. 초투자율과 Q는 금성정밀에 있는 Hewlett-Packard사의 Q-meter로 측정하였고 자기이력곡선은 표준연구소에 있는 O. S. Walker사의 B-H loop tracer를 사용하여, 측정하였다. 미세구조는 1 μ 및 0.05 μ 알리미니 분말을 사용하여 연마한 후 900°C에서 5~20분간 thermal etching을 한 후 광학현미경을 사용하여 조사하였고 평균 입자크기는 linear intercept method를 사용하여 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 분말가공후의 화학조성 및 X-ray 회절 분석.

Ball mill mixing 및 하소후의 ball mill grinding 전후의 강구의 무게를 측정한 결과 mixing 과정에서는 강구의 소모가 거의 없는 것으로 나타났으나 하소후의 ferrite 분말 grinding 시에는 강구의 소모량을 쉽게 측정할수 있었다. 그 결과 $x = -0.04, -0.06, -0.08, -0.10, -0.12$ 로 시작할 조성이 iron pick up을 고려하면 각각 $x = +0.04, +0.02, 0.0, -0.02, -0.04$ 의 조성을 가진것으로 판단되었다. (본 실험에서 사용한

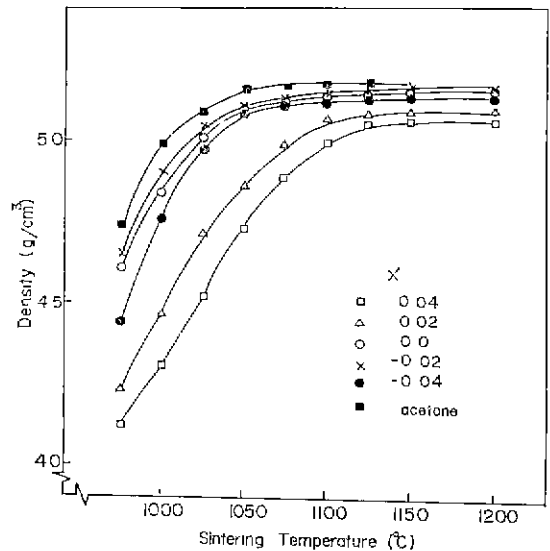


Fig. 1 Sintered density vs sintering temperature for $Ni_{0.99}Zn_{0.61}Fe_{2.0+x}O_4$.

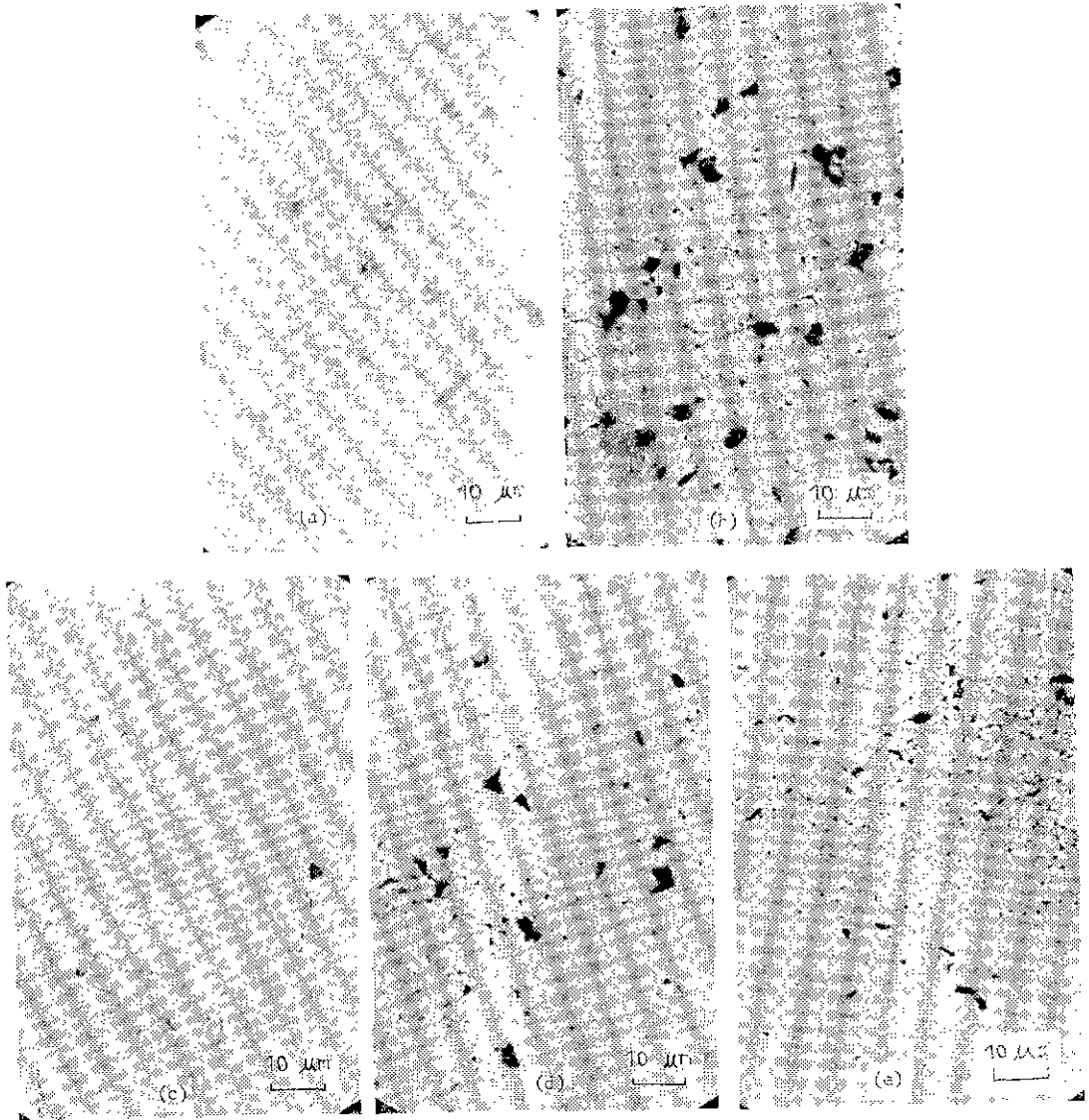


Fig. 2. Microstructure of $\text{Ni}_{0.39}\text{Zn}_{0.61}\text{Fe}_{2.0+x}\text{O}_4$ sintered at 1125°C for 3 hrs. in air.
 a) $x=-0.04$ b) $x=-0.02$ c) $x=0.0$ d) $x=0.02$ e) $x=0.04$

기구 및 분말 가공법에 의하면 iron pick up 양이 $\Delta x = 0.08$ 에 해당되는 것으로 측정되었다). 그러나 $x = +0.04$ (iron excess)나 $x = -0.04$ (iron deficient) 조성에서도 Cu $K\alpha$ 를 사용하여 얻은 powder diffraction pattern에 Spinel peak만 나타나고 Fe_2O_3 peak는 탐지하기 어려웠다. 그러나 이것으로 Fe_2O_3 부족이나 과잉의 조성에서 Second phase의 존재를 깨지 할 수는 없다. 격자상수는 X값에 크게 상관없이 $8.40 \sim 8.41 \text{ \AA}$ 로 나왔고 stoichiometric에 가까운 조성인 $X=0$ 에서의 이론

밀도는 5.33 g/cm^3 이 었다.

3-2. 소결밀도

$\text{Ni}_{0.39}\text{Zn}_{0.61}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ 의 조성에서 $x = -0.04, -0.02, 0.0, 0.02, 0.04$ 인 조성을 소결온도 변화에 따라 측정된 밀도변화를 Fig. 1에 나타냈다. Fig. 1에서 보면 $x = -0.04, -0.02, 0.0$ 인 조성에서 $x = 0.02, 0.04$ 인 조성보다 낮은 온도에서 밀도화가 일어나고 최종밀도도 높게 나타났다. 또한 $x = -0.04, -0.02, 0.0$ 인 조성은 최종 밀도가 거의 비슷하나 소결온도가 낮을 때에는

$x = -0.02$ 인 조성이 제일 먼저 밀도화가 일어난다.

Ferrite 및 spinel 구조를 가진 aluminate 소결에 있어서 입자성장 속도를 결정하는 것은 산소 이온의 diffusivity로 알려져 있는데⁽⁹⁾ iron deficient인 $x = -0.04$ 와 $x = -0.02$ 그리고 stoichiometric 조성에 가까운 $x = 0.0$ 조성이 iron excess인 $x = 0.02, 0.04$ 조성보다 밀도화가 빨리 일어난 것은 $x = -0.04, -0.02, 0.0$ 조성에서는 anion vacancy contraction이 늘어나 iron excess 조성 보다 산소이온의 diffusion이 쉽게 일어났기 때문이라 생각할 수 있다. 그러나 iron deficiency가 $x = -0.02$ 에서 $x = -0.04$ 로 증가함에 따라 비록 X-ray powder diffraction pattern에서는 미량이었어서 탐지하지 못한 $M^{2+}O$ 의 석출물이 입자성장을 억제하는 효과를 주어 $x = -0.02$ 조성이 $x = -0.04$ 조성보다 먼저 밀도화가 일어났다고 사료된다. 또한 Fig. 1에서 보는바와 같이 $x = -0.04$ 로 Fe_2O_3, NiO, ZnO 를 혼합하고 증류수 대신 acetone을 사용한 시편의 경우는 $x = -0.10$ 에다 증류수를 사용한 시편(분말기공후의 조성은 $x = -0.02$)과 비슷함을 알수있다. 이는 acetone을 사용한 경우에는 강구가 녹쓰는 것이 방지돼 iron pick up이 적었고 또 viscosity가 낮아 grinding이 더 효과적으로 된 때문이라 사료된다. 따라서 acetone을 사용하였을 때에는 증류수를 사용하였는데 보다 iron pick up이 약 절반으로 줄어들었다고 본다. 그러나 acetone을 제품 제조시에 사용하는 것이 더 좋다는 뜻은 아니다 왜냐하면 증

유수는 acetone 보다 싸고 위험성이 없고 다만 시작할 때 iron deficiency를 2배로 하고 소결온도를 약 $25^\circ C$ 높게 하면 거의 비슷한 미세구조 및 자기적 성질을 갖기 때문이다(Fig. 6, 7 참조).

최종밀도가 iron excess 조성 보다 iron deficient 조성의 시편이 높은 것은 미세구조 상에서 iron deficient인 시편은 입자내부에 미세한 기공들이 분산되어 있고 iron excess인 시편에서는 입자경계에 큰 기공들이 존재하기 때문이라고도 설명하였으나⁽⁹⁾ 본실험에서는 입자내부에 미세한 기공들이 존재하지 않았고 앞에서 밀도화에서 말한바와 같이 iron deficient의 조성은 anion vacancy concentration 및 $M^{2+}O$ 석출물의 억제효과에 의한 것으로 설명할수 있겠다. 또 Fig. 2의 미세구조 사진들도 이를 뒷바침해 주고 있다. 즉 $x = -0.02$ 조성의 시편이 anion vacancy concentration은 높고 $x = -0.04$ 와 같이 석출물이 존재하지 않아서 입자성장이 가장 빨리 제일 큰 입자를 가지고 제일 먼저 소결되고도 최종밀도도 제일 높다.

Iron excess 조성에서는 불규칙한 입자성장이 일어나지 않는다고 보고되었고⁽⁶⁾ 또 Ni-ferrite에서는 iron excess 조성에서도 불규칙입자성장이 일어난다고도 보고된바 있는데⁽³⁾ 본 연구에서는 $x = 0.04$ (iron excess) 조성은 Fig. 3에서 보는 바와같이 $1150^\circ C$ 에서 불규칙입자성장이 일어났고 또 acetone을 사용한 시편 (nearly stoichiometric)도 $1150^\circ C$ 에서 불규칙입자를 보여주어

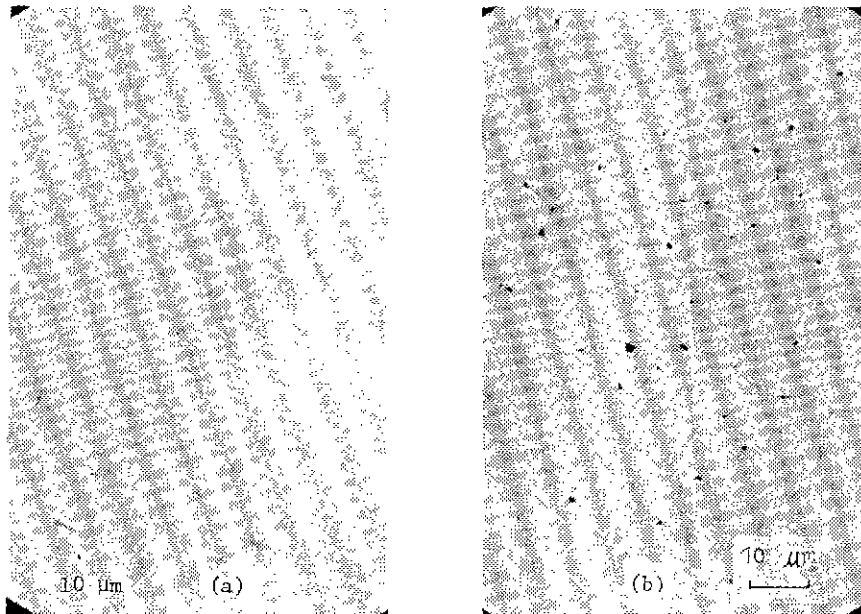


Fig. 3. Microstructures of $Ni_{0.39}Zn_{0.61}Fe_{2.0+x}O_4$ ($x = 0.04$)
 a) sintered at $1150^\circ C$ b) sintered $1200^\circ C$

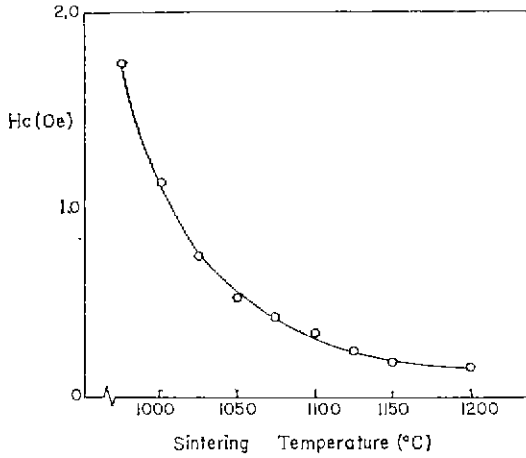


Fig. 4. Coercive force as function of sintering temperature for $Ni_{0.39}Zn_{0.61}Fe_{2.0-x}O_4$ ($x = -0.02$)

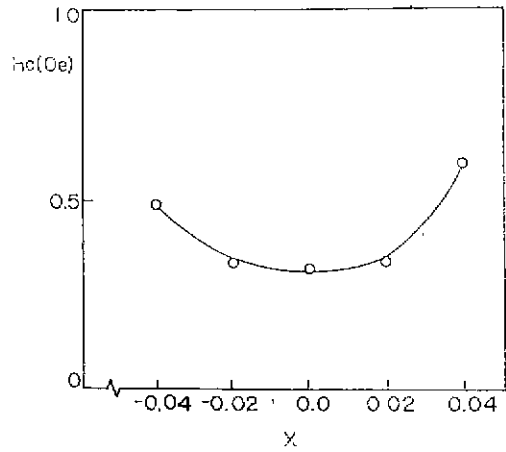


Fig. 5. Coercive force vs composition for $Ni_{0.61}Zn_{0.39}Fe_{2.0+x}O_4$ sintered at $1125^\circ C$.

불규칙입자성장은 거의 모든 시편에서 관찰되는데 불규칙성장이 일어나는 소결온도가 조성에 따라 다르다는 결과⁽⁴⁾와 비슷하다.

3-3 보자력

Fig. 4에는 $x = -0.02$ 인 조성의 소결온도에 따른 보자력의 변화를 나타냈다. 소결온도가 올라갈수록 보자력이 감소하고 있다. 시편들의 입자내부에 미세한 기공들이 거의 없어서 입자경계만이 domain wall의 이동에 장애효과를 주리라생각되어 소결온도가 올라갈수록 입자크기가 커지고 밀도화도 이루어지나 보자력이 감소한것은 입자크기가 커지기 때문이라 사료된다. 조성에 따른 보자력의 변화를 Fig. 5에 나타냈는데 보자력은 stoichiometric에 가까운 조성에서, 최저를 나타내고 iron excess쪽이나 iron deficient쪽으로 치우쳐도 증가하는 경향을 보인다. Fig. 2의 미세구조와 비교하여 보면 이 때에도 보자력은 입자크기와 비례함을 볼수있다. 소결시 생긴 second phase의 ppt가 있더라도 입자경계에 존재하여 domain wall 이동을 직접 억제하여 보자력을 증가시킨 것이 아니고 입자성장을 억제하여 작은 입자를 형성함으로써 보자력이 증가하였다고 사료된다.

3-4 소결온도에 따른 초투자율 및 Q값의 변화

소결온도에 따른 초투자율 및 Q값은 Fig. 6에서 보는 바와 같이 소결온도가 올라갈수록 입자크기가 커져 초투자율은 증가하나 어느 일정한 소결온도에서 최대값을 보이고 그 이상의 온도에서는 입자가 계속 커짐에도 불구하고 감소하는 경향을 나타낸다. 이러한 현상은 다른 연구에서도 발견되었는데 입자내부의 기공의

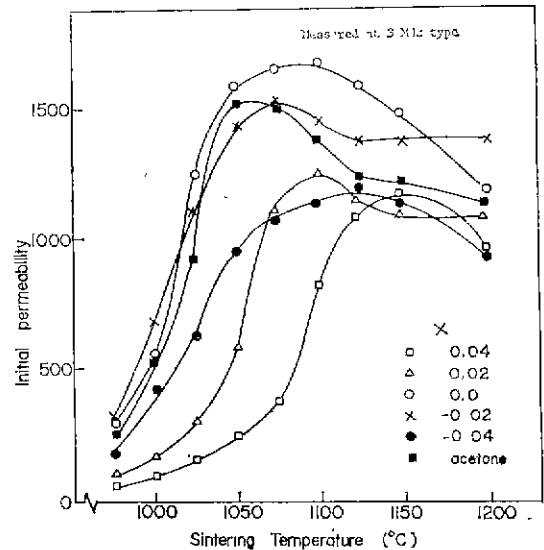


Fig. 6. Initial permeability as function of sintering temperature for $Ni_{0.39}Zn_{0.61}Fe_{2.0+x}O_4$.

domain wall 억제효과⁽⁴⁾, Fe^{2+} 이온이 생성되 (고온측에서) crystalline anisotropy(K_1)의 증가⁽⁶⁾, 시편의 과소결에 의한 기공률의 증가⁽⁸⁾, second phase에 의한 demagnetizing effect⁽⁴⁾ 등으로 설명되어 있다.

그러나 본 연구에서는 투자율이 감소한 때의 온도에서 제조한 시편의 미세구조를 볼 때 (Fig 2와 3) 입자내부에 분산된 기공은 많지 않고, Fe^{2+} 이온이 생성된다 하더라도 K_1 이 증가하지 않고 도리어 감소될 것이

고⁽¹²⁾, 과소결되어 밀도가 감소하지 않았고, 또 demagnetizing 효과를 줄인 second phase도 관찰되지 않아 전술한 설 등으로는 설명하기 곤란하다. 그러므로 본 연구에서는 다음과 같이 설명한다. $x = -0.04, -0.02, 0.0$ 인 조성에서 투자율이 최대값을 보이는 소결온도는 각각 1125°C, 1075°C, 1100°C이고 그때의 입자크기는 각각 6.4 μ , 6.2 μ , 6.0 μ 으로 나타났다. 본 연구에서는 3 MHz에서 투자율을 측정하였고, domain wall relaxation에 의한 투자율 감소가 나타나는 주파수는 입자크기에 반비례하므로⁽¹³⁾ 6 μ 이상의 입자크기를 가진 시편들은 3 MHz 이하에서 domain wall relaxation이 일어나 투자율이 감소하고 loss는 급격히 증가한다. 즉 입자크기가 커질수록 경해진 주파수 3 MHz에서 측정하던 어떤 입자크기까지는 투자율이 증가하나 그 이상의 입자 크기에서는 투자율은 감소하거나 거의 일정한 값을 지니게 될 것이다.

Iron excess 조성인 $x=0.02$ 조성은 1100°C에서 투자율의 최대값이 나타나고 그때의 입자크기는 3.5 μ 이었고 $x=0.04$ 인 조성은 1150°C에서 나타나는데 그때의 미세 구조는 duplex structure를 가지고 있으므로 입자크기를 측정하지 못하였다. Iron excess 조성인 경우에는 iron deficient 조성보다 작은 입자크기에서 최대의 투자율을 보이는데 이것은 앞에서 언급한 Fe²⁺ 이온으로 인하여 K₁이 작아지므로 resonance frequency가 iron deficient 조성보다 낮아져서 작은 입자크기에서 최대의 투자율을 보이는 것으로 생각된다. 또한 Q 값은 소결

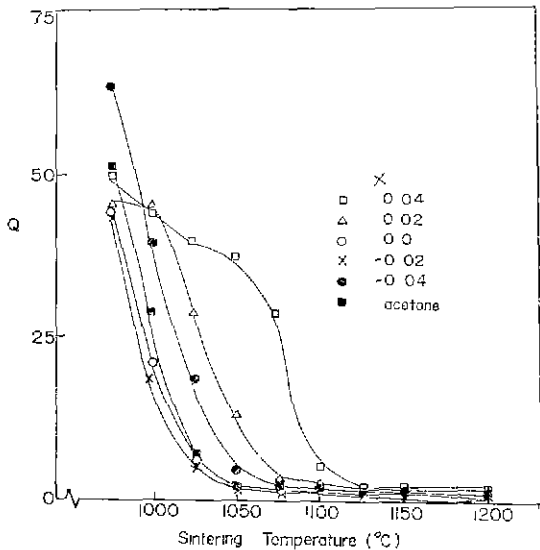


Fig. 7. Q factor vs sintering temperature for Ni_{0.35}Zn_{0.61}Fe_{2.0-x}O₄.

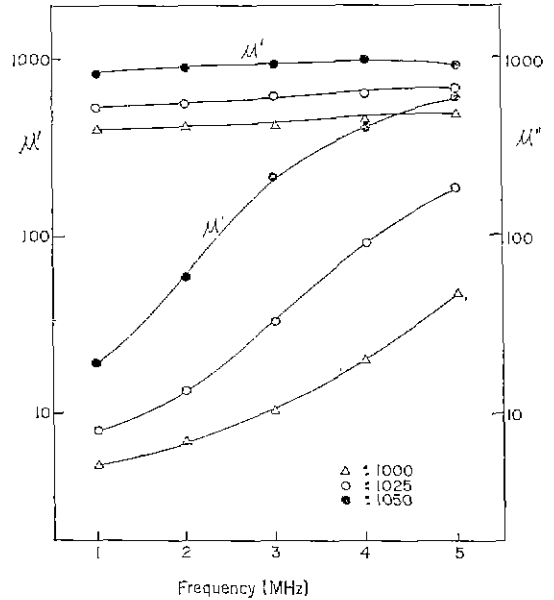


Fig. 8. Frequency dependence of complex permeability of Ni_{0.39}Zn_{0.61}Fe_{2.0-x}O₄ ($x = -0.04$)

온도가 증가함에 따라 급격히 감소하였는데 이것은 대체로 μ 가 증가함에 따라 resonance frequency가 낮아져 μ'' 이 급격히 증가하여 $Q = \frac{\mu'}{\mu''}$ 에서 Q 값은 감소하게 된다. Fig. 6과 7에서는 조성에 따른 투자율 및 Q의 변화도 볼수 있는데 이것도 전술한마와 같이 입자크기에 따른 μ 및 보자력의 관점으로 설명할수 있겠다.

3-5 주파수 특성 곡선

$x = -0.04$ 조성을 1000°C, 1025°C, 1050°C에서 소결한 시편의 주파수 특성 곡선을 Fig. 8에, 그리고 $x = 0, -0.02, -0.04$ 인 조성을 1000°C에서 소결한 시편의 주파수 특성 곡선을 Fig. 9에 나타내었다. 모든 시편이 1~5MHz 사이에서는 μ' 값은 거의 일정하고 소결온도가 높을수록 loss는 커지고 주파수가 증가할수록 μ'' 값은 커지고 있다. Relaxation frequency는 입자크기가 커질수록 낮아지므로 $x = -0.04$ 조성을 1050°C에서 소결한 시편은 4 MHz에서 부터 μ' 이 약간 감소하고 있다.

Fig. 10에는 $x = -0.02$ 조성을 1000°C에서 2 시간 30 분 소결한 시편과 독일 Siemens 회사의 300M11 core의 주파수에 따른 μ 와 Q를 나타내었다. 본 연구에서 만든 시편의 Q는 다소 높고 (loss가 다소 적고) μ 가 약 50% 더 높은 값을 가진 것을 볼수 있다.

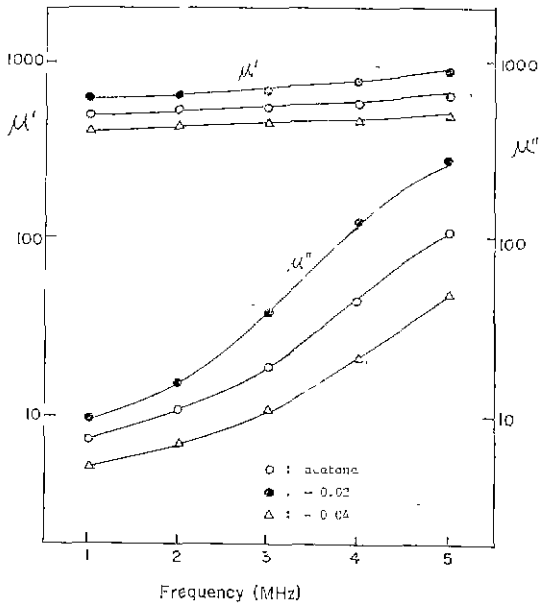


Fig. 9. Frequency dependence of complex permeability of various compositions sintered at 1000°C.

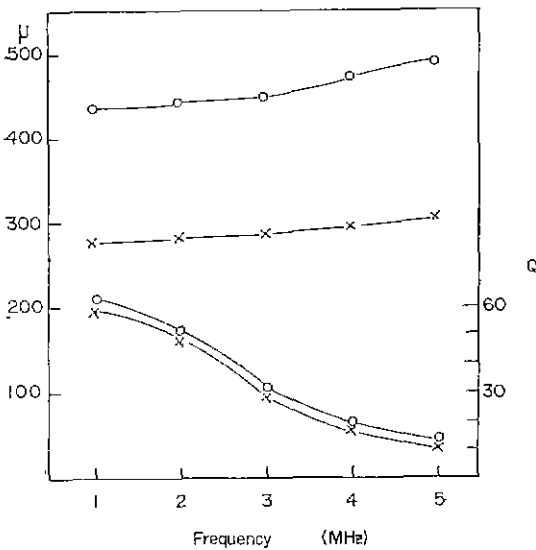


Fig. 10. Magnetic spectra.

REFERENCES

1. S. Chikazumi, Physics of Magnetism, John Wiley & Sons (1964)
2. W.R. Buessen et al, "Soft Ferrite-A Review", *J. Am. Ceram. Soc.*, **41**, 300-303 (1958)

4. H. Igarashi and K. Okasaki, "Effect of Porosity, and Grain Size on the Magnetic Properties of Ni-Zn Ferrites", *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 51-54 (1977)
5. A.L. Stuijts et al, "Dense Ferrites and Their Application", *IEEE Trans. Comm. Electr.*, **83**, 726-736 (1964)
6. E. Hirota and T. Mihara, "Temperature Variation of the Initial Permeability in Ni- and Ni-Zn Ferrites Containing Excess Iron and Small Amount of Cobalt", *Japan J. Appl. Phys.*, **5**, 563-568 (1966)
7. J.G.M. Lau, Influence of Chemical Composition and Microstructure on High Frequency Properties of Ni-Zn-Co Ferrites", *Philips Res. Repts., Suppl. No. 6* (1975)
8. D. Johnson et al, "Effect of Iron Content and Processing Conditions on the Temperature Stability of Some NiZnCo Ferrites", *Am. Ceram. Bull.*, **57**, 751-755 (1978)
9. P. Reijnen, "Sintering Behavior and Microstructure of Aluminates and Ferrites with Spinel Structure with Regard to Deviation from Stoichiometry", *Science of Ceramics 4*, 169-188 (1968)
10. H.B. Im, "The Effects of Composite Fluxes on the Microstructure and Memory Core Characteristics of Substituted Lithium Ferrites", Proc. 3rd International Conference on Ferrites, Paper No. 01aB-2, Kyoto, Japan (1980)
11. W. Heister, "Magnetic Properties and Grain Structure of Mn-Zn Ferrites", *J. Appl. Phys., Suppl.*, vol. **30**, 22s-24s (1959)
12. H.B. Im and D.G. Wickham, "Square-Loop Properties of Materials in the System NiFe₂O₄-Fe₃O₄-MnFe₂O₄", *J. Appl. Phys.*, vol. **38**, 1442 (1964)
13. A. Globus et al, "Determination of Initial Magnetization Curve from Crystallites Size and Effective Anisotropy Field", *IEEE Trans. Mag.*, **MAG-7**, 617-622 (1971)