

습식법에 의한 고투자율 Mn-Zn Ferrite의 제조에 관한 연구

이경희 · 이병하 · 허원도* · 황우연*

명지대학교 공과대학 무기재료과

*삼화전자공업주식회사

(1992년 12월 28일 접수)

Preparation of High Permeability Mn-Zn Ferrites by the Wet Method

K. H. Lee, B. H. Lee, W. D. Hur* and W. Y. Hwang*

Dept. of Inorganic Materials Eng. Myong Ji University

*Samhwa Electronics Co., Ltd.

(Received December 28, 1992)

요 약

Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} 이온의 혼합금속 용액을 알칼리 용액으로 공침시켜서 Mn-Zn 페라이트 분말을 합성하였다. 분말의 화학조성은 52 mol% Fe_2O_3 , 24 mol% MnO, 24 mol% ZnO로서 고투자율재 영역에 목표치를 두었다. 또 금속 산화물을 출발물질로 하여 동일한 조성을 갖는 분말을 건식법으로 만들었다. 두가지의 공정으로 합성된 분말의 특성과 소결체의 전자기적 특성을 비교하였다. 습식법으로 제조하면 입경이 작고 입도분포가 좁으며 순도가 높은 페라이트 분말을 얻을 수 있었다. 각각의 소결체의 특성을 비교한 결과 건식법으로 제조한 분말을 이용한 경우는 9000~15500의 초투자율 값을 나타내는 반면 습식분말로는 밀도가 4.94~4.99 g/cm³이고 14000~28000의 초투자율 특성치를 나타내는 페라이트 소결체를 만들 수 있었다.

ABSTRACT

Mn-Zn ferrite powder was obtained by wet method that was to be coprecipitated the metal ions of Fe^{2+} , Mn^{2+} and Zn^{2+} with alkali solution. The target composition of the ferrite powder was 52 mol% Fe_2O_3 , 24 mol% MnO, and 24 mol% ZnO, that was based on the region of high permeability. And the other ferrite powder was prepared by the dry method that was to be mixed the metal oxides as the above chemical composition. The wet method was compared with dry method for the powder properties and the electromagnetic characteristics of sintered cores. The synthesized powder by wet method was smaller particle size, narrower particle distribution, and higher purity than that of dry method. The initial permeability of sintered sample prepared by the wet method was 14000~28000, on the other side, 9000~15500 in case of the dry method.

1. 서 론

자기헤드 또는 고주파수 대역에서 인덕터 소자로 사용되는 고투자율 Mn-Zn 페라이트를 제조하기 위해서는 소결체의 결정립이 균일하고 커야 한다¹⁾. 이러한 소결체를 얻기 위해서는 ① 분말의 입자가 가급적 작고 입도분포가 좁고, ② 응집된 입자 상태의 활성도가 높으며, ③ 화학조성이 균일하고, ④ 합성된 분말의 순도가 높은, 이상적인 페라이트 분말이 필요하다²⁾.

이러한 조건을 가진 분말은 Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} 이온이

혼합된 금속용액에 강알칼리 용액을 넣어서 수용액의 pH를 12.5 이상으로 유지하면서 공기를 투입하고 80°C 이상으로 가열하면 spinel 구조를 갖는 ferrite 분말을 얻을 수 있고 이 방법을 습식법이라 명명한다³⁾

본 연구는 결정자기 이방성 상수(K_1)과 자재상수(λ_s)가 0에 가까운 값을 가지는 조성영역 중에서 높은 초투자율 값을 얻을수 있는 화학조성을 선택하였다⁴⁾. 습식법으로 합성된 분말과 Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , ZnO를 출발물질로 이용한 건식법으로 합성된 분말의 분체특성을 비교하고 두가지의 분말을 이용한 소결체의 초투자율을 측정하여 분말

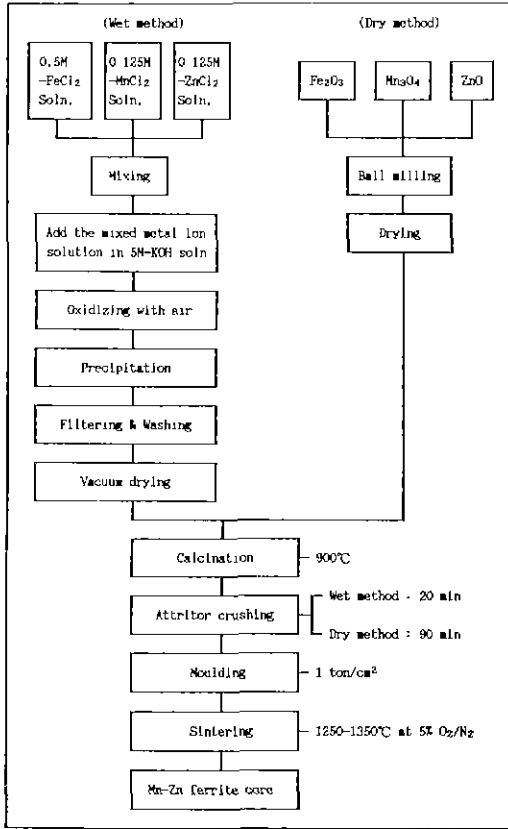


Fig. 1. Procedure of the high permeability Mn-Zn ferrite cores.

특성의 우수성이 실제로 소결체의 우수성으로 나타나는지를 확인하고 초투자율이 매우 높은 Mn-Zn 페라이트 소자를 제조하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 시료의 준비

실험 공정도를 나타낸 Fig. 1과 같이 0.5 M-FeCl₂, 0.125 M-MnCl₂, 0.125 M-ZnCl₂ 용액을 각각 사용하여 분말의 화학조성이 52 mol% Fe₂O₃, 24 mol% MnO, 24 mol% ZnO로 되게 금속 혼합용액을 만들었다.

이 용액을 5N-KOH에 적하하여 pH 12.5를 유지시키고 공기를 180 l/hr의 속도로 유입시키면서 85°C에서 6시간 동안 교반한 후 여과 세척하여 분말을 제조하였다.

이 분말을 900°C에서 2시간 동안 하소한 후, 하소된 분말과 증류수를 attritor에 넣고 20분 동안 분쇄한 후 건조하여 3% PVA 용액 10 wt%를 첨가하여 과립 후 6

g을 평량하여 외경 22.8 mm, 내경 11.7 mm 금형을 이용하여 1 ton/cm²의 압력으로 성형하였다. 성형체는 튜브식 실험로(Carbolite, TZF)를 이용하여 상온에서 900°C까지는 대기중에서, 900°C 이후부터 냉각까지는 N₂ gas와 공기를 혼합하여 5% O₂/N₂ 분위기 속에서 소결하였고, 최고온부 온도는 25°C 간격으로 1250°C %1350°C로 변화시키면서 3시간 동안 유지하였다.

별도로 99.5% 이상의 고순도 Fe₂O₃, Mn₂O₄, ZnO를 사용하여 합성 분말이 상기와 동일한 조성을 갖도록 정확히 평량하여 볼밀에 증류수와 함께 넣고 2시간 배합하여 전식시료를 제조하였다.

2.2. 측정

2.2.1. 입도분포

Attritor로 분쇄한 분말을 sodium pyrophosphate(Na₂P₂O₇·10H₂O) 용액과 초음파 세척기를 이용하여 약 100초 동안 잘 분산시킨 후 레이저식 입도분포 측정기(CILAS, HR-850)로 측정하였다.

2.2.2. 수축율 및 소결밀도

분말의 선수축율을 측정하기 위하여 직경 5 mm의 원통형 금형으로 1 ton/cm²의 압력으로 성형한 후 길이를 15 mm로 맞추어 시편을 준비하였고 TMA(RIGAKU-TMA 8140)로 상온에서 1200°C까지 측정하였다. 이때 기준 시료로 직경 5 mm, 길이 15 mm의 Al₂O₃를 사용하였다. 1250°C ~ 1300°C까지의 수축율은 각 온도에서 소결한 시편을 캘리퍼스도 직접 측정하였다. 소결밀도의 측정은 “KSC 6031 페라이트 자심 시험방법”을 참고하였다.

2.2.3. 미세구조

소결시편을 적당한 크기로 절단하여 열경화성 수지로 mounting한 다음 SiC 연마지 #800, #1200 및 1 μm의 Cr₂O₃ paste를 사용하여 연마한 후 46% HF 용액으로 30초간 부식시켜 gold를 진공증착시킨 다음 scanning electron microscope(ABT, DS-130)로 촬영하였다. 평균 결정입자 크기는 소결체의 SEM 사진상에서 linear intercept method로 측정하였다.

2.2.4. 전자기적 특성

LCR meter(HP-4262A)를 이용하여 0.5 mm Cu-coil을 10회 감은 후 0.05 mA를 인가하여 인덕턴스를 측정하고 그 측정값을 다음식으로 계산하여 소결체의 초투자율을 계산하였다.

$$\text{Initial permeability}(\mu_i) = \frac{L}{L_0} \quad (1)$$

Table 1. Impurity Analysis of the Dry and Wet Synthesized Powders (Unit : ppm)

Powder preparation	Impurities											
	Al	Bi	Ca	Cr	Cu	K	Mg	Na	Pb	V	SiO ₂	Total
Dry method powder	64	292	170	256	212	255	249	132	96	41	70	1837
Wet method powder	Tr*	90	67	145	207	87	203	41	Tr*	Tr*	41	881

*Trace

L : 공심 coil을 포함한 core의 inductance

L₀ : 공심 coil의 inductance

$$\text{공심 coil의 inductance}(L_0) = \frac{0.4SN^2}{D} \quad (2)$$

N : Coil의 감은 회수

D : 시편의 평균직경(cm)

S : 시편의 단면적(cm²)

또 포화자속 밀도와 보자력은 B-H analyzer(IWATSU, SY-8216)로 1차 coil과 2차 coil을 각각 5회 감은 후 주파수 1 KHz, 인가자장 10 Oe에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분체특성 비교

서로 다른 합성방법으로 제조된 두가지의 하소 분말을 화학분석하여 불순물의 함량을 Table 1에 나타내었다. 그 결과 건식법으로 제조한 분말의 불순물의 총합량이 1837 ppm인 반면 습식법으로 제조한 것은 881 ppm으로 금속수용액으로 출발한 습식분말이 불순물이 적었으며, 특히 소결과정에서 이상 결정 성장을 일으키는 원인이 되는 Cu, K, Na, Pb와 SiO₂가 적게 나타났다⁵⁾. 이것은 건식법의 경우 출발물질인 산화철, 산화망간 등에 불순물이 다량 함유되어 있고 기계식 배합 및 분쇄를 함으로써 불밀 또는 스틸볼로부터 불순물이 오염되기가 쉽기 때문이다.

또 두가지의 분말을 900°C에서 2시간 하소했을 때 Fig. 2와 같이 습식법으로 제조된 분말의 spinel peak가 많이 성장되어 있음을 알 수 있는데 Fig. 3(I)에서 보면 습식 합성된 분말의 입경이 매우 작아서 동일한 하소온도에서 spinel 결정 성장이 잘 일어나기 때문이다⁶⁾.

Fig. 4와 5에서 분쇄한 후 분말의 입도분포를 측정하여 나타내었다. 습식법으로 제조한 경우 분말의 평균입경은 약 0.8 μm, 그 입도는 0.2~2.0 μm내에 분포되어 있고 건식법의 경우 그 평균입경은 약 1.0 μm이며 0.2~7.0 μm내로 광범위하게 입경이 분포되어 있음을 알 수 있다.

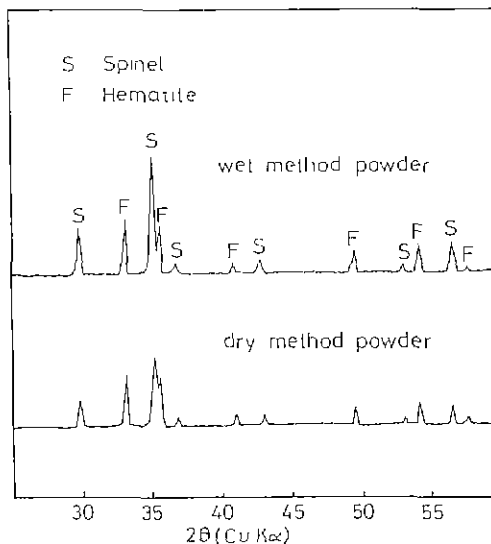


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Mn-Zn ferrite powder.

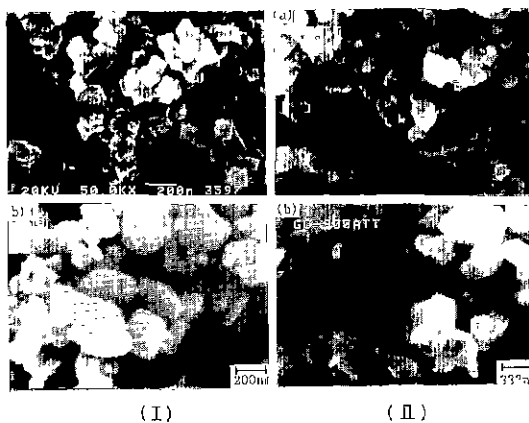


Fig. 3. SEM photographs of powders (I) before calcination and (II) after calcination and milling by (a) wet and (b) dry method.

Fig. 3(II)를 보면 습식분말에 비하여 건식분말의 입자는 매우 크고 불균일함을 제 확인할 수 있다. 두가지의 페

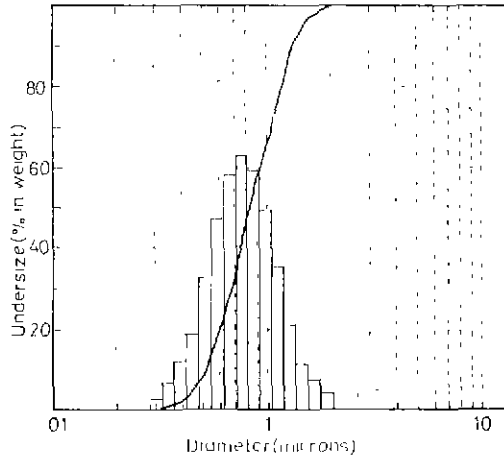


Fig. 4. Particle size distribution of calcined and milled powder by wet method.

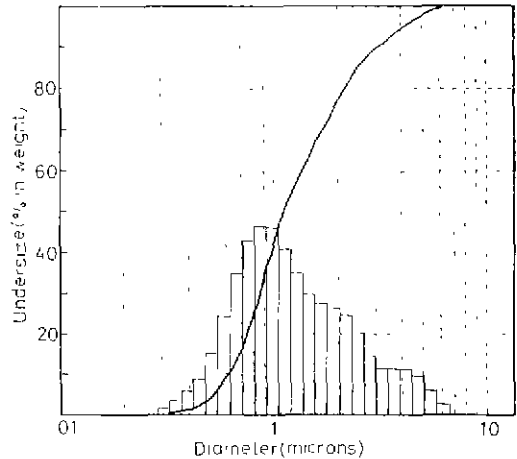


Fig. 5. Particle size distribution of calcined and milled powder by dry method.

Table 2. Composition Analysis of Mn-Zn Ferrite Prepared by Wet and Dry Method (Unit : mol%)

Oxides	Target Composition	Dry method			Wet method		
		Mixed powder	Attrited powder	Sintered ferrite	Synthesis powder	Attrited powder	Sintered ferrite
Fe ₂ O ₃	52	51.73	52.27	52.41	51.81	52.03	52.11
MnO	24	24.09	23.69	23.81	24.10	23.95	24.21
ZnO	24	24.18	24.04	23.78	24.09	24.12	23.68

라이트 분말로 만든 성형체의 밀도를 측정한 결과 건식법의 경우는 2.78 g/cm³, 습식법의 경우는 2.73 g/cm³로, 습식법으로 합성된 분말의 성형밀도가 오히려 낮았다. 이것은 습식법으로 제조한 분말의 입자가 미립으로 구성되어 있고 이들 입자끼리 서로 응집되어 있어서 압축 성형할때 입자의 이동이 어렵기 때문이다⁷⁾.

또 합성 분말을 제조공정별로 화학조성의 변화를 관찰하기 위하여 EDS로 분석한 것을 Table 2에 나타내었다. 건식법으로 제조된 혼합 분말의 Fe₂O₃은 51.73 mol%이고 분쇄 이후는 52.27 mol%로 높아졌으며 습식법으로 제조한 경우는 51.81 mol%가 52.03 mol%로 변하여 변화의 정도가 건식법에 비하여 적다. 이는 습식법으로 제조된 분말이 attritor에서 단시간 분쇄하였기 때문으로 판단된다.

따라서 평균입경을 작게하고 입도분포를 좁히기 위해서 건식법으로는 장시간 분쇄하여야 하나 이때 조성 편차가 커지게 되어 이상적인 분말을 제조하기가 어려울 것으로 판단한다. 또 두가지 소결체가 공히 ZnO의 mol%가 감소한 것은 소결 과정에서 ZnO의 휘발에 의한

것으로 판단된다⁸⁾.

3.2. 수축율 및 밀도

두가지 방법으로 제조한 페라이트 분말로 성형체를 만든 후 TMA를 이용하여 상온에서 1200°C까지의 선수축율을 비교하여 Fig 6에 나타내었다. 건식법으로 제조한 성형체는 900°C 부근에서 부터 수축이 진행되며 습식법의 성형체는 약 800°C에서 수축이 시작되었다. 실험로에서 1350°C로 소결시킨 경우 습식법에 의한 소결체는 약 23.9%이고 건식법 시료는 20.9% 정도로 습식제조한 시료의 선수축율이 높았다. 또 Fig.7에서 보던 소결온도가 높아지면 소결밀도 천천히 증가하였으며 1350°C에서 소결한 시료는 4.99 g/cm³로 이론 밀도의 약 97% 정도로서 건식법에 의한 시료보다도 높았다.

이상과 같은 현상은 습식법으로 제조한 분말이 건식법의 입자에 비하여 입경이 작고 성형체의 밀도가 낮기 때문에 나타나는 현상으로서 Kugimiya⁹⁾의 보고와 일치한다.

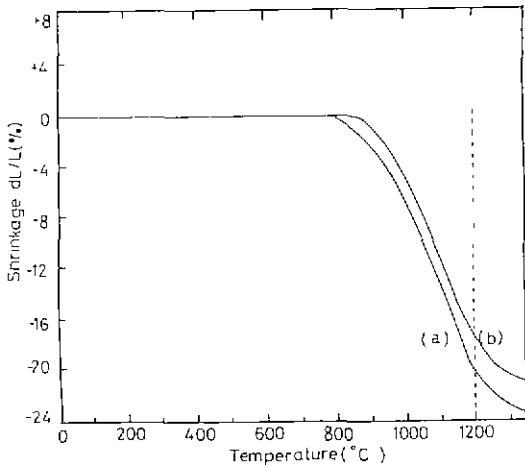


Fig. 6. TMA curves of powders. (a) wet method (b) dry method

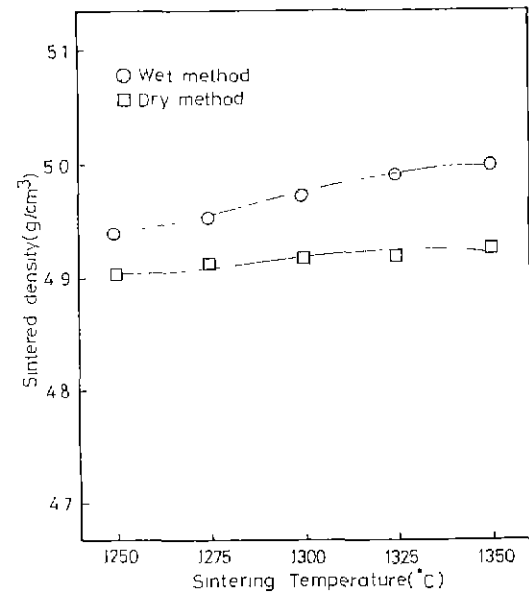


Fig. 7. Effect of sintering temperature on the sintered density.

3.3. 미세구조의 관찰

소결온도가 높아지면 소결체의 결정립도 증가하는 것을 Fig. 8에서 알 수 있다. 소결온도 1250°C, 1300°C, 1350°C에서 소결체의 평균결정립은 건식법인 경우 33 μm, 43 μm, 67 μm이며 습식시료는 28 μm, 41 μm, 50 μm로서 건식시료가 큰 수치로 나타났다.

Fig. 8(I)과 Fig. 8(II)를 비교하면 건식 소결체의 경우는

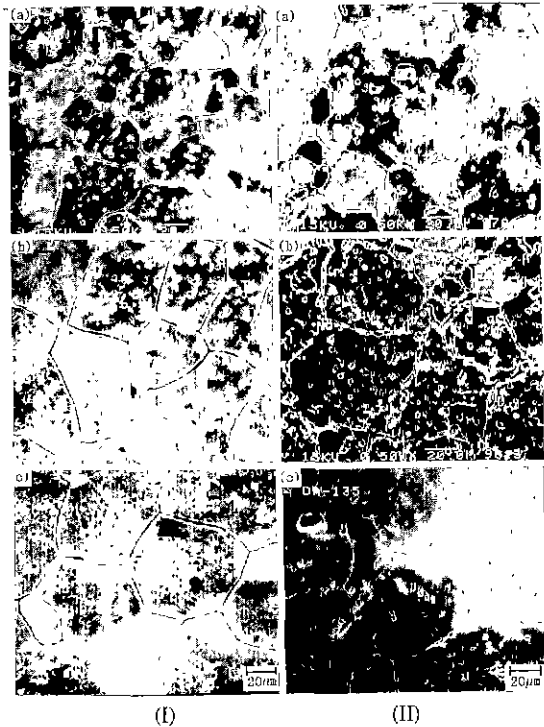


Fig. 8. SEM photographs of specimen prepared by (I) wet method and (II) dry method at the sintering temperature, (a) 1250°C (b) 1300°C, (c) 1350°C.

습식시료에 비하여 결정립 크기가 불균일하고 1350°C에서 불연속결정 성장이 두드러지게 나타나서 오히려 결정립의 평균값은 크게 측정되었다.

이 현상은 Table 1에서와 같이 건식분말속에 불순물이 다량 함유되어 있는데 Takada¹⁰⁾는 CaO와 SiO₂가 분말내에 존재하면 소결체의 결정입계에 CaO-SiO₂-Mn-Zn Fe₂O₄의 액상을 형성하여 입자 성장이 촉진되며 불균일 입자성장이 일어난다는 결과와 일치한다.

또 Nomura 등¹¹⁾이 주장한 바와 같이 분말의 입도분포가 넓으면 소결시 불균일한 입자성장이 일어난다는 것과 Fig. 4와 Fig. 5를 비교한 결과와도 일치하여 본 실험의 결과는 건식 소결체에서 결정립의 크기가 불균일한 것은 분말내에 존재해 있는 불순물과 입도분포가 동시에 영향을 준것으로 판단된다.

3.4. 전자기적 특성비교

소결온도의 변화에 따라서 포화자속밀도 및 보자력의 변화를 Fig. 9와 Fig. 10에 각각 나타내었다. 결정립 크기가 증가하면 자력의 이동이 용이해짐으로 보자력은

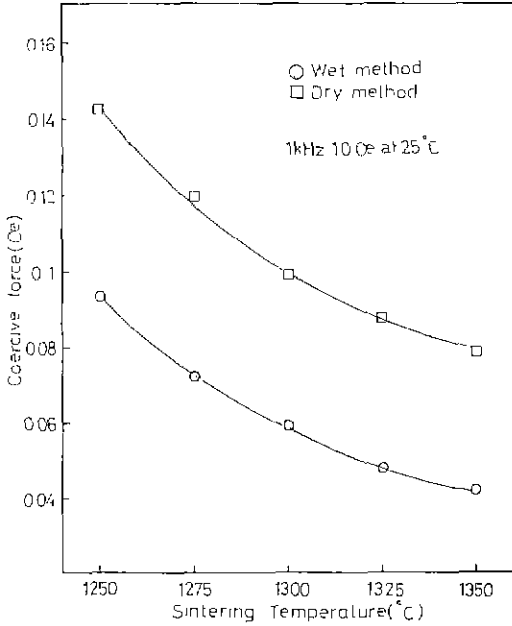


Fig. 9. Effect of sintering temperature on the coercive force.

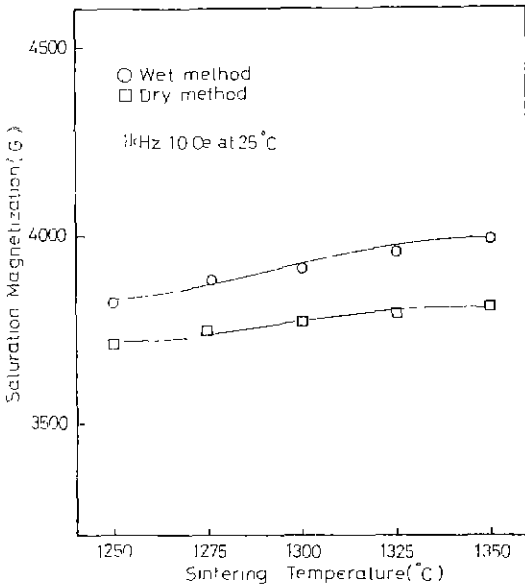


Fig. 10. Effect of sintering temperature on the saturation magnetization.

낮아진다¹²⁾. 즉 Fig. 8에서 보면 소결온도가 증가하면 소결체의 결정립은 커지고 이에 따라서 보자력은 낮아지고 있다. 그러나 습식시료에 비하여 건식시료의 보자력이

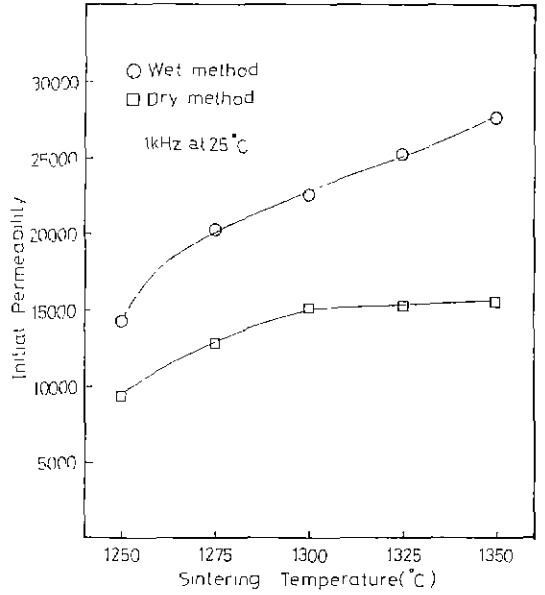


Fig. 11. Effect of sintering temperature on the initial permeability.

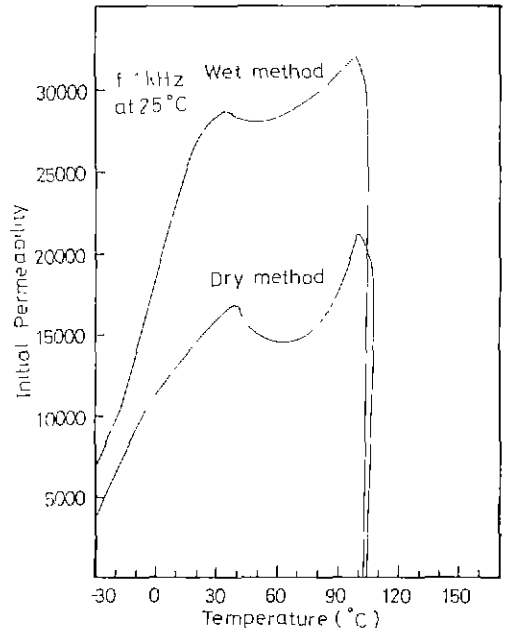


Fig. 12. Temperature dependence of initial permeability in sintered specimen.

높은 이유는 앞에서 설명한 바와 같이 건식시료는 소결과정에서 이상결정 성장이 일어나서 매우 불균일하고 합성분말속에 과량 잔존해 있는 불순물이 결정립내 또는

입계에 편석되어 자벽의 이동이 용이하지 않기 때문에 주축된다. 또 소결밀도가 증가하면 단위체적당 자기모멘트의 크기를 나타내는 포화자속밀도는 높아진다¹⁴⁾.

습식시료의 포화자속 밀도가 높은 것은 Fig. 7에서 나타난 바와같이 습식시료의 소결밀도가 높기 때문이다. 또 소결온도가 증가하면 초투자율이 증가하는 것을 Fig. 11에 나타내었는데 이것은 소결밀도가 높고 결정립이 균일하게 성장하면 반자제를 형성하는 기공과 입계가 감소하여 domain wall의 이동과 spin의 운동이 용이해지기 때문이다¹⁴⁾.

따라서 습식시료가 건식보다 투자율이 높게 형성된 것은 상술한 바와 마찬가지로 소결밀도와 결정립의 영향으로 생각된다.

상업적인 응용을 고려하기 위하여 재조한 소자의 초투자율에 대한 온도의존성을 조사하여 Fig. 12에 나타내었다. 그 결과 결정자기 이방성 상수(K_1)가 0인 부근에서 나타나는 secondary maximum permeability(SMP)는 약 30~40°C 이었으며 cure 온도는 실용이 가능한 약 100~105°C 사이에서 나타났다. 이들 특성은 주로 소결체의 화학조성에 의존하는데 습식시료와 건식시료 모두 유사한 온도점에서 두개의 peak가 나타난 것은 제조방법은 다르지만 성분조성이 거의 동일하기 때문이다¹⁴⁾.

4. 결 론

고투자율의 자기특성을 갖는 Mn-Zn ferrite 소자를 개발하기 위하여 $Fe_2O_3 : MnO : ZnO$ 의 비율이 52 : 24 : 24 mol%의 조성이 되게 건식법과 습식법으로 제조한 분말의 특성과 소결후의 미세구조 및 전자기적 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 건식제조한 분말의 불순물은 1837 ppm이고 attritor 분쇄후의 입도는 0.2~7.0 μm 이며, 습식제조한 분말의 불순물은 881 ppm이고 attritor 분쇄후의 입도는 0.2~2.0 μm 이다. 따라서 습식 합성법으로 입자가 작고 균일하며 순도가 높은 Mn-Zn ferrite 분말을 제조할 수 있다.

2) 소결온도를 1250°C 에서 1350°C 로 상승시킬 때 건식제조한 분말의 소결밀도는 4.90~4.93 g/cm^3 이며, 습식 제조한 분말은 4.94~4.99 g/cm^3 로서 습식제조한 분말의 소결밀도가 높다.

3) 소결온도가 1250°C 에서 1350°C 로 상승되면 포화자속 밀도와 초투자율은 증가하며 건식분말 사용시는 9000~15500, 습식제조분말 사용시는 14000~28000으로

습식법으로 제조하면 건식법의 경우보다 전자기적 특성이 훨씬 우수하고 실용가능한 고투자율 Mn-Zn 페라이트 소자를 제조할 수 있다.

REFERENCES

1. A. Goldman, "Modern Ferrite Technology," Van Nostrand-Reinhold, New York, 115-124 (1990)
2. E. Roess, "Modern Technology for Modern Ferrites," Proc. Int. Conf. Ferrites, 129-136 (1989)
3. T. Takada and M. Kiyama, "Preparation of Ferrites by wet Method," Proc. Int. Conf. Ferrites, 69-71 (1970).
4. E. Roess, "Magnetic Properties and Microstructure of High Permeability Mn-Zn Ferrites," Proc. Int. Conf. Ferrites, 203-206 (1970).
5. K. Hirota and O. Inoue, "Sodium-Doped Mn-Zn Ferrites-Microstructure and Properties," *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66(12), 1755-1758 (1987).
6. R. C. Mackenzie, "Differential Thermal Analysis," The Macaulay Institute for Soil Research Craigiebukler, 2, 330 (1972).
7. T. Akashi and I. Sugano, "Sintering of Coprecipitated Manganese Zinc Ferrite Powder," Proc. Int. Conf. Ferrites, 996-999 (1970).
8. J. Helicar and A. Sicignano, "Dynamic Role of Zinc Oxide in the Sintering of Manganese Zinc Ferrites," *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, 61(4), 502-505 (1982).
9. K. Kugimiya, "A Hot Pressed Coprecipitated Ferrite and its Application to Magnetic Heads," *IEEE Trans Magn.*, Mag-13(5), 1472-1475 (1977).
10. T. Takada and Y. Bando, "Role of CaO and SiO₂ in Sintering of Manganese Zinc Ferrite," Modern Developments in Powder Metallurgy Plenum Press, New York, London, 4, 339-344 (1971).
11. T. Nomura, "Sintering Behavior and Powder Characteristics, II. Sintering Behavior of α -Fe₂O₃ Powders," *J. Jpn. Soc. Powder & Powder Metall.*, 26(7), 18-22 (1976).
12. H. Igarashi and K. Okazaki, "Effects of Porosity and Grain Size on the Magnetic Properties of Ni-Zn Ferrite," *J. Am. Ceram. Soc.*, 60(1-2), 51-55 (1977).
13. G. Economos, "Magnetic Ceramics: III, Effects of Fabrication Techniques on Magnetic Properties of Magnesium Ferrite," *J. Am. Ceram. Soc.*, 38(9), 335-338 (1955).
14. 平賀貞太郎, "フェライト," 丸善株式會社, 80-83 (1986).