



“超硬”材料及其研究现状

朱 政

由于生产、生活中常要进行切、割、钻、削等各种加工,人们总是在不断寻找更硬的材料来制作加工工具。要说当今世界上最硬的材料,谁都会说是金刚石。金刚石在莫氏硬度表上占首位,其硬度值为 10。金刚石不仅硬度高,在室温下还具有良好的导热率。在它工作时,工作面上所产生的热能迅速散发,因而金刚石可在多种加工(如切削、研磨、抛光等)上供人选用。另外,金刚石可透过可见光和红外线,能经受离子辐射作用,还能抵御酸和氧化物的化学腐蚀。不过在 700℃

粒子的形式出现。

在目前的实验条件下,测量到的 K^0, A^0 等带奇异夸克的粒子相对于 $P-P$ 碰撞时的产生有明显的增强。但是要下结论说 QGP 形式还需谨慎,因为还需从理论计算上排除一些其他因素。

c) 直接光子辐射。对直接从 QGP 辐射的光子的测量是很有意义的。因为它们从 QGP 辐射出来的整个过程中仅仅经历电弱相互作用,这意味着它们将携带等离子体的整个空-时历史。在直接辐射光子的测量中,强的本底是由 π^0 和 η 衰变来的光子。通过对两两 γ 建立不变质量谱的研究,可以重建 π^0 和 η , 从而从总 γ 谱中减去 π^0 和 η 的本底,得到纯直接 γ 谱。目前的实验数据分析结果还很难下断语。

四、未来的实验

理论计算和初步实验尝试的结果大大地激发了物理学家的兴趣和热情。正是由于理论计算给出了相变存在的可能性,也由于实验物理学家成功地处理了如此复杂的反应事例,所以用相对论重离子碰撞来产生和研究夸克-胶子等离子体已成为物理界的热点之一。虽然不管是理论上还是实验上,还有许多工作要做,还有大量的课题需要研究,但这些课题本身,连同它们的最终目标都一样具有重大的意义,从而激发了许多物理学家的浓厚兴趣。正因为这样,美国的布鲁克海文实验室正在建造能量更高,能加速更重离子的相对论重离子对撞机——RHIC; 而西欧核子中心也正着手建造 $P-P$ 和相对论重离子交替运行的对撞机——LHC。

在 RHIC 上加速的离子类型从 $A = 1$ (质子)到

时,它会在空气中燃烧变成二氧化碳,所以金刚石一般不用于切削钢铁。

地球上的天然金刚石极稀少。由于它经过琢磨加工后能使入射光折射、色散,故它被大量地用作豪华装饰品,所以它很昂贵。

我们能不能通过人工方法造出一种比金刚石更硬,性能比金刚石更好的材料来呢?最近已有材料科学家报告说,他们有可能研制出一种“超硬”物质。这种新材料一旦问世,将使莫氏硬度表展宽,可替代珍贵的金刚石而得到广泛的应用。

事实上,研制比金刚石更硬的材料已进行多年了。

$A = 200$ (金-Au); 对于 $A = 200$ 的束流,每束能量将达 100 GeV/A; 对于 $A = 1$ 的束流,每束能量将达 250 GeV。计划 1997 年开始运行和实验。

在 LHC 上,加速铅 (Pb) 离子,束流能量每束可达 6 TeV/A。2000 年左右开始运行和实验。

我们可以把宇宙早期的物质态、我们已实验的能量区 (SPS, AGS) 的物质态以及未来实验 (RHIC, LHC) 试验的物质态与天体中的中子星等在同一张相图上表示出来,如图 4 所示。

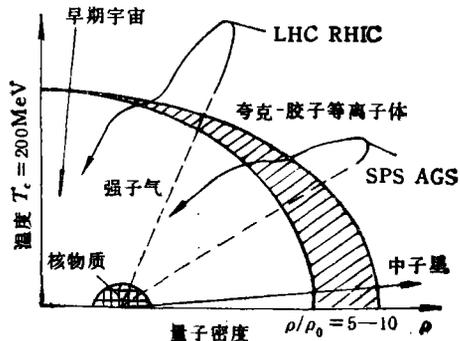


图 4 自然界中最小和最大统一的相图

如果我们果真能制造出夸克-胶子等离子体,并对它们的性质、运动状态、演化过程等都能加以研究并给出清晰、明确的结果,那么不仅解决了本世纪物理中的两大谜,证明了宇宙大爆炸理论,而且真正把最小的和最大的统一在一起了。

人们希望这种“超硬”材料比金刚石更难压缩、拉伸,更难被刻划或使之凹陷;并具有更强的抗氧化能力,更能经受高温以便能在高温电子学中代替硅。当然,若具有良好的导热率则更好。

高温高压条件下转动的机器零件的润滑是不使用油类润滑剂的。在这些零件表面设法复盖一层光滑的硬质材料(如金刚石)镀膜后,就能比较理想地降低摩擦。要是受条件限制不能用金刚石镀膜(如高速切削刀具,食品加工工具,计算机存储器),这时超硬材料将会得到重用。零件表面被超硬材料原子紧紧包住,能更好地降低它与别的零件接触时产生的摩擦力,将使机器零件因磨损较小而更耐用。目前,材料科学家们正借助于理论来设计超硬材料。

从宏观上讲,硬度是某物质抵抗弹性形变及塑性形变方面所作的量度,也是使其压缩、拉伸、被刻划及使之凹陷等诸多方面的综合评价。材料硬度应根据一组数据来判断,用一个数据是很难精确表示的。材料的硬度用莫氏硬度表中的体积弹性模量 K (K 为均匀压力下材料各向体积压缩比)表示是不确切的。莫氏硬度表是人们根据经验而制得的。从微观上讲,材料的硬度应由其构成原子的堆砌密度及它们之间化学键的强度确定。堆砌越密的,化学键越牢的物质越硬。理想的金刚石由碳原子点阵构成。碳原子是较轻的元素。每个碳原子与邻近的四面体各角上的原子形成共价键。共价键具有很强的抗形变能力。由共价键形成的晶体特别牢固,因此金刚石的硬度很高。美国加州大学的 Cohen 和 Liu 在伯克莱实验室测量并推得四面体结构固体物质(如金刚石)的 K 值换算方程。他们测算 $K = (1971 - 220Q) \cdot d$ 。式中 Q 的值(大约为 0~2)表示其化学键是共价的,而 d 则是以 \AA 为单位的键长。对于金刚石, d 一般为 1.53,而 Q 为零, K 等于 443 千兆帕。

Riedel 及其研究组的同事在斯图加特普朗克冶金研究所曾合成过一种含有硼、碳和氮的新型陶瓷材料。碳氮化硼虽然不能算是超硬物质,但它却具有一些有趣的电学性质。与之相近似的氮化硼似乎是很有希望的材料。Cohen 和 Liu 用他们的方程计算出具体弹性模量 K 仅有 367 千兆帕,低于金刚石。以后他们又通过实验重新确认其 K 值为 369 千兆帕。虽然氮化硼的硬度未达到目标,但它却具有金刚石的其它许多特点,如高热导率及稳定性等。

显然,要想达到预期目标,得到超硬材料,就应该使它具有非常短的共价键。Liu 和 Cohen 认为在理论上化学式为 C_3N_4 的碳氮化合物能满足要求。他们的预定目标是研制结构式为 $\beta-C_3N_4$ 的碳氮化合物。根据已知硅化物 $\beta-Si_3N_4$, 测量结果推算,他们估计氮化硅的 Q 值为 0.5, d 值可能在 1.47—1.49 之间。由此推算 $\beta-Si_3N_4$ 的体积弹性模量大约为 461—483 千

兆帕。为证实该结果,研究人员再次计算了它的弹性模量。他们的这一工作是从基础理论研究开始的,并借助超级计算机,最后算出的 K 值为 427 千兆帕。从理论上推断, $\beta-C_3N_4$, 至少在压缩性方面可与金刚石匹敌。要合成出这种物质毕竟还是有困难的。1990 年 Wixom 等人报告说他们对三聚酰胺树脂和甲醛树脂进行加热并对其骤然加压。在此过程中他们利用瞬间爆发的高温高压诱发出一种晶体结构。但 Wixom 未能在其产品中找到任何具有四面体结构的 $\beta-C_3N_4$ 。

去年,伊利诺斯州西北大学的 Chung 及其研究组似乎更前进了一步。他们使用电流磁控阴极喷涂法制备了厚度为几微米仅含碳、氮原子的薄膜。该研究组在不同条件下,在多晶铝,氯化钠及特殊玻璃等各种基质上培育出一系列薄膜。他们使用沉积在硅表面的薄膜做硬度试验。对该材料表面戳洞使用的是金刚石毫微米压头。通常金刚石压头总会在材料表面留下一个印痕,但在这一次试验中,被金刚石压头戳过的样品上没留下印痕。这不外乎两个原因:或许因为这层新膜比金刚石更硬;或许是它具有超弹性,即具有特别高的屈服强度,被金刚石压头戳过以后就立即恢复原状。Chung 在实验中还测定了该材料对钢铁的摩擦力,得到了与金刚石近似的值。

问题在于,Chung 检验其材料是否超硬时,所使用的材料是否为仅含 $\beta-C_3N_4$ 的单相结晶层。因为迄今为止,人们制得的这一材料都是非晶态混合物,其中晶体只有百分之几。Chung 说他早已预料到非晶态混合物的硬度低于晶体。但是“不管怎样,在比较软的混合物中只要有超硬微粒存在,就能形成有足够强的覆盖层”。

在真正的超硬物质即将研制成功时,Chung 却不愿对它作任何预言。不过有消息说他的研究组正在考虑组建生产联合体,开发其商业应用。不过,也有人,如 Harwell 原子能管理局材料开发处的 Bull, 就怀疑超硬物质的大批量商业性生产究竟是否可行。他认为研究生产金刚石和氮化硼立方晶体的方法能获得更多利润。剑桥大学材料科学系的 Everts 和 Someth 则不怀疑。他们希望让超硬材料方面的研究能继续搞下去。他们正在广泛寻求这一计划的财务支持。Everts 认为这一研究有点“高风险”,但他说 $\beta-C_3N_4$ 看来是非常有意思的。包括 Riedel 和 Chung 在内的一些研究人员认为,硼基化合物也是有考虑价值的。硼单值和金刚石一样,都有很小的摩尔体积。他们还研究了不同的碳、硼化合物及与氧原子,金属元素原子相结合而构成的金属陶瓷合金。

尽管如此,由碳构成的金刚石,目前在硬度方面仍保持着霸主地位。纽约 IBM 研究实验室的 Rouff 与康奈尔大学的 Rouff 最近预报说有一种新巴基球。

(下转第 39 页)

酪等都是非常迫切的需要。在航空、空间和原子能发展等领域,使用在严酷环境下的材料,不仅仅需要耐久性,而且需要许多功能,如自诊断,损伤抑制,自修复或剩余寿命预告以避免事故。日常生活中的材料,包括布料、建筑材料和生活必需品,将朝着依靠环境可自动调节的非常便利和舒适的方向发展,以满足人类的要求。美国智能材料系统研究的重点在航空、航天、航海和机器人应用。当前,非破坏估计、损伤控制、振动和声学控制、精确运动控制、自适应材料、智能过程方法等受到特别重视。

敏感飞机被认为是未来飞机发展的方向。由智能材料和结构组成的这种飞机,一方面具有敏感结构,它的所有系统得到监控,包括推进器、飞行控制、航空电子设备和结构。它的各子系统,如起落架、液压力学、气动力学和环境控制将被分别监控。另一方面它能实现损伤抑制和自动修复,避免事故发生。

这种监控或说“视觉”是对人类神经系统的模仿。近来新材料的发展、传感器技术的革新及计算机硬件、软件的成就使得视觉成为可能。美国多伦大学光纤智能结构实验室正在设计各种方法,试图使机翼和其他关键结构具有自己的神经系统、肌肉和大脑,使它能感觉到即将出现的故障并能自行解决,如在飞机发生故障之前向飞行员发出警报。一种机翼用智能材料是在高性能复合材料中嵌入细小的光纤材料。由于在复合材料中布满了纵横交错的光纤,它们就能象“神经”那样感受到机翼上受到的不同压力,因为通过测量光纤传输光时各种变化,可以测出飞机机翼承受的不

同压力,在极端严重的情况下,光纤会断裂,光传输就会中断,于是就能发出即将出现事故的警告。新近,美国洛克希德飞机公司研制出一种新型飞机蒙皮。把微型处理器,微型传感器和微型天线等植入用会导电的复合材料制成的飞机蒙皮中,实现电子设备和飞机蒙皮一体化。一旦飞机在战斗中或者飞行时受到损伤,传感器立即可从受损部位的应力变化得到感觉,马上把获得的感觉通过电路传给微型处理器,然后由与微型处理器相通的中央计算机作出决策,指挥受损部位重建电路,保证电子系统继续正常工作,使飞机安全返航。

振动问题特别是随机突然振动对飞机的正常飞行造成了极大的影响。用电流变液作激励器的自适应材料系统和自适应结构能根据环境状态自动调节,实现主动振动控制。如装在飞机座舱壁的电液变液材料装置,能减弱飞机产生噪音的振动,使飞机飞行平稳。置入直升机水平旋翼叶片的电液变液可实现自动加固,利用电液变液的直升机衰减结构,可排除对直升机振源源的响应频率等。

自愈合是生物界的特征之一。在被动智能材料中实现自愈合的设想已经得到实现。未来的敏感飞机中实现损伤抑制和自动修复是人们追求的目标。我们在国内最早开展了金属材料愈合研究,目前在材料自愈合方面取得一些成果,研究课题得到了国家自然科学基金委员会、中国科学院等单位资助。

航空技术的发展给人类插上了飞行的翅膀,智能材料在飞机中的应用,将使人类的飞行趋于完美。

(上接第 41 页)

应用领域。

续 表

——石油的年代和流向
地表过程研
——过去太阳活动信息和宇宙线的变化
——山脉隆升速率
——地表层年代或土壤的侵蚀
环境中核废物和放射性
——放射性物质的深部渗透和沉积
——核废物后处理工厂释放的 ^{36}Cl
——铀矿体的侵蚀
——铀矿区地下水的地球化学离析作用
宇宙化学
——陨石暴露年龄
——月球表面的宇宙成因 ^{36}Cl
—— $^{36}\text{Ar}(n,p)^{36}\text{Cl}$ 截面的测定
半导体物理
——Cl 在硅中的扩散

中国原子能科学研究院利用加速器质谱计测定了我国东北连山关铀矿区的地下水和矿石,柴达木盆地朵斯勒湖石盐以及河北平原地下水中的 ^{36}Cl 。研究内容涉及:将 ^{36}Cl 作为指示剂研究地下水中可溶性长寿命核素的迁移,在核废物安全贮存研究方面的应用,地下水年龄和大陆蒸发盐的断代研究,其它应用,例如我国的核设施环境,长寿命核素在水圈的迁移,油井的成因,温泉年代及其成因等项研究,正在逐步展开。

(上接第 31 页)

它是在大约 2×10^5 个大气压下结晶而成的,其体积弹性模量甚至高于假设的超硬材料 $\beta\text{-C}_2\text{N}_2$ 。故就目前的情况看要夺取金刚石的霸主地位并取而代之,仍需要作艰苦的努力。