

## 공정에 따른 Mn-Zn 페라이트의 자성손실 거동

김종령, 오영우, 안용운, 김현식,  
경남대학교, (주)매트론\*

### Behaviour of Magnetic Loss as a function of Process in Mn-Zn Ferrite

Jong-Ryung Kim, Young-Woo Oh, Yong-Woon An, and Hyun-Sik Kim\*  
Kyungnam University, MATTRON. Co., Ltd\*

#### Abstract

Mn-Zn 페라이트의 자심재료가 전자기 부품용 응용될 때, 소형화와 고효율화를 이루기 위한 공정변수에 따른 전자기적 특성변화를 고찰하였다. ZnO 의 몰비가 11 mole일 때, 가장 우수한 특성을 나타내었으며, SiO<sub>2</sub>와 CaO는 입계 저항층 형성을 통한 손실을 감소시키고, 이로 인해 성능지수는 증가하여 100 kHz ~ 200 kHz 범위에서 최대값을 나타내어 전자기적 효율이 극대화되었다. 산소분압의 제어는 승온과정부터 산소분압을 제어시켜주어야만 Zn-loss 현상의 증가와 Fe<sup>2+</sup>이온 농도의 감소 및 Fe<sup>2+</sup>- Fe<sup>3+</sup> 이온간의 호핑(hopping)현상 등에 의한 손실을 최소화할 수 있으며, 높은 투자율을 얻을 수 있었다. 그리고 소결 또는 냉각 중 평형 산소분압이 유지되지 못하면 다량의 결함이 출현하게 되고, 특히 600°C 이하에서 스피넬 상의 분해-산화반응이 일어나면서 미세구조 상에 결함으로 남게 되어 전자기적 특성이 저하되었다.

**Key Words** : Mn-Zn 페라이트, 자심재료, 전력손실, 투자율, 품질계수

#### 1. 서 론

페라이트는 오늘날의 통신부품 및 전자기기에 필수적으로 사용되는 핵심소자이며, 특히 높은 투자율과 높은 포화자속밀도를 나타내는 Mn-Zn 페라이트는 그 활용범위가 방대하다고 할 수 있다. 한편, 전력기기에서 가장 높은 부피와 손실을 나타내는 변압기의 소형화에 관심이 증가하고 있고, 변압기의 소형화 또는 고효율화는 평면형 코일과 코어를 이용하여 근접효과 및 표피효과를 감소시킴으로써 가능해지지만, 자심재료의 소형화에 따른 방열 면적의 감소와 스위칭주파수의 증가에 따라 손실이 비례적으로 증가하게 되어 고효율을 얻기는 힘들다<sup>[1]</sup>. 이 자심재료의 손실은 변압기 손실의 대부분을 차지하고 있으므로 자심재료의 손실을 제어해야만 평면형 변압기로의 응용이 가능해진다. 따라서 전자기 부품의 소형화와 고효율화를 위해서는 자심재료의 손실을 최소화하기 위한 공정 연구가 이루어져야 한다.

자심재료에서 발생하는 전력손실은 자기이력손실,

와전류손실, 잔류손실의 합으로 발생되며, 특히 주파수 증가에 따라 급격히 증가하는 와전류 손실의 제어가 자심재료의 특성을 좌우하게 된다. 이 와전류 손실을 감소시키는 방법으로는 SiO<sub>2</sub>, CaO, 등의 첨가제에 의한 전기저항층의 형성<sup>[2-3]</sup>, 와전류의 통과 단면적이 되는 결정립 사이즈의 감소, 소결과 냉각 시 평형 산소분압의 조절에 의해 결정립과 결정립계의 산화/환원상태의 조절에 의한 Zn-loss와 Mn<sup>2+</sup>의 산화와 Ferric 및 Ferrous 이온의 농도 변화 제어 등이 현재까지의 연구로 통해 밝혀진 방법론이다<sup>[4]</sup>.

따라서 본 연구에서는 자심재료의 전력손실을 최소화하고자 저손실 조성의 Mn-Zn ferrite에서 입계의 조성을 결정하는 중요한 인자일 뿐 아니라 미세구조에 직접적인 영향을 미치는 CaO와 SiO<sub>2</sub>를 첨가제로 사용하고, Zn의 몰분율 및 산소분압과 분위기 제어방법, 대기압 상수 등의 변수에 의해 나타나는 자심재료의 전력손실 및 투자율 등의 전자기적 특성을 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2. 1 실험방법

고상법을 통한 Mn-Zn 페라이트의 합성에서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 53 mol%로 고정하고, ZnO를 저손실 특성을 나타내는 조성인 8~12 mol% 범위로 변화시켜 시편을 준비하였다. 이때, 출발원료는 순도 99.9% 이상의 시약급(일본, 고순도화학)을 사용하여 24시간 동안 습식 혼합하고 100℃에서 건조하여, 900℃에서 3시간동안 하소하였다. 그리고 Mn-Zn 페라이트에 SiO<sub>2</sub>와 CaO를 동시에 첨가하면 입계에서 저항층을 형성하여 와전류 손실이 저하되고 투자율이 증가한다는 기존의 보고에 의해 SiO<sub>2</sub>와 CaO를 각각 100 ppm, 400 ppm 첨가하였다. 또한 1 wt%의 PVA(Polyvinyl Alcohol)를 첨가하여 #100 mesh 체를 통과한 과립을 준비하였다. 준비된 과립은 내경 7 mm, 외경 20 mm인 torroid형 몰드로 1.5 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 일축 가압 성형하였다. 성형체는 4℃/min의 승온속도로 1280℃에서 3시간동안 대기압상수 A=7.8에서 소결하였으며, Fe<sup>3+</sup>이온이 Fe<sup>2+</sup>이온으로의 환원과 Mn<sup>2+</sup>이온의 Mn<sup>3+</sup>이온으로의 산화방지를 위하여 질소분위기 하에서 Mn-Zn 페라이트의 등조성선(Isocomposition line)에 부합하는 산소분압을 유지시키고, 대기압 상수(Atmosphere constant, A)를 6.8~7.8의 범위로 변화시켰다. 그리고 승온구간, 소성온도 유지구간 및 냉각구간으로 나누어 각각의 구간부터 별도로 분위기 제어하여 특성변화를 관찰하였다.

Mn-Zn 페라이트 하소분말과 소결분말을 X선 회절 분석기를 이용하여 상분석하였고, 미세구조를 분석하기 위해 주사전자현미경을 이용하였다. 그리고 B-H Analyzer (IWATSU/SY-8232)를 이용하여 자속밀도, 전력손실 특성을 평가하였으며, Impedance Analyzer를 이용하여 인덕턴스와 품질계수(Quality Factor)를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 900℃에서 3시간 하소된 Mn-Zn 페라이트의 열 중량분석 결과를 나타낸 것으로서, (a) 영역(400℃ 이하)의 무게 감량은 시편 자체의 수분과 유기물의 소각에 의해 나타난 것이고, (b) 영역(400℃~700℃)에서 나타나는 미량의 무게 증가는 시편 제조에 사용된 MnO가 MnO<sub>2</sub>로 산화되면서 나타나는 결과이며, (c) 영역(700℃~1000℃)에서의 급격한 무게 감소는 각 원료들이 스피넬 상(phase)을 형성하면서 나타나는 산소 가스를 발

생(MnO<sub>2</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → MnFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub>↑, 2MnO + 2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → 2MnFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub>↑)시키는데 기인한 것이다. 이것은 입자들의 확산을 통한 스피넬화 반응이 아주 신속하게 진행되고 있음을 보여준다. 그리고 (d) 영역에서는 스피넬 상의 분해와 산화반응(2MnO + 2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → 2MnFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub>↑)으로 인해 미량의 무게 증가를 보이며, 이 현상은 (e) 영역의 냉각구간에서 급격하게 발생되는데, 자심재료가 우수한 전자기적 특성을 나타내기 위해서는 각 구간에서 산소 분압과 대기압 상수를 제어해야만 할 것으로 보인다.

그림 2는 900℃에서 3시간 하소한 분말과 1280℃에서 2시간 소결한 시편의 X선 회절분석 결과이다. 하소 분말에서는 Mn-Zn 페라이트의 완전한 스피넬 상을 형성하지 않고 미량의 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 미반응 상태로 일부 잔존하고 있는데 이것은 하소공정에서는 정확한 산소분압 조절이 이루어지지 않아서 발생하는 결과이다. 하지만 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 소결 과정에서 촉매제의 역할을 할 수 있어 오히려 장점이 될 수 있다. 1280℃에서 소결된 시편에서는 잔존하던 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 모두 스피넬화되어 나타나지 않았다.

그림 3과 4는 조성변화에 따른 전력손실과 투자율 변화를 나타낸 것이다. ZnO의 몰 분율이 증가할수록 전력손실은 감소하고 투자율은 증가하였다. 하지만 ZnO가 12 mol%에서는 다시 반대의 경향을 나타내었다. 이것은 ZnO가 증가할수록 형성되는 혼합 스피넬의 양이 증가하여 보아 마그네톤(Bohr magneton, μ<sub>B</sub>)이 증가하여 투자율 증가하게 된 것이며, ZnO가 증가할수록 소결 중 발생하는 Zn loss 현상이 증가하여 결함의 발생 확률도 증가하게 되므로 전력손실은 증가할 수 있으나, Zn loss에 의한 전력손실의 증가폭보다 혼합 스피넬의 형성을 통한 투자율의 증가로 인한 상대적인 전력손실의 감소폭이 더 크게 되어 ZnO가 증가할수록 전력손실은 감소하였다. 하지만 ZnO가 12 mol%에서는 Zn loss에 의한 손실 증가가 우세하여 전력손실은 다시 증가하게 된 것이다. 그리고 모든 조성에서 약 1 MHz까지 안정한 주파수 특성을 나타내어 1 MHz 이하의 변압기 또는 인덕터용 자심재료로 응용될 수 있을 것으로 보인다. 하지만 투자율 특성을 볼 때는 전체적으로 비교적 낮은 투자율 특성을 나타내어 고효율의 전자기 부품에 응용되기에는 어려우므로 투자율을 보다 향상시켜야 할 필요가 있었다.

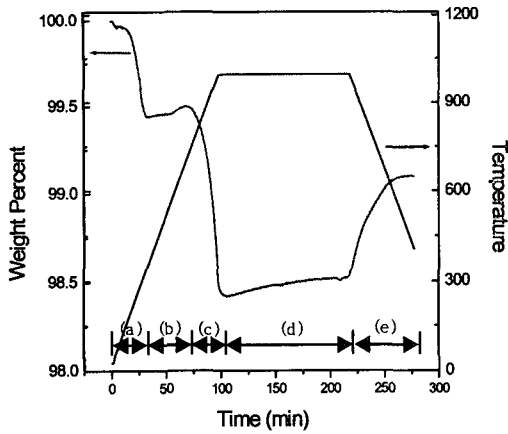


그림 1. Mn-Zn 페라이트의 열분석(TG) 결과

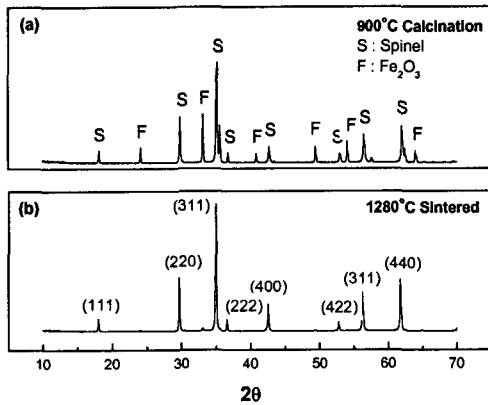


그림 2. X-ray 회절분석 결과

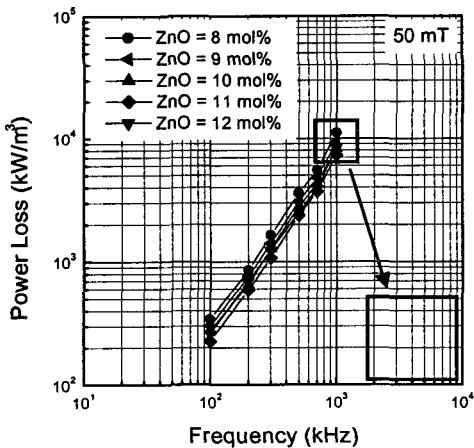


그림 3. 조성에 따른 전력손실 변화.

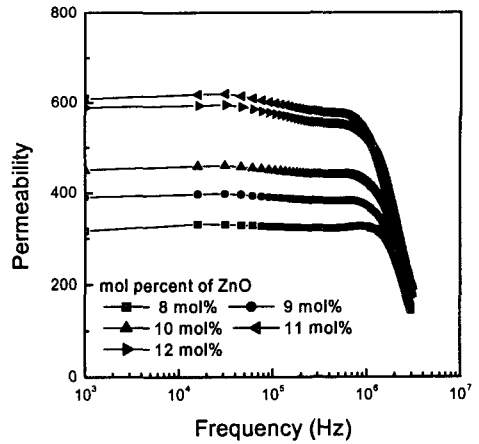


그림 4. 조성에 따른 투자율 변화

그림 5와 그림 6은  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{MnO} : \text{ZnO} = 53 : 36 : 11\text{mol}\%$ 의 조성에서  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{CaO}$ 를 각각 100 ppm, 400 ppm 첨가한 Mn-Zn 페라이트에서 소결 과정 중 산소 분압을 제어하기 시작하는 지점에 따라 변화하는 전력손실을 나타낸 것으로서, 그림 3의 첨가제가 없는 경우 보다 주파수에 대한 전력 손실의 기울기가 전체적으로 감소한 것을 알 수 있다. 이것은  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{CaO}$ 가 저온에서 공용점을 형성하여 소결을 촉진시키고 자신들은 입계에 편석되어 저항층을 형성함으로써 와전류 손실을 감소시켰기 때문으로 해석된다.

그리고 그림 5와 그림 6에서 주파수가 증가함에 따라 냉각구간부터 산소 분압을 제어한 것 보다 승온 과정에서부터 산소 분압을 제어한 것이 전력 손실의 증가폭이 감소하였다. 이것은 승온 과정에서부터 산소 분압을 제어할 경우 산소 분압의 불균형이 나타나날 확률이 높고, 산소 분압이 불균형을 이룰 경우 Zn-loss 현상이 증가하고  $\text{Fe}^{2+}$ 이온 농도가 감소하거나  $\text{Fe}^{2+}$ 와  $\text{Fe}^{3+}$  이온간의 호핑(hopping) 현상을 증가시켜 전기 전도도의 증가, 즉 저항을 감소시킴으로서 와전류 손실을 증가시킴으로서 고주파 대역에서의 전력손실은 보다 큰 폭으로 증가하기 때문으로 판단된다. 즉 산소분압의 조절 방법에 따라라도 전력손실을 감소시킬 수 있다. 이 전력손실을 더욱 낮추기 위해서는 자기이방성 계수가 0이 되는 온도를 동작온도로 설정하면 된다.

그림 7은 산소 분압 제어 방법에 따른 투자율의 변화를 나타낸 것으로서, 첨가제가 없는 그림 3에 비해 투자율은 상당히 증가했음을 알 수 있다. 이것은 그림 5에서와 같이 첨가제  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{CaO}$ 가 저

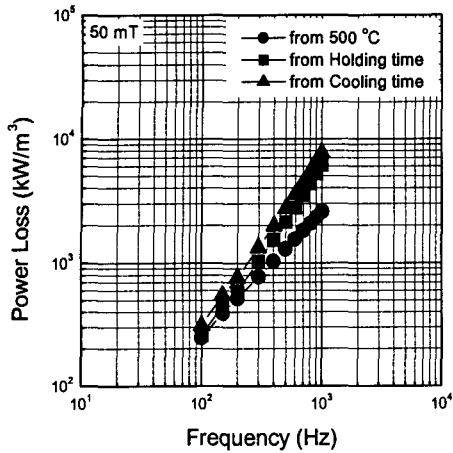


그림 5. 분위기 제어방법에 따른 전력손실.

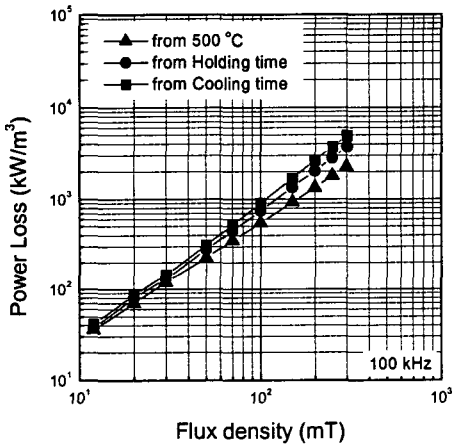


그림 6. 자속밀도에 따른 전력손실.

온에서 공응점을 형성하여 소결을 촉진시키고, 입계에 저항층을 형성함으로써 전력 손실을 감소시켜 상대적으로 투자율이 증가한 것으로 판단된다. 그리고 승온 과정에서부터 산소 분압을 제어하여 산소분압의 불균형이 가장 낮은 시편이 가장 높은 투자율을 나타내었다.

그림 8은 산소분압 제어 방법에 따른 품질계수를 나타낸 것으로서, 승온 과정에서부터 산소 분압을 제어한 시편에서 가장 높은 값을 나타내었으며, 100 kHz ~ 300 kHz에서 가장 높은 값을 나타내고 그 이후로 급격하게 감소하였다. 이것은 300 kHz 이하까지는 전기저항의 증가폭이 완만하여 품질계수는 증가한 것이며, 그 이후로는 주파수에 따라 급격한 저항의 증가로 인해 품질계수는 급격하

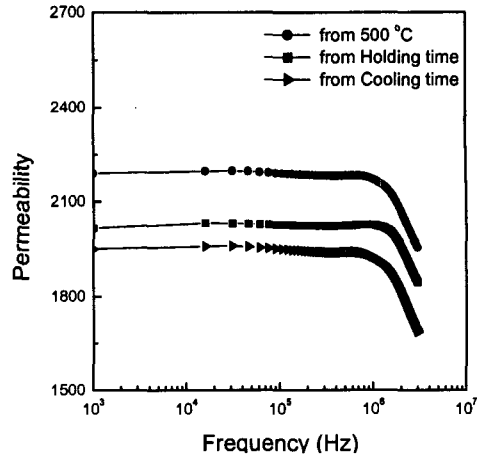


그림 7. 분위기 제어방법에 따른 투자율.

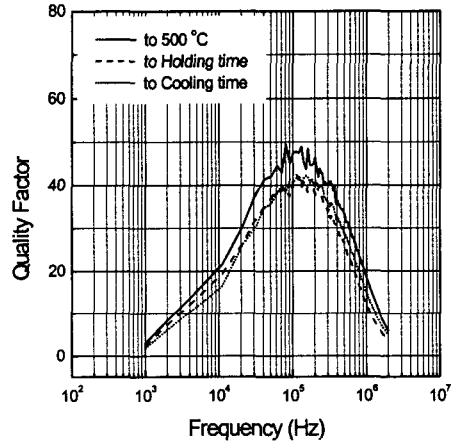


그림 8. 분위기 제어방법에 따른 품질계수.

게 떨어지게 된 것이다.

그림 9는 분위기 제어 방법을 달리한 시편의 미세구조를 나타낸 것으로서, 승온 구간부터 분위기를 제어한 시편에서 입내기공량이 감소하였고, 입자크기에는 영향을 미치지 않았다. 이것은 평형산소 분압이 지속적으로 유지되지 못할 경우, Zn-loss, Fe<sup>2+</sup> 공공 등의 결함이 발생함으로써 결국 결합은 입내 기공으로 잔존하게 되는 것으로 판단된다. 한편 승온 구간부터 분위기를 제어한 시편에서도 입내 기공이 존재하는 것은 냉각 중 600°C 이하의 영역에서 스피넬 상의 산화반응이 일어나면서 발생되는 결함으로 판단된다.

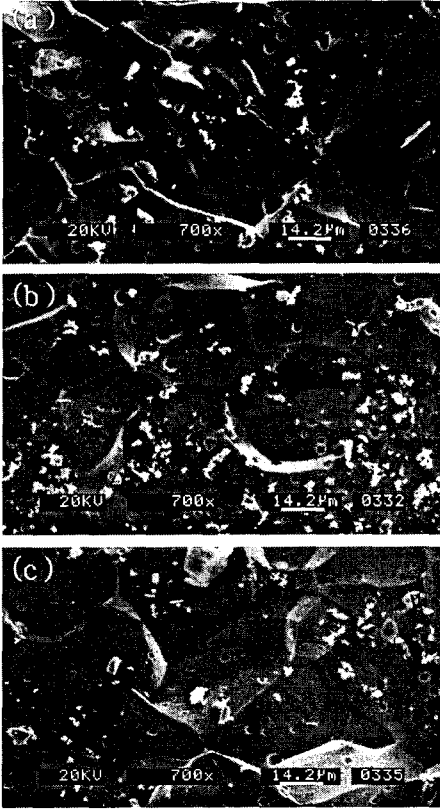


그림 9. 분위기 제어방법에 따른 미세구조.

- (a) 승온 시 분위기 조절
- (b) 소결온도부터 분위기 조절
- (c) 냉각 시 분위기 조절

#### 4. 결론

저손실 조성의 Mn-Zn 페라이트의 전자기적 특성 평가 결과 다음의 결과를 얻었다.

1. ZnO의 물비가 증가할수록 혼합스피넬의 형성을 통한 보아 자자의 증가로 인해 투자율은 증가하고 상대적으로 전력손실 감소하였으며, ZnO가 11몰 일 때, 가장 우수한 특성을 나타내었다.
2. SiO<sub>2</sub>와 CaO는 입계 저항층 형성을 통한 손실을 감소시키고, 이로 인해 성능지수는 증가하여 100 kHz ~ 200 kHz 범위에서 최대값을 나타내어 전자기적 효율이 극대화되었다.
3. 소결 중 산소분압을 제어하지 못하면 다량이 결함이 출현하게 되고, 특히 냉각 중 600°C 이하에서 스피넬 상의 분해-산화반응이 일어나면서 결

함이 발생되어 전자기적특성을 저하시키게 된다.  
 4. 승온 과정에서부터 산소 분압을 제어하는 것이 Zn-loss 현상, Fe<sup>2+</sup>와 Fe<sup>3+</sup> 이온간의 호핑현상 등에 의한 전력 손실의 증가를 최소화할 수 있다.

#### 참고 문헌

- [1] 김현식, 김종령, 오영우, “평면변압기의 설계와 전자기적 특성”, 한국자기학회지, 12권 3호, pp. 109-116, 2002.
- [2] T. Akashi, “Effect of CaO and SiO<sub>2</sub> on the magnetic Properties of Manganese-Zinc (Mn<sub>0.58</sub>Zn<sub>0.21</sub>Fe<sub>4.δ</sub>)”, Trans. Jpn. Inst. Metal, 2, pp. 171, 1961
- [3] T. Otsuka, E. Otsuki, T. Sato and K. Shoji, “Effect additives on Magnetic Properties and Microstructure” Ferrites, Proceeding of ICF-6, p. 317-319, by T. Yamaguchi, M. Abe, The Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy, 1992
- [4] Kenishino, Cer. Bull., 66(10), p. 1469, 1987
- [5] 성균관대학교 “MHz 대역의 저손실 페라이트 코어 및 공정기술 개발”, 과학기술부 연구보고서, p. 32-47, 1998
- [6] E. C. Sneeling, Soft Ferrites, Properties and Applications, 2nd ed., Butterworth Co. Ltd., London, p. 1-25, 1988