

Mn-Zn Ferrites의 磁氣溫度特性과 添加物의 效果

裴晉鎬 (嶺南大)

1. 緒 論

一般的으로 磁性材料가 使用되는 溫度領域에서는 磁氣特性의 變化가 적으며 特히 Curie 溫度以下에서 應用된다. 따라서 흔히 使用되는 磁性材料의 Curie 溫度는 應用溫度領域의 上限보다 높을수록 좋다. 그러나 近來 Curie 溫度가 낮은 磁性材料를 感溫材料로 應用하게 되어 여러 分野에 應用되고 있다.

Mn-Zn ferrites도 이제까지는 주로 200 KHz 程度까지의 磁心材料로 주로 使用되어 왔으나 Curie 溫度는 大略 200°C 前後이다. 이 實驗에서는 이 Mn-Zn 의 成分비에 따른 磁氣溫度特性과 또 添加物로서 Na⁺ ion 과 Ca²⁺ ion 을 添加時의 磁氣의 溫度特性의 變化를 調査하였다.

또 感溫磁性材料로 利用될 때의 材料의 主된 磁氣特性으로서는

- (i) 磁束值의 溫度變化
- (ii) 保磁力의 溫度變化
- (iii) 透磁率의 溫度變化 및
- (iv) 鐵損의 溫度變化 등이다.

고로 Mn-Zn ferrites 에 대해서도 以上の 各項에

이하의 調査하고 아울러 溫度變化의 原因을 結晶構造
面에서 考察키 爲하여 X-線回折을 調査하였다.

2, Mn-Zn Ferrites의 自發磁化의 溫度特性

Mn-Zn ferrites는 單元 ferrite. 인 正 spinel 構造
를 갖는 Zn ferrite. 과 逆 spinel 構造를 갖는 Mn-
ferrites가 서로 固溶한 複合 ferrites로서 $Mn(1-x)$
 $Zn x Fe_2O_4$ 의 分子式을 갖는다.

Zn ferrites는 32個의 B格子點(160點)中 16個의
格子點에만 Fe^{3+} ion이 存在하고 Zn^{2+} ion은 64個의
A格子點(80點)中 8個의 格子點에만 Zn^{2+} ion이
들어간 $Zn^{2+}(Fe^{3+}, Fe^{3+})_{64}$ 의 構造를 갖으며, Mn
ferrites는 B格子點에 Mn^{2+} ion과 Fe^{3+} ion이 들어
가고 나머지 Fe^{3+} ion은 A格子點에 들어간 $Fe^{3+}(Mn^{2+}$
 $Fe^{3+})_{64}$ 의 分子式을 갖는다. 따라서 Mn-Zn ferrite
의 構造는 $Zn^{2+} x Fe(1-x)^{3+} (Mn^{2+}_{(1-x)} Fe^{3+}_{(1+x)})_{64}$ 의
分子式으로 表示할수있다. 이와같은 複合 ferrite의 磁化率 x
의 溫度變化는 다음式으로 주어진다.

$$x = \frac{(C_A + C_B) T - 2N C_A \cdot C_B}{T^2 - T_c^2}$$

단. C_A, C_B ; 各單位 ferrite의 curie係數

T_c ; curie 溫度

T ; 온도 (OK)

μ ; spin 의 平均磁気能率

$$\text{또 } T_c = \frac{T_c}{2} (x\alpha + y\beta + \sqrt{(x\alpha - y\beta)^2 + 4xy})$$

또 q ; 分子磁界係數 (= $-q_{ab}$)

$$\alpha = \frac{q_{aa}}{q_{ab}} = \frac{\text{自己分子係數}}{\text{相互分子係數}}$$

$$\beta = \frac{q_{bb}}{q_{ab}}$$

C ; Curie 定數

x, y ; A, B 두 格子巢의 原子의

$$\text{配分比 } x + y = 1$$

上式에서 T_c 의 變化는 Curie 定數 A, B 두가지 格子巢의 配分比, 및 分子磁界係數의 比등을 變換시키면 될것이다, 따라서 이들의 變化를 위해서는 素原料의 配分比를 變換시키거나 添加劑를 添加 시킴으로써도 可能할 것이다,

3, 試料

Mn-Zn ferrites의 原料는 다음과 같다,

品名	製造廠	備考
Fe ₂ O ₃	三隆社	Fe ₂ O ₃ 99% SO ₄ -- 1%
Mn CO ₃	林純業工業社	試藥
Zn O	"	"
Na ₂ CO ₃	E. Merk	"
Ca O	片山化學社	"

또 Mn-En Ferrite의 試料의 製作工程은 다음과 같다,

素原料의 粉碎은 混合(Ball mill 内에서 4時間

混合原料 半乾燥後 20mm 中으로 球形假成形

電氣炉内에서 900°C로 4時間 燃燒

粉碎後 230 μ mesh로 選別

蒸溜水로 顆粒

1 ton의 壓力으로 1分間 壓縮成形

電氣炉内에서 3時間 1300°C로 燒結

또 成分비에 의한 Curie 溫度의 變化를 調査키 위 해서 素原料의 混合比는 MnCO₃의 量을 30.51 mol% 로 유지하고 Fe₂O₃와 ZnO의 mol% 를 다음 表와 같이 變化시켜 세가지의 試料을 만들었다.

試料番号	Fe ₂ O ₃ : ZnO (mol%)
No. 1	52.56 : 17.13
No. 2	51.56 : 18.13
No. 3	50.56 : 19.13

또 添加劑로서는 Na⁺의 改善의 效果가 있다는 Na⁺ 90% 과 K⁺의 改善 및 常溫에서의 透磁率 增加에 效果가 있다는 Ca²⁺ 90%를 添加하였다. 添加는 素原料 混合粉碎時에 하였다. 添加量은 各各 重量%로 0.1.

0.3, 및 0.5%를 添加하였다.

4. 實驗結果 및 考察

4.1 初期比透磁率의 溫度特性

Ferrite의 Curie 溫度變化를 調査키 爲해서 可
變標準 Inductance 形 交流 bridge를 使用하였으며
測定周波數는 1 KHz 이다, 且 環狀試料에 감은 coil
線의 直徑은 0.2 mm로 卷線數는 30目로 密着시켜
감았다, 이때 卷線의 抵抗은 0.7 ohm 이었다.

4.2 飽和磁束密度, 殘留磁束密度, 保磁力 및 Hysteresis 損의 溫度變化

各製作試料의 B_m , B_r , H_c 및 Hysteresis 損의 溫度
變化를 求하는 爲는 積分回路付磁束計及 X-線探計를
使用하여 Hysteresis 曲線을 引리고 이를 畵을 求
하였다, 이 때 勵磁 coil는 20目로 試料에 密着
시켜 감았으며 磁界의 세기는 最大 8.1×10^{-5} AT/m
로 하였다.

4.3 X線回折

製作 Ferrite의 磁氣特性의 溫度變化의 原因을
結晶構造面에서 考察키 爲하여 各試料의 X線回折像
을 求하였다, X線回折은 Debye-Scherrer의 粉末法
을 利用하였으며 試料粉末은 280μ mesh로 粉碎送別

한 것이다, 또 使用 X-線의 波長은 154 \AA 이며 X線回折裝置의 分解能은 $\pm 0.1\%$ 程度이다,

5. 結論

Mn-Zn Ferrite의 Curie 溫度를 變化시키는 方法으로서는 素原料의 組成比를 變化시키거나 CaO 혹은 Na_2CO_3 의 添加物의 添加量을 變化시킬수 있어서 可能하며 다음과 같은 結論을 얻을 수 있다,

(1) Mn-Zn Ferrite의 燒成溫度는 1300°C 附近 磁質이 比較的 均齊하며 磁氣特性이 良好하다,

(2) Fe_2O_3 量을 一定值로 維持하고 MnO와 ZnO 量을 서로 變化시키는 代身에 MnO 量을 일정하게 유지하고 Fe_2O_3 量을 減少시키고 동시에 ZnO 量을 增加시키므로서 Curie 온도 를 低下시킬수 있으며 이때 ZnO 量의 증가에 따라 初期比透磁率 飽和磁束密度는 크지고 保磁力은 감소한다,

(3) 添加劑로서 CaO를 添加함으로써 Curie 溫度를 變化시킬수 있다, 그러나 CaO 添加量의 增加는 一般 的으로 Curie 溫度를 低下는 시키고 磁氣特性은 나빠진다, 添加劑로서 Na_2CO_3 를 添加함으로써도 Curie 特性溫度를 變化시킬 수 있으며 Na_2CO_3 添加時는 Curie 溫度의 變化幅이 매우 크다, 代身 磁氣特性은 CaO 添加時 보다 良好하다,

(4) 添加物の 量과 Curie 溫度 사이에는 어떤 比例 係
가 成立되는 것은 아니며 도리어 要求되는 Curie
溫度를 갖는 Mn-Zn Ferrite 을 製造키 爲해서
素原料의 組成比와 添加物の 適正量의 適正比가
있다.

(5) 素原料의 組成比 혹은 添加物の 種類 및 含量의
變化時의 目折角의 差는 거의 0이며 目折角으로
±0.1 에 該当하는 變化를 認지는 것이 어렵
하다.