

Ni-Zn페라이트의 磁氣特性에 關한 研究

(A Study on the Magetic Properties of Ni-Zn Ferrites)

강재덕*, 문현욱***, 정병두**, 신용진***

(Jae-Duk Kang, Hyun-Wook Moon, Byung-Doo Chung, Yong-Jin Shin)

요 약

본 논문은 高周波에서의 Ni-Zn페라이트의 첨가물에 따른 燒結特性에 관하여 연구한 것이다. 연구에서 사용한 시편은 20mol% NiO, 30mol% ZnO 및 50mol% Fe₂O₃이 조성으로된 페라이트를 모재로 하고, 첨가물로서 각각 0.0025mol%, 0.005mol 및 0.01mol%의 비율로 Nb₂O₅, Bi₂O₃ 및 V₂O₅를 첨가하였다. 그리고 燒結은 1100°C에서 이루어졌다. 初透磁率은 V₂O₅가 첨가된 시편의 100KHz~1000KHz 주파수대에서 $4 \times 10^2 \sim 8 \times 10^2$ 의 높은 값을 얻었다. 損失係數는 100KHz~500KHz주파수대에서 $1 \times 10^{-2} \sim 3 \times 10^{-2}$ 이었다. $1/(\mu \times Q)$ 값은 0.005mol% Bi₂O₃가 첨가된 시편에서 가장 높은 값을 나타내었다. 磁氣抵抗은 初透磁率과 반비례의 관계를 나타내었다.

실험의 결과 첨가물에 의한 燒結特性은 액상형성에 의하여 고른 입자성장을 확인할 수 있었다. 따라서 0.01mol% V₂O₅를 첨가한 시편이 가장 우수한 磁氣特性을 나타내고 있음을 확인하였다.

ABSTRACT

This thesis describes research into the sintering characteristics of Ni-Zn ferrites. The specimen ferrites were composed of 20 mol% of NiO, 30 mol% of ZnO and 50 mol% of Fe₂O₃. As additives we were used 0.0025 mol%, 0.005 mol%, 0.01 mol% of Nb₂O₅, Bi₂O₃ and V₂O₅, respectively. Sintering was carried out at 1100°C. The high value of initial permeability of $4 \times 10^2 \sim 8 \times 10^2$, in 100KHz~1000 KHz, can be achieved by V₂O₅ additives. The value of loss factor $1 \times 10^{-2} \sim 3 \times 10^{-2}$, in 100KHz~500 KHz, can be achieved by V₂O₅ additives. The lowest $1/(\mu \times Q)$ value was obtained in the specimen with addition of 0.005 mol% V₂O₅, and The magnetic reluctance was inversely proportional to initial permeability.

The results of measurement, it was verified that sintering properties with additive could be verified good grain growth by liquid phase. It was observed that good magnetic characteristics could be achieved by applying 0.01mol% V₂O₅ as additive.

* (주) 퍼시픽 콘트롤즈 기술연구소
** 목포전문대학 전자과
*** 명지대학교 전자공학과

1. 서 론

페라이트는 金屬磁性材料에 비해 透磁率과 磁束密度는 낮으나 固有抵抗이 높다는 특징이 있다. 즉, 金屬磁性材料의 경우 $10^{-4}\Omega\text{-cm}$ 의 固有抵抗을 갖는데 비하여 페라이트는 $10^{-2}\sim 10^{12}\Omega\text{-cm}$ 의 값을 가지므로, 高周波領域($10^3\sim 10^{11}\text{Hz}$)에서의 코아(core)재료로 매우 유용하다.^{1, 2)}

이러한 軟質 페라이트는 대부분이 스피넬구조(Spinel structure)를 가지며 스피넬구조 페라이트 중 대표적인 것은 Ni-Zn 페라이트와 Mn-Zn 페라이트를 들 수 있는데 Ni-Zn 페라이트는 Mn-Zn 페라이트에 비해 固有抵抗이 높아서 Mn-Zn 페라이트 보다 높은 高周波에서 사용되고 있다.³⁾

그동안 우수한 磁氣特性的 페라이트 개발에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔는데,⁴⁾ 최근 燒結 촉진제로 첨가물을 사용한 연구가 좋은 성과를 얻고 있다. 본 연구에서도 Ni-Zn 페라이트를 모재로하여 첨가물에 의한 액상형성을 유발시켜 燒結特性을 개선시키고 아울러 고른 입자성장을 일으키므로써 磁氣特性을 개선시키고자 한다.

2. 시료의 제작

먼저 시료의 기본조성으로서, A mol% NiO + B mol% ZnO + C mol% Fe₂O₃ 조성을 택하였다. 그리고 각각의 조성비는 A=20, B=30 및 C=50으로서 化學量論組成으로는, Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe₂O₄로 나타낼 수 있다.⁵⁾

선정 조성된 出發原料는 건조한 후, 그림 1의

제조공정에 따라서 시료의 제작 및 실험을 하였다.

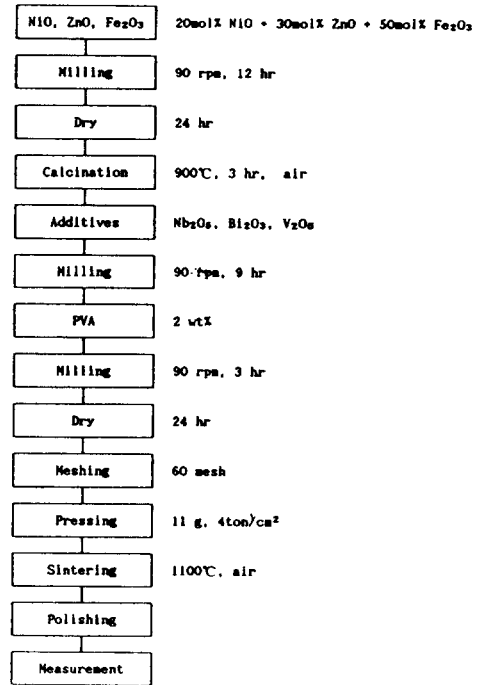


그림 1. Ni-Zn페라이트 제조과정의 흐름도

Fig. 1. Flow chart of preparation processes for Ni-Zn ferrite.

天秤(Mettler社 PC 4400)을 사용하여, 스틸 볼 : 분말 : 증류수 = 2 : 1 : 1의 중량비로 하여 濕式 밀링하였다. 밀링은 90rpm으로 12hr동안 시행하였다. 그리고 혼합공정을 거친 시료는 진공오븐(NAPCO Scientific Co. Model 5821) 내에서 24hr동안 충분히 건조하였다.

煨燒溫度는 900°C로 정하여⁶⁾ 건조시킨 시료를 곱게 분쇄한 다음 용량 250cc의 알루미늄 도가니에 담아서 3hr 동안 포트로(pot furnace)에서煨燒한 다음 爐冷하였다.

분쇄는煨燒시킨 시료를 乳鉢器로 분쇄한 다

음, 스틸볼과 분말을 채우고, 60rpm의 속도로 9hr동안 분쇄하였다.

결합제는 2wt% PVA용액으로서, 이것을 고무 분쇄한 후 다시 3hr 분쇄하였다. 그리고 60메쉬 분給(sieve)하였으며, 분給된 시료는 다시 진공 오븐에서 충분히 건조하였다.

앞에서 기술한 분쇄공정으로 얻어진 분말시료는 본 연구에 적합한 모양으로 壓縮成形하였다. 성형압력은, 정도에 다소의 차이는 있으나, 1~5t/cm² 정도로 하였다. 성형은 토로이드(toroid)형의 金型을 제작하여, 12g의 시료를 충전시킨 다음 4t/cm²의 압력으로 성형하였다. 그리고 시편의 평균두께는 7.5mm로 하였으며, 성형된 시편은 다시 진공오븐에서 충분히 건조하였다.

燒結은 실리코니트를 가열 소자로한 가열로(Lindberg furanace)에서 하였다. 즉 燒結온도 1100°C로 3hr 동안 소오킹(soaking)한 다음 爐冷하였다. 燒結온도는 900°C까지 25°C/hr 하였으며, 어느정도 밀도화가 일어난 온도 이상인 900~1100°C까지는 50°C/hr로 하였다. 燒結의 모든 과정은 자동시스템을 사용하여 공기중에서 가열, 소오킹, 냉각까지 모든 과정을 자동으로 하였다.

燒結시킨 토로이드형 시료의 평균치수는 외경 29mmφ, 내경 19mmφ 및 두께 6mm(수축율≒16.2%)였으며, 시료의 권선은 0.24mmφ의 에나멜선을 60회 감았다. 그리고 初透磁率, 損失係數 및 $\mu \cdot Q$ 積은 LCR미터(Hewlett-Packard Co. HP-4275A)를 사용하여 측정하였다. 10KHz~10MHz 범위내에서 周波數를 변화시켜 가면서, 시료의 L값과 Q값을 측정하였다.

특성의 측정은 일관성있고 정확한 데이터를

얻기 위하여 自動計測시스템을 고안하여 시행하였다. 그림 2는 본 연구에서 사용한 계측시스템의 흐름도를 나타낸 것이다.⁶⁾

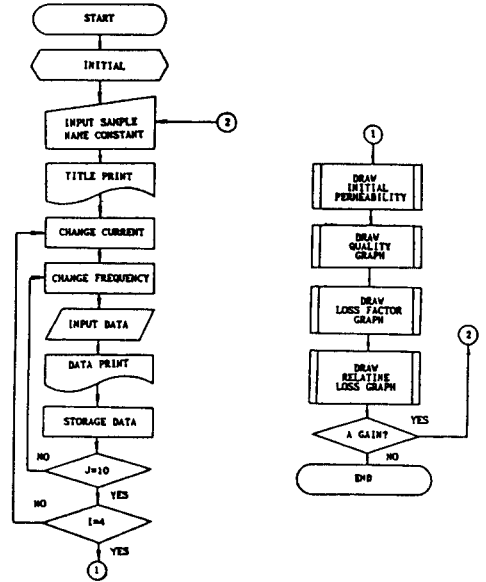


그림 2. 磁氣特性 측정의 흐름도

Fig. 2. Flow chart of magnetic properties measuring.

3. 결과 및 고찰

出發原料에 함유되어 있는 불순물의 확인과 煨燒된 분말의 스피넬상을 관찰하기 위하여, X-線回折裝置(JEC, X-RD PW 1710)를 사용하였다.

그림 3은 12hr 밀링한 기본조성을 X-線回折分析한 것으로서, N은 NiO를, Z는 ZnO를, 그리고 F는 α -Fe₂O₃를 나타낸 것으로서 기본조성을 이루고 있는 분말들의 피크가 잘 나타나 있다.

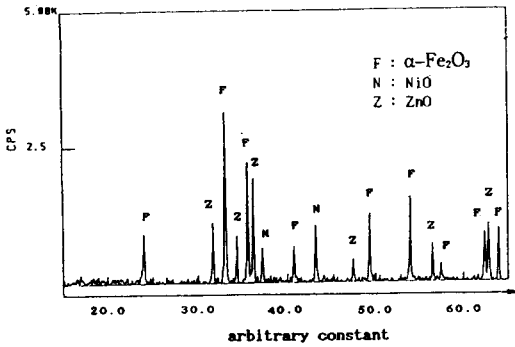


그림 3. 12시간 혼합된 기본조성의 X-線回折패턴
Fig. 3. X-ray diffraction pattern of basic composition mixed for 12hr.

그림 4는 기본조성을 900°C에서 3hr 煨燒시킨 분말의 X-線回折分析 결과를 보인 것인데 S는 스피넬구조를, 그리고 F는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 Ni-Zn 페라이트는 스피넬 페라이트로 나타났으며, 조성에 의한 것으로서, 소량의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는 未反應 인체로 들어가 있음을 알 수 있는데, 미량의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는 燒結시에 페라이트화 반응을 촉진하게 된다.

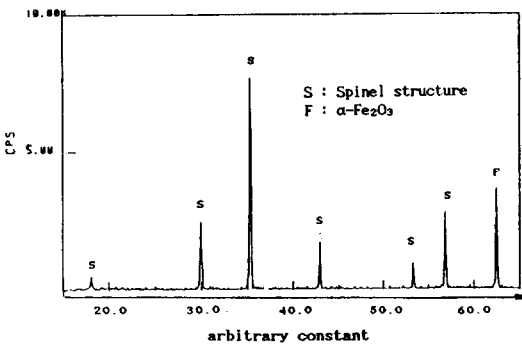


그림 4. 900°C에서 煨燒시킨 기본조성의 X-線回折패턴
Fig. 4. X-ray diffraction pattern of basic composition at 900°C.

出發原料의 분말형성과 입자크기 및 粒度分布는 走査電子顯微鏡(Akashi Co. DS-130 SEM)

으로 관찰하였다. 즉, 밀링한 다음 건조시킨 분말의 입자와 煨燒시킨 분말의 입자크기를 촬영하였으며, 따라서 그림 5는 시료분말을 12hr 혼합한 기본조성의 입자를 촬영한 SEM(Scanning Electron Microscope)사진과 입자분포를 보인 것이다. 입자의 크기가 0.25~1 μm 정도로서 실험에 적합한 粒度分布를 하고 있음을 알 수 있다.

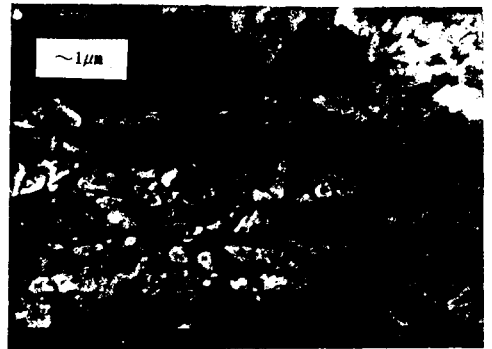


그림 5. 12시간 혼합된 기본조성의 SEM사진
Fig. 5. SEM analysis of basic composition 12 hr mixed.

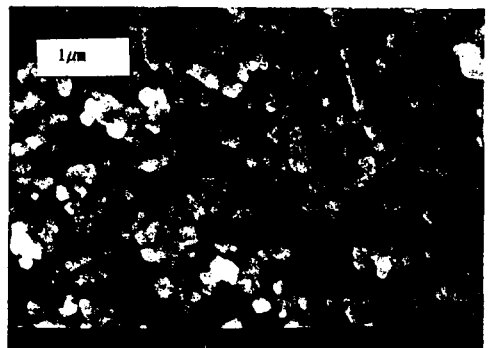
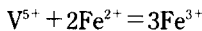


그림 6. 900°C에서 煨燒시킨 기본조성의 SEM 사진
Fig. 6. SEM analysis of calcinated at 900°C.

그림 6은 900°C에서 煨燒시킨 기본조성의 입자 크기를 보인것으로서, 대부분이 1μm 정도의 크기로 된 것은 煨燒溫度에서의 입자의 응집에 의한 것으로 판단된다. 그러나 너무 높은 煨燒溫度는 분말의 응집성을 과다하게 하여, 응집체내의 氣孔이 燒結뒤에도 남게될 뿐만 아니라, 組立이나 성형시에 분말의 충전효과도 높일 수 없게 되므로 燒結體의 밀도를 저하시키는 요인이 되기도 한다.

그림 7과 8은 V₂O₅의 첨가량에 따른 初透磁率의 周波數特性과 SEM사진을 나타낸 것이다. V₂O₅를 첨가했을 경우, 첨가량의 증가에 따른 현저한 初透磁率의 변화가 나타났으며, SEM사진에서 보는 바와 같이, 첨가물 함량의 증가에 따라 균일한 입자성장을 보였다. 이것은 V₂O₅의 경우는 용점이 690°C이므로 미량의 첨가물이 燒結중 液相을 형성하여 燒結을 촉진시킨 것으로 생각되며, 0.01mol%의 V₂O₅를 첨가한 시편의 경우 初透磁率이 높게 나타난 것은 불규칙성장이 없고, 입자내부의 氣孔이 적게 나타났기 때문인 것으로 판단된다. 이 경우 밀도화 촉진요인으로 한가지 더 고려할 수 있는 것은, V⁵⁺는 Ni-Zn페라이트에 용해되므로 다음 반응이 일어나고,



이 반응으로 증가된 이온결함(3Fe³⁺)이 체적확산을 촉진시켜서 빠른 밀도화가 일어나게 되므로, 燒結促進效果를 나타내게 되며, 아울러 입자내부의 氣孔率의 감소를 초래하게 된다.⁷⁾ 미

세구조에서의 氣孔의 형성은 煨燒時 응집입자에 의한 내부 氣孔의 형성, 粒度分布의 불균형, 成形密度의 불균형, 燒結時의 주변의 급격한 입자성장에 의하여 氣孔이 형성되는데 이러한 입자내의 氣孔은 磁壁의 이동을 방해하는 핀닝·효과를 유발하고 透磁率을 낮추게 한다. 그런데 이러한 氣孔의 거동에 대한 규명은 아직도 분명하게 밝혀져 있지 못한 실정이다.

일반적으로 初透磁率은 미세조직의 입자크기와 燒結體의 밀도에 비례한다. Perduijn씨 등은 평균결정입자의 크기가 증가함에 따라서 初透磁率은 직선적으로 증가한다고 보고하였다.⁸⁾ 입자크기의 변화에 따른 初透磁率의 변화는, 透磁率이 磁壁의 이동에 의하여 나타나게 되므로, 透磁率은 입자크기에 비례하여 변하게 된다.

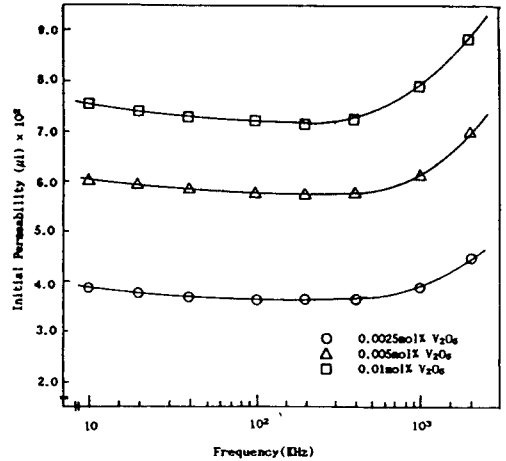


그림 7. 첨가물 V₂O₅에 따른 初透磁率의 周波數 의존성

Fig. 7. Frequency dependence of initial Permeability by V₂O₅ additives.

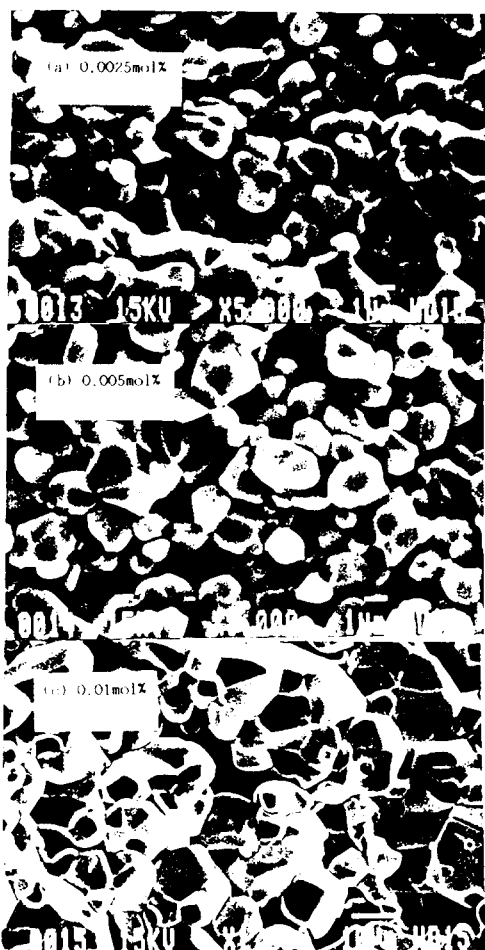


그림 8. 첨가물 V_2O_5 의 조성에 따른 시료의 SEM 사진

Fig. 8. SEM picture of sample for the sintering temperature by V_2O_5 additives.

그림 9에서 보는 바와 같이, 입자크기의 변화에 따른 初透磁率의 변화는 磁壁의 이동에 의하여 나타나게 되므로, 입자크기에 비례하여 透磁率이 변하게 된다. 그러나 $11\mu\text{m}$ 이상에서는 투자율이 감소하였는데, $11\mu\text{m}$ 까지는 磁壁移動에 의한 磁區의 회전은 용이하지만, 그 이상에는 磁區의 회전이 용이하지 못하기 때문인 것으로

생각되며, 또 입자가 클수록 입자내의 氣孔이 많이 존재하게 되므로 磁壁移動의 방해를 돕기 때문인 것으로 생각한다. 또 미세구조에서 입자크기가 클수록 粗大成長이 일어나기 때문에, 더 이상의 透磁率의 증가는 일어나지 않을 것으로 생각한다. SEM사진에서 볼 수 있는 바와 같이, 입자가 커질수록 입자내부에는 氣孔에 의한 磁壁移動妨害, 減磁效果 및 불규칙 성장이 透磁率의 감소를 초래한 것으로 생각된다.

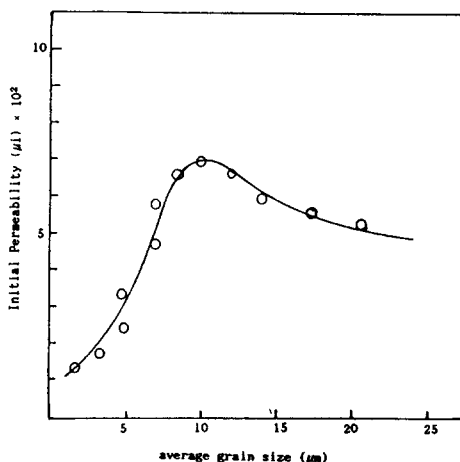


그림 9. Ni-Zn페라이트의 평균입자크기에 따른 初透磁率의 변화

Fig. 9. The variation of initial permeability by average grain size of Ni-Zn ferrites.

그림 10~11은 주파수변화에 따른 각 첨가물의 損失係數($\tan \delta$)의 특성을 나타낸 것이다. 일반적으로, 損失係數는 단위 주기당 저장된 에너지와 방출된 에너지의 비(比)가 되고 이때 Q값이 클수록 損失이 적어진다. 損失은 磁氣履歷損失, 渦電流損失 및 殘留損失로 나누어 지며, 특히 페라이트에서의 渦電流損失은 첨가물에 의하여 개선시킬 수 있다. Q값은 결정립의 크

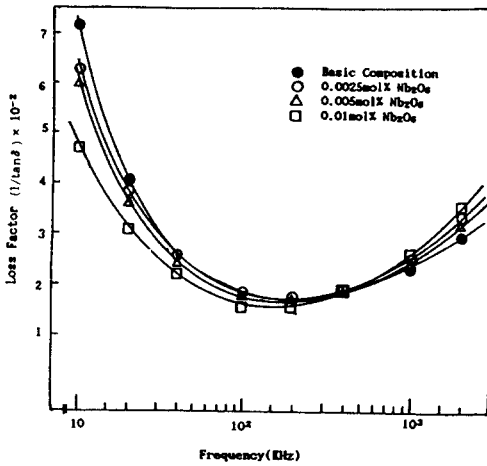


그림 10. 첨가물 Nb₂O₅에 따른 損失係數의 周波數 의존성

Fig. 10. Frequency dependence of loss factor by Nb₂O₅ additives.

기와 밀접한 관계가 있어서 결정립이 작을수록 Q값은 크게 나타난다.⁹⁾ 따라서 Nb₂O₅를 첨가한 경우, Q값을 증가시키면, 미세조직에서 볼 수 있는 바와 같이 평균 결정립의 크기가 작아서 損失係數가 작게 나타났다. H.Tsunekana 등은 燒結時 粒界상에 존재하는 제2상은 내부응력을 증가시켜서 透磁率을 낮추었지만 Q값은 증가한다고 보고하였다.¹⁰⁾ 이 사실은 그림 11에서도 확인된 바와같이 Nb₂O₅가 용점이 높기 때문에 液相에 의한 燒結促進보다는 固溶體로서 粒界중에 존재하기 때문에 V₂O₅ 첨가보다는 입자크기가 작게 성장하였다.

그림 12는 첨가물에 따른 良質度(1/μ×Q)를 나타낸 것이다. 良質度는 소프트·페라이트의 특성을 판정할 수 있는 기준이 되기 때문에 제조시 透磁率과 Q값의 특성이 개선될 수 있는 최적의 조건과 조성을 고려하여 제조하여야 한

다. 그림에서 보는 바와 같이, Nb₂O₅의 경우는 평균입자의 크기가 크지 않기 때문에 0.01mol%를 첨가한 경우 좋은 특성을 나타냈으며, Bi₂O₃를 첨가한 경우는 液相형성에 의한 입자의 불균일 성장으로 0.0025mol%를 첨가한 경우가 좋게 나타났다. 또 V₂O₅를 첨가한 경우는 0.005mol%를 첨가한 경우가 특성이 양호하게 나타났다.

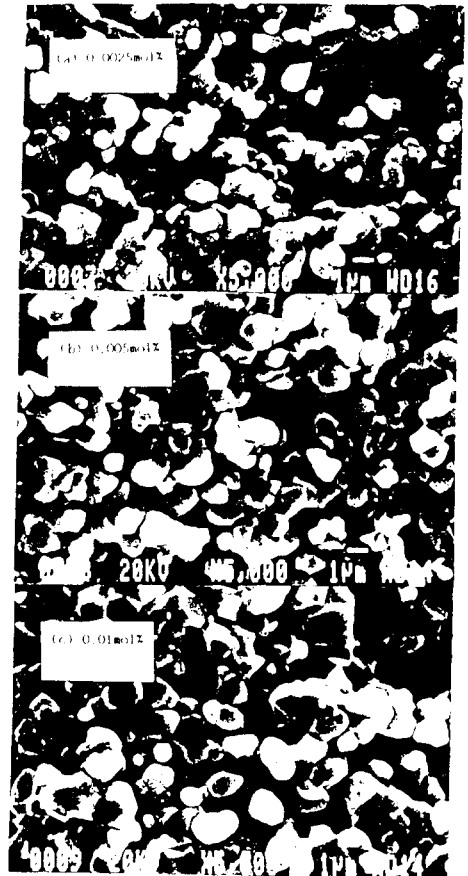


그림 11. 첨가물 Nb₂O₅의 조성에 따른 시료의 SEM 사진

Fig. 11. SEM picture of sample for the sintering temperature by Nb₂O₅ additives.

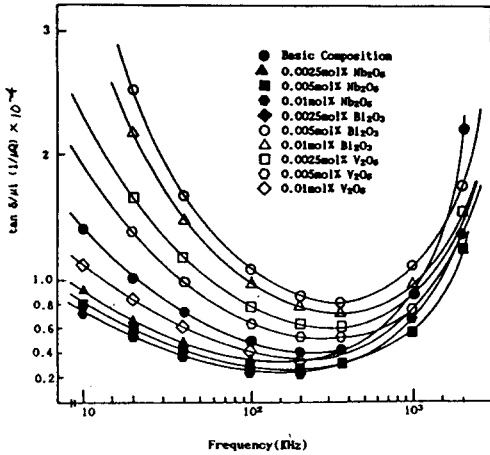


그림 12. 첨가물에 따른 良質度의 周波數 의존성

Fig. 12. Frequency dependence of $\mu \times Q$ product by additives.

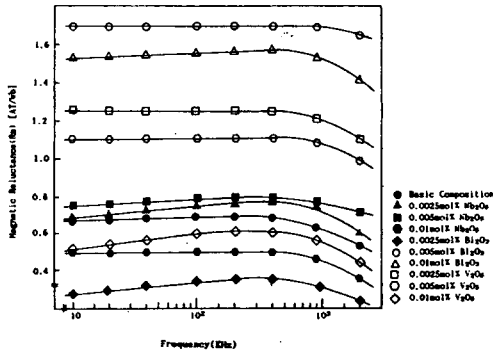


그림 13. 첨가물에 따른 磁氣抵抗의 周波數 의존성

Fig. 13. Frequency dependence of magnetic reluctance by additives.

그림 13은 磁氣抵抗의 周波數特性을 나타낸 것이다. 磁氣抵抗은 磁氣回路에 있어서 磁束이 통하기 힘든 정도를 나타내는 것으로서, 磁性體의 透磁率에 반비례한다. 한편 磁氣回路에 대한 Ohm의 법칙은 다음과 같다.

$$\phi = F/R_m \dots\dots\dots (1)$$

여기서 ϕ = 자속[wb], F = 起磁力[AT], R_m = 磁氣抵抗[AT/wb]이다.

磁氣抵抗은 磁路의 재질과 치수에 따라 다음과 같이 주어진다.

$$R_m = l/\mu s \dots\dots\dots (2)$$

여기서 l = 磁路의 길이[m], s = 단면적[m²], μ = 透磁率[H/m]이다.

또, 透磁率 μ , 단면적 s [m²], 평균길이 l [m]인 철심에 권선 N 의 코일을 감아서 전류 I [A]를 흘리면, 철심속을 통하는 磁束 Φ [wb]는

$$\Phi = NI/(\ell/\mu S) \text{ [wb]} \dots\dots\dots (3)$$

가 되는데, 이 식은 電氣回路의 Ohm의 법칙과 유사하므로, 여기서 $l/\mu s$ 는 抵抗에 상당한다.

식(2)에서와 같이, 磁氣抵抗은 透磁率에 반비례한다. 그림에서 보는 바와 같이 Nb₂O₅를 첨가한 경우가 제일 양호하게 나타났으며, 이것은 고른 粒子成長과 입자내부의 氣孔이 적게 나타났기 때문인 것으로 사료된다.

4. 결 론

이상에서 기술한 바와 같이, 高周波에서의 Ni-Zn 페라이트의 燒結特性에 미치는 첨가물의 효과를 조사 연구한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 添加物의 양이 증가함에 따라 液相형성에 의한 燒結촉진과 균일한 입자성장으로 인하여 透磁率(200~900 H/m)의 현저한 증가를 나타내었다.
- 2) 평균입자의 크기 11 μ m 이내의 범위에서는 透磁率과 선형적인 관계를 나타내었다.
- 3) 시편의 損失係數는 평균입자의 크기와 더불어

어 작게 나타났으며, 周波數特性도 개선되었다.

- 4) 良質度면에서 0.005mol%의 Bi₂O₃를 첨가한 것이 우수한 磁氣特性($\mu_i \sim 700$ H/m, $Q \sim 60$, $\tan \delta \sim 3 \times 10^{-2}$, $R_m \sim 1.0$ AT/Wb)을 나타내고 있다는 것을 확인하였다.

이상과 같이 스피넬 구조를 가진 Ni-Zn 페라이트는 첨가물과 그 양에 따라서 현저한 특성변화를 나타내었으며, 첨가물에 따라서 우수한 燒結特性 및 磁氣特性의 개선을 기대할 수 있음을 확인하였다.

참 고 문 헌

- 1) 愼鏞旎 : 電氣學會誌, 2, (11), 670(1983)
- 2) A. Goldman : *Cer.Bulletin*, 63, (4), 582(1984)
- 3) W.R. Buessen : *Cer.Bulletin*, 63, (4), 582(1984)
- 4) H. Igarashi and K. Okasaki : *J.Am.Cer.Soc.* 60, 51(1977)
- 5) U. Konigi : *IEEE Tr.Mag.* 11(5), 1306(1975)
- 6) J.H. Magee, V.Morton, R.D. Fisher, I.J. Lowe : *Am. Ceramic.Bully*, 50, (12), 966(1971)
- 7) 姜在德 外 : 電氣電子材料學會秋季學術發表大會論文集, p71(1990)
- 8) J. Kulikowski et al : *J.Magn.Mag.Mater.* 26, (1-3), 256(1982)
- 9) D.J. Perduijn et al : *Proc.Brit. Cer.Soc.* 10 263 (1958)
- 10) J.G.M. Lau : *Philips,Res.Repts.Suppl.* P. 104 (1975)
- 11) H. Tsunekana et al : *IEEE Tr.Mag. Magn-6*, 1855(1979)
(1991년 2월 11일 접수)