

Ni-Zn Ferrite 의 자기특성에 미치는 소결온도와 첨가제의 영향

이 병 하
(한양대학교, 무기재료공학과)
(1981년 2월 10일 접수)

The Effect of Additions and Sintering Temperature on Magnetic Properties of Ni-Zn Ferrite

Byung-Ha Lee

Dept. of Inorganic Material Eng., Hanyang Univ.
(Received Feb. 10, 1981)

ABSTRACT

In this study, the effect of additions on magnetic properties in the system of $[Ni_{10.32}Zn_{0.68}]_{1-x} M_x Fe_2O_4$ have been investigated.

The additions, Co or Mg or Cu, was added in turn in place of M, and its composition was varied from 0.1 mol% to 0.5 mol%.

The materials were blended by hot petroleum drying method, and sintered with the rate of 300°C/h in the air.

The sintering temperatures were varied from 1100°C to 1300°C. with the intervals of 50°C, and matured for 3hrs.

The results are:

- 1) The permeability decreased when the addition, MgO or CoO, was added, and it increased when CuO was added.
- 2) Resistivity had the lowest Value when CuO was added.

1. 서 론

전자 공업의 급속한 발달과 함께 전자 재료의 개발이 요청되고 있으며 이중에서도 자성재료의 중요성은 Computer 산업의 발달과 함께 점차 증대되고 있다. 자성재료중 엄밀 자성 재료는 flux-multiplier로써 사용되고 있는데 고주파 영역에서는 주로 Ferrite가 사용되고 있다. 이 Ferrite 가운데 주파수 10KHz에서 1MHz까지는 Mn-Zn Ferrite가 사용되고, 1MHz에서 15MHz까지는 Ni-Zn Ferrite나 Hexagonal Ferrite가 주로 사용되고 있다¹⁾. 이 중 진동수가 1MHz 이상인 Microwave Range에 가장 알맞은 재료가 Ni-Zn Ferrite계 내에서 발견되었다²⁾. 이 Ni-Zn Ferrite는 일

반적으로 사용되고 있는 Ferrite계에서 가장 다양한 것 중의 하나로 알려져왔다³⁾. 특히 Ni-Zn Ferrite는 고주파 손실이 적어 라디오형 波數帶의 공중선, 중간 주파 트랜스등에 주로 사용되고 있다⁴⁾.

본 연구는 이와같은 Ni-Zn Ferrite의 제조시 소결 온도 변화와 2가 금속의 첨가량의 변화에 따른 초기 투자율 및 비저항을 조사하여 보고자 한다. Ni-Zn Ferrite 제조시 2가 금속 산화물의 첨가에 대한 연구는 많이 있다⁵⁾⁶⁾. 특히 본 연구는 요업체계를 제조하는 혼합과정에서 일어나는 최적 혼합시간 결정의 어려움, 불순물 침투억제, 특히 미량의 원소를 첨가하는 혼합을 하려고 할때 조성의 균일성등에 대한 단점을 보완하기 위하여 혼합시 최근에 세로이 개발된 방법중

Table 1. Batch Composition (mole %)

Molar Composition % Sample No.	Fe ₂ O ₃	ZnO	NiO	CoO	MgO	CuO
N	100	68	32	—	—	—
C-1	"	67.932	31.968	0.1	—	—
-2	"	67.796	31.904	0.3	—	—
-3	"	67.660	31.840	0.5	—	—
M-1	"	67.932	31.968	—	0.1	—
-2	"	67.796	31.904	—	0.3	—
-3	"	67.660	31.840	—	0.5	—
U-1	"	67.932	31.968	—	—	0.1
-2	"	67.796	31.904	—	—	0.3
-3	"	67.660	31.840	—	—	0.5

석유 증발 건조법⁷⁾을 사용하였다. 이 석유 증발 건조법을 사용하여 조성이 균일하고 불순물의 영향이 없으며 반응성이 좋은 Ni-Zn Ferrite를 제조하여 첨가량의 변화와 소성 온도 변화에 따른 소결체의 특성을 비교하였다.

2. 실험 방법

2-1 시편 제조

Ferrite의 자기적 성질중 제조 과정에서 결정되는 외적 인자인 원료의 순도, powder 제조 방법, 소결 온도, 소결 분위기 등을 균일하게 하기 위하여 다음과 같이 행하였다. 본 연구에 사용된 시료는 고순도의 FeSO₄·7H₂O, ZnSO₄·7H₂O, NiSO₄·7H₂O 등의 황산염 분말을 사용하였다. 또한 첨가제로서 MgSO₄·7H₂O, CoSO₄·7H₂O, CuSO₄·5H₂O를 사용하였으며 조성은⁸⁾ [Ni_{0.32}Zn_{0.68}]_{1-x}M_xFe₂O₄로 Fe₂O₃의 양을 양론적으로 고정할 후 M 위치에 미량 첨가제 Co, Mg, Cu를 넣이 그 양을 0.1, 0.3, 0.5mole%로 변화시켜 가며 첨가하였다.

이들 조성은 Table 1과 같다. 이와 같은 조성에 맞도록 각 성분의 황산염을 평량한 다음 미리 정제된 석유를 써서 "빈 수일"⁹⁾이 사용한 석유 증발 건조법으로 혼합하였다. 이와 같이 얻어진 황산염 분말을 Pt-Crucible에 담아 900°C에서 2시간동안 공기중에서 하소하였다. 하소된 분말에 결합제로 시료의 0.5wt%의 PVA 수용액을 첨가한 후 3시간 분산시켜 건조한 후 윤활제로서 0.5wt%의 Zinc Stearate 분말을 첨가하여 agate mortar에서 30분간 혼합하였다. 투자율과 비저항을 측정하기 위하여 외경 35mm 내경 25mm인 toroid 금형과 밀도의 측정 결정을 조사하기 위하여 25.4mm

의 disk 금형에 넣어 1000kg/cm²의 압력으로 성형한 후 600°C에서 3시간 유지시켜 결합제와 윤활제를 제거하였다. 소결은 공기중에서 300°C/h의 상승속도로 1100°C에서 1300°C까지 50°C 간격을 각각 최고온도로 하여 그 온도에서 3시간 유지시켜 소결하였다.

2-2 X-선 회절 분석

X-ray Diffractometer를 사용하여 하소후 분쇄된 분말과 소결후의 disk형 시편의 X-선 회절 Pattern을 측정하여 비교하였다. 이때 X-선은 Fe Target을 사용하였다.

2-3 소결 밀도의 측정

소결밀도의 측정은 disk형 시편을 사용하여 KSC 6031에 의거하여 측정하였다.

2-4 초 투자율과 비저항 측정

소결한 toroid 시편에 0.27mmφ의 에나멜선을 20회 고르게 감은 다음 Q-meter(YHP Model 4343B Yokogawa HewlettPackard)를 사용하여 주파수 3MHz에서의 Capacitance와 Q를 측정하여 초투자율을 구하였다. 비저항은 toroid 시편에 Indium Amalgam을 Contact시킨 후 Super Mega Hz Meter(Model 50 SH-5E)를 사용하여 DC 저항을 측정한 후 구하였다.

2-5 미세조직 관찰

Disk형 소결시편을 Mounting한 후에 600번, 800번, 1000번까지의 순서로 연마한 다음 0.3μm의 Al₂O₃분말을 연마제로 사용하여 Polishing한 후 미세조직을 관찰한 다음 400배의 배율로 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

하소한 분말과 각 소결체의 X-ray diffraction 실험 결과를 ASTM Standard File과 비교하여 본 결과는

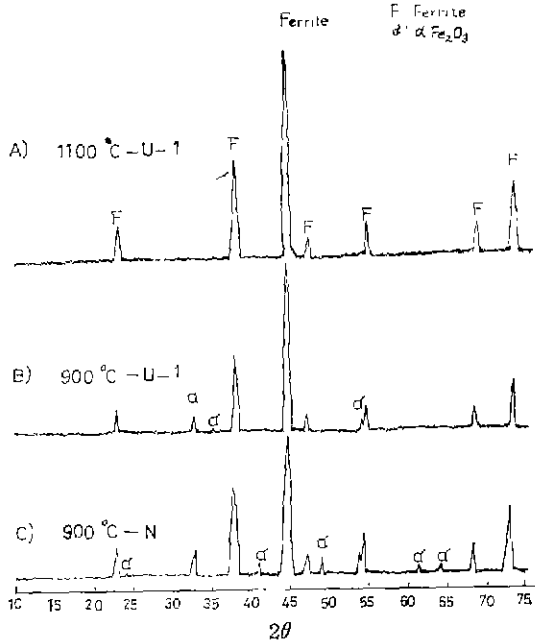
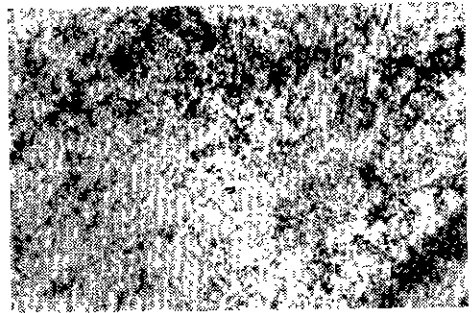
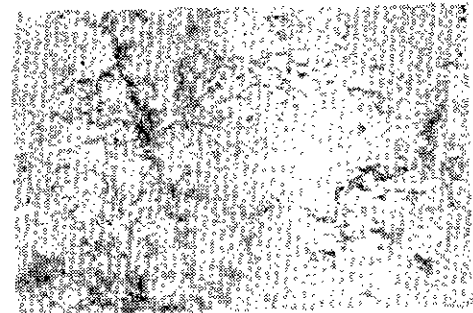


Fig. 1 A) X-ray diffraction pattern of U-1 sintered at 1100°C for 3hours in air.
 B) X-ray diffraction pattern of U-1 powder calcined at 900°C for 2 hours.
 C) X-ray diffraction pattern of N Powder calcined at 900°C for 2hours.

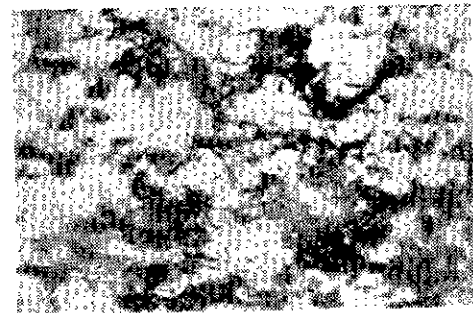
Fig. 1과 같다. 하소한 경우 첨가제를 넣지 않은 것은 Ni-Zn Ferrite의 Spinel peak와 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 Peak가 함께 나타났다. 첨가제를 넣은 경우는 약간의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 Peak 만이 보였다. 이는 하소단계에서 모두 Ferrite 반응을 일으키지 않고 소량의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 미반응인 채로 남아 있는 것을 나타내며 동시에 Cu, Mg, Co를 첨가했을 경우는 Ferrite화반응을 촉진시키는 것으로 나타났다. 1100°C 이상에서 소결한 시편의 경우에는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 나타나지 않았으며 하소후에 존재하던 소량의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 소결중에 모두 Ferrite화반응을 일으키며 첨가제와 함께 Ni-Zn Ferrite의 Spinel과 고용체를 이루었을 것으로 생각된다. 첨가제와 소결온도 변화에 따른 미세조직의 관찰결과를 Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5에 보였다. 첨가제를 첨가하지 않은 시편은 1150°C에서 소결하였을 경우 미세한 Grain이 나타나기 시작하지만 첨가제를 첨가하였을 경우는 1100°C에서 보이고 있다. 첨가제와 첨가량을 고정하였을 경우는 소결온도가 상승함에 따라 Grain이 커져 불연속 입자성장의 말기단계에 이른다. 일정한 온도에서 첨가량을 증가시켰을 경우에는 Grain이 성장된 것을 볼 수 있다(Fig. 4). 강력한 입자성장 촉진제인 CuO를 0.5



a)



b)



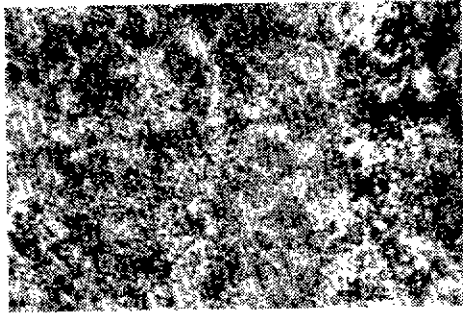
c)

Fig. 2 Microstructure of N Sample sintered at each temperature in air

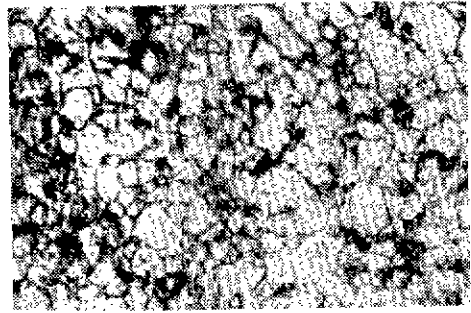
- a) 1150°C
- b) 1250°C
- c) 1300°C

mole% 첨가하였을 경우 1300°C에서 소결한 시편의 미세조직(Fig. 5)은 Grain Boundary가 파괴된 형태로 과소결된 현상을 보여준다. 이는 F.N. Bradley¹⁰⁾가 말한 Copper Oxide의 첨가로 소결온도를 저하시키고 소결성을 향상시키며 입자성장을 촉진시킨다는 주장과 일치하였다.

각 첨가제에 대한 소결밀도를 보면 첨가제를 첨가하지 않았을 경우 미세한 Grain이 보이기 시작하는 1150°C까지는 급격한 증가를 보이다가 Grain이 성장

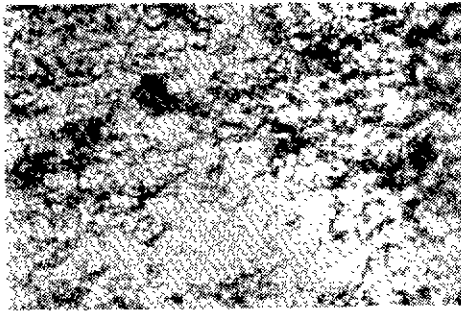


a)

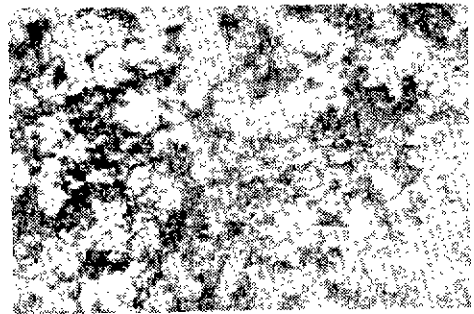


b)

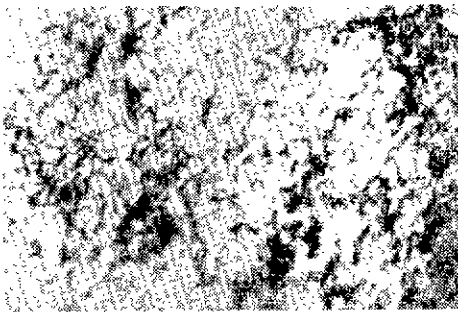
Fig. 3 Microstructure of C-Series sintered at each temperature in air,
a) 1100°C C-1 b) 1300°C C-1



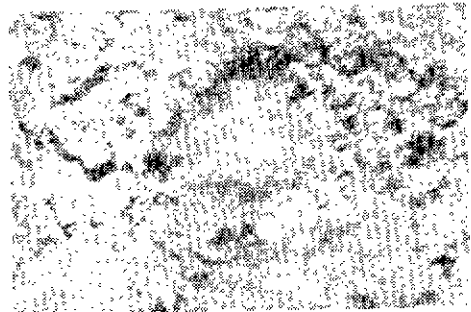
a)



a)



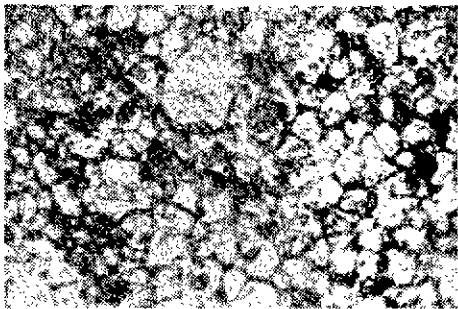
b)



b)

Fig. 5 Microstructure of U-Series sintered at each temperature in air

a) 1300°C U-2 b) 1300°C U-4



c)

Fig. 4 Microstructure of M-Series sintered at each temperature in air

a) 1250°C M-1 b) 1250°C M-3
c) 1300°C M-1

하는 1300°C까지는 완만한 증가를 보이고 있다(Fig. 6).

C-Series의 경우(Fig. 6) 첨가량의 증가에 따라 소결온도를 저하시키는 것으로 나타났으며 최고 소결밀도는 C-2를 1200°C에서 소성하였을 경우이다.

M-Series의 경우(Fig. 7)는 N보다 낮은 밀도를 갖는 것으로 보아 MgO는 더 높은 소결온도를 요하는 것으로 보인다.

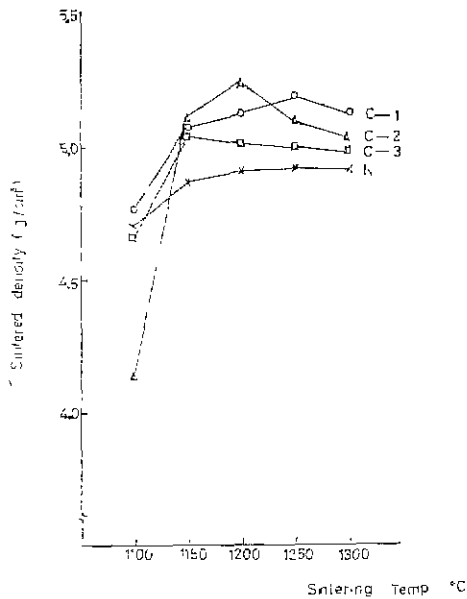


Fig. 6 Sintered density as function of sintering temperature and addition for $(Ni_{0.32} Zn_{0.68})_{1-x} Co_x Fe_2O_4$

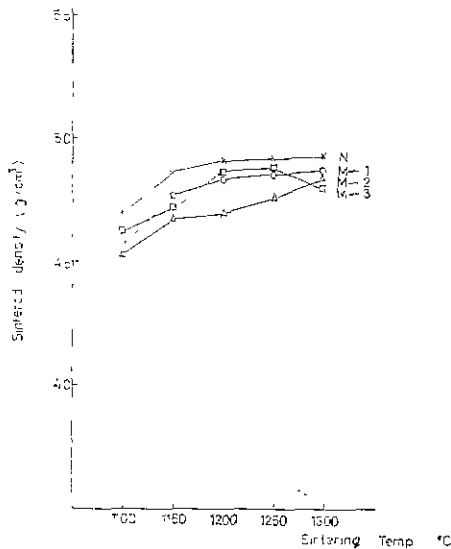


Fig. 7 Sintered density as function of sintering temperature and addition for $(Ni_{0.32} Zn_{0.68})_{1-x} Mg_x Fe_2O_4$

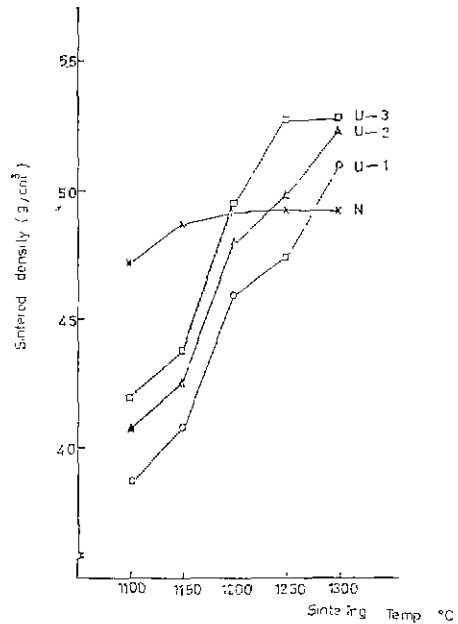


Fig. 8 Sintered density as function of sintering temperature and addition for $(Ni_{0.32} Zn_{0.68})_{1-x} Cu, Fe_2O_4$

U-Series의 경우 (Fig. 8)는 첨가량의 증가에 따라 밀도가 상승함을 보이는데 이는 CuO의 첨가로 소결온도가 저하된다는 것과 잘 일치된다.

각 첨가제별 소결온도에 따른 초투자율 변화는 Fig. 9, Fig. 10, Fig. 11과 같다.

시편 N을 보면 (Fig. 9) Grain 구조가 보이기 시작하는 1150°C에서는 초투자율이 급격히 증가함을 볼 수 있다. 이러한 현상은 결정 Grain 크기의 증가 및 밀도의 증가에 기인한다고 판단된다. U-1, U-2만 제외하고는 소결온도가 높아질수록 초투자율은 증가하나 어느 일정한 소결 온도에서 최대값을 보이고 그 이상의 온도에서는 Grain이 계속 커짐에도 불구하고 감소하는 경향을 보였다. U-1과 U-2는 CuO 첨가시 소결 온도 저하로 밀도의 급격한 증가에 따른 것으로 판단된다 (Fig. 11). 첨가제에 따른 초투자율은 M-Series와 C-Series에서는 N값보다 모두 저하되었으며 U-Series에서는 1250°C 이상부터 N값보다 크게 나타났다. 이는 CuO가 강력한 입자성장 촉진제로 작용하기 때문인 것으로 판단된다.

각 Series별 소결 온도 변화에 따른 저항율은 Fig. 12, Fig. 13, Fig. 14와 같이 온도가 상승함에 따라 저항의 감소를 나타냈는데 이는 Grain Size의 증가에 따른 영향과 기공에 기인된 것으로 판단된다. 이는 Van Uitert

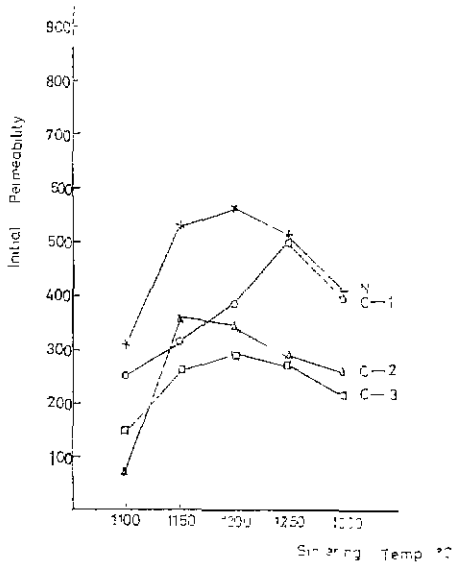


Fig. 9 Initial permeability as function of sintering temperature and addition for $(Ni_{0.32} Zn_{0.68})_{1-x} CO_x Fe_2O_4$

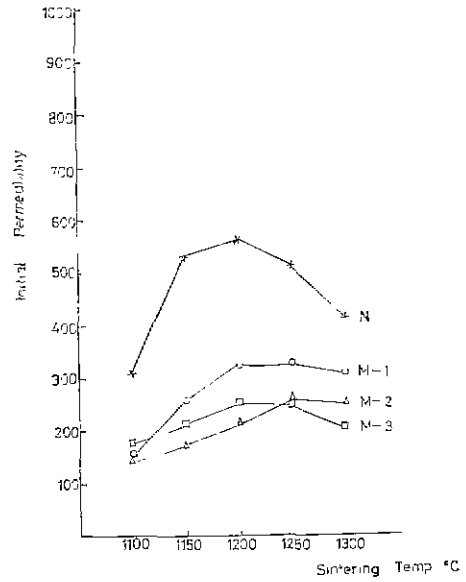


Fig. 10 Initial permeability as function of sintering temperature and addition for $(Ni_{0.32} Zn_{0.68})_{1-x} Mg_x Fe_2O_4$

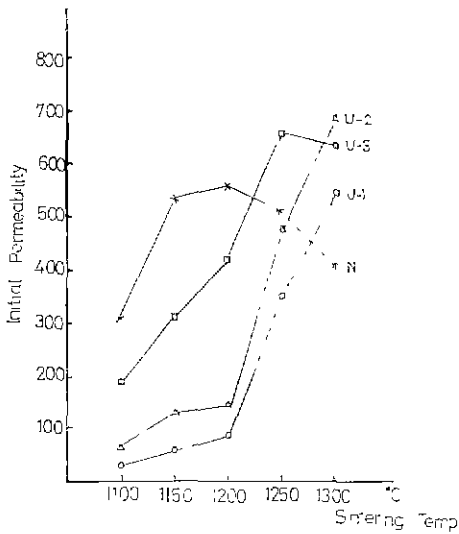


Fig. 11 Initial permeability as function of sintering temperature and addition for $(Ni_{0.32} Zn_{0.68})_{1-x} Cu_x Fe_2O_4$

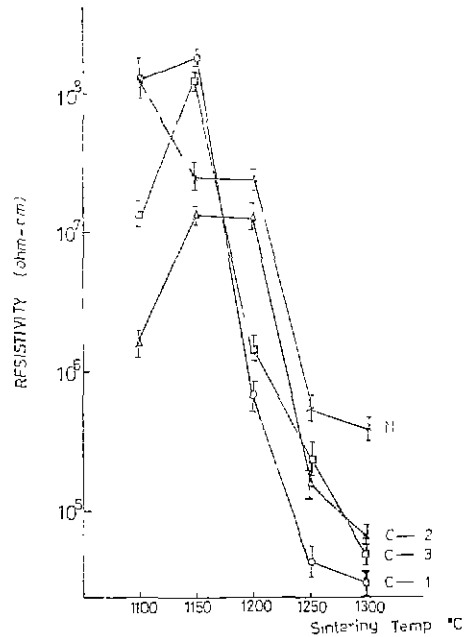


Fig. 12 Resistivity as function of sintering temperature and addition for $(Ni_{0.32} Zn_{0.68})_{1-x} Co_x Fe_2O_4$

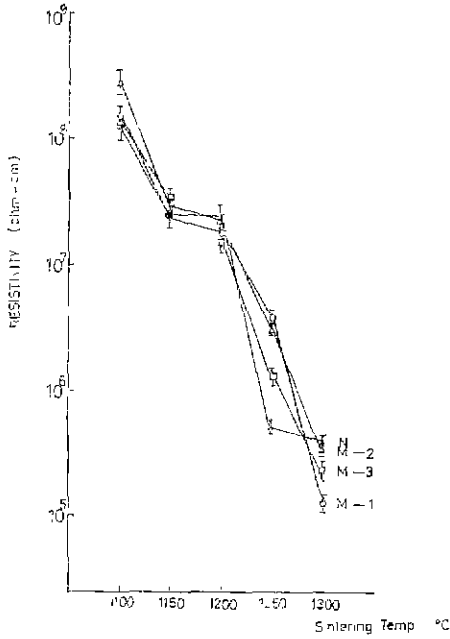


Fig. 13 Resistivity as function of sintering temperature and addition for $(Ni_{0.32}Zn_{0.68})_{1-x}Mg_xFe_2O_4$

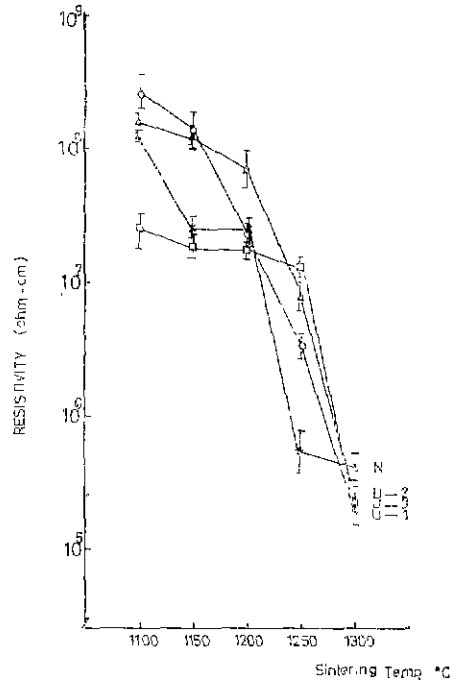


Fig. 14 Resistivity as function of sintering temperature and addition for $(Ni_{0.32}Zn_{0.68})_{1-x}Cu_xFe_2O_4$

¹³⁾의 Ni-Zn Ferrite 는 소결온도의 증가에 따라 Grain 이 균일해지며 완전한 Ferrite 구조의 증가로 인해 저항율이 감소한다는 결과와 같은 경향을 나타냈다. 다만 C-Series 의 1150°C 에서의 증가는 Van Uiter¹⁴⁾가 언급한 Dominant Conduction Mechanism 에 기인되는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 $[Ni_{0.32}Zn_{0.68}]_{1-y}MyFe_2O_4$ 의 조성에서 M 위치 에 미량첨가제로서 Co, Mg, Cu 를 0.1, 0.3, 0.5 mole % 씩 각각 첨가하여 석유전조 증발법을 사용하여 Ni-Zn Ferrite 의 분말을 제조한 후 첨가제와 소결온도 변화에 따른 Ni-Zn Ferrite 의 초기 투자율과 비저항 및 미세조직에 미치는 영향을 연구하였다. 그 결과는 다음과 같다.

1) 소결온도에 따른 초투자율 변화는 소결온도가 증가할수록 증가하나 어느 일정한 소결온도에서 최대값을 보이고 그 이상의 온도에서는 감소경향을 보였다. 첨가제에 따른 영향은 M-Series 의 C-Series 는 N보다 초투자율은 전반적으로 감소하였고 U-Series 는 1250°C 이상에서 N보다 크게 나타나기 시작했다.

2) 비저항은 완전한 Ferrite 구조와 Grain 의 균일성 증가로 인하여 소결온도가 증가할수록 감소하는 경향을 보였으나 첨가제에 따른 영향은 U-Series 만이 1200°C 이상에서 N보다 급격히 낮게 나타났다.

謝辭

本研究 수행에 도움을 준 삼화전자(주)에 깊은 謝意를 표하는 바이다.

참 고 문 헌

- 1) W.R. Buessen et al, "Soft Ferrite A Reriew", *J. Am. Ceram. Soc.* **41**, 300-303 (1958).
- 2) F.G. Brockman and K.E. Matteson, "Ni-Zn Ferrite Effect of Composition on the Magnetic Properties of a Nickel-Zinc-(Cobalt) Ferrite." *J. Am. Ceram. Soc.* **53** (9) 517-520 (1970).
- 3) Aaron P. Greller, Yoshimao Nakada, "Preparation and Properties of Low-Loss Ferrite," *J. Applied Physics*, **32** (3) (1961).
- 4) 전기공학 Hand Book, "전기공학회", 학원사 (1969).

- 5) Ernst Albers-Schoenberg. "Ferrites" *J. Am. Cer. Soc.* **41** (11) p.484-489 (1958).
- 6) L. G. Van Uitert, "High-Resistivity Nickel-Ferrites-the effect of minor Additions of Manganese or Cobalt" *J. Chem. Physics*, **24**(2) (1956).
- 7) P. Reynen and H. Bastius "Hot Kerosene Drying, A Technique 60 prepare Reactive, Homogeneous Ceramic powders from salt solution" *Powder met. Int.* **8**(2) 91. (1976).
- 8) J. Smit and H.P.J. Wijn "Ferrites, Philips Technical library, p.270 (1965).
- 9) 변 수일 "다성분계 산화물의 요업재료 제조를 위한 석유증발 건조방법" *요업학회지* **14**(3), 193 (1977).
- 10) F.N. Bradley, *Materials for Magnetic Functions* (Hayden Book Co. New-York, 1971).
- 11) L.G. Van Uitert "D.C. Resistivity in the Nickel and Nickel Zinc Ferrite system", *J. Chem. Phys.* **23**(10) 1883-87 (1955).