

SnO₂, CaO가 NiCuZn Ferrite의 전자기적 특성에 미치는 영향 연구

김환철 · 고재귀 *

숭실대학교 자연대학 물리학과
서울시 동작구 상도5동 1-1

(2003년 4월 2일 받음, 2003년 5월 30일 수정본 받음)

(Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.6})_{1.085}(Fe₂O₃)_{0.915}의 기본 조성에 첨가제 SnO₂, CaO 첨가량과 ferrite의 공정을 변화시켜 시편의 전자기적 특성 및 미세구조를 조사하였다. 첨가제에 따른 입자크기의 변화는 거의 없었다. (Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.6})_{1.085}(Fe₂O₃)_{0.915}을 소결시 1300 °C에서 소결하는 것보다 1150 °C에서 소결한 소결체의 손실이 더욱 적었다. CaO만 첨가할 때 0.2 wt%가 소결밀도를 크게하여 손실을 줄여주는 첨가제로 사용 가능함을 확인하였다. SnO₂와 CaO함께 첨가시 SnO₂ 0.06 wt%, CaO 0.4 wt%가 손실을 크게 줄여 주는 것으로 조사되었다.

주제어 : 자기유도, 투자율, 미세구조, 손실인자

I. 서 론

NiCuZn 페라이트는 전원 트랜스의 자심 재료로서 금속계 자성재료에 비해 전기저항이 10⁴~10⁶배정도 크므로 고주파 유도 손실이 적어 고주파영역에서 자심 재료로 매우 유용하다. 전자기기의 발달과 전원의 소형화가 요구되며 스위칭 전원의 주파수를 고주파로 올릴 필요성이 대두되면서 고주파 영역에서도 고투자율과 저손실 특성이 우수한 재료의 개발이 요구되고 있다[1, 2].

코어 전력손실은 히스테리시스 손실, 와전류 손실, 잔류손실로 구성되며 다음의 식으로 나타낼 수 있다[3].

$$P_t = K_h B^2 f + K_e f^2 d^2 / \rho + K_r \quad (1)$$

K_h와 K_e는 상수이며 B는 자기유도, f는 주파수, d는 자속이 통과하는 단면적으로 결정립(grain size)의 크기와 관계된다. ρ는 절연저항, K_r은 잔류손실이다. 히스테리시스 손실은 자화과정에서 자벽이동에 방해가 받아 생기는 손실이며, 자화과정에서 물질이동이 포함되는 경우 자화위상은 이러한 이동에 필요한 시간만큼 지연되는데 전형적인 예가 와전류 손실이다. 잔류손실의 정확한 원인은 불분명한 상태이며 전체 손실에서 히스테리시스 손실과 와전류 손실을 뺀 나머지로 계산되어진다. 저주파용 저손실 재료에서는 자기 완화현상의 감소, 특히 와전류 손실의 감소가 중요하며, 고주파용 저손실 및 고손실 재료에서는 자화회전이나 자벽 이동의 공명완화가 중요한 작용을 한다. 작동주파수가 자기공명 주파수보다 낮고 인가자장이 클 경우, 자기손실은 주로 자기이력손실과 와전류 손실이 차지한다. 특히, 와전류 손실은 작동 주

파수와 함께 급격히 증가하기 때문에 고주파에서 가장 중요시되는 손실기구이다. 와전류 손실은 전기비저항의 증가, 소결시 미세구조의 제어에 의해 감소시킬 수 있다[4]. 전기 비저항을 증가시키는 방법에는 Ta₂O₅ 첨가로 입자를 미세화시켜 비저항을 증가시키는 방법, Ti⁴⁺ 등을 첨가하여 전기전도도 증가의 원인이 되는 hopping(Fe²⁺→Fe³⁺+e⁻)을 억제시키는 방법, 또는 CaCO₃, SiO₂, V₂O₅, ZrO₂ 등의 입계 편석체를 첨가하여 비저항이 높은 절연막을 형성시키는 방법 등이 있다[5, 6].

본 논문에서는 고투자율 NiCuZn 합성분말에 SnO₂, CaO의 첨가와 소결온도의 변화를 주어 페라이트를 제조하여 페라이트의 전자기적특성을 관찰하였다.

II. 실험방법

(Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.6})_{1.085}(Fe₂O₃)_{0.915}[7, 8]을 기본 조성으로 하여 전자기적 특성을 향상시키고자 SnO₂(0~0.6 wt%), CaO(0~0.4 wt%)를 첨가하였다. 실험에 사용한 원료는 99.9%의 순도를 가진 출발원료를 사용하여 폴리에틸렌 용기에 원료, 증류수, steel ball의 비율을 1:1.5:4의 비율로 20시간 볼밀링하였다. 가소는 750 °C에서 2시간 행한 후 습식 볼밀링을 10시간 행하였으며 분쇄후 슬러리를 건조하였다[9]. 균일하게 분쇄된 분말에 결합제로 3% PVA 수용액을 10 wt% 첨가하여 균일하게 혼합한 후, 70 mesh를 통과시켜 과립을 얻었다. 시료의 성형은 1 ton/cm²의 압력으로 행하였으며 시료의 성형은 외경 25 mm, 내경 13 mm, 높이 5 mm의 toroidal type으로 제작하였다. 성형후 시편을 1000~1300 °C에서 각 3시간동안 소결하였다. 승온 및 냉각속도는 각각 1.5 °C/min, 2 °C/min 이었다.

LF-Impedance meter(HP, 4192A)를 이용하여 시편에 예나

*Tel: (02)820-0421, E-mail: jgkoh@saint.soongsil.ac.kr

멜선을 10회 권선하여 투자율은

$$L_0 = (N^2 \times \mu_0 \times A) / l_t \quad (2)$$

으로 계산하고 기기의 L값을 측정하여

$$\mu_r = L / L_0 \quad (3)$$

로 구하였다.

또한 주파수에 따른 시편의 손실은

$$\tan \delta_t = \tan \delta_h + \tan \delta_e + \tan \delta_r \quad (4)$$

로 계산할 수 있고 각각의 손실은 다음과 같은 경험식으로 표현되며[10]

$$\text{hysteresis loss} : \tan \delta_h = h_1 \cdot \sqrt{(L/V)} \cdot i \quad (5)$$

$$\text{eddy current loss} : \tan \delta_e = e_1 \cdot f \quad (6)$$

$$\text{residual loss} : \tan \delta_r = c_1 = \tan \delta_t - (\tan \delta_h + \tan \delta_e) \quad (7)$$

f : 인가자계 주파수

L : inductance

V : 시료의 체적

i : 자계 유효전류

h_1 : hysteresis loss 계수

e_1 : eddy current loss 계수

c_1 : residual loss 계수

$$\tan \delta_t = h_1 \cdot \sqrt{(L/V)} \cdot i + e_1 \cdot f + c_1 \quad (8)$$

경험식 eq. (5), (6), (7)을 eq. (4)식에 대입하여 eq. (8)식을 얻을 수 있으며 eq. (8)에서 c_1 을 무시하고 회귀 분석하여 h_1 과 e_1 을 구할 수 있다. 아르키메디안 방법을 이용하여 소결시편의 소결밀도를 측정하였다. 소결시편의 결정립은 sand paper #800, 1000, 1200과 왕수로 2분간 에칭하여 금속현미경 (Leica, LABORLUX 12 ME S)을 이용하여 파단면과 linear intercept method로 평균입자크기를 조사하였다[11].

III. 결과 및 고찰

3.1. 첨가량 변화에 따른 미세구조변화

Fig. 1은 1150 °C에서 SnO₂와 CaO의 첨가량에 따른 미세구조를 금속현미경을 이용하여 250배로 확대하여 나타낸 것이다. (a)의 그림에 비해 (b), (c)에서 알 수 있듯이 CaO의 첨가량이 증가할수록 액상소결로 인한 자벽의 두께가 두꺼워짐을 알 수 있다. CaO의 양이 증가함에 따라 입자의 크기 변화는 거의 차이가 나지 않는 것으로 조사되었다. Fig. 1의 (d), (e), (f)는 SnO₂의 첨가량에 따른 미세구조의 변화이다. SnO₂ 첨가량에 따라 입자의 크기의 변화도 CaO의 첨가의 경우와 마찬가지로 차이가 나지 않는 것으로 관찰되었다. SnO₂는 입내에 금속 이온과 치환되는 치환형 첨가제로써[6] 첨가제의 양이 증가함에 따라 기공의 발생량이 증가함을 보여주고 있다. 치환형 첨가제에 따른 기공의 발생기구는 설명할 수 없지만 SnO₂는 녹는점이 1127 °C로써 1150 °C로 소결 시 소결온도로 인하여 입내에 침투하여 있던 SnO₂가 소결온

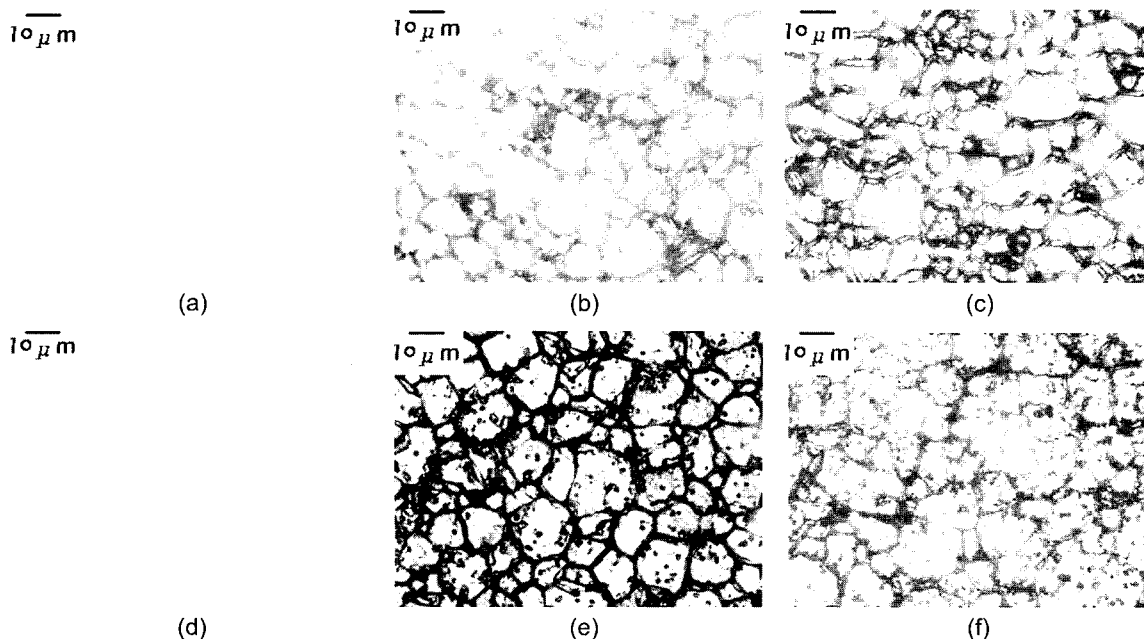


Fig. 1. Effect of additive on microstructure (1150 °C). (a) Only NiCuZn (b) CaO 0.2 wt% (c) CaO 0.4 wt% (d) SnO₂ 0.06 wt% (e) SnO₂ 0.2 wt% (f) SnO₂ 0.6 wt%.

도에 반응하여 기공이 발생된 것으로 사료된다.

3.2. 첨가량에 따른 소결밀도의 변화

Fig. 2는 소결온도에 따라 첨가물들의 소결밀도 변화를 나타낸 그래프이다. 첨가제가 첨가되지 않은 (Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.6})_{1.085}(Fe₂O₃)_{0.915} ferrite는 1000 °C에서 6.54 g/cm³의 밀도를 가지며 소결온도가 증가함에 따라 소결밀도가 감소하는 현상이 나타났다. 이러한 현상은 ferrite의 소결온도가 1100 °C 정도까지는 입자의 치밀화가 일어나고 그 이상의 온도에서는 이상 성장입자가 나타나 기공의 발생으로 인하여 소결밀도가 감소하는 것으로 보여진다. SnO₂에 따른 소결밀도는 첨가량 0.06 wt%에서는 소결밀도가 온도에 따라 감소하는 경향을 가지며 0.2 wt% 이상 첨가되면 온도에 따라 소결밀도가 조금 증가하는 경향을 나타내었다. Fig. 1의 (d), (e), (f)에서 첨가량에 따라 기공 발생량이 증가하여 소결밀도가 감소될 것으로 예상했으나 밀도는 증가되었다. 이러한 결과는 소결밀도에 영향을 미치는 것은 기공의 양과 크기뿐만 아니라 입자 치밀화, 기공의 형상 및 발생위치 등의 요인을 고려해 보아야 할 것으로 예상된다. CaO를 첨가한(Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.6})_{1.085}(Fe₂O₃)_{0.915} 소결체는 온도가 증가함에 따라 소결밀도가 약간 증가하며 1150 °C이상에서는 밀도가 감소하였다. 1150 °C에 CaO 0.2 wt%첨가된 소결체의 밀도가 첨가제가 첨가된 소결체 중에서

가장 높은 소결밀도를 가지며 이때의 밀도는 5.38 g/cm³이었다. Fig. 1에서 보인 것과 같이 과량의 CaO가 첨가되어 소결온도가 증가함에 따라 첨가제가 확산되어 입계뿐만 아니라 입내에도 존재하여 불균일한 입자와 기공을 형성하게 된다. 입자 불균일성과 기공은 소결밀도를 낮추게 되는 요인인 것으로 사료된다.

3.3. 투자율 변화

Fig. 3은 1000 °C와 1150 °C에서 소결한 소결체의 100 kHz의 첨가량에 따른 투자율 증가 곡선을 나타낸 것이다. Fig. 3-(a),(b)의 첨가량에 따른 증가곡선을 비교하여보면 1000 °C로 소결한 Fig. 3-(a)보다 1150 °C에서 소결한 시편의 투자율이 더욱 높음을 알 수 있다. 1000 °C 소결체에서의 SnO₂와 CaO의 투자율 감소량은 비슷하나 1150 °C에서 소결한 소결체에서는 입내에 존재하는 첨가제인 CaO보다는 입내에 존재하는 SnO₂가 투자율을 더욱 감소시키는 것을 알 수 있었다. Fig. 1-(d),(e),(f)에서 보듯이 SnO₂의 첨가량의 증가는 다수의 공공을 지구 내부에 발생시켜짐을 관찰할 수 있었으며 Fig. 2-(a)에서 공공의 발생으로 인한 밀도의 저하를 발

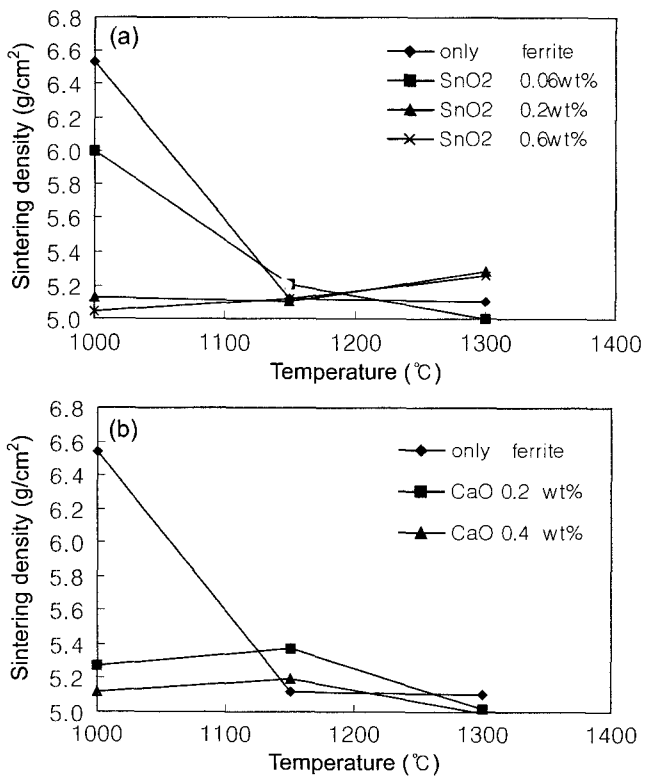


Fig. 2. Sintered density vs sintering temperature for (a) various SnO₂ (b) various CaO.

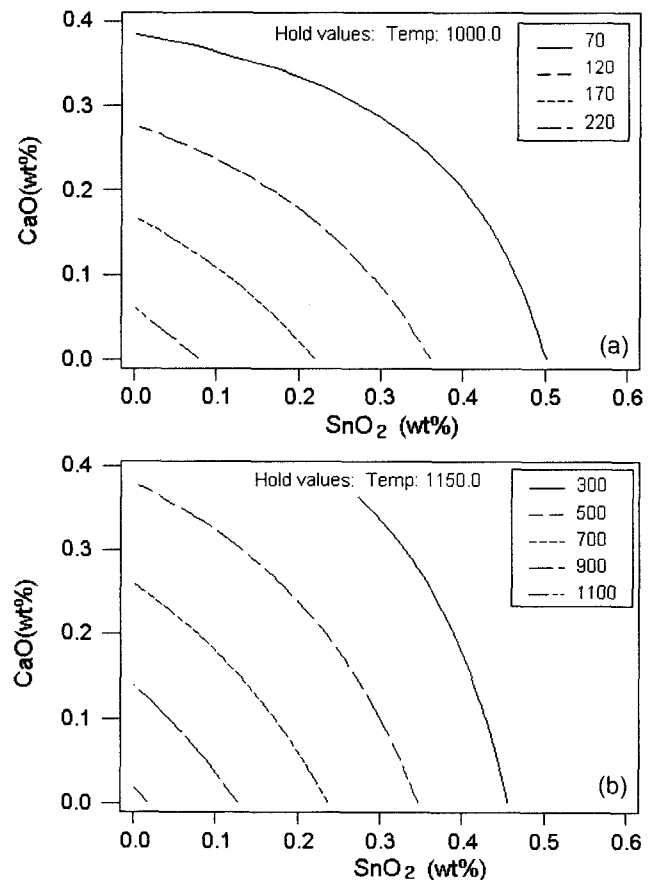


Fig. 3. Effect of permeability with various additive at (a) sintered 1000 °C (b) sintered 1150 °C.

생시킴을 알 수 있었다. 투자율은 교류자계 주파수에 대한 자벽의 이동 정도를 나타내는 값이므로 정상 이상의 공공의 수는 자벽의 이동을 방해하여 투자율을 급격히 저하시키는 것으로 본다. Sn⁴⁺이온은 B Site의 금속 이온과 치환되어 4가 이온으로 존재하여 원자기수를 안정화 시켜준다. 그리하여 전자의 hopping현상을 억제하여 주는 첨가제로 쓰인다[6, 12] 그러나 주파수에 따른 자벽의 이동에는 불순물로 작용하여 자벽의 이동을 방해하는 요인으로 작용하며 투자율의 감소를 가져오게 된 것 같다. CaO는 입계표면에 절연막을 형성하고 고저항층을 생성하여 ferrite의 손실을 줄여 주게 된다[13]. CaO의 이러한 성질은 입계의 응력을 증대하여 grain의 체적을 줄이게 되고 자벽의 이동을 억제 시켜 투자율의 저하를 가져오게 된 것으로 보인다.

3.4. 첨가제에 따른 손실

전력손실 중에서 와전류 손실은 eq. (1)에서 보는바와 같이 주파수의 제곱에 비례하기 때문에 고주파에서 와전류 손실의 비중이 증가하게 된다. 고주파에서 전력 손실을 낮추기 위해서는 자속을 통과하는 단면적(d)은 줄이고 전기저항(ρ)은 증가시켜야 한다[14].

Fig. 4는 eq. (4)의 주파수에 따른 와전류 손실($\tan\delta_e$)을 소결온도에 따라 eq. (8)를 이용하여 구하였다. Fig. 4에서 온도에 따른 와전류 손실 감소량은 1000 °C에서 소결한 시편이 가장 낮았으며 1150 °C에서 소결한 시편보다 1300 °C에서 소결한 시편이 낮은 와전류 손실 값을 가짐을 관찰하였다. 본 논문에서 소결온도에 따른 (Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.6})_{1.085}(Fe₂O₃)_{0.915}의 미세조직은 나타내진 않았지만 1300 °C로 소결한 시편은 거대 입자 성장으로 인한 불균일한 입자를 가지고 있는 것으로 관찰되었으며 균일하지 못한 형상으로 인하여 손실이 크게 일어난 것으로 사료된다. Fig. 5는 첨가제에 따라 eq. (8)를 이용하여 1150 °C, 100 kHz에서 계산되어진 전체손실($\tan\delta$)를

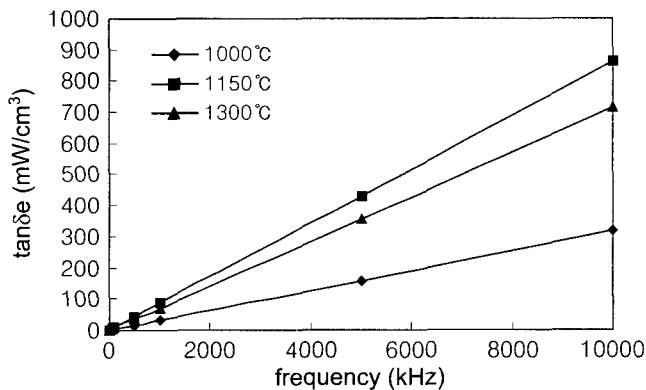


Fig. 4. Dependence of eddy current loss frequency for various temperature.

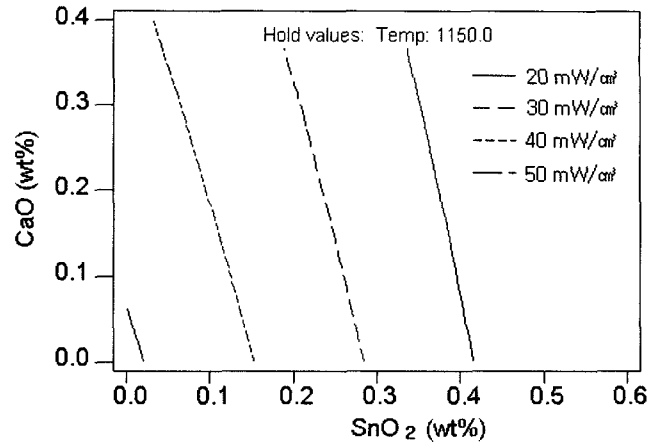


Fig. 5. Effect of total loss ($\tan\delta$) various of on additive at 1150 °C and 100 kHz.

등가도로 나타내었다. 이 경우 Fig. 1에서 첨가제의 첨가량에 따른 입자의 큰 변화는 관찰되지 않았으므로 손실은 전기저항에 크게 의존하고 있으므로 사료된다. 첨가제의 양이 증가함에 따라 손실도 감소하는 경향을 알 수 있다. 등가곡선에서 SnO₂ 0.17 wt%일 때의 손실값과 CaO 0.5 wt%일 때 같은 손실 값을 가짐을 보이며 이는 CaO의 첨가량에 따른 손실값은 SnO₂ 첨가량이 대략 3배정도 적게 첨가하여도 같은 손실값을 나타냄을 알 수 있었다. 또한 1000 °C 및 1300 °C에서 소결한 시편들도 이와 같은 현상을 관찰하였다.

Fig. 6은 100 kHz에서 첨가제와 온도에 따른 전체손실을 나타낸 것이다. 각 온도에서 SnO₂를 첨가하지 않고 CaO가 0.2 wt%인 것이 0.4 wt%보다 전체손실이 작게 나타났으며 소결온도가 1300 °C일 때 보다 1150 °C에서의 시편이 더욱 높은 손실을 보였다. 각각의 소결 온도에서 CaO 0.2 wt%보다 CaO 0.4 wt%첨가된 시편의 전체손실이 증가된 이유는 Fig.

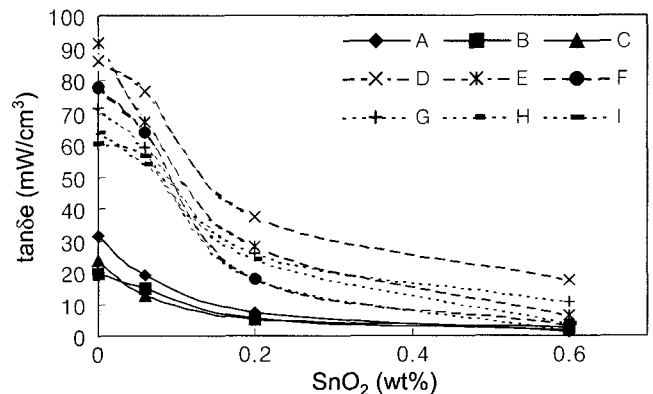


Fig. 6. Effective of various additive and temperature content on total loss at 100 kHz. A : CaO 0 wt%, B : CaO 0.2 wt%, C : CaO 0.4 wt% (1000 °C sintering) D : CaO 0 wt% E : CaO 0.2 wt%, F : CaO 0.4 wt% (1150 °C sintering) G : CaO 0 wt% H : CaO 0.2 wt%, I : CaO 0.4 wt% (1300 °C sintering).

1과 Fig. 2-(b)의 결과에서 보인 것과 같이 CaO 0.2 wt%가 첨가되어 입계 표면에 적당량의 절연막을 형성하고 높은 소결밀도를 가지게 되어 손실을 감소시킨 것으로 사료된다. 또한 소결온도가 증가함에 따라 전기저항의 증가로 인하여 1150 °C 소결체보다 1300 °C 소결체의 손실이 낮게 조사되었다. 본 논문에서 나타내지 않았지만 1300 °C에서 소결하고 CaO가 첨가된 소결체의 과대 입자 성장은 크게 일어나지 않은 것으로 관찰되었다. 이는 입자성장이 진행됨에 따라 계면에 부착되어 이동하던 포함물인 CaO의 크기가 커져 이동성이 저하된 것으로 사료된다. SnO₂ 0.06 wt%와 CaO 0.4 wt%를 함께 첨가할 경우 1000~1300 °C사이에서 낮은 손실을 얻을 수 있었다. 소결온도가 증가하면 투자율, 전기저항 등의 특성이 증가되나 불균일한 과대 입자 성장으로 인하여 각각의 결정립의 지속 분포가 불균일해지고 지속의 불균일 분포는 전체의 손실을 증가하는 특성을 갖으며 첨가제의 영향에 따라 입자 성장의 변화도 일어나게 된다[15].

IV. 결 론

(Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.6})_{1.085}(Fe₂O₃)_{0.915}의 고투자율 조성에 첨가제 SnO(0~0.6 wt%), CaO(0~0.4 wt%)의 첨가량과 공정을 변화시켜 전자기적 특성과 미세구조를 관찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. (Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.6})_{1.085}(Fe₂O₃)_{0.915}은 소결온도가 증가함에 따라 소결밀도가 감소하며 1000 °C와 1150 °C에서 각각 6.54 g/cm³과 5.12 g/cm³의 소결밀도로 나타났으며, 또한 CaO가 첨가된 시편은 1150 °C, CaO 0.2 wt%에서 5.38 g/cm³의 밀도를 가진다.

2. SnO₂와 CaO의 첨가량에 따른 입자 크기의 변화는 거의 없는 것으로 관찰되었다.

3. 투자율의 감소는 CaO 보다는 SnO₂ 첨가량에 예민하게 감소됨을 알 수 있었다.

4. (Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.6})_{1.085}(Fe₂O₃)_{0.915}은 1300 °C에서 소결한 시편보다는 1150 °C에서 소결한 시편이 더욱 낮은 와전류손실을 가짐으로 조사되었다.

5. (Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.6})_{1.085}(Fe₂O₃)_{0.915} ferrite에 CaO만을 단독 첨가시 각각의 소결온도에서 CaO 0.2 wt%의 소결밀도가 높음으로 관찰되었다.

6. 손실을 줄이기 위해 SnO₂와 CaO를 함께 첨가시 SnO₂ 0.06 wt%, CaO 0.4 wt%를 혼합하는 것이 가장 낮은 손실을

가지는 것을 확인하였다.

이와 같은 물리적 특성으로 보아 첨가제와 소결온도를 제어하여 낮은 손실과 고투자율의 ferrite를 제조 이용이 가능하며 아울러 온도에 따른 투자율의 증가와 첨가제를 적당량 첨가하여 손실을 줄일 수 있음을 확인하였지만 그 이외의 특성(온도에 따른 손실변화, 소결에 따른 첨가제 확산) 등에 관해서 앞으로 더욱 많은 실험적, 이론적 규명되어야 할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 숭실대학교 교내연구비 지원으로 이루어졌음 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] E. C. Snelling, *Soft Ferrites/Properties and Applications* 2nd ed. (Butterworths, London), 1, (1988).
- [2] M. J. Ruthner, *Recent Developments in Ferrite Raw Material & Thermal Processing(ICF8)* 3(2000).
- [3] E. Otsuki, S. Yamatda, T. Otsuki, K. Shoji, and T. Sato, *J. Appl. Phys.*, **69**(8), 5942(1991).
- [4] T. Mochi ZuKi, *Relations between Microstructure and core loss in MnZn ferrite for power Applications*, Sixth International Conference on Ferrites, 53-58 (1992).
- [5] B. B Ghate *Materials Science Research Vol 11*, Plenum Press, NY, 369-379 (1977).
- [6] E. Ross, *Advances in Ferrites (ICF-5)*, 1, 129 (1989).
- [7] 남중희, 정형학, 신재영, 오재희, NiCuZn ferrite의 특성에 미치는 조성의 영향, *Korea magnetic society*, Vol 5, 3 (1995).
- [8] N. Taguchi, T. Yamaguchi, Y. Okino, and H. Kishi, *Proc. of the 8th International Conference on Ferrites*, Kyoto, Japan 1122 (2000).
- [9] 김재식, 고재귀, CuO 대신 Cu 미분말 치환이 NiCuZn Ferrite에 미치는 영향에 관한 연구, *Korea magnetic society*, Vol 13, 1 (2003).
- [10] 고재귀, 송재만, *자성물리학의 기초와 응용*, 숭실대학교 출판부, 174-190 (2001).
- [11] ANSI/ASTM E112-77 (1977).
- [12] 김병호, 김격용, 페라이트, *성문각* pp. 82-83 (1995).
- [13] T. Mochizuki, *Ferrites (ICF-6)*, 59 (1992).
- [14] Clive R. Hendricks, Vasatha W. R. Amarakoon Dan Sullivan, *Ceramic Bull.*, **70**(5), 817 (1991).
- [15] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, *세라믹스 총론*, 반도출판사 pp. 525-576 (1983).

A Study on the Electromagnetic Property of NiCuZn Ferrite by Additive SnO₂, CaO.

Hwan Chul Kim and Jae Gui Koh*

Department of Physics Soongsil University, 1-1 Sangdo 5-Dongjak-Gu, Seoul 157-743, Korea

(Received 2 April 2003, in final form 30 May 2003)

The electromagnetic properties and microstructures of the basic composition of $(\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.6})_{1.085}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.915}$ were investigated by changing of the additive SnO₂, CaO amounts and ferrite processes. There is no variation of grain size by changing additive amount. It can reduce the total loss when $(\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.6})_{1.085}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.915}$ composition sintered at 1150 °C better than 1300°C. Additive CaO confirmed of useful addition for the reduce total loss, because it increasing sintering density. Decreasing total loss were observed by adding both SnO₂ 0.06 wt% and CaO 0.4 wt%.

Key words : magnetic induction, permeability, microstructure, loss factor