

Mn-Zn ferrite의 성분 및 소결 온도에 따른 물리적 특성의 향상 연구

고재귀

숭실대학교, 물리학과

156-743, 서울시 동작구 상도5동 1-1

(1995년 6월 28일 받음, 1995년 7월 24일 최종수정본 받음)

기본 조성 $Mn_{0.631}Zn_{0.316}Fe_{2.053}O_4$ 와 $Mn_{0.584}Zn_{0.312}Fe_{2.104}O_4$ 및 $Mn_{0.538}Zn_{0.308}Fe_{2.154}O_4$ 에 입계의 고저항층(高抵抗層)을 형성하고 소결을 촉진시키기 위해서 0.1 mol %의 $CaCO_3$ 와 입자의 성장을 촉진시키고 높은 투자율을 얻을 목적으로 V_2O_5 를 0.04 mol % 첨가하였다. 이들 원료들을 혼합한 후 950 °C에서 3시간 가소 과정을 거친 후 ball mill 해서 toroid 시편을 만들고 1250 °C, 1300 °C 및 1350 °C에서 2시간 동안 질소 분위기에서 소결 시켰다.

Raw material의 조성비 변화 및 소결 온도 변화에 따른 여러 가지 물리적 특성들을 조사하였다. X-선 회절 분석 결과 이들 시편들이 spinel 구조를 이루고 있음을 확인하였고 SEM 사진으로 측정된 결정 입자의 크기는 18 μm ~ 23 μm 이었다. 초투자율, 자기 유도는 소결 온도가 1250 °C에서 1350 °C로 증가함에 따라 증가하였고 Q factor와 보자력은 감소하였다.

보자력과 큐리온도는 각각 0.45 Oe 및 200 °C 근처로 모든 시편들에서 거의 일치하였다. 본 시편의 사용 주파수 범위는 200 kHz ~ 2 MHz로 확인되었으며, 소결 온도 1300 °C와 기본 조성 $Mn_{0.584}Zn_{0.312}Fe_{2.104}O_4$ 에서 다른 시편들보다 더욱 더 우수한 자기유도값(B_1 , B_m)을 얻을 수 있었다.

I. 서 론

일반적으로 보자력이 300 Oe 이하를 연자성 물질(soft ferrite < 10 Oe)이라고 하며 연자성 물질은 금속 자성 재료와 산화물 자성 재료로 구분하고 $MOFe_2O_3$ (M = Mn, Co, Mg, Zn, Ni, Cu 등)으로 나타낸 것을 연자성 산화물 자성 재료라 한다.

산화물 자성 재료는 금속 자성 재료 보다 비저항이 $10^2 \sim 10^8$ 정도 높은 값을 가지므로 와전류 손실이 큰 곳(kHz 이상의 주파수 대역)에서는 산화물 자성 재료를 사용해야 한다.¹⁾

여기서는 연자성 물질 가운데 산화물 자성 재료 즉 Mn-Zn ferrite를 주 내용으로 하여 이것에 대한 여러 가지 물리적 특성 값을 측정했다.

Ferrite는 원료 조성 성분 및 소결 온도 변화에 따라서 민감한 특성 값을 보이며, 원료 조성 성분에서 0.02 mol %의 다른 성분만 들어가도 1 °C의 secondary peak shift를 일으키는 오차의 원인이 된다.

소결 조건은 화학적 조성, 상의 변화, 기공의 량과 크기, 존재 위치, 밀도, 결정 입자의 크기 등 물리적인 특성을 결정하는 요소에 영향을 끼치게 된다.^{1) 3)} 따라서 본 연구는 원료 조성 성분의 변화 및 소결 온도 변화에 따른 여러 가지 물리적인 특성을 실험적으로 조사 연구하여 특성의 최적 조건들을 선택하는데 목적을 두었다.

II. 시편 제조

Raw material로 ZnO(Shimakyu 1급, 99 %), Fe_2O_3 (대화사, 98 %) 및 1급의 $MnCO_3$ 를 기본 조성 $Mn_xZn_yFe_zO_4$ ($x + y + z = 3.0$)에 따라 고재귀¹⁾와 Economos^{4), 5)}의 연구 결과를 토대로 하여 $Mn_{0.631}Zn_{0.361}Fe_{2.053}O_4$ 와 $Mn_{0.584}Zn_{0.312}Fe_{2.104}O_4$ 및 $Mn_{0.538}Zn_{0.308}Fe_{2.154}O_4$ 의 3 group로 나누어 순서대로 각각 A, B, C 시편이라 이름 붙였다.

여기에 粒界의 高抵抗層을 형성하고 소결을 촉진시키기 위해서 0.1 mol % $CaCO_3$ 와 입자의 성장을 촉진시켜 低損失 · 高透磁率을 얻기 위한 목적으로 V_2O_5 를 0.04 mol % 첨가하였다.⁶⁾

또한 Shichijo⁷⁾ 등은 Mn-Zn ferrite에 vanadium을 첨가했을 때 다음과 같은 식에서 와전류 損失項인 e_1 의 감소로 Q 因子가 증가된다고 설명하였다.

$$\tan \delta = h_{10} \left(\frac{\mu_1}{1000} \right)^{\frac{2}{3}} i \left(\frac{L}{V} \right)^{\frac{1}{2}} + e_1 f + c_1$$

여기서 L은 인덕턴스, V는 core의 체적(cm^3), f는 주파수, i는 전류, μ_1 는 초투자율이며, h_{10} 은 자기장 10 Oe에서 자기 이력 손실을 나타내며 c_1 은 잔류 손실을 말한다.

* 본 논문은 1995년 숭실대학교 교내 학술 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

각 원료를 정확하게 측량하여 ball mill jar에 넣고 증류수를 첨가한 다음 120 rpm의 속도로 24시간 혼합하였다. 혼합한 시료를 100 °C에서 60시간 동안 건조하여 수분을 제거하였다. 건조된 혼합 형태의 작은 덩어리를 1시간 동안 ball mill하여 72 mesh체에 통과시킨 다음 950 °C의 전기로에서 3시간 동안 가소 시켰다.

가소 된 분말은 혼합 공정에서와 마찬가지로 2시간 동안 ball mill하여 입경 측정을 하였다.

입경 측정은 공기 투과식 방법으로 입경 측정기 [(Shimadzu, ss-100), filter : Toyo filter paper No. 2]를 사용하였으며, 5 g의 분말을 입경 측정기에 넣고 측정한 결과 0.90 μm로 나타났다.

이들 시편에 결합제로 PVA(poly vinyl alcohol) 3.0% 수용액을 12 wt % 넣어 잘 섞이도록 한 후, 42 mesh체를 통과시켰다.

이 시편들의 수분 함량을 적외선 수분계(JEL, moisture meter)를 이용하여 측정한 결과 A 시편은 수분이 8.2%, B 시편은 수분이 8.0%, C 시편은 7.8%로 나타났다.

성형은 각 시편을 17 g씩 분리해서, 이들을 toroid형 금형(OR 30D-8-20H)을 사용하여 2~2.5 t/cm²의 압력으로 성형하였다.

이들을 온도 controller가 달린 전기로에 넣어 소결 온도 1250 °C, 1300 °C, 1350 °C에서 각각 2시간 동안 질소 분위기에서 소결 시켰다. 모든 시편에 대해서 승온 속도를 150 °C/hr로 하였고 냉각 속도는 100 °C/hr로 행하였다. 흘러준 gas의 전체량은 300 ml/min으로 일정하게 하였다.⁸⁾

III. 측정 장치 및 측정 방법

1. X-ray 회절 측정

950 °C에서 3시간 동안 가소시킨 분말과 1250 °C에서 2시간 소결한 시편의 회절 분석을 Cu target을 이용하여 30 kV, 20 mA 조건에서 20 ~ 80 degree 범위에서 측정하였다.

2. 미세구조 측정

950 °C에서 3시간 가소시킨 후 2시간 ball milling한 시료와 소결 온도 1250 °C, 1300 °C, 1350 °C에서 각각 2시간 동안 질소 분위기에서 소결한 시편을 SEM을 사용하여 미세 조직을 조사하였다.

3. 자기 및 전기적인 특성 측정

B-H curve tracer와 Q meter를 이용하여 초투자율, 보자력, 자기 유도, 큐리온도, 손실, 사용 주파수 범위 등의 특성 값들을 측정하였다.

IV. 결과 및 고찰

1. X-ray 회절 분석

950 °C에서 3시간 가소 시킨 분말과 1250 °C에서 2시간 소결 시킨 시편의 X-선 회절 모양을 Fig. 1에 나타나여 비교하였다.

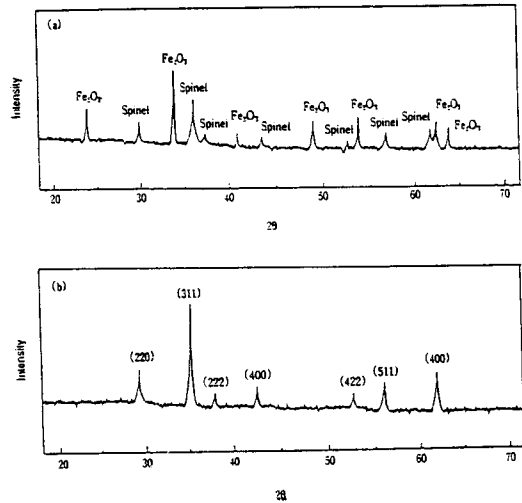


Fig. 1. (a) X-ray diffraction pattern of Mn-Zn ferrite powder calcined at 950 °C for 3 hrs in air
(b) X-ray diffraction pattern of Mn-Zn ferrite sintered at 1250 °C for 2 hrs in N₂.

각각 ASTM(American Society for Testing and Material) standard file과 비교하여 본 결과 Fig. 1-a의 가소 분말의 X-선 회절 모양에서는 Mn-Zn ferrite의 spinel peak와 α-Fe₂O₃ peak가 함께 나타났다.

이것은 가소 단계에서 모든 분말이 spinel structure을 형성하지 않고 소량의 α-Fe₂O₃가 미반응 상태로 남아 있는 것을 나타낸다.

Ferrite 분말을 가소할 때 완전히 ferrite화 반응을 얻는 것은 바람직하지 않으며, 그 이유는 소결시 미반응의 α-Fe₂O₃가 소결 반응에서 촉매제 역할을 하기 때문이다.

Fig. 1-b의 소결 시편의 X-선 회절 모양에서는 α-Fe₂O₃ peak가 나타나지 않았으며 가소 후에 존재하던 소량의 α-Fe₂O₃가 모두 spinel화 반응을 일으켰음을 확인

할 수 있었다.

2. 미세구조

950 °C에서 3시간 동안 가소한 후 2시간 동안 습식 ball milling한 분말의 SEM 사진을 Fig. 2에 나타내었다. 입자들은 대부분 등근 모양 또는 타원체이고 부분적인 소결이 진행되었음을 보여준다.

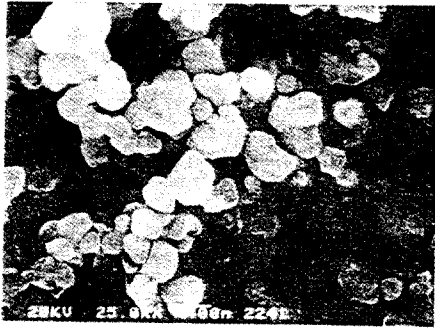


Fig. 2. SEM photograph of calcined powder at 950 °C for 3 hrs in air.

소결 온도 1250 °C, 1300 °C, 1350 °C에 대한 SEM 사진을 Fig. 3에 나타내었고 Fig. 3에서 나타낸 결정 입자의 크기는 linear intercept method에 의해서 계산하였고⁹⁾ 100배율에서 inch 당의 결정 입자 수를 구해서 이 값을 아래와 같은 식에 대입하여 ASTM방법에 의해 결정 입자의 크기 수 N을 계산하였다.

$$\log n_A = (N - 1) \log 2$$

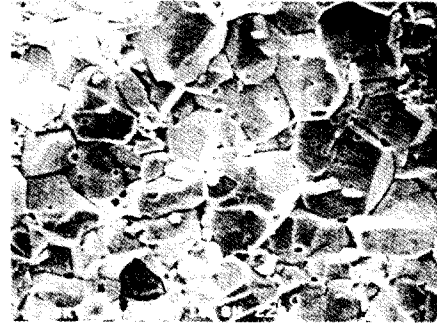
n_A : number of grains per square inch at
× 100 magnification

N : ASTM grain size number¹⁰⁾

측정해서 위 식을 이용하여 계산된 결과에 의하면 소결 온도가 1250 °C에서 1350 °C로 증가함에 따라 입자 크기는 18 μm에서 23 μm로 증가하였다.

1250 °C에서 소결할 경우, 결정 입자 내부에 pore가 존재하였고 소결 온도가 높아짐에 따라 pore는 주로 결정입계로 이동하였다고 생각된다. 또한 소결 온도가 1300 °C 이상에서는 불균일 입자 성장(discontinuous grain growth)이 관찰되었다.

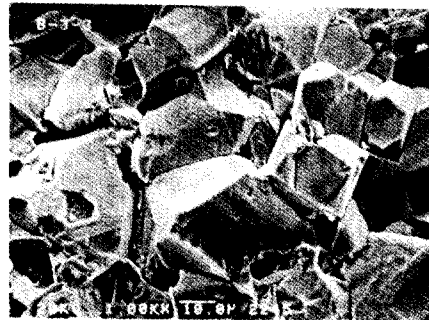
3. 자기 및 전기적 특성



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. SEM photograph of doped specimens sintered at (a) 1250 °C, (b) 1300 °C, (c) 1350 °C for 2 hrs in N₂ (× 1000).

Mn-Zn ferrite 시편들의 자기적 특성인 초투자율(μ), 잔류 자기 밀도(B_m), $H = 10$ Oe 일 때의 최대 자기 밀도(B_m), 보자력(H_c) 그리고 큐리온도(T_c)를 소결 온도 1250 °C, 1300 °C, 1350 °C에서 측정한 값을 Table I에 표시하였다.

Table I에서 알 수 있는 바와 같이 보자력은 소결 온도가 증가하면 약간 감소하지만¹¹⁾ 모두 0.45 Oe 부근이었고, 초투자율은 소결 온도가 상승함에 따라 증가함을 보

Table I. The average value of electric & magnetic properties of each specimen.

Items		Sint. Temp.	1250 °C	1300 °C	1350 °C
μ_i	A		2927	2976	3005
	B		2933	2983	3010
	C		2930	2981	3015
	aver.		2930	2980	3010
H_c (Oe)	A		0.45	0.44	0.42
	B		0.45	0.43	0.42
	C		0.45	0.42	0.42
	aver.		0.45	0.43	0.42
B_m (G) at 10 Oe	A		2782	3003	2973
	B		2788	3015	2987
	C		2785	3012	2980
	aver.		2785	3010	2980
B_r (G)	A		1406	1511	1506
	B		1414	1528	1513
	C		1410	1521	1511
	aver.		1410	1520	1510
Q (20 °C)	A		146	135	133
	B		153	146	142
	C		151	141	139
	aver.		150	142	138
T_c (°C)	A		202	201	198
	B		202	200	199
	C		202	200	198
	aver.		202	200	198

이고 있는데, 이러한 현상은 소결 온도가 증가하면 평균 결정 입자 크기가 증가하고¹²⁾ 기공이 감소하여 자벽(domain wall)의 이동이 용이해지기 때문이다.

잔류 자기 유도(B_r) 및 최대 자기 유도(B_m)은 소결 온도 1300 °C에서 최대 값이 각각 1520 및 3010 gauss를 나타내었는데 소결 온도가 1250 °C에서 1300 °C로 증가함에 따라 잔류 자기 및 최대 자기 유도 값이 증가하다가 1350 °C에서는 더 이상 증가하지 않고 있다(0.1 % 정도 감소). 이것은 고온 소결일수록 불규칙 입자 성장이 일어나 입자 내부에 많은 pore를 함유하고 ZnO의 휘발로 인한 내부 응력이 생겼기 때문으로 생각된다.^{13), 14)}

각각의 시편들의 Q 값은 소결 온도 1250 °C, 1300 °C, 1350 °C에서 각각 측정 주변 온도가 상온에서 150, 142, 138의 값으로 측정되었다.¹¹⁾ 그리고 측정 주변 온도를 50

°C, 70 °C, 90 °C등으로 각각 20 °C로 증가시킴에 따라 Q 값은 각각 약 2 % 정도로 감소함을 확인할 수 있었다. 이는 온도 증가에 따라 비저항이 감소하는 반도체적 성질에 의한 것으로 온도가 증가하면 Fe^{2+} 이온이 증가하고 그 잉여 전자가 Fe^{3+} 로 이동하여¹⁵⁾ 비저항이 감소하고 와전류 손실이 증가함으로써 Q 값이 감소한다고 알려져 있다. 또한 구조적인 면에서는 결정립 크기가 작을수록 전자이동을 방해하기 때문에 Q 값이 증가하게 된다.¹⁶⁾ 아울러, 비등방장(anisotropy field)의 감소가 열 진동에 의한 포화 자기 모멘트 감소보다 빨리 진행됨에 따라 나타나는 현상이라 생각되며, 보통 온도 증가에 따라 투자율이 증가하고 curie 온도 바로 아래의 온도에서 급격히 감소한다고 보고되고 있다.¹⁸⁾

그리고 소결 온도 1250 °C, 1300 °C, 1350 °C에서 소결한 시편들의 T_c 값은 각각 202 °C, 200 °C, 198 °C로 측정되었다.

Fig. 4는 1250 °C에서 소결한 시편에 지름 0.07 mm인 에나멜 코일을 300번, 150번, 50번 감았을 때와 지름 0.1 mm인 에나멜 코일을 15번 감았을 때, 주파수에 대한 Q 값의 변화를 측정하여 본 시편의 사용 주파수 대역은 200 kHz에서 2 MHz 이상까지 사용 가능하다.

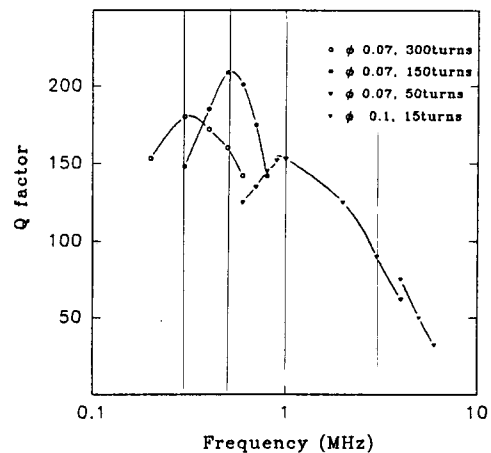


Fig. 4. Quality factor as a function of frequency.

V. 결 론

$Mn_{0.631}Zn_{0.316}Fe_{2.063}O_4$ 와 $Mn_{0.584}Zn_{0.312}Fe_{2.104}O_4$ 및 $Mn_{0.538}Zn_{0.308}Fe_{2.154}O_4$ 의 조성을 가지는 Mn-Zn ferrite의 조성 성분 및 소결 온도(1250 °C, 1300 °C, 1350 °C)변화에 따른 X-ray 회절, 미세구조, 자기 및 전기적인 특성 측정

에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Mn-Zn ferrite의 SEM사진은 둥근 모양 내지 타원체를 나타내었고, 측정된 결정 입자의 크기는 18 μm ~ 23 μm 로 계산되었다.
2. 초투자율은 소결 온도가 증가할수록 증가하였고 (2930 \rightarrow 3090), Q값은 소결 온도의 증가와 함께 감소하였다(150 \rightarrow 138).
3. 모든 시편들의 전기, 자기적인 특성 값이 우수하게 나타났고 그 중에서도 1300 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소결한 $\text{Mn}_{0.584}\text{Zn}_{0.312}\text{Fe}_{2.104}\text{O}_4$ 시편의 특성 값이 잔류 자기 유도 1528 G, 최대 자기 유도 3015 G로 약간 더 우수하게 측정되었다.
4. 보자력은 소결 온도 증가에 따라서 0.45 Oe에서 0.42 Oe로 감소하였다.
5. 시편들의 큐리온도 값은 비교적 안정된 200 $^{\circ}\text{C}$ 근처로 측정되었다.

이상과 같은 물리적인 특성 값을 얻은 결과로 미루어 보아 TV의 저 손실, 고 투자율 deflection yoke core 등으로 사용이 가능하며 아울러 소결 온도가 증가할수록 투자율은 증가하고, 보자력과 Q값은 감소하는 것은 결과 및 고찰에서 어느 정도 설명이 가능하지만 그 외의 몇 가지 특성(온도 의존성, 에너지 손실 등)에 관해서는 앞으로 더 자세한 실험과 이론적인 관계를 규명하여야 할 것으로 생각한다.

참 고 문 헌

- [1] 고재귀, 자성물리학과 응용, 숭실대학교 출판부, (1992) pp. 43-99.
- [2] T. Hiraga, Proc. Int. Conf. Ferrites, Jpn. 179 (1970).
- [3] 고재귀, 송재만, 자성 재료 세라믹스, 숭실대학교 출판부, (1993) pp. 54-74.
- [4] G. Economos, J. Am. Ceram. Soc. **38** (7), 8 (1955).
- [5] P. Mossman and L. D. Deakin, Proc. Int. Conf. Jpn. 321 (1970).
- [6] 平賀貞太郎, フェライト, 丸善株式會社, (1986) p. 47.
- [7] Y. Shichijo, N. Tsuya and K. Suzuki, J. App. Phys. Suppl. **32** 386s, (1961).
- [8] A. Morell, Ceramic, Bull. **59** 6 (1980).
- [9] W. Rostoker and J. R. Dvorak Interpretation of Metallographic Structures, 2nd. Ed. , Academic Press, New York, (1977) p. 222.
- [10] ANST /ASTM E112-77 Standard Method for Estimating The Average Grain Size of Metals (1977).
- [11] 송재만, 고재귀 새물리 **33** (6), 714 (1993).
- [12] T. Yamahuchi, 粉體および粉末冶金, **11** 10 (1964).
- [13] H. Igarashi and K. Okazaki, J. Am. Ceram. **60** (1), 51 (1977).
- [14] D. I. Norman and F. G. Hewitt, J. Appl. Phys. **42** (4), 1356 (1971).
- [15] 송재만, 고재귀, 새물리 **34** (1), 115 (1994).
- [16] J. G. M. Lau, Philips Res. Repts. Suppl. **6** 6 (1975).
- [17] 송재만, 고재귀, 새물리 **34** (6), 743 (1994).
- [18] J. Smith, Magnetic properties of materials, McGraw-Hill (1971) pp. 76-105.

The Effect of Chemical Composition and Sintering Temperature on The Improvement of Physical Properties of Mn-Zn Ferrites

Jae Gui Koh

Department of physics, Soong Sil university

1-1 Sang Do 5 Dong, Dong Jak Gu, SEOUL 156-743

(Received 28 June 1995, in final form 24 July 1995)

The basic composition of Mn-Zn ferrite was $Mn_{0.631}Zn_{0.361}Fe_{2.053}O_4$ (specimen A), $Mn_{0.584}Zn_{0.312}Fe_{2.104}O_4$ (specimen B) and $Mn_{0.538}Zn_{0.308}Fe_{2.145}O_4$ (specimen C) with additional 0.1 mol % $CaCO_3$ and 0.04 mol % V_2O_5 . For high permeability and acceleration of grain growth, $CaCO_3$ and V_2O_5 was added.

The mixture of the raw materials was calcinated at 950 °C for 3 hours and then milled. The compacts of toroidal type were sintered at different temperature (1250 °C, 1300 °C, 1350 °C) for 2 hours in N_2 atmosphere.

The effects of the various raw material composition and sintered temperature on the physical properties of Mn-Zn ferrite have been investigated.

They turned out to be spinel structure by X-ray diffraction and the size of grain from SEM was from 18 μm to 23 μm .

As the sintering temperature was increased from 1250 °C to 1350 °C, the initial permeability and magnetic induction has increased and the both of Q factor and coercive force has decreased.

The coercive force and curie temperature were almost the same at each specimen. Their values were about 0.45 Oe and 200 °C. The frequency of specimen will used in the range from 200 kHz to 2 MHz. The basic composition of $Mn_{0.584}Zn_{0.312}Fe_{2.104}O_4$ (specimen B) sintered at 1300 °C shows the best results at magnetic induction (Br & Bm).