

铁电材料中发现通量全闭合畴结构



# 铁电材料中发现通量全闭合畴结构

中国科学院金属研究所研究人员在铁电材料中发现通量全闭合畴结构以及由顺时针和逆时针闭合结构交替排列所构成的大尺度周期性阵列。4月16日，美国《科学》(Science)周刊率先通过“Science Express”在线发表了该项研究成果，并将在几周后以“Report”形式正式发表。这项工作由沈阳材料科学国家(联合)实验室固体原子像研究部马秀良研究员、朱银莲研究员和唐云龙博士等人组成的材料界面电子显微学研究团队与磁性材料及磁学研究部张志东研究员以及乌克兰和美国的科学家合作完成。

铁电材料与铁磁材料具有极强的类比性，如类似的电(磁)滞回线、极化序参量以及畴结构组态等等。相比于铁磁领域的研究和应用比较成熟的发展，铁电材料的基础和应用研究明显滞后，反映出两者物理本质上的不同。自1986年起，物理学家相继预测在一定的条件下铁电材料中可能出现通量全闭合结构，且理论上该结构可带来超高密度的信息存储功能。

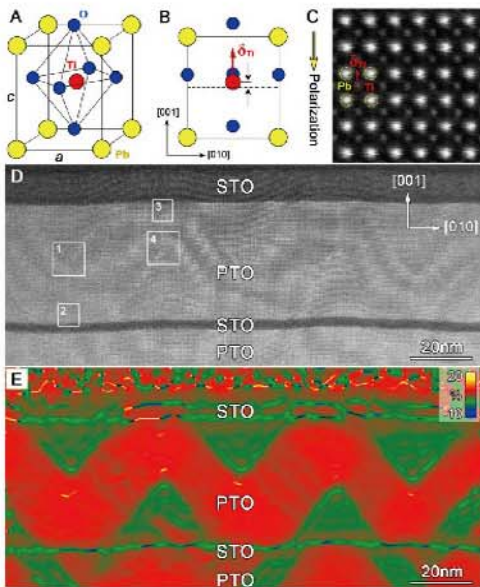


图1、SrTiO<sub>3</sub>(10nm)/PbTiO<sub>3</sub>(36nm)/SrTiO<sub>3</sub>(3nm)/PbTiO<sub>3</sub>(28nm)/GdScO<sub>3</sub>多层膜中PbTiO<sub>3</sub>铁电层的周期性畴结构。(A)PbTiO<sub>3</sub>晶体结构示意图；(B)[100]方向的结构投影图；(C)[100]方向摄取的高角环形暗场像(HAADF)展示离子位移的方向和大小；(D)多层结构的低倍高角环形暗场像；(E)基于显微图像的几何相位分析，c畴的空间分布成正弦曲线特征

尽管通量全闭合结构在铁磁材料中已获普遍认识，但经过近三十年的探索，在铁电材料中却一直没有得到实验证实。其主要困难在于铁电材料中通量全闭合结构必然导致巨大的晶格应变。如何突破铁电极

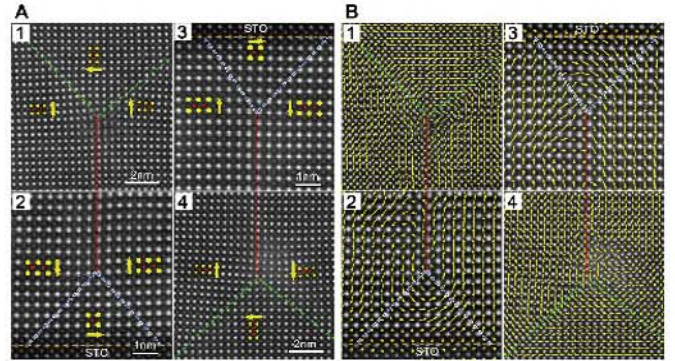


图2、高分辨率原子序数Z衬度像。所有单胞中的离子位移矢量组合在一起构成具有顺时针和逆时针特征的两种通量全闭合结构。这两种闭合结构在薄膜中交替排列构成大尺度的周期性阵列。(A)原始图像；(B)极化矢量与原始图像的叠加清晰展示全闭合回路的构成

化与晶格应变的相互制约，实现极化反转与晶格应变的有效调控，获得有望用于超高密度信息存储的结构单元，是当今铁电材料领域面临的一个重大基础性科学难题。

金属所沈阳材料科学国家(联合)实验室的固体原子像界面结构研究团队长期致力于材料基础科学问题的电子显微学研究，经过多年的学术积累并与国内外相关科学家合作，在解决上述重大科学难题方面取得突破。他们通过逆向思维设计，实施应变调控在钽酸盐衬底上制备出一系列超薄的PbTiO<sub>3</sub>铁电薄膜；利

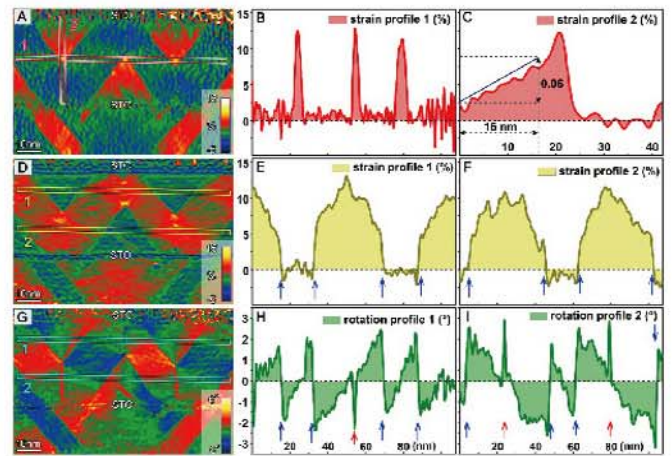


图3、PbTiO<sub>3</sub>铁电体中周期性相错对的应变分析。推导出整个闭合结构中巨大的长程弹性应变梯度(10<sup>6</sup>/m)







## 钛合金3D打印取得进展

中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家（联合）实验室工程合金研究部与国内医疗机构合作，在钛合金3D打印技术应用于医疗领域取得阶段性成果。其团队利用瑞典Arcam A1型电子束金属熔融快速成型设备制备出具有多孔涂层的钛合金骨盆假体、锁骨假体及肩胛骨假体，所有假体在医疗临床试验中均获得良好效果，这种技术的应用为未来医疗器械的“私人订制”提供了可能。金属所与山东威高骨科材料有限公司合作设计制备出具有骨小梁结构的多孔钛合金颈椎融合器和腰椎融合器，该产品具有兼顾力学性能和生物相容性的特点，是一种治愈颈椎和腰椎疾病的理想产品，目前该产品已获取国家食品药品监督管理局医疗器械质量监督检验中心检验合格报告，相关的临床实验正在开展中。

3D打印是将三维CAD模型按设定厚度切片分层，将一个三维文件切分成若干具有一定厚度的二维图形，将这些二维信息输入控制计算机后，驱动高能电子束按照规划好的路径扫描粉末床上的粉末，熔化粉末成为实体，重复这个过程来制造我们设计的复杂部件。这一技术在骨肿瘤治疗等骨科领域具有独特的技术优势，可以针对不同患者的骨骼差异性为其量身定制最适合的替代物模型，利用3D打印技术在短时间内为患者快速制造出最合适的替代物，成本和制造周期均大幅降低，从数据采集、加工制造到手术植入患者体内可以在三到四天内完成全部工作，有效避免了传统的骨骼替代物制造过程复杂、成本高、耗费时间长、替代物与患者不匹配的风险。3D打印技术的应用对于制造骨科医疗器械单位的批量生产也具有革命性意义，医疗产品设计单位在针对不同的骨科疾病时，可以同时设计多个产品方案，利用3D打印机一次性制备所有设计的医疗器械，加快成果转化速度，更快速的将产品投入市场。

工程合金部研究人员已在钛合金电子束金属熔融快速成型方面做了大量研究工作，掌握了钛合金3D打印加工的工艺特点，并对钛合金3D产品的组织性能等开展了大量研究。相关研究成果，在Acta Mater.、Acta Biomater.、J. Mech. Behav. Biomed. Mater.等杂志上发表论文10余篇，申请发明专利4项，有效保证了医疗3D产品的功能性和安全性。随着钛合金3D打印技术的发展，越来越多的医疗机构和医疗产品企业对其产生了浓厚的兴趣，并对此技术投入的大量的人员和资金，目前已有多家医院和医疗产品企业与金属所达成初步的合作意向，其中已有产品进入临床试验阶段。随着3D打印钛合金技术的逐步推广和认可，未来这一技术一定能创造良好的社会效益和丰厚的经济效益。



钛合金3D打印的骨盆假体、锁骨假体及肩胛骨假体



多孔钛合金颈椎融合器和腰椎融合器





# 腐蚀——

## 人类的重要课题

韩恩厚

世界腐蚀组织副主席

中国科学院金属研究所研究员

2015年4月24日是第五个“世界腐蚀日”，设立世界腐蚀日的宗旨是唤醒政府、工业界以及我们每个人，认识到腐蚀的存在，认识到由于腐蚀引起的经济损失在各国每年的GDP中平均超过3%（中国约达5%）；腐蚀不仅仅给国民经济造成巨大损失，更多的是对包括不发达国家在内的全世界人民的安全、健康和生活方式造成重大影响；同时也向人们指出控制腐蚀和减缓腐蚀的方法。倡议全民关注腐蚀问题，重视腐蚀问题，用科学的武器应对腐蚀问题。

全世界公认，腐蚀造成的损失大于所有自然灾害的损失之和。腐蚀导致工程装备、关键结构以及基础设施损坏，进而引起灾难性事故。例如：2001年四川宜宾市南门大桥轰然断裂成三截，预计百年寿命实际仅仅使用了11年就发生断裂，事故原因是承重钢缆的应力腐蚀。1981年我国台湾民航客机B-737空中失事，其原因是机身下部高强度铝合金结构件多处发生严重的晶间腐蚀和剥蚀，进而形成裂纹。2013年青岛管道爆炸，造成62人死亡、136人受伤，经济损失达7.5亿元，其原因是腐蚀导致泄漏进而引起爆炸。因此，无论是在自然环境（大气、土壤、海水等）中使用的各类材料，还是在苛刻工业环境（石油化工、核电、火电等）中使用的各类材料，都需要开展系统研究，掌握材料的腐蚀损伤规律，研发各类低成本环保型腐蚀控制技术，才能实现降低腐蚀损失的目的。

腐蚀不仅造成经济损失，而且还会影响人类健康。腐蚀产生的重金属离子还会污染饮用水、污染土壤和农作物等，进而通过饮食摄入影响人类健康。美国、德国、日本、印度、中国等国家都有检测证据。欧洲、纽约等地由于很多古老的雕塑和屋顶的腐蚀析出铜和铅等离子，过去50年来使周围土壤中的重金属离子含量不断升高。

腐蚀是材料与环境之间发生的化学与电化学反应造成的。材料与环境的组合显得很重要。在何种环境中使用何种材料具有较好的抗腐蚀性和安全寿命，需要进行研究。例如，由于在月球环境与火星环境存在明显差异，同样是航天部件其耐腐蚀性能就有不同的要求。而同类材料使用环境不同，也需要调整。例如，我们日常生活中用的不锈钢在海水环境中就不耐腐蚀，需要发展耐海水腐蚀的不锈钢。

下面就介绍一些我们生活中遇到的腐蚀，包括腐蚀导致的问题和如何利用腐蚀。

### 别“吃”了你的厨房（研究生 孙晓英）

你是否在头痛锈迹斑斑的铁锅？你是否对抽油烟机外壳的黄锈手足无措？你是否看到锈蚀的水龙头就觉得难受？你是否在意下水管道的蚀孔随时可能淹没了你的厨房重地？厨房是一处非常容易发生腐蚀的地方，如果你在日常生活中没有注意各种厨具的使用，很多腐蚀小问题就会接踵而至，让你在不经意间“吃”掉你的厨房。

腐蚀，不仅会让锃光瓦亮的厨房显得破旧不堪，而且厨具一旦发生腐蚀，就会大大折损它们的使用寿命，还会造成资源的浪费。同时，有些金属的腐蚀会释放对人体有害的物质，甚至会当你做菜做饭的过程中直接掺入到你和家人的饮食中，是身体健康的一大隐患。

那么，如此具有危害性的腐蚀是如何发生的呢？简单地说，生锈主要是电化学腐蚀和空气氧化的作用，纯净的金属或是活泼金属的腐蚀主要是由于金属表面与空气中的氧气发生了氧化反应的结果，在金属表面生成了金属氧化物，也就是锈。如果金属中含有较多的杂质，这些杂质就会和金属形成化学原电池，发生电化学腐蚀，从而将金属氧化生成金属氧化物。例



如：铁生锈之后产生的氧化膜疏松，加大了水和氧与铁的接触，进一步加速了锈蚀的过程。

当然，腐蚀其实也没有那么可怕，只要你和家人注意以下几点就可以避免把自己的厨房“吃”掉了。锈蚀的过程中需要金属与水和空气的共同作用，所以厨具在清洗之后一定要擦干后放好，避免水分的蓄积；在清洗厨具的过程中，不能用强碱性或强氧化性的苏打、漂白粉、洗涤剂等进行长时间洗涤，避免这些物质与金属发生反应，加速腐蚀的速度；不宜长时间将食物放置于金属厨具中，避免金属中的有毒物质渗入食物中；长时间不用的厨具可以表面涂一层食用油，避免厨具与水 and 空气的直接接触。

### 道路融雪剂的危害（研究生 李毅丰）



在我国北方地区，由于冬季低温期漫长，强降雪造成的积雪和冰冻严重影响着道路通畅，播撒道路融雪剂成为冬季除雪融冰的必要手段。

融雪剂主要有两种：有机融雪剂和无机氯盐类融雪剂。有机融雪剂主要成份是醋酸钾（ $\text{CH}_3\text{COOK}$ ），对基础设施腐蚀作用较小，但是价格昂贵，只是在机场、高尔夫球场等场所少量使用；氯盐类融雪剂主要成份是氯化钠（ $\text{NaCl}$ ）、氯化钙（ $\text{CaCl}_2$ ）和氯化镁（ $\text{MgCl}_2$ ）等氯盐的混合物，价格便宜（约为有机融雪剂的1/10），应用广泛，但是对金属、混凝土等物质腐蚀作用强烈。

当含有氯盐的冰雪融水渗透到混凝土中，将会导致内部钢筋的腐蚀，锈蚀产物的体积会膨胀数倍，使混凝土保护层发生沿钢筋开裂、脱落的情况，进而更多钢筋受到氯盐侵蚀，如此恶性循环导致钢筋混凝土结构承载力严重下降或丧失。氯盐融雪剂对沥青路面同样也存在危害，盐类物质与沥青相互作用，大大减小沥青材料与沙石料的黏合能力，造成沥青表面开裂脱落，在行车荷载的作用下大面积路面破损，严重缩短道路的使用寿命。此外，道路金属护栏、路灯基座、变电箱体和车辆底盘等金属部件也都时刻面临着

氯盐腐蚀的严重威胁；道路融雪剂还会使橡胶轮胎加速老化、使土壤盐碱化并危及绿化植物及农作物生长、其中所含有的亚硝酸盐（缓蚀剂）污染地表及地下水源。

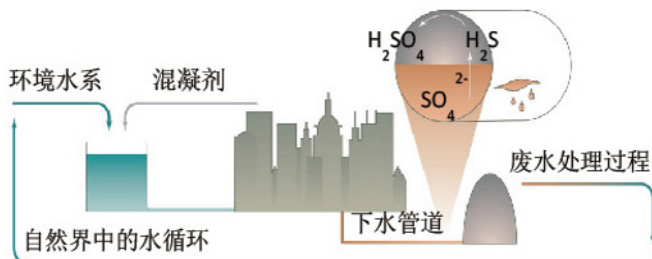
据统计，我国融雪剂年使用量高达60万吨以上，因融雪剂使用产生的腐蚀问题十分突出。近年来，人们已逐渐意识到道路融雪剂所造成的腐蚀危害和土壤盐碱化等环境问题。目前世界各国解决融雪难题的思路是研发新型廉价、无害、高效的环保融雪剂，并大力发展机械、热能等其他除雪方法。

### 混凝土的腐蚀与城市供水系统（研究生 马成）

除了金属会发生腐蚀，混凝土也会发生腐蚀。混凝土由于耐久性问题，长期以来已造成了巨大的损失，如日本新干线使用不到10年，即出现了大面积的混凝土剥落和开裂现象，我国沿海港口工程的调查也表明，80%以上都发生了较严重的破坏，结构使用寿命远未达到设计要求。

混凝土的化学腐蚀主要包括粉化和硫酸盐腐蚀。粉化过程主要是混凝土中的氢氧化钙（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）与环境中的二氧化碳反应导致pH值的降低，破坏碱性环境，导致钢筋锈蚀。硫酸盐腐蚀是一种复杂的物理化学过程，会生成结晶体积较大的盐类（如钙矾石等），从而使混凝土膨胀产生裂缝。

最近科学家也发现城市供水系统也存在混凝土的腐蚀问题。自来水厂从自然水系中取水后，会进行化学消毒与物理混凝两种处理，以使水质达标。物理混凝剂主要为明矾（水合硫酸铝钾）。明矾在水中会发生水解反应生成氢氧化铝胶体悬浮，胶体微粒带正电荷，天然水中杂质通常带负电荷，二者相互吸引，颗粒变大，从而受重力作用沉降，水就会变得澄清。但是，该过程中加入的硫酸根离子（ $\text{SO}_4^{2-}$ ）不仅会导致上述的硫酸盐腐蚀，还会在下水管道中硫酸盐还原菌的作用下经过一系列复杂的生物化学反应，最终还原为硫



城市供水循环示意图



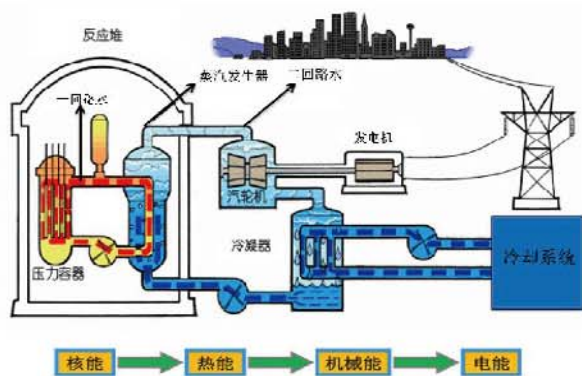
离子 ( $S^{2-}$ )，在城市下水管道的酸性环境中产生硫化氢 ( $H_2S$ )，而硫细菌会将其氧化成硫酸 ( $H_2SO_4$ )，进一步促进腐蚀过程。据研究，在此环境下，混凝土管道的腐蚀速率大约在数毫米/年，因此管道寿命大约在50年左右，即每年需更换2%的管道，由此带来的全球经济损失超过10亿美元。

因此，科学家正在寻找新式混凝剂来代替明矾，减少城市下水系统中的硫含量，进而缓解其腐蚀问题。

### 核电站中的腐蚀与研究 (研究生 王家贞)

能源是支撑人类文明进步的物质基础，核能作为当今世界电力能源的后起之秀，风头正劲。

核电站是怎么发电的呢？核能发电有哪些优点？核电站通过反应堆内核燃料的裂变产生能量，通过一回路高温高压水在蒸汽发生器位置进行热量交换并传递给二回路高温高压水，产生的高温高压水蒸汽带动汽轮机转动带动发电机发电。核能发电不像化石燃料发电那样会排放大量的污染性气体和二氧化碳，造成空气污染和温室效应；此外核燃料的能量密度比化石燃料高出几百万倍（1千克铀裂变释放的核能相当于200多吨优质煤燃烧得到的能量），由此也会节省大量的运输成本。因此核能是一个高效、清洁的绿色新能源。



压水堆核电站运行示意图

目前核电机组的设计寿命设计通常在60年以上，由于核电站在运行过程中某些关键部件不可替换，因此这些关键部件的安全服役对于整个核电站的安全运行起着至关重要的作用。核电站关键部件在高温高压、辐照、应力、腐蚀性离子等苛刻环境中长时间服役均面临失效的可能，而腐蚀是最主要的失效形式。核电站主要部件的腐蚀分为均匀腐蚀和局部腐蚀。均匀腐蚀又称全面腐蚀，是指腐蚀发生在整个金属表

面，这种腐蚀形式易于发现和控制；局部腐蚀也称为不均匀腐蚀，是指腐蚀仅发生在金属表面的某一局部区域，造成金属结构的不均匀性或穿漏现象。局部腐蚀分为点蚀、缝隙腐蚀、电偶腐蚀、晶间腐蚀、冲蚀、腐蚀磨损、腐蚀疲劳和应力腐蚀等。均匀腐蚀与局部腐蚀相比，后者危险性更大，这是因为局部腐蚀易引起金属构件的不均匀性并有可能导致构件突然失效。

因此核电材料与评价工作十分重要，围绕核电站安全、耐久、可靠问题，开展核用结构材料的设计与研发、核用结构材料的损伤机制、核电材料与部件的安全评价和寿命预测等工作，将为保障核能安全、高效利用核能发挥重要作用。

### 腐蚀的利用 (研究生 明洪亮)

任何事物都具有两面性，腐蚀也有其对人类有益的一面。当我们学会正确地认识腐蚀的时候，就会发现腐蚀其实也可以为我所用、造福人类。

最常见的例子就是利用铜刻蚀技术来制作电路板，这中间就利用了铜在三氯化铁溶液中的腐蚀作用。首先将铜箔镀在由电木、纤维编织布及环氧树脂压制而成的绝缘板材上，然后使用硝基磁漆涂覆需要保护的部分，再用三氯化铁溶液刻蚀掉未被涂覆硝基磁漆的部分。将硝基磁漆溶解掉后，就得到了我们所需的电路板。

另外一个例子就是利用腐蚀来降解材料，如可降解的镁合金心血管支架、可降解的骨内固定器件及可降解的食品袋等。可降解镁合金心血管支架在植入体内环境初期时会对病变血管起到一定的支撑作用，防止病变血管发生负性重构。随着植入体内环境中时间的延长，支架会发生缓慢的腐蚀而降解，可以避免血管内膜增生及再窄的发生。同样是利用材料在人体内的腐蚀行为，镁合金可降解体内固定物，不仅具有良好的力学性能与生物安全性，在使用一定时间后该合金自动消失，避免了传统上需要进行二次手术取出固定物对患者造成的痛苦及经济负担。此外，目前国家正在大力推广使用的可降解环保食品袋也是利用了腐蚀（老化）作用。

当然腐蚀还有许多其它的应用，比如金相侵蚀、化学加工及电解抛光等。我们所要做的就是趋利避害：既要找到合适的方法来抑制有害的腐蚀，又要善加利用腐蚀的有益之处。





5月8日，沈阳市委常委、副市长杨亚洲率队到金属所就沈阳材料国家实验室建设事宜召开现场办公会。

4月28日，沈阳材料科学国家（联合）实验室举办首期“SYNL材料计算模拟学术报告会”



举行，卢柯院士和张哲峰副所长等近百名师生参加了本次报告会。



4月25日，金属所在沈水湾公园举行职工研究生健身走活动，23个分工会、11个研究生班级的800余人参加了此次活动。

4月24日，世界腐蚀日科普活动在沈阳举行，活动分为科普报告、科普视频、科普展板、科学实验、有奖问答等环节。

世界腐蚀组织副主席、中国科学院沈阳分院院长、中国科学院金属研究所研究员韩恩厚作了两场科普报告。



4月21日至23日，李薰材料科学讲座系列讲座奖获得者、马普学会主席Martin Stratmann教授（左三）一行访问金属所并开展合作交流。到访我所前，Stratmann教授一行于4月20日访问北京中科院，并与白春礼院长进行了会面。

