

## 제조공정에 따른 Mn-Zn 페라이트의 전자기적 특성변화

### The Effect of the Processing Conditions on the Magnetics Properties of Mn-Zn ferrite

김종령\*, 이해연\*\*, 김현식\*\*, 오영우\*, 민복기\*\*\*

(jong-ryung Kim\*, hae-yeoun Lee\*\*, hyun-sik Kim\*\*, young-woo Oh\*, bok-ki Min\*\*\*)

#### Abstract

The microstructure and the magnetic properties of Mn-Zn ferrite, which were power loss and saturation magnetic flux density, were investigated as the function of the process before firing. The highest initial permeability and the lowest power loss were attained to the specimen with CaO 400 ppm as a result from the highest solubility to SiO<sub>2</sub> and the creation of liquid phase which improved sintering. The biggest grain size, the highest saturation magnetic flux density and the lowest power loss, which was resulted from that the eddy current loss increased as grain size increased but the hysteresis loss much more decreased and the hysteresis loss strongly influenced on the total power loss rather than the eddy current loss, were obtained to the Mn-Zn ferrite added 2wt% PVA. The power loss was lowest and the saturation magnetic flux density was highest in case of 1 ton/cm<sup>2</sup> and the grain size was not influenced.

**Key Words** : Isocomposition line, core loss, Hysteresis loss, Eddy current loss, Magnetic flux density, permeability

#### 1. 서론

높은 초기투자율과 고유저항 특성 때문에 인덕터, 트랜스포머, 자기헤드, 필터용코어 등으로 광범위하게 사용되고 있는 Mn-Zn 페라이트는 초기투자율, 전력손실, 보자력, 포화자화 및 큐리온도 등의 여러 가지 자기적 특성을 개선하고 다방면으로 응용하기 위한 많은 연구가 이루어지고 있다[1-4].

Mn-Zn 페라이트에서 요구되는 가장 중요한 특성은 동작조건에서의 낮은 코어손실이다. 전력변환기에서 코어손실은 동선 손실과 함께 열을 발생시켜 코어의 동작온도를 높이고 포화자속밀도를 감소시킨

다. 따라서 동작온도 및 주파수에서 코어의 손실을 최소화하는 것이 무엇보다 중요하다. 즉 동작주파수가 자기공명 주파수보다 낮고 인가자장이 큰 경우, 자기손실은 주로 자기이력손실과 와전류손실이 차지하며, Mn-Zn 페라이트 코어의 경우 이 2가지 손실기구가 혼재하는 까닭에 자기손실을 낮추기 위한 재료설계 및 공정제어를 체계적으로 하기 위해서는 사용 주파수 대역과 사용 온도에 따라 주된 손실 기구를 규명하는 것이 필요하다[5].

그리고 투자율, 전력손실, 자기이방성, 큐리 온도의 고유특성을 가지며 이 고유특성은 화학조성, 제조공정, 분위기 제어, 소결온도, 첨가제 등의 외부 조건에 따라 크게 변하므로 이에 대한 기술적 확립이 요구된다.

Mn-Zn 페라이트의 혼합 및 분쇄공정은 건식법과 습식법이 있으며, 주로 분무건조법을 통한 습식법으

\* 경남대학교 재료공학과  
(경남 마산시 월영동 449 경남대학교,  
Fax: 055-248-5033,  
E-mail : kim7565@hanmail.net)

\*\* 주) 매트론 기술연구소

\*\*\* 한국전기연구원

로 균일한 원료분말을 얻고 있다. 분무건조법에서 분무된 액적들은 비표면적이 크고 건조공기 내에서 분산되어 있기 때문에 건조효율이 크며, 압축 성형 시 유동과 충전이 잘 되는 구형의 과립을 얻을 수 있다. 따라서 분무 건조시 슬러리의 점도, 결합제, 분산제의 양, 분무온도 등의 조건 확립이 필수적이다.

페라이트의 제조 프로세스에서 소결 이전의 공정 조건에 따라 상이한 미세구조가 요구되는데 고투자율의 경우 내부기공이 없으며, 크고 균일한 입경을 가진 미세구조가 요구되며, 저손실재의 경우 고투자율재에 비해 상대적으로 작은 입경이 요구된다. 두 경우 입경의 크기 차이는 있으나 균일한 미세구조가 요구되는 것은 동일하다. 이에 높은 전자기적 특성을 나타내기 위해서는 입도 분포, 과립형태 및 크기, 불순물 성형조건 등의 조건 확립을 통한 밀도의 최대화와 화학적, 물리적 균일성의 확보를 통한 미세구조 제어가 요구된다.

따라서 본 연구에서 분무 건조 온도와 결합제의 양 그리고 성형압력 등의 소결 이전의 제조 공정이 Mn-Zn 페라이트의 미세 구조와 전력 손실, 최대 자속밀도 등의 자기적 특성에 미치는 영향에 대해 고찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2-1 시편제조

$Mn_{0.24}Zn_{0.25}(Fe_2O_3)_{0.51}$  조성에 대한 본 실험의 출발 원료는 순도 99.9% 이상의 시약급을 사용하였고, 24 시간 동안 습식 혼합하여 건조하고, 1000°C에서 3시간 동안 5 °C/min으로 하소하였다. 그리고  $SiO_2$  첨가량을 200 ppm으로 고정하고 CaO를 0~600 ppm 범위로 첨가한 Mn-Zn 페라이트에 분산제로 PAN (Poly acrylic ammonium)을 0.5 wt%, 결합제 PVA (Polyvinyl Alcohol)를 0.5 wt% 첨가한 후 Attrition mill을 이용하여 600 rpm에서 2시간 동안 분쇄하여 슬러리를 얻고 분무 건조기(spray Drying)의 건조온도를 변화시켜 분무건조 온도에 따른 과립을 얻었다.  $SiO_2$ 의 양은 Mn-Zn 페라이트에 200 ppm 첨가하면 와전류 손실이 최소화되고 투자율이 최대로 된다는 기존의 연구 보고에 의한 것이다. 준비된 과립에 다시 PVA를 0.5~2 wt% 범위에서 0.5 wt% 단위로 첨가하여 내경 7 mm, 외경 20 mm인 toroid형 몰드로 0.5~2.5 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 일축 가압 성형하였다. 성형체는 7 °C/min의 승온 속도로 1200°C에서 3시간 소결하였으며, 승온 중에는 대기중에서 소결 종료 30분 전부터  $Fe^{3+}$ 이온이  $Fe^{2+}$ 이온으로의 환

원과  $Mn^{2+}$ 이온의  $Mn^{3+}$ 이온으로의 산화 방지를 위하여 질소분위기 하에 대기압 상수(A)가 7.8일 때의 등조성선(Isocomposition line)에 부합하는 산소 분압을 일정하게 유지시켰다.

### 2-2 특성평가

Mn-Zn 페라이트 하소분말과 소결 분말을 X선 회절 분석기를 이용하여 상분석 하였고, 미세구조를 분석하기 위해 주사전자현미경(SEM)을 이용하였다. 그리고 toroid형 소결시편에 1차 코일과 2차 코일을 5회씩 권선하여, B-H Analyzer(IWATSU/SY-8232)를 이용하여 전력손실 특성과 최대자속밀도를 측정하였으며, Impedance Analyzer(HP4194A)를 이용하여 임피던스를 측정하여 초투자율 값을 산출하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 1000°C에서 하소한 분말과 1200°C에서 소결한 시편의 X-선 회절분석 결과이다. 하소한 분말에서는 완전한 Spinel상을 형성하지 않고 미반응상태로  $\alpha-Fe_2O_3$ 가 일부 잔존하는데, 이 미량의  $\alpha-Fe_2O_3$ 는 소결 과정에서 촉매제의 역할을 할 수 있어 오히려 장점이 될 수 있다. 그리고 소결 시편에서는 잔존하던  $\alpha-Fe_2O_3$ 는 모두 Spinel화 되어 나타나지 않았다.

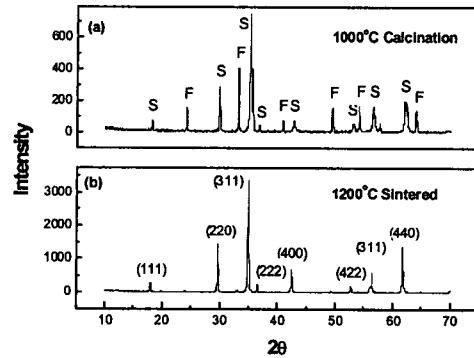


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Mn-Zn ferrite

Fig. 2는  $SiO_2$ 가 200 ppm 첨가된 Mn-Zn 페라이트에 CaO를 0~600 ppm 범위 내에서 첨가시켰을때, 100 kHz와 50 kHz 주파수 하에서 각각 100 mT와 50 mT의 자속밀도에 대한 전력손실(Power loss)와 초투자율(Initial Permeability)의 변화를 나타낸 것으로, CaO 첨가량이 증가할수록 전력손실은 감소하였고 초투자율이 증가하였으며 첨가량이 400 ppm 일

때 최대 값을 나타내었다. 이 결과는 일정량의 SiO<sub>2</sub>와 CaO를 복합적으로 첨가하면 SiO<sub>2</sub>와 CaO는 완전 용해를 일으키고 이것은 Mn-Zn 페라이트와 약 1100℃에서 공융점을 형성함으로써 소결이 촉진되고 입계에 고저항층이 형성되어 와전류 손실을 감소시킨다는 Bando의 보고와 일치하는 것이다.

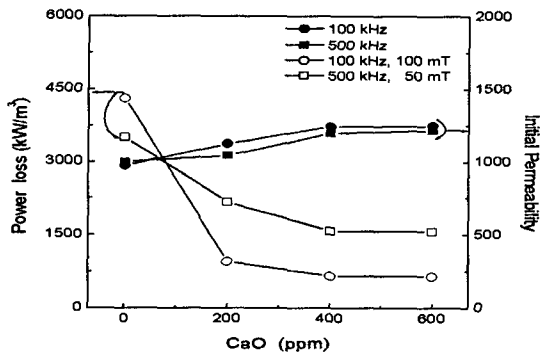


Fig. 2. Power loss and initial permeability of Mn-Zn ferrite added SiO<sub>2</sub> of 200 ppm as a function of amounts of CaO.

Fig. 3은 원료의 분무건조시 건조온도에 따른 코어손실과 최대자속밀도를 나타낸 것으로서 분무온도가 100℃~250℃까지는 코어의 전체손실은 감소하였으며, 분무온도가 300℃인 과립에서는 다시 코어의 손실이 증가하였다. 분무온도가 100℃~250℃ 구간에서의 손실의 감소는 낮은 온도에서의 과립이 완전한 구형을 이루지 못하거나 낮은 증발속도로 인해 과립의 특성이 떨어져 성형특성이 나빠기 때문이며 온도가 증가할수록 액적의 내부와 외부의 알맞은 증발속도로 인해 과립의 특성이 향상되었기 때문이다.

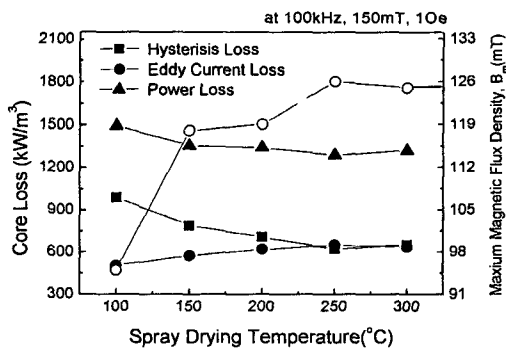


Fig. 3. Core loss and maximum magnetic flux density of as a function of spray drying temperature

하지만 분무온도가 300℃에서는 건조온도가 너무 높아 액적이 급속히 가열되므로 액적의 표면이 급격히 건조되어 표면과 내부의 증발속도의 차이가 발생하여 순간적으로 과립의 겉질 내부에서 수분이 증발하여 증기기포를 형성하여 팽창에 의한 과립의 파괴가 발생하거나 내부의 슬러리가 표면장력에 의해 외부로 흘러나오게 되어 사과모양 또는 도우넛 모양의 과립이 형성되어 결국 성형특성 및 소결특성이 떨어지므로 코어의 전체손실이 증가한 것으로 사료된다.

Fig. 4와 Fig. 5는 250℃에서 분무 건조한 과립으로 SiO<sub>2</sub>와 CaO를 각각 200 ppm과 400 ppm 첨가한 시편의 PVA 첨가량에 따른 코어손실과 최대자속밀도(B<sub>m</sub>)를 나타낸 것이다[6].

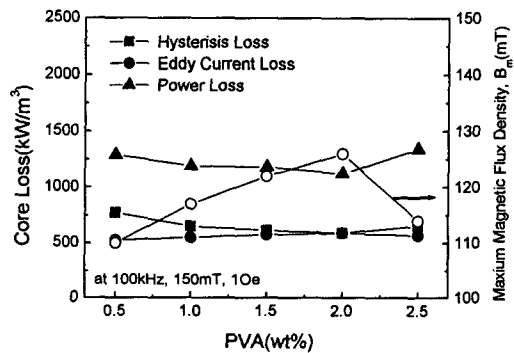


Fig. 4. Core loss and maximum magnetic flux density of as a function of PVA

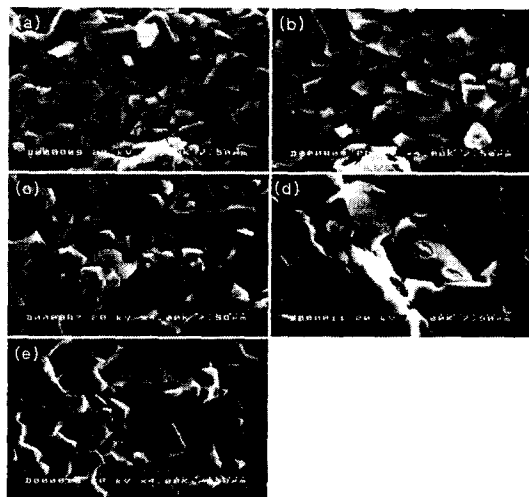


Fig. 5. Microstructure of as a function of PVA (a) 0.5wt%, (b) 1.0%, (c) 1.5wt%, (d) 2.0%, (e) 2.5wt%

Fig. 4에서 PVA 첨가량이 증가함에 따라 전력손실이 감소하여 PVA가 2wt%일 때, 최소 코어손실과 최대자속밀도를 나타내었으며, 그 이상에서는 다시 손실이 증가하고 자속밀도는 감소하였다. Fig. 5에서는 PVA 첨가량이 2wt%까지 결정입자 사이즈가 증가하였으며, 그 이상에서는 결정립 사이즈는 감소하였다. PVA 첨가량의 증가에 따라 손실이 감소하고 결정입자 사이즈가 증가하는 것은, 결정입자 사이즈가 증가할수록 자기이력손(Hysteresis loss)은 감소하고 와전류손실(Eddy current loss)은 증가하게 되는 데, Fig. 5에서 입자가 성장함에 따른 와전류 손실의 증가폭보다 자기이력손실의 감소폭이 더 크게 나타났으며, 이 때 자기이력손실이 전력손실의 지배인자로 작용하여 전체 전력손실은 감소하기 때문이다.

Fig. 6과 Fig. 7은 SiO<sub>2</sub>와 CaO를 각각 200ppm, 400ppm 첨가하고 250°C에서 분무건조한 과립으로 성형압력에 따른 코어손실과 최대자속밀도 및 미세구조를 나타낸 것이다. Fig. 6에서 성형압력이 1.0ton/cm<sup>2</sup>일 때, 가장 낮은 손실과 최대자속밀도(B<sub>m</sub>)의 최대치를 나타내었으며, 그 이상 또는 이하의 성형압력에서는 손실이 증가하고 B<sub>m</sub>는 감소하였다. 하지만 Fig. 7과 같이 성형압력이 결정입자 사이즈에는 크게 영향을 미치지 않았다. 이것은 성형압력의 변화에 대한 미세구조는 입자사이즈의 변화보다는 분말의 충전특성에 영향을 미쳐 소결체의 내부기공율의 차이에 기인한 것으로 판단된다.

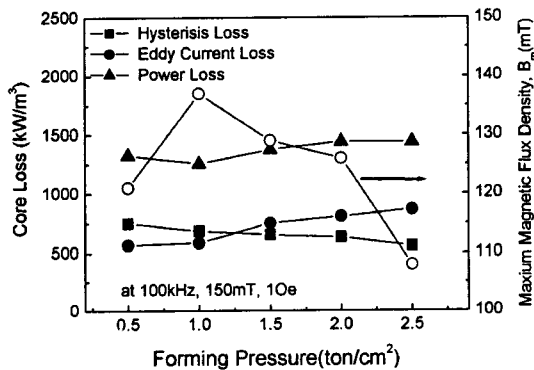


Fig. 6. Core loss and Maximum magnetic flux density of as a function of forming pressure

#### 4. 결론

분무건조온도, 결합제 양, 첨가제 및 성형압력 등의 제조공정이 Mn-Zn 페라이트의 특성에 미치는 영향을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

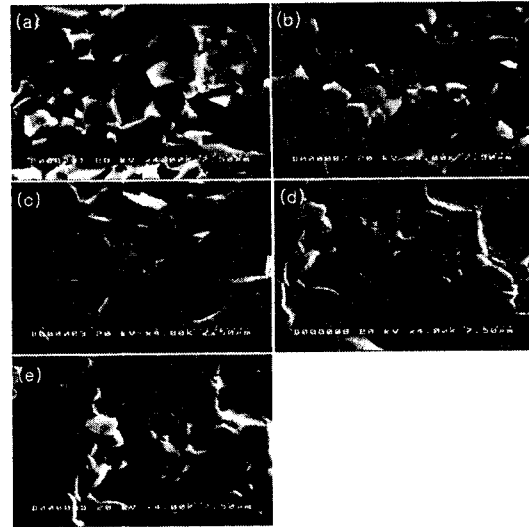


Fig. 7. Forming pressure of as a function of pressure - (a) 0.5ton/cm<sup>2</sup> (b) 1.0ton/cm<sup>2</sup>, (c) 1.5ton/cm<sup>2</sup>, (d) 2.0ton/cm<sup>2</sup>, (e) 2.5ton/cm<sup>2</sup>

1. 첨가제 CaO는 기본첨가제인 SiO<sub>2</sub>와 높은 용해도를 나타내어 Mn-Zn 페라이트와 공정(eutectic)점을 형성하여 액상에 의한 소결의 촉진으로 인해 첨가량이 400 ppm까지 초투자율은 급격히 증가하였고, 손실은 최소 값을 나타내었다.
2. 결합제 PVA는 2wt%일 때, 입자 사이즈와 최대자속밀도(B<sub>m</sub>)가 가장 크고 가장 낮은 코어손실을 나타내었다. 이것은 입자가 성장함에 따른 와전류손실의 증가폭보다 자기이력손실의 감소폭이 더 크게 나타났고, 이 때 자기이력손실이 전력손실의 지배인자로 작용하기 때문이다.
3. 성형압력은 1ton/cm<sup>2</sup>에서 가장 낮은 코어손실과 가장 높은 최대자속밀도(B<sub>m</sub>)를 나타내었으며, 입자 사이즈에는 영향을 미치지 않았다.

#### 참고 문헌

- [1] E. P. Wohlfarth, "Ferromagnetic Materials" vol. 2(Amsterdam: North-Holland Publishing1980), p. 197.
- [2] D. Stoppels, J. Appl. Phys., **52**, 2433(1981).
- [3] D. Stoppels, J. Magn. Mater., **26**, 3. 6(1982)
- [4] M. Drogenik and S. Besenicar, Am. Ceram. Soc. Bull., **65**, 656(1986)
- [5] P. K. Gallagher, E. M. Gyorgy, D.W. Johnson,
- [6] Y. Bando, Y. Ikeda, T. Akashi and T. Takada, Modern Developments in power Metallurgy, **4**, 339, H. Hausner, plenum press, New York, (1971)