

# 고투자율, 저보자력을 갖는 Ni-Zn Ferrite의 개발에 관한 연구

고재귀

숭실대학교, 물리학과

156-743, 서울시 동작구 상도5동 1-1

(1997년 2월 11일 받음, 1997년 3월 3일 최종수정본 받음)

기본 조성  $Ni_{0.18}Zn_{0.68}Cu_{0.14}Fe_2O_4$ 와  $Ni_{0.14}Zn_{0.64}Cu_{0.22}Fe_2O_4$  및  $Ni_{0.24}Zn_{0.64}Cu_{0.12}Fe_2O_4$ 에 입계의 고저항층(高抵抗層)을 형성하고 소결을 촉진시키기 위해서 0.1 mol%의  $CaCO_3$ 와 입자의 성장을 촉진시키고 높은 투자율을 얻을 목적으로  $V_2O_5$ 를 0.04 mol% 첨가하였다. 이들 원료들을 혼합한 후 950 °C에서 3시간 하소 과정을 거친 후 ball mill해서 toroid 시편을 만들고 1030 °C, 1050 °C 및 1070 °C에서 2시간 동안 공기중에서 소결 시켰다.

Raw material의 조성비 변화 및 소결 온도 변화에 따른 여러 가지 물리적 특성들을 조사하였다. X-선 회절 분석 결과 이들 시편들이 spinel 구조를 이루고 있음을 확인하였고 금속현미경으로 측정된 결정 입자의 크기는 6  $\mu m$  ~ 16  $\mu m$ 이었다. 초투자율, 자기 유도는 소결 온도가 1030 °C에서 1050 °C로 증가함에 따라 증가하였고 Q factor와 보자력은 감소하였다.

보자력과 큐리온도는 각각 0.17 Oe 및 220 °C 근처로 모든 시편들에서 거의 비슷하였다. 본 시편의 사용 주파수 범위는 0.4~20 MHz로 확인되었으며, 소결 온도 1050 °C와 기본 조성  $Ni_{0.14}Zn_{0.64}Cu_{0.22}Fe_2O_4$ 에서 다른 시편들 보다 더욱 더 우수한 자기유도값( $B_s$ ,  $B_m$ )을 얻을 수 있었다.

## I. 서 론

Ferrite는 산화 제2철과 다른 금속산화물과의 화합물 로써 결정구조에 따라서 spinel 구조, garnet 구조, hexagonal 구조로 나누며 금속자성재료에 비해서 전기비저항이  $10^2 \sim 10^6$  정도 크기 때문에 높은 주파수영역에서 사용되고 있다.<sup>1)~3)</sup>

여기서는 연자성 물질 가운데 산화물 자성 재료 즉 Ni-Zn ferrite를 주 내용으로 하여 이것에 대한 여러 가지 물리적 특성 값을 측정했다.

Ferrite는 원료 조성 성분 및 소결 온도 변화에 따라서 민감한 특성 값을 보이며, 원료 조성 성분에서 0.02 mol%의 다른 성분만 들어가도 1 °C의 secondary peak shift를 일으키는 오차의 원인이 된다.<sup>2), 4)</sup>

소결 조건은 화학적 조성, 상의 변화, 기공의 량과 크기, 존재 위치, 밀도, 결정 입자의 크기 등 물리적인 특성을 결정하는 요소에 영향을 끼치게 된다.<sup>2), 5)</sup>

따라서 본 연구는 Ni-Zn-Cu의 기본조성의 粒界의 高抵抗層을 형성하고 소결을 촉진시키기 위해서 0.1 mol%  $CaCO_3$ 와 입자의 성장을 촉진시켜 低損失·高透磁率을 얻기 위한 목적으로  $V_2O_5$ 를 0.04 mol% 첨가하였으며<sup>6)</sup>, Shichijo<sup>9)</sup> 등은 ferrite에 vanadium을 첨가했을 때

다음과 같은 식에서 와전류 損失項인  $e_1$ 의 감소로 Q因자가 증가된다고 설명하였다.

$$\tan \delta = h_{10} \left( \frac{\mu_i}{1000} \right)^{\frac{2}{3}} i \left( \frac{L}{V} \right)^{\frac{1}{2}} + e_1 f + C_1$$

여기서 L은 인덕턴스, V는 core의 체적( $cm^3$ ), f는 주파수, i는 전류,  $\mu_i$ 는 초투자율이며,  $h_{10}$ 은 자기장 10 Oe에서 자기 이력 손실을 나타내며  $C_1$ 은 잔류 손실을 말한다.

## II. 시편 제조

Raw material로 NiO(Junsei 1급),  $Fe_2O_3$ (pure 급), CuO(Junsei 1급), ZnO(pure 급)를 기본 조성  $Ni_xFe_yZn_zCu_uFe_2O_4$ ( $x + y + z + u = 1$ )에 따라 고재귀 등<sup>1), 6), 7)</sup>의 연구 결과를 토대로 하여  $Ni_{0.18}Zn_{0.68}Cu_{0.14}Fe_2O_4$ 와  $Ni_{0.14}Zn_{0.64}Cu_{0.22}Fe_2O_4$  및  $Ni_{0.24}Zn_{0.64}Cu_{0.12}Fe_2O_4$ 의 3 group로 나누어 순서대로 각각 A, B, C 시편이라 이름 붙였다.

각 원료를 정확하게 측량하여 ball mill jar에 넣고 증

\* 본 논문은 1996년 숭실대학교 교내 학술 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

류수를 첨가한 다음 120 rpm의 속도로 24시간 혼합하였다. 혼합한 시료를 100 °C에서 60시간 동안 건조하여 수분을 제거하였다. 건조된 혼합 형태의 작은 덩어리를 1시간 동안 ball mill 하여 72 mesh 체에 통과시킨 다음 950 °C의 전기로에서 3 시간 동안 하소 시켰다.

가소 된 분말은 혼합 공정에서와 마찬가지로 2 시간 동안 ball mill 하여 입경 측정을 하였다.

입경 측정은 공기 투과식 방법으로 입경 측정기 [ (Shimadzu, ss-100), filter : Toyo filter paper No. 2]를 사용하였으며, 5 g의 분말을 입경 측정기에 넣고 측정한 결과 0.90 μm로 나타났다.

이들 시편에 결합제로 PVA (poly vinyl alcohol) 3 % 수용액을 12 wt % 넣어 잘 섞이도록 한 후, 42 mesh 체를 통과시켰다.

이 시편들의 수분 함량을 적외선 수분계 (JEL, moisture meter)를 이용하여 측정한 결과 A 시편은 수분이 8.2 %, B 시편은 수분이 8.0 %, C 시편은 7.8 %로 나타났다.

성형은 각 시편을 17 g씩 분리해서, 이들을 toroid형 금형 (OR 30D-8-20H)을 사용하여 2~2.5 t/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형하였다.

이들을 온도 controller가 달린 전기로에 넣어 소결 온도 1030 °C, 1050 °C, 1070 °C에서 각각 2시간 동안 공기중에서 소결 시켰다. 모든 시편에 대해서 승온 속도를 150 °C/hr로 하였고 냉각 속도는 100 °C/hr로 행하였다.<sup>10)</sup>

### III. 측정 장치 및 측정 방법

#### 1. X-ray 회절 측정

950 °C에서 3 시간 동안 하소시킨 분말과 1050 °C에서 2 시간 소결한 시편의 회절 분석을 Cu target을 이용하여 30 kV, 20 mA 조건에서 20~80 degree 범위에서 측정하였다.

#### 2. 미세구조 측정

소결 온도 1030 °C, 1050 °C, 1070 °C에서 각각 2 시간 동안 공기중에서 소결한 시편을 금속현미경을 사용하여 미세 조직을 조사하였다.

#### 3. 자기 및 전기적인 특성 측정

B-H curve tracer와 Q meter를 이용하여 초투자율, 보자력, 자기 유도, 큐리온도, 손실, 사용 주파수 범위 등의 특성 값들을 측정하였으며, 온도변화에 따른 applied magnetic field (full scale 5 oersted)와 flux density 및 초투자율을 조사하였다. 아울러 주파수 변화에 따른 초투자율

변화를 측정하여 사용 주파수 대역을 검토하였다.

## IV. 결과 및 고찰

### 1. X-ray 회절 분석

950 °C에서 3 시간 하소 시킨 분말과 1050 °C에서 2 시간 소결 시킨 시편의 X-선 회절 모양을 Fig. 1에 나타내어 비교하였다. 각각 ASTM (American Society for Testing and Material) standard file과 비교하여 본 결과 Fig. 1-a의 하소 분말의 X-선 회절 모양에서는 Ni-Zn ferrite의 spinel peak와 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peak가 함께 나타났다. 이것은 하소 단계에서 모든 분말이 spinel structure을 형성하지 않고 소량의 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 미반응 상태로 남아 있는 것을 나타낸다.

Ferrite 분말을 하소할 때 완전히 ferrite화 반응을 얻는 것은 바람직하지 않으며, 그 이유는 소결시 미반응의 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 소결 반응에서 촉매제 역할을 하기 때문이다.

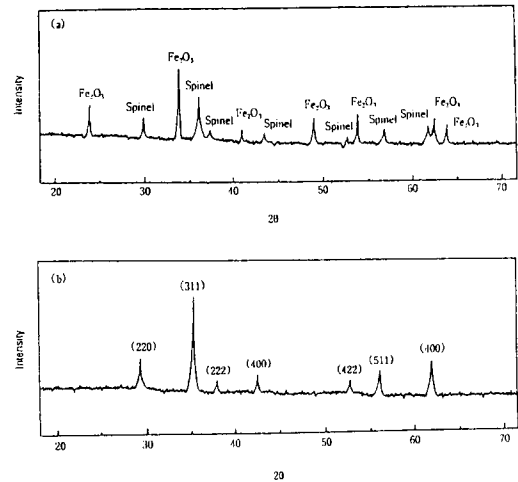


Fig. 1. (a) X-ray diffraction pattern of Ni-Zn ferrite powder calcined at 950 °C for 3 hrs in air.

(b) X-ray diffraction pattern of Ni-Zn ferrite sintered at 1050 °C for 2 hrs in air.

Fig. 1-b의 소결 시편의 X-선 회절 모양에서는 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peak가 나타나지 않았으며 하소 후에 존재하던 소량의 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 모두 spinel화 반응을 일으켰음을 확인할 수 있었다.

### 2. 미세구조

소결 온도 1030 °C, 1050 °C, 1070 °C에 대한 금속현미

경 사진을 Fig. 2에 나타내었고 Fig. 2에서 나타낸 결정 입자의 크기는 linear intercept method에 의해서 계산하였고<sup>13)</sup> 100배율에서 inch 당의 결정 입자 수를 구해서 이 값을 아래와 같은 식에 대입하여 ASTM 방법에 의해 결정 입자의 크기 수  $N$ 을 계산하였다.

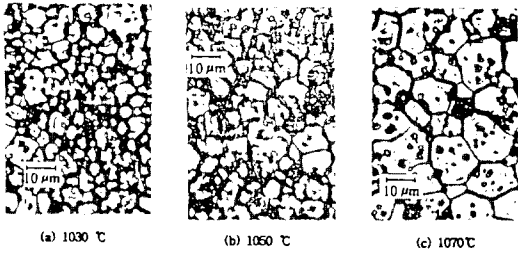


Fig. 2. Microstructure of Ni-Zn ferrite for specimen A.

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

$n_A$ : number of grains per square inch at  $\times$  100 magnification

$N$ : ASTM grain size number

측정해서 위 식을 이용하여 계산된 결과에 의하면 소결 온도가 1030 °C에서 1070 °C로 증가함에 따라 입자 크기는 6  $\mu\text{m}$ 에서 16  $\mu\text{m}$ 로 증가하였다.

1030 °C에서 소결할 경우, 결정 입자 내부에 pore가 존재하였고 소결 온도가 높아짐에 따라 pore는 주로 결정 입계로 이동하였다고 생각된다. 또한 소결 온도가 1070 °C 이상에서는 불균일 입자 성장(discontinuous grain growth)이 관찰되었다.

### 3. 자기 및 전기적 특성

Ni-Zn ferrite 시편들의 자기적 특성인 초투자율( $\mu_i$ ), 잔류 자기 밀도( $B_r$ ),  $H=5$  Oe 일 때의 최대 자기 밀도( $B_m$ ), 보자력( $H_c$ ) 그리고 큐리온도( $T_c$ )를 소결 온도 1030 °C, 1050 °C, 1070 °C에서 측정된 값을 Table I에 표시하였다.

Table I에서 알 수 있는 바와 같이 보자력은 소결 온도가 증가하면 약간 감소하지만<sup>13)</sup> 0.17 Oe 부근이었고, 초투자율은 소결 온도가 상승함에 따라 증가함을 보이고 있는데, 이러한 현상은 소결 온도가 증가하면 평균 결정 입자 크기가 증가하고<sup>14)</sup> 기공이 감소하여 자벽(domain wall)의 이동이 용이해지기 때문이다.

잔류 자기 유도( $B_r$ ) 및 최대 자기 유도( $B_m$ )은 소결 온도 1030 °C에서 최대 값이 각각 1510 및 4781 gauss를

나타내었는데 소결 온도가 1030 °C에서 1050 °C로 증가함에 따라 잔류 자기 및 최대 자기 유도 값이 증가하다가 1050 °C에서는 더 이상 증가하지 않고 있다(0.2 % 정도 감소). 이것은 고온 소결일수록 불규칙 입자 성장이 일어나 입자 내부에 많은 pore를 함유하고 ZnO의 휘발로 인한 내부 응력이 생겼기 때문으로 생각된다.<sup>15), 16)</sup>

Table I. The average value of electric & magnetic properties of each specimen.

Items		Sint. Temp.	1030 °C	1050 °C	1070 °C
$\mu_i$	A		3828	3877	3905
	B		3834	3885	3910
	C		3830	3884	3916
	aver.		3831	3882	3910
$H_c$ (Oe)	A		0.20	0.18	0.16
	B		0.20	0.17	0.15
	C		0.20	0.16	0.15
	aver.		0.20	0.17	0.15
$B_m$ (G) at 5 Oe	A		4780	4988	4875
	B		4783	4993	4880
	C		4780	4990	4877
	aver.		4781	4990	4877
$B_r$ (G)	A		1505	1610	1604
	B		1514	1621	1611
	C		1510	1615	1609
	aver.		1510	1615	1608
$Q$ (20 °C)	A		148	140	132
	B		155	148	143
	C		153	145	139
	aver.		152	144	138
$T_c$ (°C)	A		224	220	115
	B		228	223	117
	C		227	223	119
	aver.		226	222	117

각각의 시편들의  $Q$  값은 소결 온도 1030 °C, 1050 °C, 1070 °C에서 각각 측정 주변 온도가 상온에서 152, 144, 138의 값으로 측정되었다.<sup>13)</sup> 그리고 측정 주변 온도를 50 °C, 70 °C, 90 °C 등으로 각각 20 °C로 증가시키에 따라  $Q$ 값은 각각 약 2 % 정도로 감소함을 확인할 수 있었

다. 이는 온도 증가에 따라 비저항이 감소하는 반도체적 성질에 의한 것으로 온도가 증가하면  $Fe^{2+}$  이온이 증가하고 그 잉여 전자가  $Fe^{3+}$  로 이동하여<sup>17)</sup> 비저항이 감소하고 와전류 손실이 증가함으로써 Q값이 감소한다고 알려져 있다. 또한 구조적인 면에서는 결정립 크기가 작을수록 전자이동을 방해하기 때문에 Q값이 증가하게 된다.<sup>18), 19)</sup> 아울러, 비등방장(anisotropy field)의 감소가 열진동에 의한 포화 자기 모멘트 감소보다 빨리 진행됨에 따라 나타나는 현상이라 생각되며, 보통 온도 증가에 따라 투자율이 증가하고 curie 온도 바로 아래의 온도에서 급격히 감소한다고 보고되고 있다.<sup>20), 21)</sup>

그리고 소결 온도 1030 °C, 1050 °C, 1070 °C에서 소결한 시편들의  $T_c$  값은 각각 226 °C, 222 °C, 117 °C로 측정되었다.

Fig. 3은 1030 °C에서 소결한 시편 A를 applied field를 5 Oe로 가하고 시편의 주변온도를 변화시켰을 때  $B_{max}$  값을 나타낸 것으로 온도를 20 °C에서 60 °C, 80 °C로 증가시키기에 따라  $B_m$ 은 4780 G에서 3800 G로 약 980 G 감소하였다. 이와 같은 현상은 주변 온도 증가로 시편 자체에서 thermal energy가 증가되었기 때문이다.

Fig. 4는 Fig. 3과 마찬가지로 A 시편의 주변온도 변화에 따른 초투자율을 나타낸 것으로  $T_c$  바로 아래의 1차 peak 극대, 실온 부근에서 2차 peak 극대가 나타났다. 1차 peak는 자왜를 포함한 모든 자기이방성을 고려한 자기이방성정수의 온도에 따른 감소가  $M_s$ 의 감소량보다 크기 때문에  $M_s^2/K$ 이 급증하기 때문이라 생각되고, 2차 peak(실온부근)는 결정자기이방성정수  $K_1$ 의

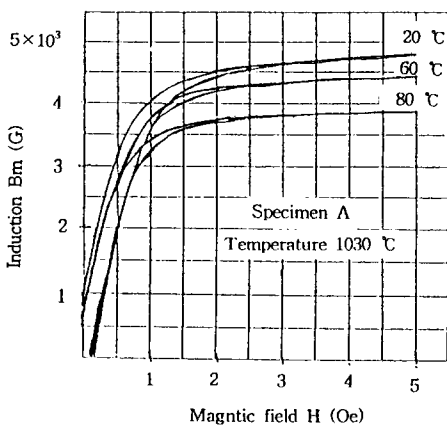


Fig. 3. The changes of maximum magnetic induction  $B_m$  as a function of magnetic field H (H full scale 5 Oe).

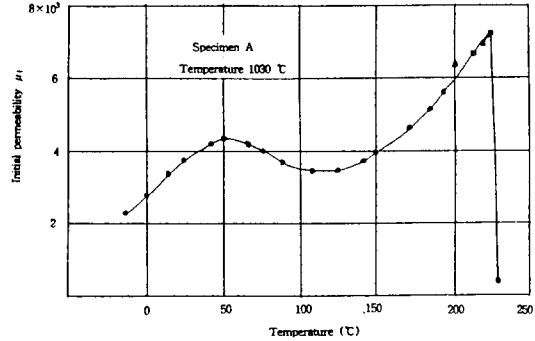


Fig. 4. The changes of initial permeability  $\mu_i$  as a function of measuring temperature.

부호가 변할 때  $K_1=0$ 가 되기 때문에 여기서 극대가 나타난다고 설명된다.<sup>21)</sup>

Fig. 5는 1030 °C에서 소결한 시편에 대한 주파수 변화에 따른 초투자율 변화를 측정된 것으로 본 시편의 사용 주파수 대역은 400 kHz에서 20 MHz 이상까지 사용 가능하다.

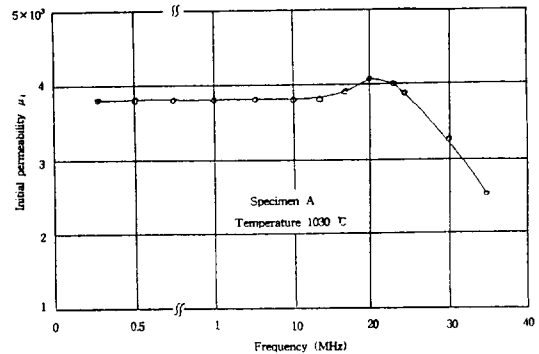


Fig. 5. The changes of initial permeability  $\mu_i$  as a function of frequency.

## V. 결 론

$Ni_{0.18}Zn_{0.68}Cu_{0.14}Fe_2O_4$ 와  $Ni_{0.14}Zn_{0.64}Cu_{0.22}Fe_2O_4$  및  $Ni_{0.24}Zn_{0.64}Cu_{0.12}Fe_2O_4$ 의 조성을 가지는 Ni-Zn ferrite의 조성 성분 및 소결 온도(1030 °C, 1050 °C, 1070 °C)변화에 따른 X-ray 회절, 미세구조, 자기 및 전기적인 특성 측정에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ni-Zn ferrite의 금속현미경 사진은 둥근 모양 내지

- 타원체를 나타내었고, 측정된 결정 입자의 크기는 6  $\mu\text{m}$  ~ 16  $\mu\text{m}$ 로 계산되었다.
2. 초투자율은 소결 온도가 증가할수록 증가하였고 (3831  $\rightarrow$  3910), Q값은 소결 온도의 증가와 함께 감소하였다 (152  $\rightarrow$  138).
  3. 모든 시편들의 전기, 자기적인 특성 값이 우수하게 나타났다 그 중에서도 1050  $^{\circ}\text{C}$ 에서 소결한  $\text{Ni}_{0.14}\text{Zn}_{0.64}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_2\text{O}_4$  시편의 특성 값이 잔류 자기 유도 1621 G, 최대 자기 유도 4993 G로 약간 더 우수하게 측정되었다.
  4. 보자력은 소결 온도 증가에 따라서 0.20 Oe에서 0.15 Oe로 감소하였다.
  5. 시편들의 큐리온도 값은 비교적 안정된 220  $^{\circ}\text{C}$  근처로 측정되었다.

이상과 같은 물리적인 특성 값을 얻은 결과로 미루어 보아 high performance choke coil 코어 나 high frequency switching power supplies 등으로 사용이 가능하며 아울러 소결 온도가 증가할수록 투자율은 증가하고, 보자력과 Q값은 감소하는 것은 결과 및 고찰에서 어느 정도 설명이 가능하지만 그 외의 몇 가지 특성 (온도 의존성, 에너지 손실 등)에 관해서는 앞으로 더 자세한 실험과 이론적인 관계를 규명하여야 할 것으로 생각한다.

### 참 고 문 헌

- [ 1 ] J. G. Koh, J. M. Song, IEEE Trans. on Magnetics, **32**(2) 411 (1996).
- [ 2 ] 고재귀, 자성물리학과 응용, 송실대학교 출판부, (1992) pp. 43-99.
- [ 3 ] J. G. Koh, J. M. Song, Jour. Mag. Mat. (JMMM), **152**, 383 (1996).
- [ 4 ] T. Hiraga, Proc. Int. Conf. Ferrites, Jpn. 179 (1970).
- [ 5 ] 고재귀, 송재만, 자성 재료 세라믹스, 송실대학교 출판부, (1993) pp. 54-74.
- [ 6 ] G. Economos, J. Am. Ceram. Soc., **38**(7), 8 (1955).
- [ 7 ] P. Mossman and L. D. Deakin, Proc. Int. Conf. Jpn. 321 (1970).
- [ 8 ] 平賀貞太郎, フェライト, 電子材料シリーズ, 丸善株式會社, (1986) p. 47.
- [ 9 ] Y. Shichijo, N. Tsuya and K. Suzuki, J. Appl. Phys. Suppl., **32** 386s, (1961).
- [ 10 ] A. Morell, Am. Ceram. Soc. Bull., **59** 6 (1980).
- [ 11 ] W. Rostoker and J. R. Dvorak, Interpretation of Metallographic Structures, 2nd, Ed., Academic Press, New York (1977), p. 222.
- [ 12 ] ANST / ASTM E112-77 Standard Method for Estimating the Average Grain Size of Metals (1977).
- [ 13 ] 송재만, 고재귀, 새물리, **33**(6), 714 (1993).
- [ 14 ] T. Yamahuchi, 粉體および粉末冶金, **11**, 10 (1964).
- [ 15 ] H. Igarashi and K. Okazaki, J. Am. Ceram. Soc., **60**(1), 51 (1977).
- [ 16 ] D. I. Norman and F. G. Hewitt, J. Appl. Phys., **42**(4), 1356 (1971).
- [ 17 ] 송재만, 고재귀, 새물리, **34**(1), 115 (1994).
- [ 18 ] J. G. M. Lau, Philips Res. Repts. Suppl., **6**, 6 (1975).
- [ 19 ] 송재만, 고재귀, 새물리, **34**(6), 743 (1994).
- [ 20 ] J. Smith, Magnetic Properties of Materials, McGraw-Hill, (1971), pp. 76-105.
- [ 21 ] 平賀貞太郎, フェライト, 電子材料シリーズ, 丸善株式會社, (1986), p. 81.

## A Study on the Development of High Permeability and Low Coercivity Ni-Zn Ferrite

Jae Gui Koh

*Department of physics, Soong Sil university*

*1-1 Sang Do 5 Dong, Dong Jac Gu, SEOUL 156-743*

(Received 11 February 1997, in final form 3 March 1997)

The effects of the various raw material composition and sintered temperature on the physical properties of Ni-Zn ferrite have been investigated.

They turned out to be spinel structure by X-ray diffraction and the size of grain from microscope was from 6  $\mu\text{m}$  to 16  $\mu\text{m}$ .

As the sintering temperature was increased from 1030  $^{\circ}\text{C}$  to 1070  $^{\circ}\text{C}$ , the initial permeability and magnetic induction has increased and the both of  $Q$  factor and coercive force has decreased.

The coercive force and curie temperature were almost the same at each specimen. Their values were about 0.20 Oe and 220  $^{\circ}\text{C}$ . The frequency of specimen will used in the range from 400 kHz to 20 MHz. The basic composition of  $\text{Ni}_{0.14}\text{Zn}_{0.64}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (specimen B) sintered at 1050  $^{\circ}\text{C}$  shows the best results at magnetic induction ( $B_r$  &  $B_m$ ).