



南京大学材料科学与工程系列丛书

# 先进材料合成与 制备技术

李爱东 刘建国 等◎编著



科学出版社

南京大学材料科学与工程系列丛书

# 先进材料合成与制备技术

李爱东 刘建国 等 编著

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书共分为14章,其中既包括一些相对成熟的技术,如溶胶-凝胶法、水热法、化学气相沉积、磁控溅射、蒸发沉积、提拉法晶体生长等在先进材料合成与制备中的新应用,又涉及最近一些年发展起来的材料合成制备加工领域的新技术和新工艺,如溶剂热法合成、微波合成、超声电化学、原子层沉积、团簇束流沉积、激光脉冲沉积、分子束外延和纳米压印等。本书包含材料合成与制备技术基本原理的介绍,同时又突出了材料的先进性和应用的前沿性,反映了材料合成与制备技术中的一些最新进展,是理论与实际应用的有机结合。

本书可作为高等院校材料科学与工程、化学、电子、物理等专业研究生(高年级本科生)的教材或参考书,也可供从事材料合成与制备领域的科研人员和工程技术人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

先进材料合成与制备技术/李爱东等编著. —北京:科学出版社,2014.1  
(南京大学材料科学与工程系列丛书)  
ISBN 978-7-03-039227-5

I. ①先… II. ①李… III. ①合成材料-高等学校-教材②材料-制备-高等学校-教材 IV. ①TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 284289 号

责任编辑:张 析 / 责任校对:张小霞 胡小洁  
责任印制:赵德静 / 封面设计:王 浩

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

文林印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2014年1月第一版 开本:720×1000 1/16

2014年1月第一次印刷 印张:30

字数:580 000

定价:88.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

# 前 言

人类文明发展史,简而言之,就是一部材料的发展史。材料的大规模使用决定了人类文明的发展水平。材料、能源与信息被公认为现代文明的三大支柱,新材料、信息技术、生物技术也是新技术革命的重要标志。当今材料的发展创新常常成为高新技术领域的突破口,在很大程度上决定着新兴产业的进程与未来。微电子技术、通信技术、超导技术、航空航天技术等,几乎所有高新技术的发展与进步,都以新材料和新材料制备技术的发展及突破为前提,材料制备技术反映着一个国家的科技与工业水平。

先进材料是新材料和高性能传统材料的总称,既包括新出现的具有优异性能和特殊功能的新材料,又包括传统材料经改进后性能明显提高和产生新功能的材料。近一百年间,每种先进材料的广泛使用都带来了社会生产力的巨大进步,深刻而持久地改变着社会生产和人们生活的方方面面。没有先进的半导体材料,就不会有如今规模庞大的微电子工业和计算机产业;没有光导纤维,也不会有现在高速快捷的通信和互联网络,更不会有今天如此丰富多彩的信息社会。先进材料的发展,大则关系国计民生和国家安全,小则牵涉老百姓的衣食住行等日常生活,因此各国均把大力研究和开发新材料作为 21 世纪的重大战略决策。同时,材料的发展和应用也离不开合成与加工技术的进步,每当一种新的合成制备技术或加工工艺出现,都很可能伴随着材料发展中的一次飞跃,推动着材料的创新。

在今天强调绿色节能环保、重视生态环境与资源协调发展的大背景下,先进材料的合成与制备技术的重要性日益凸显,发展与研制新的材料合成、制备与加工技术,或者挖掘业已成熟的技术在先进材料合成与制备上的新应用,就成为当今材料科学与工程领域一项重要的任务。它不仅涉及材料、物理、化学、力学、机械、电子、信息等多学科、多领域的交叉与融合,而且还是基本原理与工程实践并重的一门课程。

针对国内大学某些专业课程相对滞后,特别是面向研究生层次的先进材料合成与制备技术教材较为匮乏,已不适应现代材料学科的发展。本书着重介绍先进材料的合成与制备技术,对新型材料与器件的微纳加工方面也有涉及。内容上不追求大而全,而是结合南京大学材料科学与工程系多年来的研究方向和特色,从先进材料,特别是先进功能材料的角度入手,对涉及薄膜材料领域的主要制备技术和纳米材料合成领域一些最新工艺方法,以及微纳加工领域新兴的纳米压印技术、蒸发沉积和团簇束流沉积及其在微纳结构批量制造方面的应用等,进行了一个相对

系统的梳理与较为深入的介绍。

本书采取介于教材和专著之间的一种内容编排形式,因为主要是面向研究生和研发人员,内容上没有追求面面俱到,而是特色鲜明,强调与作者的研究领域和已有的研究工作相结合。与国内外已经出版的材料合成与制备(加工)方面的书籍相比,本书注重介绍先进材料的合成与制备技术,及其在新材料领域的最新应用。既有基本原理的介绍,又突出材料的先进性和应用的前沿性,涉及纳米材料、信息材料、新能源材料、智能材料、超构材料、无机-有机杂化材料等,反映了材料合成、制备与微纳加工技术中的一些最新进展。不少工作都是作者多年或最新研究成果的总结,是理论与实际应用的有机结合。

本书分为 14 章,既包括一些相对成熟的技术,如溶胶-凝胶法、水热法、化学气相沉积、磁控溅射、蒸发沉积、提拉法晶体生长等在先进材料合成与制备中的新应用,又涉及最近一些年发展起来的材料合成制备加工领域的新技术、新工艺,如溶剂热法合成、微波合成、超声电化学、原子层沉积、团簇束流沉积、激光脉冲沉积、分子束外延和纳米压印等。本书可作为高等院校材料科学与工程、化学、电子、物理等专业研究生(本科生)的教材或参考书,也可供从事材料合成与制备领域的科研人员和工程技术人员参考。

本书由李爱东和刘建国主编和统稿。第 1 章由李爱东和刘建国编写,第 2 章由刘文超编写,第 3 章由高峰编写,第 4 章由刘建国编写,第 5 章由唐少春编写,第 6 章、第 7 章由李爱东编写,第 8 章由韩民编写,第 9 章由陈晓原编写,第 10 章由顾正彬、吴迪和聂越峰编写,第 11 章由顾正彬编写,第 12 章由袁长胜编写,第 13 章由姚淑华编写,第 14 章由葛海雄编写。

南京大学现代工程与应用科学学院、南京大学固体微结构物理国家重点实验室的同事们对本书提出了许多有益的建议。此外,在本书编写过程中,朱琳和殷鹏华在图表制作和参考文献整理方面,付出了辛勤的努力。作者对这些单位和个人的无私帮助表示衷心的感谢。

由于作者水平所限,书中可能存在疏漏甚至错误之处,恳请读者给予批评和指正。

作 者

2013 年 9 月

# 目 录

## 前言

<b>第 1 章 绪论</b> .....	(李爱东 刘建国) 1
1.1 材料的发展历史 .....	1
1.2 先进材料及其重要性 .....	5
1.3 先进材料的合成与制备技术 .....	12
参考文献 .....	16
<b>第 2 章 溶胶-凝胶法</b> .....	(刘文超) 17
2.1 溶胶-凝胶法概论 .....	17
2.1.1 溶胶-凝胶法简介 .....	17
2.1.2 溶胶-凝胶法的主要用途和基本流程 .....	18
2.1.3 溶胶-凝胶法的优缺点 .....	23
2.2 溶胶-凝胶法制备薄膜 .....	24
2.2.1 溶胶-凝胶法制备氧化物薄膜 .....	26
2.2.2 溶胶-凝胶法制备硫化物薄膜 .....	30
2.2.3 溶胶-凝胶法制备无机-有机杂化薄膜 .....	32
2.3 溶胶-凝胶法制备纳米晶 .....	37
2.3.1 溶胶-凝胶法制备氧化物纳米晶 .....	38
2.3.2 溶胶-凝胶法制备金属纳米晶 .....	40
2.4 小结 .....	42
参考文献 .....	42
<b>第 3 章 水热和溶剂热法</b> .....	(高峰) 45
3.1 水热和溶剂热法概述 .....	45
3.1.1 水热法 .....	45
3.1.2 水热物理化学 .....	46
3.1.3 水热技术类型 .....	48
3.1.4 溶剂热法 .....	50
3.2 水热和溶剂热法在纳米材料制备中的应用进展 .....	51
3.2.1 金属、半金属及合金纳米材料的合成 .....	52
3.2.2 二元氧簇化合物纳米材料的合成 .....	62
3.2.3 氮簇和碳簇纳米材料的合成 .....	69

3.2.4	多元化合物纳米材料的合成	71
3.2.5	介孔和介结构材料的合成	73
3.2.6	复合纳米材料的合成	75
3.3	水热和溶剂热法在材料合成中的应用展望	78
	参考文献	79
<b>第4章</b>	<b>微波合成</b> (刘建国)	82
4.1	微波与物质的相互作用	82
4.2	液相微波合成	85
4.3	固相微波合成	90
4.3.1	间歇微波法合成三氧化钨-碳复合材料用于直接甲醇燃料电池	90
4.3.2	间歇微波法制备掺氮石墨烯用于 PEMFC 中的 Pt 催化剂载体	96
4.3.3	微波法合成超薄 $g-C_3N_4$ 用于光催化还原 $CO_2$	104
4.4	小结	110
	参考文献	110
<b>第5章</b>	<b>超声电化学技术</b> (唐少春)	114
5.1	超声电化学概述	114
5.1.1	超声化学合成法	114
5.1.2	电化学法	116
5.1.3	超声电化学法的原理与特点	117
5.1.4	超声电化学法的分类	118
5.2	超声电化学法在纳米材料制备中的应用进展	119
5.2.1	纳米颗粒的制备	119
5.2.2	一维纳米材料的制备	128
5.2.3	树枝状纳米材料的制备	132
5.2.4	多孔纳米材料的制备	135
5.2.5	复合纳米材料的制备	137
5.3	超声电化学在材料合成中的应用展望	145
	参考文献	146
<b>第6章</b>	<b>化学气相沉积</b> (李爱东)	149
6.1	引言	149
6.2	化学气相沉积原理	150
6.2.1	定义	150
6.2.2	CVD 中的化学反应	151
6.2.3	CVD 中的化学热力学和动力学	153
6.2.4	化学气相沉积的特点与分类	156

6.3 化学气相沉积前驱体和材料 .....	159
6.3.1 化学气相沉积前驱体的要求和种类 .....	159
6.3.2 化学气相沉积材料 .....	163
6.4 化学气相沉积与新材料 .....	165
6.4.1 MOCVD 生长 $\text{LaAlO}_3$ 栅介电薄膜及其电学性能 .....	165
6.4.2 新型无水金属硝酸盐 CVD 前驱体的合成、表征及其应用 .....	170
6.4.3 聚焦离子束化学气相沉积在复杂三维纳米结构制备上的应用 .....	178
6.4.4 化学气相沉积碳元素家族材料 .....	180
参考文献 .....	190
<b>第 7 章 原子层沉积 .....</b> (李爱东)	194
7.1 引言 .....	194
7.2 原子层沉积原理和特点 .....	194
7.2.1 原子层沉积原理 .....	194
7.2.2 原子层沉积特点 .....	199
7.2.3 原子层沉积分类 .....	201
7.3 原子层沉积前驱体和材料 .....	204
7.3.1 原子层沉积前驱体 .....	204
7.3.2 原子层沉积材料 .....	206
7.4 等离子体增强原子层沉积 .....	208
7.4.1 等离子体增强原子层沉积原理 .....	208
7.4.2 等离子体增强原子层沉积特点 .....	208
7.5 原子层沉积应用 .....	210
7.5.1 高 $k$ 栅介质与新型半导体沟道材料的集成与性能 .....	211
7.5.2 超高密度存储器 .....	221
7.5.3 生物相容性涂层 .....	230
7.5.4 纳米结构和图案的制备及其在能源和光学领域的应用 .....	234
参考文献 .....	237
<b>第 8 章 团簇束流沉积 .....</b> (韩 民)	241
8.1 团簇束流沉积技术概述 .....	241
8.2 团簇束流的产生 .....	244
8.3 团簇束流沉积制备纳米结构薄膜 .....	252
8.3.1 团簇束流沉积纳米粒子薄膜制备技术 .....	252
8.3.2 团簇束流沉积过程的在线监控 .....	257
8.3.3 定向团簇束流沉积 .....	259
8.4 荷能团簇束流沉积 .....	264



参考文献	269
<b>第 9 章 脉冲激光沉积技术</b> (陈晓原)	272
9.1 引言	272
9.2 激光与靶的相互作用	273
9.2.1 概述	273
9.2.2 靶对激光的吸收及靶的熔化和气化	275
9.2.3 表面等离子体形成及与激光的相互作用	277
9.2.4 碰撞及喷嘴效应	279
9.2.5 蒸气及等离子体与靶表面的相互作用	286
9.3 羽焰的传输	288
9.3.1 概述	288
9.3.2 激光脉冲结束后表面等离子体的初始膨胀	290
9.3.3 烧蚀物传输的流体行为——激波的形成和传输	291
9.3.4 激波的效应	293
9.3.5 沉积粒子速度的双峰现象	297
9.3.6 真空及低气压下烧蚀物对膜表面的再溅射效应	299
9.4 沉积粒子的化学状态、动能、沉积时间和空间分布	299
9.4.1 概述	299
9.4.2 沉积粒子化学状态	300
9.4.3 沉积粒子能量	301
9.4.4 沉积时间和沉积速率	304
9.4.5 沉积粒子的空间分布	304
9.4.6 PLD 与 MBE 的比较	305
9.5 薄膜的形成及生长	306
9.5.1 薄膜生长的基本过程	306
9.5.2 PLD 中薄膜生长的特征	308
9.5.3 薄膜取向控制	309
9.6 小结和展望	311
参考文献	312
<b>第 10 章 分子束外延</b> (顾正彬 吴迪 聂越峰)	320
10.1 III-V 族分子束外延	320
10.1.1 概述	320
10.1.2 技术原理与系统构成	323
10.1.3 技术特点	326
10.1.4 分子束的产生	327

10.1.5 RHEED 监控原理 .....	329
10.2 激光分子束外延 .....	330
10.2.1 概述 .....	330
10.2.2 高压 RHEED 监控 .....	331
10.2.3 二维薄膜生长:逐层生长和台阶流生长 .....	333
10.2.4 衬底处理 .....	336
10.2.5 钙钛矿薄膜、超薄膜和超晶格制备 .....	338
10.3 氧化物分子束外延 .....	340
10.3.1 概述 .....	340
10.3.2 同质外延生长 SrTiO <sub>3</sub> 薄膜 .....	343
10.3.3 异质外延生长 SrTiO <sub>3</sub> 薄膜 .....	346
参考文献 .....	349
<b>第 11 章 磁控溅射</b> .....	(顾正彬) 352
11.1 溅射原理概述 .....	352
11.1.1 溅射的工作原理 .....	352
11.1.2 磁控溅射的工作原理 .....	354
11.1.3 磁控溅射薄膜生长特点 .....	356
11.1.4 溅射产额 .....	358
11.2 磁控溅射技术 .....	361
11.2.1 射频溅射与反应溅射 .....	361
11.2.2 非平衡磁控溅射技术 .....	364
11.2.3 脉冲磁控溅射 .....	367
11.3 磁控溅射应用于材料沉积的实例 .....	369
11.3.1 磁控溅射氧化锌薄膜的生长 .....	369
11.3.2 磁控溅射铁氧体薄膜的生长 .....	375
11.3.3 反应磁控溅射生长二氧化钒薄膜 .....	375
参考文献 .....	379
<b>第 12 章 蒸发沉积技术</b> .....	(袁长胜) 382
12.1 蒸发沉积的物理基础 .....	382
12.1.1 蒸发与凝结 .....	382
12.1.2 蒸发物质的空间角分布 .....	383
12.2 蒸发沉积膜层的生长与结构特性 .....	384
12.3 平坦表面的柱状微结构的蒸发沉积 .....	386
12.3.1 表面扩散与柱状微结构薄膜生长 .....	386
12.3.2 倾角蒸发沉积的微孔柱状微结构生长 .....	387

12.3.3	预置图案化表面的微孔柱状微结构生长 .....	389
12.3.4	掠角蒸发沉积的微孔柱状微结构生长 .....	391
12.3.5	微孔柱状结构薄膜的物理特性及其应用 .....	395
12.4	微结构表面的蒸发沉积 .....	397
12.4.1	蒸发沉积的台阶覆盖性能 .....	397
12.4.2	定向沉积与沉积膜层的图案化 .....	398
12.4.3	图案化沉积膜层的遮蔽蒸发沉积 .....	400
	参考文献 .....	407
<b>第 13 章</b>	<b>提拉法晶体生长技术</b> .....	(姚淑华) 410
13.1	引言 .....	410
13.2	提拉法简介 .....	411
13.3	提拉法晶体生长理论 .....	412
13.3.1	输运理论 .....	413
13.3.2	热力学理论 .....	419
13.3.3	动力学理论 .....	419
13.3.4	晶体生长形态 .....	420
13.4	提拉法晶体生长过程 .....	426
13.4.1	提拉法晶体生长程序 .....	426
13.4.2	影响晶体生长的因素 .....	428
13.5	晶体结构与缺陷 .....	431
13.5.1	晶体结构 .....	431
13.5.2	晶体缺陷 .....	433
13.6	提拉法晶体生长技术进展 .....	436
13.6.1	自动等径技术(ADC) .....	436
13.6.2	双坩埚连续加料技术 .....	437
	参考文献 .....	439
<b>第 14 章</b>	<b>纳米压印技术</b> .....	(葛海雄) 441
14.1	纳米压印技术的发展 .....	441
14.2	纳米压印技术的种类 .....	445
14.2.1	热压印与紫外光固化压印 .....	445
14.2.2	滚轴压印 .....	446
14.3	纳米压印胶材料 .....	447
14.3.1	紫外光固化纳米压印材料 .....	447
14.3.2	双层纳米压印胶体系 .....	448
14.4	纳米压印的技术挑战 .....	451

---

14.4.1	纳米压印的缺陷与对准问题 .....	451
14.4.2	纳米压印的工艺要求 .....	452
14.4.3	纳米压印模板与低表面能处理 .....	453
14.5	复合纳米压印技术 .....	455
14.5.1	复合纳米压印模板 .....	456
14.5.2	曲面压印 .....	457
14.5.3	改善纳米压印缺陷 .....	458
14.6	纳米压印技术的应用与前景 .....	460
14.6.1	磁记录与存储器件 .....	460
14.6.2	纳米图案化蓝宝石衬底 .....	462
14.6.3	有序金属纳米结构阵列 .....	464
	参考文献 .....	465

# 第 1 章 绪 论

材料是具有一定性能、可用于制作器件、构件、工具、装置、物品的物质。纵观人类历史长河,从石器时代、青铜器时代、铁器时代到如今的信息时代,材料与人类的关系密不可分,一直扮演着举足轻重的角色。材料的大规模使用决定了人类文明的发展水平,材料既是人类赖以生存和发展的必需品,又是人类社会进步的里程碑。材料、能源与信息被公认为现代文明的三大支柱,新材料、信息技术、生物技术也是新技术革命的重要标志<sup>[1]</sup>,材料还是能源、信息和生物技术的物质基础和技术先导。当今材料的发展创新常常成为高新技术领域的突破口,在很大程度上决定着新兴产业的进程与未来,反映着一个国家的科技与工业水平。而先进材料的合成与制备技术,在如今强调绿色节能环保、重视生态环境与资源协调发展的大背景下,其重要性也日益凸显,不仅决定着产品的质量、成本和竞争力,也决定产品能否大规模生产和应用。

## 1.1 材料的发展历史

人类文明发展史,简而言之,就是一部材料的发展史。历史学家将石器、青铜器、铁器等当时的主导材料作为标志,划分了人类不同历史时期。在近代,钢铁材料的发展对于西方工业革命进程起了决定性的作用。20 世纪初,人工合成的有机高分子材料相继问世,很大程度上改观了人们的生产和生活。伴随着高分子材料、先进陶瓷材料和复合材料的发展壮大,钢铁为龙头的地位受到了挑战。而 20 世纪中叶,以硅基为主导的半导体材料、激光材料和石英光纤的迅猛发展,则把人类带入了辉煌的信息时代。回溯人类历史,每种新材料的广泛使用都会带来社会生产力的巨大进步<sup>[2]</sup>。

早在二百五十万年前的旧石器时代,人类就开始使用天然石头与打制石头作为工具,抵御猛兽袭击,猎取食物。学会用燧石人工取火后,人类结束了茹毛饮血的生活。在中国,约一百七十万年前,云南元谋人就开始用锤击法制造刮削器和尖状器等简单工具;五十万年前,北京周口店的北京人发明了三种不同的打片方法,加工出了石锤、石钻、雕刻器、石锥和球形器等工具。

新石器时代约开始于一万年前,人类学会了加工和磨制石器。又是大自然的巧妙安排,利用地球上取之不尽、用之不竭的水、火、土资源,人类发明了与当时生活方式相适应的生产形式——制陶。陶器是人类第一个合成的人工材料,可以用

来烹饪和储存粮食,标志着人类从游猎生活进入了农牧生活。中国浙江余姚出土的黑陶猪纹钵,就是公元前 4000~5000 年河姆渡文化的代表作,反映了长江下游地区古老并富有特色的黑陶文化。而差不多时期的仰韶文化,则以彩陶为主,是黄河中游地区重要的新石器文化。已发现上千处仰韶文化的遗址,其中西安半坡出土的彩陶网纹船形壶,则以几何图案为其纹饰的主体,体现了仰韶文化中发达的制陶业。山东大汶口文化出现的慢轮制陶技术,在距今约 4000~4600 年的龙山文化中得到进一步的发展,快轮成型技术制作出厚度仅 1 毫米、薄如蛋壳的黑陶杯,表面光亮如漆,为新石器晚期中国制陶史上的一个巅峰之作。埃及古遗址中出土的青色玻璃球,是迄今为止发现的最早玻璃,距今约九千年。

八千年前,中国人开始用蚕丝做衣服,四千五百年前,印度人开始种植棉花<sup>[3]</sup>,人类从用树叶、动物皮毛遮身蔽体,过渡到穿纤维织物,也是经过了漫长的岁月。服装织物的诞生,除了御寒保暖功能,还让人们学会了审美,出现了绵延至今的服饰文化。另外,先民们用稻草做增强材料,掺入黏土中制砖,这大概就是最早的人工复合材料。然后再以石头和砖瓦作建筑材料,创造了历史上辉煌的奇迹,如:埃及金字塔和狮身人面像、巴比伦空中花园、古希腊奥林匹亚的宙斯神庙、埃及亚历山大灯塔、以弗所的阿耳忒弥斯神庙、摩索拉斯王陵墓、秦始皇兵马俑以及阿房宫等。尽管除了埃及金字塔、狮身人面像和秦始皇兵马俑,它们大部分已经灰飞烟灭,消失在历史的长河中。然而,留存下来的文物,至今令人叹为观止。汉字中“砼”为人工的石头,即混凝土的意思。早在二千年前,古希腊和古罗马人就将火山灰和石灰混合制作水泥<sup>[4]</sup>,然后掺入沙子和碎石子中,加水形成混凝土,用于建造房屋。现今水泥已经发展成庞大的家族,成了无机材料中使用量最大的工程建筑材料。

需要指出的是,一些考古学家认为,在石器时代之前,应该还有一个木器时代<sup>[4]</sup>。原始人首先得到并使用的是棍、棒之类的天然木质工具,只是由于时代久远,木器难以保存,无法予以证实。另外对于一直崇尚玉的中国人来说,在新石器时代和青铜器时代间,应该还存在一个中国独有的玉器时代<sup>[4]</sup>。它是在新石器时代中晚期出现的,以浙江良渚文化和内蒙古红山文化为代表。那时候玉器代表着王权、神权和财富,出现了大量造型别致、制作精美的玉制礼器和装饰品,还有少数玉制兵器和工具,然而其装饰功能已经远大于使用功能。如玉龙、玉鸟代表图腾神物,玉琮、玉璧、玉圭、玉璋为宗庙礼器,玉戈、玉刀、玉箭簇、玉锐以及玉斧、玉锄是玉制兵器和工具,玉珏、玉簪、玉环、玉块、玉璜是佩玉,还出土了不少栩栩如生的玉雕人物和动物。后来发展到登峰造极的汉代丧葬玉器“金缕玉衣”更是巧夺天工,精美绝伦,成为中国玉文化中的瑰宝。

青铜器时代,是人类历史上有过的又一个辉煌灿烂的时代,是人类大量利用金属的开端。早在新石器时代,人们就已经接触到了天然的金属,如金和铜。在寻找

石料的过程中认识了矿石,在烧制陶器的过程中偶然发现了铜,铜是人类获得的第二种人造材料。先民们发现在铜中添加部分锡,可提高铜的硬度和韧性——由此诞生了色泽鲜艳可浇铸的青铜合金,也是人类历史上发明的第一种金属合金。公元2700年前,中国就开始使用青铜器,到商周进入鼎盛时期。河南安阳商代的后母戊鼎,重达832.84千克,高为133厘米,是迄今为止世界上出土的最重青铜器,享有“镇国之宝”的美誉。在四川广汉三星堆祭祀坑中发现的一系列形象奇特、涵义难明的青铜器,最引人注目的是两棵高达4米的青铜神树和高为2.6米的大型青铜人立像,令人过目难忘的还有同坑出土的大型兽面具,宽138厘米,重80多千克,造型极为夸张,方形的脸看起来似人非人,似兽非兽,长长的眼球向外凸出,角形大耳高耸,面容十分狰狞、怪诞,可谓青铜艺术中的极品,让人浮想联翩。另外,湖北隧县的编钟、秦始皇陵青铜马车也都折射出高超的中国青铜冶炼和铸造水平。

早在五千年前,先民们就已经开始用陨铁制作武器或工具。公元前10世纪,当从铁矿石中冶炼铁的工艺被发明,人类就进入了铁器时代。相对于稀缺的铜矿石,铁矿石的分布和储量极为可观,因此铁制工具比青铜工具更价廉耐用。随着炼铁工艺水平的不断改进,铁制工具在农业、水利和军事等各个方面获得了广泛应用,极大地促进了当时生产力的大发展。中国是世界上较早掌握炼铁术的国家之一,冶金技术一直居于世界前列。一千年前建于宋代湖北当阳的铁塔,高约18米,由44块重量为38.3吨铸件构成,其拼装天衣无缝,至今巍然挺立在玉泉寺山门外。

值得一提的还有在考古和对外文化商贸交往中留下了深远影响的中国古瓷器文明。很难说世界上究竟是哪个文明古国最早发明了陶器。但是中国人创造了璀璨的瓷器文明,率先进入瓷器时代,则是举世公认、无可争议的。中国的英文名称“China”,还有瓷器的意思,可见中国瓷器影响之大。且不说三国时代南京出土的青瓷虎子的敦实,也不说五代时白釉莲花口六管瓶的秀美,唐朝法门寺地宫里秘色瓷的玄妙,单是宋朝瓷器就百花齐放,名窑遍布大江南北。五大名窑:定窑、汝窑、官窑、哥窑、钧窑;八大窑系:定窑、磁州窑、耀州窑、钧窑、龙泉窑、饶州窑、建窑、吉州窑。其中河南宝丰县汝窑——北宋仅烧制20年,存世只有67件半。故世人常说“纵有家财万贯,不如汝瓷一件”,就点明了物以稀为贵的道理。更别提后来横空出世、异军突起的元青花,融合了汉文化、波斯文化和蒙古文化的精华,其富丽雄浑、豪放大气的风格,成为中国陶瓷史上的一朵奇葩,也造就了收藏界中国瓷器拍卖价格的传奇。2005年一个“鬼谷子下山”的元青花罐,在英国伦敦嘉士德拍出天价,折合人民币2.3亿元。最后再来说说明朝瓷都景德镇的繁华,10万工人,独树一帜的手工业制瓷工场,创造了中国陶瓷史上最辉煌灿烂的一段历史,产品以“白如玉,明如镜,薄如纸,声如磬”的独特风格蜚声国外。“陶舍重重依岸开,舟帆日日蔽江来”的诗句描写了当年景德镇瓷器远销海内外的壮观景象。如果说陆上“丝绸之路”给中国带来了佛教等宗教的传播和中西文明的碰撞,那么海上的“陶瓷之路”

则给中国带来了巨大的商业财富。尽管后来由于明清统治者的闭关锁国、不思进取,再加上西方列强的殖民侵略和巧取豪夺,中国曾经辉煌灿烂的瓷器文明最终走向了衰落。

近代工业革命的标志性事件就是 18 世纪蒸汽机的发明和大量使用,19 世纪电的发明和广泛应用,机械劳动取代了笨重和重复的体力劳动,使人类从手工艺时代进入了机器工业和电气化时代。随着各种机械的发展,对钢铁材料产量和性能的要求越来越高,促使高炉、转炉、平炉实现了工业化制造高性能钢材。到了 21 世纪的今天,金属材料的重要性在逐步下降,但钢铁产量仍然是用来衡量一个国家工业发展水平的重要指标。而建于 20 世纪末的法国巴黎埃菲尔铁塔,高达 324 米,重量约九千吨,矗立在塞纳河畔一百多年,不仅是游客喜爱登高的景点,也成为 19 世纪钢铁机器文明的最好象征。

高分子材料是由小分子单体聚合而成的相对分子质量高达上万甚至上百万的聚合物。人类社会从新石器时代就开始利用蚕丝、棉、麻等天然高分子材料作为生活资料和生产资料,随着有机化学的发展和合成方法的进步,从 20 世纪初,各种高分子材料相继问世,巨大的分子质量赋予这类材料崭新的物理化学性质。20 世纪 50 年代开始,石油工业的发展又为高分子材料开拓了丰富的单体来源,其发展进入全盛时期,产量以惊人的速度在增长。聚乙烯和聚丙烯这类通用合成高分子材料走入了千家万户,确立了合成高分子材料作为当代人类社会文明发展阶段的标志。20 世纪 90 年代初,全世界每年的塑料产量已经超过 1 亿吨,按照体积已经超过了钢。20 世纪末,高分子材料总产量为 20 亿吨,已经全面超过了钢铁的产量。塑钢比从一个角度反映了国家的工业化进程,同时也是合成材料对传统材料替代水平的标志之一,成为衡量国家综合实力的一个统计方法,2003 年,世界平均的塑钢比已经超过 1,美国的塑钢比更是达到 2.7,我国塑钢比约为 0.37。可见我国的塑钢比还有较大的提升空间。

当均一材质的材料无法满足当今社会高新技术日新月异的发展需求,复合材料就应运而生。众所周知,天然材料很多都是复合材料,如:木材、皮革和竹子。还有几乎所有的生物体,如牙齿、皮肤以及内脏等,也都是以复合材料的方式构成的。前已述及,人类很早就开始利用复合材料作为建材建造房屋。20 世纪 40 年代,因航空工业的需要,发展了玻璃纤维增强塑料(俗称玻璃钢),从此出现了复合材料这一名称。近几十年来,复合材料以其综合性能优于单一组成材料的特点,在树脂基、金属基、陶瓷基复合材料方面,获得了长足的发展。特别是碳-碳复合材料在航天航空以及军事领域的广泛应用,不但减轻了重量,提高了安全性和使用寿命,而且更高效和环保。西方国家将其列入战略材料,实行了严格的出口管制政策,并将其合成加工技术列为不准许输出的高新技术<sup>[2]</sup>。如今复合材料与金属、陶瓷和高分子材料并列为最重要的材料,因此也有人认为,21 世纪是复合材料的时代。



回顾历史,人类社会的发展无不与材料的进步密切相关。越是文明的社会,越是先进的技术,就越需要先进的材料来推动发展。如图 1.1 所示,材料发展史可被划分为五代<sup>[5]</sup>,第一代材料即为天然原始材料,包括石器时代的木器、石器、骨器和玉器;第二代材料为矿物提炼材料,包括陶器、青铜器、铁器和瓷器;第三代材料为高分子材料,包括塑料、纤维、橡胶、胶黏剂和涂料等,第四代材料为复合材料,主要包括树脂基、金属基、陶瓷基复合材料。第一代到第三代材料基本上各向同性的,而复合材料一般表现为各向异性的特征。第五代材料即先进材料,是指那些正在发展中、且具有优异性能和应用前景的一类材料,是本章下一节将重点介绍的内容。



图 1.1 材料发展史

## 1.2 先进材料及其重要性

材料的分类方法有很多,通常按组成、结构特点可分为四大类:金属材料、无机非金属材料、高分子材料和复合材料。按用途又可以分为电子材料、能源材料、建筑材料、生物医用材料、航空航天材料等。更常见的分类方法还有以力学性能为其应用基础的结构材料和以物理化学性能为其应用基础的功能材料;在工业中批量生产、大量应用的传统材料,如钢铁、水泥、塑料等,以及正在发展中、具有优异性能和应用前景的新型材料(先进材料)。先进材料是新材料和高性能传统材料的总