

소결조건이 Mn-Zn Ferrites의 전자기적 물성에 미치는 효과

최윤호 · 신명승* · 한승기* · 한영호

성균관대학교 재료공학과

*이수세라믹(주)

(1997년 4월 8일 접수)

Effect of Sintering Conditions on the Electromagnetic Properties of Mn-Zn Ferrites

Y.H. Choi, M.S. Shin*, S.K. Han* and Y.H. Han

Department of Materials Engineering, Sung Kyun Kwan University, Suwon, Korea

*ISU Ceramics

(Received April 8, 1997)

요 약

소결온도와 산소분압이 Mn-Zn ferrites의 전자기적 물성에 미치는 영향에 대해 고찰하였다. 소결온도가 증가함에 따라 입자 크기는 증가하였고, 전력손실은 100 kHz에서 감소하였다. 그러나 500 kHz에서는 입자 크기가 증가함에 따라 전력손실은 증가하였다. 소결온도 1150°C에서, 승온시 낮은 산소분압을 유지시켰을 경우 소결체의 밀도와 초기투자율이 증가하였고 100 kHz와 500 kHz에서 전력손실이 감소하였다. 특히 승온시의 산소분압을 10^{-2} atm 이하로 유지시켰을 경우 hysteresis loss 감소가 크게 나타났으며, 최종 입자 크기는 승온시의 산소분압에 의해서 영향을 받지 않음을 확인하였다.

ABSTRACT

The effects of sintering temperature and oxygen partial pressure on the electromagnetic properties of Mn-Zn ferrites were investigated. The grain size increased with increasing sintering temperature. The power loss at 100 kHz was decreased, while the power loss at 500 kHz was increased as the grain size increased with sintering temperature. Sintering with low oxygen partial pressure at 1150°C resulted in high density and initial permeability, and decreased the power loss at 100 kHz and 500 kHz. The oxygen partial pressure lower than 10^{-2} atm, during heating, significantly suppressed the hysteresis loss. However, the oxygen activity did not affect the grain size of sintered cores.

Key words : Mn-Zn ferrites, Sintering, Oxygen pressure, Power loss, Density

1. 서 론

Mn-Zn ferrites는 산화철을 주성분으로 하는 복합산화물로 구성된 연자성 물질이며, 금속에 비하여 비저항이 크기 때문에 고주파에서 사용이 가능하다. Mn-Zn ferrites는 비교적 높은 초기투자율과 포화자화값 때문에 transformer 재질로 많이 사용된다.¹⁾ 특히 전원공급장치(switching mode power supply)의 transformer 재질로 전자기기에 이용되고 있으며, SMPS의 크기를 줄이고 높은 출력을 얻기 위해서는 높은 주파수에서 사용하여야 한다. 인가된 1차 교류전원에 대한 2차코일의

유도기전력은 sine-square-wave에 대해 식(1)로 주어진다.²⁾

$$E = 4BN Af \times 10^{-3} \text{ (volts)} \quad (1)$$

여기서 E, B, N, A, f는 각각 유도기전력, 자속밀도, 권선수, 자속단면적, switching 주파수를 나타낸다. 따라서 주파수를 높이면 N, A값을 작게 하기 때문에 SMPS의 소형화가 가능해진다. SMPS 작동시 전자기적 손실에 의하여 코어 온도가 상승하게 되며, 전력손실을 감소시킴으로서 이러한 온도상승을 억제시킬 수 있다.³⁾ 전체 전력손실(P_L)은 다음과 같이 hysteresis loss와

eddy current loss의 함으로 표시한다.³⁾

$$P_L = K_H B^2 f + K_E B^2 f d^2 / \rho \quad (2)$$

K_H 와 K_E 는 상수값이며, B =자속밀도, f =작동주파수, ρ =비저항이며, d^2 은 자속이 통과하는 단면적을 나타내는데 다결정에서는 입자 크기와 직접적인 관련을 가지고 있다. 낮은 hysteresis loss를 갖게 하기 위해서는 높은 밀도를 가지게 하여야 하며 페라이트 내의 기공들은 입계에 위치하게 하여야 한다. 또한 큰 입자와 얇은 입계를 갖게 하고 낮은 자기이방성과 자왜현상을 갖도록 미세조직과 조성을 선택하여 투자율을 높여야 한다.³⁾ Eddy current loss는 단면적 d (입자 크기)를 줄이고 비저항값을 높여서 최소화할 수 있다. Mn-Zn ferrites의 전기전도기구는 Fe^{3+} 이온과 Fe^{2+} 이온간의 electron hopping에 의한 것으로, 이러한 전기전도기구를 억제시킴과 동시에 입계에 높은 절연저항층을 형성시키고 입자 크기를 작게 하여 입계가 전체 부피에서 차지하는 비율을 높여서 비저항값을 증가시킬 수 있다.

소결온도의 변화는 Mn-Zn ferrites의 전자기적 성질 및 미세구조에 영향을 미치게 된다. 소결온도가 증가함에 따라 소결체의 밀도와 입자 크기는 증가하지만 비저항은 감소하게 된다.^{4,5)} Eddy current loss가 주요 손실 기구로서 작용하는 고주파에서는 비교적 낮은 소결온도에서 작은 입자를 만들어 소결체의 비저항을 높이는 방법이 사용된다.^{6,7)} 소결공정은 크게 3단계로 나누어 생각할 수 있다. 온도를 올리는 승온구간과 가장 높은 온도에서 일정시간 유지시키는 소결구간, 다시 온도를 내리는 냉각구간으로 나뉘며, 각 단계에서 승온, 냉각속도와 산소분압 조절이 최종적인 Mn-Zn ferrites의 전자기적 물성에 영향을 미치게 된다. 하소공정에서 부분적으로 스피넬화된 원료분말들이 승온시 반응하기 시작하여, 치밀화와 스피넬화가 동시에 발생한다. 특히 원료 분말인 Fe_2O_3 와 Mn_2O_4 , ZnO는 승온시 스피넬화가 진행되며 산소를 방출하게 된다. Slick 등은 Mn-Zn ferrites 소결 공정에서 승온시에 시편주위의 산소분압과 시편의 무게 변화를 1200°C까지 측정된 결과, 무게는 계속 감소하였고 시편주위의 산소분압은 400°C~600°C까지 소폭의 증가를 보였으며, 700°C~1200°C까지 큰폭으로 증가함을 관찰하였다.⁸⁾ 400°C~600°C에서 산소분압이 증가한 것은 Mn^{3+} 이온이 Mn^{2+} 이온으로 환원되며 산소를 방출한 것이 원인이며, 700°C~1200°C에서는 산소분압의 증가 원인은 Fe^{3+} 이온이 Fe^{2+} 이온으로 환원되었기 때문이다. 승온시의 산소분압이 감소함에 따라 gram size에는 영향을 미치지 않고 치밀화가 촉진된다는 보고가 있다.²⁾ 스피넬 구조를 형성시키며 이온들의 확산이 일어날 때, 산소이온의 이온반경이 비교적 크므로 확산속도가 급속

이온의 확산속도에 비해 느리다. 따라서 산소이온의 확산속도가 스피넬화와 치밀화의 속도를 결정하는 인자가 되며 주위의 산소분압을 낮출 경우에 생성되는 산소 빈 자리에 의하여 치밀화 속도가 촉진된다. 또한 일반적으로 낮은 전력손실값을 갖는 Mn-Zn ferrites를 소결할 때 냉각시의 산소분압은 다음식에 맞추어 상평형을 유지시켜야 한다.⁹⁾

$$\log P_{O_2} = A - \frac{b}{T(^{\circ}K)} \quad (3)$$

여기서 P_{O_2} 는 평형 산소분압이며 A 는 atmosphere parameter, b 는 상수이다 여기서 b 값은 14540으로 고정시키고 A 값을 변수로 하여 조절한다. 냉각시의 산소분압은 입계의 산화도에 영향을 미치며, 비교적 높은 산소분압을 유지시켰을 경우 비저항이 증가하게 된다.¹¹⁾ 또한 냉각시의 산소분압 변화는 Mn-Zn ferrites의 화학 조성에는 영향을 미치지만 미세구조에는 큰 영향을 주지 않는다고 알려져 있다. 본 논문에서는 소결온도와 일정한 소결온도에서 승온시의 산소분압의 변화가 소결 시편의 미세구조, 밀도등의 물성과 100 kHz와 500 kHz에서의 전력손실값에 미치는 영향과, 특히 낮은 소결온도(1150°C)에서 효과적으로 치밀화를 시킬 수 있는 산소분압 조건에 대하여 고찰하였다.

2. 실험방법

Mn-Zn ferrites의 기본조성으로 Mn_3O_4 , Fe_2O_3 , ZnO를 혼합하였다. Fe_2O_3 는 50 ppm SiO_2 를 불순물로 포함하고 BET 4.25 m^2/g 인 hematite를 선택하였다. Mn_3O_4 와 ZnO는 순도 99.9+%인 시약을 사용하였다. Mn-Zn ferrites의 원료 분말의 조성비는 저손실(LPL)특성을 나타내는 조성비(52mol% Fe_2O_3 -36mol%MnO-12mol%ZnO)를 선택하여 전통적인 세라믹 제조공정에 따라 분말을 합성하였다. 혼합은 습식혼합을 하였으며, 내마모 플라스틱 jar와 지르코니아 ball을 이용하였다. 혼합된 slurry를 오븐에서 80°C로 7시간 건조시켰다. 습식혼합후 건조된 시료를 알루미늄 도가니에 담아 상자형 전기로에서 950°C로 유지시키면서 4시간 동안 하소하였다. Planetary mill을 이용하여 분쇄하였고, spray-dryer를 이용하여 granule을 만들었다. 윤활제(lubricant)로 Zn-stearate를 성형시 첨가하여 mold와 마찰을 줄였다. 15g의 분말을 칭량하여 mold에 넣고 약 1.7 ton/cm² 내외의 압력으로 성형하여 외경 3 cm, 내경 2 cm, 높이는 약 1.2 cm의 크기를 갖는 toroid 형태의 성형체를 만들었다. 성형체를 상자형 전기로에서 시간당 100°C로 천천히 승온시키며 270°C에서 2시간 450°C에서 4시간 동안 bmd-

er burn-out을 수행하였다. Alumina tube 로에서 소결하였으며, 산소 분압은 99.99%의 질소, 산소, 공기를 이용하여 조절하였다. 승온시의 산소 분압은 0.21, 0.1, 0.01, 0.001, 0.0001 atm.으로 유량계를 이용하여 조절하였다. 냉각시 일정한 산소 분압을 Eq. 3과 같은 조건에 만족시키기 위하여 MFC(mass flow controller)를 이용하여 computer로 조절하면서 냉각하였다.

전기전도도를 승온시의 온도와 산소분압에 따라 측정을 하였다. 승온시는 약 250°C/hr의 속도로 승온하였으며 산소분압은 0.21, 0.1, 0.01, 0.001 atm.로 각각 달리 유지하였다. 시편은 1.5 cm×0.6 cm×0.2 cm크기로 성형하였고 성형체에 0.2 mm크기로 구멍을 뚫어 Pt 선을 고정시킨후 시편의 강도를 증가시키기 위해서 1000°C에서 한시간 동안 예비소결하였다. 그 후 직류 4전극법으로 비저항을 측정 하였으며, 온도를 올리며 in-situ로 측정하였다. 전력손실값은 Watt-Meter를 이용하여 200 mT의 자속밀도하에서 주파수를 16, 25, 50, 100 kHz로 변화시켰으며, 주파수가 500 kHz일 경우 자속밀도를 50 mT로 하여 25°C-100°C에서 측정하였다. 초기투자율은 Hewlett-Packard 사의 4284A LCR meter를 사용하였으며, toroid 형태의 소결체에 11회의 권선을 감아 측정하였다. 밀도측 Micromeritics사의 Accupyc 1330을 이용하여 측정하였으며, 각 소결 조건에 따른 소결체의 파 단면을 SEM (scanning electron microscopy)을 이용하여 미세조직을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결온도가 전력손실에 미치는 영향

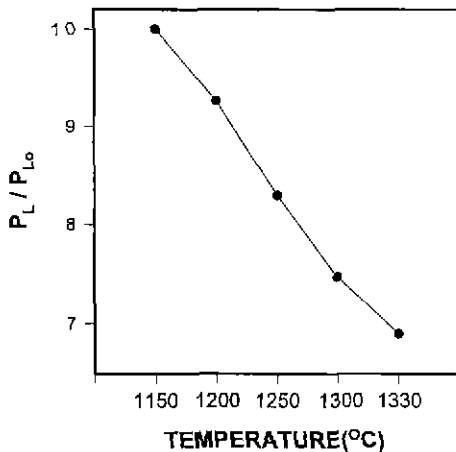


Fig. 1. P_L/P_{L_0} of Mn-Zn ferrites at various sintering temperatures. (measured at 100 kHz, 200 mT, 80°C)

Fig. 1은 100 kHz, 200 mT, 80°C의 측정조건에서 소결온도변화가 ferrites 코어의 전력손실에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 각 시편은 공기중에서 소결하였으며 Eq. 3을 따라 산소 분압을 유지시키면서 냉각하였다. 소결온도에 따른 각각의 전력손실값(P_L)을 소결온도가 1150°C일때의 전력손실값(P_{L_0})으로 나누어 표시하였다. 소결온도가 증가함에 따라 전력손실값은 점차 감소하였다. 같은 시편을 500 kHz, 50 mT, 80°C에서 측정한 전력손실을 Fig. 2에 나타내었다. 여기에서 P_L 은 각 소결 온도에서의 전력손실값이고 P_{L_0} 는 소결온도가 1330°C에서의 전력손실값이다. 이 측정 조건에서는 1150°C에서 1330°C로 소결 온도가 높아짐에 따라서 전력손실값이 점차 높아지고 있음을 알 수 있다. 전체 전력손실은 Eq. 2와 같이 hysteresis loss와 eddy current loss의 합으로 나타낼 수 있으며, 각각의 손실은 주파수와 주파수의 자승에 비례한다. 작동 주파수가 증가하면 hysteresis loss보다는 eddy current loss가 주된 전력손실로 작용하며 500 kHz에서는 eddy current loss가 손실을 지배하게 된다. 따라서 작동 주파수가 높아지면 eddy current loss를 줄여주는 것이 전체손실값을 낮추는데 효과적이다. Fig. 1 과 Fig. 2 에 나타난 소결온도에 따른 전력손실의 상반된 결과로 볼 때 측정주파수에 따라 전력손실 기구가 서로 다르다고 볼 수 있다. 즉 100 kHz에서는 상대적으로 hysteresis loss가, 500kHz에서는 eddy current loss가 주된 전력손실 기구이며, 소결온도가 낮아짐에 따른 hysteresis loss의 증가와 eddy current loss의 감소, 그리고 소결온도가 높아지면 반대의 현상이 Fig 1과 Fig. 2에 나타난 손실거동의 원인이라 사료된다. 입자크기를 감소시키고 따라서 상대적으로 높은

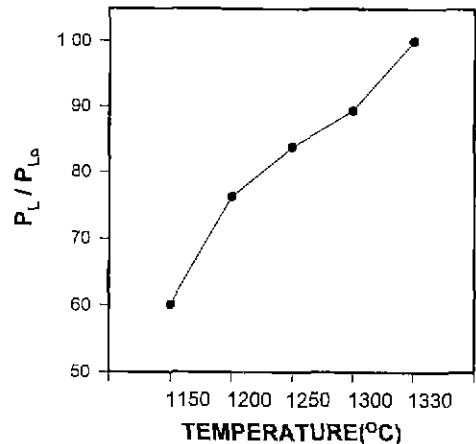


Fig. 2. P_L/P_{L_0} of Mn-Zn ferrites at various sintering temperatures. (measured at 500 kHz, 50 mT, 80°C)

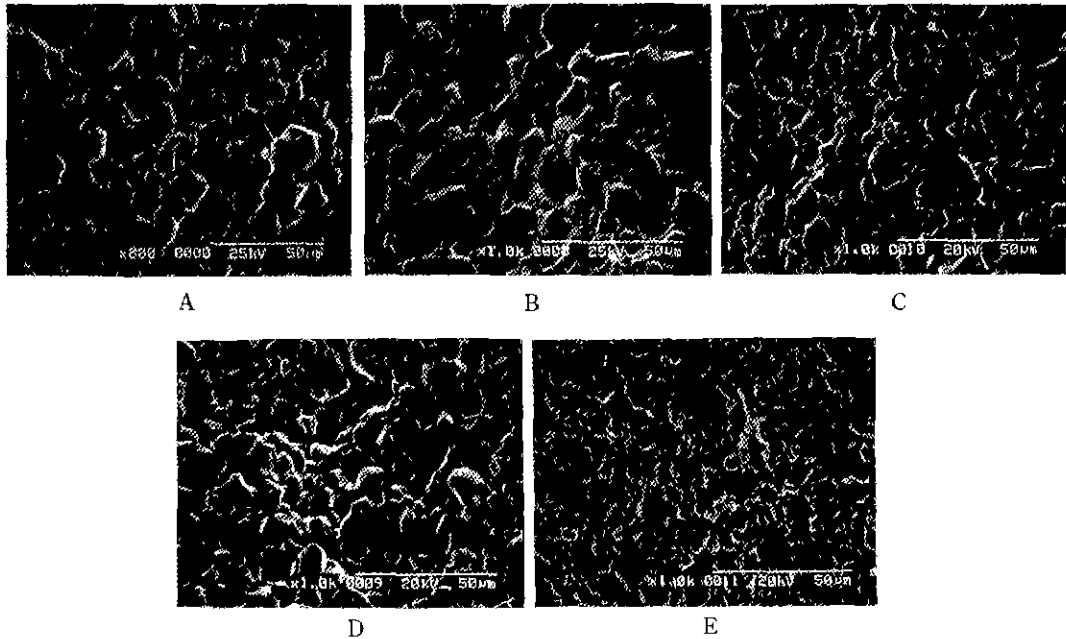


Fig. 3. Microstructure of fracture surface at different sintering temperatures. (A : 1330°C B : 1300°C C : 1250°C D : 1200°C E : 1150°C)

절연저항을 갖는 입계영역을 증가시킴으로서 와류손실을 감소시킬 수가 있으며 고주파에서는 이러한 조건이 만족되어야 한다.

사용된 원료 분말과 첨가제는 일정하므로 Fig. 1과 Fig. 2에서 나타난 전력손실값의 차이는 소결온도에 따른 미세구조의 차이에 의해 생긴 결과라고 볼 수 있다. 미세구조에서 입계는 전기적인 또는 자기적인 성질에 영향을 주며⁴⁾, 입자가 커지면 입계면적이 작아지고, 투자율이 증가된다.²⁾ 또한 전기적으로는, 입계영역의 저항은 10^2 - $10^5 \Omega$ -cm로서 수 Ω -cm에 불과한 입자 내부보다 훨씬 큰 값을 가진다. 따라서 입계 영역이 넓어지면 소결체의 저항이 증가하고 자속의 변화에 따른 와류를 효과적으로 억제하여 eddy current loss를 줄일 수 있게 된다. Fig. 3은 소결온도에 따른 시편 파단면의 미세 구조를 SEM으로 관찰한 사진이다. 소결 온도가 감소함에 따라서 입자 크기가 작아지고 입계영역이 증가함을 알 수 있다. 비교적 높은 온도에서 소결하는 경우에는 큰 입자 크기와 높은 밀도를 얻을 수 있고, 이로 인한 포화자화값의 증가로 hysteresis loss를 감소시킬 수 있다.³⁾ 낮은 온도에서 소결하는 경우에는 입자크기의 감소에 의한 입계면적의 증가로 eddy current loss를 줄일 수 있지만, 밀도의 감소와 내부결함의 증가로 인해 hysteresis loss가 증가하게 된다.¹³⁾ Fig. 3에서 보면 1150°C의 비교적 낮은 온도에서 소결한 시편은 작은 입

자 크기를 갖게 되며, 이로 인해 미세구조내에서 입계영역이 차지하는 부피와 기공이 커짐에 따른 비저항의 증가가 500 kHz에서 낮은 전력손실값을 나타나게 된 이유라고 사료된다. 500 kHz이상의 비교적 높은 주파수에서는 높은 투자율과 낮은 전력손실값을 동시에 얻는 것은 불가능하며 사용 주파수에 따라, 소결조건 변화에 의한 소결체내의 미세구조를 적절히 조절하여야 한다.¹⁴⁾ SMPS의 작동 주파수가 고주파화 되는 추세이므로 고주파에서의 주된 전력손실 기구로 알려져 있는 eddy current loss의 감소가 중요하며, 이를 위해서는 소결 온도를 낮추어 작은 입자크기와 높은 비저항값을 얻어야 한다. 그러나 낮은 온도에서 소결할 때는 시편이 충분한 소결온도에 도달하지 못하므로 이에 따라 소결체의 치밀화의 감소와 주 조성 물질들간 반응이 충분하게 이루어지지 않게 되므로 hysteresis loss의 증가, 밀도와 투자율의 감소라는 부정적인 효과가 나타나게 된다. 이에 대해서는 낮은 소결온도와 동시에 승온시에 적절한 산소분압을 조절하여 치밀화를 높이는 방법이 제시되어야 한다.⁶⁾

3.2. 산소분압에 따른 비저항값의 변화.

Fig. 4는 승온시의 산소분압을 변화시켜 Mn-Zn ferrites 시편의 비저항을 측정된 결과이다. 승온시의 온도에 따라서 비저항값을 in-situ로 측정하여 도시하였으

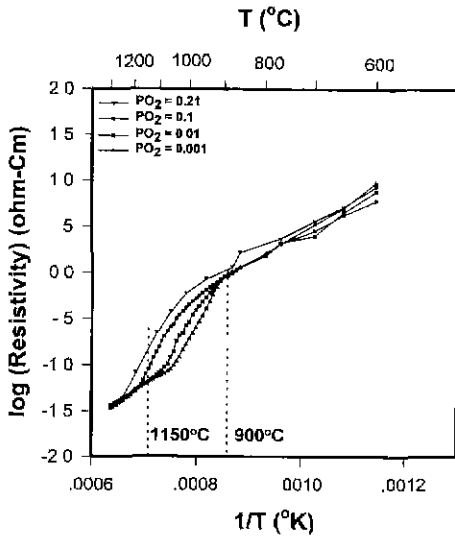


Fig. 4. Temperature dependence of resistivity on Mn-Zn ferrites at various oxygen partial pressures.

며, 산소분압은 0.21, 0.1, 0.01, 0.001 atm의 4가지 조건에서 수행하였다. 이 data는 열역학적 평형상태의 전기전도도 값은 아니지만 각 시편에서 온도와 산소분압에 따라 소결이 진행되는 중간과정을 이해할 수 있는 정보를 제공하며, spinel 상이 본격적으로 생성되는 온도구간인 900°C이상의 온도에서 비저항값이 급격히 감소하고 있음을 보이고 있다. 또한 산소 분압의 변화에 따라 비저항이 급격히 감소하는 온도구간이 각기 다르게 나타나 있다. Mn-ferrites가 650°C-1000°C사이에서 생성되며 700°C-1000°C의 온도 구간에서는 Mn³⁺가 Mn²⁺로 변하면서 Zn-ferrites와 함께 Mn-Zn ferrites가 형성되기 시작하고, 950°C이상의 온도에서 Fe³⁺가 Fe²⁺로 변하면서 최종적인 스피넬상의 Mn-Zn ferrites가 형성된다고 알려져 있다.²⁾ 이러한 반응이 진행될 때 많은 양의 산소를 방출하게 되며, 이때 환원성 분위기를 유지시키 주면 소결 시편내의 산소이온의 mobility에 영향을 미치게 된다. 산화물 내에서의 물질 이동은 양이온과 음이온이 전기적인 중성(electrical neutrality)과 화학양론(stoichiometry)을 유지하며 동시에 나타나게 된다. 따라서 느리게 확산되는 이온의 속도가 전체 반응의 속도를 결정하는 인자가 되므로 이때 소결체 주위의 산소분압을 낮게 유지시켜 주면 산소 빈자리가 생성되며 이에 따른 산소이온의 확산속도가 증가 하게되고 스피넬화가 보다 빠르게 진행되어 소결성이 촉진된다.¹⁵⁾ 산소 분압이 감소하면 소결체내의 산소 공공이 많이 생성되어 이에 따른 산소이온의 mobility 증가에 의한 확산속도가

증가된다. 따라서 반응소결의 활성화에 의해 스피넬 구조의 형성이 용이하게 진행되어 비저항값이 감소하였다고 사료된다. 특히 Mn-Zn ferrites는 낮은 산소분압에서 Fe²⁺이온의 증가에 따른 Fe²⁺와 Fe³⁺이온간의 electron hopping에 의해서 비저항의 감소가 발생하게 된다.¹⁶⁾ Slack등이 제시한 Mn-Zn ferrites의 온도와 산소분압에 따른 상태도에 의하면 일정 온도에서 산소분압이 감소함에 따라서 Fe²⁺이온의 농도가 증가하게 되므로 전기전도도가 증가하게 된다.¹⁷⁾ 온도가 상승하면 산소분압에 따라 비저항값의 차이는 차츰 줄어들고, 산소분압에 관계없이 일정한 값에 수렴하여 결국 비저항이 온도에만 의존하여 감소하게 된다. 그러나 산소분압이 낮을 때 온도에만 의존하는 비저항값의 거동이 보다 낮은 온도에서 시작됨을 알 수 있다. 이러한 전기전도도 거동은 낮은 산소분압에서 보다 빠른 스피넬 생성과 소결이 진행되어, Fe²⁺이온에 의하여 전기전도도가 지배되는 현상이라 사료된다.

3.3. 승온시 산소분압이 전력손실에 미치는 영향

Fig. 5는 1150°C의 소결온도에서 승온시의 산소분압을 0.21, 0.1, 0.01, 0.001, 0.0001 atm.으로 낮춰가며 소결한 시편의 전력손실을 100 kHz, 200 mT에서 측정된 값들을 온도에 따라 도시한 것이다. 여기서 P_L은 각 온도에서의 전력손실값이며 P_{L0}는 승온시의 산소분압이 0.21일 때 25°C에서 측정된 전력손실값이다. 산소분압이 낮아짐에 따라 전력손실의 최소값이 점차로 낮아지는 경향을 보이고 있다. 이러한 현상은 승온시에 낮은 산소분압을 유지시킴으로서 산소이온의 확산속도가 증가하게 되고, 이로 인해 높은 밀도를 얻을 수 있기 때문이며,

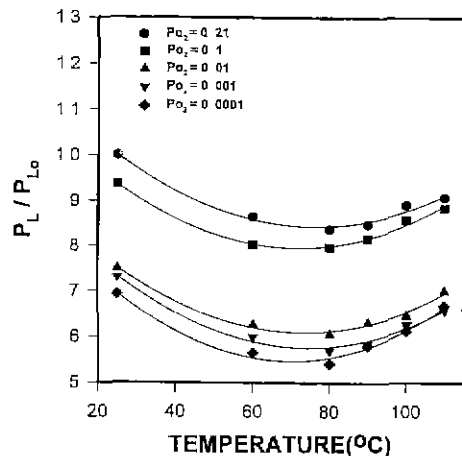


Fig. 5. Temperature dependence of P_L/P_{L0} at 100 kHz, 200 mT on various oxygen partial pressures in heating region. (sintered at 1150°C).

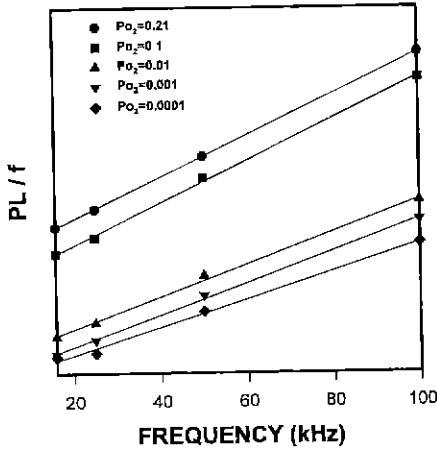


Fig. 6. Power loss/frequency dependence on frequency at various P_{O_2} in heating region. (sintered at $1150^{\circ}C$).

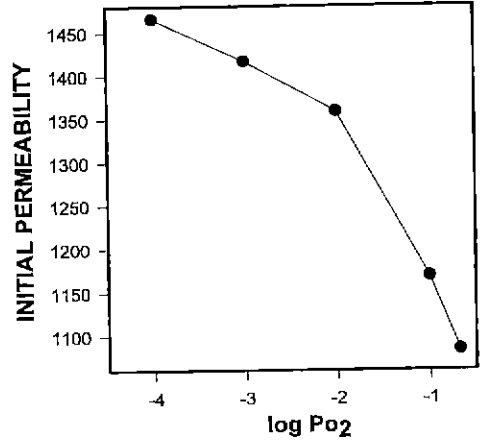


Fig. 7. Initial permeability at various oxygen partial pressures in heating region. (sintered at $1150^{\circ}C$)

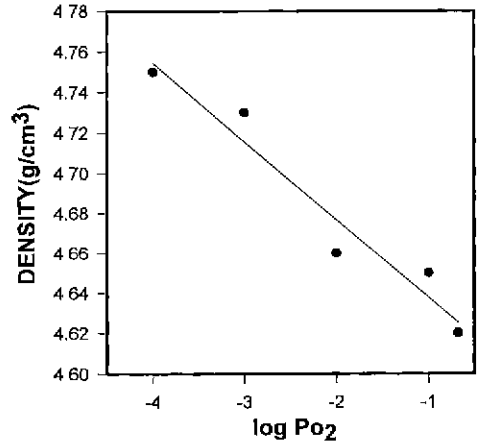


Fig. 8. Dependence of measured density on various P_{O_2} in heating region. (sintered at $1150^{\circ}C$)

이는 이미 보고된 Rikukawa 등의 결과와 잘 일치함을 알 수 있다.¹⁵⁾ 전력손실값을 hysteresis loss와 eddy current loss로 나누어 보기 위해서 Inoue 등이 제시한 방법¹⁸⁾을 사용하여, 전력 손실값을 16 kHz, 25 kHz, 50 kHz, 100 kHz에서 각각 측정 한 값을 해당주파수로 나누어 Fig. 6에 도시하였다. 여기서 y축의 절편값은 hysteresis loss를 나타내며, 각 직선의 기울기는 eddy current loss를 나타내는 값이다. y축 절편값이나 기울기값이 크다는 것은 hysteresis loss나 eddy current loss가 크다는 것을 나타낸다. 승온시 산소분압이 낮아질수록 hysteresis loss가 감소하고 있다. 또한 산소분압이 0.1 atm.에서 0.01, 0.001, 0.0001 atm.으로 감소함에 따라 hysteresis loss의 감소폭은 점차로 작아지고 있다. 승온시의 산소분압을 낮춤에 따라서 산소이온의 확산속도는 증가하게 되고 이로 인한 치밀화가 촉진되지만, 산소분압이 0.01 atm. 정도가 되면 효과가 둔화되어, 그 이하의 산소분압에서는 hysteresis loss의 감소폭이 작아졌다고 사료된다. 이러한 현상은 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 $1150^{\circ}C$ 에서 산소분압이 0.1, 0.01, 0.001 atm.으로 감소함에 따라 비저항값이 변화하는 폭이 점차 감소하는 현상과 잘 일치함을 알 수 있으며, 치밀화의 증가에 따른 hysteresis loss 감소가 Fig. 5에 나타난 주된 손실 감소임을 확인할 수 있다. 따라서 승온시의 산소 분압을 0.01 atm.이하로 유지시켜 주는 것이 Mn-Zn ferrites의 hysteresis loss를 감소시키는 효과적인 소결방법이라고 사료된다.

Fig. 7은 산소분압에 따른 상온 초기투자율을 승온시의 산소분압에 따라서 나타낸 것이다. 승온시의 산소 분압이 감소함에 따라 초기투자율값이 점차로 증가하고

있다. 100 kHz의 전력손실 결과에서도 승온시의 산소분압이 0.01 atm. 이하에서 큰폭으로 작아짐을 볼 수 있다. Berger는 100 kHz의 전력손실 결과는 hysteresis loss가 전체 전력손실에서 보다 큰 비중을 차지하며, 이는 초기투자율과 강한 연관성이 있다고 하였다.¹⁹⁾ Fig. 5와 Fig 6에 나타난 결과들과 비교하여 볼 때 100 kHz에서의 전력손실은 초기투자율과 연관성이 있다고 사료된다. Fig. 8은 산소분압에 따른 밀도의 변화를 나타낸 것이다. 산소분압이 감소함에 따라 밀도는 증가하고 있다. 이러한 밀도 증가는 낮은 산소분압에 의해 소결체의 치밀화와 스페넬화가 촉진되어 hysteresis loss가 감소하고 초기투자율이 증가하는 현상과 잘 일치함을 알 수 있다.

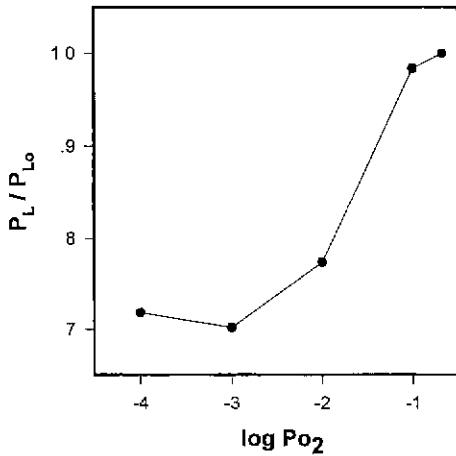


Fig. 9. Dependence of P_L/P_{L0} at 500 kHz, 50 mT, 80°C on oxygen partial pressure in heating region. (sintered at 1150°C)

Fig. 9는 승온시 산소 분압에 따른 전력 손실값을 500 kHz, 50 mT에서 측정한 결과이다. 전력손실값은 80°C에서 측정하였으며 P_{L0} 은 산소분압이 0.21 atm. 일때의 전력손실값이고, 각 산소분압의 전력손실값 P_L 을 P_{L0} 로 나누어 도시하였다. 산소분압이 0.21에서 0.001 atm. 까지 감소함에 따라 전력손실값도 점차 감소하다가 산소분압이 10^{-4} atm.으로 유지되었을 경우에는 전력손실값

이 다소 증가하였다. 그러나 Fig. 6에서 보면 산소분압이 10^{-4} atm.일 경우 가장 낮은 hysteresis loss와 eddy current loss 값을 갖지만, 500 kHz 일때의 전력손실값은 10^{-3} atm.에서 가장 낮은 값을 가졌다. 이러한 손실결과는 hysteresis loss와 eddy current loss로는 설명할 수가 없으며, 고주파에서 고려해야할 제3의 전력손실기구인 residual loss에 의한 것으로 사료된다. Fig. 10은 승온시의 산소 분압에 따른 소결체의 미세조직을 SEM으로 관찰한 결과이다. 산소분압에 따라 소결체의 미세조직에는 큰 변화가 없었다. 이러한 현상은 Rikukawa가 보고한 바와 같이 승온시의 산소분압이 입자의 크기에 영향을 미치지 않는다는 보고와 일치하였다.¹⁵⁾ 따라서 승온시에 낮은 산소분압을 유지시켰을 경우 미세구조의 변화없이, 밀도의 증가와 이로 인한 hysteresis loss의 감소가 나타남이 확인되었다.

4. 결 론

Mn-Zn ferrites의 소결공정에서 소결온도와 승온시 산소분압을 조절한 시편들의 전자기적 물성을 측정할 결과는 다음과 같이 요약할 수 있다.

1. 주파수에 따른 전력손실값은 소결온도에 따라 다르게 나타났으며, 고주파에서는 소결온도가 낮아짐에 따라 전력손실값이 감소하였다.

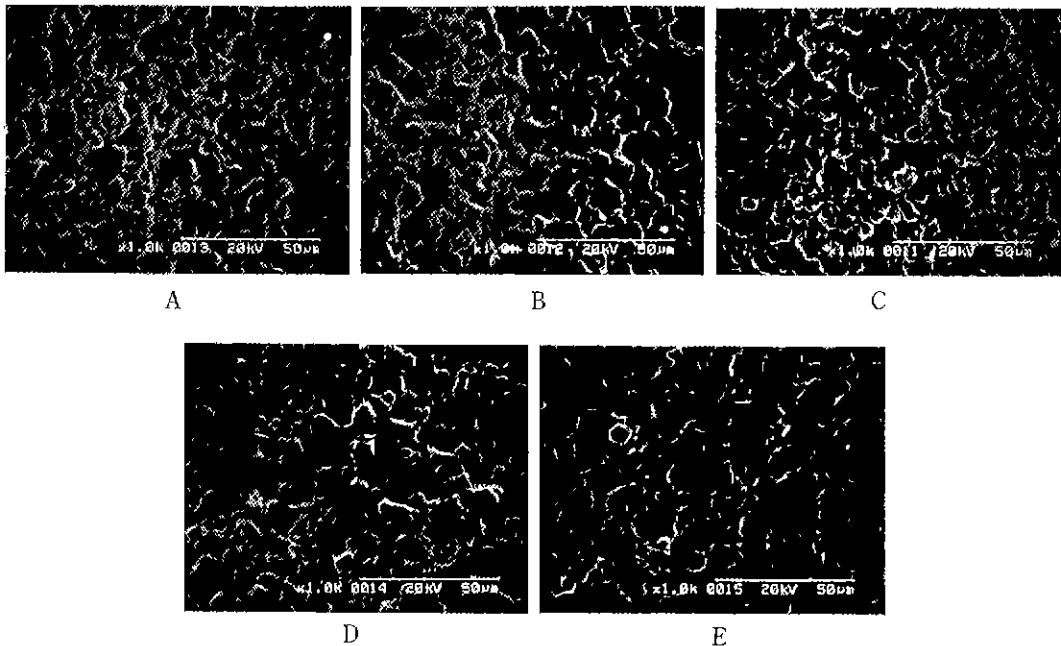


Fig. 10. Microstructure of fractured surface at different oxygen partial pressures in heating region
 A : 0.21 B : 0.1 C : 0.01 D : 0.001 E : 0.0001 (atm)

2. 승온시의 비저항을 측정한 결과 비저항이 급격히 감소하는 온도구간이 산소분압에 따라 달라졌으며, 소결속도는 낮은 산소분압에서 촉진되었다.
3. 승온시의 산소분압이 감소함에 따라 밀도와 초기투자율은 증가하였으며, 이로 인해 100 kHz에서의 전력손실값은 감소하였다.
4. 승온시의 산소분압을 낮추면 hysteresis loss는 감소하였으며, 산소분압이 너무 낮아질 경우 500 kHz에서의 전력손실값이 증가하였다.
5. 소결온도가 증가할수록 입자크기가 증가하였으며, 소결온도가 일정할 경우에 승온시의 산소분압의 변화는 입자크기에 영향을 미치지 않았다.

REFERENCES

1. E. C. Snelling, *Soft Ferrites*, pp 1, Butterworths & Co. London (1988).
2. A. Goldman, *Modern Ferrites Technology*, pp 259, Van Nostrand, New York (1990).
3. Clive R. Hendricks, Vasantha W. R. Amarakoon, "Processing of Manganese Zinc Ferrites for High-Frequency Switch-Mode Power Supplies," *Ceramic Bull.*, Vol. 70, No. 5, pp 817 (1991).
4. Takeshi Mochizuki, "Relations Between Microstructure and Core Loss in Mn-Zn Ferrites for Power Applications," Ferrites proceeding of ICF-6, pp 53. Ed. by T. Yamaguchi, M. Abe, The Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy, Japan (1992).
5. P. Perriat, R. Lebourgeois, J. L. Rolland, "Microstructure/Magnetic Properties Relationships in Mn-Zn Ferrites. Demonstration of Magnetostrictive Effects," Ferrites proceeding of ICF-6, pp 827, Ed. by T. Yamaguchi, M. Abe, The Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy, Japan (1992).
6. Takeshi Nomura, Teruo Mori, "Precise Control of Microstructure in High Performance MnZn Ferrites for High-Frequency Power Supplies," Proceedings of the MRS international Meeting on Advanced Materials, Vol. 11, pp 233 (1988).
7. T. Mochizuki, I. Sasaki, M. Torii, "Mn-Zn Ferrite for 400-600 kHz Switching Power Supplies," *Advances in Ceramics*, vol. 16, pp 487, Ed. by Franklin F. Y. Wang, Am. Cer. Soc., Ohio (1984).
8. P. I. Slick, H. Basseches, "Thermogravimetric Study of the Solid-Gas Interaction of a MnZn Ferrite and the Effect on Its Magnetic Properties," *IEEE. Trans. on Magnet.*, Mag-2, No. 3, pp 603 (1966).
9. H. Rikukawa, I. Sasaki, "On the Sintering Atmosphere of Mn-Zn Ferrites," *Advances in Ceramics*, Vol. 15, pp 215, Ed. by Franklin F. Y. Wang, Am. Cer. Soc., Ohio (1984).
10. T. Nishiyama, K. Kanai, T. Imura, H. Harada, H. Sugihara, "Analysis of Loss on Mn-Zn Ferrites Containing CaO," *Advances in Ceramics*, Vol. 15, pp 491, Ed. by Franklin F. Y. Wang, Am. Cer. Soc., Ohio (1984).
11. P. Samanthip, V. R. W. Amarakoon, "Role of Zinc Volatilization on the Microstructure Development of Manganese Zinc Ferrites," *J. Am. Cer. Soc.*, Vol. 71, No. 8, pp 644 (1988).
12. Ohta, K., "Magneto-crystalline Anisotropy and Magnetic Permeability of Mn-Zn-Fe Ferrites," *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol 18, pp 685 (1963).
13. H. Tsunekawa, A. Nakata, T. Kamijo, K. Okutani, R. K. Mishra, G. Thomas, "Microstructure and Properties of Commercial Grade Manganese Zinc Ferrites," *IEEE. Trans. on Magnet.*, Mag-15, No. 6, pp 1855 (1979).
14. E. Roess, "Manufacturing Problems and Quality Assurance in the Production of Soft Ferrites," *Advances in Ceramics*, Vol. 15, pp 39 (1985).
15. H. Rikukawa, I. Sasaki, "On the Sintering Atmosphere of MnZn-ferrites," *Advances in Ceramics*, Vol. 15 pp 215, Ed. by Franklin F. Y. Wang, Am. Cer. Soc., Ohio (1984).
16. Norman J. Hellicar, Albert Sicignano, "Dynamic Role of Zinc Oxide in the Sintering of Manganese Zinc Ferrites," *Am. Cer. Soc. Bull.*, Vol. 61, No. 4, pp 502 (1982).
17. P. I. Slick, "A Thermogravimetric Study of the Equilibrium Relations Between a Mn-Zn Ferrite and an O₂-N₂ Atmosphere," Ferrites proceeding of ICF-1, pp 81, Ed. by Yasushi Hosino, Shuichi Iida, Mitsuo Sugimoto, University park press (1970).
18. O. Inoue, N. Matsutani, K. Kugimiyama, "Eddy Current Loss of MnZn-Ferrites," Ferrites proceeding of ICF-6, pp 1155, Ed. by T. Yamaguchi, M. Abe, The Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy, Japan (1992).
19. M. H. Berger, J. Y. Laval, F. Kools, J. Roelofsma, "Relations Between Grain Boundary Structure and Hysteresis Losses in MnZn-Ferrites for Power Applications," Ferrites proceeding of ICF-5, Vol. 1, pp 619, Ed. by E. M. Srivastava, Oxford & IBH Publishing, India (1989).