

초미립 $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.69 \sim 0.74$) 분말의 제조 및 자기적 성질

곽재은 · 이완재

한양대학교 공학대학 금속재료공학과

Synthesis of Ultra Fine $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.69 \sim 0.74$) Powder and Its Magnetic Properties

Jae-Eun Kwak and Wan-Jae Lee

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Hanyang University, Ansan 425-791, Korea

(Received 24 September 2002 ; Accepted form 7 December 2002)

Abstracts $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.69 \sim 0.74$) powders were synthesized by the thermal decomposition of organic acid salts. The obtained powders were uniform in composition and ultra-fine particle with about 400 nm. The amount of spinel phase of these powders was about 50% in X-ray diffraction patterns. The calcination of powder was carried out at 900°C for 2 hours in air. After the powders were calcined, the mean size of powder was about 500 nm and the amount of spinel phase was increased over about 65%. The maximum amount of spinel phase was about 75% in the specimen of $X = 0.72$. The magnetic properties of calcined $Mn_{0.72}Zn_{0.28}Fe_2O_4$ powders were the best among the different compositions.

1. 서 론

최근 전자·통신용기기가 점차 소형, 박형, 경량화 되는 추세이다. 이러한 경향에 적응하기 위해서는 전원공급장치(switching mode power supply, SMPS)의 구성 요소 중에서 체적점유율이 큰 소자, 즉 인덕터, 캐패시터, 트랜스포머 등의 소형화가 요구되고 있다. 트랜스포머의 경우는 보다 높은 고주파 대역에서 작동해야 한다. 고주파 대역으로 되면 높은 출력과 자속의 단면적 감소가 가능하므로 SMPS의 소형화가 기대되지만, 한편 트랜스포머의 코어 손실이 크게 증가하여 효율이 저하되는 단점이 있다. 코어 손실의 대부분이 와전류 손실(eddy current loss)이며 교류에 의한 코어 내부의 유도전기 저항손실이다¹⁾. Alex Goldman에 의하면 와전류 손실은 자성입자 크기와 주파수의 제곱에 비례하며, 전기비저항에 반비례한다고 보고하였다²⁾.

본 연구실에서는 유기산염 열분해법^{3,4)}으로 Cu-Ni-Zn 페라이트의 미세하고 균질한 분말을 용이하게 얻

을 수 있었다⁵⁾. 이 방법은 졸겔(sol-gel) 방법과 유사하지만 공정이 단순하고 경제적이면서 균질한 조성 과 미세한 분말을 얻을 수 있는 장점이 있다.

본 연구에서는 전원 공급 장치의 트랜스포머 코어로 사용되고 있는 Mn-Zn 페라이트 코어의 고주파 대역에서의 와전류 손실을 최소화시키기 위한 방안으로 Mn과 Zn의 비를 변화시키면서, 유기산염 열분해법을 이용하여 페라이트 입자의 조성이 균질하고 미세한 서브 마이크론(sub-micron)분말을 제조하고, 이들 분말의 스피넬 상의 생성과 자기적 특성을 하소 및 Mn과 Zn의 조성비와의 관계로 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 합성분말 제조

실험의 전 과정을 그림 1에 표시하였다. 본 실험에서 사용한 원료분말은 고순도 산화철($\alpha-Fe_2O_3$), 산화망간(MnO_2), 산화아연(ZnO) 분말로서 각각의 화학조성과 평균입도를 표 1에 나타내었다.

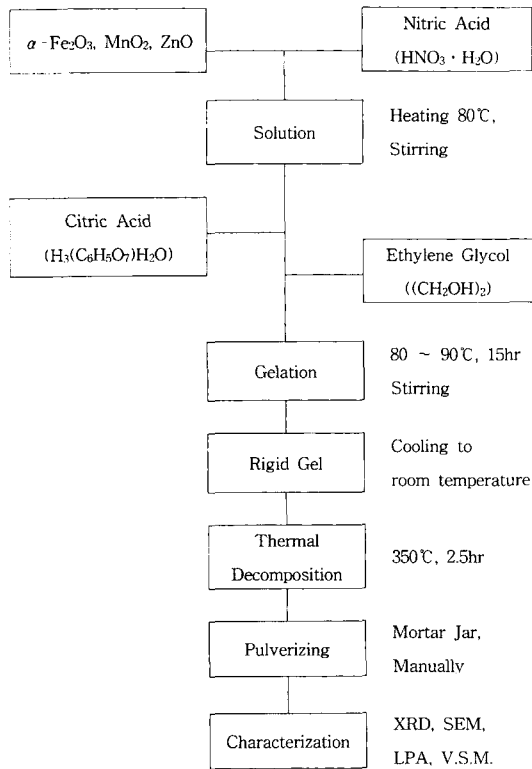


Fig. 1. Flow chart of experimental procedure.

Table 1. Characteristics of raw powders.

Item \ powder	α -Fe ₂ O ₃	ZnO	MnO ₂
Purity (wt%)	99.9	99.9	99.0
Mean particle size (μ m)	≥ 1.0	≥ 1.0	$\geq 5\sim 10$
Maker	High Purity Chemicals	High Purity Chemicals	High Purity Chemicals

조성이 $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.69\sim 0.74$)가 되도록 각각의 원료분말을 칭량 한 후 약 80°C의 농 질산 (nitric acid)에 용해해서 금속질산염을 만들고, 탈 이온수(deionization water)로 희석하였다. 이 용액에 구연산(citric acid)과 에틸렌글리콜(ethylene glycol)을 첨가하여 가열 교반하면 금속이온과 구연산의 카르복시기가 일종의 이온교환반응을 일으켜 졸(sol)을 만든다. 또한 에틸렌글리콜 중의 히드록시기는 잔류 카르복시기와 탈수중합반응을 일으켜 겔(gel)상태가 되도록 하였다. 반응이 끝난 후 350°C의 온도로 2시간 30분 동안 공기 중에서 열분해하여 합성분말을

제조하였다. 합성한 분말은 유발로 분쇄한 후 대기 중 900°C에서 2시간 동안 하소하였다.

2.2. 합성분말의 특성 평가

열분해법으로 제조한 합성분말의 유기물질 잔류 여부를 DTA(ULVAC TGD-5000RHP)를 사용하여 승온 속도 10°C/min로 실온에서부터 1000°C까지 대기 중에서 열중량분석을 하였다. 또한 유기물질의 잔류 탄소량은 탄소/유황분석기(Leco CS-300)로 측정하였다. 그리고 합성분말과 하소분말은 유발로 분쇄한 후 레이저 입도 분석기(Laser Particle Analyzer, Brookhaven Instruments Corp., 90Plus)로 분말의 크기를 측정하고, 주사전자현미경(FE-SEM, JEOL Co., JSM-6340F)으로 분말의 형상을 관찰하였다. 각각의 분말은 X선 회절시험기(Philips, PW1730)에서 FeK α 를 사용하여 생성된 상을 분석하였다.

하소분말의 자기적 특성은 진동시료자력계(vibrating sample magnetometer, VSM Lakeshore Model 7300)로 18 KOe의 자장을 분말 시편에 부하하여 측정하였다. 진동시료자력계로 측정할 경우 외부에서 부하하는 자장과 시간 상수, 소사시간(sweep time), 측정결과에 선정 점의 수 등에 따라 자기특성이 변화하므로, 본 실험에서는 시간 상수 0.1초, 소사시간 12분, 측정결과에 선정 점의 수를 200으로 하여 자기 특성을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 합성분말

분말의 합성 시에 고형의 겔을 공기 중에서 350°C까지 가열하면 수분이 제거되면서 산소와 반응하여 급격한 발열 반응이 일어났다. 열분해반응이 끝난 후에는 타고남은 재가 부풀어 있는 상태의 전구체(precursor)를 얻었다. 이를 유자막으로 분쇄한 전구체 분말을 레이저 입도분석기로 측정한 결과 입도 분포는 약 100~800 nm 범위를 갖고 있으며, 평균입도는 약 400 nm로 나타났다. 또 이들 전구체 분말의 형상은 FE-SEM으로 관찰한 결과를 그림 2에 표시한 것과 같이 Mn과 Zn의 조성이 차이가 있어도 모두 매우 미세한 입자들이 응집되어 있는 것이 확인되었다.

이들 전구체 분말의 XRD에 의한 회절패턴을 그림 3에 표시하였다. 생성된 상은 헤마타이트(α -Fe₂O₃)와

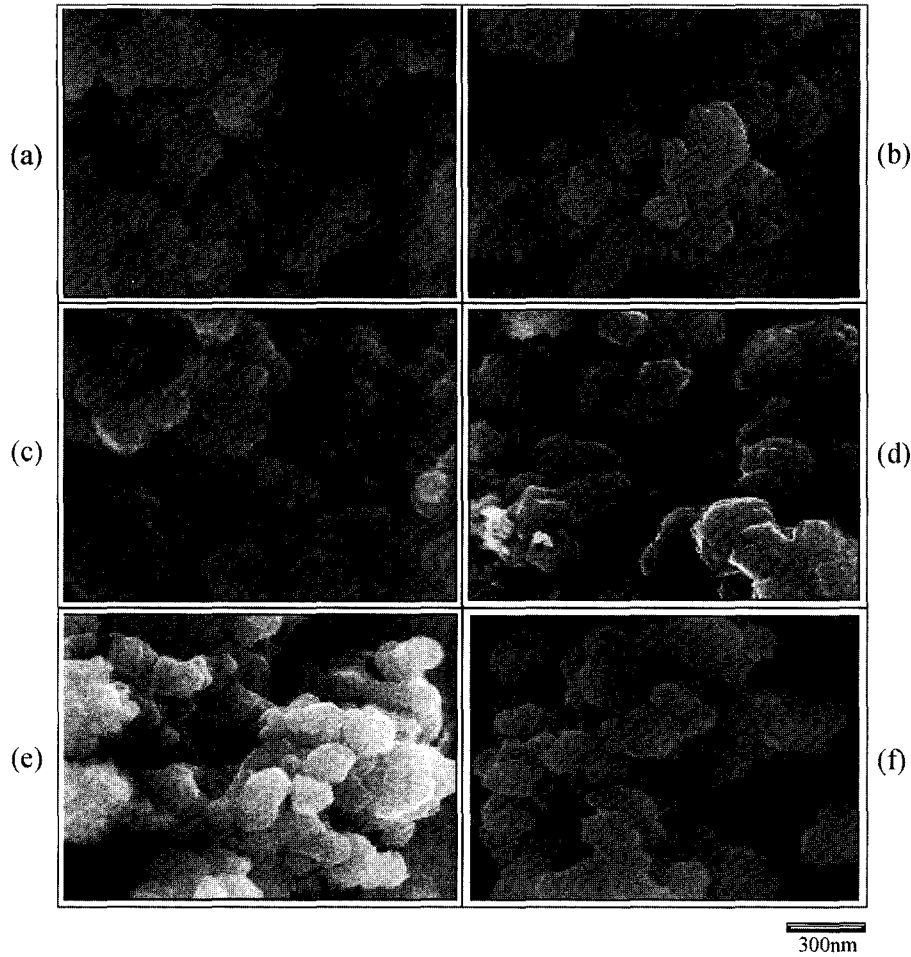


Fig. 2. FE-SEM morphology of Mn-Zn ferrite powders synthesized by thermal decomposition of organic acid salts. (a) $x = 0.69$, (b) $x = 0.70$, (c) $x = 0.71$, (d) $x = 0.72$, (e) $x = 0.73$, (f) $x = 0.74$

스피넬 상만이 존재하고 다른 상의 출현은 없었다. 이들 각 조성에서 2상의 상대 비를 Autissier 등⁶⁾이 제안한 다음 식으로 계산하였다.

$$T_{XRD} = \frac{I_{spinel}}{I_{spinel} + I_{Fe_2O_3}} \quad (1)$$

이 식에서 회절강도 I_{spinel} 은 (311)면을, $I_{Fe_2O_3}$ 은 (104)면의 강도를 대입하여 계산하였다. 그 결과 어느 조성에서나 50% 이상 스피넬 상이 생성되었으며, $X = 0.73$ 의 전구체에서 65%의 스피넬 상이 생성되었다. 이는 유기산염 열분해법에 의한 페라이트 분말의 제조에서 원료로 사용한 각 분말 중의 Fe, Mn, Zn

의 금속 이온이 스피넬 구조 중의 사면체(A-site) 또는 팔면체(B-site) 격자 자리에 선택적으로 잘 위치하게 되었다는 것을 의미한다. 즉, 2가의 Zn과 3가의 Fe 이온은 사면체 격자 자리에, 2가의 Mn과 3가의 Fe 이온은 팔면체 격자 자리에 위치하게 되었다는 것을 의미하는 것이다⁷⁾.

상기의 열분해반응을 적절히 조절할 수 있다면, 분말 입자의 응집을 방지하여 보다 미세한 분말을 얻을 수 있을 것으로 생각되나 일부에서는 반응 시에 잔류하는 유기 물질에 분말이 엉켜 있는 상태가 관찰되었다. 이 전구체 분말을 C/S 분석기에 의한 탄소분석 결과 약 8.67 wt%C의 높은 탄소량이 검출된

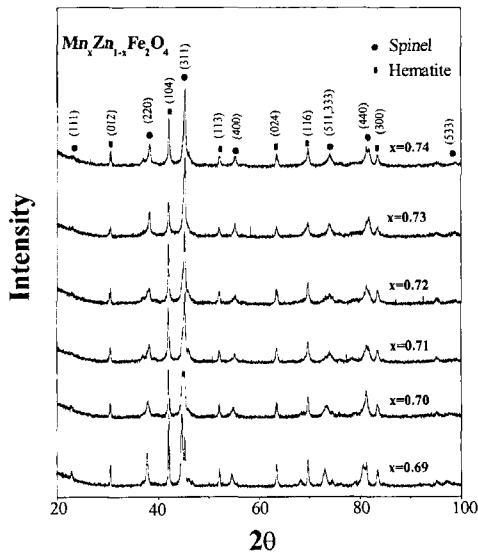


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Mn-Zn ferrite powders synthesized by thermal decomposition of organic acid salts.

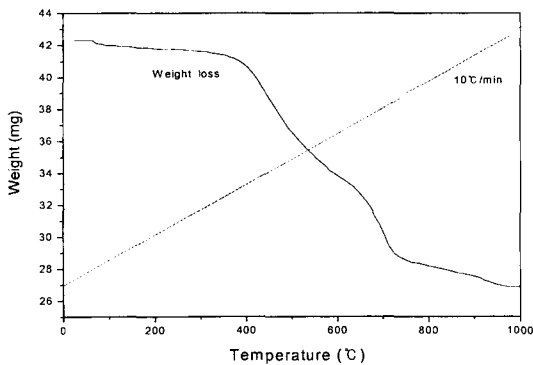


Fig. 4. TG graph of $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ with $x=0.71$ powder.

점을 고려하면, 분말 합성반응 과정 중에 첨가한 유기용매가 남아 있는 것으로 생각되었다.

각 조성의 전구체 분말중에 유기물질의 존재 여부를 열중량분석(TGA)으로 조사하여 대표적으로 $X=0.71$ 의 결과를 그림 4에 나타내었다. 분석 결과는 400°C부터 900°C까지 중량 감소가 계속 일어나고 있으며, 이러한 중량 감소는 잔류 유기물질이 분해되면서 증발하기 때문이라고 판단되었다. 타 조성의 전구체 분말에서도 유사한 결과를 얻었다. 따라서 전구체 분말의 하소 온도를 900°C 이상으로 하면 유

기물질은 전부 제거되어 그 영향이 없을 것으로 생각되었다.

전구체 분말을 900°C에서 2시간 동안 대기 중에서 하소한 후에 유자막에서 분쇄한 분말의 SEM 사진을 그림 5에 나타내었다. 하소 분말의 입도는 $X=0.69$ 의 조성의 분말이 가장 미세하고 그 외의 조성에서는 거의 유사하며 입도분포는 약 100~800 nm이고 평균입도는 약 550 nm로 전구체 분말의 평균입도보다 약 100 nm 증가하였다. 이와 같은 결과는 하소 중에 입자성장이 일어났기 때문이라고 생각되며, 사진에서 알 수 있는 바와 같이 전구체 분말(그림 2)과 비교할 때 입자가 조대하고 각형으로 변했으며 유기물질도 관찰되지 않았다. 이는 열중량분석 결과로 예측한 바와 같이, 900°C의 하소 온도는 적절하였다고 판단되었다.

다음으로 하소 분말의 XRD 회절패턴을 그림 6에 나타내었다. 회절패턴을 그림 3의 전구체 분말의 회절패턴과 비교하면 $\alpha-Fe_2O_3$ (Hematite)의 강도는 감소하고, 스피넬 상의 강도는 강하고, 각 피크(peak)도 더 선명하게 나타났다. 이 회절패턴의 회절강도로부터 스피넬 상의 상대 비를 상기 식 (1)에 의하여 계산한 결과를 표 2에 표시하였다. 모든 조성에서 스피넬 상은 약 63% 이상이며, $X=0.72$ 조성에서 최대 75%의 스피넬 상을 얻었다.

전구체 분말보다는 하소 분말의 스피넬화가 더 높은 것은 하소의 높은 온도에서 금속이온이 각 격자 자리에 확산하였기 때문으로 생각된다. 그러나 전구체 분말에서 약 50% 이상의 스피넬화는 통상의 고상합성법에서 하소에 의한 스피넬화 보다 간단히 높은 스피넬 상을 얻을 수 있다. 일반적으로 페라이트 분말은 소결 중에 스피넬화가 진행되어 체적 변화가 일어나므로 원료 페라이트 분말의 스피넬 상은 약 80%일 때 치밀화와 치수제어에 가장 유리하다고 보고되고 있다⁸⁾. 이러한 점을 고려하면 유기산염 열분해법으로 제조하고 900°C에서 하소하여 적절한 스피넬 상과 미세한 Mn-Zn 페라이트분말을 간단한 공정으로 제조할 수 있다고 생각된다.

3.2. 하소 분말의 자기적 성질

각 조성의 페라이트 하소분말을 진동시료자력계(VSM)를 이용하여 자기적 성질을 측정하여 그 결과를 표 2에 나타내었다. 이들 각 조성의 결과를 자기

Table 2. Magnetic properties of calcined Mn-Zn ferrite powders as a function of composition x.

Samples (x)	Spinel amount (%)	Ms (emu/g)	Hc (Oe)	Br (emu/g)	Initial Slope (emu/g)	Moment (emu/g)
0.69	65.5	6.02	4.437	0.05628	0.000296	5.467
0.70	69	22.59	6.682	0.3621	0.001392	22.12
0.71	63.5	10.97	5.874	0.1898	0.00064	10.31
0.72	75	26.05	6.815	0.4014	0.002712	25.32
0.73	65	17.67	5.479	0.2782	0.000928	16.97
0.74	63.9	15.53	6.117	0.2974	0.000992	14.94

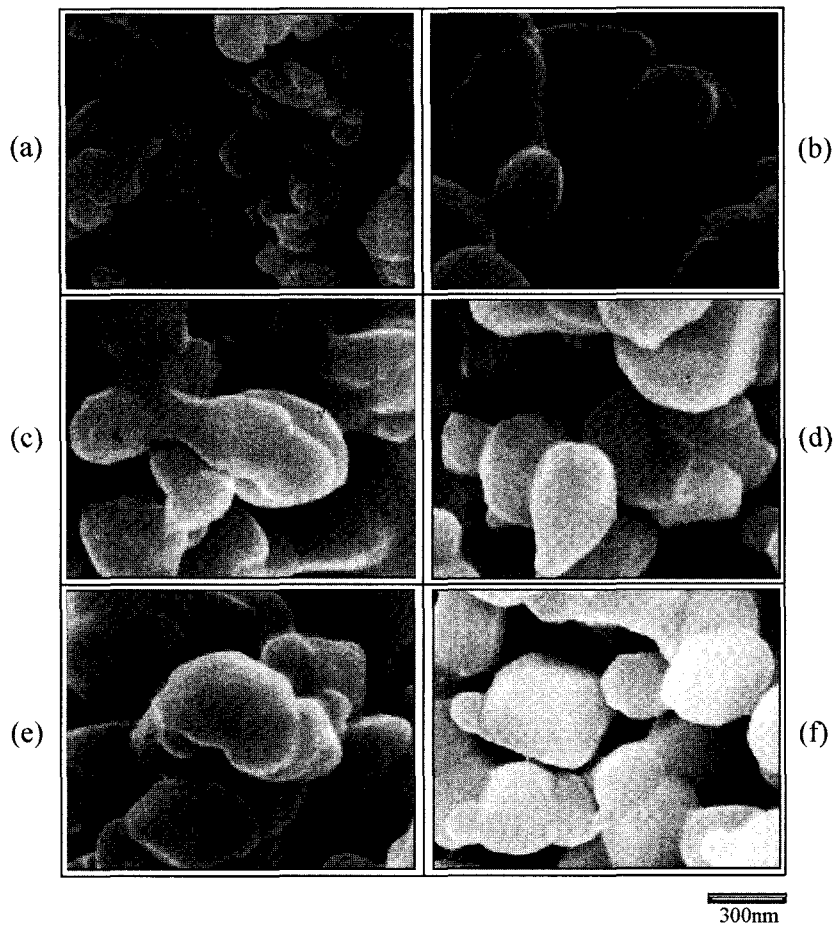


Fig. 5. FE-SEM morphology of Mn-Zn ferrite powders calcined at 900°C for 2 hours in air. (a) $x = 0.69$, (b) $x = 0.70$, (c) $x = 0.71$, (d) $x = 0.72$, (e) $x = 0.73$, (f) $x = 0.74$

이력곡선으로 그림 7에 나타내었다. 가장 우수한 자기적 특성은 $X = 0.72$ 인 페라이트 분말에서 Ms는 26.05 emu/g, Hc는 6.815 Oe, Br은 0.4014 emu/g, 초기 경사(Initial Slope)는 0.002712 emu/g, 자기모멘

트(Moment)는 25.32 emu/g로 나타났다. 이와 같이 $X = 0.72$ 조성의 페라이트가 우수한 특성을 나타낸 것은 그림 6으로부터 계산한 스피넬 상의 상대비가 약 75%이므로 다른 조성의 상대비가 약 63~69%로

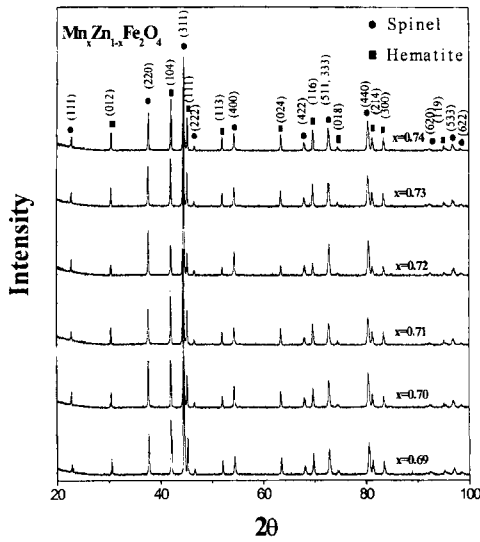


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of Mn-Zn ferrite powders calcined at 900°C for 2 hours in air.

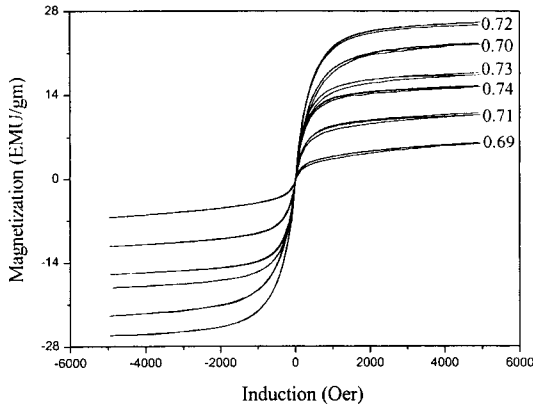


Fig. 7. Hysteresis loop of calcined Mn-Zn ferrite powders as a function of composition x.

약 10%의 스피넬 상이 많기 때문이라고 생각된다.

4. 결 론

유기산염 열분해법으로 고주파 트랜스포머용

Mn_xZn_{1-x}Fe₂O₄(X = 0.69~0.74) 페라이트 분말을 제조하고, 하소하여 분말의 특성과 자기적 성질을 조성과의 관계로 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 열분해법으로 합성한 전구체 분말의 평균 입자 크기는 약 400 nm로 미세하고, 900°C에서 하소한 분말은 약 550 nm로 미세한 Mn-Zn페라이트 분말을 얻을 수 있었다.

2) 스피넬 상은 전구체 분말에서 약 50% 이상이고, 900°C에서 2시간 동안 대기 중에서 하소한 분말은 약 65% 이상이며, X = 0.72 조성에서 최대 75%가 형성되었다.

3) X=0.72 조성의 하소 분말의 스피넬 상이 약 75%로 가장 높고 자기적 특성도 가장 우수하였다. 즉, Ms는 26.05 emu/g, H_c는 6.815 Oe, Br는 0.4014 emu/g, 초기 경사(Initial Slope)는 0.002712 emu/g, 자기모멘트(Moment)는 25.32 emu/g으로 우수한 연자성 특성을 나타냈다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지원으로 수행되었기에 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. B. D. Cullity: Introduction to Magnetic Materials, Addison-Wesley Publishing Co., (1972) 493.
2. Lionel M. Levinson: Electronic Ceramics ; Properties, Devices, and Applications, (1998) 174.
3. T. Asaka, Y. Okazawa and K. Tachikawa: J. Japan Inst. Metals, **56** (1992) 715.
4. T. Asaka, Y. Shiomi and K. Tachikawa: J. Japan Inst. Metals, **56** (1992) 722.
5. 정재우, 이완재: 한국분말야금학회지, **2** (1995) 29.
6. D. Autissier and L. Autissier: IEEE; Proceedings of The Sixth International Conference on Ferrites (ICF 6) Tokyo and Kyoto, Japan (1992) 132.
7. K. Sujata and T. O. Mason: J. Am. Ceram. Soc., **75** (1992) 557.
8. M. N. Afsar, J. R. Birch and R. N. Clarke: Proceedings of The IEEE, **74**(1) (1986) 183.