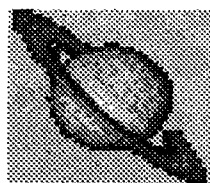


极具潜力的金属间化合物功能材料

厦门大学材料科学系 赵景泰 宋明虎

现代文明生活的各个方面,无不与能源联系在一起,但当前作为主要能源的天然气、石油和煤炭因长期大量开采而面临枯竭的危险。对于新清洁能源中取之不尽用之不竭的氢,还存在着一个很大的难题即氢气的贮存及运输。为此科学家们进行了艰苦的探索,最终将目光投向了一种崭露头角的化合物——金属间化合物。



1969年“阿波罗”号登月时,宇航员在月球上放置了一个半月型的天线,月地之间的信息就是通过它进行传输的。不过细心的观众会纳闷:这么大的天线,如何能够装在小小的登月舱里通过火箭发射上去呢?其实秘密也在于当时刚发明的一种金属间化合物材料。

众所周知,人类迄今所发现的元素中,有80%以上为金属元素和类金属元素,金属间化合物就是这些金属元素与类金属元素之间所形成的化合物,到目前为止已发现的金属间化合物有几万种,可以说是一个巨大的材料宝库。从材料性质和实际应用观点,人们通常将金属间化合物材料分为两大类:结构材料和功能材料。结构材料是以强度、韧性、刚度、耐磨性等力学性能为主要特征,用以制造以受力为主的结构件的材料;功能材料则是具有特殊物理性能、化学性能、生物性能等而主要用于功能器件的材料。除金属间化合物结构材料外,金属间化合物功能材料也日益得到重视,在一些特殊领域获得广泛应用。

金属间化合物功能材料是一类极具潜力的高科技材料,例如,高参数超导材料,磁性材料,贮氢材料,形状记忆材料,电磁屏蔽材料,吸波材料,发光材料,热电子发射材料,耐高温、耐辐射和耐腐蚀涂料等。研究这类材料使其达到实际应用水平是目前一个非常活跃的领域。下面仅举几例以使我们了解金属间化合物功能材料有个粗浅了解。

1 磁性材料

金属间化合物磁性材料已经得到了广泛应用,它包括永磁材料,软磁材料,磁致冷材料,巨磁电阻材料,磁光材料,磁弹材料等。下面举两例说明。

1.1 永磁材料

1966年金属间化合物 SmCo_5 被发现具有极高的磁晶各向异性常数导致第一代稀土永磁体 SmCo_5 的诞生,从此开始了稀土基金属间化合物永磁体材料的研究开发。70年代和80年代相继研制成功第二代 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 型和第三代 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 稀土永磁体。在世界范围内,钕铁硼永磁体以大约30%的年增长率

迅速发展,我国则超过40%。在短短10多年中,稀土永磁体的应用已遍及电动机、电器仪表、电音设备、机械力矩装置,电子及离子束控制装置,医疗保健等领域。虽然我国稀土永磁体的产值和研究较好,但与世界先进水平相比仍有较大差距,主要表现在基本没有自己的知识产权(专利),产品性能差距较大,生产厂家多但规模小等。

1.2 磁制冷材料

随着金属超导体在磁悬浮列车、核磁共振成像仪(NMR-CT)、磁脑仪、磁心仪和超导发电机上应用的实用化或即将实用化,以及空间技术中光电遥感元件的冷却、微电子器件中超洁净低温冷凝真空泵的制作等,超低温环境必不可少。为生产和维持超低温环境,改进低温致冷技术和提高低温制冷效率已成为超导技术应用和一些高技术领域中的必要前提。磁致冷技术利用铁磁或顺磁物质在磁化与去磁时发生温度变化这一磁热效应来生成低温(利用磁性材料在磁有序和无序转变中的热效应形成循环制冷),具有效率高,体积小,可靠性高等特点,已越来越引起人们的关注。目前已知最有效的磁致冷物质是稀土化合物材料。1975年发现稀土金属间化合物 $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Rh}$ 在15K以下的低温区具有很大的磁比热异常,可作为低温磁致冷的候选者;1987年提出用 $\text{Er}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Ni}_2$ 、 $\text{Er}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ 、 Er_3Ni 和 ErNi 等稀土金属间化合物作为新的低温磁致冷材料。

随着人类环保意识的增强,温室效应这一严重问题日益得到重视,新一代金属间化合物制冷材料在国计民生中必将取代老一代产品。1976年首先采用金属Gd作为工作物质实现了室温磁致冷的实验,80年代以来对磁致冷工作物质开展了广泛的研究但磁熵变均低于Gd,1997年报道 $\text{Gd}_3\text{Si}_2\text{Ge}_2$ 化合物的磁熵变可高于金属一倍。现在人们正致力于这方面的研究和开发,高温磁致冷正一步步走向实用化。

2 超导材料

在我们目前所利用的能源中,电能占了很大的比例,但电能输送过程中的损耗是非常巨大的,如果能够采用超导材料导线输送电能,可以将能耗降低到几乎为零,这是人类的一个梦想。从本世纪初超导电性被发现的那一天起,人类就开始了研究和开发超导材料的应用。限制超导材料广泛应用的主要问题是超导转变温度太低,需要许多附加冷却设备,所以一直仅用于一些高科技领域,如现代医学设备等。进入90年代以来,金属间化合物超导体以其无可比拟的优点重新受到重视。在目前商业化超导材料中,金属间化合物仍然占绝大多数。已经发现了很多具有较高超导转变温度和较高临

界磁场并实用化的超导金属间化合物。90年代又发现了超导转变温度高于20K的 YNi_2B_2C 等新的四元化合物。在碱金属或卤素元素(A)与 C_{60} 所形成的化合物 $A@C_{60}$ 中有了更新突破,发现了超导转变温度高于40K的超导化合物。目前金属间化合物超导研究再一次成为热点。

3 贮氢材料

氢可以和很多金属形成化合物,最早发现的贮氢金属是铀和钛,但都没有实用价值。70年代人们发现有些金属间化合物具有比纯金属性能优越得多的贮氢性质,使得金属间化合物贮氢材料很快就进入了实用化阶段。目前开发应用的化合物系列主要有镧镍体系,钛铁体系,镁镍(铜)体系和混合稀土体系等。

作为未来主要清洁能源之一的氢能,其主要特点是利用太阳能电解水,大量取之于水,清洁地还之于水。贮氢材料不仅具有贮氢本领,还具有能量转换功能,利用它吸收、释放氢与温度、压力间的关系,实现化学能-热能-机械能之间的转换。利用合金的这种功能把生产中的余热能转变成化学能贮存起来,对于能源的有效利用是一件两全其美的事。国外已经实现了把贮氢材料应用在发动机上,在不久的将来可望实现无污染的氢能汽车等,具有非常广阔的前景。

另外,以贮氢材料为负极的新型二次电池具有较高的比能量,为镍-镉电池的1.5倍,可耐过充及过放电,充放电循环寿命达500次以上;工作电压可与镍-镉电池互换;无记忆性;性能大大优于镍-镉电池;用贮氢电极取代镉电极,可以避免有毒物质镉的污染,属于更新换代产品。日本预计2000年贮氢电池的产量将达到8.77亿只,我国也将达到3亿只。每只电池以8元计算,产值可达24亿元。在小型电池飞速发展的同时,大容量动力电池,特别是电动汽车用电池也迅速发展。贮氢合金大容量电池的发电量已达到12KW,发电效率高达70%~80%。为了解决能源紧缺和环境污染等社会现实问题,现在美国已有13个州决定,到2001年电动汽车至少达29万辆,日本和法国也有相应计划。预计汽车的动力有50%由贮氢电池提供。按目前一次充电可行驶200km的效果计算,一部电动汽车约需贮氢材料130kg,这将是一个巨大的市场。对于解决能源紧缺和环境污染等社会现实问题无疑是一大福音。

当前贮氢金属间化合物是许多国家研究的热门,新型贮氢材料不断涌现,应用领域也不断扩大,已成功地应用于贮氢容器、氢气净化、热泵、传感器、制动器、压缩机、蓄热装置及电池等。可以预料,在未来社会中,由于贮氢问题得到解决,氢能将在从生活到生产的各个方面得到广泛应用,从而成为未来社会新能源的支柱之一。

4 形状记忆材料

形状记忆合金是指某些金属间化合物材料因具有记忆形状的特性而成为一种智能材料。它们在某一温度下发生塑性变形后,当加热到一个较高温度时,就会恢复到变形前的原始状态。目前形状记忆合金主要分为镍-钛系、铜系、铁系合金等。已发现几十种金属间化合物具有形状记忆效应,其典型代表是TiNi化合物,其它还有许多二元和三元化合物。

形状记忆合金的可贵之处在于它是一种无疲劳的材料,

回忆-变形的本领可以反复使用500万次而不产生疲劳断裂,而且几乎可以100%恢复原状。形状记忆因具有这些新奇和异常的性能,有助于解决各种各样的难题,例如通气管道、输油管道、输水管道的防漏接头,电子装置中的密封件、连接器,用于医疗(脊柱矫形,断骨再接),热发动机等。

那个被阿波罗登月舱带到月球上的环行天线,就是用极薄的记忆合金材料先在正常情况下按预定要求做好,然后降低温度把它压成一团,装进登月舱带上天。放到月面上以后,在阳光照射下温度升高,当达到转变温度时,天线又“记起”自己的本来面目,变成一个巨大的半球。早在70年代初,美国就用形状记忆合金制作海军F-14舰载战斗机的油压接头,至1993年已用150万只,无一例事故,因此,美国规定今后的新型飞机油压管接头一律采用形状记忆合金,并已在潜艇舰艇方面推广。俄国、日本、德国也推广应用。形状记忆合金具有巨大发展潜力。

5 结语

金属间化合物功能材料在其他许多方面也都得到了广泛应用,如稀土金属的硼化物有很高的热电子发射性质和中子吸收性质, LaB_6 是电子显微镜上使用的电子发射阴极材料。 Zr,Al 具有低中子俘获截面的优良性质。钽与镁的化合物有良好的光电子发射性质。 $MoSi_2$ 是很好的高温炉加热材料,使用温度可达1700℃。过渡金属Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W的硼、碳及氮化物具有很高的熔点,如TaN(熔点4150℃),可以用做飞船燃烧室,喷气发动机喷嘴等等。总之,金属间化合物功能材料是近20年来最活跃的新材料领域,正因为它们具有一系列的优点,这些化合物在航空航天,汽车,化学工业和日常生活等各个方面均具有十分重要的应用前景,它的出现对传统金属材料冲击很大。预计今后20年它将以更快的速度向前发展。金属间化合物有上万种,但目前作为材料应用的不足1%。根据国际功能材料的发展趋势和我国现代科技的发展需要,以及为21世纪新产业打下基础的原则,我国近中期优先发展金属间化合物功能材料势在必行。△

参考文献

1. A. Guinier and R. Jullien. The Solid State: From Superconductors to Superalloys, eds. Oxford University Press, 1990.
2. 江东亮等编. 新材料. 上海科学技术出版社, 1994.
3. 乔松楼等编. 新材料技术: 科技进步的基石. 北京中国科学技术出版社, 1994.
4. 第三届中国功能材料及其应用学术会议论文集. 重庆, 1998年10月.

