

저손실 Mg-Zn 페라이트의 저온소결화

권오홍 · 최완준 · 최영지 · 김도환

관동대학교 정보기술공학부

Low Temperature sintering Mg-Zn Ferrites

Oh-Heung Kwon · Wan-Joon Choi · Young-Ji Choi · Do-Hwan Kim

Kwandong University

E-mail : koh@kwandong.ac.kr

요 약

본 논문에서는 최근 고품위 TV 및 고정세도 디스플레이용으로 화상의 정세도를 향상시키기 위해 수평주파수를 높이려는 움직임이 있어, 편향 요크용 페라이트 코아에는 고주파수 영역에 있어서도 코아로스가 낮은 재료가 요구되고 있는 실정이다. Mg-Zn 페라이트에 있어서 화학조성 및 프로세스가 미세구조에 미치는 영향에 착안하여 저온 소결화를 하였다. 저손실인 Mg-Zn계 Ferrite에 Cu를 첨가하였다. MgO, ZnO, Fe₂O₃, CuO를 선택한 후 조성비의 변화를 두며 CuO를 MgO로 치환하였다. 이 시료를 980℃~1350℃까지 3시간 소결하였다. 측정은 투자율, 전력손실, 수축율, 코아로스를 측정하였다. 시료의 수축율을 개시하는 온도는 900℃ 부근이며 Cu치환에 따라 수축율이 증가하였으며, Cu치환에 따라 소성온도가 약 -50℃~-75℃ 낮아졌다.

키워드

Mg-Zn, ferrite, 소결, 저손실, 저온소결

1. 서 론

1930년경 발견된 Ferrite는 전자공업발전에 커다란 공헌을 하였다. 지금도 고속 컴퓨터 및 이동통신기기의 눈부신 발전에 따라 전자부품으로서의 Ferrite는 불가결한 소재가 되었다. 현재 제조되고 있는 Spinel형 Ferrite는 Mn-Zn계, Ni-Zn계, Mg-Zn계의 3가지 재질로 크게 나눌 수 있다. 포화자속 밀도 및 투자율이 높은 Mn-Zn Ferrite는 트랜스, 쇼크코일 등으로 다량의 전자기에 사용된다. 전기저항이 높고, 조성의 구성에 따라 인피던스를 쉽게 설계 할 수 있는 Ni-Zn Ferrite는 각종 인덕터, 소형 트랜스로서 표면 실장용 전자부품에 이용된다. Mg-Zn Ferrite는 주로 편향 요크용 Ferrite 코어 재료로서 다량 생산되고 있다. 이들 Ferrite의 선택은 얻어지는 전자기 특성, 사용되는 주파수 영역, 형상, 가격 등으로 결정된다. 전자산업이 발전할수록 전자기 및 전자부품은 경박 단소화로 되어가기 때문에 고기능성 소재의 필요성이 절실하게 대두되고 있는 실정이다. 소프트 Ferrite는 전기 비저항이 매우 높기 때문에 고주파수 대역의 사용재료로써 유익할 것으로 판단된다.

Ferrite는 천연광물 Spinel(MgAl₂O₄)과 같은 형

태의 결정구조를 가진다. 실용적인 Ferrite는 결정 구조에서 본 경우, 육방정의 마그네틱플립바이트, 입방정의 Spinel, 가넷 및 페로브스카이트로 분류된다. 이 가운데에도 Spinel형 Ferrite는 결정의 대칭성이 좋고 결정자기 이방성이 작아 다른 실용적 Ferrite에 비해 보자력이 아주 작다.

Mg-Zn Ferrite는 코스트퍼퍼먼스에 매우 뛰어난 재료로 주로 체적이 큰 편향요크코어 재료로서 대량 생산되고 있다. 따라서, Mg계 Ferrite가 전자재료로서 실용화된 것은 마이크로파용 부품이 처음으로, 편향 요크용 Ferrite 재료로서 적용된 것은 1957년경이다. 그 뒤 다른 Ferrite 재료와 같이 구동시 발열을 억제하기 때문에 자기손실의 저감이 중요한 문제가 되어 검토되고 있다.

지금 현재는 Mg-Zn Ferrite의 생산량은 다른 Ferrite 보다 많으며 또한 해마다 매출에 있어서도 감소하는 현상을 갖고 있는 것은 사실이다. 그러나 해마다 생산량의 증가는 꾸준하게 진행이 되고 있으며 넓은 고품질의 Mg-Zn Ferrite의 개발과 저손실 저온소성과 장점을 갖고 있다. 따라서 편향요크코어의 판매가 부진한 것은 낮은 원료비와 구매자에게 싸고 양질의 것을 제공하려하

는 가격경쟁이 심하기 때문이다. 현재의 산업시장 규모로는 브라운관 디스플레이와 액정 디스플레이가 반씩 점유할 것으로 보인다. 따라서 브라운관 디스플레이는 액정 디스플레이가 까다롭게 여기는 대형화면과 가격경쟁 면에서 아직은 승산이 있다고 판단된다. 최근에는 편향요크코어의 형상이 원형뿐만 아니라 각종 편향요크도 만들어지고 있다. 이것은 액정 디스플레이에 대항하여 평면 디스플레이용으로 개발된 것이다. Ferrite의 재료는 그대로이나 프로세서에 있어서 기술이 필요하다. 이들의 편향요크가 사용되는 수평주파수는 현재에 있어서 TV가 32KHz까지이며 디스플레이용으로는 100KHz까지 높아지고 있다. 결국은 Mg-Zn Ferrite는 파워계재료로 낮은 코어로스가 요구되고 있다.

특히 최근에 고품위 TV 및 정세도 디스플레이용으로 화상의 정세도를 높이기 위해 수평편향 주파수를 높여려는 움직임이 일고 있다. Mg-Zn계 Ferrite는 코스트 퍼포먼스에 매우 뛰어난 재료로 주로 제작이 큰 편향요크용 Ferrite 코어에는 고주파수 영역에 있어서도 코어로스가 낮은 재료가 요구된다.

본 연구에서는 Mg-Zn Ferrite에 있어서 화학 조성 및 프로세스가 미세구조에 미치는 영향에 착안하여 저손실인 Mg-Zn계 Ferrite의 Cu첨가에 의한 저온 소결화를 연구 보고한다.

II. 실험방법

기본조성으로는 저손실 재료의 특성을 나타내는 9mol%의 MgO, 15mol%의 ZnO, 4mol%의 CuO, 72mol%의 Fe₂O₃를 선택하였다. 실험방법은 표1과 같이 실행하였으며, 소성조건은 표2와 같이 실행하였다. 혼합시에는 불순물의 유입을 최대한 방지하기 위하여 planetary mill에서 지르코니아 불을 사용하여 20시간 불밀하였다. 하소는 box furnace를 사용하여 공기중에서 950℃에서 5시간 동안 수행하였다. 하소한 재료를 다시 planetary mill로 20시간 동안 분쇄하였다. 이 분말에 바인더로 PVA(polyvinyl alcohol) 0.65wt%를 넣은후 과립화를 하였다. 성형시 성형틀 벽과의 마찰을 줄이기 위해 윤활제를 첨가하여 toroid(외경 10mm×내경 5mm×두께 4mm) 형태에 1.5ton/cm²의 압력으로 성형하였다. 성형체는 binder와 각종 유기물을 제거하기 위하여 binder burn out을 한후 980℃~1350℃까지 100℃/h의 속도로 승온하여 3시간 소결한 후 150℃/h의 속도로 서냉하였다. 질소 분압은 공기와 질소가스의 유량비로 제어하였다.

이렇게 소결된 시료들은 Impedance analyzer를 이용하여 투자율 및 전력손실 그리고 수축율을 측정하였다. 얻어진 소성체의 코어로스는 B-H analyzer를 사용하여 측정하였다. 이들 시료의 미세구조는 주사전자 현미경을 사용하여 관찰하였다.

표 1. 실험 방법

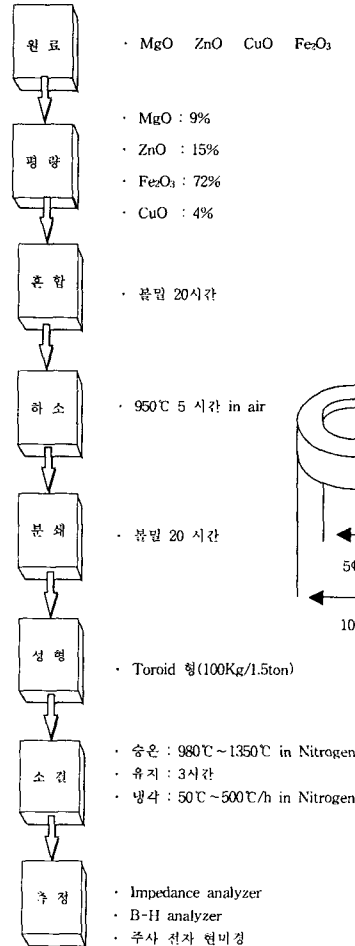


표 2. 소성 조건

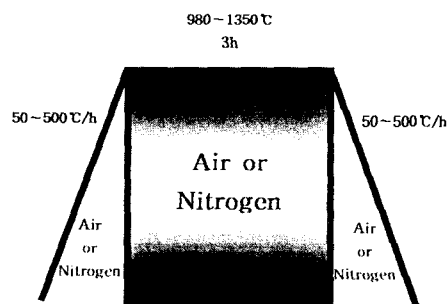


표 3. 조성비의 변화

시 료	MgO	ZnO	CuO	Fe ₂ O ₃
A	10	16	3	71
B	9.5	16	3.5	71
C	9	15.5	4	71.5
D	8.5	15.5	4.5	71.5

III. 실험 결과 및 고찰

Mg-Zn Ferrite에 Cu를 치환함에 따라 낮은 온도에서 치밀화를 꾀할 수 있도록 시도하였다. MgO, ZnO, CuO, Fe₂O₃의 조성비 변화는 표3에 나타내었으며 재료 A, B, C, D까지 MgO를 CuO로 치환한 것이다. Fe₂O₃양이 많은 Mg-Zn페라이트를 높은 산소분압으로 소성한 경우 불연속입성장이 일어난다. 음이온결합이 농도가 현저하게 높아지는 조건은 아닌 것에서 Mg등의 공업원료에 포함된 불순물이 액상을 형성하여 불연속입성장을 일으키는 것이 예상된다. 입자경의 크기는 과전류경의 크기 이외에도 자벽의 수, 자벽의 두께에 영향을 미칠 것으로 보인다. (Mg, Fe, Zn)O와 양이온 결합의 생성에 기여하는 M²⁺의 농도 및 불연속입성장을 일으키는 액상을 제어하기 위해서는 비교적 낮은 소성온도로 Mg-Zn계 페라이트의 치밀화를 꾀하는 것이 유효한 수단의 하나로 생각된다.

A~D의 조성비로 소성한 Mg-Zn Ferrite의 미세구조를 그림1에 나타내었다. 대체로 Ferrite의 미세구조는 소결속도에 영향을 받는다. 공기중 소성을 제어하는 인자로서, 고온소성중의 화학량 조성과 저온소성중의 화학량 조성과 Fe₂O₃의 차이가 있다. 또, 소성중의 화학량 조성에서의 Fe₂O₃의 차이는 Fe₂의 농도에 영향을 미치며, 결정자기이방성에도 관계한다. 고온에서 소성한 경우, 코어로스는 화학량 조성 부근에서 최소가 된다. 저온에서 소성한 경우는 화학량 조성보다 Fe₂O₃량이 많은 조성에 있어서 코어로스가 낮아졌다. 저온에서 경우에도, 화학량 조성보다도 Fe₂O₃량이 많은 조성에 있어서 코어로스는 낮아지나, 각기 조성의 코어로스는 매우 높다.

화학량 조성보다도 Fe₂O₃량이 적은 경우, 또는 질소중에서 소성한 경우에 Mg의 편석이 많이 보인다. 입자경이 균일한 미세구조를 얻는 조성물에서는 비자성인 (Mg, Fe, Zn)O가 코어로스를 떨어뜨린다. 화학량 조성보다도 Fe₂O₃량이 많은 조성에 있어서는 공기중보다도 질소중에서 냉각한 경우에 코어로스가 개선되는 것으로부터, 양이온결합의 농도가 코어로스에 영향을 주는 것으로 시사되었다.

Mg-Zn계 페라이트의 고성능화를 꾀하기 위해

서는 비자성상(Mg, Fe, Zn)O 혹은 양이온 결합의 생성을 억제하는 것이 유효하다.

여기에는 화학조성의 선택과 소성기술을 이용하여 소성시에 M²⁺를 과잉생성하지 않을 것이 요구된다.

고온에서 조성한 Mg-Zn Ferrite의 미세구조는 화학량 조성보다. Fe₂O₃량이 적을 경우, 또는 저온중에서 소성한 경우, 균일한 미세구조가 보인다. 화학량 조성보다 Fe₂O₃양이 많은 조성에 있어서는 소성기의 저온소성일 경우에 불연속 입성장이 안정되어, 그 입자안에서는, 포아 및 에치피트가 존재한다. Mg-Zn계 페라이트에서는 M²⁺O가 과잉되는 경우 (Mg, Fe, Zn)O가 편석하여 코아로스에 나쁜 영향을 미친다. 또, 화학량 조성보다도 Fe₂O₃량이 많은 조성에 있어서는 공기중보다도 질소중에서 냉각된 경우에 코아로스가 개선되었으므로 양이온 결합의 농도가 코아로스에 영향을 주는 것으로 생각된다.

고성능의 Mg-Zn계 페라이트를 얻기 위해서는 다음과 같은 방법을 들 수 있다. 가능한 과잉의 M²⁺O를 생성시키지 않을 것, 불연속 입성장을 일으키는 미량성분의 거동을 제어시킬 것, 이들의 공통개선택의 하나로 낮은 온도에서의 소성을 들 수 있다.

그림2는 각종 Mg-Zn Ferrite의 소결거동을 나타낸 것이다. 각각의 재료는 모두 900℃부근에서 열수축이 시작되었다. 따라서 MgO를 Cu로 치환한 것은 Cu 함유량이 증가함에 따라 승온에 대한 열수축율이 높은 것을 알 수 있었다. CuO의 치환에 의한 Mg-Zn Ferrite에서는 비교적 낮은 온도에 있어서 치밀화가 진행되는 것이 확인되었다. 따라서 그림3은 첨가량의 변화에 의한 투자율 변화를 나타내었다.

성형밀도에 따른 초투자율 μ_s 는 표4와 같이 A가 320, B가 340, C가 400, D가 540정도로 나타났다. MgO를 Cu로 치환한 Mg-Zn Ferrite에서는 더 낮은 소성온도에 있어서의 실험이 더 진행되어야 함을 알 수 있었다.

표 4. 성형밀도에 따른 수축비와 초투자율

시 료	성형밀도 수축비	μ_s	
A	2.9	1.174	320
B	2.9	1.182	340
C	2.9	1.187	400
D	2.9	1.196	540

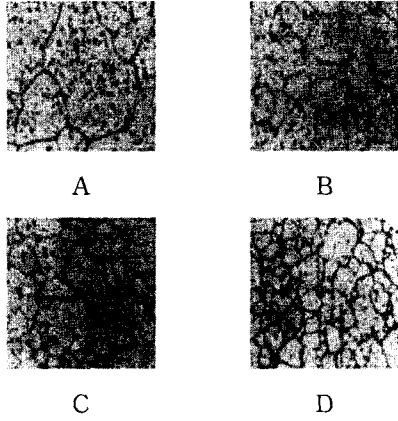


그림 1. 소성후 페라이트 미세구조에 대한 비교

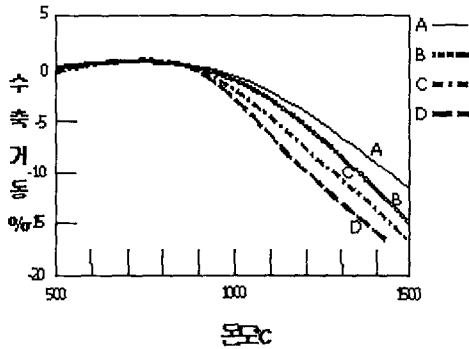


그림 2. CuO첨가에 의한 시료승온시 수축변화

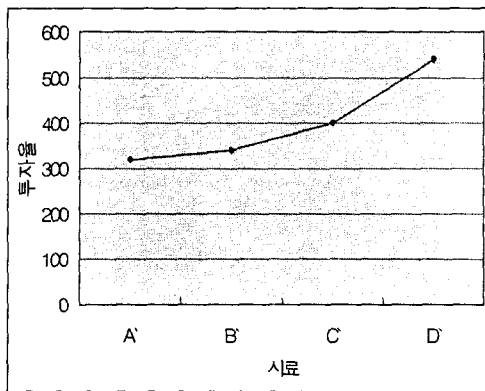


그림 3. 첨가량 변화에 의한 투자를 변화

IV. 결 론

시료의 수축율을 개시하는 온도는 900°C 부근이며 Cu치환에 따라 수축율이 증가하였으며, Cu치

환에 따라 소성온도가 약 -50°C ~ -75°C 낮아졌다. 비교적 낮은 소성온도에서 치밀화를 도모하고 균일한 미세구조의 형태가 되었다.

현재 수축율에 대한 연구도 현재 진행되고 있으며 Mg을 Cu로 치환한 Mg-Zn계 Ferrite에서는 더 낮은 소성온도에 있어서의 실험이 더 진행되어야 함을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] R.G. Richard and J. White, phase relationships of iron-oxide-containing spinels, Trans. Brit. Cer. soc, 53(1954)
- [2] L. Blackman, On the formation of Fe²⁺ in the system MgO-Fe₂O₃-MgFe₂O₄ at high temperature, J. Am. Ceram. Soc, 42 (1959)
- [3] A. Paladino, Phase equilibria in the ferrite region of the system FeO-MgO-Fe₂O₃, J. Am. Ceram. Soc, 43 (1960)
- [4] Atsuyuki Nikano, Isao Nakahata, Taku Murase, "Electromagnetic Properties of Low Temperature Sintering MgCuZn Ferrites" Journal of the Society of Powder and Powder Metallurgy Vol.48 No.2(2000) 131~135
- [5] A.L. Stuijs, Ferrites Proc, Control of microstructures in ferrites, int conf. ferrite, (1970)
- [6] E.C. Snelling, Soft Ferrite, Properties and Applications, 2nd Edition, Butterworth Co. Ltd., London(1988)
- [7] A Goldman, Modern Ferrite Technology, Van Nostrand Reinhold, New York(1990)
- [8] E. Otsuki, Proc. of The 6th Inter. Conf. on Ferrites, 59(1992)
- [9] Y. Matsuo and K. Ono, IEEE. Trans. Mag., 33(5), 3751(1997)
- [10] 권오홍, V₂O₅와 CaCo₃를 첨가한 Mn-Zn Ferrite의 자기적 특성에 관한 연구, 한국해양정보통신학회, 652~655,(2001.10)
- [11] 권오홍, "페라이트 기술동향", 한국자원리싸이클링학회 산화철분과 위원회, 92~123, (2001.11)
- [12] 권오홍, Mn-Zn-Fe 스피넬 산화물의 Mn²⁺이온의 거동, (社)粉體粉末 冶金協會,
- [13] 권오홍, "페라이트 개발동향" 한국자원 리싸이클링학회(2002) Vol.11 No. 39~54
- [14] 박천제, 권오홍, "가수가 두른 Mn 산화물이 Mn-Zn Ferrite의 자기특성에 미치는 영향" 한국해양정보통신학회 Vol.3 No2 (1999) 516~519