

纳米金属基复合材料、生物材料、磁性材料及界面微结构的研究进展*

崔春翔 李艳春 申玉田 孙继兵 王 如 刘双进 戚玉敏 张 颖

河北工业大学纳米复合材料研究室, 天津 300100

摘要 综述了纳米复合材料、生物材料、磁性材料及界面微结构的研究进展; 特别是该课题组近几年在金属基复合材料、钛基生物医学材料和双相纳米永磁复合材料界面等微观结构的研究成果。

关键词 金属基复合材料 生物医学材料 钛合金 磁性材料 界面及微观结构

近年来河北工业大学材料学院纳米复合材料研究室一直从事原位纳米复合材料, 生物医学材料, 双相纳米磁性材料以及纳米碳管的制备和微结构特别是界面微结构的研究, 取得了一些进展。其中, 纳米复合材料方面与韩国机械材料研究院合作研究, 成功地用原位自生等离子冶金加脉动外磁场技术制备出了系列原位混杂铝基、铜基复合材料^[1]。在纳米颗粒与固液界面的推移模型方面, 和纳米自组装生物材料的研发和材料表面生物活性机理的研究方面, 也取得了较大进展。

1 原位自生陶瓷颗粒增强金属基复合材料的研究进展

研制出具有优异力学性能、造价低、用途广、易于工业化的新型原位金属基复合材料——TiC-AlN/Al, 包括开发出一套经济有效的原位反应自生技术, 在反应合金体系的优化选择、反应生成相的预测和确定、反应过程的控制、自生相分布均匀度的改善、自生相的形核与长大机制及界面微结构研究等方面, 做了深入研究^[1,2]。

利用含 C, N 元素的混合气体与 Al-Ti-Mg 合金液体直接反应, 在电磁和气动搅拌条件下, 制取

了原位 TiC-AlN/Al 复合材料。这种复合材料的结构特点是 Al 基体中自生出的两种增强体, 且每一种增强体本身都具有良好的性能。如 TiC 具有高硬度、高强度、高耐磨、高弹性模量等优异性能; AlN 具有好的热导性(是 Al₂O₃ 的 10 倍), 热膨胀系数小(是 Al₂O₃ 的 1/2), 密度低, 高硬度及高弹性模量等优异性能。通过改变冷却速度和搅拌力度可以获得不同形状的增强体, 例如 TiC, 炉冷时为晶须状 TiC(w), 水冷钢模浇铸时为颗粒状 TiC(p)^[3-9]。

研究发现 TiC-AlN/Al 的生成是由于 TiC 和 AlN 在 Al-Ti-Mg 合金液体中反应成核和长大的结果。反应温度下, 合金液中的 Mg 对 AlN 的生成有催化作用且能防止 AlN 区域性转变, 以保证体反应的进行。由于电磁搅拌和气动搅拌的作用, 使 TiC, AlN 自生颗粒可以交替弥散分布于 Al 基体中, 保证了良好的增强效果^[10,11]。

依据自生相尺寸随反应时间的变化来研究 TiC, AlN 长大动力学。研究发现自生相颗粒直径 d 与反应时间 t 符合立方定律, 即: $d^3 - d_0^3 = Kt$, 其中, K 为反应速度常数。自生相体积分数与反应时间在体积分分数达到 20% 以前具有零级反应形式的线性关系^[12-14]。

2004-05-24 收稿, 2004-08-09 收修改稿

* 国家自然科学基金(批准号: 5071024)、河北省自然科学基金(批准号: 5010130)和天津市自然科学基金(批准号: 00380181)资助项目

* E-mail: hutcui@hebut.edu.cn

1) 崔春翔. 2001 年科技进展与评价之二: 新材料推动时代发展. 河北日报, 2002-01-07

实验研究发现 TiC(p)-AlN(p)/Al 复合材料的强化机制主要表现为: 在 TiC(p)-AlN(p)/Al 拉伸变形中, 位错绕过自生颗粒的 Orowan 增强机制及自生粒子细化基体晶粒而引起的基体晶界的强化机制; 最终拉伸强度 UTS 、屈服强度 YS 、弹性模量 E 随增强体的体积分数增大而增加; 而伸长 EL 随体积分数的增大而减小^[15-20]。

通过对 TiC-AlN/Al 复合材料的断裂韧性研究发现: 相同体积分数条件下, TiC(w) 比 TiC(p) 对复合材料具有更好的增韧效果。分析表明 TiC(w)-AlN(p)/Al 的增韧机理为: 裂纹偏转增韧、TiC(w) 晶须拔出增韧、TiC(w) 形成的弹性桥联增韧^[18, 21, 22]。

另外, 我室还用 HRTEM, EDX 等手段对 TiC-AlN/Al 复合材料界面及微结构进行了研究。发现了 TiC, AlN 与基体的界面为清洁界面, 且界面结合良好。当反应完毕的合金液体以 $20^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 速度冷却所获得的复合材料组织中, AlN(p)/Al 界面有明显的取向关系: $(111)_{\text{Al}}// (101)_{\text{AlN}}$ 。HRTEM 发现在快速冷却时效的条件下反应动力学试样中反应剩余的 Ti 原子以 Al_3Ti 的形式在 TiC(p)/Al 界面上析出, 形成 $3-8\text{ nm}$ 的过渡层。另外 TEM 观察发现热压态 TiC(p)-AlN(p)/Al 复合材料的界面位错分布于界面的基体一侧^[22-28]。

2 自生钛酸钾/钛合金生物医学材料

研究以自制 $\text{TiAl}_x\text{Zr}_y\text{Sn}_z\text{Nb}_w$ 合金为基体材料, 以 K_2CO_3 , TiO_2 等试剂为涂层原材料, 利用原位干混合煅烧合成法制备热膨胀系数与基体相近、机械性能优良的聚六钛酸钾 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (即: $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$, $n=6$) 涂层, 改善涂层与基体之间的结合, 并对涂层的表面形貌、相组成、结合强度以及涂层的生物活性进行了观察分析与应用基础理论研究。分别用真空感应熔炼炉和非自耗真空电弧凝壳炉熔炼了钛及钛合金, 对不同工艺制备的基体进行组织和成分性能分析, 发现石墨坩埚和氧化钙涂层坩埚造成了基体的严重污染, 用此种工艺无法熔炼出正常性能的钛合金。通过对电弧炉熔炼的钛合金组织及成分的观察与测定, 分析了电弧炉熔炼钛合金的结晶特点, 合金元素对组织的影响, 以及成分偏析时 Mo, Nb, Zr 等合金元素的分布规律^[29]。

对聚六钛酸钾晶须的制备工艺进行了探索, 分

析了不同原料配比及反应温度对晶须相组成、形态和尺寸的影响。发现当 K_2CO_3 和 TiO_2 物质的量比在 $1:5.5-1:6$ 之间时, 在适当的温度下用烧结法可制得较高质量的六钛酸钾晶须, 晶须直径在 $0.1-0.3\ \mu\text{m}$ 间, 长径比为 $100-200$ 。依照晶须制备工艺参数, 在纯钛表面原位合成了聚六钛酸钾表面功能涂层, 涂层是由垂直于基体表面的聚六钛酸钾晶须紧密排列组成, 厚约 $2-3\ \mu\text{m}$ 。分析了基体表面氧化层对原位合成反应的作用以及固相生成与液相、气相逃逸同步进行的反应方式对钛酸钾晶须取向生长的影响^[30]。

利用高温氧化膜与基体间存在的生长应力和热应力导致两者产生物理分层的原理制备了表面微孔钛; 采用简单的酸碱两步法对微孔钛表面进行了活化处理, 对微孔钛的形成原因以及表面活化反应进行了研究。研究表明微孔取向和形状与基体的组织有关, 活化处理后表面形成了一层凝胶层。SBF 溶液培养后发现沉积层由蜂巢状多边形胞状物组成, 这些胞状物是由网状纳米环无规则排列构成, 能谱测定钙、磷元素原子比 $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ 约为 $1.61:1$, 与 HA 和人骨中的钙磷原子比很接近; 通过对沉积机理的分析, 认为微孔钛的活性表面和 SBF 溶液过饱和离子浓度的环境造成了液相中钙磷盐的沉积^[31]。

研究发现 $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2$ 涂层的生物活性与其特殊的结构组成和物理化学性质是密不可分的。工作指出活化的 TiO_2 表面可通过物理吸附和化学吸附有相当数量的 OH 和 H_2O , 在表面形成钛羟基 (TiOH); 在生理条件下它也可作为磷灰石异质核化的活性基体, 膜上的孔洞在室温下还可促使有机小分子在氧化物网络中快速扩散, 从而和这些分子的功能团形成强大的化学键, 例如, 可以固定含有 COOH, OH, NH_2 , $\text{C}=\text{O}$ 和磷酸功能团的有机小分子, 因此作为 $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2$ 涂层的主要组分, TiO_2 为钛酸钾良好的生物活性作出了主要贡献。此外 $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2$ 与水具有良好的亲和性, 在一定的酸碱条件下又可稳定存在, 它在水中分散的 pH 值可与模拟体液相近, 作为种植体对体液环境影响较小, 所有这些都为 $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2$ 生物活性涂层在临床植入和修复中的应用提供了可能^[32]。

采用模拟体液培养试验评价了聚六钛酸钾功能

涂层的生物活性,并对涂层表面性能以及聚六钛酸钾晶体的隧道结构对液相诱导钙磷沉积能力的影响进行了讨论,发现了聚六钛酸钾功能涂层在模拟体液培养中钙磷纳米晶须在聚六钛酸钾功能涂层的分子自组装现象,得到了国际同行的高度评价^[32].

研究原位钛基复合材料低温变形时,发现了具有 $\{10\bar{1}0\}\langle 11\bar{2}0\rangle$ 和 $(0002)\langle 11\bar{2}0\rangle$ 织构存在;较高温度变形时,多滑移系统被开动,且出现 $\{11\bar{2}1\}$ 织构;而当温度超过再结晶温度时,随着温度的提高,织构变得不明显.

3 高导电高强度铜基复合材料的研究

我室采用真空熔融浸渗成型法成功制备了连续碳纤维增强铜基复合材料(C_f/C_u),在熔融浸渗成型的制备过程中通入惰性保护性气体,与普通的液相浸渗成型法相比,有效的改善了铜液相对预型的添充能力,消除了普通熔铸法产生的严重填充不足现象,并克服了压力浸渍法产生的高压对纤维的严重损伤造成的纤维性能受损.真空态及惰性气体的加入不但优化了复合材料成型时的外界气氛、促进了润湿,而且还有利于熔炼及成型过程中杂质气体的排除.真空熔炼浸渗,铜液相对纤维预型的填充效果好,铸造缺陷大幅减少,纤维损伤及断裂的得到很大程度的减弱,提高了 C_f/C_u 的综合性能^[33-35].

在成功制备出 C_f/C_u 的基础上,对复合材料复合成型机理进行了探讨.通过观察和分析复合材料的微观组织分布,作者认为复合材料成型过程可以用两种形核长大模型来描述.模型一:基体液相内部形核,推移纤维长大模型;模型二:沿纤维表面非自发形核,沿纤维长大模型.实际复合材料中的形核长大过程除与成型条件有关外,还与镀铜复合丝的特性有关,尤其与镀铜层的厚度有直接关系^[35-37].

4 双相纳米磁性复合材料的研究进展

2001年,本课题组通过优化合金成分配比并在原工艺中引入晶化析出的双重处理,制备出了 $Sm_3(Fe, Ti)_{29}N_x/\alpha-Fe$ 双相纳米粉末¹⁾.本课题组的前期工作不仅证实了王文全等^[38]的发现,而且发

现氮原子含量与氮原子在间隙化合物晶体中的原子坐标的变化对 $Sm_3(Fe, Ti)_{29}N_x$ 间隙化合物对Curie点温度、磁化强度和各向异性场的影响规律^[39].

本课题组使用背散电子衍射取向分析技术(orientation image microscopy)精确测定了材料晶粒尺寸与晶粒的晶体取向,建立晶粒尺寸和晶体取向与其材料磁性能的理论模型,为这种新型材料推向实际应用提供了理论指导;另一方面,实验研究了晶粒尺寸、三维晶界位向差、晶粒晶体取向与杂散场效应的关系;相界微结构与软硬两磁相之间的交换弹性耦合效应的作用机制;微量合金元素对增强磁畴壁的钉扎作用.利用Philips X'pert Plus PW3207型X射线衍射仪、四元衍射及纯 $K\alpha_1$ 测定原子位置的附件测定了室温条件下磁畴及畴界的立体结构和原子分布.利用高温附件动态研究了在加温时软硬磁畴界移动规律,原位实验观察及测定了在室温、变温及恒温条件下磁畴及畴界的界面微结构和氮原子分布.另外,通过测定并研究氮原子在 $Sm(Fe_{1-x}Ti_x)_{29}N_y$ 晶体中坐标位置随温度的变化规律,阐明了这些变化与材料磁能积和矫顽力的对应关系.使用本实验室的Philips Tacnai F20高分辨兼分析型透射电子显微镜,实验证明了双相纳米复合永磁合金材料中软硬磁相界面上存在一个磁晶各向异性常数逐渐变化的晶间过渡层,并以原子尺度来研究了晶间过渡层的微结构,阐明了此种材料界面微结构及界面微结构与材料的磁性能的关系,以理论指导了双相纳米磁性材料的制备.这些研究和发现对研制新一代双相纳米磁性复合材料具有非常重要的理论意义和实用价值^[40-43].

采用粉末冶金法及在粉末制备过程中加入高温HDDR、机械研磨、高能球磨、盘磨的新工艺,对 $Sm-Fe$ 与 $Sm-Fe-M(M=Ti, Nb)$ 合金及其氮化物粉末与粘结磁体做了系统研究,得到以下重要结果.

用感应加热炉熔炼 $Sm-Fe$ 合金要合理设计坩埚,保证炉内低真空度至关重要,应注意装料顺序和合理的加热与冷却方式,多添加适量 Sm 补偿烧损.使用电弧炉熔炼,要严格一致地控制熔炼工艺参数^[42,43].

1) 孙继兵, $Sm-Fe$ 与 $Sm-Fe-M(M=Ti, Nb)$ 合金及其氮化物磁性材料的研究.河北工业大学博士学位论文,天津,2004

通过对 Sm-Fe 合金及在封闭氮气气氛及流动氮气气氛中氮化的研究发现: 铸态合金主相均为菱方 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型结构, 快冷时优先沿 $\{300\}$ 和 $\{220\}$ 面长大, $\langle 214 \rangle$ 方向长大较慢. 铸态组织由晶界富钐相 SmFe_2 与 SmFe_3 、晶内相 $\alpha\text{-Fe}$ 与基体相 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 组成. 退火后富钐相消失, $\alpha\text{-Fe}$ 量减少, 退火周期以 48 h 为佳, 多补偿添加 25% 钐的 $\text{Sm}_{12.6}\text{Fe}_{87.2}$ 合金退火后的 $\alpha\text{-Fe}$ 体积分数小于 2%. 过 400 目细粉的氮化速度快于 60—80 目粗粉的, 氮化后 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相的晶格膨胀形成 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 相. 氮化增加 $\alpha\text{-Fe}$ 含量, 多补偿 Sm 可以减少氮化物中的 $\alpha\text{-Fe}$ 含量^[42-45]. Sm-Fe 合金在封闭气氛与流动气氛中的氮化机制相同, 由 N 与 Sm-Fe 的“反应”阶段与氮的均匀化过程组成^[46-48]. $\text{Sm}_{12.4}\text{Fe}_{87.6}$ 合金氮化 4 h 的磁性能最佳值为: $\sigma_s = 156.8 \text{ emu/g}^{[1]}$, $\sigma_r = 53.2 \text{ emu/g}$, $H_c = 1017.47 \text{ Oe}^{[2]}$ ^[42-44].

通过对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ 合金及在封闭氮气气氛与流动氮气气氛中氮化的研究发现: 合金的铸态物相为: $x < 1.0$ 时, 主相为 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Ti})_{17}$ 相; $x = 1.0$ 时, 主相为 $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Ti})_{29}$ 相; $x \geq 2.0$ 时为 $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$ 与 $\text{Fe}_{9.5}\text{SmTi}_{1.5}$ 相. 退火后快冷, 主相与铸态相同, $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$, SmFe_2 , $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Ti})_2$, $\alpha\text{-Fe}$, Fe_2Ti 减少. 在封闭的氮中氮化后, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x\text{N}_y$ 最稳定, $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Ti})_{29}$ 型能存在, 但当晶格应力较大时变得不稳定; $\text{Fe}_{9.5}\text{SmTi}_{1.5}$ 相消失, $\alpha\text{-Fe}$ 与 Fe_2Ti 含量增加. Ti 的作用为: 在 $x = 0.5$ 与 $x = 0.75$ 时, 明显减少退火后合金中的 $\alpha\text{-Fe}$ 含量; 不同 Ti 含量改变了合金中的物相; 加快氮化速度, 增加合金中氮含量, 提高矫顽力, 降低磁化强度^[47,48].

通过对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Nb}_x$ 合金及在封闭氮气气氛中氮化的研究发现: $x = 0.5$ 的铸态合金可以得到 SmFe_{12} 相, $0.5 < x \leq 4$ 合金铸态主相均为 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17}$ 相; 退火后快冷, $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17}$ 能稳定存在, 但 $x \geq 1.25$ 后, Fe_5Nb_3 相与 Fe_2Nb 相、 $\alpha\text{-Fe}$ 含量增多. SmFe_2 相在 $x \leq 1$ 合金中消失, $x \geq 1.25$ 后能存在. 氮化后 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17}\text{N}_y$ 相始终存在, 在 $x > 2$ 后含量明显减少; SmFe_2 , Fe_5Nb_3 消失或减弱, $\alpha\text{-Fe}$ 与 Fe_2Nb 增加. $x \geq 3$ 后, 会出现 Nb 单

相. $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Nb}_x$ 合金的氮化机制与 Sm-Fe 及含 Ti 的合金相同. 在 $x \leq 1.5$ 时 Nb 可以提高 Sm-Fe-N 合金的矫顽力, 降低磁化强度值. $x = 0.5$ 的粉末有最佳性能, $H_c = 1288 \text{ Oe}$, $\sigma_r = 65.3 \text{ emu/g}$. 粘结磁体呈现各向异性, 矫顽力与磁粉的值相当, 最高场下磁化强度与剩磁低于磁粉的值. Nb 的作用还表现为: 在 $x = 0.5$ 与 $x = 1.0$ 时, 减少铸态及退火后的 $\alpha\text{-Fe}$ 含量; 减小了负的交流相互作用; 稳定 2:17 型相结构; 提高氮化速度与氮含量^[49,50].

研究了 $\text{Sm}_{12.8}\text{Fe}_{87.2}$ 合金不同温度下 HD 及 HDDR 的表现及 Sm-Fe 合金不同 HDDR 循环与氮化后发现: 氢气与 $\text{Sm}_{12.8}\text{Fe}_{87.2}$ 合金的作用可描述为: 氢化 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_y$ 从 100°C 就可开始, 并随着温度升高速度加快, 在 400°C 达到最大值, 单胞体积膨胀 3.38%. 超过 500°C 时歧化阶段 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x + \text{H}_2 \rightarrow \text{SmH}_y + \text{Fe}$ 开始发生, 直到 900°C 仍旧存在. HD 温度应低于 500°C . 解吸与再复合过程在超过 700°C 可能存在, 但在炉内初始氢气压恒定的条件下, 解吸与再复合过程应以与歧化反应平衡的逆反应 $\text{SmH}_y + \alpha\text{-Fe} \rightarrow \text{Sm}_2\text{Fe}_{17} + \text{H}_2$ 方式进行. Sm-Fe 合金不同 HDDR 循环次数后不改变主相结构及易面磁化, 增加 $\alpha\text{-Fe}$ 含量, 在粉末颗粒上产生裂纹, 颗粒表面不光滑, 有蜂窝状孔洞、密堆积小颗粒及细小颗粒分布. 复合后的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 与 $\alpha\text{-Fe}$ 颗粒细小均匀, 小颗粒尺寸为几十纳米到 200 nm. 氮化后形成 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 主相, $\text{Sm}_{12.8}\text{Fe}_{87.2}$ 细粉氮化速度最快, 氮化增加 $\alpha\text{-Fe}$ 含量, 多补偿 Sm 和延长氮化时间到 12 h 对减少 $\alpha\text{-Fe}$ 含量有利. 在氮化 12 h 内 $\text{Sm}_{10.5}\text{Fe}_{89.5}\text{N}_y$ 的磁性能低, $\text{Sm}_{14.2}\text{Fe}_{85.8}\text{N}_y$ 剩磁(最高 55.2 emu/g)与磁化强度(最高 169.3 emu/g)较高, $\text{Sm}_{12.8}\text{Fe}_{87.2}$ 粉末的 Curie 温度在 $465\text{--}475^\circ\text{C}$ 间. 各向异性粘结磁体的磁性能与磁粉性能相似. HDDR 处理后的 Sm-Fe-N 合金的矫顽力机制应当是畴壁的移动与畴转、单畴颗粒的磁矩转动及形核机制共存^[51].

对退火后 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ ($x = 0.5, 1, 2, 3, 4$) 进行不同循环 HDDR 处理及氮化研究发现: 合金经 HDDR 处理后 $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Ti})_{29}$, $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$, $\text{Fe}_{9.5}$

1) $1 \text{ emu/g} = 1 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ 2) $1 \text{ Oe} = 79.5775 \text{ A/m}$

SmTi_{1.5}相基本消失, Sm₂(Fe, Ti)₁₇, α-Fe 或 Fe₂Ti($x \geq 2$)量增加. 粉末颗粒上有裂纹、颗粒上有蜂窝状孔洞与弥散分布的 100—300 nm 直径的小颗粒, 氮化后部分小颗粒定向长大成直径为 100—300 nm 的杆状. 氮化后只有 Sm₂(Fe, Ti)₁₇N_y, α-Fe 与 Fe₂Ti 三相, 随 x 增加, 富 Fe 相含量增加, 在 $x \leq 1.0$ 时低于 11%, $x \geq 2.0$ 时超过 20%. 粗粉中的氮含量低于细粉中的值, $x < 2.0$ 时, 氮含量随 x 增大而增加. 氮化机制由“反应式”阶段与 N 的均匀扩散阶段组成, 但“反应”速度慢于非 HDDR 处理的粉末. 氮化后具有比未 HDDR 处理合金高的矫顽力, 低的磁化强度, $x = 0.5$ 与 $x = 1$ 氮化粉末最高矫顽力为 2071 与 1858 Oe, 矫顽力机制以单畴颗粒磁矩的转动为主, 壁移及畴转为辅, 还有形核机制的贡献. Sm₂Fe₁₆Ti₁N_y 合金的 Curie 温度在 445—460 °C 之间. 环氧树脂粘结磁体的矫顽力高于对应磁粉的值, $x = 0.5$ 磁体最高值为 2900 Oe. 饱和磁化强度与剩磁低于磁粉的值. Sm₂Fe_{16.5}Ti_{0.5}N_y 磁粉与粘结磁体氮化 2 h 具有较佳的磁性能^[52].

对粉末制备过程中盘磨、手研磨及氮化前后高能球磨的破碎效果进行了对比研究发现: 对 Sm_{12.8}Fe_{87.2}先高能球磨再氮化或先氮化再高能球磨细化粉末颗粒的过程与高能球磨细化 HDDR 处理的 Sm₂Fe₁₆Ti₁N_y 氮化物粉末的过程由三个阶段组成: 大粉末颗粒 → 压延或断裂成层片状 → 断裂成小颗粒, 而且氮化后再球磨细化粉末速度较快, 但均在球磨一定时间后使粉末中的 Sm₂Fe₁₇型相完全非晶化, α-Fe 没有非晶化. 先高能球磨后的再氮化过程不改变球磨后粉末的物相结构. Sm₂Fe₁₇型非晶相的完全晶化处理较困难. 矫顽力随着高能球磨时间的延长而降低, 而剩磁与最高磁场下的磁化强度则是球磨短时间时降低, 再延长球磨时间又增高, 在球磨较长时间到粉末完全非晶化后又使剩磁降低. 手研磨使 Sm-Fe 氮化物粉末的矫顽力随着研磨时间的延长而增加, 而剩磁略有提高, 但与磁化强度值均变化不大.

利用透射电子显微镜对 Sm-Fe 与 Sm-Fe-M(M = Ti, Nb)的氮化物进行了观察发现: 环氧树脂或 Zn 粘结磁体中粘结剂与磁粉的结合紧密, Zn 与磁粉有界面产物, 而树脂与磁粉之间没有明显的界面产物. 未经 HDDR 处理合金中的颗粒及晶粒尺寸

基本在 100 nm 以上, 不能得到纳米耦合结构, 相邻的 Sm₂Fe₁₇N_y 晶界干净、平直, 没有明显的界面产物. 经 HDDR 处理后, 在 Sm-Fe-N, Sm-Fe-Nb-N 及 Sm-Fe-Ti-N 氮化物中均得到了小于 50 nm 的 2:17 型氮化相与 α-Fe, 两相有相互作用. α-Fe 以两种形式存在: 一种是颗粒嵌入基体 2:17 相中, 另一种为与 2:17 相弥散混合. 由于不同区域 α-Fe 的晶粒尺寸及分布不均匀, 只在部分区域形成了双相耦合机制. Sm₂(Fe, Nb)₁₇N_y 大晶粒或颗粒之间结合界面平直, 良好, 部分界面上有少量 α-Fe 断续分布, 颗粒上有不同相畴及畴壁. Sm₂(Fe, Ti)₁₇N_y 晶粒之间有界面的晶格错配区. 在氮化合金中得到了 2:17 型相的多晶环与单晶斑点及 (101) 面的高分辨晶格条纹相, 并得到了 α-Fe 相的单晶斑点^[52].

5 纳米复合材料的国际合作研究及进展

由于纳米复合材料研究室近年来科研工作的一些实质性进展^[1, 53-55], 得到了国际同行的关注, 如美国橡树岭国家实验室、英国剑桥大学材料与冶金系都先后邀请作者与其进行了合作研究. 使工作获得了新的进展. 例如在英国剑桥大学材料科学与冶金系进行了高性能、低成本纳米级超氧化物材料制备科学、界面微结构和界面物理化学和钛酸钾颗粒表面增强钛合金新型生物医用材料制备科学的研究. 在以有工作基础上, 进一步研究了钛合金表面生物陶瓷层反应体系的热力学过程, 用高分辨透射电子显微镜和扫描电子显微镜中研究了 K₂Ti₆O₁₃/Ti 界面及 K₂Ti₆O₁₃晶须/钙磷化合物纳米晶须界面的界面微结构^[2, 32, 51-60]. 这些工作取得了若干有意义的新结果, 并应邀于 2003 年 9 月 13 日在伦敦大学学院(UCL)召开第 12 届旅英化学学会的学术年会上做关于纳米生物医学材料制备科学和生物相容性方面的大会发言, 引起了国际同行学者的浓厚兴趣.

此外, 2003 年 11 月—2004 年 1 月期间, 还和剑桥大学 Gavendish 实验室合作进行了 MgB₂ 纳米超导颗粒的制备科学和液氮温度超导和磁学性能的研究, MgB₂ 纳米超导颗粒的超高分辨的全息透射电子显微镜技术(holography)和可变 Z 轴立体透射形貌观察(tomography)的试验研究. 并多次和英方学者进行了学术交流.

6 结语

我们在原位纳米复合材料, 生物医学材料, 双相纳米磁性材料以及纳米碳管的制备和微结构特别是界面微结构等方面做了系列的研究工作, 已取得了可喜的进展, 为我们进一步深入开展此领域研究打下了坚实的基础. 基于以上的研究工作, 作者认为原位自生合成方法是制备纳米复合材料的崭新技术, 它不仅制备纳米陶瓷颗粒或晶须增强金属基复合材料, 而且可以广泛用于制备纳米磁性材料、生物医学材料等纳米功能复合材料. 而金属基复合材料、纳米磁性材料和纳米生物医学材料都是当今国际材料研究的热点和前沿领域. 可以预期原位自生合成方法制备纳米复合材料研究在新世纪将会有更大的发展和更广阔的应用前景.

参 考 文 献

- Cui C X, Li Y C, et al. Fabrication, microstructure and mechanical properties of Ti/Al composite. *Advanced Engineering Materials*, 2003, 5 (10): 725
- Cui C X, Li Y C, Shen Y T, et al. Interaction mechanism of *in situ* nano-TiN-AlN particles and solid/liquid interface during solidification. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2003, 5 (10): 410
- Cui C X, Wu R J, et al. Fabrication and formation mechanism of reacted *in situ* nanometer grade TiN and AlN particles reinforced Al composite. *Chinese Science Bulletin*, 1996, 41 (17): 1488
- Cui C X, Wu R J, *In situ* formed AlN particulates and TiN whiskers mixture reinforced Al matrix composite. *J Mater Sci Technol*, 1996, 5: 365
- Chen J, Li S L, Tao Z L, et al. Titanium disulfide nanotubes as hydrogen-storage materials. *J Am Chem Soc*, 2003, 125 (18): 5284
- Cui C X, Shen Y T, Meng F B, et al. Study on Tip/Al Composites Fabricated by Plasma Jet. 8th International Conference of Composites Engineering, 2001, 8, 4—11, 西班牙, Tenerife
- Cui C X, Wu R J. *In situ* synthesis and formation mechanism of TiN-Al₂O₃/Al composite. *J Mater Sci Technol*, 1998, 14 (1): 77
- Cui C X, Wu R J, Yan J R. *In situ* synthesis and formation mechanism of TiN-Al₂O₃/Al composite. *J Mater Sci Technol*, 1998, 14 (1): 77
- Cui C X, Wu R J. Fabrication and formation mechanism of reacted *in situ* nanometer grade TiN and AlN particles reinforced Al composite. *Chinese Science Bulletin*, 1996, 41 (17): 1488
- Cui C X, Wu R J, Yan J R, et al., *In situ* synthesis and formation mechanism of TiN-Al₂O₃/Al composite. *J Mater Sci Technol*, 1998, 14 (1): 77
- Cui C X, Kang S B, Shen Y T, et al. Review on fabrication methods of *in situ* metal matrix composites. *J Mater Sci Technol*, 2000, (6): 619
- Cui C X, Li Y S, Shen Y T, et al. Microtextural characterization of as-cast and hot press-deformed TiN whiskers in TiN(w)-AlN(p)/Al composite. *Progress in Natural Science*, 2001, 11 (2): 135
- Cui C X, Shen Y T, Meng F B, et al. Fracture toughness of *in situ* TiC(p)-AlN(p)/Al composites. *J Materials Processing Technology*, 2000, 100 (1): 39
- 崔春翔, 孙继兵, 申玉田, 等. 纳米氧化物粉体的制备. *热加工工艺*, 2003, 4: 41—43
- 崔春翔, 吴人洁, 王浩伟, 等. 稀土元素的热力学特性及在 MMCs 中的应用. *稀有金属材料与工程*, 1997, 26 (3): 53—58
- 崔春翔, 吴人洁. 原位 TiC-AlN 粒子增强铝基复合材料. *金属学报*, 1996, 32 (1): 101—104
- 崔春翔, 吴人洁, 杨春生. 自生 TiCw-AlNp/Al 中 TiCw 相的形成机制与分布特征. *金属学报*, 1996, 32 (3): 363—366
- 崔春翔, 吴人洁. 自生纳米级 TiN、AlN 颗粒 Al 基复合材料的制备与形成机制. *科学通报*, 1996, 41 (12): 1148—1151
- 崔春翔, 吴人洁, 王浩伟, 等. 金属基复合材料的界面特性与力学性能. *宇航材料工艺*, 1997 (1): 1—7
- 崔春翔, 吴人洁, 阎殿然, 等. 原位 TiC-AlN/Al 复合材料的制备及炉内气氛对反应的影响. *复合材料学报*, 1998, 15 (1): 62—67
- 崔春翔, 吴人洁, 阎殿然, 等. TiC-AlN/Al 复合材料中 AlN/Al 界面微结构的研究. *电子显微学报*, 1998, 17 (1): 56—63
- 申玉田, 崔春翔. 高强度高导电率 Cu-Al₂O₃ 复合材料的制备. *金属学报*, 1999, 35(8): 888—892
- 崔春翔, 申玉田. 原位 TiC-AlN/Al 复合材料增强体体积分数的测定. *材料工程*, 1999, (7): 12—16
- 申玉田, 崔春翔, 徐艳姬, 等. 高强度 TiN-AlNp/Al-Si 复合材料的制备. *中国有色金属学报*, 2002, 12(1): 111—114
- 孙继兵, 李国彬, 崔春翔, 等. 20wt% SiO₂-Al-Mg 复合材料反应动力学的研究. *材料导报*, 2003, 17(1): 72—74, 10
- 孙继兵, 李国彬, 崔春翔, 等. 原位自生成陶瓷相增强铝基复合材料磨损特性的研究. *机械工程材料*, 2003, 27(5): 32—35
- 崔春翔. 钛合金表面原位生成钛酸钾生物陶瓷涂层的制备及其生物相容性. *稀有金属材料与工程*, 2003, 32(8): 627—630
- 崔春翔, 刘双进, 王如, 等. 两步电镀铜对 Cf/Cu 复合材料的复合效果的影响. *河北工业大学学报*. 2003. 32(3): 51—54
- 崔春翔, 申玉田, 徐艳姬, 等. 钛合金表面原位生成钛酸钾生物陶瓷涂层的制备及其生物相容性. *稀有金属材料与工程*, 2003, 32(8): 627—623
- 徐艳姬, 崔春翔, 申玉田, 等. K₂Ti₆O₁₃/Ti 合金的生物相容性

- 研究. 电子显微学报, 2002, 21(5): 765
- 31 申玉田, 崔春羞, 徐艳妮, 等. 钛酸钾生物陶瓷涂层的制备及表征. 电子显微学报, 2002, 21(5): 693
- 32 Cui C X, Shen Y T, Liu H, et al. Fabrication of nano-TiO₂/titanium alloys biomedical materials. The Proceeding of THE 10th SCICS And CSCST Conference, P12, Oral presentation, organized by CSCST-UK, London University College, September 13, 2003, London, UK
- 33 申玉田, 崔春翔, 吴人洁, 等. Cu-Al合金内氧化工艺及动力学的研究. 稀有金属材料与工程, 2001, 1: 44—49
- 34 申玉田, 崔春翔, 孟凡斌, 等. Cu-Al合金内氧化工艺及Cu氧化行为的热力学分析. 粉末冶金技术, 2001, 19(1): 28—32
- 35 申玉田, 崔春翔, 徐艳妮, 等. Cu-Al₂O₃复合材料的塑性变形与再结晶. 机械工程材料, 2001, 25(3): 35—28
- 36 申玉田, 崔春翔, 徐艳妮, 等. Cu-Al₂O₃复合材料的高温塑性变形. 材料研究学报, 2001, 15(6): 610—614
- 37 申玉田, 崔春翔, 徐艳妮, 等. Cu-Al合金内氧化产物及其体积分数的测定. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(4): 192—194
- 38 王文全, 王建立, 唐宁, 等. 3:29型Gd₃(Fe_{1-x}Co_x)_{29-y}Cr_y化合物的成相与结构. 物理学报, 2001, 50(8): 1534—1536
- 39 崔春翔, 孙继兵, 李杰民, 等. 各向异性Sm₂Fe₁₇N_x磁粉的结构与磁性能. 金属功能材料, 2003, (10)3: 1—4
- 40 郝延明, 崔春翔, 孟凡斌. Ho₂AFe₁₄Mn₂化合物的负热膨胀性质. 物理学报, 2003, 52(4): 999—1002
- 41 韩瑞平, 崔春翔. Sm₂Fe₁₇N_x稀土永磁体. 河北工业大学学报, 2003, 32(1): 82—85
- 42 崔春翔, 孙继兵, 李杰民, 等. 各向异性Sm₂Fe₁₇N_x磁粉的结构与磁性能. 金属功能材料, 2003, 6(10): 1—4
- 43 崔春翔, 韩瑞平, 李杰民, 等. 制备Sm₂Fe₁₇N_x稀土永磁粉的工艺研究现状. 材料导报, 2002, 16(11): 26—27, 38
- 44 Hao Y M, Cui C X, Gao Y, et al. Structural and magnetic properties of Nd₂Co_{17-x}Mn_x (x=0—13) compounds. J Mater Res, 2002, 16(5): 557—560
- 45 Hao Y M, Cui C X, Gao Y. Calculation of the exchange interaction constant between rare-earth and transition metal sublattices in R₂Fe_{17-x}Al_x (R=Tb, Gd, and Dy) compounds. Acta Metallurgica Sinica, 2002, 15(4): 401—404
- 46 孙志强, 崔春翔. 纳米材料制备与合成新技术综述. 新材料新技术, 2000, 11: 39—41
- 47 Hao Y M, Cui C X. Calculation of the exchange interaction constant between rare-earth and transition metal sublattices in R₂Fe_{17-x}Al_x (R=Tb, Gd and Dy) compounds. Acta Metall. Sinica, 2002, 15: 401—405
- 48 Hao Y M, Cui C X, Meng F B. Structure and magnetic properties of Nd₂Co₁₇Mn_x (x=0—11) compounds. Chinese Journal of Materials Research, 2002, 16(5): 558—560
- 49 崔春翔, 孙继兵. 各项异性Sm₂Fe₁₇N_x磁粉的结构与性能. 第十一届全国磁学和磁性材料会议论文集, 中国, 长沙, 2002, 11: 165—167
- 50 Kim J K, Mai R Y 著. 崔春翔译. 复合材料界面. 北京: 科学出版社, 1999
- 51 李敏, 崔春翔, 等. 功能材料. 北京: 机械工业出版社, 2002
- 52 孙继兵, 崔春翔, 李杰民, 等. 务向异性Sm₂Fe₁₇N_x磁粉的结构与磁性能. 金属功能材料, 2003, 6(10): 1—4
- 53 Sun J B, Li G B, Cui C X, et al. Study on the interfacial microstructure of Al matrix composites reinforced with *in situ* formation ceramic phases mainly including MgAl₂O₄. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2002, 12(5): 899—903
- 54 孙继兵, 李国彬, 崔春羞, 等. 外加20% SiO₂原位生成陶瓷相增强铝基复合材料显微组织及相组成的研究. 兵器材料科学与工程, 2002, 25(4): 10—13, 17
- 55 孙继兵, 李国彬, 崔春翔, 等. 原位生成陶瓷相增强铝基复合材料物相组成和反应机制的研究. 稀有金属, 2002, 26(5): 364—369
- 56 孙继兵, 李国彬, 崔春翔. 20wt% SiO₂-Al-Mg复合材料反应动力学的研究. 材料导报, 2003, 25(1): 72—75
- 57 孙继兵, 崔春翔, 王如, 等. 稀土Sm₂Fe₁₇型永磁材料X射线无标定量相分析. 河北工业大学学报, 2004, 33(4): 101—106
- 58 孟凡斌, 崔春翔, 申玉田, 等. X射线衍射仪变温样品室的改进与应用. 现代仪器, 2002, 22: 14—16
- 59 Cui C X, et al. Fabrication of heat-resistant dispersion strengthened Fe₂B(p)/Cu composite with high strength. Mechanics and Material Engineering for Science and Experiments, 2001: 138
- 60 Shen Y, et al. Internal oxidation of Cu-Al alloy and fabrication of nanometer Al₂O₃(p)/Cu composites. Mechanics and Material Engineering for Science and Experiments, 2001: 142