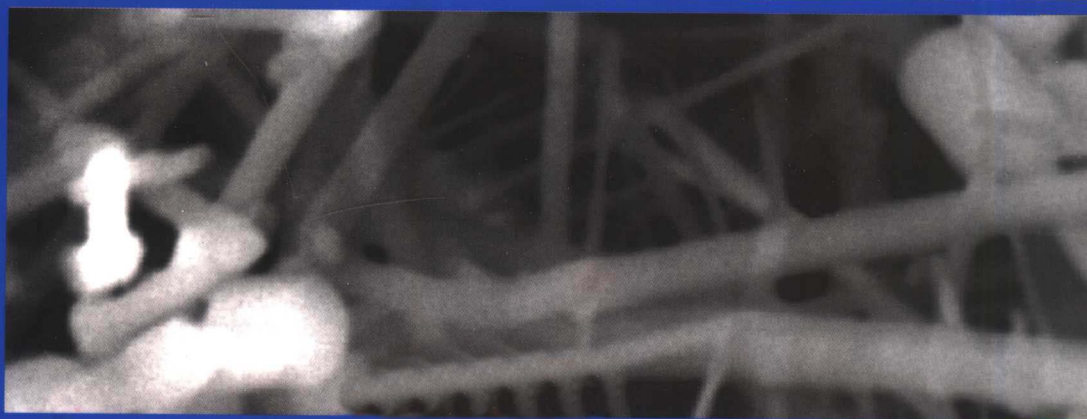


无机绿色高新精细化工技术与产品丛书

王大全 主编

无机晶须

李 武 编著



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

无机绿色高新精细化工技术与产品丛书

王大全 主编

无机晶须

李 武 编著



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

无机晶须/李武编著. —北京: 化学工业出版社,
2005. 5

(无机绿色高新精细化工技术与产品丛书)

ISBN 7-5025-7176-0

I. 无… II. 李… III. 无机物: 晶须 IV. 0784

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 054789 号

无机绿色高新精细化工技术与产品丛书

王大全 主编

无 机 晶 须

李 武 编著

责任编辑: 孙绥中

责任校对: 蒋 宇

封面设计: 郑小红

*
— * —

化 学 工 业 出 版 社
出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话 (010) 64982530

[http / www cip com cn](http://www.cip.com.cn)

*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 14 $\frac{3}{4}$ 字数 286 千字

2005 年 6 月第 1 版 2005 年 6 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7176-0

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

丛书序言

可持续发展战略、循环经济与高新技术的发展已促使世界通用化工向绿色高新精细化工延伸。无机化工正向技术密集程度高、保密性强、市场竞争激烈和附加价值高的无机绿色高新精细化工发展。它将以多功能或专一性能的产品为国民经济、国防军工服务，为提高人民生活水平作出贡献；并将为我国调整产业和产品结构，增加出口创汇能力，提高经济效益、社会效益和环境效益发挥积极作用。

结合国内外发展趋势，根据国家“八五”、“九五”、“十五”国民经济发展计划和“863”、“973”等国家高技术研究发展计划，中国化工学会精细化工专业委员会选择了一批国内外市场急需的项目，以绿色高新技术及产品为主要方向，以技术和产品的应用为主线，组织行业的有关专家，编写或编著了这套《无机绿色高新精细化工技术与产品丛书》，并将以分册的形式陆续出版。首批为：《无机晶须》、《无机抗菌新材料与技术》、《固体酸与精细化工》、《纳米科技与精细化工》、《有机改性无机绿色功能材料与技术》。这套丛书以研究开发方向明确、信息丰富、技术含量大为特点，可供广大读者研究开发、生产、应用参考。

由于水平有限，且缺乏经验，难免会有错误和不足之处，敬希广大读者批评指正。

王大全

2005年5月9日

序 言

《无机晶须》是高世扬院士的得意门生李武博士的力作。以盐湖无机盐为原料进行晶须研究，是已故高院士一生致力于盐湖化学前沿课题之一。李博士及其课题组继承高院士遗愿，不仅在国内率先建成硼酸铝晶须 100 吨/年工业生产线，而且在多年实验研究和大量搜集资料基础上，编著《无机晶须》一书，该书从晶须的合成机理、晶须在复合材料的应用及其作用机理入手，系统地介绍了硅系、硼酸盐、镁系、氧化物和盐类晶须的性能、制备方法及其用途，是我国首部无机晶须专著。

由于晶须的高度取向结构，不仅使其具有高强度、高模量和高伸长率，而且具有光、电、磁、介电、导电、超导电性能，因而作为高性能复合材料改型剂等，越来越广泛用于汽车、航空航天、化工、冶金、国防、机械、电气、船舶、石油等诸多领域。在当前西部大开发和大力倡导科学发展观之际，该书的出版，对于发展我国盐湖和海洋无机盐，推进传统盐化工向高技术、高值化和新产业转化，提高无机盐资源利用率和高效益有着重要现实意义，尤其对盐湖和海盐大量苦卤镁盐和硫酸钙等废弃副产品的综合利用，变废为宝，保护海洋和盐湖环境，有重要的先导作用。

在此，我谨热烈祝贺此书的出版，同时祝愿李武博士及其中国科学院盐湖研究所课题组为我国盐湖和海洋无机盐资源综合利用和高值化，再创佳绩。

中国工程院院士

中国地质科学院盐湖与热水资源研究发展中心主任

2005. 4. 19

邵伟平

前 言

晶须是指以单晶形式生长成的具有一定长径比的一种纤维材料,其直径小,原子高度有序,强度接近于完整晶体的理论值,因而具有优良的耐高温、耐高热、耐腐蚀性能,有良好的机械强度、电绝缘性、轻量、高强度、高弹性模量、高硬度等特性,作为塑料、金属、陶瓷等的改性增强材料有极佳的物理、化学性能和优异的力学性能。

晶须早在四个世纪以前就被人们认知,Robert Boyle 最早在他 1661 年出版的著作“The Sceptical Chymist”中就提到了银晶须的自发生长现象,纤维状氧化锌是第二个被人们所认知的晶须。由于早期人们对晶须的特异物理性能缺乏认识,其开发利用被冷落了几百年。20 世纪 60 年代初开发了近百种晶须实验品,包括金属、氧化物、碳化物、氮化物、卤化物等。1965 年,开发出强度比 Al 高 6 倍的 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{w})/\text{Al}$ 复合材料,强度比塑料高 10 倍的 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{w})/\text{塑料}$ 复合材料。由于在军用、民用工业中的广泛应用,从而近年来又一次激发了晶须的研究,并由此开展了许多晶须复合材料的研究。

1992 年,中国科学院盐湖研究所由高世扬院士领导的课题组开始从事晶须研究,在实验室探讨硼酸铝晶须的合成条件和机理。先后参加该课题的研究人员有夏树屏、黄继芬、李刚、宋粤华、李武、曾忠民、陈若愚、白延峰等。1996 年底,在青海省科学技术委员会的支持下,由高世扬、李武担任课题组长进行“硼酸铝晶须新材料研制”攻关,参加该课题的主要人员有高世扬、李武、夏树屏、魏明、房毅卓、孙玉芬、宋粤华等,1998 年底该课题进行了验收,1999 年,“百吨级硼酸铝晶须生产线建设”列入“当前优先发展的高技术产业化重点领域指南”。2000 年初,以中国科学院盐湖研究所的专利技术和青海省投资公司的资金入股成立了青海海兴科技开发有限公司,专门从事晶须类产品的研究、开发和产业化。公司成立后,先后承担了国家 863、青海省和西宁市的攻关项目,完成了“年产 100 吨硼酸铝晶须工业性实

验”项目，“硼酸镁晶须新材料扩大实验”项目、“碳酸钙晶须扩大实验”项目，建成了硼酸铝晶须、硼酸镁晶须和碳酸钙晶须工业性生产线，提供的系列晶须产品已逐步应用于金属、及某些聚合物中。同时，中国科学院盐湖研究所成立了晶须材料课题组，该课题组已建成高中低温晶须合成实验装置和中低温水热条件晶须合成装置，目前正在设计特殊条件下晶须的合成装置。该课题组在无机材料和盐湖资源高值化利用两个研究方向招收硕士、博士研究生，主要从事无机晶须的合成条件及机理和以盐湖初级产品为基础的精细化工研究工作。

2002年，中国化工学会精细化工专业委员会王大全秘书长向高世扬院士约稿，希望他能编写一本关于晶须材料方面的专著。由于高院士在2002年8月的不幸逝世，本书的编写工作由高院士的学生李武博士承担。经过两年的紧张工作，在中国科学院盐湖研究所、青海海兴科技开发有限公司和其他有关部门的大力支持下，《无机晶须》这本书得以面世。鉴于作者的学术水平和专业的限制，对飞速发展的晶须材料领域的把握是非常困难的，因此本书只能简单地介绍无机晶须所涉及的最基本的理论和一些比较成熟的晶须的合成方法、生产工艺、应用领域和发展前景，而对有机晶须、金属晶须等极少涉及。作者也希望通过本书的出版，起到抛砖引玉的作用，对我国相关材料的发展尽一份微薄之力。

本书的第一章由靳治良编写，第二章由周文胜、金培鹏编写，第三章由李武、张军编写，第四章由李武、周文胜、靳治良、李胜利编写，第五章由乃学瑛、李法强、肖学英编写，第六章由魏明、乃学瑛、董亚萍编写，第七章由魏明、李胜利、张志宏编写，第八章由贾永忠、冀康平、张军编写。全书由李武统稿。本书中所有的日文文献由冀康平翻译整理。

在本书的编写过程中，得到了才鸿年院士的指导，哈尔滨工业大学费维栋教授、清华大学李建保教授、中国科学院盐湖研究所宋彭生研究员、夏树屏研究员、董亚萍副研究员、孙柏副研究员提出了很多宝贵意见；中国科学院盐湖研究所的孙玉芬高级工程师、戈桦高级工程师、杨波高级工程师为本书提供了大量的分析数据和图片，在此一并表示感谢。郑绵平院士还专为本书写了序，特此表示感谢。同时还要感谢我的学生们的辛勤而刻苦的工作，有了他们这些年来的实验数据和文献的积累，才使我能够比较顺利地完成本书的写作。

李 武

2005年2月

内 容 提 要

本书介绍了无机晶须最基本的合成理论和较成熟的无机晶须,如硅、硼、镁、碳(石墨)、氧化镁、氧化锌、氧化钛、氧化锡、氧化铜、氧化锰、硫化锌、氮化钛、碳化铝、硫酸钙、钛酸钙、硅酸钙、钛酸钾、钛酸钠、硫酸镁、氢氧化镁、氢氧化锰、尖晶石、莫来石、氢氧磷灰石和超电导晶须的合成方法、生产工艺、应用领域和发展前景。

本书可供从事无机晶须材料的科研、生产和应用领域的工程技术人员学习使用,也可供相关专业大专院校师生参考。

目 录

第一章 晶须的合成机理	1
一、晶须的生长机理	2
1. 晶须的形貌	2
2. 晶须的生长机理	4
二、晶须的生长途径	15
1. 从固相中生长 (金属晶须的自发生长)	15
2. 从液相中生长	17
3. 从气相中生长	21
三、晶须的性能	29
四、结束语	32
主要参考文献	32
第二章 晶须在复合材料中的应用及其作用机理	34
一、晶须增强复合材料的增强机理	34
1. 负荷传递	35
2. 裂纹桥联	35
3. 裂纹偏转	36
4. 拔出效应	36
二、对晶须增强效果的影响因素	38
1. 界面性质	38
2. 晶须的性能	40
三、晶须对复合材料性能的影响	42
四、晶须在聚合物基复合材料中的应用及相互作用机理	46
1. 偶联剂简介	46
2. 复合材料的界面及界面相互作用机理	47
3. 偶联剂对晶须树脂复合材料的界面作用	48
主要参考文献	50
第三章 硅系晶须	52

一、碳化硅晶须	52
1. 碳化硅晶须的一般性质	52
2. 碳化硅晶须的表征	53
3. 碳化硅晶须的制备方法	54
4. 碳化硅晶须的复合材料	55
5. 碳化硅晶须的研究开发现状	59
二、氮化硅晶须	60
1. 氮化硅晶须的一般性质	60
2. 氮化硅晶须的表征	60
3. 氮化硅晶须的制造方法	62
4. 氮化硅晶须复合材料	68
主要参考文献	70

第四章 硼酸盐晶须	72
一、硼酸铝晶须	72
1. 硼酸铝晶须的性能	72
2. 硼酸铝晶须的表征	73
3. 硼酸铝晶须的主要制备方法	75
4. 硼酸铝晶须复合材料的性能及应用概况	76
二、硼酸镁晶须	88
1. 硼酸镁晶须的性能	88
2. 硼酸镁晶须的表征	89
3. 硼酸镁晶须的制备工艺	91
4. 硼酸镁晶须复合材料	93
5. 存在问题及前景展望	95
三、硼酸镍晶须及制造方法	95
1. 硼酸镍晶须的一般性质	95
2. 硼酸镍晶须的制造方法	95
主要参考文献	98

第五章 镁系晶须	100
一、碱式硫酸镁晶须	100
1. 碱式硫酸镁晶须的一般性质	100
2. 碱式硫酸镁晶须的表征	100
3. 硫氧镁晶须的合成	100
4. 硫氧镁晶须功能与应用	103
二、碳酸镁晶须	111

1. 碳酸镁晶须基本特性	111
2. 制备方法	111
3. 应用	111
三、氢氧化镁晶须	112
1. 氢氧化镁晶须的一般性质	112
2. 氢氧化镁晶须的表征	112
3. 氢氧化镁晶须的制备方法	113
4. 环境保护与工业卫生	116
5. 氢氧化镁晶须复合材料的特点及应用	116
6. 氢氧化镁晶须用途	116
四、 Mg_2SiO_4 晶须	117
1. Mg_2SiO_4 晶须的一般性质	117
2. Mg_2SiO_4 晶须的制造方法	117
主要参考文献	118

第六章 氧化物晶须	120
一、氧化镁晶须	120
1. 氧化镁晶须的一般性质	120
2. 氧化镁晶须的表征	120
3. 氧化镁晶须的制造方法	122
4. 环境保护与工业卫生	129
5. 氧化镁晶须的应用	130
二、氧化锌晶须	130
1. 氧化锌晶须的一般性质	130
2. 氧化锌晶须的制造方法	131
3. 氧化锌晶须的表征	143
4. 氧化锌晶须增强体复合材料	145
三、氧化钛晶须	147
1. 氧化钛系晶须的一般性质	147
2. 氧化钛系晶须的制造方法	147
四、氧化锡晶须	149
1. 二氧化锡晶须的一般性质	149
2. 二氧化锡制造方法	149
五、氧化铜晶须及其制造方法	152
1. 氧化铜晶须的一般性质	152
2. 氧化铜晶须的制造方法	152
六、氧化锰晶须的制造方法	154

1. 锰晶须的一般性质	154
2. 锰晶须的制造方法	154
主要参考文献	155

第七章 盐类晶须

一、钛酸钾晶须	157
1. 钛酸钾晶须的物化性质和用途	157
2. 钛酸钾晶须的制造方法	158
3. 钛酸钾晶须分述	160
4. 钛酸钾晶须复合材料	164
5. 钛酸钾晶须研究现状及发展前景	169
二、硫酸钙晶须	171
1. 硫酸钙晶须的一般性质	171
2. 硫酸钙晶须的表征	172
3. 硫酸钙晶须的制造方法	176
4. 无水硫酸钙晶须复合材料	177
三、碳酸钙晶须	178
1. 碳酸钙晶须的一般性质	178
2. 碳酸钙晶须的表征	179
3. 碳酸钙晶须的制造方法	181
4. 碳酸钙晶须改性材料	182
四、莫来石晶须	183
1. 莫来石富铝红柱石晶须的一般性质	183
2. 莫来石晶须的制备方法	183
五、硅酸钙晶须	184
1. 硅酸钙晶须的一般性质	184
2. 硅酸钙晶须的制造	185
主要参考文献	187

第八章 其他晶须

一、硼晶须	189
1. 硼晶须的一般性质	189
2. 硼晶须的制造方法	189
二、钛酸钠晶须	190
1. 钛酸钠晶须的一般性质	190
2. 钛酸钠晶须的制备方法	190
三、钛酸盐晶须	191

1. 钛酸盐晶须的一般性质	191
2. 钛酸盐晶须的制造方法	192
四、六钛酸碱晶须	195
1. 六钛酸碱晶须的一般性质	195
2. 六钛酸碱晶须的制造方法	196
五、钛化合物晶须	197
1. TiN 晶须	199
2. 碳化钛晶须	201
六、尖晶石 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 晶须	202
1. 尖晶石晶须的一般性质	202
2. 尖晶石晶须的制造方法	202
七、氢氧磷灰石晶须	204
1. 氢氧磷灰石的一般性质	204
2. 氢氧磷灰石的制造方法	204
八、氢氧化锰晶须	206
1. 氢氧化锰晶须的一般性质	206
2. 氢氧化锰晶须的制造方法	206
九、氮化铝晶须	208
1. 氮化铝晶须的一般性质	208
2. 氮化铝晶须的制造方法	209
十、金属氮化物晶须	211
1. 制备的作用机理	211
2. 制备方法	212
十一、硫化锌晶须	213
1. 硫化锌晶须的一般性质	213
2. 硫化锌晶须的制造方法	213
十二、超电导晶须及其制造方法	214
十三、碳晶须 (石墨晶须)	216
1. 碳 (石墨) 晶须的一般性质	216
2. 碳晶须的制造方法	217
主要参考文献	219

第一章 晶须的合成机理

早先晶须的定义是在人工控制条件下以单晶形式生长成的具有一定长径比的一种单晶纤维材料，其直径非常小，以致难容纳在大晶体中常出现的缺陷，其原子高度有序，强度接近于完整晶体的理论值，因而它具有优良的耐高温、耐高热、耐腐蚀性能、有良好的机械强度、电绝缘性、轻量、高强度、高弹性模量、高硬度等特性，作为塑料、金属、陶瓷等的改性增强材料时显示出极佳的物理、化学性能和优异的力学性能。

现在一般意义上所指的晶须，其概念比较宽泛，它包括那些含有少量明显缺陷（诸如空位、晶粒间界、孪晶、堆垛层错、乱晶等）的纤维状单晶。严格意义上的晶须 C. Cevans 曾作过如下的表述[●]：晶须是一种纤维状的单晶体，横断面近乎一致，内外结构高度完整，长径比一般在 5~1000 以上，直径通常在 20nm~100 μ m 之间，但具有特殊性质的晶须直径一般在 1~10 μ m 之间。

纤维状晶体（晶须）至少早在四个世纪以前就被人们所认知，Robert Boyle 最早在他 1661 年出版的著作《The Sceptical Chymist》中就提到了银晶须的自发生长现象，纤维状氧化锌（即后来被称之为“Philosopher' wool”）是第二个被人们所认知的晶须。尽管如此，由于人们对晶须的特异物理性能缺乏认识，其开发利用被冷落了几百年。1945 年，在锌电镀板上发现了许多微观导电丝的生成，相同的情形在铬和锡的电镀板上也出现了（参见图 1-1 所示）。为了避免这种须状物质的生长对产品可能造成的潜在危害，研究者试图采取措施以阻止其生长，在此过程中于 1952 年偶尔发现锡晶须能够沿特别小的半径弹性弯曲，这就意味着它具有高于基体锡许多倍的机械强度。这一发现引起了科学工作者的极大兴趣并由此而展开了一系列研究工作，类似的结果在许多单质及化合物晶须中得到了证实。20 世纪 60 年代初已开发了近百种晶须实验品，包括金属、氧化物、碳化物、氮化物、卤化物等。1965 年，开发出强度比 Al 高 6 倍的 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{w})/\text{Al}$ 复合材料，强度比塑料高 10 倍的 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{w})/\text{塑料}$ 复合材料，从而又一次激发了

● 晶须英文表述：“A true whisker is a filamentary single crystal of near uniform cross-section having a high degree of internal and external structural perfection, with a length to diameter ratio of at least 5 and commonly up to 1000 and beyond. Diameters ranges broadly from 20nm to 100 μ m, but those with the most interesting properties lie generally in the range 1 to 10 μ m.”。



图 1-1 金属电镀板上晶须的自发生长

晶须的研究工作，并由此开展了许多晶须复合材料的研究。

晶须具有极高的机械强度，这已成为材料界公认的基本事实，晶须的生长理论进一步预言，几乎所有的物质通过控制适当的生长条件都可以得到高强度的须状晶体，特别是一些高熔点物质如氧化铝、碳化硼、碳化硅等不但具有极高的强度，同时还综合了其他极为优越的性能如高硬度、高弹性模量、低密度等等。近年来随着无机合成化学的纵深发展，越来越多的科学工作者在从事晶须合成研究的同时，更加关注于其生长机理的研究。Shyne 和 Milewski 在 20 世纪 60 年代提出了晶须生长的 VLS 机理，并第一次被 Wagner 和 Ellis 成功地应用于 β -SiC 晶须的合成，理论研究的伟大意义由此可见一斑。所以我们完全有理由相信，晶须生长机理的研究将会为其合成研究开辟更为广阔的道路。

一、晶须的生长机理

1. 晶须的形貌

晶须的形貌和显微结构对其性能有很大影响，一般来说，晶须的形貌取决于晶须的种类、生长机理和具体的制备工艺条件。晶须在不受外界干扰条件下的生长符合一般晶体的生长规律，即每一种晶须均呈现其本身晶体的特征形貌。这是因为在形成稳定的晶须晶核之后，由于晶核具有各向异性，使晶核的生长呈现明显的择优取向，即具有高表面能的晶核表面能吸附成核基元的几率要大于那些低表面能的晶核表面能吸附成核基元的几率，导致了高表面能晶核表面的优先生长，最后形成的晶须的外露表面符合不喇非原则，也即是晶体的部分原子密排晶面外露于晶须的表面。因此不同种类的晶须由于其各自的生长规律不同而将长成各种不同形貌的晶须。

按不同机理生长的晶须的形貌往往有所不同，如按 VLS 机理生长的晶须不仅在晶须的顶部可能保留有小液滴，而且部分晶须较容易因反应过程中气相组分的沉积速率不同导致催化剂液滴中的成分变化而使晶须呈现分支、弯曲等现象；部分晶须可能因催化剂液滴的成分偏离而使母体晶须在成分偏离点出现晶须的二次生长，形成鸡爪状连晶形貌；有的晶须会因催化剂液滴的分裂而形成六角星状

的晶须等各种形状。按 VS 机理生长的晶须在生长工艺稳定的情况下形成的晶须中可能会出现极少数位错或层错遗留的痕迹,相对以 VLS 机理生长的晶须而言,由于在 VS 机理中晶须是在很低的过饱和度下以较慢的速率生长的,因此其生长过程比较接近于理想状态,所以从目前报道的按 VS 机理生长的晶须也可以看出其直晶率、表面光洁度均较好。

晶须的制备工艺条件对晶须的形貌有很大影响。在理论上,同一种物质可以通过外延定向生长技术和引入晶面生长抑制剂等方法制备各种截面形状和外露晶面的晶须。同时,同种晶须制备工艺的稳定性不同,得到晶须的形貌就会有很大差异。如按 VS 机理生长的 β -SiC 晶须随着生长温度的波动,晶须的直径和长径比均会发生很大的变化,甚至出现竹节状的结晶形貌,在以 VLS 机理生长的晶须中改变晶须生长的温度、时间、催化剂、气氛及其压力等条件也将对晶须的直径、长径比及其他形貌产生很大影响。

晶须的种类、生长机理和晶须的制备工艺条件决定了晶须的显微结构。每种晶须本身都具有特定的晶体结构,由于实际制备过程中晶须特定的生长机理和制备工艺的影响,所得晶须并不是一种完美的单晶体,晶须中会含有一定量的缺陷,从而导致晶须显微结构的差异。如在按 VLS 机理生长的 β -SiC 晶须中,常含有锯齿状和竹节状的不光洁表面,其中,竹节状部位的节点是孪晶过渡结构,而锯齿状晶须中 α -SiC 晶须和孪晶共存。又如液滴催化剂的成分偏离会在晶须中形成夹杂物和分支、弯曲等体缺陷。而在按 VS 机理生长的 β -SiC 晶须中,晶须显微结构中保留了促使晶须生长的螺旋位错和平面堆垛层错形成的“棱坎”结构。

绝大多数晶须呈棒状、纺锤状、螺旋状或螺锥状,个别的也有树枝状、线团状等(图 1-2)。其断面可呈图 1-3 所示的正方形、长方形、正六边形、三角形、圆形或星形等各种形状。外观一般为白色或灰白色。基于晶须特殊的生长过程和反应原料,一般还会含有一定量的杂质。

晶须的光洁度是衡量晶须质量的一个重要指标。在透射电镜下放大 7000~15000 倍观察晶须外貌,将表面非常光滑,没有任何缺陷的晶须定义为光洁晶须;将表面略不光滑,但起伏不大的晶须定义为表面较光洁晶须;有的晶须表面非常不光滑,有许多节瘤和分叉,定义为不光洁晶须。影响晶须光洁度的一个主要因素是反应过程中,晶须生长局部范围内气氛的过饱和度。当过饱和度太低时,晶须生成困难;过饱和度过高,则活化的晶核增多,晶须较细且不光滑,甚至受过饱和度的影响,活化了晶须上的第二生长基点,从而使晶须长出分枝。

晶须的直晶率也是反应晶须品质的一个重要参数。因为孪晶的存在会使晶须在复合材料中的作用效果,诸如晶须架桥效应、拔出效应等不能很好的发挥,从而不利于基体材料性能改善。因此,提高晶须直晶率,减少孪晶是很有意义的。

晶须结构的完整性通常是指晶须表面的光滑程度和位错的多寡,它直接决定着晶须的力学性能。其研究晶须完整性的方法主要有 X 射线、化学刻蚀、染色技术、小角 X 光衍射、场发射、TEM 或电子显微镜观察等。



图 1-2 碳化硅晶须的显微照片 (200 倍)

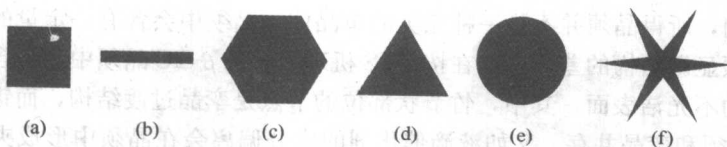


图 1-3 晶须的断面形貌 (a, b, c 常见; d, e, f 不常见)

2. 晶须的生长机理

晶须是一种特殊形态的晶体, 其生长机理的理论基础也来源于经典的晶体生长理论, 尽管如此, 经典的理论远远涵盖不了晶须生长现象的万千变化, 在此只能提及一些主要的生长机理。晶体的生长过程一般要经过三个阶段, 即介质过饱和、晶体成核和晶体生长。第一阶段是生长晶体必须具备的先决条件; 第二阶段是热力学所要解决的问题; 第三阶段是生长动力学问题。

晶须是一种单晶体, 它的形成也同样要经过上述三个阶段。但它又是一种特殊形态的单晶体, 所以又有其特定的形成机制, 它的形成过程包括使介质达到过饱和、成核、位错增殖、位错延伸 (晶须生长) 等阶段。晶须制备即晶须的生长有几个明显阶段: ①导致成核的诱导期; ②作为主生长的初级阶段; ③二次增厚生长或过生长阶段; ④减慢或终止生长。所有初级生长均具有一维生长特性, 后生长的晶体仅加在生长晶须的顶部。在这一阶段, 边表不发生生长, 否则会快速生长导致增厚最后形成普通晶体 (其生长过程如图 1-4 所示)。一般而言, 晶须的形成是晶体内部物理缺陷即螺旋位错延伸的结果。在特定条件下晶核沿位错一维延伸是晶须生长机理的根本特征。晶须的侧面是低能面, 它生长得非常慢甚至完全不生长, 并通过表面扩散为晶须尖端 (或基面) 上的螺旋露头点供料。对于半径为 r 的晶须, 其生长速率为 Xs/r 乘以直接碰撞在尖端上的速率, 这个系数