

# NiCuZn Ferrite의 제조공정 제어(제2보) -성형압력 및 소성온도 변화에 따른 초기투자율과 겉보기밀도에 관한 고찰

류병환 · 김선희 · 최경숙 · 고재천

한국화학연구소 화공부

대전광역시 유성구 장동 100, POB 107

(1995년 8월 14일 받음, 1996년 1월 3일 최종수정본 받음)

본 연구에서는 NiCuZn Ferrite 제조공정의 제어를 위하여 제조공정 변수에 따른 NiCuZn Ferrite의 물성 및 자기적특성의 변화를 검토하여, 겉보기밀도(bulk density)와 초기투자율의 관계를 명확하게 하는 것을 목적으로 하였다. 700 °C에서 3시간 하소한 NiCuZn Ferrite를 약 60시간 불밀링하여 약 0.5 μm 입자크기로 분쇄한 후 분무건조하여 과립화하였다. 본 연구에서는 (1)NiCuZn Ferrite 과립의 크기와 성형압력 변화와 (2)일정한 성형조건에서 소성온도의 변화에 따른 성형체 및 소성체의 물성측정, 그리고 자기적 특성을 검토하였다. NiCuZn Ferrite의 green density는 과립의 크기보다는 성형압력에 더 의존하였으며, 과립의 크기가 150 μm 이하 일 때 성형압력이 증가함에 따라 green density는 2.484 g/cm<sup>3</sup>에서 3.002 g/cm<sup>3</sup>로 크게 증가하였다. NiCuZn Ferrite의 bulk density는 소성온도에 의하여 거의 직선적으로 3.470 g/cm<sup>3</sup>에서 4.754 g/cm<sup>3</sup>로 증가하였다. 성형압력 변화 및 소성온도 변화에 따른 NiCuZn Ferrite 초기투자율과 겉보기밀도 관계를 비교 검토한 결과, NiCuZn Ferrite의 초기투자율( $\mu_i$ )과 겉보기밀도( $\rho$ )의 관계를  $\mu_i = a + b\rho + c\rho^2$ 와 같이 실험식으로 표현할 수 있었다.

## I. 서 론

최근의 전자부품의 경향은 표면실장기술(SMT)의 진보와 함께 소형화, 경량화, 고밀도화가 더 가속화되어 chip화는 필요불가결한 요소로 되고 있다[1-5]. 본 실험에서는 표면실장용 ferrite chip inductor의 제조를 위하여 기초자료를 확보하고자, 고정된 조성(Table I 참고)을 이용하여 NiCuZn Ferrite 제조공정의 제어를 위한 원료의 혼합 및 분쇄 공정의 보고(제1보)[6]에 이어서, 제2보로서 제조공정 변수에 따른 NiCuZn Ferrite의 물성 및 자기적특성의 변화를 검토하여, NiCuZn Ferrite의 겉보기밀도(bulk density)와 초기투자율의 관계를 명확하게 밝히는 것을 목적으로 하였다. 본 실험에서 사용한 출발 자성분말은 일정조성(Table I 참고)의 원료를 제 1보와 같이 18시간 습식 불밀링하여 건조 후 700 °C에서 3시간 하소하면 단일 스피넬상을 나타내는 NiCuZn Ferrite 분말[6]이었다. 700 °C에서 3시간 하소한 NiCuZn Ferrite 분말은 30 vol% 농도로 하여 음이온성 고분자전해질을 0.7 wt% 첨가 후 슬러리를 제조하였다. 이를 약 60시간 불밀링하여 약 0.5 μm 입자크기로 분쇄한 후, PVA를 약 1.5 wt%, 소포제를 0.1 wt% 첨가하고 분무건조하여 과립화하였다. (1)NiCuZn Ferrite 과립의 크기와 성형압력 변화 (2)일정한 성형조건에서 소성온도의 변화에 따라 성형체 및 소성체의 물성측정 그리고 자기적 특성을 검토하였다. 특히, 성형압력 변화 및 소성온

도 변화에 따른 NiCuZn Ferrite 소성체의 겉보기밀도와 초기투자율의 관계를 비교 검토하였다.

## II. 실험 방법

### 2. 1. NiCuZn Ferrite의 원료 및 유기첨가제

#### 1. 원료

Table I 과 같이 Aldrich사(U.S.A.)의 시약을 Ni-CuZn Ferrite의 원료로서 사용하였다.

Table I. Raw material and composition of NiCuZn Ferrite.

Component	Fraction (mol%)	Molecular weight (g/mol)	Purity(%)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Average particle size (μm)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48	159.69	99	5.24	1.37
NiO	7	74.69	97.36	6.67	14.48
CuO	13	79.55	99	6.4	11.25
ZnO	32	81.38	99.9	5.606	1.54

### 2. 유기 첨가제

#### (1) 결합제

PVA ; Poly vinyl alcohol

Aldrich(U.S.A.), 87 ~ 89 % hydrolyzed

평균분자량 Mw ; 85,000 ~ 146,000 g/mol

(2) 소포제

SN-DEFOAMER 483, 한국산노프코(사)  
수계용 비이온성의 에테르계 100 %

2. 2 실험장치 및 물성측정 방법

1. 비중측정

아르키메데스법을 이용하여 건조한 시료의 공기중 무게와 수중 무게를 정확하게 측정하여 시료의 겉보기밀도를 측정하였다[7].

가. 분말시료의 경우

약 110 °C에서 충분히 건조시킨 분말시료를 8 g 전후의 양을 정확히 평량하여 피크노메타(pyconometer)에 투입한 후 증류수를 1/3 정도 넣고 2시간 이상 비등시킨 후 상온으로 냉각시킨다. 다시 진공대시케이터에서 탈기를 행한 후, 피크노메타에 증류수를 가득 채우고 무게를 평량하여 온도보정을 해 줌으로써 분말시료의 부피를 정확히 환산하여 진비중을 측정하였다.

나. 소성체의 경우

토로이달 형태의 소성체를 증류수에 넣고 2시간 이상 비등시킨 후 상온으로 냉각하여 수중의 무게와 110 °C에서 충분히 건조한 후 공기중의 무게를 정확히 평량하고, 수온에 따라 물의 밀도를 보정하여 소성체의 겉보기밀도(apparent density)를 측정하였다.

겉보기밀도를 사용하여 개기공(open pore)율과 폐기공(closed pore)율을 구하는 식은 다음과 같다.

개기공율(%) =

$$\frac{\text{apparent density} - \text{bulk density}}{\text{apparent density}} \times 100$$

폐기공율(%) =

$$\left( 1 - \frac{\text{apparent density}}{\text{true density}} \right) \times 100$$

2. 과립화

불밀링한 NiCuZn Ferrite 시료의 과립화는 spray dryer (Büchi 190, Swiss)를 이용하였으며, dryer입구의 온도는 약 200 °C, 출구의 온도는 약 110 °C로 하여 약 30 vol% 농도의 슬러리를 분무시켜 사이클론에서 과립화된 시료를 포집하였다.

3. 토로이달 성형

150 μm, 250 μm, 355 μm, 500 μm의 체를 사용하여 체분리한 과립상의 NiCuZn Ferrite를 외경 20 mm, 내경 10 mm의 toroidal mould에 약 3 g 넣고 프레스(Carver, 12 ton max, U.S.A.)를 사용하여 소정의 압력, 약 20 ~ 400 MPa에서 일정시간 유지시키면서 토로이달을 성형하였다.

4. 열중량분석

첨가한 유기물분산제와 성형조제 양의 확인과 탈지목적으로서 승온 schedule을 작성하여야 한다. 이를 위하여 열중량분석기(SETARAM TG 92-12, France)를 이용하여 10 °C/min의 승온 및 air 분위기에서 실온부터 700 °C까지 열중량 분석을 행하였다.

5. 탈지 및 소성

분말시료의 하소 및 토로이달 성형체의 소성은 box furnace(NEY 6-525, U.S.A.)를 사용하였다. 승온속도는 성형조제의 탈지를 위하여 3 °C/min으로 400 °C에서 3시간 유지하였으며, 또한 탈지가 끝나면 소성을 연속적으로 행하여 10 °C/min으로 승온시켜 소성의 온도에서 2시간 유지한 후, 약 200 °C까지 약 20 °C/min으로 냉각하였다.

6. 미세구조 관찰

시료의 미세구조 관찰은 SEM(Scanning Electron Microscope)을 이용하였다. 시료를 진공 중에서 5 ~ 10 mA로 Au코팅하고 약 20 kV의 가속전압에서 미세구조 관찰을 하였다. 소성체의 미세구조는 소성온도 보다 약 30 °C 낮은 온도에서 30분간 thermal etching한 후 관찰하였다.

7. 수은 porosimeter

시료의 개기공을 관찰하기 위하여 MICROMERITICS사의 AUTOPORE II 9220 (U.S.A.)를 이용하였다. 스템에 시료를 넣고 200 μmHg까지 진공을 걸어 평형시킨 후 다시 압력을 가하면서 압력에 따라 침투된 수은의 양을 pore 직경, pore 양으로 환산한다. 이 때 수은의 접촉각은 140°로 하였다.

8. Impedance analyzer

초기투자율과 상대손실계수는 소성한 토로이달 시편에 직경 0.4 mm의 에나멜선을 20회 감은 후 HP4194A Impedance /Gain-Phase Analyzer (U.S.A.)를 사용하

여 0.1 ~ 40 MHz 범위에서 측정하였다[1, 8].

$$\mu_{ac} = \frac{L}{0.4 \pi N^2} \cdot \sum \frac{\ell_e}{A_e}$$

$A_e$  : Effective area( $cm^2$ )      $A_e = C_1 / C_2$

$\ell_e$  : Effective length(cm)      $\ell_e = C_1^2 / C_2$

L : Inductance ( $\mu H$ )

N : Number of turn

For Toroidal Constant

$C_1 = 2\pi / h \log_e (r_2 / r_1)$

$C_2 = 2\pi / h^2 \cdot \log_e^3 (r_2 / r_1)$

$r_1$  : Inner radius of toroidal

$r_2$  : Outer radius of toroidal

h : Thickness of toroidal

또한, 상대손실계수(RLF : Relative Loss Factor)는 다음과 같은 식으로 구하였다.

$$RLF = \frac{\tan \delta}{\mu_{ac}} = \frac{R_{eff} - R_w}{2\pi f L \mu_{ac}}$$

$R_{eff}$  : Resistance( $\Omega$ ) of the coil on toroidal specimen

$R_w$  : Resistance( $\Omega$ ) of the coil only

L : Inductance( $\mu H$ )

f : Frequency(Hz)

$\mu_{ac}$  : Initial AC Permeability

### III. 결 과

#### 1. NiCuZn Ferrite 과립의 크기와 성형 압력변화

본 실험에 앞서 예비실험으로서 성형압력 및 유지시간 변화에 대하여 다음과 같이 조사하였다. 세라믹 분말의 성형체는 성형시 적용된 응력이 제거될 때 가소성을 갖는 금속과는 달리 점탄성적 회복에 의한 변형을 가져온다[9, 10]. 회복력에 의한 변형은 적용응력과 응력의 적용시간에 따라 달라지고 성형체의 밀도에 영향을 미치게 된다. 따라서, 예비실험에서는 성형시 적용하는 성형압력과 일정 성형압력에서 응력의 적용시간 변화에 대하여 조사하여 보았다. NiCuZn Ferrite 과립의 크기를 150  $\mu m$  이하로 체분리한 후, 성형 압력을 20 MPa ~ 410 MPa로 변

화시키면서 각 성형압력에서 1분 동안 유지시키고, 또한, 170 MPa의 성형압력에서 압력의 유지시간을 변화시켜, 토로이달을 성형하여 900  $^{\circ}C$ 에서 2시간 소성하였다. 이때 각 시료의 밀도와 초기투자율을 측정된 결과, 성형압력 170 MPa 이하에서는 bulk density가 점차 증가하여 치밀한 소성체가 얻어져 초기투자율이 증가하였으나, 약 200 MPa 이상에서 bulk density는 약 4.238  $g/cm^3$ 로 포화되고 과도한 성형압력에서는 오히려 bulk density는 약간 감소하며 초기투자율도 감소하였다. 또한, 성형압력 170 MPa에서, 성형압력 유지시간 1 ~ 2분에서 가장 높은 bulk density와 초기투자율을 나타내고, 그 이후에는 유지시간이 증가하여도 bulk density와 초기투자율은 오히려 약간 감소하였다. 이는 과도한 성형압력이나 과도한 성형압력 유지시간은 성형시 점탄성적 회복에 의한 변형의 증대로 인하여 토로이달 성형체에 균열을 유발시켜 bulk density 감소와 함께 초기투자율이 감소하고 있다고 판단되었다. 결국, 토로이달 성형시 적절한 성형압력과 유지시간이 존재하는 것을 알 수 있었고, 본 연구에서는 압력 유지시간 1분에서 성형압력의 변화를 약 170 MPa 이하로 하여 토로이달을 성형하면 적절하다고 판단되었다.

분무건조한 NiCuZn Ferrite 과립을 150  $\mu m$ , 250  $\mu m$ , 355  $\mu m$ , 500  $\mu m$ 로 체분리하여 각각 20 ~ 170 MPa 압력에서 토로이달 성형한 후 900  $^{\circ}C$ 에서 2시간 동안 소성하였다. 그리고 성형체 및 소성체의 물성과 자기적 특성을 측정하였다. 토로이달 성형체의 green density와 토로이달 소성체의 bulk density 및 apparent density를 각각 Fig. 1에 나타내었다. green density는 약 2.484 ~ 3.002  $g/cm^3$  범위로서 성형압력에 크게 의존하였으며, 또한, 동일 성형압력에서는 과립의 크기가 클수록 green density가 약간 낮아지는 경향을 나타냈다. bulk density는 약 3.292 ~ 4.203  $g/cm^3$  범위로서 성형압력에 크게 의존하였으며, 동일 성형압력에서는 과립의 크기가 클수록 bulk density가 다소 낮아지는 경향을 나타내었다. 또한, 전체적으로 bulk density는 green density와 거의 유사한 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. apparent density는 약 5.235 ~ 5.335  $g/cm^3$ 의 범위로서 성형압력이 높아짐에 따라 apparent density는 약간 낮아지는 경향을 나타내며, 동일 압력에서는 과립의 크기가 작을수록 apparent density가 낮은 경향을 나타내었다.

개기공(open pore)율과 폐기공(closed pore)율을 Fig. 2에 나타내었다. 개기공율은 약 20 ~ 40%의 범위로 성형압력에 크게 의존하였고 성형압력이 높을수록 낮았으며, 또한 동일 성형압력에서는 과립의 크기가 작을수록

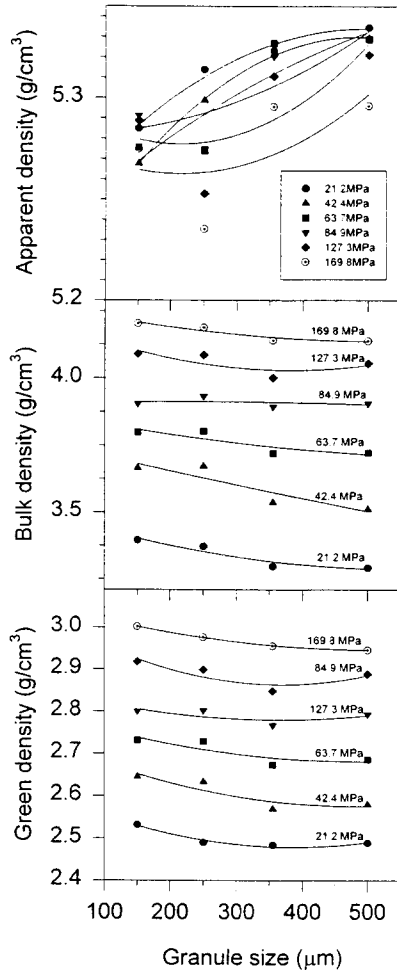


Fig. 1. Green, bulk, and apparent density of specimen vs. granule size at different forming pressures.

낮게 나타났다. 폐기공율의 계산을 위하여, 본 실험에서는 700 °C 3시간 하소환 NiCuZn Ferrite 분말을 910 °C, 2시간 재소성하여 얻은 분말의 apparent density(5.367 g/cm<sup>3</sup>)를 이론밀도로 간주하였다. 폐기공율은 약 0.6 ~ 2.5 %의 범위로 성형압력이 높을수록 과립의 크기가 작을수록 높게 나타났다. 이는 성형압력이 높아질수록, 과립의 크기가 작아질수록 고립 기공의 생성이 쉬워져 apparent density가 낮아진 것으로 판단된다. 결국, 성형압력 및 과립의 크기 변화는 토로이달 성형체의 밀도 변화에 영향을 주고 있다. 즉, 성형압력이 높고 과립의 크기가 작을 때, green density가 높은 치밀한 성형체를 얻을 수 있고 같은 온도에서 소성하였을 때 bulk density가

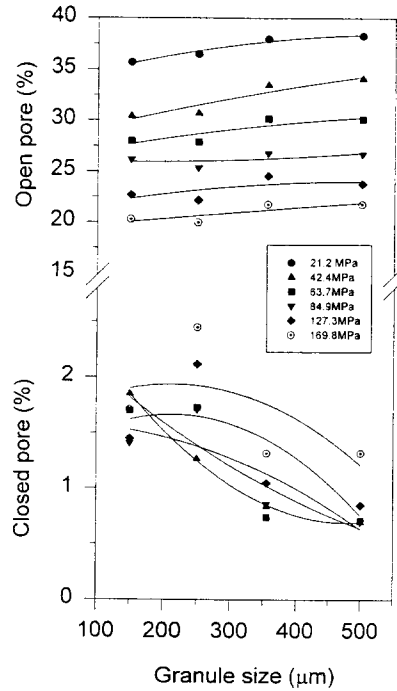


Fig. 2. Pore volume of specimen sintered at 900 °C for 2h vs. granule size at different forming pressures.

높은 소성체가 얻어지면서, apparent density는 다소 낮아지는 것을 알 수 있다.

150 μm 이하의 과립에 대하여 900 °C에서 2시간 소성 후 성형압력 변화의 시료를 수는 porosimeter를 이용하여 기공의 크기를 측정하고 그 결과를 Fig. 3에 나타내

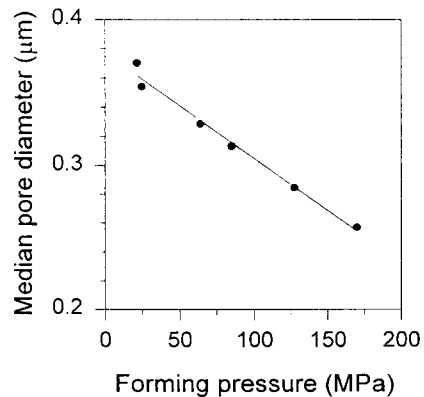


Fig. 3. Median pore diameter at different forming pressures (sintered at 900 °C for 2 hours.)

었다. 성형압력이 높아질수록 소성체의 기공양 감소(Fig. 2)와 함께 기공크기는 작아지고 있는 것을 알 수 있다. 이는 성형압력이 높아질수록 성형체의 기공이 작아지면서 이를 같은 온도에서 소성하였을 때, 각 소성체의 개기공 양은 약 35.7 %에서 20.3 %로, 기공 크기(median pore diameter)는 0.37  $\mu\text{m}$ 에서 0.26  $\mu\text{m}$ 로 작아지고 있는 것으로 판단된다.

이상의 토로이달 소성체에 대해 0.1 MHz에서 초기투자율(initial permeability)을 측정된 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 성형체의 성형압력 변화가 초기투자율에 크

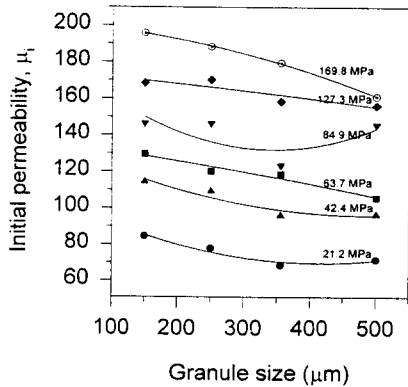


Fig. 4. Initial permeability vs. granule size at different forming pressures (sintered at 900  $^{\circ}\text{C}$  for 2 hours, measured at 0.1 MHz.)

게 영향을 미치고 있고, 동일 성형압력에서는 과립의 크기가 작을수록 초기투자율이 높은 것을 알 수 있다. 초기투자율 변화의 경향은 성형압력 및 과립의 크기변화에 의해 결정된 성형체의 green density와 소성체 bulk density의 경향과 거의 일치하고 있다. 즉, 성형공정변수에 의하여 green density가 높아지면 같은 소성 조건에서 bulk density도 높아지고, 이들 소성체의 초기투자율도 높아지는 비례관계를 나타내고 있다. 이상, NiCuZn Ferrite 과립의 크기와 성형압력 변화의 실험 결과, 과립의 크기가 작을수록, 성형압력이 높을수록 치밀한 성형체를 얻을 수 있어, 이를 같은 온도에서 소성할 때 치밀한 소결체를 얻을 수 있으므로 초기투자율이 높아지는 것을 알 수 있다.

## 2. 소성 온도 변화

NiCuZn Ferrite 과립의 크기를 150  $\mu\text{m}$  이하로 체분

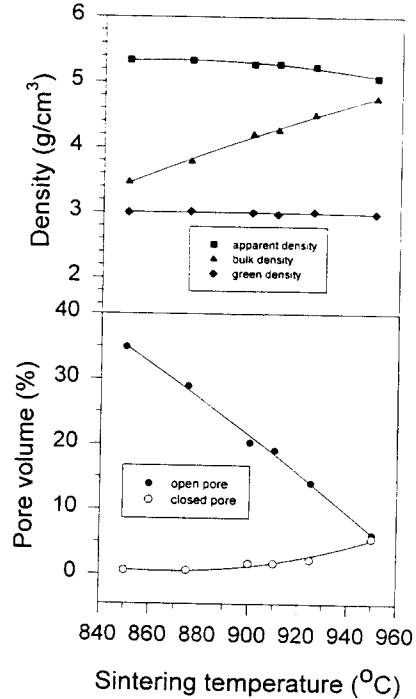


Fig. 5. Density and pore volume of specimen vs. sintering temperature for 2 hours (<150  $\mu\text{m}$ , 169.8 MPa, 1 min).

리한 후 170 MPa의 성형 압력에서 1분간 유지하여 토로이달 성형하였다. 이를 소성 온도 850 ~ 950  $^{\circ}\text{C}$  범위에서 2시간 동안 소성시킨 후 각각의 밀도를 측정하고 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 이 때 사용한 토로이달 성형체의 green density는 2.987 ~ 3.027  $\text{g}/\text{cm}^3$ 로 거의 일정하였다. 소성 후, bulk density는 소성 온도가 높아짐에 따라 3.470 ~ 4.754  $\text{g}/\text{cm}^3$ 의 범위에서 거의 직선적으로 증가하였으나, apparent density는 5.334 ~ 5.068  $\text{g}/\text{cm}^3$ 로 낮아지는 것을 볼 수 있었다. 기공율 변화를 참고하면, 이는 소성 온도가 높아짐에 따라 소성체가 치밀해지는 과정으로서 개기공율은 34.9 %에서 6.2 %로 낮아지고, 폐기공율은 0.6 %에서 5.6 %로 증가한 것을 볼 수 있다.

Fig. 6은 각 온도에서 2시간 소성한 NiCuZn Ferrite의 미세구조를 SEM으로 관찰한 결과이다. 소성 온도가 높아짐에 따라 전체적으로 기공율이 낮아지면서 폐기공이 발달하고 있으며 NiCuZn Ferrite 입자 크기(grain size)가 커지고 있다. 소성 온도 850 ~ 875  $^{\circ}\text{C}$ 에서 입자는 700  $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 하소한 NiCuZn Ferrite 입자크기

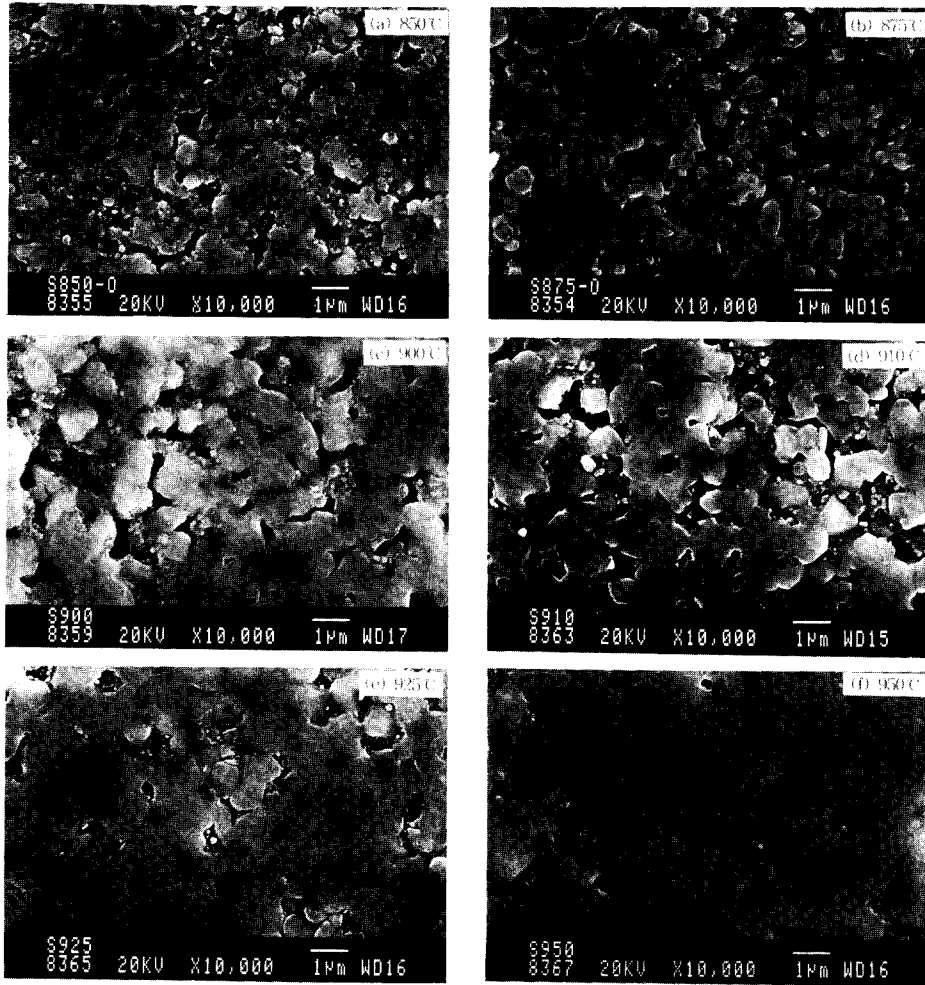


Fig. 6. SEM photograph of microstructure of specimen sintered at different temperatures for 2 hours.

와 거의 비슷하였으며, 입자는 불연속적이며 대부분 연결된 기공을 나타내고 있다. 소성 온도 900 ~ 925 °C에서 입자는 대략 1 µm 크기를 나타내며 입자의 연속과 함께 고립기공이 점차 발달하고 있음을 볼 수 있다. 소성 온도가 925 °C 이상이면 입자의 성장과 함께 고립기공이 남게 되며 입자의 크기는 1 µm를 훨씬 넘으며 950 °C에서는 약간의 이상입자성장(abnormal grain growth)도 관찰되고 있다.

150 µm 이하의 과립을 170 MPa에서 성형한 후, 소성 온도 변화에 따라 2시간 소성 후 수은 porosimeter를 이

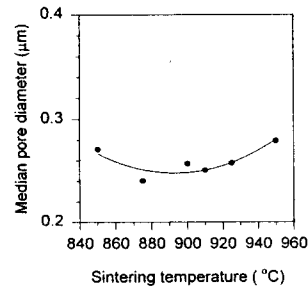


Fig. 7. Median pore diameter at different sintering temperatures (formed at 169.8 MPa, 1 min).

용하여 기공의 크기에 대하여 관찰하고 그 결과를 Fig. 7에 나타냈다. 소성온도가 높아질수록 기공의 양은 줄어들고 있으나 기공의 크기(median pore diameter)는 0.24 ~ 0.28  $\mu\text{m}$ 로 성형압력 변화의 경우에 비하여 차이는 크게 나타나지 않았다.

이상의 토로이달 소성체 시료에 대하여 0.1 MHz에서 초기투자율 및 상대손실계수를 측정하고 그 결과를 bulk density와 함께 Fig. 8에 나타내었다. 소성 온도가 높아짐에 따라 초기투자율은 약 100 ~ 500의 범위에서 급격

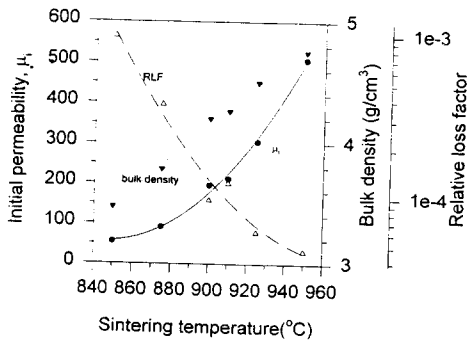


Fig. 8. Initial permeability, bulk density and relative loss factor of specimen vs. sintering temperature for 2 hours ( $<150 \mu\text{m}$ , 169.8 MPa, 1min).

히 증가하고 있으나 상대손실계수는 반대로 급격히 감소하였다. 또한, bulk density는 초기투자율과 같은 경향을 나타내었다. Fig. 9는 각 온도에서 소성한 NiCuZn Ferrite의 복소투자율(complex permeability)을 소성온도 변화에 대하여 주파수에 따른  $\mu'$ 와  $\mu''$ 의 변화로 나타낸 결과이다. 소성온도가 높을수록 즉, bulk density가 높아질수록 주파수에 따라  $\mu'$ 의 급격한 감소가 일어나는 임계 주파수가 낮아지고 있으며  $\mu''$ 이 낮은 주파수대에서 증가를 나타내고 있다. 손실계수( $\tan\delta$ : loss factor)는  $\mu''/\mu'$ 로 나타내지므로  $\mu''$ 가 커짐에 따라 상대손실계수는 커짐을 알 수 있으며, 이는 NiCuZn Ferrite의 실용가능한 주파수 범위를 확인할 수 있어서 실용상 중요한 특성 평가 항목이라고 할 수 있다. Fig. 10에 각 온도에서 소성한 NiCuZn Ferrite의 상대손실계수를 주파수에 따라 나타내었다. 초기투자율과 상대손실을 같이 고려하면, 소성 온도가 높아짐에 따라 초기투자율은 높아지고 상대손실계수는 낮아지고 있으며, 초기투자율이 증가하다 급격히 낮아지고 상대손실계수가 급격히 증가하는 임계주파수가 낮아지고 있다. 이는 소성 온도가 높아질수록 좋은 특성

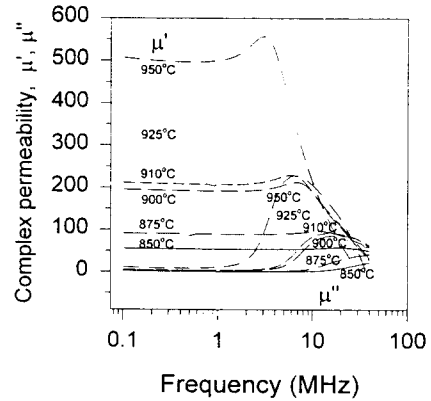


Fig. 9. Dependence of complex permeability on frequency at different sintering temperatures for 2 hours ( $<150 \mu\text{m}$ , 169.8 MPa, 1min).

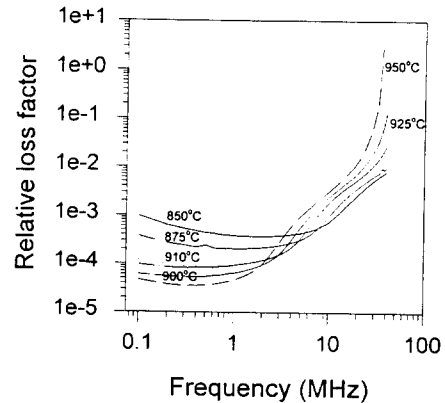


Fig. 10. Dependence of relative loss factor on frequency at different sintering temperatures for 2 hours ( $<150 \mu\text{m}$ , 169.8 MPa, 1min).

을 나타내지만 사용가능한 주파수의 범위가 좁아지는 Snoek한계를 보이고 있다[1, 8].

#### IV. 고 찰

본 연구의 화학조성에서 제조한 NiCuZn Ferrite의 초기투자율과 bulk density의 관계를 Fig. 11에 전체적으로 요약하여 나타내었다. 초기투자율은 bulk density( $\rho$ )와 2차식의 상관관계를 가지고 있고, 크게 성형압력 변화와 소성온도 변화로 나누어 2차식의 계수 비교를 Table II와

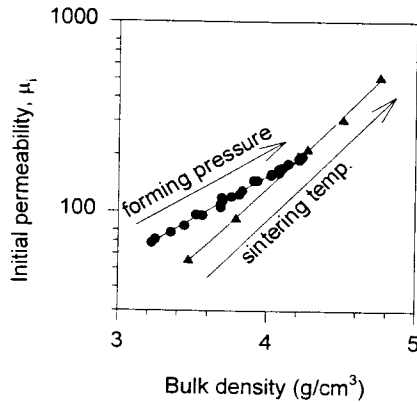


Fig. 11. Correlation of initial permeability and bulk density.

Table II. Summary of correlation with permeability and bulk density.

	Forming pressure	Sintering temperature
a	440.37	3842.81
b	-297.37	-2127.84
c	56.50	299.35
Correlation coefficient ( $r^2$ )	0.9936	0.9901

where,  $\mu = a + b\rho + c\rho^2$ ,  $\rho =$  bulk density

같이 나타낼 수 있었다.

일반적으로 soft ferrite의 투자율에 영향을 미치는 요인을 살펴보면[1, 8, 11], 첫째는 포화자속밀도, 결정자기이방성정수, 자왜정수 등을 결정하는 화학적 조성의 영향, 둘째는 입자의 크기(grain size)에 의한 영향, 셋째는 자성체의 결합으로서 화학적결합인 분순물과 물리적 결합인 기공 등이 있다[1, 8, 11]. 그 밖에 결정입계의 균일성과 두께, 그리고 자벽의 두께(domain wall thickness)등이 포함된다. 이들 초기투자율에 미치는 영향요인 중 자성체의 조성을 고정하면 화학적 조성 및 분순물의 영향은 고정이 되므로, 성형 및 소성 공정을 변화하면, 크게 고려 대상이 되는 인자로서는 입자의 크기와 기공으로 압축될 수 있다. 이 때, 입자의 크기는 주로 소성온도 변화에 의해 결정되고, 기공은 성형압력 및 소성온도 변화에 의해 결정된다. 또한, 기공은 기공의 크기 및 기공의 존재 위치로 나누어 고려해 볼 만하다. 이 때, 기공의 존재 위치에 따라 개기공과 폐기공으로 구분할 수 있으며

개기공은 NiCuZn Ferrite 입체에 존재하며 폐기공은 입자 내부 및 입체(grain boundary)에 존재할 수 있다.

본 실험의 성형압력 변화와 소성온도 변화에서 전체기공율은 Table III과 같이 11.8 ~ 36.3 %로 변화하고 있고, 소성체의 전체기공율은 NiCuZn Ferrite 소성체의 bulk density로 나타낼 수 있다. 성형압력 변화에 의해

Table III. Summary of physical and magnetic properties of NiCuZn Ferrite.

	Forming pressure (low→high pressure)	Sintering temperature (low→high temperature)
Open pore volume	34.9→19.4 %	34.9→6.2 %
Median pore size	0.37→0.26 $\mu\text{m}$	0.24→0.28 $\mu\text{m}$
Closed pore volume	1.4→2.1 %	0.6→5.6 %
Total pore volume	36.3→21.6 %	35.5→11.8 %
Grain size	~1 $\mu\text{m}$	0.5→2 $\mu\text{m}$
Bulk density	3.442→4.232 g/cm <sup>3</sup>	3.471→4.754 g/cm <sup>3</sup>
Permeability	84.6→195.8	55.3→507.6

NiCuZn Ferrite 성형체의 green density가 높아지면 NiCuZn Ferrite 분말의 충전율이 높은 상태이고, 이를 같은 온도에서 소성하면 입자의 크기 변화보다는 전체기공율 및 기공의 크기가 감소하면서, 즉 bulk density가 높아지고 있다. 또한, 동일한 밀도의 NiCuZn Ferrite 성형체가 소성온도 변화에 의해 기공의 크기는 크게 변화가 없었으나 개기공율의 변화와 입자의 크기증가와 함께 bulk density도 높아지고 있다. Fig. 12에 소성온도 변화와 NiCuZn Ferrite 소성체의 보자력의 관계(a)와 자속밀도(magnetic flux density)와 전체기공율의 관계(b)를 나타내었다. 소성온도가 높아짐에 따라 보자력은 직선적으로 감소하였다. 이는 입자의 크기가 증가함에 따라 단자구 이상의 크기로 되면서, 자벽이 존재하여 자화가 쉽게 일어날 수 있어 보자력은 감소하였다고 판단된다 [1, 8, 11]. 또한, NiCuZn Ferrite소성체의 기공율이 증가함에 따라 자속밀도는 거의 직선적으로 감소하고 있다. 이는 H. Igarashi 등의 보고와 일치하고 있다[12].

한편,  $\mu = \text{limit} (B/H)$ , ( $B \rightarrow 0$ ) 이므로[1, 8, 11], 이상의 고찰을 종합하면, i) 성형압력 변화에 의해서는 입자의 크기가 균일(~1  $\mu\text{m}$ )하여 H는 거의 일정(~1.93 Oe)하고, B만이 성형압력 증가에 의한 전기공율의 감소(bulk density의 증가 : 3.442 → 4.232 g/cm<sup>3</sup>)에 의해 초기투자율이 증가하였다고 판단된다. ii) 소성온도 변



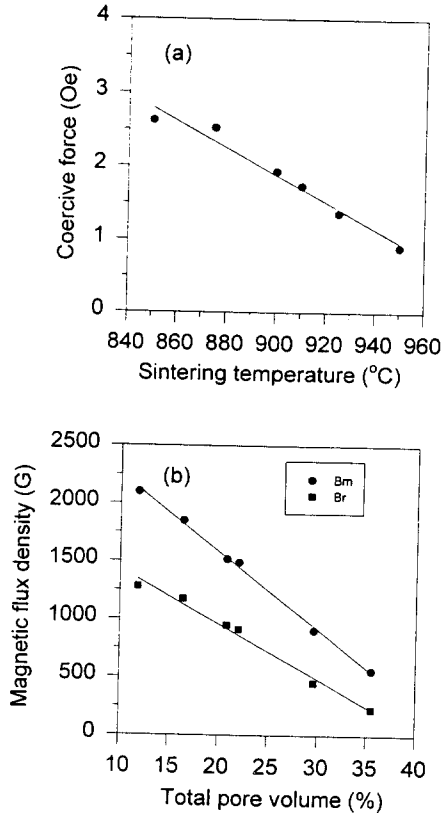


Fig. 12. (a) Coercive force of NiCuZn Ferrite vs. sintering temperature. (b) Magnetic flux density vs. total volume of NiCuZn Ferrite.

화에 의해서는 NiCuZn Ferrite 소성체가 소성온도가 높아짐에 따라 입자의 크기가 증가하여 H(2.62 → 0.9 Oe)가 감소하고 동시에 전기공율의 감소(bulk density의 증가: 3.471 → 4.754 g/cm<sup>3</sup>)에 의하여 B가 함께 커져 초기투자율의 증가(55.3 → 507.6)폭은 성형압력 변화에 의한 초기투자율의 증가(84.6 → 195.8)보다 더욱 크게 나타났다고 판단된다.

성형압력 변화 및 소성온도 변화에 의해 제조된 NiCuZn Ferrite 소성체의 초기투자율과 bulk density의 관계에서 입자 내부에 존재하는 폐기공의 존재 양상은 고려되지 않았지만, 상관관계계수(r<sup>2</sup>)가 0.9936과 0.9901을 나타내어, NiCuZn Ferrite 소성체의 초기투자율과 bulk density는 좋은 상관관계를 가지고 있음을 알 수 있다. 본 연구의 결과, NiCuZn Ferrite의 초기투자율과 bulk density의 관계를 실험식으로 도출함으로써, 본 실험

식은 간단한 bulk density의 측정에 의해 초기투자율을 예측할 수 있다.

## V. 결 론

성형압력 변화 및 소성온도 변화에 의한 NiCuZn Ferrite의 물성 및 전자기적 특성을 중점적으로 실험, 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

### 1. NiCuZn Ferrite과립의 크기와 성형 압력변화

가. 성형압력 20 ~ 170 MPa에서 토로이달 성형체의 green density는 약 2.484 ~ 3.002 g/cm<sup>3</sup>의 범위에서 성형압력에 따라 크게 증가하였으며, 또한, 동일 성형 압력에서는 과립의 크기가 작을수록 green density가 약간 증가하는 경향을 나타냈다. 이를 동일 조건에서 소성하였을 때 green density가 높은 성형체일수록 bulk density가 높은 소성체가 얻어졌다. 그러나, apparent density는 성형압력이 높아질수록, 과립의 크기가 작을수록 고립 기공의 생성이 쉬워져 다소 낮아졌다.

나. 성형공정 변수에 의하여 green density가 높아지면 동일 소성 조건에서 bulk density도 높아지고, 이들 소성체의 초기투자율도 높아지는 비례관계를 나타내고 있었다.

### 2. NiCuZn Ferrite의 소성 온도 및 소성 시간에 따른 전자기적 특성

소성 후 bulk density는 소성 온도가 높아짐에 따라 3.470 ~ 4.754 g/cm<sup>3</sup>의 범위에서 거의 직선적으로 증가하였으나 apparent density는 5.334 ~ 5.068 g/cm<sup>3</sup>로 낮아졌다. 또한 소성온도가 높아짐에 따라 개기공율은 약 34.9 %에서 6.2 %로 낮아지고, 폐기공율은 약 0.6 %에서 5.6 %로 증가하였다.

### 3. 초기투자율과 bulk density(ρ)의 관계

다음과 같이 2차식의 실험식으로 나타낼 수 있었다.

$$\mu = a + b\rho + c\rho^2$$

소성온도 변화에 의한 초기투자율의 변화는 성형압력 변화에 의한 초기투자율의 변화 보다 더 크게 나타났다. 성형압력 변화에 의한 초기투자율의 변화는 주로 전체기공율의 변화에 영향을 받고, 소성온도 변화에 의한 초기투자율의 변화는 입자의 크기와 전체기공율의 변화에 영향을 받았다.

### 감사의 글

본 연구는 과학기술처에서 시행한 특정연구개발사업의 연구결과입니다.

아울러, 본 실험에 소포제(SN-DEFOAMER 483)를 제공하여 주신 한국산노프코(사)에 감사드립니다.

### 참고 문헌

[1] Alex Goldman, "Modern Ferrite Technology", Van Nostrand, (1990) pp. 145-185, pp. 225-256  
 [2] 高橋 芳美 et al., 粉體および粉末冶金, **40**(9), 863 (1993)  
 [3] Jen-Tan Hsu et al., Ceramic transaction vol. 41 ; Grain Boundaries and Interfacial in Electronic Ceramics, J. Am. Ceram. Soc. (1994) pp. 101-109  
 [4] Satoshi Saito et al., 粉體および粉末冶金, **40**(8), 809 (1993)

[5] 中野 敦之 et al., 粉體および粉末冶金, **39**(11), 999 (1992)  
 [6] 류병환, 김선희, 최경숙, 고재천, 한국자기학회, **5** (6), 928 (1995)  
 [7] 荒川正文, セラミックス實驗マニュアル, 日刊工業新聞社 (1989) pp. 120-127  
 [8] B. D. Cullity, "Introduction to Magnetic Materials", Addison-Wesley Publishing Co, (1972) pp. 69-78  
 [9] David W. Richerson, Modern Ceramic Engineering 2nd. ed., Marcel Dekker Inc., New York (1992) pp. 418-515  
 [10] 窯業協會, "セラミックの製造プロセス; 粉末製造と成形". 社団法人窯業協會, pp. 184-205 (1984)  
 [11] Katsunobu Okutani, 粉體および粉末冶金, **34**(5), 189 (1987)  
 [12] H. Igarashi et al., J. Am. Ceram. Soc., **60**(1) 51 (1977)

## The Processing Control of NiCuZn Ferrite ( II )

### - The Relationship between Initial Permeability and Bulk Density of NiCuZn Ferrite as Functions of Forming Pressure and Sintering Temperature.

B. H. Ryu, S. H. kim, K. S. Choi, and J. C. Koh

*Chemical Engeering Division*

*Korea Research Institute of Chemical Technology*

*P. O. Box 107, Yusung, Taejon 305-343, Korea*

(Received 14 August 1995, in final form 3 January 1996)

In this research, the processing control of NiCuZn Ferrite has been developed. The relationship between initial permeability and bulk density of NiCuZn Ferrite with processing factors was studied. NiCuZn Ferrite, which calcinated at 700 °C for 3 hours, was ball milled for about 60 hours to make a size of 0.5 μm followed by granulation using spray dryer. The physical properties and the magnetic properties of NiCuZn Ferrite were investigated with the processing factor, such as (i) granule size and forming pressure, and (ii) sintering temperature. The green density of NiCuZn Ferrite was largely depended on the forming pressure rather than its granule size. The green density of NiCuZn Ferrite was increased from 2.484 g/cm<sup>3</sup> to 3.002 g/cm<sup>3</sup> with increase in forming pressure. The bulk density of NiCuZn Ferrite was increased from 3.470 g/cm<sup>3</sup> to 4.754 g/cm<sup>3</sup> linearly with increase in sintering temperature. The relationship between initial permeability and bulk density of NiCuZn Ferrite was expressed with the empirical equation,  $\mu_i = a + b\rho + c\rho^2$ , at forming pressure and sintering temperature.