

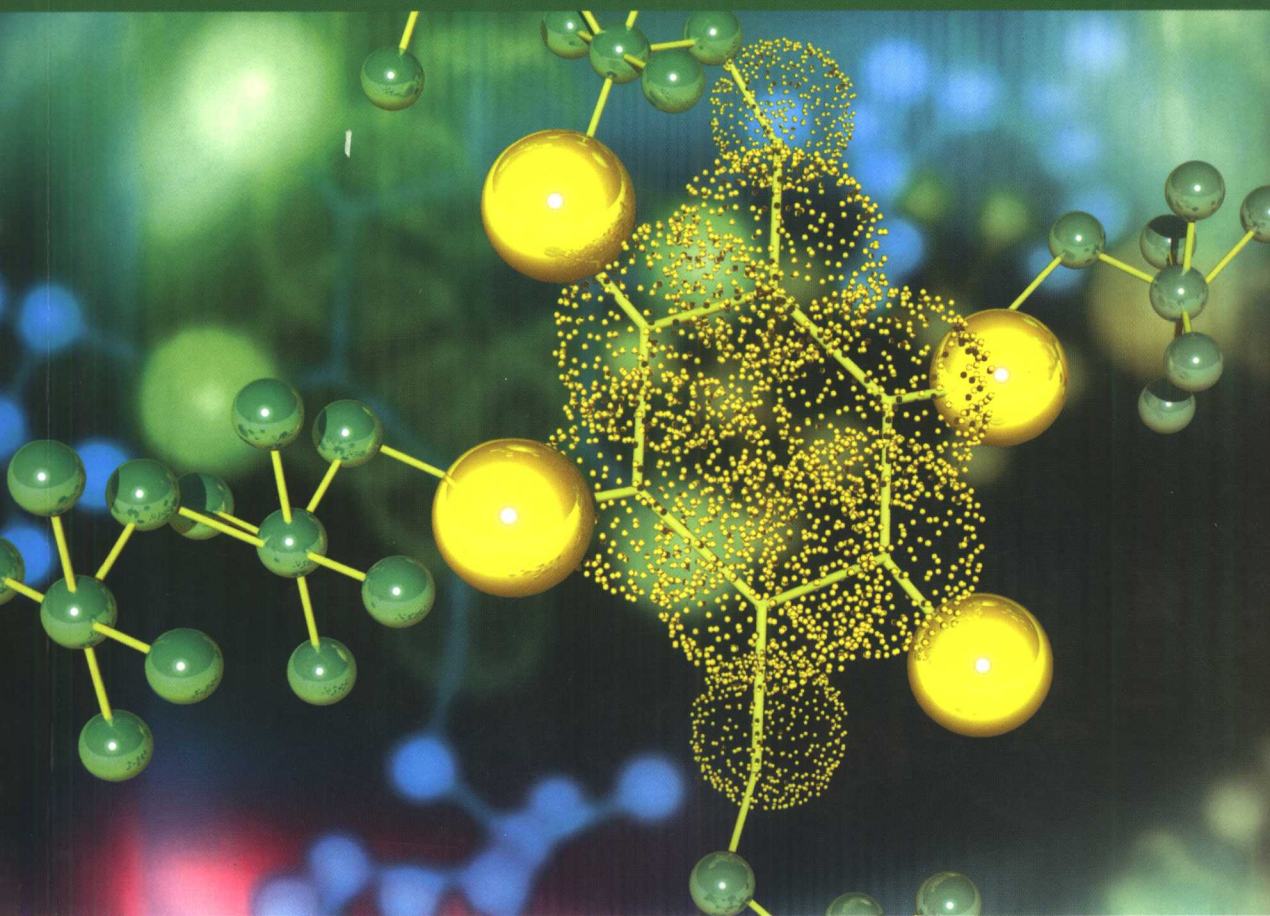
四川大学重点资助教材

高等学校规划教材

现代新型材料

XIANDAI XINXING CAILIAO

曾光廷 主编 刘颖 黄婉霞 副主编



中国轻工业出版社

四川大学重点资助教材

高等学校规划教材

现代新型材料

曾光廷 主 编

刘 颖 黄婉霞 副主编

 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

现代新型材料/曾光廷主编. —北京: 中国轻工业出版社, 2006. 4

高等学校规划教材

ISBN 7-5019-5278-7

I. 现... II. 曾... III. 材料科学—高等学校—教材 IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 011757 号

责任编辑: 王 淳

策划编辑: 王 淳 责任终审: 孟寿萱 封面设计: 刘 鹏

版式设计: 马金路 责任校对: 郎静瀛 责任监印: 胡 兵 张 可

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

印 刷: 利森达印务有限公司

经 销: 各地新华书店

版 次: 2006 年 4 月第 1 版第 1 次印刷

开 本: 720×1000 1/16 印张: 14.5

字 数: 297 千字

书 号: ISBN 7-5019-5278-7/TB·047 定价: 20.00 元

读者服务部邮购热线电话: 010-65241695 85111729 传真: 85111730

发行电话: 010-85119817 65128898 传真: 85113293

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

Email: club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社读者服务部联系调换

51180J4X101ZBW

序

材料是人类文明、社会进步的物质基础，材料的更新与进步促进了人类社会的发展。一种新材料的出现，往往引起生产力的大发展，推动社会进步，同时，孕育着一项新技术的诞生，甚至导致一个领域的技术革命。新材料是现代工业和现代农业发展的基础，是国防现代化的保障，世界各国都把新型材料作为国防高技术发展的物质基础和突破口，谁能更快地开发和应用具有特定性能的新材料，谁就拥有更强大的技术潜力。新材料已经成为现代高技术的一个重要组成部分，其巨大的潜在市场和社会的发展起着重大影响。通过材料的设计及其性能预测，可以使人们摆脱自然资源的束缚。一些国家根据本国的国情合理调配资源，强化投资，优先发展新材料。高新技术关键材料的研究发展主要是以先进复合材料为重点的新型功能材料。因此，可以预计，二十一世纪将是材料学得到重大进展的时代，并将为现代高新技术提供更为先进的新型材料，例如纳米材料等。

《现代新型材料》一书就是在这种形势和提高大学生的人文素质和科学素质要求下编写出版的。出版《现代新型材料》一书，是用人类科技发展的优秀成果熏陶学生，对培养大学生的创新能力、实践能力和创业精神，实现学科互相渗透，提高大学生素质有重要意义。本书的作者曾光廷教授、刘颖教授、黄婉霞教授积数十年教学经验，并对一些新型材料进行了深入研究。该书章节较多，各章节基本上独立，内容新颖、深入浅出、信息量大，可读性强，注重理论结合实践，可供不同专业的学生有选择的学习，也可为有关工程技术人员提供一本实用的材料科学与工程方面教育和普及知识的参考书。

中国工程院院士 余铭旌

2005年11月1日

前 言

《中共中央国务院关于深化教育改革全面推进素质教育的决定》中指出：“高等教育要培养大学生的创新能力、实践能力和创业精神，普遍提高大学生的人文素质和科学素质”。江泽民主席在 1999 年视察内蒙古师范大学时指出，文化素质很重要，应当好好抓，理科的学生要加强学习人文方面的知识，文科的学生要加强学习自然科学方面的知识。大学生文化素质教育是我国高等教育新世纪教学改革的重要内容，要用人类发展的优秀成果熏陶学生，并内化其内在品质和内在精神，使其知识、能力和教养得到程度更高并更为协调地发展。

材料、能源、信息和生物技术是我国国民经济建设的支柱产业，其中材料占有十分突出的地位，其它三个方面的发展都与材料发展的速度与水平紧密相关。材料是人类社会进步的物质基础和先导，是人类社会发展的里程碑，从石器、青铜、铁器、复合材料一直发展到今天的纳米材料，材料品种成千上万的增加，出现了各种各样新性能材料，这些新材料已经成为当今高新技术发展的支柱。新材料的发展，与一个国家的经济活力、军事实力和科技能力有着十分密切的关系。因此，世界各国都将新材料研究开发置于特殊地位，竞相制订发展规划，采取各种措施，力争抢占新材料、新技术的“制高点”，以推动本国在各个高技术领域持续稳定地发展。

人类已经进入二十一世纪，中国也加入 WTO，科学技术飞速发展和社会化程度的迅速提高，国际竞争日趋激烈，对高等学校人才培养提出了新的挑战。为了提高大学生的文化素质和科学素质，加强基础，拓宽知识面，培养创新思维和能力，以适应当代科技、经济、社会发展和国际竞争的需要而编写此教材。此教材在未正式出版之前，从 2002 年到现在，已经在四川大学文、理、工、医各专业文化素质教育课程中使用，有 3000 余名学生选修这门课程，深受学生欢迎。

参加本教材编写的有：曾光廷（第 1、4、6、7、8、9、13、14 章），刘颖（第 5、11、12 章），黄婉霞、刘阳思、李长志、张玉波（第 2、3、10 章）。在编写过程中得到四川大学材料科学与工程学院涂铭旌院士、制造科学与工程学院田长浒教授、高分子材料科学与工程学院顾宜教授的指导与支持，在此表示感谢。

由于编者水平和篇幅有限，对书中的不足和不妥之处，诚恳希望使用本书的同行和读者批评指正。

编者于四川大学

目 录

第 1 章 纳米材料	(1)
1.1 绪论	(1)
1.2 纳米材料的结构与性质	(2)
1.3 纳米材料的制备技术	(5)
1.4 纳米复合材料	(9)
1.5 纳米材料的应用	(18)
参考文献	(20)
第 2 章 超导材料	(22)
2.1 概述	(22)
2.2 超导体的特性	(22)
2.3 超导的原理	(26)
2.4 超导材料的分类	(27)
2.5 超导材料的应用	(32)
参考文献	(34)
第 3 章 形状记忆合金	(35)
3.1 概述	(35)
3.2 形状记忆合金原理	(35)
3.3 形状记忆合金的分类	(39)
3.4 形状记忆合金的制备	(41)
3.5 形状记忆合金材料的应用	(45)
参考文献	(48)
第 4 章 梯度功能材料	(49)
4.1 概述	(49)
4.2 梯度折射率材料	(50)
4.3 热防护梯度功能材料	(53)
4.4 梯度功能材料的应用	(58)
参考文献	(60)

第 5 章 非晶态合金	(61)
5.1 非晶态合金的特点	(61)
5.2 非晶态合金材料的制备方法	(63)
5.3 非晶态合金材料的应用	(71)
参考文献	(72)
第 6 章 信息材料	(74)
6.1 概述	(74)
6.2 半导体材料	(75)
6.3 光电子材料	(78)
6.4 电子陶瓷材料	(86)
参考文献	(86)
第 7 章 新能源材料	(88)
7.1 概述	(88)
7.2 储氢合金材料	(89)
7.3 新型二次电池材料	(93)
7.4 燃料电池	(95)
7.5 太阳能电池	(100)
7.6 核能材料	(102)
参考文献	(105)
第 8 章 光学材料	(107)
8.1 概述	(107)
8.2 光学材料	(108)
8.3 激光材料	(115)
8.4 红外材料	(118)
8.5 光色材料	(120)
参考文献	(122)
第 9 章 新型高分子材料	(124)
9.1 概述	(124)
9.2 高性能高分子材料	(125)
9.3 功能高分子材料	(128)
9.4 生物医用高分子材料	(132)
9.5 高分子压电材料	(135)

参考文献	(137)
第 10 章 新型无机非金属材料	(138)
10.1 概述	(138)
10.2 结构(工程)陶瓷	(138)
10.3 功能陶瓷	(141)
10.4 生物陶瓷	(150)
10.5 特种玻璃	(151)
10.6 多孔陶瓷材料(分子筛)	(154)
10.7 无机智能陶瓷	(154)
10.8 碳结构材料	(156)
参考文献	(162)
第 11 章 智能材料	(165)
11.1 概述	(165)
11.2 智能材料的自诊断技术	(168)
11.3 智能金属材料	(170)
11.4 无机非金属基智能材料	(172)
11.5 智能高分子材料	(173)
11.6 基础智能材料	(177)
11.7 新型智能材料	(179)
参考文献	(181)
第 12 章 磁性材料	(182)
12.1 概述	(182)
12.2 常用磁性材料分类	(185)
12.3 磁性材料的应用	(192)
参考文献	(196)
第 13 章 生物医用材料	(198)
13.1 概述	(198)
13.2 生物医用材料的分类	(199)
13.3 生物医用材料的理论研究和应用研究	(201)
13.4 生物医用材料简介	(202)
13.5 口腔材料	(206)
参考文献	(208)

第 14 章 环境材料	(209)
14.1 概述.....	(209)
14.2 环境材料的研究.....	(209)
14.3 环境材料的评价.....	(211)
14.4 环境材料的 LCA 实例	(215)
14.5 材料的生态设计.....	(218)
14.6 传统材料的环境材料化.....	(218)
14.7 环境材料的发展趋势.....	(222)
参考文献.....	(224)

第 1 章 纳 米 材 料

1.1 绪论

材料是人类一切生产和生活活动的物质基础，历来是社会生产力的标志。人类历史的发展过程本身就是一部材料发展的历史。一种新材料的出现，往往引起生产力大发展，推动社会进步。从石器、陶瓷器、青铜、铸铁、钢、信息材料、复合材料到今天的纳米材料等各种各样新材料的出现，均标志着一个相应经济发展的历史时期。特别是第二次世界大战结束以来的 60 年，经济的发展远远超过过去几个世纪，这与全球范围内的新材料、高新技术产业发展和相应的经济增长分不开，从而导致新产业革命加速到来，其基础无不与新材料的研制和开发休戚相关。

新材料是指新近发展或正在发展的，具有优异的性能和特定的功能，对科技进步和国民经济发展以及提高综合国力有重要作用的一类材料。本书讨论的新材料主要有：纳米材料、超导材料、形状记忆合金、非晶态材料、信息材料、光学材料、新能源材料、新型高分子材料、新型无机非金属材料、智能材料、磁性材料、生物材料、环境材料和功能材料等。

1.1.1 纳米材料的定义

纳米（nanometer）是一种几何尺寸的量度单位，简写为 nm。 $1\text{nm}=10^{-3}\mu\text{m}=10^{-6}\text{mm}=10^{-9}\text{m}$ 。也就是说 1 纳米是 1 米的 10 亿分之一。在原子物理中经常使用埃（ $\text{\AA}$ ）作单位， $1\text{\AA}=10^{-10}\text{m}$ ，因此， $1\text{nm}=10\text{\AA}$ 。我们知道，氢原子的直径为 $1\text{\AA}$ ，那么，1nm 等于 10 个氢原子一个接一个排起来的长度。由此可知，纳米是一个极小的尺寸，但它又代表人们在认识上上了一个新的层次，从微米进入到纳米。纳米材料是指尺寸在 $1\sim 100\text{nm}$ 之间的超细微粒。纳米材料大致可以分为纳米粉末（零维）、纳米纤维（一维）、纳米膜（二维）、纳米块体（三维）、纳米复合材料和纳米结构等六类。其中纳米粉末研究开发时间最长、技术最为成熟，是制备其它纳米材料的基础。纳米材料在结构、光电和化学性质等方面的诱人特征，引起材料学家的浓厚兴趣，使之成为材料科学领域研究的热点。

1.1.2 纳米材料的发展史

纳米材料被誉为 21 世纪的新材料，其概念在 20 世纪中叶被科学界提出后得到广泛重视和深入发展。人工制备纳米材料的历史可以追溯到 1000 多年前。我国古代利用燃烧蜡烛的烟雾制成炭黑作为墨的原料以及用于着色的染料，这可能

是最早的纳米颗粒材料；我国古代铜镜表面的防锈层，经检验证实为纳米氧化锡颗粒构成的一层薄膜，这大概是最早的纳米薄膜材料。但当时人们并不知道这是由人的肉眼根本看不到的纳米尺度小颗粒构成的新材料。

纳米概念是在 1959 年末，诺贝尔奖获得者理查德·费曼在一次讲演中提出的。他在题为“*There is plenty of room at the bottom*”的讲演中提到，人类能够用宏观的机器制造比其体积小的机器，而这较小的机器可以制作更小的机器，这样一步步达到分子尺度，即逐级缩小生产装置，以至最后直接按意愿排列原子，制造产品。人工纳米微粒是 20 世纪 60 年代初期由日本科学家首先在实验室制备成功的。纳米金属则是德国科学家 Gleiter 在 1984 年用惰性气体蒸发原位加压法，制备出具有清洁界面的纳米晶体钨、铜、铁等。1987 年美国阿贡实验室的 Sigel 博士也用同样的方法制备出纳米氧化钛多晶体。到目前为止，已用这种方法制备的纳米材料达上百种。1990 年 7 月在美国巴尔的摩召开了国际第一届纳米科学技术学术会议，正式把纳米材料作为材料科学的一个新的分支。这标志着纳米材料学作为一个相对比较独立学科的诞生。1994 年在美国波士顿召开的 MRS 秋季会议上正式提出纳米材料工程。它是纳米材料研究的新领域，是在纳米材料研究的基础上通过纳米合成、纳米添加发展新型的纳米材料，并通过纳米添加对传统材料进行改性，扩大纳米材料的应用范围，开始形成了基础研究和应用研究并行发展的新局面。

纵观纳米材料发展的历史，大致可以划分为三个阶段。第一阶段（1990 年以前），主要是在实验室探索用各种手段制备各种材料的纳米颗粒粉体，合成块体（包括薄膜），研究评估表征的方法，探索纳米材料不同于常规材料的特殊性能。第二阶段（1990—1994 年），人们关注的热点是如何利用纳米材料已挖掘出来的奇特物理、化学和力学性能，设计纳米复合材料。第三阶段（从 1994 年到现在），纳米组装体系、人工组装合成的纳米结构的材料体系越来越受到人们的关注或者称为纳米尺度的图案材料。

我国在纳米材料技术研究方面尽管起步较晚，但目前在理论研究和材料技术研究等方面已基本赶上世界工业发达国家的水平，具备了一定的开发优势。特别是在纳米材料应用研究领域，如用纳米材料技术改性塑料、橡胶、胶粘剂、密封剂、涂料、聚合物基复合材料、陶瓷、电子封装材料以及精细化工产品等方面处于领先地位。这为诸多行业产品提高档次水平、升级换代奠定了坚实的技术基础。

1.2 纳米材料的结构与性质

1.2.1 纳米材料的结构

构成纳米结构块体、薄膜、多层膜和纳米结构的单元有团簇、纳米微粒、碳

纳米管、纳米棒、纳米丝和纳米线。

(1) 团簇

原子团簇是一类新发现的化学物种，是在 20 世纪 80 年代才出现的。原子团簇，简称为团簇 (cluster)，是指几个至几百个原子的聚集体。团簇的尺寸范围一般在 1~100nm 之间。原子团簇不同于有特定大小和形状分子，分子间以弱的结合力结合，其形状可以是多种多样的，它们尚未形成规整的晶体，除了惰性气体外，它们都是以化学键紧密结合的聚集体。

大家知道，碳有两种同素异构体：一种是石墨，一种是金刚石。目前能大量制备并分离的团簇是 C_{60} 及其它富勒烯 (fullerene)。 C_{60} 是由 60 个碳原子组成的像是球的结构，60 个碳原子排列于一个截角 20 面体的顶点上构成足球式的中空球形分子。换句话说， C_{60} 是由 32 面构成，其中 20 个六边形，12 个五边形， C_{60} 的直径为 0.7nm，如图 1-1 所示。

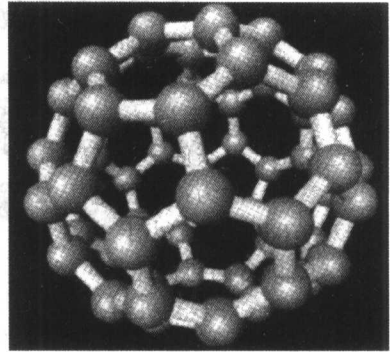


图 1-1 C_{60} 分子结构示意图

(2) 纳米微粒

纳米微粒是指颗粒尺寸为纳米量级的超细微粒，它的尺度大于团簇，小于通常的微粉。通常，把仅包含几个到数百个原子或尺度小于 1nm 的粒子称为“簇”，它介于单个原子与集合体间。纳米微粒与微细颗粒和原子团簇的区别不仅反映在尺寸方面，更重要的是在物理与化学性质方面的显著差异。已经发现，微细颗粒一般不具有量子效应，而纳米微粒具有量子效应；团簇具有量子尺寸效应和幻数效应，而纳米微粒一般不具有幻数效应。这是导致三者特性差异的物理根源。

(3) 碳纳米管

碳纳米管是一种纳米尺度的、具有完整分子结构的新型碳材料。它是由碳原子形成的石墨片卷曲而成的无缝、中空的管体。石墨片不同的卷曲方向和角度将会得到不同类型的碳纳米管。卷曲成碳纳米管的石墨片的片层可以是一层的或多层的。由一层的石墨片卷曲成的碳纳米管称为单壁碳纳米管，而由多层的石墨片卷曲成的碳纳米管则称为多壁碳纳米管。根据碳纳米管截面的边缘形状，单壁碳纳米管又分为单壁纳米管，锯齿形纳米管和手性纳米管，如图 1-2 所示。

碳纳米管由于其独特的结构而具备了十分奇特的化学、物理、电子及力学性能，它的应用十分广泛。目前，单壁碳纳米管最长可达 20nm，定向多壁碳纳米管的长度也可达几毫米，所以，碳纳米管可作为导线、开关和记忆元件，应用于微电子器件。利用碳纳米管的量子效应，在分子水平上对其进行设计和操作，可以推动传统器件的微型化。金属/半导体型碳纳米管结具有二极管的特性，仅允许电流朝一个方向流动，可以作为最小的半导体装置。另外，碳纳米管也可作为

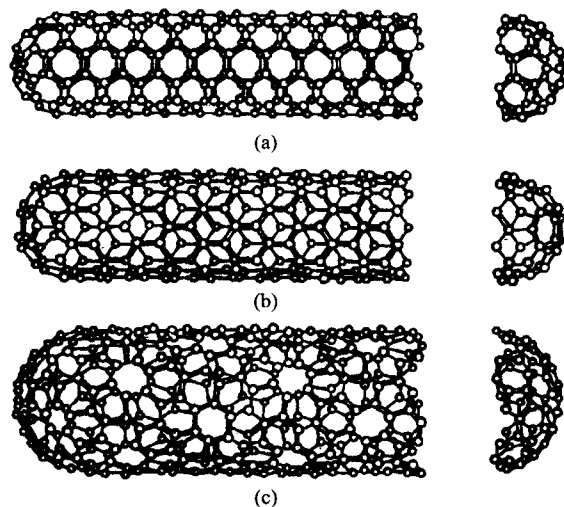


图 1-2 三种类型的碳纳米管

(a) 单壁纳米管 (b) 锯齿形纳米管 (c) 手性纳米管

微型电路的导线。碳纳米管的端部曲率半径小，在电场中具有很强的局部增强效应，可以用作场发射材料。由于碳纳米管的体积可以小到 10^{-5} mm^3 ，医生可以向人体血液里注射碳纳米管潜艇式机器人，用于治疗心脏病。一个皮下注射器能够装入上百万个这样的机器人，它们从血液里的氧气和葡萄糖获取能量，按编入的程序刺探周围的物质，如果碰上红细胞等正常的组织细胞，识别出来后便不予理会；当遇到沉积在动脉血管壁上的胆固醇或病毒时，就会将其打碎或消灭，使之成为废物通过肾脏排除。用碳纳米管制作的给药系统，配有传感器、储药囊和微型泵，进入人体后能在需要的部位释放出适当的药量。还可作为碳纳米管场发射显示器、碳纳米管储氢材料、碳纳米管肌肉及制造复合材料等。

(4) 纳米棒、纳米丝和纳米线

准一维实心的纳米材料是指在两维方向上为纳米尺度，长度比上述两维方向上的尺度大得多，甚至为宏观量的新型纳米材料。纵横比（长度与直径的比率）小的叫纳米棒，纵横比大的称为纳米丝。一般把长度小于 $1 \mu\text{m}$ 的纳米丝称为纳米棒，长度大于 $1 \mu\text{m}$ 的称为纳米丝或纳米线。半导体和金属纳米线通常称为量子线。常见的纳米线有半导体硫化物纳米线、发光硅纳米线、单金属纳米线、金属合金纳米线、 C_{60} 纳米线以及有机聚合物纳米线等。

1.2.2 纳米材料的性质

纳米材料的性质是由所组成的微粒的尺寸、相组成和界面这三个方面的相互作用来决定的。可归纳为四种基本性质。

(1) 表面效应

表面效应是指纳米微粒的表面原子与总原子之比随着纳米微粒尺寸的减小而大幅度增加，粒子表面结合能随之增加，从而引起纳米微粒性质变化的现象。由于表面原子数增多，表面出现非化学平衡、非整数配位的化学价键态严重失配，出现许多活性中心，表面台阶和粗糙度增加，导致纳米体系的化学性质与化学平衡体系出现很大差别。原子配位不足及高的表面能，使这些表面原子具有高的活性，极不稳定，很容易与其它原子结合。例如金属的纳米粒子在空气中会燃烧，无机材料的纳米粒子暴露在空气中会吸附气体，并与气体进行反应。

(2) 小尺寸效应

当超细微粒的尺寸与光波波长、德布罗意波长以及超导态的相干长度或透射深度等物理特征尺寸相当或更小时，晶体周期性的边界条件将被破坏；非晶态纳米微粒的颗粒表面层附近原子密度减小，导致声、光、电磁、热力学等物性呈现新的小尺寸效应。例如，光吸收显著增加并产生吸收峰的等离子共振频移；磁有序态向磁无序态转变；超导相向正常相的转变；声子谱发生改变。小尺寸效应还使纳米微粒的熔点发生改变，如普通金属金的熔点是 1337K，当金的颗粒尺寸减小到 2nm 时，金微粒的熔点降到 600K。

(3) 量子尺寸效应

量子尺寸效应是指粒子尺寸下降到某一值时，费米能级 (Fermi level) 附近的电子能级由准连续变为离散能级的现象，以及纳米半导体微粒存在不连续的最高被占据分子轨道和最低未被占据的分子轨道能级而使能隙变宽的现象。量子尺寸效应会导致纳米微粒在磁、光、电、声、热以及超导电性等特性与块体材料的显著不同。例如，纳米颗粒具有高的光学非线性及特异的催化性能。

(4) 宏观量子隧道效应

微观粒子具有贯穿势垒 (Potential barrier) 的能力称为隧道效应 (tunneling effect)。近年来，人们发现一些宏观量，如微颗粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量等亦显示出隧道效应，称为宏观的量子隧道效应。这种效应和量子尺寸效应一起，将是未来微电子器件的基础，它们确定了微电子器件进一步微型化的极限。

1.3 纳米材料的制备技术

1.3.1 纳米材料的物理法制备技术

(1) 惰性气体蒸发制备纳米材料

惰性气体蒸发制备纳米材料可以用电阻加热、高频感应加热、等离子体加热、电子束加热、激光加热等方法将金属、合金或陶瓷蒸发气化，然后与惰性气

体冲突、冷却、凝结而形成纳米材料。其制备过程是在真空蒸发室内充入低压惰性气体(He 或 Ar)，将蒸发源加热蒸发，纳米粒子蒸发后与 He 原子碰撞，降低动能，随后在液氮的冷凝壁上冷凝而形成纳米尺寸的团簇。蒸发制备纳米粒子是最早使用的方法，该法所用设备简单，能制备多种元素的纳米粒子，而且易于操作和对纳米粒子进行分析。图 1-3 为电阻加热法制备纳米材料示意图。

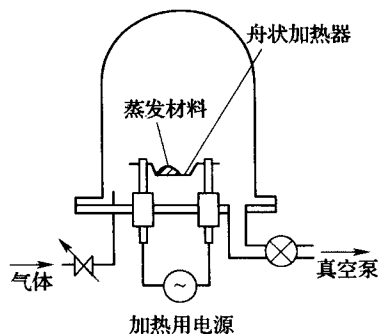


图 1-3 电阻加热法制备
纳米材料示意图

(2) 球磨法制备纳米材料

球磨法是矿物加工、陶瓷工艺和粉末冶金中使用的基本方法。其目的是粒子尺寸减少，经固态合金化、混合或融合和改变粒子的形状。该法的制备过程是无需外部热能供给的干的球磨过程。球磨法大部分是用于加工有限制的或相对硬的、脆性的材料，这些材料在球磨过程中断裂、形变和冷焊。氧化物分散增强的超合金是机械摩擦方法的最初应用，这种技术已扩展到生产各种非平衡结构，包括纳米晶、非晶和准晶材料。目前，已经发展了应用于不同目的各种球磨方法，包括滚转、摩擦磨、振动磨和平面磨等。目前国内市场上已有各种行星磨、分子磨、高性能球磨机等产品出售。

在使用球磨方法制备纳米材料时，须考虑表面和界面的污染，采取的措施是缩短球磨时间和使用纯净的、延展性好的金属粉末来解决。另外，通过高能机械球磨中气氛的控制与外磁场的引入，使球磨法制备纳米材料有了较大的发展。

对于一些用传统技术难以制备的新材料，使用球磨方法能合成两相或多相不相溶成分的均匀混合的合金，如 Cu-Fe、Cu-Pb、Cu-Cr、Cu-W 等材料的生产。还可用于制备 TiAl、NiAl、Ti₃Al 等金属间化合物及功能材料和超硬合金等。

(3) 深度塑性变形法制备纳米材料

所谓深度塑性变形方法是指材料在准静态压力的作用下发生严重的塑性变形，使材料的晶粒尺寸细化到亚微米或纳米级的制备方法。如 $\phi 8 \times 2\text{mm}$ 的 Ge 在 6GPa 准静压力的作用下，材料结构转化为 10~30nm 的晶相与 10%~15% 的非晶相共存，再经 850℃ 热处理后，开始形成纳米结构，材料由粒径为 100nm 的等轴晶组成，当温度升高到 900℃，晶粒尺寸迅速长大到 400nm。所以，深度塑性变形后控制材料的热处理温度十分重要，热处理温度不宜过高，否则就无法获得所需的纳米材料。

(4) 物理气相沉积 (PVD) 制备纳米材料

物理气相沉积 (PVD, physical vapour deposition) 方法包括真空蒸镀、真空溅射镀、离子镀、离子注入等技术。用物理气相沉积技术可以制备纳米薄膜，

其主要制备方法有两种：第一种方法是在非晶薄膜晶化的过程中控制纳米结构的形成，如用共溅射方法制备 Si/SiO₂ 薄膜，在 700~900℃ 的 N₂ 气氛下快速退火获得纳米 Si 颗粒；第二种方法是在薄膜的制备过程中控制纳米结构的形成，在溅射工艺中，采用高的溅射气压、低的溅射功率易于获得纳米薄膜。

1.3.2 纳米材料的化学法制备技术

(1) 水溶液法制备纳米材料

水溶液法是把具有不同 pH 值的金属盐的溶液用还原的方法制备超细粉末。还原剂可以是气体或液体，水溶液中的金属离子由氢还原生成金属粉末。如果金属离子浓度或 pH 值足够高，只要反应不生成稳定的氢化物，几乎所有的金属盐均可被氢还原。传统的水溶液法制备的粉末粒子尺寸一般在微米范围，这些微米粒子是由纳米粒子团聚而成的。传统制备非晶粉体的方法是高温熔体的快淬方法制备。但是，如果反应温度低于产物的玻璃转变点的话，用水溶液法也可以制备非晶纳米粒子。如纳米尺寸的铁磁粒子可以由还原金属盐、水化钠及钾硼氢化物而制备。采用水溶液法制备纳米材料的优点是可以在较低的温度下制备非晶纳米铁磁粒子。

(2) 有机溶液法制备纳米材料

有机溶液法制备纳米材料是用有机或有机金属试剂合成，金属胶体也可以用过渡金属碳化物在惰性气氛中热解来制备，这种胶体可用作磁流体。如 Fe(CO)₅ 在有机表面活性剂液体中热解能制备出 8.5nm 的非晶铁粒子的铁磁流体。这表明了铁原子杂质有稳定粒子的非晶结构的作用。无机金属化合物在乙二醇、二甘醇中热还原可以制备单分散的 Co、Ni、Cu 及贵金属纳米粒子。

(3) 化学气相法制备纳米材料

化学气相法主要有气相高温裂解法、喷雾转化工艺和化学气相合成等方法。使用化学气相合成可以制备 SiC、Si₃N₄ 非氧化物纳米粉体和 ZrO₂、Y₂O₃ 纳米氧化粉体。

(4) 纳米薄膜的制备

使用化学气相沉积和电化学沉积的方法能制备纳米薄膜。化学气相沉积 (CVD, chemical vapour deposition) 方法是把基底材料置于有氢气保护的炉内，加热到高温，向炉内通入反应气，使之在炉内热解、化合成新的化合物沉积在基底材料表面而获得薄膜。这种方法可用于制备氮化物、碳化物及其它纳米材料薄膜。

使用电化学沉积如电镀（直流电镀、脉冲电镀、无极电镀）等方法可以制备金属、金属-陶瓷复合的纳米材料薄膜。

1.3.3 纳米材料表面改性技术

纳米材料表面改性是将材料表层晶粒细化至纳米量级而基体仍保持原粗晶状

态,使表面性能大幅度提高的一种方法。众所周知,在实际应用中,材料失效大多数发生在材料的表面,例如,一些在高速、高温、高压、重载、腐蚀介质等条件工作的零件,往往因其表面局部损坏而使整个零件报废,最终导致设备或装备停用。对材料表面进行纳米化处理,不仅可以改变材料表面的成分和组织,而且还可以大幅度的提高材料的表面硬度、耐磨性、耐腐蚀和抗疲劳等性能,提高了产品的可靠性,延长使用寿命和产生良好的经济效益。材料表面纳米化技术可归纳为三种。

(1) 材料表面涂层或沉积

先制备出具有纳米尺度的颗粒,再将这些颗粒固结在材料的表面,在材料上形成一个与基体化学成分相同(或不同)的纳米结构表层。其特征为:纳米结构表层内的晶粒大小比较均匀,表层与基体之间存在着明显的界面,材料的外形尺寸与处理前相比有所增加。

用物理气相沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)、溅射、电镀和电解沉积等技术,通过工艺参数的调节可以控制纳米结构表层的厚度和纳米晶粒尺寸,实现表层与基体之间以及表层纳米颗粒之间的牢固结合,并保证在表层下面不发生晶粒长大。纳米涂层主要集中在功能涂层改性方面,如80nm的 BaTiO_3 作为高介电绝缘涂层,40nm的 Fe_3O_4 作为磁性涂层,80nm的 Y_2O_3 作为红外屏蔽涂层。

(2) 材料表面自身纳米化

对于多晶材料,采用非平衡处理方法增加材料表面的自由能,使粗晶组织逐渐细化至纳米级。这种处理的特点是,晶粒尺寸沿厚度方向逐渐增大,纳米结构表层与基体之间不存在界面,与处理前相比,材料的外形尺寸基本不变。非平衡处理一般采用表面机械加工和热处理实现材料表面纳米化,其处理过程是在外加载荷的重复作用下,材料表面的粗晶组织通过不同方向产生的强烈塑性变形而逐渐细化至纳米级。由于材料表面局部强烈塑性变形而产生大量缺陷,如位错、孪晶、层错和剪切带。当位错密度增加到一定程度时,发生湮没,重组,形成具有亚微米或纳米尺度的亚晶,另外,随着温度的升高,表面具有高形变储能的组织也会发生再结晶,形成纳米晶,这个过程不断发展,最终形成晶体学取向呈随机分布的纳米晶组织。使材料表面产生局部往复强烈塑性变形的表面处理技术都能实现表面纳米化,其中比较成功的方法有:超声喷丸、表面机械加工技术、普通喷丸、冲击和机械研磨等,利用这些技术已分别在纯铁、低碳钢和不锈钢等常规金属材料上制备出纳米结构表层。利用激光脉冲产生的冲击波也可以使材料发生强烈塑性变形,并促使晶粒细化。

(3) 材料表面混合纳米化

将材料表面纳米化技术与化学处理技术相结合,在纳米结构表层形成时或形成后,对材料进行化学处理,使材料表层形成与基体成分不同的固溶体或化合物,从而提高材料表面性能,使表面具有硬度高、耐磨性好、抗疲劳等性能。