

## 微細構造 調節에 의한 高透磁率 Mn-Zn Ferrite의 特性制御

都世旭 · 柳志泰 · 金正熙 · 姜太鉉 · 許元道

三和電子工業株式會社

### Control of Electromagnetic Properties of High Initial Permeability Mn-Zn Ferrite with the Microstructure Control

Se-Wook Doh, Ji-Tae Ryu, Jeung-Hee Kim, Tae-Hyun Kang and Won-Do Hur

Samwha Electronics Co., LTD

#### 요 약

원하는 전자기적 특성인 높은 초투자율과 우수한 주파수 의존특성을 얻기 위해 Mn-Zn 페라이트계에서 핵입자의 첨가효과를 실험하였다. 소결온도에서 가소된 핵입자를 첨가함에 따라 비정상 입자성장이 말끔히 사라졌지만, 페라이트의 소결밀도와 초투자율이 감소하였다. 이와 반대로 매트릭스입자의 가소온도보다 낮은 온도에서 가소된 핵입자의 첨가시에는 비정상 입자성장이 잔류하였으나, 적절한 핵입자 첨가로 Cutoff Frequency가 변화하지 않는 가운데 10~20%의 초투자율값의 상승이 있었다

주제어: 핵입자, 초투자율, 주파수 의존성, 미세구조.

#### ABSTRACT

In order to obtain desired electromagnetic properties, high initial permeability and good frequency dependance of initial permeability, the adding effects of several seeds were experimented in Mn-Zn ferrite system. As adding seed grains, calcined at sintering temperature, abnormal grains were disappeared clearly but the density and the initial permeability of sintered Mn-Zn ferrite body were decreased. On the contrary, in case of adding seed grains which were calcined below the calcination temperature of matrix particle, abnormal grains remained but the initial permeability was increased with proper seed content. With proper seed content, the initial permeability was increased by 10~20% but the cutoff frequency was not changed.

**Key words:** Seeds, Initial permeability, Cutoff frequency, Microstructure.

#### 1. 서 론

Mn-Zn Ferrite에서 요구되는 전자기적 특성은 미세구조 조절에 의하여 성취될 수 있다. 분체의 입도분포와 평균입径의 조절, 적정 첨가물의 첨가, 소결조건의 최적화 등이 원하는 기계적 특성이나 전자기적 특성을 얻고자 사용되고 있다. 하지만 페라이트에 있어서 비정상 입자는 쉽게 관찰되고 있다. 비정상 입자의 성장은 소결시간에 비례하여 증가

되는데 이것은 가공의 포획과 넓은 소결입도의 분포를 가져 오고 이로 인한 미세구조의 불균일성은 페라이트의 기계적 강도와 전자기적 특성을 열악하게 만드는 요인이 된다.

특히, 초투자율의 주파수 의존특성 및 인가자장에 따른 초투자율의 변화에 큰 영향을 준다.

비정상 입성장을 관찰하기 위한 많은 노력이 있었고, 이러한 문제를 해결하기 위한 많은 방법들이 제시되었다.<sup>1-2)</sup>

그중 소결의 초기단계에서 비정상입자의 수를 증가시키기 위해 Matrix분체의 입자보다 크거나 작은 핵입자(Seed Grain)를 Matrix분체에 첨가시키는 방법이 제시되었다. 첨

\* 1998년 7월 13일 접수, 9월 2일 수리

\* E-mail: dohsewook@hanmail.net

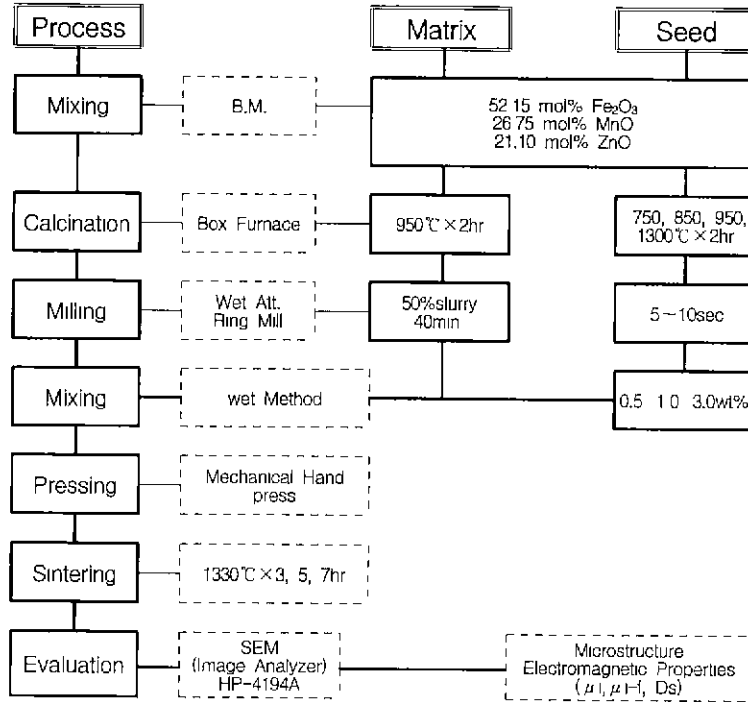


Fig. 1. Experimental procedure and process conditions.

가된 핵입자는 작고 균일한 미세구조나 큰 소결입자를 얻는데 기여한다. 작고 균일한 미세구조는 저손실 재질에 유리하고, 큰입자의 미세구조는 고투자율 재질에 매우 유리하다. 따라서 핵입자의 첨가는 Mn-Zn Ferrite의 소결에 있어서 미세구조를 제어하는데 응용 가능하다.

## 2. 실험방법 및 순서

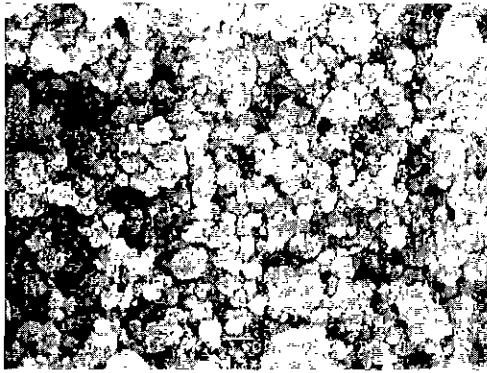
본 실험에서는 52.15 mol%의  $Fe_2O_3$ , 26.75 mol%의  $MnO$ , 21.10 mol%의  $ZnO$ 의 조성으로 건식 불밀에 의하여 10시간 동안 배합하였고,  $950^{\circ}C$ 에서 2시간 동안 가소하였다. Matrix로서 만들어진 Mn-Zn Ferrite분말은 습식 분쇄기를 사용하여 분체의 평균입경이  $1.0 \mu m$ 가 되도록 분쇄하였다. 핵입자의 제조에 있어서는 Matrix와 동일한 조성을 갖는 배합시료를  $750^{\circ}C$ ,  $850^{\circ}C$ ,  $950^{\circ}C$ ,  $1300^{\circ}C$ 에서 각각 2시간씩 가소하고, Ring Mill에 의해 분체의 평균입경이  $0.5 \sim 1.0 \mu m$ 가 되도록 분쇄하였다. 이 핵입자를 Matrix분체에 0.5 wt%, 1.0 wt%, 3.0 wt%의 비율로 첨가하였고, 기계적 Hand Press를 사용하여 성형밀도가  $2.95 g/cm^3$ 가 되도록 성형하였다. 성형체는 OD=14 mm의 Toroidal 형태이다. 이 성형체는  $1330^{\circ}C$ 에서 각각 3, 5, 7시간동안 소결하였고  $1250^{\circ}C$ 에서 2시간

동안 Annealing을 실시 하였다. 이들 Toroidal Core에 대한 전자기적 특성은 HP-4194A로 평가하였다. 그리고 이들의 특성은 첨가물의 변화에 의해 제조된 기존의 재질특성과 비교되었다.

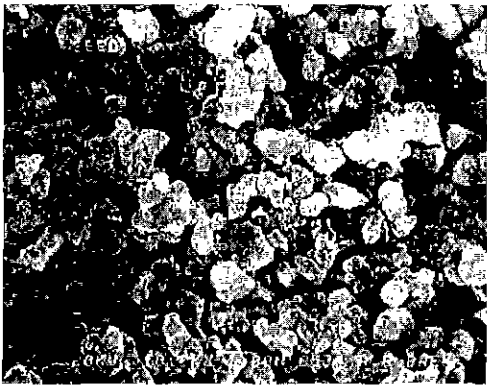
또한 이들 시편이 갖는 미세구조를 관찰하기 위해 시편을 Sand Paper를 사용하여 1차 연마한 후, 다이아몬드 분말로 2차 연마하고 HF(Hydrofluoric Acid)를 사용하여 15초동안 화학적 에칭을 행하였다. 이 시편을 SEM과 Image Analyzer를 사용하여 소결입자의 평균입경 및 그의 분포를 분석하였고, 이 결과를 각 시편이 나타내는 전자기적 특성과 연관지어 고찰하였다. 이 실험에 대한 개략적인 도식을 Fig. 1에 나타내었다.

## 3. 결과 및 고찰

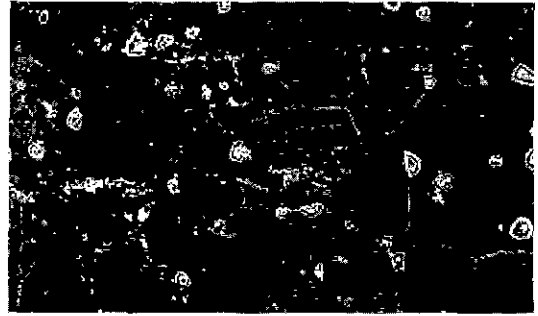
Matrix입자의 평균입경은  $1.0 \mu m$ 이고 Seed Grain은  $0.5 \mu m$ 이다. 이에 관한 SEM사진은 Fig. 2와 같다.  $950^{\circ}C$ 이하의 가소온도에서 Seed Grain에 따른 소결체의 미세조직의 특성은 0.5~3.0 wt%의 첨가범위와 소결시간이 5시간 이하에서 큰 차이가 나타나지 않았다. 하지만 모든 시편이 비정상 성장입자를 함유하고 있었다.  $1300^{\circ}C$ 에서 가소한 Seed



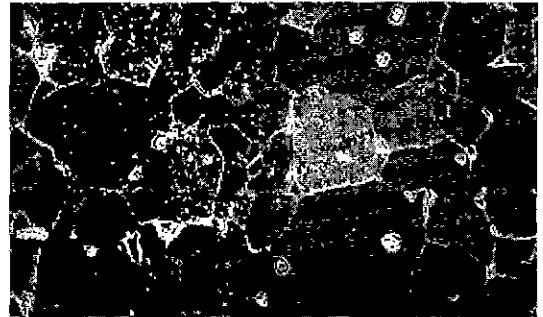
(a) Seed Grain



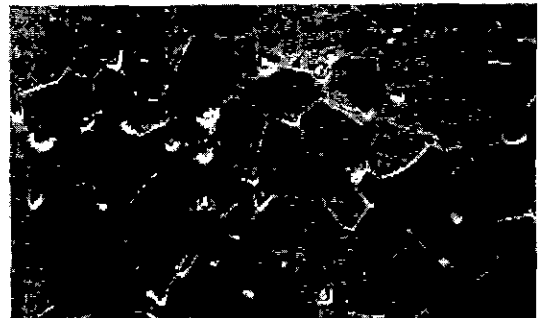
(b) Matrix



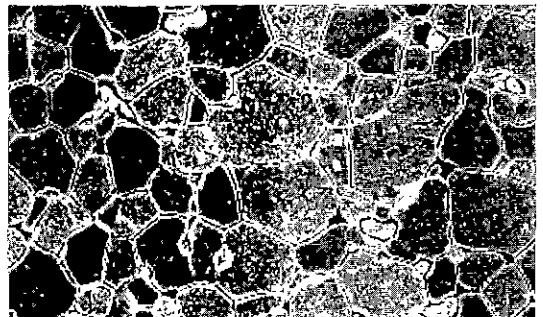
(a) Matrix only



(b) Addition of Seed Grain



(c) V-Ca doped



(d) Ca-Si-Sb doped

Fig. 2. The SEM photographs of seed grain and matrix.

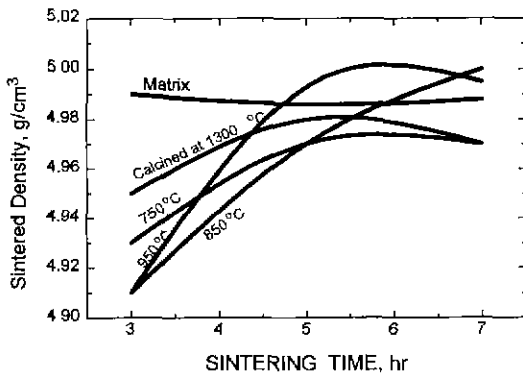


Fig. 3. Variation of sintered Density with Sintering time.

Grain의 첨가에 있어서는 매우작고 균일한 미세구조를 얻을 수 있었다. 그러나 소결체 밀도의 저하(5.0→4.7 g/cm<sup>3</sup>) 및 초투자율의 급격한 감소(10,000→6,000)로 고투자율 제질의 응용은 적합하지 않다고 판단된다.

1330°C에서 5시간 소결한 시편의 전자기적 특성결과에

Fig. 4. The Microstructures of specimens manufactured at different process conditions.

서, 가소온도가 서로 다른 Seed Grain에 따른 초투자율의 변화를 보면 가소온도가 950°C일 경우 최대값을 갖고 Seed Grain의 함량에 따른 초투자율의 변화에서는 10 wt%첨가시 최대값을 갖는 것을 알 수 있었다. 그리고 Seed Grain의 가소온도가 1300°C일 경우, 함량에 따라 초투자율의 급격한 감소가 발생함을 알 수 있었고, 이러한 결과는 소결시간이 7시간일 때도 동일한 경향을 보였다

소결시간이 7시간일 경우 소결체의 밀도변화는 Fig. 3과 같다.

가소온도가 Matrix의 가소온도에 근접한 Seed Grain첨가 시편의 밀도가 Matrix의 가소온도에 근접하지 않은 시편의 밀도변화보다 급격히 발생함을 볼 수 있는데, 이는 이 실험에서 Seed Grain이 갖는 소결의 구동력의 차를 주기위해 행한 가소온도 변화의 결과로 볼 수 있다. 즉, 가소온도가 높거나 낮은 경우 Matrix의 소결 메카니즘에 있어서 Seed Grain은 소결의 억제제(Inhibitor)로 작용하는 것을 추정할 수 있다. 따라서 소결에 있어 소결의 구동력을 증대시키기 위해선 사용될 Seed Grain의 분체특성을 조절하는 것이 고

투자율 Mn-Zn Ferrite재질에서 유리할 것으로 판단된다. Fig. 4는 950°C에서 가소한 Seed Grain을 1.0 wt%첨가한 시편, Matrix자체, 그리고 첨가물이 서로 다르게 첨가된 시편을 동일 소성조건으로 소결하였을 때 나타난 미세구조이다 사진으로부터 각 시편에 있어서 소결입자의 크기 및 분포의 변화를 육안으로 확인 할 수 있다. Fig. 5는 이들 미세 구조에 대한 SEM분석 및 이에 대한 화상처리 결과를 도식화한 것으로, 소결 입자의 평균입경 및 분포에 대한 통계적인 분석결과를 볼 수 있다. Matrix자체의 소결시편에 대한 결과를 보면, 소결입자의 평균크기가 10.628 μm로 Seed Grain을 첨가한 시편의 15.428 μm보다 작다. 하지만 이의 분포 및 균일성에 있어서는 Matrix자체가 3.725 μm~18.930 μm범위에 분포하고 그의 분산값이 4.480으로 Seed Grain을 첨가한 시편이 1.767 μm~40.112 μm사이에 분포하고 분산이 8.987을 나타내는 것에 비해 더 균일한 분포를 갖는 것을 알 수 있다. 이로부터 Seed Grain의 첨가가 소결체의 평균입자 크기를 증가시켰으나 균일성에 있어서는 감소시킨 것을 알 수 있다. 이와 같은 원인은 소결의 진행단계에

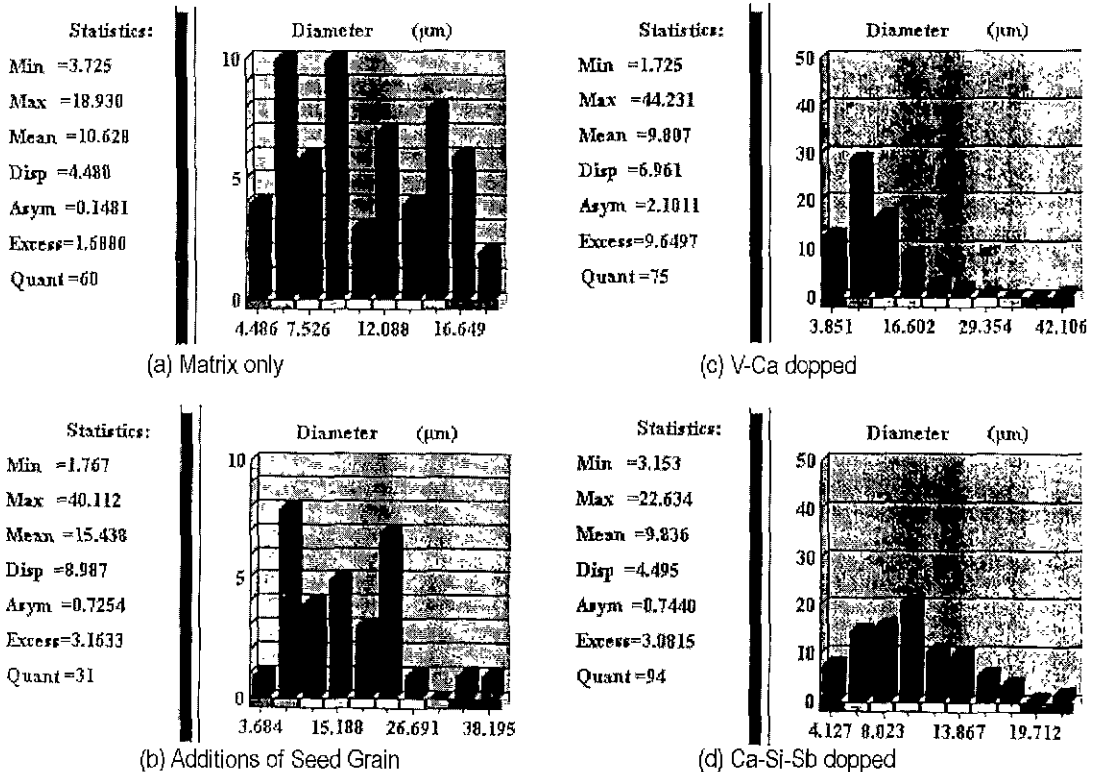


Fig. 5. Results of Statistical Analysis for Specimens manufactured at different process conditions: (a) Matrix only, (b) Additions of Seed Grain, (c) V-Ca doped, (d) Ca-Si-Sb doped.

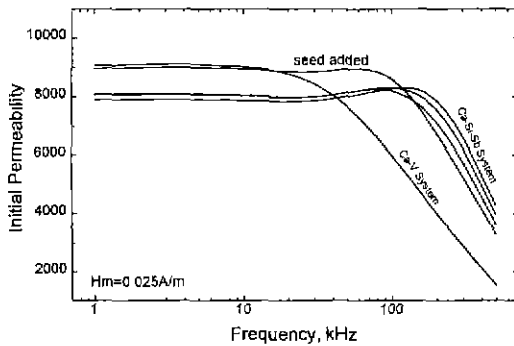


Fig. 6. The Characteristics of initial Permeability and the frequency dependence.

서 비정상 입자의 수가 다소 부족된 테스트 찾을 수 있다. Fig. 5에서 (c)는 첨가물이 V-Ca계로서 (d)의 Ca-Si-Sb계와 비교하여 보면, 소결체의 평균입자크기는 각각 9.807  $\mu\text{m}$ 와 9.836  $\mu\text{m}$ 로 매우 유사한 값을 갖으나, 각각 크기의 분산값이 6.961과 4.495를 나타내 소결입자 크기의 균일성에 있어서 열악한 결과를 나타냄을 확인할 수 있었다.

Fig. 6은 이들 시편이 나타내는 초투자율 특성 및 주파수 의존특성을 나타내는데, Seed Grain을 첨가한 시편이 첨가하지 않은 것이 나타내는 초투자율 특성보다 10~20% 향상되지만 주파수 특성에 있어서는 변화가 없었다. V-Ca계의 첨가물은 Ca-Si-Sb계의 첨가물보다 저주파대역에서 초투자율 특성이 우수하다. 하지만 고주파수대역에서의 초투자율 특성, 즉 초투자율의 주파수 의존 특성은 Ca-Si-Sb계가 우월한 특성을 나타냄을 알 수 있다

이와 같은 원인은 소결체의 입자크기 및 입자 크기분포

와 매우 관련이 깊음을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

위의 결과로부터 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

1. Seed Grain은 Matrix의 가소온도에 근접할수록 비정상 입자성장의 유도에 유리하며, 이의 분체특성은 Matrix의 분체특성보다 작을수록 유리하다.
2. Matrix의 가소온도가 950°C일 때, Seed Grain의 가소온도 750~1300°C범위와 0.5~3.0 wt%의 첨가량 범위에서 고투자율재질에 가장 유리한 조건은 가소온도 950°C, 첨가량은 1.0 wt%로 나타났다.
3. Seed Grain의 첨가는 소결입자의 평균입경을 10  $\mu\text{m}$ 에서 15  $\mu\text{m}$ 로 성장시킬 수 있었으나 균일성은 저하되었다
4. Seed Grain의 첨가에 의해 초투자율의 주파수 의존 특성이 변화되지 않은 상태에서 초투자율의 값을 10~20% 개선할 수 있었다.

#### 참고문헌

1. G.H. Jonker and A.L. stuijts: "Controlling the properties of Electroceramic materials Through their Microstructure," Philips Tech. Rev., 3(4), 32, 79-95 (1971).
2. S.J. Bennison: "Grain Growth," Engineered Material Handbook Ed. by S R. Lampman etc, ASM International, p. 304-312 in glasses, Vol. 4 (1991).