J. of Korean Inst. of Resources Recycling
Vol. 9, No. 5, 2000, 11-15
≫ 研究論文 ≪

스피넬계 Mn-Zn 페라이트의 망간이온이 미치는 영향

權 五 興

관동대학교 정보기술공학부

Behavior of Mn Ions in Spinel-type Mn-Zn-Fe Oxide System

Oh-Heung Kwon

Division of Electronic and Telecommunication Engineering, Kwandong University,
7 Imchun-li Yangyang-up Yangyang-gun Kangwon-do, Korea

ABSTRACT

The sample made of Mn_3O_4 indicated an excellent frequency dependency for initial permeability and core loss. Moreover the homogeneity of cation configuration in the spinel structure was confirmed by X-ray diffraction analysis. The result of homogeneity of the spinel structural coincided with the analytical results of temperature dependence of magnetization. Furthermore, the influence of manganese oxide as starting material, on homogeneity of spinel structure was examined by using thermogravimetry - differential thermal analysis.It may be concluded that the reaction between Mn_3O_4 and Fe-Zn oxide mixture proceeds at first in all combination of manganese oxide and oxide mixture, and then Mn-Zn-Fe spinel was formed.

1. 서 론

엘렉트로닉스 기기의 소형 경량화와 함께 전원부에 있어서도 마찬가지로 요청이 거세 전력 변환부의 주파수를 고주파화 함에 따라 소형화를 꾀하는 고주파 전원 방식이 급속히 발전하고 있다.

스위칭 전원의 소형 저 손실화를 위해 자심에 요구되는 특성은 ①투자율이 높을 것 ②고주파 역에 있어서도 투자율이 안정 되야 할 것 ③손실이 작을 것 이 전원의 자심재료로써 사용되어 있는 Mn-Zn 페라이트는 높은 포화자속 밀도 및 투자율을 가진 고주파 특성이 양호하고 자기손실도 적은 특징을 가진다. 그러나 Mn-Zn 페라이트의 고주파자기특성의 개선을 위해서는 결정입자의 소경화와 결정입자 개층의 고저항화에 따른 와전류 손실의 억제 및 미세구조의 균일화에 따른 히스테리시스 손실의 절감이 중요하다

현제까지 첨가물에 따른 결정입자의 소경화 및 입자계의 고저항화에 관한 연구는 많이 보고되었지만 미세구조의 균일성에 관한 보고는 드물다.

따라서 본 연구에서는 Mn-Zn 페라이트의 미세구조의 균일성이 출발원료 Mn 산화물에 따라 가장 큰 영향을 받는 것에 주목하였다. MnO_2, MnO_3 및 Mn_3O_4의 가수가 다른 Mn 산화물을 출발원료로 사용하고 Mn-Zn 페라이트를 작제하여 그것들의 자기특성의 차이를 명확히 한 후 이 자기특성 차이의 기원이 되는 스피넬 구조의 균일성을 조사, 그위에 소성중인 스피넬상 생성과정에 있어서의 Mn 이온의 거동을 조사하였음에 보고한다.

2. 실험방법

Fig. 1 과 같이 Mn 산화물로서 MnO_2, Mn_2O_3 및 Mn_3O_4를 선택. 이것들과 α-Fe_2O_3, ZnO를 Mn : 23.8 at%, Fe : 69.5 at%, Zn : 6.7 at%의 배율이 되도록 측량하였다. 실용되고 있는 Mn-Zn 페라이트는 이것에 SiO_2 및 CaO등의 첨가물을 더하지만, 본 실험에서는 가수가 다른 Mn 산화물에 Mn-Zn 페라이트의 미세구조 및 자기특성에 미치는 영향을 단리하기 위해 자기특성에 영향을 미치는 첨가물은 사용하지 않았다. 또 출발 원료인 3종의 Mn 산화물은 Mn 이온의 가수이외의 요인을 동일 시 하기 위해 입경이 거의 비슷하거나 게다가 불순물도 적은 것을 사용하였다.

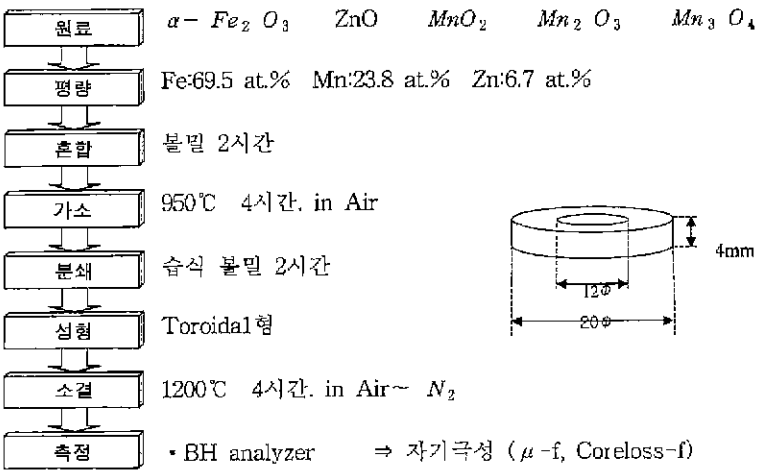

Fig. 1. 실험순서

Fig. 1 과 같이 측량한 원료는 습식 볼밀에서 2시간 혼합한 후 950°C에서 4시간 가소하였다. 이것을 습식 볼밀에서 2시간 분쇄후 Toroidal상에 성형하고 1200°C에서 본 소성하였다. 제작한 시료의 조성은 EDS에 따라 측정하였다. 시료의 투자율과 코아로스의 주파수 특성 및 보자력은 BH 아널라이져를 사용해 측정하였다.

시료의 결정구조는 XRD에 따라 분석하였다.

또 페라이트의 결정구조의 균일성을 조사하기 위해 자화의 온도 의존성을 조사하였다. 스피넬 상생성 반응은 TG-DTA 측정에 따라 분석하였다

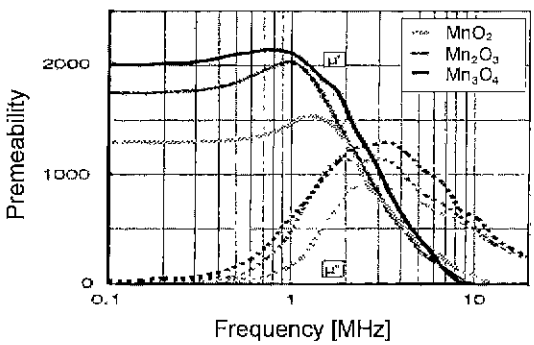

Fig. 2. μ-f 특성

3. 결과 및 고찰

연자성 페라이트로서의 특성을 평가하기 위해 작제한 시료의 투자율 및 코아로스 주파수특성을 측정함에 따라 성능의 지표로 삼았다.

Fig. 2 는 ① MnO_2, Mn_2O_3 및 Mn_3O_4에서 작제한 시료의 투자율의 주파수 특성을 나타낸다. 그림가운데 시료명은 출발원료의 Mn 산화물명으로 표시하였다. 0.1 MHz에 대한 투자율은 MnO_2, Mn_2O_3 및 Mn_3O_4에서 작제한 시료로 가각 1300, 1750 및 2000으로 하였다.

특히 Mn_3O_4를 이용한 시료는 투자율 및 한계 주파수가 모두 다른 Mn-Zn 페라이트 보다 뛰어난 특성을 나타내며 게다가 1 MHz 부근에서 발생하는 공명현상도 적었다. Fig. 3 는 ② MnO_2, Mn_2O_3 및 Mn_3O_4에서 작제한 시료의 코아로스의 주파수 의존성을 나타낸다. 인가자계는 Bm = 50 mT로 하였다.

측정한 주파수대역에 있어서 Mn_3O_4보다 작제했던 시료가 더욱 낮은 코아로스치를 나타낸다. 0.1 MHz 에 있어서 코아로스는 MnO_2, Mn_2O_3 및 Mn_3O_4로 제작한 시료로 각각 41.22 및 12 mW/cm^3 였다.

Fig. 4 는 ③ MnO_2, Mn_2O_3 및 Mn_3O_4로 작제한 시료의 코아로스를 주파수(*f*)에 비례하므로 이 그림에 대한 그래프의 프랍트한 부분은 히스테리 시스로스 성분이다. Mn_3O_4로 작제한 시료는 히스테리시스로스 성분

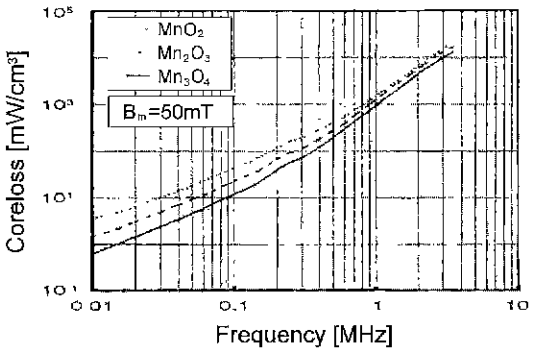

Fig. 3. Coreloss-f 특성

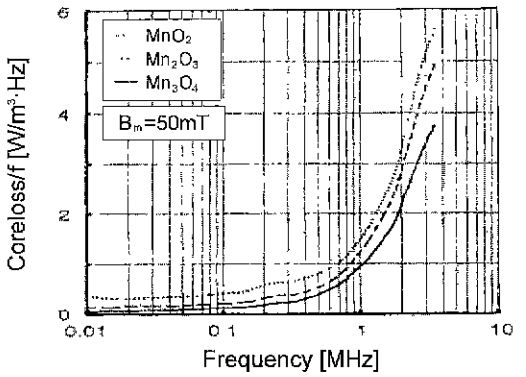

Fig. 4. Coreloss/f-f 특성

이 아주 적으나 이것은 이 시료의 보자력이 0.19 Oe와 3종류의 페라이트 가운데 아주 낮음을 반영한 것이라 각되어진다.

이상의 결과로 Mn_3O_4를 출발 원료로 사용한 시료는 투자율이 높고 고주파역에 있어서도 투자율이 안정되고 더구나 손실이 적은 것으로 판단되었다.

다음에 이것들의 결과를 근거로하여 출발원료로 사용했던 Mn 산화물에서 자기특성에 차이가 생기는 이유를 다각적으로 검토한다.

우선 X선 회절에 MnO_2, Mn_2O_3 및 Mn_3O_4로 작제한 시료의 결정구조를 해석하였다. Fig. 5 는 ④스피넬 구조(311)의 면에서의 회절 픽을 확대한 그림이다. (a)는 Mn 페라이트의 것으로 좌우대칭형이다.

한편 (b)는 MnO_2 (c) Mn_2O_3 및 (d) Mn_3O_4에서 작제한 Mn-Zn 페라이트의 회절픽은 정점의 좌측 사면이 브로드이다.

이부분이 (a)에 나타낸 Mn 페라이트의 회절각과 거의 일치함으로 이것들의 Mn-Zn 페라이트 그 일부가

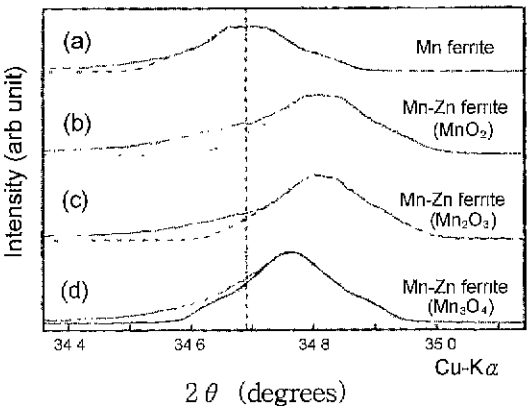

Fig. 5. 스피넬(311)회절 픽

Mn 페라이트에 분리하고 또는 스피넬구조의 이온 분포가 불균일이 된다고 본다. 균질한 스피넬상(311)의 픽은 좌우대칭형이라 가정하고 픽의 좌측에 우측의 픽형을 대칭조작 하였다. 실제의 좌측의 픽면적과 대칭조작한 면적의 차분을 Mn 페라이트의 존재량의 지표로 하였다.

그림에서 Mn_3O_4에서 작제한 Mn-Zn 페라이트의 면적차분이 아주 작은 것으로 보아 이 페라이트는 스피넬상의 균일성이 좋은 것으로 추측되었다. 그 위에, 생성한 스피넬 구조중의 조성 및 이온 배치를 반영한다.

따라서 3종류의 Mn-Zn 페라이트의 조성이 배합시의 값과 동일한 것을 EDS 측정에서 확인했다. 큐리온도의 높은 Mn 페라이트 (Tc=300°C) 가 분리되 존재한다면 Mn-Zn 페라이트 전체로써의 큐리온도는 고온측에 시프트하고 M-T 커브의 경사도 완만하게 되리라 예상된다. 반대로 균일한 스피넬상이라면 큐리온도는 저하하여 M-T 커브의 경사도 급준되리라 추측된다.

Fig 6 는 MnO_2, Mn_2O_3 및 Mn_3O_4에서 작제한 시료의 자화의 온도 의존성을 나타낸다. 세로축은 50°C에 대한 각 시료의 자화치를 1로 하여 규격화하였다. 그림에서 자기특성이 양호한 페라이트 일수록 큐리 온도가 낮아져 예상과 일치하였다.

Fig. 7 는 M-T 커브의 경사를 보기위해 M-T 커브를 온도로 미분한 것이다. 가장 자기특성이 양호한 Mn_3O_4를 원료로 작제한 시료로 M-T 커브의 경사가 가장 급준 되었다.

이상의 결과로 출발원료인 Mn 산화물의 상위에 따른 자기특성의 차이는 스피넬상의 균일성에 의한 것으로 판단하였다. 또, 스피넬상의 균일성에 차이가 생긴 메카니즘을 TG-DTA 에 의한 페라이트 생성반응의 해석에

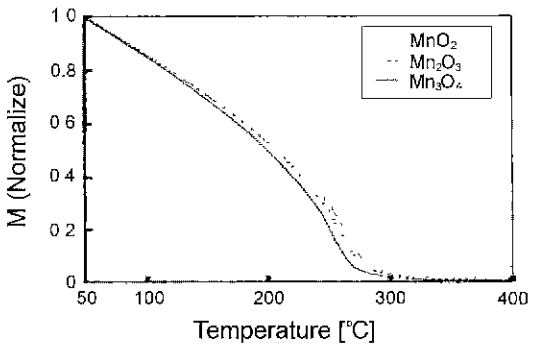

Fig. 6. 자화의 온도 의존성

출발원료	Tc[°C]
MnO_2	287.6
Mn_2O_3	284.3
$Mn3O_4$	274.6

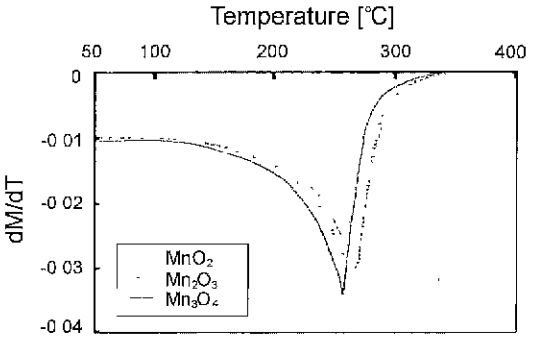

Fig. 7. dM/dT-T 곡선

따라 검토하였다. 입자의 접촉점에서의 반응을 상정하여 Fe-Mn 산화물계, Fe-Zn 산화물계, Mn-Zn 산화물계에 관해 조사했다.

Fig. 8 은 Fe-Mn 산화물계의 TG-DTA결과를 나타낸다. Fe_2O_3-MnO_2, Fe_2O_3-Mn_2O_3 및 Fe_2O_3-Mn_3O_4의 각 혼합시료는 550°C 부근에서 발열 및 질량의 증가 또는 흡열 및 질량의 감소가 관측된다. 이것은 Mn 산화물 단독의 변화로써, 이것에 의해 혼합 시료 중의 Mn 산화물은 전부 Mn_2O_3로 변화한다. 1000°C에서 1050°C에 걸쳐 흡열 및 질량감소는 이 온도에서 환원 반응이 일어남을 나타낸다. X선 회절에서 각 시료의 최종 생성물이 $MnFe_2O_4$인 것이 확인되므로 여기서는

$$Fe_2O_3+\frac{1}{2}Mn_2O_3 \rightarrow MnFe_2O_4+\frac{1}{2}O_2 \uparrow$$

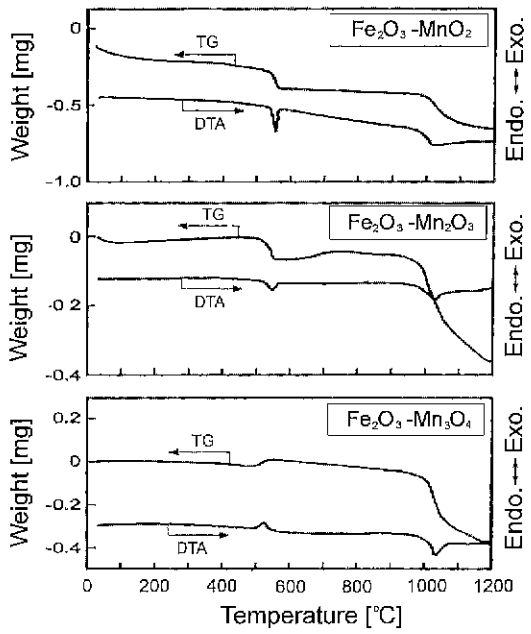

Fig. 8. Fe-Mn 산화물계의 TG-DTA

의 반응이 일어난다고 추측된다.

위의 결과에서, Fe-Mn 산화물계에서는 550°C 부근에서 모든 Mn 산화물이 Mn_2O_3가 되어 그뒤 1000°C~1050°C 부근에서 스피넬화반응이 일어나므로, 가수가 다른 Mn 산화물에 의해 스피넬상생성 메카니즘의 차이는 관측되지 않는다.

먼저 Fe-Mn 산화물계의 반응은 스피넬상 생성온도가 1000°C 이상으로 높기 때문에 그것보다 낮은 온도로 반응하는 Fe-Zn 산화물계와 Mn-Zn 산화물계에 착목하였다. Fig. 9 은 Fe-Zn계 산화물 및 Mn-Zn 산화물계의 TG-DTA를 나타낸다. α-Fe_2O_3 및 ZnO가 반응하는 것은 약 600°C이다.

또 Mn-Zn 산화물계에서는 MnO_2 및 ZnO가 530°C, Mn_2O_3 및 ZnO가 540°C로 이것은 Fe-Zn 산화물계의 반응온도 보다 낮고 MnO_2 및 Mn_2O_3를 출발원료로 사용했던 경우는 Mn-Zn 산화물계의 반응이 우선적으로 진행하는 것으로 추측된다.

한편 Mn_3O_4 및 ZnO의 반응온도는 650°C로써 Fe-Zn 산화물계의 반응 온도보다 높다. 즉 Mn_3O_4를 사용한 경우는 Fe-Zn 산화물계의 반응이 우선적으로 일어난다. 따라서 승온 과정에서 최초로 일어나는 반응은 MnO_2 및 Mn_2O_3 에서는 Mn-Zn 산화물계로써 Mn_3O_4의 경우만

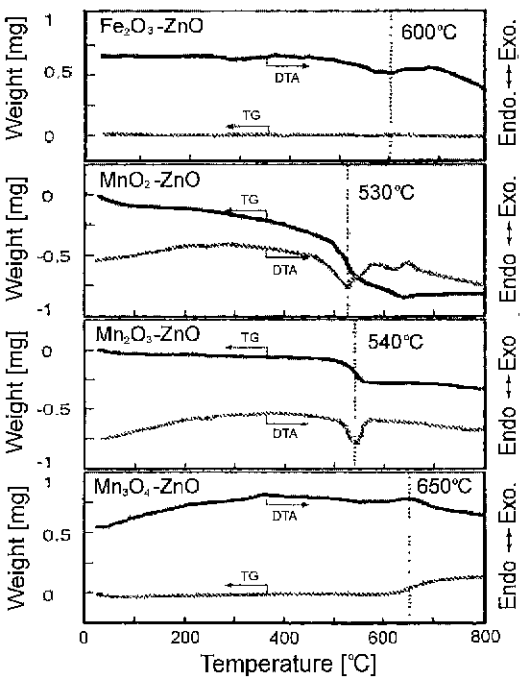

Fig. 9. Fe-Zn 및 Mn-Zn 산화물계의 TG-DTA

Fe-Zn 산화물계의 반응이 된다. 이 반응의 진행상황을 고찰하면 본 실험과 같은 파워 페라이트 조성의 경우 Mn-Zn 산화물계의 반응은 전원료에 대해 Mn 산화물과 ZnO의 량이 적기 때문에 ZnO와 접촉하지 않은 Mn 산화물이 남아 Mn 페라이트를 생성한다고 본다.

즉 Mn-Zn 산화물계의 반응 일부밖에 진행하지 않으므로 페라이트의 생성상은 불균일이 된다. 한편 Mn_3O_4를 사용한 Mn-Zn-Fe계 산화물에 있어서는 Fe-Zn 산화물에 있어서는 Fe-Zn 산화물계는 ZnO의 주위에 α-Fe_2O_3가 풍부하게 존재하기 때문에 스피넬화 반응은 균일하게 진행되며 생성된 스피넬상의 균일성이 향상하는 것으로 추측된다. 생성된 스피넬상의 균일성을 반영하여, Mn_3O_4를 이용한 Mn-Zn 페라이트는 보자력, 초투자율, 코아로스점이 최상의 결과를 얻었다.

4. 결 론

1. Mn_3O_4를 출발원료로 작제한 Mn-Zn 페라이트는 투자율 한계 주파수 모두 높고, 또 코아로스도 적으며 자심 재료로써도 뛰어난 특성을 나타낸다.
2. 자기특성의 양호한 Mn_3O_4를 출발원료로 작제한 Mn-Zn 페라이트의 스피넬상의 균일성은 좋으나, 자기특성이 떨어지는 MnO_2 및 Mn_2O_4를 원료로 작제한 시료의 스피넬상의 균일성은 떨어지며, 이것들의 시료는 미시적으로 Mn 페라이트 및 Mn 페라이트에서 분리된 불균일 상태인 것이 판명되었다.
3. TG-DTA에 의한 스피넬상 생성 메카니즘의 해석결과, Mn_3O_4를 사용한 경우에만 Fe-Zn계 스피넬상의 반응이 우선적으로 시작하는 것이 밝혀졌다. 즉, Mn_3O_4를 사용한 경우에만 Zn 페라이트가 먼저 생성되며 이것이 Mn 산화물이 고용하는 반응과정을 거치므로 Mn-Zn 페라이트와 Mn 페라이트의 분리가 억제된다.

참고문헌

1. R. Lebourgeois, C. Deljune, J. P. Game, P. Perriant. B. Loret and J. L. Rolland : "New Mn-Zn Low-Loss Power Ferrite for up to 1 MHz" Proc.of The Sixth Int Conf.on Ferrite(ICF6) Tokyo and Kyoto, Japan, 1169-1172 (1992).
2. P.J. van der Zaag, J. J. M. Ruigrok. A Noordermeer, M.H.W.M van Delden et al. : The inital Permeability of Polycrystalline MnZn ferrite "The Influence of Domain and Microstructure", J. Appl.Phys., 74, 4085-4095 (1993).
3. M. Ramesh. R.W Crowell and S. Dey "Effect of Heat Treatement on The Microstructure and Magnetic Properties of Polycrytalline MnZn Ferrite", IEEE Trans Magn , MAG-30, 4872-4874 (1994).
4. A Znidarsic. M. Limple and M Drofenik : "Effect of Dopants on The Magnetic Properties of MnZn Ferrite for High Frequency Power Supplies", IEEE Trans Magn., 31, 950-953 (1995).
5. A. Znidarsic et al. : "Microstructure Control in Low-Loss Power ferrite", Proc.of The Sixth Int. Conf on Ferrite (ICF6), Tokyo and Kyoto, Japan, 333-326 (1992).
6. 권오흠. . "가수가 다른 Mn 산화물이 Mn-Zn 페라이트의 자기특성에 미치는 영향". 한국해양정보통신학회. 1999추계종합학술대회 v. 3, n. 2 (1999).