

## 噴霧焙燒法에 의한 複合 酸化物의 製造 工程 및 Mn-Zn ferrite의 磁氣 特性에 관한 연구

\*俞裁根 · 李炅翼 · 李成洙

湖西大學校 新素材工學專攻

### Study on the Manufacturing Process of Complex Oxide by Co-Roasting Process and Magnetic Properties of Mn-Zn Ferrite

\*Jae-Keun Yu, Kyung-Ik Lee and Sung-Su Lee

Department of New Materials Engineering, Hoseo University

#### 요 약

본 연구의 목적은 불순물들을 다량 함유한 mill scale과 ferro-Mn을 정제과정을 거쳐 불순물들의 함량을 100 ppm 이하로 감소시킨 후 이들을 원료로 사용하여 Mn-Zn ferrite 원료분말을 기존의 고상반응법이 아닌 분무베소 방법에 의해 제조하는데 있다. 이를 위하여 본 연구에서는 정제된 원료용액을 분무베소시킴으로써 고상의 미세한 복합산화물 분말을 형성시키며, 생성된 분말을 효율적으로 포집할 수 있을 뿐 아니라 유해 생성기체를 중화시킬 수 있는 분무베소로 system을 개발하였다. 또한 정제된 원료 용액을 본 연구에서 개발된 분무베소로 내로 투입시킴으로써 Mn-ferrite 및  $Fe_2O_3$ 와  $Mn_2O_3$ 의 복합산화물 분말을 제조하였으며, 이때 각각의 조건 하에서 생성된 분말들에 대해 조성, 비표면적 및 입도 분포 등의 물리적, 화학적 특성을 조사하였다. 분무 베소법에 의해 생성된 원료분말에 ZnO 및 기타 첨가제를 정해진 조성으로 혼합시킨 후 성형 및 엄격하게 제어된 소결과정에 의해 Mn-Zn ferrite core를 제조하였다 또한 제조된 core에 대하여 손실값, 초투자율, 잔류자속밀도, 항자력 및 포화자속밀도의 자기적 특성을 측정하였으며, 이 결과들을 바탕으로 Mn-Zn ferrite 원료분말을 제조하기 위한 분무베소방법의 타당성을 확인하였다.

주제어 공통분무베소, Mn-Zn 페라이트, 복합산화물 분말, 소결과정, 자기적 특성

#### ABSTRACT

The purpose of this study was to prepare raw material powder for Mn-Zn ferrite, from refined mill scale and ferro-Mn, using a co-spray roasting process. The mill scale and ferro-Mn used in this roasting process was refined by means of a special process involving materials containing impurities of less than 100 ppm. In this study an effective spray roaster system, which produces fine complex oxide powder, collects produced powder, and prevents emission of HCl gas, was also manufactured. By means of spraying purified raw material solution into a manufactured high temperature furnace, Mn-ferrite powder and a complex oxide powder of  $Fe_2O_3$  and  $Mn_2O_3$  were manufactured. The characteristics of the composition, surface area, and particle size distribution of the produced powder were examined. The produced powder was then mixed with ZnO powder and other additives of defined composition, and Mn-Zn ferrite cores were produced by means of forming and closely controlled sintering processes. The magnetic properties of core loss, initial permeability, maximum magnetic flux, coercive force and residual magnetic flux for the above cores were measured, and from these results the efficacy of the co-spray roasting process to prepare raw material powder for Mn-Zn ferrite was established.

**Key words:** co-spray roasting, Mn-Zn ferrite, complex oxide powder, sintering process, magnetic property

\* 1999년 3월 8일 접수, 1999년 5월 14일 수리

\* E-mail: jkyou@office.hoseo.ac.kr

## 1. 서 론

일반적으로 산화철을 이용한 soft ferrite의 제조는 현재까지는 주로 고상 반응법에 의해 이루어져 왔다.<sup>1,2)</sup> 특히 고상 반응법은 제조 공정상의 경제성으로 인하여 Mn-Zn ferrite 및 Ni-Zn ferrite 등의 제조에 널리 이용되고 있다. 그러나 이 방법은 혼합 등의 모든 과정이 고체 상태에서 이루어지므로 정밀한 고 기능성 부품의 제조에는 기술적 한계가 있기 때문에 새로운 분말 제조 방법에 대한 요구가 증대되고 있다. 일반적으로 고품위의 ferrite 분말을 제조하기 위해서는 구성 성분들을 용액 상태에서 균일하게 혼합하여 복합 산용액을 제조한 다음 고온의 반응로에서 고상화시키는 co-spray roasting (공통분무배소)방법<sup>3-5)</sup>이 효과가 큰 것으로 알려져 있다. 이 방법은 고상 반응법에서는 필수적인 과정들인 고상 분말들의 혼합과 하소에 의한 반응 및 이의 분쇄를 통한 분말 제조의 과정들을 생략시킬 수 있는 공정상의 장점을 가지고 있다. 이에 따라 본 연구에서는 저손실, 고투지율 등의 우수한 자기적 특성을 나타낼 수 있을 뿐 아니라 경제성이 우수한 Mn-Zn ferrite 원료 분말을 분무배소법에 의해 제조하려고 한다. 한편 분무배소법에 의한 Mn-Zn ferrite 원료분말 제조는 주로 일본의 신일분체철 등<sup>6-7)</sup>에서만 이루어지고 있으며 국내에서는 포항제철, 동부제강 등에서 분무배소법에 의해 산화철만 생산할 뿐 복합 산용액에 의한 원료분말 제조는 전무한 실정이다. 특히 원료용액 내에 존재하는 SiO<sub>2</sub>, P, Al, Ca 및 Na 등의 불순물 제거기술에 대한 체계적인 연구가 매우 미흡할 뿐만 아니라, 분무 배소에 의한 Mn-ferrite(또는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 분말의 생성에 영향을 미치는 제반 인자들 즉 원료용액의 조성 및 농도, nozzle tip의 크기, 원료용액 및 공기의 주입속도, 반응관의 크기, 노 내의 온도 및 열분포 등의 영향에 대한 체계적인 연구는 거의 전무한 실정이다. 이에 따라 현재까지 국내에서는 고 기능성이 요구되는 경우의 Mn-Zn ferrite의 제조도 전적으로 고상반응법에 의해 이루어지고 있는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 이를 해결하기 위하여 우선 불순물들을 다량 함유하는 원료용액 내의 불순물들을 20~30 ppm 이하로 감소시키는 기술을 개발하고, 또한 정제된 원료용액을 분무시켜 Mn-ferrite 및 복합산화물 분말을 형성시킬 수 있는 분무배소로 전체 system을 직접 설계 및 제작하며, 이 제작된 분무배소로를 통하여 생성된 분말이 최적의 특성을 나타낼 수 있는 반응조건에 대한 체계적인 연구를 수행하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 복합 산용액의 제조

본 연구에서는 HCl 용액에 정해진 조성에 해당하는 Fe와 Mn 성분을 용해시킴으로써 인위적으로 복합 산용액을 제조하였다. 사용된 Fe의 원료는 mull scale 및 99% 순도 이상의 Fe chip이었으며, Mn의 원료는 ferro-Mn 및 99% 순도 이상의 Mn 분말이었다. 용해되는 Fe와 Mn의 양은 거의 포화농도에 가깝도록 조절하여 용액의 분무과정에서 과도한 증발열로 인하여 노의 온도가 현저히 감소하거나 분말의 회수율이 급격히 감소함을 방지하였다.

### 2.2. 공침반응<sup>8)</sup> 및 수세에 의한 불순물 제거

복합 산용액의 pH 조절은 NH<sub>4</sub>OH 용액의 첨가에 의해 행하였다. Si, P 및 Al 성분을 효율적으로 제거하면서 Fe와 Mn 성분의 변화가 현저하게 되지 않도록 복합 산용액의 pH를 4~4.5로 조절하였다. 주어진 pH로 조절한 후 2시간 동안 교반시켰으며 24시간 동안 상온에서 방치시킨 후 여과과정을 실시하였다. 이 용액을 ICP로 분석하여 각 성분들의 농도를 측정하였으며, 이 결과를 바탕으로 정해진 조성에 해당되도록 Fe 및 Mn의 농도를 조절함으로써 정제된 복합 산용액을 제조하였다. Ca 및 Na 성분은 공침에 의해 전혀 제거되지 않기 때문에 원료용액의 분무배소에 의해 생성되는 최종 분말을 수세시킴에 의해 제거하였다.

### 2.3. 분무 배소로의 설계 및 제작

Fig 1에 나타난 실험장치는 정제된 용액을 nozzle을 통하여 배소로 내부로 분무시킴에 의해 복합산화물 또는 Mn-ferrite 분말을 제조하고 분리시키는 장치들을 결합시킨 것이며, 생성 기체들을 정화시키기 위한

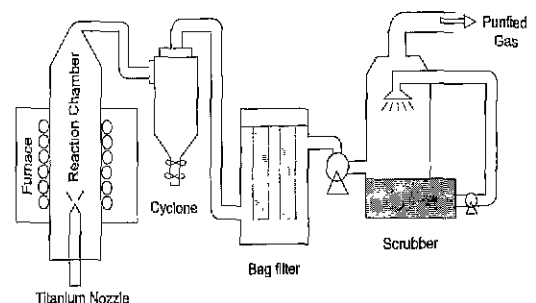


Fig. 1. Schematic diagram of spray roasting system.

scrubber 및 증화조 등을 포함하고 있다. 본 장치는 다음의 3 부분으로 구성되어 있다.

2.3.1. 원료분부 system 및 분부 배소로

원료 용액인 복합 산용액을 정량화확펌프를 통하여 2 ml~500 ml/min의 유속으로 nozzle의 한쪽 입구를 통하여 공급하고, air compressor로부터 압축된 공기를 0.2~3 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 nozzle의 다른 쪽 입구로 투입 시킴으로써 용액을 미립화하여 노의 하부에서 상부를 향하여 분부하였다. 본 실험장치의 반응 배소로는 원통형의 수직 관상로(3 zone)로서 최대 1200°C에서 작동이 가능하였으며, 각 zone마다 PID 60 Segment controller를 사용하여 용액의 분부 중에도 온도 편차를 ±10°C 이내로 조절하였다. 반응관은 내경이 16 cm, 길이가 170 cm인 석영관을 사용하였으며, 외부에서 공기를 로 안으로 추가로 주입할 수 있도록 공기 유입 system을 별도로 설치하여 산소농도를 조절할 수 있게 하였다.

2.3.2 생성된 분말의 포집 및 포집장치

본 연구에서는 분말포집장치로 cyclone과 bag filter를 함께 사용하는 방식을 채택하였다. 미립화된 원료 용액은 배소로를 통과한 후 먼저 cyclone 내로 유입되어 원심력에 의해 비교적 입도가 큰 생성분말은 cyclone 하부로 낙하되어 포집되는 반면, 입도가 작은 분말들은 생성기체와 함께 bag filter 내로 유입된다. Cyclone 하부는 2개의 valve system으로 제작되었기 때문에 cyclone 하부로 낙하된 생성분말들의 연속적인 회수가 가능하다. 한편 bag filter 내로 유입된 분말들은 teflon 재질의 4개의 bag에 흡착되며 생성기체 만이 scrubber 내로 유입된다.

2.3.3. Scrubber 및 증화조

Cyclone과 bag filter를 통과한 HCl을 비롯한 생성기체와 일부 초미립분말들은 그대로 대기 중으로 방출하면 공해문제를 유발하므로 scrubber 내부를 통과하게 하였다. 즉 초미립분말과 HCl 기체를 제거하기 위하여 안개식 분부가 가능한 2류체 방식의 nozzle을 사용하여 물을 scrubber 상부에서 분무시키게 된다. 이에 따라 대부분의 HCl 기체는 용액형태로 되어 미립분말과 함께 scrubber 하부에 위치한 bath 내로 유입된다. Bath에 유입된 HCl 용액 및 미립분말들은 NaOH 용액 등에 의해 증화시킨 후 배출하였다.

2.4. Ferrite 원료분말 제조 및 특성평가

SiO<sub>2</sub>, P, Al 등의 불순물들을 20~30 ppm 이하로 감소시킨 원료용액을 nozzle을 통하여 분무배소로 내부로 분부시킴으로써 cyclone 및 bag filter에서 Mn-

ferrite 및 복합산화물의 생성분말을 회수하였다. 본 연구에서는 분무배소에 의해 생성된 분말에 ZnO 분말을 해당 조성이 되도록 첨가한 후 균일한 Mn-Zn ferrite 원료분말을 제조하였다. 본 연구에서 주로 사용된 Mn-Zn ferrite의 조성은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : MnO : ZnO의 비율을 자기 이방성계수가 0에 가까운 52.2 : 36 : 11.8 mol%로 하였다. 생성된 ferrite 원료분말에 대하여 평균 입도, 입도 분포 및 비표면적 등의 물리적 특성을 측정하였으며, 또한 생성된 분말들의 입자 형태 및 분포를 전자현미경(SEM)으로 관찰하였다.

2.5. Mn-Zn ferrite core 제조

분무배소법에 의해 제조되는 분말들의 평균 입도는 원료용액의 농도 및 nozzle을 통한 압축공기의 분사압력에 따라 크게 변하게 된다. 본 연구에서는 성형 전의 ferrite 원료분말의 평균 입도가 약 1 μm 정도가 되도록 조절하였으며, ferrite core가 우수한 전자기적 특성을 나타낼 수 있도록 ferrite 원료분말에 CaO, SiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub> 등의 첨가제를 첨가하였다. 이들 분말들은 외경이 2 cm, 내경이 1 cm인 ring 형 mold를 사용하여 core로 성형되었으며, 성형된 core 시편은 Mn-Zn ferrite로 제조하기 위해 엄격하게 제어된 조건에서 소결을 실시하였다. 소결과정에서 결정된 Fe<sup>2+</sup>의 농도를 일정하게 유지하기 위하여 냉각 시 산소분압을 연속적으로 조절하였다<sup>9)</sup> 소결과정에서의 분위기 조절을 위한 산소분압은 산소와 질소 가스를 혼합하여 1% O<sub>2</sub>~20% O<sub>2</sub>로 조절하였으며 유량은 500cc/min로 유지하였다. 소결을 위한 반응로는 supercanthal tube furnace를 사용하였으며 10 cm 정도의 균일 온도 영역을 나타내었다.

2.6. 생성된 Mn-Zn ferrite core의 미세조직 관찰 및 특성평가

소결과정에 의해 생성된 Mn-Zn ferrite core의 전자기적 특성은 입도, 기공 등의 미세조직과 밀접한 관계에 있다.<sup>10-12)</sup> 따라서 본 연구에서는 반응조건의 변화에 따라 다양하게 생성된 core의 미세조직을 SEM을 사용하여 관찰하였다. 관찰 배율은 300~1000배로 하였으며, 시료를 연마한 후 불산 용액으로 부식시킨 후 관찰하였다.

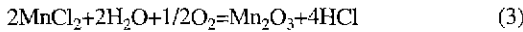
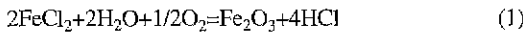
한편 시료의 초투자율 μ는 LCR meter를 사용하여 100 kHz의 주파수에 대해 측정하였다. 또한 본 연구에서는 B-H Analyzer를 사용하여 포화자속밀도(B<sub>m</sub>), 잔류자속밀도(B<sub>r</sub>), 항자력(H<sub>c</sub>) 및 손실값을 측정하였다. 이

때 손실값은 주파수 100 kHz, 자속밀도 2000Gauss의 조건에서 측정하였으며, Fe 및 Mn의 조성변화, 첨가제 (CaO, SiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub> 등)의 첨가, 소결조건(소결 온도, 소결시간, 송온속도, 냉각속도, 소결분위기 등)에 따른 변화를 체계적으로 조사하였다.

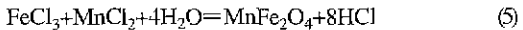
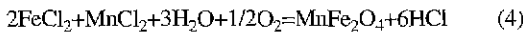
### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 열분해 반응에 의한 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 복합산화물 분말의 합성

Nozzle를 통하여 분무된 원료용액은 고온의 반응로 내에서의 열분해 반응에 의해 복합 산화물 분말 즉 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 혼합물 및 MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 Mn-ferrite 분말이 혼합되어 있는 산화물 분말들을 형성하게 된다. 일반적으로 원료용액이 미립화되어 반응로 내에서 배소되는 열분해 반응식들은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



복합 산용액이 열분해되어 ferrite가 직접 형성되는 경우에는 다음과 같이 나타낼 수 있다.



본 연구에서는 배소온도를 800, 900, 1000°C로 유지하였으며, 각각의 반응온도에서 형성된 생성물에 대한 XRD 분석 결과를 Fig. 2 및 3에 나타내었다. 이 결과에 나타낸 바와 같이 어느 온도에서나 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 모두 함유된 복합산화물 분말들이었으며 미분해 반응물질인 FeCl<sub>2</sub>, MnCl<sub>2</sub>, FeOCl 등은 검출되지 않았다.

본 연구에서는 원료용액을 배소로 내로 분무시키는 경우에 사용하는 압축공기의 압력을 0.2, 0.35, 0.5, 1, 2 및 3 kg/cm<sup>2</sup>로 하였으며 이때 포집되는 분말의 형상을 SEM을 이용하여 30000배로 확대하여 관찰하였으며, 이 결과를 Fig. 4 및 5에 나타내었다. 이 그림들에서 나타낸 바와 같이 cyclone에서 포집된 분말들의 평균입

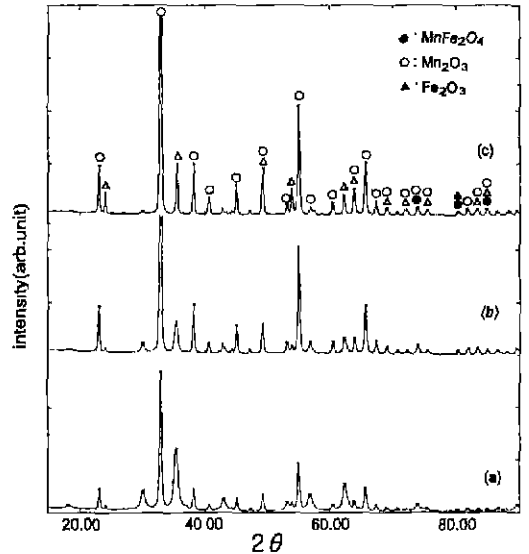


Fig. 2. XRD patterns of roasted powder with spray roasting temperature. (Used raw materials: reagent Fe and Mn) (a) 800°C (b) 900°C (c) 1000°C

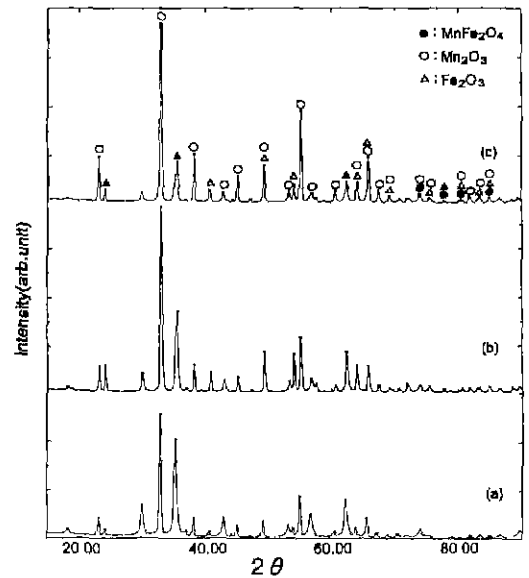


Fig. 3. XRD patterns of roasted powder with spray roasting temperature. (Used raw materials : mill scale and ferro-Mn) (a) 800°C (b) 900°C (c) 1000°C

도는 bag filter에서 포집된 분말보다 약간 크게 나타났으며, 입자의 형태는 비교적 균일한 구형을 나타내고 있었다. 또한 생성된 분말들은 평균입도가 약 0.1 μm인

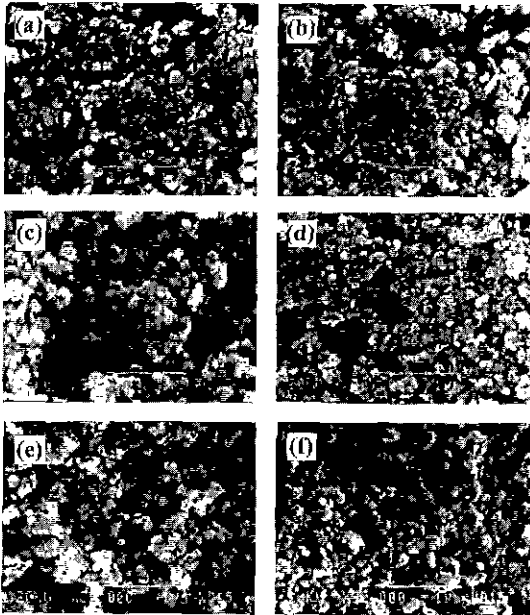


Fig. 4. SEM photographs of roasted powder obtained from cyclone or bag filter at 0.2 kg/cm<sup>2</sup> air pressure.  
 (a) 800°C, cyclone (b) 800°C, bag filter  
 (c) 900°C, cyclone (d) 900°C, bag filter  
 (e) 1000°C, cyclone (f) 1000°C, bag filter

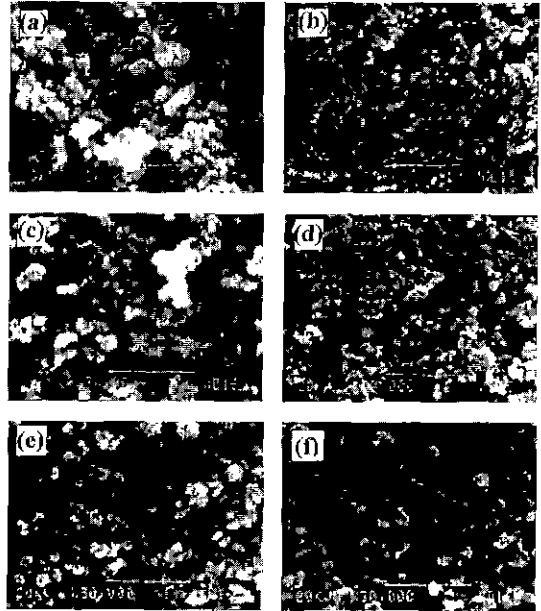


Fig. 5. SEM photographs of roasted powder obtained from cyclone or bag filter at 3 kg/cm<sup>2</sup> air pressure.  
 (a) 800°C, cyclone (b) 800°C, bag filter  
 (c) 900°C, cyclone (d) 900°C, bag filter  
 (e) 1000°C, cyclone (f) 1000°C, bag filter

초미립 분말이었으며, 이 사실은 ferrite의 원료분말을 제조하기 위해 본 연구에서 개발한 분무배소 장치는 Fe 와 Mn 계가 아닌 다른 계에서의 초미립 분말을 제조 하는 경우에도 잘 적용될 수 있을 것으로 사료된다.

Fig. 6 및 7은 원료용액의 분무배소에 의해 형성된 분말들을 SEM을 이용하여 cyclone 포집분말의 경우에는 300배로, bag filter 포집분말의 경우에는 1000배로 확대하여 관찰한 사진을 나타낸 결과이다. 이 사진들에 의하면 분사되는 압축공기의 압력이 0.2 kg/cm<sup>2</sup>인 경우에는 cyclone에서 포집되는 대부분의 분말들은 약 20 μm 크기의 원래의 액적의 형태를 유지하고 있었으며, 반면 bag filter에서 포집되는 분말들은 액적의 형태가 대부분 분해되어 개개의 입자형태로 존재하고 있었다. 공기압력이 0.35 kg/cm<sup>2</sup>와 0.5 kg/cm<sup>2</sup>로 증가되는 경우에는 cyclone에서 포집되는 분말들은 대부분 원래의 액적의 형태를 유지하고 있었지만 액적형상의 크기는 약 15 μm와 10 μm 정도로 현저히 감소하였으며, bag filter의 경우에는 0.2 kg/cm<sup>2</sup>인 경우와 마찬가지로 대부분의 입자들은 액적형태가 분해되어 개개의 입자형태로 존재하고 있었다. 공기압력이 3 kg/cm<sup>2</sup>까지 증가

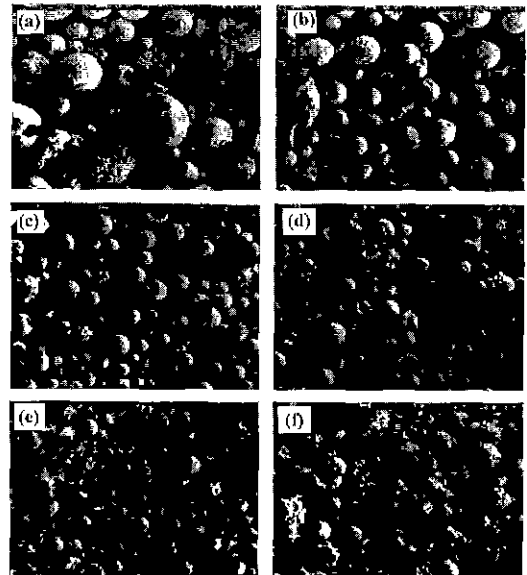


Fig. 6. The shapes and size distributions of particles obtained from cyclone with air pressure at 800°C.  
 (a) 0.2 kg/cm<sup>2</sup> (b) 0.35 kg/cm<sup>2</sup>  
 (c) 0.5 kg/cm<sup>2</sup> (d) 1 kg/cm<sup>2</sup>  
 (e) 2 kg/cm<sup>2</sup> (f) 3 kg/cm<sup>2</sup>

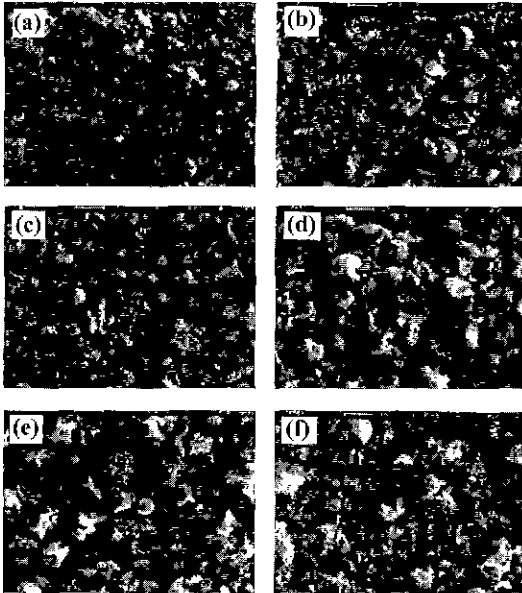


Fig. 7. The shapes and size distributions of particles obtained from bag filter with air pressure at 900°C.

- (a) 0.2 kg/cm<sup>2</sup>      (b) 0.35 kg/cm<sup>2</sup>  
 (c) 0.5 kg/cm<sup>2</sup>      (d) 1 kg/cm<sup>2</sup>  
 (e) 2 kg/cm<sup>2</sup>      (f) 3 kg/cm<sup>2</sup>

되는 경우에는 대부분의 분말들이 액적의 형태가 대부분 분해된 개개의 입자형태로 존재하고 있었다 한편 bag filter에서 포집되는 분말들은 위에서 언급한 바와 같이 압축공기의 분사압력에 관계없이 대부분 액적의 형태가 분해된 평균입도가 0.05~0.2 μm인 개개의 입자형태로 존재하였다. 이 결과들은 압축공기의 압력이 0.2 kg/cm<sup>2</sup>인 경우와 같이 낮은 경우에는 원료용액이 분무되어 생성되는 대부분의 액적의 크기가 크기 때문에 이들은 주로 cyclone에서 포집되는 반면 bag filter에서는 액적이 부서진 일부 분말들만이 포집됨을 의미하고 있으며, 또한 압축공기의 압력이 증가되는 경우에는 원료용액이 분무된 액적의 크기가 현저히 감소되게 되므로 cyclone에서 포집되는 분말들의 액적형상의 크기는 점점 감소하게 되며, bag filter에서는 공기압력이 낮은 경우와 마찬가지로 대부분의 분말들이 개개의 입자형태로 존재하게 됨을 나타내고 있었다.

Table 1은 분무배소에 의해 형성된 분말들을 cyclone을 사용하지 않고 오직 bag filter에서만 포집한 경우에 생성된 분말들의 비표면적을 나타낸 것이다. 이 결과들에 의하면 배소온도의 증가에 따라 분말들의 비표면적이 현저히 감소됨을 알 수 있었으며, 이 사실은 반응온

Table 1. Variation of specific surface area of roasted powder with spray roasting conditions

Raw material	Spray roasting condition	BET (m <sup>2</sup> /g)
Reagent Fe+ Reagent Mn	700°C, 0.6 mm tip	55.72
	800°C, 0.6 mm tip	30.16
	900°C, 0.6 mm tip	21.31
	900°C 에서 2 시간 하소	2.5
	1000°C, 0.6 mm tip	11.28
	800°C, 0.3 mm tip	37.95
Reagent Fe+ Reagent Mn	700°C, 0.6 mm tip	52.53
	800°C, 0.6 mm tip	31.13
	900°C, 0.6 mm tip	19.23
	1000°C, 0.6 mm tip	18.47
	800°C, 0.3 mm tip	31.03
Mill scale+ Ferro Mn	700°C, 0.6 mm tip	57.66
	800°C, 0.6 mm tip	36.57
	900°C, 0.6 mm tip	23.88
	1000°C, 0.6 mm tip	16.77
	800°C, 0.3 mm tip	36.30

도의 증가에 따라 생성되는 분말들의 입도가 증가하기 때문에 사료된다 Table 2는 배소온도 및 분사되는 압축공기의 압력에 따라 cyclone 및 bag filter에서 각각 포집된 분말들의 비표면적을 나타낸 것이다. 이 결과들에 의하면 모든 압축공기 압력의 조건하에서 반응온도의 증가에 따라 비표면적이 연속적으로 감소하고 있었으며, 또한 cyclone과 bag filter에서 각각 생성된 분말들의 비표면적은 예측된 바와 같이 bag filter에서 포집된 분말들의 비표면적이 cyclone의 경우 보다 현저히 높게 나타났음을 알 수 있었다.

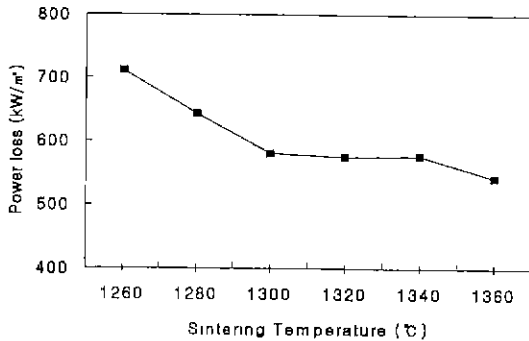
### 3.2. 소결에 의한 Mn-Zn ferrite core 제작 및 자기적 특성 평가

본 연구에서는 위에서 제조된 Mn-Zn ferrite 원료분말을 성형시켜 core 형태로 제조한 다음 고온의 반응온도에서 1260~1400°C로 소결시킴에 의해 Mn-Zn ferrite core를 제작하였다.

Fig. 8은 첨가제로 SiO<sub>2</sub> 200 ppm, CaO 300 ppm 및 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 300 ppm을 첨가한 경우에 소결온도의 변화에 따른 손실값의 변화를 나타낸 결과이다. 이때 측정조건은 주파수 100 kHz, 자속밀도 2000Gauss이었다. 이 결과에 의하면 소결온도의 증가에 따라 손실값은 연속적으로 감소하였으며, 이 사실은 주파수가 100 kHz인 조건에서는 일반

**Table 2.** Variation of specific surface area of roasted powder obtained from cyclone or bag filter with spray roasting conditions.

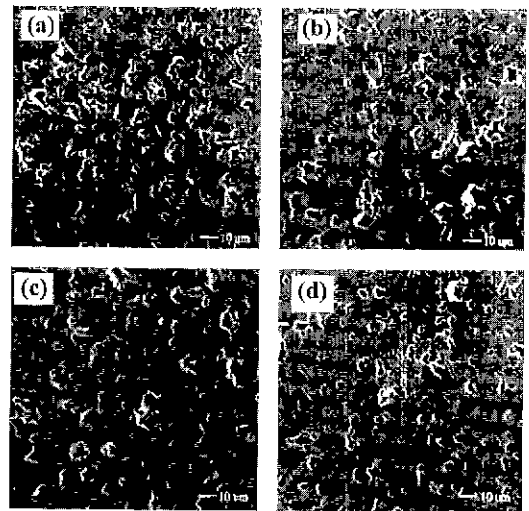
		0.2	0.35	0.5	1	2	3
800°C	Cyclone	32.85	44.80	39.99	45.03	35.13	32.68
	Bag filter	43.30	62.48	56.88	57.04	52.92	43.41
900°C	Cyclone	30.66	36.32	30.50	29.62	25.09	25.02
	Bag filter	38.89	47.96	35.31	35.86	32.86	32.00
1000°C	Cyclone	24.28	22.50	23.21	24.68	25.41	23.17
	Bag filter	34.06	28.69	30.49	35.87	31.59	32.25



**Fig. 8.** Variation of core loss with sintering temperature at 5% O<sub>2</sub> partial pressure. (Additives : SiO<sub>2</sub> 200 ppm, CaO 300 ppm, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 300 ppm)

적으로 자기이력손실(hysteresis loss)의 효과가 와전류 손실(eddy current loss) 보다 더 현저하게 나타나기 때문에, 소결온도의 증가에 따라 core의 조직이 더욱 치밀하게 되어 자기이력손실값이 현저하게 감소됨으로서 전체적으로 손실값이 감소되는 것으로 사료된다. Fig. 9는 같은 시료에 대한 소결온도의 변화에 따른 미세조직을 SEM으로 나타낸 결과이다 위에서 예측한 바와 같이 소결온도의 증가에 따라 조직이 현저하게 치밀화되고 기공들이 감소된 것을 알 수 있으며 이에 따라 자기이력손실값이 현저하게 감소하게 되었음을 예측할 수 있다.

Fig. 10은 SiO<sub>2</sub> 200 ppm, CaO 300 ppm 및 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 300 ppm을 첨가한 경우에 소결온도의 변화에 따른 손실값의 변화를 나타낸 결과이며, 예측한 바와 같이 소결온도의 증가에 따라 손실값이 현저히 감소되고 있음을 알 수 있었다. 특히 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 Fig 8의 결과에 비해 손실값이 현저하게 낮게 나타나고 있음을 알 수 있으며, 이 사실은 Mn-Zn ferrite core의 손실값을 감소시키는 경우에 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>보다 훨씬 효과적인 첨가제임을 의미하고 있다. Fig. 11은 Fig. 10의 시료에 대한 소결 후의 미세조직을 나타낸 결과로서 소결온



**Fig. 9.** The microstructures of the sintered Mn-Zn ferrite cores with sintering temperature at 5% O<sub>2</sub> partial pressure. (Additives : SiO<sub>2</sub> 200 ppm, CaO 300 ppm, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 300ppm)

- (a) 1260°C
- (b) 1280°C
- (c) 1300°C
- (d) 1320°C

도의 증가에 따라 기공들이 감소되어 조직이 현저하게 치밀화되고 있음을 나타내고 있다 이 사실은 손실값의 감소는 조직의 치밀화에 따른 자기이력손실의 감소에 주로 기인한 것으로 사료된다. 한편 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 용융점이 675°C로 매우 낮기 때문에 소결과정에서 쉽게 용융되어 입계에 고저항층을 형성시키게 된다. 이 결과 core의 비저항이 증가되어 와전류 손실이 감소될 뿐 아니라 적당량 첨가 시에는 입자들의 과성장을 억제시킴으로써 자기이력손실을 감소시킴으로써 전체적인 손실값을 감소시키게 된다. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 용융점이 1510°C이므로 소결과정에서 용융현상이 나타나지 않으며, 격자 내에서 Fe<sup>3+</sup>의 위치에 존재하여 electron hopping(Fe<sup>2+</sup>=Fe<sup>3+</sup>+e-)을 억제시킴으로써 초투자율을 증가시킬 뿐 아니라

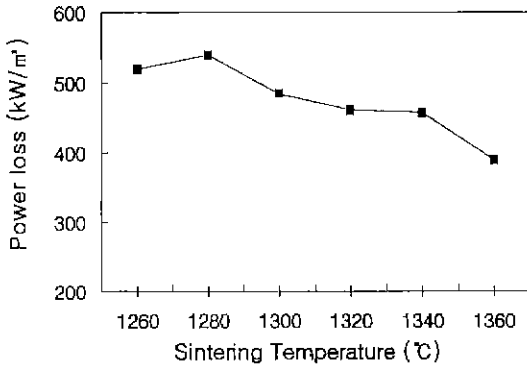


Fig. 10. Variation of core loss with sintering temperature at 5% O<sub>2</sub> partial pressure. (Additives : SiO<sub>2</sub> 200 ppm, CaO 300 ppm, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 300 ppm)

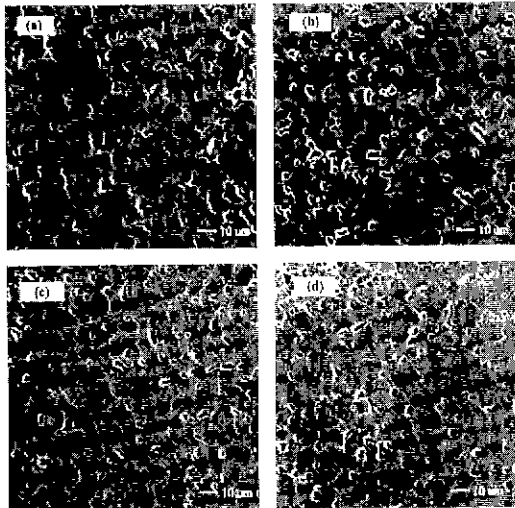


Fig. 11. The microstructures of the sintered Mn-Zn ferrite cores with sintering temperature at 5% O<sub>2</sub> partial pressure. (Additives : SiO<sub>2</sub> 200 ppm, CaO 300 ppm, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 300 ppm)  
 (a) 1260°C                      (b) 1280°C  
 (c) 1300°C                      (d) 1320°C

전체적인 비저항의 증가에 따라 손실값을 감소시키게 된다. 그러나 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>도 과량 첨가하면 SMP(Secondary maximum of Permeability)가 나타나는 온도가 현저히 증가하게 되며 손실값도 증가되기 때문에 일반적으로는 약 300 ppm 정도의 양을 첨가하게 된다. Fig. 12 및 13은 복합 산용액을 고순도의 Fe chip과 Mn 분말을 사용하여 제조한 경우, 첨가제로 SiO<sub>2</sub> 20 ppm, CaO 300 ppm 및 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 300 ppm을 첨가한 Mn-Zn

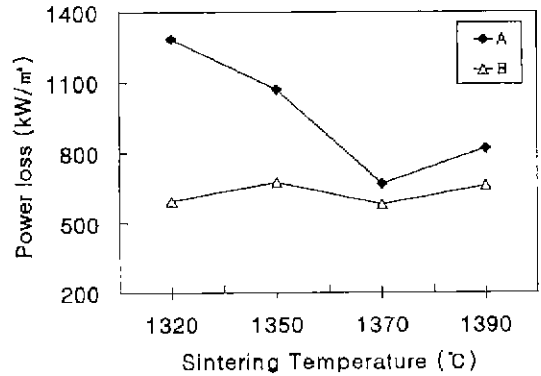


Fig. 12. Variation of power loss with sintering temperature and weight ratio of Fe to Mn at 800°C roasting temperature and 10% O<sub>2</sub> partial pressure.  
 Specimen A: Fe/Mn=3.05, SiO<sub>2</sub> 20 ppm, CaO 300 ppm, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 300 ppm  
 Specimen B: Fe/Mn=2.95, SiO<sub>2</sub> 20 ppm, CaO 300 ppm, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 300 ppm

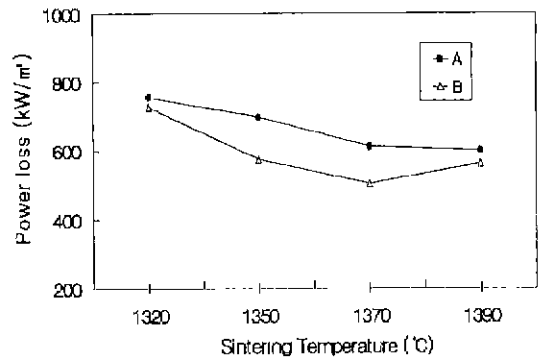
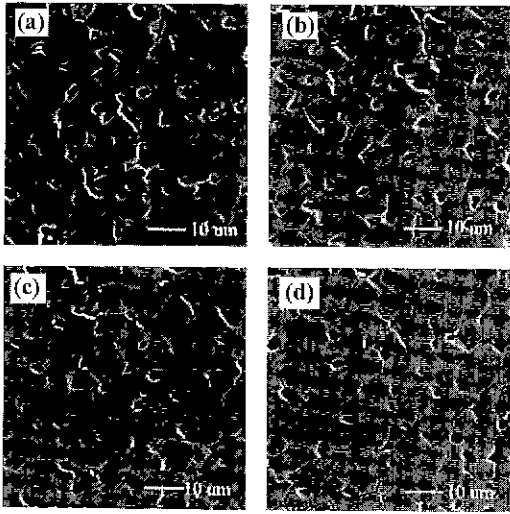


Fig. 13. Variation of core loss with sintering temperature and weight ratio of Fe to Mn at 1000°C roasting temperature and 10% O<sub>2</sub> partial pressure.  
 Specimen A: Fe/Mn=2.88, SiO<sub>2</sub> 20 ppm, CaO 300 ppm, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 300 ppm  
 Specimen B: Fe/Mn=2.95, SiO<sub>2</sub> 20 ppm, CaO 300 ppm, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 300 ppm

ferrite 내의 Fe와 Mn 성분의 비를 변화시키는 경우에 소결온도에 따른 손실값의 변화를 나타낸 결과이다. 이 결과에 의하면 Fe와 Mn 성분의 함량 비율에 따라 손실값의 변화가 매우 현저함을 알 수 있었으며, 원료용액의 배소온도에 관계없이 Mn에 대한 Fe의 무계비가 자기이방성계수가 0이 되는 2.95인 경우에 가장 낮은 손실값을 나타내고 있었다. 또한 이 결과들은 조성에 관계없이 소결온도 1370°C까지는 소결온도의 증가에 따

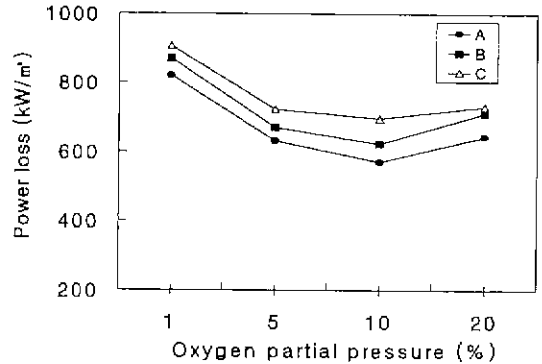
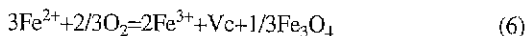




**Fig. 14.** The microstructures of the sintered Mn-Zn ferrite cores with sintering temperature at 900°C roasting temperature and 10% O<sub>2</sub> partial pressure (Additives : SiO<sub>2</sub> 200 ppm, CaO 300 ppm, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 300 ppm)  
 (a) 1320°C (b) 1350°C  
 (c) 1370°C (d) 1390°C

라 손실값이 현저하게 감소하고 있었지만, 그 이상에서는 오히려 증가하는 경향을 나타내고 있었다 이 사실은 Fig. 14의 조직사진에 나타난 바와 같이 소결온도 1320°C의 경우에는 평균 입도가 작고 조직에 상당한 양의 기공들을 함유하고 있었지만 소결온도의 증가에 따라 기공들이 현저히 감소되고 평균 입도도 증가함으로써 조직이 치밀화되어 1370°C까지는 손실값이 크게 감소한 것으로 사료된다. 그러나 1390°C의 경우에는 조직은 크게 치밀화되었지만 입도의 증가에 따라 지구벽에 의해 점유되는 비율이 증가하여 전체적으로 손실값이 증가하는 것으로 사료된다.

Fig. 15는 산소분압의 변화에 따른 손실값의 변화를 나타낸 것이다. 이 결과들은 10% O<sub>2</sub>까지는 산소분압의 증가에 따라 손실값은 연속적으로 감소하고 있었지만, 20% O<sub>2</sub>인 경우에는 오히려 크게 증가하였다. 일반적으로 산소분압이 증가할수록 다음의 식 (6)에 따라 양이온 공공의 농도가 증가하게 되며 또한 Mn-Zn ferrite의 경우 소결기구는 양이온 확산에 의한 것이므로 결과적으로 소결을 촉진시키게 됨으로써 균일한 치밀화가 이루어져 손실값이 감소하게 되는 것으로 사료된다.



**Fig. 15.** Variation of core loss with oxygen partial pressure at various contents of SiO<sub>2</sub> and 1380°C sintering temperature.

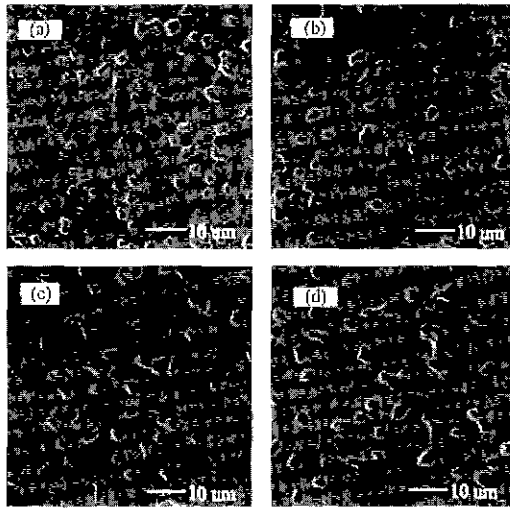
Specimen A: SiO<sub>2</sub> 50 ppm, CaO 300 ppm, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 300 ppm

Specimen B: SiO<sub>2</sub> 100 ppm, CaO 300 ppm, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 300 ppm

Specimen C: SiO<sub>2</sub> 150 ppm, CaO 300 ppm, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 300 ppm

반면 소결 시 산소분압이 지나치게 높은 경우에는 과도한 양이온 공공의 형성으로 인하여 입자들의 성장은 활발하게 이루어지고 이에 따라 평균 입도는 증가하지만, 기공들의 양이 현저하게 증가하여 손실값은 오히려 증가하는 것으로 사료된다. 이러한 사실을 입증하기 위하여 소결 시 산소분압의 변화에 따른 미세조직의 변화를 Fig. 16에 나타내었다. 이 결과에 의하면 조성에 관계없이 산소분압의 증가에 따라 결정입도는 연속적으로 증가하였으며 이에 따라 존재하는 기공의 양도 현저히 증가함을 알 수 있었다. 즉 산소분압 10%까지는 산소분압의 증가에 따라 입도증가에 의한 손실값 감소의 효과가 기공 증가에 따른 손실값 증가의 효과보다 우세하게 작용하여 전체적으로 손실값이 감소한 반면, 그 이상의 산소분압 하에서는 입도는 현저하게 증가하지 않는 반면 기공의 양은 현저하게 증가하여 결과적으로 손실값을 크게 증가시킨 것으로 사료된다. 따라서 본 연구 결과 Mn-Zn ferrite의 경우 최적의 소결 분위기 조건은 5~10% O<sub>2</sub>인 것으로 판단된다.

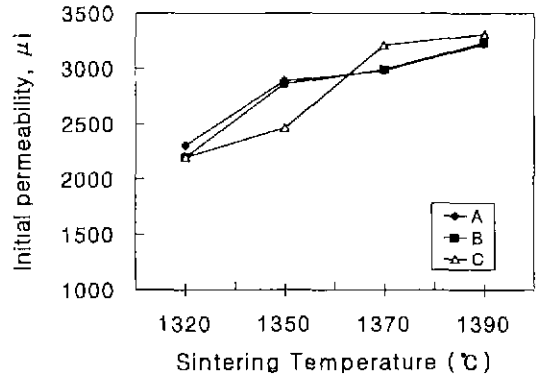
Fig. 17은 CaO 300 ppm 및 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 300 ppm을 첨가한 시료에 대하여 소결온도에 따른 core의 초투자율의 변화를 나타낸 결과이며, 그 결과 조성에 관계없이 소결온도의 증가에 따라 초투자율은 연속적으로 증가하였다. 이 결과는 소결온도가 증가함에 따라 입도가



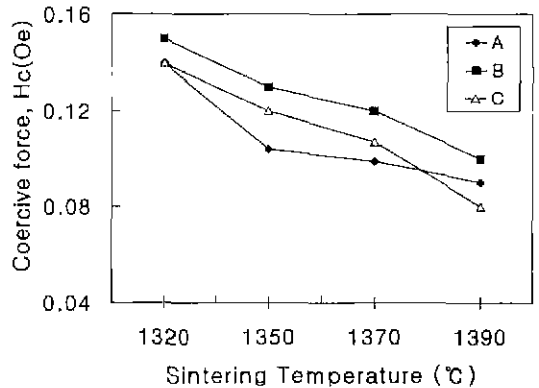
**Fig. 16.** The microstructures of the sintered Mn-Zn ferrite cores with oxygen partial pressure. (Additives : SiO<sub>2</sub> 100 ppm, CaO 300 ppm, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 300 ppm)  
 (a) 1% O<sub>2</sub>                      (b) 5% O<sub>2</sub>  
 (c) 10% O<sub>2</sub>                     (d) 20% O<sub>2</sub>

증가하고 이에 따라 결정입계의 총면적이 감소하는 등 지구벽의 이동을 방해하는 결합들의 소멸에 의한 것으로 사료된다. 이 사실은 위의 조직사진들에서 나타난 바와 같이 소결온도가 낮은 경우에는 입도가 작을 뿐 아니라 존재하는 기공들의 양도 매우 많다는 결과들로부터도 확인될 수 있다. 한편 PC40 재료의 경우 초투자율의 값은 2400 이상이 요구되는데 본 연구에서는 소결온도 1320°C의 경우를 제외한 대부분의 반응조건에서 이 값을 훨씬 초과하는 우수한 특성을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 이 사실은 일반적으로 초투자율은 자기이방성계수, 자왜상수, 내부응력 및 미세조직에 의존하므로 자기이방성계수가 0에 가까운 조성을 선택한 본 연구의 경우에 전반적으로 초투자율이 매우 높게 나타난 것으로 사료된다.

Fig. 18은 10% O<sub>2</sub>의 산소분압 하에서 소결온도의 변화에 따른 core의 항자력의 변화를 나타낸 결과이다. 이 결과에 의하면 소결온도 1320°C 하에서는 항자력이 매우 높은 값을 나타내지만 1350°C에서는 현저히 감소하게 되고 그 이상의 온도에서는 서서히 감소 또는 거의 일정하게 유지되고 있음을 알 수 있었다. 일반적으로 항자력에 영향을 미치는 인자들은 조성, 기공, 입계 및 잔류응력 등이므로 소결온도의 증가에 따라 항자력이 감소한 것은 소결온도 증가에 따라 core 내부의 기

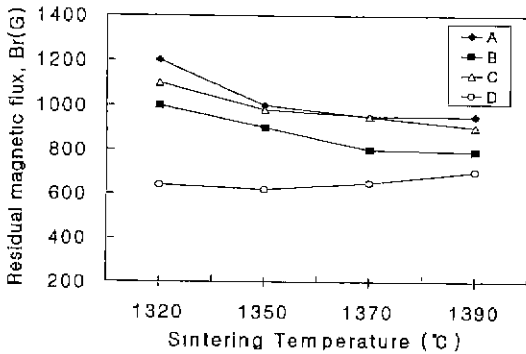


**Fig. 17.** Variation of initial permeability with sintering temperature at 10% O<sub>2</sub> partial pressure in case of using reagent Fe and Mn as source materials. (Additives: SiO<sub>2</sub> 20 ppm, CaO 300 ppm, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 300 ppm)  
 Specimen A: roasting temperature 800°C  
 Specimen B: roasting temperature 900°C  
 Specimen C: roasting temperature 1000°C, TiO<sub>2</sub> 2000 ppm



**Fig. 18.** Variation of coercive force with sintering temperature at 10% O<sub>2</sub> partial pressure in case of using reagent Fe and Mn as source materials. (Additives : SiO<sub>2</sub> 20 ppm, CaO 300 ppm, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 300 ppm)  
 Specimen A: roasting temperature 800°C  
 Specimen B: roasting temperature 900°C  
 Specimen C: roasting temperature 1000°C, TiO<sub>2</sub> 2000 ppm

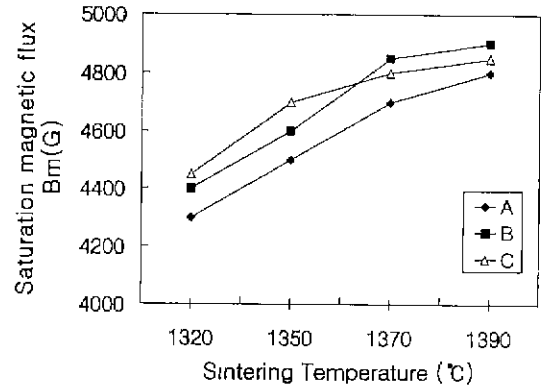
공분포가 감소하고 입계면적이 감소하기 때문에 지구벽의 이동을 억제하는 결합들이 소멸된 것에 기인하는 것으로 사료된다. PC40 재료의 경우 항자력은 0.13Oe 이하가 요구되는데 본 연구에서는 소결온도 1320°C의 경우를 제외한 대부분의 반응조건에서 위 조건을 만족하고 있음을 알 수 있었다.



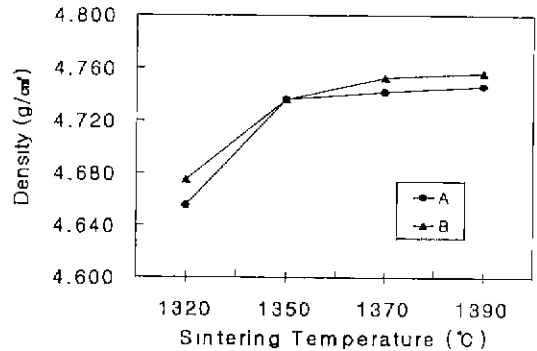
**Fig. 19.** Variation of residual magnetic flux with sintering temperature at 10% O<sub>2</sub> partial pressure in case of using reagent Fe and Mn as source materials. (Additives: SiO<sub>2</sub> 20 ppm, CaO 300 ppm, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 300 ppm)  
 Specimen A: roasting temperature 800°C, TiO<sub>2</sub> 2000 ppm  
 Specimen B: roasting temperature 900°C, TiO<sub>2</sub> 2000 ppm  
 Specimen C: roasting temperature 1000°C, TiO<sub>2</sub> 2000 ppm  
 Specimen D: roasting temperature 900°C

Fig. 19는 10% O<sub>2</sub> 산소분압 하에서 소결온도 변화에 따른 잔류자속 밀도의 변화를 나타낸 결과이다. 이 결과들에 의하면 SiO<sub>2</sub> 함량이 200 ppm인 core의 경우에는 소결온도의 증가에 따라 조직의 치밀화로 인하여 잔류자속밀도가 감소하다가 1340°C 이상에서는 현저한 변화가 나타나지 않았으며 전체적으로 매우 낮은 잔류자속밀도를 나타내고 있다. 반면 SiO<sub>2</sub>가 50 ppm 정도로 낮은 함량으로 첨가된 경우에는 조직의 치밀화가 SiO<sub>2</sub> 함량이 높은 경우 보다 훨씬 고온에서 일어나므로 소결온도 1370°C까지는 조성에 관계없이 조직의 치밀화에 따른 입계 감소에 의해 잔류자속밀도가 감소하였으며 반면 1370°C 이상에서는 조성에 따라 잔류자속밀도가 감소 또는 증가하였는데, 감소의 경우에는 소결온도 증가에 따른 조직의 치밀화가 우세하게 작용한 반면 증가의 경우에는 입자가 지나치게 과성장되어 자구벽에 의해 점유되는 비율이 증가하게 됨으로써 나타나는 현상으로 사료된다. PC40 재료의 경우 잔류자속밀도는 950 이하가 요구되는데 본 연구에서는 소결온도 1320°C의 경우를 제외한 대부분의 반응조건에서 이 조건을 만족하고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 20은 10% O<sub>2</sub> 산소분압 하에서 소결온도 변화에 따른 포화자속 밀도의 변화를 나타낸 결과이며, 소결온도의 증가에 따라 포화자속밀도는 연속적으로 증가하는



**Fig. 20.** Variation of saturation magnetic flux with sintering temperature at 10% O<sub>2</sub> partial pressure in case of using reagent Fe and Mn as source materials. (Additives: SiO<sub>2</sub> 20 ppm, CaO 300 ppm, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 300 ppm)  
 Specimen A: roasting temperature 800°C  
 Specimen B: roasting temperature 900°C  
 Specimen C: roasting temperature 1000°C



**Fig. 21.** Variation of density with sintering temperature at 10% O<sub>2</sub> partial pressure in case of using reagent Fe and Mn as source materials. (Additives: SiO<sub>2</sub> 20 ppm, CaO 300 ppm, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 300 ppm)  
 Specimen A: roasting temperature 800°C  
 Specimen B: roasting temperature 900°C

경향을 나타내고 있다. 또한 Fig. 21은 소결온도의 증가에 따른 core의 밀도 변화를 나타낸 결과이다. 일반적으로 포화자속밀도는 소결밀도에 크게 좌우되므로 소결온도의 증가에 따라 조직이 치밀화되어 소결밀도가 증가됨으로써 포화자속밀도가 증가된 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

1. 본 연구에서는 원료용액을 분무메소시킴으로써 고

상의 미세한 산화물 분말을 형성시키며, 생성된 분말을 효율적으로 포집할 수 있을 뿐 아니라 유해 생성기체를 중화시킬 수 있는 분무배소로 system 을 개발하였다.

2. 정제된 복합 산용액을 본 연구에서 개발한 분무배소로 내로 투입시켜 분무배소 방법에 의해 Mn-ferrite 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 복합산화물 분말을 제조하였다. 생성된 분말들은 조성과 입도분포가 매우 균일하게 혼합된 형태이였으며, 반응온도의 증가에 따라 입도는 현저히 증가하였으며 이에 따라 비표면적은 입도에 비례하여 감소하였다.
3. 분무배소법에 의해 생성된 원료 분말들을 바탕으로 제조된 Mn-Zn ferrite core에 대하여 손실값, 초투자율, 잔류자속밀도, 항자력 및 포화자속밀도의 자기적 특성을 측정함으로써 분무배소법의 타당성을 확인하였다.
4. 공통분무 배소방법을 이용한 ferrite 원료분말의 제조공정은 공정이 비교적 간단하고, 불순물들의 효율적인 제거가 가능하며, 입도분포 및 비표면적 등의 분체특성의 다양한 변화가 가능할 뿐만 아니라 원료분말을 바탕으로 제조된 Mn-Zn ferrite core의 자기적 특성이 매우 우수하여 고성능의 전자부품의 제조에 적용할 수 있는 우수한 공정으로 판단된다. 또한 본 연구에서 개발한 분무배소로 장치를 통한 분무배소방법은 Mn-Zn ferrite의 경우 뿐만 아니라 Cu, Ni 및 각종 희토류 금속의 염화물로부터 고순도의 초미립 산화물분말을 제조하는 공정에도 충분히 적용될 수 있을 것으로 판단된다.

**참고문헌**

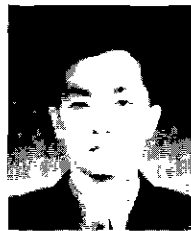
1. Y. Miyoshi, N. Okamoto and K. Kageyama : "Preparation of Mn-Zn ferrites having fine grain size", Proceeding of the ICF 6, 325 (1992).
2. Y. Yamamoto, A. Makino and T. Nikaidou : "Electric and magnetic properties of Ta-doped polycrystalline Mn-Zn ferrite", Proceeding of the ICF 7, C1-121 (1996).
3. 日新製鐵株式會社 : "複合酸化物粉の製造方法", 公開特許公報, 特開平, 5-330828
4. 新日本製鐵株式會社 : "噴霧焙燒法によるフェライト粉の制條方法及びその装置", 公開特許公報, 特開平, 5-51218.
5. J. K. Yu : "Manufacture of complex oxide by co-roasting process", 4th Work Shop of the Korean Institute of the Resource Recycling, 69 (1998).

6. 新日本製鐵株式會社 : "噴霧焙燒法によるフェライト粉の制條方法", 公開特許公報, 特開平, 5-43249.
7. 新日本製鐵株式會社 : "噴霧焙燒法によるソフトフェライト原料粉末制條法", 公開特許公報, 特開平, 7-89730.
8. J. K. Yu : "Study on the manufacturing process of complex oxide by co-roasting process and magnetic properties of Mn-Zn ferrite", 5th Work Shop of the Korean Institute of the Resource Recycling, 75 (1998).
9. E. Otsuki : "Nanostructure and magnetic properties of Mn-Zn ferrites", Proceeding of the ICF 6, 59 (1992)
10. M. Y. Chu and J. T. Lin : "Precoarsening to improve microstructure and sintering of powder compacts", J. Am. Ceram Soc., 74, 2902 (1991)
11. E. Otsuki, S. Yamadao and T. Sato : "Microstructure and physical properties of Mn-Zn ferrites for high frequency power supplies", J. Appl. Phys., 69, 5942 (1991).
12. P. E. C. Franken and W.T. Stacy : "Examination of grain boundaries of Mn-Zn ferrites by AES and TEM", J. Am. Ceram Soc., 63, 315 (1980).



**俞栽根**

- 고려대학교 금속공학과 졸업
- 1989년 ~ 현재 호서대학교 신소재 공학전공 교수



**李炘翼**

- 호서대학교 재료공학과 대학원 졸업
- 현재 호서대학교 공업기술연구소 연구원



**李成洙**

- 호서대학교 재료공학과 대학원 재학