

摘 要

纳米相微晶玻璃具有高的机械强度、高的弹性模量、良好的表面性质等优越性能，有取代铝合金、普通玻璃、强化玻璃成为高密度磁记忆存储器基片材料之趋势。本文主要探讨了影响纳米相微晶玻璃的成核剂种类及含量、热处理制度等因素，研究了晶化动力学过程，并对其性能进行了表征，制备获得了性能良好的纳米相微晶玻璃。

成核剂的选择是制备纳米相微晶玻璃的关键，本文通过 DTA、DSC、XRD 等分析测试技术，研究了不同成核剂含量对微晶玻璃制备的影响，得到了最佳成核剂含量。用 Ansys 模拟了晶化过程，计算了 Avrami 常数和析晶活化能。实验中发现， $ZrO_2+P_2O_5$ 对以 β -石英和二硅酸锂为主晶相的微晶玻璃有良好的核化、晶化效果；在一定程度上阻止了晶粒的长大、粗化，为获取的纳米相显微结构提供了模板。

热处理制度的控制对纳米晶相及高性能的获得有很重要的影响，本文详尽探讨了热处理工艺参数，包括：核化温度、核化时间、晶化温度、晶化时间，对纳米晶相形成的影响，分析了显微结构对机械性能的影响，适当控制晶相的种类和比例及晶粒大小才可以获得综合性能较好的微晶玻璃。

本实验制备的纳米相微晶玻璃，经测试其性能如下：维氏硬度 736MPa，弯曲强度 280MPa 以上，弹性模量 105GPa，表面粗糙度小于 2nm，热膨胀系数 $70-120 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ，适合作为磁记忆存储器基片。本文还初步探索了在微晶玻璃上涂金刚石膜和 BST 膜，以期拓宽作为一种廉价基板材料的应用范围。

关键词：微晶玻璃，纳米相，磁记忆存储器，成核剂

ABSTRACT

Nanocrystalline Glass-Ceramics have excellent properties such as high mechanical strength, high elastic modulus, and good surface roughness, and have the trends to replace NiP-plated aluminium, glass and chemically strengthened glass for the potential use as substrates of the high density magnetic storage devices. The facts which affected glass-ceramics such as the kinds and amounts of nucleating agents, the heat-treatment were discussed and kinetics of crystallization was studied in this thesis. The kinds of new materials have been successfully developed finally.

Nucleating agents play a key role in obtaining the nanocrystalline glass-ceramics. The effect of different amounts of nucleating agents in the preparation process of nanocrystalline glass-ceramics was studied by means of DTA, DSC, XRD. And the optimal amount of agents was obtained. The process of crystallization was simulated by Ansys, the Avrami exponent and the activation energy were calculated. The composite nucleating agent was more effective than either of single one in the experiment. We were found that $ZrO_2+P_2O_5$ were powerful in the heat-treatment process of nucleation and provided a template for the ultimate crystalline microstructure to some extent. The grain would never grow too bigger.

How to control the process of heat-treatment was important to the grain size and final properties of samples. The parameters including nucleating temperature, nucleating time, crystalline temperature and crystalline time in the process of heat-treatment were investigated in this thesis, and their effects on nanosize were studied. The relationship between microstructure and mechanical properties was discussed. Moreover, this material with optimum properties will be developed by the control of crystalline phase, grain size, and its content.

The nanophase glass-ceramics have been developed in the experiment from $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ systems. The heat-treatment samples through the above conditions showed the excellent properties as follows: vickers hardness 736MPa, Bending hardness 280MPa, Young's modulus 105GPa, Surface roughness smaller than 2nm, thermal expansion coefficient $70-120 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. They are suitable for the substrates of magnetic storage devices. The samples also were coated diamond film and BST film and we are expecting to broaden its application range as a cheap substrate material.

Keywords: glass-ceramics, nanocrystalline, magnetic storage devices, nucleating agents

原创性声明

本人声明：所呈交的论文是本人在导师指导下进行的研究工作。除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已发表或撰写过的研究成果。参与同一工作的其他同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

签名： 姜明翰 日期 3.7

本论文使用授权说明

本人完全了解上海大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留论文及送交论文复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容。

（保密的论文在解密后应遵守此规定）

签名： 姜明翰 导师签名： 张建成 日期： 2005.03.07

第一章 文献综述

1.1 微晶玻璃概述

1.1.1 微晶玻璃的发展现况

微晶玻璃是将加有成核剂的特定组成的基础玻璃，在经受仔细制定的热处理制度时，在玻璃中成核并结晶生长，使之变成具有微晶体和玻璃相均匀分布的复合材料^[1]。微晶玻璃的结构、性能及生产方法同玻璃和陶瓷都有所不同；其性能集中了两者的特点，成为一类独特的材料。所以它又称为玻璃陶瓷或结晶化玻璃^[2]。

微晶玻璃的发展是在较近代的事，最初是由法国化学家鲁米汝尔在进行玻璃制备多晶材料时发现的。虽然在实验中他能将玻璃转化成多晶陶瓷，但他没有完成对晶化的控制，而这恰巧对于制造真正的微晶玻璃是很必要的。因此按照他的工艺制造的材料具有低的机械强度，并且在热处理中制品容易产生变形^[3]。

直到二十世纪五十年代，美国 Corning（康宁）公司经过大量的研究才实现了鲁米汝尔的设想，他们在玻璃中析出了极小的晶体，但是这些晶体只占最终材料的一小部分，随后，这种材料制备的器皿出现在市场上，称为“glass-ceramics(玻璃陶瓷)”，国内称为“微晶玻璃”，经过四十多年的发展，这种材料在理论研究和实际应用方面都取得了长足的发展，大致分为三个阶段。第一阶段是五十年代末到七十年代中期，主要研究的是低热膨胀系数的微晶玻璃，并研究制备出了透明微晶玻璃^[4]，其中最为典型的是 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统的微晶玻璃；第二阶段是七十年代中期到八十年代中期，开发了具有与金属类似的可加工性和较高强度与韧性的可切削微晶玻璃^[5]，如片状氟金云母型微晶玻璃，这种材料已在航天飞机的部件、微波窗口、电真空方面获得应用；第三阶段是八十年代中期到现在，更为复杂结构和多晶的微晶玻璃得到广泛的研究，特别是生物材料、超导材料、功能材料等方面，极大地扩展了微晶玻璃的应用领域^{[6]-[10]}。这一阶段，特别是九十年代，对微晶玻璃制备技术的研究取得了举世瞩目的成就，开发了新的工艺，如烧结法、溶胶-凝胶法。

1.1.2 微晶玻璃的组成及性能

微晶玻璃是由结晶相和玻璃相组成的。结晶相是多晶结构，晶体细小，晶体在

微晶玻璃中的分布是空间取向，在晶体之间分布着残存的玻璃相，玻璃相把数量巨大、粒度细微的晶体结合起来。微晶玻璃中结晶相、玻璃相分布的状态，随它们的比例而变化^[3]。当玻璃相的比例大时，玻璃相呈现为连续的基体，而彼此孤立的晶相均匀地分布在其中；如玻璃相数量较少时，玻璃相分散在晶体网架之间，呈连续网络状。当玻璃相数量很低时，它就以薄膜的状态分布在晶体之间。微晶玻璃是晶体同玻璃体的复合材料，其性能由两者的性质及数量比例决定。

微晶玻璃的性质^{[11]-[12]}，主要由析出晶体的种类、晶体的大小、晶相的多少以及残存玻璃相及数量所决定。而以上诸因素，又取决于玻璃组成及热处理制度。另外，成核剂的使用是否适当，对玻璃的微晶化起着关键的作用。

1. 主晶相的种类

各种体系的微晶玻璃都有其特殊的性能。如电绝缘性能、化学稳定性；热稳定性、膨胀系数和透明度等，不同主结晶相的微晶玻璃性能会有很大的区别。如主晶相为尖晶石的微晶玻璃具有高强度，高表面硬度特性^[13]；主晶相为 β -石英固溶体的微晶玻璃，具有膨胀系数低和较高的透明性能^{[14]-[15]}；主晶相为堇青石的微晶玻璃^[16]，具有良好的高周波绝缘性和抗热冲击性；当制造对某种性能有特殊要求的微晶玻璃时，必须严格控制主晶相的种类。

2. 晶粒的大小

微晶玻璃的光学性质、力学性质，随晶粒大小的变化而变化。如在锂铝硅酸盐系统中，玻璃的透明度(透明；半透明或不透明)主要由晶粒的尺寸决定。当晶粒的尺寸小于可见光的波长时，成为透明的微晶玻璃^[17]。

3. 晶相及玻璃相的数量

微晶玻璃中晶相的百分比变化时，会影响到玻璃的各种性质；同其它各种因素相比，晶相含量对性质的影响起决定性作用，例如，基础玻璃为 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统微晶玻璃的热膨胀系数，随玻璃中晶相百分比的变化而变化^[18]。微晶玻璃中的玻璃相，其性质和数量对微晶玻璃的性质如机械性质，电学性质，热学性质，光学性质^[19]都有重要的影响。化学稳定性，热稳定性，电学性质等，在一定条件下取决于玻璃相的性质及数量^[20]。

典型微晶玻璃的主晶相、组成及性能特点如表 1.1。

表 1.1 微晶玻璃的主晶相、组成及性能

分类	主晶相	主要组成	主要性能特点
架状 硅酸	β-石	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -Li ₂ O-ZnO	透明, 低膨胀 ($7 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 甚至为负值)
	英	(TiO ₂ , ZrO ₂ , Ta ₂ O ₅)	
盐微 晶玻 璃	β-锂 辉石	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -Li ₂ O-(TiO ₂)	低热膨胀, 抗热震阻力高, 尺寸稳定性好
	堇青石	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO-(TiO ₂)	低膨胀, 高强度 (250-300MPa), 稳定性好, 高频介电性好
片状 硅酸 盐微 晶玻 璃	硅酸锂	SiO ₂ -Li ₂ O-(P ₂ O ₅)	高膨胀 ($\sim 120 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), 高强度 (100-300 MPa), 高韧性 ($2 \sim 3 \text{ Mpa} \cdot \text{m}^{1/2}$), 高电阻率 ($3 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$, 300°C), 低介电损耗 (0.002, 1MHz, 25°C)
	氟云母	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO-X-F X: 碱金属及碱土金属氧化物	可切削, 高绝缘性 (40MV/m), 碱土云母微晶玻璃有高的强度 (350MPa) 和热稳定性 ($1 \sim 100 \text{ } ^\circ\text{C}$), 很高的电阻率 ($10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$, 500°C)
链状 硅酸 盐微 晶玻 璃	辉石	玄武岩, 火山灰, 矿渣, Fe ₃ O ₄ , ZnS 为成核剂	价廉, 高耐磨性 ($\sim 900 \text{ KHN}$) 和耐碱浸性
	氟闪石	SiO ₂ -MgO-X-F X: Li, Ca, Na 等氧化物	高的抗折强度 ($\sim 150 \text{ MPa}$), 很高的绝缘性 (50MV/m)
璃	硅碱钙	SiO ₂ -CaO-Na ₂ O-K ₂ O-F	高的强度 (250-350MPa) 和韧性 ($3.5 \sim 5.0 \text{ Mpa} \cdot \text{m}^{1/2}$)
	石氟硅	SiO ₂ -CaO-Na ₂ O-F	
	钙钠石		

1.1.3 微晶玻璃的制备方法

微晶玻璃的制备有熔融法、烧结法、溶胶-凝胶法。

烧结法^[21]的基本工艺为: 将制好的玻璃配合料熔制成玻璃后, 水淬急冷制成具有均匀粒度分布的玻璃粒料, 再将其密实装入耐火模具, 烧结成型得到微晶玻璃。这种方法一般不使用或少量使用晶化剂, 而是主要靠玻璃细粒的表面晶化, 主要对难形成玻璃系列和需要极高温熔炼的玻璃制品比较合适。

表 1.1 微晶玻璃的主晶相、组成及性能

分类	主晶相	主要组成	主要性能特点
架状 硅酸 盐微 晶玻 璃	β-石 英	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -Li ₂ O-ZnO (TiO ₂ , ZrO ₂ , Ta ₂ O ₅)	透明, 低膨胀 ($7 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 甚至为负值)
	β-锂 辉石	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -Li ₂ O-(TiO ₂)	低热膨胀, 抗热震阻力高, 尺寸稳定性好
	堇青石	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO-(TiO ₂)	低膨胀, 高强度 (250-300MPa), 稳定性好, 高频介电性好
片状 硅酸 盐微 晶玻 璃	硅酸锂	SiO ₂ -Li ₂ O-(P ₂ O ₅)	高膨胀 ($\sim 120 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), 高强度 (100-300 MPa), 高韧性 ($2 \sim 3 \text{ Mpa} \cdot \text{m}^{1/2}$), 高电阻率 ($3 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$, 300°C), 低介电损耗 (0.002, 1MHz, 25°C)
	氟云母	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO-X-F X: 碱金属及碱土金属氧化物	可切削, 高绝缘性 (40MV/m), 碱土云母微晶玻璃有高的强度 (350MPa) 和热稳定性 (1~100°C), 很高的电阻率 ($10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$, 500°C)
链状 硅酸 盐微 晶玻 璃	辉石	玄武岩, 火山灰, 矿渣, Fe ₃ O ₄ , ZnS 为成核剂	价廉, 高耐磨性 ($\sim 900 \text{ KHn}$) 和耐碱浸性
	氟闪石	SiO ₂ -MgO-X-F X: Li, Ca, Na 等氧化物	高的抗折强度 ($\sim 150 \text{ MPa}$), 很高的绝缘性 (50MV/m)
	硅碱钙 石氟硅 钙钠石	SiO ₂ -CaO-Na ₂ O-K ₂ O-F SiO ₂ -CaO-Na ₂ O-F	高的强度 (250-350MPa) 和韧性 ($3.5 \sim 5.0 \text{ Mpa} \cdot \text{m}^{1/2}$)

1.1.3 微晶玻璃的制备方法

微晶玻璃的制备有熔融法、烧结法、溶胶-凝胶法。

烧结法^[21]的基本工艺为: 将制好的玻璃配合料熔制成玻璃后, 水淬急冷制成具有均匀粒度分布的玻璃粒料, 再将其密实装入耐火模具, 烧结成型得到微晶玻璃。这种方法一般不使用或少量使用晶化剂, 而是主要靠玻璃细粒的表面晶化, 主要对难形成玻璃系列和需要极高温熔炼的玻璃制品比较合适。

对难形成玻璃系列和需要极高温熔炼的玻璃制品比较合适。

溶胶—凝胶法^{[22]-[23]}的基本工艺为：首先将某些金属有机盐作为原料，使其均匀地溶解在乙醇中，并以醋酸作为催化剂，在规定的温度下恒温加热，随时间变化，一部分溶剂挥发后，有机金属盐不断水解并缩聚，溶液的浓度和粘度不断增大，并形成一种不可流动的凝胶状态，然后再逐步进行热处理，最终制得微晶玻璃。

熔融法是微晶玻璃最为常用也是本课题所采用的方法，其一般工艺过程^{[24]-[25]}为：

成分设计—配料—熔融成型—加工—晶化热处理—再加工—成品测试

其中：

1. 成分设计

包括母体玻璃组份和成核剂的选择，成分设计应满足的条件有：易熔融成型、在熔制过程中不析晶、晶化时能精细析晶、加工性能良好、满足设计的理化性能要求。

2. 熔融成型与退火

主要要求玻璃熔液澄清、均匀、无气泡，尽可能减少成型玻璃的缺陷，通过退火消除内应力，获得所需形状的高质量母体玻璃。

微晶玻璃的熔制温度在 1300—1600℃，必须根据不同类型的玻璃来制定相应的熔制温度，但熔制温度必须保证能获得高度均匀的玻璃液。

微晶玻璃的成型可以使用吹制，压制，拉制，压延，重力浇注，离心浇注等成型方法。本实验主要采用压制成型的方法。在玻璃成型的过程中还须通过退火消除内应力。

3. 加工

经退火除去应力后的玻璃冷却后，要根据产品需要进行冷加工。在此阶段而不是晶化后进行加工具有在玻璃态时加工晶化后容易进行、玻璃态时的加工伤痕能在晶化的加热过程中钝化，不易造成强度下降、在此加工过程中，利用玻璃态的透明性，便于对伤痕和异物等缺陷进行检查。

4. 晶化热处理

微晶玻璃是通过玻璃的晶化制得的微晶相和玻璃体均匀分布的材料，而其结晶过程一般分为两个步骤^{[24]-[25]}：首先是核化，即在一定温度下保温，使玻璃中产生尽可能多的晶核，这是制得具有微晶结构材料的先决条件；然后是晶化在较高一

些的温度下，令晶体生长，使基础玻璃转化为具有所需晶相种类、数量和大小
的微晶玻璃。热处理是微晶玻璃产生预定晶相和玻璃相的关键工序。微晶玻璃的
结构，取决于热处理的温度制度。除某些在结晶化时会放出较多的转化热的基础玻
璃系统采用等温温度制度（成核与晶体生长在同一温度下进行）外，绝大部分微
晶玻璃结晶化热处理都采用阶梯温度制度（也叫二步晶化法）。

1.1.4 微晶玻璃的应用及研究趋势

微晶玻璃同时集中了玻璃和陶瓷的特点，与传统的金属材料相比具有优良的耐
侵蚀性，耐磨性，并且不导电不导磁，比重轻，膨胀系数变化范围大、机械强度
高、化学稳定性及热稳定性好、使用温度高及坚硬耐磨等，尤其值得一提的是微
晶玻璃可以通过调整晶相与玻璃相的种类、数量与分布来调整其性能，通过选择
不同的基础玻璃与晶化剂，控制玻璃晶化的程度，可使微晶玻璃具有突出的和互
不相同的力学，热学，电学和化学性质^{[26] [33]}。

微晶玻璃的主要特征有如下几点：

1. 机械强度高
2. 质地微密，内无气孔，不透气
3. 可制取超低膨胀系数的材料，
4. 由于晶化，软化温度升高，耐热性好
5. 可获得透明的晶化材料
6. 可制成电绝缘性直到半导性物质及高导电率的物质。

正因为如此，它在国防、航空、运输、建筑、生产、科研及生活等领域作为结
构材料、技术材料、电绝缘材料、光学材料等等，已获得广泛地应用。表 1.2 是部
分微晶玻璃的应用实例。

表 1.2 部分微晶玻璃的应用实例^[2]

主要性能	该性能的应用实例	玻璃的主晶相
低膨胀性 耐高温 耐热冲击	天文望远镜, 气体激光谐振器 镜的支持棒, 高温电光源玻璃、 实验室用加热器具、代石英玻璃	β -石英, β -锂辉石, 尖 晶石等
高强度	结构材料, 封接材料, 墙体材	霞石, 钡长石, β -锂辉石

	料,电热线保护管及衬垫	等
高硬度耐磨	轴承,气缸,研磨介质,切削刀具,地板,流槽、水利旋流器锥体	钙长石,钛酸镁铝,钛硅钇铈石等
耐腐蚀性	化工管道,衬垫,化工设备,球磨机的球,高纯化工产品设备	β -硅灰石,硅锌矿等
强介电性	彩色电视材料、光变色元件、指示元件,集成电路基板,雷达罩,指示元件,光变色元件,	钛酸铅,铷酸钠,金红石等
感光显影性	印刷线路底板,器皿玻璃,仪器标尺,仪器标尺等.	硅酸锂,二硅酸锂等

微晶玻璃无比优越的多种性能的结合,使这种材料不仅适合较好经济效益和改善工作的应用中有希望代替更具传统的材料,而且也开辟了一个没有代用材料可以满足其技术要求的全新的领域,广泛应用于机械、电子和电工、航天、化工防腐、矿山、道路、建筑、医学等方面,并且还有很多潜在的用途有待于作工业上的开发。

在过去二十几年里,微晶玻璃的科学和工艺以获得了显著发展。尽管如此,还有很多微晶形成方面的基本过程需要更清楚的了解:晶体成核和生长过程对于从原始的无定形玻璃向微晶玻璃显微结构的发展是决定性的,虽然这些问题近几年来有了很大发展,但是还有许多没能回答的问题以及需要继续进行的理论和试验研究。

虽然关于亚液相不混溶性以及有成核和生长过程或是由不稳定分解所引起的两相玻璃结构的形成的基本概念已经完善地建立起来,但是预先相分离对晶体成核和生长的作用还没有完全了解。这显然是一个有待进一步研究的领域,因为在许多微晶玻璃中,最初出现的玻璃-玻璃相分离,在形成所希望的显微结构方面似乎是一个重要的步骤。微晶玻璃中少量组分在调整成核与晶化的过程中起着极为重要的作用,虽然在进几年来,对这些组分的某些作用有了部分了解,但要说所有的问题都已经解决是不真实的。仍有对氧化物晶核剂作大量的研究余地,以便完全确定它对亚液相线不混溶的影响,以及对晶相和玻璃相之间界面能的影响的

相对重要性，以及晶核剂单独或是结合别的氧化物的析出，以提供其它晶相定向附生的导质晶核的可能性。微晶玻璃的显微结构与矿物组成和它们的物理性质之间的关系问题，这方面已经进行了有价值的研究工作，但显然迄今所获得的都是定性的信息。还需要进一步研究，例如，在微晶玻璃各种相的本质及其形貌在有规律的变化下研究它的力学性能。这样的研究在评价各种因素的相对重要性是有巨大价值的。这些研究的目的是为了确定微晶玻璃显微结构和性能之间的本质关系，这些结果毫无疑问具有工艺上的重要性。如果一旦能从微晶玻璃的显微结构预先估计它的性能成为可能，则工程微晶玻璃用于指定用途的可能性将变得更为方便。

1.2 磁存储器基片研究

1.2.1 基片材料的概述

为适用计算机硬件向高性能，小型化和社会化发展，硬盘也相应地朝容量更大，速度更快，体积更小和安全性更高的方向发展^{[34][35]}。

现在的硬盘盘片多数是采用薄膜复合结构^[36]，在非常光滑的基板上溅射一薄层磁性膜和一层为含碳材料的保护性衬层，在衬层上面是一薄层润滑膜，用于改善磁头与盘片间界面性能，其结构示意图如图 1.1。

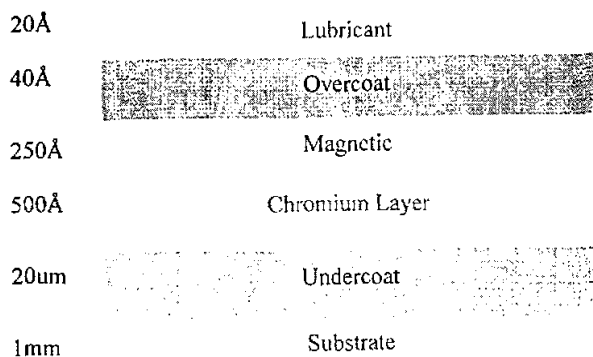


图 1.1 硬盘结构示意图

盘片在工作与运输过程中会受到许多力的作用^[36]，如盘片的重力、盘片随主轴高速旋转而产生的离心力，高速旋转（5400—15000RPS）时硬盘内空气湍流对盘片的作用等；在硬盘运输与携带过程中还会由于各种机械震动而使盘片受到冲击。

这就要求盘片具有非常好的表面硬度和抗冲击性。在整个盘片中，由于磁性层，衬层，润滑层都是薄膜结构，基本上不具备必要的力学性能，因此盘片的机械性能主要由基板提供。

盘片以较高的转速旋转有利于硬盘快速读取与写入数据，但随转速的提高，硬盘内空气湍流对盘片的作用会急剧增大，盘片在此作用下会产生不规则震动，这种振动对盘片会造成极大的伤害；并且振动的振幅随主轴转速增大而增大，当转速增大到一定程度时，盘片会扭曲变形，使整个盘片损坏。由于材料的抗弯性能及共振频率与其弹性模量有关，为了得到较高的转速，基板材料需要具有较大的弹性模量。

磁头与盘片间是很小的距离，此距离称为飞行高度，这是提高盘片存储密度的控制因素^{[37]-[38]}。为了获得高的盘片存储密度，一般考虑采用低的飞行高度。当飞行高度下降到接近 10nm 时，就称为 contact recording（接触式记录）^[37]。但这时必须考虑到在低飞行高度下盘片与磁头间的静摩擦/摩擦。磁头与盘片间的空气层越薄，就越难以阻止磁头与盘片间过多接触与作用，解决的办法就是使盘片表面非常光滑平整。盘片上的各薄膜层的平整性是由基板表面特性决定的，因此如欲得到较低的飞行高度，基板材料必须具有非常光滑平整的表面^[38]。

盘片在加工、储运和使用的过程中，要保持结构、形貌的稳定性，也就要求硬盘基板材料具有很好的化学稳定性，受水气等影响较小^[39]。

综上所述，用作硬盘基片的材料必须具有表面硬度高、抗冲击性和抗弯性能好、弹性模量大。表面平整度高、化学稳定性好等综合性能^[39]。

1.2.2 基片材料的发展历史及现状

以前，硬盘大多采用铝镁合金 5086 基板，铝镁合金退火后硬度约为 0.9GPa，比较软，不能满足盘片的高转速与高抗冲击性的要求。为了提高其强度与硬度，利用化学方法在其表面沉积一层 NiP 层（约为 10-20um 厚，镍与磷重量比为 90:10），从而使其表面硬度达到 5-6Gpa^[40]。

沉积 NiP 层带来了一些问题。首先是由于 NiP 层与 Al 在热膨胀系数方面的差别，在加工处理过程中容易产生热失配，使盘片出现扭曲。其次，NiP 在稍高的处理温度（250℃）下会经历一个由非晶相到晶相的转变，易于造成材料结构的破坏。最突出的问题是 NiP 层的球团状特性使盘片的表面不均匀，难以获得非常光滑与

平整的表面，也就难以满足低飞行高度的要求，因此 NiP/Al 基板盘片很难用于 20nm 以下的飞行高度^[41]。同时，由于铝材料刚性不强，难以承受高速旋转时的较大作用力，因此盘片厚度难以进一步降低，转速亦不能进一步提高。采用这种基板直径为 130mm，95mm，65mm 盘片的典型厚度分别为 1.270mm，0.800mm，0.635mm，存储密度大约可达到 0.5Gb/in²（利用传统磁头技），如果再进一步减小盘片的厚度，就容易发生翘曲现象。为了进一步提高硬盘驱动器的性能，人们希望得到一种更好的基板材料。玻璃，作为一种均匀致密的非金属材料首先被人们选为 NiP/Al 的候选者，玻璃的刚度比铝合金大，适合制造薄盘，且可省却 NiP 层的涂覆。最重要的是玻璃是宏观均匀的，再抛光过程中无塑性形变，能够得到非常光滑的表面，这就能保证磁头飞行高度可以做的很低，从而为提高盘片面积密度提供可能。

但由于玻璃是一种脆性材料，应用于高速旋转驱动器中需要解决的一个问题是玻璃表面裂纹扩展造成玻璃开裂的可能性。通过离子交换可以在玻璃表面产生一个压应力层，从而钝化裂纹尖端，阻止裂纹扩展，提高玻璃的强度，因此，化学增强的玻璃是较理想的硬盘基板材料^{[42]-[46]}。

美国与日本试制了玻璃基板，并已经应用于高档硬盘，借助于玻璃行业的成熟技术，人们主要发展了两种玻璃基板材料，一种是化学增强的钠钙玻璃^[47]，另一种是化学增强的碱铝硅酸盐玻璃^[46]。后者通过表面离子交换过程，在玻璃表面产生一个约 70um 厚的压应力层，产生表面应力约为 350Mpa，从而达到增强的目的。玻璃基板的薄膜结构包括三层：一层金属铬衬层，一层磁性膜和一层二氧化硅覆层（全部用溅射沉积方法得到），通过控制铬衬层的颗粒尺寸来进行织构处理。1988 年，人们利用化学增强玻璃制成了直径为 95mm 的薄膜盘，后来又制成了直径分别为 65mm 和 48mm 的磁盘。1999 年 IBM 公司在其几种转速达到 10000rps/min 的高档硬盘上都采用了玻璃基板。

但是，化学增强玻璃基板作为硬盘基板材料还存在一系列的问题^[41]：

- （1）强化后的玻璃再进一步薄片化时，增强层会受到影响。
- （2）由于玻璃中含有 Na₂O 等碱金属，成膜性差，在应力作用下会发生碱离子的迁移，使盘片的力学性能和表面性能恶化，需要进行表面涂层处理。

为了改进玻璃基板的缺陷，人们又考虑采用微晶玻璃作为硬盘基板^{[48]-[52]}。微

晶玻璃是通过特定化学组成玻璃的控制晶化而得到的多相固体。微晶玻璃具有高均匀的显微结构，无气孔且在玻璃向微晶玻璃转化过程中体积变化小，因此它具有优良的表面特性、力学性能、热稳定性和化学稳定性，其强度与韧性都比母玻璃好；同时微晶玻璃的一个特点是其性能不仅与原始玻璃的化学组成有关，还在很大程度上决定于玻璃的热历史，这使得其各项性能再很大范围内具有可调节性，有利于满足不同程度使用环境的要求。

微晶玻璃材料用作硬盘基板材料的研究大体上可分为两个阶段。大约从 1990 年开始美国和日本等就意识到微晶玻璃材料的优异性能非常适合于硬盘盘片基板，再这前后，NiP/Al 基板还没有碰到高速旋转问题，因此这段时间的研究主要是选择力学性能较好的微晶玻璃，希望得到比 NiP/Al 基板更光滑的表面，以便降低飞行高度。同时，当时磁头的操作是接触启动/停止方式，在硬盘读写操作开始与结束的时期，磁头与盘片磁性介质间存在静摩擦。这种静摩擦会导致磁头和磁性介质的磨损，降低磁盘驱动器的寿命，随着基板表面光滑度的增加，这种静摩擦会增大。为了消除此种静摩擦，基板材料表面需具有一定的结构。因此这时的研究还特别注重微晶玻璃材料在热处理过程中形成这种结构。这方面的研究主要集中在硅碱钙石微晶玻璃和锂系硅酸盐微晶玻璃。

硅碱钙石是一种链状硅酸盐，具有极好的韧性。美国 Corning（康宁）公司发展了一种硅碱钙石微晶玻璃材料，在其残余玻璃相基质中分布着随机取向、高长径比的晶体，在 Hsiao-chu Tsai 和 Atef Eltoukhy 的研究中晶体相与玻璃相在空间分布上的微观不均匀性与硬度的各向异性，使得材料表面在抛光过程中产生微观点与点之间的不平，即在比 NiP/Al 盘更光滑的表面上产生表观粗糙度。

随着硬盘其他相关技术的发展，出现了新的磁头操作方式，即负载/卸载方式。这种方式下硬盘在非工作状态时，磁头不在停留在盘片表面，因此不存在磁头与盘片的静摩擦问题，基板表面不需要进行织构化处理。为此，基板材料的研究不在偏重于材料的自织构性质，而是强调材料具有更高的弹性模量和更光滑的表面。相关的微晶玻璃材料主要选用力学性能较好的镁系硅酸盐微晶玻璃。

以堇青石为主晶相的镁系硅酸盐微晶玻璃是人们研究的比较成熟的体系，其优良的介电性能与热学性能使其在很多方面得到了极好的应用。Kawashima 等人制备了具有高强度、高抗热抗冲击的堇青石微晶玻璃，希望用作硬盘盘片基板材料。

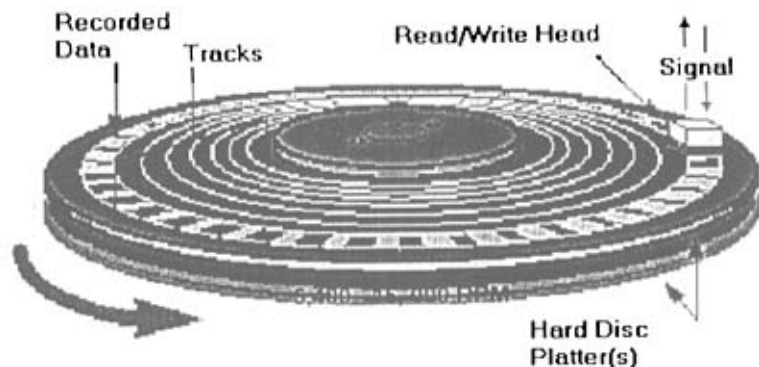


图 1.2 硬盘工作示意图

1994 年, Beall 等人提出了一种含尖晶石主晶相的微晶玻璃, 其弹性模量为 96-160Gpa, 断裂模量超过 1.0Mpa 作为主晶相的尖晶石细晶粒分散在硅质基质中, 这些材料的强度、韧性、硬度都能满足磁盘基板的要求, 但抛光比较困难。为了改善材料的抛光性能, Beall 于 1996 年又提出了一种新的镁系微晶玻璃, 其主要晶相为尖晶石和富镁辉石固溶体, 其磨损断裂模量不小于 103Mpa, 努普硬度至少为 775, 断裂韧性超过 1.0Mpa。由于引进了比尖晶石稍软的富镁辉石固溶体相, 使得其抛光性能大大改善。Beall 等人在 1998 年有提出高弹性模量的纳米相微晶玻璃在磁存储盘基片方面的应用。与玻璃和 NiP/Al 基板相比, 高弹性模量微晶玻璃用于磁盘盘片基板有一定的优越性, 包括更好的平整度、耐磨性能、抗高速旋转振动、厚度更薄、良好的化学稳定性。并在 MgO-Al₂O₃-SiO₂-ZnO-TiO₂ 系发展了以尖晶石、顽辉石及镁铝钛酸盐为主晶相的微晶玻璃, 颗粒尺寸小于 100nm, 抛光后平均粗糙度为 0.5-1.0nm。

1.3 纳米相微晶玻璃

1.3.1 纳米相微晶玻璃概述

纳米微晶玻璃是指含有大量尺寸小于 100nm 晶粒, 性能比普通微晶玻璃更为优越的微晶玻璃^[53], 其制备过程和性能与普通微晶玻璃基本相似。

纳米微晶玻璃具有非常精细的显微结构: 晶粒尺寸小且均一, 数量多, 分布均匀。这一显微结构决定了纳米微晶玻璃在制备与性能上与普通微晶玻璃相比有其独特性。

1. 相同晶化体积的纳米相微晶玻璃比普通微晶玻璃有更多数量的微晶体, 这些均匀分散的微晶体限制了微裂纹在表面或体内的延展;

2. 晶粒与晶粒间距离很小，且呈球形，使得微裂纹长度大大减小，并且使其运动受阻，提高了弹性模量；

3. 根据格里菲兹 (Griffith) 机械强度 σ 方程式： $\sigma = (2E\gamma/\pi C)^{0.5}$

式中 E 是弹性模量， γ 是断裂表面能， C 是微裂纹临界长度。微裂纹临界长度大大减小，弹性模量增加，因此其强度提高。

4. 普通微晶玻璃由于颗粒粗大，在抛光加工过程中，颗粒容易脱落，表面粗糙度增加，耐磨性能下降，而纳米相微晶玻璃颗粒细小，分布均匀，晶界众多，表面粗糙度、硬度、耐磨性能均有很大的提高。

为获得性能优良的纳米微晶玻璃，纳米微晶玻璃中必须要有一定的晶化程度。由于纳米微晶玻璃中的晶粒很细小，为达到较大的晶化程度，必须保证有充足的晶粒数。因此高效大量的成核，是制备纳米微晶玻璃的最重要的条件之一^{[14],[17]}。单纯依靠表面成核达不到此条件，需要添加足量的晶化剂。

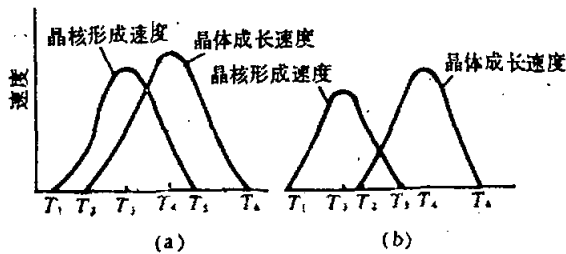


图 1.3 晶核、晶体生长速度与温度关系示意图

- (a) 晶核形成与晶体生长几乎重合
- (b) 晶核形成与晶体生长相互分开

晶体慢速生长有利于获得细晶结构。为了能控制晶粒大小与分布，要求晶体生长速度比较缓慢。一般微晶玻璃制备过程中晶体生长速度约为 0.5~10um/min，显然在这种生长速度下无法获得纳米细晶。通过设法使晶体生长在较低的温度下进行或引入分相晶界的阻碍和模板剂作用，可使生长速度降至 10~100nm/hr。

此外，成核与晶体生长两个过程相互分离^[15]，对于获得分布均匀，数量众多的纳米微晶非常重要。在图 1.3 中 (a) 图在成核速度最大处，晶体生长速度也较大，反之在晶体生长速度最大处，成核速度也较大，这样势必导致附生晶核和晶体生长起点不一致，影响晶粒大小和分布。(b) 有利于纳米微晶玻璃的制备。

纳米相微晶玻璃具有优越的综合性能，制备纳米相微晶玻璃也必须对影响纳米相形成的每个因素进行研究，制定严格的工艺制度。

1.4 本课题的立提依据、研究内容及创新点

1.4.1 本课题的立提依据

随信息技术的快速发展，对高密度、大容量的磁记录存储器的需求与日俱增。以往，常以铝镁合金作存储器或硬盘基板，但因铝合金本身固有缺点，当在读写高密度数据时，存储器常需高速旋转，易使铝基片产生诸多问题，尤储存高密度信息时，会出现记录盲点、失落或失真等。

经研究比较，人们选择了微晶玻璃作磁盘基板，其与铝盘基片及化学强化玻璃基片比，有较明显的优越性：如有较高的硬度，机械强度和弹性模量，可使盘基薄型化、振动低，有助于磁头的稳定飞行，并能承受磁头对盘的冲击，提高了磁盘的寿命和记录数据的完整性与记录密度；热膨胀系数低；与化学强化玻璃基片比碱金属离子含量极低，表面性能更优良等。

九十年代以来，美国、日本和其他国家的学者广泛研究了微晶玻璃基板，包括其化学组成、显微结构及表面形貌、力学、热学性能和加工处理工艺等。目前，公认微晶玻璃是取代铝基板的理想材料。国外日本的著名的 Hoya, Ohara, 美国的 Corning, 英国 Vilekinten 等公司，97 年以来已生产部分微晶玻璃供给世界名牌硬盘制造商：IBM, Seagate, Fujisu 和 Samsung 等。

微晶玻璃的许多性能与 NiP/Al 很类似，如密度、热容、弹性模量等，但与传统的金属基板相比，微晶玻璃基板具有如下优点^[38]：

(1) 微晶玻璃是宏观均匀的，在抛光过程中无塑性变形，能得到非常光滑的表面，这就能保证磁头飞行高度可以做得很低，从而提高了盘片的存储密度。

(2) 微晶玻璃的硬度接近或大于 NiP 的硬度，能够经受驱动器运行时磁头对其冲击，因此不需要 NiP 镀层。

(3) 对于大多数磁性介质，在溅射时多离不开预热处理，以便增强其矫顽力并控制晶体结构与取向，但 NiP/Al 盘片为了防止 NiP 层转化成结晶铁磁相而使盘卷曲，必须限制 NiP/Al 盘的预热处理温度。微晶玻璃基板不须 NiP 层，并且能够承受的温度比 NiP 所能承受的温度高的多，故在加工与预热处理过程中不会受到

温度的限制。同时由于无 NiP 层，微晶玻璃基板就不会产生象 NiP 与 Al 由于热膨胀系数不同而在加工过程容易出现扭曲。

(4) 微晶玻璃的刚度比铝好，能够使用在更高转速下；并且由于非金属材料是非延性的，其所受应力与其应变之间存在着线性关系，因此盘片由于夹紧而产生的形变是可以预测的。

(5) 盘片会在硬盘移动与运行过程中受到冲击作用，延性的 NiP/Al 基板盘片会由于表面塑性流动产生凹坑与突起，会极大的破坏磁头的飞行稳定性。非金属材料没有塑性流动，故能够抵抗磁头的冲击，保持表面的平整性。

但普通非纳米相微晶玻璃因其微晶颗粒相对较粗，一定程度上影响了其上述优良的特性，为克服这些问题，Corning 公司有人对纳米相微晶玻璃基底作了探索。发现与普通微晶玻璃相比其有如下的优越性：依据小晶粒的晶界强化原理，纳米晶粒可提高材料的强度；控制晶化条件可产生分布高度均匀的具纳米级细晶的基材，并因此具有高度均匀的微结构；微晶化过程体积变化更小；纳米细晶可提高表面裂纹尖端延展的钝化作用；弹性模量更高；抛光后细晶具有佳的平均粗糙度与耐磨性，是用作高密度磁存储器基片的最佳材料。

表 1.3 比较各种基片材料优缺点，说明了纳米微晶玻璃作磁存储器基片的优越性。

基片类型	优缺点
铝镁合金	刚性不足以经受高速旋转；表面平整度与光滑度不够；热膨胀系数太高
化学增强微晶玻璃	与铝镁合金比强度更高，但由于引入大量的碱金属离子，存在增强层不稳，影响成膜与表面性能恶化等问题
普通微晶玻璃	较高机械强度与弹性模量；较高平整度与光滑度；良好的化学稳定性低热膨胀系数。能较好地满足磁盘对基片的要求
纳米微晶玻璃	纳米细晶结构使得其具有比普通微晶玻璃更优越的性能（机械强度，弹性模量，平整度，光滑度等），最适合作磁盘基片

总括而言，纳米微晶玻璃用作磁存储器基片具有以下优点：

1. 其具有高机械强度与弹性模量，能经受更高速的旋转，可以快速读写数据，此外还可使磁盘薄型化、小型化；

2. 表面平整度非常高（可小于 5 埃），能够大大降低磁头高度，增大储存密度；
3. 具有良好的刚性和化学稳定性，能够减少形变，降低读写误差。

1.4.2 本课题的主要研究内容及创新点

国外在过去的二十年里，微晶玻璃的科学和工艺获得显著发展，进入了实用阶段。Beall 等人于 1998 年提出了高弹性模量的纳米相微晶玻璃在硬盘基片上的应用^[57]。现在微晶玻璃研究主要集中在：晶体成核和生长的动力学过程；各种物质在微晶形成过程中的作用；微晶玻璃的各种显微结构下的机械性能；微晶玻璃在其他方面的新应用等。国内微晶玻璃的发展是在 80 年代中后期，最初主要用于装饰材料，随着成分设计和工艺制度的研究，其应用面扩大，本课题是较早地提出纳米相微晶玻璃的概念并应用于磁记忆基片材料。在之前的微晶玻璃文章中，很少涉及到对核化晶化动力学过程的研究及显微结果对性能的影响，本文研究计算了晶化过程的活化能；讨论了纳米相显微结构对样品机械性能的影响。

本论文主要研究以 $ZrO_2+P_2O_5$ 为晶核剂， β -石英和二硅酸锂为主晶相的 $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系统的微晶玻璃，其特点是：有连续可变的热膨胀系数，以适应不同热膨胀系数的膜材料；硬度较高，加工性能好，透明。

研究内容包括：

(1) 研究成核剂种类及含量，并理论拟合计算活化能，确定最佳成核剂及其含量；讨论晶化机理。

(2) 热处理工艺研究：(a) 确定核化工艺制度：通过 XRD 衍射峰强度、DSC 研究成核情况，温度、时间对成核数量、分布，核大小的影响，有效地控制工艺条件获得所需成核条件；(b) 确定晶化工艺制度：通过 XRD 进行晶相分析和粒度大小计算、TEM 分析温度、时间对晶粒大小影响，有效地控制工艺条件获得所需分布的晶相和粒度大小；(c) 研究热处理工艺对性能的影响

(3) 探索用化学涂覆或 CVD 生长金刚石或类金刚石复合膜等对热导率的影响
课题的新颖性在于：

(1) 纳米相形成：通过微晶玻璃的成分设计、成核剂种类及含量的研究、核化、晶化条件的控制可获得尺寸主要分布在 30-50nm 范围内，总体小于 100nm 且均匀分布的多晶相的晶粒，提高了微晶玻璃的综合性能。

(2) 选择复合成核剂 $ZrO_2+P_2O_5$ 为成核剂，按照特定的摩尔比，有利于形成分布均匀的、生长尺寸可控的、足量的纳米相的晶核。

(3) 探索以热丝法淀积一层金刚石膜，提高微晶玻璃的热导性，起到提高磁记录介质的矫顽磁力与降低高噪声的作用；采用 sol-gel 法甩 BST 薄膜，研究了作为铁电材料的基片的应用。

(4) 试制的样品具有良好的综合力学性能（弯曲强度、热膨胀系数、表面粗糙度等性能），除可作高密度磁记忆存储器基片外，可用作液晶显示器、光掩膜基板、集成电路基板、汽车尾气传感器基片。

参考文献

- [1] W.D. 金格瑞等, 陶瓷理论[M], 中国建筑工业出版社, 1989
- [2] 曹志峰, 特种光学玻璃[M], 兵器工业出版社, 1993.100-103
- [3] 王仞千, 微晶玻璃[M], 建筑工业出版社, 1988.1-5
- [4] S.D. Stookey. Glastochn. Ber[M], K32,1959.
- [5] Li.Rouan, Zhu Peinan.Phlogopite-based glass ceramics [J]. J. Non-Cry.Solids, 1986;80:600
- [6] 干福喜, 新技术领域中的硅酸盐材料[J], 硅酸盐学报,1991,19(1):52.
- [7] R.Reisfeld,Potential uses of chromium(III)-doped transparent glass ceramics in tunable lasers and luminescent solar concentrators[J],Mater.Science&Eng.,1985, 71:375,
- [8] A.Bhargava,J.E.Shelby,R.L.Snyder,Crystallization of glasses in the system BaO-TiO₂-B₂O₃[J], J.Non-Cryst.Solids.,1988,102(1):136.
- [9] Toshihiro Kasuga,et al, [J].Am.Ceram.Soc.,1993,76(7):1885.
- [10] Takayuki Komatsu,Chisai Hirose,Tomohiro Ohki,et al,Superconducting-coupling nature at grain boundaries in Bi₂Sr₂CaCu₂Ox glass-ceramics[J],J.Am.Ceram. Soc., 1990,73(12):3569.
- [11] Holand W., Biocompatible and bioactive glass-ceramics - state of the art and new directions[J]. Journal of Non-Crystalline Solids , 1997,219: 192-197
- [12] 西北轻工业学院, 玻璃工艺学[M], 轻工业出版社,1982:569-585.
- [13] 中国建筑工业出版社 硅酸盐物理化学[M], 1980
- [14] Gerge H. Beall ,Linda R.Pinckney. Fine grained glass-ceramics. US. Patent, 5491116, Apr,3.1995.
- [15] Gerge H. Beall , Chain silicate glass-ceramics[J]. J. Non-Cryst. Solid, 1991, 129:163-173.
- [16] Yasuyuki Kawashima. Naoyuki Goto. Cordierite glass-ceramics and method for manufactureing the same. US Patent. 5532194, March,13,1995.
- [17] Gerge H. Beall, Linda R. Pinckney. Nanophase Glass-ceramics[J]. Journal of American. Ceramics .Society, 1999, 82 (1), 5 .
- [18] 刘丽辉, 邓再德, 等.晶化剂对 Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ 系微晶玻璃热膨胀系数的影响[J]。《玻璃与搪瓷》, 24 卷 2 期, P10-17.
- [19] G. H. Beall and D. A. Duke, Transparent Glass-ceramics[J], J. Mater. Sci., 1969:4,340-352.
- [20] 沈定坤, 微晶玻璃的组织、结构和性能[J], 玻璃与搪瓷, 20 (1): 26-31.

- [21] Yao, K.; Zhu, W.; Yao, X.; Zhang, L. Growth, structure, and morphology of lead titanate crystallites in the sol-gel derived glass-ceramics[J]. *Materials Science and Engineering: B* Volume: 41, Issue: 3, December 1, 1996, pp. 322-328
- [22] Tulyaganov, D.U.; Ribeiro, M.J.; Labrincha, J.A , Development of glass-ceramics by sintering and crystallization of fine powders of calcium-magnesium-aluminosilicate glass[J]. *Ceramics International* Volume: 28, Issue: 5, 2002, pp. 515-520
- [23] Fréty, N.; Taylor, A.; Lewis, M.H. Microstructure and crystallization behavior of sol-gel derived $1/2\text{SrO} - 1/2\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$ [J] glass-ceramic *Journal of Non-Crystalline Solids* Volume: 195, Issue: 1-2, February, 1996, pp. 28-37
- [24] P.W. McMillan, *Glass-ceramics*[M]. London: Academic Press, 1964.
- [25] 西北轻工业学院, *玻璃工艺学*[M], 轻工业出版社, 1982, 569-585
- [26] Liu Lihui, Deng Zaide, et al. Effect of Nucleating Agents on the Thermal Expansion of $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Glass-Ceramics[J]. *Glass* 1998, 24(2):10
- [27] 何丽萍, 唐绍裘, 等. 氧化钛添加量对微晶玻璃系统中晶化过程及材料性能的影响[J]. *材料科学与工艺*, 1997, 5(3):79
- [28] Geroge H. Beall, Linda R. Pinckney. Nanophase Glass-ceramics[J]. *Journal of American Ceramics Society*, 82 (1), 5 (1999).
- [29] 乔冠军, 金志浩, 微晶玻璃的发展—组织性能与应用[J], *硅酸盐通报*, 99 (4) 52—56
- [30] 李红, 宋君祥, 医用可切削微晶玻璃的研究进展[J], *硅酸盐通报*, 2001 (6) 39—42
- [31] 王德平, 陈天丹, 多孔微晶玻璃作为药物载体材料的制备及其体外释药研究[J], *无机材料学报*, 2001., Vol.16, No.6, 1195-1198
- [32] 麦克米伦 P.W., *微晶玻璃*[M], 中国建筑工业出版社, 1988:42-52.
- [33] Holand, W., Biocompatible and bioactive glass-ceramics state of the art and new directions[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol: 219, 1997, pp. 192-197
- [34] Eric D Damel. C Denis Mee, Mark H Clark, *Magnetic recording*[J]. The First 100 years. New York, IEEE Press, 1998.
- [35] Hsiao-chu Tsai. Advantage and challenge of nonmetallic substrates for rigid disk applications[J]. *IEEE Trans. Magn*, 1993, 29(1):241-245
- [36] 迟玉山, 沈菊云, 陈学贤. 计算机硬盘基板材料的研究[J], *陶瓷学报*, 2000, 21 (2), 115—119

- [37] Edward Crochowski, David A Thompson. Outlook for maintaining a real density growth in magnetic recording[J]. IEEE Trans.Magn,1994,30(6):3797-800
- [38] Hsiao-chu Tsai, Atef Eltoukhy. Surface properties of magnetic rigid disks for high-density data storage[J]. J.Appl.Phys,1990.67(9):4875-4877
- [39] Goto, Naoyuki, High rigidity glass-ceramics substrate for a magnetic information storage[J]. EP 98123101.2, Sep.1,1999
- [40] Chin Y Poon, Bharat Bhushan. Surface roughness analysis of glass-ceramics substrates and finished magnetic disks and Ni-Pcoated Al-Mg and glass substrates[J]. Wear,1995.190(1): 89-109
- [41] Goto Naoyuki, Yanaguchi Katsuhiko. Glass-ceramics for magnetic disk substrates. Japan patent,08111024. Apr,30.1996.
- [42] Xiaoxia Tang, Bill Reed Robert zubeck et al. High coercivity and noise media using glass substrate[J]. IEEE Trans.Magn,1994,30(6):3966-3968.
- [43] Shanlin Duan, Bing Zhang, Chuan Gao, Gay et al. A study of magnetic recording media on glass substrates[J]. IEEE Trans.Magn,1994. 30(6):3966-3968
- [44] Ichiro Hayashi. Glass substrate for a magnetic disk with roughed edges. US Patent, 5569518, July.7,1994
- [45] Marchal. Paul Andrew. Substrate for a magnetic disk and manufacture thereof. European Patent. Application Number,0662683 A1. Dec,7,1995
- [46] Bharat Bhushan. Lisheng Yang. Chao Gao et al. Friction and wear studies of magnetic thin-film rigid disks with glass-ceramics, glass and aluminum-magnetic substrates[J]. wear,1995.190(1):44-59
- [47] Hsiao-chu Tsai, Atef Eltoukhy. Head flying characteristics on ceramic disks[J]. IEEE Trans. Magn,1991,27(6):5142-5144
- [48] Goto, Naoyuki, Eu. Patent ,Ep00939396A1,1999
- [49] Futoshi Ishizaki, US Patent US05561089,1995
- [50] Goto, Naoyuki, Eu. Patent ,Ep0087586A2,1998
- [51] Goto, Naoyuki, Eu. Patent ,Ep0729924B1,2000
- [52] EP 0729924 B1, 2000/04 (Bulletin).
- [53] Subbarao, E. Grain size effects in advanced ceramics. Colloids and Surfaces[J] A:

Physicochemical and Engineering Aspects Volume: 133, Issue: 1-2, February 15, 1998, pp.
3-11

- [54] L.R.Pinckey, George H.Beali. Nanocrystalline Non-alkali Glass-ceramics[J]. J. Non-cryst.
Solid,
1997,219:219-227.

第二章 实验部分

2.1 微晶玻璃组成设计

2.1.1 组成设计的依据

纳米相微晶玻璃中的晶相和玻璃相决定微晶玻璃的物理和化学性质^[1]，因而要获得给定性质的纳米相微晶玻璃必须首先考虑选择适当的晶相和玻璃相，这就涉及到选择原始成分、成核剂、热处理制度等问题。由于纳米相微晶玻璃的原始成分仅仅是保证获得所需晶相和玻璃相的条件之一，要是纳米相微晶玻璃符合一定性质，成核剂和热处理制度问题也必须在成分设计时考虑：

1. 基础玻璃的稳定性：既要使母体玻璃较易熔炼，而且在成型过程中稳定不析晶，但在以后的重新热处理过程中易于整体晶化；

2. 适当的主晶相：纳米相微晶玻璃主晶相决定了材料的性能，为满足不同的性能要求，必须选择不同的主晶相，而且所选择的原始成分应当和所设计的晶相成分相接近，又不宜完全相同，由于考虑到残余玻璃相、成型退火不析晶等因素；

3. 效能最优的成核剂：选择适当的成核剂是获得纳米相微晶玻璃的关键，既要保证在玻璃成型退火过程中不析晶，也要确保在以后的热处理过程中有足够的成核能力，形成大量均匀分布的晶核，达到弥散强化的效果。

本实验主要研究应用于磁存储器基片的纳米相微晶玻璃，要求有高的机械强度、韧性，合适的硬度和热膨胀系数，良好的化学稳定性和表面粗糙度，优良的抗震性能等^[2]，所以必须进行严格的成分设计以获得上述性能。

β -石英相具有较低的热膨胀系数，二硅酸锂相具有较高的热膨胀系数^[3]，二者组合能够有效的调节热膨胀系数，而且引入 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 可调节其热膨胀系数从 0 到 $150 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ，较好的与记录材料匹配，而且二硅酸锂具有良好的机械性能，有效的提高了纳米相微晶玻璃的性能， β -石英相提高了材料的透明性，所以选择母体玻璃为锂铝硅酸盐系统，组成点落在二硅酸锂的相区内，所选区域如图 2.1 所示。

参考的相图为 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ （简称 LAS，下同）系统，除成核剂外，亚稳分相是促进纳米相微晶玻璃晶化的重要间接因素，适宜将组成选择在亚稳分相区及其附近，根据相图选择基础玻璃成分为：

表 2.1 LAS 系纳米相微晶玻璃的基础组成

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	成核剂	助熔剂
含量(wt%)	70-77	3-8	7-11	4-6	3-8

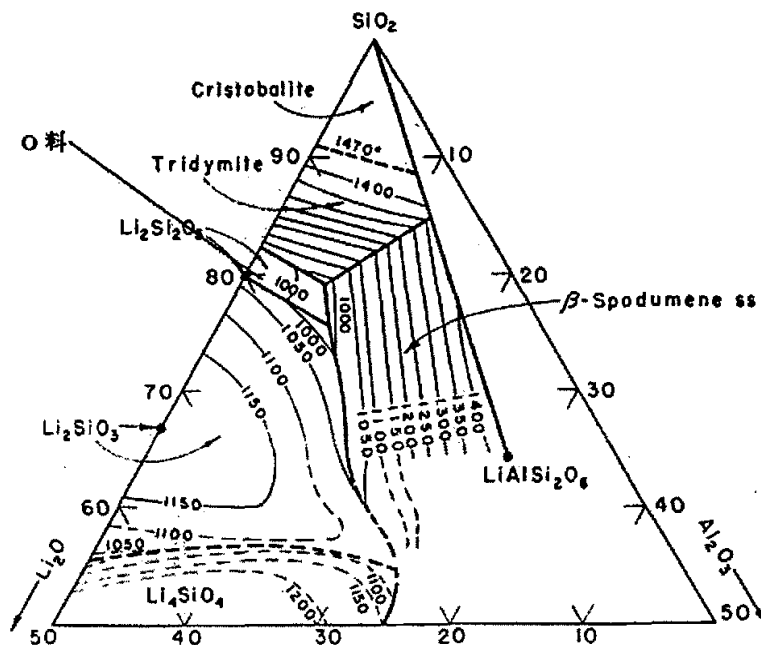


图 2.1 设计 OW 试样组成的相图

2.1.2 研究体系

本论文主要研究了 LAS 系统，试样称为 OW 试样。

2.2 纳米相微晶玻璃的制备

2.2.1 原料的配制

严格按照玻璃成分表上的配比，准确称取各原料（化学纯）后进行混合。需要注意的是，原料中的某些金属氧化物，如 Na₂O、CaO 或某些酸类的酸酐，如 B₂O₃ 相对来说不易获得粉末状固体，或者此成分相对不稳定。因而必须用其相应的碳酸盐或相应的固体酸以等量的形式来替代，如 MgO、Li₂O、CaO、Na₂O、K₂O 分别用相应的碳酸盐 MgCO₃、Li₂CO₃、CaCO₃、Na₂CO₃、K₂CO₃ 代替。由于在高温下，金属碳酸盐会发生分解，转而生成相应的氧化物，而释放出的二氧化碳（CO₂）会从熔融液中逸出，因而对熔制后的玻璃液中的成分组成没有影响。恰恰在熔制

的同时，由于气体的逸出，会对熔融液起到一定的搅拌和助熔作用，有利于各成分更好的混合。

待原料配制完毕，应放于研钵中予以充分的搅匀、研细，使各成分互相混匀，以避免烧制后的玻璃成分不均，影响热处理中的晶体生长及晶型分布、微晶玻璃最终的性能。

2.2.2 玻璃的熔制

把混合好的原料放入氧化铝坩埚中，置于电阻炉中加热。设定的熔融温度一般在 1400~1600℃ 左右，根据不同的原料，可相应制定各自的熔融温度，但必须保证在该熔融温度下能烧制出均匀且流动性好的玻璃液为准。

在炉温达到所设定的熔融温度后，开始计时，在该温度下保温 2~3 小时，以使原料充分反应、气泡逸出且基本不溶于玻璃液中，即成为均匀的玻璃液。

2.2.3 玻璃的成型

把用于玻璃成型的模具事先用电炉加热至一定温度，该温度应低于玻璃的析晶温度为宜，取出玻璃液，迅速使用重力浇注的方法，把玻璃液浇注于模具之中，并立刻压制成所需形状。

玻璃压制成型之后，迅速地把玻璃放入预先加热至一定温度，并保温的退火炉中进行玻璃的退火，以消除内应力，防止玻璃破裂。

2.2.4 玻璃的晶化热处理

玻璃经过退火，待其冷却之后，把玻璃制品放入制定好严格热处理程序的温度控制炉中进行晶化热处理。本实验中，基本的热处理方案如下图 2.2

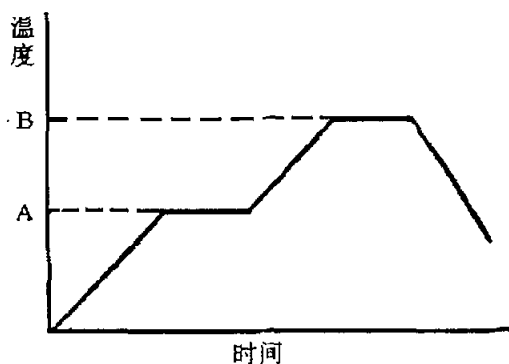


图 2.2 晶化热处理制度示意图
A-核化温度 B-结晶温度

2.3 纳米相微晶玻璃表征与性能测试

2.3.1 晶相分析

将微晶玻璃碾成细粉，用 D/MAX-III C 型 X 射线衍射仪进行物相分析，并利用谢乐公式估算晶粒的大小，从衍射峰（或积分峰）强度估算结晶分数。实验条件：靶材料：铜；电压：40kV；电流：30A；扫描速度：2Deg/min

2.3.2 显微结构分析

1. 红外分析

将待测试样碾成细粉，过 240 目筛，用美国 Nicolet 公司的 AVATAR370 型 Fourier 变换红外光谱仪进行红外分析，来确定不同热处理条件下对微晶玻璃结构的影响。

2. 透射电镜

将待测试样碾成细粉，过 240 目筛，用型号为 H-800 型 TEM (Transmission Electron Microscopy) 观测微晶玻璃的显微结构。

在纳米微晶玻璃的显微结构中，纳米晶粒大小的测试非常重要，本文主要通过：

(a) 电镜图目测：在电镜图上找一个中等大小的晶粒，量出其图中尺寸，再根据放大倍数计算晶粒的实际大小。由于纳米微晶玻璃晶粒大小均匀，分布较窄，有一定的测量精度。

(b) 谢乐公式计算：根据纳米细晶的 XRD 衍射峰会出现宽化原理，测得最强峰的半高宽，利用谢乐公式计算纳米晶粒大小。

2.3.3 热分析

利用 NETZSCH STA 409 PG/PC 型 DSC (Different Scanning Calorimeter, 差示扫描量热) 和 CRY-2 型差热仪分别母体玻璃进行测定，获得有关晶体生长的信息，并利用外推法进行活化能分析。

2.3.4 微晶玻璃的力学和热学性能测定

将玻璃或微晶玻璃分别加工成 5*5*80、10*10*25、5*20*200 的试样，抛光后，用 WE-10A 型液压式万能材料试验机测试弯曲强度、抗压强度和弹性模量；在显微硬度计上测定显微硬度；在 CRY-2 型差热仪上测试热膨胀系数。

2.3.5 表面粗糙度测定

将玻璃和纳米相微晶玻璃加工成 10*10*1mm 的片状块体，双面机械精抛，然

后在 AJ--III 型原子力显微镜上测试.

2.3.6 化学稳定性测试^[4]

用浸碱失重法测定耐碱性;

用浸碱失重法测定耐碱性。

2.3.7 密度测试^[4]

利用悬浮法, 准确测量出试样体积, 并用天平称出试样的精确质量, 由此算出试样密度。

参考文献

- [1] 武汉建筑材料工业学院等, 玻璃工艺原理[M], 中国建筑工业出版社, 1981,
- [2] Chi yushan, Shen juyun, Chen xuexian, The Research of The Substrates Materials for the Hard Disks[J], Journals of Ceramics, Vol 21, NO.2, June.2000, p115-20.
- [3] L.R.Pinckey, George H.Beall. Nanocrystalline Non-alkali Glass-ceramics[J]. Non-cryst.Solid, 1997, 219:219-227.
- [4] 南京玻璃纤维研究设计院, 玻璃测试技术[M], 中国建筑工业出版社, 1985, P206.

第三章 成核与晶化过程的研究

3.1 微晶玻璃成核过程的研究

3.1.1 玻璃成核原理

根据形核理论^[1]，处于过冷状态的玻璃熔体，由于热运动引起组织上和结构上的起伏，一部分转变成新晶相，导致体积自由能减少。晶核半径越大，则自由能减少越多（如图 3.1 曲线 a）。同时，在新生相和液相之间形成的新界面会引起界面自由能的增加，对成核造成势垒。晶核的半径越大，形成的表面积越大，能量的增加也越大（曲线 b）。晶核的半径与体系自由能总的变化 ΔG 之间关系（曲线 c）

均匀成核时体系自由能的变化：

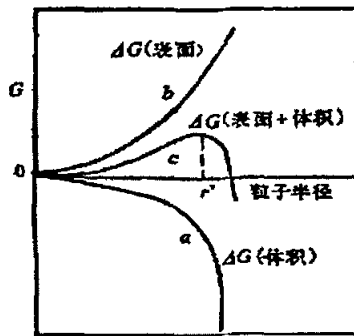


图 3.1 成核过程中自由能 ΔG 与半径 r 关系

$$\Delta G_v = 4/3\pi r^3 \Delta G_v + \Delta \pi r^2 \sigma \quad (3.1)$$

式中 ΔG_v 为相变过程中单位体积的自由能变化； σ 为新相与熔体间的界面自由能。

由图可见，只有当 $r > r^*$ 时，晶核的长大会使 ΔG 降低，这时新相就有可能稳定成长。这种可能稳定成长的新相区域称为晶核。当 $r = r^*$ ，晶核可能长大也可能重新溶解。这种未长大成核的原子团通常称为胚芽或晶胚。当 $r < r^*$ 时，晶粒长大的几率极小。可见 r^* 就是一定温度下成核的临界半径。

令 $d\Delta G/dr=0$ ，求得：

$$r^* = -2\sigma/\Delta G_v \quad (3.2)$$

r^* 是形成稳定的晶核所必须达到的核半径，其值越小则晶核越易形成。 r^* 的数值决

定于物质本身的属性，如密度、分子量、析晶温度、焓变等。

将(3.2)的临界半径值代入(3.1)，即得临界半径晶核形成时体系的自由能变化 ΔG^* ：

$$\begin{aligned}\Delta G^* &= -32\pi\sigma^3/3\Delta Gv^2 + 16\pi\sigma^3/\Delta Gv^2 \\ &= 1/3\sigma A^*\end{aligned}\quad (3.3)$$

式中 A^* 为 $r = r^*$ 时的晶核表面面积。 ΔG^* 代表形成临界晶核时所需做的功，其值相当于临界晶核表面能量的 1/3。换言之，形成核心的过程可以看作是个激活过程，核心形成所需要做的临界功 ΔG 就是这激活过程的活化能。可以看出，对于同样的 r^* 单位表面能 σ 大的核心，在形成时需要较大的功；而单位表面能 σ 小的晶核形成时所需的临界功 ΔG^* 则小。

在非均匀成核的情况下，由成核剂或二液相提供的界面使界面能降低，从而使不均匀处形成临界晶核所需要的功较小，也就是晶核在熔体杂质界面上形成时所增加的表面能比在熔体中形成时所增加的小。那么，杂质的存在便有利于晶核的形成。

通过计算，非均匀成核时相应于临界半径 r^* 时的 ΔG^*_n 的数值与熔体对晶核的湿润角 θ 有关：

$$\begin{aligned}\Delta G^*_n &= [16\pi\sigma^3/3(\Delta Gv)^2][(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2/4] \\ &= \Delta G^*[(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)/4]\end{aligned}\quad (3.4)$$

在通常情况下， θ 角之值在 $0\sim 180^\circ$ 之间，即： $\Delta G^*_n < \Delta G^*$

θ 值越小，则 ΔG^*_n 值越小。当 $\theta=60^\circ$ 时，其自由能势垒为均匀成核的 1/6。因此，非均匀成核比均匀成核容易进行。

在微晶玻璃的生产中，为了使玻璃中产生大量、均匀分布的晶核，常添加成核剂，使玻璃在热处理时出现大量的晶胚或产生分相，促进玻璃的非均匀核化。

一般来说，好的成核剂应具备以下性能：

1. 在玻璃熔融，成型温度下，应具有良好的溶解性；在热处理时应具有极小的溶解性，并能降低玻璃的成核活化能；
2. 成核剂质点的扩散活化能要尽量小，使之在玻璃中易于扩散；
3. 成核剂组分和初晶相之间的界面张力越小，他们之间的晶格常数之差越大（不超过 15%），成核越容易。

目前用于微晶玻璃的成核剂有以下几种，贵金属成核剂：Au、Ag、Cu、Pt、和 Rh 等；氧化物成核剂：TiO₂、ZrO₂、P₂O₅、Cr₂O₅、Fe₂O₃ 等；硫化物成核剂：FeS、MnS、ZnS 等；氟化物成核剂：CaF₂、Na₃AlF₆、MgF₂ 等。

3.1.2 成核剂的选择

微晶玻璃的微晶化是由两个阶段组成^[2]，在第一个阶段中，整个母体玻璃体积内形成大量而均匀分布的晶核和结晶中心，以促进第二阶段晶化，在第二阶段中，形成均匀分布的所需晶相，关键在于第一阶段能否如预期达到目的，现今最广泛使用成核剂促进第一阶段的进行，这对晶相的析出和次序、晶相的存在范围、主晶相的大小都有实质性的影响。

Beall 等人研究了复合成核剂对微晶玻璃的影响，认为复合成核剂比单一成核剂具有更为优越的成核效果，并研究了最佳的成核剂比例^[3]。而且复合成核剂不仅可以加速熔体的析晶过程，而且有时能改变玻璃分相的次序^[4]。本实验中使用的是氧化物复合成核剂，主要是 ZrO₂+P₂O₅，他们共同的特点是其阳离子电荷多，场强大，且配位数较高，在热处理过程中容易从硅酸盐网络中分离出来，导致微分相，在相界面非常有利于非均匀成核，从后面的测试可知：ZrO₂+P₂O₅ 能促进 β-石英和二硅酸锂相的形成。实验同时对最佳成核剂含量进行了研究。

3.1.3 成核机理的分析

McMillan.P.W. 和 Partridge^[5]研究了 P₂O₅ 成核剂的机理，认为磷离子 P⁵⁺具有四面体的配位，因此提供了一个由于在主要网络形成离子 Si⁴⁺和“异种”的网络形成离子 P⁵⁺之间电荷差别的相分离例子，在 P 的结构中如果磷-氧键都是 P-O 型的单键，就不能保证电中性，因此每一个[PO₄]四面体的磷-氧键势必有一个双键，在硅酸盐网络中存在这种类型的双键氧离子就为从硅酸盐结构中分离出磷酸盐集团创造了条件，这些集团不大可能分离出 P₂O₅，而是分离出这种氧化物和碱金属或碱土金属氧化物相结合的基团。

因此，本文认为，关于 ZrO₂+P₂O₅ 的成核机理，P⁵⁺和 Al³⁺与主要网络形成离子 Si⁴⁺存在电荷的差别，而且[PO₄]四面体的双键促使其从硅酸盐网络中大量分离出富含锆氧的磷酸锆、尺寸约为 50 埃的微不均匀分相区。大量的微区分相界面一方面大大降低了成核活化能，有效地促进了大量成核，另一方面由于 ZrO₂ 具有较大的粘度，为晶体生长提供了合适的生长速度，也为晶体生长提供了模板剂的作用。

用,限制了晶体的过度长大。从图 3.2 中可以看出,峰 I II 温度随着 ZrO_2 含量增加而相应增加,这是 ZrO_2 增加了玻璃的粘度,增大了原子扩散的势垒,从而限制了晶体的过度长大。

3.1.4 成核剂最佳含量分析

在基础玻璃中加入不同的 ZrO_2 和 P_2O_5 含量获得五种试样如表 3.1。

表 3.1 不同试样的晶核剂含量

试样号	OW-1	OW-2	OW-3	OW-4	OW-5
ZrO_2 (wt%)	0.0	0.0	2.0	4.0	6.0
P_2O_5 (wt%)	0.0	2.0	2.0	2.0	0.0

ZrO_2 能有效的促进分相形成,起到良好的成核效果,但是实验中发现,从试样 OW-1 到试样 OW-5,熔融玻璃粘度增加,流动性减小,所需熔制温度增加,这是由于 ZrO_2 大大增加玻璃粘度。母体玻璃均匀性下降,制备难度增加,所以添加量不能超过 5%^[6]。母体玻璃无色透明,晶化玻璃白色半透明。 P_2O_5 是二硅酸锂相常用的成核剂,主要是因为热处理之后,能产生细晶自锁的形态^[3],除了作为良好的成核剂外,还能够促进 ZrO_2 在玻璃中的溶解。为研究最佳复合成核剂含量,本实验对不同 ZrO_2 、 P_2O_5 含量的试样 OW-1~OW-5 进行了 DTA 实验,结果如图 3.2,各晶化峰值如表 3.2。

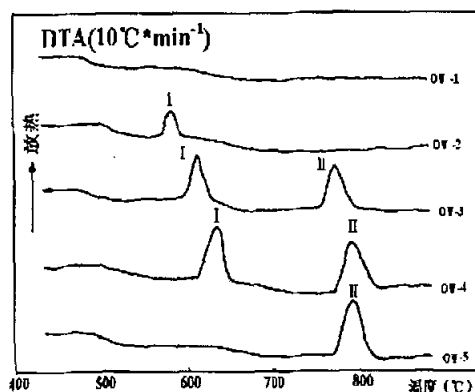


图 3.2 不同试样的 DTA 曲线

图 3.2 可以看出,玻璃在 500-600 °C 均呈现了结构的变化。未加任何成核剂的试样 OW-1 在整个升温过程中没有出现放热峰,所以没有晶体形成。随着 ZrO_2 量的增加,试样 OW-2、3、4、5 出现了峰 I 和 II,将这些试样在峰 I 和 II 处热处理 3h 后,进行 XRD 分析,如图 3.3 和 3.4 所示。说明峰 I 代表二硅酸锂相,峰 II 代表 β -石英相, P_2O_5 能有效地促进二硅酸锂相的析出;随着 ZrO_2 的增加,放热峰 I 越显尖锐,说明 ZrO_2 增加了母体玻璃的析晶倾向,降低了析晶活化能,只含有 ZrO_2 成核剂的试样 OW-5 也没有出现放热峰 I,表明 ZrO_2 并不能单独促进

二硅酸锂相析出, 它和 P_2O_5 共同促进二硅酸锂相和 β -石英相形成, 与文献报道^[3-7] P_2O_5 、 ZrO_2 能够促使微晶玻璃中 β -石英相的形成相一致。同时 P_2O_5 能够促进低

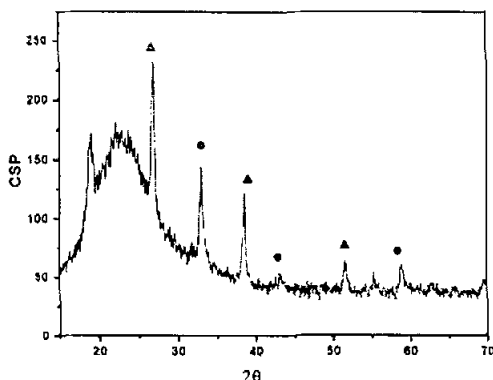


图 3.3 OW 试样在峰 I 处晶化的 XRD 图
●-- α -石英 ▲-二硅酸锂相

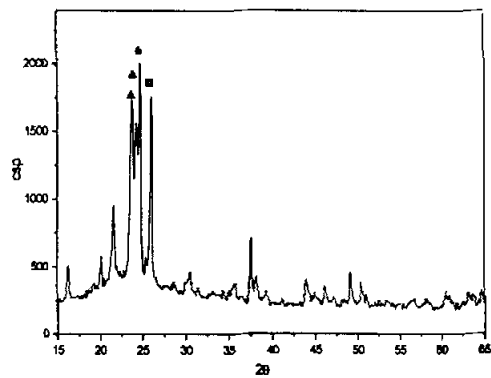


图 3.4 OW 试样在峰 II 处晶化的 XRD 图
■-- β -石英 ▲-二硅酸锂相

温二硅酸锂晶相形成, 提高了二硅酸锂相的形成温度, 这对于获得高温 β -石英和二硅酸锂相复合纳米晶相起到调节作用。

表 3.2 各试样放热峰峰值温度 T_p ($^{\circ}C$)

试样号	OW-1	OW-2	OW-3	OW-4	OW-5
峰 I 温度 ($^{\circ}C$)	-	583	616	630	-
峰 II 温度 ($^{\circ}C$)	-	-	784	797	775

晶化是制备纳米相微晶玻璃的关键环节, 晶化过程的认识对制备最优综合性能的纳米相微晶玻璃有举足轻重的影响, 本实验采用差热分析的方法, 对以不同含量的 $ZrO_2+P_2O_5$ 为复合成核剂的纳米相微晶玻璃的晶化动力学参数进行了研究。

玻璃态向晶态转变时, 须具有一定的活化能以克服结构单元重排时的势垒, 势垒越高, 所需的析晶活化能也就越大, 因此, 析晶活化能在一定程度上反映了析晶能力的大小。用差热分析的方法分析析晶活化能是根据 JMA(Johnson-Mehl-Avrami)方程^[8-9]:

$$X_t = 1 - \exp\{-(kt)^n\} \quad (3.5)$$

其中 X_t 是时间 t 内玻璃相转变为晶相的体积分数, n 为晶体生长指数, k 为晶化转变速率系数, 一般表达式为:

$$k = \nu \exp(-E_a/RT) \quad (3.6)$$

式中: E_a 为析晶活化能, T 为析晶热力学温度, ν 为频率因子, R 为气体常数, DTA 升温速率 β 影响 DTA 曲线上玻璃析晶峰值温度 T_p , 当升温速率较慢时, 玻璃态向晶态转变时孕育时间长, 析晶在较低的温度就开始, 因此, 析晶温度低, 转变时间充分, 瞬时转变速率小, 晶化峰值较为平缓; 当升温较快时, 晶化转变滞后, 晶化峰值温度提高, 晶化瞬时转变速率变大, 晶化峰尖锐。因此, DTA 曲线上晶化峰值随升温速度 β 提高而增大, 利用这一关系可以分析析晶活化能。目前有 Owaza 和 Kissinger 法^[10]。

Owaza 有如下关系式:

$$\ln\beta = -E_a/RT_p + C \quad (C \text{ 为常数}) \quad (3.7)$$

由 $-\ln\beta$ 对 $1/T_p$ 作图为直线, 斜率为 E_a/R , 可以求出析晶活化能。

Kissinger 得到的玻璃晶化峰值温度 T_p 与升温速度 β 的关系为:

$$\ln\{T_p^2/\beta\} = E_a/RT_p + \ln[E_a/R] - \ln\nu \quad (3.8)$$

同理, $\ln\{T_p^2/\beta\}$ 对 $1/T_p$ 作图亦为直线, 斜率为 E_a/R , $\ln\{T_p^2/\beta\}$ 轴截距为 $\ln[E_a/R] - \ln\nu$, 可以求出活化能 E_a 和频率因子 ν , 进而可以得出析晶转变速率系数 k 。

Marotta 等人根据关系式 $\ln\beta = -E_a/RT_p + C$ 进一步推出利用 DTA 曲线计算晶体生长指数的关系式:

$$\ln\Delta T = -nE_a/RT_1 + C_2 \quad (3.9)$$

式中: T_1 为析晶放热峰上任一点对应的温度, ΔT 为 T_1 处试样温度与参比温度之差, C_2 为常数, 假设: ΔT 在任意温度均与瞬时反应速度成正比, 由 $\ln\Delta T$ 对 $-1/T_1$ 作出以 nE_a/R 为斜率的直线, 求出 E_a 后, 即可求出晶体生长指数 n 。

将成核性能较好的 OW-2、3、4、5 分别以不同的升温速度进行 DTA 实验, 放热峰 I 和 II 的峰值列于表 3.3 和 3.4 中, 放热峰的峰值温度随着升温速度的增加而升高, 这是由于升温速度的提高, 试样不能及时的放热, 所以表现出放热峰值滞后的现象, 与理论相符合, 成核剂含量增加, 晶化峰值向低温方向移动, 说明成核剂能够降低晶化温度和析晶活化能, 有利于获得大量均匀分布的晶核, 为纳米晶相的形成提供了客观的条件。

表 3.3 不同升温速度下峰 I 放热峰峰值

试样 $T_p(^{\circ}\text{C})$ $\beta(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	OW-2	OW-3	OW-4
	2	565	576
5	573	596	603
10	583	616	630
15	614	626	635
20	621	638	652

表 3.4 不同升温速度下峰 II 放热峰峰值

试样 $T_p(^{\circ}\text{C})$ $\beta(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	OW-3	OW-4	OW-5
	2	746	744
5	766	773	755
10	784	797	775
15	798	810	786
20	808	825	795

图 3.5~3.8 根据公式(3.7)给出了 $1/T_p$ 与 $\ln\beta$ 关系, 公式(3.8)给出了 $\ln\{T_p^2/\beta\}$ 与 $1/T_p$ 关系作的图, 斜率大小反应了不同试样的析晶活化能的大小。

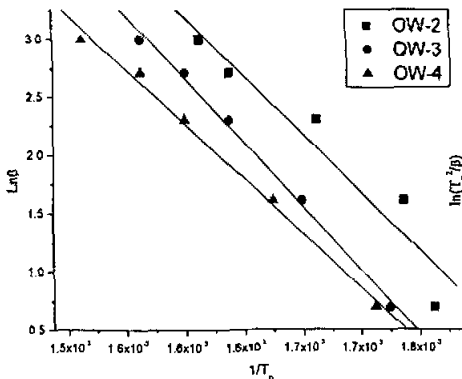


图 3.5 峰 I 的 $1/T_p$ 与 $\ln\beta$ 关系图

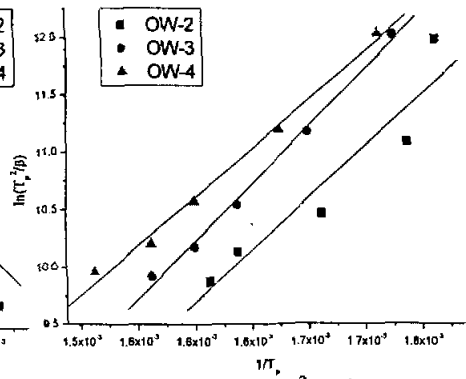


图 3.6 峰 I 的 $\ln\{T_p^2/\beta\}$ 与 $1/T_p$ 关系图

比较两图, 试样 OW-4 的活化能在峰 I 和 II 最低, 说明该试样的成核能力最强,

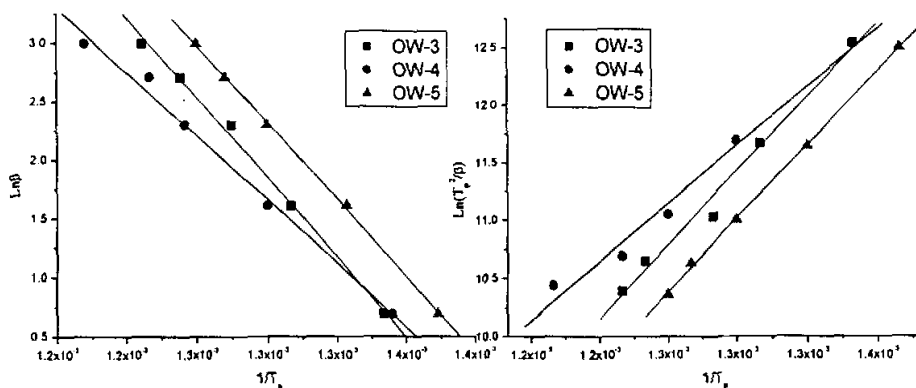


图 3.7 峰 II 的 $1/T_p$ 与 $\text{Ln}\beta$ 关系图 图 3.8 峰 II 的 $\text{Ln}\{T_p^2/\beta\}$ 与 $1/T_p$ 关系图

能够有效的诱导 β -石英相和二硅酸锂晶相的形成，利用通用计算机软件 Origin 进行活化能的拟合计算，Owaza 法和 Kissinger 法拟合的结果如表 3.5：

表 3.5 不同试样的结晶活化能 E_a

试样		OW-2	OW-3	OW-4	OW-5	
活化能拟合值 (kJ/mol)	峰 I	Owaza	103.9	114.0	97.6	--
		Kissinger	94.0	104.0	87.9	--
	峰 II	Owaza	--	188.9	150.6	182.0
		Kissinger	--	177.1	139.7	175.6

两种方法拟合值均能说明：OW-4 试样成核剂具有最佳的成核效果，即 4wt% $\text{ZrO}_2+2\text{wt}\% \text{P}_2\text{O}_5$ 能够有效地促进成核，降低析晶活化能，适当的 ZrO_2 能提高试样的粘度，阻止晶粒的过度长大，为制备纳米晶相提供了模板。OW-3 试样成核剂含量不足，虽然能够整体形核和晶体生长，但是晶化体积不足，功能主晶相没有发挥作用，综合性能比母体玻璃略有提高，OW-5 试样中成核剂 ZrO_2 含量较高，其在玻璃中的溶解度较小，不能均匀的分散在母体玻璃中以形成均匀的晶核，而且玻璃的粘度太大，大大阻碍了原子的扩散迁移，形核势垒增高，活化能增加。

3.2 微晶玻璃晶化过程的研究

3.2.1 晶体生长原理

在稳定的晶核形成后，在适当的过冷度和过饱和度条件下，熔体中的原子或原子团向界面迁移，到达适当的生长位置，使晶体长大。晶体生长速度取决于物

质扩散到晶核表面的速度和物质加入于晶体结构的速度，而界面的性质对于结晶的形态和动力学有决定性的影响^[11]。

晶体的生长速度 u 由下式表示：

$$u = v a_0 [1 - \exp(-\Delta G/KT)] \quad (3.10)$$

式中 u —单位面积的生长速度

v —晶液界面质点迁移的频率因子

a_0 —界面层厚度，约等于分子直径

ΔG —液体与固体自由能之差(即结晶过程自由焓的改变)

当过程离开平衡状态很小时，即 T 接近于熔点 T_m , $\Delta G \ll KT$ 。此时晶体生长速度与过冷度(ΔT)成直线关系，亦即在这样的条件下，生长速度随过冷度增加而增大。

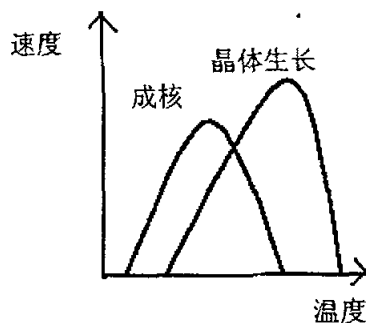


图 3.9 成核、晶体生长速度与温度关系图

但当过程远离平衡状态时(过冷度大)时，即 $T \ll T_m$ ，故 $\Delta G \gg KT$ ，式(3.10)中 $[1 - \exp(-\Delta G/KT)]$ 项接近于 1，即 $u \rightarrow v a_0$ 。亦即晶体的生长速度受到原子通过界面扩散速度的控制。在此条件下，晶体生长速度达到极限值。因此，晶体生长速度和成核速度与过冷度有相似关系，如图 3.9。

对于硅酸盐熔体而言，结晶过程速度除了取决于成核速度和晶体生长速度外，熔体的粘度也是一个重要的因素。粘度增大，有利于质点作有序排列，但不利于扩散，故粘度太大对于晶体的生长也是不利的。实验证明，粘度在 $10^4 \sim 10^5$ 泊范围内，最易结晶。

综上所述，微晶玻璃晶化的基本原理是：加入玻璃配料中的成核剂，在玻璃熔制过程中，均匀的溶解于玻璃熔融体中。当玻璃处在析晶温度区间时，成核剂

能降低玻璃晶核生长所需要的能量，核化就可以在较低的温度下进行。这种晶化类型的特点是核化和晶化可以在整个玻璃体中均匀地进行，新晶相在成核剂上析析，长大成为极细小的晶体。

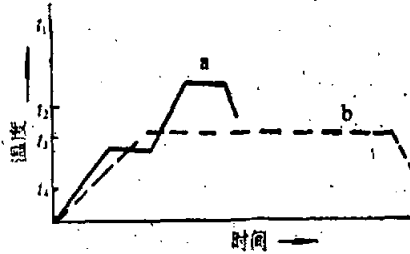


图 3.10 晶化热处理制度
a- 二步晶化法
b- 等温温度制度

3.2.2 晶化动力学研究

试样在热处理之后，由 Owaza 方程和 Kissinger 方程确定了试样晶化的活化能，通过 Augis-Bennett 方程可以计算出晶体生长指数 n，即 Avrami 常数

$$n = 2.5RT_p^2 / E\Delta T \quad (3.11)$$

其中 T_p 为放热峰温度， ΔT 为放热峰的半高宽，E 为活化能。计算得 $n=3.88$ ，接近于 4。n, m, k 是取决于晶化机理的数值，其含义见下表：

机理	N	m	k
整体析晶（晶核数会变化）	--	--	--
三维方向生长	4	3	1
二维方向生长	3	2	1
一维方向生长	2	1	1
整体析晶（晶核数固定不变）	--	--	--
三维方向生长	3	1	1
二维方向生长	2	1	1
一维方向生长	1	1	1
表面成核	1	1	2/3

对于三维方向晶化，n, m, k 分别为 4, 3, 1。说明样品晶化时晶体生长是三维方向的。

对于以恒定速度升温样品的结晶体积分数可以由方程 $-\ln(1-x) = k\alpha^{-n} \exp(1-mE/RT)$ 确定, 其中 n, m, k, R 为常数, α 为速度升温, E 为活化能, T 为晶化温度。计算的晶体的体积分数在 14.3%。通过 XRD 图象非晶峰面积的估算, 在 580°C 核化 4 小时, 840°C 晶化 3 小时后, 样品的结晶分数应该在 20%~30%之间。

3.2.3 晶化过程的 ANSYS 模拟

Ansys 作为新颖的有限元分析软件在处理热分析问题方面具有强大的功能, 可以用来对晶化过程模拟, 取得相关有用的信息, 指导实验的进行。相变问题是一种非线性的瞬态热问题, 与线性问题的差别在于非线性问题要考虑相变过程中吸收或释放的潜热。Ansys 通过定义材料随温度变化的焓来考虑潜热。

$$\Delta H = \int \rho c(T) dT \quad (3.12)$$

其中 $c(T)$ 为比热容, ρ 为样品密度。

模拟过程中还需要的参数: 密度 $\rho = 2493 \text{ kg/m}^3$, 热传导系数 $k = 2.5 \text{ W/m} \cdot ^\circ\text{C}$, 以及相变潜热由 DSC 测定。模拟前需做如下假设: (1) 晶核在晶化是不会消失或者合拢; (2) 在晶化是没有新的晶核产生, 模拟结果如下

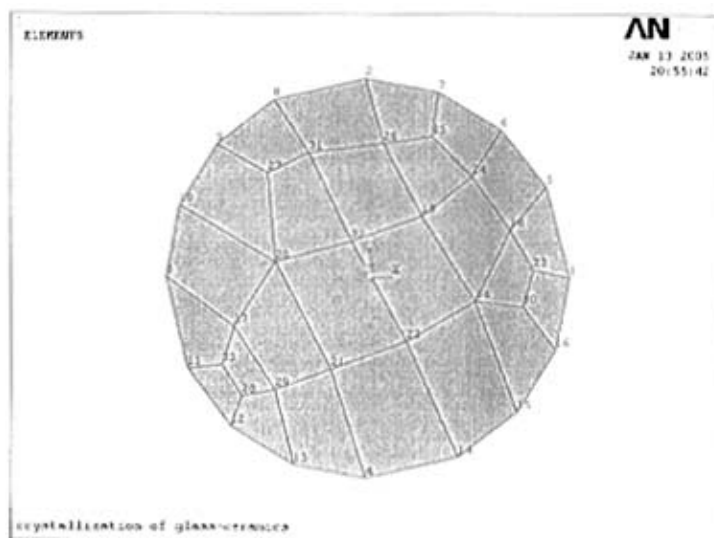


图 3.11 试样的网格划分图

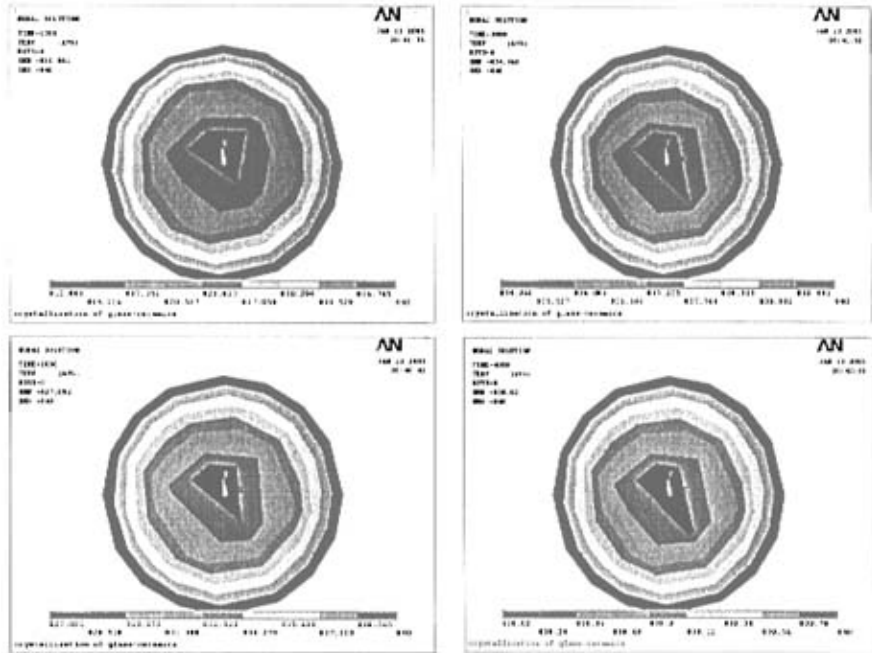


图 3.12 试样在晶化 1000, 2000, 3000, 4000s 时的温场

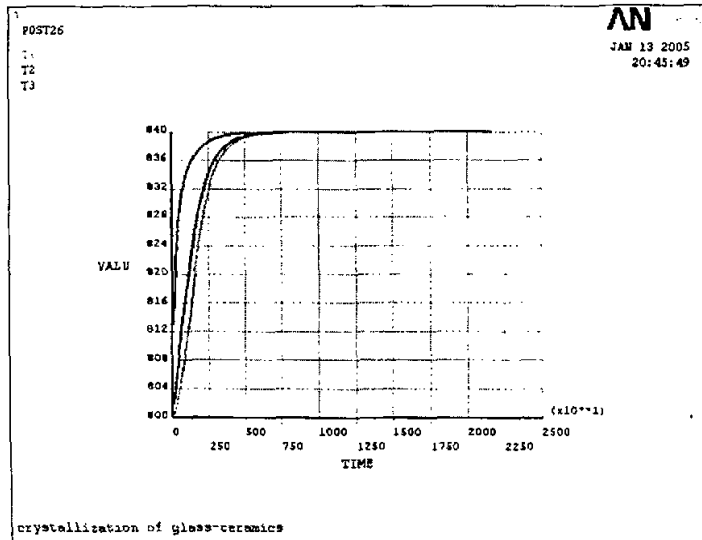


图 3.13 节点 32, 21, 28 温度随时间变化的曲线

从模拟的结果可知,在外加温场的作用下,试样的外圈先开始晶化,如果外加温场不均匀,将会导致晶化的不均匀,从而使样品出现晶化不均匀的现象。晶化由外而内发生,我们选取了节点 32, 21, 28 来观察温度随时间的变化关系,如图 3.13 所示,对应为 T1, T2, T3, 其中 T3 的温度变化最快,说明试样外部先晶化且晶化速度比内部要快,当晶化时间到达 3 小时左右,试样温度与外加温场相同,说明试样的晶化过程基本结束。模拟的结果对之后热处理制度的选择有借鉴意义。

参考文献

- [1] P.W. McMillan, Glass-ceramics[M]. London: Academic Press, 1964.
- [2] 武汉建筑材料工业学院等, 玻璃工艺原理[M], 中国建筑工业出版社, 1981,
- [3] L.R.Pinckey, George H.Beall. Nanocrystalline Non-alkali Glass-ceramics[J]. Non-cryst. Solid, 1997,219: 219-227
- [4] Zhao Yun-cai, Xiao Han-ning, He Fang-kui, Present and Future of Glass-ceramics Materials[J], China Ceramics, 2001,37(3) :40-43.
- [5] McMillan, P.W. and Partridge, G. (1963a), Brit. Patent No. 924996
- [6] 西北轻工业学院, 玻璃工艺学[M], 轻工业出版社, 1982.
- [7] 韩建军, 刘继翔, 毛豫兰, 周学东, 透明微晶玻璃的研究[J], 武汉工业大学学报, 1997, 4:78-81.
- [8] A. Marotta, A. Buri and P. Pernice: Phys[J]. Chem. Glasses, 1980, 21(94).
- [9] E. A. Marseglia: [J]. Non-Cryst. Solids, 1980, 41(31).
- [10] 作花济夫, 玻璃非晶态科学[M], 中国建筑工业出版社, 1986, 277-280.
- [11] 麦克米伦 P.W., 微晶玻璃[M], 中国建筑工业出版社, 1988:42-52.

第四章 微晶玻璃热处理制度和性能的研究

4.1 核化制度的确定

4.1.1 DSC 分析

制备纳米相微晶玻璃要求在保证一定晶化体积情况下, 获得大量晶粒细小, 均匀分布的不同种类的晶相, 以提高材料的性能。纳米相微晶玻璃的热处理包括成核和晶体长大二步过程, 精确控制这二步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。即必须满足: (1) 核化阶段能够形成足够数量的晶核; (2) 晶体生长可控为纳米相^[1]。要产生大量小晶体而不是少量粗大的晶体要求有效的成核之外, 还要求对晶体生长阶段进行仔细的控制, 升温速度也必须仔细控制, 防止微晶玻璃发生变形。

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, 一般介于玻璃转变温度和起始析晶温度, 核化温度过高或过低都将影响成核效果, 而核化时间则应使晶核数量趋于饱和。

图 4.1 是试样 OW-4 的 DSC 曲线图, T_g 是玻璃转变温度, T_d 是膨胀软化温度,

根据 DSC 曲线, 一般将玻璃在退火点 (T_g) 以上 50-100℃ 左右核化, 可以获得理想的显微结构^[1];

V.K.Marghussian^[2]认为核化温度应该在退火点 (T_g) 和膨胀软化点 (T_d) 之间, 并且得出经验公式:

$$T_n = T_g + 2/3(T_d - T_g); \quad (2)$$

由此可知: 试样 OW-4 的核化温度约为 530-600℃。

4.1.2 XRD 分析

核化温度与核化时间是有一定关联的, 并不是独立影响核化效果的变量。同时晶化制度也同样存在着这样的关系, 所以, 本实验采用只改变一个因素而固定其

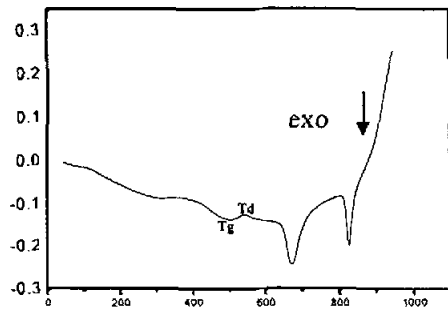


图 4.1 试样的 DSC 曲线

他条件的对比法作进一步深入的研究。

改变核化时间，分别在 580℃核化 1, 2, 3, 4, 5, 7, 9 小时，然后在 840℃晶化 3 小时；改变核化温度，在 540℃, 560℃, 580℃, 600℃, 620℃核化 4 小时，然后在 840℃晶化 3 小时。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^[3]。

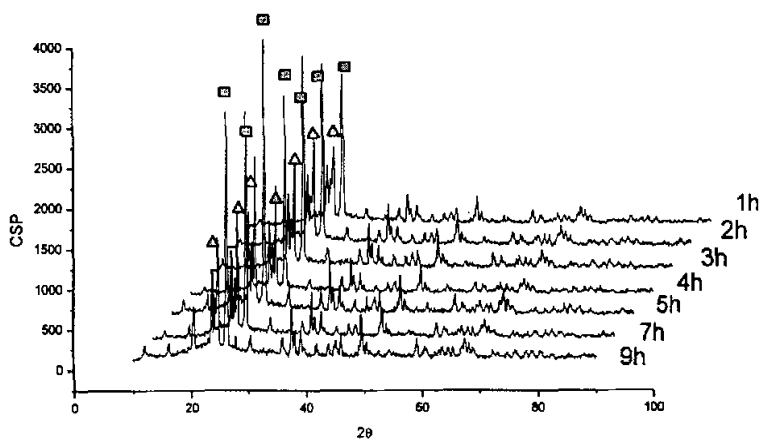


图 4.2 在 580℃核化不同时间后的 XRD 曲线

■-- β-石英 ▲-二硅酸锂相

从图 4.2 可以看出：在核化初期晶核随着核化时间的延长而增大，但是达到一定时间后随着核化时间的增加，晶核数目反而降低，这是由晶核的“聚集”现象引起的。到达 4~5 小时后，强度变化不大，晶核趋于饱和，在该核化条件下，晶核不会再形成和继续长大。

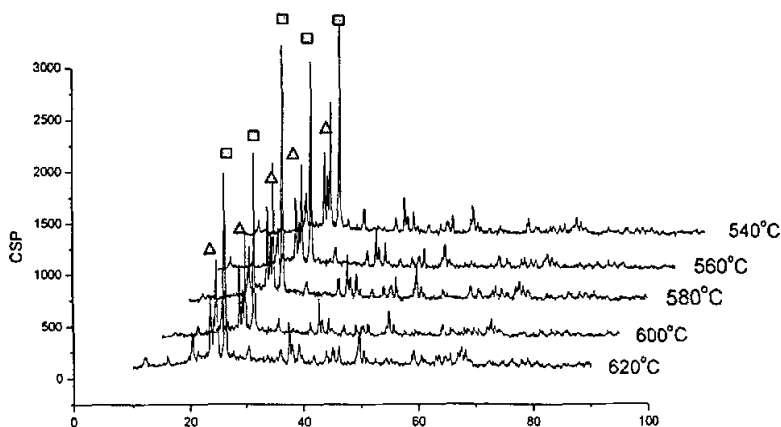


图 4.3 在不同温度核化 4 小时后的 XRD 曲线

■-- β-石英 ▲-二硅酸锂相

随着核化温度的提高，衍射峰强度增加，晶核数量增加，同时晶核也生长变大，核化温度进一步升高时，衍射峰强度出现下降的趋势，这可能是由于晶核进一步的长大，原子的扩散和迁移主要维持晶核的长大，不能够导致新的晶核的形成，所以晶核的数量不足。选择最佳核化温度的原则是保证晶核不会长得很大的情况下，温度越高，越有利于晶核数量增加，并且缩短了成核的时间，达到最佳的成核效果。

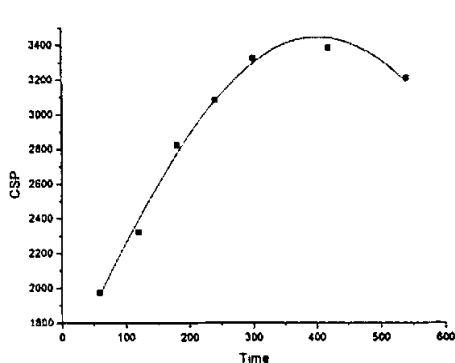


图 4.4 XRD 衍射峰强度随核化时间的关系曲线

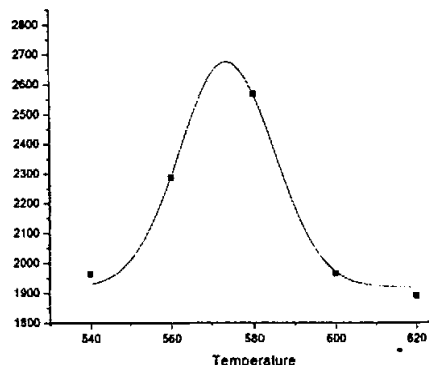


图 4.5 XRD 衍射峰强度随核化温度的关系曲线

由图可知，母体玻璃在 570℃—590℃核化时可以得到均匀分布、致密的晶核，因此可以确定最佳的核化温度为 580℃，核化时间为 4 小时。

4.2 晶化制度的确定

4.2.1 DSC 分析

晶化工艺在制备纳米相微晶玻璃过程最为重要，决定着晶相种类、晶粒大小和分布、晶化体积等影响最终微晶玻璃性能的因素，所以必须对晶化的参数进行研究，有效的控制晶化工艺获得纳米相微晶玻璃及理想的性能。

根据 OW-4 的 DSC 曲线，试样的放热峰反映玻璃内部热量变化的情况，可见在峰值处玻璃出现了结构的转变，由非晶态向有序的晶态转变，放出大量的热量，前面的实验分析表明，试样在峰 I 处晶化并不能得到理想的晶化试样，由此可以初步确定晶化温度在峰 II 约为 800℃左右。为进一步研究晶化温度对于获得理想的晶相、晶粒大小、和晶化体积的作用，作以下讨论。

4.2.2 XRD 分析

试样在 580℃ 核化 4 小时，然后改变晶化温度和晶化时间，在 760℃，780℃，800℃，820℃，840℃，860℃，880℃ 晶化 3 小时和在 840℃ 晶化 1，2，3，4，5 小时。

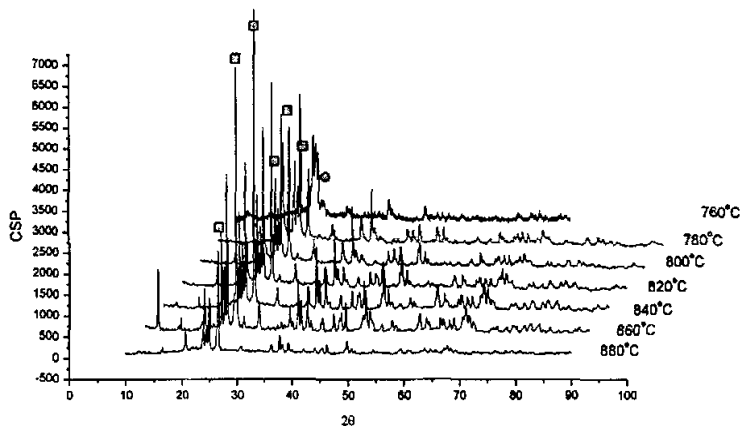


图 4.6 在不同温度晶化 3 小时后的 XRD 曲线

●-- α -石英 ■-- β -石英

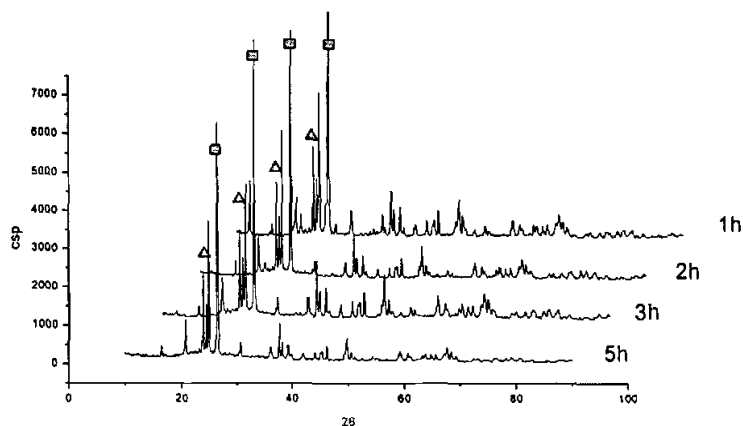


图 4.7 在 840℃ 晶化不同时间后的 XRD 曲线

■-- β -石英 ▲-- 二硅酸锂相

在低温晶化 (760℃) 时，析出主晶相为二硅酸锂和 α -石英相，看出两种晶相晶粒大小约为 10-20nm 左右，但是二硅酸锂、 α -石英相与残余玻璃相的折射系数相差较大，微晶玻璃呈现不透明状；虽然晶粒细小，但此时晶化体积较小，二硅酸锂晶相的高强度性能不能体现出来，较母体玻璃提高不多。

随着晶化温度的升高， α -石英相转变为 β -石英相，而且 β -石英相的比例逐渐变大；在 780℃ 晶化时已经完全转变为 β -石英相。

色泽上看，无色的母体玻璃在低温晶化过程中会变为乳白色不透明，温度升高后，逐步变成透明状，说明 β -石英相的形成导致微晶玻璃的透明化；试样的强度，硬度等力学性能均有明显的提高，说明 β -石英相能够显著的改善纳米相微晶玻璃的综合性能。

晶化 1 小时后，晶相以二硅酸锂和 β -石英相为主，但此时二硅酸锂占有较大的比例，随着时间的增加 β -石英相逐渐增加，试样也由乳白色变为无色，晶粒也在逐渐长大，晶化达到 5 小时后，便不再增加，说明晶化时间以足够晶体生长需要，无论晶化体积还是晶粒均达到饱和。

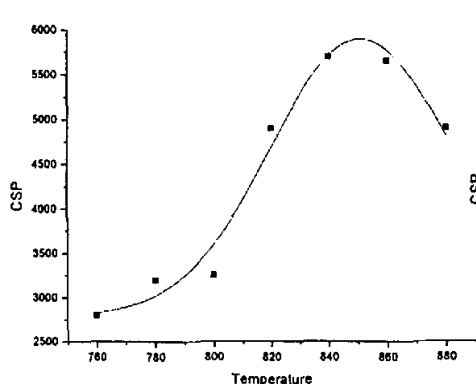


图 4.8 XRD 衍射峰强度随晶化温度的关系曲线

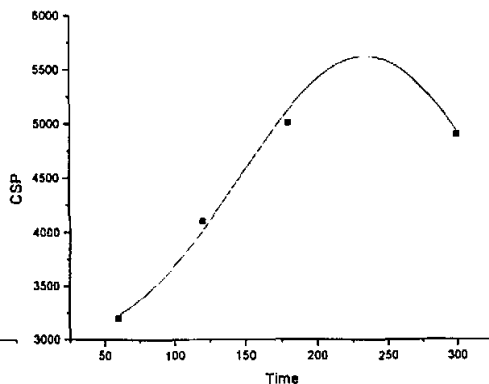


图 4.9 XRD 衍射峰强度随晶化时间的关系曲线

4.2.3 TEM 分析

试样在 580°C 晶化 4 小时后，分别在 760°C，780°C，800°C，840°C，860°C，

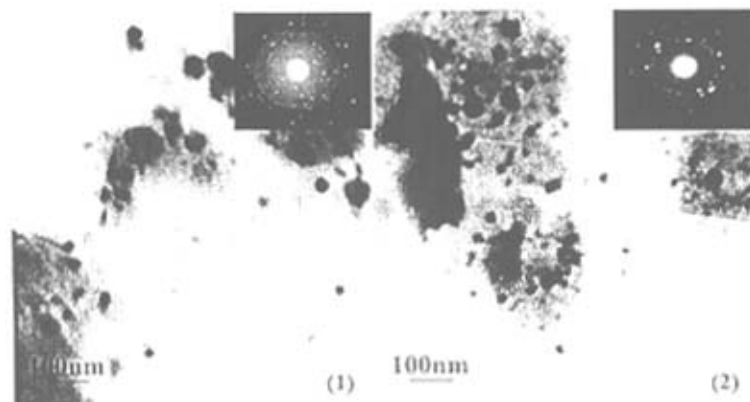


图 4.10 试样在 760°C 和 780°C 晶化后的 TEM 图

880°C下晶化 3 小时后的 TEM 图象。

晶化温度对纳米相微晶玻璃的制备有重要影响，合适的晶化温度对于获得所需晶相、控制晶粒大小非常重要。晶化温度太低时玻璃粘度大，质点扩散速度慢，能越过势垒而加入到晶粒表面的原子数量很少，晶化过程进展非常缓慢；这点可以从 (1) (2) 图可以看出，图中晶粒大小可以达到 30—40nm，但是分布较为集中，晶化温度较低，玻璃粘度大，原子扩散难，只有个别晶粒长大，其余成核形成的晶粒伴随粗化过程而消失，材料的晶化体积很低，晶粒的分布不均匀，不能有效的提高材料的综合性能；试样在 800°C~840°C 晶化时，此时的晶化温度能够使原子克服势垒到达晶核表面，如图 (3) (4) 所示，能获得均匀分布，粒径大小在 40-60nm 的微晶玻璃。

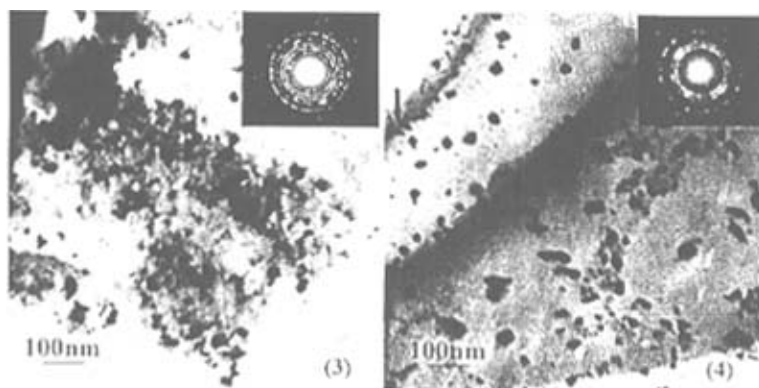


图 4.11 试样在 800°C 和 840°C 晶化后的 TEM 图

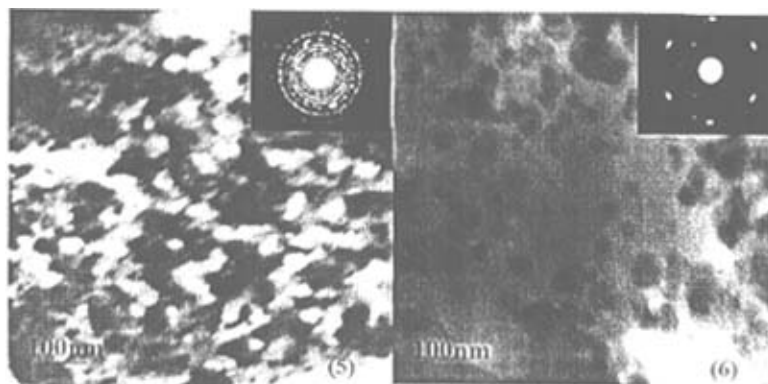


图 4.12 试样在 860°C 和 880°C 晶化后的 TEM 图

而当晶化温度太高时，质点扩散能力很大，部分容易使小颗粒合并为大颗粒，导致晶粒大小不一，且分布不一，正如（5）（6）中所示，微晶玻璃显微结构中，产生一定的粗糙度，不利于提高材料的表面性能，也不利于均匀纳米微晶的获得。

显微结构的电子衍射也说明了晶粒随晶化温度升高而长大的情况，在温度较低晶化时，材料以非晶态为主（图（1）（2）选区中呈现弥散的非晶环），晶粒有一定的长大，出现了零星的多晶环，已有一定量的晶相存在；提高晶化温度，出现了明显的多晶环，此时晶粒数量已经足够多，但材料中还是以非晶相为主，继续提高晶化温度（图（3）（4）中），非晶环进一步减弱，多晶环已相当明显，此时晶粒长大，晶化体积也足以提高材料的性能，晶化温度过高后，如于（5）（6）所示，晶粒过度长大，并且形成特定结构的单晶，出现了单晶衍射斑点，颗粒还是以球形为主，如果继续增大晶化温度，晶粒将不再是球形，而形成与单晶相结构相似的形貌。

由上可知，为获得纳米相复合微晶玻璃，合适的晶化温度应低于 860°C 。选择 840°C 作为最终晶化温度。

试样在 840°C 下分别晶化 2, 3, 4, 5 小时，TEM 图如下

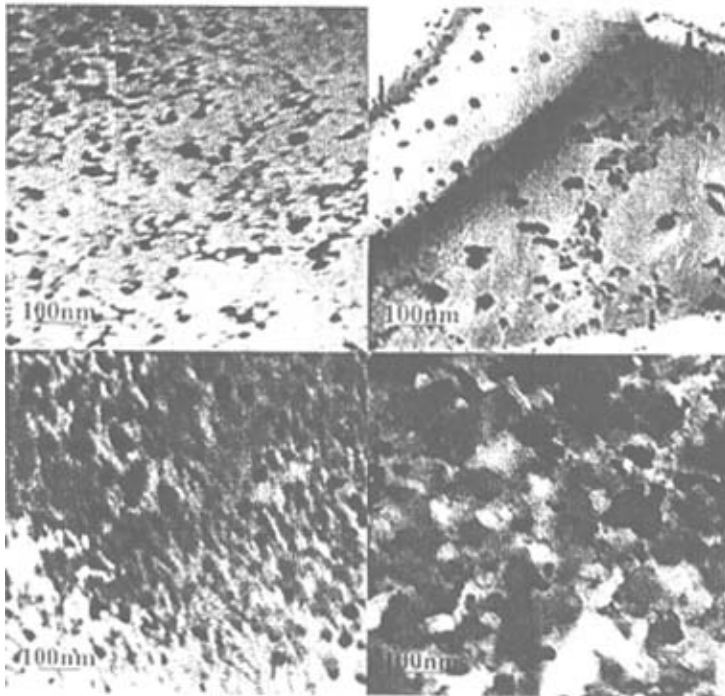


图 4.13 试样在 840°C 晶化 2, 3, 4, 5 小时后的 TEM 图

在晶化 2 小时后，颗粒大小 20-30nm 之间，晶化程度太低；晶化 3 小时后，颗粒大小在 40-60nm 之间，此时颗粒能有效阻止微裂纹的扩散，提高试样的机械性能，晶化 4~5 小时以后，颗粒过度长大，从后面的机械性能测试可知将影响试样的机械性能。所以晶化时间定为 3 小时。

4.3 微晶玻璃性能的研究

4.3.1 密度分析

微晶玻璃的密度常与原始玻璃不同，因为在热处理过程中发生小的体积变化，但这种变化不大，主要是有形成的晶相和残余玻璃相的体积所决定^[4]，微晶玻璃的密度将是其中出现的各种晶相以及玻璃相密度的加和函数^[5]，取决于总的化学组成，但其晶相及玻璃相的组成将具体确定微晶玻璃的密度。所以通过密度可间接反应微晶玻璃的晶化状况。由于 β -石英和二硅酸锂相的密度大于硅酸盐玻璃，所以随着晶化程度的升高密度增大。

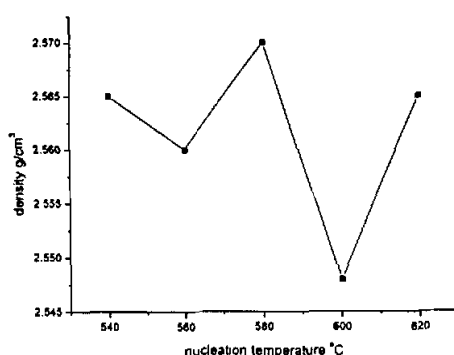
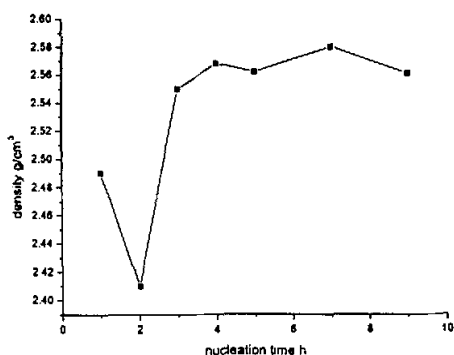


图 4.14 试样核化时间和密度的关系 图 4.15 试样核化温度和密度的关系

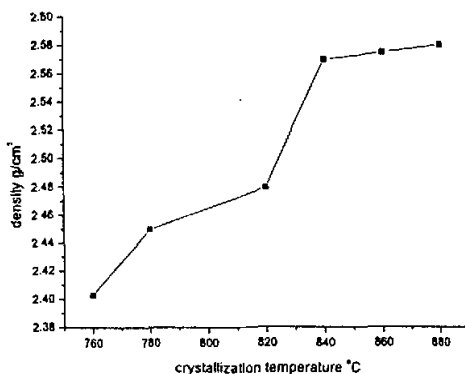


图 4.16 试样晶化温度和密度的关系

从图 4.14 中可以看出,当核化时间到 4 小时以后,试样的密度变化不大,说明 4 小时的核化时间能形成足够的晶核。而在 580℃核化时的密度最大,这说明在这个温度下能形成较多的晶核。随着核化温度的提高,密度有所下降,说明温度过高不利于晶核的形成或造成晶核的合并。

随着晶化温度的提高,试样的密度逐渐增加,晶相的形成使材料出现不同程度的体积收缩,密度有所增加。840℃以后,曲线变得较为平缓,试样过度晶化。

4.3.2 红外分析

红外光谱是由于极化率的变化而产生的一种吸收现象。被测样品入射红外辐射中某些频率的红外光线而导致振动能级的跃迁。当这种跃迁伴随有局部偶极矩变化时,便产生了红外光谱。因此它对分子的极性基团或化学键十分敏感。据相关文献的论述,无机玻璃的振动光谱主要取决与玻璃的网络形成体,网络修饰体对振动光谱的影响相对来说是次要的。在基础玻璃中, Si 原子成四配位,组成 $[SiO_4]$ 四面体,图 W0 是母体玻璃的红外吸收曲线,在 471, 782, 1050 cm^{-1} 处出现强吸收峰,其中 782, 1050 cm^{-1} 范围属 Si-O-Si 伸缩震动, 471 cm^{-1} 归属于 Si-O 弯曲震动。

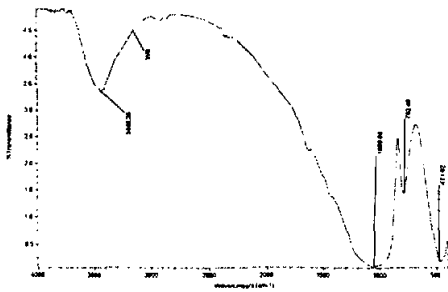


图 4.17 母体玻璃的红外光谱图

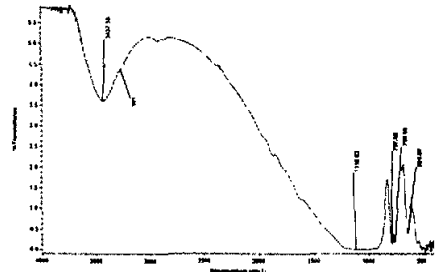


图 4.18 W1 580℃/3+840℃/3 处理后的红外光谱图

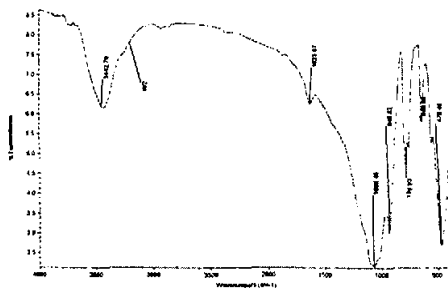


图 4.19 W2 580℃/5+840℃/3 处理后的红外光谱图

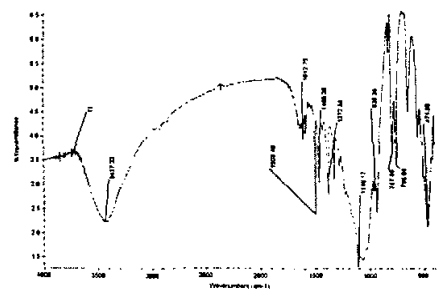


图 4.20 W3 580℃/9+840℃/3 处理后的红外光谱图

W1, W2 和 W3 是在 $580^{\circ}\text{C}/3+840^{\circ}\text{C}/3$, $580^{\circ}\text{C}/5+840^{\circ}\text{C}/3$ 和 $580^{\circ}\text{C}/9+840^{\circ}\text{C}/3$ 处理后的红外光谱曲线, 吸收峰分别在 $634, 760, 787, 1115\text{ cm}^{-1}$, $645, 776, 940, 1066\text{ cm}^{-1}$ 和 $755, 787, 935, 1110\text{ cm}^{-1}$ 处。

随着核化时间的增加, 各吸收带位置变化不大, 形状也相似, 这表明前后结构变化不大。当玻璃经过热处理后, 析出了 β -石英固溶体, 在 $900-1150\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现了 Si-O-Al 的伸缩振动。说明 Al 原子已经进入 $[\text{SiO}_4]$ 四面体内部部分取代了 Si 原子的位置。

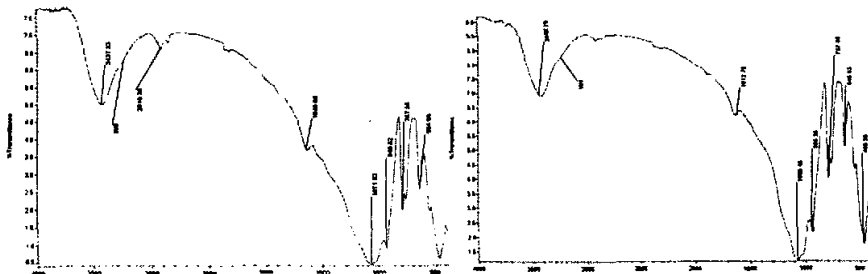


图 4.21 W4 $540^{\circ}\text{C}/4+840^{\circ}\text{C}/3$ 处理后的红外光谱图

图 4.22 W5 $580^{\circ}\text{C}/4+840^{\circ}\text{C}/3$ 处理后的红外光谱图

W4, W5 和 W6 是在 $540^{\circ}\text{C}/4+840^{\circ}\text{C}/3$, $580^{\circ}\text{C}/4+840^{\circ}\text{C}/3$ 和 $620^{\circ}\text{C}/4+840^{\circ}\text{C}/3$ 处理后的红外光谱曲线。

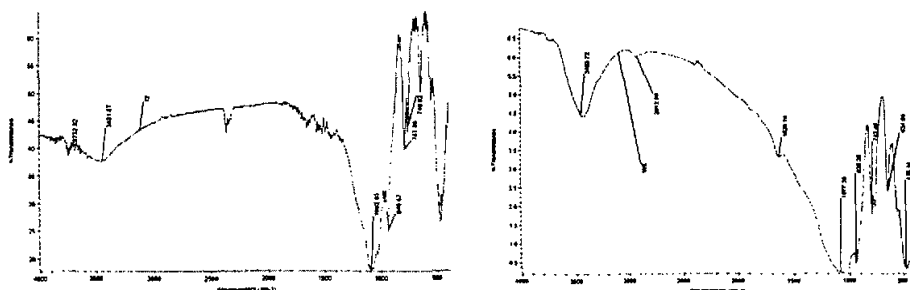


图 4.23 W6 $620^{\circ}\text{C}/4+840^{\circ}\text{C}/3$ 处理后的红外光谱图

图 4.24 W7 $580^{\circ}\text{C}/4+780^{\circ}\text{C}/3$ 处理后的红外光谱图

吸收带位置与之前的相比变化不大, 峰的形状变得尖锐, 晶化程度增加。

W7, W8, W9, W10 是在 $580^{\circ}\text{C}/4+780^{\circ}\text{C}/3$, $580^{\circ}\text{C}/4+820^{\circ}\text{C}/3$, $580^{\circ}\text{C}/4+860^{\circ}\text{C}/3$, $580^{\circ}\text{C}/4+880^{\circ}\text{C}/3$ 处理后的红外光谱曲线。

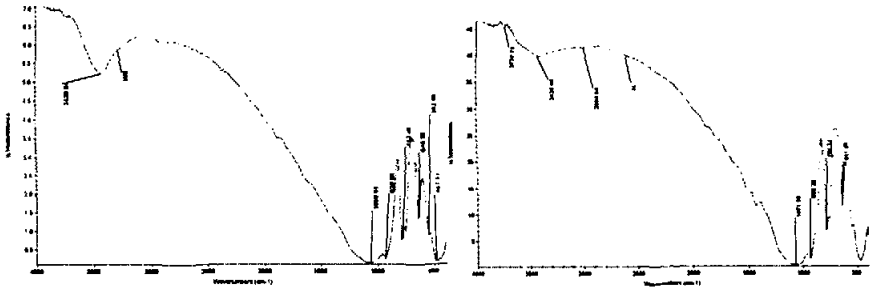


图 4.25 W8 580°C/4+820°C/3 处理后的红外光谱图

图 4.26 W9 580°C/4+860°C/3 处理后的红外光谱图

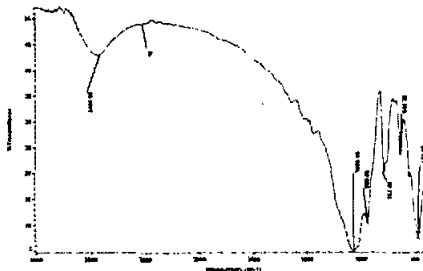


图 4.27 W10 580°C/4+880°C/3 处理后的红外光谱图

吸收带位置变化不大，说明晶化温度对 $[\text{SiO}_4]$ $[\text{AlO}_4]$ 的网络影响不大，峰更尖锐，说明晶粒长大，晶化程度提高。

表 4.1 各系统玻璃的谱峰频率及其对应的振动键

IR (cm^{-1})	化学键或结构集团振动形式
1150-900	$[\text{SiO}_4]$ 中 Si-O-Si(s) Si-O-Al(s)
1080-990	Si-O-Si(as-s)
930-950	Si-O $^-($ as-s)
800-760	O-Si-O(s), Si-O $^-($ s-s)
800-650	$[\text{AlO}_4]$ 中 O-Al-O(s)
400-500	$[\text{SiO}_4]$ 中 Si-O-Si(b)

as-s=反对称伸缩振动 s=伸缩振动 s-s=对称伸缩振动 b=弯曲伸缩振动

4.3.3 晶粒尺寸与机械性能的关系

X 射线照射试样的体积相同，晶粒尺寸越小，参与衍射的晶粒数目越多，衍射环上斑点数目越多，可以根据公式计算晶粒大小^[6]：

$$d=(VP\alpha\cos\theta/2Ln_{hkl})^{1/2} \quad (4.1)$$

式中：V—照射试样的体积，P—(hkl) 面的多重性因子， α —X 射线管焦点尺寸，L—焦点到试样的距离，n—衍射环上斑点数目。

当晶粒尺寸为纳米级时 (<0.1 μm)，衍射峰变得不尖锐，加宽了，根据衍射线条纹的加宽程度测量晶粒尺寸。

利用谢乐 (Scherrer) 公式：

$$d = (K*\lambda)/(\beta*\cos\theta) \quad (4.2)$$

计算粒径如表 4.2

表 4.2 根据谢乐公式计算的晶粒大小

晶化条件		760℃	780℃	800℃	840℃	860℃	880℃
晶粒尺寸 (nm)	β -石英相	--	20	40	51	76	85
	二硅酸锂	15	25	48	57	83	88

透射电子显微镜利用电子衍射反映材料内部显微结构，纳米相微晶玻璃的晶粒弥散分布在玻璃相的基体中，由于晶粒与非晶相在电子束下具有不同的衍衬，故可以区分，用来基本确定晶粒的大小、分布。

TEM 可以直观的分辨出晶粒的大小、形貌，可靠性较高。XRD 计算与 TEM 观察的晶粒度基本接近。

从 XRD 计算的结果可以看出，温度升高，二硅酸锂和 β -石英相晶粒的粒度均会变大，但是变化幅度不大，晶化体积会随之变大。

图 4.28 反映了晶粒大小随温度变化的关系，这里晶粒大小指二硅酸锂和 β -

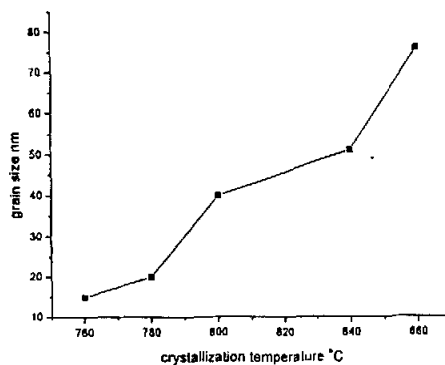


图 4.28 晶化温度和晶粒大小的关系

石英相晶粒大小的平均值，可以看出，温度升高，晶粒变大，但变化幅度不大，可能主要是因为选用较为合适的成核剂，形成大量分布的晶核，并且利用晶界阻碍晶粒的进一步长大，所以晶化温度可以在适当的范围内提高，以提高晶化体积，改善纳米相微晶玻璃的综合性能。

将试样在更高温度 ($>900^{\circ}\text{C}$) 晶化时发现，试样表面已经出现液相流动，说明玻璃已经开始软化，不宜在此温度以上进行热处理。

纳米相微晶玻璃的性能取决于成分和热处理制度，热处理制度的变化调整了纳米相微晶玻璃的显微结构和晶相组成，当化学组成不变时，不同显微结构和晶相可能造成材料物理性能显著的变化。随着晶化温度的提高，晶粒长大，而晶粒的大小将影响试样的机械性能，所以热处理制度的改变将导致机械性能的变化，大多数玻璃的弯曲强度或断裂模量约为 70MPa ，而纳米相微晶玻璃的强度可高达 $250\text{--}300\text{MPa}$ ，调整成分和工艺条件可以获得适当的强度，甚至更高。

将熔制成型好的玻璃试样经过制定的工艺条件进行晶化热处理，然后分别加工成 $5*5*80$ 和 $10*10*25$ 的试样，测试微晶玻璃的弯曲强度和抗压强度，图 4.29 反映了弯曲强度随晶相平均晶粒大小的变化关系，晶化热处理温度提高，晶粒长大，强度提高，主要是由于母体玻璃有非晶态向晶态转变，新晶相形成，微裂纹在体内的扩散受阻，但此时晶粒

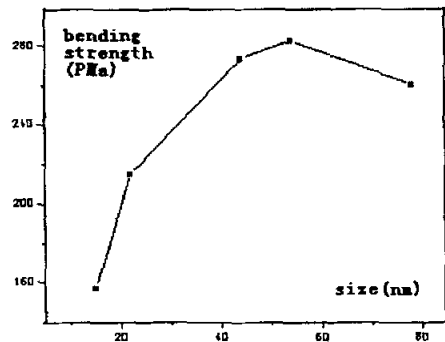


图 4.29 晶粒大小与弯曲强度的关系

比较小，一般均小于 30nm ，而且晶化体积不大，功能晶相对强度提高作用还未表现出，温度进一步升高后，强度骤然升高，晶粒变化 25nm 时，强度提高近 30% ，说明此时在晶粒长大同时，晶化体积也增加，晶粒弥散分布，故强度提高，继续提高晶化温度，晶粒增加不大（可能由于成核剂的模板作用，阻止晶体进一步长大），强度略微下降，分析原因，复合晶相之间不匹配程度提高，反而造成裂纹扩展，强度下降。可见纳米微晶的形成对强度的提高有显著的作用，而且伴随晶化温度的升高，强度还在进一步的提高，在最佳晶化温度范围内热处理，最高强度达到 280MPa ，比低温下的微晶玻璃和母体玻璃提高了 40% 和 130% ，所以影响因

素除了微裂纹长度减小和扩散受阻外，晶相形成提高了材料的弹性模量和不同晶相的比例也影响着最终纳米相微晶玻璃的性能。

根据 XRD 衍射图谱中不同晶相最强峰值的面积的计算比较不同的晶相在基体中的相对比例，图中可以分析出， β -石英体积的增加，导致强度的提高，另一方面，二硅酸锂晶相也提高材料的强度，但是由于在高温阶段二硅酸锂晶相晶粒容易粗大，导致材料的弯曲强度反而下降。

热处理温度影响着材料的显微结构，包括晶相的种类、晶粒大小、数目、分布，而这些显微结构又最终影响着宏观的性能，将热处理后的微晶玻璃试样加工成 $10*10\text{cm}$ 的块状，进行抛光处理，然后置于 10% 的 HF 酸中浸泡十分钟，在 HXD-1000 型 维氏硬度仪上测试。图 4.30 是试样的硬度随晶粒大小的变化，图中反映了与强度类似的变化趋势，说明晶粒的大小，分布，晶相种类是影响硬度的主要因素。

玻璃的硬度主要决定于原子半径、电荷大小与堆积密度，而微晶玻璃的硬度则取决于主晶相和残余玻璃相，不同的主晶相有不同的硬度，由晶体性质决定，晶相含量的多少（晶化体积）和晶粒大小也影响着最终微晶玻璃的硬度值，因此通过调整成核剂种类、含量及热处理工艺控制可以制备所需晶相、晶粒大小和晶化体积的纳米相微晶玻璃，

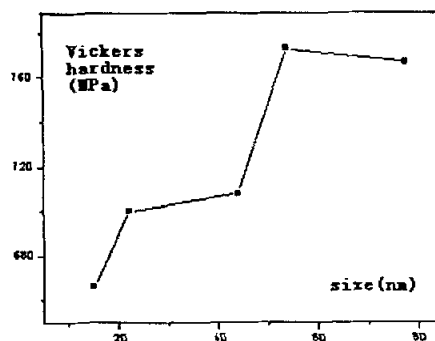


图 4.30 晶粒大小与维氏硬度的关系

其硬度值既能满足磁存储器基片的要求，又能够改善加工性能。

4.3.4 表面粗糙度

表面粗糙度是制备高性能存储基片材料的一个重要指标，盘片及记录材料的平整度决定于基片材料的性能，基片材料的表面粗糙度则由材料本身特性和后续抛光工艺决定，本实验侧重研究了材料本身性能对表面粗糙度的影响。

纳米相微晶玻璃有着均匀分布的尺寸在 40-60nm 的不同晶相的晶粒，在基体中起着弥散强化的作用，同时，这种特点使得微晶玻璃在后续加工过程中易加工、

易达到较高精度要求，而普通微晶玻璃则或因为硬度过大，或因为晶粒大，加工时易脱落等原因，达不到理想的表面粗糙度。

图 4.31 是试样的 AFM 图，经过抛光后，其表面粗糙度达到 5 μm 以下，母体玻璃在同样条件下抛光可达到 1nm 以下，如进一步提高抛光工艺条件，可以达到更好的表面粗糙度要求。

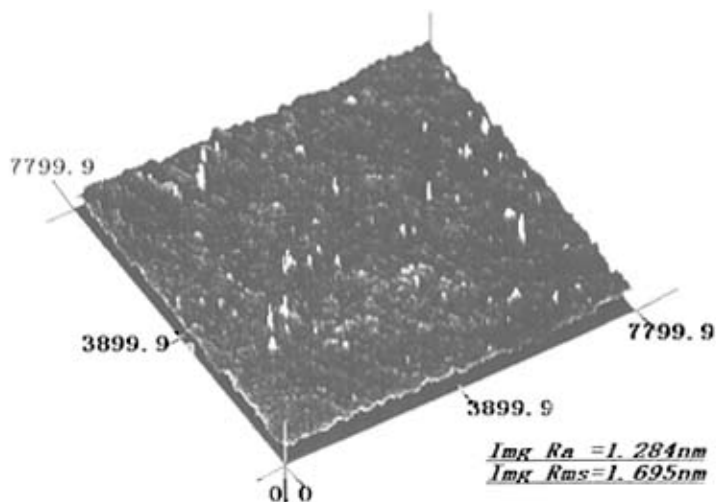


图 4.31 试样的原子力显微镜图

4.3.5 化学稳定性

微晶玻璃在受到化学浸蚀时，最初的影响发生在残余玻璃相上，而晶相由于有固定的结构，不易受到浸蚀，因为浸蚀涉及到氢离子和玻璃相中可动的阳离子之间的离子交换，通常是碱金属离子与氢离子之间的交换，接着是硅氧网络结构被水合过程浸蚀，玻璃相中的碱金属离子的大可动性和结合在晶相中的类似的离子相比，将使玻璃具有较大的反应能力，从而削弱了它的耐化学浸蚀能力。

欲提高微晶玻璃的耐浸蚀能力，一方面研究碱金属离子对化学稳定性的影响；另一方面尽量减少残余玻璃相的体积。

将各试样玻璃、普通微晶玻璃、纳米相微晶玻璃分别投入 80 $^{\circ}\text{C}$ 的 20%NaOH 和 H_2SO_4 各浸泡 10 小时和 24 小时，通过差减法测得被溶解的玻璃质量百分比可用于衡量玻璃化学稳定性（耐酸性和耐碱性）。

表 4.3 试样的耐酸耐碱性

侵蚀环境			被溶解的玻璃所占的质量百分比 ($\Delta W/W$ 初)		
试剂	温度	侵蚀时间	母玻璃	纳米微晶玻璃	普通微晶玻璃
20% NaOH	80℃	10 小时	0.337%	0.304%	0.276%
20% NaOH	80℃	24 小时	0.433%	0.377%	0.357%
20% H ₂ SO ₄	80℃	10 小时	0.0261%	0.025%	0.015%
20% H ₂ SO ₄	80℃	24 小时	0.037%	0.033%	0.028%

从表 4.2 可知, 试样玻璃和微晶玻璃的耐酸性要比耐碱性强; 晶化玻璃耐酸碱能力比玻璃强; 后期侵蚀速度比前期慢。纳米相微晶玻璃的耐酸和耐碱性均较普通微晶玻璃弱, 分析原因, 纳米相微晶玻璃微观上拥有更多的晶界, 表面能较高, 故抗化学侵蚀能力较普通微晶玻璃弱, 但较玻璃试样强。

根据以上性能测试可以汇总成如下表格, 其中反映纳米相微晶玻璃基片的综合性能:

	金属	玻璃		普通微晶玻璃			纳米相微晶玻璃
	NiP/Al	普通	强化	KGC	TS-10	TS-11	OW
密度	2.66	2.5	2.52	-	2.43	2.40	2.51
硬度 (MPa)	590	550	670	642.1	690	600	736
弯曲强度 (MPa)	115	122	132	192	300	280	282
弹性模量 (GPa)	72	73	83.5	-	93	90	104.6
热膨胀系数 ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	230	38	45	39	91	113	90
热传导率 (w/m.K)	117	-	-	-	2.5	2.5	350-1500
表面粗糙度 (nm)	-	-	-	2.7	1-3	1-3	1-5
最高使用温度 (°C)	-	-	-		800	780	800

参考文献

- [1] 麦克米伦 P.W., 微晶玻璃[M], 中国建筑工业出版社, 1988:42-52.
- [2] V.K.Marghussian,M.H.Dayi Niaki,Effect of Composition Changes on the Crystal- lization Behaviour and Properties of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}(\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O -K}_2\text{O})\text{Glass -Ceramics}[\text{J}]$, European Ceramic Society, 1995,15:343-48.
- [3] 方平安, 吴召平, 锂云母微晶玻璃热膨胀性能的研究[J], 硅酸盐学报, 2002,30 (1): 74 -76.
- [4] P.W. McMilan, Glass-ceramics[M]. London: Academic Press,1964.
- [5] M.A.马特维耶夫, Г .M.马特维耶夫,B.H.弗仑凯尔,玻璃化学与工艺学计算[M],中国建筑工业出版社,1978.
- [6] 王世中, 臧鑫士, 现代材料研究方法[M], 北京航空航天大学出版社, 1990: 259-62.

第五章 微晶玻璃的镀膜探索

5.1 微晶玻璃镀膜概述

5.1.1 微晶玻璃镀膜的意义

微晶玻璃作为磁存储基片有它的优越性，但是也有它的局限性，主要表现在如下几个方面：由于微晶玻璃是非金属材料，原有的 NiP/Al 盘的制造工艺不一定适合于微晶玻璃基板硬盘^[1]。

(1) 基板对溅射膜生长及膜的性质的影响。为了在非金属基板上溅射高密度的介质，必须采用与 NiP/Al 基板溅射不同的工艺。

(2) 玻璃的热导性能差，造成对 CoCr 合金的低矫顽磁力和高噪音，需改用新型记录介质或对衬层及润滑技术作相应的改变。

为了拓宽微晶玻璃作为一种廉价基板材料的应用，本文探究了在微晶玻璃上镀膜的可能性，主要研究化学镀银和镍、热丝法化学气相沉积金刚石膜和 sol-gel 法甩涂 BST 薄膜。

5.1.2 微晶玻璃的化学镀银和镍

银液配制是将硝酸银 3.5g，充分溶解于 60ml 的蒸馏水中，不断搅拌银液，缓慢加入氨水直至生成沉淀物继续添加氨水直至沉淀物完全溶解为止。添加 2.5g 的氢氧化钠溶液，此时溶液变成黑色，再加入氨水，直到使溶液变得再次清澈透明。还原液的配制是将葡萄糖 45g，酒石酸 4g 依次溶解于 1000ml 的蒸馏水中，煮沸 10min 后冷却至常温，此时再倒入 100ml 乙醇。将银液与还原液按容积 1: 1 的比例混合，混合液为黑色，形成镀液。将试样浸镀 10min。

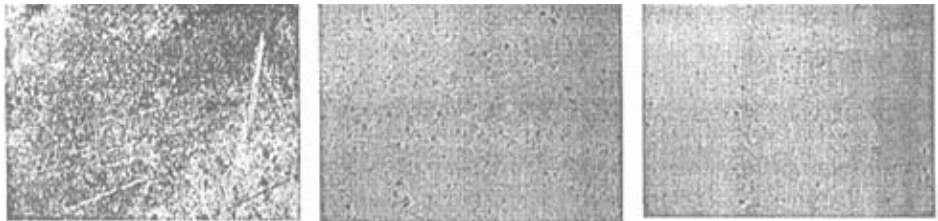


图 5.1 镀银的微晶玻璃基片的显微照片

镀镍溶液配制：将计算量的硫酸镍，硫酸钠，氯化镍，氯化钠等用热水溶解后倒入槽内。在另一容器内，将计算量的硼酸用较热的水溶解后倒入槽内，加水稀释至规定体积，搅拌均匀。若镀液中不溶性杂质比较多，则应过滤镀液；分析并调整镀液成分，然后电解试镀。电流密度在 $0.8\sim 1.5\cdot 10^{-2} \text{ A/m}^2$

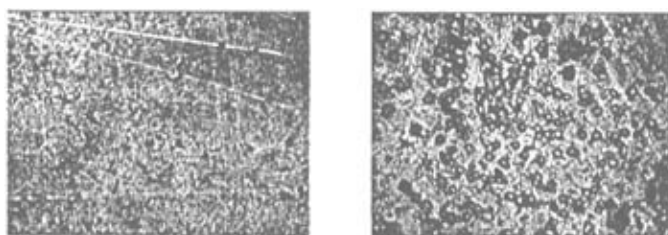


图 5.2 镀镍的微晶玻璃基片的显微照片

5.1.3 微晶玻璃的金刚石镀膜

采用热丝化学气相沉积法，气体由高纯氢气和高纯 CH_4 按一定比例混合而成，基片温度由热电偶控制，采用钨丝加热。总气体流量为 100sccm ，基片温度 $700\sim 1000^\circ\text{C}$ ，生长时间 $1\sim 5$ 小时。

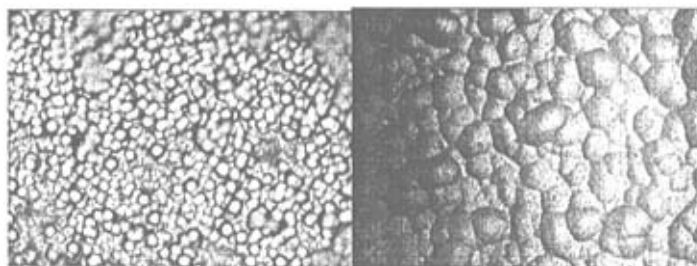


图 5.3 生长金刚石膜的微晶玻璃基片的显微照片

试样在镀上金刚石后，热传导系数有明显的提高，在 $350\text{W/m}\cdot\text{K}$ 左右，为以后微晶玻璃的应用提供了条件。

5.1.4 微晶玻璃的 BST 镀膜

以醋酸钡 $[\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COo})_2]$ {质量分数 $>99\%$, 分析纯}、碳酸锶 $[\text{SrCO}_3]$ {质量分数 $>99\%$, 分析纯}和钛酸四丁酯 $[\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4]$ {质量分数为 99.5% , 分析纯}作原料, 用两种溶剂的混合剂{质量分数 $>99\%$, 分析纯}共同作溶剂, 少量乙酰丙酮 $[\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3]$ {质量分数 $>99\%$, 分析纯}作稳定剂, 用 Sol-Gel 法制备了 $\text{B}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{T}$ 浓度为 0.05mol/L 的前驱液, 其过程为: 按一定物质的量比称量醋酸钡、碳酸锶, 混合于适量的混合溶剂中, 120°C 回流反应 3 小时, 并冷却到 80°C 。将对应量的钛酸四丁酯放入适量的溶剂中, 在 80°C 保温并充分搅拌 1 小时。将 Ba^{2+} , Sr^{2+} 离子的混合溶液加入 Ti^{4+} 离子的溶液中, 并加入适量的乙酰丙酮作为稳定剂, 在 80°C 搅拌 2 小时, 溶液为澄清透明; 冷却后可放置 3 个月以上仍然澄清。用所得的溶液作为前驱液, 在微晶玻璃片上用 Spin-Coating 方法在台式匀胶机上以甩胶速率为 3000r/min , 匀胶时间为 30s 的工艺制备了 BST 湿膜。湿膜先在 80°C 左右的红外灯下烘干, 然后以 0.5°C/min 的速率升温至 350°C 热解 20min , 反复涂胶和热解, 得到一定厚度的薄膜; 最后在 750°C 进行退火处理得到 BST 铁电薄膜^[2]。

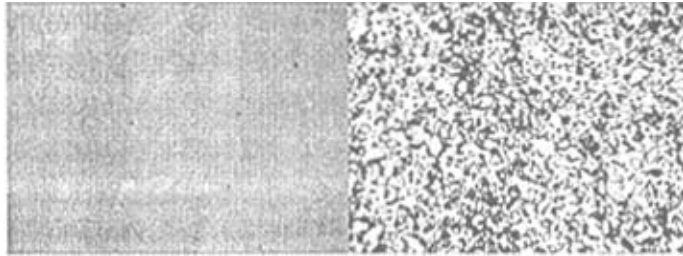


图 5.4 微晶玻璃片 BST 膜的形貌 图 5.5 硅片 BST 膜的形貌

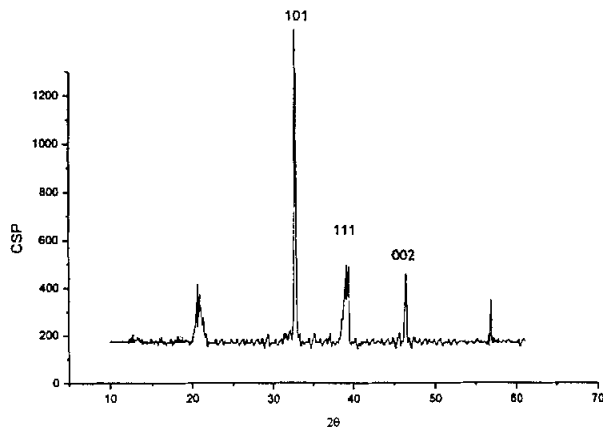


图 5.6 BST 薄膜的 XRD 衍射图

参考文献

- [1] 麦克米伦 P.W., 微晶玻璃[M], 中国建筑工业出版社, 1988:42-52.
- [2] 李坤, 陈王丽华等, 钛酸锶溶胶制备研究[J], 江苏石油化工学院学报, Vol.12 2000

第六章 结论

本论文完成了对纳米相微晶玻璃的各项研究，包括组成设计、成核剂种类的选择及其含量的确定、热处理制度的研究、晶化动力学过程的研究、性能的研究等工作，得到若干结论。

1. 复合成核剂比单一成核剂具有更为有效的成核效果，更能有效的促进相分离，获得精细的显微结构。实验中发现： $ZrO_2+P_2O_5$ 对以 β -石英相和二硅酸锂相为主晶相的微晶玻璃有良好的核化、晶化效果；实验和拟合结果显示： $4wt\%ZrO_2+2wt\%P_2O_5$ 能够有效地促进分相形成，降低析晶活化能，为纳米相的形成提供动力学的基础。

2. β -石英相和二硅酸锂相的析晶活化能分别为 92.75 kJ/mol 和 145.15 kJ/mol；Avrami 常数为 3.88，说明样品晶化是三维方向生长的。

3. 热处理制度对微晶玻璃的显微结构有很大影响。适当的成核温度能够形成大量均匀分布的晶核；晶化温度控制了析出晶体的种类，晶化体积的多少，晶粒的大小，在不同温度下晶化获得了不同性能要求的纳米相微晶玻璃。实验最后确定在 580℃核化 4 小时，然后在 840℃晶化 3 小时。

4. 本实验制备的纳米相微晶玻璃，经测试其性能如下：维氏硬度 736MPa，弯曲强度 280MPa 以上，弹性模量 105GPa，表面粗糙度小于 2nm，热膨胀系数 $70-120 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ，适合作为磁记忆存储器基片。

作者攻读硕士学位期间发表的论文

1. 姜盛瑜, 张建成, 顾峰, 王华, 锂铝硅酸盐微晶玻璃磁盘基片的研究, 硅酸盐通报, 已录用
2. 王华, 张建成, 顾峰, 沈悦, 姜盛瑜, 刘健敏, 磁存储器之纳米相微晶玻璃基片研究, 功能材料, 已录用
3. 张建成, 姜盛瑜, 王华, 顾峰, 沈悦, 具高强度磁盘用的双层结构型的纳米相微晶玻璃基板, 专利, 200310108398.2
4. 张建成, 王华, 顾峰, 沈悦, 姜盛瑜, 磁记录存储器介质用玻璃基板材料及其制备方法, 专利, 200310122761.6

致 谢

在本论文即将完成之际，衷心感谢导师张建成教授。张老师渊博的学识和严谨的治学作风，诲人不倦的师德和忘我的工作精神给我无形的鞭策，几年来，在思想、学术和生活等各方面都得到了张老师的关怀和帮助，在此特向张老师表示衷心的感谢！

在实验过程中，得到了顾峰老师、沈悦老师热情无私的指导和帮助，光机所陈树彬先生在实验上提供了很大的方便，在此表示衷心的感谢。还要感谢同济大学殷俊林老师、本系潘璋敏老师、杨黎明老师等在测试上给以的帮助。

特别感谢课题组周小安、杨志刚、张金刚、聂波、李师新等同学的热情帮助，他们使得实验室工作轻松愉快。

感谢陈昊瑜、何亮、晏刚、王昆黍、张奇、楼燕燕、方云英、陈龙、曾智江、雷平水、徐菁、倪波瑜、刘龙春、顾蓓蓓硕士以及苏青峰、彭东文、李万万博士在学习和生活上的关心与支持。他们的勤奋好学激励我更加努力！

最后，还要特别感谢材料系的领导和所有的任课老师对我的谆谆教诲，感谢家人对我的大力支持。

姜盛瑜

2005年2月