

## Mn-Zn 페라이트 소결체와 SiO<sub>2</sub>-PbO-ZnO 삼성분계 봉착유리와의 계면반응

이대희 · 박명식 · 김정주 · 이병교 · 조상희  
경북대학교 무기재료공학과  
(2000년 10월 9일 접수)

### An Interface Reactions between Sintered Mn-Zn Ferrite and SiO<sub>2</sub>-PbO-ZnO Bonding Glass

Dae-Hee Lee, Myung-Sik Park, Jeong-Joo Kim, Byung-Kyo Lee and Sang-Hee Cho  
Dept. of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University, Daegu, 702-701, Korea  
(Received October 9, 2000)

#### 초 록

Mn-Zn 페라이트 소결체와 SiO<sub>2</sub>-PbO-ZnO 삼성분계 유리와의 계면반응에서 페라이트와 유리에 각각 첨가된 ZnO가 계면반응에 미치는 영향을 조사하였다. SiO<sub>2</sub>-PbO-ZnO 삼성분계 유리에 첨가된 ZnO 함량이 낮은 경우 페라이트와의 접합계면에서 생성되는 중간상은 Pb<sub>2</sub>(Mn,Fe)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>9</sub>와 Pb<sub>8</sub>(Mn,Fe)Si<sub>6</sub>O<sub>21</sub>의 고용체였으며, ZnO 농도가 증가함에 따라 중간상은 사라졌다. 유리속의 ZnO 성분이 증가함에 따라 페라이트 소결체 쪽의 계면부근에 Zn의 농도가 증가하는 특이한 분포가 나타났다. 이는 유리 속에 첨가된 Zn 이온의 높은 활동도로 인해 페라이트에 포함된 Zn 이온의 용해반응이 선택적으로 억제되어 나타난 것으로 생각된다. 페라이트에 첨가된 ZnO 함량이 낮은 경우 SiO<sub>2</sub>-PbO 이성분계 유리와의 접합계면에서 페라이트의 용해에 따른 침식과 입계를 통한 유리의 침투가 심하게 일어났으며, ZnO 함량이 증가함에 따라 계면을 통한 상호확산과 반응이 억제되었다.

#### ABSTRACT

In the interface reaction between sintered Mn-Zn ferrite and SiO<sub>2</sub>-PbO-ZnO ternary glass, ZnO was added in ferrite and glass, respectively and the effect of ZnO addition on the reaction was investigated. When small amount of ZnO was added in the glass, an intermediate phase which was solid solution between Pb<sub>2</sub>(Mn,Fe)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>9</sub> and Pb<sub>8</sub>(Mn,Fe)Si<sub>6</sub>O<sub>21</sub> was exhibited. When the amount of ZnO was increased, the intermediate phase was disappeared, and the concentration of Zn at the ferrite adjacent to the interface was increased. It was thought that the dissolution of Zn from the ferrite into the glass was suppressed due to the highly active Zn ions in the glass. Corrosion by dissolution of ferrite and penetration of glass into the ferrite through grain boundary were occurred seriously at the interface between ferrite and SiO<sub>2</sub>-PbO binary glass when small amount of ZnO was added in the glass. However, as the amount of ZnO was increased, mutual inter-diffusion through the interface and the reaction at the interface were repressed.

**Key words :** Mn-Zn ferrite, Glass, Dissolution rate, Inter-diffusion

#### 1. 서 론

최근 전자산업의 발전과 더불어 여러 전자부품들의 소형화, 집적화는 전체 산업발전의 추세로 인정되고 있다. 이러한 부품의 소형화와 고집적화는 결국 각각 부품들의 높은 신뢰성과 아울러 서로 다른 여러 재질간의 접합을 필수적으로 요구하고 있으며, 이에 따라 각종 전자부품의 기능유지를 위해 기밀봉착에 사용되는 봉착용 유리분야도 크게 관심이 집중되고 있다. 이러한 봉착용 유리에 관한 연구는 필히 유리 및 소재의 접합면에서의 계면반응에 대한 이해를 요구하고 있으며, 이와 관련하여 최근 자기헤드와의 봉착특성에 관한 연구도 많이 진행되고 있는 실정이다.<sup>1,2)</sup>

초기의 자기헤드용 소재로는 Ni-Zn 페라이트가 주로 사용되었으나, 현재는 VCR 및 컴퓨터 자기헤드용으로는 자기

적 특성이 뛰어난 Mn-Zn 페라이트가 사용되고 있다. 실제 자기헤드로의 응용을 위해서는 Mn-Zn 페라이트를 기계 가공한 후 유리로 접합하는 공정을 도입하게 되는데 이때 발생할 수 있는 문제점들은 다음과 같이 제시되어 있다.

첫째, 기계 가공시 발생된 잔류 응력에 의한 페라이트의 자기적 특성 저하이다. 이 분야에는 비교적 오래 전부터 많은 연구가 있어 그 원인이 잘 규명되어 있다.<sup>3-7)</sup> 둘째, 유리 접합을 위한 열처리 후 냉각시 페라이트와 유리의 열팽창계수 차이에 의해 발생하는 잔류 응력에 의한 페라이트의 자기적 특성저하이다. 이 경우는 궁극적으로 기계 가공시 발생하는 영향과 동일하다.<sup>7-9)</sup> 셋째, 페라이트와 유리와의 고온에서의 화학적 반응에 의해 발생하는 문제점으로서 페라이트의 크기가 변하거나 페라이트 내부의 자기적 특성이 변할 수 있다. 이 부분에 대한 연구는 70년대부터 일부분 수

행되어 왔으나<sup>7,8,10-12)</sup> 근본적인 연구는 최근에만 이루어지고 있다.<sup>13-17)</sup>

현재까지 여러 페라이트와 산화물 유리와의 계면반응에 대해 가장 체계적으로 연구한 Nitta등<sup>13-17)</sup>은 다음과 같은 연구 결과를 보고하였다. Mn-Zn 페라이트와 SiO<sub>2</sub>-PbO, SiO<sub>2</sub>-PbO-MnO, SiO<sub>2</sub>-PbO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 유리와의 반응시 결정질 중간상이 생성되며<sup>14,16)</sup> SiO<sub>2</sub>-PbO-ZnO 유리와의 반응시에는 중간상은 생성되지 않으나, 계면의 페라이트 부위에 Zn의 농도가 페라이트 내부보다 커지는 특이한 현상을 발견하고 유리속의 Zn 이온이 페라이트로 확산해 들어가는 반응기구를 제안하였다.<sup>15)</sup> 또, 제해준 등<sup>18)</sup>은 계면반응 후 나타나는 특이한 Zn의 농도분포 현상은 유리에 첨가된 Zn 이온이 페라이트의 Zn 이온의 용해를 억제시킴에 따라 Mn이 Zn보다 빨리 용해되어 나타난 결과로 해석하였다. 즉, 이들이 제안한 반응기구는 Zn 이온의 확산방향을 상반되게 설명하고 있으나 이들은 모두 페라이트의 Zn 조성을 고정한다. 다음 봉착유리에서의 ZnO 함량을 변화시킨 경우만 고려하였기 때문에 현재로서는 이들 두 가지 설명은 모두 타당하게 보인다.

따라서 본 연구에서는 ZnO 함량을 변화시킨 SiO<sub>2</sub>-PbO-ZnO 3성분계 유리를 제조하는 동시에 HIP을 이용하여 ZnO 함량을 변화시킨 Mn-Zn 페라이트를 제조하여 접합실험을 행함으로써 유리와 페라이트에 각각 첨가된 ZnO가 계면반응에 미치는 영향을 분석하고 계면에서의 조성변화 및 상 발달 과정의 원인을 규명하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 페라이트와 유리 제조

본 실험에서 사용한 페라이트 시편은 일반적인 세라믹스 제조공정을 따라 제조되었으며 소결한 후 다시 HIP을 행하는 Sinter + HIP 공정을 통해 완전하게 치밀화된 시편을 제조하였다. 출발원료로는 시약급의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnO를 사용하였고 시편의 조성은 고무자율 특성을 나타내는 것으로 알려진 54Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-28MnO-18ZnO(mol%) 조성과, 동시에 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 50 mol%로 고정하고 ZnO의 첨가량을 0, 0.5, 5, 10 mol%로 변화시킨 시편도 제조하였다. 이때 MnO의 첨가량은 ZnO 첨가량과의 합이 50 mol%가 되도록 하였다.

Table 1. Mn-Zn Ferrite Compositions

Composition Component(mol%)	Composition			
	C0Z	C0.5Z	C5Z	C10Z
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	50	50	50
MnO	50	49.5	45	40
ZnO	0	0.5	5	10

본 실험에 사용된 Mn-Zn 페라이트의 자세한 조성은 Table 1에 나타내었다. 적정 조성비로 칭량된 원료 분체를 스틸 볼과 증류수를 매개로 하여 24시간 습식밀링하여 혼합한 후 950°C에서 1시간동안 하소하였다. 하소분체를 다시 24시간 습식밀링하여 평균입도가 1 μm 이하인 분체를 얻은 후 200 MPa의 압력으로 12.8 mmΦ×5 mm의 원판형 시편을 정수압 성형하였다. 소결은 1250°C에서 2시간동안 공기분위기로 행하였다. 이렇게 하여 얻어진 소결체를 다시 16 MPa의 압력으로 1100°C에서 2시간동안 HIP 처리하였다. 이때 가압용 기체로는 아르곤을 사용하였다.

접합유리 제조시 사용된 원료는 시약급 분말로 SiO<sub>2</sub>, PbO 그리고 ZnO를 사용하였다. Table 2에 접합유리의 조성 및 물성을 나타내었다. 원료분말들을 24시간 건식 혼합한 후 백금 도가니에 넣어 1300°C에서 4시간 용융시켰다. 이때 기포제거를 위해 700°C에서 6시간 정도 유지시킨 후 승온하였다. 고온의 용융물을 전기로에서 꺼내어 150°C로 가열한 금형에 부어 block(25×15×50 mm, 약 200 g)을 만들고, 급랭으로 인해 발생된 응력을 풀어주기 위하여 유리의 전이점 이상인 450°C에서 8시간 열처리시킨 후 천천히 냉각시켰다. 열팽창 계수 및 유리 전이 온도는 5°C/min 속도로 승온된 Dilatometer(Dilatometronic Tokyo INC, Japan)의 결과로 계산한 값이다.

### 2.2. 계면반응 실험준비

계면 반응 실험을 위한 페라이트 시편은 7×4×1 mm 크기의 직사각형판 형태로 가공한 다음 양면을 0.5 m 알루미늄 분말로 미세연마하여 준비하였다. 유리 시편은 용융시 페라이트를 완전히 둘러쌀 수 있도록 8×5×2 mm 크기로 가공하였으며, 페라이트 유리 시편 모두 표면의 오염을 제거시키기 위해 초음파 세척기로 각각 3분간씩 세척하였다.

Table 2. Glass Compositions

Glass	Composition(mol%)			Transition temperature (T <sub>g</sub> )(°C)	Thermal expansion coefficient(α) (R.T.-400°C, × 10 <sup>-7</sup> /°C)	Density(g/cm <sup>3</sup> )	
	SiO <sub>2</sub>	PbO	ZnO				
1	0Z	60.0	40.0	-	454	87	5.2707
2	05Z	59.7	39.8	0.5	457	85	5.2505
3	5Z	57.0	38.0	5.0	468	76	5.2405
4	10Z	54.0	36.0	10.0	485	69	5.2534

반응 실험은 백금판으로 만든 직육면체 도가니 속에 페라이트 상하에 유리를 놓고 열처리하였으며 열처리 분위기는 고순도 질소 가스를 400 sccm 흘려주었다. 열처리는 900°C에서 1시간 동안 행하였으며, 승온속도 및 냉각속도 모두 5°C/min로 고정하였다.

열처리 후 페라이트 시편의 단면을 0.05 µm 알루미늄 분말로 미세연마한 후 광학 현미경과 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)가 장착된 전자 현미경(SEM, Model; JEOL-5400, Tokyo, Japan)으로 계면 형상과 계면에서의 유리 및 페라이트 성분원소의 거동 및 정량을 분석하였다. 접합 계면에서의 2차상 생성여부를 조사하기 위하여 XRD (Model; MO3XHF, MAC Co., Yokohama, Japan)분석을 하였으며, XRD 분석을 위한 시료준비는 페라이트와 유리를 분말로 분쇄시켜 1:1로 혼합한 후 백금 도가니를 사용하여 각 조건으로 열처리한 후 다시 분쇄하여 준비하였다. XRD 분석시 정확한 분석을 위하여 15-60° 범위에서 1.2°/min의 비교적 느린 속도로 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 Sinter+HIP을 이용하여 제조한 54Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-28MnO-18ZnO(mol%) 조성의 Mn-Zn 페라이트 소결체의 미세구조 사진을 나타내었다. 시편의 밀도는 5.10±0.02 g/cm<sup>3</sup>로 나타나 유사한 조성인 53Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-28MnO-19ZnO(mol%) 단결정의 밀도가 5.1 g/cm<sup>3</sup>인 것을 고려하면 완전 치밀화가 이루어진 것으로 판단되었다. 또한 기공이 없고 평균입경이 43.4±0.8 µm로서 HIP으로 제조한 페라이트가 가지는 전형적인 미세구조를 나타내고 있다. 동시에 페라이트 소결시 흔히 나타나는 비정상 입자성장은 관찰되지 않고 균일한 미세조직을 나타내고 있다.

Fig. 2에는 Mn-Zn 페라이트 소결체의 X선 회절 분석결과를 나타내었다. X선 회절 분석결과에서는 스피넬 단일상

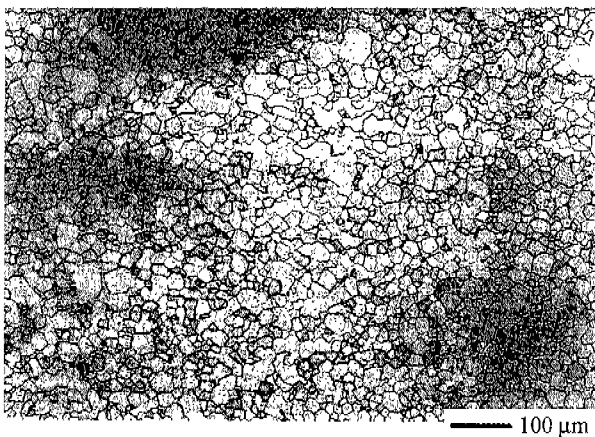


Fig. 1. Microstructure of Mn-Zn ferrite specimen prepared by HIP at 1100°C for 2 h after sintering at 1250°C for 2 h.

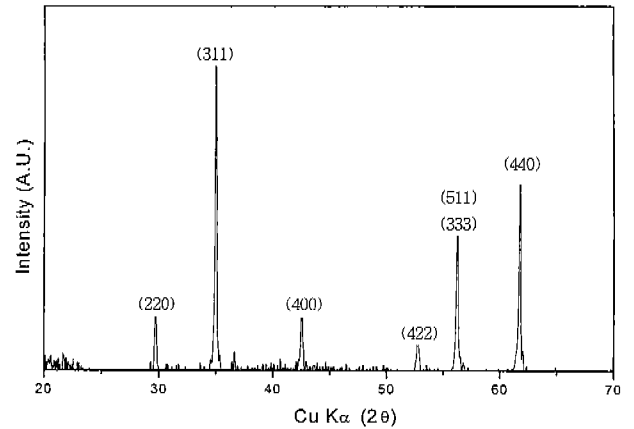


Fig. 2. XRD pattern of Mn-Zn ferrite specimen prepared by HIP at 1100°C for 2 h after sintering at 1250°C for 2 h.

에 의한 회절패턴만 관찰되고 있다. 일반적으로 Mn-Zn 페라이트의 경우 스피넬 단일상의 안정영역은 조성과 온도에 따라 다르고 특히 소결시의 산소분압에 크게 의존한다. Morineau 등<sup>19)</sup>이 제안한 조성비 변화에 따른 평형산소분압도표에 의하면 1100°C 부근에서는 평형산소분압이 대략 10<sup>-4</sup>~10<sup>-1</sup> atm 인 것으로 알려져 있다. 즉, 이보다 낮은 경우 FeO나 Fe로 환원되며 이보다 높을 경우 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 제이상이 산화석출하게 된다. 그런데 본 실험에서와 같이 HIP 처리시에 고순도 아르곤 개스(99.99%)를 사용할 경우 산소분압을 충분히 낮추어 스피넬 안정상 영역에 도달한 것으로 판단된다.

Fig. 3에 Mn-Zn 페라이트(54Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-28MnO-18ZnO (mol%)) 소결체와 ZnO를 0~10 mol% 첨가한 SiO<sub>2</sub>-PbO-ZnO 삼성분계 유리를 접합 후 900°C에서 1시간 유지한 후의 계면형상을 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 나타내었다. 이때 Pb와 같은 무거운 원자들이 함유된 유리는 전자 현미경 사진에서 밝게 나타나고 Pb에 비해 상대적으로 가벼운 원자들이 함유된 페라이트는 어둡게 나타났다. 이것은 무거운 원자가 가벼운 원자에 비해 많은 이차전자를 방출하기 때문이다.<sup>20)</sup> Fig. 3(a)는 ZnO가 첨가되지 않고 그리고 Fig. 3(b)는 ZnO가 0.5 mol% 첨가된 유리를 접합한 경우이다. 이 경우에 유리 및 페라이트의 계면에서의 반응이 심하게 진행되어 계면침식과 페라이트의 입계를 통한 유리의 침투가 상당한 깊이까지 이루어졌음을 알 수 있다. 또한 불규칙하고 각진 계면을 갖는 중간층이 관찰되고 있으며 이들 중간층의 형성두께는 5-10 µm이다. 그런데 Fig. 3(c), (d)에 나타난 바와 같이 ZnO가 5 mol% 이상 첨가된 5Z 유리와 10Z 유리에서는 이러한 중간층이 관찰되지 않고 평평한 계면을 나타내었으며 페라이트 내부에 침투한 유리의 양과 깊이도 많이 감소하였다.

Fig. 3(a), (b)에 나타난 중간층은 제2상이라고 보여지며, 이에 대한 결정상을 해석하기 위하여 페라이트 분말과 유리

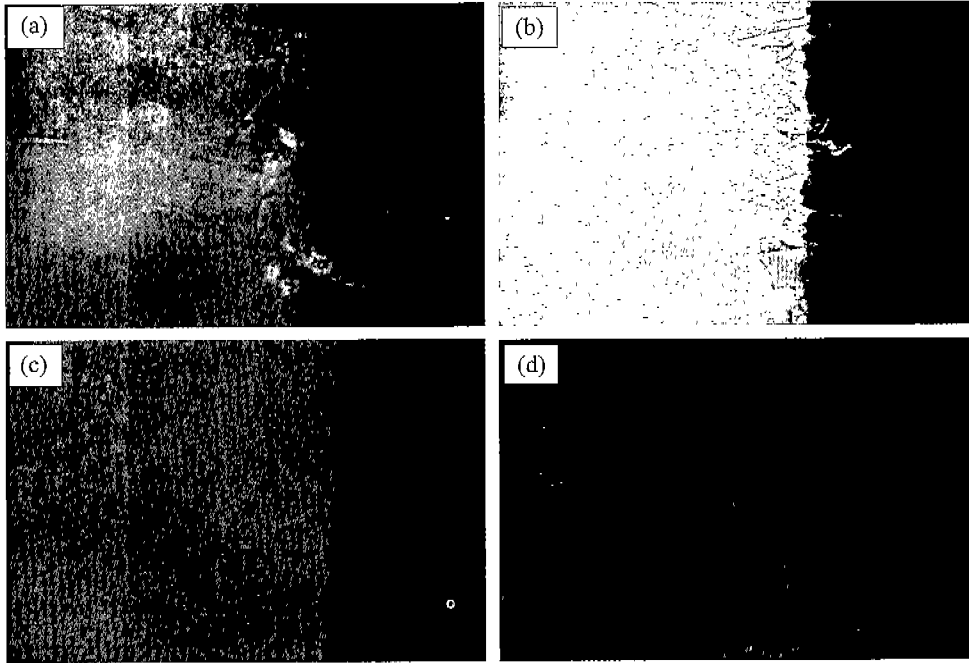


Fig. 3. SEM photographs of interface between Mn-Zn ferrite and (a) 0Z, (b) 0.5Z, (c) 5Z and (d) 10Z glasses heat-treated at 900°C for 1 h.

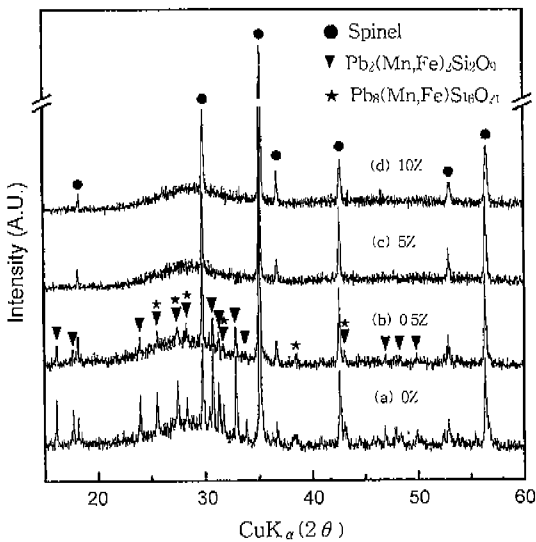


Fig. 4. XRD patterns of powder mixtures of Mn-Zn ferrite with (a) 0Z, (b) 0.5Z, (c) 5Z and (d) 10Z glasses heat-treated at 900°C for 1 h.

분말과의 혼합물을 900°C에서 1시간동안 열처리한 후 측정 한 XRD 분석결과를 Fig. 4에 나타내었다. ZnO를 첨가하지 않은 0Z 유리와 0.5 mol% 첨가한 05Z 유리의 경우에는 Mn-Zn 페라이트의 스피넬상에 의한 회절패턴과 함께 두 종류의 중간상에 의한 회절패턴이 혼재하고 있다. 여기서 관찰되는 중간상은 Pb<sub>2</sub>(Mn,Fe)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>9</sub>와 Pb<sub>8</sub>(Mn,Fe)Si<sub>6</sub>O<sub>21</sub> 상이었으며, ZnO 첨가량이 증가할수록 이 결정상들은 소멸하여 Mn-Zn 페라이트의 스피넬 단일상만 존재하였다. 이 결

과로서 Mn-Zn 페라이트와 SiO<sub>2</sub>-PbO-ZnO계 봉착유리간의 반응에서는 유리조성 중 ZnO 성분이 증가할수록 제2상 생성이 억제된다는 것을 알 수 있다.

Mn-Zn 페라이트 소결체와 SiO<sub>2</sub>-PbO-ZnO 삼성분계 유리간의 계면반응에서 관찰되는 이러한 중간상의 생성 및 소멸 거동에 대해서 다음과 같은 해석이 가능하다. 즉, 생성원인은 페라이트 각 성분들의 유리에 대한 용해도의 척도가 되는 유리형성영역이 MnO ZnO > FeO<sub>1.5</sub>이고, 각 성분들의 유리내 확산속도가 Zn<sup>2+</sup> > Mn<sup>2+</sup> > Fe<sup>3+</sup> 순서이므로 계면반응에서 먼저 용해되어 나오는 Zn<sup>2+</sup>과 Mn<sup>2+</sup> 이온은 유리내부로 확산해 들어가고 계면의 유리부위에 잔류하는 Fe<sup>3+</sup> 이온의 농도가 증가하여 유리형성영역을 벗어남으로서 이러한 결정상들이 생성된다고 생각할 수 있다.<sup>16)</sup> 그러므로 중간상의 생성 및 소멸과정은 계면에 잔류하는 Fe 이온의 농도에 의해 지배된다고 볼 수 있다. 즉, Fe 이온의 농도가 높으면 유리형성영역을 벗어나 결정상인 중간상이 생성되고 농도가 낮으면 유리화되는 것이다.

여기서 계면에 존재하는 Fe 이온의 농도를 낮출 수 있는 방법은 두 가지가 있을 수 있다. 첫째는 계면반응을 억제하여 용해되어 나오는 Fe의 양을 줄이는 것이다. 여기에 해당하는 것이 유리에 ZnO를 첨가했을 때의 중간상 소멸거동이다. 즉 유리속의 Zn 농도가 증가할수록 계면반응이 억제되어 페라이트에서 용해되는 Fe의 양이 감소하여 중간상이 사라지게 되는 것이다. 둘째는 용해되어 나온 Fe가 계면에 잔류하지 않고 유리 속으로 빨리 확산되도록 하는 것이다. 일반적으로 반응온도를 높였을 때 유리의 점도가 감소하게 됨으로서 Fe가 유리 속으로 빨리 확산하여 중간상이 사라지

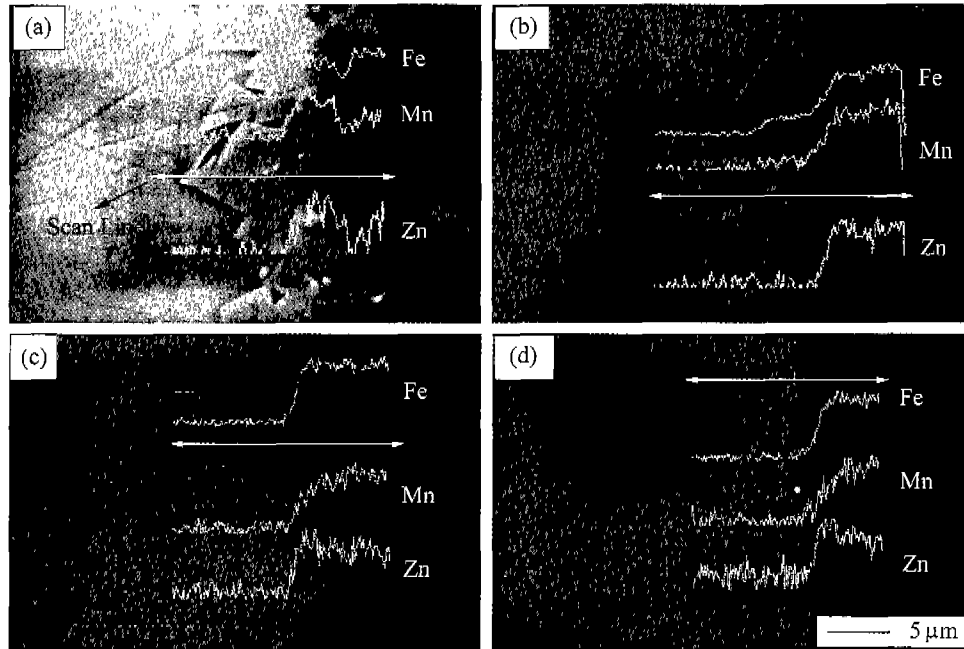


Fig. 5. SEM photographs showing lines traced by characteristic X-rays of Fe, Zn, and Mn of interface between Mn-Zn ferrite and (a) 0Z, (b) 0.5Z, (c) 5Z and (d) 10Z glasses heat treated at 900°C for 1 h.

는 것이 이에 해당한다.

Fig. 5에는 Mn-Zn 페라이트 소결체와 SiO<sub>2</sub>-PbO-ZnO 삼 성분계 유리를 접합한 후 계면주위의 원소농도분포를 EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)로 선 분석한 결과이다. 이 결과에서 보면 ZnO가 첨가된 유리와 반응한 후 페라이트쪽의 계면부위에서 조성이 변하는 것을 알 수 있다. 페라이트 내부에서 계면 쪽으로 갈수록 Zn의 농도는 오히려 증가하다 급격히 감소하는 경향을 보이는 반면에 Mn 농도는 거의 대칭적으로 감소하며, Fe 농도도 미량 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 특이한 Zn의 농도 분포는 유리에 ZnO가 0.5 mol%만 첨가되어도 나타나며, ZnO 첨가량이 증가할수록 Zn 농도 분포의 높이와 폭이 커짐을 알 수 있다. 이러한 농도분포현상은 Zn가 페라이트에서 유리 속으로 용해되어 들어가야 하나, 오히려 유리에서 페라이트 쪽으로 확산되어 들어간 것처럼 나타났다.

ZnO가 첨가된 유리와 반응한 Mn-Zn 페라이트의 계면부위에서 Zn 농도가 증가하는 이러한 현상은 유리속의 Zn가 페라이트로 확산해 들어가는 기구와 페라이트 각 성분들의 용해시에 Fe와 Mn에 비해 Zn의 느린 용해속도에 의해 발생하는 기구를 생각해 볼 수 있다. Nitta등<sup>15)</sup>은 실제로 Zn가 유리에서 페라이트로 확산되어 들어가는 반응기구로 설명했다. 즉, Zn의 농도가 페라이트에서보다 유리에서 훨씬 작지만, 유리에서 Zn의 화학적 준위(chemical potential)가 페라이트에서 보다 높아져 Zn는 유리에서 페라이트로 들어가는 것으로 설명하였다. 그러나 이러한 반응기구의 기본 가정인 미량의 전이금속 산화물을 유리에 첨가시킬 경우 전이

금속의 농도가 페라이트에서보다 낮음에도 불구하고 화학적 준위가 유리에서 더 커질 수 있다는 생각은 무리가 따르는 것으로 생각된다. 제헤준 등<sup>18)</sup>은 이러한 점을 지적하고 Zn 이온의 확산방향이 페라이트에서 유리로 진행되더라도 계면부위에서 Zn 농도가 증가할 수 있음을 설명하였다. 즉 유리속에 첨가된 Zn 이온의 양이 미량이라도 그 활동도가 클 경우 페라이트내에 포함된 Zn 이온의 용해반응속도를 감소시킬 수 있고, 상대적으로 Fe와 Mn이 Zn보다 빨리 용해되어 계면부위의 페라이트에 잔류하는 Zn 이온의 농도가 상대적으로 증가하는 기구를 제안하였다. 그러나 제안된 두 가지 반응기구가 모두 페라이트의 Zn 조성을 고정된 다음 유리에 첨가된 ZnO의 함량을 변화시킨 경우만 고려하였기 때문에 현재로서는 두 가지 해석이 모두 타당하게 보인다. 그러므로 반응기구의 정확한 해석을 위하여 유리의 조성을 고정된 다음 페라이트의 ZnO 함량을 변화시킨 실험을 행하였다.

Fig. 6은 조성을 변화시킨 페라이트와 PbO-SiO<sub>2</sub> 2성분계 유리를 반응시킨 후 접합계면을 관찰한 것이다. 페라이트의 조성은 계면반응시에 전체 반응에 가장 중요한 변수로 작용하는 것으로 판단되는 ZnO의 양을 변화시키기 위하여 기본 조성을 50Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50MnO(mol%)로 정하고 MnO를 ZnO로 각각 0, 0.5, 5, 10 mol%씩 치환하였다. ZnO가 전혀 포함되지 않은 페라이트의 경우(Fig. 6(a)) 유리와의 반응이 심하게 일어났으며 계면의 형상 또한 많은 굴곡을 가지고 있고 입계를 통한 페라이트 내부로의 유리의 침투가 상당한 깊이까지 진행되었음을 알 수 있다. 그러나 Fig. 6(b), (c),

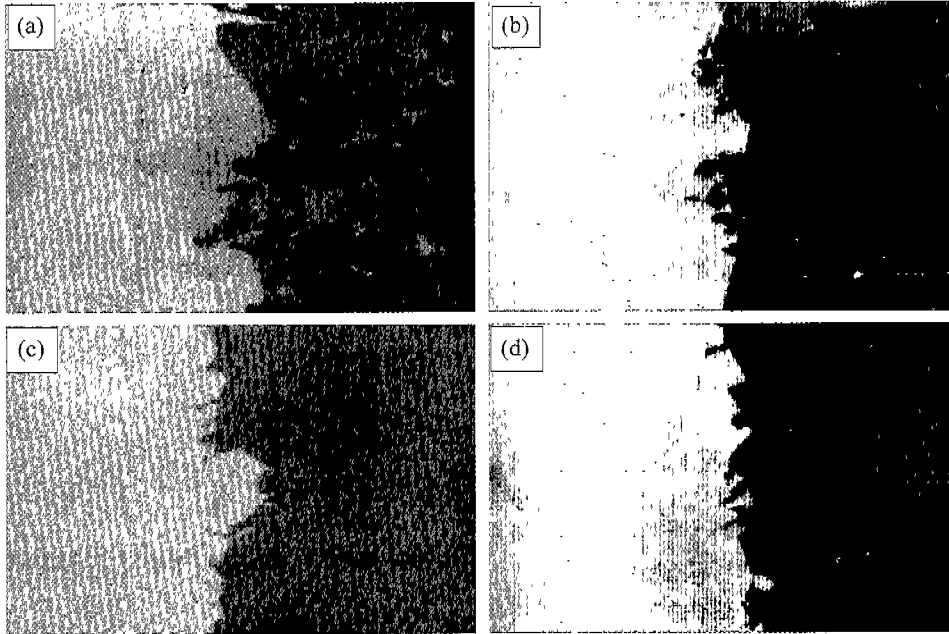


Fig. 6. SEM photographs of interface between PbO-SiO<sub>2</sub> glass and (a) C0Z, (b) C0.5Z, (c) C5Z and (d) C10Z Mn-Zn ferrites heat-treated at 900°C for 1 h.

(d)에서와 같이 ZnO 첨가량이 증가할수록 계면반응이 급격하게 억제되는 현상을 보여주었고 입계를 통한 유리의 침투 또한 거의 관찰되지 않고 있으므로 ZnO 첨가가 전체 계면 반응을 억제시켰음을 알 수 있다. 이러한 결과는 유리에 ZnO를 첨가했을 때 나타나는 결과와 일치하는 결과로서 Zn 이온이 페라이트와 유리의 계면반응을 억제하는 인자로 작용함을 나타내는 것이다. 또 Zn 이온의 SiO<sub>2</sub>-PbO 이성분계

유리에 대한 용해도가 크기 때문에 반응초기부터 페라이트의 용해가 억제되었다기 보다는 초기에 유리 속으로 용해된 Zn 이온이 유리에 Zn를 첨가한 것과 같은 효과를 내어 페라이트의 용해를 억제한 것으로 판단된다. 그리고 Fig. 6(d)의 경우 Fig. 3(a)와 유사한 계이지만 중간상은 생성되지 않았다. 이는 유리의 조성은 동일하지만 페라이트의 조성이 크게 차이가 나기 때문인 것으로 추측된다.

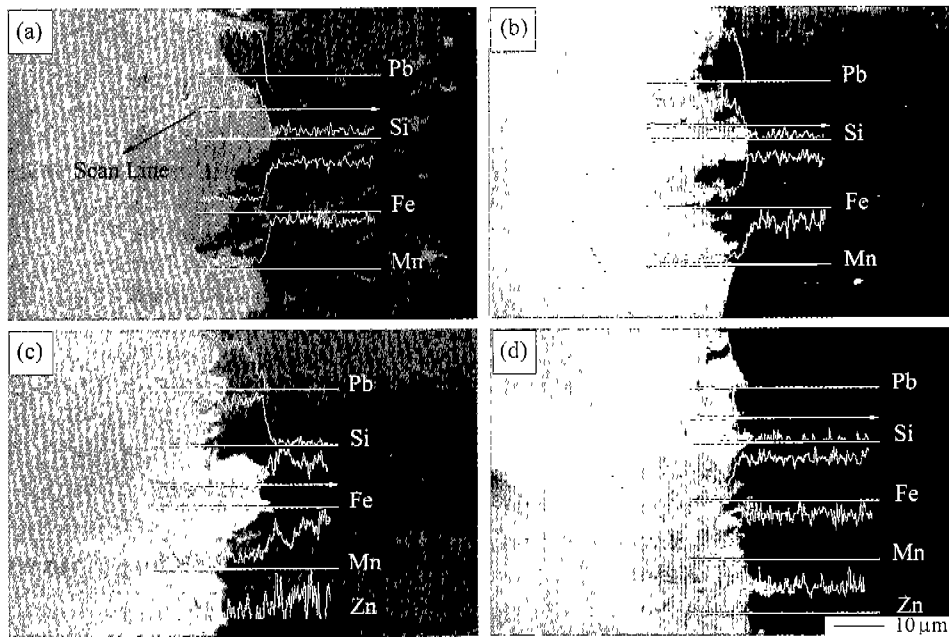


Fig. 7. SEM photographs showing lines traced by characteristic X-rays of Pb, Si, Fe, Mn, and Zn of interface between PbO-SiO<sub>2</sub> glass and a) C0Z, b) C0.5Z, c) C5Z, and d) C10Z Mn-Zn ferrites heat-treated at 900°C for 1 h.

Fig. 7은 조성을 변화시킨 페라이트와 PbO-SiO<sub>2</sub> 2성분계 유리를 반응시킨 후 접합계면주위의 원소농도분포에 대한 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)의 선 분석결과이다. ZnO를 첨가하지 않은 Fig. 7(a)와 0.5 mol% 첨가한 Fig. 7(b)의 경우에는 첨가량이 미량이므로 측정장비의 오차 범위내에서는 Zn가 관찰되지 않았다. ZnO를 10 mol% 첨가한 Fig. 7(d)의 경우에 나타나는 원소농도분포는 일반적인 형태로서 계면에서의 Zn 농도집중효과가 나타나지 않고 있으나 계면을 통과하는 Zn 농도분포 기울기가 Mn에 비해 큰 값을 가짐을 알 수 있다. 이는 유리에 ZnO를 첨가했을 때와 같은 현상으로서 계면에서의 기울기가 크다는 것은 계면을 통한 원자의 확산 즉, 용해반응의 속도가 느리다는 것을 의미한다. 그러므로 이러한 Mn과 Zn의 용해 반응 속도차가 크게 주어질 경우 계면에서의 Zn 농도 집중 현상이 나타날 수 있는 것으로 판단된다.<sup>21-23)</sup> 또한 유리에 ZnO가 첨가되지 않은 경우에도 이러한 원소농도분포가 생길 수 있다는 것은 계면에서의 Zn 농도집중현상을 유리에 페라이트로의 Zn 확산기구로 설명하는 것이 타당하지 않음을 나타낸다. 유리의 구성 성분인 Pb와 Si의 경우에는 Pb가 페라이트 내부에서 전혀 관찰되지 않는데 반해 Si는 상당량 검출되고 있으며 페라이트 조성에서 Zn의 양이 증가함에 따라 페라이트 내부로 확산되는 Si의 양이 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이는 페라이트와 유리의 계면 반응에서 페라이트 성분의 유리 속으로의 확산과 유리성분의 페라이트로의 확산, 즉 상호확산이 동시에 진행됨을 나타내고 있으며 Zn 이온의 존재가 이러한 상호확산을 억제하는 인자로 작용함을 나타낸다.

#### 4. 결 론

HIP을 이용하여 제조한 Mn-Zn 페라이트 소결체와 SiO<sub>2</sub>-PbO-ZnO 삼성분계 봉착유리와와의 계면반응에서 페라이트와 유리에 각각 첨가된 ZnO가 계면반응에 미치는 영향을 조사하였다.

1. 유리의 ZnO 첨가량이 작을 경우에는 Pb<sub>2</sub>(Mn,Fe)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>9</sub>와 Pb<sub>8</sub>(Mn,Fe)Si<sub>6</sub>O<sub>21</sub>의 고용체로 이루어진 결정질의 중간상이 생성되며 ZnO 첨가량이 증가함에 따라 중간상은 사라지게 된다. 이는 유리의 Zn 농도가 증가할수록 페라이트의 용해가 억제되어 용해된 페라이트 구성성분들이 유리형성영역에 위치하게 됨으로서 중간상이 사라진 것으로 생각된다.

2. Mn-Zn 페라이트와 SiO<sub>2</sub>-PbO-ZnO 삼성분계 유리와의 계면반응에 있어서 유리에 첨가되는 Zn 이온의 양이 미량 이더라도 그 활동도가 클 경우 페라이트에 포함된 Zn 이온의 용해반응속도를 감소시켜 계면부위의 페라이트쪽에 Zn 이온의 농도가 상대적으로 증가하는 특이한 농도분포가 나타났다.

3. Mn-Zn 페라이트와 유리에 각각 첨가된 ZnO는 동일한

효과, 즉 페라이트의 구성성분들 중 Zn 이온의 유리 속으로의 용해 및 확산을 억제하였고 이로 인해 Fe와 Mn의 용해마저도 감소시켜 계면반응 자체를 감소시켰다.

#### 감사의 글

이 논문은 1999년도 한국과학재단의 산학협력 연구과제 연구비에 의해 연구되었으며 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. 윤성기, 한중희, 강원호, "봉착용 유리와 Mn-Zn 단결정 Ferrite와의 봉착특성에 관한 연구," 한국재료학회지, **1**(4) (1991).
2. 홍국선, 제혜준, 장성도, "VTR 자기헤드용 접합유리," 요업재료의 과학과 기술, **6**(4) (1991).
3. E. C. Snelling, "The Effect of Stress on Some Properties of Mn-Zn Ferrite," *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-10**, 616-618 (1974).
4. E. Hirota and K. Kugimiya, "Ferrites for Magnetic Recording Heads," *Nat. Tech. Rept.*, **22**(6), 753-73 (1976).
5. K. Aso, "Mechanically Induced Anisotropy and Its Effect on Magnetic Permeability in Single Crystal Ferrites," *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-14**(2), 76-81 (1978).
6. T. Yonezawa, K. Yokoyama and N. Ito, "Residual Stress of Mn-Zn Ferrite Polished Surface and Effect on Magnetic Properties," *Nat. Tech. Rept.*, **25**(1), 6-17 (1979).
7. S. Kawahara and S. Toyota, "Stress Dependence of Magnetic Property of Ferrite," Sumitomo Tokusha Kinzoku Giho (住友特殊金屬技報), **6**, 57-62 (1987).
8. 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).
9. K. Kugimiya and K. Hirota, "Recent Advances of VTR Heads and Their Future Trends," Proceedings of 5th International Conference on Ferrites, 853-60 (1989).
10. H. Tanigawa, T. Ueno and K. Fukushima, "A Study of the Adhesion of Ferrite and Glass," *Bull. Gov. Ind. Res. Inst., Osaka* (大阪工業技術試験季報), **25**(3), 142-49 (1974).
11. H. Tanigawa, T. Ueno and Y. Nishida, "Adhesion of Glass to Single Crystal of Ferrite," *Bull. Gov. Ind. Res. Inst., Osaka* (大阪工業技術試験季報), **27**(2), 68-74 (1976).
12. W. O. Freitag, P. Mee and R. Petersen, "Glass/Ferrite Interactions and Corrosion of Gap Glasses in Recording Heads," *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-15**(5), 876-878 (1980).
13. A. Nitta, T. Miura, T. Komatsu and K. Matusita, "Glass Formation in the System SiO<sub>2</sub>-PbO Containing Transition-Metal Oxides," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(1), 163-65 (1989).
14. 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).
15. A. Nitta, H. Nakamura, T. Komatsu and K. Matusita, "Interface Reactions between SiO<sub>2</sub>-PbO Glass and Ni-Zn Ferrite," *J. Mater. Sci.*, **25**, 2857-60 (1990).

16. A. Nitta, H. Nakamura, T. Komatsu and K. Matusita, "Interface Reactions between SiO<sub>2</sub>-PbO-MO Ternary Systems and Manganese Zinc Ferrite," *J. Appl. Phys.*, **71**(4), 1992-99 (1992).
17. A. Nitta, T. Ono, T. Komatsu and K. Matusita, "Interface Reactions between Glass Melts Containing Transition Metal Oxides and Ferrites," *J. Mater. Sci.*, **29**, 2629-31 (1994).
18. 제해준, "Mn-Zn 페라이트 단결정과 접합유리와의 계면반응 및 자기적 특성에 관한 연구," 한국과학기술원 박사학위논문, (1995).
19. R. Morineau and M. Paulus, "Chart of Po<sub>2</sub> versus Temperature and Oxidation Degree for Mn-Zn Ferrite in the Composition Range; 50<Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><54; 20<MnO<35; 11<ZnO<30(mol%)," *IEEE Trans. Magn.*, **Mag-11**(5), 1312-1314 (1975).
20. J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. Fiori and E. Lifshin, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, 123-204, Plenum Press, New York, 1981.
21. 제해준, 박병원, 홍성현, 홍국선, "페라이트와 유리의 접합 계면반응과 자기적 특성," 한국요업학회지, **30**(5), 357-364 (1993).
22. 안정환, 제해준, 홍국선, 안재환, 고경현, "Vicker's Indentation법에 의한 페라이트와 접합유리에서의 응력해석," 한국요업학회지, **30**(6), 469-477 (1993).
23. 안정환, 제해준, 홍국선, 안재환, 고경현, "페라이트와 유리 접합에 의한 잔류응력과 자기적 특성," 한국요업학회지, **30**(7), 519-526 (1993).