

(日) 伊藤 邦夫 著
大塚 和弘
神野 公行
小野 修一郎

功能性金属材料

GONG NENG XING JIN SHU CAI LIAO

科学出版社

功能性金属材料

(日) 伊藤 邦夫 大塚 和弘 著
神野 公行 小野修一郎

蒋正行 孟宪玲 译

王健安 崔乃俊 校

科学出版社

内 容 简 介

本书系统地阐述了材料功能方面的基本知识,深入浅出地论述了减振合金、形状记忆合金、超塑性合金、磁性材料和贮氢材料的形成原理、特点和应用前景。本书取材新颖、说理透彻、简明扼要,反映了这方面的当前水平和今后的发展动向。

本书可供从事材料科学与材料工程方面研究的科技人员参考,也可作为高等学校相应专业本科生及研究生的教材或参考书。

伊藤 邦夫 大塚 和弘
神野 公行 小野修一郎
機能性金属材料
東京大学出版会 1985

功 能 性 金 属 材 料

〔日〕伊藤 邦夫 大塚 和弘 著
神野 公行 小野修一郎

蒋正行 孟宪玲 译

王健安 崔乃俊 校

责任编辑 杨家福 何舒民

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100707

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1990 年 11 月第 一 版 开本:787×1092 1/32

1990 年 11 月第一次印刷 印张:8 5/8

印数:0001—1,600 字数:193,000

ISBN7-03-001826-5/TB·58

定价:7.70 元

译 者 的 话

近年来,材料科学与材料工程发展迅速,日新月异。为了使这方面的理论系统化,且便于推广与应用,东京大学山昌男教授组织一些专家学者编写了一套材料工程丛书(共25卷)。该丛书着眼于21世纪,对未来所面临的材料设计、工艺技术和材料功能评价等方面进行了详细的论述和深入的探讨。因此,该丛书对我国广大材料科技工作者很有参考价值。

本书是根据该丛书第18卷译出的。功能性金属材料与传统的金属材料不同,是以强度以外的功能为主的金属材料,研究它具有很大的意义。如利用形状记忆合金,可制成重量仅4.4克、功率为0.2瓦的微型泵等精巧机构,这可使一些机械传动机构彻底简化;利用贮氢材料中所贮的氢作为未来发动机的燃料,可大大节省地球上有限的石油资源。所以,功能材料并不完全是停留在理论探讨阶段中的材料,而是即将面临现实的材料。由于本领域属较活跃的领域,新的发现、新的观点不断涌现,因此对于从事材料科学与材料工程研究的科技人员来说,只有了解材料科学最新的发展动向,才有可能充分施展自己的创新能力。

本书的原版书由日本筑波大学教授大塚和弘提供,译稿由王健安、崔乃俊同志审校,在此向他们致以衷心的感谢。

由于我们水平有限,译文中难免有错误和不妥之处,敬请读者指正。

序

我们可用多种方法对材料进行分类。一种是根据材料的性质把材料分为金属材料、聚合材料、陶瓷材料和复合材料等,这种分类方法对应于这些材料在生产方法上的不同特点。另一种分类方法是根据材料的用途把材料分为结构材料、电子材料和超导材料等,这种分类方法与材料所承担的作用和功能相对应。作为一种材料,其基本功能就是强度。强度是指工件在自身的重力和外力作用下,能保持一定形状,不变形、不被破坏的能力。结构材料是指以强度为主要功能的材料。与此相对应,功能性材料是指除强度外,以其他功能为主要功能的材料的总称。

本书的书名为《功能性金属材料》,它应包括除结构金属材料外的一切金属材料。显然,要在一本书中包括这样多的内容是不可能的,因此,书中仅涉及近来人们感兴趣的功能性金属材料中的减振合金、形状记忆合金、超塑性合金、磁性材料和贮氢合金。与结构合金对于外力“不变形”的功能不同,前三种合金对于外力有“容易变形”的功能,所以,又称为“力学性功能材料”,亦即,减振合金在微小的变形过程中,把机械能变为热能的能力很高;形状记忆合金在变形后经加热将恢复到原来的形状(在这一循环过程中,热能变为机械能);超塑性合金具有在破坏前产生大量变形的功能。磁性材料不仅历史长,而且是一种不断更新换代的功能材料,它所涉及的面很广,因此本书在介绍金属性磁性材料的同时还介绍了氧化物系铁氧体。贮氢合金是以金属的氢化物的形成和分解特性为

基本功能的材料,其强度功能是次要的,从这种意义上看,它是最典型的功能性金属材料。

本书第一章概括地叙述了材料的功能,其后各章分别叙述了上述五大类功能材料的制法、功能的各种特性和应用。另外,各章著者叙述的侧重点略有不同。例如,减振合金一章指出了需要这类合金的社会背景;形状记忆合金一章评述了引起形状记忆功能的根源——热弹性马氏体相变;超塑性合金一章的重点则是研究怎样的合金才具有这样的特性;磁性材料一章提供了从制造方法到生产统计的详细数据;贮氢合金一章说明了贮氢现象的本质。阅读本书时,读者在考虑材料功能的同时,若对金属材料的多样性有新的认识,本人则感荣幸。

在特殊的环境下使用且需要一定强度的材料,既是一种结构材料,又是一种功能材料。在材料工程丛书第 11 卷《構造材料(I)金属系》(结构材料(I)金属类)、第 23 卷《バイオマテリアル》(航空材料)、第 25 卷《原子炉・核融合炉材料》(原子反应堆和核聚变装置材料)中都涉及到了这些金属材料;在第 19 卷《超電導材料》(超导材料)和第 20 卷《アモルフェス材料》(非晶态材料)中也提到了功能性金属材料,读者可参阅有关章节。

伊藤邦夫

1985 年 9 月

目 录

第一章 概论.....	1
1.1 什么是材料的功能	1
1.2 功能性金属材料概要	6
第二章 减振合金.....	10
2.1 防止振动和噪音的措施	10
2.1.1 引言	10
2.1.2 振动和声音	10
2.1.3 有摩擦系统的振动	11
2.1.4 用于减少振动和噪音的材料	14
2.2 衰减能和减振机制	16
2.2.1 衰减能	16
2.2.2 内耗的机制	19
2.2.3 减振合金	22
2.3 应用	22
2.3.1 各种合金的特征和应用举例	22
2.3.2 结论	24
2.3.3 补遗: 关于具有摩擦系统的振动问题	26
第三章 形状记忆合金.....	29
3.1 热弹性型马氏体相变	29
3.1.1 功能材料和相变	29
3.1.2 什么叫马氏体相变	30
3.1.3 热弹性型马氏体相变	36
3.1.4 自协调	40
3.1.5 合金的相图和结构变化	42
3.2 形状记忆效应和超弹性	47

3.2.1	形状记忆效应	47
3.2.2	双程形状记忆效应	51
3.2.3	应力诱发马氏体相变和超弹性	52
3.2.4	Ti-Ni 合金 R 相变时的形状记忆效应和超弹性	60
3.2.5	全方位形状记忆效应	61
3.3	形状记忆合金的用途	63
3.3.1	形状记忆效应在工业上的应用	63
3.3.2	形状记忆效应在医学方面的应用	68
3.3.3	超弹性的应用	69
3.4	材料科学方面的问题	71
3.4.1	相变点的调整	71
3.4.2	淬透性	73
3.4.3	低温时效和马氏体的稳定化	73
3.4.4	循环加热冷却和循环应力使相变点发生移动	74
3.4.5	疲劳和破坏	77
3.4.6	细化晶粒的技术	84
3.5	结论	85
第四章	超塑性合金	87
4.1	超塑性变形机制	87
4.1.1	超塑性现象	87
4.1.2	超塑性变形机制	88
4.2	超塑性合金的制造方法	93
4.2.1	合金设计	93
4.2.2	显微组织控制	95
4.3	应用	95
4.3.1	加工性的应用	95
4.3.2	应力弛豫的应用	97
4.4	结论	97
第五章	磁性材料	99

5.1	引言	99
5.2	铁芯材料	104
5.2.1	纯铁、电磁铁	105
5.2.2	电磁钢板	107
5.2.3	合金系铁芯材料	113
5.2.4	软铁氧体	121
5.2.5	非晶态铁芯材料	134
5.3	永磁材料	140
5.3.1	阿尔尼科磁铁	144
5.3.2	硬铁氧体	149
5.3.3	稀土类钴系磁铁	158
5.3.4	铁、铬、钴磁铁	166
5.3.5	粘接磁铁	171
5.3.6	其他磁铁	176
5.4	记录用磁性材料	183
5.4.1	氧化铁系材料	184
5.4.2	合金系材料	188
5.4.3	磁泡材料	193
第六章	贮氢金属	202
6.1	贮氢金属的实验	202
6.2	压力-成分等温曲线图的测定方法	209
6.2.1	容量法	209
6.2.2	重量法	211
6.3	金属氢化物的相平衡和热力学	212
6.3.1	金属-氢系的平衡相图	213
6.3.2	二相系的热力学	217
6.3.3	三相系的热力学	219
6.3.4	各种金属氢化物的 $\ln P_i$ 和 $1/T$ 的关系的实测值	223
6.3.5	从热量测定求热力学量	225
6.3.6	用规则固溶体模型制作相图	226

6.3.7 实际 P - c 图中的问题	233
6.4 金属氢化物的晶体化学	235
6.4.1 纯金属的氢化物	235
6.4.2 贮氢合金的种类	237
6.4.3 金属氢化物分论	240
6.5 实验方法汇总	254
6.5.1 用容量法测定 P - c 图	254
6.5.2 氩气手套操作箱	254
6.5.3 高压示差热天平	254
6.5.4 粉末 X 射线衍射	255
6.5.5 高温高压粉末 X 射线衍射	255
6.5.6 中子衍射	255
6.5.7 Rietveld 法(粉末衍射图拟合法)	256
6.6 贮氢合金的使用范围	256
参考文献	258

第一章 概 论

1.1 什么是材料的功能

某种材料(例如钢)用作刀刃时,应具有在外力的作用下破坏被切削物体而材料本身不被破坏的能力。又如,用粘土烧成壶时,烧后的粘土,除了不应被自身的重量和放入壶中的物体的重量破坏外,还必须具有不透水的能力。由此可见,对于制造工具或用具的材料,必须要求它具有使工具或用具达到其使用目的的能力,我们认为这就是材料的功能。

材料具有多种多样的物理、化学性能,与此相应,人们对材料功能所提出的要求也是多种多样的。当制成一件“具有一定外形的物品”时,所使用的材料的最基本的功能就是不被包括自重在内的力所变形或破坏,即需要有一定的强度。正如对烧制壶所用的粘土的要求是“强度”和“不透水的能力”一样,一种材料应同时具有好几种功能。当把“强度”作为主要功能时,采用能保持工件形状的材料,即结构材料。关于强度问题可参考材料工程丛书第6卷《材料の强度と破壊力学》(材料的强度和断裂力学);结构材料可参考该丛书第11卷《構造材料(I)金属系》(结构材料(I)金属类)和第12卷《構造材料(II)非金属系》(结构材料(II)非金属类)。与此相反,功能性材料是以强度以外的功能为主的材料的总称。

根据材料的化学结合特征(这和生产方法上的特征相对应),材料可分为金属材料、陶瓷材料(丛书第13卷)、聚合材

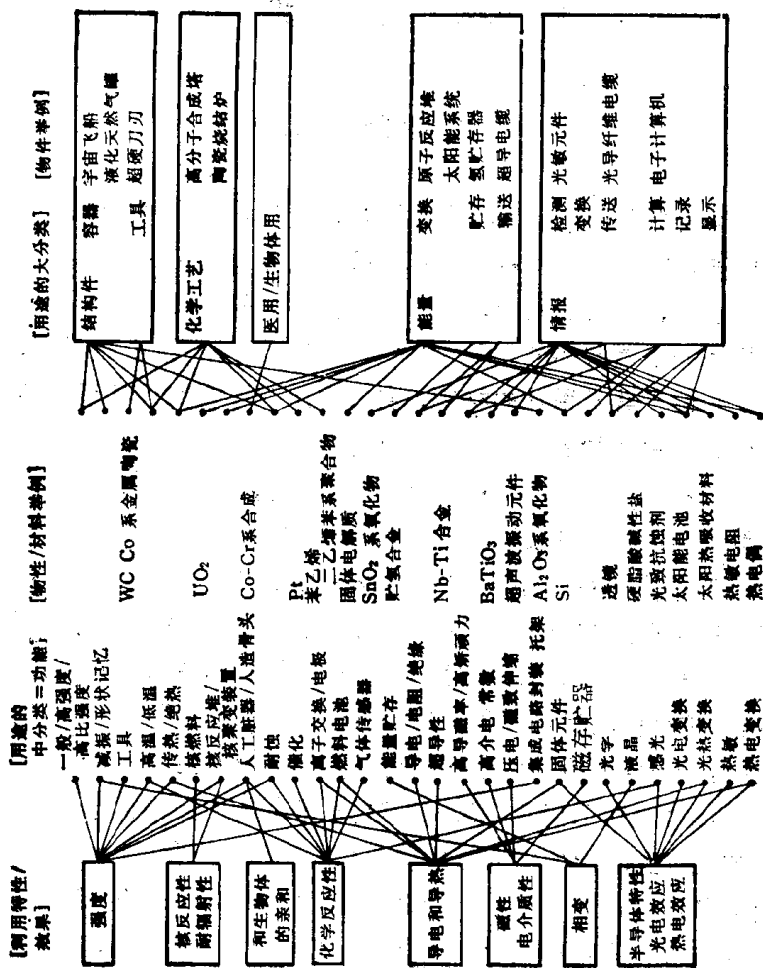


图 1.1 根据材料的功能进行的分类

料(第 16 卷)和复合材料(第 17 卷)。根据材料的功能(这和用途相对应)材料可分为结构材料、工具材料、热敏材料和热电转换材料等等。图 1.1 按特性和用途对工业材料的功能进行了分类。“利用特性”栏是按材料的特性对材料功能所进行的分类,“用途的大分类”栏是按材料的使用目的对材料功能所进行的分类,“用途的中分类”栏列出了材料功能的具体实例。各项目之间的连结线,表示特性-功能-用途之间的关系。图 1.1 中的减振、形状记忆、高导磁率、高矫顽力、磁存贮材料为本书的内容。形状记忆材料是以温度变化引起相变为基础的。在直接利用相变功能的材料中,还有利用溶解-凝固潜热的蓄热材料,这是用于贮存能量的材料。本书中的贮氢材料也是用于这一目的的材料。下面我们对书中未涉及的其他功能材料作一些说明。当然,这些并不能包括材料的所有功能。有关的金属材料将在 1.2 节中详述。

处于结构材料和功能材料中间位置的材料是在特殊环境下使用的、具有高强度的材料。高比强度材料,如轻合金和石墨基复合材料是一些用于飞机等的、具有低密度和高强度功能的材料。切削工具是一种典型的工具,要求使用的材料在切削热产生的高温下,有比被切削材料具有高得多的强度。金属陶瓷材料可满足这一要求,它是以金属为粘结剂,把具有离子键和共价键化合物的粒子结合起来的一种材料。

高温材料,例如耐热合金、耐热陶瓷是一些在高温下长时期使用时具有不变形、不破坏功能的材料。低温材料是在低温下具有高强度,特别是高韧性的材料。在多数情况下,对低温材料一般还要求低的热传导率和低的热膨胀系数。大型结构件多用金属制造。以高的热传导率为功能的典型例子是制成热传导片的纯铜。当要求绝热,把低的热传导率作为功能时,可使用具有共价键或离子键的聚合物、陶瓷材料

等。为了进一步有效地降低材料的热传导率，也可使材料多孔化。

耐蚀材料是在强腐蚀性溶液或气体中不被腐蚀、并保持足够强度功能的材料。除耐蚀合金外，陶瓷、玻璃和聚合物可用于对强度要求不高的场合，也可作为金属的内衬。用于核反应堆、核聚变装置中心部位的结构材料，除了要求在高温下的强度和耐蚀性外，还要求在 α 射线、中子射线等放射线照射下，具有不易发生原子种类的变化和原子从晶格结点跳出等内部组织变化的功能。在这类材料中除金属外，还使用了石墨。核反应堆中的燃料应具有产生核裂变的功能，这类材料有铀、钚及它们的合金、氧化物和碳化物。

用于制造代替人体组织的人造关节、人造心脏瓣膜的材料，必须无毒、抗血栓性好，与人体组织亲和性好，同时还要求有良好的耐磨性、抗疲劳性和足够的强度等。除金属外，尼龙、聚丙烯、聚四氟乙烯等聚合物、氧化铝系等的陶瓷可用于要求强度的地方。用聚合物膜可制造人工肾的半透析膜。

除强度功能外，还有具有化学反应方面功能的材料。要求具有抗氧化性、耐蚀性、与生物机体亲和性等功能的材料，从利用其表面化学反应特性的意义上看，可认为是一种具有化学反应功能的功能材料。表面的力学-化学特性是与润滑有关的轴承合金的功能的基础。使表面上特定的分子离解，并与本身的原子“形成适当强度的化学结合”的功能是催化剂材料应具有的基本性质，白金等过渡金属常具有这种功能。从溶液中回收特定的离子，最后使溶液中特定离子浓度减少的离子交换树脂是一些具有交换基的聚合物，在一定的化学条件下，这些交换基具有与特定的离子可逆地结合和离解的功能。电池的电极材料，必须具有根据需要能可逆地进行电化学上的氧化或还原反应的功能，感光材料有接受光的能量后

能还原的功能(卤化银),或有引起聚合-交联(光致抗蚀剂)等作用的功能。

导体材料、电阻材料和绝缘材料是一些与导电有关的材料。它们分别具有高、中、低电导率的功能。一般用纯金属作为导体材料,用聚合物和陶瓷作为绝缘材料,用合金、炭膜、细金属丝以及这些材料与绝缘材料的混合物作为电阻材料。超导材料是在极低温度下直流电阻变为零的材料,它是一种极端的导体材料。除合金外, Nb_3Sn 等化合物也可用作超导材料。 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系的稳定化氧化锆等固体电解质具有离子导电性功能,可构成在高温下工作的电池。这种材料可用于燃料电池或气体中的氧浓度检测器。检查气体中某种分子的浓度是利用气体分子在薄膜半导体上发生化学反应时引起半导体电导率发生变化的原理。例如,用于检查城市空气的 SnO_2 就是具有这种功能的材料。

具有晶体压电性功能的代表性材料是有高的压电率功能、用于电容器中的钛酸钡系陶瓷。这种钛酸钡以及锆酸-钛酸铅系陶瓷的PZT等强压电所具有的功能,可使力和电压之间可逆地变换。它可将力学量变换为电量(加速度传感器)或把电振动变换为机械振动(压电蜂音器等)。把电振动变为机械振动的材料是以强磁致伸缩为基础的。

利用半导体中的电子(和空穴)的作用,可制成具有对电信号进行整流、放大、记忆等功能的器件。这些器件使用了限制杂质浓度的Si和GaAs等的化合物。为了提高强度及隔断和大气的接触,还使用了陶瓷、聚合物的底座和外壳。半导体材料的基本功能是有适当大小的能量间隙、一定的载流子密度和载流子的移动性。

光和X射线等的能量能使固体中的电子(和空穴)的能量状态发生变化,以此为基础的现象有光电子激发效应、光电效

应和光电导效应等,以这些功能为基础的材料有光电管材料、太阳能电池材料和光电二极管材料。它们都是以把光能(信号)变换为电能(信号)为目的而使用的。能够把电能变换为光能的装置有发光二极管和激光器等。除化合物半导体以外,人们还使用含有能形成适当能级的离子的固体(例如,含有 Cr^{3+} 的 Al_2O_3 :红宝石)。荧光体具有将光、X射线和电子射线变换为可见光的功能,这也是以固体中电子能量状态的变化为基础的。用于吸收太阳热的光热变换材料具有直接把光能变为热能的功能。光纤材料,有对光吸收很少的功能。液晶利用了电信号使光的透过率发生变化的功能,这是以电场使分子的取向发生可逆地变化为基础的。本质上具有同样功能的还有电致变色材料,它是在电场作用下,使材料发生电化学上的氧化和还原反应,同时光的透过率也发生变化。假如热能可引起半导体中的电子(和空穴)的能量状态发生变化,那么它就可能具有使热能转变为电能(热电变换元件)或使电能转变为热能(热电元件)的功能。在直接利用电来测量温度的方法中有电位差对应于温度差的方法(热电偶)和电导率随温度变化的方法(半导体温度计)。

1.2 功能性金属材料概要

以金属相为主的材料的特点是它在相当大的力的作用下也不变形,若继续加力达到某一值时则开始塑性变形,并在很大变形后才发生破坏。所以,这种材料中的绝大多数作为结构材料使用,其中,在高温、低温、腐蚀性环境下使用的材料的性能介于结构材料 and 功能性材料之间。关于铝合金和钛合金等高比强度合金、高熔点且抗氧化性强的钴基合金等耐热合金、高锰奥氏体钢等低温合金、形成保护性强的氧化膜和钝化

膜的不锈钢等耐蚀合金，将在材料工程丛书的第 11 卷《構造材料 (I) 金属系》(结构材料 (I) 金属类) 中叙述。有关在生物体内使用的不锈钢、Co-Cr-Mo 合金等材料可参阅丛书的第 23 卷《バイオマテリアル》(用于生物体的材料)；用于原子反应堆的不锈钢、Zr 合金等材料，可参阅丛书的第 25 卷《原子炉・核融合炉材料》(原子反应堆・核聚变装置中的材料)。这类合金中还有以润滑性为功能的 Pb-Sn 系白合金等轴承合金。

如果认为在力的作用下，“不变形”是结构材料所特有的功能的话，那么，我们可以把在外力作用下具有“容易变形”功能的材料称为力学性功能材料。本书第二、三、四章论述的减振合金、形状记忆合金和超塑性合金就是这类材料。另外，弹簧钢、磷青铜等弹性合金，也属于这类材料。

形状记忆合金的基本功能是温度变化会使材料的结构发生变化。以结构和磁性随温度变化(即相变)的功能为基础的材料中有弹性系数随温度变化很小的恒弹性材料(埃林瓦尔

表 1.1 几种埃林瓦尔型合金

名 称	成 分	杨氏模量 (GPa)	温度系数 ($10^{-3}K^{-1}$)
埃林瓦尔	36Ni-12Cr-1-2Mn	78—83	± 0.3
超埃林瓦尔	43Ni-5Cr-0.35Co-0.6Mn	167—186	0

表 1.2 几种因瓦型合金

名 称	成 分	线膨胀系数 ($10^{-6}K^{-1}$)
因 瓦	63.5Fe-36.5Ni	+1.2
超级因瓦	63Fe-32Ni-5Co	± 0.1
不锈因瓦	36.5Fe-54Co-9.5Cr	± 0.1

注：双金属的低膨胀一侧用因瓦合金，而高膨胀一侧用 Mn-Cu-Ni, Fe-Ni-Mn, Fe-Ni-Cr 合金。