[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 1, No. 4 (1991)

봉착용 유리와 Mn-Zn 단결정 Ferrite와의 봉착특성에 관한 연구

윤성기, 한중희, 강원호
단국대학교 재료공학과

The sealing Charcteristics of sealing glasses and Mn-Zn single crystal ferrite

S.K.Yun, J.H.Han, W.H.Kang
Dept. of Meterials Science & Engineering Dankook Univ

초 록 본 연구는 computer disk drive와 VTR head에 사용되어 지고 있는 ferrite head cores의 gap 형성에 적합한 유리의 봉착특성에 관하여 고찰하였다. 유리의 특성측정은 열팽창 계수, 미세경도, 내마모성을 측정하였으며 계면에서의 원소 농도분포는 WDS에 의해 관찰하였고 젖음성은 고온 현미경으로 측정하였다. 그 결과는 다음과 같다.

1. $PbO-B_2O_3$계 봉착용 유리에 있어서 PbO의 함량이 증가함에 따라 열팽창계수와 마모량이 증가하였으며 B_2O_3함량이 증가함에 따라서는 열팽창계수와 마모량이 감소하였다.
2. $PbO-B_2O_3$계 유리에 있어서 contact angle은 PbO함량에 주로 영향을 받는다.
3. 열팽창계수의 증가에 따라 봉착온도는 비례적으로 낮아지는 경향을 나타내었다.
4. Mn-Zn single crystal ferrite와 $PbO-B_2O_3$계 봉착용유리의 융착 계면에서의 확산은 ferrite성분이 glass측으로 소량확산이 이루어졌으며 봉착 열처리 시간에 따라서는 거의 영향을 받지 않았다.

Abstract In this study we have investigated the sealing characteristics of glasses suitable for producing the magnetic gap of the ferrite head cores which have been widely used for VTR and computer magnetic heads. $PbO-B_2O_3$ glasses were evaluated by measuring microhardness, thermal expansion coefficient and sliding wear resistance. Concentration distribution of elements at the interface was observed by WDS. wettability was measured by high temperature microscopy. The results were as follows;

1. In sealing glasses of $PbO-B_2O_3$ system, thermal expansion coefficient and wear volume were increased with increasing PbO content, and were decreased with increasing B_2O_3 content.
2. The contact angle of $PbO-B_2O_3$ Systems was mainly influenced by PbO content.
3. The sealing temperature showed a tendency to decrease proportionally with the increase of the coefficient of thermal expansion.
4. The diffusion at the interface between Mn-Zn single crystal ferrite and sealing glasses of $PbO-B_2O_3$ system was dominated by small amount of diffusion of ferrite content into glass part, which was very little affected by sealing heat treatment time.

I. 서 론

전기, 전자산업이 급속하게 발전함에 따라 이에 상응하여 각종 전자부품의 기능유지를 위해 기밀봉착에 사용되는 봉착용 유리 분야도 크게 신장되었다[1]. 봉착용 유리는 우수한 봉착성, 정밀한 자기공극부 형성력 및 우수한 화학적 내구성을 가지고 있기 때문에 가장 우수한 자기공극부 재료로 각광을 받게 되었다[2].

많은 연구자들은 이 봉착용 유리 개발과 자기헤드와의 봉착특성에 관한 연구를 행하였다. 마츠시다(주)는 $PbO-SiO_2$계 유리로 유리의 ferrite침식대책에 관한 연구를 하였으며[3] 고마쓰는 고 $ZnO-B_2O_3-SiO_2$계와 열팽창 계수가 115($\times 10^{-7}$/℃)인 Mn-Zn 단결정 ferrite의 실험을 행하여 유리의 점도가 증가할수록 반응층의 깊이가 작아지는 연구결과를 발표하였다[4] 가미또, 야마시따 등도 ferrite와 glass성

분의 상호확산에 기인한 문제점을 해결하고자 하였다[5~6]. ferrite head와 glass봉착시 문제가 된 것은 glass내에 기포 발생의 문제였다. 이에 가미또, 야마자끼는 기포발생은 ferrite의 자기적 성질의 악화를 가져옴을 발표하였고,[5,7] 다마따는 이 문제점을 해결하기 위해 10^{-4}~10^{-5}mmHg 진공분위기하에서 실험을 하여 기포발생을 억제시켰다[8]. 또한 기무라, 기시마, 다니가와 등은 접촉각을 측정해 봉착특성을 연구하기도 하였다.[9,10,11]

이에 본 연구에서는 Mn-Zn 단결정 ferrite와의 봉착조건에 가까운 유리를 선정해 유리성분의 변화에 따른 유리의 물성 변화를 고찰하였고 Mn-Zn 단결정 ferrite와 봉착시 온도에 따른 contact angle 변화와 계면에서의 상호 확산 관계를 고찰해 보았다.

2. 실 험 방 법

2.1 유리의 조성

봉착용유리는 일반적으로 피접착제의 변형온도 이하에서 용융시켜 접착할 수 있는 것으로서 접착에 적당한 solder의 점도는 10^4~10^6 poise[12]이다. 그리고 피접착제의 열팽창율이 solder glass의 열팽창계수와 비슷해야 하며, 용융시에 피접착제의 젖음성이 좋고, 그리고 고착후에 진공기밀로 되어야 한다. 또한 접착부도 피접착제의 사용조건에 견디는 특성을 갖는 것이어야 한다. 이에 본 실험에서는 미국, 일본의 특허와 기술자료를 참고하여 표-1과 같이 조성을 선정하였으며 피접착제인 Mn-Zn단결정 ferrite의 조성과 특성치는 표-2에 나타내었다.

Table 1. Chemical composition of samples for sealing glasses(wt%)

조성/시편	S-1	S-2	S-3	S-4
SiO_2	5.0	10.0	20.0	25.0
PbO	45.0	55.0	35.0	25.0
Na_2O	4.0	6.0	10.0	8.0
K_2O	4.0			4.0
ZnO	8.0	8.0	10.0	8.0
BaO	4.0	6.0		
B_2O_3	25.0	10.0	20.0	25.0
Al_2O_3	5.0	5.0	5.0	5.0

Table 2. Properties of Mn-Zn single crystal ferrite

항 목		단 위	조 건	사용 ferrite
조 성		wt%		MnO 28 ZnO 17 Fe_2O_3 55
투 자 율	μi		0.5MHz	1750
			5 MHz	550
자속밀도	Bs	Gauss	Hm=10Oe	4700
보 자 력	Hc	Oe	Hm=2 Oe	0.03
큐리온도	Tc	℃		160
비 저 항	ρ	Ω-Cm		0.25
열팽창계수	α	$\times10^{-7}$/℃	30-300℃	110.2
경 도	Hv		하중200g	650

2.2 Bulk glass의 제조

선정된 유리조성으로부터 조합비에 따라 정확하게 chemical balance를 이용하여 평량한 후 조합물을 V-mixer에서 충분하게 20분동안 혼합한 후 이를 백금도가니(200ml)에 100g의 시료를 넣고 고온전기로에서 용융한 후 가열된 stainless plate에 부어 bulk glass를 만들었다.

2.3 경도의 측정

시편은 30×30×20mm의 크기로 제조하여 양면을 연마한후 미세 비커스경도 측정기를 사용하여 10g의 하중을 주어 측정하였다. 이때의 측정방법은 비커스 경도계 측정법(KSB 0811)으로 측정하였다.

2.4 열팽창계수(α), 변형점(T_d), 전이점(T_g) 측정

제조된 glass block을 봉상으로 만든후, 직경 0.5mm, 길이 20mm로 절단하여 끝부분을 연마한 후 Rikaku사제 T.M.A.로 측정하였다. 이때 승온속도는 10℃/min이었다. 이때 사용한 선열팽창계수 계산식은 (1)와 같다.

$$\alpha_o - 300℃ = \frac{\Delta L}{L \times T} + Q \qquad (1)$$

위의 식에서 $\alpha_o - 300℃$은 평균 선열팽창계수($\times10^{-7}$cm/℃), ΔL은 가열에 의한 길이변화(cm), L은 상온에서 유리시료의 전체길이(cm), T은 시료의 길이변화를 측정할때 온도차(℃), Q는 0℃로부터 300℃범위에서 일어나는 석영유리의 팽창계수이며 일반적으로 5.5 $\times10^{-7}$cm/℃이다.

2.5 내 마모성 측정

sliding wear tester을 사용하여 봉착용 유리 시편들을 분석하였다. 시편의 마찰 단면은 ϕ 5mm×15mm로 하였으며 sand paper(#800)를 마찰 상대로 하고 하중을 2kg/cm^{2}로 일정하게 유지시켜 무급유 건성실험을 하였다. 마모량은 시간당 중량 감소를 측정하여 단위 면적, 시간당의 중량감소로 나타내었다.

2.6 Wettability측정

제조된 bulk glass를 이용하여 wettability를 측정하기 위하여 알루미나 유발에서 미분쇄한 후 2×2×2mm의 크기로 성형하여 측정 시편을 제조하였고 고온현미경을 사용하여 실온에서부터 승온시켜가며 Wettability를 측정하였다. contact angle은 측정된 사진으로부터 2개의 상들과 제3의 주위상들 사이인 접촉주변에서 액상과 고상 표면에 접하고 있는 2개의 면들의 교선에 의해 형성된 각으로서 측정하였다.

2.7 봉착계면 확산 측정

봉착 계면을 측정하기 위하여 제조된 bulk glass를 직경 0.2−0.5mm길이 15mm의 크기로 fiber elongation시켜 시편을 제조하였으며 피봉착제인 ferrite는 20×5×5mm의 크기로 제조하였다. 시편을 제조후 ferrite위에 유리를 올려놓고 열처리 시간을 400℃에서 40분 730℃에서 60, 120분 유지시켜가며 대기중에서 봉착을 시켰다. 봉착된 시편을 측정하기 위하여 ferrite와 glass의 계면을 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 WDS line scanning하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 열챙창계수에 미치는 조성의 영향

Ferrite와 봉착용유리의 접착시 가장 중요한 factor중의 하나는 열팽창계수이다[13]. 일반적으로 접착물과 피접착물 사이에 열팽창계수의 차이가 크면, 가열 또는 냉각시에 팽창과 수축에 의해서 피접착물이 떨어져 나가거나 붕괴되는 일이 일어난다[14].

그래서 가능한 한 접착물과 피접착물의 열팽창계수를 일치시키는 것이 필요하다.

그림−1은 산화물 함량에 따른 열챙창계수의 변화를 나타낸 것이다. PbO와 B_2O_3의 거동을 비교해 보면 PbO함량이 증가함에 따라 열팽창 계수가 급격히 증가하는 경향을 볼 수 있으며 B_2O_3의 함량이 증가함에 따라서는 급격히 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 상대적으로 B_2O_3의 분극성이 작기 때문에 결합에너지가 커져 열팽창계수가 감소되는 것으로 생각된다.

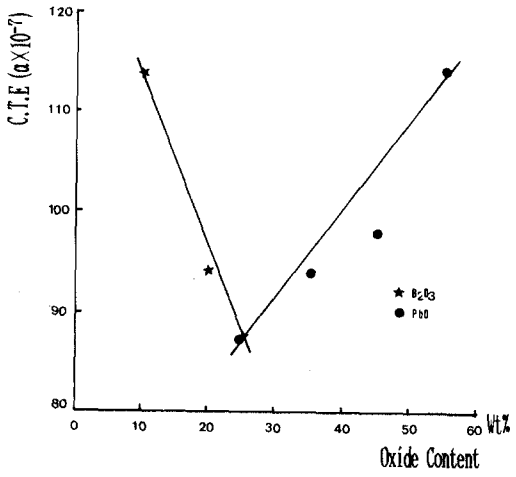

Fig. 1. the coefficient of thermal expansion(CTE) as a function of oxide content.

3.2 경도와 내 마모성에 미치는 조성의 영향

유리표면에 힘을 가하면 초기에 탄성변형이 일어난 후, 소성변형이 일어나고 마침내 균열이 일어나 눌린자국의 크기로부터 경도를 측정한다[15]. 실제 사용중에는 자기헤드의 공극면을 자기테이프가 고속으로 접촉하는 경우도 있기 때문에 유리는 ferrite와 같은 정도의 경도와 내 마모성을 갖는 것이 바람직하다. 이에 유리의 미세경도와 내 마모성을 측정해보았다. 그림−2는 산화물 함량에 따른 미세 경도를 나타낸 것이다. PbO의 함량이 증가함에 따라 미세경도는 급격히 감소하고 있으며 B_2O_3함량이 증가함에 따라서는 미세경도가 급격히 증가하고 있다. 그림−3은 산화물 함량에 따른 내마모량을 측정한 것이다. PbO함량이 증가함에 따라 마모량이 증가하고 있다. 이는 유리구성 산화물 중에서 상대적으로 PbO의 분극성이 크기 때문에 결합력의 약화로 인하여 유리내부의 망목구조를 개방시켜 유리의 점도가 감소하여 경도가 감소되며 마모량이 증가하는 것으로 생각된다.

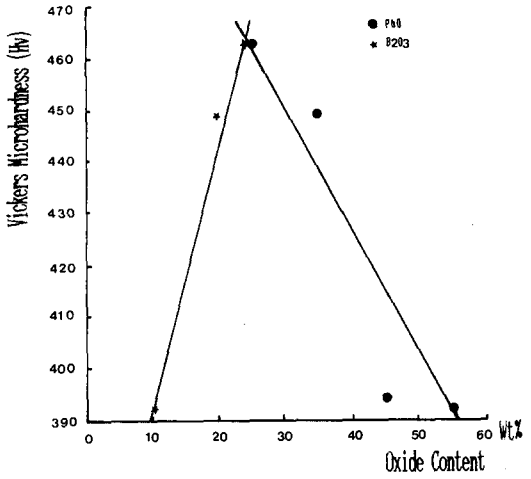

Fig. 2. Micro hardeness as a function of oxide content.

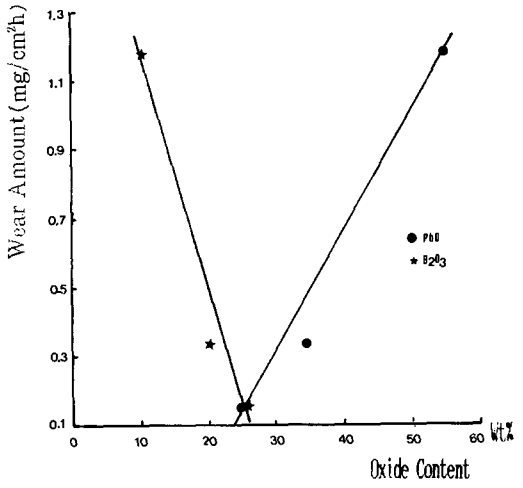

Fig. 3. Wear amount as a function of oxide content.

3.3 Wettability

용융된 유리물은 모세관 현상에 의해 자기 공극부를 채우게 된다.[3,6,15] 이때 wettability (젖음성)는 중요한 요소로 작용한다. wetting은 고체면에 액체가 흡착하는 현상으로 고상-기상계면이 소멸되고, 고상-액상계면이 생기는 현상으로 정의된다[16].

$$\gamma_{SV}=\gamma_{SI}+\gamma_{IV}\cos\theta$$

위 식은 Young-Dupre식으로 γ_{SV}, γ_{IV}, γ_{SI}는 각각 고체-기체, 액체-기체, 고체-액체의 계면에너지이다. wetting의 기준은 접촉각이 30°보다 작거나 같을때 wetting, 30°와 89°사이일 때, "partially wetting"이라 하고, $\theta=90°$ 보다 크거나 같을때, "nonwetting", $\theta=0°$ 일 때는 "spontaneous wetting", 이라고 한다[17].

위 식에서 θ가 90°보다 작으면, 봉착용유리는 상승해 head gap을 채우게 된다. 또한 θ가 90°이상이면, 봉착용유리는 head gap사이로 상승하지 못하고 depression된다. 그러므로 봉착용유리는 봉착온도에서 점도는 $10^{2.5-3}$poise를 가지면서, θ가 90°이하가 되는 것이 필수적이다. 이에 본실험에서는 봉착용유리의 ferrite와의 접촉각을 측정하기 위해서 고온현미경을 사용하였다. 그림-4는 봉착온도 600℃에서 PbO함량 변화에 다른 접촉각의 변화를 나타내었다. 그림-4에서 PbO함량 변화에 따라 접촉각이 증가하고 있다. 이는 PbO의 함량이 감소함에 따라 표면장력이 증가함으로 인한 접촉각의 증가로 사료된다.

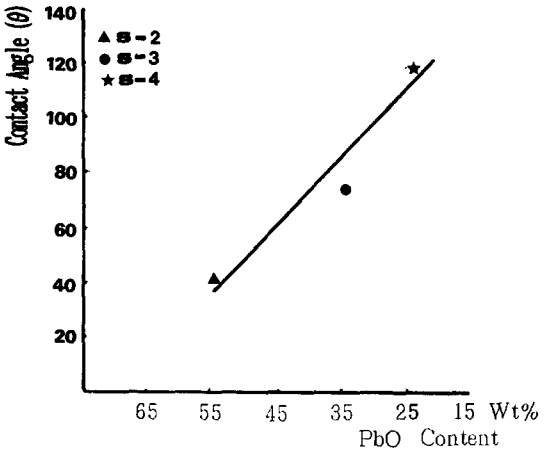

Fig. 4. Contact angle according to PbO content at 600℃.

사진 1,2,3은 각 봉착용유리 시편 S-2, 3, 4의 접촉각 변화사진이다. 온도가 상승함에 따라 접촉각이 감소하고 있는 것을 확인할 수 있다. 이는 온도가 증가함에 따라 물리적인 결합인 van der Waals에서 화학결합이 생김으로서 표면장력이 더욱 작아져 접촉각이 감소하는 것으로 사료된다.

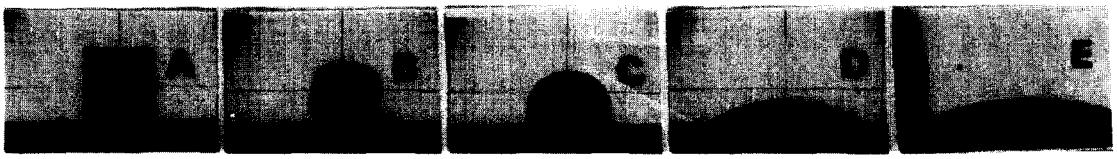

Photo. 1. The change of contact angle by sealing glass (S−2) on Mn-Zn ferrite single crystal in air atmosphere
A : room temp. B : 540℃ C : 570℃ D : 600℃ E : 640℃.

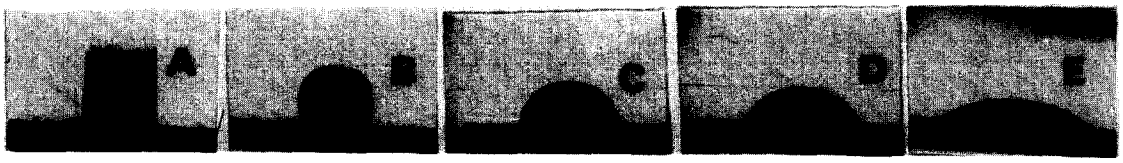

Photo 2. The change of contact angle by sealing glass (S−3) on Mn-Zn ferrite single crystal in air atmosphere
A : room temp. B : 550℃ C : 570℃ D : 600℃ E : 640℃

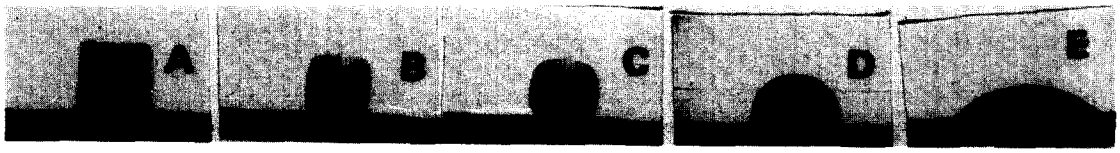

Photo 3. The change of contact angle by sealing glass(S−4) on Mn-Zn ferrite single crystal in air atmosphere
A : room temp. B : 590℃ C : 600℃ D : 640℃ E : 690℃.

그림 5는 접촉각 20°에서 열팽창계수의 변화에 따른 봉착온도의 변화를 보여주고 있다. 그림에서 열팽창계수가 증가함에 따라 봉착온도는 감소하였으며 이는 열팽창계수가 증가함에 따라 유리의 점도가 낮아져 유리와 ferrite의 접착력을 상대적으로 커지게 하는데 기인된 것으로 볼 수 있다.

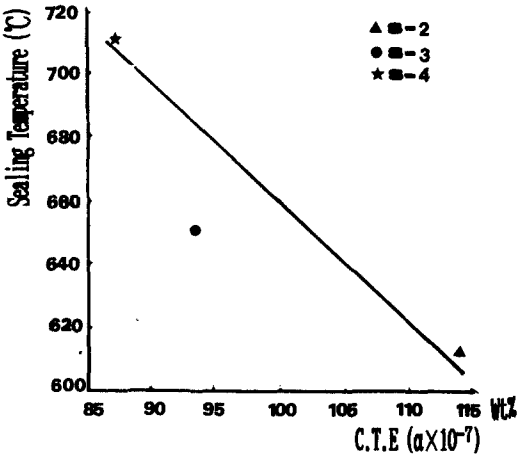

Fig. 5. The sealing temperature as a function of the coefficient of thermal expansion at the contact angle of 20°.

3.4 봉착계면의 고찰

ferrite gap길이는 자기헤드의 기록밀도를 좌우한다. gap길이가 작으면 작을수록 data의 기록재생력이 커진다. 그래서 요즈음은 자기헤드의 자기공극폭이 협소해가는 경향이 있다[9]. 그런데 자기헤드의 소형화가 진보함에 따라 glass와 ferrite사이에 분자간 이동에 의해 여러문제들이 발생하였다[18] 특히 ferrite와 glass의 상호확산으로 ferrite자기 head의 성능을 저하시켰다. 이에 본 연구에서는 봉착용 유리 S−1, S−3, S−4시편을 ferrite와 봉착을 행하여 SEM으로 봉착계면을 관찰하고, WDS로 ferrite와 glass성분의 상호확산의 여부를 ferrite성분에서는 Fe, Mn, Zn glass성분에서는 Pb, Si, Na을 분석해 보았다. 그림 6, 그림 7, 그림 8은 제품의 봉착계면을 WDS line 성분분석한 결과이다. 그림 6, 7, 8의 A

부분은 봉착온도에서 60분 유지시킨 samples 이며' B부분은 봉착온도에서 120분 유지시킨 semples이다. 그 결과 samples 1, 3, 4모두 ferrite성분중의 Fe원소가 유리측으로 소량 확산이 일어났다. 이는 유리중의 Fe가 가장 융해가 용이한데 그 원인이 있다고 다니가와[9] 등이 보고한 결과와 일치하고 있다. 그러나 봉착시 유지시간에는 거의 영향을 받지 않은 것으로 나타나 있다.

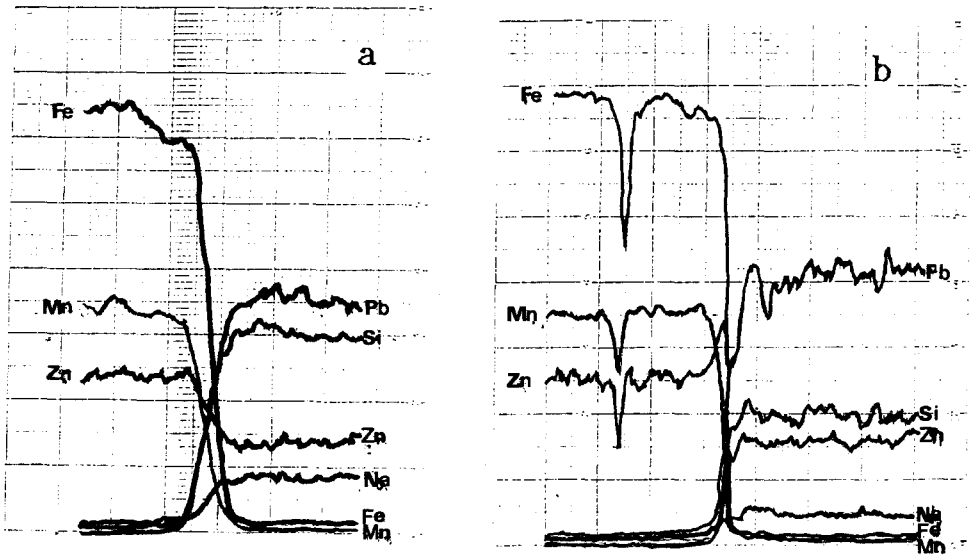

Fig. 6. The linescan analysis of Fe, Mn, Zn, Na, Pb and Si by WDS at the ferrite to glass (S−1) interface (soaking time a : 60 min, b : 120min).

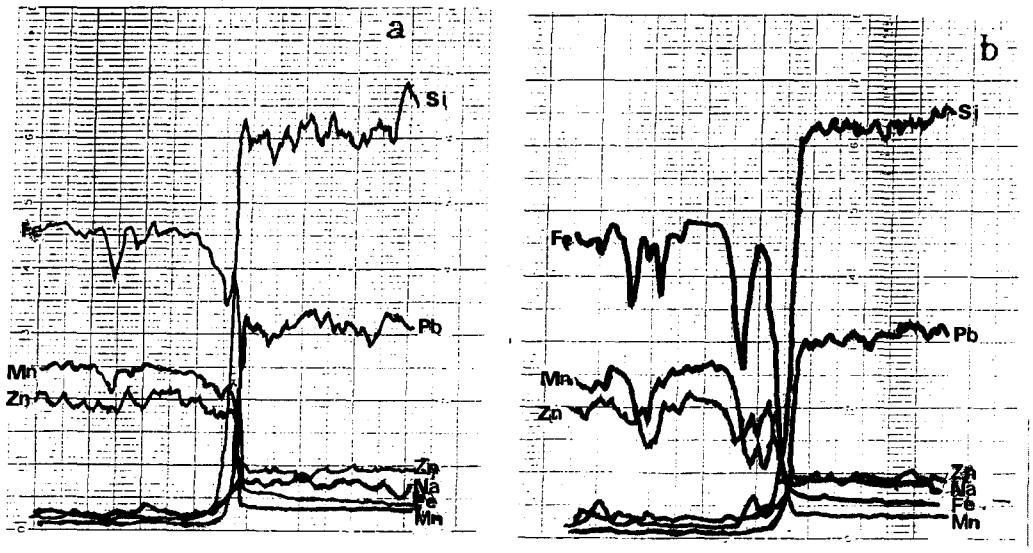

Fig. 7. The linescan analysis of Fe, Mn, Zn, Na, Pb and Si by WDS at the ferrite to glass (S−3) interface (soaking time a : 60min, b : 120min)

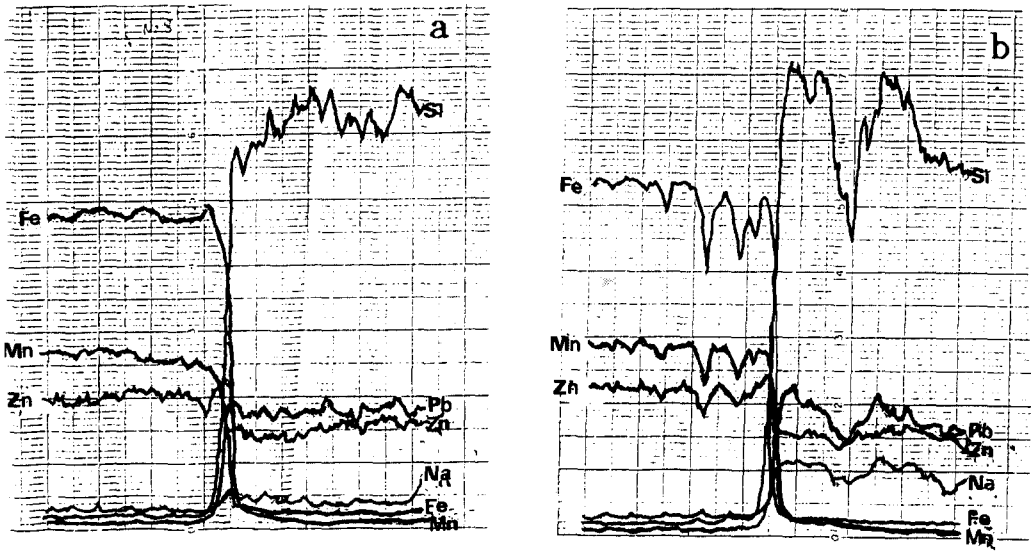

Fig. 8. The linescan analysis of Fe, Mn, Zn, Na, Pb and Si by WDS at the ferrite to glass (S−4) interface (soaking time a : 60min, b : 120min).

4. 결 론

1. $PbO-B_2O_3$계 봉착용 유리에 있어서 PbO의 함량이 증가함에 따라 열팽창계수와 마모량이 증가하였으며 B_2O_3함량이 증가함에 따라서는 열팽창계수와 마모량이 감소하였다.

2. $PbO\ B_2O_3$계 유리에 있어서 contact angle은 PbO함량에 주로 영향을 받는다.

3. 열팽창계수의 증가에 따라 봉착온도는 비례적으로 낮아지는 경향을 나타내었다.

4. Mn-Zn single crystal ferrite와 $PbO-B_2O_3$계 봉착용유리의 융착 계면에서의 확산은 ferite성분이 glass측으로 소량 확산이 이루어졌으며 봉착 열처리 시간에 따라서는 거의 영향을 받지 않았다.

5. 참 고 문 헌

1. 이정훈, "융착용 유리", 월간세라믹스, 4 (34), pp.55-56,(1991).
2. IWAKI GLASS CO. Ltd., "IWAKI기술자료", pp.1-5, (1989).
3. 松下電氣(株), "フエライト 結合用 ガラス", 日特 昭 61-178439, (1986).
6. 山下眞鄕, "磁氣ヘットの 製造方法", 日特 昭 62-288133(1987).
7. 山崎昌信, "磁氣ヘット用 ボンデイグガラス", 日特 昭 61-2476639(1986).
8. 玉田績一, "ガラス 製造方法", 日特 昭 61-83633(1986).
9. Hideo Tanigawa et al., "Compositions and properties of Lead-Free Low Temperature Glasses for Ferrite Head Cores", 大版工業技術試驗所季報, pp.96-103, May(1983).
10. 木村和久, "低融點 ガラス 組成物", 日特 昭 63-170240(1988).
11. 木島健, "자기 헤ットの ガラス 충진제", 日特 平 1-217715(1989).
12. Robert H. Kalton, "Solder Glass Sealing", J. Am. Cerem. Soc., 38(9), pp.109-112 (1955).
13. Takeshi Takamori, "Solder Glasses", pp. 173-253, Academic Press. Inc., New York, NY,(1979).
14. Kawai et al., "Magnetic Head Incorporating A Glass Composition of Berium oxide and Phosphorous Pentaoxide", U.S. PAT. 4,811,147(1989).
15. 木島健, "磁氣ヘット", 日特 平 1-315012 (1989).
16. 이홍림 외 2인, "요업공정", pp.207-207,

반도출판사, 서울, (1988).

17. 作化濟夫, "Glass Handbook", pp.135-150, 591-606, 635-639, 683-687, 689-696, 716-729, 758-765, 771-778, 朝倉書店, 일본, (1975).

18. Arthur Calderon, Jr. et al., "Method of forming Gaps in Magnetic Heads", U.S. PAT. 4,182,643 (1980).