

# 现代功能材料 应用与发展

李树尘 陈成澍 编



西南交通大学出版社

## 前 言

信息工程、能源和新型材料被称为当今世界高技术发展的三大支柱。由于新材料在各种新技术领域所起的物质基础和先导性作用,因而被认为是通向未来的桥梁。

近年来,按照性能特征和用途,材料已被划分为结构材料和功能材料两大类。由于功能材料在电、磁、光、热、声、力、化及生物方面的优异特征,因而在能量和信息工程中被广泛应用于发射、敏感、转换、传输、调制、处理、存储、显示、吸收等功能器件,对尖端技术的发展起着极为重要的作用。同时,功能材料又属于知识密集型和技术密集型材料,荟萃物理学、化学、生物学等基础科学,信息技术、智能技术、微电子加工技术等技术学科知识,它的发展又大大促进相关学科与技术的迅猛发展。

我国把发展功能材料的科研和生产作为一个重要的发展方向,除国家自然科学基金高技术研究发展计划外,863计划、火炬计划使我国功能材料的发展不仅跟踪了世界科学前沿,而且为2000年以后的高技术发展提供了科学储备。

本书首先对新材料在现代技术革命中的重要作用以及自身发展的特点进行了概述。第二章针对能源合金——超耐热合金、贮氢合金;超塑性合金,防、减振合金;形状记忆以及超弹性多功能合金;非晶态、超导性特种功能合金给予了介绍。第三章涉及了热、光、磁、电子、功能转换、超硬质和生物各种功能的陶瓷材料。由于高分子合成材料是21世纪人们寄予最

大希望的材料,第四章不仅介绍了工程聚合物、分离膜、液晶聚合物以及光、电、磁、化学、生物高分子材料的原理和工艺技术,并浅显列举了分子设计原理与应用。为了突出高集成化和轻型高强度技术发展中新材料的作用,第五章对于纤维材料,如薄膜、纤维、晶须、超微细粉及纳米材料进行了阐述,尤其对化学界新星 $C_{60}$ 原子簇团及应用前景进行了说明。由于现代加工技术是新材料发展的先决条件,因而在各章,特别是第五章进行了专门的讨论。

鉴于国内教育专业面窄,金属、无机非金属、高分子材料界限分划明显的现状,撰写本书目的之一是为培养专业面广、适应性强的未来材料专业人材提供一本教材。为了强调现代应用技术,本书理论介绍浅显,但制备、加工技术却给予了较多篇幅。由于本书涉及较多种类的功能材料,尤其是列举了一些国内高技术研究成果,对于欲全面了解国内新材料发展,如国家基金高技术研究发展计划(新材料)、863计划(功能材料)等的研究及应用工程人员可能也是一本有所裨益的参考书。

由于功能材料涉及的知识面过宽,材料种类和应用领域异常庞杂,作者的专业面狭窄,资料信息来源匮乏,书中材料及应用技术介绍视域甚为有限。另有疏忽与谬误之处,恳请读者予以批评指正。

本书出版部分得到了国家自然科学基金课题经费支持,出版发行时承蒙西南交通大学出版社的大力协助,深表感谢。

编者

1993年12月

# 目 录

<b>第一章 新材料发展概论</b> .....	1
1.1 材料科学——现代高技术发展的支柱 .....	1
1.1.1 航天工程中的材料技术 .....	3
1.1.2 新能源技术的材料问题 .....	5
1.1.3 信息工程与电子材料 .....	7
1.1.4 生命工程材料应用与展望 .....	9
1.2 新型材料分类与特点 .....	11
1.2.1 材料工程的发展阶段 .....	11
1.2.2 新材料内涵与外延 .....	13
1.2.3 新材料特点与发展战略 .....	15
<b>第二章 尖端技术中的合金材料</b> .....	18
2.1 能源材料——超耐热合金 .....	18
2.1.1 耐热合金分类与应用局限性 .....	18
2.1.2 单晶合金和单向柱晶合金 .....	22
2.1.3 梯度功能耐热合金 .....	24
2.1.4 纤维复合与单向凝固原位复合合金 .....	27
2.2 新能源金属——贮氢合金 .....	29
2.2.1 金属贮氢原理 .....	29
2.2.2 贮氢金属系列与发展 .....	31
2.2.3 热泵与贮、运氢容器 .....	33
2.3 超塑性及防、减振多功能合金 .....	35

2.3.1	合金功能指标与原理 .....	36
2.3.2	超塑、减振合金与复合材料 .....	39
2.3.3	多功能材料成型技术与应用 .....	45
2.4	形状记忆和超弹功能合金 .....	48
2.4.1	基本概念和原理 .....	49
2.4.2	形状记忆合金成分与分类 .....	51
2.4.3	合金制备与记忆训练技术 .....	54
2.4.4	SMA 在太空、能源、生命工程中的应用 .....	57
2.5	金属玻璃——非晶态合金材料 .....	60
2.5.1	非晶合金制备工艺与性能 .....	60
2.5.2	非晶态软磁材料 .....	63
2.5.3	高强韧、低膨胀功能非晶合金 .....	66
2.5.4	非晶态合金催化剂 .....	69
2.6	超导性合金材料 .....	71
2.6.1	材料超导性能参量与特点 .....	72
2.6.2	合金超导体及超细多芯化技术 .....	74
2.6.3	非晶态超导体 .....	76
2.6.4	超导磁悬浮列车及能源应用 .....	78
<b>第三章 陶瓷功能材料 .....</b>		<b>81</b>
3.1	热功能、高强精密陶瓷 .....	81
3.1.1	陶瓷结合键与晶体相 .....	82
3.1.2	超细微粉制备及陶瓷成型 .....	84
3.1.3	硅化物、Sialon 陶瓷耐热及热震性 .....	88
3.1.4	燃气轮机及陶瓷发动机 .....	89
3.2	光功能陶瓷及应用 .....	93

3.2.1	透光功能陶瓷 .....	93
3.2.2	激光晶体和玻璃 .....	95
3.2.3	光发射及显示材料 .....	97
3.2.4	光纤及自聚焦透镜 .....	99
3.2.5	非线性光学晶体与玻璃 .....	102
3.3	磁功能陶瓷材料 .....	104
3.3.1	磁学参量及材料分类 .....	105
3.3.2	超强磁体 NdFeB .....	105
3.3.3	矩磁、旋磁及压磁铁氧体 .....	111
3.3.4	磁性液体与磁流体应用 .....	113
3.4	精密电子陶瓷 .....	115
3.4.1	绝缘和介电功能陶瓷 .....	115
3.4.2	PLZT 透明铁电陶瓷 .....	119
3.4.3	快离子导体陶瓷材料 .....	122
3.4.4	半导体热敏(PTC、NTC、CTR)陶瓷 .....	124
3.4.5	压敏、气敏和湿敏陶瓷 .....	126
3.5	功能转换陶瓷 .....	129
3.5.1	压电陶瓷及声技术应用 .....	129
3.5.2	热释电陶瓷材料 .....	131
3.5.3	磁光材料与光通讯技术 .....	133
3.5.4	磁致伸缩换能材料 .....	136
3.6	超硬质陶瓷功能材料 .....	139
3.6.1	超硬质陶瓷的超高压合成技术 .....	139
3.6.2	金刚石薄膜制备 .....	141
3.6.3	金刚石薄膜热、光、电、声功能及应用 .....	144
3.6.4	类金刚石薄膜的发展 .....	145

3.7	生物功能陶瓷	148
3.7.1	生物玻璃及碳质材料	148
3.7.2	羟基磷灰石(HA)材料	149
3.7.3	复合陶瓷及薄膜(涂层)生物材料	151
3.7.4	氧化铝及其它生物陶瓷	153
<b>第四章 新型高分子材料</b>		<b>156</b>
4.1	工程聚合物结构基础	156
4.1.1	聚合物分子链与聚集态	156
4.1.2	高分子材料合成与加工原理	159
4.1.3	工程塑料性能与特点	161
4.1.4	工程塑料应用及环境条件	163
4.2	导电高分子材料与电子浆料	165
4.2.1	导电高分子材料与电子浆料	165
4.2.2	复合型导电高分子材料	168
4.2.3	结构型导电高聚物材料	170
4.2.4	电子浆料	172
4.3	高分子分离膜	175
4.3.1	膜分离原理与分类	175
4.3.2	气体分离膜材料	177
4.3.3	选择分离溶液高分子膜	180
4.3.4	溶液分离膜的工业应用	182
4.4	液晶聚合物材料	184
4.4.1	液晶种类与结构特征	185
4.4.2	液晶显示、快门和传感器件	186
4.4.3	溶致液晶高强高弹材料	189

4.4.4	液晶化学功能材料 .....	191
4.5	光功能高分子材料 .....	193
4.5.1	感光树脂及光刻胶 .....	194
4.5.2	光存贮与光通讯聚合物材料 .....	196
4.5.3	光电导高分子材料 .....	198
4.5.4	有机非线性晶体及光致变色材料 .....	200
4.6	有机铁磁材料 .....	202
4.6.1	塑料磁体及制备技术 .....	202
4.6.2	塑料磁体性能与应用 .....	204
4.6.3	高自旋有机分子设计 .....	206
4.6.4	结构有机磁体研究进展 .....	208
4.7	化学功能高分子材料 .....	210
4.7.1	离子交换树脂 .....	210
4.7.2	螯合树脂及金属离子回收 .....	213
4.7.3	合成高分子催化剂 .....	215
4.7.4	超级吸水树脂 .....	218
4.8	高分子生物工程材料 .....	220
4.8.1	仿生工程聚合物材料 .....	220
4.8.2	医疗器具与药物 .....	223
4.8.3	人工硬组织及修复材料 .....	224
4.8.4	人工内层器官 .....	227
<b>第五章</b>	<b>低维材料与现代加工技术 .....</b>	<b>231</b>
5.1	薄膜技术与原理 .....	231
5.1.1	CVD 及其它沉积技术 .....	231
5.1.2	集离子束与 IBA 技术 .....	234



5.1.3	等离子喷涂及 PIII 工艺	242
5.1.4	激光成膜原理	244
5.2	薄膜电子材料	247
5.2.1	单晶外延生长与薄膜制备	247
5.2.2	掺杂技术	251
5.2.3	超微细加工与抗蚀剂材料	253
5.3	光、电薄膜材料	255
5.3.1	有机薄膜 ICB 制备技术	255
5.3.2	LB 有机功能薄膜	257
5.3.3	Sol-gel 薄膜技术	259
5.4	纤维与晶须材料	261
5.4.1	玻璃、SiC 与 Kevlar 纤维	262
5.4.2	液晶化学与碳纤维	264
5.4.3	晶须材料概述	267
5.4.4	陶瓷晶须制备技术	269
5.5	一维材料的工程应用	272
5.5.1	纤维增强聚合物材料	273
5.5.2	短纤维、晶须增强金属材料	275
5.5.3	纤维、晶须韧化陶瓷	279
5.6	零维超细粉材料	282
5.6.1	超细粉 Sol-gel 制备技术	282
5.6.2	金属超细粉生产	284
5.6.3	纳米材料及应用	286
5.6.4	C <sub>60</sub> 团簇与固体	289
	参考文献	292

# 第一章 新材料发展概论

## 1.1 材料科学——现代高技术发展的支柱

目前,世界正面临一场异常迅速发展的新技术革命。航空、航天、能源、电子技术以及生命工程等技术密集型产业是这场革命的主角。据国外专家预测,对 21 世纪具有重大影响的十大工程分别是:

### 1. 阿波罗工程

这是美国 1961 年“未来太空计划”,即“阿波罗登月计划”的继续。将于 21 世纪在月球上建立居民点、研究所以及宇宙火箭发射场等。

### 2. 空中客车工程

美国提出“东方客车”设想,将研制出特超音速大型客机,据称这种客机从华盛顿飞往东京只需 2 小时。

### 3. 卫星系统工程

目前,赤道上空的同步卫星已有“客满”的趋势,美国拟发射更多定位系统完善、精确的卫星。对全球的飞机、船舰甚至汽车导航,要求位置准确,误差仅几米。

### 4. 超高速计算机

根据 80 年代出现的光开关元件及光处理机,预计 21 世纪制造出的高速计算机将比目前的运算速度提高 1000 倍。它们将在核反应堆安全分析、飞机结构分析、处理人造卫星发射

及返回的大量数据方面发挥巨大作用。

#### 5. 超级微处理机系统

将触角全方位伸向人类生活各方面,成为家庭必备设备。如在住宅墙壁、柱子、门框等处安装传感器,主人能方便地控制电灯、电视、音响、空调甚至食物加工器等。

#### 6. 自动化系统

研究的人工智能能进一步模拟人的思维活动,使之既能识别、判断、决策,也能完成多种控制与信息处理任务。

#### 7. 激光工程

目前波长在 x 射线波段的激光器研究已初步成功,可望在 21 世纪将 x 射线、软 x 射线激光器应用到更为广泛的领域中。

#### 8. 光纤工程

光导纤维线路具有传递信息快、传输信息容量大、保密性好、抗干扰能力强以及结构轻便的优点。预计 21 世纪,光纤会像普通电线一样,铺设进千家万户。

#### 9. 基因工程

研究把外来基因引入到能分裂的组织细胞中,可达到改造生物物种的目的;同时,对“致癌基因”的探索也是生命科学工程亟待解决的课题。

#### 10. 新材料工程

21 世纪合成材料的发展方向是研究精细结构的功能高分子合成材料,如导电高聚物、电功能聚合物、光功能聚合物和生物功能聚合物等。

在上述尖端技术领域,美国将信息工程、能源和材料并列为国家技术发展的三大重点,而新型材料被认为是新技术

革命的支柱,通向未来的桥梁。

以下从一些具体应用实例中,将进一步说明材料科学在航空、航天、能源、电子技术以及生命工程发展中所起的支柱作用。

### 1.1.1 航天工程中的材料技术

美国航天飞机正式起步始于1972年,而1981年哥伦比亚号航天飞机才首次进入宇宙的飞行,历时54 h 20 min 54 s,绕地球36周,在加利福尼亚州爱德华空军基地安全着陆。

航天飞机的成功是系统工程的成果,而各种材料的研制结果则是这一航天计划完成的根本保证。以轨道号宇宙飞船研制为例,该船主体长37.2 m,机翼长度23.8 m,重量为68.6 t,发射时带有2台辅助火箭,全长达56 m;加上燃料、全部重量约2020 t。要把这样大体积、沉重的复杂组合体发射升空,并回收使用,设计时首先从空气热力学、动力学开始;进一步完成结构设计、制造、测试工作;同时研究了复杂的电子计算机控制技术。而其中开发最难,最费时间,甚至造成航天飞机试验比预计时间推迟的最大原因则是新型材料——耐热瓦的研制过程。

航天飞机返回地球时,约在120 km高空进入大气圈,估算机体表面温度将达1500 °C,因而耐热瓦隔热材料成了设计的核心问题。哥伦比亚号航天飞机根据预想的温升,在不同部位上分别使用了四种隔热材料(图1.1)。首先,在处于最高温度(>1260 °C)的机头和主翼前沿部份使用了以热分解碳纤维和石墨为主体的复合材料,并在表面进行了化学热处理,

形成碳化硅薄层。其次,在机体和主翼下部即温度为  $650\sim 1260\text{ }^{\circ}\text{C}$  的部位,贴了高温耐热瓦(HRSI);另外,在机体侧面、主翼上部以及垂直尾翼上( $370\sim 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ )贴了低温耐热瓦。高温及低温耐热瓦使用的材料是相同的,是将直径  $1.5\ \mu\text{m}$ 、纯度  $99.7\%$  的硅短纤维用胶状硅固定加热成型的,

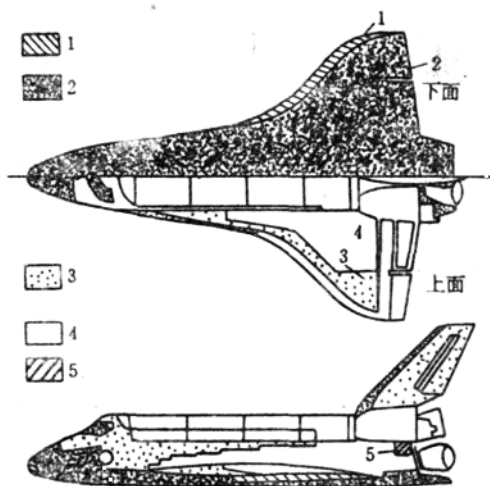


图 1.1 哥伦比亚号的热防护系统

- 1—强化碳·碳(RCC),表面色为灰色;2—高温用耐热瓦(HRSI);表面色为黑色;3—低温用耐热瓦(LRSI);表面色为近于淡黄奶油色的白色;  
4—弹性耐热层(FRSI);表面色为白色;5—玻璃或金属

密度仅为  $0.14\ \text{g}/\text{cm}^3$ ,轻而脆,但耐热、隔热性能却极优良。耐热瓦高、低温使用时,材质相同,但表面涂层有所不同。在航天飞机表面使用的高温耐热瓦(尺寸  $15\times 1.5\ \text{cm}^2$ 、厚  $1.3\sim 8.9\ \text{cm}$ )约 24000 块;低温耐热瓦(尺寸  $20\times 20\ \text{cm}^2$ 、厚  $0.5$

~2.5 cm)约 7000 块;总计有 31000 块,全机表面覆盖率约 70%。

1982 年完工的轨道 2 号和挑战者号航天飞机中,部分耐热瓦材料作了些改进,加入 80%纯硅纤维和 20%硼纤维作为混合增强型复合材料。而且,在温度低于 370 °C 部分,改贴了耐热尼龙纤维布。通过飞行实验证实,耐热复合材料技术确已过关,保障了航天飞机的顺利飞行。

### 1.1.2 新能源技术的材料问题

1973 年世界受到第一次石油冲击,人类赖以生存的能源基础动摇起来。技术发达国家,尤其日本作为“能源小国”对新能源的开发极为关注,日本通产省工业技术院的“阳光普照”计划即是其中的一个典型例证。

新能源技术,如受控核聚变、太阳能利用、地热发电、磁流体发电、氢能贮存与运输等方面的发展,很大程度上取决于新材料研制和开发的成功。

原子能发电站的核心是利用核分裂能的核分裂炉,技术的发展出现了轻水炉以及高速增殖炉等,但这些发展的关键主要是安全性问题,而亟待解决的首要问题还是材料。高速增殖炉中管子要承受异常大量的中子照射,还要和化学性能活泼的钠接触等。目前使用添加少量钼的 316 不锈钢,但在此非常苛刻的环境下,寿命是十分令人担心的问题。

太阳能是目前人类受惠最大的自然资源,而太阳能的人工利用,从太阳能热水器、太阳能电池发展到太阳能发电站(如 80 年代,日本在香川县建造的输出 1000 kW 的实验站),进展无不充满了艰辛。太阳能是低值能源,只能达到

1kW/m<sup>2</sup>，而目前的转换效率只有10%。要大幅度提高发电效率，必须从集热体、半导体材料方向进行改良，但目前还是大难题。

磁流体(MHD)发电是提高热效率的新能源技术。MHD发电是一种使慢电流体高速度通过强磁场发电的方式(图1.2)，若与蒸汽透平复合发电可使综合热效率提高到55%以上，相对于传统火力发电(热效率最高40%)，在能源利用方面产生了飞跃。因为要使用约2700℃的高温燃烧气体，开发

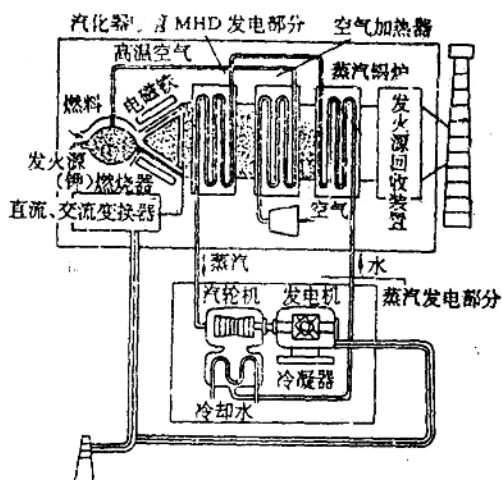


图1.2 MHD发电站的组成

热学强度功能陶瓷材料成了该项技术的关键。美国(1972年)、西德(1974年)、日本(1978年)都已把陶瓷发动机的研究列入国家计划并得到大力推进。目前开发的赛亚纶(Sialon)材料——氮化硅、氮化铝和氧化铝混合粉末，1700℃高温加压

烧结制品高温强度、耐磨损性、耐腐蚀性等性能良好,但耐热冲击性能、可靠性、构件的大型化和复杂形状化方面还存在不少问题。

在氢能技术方面,正在研究不以气或液态氢,而以金属氢化物的形式贮存和运输。贮存时不需要笨重的气缸和钢瓶,而且可以节省液化所需的大量能量。目前,日本重化学工业公司用高浓度镧的混合稀土制成了廉价、高效能的贮氢合金,其中 $Mg_2Ni$ 系列贮氢能力达到每公斤 409 l,此种合金特别适用于低、中温度热能量转换系统。

### 1.1.3 信息工程与电子材料

回顾一下 80 年代电子学领域的动向,可以看出信息工程中电子材料所起的重要作用。在最近的高度信息化时代,光电子机器、系统与计算机起着主要的作用。在光电子领域方面,主要致力于研制图像、数据的大容量传送、显示、记录、模式识别等光通信系统和输入输出终端设备等。例如,对于低损耗光纤、红外检测器件、化合物半导体激光器和传真、硬复制、大屏幕显示等,电子材料的开发是关键。在计算机领域中,正在进行高速与大容量存储器的研究开发。硅半导体集成电路存储器的研究与磁盘和磁泡存储器的研制并行进行,超大规模集成电路的实现也为期不远了。

存储器是计算机的主要部件,而新型存储器材料的问世则伴随着存储器的变迁,同时引起计算机运算速度与容量的飞跃。由图 1.3 可看出主要存储器的研制与应用过程。

存储器的变迁大致可分为四个阶段。第一阶段(1955 年前后),最初的商用计算机使用的存储器为水银延迟线。这种



存储器不适合大容量化,即使能达到大容量化,从发出指令到实际工作的存取时间也很长,因此,未得到广泛使用。阴极射线管存储器是将电子束存储到荧光屏上的电荷用靠近的平面

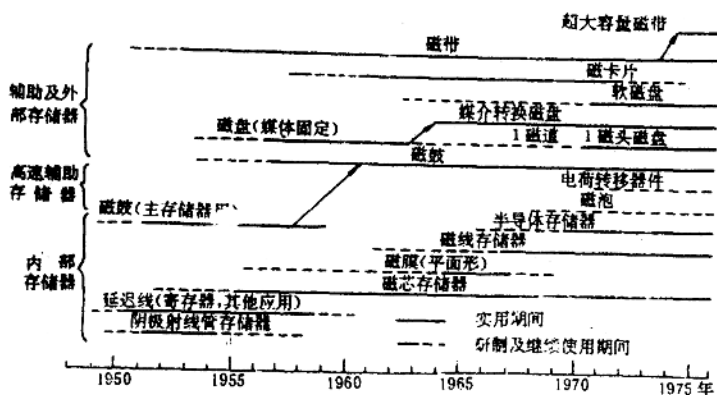


图 1.3 存储器的变迁

电极进行存取的存储器,但寿命、可靠性和价格较差。磁鼓存储器是利用软磁材料的磁化状态来存取信息的存储器,在中、小型计算机中,为提高存取速度,磁鼓的转速达 10000 r/min 以上,显然不可能运用于高速、大型计算机中。

第二阶段(1963年前后),具有方形磁滞特性的铁氧体磁芯出现,产生的磁芯存储器容量和速度都大约提高了 10 倍。在此期间研制的坡莫合金磁性薄膜,磁化逆转速度更快,已用于存储计算机中,具有高速性和非易失性的特点。1970年前后,由于磁盘的实用化,计算机成为文件存储的中心,对于信息的集合可进行随机存取。磁盘存储器是利用圆盘基片上涂敷氧化铁粉而制成的,磁头在旋转盘面上一定距离上浮动,沿