

王泽坤 编著



晶须材料 技术与应用

Whisker Material
Technology and Application



上海交通大学出版社
SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY PRESS

晶须材料技术与应用

王泽坤 编著

上海交通大学出版社

内容提要

本书针对自然生长或在人工控制条件下,由金属、氧化物、碳化物、卤化物、硼化物、氮化物、无机盐、石墨和高分子有机聚合物等晶须及其复合材料研发、生产和使用的需求,对多种复合晶须材料的特性、制备技术、应用领域、存在问题及发展趋势进行了较为全面的总结和分析;并探讨了晶须材料在微电子可靠性设计、3D封装、光电信息工程、微电子器件、传感器、机器人等领域以及在节能环保、生物医学工程和新能源等航空航天、海洋工程等行业的应用。本书可为相关领域设计师、质量师、投资者、生产商和用户提供参考。以期在机械、汽车、化工、生物医学、日用工业、航空航天、海洋工程等领域得到更广泛的应用。

图书在版编目(CIP)数据

晶须材料技术与应用/王泽坤编著. —上海:上海交通大学出版社,2022.7
ISBN 978-7-313-26333-9

I. ①晶… II. ①王… III. ①晶须增强复合材料
IV. ①TB334

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2022)第 034224 号

晶须材料技术与应用

JINGXU CAILIAO JISHU YU YINGYONG

编 著:王泽坤

出版发行:上海交通大学出版社

邮政编码:200030

印 制:江苏凤凰数码印务有限公司

开 本:787mm×1092mm 1/16

字 数:566

版 次:2022年7月第1版

书 号:ISBN 978-7-313-26333-9

定 价:98.00元

地 址:上海市番禺路951号

电 话:021-64071208

经 销:全国新华书店

印 张:24

印 次:2022年7月第1次印刷

版权所有 侵权必究

告读者:如发现本书有印装质量问题请与印刷厂质量科联系

联系电话:025-83657309



前言

晶须是在自然生长或在人工控制条件下,由金属、氧化物、碳化物、卤化物、硼化物、氮化物、无机盐、石墨和高分子有机聚合物等可结晶原材料形成的原子排列高度有序、直径小到微米或纳米数量级的单晶纤维或针状物。晶须材料具有高强度、高硬度、耐高温、耐腐蚀、轻质等综合性能,以及磁性、电性、光学性能、介电、导电、超导等优良的特殊性能。目前,已发现有 100 多种材料可制成晶须。晶须及其复合材料已在机械、汽车、化工、生物医学、日用工业、航空航天、海洋工程等领域得到了广泛的应用。

本书针对晶须及其复合材料研发、生产和使用的需求,对多种无机、有机晶须及其复合材料的特性、制备技术、应用领域、存在问题及未来技术动向进行了较为全面的总结和分析。本书期望对晶须及复合材料可靠性设计师、质量师、生产商和用户具有启发作用,也可以作为材料相关专业和学科、微电子类专业本科生和研究生的参考教材。

本书分为 9 章。第 1 章为晶须材料概述。在简介晶须材料的概念和分类的基础上,以钛酸钾晶须、硼酸镁晶须、硼酸铝晶须、碳酸钙晶须等典型的晶须及其复合材料为例,综合分析了晶须及复合材料的国内外行业现状、技术发展、制备方法及改性技术、应用领域,同时对国家相关政策、发展趋势、应用等进行了前瞻性的判断分析。

第 2 章为无机金属晶须材料。叙述了以氧化铝、氧化锌晶须(包括四针状氧化锌晶须)为主的金属晶须技术与性能、应用、制备和最新技术研究;同时展示了铜、铁、镍、钨等金属晶须的应用,提出了发展金属晶须的建议。

第 3 章为典型非金属无机盐晶须。对碳酸钙晶须(方解石、文石和球霞石型)、硫酸钙晶须、镁盐晶须(硼酸镁、碱式硫酸镁、七水硫酸镁、氧化镁)等晶须的性能、应用、制备以及在高分子材料增强改性方面所具备的特性,对碳酸钙晶须生长机理及反应条件做了分析,对硼酸镁晶须技术及性能与相似产品比较;同时介绍了无机盐晶须发展趋势。

第 4 章为陶瓷质晶须和其他非金属晶须。对碳化硅、钛酸钾、硼酸铝等应用较为广泛的陶瓷质晶须的性能、应用、制备做了重点叙述。对其他非金属晶须:氧化物陶瓷质晶须(氧化铝、氧化锆、二氧化钛),氮化物陶瓷质晶须(氮化硅、赛隆陶瓷、氮化硼),氢氧化镁、氧化镁、石墨、莫来石晶须,晶须硅做了简介;对无机晶须最新研究成果及发展趋势进行了分析。

第 5 章为无机晶须复合材料,重点对金属基(铝基、钛基、镁基、镍基、铁基)晶须增强体复合材料、非金属基、碳-碳复合材料和两大类晶须增强体复合材料的性能、应用、制备和关键性技术进行阐述;特别对应用较为广泛的氧化铝、氮化硅等陶瓷的晶须及纤维增强增韧原理、制备方法及其应用进行了详细叙述。同时展示了纳米晶须复合材料、陶瓷纤维、树脂基复合材料最新研究成果,对其在军工等领域的应用情况做了较为详尽的分析。并简述了碳

纤维、石墨烯、超高导热陶瓷材料在 3D 封装中的应用以及复合材料微制造技术等最新成果。

第 6 章为有机/高分子晶须及复合材料。主要对羟基磷灰石晶须(HAP)、纤维素和纳米纤维素晶须、磺化纤维素纳米晶须(CNC-C)、甲壳素晶须、聚(丙烯酸丁酯-苯乙烯)晶须、聚(4-羟基苯甲酯)类晶须(PHB 晶须)、PAN 基碳纤维等几种类型有机晶须及聚合物复合材料的性能、应用和制备技术进行分析;分别对以有机物做基体、无机物做增强体,无机物做基体、有机物做改性,多种有机物、无机物和晶须组合的有机聚合物复合材料进行了全面阐述分析。特别叙述了晶须及复合材料在微电子封装中的应用。

第 7 章为节能环保晶须及复合材料。主要有两个方面的内容:一是利用节能环保原材料来制备晶须,二是晶须材料节能环保领域的应用。利用节能环保原材料来制备晶须主要包括由低廉的矿物质、废矿、尾矿、矿渣和盐卤制备晶须及复合材料,以动物、植物和其他天然材料制备晶须及复合材料,甲壳素纳米晶须的制备和利用。利用工业固体废料,生活固体废弃物、液体废弃物、气体等废弃物制备晶须及复合材料。

第 8 章为生物医学工程晶须材料。在简述晶须于仿生学、生物工程和生物医学领域应用的基础上,对生物医用金属或合金(镁、钛)晶须材料、碳纤维复合材料,晶须增强 HAP 生物复合材料、生物医学物陶瓷质晶须材料、晶须高分子复合材料,甲壳素晶须和纤维增强的有机生物医用复合材料,海洋贝壳、海藻、被囊等生物医用复合材料,生物医学纳米纤维素晶须复合材料及其他材料在生物医学工程特别是骨组织工程和口腔修复等方面的应用进行了分析。对氧化锆陶瓷质晶须、树脂类口腔修复和牙科复合材料,口腔材料中偶联剂及其他生物医学材料改性的最新研究和应用成果以及发展趋势进行叙述。

第 9 章为晶须材料最新技术。对晶须在新能源中的应用(锡晶须固态电池、晶须储能和其他应用)、液态晶须复合材料、晶须富勒烯超导材料、陨石石墨晶须的开发、碳化硅晶须/氧化石墨烯复合材料以及晶须的测试技术等进行了较为详细的叙述;对晶须复合材料理论研究和标准体系建立进行了分析;对晶须材料发展趋势,包括新型军工晶须材料、新一代“极限材料”和“分子设计”材料、低维和二维复合功能材料的研究与开发、多功能结构-储能一体化复合材料、晶须材料基因工程、晶须方向和形状的人工控制、晶须材料在船舶与海洋工程领域的应用、生物工程晶须材料,材料仿生高分子材料研究与开发、液态金属基晶须复合材料开发等提出了建议。

由于时间仓促,加之作者水平有限,文中的不足之处在所难免,诚心地恳请读者不吝赐教。谢谢!



目 录

第 1 章 晶须材料概述	1
1.1 晶须材料概念和分类	1
1.2 国外晶须材料行业发展及现状	2
1.3 中国晶须材料行业发展及现状	9
1.4 晶须材料制备方法	15
1.5 与晶须材料相关国家政策	20
1.6 晶须材料应用前景和发展趋势	21
1.6.1 晶须材料应用前景	21
1.6.2 晶须材料发展趋势	28
参考文献	31
第 2 章 无机金属晶须	34
2.1 氧化铝晶须	34
2.1.1 氧化铝晶须的性能	34
2.1.2 氧化铝晶须的应用	34
2.1.3 氧化铝晶须的制备	35
2.2 氧化锌晶须	37
2.2.1 氧化锌晶须的性能	37
2.2.2 氧化锌晶须的应用	38
2.2.3 氧化锌晶须的制备	41
2.3 四针状氧化锌晶须	43
2.3.1 四针状氧化锌晶须的性能	43
2.3.2 四针状氧化锌晶须的应用	44
2.3.3 四针状氧化锌晶须的制备	47
2.3.4 四针状氧化锌晶须的技术发展趋势	49
2.4 其他金属晶须	49
参考文献	50

第3章 无机盐晶须	53
3.1 碳酸钙晶须	53
3.1.1 碳酸钙晶须的性能	53
3.1.2 碳酸钙晶须的应用	56
3.1.3 碳酸钙晶须的制备	58
3.1.4 碳酸钙晶须的生长机理及反应条件	60
3.1.5 碳酸钙晶须的表面改性	64
3.1.6 中国碳酸钙晶须的产业现状	65
3.2 硫酸钙晶须	66
3.2.1 硫酸钙晶须的性能	66
3.2.2 硫酸钙晶须的应用	67
3.2.3 硫酸钙晶须的制备	70
3.2.4 硫酸钙晶须的最新技术	75
3.3 硼酸镁盐晶须	76
3.3.1 硼酸镁晶须的性能	76
3.3.2 硼酸镁晶须的应用	77
3.3.3 硼酸镁晶须的制备	78
3.4 碱式硫酸镁晶须	80
3.4.1 碱式硫酸镁晶须的性能	80
3.4.2 碱式硫酸镁晶须的应用	81
3.4.3 碱式硫酸镁晶须的制备	81
3.5 七水硫酸镁晶须	83
3.5.1 七水硫酸镁晶须的性能	83
3.5.2 七水硫酸镁晶须的应用	83
3.5.3 七水硫酸镁的制备	84
3.6 氧化镁晶须	86
3.6.1 氧化镁晶须的性能	86
3.6.2 氧化镁晶须的应用	86
3.6.3 氧化镁晶须的制备	87
3.6.4 氧化镁晶须制备的最新技术	89
3.7 无机盐晶须的发展趋势	91
参考文献	92
第4章 陶瓷质晶须和其他非金属晶须	93
4.1 陶瓷质晶须定义和性能	93
4.2 碳化硅陶瓷质晶须	93

4.2.1	碳化硅晶须的特性	93
4.2.2	碳化硅晶须的性能	94
4.2.3	碳化硅晶须的应用	96
4.2.4	碳化硅晶须的制备	100
4.3	钛酸钾陶瓷质晶须	103
4.3.1	钛酸钾晶须的性能	103
4.3.2	钛酸钾晶须的应用	103
4.3.3	钛酸钾晶须的制备	104
4.4	硼酸铝晶须	106
4.4.1	硼酸铝晶须的性能	106
4.4.2	硼酸铝晶须的应用	107
4.4.3	硼酸铝晶须的制备	107
4.5	典型非金属氧化物陶瓷质晶须	108
4.5.1	氧化铝陶瓷质晶须	108
4.5.2	氧化锆陶瓷质晶须	113
4.5.3	二氧化钛陶瓷质晶须	119
4.6	典型非金属氮化物陶瓷质晶须	120
4.6.1	氮化硅陶瓷质晶须	120
4.6.2	赛隆陶瓷	121
4.6.3	氮化硼陶瓷质晶须	123
4.6.4	氮化铝晶须	127
	参考文献	128
第5章	无机晶须复合材料	130
5.1	复合材料概述	130
5.1.1	复合材料的特点	130
5.1.2	复合材料的分类及晶须增强	131
5.1.3	无机复合材料研究及其应用	132
5.2	金属基复合材料	138
5.2.1	金属基复合材料的性能	138
5.2.2	金属基复合材料晶须的增强体和基体	140
5.2.3	金属基晶须增强复合材料的应用	142
5.2.4	金属基晶须增强复合材料的制备	143
5.3	晶须增强铝基复合材料	151
5.3.1	晶须增强铝基复合材料的研究和发展	151
5.3.2	晶须增强铝基复合材料的性能	154

5.3.3	晶须增强铝基复合材料的应用	155
5.3.4	晶须增强铝基复合材料的制备	158
5.4	纳米晶须金属基复合材料	162
5.4.1	纳米晶须复合材料的性能	162
5.4.2	纳米晶须复合材料的应用	163
5.4.3	纳米晶须复合材料的制备	163
5.4.4	纳米晶须复合材料的最新技术	164
5.5	晶须增强陶瓷基复合材料	165
5.5.1	陶瓷复合材料技术发展和应用	165
5.5.2	高性能陶瓷的研究和应用	166
5.5.3	先进陶瓷的发展趋势	169
5.5.4	晶须增强陶瓷基复合材料	170
5.5.5	典型纤维增强陶瓷基复合材料	183
5.6	陶瓷纤维	188
5.6.1	陶瓷纤维的性质	188
5.6.2	陶瓷纤维的研究与发展	188
5.6.3	陶瓷纤维复合材料的应用	191
5.6.4	陶瓷纤维的制备	191
5.7	晶须及纤维复合材料的发展趋势	192
5.7.1	玄武岩纤维复合材料的应用	192
5.7.2	石墨烯及其复合材料中的应用	198
5.7.3	碳纤维及其他复合材料的应用	203
5.7.4	水样聚合物的应用	205
5.7.5	复合材料微制造技术	205
5.7.6	晶须复合材料其他技术	205
	参考文献	206
第6章	有机/高分子晶须及复合材料	208
6.1	有机晶须简介	208
6.2	羟基磷灰石(HAP)晶须及 HAP 基生物陶瓷复合材料	209
6.2.1	羟基磷灰石晶须的性能	209
6.2.2	HAP 晶须的制备	209
6.3	SrHAP 晶须离子产物对 MG-63 增殖的影响	212
6.4	纤维素和纳米纤维素晶须及复合材料	214
6.4.1	纤维素和纳米纤维素晶须的特征和性能	214
6.4.2	纤维素及纳米纤维素晶须的制备和试验	219

6.4.3	纤维素及纳米纤维素晶须的应用	223
6.4.4	晶须纤维素的最新研究成果	227
6.5	磺化纤维素纳米晶须	231
6.5.1	磺化纤维素纳米晶须的特性	231
6.5.2	磺化纤维素纳米晶须的应用	231
6.6	氰酸酯树脂	232
6.7	甲壳素晶须	233
6.7.1	甲壳素晶须的性质	233
6.7.2	甲壳素晶须复合材料的研究和制备	234
6.7.3	甲壳素和壳聚糖改性水性聚氨酯的应用	234
6.8	聚(丙烯酸丁酯-苯乙烯)及晶须复合材料	235
6.8.1	聚(丙烯酸丁酯-苯乙烯)基晶须复合材料	235
6.8.2	聚丙烯基复合材料	237
6.9	聚(4-羟基苯甲酯)类晶须(PHB晶须)	242
6.10	树脂基复合材料	242
6.10.1	树脂基复合材料的制备和改性	242
6.10.2	树脂基复合材料的应用	243
6.11	有机/高分子晶须复合材料	247
6.11.1	晶须增强有机复合材料的研究和制备	247
6.11.2	有机复合材料的应用	253
6.12	晶须及复合材料的应用	254
6.12.1	微电子封装技术	254
6.12.2	3D封装用晶须及复合材料	260
6.12.3	电子封装软钎焊及贴片技术	271
6.13	有机晶须及复合材料的发展趋势	275
	参考文献	278
第7章	节能环保晶须及复合材料	280
7.1	由低廉的矿物质、废矿和盐卤制备晶须及复合材料	280
7.2	以动物、植物和其他天然材料制备晶须及复合材料	294
7.3	利用工业废料固体制备晶须及复合材料	299
7.3.1	利用工业生产固体废弃物制备晶须及复合材料	299
7.3.2	利用生活固体废弃物制备晶须	302
7.4	甲壳素纳米晶须及其复合材料	303
7.4.1	甲壳素纳米晶须开发	303
7.4.2	甲壳素纳米晶须应用	303

7.4.3	纳米甲壳素晶须复合材料制备	304
7.5	节能环保晶须材料的应用	305
7.6	节能环保晶须及复合材料的发展趋势	308
	参考文献	308
第8章	生物医学工程晶须材料	310
8.1	生物医学工程晶须材料概述	310
8.2	生物医学碳纤维复合材料	313
8.3	晶须增强 HAP 生物复合材料的生物医用	318
8.4	生物医学物陶瓷晶须材料	324
8.5	生物医学用晶须高分子复合材料	328
8.6	口腔修复和牙科生物医用材料	339
8.6.1	氧化锆瓷质晶须口腔修复和牙科生物医用材料	340
8.6.2	树脂类口腔修复和牙科复合材料	345
8.6.3	口腔材料中偶联剂	348
8.7	生物医学晶须材料的最新技术和发展趋势	348
	参考文献	351
第9章	晶须材料最新技术	354
9.1	晶须在新能源中的应用	354
9.1.1	锡晶须固态电池	354
9.1.2	晶须储能复合电缆	355
9.1.3	柔性有机/无机热电晶须复合材料	355
9.1.4	液态晶须复合材料	357
9.2	晶须富勒烯超导材料	358
9.3	陨石石墨晶须	359
9.4	碳化硅晶须/氧化石墨烯复合材料	361
9.5	晶须复合材料理论研究和试验标准体系的建立	362
9.6	展望	366
	参考文献	366
	索引	368

晶须材料概述

1.1 晶须材料概念和分类

晶须材料是金属、氧化物、碳化物、卤化物、硼化物、氮化物、无机盐、石墨和高分子有机聚合物的可结晶原材料,是在自然生长或在人工控制条件下形成的原子排列高度有序、直径小到微米甚至纳米数量级的单晶纤维或针状物。自然界中存在包含晶须的天然矿物,但数量有限,工业应用的晶须材料主要通过人工控制来合成。由于晶须在结晶时原子结构排列高度有序,晶须的高度取向结构使其机械强度接近于材料邻接原子间力产生强度的理论值,且不存在通常材料中常见的缺陷(晶界、位错、空穴等),高温时晶须比常用的高温合金强度损失少得多。晶须材料在保持高温材料具有高模量、高伸长率、高强度、高硬度、耐腐蚀、轻质等综合性能的同时,还具有某种或多种特殊功能,如磁性、介电、光学特性、超导和生物功能等。晶须材料主要用作为制造高强度复合和功能材料,还可用于材料设计改性,在机械、汽车、化工、生物医学、日用工业、军事装备、航空航天、海洋工程等领域得到广泛的应用。

目前,已发现有 100 多种材料可制成晶须。晶须可从过饱气相、熔体、溶液或固体生长,常生长成不同规格的纤维,其使用形态有原棉、松纤维、毡或纸。原棉(由蓝宝石晶须构成)具有很松散的结构,长径比为 500~5 000 : 1,松密度为 0.028 g/cm³;松纤维具有轻微交错的结构,长径比为 10~200 : 1;毡或纸状的晶须,排列杂乱,长径比为 250~2 500 : 1。已观察到 Al₂O₃(蓝宝石)、SiC、Si₃N₄ 和 AlN 等晶须是在足以使晶须形成的蒸气压变得显著的温度下通过尖端生长形成的,原子通过各种基质附着到生长晶须的尖端。

晶须分有机晶须和无机晶须两大类,其中有机晶须主要有纤维素晶须、聚(丙烯酸丁酯-苯乙烯)晶须、聚(4-羟基苯甲酯)(PHB)晶须、羟基磷灰石(HAP)等几种类型,在聚合物中应用较多;无机晶须是指具有一定长径比(≥ 10)和一定截面积($\leq 52 \times 10^{-5}$ /cm²)的一维单晶材料,其晶体结构较为完整,内部缺陷较少,强度和模量均接近于完整晶体材料,具有高强度、耐热、耐磨、阻燃等优点,可作为复合材料的高性能增强增韧剂。无机晶须主要包括金属和非金属晶须两大类,金属晶须主要有铜、铁、镍、锡、氧化铝、氧化锌晶须等;非金属晶须主要包括碳化硅、氮化硅、莫来石、钛酸钾、硼酸铝、硼酸镁、氧化镁、碱式硫酸镁、硫酸钙、碳酸钙、TiO₂、六钛酸钠、SiO₂、TiN、BeO、B₄C、Si₃N₄ 晶须以及纳米晶须、晶须硅等。非金属晶须进一步可划分为无机盐晶须[硫酸钙、碳酸钙、镁盐晶须(硼酸镁、碱式硫酸镁、氧化镁)等]、陶瓷质晶须(氧化物陶瓷、氮化物陶瓷、碳化物陶瓷和其他类陶瓷,如钛酸钾)和其他非

金属晶须(莫来石、 TiO_2 、纳米晶须、晶须硅、 SiO_2 、 TiN 、 BeO 、 B_4C 、 Si_3N_4 等)。陶瓷基晶须和无机盐晶须可应用于陶瓷复合材料、聚合物复合材料等多个领域。陶瓷质晶须的强度和耐热性优于金属晶须,其中碳化硅、钛酸钾、硼酸铝、氧化铝、氧化锆等陶瓷质晶须是研究最多、应用最为广泛的陶瓷质晶须。

1.2 国外晶须材料行业发展及现状

20世纪40—60年代,各大国都对晶须及其复合材料的应用、制备理论和技术开展了广泛的研究,特别是应用较为广泛的碳化硅、钛酸钾、硼酸镁、硼酸铝、碳酸钙等晶须以及晶须增强金属基、陶瓷基、玻璃基、碳基复合材料。

日本是晶须技术研究起步较早的国家之一,现阶段能够生产的产品种类较多,产业化发展水平处于全球领先地位。代表性企业主要有东丽集团、东海碳素公司、三井金属公司、信越化学工业株式会社、东邦钛公司、轻金属集团、大冢化学株式会社、四国化成工业株式会社、宇部兴产株式会社等。

几种典型的晶须发展史和现状如下:

碳化硅是极端各向异性生长的晶体,是在碳化硅粒子的基础上通过催化剂作用,沿面生长的短纤维晶体。由于晶须制备和处理技术上存在的困难,其产量小,价值昂贵,极少得到实际应用,以致对晶须的开发一度落入低潮。20世纪60年代初期,美国Carborundum公司在研制增强添加剂时发展了半商业性 SiC 晶须材料工艺,但此晶须产品价格极其昂贵,从而限制了它的工业化应用。直至较廉价的钛酸钾晶须问世后,晶须的应用才有所突破。自1969年以来,人们对晶须的兴趣已从 Al_2O_3 转向 SiC ,这种转变的一个主要原因是最初的迹象表明: SiC 晶须在低温金属基体和聚合物基体中更容易润湿和黏结,此外, SiC 晶须的生长不易受到晶须生长和热降解的影响。因此,生产统一产品和扩大生产的潜力更大。1975年,美国HULCO公司从稻壳制备出 β - SiC 晶须,随后日本也有了稻壳制备 p - SiC 晶须的专利,晶须的工业生产才打开了局面。又开发了 SiC 晶须增强的金属基、陶瓷基、树脂基的复合材料,如 Al_2O_3 、 Si_3N_4 、 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 、 TiN 、 TiB_2 、 Zn-Ni 等。80年代后期,研究与开发晶须材料的浪潮再次兴起,日本和美国对 SiC 的合成表现出很高的热情,在降低成本和提高质量方面开展了大量的研究工作。当时, SiC 晶须主要研发单位是东海。日本大阪工业技术试验所玻璃陶瓷材料部研发出一种新的制造纤维增强陶瓷(SiC/SiC 晶须复合材料)的方法,它先是制作成 SiC 前驱体的聚碳硅烷(PCS)与 SiC 晶须的复合体,然后加热使PCS热解生成该复合材料基体的 SiC 。美国陶氏公司开发出近百种不同材料晶须的实验品,如碳化硅晶须、氮化硅晶须、氧化铝晶须,但多数价格高昂、制备工艺技术复杂,限制了其应用领域的拓展,很少有实用价值,但其开发的纳米晶须活性炭滤芯可过滤重金属达99%,去除浊度达99.3%以上。德国ESK公司在批量生产晶须方面也做了大量的努力,使晶须行业得到进一步发展。1986年,日本轻金属连续法生产碳化硅晶须开发成功,试生产规模为月产200 kg,由硅酸和碳素在高温炉内反应制得;1987年,美国马里兰大学材料系开发出颗粒(晶须)增强金属基复合材料,用作宇航材料;1988年,日本大阪富士工业公司和兵庫择优工业研究所开发了成本低的制造碳化硅晶须的方法,该方法如下:混合金属硅粉和碳粉,在温度比传统

方法低约 300 °C 的条件下加热混合。目前,国际上晶须及其复合材料主流产品钛酸钾晶须、硼酸镁晶须、碳酸钙晶须、硫酸钙晶须、氧化锌晶须、碳化硅晶须、石墨晶须、纳米晶须、金属基复合材料、陶瓷基复合材料、玻璃基复合材料、碳基复合材料和功能复合材料等,已在陶瓷刀具、航天飞机、汽车用零部件、化工、机械及能源生产中获广泛应用。20 世纪 80 年代后期, SiC 晶须材料得到进一步发展,实现了大规模生产。1991 年, ART 公司开发高性能材料——碳化硅晶须碳化硅片。2006 年,位于美国宾夕法尼亚州的绿叶公司(Greenleaf 公司)开发研制成功的第一个实现商业化的 WG-300 晶须陶瓷合成产品,在加工锻造镍基合金时,速度可达无涂层硬质合金刀具的 10 倍。2010 年 10 月, SiCw/SiC 层状陶瓷复合材料经过英国英斯特朗公司生产的 Instron1196 电子万能试验机测试,拉伸强度为 30 MPa;美国 Ramsey 等以无定型氧化硅为硅源(由燃烧碳化稻壳获得),分别与粉碎的碳化稻壳和粉状石油焦混合,烧结生产出碳化硅产品;日本 Tanaka 也经酸煮稻壳、除杂、碳化、烧结等步骤制得高纯度碳化硅产品。2011 年,绿叶公司自主研发出 WG-700 晶须增刃刀具材料,经过对晶须材料进行优化处理,使 WG-700 的母体的抗冲击性及耐磨性和强度大大增加,这种新型材料的特点是金属去除效率比以往任何一款晶须增刃陶瓷材料都要高出许多倍,绿叶公司已申请的纳米级涂层专利可保证在切削过程中无论是否加冷却液都可保证小的摩擦力,并具有高温稳定性、强耐磨性、抗氧化性及化学稳定性。2017 年 3 月,全球纳米材料巨头(AIM: HAYD)宣布其子公司(ACM)已经签署了为期 4 年的微纤维独家供应协议,计划向“全球工具和耐磨解决方案工业制造商”提供碳化硅 SiC 微纤维,该独家供应协议在最初 4 年期间的潜在销售价值超过 260 万美元。

钛酸钾晶须是一种性能十分优异的复合材料增强纤维,具有良好的力学性能,还具有很高的电绝缘性、耐热性、隔热性和优异的红外波长区域发射性能,膨胀系数与塑料相当,复合增强塑料相容性好,并表现出良好的耐磨性和润滑性,在工程塑料、摩擦材料、隔热材料、绝缘材料等领域得到了广泛的应用。最早生产和销售钛酸钾晶须产品的主要是日本的 Otsuka Chemical,后来又有几家日本企业生产钛酸钾晶须,如 TitanKogyo、Kubota、KrahnChemie、TohoTitanium 等。80 年代中期,性价比较高的钛酸钾晶须在日本问世,日本钛工业用独家技术开发成功钛酸钾晶须,主要有隧道式和层状两种结构,隧道式结构的晶须平均纤维长 10~50 μm ,平均纤维直径为 0.3~1.5 μm ,适用于绝热材料、纤维增强塑料、绝缘材料和摩擦材料;层状结构的晶须平均纤维长 10~50 μm ,平均纤维直径为 0.3~1.5 μm ,比隧道式结构的晶须柔软性好,与树脂混合,混炼时不易断,主要用于离子交换材料和吸附剂。此外,还开发钛酸钾表面施行导电性处理的灰白色的晶须,1985 年建成月产 2 t 的中间试验工厂;由正东邦钛、大塚化学与三井物产公司成立的“日本晶须公司”,采用正东邦钛研制的新方法,使 1989 年秋钛酸钾晶须达到年产 1 200 t 的能力。目前,日本生产的钛酸钾产品主要是六钛酸钾纤维、八钛酸钾纤维、鳞片状六钛酸钾、八钛酸钾、过滤材料和增强材料等,整个日本钛酸钾产品年生产能力超过 5 000 t;美国国家航空航天局也开发了用作土星火箭喷嘴的隔热材料的六钛酸钾晶须。

硼酸镁晶须于 1953 年作为天然矿物“suanite”在韩国南部首次被发现。其具有轻质、高强度、高弹性模量、高韧度、耐磨、耐高温、耐腐蚀、耐强碱、抗氧化以及良好的机械强度和电绝缘性等优异性能,而且无毒、无污染。20 世纪 60 年代,单晶的、三晶的硼酸镁晶须都已经

合成出来,但不是晶须状形式。60年代后期,已经合成出片状和棱柱状的硼酸镁晶体。20世纪80年代,日本四国工业技术研究所成功合成晶须状硼酸镁,它的价格仅是碳化硅晶须的 $1/20\sim 1/30$,后来中、日合作开发出以海盐化工产品为主要原料的硼酸镁晶须生产工艺。

硼酸铝晶须是针状单晶纤维,属于正交系结构的晶体,具有轻质、高韧度、耐磨、耐腐蚀、耐强碱、抗氧化等性能。由于它的高性价比,使其研究及应用得到了很快的发展,工业发达国家在硼酸铝晶须的制造和应用方面研究非常活跃。硼酸铝晶须广泛应用于轻金属基合金、功能塑料复合材料、陶瓷纤维、聚碳酸酯树脂和涂料等材料的增强,美国、日本已经成功将硼酸镁晶须用于航空航天、军事、汽车等行业。20世纪80年代,由日本四国化成株式会社和JKTENPOU研究所采用“助熔剂法”共同研究开发并在四国化成的九龟工厂投产的硼酸铝晶须,设计生产能力20t/年,1989年6月有产品销售,1991年建立10t的生产车间,1995年形成200t/年的生产规模,产品分C、Y、S1、S2、S3五个等级。其中,Y级产品于1991年夏季开始用于晶须补强塑料,其晶须基本特性和产品G相同,晶须的凝聚性低,在塑料中分散性好,混炼也容易;S级的晶须根据不同种类的塑料应用,采用了偶联剂的表面处理,其中S1和S3是用氨基硅烷系,S2是环氧硅烷系偶联剂。

碳酸钙晶须原料来源广泛、价格低廉,与其他需要高温或较复杂工艺制得的晶须材料相比,碳酸钙晶须的制造工艺简单,在较低温度($<100\text{ }^{\circ}\text{C}$)水相体系中即可制得,易于工业化,且生产和使用过程洁净、无污染。日本白石工业公司在20世纪70年代末期采用喷雾碳化法开发出平均粒径为 $30\sim 40\text{ nm}$ 的碳酸钙粉体材料。1995年日本实现文石碳酸钙晶须的工业化生产,随后美国和西欧也实现了碳酸钙晶须的工业化生产。日本开发出碳酸钙晶须在摩擦材料中的应用技术;2017年,日本丸尾钙株式会社工业化生产出塑料增强用碳酸钙晶须。在全球市场中,日本、美国在碳酸钙晶须技术研究领域起步较早,研究较为深入,专利拥有量较多,生产技术水平较高,生产的产品综合性能较为优异,可广泛应用在塑料、橡胶、高性能涂料等领域。

硫酸钙晶须(石膏晶须)是硫酸钙的纤维状单晶体,与其他短纤维相比,具有耐高温、抗化学腐蚀、韧性好、强度高、易进行表面处理、与橡胶塑料等聚合物的亲和能力强等优点,而且价格在晶须中最低。硫酸钙晶须的研究开发始于20世纪70年代,日、美、德等国首先着手研究硫酸钙晶须。美国西湖、RTP、巴西Braskem、英国富瑞曼科技(Freeman Technology)都对氢氧化钙生产硫酸钙晶须的制备工艺进行了研究,到20世纪70—80年代实现初步应用及规模化生产。国外硫酸钙晶须的研究和应用已涉及电子、仪表、机械、造纸、工程塑料、橡胶等行业。未来硫酸钙晶须将代替现有晶须产品,按照添加量占基材的 $5\%\sim 30\%$ 计,其年需求为10万~30万t;若持续发展涂料、建材、汽车、电子等行业,预计年需求量将超过60万t,年产值可突破10亿元;硫酸钙晶须的引入,可使各产业降低生产成本,有效提高其利润空间。

四针状氧化锌晶须(T-ZnOw)于20世纪40年代被发现,从80年代中后期开始,国内外开始对T-ZnOw在材料增强性能、抗老化性能以及导电性能等方面进行了深入的研究,但它的确切完整形态直到90年代才被揭示出来,比较成熟的制备工艺和工业规模的生产装置由日本松下电器产业株式会社于1989年研制成功。由于松下公司采用的是锌粉预氧化法,不仅对原材料的纯度要求很高,而且晶须收得率很低,加之处理工艺过于繁杂,致使生产

成本居高不下,每吨高达18万元。但日本松下电器产业株式会社的工作是令人瞩目的,10年间申请有关发明专利100余项,内容涉及四针状氧化锌晶须的制备方法、装置与其广泛的应用。

陶瓷质晶须(ceramic whisker)是以特种陶瓷为原料制造的单晶纤维和多晶纤维晶须,陶瓷晶须材料具有高强度、高硬度、低缺陷密度、稳定的高温力学性能和化学性能,同时也是复合材料的重要的增韧增强材料。主要有氧化物、氮化物、碳化物和其他类陶瓷晶须。其中碳化硅、钛酸钾、硼酸铝、氧化铝、氧化锆等陶瓷质晶须是研究最多、应用最为广泛的陶瓷质晶须材料。

具有超高强特性的“石墨晶须”于20世纪50年代末被美国科学家发现,1956年,Bacon开始研究碳三相点处温度和压力的测量问题,并发现石墨晶须及其超高强特性,相关研究成果也发表在1960年的《应用物理》(*Journal of Applied Physics*)上。70年代末,美国、日本和英国的科学家、研究机构与企业持续对石墨晶须高强特性及制备技术进行深入探讨。20世纪60年代以后,由于晶须增强的玻璃钢的优异特性,其逐步被应用于民用领域,截至80年代初期,品种已经达到35000种以上。

复合材料作为一种新材料诞生于20世纪30年代,第二次世界大战期间,玻璃钢首先被用于军工产品,并先后在美国、英国、德国、法国、苏联及日本等国家发展起来。高技术新型复合材料比传统材料有着更好的性能,因而引起业内的广泛关注。复合材料主要是指用各种高性能增强剂(纤维、晶须等)增强基体所构成的高性能树脂基复合材料、金属基复合材料、陶瓷基复合材料、玻璃基复合材料、碳基复合材料和功能复合材料等。其中由晶须增强的新型非金属、金属基复合材料,既保留了基体材料的主要特色,又通过晶须的增强、增韧作用改善了基体材料的强度和模量等性能。因基体和增强材料的不同,其增强机理和方法亦有不同。1965年,国际上开发出强度比Al高6倍的 Al_2O_3/Al 复合材料和强度比塑料高10倍的 $Al_2O_3(w)/$ 塑料复合材料,继而开展了许多晶须复合材料的研究。20世纪80年代以来,多种战术弹的固体发动机壳体和部分弹体蒙皮开始使用复合材料,80—90年代中期,晶须增强、增韧复合材料机理的研究取得了重大进展,日本松下电器产业-松下产业机器公司在世界上首次开发成功用于金属、树脂、陶瓷等补强材料的氧化锌晶须陶瓷,1989年5月日本提供了晶须增强、增韧复合材料样品,并在公司的丰中工厂建立月产10t的装置,价格每千克约为2000~3000日元。业内专家认为,未来的金属基复合材料将在很大程度上集中于非连续(包括晶须、颗粒及片状增强体)增强材料方面的研究与应用。因此,晶须的合成和应用研究必将成为材料科学研究的热点之一。

伴随着现代高科技的迅猛发展,晶须纤维材料的需求日益扩大,其制备技术也在不断地更新与发展,新的晶须材料品种逐步扩大,晶须纤维材料的应用范围延伸到各个领域。美国空军材料实验室(AFML)使用联合碳化物公司1959年投产的高性能人造丝基碳纤维作为酚醛树脂的增强体,研制出航天器热屏蔽层,这是碳纤维首次替代玻纤和硼纤维作为树脂增强体,制成轻质耐热复合材料制件并获成功应用。1959年和1970年,东海碳素公司(Tokai Electrode Mfg. Co., Ltd.)、日本碳素公司(Nippon Carbon Co., Ltd.)和东丽公司(Toray Industries, Inc.)分别获得了聚丙烯腈(PAN)基碳纤维技术的专利授权,为产业建设铺平了道路。

70年代后期,高硅氧纤维、碳纤维、芳纶纤维等高性能纤维及其复合材料先后得到开发和应用,指明了高性能碳纤维领域的技术发展方向和目标。美国、日本和英国相继发明了人造丝基、PAN基、沥青基和中间相沥青基碳纤维制备技术,奠定了高性能碳纤维产业的技术基础,推进了该领域的技术研发和产业建设。英国皇家飞机研究中心 Watt 发明高性能 PAN 基碳纤维,同期,英国罗尔斯罗伊斯航空发动机公司(Rolls-Royce PLC,中文名简称罗罗公司)和英国原子能研究中心(Atomic Energy Research Establishment, AERE)也深度参与了高性能碳纤维的研究。韩国工程塑料株式会社(Korea Engineering Plastics, KEP) 1988年第一次产业化生产 POM 后,还生产 PA6、PA66、PBT 和 MXD6 等高端改性材料,有 30 多种标准牌号和超过 100 种特殊牌号,向 46 个国家提供原材料。

80年代中期,人类已经从合成材料的时代进入复合材料的时代。

1989年,日本三菱矿业水泥公司开发出电子、结构材料、活体材料三个方面的精细陶瓷,其中电子用精细陶瓷电容器、钡铁氧体、羟基磷酸钙晶须材料由陶瓷研究所进行生产和销售,氧化镁晶须结构材料由陶瓷研究所与中央研究所进行晶须化开发,晶须粒径 $2\sim 3\mu\text{m}$,纤维长 $200\sim 1000\mu\text{m}$,热膨胀系数 13.5。1999年,日本长冈技术大学的一个研究小组开发成功一种新型的极其稠密的金属氧化物晶须,可以用于制造高级的电子部件,例如大容量片状电容器、新一代电子放电组合元件和固体激光器等,包括等离子体和场致发射显示器(Field Emission Displays)等。

杨迭于 1992 年在《日本的科学与技术》发表了论文《有待开发的新材料——晶须》,引发了晶须研究新的热潮。同年,日本三井金属公司开发出晶须状及针状导电性粉末,其密度小,抗静电效果好。1994年,日本政府工业研究所已研制成功一种新型复合材料,这种材料由碳化钛、SiC 晶须组成。凯利·摩尔美缝的纳米陶瓷泥产品,采用纳米粉体,通过往原料中加入或生成纳米级颗粒、晶须、晶片纤维对原有陶瓷进行改性。NIST(美国标准与技术学会)的研究人员演示了一种纳米级的电子开关,它使银材料的某种令人讨厌的属性变为一种特性。1994年,东京大学确立了碳化硅晶须增强氧化铝的新制法。1995年,俄罗斯沃龙涅什建筑工程学院研制成功一种具有高化学稳定性、耐水性、高强度、抗变形、抗震、抗裂和防辐射等性能优良的复合材料——卡埃特(Каутонь),此材料已经投入工业化生产,并在许多科技与生产领域得到了推广应用。据英国《新科学家》周刊 1996 年 11 月 2 日报道,德国贝鲁瑟大学的研究人员发现了一种由硅和氮组成的轻质量高强度晶须材料。1998年,日本钨公司开发出一种新型刀片材料,通过在耐磨性和化学稳定性均很高的 Al_2O_3 中添加硅晶须和陶瓷弥散强化晶粒,从而得到一种与原陶瓷材料完全不同的高韧性材料。多个国家的学者研究了晶须材料在特殊领域应用的可行性。2006年,德国 LEO 公司、NETZSCH 公司及日本岛津公司等对超细重质碳酸钙填充聚丙烯(PP)材料进行研究。美国赫斯特公司研发钙镁晶须和高刚性 POM 塑胶材料,目前日本生产无机晶须复合材料的主要机构有日本日机装株式会社、日本石油化学株式会社、三菱化成株式会社、川崎制铁株式会社。2010年,美国 Simplot 和加拿大 Agrium 公司宣布:出于安全角度考虑,今后不再生产和销售用作肥料的硝酸铵。2012年,日本物质材料研究机构和东京工业大学的研究小组开发出具有实用形状及尺寸的铁系高温超导体晶须制造技术,制作的超导体晶须由铁、氮、钙、铂 4 种元素组成;2014年,研发出 Nafion 晶须支撑铂纳米线催化剂质子交换膜燃料电池膜电极;美国佛罗