

材料研究及开发的进展

——介绍美国全国材料规划实施25周年

PROGRESS IN MATERIALS RESEARCH & DEVELOPMENT

· 编者按：1985年10月28~29日美国科学院和美国工程科学院在华盛顿召开“专题学术会议”纪念美国实施“全国材料规划”(National Materials Program)25周年，总结1960年以来美国在材料研究方面的历史、现状和经验教训。作为这次会议的成果之一，是出版了一本会议文集，题为《新型材料的研究》(Advancing Materials Research)。本文着重介绍文集的第二部分，即有关美国优先发展的材料研究领域的最新进展情况和成果。以飨读者。

一个新的起点

第二次世界大战以后的半个世纪，美国在材料研究方面进入了一个新的时期，其特点是材料研究由战前的经验式研究转入真正的科学研究；由过去单学科的研究转入多学科的综合研究。这一转变的里程碑应当说是50年代后期美国“全国材料规划”的制订。这个规划的主要内容是针对当时军事及国民经济的需要，将政府机构、产业部门和大学材料研究加以组织协调，尤其是成立了交叉学科实验实(IDLS)——后改称材料研究实验室，对材料研究的发展和高级人才的培训起了重要作用。这个计划的制订有以下国际国内条件。

首先，第二次世界大战后，美苏之间的冷战气氛甚浓，特别是苏联在1957年成功地发射了第一颗人造卫星，美国官方唯恐落后，积极发展先进武器，当时缺少火箭推进器、核反应堆、空间飞行器以及再入飞行器材料。特别是国防部所属机构缺少导弹锥体材料、电子材料和光学材料；原子能委员会(后来改称能源部)也缺少耐原子辐射的材料，要求研制这些新材料。

由于这些材料多是政府一些研究机构所急需，对国民经济意义不大，在这些材料的发展工作中，显然政府部门起着关键作用，当时的空军、海

军实验室以及原子能委员会都有自己的材料研究机构，同时又资助大学和产业部门材料研究。因此，有必要对这些材料研究机构的工作仔细加以协调，加以调整充实。

其次，在战后十余年间，材料科学的进展很大，特别是在半导体合成、晶体生长及聚合物应用上取得成果。例如，根据量子论，硅或锗有可能制成半导体，区域熔炼技术的应用使硅晶体的纯度比以前提高了一个数量级，新技术的采用可以使制出来的硅晶体几乎无位错，这样使硅片的大量应用成为可能。又如聚乙烯通过化学控制可用以代替铅作电缆应用，所有这一切表明，新材料的开发有很大的潜力，值得花力气把各方面的力量动员起来，在材料研究和开发领域夺取新的成果。

第三，缺乏必要的人才和研究设施。当时许多有远见的人士认为，要开展材料研究最缺乏的是训练有素的合格人才，尽管当时有建立国家材料实验室的设想，但都遭到反对，因它不利于培训科学家及高级的工程师。当时认为大学是既出成果又可培训人才的地方。作为大学易于集中有关学科的人才共同进行研究，当时出现了跨学科的院系来从事材料科学与工程的研究，但当时大学缺乏必要的研究用设施及仪器仪表。电子显微镜、高温炉、X射线衍射仪之类的设备价格高达2万美元一台。因此，必须对这些跨部门、跨学科的材料研究组织给以设施和设备上的资助。

当然,还有其他原因,例如战略材料的节约和代用是一个与国民经济和国防密切相关的问题,当时美国在这方面似乎十分缺乏国防竞争能力。例如高速集成电路,有机物质和离子物质的合成等,需要由政府来投资。

基于上述一些原因,总统批准制订了由白宫科学技术局以及总统科学顾问委员会提出的“全国材料规划”。这个规划是将美国政府机构、产业部门和大学的力量组织起来,使科学与技术、教学与研究,材料的创造者及使用者结合起来的一个宏大的计划。

这个材料规划有以下特征:

首先是材料规划体现了美国战后强化科学的政策,体现了要在国际竞争中领先的政策,因此规划体现了政府的强有力的领导作用。规划得到了美国科学技术联邦委员会,材料研究及协调委员会,国防部以及原子能委员会的坚强的、联合的支持与资助。

其次,规划牵涉的范围很广,但它是以在大学建立材料实验室(MRL)网为中心,这是一个交叉学科的研究实验室网,这个实验室网开始叫做交叉学科实验室(IDL),后来改称为材料研究实验室,这些实验室组织交叉学科的研究,培训人才。从1960~1985年,这些实验室培训的硕士及博士以每年大约12%的速率增长,总计培养了博士生3 000名。他们的研究成果质量比没有这种实验室的大学高,并且,由于这种实验室的建立,学校的矿冶系和冶金系大大减少,而材料科学与工程系则显著增多。

第三个特点是在实验室之内采用攻关小组(thrust group)的方式来代替以往的个体研究方式,研究项目的主要研究人员是项目研究的负责人,借以充分发挥研究人员的创造性,提高研究效率。

总之,通过这个规划将大学、政府实验室、私人研究机构组织协调起来,加强了材料研究及开发的实力。

主要的成果

为了说明25年来在材料研究中取得的成果,会议请了许多专家撰写各个领域内的现状及未来的文章,主要涉及聚合物,先进陶瓷、金属、催化剂、结晶学、材料性能、人工合成材料、电磁材料、材料化学及表面科学,固体物理及加工。本文只作简单的、有重点的分析归纳,不能逐个领域都谈到,因此难免挂一漏万。

冶金学研究 25年来,在冶金学研究方面的

重要成果,工艺方面有钢的精炼、控制轧制、快速凝固、离子注入及单晶等,在显微组织细化方面有超塑性,尺度为毫微米的晶体金属(Nanocrystalline metals)和调幅结构(modulated structure),以及有序化塑性合金,电磁合金、相变等。

特别值得提出的是毫微米级的超细金属粉末,它是让金属通过蒸发沉积成尺寸达到毫微米即 10^{-9} 米的粉末,然后将这种粉末压实成块状材料,在如此超细晶体材料内,每立方厘米大约有 10^{18} 个晶界,晶体本身与晶界大约各占一半。分析表明,晶界的原子排列是气体状而不是晶体状或玻璃状。热膨胀系数和比热都比晶体状分别高出80%和55%,说明晶界结构处于一种新的固体物质状态。有一种含1.8%碳的铁合金,在一般晶体状态下的断裂强度为490MPa,而毫微米级的超细晶的强度竟达到5 884MPa,两者相差一个数量级。这不只是金属及合金的一个新的研究领域,也是其他材料的一个新的研究领域。

与此类似的另一种显微组织细化的方法是化学成分上可调制的气相沉积的多层合金系统,这种合金可以显示出奇特的弹性特性。如图1所示为Cu-Ni层状合金试样的波长(即两种金属的间隔)为20埃(Å)时,双轴模量有突峰,这种“超模量效应”,表明刚度有急剧增加,可达到一般均质Cu-Ni合金的2~4倍。最近的研究表明,在这种合金中还观察到弹性模量(弯曲及扭转)有两个突峰。目前在理论上尚无满意的解释。

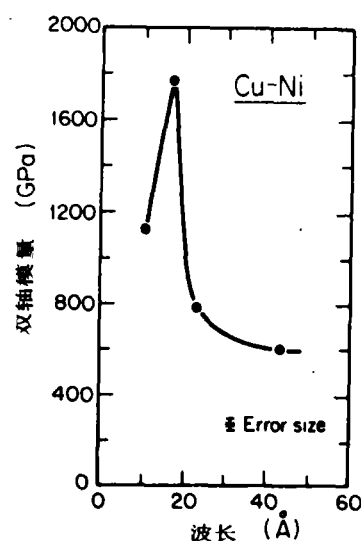


图1 调幅结构的双轴模量与波长的关系

显微组织和力学性能关系的研究 在1960~1985年期间,在显微组织和材料性能关系的认识方面取得许多进展,位错理论进一步完善,对于一些简单形状的缺陷提出了一些学说。先进

仪器的采用,例如电子显微镜技术的应用,丰富了位错的知识。近年,弱束技术(Weak-beam technique)以及直接点阵分辨技术的应用已可提供近原子尺度的缺陷的信息。

在合金性能的设计上,已提出若干定性的准则。理想的合金设计要通过第二强化相来实现,第二相质点应尽可能小,但应大于大约1个毫微米以减少裂纹的萌生,第二相质点体积应尽可能大,但不超过18%,否则可能产生第二相质点之间的接触。

但是目前这方面的认识尚不完全,弹性场、结构、位错核心或裂纹尖端的机理是尚未解决的问题。

凝聚物质物理学 材料科学是与物理学紧密相关的,两者相互促进。近年来,特别是材料科学的进展推动了对物质的认识。其中一个突出的例子是重电子化合物(Heavy-Electron Compounds)。在这种化合物中导带电子的有效质量为自由电子质量的100~1 000倍,而一般的过渡族金属只是大约10倍。有可能,这种化合物中的载流子更多象质子或氦原子而不是电子。为了说明这些化合物性能的多变性,对一些重电子化合物的低温比热及电阻系数进行了研究,不过目前尚无十分满意的解释。

另一个重要的发现是1980年的量子化霍尔效应。原来的整数量子化霍尔效应是在高质量的硅及氧化物半导体晶体管(MOSFET)中发现的,两年之后,发现了分数量子化霍尔效应,后一种是首先在GaAs-GaAlAs异质结中发现的,这种效应的发现只是在半导体反相层设计制造技术的成功应用后才有可能。

凝聚物质物理学上近年的一个重要领域是各种新形式的结构。最引人注意的是新发现的准晶体,还有其它的一些部分有序化结构,例如液晶、超离子导体以及所谓超塑性晶体,它们都是处于液态与传统固态之间的结构。如何解释这些结构的微观原因,尚需进行工作。

对于凝聚物质物理学来说,超细结构有着十分重要的意义。在电传导中,有一种特别有趣的定尺寸效应,它与材料中电子的量子力学波的性质有关。这种效应也与无序化电子系统中量子干涉效应有关。这些问题对于有超导转变的系统更为重要。

准晶体的发现是结晶学上的突破 科学的发现在于寻求规律,有时试验与已知的规律相矛盾,此时将有新的现象的发现。准晶体是一个很好的例子,1983年丹尼尔·S·谢克特曼(Daniel S. Shechtman)在金属固体的电子衍射图上发现有

20面体的点对称(图2),根据传统的结晶学规律,这种对称是不存在的,而且这种固体在许多方面表现为晶体。这种对称是5次轴对称,而传统的结晶学只容许有1、2、3、4、6次轴对称。后来日本在镍铁合金中发现电子衍射图中有12次轴对称。印度在Hg-Zn-Al合金中也发现了类似的20面体。

最近,法国的德奇奈伊(Dechney)实验室在研究航空用Al-Li-Cu合金时,首先制出了第一个厘米级大小的、5次轴对称的准晶体,实现了存在稳定的Al₅Li₃Cu准晶体的预言。

准晶体的发现,说明晶体物质的基态不总是周期性的,也有准周期性的。准晶体将具有特有的性质,值得今后进一步探索。

准晶体的发现是理论计算与高分辨率电子金相及场离子金相技术运用的结果,没有这些技术是不可能成功的。因此,可以说它的发现是结晶学上一次突破性进展。

新的人工合成电磁材料 这里主要指超导体、金属、半导体以及离子导体。大量数据说明,在块状电磁化合物材料方面,化学成分和晶体结构多由欧洲人发现,而一些电磁现象才是由美国人发现的,说明美国对固体电磁化合物合成不重视,美国材料实验室在这方面做的工作不多。现在的问题是欧洲和日本已改变了传统的作法,不是只作化合物的合成,而且做化合物现象测定分析工作,美国在这种情况下将不能不既重视化合物的合成也重视化合物现象的研究。

在人工合成材料方面,用分子束外延法(MBE)生产半导体化合物倒是美国在60年代末、70年代初首创的,其实力比上述块状化合物方面要强,目前的问题是日本已把这种技术用于大规模器件生产,投资甚多,发展比美国及欧洲都快,有可能危及美国的地位,而日本可能在下一世纪、甚至本世纪90年代在先进电子器件市场上处于垄断地位。

催化剂方面的研究 对非均质催化剂来说,催化反应的速度取决于催化剂表面的原子与总的原子之比(S/M),即金属的弥散程度。这种弥散度一般用化学吸附法测定。近年来采用高分辨的电子显微镜分析技术可以分析直径小于10埃的高度弥散的催化剂。另外用EXAFS(扩展X射线吸收精细结构分析仪)和核磁共振(NMR)来分析铂及完全互溶的二元合金催化剂和不互溶的二元合金催化剂,可以补充传统的化学吸附分析法之不足。

除常见的铂之外,广泛采用完全互溶的Ni-Cu合金及不互溶的Ru-Cu二元合金催化剂。

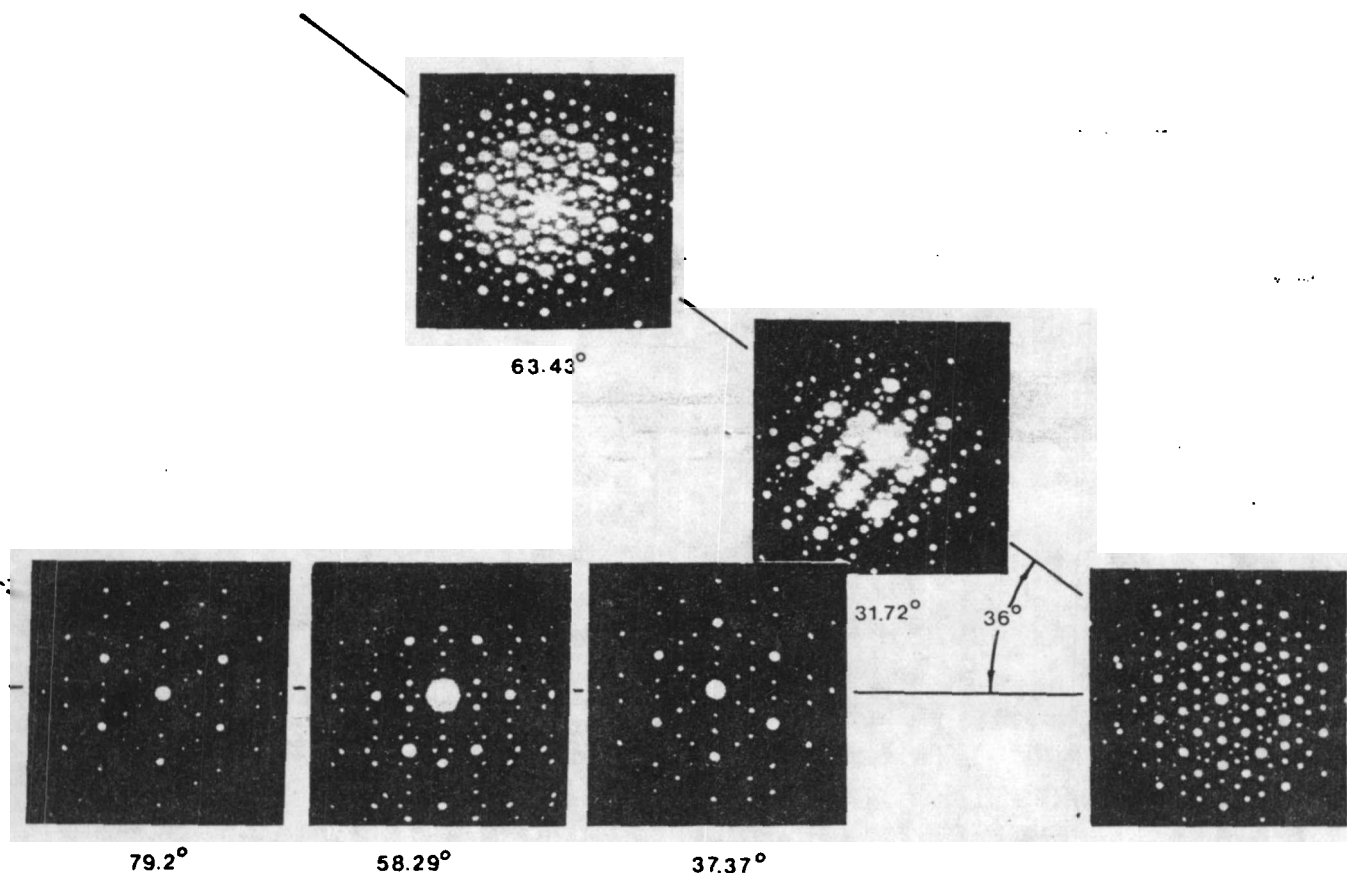


图2 AL - Mn 20 面晶体沿不同轴上的衍射花样

除金属催化剂之外,引人注意的尚有硅酸铝催化剂,它广泛用于石油的裂化。在硅酸铝中又发现晶体状的比非晶状的优异,表现在反应生成的汽油量及辛烷值较高。

其他的非金属催化剂尚有钨酸铋,各种过渡族元素的催化物、氮化物和硼化物。后几种还有高温稳定性好的优点。

化学在材料科学中的作用 化学对材料科学的贡献可用碳纤维增强复合材料以及有机硅化学来说明。

碳纤维增强复合材料愈来愈多地用来代替金属用于飞机上重量强度比至为关键的部分,特别是军用飞机。在下一代战斗机上,复合材料的结构重量将达到50%以上;在民用飞机及汽车中亦有广阔市场。其中化学的贡献在于碳纤维及树脂的研制。

碳纤维是用聚合物经过热解交链而生成的耐高温、有刚性的材料,用它来代替金属能使导弹的射程增加600英里(图3)。

有机硅化学是说明化学对材料科学贡献的另一个例子。目前的半导体硅是用二氧化硅转化成四氯化硅挥发性物质,然后纯化而成。有机硅化

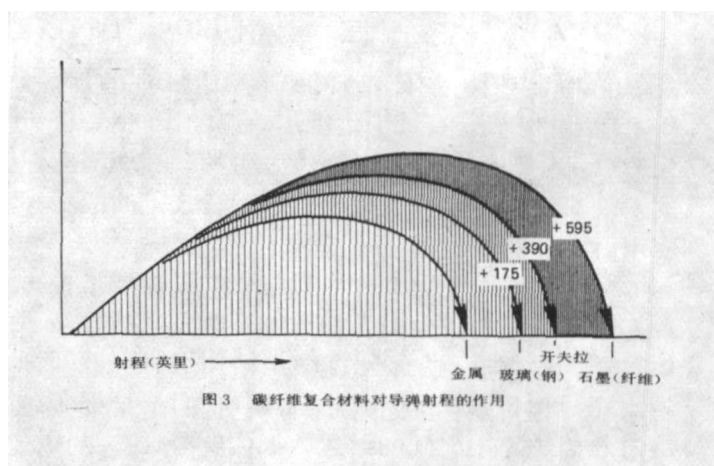


图3 碳纤维复合材料对导弹射程的作用

学的贡献在于可以用硅烷(SiH_4)作为挥发性的硅化物制取硅。另外通过硅有机化学还可以制取碳化硅纤维等材料。

高性能微电子学器件要求采用高性能耦合剂、封装材料以及电子材料,在这方面化学有着重要作用。

先进陶瓷研究 陶瓷的研究历史很久,但近年的进展远远超出25年前的设想。

在结构陶瓷方面,陶瓷纤维增强的复合材料已取得重要进展,W、SiC纤维增强的XD-7075铝复合材料,比传统的7075铝合金在刚度上高出

100兆帕,已取得专利,但内容不详,有可能用于航天结构、跨大气层飞行器上。

在解决结构陶瓷的脆性上也已取得了显著进展,通过各种韧化技术已开始出现 K_{Ic} 值超过 $20 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,其中最引人注意的是局部稳定化的 $\text{ZrO}_2(\text{PSZ})$,在室温的 K_{Ic} 达到 $12 \sim 16 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,在 1500°C 的强度可保持 700 MPa 。

目前先进陶瓷的主要市场还是电子器件用功能陶瓷。其中引人注意的是光导纤维。目前已能生产含量小于 $10 \text{ ppb}(10^{-9})$ 、掺有磷、锗的 SiO_2 及氮化硼纤维,它在 1.5 微米范围内的光损小于 1 分贝/公里。韧度也达到 $0.8 \sim 1$ 百万磅/英寸²的要求。下一代跨大洋的电缆所需光导纤维将要求:在 $2 \sim 4$ 微米范围内的光损小于 0.01 分贝/公里,可能要用氟化物基光导纤维材料。

另一个有趣的发展是美国IBM公司发展的多层多芯片组合件(MCM), 50 毫米见方,包含 23 层氧化铝。目前在研究大于 40 层的硼硅酸铅芯片,可用于 1000°C 。

到 2010 年,光导技术将是主要的通讯技术,它的基础是陶瓷器件。此外生物陶瓷、核能用陶瓷将广为发展。

有机聚合物方面 在有机聚合物中有两个重要的成就,一是嵌段共聚物,另一是聚合物合金(polymer alloy)。前者是两种以上化学性质不同的聚合物链通过化合键结合而成,后一种则是机械混合物。

两种聚合物以何种方式结合对性能有显著影响。例如热塑性聚合物聚苯乙烯(S)和聚丁二烯(B)混合时,强度几乎无提高,采用适当的嵌段共聚时方可得到优良性能(见表1)。从表中可以看

表1 分子结构对拉伸强度的影响

类 型	分 子 结 构	拉伸强度, MPa
任意(SB)	$-S-B-B-S-B-SS-S-S-B-B$	≈ 0
双嵌段共聚	$-S-S-S-S-S-B-B-B-B-B$	≈ 0
三嵌段共聚	$-S-S-S-(B \cdots B \cdots B-B)-S-S-S$	3
三嵌段共聚	$-B-B-B-(S \cdots S \cdots S-S)-B-B-B$	≈ 0
多嵌段共聚	$-(S-S \cdots S-S)(B-B \cdots B-B)_n$	≈ 0

出只是S-B-S三嵌段共聚物的性能得到显著改善,因为它的分子结构为三维网状结构,在这种结构中,聚苯乙烯使整个结构“连系”在一起,如图4所示。图中实线为聚丁二烯,虚线为聚苯乙烯。

另一成就就是聚合物基复合材料。目前飞机及汽车用的聚合物基体的成分大部为三维网状结构,环氧树脂就是最典型的,这些聚合物多是热固性的,因此生产周期长,正在研究用热塑性的有机

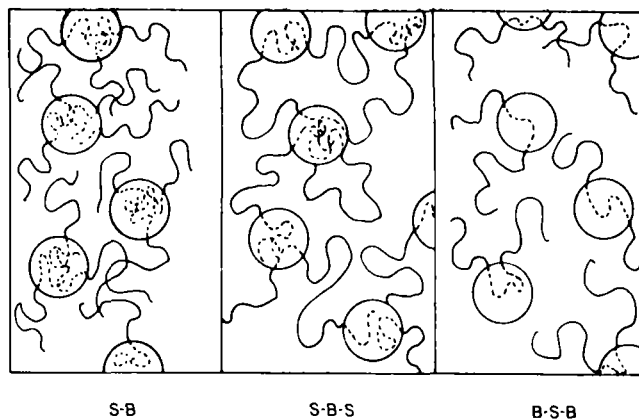


图4 各种分子结构示意图

聚合物来代替,这种聚合物例如聚醚醚酮不仅性能较高,生产周期也短,美国的下一代先进技术战斗机(ATT)已决定采用这种聚合物。

用有机聚合物前体来制取涂层、粉末和纤维是一种很有前途的技术,例如日本利用聚碳硅烷经过熔纺成纤维,然后烧结和热解,聚碳硅烷变成极好的碳化硅纤维。美国康宁公司根据国防部远景研究规划局的合同研究了这种纤维,采用聚二甲硅烷作陶瓷的前体得到直径 10 微米的碳化硅—氮化硅(SiN)纤维,通过改变聚合物化学成分,巧妙地合成分子,经过纺制成纤维并烧结,得到拉伸强度大约 2059 MPa 的优质纤维。

一种引人注意的聚合物是具有压电性能的聚偏氟乙烯,它是用简单的聚乙烯以氟代替碳原子的质子,由于 CF_2 极性基团产生的净电偶极矩,在电场的作用下,偶极子沿磁场方向取向,使之成为压电材料。与此相关的还有导电聚合物。

目前聚合物科学吸引了理论物理、固体物理、统计力学、量子力学、连续体力学、生物物理及生物化学的专家来进行研究,显示出巨大的活力。近年在聚合物链的表面蠕动(reptation)和相转变等方面的研究取得了大的进展。

表面分析的新方法 在过去 $10 \sim 15$ 年内,表面科学的研究也取得很大进展,主要是由于出现了一些对表面进行微观分析的新技术。扫描电子显微镜可以分析表面上接近原子尺度的细节,不久将得到原子的高分辨率谱。过去几年,电子散射技术,光子及离子散射技术实验也取得大的进展,理论计算与实际测定的结果很吻合。

过去 10 年,激光与表面的相互作用的研究取得长足的进展。一方面是用激光分析表面,有高的光谱分辨率,另一方面是激光在表面处理如激光退火、激光加强电镀、合金化等。许多产业部门实验室投入大量资财进行技术开发。

材料合成与加工 随着材料科学的发展,在材料的合成方面吸取了物理、化学及其他科学的知识;制造出以前不可能得到的全新材料和新的性能。

例如,应变层超点阵(SLS)是一种新的半导体结构,由许多很薄(几十个埃)层交替排列的应变单晶半导体(如GaAsP)组成,在这种结构中,点阵错配度完全由均匀的点阵应变来保证,使其在界面上不存在位错。这种多层结构可以看作是一种新的半导体材料,通过薄层的结合来控制半导体的特性。

玻璃陶瓷是另一个例子,它是一种无机材料,是用熔融玻璃控制结晶而成的多晶体陶瓷,其关键是加入适当的成核剂来控制它的结晶。

近年来用溶胶—凝胶法生产无机玻璃,同时,用形成网状结构元素的单体化合物在乙醇溶液中水解并形成无氧氧化物网状结构,可用作催化剂、传感器以及光子器件等高技术用途。

目前有一种看法,在国际竞争十分激烈的今天,胜利者往往是在材料的制造工艺上领先,而不是靠成分配方取胜。

以上是美国在1960~1985年期间材料研究的一些主要成果,内容不可能是全面的,只是提到

一些重点和主要的趋向。

启 示

上面对美国全国材料规划的产生、内容和主要成果作了简单的归纳。从中可以得到一点启示。

现代材料科学研究实际上是科学与工程相结合、研究与发展的结合和理论科学与应用科学的结合。美国全国材料规划的特殊作用就是促进这些结合,而材料实验室网加强和体现了这种结合。

现代材料研究牵涉到许多复杂的问题,需要多方面的科技人才的共同努力,因此多层次跨部门、跨学科的横向联合是十分必要的。美国的材料研究实验室网起了这方面的带头作用。孤立的、分散的、封闭式的研究不是近代材料科学的研究方式。其中知识和信息资源的共享是关键。

现代科学研究仪器是研究的基础条件,因此必须制订统一的计划,发展和完善地区的及全国性的重要实验设施,以便最大限度减少设备费用,充分利用昂贵的现代化研究设备。

(陈石卿编译整理)

科技动态

苏科学家提出用铁和铬代替 计算机器件中的金和铂

苏联科学院普通物理学研究所的科学家们建议在计算机微电路中用廉价金属铁和铬代替金和铂。他们进行的实验表明,使用“非贵重”金属可大大提高超大规模集成电路质量和可靠性。

科学院院士卡米勒·瓦利耶夫对塔斯社记者说:“微电路生产很象普通照片显影过程。先往石英或硅晶体上涂感光层。然后象照相那样,感光层曝光。激光束在感光层上‘画出’电路和开关。电信号在微电路中应当沿着它们通过。感光层在专门的混合剂中‘显影’之后‘溶解’,只留下激光刻画的成品微电路‘花纹’。”到目前为止,感光层基本材料为化学纯的金或铂。和其他金属不同的是,在显影过程中,在反应时它们不会被附带物质

污染。

苏联科学家建议在感光层里使用与有机物质化合的铁和铬。这样可以在显影时避免金属被反应副产品污染。使用铁和铬不仅使这一过程的费用大大降低,使它更便于操作,而且能够获得比金和铂更大的金属沉淀层导电性。这意味着提高集成电路的可靠性和运算速度。

瓦利耶夫院士强调说:“微电路印刷新工艺可使苏联安排廉价超大规模集成电路的大批生产。这些集成电路是制造具有‘人工智能’元件的第五代快速运算计算机所必需的。”

(转载自《世界经济科技》)