高能球磨法制备的碳纳米管增强铝基复合材料的 微观组织和力学性能 *

许世娇 肖伯律 刘振宇 王文广 马宗义

(中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家 (联合) 实验室, 沈阳 110016)

摘 要 采用高能球磨法制备了不同体积分数的碳纳米管 (CNT) 与 Al 粉的混合粉末,用粉末冶金工艺制备了 CNT/Al 复合材料. 微观结构分析表明,球磨可以分散一定含量的 CNT 到 Al 基体中,并与其产生良好结合.在适当的球磨工艺下,球磨不会 造成 CNT 的严重损伤. 拉伸实验表明, CNT 体积分数为 1.5% 时,力学性能达到了最高值,屈服强度相对于纯 Al 基体提高了 53.6%. 而 CNT 体积分数为 3% 时,形成了大量的 CNT 团聚,力学性能迅速下降. CNT/Al 复合材料的主要强化机制为细晶 强化和载荷传递.

关键词 碳纳米管,金属基复合材料,粉末冶金,球磨 **中图法分类号** TG146.2 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2012)07-0882-07

MICROSTRUCTURES AND MECHANICAL PROPERTIES OF CNT/AI COMPOSITES FABRICATED BY HIGH ENERGY BALL–MILLING METHOD

XU Shijiao, XIAO Bolü, LIU Zhenyu, WANG Wenguang, MA Zongyi Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: XIAO Bolü, professor, Tel: (024)83978630, E-mail: blxiao@imr.ac.cn Supported by National Key Basic Research Program of China (Nos.2011CB932603 and 2012CB619600) and National Natural Science Foundation of China (No.50890171)

Manuscript received 2012–03–16, in revised form 2012-05-15

ABSTRACT The mixture powders of carbon nanotubes (CNTs) and aluminum were high–energy ball–milled, and then the CNT/Al composites with different CNT contents were fabricated using a power metallurgy method. Microstructure examinations show that a certain volume of CNTs can be uniformly dispersed in the Al matrix by ball–milling and the CNTs have a close bonding with the Al matrix. By using an appropriate ball–milling process flow, the CNTs suffer no serious damage. Tensile tests indicate that the composite reinforced by 1.5% (volume fraction) CNTs exhibits the best mechanical performance, and the yield strength is improved by 53.6% compared with the Al matrix. When the CNT volume fraction reaches 3%, lots of clusters are formed in the composite, and therefore the tensile properties are significantly reduced. Both grain refinement and load transfer are proved to be the strengthening mechanisms of the CNT/Al composites.

KEY WORDS carbon nanotube (CNT), metal matrix composite, powder metallurgy, ball-milling

航空、航天和汽车等现代制造业的发展,对材料的比 强度、比刚度、耐磨性、耐热性和抗疲劳等性能提出了更 高要求.由于不连续增强铝基复合材料优异的性能,在上述领域中具有广阔的应用前景^[1],对这种材料而言,增强相的合理选择对其性能改善至关重要.传统上,铝基复合材料采用 SiC, Al₂O₃ 等陶瓷粒子作为增强相,近年来一种纳米尺度的新型增强相 — 碳纳米管 (CNT) 引起人们的极大兴趣.

自 1991 年 Iijima^[2] 发现 CNT 以来, 其独特的性能 引起了人们的广泛关注. CNT 是由单层或多层碳六边形 平面网卷曲而成的无缝纳米管状材料, 其 Young's 模量高

^{*}国家重点基础研究发展计划项目 2011CB93260 和 2012CB619600 以及国家自然科学基金项目 50890171 资助

收到初稿日期: 2012-03-16,收到修改稿日期: 2012-05-15 作者简介: 许世娇,女,1986 年生,硕士生 DOI: 10.3724/SP.J.1037.2012.00140

达 1800 GPa, 强度约为 30 GPa, 约为钢的 100 倍, 而 密度仅为钢的 1/6, 同时又具有优良的导热性能 (900— 6000 W/(m·K)), 被认为是复合材料的理想增强相 ^[2-6].

由于 CNT 增强铝基复合材料 (CNT/Al) 具有优良 的物理和力学性能,已成为金属基复合材料的研究热点. Zhong 等^[7] 采用热压法制备了 CNT/Al 复合材料,结 果表明,采用合适的热压工艺可以使复合材料的硬度达到 2.89 GPa,是粗晶 Al 的 20 倍. 但这种方法需要采用纳 米尺寸的 Al 粉,难以适应批量化生产的要求.研究^[8-11] 表明,要使 CNT 的增强效果得到充分发挥,对其有效分 散是十分必要的. 而高能球磨法可通过钢球高速撞击产生 的剪切力使 CNT 有效分散到 Al 粉中,是一种较为实用 的分散方法.

Esawi 等^[9,10]研究发现,采用常规混料方式不能 打开 CNT 的团聚,而球磨可以促进 CNT 的均匀分散. 他们在纯 Al 基体中加入了 2%(质量分数)的 CNT,在 400 r/min 的转速下仅球磨 30 min 就实现了 CNT 的均 匀分散,所制备复合材料的拉伸强度较 Al 基体提高了约 50%. 但以往研究^[12]发现,采用球磨法制备的 CNT/Al 复合材料只能在 CNT 添加低于一定体积分数时保持良好 的性能,但并没有分析产生这种现象的原因.

在本研究中,采用高能球磨工艺制备了不同体积分数的 CNT/Al 复合材料,并对 CNT 在球磨粉末和复合材料中的形貌和分布进行了分析,对复合材料的力学性能进行测试并与相同工艺参数下制备的基体材料进行了对比,以阐明高能球磨过程中 CNT 的分散机制和影响因素,深入理解碳纳米管对复合材料的强化机制.

1 实验方法

选择雾化的球形 Al 粉为基体材料, 平均直径为 13 μ m, 纯度为 99.5%. CNT 为清华大学提供的多壁碳 纳米管 (MWNT), 直径为 10—20 nm, 长度 >5 μ m. 将 0.75%, 1.5% 和 3%(体积分数) 的 CNT 与 Al 粉混合, 置于 1SP-12 型行星球磨机中进行高能球磨, 球磨时间为 6 h, 球料比为 8 : 1, 球磨转速为 300 r/min. 之后把球 磨混合粉在 560 ℃下保温 1 h 热压, 复合材料热压锭在 450 ℃下以 16 : 1 的挤压比挤压成棒材. 为了与 Al 基 体的力学性能对比, 在相同工艺下制备了纯 Al 样品.

采用 SUPRA35 场发射扫描电镜 (SEM) 观察球磨 粉末的表面微观形貌, 采用 Axiovert 200 MAT 金相显微 镜 (OM) 观察沿挤压方向复合材料中 CNT 的分散情况, 采用 Tecnai G² F20 高分辨透射电镜 (TEM) 观察 CNT 的分散以及复合材料的晶粒尺寸与界面反应情况. 采用 D/max 2400 X 射线衍射仪 (XRD) 分析复合材料的相 成分,用 JY Labram HR 800 Raman 光谱仪分析 CNT 的损伤情况. 复合材料棒材沿挤压方向机加工成直径为 5 mm,标距段长为 25 mm 的拉伸试样,在 Instron 拉伸 试验机上进行拉伸测试, 应变速率为 1×10^{-3} s⁻¹, 利用 SEM 观察其断口形貌.

2 实验结果与分析

2.1 CNT 的分布

图 1 为 1.5% CNT 和 Al 的球磨粉末的表面形貌.可 以看出,长时间的高能球磨使初始球形粉末转变成片层结构.统计分析球磨后混合粉末的直径约为 33 μm,厚度约 为 0.6 μm(图 1 中插图).

球磨后的纯 Al 粉末和复合材料粉末的 SEM 像如图 2 所示. 由于高能球磨的剪切力和冲击力作用,当 CNT 含量为 0.75% 和 1.5% 时, CNT 几乎全部嵌入到柔软而 有韧性的 Al 粉当中,只有少许的 CNT 零散地分布在粉 末表面 (图 2b 和 c).当 CNT 含量增加到 3% 时,粉末 表面的 CNT 含量显著增加,有大量 CNT 未嵌入到 Al 粉,中而是黏附在 Al 粉表面, CNT 存在一定的团聚与缠 结现象 (图 2d).

图 3 为热挤压后复合材料的 OM 像. 可以看出, 在 0.75%CNT/Al 和 1.5%CNT/Al 复合材料样品中无 明显团聚现象,很难分辨出 CNT 的存在 (图 3a 和 b). 在 3%CNT/Al 复合材料中可观察到明显的黑色区域 (图 3c),这是 CNT 的团聚所致,经图像统计分析可知,团聚 所占面分数为 1.7%. 另外,也可看出,沿挤压方向 CNT 呈较好的定向排布.

粉末冶金法制备的复合材料的增强体添加量存在一个临界值. Liu 等^[13]建立了粉末冶金法制备的铝基复合材料的粒子团聚模型,发现当增强体充满 Al 粉颗粒后,就会加剧增强体的团聚,此时体积分数为临界体积分数 V_{critical}.这个模型同样适用于 CNT/Al 复合材料









图 2 球磨后纯 Al 粉末和复合材料粉末的表面形貌

Fig.2 SEM images of ball-milled pure Al powder (a) and mixture powders of Al and 0.75%CNT (b), 1.5%CNT (c) and 3%CNT (d)



图 3 CNT/Al 复合材料的 OM 像 Fig.3 OM micrographs of the CNT/Al composites with 0.75%CNT (a), 1.5%CNT (b) and 3%CNT (c)

式中, λ 为 Al 片层中 CNT 的最大填充率, D_0/d_0 为原 始 Al 粉和 CNT 的直径比, S 为片状 Al 颗粒的径高比. 因 CNT 为圆柱形, CNT 的直径为 20 nm, 当其最 紧密填充时也存在约占整体 22% 的空隙, 即 λ 能取的最 大值为 0.78. 假设 λ 取最大值, 原始 Al 粉直径为 13 μ m, 根据球磨后 Al 粉的形貌推算出 Al 粉的平均径高比为 57, 将这些数据代入式 (1), 可得出 CNT 的临界体积分数为 2.1%, 这与本实验的结果相符. 当 CNT 单层铺满 Al 粉 颗粒表面, 添加量超过临界体积分数后, 继续添加就会造成 CNT 的团聚, 从而使力学性能下降.

2.2 CNT/Al 复合材料的微观结构

图 4 所示为 0.75% CNT 与 Al 的混合粉末球磨前后 的 Raman 光谱. 1350 和 1580 cm⁻¹ 处的峰分别为 D 峰 和 G 峰, D 峰与 G 峰都是由 C 原子的 sp² 杂化所产生 的. D 峰为布里渊区边界模, 对应声子态密度的极大值. D 峰的出现可能源于非晶 C, 石墨纳米粒子和纳米尺度的微 晶, D 峰将随着 CNT 缺陷数目的增多而增宽变高. G 峰 是由 C-C 键的伸缩振动产生的 E_{2g} 模, 该峰是晶体 C 的 特征峰, 因此, 当 CNT 的结构缺陷增大时, G 峰将变低变 宽. G 峰和 D 峰的强度分别为 $I_{\rm G}$ 和 $I_{\rm D}$, 通常用 $I_{\rm G}/I_{\rm D}$ 来表征 CNT 结构的变化 ^[14-16]. 一般认为 $I_{\rm G}/I_{\rm D}$ 越大, CNT 的结构越完整, 石墨化程度越高. 从图 4 可知, 球磨 6 h 后的 CNT 的 $I_{\rm G}/I_{\rm D}$ 较原始态的 CNT 略有降低, 这 是因为高能球磨使 CNT 遭受了一定的破坏, 但这种破坏 并不显著, 对 CNT 的结构影响不大.

虽然 Raman 光谱显示 CNT 的结构损伤并不明显, 但 TEM 观察 (图 5a)发现,在复合材料基体中出现了少 量不同于 CNT 的相,其直径为 15—20 nm,长度不超过 100 nm,HRTEM 分析 (图 5b)确认这种相为 Al₄C₃. 研究^[17-20]表明,只有 CNT 的结构遭受严重损伤而产 生结构缺陷,缺陷处的 C 与 Al 基体发生反应才会形成 Al₄C₃ 脆性相.在本研究中,球磨参数控制在一定的范围 内,且 Raman 光谱显示 CNT 的损伤并不严重.因而,应 当是少量的 CNT 结构受到破坏,与 Al 基体反应形成了 少量的 Al₄C₃.复合材料的 XRD 分析 (图 6)表明,球磨 6 h 的复合材料中并没有检测到 Al₄C₃ 的存在.可见,复 合材料中碳化物的量是非常少的,对复合材料的性能不会 产生明显影响.



图 4 0.75%CNT 和 Al 混合粉末球磨前后的 Raman 光谱

Fig.4 Raman spectra of 0.75%CNT and Al mixture powders before and after ball-milling

2.3 CNT/Al 复合材料的力学性能和断口分析

表1给出了 CNT/Al 复合材料的力学性能.可以看出, CNT 的体积分数从 0 增加到 1.5% 时,复合材料的 屈服强度和抗拉强度随之增加,当 CNT 含量达 1.5% 时, 屈服强度达到 164.8 MPa,比相同工艺下制备的 Al 基体 提高了 53.6%,抗拉强度达到 229.8 MPa,相对 Al 基体 提高了 32.1%.继续增加 CNT 含量到 3% 时,强度显著 下降到与 Al 基体相当的水平.复合材料的强度随 CNT







图 6 不同体积分数的 CNT/Al 复合材料的 XRD 谱

Fig.6 XRD patterns of CNT/Al composites with different CNT contents

含量的增加而增加的原因是, 在一定的 CNT 含量范围内, CNT 能够得到充分的分散, 因而能够起到很好的增强效 果. 当其超过了临界体积分数后, CNT 的大量团聚造成 了力学性能的下降. 复合材料的塑性随 CNT 含量的增加 而持续下降, 尤其是对 3%CNT/Al 复合材料, 碳纳米管 的大量团聚造成塑性显著降低.

表 1 不同体积分数的 CNT/Al 复合材料的拉伸性能 Table 1 Tensile properties of CNT/Al composites with dif-

ferent CNT contents			
Volume fraction	Yield strength	Tensile strength	Elongation
of CNT, $\%$	MPa	MPa	%
0	107.3	174.1	22.3
0.75	141.8	196.0	17.8
1.5	164.8	229.8	11.2
3	129.8	192.3	6.0

本研究中, CNT 对复合材料的增强效果优于以往的 报道. 例如, George 等^[21] 在 200 r/min 转速下球磨 5 min 所制备的 2%CNT/Al 复合材料的屈服强度只有 99 MPa, 这是因为球磨的能量较小, CNT 并没有完全分 散到 Al 基体中. 而 Choi 等^[12] 采用球料比为 15 : 1, 在 400 r/min 的转速下球磨 6 h 的球磨工艺, 制备 的 1.5%CNT/Al 的屈服强度相对于基体材料提高了约 42%. 这是因为过分的球磨使 CNT 的结构遭受了严重 损伤, 从而影响 CNT 的增强效果. 可见, 合适的球磨工艺 对于充分发挥 CNT 的增强效果十分重要.

CNT/Al 复合材料的断口形貌如图 7 所示. 当 CNT 含量为 0.75% 和 1.5% 时, CNT 在 Al 基体中均匀分散 并与基体结合很好, 少量露头的单根 CNT(图 7b 和 d 中 箭头所示) 在整个断口表面均匀分布, 与 Al 黏结紧密, 未 观察到 CNT 团聚现象. 当 CNT 含量增至 3% 时, 在 复合材料断口上观察到较多 CNT 团聚, 且与 Al 基体结



图 7 CNT/Al 复合材料的拉伸断口

Fig.7 Low (a, c, e) and high (b, d, f) magnified fractographs of CNT/Al composites with 0.75%CNT (a, b), 1.5%CNT (c, d) and 3%CNT (e, f) (Arrows in Figs.7b and d pointing out the single pulled-out CNT and the arrow in Fig.7e pointing to the crack presented in CNT/Al composite)

合较差. 从韧窝形态来看, 含 0.75% CNT 的复合材料断 口上韧窝大小分布较为均匀, 深韧窝数量较多, 保持了部 分纯 Al 断口的特性. 随着 CNT 体积分数的增加, 韧窝尺 寸变得越来越不均匀. 当 CNT 的含量达 3% 时, 韧窝数 量明显减少, 深度变浅, 并且还存在大的开裂区域 (图 7e 中箭头所示), 这是沿 CNT 团聚开裂造成的.

图 8 为 1.5%CNT/Al 复合材料的 TEM 像. 从图 8a 中可以看出,采用高能球磨制备的复合材料, CNT 的 团聚被有效破坏,使 CNT 得到较好的分散 (图 8a 中箭 头所指为 CNT),并且与 Al 基体结合较好,没有观察到 微孔洞. CNT 的均匀分散使单根 CNT 能够有效承担由 基体传递到 CNT 上的载荷,从而发挥增强效果.

与铝合金挤压后的晶粒尺寸^[22]相比,图 8b 所示的 复合材料中 Al 基体晶粒十分细小,且沿挤压方向晶粒呈 长条状,这与挤压过程中 Al 基体沿挤压方向流变并呈流 线分布,以及沿挤压方向分散排布的 CNT 限制了基体再 结晶晶粒的垂直长大有关.统计估算出 1.5%CNT/Al 复 合材料的晶粒宽度约为 1.4 μm.

Liu 等^[23] 对搅拌摩擦加工制备的 CNT 增强铝基 复合材料的强化机制进行了分析,提出了载荷传递和细晶



图 8 1.5%CNT/Al 复合材料的 TEM 像

Fig.8 TEM images of the 1.5%CNT/Al composite showing CNT distribution (a) and grain microstructure (b) (Arrows in Fig.8a pointing to the single distributed CNT) 强化共同起作用的强化机制,即

$$\sigma = (\sigma_0 + kd^{-1/2})(1 + \frac{m}{4}V_{\rm f}) \tag{2}$$

式中, σ 为 CNT/Al 复合材料的屈服强度; d 为晶粒尺寸, 考虑本研究中的晶粒呈长条状,应考虑增加晶粒长径比因 素,根据文献 [24],晶粒长径比较大时,Hall-Petch 关系 式中的 d 可以近似为晶粒的宽度,本研究取值为 1.4 μ m; m 为 CNT 的长径比,约为 40; $V_{\rm f}$ 为体积分数; σ_0 是晶 格摩擦力, k 是 Hall-Petch 斜率,根据文献 [25],对球磨 Al, σ_0 取为 98 MPa, k 取 2000 MPa/nm^{-1/2}. 把相关 数据代入式 (2) 可得出,当 CNT 含量为 1.5% 时, σ 为 174.0 MPa,与实验值吻合较好.而当 CNT 含量为 3% 时, 复合材料强度的预测值与实验值相差较大,实验值下降到 只有 129.8 MPa. 这是因为对以团聚形式存在的 CNT, 载荷传递几乎不发挥作用,此外,大量 CNT 团聚 (图 2 和 3) 会形成裂纹源,造成沿团聚开裂 (图 7e 和 f),因而引 起材料力学性能的迅速下降.

3 结论

(1) 高能球磨可以将 CNT 有效、均匀地分散到 Al 粉中, 但随着 CNT 含量的增加, 均匀分散效果下降, 当 CNT 含量为 3% 时, 粉末表面存在大量未能嵌入到 Al 粉中的 CNT.

(2) 微观结构分析表明, 经过球磨 6 h 制备的 1.5% CNT/Al 复合材料中, CNT 得到了均匀分散, 仅有 少量脆性相 Al₄C₃ 形成.

(3) 当 CNT 含量为 1.5% 时,复合材料的强度达到 了最高值,屈服强度为 164.8 MPa,比同样工艺下制备的 Al 基体提高了 53.6%,其强化机制主要归因于载荷传递 和细晶强化.

参考文献

- Pan F S, Zhang D F. Aluminum Alloy and Its Application. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 414
 (潘复生,张丁非. 铝合金及应用. 北京: 化学工业出版社, 2006: 414)
- $[2]\,$ Iijima S. Nature, 1991; 354: 56
- [3] Wong E W, Sheehan P E, Lieber C M. Science, 1997; 277: 1971
- [4] Treacy M M J, Ebbesen T W, Gibson J M. Nature, 1996; 381: 678
- [5] Baughman R H, Zakhidov A A, de Heer W A. Science, 2002; 297: 787
- [6] Breuer O, Sundararaj U. Polym Compos, 2004; 25: 630
- [7] Zhong R, Cong H T, Hou P. Carbon, 2003; 41: 848
- [8] Jiang L, Fan G L, Li Z Q, Kai X Z, Zhang D, Chen Z X, Humphries S, Heness G, Yeung W Y. Carbon, 2011; 49: 1965
- [9] Esawi A, Morsi K. Composites, 2007; 38A: 646
- [10] Esawi A, Morsi K, Sayed A, Tacher M, Lanka S. Compos

Sci Technol, 2010; 70: 2237

- [11] Kim K T, Eckert J, Menzel S B, Gemming T, Hong S H. Appl Phys Lett, 2008; 92: 121901
- [12] Choi H J, Shin J Y, Min B H, Park J, Bae D H. J Mater Res, 2009; 24: 2610
- [13] Liu Z Y, Wang Q Z, Xiao B L, Ma Z Y, Liu Y. Mater Sci Eng, 2010; A527: 5582
- [14] Casiraghi C, Ferrari A C, Robertson J. Phys Rev, 2005; 72B: 085401
- [15] McGuire K, Gothard N, Gai P L, Dresselhaus M S, Sumanasekera G, Rao A M. Carbon, 2005; 43: 219
- [16] Delhaes P, Couzi M, Trinqucoste M, Dentzer J, Hamidou H, Vix–Guterl C. Carbon, 2006; 44: 964
- [17] Dominique P, Raynald G, Robin A L D. Composites, 2009; 40A: 1482

- [18] Ci L J, Ryu Z Y, Jin–Phillipp N Y, Ruhle M. Acta Mater, 2006; 54: 5367
- [19] Esawi A M K, Morsi K, Sayed A, Taher M, Lanka S. Composites, 2011; 42A: 234
- [20] Deng C F, Zhang X X, Wang D Z. Mater Lett, 2007; 61: 904
- [21] George R, Kashyap K T, Rahul R, Yamdagni S. Scr Mater, 2005; 53: 1159
- [22] Kaneko S, Murakami K, Sakai T. Mater Sci Eng, 2009; A500: 8
- [23] Liu Z Y, Xiao B L, Wang W G, Ma Z Y. Carbon, 2012; 50: 1843
- [24] Wilcox B A, Clauer A H. Acta Metall, 1972; 20: 743
- [25] Choi H J, Kwon G B, Lee G Y, Bae D H. Scr Mater, 2008; 59: 360

(责任编辑: 肖素红)