

## Mn-Zn 페라이트 다결정의 첨가물에 따른 초투자율의 변화 기구

변순천 · 변태영 · 고경현\* · 홍국선

서울대학교 재료공학부

\*아주대학교 재료공학과

### Origin of Variation of the Initial Permeability of Manganese-Zinc Ferrite Polycrystals with Additives

Soon Cheon Byeon, Tae Young Byun, Kyung-Hyun Ko\* and Kug Sun Hong

School of Material Sci. and Eng., Seoul National Univ., Seoul 151-742

\*Dept. of Material Sci. and Eng., Ajou Univ.

(1997년 2월 1일 받음, 1997년 7월 23일 최종수정본 받음.)

**초 록** 52mol% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 26mol% MnO, 22mol% ZnO의 조성에서 calcium과 vanadium의 동시첨가에 의한 투자율의 변화 원인을 살펴보았다. 초투자율은 첨가물의 농도가 커짐에 따라 감소하였으나 소결체의 밀도나 입자크기는 증가하였으므로 초투자율의 변화는 미세구조의 변화로는 설명되지 않았다. 전기비저항은 첨가물의 농도가 증가함에 따라 증가하였으며 이는 입계의 고저항층의 생성과 vanadium ion에 의한 Fe<sup>2+</sup> 이온의 산화로 설명되었다. 첨가물의 농도가 증가함에 따라, 초투자율의 제2차 최대치가 나타나지 않는 것과 초투자율이 감소하는 것으로부터, 결정자기이방성 상수의 값은 음으로 커짐을 알 수 있었다. 투자율의 온도의존성과 비저항의 변화로부터, 첨가물의 농도에 따른 상온 초투자율의 감소는 Fe<sup>2+</sup> 이온 농도의 감소에 따른 결정자기이방성 상수의 증가에 의한 효과와 입계에 유리질이 생겨 자력이 쉽게 이동하지 못하는 효과 때문인 것으로 판단되었다.

**Abstract** The origin of the variation of initial permeability in manganese-zinc ferrite polycrystals with a content of additives was investigated. Initial permeability decreased with additive concentration while microstructural characteristics were improved. So the variation of initial permeability was not explained on the basis of microstructural change. Resistivity increased with the additive concentration. This was ascribed to the formation of high resistive glass-phase region at grain boundary. Temperature dependence of initial permeability revealed magnetocrystalline anisotropy was another origin of the variation of initial permeability. The change in magnetocrystalline anisotropy was ascribed to the variation in ferrous ion concentration. Therefore the variation of initial permeability in manganese-zinc ferrite polycrystals with additive concentration was due to ferrous ion concentration via magnetocrystalline anisotropy and the change in grain boundary characteristics.

**Key words** : Mn-Zn ferrite, Initial permeability, additive concentration, magnetocrystalline anisotropy, microstructure.

### 1. 서 론

산화철이 50mol% 이상 함유된 Mn-Zn 페라이트는 금속에 비해 전기비저항과 초투자율이 크고 손실이 작아 고주파에서 변압기, 인덕터, 노이즈 필터, 자기 헤드 등으로 널리 쓰이고 있으며 최근에는 유해전자파 차폐재료로서도 응용되고 있다<sup>1, 2)</sup>.

Mn-Zn 페라이트의 전자기적 특성은 첨가물의 종류와 양에 따라 크게 변한다. Mn-Zn ferrite와 Ni-Zn ferrite에서 가장 중요한 첨가제는 Ca, Si, Ti, Sn, Li, Co등이다. 이들 첨가물들은 손실을 감소시키고 투자율의 온도 의존성과 시간 변화등을 개선시키며 주파수 특성을 좋게 해주기 때문에 첨가물이 페라이트의 여러 특성에 미치는 영향에 대한 많은 연구가 있어 왔다<sup>3~8)</sup>.

아주 작은 양(0.05wt% 이하)이 첨가되었을 경우는 소결조제로 작용하여 밀도와 입자 크기를 증가시켜 투자율을

증가시키나 첨가되는 양이 많을수록 투자율은 감소한다<sup>3~5)</sup>. Mn이나 Fe이온 등과 이온반경이 비슷한 첨가물은 원자와 및 전자 구조의 차이에 의해 결정격자의 변형을 일으키게 되어 이방성을 가지는 domain을 형성시키므로 domain내의 spin이 고정되게 되어 투자율을 감소시키며, 이온 반경이 크게 다른 첨가물은 입계에 응집하여 비자성막을 형성하여 부근의 격자를 변형시켜 응력을 유발시키므로 투자율을 감소시킨다.

또한 페라이트의 특성에 지대한 영향을 미치는 Ca와 Si 등도 아주 미량 첨가되었을 경우에는 손실의 감소 등 특성이 향상되나 0.05%만 넘어도 비정상 입자성장이 일어나는 등 치명적인 영향을 주게 된다<sup>6, 7)</sup>. 이것은 소결시 액상을 형성하여 이 액상이 입계에서 표면 에너지를 변화시키기 때문이다. Ca, Si와 페라이트간의 혼합물에서 가장 낮은 공용온도는 1100°C로 이 때 액상의 조성은 30mol% CaO, 60mol% SiO<sub>2</sub>, 10mol% 페라이트이며 이 액상은 상온에서

Table 1. Concentration of additives in manganese-zinc ferrites.

| concentration(wt%) | CaCO <sub>3</sub> | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | total |
|--------------------|-------------------|-------------------------------|-------|
| A0                 | 0.000             | 0.000                         | 0.000 |
| A1                 | 0.008             | 0.017                         | 0.025 |
| A2                 | 0.017             | 0.033                         | 0.050 |
| A3                 | 0.025             | 0.050                         | 0.075 |
| A4                 | 0.033             | 0.067                         | 0.100 |

유리질을 형성한다<sup>5)</sup>.

Li<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup> 등의 1가나 2가의 양이온이 첨가되면 Fe<sup>2+</sup>의 양이 감소되어 SMP(secondary maximum peak)가 나타나는 온도가 낮아지며 Ti<sup>4+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Ge<sup>4+</sup>, V<sup>5+</sup>, Al<sup>3+</sup> 등의 3가나 4가의 양이온이 첨가되면 SMP가 나타나는 온도가 높아진다<sup>8)</sup>.

페라이트의 특성 중에서 가장 중요한 특성인 초투자율이 이러한 조건에 의해 달라지는 원인은 크게 두 가지로 나누어 볼 수 있다. 첫째는 Fe<sup>2+</sup>의 농도가 변하기 때문이다. 고투자율은 결정자기이방성 상수(K<sub>1</sub>)와 자왜 상수(λ<sub>s</sub>)가 거의 0이 되는 조성의 영역에서 나타나는데 이 조성 영역에서는 산화철이 50mol% 이상으로 철이 과잉이다<sup>9)</sup>. 따라서 여러 조건에 따라 Fe<sup>2+</sup>의 농도가 변할 수 있고 이에 따라 결정자기이방성이 변하여 투자율이 달라진다고 알려져 있다. 둘째는 미세구조의 변화에 의한 초투자율의 변화이다. 특히 기공이 입계에 위치하는 미세구조의 경우 투자율은 입자의 크기에 따라 직선적으로 증가한다는 것이 보고되어 있다<sup>10-12)</sup>. 이러한 투자율의 미세구조 의존성은 입계나 기공에 의한 자벽의 pinning에 의한 것으로 해석되고 있다. 즉 입계는 격자의 배열이 입자 내부와 달리 규칙적이지 못하며 불순물 등이 편석되는 곳이므로 이 부분에서는 자벽의 에너지가 낮아지기 때문에 자벽이 입계에 pinning되어 domain wall bulging이 일어난다고 하는 모델이 보고된 바 있다<sup>13)</sup>. 이 모델에서 초투자율은 입자의 크기에 따라 증가하며 기공 사이의 거리에 반비례한다.

자기 이방성이 감소하면 투자율이 커진다고 알려져 있으며<sup>9)</sup> 입자의 크기가 클수록 초투자율이 커진다고 알려져 있으나<sup>11)</sup> 첨가물에 대한 이 둘 사이의 관계는 잘 알려져 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 첨가물의 농도에 따른 초투자율의 변화와 그 원인을 살펴보고자 한다.

### 2. 실험 방법

고투자율을 나타내는 Mn-Zn ferrite의 조성 영역 중에서 포화자속밀도가 높으면서도, 큐리온도가 저하되지 않는 조성으로서 52mol% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 26mol% MnO, 22mol% ZnO의 조성을 택하였다. ZnO의 농도가 증가하면 큐리온도가 감소하며 큐리 온도가 100°C 이하가 되면 실제 응용에 문제가 있으므로 ZnO의 농도를 22mol%로 정하였다. 이 조성에 첨가제 CaCO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 비를 일정하게 유지시키고 총 농도를 변화시켜 첨가하였으며 첨가량을 Table 1에

나타내었다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO 분말(순도 99.9% 이상, Jung-Dong Chemical, Japan)을 steel ball을 이용하여 12 시간 동안 습식 혼합, 건조한 후 900°C에서 2시간 동안 공기 중에서 하소하였다. 하소된 분말을 12 시간 동안 분쇄 후 poly vinyl alcohol (PVA205, Kuraray, Japan)을 1wt% 첨가하여 혼합한 후 분무건조(Niro, Model Mobile Spray Dryer Unit, Denmark) 하였다. 분무 건조된 분말을 1500kg/cm<sup>2</sup>으로 성형하여 외경 22mm, 내경 12mm, 두께 4mm의 toroid를 만들었다. 이 toroid를 600°C에서 1시간 동안 유지시켜 유기물을 없앤 후 1350°C에서 5시간 동안 소결하였으며 소결이 끝나기 2시간 전부터 냉각되는 동안에는 Morineau가 제안한 Fe<sup>2+</sup> 농도가 같게 유지되는 다음 식(isoconcentration line)에 의해 산소분압을 조절하였다<sup>13)</sup>.

$$\log P_{O_2} = 8.00 - \frac{1450}{T(K)} \quad (1)$$

초투자율은 impedance analyzer(Hewlett Packard, Model HP 4192A, U.S.A.)를 이용하여 0.6 mOe에서 측정하였다. 소결 밀도는 아르키메데스 법으로 측정하였으며 평균입자 크기는 linear intercept method에 의해 구하였다<sup>15)</sup>. 시편의 미세구조는 광학현미경을 이용하여 관찰하였다. 시편은 1μm 까지 연마한 후 염산으로 etching 한 후 관찰하였다. 비저항은 4 단자법으로 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 첨가물의 농도에 따른 초투자율의 변화를 나타내었다. 첨가물의 농도가 증가함에 따라 투자율은 감소하였다. 이러한 첨가물의 농도에 따른 초투자율의 변화의 원인을 살펴보기 위해 밀도와 미세구조를 살펴보았다.

Fig. 2에는 첨가물의 농도에 따른 소결밀도의 변화를 나

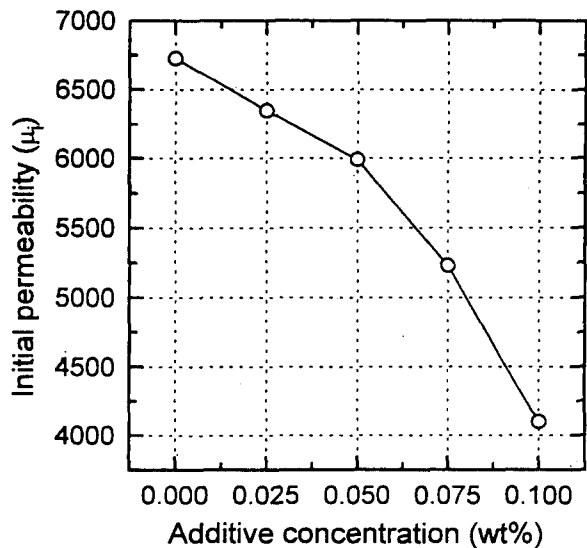


Fig. 1. Initial permeability of toroidal specimen as a function of additive concentration.

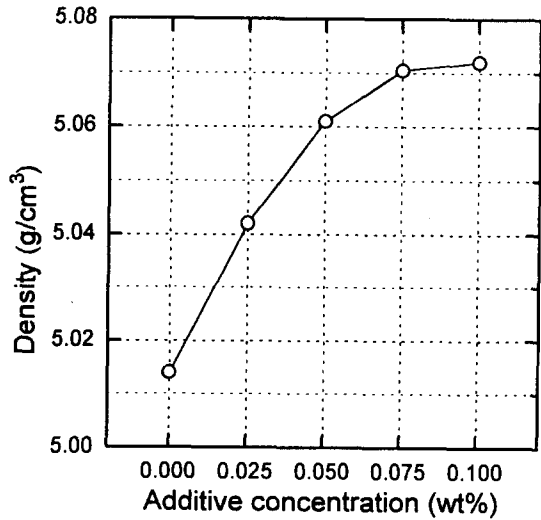


Fig. 2. Bulk density of sintered specimen as a function of additive concentration.

타내었다. 첨가물의 농도가 커짐에 따라 소결 밀도는 크게 증가하였다. 그러나 투자율은 첨가물의 농도가 증가함에 따라 감소하므로 소결밀도로는 투자율의 변화를 설명할 수 없다. Fig. 3에는 소결체의 미세구조를 나타내었는데 첨가물의 농도에 관계없이 균일한 입성장이 일어났음을 알 수 있다. 또한 Fig. 3과 Fig. 4에서 첨가물의 농도가 증가할수록 평균입자 크기가 커짐을 알 수 있다. 따라서 입자의 크기가 커짐에 따라 투자율이 증가한다는 일반적인 결과<sup>1)</sup>로는 설명되지 않음을 알 수 있다. 이는 미세구조 외에 고려해야 할 다른 인자가 있다는 것을 알려준다.

Vanadium과 calcium은 소결시 페라이트와 함께 액상을 형성하여 입자성장을 촉진시킨다고 알려져 있다<sup>6)</sup>. 그러나 첨가량이 많으면 불균일한 입자성장이 일어나 duplex structure를 갖게 되어 투자율은 감소하게 되고 손실은 증가한다. 이런 액상은 미량이지만 입계에 존재하므로써 입계

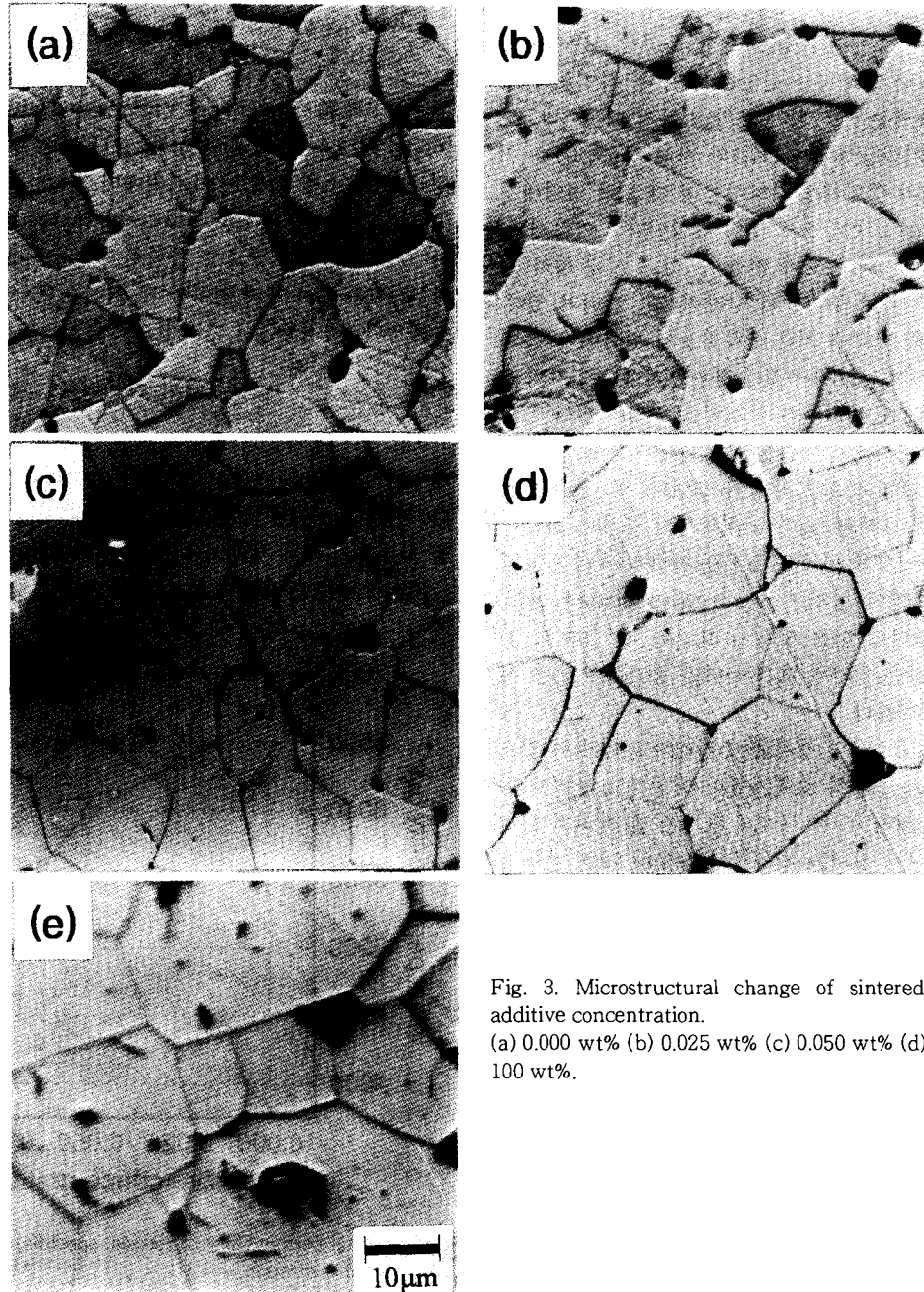


Fig. 3. Microstructural change of sintered specimen with additive concentration.

(a) 0.000 wt% (b) 0.025 wt% (c) 0.050 wt% (d) 0.075 wt% (e) 0.100 wt%.

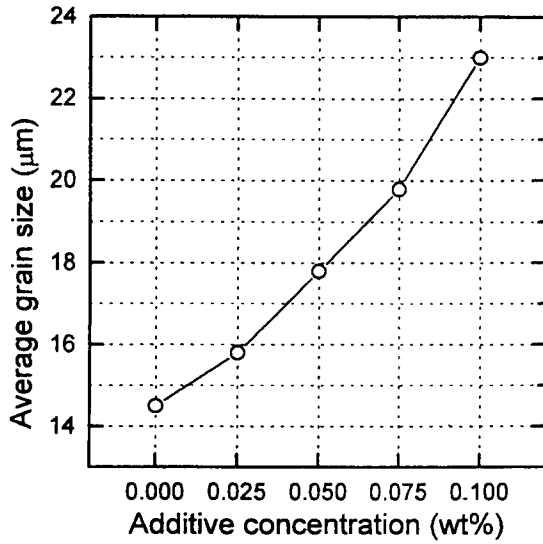


Fig. 4. Average grain size of sintered specimen as a function of additive concentration.

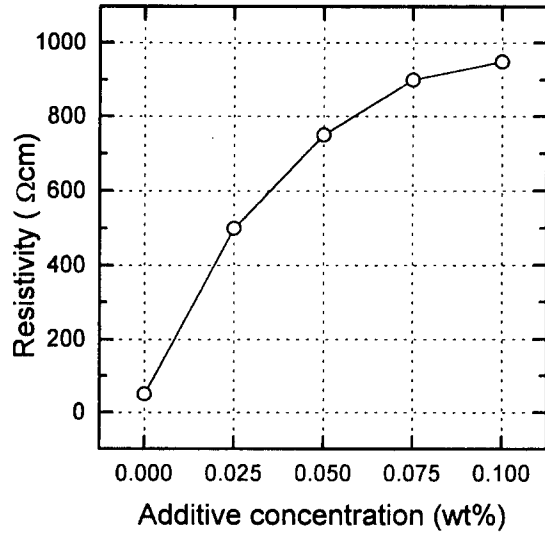


Fig. 6. Resistivity as a function of additive concentration.

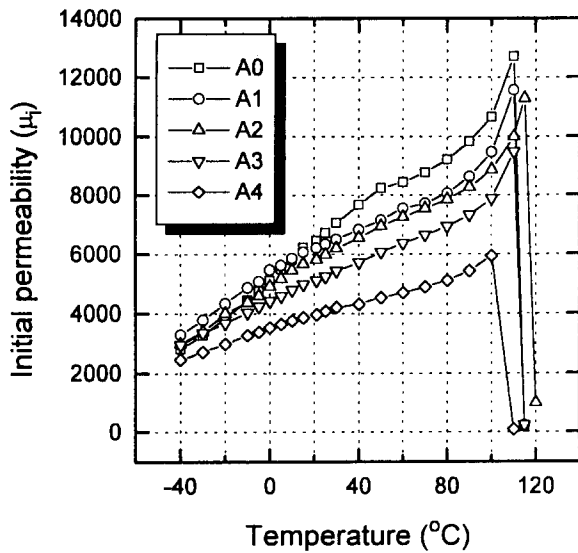


Fig. 5. Initial permeability as a function of temperature with various additive concentrations.

확산(grain boundary diffusion)을 촉진시키고 입자성장 활성화 에너지(grain growth activation energy)를 감소시켜 치밀화가 일어난다고 알려져 있으며 첨가물이 일정량 이상으로 첨가되면 비정상 입성장이 일어나 투자율이 감소한다고 보고된 바 있으나<sup>16)</sup> 본 연구에서는 비정상 입성장이 일어나지 않았다. 따라서 첨가물의 농도에 따른 투자율의 변화를 미세구조의 변화로 설명할 수 없다. 또한 투자율은 입자크기에 따라 직선적으로 증가한다는 것이 보고된 바 있으나<sup>11)</sup> 본 연구에서는 입자크기가 커지면 오히려 투자율이 감소하는 것으로 나타났다. 따라서 첨가물의 농도의 변화에 의한 입자크기의 변화로는 투자율의 변화를 설명할 수 없다.

Fig. 5에는 투자율의 온도의존성을 나타내었다. 투자율은 측정된 전 온도 영역에 걸쳐서 증가하다가 감소하였다.

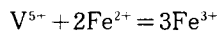
특이한 것은, 일반적인 Mn-Zn 페라이트와는 달리, 첨가물의 농도에 관계없이 투자율의 2차 최대값(secondary maximum peak, SMP)이 나타나지 않는다는 것이다. SMP는 페라이트의 조성에 의해 결정되는데 SMP가 나타나는 온도와 그 때의 투자율의 값은 산화철의 함량에 따라 크게 변한다. 보고된 바에 따르면 MnO의 양이 31 mol%로 고정된 경우 산화철의 함량이 53.6mol% 이하에서는 SMP가 나타나지 않으며<sup>3)</sup>, MnO의 양이 감소하면 SMP가 나타나는 온도가 저온으로 이동한다<sup>5)</sup>. 본 연구에서의 조성은 MnO가 26mol%이고 산화철이 52mol%이므로 SMP가 존재하지 않거나 또는 SMP가 나타나는 온도가 매우 저온으로 이동하여 측정 범위를 벗어났을 것으로 생각된다.

초투자율은 포화자속밀도의 제곱에 비례하며 결정자기이방성 상수에 반비례한다고 알려져 있다<sup>17)</sup>.

$$\mu \propto \frac{M_s^2}{|K_1|} \quad (2)$$

첨가물의 농도가 크지 않기 때문에 포화자속밀도는 거의 변하지 않을 것이므로 투자율의 변화는 결정자기이방성 상수의 변화로 해석할 수 있다. 투자율의 SMP는 결정자기이방성 상수가 0이 되기 때문에 나타난다고 알려져 있으며<sup>9)</sup> 투자율의 온도의존성으로부터 결정자기이방성 상수의 값과 부호를 알 수 있다. 즉 상온 투자율은 SMP가 나타나는 온도와 결정자기이방성 상수의 크기에 의해 결정되는데, 식 2에서 유추할 수 있듯이 결정자기이방성 상수가 온도에 따라 부호가 변하면 투자율의 SMP가 나타난다. 그러나 본 연구에서는 투자율의 SMP가 나타나지 않는 것으로 보아 모든 조성에 대해 결정자기이방성 상수는 전 온도영역에서 음의 값을 가짐을 알 수 있다. 또한 첨가물의 농도가 증가함에 따라서 상온 초투자율이 감소하는 것으로부터 상온에서 결정자기이방성은 첨가물의 농도가 커짐에 따라 더 큰 음의 값을 가진다는 것을 알 수 있다.

첨가물의 농도에 따른 투자율의 변화가 결정자기이방성 상수의 변화에 의한 것으로 유추되는데 이러한 결정자기이방성 상수의 변화원인이 무엇인지 살펴보기 위해 비저항의 변화를 측정하였으며 이를 Fig. 6에 나타내었다. 첨가물의 농도가 증가함에 따라 비저항이 증가하고 있다. 페라이트계에서 비저항이 증가하는 것은 전하나르계( $Fe^{2+}$  이온)의 농도가 감소하기 때문으로 알려져 있으며<sup>18-20)</sup>  $Fe^{2+}$  이온의 농도가 감소하면 결정자기이방성이 증가하여 상온 투자율은 감소한다고 보고된 바 있다<sup>9,17)</sup>. 그리고 일부 첨가된 vanadium이 Mn-Zn 페라이트에 용해되어 다음과 같은 반응을 일으킨다고 제안되었다<sup>16)</sup>.



또한  $V_2O_5$ 는 입도 조절 역할을 하여 불균일 입자 성장을 막아 입계 면적을 증가시켜  $CaCO_3$ 와는 다른 기구로 전기 비저항을 높이는 역할을 한다는 보고도 있었다.<sup>4)</sup>  $CaCO_3$ 는 고온에서 CaO로 존재하며 불순물로 존재하던 Ca, Si와 첨가제 Ca가 입계에 석출되어 입계에 유리질의 고저항층을 형성한다고 알려져 있다<sup>6,7)</sup>. 이러한 것은 Fig. 6에 나타난 것처럼 첨가제가 미량 첨가되어도 비저항이 급격히 증가하는 것으로 알 수 있다.

따라서 첨가물의 농도에 따라 투자율이 감소하는 것은  $Fe^{2+}$  이온의 농도가 감소하여 결정자기이방성 상수가 음으로 커지는 효과와, 비저항이 크게 증가하는 것으로부터 입계에 유리질이 생겨 자력이 쉽게 이동하지 못하는 효과에 의한 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

52mol%  $Fe_2O_3$ , 26mol% MnO, 22mol% ZnO의 조성에서 calcium과 vanadium의 동시첨가에 의한 투자율의 변화 원인을 살펴보았다.

1) 초투자율은 첨가물의 농도가 커짐에 따라 감소하였으며 소결체의 밀도나 입자크기는 증가하였으므로 초투자율의 변화는 미세구조의 변화로는 설명되지 않았다.

2) 전기비저항은 첨가물의 농도가 증가함에 따라 증가하였으며 이는 입계의 고저항층의 생성과 vanadium ion에 의한  $Fe^{2+}$  이온의 산화로 설명되었다.

3) 첨가물의 농도가 증가함에 따라, 초투자율의 제 2차 최대치가 나타나지 않는 것과 초투자율이 감소하는 것으로부터, 결정자기이방성 상수의 값은 음으로 커짐을 알 수 있었다.

4) 투자율의 온도의존성과 비저항의 변화로부터, 첨가물의 농도에 따른 상온 초투자율의 감소는  $Fe^{2+}$  이온 농도의 감소에 따른 결정자기이방성 상수의 증가에 의한 효과와 입계에 유리질이 생겨 자력이 쉽게 이동하지 못하는 효과 때문인 것으로 판단되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 1995년도 교육부 신소재분야 연구지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. P. I. Slick, Vol. 2, chap. 3, *Ferromagnetic Materials*, Ed. by E. P. Wohlforth, North-Holland Pub. Co., New York, (1980).
2. E. C. Snelling, *Soft Ferrites*, Properties and Applications, 2nd ed., Butterworth Co. Ltd., London, (1988).
3. C. Guillaud, Proc. IEE., **104B(5)**, 165 (1957).
4. Y. Shichijo, N. Tsuya, and K. Suzuki, J. Appl. Phys., **32(3)**, 386S (1961).
5. Y. Bando and T. Akashi, *Fine Ceramics*, pp. 122-130, Ed. by S. Saito, Elsevier, Ohmsha, Ltd., Tokyo, (1985).
6. T. Akashi, NEC R & D Reports, **8**, 89 (1966).
7. T. Akashi, US patent No. 3,106,534, Oct. 8, (1963).
8. U. Konig, Appl. Phys., **4**, 237 (1974).
9. K. Ohta, J. Phys. Soc. Jpn., **18(5)**, 685 (1963).
10. A. Beer and J. Schwarz, IEEE Trans. Magn., **Mag-2(3)**, 470 (1966).
11. D. J. Perduijn and H. P. Peloschek, Proc. Brit. Ceram. Soc., **10**, 263 (1968).
12. A. Globus and P. Duplex, IEEE Trans. Magn., **Mag-2(3)**, 441 (1966).
13. A. Globus, J. de Phys., **38**, C1-1 (1977).
14. R. Morineau and M. Paulus, Phys. Stat. Sol. (a), **20**, 373 (1973).
15. C. S. Smith and L. Guttman, J. Met., **5(1)**, 81 (1953).
16. J. Kulikowski, Soviet Powder Met. Metal. Ceram., **12(7)**, 597, 1973.
17. B. Hoekstra, E. M. Gyorgy, P. K. Gallagher, D. W. Johnson, Jr., G. Zydzik, and L. G. van Uitert, J. Appl. phys., **49(9)**, 4902 (1978).
18. F. K. Lotgering, J. Phys. Chem. Solids, **25**, 95 (1964).
19. G. H. Jonker, J. Phys. Chem. Solids, **9**, 165 (1959).
20. L. G. van Uitert, J. Chem. Phys., **23(10)**, 1883 (1955).