

원료 변화에 따른 Ni-Zn Ferrite의 물리적 특성에 미치는 영향

고재귀†
충실대학교 물리학과

Effects by Variation of Raw Materials on Physical Properties of Ni-Zn Ferrite

Jae Gui Koh†

Department of Physics, Soongsil University

(2006년 6월 30일 접수, 2006년 9월 7일 최종수정본 접수)

Abstract We studied the physical properties of Ni-Zn ferrites by adding different chemicals such as SO₄, Cl, and NO₃. Specimens were prepared by the coprecipitation method and sintered at temperatures 950°C, 1,150°C, and 1,350°C, respectively. X-ray diffractions showed a spinel structure and the optical microscopy revealed grain size of 0.3 to 0.6 μm. The optimum sintering temperature to obtain fine, sintered microstructure depended on the additive: Cl and NO₃ at 950°C and SO₄ at 1,150°C. According to particle size analysis, higher magnetic permeability and magnetization value were observed with Cl and NO₃ than SO₄. As sintering temperature was raised from 950°C to 1,350°C, the average grain diameter, initial permeability and the magnetic moment also increased.

Key words microstructure, magnetic properties, Co-precipitation, spinel structure, ferrite.

1. 서론

최근 전자산업의 보대를 이루고 있는 전자부품 산업은 표면실장기술(Surface Mounting Technology)의 진보와 함께 소형화, 경량화, 고밀도화, 고성능화 및 다기능화가 지속적으로 이루어지고 있으며, 전자부품에서 큰 위치를 차지하는 ferrite역시 그 중요한 대상이 되고 있다.^{1,2)}

본 논문에서 다루는 Ni-Zn계 ferrite는 Mn-Zn계 ferrite에 비해서 투자율은 낮으나, 고유저항이 높아 와전류손실이 작고 와전류손실 ∝ (주파수)²/고유저항 온도 안정성이 양호하여 넓은 주파수 범위에 걸쳐서 사용이 가능하고 오디오 및 비디오 세플 등의 고주파용 자선코어에 많이 이용되어오고 있다.³⁾

Ferrite에 첨가물을 넣었을 때 아래와 같은 식에 의해서 와전류손실 및 잔류손실 감소로 손실이 감소된다고 설명하고 있다.⁴⁾

$$\tan\delta = \tan\delta_h + \tan\delta_e + \tan\delta_i = h_1(L/V)^{1/2}i + e_1f + r_1$$

여기서 $\tan\delta_h$ 은 히스테리손실, $\tan\delta_e$ 와전류손실, $\tan\delta_i$ 잔류 손실을 나타내고, 각각의 손실은 다음과 같은 강령식으로 표현된다.

$$\tan\delta_h = h_1(L/V)^{1/2}i$$

$$\tan\delta_e = e_1f$$

$$\tan\delta_i = r_1$$

L은 코어에 감겨있는 코일의 인덕턴스(H), V는 코어의 체적(cm³), h₁은 히스테리시스 손실계수, e₁는 와전류 손실계수, r₁는 잔류 손실계수, i는 전류, f는 주파수를 언급한다.

첨가물은 대부분의 경우 손실은 감소시키나 투자율을 저하시키는 효과가 있다고 이야기하며, 보통 ferrite의 주 원료인 Fe이온과 이온 빈강이 비슷한 첨가물을 넣을 경우, 원자가 및 전자구조의 차이에 의해서 결정격자의 변형을 일으키며, 이러한 변형으로 이방성을 가지는 자구가 형성되면, 이 자구 내의 스핀은 고정되며, 이온 빈강이 코어 다른 첨가물은 입계에서 응집하여 non-magnetic film을 형성하고, 이 film은 부근의 격자를 변형시켜 투자율을 저하시키며, 첨가물 중 소결시 liquid film을 형성하는 경우는 불규칙 입자 성장을 촉진하는데, 이것은 액상이 입계의 표면에너지를 변화시키기 때문이다.

Ferrite의 물리적 특성은 고유특성(원료조성, 결정구조)과 외적특성(제조공정)이 있으며, 고유특성에는 자기이방성, 포화자화, 자왜, 큐리온도 및 고유저항 등이 있으며, 외적

†E-Mail : jgkoh@ssu.ac.kr

특성으로는 초투자율, 보자력 및 자기손실 등을 언급할 수 있는데, 이러한 고유특성 및 외적특성 등을 측정하였다.

본 연구는 전통적인 세라믹 공정에서 탈피하여 화학적으로 균일하고, 기립자들이 고른 입도분포를 지니며, 입자형태의 조절이 가능한 화학적 방법과 미세한 분말을 제조하기 위해서 원료의 개연변화에 따른 물리적 특성을 관찰하기 위하여 SO₄계열, Cl계열과 NO₃계열의 첨가량을 달리 하고, Ni-Zn계 ferrite의 입자에 높은 저항층을 형성하고 소결을 촉진시켜서 낮은 손실, 높은 투자율 및 자기유도를 얻기 위한 목적으로 0.1 mol% SiO₂와 0.04 mol% V₂O₅를 첨가하여⁹⁾ 첨가물에 의한 Ni-Zn ferrite를 제조하고 이들 각각에 대한 물리적인 특성값(자화, 초투자율, 손실 factor 등)을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편제조

Raw material로 순도가 extra pure급(SO₄, Cl, NO₃)계열과 (Ni, Cu, Zn)금속염을 혼합하여 초투자율을 크게 하기 위해서 다음과 같은 수식 [$\mu \propto (M^2/aK_1 + b\lambda \sigma)$] 여기서 a, b는 정수]에서 이방성 상수 K₁=0, 자화 $\lambda=0$ 되는 부분을 택하고, 공침법을 사용해 (Table 1)과 같은 조성으로 시편을 제조하였다.

조성은 정량 계측하여 증류수 100 ml에 각각 섞어 가열 교반하여 용해 후 100°C 증발실험 장치에서 혼합하였다. 공침계로서 NaOH를 첨가하여 pH 10 분위기에서 8시간 가열 교반하여 금속슬러리를 얻었다. 수세와 진조를 2번 이상으로 하여 NaCl 성분 및 불순물을 제거한 후 진조된 ferrite 분말을 유발에 넣고 잘 분쇄하여 200 mesh를 통과시켜 입자크기를 고르게 조절하고 여기에 서편에서 언급한 SiO₂와 V₂O₅를 첨가하였으며, 가소는 400°C에서 4시간동안 진행하였으며 다시 분쇄 후 분말 5g에 3wt% PVA를 혼합하여 toroidal형태의 시편을 만들었다. 소결온도는 승온 속도 1.8°C/min로 각각 950°C, 1,150°C, 1,350°C로 200°C 간격으로 각각의 최고온도에서 4시간 유지시킨 후, 1.8°C/min으로 서서히냉각하고 100°C 근처에서 전원을 끄다.

2.2 측정

2.2.1 입도 및 미세조직 분석

가소 후 분쇄하여 만든 분말을 sodium pyrophosphate (Na₂P₇O₁₀·10H₂O)용액과 초음파 세척기로 약 2분간 잘 분산시킨 다음 레이저식 입도분포 측정기(Malvern Instruments Mastersizer S)를 이용하여 평균입경 및 입도분포를 측정하였고, 가소온도는 TG을 통해서 확인하였으며, 소결시편의 결정립은 금속현미경(Leica, LABORLUX 12 ME S)을 사용하여 시편의 파단면과 linear intercept method로 grain size을 조사하여 소결온도에 따른 미세구조를 관찰하였고, SEM측정으로 확인하였다.

2.2.2 소결밀도 및 고유저항측정

소결 전후의 toroid형 시편의 입경을 측정하여 density determination kit(Sartorius, YDK01)과 electric analytical balance(Oertling, NA164)를 사용하여 archimedean법으로 소결밀도를 관찰하였으며, 고유저항은 super megaohmmeter(당화전화, A7745K)를 사용하여 소결한 시편들의 표면에 아말감을 바른 후 상온에서 측정하였다.

2.2.3 물리적 특성조사

Vibrating Sample Magnetometer(LDJ,9600)를 사용하여, 인가자장 5,000 Oe 내에서 자속밀도 및 보자력을 측정하였고, ferrite의 주파수 특성을 측정하기 위하여 toroid형 시편에 직경 0.50 mm의 에나멜선을 10회 고르게 감은 후 LF-impedance Analyzer(HP, 4182A)를 사용하여 1~30 MHz에서 인덕턴스(L), 손실인자(Q), 임피던스(Z), 전류에 대한 실효저항(R_{eff}) 등을 측정하고, 투자율은 아래와 같은 식에 의하여 계산하였다.

$$u_{s1} = l \cdot L / u_0 \cdot A \cdot w \cdot N^2$$

$$u_{s2} = l \cdot (R_{eff} - R_w) / u_0 \cdot A \cdot w \cdot N^2$$

여기서

u_{s1} : Serial mode에서 측정한 복소 투자율의 실수성분

u_{s2} : Serial mode에서 측정한 복소 투자율의 허수성분

l : 시편의 평균 자로[mm]

L : 시편의 자기 inductance[H]

u_0 : 진공투자율[H/m]

A : 시편의 단면적

N : 감은수

R_{eff} : 시편을 포함한 coil의 손실 저항[Ω]

R_w : coil만의 저항[Ω]

w : 각 주파수[rad/s]

Table 1. Composition ratio of element materials

	series of SO ₄	Mol %	series of Cl	Mol %	series of NO ₃	Mol %
1	NiSO ₄ ·6H ₂ O	0.2	NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.2	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.2
2	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.1	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.1	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	0.1
3	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0.2	ZnCl ₂	0.2	Zn(NO ₃) ₂ ·9H ₂ O	0.2
4	FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.5	FeCl ₃ ·6H ₂ O	0.5	Fe(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.5

3. 결과 및 고찰

3.1 TG 측정

Ni-Zn ferrite의 열분해를 통해서 제조한 분말이 ferrite 화 되는 시점을 조사하기 위하여 여러 가지 시편들 가운데 NO₃ 계열의 TG분석 결과를 Fig. 1에 표시하였으며 SO₄ 계열 및 Cl 계열도 비슷한 양상을 보였다.⁶⁾ 이 그림에서 무게 감량이 200°C에서부터 시작되어 400°C부근에서 완전히 종료되었으며, 이는 400°C가 되는 지점에서 이미 ferrite가 완료되고 있음을 보여주고 있는 것이다. 이는 일반적으로 ferrite을 600~800°C 부근과 1,000°C 정도에서의 각각 가소와 소결을 행하는 것과 비교했을 때(가소온도는 소결온도보다 보통 200°C 정도로 낮게 행함) 가소온도의 경우 400°C로 600~800°C보다 200°C 낮추어서 시행했다.

3.2 시편의 계열변화에 따른 입도 및 미세구조변화

공침법에 의한 SO₄, Cl과 NO₃계열로 제조된 분말의 입도분포 측정결과 Cl계열, SO₄계열 과 NO₃계열의 평균 입경은 0.6 μm, 0.9 μm, 0.7 μm로 계열변화에 따라 평균 입경의 차이를 보였으며, Cl계열과 NO₃계열은 미분말로 950°C 저온에서 완전 소결되었지만 나머지 SO₄계열은

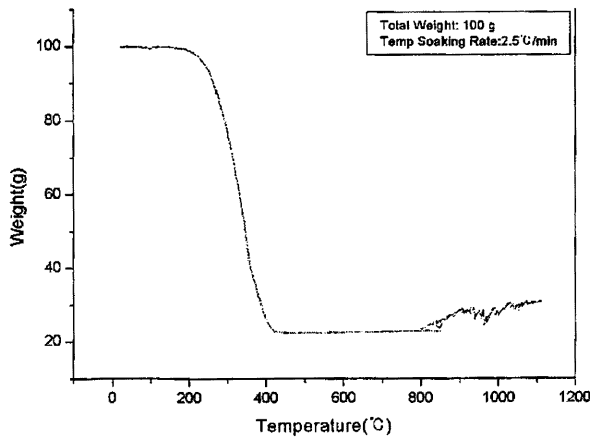


Fig. 1. TG graph of NO₃ series on Ni-Zn ferrite powder.

1,050°C에서 완전 소결되었다. 입도분석 결과 공침법에 의해 ferrite 제조시 Cl계열과 NO₃계열로 power를 제조하는 것이 불순물 제거가 쉽고, SO₄계열의 입자보다 작은 크기의 입자를 얻을 수 있어 저온 소결에 유리하다고 할 수 있다.^{7,8)}

Fig. 2는 950°C에서 시료의 SO₄계열과 Cl계열, NO₃계열의 변화로 제조된 분말로 물딩 후 소결과정을 거쳐 제작된 시편의 미세구조를 금속현미경을 이용하여 250배로 확대촬영한 것이다.

(b)와 (c)는 (a)에 비해 균일하면서도 고루 잘 분포되어 있어 소결이 잘 이루어 졌으며, 이는 습식법에 의해 각 계열에 따라 제조된 분말이 (b)와 (c)는 잘 만들어져 저온소결 시 무리가 없지만 (a)와 같은 경우는 분말 제조 시 혼입되는 불순물의 유입과 입자의 크기가 비교적 큰 이유로 미분말이 이루어지지 않아 저온소결 시 입경이 불균일해졌으며 소결이 잘되지 않는 것이라 생각된다. 아울러 a)와 같은 pore가 상대적으로 많은 경우는 부분적으로 반자계를 생성시키기 때문에 자화곡선의 경사를 둔화시켜 준포화 상태에 있는 자계가 커졌다. 이와 같은 것은 자화곡선의 둔화를 가져오고 일정한 인가자계 중에서 미포화 부분이 부분적으로 존재하는 것으로 나타날 수 있고, 낮은 자계의 손실의 증가를 초래하기 때문에 바람직하지 못하다.(소결 온도에 따른 Ms값 측정 참조)

Fig. 2에서 나타난 결정입자의 크기는 linear intercept method에 의해서 계산하였고, 100배율에서 inch square에 있는 결정입자의 개수를 세어서 이 개수를 아래와 같은 식에 대입하여 ASTM방법에 의해 결정입자의 크기 수 N을 계산하였다.⁹⁾

$$\log na = (N-1) \log 2$$

na : number of grains per square inch at*100 magnification

N : ASTM grain size number

Fig. 2의 사진과 위 식으로부터 계산된 결과에 의하면 입자크기는 0.4 μm에서 0.6 μm 정도로 측정되어 앞에서

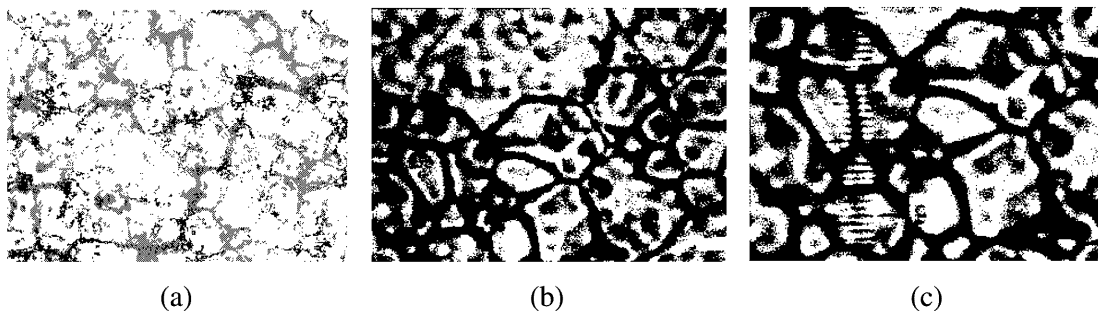


Fig. 2. Effect of additive on microstructure at 950°C. a) SO₄ b) Cl c) NO₃

측정한 것을 다시 확인 할 수 있었다.

Fig. 3은 SEM(scanning electron microscope)을 이용하여 1,150°C에서 소결한 시편을 각 계열에 따라 각각 10,000배로 관찰한 것이다. 본 실험에서 각 계열에 따라 입자의 크기가 증가하고 있는 것을 볼 수 있으며, (b)와 (c)는 (a)에 비해 균일하면서도 고루 잘 분포되어 있어 소결이 잘 이루어 졌으며, 이는 습식법에 의해 각 계열에 따라 제조된 분말이 Fig. 2에서 나타난 것과 같이 (b)와(c)는 미분말로 잘 만들어져 저온소결 시 무리가 없는 것으로 판단되고, (a)의 경우는 분말 제조 시 혼입되는 불순물의 유입과 입자의 크기가 비교적 큰 이유로 균일한 미분말이 이루어지지 않은 것을 확인할 수 있었다.

3.3 밀도 및 고유저항 측정

Archimedeian법으로 측정한 각 시편들에 대한 밀도는 4.90~5.00 g/cm³로 측정되었으며 각 시편들의 고유저항을 측정한 결과 고유저항은 10⁸~10¹² Ω-cm로 나타나 반도체 적성질을 보임을 알 수 있었으며 이 값은 과거에 측정 한 값과 비슷하였다.¹⁰⁾

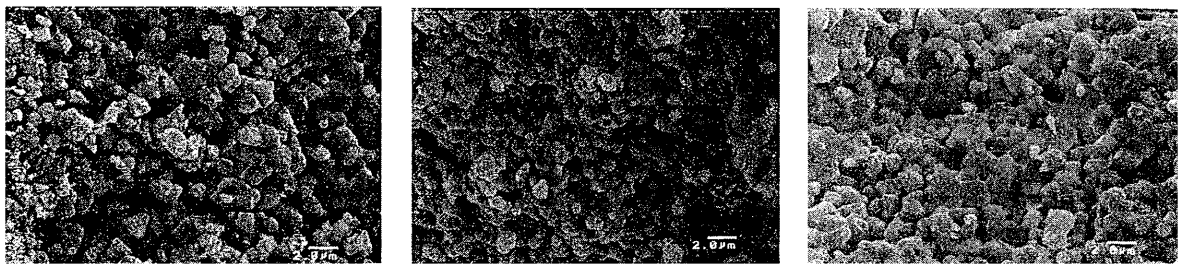
3.4 XRD측정

Fig. 4는 원료의 계열변화에 따라 공침법으로 제조한

시편의 스핀넬 상의 유무를 조사하기 위해 측정한 XRD pattern을 나타내었다.^{11,12)} 2θ를 20° 부터 110° 까지 측정하였고, 400°C로 가소하고, 950°C로 소결한, 공침법으로 제조한 시편의 peak를 JCPDS card에서 Fe₃O₄와 비교해 본 결과 대부분 스핀넬 상이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 이것은 이미 소결이 거의 완료되었음을 의미하는 것으로, 최초 금속염들을 액상에서 열분해 함으로써 이미 초기에 분자적 거리에서 가결합이 이루어졌을 것으로 생각되며, 이로 인해서 900°C 이하의 저온에서 스핀넬 페라이트의 합성이 가능하게 되었을 것이라 생각한다. 그리고 1,150°C 및 1,350°C에서 소결한 시료 모두 스핀넬 상으로 나타남을 알 수 있었다.¹³⁾

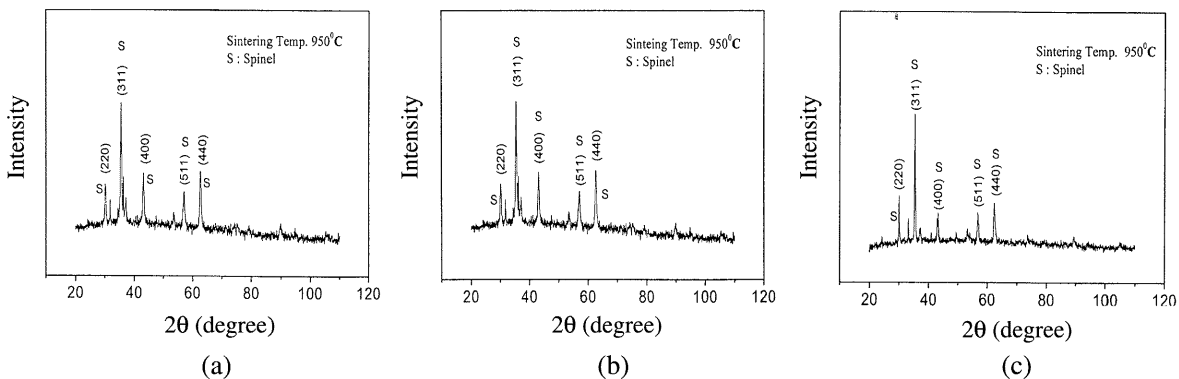
3.5 소결온도에 따른 Ms값

Fig. 5는 소결온도에 따른 Ms값을 나타낸 것으로(30~80 emu/g), Fig. 2(a)에서 보듯이 SO₄같은 경우 소결이 잘 이루어지지 않아 Ms값 또한 다른 시료보다 낮게 측정되었다. SO₄시료는 다른 두 시료에 비해 950°C에서 완전히 소결되지 못했으며 불순물의 혼입으로 입자크기가 불균일하고 Ms값 측정결과 다른 두 시료보다 작게 나타났다. 소결온도가 증가하여 평균입경이 커질수록(Fig. 6 참조) 높은 Ms값을 가짐을 알 수 있었다.



(a) (b) (c)

Fig. 3. Scanning Electron Microscope at 1150°C. a) SO₄ b)Cl c)NO₃



(a) (b) (c)

Fig. 4. XRD patterns of the specimen. a) SO₄ b) Cl c) NO₃.

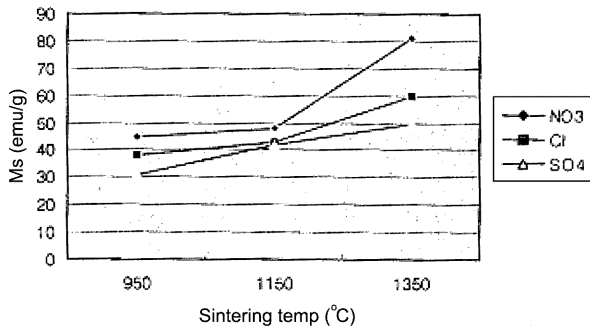


Fig. 5. M-H curve of the sintered specimens.

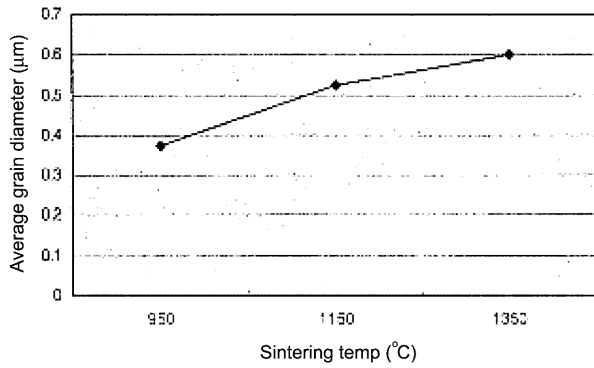


Fig. 6. Sintering temperature vs. average grain diameter of NO₃ series.

3.6 소결온도 변화와 평균입경에 따른 4πMs값의 변화

Fig. 6은 NO₃ series에 대한 소결온도의 변화에 따른 평균입경이 어떻게 변화하는지를 나타낸 그래프인데, 소결온도가 증가함에 따라 pore가 상대적으로 줄어들어 평균입경이 커짐을 그래프로 확인할 수 있었으며, Fig. 7

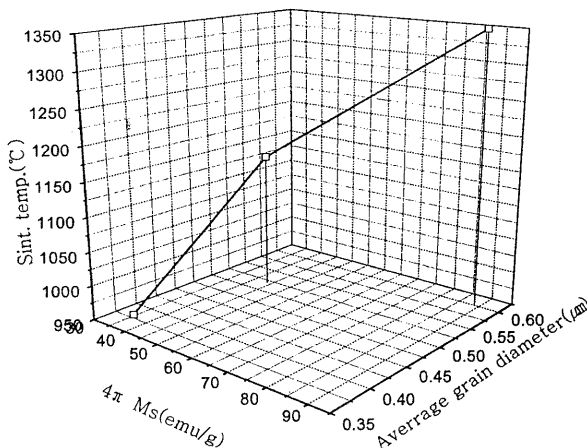


Fig. 7. Contour of 4πMs as a function of sintering temperature at average grain diameter.

은 소결온도의 변화와 평균입경에 따라 4πMs값이 어떻게 변화하는지를 나타낸 그래프이다. 4πMs값은 소결온도가 증가하고 평균입경이 커짐에 따라 값이 높아짐을 그래프로 확인할 수 있다. 소결온도가 증가함에 따라 4πMs값이 좋아지는 건 사실이지만 소결온도가 낮을수록 제조 cost가 낮기 때문에 분말 제조 시 미분말 제조를 위한 공정개발이 중요하다 할 수 있다.

3.7 그 외 물리적인 특성측정

측정 주파수 대역 1~30 MHz에서 초투자율(소결온도 950~1,350°C)은 350~400 정도로 나타났고, Q값은 160~170 부근으로 측정되어, 과거 실험결과와 비교적 유사하게 일치하였다.¹⁴⁾

4. 결 론

SO₄계열, Cl계열과 NO₃계열의 첨가량을 달리하면서 제조한 시편에 낮은 손실, 높은 투자율 및 자기유도를 얻기 위한 목적으로 SiO₂ 및 V₂O₅를 첨가하여 만든 Ni-Zn ferrite 시편들에 대한 입도분포, 미세조직, X-ray패턴 등을 분석하고, 950°C, 1,150°C, 1,350°C에서 소결한 시편들의 물리적 특성(밀도, 고유저항, 자기유도, 투자율 등)을 분석한 결과를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) SO₄계열은 Cl계열, NO₃계열과 달리 grain 크기가 불균일하며 기공의 생성으로 인해 소결이 잘 이루어지지 않았음을 알 수 있었고, 반면 Cl계열과 NO₃계열은 SO₄계열에 비해 균일하면서도 고루 잘 분포되어 있어 소결이 잘 이루어 졌다. 이는 습식법에 의해 각 계열에 따라 제조된 분말이 Cl계열과 NO₃계열은 불순물의 유입이 적고 미분말로 잘 만들어져 저온소결 시 무리가 없지만 SO₄계열과 같은 경우는 미분말이 이루어지지 않아 저온소결 시 grain이 불균일해지며 소결이 잘되지 않는 것이라 사료되며, Cl계열과 NO₃계열이 SO₄계열에 비해 불순물이 보다 쉽게 제거되어 높은 순도의 분말을 얻었다고 생각된다.

2) Archimedean 법으로 측정된 시편들의 밀도는 4.90~5.00 g/cm³로 측정고, 고유저항은 10⁸~10¹² Ω·cm로 나타나 반도체적 성질을 보임을 알 수 있었다.

3) SO₄계열 같은 경우 소결이 잘 이루어지지 않아 grain 형성이 불균일하여 Ms값 또한 다른 시료보다 낮게 측정 되었다. 소결온도가 증가하며 평균입경이 커질수록 높은 Ms값을 가짐을 알 수 있었으며, 시편들의 Ms는 30-80 emu/g 로 나타났다.

위의 결과들로부터 공침법으로 Ni-Zn ferrite 제조 시 원료의 첨가 성분과 변화량에 따라 SO₄와 Cl, NO₃계열 성분으로 구분하여 제조한 결과 SO₄보다는 Cl, NO₃계열 성분을 원료로 제조하는 것이 불순물 제거와 미분말 제

조에 따른 저온소결이 용이하다는 것을 알 수 있었고, SO₄보다는 Cl, NO₃ 계열 성분을 원료로 ferrite를 제조하는 것이 전자기적 및 물리적 특성이 더 우수하게 나타났다.(Fig. 7 참조). 분쇄물의 유입이 적고 저온소결이 가능한 우수한 합성법을 찾는 것이 앞으로의 연구 과제라 할 수 있겠다.

감사의 글

“본 연구는 숭실대학교 교내 연구비 지원으로 이루어 졌음” 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C. H. Kim and J. G. Koh, J. of the Kor. Mag. Soc., 7(2) 29 (2002).
2. G. E. Jung and J. G. Koh, J. of the Kor. Mag. Soc., 14(1) 18 (2004).
3. J. G. Koh and J. M. Song, Basic and Application of Magnetic Physics, Soongsil Univ. Press (2005) p.256.
4. Hiraga Taitaro, Ferrite, Marugen Pub. (1986) p.47.
5. J. G. Koh and J. M. Song, Basic and Application of Magnetic Physics, Soongsil Univ. Press (2005) p.174.
6. B. D. Cullity, Introduction to Magnetic Materials, Addison-Wesley (1972) p.183.
7. T. H. Kim and J. G. Koh, J. of the Kor. Mag. Soc., 14(5) 180 (2004).
8. T. Fujita, S. Kagaya, Y. Takashima, M. Taguchi, A. Shibayama and T. Miayzaki, ICF8, Kyoto, Jap., 588 (2001).
9. ANST/ASTM E-112-77 (1997).
10. J. G. Koh and K. U. Kim, New Phys., 26(6) 540 (1986).
11. J. G. Kim, K. H. Han, C. H. Lee and J. Y. Jeong, J. of Kor. Phys. Soc., 38(6), 799 (2001).
12. S. W. Whangbo, H. K. Jang, S. G. Kim, M. H. Cho, K. H. Jeong and C. N. Whang, J. of Kor. Phys. Soc., 37(4), 457 (2000).
13. S. J. So and C. B. Park, J. of Kor. Phys. Soc., 38(4), 417 (2001).
14. J. G. Koh, Kor. J. of Mat. Res., 12(10) 791 (2002).