

원료의 계열성분 변화에 따른 NiCuZn Ferrite 물성연구

김태형 · 고재귀 *

충실대학교 자연대학 물리학과
서울시 동작구 상도5동 1-1

(2004년 6월 28일 받음, 2004년 8월 30일 최종수정본 받음)

(Ni_{0.2}Cu_{0.1}Zn_{0.2})_{0.5}(Fe₂O₃)_{0.5}의 기본조성으로 공침법에 의해 NiCuZn ferrite를 제조하였으며, ferrite 분말 제조시, SO₄, Cl과 NO₃ 각 계열별로 분말을 얻어 시편을 제조하였고, 시편을 각각 950°C, 1150°C, 1350°C에서 소결하여 자기적특성 및 미세구조를 조사하였다. 950°C 소결시 Cl계열과 NO₃계열 분말로 제조된 시편은 완전소결 되었지만 SO₄계열로 제조된 시편은 1150°C에서 완전 소결 형태를 보였다. Cl계열 분말로 제조된 시편이 입도분석결과 다른 두 시편 보다 미분말 특성이 뛰어났으며, 비교적 높은 투자율과 자화값을 나타내었다.

주제어 : 공침법, 투자율, 입도분석, 자화값

I. 서 론

현대 산업과 과학의 발달, 고도화 추세에 따라 전기 전자 기기에 관련된 부품들에 대한 소형화, 경량화, 고밀도화, 고성능화 및 다기능화에 대한 집약적인 연구가 지속적으로 이루어지고 있다. 그 중 산화물 자성체인 spinel ferrite는 안정한 특성 때문에 여러 자성분야에 광범위하게 쓰이고 있으며 [1], ferrite의 소결온도와 첨가제등에 의한 자기적 특성변화에 관한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다[2,3]. 자성재료의 하나인 ferrite 역시 그 중요한 대상이 되고 있지만 chip ferrite 부품을 제조하기 위해서는 ferrite 소재와 동시에 소결이 가능한 도전재료 및 적절한 인쇄기술의 발달도 중요한 과제중 하나이다[2,4]. 일반적으로 적층형 칩 페라이트의 경우, 내부 도체로서 은(Ag)을 사용하는데 은의 녹는점이 960.5°C이므로 내부도체와 동시소결이 가능한 950°C 이하의 저온소결용 재료의 개발 및 소결 기술의 확립이 필요하다.

지금까지 알려진 NiCuZn 계 저온 소결 ferrite를 제조하는 방법은 페라이트 내 입자의 확산을 촉진시켜주는 것으로 알려진 CuO 성분을 첨가하여 소결점을 떨어뜨리는 효과와 가소분말의 입경을 1 이하 미분쇄하여 소결점을 떨어뜨리는 효과를 통해서 900°C 이하의 저온소결이 가능하며, NiCuZn ferrite의 소결은 산소 결핍 확산에 의하여 진행되기 때문에 적정량의 Fe₂O₃가 결핍된 조성에서 소결이 촉진된다고 알려져 있다[2,5]. 그래서, 본 논문은 Ni-Zn ferrite에 Cu성분을 첨가함으로써 1차적으로 소결온도를 낮추었으며 Ni-Cu-Zn ferrite의 제조시 각 계열성분에 따른 그차이를 연구하기위해 같은 건과 공정 에서 계열성분이 다른 시료를 사용하여 공침

법으로 페라이트 분말을 제조하였다[4]. 원료의 계열변화에 따른 자기적 특성을 조사하기위해 SO₄계열 Cl계열과 NO₃ 계열의 각각의 NiCuZn ferrite를 제조하여 그 특성을 조사하였으며 시편을 각각 950°C, 1150°C, 1350°C에서 소결하여 미세 구조를 조사하였다.

II. 실험방법

2.1. 시편의 제조

본 연구는 페라이트 시편의 여러 제조방법 중 하나인 공침법에 의해 제조되었다. 사용된 시료로는 extra pure급 (SO₄, Cl, NO₃)계열 (Ni, Cu, Zn) 금속염을 혼합하여 Table 1과 같은 조성으로 시편을 제조하였다.

조성을 10⁻⁴g의 정확도를 가진 balance에 정량 계량하여 증류수 100 ml에 각각 섞어 가열 교반하여 용해 후 중탕실험장치에서 혼합 하였다. 공침제로써 NaOH를 첨가하여 pH 10 분위기에서 8시간 가열교반하여 금속슬러리를 얻었다. 수세와 건조를 두 번 이상하여 NaCl 성분 및 불순물을 제거 후 건조된 ferrite분말을 유발에 넣고 잘 분쇄하여 mesh #200을 통과시켜 입자크기를 고르게 조절하였다. 가소는 600°C에서 4시간동안 진행하였으며 재분쇄 후 분말 5 g에 3 wt%의 PVA

Table. 1 Composition ratio of element materials

	Element materials of SO ₄	Mol %	Element materials of Cl	Mol %	Element materials 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) ₃ ·9H ₂ O	0.5

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

를 혼합하여 toroidal 형태 시편을 제작하였다. 소결온도는 각각 950°C, 1150°C, 1350°C에서 행하였으며 1.8°C/min으로 승온하였으며 각 온도에서 4시간 유지시킨 후 1.8°C/min으로 냉각하였다.

2.2. 측정

2.2.1 입도분석

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 측정하였다.

2.2.2 소결 밀도 측정

소결 전과 소결 후 toroid 형 시편의 입경을 측정하여 density determination kit (Sartorius, YDK 01)와 electric analytical balance (Oertling, NA164)를 이용하여 archimedean 법으로 측정하였다[1].

2.2.3 자기적 특성조사

VSM (Vibrating Sample Magnetometer)을 이용하여 magnetic induction, coercive force 등을 측정하였다.

2.2.4 전기적특성조사

Ferrite의 주파수 특성을 측정하기 위하여 toroid 형 시편에 직경 0.50 mm의 에나멜선을 10회 고르게 감은 뒤 LF-Impedance Analyzer (Hewlett. Packard, 4182A)를 사용하여 1 kHz~1 MHz에서 다음과 같은 식에 의하여 계산하였다.

$$\mu'_s = \frac{l_t \cdot L}{\mu_0 \cdot A \cdot w \cdot N^2}$$

$$\mu''_s = \frac{l_t \cdot (R_{eff} - R_w)}{\mu_0 \cdot A \cdot w \cdot N^2}$$

μ'_s : Serial mode에서 측정된 복소 투자율의 실수 성분

μ''_s : Serial mode에서 측정된 복소 투자율의 허수 성분

l_t : 시료의 평균자로[mm]

L : 시료의 자기 inductance[H]

μ_0 : 진공투자율[H/m]

A : 시료의 단면적

N : 권선수

R_{eff} : 시료를 포함한 coil의 손실 저항[Ω]

R_w : coil만의 저항[Ω]

w : 각 주파수[rad/s]

2.2.5 미세구조

소결시편의 결정립은 R&B사의 automatic mounting press (model: Met Press-ATM)로 mounting한 다음 sand paper #800, 1000, 1200으로 연마하여 금속현미경(Leica, LABORLUX 12 ME S)을 사용하여 시편의 파단면과 linear intercept method로 평균입경을 조사하여 소결온도에 따른 미세구조를 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

3.1. 분체특성 조사

Fig. 1은 공침법에 의한 SO₄, Cl과 NO₃ 계열로 제조된 분말의 입도분포 측정결과이다. 그 결과 공침법으로 제조한 분말은 Cl 계열, SO₄ 계열과 NO₃ 계열의 각각의 평균입경은 0.6 μm, 0.9 μm, 0.7 μm 로 계열변화에 따라 평균 입경의 차이를 보였으며 그 결과 Cl계열과 NO₃계열은 미분말로 950°C에서 저온에서 완전 소결되었지만 나머지 SO₄ 계열은 1150°C에서 완전소결 되었다. Fig. 1에서 (a) SO₄의 경우 입도분석결과 균일한 것으로 판단되지만 VSM측정 및 미세구조를 조사한 결과 같은 조건 내에서 제작한 다른 시편보다 비교적 낮은 투자율을 보였기 때문에 NaCl등 불순물의 분리가 다른 시편보다 용이하지 않거나 입자의 크기가 보다 크기 때문이라 사료됩니다. (b) Cl과 (c) NO₃의 경우 입도분석결과 보다 불균일하게 측정되었지만 (a) SO₄ 보다 비교적 높은 투자율을 보였으며 미세구조 또한 그래인을 확인 할 수 있었기 때문에 입도분석결과를 불균일한 입자 분포가 아닌 합성분말을 유사막으로 분쇄할 때 완전히 분쇄되지 않은 입자들이 뭉쳐서 이루어진 입자가 측정된 것이라 추측 할 수 있다. 이렇게 미세한 입자들이 형성될 수 있었던 것은 유사막으로 분쇄하기 이전에 이들은 액체 상태에서 분자간 거리 정도로 결합되어져 있었으며, 이들 미립자의 크기는 나노 크기 정도로 미세하게 구성되어 있었기 때문에 완전소결 되었다고 사료된다. 입도분석 결과, 공침법에 의해 ferrite 제조시 Cl 계열과 NO₃ 계열로 powder를 제조하는 것이 불순물 제거가 쉽고 SO₄ 계열의 입자보다 작은 크기의 입자를 얻을 수 있어 저온소결에 유리하다고 할 수 있다[8].

3.2. 시료의 계열변화에 따른 미세구조의 변화

Fig. 2는 950°C에서 시료의 Cl 계열과 SO₄ 계열, NO₃ 계열의 변화로 제조된 분말로 몰딩 후 소결과정을 거쳐 제작된 시편의 미세구조를 금속현미경을 이용하여 250배로 확대 촬영한 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 미분으로 잘

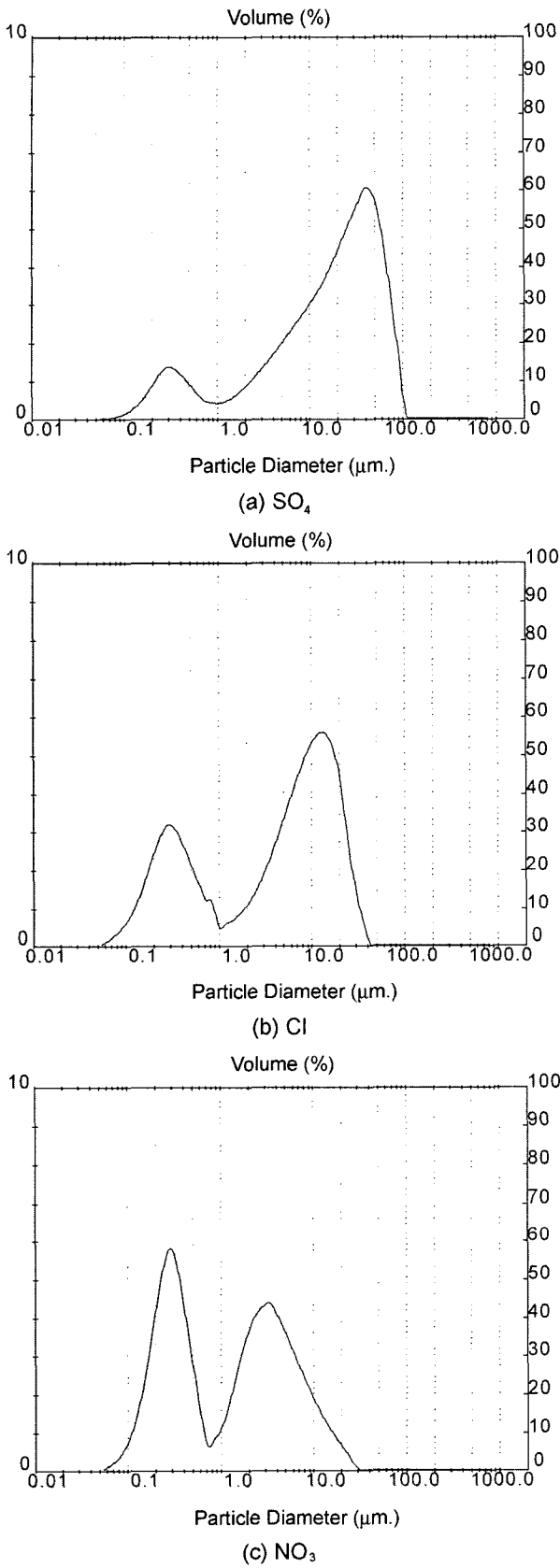
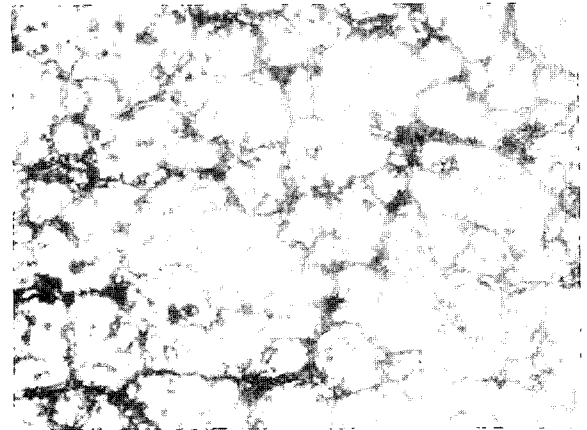
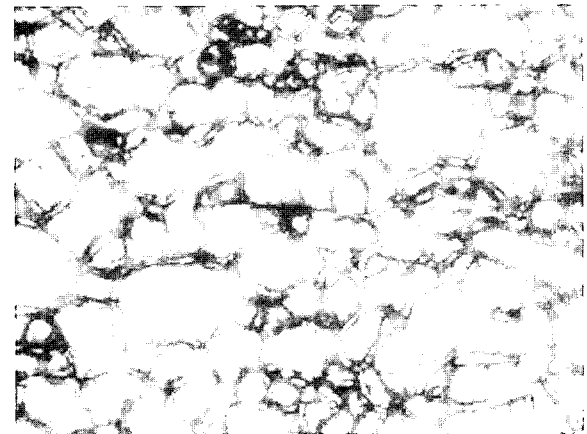


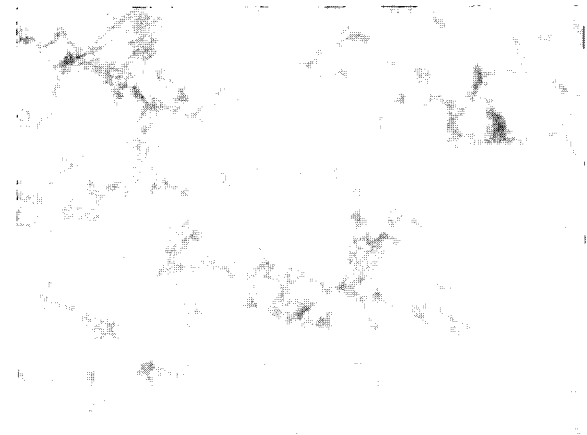
Fig. 1. Particle size distribution of the calcined and milled powder: (a) SO₄ (b) Cl (c) NO₃.



(a) SO₄ (10 μm)



(b) Cl (10 μm)



(c) NO₃ (10 μm)

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

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 사료된다.

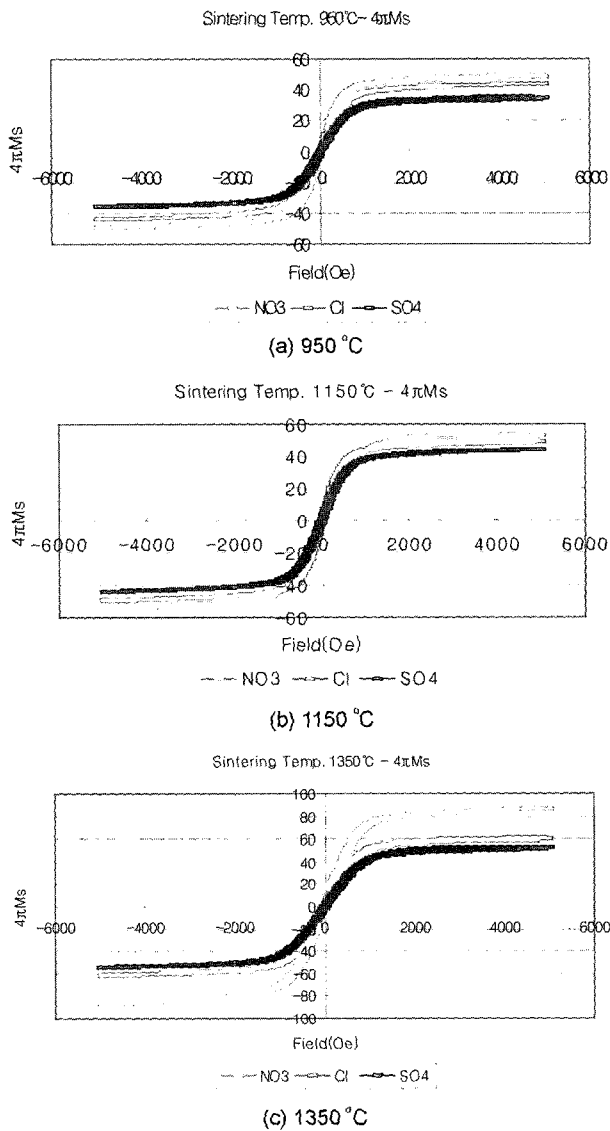


Fig. 3. M-H curve of the specimens sintered at (a) 950°C, (b) 1150°C, (c) 1350°C.

Fig. 3은 소결온도에 따른 Ms 값을 그래프로 나타낸 것으로 Fig. 2의 그림(a)에서 보듯이 SO₄같은 경우 소결이 잘 이루어지지 않아 Ms 값 또한 다른 시료보다 낮게 측정되었다. SO₄ 시료는 다른 두 시료에 비해 950°C에서 완전소결 되지 못했으며 불순물의 혼입으로 입자크기가 불균일하고 Ms 값 측정결과 다른 두 시료보다 작게 나타났다. (a)-(c) 그래프로 소결온도가 증가하며 평균입경이 커질수록 높은 Ms 값을 가짐을 알 수 있었다.

Fig. 4는 원료의 제철변화에 따라 공침법으로 제조한 시편의 스피넬 상의 형성 유무를 조사하기 위해 XRD pattern을 나타내었다[9,10]. 2θ는 20°부터 110°까지 측정하였고, 600 °C로 가소하였을 때, 공침법으로 제조한 시편의 peak를 JCPDS card와 비교해보면, 약간의 Fe₂O₃의 peak가 있지만 대부분 스

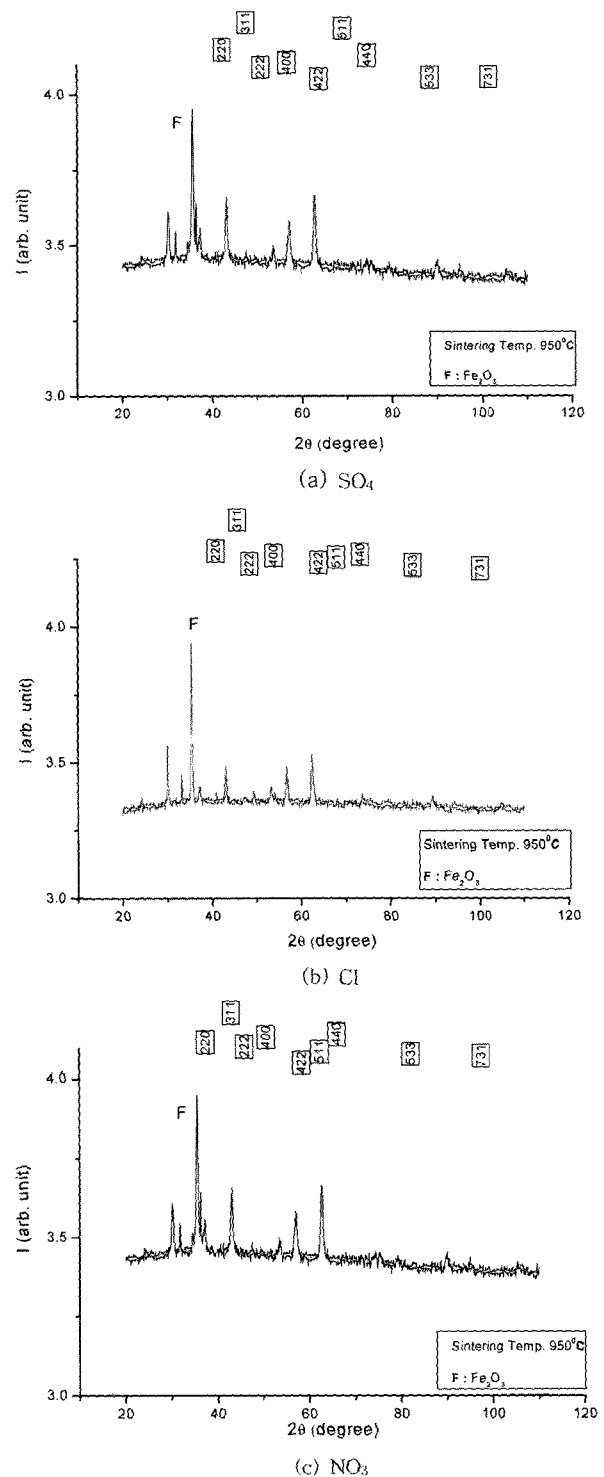


Fig. 4. XRD patterns of the specimen sintered at 950°C (a) SO₄ (b) Cl (c) NO₃.

피넬 상이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 이것은 이미 소결이 거의 완료되었음을 의미하는 것으로, 최초 질산금속염들을 액상에서 열분해 함으로써 이미 초기에 분자적 거리에서 가결합이 이루어 졌을 것으로 생각되며, 이로 인해서 900°C

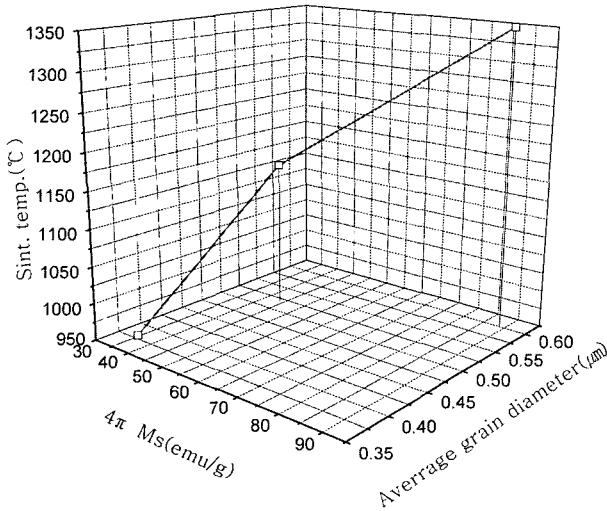


Fig. 5. Contour of initial $4\pi M_s$ as a function of sintering temperature at average grain diameter.

이하의 저온에서 스피넬 페라이트의 합성을 가능하게 하였을 것이라 생각한다. 그리고, 조사한 결과 1150°C 이상의 소결 온도에서는 세가지 계열변화 시료 모두 스피넬 상으로 나타남을 알 수 있었다[11].

Fig. 5는 소결온도의 변화와 평균입경에 따라 $4\pi M_s$ 값이 어떻게 변화하는지를 나타낸 그래프이다. $4\pi M_s$ 값은 소결온도가 증가하고 평균입경이 커짐에 따라 값이 높아짐을 그래프로 확인할 수 있다. 소결온도가 증가함에 따라 $4\pi M_s$ 값이 좋아지는 건 사실이지만 소결온도는 낮을수록 그 쓰임이 넓기 때문에 분말 제조시 미분말 제조를 위한 공정개발이 중요하다 할 수 있다.

IV. 결 론

원료의 제조시 SO_4 와 Cl, NO_3 계열성분 변화에 따라 공침법을 이용하여 시편을 제조한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수가 있었다.

공침법에 의한 SO_4 , Cl과 NO_3 계열로 제조된 분말의 입도분포 측정결과와 자기적 특성조사 결과 Cl계열과 NO_3 계열은 미분말로 950°C에서 저온 완전소결 되었지만 나머지 SO_4 계열은 불순물의 유입 및 다른 시료 보다 비교적 큰 입자크기 때문에 완전소결 되지 못했다고 사료된다.

SO_4 계열은 Cl 계열, NO_3 계열과 달리 그레인 크기가 불균일하며 가공의 생성으로 인해 소결이 잘 이루어지지 않았음을 알 수 있다. 또한 Cl계열 과 NO_3 계열은 SO_4 계열에 비해 균일하면서도 고루 잘 분포되어 있어 소결이 잘 이루어졌음을 알 수 있다. 이는 습식법에 의해 각 계열에 따라 제조된 분말이 Cl 계열 과 NO_3 계열은 불순물의 유입이 적고

미분으로 잘 만들어져 저온소결시 무리가 없지만 SO_4 계열과 같은 경우는 미분말이 이루어지지 않아 저온소결시 그레인 이 불균일해지며 소결이 잘되지 않는 것이라 사료되며 Cl 계열 과 NO_3 계열이 SO_4 계열에 비해 불순물이 보다 쉽게 제거되어 높은 순도의 분말을 얻은 것으로 생각된다.

SO_4 계열 같은 경우 소결이 잘 이루어지지 않아 그레인 형성이 불균일하여 Ms 값 또한 다른 시료보다 낮게 측정 되었다. 소결온도가 증가하며 평균입경이 커질수록 높은 Ms 값을 가짐을 알 수 있었다.

위의 결과들로부터, 공침법으로 NiCuZn ferrite 제조시 원료의 성분에 따라 SO_4 와 Cl, NO_3 계열성분 으로 구분하여 제조할 수 있는데 SO_4 보다는 Cl, NO_3 계열성분을 원료로 제조하는 것이 불순물제거와 미분말 제조에 따른 저온소결이 용이하다는 것을 알 수 있었다. SO_4 보다는 Cl, NO_3 계열성분을 원료로 ferrite를 제조하는 것이 전자기적 및 물리적 특성이 더 우수한 ferrite 소자를 제조할 수 있다. 또한, 불순물의 유입이 적고 분류하기 쉬우며 저온소결이 가능한 우수한 합성법을 찾는 것이 앞으로의 연구 과제라 할 수 있겠다.

감사의 글

「본연구는 숭실대학교 교내 연구비 지원으로 이루어졌음」 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] J. G. Koh and J. M. Samg, Basic and Application of Magnetic physics, Soongsil Univ. press, Seoug, pp 161-188(2001).
- [2] C. H. Kim, J. G. Koh, Journal of the Korean Magnetics 7(2) pp. 29-39(2002).
- [3] G. E. Jung, J. G. Kor. Journal of the Korean Magnetics Society, 14(1) (2004).
- [4] H. C. Kim, J. G. Kor. Journal of the Korean Magnetics Society, 13(3) (2003).
- [5] K. H. Lee, B. H. Lee, Y. K. Lee, W. Y. Hwang 28(3) (1991).
- [6] A. Nakano, T. Aoki, H. Momoi, T. Suzuki, and T. Nomura. ICF8, Kyoto, Japan, 1117(2000).
- [7] J. S. Kim, J. G. Kor, Journal of the Korean Magnetics 13(1) (2003).
- [8] T. Fujita, S. Kagaya, Y. Takashima, M. Taguchi, A. Shibayama and T. Miyazaki, ICF8, Kyoto, Japan, 588(2001).
- [9] J. G. Kim, Kyung, Hunn Han, Chang Hyo Lee and Jae Yoon-Jeong. JKPS, 38(6), 799(2001).
- [10] S. W. Whang, Bo, Hong Kyu Jang, Sang Gon Kim, Man Ho Cho, Kwang Ho Jeong and Chung Nam Whang. JKPS, 37(4), 457-458(2000).
- [11] S. J. So, and Choon Bae Park, JKPS, 38(4), 417-418 (2001).

Properties of NiCuZn Ferrite by Variation of Element Materials

Tae Hyoung Kim and Jae Gui Koh*

Department of Physics Soonsil University, Seoul 156-743, Korea

(Received 28 June 2004, in final form 30 August 2004)

The electromagnetic properties and microstructures of the basic composition of $(\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.2})_{0.5}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.5}$ were investigated by changing of SO_4 , Cl and NO_3 series. We were prepared by coprecipitation method and sintered at temperatures 950°C, 1150°C, 1350°C, respectively. When sintering at temperature 950°C, Cl and NO_3 series became perfection sintering. On the other hand, SO_4 series showed perfection sintering at temperature 1150°C. According to particle size analysis result, higher magnetic permeability and magnetization value were observed by Cl series than SO_4 or NO_3 series.

Key words : Co-precipitation, magnetic permeability, particle size analysis, magnetization