

## Mn-Zn Ferrite의 소결조건이 미세조직 및 자기특성에 미치는 영향

홍 순 형, 변 수 일, 권 오 종

한국과학원, 재료공학과

(1978년 12월 21일 접수)

### The Effect of Sintering Conditions on Microstructures and Magnetic Properties of Mn-Zn Ferrite

Soon-Hyung Hong, Su-Il Pyun, Oh-Jong Kwon

Dept. of Materials Science, KAIS

(Received Dec. 21, 1978)

#### ABSTRACT

The effects of sintering temperature and sintering atmosphere on magnetic properties and microstructures of Mn-Zn ferrites have been studied.

Mixture of 52.8mole%  $Fe_2O_3$ , 26.4mole%  $MnO$ , 15.1mole%  $ZnO$  and 5.7mole%  $NiO$  was prepared, and 0.1 mole%  $CaO$ , 0.02mole%  $SiO_2$  were added as minor additives. After calcining and ball milling the powder was granulated for compacting. The specimens were sintered at 1,250°, 1,300° and 1,350°C in the various atmosphere of  $N_2$ ,  $N_2+0.6\% O_2$ ,  $N_2+2.7\% O_2$ ,  $N_2+4.1\% O_2$ ,  $N_2+8.2\% O_2$  and air for 3 hours and cooled in  $N_2$  atmosphere.

The grain growth rate and densities increase as sintering temperature and oxygen content of atmosphere increase. At the sintering temperature of 1,250°C the initial permeabilities increase as oxygen content of atmosphere increases. At the sintering temperature of 1,300° and 1,350°C the initial permeabilities show maximum values at  $N_2+4.1\% O_2$  atmosphere. The secondary peaks of initial permeabilities are observed between 100° and 200°C, and the positions of secondary peaks move to higher temperature as oxygen content of atmosphere increases. Q-factors decrease as sintering temperature increases and oxygen content of atmosphere decreases.

#### 1. 서 론

최근에 전자공업의 급속한 발전과 함께 전자재료의 개발이 요청되고 있으며 이 중에서도 자성재료의 중요성은 점차 증대되고 있다. 산화물 자성재료는 금속자성재료에 비해서 전기비저항이  $10^6$  배 이상 크기 때문에 고주파 유도손실이 적어서 고주파 영역에서의 코어 재료로서 중요하다.<sup>1)</sup>

Mn-Zn ferrite는 spinel 구조를 가지는 산화물 연자성 재료로서 1947년 Snoek<sup>2)</sup>이 처음 연구한 이래 자기특성의 개선에 관한 연구가 계속되어 왔다. Mn-Zn

ferrite는 Cu-Zn ferrite나 Ni-Zn ferrite에 비하여 전기비저항은 떨어지지만 조투자율과 포화자화가 커서 2 MHz 이하의 비교적 낮은 주파수에서 가장 특성이 좋은 ferrite이다. 이와같은 특성때문에 Mn-Zn ferrite의 용도는 안테나 코일 코어, 중간주파 트랜스(I.F.T.) 코어, TV의 편향코어와 flyback transformer(FBT) 코어, 반송장치의 inductor 코어와 filter 코어, magnetic head 등으로서 다양하다.<sup>3)</sup>

Mn-Zn ferrite는 일반적인 분말야금의 공정을 통하여 제조되고 있으며, 최근에 요구되는 자기특성을 얻기 위한 최적의 조성에 관한 연구와 최적의 제조조건

을 찾기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다<sup>4-13)</sup>. 최적의 소결조건의 선택은 일단 조성이 결정된 후에 여러단계의 제조공정중에서 가장 중요하다. 소결조건이 ferrite의 화학적 조성, 상의 변화, 기공의 양·크기·존재위치, 밀도, 결정입자 크기등 자기특성을 결정하는 요소에 영향을 끼치기 때문이다. 소결조건이란 소결온도, 소결시간, 소결분위기. 냉각분위기등을 의미하는데 Mn-Zn ferrite는  $Mn^{2+}/Mn^{3+}$ ,  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ 의 상태로 존재할 수 있기 때문에 소결시와 냉각시의 분위기가 특히 문제가 된다.

처음으로 Snoek<sup>2)</sup>에 의하여 공기중에서 Mn-Zn ferrite의 냉각시  $Mn^{2+}$ 의 재산화에 관하여 발표된 이후 Heck 등<sup>4,5)</sup>, Brownlow<sup>6)</sup>, Morineau 등<sup>7)</sup>, O'Hara 등<sup>8)</sup>, Heister<sup>9)</sup>, Chol 등<sup>10)</sup>에 의하여 소결조건에 관한 연구가 보고되었다. 또 미세조직과 자기특성과의 관계는 Yamaguchi<sup>11,12)</sup>, Perdijn 등<sup>13)</sup>, Igarish 등<sup>14)</sup>에 의하여 연구되었다. 현재까지의 Mn-Zn ferrite의 자기특성과 관계되는 문제점을 고찰하여 볼 때 소결조건이 미세조직에 미치는 영향과 자기특성에 미치는 영향과의 관련성이 규명되어야 할 것으로 생각된다. 이에 본연구에서는 소결온도와 소결분위기가 Mn-Zn ferrite의 자기특성, 미세조직 및  $Fe^{2+}$  함량에 미치는 영향과 상호 관련성에 관해 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 2-1 시편 제조

본 연구에서 조성은 FBT 코어재료에 관해 연구한 결과<sup>15)</sup>를 참조하여 52.8mole%  $Fe_2O_3$ , 26.4mole% MnO, 15.1mole% ZnO, 5.7mole% NiO 르써  $Fe_2O_3$ 를 stoichiometric 조성 50mole%보다 과량을 취하였으며 여기에 자기특성을 향상시키기 위하여 0.1mole% CaO와 0.02mole%  $SiO_2$ 를 미량첨가제로 넣어주었다. 조성에 맞도록 분말형태의  $Fe_2O_3$ ,  $MnCO_3$ , ZnO,  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ , 및  $CaCO_3$ ,  $SiO_2$ 의 무게를 각각 정확하게 ( $\pm 0.05g$ ) 측정하여 원료분말 1000g을 ball mill에서 8시간 습식 혼합한 후에 slurry를 건조기에서 건조시켰다. 건조시킨 후의 케이크 형태의 덩어리를 MgO crucible에 넣어 pot furnace를 사용하여  $1,100 \pm 5^\circ C$ 에서 2시간 공기중에서 하소한 다음 공기중에서 냉각시켰다. 원료분말을 다시 ball mill에서 10시간 습식 혼합하여 분쇄한 후 건조기에서 건조시켰다. 건조된 하소분말에 결합제로서 1.5wt% polyvinyl alcohol 수용액을 섞어 25 mesh와 50mesh 사이의 과립을 얻었다. 과립을 건조기에서 건조시킨 후에 윤활제로 0.2wt%의 스테아린산 아연을 첨가하여 V형 mixer로 1시간동안 혼합하였

다. Withdrawal type floating die에서 직경 16mm인 실린더형 금형과 외경 36mm, 내경 24mm인 toroid형 금형을 사용하여 147Mpa의 압력으로 성형하였다. 성형체를 MgO crucible에 넣어 pot furnace에 넣고  $800 \pm 5^\circ C$ 에서 2시간 유지하여 하소하여 결합제와 윤활제를 제거한 후 상온까지 노냉하였다. 성형 시편은 molybdenum을 heating element로 쓴 tube furnace(Fig. 1)를 사용하여 소결하였다. 조성, 하소 조건 및 성형 조건을 위와 같이 일정하게 하고 소결온도와 소결분위기를 다음과 같이 변화시켰다: 소결온도는 1,250°, 1,300°, 1,350° ( $\pm 2^\circ C$ )의 세가지 조건으로 변화시켰으며, 각 소결온도에서 질소분위기,  $N_2+0.6\% O_2$ ,  $N_2+2.7\% O_2$ ,  $N_2+4.1\% O_2$ ,  $N_2+8.2\% O_2$ , 공기분위기 (21%  $O_2$ )의 여섯 조건의 소결분위기에서 소결하였다. 소결시간은 3시간으로 모두 일정하게 하였으며, 상온에서 소결온도 범위의 가열 속도와 냉각 속도도  $400^\circ C/h$ 로 일정하게 하였다. 소결 과정에서 가열시에는 공기중에서 가열하였고, 소결시에는 Fisher Scientific사의 유량계를 2개 사용하여 질소와 산소의 유량을 조절하여 원하는 분위기를 맞추어 주었으며, 냉각시에는 순수한 질소만 흘러주어 질소분위기로 바꾸어 주었다. 소결시의 질소와 산소의 혼합은 약 2,500cc의 혼

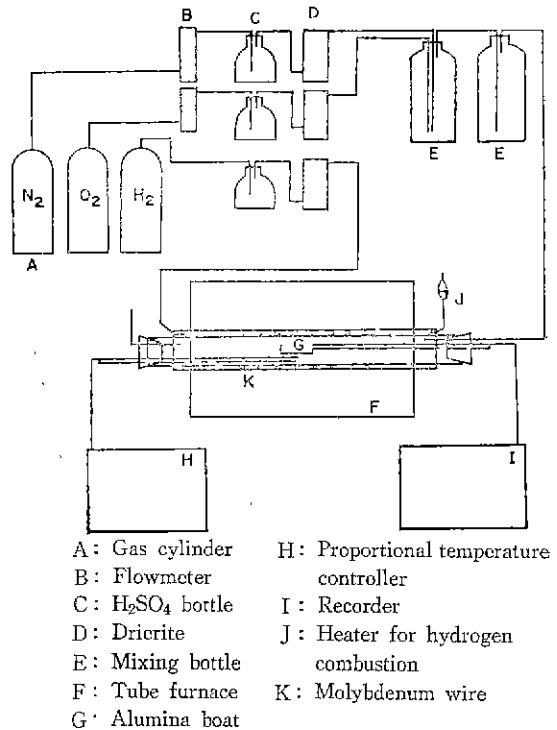


Fig. 1 Schematic diagram of sintering apparatus.

함용 병을 2개 거치게하여 충분히 혼합되도록 하였다. 소결시나 냉각시 흘러주는 가스의 전체량은 항상 250 cc/min으로 일정하게 하였으며 가스의 순도는 99.9% 이상이었다. 노 작동시에는 heating element(Mo선)의 산화를 방지하기 위하여 항상 수소를 흘러주어 환원 분위기를 만들어 주었다.

2-2 X선 회절분석

X-ray diffractometer를 사용하여 하소 후 분쇄한 분말과 소결 후의 실린더형 시편의 X선 회절 pattern을 측정하여 비교하였다. 이때 X선은 Cu target와 Ni filter에 의한 Cu K<sub>α</sub> 선을 사용하였다.

2-3 소결밀도의 측정

소결밀도의 측정은 실린더형 시편을 사용하였으며 ferrite 자침 시험방법<sup>16)</sup>을 참조하여 파라핀을 녹여 시편을 담가 충분히 함침시켜 무게를 측정하여 산출하였다.

2-4 초투자율과 Q-factor의 측정

Toroid형 시편의 반쪽 부분에 1차 코일로 0.27mmφ의 에나멜선을 40회 크게 감고 2차 코일로 시편의 다른 반쪽에 40회 감았다. 측정하기 전에 시편의 사정 처리로 건조기에서 100°C로 2시간 유지하여 습기를 제거하고 60Hz에서 변압기를 사용하여 1차 코일에 자장을 8Oe 걸어준 후에 서서히 0Oe까지 감소시켜 탈자하였다. General Radio사의 1650 B impedance bridge

와 Hewlett Packard사의 201C audio frequency oscillator를 Fig. 2와 같이 결선하여 25°C, 16KHz에서 25mOe의 자장을 걸어 inductance L과 loss factor Q를 직접 측정하였다.

초투자율  $\mu i$ 는 다음식과 같이 표시되므로 측정된 L값을 대입하여 계산하였다.

$$\mu i = \frac{Ll \times 10^9}{4\pi n^2 A} \text{ (c.g.s)}$$

L : inductance(Henry)

l : Toroid의 평균 자기회로 길이(cm)

A : Toroid의 단면적(cm<sup>2</sup>)

n : Toroid에 감은 코일의 횟수

2-5 초투자율의 온도특성곡선

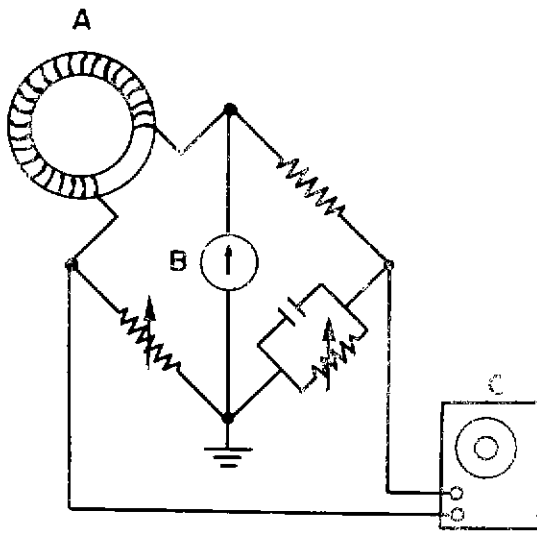
Fig. 3과 같이 결선하여 1차코일의 H field를 25 mOe로 하여 2차코일에서 유도되는 전압을 AC-DC 변환기와 필터를 거쳐 X-Y기록계의 Y축에 넣었다. 시편을 시편 holder에 넣어 소형 가열트에서 가열하였고, 시편에 chromel-alumel 열전대를 부착시켜 기전력을 X-Y기록계의 X축에 넣었다.

2-6 자기이력곡선의 측정

Walker사의 Model MH-20 Hysteresis-graph를 사용하여 1차코일에 0.1Hz의 주파수로 7Oe의 자장을 걸어주어 자기이력곡선을 그렸다. 측정된 곡선에서 K가 7Oe일때의 자속밀도와 보자력 Hc를 각각 측정하였다.

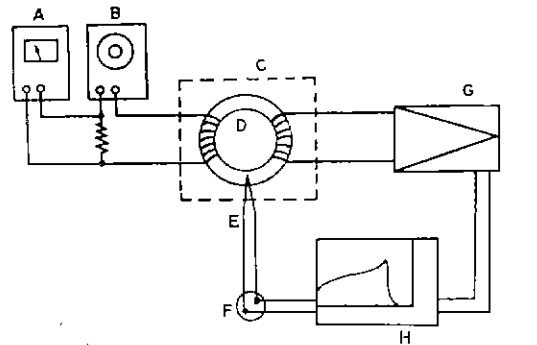
2-7 미세조직 관찰

실린더형 소결시편을 mounting한 후에 200번, 400



A : Toroid specimen  
B : Null detector  
C : Audio frequency oscillator

Fig. 2 Circuits of impedance bridge.



A : Vacuum tube voltmeter  
B : Audio frequency oscillator  
C : Furnace  
D : Toroid specimen  
E : Cr-Al thermocouple  
F : Cold junction  
G : AC-DC converter  
H : X-Y recorder

Fig. 3 Schematic circuits diagram of  $\mu$ -T curve measuring devices.

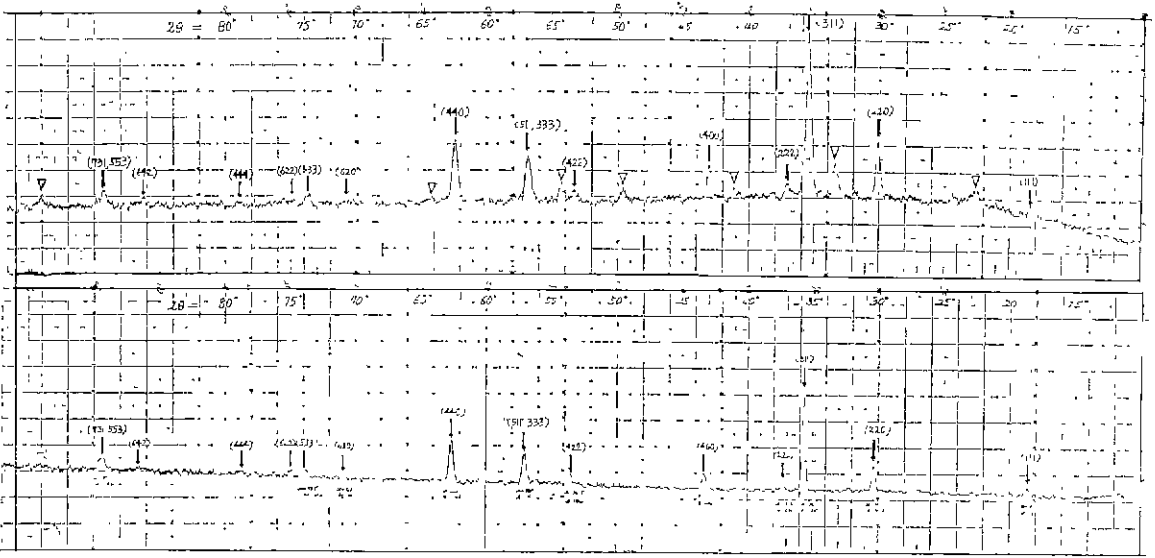


Fig. 4 (a) X-ray diffraction pattern of Mn-Zn ferrite powder calcined at 1,100°C for 2 hours.  
 (b) X-ray diffraction pattern of Mn-Zn ferrite sintered at 1,250°C for 3 hours in air.  
 ( $\downarrow$  ; spinel peak,  $\nabla$  , iron oxide peak)

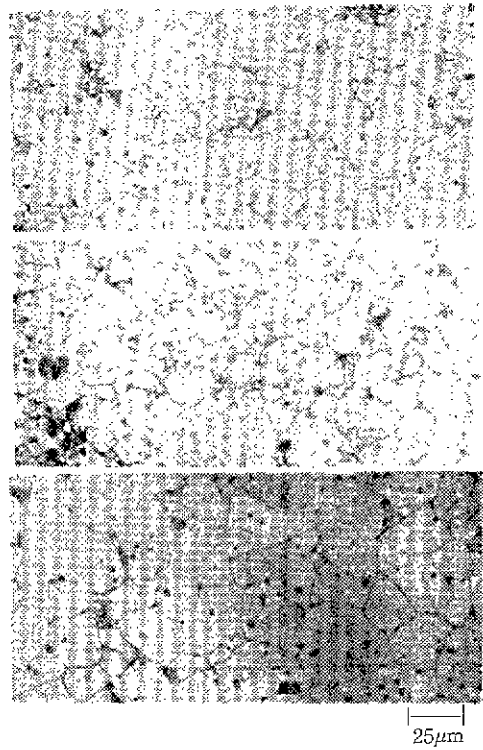
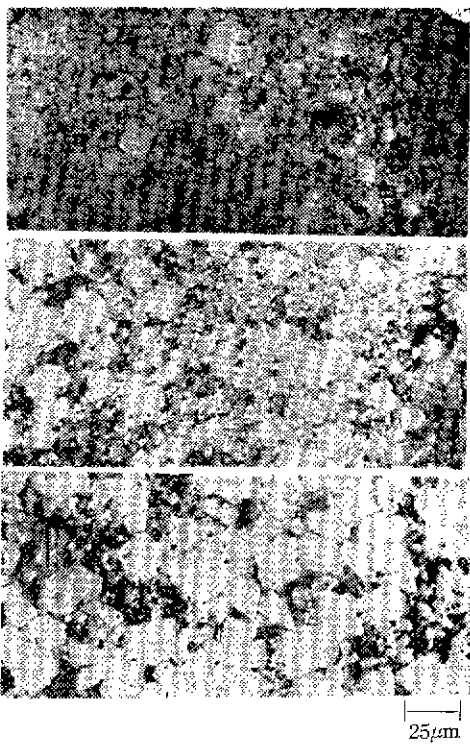


Fig. 5 Microstructure of Mn-Zn ferrite sintered at 1,250°C in  $N_2$  (a),  $N_2+4.1\% O_2$  (b), air (c). ( $\times 400$ )

Fig. 6 Microstructure of Mn-Zn ferrite sintered at 1,300°C in  $N_2$  (a),  $N_2+4.1\% O_2$  (b), air (c). ( $\times 400$ ).

된, 600 번, 800 번, 1,000 번연마지의 순서로 연마한 다음 0.3 $\mu$ m의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 연마제로 사용하여 polishing 하였다. 그후 47% HF를 사용하여 90초간 부식시켜 현미경으로 미세조직을 관찰하였고, 400 배의 배율로 현미경사진을 촬영하였다.

3. 결과 및 고찰

1, 100°C, 공기분위기에서 2시간동안 하소한 분말과 1, 250°C, 공기분위기에서 3시간동안 소결한 시편의 X선 회절분석 결과는 Fig. 4와 같다. 하소한 경우에는 Mn-Zn ferrite의 spinel peak와  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peak가 함께 나타났다. 이것은 하소단계에서 모두 ferrite 반응을 일으키지 않고 소량의  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 미반응인 채로 남아있다는 것을 나타낸다. 소결시편의 경우에는  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 나타나지 않았으며 하소후에 존재하던 소량의  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 소결중에 모두 ferrite화 반응을 일으켜서 Mn-Zn ferrite의 spinel과 고용체를 이루었을 것으로 생각된다.

Fig. 5는 1, 250°C에서 소결한 시편의 소결분위기이 다른 미세조직의 변화이다. 질소분위기, N<sub>2</sub>+4.1%O<sub>2</sub> 공기분위기의 세가지 소결분위기에서 모두 불균일 입자성장(discontinuous grain growth)이 관찰되었고, 산소분압이 증가할수록 입자크기가 전체적으로 커졌으며 큰 입자의 수가 증가하였다.

Fig. 6과 Fig. 7은 각각 1, 300°, 1, 350°C에서 소결한 시편의 미세조직의 변화를 보이고 있는데 역시 불균일 입자성장이 관찰되었으며 산소분압이 증가할수록 입자의 성장이 많이 일어났다. 또한 모든 소결조건에서 미세한 기공(pore)이 많이 보였는데 1, 250°C에서 소결한 시편에는 주로 결정입자에 많이 존재하였고. 1, 300°와 1, 350°C에서 소결한 시편에서는 결정입자 내부에 주로 존재하였다. 소결온도가 높을수록 평균결정입자 크기는 증가하였으며, 일정한 온도에서 소결할 때 산소분압의 증가에 따른 평균결정입자의 크기도 증가하여 Chol 등<sup>10)</sup> 및 Paulus<sup>17)</sup>의 결과와 일치하고 있다.

Bando 등<sup>20)</sup>은 CaO와 SiO<sub>2</sub>가 미량 첨가되면 결정입계로 편석(segregation)하여 결정입계에 CaO-SiO<sub>2</sub>-Mn<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 액상을 형성하여 입자성장이 촉진되는 한편 불균일 입자성장이 일어난다고 보고하고 있다.

소결조건 변화에 따른 시편의 밀도변화는 Fig. 8과 같다. 같은 소결분위기에서 소결하는 경우에는 소결온도가 1, 250°에서 1, 350°C로 높아짐에 따라서 밀도가 증가하였다. 또 1, 250°, 1, 300°, 1, 350°C의 각 소결 온도에서 소결분위기가 질소분위기에서 공기분위기(21% O<sub>2</sub>)로 산소분압이 증가할수록 밀도가 증가하였

다. 이것은 Paulus<sup>17)</sup>의 O<sub>2</sub> 분위기에서 소결하였을 경우가 Ar 분위기에서 소결하였을 경우보다 밀도가 높았다는 결과와 같은 경향을 나타낸다. Paulus는 N<sub>2</sub>나 Ar 등의 불활성가스 분위기에서 소결하던 입자내부의 기공에 들어있는 불활성가스의 결정입계로의 확산속도가 가까운 다른 기공으로의 확산속도보다 느려서 기공의 응집과 동시에 기공내부의 가스압력이 증가하여, 더이상 수축할 수 없게 되므로 소결을 저해한다고 설명하였다. 기공내부에 산소가스가 존재하면 ferrite 자체의 산화에 의하여 가스압력이 줄어들게 되므로 기공의 수축이 계속하여 일어날 수 있다. 본 연구에서 1, 300°와 1, 350°C에서 소결하였을 때의 미세조직(Fig. 6과 Fig. 7)에서는 기공이 주로 결정입자 내부에 존재하며 이때에는 결정입자 내부의 기공의 소멸이 밀도화를 주로 지배하는 것으로 생각된다. 따라서 소결분위기 중의 산소분압이 증가할수록 결정입자 내부의 기공의 소멸이 용이하여 밀도가 증가한 것으로 생각된다. 그러나

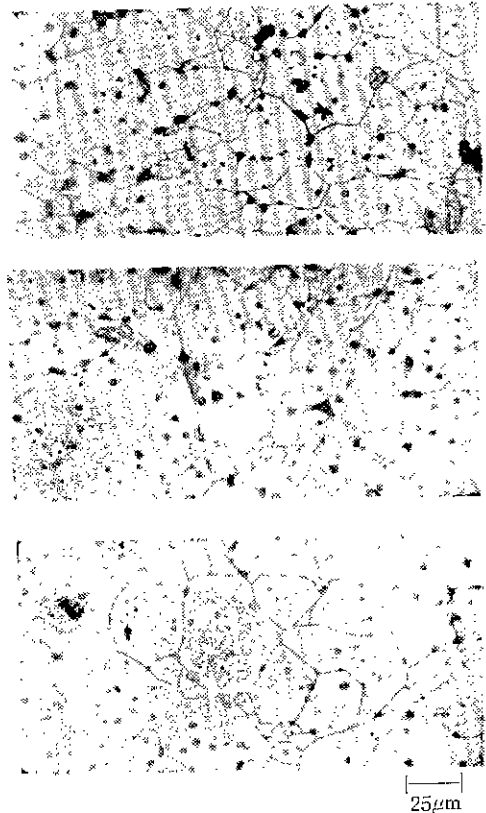


Fig. 7 Microstructure of Mn-Zn ferrite sintered at 1, 350°C in N<sub>2</sub> (a), N<sub>2</sub>+4.1% O<sub>2</sub> (b), air (c). (×400)

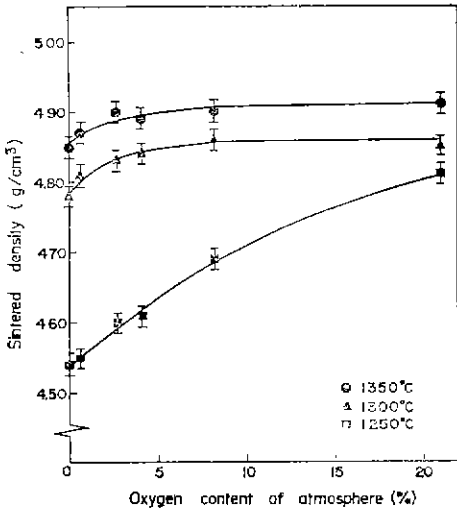


Fig. 8 Observed variation of sintered density with sintering temperature and sintering atmosphere.

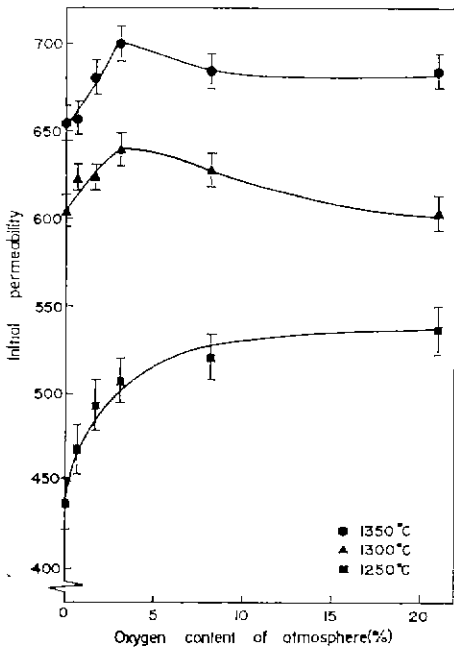


Fig. 9 Observed variation of initial permeability with sintering temperature and sintering atmosphere.

Macklen 등<sup>18)</sup>은 1,250°와 1,400°C 사이의 소결온도와 0.025%와 21% 사이의 산소분압의 변화에 따른 밀도 변화를 조사한 결과 소결온도가 높을수록, 소결분위기

중의 산소분압이 낮을수록 밀도가 증가한다고 보고하였다. 그들은 소결분위기가 변화함에 따라 미세조직은 거의 변화하지 않았다고 하였고, 밀도변화의 이유는 설명하지 못했다. Cho! 등<sup>10)</sup>은 소결시의 현상을 밀도화(densification)와 입자성장(grain growth)의 두단계로 나누어 생각하였으며 일정한 소결온도에서 산소분압이 증가할수록 밀도화속도는 감소하고 입자성장속도는 촉진된다고 하였다. 또 Tasaki 등<sup>19)</sup>의 보고에 의하면 NiZn ferrite의 소결시 일정한 소결온도에서 산소분압이 낮을수록 밀도가 증가하였으며 이 이유는 산소분압이 낮아짐에 따라 산소이온 vacancy가 증가하여 소결이 촉진되기 때문이라고 하였다.

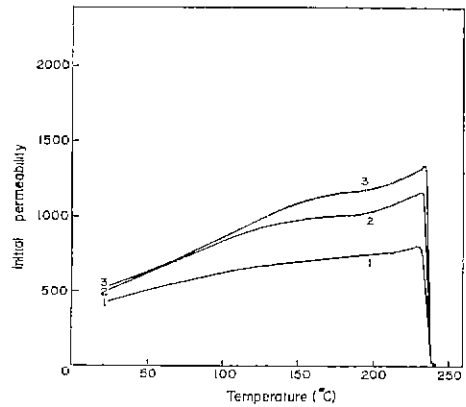


Fig. 10 Temperature dependence of initial permeability of Mn-Zn ferrites sintered at 1,250°C in N<sub>2</sub>(1), N<sub>2</sub>+4.1% O<sub>2</sub>(2), air (3).

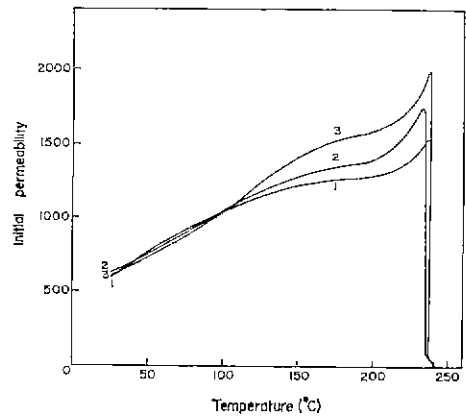


Fig. 11 Temperature dependence of initial permeability of Mn-Zn ferrites sintered at 1,300°C in N<sub>2</sub>(1), N<sub>2</sub>+4.1% O<sub>2</sub> (2), air(3).

본 연구에서 1,250°C에서 소결한 경우의 미세조직 (Fig. 5)에서는 결정입계에 주로 기공이 위치하고 있다. 이것은 아직도 밀도화가 충분히 안된 상태이며 이때에는 결정입계의 기공의 소멸이 밀도화를 주로 지배할 것으로 생각된다. 따라서 산소분압이 증가하면 입자성장이 촉진되고 결정입계가 이동하면서 만나는 기공이 입계를 통해 빨리 확산되므로 밀도가 증가하였을 것으로 생각된다.

소결조건 변화에 따른 초투자율의 변화는 Fig. 9와 같다. 초투자율은 440에서 700 사이의 값을 나타냈으며 1,350°C에서 소결한 경우에 가장 높은 값을 나타냈고 소결온도가 낮아짐에 따라 감소하였다. 일정한 소결온도에서 소결분위기에 따른 초투자율의 변화를 살펴보면 1,250°C에서는 산소분압이 증가함에 따라 초투자율이 증가하였고 1,300°C와 1,350°C에서는 4.1% O<sub>2</sub> 분위기에서 소결하였을때 초투자율이 최대치를 나타냈다.

Fig. 10, Fig. 11, Fig. 12는 각각 1,250°, 1,300°, 1,350°C의 소결온도에서 질소분위기, N<sub>2</sub>+4.1%O<sub>2</sub>, 공기분위기의 3가지 소결분위기에서 소결한 경우의 초투자율의 온도특성곡선 측정결과이다. 온도특성곡선으로부터 100°와 200°C 사이에서 완만한 secondary peak를 확인하였다. 이 secondary peak는 Fe<sup>2+</sup> 이온의 존재에 의하며, Schnettler<sup>24)</sup>는 Fe<sup>2+</sup> 이온이 자기이방성 계수 K<sub>1</sub>을 +쪽으로 가계하여 curie 온도 이하에서 K<sub>1</sub>=0가 되는 온도가 생기게되어 이 온도에서 secondary peak가 형성된다고 설명하였다. 또 Schnettler<sup>24)</sup>와 Slick 등<sup>21)</sup>에 의하면 Fe<sup>2+</sup> 이온이 많이 형성되면 secondary peak의 위치는 더 낮은 온도로 이동한다고 하였다.

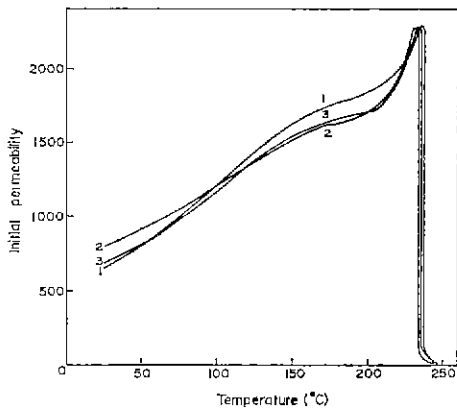


Fig. 12 Temperature dependence of initial permeability of Mn-Zn ferrite at 1,350°C in N<sub>2</sub>(1), N<sub>2</sub>+4.1% O<sub>2</sub>(2), air(3).

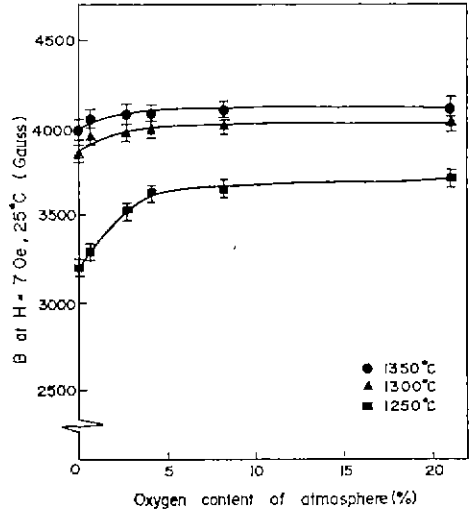


Fig. 13 Observed variation of magnetic induction measured at 70e, 25°C with sintering temperature and sintering atmosphere.

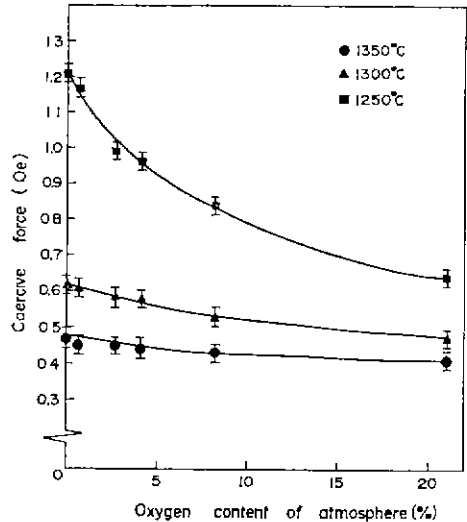


Fig. 14 Observed variation of coercive force measured at 25°C with sintering temperature and sintering atmosphere.

초투자율과 초투자율의 온도특성곡선과 미세조직을 서로 연관지어 다음과 같이 설명할 수 있다. 소결온도가 높아짐에 따른 초투자율의 증가는 결정입자 크기의 증가 및 밀도의 증가에 기인한다고 판단 된다. 소결분위기에 따른 초투자율의 변화에는 밀도화 및 입자성장에 의한 영향과 secondary peak에 의한 영향이 동시에 작용했을 것으로 생각된다. 산소분압이 증가할수록 밀

도화와 입자성장이 많이 일어났으므로 이 영향에 의하여 초투자율은 증가하게 된다. 그러나 산소분압이 증가하면  $Fe^{2+}$  이온이 적게 생겨 secondary peak의 위치가 상온에서부터 높은 온도쪽으로 이동하게 되므로 이 영향에 의하여 상온에서의 초투자율은 감소하게 된다. 따라서 1, 250°C에서 소결한 경우의 산소분압 증가에 따른 초투자율의 증가는 secondary peak에 의한 초투자율의 감소영향보다 급격한 입자성장과 밀도화에 의한 초투자율의 증가가 더 크게 작용했을 것으로 판단된다. 1, 300°C와 1, 350°C에서의 산소분압 변화에 따른 초투자율의 변화를 살펴보면 산소분압이 4.1%보다 증가하면 밀도는 거의 일정했으나  $Fe^{2+}$  이온의 감소에 따른 secondary peak의 영향으로 상온에서의 초투자율이 감소된 것으로 판단된다. 또 산소분압이 4.1%보다 감소할수록 투자율이 감소한 것은 secondary peak에 의한 영향보다 밀도와 결정입자 크기가 크게 감소하게 되어 입자내부의 기공의 증가로 인하여 domain 벽의 움직임이 방해되기 때문으로 판단된다.

Fig. 13과 Fig. 14는 각각 소결조건 변화에 따른 자기이력곡선에서 측정된  $H=70e$ 에서의 자속밀도 변화와 보자력의 변화이다. 자속밀도는 소결온도가 증가할수록, 일정한 소결온도에서는 산소분압이 증가할수록 높은 값을 나타냈다. 이 이유는 소결온도가 높아질수록, 산소분압이 증가할수록 밀도가 증가하여 결정입자 내부에서 반자계를 형성하는 기공이 감소되었기 때문으로 판단된다. 또 일정한 소결온도에서 산소분압이 증가하면  $Fe^{2+}$  이온이 적게 형성되므로 spinel 구조의 이온분포에 따른 자기모멘트가 증가하게 되어 자속밀도 증가의 한 원인으로 추정할 수 있다. 보자력은 소결온도가 높을수록, 일정한 소결온도에서는 산소분압이 증가할수록 감소하였다. 이것은 입자크기의 소결조건에 따른 변화와 거의 비슷한 경향을 나타냄을 알 수 있었고, 입자크기가 증가함에 따라 domain 벽의 이동이 쉽게 일어나서 보자력이 적어지기 때문으로 판단된다. 1, 250°C에서 산소분압이 증가할수록 이 경향이 더욱 뚜렷하게 나타난다. Igarashi 등<sup>14)</sup>은 Ni-Zn ferrite에서 기공율이 증가할수록 잔류자화(remnant magnetization)가 감소하며, 결정입자크기가 증가할수록 보자력이 감소한다고 보고하여 본 연구 결과와 비슷한 경향을 보였다.

Fig. 15는 소결조건 변화에 따른 Q-factor의 변화이다. Q-factor의 변화는 자기이력곡선에서 측정된 자기이력손실 이외의 와전류손실, 잔류손실의 각각의 변화와 관련지어 생각하여야 될 것이다. 와전류손실은 미

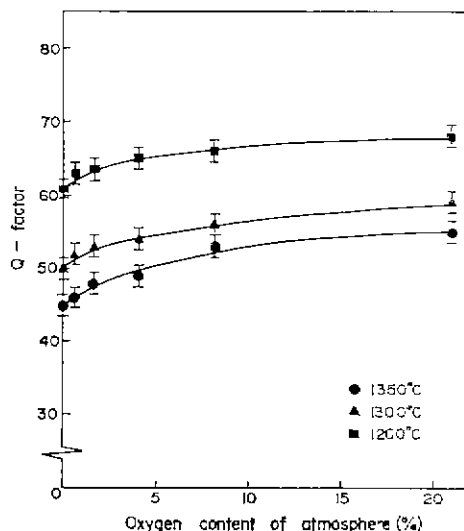


Fig. 15 Observed variation of Q-factor with sintering temperature and sintering atmosphere.

세조직의 결정입자 크기와  $Fe^{2+}$ 의 존재량에 관계된다. 결정입자가 클수록 와전류손실은 증가하며  $Fe^{2+}$  이온이 많이 존재할수록 비저항이 감소하여 와전류손실이 증가하게 된다. 또한 Heck<sup>22)</sup>는 낮은 주파수에서 spin resonance에 의한 잔류손실이 와전류손실이나 자기이력손실보다 큰 비율을 차지한다고 하였으며 잔류손실 계수는 소결온도가 높을수록 커진다고 하였다. 본 연구 결과 소결온도가 높아질수록 Q-factor가 낮아졌는데 이것은 소결온도가 높아짐에 따른 자기이력 손실의 감소보다 잔류손실의 증가가 더 크게 영향을 끼쳤기 때문으로 추정된다. Bando 등<sup>20)</sup>과 Stijntjes<sup>23)</sup>가 브코한바와 같이 CaO와  $SiO_2$ 가 결정입계에 비전도성 막을 형성하면 와전류손실은 입자크기에는 별로 민감하지 않으리라 생각된다. 일정한 소결온도에서 산소분압의 증가에 따른 Q-factor의 증가는 자기이력손실의 감소와  $Fe^{2+}$  이온이 적게 형성됨에 따른 와전류손실의 감소로 추정된다.

#### 4. 결 론

소결조건이 52.8mole%  $Fe_2O_3$ , 26.4mole% MnO, 15.1mole% ZnO, 5.7mole% NiO에 미량 첨가제로 0.1mole% CaO와 0.02mole%  $SiO_2$ 를 첨가한 조성의 Mn-Zn ferrite의 자기특성과 미세조직에 미치는 영향을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 소결온도가 1, 250°C에서 1, 350°C로 증가할수록, 일정한 소결온도에서는 소결분위기가 질소분위기에서



공기분위기로 산소분압이 증가할수록 밀도화와 입자성장이 크게 일어났다.

2) 1, 250°C에서 소결한 경우에 산소분압이 증가함에 따라서 초루자율은 증가하였고, 1, 300°C와 1, 350°C에서 소결한 경우에는 산소분압이 4.1%일때 최대치를 나타내었다.

3) 초루자율의 온도특성곡선에서 100°C와 200°C 사이에서 secondary peak가 관찰되었고 일정한 소결온도에서 산소분압이 증가할수록 secondary peak는 더 높은 온도쪽으로 이동하였다.

4) 소결온도가 감소할수록, 일정한 소결온도에서는 산소분압이 증가할수록 Q-factor는 증가하였다.

## 후 기

본 연구는 1977년도 과학기술처의 학술연구비 지원에 의하여 이루어졌음을 밝히며 연구수행에 많은 지도를 하여 주신 한국과학기술원 재료공학과 교수 윤 덕용 박사님과 자선축정에 도움을 주신 KIST 비철재료 연구실 여러분께 사의를 표합니다.

## 참 고 문 헌

- 1) F.G. Brockman, "Magnetic Ceramics", *Cer. Bull.*, **47**, 186 (1968)
- 2) J. Snoek, "New Developments in Ferromagnetic Materials", Elsevier, p. 71 (1947)
- 3) 日本 粉体 粉末冶金協會編, "磁性材料", 日刊工業新聞社, p. 186 (1963)
- 4) C. Heck, and J. Weber, "How Firing Atmosphere Influence Ferrite Properties Part 1", *Cer. Ind.*, **41**, 74 (1961)
- 5) C. Heck, and J. Weber, "How Firing Atmosphere Influence Ferrite Properties Part 2", *Ibid.*, **41**, 66 (1961)
- 6) J.M. Brownlow, "Preferential Volatilization of Cations from Ferrites During Sintering", *J. Appl. Phys.*, **29**, 373 (1958)
- 7) R. Morineau, and M. Paulus, "Oxygen Partial Pressure of MnZn Ferrites", *Phys. Stat. Sol. (a)*, **20**, 373 (1973)
- 8) C. O'Hara, R. Kenwright, and R.C. Whitehead, "The Influence of Sintering Conditions on the Magnetic Properties of a Manganese-Zinc Ferrite", *Proc. Brit. Cer. Soc.*, **10**, 245 (1968)
- 9) W. Heister, "Sinterprobleme bei Mangan-Zink-Ferriten in Durchlauföfen", *Tech. Mitt. Krupp*,

- 28**, 131 (1970)
- 10) G. Chol, J. P. Auradon, and F. Damay, "Influence of Sintering Conditions on the Densification of Manganese-Zinc Ferrites", *IEEE Trans. on Magnetics*, **Mag-5**, 281 (1969)
- 11) T. Yamaguchi, "Fundamental Study on Ferrite Manufacturing Process (Part 3), Grain Growth in Ferrite", *粉体および粉末冶金*, **11**, 10 (1964)
- 12) T. Yamaguchi, "Fundamental Study on Ferrite Manufacturing Process (Part 5), Relation between Granular Structure and Magnetic Properties in MnZn Ferrite", *Ibid.*, **15**, 14 (1967)
- 13) D.J. Perduijn, and H.P. Peloschek, "MnZn Ferrite with very High Permeabilities", *Proc. Brit. Cer. Soc.*, **10**, 263 (1968)
- 14) H. Igarashi, and K. Okazaki, "Effect of Porosity and Grain Size on the Magnetic Properties of NiZn Ferrite", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **60**, 51 (1977)
- 15) U. König, "Improved Manganese-Zinc Ferrites for Power Transformers", *IEEE Trans. on Magnetics*, **Mag-11**, 1306 (1975)
- 16) Korean Industrial Standards(KS C 6031). "General Testing Methods for Cores Made of Ferromagnetic Oxides"
- 17) M. Paulus. "Relation Between Densification, Crystal Growth and Mechanisms of Formation in Ceramics", *Materials Science Research*, vol. 6, Sintering and Related Phenomena, Plenum Press, p. 225, New York-London (1973)
- 18) E.D. Macklen, and P. Johns, "Influence of Furnace Atmosphere on Sintered Ferrite Density", *Proc. Brit. Cer. Soc.*, **3**, 223 (1969)
- 19) J. Tasaki, and T. Ito. "Effect of Sintering Atmosphere on the Permeability of the Sintered Ferrite", *Ferrites: Proc. of the Int. Conf.*, Univ. Park Press, p. 84. Kyoto. Japan (1970)
- 20) Y. Bando, Y. Ikeda, T. Akashi, and T. Takada, "Role of CaO and SiO<sub>2</sub> in Sintering of Manganese Zinc Ferrite", *Modern Developments in Powder Metallurgy*, vol. 4, p. 339, Plenum Press, New York-London, (1971)
- 21) P.I. Slick, and H. Basseches, "Thermogravimetric Study of the Solid-Gas Interaction of a Mn-Zn

- Ferrite and the Effect on its Magnetic Properties”,  
*IEEE Trans. on Magnetics*, **Mag-2**, 603 (1966)
- 22) C. Heck, “Magnetic Materials and Their Appri-  
cation”, p.481, Butterworths, London, (1974)
- 23) T.G.W. Stijntjes, A. Broese van Groenou, R.F.  
Pearson, J.E. Knowles, and P. Rankin, “Effects  
of Various Substitutions in Mn-Zn-Fe Ferrites”,  
Ferrites: Proc. of the Inter. Conf. Univ. Park  
Press, p.194, Kyoto, Japan (1970)
- 24) F.J. Schnettler, “Microstructure and Processing  
of Ferrites”, Physics of Electronic Ceramics, Part  
B. p.833, March Dekker, New York (1972)