

# 첨가물이 저손실 Mn-Zn 페라이트의 자기적 성질에 미치는 영향

권태석 · 김성수

충북대학교 공과대학 재료공학과  
충북 청주시 개신동 산 47, 360-173

엄덕수 · 이우성 · 김동훈

(주)유유 부설연구소  
서울특별시 서초구 잠원동 17-2, 137-036

(1995년 5월 31일 받음, 1995년 6월 21일 최종수정본 받음)

고주파용 전원의 필요성이 대두되면서 고주파에서 낮은 자기손실을 가진 재료의 개발이 요구되고 있다. Mn-Zn 페라이트의 자기손실은 전기비저항의 증가나 소결시 미세구조의 제어에 줄일 수 있다. 본 연구에서는 연쇄고온합성법 (Self-propagation High-temperature Synthesis)에 의해 제조된  $(Mn_{0.72}Zn_{0.22})_{0.94}(Fe_2O_3)_{1.06}$  조성의 Mn-Zn 페라이트에서 첨가물이 미세구조와 자기적 성질에 미치는 영향에 대해 조사하였다.  $SiO_2$ 와  $CaCO_3$ 의 복합첨가에 의해 미세구조의 미세화와 아울러 낮은 자기손실 특성을 얻을 수 있었다. 그러나 첨가물의 과다 첨가시에는 비정상입자성장 조적이 나타났으며 자기적 성질이 현저히 저하하였다. 전기비저항, 자기손실의 주파수 의존 결과에 근거하여 주된 자기손실기구 및 이에 미치는 첨가물 효과에 대해 논하였다.

## I. 서 론

페라이트는 산화물을 주성분으로 하는 무기화합물로서 금속자성재료에 비해서 전기비저항이  $10^6$ 배 크기 때문에 고주파 유도손실이 적어 고주파 영역에서 코어재료로서 중요하게 사용되고 있다. 특히 Mn-Zn 페라이트는 다른 페라이트에 비해 전기비저항이 떨어지지만 초기투자율과 포화자화 값이 커서 고투자율과 저손실이 요구되는 각종 전자기기에 폭 넓게 사용되고 있다. 최근, 각종 전자기기의 발달과 아울러 전원의 소형화가 요구되면서 스위칭 전원의 주파수를 고주파로 올릴 필요성이 대두되면서 고주파 영역에서도 고투자율과 저손실 특성이 우수한 재료의 개발이 요구되고 있다[1-3].

저손실재에서 가장 중요한 특성은 고주파에서 낮은 자기손실이다. 작동 주파수가 자기공명 주파수보다 낮고 인가자장이 클 경우, 자기손실은 주로 자기이력손실과 와전류 손실이 차지한다. 특히 와전류 손실은 작동 주파수와 함께 급격히 증가하기 때문에 고주파에서 가장 중요시 되는 손실기구이다. 와전류 손실은 전기비저항의 증가, 소결시 미세구조의 제어에 의해 감소 시킬 수 있다. 전기비저항을 증가시키는 방법에는  $Ta_2O_5$  첨가로 입자를 미세화시켜 비저항을 증가시키는 방법[4],  $Ti^{4+}$  등을 첨가하여 전기전도도 증가의 원인이 되는 전자 hopping ( $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + e^-$ )을 억제시키는 방법[5], 또는  $SiO_2$ ,

$CaCO_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $ZrO_2$  등의 입계편석제를 첨가하여 비저항이 높은 절연막을 형성시키는 방법[5, 6] 등이 있다.

본 논문에서는 연쇄고온합성법으로 제조된 저손실 Mn-Zn 페라이트 합성분말에  $SiO_2$ 와  $CaCO_3$ 를 복합 첨가하여 자기손실을 줄인 연구결과에 대해 기술하였다.  $SiO_2$ 와  $CaCO_3$  첨가물은 주로 와전류 손실을 줄이는데 효과적임을 밝힐 수 있었으며, 자기손실이 최소가 되는 첨가물의 적정함량을 제시할 수 있었다.

## II. 실험방법

시편의 조성은 포화자화 값이 5000 G 이상이고 저손실재 조성영역으로 알려진  $Fe_2O_3 : MnO : ZnO$ 의 비율이 53 : 36 : 11 mol %으로 설정하였다[7]. 사용된 원료의 순도 및 주요 불순물을 Table I에 나타내었다. 주목되는 불순물은  $SiO_2$ 로서 상기 조성으로 혼합한 분말의 경우 약 0.0045 wt %에 달한다. 원료의 혼합은 폴리에틸렌 용기에 분말, 증류수 및 steel ball의 비율을 100 : 72 : 200 비로 장입하여 볼 밀링에 의해 행하였다. 비중차이로 인한 불균일 침전을 방지하기 위하여 교반조건을 행한 후, 연쇄고온합성법 (Self-propagation High-temperature Synthesis)에 의해 페라이트 분말을 제조하였다. 이 때 발열원으로는 Fe 분말을 사용하였고 첨가량은 약 15 wt %이었다. 진공펌프 및 산소 공급장치로 구성된 반

응장치에서 SHS 반응 실험을 행하였다. 혼합분말을 반응장치내에 장입한 후에 산소분압을 조절하면서 발열선을 이용하여 점화시켰다. 이때 열전대로 측정된 반응온도는 약 900 °C이었다.

Table I. Impurities in raw materials used.

powder	unit : (wt %)						producer
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Ni	Cu	C	remainder	
Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	0.002	-	0.001	0.007	99.91	MMC. chemical
ZnO	-	-	-	-	-	99.7	Jeong-Dong. Co
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.001	0.005	-	-	-	-	Jeong-Dong. Co
Fe	-	0.01	0.02	0.005	0.01	99.73	Hoganas. Co

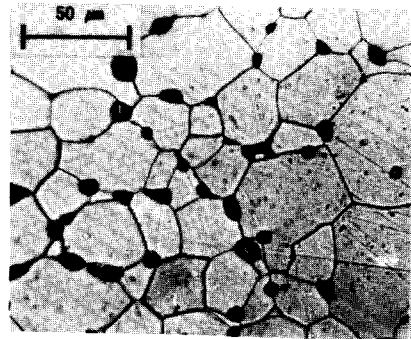
합성된 분말에 첨가물을 변화시키면서 attrition milling에 의해 평균입도가 약 1.1 μm 정도 되도록 분쇄한 후 건조하였다. 건조된 분말로 부터 약 300 μm 크기의 granule을 제조하였으며, 이때 수분의 함량이 1-5 % 정도 되게 하였다. 조립화 시킨 합성분말을 내경, 외경이 각각 18 mm, 25 mm인 토로이드형 몰드에 충전시킨 후, 160 MPa의 압력을 가하여 green density가 3.0 g/cm<sup>3</sup>인 성형체를 제조하였다. 소결은 1340 °C에서 5시간 동안 행하였다. 승온 및 냉각속도는 각각 4 °C/min, 1.6 °C/min이었다. 승온부터 소결전반부 3시간까지는 75 % 산소를 흘려주었으며, 이후 냉각까지는 100 % 질소로 교체하였다.

소결한 시편의 전기비저항은 2단자법으로 측정하였으며, 시편의 자기특성으로는 초투자율, 포화자화, 자기손실을 첨가량의 변화에 따라 조사하였다. 포화자화는 최대자장 10 Oe에서 측정하였으며 초투자율은 임피던스 분석기를 사용하여 인가자장을 0.8 A/m, 주파수 10 KHz에서 인덕턴스를 측정하여 초투자율을 계산하였다. 교류자기이력손실은 Ryowa사의 MMS-4000 B-H Analyzer를 사용하여 측정하였다.

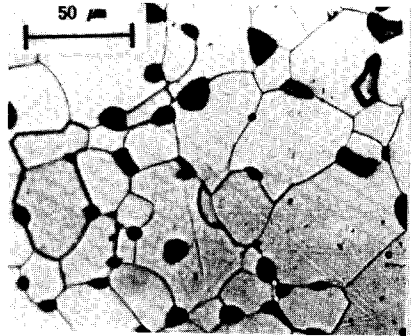
### III. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 합성분말에 SiO<sub>2</sub>와 CaCO<sub>3</sub>를 첨가하였을 때

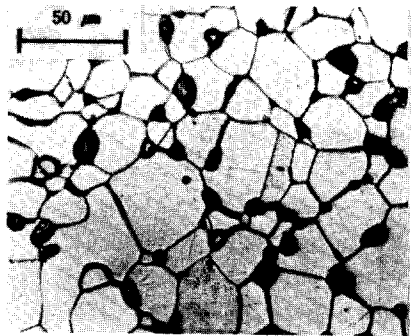
첨가물의 종류에 따른 시편의 미세조직 사진이다. 저손실 재료 갖추어야 하는 가장 기본적인 미세구조는 미세하고 균일한 결정립 구조와 입계기공조직인데 그림에서와 같이 기공이 주로 입계에 위치하고 균일한 결정립 크기를 가지고 있다. 또한 Fig. 1(b)에서와 같이 SiO<sub>2</sub>만을 첨가



(a)



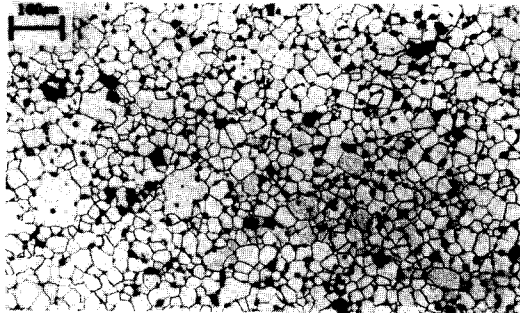
(b)



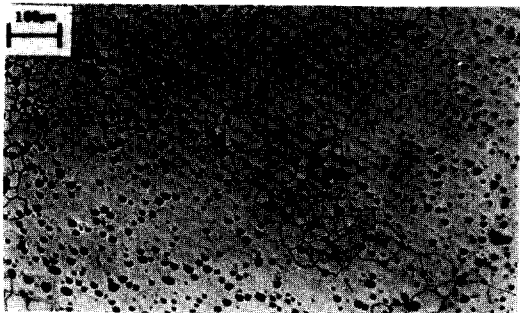
(c)

Fig. 1. Microstructures of Mn-Zn ferrite with addition of SiO<sub>2</sub> and CaCO<sub>3</sub>: (a) virgin powder, (b) SiO<sub>2</sub>-0.006 wt % (c) CaCO<sub>3</sub>-0.08 wt %.

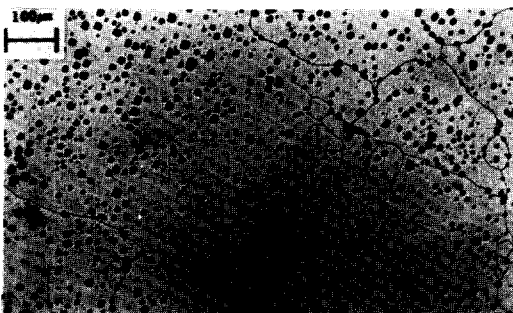
하였을 경우에 미세조직의 큰 차이점은 없지만 Fig. 1(c)에서와 같이 CaCO<sub>3</sub>만을 첨가하였을 경우에는 약간 입자 크기가 작아지고 균일해져 결정립크기가 약 30 μm 정도임을 알 수 있다. 그러나 CaCO<sub>3</sub>가 0.008 wt %인 조성에 약간의 SiO<sub>2</sub>가 복합 첨가되면 Fig. 2에서와 같이 비정상



(a)



(b)



(c)

Fig. 2. Microstructures of Mn-Zn ferrite containing CaCO<sub>3</sub>(0.08 wt %) : (a) SiO<sub>2</sub>-0.000 wt %, (b) SiO<sub>2</sub>-0.002 wt %, (c) SiO<sub>2</sub>-0.006 wt %.

입자성장이 일어남을 알 수 있다. 비정상입자성장은 SiO<sub>2</sub> 첨가량이 많아질수록 더욱 심해진다(Fig. 2(c)).

Table II은 첨가물의 조성에 따른 비정상입자성장의 발생 유무를 나타낸 것이다. SiO<sub>2</sub>나 CaCO<sub>3</sub>만을 단독 첨가하였을 경우에는 정상입자성장이 일어난데 반해, 복합 첨가시 어느 한계량을 넘어서면 비정상입자가 발생한다. 이것은 비정상입자성장이 SiO<sub>2</sub>나 CaCO<sub>3</sub> 단독에 의해서가 아니라 복합적인 영향에 의해서 일어난다는 것을 알 수 있다. SiO<sub>2</sub>와 CaCO<sub>3</sub>가 복합 첨가시 비정상입자성장을 억제하기 위해서는 대략 CaCO<sub>3</sub> 양을 0.06 wt % 이하로, SiO<sub>2</sub> 양을 0.002 wt % 이하로 조절하여야 함을 알 수 있다.

Table II. Compositional diagram of SiO<sub>2</sub> and CaCO<sub>3</sub> to exhibit abnormal grain growth.

○ : Normal ● : Abnormal		CaCO <sub>3</sub> wt %					
		0	0.02	0.04	0.06	0.08	0.1
SiO <sub>2</sub> wt %	0	○	○	○	○	○	○
	0.002	○	○	○	○	●	●
	0.006	○	○	●	●	●	●

Fig. 3은 첨가물 함량에 따른 초기투자율의 변화를 나타낸 것이다. 원료분말에 소량의 SiO<sub>2</sub>나 CaCO<sub>3</sub>를 단독 첨가시켰을 경우 초기투자율은 증가한다. 그러나 SiO<sub>2</sub>가 0.002 wt %인 시편의 경우 CaCO<sub>3</sub>를 첨가하면 0.06 wt %까지는 거의 일정한 값(4500)을 유지하다가 비정상입자성장이 일어난 CaCO<sub>3</sub>가 0.08 wt % 부근에서 투자율은 급격히 떨어진다. SiO<sub>2</sub>가 0.006 wt % 첨가하였을 경우에도 CaCO<sub>3</sub> 증가에 따라 거의 비례적으로 감소하였다. 이 결과 또한 비정상입자성장에 기인하는 것으로 해석된다. SiO<sub>2</sub>와 CaCO<sub>3</sub>가 적당량 첨가될 경우에는 입자의 균일한 성장, 치밀화 촉진, 불순물의 입계석출의 효과를 가져와 투자율을 증가시키지만, 적정함량 이상이면 비정상입자의 성장으로 입자내에 포획된 기공이나 불순물 등이 자벽 이동을 방해하고 입계 주위의 절연층의 두께가 너무 두꺼워 초기투자율이 감소하는 것으로 해석된다.

페라이트의 포화자속밀도는 조성과 결정구조에 의존하며 입자의 치밀화 정도에 의해 영향을 받는다. 본 연구의 경우 기본조성의 변화가 없으므로 시료의 포화자속밀도는 입자의 치밀화 정도에 의해 크게 영향을 받는다. Fig. 4는 SiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>의 첨가량 변화에 따른 시료의 포화자속

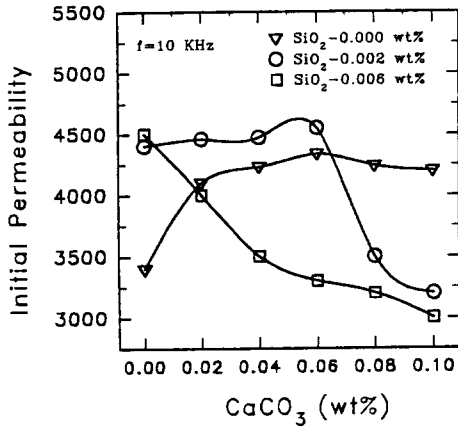


Fig. 3. Variation of initial permeability with addition of SiO<sub>2</sub> and CaCO<sub>3</sub>.

밀도의 변화를 나타낸 것이다. 포화자속밀도가 최대가 되는 CaCO<sub>3</sub> 적정 함량이 존재함을 알 수 있다. 그리고 이 함량은 SiO<sub>2</sub> 첨가량에 따라 달라진다. SiO<sub>2</sub>의 함량이 증가할수록 포화자속밀도가 최대가 되는 CaCO<sub>3</sub> 함량은 작아짐을 알 수 있다. 적정함량 이하에서는 첨가물 함량이 증가함에 따라 입자미세화에 따른 소결밀도 증가에 의해 자속밀도는 증가하지만 적정함량 이상이 첨가되면 비정상입자성장의 유발로 자속밀도는 감소한다. 포화자속밀도 역시 Fig. 1 및 Fig. 2에 제시한 미세구조와 밀접한 연관을 갖고 있다.

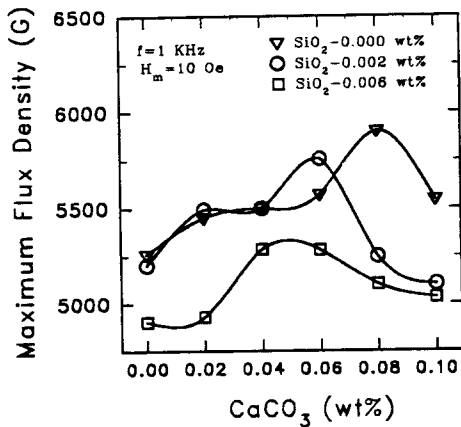


Fig. 4. Variation of maximum flux density with addition of SiO<sub>2</sub> and CaCO<sub>3</sub>.

Fig. 5는 첨가물의 함량에 따른 자기손실을 나타낸 것

이다. 일정한 SiO<sub>2</sub> 함량에서 자기 손실은 CaCO<sub>3</sub>의 증가에 따라 감소하다가 비정상입자성장이 일어나는 함량 이상에서는 다시 증가하는 경향을 나타낸다. 이와 같은 자기손실의 감소는 첨가물의 영향으로 입자가 균일해지고 작아짐과 동시에 비저항의 증가로 인한 것이다. Mn-Zn 페라이트에서 첨가제로 첨가된 SiO<sub>2</sub>나 CaCO<sub>3</sub>는 입체 주위에 선택적으로 편석하여 고저항층을 형성하는 것으로 보고되고 있다[8, 9]. 따라서 입자가 미세할수록, 입체의 절연층이 두꺼울수록 비저항은 증가하고 자기손실은 감소한다. 그러나 비정상입자성장이 발생하면 입체면적이 감소할 뿐만 아니라 절연층을 형성하는 편석제나 기공들이 입자내부에 포획됨으로 자기손실은 다시 증가하게 된다. Fig. 5에서 자기손실이 다시 증가하는 첨가제의 함량은 Table II에 제시한 비정상입자성장을 발생시키는 첨가물 함량과 거의 일치한다. 따라서 SiO<sub>2</sub> 함량이 많아질수록 낮은 자기손실 값을 나타내는 구역이 CaCO<sub>3</sub>가 적은 쪽으로 이동한다. SiO<sub>2</sub> 함량이 0.002 wt %, CaCO<sub>3</sub> 함량이 0.06 wt %에서 가장 낮은 자기손실 값 (410 kW/m<sup>3</sup>)을 나타내었다.

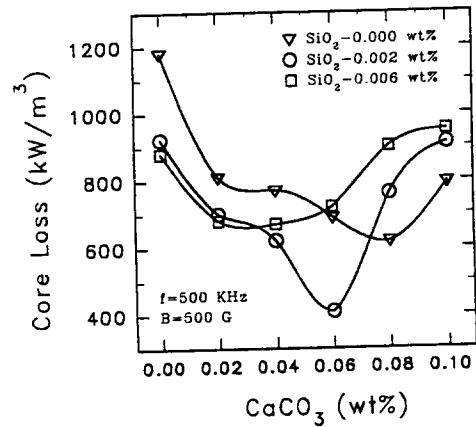


Fig. 5. Variation of core loss with addition of SiO<sub>2</sub> and CaCO<sub>3</sub>.

Fig. 6은 SiO<sub>2</sub>가 0.002 wt % 첨가되었을 경우 CaCO<sub>3</sub>의 함량에 따른 자기손실과 비저항의 관계를 나타낸 것이다. 자기손실이 최소가 되는 조성(CaCO<sub>3</sub> 함량이 0.06 wt % 근처)에서 전기비저항은 최대(약 850 Ωcm)가 되고 있다. 반대로 CaCO<sub>3</sub> 함량이 너무 적거나 또는 너무 과량이어서 자기손실이 커지는 조성에서는 매우 낮은 전기비저항을 나타냈다. 이로 부터 SiO<sub>2</sub>와 CaCO<sub>3</sub>가 첨가된 저손실 Mn-Zn 페라이트에서 주된 손실기구는 와전류 손

실임을 알 수 있다.

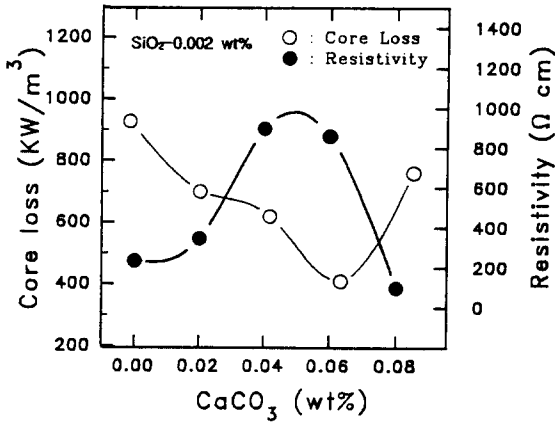


Fig. 6. Variation of d. c. electrical resistivity and core loss with CaCO<sub>3</sub> at a fixed amount of SiO<sub>2</sub>(0.002 wt %).

일반적으로 자기 코어의 자기손실 ( $P_c$ )은 다음 식에서와 같이 자기이력손실 ( $P_h$ ), 와전류 손실 ( $P_e$ ), 잔류손실 ( $P_r$ ) 3가지로 구분된다 [10].

$$P_c = P_h + P_e + P_r \quad (1)$$

그러나 작동주파수가 공명주파수보다 낮고 인가자장이 클 경우, 자기손실은 주로 자기이력손실과 와전류 손실이 차지한다. 자기이력손실과 와전류 손실은 각각 (2)식과 (3)식으로 표시된다.

$$P_h = W_h f \quad (2)$$

$$P_e = C d^2 f^2 B_m^2 / \rho \quad (3)$$

여기서  $W_h$ 는 B-H 자기이력곡선의 면적,  $f$ 는 주파수,  $d$ 는 시료의 치수,  $B_m$ 은 최대자속밀도,  $\rho$ 는 전기비저항,  $C$ 는 상수이다. 와전류 손실은 전기비저항에 반비례 하기 때문에 비저항이 증가하면서 자기손실이 감소한 것은 와전류 손실이 줄었기 때문임을 알 수 있다. 또한 와전류 손실은  $f^2$ 에 비례하기 때문에 고주파 대역에서 전체 자기손실을 좌우한다. Fig. 7에서와 같이 자기손실이 주파수에 따라 이차함수적으로 증가하는 것으로 보아도 주된 손실 기구는 와전류 손실임을 알 수 있다. SiO<sub>2</sub>를 0.002 wt %, CaCO<sub>3</sub>를 0.06 wt % 첨가함으로써 와전류 손실을 상

당히 줄일 수 있었고, 그 감소폭은 고주파로 올라갈 수록 더욱 커진다.

이와 같이 자기손실특성의 개선은 첨가제에 의한 전기 비저항의 증가에 기인한다. 저손실재를 얻기 위한 SiO<sub>2</sub>와 CaO의 첨가효과에 대해서는 Akashi[5]가 처음 제시한 이후 많은 연구가 이루어 졌다. 첨가물의 적정함량에 대한 주요 연구결과를 발췌하여 Table III에 제시하였다. CaO의 경우 대략 0.06 wt %, SiO<sub>2</sub> 경우도 약간의 차이는 있지만 약 0.01-0.03 wt % 범위 안에서 적정함량을 제시하고 있다.

본 연구의 결과를 이 표 수치와 비교하여 볼 때 CaO의 함량은 거의 일치하나 SiO<sub>2</sub>는 10배 정도 낮은 함량을 보였다. 이와같은 차이는 본 실험에 사용된 원료분말에 SiO<sub>2</sub>가 약 0.005 wt % 정도 이미 들어가 있기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 저손실 Mn-Zn 페라이트 제조시 원료분말의 선택이 매우 중요하며, 원료분말에 게재된 불순물의 종류 및 함량을 고려하여 첨가물을 선정하고 적정 함량을 결정해야 할 것으로 제안한다.

Table III. The optimum amount of the additives determined in this study and others.

	T. Akashi [5]	S. Otobe et al[11]	T. Otsuka et al[12]	This Study
SiO <sub>2</sub> (wt %)	0.012	0.01	0.023	0.002
CaO(wt %)	0.078	0.06	0.06	0.06

#### IV. 결 론

고주파영역에서의 저손실 특성을 갖는 Mn-Zn 페라이트를 얻기 위하여 연쇄고온합성한(Mn<sub>0.72</sub>Zn<sub>0.22</sub>)<sub>0.94</sub>(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1.06</sub> 분말에 SiO<sub>2</sub> 및 CaCO<sub>3</sub>의 첨가효과를 조사하였다. SiO<sub>2</sub> 및 CaCO<sub>3</sub>의 복합 첨가는 Mn-Zn 페라이트 소결체의 미세조직과 자기적 성질을 크게 변화시켰다. 첨가물의 미량 첨가시에는 입자를 미세화 시키는 효과가 있었으나, 너무 과량이 첨가되면 비정상입자성장이 발생하였다. 이러한 비정상입자성장은 초기투자율, 포화자속밀도, 그리고 자기손실특성을 크게 저하시켰다. 비정상입자성장이 일어나지 않는 범위에서 SiO<sub>2</sub>와 CaCO<sub>3</sub>의 복합첨가는 특히 자기적특성을 크게 개선시켰다. 전기비저항 및 자기손실의 주파수 의존 결과로부터 SiO<sub>2</sub> 및 CaCO<sub>3</sub>의 복합첨가는 와전류 손실의 감소에 매우 효과적임을 제시하였다. SiO<sub>2</sub>가 0.002 wt %, CaCO<sub>3</sub>가 0.06 wt %인 조

성에서 자기손실을  $410 \text{ kw/m}^3$  (주파수 500 kHz, 인가 자장 50 mT)까지 낮출 수 있었다. 기존의 연구결과와 비교하여 불 때  $\text{SiO}_2$  첨가량이 매우 작았는데, 이는 원료분말에 포함된  $\text{SiO}_2$  불순물 때문으로 판단된다. 이로 부터 첨가재의 적정함량 결정에 원료분말의 순도 및 불순물 함량이 고려되어야 함을 제안하였다.

### I. 참고문헌

- [1] M. Yagi and T. Sawa, IEEE Trans. Magn, **26**, 1409 (1990).
- [2] Y. Yoshizawa S. Ogumi and K. Yamauchi, J. Appl. Phys. **64**, 6044 (1986).
- [3] T. Sano, A. Morita and Matsukawa : Proceedings of ICF-5 (1989) pp. 595-597.
- [4] A. Znidarsic, M. Lempel, G. Drazic, and M. Drofenik, Ferrites : Proceeding of ICF-6 (1992) pp. 333-336.
- [5] T. Akashi, Trans. Jap. Inst. Metals, **2**, 171 (1961).
- [6] T. G. W. Stijntjes, A. Broese van Groenou and R. F. Pearson, Ferrites : Proceedings of the International Conference on Ferrite, Kyoto (1970) pp. 194-198.
- [7] A. Goldman, Modern Ferrite Technology, Van Nostrand Reinhold, New York (1990) pp. 186-188.
- [8] H. Tsuenekawa, T. Kamijo, and G. Thomas, IEEE Trans. Magn. **15**, 1855 (1979).
- [9] R. K. Mishra, T. Kamijo, K. Okutani, and A. Nakata, IEEE Trans. Magn. **18**, 1544 (1982).
- [10] E. Otuki, S. Yamada, T. Otsuka, K. Shoji, and T. Sato, J. Appl. Phys. **69**, 5942 (1991).
- [11] T. Otsuka, E. Otsuki, T. Sato and K. Shoji, Ferrites : Proceedings of ICF-6 (1992) pp. 317-320.
- [12] S. Yamada, and E. Otsuka, Ferrites : Proceedings of ICF-6 (1992) pp. 1151-1154.

## The Effect of Additives on the Magnetic Properties of Low-Loss Mn-Zn Ferrites

Tae-Seok Kwon, Sung-Soo Kim

*Department of Materials Engineering, Chungbuk National University*

*Cheongju 360-763*

Duk-Soo Eom, Yu-Sung Lee, Dong-Hoon Kim

*YuYu Research Institute Seoul 137-036*

(Received 31 May 1995, in final form 21 June 1995)

In response to the need for the development of low-loss core materials used for high-frequency power transformers, microstructures and magnetic properties of Mn-Zn ferrites has been investigated with the addition of  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{SiO}_2$ . The specimens of  $(\text{Mn}_{0.72}\text{Zn}_{0.22})_{0.94}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{1.06}$  composition are prepared from the powders synthesized by SHS (Self-propagation High-temperature Synthesis) method. The additions of proper amount of  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{SiO}_2$  results in the slight grain refinement and the improvement of magnetic properties (especially, magnetic loss). However, the excessive additives above optimum value produces the abnormal grain growth, which, in turn, lowers the magnetic properties drastically. Based on the results of electrical conductivity and frequency-dependence of magnetic loss, the dominant loss mechanism and the additive effect on it are discussed.