

MgO-Al₂O₃-SiO₂계 결정화유리의 제조 및 물성평가

손성범 · 최세영
연세대학교 재료공학부
(2000년 3월 31일 접수)

Preparation and Characterization of Glass-ceramics in MgO-Al₂O₃-SiO₂ Glass

Sung-Bum Sohn and Se-Young Choi

School of Material Science and Engineering, Yonsei University, Seoul, 120-749, Korea

(Received March 31, 2000)

초 록

고속, 대용량 자기 메모리 디스크용 기판 제조를 위하여 MgO-Al₂O₃-SiO₂계 유리로부터 핵생성 및 결정성장의 제어된 2단계 열처리에 의해 코디어라이트(cordierite : 2MgO · 2Al₂O₃ · 5SiO₂)를 주상으로 하는 결정화유리를 제조하였다. MgO-Al₂O₃-SiO₂ 3성분계 조성에 용제로서 CeO₂, 조핵제로서 TiO₂를 첨가하여 용융법으로 모유리를 제조한 후 결정화 열처리를 행하여 핵생성 및 결정성장 거동을 관찰하였으며, 생성된 결정의 크기 및 분율에 따른 물성변화를 조사한 결과, 모든 열처리 조건에 대해서 주상으로서 α -코디어라이트만이 형성되었으며 최대 핵생성속도 및 결정성장속도는 각각 800°C에서 2.4×10^9 /mm³ · hr 및 915°C에서 0.3 μ m/hr 이었다. 이에 따라 800°C에서 5시간 핵생성시킨 후 915°C에서 1시간 결정성장시킨 결과, 생성 결정의 부피분율 및 크기는 17.6% 및 0.3 μ m이었으며 이때 최적의 물성으로서 꺾임강도 192 MPa, 표면경도 642.1 kgf/mm² 그리고 표면조도 27 Å의 값을 나타내었다.

ABSTRACT

Glass-ceramics containing a cordierite (2MgO-2Al₂O₃-5SiO₂) as a main crystal phase was prepared from MgO-Al₂O₃-SiO₂ system glass through a controlled 2-step heat treatment for the application to magnetic memory disk substrate for higher storage capacity. Parent glasses prepared with addition of CeO₂ as a flux and TiO₂ as a nucleating agent were crystallized by a 2-step heat treatment, i.e. nucleation and crystal growth. Then the maximum nucleation and crystal growth rates were investigated and several properties such as bending strength, surface hardness and surface roughness were also studied for heat treated glass. As a result, only a α -cordierite was precipitated as a main crystal phase for all heat treatment conditions and the maximum nucleation and crystal growth rates were 2.4×10^9 /mm³ · hr at 800°C and 0.3 μ m/hr at 915°C respectively. After being nucleated at 800°C for 5 hours and then crystallized at 915°C for 1 hour, the heat treated glass had a crystal volume fraction of 17.6% and crystal size of 0.3 μ m, and showed the optimum properties for the application to magnetic memory disk substrates as follows. ; Bending strength of 192 MPa, Vickers hardness of 642.1 kgf/mm², and surface roughness of 27 Å.

key words : MgO-Al₂O₃-SiO₂, Nucleation and crystal growth rates, Bending strength, Surface hardness, Surface roughness

1. 서 론

최근 컴퓨터의 대용량화와 더불어 멀티미디어화로 인한 동화상 및 음성 데이터를 처리하기 위한 대용량의 고속회전 자기 메모리 디스크 장치(Magnetic Memory Disk Drive)가 절실하게 요구되고 있다. 이와 같은 자기 메모리 디스크용 기판은 헤드와의 접촉이나 고속회전시에 요구되는 높은 기계적 강도와 표면경도를 가져야 하며, 디스크의 CSS(Contact Start Stop) 특성(헤드가 미디어 위에서 flying하기 시작하거나 착륙한 후 정지시까지 미디어 위를 sliding할 때의 특성¹⁾)에 있어서 고속회전으로 인한 미디어와 헤드간의 흡착 및 헤드의 손상 또는 미디어의 파괴를 막기 위한 조건으로 표면조도(surface roughness)의 조절이 용이해야 한

다.^{2,3)} 미세구조에 있어서는 재료내 결정의 이방성이나 결함 등이 없는 치밀하고 균일한 구조를 가져야 하며 공정중의 조건에 부합하는 화학적 내구성도 요구된다.²⁾ 또한 대용량의 데이터를 처리하기 위하여 최근에는 자기 디스크의 기록 밀도 향상을 위해 고속회전(7200 rpm 이상)시의 헤드부상 높이(flying height)를 유사접촉 정도로 낮추려는 헤드의 저부상화가 진행되고 있으므로 이에 따라 기판 표면은 평탄함과 동시에 평활해야 한다.^{3,4)}

현재 자기 디스크 기판재로는 알루미늄 합금이 주종을 이루고 있지만 높은 열팽창계수와 재료내의 고유결함으로 인해 고속회전시 강도가 떨어지며, 충분한 평탄성과 표면조도를 갖지 못하므로 대용량 자기디스크 기판재로서의 조건에 부적합하다.³⁾ 따라서 알루미늄합금 기판을 대체할 신소재에

대한 연구가 활발히 진행되고 있으며 현재 저열팽창성 유리 및 결정화유리 기판에 대한 연구가 중점적으로 수행되고 있다.^{2,3,5-9)}

그 중 대표적인 저열팽창성의 결정화유리로서 MAS (MgO-Al₂O₃-SiO₂)계 유리를 적절하게 열처리하여 α -코디어라이트(cordierite) 결정상을 석출시킨 코디어라이트 결정화유리는 기계적 강도와 경도 및 화학적 내구성이 우수하며¹⁰⁻¹²⁾ 결정의 형태(morphology) 및 구조의 특성으로 인해 표면조도의 조절이 용이한 장점을 지니고 있다.

MAS계 유리성분에 조핵제로서 TiO₂, ZrO₂ 또는 P₂O₅ 등을 첨가하여 용융한 후 열처리하면 코디어라이트(cordierite; 2MgO · 2Al₂O₃ · 5SiO₂)를 주결정상으로 하는 결정화유리를 얻을 수 있다. 이 MAS계 유리는 3성분계로서의 유리화 범위 및 코디어라이트 결정상의 형성영역 또한 넓을 뿐만 아니라 열팽창계수가 매우 낮아서 우수한 열충격 저항을 가지며 온도에 따른 치수(dimension)의 변화가 거의 없다.¹³⁻¹⁵⁾ 뿐만 아니라 기존의 알루미늄 함유 기판 대체용으로 많이 연구되어 온 LAS(Li₂O-Al₂O₃-SiO₂)계 유리 및 결정화유리와는 달리, 유리 구성요소로서 알칼리 성분을 함유하지 않기 때문에 열처리 공정중 발생하기 쉬운 알칼리 이온에 의한 자성막의 자성특성 저해를 막을 수 있다는 장점을 갖는다.¹⁶⁾ 그러나 이러한 MAS계 유리는 점도가 매우 높아 자기 디스크 기판용 판상으로의 제조가 어려우므로 유리의 성형성을 높이기 위해 유리의 점도를 낮추어 주는 용제(flux)를 첨가하여야 한다. 이때 첨가하는 용제는 제조된 결정화유리의 특성을 저해하지 않도록 그 종류와 양을 적절하게 제어하여야 한다. 주로 사용되는 알칼리 산화물은 용제로서의 우수한 특성을 보이기는 하지만 기판상에 알칼리 원소로서 존재하여 공정중에 분산되어 기판에 코팅된 자성막의 자성특성을 저해하므로 사용상에 제약이 따른다.^{2,3,16)} 이에 비하여 란타나이드 원소는 활성이 낮으면서도 유리의 점도를 크게 떨어뜨리는 장점을 지니고 있을 뿐만 아니라 유리의 화학적 내구성, 강도 및 열팽창계수의 변화에 영향을 미치지 않는 특성을 보인다.¹⁷⁾

따라서 본 연구에서는 자기 메모리 디스크 기판의 제조를 위해서 MAS계 유리조성에 용제로서 CeO₂를 첨가하여 용융법으로 제조한 모유리에 핵생성 및 결정성장의 제어된 2단계 열처리를 시도하여 코디어라이트를 주상으로 하는 결정화유리를 제조하였으며, 열처리 조건에 따른 핵생성 및 결정성장 거동을 조사하고 생성 결정상의 부피분율 및 크기에 따른 꺾임강도, 표면경도 및 표면조도의 변화를 관찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 모유리의 제조

출발물질로 MgO-Al₂O₃-SiO₂(MAS)계 유리의 기본 3성분계 성분으로서 고순도의 magnesium carbonate, basic (4Mg

CO₃ · Mg(OH)₂ · 5H₂O, Extra Pure, Yakuri, Japan), Al₂O₃ (Extra Pure, Junsei, Japan), SiO₂(Extra Pure, Junsei, Japan)를 사용하였고 용제로서 CeO₂(3N, Junsei, Japan), 조핵제로서 TiO₂(GR, Junsei, Japan), 그리고 균질한 용액을 얻고자 B₂O₃(GR, Shinyo, Japan)를 소량 첨가하였으며 Table 1에 각 조성을 나타내었다. 각 조성의 batch를 습식으로 혼합하여 전기로(Lindberg Co. Ltd., USA)에서 1550°C/2시간 용융한 후 급냉시켜 frit으로 하였으며, 균일한 모유리를 얻고자 이를 동일한 조건으로 재용융하였다. 이후 용액을 예열된 stainless steel plate에 부어 두께 5 mm의 판상으로 성형하였으며 유리전이온도(T_g)부근의 온도에서 annealing함으로써 내부 왜(internal strain)를 제거하였다. 제조된 유리는 열분석용 분말시편 및 열처리후 측정을 위한 5×5×20 mm³의 bar 모양 시편으로 나누어 가공하였다.

2.2. 열처리

최적조성으로 선택된 유리에 대해 핵생성 및 결정성장의 2단계 결정화를 시도하였다. 모유리에 대한 열분석 결과를 바탕으로, 핵생성속도를 구하기 위하여 750~850°C 내에서 25K 간격, 1~20시간의 범위에서 온도와 시간을 변화시켜 가면서 핵생성을 시키고 940°C에서 1.5시간 열처리하여 관찰 가능한 크기로 결정을 성장시켰다. 또한 결정성장속도를 구하기 위하여 최대 핵생성온도에서 2시간 핵생성 시킨 후 865~965°C 내에서 25K 간격으로, 0.5~2시간 (0.5시간 간격) 유지하여 결정성장 시켰다. 이후 열처리한 각 시편들의 단면으로부터 SEM 관찰을 통해 열처리 조건에 따른 핵의 수 및 결정크기를 구하였다.¹⁸⁾

2.3. 측정

제조한 유리의 유리형성여부와 열처리후 결정상의 생성여부 확인 및 동정(identification)을 위하여 각 조성의 유리화

Table 1. Compositions of MAS System Glasses in This Study

	Composition (wt %)					
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CeO ₂	B ₂ O ₃	TiO ₂
C1	24.9	20.1	48.0	5.0	2.0	0.0
C2	21.9	23.1	48.0	5.0	2.0	0.0
C3	18.9	26.1	48.0	5.0	2.0	0.0
C4	15.9	29.1	48.0	5.0	2.0	0.0
C5	12.9	32.1	48.0	5.0	2.0	0.0
C5-T2	12.9	32.1	48.0	5.0	2.0	2.0
C5-T5	12.9	32.1	48.0	5.0	2.0	5.0
C5-T7	12.9	32.1	48.0	5.0	2.0	7.0
C5-T10	12.9	32.1	48.0	5.0	2.0	10.0
C6	9.9	35.1	48.0	5.0	2.0	0.0
C7	6.9	38.1	48.0	5.0	2.0	0.0

열처리된 시편들에 대해서 X-선 회절 분석(D/Max Rint 2000, Rigaku, Japan)을 하였으며 제조한 유리의 열적 특성 및 열처리 조건을 정하고자 TG/DTA(TG-DTA 92, Setaram, France)를 이용하여 공기중에서 10 K/min의 승온속도로 열 분석하였다. 또한 열처리한 유리시편내에 생성된 결정상의 단위면적당 개수와 크기를 구하기 위하여 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy; SEM, JSM-840A, Jeol, Japan) 및 고배율의 FE-SEM(Field Emission SEM; S-4200, Hitachi, Japan)을 이용하여 시편의 표면면을 관찰하였다.

한편, 열처리한 시편의 물성변화를 조사하고자 Universal Testing Machine(H10K-C, Hounsfield, U.K.)을 이용하여 3점 쥘임강도를, Vickers Microhardness Testing Machine(MXD-CX3E, Matsuzawa, Japan)을 이용하여 표면경도를 측정하였으며 AFM(Auto Force Microscopy ; Auto Probe CP, Park Scientific Instrument, U.S.A.)을 이용하여 표면조도의 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 모유리의 제조

결정화 열처리에 앞서 최적의 모유리 조성을 선택하고자 코디어라이트 결정상의 화학양론($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)을 바탕으로 조성을 변화시켜 가면서 모유리를 제조하였다. 이후, XRD 분석을 통해 유리형성여부를 알아보고, 제조된 유리에 대한 열분석을 바탕으로 열처리를 시도하였다. 이에 따라 MgO 와 Al_2O_3 의 양을 변화시켜 가면서(C1~C7) 유리를 제조하여 열처리한 결과, MgO 의 양이 증가할수록 유리의 생성이 용이하였고 생성된 유리의 점도 또한 낮아졌으며 그로 인해 동일조건 하에서도 결정화도가 높은 경향을 보였다. 그러나 다량의 MgO 함유량으로 인해 열처리시 주상으로서 코디어라이트 결정상 이외에도 protoenstatite($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)나 forsterite($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)와 같은 MgO - SiO_2 계 결정상이 다량 석출되어 물성의 현저한 저하를 나타내었다. 그리고 Al_2O_3 의 양이 증가하는 경우에는 C5, 즉 코디어라이트 화학 양론적 조성까지는 유리 형성이 가능했으나 그 이상의 조성에서는 다량의 Al_2O_3 로 인해 유리 형성이 어려웠다. 따라서 유리 형성이 양호하면서 동시에 열처리시 주결정상으로서 코디어라이트만이 형성되는 C5조성을 모유리의 기본조성으로 선택하였으며 이러한 기본조성에 조핵제(TiO_2)의 첨가량을 변화시켜 가면서 유리를 제조한 후 열적 특성을 조사하였다. 그 결과 Fig. 1에서와 같이 첨가되는 TiO_2 의 양이 증가함에 따라 유리전이온도(T_g) 및 결정화온도(T_c)가 낮아지고 있음을 알 수 있다. 특히 결정화온도의 감소는 제조된 모유리가 조핵제의 증가에 따라 열처리시 보다 쉽게 결정화됨을 보여주고 있다. 그러나 TiO_2 가 10 wt% 첨가된 경우에는 2개의 결정화 peak가 나타나는데 이는 이전에 보고된 바와 같이¹⁹⁾ 코디어라이트 결정상 이외에 과량의 TiO_2

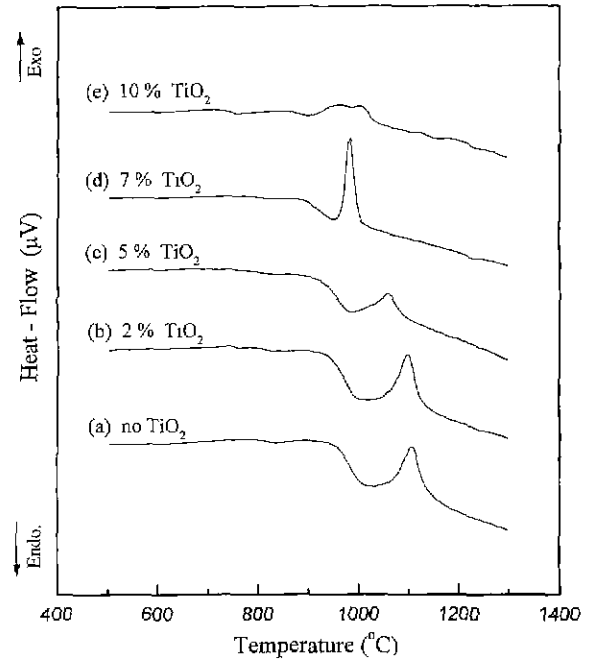


Fig. 1. DTA curves of C5 glasses according to the TiO_2 content (wt%).

첨가로 인한 MAT(Mg - Al -Titanate) 결정상들의 석출을 의미한다. 따라서 모유리내에 핵생성을 도모하면서 결정상의 생성에 영향을 미치지 않는 조건으로서 7 wt%의 TiO_2 를 조핵제로서 첨가한 C5-T7을 본 실험의 모유리 조성으로 선택하였다.

한편, 본 연구에서 용제로서 첨가한 CeO_2 가 유리에 미치는 영향을 알아보기로 Fig. 2에 C5-T7 유리조성 중 CeO_2 를 첨가하지 않고 제조한 유리 및 C5-T7 유리의 DTA 결과를 나타내었다. 그림과 같이 CeO_2 첨가에 따라 유리전이온도(T_g)가 약 790°C 에서 750°C 로 크게 감소하였으며, 이에 따라 첨가된 CeO_2 가 용제로서 유리의 점도를 크게 떨어뜨리고 있음을 알 수 있었다.

3.2. 결정화

일반적인 유리에 대해, 핵생성은 유리전이온도부근 범위에서 원활한 핵생성이 이루어지므로 핵생성을 촉진시키기 위해서는 유리전이온도를 낮추거나 핵생성에 필요한 임계상전이 에너지의 barrier를 낮추어야 한다. 이와 같은 이유에서 결정화유리의 제조에서는 조핵제의 역할이 큰 비중을 차지하게 되는데, 이러한 조핵제는 유리내 상분리를 촉진시키거나 상전이 에너지 barrier를 낮추는 역할을 함으로써 핵생성의 발생을 돕는 촉매역할을 하며,^{20,21)} 대표적으로 TiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5 등의 산화물들과 Pt, Au, Ag와 같은 금속들이 있다. 특히, 조핵제로서의 TiO_2 에 대해 이전에 보고된 바와 같이,^{22,23)} 본 연구에서의 유리에서도 TiO_2 는 유리내 상분리를 유발시켜 코디어라이트 결정상의 형성을 촉진시키는 결

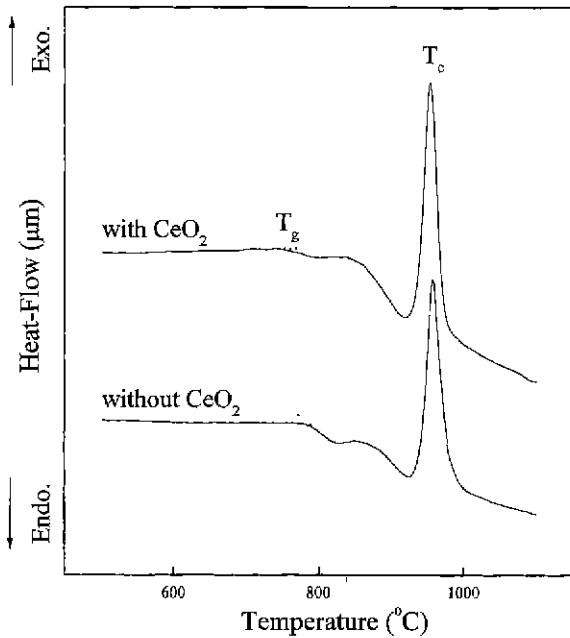


Fig. 2. DTA curves of C5-T7 glasses.

과를 야기시켰다. 1550°C의 고온에서 용융되어 상온으로 냉각되는 과정중에 유리는 TiO₂ rich 상과 MAS계 유리성분의 rich 상으로 분리되며 분리된 TiO₂ rich 상은 부분적인 유리전이온도의 저하를 유발시켜 그 부분에서의 핵생성을 촉진시킨다.^{19,24)}

본 연구에서 최적조성으로 선택한 C5-T7 유리의 핵생성 및 결정성장속도를 구하기 위하여 앞서 기술한 바와 같은 조건으로 열처리한 결과, 모든 열처리 조건하에서 생성되는 결정상은 Fig. 3에서와 같이 일부 시편에서 나타난 TiO₂ 첨가로 인한 극소량의 MgTi_xO_y상의 발생을 제외하고는 모든 경우에서 구형의 α-코디에라이트 결정상만이 관찰되었다. 또한 Fig. 2에 제시된 CeO₂ 무첨가 유리의 결정화온도에서 생성된 결정상을 XRD로 분석한 결과 μ-코디에라이트만이 관찰되었는데 이는 Zdaniewski의 보고²⁵⁾와 일치하는 결과로서, 첨가된 CeO₂가 μ-코디에라이트(또는, high quartz 고용체) 결정상의 생성을 억제하여 유리상으로부터 바로 α-코디에라이트 결정상의 생성을 촉진시키기 때문이다. 이와 같은 α-코디에라이트의 생성은 μ-코디에라이트와는 달리 높은 기계적 강도와 낮은 열팽창계수 및 다른 우수한 물성을 증진시킨다고 보고되어 왔다.²⁶⁾

Fig. 4(a)는 800°C에서 각각 1~20시간 핵생성 시키고 940°C에서 1.5시간 결정성장 시킨 시편들의 SEM 파단면으로부터 구한 핵생성속도를 핵생성온도의 함수로서 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 최대 핵생성속도는 800°C에서 2.4×10^9 /mm³·hr 이었으며 이에 따라 800°C에서 2시간 핵생성시킨 후, 각 열처리 조건으로 결정성장시킨 시편들의 결정성장속도를 Fig. 4(b)에 나타내었다. 결정성장속도는 890°C와 940°C 사이에서 급격하게 증가하여 915°C에서 최대 0.3 µm/hr의 값을 보였다. Fig. 5는 800°C에서 2시간 핵생성시킨 후 결정성장시킨 시편들의 SEM 사진으로서 생성된

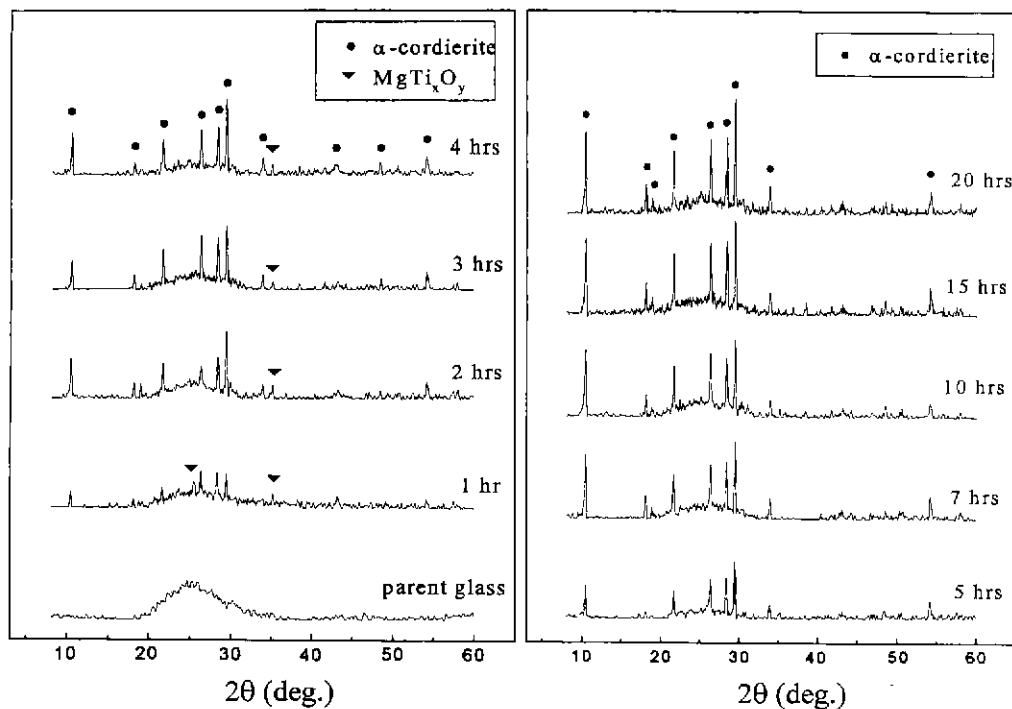


Fig. 3. XRD patterns of parent and crystallized glass (nucleation at 800 for various time and crystal growth at 940 for 1.5 hours).

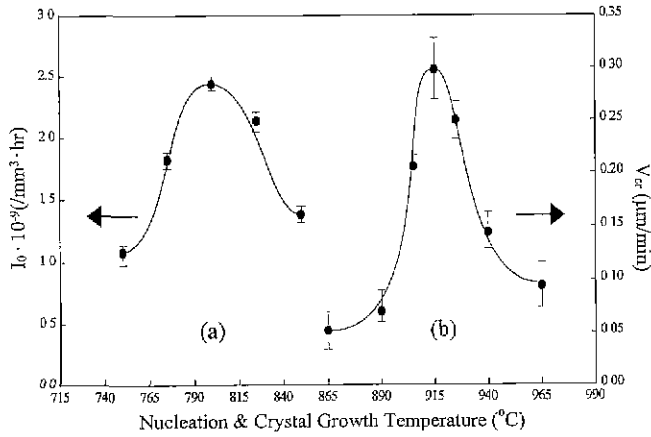


Fig. 4. (a) Nucleation rates (crystal growth at 940 for 1.5 hours) and (b) crystal growth rates (nucleation at 800 for 2 hours) as a function of temperature.

결정들이 거의 구형에 가까우며 그 크기가 열처리 시간에 비례하여 균일하게 증가하고 있음을 알 수 있다.

한편, 생성된 결정의 부피분율 및 크기 변화에 따른 물성 변화를 관찰하고자 최대 핵생성속도 및 결정성장속도에서의 열처리 시간을 변화시켜 가면서 시편을 제조하여 꺾임강도, 표면경도 및 표면조도의 변화를 조사하였다.

결정화시킨 유리의 꺾임강도 변화를 알아보려고 열처리한 시편의 전면을 SiC 연마지로 연마하여 표면결함을 충분히 제거한 후 3점 꺾임강도를 측정하였다. 그 결과, 결정크기 및 결정부피분율에 따른 꺾임강도의 변화를 Fig. 6과 7에 나타내었다. Fig. 6에서와 같이 모유리의 강도는 140 MPa 이었고, 열처리된 시편의 강도는 동일한 결정크기에 대해서 부피분율이 17.6%일 때까지는 부피분율 증가에 따라 증가하다가 그 이상의 범위에서는 오히려 감소하는 경향을 보인다. 이는 결정부피분율이 작은 범위에서는 모유리내에 생성된 결정상이 유리내에 존재하는 균열의 진전(propagation)을 막아주는 역할을 하여 강도를 증진시키지만, 결정부피분율이 어느 정도이상이 되면 생성 결정상이 오히려 유리내에서 제 2의 결함으로서 작용하여 강도를 떨어뜨리기 때문이라고 생각된다. 또한 결정부피분율 증가에 따른 강도의 저하는 열처리에 따른 미세구조의 변화에 기인하기도 한다. 초기의 강도증가와는 달리 결정부피분율이 큰 범위에서는 장시간 열처리함에 따라 핵생성의 증가와 더불어 일부 결정의 크기 증가를 야기시킬 수도 있으며 이는 곧 과대 결정상으로 인한 강도의 저하를 가져온다.²⁷⁾ 동일한 결정부피분율하에서 결정크기의 변화에 따른 강도의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 전술한 바와 같이 0.1 μm의 작은 결정상들이 유리내에 존재하는 경우, 생성된 결정상들로 인해 강도가 모유리에 비

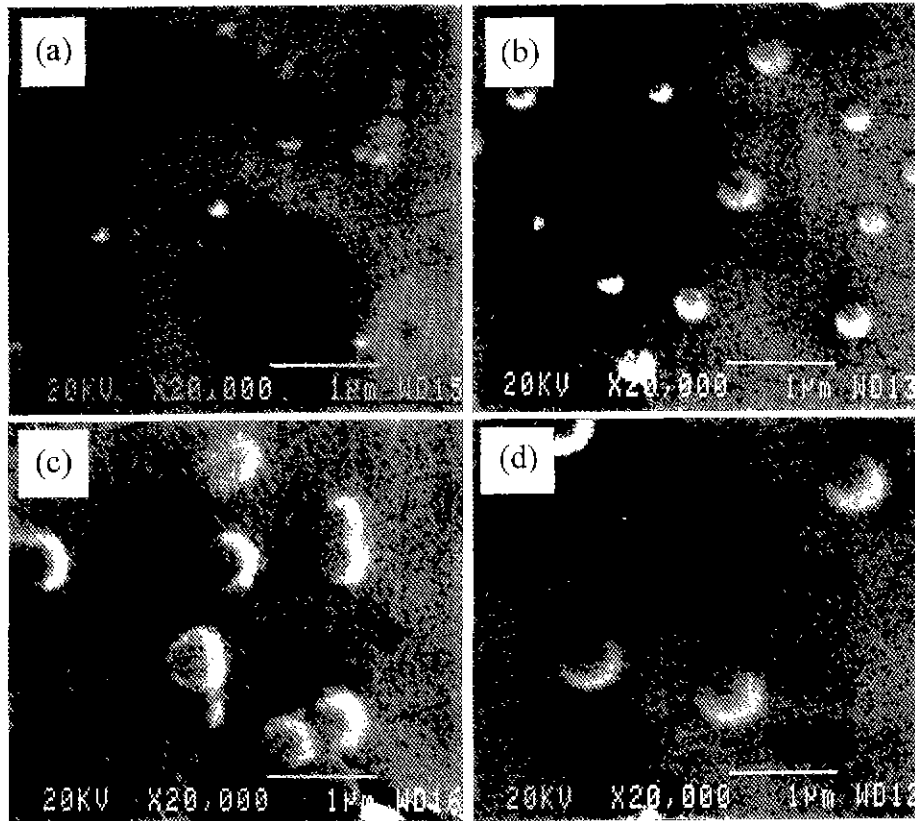


Fig. 5. SEM cross sectional views of glasses crystallized at 915°C (after nucleation at 800°C/2 hours) ((a) 0.5, (b) 1.0, (c) 1.5, and (d) 2.0 hours).

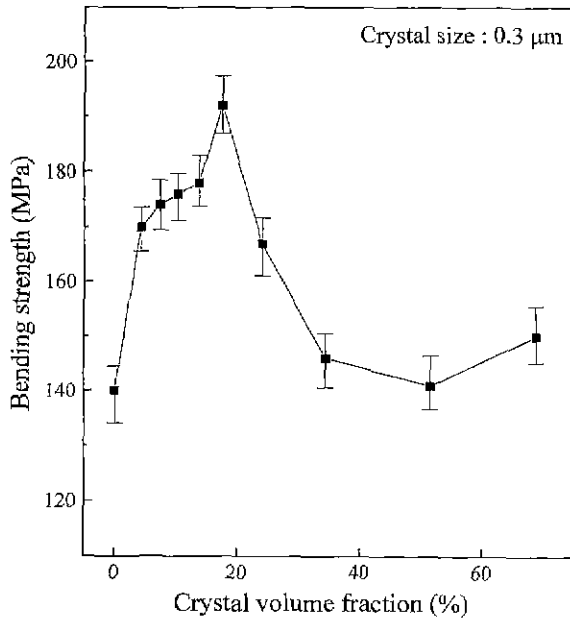


Fig. 6. Change in bending strength of crystallized glass as a function of crystal volume fraction (crystal growth at 915°C/1 hour).

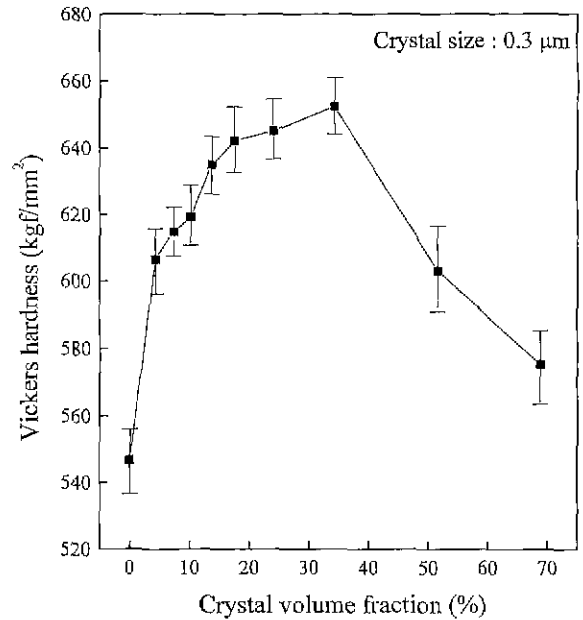


Fig. 8. Change in Vickers hardness of crystallized glass as a function of crystal volume fraction (crystal growth at 915°C/1 hour).

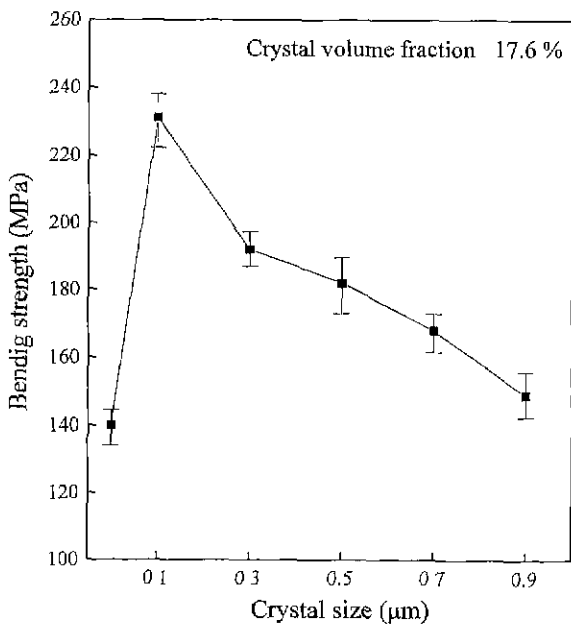


Fig. 7. Change in bending strength of crystallized glass as a function of crystal size at same crystal volume fraction.

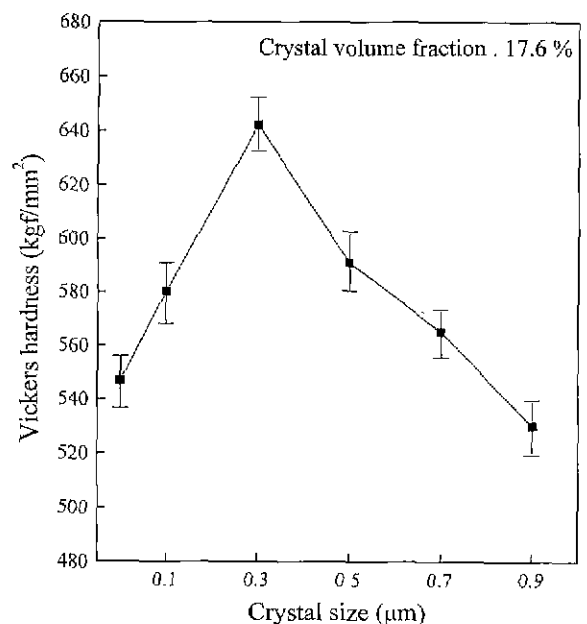


Fig. 9. Change in Vickers hardness of crystallized glass as a function of crystal size at same crystal volume fraction.

해 현저하게 증가하지만 그 이상의 크기로 성장함에 따라 강도가 거의 직선적으로 감소하는 경향을 보인다.

한편, 열처리한 시편의 표면경도 변화를 알아보려고 위와 동일한 방법으로 가공한 시편들에 대하여 Vickers hardness를 측정하였으며, 결정부피분율 및 크기변화에 따른 표면경도의 변화를 Fig. 8과 9에 각각 나타내었다. 동일한 결정크기에 대해서 표면경도는 결정부피분율이 커짐에 따라 증가

하다가 감소하는 경향을 보이며, 동일 결정부피분율에 대해서는 결정크기가 0.3 μm일 때 최대 경도값을 나타내고 그 이상의 크기로 성장함에 따라 경도값이 현저하게 감소함을 알 수 있는데 이와 같은 결과는 강도 변화의 경우와 동일하게 해석할 수 있다고 생각된다.

자기 메모리 디스크용 기판은 헤드와의 접촉이나 고속회전 및 기판의 박형화 공정을 위해 높은 기계적 강도와 표면

경도를 가져야 할 뿐만 아니라 디스크의 CSS(Contact Start Stop) 특성에 있어서의 고속회전으로 인한 미디어와 헤드간의 흡착 및 헤드의 손상 또는 미디어의 파괴를 막기 위한 조건으로 표면조도(surface roughness)의 조절이 용이해야 하며 일반적으로 15~50 Å의 값을 가져야 한다.^{2,3)} 이와 같이 표면조도를 조절하는 방법에는 레이저 조사에 의한 texturing 및 유리내 미세결정상의 제어에 따른 auto texturing 등이 있다. 이 중 후자의 경우, 일련의 결정화 열처리를 통하여 유리내 미세결정상의 종류, 부피분율 및 크기를 제어함으로써 별도의 표면처리 공정을 거치지 않고 표면조도를 조절할 수 있는 장점을 지니고 있다. 따라서 본 실험에서는 핵생성 및 결정성장시간을 적절히 제어하여 유리내에 생성시킨 결정상의 부피분율 및 크기를 변화시킴으로써 표면조도를 제어하고자 하였다. Fig. 10과 11은 각 조건에 따라 열처리한 시편의 표면을 SiC 연마지 및 diamond paste로 연마한 후 측정된 표면조도값이다. Fig. 10에서 보아 알 수 있듯이 동일 결정크기에 대하여 유리의 표면조도는 생성된 결정의 부피분율이 증가함에 따라 점차적으로 증가하다가 약 50% 이상에서는 감소하는데, 이는 유리 매질내에 독립적으로 생성되던 결정상들이 부피분율 증가에 따라 점차적으로 인근의 결정상들과 서로 응집체(agglomerate)를 형성하여 입계를 이룸에 따라 평활한 새 계면을 야기시켜 나타난 결과라고 생각된다. Fig. 11은 동일한 결정부피분율에 대해서 결정크기에 따른 표면조도의 변화를 나타낸 것인데 결정이 성장함에 따라 표면조도는 거의 직선적으로 증가하여 결정크기가 0.1 μm와 0.9 μm인 경우를 제외한 모든 시편에 대해서 자기 디스크 기판으로서의 조건을 만족하고 있음을

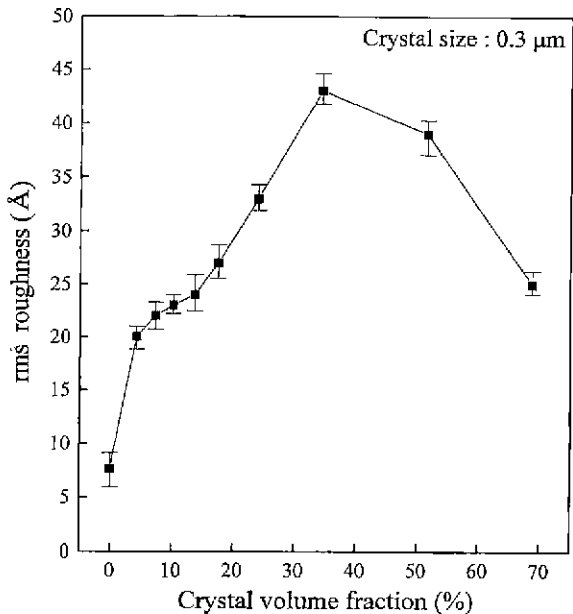


Fig. 10. Change in surface roughness of crystallized glass as a function of crystal volume fraction (crystal growth at 915°C/1 hour).

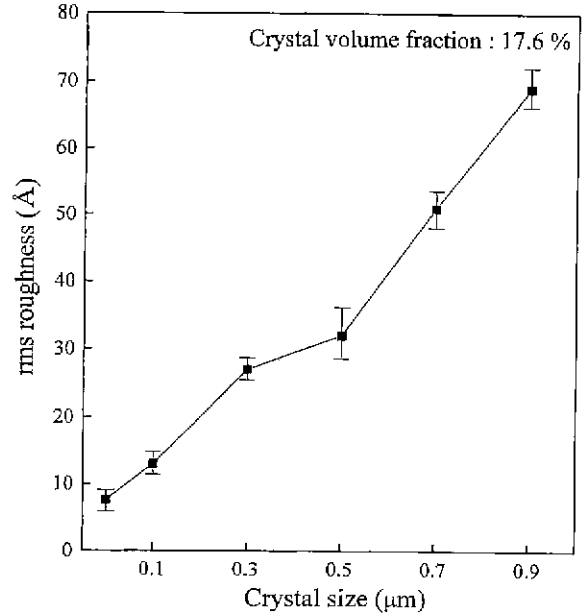


Fig. 11. Change in surface roughness of crystallized glass as a function of crystal size at same crystal volume fraction.

알 수 있다.

4. 결 론

자기 메모리 디스크용 기판의 제조를 위해, MgO-Al₂O₃-SiO₂계 유리로부터 핵생성 및 결정성장의 제어된 2단계 열처리에 의하여 결정화유리를 제조하여 핵생성 및 결정성장 속도 등의 결정화 거동을 관찰하고 생성된 결정의 부피분율 및 결정크기에 따른 물성의 변화를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 최적조성으로 선택한 12.9MgO · 32.1Al₂O₃ · 48.0SiO₂ · 5.0CeO₂ · 2.0B₂O₃에 조핵제로서 7 wt% TiO₂를 첨가하여 모유리를 제조한 후 열처리를 시도한 결과, 모든 열처리 조건에 대해서 주상으로서 구형의 α-코디어라이트가 생성되었으며 이 때 최대 핵생성속도 및 결정성장속도는 각각 800°C에서 2.4 × 10⁹ /mm³ · hr 및 915°C에서 0.3 μm/hr이었다.
2. 최적의 열처리 조건으로서 800°C에서 5시간 핵생성시킨 후 915°C에서 1시간 결정성장시킨 유리의 결정부피분율은 17.6%이었고 생성된 결정의 크기는 0.3 μm이었으며 이 때 쥐임강도는 192 MPa, 표면경도는 642.1 kgf/mm², 그리고 표면조도는 27 Å이었다.

감사의 글

본 연구는 1998년도 연세대학교 학술연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. 이택동, "자키기록기술의 현황과 전망." 물리학과 첨단기술, pp. 16-24 (1996).
2. N. Goto, "Glass-Ceramic for Magnetic Disk (in Jpn.)." *New Glass*, **10**(4), 56-60 (1995).
3. N. Goto, "Glass-Ceramic for Magnetic Disks and Method for Manufacturing the same," U.S. Patent No. 5,391,522 (1995).
4. M. Suk, "The Effect of Disk Roughness on the Wear of Contact Recording Heads," *J. Tribology*, **118**, October, 794-99 (1996).
5. Y. Shinkuma, "Glass for Magnetic Disk Substrate (in Jpn.)," *New Glass*, **13**(3), 27-31 (1998).
6. 森實 敏倫, "磁氣記錄用 グラス・セラミック基体," J. Patent No. Sho 62-72547 (1987).
7. ジエイムズ ウィリアム アルファ, "磁氣記憶裝置用ディスク," J. Patent, No. Hei 2-247821 (1990).
8. 後藤 直雪, "ガラスセラミック製品の製造方法," J. Patent No. Sho 62-292646 (1987).
9. G. H. Beall, "Lithium Disilicate-Containing Glass-Ceramics some of which are Self-Glazing," U.S. Patent No. 4,414,282 (1993).
10. P. W. McMillan, *Glass-Ceramics*, 2nd Ed., pp. 261-262, Academic Press, London (1964).
11. J. F. MacDowell and G. H. Beall, "Low K Glass Ceramics for Micro-electronic Packaging," *Ceramic Transactions*, **15**, pp. 133-151 (1990).
12. R. M. Anderson, R. Gerhardt, J. B. Wachtman, Jr., D. Onn and S. Beecher, "Thermal, Mechanical and Dielectric Properties of Mullite-Cordierite Composites." *Advanced in Ceramics*, vol. **26**, pp. 265-278, Ed. by Man F. Yan, Koichi Niwa, Henry M. O'Bryan, Jr. and Wayne S. American Cermic Society, Westerville, OH, 1989.
13. K. Kawakami, "A Low-Temperature Cofiring Multilayer Ceramic Substrate." *Proc. Elec. Div. Fall meeting*; Ed. by J.B. Blum and W.R. Cannon, Orland/USA, pp. 95-102, 1985.
14. A. H. Kumar, "Glass-Ceramic Structures and Sintered Multilayer Substrates Theory with Circuit Patterns of Gold, silver or Copper," U.S. Patent No. 4,413,061 (1983).
15. Y. Korokawa, "AlN Substrates with High Thermal Conductivity," *IEEE on Trans. on Compo. Hyb. Manf. Tech.*, CHMT-8(2), 247 (1985).
16. T. Taguchi, *et al*, "Magnetic Disk Substrate," United Patent No. 5,874,376 (1999).
17. M. B. Volf, *Chemical Approach to Glass*, pp. 391-405, Elsevier, 1984.
18. S. Y. Choi and G. H. Frischat, "Controlled Nucleation and Crystallization in ZrF₄-BaF₂-YF₃-AlF₃ Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **129**, 133-136 (1991).
19. X. Zhou and M. Yamane, "Effect of Heat-Treatment for Nucleation on the Crystallization of MgO-Al₂O₃-SiO₂ Glass Containing TiO₂ (in Jpn.)," *J. Japan. Ceram. Soc.*, **96**(2), 152-58 (1988).
20. P. W. Mcmillan, "Glass-Ceramics," 2nd Ed., pp. 62-71, Academic Press, London (1964).
21. M. H. Lewis, "Glasses and Glass-Ceramics," Chapman and Hall, London (1989).
22. W. Zdaniewski, "Microstructure and Kinetics of Crystallization of MgO-Al₂O₃-SiO₂ Glass-Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**(5-6), 199-204 (1978).
23. R. C. de Vekey and A. J. Majumdar, "The Role of TiO₂ in the Formation of Cordierite Glass Ceramics." *Phys. Chem. Glasses*, **16**, 36-43 (1975).
24. W. Zdaniewski, "Crystallization and Structure of a MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ Glass-Ceramics," *J. Mater. Sci.*, **8**, 192-202 (1973).
25. W. Zdaniewski, "DTA and X-ray Analysis Study of Nucleation and Crystallization of MgO-Al₂O₃-SiO₂ Glass Containing ZrO₂, TiO₂, and CeO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(5-6), 163-169 (1975).
26. D. R. Bridge, D. Holland and P. W. McMillan, "Development of the Alpha-Cordierite Phase in Glass Ceramics for Use in Electronic Devices," *Glass Technology*, **26**, 6 (1985).
27. P. Hing and P. W. Mcmillan, "The Strength and Properties of Glass-Ceramics," *J. Mater. Sci.*, **8**, 1041-48, (1973).