

희토류가 첨가된 Mn-Zn ferrite의 복소투자율 분석

An analysis of complex permeability of Mn-Zn ferrite doped with rare earth oxide.

김성수*, 최우성*
Sung-Su Kim*, U-Sung Choi*

Abstract

In this study, we investigated the electromagnetic properties of Mn-Zn ferrite doped with rare earth oxide (Dy_2O_3 , Er_2O_3). The main composition is 52mol% α - Fe_2O_3 , 25mol% Mn_3O_4 , 23mol% ZnO and doped with them (0.05wt%~0.25wt%, step:0.05wt%). An experimental process has advanced by conventional ferrimagnetism manufacturing that was prepared by standard ceramic techniques. The XRD pattern of all doped sample were observed spinel and secondary phase. The density of sample were measured nearly constant value. As increased the additive, resistivity, initial permeability and real component of the series complex permeability increased with setting limits each other. In case of Mn-Zn ferrite excess doped with them, resistivity, initial permeability and real component of the series complex permeability decreased and magnetic loss increased in proportion to increasing the additive.

Key Words(중요용어) : ferrite, rare earth, permeability, magnetic loss

1. 서론

최근에 Mn-Zn Ferrite^[1]가 가져야 하는 전자기적 인 특성향상을 위해서 CaO와 SiO₂를 첨가하여 밀도의 증가와 고주파 영역에서의 손실감소를 시도하고 있다. 손실특성은 두 첨가제간의 비에 매우 민감한 관련성을 가지고 있으나, 두 첨가제가 과다 첨가된 경우 과대 입성장에 의한 투자율의 하락과 손실의 증가를 일으키는 역효과를 발휘하고, Nb₂O₅, Ta₂O₅ 등과 같은 자기모멘트가 다소 약하거나 거의 없는 산화물을 첨가하여 입계의 고저항을 생성시켜 낮은 손실과 균일성이 있는 미세구조를 얻으려는 연구가 진행되었다.^[2]

따라서 본 연구에서는 희토류 산화물이 다른 산

화물들과는 달리 자기모멘트가 비교적 강하고, 원자 내 전자배열의 특이성으로 인해 인접 이온에 의한 희토류 이온의 자기 특성의 변화가 없으므로, 이를 첨가할 경우 초투자율의 향상은 물론 첨가제의 역할로 동시에 주파수에 의한 저손실을 유지나 감소^{[3][4]}를 예상하고 희토류 산화물 중 Dy_2O_3 와 Er_2O_3 을 첨가하여 주파수에 따른 복소투자율 변화를 살펴보았다.

2. 실험방법

2.1 시편제조

시편을 자기 용력이 적은 Mn-Zn Ferrite 조성을 택하고 칭량, 혼합, 건조 그리고 하소공정을 실시하고 여기에 희토류 산화물을 첨가하여 성형, 소결공정을 거쳐 시편을 제조하였다. 산화철 양에 따른 자기용력이 최소인 52mol%를 중심으로 나머지 Mn_3O_4 과 ZnO가 높은 고투자율을 발휘하는 조성들 중 가

* 원광대학교 전기전자공학부 전자재료공학과
(전북 익산시 신용동 원광대학교,
E-mail : sungsk9936@hanmail.net)

장 높은 조성이라고 알려진 조성을 기본 조성으로 잡았는데, 조성은 각각 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: Mn_3O_4 : ZnO = 52mol% : 25mol% : 23mol%의 비율이었다. 사용한 분말은 전부 시약급을 사용하였으며, 칭량한 분말은 분말간의 혼합을 위해 증류수를 가하여 습식 불밀링을 분당 90회전으로 24시간 실시하였다. 밀링에 사용한 볼은 직경 3mm와 5mm인 각각 7 : 3의 비율로 섞은 볼 그룹과 18M Ω ·cm 이상의 저항을 가진 증류수를 사용하였으며 칭량한 분말들, 볼 그리고 증류수간의 무게비율은 1 : 4 : 2 이었다. 혼합 후 80 $^{\circ}\text{C}$ 온도에서 24시간 동안 완전건조를 실시하였다. 170 mesh sieve를 사용하여 분말과 볼의 분리하고 분당 3 $^{\circ}\text{C}$ 의 승온속도와 분당 3 $^{\circ}\text{C}$ 의 하강속도로 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간동안 하소를 실시하였다. 유발로 30분 동안 분쇄를 실시하고 45 μm 이하로 분말을 선별하였다.

합성한 분말에 희토류 산화물을 첨가하는데 30g의 Mn-Zn Ferrite에 Er_2O_3 , Dy_2O_3 을 각각 0.05wt%, 0.10wt%, 0.15wt%, 0.20wt%, 0.25wt%를 칭량하여 첨가하고 다시 지르코니아 볼과 함께 20시간 동안 분당 90회전으로 습식 불밀링을 실시하였다. 불밀링 후 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 완전건조를 실시하고 볼 그룹과 분말을 분리하였다. 결합제로 5wt% PVA 수용액을 분말 대비 10wt% 첨가하였다. 성형은 두 가지 즉, disk형과 toroid형으로 만들었는데 각각 400Kg/cm 2 의 압력으로 단축성형을 실시하였다. 소결은 분당 3 $^{\circ}\text{C}$ 씩 1300 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 실시하였고 PVA제거를 위해 400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간의 온도유지 구간을 두었다. 또한 소결온도에 따른 특성변화를 알아보기 위해 1300 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 소결을 실시하였다.

2.2 측정

2.2.1 소결밀도 측정

소결 표면 처리가 끝난 disk형 시편을 Electronic balance와 Density Kit을 이용하여 moisture weight, suspended weight와 dry weight를 측정하여 상대밀도를 계산하였다.

2.2.2 X선 회절분석

각 시편에 대하여 최초의 연마를 abrasive paper # 1000을 이용하여 연마하였다. 연마된 시편을 초음파 세척기를 이용하여 세척하고 충분히 건조시켜 XRD 측정용 시편을 제조하였고, 시편은 X선 회절 분석기 (RIKAKU, D-MAX IIIA)를 이용하여 Cu tube에서 30 kV, 20 mA의 조건에서 5 $^{\circ}$ /min의 Scan speed로 20 $^{\circ}$ 에서 80 $^{\circ}$ 의 2 θ 구간을 측정하였다.

2.2.3 저항률 측정

저항률은 Disk형으로 제작된 시편에 각각 양단 표면을 평행하고 고르게 연마하고 Ag 전극을 처리한 다음 약 650 $^{\circ}\text{C}$ 에서 20분 정도 가열하여 전극의 Ohmic 특성을 발휘하도록 하였다. 전극의 특성을 살펴보기 위해 KEITHLEY 6517 Electrometer (High Resistance System)를 사용하여 가해준 전압-전류 특성을 먼저 분석하여 시편과 전극간의 저항성접촉을 확인하고 이를 토대로 I-V 특성을 조사하여 저항을 구한 후 시편외형을 측정하여 시료에 따른 저항률을 계산하였다.

2.2.4 초투자율

사용한 시편은 외경 20 mm, 내경 12 mm의 Mold를 이용하여 성형 소결하여 제조한 것을 초음파 세척기를 이용하여 세척하여 측정하였다. 측정은 임피던스 분석기 (HP4194A)를 이용하여 제조된 시편에 0.6mm코일을 11회 감아 인덕턴스를 측정하였고 시편의 두께와 외경, 내경을 측정하여 계산하였다.

2.2.5 복소 투자율 및 Tan δ 측정

복소 임피던스를 이용한 측정용 시편은 초투자율을 측정한 시편과 같은 toroid 형태로 제작하여 코일을 시편의 내경에서 외경 쪽으로 11회 감은 후 100 Hz에서 40 MHz까지의 주파수 대역에서 임피던스를 측정하였고, 투자율 값은 임피던스 측정값을 저항 R과 인덕터 L의 직렬 등가회로로 변환하여 해석하되 측정치의 변화가 있는 주파수 영역에서의 실수성분 및 허수 성분 투자율을 계산하였다. 이를 토대로 손실성분으로 알려진 초투자율과 Tan δ 를 계산하여 주파수에 따른 손실특성을 살펴보았다.

3. 결과

3.1 밀도측정결과

첨가제를 가하지 않은 Mn-Zn ferrite의 경우 밀도는 약 4.8g/cm 3 을 나타냈다. Fig. 1에서 보면 첨가제를 첨가한 경우 가하지 않은 경우보다 약간의 증가를 보였다. 첨가량에 따라서 Dy_2O_3 는 대체적으로 일정한 밀도값을 보여주고 있으나 0.10wt%에서 약간 감소하다가 증가하였고 Er_2O_3 의 경우에는 0.10wt%를 첨가한 경우에 약간 감소한 것을 볼 수 있었다.

3.2 X선 회절분석 결과

Fig.2는 X선 회절 특성으로 희토류를 첨가하지 않은 경우와 첨가한 경우를 나누어 나타낸 것으로 첨가제를 가하지 않은 경우 스피넬상(S첨자)이 일부 보이고 있고 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 도 있는 것을 볼 수 있다. 즉, 단일 상이 아닌 철성분이 남아 있는 것을 볼 수 있으나 첨가제를 가하는 경우 스피넬의 결정강도가 높아

지고 α - Fe_2O_3 도 줄어든 것을 볼 수 있다. 그러나 스피넬상과는 다른 새로운 2차상(*첨자)들의 피크가 보여지고 있다.

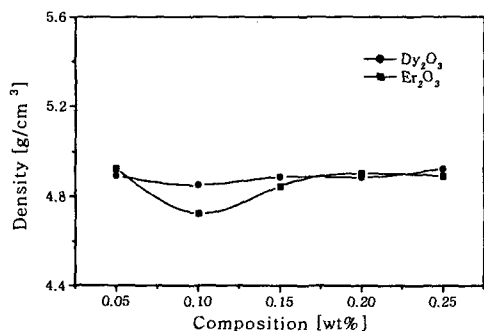


Fig. 1. Variation of the Density with the rare earth compositions sintered at 1300°C.

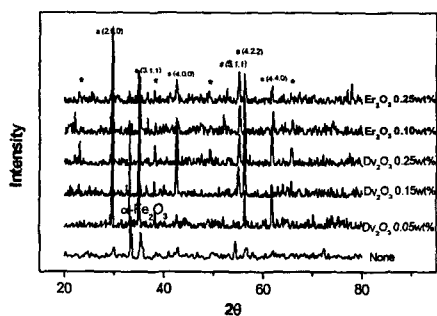


Fig. 2. XRD pattern with compositions.

3.3 저항률 결과

저항률의 측정을 위해 전극 처리를 하고 0~20V 사이에서 전압을 0.2V 간격으로 측정한 결과 선형적인 전류-전압 특성을 보여 전극과 시편간의 저항성 접촉이 된 것을 확인하였다. 첨가제를 가하지 않은 경우 1.1M Ω -cm를 보였는데 첨가제를 가한 경우 저항률이 증가하였다. 첨가량에 따른 경향성을 살펴보면 두 가지 모든 첨가제에 대해 0.15wt%까지는 첨가제 증가에 따라 저항률이 점차 증가하는 것을 볼 수 있다. 그러나 0.20wt%부터는 오히려 저항률이 감소하는 것을 볼 수 있었다.

3.4 초투자율의 변화

10 kHz를 기준으로 시편에 따라서 투자율의 변화를 Fig. 4에 나타내었는데, 두 희토류 산화물을 첨가

한 경우 첨가하지 않은 경우에 비해 초투자율이 상승한 것을 볼 수 있다. 경향성을 살펴보면 0.05wt%까지는 초투자율이 상대적으로 크게 증가하다가 이후부터 다시 감소하는 것을 볼 수 있다.

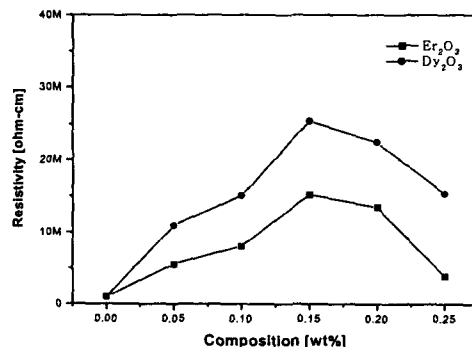


Fig. 3. Variation of the Resistivity with various compositions. (sintered at 1300°C).

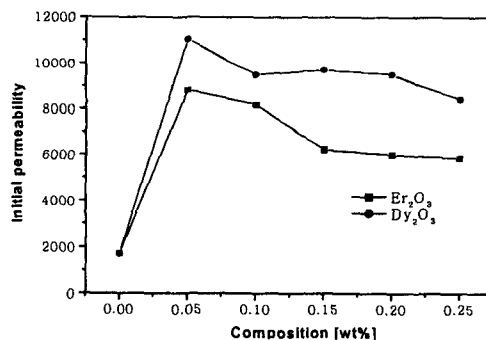


Fig. 4 Variation of the initial permeability with various compositions at 10 kHz

3.5 직렬실수투자율과 손실

Fig. 5와 6은 첨가제양 변화에 주파수 변화에 따른 실수 투자율의 변화이다. Er_2O_3 를 첨가한 경우에는 첨가제양에 따른 특성 변화가 약하지만 0.20wt%까지는 초투자율의 증가를 0.25wt%이후에는 역으로 감소 하였다. Dy_2O_3 를 첨가한 경우 첨가제를 가하지 않은 경우보다 높은 투자율을 보이고 있다. 또한 첨가제 증가에 따라 점차로 증가하고 평탄한 주파수 영역이 증가하는데 0.25wt%를 첨가시에는 오히려 0.20wt% 때보다 감소하는 것을 볼 수 있었다.

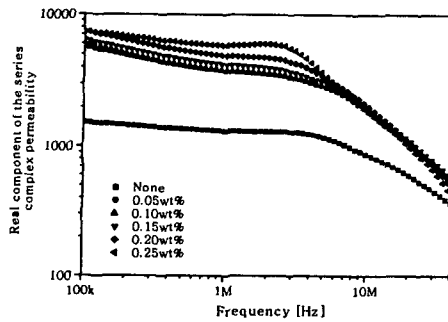


Fig. 5. Variation of the series real permeability with a quantities of Dy_2O_3

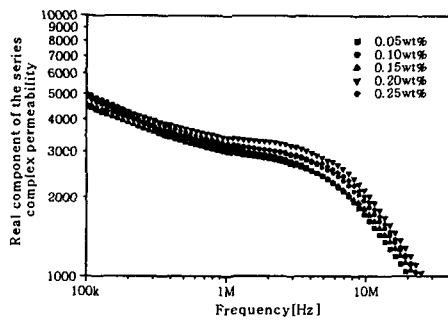


Fig. 6. Variation of the series real permeability with a quantities of Er_2O_3

손실에 있어서 첨가제를 가하지 않은 조성보다 첨가제를 가한 경우의 손실은 Fig. 7과 8에서 보는 것과 같이 두 가지 첨가제의 경우 모두에서 감소하였으며 첨가제양 증가에 따라 손실이 증가하는 경향을 보였다. 그러나 0.25wt% 에서는 오히려 0.20wt%에 비해 약간 감소하는 것을 볼 수 있었다.

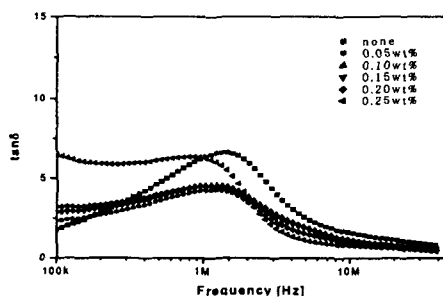


Fig. 7. Variation of the loss with a quantities of Dy_2O_3

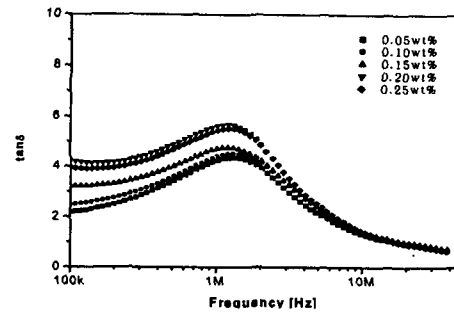


Fig. 8. Variation of the loss with a quantities of Er_2O_3

4. 결론 및 고찰

일정의 Mn-Zn ferrite 조성에 첨가제를 첨가한 결과로부터 첨가제에 의한 2차상이 생성됨을 확인하였는데 첨가제를 가하지 않은 경우와 비교하여 살펴보면 미량의 Dy_2O_3 과 Er_2O_3 의 첨가는 초투자율의 상승과 자기손실의 하락을 가져오나 이들의 과다첨가는 저항률과 초투자율의 하락은 물론 저항률이 증가하였다. 일반적으로 저항률의 증가는 와류손실 감소로 인한 자기 손실의 감소가 있어야 하지만 히스테리 곡선과 과다 첨가의 경우에는 저항률이 증가하지만 첨가제에 의한 히스테리 손실이 커지기 때문에 손실은 증가하는 것으로 사료된다. Dy_2O_3 을 0.20wt% 첨가하는 경우에 있어서 초투자율과 밀접한 관계가 있는 실수 투자율이 약 3MHz까지 일정한 값을 보였다.

참고 문헌

- [1]. M. A. Amer, "Mossbauer, infrared, and X-Ray studies of the Mn-Zn Ferrites", Phys. stat. sol., Vol.151, No. 205, pp. 205~214, 1995
- [2]. E. C. Snelling, "Soft Ferrites properties and application", Butterworth & Co. Ltd, pp. 4~43, 1988
- [3]. A. A. Sattar et al, " Magnetic Properties of Cu-Zn Ferrites Doped with Rare earth oxides", Phys. stat. sol., Vol. 171, No. 563, pp.563~569, 1999.
- [4]. E. Rezleser et al, " The influence of R_2O_3 (R=Yb, Er, Dy, Tb, Gd, Sm and Ce) on the electric and Mechanical properties of a Nickel Zinc Ferrite ", Phys. state. sol., Vol. 162, No. 673, pp. 673~678, 1997.