

Cu-Zn-Mg ferrite의 조성성분 및 소결온도에 따른 자기적 특성변화 연구

고재귀[†]

숭실대학교 자연과학대학 물리학과

Variation of Magnetic Properties of Cu-Zn-Mg Ferrites with Various Compositions and Sintering Temperatures

Jae Gui Koh[†]

Department of Physics, Soongsil university

(2003년 4월 21일 받음, 2003년 6월 12일 최종수정본 받음)

Abstract Small amounts of additives such as mol % 0.13 NiO and mol % 0.01 CaCO₃ were added to Cu-Zn-Mg ferrites. Basic composition of the Cu-Zn-Mg ferrites was Cu_{0.161}Fe_{0.054}Zn_{0.486}Mg_{0.407}Fe_{1.946}O₄ (group A) and Cu_{0.263}Fe_{0.027}Zn_{0.503}Mg_{0.262}Fe_{1.973}O₄ (group B). Specimens were sintered at different temperatures (1010, 1030, 1050°C) for 2 hours in air followed by an air cooling. Then, effects of various composition and sintering temperatures on the microstructure and the magnetic properties such as inductions, coercive forces, and initial permeabilities of the Cu-Zn-Mg ferrites were investigated. The average grain size increased with the increase of sintering temperature. The magnetic properties obtained from the aforementioned Cu-Zn-Mg ferrite specimens were 1,724 gauss for the maximum induction, 1.0 oersted for the coercive force, and 802 for the initial permeability. These magnetic properties indicated that the specimens could be utilized as the core of IFT (intermediate frequency transformer) and antenna in the amplitude modulation.

Key words Sintering temperature, initial permeability, grain size, magnetic induction

1. 서 론

연자성 물질로서 ferrite가 많이 사용되는 이유는 금속 자성재료보다 비저항이 10²~10⁶ 정도 높고 와전류 손실이 적어 kHz 이상의 주파수에서는 금속자성재료를 사용할 수 없기 때문이다. 또 금속자성재료에 비해서 ferrite는 분말야금학적 방법에 의해 사용하기 편리한 소형 또는 임의의 복잡한 형상으로 만들 수 있고, 산화물이므로 부식에 강하여 오래 사용할 수 있기 때문이다. 그러나 산화물이기 때문에 금속자성체에 비해서 초투자율은 1/5~1/10, 자속밀도는 1/3 정도로 낮아 저주파 대전력용 자성재료로는 적당하지 않으며, 큐리온도도 금속자성체에 비해서 낮은 것이 결점이다.^{1,2)}

이와 같은 Ferrite는 원료 성분조성 및 소결온도 변화에 따라서 아주 민감한 특성 값을 나타낸다. 원료 성분 조성에서 0.01 mol%의 다른 성분만 들어가도 1°C의 secondary peak shift를 일으키는 오차의 원인이 되며, 소결조건은 화학적 조성, 상의 변화, 기공의 양·크기·위치, 밀도, 결정입자 크기 등에 영향을 준다. 따라서 본 연구에서는 가격이 저렴하고 제조공정이 비교적 단순한 반면 안테나, 편향코일, IFT, 고주파코일, μ -tuner 등의 코어에 이용도가 높은 Cu-Zn 계통의 ferrite를 선택하여 원료 성분조성 및 소결온도의 변화에 따른 여러 가지 물

리적 특성의 변화를 조사함으로써, 각종 특성치를 최적화할 수 있는 조건을 수립하고자 하였다.

2. 시편 제조

기본조성이 Cu_{0.161}Fe_{0.054}Zn_{0.486}Mg_{0.407}Fe_{1.946}O₄인 ferrite에 0.13 mol NiO와 0.01 mol CaCO₃를 첨가한 후, 기본조성으로 만든 시편과 첨가물을 넣어서 만든 시편을 각각 A 및 A'이라 명명하였다. 또한 다른 기본조성 Cu_{0.263}Fe_{0.027}Zn_{0.503}Mg_{0.262}Fe_{1.973}O₄에 0.13 mol NiO와 0.01 mol CaCO₃를 첨가시켜서 만든 시편을 각각 B 및 B'이라 하였다. NiO는 자기유도 값을 높이기 위해서 사용하였으며, CaCO₃는 용점이 낮아 소결온도가 520°C 이상이 되면 액상이 되어 소결을 촉진시킨다고 생각되므로 flux로서 사용하였다.³⁾ 우선 원료분말들이 균일하게 분산되도록 12시간 동안 ball mill로 혼합하였다. 혼합된 분말이 균일하게 성형되도록 이 분말에 결합제로서 P.V.A 약 3% 용액을 첨가시켰다. 결합제가 첨가된 분말을 35 mesh에 통과시켜 과립을 만들고 수분이 3~5% 함유된 과립이 될 때까지 건조시켰다. 이렇게 건조시킨 과립에 윤활제로 stearin acid를 넣은 후 2 ton/cm²의 압력을 가하여 내경 20 mm, 외경 32 mm, 높이 10 mm인 toroid형 시편을 만들었다. 소결은 1010, 1030, 및 1050°C에서 각각 실시하였다.⁴⁾ 이때 1010°C에서 2시간 동안 소결하여 만든 시편들을 각각 1-A, 1-A', 1-B, 1-B'라 명명하고,

[†]E-mail: jgkoh@ssu.ac.kr

1030°C와 1050°C에서 2시간 소결하여 만든 시편들을 각각 2-A, 2-A', 2-B, 2-B'와 3-A, 3-A', 3-B, 3-B'라 하였다. Cu-Zn 계통의 ferrite에서는 소결 분위기가 자기적 특성 (자기유도 및 보자력)에 큰 영향을 미치지 않기 때문에, 이들 시편들은 모두 공기 중에서 소결하고 냉각하였다.

3. 측정 방법

내경 17.58 mm, 외경 29 mm, 높이 8.8 mm인 toroid 형의 소결 시편들의 자기적 특성변화를 조사하기 위하여 미세조직 및 전기·자기적 특성을 측정하였다. 우선 연마지로 시편들을 연마한 후에 1.0 μm 및 0.3 μm Al₂O₃ 분말로 연마하였다. 연마한 시편들을 47% HF 용액을 사용하여 5분간 부식한 후 금속현미경을 사용하여 시편들의 미세조직을 관찰하였다. 결정립 크기는 linear intercept method에 의해서 계산하였고, 100 배율에서 inch당 결정립 수를 구해서 다음 식에 대입하여 ASTM 결정립 크기 수 N을 계산하였다.⁵⁾

$$\log n_A = (N-1) \log 2,$$

n_A : number of grains per square inch at
× 100 magnification

N : ASTM grain size number

B-H 곡선을 얻기 위해서 시편에 감을 1차코일 수 N_p 및 2차코일 수 N_s 를 Faraday 유도법칙과 Ampere 법칙을 이용하여 만든 아래 식에 의해서 구했다.⁶⁾

$$H = 0.4 N_p I / L$$

$$N_s A B > 100 \times \text{tracing time} / \text{accuracy of flux meter}$$

여기서 H는 5 Oe, I는 3 A, L은 시편의 magnetic path length, A는 시편의 단면적이고, B-H loop의 flux meter의 accuracy는 0.5%이고 tracing time은 안전도를 고려하여 1분으로 정했으며, B는 측정시편들에서 예상되는 자기유도 값으로 약 2 kG로 설정하였다.

4. 결과 및 고찰

성형된 3-A 시편을 원자흡수분석기를 사용하여 성분 분석한 결과를 Table 1에 나타내었다. 분석한 시편의 성분 비율의 합이 거의 100%에 이르는 것은 혼합 비율대로

시편이 잘 만들어 졌다는 것을 의미하며, 완전하게 100%가 되지 않는 것은 첨가물 및 원료들의 순도와 혼합과정에서 오는 오차 때문이라고 생각된다.

미세조직에 대한 ASTM 결정립 크기 수를 계산해서 Table 2에 나타내었다. 2-A, 2-A' 시편들의 결정립 크기를 ASTM 번호로 기술하면 11(결정립 평균직경 : 7~8 μm), 13.5(3.0~3.5 μm)였고, 2-B, 2-B' 시편들의 결정립 크기는 12.5(4.7 μm)와, 13(4.0 μm)이었다.⁷⁾ 3-A, 3-A' 시편들의 결정립 크기는 8과 13으로 측정되어, 3-A 시편에서 결정립 크기가 매우 크게 나타남을 알 수 있었다. 1-A, 1-A', 1-B, 1-B' 시편에 대한 ASTM 번호는 12, 15 이하 및 14, 15 이하로 각각 측정되었다. 이들 시편들에서 보면 기본조성으로 만든 시편들보다 NiO, CaCO₃를 첨가한 조성으로 만든 시편들의 결정립 크기가 더 작게 나타났다. 이와 같은 현상은 Ni-Zn ferrite의 기본조성에 V₂O₅와 Bi₂O₃를 첨가한 경우에도 발견되었는데, 이는 V와 Bi가 많은 액상에서는 결정립 성장에 대한 활성화 에너지가 적어서 확산율이 좋아지기 때문이다.⁸⁾ 본 실험에서도 NiO와 CaCO₃의 첨가에 의해서 위와 같은 현상이 발생하는 것으로 생각된다. 소결온도가 증가하면 조성에 관계없이 평균 결정립 크기가 증가하였다. 소결온도가 증가하면 결정립 크기도 증가하는 이러한 결과는 결정립이 이웃 결정립을 흡수하여 성장하기 때문이라고 생각된다.

Fig. 1은 자기장의 세기를 H = 10 Oe로 가할 때 소결온도에 따른 최대자기유도(B_m)의 변화를 보여주는 것으로, A, A', B, B' 시편들의 최대자기유도는 소결온도가 1030°C일 때 각각 1,685, 1,724, 1,316, 1,340 G로 나타났다. 소결온도 1030°C에서의 최대자기유도가 1050°C나

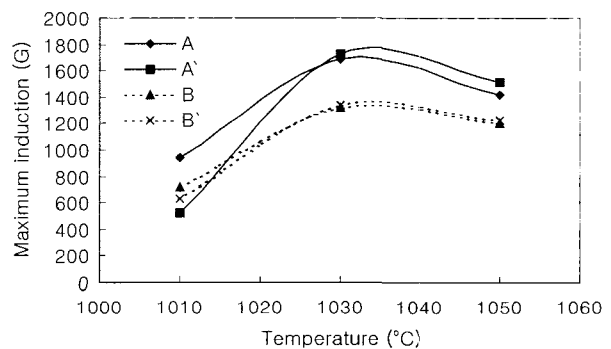


Fig. 1. Sintering temperature vs. maximum induction.

Table 1. The analyzed weight percent composition of Cu-Zn-Mg ferrites by atomic absorption.

Raw materials	Fe ₂ O ₃	MgO	ZnO	CuO	total
Batch weight %	68.54	9.05	17.82	4.59	100
Analyzed weight %	68.63	6.96	16.80	5.01	97.4

Table 2. The relationship between ASTM grain size numbers and specimen numbers.

Specimen No.	1-A	1-A'	1-B	1-B'	2-A	2-A'	2-B	2-B'	3-A	3-A'
ASTM No.	12	15	14	15	11	13.5	12.5	13	8	13

1010°C에서 보다 크게 측정되었으며, 아울러 A 및 A' 시편들이 B 및 B' 시편들보다 더 높은 자기유도 값을 나타내었다. 그 중에서도 A' 시편들이 가장 큰 자기유도 값을 보였는데, 이와 같이 나타나는 이유는 소결밀도가 증가하여 결정립자 내부에서 반자계를 형성하는 기공이 감소되었기 때문으로 판단된다.⁵⁾

소결온도에 따른 잔류자기유도(Br)의 변화를 Fig. 2에 표시하였는데, 이 Figure에서 알 수 있는 바와 같이 A, A', B, B' 시편들의 잔류자기유도는 소결온도 1030°C에서 각각 976, 1,216, 826, 887 G로 측정되어, 소결온도 1010°C나 1050°C에서 보다 크게 측정되었다. (Table 3 참조)

결정립 크기와 잔류자기유도와의 관계를 살펴보면 소결온도 1030°C에서 A와 A' 시편의 ASTM 번호가 11과 13.5로 나타나, 결정립 크기가 작을수록 잔류자기유도 값이 크게 나타남을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 기공율이 증가할수록 잔류자기유도가 감소하기 때문인 것으로 생각되며, 1050°C에서도 같은 현상이 나타났다. 1010°C의 소결온도에서는 결정립 변화가 미소하고 결정

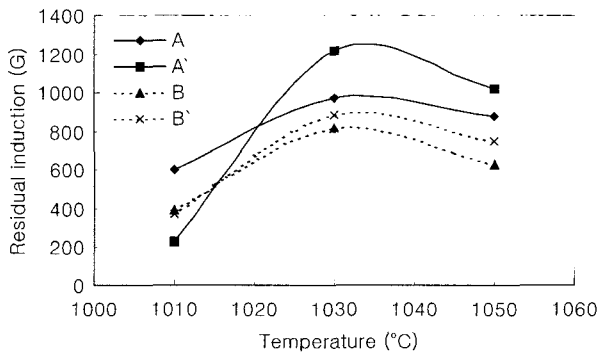


Fig. 2. Sintering temperature vs. residual induction.

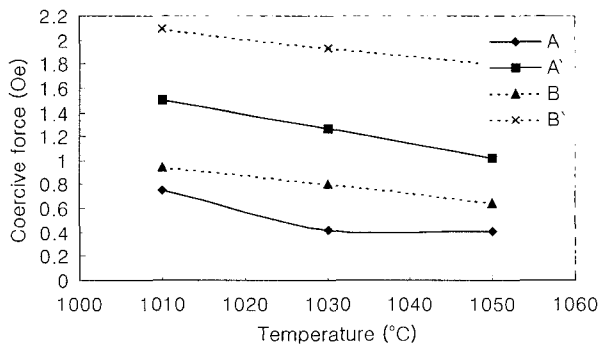


Fig. 3. Sintering temperature vs. coercive force

립 크기가 클수록 자기유도 값은 큰 값으로 나타났지만, 그 자기유도 값은 1030°C나 1050°C의 자기유도 값에 비해서 아주 작은 값이기 때문에 소결온도로서 적당하지 않다는 것을 의미한다.

Fig. 3은 소결온도에 따른 보자력의 변화를 조사한 것인데, 첨가물이 들어간 시편들이 기본성분의 시편들보다 큰 값을 나타내었다. A, A', B, B' 시편들에 대한 보자력은 소결온도 1010°C 및 1050°C에서 각각 0.75, 1.50, 0.94, 2.09 Oe 및 0.41, 1.02, 0.64, 1.80 Oe로, 모두 온도가 증가할수록 보자력은 감소하였다. 이와 같은 현상은 입자크기의 소결조건에 따른 변화와 비슷한 현상으로써, 입자크기가 증가함에 따라 자벽의 이동이 쉽게 일어나서 보자력이 작아지기 때문으로 판단된다. (Table 2 참조). 결정립 크기와 보자력과의 관계를 살펴보면 소결온도 1010°C, 1030°C 및 1050°C 모두에서 결정립 크기가 작을 때 높은 보자력이 나타남을 알 수 있었다.

소결온도에 따른 초투자율(μ_i)의 변화를 Fig. 4에서 볼 수 있는데, 소결온도가 일정할 때 첨가물이 들어간 시편들의 초투자율 값이 기본조성시편들의 초투자율 값보다 더 작게 나타났다. 또한 온도가 증가함에 따라 투자율도 증가하며, 보통 Curie 온도 바로 아래에서 투자율이 최대가 되고 Curie 온도에서는 급격히 감소하는 바와 같이, 본 실험에서도 소결온도가 증가함에 따라 초투자율이 증가하였다. 결정립 크기와 초투자율과의 관계에서 결정립 크기가 클수록 초투자율 값도 크게 나타남을 알 수 있었는데, 이와 같은 현상은 결정이 커지면 기공(pore)들의 수가 감소하여 투자율이 증가하기 때문이라고 생각된다.

Fig. 5는 소결온도가 1010, 1030, 1050°C인 시편들의 잔류자기(Fig. 2)와 초투자율(Fig. 4)의 관계를 표시한 것으로, 소결온도가 1010°C일 때보다 1030°C나 1050°C에서 더 높은 초투자율 값을 얻을 수 있음이 판명되었고,

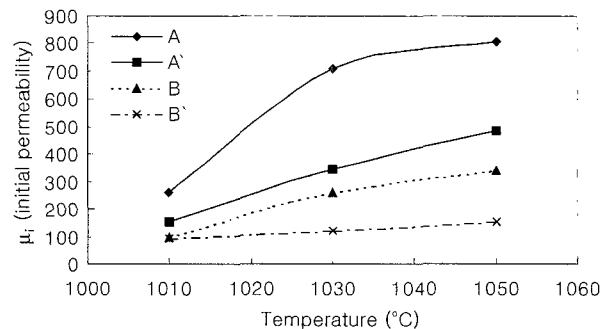


Fig. 4. Sintering temperature vs. initial permeability.

Table 3. Values of Bm, Br, and Hc for each specimen.

specimen	1010°C				1030°C				1050°C			
	A	A'	B	B'	A	A'	B	B'	A	A'	B	B'
Bm (G)	945	520	715	627	1685	1724	1316	1340	1420	1511	1202	1222
Br (G)	601	233	391	373	976	1216	820	887	876	1021	627	751
Hc (Oe)	0.75	1.50	0.94	2.09	0.42	1.27	0.81	1.93	0.41	1.02	0.64	1.80

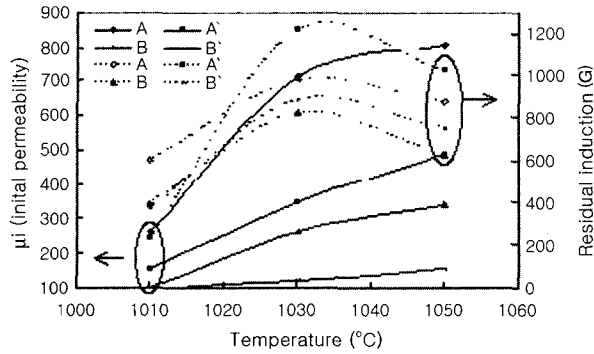


Fig. 5. Variation of initial permeability and residual induction with sintering temperatures.

잔류자기는 소결온도 1030°C에서 시편에 관계없이 제일 높은 값을 보였다. 이 시편들의 특성 값(잔류자기, 초투자율)으로 미루어 보아 AM 안테나, IFT 및 μ -tuner 등의 코어로 이 재료를 사용할 수 있을 것으로 생각된다.

이상과 같이 소결온도의 변화에 따른 각 시편들의 자기적 특성 값인 Bm, Br 등을 조사했을 때, 소결온도 1030°C에서 기본 조성성분 A에 NiO와 CaCO₃를 첨가제로서 넣은 A' 시편의 자기적인 특성 값이 가장 우수하게 측정되었다.

5. 결 론

기본조성에 첨가제로서 NiO와 CaCO₃를 넣어서 1010, 1030, 1050°C에서 소결한 시편들에서의 특성변화는 다음과 같다.

- 1) 소결온도가 증가함에 따라 평균 결정립 크기도 증가하였으며, 기본조성시편의 결정립 크기가 첨가물이 들어간 시편의 결정립 크기보다 크게 나타났다. 그러나 결정립 크기가 작을수록 자기유도, 보자력 등이 우수하였다.
- 2) 온도변화에 따른 최대자기유도 및 잔류자기유도는

소결온도가 1030°C일 때, A'시편에서 1,724 G 및 1216 G로 가장 우수한 값을 보였다.

3) 보자력은 0.4~2.1 Oe로 전형적인 연자성 ferrite 코어의 범위에 속하였다.

4) 초투자율은 소결온도가 1050°C일 때, A 시편에서 800정도의 높은 값을 얻었다.

5) 소결온도가 증가할수록 초투자율은 증가하는데 반해 보자력은 감소하였다.

이와 같은 Cu-Zn ferrite 시편들의 최대자기유도, 잔류자기유도, 보자력, 초투자율 값들이 각각, 1,724 G, 1,216 G, 약 1 Oe, 500~800인 점을 감안할 때, 이 ferrite들이 AM 안테나, IFT 등의 각종 코어들을 경제적으로 대체할 수 있는 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 숭실대학교 교내연구비 지원으로 이루어 졌으며, 이에 감사합니다.

참 고 문 헌

1. J. S. Kim and J. G. Koh, *J of Kor. Mag. Soc.* **13**(1), 15 (2003).
2. R. C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials Principles and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., 357 (2000).
3. 平賀貞太郎, *Ferrite*, 丸善株式會社 47 (1988).
4. K. U. Kim and J. G. Koh, *New Phys.* **26**(6), 540 (1986).
5. J. G. Koh, *Kor. J. of Mat. Res.* **12**(7), 791 (2002).
6. J. G. Koh and J. M. Song, *Basics and Applications of Magnetic Physics*, Soongsil Univ. Press, Seoul, (2001) pp. 186.
7. ANST/ASTM E-112-77 (1977).
8. J. T. Baek, etc., *J of Kor. Mag. Soc.* **16**, 97 (1983).
9. C. W. Kim and J. G. Koh, *J. M. M. M.* **257**, 355 (2003).
10. A. A. Sattar and A. M. Samy, *Proc. of ICF 8 on Ferrite*, *Jap. Soc. Powder and Powder Metallurgy* 500 (2000).