

“十五”国家重点图书

材料科学与工程系列教材(二)

根据1998年教育部颁布本科最新专业目录编写

曹茂盛 徐群 杨 郦 王学东 主编
胡正水 石连生 审

材料合成与制备方法

哈尔滨工业大学出版社

“十五”国家重点图书

材料合成与制备方法

曹茂盛 徐 群 杨 邴 王学东 主编
胡正水 石连生 审

哈尔滨工业大学出版社

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,薄膜、非晶态材料和复合材料的制备方法,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/曹茂盛等主编. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2001.8(2005.1第2版)(2007.1重印)

材料科学与工程系列教材(二)

ISBN 978-7-5603-1648-2

I. 材... II. 曹... III. ①材料-合成-方法 ②材料-制备-方法 IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 048657 号

责任编辑 张秀华

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 哈尔滨市龙华印刷厂

开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 17.75 字数 407 千字

版 次 2005 年 1 月第 2 版 2007 年 1 月第 4 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-1648-2

印 数 9 001 ~ 13 000 册

定 价 20.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

材料科学与工程系列教材(二)

总编审委员会

总 顾 问	萧纪美	徐滨士	杜善义
主任委员	吴 林	马莒生	曹茂盛
委 员	王 彪	方洪渊	田永君
	刘勇兵	吴 峰	吴杏芳
	李大勇	荆天辅	徐文国
	徐庭栋	徐惠彬	曹传宝
	蒋成禹		

序 言

材料科学与工程系列教材是由哈尔滨工业大学出版社组织国内部分高校专家学者共同编写的大型系列教学丛书,其中第一系列、第二系列教材已分别被列为国家新闻出版总署“九五”、“十五”重点图书出版计划。第一系列教材9种已于1999年陆续出版。编写本系列教材丛书的基本指导思想是:总结已有、通向未来、面向21世纪,以优化教材链为宗旨,依照为培养材料科学人才提供一个较为广泛的知识平台的原则,并根据培养目标,确定书目、编写大纲及主干内容。为确保图书品位,体现较高水平,编审委员会全体成员对国内外同类教材进行了细致的调查研究,广泛征求各参编院校第一线任课教师的意见,认真分析国家教育部新的学科专业目录和全国材料工程类专业教学指导委员会第一届全体会议的基本精神,进而制定了具体的编写大纲。在此基础上,聘请了国内一批知名的专家,对本系列教材书目和编写大纲审查认定,最后确定各册的体系结构。经过全体编审人员的共同努力,第二系列教材即将出版发行,我们热切期望这套大型系列教学丛书能够满足国内高等学校材料工程类专业教育改革发展的需要,并且在教学实践中得以不断充实、完善和发展。

在本书的编写过程中,注意突出了以下几方面特色:

1. 根据科学技术发展的最新动态和我国高等学校专业学科归并的现实需求,坚持面向一级学科、加强基础、拓宽专业面、更新教材内容的基本原则。
2. 注重优化课程体系,探索教材新结构,即兼顾材料工程类学科中金属材料、无机非金属材料、高分子材料、复合材料共性与个性的结合,实现多学科知识的交叉与渗透。
3. 反映当代科学技术的新概念、新知识、新理论、新技术、新工艺,突出反映教材内容的现代化。
4. 注重协调材料科学与材料工程的关系,既加强材料科学基础的内容,又强调材料工程基础,以满足培养宽口径材料科学人才的需要。
5. 坚持体现教材内容深广度适中、够用的原则,增强教材的适用性和针对性。
6. 在系列教材编写过程中,进行了国内外同类教材对比研究,吸取了国内外同类教材的精华,重点反映新教材体系结构特色,把握教材的科学性、系统性和适用性。

此外,本系列教材还兼顾了内容丰富、叙述深入浅出、简明扼要、重点突出等特色,能充分满足少学时教学的要求。

参加本系列教材编审工作的单位有:清华大学、哈尔滨工业大学、北京科技大学、北京航空航天大学、北京理工大学、哈尔滨工程大学、北京化工大学、燕山大学、哈尔滨理工大

学、华东船舶工业学院、北京钢铁研究总院等 22 所院校 100 余名专家学者,他们为本系列教材的编审付出了大量心血。在此,编审委员会对这些同志无私的奉献致以崇高的敬意。此外,编审委员会特别鸣谢中国科学院院士肖纪美教授、中国工程院院士徐滨士少将、中国工程院院士杜善义教授,感谢他们对本系列教材编审工作的指导与大力支持。

限于编审者的水平,疏漏和错误之处在所难免,欢迎同行和读者批评指正。

材料科学与工程系列教材编审委员会

2001 年 7 月

前 言

本书系根据高等学校材料科学与工程相关专业的教学需要而编写的教材。学生在已经学习了材料科学基础、材料金属学等课程的基础上,进一步学习本课程。本书可以作为国内高等学校材料科学与工程学院相关专业的教学用书,也可供工厂、研究部门科技人员参考。

本书包括七章。第一章介绍了固体-固相平衡的晶体生长的形变再结晶理论及应变退火和工艺设备,还介绍了单组分液相-固相平衡的晶体生长的理论基础、制备工艺。第二章介绍了薄膜制备方法,主要包括真空蒸镀、溅射成膜和化学相沉积等方法。第三章介绍了非晶态材料的基本概念及各种非晶态材料的制备方法。第四章介绍了树脂基复合材料、金属基复合材料、陶瓷基复合材料、碳/碳复合材料等的制备原理、方法、技术。第五章介绍了高温超导陶瓷、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。第六章介绍了结构陶瓷的制备方法、技术、工艺,并简单地介绍了高性能结构陶瓷的应用,第七章介绍了功能高分子材料的制备。

本书中第一、二章,由齐齐哈尔大学王学东编写,第三章由哈尔滨工程大学曹茂盛编写,第五、六章由齐齐哈尔大学杨郦编写,第四、七章由齐齐哈尔大学徐群编写。

全书由曹茂盛统稿,青岛化工学院胡正水教授、哈尔滨理工大学石连生主审。

本书在编写过程中,参考并引用了一批国内外相关图书和重要文献的有关内容,并得到了材料科学与工程系列教材编审委员会的大力指导,得到了哈尔滨工业大学、哈尔滨工程大学、哈尔滨理工大学、齐齐哈尔大学、青岛化工学院等院校的大力支持与协作,谨此一并致谢。

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

2001年7月

目 录

第一章 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)
第二章 薄膜的制备	(31)
2.1 物理气相沉积——真空蒸镀	(31)
2.2 溅射成膜	(38)
2.3 化学气相沉积(CVD)	(47)
2.4 三束技术与薄膜制备	(51)
第三章 非晶态材料的制备	(60)
3.1 非晶态材料的基本概念和基本性质	(60)
3.2 非晶态材料的形成理论	(67)
3.3 非晶态材料的制备原理与方法	(75)
第四章 复合材料的制备	(98)
4.1 复合材料的基本概念和性能	(98)
4.2 树脂基复合材料的制备方法	(101)
4.3 金属基复合材料制备方法	(115)
4.4 陶瓷基复合材料	(129)
4.5 碳/碳复合材料的制备	(139)
第五章 功能陶瓷的合成与制备	(150)
5.1 功能陶瓷概论	(150)
5.2 高温超导陶瓷	(156)
5.3 敏感陶瓷	(171)
5.4 压电陶瓷	(193)
5.5 半导体陶瓷	(200)
5.6 磁性陶瓷	(203)
第六章 结构陶瓷的制备	(216)
6.1 结构陶瓷概论	(216)
6.2 超微粉料的制备方法	(220)

6.3	微波烧结技术	(223)
6.4	成型制备技术新工艺	(227)
6.5	陶瓷原位凝固胶态成型工艺	(229)
6.6	高性能结构陶瓷的应用	(234)
第七章	功能高分子材料制备	(237)
7.1	概述	(237)
7.2	高分子化学试剂	(239)
7.3	医用生物材料——聚乳酸的合成	(248)
7.4	磁性高分子微球的制备	(253)
7.5	高分子-无机夹层化合物的合成	(255)
7.6	极化聚合物电光材料合成	(258)
7.7	高分子液晶的合成	(268)
习 题	(274)
参考文献	(276)

第一章 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

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

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

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吞并那些取向不合适的(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

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

这里的 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

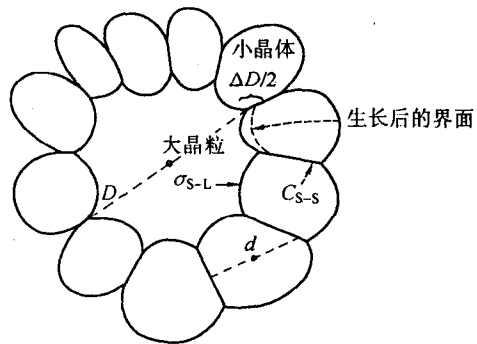


图 1-1 晶粒长大的示意图

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

式中 ΔA_{S-S} 是小晶粒间界面积的变化, ΔA_{S-L} 是大晶粒和小晶粒之间界面积的变化, 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 是与大晶粒接触的小晶粒的数目, 若 d 是小晶粒的平均直径, 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

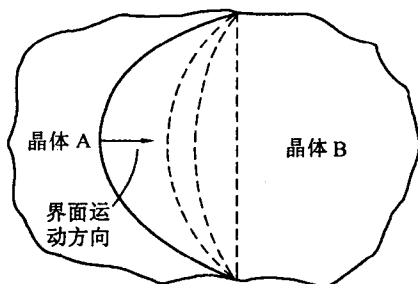


图 1-2 与晶界曲率相关的晶界运动

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, 在多边化条件下, 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。

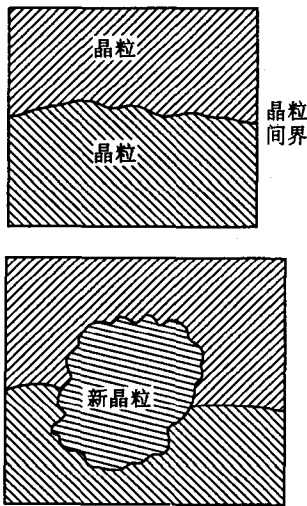


图 1-3 晶粒间成核示意图

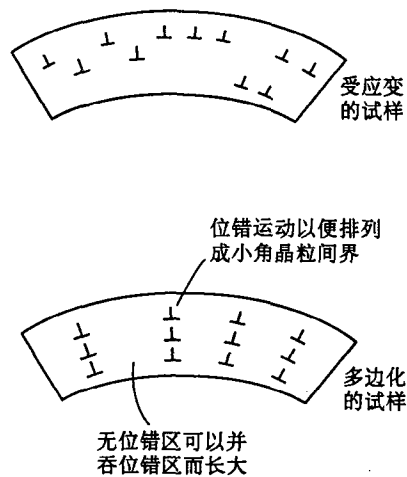


图 1-4 多边化示意图

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材料塑性变形很不容易,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。

(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 μm 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 $^{\circ}\text{C}$ 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 $^{\circ}\text{C}$ 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 $^{\circ}\text{C}$

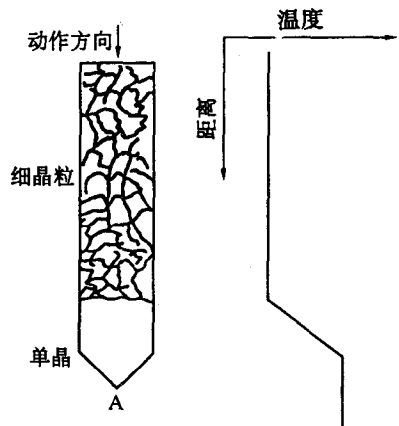


图 1-5 在温度梯度中退火

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真空中将试样缓慢加热至 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
铝(99.6w%)	在 550℃ 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 $75\mu\text{m}$ 的表面层)	按 15 ~ 20℃/d 的速度缓慢加热到 450 ~ 550℃	
铝(99.5w%)	片 1.2cm × 1mm × 5cm 棒 3mm × 5cm	4%: 在 320℃ “回 复” 4h	1h 内加热至 450℃, 在 450℃ 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℃/cm	15cm × 1mm 的 单晶
铝(99.99w%)	有意加入 0.4w% 的 Li 或 0.035w% 的 Fe 以阻止多边化			若处理方法和 99.6w% 的 Al 一 样, 则易多边化而 不长大
铝(99.993w%)	在 -196℃ 重冷滚 轧, 在 640℃ 退火 1 μs , 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℃/cm 的温度 梯度, 加热至 640℃	晶体约 1m 长
铝(99.99w%)	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℃ 生 长	比 2.5cm 窄的 片
铝 - 0.5w% 银	在 500℃ 退火 15min	2%	速度 6.5cm/h, 梯 度 90℃/cm	
铝 - (4 ~ 5)w% Cu 1.3w% Si 4.2w% Ge 4.5w% Mg 8.6w% Ag	在比该成分合金 的熔点低 10℃ 时瞬 间退火	1.25%	温度比该成分合 金的熔点低 10 ~ 30℃; 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 1w% 的 Zn Cu - 0.2w% Al Cu - 0.1w% Cd Cu - 0.1w% O Ni - 1w% Mn Fe - (30 ~ 100) w% 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
铁(99.99%)	必须通过在湿 H ₂ 中脱碳退火, 把碳减小到 0.1%; 要求晶粒度 $\leq 0.1\text{mm}$; 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	
铁(99.9w%)	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($\approx 99.9w\%$)(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	