功能材料及其应用

戴永耀

本文提出了功能材料的定义,并且分别从材料组成和性能的角度对功能材料进行分类。简要介绍了形状记忆合金、非晶态合金、稀土永磁合金、超导电材料、功能陶瓷等新型功能材料的现状和应用情况。

This paper refers to the definition of functional materials and their classifications. And some of newfunctional materials, such as, Shape-memory-alloys, Amorphous soft magnetic alloys, Functional ceramics and Superconductive materials, and their applications has been also introduced.

按目前的科学技术和工业发展水平,工程材料分为结构材料和功能材料两大类。具有特殊物理性能、化学性能和生物性能的一类材料统称为功能材料。它能将光、声、磁、热、压力、位移、角度、重量、速度、加速度、化学能、生物能等转换为电信号,或将某一种性质的量转化为另一种性质的量,从而实现对能量和信号的转换、吸收、存储、发射、传送、传感、控制和处理等功能。有些功能材料可以有选择地吸附某种物质,或者只允许某种物质通过,而且有分离、催化或传感某种物质的功能。

根据材料的组成成分,功能材料可分为四大类:功能金属材料(习惯上叫精密合金),功能无机非金属材料(如半导体材料,功能陶瓷材料等),功能高分子材料,功能复合材料。

按使用性能分,功能材料大致可分为十大类: 电功能材料、磁功能材料、光功能材料、热功能材料、 力学功能材料、振动功能材料、化学功能材料、能源功能材料、和物质有关的功能材料、生物功能材料等。

在现代航空航天以及各种科学技术上,功能材料主要用来制造传感器和换能器,是飞机、航天飞机、火箭、导弹以至星际航行的制导、导航、操纵系统、环境控制、能源供给、电气系统、电子系统、仪表通信、遥感、遥测、附件、武器火控系统以及生命保障、生活服务设施中的主要的不可缺少的材料。功能材料是航空航天等各种科学技术发展的决定因素之一。

功能材料不仅性能复杂、种类繁多,同一功能可以用不同材料制成,同一材料也可具有不同功能,而且发展迅速。现将一些新发展起来的、或有突破性进展的功能材料及其应用简单介绍如下。

一、形状记忆合金[1-2-3-4]

这是一种具有形状记忆效应的新型功能材料。将 具有一定形状的形状记忆合金元件在低温下(马氏体 状态下)进行一定的变形,当外力去除后,形状不能 完全恢复。但加热元件至一定的温度后,又会回复到 原来的形状。这种"记住"原先母相形状的功能称为 形状记忆效应。具有形状记忆效应的合金称为形状记忆 忆合金。

迄今发现具有形状记忆效应的合金虽有数十种之多,但见于实际应用的只有TiNi合金。铜基合金虽具有价格低(约为TiNi合金的百分之一以下)、易加工、相变点可调范围大(约±150℃)等优点,但存在室温下塑性较差、晶粒较粗、各相异性系数较大、晶界杂质偏聚、易出现晶界断裂、存在马氏体稳定化、记忆寿命短等缺点,还没有在产品中正式获得应用。

我国从1978年起开始研制TiNi合金,至今已能小批量生产,已试用于航空、宇航、电气、医学、机械等方面。

该合金用于直径 6 mm的管接头时,漏气率小于或等于 3 × 10⁻¹⁰ L/s, 抗拉脱力大于2492 MPa。

• 34 • 1988年第 5 期

用于直径26mm管接头时,环境温度在-43~+50℃ 范围内,耐压强度大于1.47MPa;温度为50℃时, 抗破坏强度大于12.6MPa;-43℃时,为20~25MPa。

该合金用于航天器温控百页窗时,与双金属元件的性能比较,重量为双金属元件的1/7,回复功比双金属元件大65倍。

在伊尔18和伊尔62飞机上曾试用该合金制作热激励紧固铆钉,铆钉直径为5mm,厚度为2.8~7.8mm时,拉脱力为1795~1961N。

除此之外, TiNi形状记忆合金还可以用来制造 航天器直杆天线和抛物面天线, 野战用钛镍双向血液 运输箱。在医学上可用作脊柱矫形, 牙齿矫形, 人工 骨骼以至胸罩等, 有些已达国际先进水平。

现在TiNi合金已经成熟,但价格较贵,要普遍推广有一定困难。如果铜基或铁基形状记忆合金能有效地解决存在的问题,由于价格比较便宜,将可能推广到更大范围内使用。

二、非晶态合金[2.5.6]

近二十多年发展起来的非晶态功能材料,主要指非晶态金属和合金。非晶态合金具有一系列不同于晶体金属的特性。其强度比一般金属高,略低于合金晶须,但没有晶须的尺寸效应。在保持高强度的同时,还有较高的韧性(未退火材料)。有些非晶态合金的抗腐蚀性优于不锈钢,电阻率也比较高,室温电阻率一般大于 100 × 10 °Ω·m,电阻温度系数低于±10 ⁴/℃。这对非晶态软磁材料的使用非常有利,可以大幅度降低铁芯损耗,甚至可以省去表面涂层。非晶态合金没有晶界,不存在磁晶各向异性,可以成为优良的软磁材料。实际上,非晶态软磁合金是目前研究得最多、最活跃的领域之一。该类合金发展最快、应用最广。

我国非晶态合金的研制起步于1972年。在工艺设备方面,对单辊离心急冷和双辊急冷设备研究较多,已能比较稳定地制备小于50mm宽的钴基和铁镍基的非晶带材。现已初步喷制出每炉40kg、宽达 100 mm的非晶连续长带。在材料方面,钴基非晶态合金的主要性能已达到甚至超过坡莫合金,铁基非晶态合金的工频损耗已降到3.2Si-Fe合金的点~点。在非晶态合金的应用方面,已在电磁传感器、磁屏蔽、开关电源变压器、磁放大器、各种录放音磁头、小功率和中功率变压器、400 Hz 航空变压器、高频变换器、漏电保护开关、互感器、电感元件、高梯度磁分离器、钎焊料等方面开展了应用研究,取得了满意的结果。

非晶态材料在热力学上是一种亚稳态,使用温度 不能太高,一般在 - 50 ~ 120 ℃范围内(有的可达 140℃)。某些铁基和钴基非晶态合金,在120℃时效近万小时,加上振动碰撞试验,表明性能是稳定的。和晶体材料相比,非晶态合金的尺寸现仍受到较大的限制。国内生产的非晶态合金主要是厚度为0.02~0.05mm的带材和少量的丝材。用叠片技术也制出0.25mm厚的带材。少数制备态的非晶态合金可以直接使用,但多数非晶态软磁合金需进行热处理(或磁场热处理)、可以消除应力和获得特殊磁性能。非晶态合金在脆化温度(约 300 ℃)以上长时间保温会变脆,热处理后的产品通常要用盒子保护。

三、稀土永磁合金[7.8]

稀土永磁合金的出现是近来永磁材料中突破性的进展。它使磁能积由60年代铝镍钴型的79.6k J $/m^3$ 提高到80年代初 2:17型 SmCoCuFeZr 合金的 302 kJ/ m^3 左右。1983年11月日本人发表了新型高磁能积的 Fe—Nd—B 合金。性能为B r = 1.25 T $_{M}$ Hc = 1.24 T $_{B}$ Hc = 867 kA /m $_{C}$ (B·H) $_{M}$ $_{M}$ $_{C}$ = 289 kJ/ m^3 ,目前(B·H) $_{M}$ $_{M}$ 已接近 397kJ/ m^3 该类合金磁性能高,力学性能好,原材料比 较丰富,价格较低,磁性能提高的潜力较大,但磁感 应强度 B 的温度系数(-0.126)高,Tc (约312 C)较低,可在150 C 以下工作。

这种稀土永磁合金的磁能积比铝镍钴磁钢大5~8倍,磁吸力为自身重量的 600 倍左右。因此,稀土永磁电机不要电激磁,没有激磁线圈与铁芯,体积小,无损耗,不发热。体积和重量较一般电机可减少30%以上,功率比(kw/kg)大30~50%。这种稀土永磁电机尤适合航空航天技术使用。

此外,稀土永磁可制造高性能薄型扬声器,灵敏度高,音量大,频率范围宽,音色美。Fe-Nd-B磁体与磁敏二极管配合,测量激光雷达中的三同步开关驱动电机的转速,与光电法比,具有不干扰主信号光路,对高速开关的转速影响小等一系列优点。

四、超导电材料[2:9:10:11:12:13]

1911年荷兰人K·Onnes发现汞的超导电现象,在临界温度 T_c 下电阻突然消失。1933年W·Meissner和B·Ochsenfeld 发现了超导体的完全抗磁效应,即迈斯纳效应。60年代制成了实用超导材料。1962年B.D.Josephson 发现了超导隧道效应(即约瑟夫逊效应)。70年代出现加工性能良好的N bT i 复合超导体。铌钛复铜多芯线材是实用超导电线材的主体,用量占90%以上。铌钛合金的超导电性能一般为:临界温度 $T_c = 9.0 \sim 9.5 K$,临界电流密度 $J_c \approx 10^5 A$ / cm²

 $(4.2K, 4 \sim 6 T)$ 。用铌钛线材制造的超导磁体、磁场强度限于10T以下。

1973年美国测得 Nb, Ge 的 $T_c = 23.2K$, 这是在1986年以前所得的临界温度最高的超导材料。

1986年瑞士 1 B M实验室科学家卡尔·缪勒等人发现钡镧铜氧化物具有高临界温度的现象,在30K可能存在超导电性。1986年年底美报导休斯敦大学朱经武发现钡镧铜氧化物系列的 $T_c=40.2$ K。1987年初,朱经武、吴茂昆发现98K的超导材料。1987年2月25日,我国报导科学院物理所发现钡钇铜氧化物的 $T_c=92.8$ K。以后国内外陆续都有新的报导,掀起了一个超导热。当然,从发现高临界温度的超导材料到实用化,还有相当长的一段距离,可能需要10~20年或更长的时间。

超导电材料(指低温超导体)的应用分两个方面: 超导强磁体的应用和超导电子器件方面的应用。

超导体允许几百倍于铜导体的电流密度通过,用它已做成高达18T的强磁体。超导强磁体在技术上已到成熟阶段,主要有以下几个方面的应用。

- (1) 超导同步发电机。超导线圈能提供几个T的磁场,可以免去转子铁芯。它具有损耗低、效率高、体积小、重量轻、抗干扰能力高等优点。
- (2) 超导体直流电机。可免去笨重的铁磁物质, 因此体积小、重量轻、功率密度高、无铁损 效率也 高。
- (3) 超导贮能。几乎没有能量损耗,可作为脉冲电源,如电弧风洞放电电源、激光武器电源等。超导贮能密度一般可达50W·S/cm³,效率可达90~95%。
- (4) 磁炮发射。用超导贮能线器向火箭炮发射架上的推进器进行脉冲放电,可使推进器得到线性加速度,同时贮能线圈对炮架两边二极脉冲磁场励磁使推进器加速,最后可使火箭以12km/s的高速发射出去。
- (5) 超导陀螺仪、超导重力仪。可基本消除摩擦, 大大提高导航精度和测量精度。
- (6) 超导天线。可使天线直径由30~40m缩小到20~30cm。
- (7) 船舶、潜艇推进器。在船尾的海水中安装一对电极,同时在垂直方向用超导磁体形成一个强磁场,在电磁力的作用下将船舶推向前进。与螺旋桨推进器相比,可以避免浪涌阻力,减少噪音和振动。万吨船的时速估计可达90~110km,推进率达85~95%。
- (8) 超导磁分离技术 (HGMS)。它的主要优点是具有高的磁场,扩大分选对象和范围。磁体工作口径大至数米,并可产生足够强的梯度场,做成处理

量大、连续工作的分离装置。超导磁体的功耗仅为常规磁体的三十分之一。

超导磁分离技术可用于黑色金属矿的分选,有色金属矿的富集,非金属矿的提纯,消除污染,分离血浆,分级选粉等方面。

(9) 超导核磁共振成像 (NMR—CT)。已临床用于早期检测癌肿瘤 (分辨率达1.3 mm),早期检测心血管的发病预兆。和X—CT相比,NMR—CT的成像清晰和无辐射危害,是断层或像诊断的主要方向。在要求更高磁场 (大于4T) 的NMR—CT方面,超导磁体却具有无比优越性。例如在对生物新陈代谢过程研究、医疗过程及药物疗效的监控、经络系统的机理研究、塑料及橡胶内部结构成像等方面,主要靠 P34、Na23、C13等原子核来成像,需高磁场才能获得共振信号。

另外,超导加速器产生的 π 介子用于治疗癌症, 疗效好,副作用小。导管牵引术,可牵引置于血管中 带磁性头的导管至肿瘤部位,注入药物直接治疗。

除此以外,还有自由电子激光器(FEL)、电子回旋管(Meise)、微重力场加速度计以及超导磁悬浮列车等方面的应用。

超导电子器件是超导技术的另一方面的应用。当一个S(超导材料薄膜)-I(氧化物的绝缘势垒层)-S结的I层很薄(10~30Å)时,库柏电子对也能隧道穿透势垒层,从而产生一些非常奇特的性能,这就是约瑟夫逊效应。超导电子器件是根据约瑟夫逊效应制造的,主要有以下4个方面的应用:

(1) 超导量子干涉器 (SQUID)。有直流超导量子干涉器件 (DC—SQUID, 1964年) 和射频超导量子干涉器件 (RF—SQUID, 1967年)。 SQUID构成的测量仪器有很高的磁场灵敏度 (能测出10⁻¹⁵T的微弱磁场),宽的动态范围,好的频率响应特性,具有广泛的用途。

它可用于军事上的反潜艇系统。用超导天线与SQUID放大器可构成低频通讯接受天线,用于地面站与深水潜艇的低频通讯。在计量应用方面,SQUID电压表的灵敏度为10⁻¹⁵V,SQUID构成的超导电流比较仪可把电流对比精度提高到10⁻⁹。

(2) 超导隧道器件的高频应用。它可用于短毫米、亚毫米和远红外波段的电磁波的产生、放大、传输、接收等方面,具有噪声低(比固体器件小两个量级)、功耗小(毫微瓦级,比固体器件小三个量级),响应快(开关时间已达10⁻¹¹ s),频 带宽(短毫米到远红外)等优点。同时,还可用约瑟夫逊结构制成混频器和相干辐射源等,在军事通讯中很有前途。

- (3) 约瑟夫逊电压标准。利用约瑟夫逊效应可以 把电压与频率及物理常数 2 e/h 联系起来。由于频率 的测量精度很高,可以用来保持和监督标准电池的电 压,提高精度1~2个数量级。国际计量局已于1975年 起停止了标准电池的直接对比,而用约瑟夫逊电压标 准来互相比较。
- (4) 超导计算机电路。其运行速度比硅元件快50倍,功耗为微瓦数量级,比硅半导体元件约小1千倍,体积可以做得很小,没有散热的困难。国外现在主要进行一些单元电路和集成片的研究。大型超导计算机的技术难度较大,主要研制小型高速度信息处理机。

由于种种原因,超导技术已在航天上开始研究和 应用,在航空上尚未起步。随着高临界温度超导材料的 出现和实用化,必将对整个国民经济带来重大的变化。

五、功能陶瓷材料[14.15.16.17]

这里介绍几种在航空航天上用处较多的功能陶瓷 材料。

1.压电陶瓷

该陶瓷是具有压电性的陶瓷,由施加的应力能产生与应力成比例的表面电荷,反之亦然。它是机械能 記电能变换材料,用作换能器,标准频率振子、振动 梁、电容式传感器、电声材料、水声换能器、滤波器、延迟线、高压发生及引燃引爆等。较常用的压电陶瓷 是水晶、 Ba Ti O₃, Pb Ti O₃等。近来有改性 Pb Ti O₃,改性 PZ T,改性 LNN-20等材料出现。压电陶瓷的新的应用有压电马达,压电微位移器(位移量 1~100 μm),超声探头等。压电马达具有体积小、重量轻、不用线圈、无电极噪声等优点。据报导,最近研制了一种钨青铜结构的铌酸铅钽钠压电陶瓷材料,形变量为0.19nm/(mm·V),可做大规模集成电路的同步爆光机的微调、光纤的对接、激光调节和精密加工的微调等。

2. 热释电材料

由于温度的变化而产生电极化现象叫热释电性。如果均匀地加热整个电气石晶体,在晶体唯一的三重旋转对称轴两端,会产生数量相等符号相反的电荷。如将晶体冷却,电荷的变化与加热时相反。热释电材料的主要应用是探测红外辐射,已广泛地应用于空间技术的辐射计、光谱仪、红外激光探测和热成象管等方面。热释电器件的主要特点是能在室温下工作,具有高频响应,可用于X射线到毫米波区域内。其中应快,时间常数已达到PS(10⁻¹²S),结构紧凑,机械强度好。但它易受微小振动的影响,只能以交流信号工作。所用的热释电材料有TGS(硫酸三甘肽)、

铌酸锂 (LiNbO₃)、钽酸锂 (Li Ta O₃)、钼酸铅 (PbMoO₄) 等。

近来 有光激发的第二类热释电效应,材料为掺 C r³+离子的LiN bO₃和Li TaO₃,掺Na³+的Li NbO₃ 等。这类材料可用于光探测、光混频红外发生、光记 忆等方面。

3. 透明铁电陶瓷 (PLZT)

主要成分是锆钛酸铅,掺入La(或Bi)改性,形成(Pb,La)·(Zr,Ti)O。四元系固溶体。PLZT除了具有一般的压电和铁电性质外,更主要的是具有透明性这一特点。其电畴具有"电控特性",可以在25×25μm的小区域内单独地极化或反转,可以在25×25μm的小区域内单独地极化或反转,而不影响周围的状态。其光学性质可以"电控"。电控可变双折射,主要用于记忆、光阀、光记忆显示,光谐滤色器等方面。电控可变光散射,可用于图像存贮和显示器件。电控可变表面变形,可以重视投射的图象。利用上述的"三电控"特性,可以制成电压传感器的线性电光调制器、光记忆的电光快门、编页器、光阀、光谱滤色器。特别是铁电显像器件(FERPIC),可以把图象在陶瓷内变成局部双折射状态而贮存起来。用偏振光去照射器件,能直接观察到被存贮的图象,也可投射到屏幕上。

4. 气体分离多孔薄膜陶瓷

该陶瓷孔的大小可调,约5 nm。如高硼硅酸盐玻璃制成的多孔玻璃和中空纤维丝膜,能在 400 ℃,5 MPa 压力下使用,H2 的透过速率为 3.7 × 10⁻⁴ cm³/(cm²·S·cmHg), Vycor型玻璃或氧化铝陶瓷制成的薄膜,可以分离H2、O2,从废气中分离 SO2 ,从废水中分离 NaCl、苯酚、尿素等化合物。进一步的工作则是把薄膜厚度减到1μm,微孔直径缩小到 4 nm以下,并改善微孔的表面性能。

5. 半导体陶瓷

如热敏电阻陶瓷,NTC(负温度系数)有萤石结构的 ZrO2系、尖晶石结构的 Mg(AlCrFe)2 O4 系陶瓷; PTC(正温度系数)有BaTiO; 为主置换以 Sr²⁺、Ca²⁺、Pb²⁺、Sn⁴⁺、Zr⁴⁺ 及添加 La³⁺、Sb⁵⁺等。用于温度传感,电流控制,自控发热等方面。利用离子导电测量湿度的有 NiFe O4、 ZnO—Cr₂O₃、 TiO₂—V₂O₅和MgCr₂O₄—TiO₂等。用于检测气体的气敏陶瓷有SnO₂(检测 H₂, CH₄、H₂S等),α—Fe₂O₃(水汽)、La NiO₂(CH₄、H₂、NO_x等),加ThO₂的 SnO₂(检测 Co)、ZrO₂TiO₂、CaO—MgO(检测O₂等)。

6. 光致发光材料

该材料是仪表显示中不可缺少的材料。一般,磷光体符合斯托克斯定律,能把较短波长的辐射(繁外)转换成较长波长的辐射(可见光)。但在某些基质中掺入Yb³+作敏化剂,掺入Er³+、Ho³+及Tm³+等离子作激活剂,可以出现发光波长短于激发波长的现象。可以把红外线换成可见光,称为上转换磷光体。这类基质主要有稀土氟化物(如发绿光的LaF,、YF2、BaYF5、NaYF5等),稀土氧化物和复合氧化物,稀土卤化物及稀土硫氧化物等。其中发红光的有YOCl、Y2O3等。还有随着敏化剂浓度由低到局分别发出黄光和红光的Y2OCl,,但较率较低。发绿色光的发光材料有GaP、GaN等。另有一种无对称中心的Y2O2S掺杂Yb、Ho而成的上转换磷光体,在室温下效率较低,但在77K时,可增加25~30%。

参考文献

- [1]Buehler, W.J., Gilfrich, J. & Wiley, K.C., J. Appl. phys. 34 (1963) P.1467.
- [2]《航空材料手册》第九篇,标准出版社出版。
- [3]王帮康等,钛钨记忆合金矫正器——一种新型的高效矫 正器,全国形状记忆合金学术交流会,1985年4月。
- [4] Burstone, C·J·, 中国TiNi———种新型正畸合金, 全国形状记忆合金学术交流会, 1985年4月。
- [5]郭贻诚 王震西主编,非晶态物理学,科学出版社, 1984年。
- [6]何开元、王群,非晶态合金在仪器仪表及电子工业中的 应用,《仪表材料》, Vol. 17, No.5 (1986)、301 ~ 306。

(上接第14页)

临床使用半年多后,用手术方式从人体上取下的 TC4 合金 – Al_2O_3 陶瓷涂层的人工关节进行观察并 拍照,如图 5 所示,使用后的涂层与使用前相同,色 白、无剥落。



图 5 在人体上使用后的人工关节

六、结束语

1.从等离子喷涂A 12 O3 粉末的动特性分析,喷涂距离以 100 mm为好,这样可以得到最高的颗粒速度和熔化温度。

- [7]赵佑民、林其壬,永磁材料的现状及前景、《仪表材料》, Vol. 17, No.5 (1986)、307~320。
- [8] 蒋宗荣,稀土永磁电机在国防工业和民用工业中应用及 其发展前景,"航空部稀土电机及功能材料会议"论文, 1987年。
- [9]管惟炎等, 超导电性, 科学出版社, 1981年。
- [10]A・C・罗斯一英尼斯、E・H・罗德里克, 超导电性 导论, 人民教育出版社, 1981年。
- [11]全国超导电技术预测报告,国家科委新技术局,1985年 9月。
- [12]孟小凡,超导量子干涉器的进展,《低温工程》· No·l (1985),31。
- [13] AD A 040715, 美国海军1956年的超导电子学研究。
- [14]郭演仪, 电子陶瓷的发展和应用,《仪表材料》, Vol. 17, No. 5 (1986),284~293.
- [15] McGeehin, P., Williams, D.E., Ceramics for sensors and Monitors, Ceramics in Advanced Energy Technologies Proceedings of the European Colloquium, 1982, P. 422.
- [16] Olivier de Pous, "Sensors, Thin Films, Electrtodes Ceramics in Advanced Energy Technologies Proceedings of the European Colloquium, 1982, P. 469.
- [17] Keizer, K., Leenaars, A. F. M. and Burggraaf A. J., "Inoganic, Porous Membrans. Preparation, Structure and Potential Applications", Ceramics in Advanced Energy Technologies Proceedings of the European Colloquium, 1982, P.367.
- 2.TC4 合金人工骨关节表面上喷涂的 Al_2O_3 陶瓷涂层,其相结构主要是 α Al_2O_3 ,并且有少量的 γ Al_2O_3 。
- 3.A l₂O₃ 陶瓷涂层的抗拉强度为39MPa左右; 粗糙度Ra= 6.3 μm, 表面硬度HRC=44.0~48.0, 气孔率12~13%;在高温下具有一定的抗热 湿性;并且 化学性稳定、生物相容性好。

今后,应进一步研制多孔陶瓷涂层,调整等离子喷涂参数,使气孔率达到30~35%,这样就能增加手术后骨细胞组织的长入深度,可使人工骨关节固定得更牢靠,而不必使用骨水泥。

《航空机械失效案例选编》一书即将出版发行

《选编》已于1988年7月在北京定稿并交科学出版社年底出版发行,其中收入350名作者寄来的稿件近200篇。期望本书的出版能把失效分析与预防研究这已科学技术不断推向前进。

航空航天部失效分析中心 1988年7月24日