Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 15, No. 5, p. 406, May 2002.

논 문 15-5-5

첨가제 변화에 따른 $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$의 미세구조와 자기적 특성

The Effects of Additives on Microstructure and Magnetic Properties of $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$

오영우*, 이선학*, 이해연**, 김현식**
(Young-Woo Oh*, Seon-Hag Lee*, Hae-Yon Lee**, and Hyun-Sik Kim**)

Abstract

Ni-Zn ferrite is required to have predominant and stable characteristics in the range of high frequency for the power line communication, so that microstructures and magnetic properties such as power loss and initial permeability in $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ were investigated in terms of variable Bi_2O_3, CaO and V_2O_5 contents. Bi_2O_3 and V_2O_5 liquid phase created during sintering process promoted sintering and grain growth but much of the closed pore existed in the grains. The grain size of the specimens with V_2O_5 of over 0.5 wt% decreased as the result of "pinning effect" and the resonance frequency increased with CaO of 0.3 wt%. The high initial permeability of 81.52, resonance frequency of 17.05 MHz and low power loss of 17,858 kW/m^3 were obtained from the samples with Bi_2O_3 of 0.5, CaO of 0.3, and V_2O_5 of 0.7 wt%.

Key Words : Ni-Zn ferrite, Initial permeability, Resonance frequency, Power loss

1. 서 론

페라이트계 연자성 재료는 높은 전기 비저항 특성을 가지므로 고주파 영역에서 와전류 손실이 적어 고주파용 자심 재료로 적합하다. 특히 Ni-Zn 페라이트는 주파수가 MHz 이상인 microwave 범위에서 사용하기에 적합한 재료로, 다른 페라이트에 비해 고주파 손실이 적어 트렌스 및 인덕터 등에 사용되고 있다[1]. 지금까지 Ni-Zn 페라이트에 관한 연구는 주로 고주파에서 고투자율과 저손실을 갖는 전력 변환용 자심 재료를 개발하는 것이었다[2,3].

* : 경남대학교 신소재공학부
(경남 마산시 월영동 449, Fax: 055-248-5033
E-mail : ceramoh@kyungnam.ac.kr)
** : (주) 매트론 기술연구소
(경남 마산시 월영동 449, Fax: 055-248-5031
E-mail : hskim@mattrone.com)
2001년 10월 4일 접수, 2001년 10월 30일 1차 심사 완료, 2001년 1월 31일 최종 심사 완료

한편 최근에 차세대 인터넷 통신망으로 주목받고 있는 전력선 통신(PLC, Power Line Communication)은 전력선 자체가 전용 통신선으로 설계, 설치 및 운용되고 있지 않기 때문에 다양한 종류의 전기 부하들이 복잡하게 연결됨에 따라 전력 전달 시 생성되는 간섭 현상과 변압기를 통해 데이터를 전송하는데 핵심적인 문제점을 가지고 있다. 또한 수 Mbps 급의 고속 전력선 통신에 사용하기 위해서는 수십 MHz 대역에서도 우수하고 안정적인 자기적 특성을 갖는 자심 재료가 요구된다. 그러나 이러한 요구를 만족하는 커플링 변압기용 자심 재료는 현재 개발되어 있지 않기 때문에 수십 MHz의 고주파 대역에서 우수한 자기적 성질을 갖는 통신용 페라이트를 개발하기 위한 연구가 필요하다[4].

따라서 본 연구에서는 전력선 통신을 위한 커플링 변압기용 자심 재료를 개발하기 위한 기초 연구를 수행하였다. 본 연구에서는 10 MHz까지 안정적인 특성을 가진 페라이트를 제조하기 위해 지

까지의 연구 결과들을 토대로 $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$를 기본 조성으로 하여 Bi_2O_3, CaO 그리고 V_2O_5 첨가에 따른 미세 구조 변화와 교류 자기적 특성을 조사하였다.

2. 실 험

$Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ 페라이트를 제조하기 위해 高純度硏究所의 99.9 % Fe_2O_3, NiO, ZnO를 조성비에 따라 칭량하여 steel ball을 사용해 습식 혼합한 후 건조기에서 충분히 건조하여 950 ℃에서 2.5시간 하소하였다. 결합제와 계면활성제인 PVA (Polyvinyl Alcohol)와 PAN(Polyacrylic Ammonium)을 각각 0.5 wt%와 0.7 wt%를 첨가하고 attrition mill을 이용하여 분쇄하였다. 분쇄가 끝난 분말은 슬러리 상태로 분무건조기를 통하여 과립화한 후 첨가제 Bi_2O_3, CaO, V_2O_5를 각각 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 wt%씩 첨가하고 1.5 ton/cm^{3}으로 가압하여 시편을 제조한 후 1200 ℃에서 2.5시간 소결하였다.

소결체의 밀도는 아르키메데스 법으로 측정하였고, 하소 분체와 소결체의 결정구조는 X ray 회절분석 장치(X'pert APD system, Philips)를 사용하였으며, 소결체의 미세구조는 FEG-SEM(S-4200, Hitach)을 사용하였다. 또한 교류 자기특성인 초투자율과 손실은 Impedance Analyzer(HP 4194A, USA)와 B H Analyzer(SY 8232, Iwatsu, Japan)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 950℃에서 2.5시간 하소한 시편의 X-선 회절 패턴으로 α Fe_2O_3나 2차상의 피크는 나타나지 않았고, 출발 원료들이 모두 반응하여 Ni Zn 페라이트의 스피넬상을 형성하고 있다. Ni Zn 페라이트의 스피넬화 반응은 550 ℃에서부터 일어나므로 950℃의 하소 온도는 스피넬화 반응이 진행되어 완결되는 충분한 온도로 판단된다[5]. 그림 2는 Bi_2O_3 0.5, CaO 0.3, V_2O_5 0.7 wt% 첨가된 소결 시편의 X-선 회절 분석 결과이다. 하소된 시편에 비해 소결된 Ni Zn 페라이트 각각의 면방향에 대한 강도가 상당히 증가했음을 알 수 있는데, 이것은 소결 공정을 거치면서 Ni-Zn 페라이트의 결정성이 향상됨을 의미하며 첨가제를 첨가하여도 첨가물에 의한 이차상 피크는 없고 스피넬 피크만이 나타났다.

그림 3은 Bi_2O_3를 첨가하여 1200℃에서 2.5시간 동안 소결된 시편의 미세구조 사진이다. 그림 (a), (b)에서와 같이 Bi_2O_3가 첨가되지 않은 시편과 0.1 wt% 첨가된 시편의 결정립 크기는 3 ~ 4 ㎛이고, Bi_2O_3 첨가량이 0.3과 0.5 wt%인 그림 (c), (d)에서는 결정립 크기가 40 ~ 50 ㎛으로 그림 (a), (b)보다 10배 이상 성장하였다. 이는 용융점이 낮은 Bi_2O_3(융점 820℃)가 소결 중에 액상을 형성하여 소결이 촉진되어 결정립 성장이 활발히 일어났기 때문이라 생각된다. 그러나 그림 (e)와 같이 Bi_2O_3

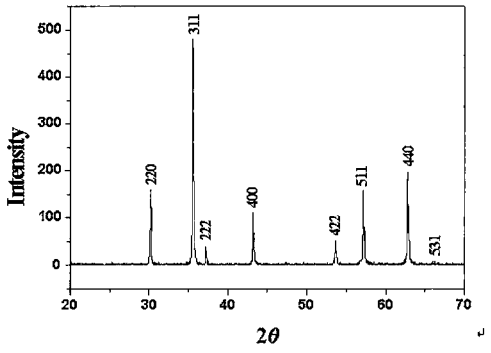

그림 1. 950℃에서 하소 된 $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$의 X 선 회절분석.

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ calcined at 950℃.

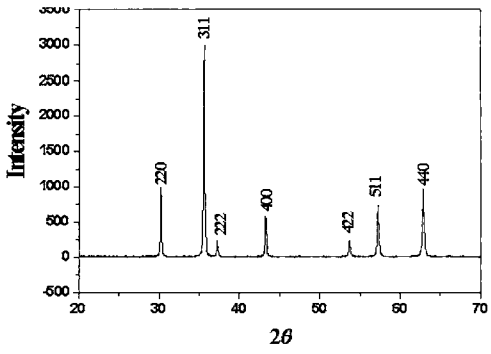

그림 2. Bi_2O_3 0.5, CaO 0.3, V_2O_5 0.7 wt% 첨가된 $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$의 1200℃에서 소결 후의 X 선 회절분석.

Fig. 2. X ray diffraction pattern of $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ sintered at 1200℃ with Bi_2O_3 of 0.5, CaO of 0.3 and V_2O_5 of 0.7 wt%.

0.7 wt% 이상 첨가 시에는 오히려 결정립 크기가 다시 감소하고 있다. 이는 소결시 Bi_2O_3 양이 증가할수록 입내 및 입계 주변에 Bi_2O_3 편석량이 증가하여 오히려 결정립 성장을 방해하는 핀닝 효과(pinning effect) 때문인 것으로 판단된다[6].

그림 4는 Bi_2O_3가 각각 0.5, 0.7 wt% 첨가된 시편에 CaO를 0.3 wt% 첨가하여 소결한 시편의 미세구조 사진이다. 평균 결정립 크기는 약 10 ㎛ 내외이며, 그림 3의 (d), (e)와 비교하여 1/3 이하로 결정립이 감소하였으며 Bi_2O_3 0.5, CaO 0.3 wt% 첨가된 그림 (a)가 비교적 균일한 입도 분포를 나타내고 있다. 이는 본 소결 온도에서 Bi_2O_3와 CaO가 입내 및 입계에 편석되어 결정립 성장을 억제하는 핀닝 효과가 증가하였기 때문이라 생각된다.

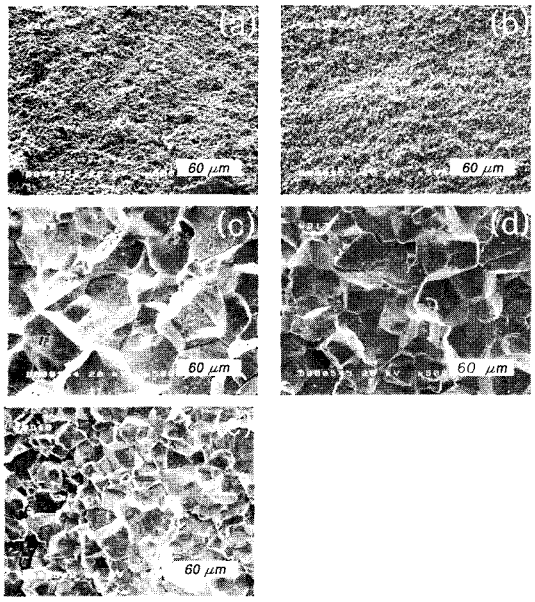

그림 3. Bi_2O_3 첨가량 변화에 따른 $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ 미세구조.

Fig. 3. Microstructures of $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ sintered at 1200℃ for 2.5 hours with Bi_2O_3 of (a) 0.0, (b) 0.1, (c) 0.3, (d) 0.5, (e) 0.7 wt%.

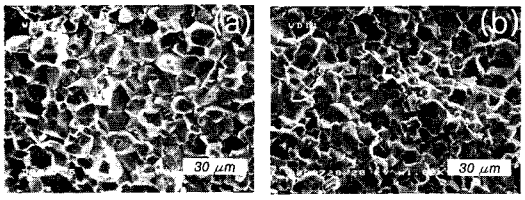

그림 4. CaO 0.3 wt%에 Bi_2O_3 (a) 0.5, (b) 0.7 wt% 첨가된 $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$의 미세구조.

Fig. 4. Microstructures of $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ sintered at 1200 ℃ for 2.5 hours with CaO of 0.3wt% and Bi_2O_3 of (a) 0.5, (b) 0.7 wt%.

그림 5는 Bi_2O_3 0.5, CaO 0.3 wt% 첨가된 그림 4의 (a) 조성에 V_2O_5를 첨가하여 소결한 $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ 페라이트의 미세구조를 나타낸 것이다. 그림에서 V_2O_5 첨가량이 증가할수록 결정립 크기가 감소하고 있음을 알 수 있다. 이것은 저융점 산화물인 V_2O_5(융점 690℃)의 첨가량 증가에 의해 생성되는 액상의 양이 증가되어 액상형성에 의한 결정립을 증가시키는 역할을 수행하지 못하고, 오히려 입내 및 입계에 편석되어 결정립 성장을 방해하는 역할을 함으로써 V_2O_5 0.7 wt% 첨가 시 10 ㎛ 이하의 균일한 결정립을 형성하고 있는 것으로 판단된다[7].

그림 6은 첨가제 변화에 따른 밀도변화를 나타낸 것으로 Bi_2O_3 첨가 시에는 첨가량 증가에 따라 밀도가 증가하다가 0.5 wt% 이상에서는 다시 감소하고 있다. 0.5 wt% Bi_2O_3 첨가 시 밀도가 5.175 g/㎤으로 높았다. Bi_2O_3를 0.5 wt%로 고정하여 CaO를 변화시켰을 경우에는 CaO를 첨가하지 않았을 때보다 조금 감소하였으나 밀도에 큰 영향을

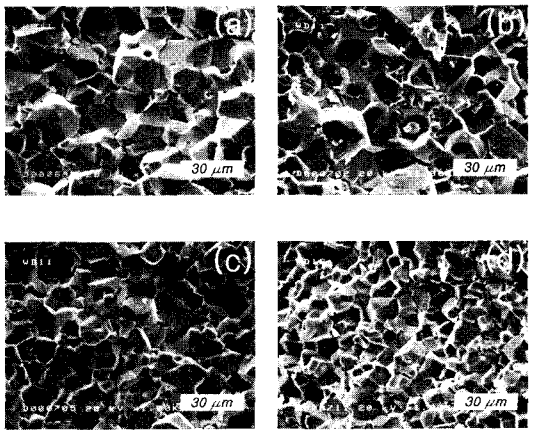

그림 5. Bi_2O_3 0.5, CaO 0.3 wt%에 V_2O_5 첨가량 변화에 따른 미세구조 변화.

Fig. 5. Microstructures of $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ sintered at 1200℃ for 2.5 hours with Bi_2O_3 of 0.5wt% and CaO of 0.3wt% and V_2O_5 of (a) 0.1, (b) 0.3, (c) 0.5, (d) 0.7 wt%.

미치지 않고 있다. 그리고 Bi_2O_3 0.5, CaO 0.3 wt%로 고정하여 V_2O_5를 변화 시켰을 때 V_2O_5 첨가에 따라 밀도가 감소하다가 0.7 wt% 첨가 시에 갑자기 증가하였다. 이것은 그림 5에 나타난 것처럼 결정립이 균일하면서도 10 ㎛ 이내로 작고 입내에 존재하는 기공의 양이 적은 Bi_2O_3 0.5, CaO 0.3, V_2O_5를 0.7 wt% 첨가했을 때 5.18 g/cm^{3}의 가장 높은 밀도 값을 나타내고 있다.

그림 7은 주파수 1 MHz에서의 첨가제 변화에

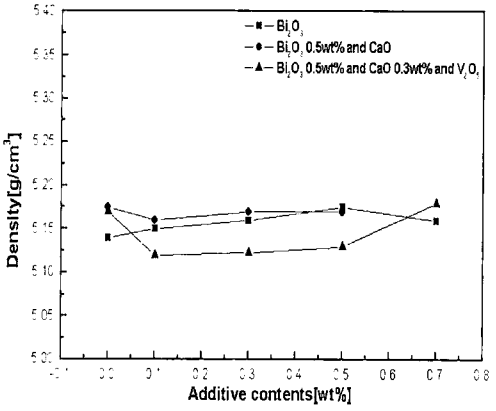

그림 6. 첨가량 변화에 따른 $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$의 겉보기 밀도.

Fig. 6. Apperant density of $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ sintered with variable additive contents.

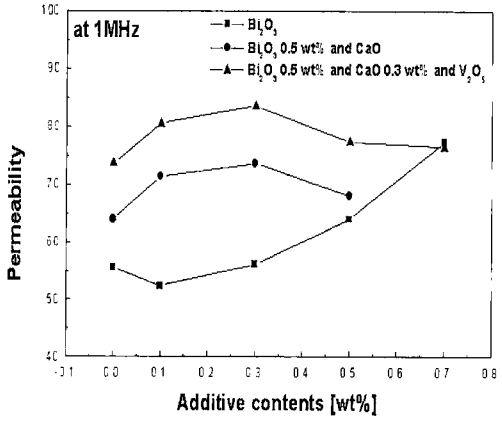

그림 7. 첨가량 변화에 따른 $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$의 투자율.

Fig. 7. Initial permeability of $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ sintered with variable additives contents.

따른 초기투자율을 나타내고 있다. 전체적으로 첨가량 증가에 따라 투자율 특성이 증가하고 있다. 그림 3에서 결정립의 크기가 40 ~ 50 ㎛로 성장하는 Bi_2O_3 0.3, 0.5 wt% 첨가 때보다 Bi_2O_3를 0.7 wt% 첨가하여 10 ㎛ 이내의 결정립 크기를 갖을 때 투자율이 가장 우수하였다. 이는 10 ㎛ 이상의 결정립을 형성할 때 결정립 내부에 존재하는 기공의 양이 감소하여 반자계 효과가 감소하기 때문인 것으로 여겨진다. 또한 Bi_2O_3 0.5, CaO 0.3 wt%에 V_2O_5를 변화시켰을 때에도 V_2O_5 첨가량 증가에 따라 투자율이 증가하다가 감소하고 있다. V_2O_5를 0.1, 0.3 wt% 첨가하여 결정립 크기가 20 ~ 30 ㎛인 때와 V_2O_5를 0, 0.7 wt% 첨가하여 10 ㎛ 내외의 결정립 크기일 때 투자율 값의 차는 크지 않았다. 이것은 앞서 언급한 바와 같이 결정립이 10 ㎛ 이상 성장했을 때 입내에 형성된 기공의 영향 때문인 것으로 판단된다. Heister 등이 결정립의 크기가 증가함에 따라 투자율이 증가하다가 10 ㎛ 이상이 되면 결정립 내에 입내기공 등이 발생하므로 투자율이 감소한다고 보고한 결과와 일치하고 있다[8].

그림 8은 첨가제 변화에 따른 공명 주파수를 나타낸 것으로 그림 7의 투자율 특성과 반대의 성향을 보이고 있다. 일반적으로 공명 주파수는 투자율과 반비례관계로 알려져 있다. 그림. 7과 8에서 살펴보면 이를 확인할 수 있다. 전체적으로 투자율이 우수한 Bi_2O_3 0.5, CaO 0.3 wt%에 V_2O_5를 변화시켰을 때 공명 주파수가 저주파 대역에 존재하고 있다. 투자율과 공명 주파수는 반비례관계를 갖지

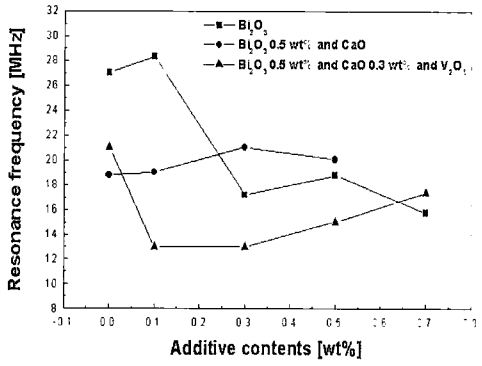

그림 8. 첨가량 변화에 따른 $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$의 공명주파수 특성.

Fig. 8. Resonance frequency of $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ sintered with variable additive contents.

만 Bi_2O_3를 0.5 wt%로 고정하고 CaO를 첨가했을 때 CaO가 첨가되지 않은 시편보다 투자율과 변화의 폭이 작지만 공명 주파수가 같이 증가하였다. 특히 CaO를 0.3 wt% 첨가했을 때 투자율과 공명 주파수가 각각 73.58, 21.025 MHz로 우수하였다. 이것은 Bi_2O_3와 CaO가 입내 및 입계에 편석하여 입자의 거대성장을 억제하여 결정립이 균일화되어 동시에 결정립계 증가에 의해 고저항층이 형성되어 와전류 손실(eddy current loss)을 감소시켰기 때문인 것으로 판단된다[9].

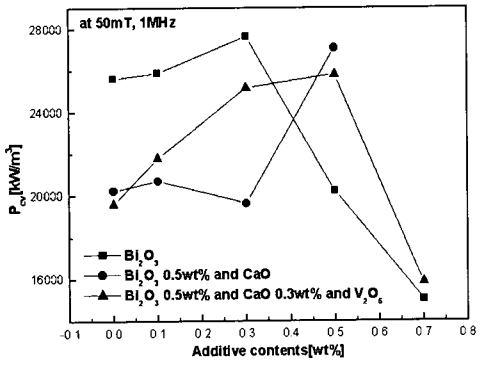

그림 9. 첨가량 변화에 따른 $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$의 전력손실 변화.

Fig. 9. Power loss of $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ ferrite sintered with variable additive contents.

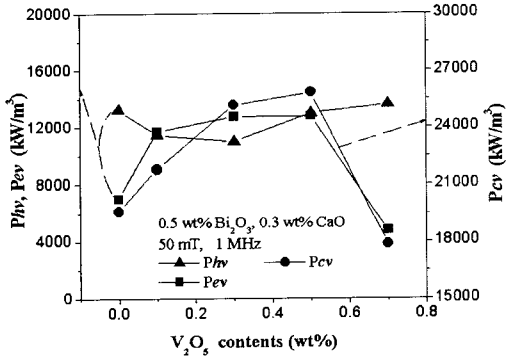

그림 10. Bi_2O_3 0.5, CaO 0.3 wt%에 V_2O_5 첨가량 변화에 따른 $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$의 전력손실 변화.

Fig. 10. Power loss of the $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ with Bi_2O_3 of 0.5wt%, CaO of 0.3 wt% and variable V_2O_5.

그림 9는 자속밀도 50 mT, 주파수 1 MHz에서의 첨가제 변화에 따른 전체 전력손실(Power loss)을 나타내고 있다. 미세구조 사진과 비교해 봤을 때 결정립 크기가 약 10 ㎛ 내외의 균일한 크기를 갖는 Bi_2O_3를 단독으로 0.7 wt% 첨가했을 때와 Bi_2O_3 0.5, CaO 0.3 V_2O_5 0.7 wt% 첨가 시 전체 전력손실이 감소하고 있다. Bi_2O_3 0.5 wt%에 CaO를 변화시켰을 때 CaO 0.3 wt% 첨가 시까지 손실이 조금 감소하다가 CaO 0.5 wt% 첨가 시에 급격히 증가하고 있다. 입계에 비저항 층을 형성하여 전력손실을 감소시킬 것으로 기대했던 CaO의 첨가는 큰 효과를 나타내지 않았으며, 오히려 0.3 wt% 이상 첨가 시 전력손실이 급증하고 있다. 그러나 저융점 산화물인 Bi_2O_3와 V_2O_5의 첨가량 증가에 따른 편석의 증가로 인해 결정립 성장을 방해함으로써 결정립의 크기가 10 ㎛ 이내이면서도 균일하게 형성하여 전력손실을 감소시키는 것으로 여겨진다.

그림 10은 Bi_2O_3 0.5, CaO 0.3 wt%로 고정한 후 V_2O_5 첨가량을 변화시켰을 때 전력손실 값의 변화를 나타낸 것이다. P_{ev}(eddy current loss)의 경우 V_2O_5 첨가량에 따라 증가하였지만 0.5 wt% 이상 첨가된 시편에서는 크게 감소하였다. 이것은 그림 5의 결과와 일치하는 것으로써 결정립 크기의 증가에 따른 비저항의 감소로 P_{ev}가 증가한 것으로 생각되며, V_2O_5 0.5 wt% 이상 첨가된 시편에서는 입내 및 입계편석에 의해 결정립 크기의 감소와 함께 입계 증가에 의한 입계 저항의 증가로 전체적인 비저항이 증가하여 P_{ev}의 감소 폭이 컸다고 판단된다. 즉 전체손실을 제어하기 위해서는 결정립 크기를 약 10 ㎛ 이내이면서 균일하게 제어하는 것이 효과적이라 생각된다. 또한 고주파수 대역에서는 주파수에 제곱하여 증가하는 P_{ev}가 P_{hv}(hysterisis loss)보다 P_{cv}(total loss)에 지배적인 영향을 미친다[10]. 따라서 P_{cv}와 P_{ev}가 같은 경향으로 변화하는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

$Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$를 기본조성으로 Bi_2O_3, CaO, V_2O_5를 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 wt% 첨가하여 미세구조 및 자기적 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Bi_2O_3와 V_2O_5가 소결중 액상을 형성하여 소결

촉진에 의해 밀도가 증가하고 결정립 성장이 활발히 일어났으나 Bi_2O_3 0.5, CaO 0.3, V_2O_5 0.7 wt%에서는 첨가제의 입내 및 입계 편석에 의해 오히려 결정립 성장을 방해하여 결정립이 10 ㎛ 이내로 균일하게 형성되었다.

2. V_2O_5가 첨가된 경우에 높은 투자율 값을 나타내고 있으며 Bi_2O_3 0.5, CaO 0.3, V_2O_5 0.3 wt% 첨가된 시편에서 83.55의 투자율 최고 값을 얻었다.
3. 전체 전력손실은 CaO 첨가에 의한 효과보다는 저융점 산화물인 Bi_2O_3와 V_2O_5에 의한 입내 및 입계에 편석하여 거대성장을 억제하고 10 ㎛ 이하의 균일한 결정립을 형성하는 효과를 나타냈다.
4. Bi_2O_3 0.5, CaO 0.3, V_2O_5를 0.7 wt% 첨가시 밀도 5.18 g/cm^3, 투자율 75.78, 공명주파수 17.05 MHz 그리고 전체 전력손실 P_{cv}가 17,858 kW/m^{3}으로 우수한 특성을 나타냈다.

감사의 글

본 연구는 2001년도 한국과학재단 목적기초연구 (2000-2-30100-008-3) 지원으로 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

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., Vol. 83, No. 9, p. 517, 1970.

[2] 강재덕, 문현욱, 정병두, 신용진, "Ni-Zn 페라이트의 자기특성에 관한 연구", 전기전자재료학회확회지, 4권, 3호, p. 211, 1991.

[3] 양계준, 박용관, "연자성재료의 기술현황과 연구동향", 전기전자재료학회논문지, 9권, 1호, p. 76, 1996.

[4] 오영우, 김종령, 김현식, 이해연, 송재성, "Bi_2O_3와 CaO 첨가가 Ni-Zn ferrite의 자기적 특성에 미치는 영향", 한국전기전자재료학회 2001춘계학술대회 논문집, p. 77, 2001.

[5] S. H. Hyeon., "Microstructural optimization of low-temperature-fired Ni-Zn-Cu ferrites using calcination", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36, No. 8, p. 5103, 1997.

[6] 고상기, "NiZn 페라이트의 저온 소결 특성에 관한 연구", 한국요업학회지, 34권, 10호, p. 1074, 1997.

[7] J. Kulikowski, "sintering properties of Ni-Zn ferrite in the presence of V_2O_5", Soviet Powder. Met., Vol. 12, No. 7, p. 597, 1973.

[8] W. Heister, "Magnetic properties and grain structure of Mn-Zn ferrites", Am. Cerm. Soc. Bull., Vol. 64, No. 4, p. 602, 1959.

[9] S.-Pyun, J.-T. Baek, "Microstructural dependence of permeability and permeability spectra in Ni-Zn ferrite", J. Appl. Phys. Soc. Bull., Vol. 64, No. 4, p. 602, 1985.

[10] Raul. Valenzuela, "Magnetic Ceramics", Cambridge, p. 179, 1994.