



Sapphire

Material, Manufacturing, Applications

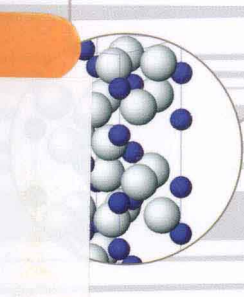
蓝宝石

材料、制造、应用



〔美〕埃琳娜·R·多布文斯卡亚
〔乌〕莱奥尼德·A·李托维诺夫 著
〔以〕瓦莱里安·皮斯奇克

张明福 等 译



科学出版社

Sapphire

Material, Manufacturing, Applications

蓝宝石

材料、制造、应用

〔美〕埃琳娜·R. 多布文斯卡亚

〔乌〕莱奥尼德·A. 李托维诺夫 著

〔以〕瓦莱里安·皮斯奇克

张明福 等 译

科学出版社

图字：01-2011-3295 号

内 容 简 介

本书首先介绍了蓝宝石在珠宝工业、工程、光学领域和医学中的应用；然后依次针对蓝宝石的物理和化学方面的基本性能和表面变化及体变化方面的辐照效应展开讨论；接下来重点阐述了单晶的生长方法及蓝宝石单晶生长过程中结构缺陷形成的规律；最后介绍了蓝宝石的后期化学机械加工处理、热处理及蓝宝石单晶的连接。

本书适合从事晶体材料研究的师生、光电晶体领域企业的管理与技术人员阅读参考。

Translation from the english language edition:

Sapphire: Material, Manufacturing, Applications edited by Elena
R. Dobrovinskaya, Leonid A. Lytvynov and Valerian Pishchik

Copyright © Springer Science+Business Media, LLC 2009

All rights reserved.

图书在版编目(CIP)数据

蓝宝石：材料、制造、应用 / (美) 多布文斯卡亚 (Dobrovinskaya, E. R.) 等著；张明福等译. —北京：科学出版社，2013. 6

书名原文：Sapphire: Material, Manufacturing, Applications

ISBN 978-7-03-037821-7

I. ①蓝… II. ①多… ②张 III. ①蓝宝石-介绍②蓝宝石-加工
IV. ①P578. 4②TS933. 3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 126957 号

责任编辑：田慎鹏 霍志国 / 责任校对：郑金红

责任印制：钱玉芬 / 封面设计：耕者设计工作室

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码：100717

<http://www.sciencep.com>

骏杰印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013 年 6 月第 一 版 开本：B5 (720×1000)

2013 年 6 月第一次印刷 印张：28 1/4

字数：558 000

定价：118.00 元

(如有印装质量问题，我社负责调换)



译者序

晶体材料是物质存在的最完美形式，也是材料性能研究的最好载体之一。蓝宝石作为一种重要的基础性材料在很多领域发挥着越来越重要的作用。我国已出版多种晶体生长物理、晶体生长和加工技术的书籍，国际上也有关于高温熔体法生长难熔晶体的著作，但未见有关蓝宝石单晶生长原理与相关技术基础研究的专著。2009年，三位在蓝宝石晶体生长原理、加工技术和应用领域从事数十年工作的专家出版了 *Sapphire: Material, Manufacturing, Applications* 一书。经作者同意，译者将该著作翻译介绍到中国，期望如原作者希望的那样“对从事晶体生长技术的专家、新装备的设计人员、商业管理者和使用蓝宝石部件的工程师有益”，同时也对我国的蓝宝石单晶相关各领域发展有促进作用。

本书 2.1.8 节和 2.2 节由博士研究生郭怀新翻译，第 3 章由博士研究生张海亮翻译，第 6 章和第 7 章由武汉理工大学材料科学与工程学院孙华君副教授翻译，硕士研究生王野、沈海涛、宋宁宁参与了部分章节的翻译工作，其余各章由张明福完成。全书由张明福统稿。翻译期间得到了哈尔滨工业大学韩杰才教授和中国科学院功能晶体与激光技术重点实验室主任胡章贵研究员的全面指导，以及北京国晶辉红外光学科技有限公司余怀之教授、苏小平教授和杨海教授的大力支持。在此一并致谢。

译者的学识与三位原著者相差很远，对原文含义的把握也很难精到，书中有待改进之处定有很多，但译者仍愿意把这本著作尽早介绍给大家。

张明福

2013 年 5 月于哈尔滨工业大学

前 言

20 世纪后半段，出现了一个材料科学的分支——晶体材料研究。它的出现是与最初基于单晶（块晶和薄膜）的先进技术相联系的。在世纪之交，人们预言了“陶瓷时代”的到来。人们相信相比石器时代和青铜时代文明，陶瓷将发挥更重要的作用。虽然这一假设是有前提的，但却显示陶瓷材料已引起研究人员的兴趣。尽管蓝宝石一般被认为是珠宝，可现在已发展成为“陶瓷时代”的一种典型材料。拓宽蓝宝石应用的领域，特别是那些具有包含预设结构缺陷分布的特定性能，本质上需要改善其均匀性、工作特性并延伸蓝宝石产品的范围。在 20 世纪 80 年代前期，晶体预定特性的成功实现都归因于生长方法的恰当选择。实际上，现在对晶体材料的需求变得更为迫切，单一方法已不能满足实际要求。必须考虑在实际晶体结构形成期间发生的物理-化学过程，即生长机制和晶体不完美性的本质与起因。

针对包括蓝宝石的不同物质的结晶工艺研究，仍未形成一种普遍的实际晶体形成的理论，在理论与实际晶体生长之间还存在很大分歧。确定无疑的是，实际的晶体结构存储着关于晶体形成过程及加工和使役期间未来行为预测的“起源的”信息。本书中充分讨论了作者的“颗粒化”亚结构中体现这种信息的观点。

本书讨论了所有已知的蓝宝石的生长方法及其改性、应用领域以及最详尽的晶体结构和物理化学性能的数据。作者相信，本书有助于发挥蓝宝石的独特优势，并对从事晶体生长技术的专家、新装备的设计人员、商业管理者和使用蓝宝石部件的工程师有益。

Franklin Park, IL, USA Elena R. Dobrovinskaya
Kharkov, Ukraine Leonid A. Lytvynov
Omer, Israel Valerian Pishchik

符 号

a, c	晶格参数 ($\text{\AA}$)	T_m	熔融温度 (K)
a_c	晶粒结构单元的大小 (mm)	T_{melt}	熔体温度 (K)
a_c	一个平均结晶的大小 ($\text{\AA}$)	T_c	晶化温度 (K)
b	伯格矢量	t_p	脉冲时间 (s 或 h)
c_p	比定压热容 [$\text{kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$]	V_{Al}^{3-} 、 V_{Al}	铝缺位
C_L	熔体中杂质的浓度 (质量)	V_{O}^{2+} 、 V_{O}	氧缺位
d	抛光粉大小、晶体直径	V	体积 (cm^3)
D	扩散系数 (cm^2/s)	v	速度 (cm/s)
D_s	表面扩散系数	v_t	工具转速
E	杨氏模量 (Pa)	Δh	杂质微带宽
E^*	激活能 (kJ/mol)	ϵ_p	塑性变形
E_p	脉冲能量 (J)	ϵ^*	气氛的氧化还原势
E_{th}	产生阈值能 (J)	Γ	异常双折射指数
g	重力加速度	λ_T	头传导率 [$\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$]
H_h	硬度 (Pa)	μ	材料的易磨性
K_d	分布系数	η	运动学黏度 (P)
k_c	断裂韧性系数 (MN^2/m^3)	ϕ_1	液相线斜率 ($^\circ$)
k_f	摩擦系数	$\lambda_{\mu s}$	杂质条带化周期 (μm)
M	分子质量	ρ	位错密度 (cm^{-2})
N	磨料粒子数、样本数	ρ_0	初始位错密度 (cm^{-2})
P	负载、外加标准压力 (Pa)	ρ_{cr}	临界位错密度 (cm^{-2})
Q	磨光产率	$\rho_{(0001)}$	基面位错密度 (cm^{-2})
T_a	退火温度 (K)	σ_s	表面张力
T'_r	径向温度梯度 (K/cm)	σ	泊松比、斯忒藩—玻耳兹曼常数
T'_n	轴向温度梯度 (K/cm)	τ	应力 (Pa)
T'_m	熔体中的温梯 (K/cm)	Σp	块界的延伸率 (mm^{-1})

缩 写

CAST	capillary action shaping technique	毛细管作用成型技术
CC	color center	色心
CF	crystallization front	结晶前沿
EFG	edge-defined film-fed growth	导模法
HDS, HDSM	horizontal directed solidification method	水平定向凝固法
HEM	heat exchange method	热交换法
IR	infrared region of the spectrum	红外光谱区
IA	induced absorption	诱导吸收
MPS	melt-polycrystal-single crystal	熔体-多晶-单晶
NCS	noncapillary shaping method	非毛细管成型法
RD	radiation defect	辐照缺陷
RE	ruby element	红宝石元
RLX	ray luminescence	射线发光
SI	sapphire implant	蓝宝石种植体
TL	thermoluminescence	热释光
TLD	thermoluminescent dosimeter	热释光测定计
TSL	thermally stimulated luminescence	热受激发光
UV	ultraviolet region of the spectrum	光谱紫外区
VLC	vapor-liquid-crystal	气相-液相-晶体
μ -PD	micropulling-down method	微引下法

目 录

符号
缩写

1	蓝宝石的应用	1
1.1	在珠宝工业中的应用	3
1.2	在工程中的应用	5
1.3	在光学中的应用	11
1.4	在医学中的应用	27
	参考文献	37
	附录	40
2	蓝宝石的性能	53
2.1	物理性能	53
2.1.1	蓝宝石的晶体结构与形态	53
2.1.2	光学性能	77
2.1.3	力学特性	89
2.1.4	蓝宝石的动力学强度	94
2.1.5	热性能	101
2.1.6	蓝宝石的电性能	107
2.1.7	激光性能	111
2.1.8	润湿性	116
2.2	化学性质	119
2.2.1	溶解性	119
2.2.2	热化学抛光	130
2.2.3	抗蚀性	136
	参考文献	142
	附录	148
3	蓝宝石中的辐照效应	171
3.1	表面变化	172

3.2 体变化	178
参考文献	181
4 晶体生长方法	182
4.1 从气相中结晶	182
4.2 从溶液结晶	188
4.3 从熔体生长蓝宝石	198
4.3.1 从熔体的晶体生长和熔体性质相关的物理化学	201
4.3.2 不用坩埚从熔体生长晶体	211
4.3.3 从坩埚中的熔体生长晶体的方法	224
4.4 晶体固相生长	261
参考文献	267
附录	274
5 晶体生长过程中结构缺陷形成的规律	276
5.1 点缺陷	276
5.2 位错	281
5.3 晶体的块结构	299
5.4 杂质的不均匀性	301
5.5 “晶粒”结构	307
5.6 晶体的结构品质与其形成机制间的联系	311
5.7 蓝宝石中的包裹体	320
参考文献	335
6 化学机械处理对蓝宝石部件工作表面品质和外力作用下表面演化的影响	340
6.1 预研磨和精研	340
6.2 抛光	342
6.3 机械处理的蓝宝石表面的结构	349
6.4 机械加工蓝宝石期间缺陷层的控制	354
6.5 用显微压痕法预测蓝宝石强度特性	363
参考文献	368
7 退火对晶体结构品质和机械特性的影响	371
7.1 位错和体结构	372
7.2 杂质条纹的演化	375
7.3 体内和亚表面层内位错群行为上的差别	377

7.4 无位错区的形成	382
7.5 高温退火时晶体的异常行为	384
7.6 退火介质对晶体结构和机械加工性能的影响	386
7.7 退火气氛对机械性能的影响	396
7.8 退火气氛对光学性能的影响	396
7.9 退火对红宝石和蓝宝石部件激光特性的影响	400
7.10 退火条件下的应力弛豫	400
7.11 退火对晶体强度的影响	403
7.12 退火对光学非均匀性的影响	406
7.13 退火对晶体中小角光散射的影响	409
7.14 高温退火对机械加工平面光透过率的影响	411
7.15 载荷下退火处理	412
参考文献	413
附录	415
8 获得复杂蓝宝石部件和大尺寸晶体的方法	416
8.1 构建单片结晶连接件	416
8.2 蓝宝石的黏接	416
8.3 蓝宝石的锡焊	417
8.4 蓝宝石的焊接	419
8.4.1 扩散焊	419
8.4.2 扩散焊强化	422
8.4.3 扩散焊的焊缝结构	423
8.4.4 使用夹层的扩散焊	425
8.4.5 扩散焊技术	427
8.5 接触区熔融焊接	429
参考文献	431
结论	435

1 蓝宝石的应用

远在公元前十世纪，蓝宝石和红宝石就被视为与钻石一样级别的珠宝。尽管人工蓝宝石早已应用于珠宝艺术，但从 20 世纪初开始，蓝宝石才在工程上发挥持续增长的重要作用。现今，很难找出用不到这种晶体的科学或技术领域的分支。对蓝宝石的需求每年呈近乎指数的速度增长。

蓝宝石主要用于航空航天工业、化学工艺和其他许多领域的设备及其构件，经受侵蚀性介质、辐照、高温、压力和机械加载的作用。在这些极端条件下，任何材料都易于受到剧烈的侵蚀和腐蚀。高强度合金已达到其能力的实际限度。极端条件下，由于重结晶和晶界腐蚀等，多晶材料的结构及相应的力学性能发生本质变化。经由晶界扩散的速率随温度、辐照计量和服役时间的增加而逐渐增大。其结果是材料被破坏。在蓝宝石构件或组件中这些不足程度要轻得多。

由蓝宝石组成的现代部件有两类：结构类和功能类。结构类蓝宝石用来制造高机械稳定性产品；功能类蓝宝石则具有具体的结构和电、光、热性能。这种分类是武断的，因为这种材料是多功能性的，蓝宝石部件（如火箭鼻锥）通常兼具这两种功能。结构类和功能类蓝宝石是较新的材料，其生产规模是常规材料不可比拟的。同时，这些产品的增长速度远远超出钢、铝和一些其他材料。必须强调的是，用于复杂技术系统的蓝宝石的价值是蓝宝石元件的数倍。

现在，很大一部分人工蓝宝石是用作功能材料的。但是，结构类蓝宝石或许也有相当高的发展速度。这是根据本领域世界领先公司内专家的估计作出的判断。根据动态分析，未来蓝宝石 70% 的应用将与力、热和化学性能相联系。在一个相当长的时期内，蓝宝石由于复杂和昂贵的处理过程，材料科学家没有将它看成是可能的结构类材料。在各种各样异型蓝宝石出现后，这个问题就不存在了。然而，从物理学上来讲，蓝宝石作为结构材料应用的障碍依然存在。脆性是蓝宝石的致命缺陷。但是，就其他的重要的工作参数，如热稳定性、硬度、耐蚀性和密度，以及原材料的易得性和低成本而言，蓝宝石与金属、合金和某些陶瓷相比更有优势。蓝宝石脆性失效的倾向与低的缺陷流动性有关，是这种材料特殊的离子以共价键合的主要结果。因此，现在研究人员作出大量努力来消除微观缺陷，这些微观缺陷是蓝宝石在加载过程中裂纹形变生成的。

2 蓝 宝 石

如蓝宝石工业和相关应用领域发展显示的那样,近十年来对结构类和功能类蓝宝石的兴趣已扩展到更大范围。甚至可以说蓝宝石的“复兴”是现代材料科学中意义最重大的趋势之一。这由如下因素所致:

- 蓝宝石是一种多功能材料。
- 蓝宝石产品的原料易得且廉价。
- 一般来说,蓝宝石与替代材料的生产技术相比能耗少,并且允许大尺寸晶体的生长。

• 蓝宝石产品不污染环境。因为缺少诸如电解、热冶、侵蚀性介质的作用以及其他因素的工艺,蓝宝石的生长比替代材料有更少害处。

• 与其他材料相比,蓝宝石具有更高的耐腐蚀和抗辐照能力,致使蓝宝石部件在侵蚀性介质中有长的使用寿命;

• 蓝宝石具有比金属和聚合物更好的生物相容性,因此被用于医学种植体,作为生物技术、医学装置制造、基因工程中的结构材料。

今天,蓝宝石主要用来:

- 制造发光二极管、新一代电视接收器、投影仪和微波设备的基片;
- 制造民用和军用装置的窗口;
- 生产手表和设备的轴承与窗口;
- 制作珠宝工业中的珍贵珠宝。

发光二极管光源可替代白炽灯,能耗降为原来的 $1/10$ 。据计算,全世界以发光二极管替代的光源节省下来的能源花费,相当于几百个核电站!今天大批量生产的电视接收器、移动电话和其他家用电器包括或将包括蓝宝石的贡献。

各项技术应用蓝宝石部件的效应已实际深入科学与工程的所有领域,并得到最近出版的《科学与工程史》(2004, Houghton Mifflin) 中的分析以及从 1990 到现在世界授权的专利证实。 $5\% \sim 7\%$ 的出版物以某种方式与蓝宝石相关。

在过去的几年中,蓝宝石产品的范围急剧增加,对工作表面品质的要求已变得更高。因而,需要特别注意的是,控制结构完美性不仅要注意蓝宝石生长工艺,也要注意随后的热、机械化学处理。科学工作者已做了许多研究蓝宝石部件结构演化的热功效应的研究,以便在此基础上发展新的蓝宝石处理方法。

现在,让我们来勾画一下蓝宝石不久的未来。人工宝石眼下的市值估计超过 60 亿欧元。全世界生产约 300t 红宝石、着色蓝宝石和 100t 蓝宝石。专家分析,2008 年人工晶体的市值达 113 亿欧元;蓝宝石的份额约占 $1/4$ 。蓝宝石产品的增长率相当高。可以预见,未来 20 年蓝宝石的产量将增加约 10

倍。现在,蓝宝石领先的制造者是美国和俄罗斯。在美国,以提拉法、Kyropoulos 法、热交换法和导模法生长蓝宝石。在俄罗斯则以 Kyropoulos 和 Stepanov 法为主生长蓝宝石,乌克兰和日本蓝宝石产品的数量在持续增加,中国也在努力打入世界市场。如今,中国的蓝宝石产品的增长率每年约为 20%。然而,这些产品的品质仍不够好。

从 2004 年年初开始,世界蓝宝石市场出现了相互矛盾的趋势。在过去 5 年中,全世界蓝宝石产量每年增加约 10%;而过去两年间对这种材料和部件需求的平均增长速率在此基础上增加 15%~20%。与此同时,人们对材料自身品质和蓝宝石部件工作表面的技术要求变得比以往更强烈了。

分析显示,发展蓝宝石产品最重要的问题之一是增加晶体的尺寸。这不仅是从经济上考虑,也是从技术上考虑。600mm 或更大直径(对光谱的中波红外区而言)的光学和导弹窗口需要大尺寸蓝宝石晶体。现在唯一直径大于 300mm 用作窗口的是 ZnSe,其极限强度达 69MPa。大尺寸窗口厚为 20mm 或者更多,这一厚度使窗口既重又贵。更有甚者,还产生必不可少的光散射。

与 ZnSe 相反,蓝宝石窗口厚 5mm 左右,完全没有光散射。最新研究显示,制造用于直升机、特殊目的运输器等窗口的大面积透明头罩(500mm×500mm 与 1000mm×1000mm)是必要的。这类头罩的生产工作已在美国、俄罗斯、乌克兰、捷克共和国等一些国家开始。厚 25~35mm“玻璃三明治”的强度与约 100mm 厚头罩型玻璃相当。这样一个“玻璃三明治”的上层含有一片蓝宝石,可吸收大部分子弹的动能,剩下的能量被玻璃层和塑料层吸收。

大尺寸蓝宝石晶体的生长是一个紧要的问题。为达到此目的,要求大的结晶单元不仅能提供晶体的高完整性,还能提供高产量。这些单元的应用从根本上降低能源和材料的消耗,于是晶体的价格就降下来了。生长一个 30kg、100kg、200kg 甚至 500kg 晶体比生长相同质量的小晶体更有利。

于是,可对蓝宝石(同样适用于硅和锗)下结论,它不久的将来将成为材料科学的一种基础材料。蓝宝石工业发展的主要趋势将是生长晶体尺寸的增长与获得永久蓝宝石连接件的技术创新。

现在让我们仔细考察蓝宝石的一些重要应用。

1.1 在珠宝工业中的应用

在这里,我们不详述蓝宝石在珠宝工业中的传统应用^[1,2],只考虑晶体改变颜色的方法。美好色调的最亮色可在生长着色氧化铝单晶的初始材料中引

入一种多组分的混合物获得（见附录中表 1.8）。然而不是总能获得需要的颜色或色调。

贵重化（加强或改变颜色）是一个广泛的工艺，因为大多数天然晶体会褪色降低价值。许多世纪前，亚里士多德就已注意到在氧化介质中红宝石改善其颜色的能力：“如果把这个宝石放入火或者灰堆中，它的红色变得更美”^[3]。在中世纪，Birunee 就描述过一种通过缓慢加热改善宝石颜色的方法。

现在，大多数天然宝石采取色彩贵重化工艺后其价值增加 1~2 个数量级。一般来说，宝石中审美和装饰品质的改善，既是因为一定原因在自然条件下未形成色心的结果，也是用这种工艺补充的结果。蓝宝石的色彩能在整个晶体中改变也可以在表面层中改变。来自不同矿床的晶体因杂质和特殊效应组合的变化而不同。因此，使用了不同影响晶体的方法。最广泛的改变晶体色彩的方法如下：

- 辐照；
- 离子注入；
- 在不同气体介质中热处理；
- 热化学处理。

在多数条件下，最好的结果是用上述方法组合得到的。

辐照。以 X 射线、回旋加速器、反应堆和其他辐照，改变某些杂质的电价或促进已存在色心的曝光量或形成一些新的色心。辐照后，无色或粉色蓝宝石就成了橙色。因为这会影响色彩的纯正，所以没有针对红宝石的辐照。

离子注入。以注量 $5 \times 10^{16} \sim 5 \times 10^{17}$ 离子/cm²、能量 20keV 的钴离子注入无色蓝宝石可使之呈现灰色。接下来在空气中热处理，颜色由绿色（1070K、3h）转为浅蓝（1270K、3h）。钴的 X 射线光电子谱随之改变：未退火样品中钴的 XPS 光谱与纯金属的接近。退火样品的光谱有两个最大峰位对应于 779eV 和 781.4eV。此项事实说明在彩色蓝宝石中存在两种 Co 的电子排布。

在不同气体介质中热处理改变杂质的价态和晶体颜色。例如，Al₂O₃ : Ni 单晶（黄色蓝宝石或酒黄宝石）依靠退火介质能可逆地获得一种云雾状色调。通过将不同价态的铬转化成三价铬可将红宝石的色彩变得更鲜艳。可通过加热直到一部分 Ti-Fe 复合物分解使深蓝色蓝宝石颜色变浅。扩散方法可使斑点状宝石变得更均匀。

热化学处理可使晶体表面层颜色变化。已有报道可从越南沉积蓝宝石和人工无色蓝宝石得到粉色蓝宝石^[4]。粉色蓝宝石（~0.01%Cr）在 1270~1470K 一种饱和 Co 气中加热，得到样品的可见区吸收光谱与天然蓝宝石做了比较。

文献 [5] 研究了在 1670K 铝与钴间的作用, 发现生成了 CoAl_2O_4 尖晶石。固溶体区的宽度与温度几乎无关。蓝色贵重化后的吸收光谱和天然蓝宝石的比较证明了这两种物质与吸收带最大值的一致性 (图 1.1)。

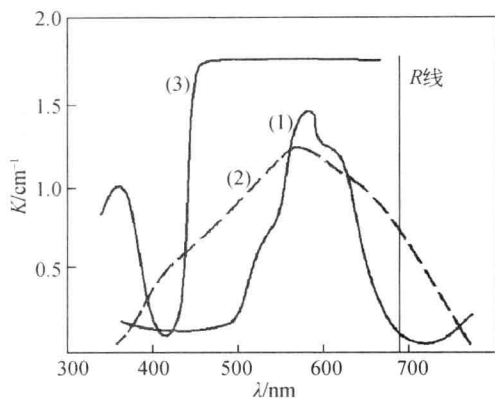


图 1.1 贵重化处理的越南蓝宝石 (1); 天然蓝宝石 (2); CoAl_2O_4 尖晶石 (3) 的吸收光谱

因为光谱中存在一个窄谐振 R 线, 贵重化处理蓝宝石有一种斯里兰卡天然蓝宝石特有的淡粉红色彩。吸收强度最大值低于贵重化处理宝石 $1 \sim 1.5 \text{ cm}^{-1}$, 是天然晶体固有的特性。以火焰法生长的 CoAl_2O_4 尖晶石的吸收带位于更短的波长区, 晶体是紫色的。实验显示贵重化获得的彩色晶体对自然界的光、温度和辐照作用稳定。

不同方法的组合指的是着色基团的电价或它们在刚玉结构中位置的变化, 也指按照组分扩散分布使外来相溶解。例如已报道的不同因素对蓝宝石 ($0.01\% \sim 0.15\% \text{ Ti}$ 和 $0.03\% \sim 0.6\% \text{ Fe}$) 正面作用的条件: 在真空炉中升至 $1770 \sim 1870 \text{ K}$, 等温退火 $24 \sim 30 \text{ h}$, 并急冷^[6]。生成的样品具有透明性和蓝色。以 2×10^6 拉德 (rad , $1 \text{ rad} = 100 \text{ erg/g}$, 后同) γ 射线辐照 2 h 有时某些样品获得暗琥珀色, 另外一些时候能降低深蓝色的强度。

1.2 在工程中的应用

手表工业。对刚玉晶体来讲, 手表工业是历史上第一个应用领域。远在 1704 年, 来自日内瓦的数学家 Debraute 和 Fatio 提出在手表机构中使用宝石, 但在那时此想法不具经济上的可行性。当红宝石付诸工业生产时, 著名的瑞士手表公司 Breget、Denis Blondel 和 Luis Odemar 就对它产生了兴趣, 因为这种材料合理的经济性、稳定的品质、硬度和耐磨能力使之适合用作摩擦副。在 3.7 GPa 的压力下, 红宝石-钢摩擦副的干摩擦系数为 0.25。与天然红宝石

相比,人工红宝石对钢的摩擦系数更低且更稳定。与手表制作者协作,研究人员测试了一只带红宝石摩擦副的手表机构,手表连续运行 50 年,红宝石元件未发现任何磨损^[7]。

每年,工厂为手表和其他精密设备制造亿万计的红宝石和白宝石元件。机械表含有多块带有圆柱孔的平宝石、带润滑器的宝石(球形孔)、带非圆柱孔的扁状或球状的平衡用宝石以及润滑器。上压式球形宝石用作发条的支撑体。为了实现锚形擒纵机(棘轮装置)输入输出的可靠性功能,要用到组件盘。从锚叉到平衡的脉冲可经由椭球形宝石传递。

对于手表用宝石,常用暗红色红宝石。这样的习惯源于那时手表手工组装,红色宝石看起来美且对眼疲劳低。

手表“玻璃”。基于白宝石和浅色蓝宝石制造的手表“玻璃”被所有知名高级手表制造商应用。人们不会在这些“玻璃”上发现划痕。

用于设备的宝石。由蓝宝石和红宝石组成设备所用的宝石非常易得。大批量商业制造的蓝宝石枢轴可用作必须连续工作数十年机械(如水和气体流量计)发条的支撑。这些枢轴扁且有不同形状的圆锥形口。某些系列用于手表和设备的样品在附录 1.2 中给出。如今,大尺寸轴承一直被发展用于引擎、输送侵蚀性液体或气体的泵和其他设备。

对轴承主要的要求——均一和抗磨——能够满足的只有人工蓝宝石,因为与人工蓝宝石均一性相似的天然蓝宝石难以获得。宝石的非均匀性致使摩擦副磨损加速,因此人工蓝宝石制造的轴承服役寿命更长。

尺寸精度依赖于水准平衡仪中棱镜的硬度。现在,顶角 35°的蓝宝石棱镜已能精确制造。

抗磨蓝宝石元件是无与伦比的。自动化生产线意味着以探头自动控制尺寸实现机器组件的生产。这些探头的接触部分由球形、半球形、硬币形或圆柱形蓝宝石或红宝石组成。线模必须具有高抗磨性。因此,为了改变金、铝或银线的直径,就要用到蓝宝石和红宝石线模。

高速喷砂器的钢喷嘴一个工作日就磨坏,而蓝宝石喷嘴可持续服役 30 个工作日。喷水切割是切陶瓷、固体合金、石块和核弹头、军用火箭以及储气罐等危险部件的现代技术之一。切割质量和液压显示器的产量均依赖喷嘴形状的稳定性。因此在许多情况下,蓝宝石喷雾嘴成功替代了硬质合金类产品。

在人造线的作用下,用于高速织布机的蓝宝石线输送器的侵蚀和磨损比钢或玻璃的要慢。线输送器可有不同构造:直的或由塑性变形弯曲不同角度的。纺纱用的通过环是另一种线输送器。它们必有高热导率(在散热不充分时,钓鱼线的磨损更快)和耐磨能力。因此领先的纺纱机公司使用抛光的蓝宝石通过环。

用作电腐蚀处理固体合金的机器由蓝宝石导向阀组成。几个带线沟槽的蓝宝石棒以形成阱的形式安装。沟槽设置了高速移动蓝宝石线的方向。

蓝宝石锯用来高质量精细处理铜、铝和它们的合金以及非金属材料。与硬质合金刀具相比，蓝宝石锯提供更好的处理精度和更高级别的抛光表面。一种锯的切割片研磨角和工作条件示于附录 1.3。蓝宝石微锯用于微型装置的制作。

结构类蓝宝石元件用于其他晶体的生长。在生长大尺寸 BGO 晶体的过程中，固定籽晶的方法示于图 1.2^[8]。应用这些设施降低了白金的消耗，延长了使用寿命。当以移动加热体的方法生长高温晶体时，因为蓝宝石高的热导率，用大而重的蓝宝石做固定水冷棒的支撑，可有效从坩埚底部散热^[9]。

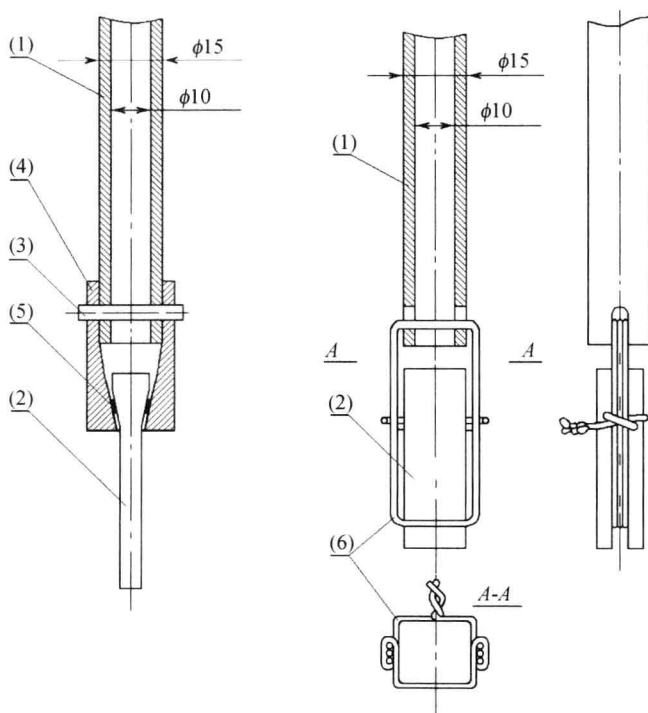


图 1.2 籽晶固定装置

(1) 蓝宝石管；(2) 籽晶；(3) 蓝宝石棒；(4) 刚玉圆锥；(5) 白金衬垫；(6) 白金线

蓝宝石基片就是这种材料在结构类应用的最重要表现之一。它们用于如 Si、GaN、AlGaN 等半导体膜的外延，并制成集成电路。蓝宝石基片呈惰性，可工作于高温和受力条件，可获得大尺寸。因此，它们甚至能用在晶格与异质外延结构不完全匹配的场所。