

저손실 첨가제가 NiCuZn Ferrite 특성에 미치는 영향 연구

김환철 · 고재귀[†]

숭실대학교 자연대학 물리학과

A Study on the Effect of Low-loss Additives on the Property of NiCuZn Ferrite

Hwan Chul Kim and Jae Gui Koh[†]

Department of Physics, Soongsil University

(2003년 4월 21일 받음, 2003년 8월 11일 최종수정본 받음)

Abstract The electromagnetic properties and microstructures of the ferrites based on $(\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.6})_{1.085}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.915}$ were investigated by changing the amount of additive SnO_2 and CaO and the sintering temperatures. Addition of SnO_2 caused pores in the specimen. There was no variation of grain size by changing the amount of additives. Total loss was reduced when $(\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.6})_{1.085}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.915}$ composition was sintered at 1150°C rather than 1300°C . Addition of CaO was useful to reduce the total loss because it increased the sintering density. The lowest total loss was obtained when 0.06 wt% SnO_2 and 0.4 wt% CaO were added at the same time.

Keywords ferrite, permeability, low loss, M-H hysteresis

1. 서 론

NiCuZn 페라이트는 MHz 영역에서 낮은 전력 손실과 높은 투자율을 갖기 때문에 고주파용 자심재료로서 많이 사용되고 있다.^{1,2)} 코어 전력손실은 히스테리시스 손실, 와전류 손실, 잔류손실로 구성되며 다음의 식으로 나타낼 수 있다.³⁾

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

여기서 K_h 와 K_e 는 상수이며 B 는 자기유도, f 는 주파수, d 는 자속이 통과하는 단면적으로 결정립(grain size)의 크기와 관계된다. ρ 는 절연저항, K_r 은 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 나머지 값으로 계산된다. 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 인가장장이 클 경우, 자기손실은 주로 자기이력손

실과 와전류 손실이 차지한다. 특히, 와전류 손실은 작동 주파수와 함께 급격히 증가하기 때문에, 고주파에서 가장 중요시되는 손실기구이다. 와전류 손실은 전기비저항의 증가, 소결시 미세구조의 제어에 의해 감소시킬 수 있다.⁴⁾ 전기 비저항을 증가시키는 방법에는 Ta_2O_5 첨가로 입자를 미세화시켜 비저항을 증가시키는 방법, Ti^{4+} 등을 첨가하여 전기전도도 증가의 원인이 되는 hopping ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$)을 억제시키는 방법, 또는 CaCO_3 , SiO_2 , V_2O_5 , ZrO_2 등의 입계 편석제를 첨가하여 비저항이 높은 절연막을 형성시키는 방법 등이 있다.^{5,6)} 본 논문에서는 고투자율 NiCuZn 합성분말에 SnO_2 및 CaO 의 첨가량과 소결온도를 변화시키면서 페라이트를 제조하고, 그 물리적 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

전자기적 특성을 향상시키고자 기본 조성 $(\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.6})_{1.085}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.915}$ ^{7,8)}에 SnO_2 (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 불밀링하였다. 가소는 750°C 에서 2시간 동안 실시한 후 습식 불밀링을 10시간 동안 실시하였으며, 분쇄 후 슬러리를 건조하였다.⁹⁾ 균일하게 분쇄된 분말에 결합제로 3% PVA 수용액을 10 wt% 첨가하여 균일하게 혼합한 후, 70 mesh를 통과시켜 과립을 얻었다. 시료의

[†]E-Mail : jgkoh@ssu.ac.kr

성형은 1 ton/cm²의 압력에서 행하였으며, 시료는 외경 25 mm, 내경 13 mm, 높이 5 mm의 toroidal type으로 제작하였다. 성형 후 시편을 1000~1300°C에서 각 3시간 동안 소결하였다. 승온 및 냉각속도는 각각 1.5°C/min, 2°C/min이었다.

LF-Impedance meter(HP, 4192A)를 이용하여 시편에 에나멜선을 10회 권선한 후 투자율은

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

의 식을 이용하여 계산하였고, 기기의 L값을 측정하여

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

를 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 표현된다.¹⁰⁾

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

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

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

f : 인가주파수 주파수

L : inductance

V : 시료의 체적

i : 자계 유기전류

h₁ : hysteresis loss 계수

e₁ : eddy current loss 계수

c₁ : residual loss 계수

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

이때 (5), (6), (7)을 (4)식에 대입하여 (8)식을 얻을 수 있으며, (8)식에서 을 무시하고 회귀 분석하여 h₁과 e₁을 구할 수 있다. 아르키메디안 방법을 이용하여 소결시편의 소결밀도를 측정하였다. 소결시편은 sand paper # 800, 1000, 1200로 각각 연마하고 왕수로 2분간 에칭한 후 그 파단면을 금속현미경 (Leica, LABORLUX 12 ME S)을 이용하여 관찰하였고, linear intercept method로 평균입자크기를 조사하였다.¹¹⁾ Ms 특성은 VSM(LDJ Co., 9600)을 사용하여 Bulk 시편에 5000 Oe를 걸어주어 emu/g 값을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미세구조의 변화

1150°C에서 SnO₂와 CaO의 첨가량에 따른 미세구조의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)와 (b)를 비교하여 보면 CaO의 첨가량이 증가할수록 액상소결로 인해 입계의 두께가 두꺼워짐을 알 수 있다. 그러나 CaO의 양이 증가해도 입자의 크기에는 거의 변화가 없는 것으로 조사되었다. Fig. 1의 (c), (d), (e)는 SnO₂의 첨가량에 따른 미세구조의 변화를 보여준다. CaO 첨가의 경우와 마찬가지로 SnO₂의 첨가량이 증가해도 입자의 크기에는 차이가 나지 않는 것으로 관찰되었다. SnO₂는 입내의 금속 이온과 치환되는 치환형 첨가제로서, 첨가제의 양이 증가함에 따라 기공의 발생량이 증가함을 보여주고 있다. 치환형 첨가제의 첨가에 따른 기공의 발생기구는 명확하게 설명할 수 없지만, SnO₂는 녹는점이 1127°C로서 1150°C로 소결시 입내에 침투하여 있던 SnO₂가 높은 소결온도에 의하여 결정내의 금속이온과 안정하게 치환되지 않고 과소결(overfiring)되어 불안정한 기공이 발생된 것으로 사료된다.

3.2. 소결밀도의 변화

Fig. 2는 소결온도와 첨가물들의 첨가량에 따른 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 밀도가 감소하는 현상이 나타났다. 이러한 현상은 ferrite의 소결온도가 1100 °C 에 이르기까지는 입자의 치밀화가 일어나, 그 이상의 온도에서는 이상 성장입자와 함께 기공이 발생함으로써 소결밀도가 감소한 것으로 보여진다. CaO를 첨가한(Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.6})_{1.085}(Fe₂O₃)_{0.915} 소결체는 온도가 증가함에 따라 소결밀도가 증가하다 1150°C 이상에서는 밀도가 감소하며, 1150°C에서 CaO 0.2 wt%가 첨가된 것이 5.38 g/cm³의 가장 높은 소결밀도를 가지게 됨을 알 수 있었다. Fig. 1에서 보인 것과 같이 과량의 CaO가 첨가되면 소결온도가 증가함에 따라 첨가제가 확산되어 입계뿐만 아니라 입내에도 존재하여 불균일한 입자와 기공을 형성하게 된다. 이와 같은 입자 불균일성과 기공은 소결밀도를 저하시키는 요인들이다.

3.3. 첨가제에 따른 투자율 변화

Fig. 3은 1000°C와 1150°C에서 소결한 소결체에 대하여 100 kHz에서 첨가제의 양 변화에 따른 투자율의 변화를 MINITAB 통계 프로그램을 이용하여 등가곡선으로 나타낸 것이다. Fig. 3의 (b), (d)는 (a), (c) 등가곡선에 대하여 반응표면 그래프를 나타낸 것이다. Fig. 3(a), (c)의 첨가량에 따른 등가곡선을 비교하여보면 1000°C로 소결한 것은 Fig. 3(a) 보다 1150°C에서 소결한 시편의 투자율이 더욱 높음을 알 수 있다. 또한 1000°C에서 소결한 소결체에서의 SnO₂와 CaO 첨가에 따른 투자율 감

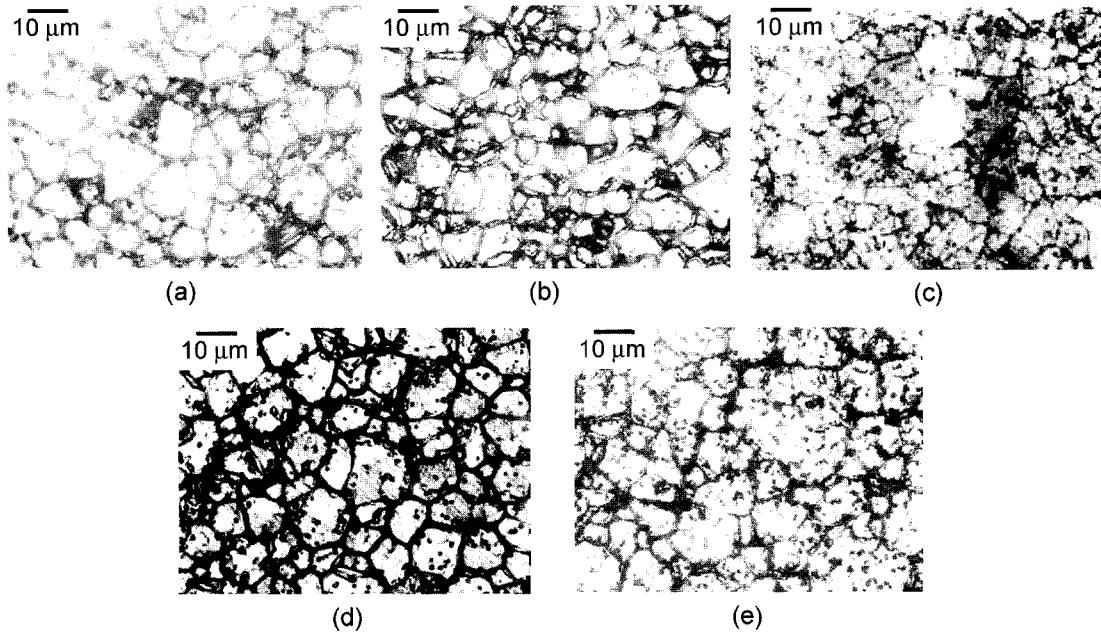


Fig. 1. Effect of additives on the microstructure of the ferrites sintered at 1150°C. (a) CaO 0.2 wt% (b) CaO 0.4 wt% (c) SnO₂ 0.06 wt% (d) SnO₂ 0.2 wt% (e) SnO₂ 0.6 wt%.

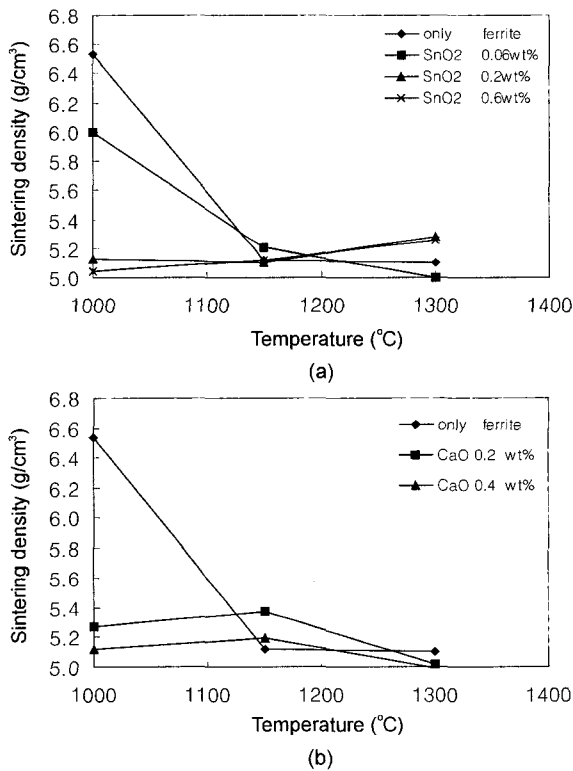


Fig. 2. Sintered density vs sintering temperature for (a) SnO₂ addition and (b) CaO addition.

소량은 비슷하나, 1150°C에서 소결한 소결체에서는 입계에 존재하는 첨가제인 CaO보다는 입내에 존재하는 SnO₂가 투자율을 더욱 감소시키는 것을 알 수 있었다. Fig. 1 (c), (d), (e)에서 보듯이 SnO₂ 첨가량의 증가는 다수의 공공을 자구 내부에 발생시키는 것을 알 수 있었으며, Fig. 2(a)에 나타난 바와 같이 공공의 발생으로 인

한 밀도의 저하를 유발하였다. 투자율은 교류자계 주파수에 대한 자벽의 이동 정도를 나타내는 값이므로 필요 이상으로 존재하는 공공은 자벽의 이동을 방해하여 투자율을 급격히 저하시킬 수 있다. Sn⁴⁺이온은 B Site의 금속 이온과 치환되어 4가 이온으로 존재하면서 원자가수를 안정화시켜 준다. 그러므로 전자의 hopping 현상을 억제하여 주는 첨가제로 쓰인다. 그러나 주파수의 변화에 따른 자벽의 이동을 방해하는 요인으로 작용함으로써 투자율의 감소를 가져오게 된 것으로 생각된다. CaO는 입계표면에 절연막을 형성하고 고저항층을 생성하여 ferrite의 손실을 줄여 주게 된다. 그러나 CaO의 이러한 성질은 입계의 응력을 증가시켜 grain의 체적을 줄이고 자벽의 이동을 억제하게 되어 역시 투자율의 저하를 가져오게 된 것으로 보인다.

3.4. 첨가제에 따른 손실특성

Fig. 4는 (4)식의 주파수에 따른 와전류 손실(tan δ)을 소결온도에 따라 (8)식을 이용하여 구한 것을 나타낸 것이다. 전력손실 중에서 와전류 손실은 (1)식에서 보는 바와 같이 주파수의 제곱에 비례하기 때문에, 고주파에서는 와전류 손실의 비중이 증가하게 된다. 그러므로 고주파에서 전력 손실을 낮추기 위해서는 자속을 통과하는 단면적(d)은 줄이고 전기저항(ρ)은 증가시켜야 한다.¹²⁾ Fig. 4에 나타난 바와 같이 온도에 따른 와전류 손실 감소량은 1000°C에서 소결한 시편이 가장 낮았으며, 1150°C에서 소결한 시편보다 1300°C에서 소결한 시편이 낮은 와전류 손실 값을 가짐을 알 수 있었다. 본 논문에서 소결온도에 따른 (Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.6})_{1.085}(Fe₂O₃)_{0.915}의 미세조직 변화는 나타내지 않았지만, 1300°C로 소결한 시편은 거대 입자 성장으로 인한 불균일한 입자를 가지고 있는 것

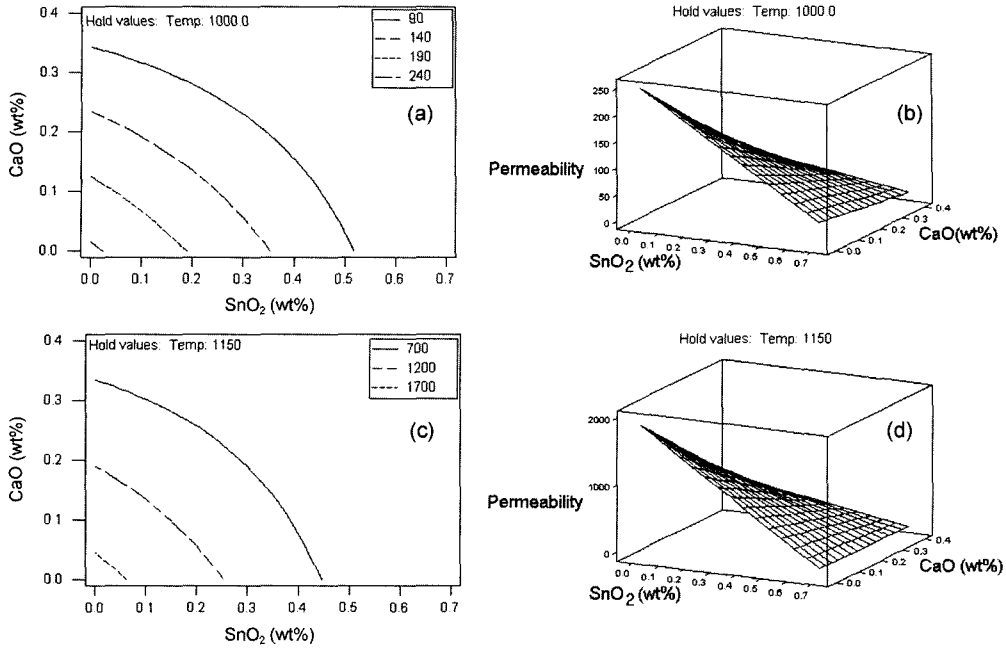


Fig. 3. Effect of additives on the permeability of ferrites. (a) Contour plot of permeability at 100 kHz (sintered at 1000°C), (b) Surface plot of permeability at 100 kHz (sintered at 1000°C), (c) Contour plot of permeability at 100 kHz (sintered at 1150°C), (d) Surface plot of permeability at 100 kHz (sintered at 1150°C).

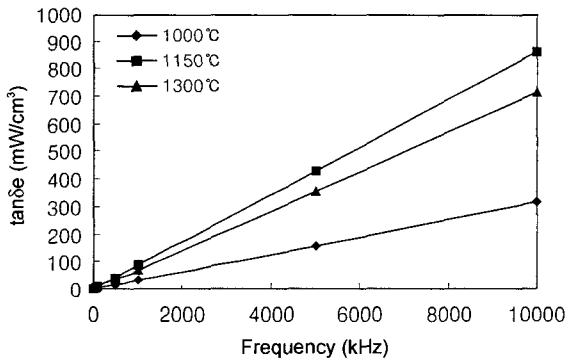


Fig. 4. Dependence of eddy current loss on the frequency at various temperatures.

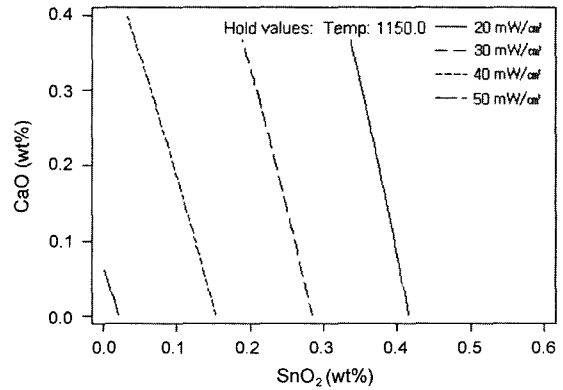


Fig. 5. Contour plot of total loss at 100 kHz, for the ferrites containing various CaO and SnO₂ (sintered at 1150°C).

이 관찰되었으며, 균일하지 못한 형상으로 인하여 1000°C의 경우보다 손실이 크게 일어난 것으로 사료된다. Fig. 5에는 첨가제에 따라 (8)식을 이용하여 1150°C, 100 kHz에서 계산된 전체손실(tan δ)을 등가도로 나타내었다. 이 경우 Fig. 1에서 첨가제의 첨가량 변화에 따른 입자 크기의 변화는 크게 관찰되지 않았으므로, 손실은 전기저항에 크게 의존하고 있는 것으로 사료된다.³⁾ 또한 첨가제의 양이 증가함에 따라 손실도 감소하는 경향을 보였다. 등가곡선에서 SnO₂ 첨가량이 0.17 wt%일 때의 손실 값과 CaO의 첨가량이 0.4 wt%일 때의 손실 값이 같음을 알 수 있으며, 이로부터 CaO의 첨가량보다 SnO₂의 첨가량이 대략 2.5배 정도 적어도 같은 손실값을 나타낼 수 있었다. 1000°C 및 1300°C에서 소결한 시편들도 이와 같은 현상을 나타내었다.

Fig. 6은 100 kHz에서 첨가제와 온도의 변화에 따른 전

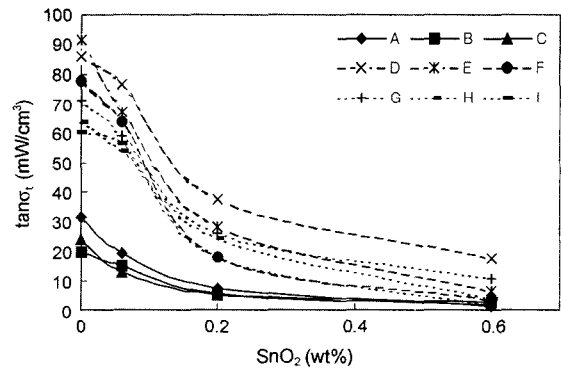


Fig. 6. Various of total loss at 100 kHz as a function of CaO and SnO₂ contents. A : CaO none B : CaO 0.2 wt%, C : CaO 0.4 wt% (sintered at 1000°C) D : CaO none E : CaO 0.2 wt%, F : CaO 0.4 wt% (sintered at 1150°C) G : CaO none H : CaO 0.2 wt%, I : CaO 0.4 wt% (sintered at 1300°C).

체손실을 나타낸 것이다. 각 온도에서 SnO₂ 0 wt%일 때 CaO가 0.2 wt%인 것이 0.4 wt%보다 전체손실이 작게 나타났다. 이는 Fig. 1과 Fig. 2(b)에 나타낸 것처럼 CaO 0.2 wt%가 첨가된 경우 입계에 적당량의 절연막을 형성함으로써 CaO 0 wt%와 CaO 0.4 wt%의 경우 보다 높은 소결밀도를 가지게 되어 손실을 감소시킨 것으로 생각된다. 소결온도가 증가하면 투자율, 전기저항 등의 특성이 좋아지나 불균일한 과대 입자 성장으로 인하여 각각의 결정립의 자속 분포가 불균일해지고 이와 같은 자속의 불균일 분포는 전체 손실을 증가시키는 요인이 된다. 따라서 Fig. 6 G, H, I의 경우 과대 입자 성장 때문에 높은 손실이 나타난 것으로 사료된다. SnO₂ 0.06 wt%와 CaO 0.4 wt%를 함께 첨가할 경우 1000~1300°C 사이에서 낮은 손실을 얻을 수 있었다.

3.5. 첨가제에 따른 자화 특성

Fig. 7은 1150°C에서 소결한 소결체의 M-H 곡선을 VSM을 이용하여 측정한 결과를 보여준다. Fig. 7(a)는 CaO 첨가량의 변화에 따른 M-H 곡선을 나타내며, 포화 자화 값이 CaO 0.4 wt%에서는 58.16 emu/g, CaO 0 wt%에서는 48.55 emu/g로 측정되어 CaO 첨가량이 증가함에 따라 Ms값도 커짐을 알 수 있었다. Fig. 7(b)는 SnO₂ 첨가량의 변화에 따른 M-H곡선을 보여주는 것으로, SnO₂의 첨가량이 증가함에 따라 Ms 값이 감소하는 경향을

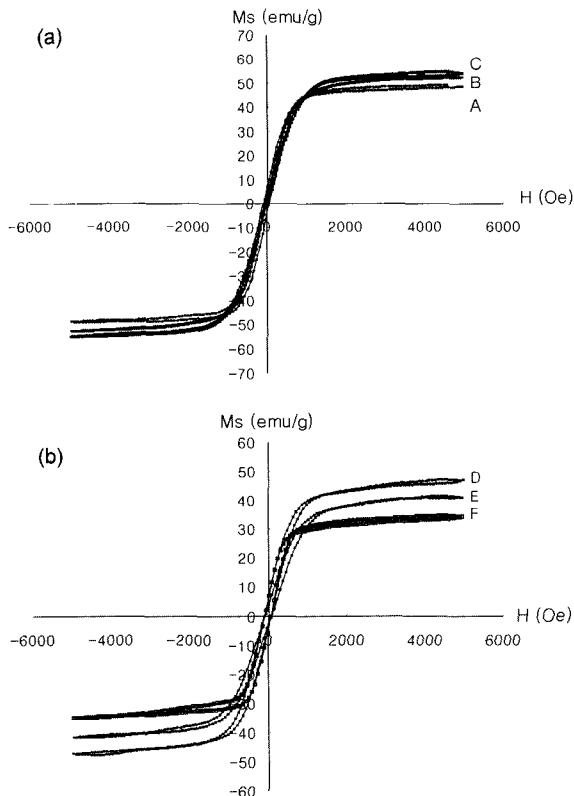


Fig. 7. M-H hysteresis loops of the ferrites containing (a) various CaO and (b) various SnO₂ (sintered at 1150°C). A: only ferrite B: CaO 0.2 wt% C: CaO 0.4 wt% D: SnO₂ 0.06 wt% E: SnO₂ 0.2 wt% F: SnO₂ 0.6 wt%.

보인다. CaO 첨가량의 증가에 따른 Ms 값의 증가는 밀도의 변화, 입계 절연층의 두께와 소결거동 등, 여러 원인에 의한 것으로 사료되며, 첨가제의 종류와 양에 따른 자기적 특성의 변화를 조사해 볼 필요가 있을 것으로 생각된다. SnO₂를 첨가하면 그 양이 증가함에 따라 손실은 감소되나, Fig. 1 (c), (d), (e)에서 보듯이 기공의 발생으로 인하여 Ms, 밀도, 투자율 등은 감소하는 것으로 보인다.¹³⁾

4. 결 론

고투자율 ferrite의 조성인 (Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.6})_{1.085}(Fe₂O₃)_{0.915}에 첨가제인 SnO₂(0~0.6 wt%)와 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 감소하여 1000°C와 1150°C에서 각각 6.54 g/cm³과 5.12 g/cm³의 소결밀도를 나타냈으며, CaO가 첨가된 경우, 그 첨가량이 0.2 wt%일 때 1150°C에서 5.38 g/cm³의 밀도를 나타내었다.
2. CaO와 SnO₂의 첨가량에 따른 입자 크기의 변화는 거의 없는 것으로 관찰되었다.
3. 투자율은 CaO보다 SnO₂ 첨가량의 변화에 민감하게 반응하여 그 양이 증가할수록 감소하였다.
4. 1300°C에서 소결한 (Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.6})_{1.085}(Fe₂O₃)_{0.915}보다 1150°C에서 소결한 것이 더 낮은 와전류손실을 나타냈다.
5. (Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.6})_{1.085}(Fe₂O₃)_{0.915} ferrite에 CaO만을 단독으로 첨가하였을 때, 소결온도에 관계없이 첨가량이 0.2 wt%일 경우 소결밀도가 높게 나타났다.
6. 손실을 줄이기 위해 SnO₂와 CaO를 함께 첨가할 경우 SnO₂ 0.06 wt%와 CaO 0.4 wt%를 혼합하여 첨가하는 것이 가장 낮은 손실을 나타내었다.
7. SnO₂의 첨가량이 증가하면 기공이 발생하여 전자기적 특성과 물리적 특성이 감소하는 경향을 보였다.
8. Ms값은 1150°C에서 소결한 기본조성 (Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.6})_{1.085}(Fe₂O₃)_{0.915}의 ferrite에서 48.55 emu/g으로 측정되었으며, CaO의 첨가량이 0.4 wt%일 때 58.16 emu/g으로 측정되어 CaO 첨가량의 증가에 따라 자화값도 증가함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 숭실대학교 교내 연구비로 작성되었으며 이에 감사합니다.

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. MochiZuKi, 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. J. H. Nam, H. H. Jung, J. Y. Sin and J. H. Oh, Kor. Mag. Soc., **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. J. S. Kim and J. G. Koh, Kor. Mag. Soc., **13**, 1 (2003).
10. J. G. Koh and S. M. Song, Basics and Applications of Magnetic Physics, Soongsil Univ. Press, 174-190 (2001).
11. ANSI/ASTM E112-77 (1977).
12. Clive R. Hendricks, Vasatha W. R. Amarakoon Dan Sullivan, Ceramic Bull., **70**(5), 817 (1991).
13. S. J. Kim, M. D. Jeong and J. G. Paik, Kor. Mag. Soc., **4**, 89 (1994).