

高性能硬盘基片用纳米相微晶玻璃的制备^{*}

廖永建 张建成 顾峰 沈悦

(上海大学电子信息材料系, 上海 201800)

摘要: 采用 X-ray 衍射分析、差示扫描量热及扫描电镜等手段, 研究了 $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统中晶化剂 TiO_2 不同添加量和晶化热处理工艺对纳米相微晶玻璃制备的影响, 探讨了 TiO_2 的晶化机理. 实验结果表明: 足够的 TiO_2 含量(大于 7.5%)是获得纳米相微晶玻璃的关键; TiO_2 含量为 10.0% 时, 在合适的晶化热处理条件下, 可制得晶粒分布均匀、数量众多、结晶分数达 40%、晶粒尺寸约为 80nm 的尖晶石微晶玻璃, 其适宜用作高性能硬盘基片.

关键词: 纳米相; 尖晶石; 微晶玻璃; TiO_2 ; 基片

EEACC: 0570

中图分类号: O171 文献标识码: A 文章编号: 0253-4177(2003)S0-0099-05

1 引言

纳米相微晶玻璃由于其具有晶粒细小且均匀分布的微结构, 与普通微晶玻璃相比具有更为优良的综合性能. 以尖晶石为主晶相的纳米相微晶玻璃具有弹性模量大、表面硬度高、化学稳定性好等优点, 尤其可贵的是其表面粗糙度甚至可达 0.5nm 以下. 这些优点使它非常适合作为高速度、大容量硬盘的基片, 是取代铝合金硬盘基片的理想材料^[1,2], 市场前景广阔. 目前, 国内在这方面的报道很少.

纳米相微晶玻璃的制备过程与普通微晶玻璃一样, 包括配料、熔融、成型、退火、晶化热处理及后加工等步骤. 要想获得纳米级微晶体, 必须: (1) 核化阶段能形成足够数量的晶核, 且此时晶体不生长; (2) 晶体生长可控^[3]. 为此, 需要选择合适的基础玻璃及晶化剂含量, 并精细控制热处理工艺. 本文就此进行了研究, 以期制得纳米相尖晶石微晶玻璃.

2 实验

2.1 母体玻璃制备与测试

(1) 在本工作中基础玻璃组成为 (wt%): 48%

~55% SiO_2 , 10%~18% MgO , 7%~19% Al_2O_3 , 4%~10% Li_2O 以及其它助熔剂和澄清剂等. 通过在基础玻璃中加入不同的 TiO_2 含量获得六种样品如表 1 所示.

表 1 不同样品的晶核剂含量

Table 1 Nucleating-agent content of different samples

试样号	A	B	C	D	E	F
TiO_2 含量/%	0	2.5	5.0	7.5	10.0	12.5

按上述配比称量好研磨后, 于 1450~1500 C 熔制 2h, 再经成型退火后可得到母体玻璃 A~F.

(2) 利用 NETZSCH STA 409 PG/PC 对母体玻璃 (120 目, 10 C/min) 进行差示扫描量热 (DSC, different scanning calorimeter) 测定.

2.2 微晶玻璃制备与测试

(1) 将上述母体玻璃在不同的核化温度、核化时间、晶化温度与晶化时间组合下进行晶化热处理可制得微晶玻璃.

(2) 采用 D/max-III A 型 X-ray 衍射仪, Cu/Ni 辐射进行晶相组成与强度分析; 用型号为 KYKY-Amary 1000B 的 SEM (scanning electron microscopy) 观测微晶玻璃的显微结构.

* 上海市科委纳米专项基金资助项目 (编号: 0114nm057)

廖永建 男, 1975 年出生, 主要从事纳米相微晶玻璃基片研究.

张建成 男, 1944 年出生, 教授, 博士生导师, 主要从事低维功能材料研究.

3 结果与讨论

3.1 晶化剂含量

TiO_2 是对尖晶石很有效果的晶化剂^[4], 本实验采用它作为晶化剂. 为选择合适的 TiO_2 含量, 对含有不同 TiO_2 的样品 A~F 进行 DSC 测试, 结果如图 1 所示(为便于查看, 各曲线作了上下平移), 各放热峰峰值温度如表 2 所示.

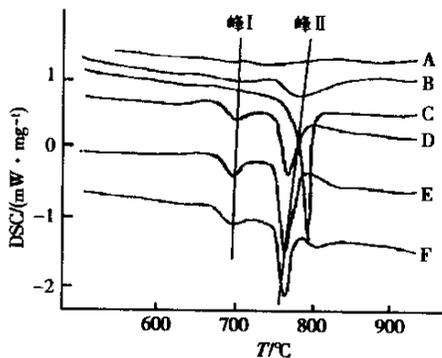


图 1 样品 A~F 的 DSC 图

Fig. 1 DSC curves of samples A~F

表 2 各样品放热峰峰值温度

Table 2 Temperature at heat-releasing peak of different specimens

样品	峰 I 峰值温度/°C	峰 II 峰值温度/°C
A	无	无
B	无	812
C	无	816
D	717	789
E	712	784
F	703	780

从图 1 和表 2 可知, 未加入 TiO_2 的样品 A 在整个升温过程中无放热峰, 说明单纯靠自发或表面析晶不足以形成微晶玻璃; 当 TiO_2 加入量小于 7.5% 时, 在 800°C 附近出现放热峰 II, 并且随着 TiO_2 加入量的增加, 放热峰变得更尖锐, 说明 TiO_2 能够提高析晶能力; 当 TiO_2 加入量大于 7.5% 时, 不仅在 800°C 附近出现放热峰 II, 而且在 710°C 附近也出现放热峰 I, 改变了初晶相析出类型. 此外, 各放热峰对应的温度随着 TiO_2 加入量的增加而降低, 这说明 TiO_2 能够降低析晶活化能, 提高析晶能力,

降低微晶温度.

将样品 E 在峰 I 与峰 II 所对应的温度下进行晶化热处理, 再用 XRD 测试(如图 2 所示). 结果表明, 峰 I 对应尖晶石晶相生长, 而峰 II 则对应于锂辉石晶相的生长.

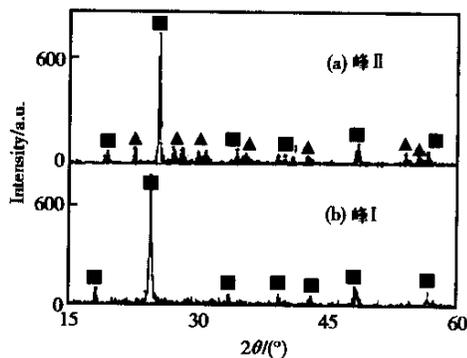


图 2 放热峰 I、II 对应的 XRD 图 ■—尖晶石;

▲—锂辉石

Fig. 2 XRD photograph of peak I and II

■—spinel; ▲—eucryptite

比较样品 B、C 与 D、E、F 可知, 随着其含量增至 7.5%, TiO_2 不仅能够提高析晶能力强度, 而且能够在较低的温度下诱导新的晶相, 从而改变微晶玻璃的初晶相. 随后的晶化热处理结果表明, 这一新晶相的出现对于纳米晶的制备具有重要意义.

关于 TiO_2 的晶化机理^[3], 一般认为 Ti^{4+} 存在四配位和六配位两种状态, 高温时它以四配位形式参加硅氧网络; 温度降低时钛有从钛氧四面体向低温稳定状态钛氧六面体转变的趋势. 在合适的条件(即核化条件)下, TiO_2 会与 RO 类型的氧化物一起从硅氧网络中分相析出, 产生许多约 5nm 的富含钛氧的小液滴, 并以此为基础长大成晶核, 从而促进晶化进行^[5]. 但按上述理论难以解释为何 TiO_2 含量高达 5% 时仍不能诱导 700°C 附近放热峰所对应的尖晶石相的产生.

为此, 本文作者依据晶体生长过饱和理论, 提出了非晶体或无定形材料晶化的“过饱和”的观点. 钛氧四面体在硅氧网络中有一定的溶解度, 它随温度的提高而增加. 当玻璃中 TiO_2 的含量低于该溶解度时, 玻璃网络结构可以是稳定的^[2]; 当玻璃中 TiO_2 的含量高于该溶解度时, 钛氧四面体便有向钛氧六面体转变、发生分相的趋势. 但分相的实际发生从动

力学上讲,一方面受到由于 TiO_2 过饱和而产生的分相动力 $F_{\text{动}}$,它与 TiO_2 含量成正向、与温度成反向关系;另一方面受到由于高粘度阻碍原子重排和扩散而产生的分相阻力 $F_{\text{阻}}$,它与温度成反向关系。当 $F_{\text{动}} > F_{\text{阻}}$ 时,便可发生分相了。 TiO_2 含量不同时,导致分相发生与否的受力情况见图 3 分相动力示意图(虚线表示所受合力)。当 TiO_2 含量低于 7.5% 时,由于过饱和度低,使得在整个温度范围内 $F_{\text{动}} < F_{\text{阻}}$,不发生分相,表现在 DSC 图上就是在 710℃ 附近未出现放热峰。当 TiO_2 含量高于 7.5% 时,由于 $F_{\text{阻}}$ 随温度升高而下降得比 $F_{\text{动}}$ 快,于是在某一温度区内(图 3(b)中的阴影部分)内 $F_{\text{动}} > F_{\text{阻}}$,导致分相发生。

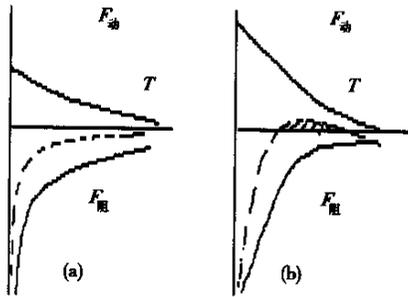


图 3 分相动力示意图 (a) TiO_2 含量低; (b) TiO_2 含量高
Fig. 3 Sketch map of phase separation drive (a) Low TiO_2 content; (b) High TiO_2 content

TiO_2 导致的这一分相的发生,对于纳米相微晶玻璃的制备具有非常重要的意义:首先,分相在玻璃内部产生了两相界面,降低了核化势垒,从而显著提高了核化速度,使玻璃能整体均匀成核;其次,分相使扩散活化能增加,可阻止粗化过程,起到保存晶核的作用^[3];最后,分相过程借助“机械干扰”的作用可使晶体生长速度减小^[2](比较图 1 中峰 I 与峰 II 的强度可得到验证)。可以说,该分相过程的发生是制备纳米相尖晶石微晶玻璃的前提和关键。这与实验中 TiO_2 含量高于 7.5% 的 D、E、F 样品可制得纳米细晶,而样品 A、B、C 却不能的结果非常相符,同时也与文献^[6]中所述的“较高的 TiO_2 含量 (>10%) 是获得理想的成核效果与尽可能细的晶粒的关键所在”的结论相吻合。

综合考虑,我们选择样品 E(即 TiO_2 含量为 10.0%) 进行进一步的研究。

3.2 晶化热处理

本实验采用二步法对母体玻璃进行晶化热处理,即:先在某一温度下核化一段时间,然后在稍高的温度下完成晶化。晶化热处理制度合适与否直接影响微晶玻璃中的晶相种类、晶粒大小与分布,进而影响其各种性能。下面分别对核化与晶化进行研究。

3.2.1 核化

核化工艺包括核化温度与核化时间。核化的目的是在玻璃内部产生高密度的晶核,使玻璃整体晶化。为此核化温度应选择使成核速度最快的温度,而核化时间则应使晶核数量趋于饱和。样品 E 由于其高密度的富钛液滴分相而使产生大量的尖晶石晶核成为可能。

为测出不同核化条件下的成核速度与数量,可用如下方法:将母体玻璃分别在固定成核时间、改变成核温度和固定成核温度、改变成核时间的条件下进行核化处理,然后在 700℃ 下晶化 2h,再将所得的微晶玻璃磨碎(120 目)作 XRD 测试。由于在同样的晶体生长条件与测试条件下,衍射峰强度与晶核数量近似成线性关系,因此可用主晶相最强衍射峰强度来衡量成核数量。

图 4 是样品 E 在成核时间固定为 2h 时的衍射峰强度与核化温度关系图;图 5 是样品 E 在成核温度固定为 620℃ 时衍射峰强度与核化时间的关系图。从图可知,样品 E 的有效成核温度范围可粗略估计为 590~640℃,最佳成核温度为 620℃;成核 2h 后,成核数量基本达到饱和,故可将成核时间定为 2h。

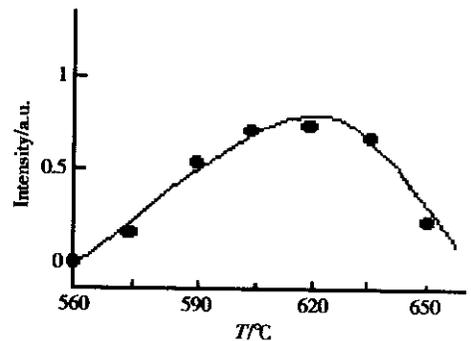


图 4 衍射强度-核化温度关系图

Fig. 4 Relationship between intensity and nucleating temperature

另外,实验中发现,在有效成核范围内,通过调节成核时间,均可得到令人满意的核化效果。

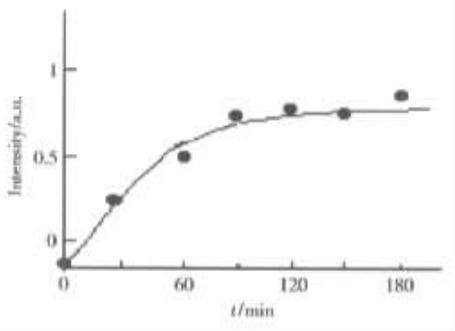


图 5 衍射强度-核化时间关系图

Fig. 5 Relationship between intensity and nucleating time

3.2.2 晶化

晶化过程的主要目的是获得所需要的晶相,同时能够对晶粒大小进行控制.为此,合适的晶体生长速度对于纳米相微晶玻璃的制备至关重要^[2],生长过快不利于对其进行控制.事实上,将样品 E 在峰 I 对应的峰值温度下晶化 10h,所得微晶玻璃在可见光范围内透明,平均粒径约为 $0.5\mu\text{m}$,且大小均匀;而将样品 C 在峰 II 对应的峰值温度下晶化 30min,所得微晶玻璃断口粗糙,平均粒径达 $6\mu\text{m}$,且大小不一,这是由于生长速度过快(比较图 1 中峰 I 与峰 II 的强度可知)所造成的.

对于样品 E 而言,尖晶石相由于其生长温度较低,粘度大,原子重排与扩散慢以及前文所述的相界面“机械干扰”作用等原因,可使晶体生长速度较小,具有合适的晶体生长速度.在低于图 1 中峰 II 对应晶相的起始析晶温度下,选择适宜的晶化温度和时间可望获得单一的纳米尖晶石相.一般晶化温度可选在起始析晶温度,而晶化时间则应在使晶粒尺寸低于 100nm 的前提下尽可能长些,使微晶玻璃有较高的结晶分数.经反复试验,样品 E 的最佳晶化工艺为 680C 下保温 2h.

不同的晶化工艺对于微晶玻璃的显微结构有很大的影响.图 6 是样品 E 经 $620\text{C}/2\text{h}+710\text{C}/2\text{h}$ (该式表示在 620C 下核化 2h 后,在 710C 下晶化 2h,下同)和 $620\text{C}/2\text{h}+680\text{C}/2\text{h}$ 两种不同晶化热处理条件处理后的样品 E-1 和样品 E-2 经 5%HF 腐蚀 50s 后的 SEM 图.由图可看出,与(b)相比,(a)的晶粒数量明显大减,晶粒也较粗大(约 150nm),且大小不均.这可能是因为(a)的样品 E-1 在晶体生长速度较高的峰温下晶化,扩散速度和晶体生长速度加快,小晶粒合并的粗化过程加剧,使得其晶粒变

少变粗且不均匀,得不到理想的纳米微晶玻璃.

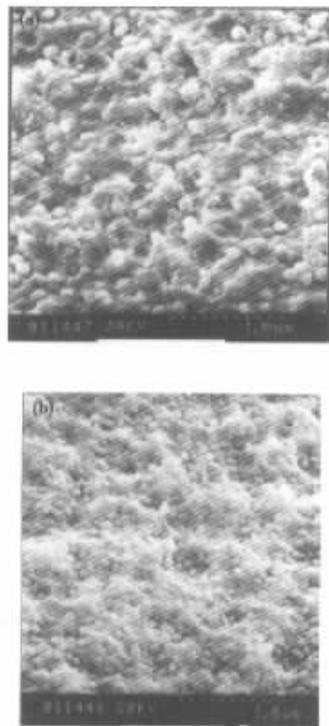


图 6 样品 E 经不同热处理后的 SEM 图 (a)经 $620\text{C}/2\text{h}$, $710\text{C}/2\text{h}$ 处理的样品 E-1; (b)经 $620\text{C}/2\text{h}$, $680\text{C}/2\text{h}$ 处理的样品 E-2

Fig. 6 SEM photograph of sample E after different thermal-treatment (a) Sample E-1 by $620\text{C}/2\text{h}$, $710\text{C}/2\text{h}$ thermal-treatment; (b) Sample E-2 by $620\text{C}/2\text{h}$, $680\text{C}/2\text{h}$ thermal-treatment

综上所述,最终选择 TiO_2 含量为 10.0% 的样品 E 经过 620C 核化 2h, 680C 晶化 2h 的热处理来制备纳米相尖晶石微晶玻璃.其 XRD 见图 2(b); SEM 见图 6(b).从该图可知数量众多的尖晶石球晶均匀地分散在玻璃相中,晶粒发育良好,大小均一,平均晶粒大小为 80nm 左右,结晶分数约为 40%.据文献^[4]报道,该类尖晶石微晶玻璃具有很好的综合性能(如弯曲强度: 230MPa ; 表面硬度: $640\text{kg}/\text{mm}^2$; 弹性模量: 120GPa ; 表面平整度: 0.8nm 以下.),非常适合作高性能硬盘基片材料.

4 结论

(1)晶化剂 TiO_2 能提高晶化能力,其含量超过 7.5% 时,能在较低的温度下诱导分相,使尖晶石晶

相的析出,改变了初晶相,既提高了成核密度,又降低了晶体生长速度,使晶粒大小受控,可制得纳米晶. 足够的 TiO_2 含量是获得纳米相的关键.

(2) 晶化热处理条件直接影响微晶玻璃中的晶相种类、晶粒大小与分布,进而影响其各种性能. TiO_2 含量为 10%, $620^\circ\text{C}/2\text{h} + 680^\circ\text{C}/2\text{h}$ 的热处理条件下,可获性能优良、适合用作高性能硬盘基片的纳米相尖晶石微晶玻璃.

参考文献

[1] Sohn Sung-Bum. Controlled crystallization and characterization of cordierite glass-ceramics for magnetic memory disk substrate. *J Mater Sci*, 2000, 35:

4815

[2] Beall G H, Pinckney L R. Nanophase glass-ceramics. *J Am Ceram Soc*, 1999, 82(1): 5

[3] Memilan P W. Glass-ceramics. Beijing: China Architecture & Building Press, 1988: 42 [麦克米伦 P W. 微晶玻璃. 北京: 中国建筑工业出版社, 1988: 42]

[4] Pinckney L R. Transparent, high strain point spinel glass-ceramics. *J Non-Cryst Solids*, 1999, 255: 171

[5] Liu Lihui, Deng Zaide, et al. Effect of nucleating agents on the thermal expansion of $\text{Li}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramics. *Glass & Enamel*, 1996, 24(2): 10 [刘丽辉, 邓再德, 等. 晶化剂对 $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统微晶玻璃热膨胀系数的影响. *玻璃与搪瓷*, 1996, 24(2): 10]

[6] Pinckney L R, Beall G H. Nanocrystalline non-alkali glass-ceramics. *J Non-Cryst Solids*, 1997, 219: 219

Fabrication of Nanocrystalline Spinel Glass-Ceramics for Substrates of High-Performance Hard-Disk *

Liao Yongjian, Zhang Jiancheng, Gu Feng and Shen Yue

(Department for Electronic Information Materials, Shanghai University, Shanghai 201800, China)

Abstract: The effect of different amount of TiO_2 and thermal-treatment on the fabrication of nanocrystalline spinel glass-ceramics from the $\text{Li}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system with the aid of DSC, XRD, and SEM is analysed. Nucleating mechanism is also discussed to find that enough TiO_2 content (no less than 7.5%) is the key to obtain nanocrystalline. Experiment results show that glass-ceramics with uniformly dispersed spinel crystals about 80nm in size can be produced when TiO_2 content is 10% and such glass are heat-treated under appropriate conditions. The result glass-ceramics are suitable for substrates of high-performance hard-disk according to the characteristic test.

Key words: nano-phase; spinel; glass-ceramics; TiO_2 ; substrate

EEACC: 0570

Article ID: 0253-4177(2003)S0-0099-05

* Project supported by Science and Technology Committee of Shanghai (No. 0114nm057)

Liao Yongjian male, was born in 1975. His research interests focus on the research for nano-phase glass-ceramics substrates.

Zhang Jiancheng male, was born in 1944. His interests focus on the research for low-dimensional function materials.

Received 16 September 2002, revised manuscript received 22 October 2002

©2003 The Chinese Institute of Electronics