

고투자율 Mn-Zn 페라이트의 첨가물 효과에 따른 자기적 특성연구

정 감 교 · 최 승 철

아주대학교 재료공학과

Additive Effects on Magnetic Properties in High-Permeability Mn-Zn Ferrite

Kap Kyo Jung and Seung Chul Choi

Department of Materials Science and Engineering, Ajou University

초 록 기본조성 52.5mol% Fe₂O₃, 25.5mol% MnO, 22mol% ZnO로 구성된 Mn-Zn페라이트에 Bi₂O₃ 및 CaCO₃을 각각 0.02, 0.05wt% 첨가한 시편에 대해서 Ta₂O₅, ZrO₂ 및 SiO₂의 미량 첨가에 따른 미세구조와 자기적 특성변화를 조사하였다. Ta₂O₅, ZrO₂ 첨가에 따라 결정립 크기가 감소되었고, 전기 저항이 높아짐에 따라 상대손실이 감소되고 조부자율의 주파수 의존성은 향상되었으며, 0.1wt% 첨가 시 균일한 입자로 형성된 미세구조를 가진 재료를 얻었다. SiO₂첨가에 따라 결정립의 이상성장이 관찰되었고 소결밀도, 전기저항, 조부자율은 감소하고 고주파 영역에서 상대손실이 증가되었다. 본 연구결과 조부자율은 균일한 결정립에서 최대의 값을 가지며 0.02wt%Bi₂O₃, 0.05wt%CaCO₃, 0.1wt%Ta₂O₅ 첨가시편의 경우 10kHz, 25°C에서 조부자율(μ)은 6260이고 상대손실 계수($\tan\delta/\mu$)는 4.2×10^{-6} 인 높은 투자율과 낮은 손실 특성을 가진 자성재료를 얻었다.

Abstract Effects of Ta₂O₅, ZrO₂ and SiO₂ addition on magnetic properties of 0.02wt%Bi₂O₃ and 0.05wt%CaCO₃ doped Mn-Zn ferrites(58.5mol% Fe₂O₃, 25.5 mol% ZnO) were investigated. Electrical resistivity and magnetic properties such as the initial permeability(μ), loss factor($\tan\delta$), coercive force Hc(mOe) were measured. With increasing Ta₂O₅ and ZrO₂ addition, the following effects were observed: 1) Decreasing of the average grain size; 2) Increasing of the electrical resistivity and initial permeability; 3) Decreasing of loss factor values. (very low loss especially at high frequency region); 4) Fine and uniform microstructures were obtained at 0.1wt% added samples. In case of SiO₂ addition, anomalous grain growth and degradation of magnetic properties were observed. The obtained maximum initial permeability value was 6260 at 10kHz, 25°C from 0.02wt%Bi₂O₃, 0.05wt%CaCO₃, 0.1wt%Ta₂O₅ added sample, the corresponded relative loss factor ($\tan\delta/\mu$)for the sample was 4.2×10^{-6} .

1. 서 론

Mn-Zn 페라이트는 soft 페라이트 재료로서 전원트랜스의 자심재료로 사용될 경우 같은 급속계 자성재료에 비해 전기저항이 $10^4 \sim 10^6$ 배 정도 크므로 고주파 유도 손실이 적어 고주파 영역에서의 자심재료로 매우 유용하다¹⁻³⁾. Mn-Zn 페라이트는 조성비의 변화와 단결정 복합체등의 형태에 따라 자기헤드, 전자파 흡수체, 전력용 자심재료, 기억소자, 필터코어 등 다양하게 응용되고 있다⁴⁻⁶⁾. Mn-Zn 페라이트의 특성은 제조 조건과는 무관하게 화학조성과 결정구조에 의해 결정되는 고유특성과

공정조건에 영향을 받는 외적특성으로 나누어진다. 고유특성으로는 포화자화, 자기 이방성, 자왜특성, Curie온도등이 있고 외적 특성은 조부자율, 자기손실, 보자력등이 있다. 페라이트의 전자기적 특성은 이들 화학조성, 결정구조, 미세구조에 따라 크게 변하므로 요구되어지는 특성에 적절한 조성과 제조 조건이 필요하다.

Mn-Zn페라이트의 전자기적 성질을 개선하기 위하여 미량의 첨가제가 사용되며 이들은 전류손실, 투자율, 포화자속밀도등의 특성 변화에 영향을 미친다. Bando⁷⁾는 CaO와 SiO₂를 동시에 Mn-Zn 페라이트에 첨가하였을때

30mol% CaO, 60mol% SiO₂, 10mol% 페라이트의 공정조성(공점점 1100±10°C)이 형성되어 입자성장을 촉진시킨다고 보고하였으며 Stijntjes¹⁾는 Bi₂O₃, SiO₂, ZrO₂를 첨가하면 입계에 제2상으로 석출하여 전기저항을 크게하여 와전류 손실(eddy current loss)을 감소시킨다고 하였다. 또한 TiO₂를 Mn-Zn를 페라이트에 첨가할 경우에 Ti⁴⁺은 octahedral site preference로서 octahedral site의 Fe³⁺이온과 치환하여 2Fe³⁺은 Ti⁴⁺+Fe²⁺로 치환되어 Fe²⁺이온이 증가하게 되어 자기 이방성 계수를 증가시키며, 미량성분의 첨가분이 페라이트와 고용체를 형성하여 일정한 tetrahedral site와 octahedral site에 위치하여 포화자화, 자기이방성, Curie 온도등 조성과 결정구조에 의해서 결정되는 고유특성에 영향을 준다고 하였다²⁾. 이상과 같이 Mn-Zn 페라이트의 소결시 미량첨가분이 결정립 성장과, 자기적 성질에 미치는 영향이 크므로 이에 관한 연구가 페라이트 제조에 있어서 매우 중요하다. 본 연구에서는 고주파용 Mn-Zn 페라이트의 입계에 고저항층을 형성시켜 저손실재료를 제조하기 위해 CaCO₃를 0~0.2wt% 첨가하고, 입성장을 촉진시켜 고부자율 재료를 제조하기 위해 Bi₂O₃를 0~0.1wt% 변화시킨 저자들의 연구결과^{3,4)}를 토대로 고부자율, 저손실페라이트의 제조를 위해 0.02wt% Bi₂O₃, 0.05wt% CaCO₃를 동시에 첨가한 후 Ta₂O₅와 ZrO₂, SiO₂의 추가 첨가에 따른 미세구조와 전자기적 특성의 변화를 체계적으로 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편제조

본 연구에 사용한 구조성은 pulse transformer용 core에 적합한 조성으로 알려진 52.5mol% Fe₂O₃, 25.5mol% MnO, 22mol% ZnO의 기본 조성⁵⁾으로 설정하여 여기에 전자기적 특성을 향상시키고자 Bi₂O₃와 CaCO₃의 첨가량을 0.02, 0.05wt%씩 첨가하였다. 본 실험에 사용한 원료는 99.9%의 순도를 가진 출발 원료를 사용하여 평량된 주원료를 스텐레스 분말통에 넣고 직경이 0.15 inch steel ball을 사용하여 5시간 분쇄하였다.

하소는 900°C에서 3시간 행한 후 습식 분말링을 90분간 행하였으며 분쇄후 스크리링

진조하였다.

균일하게 분쇄된 분말에 결합제로 5% PVA 수용액은 10wt% 첨가하여 균일하게 혼합한 후, 40mesh의 체를 통과시켜 과립을 얻었다. 시료의 성형은 1ton/cm²의 압력으로 행하였으며 시편의 형상은 전기저항 측정용으로는 직경 20mm, 두께 5mm의 원판형 시편과 자성측정용으로는 외경 30mm, 내경 20mm, 높이 10mm인 toroidal type으로 제작하였다. 이때 성형체의 green density를 측정할 결과 2.9~3.0g/cm³이었다. 성형후 시편은 1250°C에서 3시간 소결시켰다. 소결체의 평균 이온 밀도는 95% 이상이었다. 소결온도까지의 승온 시에는 대기압을 유지하며 냉각 시에는 Fe²⁺이온이 Fe³⁺이온으로 환원되는 것과 Mn²⁺이온이 Mn⁴⁺이온으로 산화되는 것을 방지하기 위해 질소 분위기(1% O₂-N₂)중에서 냉각하였다⁶⁾.

2.2 측 정

소결 후 소결체의 spinel화, 적자상수 및 밀도를 X선 회절법으로 확인하였다. 페라이트의 상온 전기비저항(ρ)은 시편위에 은전극을 제작한 후 직류 2단자법으로 측정하였다. 페라이트 소결체의 결정립을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(SEM, Akashi Co.)으로 시편의 과단면을 관찰하고 linear intercept method로 평균입자반지름을 조사하였다. 교류 자기이력 곡선은 교류 자기이력곡선 측정장치(SY8216, Iwatsu Co.)를 사용하고 1차 코일과 2차 코일에 각각 20회씩 감고 보자력(Hc)등을 측정하였다. 각 소결 시편에 대하여 직경 0.35mm의 에나멜선을 균일한 간격으로 15회 감은후 LCR meter(HP4274A)를 사용하여 고부자율을 측정하였다. 손실저항은 직경 0.35mm의 에나멜선을 1m로 자른후 LCR meter로 측정하여 소결 시편 Core에 15회 감은후 저항을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 조성 변화에 따른 미세 구조변화

본 실험에서의 Bi₂O₃와 CaCO₃의 양을 각각 0.02, 0.05wt%로 고정시킨후 Ta₂O₅와 ZrO₂, SiO₂의 첨가제 함량에 따른 미세조직 변화를 SEM으로 관찰한 사진을 Fig. 1, 2, 3에 나타내었다. 1250°C, 3시간 소결한 시편의 첨가량에

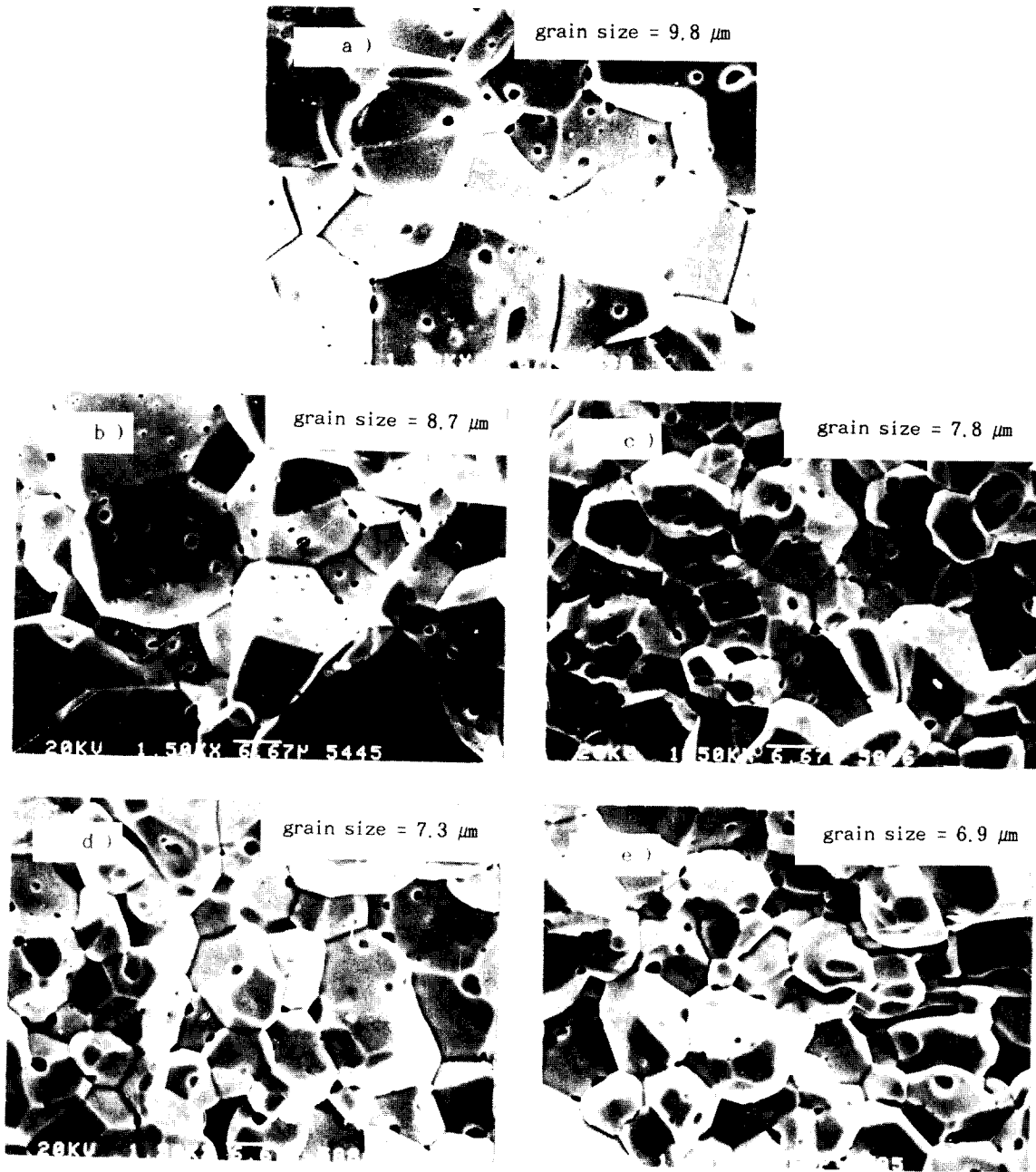


Fig. 1 Scanning electron micrographs of Ta_2O_5 doped Mn-Zn ferrite sintered at $1250^\circ C$ for 3hrs.

- a) $Ta_2O_5=0wt\%$ b) $Ta_2O_5=0.05wt\%$ c) $Ta_2O_5=0.1wt\%$
 d) $Ta_2O_5=0.15wt\%$ e) $Ta_2O_5=0.2wt\%$

따른 평균결정입자는 Fig. 4와 같이 변화하였다. Ta_2O_5 와 ZrO_2 의 첨가량 증가에 따라 결정립이 균일하게 성장하나 첨가물에 따라 입자 크기가 감소되는 것은 첨가물질이 고용점산화물인 것과 상관성이 있다¹¹⁾. SiO_2 첨가에서 결

정립이 불균일한 입성장을 하며 평균결정립의 크기가 현격히 증가함과 동시에 결정입자 내부에 많은 기공을 함유하고 있다. SiO_2 의 첨가시 불균일 입성장의 원인은 소성시 동시에 첨가되는 Bi_2O_3 , $CaCO_3$ 와 함께 액상을 형성시

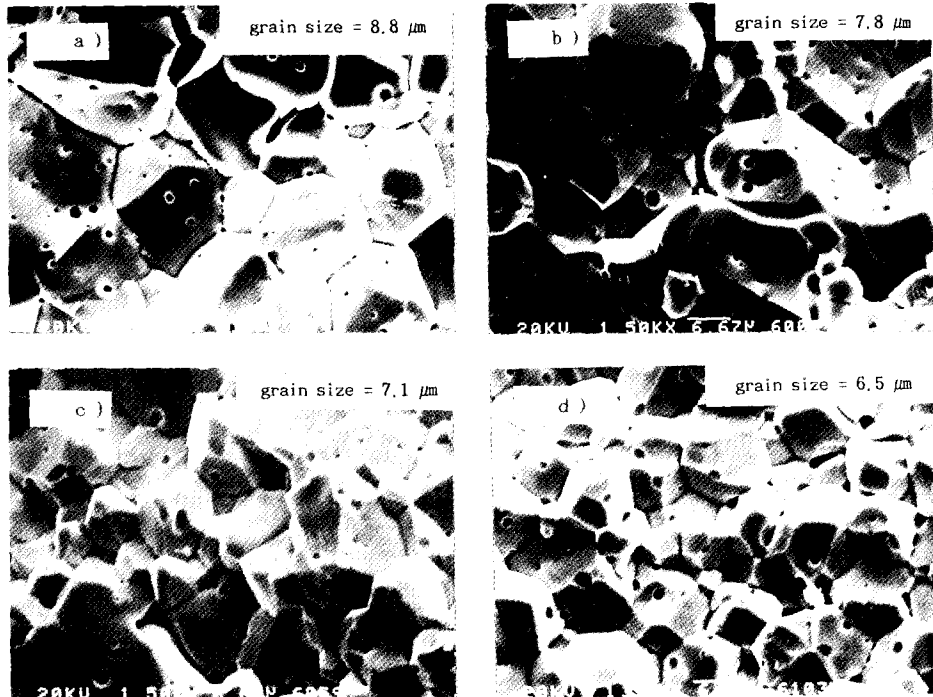


Fig. 2 Scanning electron micrographs of ZrO_2 doped Mn-Zn ferrite sintered at $1250^\circ C$ for 3hrs.

a) $ZrO_2=0.05wt\%$ b) $ZrO_2=0.1wt\%$ c) $ZrO_2=0.15wt\%$ d) $ZrO_2=0.2wt\%$

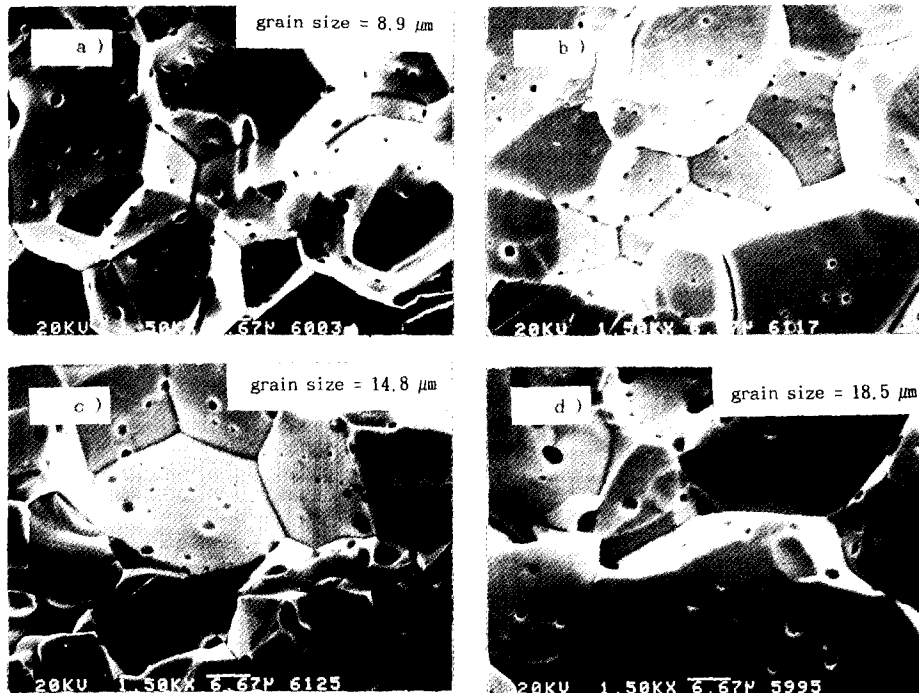


Fig. 3 Scanning electron micrographs of SiO_2 doped Mn-Zn ferrite sintered at $1250^\circ C$ for 3hrs.

a) $SiO_2=0.05wt\%$ b) $SiO_2=0.1wt\%$ c) $SiO_2=0.15wt\%$ d) $SiO_2=0.2wt\%$

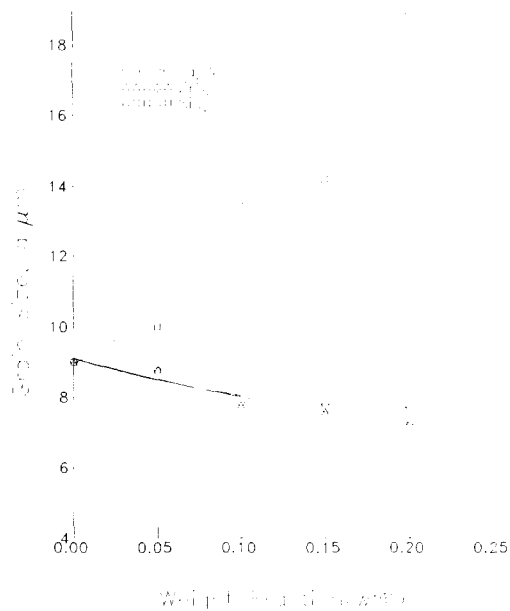


Fig. 4. Effects of additives on grain size in Mn-Zn ferrite sintered at 1250°C for 3hrs.

켜 결정립의 성장을 촉진시킨 결과로 보여진다".

3.2 전자기적 특성의 조성 및 주파수 의존성

페라이트의 고주파 응용에서 손실을 낮추기 위해 본 실험에서는 Bi₂O₃와 CaCO₃의 양을 각각 0.02, 0.05wt%로 고정시킨 후 Ta₂O₅와 ZrO₂, SiO₂ 첨가량 및 소결조건에 따른 전기저항의 변화에 대하여 조사하였다. Ta₂O₅와 ZrO₂의 함량이 증가함에 따라 전기저항은 증가하였고 SiO₂ 첨가에서는 전기저항이 감소하였다. 이것은 SiO₂ 함량 증가에 따라서 입자성장도 촉진되어 입자가 커져서 상대적으로 고저항인 입계의 수가 줄어들어 전기저항이 낮아졌다고 생각된다. Ta₂O₅와 ZrO₂의 경우 입계에 전기저항이 높은 제2상 생성되거나 입자크기가 작아짐에 따라 입계의 수가 많아지므로 전기저항이 증가되었다고 생각된다". 페라이트재료의 고 전기저항화는 상대손실계수를 낮추는 것과 직결된다.

상대손실은 고주파에서 발생하는 와전류손실, 히스테리시스손실, 잔류손실에 의한 결과로 soft 페라이트에서는 와전류손실의 기여가 매우 크다. Fig. 6은 10kHz에서의 조성변화에 따른 상대손실을 나타낸 것으로 Ta₂O₅와 ZrO₂의 첨가함량이 증가함에 따라 손실을 감소함

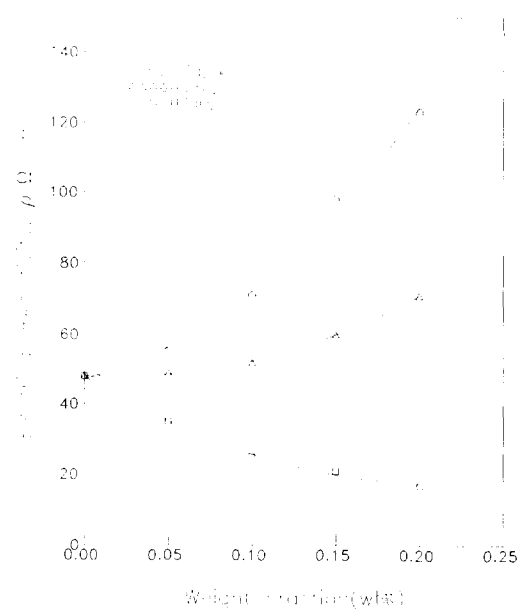


Fig. 5. Effects of additives on electrical resistivity in Mn-Zn ferrite sintered at 1250°C for 3hrs.

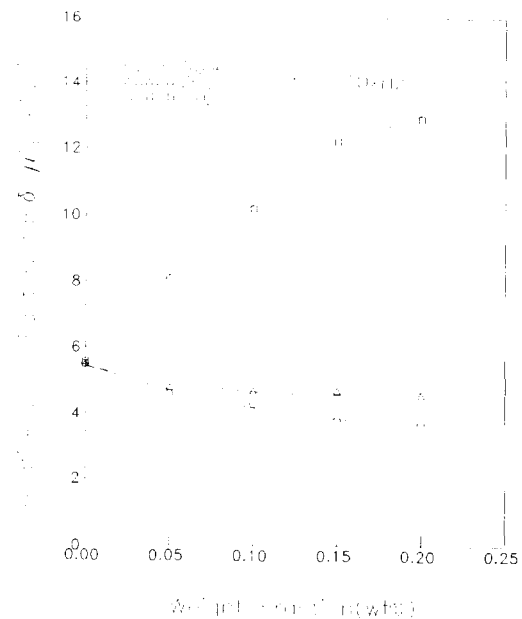


Fig. 6. Effects of additives on relative loss factor in Mn-Zn ferrite sintered at 1250°C for 3hrs.

을 나타낸다. 이것은 Ta₂O₅와 ZrO₂의 첨가에 따라 입계에 고저항층이 형성되어 와전류에 의한 손실이 감소되며, 균일한 미세구조조형에 의하여 내부응력이 적은 소결체가 되므로 히스테리시스 손실이 감소되어 상대손실이

지하된 것으로 생각된다.

초투자율은 약한 자장이 가해질때 길정립자에 고정되어 있는 domain wall이 팽창되어 나타나는 것이며 입자크기가 클수록 제직팽창이 크게되어 초투자율이 증가한다¹⁾. Fig. 7, 8은

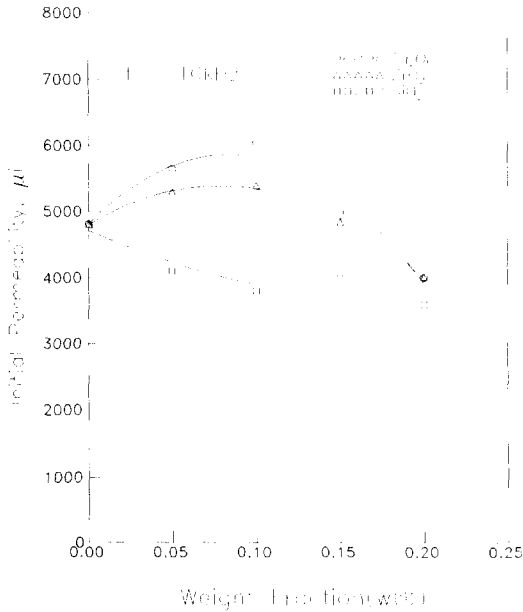


Fig. 7. Effects of additives on initial permeability in Mn-Zn ferrite sintered at 1250°C for 3hrs.

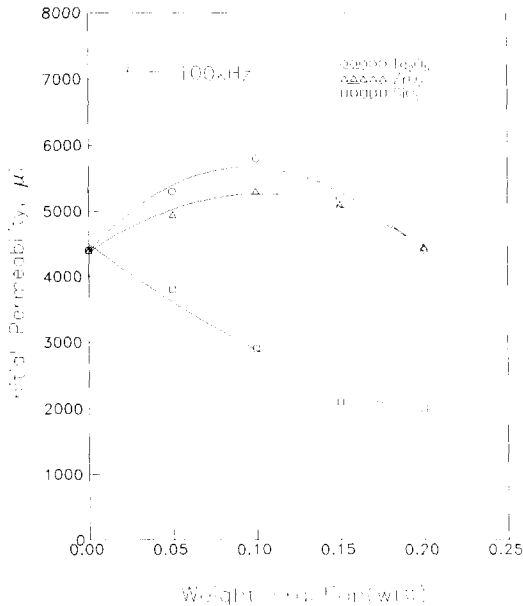


Fig. 8. Effects of additives on initial permeability in Mn-Zn ferrite sintered at 1250°C for 3hrs.

주파수를 10kHz와 100kHz로 분리하여 조성 함량에 따른 초투자율을 나타낸 것이다. Roess¹⁾은 투자율과 입자크기의 관계는 선형적으로 비례한다고 보고하였으나 이는 입자내에 기공이 없는 경우로 한정되며 만약 불균일 입정장이 일어나 길정내에 기공이 존재하면 domain wall이 길정립계뿐만 아니라 기공에도 고정되며 domain wall의 pinning효과는 커지므로 domain wall이 움직일때 방해를 받고 기공에 의한 demagnetizing field형성으로 투자율을 감소하게 된다. 본 연구결과 Ta₂O₅와 ZrO₂에서는 첨가함량이 증가함에 따라 길정립크기가 감소하였다. 첨가물이 함유하지 않은 경우의 미세구조는 불균일한 길정립정장이 일어나고 Ta₂O₅와 ZrO₂를 0.1wt% 첨가시 균일한 길정립이 됨에 따라 소결체내의 내부응력의 감소에 따라 초투자율이 증가되었다²⁾. 0.1wt%이상의 첨가물에서는 첨가량에 비례하여 길정립크기가 감소되어 초투자율이 지하된다고 생각된다. 또한 SiO₂는 첨가량이 증가함에 따라 길정립의 크기가 증가되었다. 초투자율은 앞서 언급한 바와같이 균일정장의 경우 평탄 길정립자 크기에 비례하여 그 값이 커지나 SiO₂ 첨가시에는 불균일정 길정립이 성장되므로 초투자율은 현격히 떨어지게 나타났다.

Soft페라이트는 금속자성체에 비하여 10⁴배 이상의 비저항을 가지므로 고주파수까지 일정한 투자율과 낮은 자기손실을 유지할 수 있다. 그러나 soft페라이트의 물성에 따라 투자율은 특정 주파수에서 급격히 변화한다. 이때 페라이트는 자기손실의 급격한 저하를 나타낸다. 이러한 고주파 자화에 따르는 현상은 자기완화, 자기공명에 의해 지배된다³⁾. Fig. 9은 10kHz에서의 초투자율과 100kHz에서의 초투자율 특성을 비교해서 나타낸 것으로 Ta₂O₅와 ZrO₂첨가 페라이트는 우수한 주파수특성을 보이고 있으며 특히 ZrO₂를 0.1wt% 첨가한 시퀀은 10kHz와 100kHz에서의 투자율 변화가 거의 없게 나타났다. SiO₂에서는 고주파화됨에 따라 매우 지하된 주파수 특성을 나타냈다. 이것은 실제의 soft페라이트에서 회전자화 공명과 자벽공명이 중첩된 현상으로 생각된다. 즉, 자벽의 이동을 방해하는 요소인 길정립계가 큰 SiO₂에서는 길정립이 불균일하므로

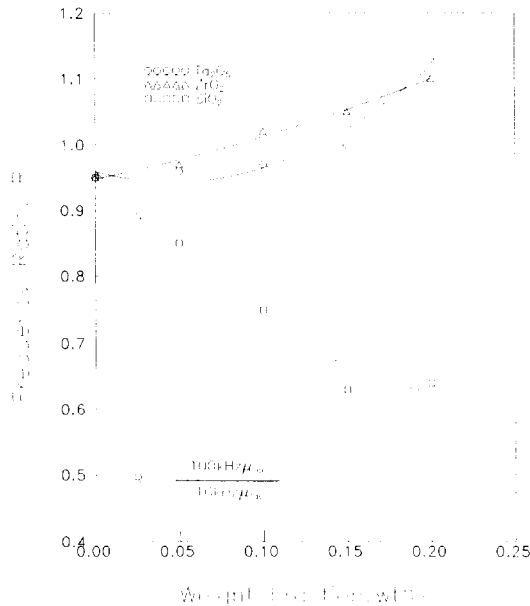


Fig. 9. Effects of additives on frequency ratio in Mn-Zn ferrite sintered at 1250°C for 3hrs.

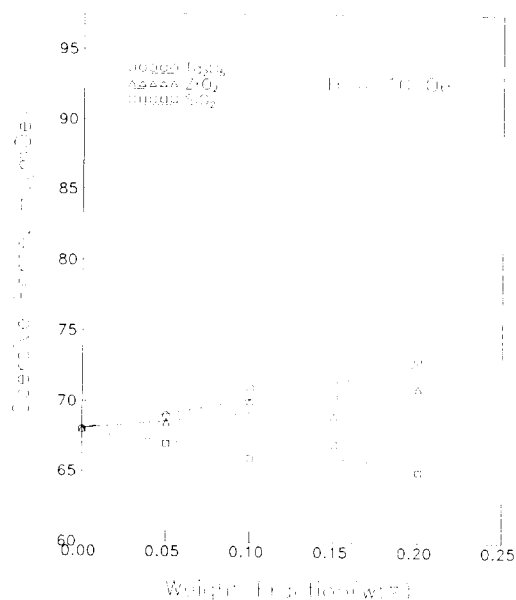


Fig. 10. Effects of additives on coercive force in Mn-Zn ferrite sintered at 1250°C for 3hrs.

고주파화에 따른 교번자계의 이동이 어려워 주파수 특성이 저하된 것이다.

1250°C에서 소결한 시편의 보자력, H_c 의 Ta_2O_5 와 ZrO_2 , SiO_2 의 첨가량에 따른 변화를

조사한 결과는 Fig. 10과 같다. Fig. 4의 첨가량에 따른 평균입자크기 변화와 연결하여 살펴보면 보자력(H_c)은 평균결정립에 반비례함을 알 수 있다. 이것은 domain wall에 작용하는 자기력은 평균 결정립의 제곱에 비례하고 domain wall을 결정립계에 고정하려고 하는 힘은 평균 결정립에 반비례하여 H_c 는 평균결정립에 비례하는 것으로 설명할 수 있다¹⁷⁾.

4. 결 론

Fe_2O_3 : 52.5mol%, MnO : 25.5mol%, ZnO : 22mol%의 주조성을 갖는 Mn-Zn페라이트에서 0.02wt% Bi_2O_3 , 0.05wt% $CaCO_3$ 를 고정 첨가하고 Ta_2O_5 , ZrO_2 , SiO_2 의 첨가량을 변화시켰을 때 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 첨가물질 Ta_2O_5 , ZrO_2 함량 증가에 따라 평균 결정립크기는 감소하였으며 SiO_2 의 경우 결정의 이상상태가 관찰되었다.

2) Ta_2O_5 , ZrO_2 함량 증가에 따라 초부자용의 주파수특성은 향상되었으며 0.1wt% 첨가시 균일한 결정립을 가진 미세구조와 높은 투자율을 나타내었고 SiO_2 첨가에 따라 이상결정 상태를 촉진시켜 전기비저항, 초부자용은 감소하고 상대손실은 현저히 증가되었다.

3) 상대손실은 Ta_2O_5 , ZrO_2 함량 증가에 따라 감소하였으며, 0.1wt% 첨가시 상대손실 계수는 10kHz에서 각각 4.2×10^{-4} , 4.4×10^{-4} 의 손실특성을 가진다.

4) 초부자용은 균일한 입자모 구성된 미세구조를 가진 재료에서 최대의 값을 나타내며 0.01wt% Bi_2O_3 , 0.05wt% $CaCO_3$, 0.1wt% Ta_2O_5 첨가시 $\mu_r=6260$ 을 얻었다.

감사의 글

본 연구는 1992년도 한국과학재단 특정기조연구지원(92-25-00-02)에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C. Hendricks, V. Amarakoon and D. Sullivan, Am. Ceram. Bull. 70, **817** (1992)
2. A. Goldman, Modern Ferrite Technology, Van Nostrand Reinhold, New York, (1990)
3. F.G. Brockman, Am. Ceram. Bull. 47, **186**

- (1968)
4. 平賀貞太郎, フェライト, 丸善, 東京, (1986)
 5. E.C. Snelling and A.D. Giles, Ferrites for Inductors and Transformers, Research Studies Press, Wiley, New York (1983)
 6. E. Roess, IEEE Trans. Mag. Mag-18, 1529 (1982)
 7. Y. Bando, Y. Ikeda, T. Akashi and T. Takada, Modern Developments in Powder Metallurgy, 4, 339, H. Hausner, ed., Plenum Press, New York, (1971)
 8. T.G.W. Stijntjes, Proc. Int. Conf. Ferrites, Univ. Park Press, Kyoto, **194** (1970)
 9. T.G.W. Stijntjes and J. Klerk, *ibid*, **191** (1970)
 10. 정갑교, 허원도, 손홍재, 자기학회, 추계 학술발표집, **52**(1991)
 11. 정갑교, 최승철, 재료학회, 춘계 학술발표집, **130** (1992)
 12. D.J. Perduijn and H.P. Peioschek, Proc. Brit. Ceram. Soc., 10, **263** (1968)
 13. J.M. Blank, J. Appl. Phys., 32, 3, 378S (1961)
 14. T. Sano, A. Morita and A. Matsukawa, Proc. HFPC, San Diego, Calif., May 1, (1988)
 15. Y. Bando, J. Jpn. Soc., Powd. Metall. 14, **378** (1967)
 16. G. Economos, Ceram. Microstructure, 21, **210** (1991)
 17. A. Globus, IEEE Trans. Mag., Mag-7, **617** (1971)
 18. E. Roess, Proc. Int. Conf. Ferrites, **203** (1970)
 19. H. Tsunekawa, A. Nakata, T. Kamijo, K. Okutani, R.K. Mishra and G. Thomas, IEEE Trans. Mag., Mag-15, **1855** (1979)