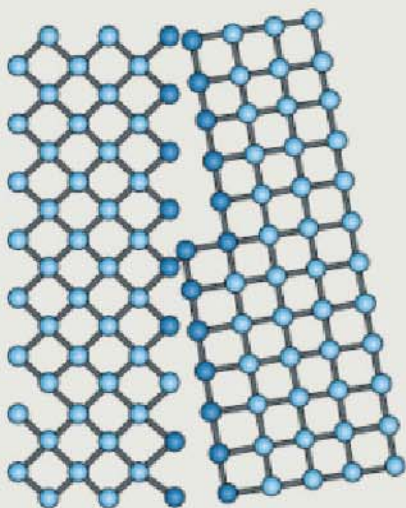


## 通过晶界和孪晶界构筑稳定金属纳米结构

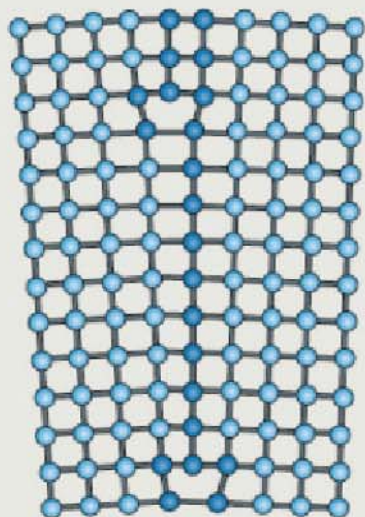
——卢柯院士应邀为Nature Reviews Materials撰写综述文章

### a Grain boundary

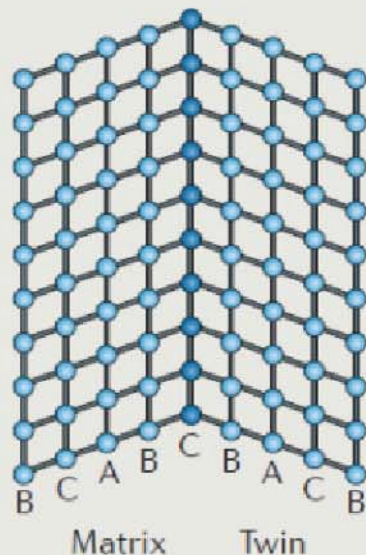
High-angle grain boundary



Low-angle grain boundary

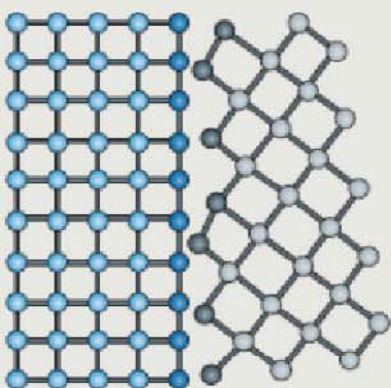


Twin boundary

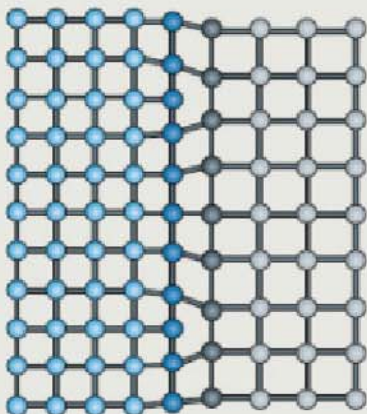


### b Interphase boundary

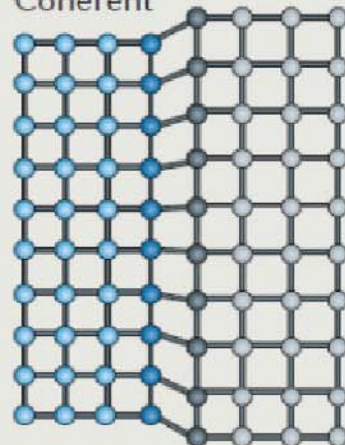
Incoherent



Semi-coherent



Coherent



## 通过晶界和孪晶界构筑稳定金属纳米结构

——卢柯院士应邀为Nature Reviews Materials撰写综述文章

3月31日，卢柯院士应邀为《Nature Reviews Materials》（《自然综述材料》）创刊卷撰写的综述性论文“通过晶界和孪晶界构筑稳定金属纳米结构(Stabilizing nanostructures in metals using grain and twin boundary architectures)”（Nature Reviews Materials, 1, 16019 (2016)）正式在线发表。

合金化是提高金属性能的常用方法，通过在金属中引入界面也可以在保持化学成份不变的情况下提高金属的多种性能。在材料中引入大量界面使其结构单元降低到纳米尺度，其强度和硬度往往会大幅度升高，但其结构稳定性恶化，材料脆化严重，结构粗化趋势明显。卢柯院士在此综述论文中系统总结了利用界面构筑提高金属中纳米结构稳定性的最新进展，深入分析了界面数量、界面结构和界面分布对结构稳定性的影响，系统阐述了普通大角晶界、小角晶界和孪晶界在纳米孪晶结构、纳米层片结构及梯度纳米结构中的作用及其对性能的影响，并对这些新型金属纳米结构的发展进行的展望和评述。

《Nature Reviews Materials》是Nature出

版集团今年创刊的新期刊，专门刊登材料科学领域的综述性论文和展望评述。

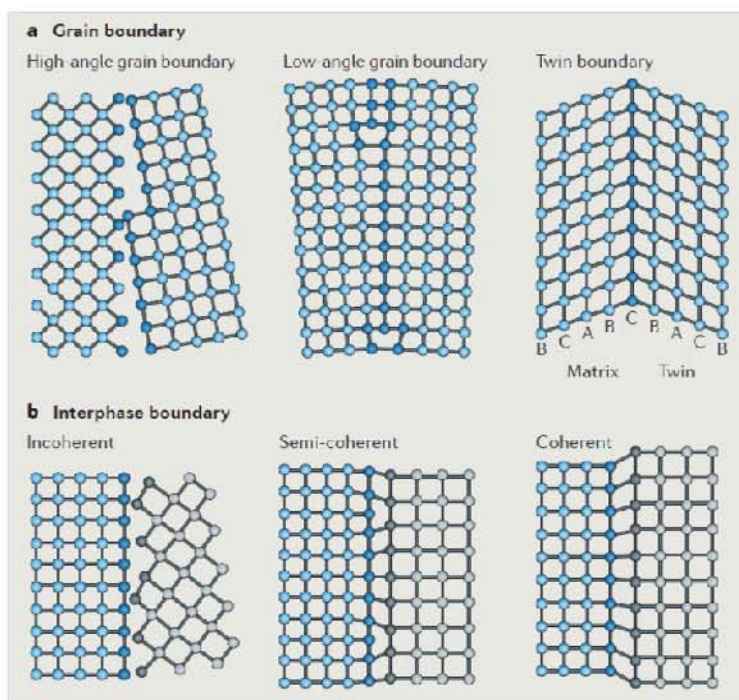


Figure 1. Grain boundary and interphase boundary.

链接: <http://www.nature.com/articles/natrevmats201619>

## 用于水力压裂技术的功能结构一体化可溶铝合金

水力压裂技术是一项应用于低丰度、低渗透油气田的增效开采技术。该技术通过向井内注入较高压力（~70MPa）的压裂液将地层压裂，利用压裂液中的支撑剂充填裂缝来改变油气的渗流方式以实现增产。在施工过程中，需采用压裂球和桥塞等工具对不同作业层的施工管柱进行封堵。由普通合金制成的压裂球等工具如果滞留井中，会降低油井产能。而压裂球一旦卡在封隔器上，则需用特殊工具切削，既延长了施工周期又提高了施工成本。针对上述问题，国外石油

公司研发出了可溶解的压裂球（树脂、镁或铝复合材料），但可溶解桥塞和球座等工具尚未开发成功。

压裂技术在北美已广泛应用，虽然在我国也已有近40年的应用历史，但相关工具仍依靠进口，严重限制了我国石油的增效开采。因此，研发具备可溶功能的压裂工具对于保障我国油田的稳产和高产有着十分重要的意义。

金属所专用材料与器件研究部储氢合金及应用课题组利用已有的铝水反应研究基础研发出在纯水中即

可溶解的可溶铝合金材料，并且可调控该合金与水反应的起始温度和在水中的溶解速率。

通常，人们很难观察到铝在水中溶解，因为铝表面连续而致密的氧化膜阻碍了铝水反应。如果将铝与一些低熔点金属（Ga、In、Sn）合金化，则由这些低熔点金属在铝晶粒

表面上形成的界面低熔点相将破坏铝表面氧化膜的连续性。课题组围绕铝水反应的一些基本问题开展了系列工作，发现当合金与水接触时界面低熔点相中的铝与水即发生放热反应，同

时铝晶粒中的铝原子能够向液态的界面低熔点相中不断扩散。借助低熔点相对铝氧化膜的破坏和对铝原子的传输作用，铝可持续与水反应。进一步研究发现，铝水反应的起始温度与界面低熔点相的熔点密切相关，并且界面低熔点相的熔点可通过合金的成分进行调控，而反应速率与覆盖于铝晶粒表面上的低熔点相面积成正比。此外，课题组还研究了Cu、Mg、Zn和Ti等其他合金元素对合金溶解性能的影响，发现这些金属对铝水反应的起始温度及反应速率亦有不同程度的影响。

可溶铝合金作为结构件使用除了要求具备良好的溶解性能外，还须兼备足够高的强度和一定的塑性。为了满足可溶铝合金的溶解性能和力学性能，合金中需同时添加低熔点金属（Ga、In、Sn）和多种强化合金元素。但是分布于铝合金晶界上的低熔点相通常对合金的强度和塑性不利，尤其是对塑性损害极大。另一方面，强化合金元素在强化合金的同时也改变合金的溶解性能。因为这两类合金元素所发挥的作用相互制约，所以选择合适的合金元素种类、含量和比例以平衡溶解性能和力学性能，对合金制备至关重要。研究人员在大量实验基础上对合金成分进行优化，利用细化合金晶粒和提高铝液质量等途径来改善合金的塑性，采用淬火和时效工艺对合金的综合性能进行调控，最终制备出满足实际工况需求的铝合金材料。

所研发合金的强度达350MPa以上，维氏硬度接近150，抗压强度满足水力压裂要求。可溶合金的铝水起始反应温度从室温至85℃范围内可调，合金的溶解速率亦可根据不同工况调整。

与该课题组研制的可溶铝合金相比，现行的树脂

和铝复合材料类可溶材料虽然在强度上相当，但前者需用特制的腐蚀液溶解，后者与水的起始反应温度和在水中的溶解速率均不易调控，而该合金显示了优异的综合性能。此外，该合金可采用传统工艺

冶炼和铸造成型，成本低，易达高产能，适合大规模应用和推广。

课题组与有关企业合作研发了压裂球、球座和桥塞等多个产品。压裂球已在大庆和长庆等油田获得应用，可溶铝合金桥塞和球座也已通过大庆的井上实验测试。目前全球采用水力压裂技术开采的油井粗略估计达几十万口，仅大庆就有近万口，对可溶铝合金有巨大的市场需求。



图1 可溶压裂球（直径60 mm）在90℃水中于12小时内的溶解测试



图2 可溶压裂球和桥塞产品的应用

## 高性能封严涂层研制与应用

封严涂层是先进动力系统减小气流通道泄漏损失、降低能耗、提高效率的关键技术，是目前最先进的气路封严技术，国外先进动力装置已大量使用，制备技术严格保密。金属所从2003年起先后承担国家、省市等科研项目多项，进行了高性能封严涂层的研究工作，并实现成果工业化转化以及产业化，取得系列创新性成果。

封严涂层的主要成分包括金属相、非金属相以及孔隙。该类复合粉末各相物理性能差异大，流动性不好，喷涂过程中各组分熔化状态差异大，涂层组织结构可控性差。通过研究焰流中粉末粒子的温度场和速度场的分布规律，发现优化粉末粒子喷射初速度和焰流中飞行速度是提高涂层组织结构可控性的有效途径，实现了温度场和速度场的最佳耦合，获得了润滑相分布均匀和残余应力低的理想组织结构。同时封严涂层对综合性能要求很高，必须同时兼有诸如结合强度高、易磨耗、耐高温、抗氧化、耐腐蚀、磨屑相容等性能，其中，封严涂层的可磨耗性与结合强度是相互矛盾的。可磨耗性提高，涂层孔隙率增加，硬度降低，涂层结合强度下降，工作时易出现“掉块”现象；相反，涂层结合强度提高，孔隙率降低，硬度提高，可磨耗性下降，工作时叶片磨损严重。如何实现二者的最佳匹配是保证涂层质量的关键。热喷涂过程中工艺影响因素众多，为了达到性能的良好匹配，仅依靠常规工艺试验难以实现。研究中采用Spraywatch动态监测系统和摩擦磨损试验研究了主要工艺参数对封严涂层性能的影响，结果表明喷涂过程中送粉载气流量对喷涂粒子的速度影响最为明显，对提高涂层的综合性能效果显著，这打破了长期以来认为送粉载气

流量仅是保证正常送粉的工艺参数这一传统认识，使涂层的硬度、结合强度、热震性能、热稳定性等性能均大幅度提高。

课题组研发了适用于不同工作温度的AlSi/BN、Ni/石墨、NiAl/BN、NiCrAl/硅藻土等系列封严涂层，研发成果已成功应用于新型发动机、汽轮机、透平压缩机上。主要成果包括（1）金属所成为先进发动机封严涂层定点生产单位，先后承担了多个型号发动机封严涂层的批产任务，产品合格率达100%；（2）应用于沈鼓集团自主研发的国内首台十万空分压缩机组和G73、G74、G75、G77等G系列透平压缩机的叶轮、型环等关键部件，解决了整机装置效率低下的技术难题；（3）与哈汽集团合作开展NiCrFeAl-BN·SiO<sub>2</sub>新型封严涂层喷涂粉末的研制与涂层制备技术的研究，并应用于国产化新型汽轮机的高压隔板叶顶围带上，已试验成功，填补国内空白。

热喷涂技术是金属所重点支持与发展的研究方向之一，先后建立了“辽宁省高性能热喷涂涂层工程技术研究中心”和“热喷涂研发基地”，拥有进口METCO 9M等离子喷涂、METCO DJC-2700超音速火焰喷涂、METCO6P-II火焰喷涂及APS-2000、APS-2000A等离子喷涂等先进的热喷涂生产设备，同时具备包括喷涂过程动态在线监测、多种热物性分析、力学性能测试和结构表征等完善的分析检测仪器和设备，配套先进，功能齐全，并具有规范、高效的管理与运行机制，金属所已正式成为德国西门子公司和瑞士ABB公司热喷涂技术领域合格供应商，涂层技术水平跻身于世界前列。



叶轮



高压缸



中压缸

## 电弧离子镀制备硬质涂层及MCrAlY涂层

### 技术简介及应用领域

真空电弧离子镀是将镀膜材料作为靶极，借助触发装置使靶表面产生弧光放电，膜材料在电弧作用下，产生无熔池蒸发并沉积在基片上。设备可根据用户要求配置多个小多弧源、大面积矩形电弧源或旋转柱状磁控电弧源，以实现多层复合膜及梯度功能膜的制备。偏压电源采用最新直流脉冲叠加式开关型偏压电源，可实现低温沉积（ $\sim 200^{\circ}\text{C}$ ），大大扩大了镀膜工艺的应用范围，并且使膜层质量以及膜与基体的结合强度大大提高。

此技术可以制备多种硬质涂层，如TiN、TiC、ZrN、CrN、TiCN、(Ti、Al)N、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、DLC膜以及多层复合膜等。研究的离子镀仿金装饰镀层经久耐用，广泛用于日用品、建筑五金等领域，离子镀



TiN系列耐磨涂层及其复合涂层具有高硬度、良好的结合强度和耐磨性，广泛用于高速钢、硬质合金刀具、模具，可显著提高其使用寿命，提高切削效率和加工工件表面质量。可制备MCrAlY等抗腐蚀、抗高温氧化涂层和其他功能涂层，应用于燃汽轮机叶片。

### 技术特点(包含主要技术指标)

真空电弧离子镀具有以下优点：

(1)蒸发源不产生溶池、绕镀性好：可任意设置于镀膜室适当位置，提高沉积速率使膜层厚度均匀，并可简化基片转动机构

(2)入射粒子能量高：膜的致密度高，强度和耐磨性好。工件和膜界面有原子扩散，膜的附着力高。

(3)离化率高：可达80%以上，镀膜速率高，有利于提高膜基附着性和膜层的性能

(4)一弧多用：电弧既是蒸发源和离化源，又是加热源和离子溅射清洗的离子源

### 合作方式

联合开发 技术入股 技术转让

### 联系人

项目负责人：宫骏

电话：024-83978232 邮箱：jgong@imr.ac.cn

## 纳米复合电力防护涂层



### 技术简介及应用领域

输电杆塔用纳米复合防腐涂料、纳米复合自修复涂料、金具专用

柔性耐磨防腐涂料。可广泛用于电力杆塔、电力金具。

### 技术特点(含技术指标)

输电杆塔用纳米复合防腐涂料整体防护性能好、失效时间长，适宜用作重工业污染区的输电线路的防腐涂料。纳米复合自修复涂料适宜用作重工业污染区表面锈蚀程度较高的输电线路的防腐涂料。

新型柔性耐磨防腐涂料具有优异的柔性、耐磨性和耐腐蚀性能。

### 创新要点

(1)研究了纳米粒子对涂层耐蚀性能的影响，利用纳米技术制备纳米复合涂料。

(2)利用颜料装载转化剂和缓蚀剂技术制备带锈涂料。改性颜料在涂层中均匀分散，可以高效转化锈层。

(3)带锈防腐涂料具有自修复作用，涂层在使用过程中出现划伤、破损时仍能保护基材。

(4)获得柔韧性、耐磨性、包覆性和耐蚀性相平衡的金具专用柔性耐磨防腐涂层。

### 合作方式

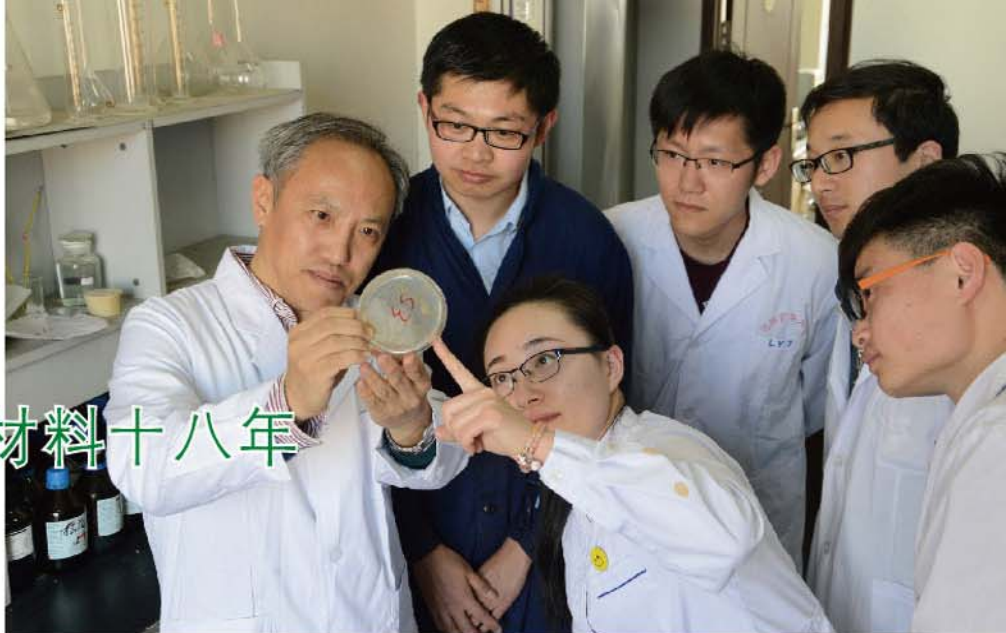
联合开发 技术转让 技术入股

### 联系人

项目负责人：刘福春

电话：024-23915895 邮箱：fcliu@imr.ac.cn

## 走向临床： 金属所生物医用材料十八年



“抽自己的血。”

面对这几年实验用血来源的提问，任伊宾笑着捋起了袖管，做出一个扎针的手势。

“血站的血来得太慢了，会影响实验进度。”

任伊宾，中科院金属研究所副研究员，负责高氮无镍不锈钢的材料研究工作，这种材料主要用于制作心血管支架及骨科植入产品。由于心血管支架植入人体后不能产生凝血，材料生物相容性一定要好，实验中，检验支架材料时，要将样品浸入新鲜人血以观察血小板是否容易黏附。

中科院最近公布的一个发现，也源于任伊宾。他开发出一种新型多孔金属（一种内部具有大量孔隙的金属材料）制备方法，2015年1月获得完全自主知识产权，并于2016年1月，于中科院的网站上曝光。

任伊宾所在的科研团队，是中国顶尖的生物医用金属材料研发团队。2003年，任伊宾来到中科院金属所，他所在科研团队的负责人是杨柯。那一年，杨柯和课题组研制出了首个国产心血管支架，并在中国首次采用新型医用金属材料开发心血管支架，目前已进入实现临床试验阶段。

### 做中国自己的心血管支架

“我上午是个科研人，下午去做产品，晚上又成了商人，很多年都这样”。1个月前，记者见到杨柯的时候，他正伏在办公桌上，双手揉搓额头，桌子被一摞摞由复印纸和牛皮纸堆成的文件占据，围城一般埋没了他。

杨柯组建团队始于18年前。

1998年秋天，一辆开往沈阳的绿皮火车上，37岁的杨柯结识了李占全——辽宁省人民医院心内科医生。包厢的卧铺上，二人聊起中国心血管支架的问题。

20世纪90年代，心血管支架在全球使用量激增，

各国争相研发，而在中国使用的产品完全依赖进口，价格一支达万元。

“我眼看那么多患者因为付不起支架费用而放弃治疗”，杨柯引述李占全医生的话说，“中国这么多科学家，难道就做不出一款国产支架吗？”

那年杨柯已进入金属所从事金属材料研究16年，“我感到这是一件值得去做的事”。回到金属所后，杨柯决定组建课题组，他请来了所里多年从事激光加工研究工作的梁勇和张炳春，共同研发心血管支架。

当时课题组面临多项技术难题，整个工艺流程中，从支架结构设计、激光切割到材料抛光均没有参照。

课题组完成了支架的全部工艺实验，制造出了形状复杂、符合精度要求的支架样品。

三年后，课题组先后完成了动物实验、理化性能检验以及临床实验。终于在2003年拿到国家药品监督管理局的生产许可证，做出中国第一个拥有自主知识产权的心血管支架。

“产品做成了，但路仅仅走了一半”，杨柯称。他们在研发支架时，发现了传统支架材料存在的弱点：材料中含有的镍元素是一种致敏因子，使用后刺激人体。当时国际上广泛应用的医用不锈钢、形状记忆合金等许多材料中均含有一定量的镍元素，免不了让一些患者致敏。

“把传统医用不锈钢中有刺激因素的成分去掉，做出一款新型生物安全的不锈钢”，杨柯决定研发这种新材料，做成产品推向市场。

### 好材料要耐得住检验

杨柯将原有课题组正式转型，从事生物医用金属

材料研究，并开始扩建。最初，科研团队的全部，是杨柯等4名科研技术人员以及6间15平米的办公室，其中4间被改造成了实验室。

不久后，杨柯确立了课题组的第一个新的研究方向——高氮无镍不锈钢新材料，采用对人体安全的氮元素来代替镍元素。经过不同元素配比设计和冶炼，杨柯和任伊宾等人在2004年冶炼出了这种新型钢材。

“做出材料只是一小步”，杨柯说，“要让材料安全植入人体，必须严格按照生产的程序来检验，一步不能落。”

2004年，高氮无镍不锈钢材料项目进入性能检验阶段，历时5年，由团队中的任伊宾负责进行材料各项性能检测，包括力学性能、耐腐蚀性能以及生物相容性。

“对于植入材料，检验材料的强度和韧性很关键”，说着，任伊宾起身走向一架两米多高的机器，机器立在实验室正中央，遮住了窗外的光线，两条圆柱形的黑色机身上挂着记录本，上面写满数字和日期，一旁摆放着实验室内唯一的椅子。自2006年起，任伊宾经常一个人坐在这里，将一条冶炼好的不锈钢棒样品，放入两条黑色圆柱之间，一遍一遍地测试材料拉伸和扭曲程度，做下记录，直到找出一个精确的数值。

检测中需要将材料样品浸在新鲜人血中以观察血小板黏附情况，任伊宾先用针筒抽出自己的血，再融合到样品中细数血小板凝结的数量，“实验前后约十次，直到显微镜下光秃秃的一片，才证明这种材料对人体是安全的。”

经过一系列性能测试，高氮无镍不锈钢项目于2008年获得国内首项自主知识产权，并通过了中国药品生物制品检定所检验，结果显示，这种新型钢材的强度是传统316L不锈钢的2倍，其血液相容性也优于传统医用不锈钢，植入人体后不易产生血栓。

### 从科研到生产力是条艰难的路

这时有个难题横在了面前：材料做出来了，该去如何寻找企业一起开发产品呢？

“科研人员常年在实验室里，不善于和企业打交道，更不要说去谈钱，谈利益。”杨柯回忆起那段日子，“利用一切时间学习相关的法律、财务知识，不

认识的企业就登门拜访，或是从一些学术会议上寻找。”

终于3年后，团队找到了合适的投资并在北京成立一家公司。开发的高氮无镍不锈钢心血管支架最终在2015年下半年获得了国家医疗器械检测中心的产品形检审批文件，其中包括大量检测和批量动物实验结果，即将走向临床。

杨柯团队中另外一个科研项目，生物可降解金属材料的研发也进入了应用研究阶段。这是一类新型镁合金材料，植入后可被人体降解吸收，免去病人二次开刀手术，同时释放出的镁离子还可促进人体骨骼生长和愈合，作为新一代医用金属材料，适用于开发心血管及骨科领域中的医疗器械。

材料研发始于2004年，2010年南方的一家企业看到了杨柯这方面的研究结果，被深深吸引，于是就找到了杨柯，希望合作开发一类新型医疗器械产品——可降解镁合金骨钉。该产品用于修复人体骨折创伤，相比传统的可吸收聚乳酸骨钉，具有更强的支撑力和促进成骨能力，同时可在骨骼愈合过程中被人体缓慢吸收。

为和企业共同完成产品开发，杨柯组建了一支技术队伍，包括金属所的研究人员、医生、做生物学评价的教授等。2010年至2011年期间，这支队伍在实验室研发镁合金骨钉产品。杨柯回忆道，“我们曾遇到很多棘手的问题，发现在体内降解吸收的镁骨钉中，速度却有慢有快，不稳定的材料是无法应用的，必须通过材料控制一一解决。”

一年后，镁合金骨钉产品研发成功并完成所有生物性试验。然而作为一种新材料，尤其是国外还没有类似的产品得到应用时，在国内若想获得产品注册证，其难度非常大。

2011年左右，国际上可降解镁合金的研发火热，包括德国、美国、韩国等，但可降解镁合金医疗器械产品仍未走入生产阶段，没有任何产品获得注册。“审批一个从没有先例的项目需要做的工作量之大，真的是难以想象的，而且主管部门人员太少，一个人甚至同时对接30个项目。技术产业化是个艰难过程，其中很多都不是企业所能把控的”，团队研究人员谭丽说。她从2005年起负责可降解镁合金材料研发工作，完成了该材料各项性能检测，2010（下转封底）



1月21日中国科技大学校长工作会议讨论通过金属所(科大材料科学与工程学院)

成立金属所学位评定分委会,由李依依院士任主任,张哲峰副所长任副主任。3月24日,分委会召开首次会议,分委员会主任李依依院士主持会议。



3月8日,金属所工会在青年公园举办喜迎“三·八妇女节”女职工健身走活动。全所24个分会的300余名女职工参加了活动。



3月8日,金属所韩恩厚研究员在加拿大举办的世界腐蚀组织(WCO)全体会员代表大会上被选举为世界腐蚀组织主席,成为该组织首位华人主席。此外,在3月6日至10日举办的2016年国际腐蚀工程师协会(NACE International)年会上,韩恩厚研究员荣获Willis Rodney Whitney奖。

(上接六版)年作为核心技术成员之一参与了产品研发。那家企业镁合金项目的负责人也试着在不同场合与检验部门沟通,“作为一个新产品,缺少政府的技术指导原则,甚至缺少合适的标准要求。因此,在很多方面,我们希望与审评部门沟通,第一时间得到他们的指导,少走弯路,减少不必要的浪费。苦于审评部门要收到完整的申报资料才给机会交流,我们尝试过很多沟通方式,但收获甚微。”项目进行了两年,金属所团队和企业失去了信心,甚至想将项目搁置。

随着国家政策的改善,从国家层面开始鼓励创新型医疗器械的发展,并出台了创新医疗器械绿色通道相关政策,那家企业因为项目的创新性,成功申请进入了创新医疗器械绿色通道,成为首批进入绿色通道的企业。药监局指派专员对企业的产品审批进行指导,这极大地推动了项目的进程。同时,镁合金骨钉产品也在医院进行了临床实验研究,“一共90多例,

前后一年多时间,每一例反馈都很好”,谭丽丽说道,“没有什么比临床结果更有说服力了”。

历时11年,从材料研究、产品开发到性能检测,一枚可降解镁骨钉最终进入产品的报批检验。接下来,产品注册型式检验、大动物实验、临床试验等等还有很长的路要走,虽然道路艰辛,但我们会继续坚定的走下去。”公司的项目负责人说。

目前金属所这支生物医用材料团队,已有研究人员20人,科研应用方向涉及骨科、齿科、心血管支架。近日,杨柯正在为团队研发的抗菌不锈钢新材料项目寻找合作,“每天的任务就是为项目找投资,要见不同的人,要谈钱,有时候还是很头疼”,他笑着说,“但这正是我建团队的初衷,一种材料只要做出来,就必须让它成为能用的东西。”

(来源:《经济日报》,作者:沈怡然,略有改动)