

工科化学教材改革专辑

工程化学介绍

(第四辑)

浙江大学教务处教材科

一九九二年六月

编者的话

恰好是两年前,在浙大举行了首届“工程化学教学教材研讨会”。为了进一步推进工程化学教学,不断提高教学质量,那次会议酝酿成立了“工程化学联络组”,负责加强联系,及时总结、交流教学经验和教学资料,开展教学、教材的研讨活动。

联络组根据部分院校的建议,决定把教材中涉及的一些工程实际问题,编写一些参考资料,以便扩大知识面,了解专业,更好地理解工科化学共同的、基础的内容,更自由地做到“深入浅出”。会后收到这方面的文稿 33 篇。第二届“工程化学教学教材研讨会”筹备组又征集了对工程化学课程教学目的、教材内容、教学方法、实验教学、科研等方面的研究论文 24 篇,编成了现在这个集子。除个别文稿经修改、整理外,大多仅作了文字上的加工。这本集子每篇文章的字里行间,渗透了作者们辛勤耕耘的汗水和对工科基础化学教学改革的精神,是作者们共同努力的成果。在收到的来稿中,还有赵家修,黄剑聆、沈和娟等同志的几篇论文,考虑到这些论文涉及的问题较专门化,宜在专业刊物上发表,本集子未予收入。

由于陈林根老师教学、科研任务十分繁重,这本集子编辑的许多具体工作就由我们承担了。由于编者学识浅薄,一定有许多不当之处,敬请各位读者指正。

编者

1992 年 6 月于杭州

目 录

1. 物质层次概念及其在教学中的意义	陈林根(1)
2. 激光与激光微化学	陈林根, 陈万喜(3)
3. 化学气相淀积的原理及应用	高铁男, 陈金龙(5)
4. 润滑剂的种类, 作用和润滑原理	汪之洪(10)
5. 活性炭处理废水的原理	钱德安(14)
6. 基础化学教学中关系式 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 引出的探讨	张秀芳(16)
7. 液体推进剂化学	林道萃(18)
8. 无机物和有机物显色的原因	沈和娟, 陈金龙(21)
9. 表面活性剂及其在去油污中的应用	平磊(29)
10. 天然水体的中和能力	徐红(32)
11. 废水处理的气浮法原理	邱金法(34)
12. 表面活性剂在电镀液中的作用	王一兵(41)
13. 配合剂在电镀液中的作用	盛桂芳(43)
14. 配合剂在工业上的应用	倪静安(45)
15. 配合剂和人体健康及药物	倪静安(51)
16. 电化学传感器原理	邵月凤(56)
17. 反渗透原理及其装置	傅希贤(59)
18. 燃料电池	蒋纛(65)
19. 钢铁发蓝	张崧(67)
20. 钢铁磷化	张彦芳(69)
21. 陶瓷概念的扩展及若干新型陶瓷材料	陈金龙, 吴大庆(71)
22. 涂料(油漆)的基本知识	程佩珞(76)
23. 氧指数和阻燃剂	忻永和(83)
24. 抗氧剂与光稳定剂的防老化作用	杨桂荣(87)
25. 金属陶瓷的特性和应用	刘希英(93)
26. 玻璃钢	禹尚仁(96)
27. 阳极氧化装置及其原理	邵月凤(99)
28. 电解抛光	白树林(101)
29. 偶联剂的应用举例	赵家修(106)
30. 塑料电镀	平磊(108)
31. 电镀装置及影响电镀的工艺因素	陈嘉华, 陶文才(111)
32. 钢的渗碳与氮化	陈金龙(115)
33. 金属电刷镀和非金属电刷镀技术	张绍先, 肖南溪(119)

34. 工程化学是“普化”改革的成果·····	赵家修、马秀英(125)
35. 《工程化学实验》(初稿)编写说明·····	杨桂荣(128)
36. 注重培养工程意识,搞好工程化学教学·····	丛锦华(130)
37. 对《工程化学》教材、教学的一些思考·····	唐惠英(133)
38. 改变传统方法,尝试工程化学特有的教学方式·····	纳海莺(135)
39. 在导弹工程专业中进行“推进剂化学”教学的尝试·····	林道萃(138)
40. 我校试用《工程化学》的情况·····	管获华(140)
41. 对过渡金属碳化物性能解释的商榷·····	王俊珍(141)
42. 工程化学绪论课之我见·····	宋维彬(143)
43. 在工程化学教学中我是怎样培养学生辩证唯物主义观点的·····	宋维彬(144)
44. 《工程化学》教学思想和方法之浅见·····	蔡训织(146)
45. 《工程化学》课的试讲情况及粗浅体会·····	邵月凤(149)
46. 《工程化学》课程教学探讨·····	刘军坛(152)
47. 使用《工程化学》进行教学的一些体会·····	程佩珞(154)
48. 《工程化学》教学实践的体会·····	陈嘉华(156)
49. 《工程化学实验》亟待完善·····	程佩珞(158)
50. 化学平衡常数·····	宋维彬(159)
51. 金属性与非金属性的一种量度·····	林道萃(163)
52. 教学科研相长,适应工程化学教学·····	刘桂珍、于锦(165)
53. 稀土元素在有色金属材料中的作用·····	邱金法(167)
54. 基础课教师要争取多搞科研·····	程佩珞(170)
55. 关于游龙现象实验的说明·····	张崧、张彦芳(171)
56. 汽车尾气对大气的污染及控制·····	韩玉麟、沈和娟(172)
57. 锂电池聚合物膜的制备与研究·····	管获华等(177)

物质层次概念及其在教学中的意义

陈林根

(浙江大学)

物质是化学和工程技术学科共同的研究对象。把物质划分成层次,有助于对物质的认识 and 进一步研究,它是工程技术人员和化学工作者的共同语言,是化学联系工程实际的第一座关键桥梁。

一、物质层次的划分

众所周知,宏观、微观和宇观是人类对自己周围的物质世界划分的层次。我国著名科学家钱学森在 1989 年第 10 期的《哲学研究》上又建议增加微观下面的渺观和宇观之上的胀观两个层次。这样,物质可分为五个层次,列表于后。

层次	典型尺度	过渡尺度	例	理论
胀观	10^{40} 米	3×10^{30} 米	银河星系	
宇观	10^{21} 米	3×10^{11} 米	太阳系	广义相对论
宏观	10^2 米	3×10^{-8} 米	兰球场	牛顿力学
微观	10^{-17} 米	3×10^{-27} 米	大分子 基本粒子	量子力学
渺观	10^{-36} 米			超弦
?				

上述五个层次及其过渡中的任何一个,又有若干亚层次。例如,化学研究宏观层次与微观层次的过渡及微观层次,又有分子、原子、质子、中子和电子等几个亚层次。

二、物质层次概念是能被学生所接受的科学概念

“物质层次”这个概念虽在基础化学教材中不常见到,但这在 1984 年将该概念引入《工程化学》教材前,我们就在报刊书籍中看到过关于“物质层次”这个字眼,例如“分子层次”、“原子层次”。在工程化学教学实践中,我们认为它也是非常易被学生所接受的一个必要概念。

“层次”是事物分类的一种常见方法。幼儿、儿童、少年、青年、中年、老年是人类对自己年龄划分的几个层次。小学生、中学生、大学生、硕士生、博士生又是学历的几个层次;中学生又有初中生、高中生,大学生又有本科生、专科生之分;各学历中还有一年级、二年级……。这样来类比“物质层次”概念,学生是容易接受的。

学生接受“物质层次”概念并非是盲目的,因为符合他们已有知识的认识过程。我们人类首先感知的是宏观层次物质,然后向大的方向发展是宇观层次物质,向小的方向发展是微观层次物质。再向两头伸展是胀观和渺观,在逻辑上是十分自然的。

钱学森用物理学中三个常量,即万有引力常数 G , 光速 c 和普朗克常数 h , 用公式 $\sqrt{\frac{h}{2\pi} \cdot \frac{G}{c^3}}$ 导出了渺观层次物质的典型尺度为 $10^{-36}m$, 然后与中子、质子等微观基本粒子的尺度 $10^{-17}m$ 比较相间 $10^{19}m$, 再扩展到宏观、宇观和胀观的。

三、在基础化学教学中引入“物质层次”的意义

在基础化学教学中,引入“物质层次”概念,不仅被学生接受,而且也启迪了学生思维,开发了学生潜在的智源。

首先在讲述人类认识从宏观向微观、宇观两个方向发展并引伸到胀观、渺观的过程中,我们可以引导学生加深对“实践第一”和“认识无止境”的唯物主义观点的理解,用“学无止境”去激励年轻人的求知欲,诱导他们向科学的高峰一步一个脚印地去攀登、探索,不满足于现有的一知半解,陶冶宽广的胸怀和高尚的情操。

同时,在讲述物质层次划分的相对性和适用理论时,还能加深学生对“度”、“条件”、“具体情况具体分析”、“不能绝对化”等辩证观点的理解。例如,表中所述的“层次”和对应的“理论”启示我们任何理论都有局限性,应用时都有条件。牛顿力学解释宇观和微观层次物质运动碰到了困难,量子力学和广义相对论也不是物质运动理论的顶峰。再例如表中所述的“典型尺度”、“过渡尺度”和“例”中,应诱导学生,不能把物质和事物的分类绝对化,亿万种物质,用几个层次,几十个亚层次来分类,只是为了研究方便。有了这个观点,就不会有学生拿了一个在两个典型尺度中间的物质,例如一个 $3 \times 10^{-8}m$ 的大分子实例来问您:“它到底是属于宏观层次还是微观层次。”对液晶态也好理解了,对 $FeCl_2$ 、 $FeCl_3$ 的熔点高低,硬度大小也不会去死记硬背了,更不会去死钻类似“电子在节面上是怎样通过的?”问题了。

当然,为了加强“物质层次”的教学效果,作为教师,我们应该在各章各节的内容中,找出一些涉及辩证理解的问题,经常考考学生。比如,在讲到碰撞理论和过渡状态理论时,你就可提出“这两种理论是不是对立的?水火不相容的。”

总之,物质层次概念在绪言中引入不仅是必要的而且是有益的。

激光和激光微化学

陈林根 陈万喜

(浙江大学)

激光 Laser 是“Light amplification by stimulated emission of radiation”(通过光的受激发射的光放大)的缩写,其本身就已极其简略而又确切地解释了激光及激光器的工作原理。

自 1960 年 6 月美国人梅曼制成了世界上第一台红宝石激光器以来,根据各种不同的需要已研制出许多种类的激光器。依工作物质的不同,有固体激光器、半导体激光器、气体激光器、液体激光器等;而从产生的激光波长来看,从最长波长的远红外激光器到最短波长的远紫外激光器以及 X 射线激光器等均已研制成功。

不同类型的激光器,其一般结构、激励方法及其特性有所区别。下表列出了一般激光器的种类及其激励方法。

表一:普通激光器的种类及激励方法

激光器种类	一般工作范围(微米)	一般激励方法
固体	0.6~3	光学
气体 (a)单原子	0.2~3	辉光放电和弧光放电
(b)分子	2~100	辉光放电
(c)金属蒸汽	0.2~0.6	辉光放电
液体有机染料	0.3~1.2	闪光灯及激光器
半导体	0.3~31	电场
化学	2~100	化学反应

关于各种激光跃迁过程的详细分析、辐射波长以及每一种激光器的特性等可进一步参见一些参考书。

激光器发明以来,其应用也得到了极其迅速的发展。由于激光器具有亮度高,单色性好,方向性强,尤其相干性好的特点,因而广泛应用于各个领域。如,激光加工,激光通信,全息照相、激光核聚变、激光分离同位素、信息处理、医疗、育种以及激光武器等等。激光技术已成为当今先进科学技术之一。

激光的产生机理比较复杂,但共同一点都是外界能量激发激光器中的工作物质,致使电子能级跃迁,产生激光。例如分子气体激光器中的工作物质是气体,提供外界能量的可以是

电场产生的辉光放电。电子在分子中的能级可处于不同的电子态,处于能量最低能级的电子态称为基态,依次为第一激发态、第二激发态……。随着分子内原子的振动、转动,同一基态电子或激发态电子还可处于不同的振动能级、转动能级。电子在同一电子态(例如基态)的不同振动态间可以跃迁,在不同电子态(如基态与某激发态)的不同振动态间也可发生跃迁。所谓“第一类分子激光器”是利用同一电子基态的不同振动态之间的跃迁,振荡产生在中红外或远红外波段($5\sim 300\mu\text{m}$)。“第二类分子激光器”则振荡于不同电子态的振动态之间,振荡产生的波长位于可见光或紫外光区域。

二氧化碳激光器是为数众多的分子激光器的代表。它是目前效率最高(可达20%),连续工作功率最大(可达数千瓦)的激光器。二氧化碳激光器的工作范围(产生的激光)在红外区域。 CO_2 激光器可采用 CO_2 、 N_2 和He的混合物,振荡发生在 CO_2 的两个振动能级之间,其工作波长通常当作 $10.6\mu\text{m}$ 。 N_2 和He的存在,大大提高了激光作用的效率,因为 N_2 和He中的电子在放电管中也可受到激发,它们帮助 CO_2 分子中的电子实现转动能级上的跃迁。同时He还对二氧化碳有冷却作用,可用来防止二氧化碳温度上升。

由于激光的高亮度、高单色和可调谐等特性,自引入化学领域以后,不但给光化学研究带来了革命性进展,而且也开拓了许多全新的研究领域。例如,研究化学反应微观机理的分子动力学,就是在激光技术和分子束技术的直接激励下,才在近十多年得到蓬勃发展的;又如,利用激光直接激发、控制化学反应,从而产生了激光化学这一学科分支。

激光化学的早期研究集中于气相反应,主要是通过激光的高亮度和单色性来实现分子的高选择性激发,从而诱导并控制一些通常不易实现的特殊化学反应,如光学催化、光学聚合、光学合成、光学提纯和光学分离等。其中一个典型的应用则是激光分离同位素技术。

近几年来,激光化学又扩展到表面多相反应。例如,把光束聚焦到气固相表面的一个极小区域来引发和控制化学反应,从而开辟了一个新的研究方向——激光表面微化学(Laser Micro-Chemistry)。

激光微化学表面加工是电气、仪表、光学和机械系统朝着提高复杂性和微型化方向发展的一个关键问题。利用激光微化学的淀积反应,已经成功地将许多金属、半导体、耐高温材料和绝缘材料淀积于各种衬底材料上。例如应用烷基金属化合物光解来淀积镉、锡、铝、锌、镓和锗等的技术已在实验室中获得成功。在这些研究中,使烷基金属分子在衬底表面附近产生过饱和蒸气,用波长为 $260\sim 275$ 毫微米的激光源来聚焦定域分解吸附在衬底表面某点上的烷基金属分子,产生小的金属原子团,而这些原子团起着结晶中心的作用,进一步结合从周围气体中撞击到衬底表面的被分解的金属原子,形成薄膜生长,达到高度定域淀积。

另外,激光也可用来引发一些反应,通过这些反应来清除材料表面难以用一般方法来清除的物质。激光还能用于熔合或把两种微观尺寸的固体物质扩散混合。

可进一步参考的文献

1. Summaries of Papers, 1988, CLEO(Conference on Lasers and Electro-Optics)
2. Laser Processing and Diagnostics II, Ed. by D. Bauerle, K. Kompa, L. Laude, (Physique, Les Ulis 1986)
3. Chemical Processing with Lasers, D. Bauerle, (Springer-Verlag 1986)

4. *Laser Processing and Diagnostics*, Ed. by D. Bauerle, (Springer-Verlag 1984)
5. *Laser Controlled Chemical Processing on Surfaces*, Ed. by A. Johnson et al., (North-Holland New York 1984)
6. *Laser Microchemistry and Its Application to Electron-Device Fabrication*, R. Osgood Jr., *Ann. Rev. Phys. Chem.* 77, 1983.
7. A Review of Laser-Microchemical Processing, D. Ehrlich and J. Y. Tsao, *J. Vac. Sci. Technol.* B1(4), 909, 1983
8. [意]O. 斯维托尔著, 吕云仙等译,《激光原理》科学出版社 1983
9. [英]比斯利著, 曹秋生译,《激光及其应用》国防工业出版社 1976
10. [英]J. E. 哈里著, 北京光电技术研究所情报室译,《工业激光器及其应用》机械工业出版社 1980
11. 钟立晨, 丁海曙著,《分子光谱与激光》电子工业出版社 1987

化学气相淀积的原理及应用

高铁男

陈金龙

(天津理工学院) (浙江广播电视大学)

(一)

化学气相淀积(简称 CVD, Chemical Vapor Deposition)是近二十年来发展起来的制备无机材料的新技术、新工艺。已广泛地应用于制备与纯化物质,研制新晶体,淀积各种单晶、多晶或玻璃态薄膜材料。这些材料是高纯的,或是在高纯材料中有意掺入某种杂质形成的掺杂材料;就种类来说,可以是金属、氧化物、硫化物、氮化物、碳化物,或是 III—V、II—VI、IV—VI 族中的二元或多元的元素间化合物(甚至化学组成可以是渐变的)。

由于化学气相淀积是制备各种无机薄膜材料的重要手段,而这些薄膜材料因其各自的特殊功能在许多新技术领域中起着关键的核心的作用,从而与种种新技术有着密切的联系。

在现代电子工业中, CVD 工艺用于制备电子工业所需的高纯金属和其他高纯材料,如高纯硅、高纯的 X 射线的靶材料的触点,电极材料与电阻、电容元件的氧化物薄膜。化学气相淀积高纯硅的问世曾引起电子工业的一场革命(集成化),而在集成电路向大规模集成化发展的进程中,化学气相淀积仍在起着重要的作用。

半导体光电技术的出现如同晶体管问世一样,将对电子技术领域有重大影响并将推动整个科学技术的发展。这一领域所要用到的材料大多是 III—V、II—VI 族化合物半导体及其

固熔体,这些化合物具有高熔点、高离解压、化学配比难以控制等特点。CVD 是制备这些化合物最常用的方法之一。

在太阳能利用方面,利用无机材料的光电转换功能制备太阳能电池时,几乎要把全部材料制成薄膜形式,CVD 是最主要的制备技术之一。由于 CVD 工艺设备简单、操作稳定、生产能力高,既可制备单晶膜又可淀积成多晶形态,质量易于保证,较之其他工艺,CVD 或许更有前途因而倍受青睐。

光导纤维的研制成功是光纤通讯得以实现的关键。石英玻璃光导纤维制备的关键步骤是石英玻璃预制棒的制备,要求用它制得的光纤纯度极高,而且芯料折射率有特定的均匀分布,制得预制棒之后需烧结拉制成几千米的细丝(直径 $100\sim 150\mu\text{m}$),然后进行多次涂复。CVD 法能很好地适应这一工艺要求而发挥了其独特的功能。

研制新超导材料尤其是高转变温度超导材料是发展和应用超导技术的关键。CVD 在超导技术方面也发挥了重要的作用,这是因为 CVD 能合理地控制淀积层的化学计量,淀积速度快而使得新超导材料研制取得进展。

至于 CVD 技术用于生产各种保护层如耐磨硬质涂层、耐磨蚀耐浸蚀涂层,耐热涂层等已有相当长的历史。

除了以上几方面外,CVD 已扩展到核反应器,宇航技术工业、医学修复术、增强纤维等方面,因此有关 CVD 的基础研究和推广应用将会在经济建设中发挥越来越大的作用。

(二)

所谓化学气相淀积,是使反应物(工艺上称为源物质)以气态形式导入反应区(称为淀积区)在固体物质(称为衬底或基体)上进行反应生成固态淀积物的过程。

源物质可以是气体,也可以是液体或固体。气体源物质可直接导入(必要时需用惰性气体稀释)淀积区。对于液体或固体源物质,则需通过气化(源物质若在较高温度下有较大饱和蒸气压时)或设置源区反应(当源物质饱和蒸气压随温度变化不大时,用气体反应剂与源物质反应)形成了气态物质后,经化学迁移或用载气导入淀积区。

在实际应用上已形成了多种反应体系及相应的技术。

一、淀积反应

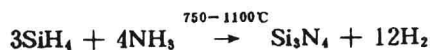
按淀积反应来看,大致可以分为热解反应、化学合成反应和化学输运反应等体系。

1. 热解反应

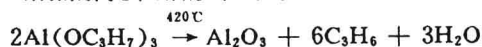
热解即化合物的热分解。热解法一般地是将衬底置于单温区炉内,在真空(真空淀积)或者惰性气氛下加热至所需温度,导入反应剂气体使之发生热分解,在衬底上淀积出固体材料。热解法的关键是选择源物质和热解温度。选择源物质时除考虑到其蒸气压与温度的关系外,要特别注意在热解温度下分解产物中,固相只能是所需要淀积的物质,而不能有其他夹杂物。例如淀积半导体材料时,就不能夹杂碳的淀积。通常考虑的源物质有以下几种:

(1)氢化物:氢化物的 $\text{M}-\text{H}$ 键的离解能和键能都较小,热解温度较低,唯一的副产物是无腐蚀性的 H_2 。如:

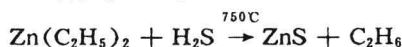
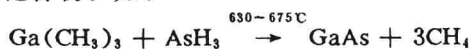




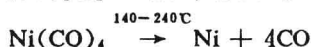
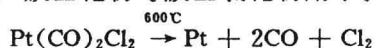
(2)金属有机化合物:由于金属的烷基化合物中的 M—C 键键能小于 C—C 键键能,元素的氧烷中 M—O 键键能小于 O—C 键,所以可以分别广泛地用于淀积金属膜和氧化物膜。例如:用三丁基铝和三异丙基铬热解淀积铝膜和铬膜,铝的氧烷用于淀积 Al_2O_3 膜:



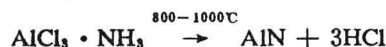
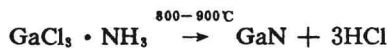
(3)金属有机物与氢化物相互作用热解在各种半导体或绝缘体衬底上制备化合物半导体材料及 I—VI 族元素间化合物。如:



(4)气态配合物、复合物:如羰基化合物与羰基氢化物用于淀积贵金属和过渡金属:

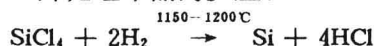


氮配合物热解制备氮化物:

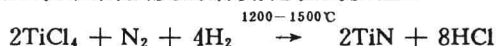


2. 化学合成反应

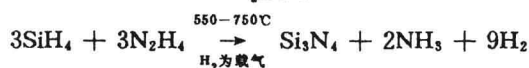
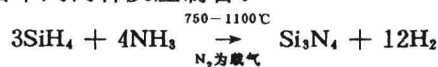
化学合成反应是由两种或多种气态反应剂在同一热衬底上相互反应淀积生成固体材料层的淀积反应。例如电子工业上外延硅单晶的反应:



又如在硬质合金刀具上淀积高强度耐磨氮化钛的反应:



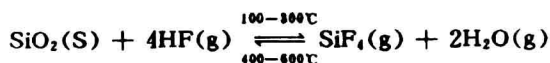
由于一种无机材料可以用不同的源物质以多种化学合成反应来制备,例如,在硅半导体器件表面氮化硅钝化膜可由下列两种反应制备:



这就使得化学合成反应的应用更为广泛。除了淀积金属和半导体外还可以淀积绝缘层,除了单晶外延外,还可淀积多晶态或玻璃态淀积层。化学合成反应外延硅片时,还可通过在反应剂中掺入微量磷和硼(磷杂质源,硼杂质源还可以是不同状态的不同化合物)来制备 N 型和 P 型半导体(掺杂),这已为大家所熟知。

3. 化学输运反应

化学输运反应的特点是:一、以所需物质为源物质;二、淀积是以合适的气体介质(工艺上称为输运剂)和输运反应来实现的。所谓合适的输运剂,就是它使得源区反应(输运剂与源物质的反应)和淀积反应互为逆反应,而且它们的 ΔG° 值都较小,平衡常数接近于 1。只要在源区和淀积区之间造成一个不大的温度梯度,源区反应生成的气态物质经化学迁移或用载气输运至淀积区后即发生逆向反应,使源物质重新淀积出来。以封管法在硅片上淀积 SiO_2 为例, HF 气体在较低温度下与源物质 SiO_2 形成 SiF_4 气体:



迁移到较高温度下的淀积区时,又在硅片衬底上淀积出 SiO_2 膜。HF 在反应中并无消耗,引起了反复输运的作用,故而称为化学输运反应。

二、CVD 的装置及技术

按反应器结构的不同,CVD 可有开管气流法、热丝法、封管法等几种装置及技术。

1. 开管气流法

开管气流法的特点是用不参与反应的气体作载气连续地供气及排气以实现源物质的输运。由于至少有一种反应产物连续地从淀积区排出,使得反应总是处于有利于淀积物形成的非平衡状态。

开管气流法的反应器主要有立式(图 1)、水平式(图 2)和筒式(图 3)等三种形式。根据反应体系的不同和反应过程的要求,反应器又可分为单温区的(图 2、3)双温区的(图 1)或多

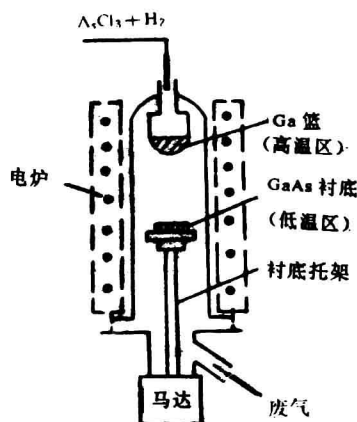


图 1 砷化镓立式外延炉(双温区)

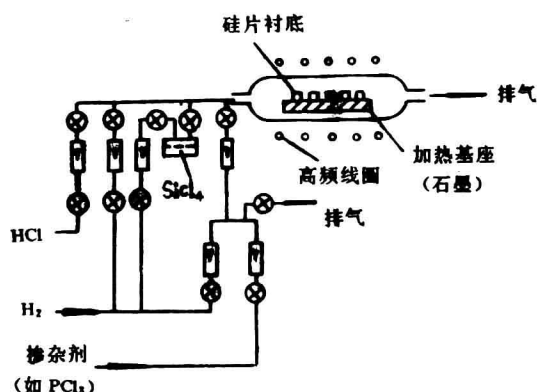


图 2 四氯化硅外延单晶硅(水平式、单温区)

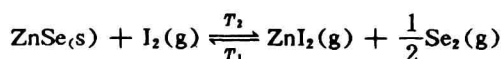
温区的,并附加各种不同的供气系统(图 2、3)

开管气流法的优点是取样方便,同一装置可反复使用,工艺条件易于控制,结果重现性好。

2. 封管法

封管法多用于化学输运反应系统。把一定量的反应剂(源物质和输运剂)与衬底分别置于反应管两端(先抽真空,送入输运剂后将反应管熔封),将反应管置于双温区炉内,使两端间造成一个温度梯度,反应剂从源区输运到淀积区后,在衬底上淀积出来。

如 I—VI 族化合物单晶生长多采用封管法。图 4 即是封管法制备 ZnSe 单晶的工艺过程。在盛碘安瓿用液氮冷阱冷却下加热反应管并抽真空,达到真空要求后用氢氧焰熔封虚线 1 处;撤去液氮冷阱,碘升华转至反应管到一定量后,熔封虚线 2 处。用石英棒调节锥端(淀积区)在炉中的位置,造成 $T_2 - T_1 = \Delta T = 13.5^\circ\text{C}$,锥端温度梯度约为 $2.5^\circ\text{C}/\text{cm}$,让 ZnSe 单晶淀积出来:



3. 热丝法

热丝法可采用开管气流法的形式(图 5),也可采用封管化学运输的形式,但热丝法的装置淀积区是一根被加热的热丝(热带或热棒),淀积反应就在热丝(或热带、热棒)上进行。最早被冶金部门用于淀积高纯金属(钨、钼等)。随着科学技术的发展,热丝法经改进和发展,亦用于制备其他材料,如以高纯 SiHCl_3 或 SiH_4 淀积高纯硅等。现在有人在研究直接用此种方法淀积单晶硅。

除了上述三种装置及技术外,CVD 还有另外一些类型的装置和技术。

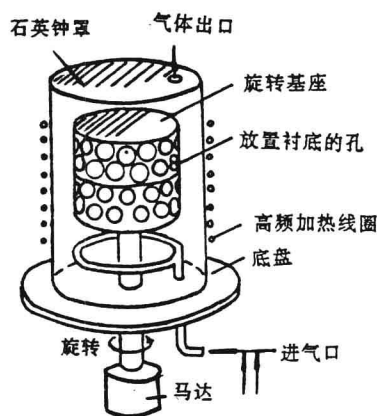


图 3 筒式反应器

(三)

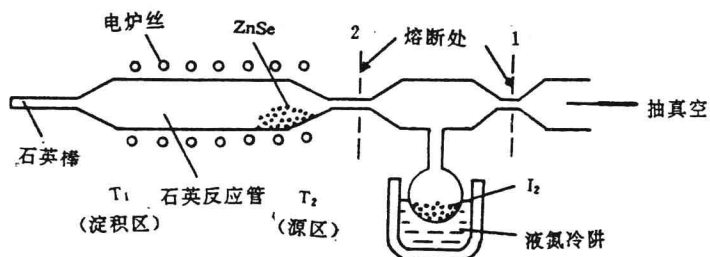


图 4 封管法碘运输生长硒化锌单晶

CVD 工艺可淀积单晶、多晶和玻璃态等不同材料,一种材料又可采用不同的反应体系、反应装置及技术来淀积,并且即使是同一种反应体系和同一装置及技术淀积时也还要受到温度、衬底材料等因素的影响,因此 CVD 的动力学及机理是很复杂的。例如无定形或玻璃态的钝化膜多用低压 CVD、等离子体增强 CVD、常压低温 CVD 工艺淀积,这些工艺的机理和动力学显然不同于单晶气相外延及多晶的普通 CVD 淀积。

从本质上来说,CVD 是一种气-固表面多相化学反应。以 CVD 淀积晶体为例,大致分为最重要的几个步骤:

- (1)原子或分子撞击到衬底表面;
- (2)被吸附或被反射回气相;
- (3)被吸附物与衬底表面反应形成晶粒;

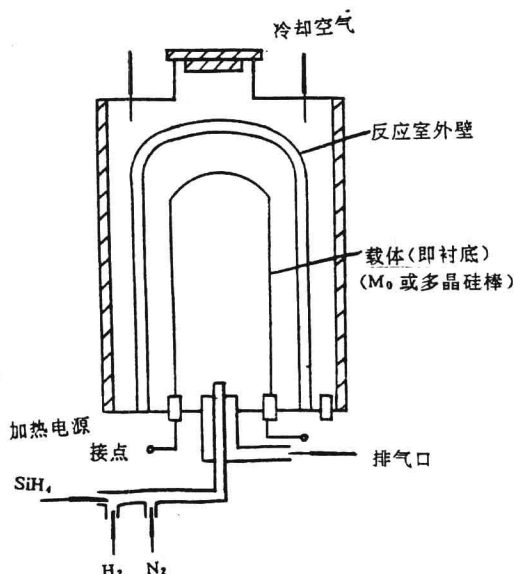


图 5 硅烷分解淀积硅(热丝法)

(4) 晶粒通过二维扩散迁移到适当晶格位置并入晶格；

(5) 副产物气体解吸返回气相，等等。

当由(1)(5)这种物质输运步骤(通过扩散、对流等物理过程进行)来控制过程的速率(即慢步骤)时，称为“质量输运控制”或“质量转移控制”；而当与固体表面反应有关的吸附表面反应和解吸等步骤来控制过程的速率时，称为“表面控制”或“动力学控制”。

CVD 动力学研究的任务是包含两项内容：一、是查清实际化学反应(原子水平上的表面过程)；二是弄清 CVD 过程是何种类型的控制在起作用。通过动力学分析，进而改进 CVD 过程或装置，从而改进产品质量。事实上，多数气相外延生长，条件改变时，控制步骤的类型也改变，故生长速率与产品质量也不同。例如温度升高时，一般由“动力学控制”转变为“质量输运控制”(因为 CVD 过程的表面吸附遵守朗格缪尔单分子层吸附规律)，外延掺杂水平、外延层结构完整性及表面形貌均有变化(例如质量控制外延锗的生长层比动力学控制的更为光滑)。由此可见，弄清 CVD 的动力学，从而改变气相淀积速率的控制方式，改进淀积过程或装置，可以使我們获得高质量的材料。

参考文献

1. 孟广耀：《化学气相淀积与无机新材料》科学出版社，1984 年版。
2. 李家值：《半导体化学原理》科学出版社，1980 年版。
3. A. R. West 著，苏勉曾等译《固体化学及其应用》复旦大学出版社 1989 年版。

润滑剂的种类、作用和润滑原理

汪之洪

(上海工业大学)

摩擦、磨损和润滑方面的问题也叫摩擦学问题，摩擦是现象，磨损是摩擦的结果，润滑是降低摩擦，减少磨损的重要措施，三者有密切关系。正确的使用润滑剂，会带来巨大的经济效益。为此，本文在简单叙述润滑原理的基础上，着重讨论常用的润滑剂及其添加剂的种类、作用。

一、润滑原理

减少摩擦的办法很多，通常是将剪切* 强度小的材料覆盖在剪切强度大的金属上，以便降低摩擦阻力。例如巴氏合金(低熔点、低强度合金)被用作轴承衬；石墨抗剪切力非常弱，被用作润滑剂；油是液体，抗剪切强度更弱，摩擦系数更小，更被广泛用作机械设备的润滑剂。

* 剪切：由大小相等、方向相反、距离很小的一对平行力引起物体相邻截面沿各自外力方向相互错动的现象。

1. 流体润滑

比较理想的润滑是流体润滑。相互接触的金属表面被油膜隔开,将金属相互间的摩擦(干摩擦)变成油分子间的相互摩擦,其摩擦系数可以降低到金属直接接触时的几十分之一。

用油把相互接触的金属表面隔开有两种方法。一种是通过一套高压的液压系统,将具有一定压力的油强行供到二个摩擦表面的间隙中,使接触表面隔开,这叫做流体静压润滑,如静压轴承、静压导轨等。一种是利用表面相对运动自然产生油压对抗外载以分离接触表面,这叫做流体动压润滑。工业上属于后一种状态的润滑较多。

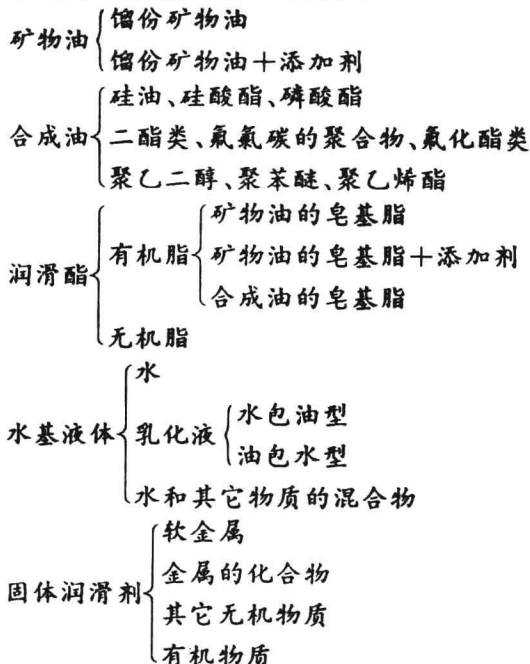
2. 边界润滑和混合润滑

流体润滑是比较理想的。但除了接触面上压力强度比较低的轴承和导轨以外,不易得到流体润滑。当流体润滑膜遭到破坏后,在接触面上仍存在着一层极薄(约为 $0.01\mu\text{m}$)的吸附膜(边界膜),这种膜由于油中含有少量极性物质或添加剂聚集吸附在上而具有良好的润滑性能。这种润滑状态称为边界润滑。如果载荷过大,表面凸峰处受压过大,会导致吸附膜破裂。从而出现金属直接接触,产生粘着现象,这时金属表面凸峰处(粘着部分)的剪切阻力与边界膜分子间的剪切阻力同时起着阻止运动的作用,这种情况称为混合润滑状态。

二、常用润滑剂的种类

凡是能降低摩擦阻力作用的介质都可做为润滑剂。

常用的润滑剂的主要类型如下:



使用润滑剂的主要目的在于减少摩擦,降低磨损。除此之外,润滑剂还具有三项功能:

(1)起冷却剂的作用,在有些系统中,摩擦热必须除掉,而又不可能使用其他冷却办法时,润滑剂同时担负了冷却功能;(2)带走磨屑或其他污物;(3)保护金属免遭腐蚀。

润滑剂一般可以满足上述各项要求,如是不能兼顾,首先应满足降低摩擦和减小磨损的要求。冷却、去污和防腐等问题,可以采用其他措施加以解决。

目前润滑剂的品种繁多,其中以油润滑应用得最多最广。为此,下面以润滑油为例作简单介绍。

润滑油

对润滑油的一般要求是,具有适当的粘度,良好的润滑性,一定的油膜强度和稳定性,无腐蚀作用等。

在润滑油中加入各种具有独特性能的添加剂,能有效地提高润滑油的质量,满足不同的使用要求。润滑油的添加剂按其功能可分为三类:(1)保护金属表面的添加剂;(2)改善润滑油性能的添加剂;(3)保护润滑油本身的添加剂。

(一)保护金属表面的添加剂

随着机械零件使用期的延长,接触面上单位负荷的不断增加,单独靠矿物油本身的润滑性能已满足不了要求。加入添加剂,能减少传动中的摩擦、磨损,防止金属表面的擦伤、胶合和腐蚀。属于这一类的添加剂有以下几种:

(1)油性添加剂

油性表示在相同的运转条件下,不同润滑剂表现出的不同的摩擦性能。如果接触面间的润滑状态是流体动力润滑,则纯矿物油的膜就可以满足要求。如果润滑状态是边界润滑,就需要用油性添加剂来加强这层边界油膜。

具有代表性的油性添加剂都是由烃基和极性基很强的分子组成。因为金属具有极性表面,所以具有极性基的添加剂分子能够吸附于金属表面上,构成致密的边界润滑层,防止金属表面的直接接触,保持摩擦面的良好润滑状态。油性剂适用于中等负荷及摩擦表面温度为100℃以下的情况。

常用的油性剂有动植物油、有机磷酸酯、亚磷酸酯、油酸铅、硬脂酸铅等。

(2)极压添加剂

加极压添加剂是为了提高油的载荷性能,以防止在高压条件下,摩擦面发生卡死或擦伤,可减少磨损。

极压添加剂在温度、压力很高时,能放出活性元素(如硫、磷、氯等)与金属表面起化学反应,形成低熔点、高塑性的反应膜。反应膜使金属表面凸起的部分变软,减少碰撞时的阻力。同时,由于塑性变形和磨损填平了金属表面的凹性,增加了接触面积,降低了接触面的单位负荷,减少了摩擦和磨损。化学反应膜有较高的强度,能承受较重的载荷,可减少磨损,防止粘着现象。

常用的极压添加剂有硫化物、磷化物、氯化物,有机金属化合物等。

(3)防锈剂

机械另件在运转过程中,可能与游离水和某些腐蚀介质接触,也可能与润滑油中所含的腐蚀介质接触,引起金属表面腐蚀。防锈剂与金属表面有很强的附着能力,在金属表面上优先吸附形成保护膜或与金属表面化合形成钝化膜,防止金属与腐蚀介质接触,起到防锈作用。常用的防锈剂有脂肪族胺类、有机亚磷酸及磷酸脂类、有机磺酸盐、苯并三氮唑等。

(二)改善润滑油性能的添加剂

(1)破乳剂

润滑油中的极压添加剂,基础油的极性物质或油中的氧化物都是表面活性物质。当油中

混入水时,上述表面活性物质起乳化剂的作用,使油产生乳化造成润滑不良。加入破乳剂能消除和抵消乳化现象的产生。常用的破乳剂有:磷酸酯、磺化油等。

(2)粘度指数改进剂

粘度指数是衡量润滑油粘度随温度变化而变化的指标。润滑油的粘度指数高,表示在相同的温度范围内(比如同是由 50℃ 升高到 100℃)粘度变化小。

为了配制冷起动性能好,粘度指数高,可以四季通用、南北通用的润滑油,通常在润滑油中加入粘度指数改进剂,这种添加剂是高聚物,具有线状结构,加入油后,阻碍了润滑油分子间的运动,增加了液体的内摩擦,故增大了粘度。温度低时,这种线状高聚物卷曲成紧密的小球,对油的低温粘度影响较小;当温度高时,油对它的溶解度增大,高分子线状物舒展开来增加油的粘度。使加有粘度指数改进剂的油高温不易变稀,低温不易变稠。

常用的添加剂有:聚甲基丙烯酸酯、聚异丁烯、烯烃共聚物等。

(3)降凝剂

在低温加工情况下,需要在润滑油中加入降凝剂。

润滑油的凝固点由粘性和石蜡结晶化来决定。当油中含蜡量为 10% 或更高时,低温下可能完全失去流动性。这时蜡的片状和针状结晶相互连接而成三维网状结构,使油失去流动性。降凝剂的作用是阻止这种网状结构的成长,使凝固点降低。

常用的降凝剂有:烷基萘、醋酸乙烯酯或反丁烯二酸酯共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯等。

(4)粘附剂

粘附剂主要用于开式齿轮,用以增加润滑油的粘附性,防止油品从齿轮上滴落,或被离心甩掉。常用的粘附剂有:聚异丁烯、聚甲基丙烯酸酯、天然乳胶等。

(三)保护润滑油品质的添加剂

(1)抗氧剂

石油系润滑油容易被空气中的氧氧化。特别在温度较高时,润滑油的氧化速度将明显增快,形成油溶性氧化物,进而生成树脂状物质、淤渣等不溶性物质。这些不溶性成分是由于油溶性氧化物的缩聚反应而成,缩聚反应速度与温度及氧的浓度有关。

润滑油的氧化,一般是生成过氧基,抑制氧化的有效办法是破坏或分解过氧化物,以终止反应链的进行,或者在过氧化物形成后立即加以破坏以阻止反应链的增长。因此,抗氧剂一般可分为两大类:一类是链反应终止剂,另一类是过氧化物分解剂。

常用的酚型和胺型抗氧剂(如 2,6-二叔丁基对甲酚和芳香胺等),属于链反应终止剂。这类抗氧剂中有一个活泼的氢原子,可以与过氧化基($\text{ROO}\cdot$)生成稳定的产物(ROOH 或 ROOA , A—抗氧剂的基),防止润滑油中烃类化合物的氧化反应。二烷基二硫代磷酸盐属于过氧化物分解剂。

(2)抗泡剂

各种循环使用的润滑油被激烈搅动,会吸收空气形成泡沫,造成润滑不良。抗泡剂能降低表面张力,缩短泡沫存在的时间。常用的抗泡剂有二甲基硅油等。

综上所述,润滑油中加入添加剂是为了补充基础油某些方面的不足,或满足某些特殊使用要求。如轧钢机齿轮用的润滑油和挤压加工用的切削油就应考虑添加优质极压添加剂;造纸机械等容易接触水的环境应加入适量的防锈剂、破乳剂;在开式齿轮中使用的润滑剂应加入粘附剂等。由于添加剂比较贵,因此在满足使用的条件下,应尽量采用廉价的添加剂,并尽