



普通高等教育“十一五”国家级规划教材
材料科学与工程系列

材料合成与制备方法

Material Synthesis and Preparation Methods

● 曹茂盛 等 编著

哈尔滨工业大学出版社



普通高等教育“十一五”国家级规划教材
材料科学与工程系列

材料合成与制备方法

Material Synthesis and Preparation Methods

● 曹茂盛 等 编著

本书是根据高等学校材料科学与工程及相关专业的教育部普通高等教育“十一五”国家级规划教材《材料合成与制备方法》课程的基础上编写而成的。本书可作为材料科学与工程及相关专业的教学用书，也可以作为从事材料合成与制备工作的工程技术人员、研究生、本科生、专科生、函授生、夜大生、成人教育、自学考试、职业资格、职称考试的参考书。

本书由6章组成。第1章是介绍固相-固相平衡的晶体生长、液相-固相平衡的晶体生长、气相-固相平衡的晶体生长，以及它们的理论基础和制备工艺；第2章是介绍非晶态材料的制备，包括非晶态材料的基本概念和基本性质，非晶态材料的形成理论，以及各种非晶态材料的制备原理与方法；第3章是介绍薄膜的制备，包括气相沉积、液相沉积、溶胶-凝胶以及纳米薄膜的制备等；第4章是介绍陶瓷的制备，包括高温陶瓷、敏感陶瓷、压电陶瓷、半导体陶瓷；第5章是介绍结构陶瓷的制备方法，包括超微粉料的制备、陶瓷原位浸渍成型工艺及高性能结构陶瓷的制备；第6章是介绍高分子化学试剂、医用生物材料的合成、高性能高分子复合材料、液晶化合物高分子和高分子液晶等的合成。



本书的第1~3章由哈尔滨工业大学曹茂盛编写，第4章由齐齐哈尔大学杨静编写，第5章由齐齐哈尔大学杨静编写，第6章由齐齐哈尔大学杨静编写。全书由曹茂盛统稿。

本书在编写的过程中参考并引用了部分图书和文献，在此表示衷心的感谢。本书在编写过程中得到了哈尔滨工业大学材料科学与工程系列教材编审委员会的指导，并得到了相关院校领导和专家的鼎力支持，在此表示衷心的感谢。

由于编者水平有限，书中

ISBN 978-7-269-07111-1
2018年7月第1次印刷
2008年8月第3版
300千字 16开
36.00元

2018年3月



内 容 提 要

本书旨在介绍材料合成与制备的原理、方法和技术,着重讲述了单晶体的生长,非晶态材料、薄膜的制备方法,功能陶瓷的合成与制备,结构陶瓷和功能高分子材料的制备方法等。

本书是高等学校材料科学与工程本科专业本科生教材,研究生教学参考书,也可供工程技术人员在实际工作中参考。

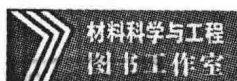
图书在版编目(CIP)数据

材料合成与制备方法/曹茂盛等编著.—4版.—哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2018.7

ISBN 978-7-5603-6729-3

I. ①材… II. ①曹… III. ①合成材料-材料制备-高等学校-教材 IV. ①TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 119867 号



材料科学与工程
图书工作室

选题策划 张秀华 杨 桦

责任编辑 张秀华 孙连嵩

封面设计 卞秉利

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 哈尔滨久利印刷有限公司

开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 16 字数 390 千字

版 次 2008 年 8 月第 3 版 2018 年 7 月第 4 版

2018 年 7 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-6729-3

定 价 36.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

再版前言

材料科学是研究材料的组成、结构、性能及变化规律的一门基础学科,是多学科交叉与结合的结晶,与工程技术密不可分。材料合成与制备方法则是一门研究材料制备新技术、新工艺以及实现新材料的设计思想,并使其投入应用的一门学科。研究与发展材料的目的在于应用,材料制备技术则是材料应用的基础。20世纪中叶后科学技术迅猛发展,材料制备与合成技术正在发生着深刻的变化,新设计思路、新材料、新技术、新工艺相互结合开拓了许多新的高新技术前沿领域。例如,外延技术的出现,可以精确地控制材料到几个原子的厚度,从而为实现原子分子设计提供了有效的手段;快冷技术的采用,为金属材料的发展开辟了一条新路。许多性能优异有发展前途的材料,如功能陶瓷、高温超导材料、大单晶体材料、薄膜材料等逐步应用到工程领域,推动着人类社会的发展。

本书是根据高等学校材料科学与工程及相关专业的教学需要而编写的,本书被选入教育部普通高等教育“十一五”国家级规划教材。本书是在已经学习了材料科学基础、材料金属学等课程的基础上来完成本门课程的学习的。本书不仅可以作为高等学校材料科学与工程及相关专业的教学用书,也可以作为工厂、科研院所科技人员的参考书。

本书由6章组成,第1章是介绍固相-固相平衡的晶体生长,液相-固相平衡的晶体生长,气相-固相平衡的晶体生长,以及它们的理论基础和制备工艺;第2章是介绍非晶态材料的制备,包括非晶态材料的基本概念和基本性质,非晶态材料的形成理论,以及各种非晶态材料的制备原理与方法;第3章是介绍薄膜的制备方法,包括真空蒸镀,溅射成膜,化学气相沉积,溶胶-凝胶以及纳米薄膜的制备等;第4章是介绍功能陶瓷的合成与制备,包括高温超导陶瓷,敏感陶瓷,压电陶瓷,半导体陶瓷,磁性陶瓷的制备原理及方法;第5章是介绍结构陶瓷的制备方法,包括超微粉料的制备,微波烧结技术,成型制备技术新工艺,陶瓷原位凝固胶态成型工艺及高性能结构陶瓷的应用;第6章是介绍功能高分子材料的制备,包括高分子化学试剂,医用生物材料的合成,磁性高分子、无机夹层高分子、极化聚合物高分子和高分子液晶等的合成。

本书的第1~3章由中央民族大学陈笑编写,第4、5章由北京理工大学曹茂盛编写,第6章由齐齐哈尔大学杨郦编写。全书由曹茂盛统稿。

本书在编写的过程中参考并引用了部分图书和文献的有关内容,得到了材料科学与工程系列教材编审委员会的指导,并得到了相关院校的大力支持和协作,谨此一并表示致谢。

由于编者水平有限,书中定有不足之处,恳请同行和读者批评指正。

编者

2018年3月

目 录

第 1 章 单晶材料的制备	(1)
1.1 固相 - 固相平衡的晶体生长	(1)
1.2 液相 - 固相平衡的晶体生长	(10)
1.3 气相 - 固相平衡的晶体生长	(32)
思考题	(36)
第 2 章 非晶态材料的制备	(37)
2.1 非晶态材料的基本概念和基本性质	(37)
2.2 非晶态材料的形成理论	(44)
2.3 非晶态材料的制备原理与方法	(52)
思考题	(75)
第 3 章 薄膜的制备	(76)
3.1 物理气相沉积——真空蒸镀	(76)
3.2 溅射成膜	(83)
3.3 化学气相沉积(CVD)	(92)
3.4 三束技术与薄膜制备	(96)
3.5 溶胶 - 凝胶法(Sol - Gel 法)	(104)
3.6 纳米薄膜的制备	(109)
思考题	(124)
第 4 章 功能陶瓷的合成与制备	(125)
4.1 功能陶瓷概论	(125)
4.2 高温超导陶瓷	(131)
4.3 敏感陶瓷	(146)
4.4 压电陶瓷	(168)
4.5 半导体陶瓷	(175)
4.6 磁性陶瓷	(178)
思考题	(190)
第 5 章 结构陶瓷的制备	(191)
5.1 结构陶瓷概论	(191)

5.2	超微粉料的制备方法	(195)
5.3	微波烧结技术	(198)
5.4	成型制备技术新工艺	(202)
5.5	陶瓷原位凝固胶态成型工艺	(204)
5.6	高性能结构陶瓷的应用	(209)
	思考题	(211)
第6章	功能高分子材料制备	(212)
6.1	概述	(212)
6.2	高分子化学试剂	(214)
6.3	医用生物材料——聚乳酸的合成	(223)
6.4	磁性高分子微球的制备	(228)
6.5	高分子-无机夹层化合物的合成	(229)
6.6	极化聚合物电光材料合成	(233)
6.7	高分子液晶的合成	(243)
	思考题	(248)
	参考文献	(249)

第 1 章 单晶材料的制备

单晶体经常表现出电、磁、光、热等方面的优异性能,广泛用于现代工业的诸多领域,如单晶硅、锗、砷化镓、红宝石、钇铁石榴石、石英单晶等。本章扼要介绍常用的单晶制备方法,包括固相 - 固相平衡的晶体生长、液相 - 固相平衡的晶体生长、气相 - 固相平衡的晶体生长。

1.1 固相 - 固相平衡的晶体生长

固 - 固生长即是结晶生长法。其主要优点是,能在较低温度下生长;生长晶体的形状是预先固定的。所以丝、片等形状的晶体容易生长,取向也容易控制,而杂质和添加组分的分布在生长前被固定下来,在生长过程中并不改变。缺点是难以控制成核以形成大晶粒。

1.1.1 形变再结晶理论

1. 再结晶驱动力

用应变退火方法生长单晶,通常是通过塑性变形,然后在适当的条件下加热等温退火,温度变化不能剧烈,结果使晶粒尺寸增大。平衡时生长体系的吉布斯自由能为零;对于自发过程,生长体系的吉布斯自由能小于零;对任何过程有

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1-1)$$

在平衡态时 $\Delta G = 0$, 即

$$\Delta H = T\Delta S \quad (1-2)$$

这里 ΔH 是热焓的变化, ΔS 是熵变, T 是绝对温度。由于在晶体生长过程中,产物的有序度比反应物的有序度要高,所以 $\Delta S < 0$, $\Delta H < 0$, 故结晶通常是放热过程。对于未应变到应变过程,有

$$\Delta E_{1-2} = W - q \quad (1-3)$$

这里 W 是应变给予材料的功, q 是释放的热, 且 $W > q$ 。

$$\Delta H_{1-2} = \Delta E_{1-2} + \Delta(pV) \quad (1-4)$$

由于 ΔpV 很小, 近似得

$$\Delta H_{1-2} = \Delta E_{1-2} \quad (1-5)$$

$$\Delta G_{1-2} = W - q - T\Delta S \quad (1-6)$$

在低温下 $T\Delta S$ 可忽略, 故

$$\Delta G_{1-2} \approx W - q < 0 \quad (1-7)$$

因此,使结晶产生应变不是一个自发过程,而退火是自发过程。在退火过程中提高温度只是为了提高速度。

经塑性变形后,材料承受了大量的应变,因而储存大量的应变能。在产生应变时,发生的自由能变化近似等于做功减去释放的热量。该热量通常就是应变退火再结晶的主要推动力。

大部分应变自由能驻留在构成晶粒间界的位错行列中,由于晶粒间界具有界面自由能,所以它也提供过剩自由能。小晶粒的溶解度高,小液滴的蒸气压高,小晶粒的表面自由能也高,这是相同的。但是,只有在微晶尺寸相当小的情况下,这种效应作为再结晶的动力才是最重要的。此外,晶粒间界能也依赖于彼此形成晶界的两个晶粒的取向。能量低的晶粒倾向于并吞那些取向不合适的(即能量高的)晶粒而长大。因此,应变退火再结晶的推动力由下式给出

$$\Delta G = W - q + G_s + \Delta G_0 \quad (1-8)$$

这里 W 是产生应变或加工时所做的功(W 的大部分驻留在晶粒间界中), q 是作为热而释放的能量, G_s 是晶粒的表面自由能, ΔG_0 是试样中不同晶粒取向之间的自由能差。减小晶粒间界的面积便能降低材料的自由能。产生应变的样品相对未产生应变的样品来说在热力学上是不稳定的。在室温下材料消除应变的速度一般很慢。但是,若升高温度来提高原子的迁移率和点阵振动的振幅,消除应变的速度将显著提高。退火的目的是加速消除应变。这样,在退火期间晶粒的尺寸增加,一次再结晶的发生,可以通过升高温度而加速。

使晶粒易于长大的另一些重要因素是跨越正在生长着的晶界的一些原子的粘着力和存在于点阵中及晶界内的杂质。已经证实原子必须运动才能使晶粒长大,并且晶界处的原子容易运动,晶粒也容易长大。材料应变后退火,能够引起晶粒的长大。

2. 晶粒长大

晶粒长大可以通过现存晶粒在退火时的生长或通过新晶粒成核,然后在退火时生长的方式发生,焊接一颗大晶粒到多晶试样上,并且是大晶粒吞并邻近的小晶粒而生长,就可以有籽晶的固-固生长,即

形核 — 焊接 — 并吞

晶粒长大是通过晶粒间的迁移,而不是像液-固或气-固生长中通过捕获活泼的原子或分子而实现的。其推动力是储存在晶粒间界的过剩自由能的减少,因此晶界间的运动起着缩短晶界的作用,晶界能可以看做晶界之间的一种界面张力,而晶粒的并吞是这种张力减小。显然,从诸多小晶粒开始的晶粒长大很快,如图 1-1 所示。

在大晶粒并吞小晶粒而长大时,如果 σ_{s-s} 为小晶粒之间的界面张力, σ_{s-l} 为小晶粒和大晶粒之间的界面张力,那么小晶粒要长大则有

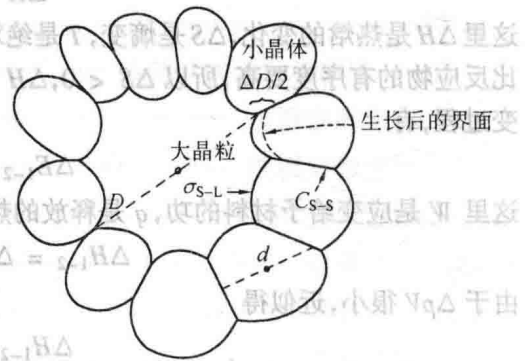


图 1-1 晶粒长大的示意图

$$\Delta A_{S-L} \sigma_{S-L} < \Delta A_{S-S} \sigma_{S-S} \quad (1-9)$$

式中, ΔA_{S-S} 为小晶粒间面积的变化; ΔA_{S-L} 为大晶粒和小晶粒之间面积的变化。如果假定晶粒大体上为圆形的, 大晶粒的直径为 D , 则

$$\Delta A_{S-S} = \frac{\Delta D}{2} n \quad (1-10)$$

$$\Delta A_{S-L} = \pi \Delta D \quad (1-11)$$

式中, n 为与大晶粒接触的小晶粒的数目; d 为小晶粒的平均直径, 则有

$$n \approx \frac{\pi(D + d/2)}{d} \approx \frac{D}{d} \quad (1-12)$$

这是由于式中分子是作为小晶粒中心轨迹的圆的四周, 还因为 $D \gg d$, 由式(1-9)得

$$D > \frac{2\sigma_{S-L}d}{\sigma_{S-S}} \quad (1-13)$$

以上讨论中, 假定了界面能与方向无关, 事实上, 晶粒间界具有与晶粒构成的方向以及界面相对于晶粒的方向有关的一些界面能 σ 值, 晶界可以是角度的或小角度的, 并且可能包含着晶粒之间的扭转和倾斜。在生长晶体时, 人们注意的是晶界迁移率。晶界迁移速度为

$$V \propto (\sigma/R)M \quad (1-14)$$

式中, R 为晶粒半径; σ 为界面能; M 为迁移率。当晶界朝着曲率半径方向移动时, 它的面积减小, 如图 1-2 所示。

根据晶界和晶粒的几何形状, 晶界的运动可能包含滑移、滑动及需要有位错的运动。如果还须使个别原子运动, 过程将缓慢。

若有一个晶粒很细微的强烈的织构包含着几个取向稍微不同的较大的晶体, 则有利于二次再结晶。若材料具有显著的织构, 则晶体的大部分将择优取向。因此, 再结晶的推动力是由应

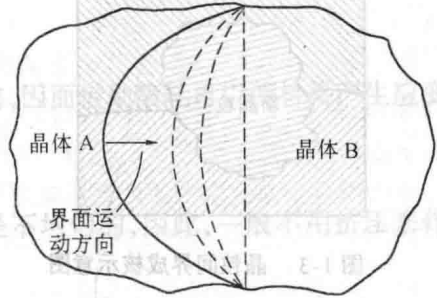


图 1-2 与晶界曲率相关的晶界运动

变消除的大小差异和欲生长晶体的取向差异共同提供的。其原因在于式(1-8)中的 W 、 G_S 、 ΔG_0 都比较大。特别是在一次再结晶后, G_S 和 ΔG_0 仍然大得足够提供主要的推动力, 明显的织构将保证只有几个晶体具有取向上的推动力。

在许多情况下不需要成核也可以发生晶粒长大, 这些情形下, 通常要生长的晶核是业已存在的晶粒。应变退火生长是要避免在很多潜在的中心上发生晶粒长大。但是, 在某些条件下, 观察到在退火期间有新的晶粒成核, 这些晶粒随着并吞相邻晶粒而长大, 研究这种情况的一种办法是考虑点阵区, 这些点阵可以最终作为晶核, 作为晶胚的相似物, 这对特定区域长到足以成为晶核的大小是必要的, 在普通大小的晶粒中这种生长的推动力是由取向差和维度差引起的, 由于位错密度差造成的内能差所引起的附加推动力也很重要, 无位错网络区域将并吞高位错浓度的区域而生长, 在多变条件下, 存在取向不同但又缺少可以作为快速生长晶胚的位错点阵区, 在一些系统中成核所需要的孕育期就是在产生

多边化的应变区内位错成核所需要的时间,图 1-3 表示在晶粒间成核而产生新晶粒,图 1-4 表示多边化产生的可以生长的点阵区,已经查明,杂质阻止晶核间接的运动,因而,阻止刚刚形成的或者已有的晶核的生长,由于杂质妨碍位错运动,所以它有助于位错的固定。在有新晶核形成的系统内,通常观察到新晶核并吞已存在的晶体而生长。它们常常继续长大,并在大半个试样中占据优势。一旦它们长大到一定的大小,继续长大就比较困难,因为这时它们的大小和正要被并吞的晶粒的大小差不多,它们生长引起应变能的减小,也不再大于已有晶粒生长所引起的应变能的减小。若要进一步长大,则要靠晶粒取向差的自由能变化,在具有明显织构的材料中尤其如此。在这样的材料中,几乎所有旧的晶粒都是高度取向的,因此按新取向形成的新晶核容易长大。

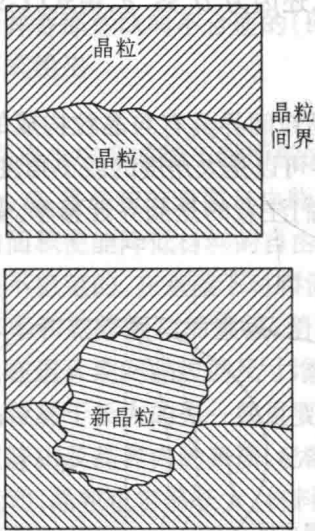


图 1-3 晶粒间成核示意图

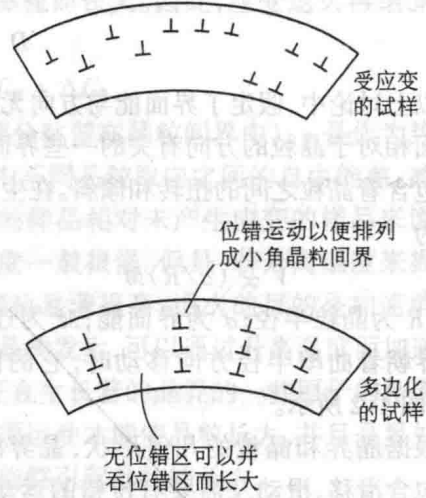


图 1-4 多边化示意图

实际上,在应变退火中,通常在一系列试样上改变应变变量,以便找到退火期间引起一个或多个晶粒生长所必须的最佳应变或临界应变。一般而言,1% ~ 10% 的应变足够满足要求,相应的临界应变控制精度不高于 0.25%,经常用锥形试样寻找其特殊材料的临界应变,因为这种试样在受到拉伸力时自动产生一个应变梯度。在退火之后,可以观察到晶粒生长最好的区域,并计算出该区域的应变。如图 1-5 所示,让试样通过一个温度梯度,将它从冷区移动到热区。试样最先进入热区的尖端部分,开始扩大性晶粒长大,在最佳条件下,只有一颗晶粒长大并占据整个截面,有时为了促进初始形核,退火前使图 1-5 的 A 区严重变形。

应该指出,用应变退火法生长非金属材料比生长金属晶体困难,其原因在于使非金属塑性变形很不容易,因此通常是利用晶粒大小差作为推动力,通常退火可提高晶粒尺度,即烧结。

1.1.2 应变退火及工艺设备

1. 应变退火

应变退火,包括应变和退火两个部分。对于金属构件,在加工成型过程本身就已有变

形,刚好与晶体生长有关。下面介绍几种典型的金属构件。

(1) 铸造件

铸造件是把熔融金属注入铸模内,然后使其凝固,借助重力充满或者离心力使铸模充满。晶粒大小和取向取决于纯度,铸件的形状,冷却速度和冷却时的热交换等。铸造出来的材料不包括加工硬化引起的应变,但由于冷却时的温度梯度和不同的收缩可能产生应变,而这一应变在金属中通常很小,在非金属材料中一般很大,借助塑性变形很难使非金属材料产生应变,所以这种应变成为后来再结晶的主要动力。

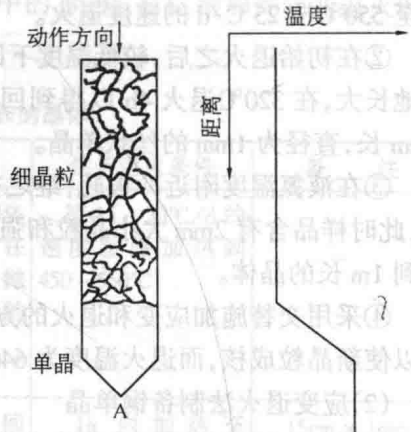


图 1-5 在温度梯度中退火

(2) 锻造件

锻造件会引起应变,还可以引起加工硬化。锻打时,受锻打面的整个面积往往不是被均匀地加工,即使它们被均匀地加工,也存在一个从锻打表面开始的压缩梯度,因而,锻造件的应变一般是不均匀的,锻造件往往不仅仅是用于应变退火的原材料,而且还可用于晶体生长中使材料产生应变。

(3) 滚轧件

使用滚轧时,金属的变形要比用其他方法均匀,因而借助滚轧可以使材料产生应变和织构。

(4) 挤压件

挤压可以用来获得棒体和管类,相应的应变是不均匀的,因此,一般不用挤压来作为使晶粒长大的方法。

(5) 拉拔丝

拉拔过程一般用来制备金属丝,制得的材料经受相当均匀的张应变,晶体生长中常采用这种方法引进应变。

2. 应变退火法生长晶体

采用应变退火法可以方便地生长单相铝合金,即多组分系统固-固生长,由于不存在熔化现象,因此也不存在偏析,故单晶能保持原注定的成分,为了得到更好的再结晶,退火生长需要较大的温度梯度。

(1) 应变退火法制备铝单晶

先产生临界应变变量,再进行退火,使晶粒长大以形成单晶,通常初始晶粒尺寸在 0.1mm 时,效果较佳,退火期间,有时在试样表面就先成核,影响了单晶的生长。一般认为铝晶核是在靠着表面氧化膜的位错堆积处开始的,在产生临界应变后腐蚀掉约 100 μ m 的表面层有助于阻止表面成核,对于特定织构取向则有利于单晶的生长,如 [111] 方向 40 $^{\circ}$ C 以内的织构取向,有利于单晶快速长入基体,具体工艺如下。

①先在 550 $^{\circ}$ C 使纯度为 99.6w% 的铝退火,以消除原有应变的影响和提供大小合乎要求的晶粒。要使无应变的晶粒较细的铝变形产生 1%~2% 的应变,然后将温度从 450 $^{\circ}$ C

升至 550℃按 25℃/d 的速度退火。

②在初始退火之后,较低温度下回复退火,以减少晶粒数目,使晶粒在后期退火时更快地长大,在 320℃退火 4h 以得到回复,加热至 450℃,并在该温度下保温 2h,可以获得 15cm 长,直径为 1mm 的丝状单晶。

③在液氮温度附近冷滚轧,继之在 640℃退火 10s,并在水中淬火,得到用于再结晶的铝,此时样品含有 2mm 大小晶粒和强烈的织构,再经一个温度梯度,然后加热到 640℃,可得到 1m 长的晶体。

④采用交替施加应变和退火的方法,可以得到 2.5cm 的高能单晶铝带,使用的应变不足以使新晶粒成核,而退火温度为 640℃。

(2) 应变退火法制备铜单晶

采用二次再结晶可以获得优良的铜单晶,即几个晶粒从一次再结晶时形成的基体中生长,在高于一次再结晶的温度下使受应变的试样退火,基本步骤如下:

①室温下滚轧已退火的铜片,减厚约 90%;

②真空中将试样缓加热至 1 000 ~ 1 040℃,保温 2 ~ 3h。

应当指出,在第一阶段得到的强烈织构,到第二阶段被一个或几个晶粒所并吞,若第二阶段中加热太快会形成孪晶。

(3) 应变退火法制备铁晶体

用应变退火法可以生长出优质的铁晶体,但应当指出,含碳高于 0.05% 的软铁不能再结晶,必须在还原气氛中脱碳,使其含碳量下降至 0.01%,且临界应变前的晶粒度保持在 0.1mm,滚轧减薄约 50%。拉伸 3% 的应变,此外,为了较好地控制成核,可以把临界应变区域限制在试样的体积内,临界应变后,还要用腐蚀法或电抛光法把表面层去掉,然后,在 880 ~ 900℃温度范围内试样退火 72h。

1.1.3 利用烧结体生长晶体

烧结就是加热压实多晶体。烧结过程中晶粒长大的推动力主要是由残余应变、反向应变和晶粒维度效应等因素引起。其中,后两种因素在无机材料中应该是最重要的,因为它们不可能产生太大的应变。因此烧结仅用于非金属材料中的晶粒长大。若加热多晶金属时观察到的晶粒长大,该过程一般可看成是应变退火的一种特殊情况,因为此时应变不是有意识引起的。

一个典型的非金属材料烧结生长的实例是石榴石晶体。5mm 大的石榴石晶体通常是在 1 450℃以上烧结多晶体钇铁石榴石 $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) 形成的。同样,采用烧结法,BeO、 Al_2O_3 、Zn 都可以生长到相当大的晶粒尺寸。也就是说,利用烧结使晶粒长大一般在非金属中较为有效。

无机陶瓷中的气孔比金属中多,气孔可以阻止少数晶粒以外的大多数晶粒长大,所以多孔材料中容易出现大尺寸晶粒。在 Al_2O_3 中添加 MgO、在 Au 中添加 Ag 可以阻止烧结作用,添加物也可以加速晶粒长大。热压是在压缩下烧结,它主要是用于陶瓷的致密化。在一般情况下,为了引起陶瓷的致密化,压力需要足够高,温度也要足以提供一个合理的气孔消除温度,又不引起显著的晶粒的长大。但是,如果热压中升高温度,烧结引起的晶

粒显著长大,有可能得到有用的单晶,相应于式 1-8 中的 W 值,可以增加到应变退火的所能达到的值。表 1.1 为用应变退火法生长的晶体。

表 1.1 用应变退火法生长的晶体

材 料	预应变和其他预处理	百分临界应变	生长退火条件	备 注
99.6% Al	在 550°C 退火重加工的铝达几小时(主要杂质为 Fe 和 Si)(铝片厚 3mm、宽 2.5cm 或者直径 2.5cm 的圆柱体)	伸长 1% ~ 3% (控制应变在 $\pm 0.25\%$)(用电抛光除去厚 75 μ m 的表面层)	按 15 ~ 20°C/d 的速度缓慢加热到 450 ~ 550°C	
99.5% Al	片 1.2cm \times 1mm \times 5cm 棒 3mm \times 5cm	4%: 在 320°C “回复”4h	1h 内加热至 450°C, 在 450°C 加热 2h(在温度梯度下), 以 10cm/min 的速度通过梯度炉(纵向或径向梯度) 纵向梯度 20°C/cm	15cm \times 1mm 的单晶
99.99% Al	有意加入 0.4% 的 Li 或 0.035% 的 Fe 以阻止多边化			若处理方法和 99.6% 的 Al 一样, 则易多边化而不长大
99.993% Al	在 -196°C 重冷滚轧, 在 640°C 退火 1 μ s, 水中淬火, 产生强烈织构, 它有助于生长退火。晶粒度几毫米	经受临界应变	以 4cm/h 速度通过 100°C/cm 的温度梯度, 加热至 640°C	晶体约 1m 长
99.99% Al	轮番施以应变和退火以产生直径 5mm 的晶粒	不足以使新晶粒成核	利用所诱导的晶界迁移, 在 640°C 生长	比 2.5cm 窄的片
铝 - 0.5% 银	在 500°C 退火 15min	2%	速度 6.5cm/h, 梯度 90°C/cm	
Al - (4 ~ 5)% Cu 1.3% Si 4.2% Ge 4.5% Mg 8.6% Ag	在比该成分合金的熔点低 10°C 时瞬间退火	1.25%	温度比该成分合金的熔点低 10 ~ 30°C; 速度 0.5 cm/h; 温度梯度较大	

续表 1.1

材 料	预应变和其他预处理	百分临界应变	生长退火条件	备 注
铜				由于层错能和孪晶界能低,应变退火常产生孪晶(Pb, Ag 和其他体心立方晶体有类似问题)
铜	退过火的铜片在室温下平滚轧减薄 90%	不采用临界应变,主要靠二次再结晶生长	缓慢加热至 1 000 ~ 1 040°C, 加热几小时	
铜(电解纯)	冷滚轧减薄 95%, 在 600°C 退火 10h, 形成强烈的织构, 把有取向偏差的晶粒腐蚀掉	不采用临界应变,主要靠二次再结晶生长	在熔点附近退火, 例如在 1 030°C 退火 72h	
金 Cu - 直到 1%Zn Cu - 0.2% Al Cu - 0.1% Cd Cu - 0.1% O Ni - 1% Mn Fe - (30 ~ 100)%Ni 某些三元 Fe - Ni - Cu 成分	冷滚轧, 厚度减小 90% ~ 95%, 以便得到强烈的织构	不用有意施加临界应变, 主要靠二次再结晶生长	加热, 继之进行一次再结晶	对于这些或其他面心立方材料, 常规的应变退火方法易产生孪晶
99.99% Fe	必须通过在湿 H ₂ 中脱碳退火, 把碳减小于 0.1%; 要求晶粒度 ≈ 0.1mm; 减薄 50%, 冷加工的棒加热至 700°C, 水中淬火	3% 拉伸应变, 体积小的材料宜采用临界应变, 慢应变速度约 0.01%/h, 防止不均匀形变产生。如果超过屈服点, 很难得到均匀应变。用电抛光或腐蚀法除去表面层	910°C 以下退火, 然后在 880°C 于 H ₂ 中退火 72h。温度梯度退火很有帮助	
99.9% Fe	软钢, 热滚轧成 $\frac{1}{8}$ 时的板, $\frac{1}{2}$ 时的棒, 在 H ₂ 中于 950°C 下脱碳 48h, 缓慢冷却或于 750°C 下在湿 H ₂ 中保持 2 周	3%	880°C, 72h	
铁(≈99.9%) (阿姆克铁)	在 H ₂ 中于 950°C 下退火, 不超过 24h	3%	在 H ₂ 中, 850°C, 72h	

续表 1.1

材 料	预应变和其他预处理	百分临界应变	生长退火条件	备 注
Fe-3%Si 板	20h, H ₂ , 870℃	2.5%	1 150℃, 1cm/h, 梯度 1 000℃/cm	
Fe-0.15%P	退火产生约 100 晶粒/mm ²	3%, 然后化学机 械加工	800℃, 1cm/h, 在 陡温度梯度内	
Fe-直到 6%Al 的棒	在 900~970℃脱 碳	2.4%	800~1 000℃, 1~2d	
Fe-18%Cr-8%Ni	冷轧减薄 70%, 在 1 000℃再结晶 1h	2.5%	在炉中迅速加热 至 1 000℃热, 100h (对 Fe-20w% Cr, 要求 1 200℃)	
铝小棒			在炉中有稳定的 温度梯度, 保持炉温 在 2 000℃, 7h	
铝大棒	预退火	1%	退火法同前	达 1.2cm 长的 棒状晶体
钕(直径 3mm × 长 18cm 的棒)		受 1% 的应变	轴向拉伸变形小 于 2%, 在 2 000℃退 火 2~4h	晶体, ≈1cm
钽(5~40mm 丝 99.9%)	在 1 800℃退火几 分钟	2%~3% 应变	2 200℃以 0.3~ 1cm/h 的速度下降, 通过一陡的温度梯度	得到的晶体的 长度与直径之比 近似为 100
钽(~99.9%) (范·阿克过程)	切割试样, 使对金 属条平面具有择优 取向	1.5%~2.0% 伸长 或者 0.25%~1.0% 的横向压缩应变	在 Ar 气氛中, 860℃下退火 200h	容易产生孪晶, 整个过程去除 C ₂ 和 N ₂ 。
钽-13%Mo	直径为 0.1cm 的 棒		加热至 1 600℃, 徐热 0.5h, 在冷金 属板上淬火	形成 β 相, Mo 略有损失, 用加热 至 1 000℃和水中 淬火法使痕量 α 相转变, 晶体近似 为棒的直径
钨(99.99%)	把总共百分之几 的 K ₂ SiO ₃ 和 AlCl ₃ 加 入 WO ₃ 内, 还原并 制成直径为 0.90mm 的丝	直径为 0.08~ 0.25mm 的丝少量塑 性扭曲	制成的丝像上面 一样通过一梯度, 或 者在干燥的 H ₂ 中加 热到 2 300℃, 并以 0.4~4cm/h 的速度 移动梯度, 然后加热 到 2 700℃以便将小 晶体并吞掉	长 1cm, 设法将 杂质除去
钨(99.99%)			尼科尔斯(Nichols) 的移动梯度法或鲁宾 逊(Robinson)的晶粒 生长法	

续表 1.1

材 料	预应变和其他预处理	百分临界应变	生长退火条件	备 注
铀	室温下重滚轧成片,产生强烈的一次再结晶结构,含质量分数大约为 35×10^{-6} 的碳,在 α 区退火,迅速加热至 650°C ,加热速度为 $100^\circ\text{C}/\text{min}$,保持约 10h	不用有意预加应变,主要靠二次再结晶	在 650°C 退火 48h	α 晶体
铀	需要在基体中具有择优取向	6%	650°C	若铀的纯度极高,不可能得到 α 晶体;费希尔(Fisher)描述了控制过量晶粒的长大而只让几个晶粒变粗的技术

1.2 液相 - 固相平衡的晶体生长

单组分液相 - 固相平衡的单晶生长技术是目前使用最广泛的生长技术,其基本方法是控制凝固而生长,即控制成核,以便使一个晶核(最多只有几个)作为籽晶,让所有的生长都在它上面发生。通常是采用可控制的温度梯度,从而使靠近晶核的熔体局部区域产生最大的过冷度,引入籽晶使单晶沿着要求的方向生长。

1.2.1 从液相中生长晶体的一般理论

在单元复相系统中,相平衡条件是系统中共存相的摩尔吉布斯自由能相等,即化学势相等;在多元系统中,相平衡条件是各组元在共存的各相中的化学势相等。系统处于非平衡态,其吉布斯自由能为最低。若系统处于平衡态,则系统中的相称为亚稳相,相应的有过渡到平衡态的趋势,亚稳相也有转变为稳定相的趋势。然而,能否转变,以及如何转变,这是相变动力学的研究内容。

在亚稳相中新相能否出现,以及如何出现是第一个问题,即新相的成核问题。新相一旦成核,会自发地长大,但是如何长大,或者说新相与旧相的界面以怎样的方式和速率向旧相中推移,这是第二个问题。

一般而言,亚稳相转变为稳定相有两种方式,其一,新相与旧相结构上的差异是微小的,在亚稳相中几乎是所有区域同时发生转变,其特点是变化程度十分微小,变化的区域异常大,或者说这种相变在空间上是连续的,在时间上是不连续的;其二,变化程度很大,变化空间很微小,也就是说新相在亚稳相中某一区域内发生,而后通过相界的位移使新相逐渐长大,这种转变在空间方面是不连续的,在时间方面是连续的。

若系统中空间各点出现新相的概率都是相同的,称为均匀形核。反之,新相优先出现

于系统中的某些区域,称为非均匀形核。应当指出,这里提及的均匀是指新相出现的概率在亚稳相中空间各点是均等的,但出现新相的区域仍是局部的。

1. 相变驱动力

熔体生长系统的过冷熔体及溶液生长系统中的过饱和溶液都是亚稳相,而这些系统中的晶体是稳定相,亚稳相的吉布斯自由能较稳定相高,是亚稳相能够转变为稳定相的原因,也就是促使这种转变的相变驱动力存在的原因。

晶体生长过程实际上是晶体流体界面向流体中推移的过程。这个过程所以会自发地进行,是由于流体相是亚稳相,因而其吉布斯自由能较高。如果晶体流体的界面面积为 A ,垂直于界面的位移为 Δx ,过程中系统的吉布斯自由能的降低为 ΔG ,界面上单位面积的驱动力为 f ,则上述过程中驱动力所做的功为

$$f \cdot A \cdot \Delta x = -\Delta G \quad (1-15)$$

也就是说驱动力所作之功等于系统的吉布斯自由能的降低,则有

$$f = -\frac{\Delta G}{\Delta \mu}$$

式中, $\Delta \mu = A \cdot \Delta x$ 是上述过程中生长的晶体体积,故生长驱动力在数值上等于生长单位体积的晶体所引起的系统的吉布斯自由能的变化,式中负号表示界面向流体中位移引起系统自由能降低。

若单个原子由亚稳流体转变为晶体所引起吉布斯自由能的降低为 Δg , 单个原子的体积为 Ω_s , 单位体积中的原子数为 N , 则有

$$\Delta G = N \cdot \Delta g \quad v = N\Omega_s$$

将上述关系代入式(1-15)得

$$f = -\frac{\Delta g}{\Omega_s} \quad (1-16)$$

若流体为亚稳相, $\Delta g < 0, f > 0$, 表明 f 指向流体, 此时 f 为生长驱动力; 若晶体为亚稳相, 则 f 指向晶体, 此时 f 为熔化、升华或溶解驱动力。由于 Δg 和 f 成比例关系, 因而往往将 Δg 也称为相变驱动力。

(1) 气相生长系统中的相变驱动力

在气相生长过程中, 假设蒸气为理想气体, 在 (p_0, T_0) 状态下两相处于平衡态, 则 p_0 为饱和蒸气压。此时晶体和蒸气的化学势相等, 晶体的化学势为

$$\mu(p_0, T_0) = \mu^0(T_0) + RT_0 \ln p_0 \quad (1-17)$$

在 T_0 不变的条件下, $p_0 \rightarrow p$, 化学势为

$$\mu(p, T_0) = \mu^0(T_0) + RT_0 \ln p \quad (1-18)$$

$p > p_0$, 因此 p 为过饱和蒸气压, 此时系统中气相的化学势大于晶体的化学势, 则增量为

$$\Delta \mu = -RT_0 \ln(p/p_0) \quad (1-19)$$

考虑 $\Delta \mu = N_0 \Delta g$, $R = N_0 K$, 则单个原子由蒸气 - 晶体引起的吉布斯自由能的降低为

$$\Delta g = -KT_0 \ln(p/p_0) \quad (1-20)$$

令 $\alpha = p/p_0$ (饱和比), $\sigma = \alpha - 1$, 当 σ 较小时, 有 $\ln(1 + \sigma) \approx \sigma$, 则

$$\Delta g = -KT_0 \ln(p/p_0) \approx -KT_0 \sigma \quad (1-21)$$