

# 低損失 Mn-Zn-Fe페라이트의 製造에 關한 研究

(Study on the Preparation of Low loss Mn-Zn-Fe Ferrite)

문현욱\* · 서강수\*\* · 최희태\* · 신용진\*\*

(Hyun-Wook Moon · Kang-Soo Seo · Hee-Tae Choi · Yong-Jin Shin)

## 요 약

본 논문은 低損失 Mn-Zn-Fe페라이트 製造에 관하여 연구한 것이다. Mn-Zn-Fe페라이트는 16mol% ZnO, 31mol% MnO 및 53mol% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 조성하였으며, 0.1wt% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, 0.05wt% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, 0.1wt% CaO, 0.05wt% SiO<sub>2</sub> 및 0.05wt% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, 0.1wt% CaO, 0.05wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 미량 첨가하였다. 그리고 하소와 분쇄과정을 거친 분말은 충전성을 높이기 위하여 과립화하였다. 燒結 1250, 1300 및 1350°C에서 이루어졌고, 평형 酸素分壓은 소오킹 시 PO<sub>2</sub>는 6%부터 시작하여 점차 감소시켰으며, 900°C에서 순수한 질소 분위기로 냉각시켰다.

初透磁率, 損失係數 및 固有抵抗 등의 磁氣的인 특성은 1300°C에서 燒結했을 경우의 것이 가장 우수하였다. 즉, 初透磁率は  $2 \times 10^3 \sim 10^3$ 의 높은 값을 얻을 수 있었으며,  $\tan \delta / \mu$  값은 100KHz ~ 400KHz의 周波數帶에서  $9 \times 10^{-6} \sim 21 \times 10^{-6}$ 이었으며, 固有抵抗 값은 485 ~ 680Ω-cm의 높은 값을 나타내어, 中間周波數帶의 磁心材料에 적합한 페라이트임을 확인하였다.

## Abstract

This paper concerns about the preparation of low loss Mn-Zn-Fe ferrite. Mn-Zn-Fe ferrite was composed of 16mol% ZnO, 31mol% MnO, 53mol% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 0.1wt% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, 0.05wt% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, 0.1wt% CaO, 0.05wt% SiO<sub>2</sub>, 0.05wt% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, 0.1wt% CaO and 0.05wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were used as minor additives. After calcining and ball milling the powder, it was granulated for compacting. Sintering was carried out at 1250, 1300 and 1350°C. Equilibrium oxygen partial pressure was decreased from 6% of PO<sub>2</sub> at soaking and cooled in N<sub>2</sub> atmosphere. It was observed that the better magnetic properties of initial permeability, loss factor and resistivity could be achieved when sintered at 1300°C. The high value

\*명지전문대학 전자과

\*\*명지대학교 전자공학과

of initial permeability of  $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^3$  can be achieved. The value of  $\tan \delta / \mu$  of  $9 \times 10^{-6} \sim 21 \times 10^{-6}$  was obtained in the frequency band of 100kHz~400kHz and resistivity was 480~680 $\Omega$ -cm at 10kHz. The results of measurement verifies the usefulness of the magnetic core material investigated in this thesis at the intermediate frequency range

## I. 서 론

Mn-Zn 페라이트는 高周波領域에서 많이 사용되는 주요 磁性材料로서, 1947년 Snock씨가 처음 연구발표한 것인데, 1950년대 Philips사에서 "Ferrox-cube"라는 상품명으로 개발되었으며, 현재 通信 및 電子機器의 주요 부품소재로 사용되고 있다. 오늘날 새로운 용도로서 高周波滋心 페라이트 코어의 高性能化, 高信賴性化, 高密度化, 小型化 및 輕量化를 위해 각국에서의 연구개발이 경쟁적으로 이루어 지면서, VTR용 로터리트랜스, CRT디스플레이, 電源트랜스의 스위칭레귤레이터化, 버블메모리用 페라이트板, 電子波吸收體 및 雜音除去, 電氣分解을 위한 不溶解性電極, 磁氣光學效果, 垂直記錄磁氣헤드 등이 실용화 되기에 이르렀다.<sup>1)</sup>

일반적으로 Mn-Zn 페라이트의 제조에 있어서, 중요한 문제점으로는 원료의 순도와 입도분포, 혼합 및 분쇄조건, 煨燒조건 및 燒結조건이다. 특히 燒結조건은 페라이트의 化學的 조성, 相의 변화, 氣孔(pore)의 양, 크기, 위치, 밀도 및 결정입자의 크기 등이 磁氣的 특성에 직접 영향을 미치는 중요한 인자가 되고 있으며, 또 Mn이온이  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ , 및 Fe 이온이  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  등의 여러가지 상태로 존재할 수가 있기 때문에 燒結시 및 냉각시의 분위기도 문제가 된다.

따라서 본 연구에서는 현재까지의 Mn-Zn 페라이트의 磁氣特性和 관계되는 여러가지

문제점을 관찰하여 조성비의 선택, 분쇄조건, 煨燒條件, 煨燒溫도와 燒結분위기를 고려하여 최상의 조건이 선택되도록 노력하였다. 특히 燒結온도에 따른 磁氣特性的 변화와 미세조직의 관련성을 밝히고, 아울러 添加物에 따르는 입자의 불균일 성장을 억제하는 한편, 高低抗層을 형성시켜 低損失 Mn-Zn-Fe 페라이트를 제조하고자 한것이다.

## II. 시료의 제작

본 연구에서는 먼저 일반적으로 많이 사용되고 있는 乾式法에 의하여  $MnO-ZnO-Fe_2O_3$ 를 기본조성으로하여 분말을 제조하였다. 실험에 사용한 시료는  $Fe_2O_3$ (BDH chemicals Co.)와 ZnO와  $MnCO_3$ (Junsei chemical Co.) 그리고 미량의 첨가제(Rare Mattalic Co.)를 사용하였다. 시료의 순도는 모두 99% 이상의 EP급 시료를 사용하였다.

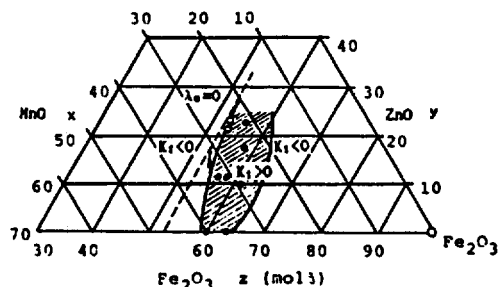


그림 1. Mn-Zn-Fe 페라이트의 結晶磁氣異方性常數  $K_1$ 과 磁歪常數  $\lambda_s$ (20°C)

Fig. 1 Crystal magnetic anisotropy constant  $K_1$  and magnetostriction constant  $\lambda_s$  of Mn-Zn ferrite (20°C).

기본조성은 가능한 Fig.1에서  $\lambda_1=0$ ,  $K_1=0$ 가 되도록 선정하였다. 따라서 酸化鐵 함량은 A mol%의 ZnO, B mol%의 MnO 및 M mol%의  $Fe_2O_3$ 에서  $M \geq 50$ 의 과잉  $Fe_2O_3$ 를 갖는 조성을 택하였다. 그리고 각각의 조성비는 A=16, B=31 및 M=53으로서, Konig씨의 표현식에 의하면,  $Zn^{2+}_{0.314} Fe^{2+}_{0.078} Mn^{3+}_{0.608} Fe^{2+}_{2.041}$ 로 나타낼 수 있다.<sup>2)</sup>

이 표현식은 Mn의 양이온이 2가 상태로 남아있는 상태를 가정해야 한다. r는 양이온空洞의 생성에 의한 것이며,  $Fe^{2+}_{0.078}$  이온은 과잉의  $Fe_2O_3$  때문에 생성되는 것으로서, 일정한 스피넬상에서 얻을 수 있는  $Fe^{2+}$ 의 함량을 나타낸다. 첨가제로는  $Na_2SiO_3$ , CaO,  $SiO_2$  및  $Al_2O_3$  중에서  $Na_2SiO_3$ , CaO를 기본으로 하는 복합첨가방식을 택하였고, 첨가량은 총 0.2wt%를 넘지 않도록 하였다. 선정 조성된 출발원료는 건조 후 Fig.2의 제조공정에 따라 시료제작 및 실험을 하였다.

기본조성의 시료혼합은 증류수나 알콜을

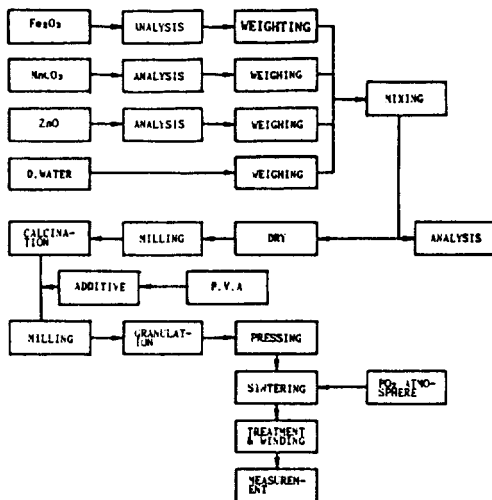


그림 2. Mn-Zn 페라이트 제조과정의 흐름도

Fig. 2. Flow chart of preparation processes for the Mn-Zn ferrite.

사용하는 濕式法으로 하였다.

본 연구에는 天秤(L-160D, SHIMADZU Co.)을 사용하여, 선정된 조성비에 맞도록 정확히 계량하였으며, 스틸볼은 23.8mm $\phi$  7개, 17.4mm $\phi$  12개 및 11.1mm $\phi$  25개를 사용하여 스틸볼:분말:증류수=2:1:1의 중량비로 濕式 밀링하였다.

밀링은 90rpm으로 15hr동안 시행하였다. 혼합시 발생한 중량변동량은 평균 0.16g으로 전체의 약 0.02%에 불과했으며, 전체 磁性에는 영향을 미치지 않을 정도이었다. 그러나 본 연구에서는 그 영향이 전혀 없지 않을 것으로 생각하고, 계량시 0.2g을 부족하게 하였으므로 중량변동에 따른 磁氣특성에는 영향을 거의 미치지 않았을 것으로 생각된다.

그리고 15hr동안의 혼합공정을 거친 시료는 진공오븐(NAPCO Scientific Co. Model 5821)내에서 90°C로 25hr동안 충분히 건조하였다.

한편 高適煨燒溫度는 재료에 따라 다르지만 J. H. Magee씨 등은 煨燒溫度를 925~1125°C까지 변화시키면서 스피넬(spinel)화의 정도를 실험한 결과 煨燒溫度에 따라 스피넬화가 증가함을 관찰하였다.<sup>7)</sup> 따라서 본 연구에서는 Magee씨의 연구와 TG-DTA에서 나타난  $MnCO_3$  분해온도를 참작하여, 煨燒溫度를 950°C로 정하여 건조시킨 시료를 곱게 분쇄한 다음 용량 250cc의 알루미늄 도가니에 담아서 실리콘이트를 가열소자로 사용한 가열로(Lindberg furnace)에서 煨燒溫度帶에 도달한 후 3시간 동안 소오킹하여 爐冷하였다.

분쇄 및 조립공정은 성형을 위한 顆粒을 만드는 과정으로서, 출발원료들을 혼합할 때 첨가물을 먼저 첨가한 다음 결합제(PVA)를 분사시키면서 밀링을 하였다.

분쇄공정으로 얻어진 분말시료는 본 연구에 적합한 모양으로 壓縮成形하는데, 成形시 가해지는 압력은 粉末冶金 측면에서 상온 가압시 일반적으로  $1 \text{ t/cm}^2$  이상으로 되어 있으나, 페라이트 제조시에는  $1 \sim 5 \text{ t/cm}^2$  정도로 하는 것이 보통이며, 가압방법에 따라 그 압력의 정도에 다소의 차이가 있다.

본 연구에서는 외경  $37.5\text{mm}\phi$ , 내경  $24\text{mm}\phi$  인 토로이드형의 金型을 제작하여, 12g의 시료를 충전 시킨 다음  $4 \text{ t/cm}^2$ 의 압력으로 成形하였다. 그리고 시편의 평균두께는 7.5mm로 하였으며, 成形된 시편은 다시 진공오븐에서  $70^\circ\text{C}$ 로 충분히 건조하였다.

燒結工程은 酸化물磁性材料의 製造과정에서 있어서 가장 중요한 과정중의 하나이며, 燒結溫度, 溫度勾配 및 분위기 등은 磁氣特性에 결정적인 영향을 미치게 된다. 즉 이 공정을 통하여 체적의 수축, 밀도의 증대 및 氣孔의 감소 등 미세한 형태의 변화와 氣孔의 형상 변화는 물론 불순물의 固溶이나 偏板 등 마이크로적인 구조변화가 일어난다. 그리고 固相反應, 分解反應, 새로운 相의 출현 및 여러 가지 형태의 轉移 등도 이 과정에서 부수적으로 나타나기 때문에, 燒結課程에서 시료의 磁氣특성이 결정되게 된다.

본 연구에서는 위의 경우를 고려하여 분위기중 다단계 燒結法을 택하였다. 온도는 각각  $1250$ ,  $1300$  및  $1350^\circ\text{C}$ 의 3가지로 설정하여  $\text{N}_2 + \text{O}_2$ 의 분위기에서 燒結하였다. 총 소오킹 시간은 모두 동일하게 3hr으로 통일하고, 1차 소오킹 시간은 1시간, 2차 소오킹 시간은 2시간을 주어 다단계로 燒結을 시행하였다. 냉각은  $600^\circ\text{C}$ 까지는 두단계의 冷却勾配(1st  $200^\circ\text{C/hr}$ , 2nd  $150^\circ\text{C/hr}$ )로 하고  $600^\circ\text{C}$ 이하는 爐冷하였다.

燒結분위기는 가열시 공기분위기였으며 소오킹 할때  $\text{PO}_2$ 농도는 6%로부터 시작하여 점차로 감소시키면서  $900^\circ\text{C}$  이하 부터는 순수한 窒素분위기로 하였다.

### III. 실험 및 고찰

출발원료중  $\text{MnCO}_3$ 의 분해온도를 확인하고 煨燒溫度를 결정하기 위하여 TG-DTA(Shimadzu differential thermal analyzer DT-30)를 사용하였다. 측정시 DTA는  $100\mu\text{V}$ , TG는  $100\text{mg}/\%$  및 승온속도는  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 조건에서 시행하였다. 측정시료의 질량은  $31.0\text{mg}$ , 분위기는 공기중이었으며, 온도범위는  $23 \sim 1200^\circ\text{C}$ 로 하였다.

출발원료의 분말형성과 입자크기 및 粒度分布는 走査電子顯微鏡(Akashi Co. DS-130 SEM)으로 관찰하였다. 즉, 밀링한 다음 건조시킨 분말의 입자와 煨燒시킨 분말의 입자크기를 촬영하였으며, 그리고 燒結시킨 시편을 쪼개어 그 중 8개의 조각을 임의 선정하여 그 미세구조를 촬영하였다. 그리고 출발원료에 함유되어 있는 불순물의 확인과 煨燒된 분말의 스피넬相을 관찰하기 위하여, X-線

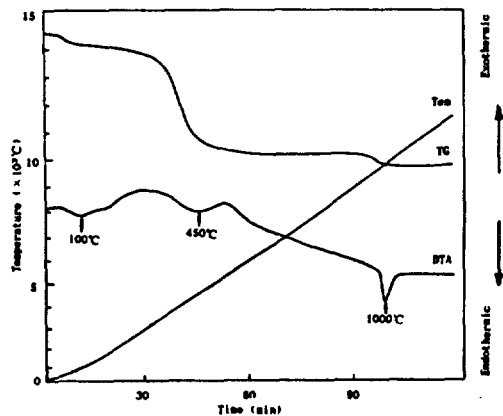


그림 3. TG-DTA 측정( $\text{MnCO}_3$ ).

Fig. 3. TG-DTA measurement( $\text{MnCO}_3$ ).

回折装置(JEC, X-RD PW 1710)를 사용하였다. 이때의 出力은 40KV, 35mA로서 走査범위는 15°~65°였다.

Fig.3은 煨燒溫도와 분해온도를 맞추기 위하여 MnCO<sub>3</sub>를 TG-DTA 실험한 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이, 100°C 부근에서 시료에 부착한 수분이 증발하였고, MnCO<sub>3</sub>는 450~600°C에서 분해되었으며, 1000°C에서 나타난 피크는 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 轉移된 상태를 나타낸 것으로 생각할 수 있다.

따라서 煨燒온도는 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 轉移온도전인 950°C로 했는데, 假燒시킨 기본조성의 X-線回折分析(Fig.7참조)에 나타나지 않은 것으로 보아, 이 온도에서 MnCO<sub>3</sub>가 모두 분해된 것으로 생각할 수 있다.

기본조성 16mol% ZnO, 31mol% MnO 및 53mol% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 된 출발원료들의 粒度, 粒度分布 및 입자형성은 磁氣특성에 영향을 미치며, 특히 粒度分布는 혼합공정시의 혼합시간과 밀접한 관계가 있다.

粉末冶金에 사용되는 분말의 입자크기는 대개 10<sup>-1</sup>~10<sup>3</sup>μm 정도로서 적당한 粒度를 가지고 있었는데, MnCO<sub>3</sub>는 15~20μm의 분포였다.

따라서 Fig.4는 시료분말을 15hr 혼합한 기본조성의 입자를 촬영한 SEM 사진과 입자분포를 보인 것이다. 입자의 크기가 0.25~1μm 정도로서 실험에 적합한 粒度分布를 하고 있음을 알 수 있다.

Fig.5는 950°C에서 煨燒시킨 기본조성의 입자크기를 보인것으로서, 대부분이 1 μm 정도의 크기로 된 것은 煨燒溫도에서의 입자의 응집에 의한 것으로 판단된다. 그러나 너무

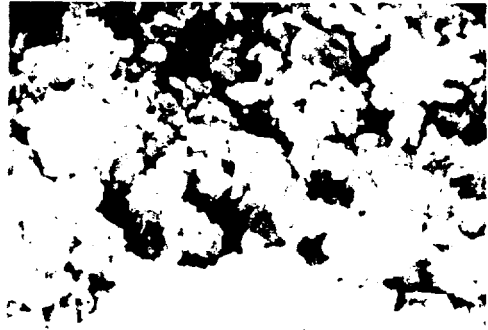


그림 4. 15시간 혼합된 기본조성의 SEM 사진  
Fig. 4. SEM analysis of basic composition 15hr mixed.

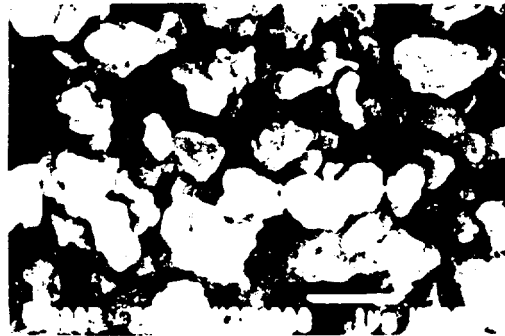


그림 5. 950°C에서 煨燒시킨 기본조성의 SEM 사진(1μm)  
Fig. 5. SEM analysis of calcinated at 950°C(1μm).

높은 煨燒溫도는 분말의 응집성을 과다하게 하여 응집체내의 氣孔이 燒結 뒤에도 남게될 뿐만아니라, 조립이나 成形시에 분말의 충전 효과도 높일 수 없게되므로 燒結體의 밀도를 저하시키는 요인이 되기도 한다.

Fig.6은 15hr 밀링한 기본조성을 X-線回折分析한 것으로서, Z는 ZnO를, M은 MnCO<sub>3</sub>를, 그리고 F는 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 나타낸 것으로서 기본조성을 이루고 있는 분말들의 피크가 잘 나타나 있다.

Fig.7은 기본조성을 950°C에서 煨燒시킨 분말의 X-線 回折分根한 결과를 보인 것인데 S는 스피넬구조를, 그리고 F는 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 나타낸 것이다.

燒結시킨 토로이드형 시료의 평균치수는 외경 29mmφ, 내경 19mmφ 및 두께 6mm였으며, 시료의 권선은 0.24mmφ 및 0.44mmφ의 에나멜선을 각각 60회 및 40회로 고르게 감아서 1차 및 2차 코일로 하였으며, 單層分布捲으로 하였다. 그리고 사용 周波數는 측정장치와 측정특성에 따라 10kHz~10MHz 사이의 넓은 범위에서 하였다.

初透磁率, 損失係數 및 μQ積은 LCR 메타(Hewlett-Packard Co. HP-4275A)를 사용하여

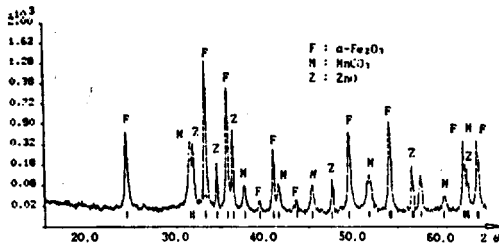


그림 6. 15hr동안 혼합된 기본조성의 X線 回折 패턴

Fig. 6. X-ray diffraction pattern of basic composition mixed for 15hr.

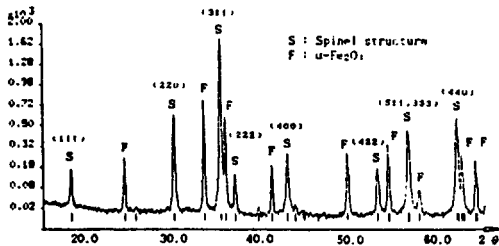


그림 7. 950°C에서 煨燒시킨 기본조성의 X線 回折 패턴

Fig. 7. X-ray diffraction pattern of basic composition at 950°C.

측정하였다. 위의 범위내에서 周波數를 변화시켜 가면서 시료의 L값과 Q값을 측정하고, 다음식으로 부터 μ와 tanδ를 구한다.

$$\mu = \frac{L \cdot d \times 10^9}{4N^2S} \quad (1)$$

$$\tan\delta = \frac{\mu''}{\mu'} = \frac{R - R_w}{\omega L} = \frac{1}{Q} \quad (2)$$

여기서 d는 평균직경(cm), S는 단면적, N은 권선수, R는 권선시편의 전저항, R<sub>w</sub>는 권선저항의 증가분, Q(Quality factor)는 cycle당 축적된 에너지와 소비된 에너지의 비로서, Q의 역수인 損失係數 tanδ로 나타내며, 磁性材料의 良質度는 μQ 혹은 tanδ/μ(1/μQ)로 나타낸다.

Fig.8은 1300°C에서 燒結한 시료의 透磁率의 첨가물에 따른 周波數 특성을 나타낸 것이다. Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>가 첨가된 시료에서 높은 透磁率을 보였다. 이것은 Fig. 9~11의 미세구조에서 살펴보면, 燒結溫度 1300°C에서 稠密化가 진행되고, 아울러 입자성장이 일어남에 따라,

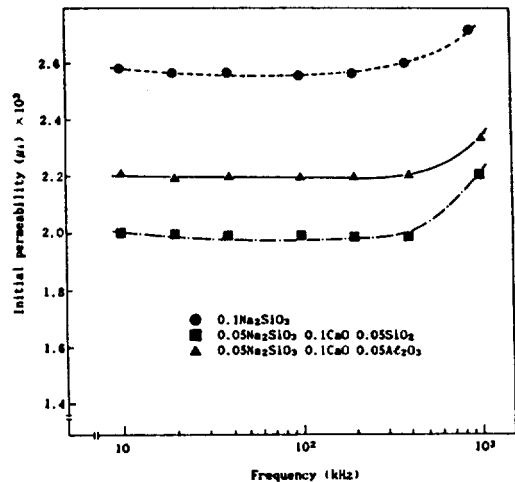


그림 8. 첨가물에 따른 初透磁率의 周波數 의존성  
Fig. 8. Frequency dependance of initial permeability with additive.

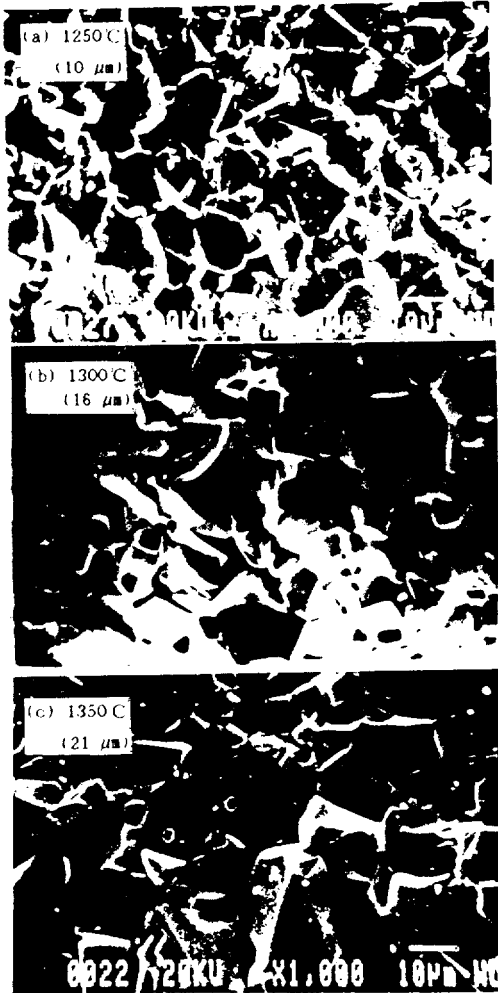


그림 9. 燒結溫度에 따른 시료의 SEM 사진( $0.1\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )

Fig. 9. SEM picture of sample for the sintering temperature( $0.1\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ).

입계의 내부 응력이 감소했기 때문인 것으로 생각된다.

初透磁率은 일반적으로 미세조직의 입자크기가 증가함에 따라 初透磁率은 직선적으로 증가한다고 보고하였다.<sup>5)</sup> 이 사실은 본 연구에서도 확인(Fig. 12참조) 되었는데, 입자크기 변화에 따른 初透磁率의 변화는 透磁率이 磁

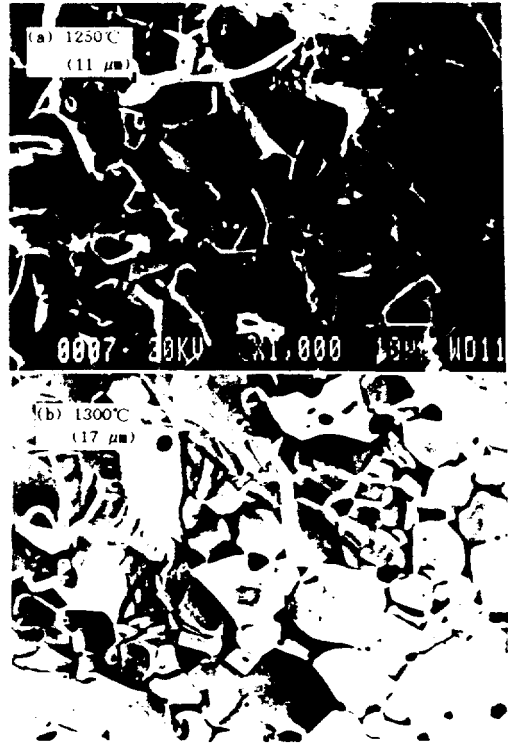


그림 10. 燒結溫度에 따른 시료의 SEM 사진.

( $0.05\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $0.1\text{CaO}$ ,  $0.05\text{SiO}_2$ )

Fig. 10. SEM picture of sample for the sintering temperature( $0.05\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $0.1\text{CaO}$ ,  $0.05\text{SiO}_2$ ).

벽의 이동에 의하여 나타나게 되므로, 입자크기에 비례하여 透磁率이 변하게 된다. 그러므로 그림의  $20\mu\text{m}$ 이상에서 결과가 많이 벗어나고 있는 것은  $20\mu\text{m}$ 이전까지는 磁壁移動에 의한 磁區의 회전은 용이하지만, 그 이상에서는 磁區의 회전이 용이하지 못하기 때문인 것으로 생각되며, 또 입자가 클수록 입자 내의 氣孔이 많이 존재하게 되므로 磁壁移動의 방해가 되기 때문인 것으로 생각한다. 또 미세구조에서 입자크기가 클수록 粗大成長이 일어나기 때문에, 더 이상의 透磁率의 증가는 일어나지 않을 것으로 생각한다.  $5\mu\text{m}$ 이하에

서는 燒結體의 燒結밀도가 낮고, 또 평균입자 크기가 작기 때문에 내부應力이 증가하고, 내부능력이 증가하게 되어 初透磁率은 작게 된다.

첨가물로서  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 를 단독첨가한 시편이  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 와  $\text{CaO}$ 를 기본첨가제로 한 복합첨가 방식의 시편들 보다 좋은 값을 나타내었다. 이것은 Fig.9에서 보는 바와 같이  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 의

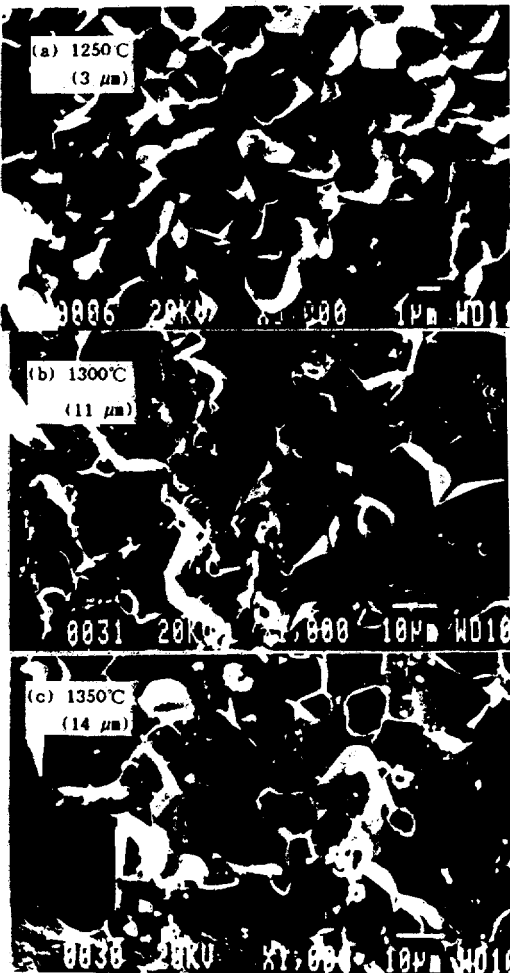


그림 11. 燒結溫度에 따른 시료의 SEM 사진.  
( $0.05\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $0.1\text{CaO}$ ,  $0.05\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Fig. 11. SEM picture of sample for the sintering temperature ( $0.05\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $0.1\text{CaO}$ ,  $0.05\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

경우는 燒結溫度에 따라 균일한 입자성장에 의한 것이며, Fig.10의  $0.05\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $0.1\text{CaO}$ ,  $0.05\text{SiO}_2$ 를 첨가한 시편의 경우는, 부분적인 불균형 성장으로 인하여 透磁率이 낮게 나타난 것으로 생각된다. 본 연구에서 사용한 첨가제 중 용점이 燒結溫度 이하인 첨가제는,  $\text{CaO}$ 와  $\text{SiO}_2$ 를 복합첨가한 경우  $\text{SiO}_2$  자신은 용점이  $1713^\circ\text{C}$ 로서 燒結溫度에서는 녹지 않지만  $\text{CaO}$ 와  $\text{SiO}_2$ 를 복합첨가한 경우  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 는  $\text{SiO}_2$ 의 結晶轉移에 촉진제역활을 하게 되므로  $\text{CaO-SiO}_2\text{-MnZnFe Fe}_2\text{O}_4$ 의 液相形成이 이루어지는 것으로 생각된다. 따라서 Fig.10에서의 불균일성장은 液相形成에 기인하며, 아울러 透磁率의 감소는 불균일성장에 원인이 있는 것으로 생각된다.

$0.05\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $0.01\text{CaO}$ ,  $0.05\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 첨가한 시편의 경우  $1250^\circ\text{C}$ 에서는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 의한 입자

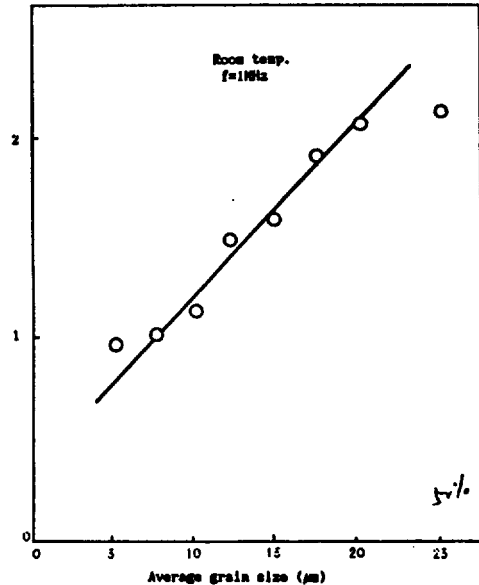


그림 12. Mn-Zn-Fe 페라이트의 평균입자크기에 따른 初透磁率의 변화

Fig. 12. The variation of initial permeability with average grain size of Mn-Zn-Fe ferrite.

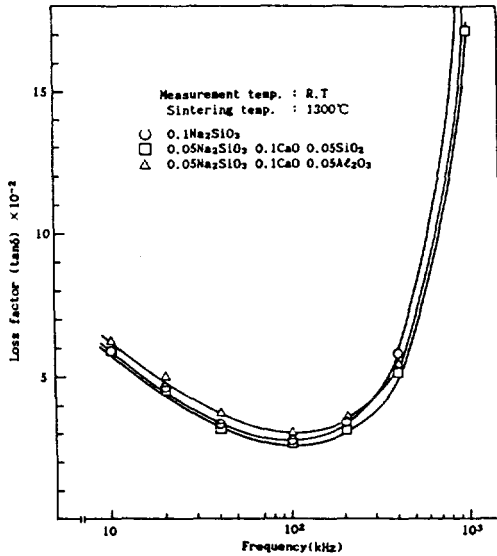


그림 13. 첨가물에 따른 損失係數의周波數 의존성  
Fig. 13. Frequency dependence of loss factor with additives.

성장 억제에 의하여 5~7 $\mu\text{m}$ 의 입자성장을 보였다. 이것은 첨가된  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 소결축진 보다는 페라이트에 고용되었기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 1300 $^\circ\text{C}$ 에서는 입자성장의 억제력이 소멸되고, 고온으로 인한 급격한 입자성장으로  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ 의 경우 보다 높은 透磁率을 보였다(Fig. 11참조). 그런데, 미세구조에서 보는 바와 같이 1300 $^\circ\text{C}$ 에서의 급격한 입자성장은 다른 시편의 미세구조와는 달리 입자내부에 氣孔을 발생시키고, 아울러 핀닝효과에 의한 透磁率의 감소를 초래하게 된다. 따라서  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 의 단독첨가 보다는 투자율이 낮게 나타났다.

Fig. 9~11에 나타낸 바와 같이, 여러개의 粒界가 만나는 점에서 비교적 큰 氣孔을 관찰할 수 있다. 이것은 P. Reijnen씨의 보고에 의하면 과잉의  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 경우, 3~4개의 입자가 만나는 곳에 氣孔들이 모여서 큰 氣孔을

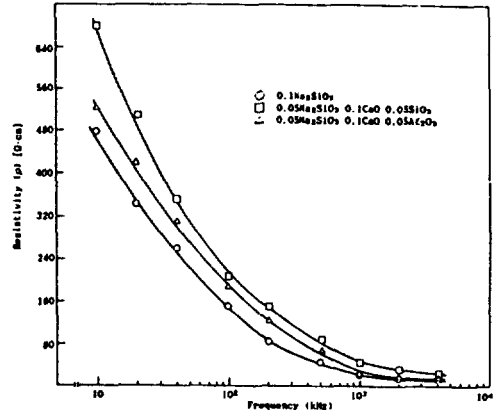


그림 14. 첨가물에 따른 固有抵抗의周波數 의존성  
Fig. 14. Frequency dependence of resistivity with additive.

형성했기 때문으로서, 본 연구의 결과와 잘 일치하고 있다.<sup>9)</sup>

Fig. 13은 損失係數의周波數 의존성을 나타낸 것이다. 즉 식 (1) 및 식 (2)에서  $\mu''$ 는 周波數에 따라 급격히 증가하고  $\mu'$ 는 거의 변화가 없으므로 Q의 값은 감소하고  $\tan \delta$ 는 급격히 증가하게 된다.

첨가물에 따른 損失係數의 변화는 넓은 周波數범위에서 큰 차이가 없었는데 이것은 기본첨가물에  $\text{CaO}$ 와  $\text{SiO}_2$ 를 함께 첨가할 경우 현저한 증가를 확인하였다.<sup>6)</sup> 본 연구에서도 대부분의 시편들이 낮은  $\tan \delta$ 를 갖고 있었는데, 이것은  $\text{CaO}$ 와  $\text{SiO}_2$ 가 液相을 형성하기도 하지만, 얇은 液相膜이 粒界에 析出(제2상)하여, 그들이 電子들의 粒界 통과를 방해 함으로써 급격한 電氣抵抗을 발생시켰기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 Fig. 13에 나타낸 바와 같이, 1300 $^\circ\text{C}$ 에서 高抵抗層을 형성하는 첨가물을 사용하므로써, 損失係數의周波數특성을 개선할 수가 있을 것으로 생각된다.

Fig. 14는 1300°C에서 燒結한 시편의 周波數에 따른 固有抵抗을 나타낸 것이다. 0.05Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, 0.1CaO, 0.05SiO<sub>2</sub> 시편의 固有抵抗은 10kHz에서 680 Ω-cm의 높은 값을 나타냈는데, 이것은 CaO와 SiO<sub>2</sub>가 高抵抗層을 형성했기 때문이다.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 시편의 경우 固有抵抗이 SiO<sub>2</sub>를 첨가한 시편의 경우보다 낮게 나타난 것은, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 입자성장의 制御에만 관계하고 제2상의 형성에는 관계하지 않았기 때문이라 생각된다. 이러한 固有抵抗은 渦電流損失에 관계되므로 높은 固有抵抗은 결과적으로 磁性體의 渦電流損失을 감소시키게 된다.

Koops씨의 실험에 의하면, 固有抵抗의 감소는 결정입계에 존재하는 抵抗에 의해서 변화한다고 할 수 있다. 그러므로 시편의 固有抵抗은 粒界가 많을수록, 그리고 규칙적이고 조밀한 입자크기를 갖는 시편일수록 固有抵抗은 증가하게 된다.

#### IV. 결 론

복합첨가방식에 의한 低損失 Mn-Zn-Fe 페라이트를 제조하여 최적의 燒結溫度인 1300°C에서 燒結하고, 磁氣특성을 측정한 결과를 요약하면 다음과 같다. 즉, 과잉의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 갖는 Mn-Zn-Fe 페라이트를 고온에 燒結할 경우, 양이온 空洞으로 인한 燒結촉진으로 氣孔의 형태는 입자내부 보다는, 대부분 粒界에서 큰 氣孔의 형태로 존재하였으며, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>를 단독 첨가한 경우, 균일한 입자성장으로 높은 初透磁率( $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^3$ )을 얻을 수가 있었다. 한편, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>와 CaO를 기본 첨가제로 한 시편에 SiO<sub>2</sub>를 첨가할 경우, 粒界에 제2상의

析出로 높은 高有抵抗(10kHz에서 680Ω-cm)을 얻을 수 있었으며, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가했을 경우, 입자 성장의 제어효과는 기할 수가 있었으나, 제2상의 형성에는 기여하지 못하였다. 또한 입자크기와 初透磁率사이에 선형적인 관계가 있음을 확인하였다.

이상과 같이, 과잉의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 갖는 조성을 만들고, Fe<sup>2+</sup>에 의한 損失을 低減하기 위하여 복합첨가방식을 택하고, 1300°C에서 燒結課程을 거쳐 큰 固有抵抗을 나타내는, 즉 低損失(1300°C, 100kHz에서 손실계수  $2.3 \times 10^{-2} \sim 3.2 \times 10^{-2}$ )의 Mn-Zn-Fe 페라이트를 제조할 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

- 1) H. Kashima; 日本應用磁氣學會誌, 6, (3), 173(1983)
- 2) U. König; *IEEE Tr. Mag. Mag-11*, (5), 1306(1975)
- 3) R. Morineau & M. Paulus; *IEEE Tr. Mag. Mag-11*, (5), 1312(1975)
- 4) G. C. Jain; *IEEE Tr. Mag. Mag-16*, (6), 1428(1980)
- 5) T. Tanaka; *J. Am. Cer. Soc*, 64, (7), 420 (1981)
- 6) T. Akash; *NEC Research & Development*, (8), 89(1980)
- 7) J. H. Magee, V. Morton, R. D. Fisher, I. J. Lowe; *Am. Ceram. Bull.*, 50 (12), 966(1971)
- 8) D. J. Perdujln, H. P. Pelcschek; *Proc. Brit. Cer. Soc*, 10, 263(1968)
- 9) P. Reijnen; *Science of Ceramics*, 4, 169(1968)  
(1990년 2월 20일 접수)