

열처리 조건에 따른 (Mn, Zn)-ferrite의 전자기적 특성에 관한 연구

김 정 식

서울시립대학교 재료공학과
(1998년 10월 28일 접수)

Study on the Electromagnetic Property of (Mn, Zn)-Ferrite as the Condition of Heat-treatment

Jung-Sik Kim

Department of Materials Science and Engineering, The University of Seoul, Seoul 130-743, Korea
(Received October 28, 1998)

초 록

높은 투자율과 낮은 손실특성을 지닌(Mn, Zn) ferrite의 전자기적 특성은 소결공정과 소결분위기에 따라 상당히 다양하게 나타난다. 본 연구에서는(Mn, Zn) ferrite를 소결시킬 때의 승온속도와 냉각속도에 따른 초투자율 특성과 미세구조의 관계에 관하여 고찰하였다. 승온속도의 영향을 고찰하기 위하여 spinel ferrites 생성 및 결정입 성장 거동에 가장 중요한 온도인 800~1200°C의 범위에서 속도를 변화시켰고, 냉각속도 영향을 살펴보기 위하여 1100~800°C 온도범위를 택하였다. 열처리 온도범위 800~1200°C에서 승온속도가 증가함에 따라 초투자율이 7°C/min까지는 증가했으나 그 이상의 승온속도에서는 오히려 초투자율이 감소하였다. 또한 1100~800°C 온도범위에서 냉각속도가 증가될수록 초투자율이 감소하는 경향을 나타내었다. 치밀화 및 투자율을 높이기 위하여 첨가된 CaO, SiO₂, V₂O₅의 분포상태를 분석한 결과, 이들 첨가물들은 입자와 입계를 따라 균일하게 분포하는 것으로 나타났다.

ABSTRACT

The electromagnetic properties of the (Mn, Zn) ferrite with high permeability and low power loss depend significantly on the sintering process and atmosphere. In the present study, the relationship between initial permeability and microstructure was studied with various heating and cooling rates in the sintering process. The heating rate was altered in the temperature range of 800~1200°C to study its effect on the magnetic properties and variations of the cooling rate were selected in the range of 1100~800°C. The initial permeability was increased with heating rate up to 7°C/min, then decreased with further high heating rate. Also, the initial permeability decreased as the cooling rate increased in the range of 1100~800°C. Oxides of CaO, SiO₂, V₂O₅ which were added to enhance the densification and permeability of (Mn, Zn) ferrite were distributed uniformly along grains and grain boundaries.

Key words: (Mn, Zn) ferrite, Initial permeability, Microstructure, Heat-treatment

1. 서 론

산화물 자성재료인 ferrites는 산화철을 기본으로 하는 화합물로서 자발자성 특성을 나타내는 세라믹 화합물을 총칭하며, 오늘날 전자산업의 발달과 함께 거의 모든 통신부품 및 전자기기에 필수적으로 사용되는 핵심 전자소자이다. 이 중(Mn, Zn) ferrite는 초투자율(μ_i)과 포화자속밀도(B_s)가 큰 특징을 갖고 있는 soft ferrite로서 VCR 녹음·재생헤드, 편향코어, SMPS(switching mode power supply) 트랜스포머, flyback 변압

기코어 등의 각종 중요한 전자소자로서 주로 100 kHz 이하 주파수대에서 사용되고 있다.^{1,3)} 그러나, (Mn, Zn) ferrite는 Fe₃O₄ spinel과 유사하게 비저항이 낮은 특성을 지니고 있기 때문에 고주파 상태에서 이용될 경우 와전류에 의한 손실이 비교적 크다.^{4,5)}

Ferrites는 첨가물의 종류와 양에 따라 크게 달라지며, Mn-Zn ferrite의 경우 중요한 첨가제들은 Ca, Si, Ti, Sn, Li, Co 등을 들 수 있다. 이들 첨가물들은 아주 작은 양이 첨가될 경우에도 치밀화와 입자성장을 일으켜 투자율을 증가시키거나 손실을 감소시키고 투자율의

온도 의존성 및 주파수 특성을 향상시키기 때문에 자성 특성에 미치는 이들 첨가물의 영향에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다.⁶⁾ 예로서, Ca와 Si이 미량 첨가되었을 경우에는 낮은 공융온도(약 1100°C)를 형성하여 소결시 액상이 되므로서 치밀화 및 입자성장을 촉진시켜 투자율을 높이고 자기손실을 감소시키는 효과를 가져오지만, 0.05%만 넘어도 비정상 입자성장을 일으켜 오히려 치명적인 역효과를 가져온다.^{7,8)}

일반적 전기전도 기구는 Fe^{3+} 이온과 Fe^{2+} 이온간의 electron hopping에 의하여 이루어지는 것으로 잘 알려져 있으며, 이러한 전기전도기구를 억제시킴과 동시에 입계에 높은 절연저항층을 형성시키고 결정입 크기를 작게 만들어 상대적으로 입계가 차지하는 비율을 높여 비저항을 증가시킴으로써 전력손실을 줄일 수 있다.^{9,10)} (Mn, Zn) ferrite의 일반적인 제조에 있어서 중요한 문제점으로는 원료의 순도와 입도분포, 혼합 및 분쇄조건, 소결온도 및 분위기 등이다. 특히 소결공정은 산화물 자성재료의 제조과정에 있어서 가장 중요한 과정중의 하나이며, 소결온도, 온도구배(승온 및 냉각), 소결분위기 등은 자기특성에 결정적인 영향을 미치게 된다. 즉, 소결공정동안 체적의 수축, 밀도의 증대, 기공의 감소, 모양 및 분포상태 변화, 불순물의 고용이나 편석 등의 마이크로적인 구조변화 등이 일어난다.^{11,12)} 그리고, 페라이트의 화학적 고상반응 및 분해반응, Mn 이온과 Fe 이온상태의 전이 등도 일어나기 때문에 소결 과정에 의하여 ferrites의 자기특성이 거의 결정된다고 해도 지나친 과장이 아니다.

따라서 본 연구에서는 현재 고투자율 페라이트코어에 많이 사용되고 있는(Mn, Zn) ferrite를 제조하여, 소결 공정시킬 때의 승온속도와 냉각속도에 따른 초투자율 특성과 미세구조를 고찰하였다. 승온속도의 영향은 spinel ferrites 생성 및 결정입 성장 거동에 가장 중요한 온도인 800~1200°C의 범위를 택하고 냉각속도 영향은 열영역에 의하여 자기특성 열화와 강도저하의 원인이 될 수 있는 1100~800°C 온도범위를 택하였다.

2. 실험방법

고투자율을 나타내는(Mn, Zn) ferrite의 조성영역으로써 51 mole% Fe_2O_3 , 24 mole% MnO, 25 mole% ZnO의 조성을 택하였다. Fe_2O_3 , MnO, ZnO 분말(순도 99.9% 이상, 고순도화학(일본), Aldrich(미국))을 각각의 조성대로 칭량하여 steel ball로 10시간 습식혼합하고 항온항습기 내에서 100°C로 충분히 건조시킨 다음, 920°C에서 약 3시간 동안 하소하였다. 하소된 분말은 15시간 분쇄한 다음 첨가제로서 0.02 wt% CaO, 0.0₂

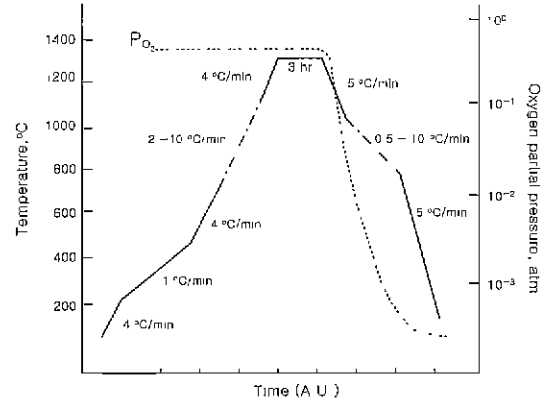


Fig. 1. Schematic profile of sintering process. The dotted line indicates the oxygen partial pressure in the furnace.

wt% SiO_2 , 0.01 wt% V_2O_5 를 함께 첨가시키고, 결합제로서 PVA를 약 3 wt% 첨가시켜서 혼합하였다. 시편은 외경 14 mm, 내경 8 mm인 toroid 형의 금형을 사용하여 분말을 충전, 3 ton/cm²의 압력으로 성형하였으며 최종 성형체의 두께는 약 7 mm 이었다.

소결공정은 Fig. 1과 같이 다단계 소결법을 사용하였다. 약 300~450°C 온도구간에서는 유기물을 태워 없애기 위하여 약 1°C/min로 서서히 승온시키고 800~1200°C의 범위에서는 승온속도를 여러 가지로 변형시켜서 승온속도에 따른 자기특성을 고찰하였다. 그리고 소결은 1350°C에서 약 3시간동안 유지시켰으며 냉각시에는 1100~800°C 온도범위에서 여러 가지로 냉각속도를 변화시켜 냉각속도에 따른 자기특성을 고찰하였다. 소결분위기는 승온과 소결온도 영역에서는 대기 분위기였으며 냉각시키기 30분 전부터는 질소분위로 바꾸어 주었다. Fig. 1에 점선으로 나타난 곡선은 로내 산소분압 (P_{O_2})의 변화를 열처리공정 과정동안 YSZ(yttria-stabilized zirconia) 산소센서로 측정한 값이다.

초투자율은 Impedance analyzer(Solartron 1260)를 이용하여 toroid시편에 10회의 권선을 감아 1 kHz 주파수대에서 측정하였다. 시편의 미세구조는 광학현미경을 사용하였으며 5% HF 용액으로 에칭한 후 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 열처리 승온속도에 따른(Mn, Zn) ferrite의 초투자율 변화를 보여주고 있다. 승온속도는 비표면적이 급격히 감소하고 미세구조의 변화가 현저하게 일어나는 온도영역인 800~1200°C의 범위에서 변화시켰다.

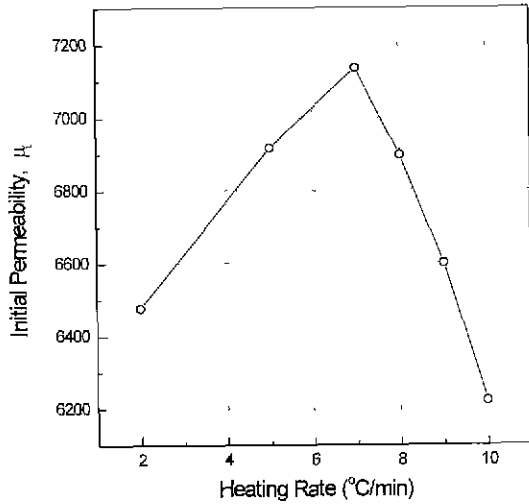


Fig. 2. Initial permeability of (Mn, Zn) ferrite as a function of heating rate.

그 외의 온도영역에서는 승온속도를 4°C/mm로 일정하게 유지하였고 냉각속도는 7°C/mm으로 하였다. 승온속

도가 증가함에 따라 초투자율이 약 7°C/min 까지는 증가하다가 그 이상이 되면 감소하는 현상이 나타났다. 이러한 승온속도에 따른 초투자율의 변화에 대한 원인을 살펴보기 위하여 미세구조를 관찰하였다. Fig. 3은 승온속도에 따른 미세구조의 상태를 보여주고 있다. 그리고, Fig. 4는 Fig. 3의 미세구조 사진으로부터 구한 승온속도에 따른 평균입자 크기의 변화를 나타내주고 있다. 승온속도가 증가될수록 평균입자 크기는 증가함을 알 수 있다. 일반적으로 입자크기를 클 수록 초투자율이 커지는 것으로 알려져 있으나 승온속도가 10°C/min일 경우에는 이러한 관계에 따르지 않음을 알 수 있다. Fig. 2에서 승온속도가 7°C/min 까지는 승온속도가 증가되면서 초투자율이 함께 증가되며 이는 Fig. 3에서 나타난 바와 같이 입자크기가 승온속도에 따라 커지기 때문에 기인되는 것이다. 그러나 10°C/min일 때 초투자율이 감소하는 원인은 입자의 조대한 성장 때문인 것으로 생각된다. Fig. 3(d)에서 보여진 바와 같이 일부의 조대한 입자가 존재함을 알 수 있다.

승온속도에 따른 기공도를 살펴보고자 Image analyzer를 사용하여 Fig. 3으로부터 기공의 분율을 계산하였

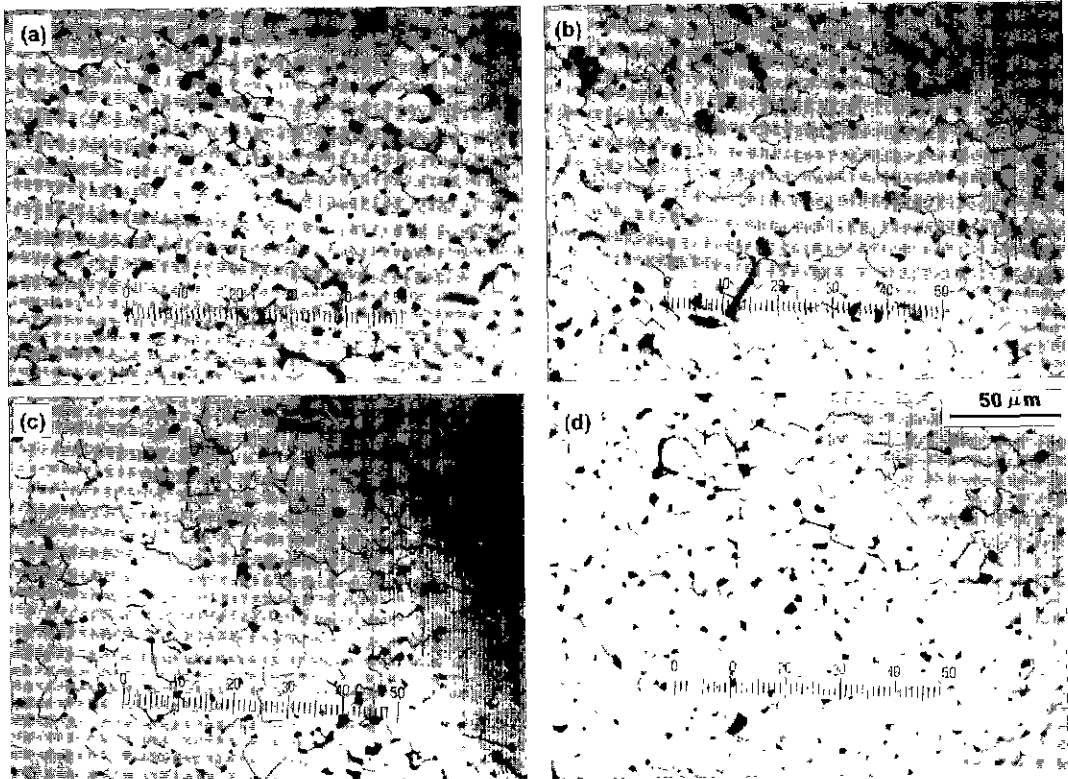


Fig. 3. Micrographs of (Mn, Zn) ferrite at various heating rates: (a) 2°C/min, (b) 5°C/min, (c) 7°C/min and (d) 10°C/min.

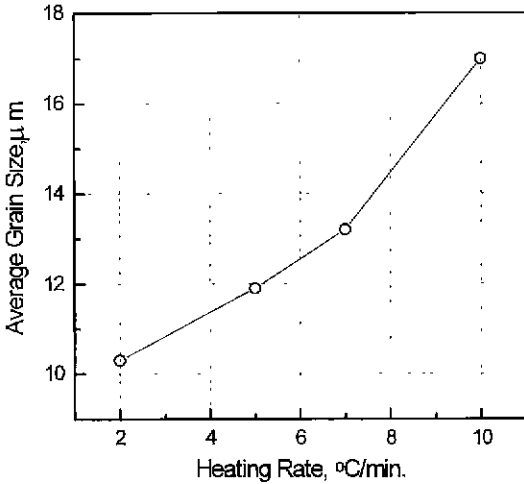


Fig. 4. Average grain size of the sintered (Mn, Zn) ferrite as a function of heating rate.

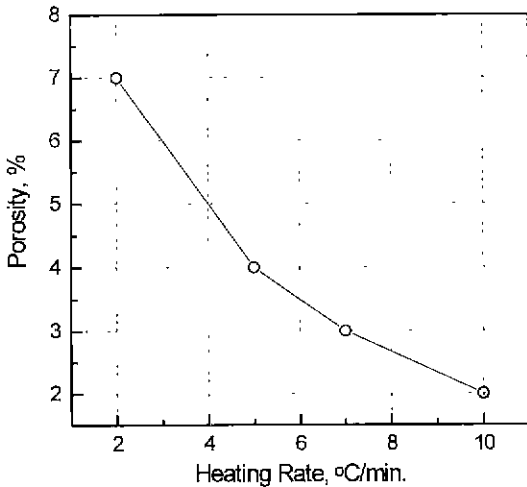


Fig. 5. Porosity of the sintered (Mn, Zn) ferrite as a function of heating rate.

으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 승온속도가 증가함에 따라 기공도는 낮아지는 경향을 보여주고 있다. 이런 현상이 일어나는 원인은 900°C 이상이 되면서 일어나는 액상효과에 의해서 급속한 치밀화가 진행되면서 제품내부에 폐기공이 생성되기 때문에 900~1200°C 온도대에서 승온속도가 느리게 될 경우 더 많은 기공들이 액상에 의한 치밀화의 가속화때문에 표면밖으로 빠져나가지 못하고 내부에 갇히게 되는 결과를 가져오는 것으로 생각된다.

냉각시킬 때 분위기 조건은 ferrites의 자기특성에 중요하다. 특히 spinel상과 FeO가 공존할 수 있는 영역의 온도-Po₂ 조건은 ferrites의 투자율 및 주파수 특성에 결

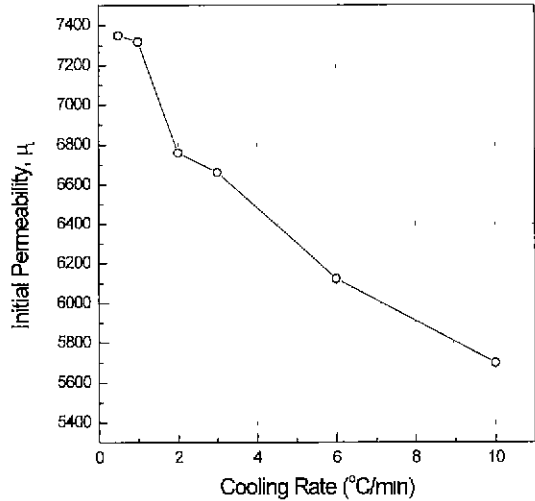


Fig. 6. Initial permeability of (Mn, Zn) ferrite as a function of cooling rate.

정적인 역할을 한다. Fig. 6은 냉각속도의 변화에 대한 초투자율 값의 변화를 보여주고 있다. 여기에서는 질소 가스를 소결온도로부터 냉각시키기 30분전에 주입시키기 시작했으며 냉각속도는 1100~800°C 온도영역에서 0.5~10°C/min 사이로 변화시켰다. 그 외 나머지 구간에서는 5°C/min으로 일정하게 냉각시켰다. 그림에서 나타난 바와 같이 투자율은 냉각속도가 빠를수록 감소하였다. 이것은 냉각속도가 빨라질수록 환원분위기(낮은 산소분압)에서 Fe₂O₃(spinel)으로부터 생성되는 FeO의 양이 줄어들기 때문에 초투자율이 감소하는 것으로 생각된다.

치밀화 및 투자율을 높이기 위하여 사용되는 첨가물들(CaO, SiO₂, V₂O₃)의 분포상태를 알아보기 위하여 (Mn, Zn) ferrite 시편을 절단하여 연마한 다음 thermal etching을 시켜서 미세구조를 관찰하였다. Fig. 7은 SEM으로 관찰한 결과의 미세구조 사진이다. 첨가물들은 저융점을 형성하기 때문에 thermal etching 온도에서 부분적으로 액상이 되면서 표면위로 떠오르는 것으로 여겨진다. 따라서 사진에서 흰점들로 나타난 것들은 EDS분석 결과 Fig. 7(c)와 같으며 Ca, Si, V 원소들이 나타나는 것으로 보아 저융점의 첨가물들임을 알 수 있다. 여기서 Al peak는 연마작업에서 사용된 Al₂O₃ 분말로부터의 오염에 기인된 것이다. 사진에서 보던 첨가물들은 입자(grain)내와 입계(grain boundary)를 따라서 균일하게 분포되어 있으며, 특히 3개의 입자들이 만나는 3중점(triple point)에 pore가 형성되었을 경우 이들 pore를 pocket 모양으로 에워싸고 있음을 알 수 있다.

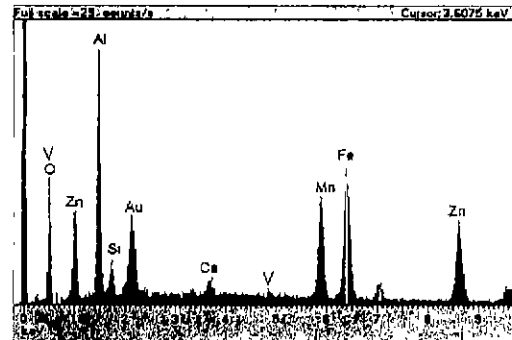
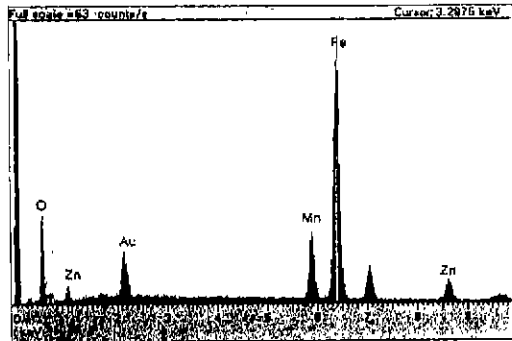
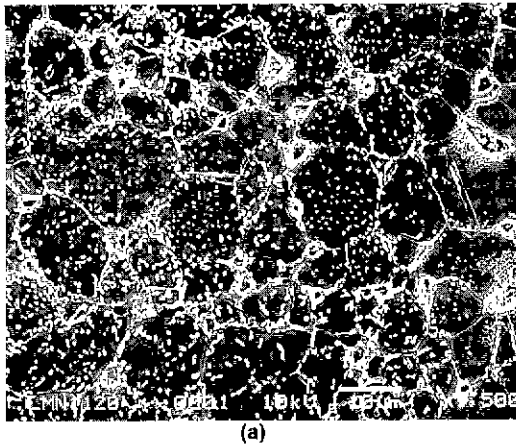


Fig. 7. (a) SEM micrograph of (Mn, Zn) ferrite with additives of CaO, SiO₂ and V₂O₅, (b) EDS spectra at the matrix and (c) EDS spectra at the white spot.

4. 결 론

본 실험에서는(Mn, Zn) ferrite(첨가물: CaO, SiO₂, V₂O₅)에 대하여 열처리 조건에 따른 자기특성을 고찰하였으며 그 결과는 다음과 같다.

1. 열처리 공정의 800~1200°C 온도범위에서 승온속도가 7°C/min까지는 승온속도에 따라 초투자율이 증가하였으나 그 이상에서는 오히려 초투자율이 감소하였다. 그 원인은 승온속도가 너무 빠르면 조대한 입자가 생성되어 이로 인하여 초투자율이 감소하는 것으로 결론된다.
2. 승온속도가 느릴 수록 시료의 기공도는 증가하였으며, 그 원인은 저융점의 첨가물들에 의한 액상효과에 의하여 일어난 치밀화로 더 많은 기공들이 승온속도가 낮아지면 내부에 갇히게 된 때문인 것으로 결론된다.
3. 열처리 공정의 냉각시 1100~800°C 온도범위에서 냉각속도가 증가할수록 초투자율이 감소하는 경향을 나타냈다.
4. CaO, SiO₂, V₂O₅의 첨가물들은 입자와 입체를 따라 균일하게 분포하였다.

REFERENCES

1. E. C. Sneeling, Soft Ferrites, Properties and Applications, 2nd ed., Butterworth Co. Ltd, London, 1-25 (1988).
2. 허원도, "고투자율 Soft Ferrite의 최신기술 동향," 자성재료 심포지움 논문집, 26-32 (1993).
3. J. A. T. Taylor, S. T. Roczek and A. Roscn, "Soft Ferrite Processing," *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **74**(4), 91-94 (1995).
4. E. Otsuki, S. Yamada, T. Otsuki, K. Shoji and T. Sato, "Microstructure and Physical Properties of Mn-Zn Ferrites for High Frequency Power Supplies," *J. Appl. Phys.*, **69**, 5942-5943 (1991).
5. E. Otsuki, "Nanostructure and Magnetic Properties in Mn-Zn Ferrite," Ferrites, Proceeding of ICF-6, eds., T. Yamaguchi and M. Abe, Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy, Japan, 59-64 (1992).
6. 김병호, 김경용 공역, "페라이트(TDK 주식회사 편)," 청문각 (1996).
7. A. D. Gile and F. Westendorp, "The Effect of Silica on the Microstructure of Mn-Zn Ferrites," *Proc. of ICF-2, J. Physique Colloque C1*, **4**, 317 (1977).
8. T. Akashi, "Effect of CaO and SiO₂ on the Magnetic Properties of Manganese-Zinc Ferrite(Mn_{0.5}Zn_{0.21}Fe_{0.29})," *Trans. Jpn. Inst. Metal*, **2**, 171 (1961).
9. T. Otsuka, E. Otsuki, T. Sato and K. Shoji, "Effect of Additives on Magnetic Properties and Microstructure," Ferrites. Proc. of ICF-6, eds, T. Yamaguchi, M. Abe, Jpn. Soc Powder and Powder Metallurgy.. Japan, 317-319 (1992)
10. G. C. Jain, "On the Origin of Core Loss in a Manganese Zinc Ferrite with Appreciable Silica Content," *J. Appl. Phys.*, **49**(5), 2894-2897 (1978).
11. R. Morineau and M. Paulus, "Chart of P₀₂ vs. Temperature and Oxidation Degree for Mn-Zn Ferrites in the Composition Range," *IEEE Trans. Mag.*, **11**(5), 1312-1314 (1975).
12. H. L. Tuller and H. I. Yoo, "Electrical Property-Phase Equilibria Correlations in Manganese-Zinc Ferrites," *Proc. 4th Int'l. Conf. on Ferrites*, 315-324 (1984).