

DOI:10.19344/j.cnki.issn1671-5276.2025.02.011

CNT/Al 复合材料的制备及复合构型调控研究现状

王波¹, 王鹏雁², 张泽宇³, 李晓鹏³, 彭勇³, 王克鸿³

(1. 江苏烁石焊接科技有限公司, 江苏 南京 210014;

2. 中石化第十建设有限公司, 山东 青岛 266520;

3. 南京理工大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 210094)

摘 要: CNT/Al 复合材料因其出色的力学性能和热学电学性能在航空航天、交通运输和国防军事领域有着巨大的应用前景。总结目前 CNT/Al 复合材料的制备方法及存在的主要问题, 探讨复合构型对于复合材料强韧性的研究进展, 展望 CNT/Al 复合材料未来的发展方向, 可供复合构型的复合材料进一步优化设计作参考。

关键词: CNT; 铝基复合材料; 复合构型调控; 强韧性; 应用现状

中图分类号: TB33 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5276(2025)02-0057-04

Fabrication and Microstructural Architectures of CNT/Al Composites

WANG Bo¹, WANG Pengyan², ZHANG Zeyu³, LI Xiaopeng³, PENG Yong³, WANG Kehong³

(1. Jiangsu Shuoshi Welding Technology Co., Ltd., Nanjing 210014, China;

2. Sinopec Tenth Construction Co., Ltd., Qingdao 266520, China;

3. School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: CNT/Al composites have great application prospects in aerospace, transportation, national defense and military fields due to their excellent mechanical and thermal and electrical properties. This paper summarizes the current preparation methods and main challenges of CNT/Al composites, discusses the research progress on composite configuration's impact on the strength and toughness of these materials, and looks to the prospects of the future development direction of CNT/Al composites, which provides valuable insights for further optimization design of composite configurations.

Keywords: CNT; aluminum composites; microstructural architecture control; strength and toughness; application status

0 引言

作为一种新兴的纳米材料, 碳纳米管 CNT 具有密度低、比强度高、导电性好^[1-3]等优点。以 CNT 作为增强体制备铝基复合材料能够进一步提高材料性能, 同时实现材料轻量化的目标。因此, CNT/Al 复合材料在航空航天、交通运输和国防军工领域有着巨大的应用前景^[4]。但是, CNTs 的分散过程既容易引入微结构缺陷, 促使局部裂纹产生, 又会细化基体晶粒至纳米/亚微米尺寸, 降低基体本征塑性, 从而使 CNTs 增强 MMCs 强塑性失配^[5]。因此, 对微结构的合理调控是实现 CNTs 增强 MMCs 强塑性平衡的必要条件。目前, 国内外的研究人员对金属及金属基复合材料复合构型强韧化作用进行了深入的探索研究, 发现具有双峰^[6]、三峰^[7]、片层^[8]等“非均匀”复合构型的 CNT/Al 复合材料更有利于发挥复合设计的自由

度和复合材料中不同组元间的协同耦合效应, 从而进一步发掘金属基复合材料的性能潜力, 实现其性能指标的最优化配置。本文将首先综述金属材料构型复合化的研究进展, 进而以复合构型的优化设计为切入点来制备具有优异综合力学性能的 CNT/Al 基复合材料, 揭示非均匀复合结构的性能响应原理, 为复合构型的进一步优化设计提供途径与方法。

1 CNT/Al 复合材料的制备

CNT/Al 复合材料的制备首先需要解决以下问题: 1) CNT 相互间存在极强的范德瓦耳斯力作用, 容易缠结团聚, 很难在 Al 基体内均匀分散, 很难发挥复合增强效应; 2) CNT 活性低, 很难与晶格结构差异大的 Al 形成有效的界面结合; 3) 在复合材料的制备过程中, CNT 的结构往往会被破坏, 使其自身力学性能和增强效果降低。由于 CNT

第一作者简介: 王波(1979—), 男, 辽宁抚顺人, 高级工程师, 硕士, 研究方向为智能焊接与高效增材方向的工程化应用, rayhan@njjust.edu.cn。

与 Al 基体间润湿性差,高温下易生成 Al_4C_3 等问题,压铸、搅拌铸造、真空浸渗等过程温度较高的液态工艺方法并不适用于制备 CNT/Al 复合材料^[9-10]。相较而言,粉末冶金、半固态搅拌铸造等固态及半固态制备工艺因其制备温度低、参数灵活、易调控等特点成为制备 CNT/Al 复合材料的主流工艺方法。依据粉末制备及致密化的不同,可分为原位自生、球磨、片状粉末冶金、热压烧结。

1.1 原位自生

HE 等^[11]首先利用共沉淀的方法制备了 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Al 前驱体,经还原后,获得了活性纳米 Ni 颗粒在表面均匀分布的 Al(Ni)粉末。此后,利用纳米 Ni 颗粒的催化作用和 CNT 顶端生长机制,通过化学气相沉积(CVD)方法获得 CNT 均匀分布于球形铝粉表面的 CNT(Ni)/Al 复合粉末,制备过程示意如图 1 所示。

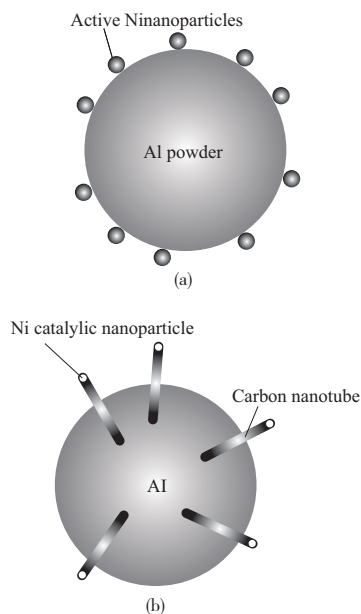


图 1 原位法制备 CNT/Al 复合材料原理示意图

1.2 球磨法

球磨法是通过球磨腔体内球磨介质带动粉末颗粒运动,在碰撞过程中转移能量,使粉末发生塑性变形,破碎细化粉末,从而改善颗粒的分布均匀性以及增强体与基体之间界面结合的方法。根据球磨转速的不同可划分高能球磨(HEBM)和低能球磨(LEBM)。低能球磨很难将 CNT 均匀分散,团聚在一起的 CNT 处往往会导致裂纹萌生扩展。KUZUMAKI 等^[12]借助酒精溶液简单搅拌混合后热挤压制得 CNT/Al 复合材料,由于 CNT 分散效果不佳,未退火试样没有出现增强效果。XU

等^[13]将片状粉末冶金和高速球磨的工艺优势相融合,通过调整单次球磨过程中的球磨转速和时间,开发了变速球磨片状粉末冶金工艺。值得一提的是,变速球磨全过程处于干燥环境中,避免了片状 Al 粉产生水解作用,扩大了工艺方法的适用范围。

1.3 片状粉末冶金

JIANG 等^[14]通过改进球磨工艺,结合粉末表面改性和超声分散方法,设计出片状粉末冶金的方法制备出 CNT 体积分数高达 20% 且均匀分散的 CNT/Al 粉末。片状粉末冶金方法最显著的优点是 CNT 分散效果良好且工艺稳定,但是,该方法工艺流程复杂,较长时间暴露在水溶液环境中可能会使 Al 尤其是合金粉末发生水解,影响复合材料力学性能。

1.4 热压烧结

热压烧结(HPS)是应用最为广泛的粉末致密化工艺,为避免金属粉末氧化,通常在真空环境下进行,其原理是利用高温高压环境,改变粉末坯体烧结热动力学条件,促进物质传输和孔洞弥合。通过热压烧结工艺,首次制备了 CNT/Al 复合材料,烧结后 5 vol.% CNT/Al 复合材料坯体的相对密度由 80% 提升为 94%,致密化效果显著。在 CNT/Al 复合材料制备研究早期,热压烧结凭借设备易得、工艺参数简单、致密化效果显著等优势成为制备 CNT/Al 复合材料的主流工艺。后续研究发现,高温长时间热压烧结在致密化 CNT/Al 粉末坯体的同时,往往也促进了 CNT 与 Al 基体间发生界面反应。界面反应的发生一方面改变了 CNT/Al 复合材料的成分组成,影响其力学性能;另一方面 Al_4C_3 易水解特性会降低 CNT/Al 复合材料组织/性能稳定性。因此,如何通过调整工艺参数,平衡热压烧结过程中致密度与 CNT/Al 界面反应程度两者间的关系是提高 CNT/Al 粉末坯体热压烧结质量的关键。

2 复合构型的 CNT/Al 复合材料研究进展

作为 CNT/Al 复合材料的主要组成部分,Al 基体的微观组织特征对复合材料的力学性能有重大影响。CNT 对晶界极强的钉扎效应使得 Al 基体晶粒往往被细化至超细晶/纳米晶(UFG/NG)尺度,而材料制备过程中产生的亚结构尺度还会更小^[15-17]。以上因素使得 CNT/Al 复合材料中

Al 基体具有一般纳米结构金属材料的组织特征和力学性能。TSUJI 等^[18]研究发现,当纯 Al 晶粒尺寸由 $2\text{ }\mu\text{m}$ 减小至 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下时(超细晶/纳米晶 UFG/NG 范围),细晶强化效应使得纯 Al 屈服/抗拉强度显著提升,但其加工硬化能力和延伸率大幅下降。这是因为 UFG/NG 晶界数量的增加显著增强了晶界的位错熔池效应,促进了位错动态回复,降低了晶内位错存储能力,削弱了加工硬化能力。为了缓解 UFG/NG 晶界的动态回复作用,改善纳米金属材料强塑性,可以通过调控晶粒的尺寸、形状、空间分布等组织结构特征,增强晶内位错累积和材料加工硬化能力,缓解局部应变集中^[19]。近年来,纳米结构金属材料的先进构型设计研究进展迅猛,双峰、梯度、异质叠层等构型设计^[20]均取得了良好的构型强韧化效果。实际上,“建构材料”理念与传统 MMCs 复合构型设计理念不谋而合。不同的是,前者针对 UFG/NG 金属材料本征塑性变形行为(位错运动)进行调控,而后者则多是利用裂纹偏转钝化等外在韧化或结构韧化原理^[21],以减缓 MMCs 失效进程。但是,在 CNT/Al 复合材料中,增强体尺寸纳米化以及 Al 基体超细晶/纳米晶化使得 UFG/NG 晶界动态回复作用和低加工硬化能力取代裂纹萌生/扩展成为变形失效的主要原因。因此,吸取纳米结构金属材料构型设计研究的经验对缓解 CNT/Al 复合材料“强度-塑韧性”的矛盾大有裨益。

2.1 双峰构型

双峰构型(bimodal structure)是人们最早进行研究的纳米结构金属材料构型,其组织特征为粗晶(晶粒尺寸通常为几个微米)组织如岛状分散于 UFG 组织中。MA 等^[22]通过高能球磨 Al-Cu-Mg 合金粉末控制 bimodal 构型中韧性区(DZs)的晶粒尺寸和宽度,并建立了 bimodal 结构设计的辅助模型,计算出具有最佳强延性的 DZs 尺寸,如图 2 所示。bimodal CNT/Al-Cu-Mg 复合材料的延伸率较 CNT 均匀分散的复合材料提高了 88%。虽然屈服强度略低于均匀复合材料,但在 DZs 中适当细化晶粒有利于缓解低屈服现象。此外,丰富的晶界可以减少穿越 DZs 的局部滑移带,从而明显缓解脆性区的应力集中。

2.2 三峰构型

研究人员在 bimodal 的基础上进一步设计了 trimodal 复合构型的 CNT/Al-Cu 复合材料。同样改善了 CNT/Al-Mg 复合材料“强度/模量-塑/韧

性倒置”关系。与 bimodal 的制备方法类似,trimodal 复合构型是在 CNT/Al-Cu 合金粉末、未球磨铝粉中继续加入第 3 种 Al-Cu 粉末,再机械混合。图 3 为不同构型的 CNT/Al 复合材料应力-应变曲线及其断口形貌。可以看出 trimodal 复合构型的 CNT/Al 复合材料的抗拉强度和断后延伸率均优于 bimodal 复合构型。这是因为加入的第 3 种构型能够促进位错的储存,有利于几何必要位错(GNDs)的积累,缓解了应力集中,延缓了 bimodal 构型软硬相之间界面的破坏,使复合材料的应变硬化能力得以充分展现。

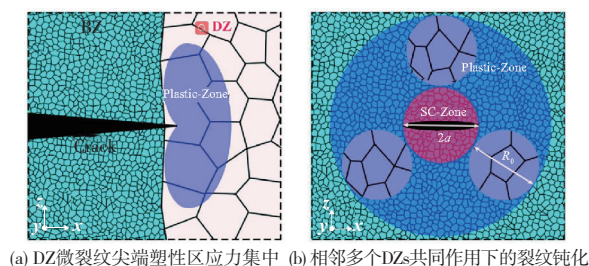


图 2 bimodal 复合构型设计 CNT/Al 复合材料的增韧原理示意图

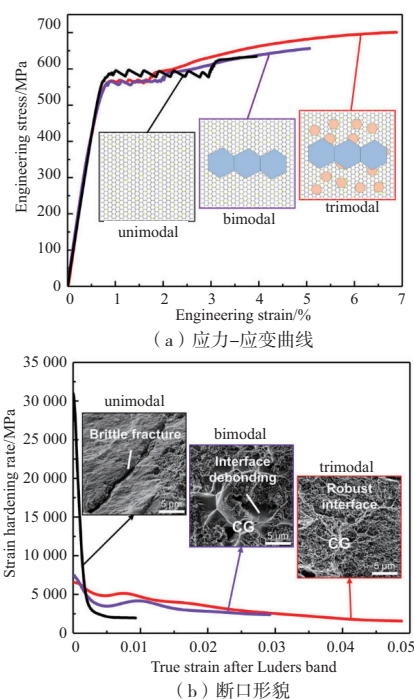


图 3 不同构型的 CNT/Al 材料应力-应变曲线及其断口形貌

3 结语

CNT/Al 复合材料的研究已经取得了很大的进展,研究人员开发了一系列有效的制备技术,并取得了一定的成果。研究结果表明:碳纳米管在

基体中的均匀分散、结构完整性和界面结合强弱是影响碳纳米管增强效果的主要因素。同时,复合材料的复合构型对材料的最终性能也有很大的影响。因此,未来CNT/Al复合材料的发展应立足于CNT在基体中的均匀分散、结构完整性和界面结合强弱的基础上,结合金属基复合材料的复合构型设计思想,应进一步深化已有技术在理论和工艺上的研究,制备高强、高韧的CNT/Al复合材料,发挥其结构功能一体化作用。在改善传统微米增强体带来的界面应力集中问题的同时,进一步提升CNT/Al复合材料的比强度、比刚度等力学性能,实现材料轻量化的目标。此外,在制备材料的基础上,着重研究材料实际应用中的连接问题,在提高材料的可焊性等问题上进行进一步的研究。

参考文献:

- [1] FU Y M, XU X X. Analysis of material mechanical properties for single-walled carbon nanotubes[J]. *Acta Mechanica Solida Sinica*, 2005, 18(1): 46-51.
- [2] BAKSHI S R, LAHIRI D, AGARWAL A. Carbon nanotube reinforced metal matrix composites - a review [J]. *International Materials Reviews*, 2010, 55(1): 41-64.
- [3] 张全利, 曾加恒, 杨振, 等. 碳纤维复合材料缺陷的超声检测及材料力学性能仿真研究[J]. *机械制造与自动化*, 2022, 51(1): 136-141.
- [4] 张荻, 张国定, 李志强. 金属基复合材料的现状与发展趋势[J]. *中国材料进展*, 2010, 29(4): 1-7.
- [5] YU Z Y, TAN Z Q, FAN G L, et al. Young's modulus enhancement and measurement in CNT/Al nanocomposites[J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2018, 31(11): 1121-1129.
- [6] 徐润. 碳纳米管增强铝基复合材料的微结构调控与强塑性研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2019.
- [7] FU X W, TAN Z Q, MIN X R, et al. Trimodal grain structure enables high-strength CNT/Al-Cu-Mg composites higher ductility by powder assembly & alloying[J]. *Materials Research Letters*, 2021, 9(1): 50-57.
- [8] 时岩. 仿生纳米叠层结构单壁碳纳米管增强铝基复合材料的制备和力学行为研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2020.
- [9] LI Q Q, ROTTMAIR C A, SINGER R F. CNT reinforced light metal composites produced by melt stirring and by high pressure die casting[J]. *Composites Science and Technology*, 2010, 70(16): 2242-2247.
- [10] BAHL S. Fiber reinforced metal matrix composites - a review [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 39: 317-323.
- [11] HE C, ZHAO N, SHI C, et al. An approach to obtaining homogeneously dispersed carbon nanotubes in Al powders for preparing reinforced Al-matrix composites [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(8): 1128-1132.
- [12] KUZUMAKI T, MIYAZAWA K, ICHINOSE H, et al. Processing of carbon nanotube reinforced aluminum composite[J]. *Journal of Materials Research*, 1998, 13(9): 2445-2449.
- [13] XU R, TAN Z Q, XIONG D B, et al. Balanced strength and ductility in CNT/Al composites achieved by flake powder metallurgy via shift-speed ball milling [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 96: 57-66.
- [14] JIANG L, FAN G L, LI Z Q, et al. An approach to the uniform dispersion of a high volume fraction of carbon nanotubes in aluminum powder [J]. *Carbon*, 2011, 49(6): 1965-1971.
- [15] MOHAMMED S M A K, CHEN D L, LIU Z Y, et al. Deformation behavior and strengthening mechanisms in a CNT-reinforced bimodal-grained aluminum matrix nanocomposite[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2021, 817: 141370.
- [16] FAN G L, JIANG Y, TAN Z Q, et al. Enhanced interfacial bonding and mechanical properties in CNT/Al composites fabricated by flake powder metallurgy[J]. *Carbon*, 2018, 130: 333-339.
- [17] CHENG J C, CHAI H W, FAN G L, et al. Anisotropic spall behavior of CNT/2024Al composites under plate impact[J]. *Carbon*, 2020, 170: 589-599.
- [18] TSUJI N, ITO Y, SAITO Y, et al. Strength and ductility of ultrafine grained aluminum and iron produced by ARB and annealing [J]. *Scripta Materialia*, 2002, 47(12): 893-899.
- [19] ASHBY M. Designing architected materials [J]. *Scripta Materialia*, 2013, 68(1): 4-7.
- [20] WANG Y M, CHEN M W, ZHOU F H, et al. High tensile ductility in a nanostructured metal[J]. *Nature*, 2002, 419: 912-915.
- [21] 秦蜀懿, 张国定. 改善颗粒增强金属基复合材料塑性和韧性的途径与机制[J]. *中国有色金属学报*, 2000, 10(5): 621-629.
- [22] MA K, LIU Z Y, LIU K, et al. Structure optimization for improving the strength and ductility of heterogeneous carbon nanotube/Al-Cu-Mg composites [J]. *Carbon*, 2021, 178: 190-201.

收稿日期: 2023-07-21