

MoO₃ 첨가가 Mn-Zn Ferrites의 투자율에 미치는 영향

장정수 · 신명승* · 한영호

성균관대학교 재료공학과

*이수세라믹(주)

(2000년 11월 3일 받음, 2000년 12월 28일 최종수정본 받음)

MoO₃의 첨가가 Mn-Zn ferrites의 투자율에 미치는 효과를 고찰하였다. 하소 후 분쇄과정에서 MoO₃를 각각 600 ppm, 800 ppm, 1,000 ppm으로 첨가하였다. 소결은 1350 °C에서 3시간 동안 수행 하였으며 냉각 시 산소분압을 조절하였다. 승온속도를 분당 5 °C로 했을 경우 MoO₃를 첨가하지 않은 시편의 경우 8,000정도의 초기투자율 값을 나타내었고 MoO₃를 600 ppm, 800 ppm 첨가한 시편에서는 초기투자율의 값이 13,200, 13,550으로 증가하였다. 그러나 1,000 ppm 첨가한 경우에는 100 μm 이상의 과대입성장이 관찰되었으며 초기투자율 값 또한 감소하였다. 반면에 승온속도를 분당 10 °C로 변화한 시편의 경우 MoO₃ 첨가량이 1,000 ppm일 때 과대입성장이 관찰되지 않았고 초기투자율이 15,000 이상의 높은 값을 나타내었다.

I. 서 론

Mn-Zn ferrites는 용도에 따라 크게 고투자율 재질과 저손실 재질로 구분할 수 있다. 고투자율 재질의 경우 각종 전자기기의 inductor 부품으로 널리 사용되고 있다. 특히 투자율 10,000 이상의 재질의 경우 ISDN등의 통신 부품으로 사용되고 있다. 인터넷의 발달에 따라 통신장비의 사용이 급격히 증가되고 있으며, 투자율 값을 증가시키기 위한 연구가 다각도로 진행되고 있다. 투자율은 측정조건에 따라 다양한 값을 취하는데 외부자장 (H)을 0.1 mA/m 정도로 아주 작게 하여 측정한 값을 초기 투자율이라 한다. 이와 같은 초기 투자율의 경우 자기이방성, 포화자화, 자기변형(자왜) 및 자구의 구조 등에 의하여 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 이러한 고투자율을 구현시키기 위하여 기본 조성인 Zn 또는 Fe의 함량조절, 재료의 순도, 소결 시편의 grain size, density 등 화학조성과 미세구조 제어가 수행된다.

먼저 화학조성 제어에 의한 고투자율을 만족시키기 위해서는 Zn함량에 의한 제어를 들 수 있다. Zn²⁺ 이온은 Mn-Zn ferrites에서 Mn²⁺ 이온을 치환하고 A 격자를 점유한다. Mn 대신 Zn를 첨가할 경우 A 격자의 자기 모멘트가 5 μ_B 만큼 감소하므로 A 격자와 B 격자사이의 상쇄에 의한 순 자기 모멘트는 5 μ_B가 증가하게 된다. 그러나 Mn²⁺를 Zn²⁺로 40 %이상 치환하였을 때는 오히려 최대 자기모멘트는 감소하게 된다. 이러한 현상은 Zn가 비자성 물질이기 때문에 적정 첨가량을 초과하게 되면 A, B 격자

간의 초교환 상호작용의 감소로 자기모멘트가 감소하고 큐리온도(T_c)가 낮아지게 된다. 따라서 적절한 ZnO의 함량이 조절되어야 한다. 또한 포화자화(M_s)가 크고 자기 이방성상수 값(K₁) 이 작을수록 투자율은 증가하게 된다. M_s와 K₁은 화학적 조성에 큰 영향을 받는다. K₁ 값이 양의 값을 갖게 하는 Fe²⁺ ion과 음의 값을 갖게 하는 Fe³⁺ ion 간의 상대적인 비율을 조정하여 K₁의 절대값이 최소가 되는 온도를 결정할 수 있다. 이 온도가 제2차 최대투자율을 나타내는 온도(T_{spm})로 정의되는데 페라이트의 사용온도와 일치하도록 설계되어야 한다. 이러한 조건을 만족시키는 조성으로는 Mn-Zn ferrites의 상평형도에서 ZnO 22 mol% 이상, Fe₂O₃ 50 mol%-55 mol% 조성에서 고투자율의 특성을 만족시키는 것을 알 수 있다[1].

또한 고투자율의 특성을 구현시키는 방법 중 소결밀도 증가 및 grain 성장 등의 방법이 사용되고 있다. Zaag은 평균 grain의 크기가 3~4 μm 이하일 경우 단일 domain이기 때문에 자화기구가 rotation에 의존하지만, 4 μm 이상일 경우 많은 domain이 존재할수 있기 때문에 wall motion에 의하여 자화가 주도되며 초기투자율은 급격히 증가한다고 하였다[2]. Roess는 grain 크기가 증가하면 초기투자율의 증가를 가져오지만, grain size가 증가하더라도 시편 내부에 많은 pore를 포함하게 되면 pore의 영향으로 오히려 초기투자율이 감소되는 현상을 나타낸다고 하였다[1]. 이러한 미세구조 제어에 의한 초기투자율의 증가를 갖게 하는 방법으로는 소결공정 제어에 의한 방법과 미소첨가제에 의한 방법 등이 있다. 페라이트는 승온시 치

밀화가 진행되는 동안 많은 양의 산소를 방출하게 되며 이러한 반응을 조절하기 위하여 승온속도와 산소분압을 적절히 선택해야 한다. Ishino 등은 고투자율 재질을 얻기 위하여 고온에서 소결해야 하며 승온시 낮은 산소분압을 유지하여 치밀하고 큰 입자의 미세구조를 갖게 한다고 보고하였다[3].

미소 첨가제에 의해 밀도나 grain size를 증가시켜 초기 투자율을 증가시키는 방법으로는 Drogenik 등은 Bi₂O₃를 적절히 첨가하였을 경우 소결온도 이하에서 액상이 형성되어 소결을 촉진 시킨다고 보고하였다[4]. 또한 Bi₂O₃와 같이 저온에서 액상을 생성하여 소결을 촉진시키는 첨가제로는 MoO₃가 있는데, MoO₃와 ZnO는 710 °C에서 공융반응에 의해 액상을 형성한다고 알려져 있다[5]. Jain 등은 MoO₃를 Mn-Zn ferrites에 적절히 첨가하였을 경우 낮은 온도에서 액상을 생성한다고 보고하였다[6]. MoO₃를 첨가한 시편의 경우 소결 시 3단계의 거동을 나타내게 되는데 첫째 입계면에 액상을 형성하여 물질확산에 의한 입자성장 및 치밀화가 일어나며, 둘째 온도가 점차 증가함에 따라 MoO₃가 증발 되는 현상을 나타내고, 마지막으로 격자확산에 의한 약간의 grain 성장이 일어난다고 하였다[6-8]. 이와 같은 각종 산화물 미소첨가제의 경우 적정량을 첨가 할때는 전자기적 물성 등의 향상을 가져올 수 있지만 과다 첨가 시에는 과대입성장 및 입계의 석출 등에 의하여 오히려 투자율과 같은 물성의 저하를 가져올 수 있으므로 적절한 제어 가 필요하다. 본 논문에서는 MoO₃의 첨가 및 승온속도가 고투자율 Mn-Zn ferrites의 투자율에 미치는 영향에 관하여 고찰하였다.

II. 실험방법

주조성은 Roess[1]가 제안한 고투자율 조성에 대한 상평형도에서 초기 투자율이 20,000~40,000인 구간에서 원료조성을 선택하였고, 이 중 상온에서 높은 투자율을 나타낼 수 있는 53.5 mol% Fe₂O₃, 22.8 mol% MnO, 23.7 mol% ZnO의 조성을 선택하였다. 선택된 분말은 150 g batch를 기준으로 0.1 g의 정밀도로 각각 칭량한 후 원료간의 혼합이 용이한 습식혼합을 선택하였다. 습식혼합 시 불순물의 유입을 막기 위해 engineering plastic jar와 지르코니아 ball을 이용하여 200 rpm에서 30분간 습식 혼합 후 pan dry를 하였다. 또한 혼합시 원료분말의 엉김과 손실을 최소화하기 위하여 SYNTRON을 powder데비 1.5 wt% 첨가하였다. 혼합된 분말은 알루미늄 도가니에 담아

상자형 전기로에서 하소하였다. 하소는 950 °C에서 3시간 동안 수행하였다. 하소가 끝난 분말은 planetary mill을 사용하여 2시간 30분 동안 분쇄하였다. MoO₃의 경우 하소 후 milling시에 각각 400 ppm-1,000 ppm 첨가하였다. 결합제로 PVA(polyvinyl alcohol) 0.7 wt%, PEG(polyethylene glycol) 0.7 wt%를 액상으로 첨가하였다. 분쇄가 끝난 분말은 곧바로 slurry 상태로 spray dryer를 통하여 분무건조 하였다. 과립화된 분말에 성형틀 벽과의 마찰을 줄이기 위하여 윤활제로 Zn-stearate를 0.2 wt% 첨가하였으며, 그 후 15 g씩 칭량하여 green body의 밀도가 3.1 g/cm³이 되도록 toroid 형태로 성형한 후 binder와 각종 유기물들을 제거하기 위하여 binder burn-out을 실시하였다. 소결은 1350 °C로 승온 속도를 5 °C/min, 7 °C/min, 10 °C/min로 각각 실시하였으며, 승온구간에서 500 °C까지는 산소분압을 0.21 atm으로 유지하였으며, 그 이후의 승온구간과 소결온도에서의 산소분압은 1,000 ppm으로 유지하였다. 냉각 시에는 소결온도 상태에 있는 양이온의 산화상태를 유지하기 위하여 다음 식을 따라서 산소분압을 조절하면서 냉각하였다[9].

$$\text{Log } P_{O_2} = A - \frac{14540}{T(K)} \quad (1)$$

위 화학 평형 식에서 P_{O₂}는 산소분압, A는 실험적으로 변화시킬 수 있는 atmosphere parameter, T는 절대온도를 나타낸다. A 값은 7.8로 고정하여 모든 실험에 적용하였다. 이렇게 소결된 시편들의 밀도, 미세구조, 초기투자율을 측정하였다. 초기투자율은 Hewlett-Packard 사의 4284A LCR meter를 이용하여, 10 kHz, 10 mA의 조건으로 측정하였고, 밀도는 아르키메데스 법에 의하여 측정하였으며, TG에 의한 무게변화 측정은 Cahn사의 D101 model의 balance를 이용하여 50 microgram의 정확도로 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

3.1. MoO₃ 첨가량 변화에 따른 물성변화

Fig. 1는 기본 조성에 MoO₃를 400 ppm 첨가한 시편과 첨가되지 않은 시편의 온도에 따른 초기 투자율 변화를 나타내었다. 소결은 1350 °C에서 3시간 동안 실시하였다. MoO₃를 400 ppm 첨가한 경우 초기투자율이 모든 온도 범위에서 증가하였으며, 제2차 초기투자율 최대 값이 나타나는 온도(T_{spm})나 큐리온도(T_c)의 변화는 일어나지 않았다. T_{spm}이나 T_c에 민감한 영향을 미치는 2가 철이온

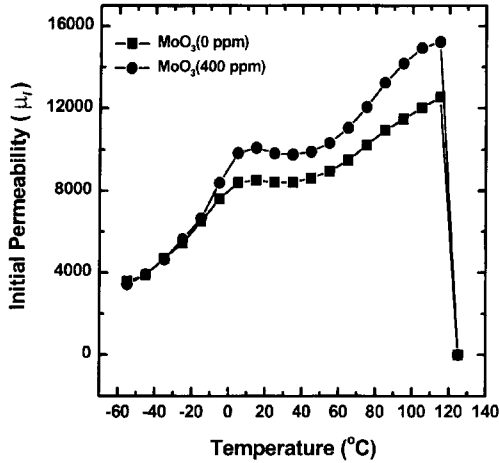


Fig. 1. Initial permeabilities of the Mn-Zn ferrites with 0 and 400 ppm MoO₃ at 10 kHz as a function of temperature (1350 °C sintering, 5 °C/min heating rate).

농도나 산화상태, 그리고 주조성의 하나인 ZnO 함량에 MoO₃가 영향을 미치지 않는 것으로 보인다. Fig. 2은 MoO₃의 첨가량 변화에 따른 상온(25 °C)에서의 초기투자율, 밀도, grain size의 변화를 나타내었다. MoO₃의 첨가량이 800 ppm까지는 초기투자율, 밀도, grain size 증가가 관찰되었지만 1,000 ppm에서는 초기투자율과 밀도가 모두 급격히 감소하였다. 1,000 ppm에서 grain size는 평균값을 얻기에는 의미가 없는 과대입성장에 의한 duplex 구조를 나타내었다. 이러한 현상은 MoO₃가 밀도와 grain size 등의 미세구조에 매우 중요한 역할을 함을 알 수 있으며, 초기투자율 역시 MoO₃에 의하여 증가시킬 수 있음을 확인할 수 있었다. 그러나 800 ppm 이상에서는 급격한 밀도 감소와 duplex 구조의 grain size 때문에 초기투자율이 급격히 감소함을 알 수 있었다.

Fig. 3는 MoO₃ 첨가량 증가에 따른 미세구조 변화를 나타낸 사진이다. Fig. 2에 나타난 결과와 유사하게 MoO₃ 800 ppm까지 평균입자의 크기가 서서히 증가되었다. 그러나 MoO₃ 1,000 ppm 첨가시에는 100 μm 이상의 과대입성장과 작은입자로 구성된 duplex 구조를 갖는 조직이 관찰되었다. 이러한 MoO₃ 첨가량에 따른 미세구조 변화 현상은 Fig. 2에 나타난 초기투자율과 소결밀도와 잘 일치함을 알 수 있다. Jain은 MoO₃ 첨가에 따른 초기투자율 증가와 밀도의 증가를 소결시 grain boundary 구역에서의 액상에 의한 효과로 보고하였다[6]. 생성된 액상은 소결이 진행되는 과정에서 빠른 grain의 성장을 유발하게 되며, 평균 grain size의 증가에 의한 초기투자율의 증가를 가져

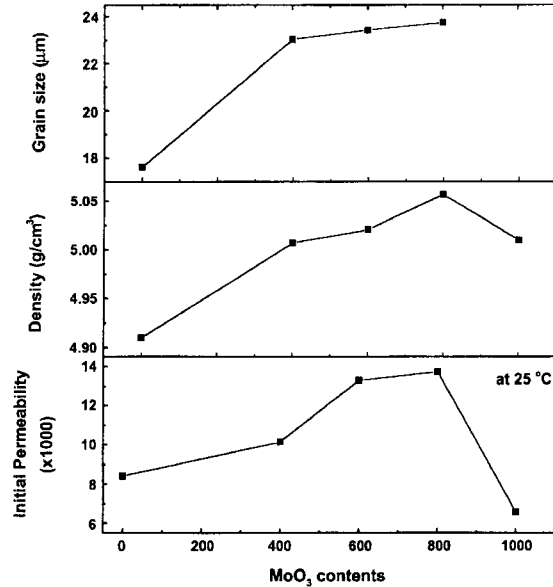


Fig. 2. Initial permeability, density and grain size as a function of various MoO₃ contents (1350 °C sintering).

온 것으로 사료된다. 또한 MoO₃ 1,000 ppm 첨가시 생성된 과대입성장에 의한 초기투자율 감소는 과대입성장 내부에 pore를 많이 포함하고 있기 때문에 내부 pore들이 domain wall의 이동을 방해하여 오히려 초기투자율을 감소시키는 일반적 경향과 잘 일치한 결과라 하겠다[1]. 이와 같이 MoO₃의 첨가에 따른 액상에 의하여 평균 grain size의 증가가 일어나고, Mn-Zn ferrites에서의 초기투자율의 증가를 나타냄을 알 수 있었다.

첨가제로 사용된 산화물들은 소결후 입계영역에 남아있거나 grain 내부로 용해되어 초기투자율 또는 전자기적 특성에 영향을 주는 것으로 알려져 있다[10]. MoO₃의 경우 소결이 진행되는 동안 1200 °C 이상에서 휘발되어 소결시 편에 잔류되지 않는 것으로 보고된바 있다[6-8]. Fig. 4에 고투자율 Mn-Zn ferrite의 무게감소 변화를 MoO₃ 1 wt% 첨가한 시편과 함께 온도의 함수로 나타내었다. 실선으로 표시한 curve는 Mn-Zn ferrite의 산화 환원에 의한 무게 변화를 나타낸 것이며 1200 °C 근방에서 급격한 무게감소가 종결된다. 한편 MoO₃ 첨가된 시편은 1200 °C 이상에서도 급격한 무게 감소가 계속된다. 이러한 무게감소 현상은 MoO₃의 휘발에 의한 것으로 판단되어 진다. 그리고 소량 첨가시 소결온도 이전에 대부분의 MoO₃가 휘발되어 소결온도에서는 MoO₃로 유발된 액상효과에 의한 grain 성장보다는 격자확산에 의한 약간의 grain 성장이 일어나는 것으로 사료된다[6]. 따라서 액상효과에 의한

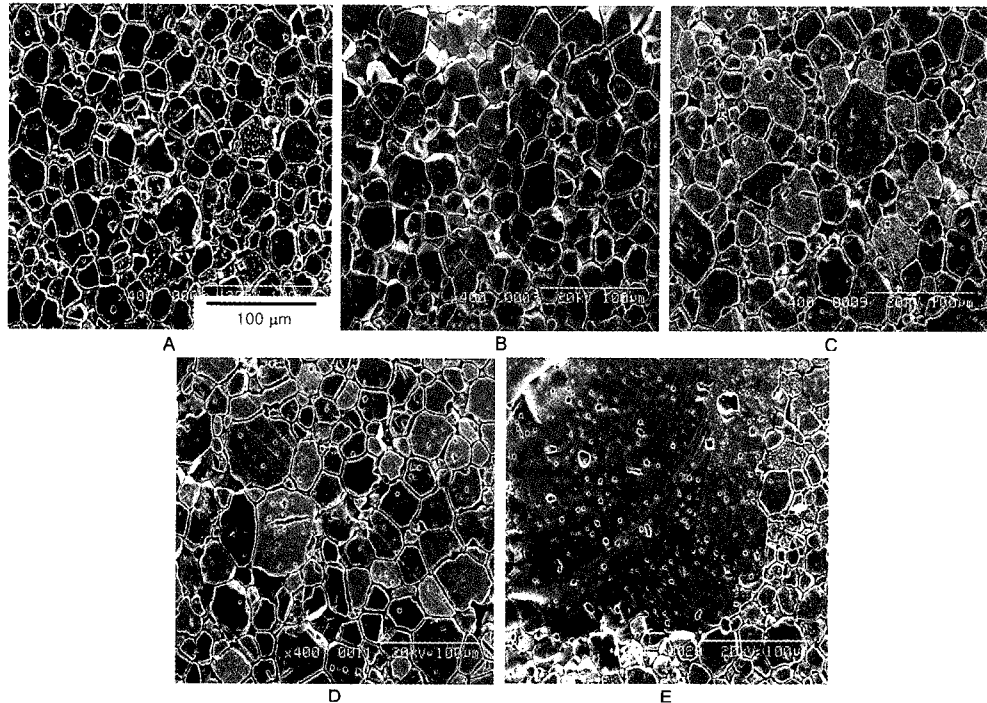


Fig. 3. Microstructures of Mn-Zn ferrites with various MoO₃ contents (1350 °C sintering). A : MoO₃ none, B : MoO₃ 400 ppm, C : MoO₃ 600 ppm, D : MoO₃ 800 ppm, E : MoO₃ 1000 ppm.

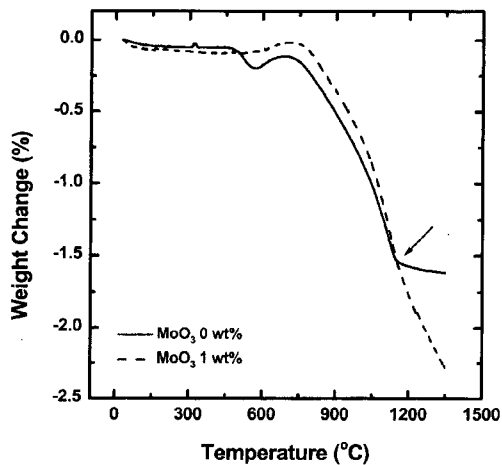


Fig. 4. Weight change of the Mn-Zn ferrites with 1 wt% MoO₃ and none as a function of temperature.

grain의 성장은 대부분 승온과정에서 일어남을 알 수 있으며, 승온과정이 소결과정에서 중요한 변수로 작용될 수 있다고 판단된다.

3.2. 소결시 승온속도 변화 효과

Fig. 5에 MoO₃의 첨가량을 변화시킨 시편을 500 °C부

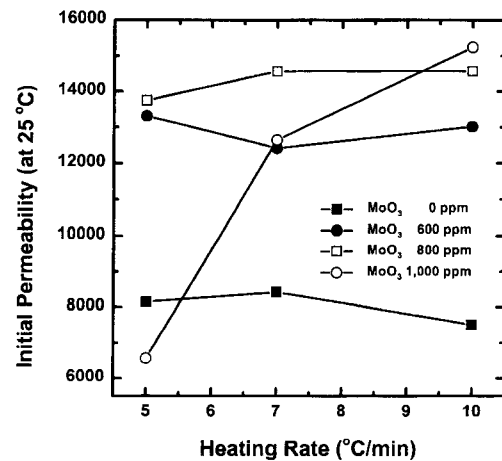


Fig. 5. Initial permeabilities as a function of heating rates for various MoO₃ contents (1350 °C sintering).

터 승온속도를 5 °C/min, 7 °C/min, 10 °C/min으로 변화시켜 소결한 시편의 상온에서의 초기 투자율을 나타내었다. MoO₃를 첨가하지 않은 시편과 600 ppm, 800 ppm 첨가한 시편은 초기투자율이 승온속도에 큰 영향을 받지 않았지만, 1,000 ppm 첨가한 시편은 승온속도가 증가함에 따라 초기투자율이 급격히 증가하였다. MoO₃를

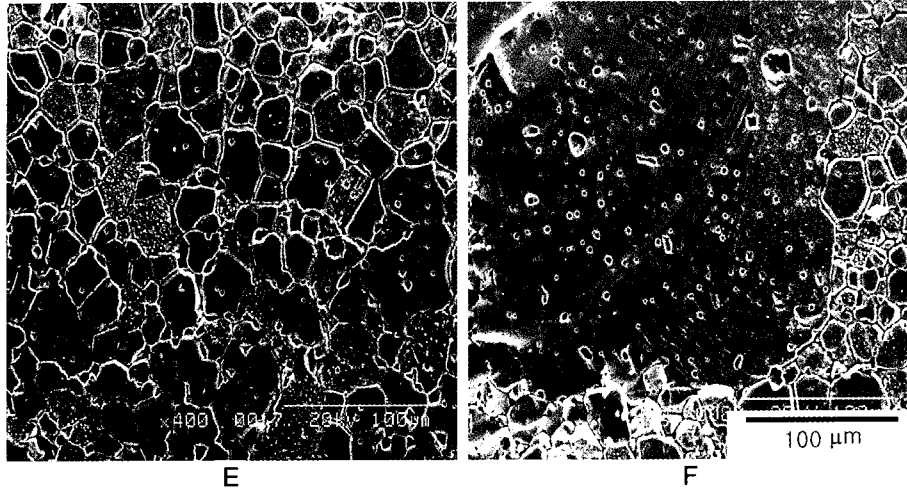


Fig. 6. Microstructures of the Mn-Zn ferrites with 1,000 ppm MoO₃ (1350 °C sintering). E : heating rate 5 °C/min, F : heating rate 10 °C/min

600, 800 ppm 첨가한 시편의 경우에는 승온속도에는 크게 영향을 받지 않았지만, MoO₃를 첨가하지 않은 시편에 비해 전반적으로 높은 초기투자율을 나타내었다. MoO₃를 1,000 ppm 첨가한 시편의 경우 승온속도를 변화시켜 소결하였을 때 다른 첨가 수준과 비교하면 승온속도가 빠를수록 초기투자율이 증가하는 경향을 나타내었다. 그리고 승온속도를 5 °C/min, 7 °C/min로 승온시킬 때는 초기투자율이 첨가량이 적은 시편에 비하여 오히려 낮은 값을 갖었으나, 10 °C/min으로 승온속도를 변화시킨 소결 조건에서는 15,000 이상의 가장 높은 초기투자율을 나타내는 것을 관찰 할 수 있었다.

Fig. 6에 MoO₃를 1,000 ppm 첨가한 시편을 승온속도 5 °C/min, 10 °C/min으로 변화시켜 소결한 시편의 미세구조를 나타내었다. 승온속도 5 °C/min에서는 내부에 많은 pore를 포함하고 있었고 100 μm 이상의 과대입성장이 관찰되었다. 그러나 승온속도를 10 °C/min로 할 경우에는 이러한 과대입성장은 관찰되지 않았고 균일하고 치밀화된 미세구조를 얻을 수 있었다. 따라서 Fig. 5에서 나타난 초기투자율의 승온속도와 상관 관계가 미세구조 변화로서 설명될 수 있다고 사료된다. 이는 앞서 설명한 첨가량 수준이 낮은 시편의 경우와는 달리 MoO₃를 과다첨가(1,000 ppm)한 시편의 경우, 승온속도가 너무 느리게 되면 승온시 MoO₃의 공용온도 이상에서 유지되는 시간이 승온속도가 빠른 경우 보다 길기 때문에 과대입성장의 발생을 유발하여 초기 투자율의 감소를 가져온 것으로 사료된

다. 과대입성장에는 많은 내부 pore를 포함하게 되는데, 이는 MoO₃의 액상에 의하여 grain boundary의 성장속도가 pore의 이동속도보다 빠르기 때문에 pore가 grain boundary구역으로 이동하지 못하고 시편내부에 갇히게 되어 폐기공이 생성되기 때문으로 보이며 일반적인 소결거동과 잘 일치한다고 사료된다[11]. 그러나 승온 속도가 빠를 경우 MoO₃의 액상구간에서 유지되는 시간이 적기 때문에 이러한 과다 첨가된 MoO₃에 의한 과대입성장은 발생하지 않고 적절한 치밀화와 grain의 성장에 의하여 초기 투자율의 증가가 일어난 것으로 사료된다. 이렇게 MoO₃를 첨가한 시편의 경우 액상에 의한 grain의 성장이 승온구간에서 많은 영향을 받게 되는 것을 알 수 있었으며, 이는 첨가된 MoO₃가 소결온도 이하에서 대부분 휘발되어 실제 소결온도에서는 MoO₃의 액상에 의한 빠른 grain 성장은 나타나지 않기 때문에 승온구간에서 많은 영향을 받는 것으로 사료된다. 이러한 결과는 Fig. 4의 MoO₃의 휘발현상과 잘 일치한다고 볼 수 있다. Jain은 MoO₃의 액상에 의한 빠른 grain성장이 MoO₃의 휘발온도 이전온도인 1200 °C 이하에서 일어나며 MoO₃를 5 wt%이하 첨가되었을 경우 첨가된 대부분의 MoO₃가 소결온도 이하에서 휘발된다고 보고한 결과와 잘 일치한다[6]. 소결온도에서는 액상효과와 같은 빠른 grain성장은 일어나지 않고 격자확산에 의한 약간의 grain 성장이 일어난다고 한 결과와 잘 일치된다. 따라서 MoO₃를 Mn-Zn ferrites에 첨가할 경우 첨가량 제어와 함께 소결과정 중 승온구간에서의 적

절한 승온속도 제어가 필요하게 된다.

참 고 문 헌

IV. 결 론

1. MoO₃를 첨가 할 경우 첨가량 증가에 따라 초기투자율, 밀도 및 평균 grain size의 증가가 관찰되었다.
2. MoO₃를 1,000 ppm 이상 과량으로 첨가할 경우 내부에 많은 pore를 포함하고 있는 과대한 입성장이 생성되어 오히려 초기투자율이 감소됨을 관찰하였다.
3. MoO₃를 1,000 ppm 첨가한 시편의 경우 승온속도를 5°C/min로 소결한 시편에 비해 승온속도 10°C/min 로 소결하였을 경우 가장 높은 투자율을 나타내었다.
4. TG 측정결과 MoO₃를 첨가한 시편은 1200°C 이상에서도 급격한 무게감소가 관찰되었으며, 이러한 무게감소는 승온시 MoO₃의 휘발현상에 의하여 나타난 것으로 사료된다.

- [1] Erich Roess, Ferrites : Proceedings of the International Conference, Japan (1970).
- [2] P. J. van der Zaag, Ferrites, Proceedings of ICF-6, 819 (1992).
- [3] Ken Ishino, Cer. Bull., **66**(10), 1469(1987).
- [4] Miha Drogenik, J. Am. Ceram. Soc., **81**(11), 2841(1998).
- [5] Russ, J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.), **23**(9), 1372(1978).
- [6] G. C. Jain and B. K. Das, J. Am. Ceram. Soc., **62**(1-2), 79(1979).
- [7] Y. Matsuo and K. Ono, IEEE. Trans. Mag., **33**(5), 3751 (1997).
- [8] K. Ono and Y. Matsuo, IEEE. Trans. Mag., **35**(5), 3406 (1999).
- [9] R. Morineau and M. Paulus, Phys. State. Sol., **20**(a), 373 (1973).
- [10] H. Inaba and T. Abe, J. Solid State Chem., **121**, 117(1996).
- [11] 강석중, 소결, 과학문화사, 한국(1997) pp. 81-122.

Effects of MoO₃ addition on the permeability of Mn-Zn ferrites

J. S. Jang, M. S. Shin* and Y. H. Han

Department of Materials Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

*ISU Ceramic, Wonju, 220-800, Korea

(Received 3 November 2000, in final form 28 December 2000)

The effect of MoO₃ addition on the permeability of Mn-Zn ferrites was studied. 600 ppm, 800 ppm and 1,000 ppm of MoO₃ were added to the main composition after calcination. Ferrite cores were sintered at 1350 °C for 3hrs, followed by cooling according to the equilibrium oxygen concentration. The initial permeability was about 8,000 with heating rate 5 °C/min for 3hrs without MoO₃ addition. When 600 ppm and 800 ppm of MoO₃ were added, the initial permeabilities, 13,200 and 13,550 were obtained, respectively. However, the sample with 1,000 ppm MoO₃ showed lower permeabilities because of abnormal grain growth. At the heating rate 10 °C/min, the ferrite cores with 1,000 ppm MoO₃ demonstrated the highest initial permeability greater than 15,000, without exaggerated grain growth.