

Mn-Zn Ferrites 의 자기적 성질에 미치는 V_2O_5 의 첨가효과

조덕호

대전공업대학 금속공학과

대전직할시 동구 삼성2동 305

(1992년 9월 3일 받음, 1992년 11월 9일 최종 수정본 받음)

소량의 V_2O_5 첨가가 Mn-Zn 페라이트의 치밀화, 미세조직 및 자기적 성질에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 치밀도는 0.1 wt% V_2O_5 첨가시 관측되며, V_2O_5 첨가는 불균일자성장을 억제하는 것으로 확인되었다. 초투자율은 0.1 wt% V_2O_5 첨가시 최대값을 나타내었고, 손실은 0.03 wt% V_2O_5 첨가시 최소값을 나타내었다. 소량의 V_2O_5 는 Mn-Zn 페라이트에 고용되지만, 일정량 이상이 되면 2차상을 형성하여 입계에 편석하였다.

I. 서 론

연질 페라이트의 자기적 성질을 개선하기 위해서 미량 성분을 첨가제로 첨가하는 방법이 많이 사용되고 있다. 이들 첨가제는 V_2O_5 나 MoO_3 와 같이 소결온도에서 액상을 형성하여 소결을 촉진시키거나, CaO 및 SiO_2 와 같이 입계에 편석하여 높은 전기비저항을 갖는 제2상을 형성함으로써 와전류손실을 감소시키거나, TiO_2 나 SnO_2 등과 같이 주석자에 용해되어 4면체 또는 8면체 자리의 정상적인 위치에 들어가 양이온 치환을 일으켜 자화, 이방성 및 시간경과에 따른 자기적 성질의 안정성 등의 고유 특성에 영향을 미치기도 한다.

공업적으로 사용되는 Mn-Zn 페라이트의 제조에는 일반적으로 소결을 촉진하고 자기적 성질을 개선할 목적으로 소량의 V_2O_5 를 첨가한다. T. Iimura[1] 및 A. P. Greofer 등[2]은 각각 Li-Zn 페라이트 및 Ni-Zn 페라이트에 대한 V_2O_5 의 첨가효과를 연구하고 자기적 성질이 크게 개선되었다고 보고하였으며, G. C. Jain 등[3]은 Ni-Zn 페라이트에서 V_2O_5 의 첨가량에 따라 밀도, 손실인자 등이 변한다고 보고하였다. 또 Mi. F. Yan 등[4]은 V_2O_5 가 페라이트의 결정립 성장을 촉진한다고 보고하였으며, O. Kimura[5]와 T. Shinohara 등[6]은 V_2O_5 의 첨가가 페라이트의 불균일결정립 성장을 억제하며, 기공을 감소시킨다고 보고하였다.

본 연구에서는 미량첨가제 V_2O_5 의 첨가량 변화가 Mn-Zn 페라이트의 치밀화 및 자기적 성질에 미치는 영향을 조사하였다.

II. 실험방법

1. 시료제작

시료의 기본조성은 $Fe_2O_3 : MnO : ZnO$ 의 비율을 52.2 : 36.0 : 11.8 mol %로 설정하였는데, 이것은 자기이방성상수값이 0에 가까운 조성이다[7].

본 연구에서는 다음과 같은 일반적인 세라믹 제조방법을 채택하였다. 원료분말 120 g과 메칠알콜 800 ml를 내용적이 약 1250 cm^3 인 스테인리스강으로 만든 mill jar에 넣고 볼밀에 의해 8 시간 습식혼합하였다. 혼합된 slurry 상의 원료는 120 $^{\circ}C$ 로 유지되고 있는 건조로에서 12 시간 이상 충분히 건조시켰다. 혼합된 시료를 적당한 크기로 부순 후 알루미늄 도가니에 담아 하소로를 이용하여 900 $^{\circ}C$ 에서 2 시간 하소한 후 공냉하였다. 하소한 원료는 볼밀을 사용하여 혼합 때와 같은 조건으로 8 시간 분쇄하였으며, 이 때 첨가제 V_2O_5 를 0.01~0.5 wt%로 변화시키면서 첨가하였다. 분쇄 및 혼합된 시료를 건조로에 넣어 충분히 건조시킨 후 2% PVA 수용액을 분말량의 약 10 wt% 첨가하여 혼합하고, 50 mesh의 표준체를 통과시켜 얻은 과립을 일방향성형기에 의해 외경 3t

mm, 내경 21.7 mm 인 ring core 시료로 성형하였다. 이때 성형압력은 1.5 ton/cm²로 하였다. 소결과정에서 소결온도는 1300 °C, 소결분위기는 산소분압을 10 %로 고정하였고, 소결온도에서의 유지시간은 3시간, 냉각속도는 질소분위기에서 3 °C/min로 일정하게 하였다.

2. 밀도, 자기적 성질 측정 및 미세조직관찰

소결한 시료의 밀도는 Archimedian법에 의해 산출하였으며, 시료의 무게는 직시천평을 사용하여 ± 1/1000 g의 정확도로 측정하였다.

Curie 온도는 μ-T 도로부터 ± 2 °C의 정확도로 결정하였다. 시료의 상온전기비저항은 digital multi-meter (Fluke 제 Model No 8600A)를 사용하여 측정하였으며, 접촉저항을 없애기 위해 시료 위에 2 mm의 폭으로 silver paste 를 바른 후 2 단자법으로 측정하였다. 포화자화는 시료진동형자력계(LDJ 제 9000)에 의해 최대자장 5 kOe에서 측정하였다. 초투자율은 LCR meter (Hewlett Packard 제 4000)를 사용하여 10 kHz의 주파수에 대해 측정하였다. 교류자기이력손실은 U-function meter (Norma 제 5100)를 이용하여 10 kHz의 주파수에 대해 측정하였으며, 항자력은 직류자기이력곡선 측정장치를 사용하여 구하였다.

소결한 시료의 미세조직에 미치는 첨가제의 영향을 조사하기 위하여 광학현미경 및 주사전자현미경을 이용하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 밀도

Fig. 1은 1300 °C에서 소결한 시료의 V₂O₅ 첨가량 변화에 따른 밀도변화를 나타낸 것이다. V₂O₅량이 증가함에 따라 소결밀도는 증가하여, 0.1 wt% V₂O₅ 때 최대값에 이른 후, 그 이상의 첨가에 대해서는 다시 감소하는 경향을 나타내고 있다. S. Singh등[8]은 입자성장과 기공소멸이 조화된 속도로 진행돼야 최대의 소결밀도가 얻어지며, 분산된 제2상의 존재는 입계의 이동도를 낮춰 치밀화속도를 증가시키지만, 불연속입자성장이 일어나면 밀도는 더 이상 증가하지 않는다고 보고하였다. O. Kimura[5]는 첨가된 V₂O₅가 과대입자성장(exaggerated grain growth) 억제제로 작용한다고 보고하였고, T. Shinohara등[6]은 V₂O₅가 소결온도에서 액상을 형성하여 기공을 제거한다고 보고하였다. 본 시료조성의 경우, V₂O₅의 첨가는 소결온도에서 액상을 형성하여 기공을 제거함으로써 소결을 촉진하고 밀도증가에 기여한다.

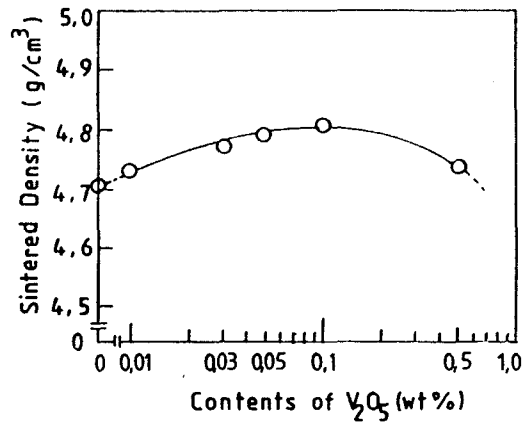


Fig. 1. Effect of V₂O₅ addition on the sintered density of Mn-Zn ferrite, fired at 1300 °C for 3 h in 10 % O₂ and cooled in N₂.

또한, G. C. Jain[3]이 보고한 것과 같이, V₂O₅ 첨가는 음이온공공농도를 증가시켜 그 결과 소결을 촉진하므로 소결밀도가 증가한다. 그러나, 0.1 wt% V₂O₅ 이상의 첨가에 대해서는 vanadium이 풍부한 2차상이 입계에 편석하여 소결밀도가 감소한다고 사료된다. 이와같은 사실은 0.5 wt% V₂O₅를 첨가하여 소결한 시료의 결정입내 및 결정입계에 대한 EDX 분석결과, 결정입내에서는 vanadium 이 검출되지 않았으나 결정입계에서는 검출된 사실로부터도 확인할 수 있었다.

2. 초투자율

Fig. 2는 V₂O₅ 첨가량 변화에 따른 초투자율의 변화를 측정온도에 대해 나타낸 것이다. 초투자율은 V₂O₅ 첨가량이 증가함에 따라 증가하여 0.1 wt% V₂O₅ 첨가시 최대에 이른 후, 첨가량이 더욱 증가하면 급격히 감소함을 보여주고 있다. 이러한 투자율 증가는 치밀화만으로는 설명할 수 없다. V₂O₅가 화이트에 용해되어 약간의 Fe²⁺ 이온을 생성시킨다고 할지라도 이는 근본적으로 총 결정 자기이방성상수를 변화시키지는 않기 때문이다. 본 연구에서 V₂O₅ 첨가량변화에 따른 초투자율의 변화는 시료의 미세조직에 미치는 V₂O₅의 영향을 반영하는 것이다. V₂O₅ 량이 증가함에 따라, 처음에는 산소공공의 생성과 이에 따른 산소이온의 확산속도 증가로 결정입자는 비교적 균일하게 성장하여 초투자율 값이 커지지만, 보다 높은 함량에서는 V₂O₅가 2차상을 생성함에 따라 입자크기는 감소하고, 또 2 차상이 입계에 편석함으로써 화이트 입자주위에 비자성막을 형성하므로, 자구벽이 입계에 고

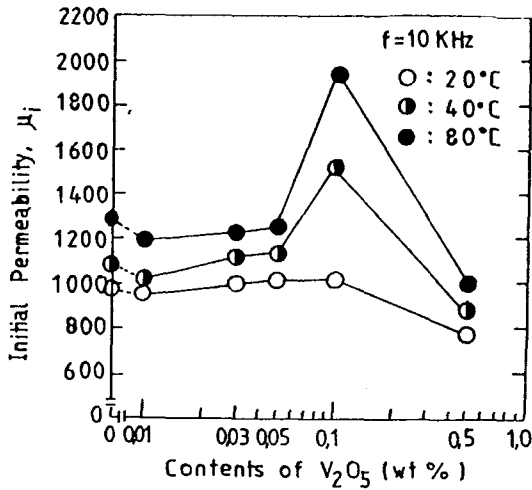


Fig. 2. Effect of V₂O₅ addition on the initial permeability of Mn-Zn ferrite, fired at 1300 °C for 3 h in 10 % O₂ and cooled in N₂.

정되고 입계부근에 국부적인 응력이 발달하여 투자율 감소에 기여하는 것으로 사료된다. 이와같은 논의는 Fig. 3(a, b, c)의 미세조직과도 잘 일치함을 알 수 있다. 또 측정온도가 80 °C일 때 투자율이 가장 높게 나타난 것은 이 온도가 시료의 SPM(second peak maximum)에 가까운 온도이기 때문이라고 사료된다.

3. 손실

Fig. 4는 V₂O₅ 첨가량 변화에 따른 시료의 손실변화를 10 kHz에서 측정된 결과이다. 손실은 0.03 wt% V₂O₅에서 최소값을 보이고, V₂O₅ 함량이 증가함에 따라 증가함을 알 수 있다. G. W. Stijntjes등[9]에 의하면, 웨라이트의 손실은 결정자기이방성상수, 자왜, 불순물의 체적분율, 변형 등이 작고, 포화자화값이 높을수록 작으며, 또한 입자크기가 작고 균일할수록 손실은 낮다. Fig. 5에 V₂O₅ 첨가량변화에 따른 시료의 전기비저항값을 나타내었는데, 0.03 wt% V₂O₅ 때 전기비저항값이 가장 높게 나타났음을 알 수 있다. 이것은 이 조성에서 시료의 와전류손실이 가장 낮음을 의미한다. 또한 Fig. 3의 미세조직을 보면 (c)의 경우가 결정입자가 비교적 작고 균일한 사실로부터, 이 조성에서 낮은 손실값을 가질 것으로 예상되나, Fig. 4의 결과는 오히려 높게 나타났다. 이는 V₂O₅ 첨가량이 많아짐에 따라 입계에 편석되는 2차상의 양이 많아지고, 이러한 불순물의 증가는 자구벽의 이동을 방해하여 시료의 이력손실을 높힌 결과로 사료된다. 상기의

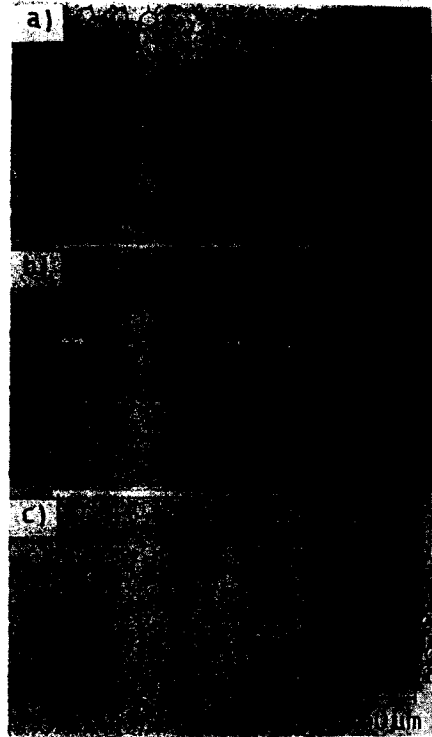


Fig. 3. Effect of V₂O₅ addition on the microstructure of Mn-Zn ferrite, fired at 1300 °C for 3 h in 10 % O₂ and cooled in N₂. (a) 0 wt% V₂O₅ (b) 0.05 wt% V₂O₅ and (c) 0.5 wt% V₂O₅

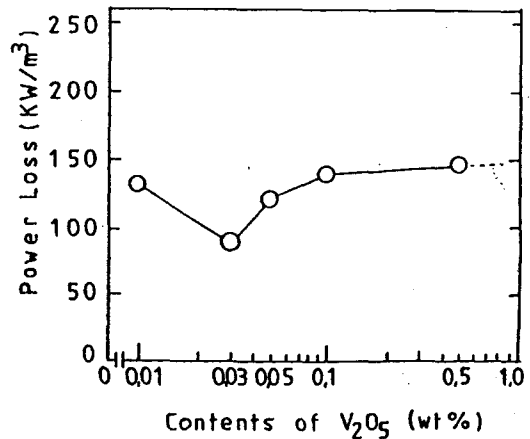


Fig. 4. Effect of V₂O₅ addition on the power loss of Mn-Zn ferrite, fired at 1300 °C for 3 h in 10 % O₂ and cooled in N₂.

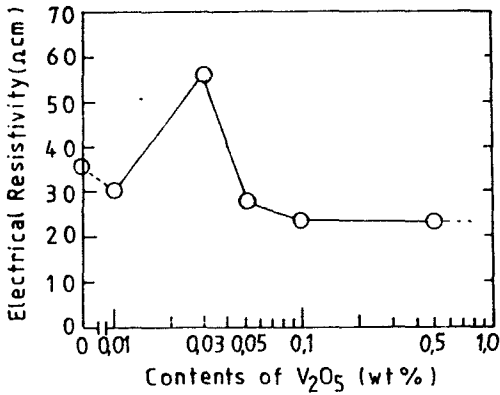


Fig. 5. Effect of V₂O₅ addition on the electrical resistivity of Mn-Zn ferrite, fired at 1300 °C for 3 h in 10 % O₂ and cooled in N₂.

논의로부터 0.03 wt% V₂O₅에서 손실이 최소값을 나타낸 것은 이 조성에서 전기비저항이 높아 와전류손실이 낮아졌고, 2차상의 입계편석량이 비교적 적어 이력손실을 증가시키지 않은 때문으로 사료된다.

4. Curie 온도, 포화자화 및 보자력

Fig. 6은 V₂O₅ 첨가량 변화에 따른 시료의 Curie 온도의 변화를 나타낸 것이다. V₂O₅ 첨가량이 증가함에 따라 Curie 온도는 증가하여 0.1 wt% 때 최대값에 이른 후, 일정해지는 경향을 나타내고 있다. T. Iimura[1]는 소량의 V₂O₅가 격자상수에 아무런 영향을 미치지 않고 페라이트에 고용될 수 있다고 보고하였다. 일반적으로 정전기적으로 가전자수가 많고 크기가 작은 이온은 4면체자리에 위치하는 경향이 있고, 4면체로 둘러싸인 이온은 부분적으로 공유결합을 한다.

G. Blasse[10]는 V⁵⁺ 이온으로 doped 된 Ni-Zn 페라이트에서 V⁵⁺ 이온이 4면체자리에 위치한다고 보고하였다. 그러나, G. C. Jain[3]은 V⁵⁺ 이온이 8면체자리를 차지할 수 있는 가능성을 무시할 수 없다고 하였다. 본 연구에서, 소량의 V₂O₅ 첨가 시, V⁵⁺ 이온이 8면체자리를 차지하면 Fe³⁺이온이 8면체(B)자리에서 4면체(A)자리로 밀려나고, 따라서 A-B 상호작용이 증가하여 Curie 온도가 증가하는 것으로 사료된다. 그러나 V₂O₅량이 증가함에 따라, V⁵⁺ 이온은 정전기적으로 안정한 4면체자리를 차지할 것이므로 Curie 온도는 일정해진 것으로 사료된다.

Fig. 7은 V₂O₅ 첨가량변화에 따른 시료의 포화자화의

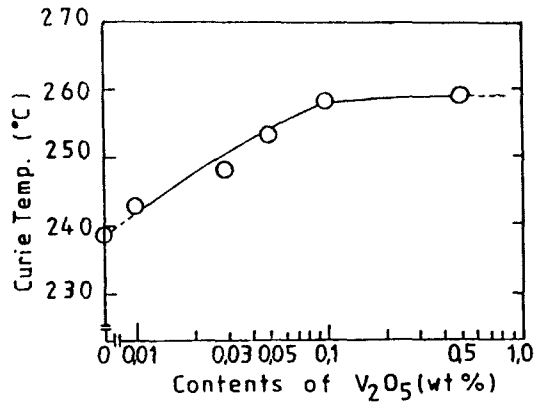


Fig. 6. Effect of V₂O₅ addition on the Curie temp. of Mn-Zn ferrite, fired at 1300 °C for 3 h in 10 % O₂ and cooled in N₂.

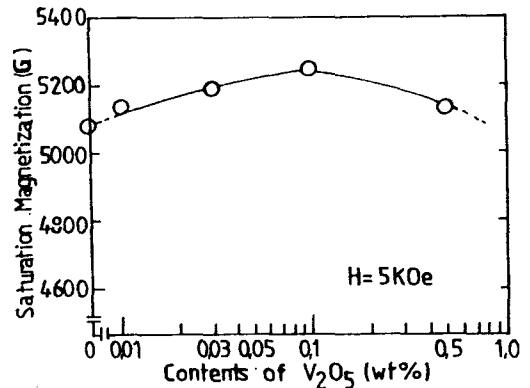


Fig. 7. Effect of V₂O₅ addition on the saturation magnetization of Mn-Zn ferrite, fired at 1300 °C for 3 h in 10 % O₂ and cooled in N₂.

변화를 나타낸 것이다. 포화자화는 V₂O₅의 첨가량이 증가함에 따라 증가하여, 0.1 wt% V₂O₅ 때 최대치에 이른 후, 그 이후는 다소 감소하는 경향을 보인다. 페라이트의 포화자화는 조성과 결정구조에 의존하며 밀도에 큰 영향을 받는다. 본 연구의 경우 기본조성의 변화가 없으므로 시료의 포화자화는 밀도에 의해 크게 영향을 받은 것으로 사료된다.

Fig. 8은 V₂O₅ 첨가량변화에 따른 시료의 보자력의 변화를 나타낸 것이다. 보자력은 V₂O₅ 첨가량이 증가함에

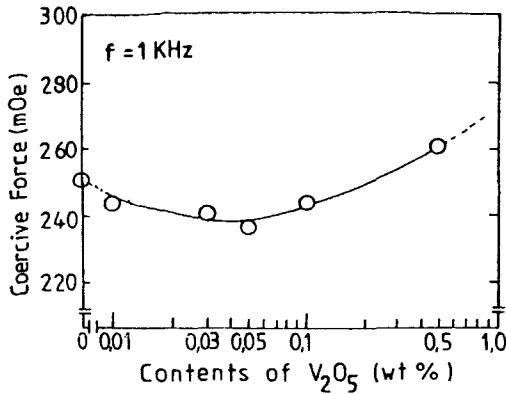


Fig. 8. Effect of V₂O₅ addition on the coercive force of Mn-Zn ferrite, fired at 1300 °C for 3 h in 10 % O₂ and cooled in N₂.

따라 감소하여 0.05 wt%에서 최저값을 보인 후 증가하는 경향을 보이고 있다. 일반적으로 보자력은 자벽이동과 자화회전의 용이성을 나타내는 척도로서, 시료의 미세구조에 민감한 성질을 갖고 있다. J. B. Goodenough[11]는 치밀하고 균일하며 단상으로 된 재료일수록 보자력이 낮다고 하였고, E. A. Schwabe등[12]은 입자크기가 증가할수록 보자력은 감소한다고 하였다. 또, H. B. Im [13]은 결정입자내에 공극이 거의 없으면 자구벽은 일차적으로 입계에 의해 방해받고, 따라서 작은 입자들로 이루어진 시료는 큰 입자들로 된 시료보다 더 큰 보자력을 갖는다고 보고하였다. 본 연구의 결과 보자력의 변화는 Fig. 3(a, b, c)의 미세조직과 잘 일치한다. V₂O₅를 첨가하지 않았을 때(Fig. 3a)는 미세조직이 불균일한 조직을 이루고 있으므로 보자력이 비교적 높으나, V₂O₅량을 0.05 wt% 첨가했을 때(Fig. 3b)는 미세조직이 비교적 균일하고 입자크기가 커서 보자력이 최저값을 나타낸다. V₂O₅량을 0.5 wt% 첨가하면(Fig. 3c) 입자크기가 작고, 입계에 편석된 제 2 상에 의해 자구벽의 이동 및 회전이 방해받으므로 보자력은 다시 증가하는 것으로 사료된다.

IV. 결 론

Mn-Zn 페라이트에 소량의 V₂O₅를 첨가하여, 밀도, 미세조직 및 자기적 성질에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 소량의 V₂O₅ 첨가는 Mn-Zn 페라이트의 밀도를 증가시키며, 불균일 입자성장을 억제한다.
- (2) 소량의 V₂O₅ 첨가는 시료의 초투자율 및 전기비저항을 증가시키며, 손실 및 보자력을 감소시킨다.
- (3) 소량의 V₂O₅는 페라이트에 고용되지만, 한도량을 넘으면 2 차상을 형성하여 입계에 편석한다.

감사의 글

이 논문은 1991년도 교육부지원 한국학술진흥재단의 자유공모(지방대육성)과제 학술연구조성비에 의해 연구되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] T. Iimura, J. Am. Ceram. Soc. **59** (1976) 539.
- [2] A. P. Greofer, Y. Nagada and H. Lessof, J. Appl. Phys. **32**(Suppl.), 3823 (1961).
- [3] G. C. Jain, B. K. Das, R. B. Tripathi and Ram Narayan, J. Magn & Mag. Mat. **14**, 80-86(1979).
- [4] M. F. Yan and D. W. Johnson, Jr, J. Am. Cer. Soc. **61**(7-8), 342-349(1978).
- [5] O. Kimura, Advances in Ferrites(ICF5), Part1(1989) pp. 169-171.
- [6] T. Shinohara, S. Murakami, K. Tsuchiya and H. Harada, Advances in Ceramics vol. **16** (4TH ICF), Part 2(1984) pp. 317-322.
- [7] K. Ohta, J. Phys. Soc., Japan, **18**, 685(1963).
- [8] Satbir Singh, R. B. Tripathi and B. K. Das, Advances in Ferrites(ICF5) Part. 1(1989) pp. 183-187.
- [9] G. W. Stijntjes and J. J. Roelofsma, Advances in Ceramics, vol. **16**(4th ICF), Part2(1984) pp. 493-500.
- [10] G. Blasse, Philips Res. Rept. Suppl. **3**, 14 (1964).
- [11] J. B. Goodenough, Proc. IEE **104B**, 400.
- [12] E. A. Schwabe and D. A. Cambell, J. Appl. Phys. **34**, 1251(1963).
- [13] H. B. Im, Ferrites(ICF3), (1980) pp. 281-284.

Effects of V_2O_5 Addition on the Magnetic Properties of Mn-Zn Ferrites

D. H. Cho

Department of Metallurgical Engineering, Taejon National Univ. of Technology

(Received 3 September 1992, in final form 9 November 1992)

The effects of V_2O_5 addition as an additive on the densification, the microstructure and the magnetic properties of Mn-Zn ferrites were studied. The maximum density was observed at 0.1 wt% V_2O_5 content and it was recognized that a small content of V_2O_5 prohibited the discontinuous grain growth. The initial permeability showed maximum at 0.1 wt% V_2O_5 content and the power loss minimum at 0.03 wt% V_2O_5 content. It was found that a small content of V_2O_5 went into solid solution in the Mn-Zn ferrites, but above that extent V_2O_5 formed a second phase to be segregated at the grain boundaries.