

铁性智能材料的研究现状和发展趋势

杨 森, 任晓兵

(西安交通大学前沿科学技术研究院 物质非平衡与调控教育部重点实验室
金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)



杨 森

摘 要: 铁性智能材料是具有感知温度、力、电、磁等外界环境并产生驱动效应的一类重要功能材料, 主要包括形状记忆、磁致伸缩和压电3大类材料。由于历史原因, 形状记忆、磁致伸缩和压电等3类铁性智能材料却被分散在马氏体、铁磁和铁电等几个不同领域独立研究, 只能借助各自领域的有限思路进行材料研发, 虽取得不少成果但逐渐遭遇到原理性瓶颈。近年来, 国际上出现了将3类铁性智能材料作为一个统一体进行研究的新趋势, 文章将结合现代产业和国防技术对形状记忆材料、磁致伸缩材料和压电材料的要求以及遭遇到的瓶颈问题, 对铁性智能材料研究现状和发展趋势进行综述, 并由此可望提供高性能铁性智能材料的物理新机制。

关键词: 形状记忆; 磁致伸缩; 压电; 铁性玻璃态; 准同型相界

中图分类号: TG139.6 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2014)03-0180-06

Progress in Ferroic Intelligence Smart Materials

YANG Sen, REN Xiaobing

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Generally, ferroic smart material refers to an important functional material to detect the environmental factors, such as temperature, force, electricity, magnetism, and further to produce driven force. Such smart material mainly includes shape memory alloys, magnetostrictive materials and piezoelectrical materials. Due to the research history, these three smart materials belong to different subjects: i. e., shape memory alloys belongs to martensite subject, magnetostriction belongs to magnetism subject, and piezoelectrical materials belong to ferroelectricity subject. All these three smart materials are investigated only in their independent research field. Very recently, more and more new results show that these three smart materials are physically parallel in many physical phenomena like ferroic glass and morphotropic phase boundary (MPB). This hints that there exists the identical physical fundamental among these three smart materials and therefore provides a new way to high-performance ferroic smart materials.

Key words: shape memory alloys; magnetostriction; piezoelectricity; ferroic glass; MPB

1 前 言

铁性智能材料是具有感知温度、力、电、磁等外界环境并产生驱动效应的一类重要功能材料。主要包括由力和温度控制的形状记忆材料、由磁场控制的磁致伸缩材料和由电场控制的压电材料等^[1-2]。目前, 智能材料

已广泛应用于制造业、航空航天及国防等领域, 其研究水平在很大程度上影响着—个国家的总体科技水平、产业竞争力和现代国防实力。因此, 智能材料已列入《国家中长期科学和技术发展规划纲要》(2006-2020年)中, 成为国家科技发展重点研究内容之一。

随着产业技术和国防技术的高度智能化以及这些关键领域的国际竞争日益加剧, 对智能材料的性能(如灵敏度、控制精度以及环保性能等)提出了前所未有的高要求, 亟待发现和研究具有高性能和特异性能的智能材料。正因为如此, 世界各国都投入大量人力物力和财力致力于研发新型高性能智能材料, 这极大地推动了智能

收稿日期: 2013-02-25

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2012CB619401); 国家自然科学基金项目(51222104, 51371134)

第一作者及通信作者: 杨 森, 男, 1974年生, 教授, 博士生导师, Email: yang.sen@mail.xjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2014.03.08

材料的发展,也取得了很多成果。但长期以来,形状记忆、磁致伸缩和压电等3类铁性智能材料却被分散在马氏体、铁磁和铁电等几个不同领域独立研究,虽取得不少成果但逐渐遭遇到原理性瓶颈。本文将结合现代产业和国防技术对形状记忆材料、磁致伸缩材料和压电材料的要求以及遭遇到的瓶颈问题,对铁性智能材料研究现状和发展趋势进行综述。

2 铁性智能材料的研究现状

2.1 形状记忆材料

形状记忆材料(含超弹性材料)是感知温度(以及力)而产生形状改变的一类智能材料。在诸多形状记忆材料中,TiNi 记忆合金具有输出应变与输出功率大、综合力学性能高、可加工性好等优点,已广泛用于航空航天、生物医学和交通运输等领域^[3]。例如,美国已经成功将 TiNi 基形状记忆合金应用于战斗机液压管路连接和卫星-火箭智能分离系统^[4];美国、日本和欧洲各国已将形状记忆合金广泛用于汽车、自动控制、节能驱动以及介入医疗和骨科修复等,并形成了大规模产业。

我国在形状记忆合金领域的研究具有较好的基础。如北京航空航天大学在热弹性马氏体相变研究方面,发展了 Müller 模型,揭示了热弹性马氏体相变滞后本质,提出了一种高相变点形状记忆合金新体系,在国际上引发了新型高温形状记忆合金研究^[5]。中国石油大学(北京)在国际上率先研究了 TiNi 记忆合金在约束态下的相变特征及其与功能特性之间的关联性,提出了约束态相变过程中的两段回复应变与恢复应力原理,发现并提出的 TiNi 合金在自由态及约束态的“温度记忆效应(TME)”概念^[6],引发了国际同行对 TME 研究,被《Current Opinion in Solid States》和《Materials Science》期刊(2007)的“Recent Development of TiNi-based”一文评述为 TiNi 基研究进展的首位。然而,形状记忆合金功能特性的进一步提升逐渐遭遇到原理性瓶颈。很多实验上发现具有重要应用价值的新特性是目前马氏体相变理论所难以理解的。例如:①采用热机械训练形成的高密度位错可导致双程形状记忆效应的出现;②TiNi 合金的掺杂及位错引入导致了宽温域高弹性应变特性^[7-8]。

以上这些重要的新现象和新效应的出现均与广义的缺陷(溶质原子、位错、晶界和相界等)密切相关,这超出传统马氏体相变理论框架。为了能够有效利用这些新效应,避免效率低下的“试错法”,亟待出现含缺陷形状记忆合金的基础理论以指导高性能形状记忆合金的开发。

2.2 磁致伸缩材料

磁致伸缩材料能够在外磁场作用下伸长和缩短,实现电磁能和机械能之间的快速和高效转化^[9-10]。因此,它是兼有大输出力和纳米级高控制精度的重要智能材料;在航空航天高精度对地观测、太空望远镜等扫描和定位系统的纳米级高精度微位移控制、航空航天装备的高精度主动减振、潜艇高分辨声纳技术以及民用高技术等领域均有重要的应用前景。

目前,磁致伸缩材料研究主要集中在两类材料上:①稀土铁巨磁致伸缩材料(Terfenol-D 合金),其室温饱和应变值达到 10^{-3} 数量级,且响应频率高,但其应变滞后大,且材料脆性大^[11-12];②被称为 Gafenol 的 Fe-Ga 合金,磁致伸缩效应(约 300×10^{-6})虽不及 Terfenol-D,但具有饱和场低、加工塑性优良、磁滞较小等优点^[13]。北京航空航天大学对稀土铁巨磁致伸缩材料进行改性,研制出宽温域 TbDyFeCo 四元合金,性能明显优于著名的 Terfenol-D(如图1所示),满足了航空航天领域大温差的服役要求^[14]。

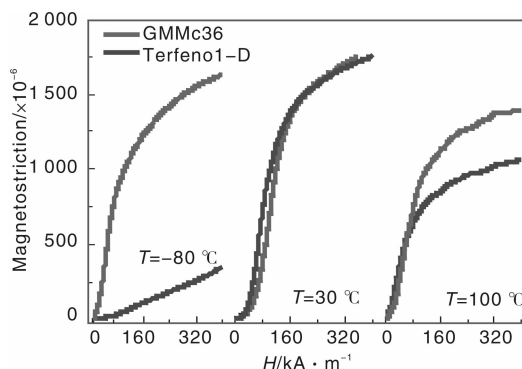


图1 RR'Fe₂-RR'CO₂合金体系

Fig. 1 RR'Fe₂-RR'CO₂ alloy system

随着航空航天和军事高技术领域对微位移控制系统的大行程和高精度的要求日益提高,对其核心材料-磁致伸缩材料提出了同时具备高的磁致伸缩性能(即高驱动)和窄的磁致伸缩滞后(即低能量耗散)的苛刻要求。现有的稀土铁巨磁致伸缩材料的磁致伸缩应变大(2000×10^{-6}),但其应变滞后也大(约30%),难以实现器件的高精密控制;铁基合金的应变滞后小(10%),但其磁致伸缩应变也小(300×10^{-6}),限制了器件输出位移和功率。因而,开发兼具高性能和窄滞后的新型磁致伸缩材料有重大而迫切的需求。但依照目前的传统原理,这两个指标是互相矛盾的,难以同时得到最优化。这一矛盾已成为当前磁致伸缩材料研发的原理性瓶颈。

2.3 压电材料

压电材料是能够进行力-电能量转化的智能材料,

现在已形成市场规模为每年近百亿美元的巨大产业,应用范围从手机等家用电子产品,到航空航天、舰艇声纳、高速列车等领域。半个多世纪以来,这一巨大的产业一直由一种性能优异的压电材料——被称为压电材料之王的锆钛酸铅(PZT)所统治。但是,由于PZT含有对人体和环境有害的铅,欧盟、日本、美国和中国等世界主要国家都在近年相继立法禁止或限制使用含铅等有害材料。因此,寻找能够替代PZT的无铅高性能压电材料已成为世界性的紧迫课题,它关系到一个国家在极大范围内的经济 and 产业影响力。

和PZT相比,几乎所有现有无铅压电材料的压电性能都很低,无法实际替代PZT。为此,日本、欧盟及美国等都投入巨资展开了研发高性能无铅压电材料的竞争。2004年开始,日本、瑞士和美国等相继报道了性能达到硬性PZT含铅压电陶瓷的KNN基无铅压电陶瓷^[15-17],但这类材料的烧结性能、耐湿性和温度循环稳定性差,难以满足实用要求。日本报道了利用晶粒定向技术获得了压电常数高达788 pC/N的BaTiO₃压电陶瓷^[18],但其温度稳定性很低,难以实用。我国20世纪80年代已关注无铅压电材料的研究。中国科学院上海硅酸盐研究所在国际上最先报道了NBT-BT及NBT-KBT等无铅压电陶瓷的准同型相界MPB。近年来,四川大学、清华大学、山东大学、电子科技大学、陕西师范大学等也纷纷开展了无铅压电陶瓷的研究,在KNN体系无铅压电陶瓷组分优化^[19-20]、准同型相界发现^[21]及利用畴工程提高无铅压电陶瓷的性能^[22]等方面取得了引人注目的研究成果。

虽然国际及国内在无铅压电陶瓷方面已开展了大量的研究并取得了阶段性成果,但在进一步提高无铅压电材料的压电性能方面遭遇到了瓶颈,至今仍未发现一种在压电性能和温度稳定性方面全面达到PZT的、可以真正替代PZT的无铅压电材料(图2)。其核心是一个科学问题:无法理解为什么无铅压电材料的性能普遍很差,因此对如何大幅度提高无铅压电材料的性能缺乏有效的科学思路和手段。

3 铁性智能材料的发展趋势

形状记忆、磁致伸缩和压电3类智能材料由于历史原因分属马氏体相变学、铁磁学、铁电学3个完全独立的学科领域,长期以来这3个学科领域独自发展和成长,相互交流很少,以至于大多数人并没有注意3类智能材料可能具有的共性。近十多年来,越来越多的理论学者开始注意到:这3类材料在序参量层次都可以用Landau理论进行描述,国际上逐渐出现了将3类铁性智能材料作为一个统一体进行研究的新趋势^[23-27]。最近我

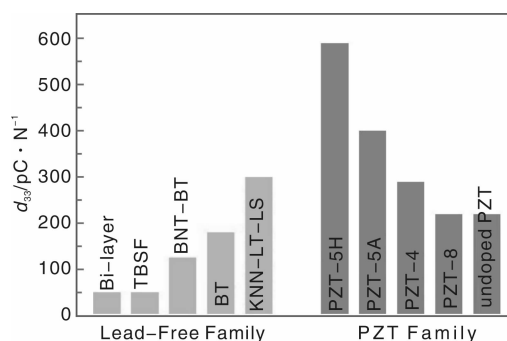


图2 无铅压电陶瓷与PZT系列商业压电陶瓷的压电系数 d_{33} 对比图

Fig. 2 Comparison of d_{33} of non-Pb piezoelectrics and PZT family

们通过跨学科对比研究,从实验上发现3类材料不仅在序参量层次是平行的,在畴结构到宏观性能等各个层次上也是平行的。这些结果强烈暗示3类铁性智能材料可能具有共同物理基础,并且这一观点正引起越来越多的学者的关注和认同。

3.1 铁性智能材料玻璃化转变现象及共同起源

广义的玻璃态指热力学非平衡的冻结无序态。随着序参量的改变,玻璃可以以不同的形式普遍存在于自然界,它既可以在非晶材料体系出现,也可在具有晶体结构的3类智能材料体系(形状记忆、压电和磁致伸缩)中出现。比如,具有广泛应用的材料弛豫铁电体就是在压电材料体系中出现的玻璃现象^[28],它的本质是被冻结的短程有序而长程无序的电偶极子排布状态。在铁磁材料体系也能发生玻璃现象(被称为团簇-自旋玻璃^[29]),它是局域有序而长程无序的自旋冻结状态。铁磁和压电材料体系中的这两种玻璃现象都早已被发现。然而,形状记忆材料体系是否存在玻璃现象却一直是个不解之谜。基于3类智能材料的相似性,西安交通大学任晓兵等预测并在世界上首次发现:形状记忆材料体系中的确有玻璃现象-应变玻璃的存在。它的本质是冻结的短程有序而长程无序的点阵应变状态^[30-33]。

3类智能材料中的玻璃现象的对比显示出惊人的相似性:应变玻璃、弛豫铁电体和团簇-自旋玻璃的冻结转变行为极为相似(图3),表明其物理起源的相似性。基于这些实验事实,我们提出了一个新概念——铁性玻璃(Ferroic Glass),以体现3类智能材料中的玻璃现象的共性。铁性玻璃的共性也预示着这3类玻璃现象具有共同的物理基础。

3.2 铁性智能材料准同型相界现象及其高性能化机理

准同型相界原本描述的是铁电(压电)体系中由成分改变造成的两个铁电相之间的相界,在MPB处可以

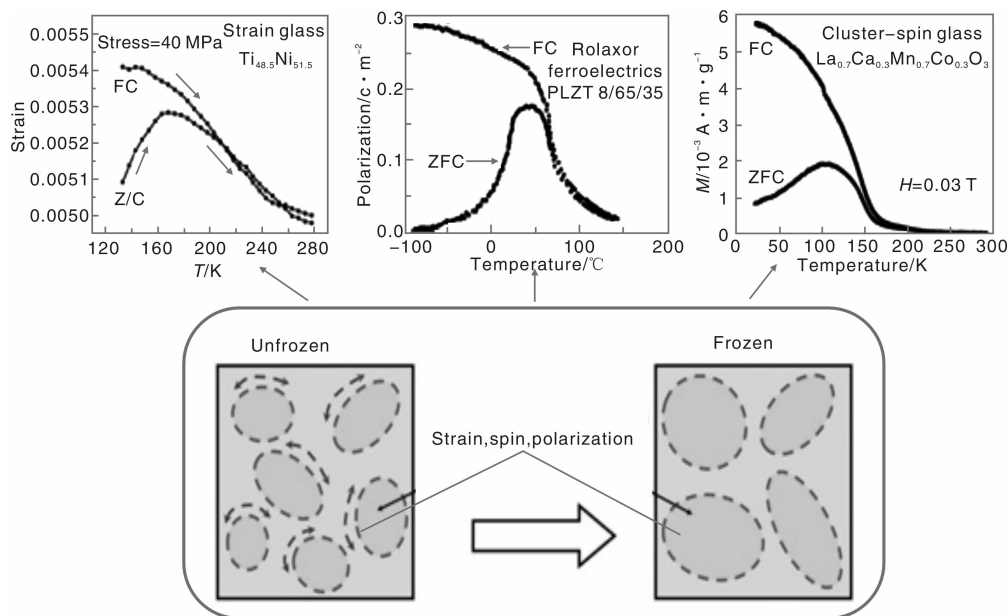


图3 3类智能材料相似的玻璃态及其微观原理

Fig. 3 Ferro-glass state in ferroic smart materials

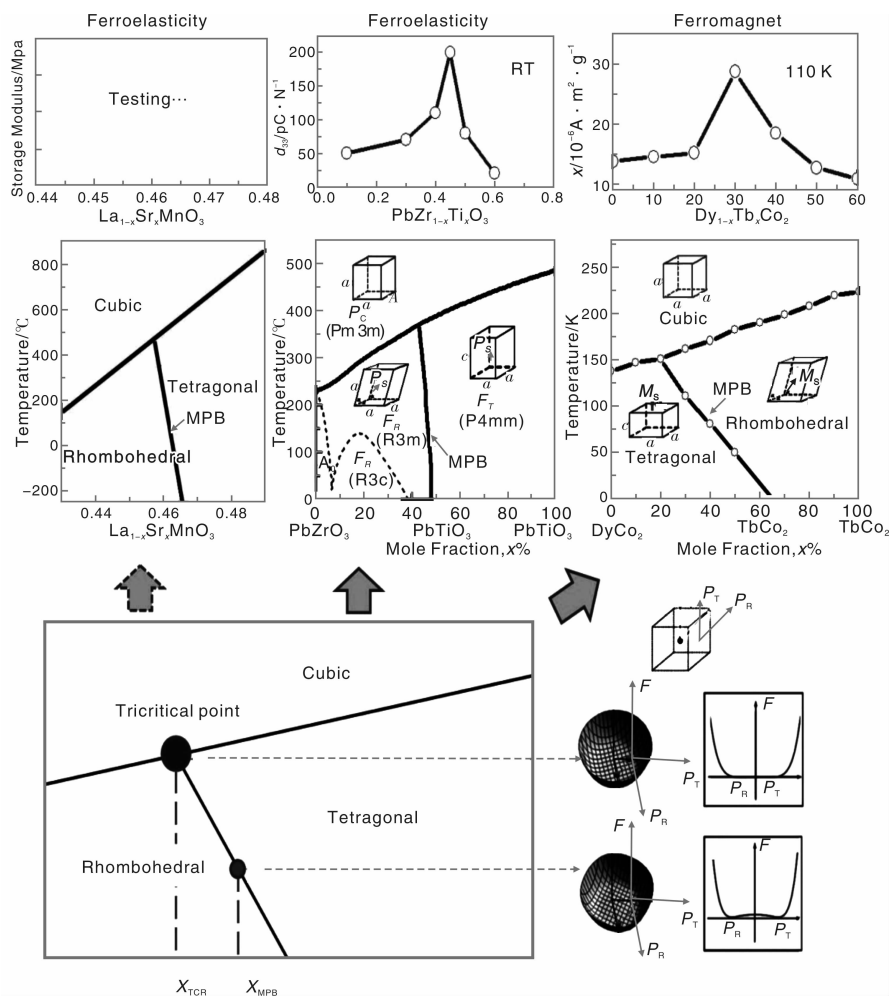


图4 3类智能材料行为相似的准同型相界(MPB)及其原理

Fig. 4 Morphotropic phase boundary (MPB) in ferroic smart materials

得到异常高的压电性能。然而,准同型相界是否同样的存在于形状记忆合金和磁致伸缩材料中却一直没有人给出答案。从几大类智能材料(形状记忆合金、压电材料和磁致伸缩材料)的基于序参量的热力学形式的平行性出发,西安交大任晓兵研究小组预测在形状记忆合金体系与磁致伸缩材料体系中也应该存在准同型相界^[34],并且通过实验证实了它们的存在并发现性能极值。图 4 显示出了 3 类材料 MPB 的高度相似性。

MPB 处性能极值是由于此时两个相态的自由能大小相同,体系处于“骑墙”的不稳定状态,因此体系对外场具有最大响应,即性能最高^[35]。最近,我们根据 MPB 原理设计了一个包含准同型相界(MPB)的新无铅压电材料体系^[36]: $\text{Ba}(\text{Hf}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3 - (\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ (BHT-BCT),如图 5 所示。性能测试揭示出该体系在 MPB 处具有优异的压电特性,其压电系数 d_{33} 为 550 pC/N,可以与最优异的锆钛酸铅材料 PZT-5H (d_{33} 为 590 pC/N) 相匹敌。显然,MPB 原理为研发高性能铁性智能材料提供了一种新途径。

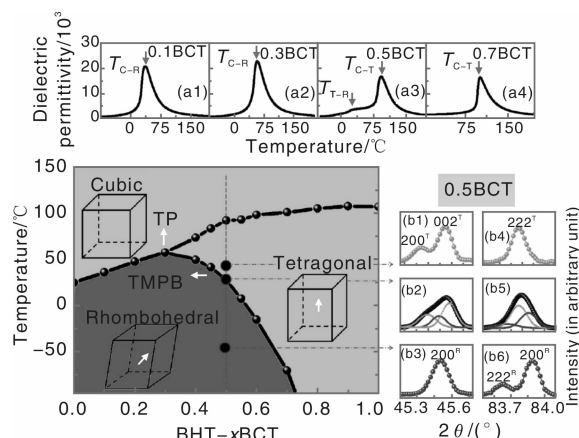


图 5 BHT-xBCT 体系的准同型相界

Fig. 5 Morphotropic phase boundary in the system of BHT-xBCT

4 结 语

铁性智能材料的研究由于历史原因分散在几个不同领域进行独立研究,只能借助各自领域的有限思路进行材料研发,虽取得不少成果但逐渐遭遇到原理性瓶颈。国际上的研究动态以及我们最近研究成果都表明:将几个研究领域进行综合,发现共同物理基础,产生各自单一领域不具有的物理机制和研究思路,正在成为重要的发展趋势,并由此发现能够提供高性能或特性能的物理机制。

参考文献 References

[1] Wadhawan V K. *Introduction to Ferroic Materials* [M]. Amsterdam: Gordon and Breach, 2000.

[2] Kakeshita T, Fukuda T, Saxena A, *et al.* *Disorder and Strain-Induced Complexity in Functional Materials* [M]. London: Springer, 2011.

[3] Otsuka K, Ren X. Physical Metallurgy of Ti-Ni-Based Shape Memory Alloys [J]. *Progress in Materials Science*, 2005, 50: 511-678.

[4] Hartl D J, Lagoudas D C. Aerospace Applications of Shape Memory Alloys [J]. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering*, 2007, 221: 535-552.

[5] Xu H B, Ma Y Q, Jiang C B. A High-Temperature Shape-Memory Alloy $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21}$ [J]. *Appl Phys Lett*, 2003, 82: 3 206-3 208.

[6] Zheng Y J, Cui L S. Constrained Thermoelastic Martensitic Transformation Studied by Modulated DSC [J]. *Acta Materialia*, 2003, 51: 5 467-5 475.

[7] Jose S J, Maria L N6, Christopher A S. Nanoscale Shape-Memory Alloys for Ultrahigh Mechanical Damping [J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4: 415-419.

[8] Huang X Y, Ackland G J, Rabe K M. Crystal Structures and Shape-Memory Behaviour of NiTi [J]. *Nature Materials*, 2003, 2: 307-311.

[9] du Trémolet de Lacheisserie E. *Magnetostriction: Theory and Applications of Magnetoelasticity* [M]. Florida: CRC Press, 1993.

[10] Engdahl G. *Handbook of Giant Magnetostrictive Materials* [M]. San Diego: Academic Press, 2000.

[11] Hathaway K B, Clark A E. Magnetostrictive Materials [J]. *MRS Bulletin*, 1993, 18: 34-41.

[12] Clark A E. Magnetic and Magnetoelastic Properties of Highly Magnetostrictive Rare Earth-Iron Laves Phase Compounds [J]. *AIP Conference Proceedings*, 1974, 18: 1 015-1 029.

[13] Clark A E, Restorff J B, Wun-Fogle M, *et al.* Magnetostrictive Properties of Body-Centered Cubic Fe-Ga and Fe-Ga-Al Alloys [J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2000, 36: 3 238-3 240.

[14] Ma T Y, Jiang C B, Xu H B. Magnetostriction in (110) and (112) Oriented Crystals $\text{Tb}_{0.36}\text{Dy}_{0.64}(\text{Fe}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_2$ [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86: 162 505.

[15] Saito Y, Takao H, Tani T, *et al.* Lead-Free Piezoceramic [J]. *Nature*, 2004, 432: 84-87.

[16] Hollenstein E, Davis Matthew, Damjanovic Dragan, *et al.* Piezoelectric Properties of Li-and Ta-Modified $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ Ceramics [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87: 182 905.

[17] Zhang S J, Xia R, Shrout T R. Modified $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ Based Lead-Free Piezoelectrics with Broad Temperature Usage Range [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91: 132 913.

[18] Wada S, Takeda K, Muraishi T, *et al.* Preparation of [110] Grain Oriented Barium Titanate Ceramics by Templated Grain Growth Method and Their Piezoelectric Properties [J]. *Japanese*

- Journal of Applied Physics*, 2007, 46(10B): 7 039.
- [19] Zang G Z, Wang J F, Chen H C, *et al.* Perovskite $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{1-x}(\text{LiSb})_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ Lead-Free Piezoceramic [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88: 212 908.
- [20] Wu J G, Xiao D Q, Wang Y Y, *et al.* Effects of K/Na Ratio on the Phase Structure and Electrical Properties of $(\text{K}_x\text{Na}_{0.96-x}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.91}\text{Ta}_{0.05}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ Lead-Free Ceramics [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91: 252 907.
- [21] Dai Y J, Zhang X W, Chen K P. Morphotropic Phase Boundary and Electrical Properties of $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$ Lead-Free Ceramics [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94: 042 905.
- [22] Wang K, Li J F. Domain Engineering of Lead-Free Li-Modified $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ Polycrystals with Highly Enhanced Piezoelectricity [J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(12): 1 924 – 1 929.
- [23] Sherrington D, Kirkpatrick S. Solvable Model of a Spin-Glass [J]. *Physical Review Letters*, 1975, 35: 1 792 – 1 796.
- [24] Semenovskaya S, Khachatryan A G. Coherent Structural Transformations in Random Crystalline Systems [J]. *Acta Materialia*, 1997, 45: 4 367 – 4 384.
- [25] Lloereras P, Castán T, Porta M, *et al.* Influence of Elastic Anisotropy on Structural Nanoscale Textures [J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100(16): 165 707.
- [26] Lloereras P, Castán T, Porta M, *et al.* Glassy Behavior in Martensites: Interplay between Elastic Anisotropy and Disorder in Zero-Field-Cooling/Field-Cooling Simulation Experiments [J]. *Physical Review B*, 2009, 80(5): 054 107.
- [27] Vasseur R, Lookman T. Effects of Disorder in Ferroelastics: A Spin Model for Strain Glass [J]. *Physical Review B*, 2010, 81(9): 094 107.
- [28] Tan Q, Li J F, Viehland D. Role of Potassium Comodification on Domain Evolution and Electrically Induced Strains in La Modified Lead Zirconate Titanate Ferroelectric Ceramics [J]. *Journal of Applied Physics*, 2000, 88: 3 433 – 3 438.
- [29] Karmakar S, Taran S, Chaudhuri B K, *et al.* Disorder-Induced Short-Range Ferromagnetism and Cluster Spin-glass State in Sol-Gel Derived $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) [J]. *Physical Review B*, 2006, 74(10): 104 407.
- [30] Sarkar S, Ren X, Otsuka K. Evidence for Strain Glass in the Ferroelastic-Martensitic System $\text{Ti}_{50-x}\text{Ni}_{50+x}$ [J]. *Physical Review Letters*, 2005, 95(20): 205 702(4).
- [31] Wang Y, Ren X, Otsuka K, *et al.* Evidence for Broken Ergodicity in Strain Glass [J]. *Physical Review B*, 2007, 76(4): 132 201.
- [32] Wang D, Zhang Z, Zhang J, *et al.* Strain Glass in Fe-doped Ti-Ni [J]. *Acta Materialia*, 2010, 58: 6 206 – 6 215.
- [33] Wang Y, Ren X, Otsuka K. Shape Memory Effect and Superelasticity in a Strain Glass Alloy [J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97(4): 225 703.
- [34] Yang S, Bao H, Zhou C, *et al.* Large Magnetostriction from Morphotropic Phase Boundary in Ferromagnets [J]. *Physical Review Letters*, 2010, 104: 1 972.
- [35] Liu W, Ren X. Large Piezoelectric Effect in Pb-Free Ceramics [J]. *Physical Review Letters*, 2009, 103: 257 602.
- [36] Zhou C, Liu W, Xue D Z, *et al.* Triple-Point-Type Morphotropic Phase Boundary Based Large Piezoelectric Pb-Free Material- $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Hf}_{0.2})\text{O}_3 - (\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100: 222 910.

中国材料研究学会会刊 中国科技核心期刊 中国科学引文数据库来源期刊

中国材料进展
Materials China

Http://www.mat-china.com

立足前沿
关注热点把握大局
拓展视角

欢迎订阅

全年定价: 国内240元/年 国际120美元/年
 邮局订阅: 国内邮发代号: 52-281 国际发行代号: M2980
 发行订阅: 传真邮寄信息至029-86282362

通信地址: 陕西省西安市未央路96号 710016 电话: 029-86226599 E-mail: materialschina@163.com rml@c-nin.com