

CuO를 첨가한 Mg-Zn 페라이트의 저온소결 특성에 관한 연구

*權五興 · 金渡桓 · 崔永知

관동대학교 IT학부

A Study on the Low-Temperature Sintering Characteristic of the Mg-Zn ferrite which added CuO

*Oh-Heung Kwon Do-Hwan Kim, and Young-Ji Choi

Information Technology Dept., Kwandong University

요 약

최근 고품위 TV 및 고정세도 디스플레이용으로 화상의 정세도를 향상시키기 위해 수평주파수를 높이려는 경향이 있어, 편향 요크용 페라이트 코어에는 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°C~1350°C까지 3시간 소결하고, 투자율, 전력손실, 수축률, 코아로스를 측정하였다.

주제어 : 마그네슘 징크 페라이트, 저손실, 소프트 페라이트 코어, 편향 요크

Abstract

As there are recent tendencies to raise horizontal frequencies so as to improve screen definition for high-quality TV and high definition display, ferrite core for deflective yokes requires materials with low coreloss in the areas of high frequencies. The researcher added CuO to low-loss Mg-Zn ferrite. After choosing MgO, ZnO, Fe₂O₃ and CuO, the researcher changed a ratio of composition, substituting MgO for CuO. These samples were sintered for three hours up to 980°C~1350°C. Measure magnetic permeability, electric loss, core loss and a rate of contraction.

Key words : Mg-Zn Ferrite, Low-loss, Soft ferrite core, Deflection Yoke

1. 서 론

Ferrite는 산화철(Fe₂O₃)을 주성분으로 다양한 금속 산화물과의 결합으로 형성된 "산화물"계의 자성 재료이다. 보자력의 강약에 따라 한번 주어진 자기를 반영구적으로 보존하는 자기적으로 강한 Hard Ferrite(경자성재료)와, 자심으로서 코일을 감은 경우 이것에 전류를 통하고 있는 동안은 자기를 띠고(자화) 전류를 차단하면 자기를 상실하는 자기적으로 약한 Soft Ferrite(연자성재료) 두 종류로 나눌 수 있으며, Hard-Ferrite는 영구자석으로

Ba계, Sr계와 Nd계 Ferrite가 많이 사용되고 있다. 현재 제조되고 있는 Soft Ferrite Spinel형은 Mn-Zn계, Ni-Zn계, Mg-Zn계의 3가지 제질로 크게 나눌 수 있다. Mn-Zn Ferrite는 포화자속밀도와 초투자율이 높고, 낮은 전력손실의 특성으로 고투자율이 요구되는 트랜스포머용 코어, 인덕터, 필터, 초크코일 등 전자기에 널리 쓰이고 있으며, Ni-Zn Ferrite는 저투자율, 높은 전기비저항을 갖어 와전류의 손실이 금속자성재료에 비하여 작기 때문에 저투자율 재료로서 전자파 흡수재, EMI suppressor 등에 사용되며, 각종 인덕터, 소형 트랜스로서 표면 실장용 전자부품등에 이용되어지고 있다. Mg-Zn Ferrite는 주로 편향요크용 Ferrite 코어 재료로서

*2004년 12월 1일 접수, 2005년 5월 11일 수리

*E-mail: koh@kwandong.ac.kr

다량 생산되며, TV 및 computer 모니터의 DY(Deflection Yoke)용으로 사용되어지고 있다. 이들 Ferrite의 선택은 얻어지는 전자기 특성, 사용되는 주파수 영역, 형상, 가격 등으로 결정된다. 전자산업이 발전할수록 전자 기기 및 전자부품은 경박 단소화로 되어가기 때문에 고기능성 소재의 필요성이 절실하게 대두되고 있는 실정이다. 소프트 Ferrite는 전기 비저항이 매우 높기 때문에 고주파수 대역의 사용재료로서 유익할 것으로 판단된다.

Mg-Zn Ferrite는 cost performance에 매우 뛰어난 재료로 즉, 가격대비 자기 에너지가 매우 우수하기 때문에 주로 체적이 큰 편향요크코어 재료로서 대량 생산되고 있다. Mg계 Ferrite가 전자재료로서 실용화된 것은 마이크로파용 부품이 처음으로, 편향요크용 Ferrite 재료로서 적용된 것은 1957년경이다. 이후에 다른 Ferrite 재료와 같이 구동시 발열을 억제하기 때문에 자기손실의 저감이 중요한 문제가 되어 검토되고 있다. 지금 현재는 Mg-Zn Ferrite의 생산량이 다른 Ferrite 보다 많으나, 또한 해마다 매출에 있어서는 감소하는 현상을 갖고 있는 것은 사실이다. 그러나 해마다 생산량의 증가는 꾸준히 진행이 되고 있으며 폭넓은 고품질의 Mg-Zn Ferrite의 개발과 저손실 저온소성 장점을 갖고 있다. 편향요크코어의 판매가 부진한 것은 낮은 원료비와 구매자에게 싸고 양질의 것을 제공하려하는 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 대하여 평면 디스플레이용으로 개발된 것이다. Ferrite의 재료는 그대로이나 프로세서에 있어서 기술이 필요하다. 이들의 편향요크가 사용되는 수평주파수는 현재에 있어서 TV가 32 kHz까지이며 디스플레이용으로는 100 kHz까지 높아지고 있다. 결국은 Mg-Zn Ferrite는 파워계 재료로 낮은 코어로스가 요구되고 있다. 특히, 최근에 고품위 TV 및 정세도 디스플레이용으로 화상의 정세도(精細度)를 높이기 위해서 수평편향 주파수를 높이려는 움직임이 일고 있다. Mg-Zn계 Ferrite는 코스트 퍼포먼스에 매우 뛰어난 재료로 주로 체적이 큰 편향요크용 Ferrite 코어에는 고주파수 영역에 있어서도 코어로스가 낮은 재료가 요구된다. 본 연구에서는 Mg-Zn Ferrite에 있어서 화학조성 및 프로세스가 미세구조에 미치는 영향을 검

토하였다.

2. 실험방법

MgO, ZnO, Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , CuO를 원료로 하였으며, 기본조성으로는 저손실 재료의 특성을 나타내는 27.33 mol%의 MgO, 20.33 mol%의 ZnO, 0.13 mol%의 Mn_2O_3 , 51.11 mol%의 Fe_2O_3 , 1.1 mol%의 CuO를 선택하였다. 조성비의 변화는 Table. 1과 같다. 실험에 있어서 실험방법 및 소성조건은 “Fig. 1”과 “Fig. 2”와 같이 실행하였다. 혼합시에는 불순물의 유입을 최대한 방지하기 위하여 planetary mill에서 지르코니아 볼을 사용하여 24시간 분쇄혼합하였으며, toroid형으로 성형

Table 1. The composition of the manufactured samples

	MgO	ZnO	Mn_2O_3	Fe_2O_3	CuO
A	27.33	20.33	0.13	51.11	1.1
B	26.83	20.33	0.63	50.2	2.01
C	23.3	19.83	1.13	49.2	6.54
D	20.33	19.83	1.63	48.2	10.01

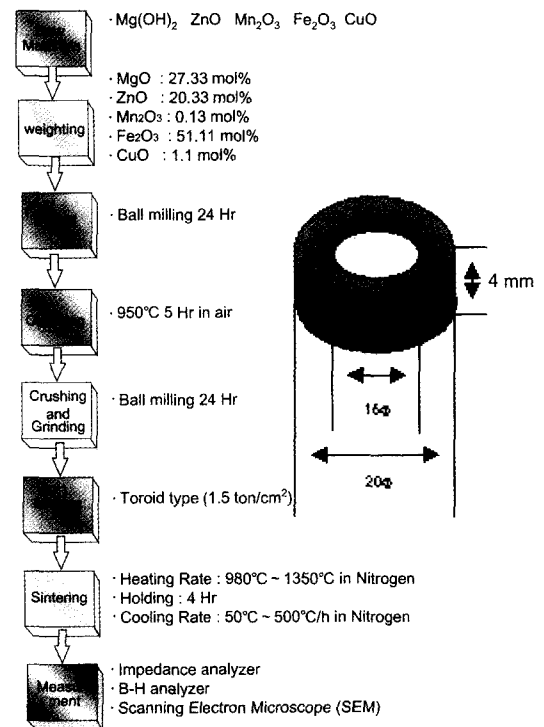


Fig 1. The experiment at method.

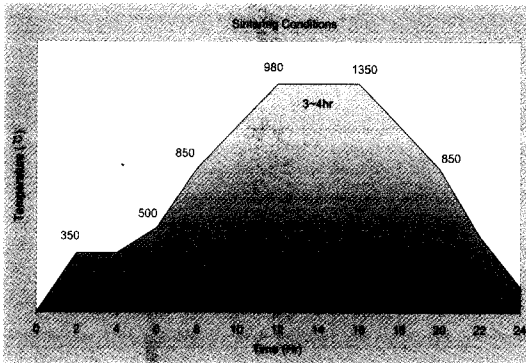


Fig. 2. Sintering conditions.

한 후, 하소는 box furnace를 사용하여 공기 중에서 950°C에서 5시간 동안 수행하였다. 하소한 재료를 다시 불순물의 유입을 최대한 방지하기 위하여 planetary mill로 24시간 동안 분쇄하고, 이때 이 분말에 결합제(binder)로 PVA (polyvinyl alcohol) 0.65 wt%를 넣은 후 과립화를 하였으며, 성형시 성형틀 벽과의 마찰을 줄이기 위해 윤활제를 첨가하여 toroid (외경 20φ × 내경 15φ × 두께 4 mm) 형태에 1.5 ton/cm²의 압력으로 성형하였다. 성형체는 binder와 각종 유기물들을 제거하기 위하여 탈바인더(binder burn out)를 한 후, 성형체를 980°C~1350°C까지 100°C/h의 속도로 승온하여 4시간 소결한 후 150°C/h의 속도로 서냉하였다. 승온부와 냉각부를 공기중에서 소성한 경우와 승온부를 공기중에서 냉각부를 질소중에서 소성한 경우, 승온부와 냉각부를 질소중에서 소성한 경우에 따라 소성을 하였다. 질소 분압은 공기와 질소가스의 유량비로 제어하였다. 이렇게 소결된 시료들은 Impedance analyzer를 이용하여 투자율을 측정하였고, 전력손실은 30 mT, 100 kHz, 80°C의 상태에서 측정하였다. 이들 시료의 미세구조는 주사전자현미경을 사용하여 관찰하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

코어로스에 영향을 미치는 인자들을 요약하여 나타내면 Fig. 3과 같다. 전자기 특성 및 미세구조를 보면 이것들은 조성 및 첨가물의 선택과 분쇄특성 프로세스(공정)에 의한 다양한 반응기 조작에 의해 발생한다.

주파수 1승에 비례하는 히스테리시스 손실과 주파수 2승에 비례하는 와전류손실이 현저하게 높은 Mg-Zn계 Ferrite의 고성능화를 나타내기 위한 방법으로는 화학량

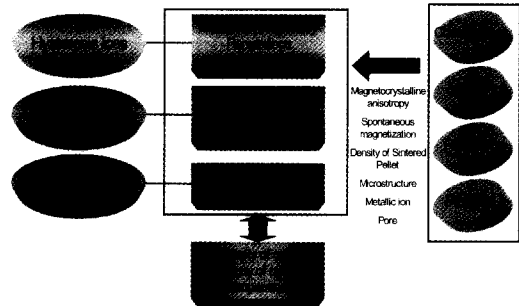


Fig. 3. The factors which affect a core loss.

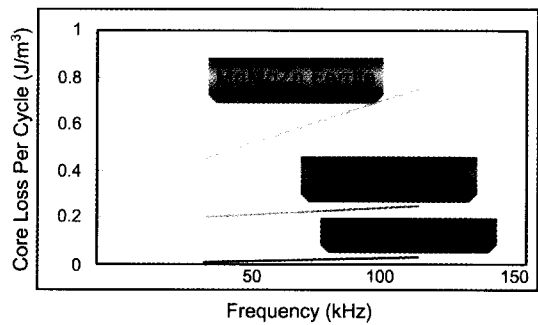


Fig. 4. Relation between core loss and frequency of 1 cycle frequency.

조성, ZnO량의 증가, 치환물을 첨가하여 결정자기이방성에 영향을 주어 결정자기이방성을 저감시켜 히스테리시스 손실을 줄일 수 있는 방법이 필요하다. 단, ZnO량은 편향요크에 필요한 균형도 있으므로 주의하지 않으면 안 된다. 따라서, 양단의 로스에 영향을 주는 미세구조의 제어에는 소성조건을 좁히는 것이 대표적인 수단이나 특히, 경제성을 중요시한 Mg-Zn계 Ferrite에서는 불순물을 많이 포함하는 것에서 미량성분의 거동에 조정이 더욱 필요하다.

Fig. 4에는 1주기단위의 코어로스 와 주파수와의 관계를 나타내고 있다. 기존의 Mg-Zn계 Ferrite는 다른 재료와 비교하여 y절편이 높고, 주파수에 대한 기울기도 큰 것을 알 수 있다. 고전적인 코어로스의 분리식에서 볼 것 같으면 y절편은 주파수에 비례하는 히스테리시스 손실의 크기를, 기울기는 주파수의 2승에 비례하는 와전류손실의 크기를 나타낸다. 결국, Mg-Zn계 Ferrite는 Mn-Zn계 Ferrite 및 Ni-Cu-Zn계 Ferrite와 비교하여 주파수에 비례하는 로스 및 주파수의 2승에 비례하는 로스가 현저하게 큰 것을 알 수 있었다. 또, 전기저항이 다른 재료에 비하여 4자리 정도 낮은 Mn-Zn계 Ferrite

는 와전류 손실이라고 일컬어지는 주파수의 2승에 비례하는 로스가 매우 낮고 뛰어난 재료임을 알 수 있다. 각각의 페라이트 재료의 미세구조에 있어서도 각 재질은 공통적으로 평균입자크기가 20 μm 정도이나, Mg-Zn계 Ferrite는 불연속 입성장(grain growth)이 일어나 입자안에는 포아 및 에치피트가 많이 존재하고 있는 것을 알 수 있었으며, 미세구조의 비교에서도 Mn-Mg-Zn계 Ferrite는 확실히 다른 페라이트 재료와는 다른 것을 알 수 있었다.

본 연구에서는 이전에 발표한 논문³⁾에서와 같이 대체로 Ferrite의 미세구조는 소결속도에 영향을 받는다. 공기중 소성을 제어하는 인자로서, 고온소성중의 화학량 조성 및 저온소성중의 화학량 조성 및 Fe₂O₃의 차이가 있다. 또, 소성중의 화학량 조성에서의 Fe₂O₃의 차이는 Fe의 농도에 영향을 미치며, 결정 자기이방성에도 관계한다. 고온에서 소성한 경우, 코어로스는 화학량 조성 부근에서 최고가 된다. 저온에서 소성한 경우는 화학량 조성보다 Fe₂O₃량이 많은 조성에 있어서 코어로스가 낮아졌다. 저온에서 경우에도, 화학량 조성보다 Fe₂O₃량이 많은 조성에 있어서 코어로스는 낮아진다. 그러나 각각의 조성에 있어서 코어로스는 모두 낮아지었으나, 코어로스는 매우 높게 나타났다. 또한, 본 연구에서 CuO 첨가에 따른 Ferrite는 1050°C 정도에서 소결의 거동이 이루어졌다. Fig. 5와 같이 재질 모두 880°C 부근에서 열 수축이 시작되었으며, Mg를 Cu로 치환하지 않은 시료와 비교하여 치환한 것은 Cu의 함유량이 증가함에 따라 온도에 대한 열수축이 높은 것을 알 수 있었다. Fig. 5에서 A, B, C, D는 Table 1에서 기술한 시료들을 나타낸다.

Cu의 고용에 의한 Mg-Zn계 Ferrite에서도 비교적 낮은 온도에 있어서 치밀화가 진행되는 현상은 본 연구에서 확인되었으며, 이들의 시료를 각기 적당한 소성온도

에서 작제하여 코어로스를 측정 한 결과 Fig. 6과 같이 20~60 kW/m³의 결과치를 보여주었다. Mg-Zn Ferrite에서 Fe를 Mn으로 치환한 시료 쪽이 조금 낮은 코어로스를 얻었으며, Mg를 Cu로 치환했을 때는 앞에서 치환한 시료보다 더 낮은 소성온도에서 낮은 코어로스를 얻었다.

Cu로 치환한 Mg-Zn Ferrite의 코어로스가 낮아지는 요인은 일반적으로 주파수에 비례하는 히스테리시스 손실이 자기이방성과 관계가 있는 것으로 알려져 있다. 여기서 자기이방성과 관계가 있는 것으로 알려진 초투자율과 히스테리시스 손실이 작아지는 것을 Table 2와

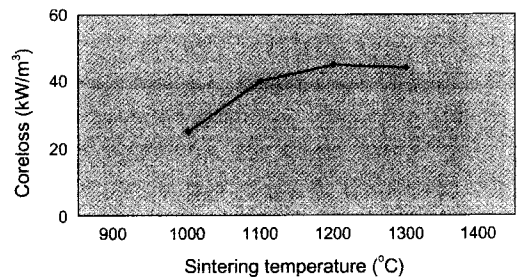


Fig. 6. Relation between sintering temperature and a core loss.

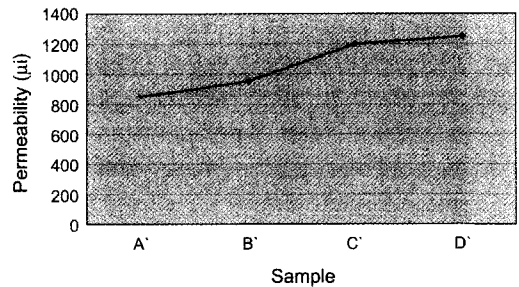


Fig. 7. Magnetic permeability change by the amount change of addition.

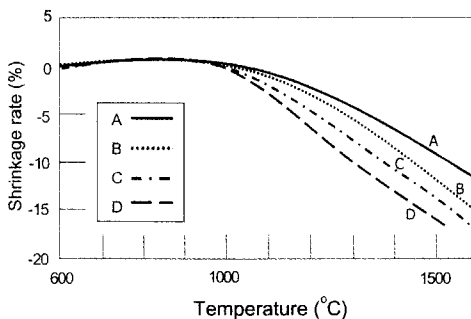


Fig. 5. Sample shrinkage change by CuO addition.

Table 2. Shrinkage rate and initial permeability by molding density.

100°C, 100 kHz			
Sample	Molding density	Shrinkage rate	Initial permeability (μi)
A	2.91	1.182	850
B	2.91	1.184	950
C	2.91	1.185	1200
D	2.91	1.183	1250

Fig. 7에서 알 수 있었다. 그것은 Cu 치환이 약 6 mol% 이상 치환한 시료에서 높은 투자율이 얻어졌으며, Cu 치환에 의해 결정자기이방성이 작아져 히스테리시스 손실이 줄어든 것으로 생각된다.

한편, 주파수의 2승에 비례하는 예상전류손실은 저항률과 관계가 있는 것으로 알려져 있다. Table 2에서의 100 kHz의 저항률과 예상전류손실의 관계를 보면, Mg-Zn계 Ferrite에서는 관계가 없는 것으로 생각된다. 따라서, 주파수의 2승에 비례하는 로스는 예상전류손실은 아닌 것으로 보인다. 또, 저항률과는 관계없지만 Cu를 6 mol% 이상 치환한 재료는 주파수의 2승에 비례하는 로스가 작은 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

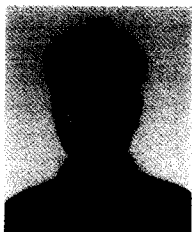
저손실 Mg-Zn계 Ferrite를 얻기위한 연구를 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

① 980°C~1350°C의 소성온도에서 제작한 시료의 코어 로스는 20~60 kW/m³의 결과치를 보였다.

② Mg를 Cu로 치환했을 때는 더 낮은 코어 로스를 얻었다.

③ Cu 약 6 mol% 이상 치환한 시료에서 높은 투자율이 얻어졌으며 히스테리시스 손실이 줄어든다

④ Cu 치환을 하면 낮은 온도에서 소결이 이루어지며, 불순물에 의한 불연속 입성장(grain growth)은 1100°C이하의 소성에서 억제됨을 알 수 있었다.



金 渡 桓

- 관동대학교 전자통신공학과 석사
- 현 관동대학교 전자통신공학과 박사 과정



權 五 興

- 숭실대학교 전자공학과 학사
- 일본 사이다마(埼玉大學) 대학원 전자공학 석사
- 일본 재경평성(帝京平成大學) 대학원 정보학 박사
- 현재 관동대학교 정보통신공학과 부교수



崔 永 知

- 관동대학교 전자통신공학과 석사
- 현 관동대학교 전자통신공학과 박사 과정

참고문헌

1. Snelling, E.C., 1988: Soft Ferrite, Properties and Applications, 2nd Edition, Butterworth Co. Ltd., London, pp. 45-49.
2. SakaKi, Y. and Sato, T. 1984: "Large Signal Eddy Current Losses Beyond 100 KHz", IEEE Trans. Magn., 20, pp. 1487-1489.
3. 신성근, 권오홍, 임계재, 최규만, 최완준, 최영지 2002: "저손실 Mg-Zn Ferrite의 저온소성". 한국자원리싸이클링학회지, pp. 148-149.
4. 권오홍 2001: "페라이트 기술동향". 한국자원 리싸이클링학회지, pp. 92-123.
5. 권오홍 2002 : "페라이트 개발동향" 한국자원 리싸이클링학회지, 11, pp. 39-54.
6. 村瀬 琢, 野村武史, 1999: 粉体 및 粉末冶金, pp.46.
7. 金田功, 青木卓也, 村瀬 琢, 野村武史 1999: 粉体 및 粉末冶金, pp.46.