

碳纳米管增强陶瓷基复合材料研究进展

Research and Development of Carbon Nanotubes Reinforced Ceramic Matrix Composites

马青松, 陈朝辉

(国防科技大学 新型陶瓷纤维及复合材料国防科技重点实验室, 长沙 410073)

MA Qing-song, CHEN Zhao-hui

(Key Laboratory of Advanced Ceramic Fibers &

Composites, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

摘要: 碳纳米管因其独特的结构而具有许多独特的性能, 除了在半导体器件、储氢、传感器、吸附材料、电池电极、催化剂载体等领域具有非常广阔和诱人的应用前景外, 碳纳米管在制备结构、功能以及结构/功能一体化复合材料方面也将大有作为。本研究对国内外碳纳米管增强陶瓷基复合材料的研究状况进行了综合分析, 指出了存在的问题及以后的发展方向。

关键词: 碳纳米管; 陶瓷基复合材料

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1004-4381(2007)02-0058-04

Abstract: Carbon nanotubes (CNTs) have many particular properties due to its particular structures. As a result, CNTs show application advantages not only in the fields of adsorption, hydrogen storage, catalyst support, cell electrode, sensor, semiconductor apparatus, and so on, but also in the fabrication of ceramic matrix composites with integral structural and functional properties. The research and development of CNTs reinforced ceramic matrix composites at home and abroad were reviewed, and the existing problems and the future research direction also were pointed out.

Key words: carbon nanotube; ceramic matrix composite

自从 1991 年 Iijima 发现碳纳米管(Carbon Nanotubes, 简写为 CNTs)以来^[1], CNTs 以其独特的结构和性能引起广泛关注^[2], 全球范围内展开了 CNTs 的研究热潮。迄今, 每年都有大量有关 CNTs 的研究文献涌现出来, 研究领域包括 CNTs 制备工艺和生长机理、CNTs 的结构和性能、CNTs 的应用三方面。随着 CNTs 制备工艺与生长机理以及结构与性能表征这两方面研究的不断深入和进步, 近年来, CNTs 的应用开始成为研究的热点^[3]。

CNTs 由于其独特的结构而具有许多优异的性能, 其弹性模量与金刚石相当($\approx 1.8 \text{ TPa}$), 弯曲强度 14.2 GPa , 拉伸强度为高强度钢的 100 倍, 而且具有高韧性, 在失效前能承受很大的应变^[4,5]。CNTs 的电导率和能通过的最大电流密度都远远大于金属铜, 同时还具有半导体特性^[6]。CNTs 具有非常高的纵横比(50000:1)和非常大的比表面积(单壁 CNTs 为 $1315 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[7]), 它在室温下的热导率可达到 6000 W/mK (金刚石为 3320 W/mK)。CNTs 的热稳定性高, 在真空中可稳定到 2800°C , 空气中 750°C 以上才会发

生明显氧化^[8]。因此, 除了在显示器、半导体器件、储氢、传感器、吸附材料、电池电极、催化剂载体等领域具有非常广阔和诱人的应用前景外, CNTs 在制备结构、功能以及结构/功能一体化复合材料方面也将大有作为^[3,9,10]。

迄今为止, 有关 CNTs 复合材料的研究报道大部分是 CNTs/聚合物 和 CNTs/金属体系, 而有关 CNTs/陶瓷复合材料的研究较少。

1 国内研究现状

1.1 力学性能

清华大学马仁志等^[11] 将 16.5% (体积分数, 下同) 的 CNTs 与 SiC 纳米粉在超声作用下混合, 然后在 $2000^\circ\text{C}, 25 \text{ MPa}$ 下热压法制备出 CNTs/SiC 纳米复合材料。虽然复合材料的强度和韧性比单体 SiC 陶瓷高, 但提高幅度只有 10%。认为 CNTs 的裂纹偏转和拔出效应造成力学性能提高, 然而他没有对复合材料的微观结构进行详细研究, 因此 CNTs 的增强增韧机理

没有解释清楚。

山东大学李爱民等^[12]研究了 CNTs/羟基磷灰石复合材料的力学性能与微观结构。结果表明, CNTs 的加入能提高羟基磷灰石的弯曲强度和断裂韧性, 但弯曲强度的提高幅度较小, 力学性能的绝对值较低。其原因也在于 CNTs 的分散非常困难, 在羟基磷灰石基体中的分散均匀性差。另外, 在 1200 ℃下烧结时, 大部分 CNTs 发生了分解或晶型转变, 其结构发生了变化, 含量变少, 因而复合材料的力学性能不高。

中国科学院上海硅酸盐研究所 Ning 等^[13~15]采用热压法制备 CNTs/SiO₂ 复合材料, 研究发现, 当 CNTs 含量为 5% 时, SiO₂ 的力学性能明显提高, 其原因同 Ma^[11]的观点一样。但是, 当 CNTs 含量超过 5% 后, 复合材料力学性能反而下降。原因是 CNTs 含量增加, 就更难在 SiO₂ 基体中分散均匀, 团聚的 CNTs 导致复合材料致密化程度降低以及 CNTs 传递载荷的能力下降。另外, 热压烧结时, 高温和机械压力破坏了 CNTs 的结构, 使其缺陷增加, 这也是力学性能下降的原因。虽然作者通过添加表面活性剂, 使 CNTs 的分散均匀性得以提高, 复合材料的力学性能得以进一步提高, 但一方面并不能达到完全的均匀分散, CNTs 的加入量仍然有限, 只研究了加入 10% 的情况, 另一方面复合材料力学性能的绝对值仍然很低。所以, 要想通过继续增加 CNTs 含量以更大幅度地提高 SiO₂ 的力学性能, 难度很大。同样的原因, 刘学建等^[16]利用反应烧结制备出 CNTs 含量为 1.8% 的 CNTs/Si₃N₄ 复合材料, 其力学性能并没有明显改善。Sun 等^[17, 18]对 CNTs 进行表面处理, 并利用杂凝聚方法在 CNTs 表面涂覆一层 Al₂O₃ 纳米粉, 改善了 CNTs 在 Al₂O₃ 水溶液中的分散均匀性, 热压制备出 CNTs 分散均匀的 CNTs/Al₂O₃ 复合材料。研究表明, 2.2% 的 CNTs 可使 Al₂O₃ 陶瓷的弯曲强度提高 10%, 但断裂韧性没有提高。

1.2 其它性能

Ning 等^[13]采用热压法制备 CNTs/SiO₂ 复合材料, 发现加入 5% 和 10% CNTs 时, SiO₂ 的热导率分别提高 16.3% 和 20.6%。刘学建等^[16]利用反应烧结工艺虽然没能制备出力学性能得以明显改善的 CNTs/Si₃N₄ 复合材料, 但研究发现, 含有 1.8% CNTs 的复合材料具有明显的微波衰减特性, 可用作微波吸收材料。梁彤祥等^[19]利用聚碳硅烷裂解在 CNTs 表面涂覆一层 SiC, 该复合材料显示出较好的电磁吸收特性, 并表现出复合效应。Gong 等^[20]采用气相沉积法制备出定向排列 CNTs/C 复合材料, 虽然其密度和 CNTs 体积分数只是 C/C 复合材料的一半, 但其热导率却是

C/C 的 35 倍。

2 国外研究现状

2.1 力学性能

法国 Peigney A 等^[21~24]针对 CNTs 在陶瓷基体中难以分散均匀以及因此而导致的难以制备高含量 CNTs/陶瓷复合材料的问题, 开发出一种原位生成 CNTs 的制备工艺。具体过程为: 首先制备催化剂(Fe, Co, Ni, Mo)与氧化物(Al₂O₃, MgO, MgAl₂O₄)的固溶体粉末, 以 CH₄-H₂ 为气源, 在 H₂ 还原作用下原位生成纳米级催化剂颗粒, 这些催化剂原位催化裂解 CH₄ 生成 CNTs, 从而可以获得高体积分数(25%)均匀分布的 CNTs-金属-氧化物复合粉。如果将固溶体先制备成多孔体, 则 CNTs 的含量还可大大提高。复合粉或复合多孔体经热压(1300~1600 ℃, 43 MPa)得到致密复合材料。研究发现, 虽然 CNTs 的含量明显提高且分散均匀, 但复合材料的力学性能却明显低于不含 CNTs 的金属-氧化物复合材料, 原因是高温高压破坏了 CNTs 的结构, 同时使其含量大大减少, 不仅没有起到增强作用, CNTs 的存在反而阻碍了复合材料的致密化。

Lupo F 等^[25]则利用水热法使 ZrO₂ 在 CNTs 表面结晶, 制备出混合均匀的 CNTs/ZrO₂ 复合粉, 但没有制备出复合材料并研究其微观结构和性能。德国 Kamalakaran R 等^[26]以二甲苯、二茂铁、SiC 粉的混合物进行喷涂共裂解, 利用二茂铁原位分解生成的纳米铁催化二甲苯裂解生成 CNTs, 从而制备出混合比较均匀的片状 CNTs/SiC 复合涂层, 研究了制备工艺和复合涂层的结构, 但并没有使用此法制备出致密复合材料并研究其结构与性能。

Hwang G L 等^[27]用表面活性剂辅助 CNTs 分散, 表面活性剂与 CNTs 形成微团, 加入的 SiO₂ 溶胶以此为模板, 形成 SiO₂-CNTs 微米棒, 再用这种微米棒增强 SiO₂ 陶瓷, 当 CNTs 为 7.2% 时, 其硬度比纯 SiO₂ 片增加了 100%。

韩国 An J W 等^[28]采用热压法制备 CNTs/Al₂O₃ 复合材料, 研究了复合材料的磨擦行为。当 CNTs 含量为 8.4% 时, 复合材料的硬度最高, 随着 CNTs 含量的提高, 其分散均匀性变差, 局部团聚严重, 与基体的结合强度降低, 复合材料致密度变低, 从而导致复合材料的硬度迅速降低, 甚至低于纯 Al₂O₃ 材料。也是因为这个原因, 复合材料的磨损量在 CNTs 含量为 8.4% 时最低, CNTs 含量提高则磨损量迅速提高, 甚至高于纯 Al₂O₃ 材料。Balázs Cs 等人^[29]将 CNTs 与

Si_3N_4 球磨混合, 利用热等静压工艺制备 CNT s/ Si_3N_4 复合材料。研究发现, 在 2 MPa 的压力下烧结, CNTs 能存在于复合材料中, 并能明显提高 Si_3N_4 的力学性能, 但压力增高会严重破坏 CNTs 的结构并导致其数量明显减少, 复合材料力学性能急剧下降。

Siegel R W 等^[30] 用压痕法测量 CNT s/ Al_2O_3 复合材料的断裂韧性。结果表明, CNTs 含量为 10% 时, 复合材料的断裂韧性是纯 Al_2O_3 的 1.24 倍。Zhan 等^[31] 利用放电等离子体烧结 (SPS) 法制备出 CNTs(15%) / Al_2O_3 复合材料, 其致密度比热压法高得多。压痕法测试表明, 复合材料的断裂韧性是纯 Al_2O_3 的两倍。本研究认为, 韧性的提高并不出自 CNTs 的桥联和拔出, 而是源于包围在 Al_2O_3 晶粒周围的 CNTs 阻碍了晶粒长大。但 Wang^[32] 研究指出, 压痕法不适合用于测量 CNT s/ Al_2O_3 复合材料的断裂韧性, 而是采用单边切口梁法测量断裂韧性, 结果表明, CNTs 并没有提高 Al_2O_3 的断裂韧性。

为方便 CNTs 增强机理的研究, 美国 Xia 等^[33] 制备出定向排布的 CNTs 增强 Al_2O_3 复合材料, 首次观测到复合材料中存在裂纹在界面处偏折、CNTs 桥联裂纹、CNTs 拔出三种和纤维一样的增韧机理, 说明当复合材料结构趋于原子尺度时也可以发生界面脱粘和滑移。同时, 对于一定形状的 CNTs, 还存在 CNTs 坍塌这样新的增韧机理。因此, 这种复合材料在亚微米尺度上具有较好的韧性和较高的损伤容限, 在抗磨损涂层方面具有很好的应用前景。然而, 这些机理是从具有特殊结构的 CNTs/ Al_2O_3 复合材料体系中得到的, 因此, 其正确性和适用性还需要在实际环境中加以验证。

2.2 其它性能

法国 Peigney A 等^[21, 23] 的研究虽然没有获得高力学性能的 CNTs 增强陶瓷基复合材料, 但研究表明, CNTs 的存在使复合材料从绝缘体转变为导电体。Zhan 等^[34] 的研究表明, CNTs/ Al_2O_3 的导电性能随 CNTs 含量的增加而提高, CNTs 含量为 15% 时, CNTs/ Al_2O_3 的电导率达 3345 S/m。

最新研究^[35] 表明, 放电等离子体烧结的 CNT s/ 3Y-TZP 陶瓷基复合材料很有希望用作热电材料。

3 结束语

从国内外研究情况可以看出, CNTs/ 陶瓷复合材料的研究才刚起步, 目前仍处于尝试阶段。虽然 CNTs 的增强和功能(导电和导热)效果已有初步体现, 但效果并不理想, 相对于微米级增强相的优势还很

不明显, 离理论预测的效果还有很大差距, 还有许多工作要做。例如, 目前很少有力学性能提高的报道, 而且力学性能提高的幅度没有想像的那样高, CNTs/ 陶瓷复合材料的力学性能评价标准还需规范; CNTs/ 陶瓷复合材料的微观结构以及 CNTs 增强增韧的机理还不清楚; CNTs 分散技术以及复合材料致密化工艺还需要进一步改进和创新; CNTs 的结构对复合材料微观结构与性能的影响规律目前还没有报道; 其它方面性能及其内在机理还有待于深入地研究和开发, 等等。

因此, 今后应着重开展以下几方面的研究工作: (1) CNTs 在基体中的均匀分散技术^[36]。只有 CNTs 均匀地分散到基体中去, 才能最大程度地发挥 CNTs 的增强作用以及功能特性。可以说, 均匀分散是制备高性能 CNTs/ 陶瓷复合材料的前提。CNTs 直径小且纵横比大, 表面积大且易团聚, 这一方面导致均匀分散的难度非常大, 另一方面也导致制备高体积含量 CNTs/ 陶瓷复合材料的难度也非常大, 而足够的 CNTs 体积分数对于增强效果和功能特性是很重要的。球磨混合、超声混合、使用表面活性剂、原位合成是目前报道的提高分散均匀性的方法。其中, 原位合成可以制备出分散均匀且体积含量高的 CNTs/ 陶瓷复合材料, 值得深入研究; (2) CNTs/ 陶瓷复合材料的致密化技术。足够的致密度是获得高力学性能 CNTs/ 陶瓷复合材料的前提, 目前报道的致密化技术大都是高温高压烧结技术, 它不仅会破坏 CNTs 的结构, 减少 CNTs 的数量, 而且当 CNTs 体积含量较高, 分散均匀性较差时, 高温高压烧结技术很难获得高致密度, 从而严重削弱 CNTs 的增强效果和功能特性。虽然已有利用 SPS 技术制备出高致密度 CNTs/ 陶瓷复合材料的报道, 但开发低温无压致密化技术的需求依然迫切; (3) CNTs/ 基体界面结构设计与控制。CNTs 是一种纳米尺度的增强相, 具有独特的表面特性和非常大的比表面积, 这就决定了 CNTs 与基体的接触面积很大, 界面结构也与众不同。因此, 界面结构对 CNTs/ 陶瓷复合材料性能有着非常大的影响, 当 CNTs 体积含量较高时, 这种影响程度就更大了。从这个意义上说, 从原子尺度上研究 CNTs 与基体之间的界面结构及其对复合材料性能的影响, 以及通过 CNTs 表面处理等手段进行界面结构设计与控制将是今后工作的重点; (4) CNTs/ 陶瓷复合材料微观结构研究。从目前研究情况看, 往往只单纯考虑 CNTs 含量与复合材料性能的关系, 而没有从 CNTs 和基体相互协同的角度考虑问题, 忽略了基体结构以及 CNTs 结构对性能的影响, 从而引起一些错误结论。今后应注意研究 CNTs 结构在制备过程中的变化以及由于

CNTs 引入而引起的基体结构的变化; (5) 增强增韧机理研究。将 CNTs 用作陶瓷材料的增强相, 其主要目的是提高陶瓷材料的韧性。同时, 利用 CNTs 超高的强度和模量也能提高陶瓷材料的强度和模量。由于 CNTs 的结构和特性与其它增强相存在明显差异, 因此, CNTs 的增强增韧机理以及 CNTs/ 陶瓷复合材料力学性能的准确表征就成为研究重点; (6) 其它性能的研究和开发。除了超高的力学性能外, CNTs 还具有许多独特的功能特性, 可以制备出多功能以及结构/ 功能一体化的 CNTs/ 陶瓷复合材料。为充分发挥 CNTs 的作用, 扩大其应用范围, 应该在 CNTs/ 陶瓷复合材料的电学性能、热物理性能、介电性能、磨擦磨损性能等方面加强研究, 并阐明内在机理。

参考文献

- [1] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. *Nature*, 1991, 354: 56– 58.
- [2] POPOV V N. Carbon nanotubes: properties and application [J]. *Materials Science and Engineering*, 2004, R43: 61– 102.
- [3] ROBERTSON J. Realistic applications of CNTs [J]. *Materials Today*, 2004, 7(9): 46– 52.
- [4] TREACY M M J, EBBESSEN T W, GIBSON J M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotube [J]. *Nature*, 1996, 381: 678– 679.
- [5] YU M F, LOURIE O, DYER M J, et al. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load [J]. *Science*, 2000, 287: 637– 640.
- [6] DAI H J. Carbon nanotubes: opportunities and challenges [J]. *Surface Science*, 2002, 500: 218– 241.
- [7] PEIGNEY A, LAURENT CH, FLAHAUT E, et al. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes [J]. *Carbon*, 2001, 39: 507– 514.
- [8] THOSTENSON E T. Nanocomposites in context [J]. *Composites Science and Technology*, 2005, 65: 491– 516.
- [9] THOSTENSON E T, REN Z F, CHOU T W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review [J]. *Composites Science and Technology*, 2001, 61(13): 1899– 1912.
- [10] CURTIN W A, SHELDON B W. CNT-reinforced ceramics and metals [J]. *Materials Today*, 2004, 7(11): 44– 49.
- [11] MARZ, WU J, WEI B Q, et al. Processing and properties of carbon nanotubes-nano-SiC ceramic [J]. *Journal of Materials Science*, 1998, 33(21): 5243– 5246.
- [12] 李爱民. 碳纳米管/羟基磷灰石复合材料的力学性能与微观结构 [J]. *复合材料学报*, 2004, 21(5): 98– 102.
- [13] NING J W, ZHANG J J, PAN Y B, et al. Fabrication and thermal property of carbon nanotube/SiO₂ composites [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2003, 22: 1019– 1021.
- [14] NING J W, ZHANG J J, PAN Y B, et al. Surfactants assisted processing of carbon nanotube-reinforced SiO₂ matrix composites [J]. *Ceramics International*, 2004, 30: 63– 67.
- [15] NING J W, ZHANG J J, PAN Y B, et al. Fabrication and mechanical properties of SiO₂ matrix composites reinforced by carbon nanotube [J]. *Materials Science and Engineering*, 2003, A357: 392– 396.
- [16] 刘学建, 黄智勇, 向长淑, 等. 反应烧结工艺制备碳纳米管/氮化硅陶瓷基复合材料[J]. *硅酸盐学报*, 2006, 34(2): 133– 136.
- [17] SUN J, GAO L. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in ceramic matrix by heterocoagulation [J]. *Carbon*, 2003, 41: 1063– 1068.
- [18] SUN J, GAO L, JIN X H. Reinforcement of alumina matrix with multi-walled carbon nanotubes [J]. *Ceramic International*, 2005, 31: 893– 896.
- [19] 梁彤祥, 赵宏生, 张岳. SiC/CNTs 纳米复合材料吸波性能的研究 [J]. *无机材料学报*, 2006, 21(3): 659– 663.
- [20] GONG Q M, LI Z, BAI X D, et al. Thermal properties of aligned carbon nanotube/carbon nanocomposites [J]. *Materials Science and Engineering*, 2004, A384: 209– 214.
- [21] FLAHAUT E, PEIGNEY A, LAURENT C H, et al. Carbon nanotube-metal oxide nanocomposites: microstructure, electrical conductivity and mechanical properties [J]. *Acta Materialia*, 2000, 48: 3803– 3812.
- [22] PEIGNEY A, LAURENT CH, FLAHAUT E, et al. Carbon nanotubes in novel ceramic matrix nanocomposites [J]. *Ceramics International*, 2000, 26: 677– 683.
- [23] RUL S, LEFEVRE F, CAPRIA E, et al. Percolation of single walled carbon nanotubes in ceramic matrix composites [J]. *Acta Materialia*, 2004, 52(4): 1061– 1067.
- [24] RUL S, LAURENT CH, PEIGNEY A, et al. Carbon nanotubes prepared in situ in a cellular ceramic by the gelcasting-foam method [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, 23: 1233– 1241.
- [25] LUPO F, KAMALAKARAN R, SCHEU C, et al. Microstructural investigations on zirconium oxide-carbon nanotube composites synthesized by hydrothermal crystallization [J]. *Carbon*, 2004, 42: 1995– 1999.
- [26] KAMALAKARAN R, LUPO F, GROBERT N, et al. Microstructural characterization of G-SiC-carbon nanotube composite flakes [J]. *Carbon*, 2004, 42: 1– 4.
- [27] HWANG G L. Carbon nanotube reinforced ceramics [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2001, 11: 1722– 1725.
- [28] AN J W. Tribological properties of hot-pressed alumina-CNT composites [J]. *Wear*, 2003, 255(1– 6): 677– 681.
- [29] BALAZSI CS, KONYA Z, WEBER F, et al. Preparation and characterization of carbon nanotube reinforced silicon nitride composites [J]. *Materials Science and Engineering*, 2003, C23(6– 8): 1133– 1137.
- [30] SIEGEL R W, CHANG S K, ASH B J, et al. Mechanical behaviour of polymers and ceramics matrix nanocomposites [J]. *Scripta Materialia*, 2001, 44(8– 9): 2061– 2064.
- [31] ZHANG D, KUNTZ J D, WAN J, et al. Single-wall carbon nanotubes as attractive toughening agents in alumina based nanocomposites [J]. *Nature Materials*, 2003, 2(1): 38– 42.

(下转第 66 页)

- [23] JIANG C B. Superhigh strains by variant reorientation in the nonmodulated ferromagnetic NiMnGa alloys [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 81 (15): 2818– 2820.
- [24] MURRAY S J, FARINELLI M, KANTNER C, et al. Field-induced strain under load in Ni-Mn-Ga magnetic shape memory materials [J]. *Journal of Applied Physics*, 1998, 83 (11): 7297 – 7299.
- [25] TICKLE R, JAMES R D. Magnetic and magnetomechanical properties of Ni₂MnGa [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, 195 (3): 627– 638.
- [26] LIU Z H, ZHANG M, WANG W Q, et al. Magnetic properties and martensitic transformation in quaternary Heusler alloy of NiMnFeGa [J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 92(9): 5006 – 5010.
- [27] CRACIUNESCU C, KISHI Y, LOGRASSO T A, et al. Martensitic transformation in Co₂NiGa ferromagnetic shape memory alloys [J]. *Scripta Materialia*, 2002, 47 (4): 285– 288.
- [28] LI Y X, LIU H Y, MENG F B, et al. Magnetic field-controlled two-way shape memory in CoNiGa single crystals [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 84 (18): 3594– 3596.
- [29] LIU J. Martensitic transformation and magnetic properties in Heusler CoNiGa magnetic shape memory alloys [J]. *Scripta Materialia*, 2005, 52 (9): 935– 938.
- [30] LIU J, ZHENG H X, XIA M X, et al. The microstructure and martensitic transformation of Co-Ni-Ga-Ta ferromagnetic shape memory alloys [J]. *Scripta Materialia*, 2005, 52 (9): 955– 958.
- [31] CHERNENKO V A. Transformation behaviour and martensite stabilization in the ferromagnetic Co-Ni-Ga Heusler alloy [J]. *Scripta Mater*, 2004, 50 (2): 225– 229.
- [32] LIU J, XIE H, HUO Y Q, et al. Microstructure evolution in CoNiGa shape memory alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 420 (1– 2): 145– 157.
- [33] CHERNENKO V A, PONS J, CESARI E, et al. Martensitic transformation in a ferromagnetic Co-Ni-Ga single crystal [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, 378 (1– 2): 357 – 360.
- [34] KISHI Y, CRACIUNESCU C, SATO M, et al. Microstructure and magnetic properties of rapidly solidified CoNiGa ferromagnetic shape memory alloys [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2003, 262 (1– 2): 186– 191.
- [35] OIKAWA K, OTA T, OHMORI T, et al. Magnetic and martensitic phase transitions in ferromagnetic Ni-Ga-Fe shape memory alloys [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 81 (24): 5201– 5203.
- [36] OMORIA T, KAMIYAA N, SUTOU Y, et al. Phase transformations in Ni-Ga-Fe ferromagnetic shape memory alloys [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004, 378 (1– 2): 403– 408.
- [37] ZHENG H X, XIA M X, LIU J, et al. Martensitic transformation of Ni-Fe-Ga magnetic shape memory alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 385 (1– 2): 144– 147.
- [38] SANTAMARTA R, CESARI E, FONT J, et al. Effect of atomic order on the martensitic transformation of Ni-Fe-Ga alloys [J]. *Scripta Materialia*, 2006, 54 (12): 1985– 1989.
- [39] SUTOU Y, KAMIYA N, OMORI T, et al. Stress-strain characteristics in Ni-Ga-Fe ferromagnetic shape memory alloys [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 84 (8): 1275– 1277.
- [40] HAMILTON R F, EFSTATHIOU C, SEHITOGLU H, et al. Thermal and stress induced martensitic transformations in NiFe-Ga single crystals under tension and compression [J]. *Scripta Materialia*, 2006, 54 (3): 465– 469.
- [41] MORITO H, FUJITA A, FUKAMICHI K, et al. Magnetic field-induced strain of Fe-Ni-Ga in single-variant state [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 83 (24): 4993– 4995.
- [42] MORITO H, OIKAWA K, FUJITA A, et al. Enhancement of magnetic field-induced strain in Ni-Fe-Ga-Co Heusler alloy [J]. *Scripta Materialia*, 2005, 53 (11): 1237– 1240.

收稿日期: 2006-03-27; 修订日期: 2006-11-10

作者简介: 袁比飞(1974-), 男, 工程师, 现从事形状记忆合金方面的研究。联系地址: 北京市朝阳区安立路 101 号名人大厦 1808 室(100101)。

(上接第 61 页)

- [32] WANG X T. Mechanical properties of carbon nanotubes alumina nanocomposites [J]. *Nature Materials*, 2004, 3 (8): 539– 544.
- [33] XIA Z, RIESTER L, CURTIN W A, et al. Direct observation of toughening mechanisms in carbon nanotube ceramic matrix composites [J]. *Acta Materialia*, 2004, 52: 931– 944.
- [34] ZHANG G D, KUNTZ J D, GARAY J E. Electrical properties of nanoceramics reinforced with ropes of single-walled carbon nanotubes [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 83 (6): 1228– 1230.
- [35] ZHANG G D, KUNTZ J D, MUKHERJEE A K, et al. Thermoelectric properties of carbon nanotube/ceramic nanocomposites [J]. *Scripta Materialia*, 2006, 54: 77– 82.

- [36] 高濂, 刘阳桥. 碳纳米管的分散及表面改性 [J]. *硅酸盐通报*, 2005, 24 (5): 114– 119.

收稿日期: 2006-04-13; 修订日期: 2006-08-30

作者简介: 马青松(1975-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事陶瓷基复合材料的研究工作。联系地址: 湖南长沙国防科技大学一院重点实验室(410073)。