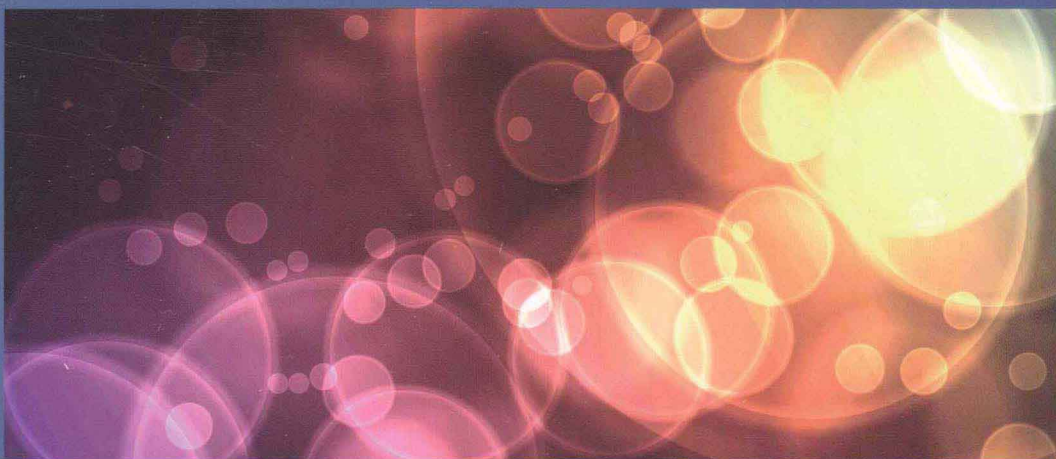


新材料新工艺新技术丛书



智能材料技术

ZHINENG CAILIAO JISHU

主编 孙 敏 冯典英

执行主编 张玉龙 石 磊

副主编 李树虎 黄晓霞 杨振强 王敏芳 官周国



国防工业出版社

National Defense Industry Press

新材料新工艺新技术丛书

智能材料技术

主 编	孙 敏	冯典英	
执行主编	张玉龙	石 磊	
副 主 编	李树虎	黄晓霞	杨振强
	王敏芳	官周国	

国防工业出版社

· 北京 ·

内 容 简 介

本书重点介绍了智能压电材料、智能磁致伸缩材料、智能形状记忆材料、智能流变体、智能凝胶和智能光导纤维等材料的基础知识、制备方法、性能、应用等内容,并按照简介、制备方法、性能与效果的编写格式,逐一介绍了每一材料实例。本书可供材料研究、产品设计、制造加工、管理营销和教学人员选读,也可作教材使用。

图书在版编目(CIP)数据

智能材料技术/孙敏,冯典英主编. —北京:国防工业出版社,2014.1

(新材料新工艺新技术丛书)

ISBN 978-7-118-08587-7

I. ①智… II. ①孙… ②冯… III. ①智能材料—材料技术 IV. ①TB381

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 288360 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

涿中印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 22 1/2 字数 555 千字

2014 年 1 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—2000 册 定价 78.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422

发行传真:(010)68411535

发行邮购:(010)68414474

发行业务:(010)68472764



本书编委会

主 编：孙 敏 冯典英

执行主编：张玉龙 石 磊

副 主 编：李树虎 黄晓霞 杨振强 王敏芳 官周国

编 委 （排名不分先后）：

孔祥海	马 源	王四清	王国义	王敏芳
王 超	王建江	冯典英	石 磊	厉 宁
刘乃环	刘向平	刘志成	刘宝玉	刘俊聪
刘朝辉	许劲松	齐 昕	朱洪立	孙英富
孙德强	闫惠兰	任 滨	陈跃如	汪业福
杜仕国	李旭东	李迎春	李宏伟	李 丽
李树虎	李 萍	李桂变	李桂群	杨 耘
杨振强	杨晓冬	张文栓	张玉龙	张用兵
张冬梅	张宝东	张德琪	张 蕾	邵颖惠
吴建全	周 力	周敏华	官周国	段金栋
郝英华	姚春臣	赵媛媛	郭 毅	姜 萍
唐 华	高 岩	陶文斌	盖敏慧	窦 鹏
黄晓霞	黄 晖	崔 英	曹根顺	普朝光
路香兰	潘士兵	穆卫军	薛维宝	戴均平
刘忠刚				

前 言

智能材料构想源于仿生学,目的是为了制取类似于生物体材料结构和功能的一种材料体系,其显著特点是能感知并检测外界或内部刺激温度,并能响应环境变化,且对响应加以控制,反应敏捷而恰当合适,在外部刺激消除,能迅速回复到原始状态。构成这种材料结构与系统的基础材料主要有压电材料、磁致伸缩材料、形状记忆材料、电磁流变体、智能凝胶和光导纤维等,用这些基础材料制成传感器、制动器、处理元件及执行元件,再埋入树脂基复合材料结构中就形成智能结构系统。这是材料科学在经历松散型材料,如金属材料、无机非金属材料和高分子材料,到复合和杂化材料后,又一飞跃性发展。将异种材料间不分界的整体融合成一体材料是智能材料的又一明显特点,也是 21 世纪材料科学发展的重点和热点,为此世界各国均斥巨资,研究开发智能材料,取得了长足发展。

为了普及智能材料的基础知识,推广并宣传智能材料技术研究与应用成果,山东省兵工学会和中国兵工学会非金属专业委员会组织编写了《智能材料技术》一书,全书共 7 章,较为详细地介绍了智能压电材料、智能磁致伸缩材料、智能形状记忆材料、智能流变体、智能凝胶和智能光导纤维等材料的基础知识、制备方法、性能、应用等,并按照简介、制备方法、性能与效果的编写格式,逐一介绍了每一材料实例。

本书突出实用性、先进性和可操作性,理论叙述从简,侧重于用实例和实用数据说明问题,结构层次清晰,语言简练,由浅入深,循序渐进。本书信息量大,数据可靠,且图文并茂。若本书的出版发行能对我国的智能材料研究与应用起到促进作用,作者将感到十分欣慰。

由于水平有限,书中不妥之处,在所难免,敬请批评指教。

作 者

2012 年 8 月

目 录

第一章 概述	1
第一节 简介	1
一、智能材料的概念与范畴	1
二、智能材料的分类	2
三、智能材料的特点	3
四、开发智能材料的作用与长远意义	4
第二节 智能材料结构与系统	6
一、智能材料结构与系统用基础材料	6
二、智能结构与系统	11
三、智能材料系统与结构的应用	15
第二章 智能压电材料	20
第一节 简介	20
一、压电材料的种类、结构和主要性能	20
二、压电材料在智能材料系统中的作用	21
三、应用	23
四、智能压电材料系统和结构的发展前景	24
第二节 压电陶瓷	25
一、压电陶瓷的基础	25
二、压电陶瓷材料	31
第三节 压电聚合物	39
一、压电聚合物的基础	39
二、聚偏氟乙烯(PVDF)压电塑料	47
三、芳香族聚脲压电塑料	48
第四节 压电复合材料	52
一、简介	52
二、压电陶瓷/聚合物复合材料的设计	53
三、压电陶瓷/聚合物复合材料的制备工艺	55
四、压电陶瓷/聚合物复合材料的性能	57
五、几种典型的压电复合材料	60
第三章 智能磁致伸缩材料	65
第一节 智能磁致伸缩材料的基础	65
一、简介	65

二、国内外磁致伸缩智能材料研究现状	65
三、磁致伸缩智能材料的应用	66
第二节 智能磁致伸缩合金	69
一、超磁致伸缩合金	69
二、铁镍基高温磁致伸缩合金	72
三、 $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ 磁致伸缩合金	74
四、超磁致伸缩合金 Tb Dy Fe	76
五、磁致伸缩 $\text{Dy}_{0.65}\text{Tb}_{0.25}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_x$ 合金	84
六、多晶稀土—铁系超磁致伸缩合金棒材	85
七、稀土超磁致伸缩合金	87
第三节 电致伸缩陶瓷	88
一、简介	88
二、电致伸缩陶瓷——PMN	90
三、PZN—PT—PMN 电致伸缩陶瓷	93
四、BLTZ 电致伸缩陶瓷	95
五、电致伸缩陶瓷致动器	96
第四章 智能形状记忆材料	101
第一节 研究与发展现状	101
一、形状记忆合金	101
二、形状记忆陶瓷	104
三、形状记忆聚合物	107
第二节 形状记忆合金	108
一、基础知识	108
二、镍钛形状记忆合金	111
三、铜基形状记忆合金	134
四、铁基形状记忆合金	144
五、金属间化合物形状记忆合金	146
六、形状记忆合金薄膜	152
第三节 形状记忆陶瓷	158
一、形状记忆陶瓷材料	158
二、正铈酸镧形状记忆陶瓷	161
三、 Ce—Y—TZP 形状记忆陶瓷	163
第四节 形状记忆聚合物	165
一、基础知识	165
二、已批量生产应用的形状记忆聚合物品种与性能	171
三、形状记忆纤维增强高分子复合材料	178
四、可降解形状记忆聚合物	182
五、电活性聚合物	184

第五章 智能流变体	192
第一节 电流变体	192
一、基础知识	192
二、电流变体的品种与特点	201
三、电流变体的研制实例	206
第二节 磁流变体(液)	218
一、简介	218
二、磁流变体的组分设计与制备	224
三、磁流变体的研制	228
第三节 电磁流变体	234
一、简介	234
二、制备方法与性能影响因素	235
三、电磁流变体的应用	237
第六章 智能凝胶	244
第一节 基础知识	244
一、智能凝胶的发现与发展	244
二、凝胶的定义与分类	245
三、凝胶的性质	245
四、智能型凝胶的应用	249
第二节 智能高分子凝胶	250
一、智能高分子凝胶的品种与特点	250
二、N-异丙基丙烯酰胺系共聚及互穿智能凝胶	251
三、微波等离子体引发合成 P(AMPS/NIPA) 智能凝胶	254
四、壳聚糖基智能凝胶	256
五、PVCF 中空纤维智能凝胶膜	261
六、聚乙烯吡咯烷酮半互贯网络智能凝胶	263
七、纳米金/智能凝胶复合物	265
八、钾离子响应型单分散智能凝胶微球	266
九、智能凝胶微机械元件的设计	268
第三节 刺激响应型有机小分子凝胶	270
一、简介	270
二、刺激响应型有机小分子凝胶的类型与特性	271
第七章 智能光导纤维	287
第一节 智能光纤的要求	287
一、对智能光纤的技术要求	287
二、智能材料中的特种光纤	288
三、智能材料结构中光纤传感器的结构及特点	290
四、研究与发展方向	292
第二节 玻璃光纤	293

一、石英玻璃光纤	293
二、氟化物玻璃光纤	301
三、硫系玻璃光纤	315
第三节 塑料光纤	328
一、简介	328
二、塑料光纤纤芯材料	332
三、塑料光纤制备技术	341
四、塑料光纤的性能	348
五、塑料光纤的应用	350
参考文献	352

第一章 概 述

第一节 简 介

一、智能材料的概念与范畴

智能材料的构想源自仿生,目标是要获得具有类似生物材料的结构及功能的“活”材料系统。它能够感知外界环境的刺激或内部状态所发生的变化,通过材料自身的信息处理和某种反馈机制,能实时地改变材料自身一个或多个性能参数,作出恰当的响应,同变化后的环境相适应。有些功能材料可以感知环境变化或执行某种驱动指令,但是其自身不具备信息处理和反馈机制,不具备顺应环境变化的自适应性,称为机敏材料,它是智能材料的低级形式。智能材料则具有顺应环境条件变化的一些特性,如信息选择性,结构和功能互补性,行为开关性,以及自诊断、自修复、自增强等。迄今为止,许多人对材料是否能真正具有智能存有疑问,但只要想一想最简单的、具有低级智能属性的材料——变色眼镜片,我们就可相信,赋予材料以智能,至少是部分智能属性,并非幻想。

有关智能材料的研究刚刚开始,定义尚不统一,但其内涵一般应包括:

- (1) 具有感知功能,能检测并可识别外界(或内部)的刺激强度,如应力、应变、热、光、电、磁、化学或核辐射等。
- (2) 具有驱动特性及响应环境变化功能。
- (3) 能以设定的方式选择和控制响应。
- (4) 反应灵敏、恰当。
- (5) 外部刺激条件消除后,能迅速回复到原始状态。

因此,智能材料应具备感知、处理和驱动三个基本要素。由于现有的单一均质材料通常难以具备多功能的智能特性,因此,往往需要两种或几种材料的复合,构成一个智能材料体系。这是复杂材料体系的复合,它的设计、制备、加工及结构和性能表征均涉及材料科学中最前沿的领域,集中反映和代表了材料科学的最高水平和最新发展方向。

纵观材料的发展,经历了松散型材料如金属材料、无机非金属材料和高分子材料,到复合和杂化型材料如金属基、陶瓷基和高分子复合材料及生物杂化材料,进而为异种材料间不分界的整体融合型材料,而智能材料的研究与开发是试图将软件功能(传感、处理及执行功能)引入材料不同层次的结构中。智能材料是受集成电路技术启迪而构思的三维组件模式的融合型材料,是在原子、分子水平上进行材料控制,于不同的层次上自检测、自判断、自结论和自指令、自执行所设计出的新材料。这意味着信息科学与材料科学的融合,它体现了工业材料的真正革命。众所周知,细胞为生物体材料的基础,而细胞本身就是具有传感、处理和执行三种功能的融合材料,故它可作为智能材料的蓝本。此外,智能材料的发展和构思也具有仿生学的特性。

二、智能材料的分类

智能材料是最近几年才出现的新型功能材料,它的研究呈开放和发散性,涉及的学科包括化学、物理学、材料学、计算机、海洋工程和航空等领域,其应用范围广阔,目前常按照组成智能材料的基材来划分。

1. 金属系智能材料

金属系智能材料,主要指形状记忆合金材料(SMA),形状记忆合金是一类重要的执行器材料,可用其控制振动和结构变形。形状记忆是热弹性马氏体相变合金所呈现的效应,金属受冷却、剪切由体心立方晶格位移转变成马氏体相。形状记忆就是加热时马氏体低温相转变至母相而回复到原来形状。

最近,超磁致伸缩材料作为稀土功能材料引起了人们的广泛注意。物体在磁场中磁化时,其长度发生伸长或缩短的现象,即磁致伸缩现象。

2. 无机非金属系智能材料

无机非金属系智能材料主要包括压电陶瓷、电致伸缩陶瓷、电(磁)流变体等。

3. 高分子系智能材料

由于人工合成高分子材料的品种多、范围广,所形成的智能材料因此也极其广泛,其中智能凝胶、药物控制释放体系、压电聚合物、智能膜等是高分子智能材料的重要体现。

有些智能材料如形状记忆材料,既可以是金属系形状记忆合金,又可以是形状记忆陶瓷,也可以是形状记忆聚合物,既有磁致伸缩合金,也有磁致伸缩陶瓷。因此,也有从智能材料的自感知、自判断和自结论、自执行的角度出发,分为自感知智能材料(传感器)、自判断智能材料(信息处理器)以及自执行智能材料(驱动器)。

4. 传感器用智能材料

(1) 压电体。压电体是一个材料族。这种材料在电场作用下,体积产生变化。在可供智能结构选用的压电体中,压电晶体因脆性给制造和使用带来了困难。纤维形态的压电材料因很容易与复合材料制造过程相结合,适宜于自动化生产,很有吸引力,但目前压电纤维还达不到足够的长度,难以在实际结构中应用。压电陶瓷可以机械加工成各种形状,并具有良好的强度和刚度、抗撞击和频宽特性。压电聚酯薄膜不如压电陶瓷好用,效率也不高,但更容易埋置在复合材料层压板中。

由于高温可以破坏这些材料的压电特性,因此在制造过程中,必须把温度保持在居里温度($200^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$)以下。

(2) 应变仪。电阻应变仪是简单、廉价、应用技术成熟的传感器。它们一般用于测量制造后的结构表面各点的应变,不适合自动化制造技术。若用同一材料制成丝状应变仪,就能适合自动化生产。

(3) 光导纤维。光导纤维是最有前途的智能结构传感器。由于光纤直径小,很容易适应复合材料的自动化生产,此外,光纤埋在复合材料结构中对结构的强度和刚度几乎没有影响。同一个光纤传感器可起两个作用,在复合材料结构固化时,可用于监控固化质量,在固化后,可作为应变传感器。

5. 驱动器用智能材料

(1) 压电体。驱动器用压电体与上面所介绍的传感器用压电体材料相同,主要适用于高

频和中等行程的控制,可以对智能结构进行主动控制。

当应用系统通电给压电陶瓷时,压电陶瓷改变自身尺寸,而且形状速度之快是形状记忆合金所不能比拟的。目前,压电陶瓷驱动器已应用于:各种光跟踪系统,自适应光学系统(如激光陀螺补偿器),机器人微定位器,磁头,喷墨打印器和扬声器等。因为压电陶瓷和压电聚合物对于所加应力产生可测量的电信号,很适合做传感器用。常用于触觉传感器,可识别布莱叶盲文字母,并可区分砂纸级别,PVDF(聚偏二氟乙烯)膜作为机器人触觉传感器,能感知温度压力。

(2) 伸缩性陶瓷。可分为电致伸缩性陶瓷和磁致伸缩性陶瓷,它们根据所加电场和磁场的变化而改变体积。电致伸缩性陶瓷适合能量要求低的高频和低撞击应用,磁致伸缩性陶瓷对能量要求高。

(3) 形状记忆合金。形状记忆合金是理想的驱动器,因为它被加热到奥氏体温度时,可以自行恢复到它原来的形状。形状记忆合金通常以细丝状态用于智能结构,它主要适合于低能量要求的低频和高撞击应用。

(4) 电流变液。电流变液是在电位差作用下,黏度发生显著变化。它可以作为空间结构用驱动器,用于结构减振;填充在复合材料的直升机旋翼叶片内腔中用来控制旋翼刚度,达到减振目的。

三、智能材料的特点

1. 智能材料的特征

设计智能材料(系统)的指导思想包括两方面:一是材料的多功能复合;二是材料的仿生设计。基于这些原因,智能材料(系统)具有或部分具有下列智能功能和生命特征。

(1) 传感功能:能感知自身所处的环境与条件,如负载、应力、应变、振动、热、光、电、磁、化学、核辐射等的强度及其变化。

(2) 反馈功能:可通过传感网络,对系统输入与输出信息进行对比,并将其结果提供给控制系统。

(3) 信息识别与积累功能:能识别传感网络得到的各类信息并将其积累起来。

(4) 思考功能与预见能力:能在过去经验积累的基础上,对来自传感网络的种种信息进行分析,并预计未来将出现的情况。

(5) 响应功能:能根据外累环境和内部条件变化,适时动态地做出相应的反应,并采取必要行动。

(6) 自诊断能力:能通过分析比较系统在目前与过去的情况,对诸如系统故障进行判断。

(7) 自修复能力:能通过自繁殖、自生长、原位复合等再生机制,来修补某些局部损伤或破坏。

(8) 自适应:对不断变化的外部环境和条件,能及时地自动调整自身结构和功能,并相应地改变自身的状态和行为,从而使材料系统始终以一种优化方式对外界变化作出恰如其分的响应。

2. 智能材料与机敏材料的区别

智能材料是一种能从自身表层或内部获取关于环境条件及其变化信息,进行判断、处理和作出反应,以改变自身结构与功能,并使其很好地与外界协调,具有自适应性的材料系统。或

者说,智能材料是指在材料系统或结构中,可将传感、控制和驱动三种职能集于一身,通过自身对信息的感知、采集、转换、传输的处理,发出指令,并执行和完成相应动作,从而赋予材料系统或结构健康自诊断、工况自检控、过程自监控、偏差自校正、损伤自修复与环境自适应等智能功能和生物特征,以达到增强结构安全、减轻构件重量、降低能量消耗和提高整体性能之目的的一种材料系统与结构。

智能材料的基础是功能材料。功能材料通常可分为两大类:一类称为敏感材料或感知材料,主要针对来自外界或内部的各种信息的强度及变化,诸如负载、应力、应变、振动、热、光、电、磁、化学和核辐射等具有感知能力的材料;另一类称为驱动材料,对在外界环境或内部状态发生变化时,对之作出适当的反应并产生相应动作的材料,可用来制成各种执行器(驱动器)或激励器。

兼具敏感材料与驱动材料之特征,即同时具有感知与驱动功能的材料,称为机敏材料(图 1-1(a))。

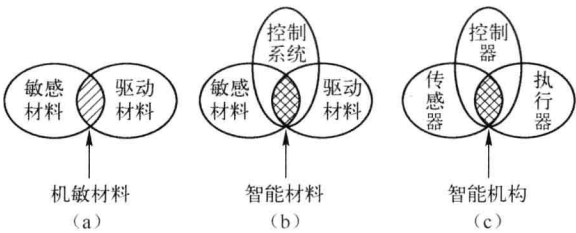


图 1-1 智能材料与结构

但是机敏材料对于来自外界和内部的各种信息,不具有处理功能和反馈机制,不能顺应环境条件的变化及时调整自身的状态和功能。而智能材料在这一点上正好弥补其不足。

简言之,智能材料是特殊的,或者说具有智能功能的功能材料。它通常不是一种单一的材料而是一个材料系统,或者确切地说,是一个由多种材料系统组元、通过有机地紧密复合或严格地科学组装而构成的一体化系统,可以说,智能材料是机敏材料与控制系统相结合的产物;或者说是敏感材料、驱动材料和控制材料(系统)的有机合成。就本质而言,智能材料也就是一种智能机构,它是由传感器、执行器和控制器三部分组成的(图 1-1(c))。

智能材料是材料科学向前发展的必然结果,是信息技术融入材料科学的自然产物,它的问世,标志和宣告了第五代新材料的诞生,也预示着在 21 世纪将发生一次划时代的材料革命。

智能材料与结构的出现首先为了适应未来空间大战的需要,在航天领域率先开展研究。自 20 世纪 80 年代后期以来研究范围已扩展到航空、船舶、交通工具、建筑、桥梁等领域。研究范围之广、发展速度之快超过了有限元法问世以后的盛况。智能材料系统的研究在世界范围内已成为材料科学与工程领域的热点之一,甚至有人把 21 世纪称为智能材料世纪。

四、开发智能材料的作用与长远意义

开发智能材料与结构,无论对于科学技术的进步,还是促进国民经济的发展,都具有重大的战略意义。

由于智能材料与结构是一门多门类、多学科交叉的科学,它与物理学、材料学、力学、电子学、化学、仿生学、生命科学、控制理论、人工智能、信息技术、生物技术、计算机技术、材料合成

与加工等诸多的前沿学科及高新技术密切相关,因此,它一旦有所突破,便会导致众多学科基础理论创新和许多领域的技术变革,必将大大推动国家科学技术的进步和综合实力的提高,其与相关学科间关系如图 1-2 所示。

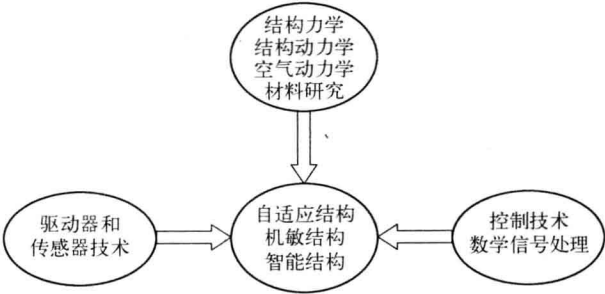


图 1-2 智能结构研究及相关学科

智能材料与结构具有十分重要的现实用途和极为广阔的应用前景。无论从高精尖的宇宙探索还是普通的日常生活,智能材料与结构都具有极为重要的作用。在各种关键装备设施及大型重要工程中,都能够在线、动态、及时主动地“感知”自身的受力及冲击、振动、温度、裂纹变化情况,以及受损伤变化程度等。它可通过预警、自适应调整、自修复补救等方式,预报乃至消除危害,从而极大地提高结构的安全性和可靠性,以避免灾难性事故的发生,其必将导致现行结构安全监控概念的根本性变化,也将引起一场关于工程结构设计思想的深刻变革。

在航空、航天领域对于智能材料的需求与开发更为迫切,近年来世界发达国家的研究主要致力于未来空间的应用,如先进飞行器、运载火箭和大型空间站等。智能结构研究进展与比较如图 1-3 所示。早在 1985 年,美国空军就已把智能材料作为保证美国武器装备在 21 世纪处在领先地位而大力发展的关键技术之一,美国国防部也把智能材料列入先进材料项目之中,随

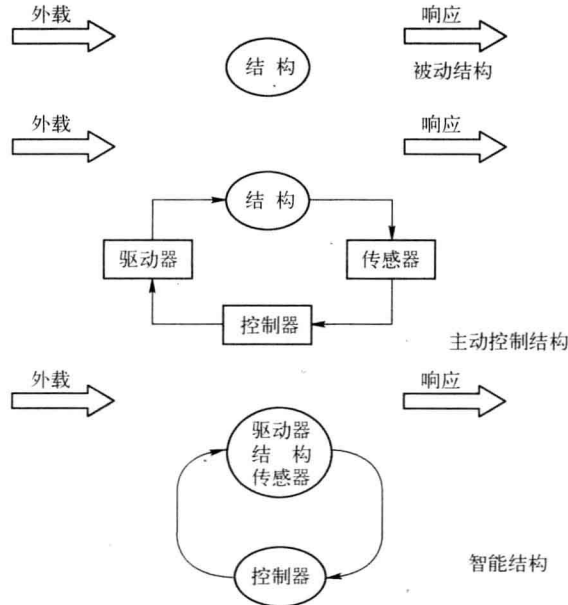


图 1-3 智能结构与普通结构的比较

着对飞机职能的要求越来越多,相应附加的电子设备也在剧增,因此,在设计电子设备时就要考虑空间和重量。此外,电子设备安装需要加强结构及铺设导线,又额外增加许多重量,使飞机内部更加拥挤。智能材料与结构是将传感器阵列,接收器及发射器等埋嵌在复合材料中,使飞机的结构与强度、环境测量系统、电子跟踪系统、光电侦察及反侦察系统集成在一个整体中,不但减轻了飞机重量,还提高了飞机的安全性和生存力。

第二节 智能材料结构与系统

一、智能材料结构与系统用基础材料

迄今为止,人们尚未研制出具有完善智能功能与生命特征的智能材料,但这并不意味着智能材料是难以实现的梦想。恰恰相反,近年来,由于各国科技人员的共同努力,已成功研制出不少具有部分智能特性的智能材料系统,并已得到实际应用。

随着研究工作的深入,可用于构建智能材料系统的基础材料正在不断丰富和逐渐完善。目前,国内外现已研制成功并实现了商品化的该类材料有两类。一是形状记忆材料、磁致伸缩材料、功能凝胶等,可用作智能材料系统中的驱动器材料(即执行器材料)。由于这些材料可根据温度、电场或磁场的变化来改变自身的形状、尺寸、位置、刚性、频率、阻尼、内耗或结构,因而对环境具有自适应功能。另一类是光导纤维、压电陶瓷、压电高分子、应变合金及其他特种传感器材料,可用作智能材料系统中的传感网络材料,其中,尤以光导纤维最为重要。下面就上述各种关键基础材料作一简介。

(一) 压电材料

压电材料在受到应力作用时会产生电荷分布,同样在压电材料上外加电压时,会发生形变,成为逆压电效应,因此压电材料既可做传感材料又可做执行材料。压电材料分为陶瓷压电材料(如石英(SiO_2)、钛酸钡等)和有机聚合物压电材料(如偏聚二氟乙烯树脂)。在同样单位应力作用下,有机聚合物压电材料产生的电场强度要比陶瓷压电材料大若干倍,同时具有较优良的加工性能,制备智能材料不受形状的限制,因此有机聚合物压电材料更适合制备智能材料。

压电陶瓷还可以像制作玻璃纤维一样制作压电陶瓷纤维,这种压电陶瓷纤维可与聚氨酯复合制成热释电复合材料、电光复合材料以及半导体铁电纤维。压电纤维的主要应用就是制成压电复合材料,集传感与驱动于一体。图1-4是这种结构的示意图。

这种主动式复合压电材料主要用在飞机、建筑、运动体的减振上,还可制成噪声阻压板用在无回声腔和无回声室内。

(二) 伸缩材料

磁致伸缩材料近几年作为一种高科技新型功能材料得到了迅速发展。

铁磁或亚铁磁物质磁化后,磁化强度发生变化时,材料的大小也随之改变。如果磁化的改变是外磁场的变化引起的,这种大小的改变就称为磁致伸缩。磁致伸缩的产生是由于材料在居里点以下发生自发磁化,

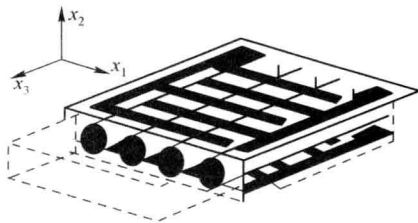


图1-4 压电纤维结构的示意图

形成大量磁畴,在每个畴内,晶格都发生形变,其磁化强度的方向是自变形变的一个主轴。在没有外磁场情况下,各磁畴的磁化方向是随机取向的,故不显示宏观效应。在有外磁场时,大量磁畴的磁化方向趋于与外场一致,于是宏观上产生形变,出现磁致伸缩现象。如果磁畴内磁化强度方向是自变形变的长轴方向,材料在外场方向将伸长,即正磁致伸缩,如果是短轴方向,材料在外场方向将缩短,即所谓的负磁致伸缩。磁致伸缩大小可用磁致伸缩系数 $\lambda = \Delta l/l$ (相对伸缩量)来表示。

一般的单晶体或准单晶体磁致伸缩材料,其磁致伸缩是各向异性的,磁晶有效各向异性常数 K 通常很大,而磁致伸缩系数很小(仅为百万分之几),要达到饱和磁致伸缩值所需的外磁场很大。为此,发展了多晶超磁致伸缩材料,如 $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_{2-x}$ 三元合金系列。这种合金是由无数微小晶粒无序排列组成,在室温下有效各向异性常数 $K=0$,呈现了磁致伸缩的各向同性。它在外磁场的作用下所产生的磁致伸缩系数比镍和压电陶瓷分别大 10 倍~100 倍和 5 倍~10 倍。这种稀土—铁的磁致伸缩材料具有磁致伸缩值大、机械响应快、功率密度高等特点,可被用于声呐系统、大功率超声器件和工业超声设备方面,是一种新型稀土功能材料,是人们研究的热点。

稀土—铁系磁致伸缩材料是金属间化合物,材料脆,使制造、成型加工及实用化存在许多困难。尽管国外 20 世纪 70 年代就研制出这种稀土—铁系磁致伸缩材料,但只是到了 20 世纪 80 年代中后期,由于工艺改进,才使该材料得到了实际应用。

目前,能提供实用的商品也只有少数几个发达国家,国内也已经制得了直径 $\phi 5\text{ mm} \sim \phi 20\text{ mm}$,长 $L=150\text{ mm}$ 的 $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_{1.9}$ 磁致伸缩多晶、定向晶棒。定向晶棒定向结晶后,磁致伸缩得到显著增加,达到了国际上实用的商品化的水平。

热处理是提高磁致伸缩值的有效而主要的方法,首先将纯度为 99.9% 的 Tb、Dy 和 Fe 的原材料按合金成分为 $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.9}$ 配比,在真空感应炉中熔炼并浇注成 $\phi 10\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ 的母合金试样棒,然后将试样棒装在高梯度定向凝固装置中(它具有双区加热及液态金属冷却系统),重熔并向下抽拉以实现定向凝固,其中定向温度为 1370°C ,抽拉速度为 $2\text{ mm/min} \sim 18\text{ mm/min}$,最后把定向凝固后的试样棒进行热处理(温度 $850^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$,时间为 $1\text{ h} \sim 8\text{ h}$,炉冷)。所有高温操作均在真空充 Ar 条件下进行。实验结果表明:对定向凝固后的试样棒进行热处理,磁致伸缩性均有不同程度提高。理想热处理工艺,可将磁致伸缩值提高约 24%。

压力对材料磁致伸缩的影响也是显著的。当然,除磁致伸缩合金外,也有磁致伸缩性陶瓷,后者对能量要求高。

(三) 形状记忆材料

形状记忆材料分三种类型:形状记忆合金、形状记忆陶瓷和形状记忆薄膜。

1. 形状记忆合金

形状记忆合金是最早研究的一种材料,它的操作功能主要分为五个方面,下面以形状记忆弹簧为例来说明。

(1) 单程记忆效应。在低于 M_f 温度之下时,加压力样品变形,去掉压力时不能完全恢复,当加热到 A_f 之上时残存的形变才能恢复(图 1-5)。

(2) 双程记忆效应。如图 1-6 所示,当温度冷却到 M_f 之下时自发的形变产生($A \rightarrow B$),当温度再升到 A_f 之上时形变恢复($B \rightarrow C$)。

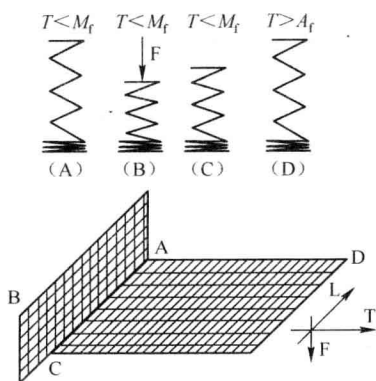


图 1-5 单程记忆效应

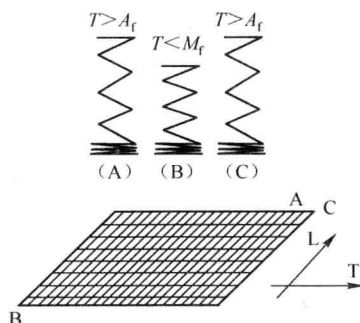


图 1-6 双程记忆效应

(3) 形状恢复应力。如图 1-7 所示,在 M_f 温度之下样品受压变形从 A 到 B,去掉压力从 B 到 C,保持在位置上再加热,这时恢复应力产生。

(4) 做功状态。如图 1-8 所示,在 M_f 温度之下样品受压变形从 A 到 B,卸掉压力从 B 到 C,再加上重量 W,形变从 C 到 D,加热到 A_f 之上,形变应力产生并且做功从 D 到 E,这称为功输出。

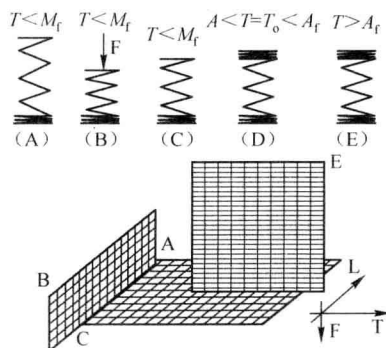


图 1-7 形状恢复应力

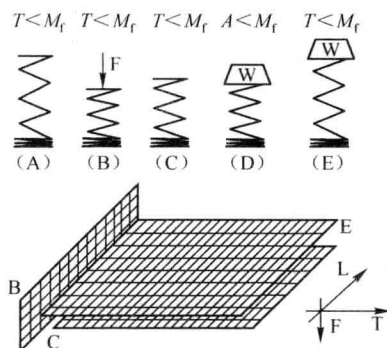


图 1-8 做功状态

(5) 超弹性或伪弹性效应。如图 1-9 所示,在 A_f 温度之上时,加较大压力时,样品变形从 A 到 B,当压力卸载后样品的形变又完全恢复。

形状记忆合金这些特有的功能与外界温度和内部的马氏体密切相关。从图 1-5 ~ 图 1-9 中还可看出从高温到低温的滞回线、应力—温度的关系、应力—压力的关系以及应力—压力—温度三者之间的关系。

目前虽然有许多形状记忆合金体系,但能够商品化的只有少数几个,如 Ni-Ti、Ni-Ti-Cu、Cu-Zn-Al 合金体系,接近商品化的 Cu-Al-Ni 和 Fe-Mn-Si 合金体系,而具有潜在应用的体系有 Ni-Al 和 Ni-Ti-Zr 合金体系,目前在制备或性能上还有一些缺陷。

在所有形状记忆合金体系中, NiTi 合金是最具使用价值的,有人做过数百万次的试验,发现其恢复性能仍然保持。

形状记忆合金作为机械执行器的主要优点如下:

① 机械结构简单、紧凑、安全,常见的结构有丝状和螺圈状。