

## 첨가제 및 분위기 제어가 Mn-Zn Ferrite의 자기적 특성에 미치는 영향

이웅용 · 이대희 · 김창현\* · 이병교

경북대학교 무기재료공학과

\*가야대학교 공학부 전자세라믹공학과

(1998년 3월 16일 접수)

## Effect of Additives and Control of Sintering Atmosphere on Magnetic Properties of Mn-Zn Ferrite

Woung-Yong Lee, Dae-Hee Lee, Chang-Hyun Kim\* and Byung-Kyo Lee

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Kyungpook National University

\*Dept. of Elec. Ceram. Eng., Kaya University

(Received March 16, 1998)

### 요 약

Mn-Zn 페라이트에 CaO와 SiO<sub>2</sub>를 첨가제로 첨가하고 소결시 소결분위기 제어를 통하여 이들이 미세구조 및 자기적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. CaO와 SiO<sub>2</sub>의 첨가량이 각각 0.06 wt%, 0.04 wt%까지는 소결밀도가 증가하나, 그 이상 첨가했을 때는 일정하거나 다소 감소하였으며, 단독 첨가했을 때 보다 복합 첨가시 더 높은 소결밀도와 초투자율을 얻을 수 있었다. 또한 첨가제를 첨가하지 않은 경우 1000 kHz의 주파수에서 산화도( $\gamma$ ) 증가에 따라 초투자율값과 상대손실계수( $\tan\delta/\mu$ )가 감소하였다.

### ABSTRACT

In this experiment, well-known additives for Mn-Zn ferrites, CaO and SiO<sub>2</sub> were added at various content and their effects on microstructures and magnetic properties with sintering atmosphere were examined. By adding up to 0.04 wt% SiO<sub>2</sub> and 0.06 wt% CaO, the sintered density was increased and then decreased gradually. Higher sintered density and initial permeability were observed by adding both CaO and SiO<sub>2</sub> than by adding CaO or SiO<sub>2</sub> alone. Without any additives, initial permeability and  $\tan\delta/\mu$ , decreased at 1000 kHz as oxidation degree( $\gamma$ ) increased.

**Key words :** Mn-Zn ferrite, Initial permeability, Oxidation degree

### 1. 서 론

스피넬구조를 갖는 연질 페라이트(soft ferrite) 자성 재료의 일종인 Mn-Zn ferrite는 Cu-Zn ferrite나 Ni-Zn ferrite 등에 비하여 전기 비저항은 떨어지지만 초투자율과 포화자화가 크고 우수한 온도 의존 특성 등으로 인하여 2 MHz 이하의 주파수에서 가장 특성이 우수한 재료로 알려져 있으며, 다양한 조성의 소결체, 단결정 및 복합체 등의 형태로 자기헤드, 전자파 흡수체 전력용 자심 재료, 기억소자, 필터코어 및 편향요크 등의 소자로 응용되고 있다.<sup>1-3)</sup>

Mn-Zn ferrite의 대표적인 자기적 특성으로는 초투

자율과 손실인자를 들 수 있다. 높은 초투자율을 위해서는 큰 입자로 이루어진 균일한 미세구조 및 고밀도가 요구되며,<sup>4)</sup> 손실인자들 중 고주파 영역에서 50% 이상의 전력손실을 담당하는 와전류 손실을 낮추기 위해서는 균일하고 미세한 입자크기와 높은 절연저항을 갖는 입계면석층의 생성이 필수적이다.<sup>5)</sup>

그러나 Mn-Zn ferrite에 있어 입자를 성장시켜 투자율이 증가하면 에너지 손실도 증가하고 입자의 성장을 억제시켜 에너지 손실을 낮추면 투자율이 감소하므로 고투자율과 저손실의 특성을 동시에 만족하기는 어려운 것으로 알려져 있으며, 상용제품에 있어서는 고투자율재와 저손실재로 구분되어 사용되어진다.

Mn-Zn ferrite를 제조함에 있어서는 분체의 제조 공정이 외에도 기본조성의 영향, 첨가제의 영향, 소결조건의 영향 및 소결후 냉각과정시 산소 분압의 영향 등과 같은 요인들의 제어를 통해 고품성 값을 얻을 수 있다. 이들을 적절히 조절하지 않으면 과도한 산화 또는 환원에 의해 소정의  $Fe^{2+}$  이온농도를 갖는 소결체를 얻을 수 없을 뿐 아니라 입계와 입내 및 시편표면과 내부에서의 양이온 농도 분포의 불균일성을 초래하여 이상입자 성장을 유발하고 전기적 특성의 현저한 저하를 초래하게 된다고 알려져 있다.<sup>6)</sup>

따라서 본 연구에서는 출발물질에 포함되어 있는 대표적인 불순물이면서 Mn-Zn ferrite의 입계의 조성을 결정하는 주요한 인자일 뿐 아니라 미세구조에 직접적인 영향을 미치는 CaO와  $SiO_2$ 를 첨가제로 사용하고 동시에 소결분위기도 변화시켜 이들이 미세구조와 전기적 물성에 미치는 저동을 고찰하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험의 개략적인 공정은 Fig. 1과 같다. 본 실험에서는 출발원료로 시약급의  $Fe_2O_3$ ,  $Mn_2O_3$ , ZnO를 각각 52.5, 25.5, 22 mol%로 평량하여 상태도에서 고투자율재 조성이 되도록 하여 실험하였다.  $Fe_2O_3$ 는 순도 99.6%, 평균입경이 0.52  $\mu m$ 이고  $Mn_2O_3$ 는 순도 99.4%, 평균입경이 0.41  $\mu m$ 이며 ZnO는 순도 99.6%, 평균입경이 0.48  $\mu m$ 인 시약을 택하였다.

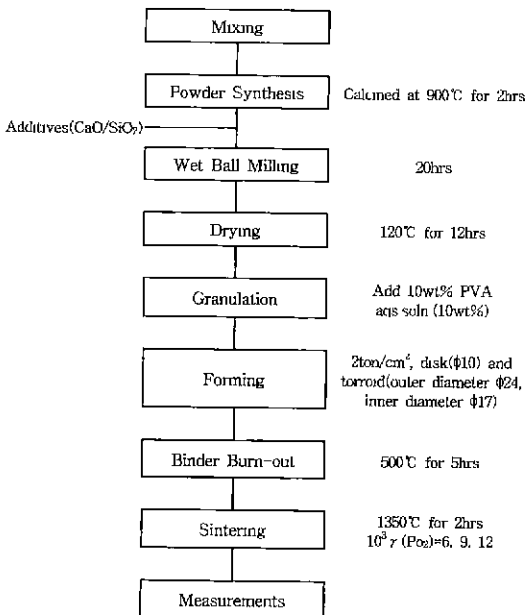


Fig. 1. Schematics of experimental procedure.

원료분체의 혼합, 하소후의 재분쇄시 분쇄 매체로 사용된 스틸볼 및 스틸볼통의 마모에 따른 Fe의 혼입이 일어나 초기 출발조성의 변동이 일어나게 되므로 XRF (X-ray fluorescence)를 이용하여 Fe 혼입량을 산출한 후 원료 혼합시 적정량의  $Mn_2O_3$ 와 ZnO를 첨가하여 조성을 보정하는 방법을 택하였다.

소정의 조성비로 칭량한 원료분체를 10시간 습식 불밀링하여 혼합하였고 혼합분체를 하소온도 900°C 까지 300°C/hr의 승온속도로 승온하여 2시간 하소한 후 로냉하였다. 하소된 케이크를 유발로 가분쇄한 후 첨가제 CaO와  $SiO_2$ 를 각각 0~0.2 wt%, 0~0.16 wt% 범위에서 첨가하여 20시간 습식 불밀링하여 재분쇄하였다. 재분쇄를 거친 하소 분체에 10 wt% PVA수용액을 10 wt% 첨가한 후 체가름하여 #40 mesh(425  $\mu m$ )를 통과하고, #50 mesh(300  $\mu m$ )를 통과하지 않은 과립을 얻었다. 준비된 과립을 원관형 및 torroid 형으로 2 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 밀축가압성형하였다. 성형체를 500°C 에서 5시간 동안 유지하여 결합제를 소각한 후 Fig. 2와 같은 소정의 온도 profile로 소결하였다. 대기 중에서 900°C 까지 300°C/hr의 승온 속도로 승온한 후 소결종료 30분 전부터 소정의 적정 산소분압( $P_{O_2}$ )으로 소결하여 매 50°C 냉각 때마다 각 온도에 대응하는 평형산소 분압을 조절하는 방법으로 하여 1000°C 까지 100°C/hr 속도로 냉각한 후 1000°C 부터 질소 분위기에서 상온까지 로냉하는 방법을 이용하였다. 소결시의 산소분압은 시판되고 있는 공업용 질소와 산소가스를 적정비로 혼합하여 조절하였다. 질소가스의 순도는 CSZ(Calcium Stabilized Zirconia) 산소센서로 측정된 결과 99.97%로 본 실험에서 행하고자 하는  $P_{O_2} > 10^{-7}$  [atm]의 영역에서의 산소분압 조절에는 문제가 없는 것으로 판단되었다. 가스유량조절은 flowmeter를 이용하여 조절하였다. 산소분압은 Mn-Zn ferrite의 조성에 따른  $P_{O_2} - 1/T$  관계를 산화도 (oxidation degree,  $\gamma$ )의 함수로 나타낸 Morineau의 도표를<sup>7)</sup> 참고로 하여 소결온도에서 ( $Zn_{x}^{2+}Mn_{y}^{2+}Fe_{x-2y}^{2+}$ )  $Fe_{2.127}^{3+}O_4$ ,  $\gamma$ 의  $\gamma$ 가 0.006~0.012의 범위에 들어가도록

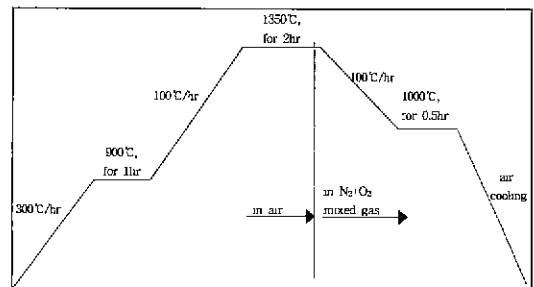


Fig. 2. Schematics of sintering schedule.

PO<sub>2</sub>를 결정하여 임의 온도에서 이에 대응하는 평형산소 분압을 계산하여 적용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 CaO와 SiO<sub>2</sub>의 첨가제 양에 따른 성형밀도를 나타낸 것이다. 전체적으로 첨가제를 첨가한 후의 성형 밀도는 큰 차이가 없음을 관찰할 수 있었다.

Fig. 4는 산화도( $\gamma$ )를 0.009로 고정하고 첨가제 첨가량에 따른 소결밀도를 나타낸 것이다. 여기에서는 CaO 첨가량이 0.06 wt%일 때 가장 큰 밀도증가를 볼 수 있으며, 첨가량이 증가할 수록 오히려 밀도는 감소하는 경향을 보이며 첨가제를 전혀 첨가하지 않은 경우 첨가제를 첨가한 경우 보다 밀도가 상당히 작음을 관찰할 수 있다. CaO를 0.1 wt% 첨가한 경우 밀도의 현저한 감소를 관찰할 수 있으며 SiO<sub>2</sub>나 CaO를 단독으로 첨가한 경우보다 복합으로 첨가한 경우가 밀도의 증가를 나타내고 있다.

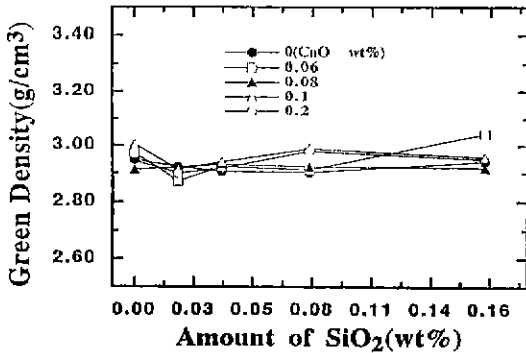


Fig. 3. Green density of Mn-Zn ferrite with variation of additives. (SiO<sub>2</sub>/CaO)

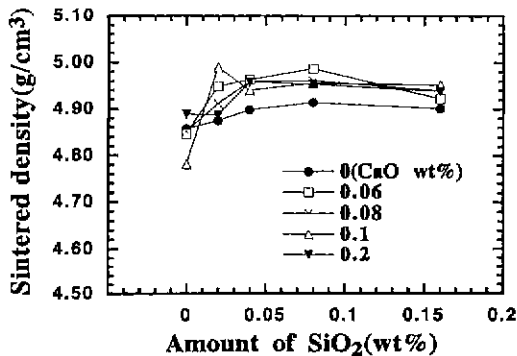


Fig. 4. Density of sintered body with variation of additives. (SiO<sub>2</sub>/CaO) at constant oxidation degree;  $\gamma=0.009$

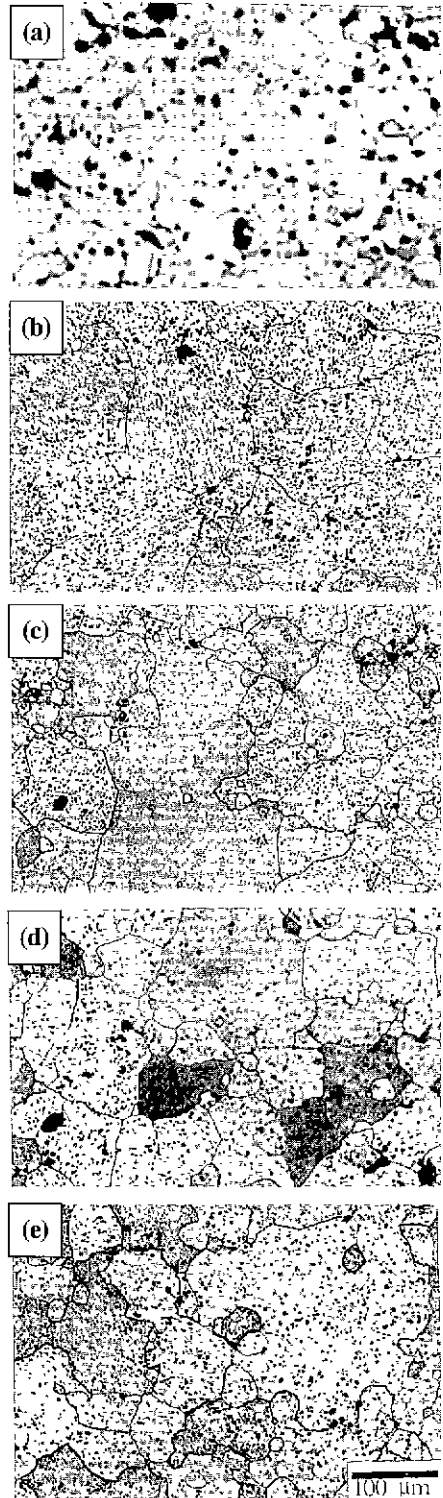
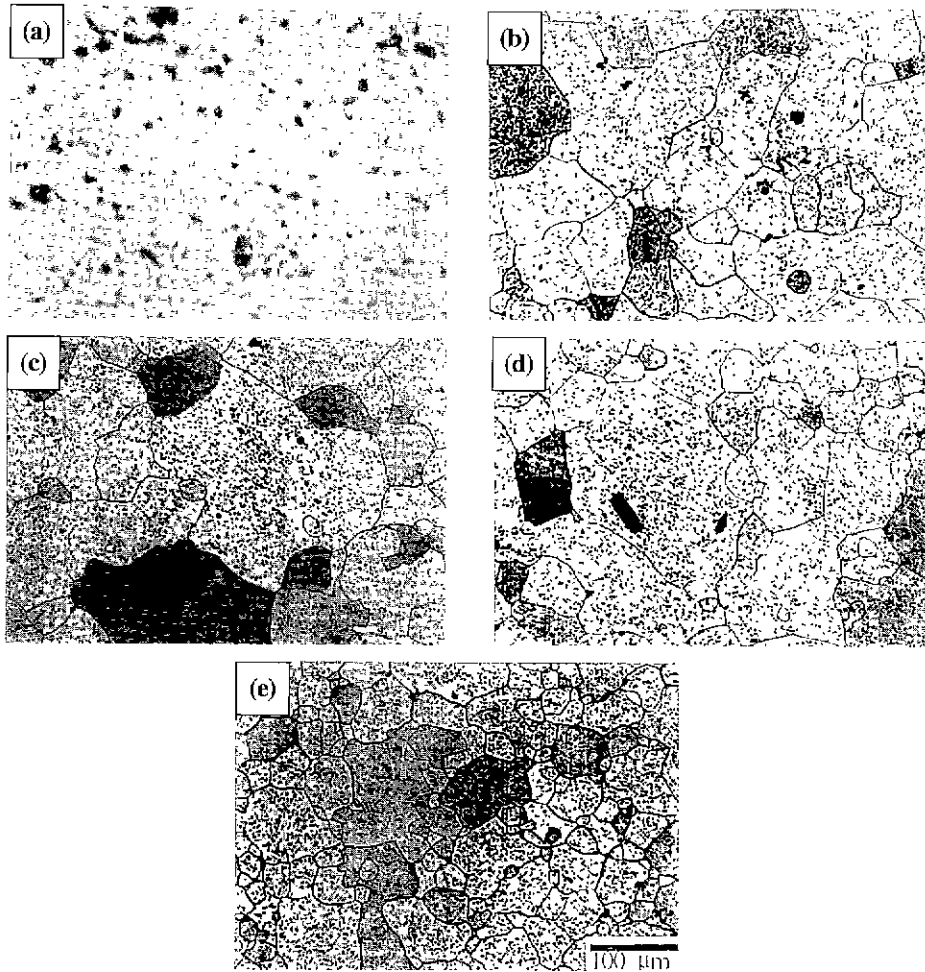


Fig. 5. Microstructure of specimens sintered at 1350°C for 2 hours. Amount of additives (CaO/SiO<sub>2</sub>): (a) 0/0, (b) 0/0.02, (c) 0/0.04, (d) 0/0.08 and (e) 0/0.16.



**Fig. 6.** Microstructure of specimens sintered at 1350°C for 2 hours. Amount of additives (CaO/SiO<sub>2</sub>); (a) 0/0, (b) 0.06/0, (c) 0.08/0, (d) 0.1/0 and (e) 0.2/0.

Fig. 5는 산화도( $\gamma$ )를 0.009로 고정하고 CaO 첨가없이 SiO<sub>2</sub>의 첨가량을 변화시켜 1350°C에서 2시간 소결한 소결체의 미세구조에 대한 광학현미경 사진이다. 사용한 액칭용액의 조건은 부피비로 염산:황산:증류수=5:20:75이다. 첨가제를 전혀 첨가하지 않은 a)에서는 입자크기가 비교적 균일하고 큰 기공이 입계에 분포되어 있으나 b)의 사진에서 보는 바와 같이 첨가제를 첨가한 경우 대부분의 입자들이 크게 성장하였고 또한 비정상 입성장 과정을 거친 입자들에서 흔히 볼 수 있는 입내 기공들이 다수 존재하고 있으므로 입자성장 과정이 정상 입성장이 아닌 비정상 입성장에 의해 진행된 것으로 추측할 수 있다. 그러나 입자크기분포는 정상분포를 나타내고 있다. 이 비정상입성장의 원인으로는 하소분체의 재분쇄 과정에서 첨가한 첨가제가 분쇄 후 하소분체에 균일하게 분포되어 있지 않아 소결시 국부적인 고농

도 입계 편석층을 갖는 결정립이 형성되었고 이들이 공응온도 이상에서 비정상 입성장을 일으킨 것으로 생각된다.<sup>8)</sup> 그러나 사진 c), d), e)에서는 첨가량이 증가함에 따라 비정상 입성장을 한 거대입자와 입성장이 억제된 작은 입자가 혼재되어 나타나는 입자크기의 이중분포를 나타내고 있다.

Fig. 6은 첨가제 CaO만 단독으로 첨가한 것으로 Fig. 5와 비슷한 경향을 나타내지만 CaO를 0.2 wt%로 비교적 다량 첨가시 비정상적인 입성장 억제 효과가 Fig. 5의 e)에 비해 더 큼을 볼 수 있으며, Fig. 7은 첨가제 CaO와 SiO<sub>2</sub>를 복합적으로 첨가한 경우로 Fig. 5, 6과 비교하여 첨가량 증가에 따른 비정상 입성장 억제효과가 현저하게 큼을 관찰할 수 있다.

Fig. 8은 산화도  $\gamma=0.009$ 에서 CaO 첨가없이 SiO<sub>2</sub> 첨가량에 따른  $\mu_r$ -T 특성을 나타내고 있다. 첨가제를 첨가

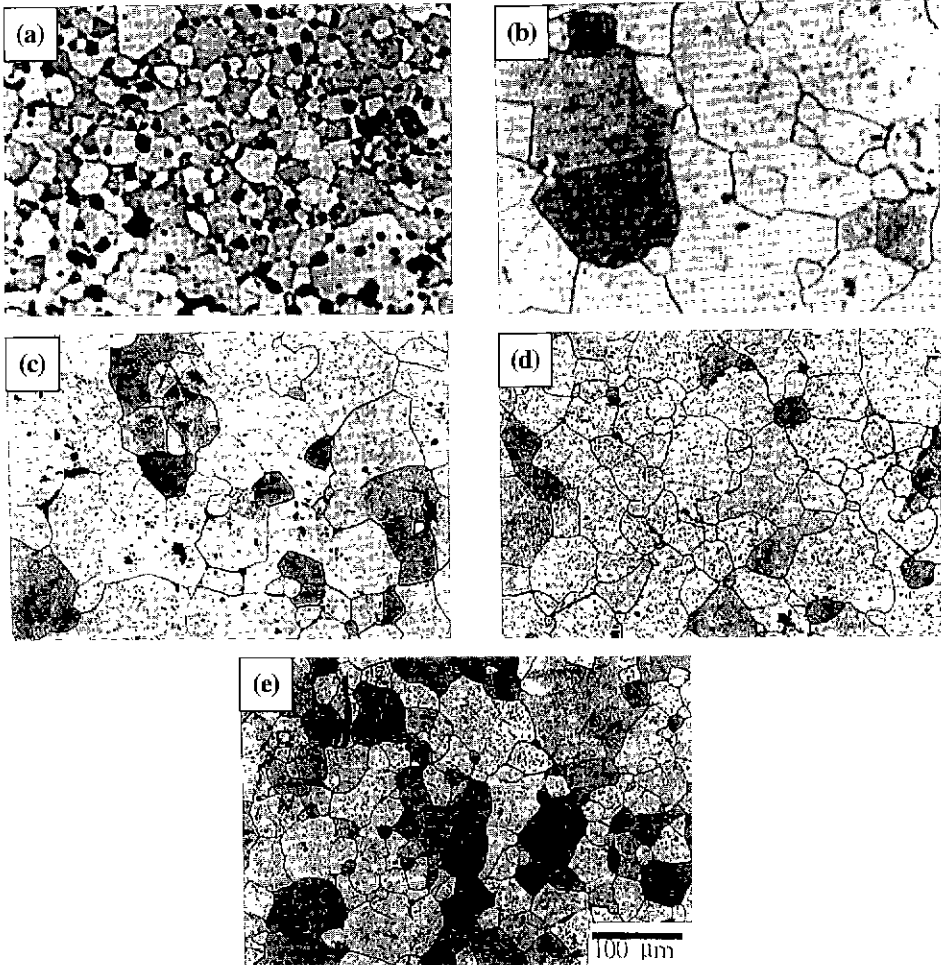


Fig. 7. Microstructure of specimens sintered at 1350°C for 2 hours. Amount of additives (CaO/SiO<sub>2</sub>); (a) 0/0, (b) 0.06/0.02, (c) 0.08/0.04, (d) 0.1/0.08 and (e) 0.2/0.16.

하지 않았을 때 초투자율( $\mu_i$ ) 값이 가장 크게 나타났으며, SiO<sub>2</sub>를 첨가한 경우 초투자율의 감소가 크게 일어났으며 첨가량의 변화에 따른 상온 초투자율의 변화는 관찰되지 않았다. 이는 Fig. 5의 그림에서 보여지듯이 SiO<sub>2</sub>의 첨가에 의한 비정상 입성장에 의해 입자의 크기는 증가하였으나 입계 이동속도의 증가로 인해 입자내부에 포획된 기공들이 소결 이후에도 입계확산을 통해 소멸되지 않고 입내기공의 형태로 다수 잔존하기 때문에 자벽이동이 방해받아 나타난 결과로 보여진다.

Fig. 9는 산화도  $\gamma=0.009$ 에서 CaO 0.06 wt% 첨가에 대한 SiO<sub>2</sub> 첨가량 변화에 따른  $\mu_i$ -T 특성으로 전체적으로 앞의 Fig. 8과 비교해 보면 SiO<sub>2</sub> 무첨가시의  $\mu_i$ -T 특성거동을 제외하면 첨가제를 복합으로 첨가한 경우 더 나은 온도 안정화거동을 보이고 있다.

Fig. 10은 산화도  $\gamma=0.009$ 에서 CaO 0.08 wt% 첨가에

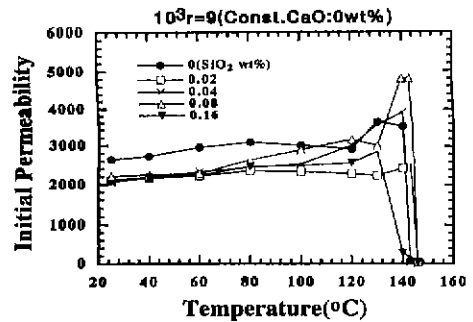


Fig. 8.  $\mu_i$ -T characteristics of Mn-Zn ferrite with variation of additives (SiO<sub>2</sub>/CaO) at constant oxidation degree;  $\gamma=0.009$ .

대해 SiO<sub>2</sub> 첨가량 변화에 따른  $\mu_i$ -T 특성을 보여주고 있다. 이 그림에서 상온 초투자율( $\mu_i$ ) 값을 보면 SiO<sub>2</sub>를

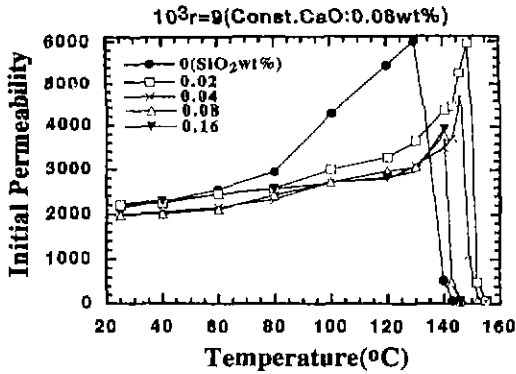


Fig. 9.  $\mu_T$ -T characteristics of Mn-Zn ferrite with variation of additives ( $\text{SiO}_2/\text{CaO}$ ) at constant oxidation degree;  $\gamma=0.009$ .

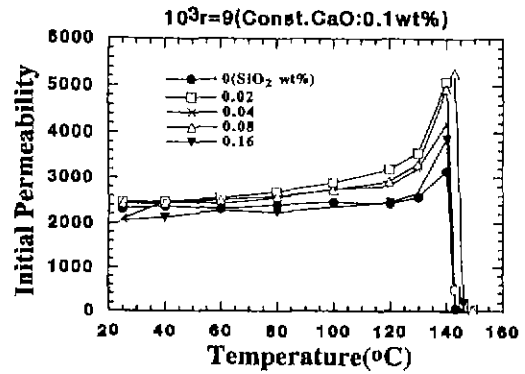


Fig. 11.  $\mu_T$ -T characteristics of Mn-Zn ferrite with variation of additives ( $\text{SiO}_2/\text{CaO}$ ) at constant oxidation degree;  $\gamma=0.009$ .

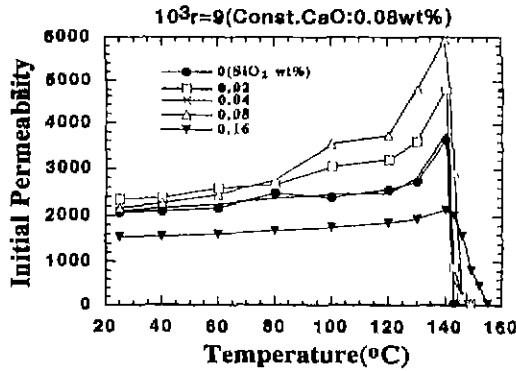


Fig. 10.  $\mu_T$ -T characteristics of Mn-Zn ferrite with variation of additives ( $\text{SiO}_2/\text{CaO}$ ) at constant oxidation degree;  $\gamma=0.009$ .

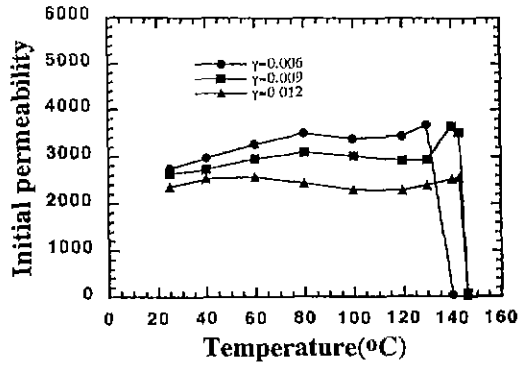


Fig. 12.  $\mu_T$ -T characteristics of Mn-Zn ferrite at 100 kHz with variation of oxidation degree ( $\gamma$ ).

0.02 wt% 첨가시 가장 높은 값을 나타내며  $\text{SiO}_2$ 를 단독으로 첨가한 경우보다 복합으로 첨가할 경우 0.08 wt%까지는 초투자율값의 증가를 보이나  $\text{SiO}_2$ 를 0.16 wt% 첨가시 현저하게 저하됨을 관찰할 수 있다.  $T_c$  온도 이하 전온도구간에서 온도 변화에 따른 초투자율의 변화가 상당히 작음을 알 수 있다.

Fig. 11은 산화도  $\gamma=0.009$ 에서 CaO 첨가량 0.1 wt% 일 때  $\text{SiO}_2$  첨가량 변화에 따른  $\mu_T$ -T 특성으로, 여기에서도  $\text{SiO}_2$ 를 단독으로 첨가한 경우 복합으로 첨가한 경우보다  $\mu$ 값이 증가됨을 볼 수 있으며,  $\text{SiO}_2$  첨가량을 0.16 wt%로 첨가할 경우 특성의 저하가 나타났다. Fig. 10의 결과와 같이 온도안정화거동을 보이고 있다.

Fig. 12는 첨가제를 전혀 첨가하지 않고 산화도( $\gamma$ ) 변화에 따른 초투자율의 온도 특성을 보여주고 있다. 산화도( $\gamma$ )가 0.006, 0.009, 0.012로 증가함에 따라 초투자율값의 감소를 볼 수 있는데, 이는 산화도가 증가할 수록 Mn-Zn ferrite에 과잉으로 존재하던  $\text{Fe}^{2+}$  이온이  $\text{Fe}^{3+}$

이온으로 가수전이하면서 초투자율에 영향을 주는 자기 이방성에너지의 변화를 크게하여 초투자율값의 감소를 가져오는 것으로 생각된다. 일반적으로 자기 이방성에너지가 0일 때 초투자율( $\mu$ )값의 부극대치(second maximum peak)가 나타나는 것으로 알려져 있다.

Fig. 13은 첨가제 CaO,  $\text{SiO}_2$  변화량에 따른 상대손실계수( $\tan\delta/\mu$ )를 나타낸 것이다. CaO를 첨가하지 않고  $\text{SiO}_2$ 만 단독으로 첨가한 경우  $\text{SiO}_2$  첨가량이 증가함에 따라 상대손실계수가 증가하는 경향을 보이며, CaO와  $\text{SiO}_2$ 를 복합으로 첨가할 경우  $\text{SiO}_2$  첨가량 증가에 따라 상대손실계수는 감소하는 경향을 나타내며, 단독첨가시 보다 상대손실계수가 상대적으로 작음을 알 수 있다.

Fig. 14는 첨가제를 첨가하지 않고 각주파수에서 산화도 변화에 따른 상대손실계수를 나타내었다. 주파수 1, 10, 100 kHz에서는 산화도 증가에 따른 상대손실계수가 변화없이 거의 일정하나, 1000 kHz에서는 저주파 영역에 비해 상대적으로 큰 상대손실계수 값을 나타내며 산

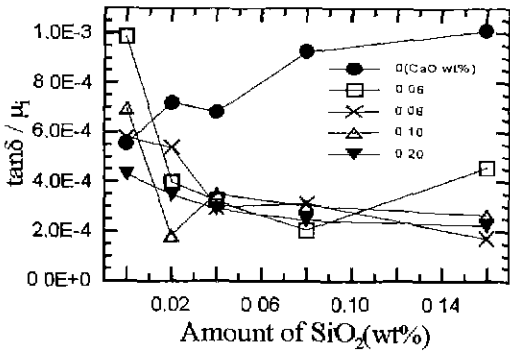


Fig. 13.  $\tan\delta/\mu_r$  characteristics of Mn-Zn ferrite at 1000 kHz with variation of additives ( $\text{SiO}_2/\text{CaO}$ ) at constant oxidation degree;  $\gamma=0.009$

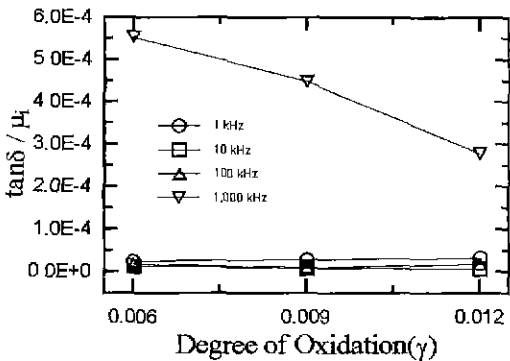


Fig. 14.  $\tan\delta/\mu_r$ -frequency characteristics of Mn-Zn ferrite at 1000 kHz with variation of oxidation degree.

화도 증가에 따라 감소함을 보이고 있다.

#### 4. 결 론

이상과 같은 결과로서 본 실험에서 하고자 하였던  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  첨가량비와 소결시 소결분위기 제어를 통하여 이들이 미세구조 및 자기적 특성에 미치는 영향을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1.  $\text{SiO}_2$  첨가량이 0.04 wt%까지는 소결밀도가 증가하나, 그 이상 첨가했을 때는 일정하거나 다소 감소하였다.  $\text{CaO}$  첨가량이 0.06 wt%에서 현격한 밀도 증가가 관찰되나, 첨가량이 증가할 수록 밀도는 감소하는 경향을 보였다.  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{CaO}$ 를 단독 첨가했을 때보다 복합 첨가시 더 높은 소결밀도를 얻을 수 있었다.

2. 상온(25°C)에서 초투자율 값의 범위는 2000~3000 정도의 값을 나타내고 있으며, 산화도( $\gamma$ )가 증가함에 따라 온도안정화 거동을 보이며 첨가제를 단독 첨가한 경우보다 복합으로 첨가한 경우  $\mu_r$ -T 특성이 향상됨을 볼 수 있었다. 또한 산화도( $\gamma$ ) 증가에 따라 초투자율 값이 감소함을 보였다.

3. 주파수 1000 kHz에서 산화도( $\gamma$ ) 증가에 따라 상대손실계수( $\tan\delta/\mu_r$ )가 감소하였으며 첨가제를 단독으로 첨가한 경우 첨가량 증가에 따라 상대손실계수( $\tan\delta/\mu_r$ ) 값이 감소하는 경향을 보였고 온도 증가에 따라 상대손실계수가 증가하는 경향을 보였다.

#### 감사의 글

이 연구는 1996년도 교육부 신소재 학술연구조성비 지원에 의하여 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. E. C. Snelling, *Soft Ferrites Properties and Applications*, 2nd ed., edited by Butterworths, 1-25 (1988).
2. 허원도, "고투자율 Soft Ferrite의 최신기술 동향," 한국자기학회 자성재료 심포지움 논문집, 26-32 (1993).
3. J. A. T. Taylor, S. T. Reczek and A. Roscn, "Soft Ferrite Processing," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **74**(4), 91-94 (1995).
4. B. Hoekstra, E. M. Gyorgy, P. K. Gallagher, D. W. Johnson Jr., G. Zydzik and L. G. Van Uiter, "Initial Permeability and Intrinsic Magnetic Properties of Polycrystalline MnZn-ferrites," *J. Appl. Phys.*, **49**(9), 4902-4907 (1978).
5. T. Mochizuki, "Relations between Microstructure and Core Loss in MnZn Ferrites for Power Applications," *Sixth International Conference on Ferrites*, 53-58 (1992).
6. H. L. Tuller and H. I. Yoo, "Electrical Property-Phase Equilibria Correlations in Manganese-Zinc Ferrites," *Fourth International Conference on Ferrites*, 315-324 (1984).
7. R. Morineau and M. Paulus, "Chart of  $\text{Po}_2$  versus Temperature and Oxidation Degree for Mn-Zn Ferrites in the Composition Range," *IEEE Trans. Magn.*, **Mag-11**(5), 1312-1314 (1975).
8. A. D. Giles and F. F. Westendorp, "The Effect of Silica on the Microstructure of MnZn Ferrites," *J. Phys.*, **4**(38), C1-317-320 (1977).