

粒子分布가 Mn-Zn Ferrite의 電磁氣的 物性에 미치는 影響

강남규 · 서정주 · 신명승* · 한영호

성균관대학교 재료공학과

*이수세라믹(주)

(1998년 7월 6일 접수)

The Effects of Particle Size Distribution on Electromagnetic Properties of Mn-Zn Ferrites

N. K. Kang, J. J. Suh, M. S. Shin* and Y. H. Han

Sungkyunkwan University, Suwon, Korea

*Isu Ceramic, Seoul, Korea

(Received July 6, 1998)

요 약

고주파 저손실 재질로 사용되는 Mn-Zn ferrites의 제조공정 중 입도분포제어가 전자기적 물성에 미치는 효과에 관하여 연구하였다. 입도분포는 분쇄시간을 변화시켜 제어하였으며 철의 유입을 막기위하여 지르코니아볼을 사용하였다. 분쇄시간이 증가함에 따라 입자크기는 2.1 μm 에서 1.0 μm 로 감소하였으며, 비표면적은 0.55에서 3.21 m^2/g 으로 증가하였다. 비표면적 값이 증가할수록 소결체의 밀도는 증가하였으며, 높은 비표면적을 가진 분말의 경우 1300°C 이상의 고온에서 소결할 때 불균일한 미세구조와 과대입성장이 발생하였으며, 전자기적 물성감소가 나타났다.

ABSTRACT

The effects of particle size distribution have been investigated on the high frequency low loss Mn-Zn ferrites. The particle size distribution was controlled by milling time. Zirconia ball and engineering plastic jar were employed to avoid iron contamination from the milling media. As increasing the milling time, BET value was increased from 0.55 to 3.21 m^2/g and mean particle size was decreased from 2.1 μm to 1.0 μm . The large specific surface area of initial powder resulted in the high density of sintered core. However, starting powders with high BET lead to inhomogeneous grain growth as well as poor electromagnetic properties at sintering temperature above 1300°C.

Key words : Mn-Zn Ferrites, Particle size, BET, Power loss, Permeability

1. 서 론

Switching mode power supply(SMPS)에 사용되는 transformer core는 전자제품의 소형화로 인해 사용범위가 고주파영역으로 확대되고 있으며, core 재질은 투자율을 증가시키고 전력손실을 감소시키기 위한 방향으로 연구되고 있다.¹⁾ 이러한 SMPS에 사용되는 power ferrite는 높은 포화자속밀도와 초기투자율, 낮은 전력손실의 특성이 요구되며, 특히 작동온도에서 전력손실을 최소화시키는 것이 중요하다. Mn-Zn ferrites가 높은 투자율과 낮은 손실특성을 갖기 위해서는 원료 물질의 순도, 첨가제의 양과 분포, 미세구조 등의 제어가 매

우 중요한 요인으로 보고되었다.^{2,5)} 고주파 저손실 특성을 만족시키기 위해서는 균일한 미세구조와 고저항의 입계절연층을 형성시키는 것이 요구된다. 또한 소결체의 밀도를 가능한 높여 주어야하며, 소결체 내부의 기공은 두 입계사이에 존재하도록 하는 것이 바람직하다. 이러한 미세구조의 제어는 소결조건, 첨가제, 초기입자분포 등의 공정변수에 의존하게 된다. 이 중 초기입자분포는 소결체의 미세구조, 적절한 소결온도의 선택 등에 영향을 주는 요인이 된다. 입자크기가 작아지면 분말자체의 반응성이 증가하게 되어 소결온도를 낮추어 주게 된다. 그러나 입자크기가 작아질 경우 분말제조 및 성형공정에 있어서 세심한 제어가 요구되며, Chol 등이 보고한

바와 같이 미세구조상에서 비정상 입자성장을 일으켜 전자기적 물성을 감소시키는 요인으로 작용될 수 있다.⁶⁾ 본 연구에서는 분쇄공정을 제어하여 서로 다른 초기입자 분포를 가진 Mn-Zn ferrites 분말을 제조한 뒤 서로 다른 온도에서 소결하여, 초기입자 분포가 최종소결체의 미세구조 및 전자기적 특성에 미치는 영향을 관찰하였다.

2. 실험방법

고주파 저손실 특성을 갖는 조성인 53mol% Fe₂O₃-36mol% MnO-11mol% ZnO를 칭량하여 습식법으로 혼합한 후 spray dryer를 통하여 건조하였고, 950°C에서 3시간 동안 하소하였다. 일반적인 Mn-Zn ferrites 제조 시에는 볼밀을 통하여 분쇄를 행하게 되며 매개체로 steel ball을 주로 사용한다. 볼밀을 이용한 분쇄는 마찰에 의한 기계적인 공정이기 때문에 분쇄시간이 경과함에 따라 분쇄되는 입자의 크기뿐만 아니라 슬러리 내로 유입되는 불순물의 양 또한 증가하게 된다. 특히 매개체로부터 유입된 금속형태의 철과 크롬 등은 모재의 조성뿐만 아니라 미세구조의 변화를 가져오게 된다. 따라서 본 연구에서는 이러한 오염에 의한 간섭효과를 제거하고 분쇄시간에 따른 초기입자분포 변화를 관찰하기 위하여 내마모성 플라스틱 jar와 지르코니아 ball을 이용하여 planetary mill에서 시간을 변화시키며 분쇄하였다.

분쇄과정에서는 입계에 고저항층을 형성하는 것으로 알려진 SiO₂와 CaO를 기본적인 첨가제로 첨가하였으며 PVA(polyvinyl alcohol) 바인더를 액상으로 1 wt% 넣은 후, atomizer 형태의 분무건조기를 이용하여 과립화시켰다.^{7,8)} 과립화한 분말 15 g을 칭량하여 약 1.7 ton/cm²의 압력으로 외경 3 cm, 내경 2 cm, 높이는 약 1 cm의 크기를 갖는 toroid 형태의 성형체를 만들었다. 별도의 전기로에서 바인더를 제거한 후 1200°C, 1280°C,

1320°C, 1350°C의 온도구간에서 각각 3시간씩 소결을 수행하였다. 소결과 냉각시에는 Fe²⁺ 이온 농도를 일정하게 유지시켜 주기 위하여 Morineau 등이 제안한 상평형도를 이용하여 산소분압을 제어하였다.⁹⁾ 초기입자분포는 Fritsch사의 입도분석기를 이용하여 측정하였고, 비표면적은 Micromeritics의 Gemini 2375 Unit을 이용하였다. 소결체의 밀도는 Micromeritics사의 gas pycnometer를 이용하여 관찰하였다. 전력손실은 Iwatsu사의 B-H analyzer를 이용하여 100 kHz, 2000 Gauss 조건으로 25°C~110°C 범위에서 측정하였으며, 초기투자율은 Hewlett-Packard사의 4284A LCR meter를 사용하여 측정하였다. 소결체의 미세조직은 연마한 시편을 불산(1):염산(4)의 용액으로 에칭후 광학현미경과 PC에 연결된 image analyzer(Image pro-plus:Media cybernetic Co.)를 이용하여 입자의 크기와 분포를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Iron contamination

일반적으로 분쇄는 마찰을 일으키는 기계적인 공정을 통하여 일어나게 되며 공정 중 매개체의 마모에 의한 불순물의 유입은 피할 수 없는 문제이다. 본 실험에서는 스틸 볼과 지르코니아 볼을 매개체로 사용하여 매개체의 유입이 Mn-Zn ferrites에 미치는 영향을 살펴보았다. Fig. 1은 분쇄시 매개체로 스틸 볼과 지르코니아 볼을 이용하였을 때 나타나는 초기투자율과 전력손실을 분쇄시간과 온도의 함수로 표시한 것이다. Fig. 1(a)에는 전력손실의 최소값과 제2차 초기투자율의 최고값(second permeability maximum)이 나타나는 온도가 분쇄시간에 의하여 낮은 온도쪽으로 이동함을 관찰할 수 있다. 이러한 현상은 주조성인 Fe₂O₃의 성분비가 증

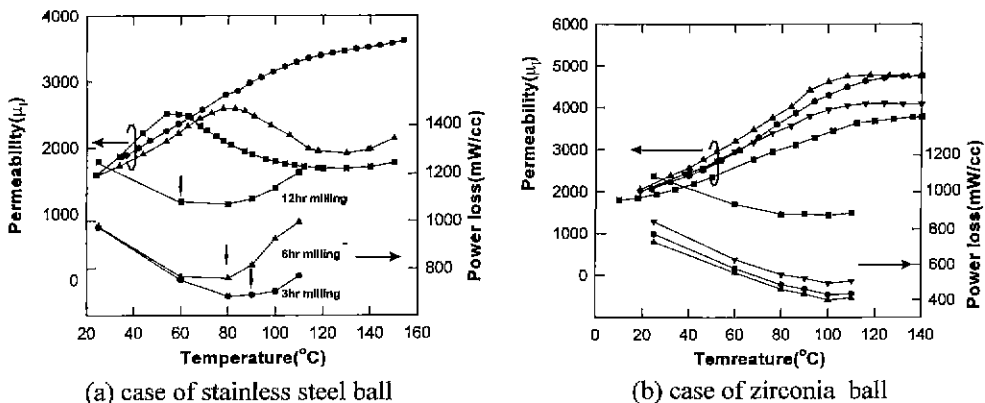


Fig. 1. Effect of iron contamination on power loss and initial permeability.

가할 경우 나타나는 현상과 유사한 경향으로 매개체로 사용된 스틸볼로부터 철 이온이 시간에 따라 유입되어 나타난 현상이다. 그러나 Fig. 1(b)에서 처럼 매개체로 지르코니아 볼을 사용한 경우에는 분쇄시간이 증가하여도 전력손실의 최소값과 제2차 초기투자율의 최고값이 나타나는 온도가 변화되지 않았다.

3.2. 입도분포와 미세구조

950°C에서 3시간 동안 하소한 상태의 분말은 0.1 μm에서 100 μm에 이르는 넓은 분포를 가지고 있었으며, 앞에서 기술한 바와 같이 지르코니아 볼을 매개체로 하여 20분, 90분, 180분, 360분으로 분쇄시간을 변화시켜 초기입자분포를 제어하였다. 시간을 달리하여 분쇄한 분말의 크기와 표준편차, BET 값을 Table 1에 정리하였으며, 이 중 20분, 180분, 360분 분쇄한 분말의 형태를 Fig. 2에 나타내었다.

분쇄시간이 증가함에 따라 평균입자크기의 감소와 비표면적이 증가하는 일반적인 경향이 나타났다. 분쇄시간이 증가함에 따라 표준편차의 절대값은 감소되나 평균입자와의 비는 증가하고 있어 입자의 분포가 상대적으로 넓어짐이 관찰되었다.

Fig. 3은 분쇄시간을 달리한 분말을 1200°C에서 3시간동안 소결한 시편의 grain size와 분포를 image analyzer를 통하여 분석한 결과이다. 1200°C에서 소결

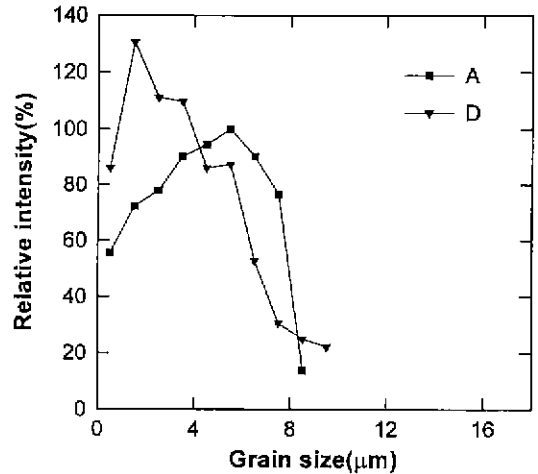


Fig. 3. Grain size distribution with various specific surface areas at 1200°C sintering.

한 시편의 경우 초기입자의 비표면적이 0.55 m²/g인 시편(A)보다 비표면적이 3.21 m²/g인 시편(D)의 grain size가 상대적으로 작게 나타났으며, 전체적으로 A, D 시편 모두 10 μm 이하의 크기를 갖는 grain들이 균일하게 분포하는 것으로 나타났다. 각 시편의 평균 grain size를 계산하여 보면 A 시편이 5.5 μm로 D 시편의 3.8 μm보다 큰 값을 보이고 있다. 각 분말의 초기 입자크기를 고려하여 볼 때 분말의 비표면적이 큰 D 시편의 경우 A 시편보다 상대적으로 활발한 grain 성장을 이룬 것으로 보인다. 소결온도를 1320°C로 높임에 따라 높은 비표면적을 가진 시편에 있어서 불균일한 입성장이 두드러지게 나타남을 관찰하였으며 이에 관한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라 높은 비표면적을 가진 D 시편이 A 시편에 비하여 grain size가 증가하였다. 시편 A의 경우에는 20 μm 이하의 상대적으로 균일한 분포를 이루고 있으나 비표면적이 큰 D 시편의 경우에는 30 μm 정도의 큰 grain을 포함한 넓은 범위의

Table 1. Effect of Milling Condition on Particle Size, Standard Deviation and BET

Milling time (min)	Mean particle size (μm)	Standard deviation (μm)	BET (m ² /g)	Code
20	2.1	1.37	0.55	A
90	1.85	1.24	1.04	B
180	1.38	1.18	1.97	C
360	0.98	0.99	3.21	D

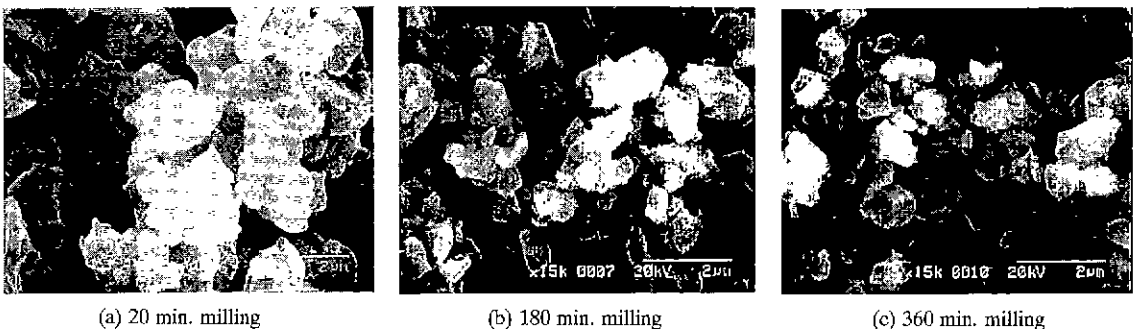


Fig. 2. Morphology of particles with various specific surface areas.

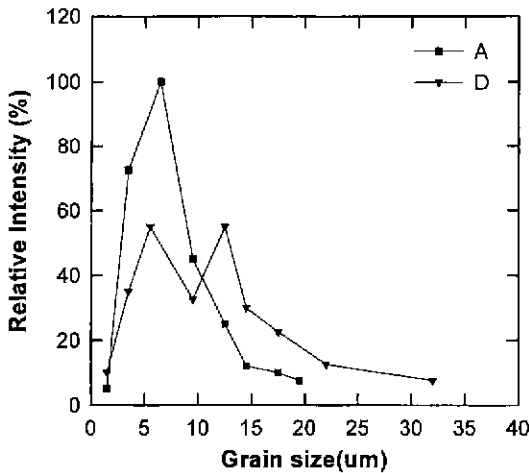


Fig. 4. Grain size distribution with various specific surface areas at 1320°C sintering.

불균일한 분포를 보이고 있다.

이러한 불균일한 입자성장 거동은 초기 입자분포의 분산정도와 매우 밀접한 경향을 보이고 있다. 앞에서 나타낸 바와 같이 분쇄시간이 증가함에 따라 평균값과 표준편차값의 비율이 증가하고 있으며, 이는 입자분포상에서 큰 입자와 작은 입자들간의 상대적인 크기 차이가 커짐을 의미한다. 따라서 D 시편의 경우는 초기 소결영역에서 소결 구동력인 곡률반경 차이가 크게 나타남으로 입자간 계면영역에서 광범위한 확산거동 차이를 가지게 되어 불균일한 입성장을 형성한 것으로 사료된다. 또한 이러한 현상은 소결온도가 증가되어 전체적인 소결 구동력이 커지는 경우 입자간의 확산을 더욱 촉진하

여 불균일 입성장의 심화를 가져오게 된 것으로 보인다. 특히 D 시편을 1300°C 이상의 온도에서 소결할 때에는 Fig. 5에서 처럼 다수의 기공을 포획하며 100 μm 이상의 비정상적인 과대입성장을 이룬 grain이 다수 관찰되었다. 이러한 과대입성장의 원인은 매우 작은 입자들이 부분적으로 응집된 곳에서 발생한 것으로 사료된다. 작은 입자들이 모여 있는 위치에서는 상대적으로 낮은 온도에서 소결이 진행되게 되며 소결 초기단계에서 큰 grain을 형성하게 된다. 초기에 형성된 큰 grain은 주위에 존재하는 작은 크기의 grain을 흡수하면서 지속적으로 성장한 것으로 판단된다.

3.3. 입자분포와 소결밀도

Fig. 6에 비표면적과 소결온도에 따른 소결체의 밀도를 나타내었다. 모든 소결온도 구간에서 시편들은 비표면적이 증가함에 따라 소결체의 밀도가 증가하는 것이 관찰되었다. 1200°C 소결의 경우 BET값이 0.55 m²/g과 1.04 m²/g를 가진 시편은 gas pycnometer를 이용한 겉보기 밀도가 이론밀도값에 근접하는 값을 나타냈다. 이러한 결과는 open pore가 소결체 내부의 기공까지 연결되어 나타난 현상으로 치밀화가 제대로 진행되지 않은 결과이다. 소결체의 밀도를 높이는 것은 Mn-Zn ferrites의 전자기적 특성을 향상시키기 위해서 요구되며, 비표면적이 증가함에 따라 나타나는 밀도증가는 긍정적인 효과라고 생각된다. Fig. 6에 나타난 결과를 살펴보면 높은 비표면적을 가진 시편의 경우 소결온도가 증가함에 따라 나타나는 밀도의 증가폭이 감소하는 것이 관찰되었다. 이러한 증가율의 감소는 높은 비표면적을 가진 시편은 소결시 높은 입제이동속도를 가진 불균일 입

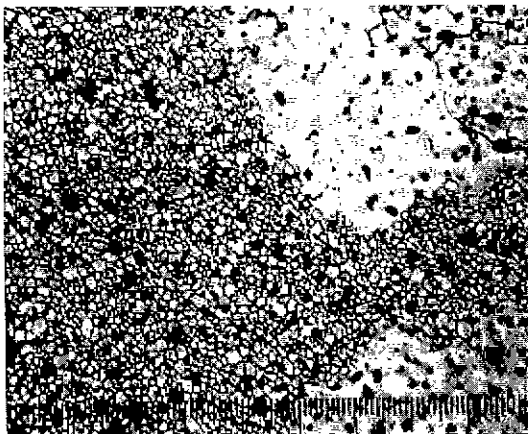


Fig. 5. Microstructure of Mn-Zn ferrites with exaggerated grain growth. 1320°C sintering (D powder).

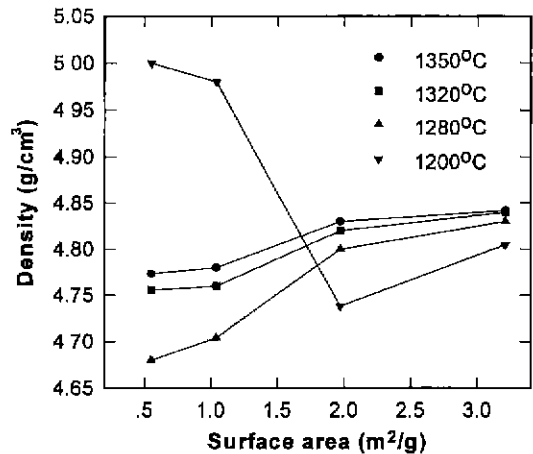


Fig. 6. Density with various sintering temperatures and specific surface areas.

자성장에 의해, 입계에 존재하여야 하는 기공들이 입자 내부에 남게 되어 전체적으로 밀도의 증가폭을 감소시킨 것으로 사료된다.

3.4. 전력손실

100 kHz, 2000 Gauss, 100°C 조건에서 측정된 전력손실값(power loss)을 소결온도와 비표면적에 따라 Fig. 7에 나타내었다. 소결온도가 1200°C인 경우 비표면적이 0.55 m²/g의 값을 가지는 시편(A)의 전력손실값이 1280 mW/cc로 가장 높게 나타났으며 비표면적이 증가함에 따라 전력손실값은 감소하여 비표면적이 3.21 m²/g인 시편(D)은 650 mW/cc로 가장 낮은 값을 나타내었다. 소결온도가 상대적으로 낮다는 점과 앞절에서 기술한 밀도를 고려하여 볼 때 비표면적의 증가가 시편의 치밀화를 증진시켜 전력손실의 감소를 나타낸 것으로 사료된다. 소결된 시편에 내재하는 기공은 자기이력손실을 증가시키는 주된 원인 중의 하나이며, 1200°C에서 소결한 시편의 경우 밀도 data에서 살펴본 바와 같이 기공의 대부분이 open pore로 존재하는 치밀하지 못한 미세조직을 가지고 있는 A시편에 비하여, 4.8 g/cm³의 높은 밀도를 가진 D 시편이 내재하는 기공을 충분히 제거하여 낮은 자기이력손실을 보인 것으로 사료된다.

소결온도가 1320°C인 시편의 전력손실 결과는 앞에서 설명한 것과는 다른 경향을 보이고 있다. 비표면적이 0.55 m²/g의 값을 가지는 시편(A)의 밀도는 4.75 g/cm³을 나타내었으며 비표면적이 3.21 m²/g인 시편(D)은 4.85 g/cm³의 값을 나타내었으나, 측정된 전력손실값은 A 시편이 D 시편에 비하여 1/2 정도로 작은 값을 나타내었다. 이러한 현상은 치밀화를 통한 자기이력손실의

감소만으로 설명하기 어렵다. 1320°C에서 소결한 시편의 미세구조를 나타낸 Fig. 4에 따르면 높은 비표면적을 가지고 있는 D 시편의 경우 상대적으로 불균일한 미세구조를 가지고 있다. Grain의 크기분포가 넓은 D 시편의 경우에는 인가된 자장에 의하여 domain의 이동시 입계에 의해 방해로 적게 받는 큰 grain과 입계에 의한 방해가 큰 작은 grain 간에 진행되는 magnetization의 차이가 발생하게 되며, 이에 따라 시편내부에 strain을 일으키므로 전력손실을 증가시키게 되는 것으로 사료된다. 또한 1320°C에서 소결한 D 시편의 경우 수백 μm 이상의 과대입성장을 이룬 grain이 상당수 존재하는데 이 grain의 경우 자기이력손실과 와전류의 손실을 동시에 증가시키는 작용을 한 것으로 판단된다. 따라서 Fig. 6과 Fig. 7의 결과에서 처럼 1320, 1350°C에서 소결하여 일정수준 이상의 밀도(4.75 g/cm³)를 가진 경우에 밀도값 보다는 작고 균일한 미세구조를 가진 시편에서 더 우수한 전력손실 특성을 보이고 있다. 1280°C에서 소결한 경우는 측정값 간에 경향을 명확히 구분하기는 곤란하나 전반적으로 앞에서 살펴본 양자간의 효과가 복합적으로 나타난 것으로 사료된다. 이상의 미세구조와 밀도를 전력손실값과 관련지어 고려해 볼 때 100 kHz 영역에서 낮은 전력손실값을 가지는 위해서는 4.75 g/cm³ 이상의 밀도값과 균일한 미세구조가 동시에 요구되며 본 실험조건에서는 1.04 m²/g의 시편을 1320°C에서 소결한 경우 2000 gauss, 100°C에서 397 mW/cc로 가장 낮은 값을 나타내었다.

3.5. 초기투자율

비표면적과 소결온도 변화가 Mn-Zn ferrites의 초기 투자율에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 Fig. 8에 각 시편의 온도에 따른 초투자율 변화를 나타내었다. 소결온도가 1200°C인 경우에는 비표면적이 증가함에 따라 초투자율값이 증가하였다. 이러한 결과는 소결온도가 낮고 비표면적이 작을수록 소결이 제대로 진행되지 않아 나타난 현상으로 생각된다. BET와 밀도관계를 나타낸 Fig. 6에서 처럼 소결이 제대로 진행되지 않은 A 시편의 경우 입계와 기공이 domain wall의 움직임을 방해하여 초투자율을 감소시킨 것으로 사료된다. 그러나 B, C, D 순으로 BET 값이 증가하게 되면 소결밀도의 증가와 함께 초기투자율값의 증가가 나타났다. 소결온도가 1320°C인 경우 상온 부근에서는 초투자율값의 변화가 크게 나타나지는 않았지만 제2차 최대값이 나타나는 100°C 부근의 온도에서는 두드러진 변화가 관찰되었다. D 시편에 비하여 밀도값은 작지만 균일한 미세구조를 가지고 있는 B 시편이 상대적으로 높은 투자율 값을 100°C 부근에서 나타내었다. 이러한 원인은 전력손실

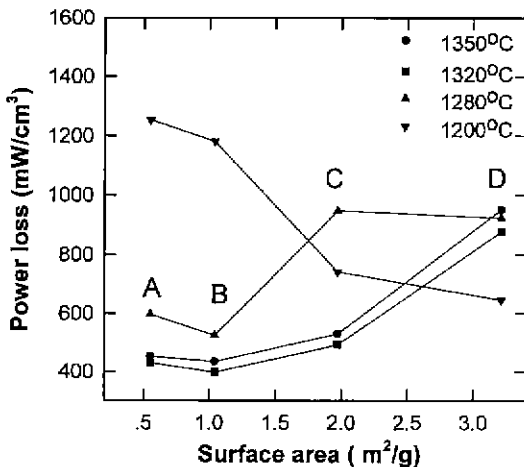


Fig. 7. Power loss with various sintering temperatures as a function of specific surface area.

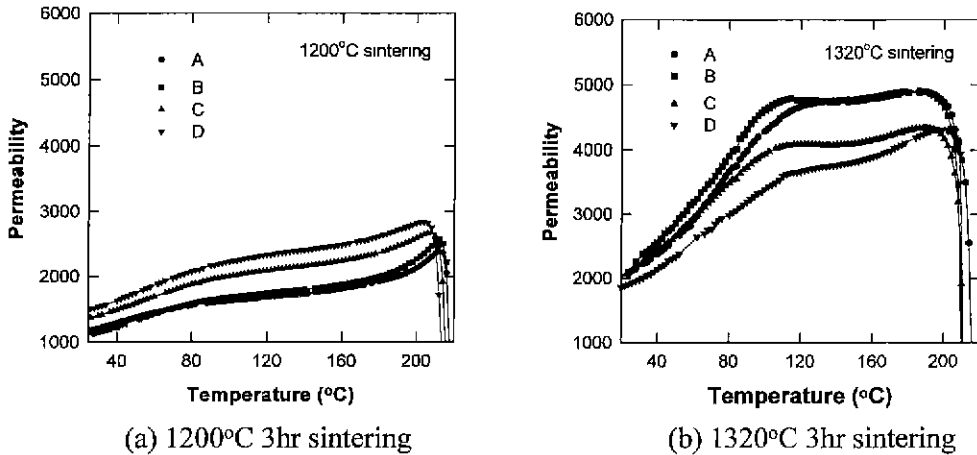


Fig. 8. Temperature dependence of initial permeability with various sintering temperatures and specific surface area (10 kHz, 10 mV).

결과에서 살펴본 바와 같이 균일한 미세구조를 가진 시편의 경우, 미세구조상에서 자화가 균일하게 발생하여 전체적인 투자율이 증가된 것으로 사료된다. 이에 반하여 불균일한 미세구조를 가지고 있는 D 시편의 경우에는 미세구조상에서 불균일한 자화현상으로 부분적인 상쇄가 발생하였기 때문에 판단된다. 이러한 원인 이외에도 과대입성장에 인한 고립된 기공의 존재 역시 전체 투자율을 감소시킨 원인으로 생각된다.

4. 결 론

Mn-Zn ferrites 제조시 steel ball에 의한 오염(contamination)을 제거하기 위하여 지르코니아 ball을 이용하고, 분쇄시간을 변화시켜 초기입자분포를 제어한 분말을 서로 다른 온도에서 소결하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 소결온도가 높은 경우(1320°C) 분말의 비표면적이 큰 시편의 경우 불균일한 입성장이 나타났으며 전력손실값의 증가와 초투자율값(μ)의 감소가 관찰되었다.

2. 소결온도가 낮은 경우(1200°C) 비표면적이 큰 시편의 경우 치밀화가 촉진되어 전력손실의 감소와 투자율의 증가가 나타났다.

3. 비표면적 $1.04 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하의 값을 갖는 시편의 경우 1320°C 이상의 고온소결시 과대입성장이 없이 균일한 미세구조와 낮은 전력손실특성을 얻을 수 있었다.

REFERENCES

1. K. Ishino and Y. Narumiya, "Development of Mangan-

tic Ferrites: Control and Application on Losses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(10), 1469-1474 (1987).

2. C.R. Hendricks, W.R. Amarakoon and D. Sullivan, "Processing of Mn-Zn Ferrites for High-Frequency Switch-Mode Power Supplies," *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **70**(5), 817-823 (1991).

3. H. Tsunekawa, "Microstructure and Properties of Commercial Grade Manganese Zinc Ferrites," *IEEE Trans on Magn.*, **MAG-15**(6), 1855-1857 (1979).

4. E. Otsuki, S. Yamada, T. Otsuka, K. Shoji and T. Sato, "Microstructure and Physical Properties of Mn-Zn Ferrites for High Frequency Power Supplies," *J. Appl. Phys.*, **69**(8), 5942-5944 (1991).

5. N.J. Hellicar and A. Sicignano, "Dynamic Role of Zinc Oxide in the Sintering of Manganese Zinc Ferrites," *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **61**(4), 502-505 (1982).

6. G.R. Chol, "Influence of Milled Powder Particle Size Distribution on the Microstructure and Electrical Properties of Sintered Mn-Zn Ferrites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(6), 34-39 (1971).

7. T. Akashi, "Precipitation in Grain Boundaries of Ferrites and Their Electrical Resistivities-Part I," *NEC Res. Dev.*, **8**, 89-106 (1961).

8. G.C. Jain, B.K. Das and S. Kumari, "On the Origin of Core Losses in a Manganese Zinc Ferrite with Appreciable Silica Content," *J. Appl. Phys.*, **49**(5), 2894-2897 (1978).

9. R. Morineau and M. Paulus, "Chart of PO_2 versus Temperature and Oxidation Degree for Mn-Zn Ferrites in the Composition Range: $50 < \text{Fe}_2\text{O}_3 < 54 : 20 < \text{MnO} < 35 : 11 < \text{ZnO} < 30$ (mol%)," *IEEE Trans. on Magn.*, **MAG-11**(5), 1312-1314 (1975).