Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 39, No. 7, pp. 669~674, 2002.

마이크로파 가열을 이용한 Ni-Zn 페라이트의 소결

김진웅 · 최승철† · 이재춘* · 오재희**
아주대학교 재료공학과
*명지대학교 무기재료공학과
**인하대학교 재료공학부
(2002년 4월 19일 접수; 2002년 6월 21일 승인)

Sintering of Ni-Zn Ferrites by Microwave Hybrid Heating

Jin Woong Kim, Seung Chul Choi†, Jae Chun Lee* and Jae Hee Oh**
Department of Materials Science and Engineering, Ajou University, Suwon 441-749, Korea
*Department of Inorganic Materials Engineering, Myungji University, Youngin 449-728, Korea
**Department of Ceramic Engineering, Inha University, Inchon 402-751, Korea
(Received April 19, 2002; Accepted June 21, 2002)

초 록

마이크로파(2.45 GHz, 700 W) 에너지를 이용한 마이크로웨이브 하이브리드 소결법으로 900°C~1070°C의 온도 범위에서 Bi_2O_3와 CuO가 함유된 Ni-Zn 페라이트를 소결하고 이 결과를 일반 소결법으로 소결된 시편과 비교하였다. 각 소결체의 공정 시간은 20~25°C/min의 승온속도에서 60분 이내에 마칠 수 있었다. XRD 분석결과 Ni-Zn 페라이트의 단일상만이 관찰되었으며 일반 소결보다 빠른 시간에 소결이 진행되었다. 970°C에서 15분 소결 했을 때 소결밀도는 98%로 최대값을 나타내었으며, 모든 소결체의 소결밀도는 90% 이상의 소결 밀도를 나타내었다. 마이크로 하이브리드 소결법으로 소결된 시편과 일반 소결법으로 소결된 시편을 비교하면 소결 특성은 비슷한 결과를 얻을 수 있었다. 마이크로파 에너지를 이용한 소결법은 일반 소결법에 비하여 짧은 시간 안에 공정을 완료할 수 있으므로 공정 시간과 에너지 절약 측면에서 유효한 공정으로 판단된다.

ABSTRACT

Ni-Zn ferrite was sintered by microwave hybrid sintering method using microwave energy of 2.45 GHz, 700 W in the temperature range of 900°C~1070°C. A high density (98%TD) Ni-Zn ferrite, added Bi_2O_3 and CuO, with a single phase was obtained by microwave sintering at 970°C for 15 min. All the sintered samples showed sintered density over 90% of TD. These results indicate that the processing time and energy consumption can be reduced significantly by microwave hybrid sintering method.

Key words* : *Microwave hybrid sintering, Ni-Zn ferrite, Rapid sintering

1. 서 론

소프트 페라이트 재료중 고주파 영역에서는 Ni-Zn 페라이트가 전기 비저항이 높아서 Mn-Zn 페라이트에 비하여 와전류 손실을 줄일 수 있기 때문에 주로 사용되고 있다.[1] 대체로 Mn-Zn 페라이트가 10 kHz에서 1 MHz 범위에서, Ni-Zn 페라이트가 1 MHz에서 15 MHz 범위에서 주로 사용되고 있으며 그 이상의 높은 주파수 영역에서는 Ni 페라이트나 hexagonal 페라이트가 주로 사용되고 있다.

본 연구에서는 마이크로파 에너지를 이용하여 고주파용으로 널리 사용되고 있는 Ni-Zn 페라이트를 소결하여 빠른 발열을 통한 소결 시간의 단축과 균일한 미세구조를 통한 물성 증진 가능성을 검토하였다. 마이크로파에 의한 발열은 기존의 방법에 비해 상당히 빠른 속도를 가지고 있는데, 이에 대한 원인으로는 활성화 에너지의 감소와 도약계수(Jumping factor)의 증가에 기인한다고 설명하고 있다.[2]

일반적으로 상온에서는 세라믹스가 마이크로파를 충분히 흡수하지 못하므로 상온에서 마이크로파 흡수능력(tan δ)이 큰 SiC를 사용하여, 세라믹스의 자체 발열이 가능한 온도인 임계전이온도(Critical transition temperature)까지 가열시킨다. 그리고 임계전이온도 이상에서는 세라믹스가 자체 부피 발열에 의하여 소결 온도까지 도달시키는 방법(Microwave hybrid heating)을 쓴다.[3,4] 마이크로파 소결

†Corresponding author : Seung Chul Choi
E-mail : scchoi@ajou.ac.kr
Tel : +82-31-219-2466 Fax : +82-31-219-1610

의 장점은 i) 급속 가열(50~200°C/min)로 공정시간을 단축시킬 수 있다. ii) 구조용 세라믹스 등의 난소결성 재료의 소결에 응용 가능하다. iii) 낮은 활성화 에너지로 치밀화가 빠르게 진행된다는 것 등으로 정리할 수 있다.[5,6] 마이크로파 에너지를 이용한 세라믹 재료의 소결시 90% 이상의 에너지 효율을 나타내어 일반 소결보다 에너지 절약 측면뿐만 아니라 미세구조의 제어에 따른 특성 증진 측면에서도 큰 장점을 가지고 있다.[7]

본 연구에서는 마이크로파 에너지를 이용한 소결과 전기로에 의한 소결을 각각 행하여 얻어진 페라이트 소결체의 특성을 비교 검토하여 마이크로파 하이브리드 소결이 페라이트의 제조공정에 적용이 가능할 것인지를 검토하였다.

2. 실험방법

고순도의 Fe_2O_3, NiO, ZnO를 사용하여 $(Ni_{0.45}Zn_{0.55})Fe_2O_4$의 페라이트 분말을 제조하였으며 저온소결 특성을 높이기 위하여 Bi_2O_3, CuO등의 소결 조제를 5 wt% 첨가하였다. 지르코니아 볼을 이용 습식 밀링을 24시간 한 후 100°C에서 24시간 건조하여 800°C에서 3시간 하소를 하였다. 밀도 측정과 XRD 분석을 위하여 직경 12 mm의 디스크형 시편과 초 투자율을 측정하기 위하여 내경 7.25 mm, 외경 22.2 mm의 도넛형 시편을 제작하였다.

시편은 마이크로웨이브 오븐(MR-M207B, LG)을 사용하여 각각 소결을 행하였으며, 실험에 사용된 마이크로웨이브 오븐의 용량은 700 W로 2.45 GHz의 마이크로파가 발생된다. Fig. 1과 같이 고온 단열재로 반응실을 제작한 후 SiC 기판을 사면에 부착하여 마이크로파의 흡수를 높였으며, 알루미나 플레이트 위에 시편을 올려서 소결하였다. 도넛형 시편 제작은 시편의 특성상 형태의 변형을 방지하기 위하여 지르코니아 재질의 M자형의 세가를 사용하여 제작하였으며, 오븐에 인가되는 전압을 160 V~180 V로 하여 20~25°C/min의 일정한 승온 속도를 유지하였다.

시편의 온도측정은 반응실 상부 중앙에 작은 구멍을 통하여 열전대를 이용하여 측정하였으며, 이때의 온도는 광학온도계(IR-AHOT, CHINO)로 보정을 해 주었으며, 실제의 온도와 차이가 있으므로 본 실험에서는 광학온도계 온도를 참고온도(Reference temperature)로 표시하였다. 소결 후 결정상 분석을 위하여 X-ray 회절분석(MXP3, Mac Science)을 행하였으며, 소결체의 밀도는 아르키메데스법(ASTM: C373-88)에 의하여 측정하였다. 미세구조의 분석은 주사 전자현미경(S-2700, Hitachi)을 사용하여 관찰하였으며, 복소투자율 및 tanδ 측정은 Impedance Analyser(HP-4991A)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

마이크로파를 이용한 페라이트의 소결시 측정된 온도 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 최적의 승온속도는 20~25°C/min이며, 이러한 승온속도로 가열할 경우 전체 소결 공정은 60분 이내에 마칠 수가 있었다. 급속한 승온의 경우에는 대부분의 시편이 열충격에 의하여 파손되었다. 재료의 국부적인 부분에 바람직하지 못한 hot spot에 의한 열충격이 균열을 일으키는 원인으로 사료된다. 그렇기 때문에 마이크로파를 이용한 세라믹 재료의 소결에서는 각 재료에 맞는 승온속도의 최적화가 가장 중요한 공정 변수가 된다.

소결체의 온도 및 시간에 따른 밀도값의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 970°C에서 3시간 이상 일반로에서 소결하였을 때 소결밀도는 이론밀도의 90% 이상 나타나지만, 마이크로파를 이용하여 920°C와 970°C에서 소결 할 경우 수분 정도 짧은 시간동안 소결할 지라도 각각의 소결밀도는 이론밀도의 90% 이상을 나타내고 있다. 또한 소결온도에서의 유지시간이 길어질수록 소결밀도가 증가하고

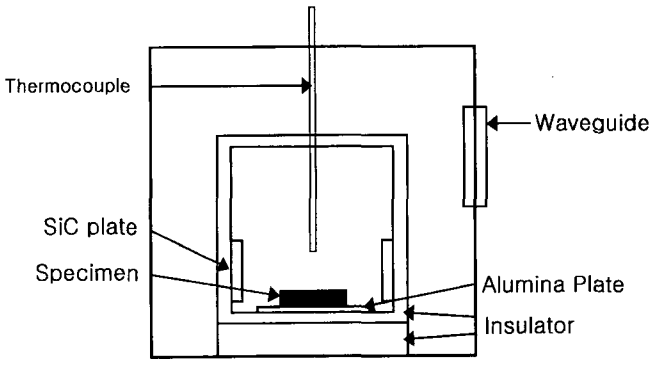

Fig. 1. Schematic diagram of 2.45 GHz multimode microwave applicator.

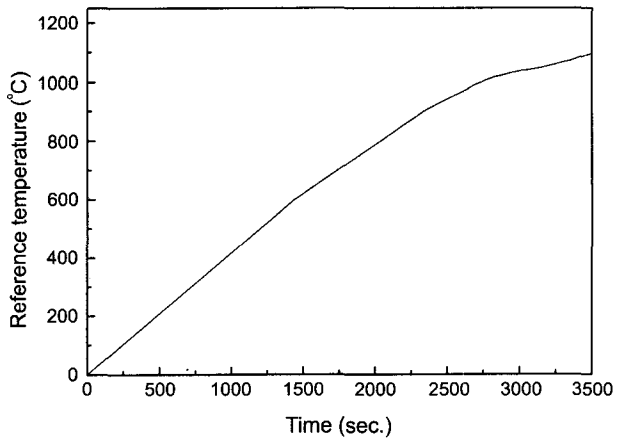

Fig. 2. Heating curve of microwave sintering process.

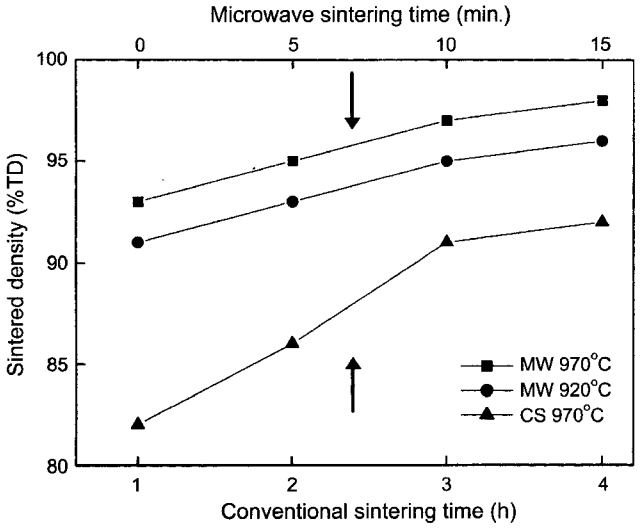

Fig. 3. Variation of sintering density as a function of sintering time in conventional and microwave sintering. (CS : Conventional Sintering; MW : Mircrowave Sintering).

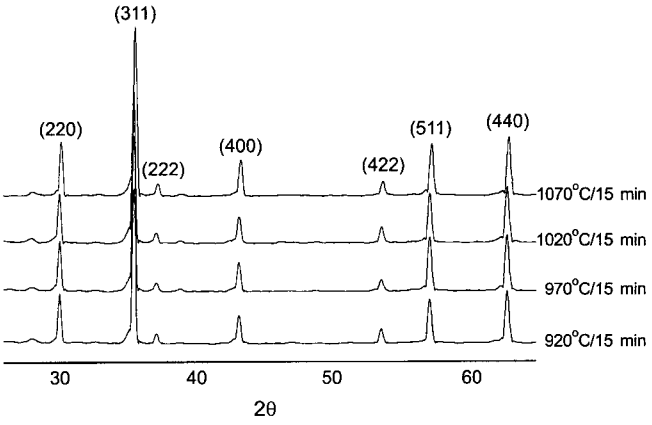

Fig. 4. XRD patterns of the microwave sintered specimens at various sintering temperature.

있으며 970°C에서 15분 소결하였을 때 98%에 해당하는 높은 소결밀도를 얻을 수 있었다. 또한 소결 후에는 15~18%의 직경 수축률이 나타났다.

일반적으로 소결시 소결 온도가 높아짐에 따라 입자크기가 커지고 소결밀도가 높아지며, 낮은 온도에서의 소결은 입자크기가 작고 많은 입계를 가지게 되는데, 마이크로파를 이용한 소결에서는 일반로에서의 소결 때 보다 낮은 온도에서도 높은 소결밀도를 나타내고 있다. 이는 마이크로파를 이용한 소결에서는 일반로에서의 소결보다 입자크기가 큰 소결체를 얻을 수 있고, 적은 에너지를 이용하여서도 높은 소결밀도를 얻을 수 있으므로 에너지와 시간의 절약 측면에서 일반로에서의 소결 때 보다 효율적

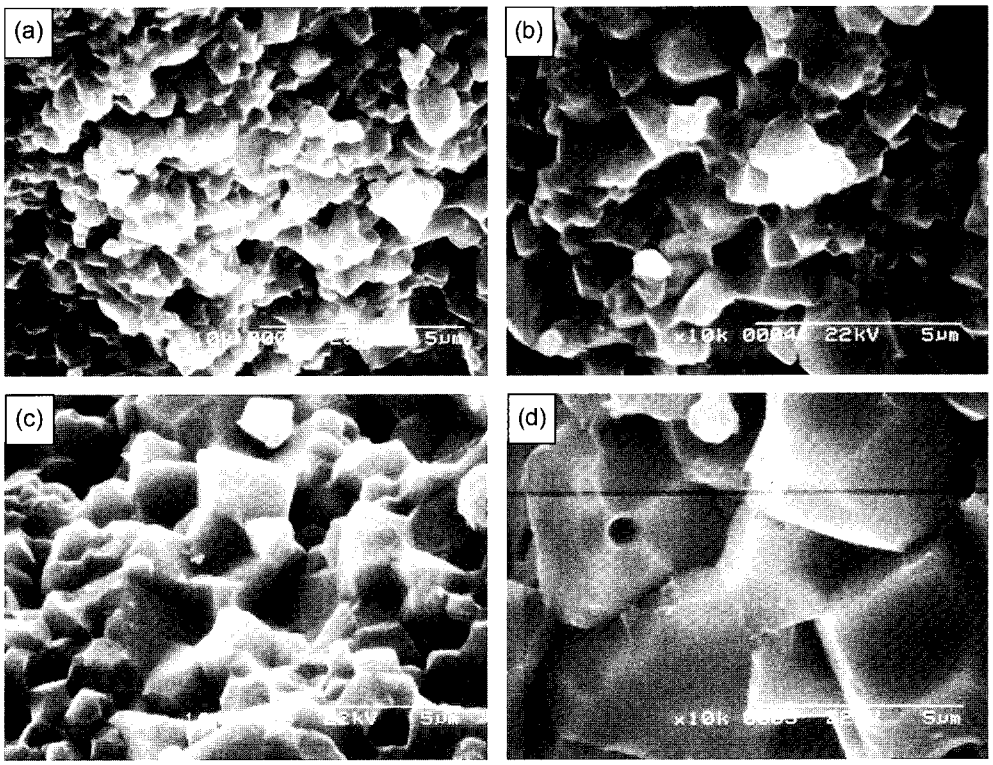

Fig. 5. SEM fracture surface photograph of the microwave sintered specimens at 920°C for (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 10 min and (d) 15 min.

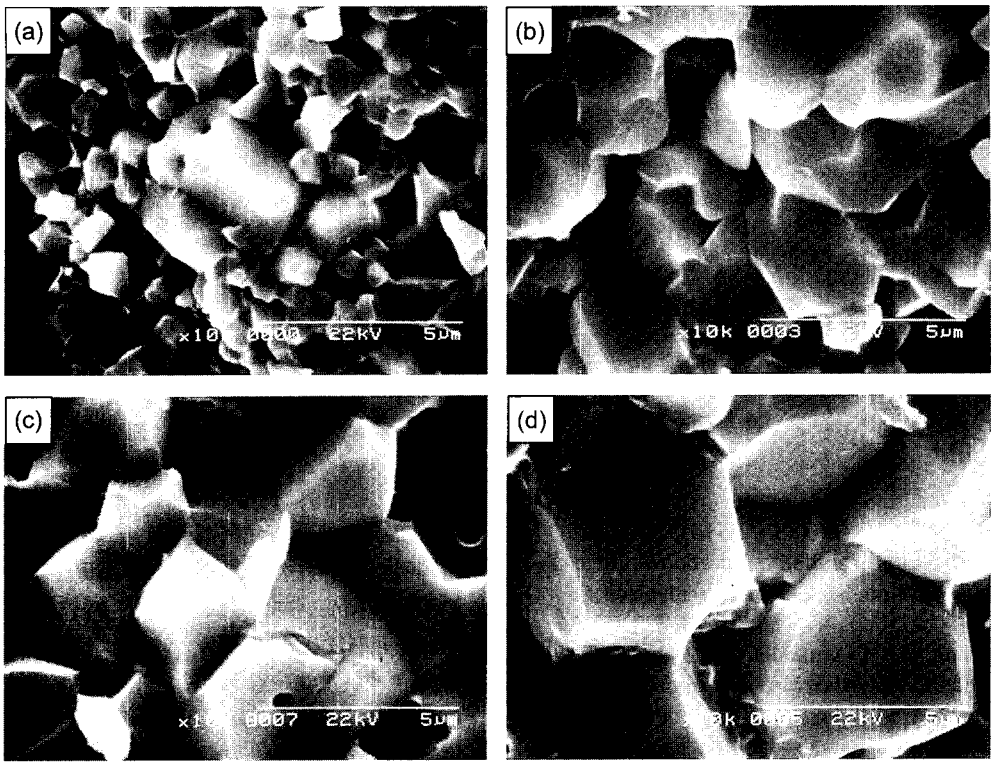

Fig. 6. SEM fracture surface photograph of the microwave sintered specimens at 970°C for (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 10 min and (d) 15 min.

인 소결 방법이 될 수 있으리라 사료된다.

각 소결체의 X-ray 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Ni-Zn 페라이트의 spinel peak만이 나타나고 있으며, α-Fe_2O_3 peak는 나타나지 않았다. 이는 microwave hybrid heating의 특징 중에 하나인 급속 가열을 통하여서 일반 소결에서와 마찬가지로 2차 상이 생기지 않고, 빠른 시간 안에 반응을 통하여 스피넬 구조를 이룰 수 있다는 결론을 얻을 수 있다. 이러한 특징은 페라이트 제조 공정시 생산시간을 단축 시킬 수 있고, 이로 인한 에너지 절약에 많은 효과를 가져올 것으로 사료된다.

Figs. 5, 6에 소결온도와 소결시간에 따른 파단면의 미세구조 사진을 나타내었다. 같은 온도에서 소결한 시편을 비교할 경우 소결 유지시간이 없는 경우 입자가 잘 성장하지 않으며 기공이 여러군데 보이고 있다. 그러나 소결을 15분간 한 결과에서 관찰할 수 있듯이 소결시간이 길어질수록 입성장이 진행되어 치밀하게 되었음을 관찰할 수 있다. 또한 소결온도가 증가할수록 평균 결정립의 크기가 증가되었다.

1 MHz~1 GHz의 주파수 범위에서 소결온도에 따른 복소투자율(μ', μ")을 측정한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 일반로에서 소결한 값보다 마이크로파를 이용하여 소결한 값이 높게 나온 것을 알 수 있으며, 같은 온도에서 소결한 소결체 역시 마이크로파를 이용한 소결체의 값이 높게 나왔다. 마이크로파를 이용한 소결시의 온도는 참고온도로써 일반로의 온도와 차이를 보일 수도 있으나, 밀도 측정결과 일반로에서 보다 높은 소결밀도 값을 나타내고 있기 때문에 결정립 크기의 증가로 인하여 같은 주파수대에서 비교해 볼 때 높은 복소투자율 값을 갖는 것으로 사료된다.

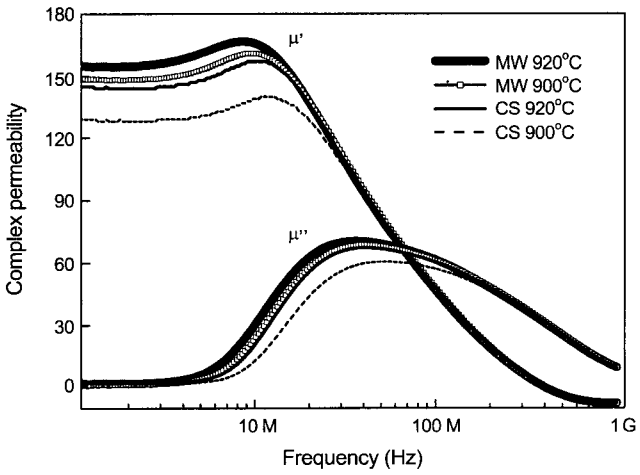

Fig. 7. Complex permeability of the conventional and the microwave sintered NiZn ferrite for 15 min.

소프트 페라이트는 금속자성체에 비하여 10^6배 이상의

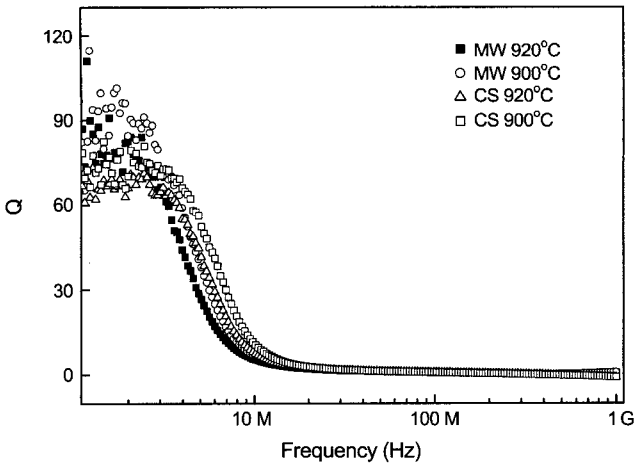

Fig. 8. Q factor of samples sintering by conventional and microwave sintering.

비저항을 가지므로 고주파수까지 일정한 투자율과 낮은 자기손실을 얻을 수 있다. 투자율의 실수부(μ')에 대한 손실을 나타내는 허수부(μ")의 비를 자기손실계수(tanδ)라 한다. Fig. 7에서 투자율의 실수부(μ')값이 10 MHz까지는 일정한 값을 유지하다가 10 MHz에서 공명이 나타나서 낮아지고 있다. 자벽의 이동속도나 자화의 회전속도가 유한하기 때문에 공명이 생기게 되며, 10 MHz 이상의 주파수에서는 각각의 소결체가 자계의 변화에 따라갈 수 없기 때문에 자화에 기여할 수 없게 되어 투자율이 낮아진다.[8] 자기손실계수와 Q 값은 역수 관계를 가지고 있으며, 주파수 범위에 따른 Q 값의 변화를 Fig. 8에 나타내었다. μ'이 감소하고 μ"이 증가하면 자기손실이 증가하여 Q 값이 감소하게 된다. 마이크로파를 이용한 소결체의 Q 값이 일반로에서 소결한 소결체의 Q 값보다 비슷한 범위의 주파대에서 높은 값을 나타내고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 마이크로파를 이용한 페라이트의 소결을 통하여 일반로와의 소결특성을 비교해 보아서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 마이크로파를 이용한 소결에서는 승온속도의 최적화가 가장 중요한 공정 변수이다.

2. 마이크로파를 이용하여 소결한 페라이트의 물성은 발열체를 이용한 기존 소결법과 비교하여 유사한 값을 나타내었다.

3. 마이크로파를 이용한 페라이트의 소결에서는 60분 이내에 소결공정이 완료되기 때문에 일반로에서의 소결에서 보다 빠른 시간안에 소결이 가능하여 에너지 절약 측면에서도 유리한 소결공정으로 판단된다.

4. 마이크로파를 이용하여 소결한 소결체는 일반로에서 소결한 소결체 보다 낮은 온도에서도 높은 소결밀도를 나타내며, 970°C에서 15분 소결하였을 때 98%의 소결밀도를 보이고 있다.

5. 마이크로파를 이용하여 소결한 소결체를 분석한 결과 짧은 시간의 반응을 통하여서 스피넬 상이 생성되었음을 관찰할 수 있었고, 투자율과 Q 값은 비슷한 주파수 영역에서 일반로에서 소결한 소결체 보다 높은 값을 나타내고 있다.

감사의 글

본 연구는 2001년도 한국과학재단 특정기초연구지원(R01-1999-00192)에 의하여 수행되었습니다.

REFERENCES

1. S. Komarneni, E. Fregeau, E. Breval and R. Roy, "Hydrothermal Preparation of Ultrafine Ferrites and their Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** [1] C26-C28 (1988).
2. K. Bai and H. G. Kim, "Microwave Sintering Behavior and Electrical Properties of $BaTiO_3$ Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [11] 1203-11 (1998).
3. S. W. Hong, B. J. Chae, J. S. Hong, Z. S. Ahn and S. C. Choi, "Rapid Sintering of PZT Piezoelectric Ceramic by Using Microwave Hybrid Energy," *J. Kor. Assoc. Cryst. Growth*, **5** 135-41 (1995).
4. Y. L. Choi, J. Y. Ahn, Z. S. Ahn, D. K. Paik and S. C. Choi, "Microwave Hybrid Sintering of NTC Themistor," *J. Kor. Assoc. Cryst. Growth*, **8** 508-12 (1998).
5. W. H. Sutton, "Microwave Processing of Ceramic Materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** [2] 376-86 (1989).
6. D. H. Kim, S. R. Oh and C. H. Kim, "Densification and Grain Growth of Alumina Heated by Microwave," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **29** [4] 305-11 (1992).
7. S. Das and T. R. Curlee, "Microwave Sintering of Ceramics: Can we save Energy?," *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66** [7] 1093-94 (1987).
8. T. Hiraka, K. Okutani and T. Oshima, "Electronic Material-Ferrite," pp. 31-93, Maruzen, 1986.
9. C. Y. Tsay, K. S. Liu, T. F. Lin and I. N. Lin, "Microwave Sintering of NiCuZn Ferrites and Multilayer Chip Inductors," *J. Magnetism and Magnetic Mater.*, **209** 189-92 (2000).
10. B. Swain, "Microwave Sintering of Ceramics," *Metal Prog.*, **134** [3] 76-82 (1988).
11. R. G. Ford, "Microwave Processing Symposium Report," *Materials in Processing Report*, **3** [4] 1-4 (1988).
12. W. B. Campbell and J. V. Shivers, "Microwaves for Ceramic Process Control," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **52** [3] 260-62 (1973).
13. W. H. Sutton and W. E. Johnson, "Method for Microwave Heating," U.S Pat. No. 4140887, Feb. 20, 1979.
14. F. Okada, S. Tashiro and M. Suzuka, "Microwave Sintering

of Ferrites," in Advances in Ceramics, 15, 201-205 International conference on ferrites, Part I. Edited by F. Y. Wang, Am. Ceram. Soc Westerville, OH, 1986.
15. V. K. Varadan, Y. Ma, A. Lakhtakia and V. V. Varadan, "Microwave Sintering of Ceramics," pp. 45-57 in Microwave Processing of Materials, Vol. 124, Edited by W. H. Sutton, M. H. Brooks and I. J. Chabinsky, Materials Reserch Society, Pittsburgh, PA, 1988.
16. H. Fukushima, T. Yamanka and M. Matsui, "Microwave Heating of Ceramics and its Application to Joining," pp. 267-72 in Microwave Processing of Materials, Vol. 124 Edited by W. H. Sutton, M. H. Brooks and I. J. Chabinsky, Materials Reserch Society, Pittsburgh, PA, 1988.
17. L. M. Sheppard, "Manufacturing Ceramics with Microwaves: The Potential for Economical Production," *J. Am. Ceram. Bull.*, **67** [1] 1656-61 (1988).