

物理学与新型(功能)材料专题系列介绍(III)

开拓原子和物质的中间领域

——纳米微粒与纳米固体

张立德

(中国科学院固体物理研究所,合肥 230031)

牟季美

(中国科技大学材料科学与工程系,合肥 230022)

纳米粒子的粒子直径(粒径)与电子的德布罗意波长相当,出现许多异常特性,展现出广阔应用前景。它属于原子与物质的中间领域。对纳米微粒及纳米固体的研究开辟了人们认识世界的新层次。从这里新学科将会诞生,新材料将被创造,新概念新理论将相继建立。在面向 21 世纪的科学技术进步中纳米微粒将充当重要角色。

Abstract

The diameter of nanosize particles (NANO-p) is compatible with de Broglie's wavelength of electrons. NANO-p and nanosolids constructed from them have many special properties, opening up the possibility of wide applications in the future. The study of NANO-p and nanosolids has advanced a new step in the understanding of matter. New scientific concepts and theories will appear and many new materials will be created. As science and technology face the 21st century, NANO-p will play an important role.

美国著名物理学家,1965年诺贝尔物理奖获得者费因曼(R. P. Feynman)在1959年曾经说过:“如果有一天能按人的意志安排一个个原子和分子将会产生什么样的奇迹?”,今天这个美好的设想已有可能成为现实。人们已经能够制备包含几十个到几万个原子的纳米粒子(或称作超微粒子),并把它们作为基本构成单元,适当排列形成一维量子线,二维量子面,三维纳米固体,创造出相同物质传统材料不具备的奇特性能。这就是面临 21 世纪的纳米科学技术(nano science and technology,简称 NanoST)。

一、基本概念

1. 纳米微粒

纳米微粒是指颗粒尺度为纳米量级的超细微粒,它的尺度大于原子簇(cluster)小于通常的微粉(ultra-fine particle),一般在 1—100 nm 之间。这是肉眼和一般显微镜看不见的微小粒子。大家知道,血液中的红血球的大小为 6000—9000 nm,一般细菌(例如,大肠杆菌)长度为 2000—3000 nm,引起人体发病的病毒尺寸一般为几十纳米,因此纳米微粒的尺寸

比红血球小 100 多倍,比细菌小几十倍,和病毒大小相当或略小些。这样小的物体只能用高倍的电子显微镜进行观察。日本名古屋大学上田良二教授给纳米微粒下一个定义:用电子显微镜(TEM)能看到的微粒称为纳米微粒^[1]。

2. 纳米固体

由纳米微粒压制烧结而成的三组物体称为纳米固体,从结构上来说它是由两种组元构成,即颗粒组元和界面组元。由于颗粒尺寸小,界面组元占据了可以与颗粒组元相比拟的体积百分数,例如,当微粒粒径为 5 nm 时,界面所占纳米固体的体积百分数大约为 50%^[2-4]。界面组元内的原子排列无序度、混乱度高于传统晶态和非晶态。Gleiter 等用 X 光衍射,TEM 高分辨技术,Mössbauer 谱和正电子湮灭寿命谱对 6 nm 的纯铁纳米固体的界面结构进行系统研究,提出了纳米晶体界面是“gas-like”结构,它不同于长程有序的晶态,也不同于短程有序的非晶态,是处于一种无序程度更高的状态。最近有人用高分辨 TEM 对钯的纳米晶体进行仔细观察,发现纳米晶体的界面区域原子仍处于一种短程序状态。这种截然不同的观点说明纳米态结构特征,界面原子状态仍然是未解决的问题,急待深入研究。最近我们对激光诱导化学汽相沉积(LICVD)制取的纳米微粒(6—15 nm)压制烧结的纳米非晶氮化硅固体的结构进行系统的研究。X 光径向分布函数(XRDF),电子自旋共振(ESR),红外吸收光谱和康普顿轮廓实验的结果表明,纳米态氮化硅不同于 α -Si₃N₄ 和 β -Si₃N₄,也与非晶氮化硅有区别,在占 20—30% 的庞大界面区域,包含很多配位数不全的不饱和键和悬键,键长基本一样,但排列混乱,空隙较多,界面的键结构很可能存在与氮化硅颗粒内短程序不同的短程结构,界面中低动量电子数量多。这些结果都说明了纳米态氮化硅不是典型共价键结构。

综上所述,纳米微粒属于原子簇与宏观物体交界的过渡区域。从通常的关于微观或宏观的认识来看,这样的系统既非典型的微观系统亦非典型的宏观系统。它具有一系列新异的物

理、化学特性,涉及到大块样品中所忽略的,或根本不具有的一些基本物理、化学问题。人类对客观世界的认识始于宏观物体又溯源于原子、分子等微观粒子,然而对二者之间的超细微粒长期以来却缺乏深入细致的研究,对它的研究是人类认识客观世界的新层次,一些与传统凝聚态物理不同的新概念,新现象,新规律将从这里诞生,新的科学与技术领域也会从这里孕育。

近 20 年来,随着微电子器件的迅猛发展,总的趋势是向精细、微型、多功能化方向发展,促使人们研究工作的思路由三维的物体开拓到二维或准二维的薄膜,一维或准一维的纤维,最终到准零维的超细微粒。原则上,金属、非金属、有机、无机等物体均可采用物理、化学以及生物等方法使其超细微化,所以它涉及到各门学科,人类生活的各领域,是一门物理、化学、冶金、材料、生物等学科相交叉并又是有机联系的新学科,是由老材料在超微粒化过程中由量变而进入质变的飞跃,产生了优越于传统材料的特殊性能。

二、纳米粒子特性

当小粒子尺寸进入纳米量级(1—100 nm)时,其本身和由它构成的纳米固体具有如下四个方面效应并由此派生出传统固体不具备的许多特殊性质。

1. 小尺寸效应

当超微粒的尺寸与光波的波长,传导电子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,周期性的边界条件将被破坏,声、光、电磁、热力学等特性均会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;由磁有序态向磁无序态,超导相向正常相的转变;声子谱的改变。人们曾用装配电视录像的高倍率电子显微镜对超细金颗粒(2 nm)的结构非稳定性进行了观察,实时地记录了颗粒形态在观察中的变化,发现颗粒形态可以在单晶与多重穿

晶之间进行连续的转变，这与通常的熔化相变不同，并提出了准熔化相的概念。纳米微粒的这些尺寸效应为实用开拓了宽广的新领域。例如，纳米尺度的强磁性颗粒（Fe-Co 合金，氮化铁等），当颗粒尺寸为单畴临界尺寸时，具有甚高的矫顽力，可制成磁性信用卡，磁性钥匙，车票等，还可以制成磁性液体，广泛地用于电声器件，阻尼器件、旋转密封、润滑、选矿等领域。纳米微粒的熔点可以远低于块状金属，例如 2 nm 的金颗粒熔点为 600 K，块状金为 1337 K，纳米银粉熔点可降低到 100℃，此特性为粉末冶金工业提供了新工艺。利用等离子共振频率随颗粒尺寸变化的性质，可以改变颗粒尺寸控制吸收边的位移，制造具有一定频宽的微波吸收纳米材料用于电磁波屏蔽，隐形飞机等。

2. 表面与界面效应^[5,6]

纳米微粒尺寸小，表面大，位于表面的原子占相当大的比例。表 1 给出纳米微粒尺寸与表面原子数的关系。

表 1 纳米微粒尺寸与表面原子数的关系

纳米微粒尺寸 (nm)	包含总原子数	表面原子所占比例 (%)
10	3×10^4	20
4	4×10^3	40
2	2.5×10^2	80
1	30	99

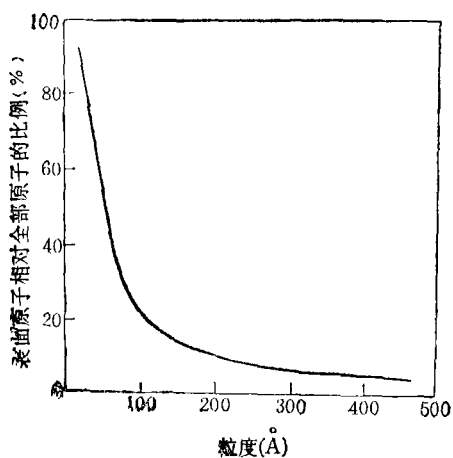


图 1 表面原子数占全部原子数的比例和粒径之间关系

表面原子数占全部原子数的比例和粒径之间关系见图 1。

由表 1 和图 1 说明，随着粒径减小，表面原子数迅速增加。这是由于粒径小，表面积急剧变大所致。例如，粒径为 10 nm 时，比表面积为 $90 \text{ M}^2/\text{g}$ ，粒径为 5 nm 时，比表面积为 $180 \text{ M}^2/\text{g}$ ，粒径下降到 2 nm，比表面积猛增到 $450 \text{ M}^2/\text{g}$ 。这样高比例的比表面，使处于表面的原子数越来越多，大大增强了纳米粒子的活性。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大气中会吸附气体，并与气体进行反应。举一个例子可以说明纳米粒子表面活性高的原因。图 2 为单一立方结构的晶粒的二维平面图。假定颗粒为圆形，实心圆代表位于表面的原子，空心圆代表内部原子，颗粒尺寸为 3 nm，原子间距 $\sim 0.3 \text{ nm}$ ，很明显，实心圆的原子近邻配位不完全，存在缺少一个近邻的“E”原子，缺二个近邻的“D”原子和缺少三个近邻配位的“A”原子。像 A 这样的表面原子极不稳定，很快跑到“B”位置上。这些表面原子一遇见其他原子，很快结合，使其稳定化。这就是活性的原因。这种表面原子的活性不但引起纳米粒子表面原子输运和构型的变化，同时也引起表面电子自旋构像和电子能谱的变化。

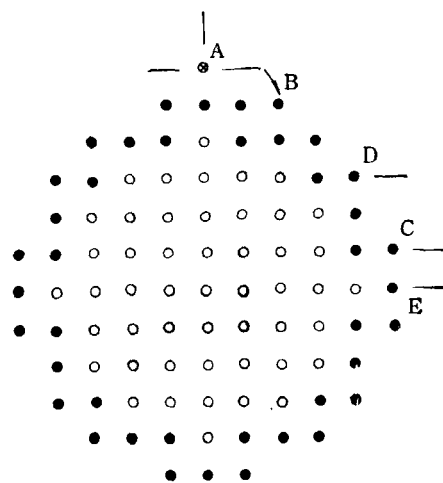


图 2 将采取单一立方晶格结构的原子尽可能以接近圆(或球)形进行配置的超微粒模式图

3. 量子尺寸效应^[7]

所谓量子尺寸效应是指当粒子尺寸下降到最低值时, 费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级的现象。Kubo 早就指出, 能级间距和颗粒直径的关系如图 3 所示并提出著名的公式

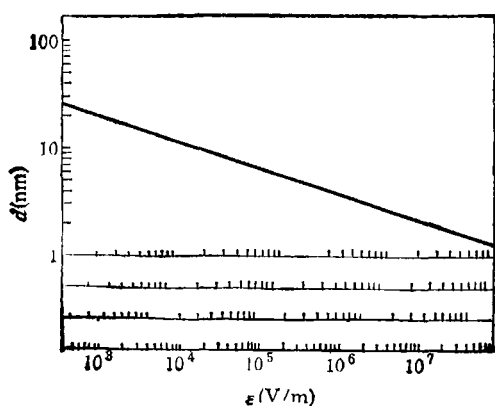


图 3 粒径与能级间隔的关系

$$\delta = \frac{4}{3} \frac{E_F}{N}, \quad (1)$$

其中 δ 为能级间距, E_F 为费米能级, N 为总电子数。对宏观物体包含无限个原子(即所含电子数 $N \rightarrow \infty$), 由(1)式可得 $\delta \rightarrow 0$, 即对大粒子或宏观物体能级间距几乎为零; 而对纳米微粒, 所包含原子数有限, N 值很小, 这就导致 δ 有一定的值, 即能级间距发生分裂。块状金属的电子能谱为准连续能带, 而当颗粒中所含原子数随着尺寸减小而降低时, 费米能级附近的电子能级将由准连续态分裂为分立能级, 能级的平均间距与颗粒中自由电子的总数成反比例。当能级间距大于热能、磁能、静磁能、静电能、光子能量或超导态的凝聚能时, 这时必须要考虑量子效应, 这就导致纳米微粒磁、光、声、热、电以及超导电性与宏观特性有着显著的不同, 称之为量子尺寸效应。例如颗粒的磁化率、比热与所含电子的奇、偶数有关, 会产生光谱线的频移, 介电常数的变化等。近年来人们还发现对于含有奇数或偶数电子的纳米微粒其催化性质亦是不同的。

4. 宏观量子隧道效应^[8]

微观粒子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应。近年来, 人们发现一些宏观量, 例如微颗粒的磁化强度, 量子相干器件中的磁通量等亦具有隧道效应, 称为宏观的量子隧道效应。早期曾用来解释超细镍微粒在低温继续保持超顺磁性。近年来人们发现 Fe-Ni 薄膜中畴壁运动速度在低于某一临界温度时基本上与温度无关。于是, 有人提出量子力学的零点振动可以在低温起着类似热起伏的效应, 从而使零温度附近微颗粒磁化矢量的重取向, 保持有限的弛豫时间, 即在绝对零度仍然存在非零的磁化反转率。相似的观点解释高磁晶各向异性单晶体在低温产生阶梯式的反转磁化模式, 以及量子干涉器件中一些效应。

宏观量子隧道效应的研究对基础研究及实用都有着重要意义。它限定了磁带, 磁盘进行信息贮存的时间极限。量子尺寸效应, 隧道效应将会是未来微电子器件的基础, 或者它确立了现存微电子器件进一步微型化的极限。当微电子器件进一步细微化时, 必须要考虑上述的量子效应。

上述的小尺寸效应, 表面界面效应, 量子效应及量子隧道效应是纳米微粒与纳米固体的基本特性。它使纳米微粒和纳米固体呈现许多奇异的物理、化学性质, 出现一些“反常现象”^[9]。例如金属为导体, 但纳米金属微粒在低温由于量子尺寸效应会呈现电绝缘性; 一般 PbTiO_3 , BaTiO_3 和 SrTiO_3 等是典型铁电体, 但当其尺寸进入纳米数量级就会变成顺电体; 铁磁性的物质进入纳米级 ($\sim 5 \text{ nm}$), 由于由多畴变成单畴显示极强顺磁效应; 当粒径为十几纳米的氮化硅微粒组成了纳米陶瓷时, 已不具有典型共价键特征, 界面键结构出现部分极性, 在交流电下电阻很小; 化学惰性的金属铂制成纳米微粒(铂黑)后却成为活性极好的催化剂。众所周知, 金属由于光反射显现各种美丽的特征颜色, 金属的纳米微粒光反射能力显著下降, 通常可低于 1%, 由于小尺寸和表面效应使纳米微粒对光吸收表现极强能力; 由纳米微粒组成的纳

米固体在较宽谱范围显示出对光的均匀吸收性,纳米复合多层膜在7—17 GHz 频率的吸收峰高达 14 db,在 10 db 水平的吸收频宽为 2 GHz;颗粒为 6 nm 的纳米 Fe 晶体的断裂强度较之多晶 Fe 提高 12 倍;纳米 Cu 晶体自扩散是传统晶体的 10^{16} 至 10^{19} 倍,是晶界扩散的 10^3 倍;纳米金属 Cu 比热是传统纯 Cu 的二倍;纳米固体 Pd 热膨胀提高一倍;纳米 Ag 晶体做为稀释致冷机的热交换器效率较传统材料高 30%;纳米磁性金属的磁化率是普通金属的 20 倍,而饱和磁矩是普通金属的 1/2。

三、应用前景

纳米固体和纳米微粒的应用目前处于开始阶段,但却显示出方兴未艾的应用前景^{1,2,3,[10-12]}。

1. 在催化方面的应用

催化反应是指物体表面部分形成有效活化中心,提高反应效率,选择反应路径。纳米微粒表面有效反应中心多,这就提供了纳米粒子做催化剂的必要条件。目前用纳米粒子进行催化反应有三种类型:(1)直接用纳米微粒铂黑、银、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 等在高分子高聚物氧化,还原及合成反应中做催化剂,可大大提高反应效率,很好控制反应速度和温度;(2)把纳米微粒掺合到发动机的液体和气体燃料中,可提高效率;(3)在火箭固体燃料中掺合 Al 的纳米微粒,提高燃烧效率若干倍。

2. 在磁记录上的应用

面向21世纪的信息社会,要求记录材料高性能化和记录高密度化。例如每 1 cm^2 需要记录 1000 万条以上的信息,这就要求每条信息记录在几个微米,甚至更小的面积内,在几微米平方的记录范围,至少有 300 个阶段分层次记录,这就要求在几微米平方内有 300 个记录单元。纳米微粒为这种字密度记录提供有利条件。磁性纳米微粒由于尺寸小,具有单磁畴结构,矫顽力很高的特性,用它制做磁记录材料可以提高信噪比,改善图像质量。日本松下电器公司已

制成纳米级微粉录像带。它具有图像清晰,信噪比高,失真十分小的优点。

3. 在传感器上的应用

纳米微粒和纳米固体是应用于传感器最有前途的材料。由于它们巨大的表面和界面,对外界环境如温度、光、湿气等十分敏感。外界环境的改变会迅速引起表面或界面离子价态和电子运输的变化,特点是响应速度快,灵敏度高。80 年代初,日本松下电器公司阿布等人用蒸发法成功地研制出纳米 SnO_2 传感器,通过控制真空度来实现多功能。该种传感器具有良好的选择性。在 0.05 Torr 氧气中制取的 SnO_2 纳米膜对 H_2O_2 十分敏感而对异丁烷不显示灵敏度。在 0.5—5 Torr 氧气氛下制成的 SnO_2 纳米膜却只对异丁烷快速响应。纳米陶瓷材料用于传感器显示了巨大潜力。利用纳米 NiO , FeO , CoO , $CoO-Al_2O_3$ 和 SiC 的载体温度效应引起电阻变化,可制成温度传感器(温度计,热辐射计);利用纳米 $LiNbO_3$, $LiTiO_3$, PZT 和 $SrTiO_3$ 的热电效应,可制成红外检测传感器;利用纳米 ZnO_2 , SnO_2 和 $\gamma-Fe_2O_3$ 的半导体性质,可制成氧敏传感器;纳米 TiO_2 , $CoO-MgO$ 还可用于汽车排气传感器。

4. 在工程上的应用

(1) 高熔点材料的烧结

纳米固体界面面积巨大,熔点低,通常在高温下烧结的如 SiC , WC , BN 等,在纳米态下在较低温度可进行烧结,并且不用添加剂仍然使其保持良好的性能。

(2) 复相材料的烧结

复相材料的不同相的熔点,不同相的相变温度使得烧结较困难。纳米微粒的小尺寸效应和表面效应,不仅使其熔点下降,相转变温度也降低,在低温下就能进行固相反应,因此可得到烧结性能好的复相材料。日本用这种方法制备了 $Sm-Co$ 纳米合金和复相陶瓷材料。纳米固体低温烧结特性还被广泛用于涂漆陶瓷与陶

1) 宗官重行,超微粒子应用技术,(1986),55.

2) 加藤昭天,超微粒子应用技术,(1986),40.

3) 小尺英一,超微粒子应用技术,(1986),104.

瓷薄膜之间焊接材料,陶瓷表面绘画,电子线路的衬底,低温蒸镀印刷和金属-陶瓷的低温接合等方面。

(3) 轻烧结体

所谓轻烧结体是以纳米微粒构成的密度只有原物质十分之一的块状海绵体。利用庞大的表面和纳米微粒的小尺寸效应可制成多种用途的器件:(a) 过滤器:在气体和液体通过纳米轻烧结体时,杂质被吸附在微粒表面而被去掉;(b) 电波电极:纳米轻烧结体作为化学电池,燃料电池和光化学电池的电极,增大反应工作面,提高效率,减轻重量;(c) 化学成分探测器:利用纳米轻烧结体暴露在液体、气体中的庞大表面,与所探测成分发生反应引起电位变化的原理,可制成高灵敏、高响应速度的探测器;(d) 热交换器:降低稀释致冷机的极限温度的关键是在冷冻的膨胀气体和高温的压缩气体之间选择高效率热交换的隔板材料,在这方面纳米轻烧结体代替传统热交换材料显示强大威力。法国 Grenoble 核能中心用纳米 Ag 作为热交换材料把稀释致冷机(He³-He⁴)的极限温度由 20 mK 降低到 2 mK。

5. 在医学、生物工程上的应用

由于纳米粒子比红血球小得多,可以自由在血中活动,因此可以注入各种纳米粒子到人体各个部位,检查病变和治疗。此外,用纳米 SiO₂ 微粒进行细胞分离,用金的纳米微粒进行定位病变治疗以减少副作用等。

四、制备方法

纳米微粒的制备方法可分为物理、化学和综合方法。关键是控制颗粒大小和获得较窄的颗粒度分布。将获得的纳米微粉加压,烧结即成纳米固体。

1. 物理方法

(1) 蒸发冷凝法:采取电阻加热,在惰性气体低压下蒸发,冷阱收集。

(2) 离子溅射法:采用 Ar⁺ 离子轰击金属靶,在惰性气体低压下收集。

(3) 其他方法:包括机械研磨法,低温等离子体法,氢脆法,电火花和爆炸法等。

2. 化学方法

(1) 水热法:包括水热沉淀、合成、分解和结晶法,适合制备纳米氧化物。

(2) 水解法:包括溶胶-凝胶法,溶剂挥发分解法,乳胶法和蒸发分解法等。

(3) 熔融法:包括玻璃化法和等离子合成法。

3. 综合方法

如极光诱导化学沉积(LICVD)和等离子加强化学沉积(PECVD)。目前的制备工艺关键是控制粒径和分布,获取具有清洁表面,量大成本低的纳米微粒。

纳米微粒是在纳米尺度上原子和分子的集合体。这个过去从来没被人们注意的非宏观,非微观的中间层次出现许多新问题,例如电子平均自由程比传统固体短,周期性被破坏,过去建立在平移周期基础上描述电子的布洛赫波已不适用;建立在亚微米范围的半导体理论 p-n 结原理对于小于 10 nm 的微粒已经失效。对纳米尺度上电子行为的描述,必须引进新理论。这必将促进介观物理、量子物理和混沌物理的发展。

对纳米微粒和纳米固体的研究是 Nano ST(nano science and technology)的重要组成部分。它包括 Nano 材料学、生物学、电子学和纳米工程学。它是面向 21 世纪的新科技。在 Nano ST 即将到来时代,人们必须从新的层次认识问题,思考问题。新产品和新技术将会从这里诞生。标志生产力进步的新的生产方式将会出现。而这一切都必须从研究纳米微粒这个中间领域开始。著名的西班牙作家塞万有句名言“警告早,准备好”,科学家的习惯是思考未来,要善于用未来规划现在的思想和行动。面对人类历史上“一个充满竞争的时代也往往是充满机会的时代”——但机会总是降临在有准备人的头上——我们且莫贻误时机,大力开拓原子与物质的中间领域。

- [1] 上田良二, 固体物理, 1(1984), 1.
- [2] R. Birringer et al., *Phys. Lett.*, 102A (1984), 365.
- [3] R. W. Siegel and H. Hahn, in M. Yussuff (ed), *Current Trends in the physics of Materials*. World Scientific, Singapore, (1987).
- [4] J. A. Cowen et al., *J. Appl. Phys.*, 61(1987), 3317.
- [5] M. Vehara, *Phys. Lett.*, 114A(1986), 23.
- [6] 上田良二, 应用物理, 50-2(1981), 174.
- [7] R. Kubo, *J. Phys. Soc. of Jap.*, 17(1962), 975
- [8] M. A. Reed, *Appl. Phys. Lett.*, 54(1989), 1034.
- [9] H. Gleiter, *Encyclopedia Mater. Sci. Engin., Pergamon press, Suppl.*, 1(1988), 139.
- [10] 阶部惊, 小川久仁, *Mater. Tech. Rep.*, 26(1980), 457.
- [11] 官山胜, 化学总论, 48(1985), 203.
- [12] C. Hayashi, *Physics Today*, No 12 (1987), 44.

计算机断层扫描技术的工业应用

盛康龙 强玉俊 杨福家

(中国科学院上海原子核研究所, 上海 200233)

编者按: 这是一篇好文章, 尤其在宣传科学技术是第一生产力的活跃时期, 它具有很强的现实意义, 说明基础研究可为国民经济创造巨大财富。我们借此栏目向科研工作者及在诸如钢铁工业、电力工业、石化工业、兵器工业, 海空军军械工业、机械制造业等生产制造领域的广大工程技术人员推荐这一篇有启发、有借鉴、有开拓和有吸引力的文章。

工业用计算机断层扫描仪(工业 CT) 及其应用是一项发展飞快的高技术。它不但在工业设备或产品的无损检测中得到日益广泛的应用, 而且正在迈入工业生产过程控制领域, 创造更为巨大的财富。本文简述了工业 CT 的基本原理和典型结构, 并着重介绍了几种十分成功的工业 CT 系统。同时, 我们也向读者介绍一位为工业 CT 发展作出重要贡献的物理学家摩根教授。

Abstract

Industrial computer tomography (CT) and its application is a rapidly developing field of high technology. CT systems have been playing important roles in nondestructive testing (NDT) of products and equipment for a number of industries. Recently, the technique has advanced into the area of industrial process control, bringing even greater benefit to mankind. We present the basic principles and typical structure of an industrial CT system. Descriptions are given of some successful CT systems for either NDT application or process control purposes. We also introduce I. L. Morgan, professor of nuclear physics and a pioneer in the development of industrial applications of computer tomography.

不多几年前, 美国肯尼迪航天中心的工程师们曾遇到了一次不小的麻烦^[1]。在航天飞机发动机上, 他们找到了一个不很起眼的凹痕, 凹痕仅如一枚硬币大小, 但它却位于一根燃料管的减震器上。减震器为壁厚 2.3 mm 的不锈钢波纹管, 用以吸收燃料注入发动机时的剧烈震动。然而, 这根高 1.8 m、重 900 kg 的燃料管

为呈“L”形的整体结构, 无法卸下减震器又不损坏燃料管。鉴此, 他们必须检查形变处壁厚与损伤程度。问题在于, 燃料管构造复杂, 凹痕部位又是一个拐角处, 一般的无损检测方法, 如超声波探伤或射线照相等, 很难奏效。眼看这根价值十万余美元的燃料管将由于这个小小的凹痕而被打入冷宫。