

미세조직 및 첨가성분 (CoO와 Al₂O₃)이 Mn-Zn Ferrite 의 자기적 성질에 미치는 영향

변수일, 장승현
한국과학원 재료공학과
(1979년 5월 1일 접수)

The Effects of Microstructures and Some Additives (CoO and Al₂O₃) on the Magnetic Properties of Mn-Zn Ferrite

Su-II Pyun, Seung-Hyun Chang

Dept. of Materials Science, Korea Advanced Institute of Science

(Received May 1, 1979)

ABSTRACT

The effects of microstructures and some additives (CoO and Al₂O₃) on the magnetic properties such as initial permeability, μ -T curve, coercive force, and magnetic induction of MnZn ferrites have been studied.

The powder was prepared by Hot Petroleum Drying Method. The basic composition of MnZn ferrites was 25.5 mole % MnO, 22.0 mole % ZnO, 52.5 mole % Fe₂O₃. CoO in a concentration range from 0.05 to 0.5 mole % and Al₂O₃ from 2.5 to 7.5 mole % were added.

Sintered density increased up to 97.5% of theoretical density. Permeability increased as average grain size increased, and that coercive force decreased as average grain size increased. Magnetic induction increased as sintered density increased. The variation of initial permeability with temperature in a temperature range from 0° to 60°C was lowered (a flatter μ -T curve) as sintering temperature decreased.

The compensation temperature T_0 of magneto-crystalline anisotropy constant K_1 and initial permeability varied with the species and amount of additives. When 0.05 mole % CoO was added to the basic composition, initial permeability at 15°C increased from 5200 to 5900. The variation of initial permeability with temperature in a temperature range from 0° to 60°C was smaller (a flatter μ -T curve) than that of the basic composition of Mn Zn ferrites. When 2.5 mole % Al₂O₃ was added, initial permeability at 15°C decreased from 5200 to 3000. But the variation of initial permeability with temperature in a temperature range from 0° to 60°C was smaller (a flatter μ -T curve) than when 0.05 mole % CoO was added. Experimental results showed that the conditions necessary for the occurrence of a very high permeability and a flat μ -T curve were controversial even in a temperature range from 0° to 60°C.

1. 서 론

Mn-Zn ferrite의 자기적 성질은 현미경조직에는 무관하고 화학적 조성 및 결정구조에 의하여 결정되는 고

유특성 (intrinsic property)과 제조과정에서 조절할 수 있는 미세조직에 의해서 결정되는 외적특성 (extrinsic property)으로 나누어 진다. 고유특성에는 포화자화, 자기이방성 (magneto-crystalline anisotropy), magnetes-

triction, curie 온도, 전기 비저항 등을 들수 있으며 외적특성으로는 초투자율, 자기손실, 보자력 등이 포함된다.

현재 Mn-Zn ferrite의 자성의 고유특성과 화학적 조성과의 관계에 대한 충분한 자료가 있지만, 외적특성과 미세조직의 관계에 대한 자료가 별로 없을 뿐만 아니라 미세조직에 영향을 주는 인자에 대하여 명확하게 규명되어 있지않다. 미세조직을 통제할 수 있는 보통의 방법으로서 소결조건(온도, 시간, 분위기)을 바꾸는 방법을 들수 있다. 기공과 입자의 크기를 동시에 통제하고자 할때 단순히 소결조건을 변화시키는 방법만으로는 불가능하다. 따라서 최근에는 공침법¹⁾과 같은 습식화학방법(wet chemical methods)을 이용하여 균일하고 미세한 입자의 분말을 제조하고, 소결조건을 변경함으로써 기공과 입자의 크기를 동시에 통제하여 고밀도와 미세한 입자 (grain)의 미세조직을 얻으려는 연구가 보고되고 있다.

주로 transformer의 코어로 사용되는 Mn-Zn ferrite는 흔히 높은 초투자율과 함께 작동온도 범위인 0°에서 60~70°C 사이에서 초투자율의 온도에 대한 변화가 거의 없어야 한다. Mn-Zn ferrite의 초투자율은 일반적으로 초투자율-온도 특성곡선에서 curie 온도 바로 밑에서 최대치를 나타낸다 (first maximum peak).

Ohta²⁾의 보고에 의하면 초투자율-온도 특성 곡선에서 평균 포화 magnetostriction λ_s 의 온도에 대한 영향이 무시될 때 초 투자율의 secondary maximum peak는 자기이방성 계수 $K_1=0$ 이 되는 보상온도 T_0 (compensation temperature)에서 나타난다고 하였다. ferrite의 전체 자기이방성계수 K_1 은 ferrite를 구성하는 각 이온의 K_1 의 합이고, 각 이온이 갖는 자기이방성의 크기와 온도 의존성이 각각 다르므로 적절한 비율로 여러이온을 혼합한다면 보상온도 T_0 에서 전체 자기이방성 계수 K_1 이 서로 보상되어 0가 될수 있다³⁾. 이때 나타나는 초 투자율의 secondary maximum peak의 위치로부터 curie 온도까지의 초투자율의 온도에 따른 변화율은, secondary maximum peak가 존재하지 않을 경우보다 훨씬 둔화되므로 T_0 의 위치는 중요한 역할을 한다⁴⁾.

일반적으로 (-) K_1 을 갖는 Mn-Zn 및 Ni-Zn ferrite에 (+) K_1 을 갖는 Fe²⁺ 이온과 Co²⁺ 이온의 양을 조절하여 첨가 함으로써 T_0 의 위치를 변화시키는 방법이 알려져 있다^{5,6,7)}. Octahedral site에 있는 한개의 Fe²⁺ 이온의 전체 K_1 값에 기여하는 정도는 O K에서 octahedral site에 있는 한개의 Co²⁺이온 보다 훨씬 작으며 온도가 증가함에 따라서 K_1 값은 서서히 감소한다.

이에 반하여 octahedral site에 있는 Co²⁺이온은 온도 증가와 더불어 K_1 값을 급격하게 감소시킨다⁸⁾ Mn-Zn ferrite의 조성에서 stoichiometric 조성 50 mole % Fe₂O₃ 보다 과량의 Fe₂O₃를 선택하여 octahedral site에 Fe²⁺ 이온을 형성 시킬 수 있으며, 간편적인 방법으로는 Al₂O₃⁹⁾와 TiO₂¹⁰⁾등 spinel ferrite에 완전히 용해되는 +3가 이상의 금속산화물을 첨가함으로써 octahedral site에 Fe²⁺ 이온의 형성을 도모하는 방법이 있다. 이처럼 미량의 금속산화물 (CoO, Fe₂O₃, Al₂O₃ 또는 TiO₂등)을 ferrite에 첨가하여 초투자율과 초투자율의 온도에 대한 변화를 통제할 수 있다.

미량의 금속이온을 첨가할 경우 종래의 ball milling 방법으로는 조성의 균일한 혼합과 ball mill로 부터의 불순물이 이입되는 것을 방지하기가 어려웠다. 따라서 근래에는 습식화학방법을 이용하여 균일한 조성과 미세한 입자의 분말을 제조하고 있다.

본연구에서는 석유증발법을 이용하여 미세하고 균일한 크기의 Mn-Zn ferrite 분말을 제조하고, 소결조건에 따라 변화되는 미세조직이 초투자율, 초투자율의 온도에 대한 변화 (초투자율-온도 특성곡선), 보자력과 자속밀도에 미치는 영향을 조사하고자 하였다.

동시에 본연구에서는 Mn-Zn ferrite의 기본조성이미량의 CoO와 Al₂O₃를 석유증발법의 방법으로 첨가하여, 첨가량이 초투자율과 초투자율의 온도에 대한 변화(초투자율-온도 특성곡선)에 미치는 영향을 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

2-1 시편 제조

본연구에서는 pulse transformer의 코어의 조성으로 적합하다고¹⁰⁾ 알려진 25.5 mole % MnO, 22.0 mole % ZnO, 52.5 mole % Fe₂O₃를 기본조성으로 하였고 여기에 0.05, 0.2, 0.5 mole % CoO와 2.5, 5.0, 7.5 mole % Al₂O₃를 각각 첨가 하였다.

원료는 MnSO₄·H₂O [guaranteed reagent, Merck Co./West-Germany, ZnSO₄·7H₂O [analytical reagent, Mallincrodt Co./USA], FeSO₄·7H₂O [extra pure reagent, Wako Co./Japan], CoSO₄·7H₂O [analytical reagent, Mallincrodt Co.], Al₂(SO₄)₃·17H₂O [extra pure reagent, Kanto Co./Japan]를 사용하여 먼저 석유증발법¹¹⁾을 이용하여 mixed sulfate 분말을 제조하였다. 건조된 mixed sulfate를 예비실험 결과로부터 최적의 조건(900°C, 공기중에서 3시간)에서 하소하여 산화물 형태의 분말을 얻었다.

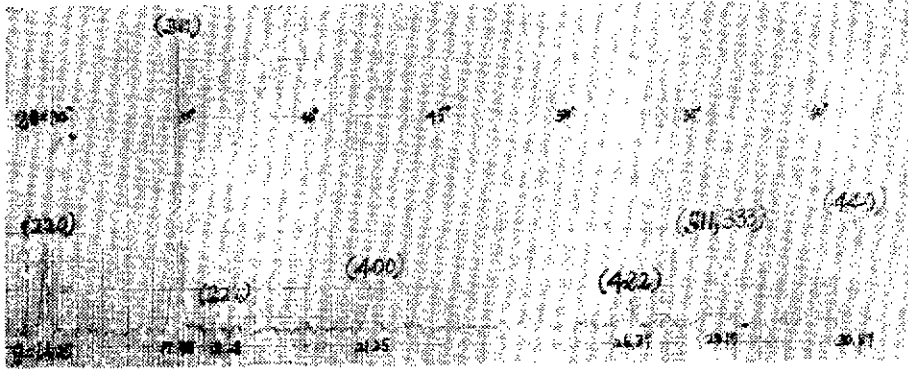
이 분말을 사용하여 소결체의 미세조직과 밀도를 측정하기 위하여 직경 10mm인 disc형 성형체와 자성측정을 위해 외경 22mm, 내경 10mm인 torroid형 성형체를 147 MPa로 가압 성형하였다. 성형체는 600°C에서 3시간 공기중에서 예비소결하여 성형시 사용한 결합제인 P. V. A를 제거하였다.

성형체를 본실험실에서 자체 제작한 소결로¹²⁾에서

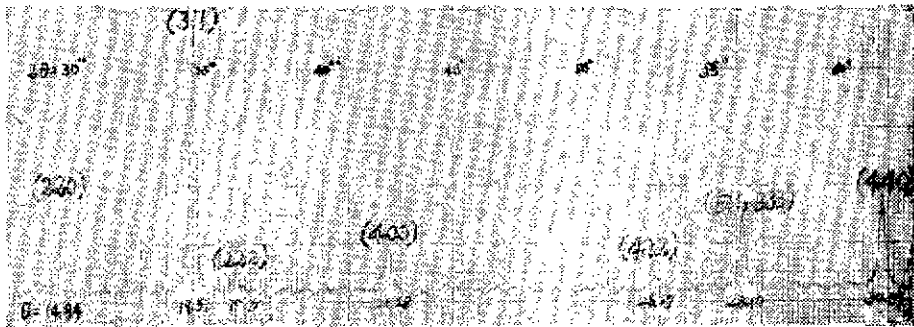
소결하였으며 소결로의 온도 안정성은 8 cm 이내에서 시간적으로 $\pm 1.5^\circ\text{C}$ 를 유지하였다.

기본조성을 갖는 시편은 1256°, 1306°, 1356°C에서, 첨가성분을 함유하는 시편은 일정한 온도 1356°C에서 소결하였다.

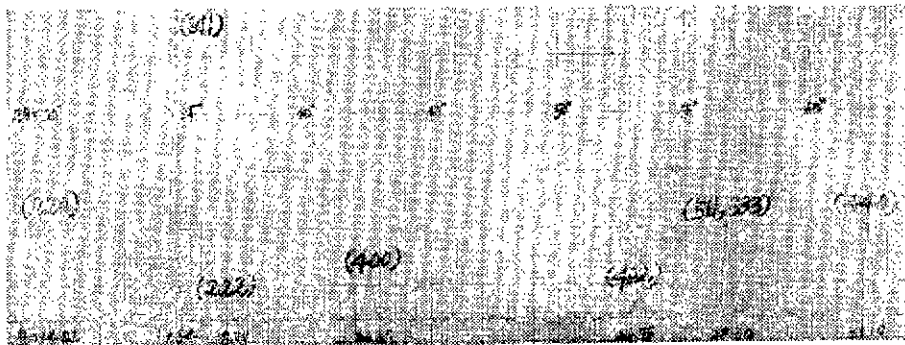
소결시간은 모든 시편의 경우 3시간으로 일정하였고, 분위기는 가열과 소결시에는 공기분위기였으며



(a)



(b)



(c)

Fig. 1 X-Ray diffraction patterns of Mn-Zn ferrite with basic composition (a), addition of 0.5 mole % CoO (b), addition of 7.5 mole% Al_2O_3 (c) prepared by Hot Petroleum Drying Method, calcined at 900°C in air for 3h, sintered at 1356°C in air for 3h, and cooled in N_2

냉각시에는 소결체 내의 Mn²⁺ 이온과 Fe²⁺ 이온의 재산화를 방지하기 위하여 질소 분위기이었다. 냉각시 흔려준 질소는 순도 99.9% 이상의 것을 pyrogallol 용액으로써 산소물, 진한 황산과 CaSO₄ 건조제로써 수분을 제거하여 일정량 300cc/min을 흘려 주었다.

시편의 반응로에서의 입출은 DC-motor를 이용한 장입기를 사용하였고 장입과 인출시간은 각각 90분 이었다.

2-2 소결체의 특성조사

1356°C에서 소결한 각 조성의 시편의 X-선 회절 pattern을 측정 비교하여 격자상수의 변화와 spinel화 여부를 조사하였다. 이때 사용한 X-선은 Cu-target와 Ni-filter에 의한 CuK α 선이었고 35KV, 10mA의 일정한 조건에서 측정하였다.

소결체의 밀도는 각 조성을 갖는 5개의 시편을 'Ferrite 자침 시험방법 (KSC 6931)'을 이용하여 수질법으로 측정하여 평균치를 취하였다. 무게 측정은 Mettler H54 저울을 사용하여 0.01mg까지 측정하였다.

소결체의 미세조직은 polishing 한 소결 시편을 46% HF로 1분간 부식시킨 후 광학현미경으로 관찰하고 때울 400배로 현미경 사진을 촬영하였다.

초투자율, 초투자율-온도 특성곡선과 자기이력곡선

을 측정하는 방법은 이미 발표된 논문¹²⁾에 상세하게 기술되어 있다.

3. 결과 및 고찰

3-1 X-선 회절 분석

기본조성을 포함하는 시편은 1256°, 1306°, 1356°C에서 소결하고, 기본조성에 0.05, 0.2, 0.5 mole% CoO, 또는 2.5, 5.0, 7.5 mole% Al₂O₃를 각각 첨가한 시편은 1356°C에서 3시간 소결한 후 X-선 회절 분석을 하였는데 그중에서 대표적인 결과를 Fig. 1에 표시하였다.

X-선 회절 pattern에서는 ASTM standard file과 비교한 결과 기본조성의 시편과 첨가성분 CoO와 Al₂O₃를 포함하는 시편에서 Fe₂O₃, CoO 및 Al₂O₃가 전혀 제 2상(second phase)으로 관찰되지 않았으며 spinel 구조의 ferrite peak만 검출할수 있었다. 이것으로 보아 하소한 후 시편에 존재하던 소량의 α -Fe₂O₃, 또는 침가된 CoO와 Al₂O₃가 소결중에 모두 ferrite화 반응을 일으켜서 spinel 구조의 ferrite와 고용체를 이루었을 것으로 생각된다.

CoO와 Al₂O₃ 첨가에 의하여 ferrite가 완전 고용체가 되었다고 생각하고 각 조성에서 Fe²⁺ 이온의 함량을 제

Table 1. Lattice Parameter a of Mn-Zn Ferrite with Addition of CoO (a) and Al₂O₃ (b)

(a) Zn_x²⁺ Fe_y²⁺ Mn_z²⁺ Co_w²⁺ Fe₂O₄

(b) Zn_x²⁺ Fe_y²⁺ Mn_z²⁺ Al_w³⁺ Fe_{2-y-3w}³⁺ O₄²⁻

Composition of ferrite	Lattice parameter a [Å]	Composition of ferrite	Lattice parameter a [Å]
Basic composition + 0.0mole % CoO Zn _{0.433} Fe _{0.066} Mn _{0.501} Co _{0.000} Fe ₂ O ₄	8.48	Basic composition + 0.0 mole % Al ₂ O ₃ Zn _{0.433} Fe _{0.066} Mn _{0.501} Al _{0.000} Fe ₂ O ₄	8.48
Basic composition + 0.05 mole % CoO Zn _{0.433} Fe _{0.065} Mn _{0.501} Co _{0.001} Fe ₂ O ₄	8.48	Basic composition + 2.5 mole % Al ₂ O ₃ Zn _{0.419} Fe _{0.095} Mn _{0.486} Al _{0.1} Fe _{1.9} O ₄	8.46
Basic composition + 0.2 mole % CoO Zn _{0.432} Fe _{0.063} Mn _{0.501} Co _{0.004} Fe ₂ O ₄	8.47	Basic composition + 5.0 mole % Al ₂ O ₃ Zn _{0.405} Fe _{0.123} Mn _{0.471} Al _{0.2} Fe _{1.8} O ₄	8.44
Basic composition + 0.5 mole % CoO Zn _{0.431} Fe _{0.059} Mn _{0.500} Co _{0.016} Fe ₂ O ₄	8.48	Basic composition + 7.5 mole % Al ₂ O ₃ Zn _{0.384} Fe _{0.149} Mn _{0.457} Al _{0.3} Fe _{1.7} O ₄	8.38

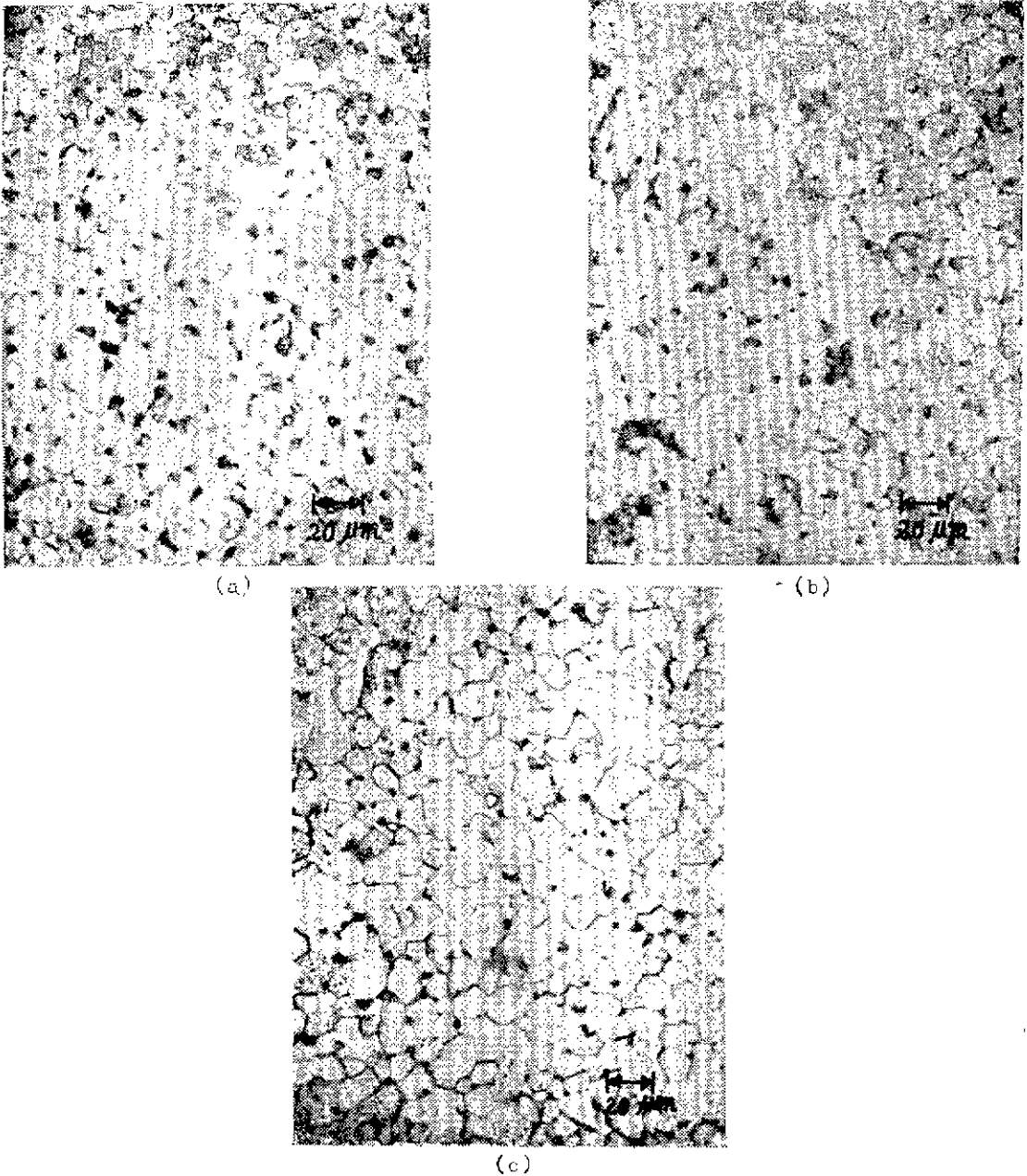


Fig. 2 Microstructures of Mn-Zn ferrite with basic composition prepared by Hot Petroleum Drying Method, calcined at 900°C in air for 3h, sintered at 1256°C (a), 1306°C(b), 1356°C (c) in air for 3h, and cooled in N₂

산하여 Table 1에 표시하였다. X-선 회절 분석 결과로부터 Nelson-Rieley equation을 사용하여 ferrite의 격자상수 a 를 계산하여 Table 1에 표시하였다.

기본조성을 갖는 Mn-Zn ferrite의 경우 격자상수는 8.48Å 이고 분자식으로 나타내던 $Zn_{0.433}Fe_{0.066}Mn_{0.501}$

Fe_2O_4 이므로 이론밀도를 계산하면 5.13 g/cm³였다.

CoO 첨가시에는 격자상수의 변화가 관찰되지 않았으며, Al₂O₃ 첨가시에는 α 에서 7.5 mole% 까지 Al₂O₃를 첨가할수록 격자상수는 8.48로부터 8.38Å로 감소하였다.

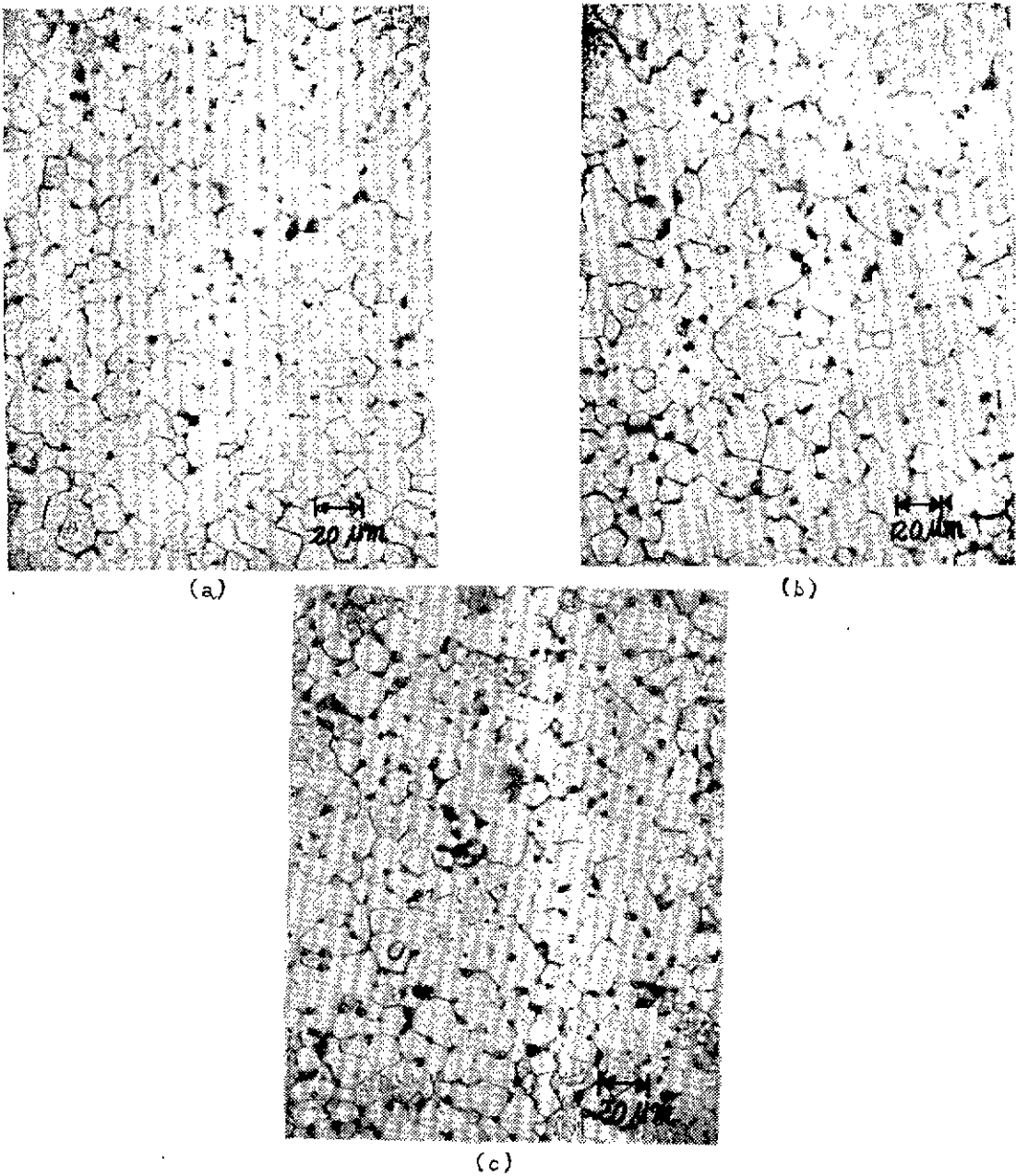


Fig. 3 Microstructures of Mn-Zn ferrite with addition of 0.05 mole% CoO (a), 0.2 mole % CoO (b), 0.5 mole % CoO (c) prepared by Hot Petroleum Drying Method, calcined at 900°C in air for 3h, sintered at 1356°C in air for 3h, and cooled in N_2

3-2 미세 조직

기본조성을 갖는 소결체의 소결온도에 따른 미세조직과 첨가성분(CoO와 Al_2O_3)을 포함하는 소결체의 미세조직은 각각 Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4에 표시하였다. 소결밀도와 평균 입자크기는 Table 2에 나타내었다.

입경은 linear intercept 방법으로 계산하였다.

모든 미세조직은 불균일 입자성장 (discontinuous grain growth)이 일어나지 않고 소결온도 또는 첨가성분에 관계없이 비교적 균일한 입자크기를 나타내고 있으며 기공의 위치는 입계상에 존재하고 있다. 이것은

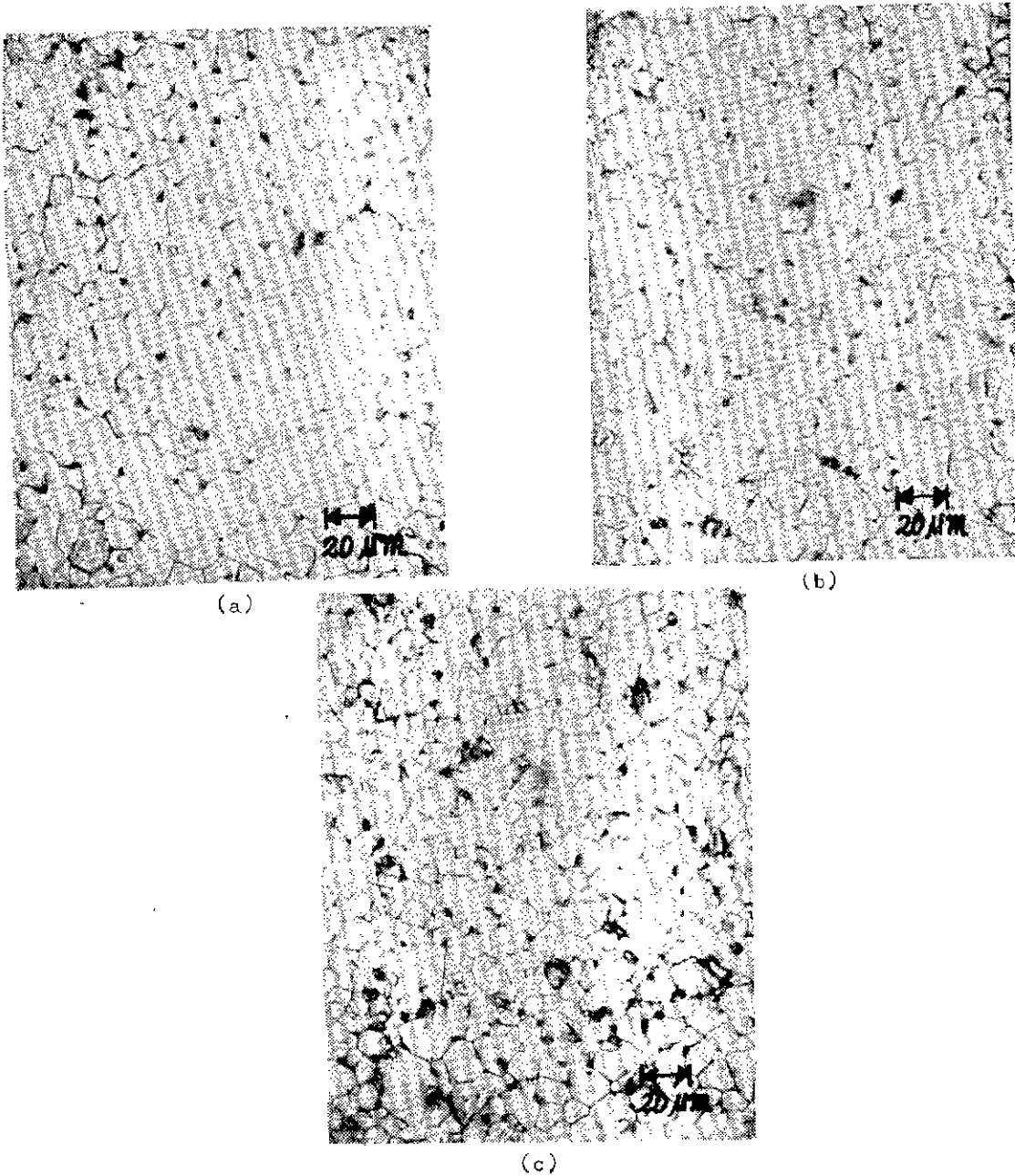


Fig. 4 Microstructures of Mn-Zn Ferrite with addition of 2.5 mole % Al_2O_3 (a), 5.0 mole % Al_2O_3 (b), 7.5 mole % Al_2O_3 (c) prepared by Hot Petroleum Drying Method, calcined at $900^\circ C$ in air for 3h, sintered at $1356^\circ C$ in air for 3h, and cooled in N_2

석유증발법으로 제조된 분말의 조성과 입도분포가 균일하기 때문이라고 생각된다.

기본조성의 경우 소결온도 $1256^\circ C$ 에서 소결밀도는 $4.73 g/cm^3$ (92.2%)이었고 평균입자 크기는 $7.3 \mu m$ 이

있고 기공이 널리 분포되어 있다. 소결온도가 $1356^\circ C$ 로 증가하면 소결밀도는 $5.00 g/cm^3$ (97.5%), 평균입자크기는 $10.2 \mu m$ 로 증가하면서 기공의 수가 급격하게 감소되었다.

Table 2. Sintered Density and Average Grain Diameter of MnZn Ferrite with (a) Basic Composition sintered at Various Temperatures, and (b) Basic Composition + Additives (CoO, Al₂O₃) Sintered at 1356°C

(a)

Basic composition			
Sintering temperature [°C]	Sintered density ρ_s [g/cm ³]	Relative sintered density ρ_s/ρ_{th} [%]	Average grain diameter [μ m]
1256	4.73	92.2	7.3
1306	4.89	95.3	9.1
1356	5.00	97.5	10.2

(b)

Sintering temperature 1356°C			
Composition	Sintered density ρ_s [g/cm ³]	Relative sintered density ρ_s/ρ_{th} [%]	Average grain diameter [μ m]
Basic composition			
+ 0.05 mole % CoO	4.99	97.3	10.3
+ 0.2 mole % CoO	4.99	97.1	12.3
+ 0.5 mole % CoO	4.97	96.9	10.1
Basic composition			
+ 2.5 mole % Al ₂ O ₃	4.94	96.9	10.1
+ 5.0 mole % Al ₂ O ₃	4.93	97.2	8.4
+ 7.5 mole % Al ₂ O ₃	4.88	95.5	7.8

1356°C에서 소결한 소결체의 경우 CoO 첨가시에는 이론밀도의 97% 정도의 소결밀도를 나타내었고, Al₂O₃ 첨가시에는 96% 내외의 소결밀도를 나타내었다.

Al₂O₃ 첨가량이 증가할 수록 입자크기가 감소되는데 이것은 Al₂O₃ 첨가가 입자성장을 방해한다는 보고¹³⁾와 잘 일치한다.

3-3 미세조직과 자기적 성질과의 관계

1 미세조직과 초투자율

기본조성의 Mn-Zn ferrite의 소결온도 변화에 따른 초투자율의 변화는 Fig. 5에 나타내었다.

초투자율은 소결온도가 증가함에 따라 증가하고 있다. 이것은 소결온도가 증가함에 따라 밀도화와 입자성장이 일어나서 반자계를 형성하는 기공과 입계가 감소하여 domain wall의 이동이 용이하여 졌기 때문이라 생각된다.

1256°C에서 초투자율이 급격하게 감소한 것은 밀도화의 저하로 인하여 기공의 수가 급격히 증가하였기 때문이라 생각된다. 따라서 1356~1306°C 구간보다 1306~1256°C 구간에서 초투자율이 급격하게 감소된

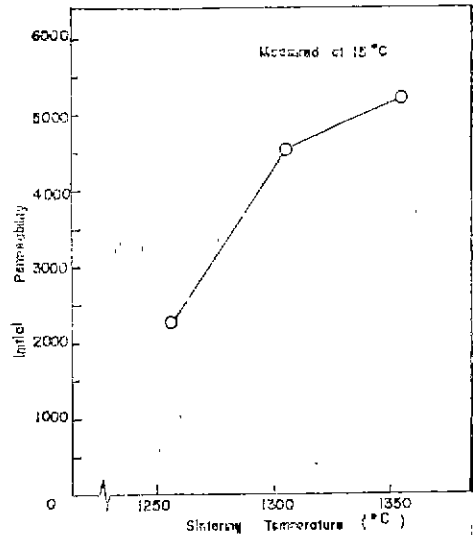


Fig. 5 Observed variation of initial permeability of Mn-Zn ferrite with basic composition with sintering temperature

것이다.

Röss¹⁴⁾와 Perduijn¹⁵⁾ 등은 평균입자크기가 증가함에 따라서 초투자율은 직선적으로 증가하였다고 보고하였으며, Globus¹⁶⁾는 이 직선성을 domain wall의 운동을 방해하는 인자로서 입계만을 고려하여 domain wall에 작용하는 자력은 domain wall의 면적 [또는(평균입자크기: \bar{D})]²에 비례하고, domain wall을 입계에 고정시키는 힘은 입계의 원주 [또는 \bar{D}]에 비례하기 때문이라고 설명하였다.

또한 De Lau¹⁶⁾는 기공이 널리 분포되어 있을때 급격한 초투자율의 감소를 초래한다고 보고하였다.

2 미세조직과 초투자율—온도 특성곡선

기본조성의 Mn-Zn ferrite의 소결온도와 변화에 따른 초투자율—온도 특성곡선은 Fig. 6에 표시하였다.

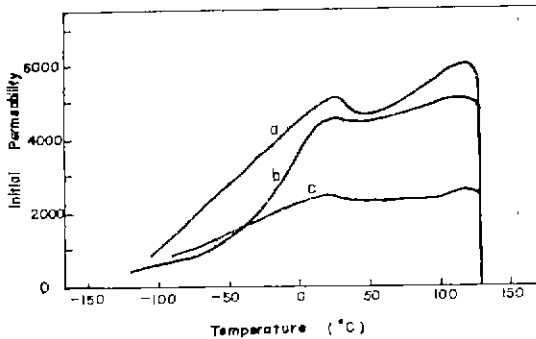


Fig. 6 Temperature dependence of initial permeability of Mn-Zn ferrite with basic composition sintered at 1356°C (a), 1306°C (b), 1256°C (c) in air for 3h, and cooled in N₂

Fig. 6은 정도에서 초투자율의 20°C secondary maximum peak를, 130°C 정도에서 Curie 온도를 보여주고 있다. Ohta²⁾는 ZnO-MnO-Fe₂O₃의 3 성분계에서 K₁ 값을 20°C에서 표시하였는데 본연구의 기본조성에 대한 K₁값을 관찰하면 거의 0이었다. secondary maximum peak는 K₁=0 일때 나타나므로 본실험 결과는 Ohta의 보고와 일치하고 있다.

일반적으로 transformer core용 ferrite는 초투자율이 높고 또한 사용온도 0°~60°C 범위에서 초투자율의 온도에 대한 변화가 작을 것이요구되는데, 0°에서 60°C 사이에서의 온도에 대한 초투자율의 변화를 살펴보면 1356°C에서 소결하였을 때 초투자율은 높으나 초투자율의 온도에 대한안정성은 소결온도가 1306°, 1256°C 인 경우보다 불리하였다. 소결온도가 낮아질수록 초투자율의 온도에 대한 안정성이 좋아진 것은 소결온도가

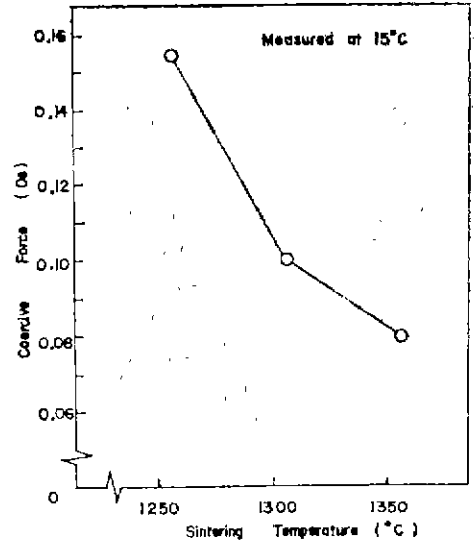


Fig. 7 Observed variation of coercive force of Mn-Zn ferrite with basic composition measured at 15°C with sintering temperature

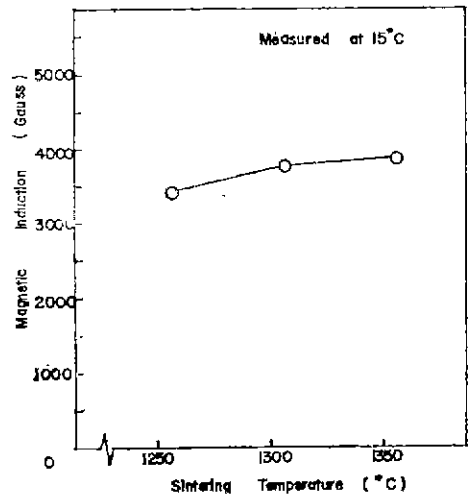


Fig. 8 Observed variation of magnetic induction of Mn-Zn ferrite with basic composition measured at 8 Oe, 15°C with sintering temperature

낮을수록 입자크기가 작아지고 또한 기공율이 커져서 자기이방성의 온도변화가 둔화되어 나타났기 때문으로 생각된다. 앞의 결과를 보면 높은 초투자율과 초투자율의 온도에 대한 안정성은 서로 보완하여 주는 것이 아니라 서로 상반되는 것으로서 적절한 소결온도를 선택하여 최적의 조건을 찾아야 한다. 1306°C에서 소결함으로써 비교적 높은 초투자율과 온도 안정성을 얻을

수 있었다.

3 미세조직과 보자력 및 자속밀도

기본조성에서 소결온도 변화에 따른 보자력의 변화는 Fig. 7에, 자속밀도의 변화는 Fig. 8에 표시하였다.

보자력은 소결온도가 증가함에 따라서 감소하고 있다. 이것은 소결온도가 증가함에 따라서 입자 크기가 증가하여 domain wall의 이동이 쉽게 되었기 때문이라 생각된다. Igarashi¹⁷⁾와 Inui¹⁸⁾ 등은 보자력과 입자 크기가 반비례 관계가 있다고 보고하고 있다. 본 실험의 결과는 이들과 일치하는 것으로서 입자 크기가 증가하여 domain wall의 이동이 용이해지기 때문이다.

자속밀도는 1256°C에서 소결하였을 경우 80e의 자장에서 3450 gauss이었으나 소결온도가 1356°C로 증가함에 따라서 3900 gauss로 증가하였다. Table 2(a)를 보면 소결온도가 1256°C에서 1356°C로 증가함에 따라 소결밀도는 이론밀도의 92.2로부터 97.5%로 증가하였다. 이것은 spinel 구조를 갖는 결정이 차지하는 비율의 증가로 생각되므로 소결온도 증가가 자속밀도의 증가를 가져왔다고 생각된다. Economos¹⁹⁾는 소결온도 증가에 따른 소결밀도 증가가 자속밀도 증가의 원인이 된다고 보고하고, 그것은 자속밀도가 단위체적당 자기 모멘트의 크기를 나타내는 척도이기 때문이라고 지적하였다.

3-4 첨가성분과 자기적 성질과의 관계

1 첨가성분과 초투자율

CoO와 Al₂O₃의 첨가량에 따른 초투자율의 변화는 Fig. 9에 나타내었다.

초투자율은 0.05 mole % CoO 첨가하였을 경우에는 기본조성의 초투자율 5200에서 5900으로 증가하였고, 0.2, 0.5 mole%로 첨가량이 증가할수록 감소하였다.

CoO 첨가시에는 기본조성과 비슷한 밀도와 입자 크기를 나타내고 있다. 그런데 0.05 mole% CoO를 첨가하였을 때 초투자율이 증가한 큰 원인은 첨가된 Co²⁺ 이온의 (+)K₁과 기본조성의 (-)K₁이 서로 상쇄되어 전체적으로 K₁값이 감소되었기 때문이라 생각된다. 또한 첨가된 Co²⁺ 이온의 (-)magnetostriction λs과 기본조성내의 Fe²⁺ 이온의 (+) magnetostriction이 상쇄되어 전체적으로 magnetostriction이 감소될 가능성도 한 원인으로 생각된다. 그러나 0.2, 0.5 mole % CoO로 증가하여 첨가할수록 Co²⁺ 이온의 K₁과 λs가 탁월하게 증가하게 되어 초투자율을 감소시켰다고 생각된다.

Al₂O₃를 첨가하였을 경우 첨가량이 증가할수록 감소하였다. 이것은 Al₂O₃의 첨가로 octahedral site Fe²⁺의

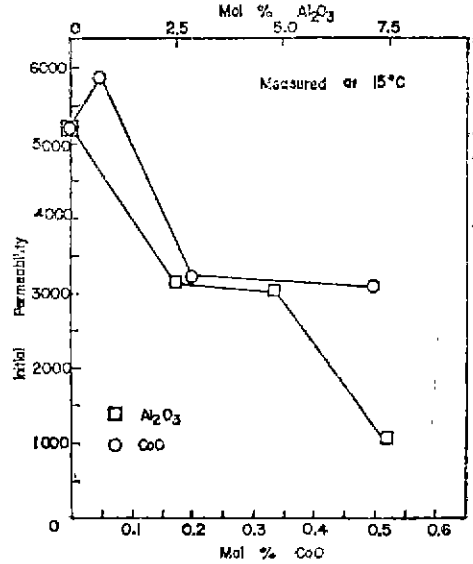


Fig. 9 Observed variation of initial permeability of Mn-Zn ferrite sintered at 1356°C with amount of CoO and Al₂O₃

이온이 증가하여 나타나는 자기 이방성계수와 magnetostriction이 기본조성의 자기이방성계수와 magnetostriction보다 탁월하게 증가하여 전체적으로 자기이방성계수와 magnetostriction이 증가하였기 때문이라 생각된다. 또한 Al³⁺이온 첨가에 의한 A(tetrahedral site)와 B(octahedral site) interaction의 감소와 Al₂O₃ 첨가량이 증가할수록 입자 크기가 감소할것도 한 원인으로 생각된다.

2 첨가성분과 초투자율—온도 특성곡선

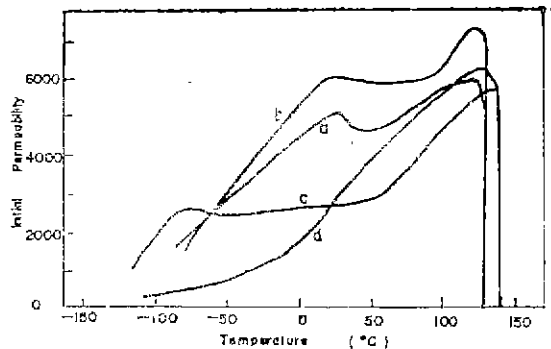


Fig. 10 Temperature dependence of initial permeability of Mn-Zn ferrite with basic composition (a), addition of 0.05 mole % CoO (b), addition of 0.2 mole % CoO (c), addition of 0.5 mole % CoO (d)

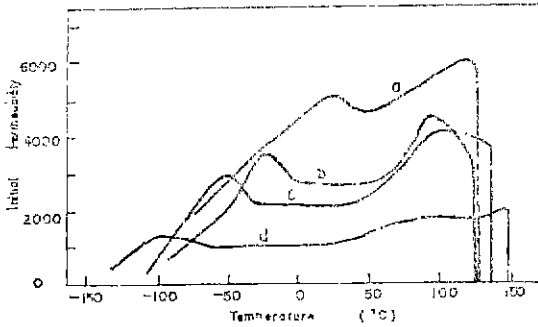


Fig. 11 Temperature dependence of initial permeability of Mn-Zn ferrite with basic composition (a), addition of 2.5 mole% Al₂O₃ (b), addition of 5.0 mole% Al₂O₃ (c), addition of 7.5 mole% Al₂O₃ (d)

CoO와 Al₂O₃를 첨가하였을 때의 온도에 따른 초투자율의 변화는 각각 Fig. 10, Fig. 11에 나타내었다.

Fig. 10은 0.05 mole% CoO와 0.2 mole% CoO를 첨가했을 때 secondary maximum peak가 낮은 온도 쪽으로 이동하고 있음을 보여주고 있다. 0.05 mole% CoO 첨가시에는 10°C 부근에서, 0.2 mole% CoO 첨가시에는 -75°C 정도에서 secondary maximum peak가 나타나고 있으며 이것은 Co²⁺ 이온의 (+)K₁과 기본조성의 (-)K₁이 보상되었음을 의미한다.

Co²⁺ 이온 또는 Fe²⁺ 이온의 첨가에 의하여 온도에 따라 host ferrite의 K₁ 값을 보상하는 원리는 Fig. 12에 표시하였다.

(a-1)의 경우는 보상온도 T₀ 이하에서 Co²⁺의 |K₁| 값이 host ferrite의 |K₁|값 보다 큰 경우이다. Ni-Zn ferrite에 CoO를 첨가할 때 CoO의 양이 증가할수록 |K₁|_{Co²⁺} 값이 커지므로 T₀가 높은 온도로 이동하고 있다고 보고되고 있으며 이 경우에 해당한다.

(a-2)의 경우 Co²⁺ 이온의 첨가량이 적어서 T₀ 이하에서 |K₁|_{Co²⁺} 값이 |K₁|_{Host} 보다 작은 경우로서 첨가성분의 양이 증가할수록 T₀는 낮은 온도로 이동할 것이다. (a-1)과(a-2)의 경우는 host ferrite가 secondary maximum peaks를 가지지 못한 경우이다.

(a-3)와 (a-4)의 경우 host ferrite가 이미 보상온도 T₀를 갖고 있으며 (a-3)의 경우는 두개의 보상온도 T₀가 나타날 수 있으며 (a-4)의 경우에는 첨가성분의 양이 증가할수록 T₀가 낮은 온도로 이동할 수 있다.

b의 경우 보상온도 T₀이하에서 |K₁|_{Fe²⁺}가|K₁|_{Host}

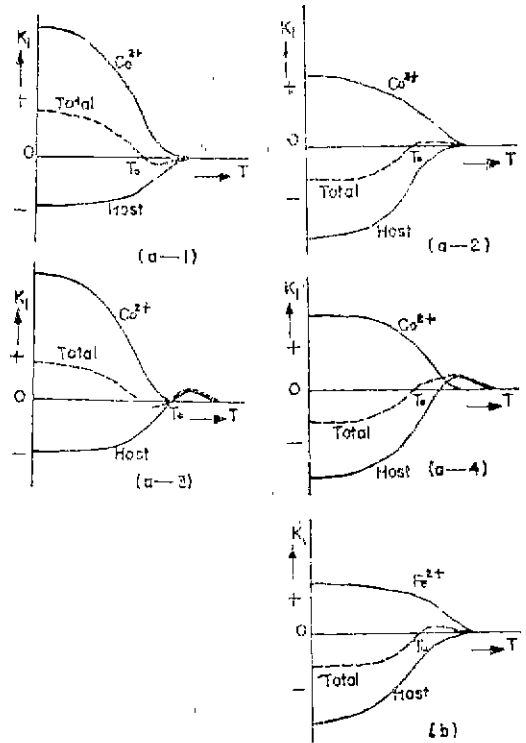


Fig. 12 Anisotropy constant K₁ as a function of temperature in case of a positive contribution (Co²⁺ or Fe²⁺) compensating the negative one at temperature T₀

- (a-1) Host does not have a secondary maximum peak |K₁|_{Co²⁺} > |K₁|_{Host} at T < T₀
- (a-2) Host does not have a secondary maximum peak |K₁|_{Co²⁺} < |K₁|_{Host} at T < T₀
- (a-3) Host has a secondary maximum peak |K₁|_{Co²⁺} > |K₁|_{Host} at T < T₀
- (a-4) Host has a secondary maximum peak |K₁|_{Co²⁺} < |K₁|_{Host} at T < T₀
- (b) The temperature dependence of the positive contribution (Fe²⁺) is weaker than that of the negative one (host ferrite). Host does not have a secondary maximum peak |K₁|_{Fe²⁺} < |K₁|_{Host} at T < T₀

보다 작아서 전체적으로 K₁값이 점선(.....Total)으로 표시되며 Fe²⁺ 이온이 증가 할수록 T₀는 낮은 온도로 이동할 것이다. Fe₂O₃를 stoichiometric 조성 보다 과량으

로 첨가하든지 또는 Al₂O₃를 첨가하여 Fe²⁺ 이온이 형성되면 T₀는 더 낮은 온도로 이동시킬 수 있다.

Hirota⁶⁾ 등은 Ni-Zn ferrite에 CoO를 첨가할 때 CoO의 양이 증가할수록 secondary maximum peak이 나타나는 온도가 높아졌는데 이것은 Fig. 12(a-1)에 해당된다. 그러나 본 연구에서는 CoO의 첨가량이 0.05 mole %에서 0.2 mole %로 증가했을 때 secondary maximum peak이 나타나는 온도는 낮아지고 있는데 이것은 Fig. 12(a-4)의 경우에 해당되며, 보상점 T₀ 이하에서 Co²⁺ 이온의 |K₁| 값이 host ferrite의 |K₁| 값보다 작다고 생각된다. "3-3 미세조직과 자기적 성질과의 관계, 2 미세조직과 초투자율—온도 특성곡선"에서 논의한 바와 같이 본 연구의 기본조성 ferrite는 이미 20°C에서 K₁=0이다. 따라서 20°C 이상에서는 Co²⁺ 이온의 (+)K₁과 host ferrite의 (+)K₁은 서로 상쇄될 수 없다고 생각할 수 있다.

0.05 mole % CoO 첨가시에는 기본조성의 경우보다 높은 초투자율과 transformer의 사용온도인 0°~60°C 사이에서의 초투자율의 온도안정성도 향상되었다. 이것은 Co²⁺ 이온의 (+)K₁과 (-)K₂ 값이, 기본조성의 (-)K₁과 기본조성내의 Fe²⁺ 이온의 (+)K₂ 값과 서로 상쇄되어 전체적으로 각각 작은 값으로 감소되어 온도에 대한 변화 역시 안정되었기 때문이다 생각된다. 0.2 mole % CoO 첨가시에는 0°~60°C에서 초투자율이 0.05 mole % CoO 첨가시와 비슷한 안정성을 보이고 있으나 초투자율은 Co²⁺ 이온의 기여가 커져서 감소되었다고 생각된다. 0.2 mole %, 0.5 mole % CoO 첨가시 curie 온도가 높아진 것은 CoO·Fe₂O₃ 형성에 의한 exchange energy의 증가에 기인한다고 생각된다.

Al₂O₃ 첨가시에는 첨가량이 증가할수록 secondary maximum peak는 낮은 온도로 이동하여 7.5 mole % Al₂O₃ 첨가시에는 -100°C에서 secondary maximum peak이 나타났다. 첨가된 Al³⁺ 이온은 octahedral site에 있는 Fe³⁺ 이온을 치환하여 Fe₂O₃의 양을 증가시키게 된다⁸⁾. 증가된 Fe₂O₃는 spinel 구조의 ferrite내에서 Fe²⁺·Fe₂O₄의 형태로 spinel 구조를 가지게 된다. 이때 Fe²⁺ 이온이 증가하고 전체 자기이방성이 보상되는 온도는 낮은 쪽으로 이동되며 Fig. 12(b)와 같은 경우에 해당된다. Al₂O₃ 첨가량에 따른 Fe²⁺ 이온의 증가는 Table 1에서 알 수 있다.

secondary maximum peak가 나타나는 온도 위치에 따라서 초투자율의 온도안정성이 유리한 온도구간도 변화했다. 2.5 mole % Al₂O₃ 첨가시에는 -10°에서 60°C 사이에서, 5.0 mole % Al₂O₃ 첨가시에는 -60°

에서 40°C 사이에서 매우 안정한 초투자율을 나타내었다.

2.5 mole % Al₂O₃ 첨가시에는 curie 온도는 약 4°C 감소하는 반면 5.0 mole %, 7.5 mole % Al₂O₃ 첨가시에는 각각 약 9°, 20°C 가량 증가하였다. 5.0 mole %, 7.5 mole % Al₂O₃ 첨가시 curie 온도가 높아진 것은 FeO·Fe₂O₃ 형성에 의한 exchange의 energy 증가에 기인한다고 생각한다. 문헌에 의하면 Bradley¹³⁾는 비자성 Al³⁺ 이온의 첨가로 인하여 A-B interaction을 약화시켜 curie 온도가 낮아진다고 하였으며, 이결과와는 달리 König⁷⁾는 Al³⁺ 이온의 첨가로 curie 온도가 높아진다고 서로 상반되는 결과를 보고 하였다. Al³⁺ 이온의 첨가에 의한 curie 온도의 변화에 대하여 정량적인 고찰이 필요할 것으로 생각된다.

앞의 결과를 종합하면 0.05 mole % CoO 첨가시에 기본조성의 5200보다 높은 5900 정도의 초투자율과 0°~60°C 온도구간에서 향상된 온도안정성을 나타내었다. 또한 2.5 mole % Al₂O₃ 첨가시에는 기본조성의 경우보다 낮은 3000 정도의 초투자율을 나타내었으나 0°~60°C 사이에서의 온도안정성은 0.05 mole % CoO 첨가시보다 향상되었다.

4. 결 론

25.5 mole % MnO, 22.0 mole % ZnO, 52.5 mole % Fe₂O₃의 Mn-Zn ferrite의 기본조성에서 미세조직과 첨가성분 0~0.5 mole % CoO 및 0~7.5 mole % Al₂O₃가 초투자율, 초투자율—온도 특성곡선, 보자력과 자기밀도에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1 기본조성에서 초투자율은 소결체의 평균입자크기가 증가함에 따라 증가하였고 보자력의 경우에는 평균입자 크기가 증가할수록 감소하였다. 자속밀도는 소결밀도가 증가할수록 증가하였다.

2 기본조성에서 초투자율의 온도안정성은 소결온도가 낮아질수록, 소결밀도가 낮아질수록 향상되었다. 이것은 고유특성인 자기이방성계수의 온도에 따른 변화가 기공율의 증가와 입자크기의 감소로 인하여 둔화되었음을 의미한다.

3 기본조성의 경우 1356°C에서 3시간 소결하였을 때 초투자율은 5200이었고, 0.05 mole % CoO를 첨가하였을 경우에는 5900으로 증가하였고, 0°~60°C 온도구간에서 향상된 온도안정성을 나타내었다.

4 Al₂O₃를 첨가하였을 경우 첨가량이 증가할수록 초투자율은 감소하였다. 2.5 mole % Al₂O₃를 첨가하였

을 경우는 기본조성의 경우보다 낮은 3000 정도의 초투자율을 나타내었으나, 0°~60°C 구간에서의 온도안정성은 0.05 mole% CoO 첨가치보다 향상되었다.

참고문헌

1. H. M. O'Bryan, Jr., P. K. Gallagher, F. R. Monforte, and F. Schrey, "Microstructure Control in Nickel Ferrous Ferrite" *Bull. Amer. Ceram. Soc.*, **48** (2), 203 (1969)
2. K. Ohta, "Magnetocrystalline Anisotropy and Magnetic Permeability of Mn-Zn-Fe Ferrites", *J. Phys. Soc. Japan*, **18** (5), 685 (1963)
3. A. Broese van Groenou, P. F. Bongers, and A. L. Stuyts, "Magnetism, Microstructure and Crystal Chemistry of Spinel Ferrites, *Mater. Sci. Eng.*, **3**, 317 (1968/69)
4. W. R. Buessem, O. V. Gigliotti, S. H. Linwood, and J. W. Proske, "Soft Ferrites-A Review", *Powder Metallurgy International*, **6** (3), 120 (1974)
5. E. Hirota and T. Mihara, "Temperature Variation of the Initial Permeability in Ni-and Ni-Zn Ferrites Containing Excess Iron and Small Amounts of Cobalt" *Japan. J. Appl. phys.*, **5** (7), 563 (1966)
6. H. P. Peloschek and D. J. Perduijn, "High-Permeability MnZn Ferrites with Flat μ -T Curves" *IEEE Trans. Magn.*, **Mag-4** (3), 453 (1968)
7. U. König, "Substitution in Manganese Zinc Ferrites", *Appl. Phys.*, **4**, 237 (1974)
8. F. N. Bradley, "Materials for Magnetic Functions", Hayde Book Co. p 77, New York (1971)
9. T. G. W. Stijntjes, J. Klerk, and A. Broese van Groenou, "Permeability and Conductivity of Ti-Substituted Mn-Zn Ferrites", *Philips Res. Repts.*, **25**, 95 (1970)
10. D. J. Perduijn and H. P. Peloschek, "Mn-Zn Ferrite with Very High Permeability", *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, **10**, 263 (1968)
11. S. I. Pyun, "Fabrication of Stabilized ZrO₂ by Hot Petroleum Drying Method", accepted by Ceramurgia International for publication, **5** (2) (1979)
12. 홍승원, 변수일, 권오중, "Mn-Zn Ferrite의 소결 조건이 미세조직과 자기특성에 미치는 영향", *본지*, **16** (1), 3 (1979)
13. F. N. Bradley, "Materials for Magnetic Functions," Hayde Book Co., p 78, New York (1971)
14. E. Röss, "Magnetic Properties and Microstructure of High Permeability MnZn Ferrites" Ferrites: Proc. of the Int. Conf., Univ. Park. Press, p 203, Kyoto, Japan (1970)
15. A. Globus, Thesis, Paris (1963)
16. J. G. M. DeLau, "Influence of Chemical Composition and Microstructures on High Frequency Properties of Ni-Zn-Co Ferrites", *Philips Res. Repts Suppl.*, (6), 89 (1975)
17. H. Igarashi and K. Okazaki, "Effects of Porosity and Grain Size on the Magnetic Properties of NiZn Ferrites", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **60** (1-2), 51 (1977)
18. T. Inui and N. Ogasawara, "Grain Size Effects on Microwave Ferrite Magnetic Properties", *IEEE Trans. Magn.*, **Mag-13** (6), 1729 (1977)
19. G. Economos, "Magnetic Ceramics: III. Effects of Fabrication Techniques on Magnetic Properties of Magnesium Ferrite", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **38** (9), 335 (1955)