

Co₃O₄ 첨가제 변화에 따른 Ni_{0.8-x}Zn_{0.2+x}Fe₂O₄의 자기적 특성

The effects of Co₃O₄ additives on the magnetic properties of Ni_{0.8-x}Zn_{0.2+x}Fe₂O₄

이선학*, 오영우*, 김덕훈*, 김현식**, 이해연***, 송재성***

S.H. Lee*, Y.W. Oh*, D.H. Kim*, H.S. Kim**, H. Y. Lee***, J.S. Song***

Abstract

In this study, the magnetic properties for Ni-Zn ferrite were investigated as the function of Co₃O₄ additive contents which was predicted to improve the resonance frequency. Toroid specimens with the composition of Ni_{0.8-x}Zn_{0.2+x}Fe₂O₄ (x = 0, 0.05, 0.1, 0.15) ferrites were prepared by conventional ceramic processing technique. The maximum resonance frequency of 19.905 MHz and the permeability of 90.88 in 10 MHz were attained to the Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄ with Co₃O₄ 0.3 wt%. Both of the permeability in 10 MHz and the resonance increased to 107.11 and 19.005 MHz respectively for the Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄ with Co₃O₄ 0.5 wt% than the Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄ with the free Co₃O₄ composition.

Key Words : 전력선 통신, Ni-Zn ferrite, 투자율, 공명주파수

1. 서 론

전자공업의 급속한 발달과 함께 전자재료의 개발이 요청되고 있으며, 이 중에서도 자성재료의 중요성은 컴퓨터 산업의 발달과 함께 점차 증대되고 있다. Ni-Zn 페라이트는 진동수가 1 MHz 이상인 microwave range에 알맞은 재료로 널리 알려져 있으며[1], 고주파 손실이 적어 라디오형 주파수대의 공중선, 공간주파 트랜스 및 인덕터 등에 사용되고 있다[2]. 고주파 영역에서 금속계 연자성 재료보다 페라이트계가 사용되는 것은 페라이트의 전기 비저항이 금속보다 훨씬 높은 $10^{-2} \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 값을 가지므로 와전류 손실을 줄일 수 있기 때문이다. 최근에 차세대 인터넷 통신망으로 주목받고 있는 전력선 통

신은 전력선 자체가 전용 통신선으로 설계, 설치 및 운용되고 있지 않기 때문에 다양한 종류의 전기부하들이 복잡하게 연결됨에 따라 전력 전달 시 생성되는 간섭 현상과 변압기를 통해 데이터를 전송하는데 핵심적인 문제점을 가지고 있다[3, 4]. 특히 고압 배전선의 변압기에서 데이터의 손실을 최소화하기 위한 커플링 유닛에 대한 연구는 가속화되고 있지만 이러한 고전압·고주파용 커플러에 사용되는 자성 재료에 대한 연구는 아주 미약한 상황이다. 일반적 커플링 유닛에 사용되는 자성 재료는 저전압 혹은 저주파수 대역에서 자기적 특성을 가지므로 수 Mbps 급의 고속 전력선 통신에 사용하기 위해서는 수십 MHz 대역에서도 우수하고 안정적인 자기적 특성을 갖는 자성 재료가 요구되고 있다. 그동안 우수한 자기적 특성을 얻기 위해서 ferrite의 미세구조를 변화시킬 수 있는 여러 가지 첨가물을 사용한 연구가 많이 진행되어 왔고 그 중에서도 Bi₂O₃, Nb₂O₅,

* 경남대학교 재료공학과

** 주) 매트론

*** 한국전기연구원

V_2O_5 등이 미세구조 변화와 소결 촉진에 큰 영향을 준다는 보고가 있었다. $Ni_{0.8-x}Zn_{0.2+x}Fe_2O_4$ 에서 x 를 0, 0.05, 0.10, 0.15로 변화시키고, 예비실험[5]에서 투자를 증진 및 비저항 증가를 목적으로 첨가된 Bi_2O_3 , CaO 및 V_2O_5 를 각각 0.7, 0.3, 0.1 wt%로 고정된 상태에서 사용 한계주파수라 불리는 공명주파수를 향상시켜 주파수 의존성을 개선시킬 것으로 기대되는 Co_3O_4 를 0, 0.3, 0.5, 0.7 wt%로 첨가량을 변화시켜 자기적 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

99.9 % 이상의 순도를 갖는 NiO, ZnO, 그리고 98.5 %의 Fe_2O_3 를 $Ni_{0.8-x}Zn_{0.2+x}Fe_2O_4$ 에서 x 를 0, 0.05, 0.10, 0.15로 변화시켰고, 각 조성비에 대해 칭량하여 steel ball로 습식혼합한 후 건조기에서 충분히 건조하였다. 건조된 시료를 $950^\circ C$ 에서 2.5시간 하소하고 PVA 0.5 w t%를 결합제로, PAN(Poly acrylic ammonium) 0.7 wt%를 계면활성제로 첨가하고 attrition mill을 이용하여 분쇄하였다. 분쇄된 분말은 slurry 상태로 분무건조 하여 과립화 하였다. 과립화된 분말에 Bi_2O_3 를 0.7 wt%, CaO를 0.3 wt%, 그리고 V_2O_5 를 0.1 wt%로 고정하고 Co_3O_4 를 0, 0.3, 0.5, 0.7 wt% 첨가하여 1.5 ton/cm^2 으로 toroid 성형체를 제조하고 $1200^\circ C$ 에서 2.5시간 소결하였다.

소결체의 밀도는 아르키메데스 법으로 측정하였고, X-ray 회절분석(X'pert APD system, Philips)을 통하여 하소 분체와 소결체의 결정상을 분석하였으며, 소결체의 미세구조를 분석하기 위해서 SEM(S-2700, Hitach)을 사용하였다. 또한 초투자율은 Impedance Analyzer (HP 4194A, Hewlett Packard)를 이용하여 측정하였고, B-H Analyzer(SY-8232, Iwatsu)를 이용하여 주파수 손실을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 각 조성에 따른 소결 후의 X-Ray 회절 분석 결과로, Ni-Zn ferrite 각각의 면 방향에 대한 X-선 회절패턴의 intensity가 하소했을 때보다 상당히 증가했는데, 이것은 소결 과정을 거치면서 Ni-Zn ferrite의 결정성이 향상되어 나타나는 결과로 생각되며 여러 가지 첨가물에 의한 이차상 형성에 의한 peak는 찾아볼 수 없었고 순수한 조성과 같은 spinel peak만이 확인되었다.

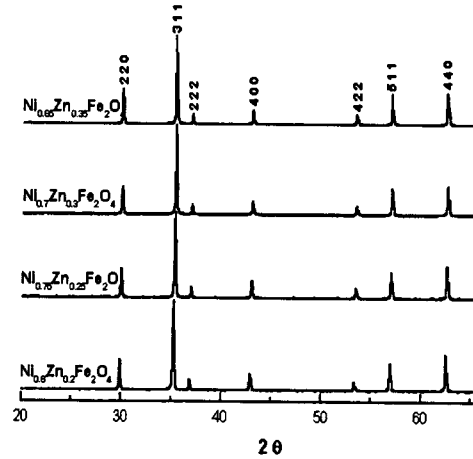


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of Ni-Zn ferrite sintered at $1200^\circ C$

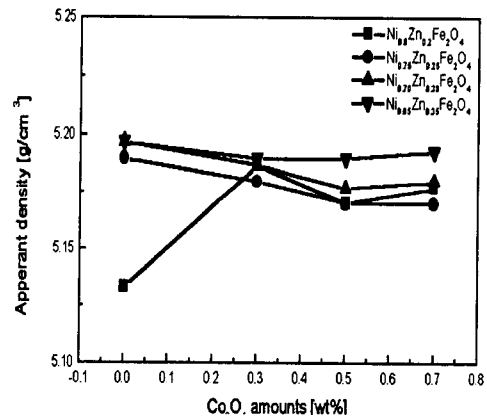
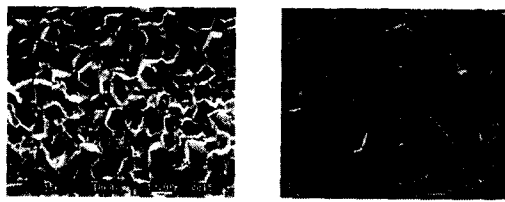
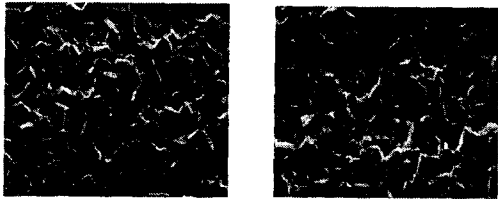


Fig. 2. Apperant density of Ni-Zn ferrite sintered at $1200^\circ C$ for 2.5 hours with Co_3O_4

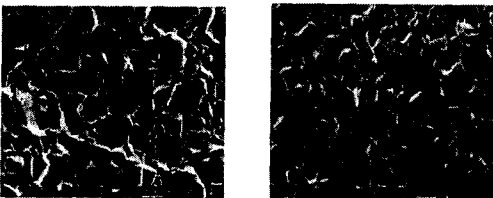
Fig. 2는 $Ni_{0.8-x}Zn_{0.2+x}Fe_2O_4$ 의 각 조성에 Co_3O_4 의 첨가량을 달리하였을 때의 밀도를 나타내고 있다. Co_3O_4 를 첨가하지 않았을 때 최저인 5.133 g/cm^3 의 밀도를 보였으며, 첨가량 증가에 따라서는 $5.17 \sim 5.197 \text{ g/cm}^3$ 로 밀도가 거의 일정하였다. 투자를 증진 목적으로 첨가된 Bi_2O_3 와 V_2O_5 에 의해 밀도화가 진행되었으며 Co_3O_4 의 첨가량 변화에 따라서는 밀도 변화가 거의 없었다. 따라서 Co_3O_4 는 Ni-Zn 페라이트에서 첨가제로 사용되었을 때 미세구조에는 크게 영향을 미치지 않을 것으로 생각된다.



(1) $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$



(2) $\text{Ni}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$



(3) $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$



0 wt% 0.7 wt%

(4) $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Fig. 3. Microstructures of $\text{Ni}_{0.8-x}\text{Zn}_{0.2+x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites sintered at $1200\text{ }^\circ\text{C}$ for 2.5 hours with Co_3O_4

Fig. 3은 각각의 조성에 Co_3O_4 를 0, 0.7 wt% 첨가했을 때의 미세구조 사진으로 조성 변화 및 Co_3O_4 첨가량 변화에 따른 변화는 관찰할 수 없었다. 전체적으로 $10\text{ }\mu\text{m}$ 이하의 균일한 크기의 입자들로 구성되어 있으며 입계 및 입내에 소량의 기공을 함유하고 있다. Co_3O_4 는 미세구조에 큰 영향을 RL치지 않는 것으로 판단된다. 그러나 Co_3O_4 를 0.7 wt% 첨가했을 시에는 $10\text{ }\mu\text{m}$ 이상의 입자들이 아주 적은 양이긴 하지만 출현하고 있다.

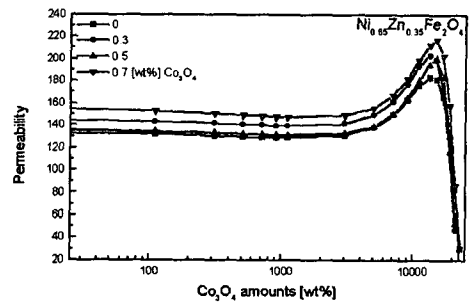
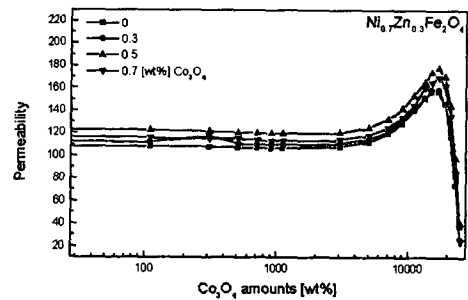
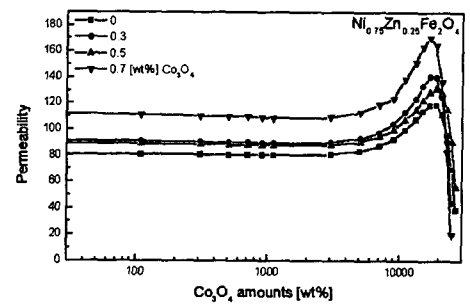
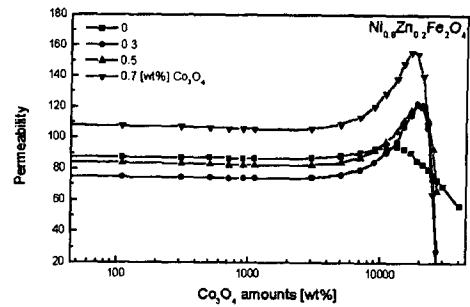


Fig. 4. Permeability of $\text{Ni}_{0.8-x}\text{Zn}_{0.2+x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite sintered at $1200\text{ }^\circ\text{C}$ for 2.5 hours with variable Co_3O_4

Fig. 4는 각 조성에 첨가제로 Co_3O_4 를 0, 0.3, 0.5, 0.7 wt%로 첨가했을 때의 투자율을 보여주고 있다. $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 조성에서는 Co_3O_4 를 0.3, 0.5 wt% 첨가 시에는 첨가하지 않았을 때보다 투자율이 감소하고, 그에 따라 공진주파수가 고주파 대역으로 이동하고 있다. 그러나 0.7 wt% 첨가 시에는 첨가하지 않았을 때보다 투자율과 공진주파수가 모두 증가였다. 전체적으로 Ni 함량이 감소함에 따라, 그리고 Co_3O_4 첨가량의 증가에 따라 투자율이 증가하면서 공명주파수가 저주파 대역으로 이동하고 있다. 일반적으로 Ni-Zn 페라이트는 자기이방성 K값이 음(negative)의 값이므로 Co의 첨가로 인해 상온에서 K값이 음에서 양(positive)의 값으로 변하게 되어 초기투자율이 감소한다[6, 7]는 다른 논문연구 결과와 일치하지 않고 있다. 이것은 우선 조성에 의한 영향으로 Ni이 함유된 스피넬 페라이트에서 Ni 함량이 증가하면 자왜상수 λ 가 증가하여 초기투자율이 감소하게 되며, 스피넬 페라이트 구조 내에서 Ni^{2+} 의 확산이 용이하지 않으므로 자벽의 이동에 의한 자화 기구에 영향을 미치지 때문에[8] Ni 함량 증가에 따라 투자율이 감소하는 것으로 생각된다. 그리고 Fig. 5에 나타난 자속밀도 그래프에서 Ni 함량이 감소할수록 그리고 Co_3O_4 첨가량 증가에 따라 자속밀도가 증가하고 있다. $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 조성에서는 0.7 wt% Co_3O_4 첨가시 변화의 값이 커서 투자율 값이 가장 크게 나타난 것으로 판단된다.

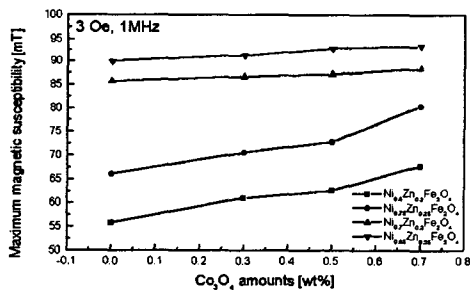


Fig. 5. Maximum magnetic susceptibility of $\text{Ni}_{0.8-x}\text{Zn}_{0.2+x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites sintered at 1200 °C for 2.5 hours with variable Co_3O_4

4. 결론

$\text{Ni}_{0.8-x}\text{Zn}_{0.2+x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 에서 x를 0, 0.05, 0.10, 0.15로 변화시키고, Bi_2O_3 , CaO 및 V2O5를 각각 0.7, 0.3, 0.1 wt%로 고정된 상태에서 Co_3O_4 를 0, 0.3, 0.5, 0.7 wt%로 첨가량을 변화시켜 자기적 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ni 함량이 0.8에서 0.65로 감소할수록 투자율이 87.32에서 132.54로 증가하였으며, 각 조성에서 Co_3O_4

의 첨가량을 증가했을 때에도 투자율이 증가하였다.

2. 자장을 3 Oe로 고정하여 1 MHz의 주파수에서 최대 자속밀도를 측정된 결과 Ni 함량의 감소와 Co_3O_4 의 첨가량 증가에 따라 증가하였다. Ni 0.8과 0.75 mol 조성은 최대 자속밀도가 각각 55.88~67.81, 66.04~80.55로서 85.71~88.42, 89.93~93.48 mT로 변화량이 적은 Ni 0.7, 0.65 mol 조성보다 큰 값을 나타냈으며, Co_3O_4 0.7 wt% 첨가시에 변화량이 컸다.

3. $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 에 Co_3O_4 를 0.3 wt% 첨가했을 때 10 MHz에서 투자율이 90.88 공명주파수가 19.905 MHz이었으며, $\text{Ni}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 에 Co_3O_4 를 0.5 wt% 첨가했을 때 10 MHz에서 투자율이 107.11, 공명주파수가 19.005 MHz로 기본 조성에서 보다 높은 투자율과 공명주파수 특성을 나타냈다.

감사의 글

본 연구는 2001년도 한국과학재단 목적기초연구 개발사업의 연구비지원으로 수행되었으며, 이에 감사드리는 바입니다.

참고 문헌

- [1] F. G. Brockman and K. E. Mattesson, "Ni-Zn ferrite effects of composition on magnetic properties of a nickel-zinc-(cobalt) ferrites", J. Am Ceram. Soc., 83(9) 517 (1970).
- [2] 近角聰信, 太田恵造, 津屋 昇, 石川義和, "磁性體 핸드북", 朝倉, pp. 767-878 (1987).
- [3] A. Ono, T. Maruno, N. Kaihara, Ferrites proceedings ICF-6, 1206, (1992).
- [4] Proc. of 1997 International symposium on power line Communications and its Applications, Saalbau, Essen, Germany, April, pp.2-4, (1997).
- [5] 오영우, 김종령, 김덕훈, 김현식, 이해연, 민복기, "전력선 통신용 페라이트 자심 재료의 자기적 특성", 2001년도 대한전기학회 춘계학술대회 논문집, p. 70-73
- [5] M. Manzel, F. Voigt and P. Kleinert, Phys. Stat. Sol., 3, 1392 (1963).
- [6] S. Miyamoto, N. Tanaka and S. Iida, J. Phys. Soc., Jpn., 20, 753 (1965).
- [7] Joong-Hee Nam and Jae-Hee Oh, J. Magnetism, 1(1), 37 (1996).