

神奇的材料家族——负热膨胀材料

李少鹏 黄荣进 李来凤

(中国科学院理化技术研究所 航天低温推进剂技术国家重点实验室 100190)

1. 什么是负热膨胀材料?

爱因斯坦曾说过这样的话:人只有两种生活方式,一种是认为所有的东西都是奇迹,另一种是认为所有的东西都不是奇迹。我们生活的这个地球,如果你仔细观察一下就会发现他是那样的适合于我们人类生存,有太多东西司空见惯以至于都不去思考了。比如自然界的水,它在 $0\sim 4^{\circ}\text{C}$ 是自然界罕见的“热缩冷胀”。因此,冬天江河与湖泊结冰,都是从上面开始,而湖底的水温保持在 4°C ,这样就保证了鱼类不会被冻死,从而避免了生物的浩劫。否则海洋将会满目坚冰,地球也可能成为一个冰天雪地的行星。

上述的“热缩冷胀”现象就是负热膨胀。负热膨胀材料的体积或某个方向上长度会随着温度升高而减小,并且只在一定的温区内出现负热膨胀现象,因此衡量材料负热膨胀性能的参数有:负热膨胀系数、负热膨胀出现温区和负热膨胀温区宽度。

负热膨胀材料有着与一般热胀冷缩材料相反的特性,而这种特性是由什么引起的?材料学和凝聚态物理学研究表明:材料的热膨胀性能由正常的晶格振动决定,但同时还受其他物理效应的影响。当其他因素使单胞的体积随温度升高而

缩小,并且作用大于正常原子非简谐振动的效果时,材料表现出负热膨胀性能。研究发现引起负热膨胀的原因主要有5种:

(1) 相变引起的负热膨胀, PbTiO_3 和 BaTiO_3 就属于这类由铁电相转变为顺电相时产生体积收缩所引发的负热膨胀的材料;

(2) 离子移动引起的负热膨胀,在一些材料中,晶体结构中存在的四面体和八面体内间隙大小不同。在高温时,阳离子占据着八面体空隙,四面体内的空隙是一个空位,当温度降低时,阳离子迁移到了四面体的空隙中,离子移动使晶体的晶胞参数发生变化,使材料在宏观上表现出负热膨胀性能。锂霞石(LiAlSiO_4)的负热膨胀现象就是晶体结构中随着温度降低一些原来占据在四面体中的锂离子迁移到了八面体中引起的负热膨胀;

(3) 网络结构的晶体键长膨胀引起的负热膨胀,在一些具有层状网络结构或管状网络结构的晶体中,各种键的强度键角不一样以及受温度影响程度各异。随着温度升高,在一个方向上键长变长,而在另一方向上由于离子之间相互作用,键长没有变化,键长变化的差异引起了层间距离的减小,在这个方向上出现负热膨胀现象。堇青石($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{12}$)和磷酸锆钠

($\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$)属于这种负热膨胀机理;

(4) 刚性多面体耦合转动引起的负热膨胀,钨酸锆(ZrW_2O_8)系列负热膨胀材料是由多面体耦合转动导致的负热膨胀行为;

(5) 磁容积效应引起负热膨胀,磁容积效应是磁性材料的一种属性,磁容积效应机制为:材料发生磁相变时要吸收(放出)能量,吸收(放出)能量影响了材料正常原子非简谐热振动,进而影响晶格的正常热膨胀。磁容积效应的作用超过正常的原子非简谐热振动热膨胀时,材料表现负热膨胀现象。这种材料有 Mn_3AN ($\text{A}=\text{Zn}, \text{Ga}, \text{Cu}$)锰氮化物和 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 基化合物等材料。

2. 负热膨胀材料的研究历程

1951年赫梅尔(Hummel)发现: β -锂霞石结晶聚集体在温度达到 1000°C 后,温度继续升高时会出现体积缩小的现象。这一现象的发现让人们意识到:制备出在一定温度范围内,体积随温度升高而减小或不变,甚至可精确控制膨胀系数的材料是有可能实现的。科研人员相继发现了一系列低热膨胀材料和负热膨胀材料。但是由于所发现材料的负热膨胀温区相对于室温不是太高就是太低,或者负热膨胀温区较狭窄,并没有得到广泛的应

用。到 20 世纪 90 年代，随着对材料体积稳定性有要求的领域不断增加，负热膨胀材料越来越受到人们关注，研究力度进一步加大。1995 年，美国俄勒冈州立大学（Oregon state）斯莱特（Sleight）发现了 $ZrV_{2-x}P_xO_7$ 系列的各向同性负热膨胀材料，负热膨胀温区宽度可达到 950K。同年又发现了 ZrW_2O_8 负热膨胀材料。1996 年，玛丽（T. A. Mary）等人发现： ZrW_2O_8 在 0.3K 到分解温度 1050 K 的温度范围之内都表现出优良各向同性负热膨胀性能。并首次用氧化物先驱物和高温淬火方法制备出了稳定的 ZrW_2O_8 ，他们为此化合物的合成法申请了美国专利并开始批量生产。这项研究结果被 1997 年美国 *Discover* 杂志评为 1996 年 100 项重大发现之一。1997 年，斯莱特研究组发现了化学通式为 $A_2M_3O_{12}$ 的钨酸盐和钼酸盐系列负热膨胀材料。其中 $Sc_2W_3O_{12}$ 是目前所发现的负热膨胀温区最宽的负热膨胀材料（10 ~ 1200 K）。1998 年，斯莱特研究组又发现了 $Lu_2W_3O_{12}$ 负热膨胀材料等。在 20 世纪 90 年代，负热膨胀材料的主要研究成果是以 ZrW_2O_8 为代表的各向同性和以 $Sc_2W_3O_{12}$ 为代表的各向异性氧化物负热膨胀材料。这些负热膨胀材料的发现，极大地推动了科学技术进步和制造业发展。

经过多年的发展，出现了种类繁多的负热膨胀材料，大部分材料具有各向异性的负热膨胀、响应温区太窄、工作温区不在室温范围等缺陷，仍不能满足各种器件不断提

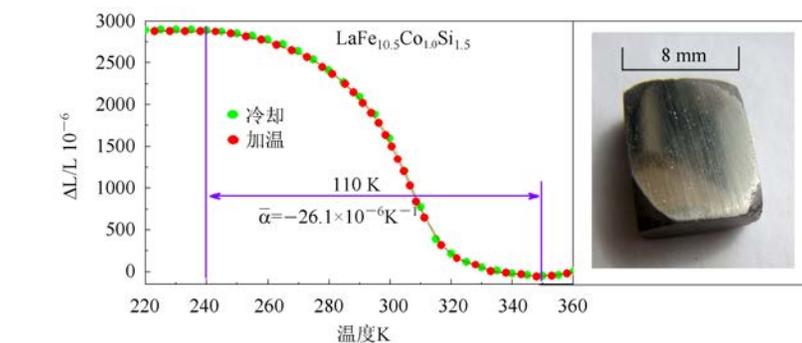


图 1 $La(Fe,Si)_{13}$ 材料负热膨胀性能及材料照片

高的要求，国际上很多实验室都在积极开发性能更加优良的负热膨胀材料。中国科学院理化技术研究所近来开展了 $NaZn_{13}$ 型 $La(Fe, Si)_{13}$ 基化合物的负热膨胀性能研究。

$La(Fe,Si)_{13}$ 基化合物是优良的磁致冷材料，这种材料在居里温度附近具有显著的负热膨胀效应，但在工业领域尚未被看作负热膨胀材料。中国科学院理化技术研究所通过对 $La(Fe, Si)_{13}$ 基化合物进行成分和结构设计，研制出负热膨胀系数和负热膨胀温区可通过改变组成元素进行调节的新型负热膨胀材料。如，成分为 $LaFe_{10.5}Co_{1.0}Si_{1.5}$ 的化合物在 240 ~ 350 K 温区内热膨胀系数达到 $-26.1 \times 10^{-6} K^{-1}$ 。另外，这种新型的负热膨胀材料相比传统的负热膨胀材料具有以下优势：材料工作的温区和温区的宽度可以调控；通过改变纯化合物中掺杂剂的含量而无需制备复合材料在较大范围内改变负热膨胀系数；负热膨胀是各向同性的，可以避免热循环中形成微裂纹；这种材料具备高机械强度和高热导率，可以在使用过程中使材料的温度均匀，避免热应力的产生；这种材料具备金属特征和高导电率。这种材料对于体积敏感

装置具有重要的应用价值，可以使机器更好的运行，使光学器件更加稳定的工作。

3. 负热膨胀材料当前的发展与未来展望

随着高精密技术的发展，负热膨胀材料的研究备受各国物理学家、化学家和材料学家等科研人员重视，负热膨胀材料成了材料科学的一个重要分支学科，并成为材料科学中一大研究热点。

目前国际上对负热膨胀材料的研究主要集中在（1）材料制备合成工艺，如提高产品纯度，降低生产成本等；（2）新材料，如化学通式为 $Mn_3AN(A=Zn,Ga,Cu)$ 的反钙钛矿结构负热膨胀材料、 ZrW_2O_8 和 HfW_2O_8 化合物的负热膨胀材料；（3）结构分析和机制探索，主要是探究不同类型的负热膨胀材料的机理，进而实现对负热膨胀行为的调控；（4）复合材料的开发，如 ZrW_2O_8 掺杂其他元素可制备在 $-273^\circ C$ 到 $777^\circ C$ 范围内具有强负热膨胀性能的材料，且可与其他多种材料复合制备膨胀系数可控的复合材料。

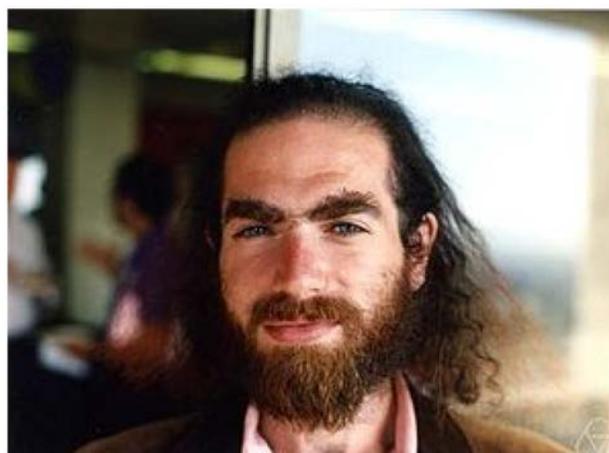
负热膨胀材料在我们的生产、生活中又有什么应用（下转 61 页）

他的猜想有将近 100 年都无人能解答。第一位宣称找到了证明的是在 1930 年代的数学家怀特海 (J. H. C. Whitehead)，但他后来撤回声明；1950 和 1960 年代又有其他人宣称，但它们也都很快被发现存在瑕疵而撤回。

有许多数学家对最终的解答做出了一些贡献，美国普林斯顿大学 (Princeton University) 的瑟斯顿 (William Thurston) 指出研究的方向应在于探究球体不管维度大小，都有固定曲率的事实；他的同行，康乃尔大学 (Cornell University) 的哈密顿 (Richard Hamilton) 以此作为基础，利用瑞奇流 (Ricci flow) 的技巧，以类似热流的方式来处理型态的变换。就像热流会使不规则的温度分布变得均匀，瑞奇流可以均匀化类球体状型态的不规则。很不幸地，由于奇异点的可能产生，这种过程无法一直继续，需要拓扑学家在产生问题的部分去执行一种“手术”的动作，将其切除后移植其他形体过来置于其上。

然而，甚至哈密顿也无法确定是否所有可能的奇异性都能修复。最后的谜底是由一位孤寂的俄罗斯数学家佩雷尔曼 (Grigori Perelman) 所提出的，他于 2002 年 11 月先投稿一篇短论文至网络论文档案库 (arXiv)，接着又发表了两篇。他说明的确可能修复所有这些的奇异性，对庞加莱猜想提出第一个严谨的证明。他的论文在数学界引起了大轰动，专家们组队密集检视此研究。密歇根大学的数学家拉德 (John Lot) 承认说：“检视佩雷尔曼的研究花了我们好些时间，有一部分是因为佩雷尔曼研究的原创性，另一部分是由于他论点的技巧精密性，所有的迹象都说明他的论点是正确的。”

(上接 22 页) 呢？根据它们的负热膨胀性质可应用于航天材料、发动机部件、集成线路板和光学器件等许多领域，如在高精密光学镜的表面采用零膨胀材料作涂层，可以防止因温度变化而光学性能降低；结构材料中，应用低或零膨胀陶瓷材料，可以大大提高材料的热震稳定性，如各种热工炉衬等；电子工业中，可控热膨胀材料可与基体硅的热膨胀匹配，控制印刷线路板和散热片的热膨胀；生物医学中，用可控热膨胀材料与基体材料复合，制成与牙齿紧密结合的牙科



佩雷尔曼 (Grigori Perelman)

2006 年，消息传来说，佩雷尔曼已因“他对几何的贡献，与他对瑞奇流分析及几何结构革命性的洞悉力”，获得了极富声望的菲尔兹奖 (Fields Medal)，这是数学界最高的荣誉。然而，他的行径总是异于常人，这位越来越孤独的学者拒绝了此奖项，还说：“大家都了解，假若论点是对的话，那就不需其他的认可了。”这并非他第一次拒绝受奖，之前他也因认为评审委员没资格评估他的研究，而拒绝了欧洲数学学会所颁发的奖项。

4 年后，克雷数学研究所宣布，佩雷尔曼的确是第一个解答了千禧七名题其中之一，获颁奖金 100 万美元。佩雷尔曼还是一样拒绝接受，坚持哈密顿对那难题已做了相当的贡献，并补充说：“我想要的全得到了。”佩雷尔曼对此领域越来越疏离，随后完全脱离数学，离开斯捷克洛夫数学研究所 (Steklov Institute) 的职位，目前据说和母亲居住在俄罗斯圣彼得堡。然而，他对庞加莱猜想的研究证明还是傲居为数学的世纪突破。

材料；另外，负热膨胀材料在传感器方面也有潜在的应用价值。

负热膨胀材料的研究和开发具有重要的意义，未来必然会出现更多性能优异的新型负热膨胀材料来为人类的生产生活服务！

作者简介：

李来风，男，研究员 / 博士生导师，中国科学院理化技术研究所低温材料及应用超导研究中心主任，中国科学院低温工程学重点实验室副主任。主要从事新型低温材料及材料低温热物理性能研究。