

페라이트와 유리의 접합계면반응과 자기적 특성

제해준 · 박병원 · 홍성현 · 홍국선
한국과학기술연구원 세라믹스공정연구소
(1993년 2월 19일 접수)

Magnetic Property and Chemical Reaction in the Interface of Ferrite and Glass

Hae-June Je, Byeong-Won Park, Seong-Hyeon Hong and Kug-Sun Hong
Ceramics Processing Lab., KIST
(Received February 19, 1993)

요 약

Mn-Zn 페라이트 단결정과 유리를 접합하여 계면에서 발생하는 반응층이 페라이트의 자기적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 사용된 페라이트 시편은 고투자율 특성을 갖는 조성으로 선택하였고, 유리는 일반 자기헤드용 접합유리로 사용되는 23PbO-61SiO₂-6ZnO-8Na₂O-2K₂O의 조성을 갖는 유리를 사용하였다. 접합시편은 페라이트와 유리 둘다 토로이드형태로 가공하여, 질소분위기에서 700°C, 800°C, 900°C로 온도를 변화시켜 각각 1시간씩 열처리한 후 접합시편의 투자율을 측정하였다. 열처리온도가 높을수록 페라이트와 유리와의 반응이 심하게 일어나 반응층이 발달하였으며 이에 따라 투자율저하가 크게 발생하였다. 이러한 반응층 발달의 다른 투자율의 저하결과로서, 주파수 500 kHz에서 접합온도가 700°C에서 800°C로 높아짐에 따라 투자율이 1500에서 1100으로 약 25% 저하되었고 900°C에서는 투자율이 800으로 약 45% 저하되는 것으로 나타났다.

ABSTRACT

Chemical reaction occurred in the interface of Mn-Zn ferrite and glass after bonding. Effects of the formation of reaction layer on the magnetic properties were investigated. The composition of glass was 23PbO-61SiO₂-6ZnO-8Na₂O-2K₂O and the ferrite was chosen to have a high permeability. Toroid samples of ferrites bonded with glasses, were heat-treated at 700°C, 800°C and 900°C for 1 h. The reaction was observed to increase with bonding temperature, resulting in the development of reaction layer. Subsequently the initial permeability was found to be decreased. The permeabilities decreased by 25% with increasing bonding temperature from 700°C to 800°C. At the bonding temperature of 900°C, the permeability was decreased by 45%, compared to that of 800°C.

1. 서 론

VCR 자기헤드는 Mn-Zn 페라이트 단결정을 조립 및 기계가공 후 접합유리로 융착시켜 만든다¹⁻³⁾. 이렇게 제조되는 자기헤드의 특성은 여러가지 요인에 의하여 지배받는데 첫째 페라이트가공시 표면에 발생하는 기계 응력(mechanical stress), 둘째 페라이트와 유리의 접합 계면에 발생하는 비자성반응층생성, 셋째 접합계면의 유리부분에서 발생하는 기포로 인한 기계적 접합강도의 저하, 특히 갭(gap)부분에서 발생할 수 있는 자기손실

및 테이프의 손실, 넷째 페라이트와 유리의 접합 열처리 후 냉각시 페라이트와 유리의 열팽창계수 차이로 인해 발생하는 잔류응력 등이 있다⁴⁾.

위에서 언급한 모든 문제는 자기헤드의 출력특성과 노이즈에 직접적으로 연관성이 있는 초기투자율(initial permeability)의 저하에 영향을 미치는 것으로, 이에 대한 연구가 70년대부터 계속되어 왔다⁵⁻⁹⁾.

이러한 요인중에서 페라이트와 유리를 접합할 때 각각의 성분원소의 상호확산에 의해 생긴 반응은 계면에 비자성반응층을 생성시키며, 자기헤드 제작시 갭(gap)부

분의 공간적 치수를 변화시킨다. 이러한 현상들은 자기헤드의 출력을 감소시키고 노이즈를 증가시키는 등 자기헤드의 특성에 나쁜 영향을 미친다¹⁻³⁾.

유리와 페라이트와의 반응에 대한 연구는 많이 보고되었는데 반응층은 일반적으로 유리질이나, 경우에 따라 냉각시 또는 annealing시에 반응층에서 결정화가 발생하고 결정화에 기인한 균열이 일어난다고 알려져 있다⁵⁻¹⁰⁾. Tamigawa 등은^{5b)} Mn-Zn 페라이트와 납-규산염(lead silicate) 이성분계 유리를 공기중에서 반응시켰을 때 페라이트가 요철형태로 침식되었고 2차상으로 α -Fe₂O₃, PbO-2Fe₂O₃ 등이 생성되어 자기특성이 나빠지는 것을 보고하였다. Mino⁷⁾도 페라이트 다결정을 사용한 위와같은 실험에서 입계면(grain boundary)이 먼저 침식되었고 Fe₂O₃를 함유하는 결정상이 생김을 보고하였다. Freitag⁸⁾는 자기헤드에서 발생하는 부식(corrosion)현상에 대한 연구에서 열처리분위기에 따라 새로운 상형성이 영향을 받는 것을 보고하였다. 또 페라이트는 다결정의 경우 입계면을 통해서 침식이 일어나며, 유리와 페라이트 성분원소들의 상호 확산에 의하여 상이 생성되는데 이때 유리내에 존재하는 금속이온들의 이동이 상생성에 큰 역할을 한다고 보고하였다. Kawahara⁹⁾는 Mn-Zn 페라이트 단결정에 잔류응력이 발생하여 그 특성이 변화하는 것을 조사하면서 반응층 영향을 일부만 언급하였다. 즉 페라이트는 초기 기계가공시 표면에 발생하는 잔류응력 및 유리와 페라이트를 접합열처리후 냉각시킬 때 두 물질의 열팽창계수의 차이로 인한 잔류응력발생 때문에 자기적 특성은 저하된다. 그리고 각 성분원소의 상호확산으로 인해 비자성반응층이 형성되고, 이 반응층에 의해 페라이트에 생성된 응력 때문에 페라이트의 특성저하가 발생하는 경우도 있다고 보고하였다. Nitta¹⁰⁾는 Mn-Zn 페라이트를 SiO₂-PbO 유리와 반응시켰을 때 페라이트와 유리의 계면을 조사한 결과, 800~900°C 에서 열처리한 경우 SiO₂-PbO, SiO₂-2PbO, Pb₂(MnFe)₂Si₂O₉, Pb₂(MnFe)Si₆O₂₁ 등의 2차상이 형성되었으나 1000°C 에서는 2차상 내에 존재하는 원소들이 유리로 확산되어 2차상이 사라지는 것으로 보고하였다. 800°C, 900°C 에서는 유리의 점도가 높을 뿐 아니라 유리내에서 Fe가 Mn이나 Zn보다 용해도가 낮으므로 유리내부로 확산되지 못하고 유리안에 있는 Si, Pb와 결합하여 위에 언급한 2차상이 형성되지만, 1000°C 에서는 유리의 점도가 낮아져 2차상의 구성원소들이 모두 유리쪽으로 확산되어가서 2차상이 사라진 것으로 설명하였다.

이와 같이 페라이트와 유리를 반응시켰을 경우 경계면에서 발생하는 반응현상에 대해 어느정도 보고되어

Table 1. Characteristics of Ferrite and Glass

	Composition (mol%)	Permeability	
		0.5 MHz	5 MHz
Ferrite	53Fe ₂ O ₃ -28MnO-19ZnO	2000~220	680~700
Glass A	23PbO-61SiO ₂	T _g 406°C	
	6ZnO-8Na ₂ O-2K ₂ O		
Glass B	30PbO-70SiO ₂	430°C	

있으나, 이러한 반응현상발생에 따른 페라이트의 자기적 특성변화에 대한 연구는 미흡한 실정이다. 그러므로 본 실험에서는 페라이트와 유리의 접합시 접합계면에서 발생하는 반응이 자기헤드의 성능에 미치는 영향을 조사하고자 PbO-SiO₂이성분계 유리 및 일반 VCR자기헤드용 다성분계 접합유리를 준비하여 여러 온도에서 열처리하여 계면반응이 페라이트의 투자율에 미치는 영향을 직접 비교 분석하였다. 아울러 접합계면에서 발생하는 여러 가지 현상들을 분석 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용된 페라이트 단결정은 Bridgman법에 의해 <110> 방향으로 성장된 것으로서, 그 조성은 고투자율 특성을 나타내는 53 mol%Fe₂O₃-28 mol%MnO- 10 mol% ZnO로 선택하였다¹⁾ 유리는 열팽창계수를 조절하기 위해 알칼리 금속(K, Na)이 첨가된 일반 VCR자기헤드용 납-규산염 다성분계 유리(A유리)와 반응층 비교를 위하여 알칼리금속이 전혀 첨가되지 않은 PbO-SiO₂ 이성분계유리(B유리) 2종류를 제작하였다. 이성분계에서 PbO-SiO₂조성은 다성분계유리와 비슷한 비율로 선택하였다. 사용된 페라이트와 유리의 물성은 Table 1에 나타났다.

페라이트와 유리는 초음파 가공기(일본 Ultrasonic Engineering Co., Model : USM-100F)를 사용하여 내경 5 mm, 외경 7.9 mm의 토로이드(toroid) 형태로 가공하여 사용하였다. 페라이트 절정면은 <110>으로 선택했으며 두께가 0.5 mm가 되게끔 0.05 μm 알루미늄 분말로 미세가공한 후, 기계가공에 의한 응력제거를 위하여 고순도 질소(99.9999%)분위기에서 800°C-1시간 열처리하여 투자율을 안정화시켜 사용하였다. 사용된 유리 시편의 두께는 0.3 mm였다. 접합시편은 페라이트 토로이드 시편 양면에 유리 토로이드 시편을 놓고 백금판 위에서 열처리시켜 페라이트 전체가 유리로 둘러싸이도록 준비하였다. 열처리시 승온 및 냉각속도는 5°C/min, 열처리

온도는 700°C, 800°C, 900°C, 열처리 시간은 각각 1시간, 분위기는 유량 500 SCCM의 고순도 질소(99.9999%)를 사용하여 열처리하였으며 페라이트 자체 산화에 의한 영향을 조사하기 위하여 공기중에서도 열처리하였다.

특히 냉각시 발생하는 잔류응력을 최소화하기 위해 유리의 전이점보다 높은 온도인 450°C에서 1시간동안 유지한 후 다시 5°C/min으로 냉각하였으며 이러한 냉각조건을 동일화시킴으로써 냉각시 발생하는 잔류응력에 의한 투자율저하요인을 제외시킬 수 있었다.

제작된 접합시편에 그대로 코일을 감은 후 Impedance Analyzer(HP 4192A)를 사용하여 각 주파수별로 인덕턴스를 측정하여 초기투자율을 측정하였으며 이때 인가전류는 1mA였다. 이 시편을 미세연마하여 페라이트와 유리의 계면을 광학현미경 및 SEM으로 반응층을 관찰하였으며 EPMA로 계면에서 성분원소의 거동을 분석하였다. 접합계면에서의 2차상 생성여부를 조사하기 위하여 XRD 분석을 하였는데, XRD 시편은 반응면적을 넓힐 수 있도록 페라이트와 유리를 각각 분쇄하여 분말로 만들어서 부피비로 1:1로 혼합하고 성형한 후, 동일조건에서 열처리시켜 재분쇄하여 준비하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 페라이트와 A유리를 700°C에서 접합시킨 후

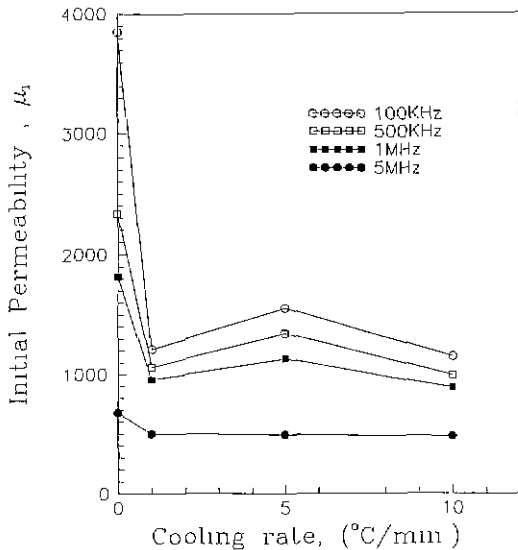


Fig. 1. Cooling rate dependence of initial permeabilities of ferrite bonded with glass at 700°C for 1 h in N₂.

냉각속도에 따른 투자율 변화를 측정한 결과이다.¹¹⁾ Y축에 있는 값(cooling rate 0에 있는 값)은 접합유리없이 페라이트만을 열처리한 후 투자율을 측정한 것으로 기준을 삼기 위하여 제시하였다. 냉각속도가 10°C/mm까지 빨라질수록 투자율의 저하량이 심한 것을 알 수 있는데, 이는 빨리 냉각시킬수록 페라이트와 유리의 열팽창계수 차이로 인해 페라이트에 발생하는 잔류응력이 컸기 때문으로 설명되었다. 그러나 1°C/min로 냉각시킨 경우에는 잔류응력이 작아 상대적으로 투자율 저하가 작을 것으로 예상되었으나 오히려 투자율의 저하가 심하게 나타났다. 이는 열팽창계수차이로 인해 계면에 생성된 잔류응력의 크기는 다른 시편보다 상대적으로 작을 것이지만, 더 오랜 시간을 고온에 머무르기 때문에 페라이트와 유리의 반응이 심하게 진행되어 계면에서 비자성반응층이 크게 발달되고, 이로 인한 잔류응력발생과 페라이트 물성변화 때문으로 유추되었다. 이러한 반응층의 발달은 동일온도에서 접합후 1°C/min로 냉각시킨 시편과 5°C/min로 냉각 450°C에서 1시간 유지한 시편의 계면에서의 광학현미경 관찰결과를 비교한 Fig. 2에서 보면 확실히 알 수 있다.¹¹⁾ 1°C/min로 냉각시켰을 때는 반응이 심하게 진행되어 계면의 반응층이 상당히 발달했음을 알 수 있었다. 그러므로 1°C/min로 냉각시킨 경우에는 페라이트와 유리의 열팽창계수차이로 인해 계면에 생긴 잔류응력에 의한 영향보다 성분원소들의 상호 확산으로 인해 생긴 비자성반응층에 의한 효과가 더 커지므로 냉각속도가 빠른 경우보다 투자율이 더 저하된

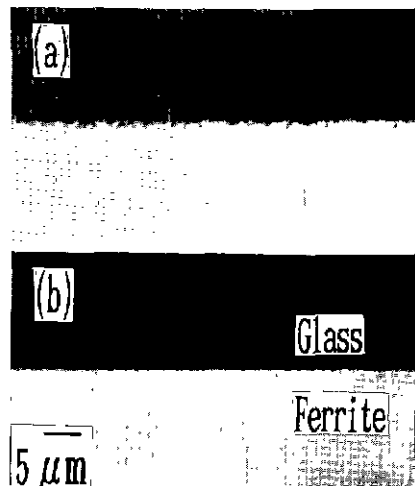


Fig. 2. Optical micrographs of interface between ferrite and glass after bonding. Cooled at a rate of (a) 1°C/min, (b) 5°C/min and held at 450°C for 1 h.

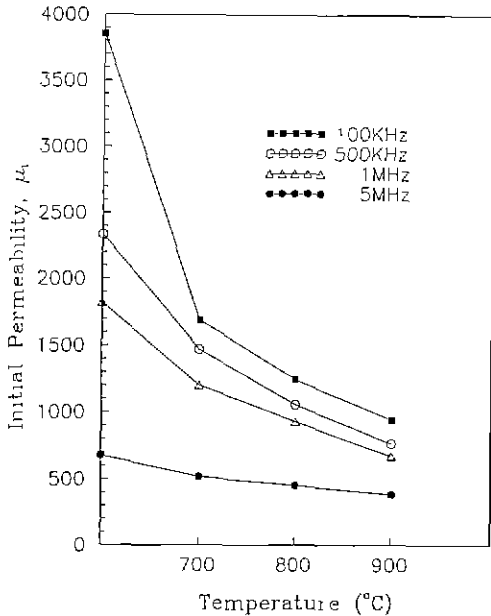


Fig. 3. Bonding temperature dependence of initial permeabilities of ferrite bonded with glass for 1 h in N₂. Cooled at a rate of 5°C/min and held at 450°C for 1 h.

것으로 판단되었다. 하지만 5°C/min나 10°C/min로 냉각했을 때는, 반응층의 발달이 거의 없었던 것으로 보아 잔류응력에 의한 영향이 반응층에 의한 영향보다 더 지배적이었던 것으로 추정되었다. 이와 같은 결과로 볼때 페라이트와 유리의 접합시 발생하는 잔류응력에 의한 영향의 방향은 페라이트의 자기적 특성을 저하시키는 또 하나의 요인으로 유추된다.

이러한 반응층에 의해 페라이트의 투자율이 영향받는 현상을 정확히 분석하기 위하여, 열처리온도를 변수로 하여 반응정도를 조절한 후 페라이트의 초기투자율변화를 측정된 결과를 Fig.3에 나타내었다. Y축에 있는 값은 페라이트만을 열처리하여 투자율을 안정화시킨 것이다. 본 실험에 영향을 줄 수 있는 요인은 첫째 계면에 발생하는 비자성반응층의 생성, 둘째 열처리시 분위기 영향으로 인한 페라이트 표면에서의 2차상의 생성, 셋째 유리 와 페라이트의 열팽창계수의 차이로 인해 계면에 생성되는 잔류응력 등이 있다. 먼저 둘째 요인인 분위기 영향을 알아보고자 페라이트와 유리접합시 공기분위기에서 열처리한 경우와 질소에서 처리한 경우를 비교해 보았다. 공기중에서 열처리했을 경우 Fig. 4에 나타난 것처럼 lath 형태의 헤마타이트(α -Fe₂O₃) 석출물이 페라이

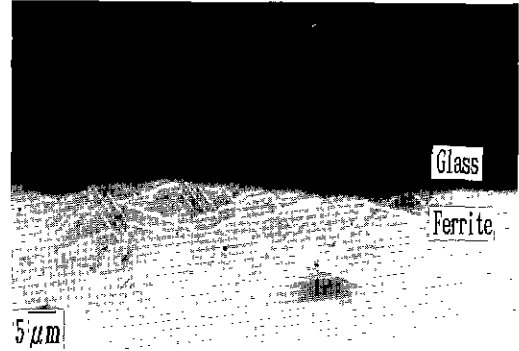


Fig. 4. Optical micrograph of interface between ferrite and glass after bonding at 800°C for 1 h in air.

트 표면쪽에서 내부로 성장되는 것을 알 수 있다. 이러한 현상에 대해서는 헤마타이트 성장방향이 가장 조밀한 층진을 하는 페라이트의 {111}면이며, 그 성장방향은 <110>과 <211>임이 보고되어져 있다.¹²⁾ 이러한 헤마타이트 등의 2차상의 형성은 페라이트의 자기적 특성을 급격히 저하시키므로 본 실험에서는 분위기에 따른 페라이트 자체의 투자율 변화를 제거하기 위해 헤마타이트가 석출되지 않는 스피넬단상 영역의 산소분압하인 고순도 질소(99.9999%)분위기에서 유리를 접합하였다. 세번째 잔류응력의 영향은 다음과 같은 방법으로 제거하였다. 접합열처리시 5°C/min로 냉각시키는 도중 유리의 전이점보다 높은 온도인 450°C에서 1시간 유지시킴으로써 잔류응력을 최소화시켰으며, 접합온도를 변화시키더라도 냉각조건이 모두 같게 되므로 유리에 의한 잔류응력이 동일한 것으로 가정함으로써 제외시킬 수 있었다. 그러므로 Fig 3에서 나타나는 경향은 첫째 요인인 계면에서의 반응층 발달의 주된 영향으로 해석할 수 있다. 즉 Fig.3의 페라이트와 A유리의 접합시 접합 온도가 높을수록 투자율 감소경향이 큰 것을 알 수 있는데, 이는 Fig.5의 광학현미경 사진에서와 같이 접합 온도를 올림에 따라 페라이트와 유리의 반응이 심하게 일어나 반응층이 발달되기 때문임을 알 수 있다. 여기서 700°C에서 접합한 시편의 투자율이 페라이트만의 투자율(Y축의 값)보다 급격히 떨어지는 이유는, Fig.5(a)의 계면사진에서 반응층이 거의 없는 것으로 보아 냉각시 발생하는 잔류응력에 의한 영향이 주된 것으로 생각할 수 있다. 또한 800°C, 900°C로 온도가 올라감에 따라 투자율이 계속 저하되었는데 이때의 투자율 저하 또한 첫째 요인인 계면에서의 반응층발달에 의한 영향의 결과로 생각된다. Fig.3에서 주파수 500 kHz를 기준할 때

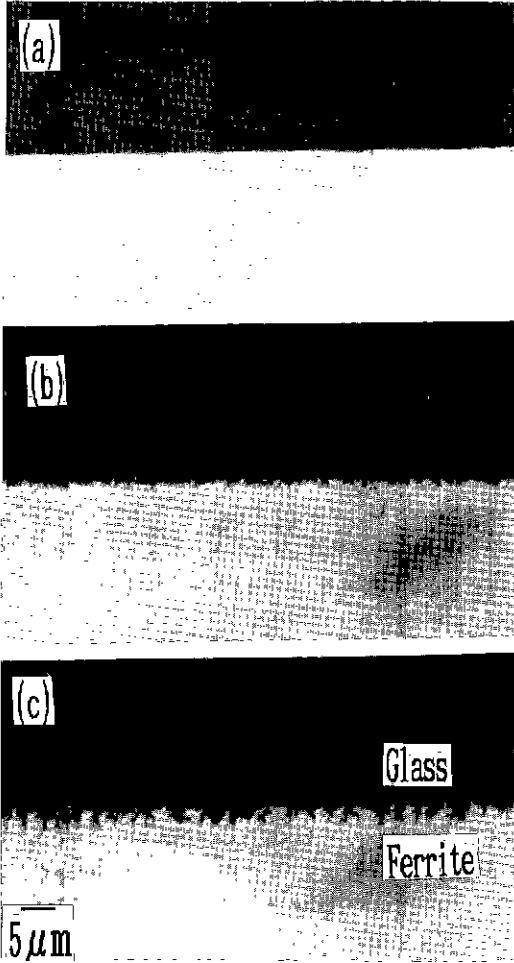


Fig. 5. Optical micrographs of interface between ferrite and glass after bonding. Heat-treated at (a) 700 °C, (b) 800°C, (c) 900°C for 1 h in N₂. Cooled at a rate of 5°C/min, and held at 450°C for 1 h.

700°C 에서 800°C 로 온도가 높아짐에 따라 페라이트의 투자율은 1500에서 1100으로 약 25% 감소하며, 900°C 에서는 800으로 약 45% 감소가 발생한다. 이러한 반응층 발달에 의한 투자율저하현상은 반응이 심하게 일어날 수록 페라이트는 계속 침식되며 비자성체인 반응층이 발달하여 이로인한 응력발생과 더불어 계면부위에서 양쪽 성분원소간의 상호확산으로 인하여 페라이트의 조성이 심하게 변화되므로 투자율이 급격히 저하되는 것으로 설명할 수 있다. 또한 접합온도가 높아짐에 따라 반응층이 발달되는 이유는 유리의 점도가 떨어지고, 구성원소들의 운동 또한 활발하여 페라이트의 성분원소들이 쉽게 유리쪽으로 확산되기 때문에 발생하는 것으로서

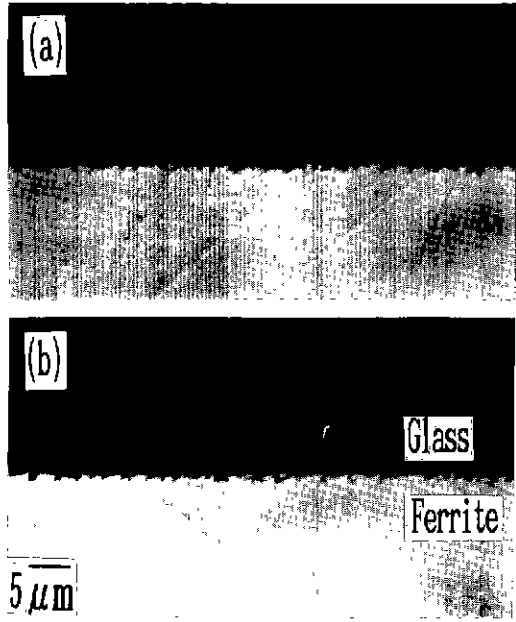


Fig. 6. Optical micrographs of interface between and ferrite and glass after bonding at 800°C for 1 h. Ferrites were polished with diamond pastes of (a) 30 μm and (b) 1 μm initially.

Tanigawa의 보고에서도 언급된 바 있다^{5,6)}.

반응층의 발달은 페라이트의 기계가공시 표면에 생성되는 잔류응력의 크기와 비례할 것으로 예상된다. 페라이트의 표면연마시 미세연마할수록 잔류응력이 감소되는 것이 알려져 있는데⁹⁾, Fig. 6에는 페라이트표면을 각각 30 μm diamond paste로 연마한 페라이트시편을 800°C - 1시간에서 A유리와와의 반응한 결과를 비교하여 나타내었다. 이때 기계가공시의 잔류응력이 보존되도록 접합전에 페라이트면의 열처리하는 하지 않았다. 30 μm 크기의 diamond paste로 연마한 시편의 잔류응력이 1μm로 연마한 시편보다 크기 때문에 접합후 계면의 반응층이 더 발달될 것으로 예상했으나, Fig. 6에서 알 수 있듯이 반응층의 발달은 거의 비슷하였다. 그러므로 기계가공시 생성되는 잔류응력이 반응층발달에 미치는 영향은 거의 무시할 수 있을 것으로 판단된다.

Nitta¹⁰⁾는 페라이트단결정과 PbO-SiO₂ 이성분계유리와와의 계면반응으로 2차상이 생성됨을 보고하였다. 이때 사용된 유리의 조성은 mol%로 PbO : SiO₂가 각각 40 : 60, 50 : 50이었다. 본 실험에서도 2차상의 생성을 비교하기 위하여 PbO : SiO₂비가 Table 1에서와 같이 A유리와 비슷한 조성인 30 : 70을 갖는 PbO-SiO₂ 이성분계

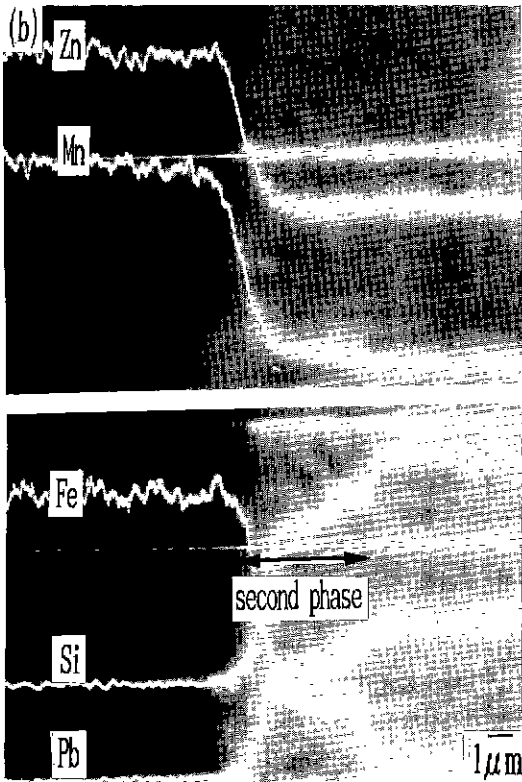
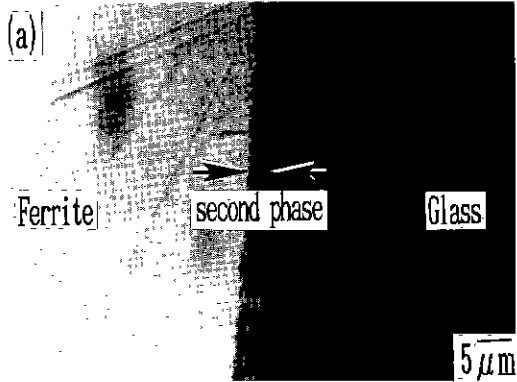


Fig. 7. Analysis of interface between ferrite and glass B after bonding at 800°C for 1 h in N₂.
 (a) optical micrograph of microstructure of interface
 (b) EPMA of lines traced by characteristic X-ray of Fe, Mn, Zn, Pb and Si across interface.

B유리를 제조하여 반응실험을 하였으며, 이때 페라이트 외 유리 모두 토로이드형태가 아닌 직육면체의 시편을 사용하였다. 유리와 페라이트를 800°C에서 1시간 반응시킨 경우에 Fig. 7(a)에서처럼 광학현미경으로 5 μm크

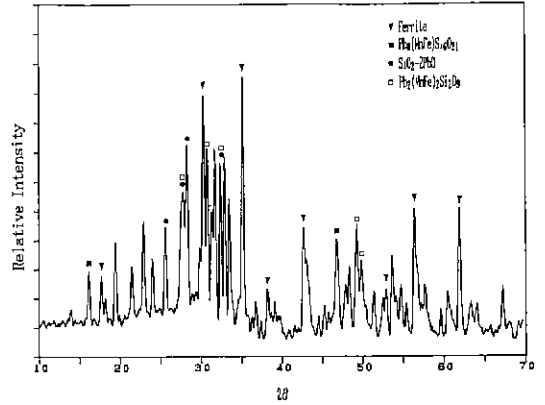


Fig. 8. XRD pattern of reacted powder of ferrite and glass B. Heat-treated at 800°C for 1 h in N₂.

기의 2차상이 뚜렷하게 형성됨을 알 수 있다. 이 계면 부위를 Fig. 7(b)에서와 같이 EPMA 분석을 한 결과 Pb, Si, Fe의 뚜렷한 step이 발생했으며 Mn은 미약한 step이 발생하였고 Zn의 step은 발견되지 않았다. 이러한 원소의 step발생은 2차상의 생성을 보여주는 것으로 그 주된 원소가 Pb, Si, Fe임을 의미하며 그 두께는 화산표로 표시된 것처럼 약 5 μm 정도임을 알 수 있다. 2차상의 상분석을 위한 XRD결과를 그림 8에 나타내었으며 PbO-2Fe₂O₃, SiO₂-PbO, SiO₂-2PbO, Pb₂(MnFe)₂Si₂O₈, Pb₂(MnFe)Si₄O₁₁ 등의 상이 검출되었다. 이는 Nitta의 결과와도 일치하였다.¹⁰⁾ 만약 트로이드 시편을 사용하여 이러한 실험을 했을 경우에는 2차상의 형성에 따른 투자율영향외에 페라이트와 유리의 심한 열팽창계수의 차이로 Fig. 3에서의 결과보다 투자율이 더 심하게 저하될 것으로 예상된다.

Fig. 5에 나타난 페라이트와 다성분계 A유리와의 반응현상을 정확히 분석하기 위하여 800°C에서 1시간 열처리한 Fig. 5(b)시편을 SEM 및 EPMA분석한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. SEM사진 결과만으로는 반응층이 분명하지 않지만 EPMA결과에서 성분원소들의 거동을 관찰하면 성분원소들의 상호확산으로 중간 반응층이 존재하는 것을 알 수 있었고 두께는 약 2 μm 정도되었다. 즉 페라이트내에 존재하는 Fe, Mn 원소는 step이 생기지 않고 유리쪽으로 용해되는 전형적인 확산 거동을 보이고 있으며 유리내에 존재하는 Pb, Si, K 등도 똑같은 양상을 보이고 있다. 그러므로 이 결과에서는 Fig. 8의 PbO-SiO₂ 성분 B유리와 페라이트와의 반응시 관찰되었던 2차상은 발견되지 않는데, 이는 유리내에 알칼리성분으로 첨가되었던 Na, K 등의 원소를 때문에 계면에서 새로운 2

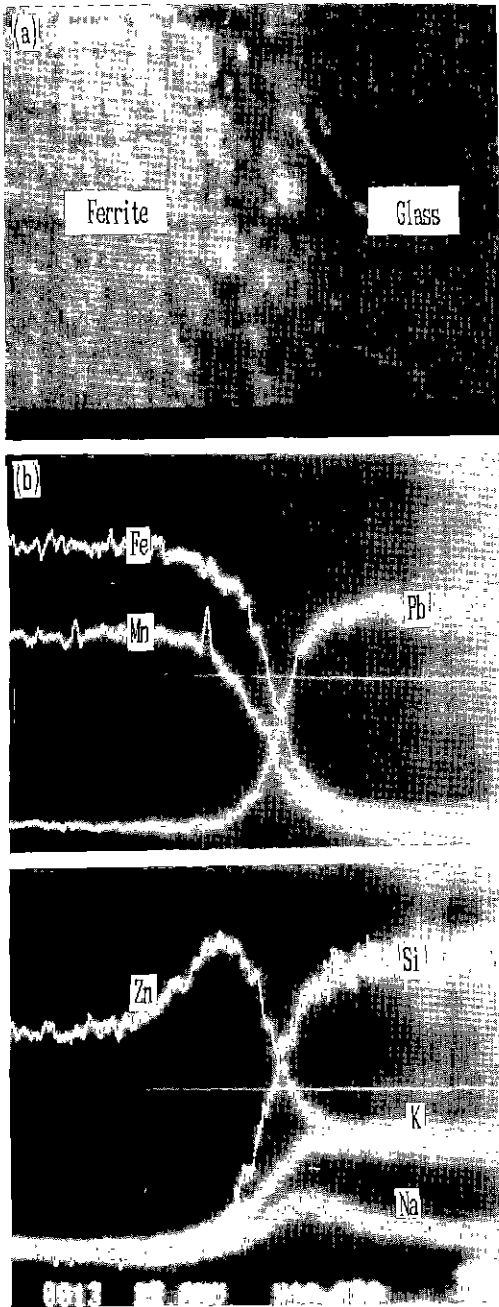


Fig. 9. Analysis of interface between ferrite and glass A after bonding at 800°C for 1 h in N₂.
 (a) SEM micrograph of microstructure of interface
 (b) EPMA of lines traced by characteristic X-ray of Fe, Mn, Zn, Pb, Si, K and Na across interface.

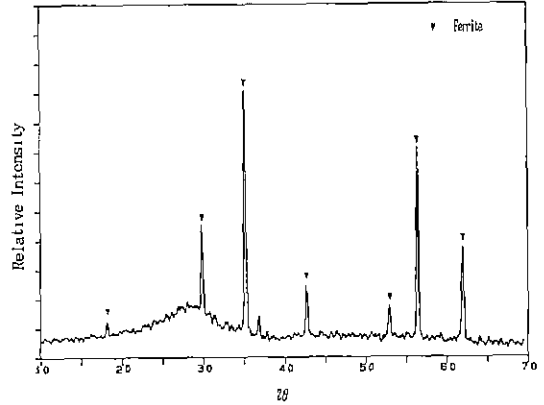


Fig. 10. XRD pattern of reacted powder of ferrite and glass A. Heat-treated at 800°C for 1 h in N₂.

차상이 생성되지 않고 반응층이 유리질로 존재하고 있는 것으로 판단된다. 다성분계 A 유리와 반응시켰을 때 나타나는 Fig. 10의 XRD결과에서도 페라이트 상외에 다른 상은 발견되지 않았으며 전형적인 유리상의 background가 나타났다.

각 성분 원소들의 거동 특기할만한 것은 Zn, Na의 거동으로, 특히 페라이트쪽의 Zn의 양이 유리쪽보다 많으므로 그 농도구배의 형태가 Fe, Mn의 결과처럼 나타날 것으로 생각되나 오히려 확산되어 나가지 못하고 계면의 페라이트부위에 쌓이는 현상을 나타냈다. 즉 페라이트의 구성원소중 Fe, Mn 등은 쉽게 유리쪽으로 확산되어 나가지만 Zn는 유리쪽으로 확산되지 못하고 계면에 쌓여 있다가 페라이트쪽으로 역확산되어 Mn, Fe가 빠져나간 자리를 채우는 것으로 유추된다. 그러나 Fig. 7(b)에서의 ZnO가 첨가되지 않은 A유리와 반응에서는 위의 현상이 발생치 않고 유리쪽으로 Zn이 확산되는 것으로 나타났다.

이러한 segregation되는 현상에 대해서는 아직 언급된 바도 없으나 다음과 같은 반응기구로 유추될 수 있다. 첫째 Zn을 유리에 첨가함으로써 유리내의 Zn의 화학적 에너지(chemical potential)가 높아지고 따라서 Zn가 유리속으로 녹아 들어가지 못하고 계면에 segregation된다. Segregation된 Zn가 페라이트의 성분원소중 Fe, Mn이 빠져 나간 자리로 역확산된 것으로 생각된다. 두번째로는 반응초기에 유리쪽으로 페라이트의 성분원소들이 녹아 들어가지만 유리속으로 확산속도와 페라이트의 용해 속도차이로 어느 순간 유리내에서 과포화상태에 이르게 되고 이때부터는 페라이트계면에 새로운 상이析出되는데 이때의 조성이 Zn가 과량인 Mn-Zn페라이트로 설

명할 수도 있다. 그러나 정확한 반응기구에 대해서는 계속적인 연구가 있어야 할 것으로 사료된다.

4. 결 론

Mn-Zn페라이트 단결정과 유리의 접합시 페라이트의 자기적 특성은 여러가지 요인에 의해 영향을 받는데, 본 실험에서는 접합유리와 페라이트의 계면에서 생성되는 반응층의 영향에 대해서 살펴보았다.

반응층은 유리의 조성과 접합온도의 영향을 받았다. 알칼리금속이 첨가되지 않은 PbO-SiO₂ 이성분계 유리와 800°C 에서 반응시켰을 때는 계면에 2차상이 생성되었다. 알칼리 금속이 첨가된 유리와 페라이트를 접합시켰을 때 접합온도가 높을수록 페라이트는 더욱더 침식(corrosion) 되어 반응층이 더 발달하였다. 이 반응층은 유리와 페라이트 성분들의 상호확산으로 생성되는 것으로 새로운 2차상이 생성되는 것은 아니라 비자성체인 유리질인 것으로 판단되며, 계면에는 Zn의 segregation 현상이 발생 하였으나 정확한 원인은 알 수 없었다. 이러한 반응층의 생성에 따라 투자율저하가 크게 나타났는데, 700°C 에서 800°C 로 온도가 높아짐에 따라 주파수 500 kHz에서의 투자율이 1500에서 1100으로 약 25% 감소하며, 900°C 에서는 800으로 약 45% 감소하였다.

REFERENCES

1. 장성도, 홍국선, 제해준, 홍성현, 안정환, "VTR 영상 자기헤드용 페라이트 단결정의 정밀가공 기술개발," 과학기술처 특장사업 연구보고서, UCN773-4461-1, 19

- 92.
2. K. Kugimiya and K. Hirota, "Recent Advances of VTR Heads and Their Future Trends," pp. 860-863 in *Proceedings ICF-5, India*, 1989.
3. K. Kugimya, "Ceramic Materials for Magnetic Heads." *Ceram. Bull.*, **69**(5), 696-702 (1990).
4. 홍국선, 제해준, 장성도 "VTR 자기헤드용 접합유리", *요업재료의 과학과 기술*, **6**(4), 290-297 (1991).
5. H. Tamigawa, T. Ueno and K. Fukushima, "A Study of the Adhesion of Ferrite and Glass." *Bull Gov Ind Res Inst, Osaka* **25**(3), 142-49 (1974).
6. H. Tamigawa, T. Ueno, and Y. Nishida, "Adhesion of Glass to Single Crystal of Ferrite," *Bull Gov. Ind. Res. Inst, Osaka* **27**(2), 68-74 (1976).
7. M. Mino and J. Watanabe, "A Study on Glass Bonding for Magnetic Recording Head Ferrite Core," *J. Jpn. Soc. Precis Eng.*, **44**(6), 685-691 (1978).
8. W. O. Freritag, P. Mee and R. Peterson. "Glass/Ferrite Interactions and Corrosion of Gap Glasses in Recording Heads," *IEEE Trans. Mag.*, **Mag-16**(5), 876-878 (1980).
9. S. Kawahara and S. Toyota "Stress Dependence of Magnetic Property of Ferrite." *Sumitomo Tokusha Kinzoku Giho*, **9**, 57-62 (1987).
10. A. Nitta, H. Nakamura, T. Komatsu and K. Matusita, "Interface Reactions between Silicon Dioxide-Lead Oxide Glass and Manganese Zinc Ferrite," *J. Am. Ceram Soc.*, **72**(8), 1351-54 (1989).
11. 안정환, 제해준, 고경현, 안제환, 홍국선, "접합유리용착 이 자기헤드의 자기적 특성에 미치는 영향," to be published.
12. 윤상영, 김문규, "망간 징크 페라이트단결정의 산화 환원반응에 따른 미세구조의 변화." *J Kor. Ceram Soc.*, **27**(5), 652-660 (1990).