

가수가 다른 Mn 산화물이 Mn-Zn 페라이트의 자기특성에 미치는 영향

박천제, 권오홍, 배철수

관동대학교 정보통신공학과

Effect of Mn Oxides on the Magnetic properties of Mn-Zn Ferrite

CHAUN-JE PARK, OH-HEUNG KWON, CHEOL-SOO BAE

KWANDONG UNIVERSITY

요 약

스위칭 전원에 사용되는 Mn-Zn 페라이트에 대항하는 고성능화의 요구에 부응하기 위해 그 중요한 요인이 되는 가수가 다른 Mn 산화물에 착목하여 그것들을 이용 제작한 Mn-Zn 페라이트의 자기 특성 및 결정구조를 정밀하게 조사함과 동시에 그것들의 상관성을 검토하였다. Mn-Zn 페라이트의 소성 분위기의 변경방식은 소성개시에서 종료시까지 질소 분위기, 냉각시부터 질소분위기로 변경, 소성 개시에서 종료시까지 대기중 소성 세가지를 실험하였고, 소성 온도는 1150°C, 1200°C, 1250°C, 1300°C, 1350°C 및 1400°C의 6종류의 시료를 제작하였다. 이 결과는 Mn-Zn 페라이트의 소성 분위기 및 온도 최적화는 승온 및 온도 유지 단계에서는 대기중으로, 냉각단계에서는 질소가스 분위기로 치환한 것과 소성 온도는 1200°C이다. 이 분위기에서 Mn-Zn 페라이트를 가수를 다르게 하여 시료의 투자율 및 주파수 특성, 코어로스 주파수 의존성, 코어로스를 주파수로 나눈값의 주파수 의존성, 스피넬 구조(311)의 면에서의 회절피크, 자화의 온도 의존성을 분석하였다. 이 결과는 Mn₃O₄를 출발원료로 사용한 Mn-Zn 페라이트가 투자율 및 한계 주파수 모두 뛰어난 특성을 나타내었다.

1. 서 론

스위칭 전원의 소형 저 손실화를 위해 자심에 요구되는 특성은 투자율이 높을 것, 고주파 역에 있어서도 투자율이 안정 되어 할 것, 손실이 작을 것 이 전원의 자심재료로써 사용되어 있는 Mn-Zn 페라이트는 높은 포화자속 밀도 및 투자율을 가진 고주파 특성이 양호하고 자기손실도 적은 특징을 가진다. 그러나 Mn-Zn 페라이트의 고주파자기특성의 개선을 위해서는 결정입자의 소경화와 결정입자 계층의 고저항화에 따른 와전류 손실의 억제 및 미세구조의 균일화에 따른 히스테리시스 손실의 절감이 중요하다

현재까지 첨가물에 따른 결정입자의 소경화 및

입자계의 고저항화에 관한 연구는 많이 보고되었지만 미세구조의 균일성에 관한 보고는 드물다.

따라서 본 연구에서는 Mn-Zn 페라이트의 미세구조의 균일성이 출발원료 Mn 산화물에 따라 가장 큰 영향을 받는 것에 주목하였다. MnO₂, MnO₃ 및 Mn₃O₄의 가수가 다른 Mn 산화물을 출발원료로 사용하고 Mn-Zn 페라이트를 작제하여 그것들의 자기특성의 차이를 명확히 한 후 이 자기특성 차이의 기원이 되는 스피넬 구조의 균일성을 조사하였다.

2. 실험 방법

Mn 산화물로서 MnO₂, Mn₂O₃ 및 Mn₃O₄를 선

표 1. 각종 Mn 산화물의 불순물의 함유량

	SiO ₂ (mol%)	CaO (mol%)	Na (mol%)
MnO ₂	0.101	0.010	0.010
Mn ₂ O ₃	0.005	0.010	0.009
Mn ₃ O ₄	0.003	0.001	0.001

택, 이것들과 α -Fe₂O₃, ZnO를 Mn:23.8at%, Fe:69.5at%, Zn:6.7at%의 배율이 되도록 측정하였다. 실용되고 있는 Mn-Zn 페라이트는 이것에 SiO₂ 및 CaO등의 첨가물을 더하지만, 본 실험에서는 가수가 다른 Mn 산화물에 Mn-Zn 페라이트의 미세구조 및 자기특성에 미치는 영향을 달리 하기 위해 자기특성에 영향을 미치는 첨가물은 사용하지 않았다. 또 출발 원료인 3종의 Mn 산화물은 Mn 이온의 가수가 거의 비슷한 나열을 놓일 시 하기 위해 입경이 거의 비슷하거나 게다가 불순물도 적은 것을 사용하였다. 표1은 출발원료인 Mn 산화물의 불순물의 함유량을 나타낸다.

측량한 원료는 습식 불밀에서 2시간 혼합한 후 950℃에서 가소하였다. 이것을 습식 불밀에서 2시간 분쇄후 Toroidal상에 성형하고 1200℃에서 본 소성하였다. 제작한 시료의 조성은 EDS에 따라 측정하였다. 시료의 투자율과 코야로스의 주파수 특성 및 보자력은 BH 아널라이저를 사용해 측정하였다.

시료의 결정구조는 SRD에 따라 분석하였다. 또 페라이트의 결정구조의 균일성을 조사하기 위해 자화의 온도 의존성을 조사하였다. 스피넬 상생성 반응은 TG-DTA 측정에 따라 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

연자성 페라이트로서의 특성을 평가하기 위해

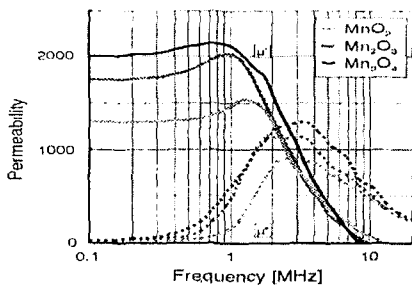


그림 1. μ -f 특성

표 2. Mn출발원료의 0.1MHz에서의 투자율

출발원료	μ' at 100kHz
MnO ₂	1350
Mn ₂ O ₃	1750
Mn ₃ O ₄	2000

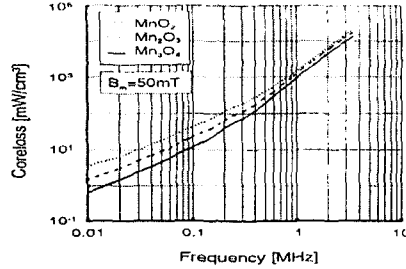


그림 2. coreloss - f 의존성

표 3. 0.1MHz에서의 coreloss 주파수 의존성

출발원료	Coreloss at 100KHz [mW/cm ³]
MnO ₂	41
Mn ₂ O ₃	22
Mn ₃ O ₄	12

작성한 시료의 투자율 및 코야로스 주파수특성을 측정함에 따라 성능의 지표표 삼았다.

그림1은 MnO₂, Mn₂O₃ 및 Mn₃O₄에서 작제한 시료의 투자율의 주파수 특성을 나타낸다. 그림가운데 시료명은 출발원료의 Mn 산화물명으로 표시하였다. 0.1MHz에 대한 투자율은 MnO₂, Mn₂O₃ 및 Mn₃O₄에서 작제한 시료로 각각 1300, 1750 및 2000으로 하였다. 특히 Mn₃O₄를 이용한 시료는 투자율 및 한계 주파수가 모두 다른 Mn-Zn 페라이트 보다 뛰어난 특성을 나타내며 게다가 1MHz 부근에서 발생하는 공명현상도 적었다. 그림2는 MnO₂, Mn₂O₃ 및 Mn₃O₄에서 작제한 시료의 코야로스의 주파수 의존성을 나타낸다. 인가자력은 Bm=50mT로 하였다.

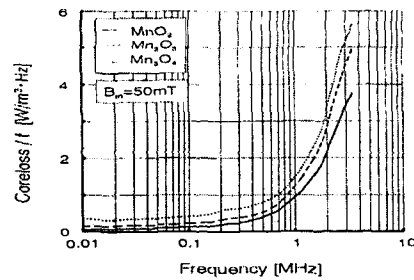


그림 3. coreloss / f-f 특성

표 4. 0.01MHz에서의 보자력

출발원료	Hc[Oe]
MnO ₂	0.37
Mn ₂ O ₃	0.29
Mn ₃ O ₄	0.19

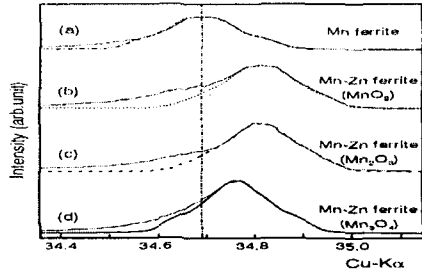


그림4. 스피넬 구조의(311) 면에서의 회절 피크 측정된 주파수대역에 있어서 Mn_3O_4 에서 작제했던 시료가 더욱 낮은 코아로스치를 나타낸다. 0.1MHz 에 있어서 코아로스는 MnO_2 , Mn_2O_3 및 Mn_3O_4 로 제작한 시료로 각각 41.22 및 12mW/cm²였다.

그림3은 ③ MnO_2 , Mn_2O_3 및 Mn_3O_4 로 작제한 시료의 코아로스치를 주파수(f)로 나눈값의 주파수 의존성을 나타낸다. 히스테리시스 성분은 주파수에 비례하므로 이 그림에 대한 그래프의 프라토한 부분은 히스테리 시스로스 성분이다. Mn_3O_4 로 작제한 시료는 히스테리시스로스 성분이 아주 적으나 이것은 이 시료의 보자력이 0.19 Oe와 3 종류의 페라이트 가운데 아주 낮음을 반영한 것이라 생각되어진다.

이상의 결과로 Mn_3O_4 를 출발 원료로 사용한 시료는 투자율이 높고 고주파역에 있어서도 투자율이 안정되고 더구나 손실이 적은 것으로 판단되었다.

다음에 이것들의 결과를 근거로하여 출발원료로 사용했던 Mn 산화물에서 자기특성에 차이가 생긴 이유를 다각적으로 검토한다.

우선 X선 회절에 MnO_2 , Mn_2O_3 및 Mn_3O_4 로 작제한 시료의 결정구조를 해석하였다. 그림 4는 ④ 스피넬 구조(311)의 면에서의 회절 피크를 확대한 그림이다. (a)는 Mn 페라이트의 것으로 좌우대칭형이다.

한편 (b)는 MnO_2 (c) Mn_2O_3 및 (d) Mn_3O_4 에서 작제한 Mn-Zn 페라이트의 회절피크는 정점의 좌측 사면이 브로드이다. 이부분이 (a)에 나타낸 Mn 페라이트에 분리하고 또는 스피넬구조의 이온 분포가 불균일이 된다고 본다. 균질한 스피넬상(311)의 피크는 좌우대칭형이라 가정하고 피크의 좌측에 우측의 피크를 대칭조작 하였다. 실제의 좌측의 피크면적과 대칭조작한 면적의 차분을 Mn 페라이트의 존재량의 지표로 하였다.

그림에서 Mn_3O_4 에서 작제한 Mn-Zn 페라이트의 면적차분이 아주 작은 것으로 보아 이 페라이트는 스피넬상의 균일성이 좋은 것으로 추측되었다. 그 위에, 생성한 스피넬 구조중의 조성 및 이온 배치를 반영한다.

따라서 3종류의 Mn-Zn 페라이트의 조성이 배

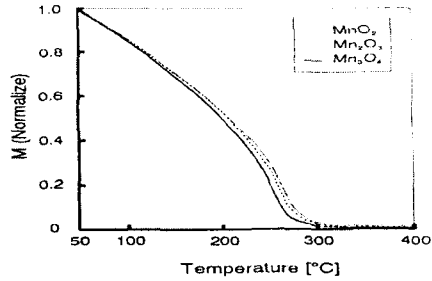


그림 5. 자화의 온도 의존성

표5. 시료의 자화 온도 의존성

출발원료	Tc [°C]
MnO_2	287.6
Mn_2O_3	284.3
Mn_3O_4	274.6

합시의 값과 동일한 것을 EDS 측정에서 확인했다. 큐리온도의 높은 Mn 페라이트 ($T_c=300^{\circ}C$)가 분리되 존재한다면 Mn-Zn 페라이트 전체로써의 큐리온도는 고온측에 시프트하고 M-T 커프의 경사도 완만하게 되리라 예상된다. 반대로 균일한 스피넬상이라면 큐리온도는 저하하여 M-T 커프의 경사도 급준되리라 추측된다.

그림5는 MnO_2 , Mn_2O_3 및 Mn_3O_4 에서 작제한 시료의 자화의 온도 의존성을 나타낸다. 세로축은 50°C에 대한 각 시료의 자화치를 1로 하여 규격화하였다. 그림에서 자기특성이 양호한 페라이트일수록 큐리 온도가 낮아져 예상과 일치하였다. 그림6은 M-T 커브의 경사를 보기위해 M-T 커브를 온도로 미분한 것이다. 가장 자기특성이 양호한 Mn_3O_4 를 원료로 작제한 시료로 M-T 커브의 경사가 가장 급준 되었다.

이상의 결과로 출발원료인 Mn 산화물의 상위에 따른 자기특성의 차이는 스피넬상의 균일성에 의한 것으로 판단하였다

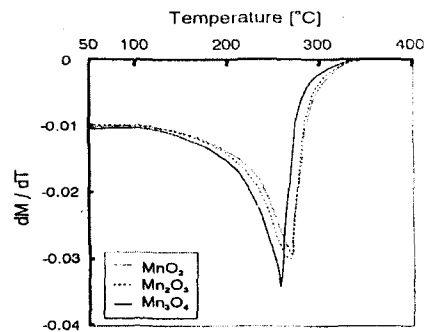


그림6. dM/dT - T 곡선

4. 결론

Mn-Zn 페라이트의 미세구조의 균일성이 출발 원료의 Mn 산화물에 의해 아주 커다란 영향을 받는 것에 착안하여, MnO_2 , Mn_2O_3 및 Mn_3O_4 의 가수가 다른 Mn 산화물을 출발원료로 이용하여 Mn-Zn 페라이트를 작제하여, 이들의 자기특성의 차이를 명확히 하였다.

그 위에, 이 자기특성차이의 기인이 되는 스피넬 구조의 균일성을 조사하였다.

결과는 다음과 같다.

1) Mn_3O_4 를 출발원료로써 작제한 Mn-Zn 페라이트는 투자율 및 한계 주파수 모두 높고, 또 코아로스도 적어 자심 재료로써 뛰어난 특성을 나타냈다.

2) 자기특성의 양호한 Mn_3O_4 를 출발원료로 작제한 Mn-Zn 페라이트의 스피넬상의 균일성은 양호하나, 자기특성이 떨어지는 MnO_2 및 Mn_2O_3 를 원료로 작제한 시료의 스피넬상의 균일성은 저하하여 이들 시료는 미시적인 Mn-Zn 페라이트 및 Mn 페라이트에 분리된 불균일 상태인 것이 판명되었다.

5. 참고 문헌

- 1) P.I. Slick: "A Thermogravimetric Study of the Equilibrium Relations Between a Mn-Zn Ferrite and an O_2-N_2 Atmosphere", FERRITES: Proceeding of the international Conference, July(1970), Japan
- 2) J.M. Blank, "Equilibrium Atmosphere Schedules for the cooling of Ferrites", J.Appl. Phys. 3,378s(1961)
- 3) P.I. Slick, H.Baseches, "A Thermogravimetric Study of the Solid-Gas interaction of Mn-Zn Ferrite and the Effect on Its Magnetic Properties", IEEE Trans. Mag-2 (1966) 603