

超细晶碳纳米管 增强镁基复合材料

Chaoxi Jingtian Namiguan
Zengqiang Meiji Fuhe Cailiao

周国华 著



超细晶碳纳米管增强 镁基复合材料

周国华 著



机械工业出版社

由于镁基复合材料具有轻质、比强度高、尺寸稳定性好等一系列优点,使其在汽车、航空、3C 电子等领域有着非常广阔的应用前景。然而,由于其极差的塑性和耐蚀性,严重地阻碍了镁基复合材料的广泛应用。

首先采用碳纳米管孕育块铸造法制备了碳纳米管增强镁基复合材料。经热挤压后,再利用等径角挤压变形工艺对复合材料进行深度塑性变形获得超细晶粒组织。对铸态和经等径角挤压变形不同道次后的碳纳米管/AZ31 镁基复合材料在 3.5wt% NaCl 腐蚀介质中进行了静态浸渍实验及电化学腐蚀实验。利用光学金相显微镜(OM)、扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)研究了不同状态下复合材料的显微组织结构、拉伸断口形貌分析、表面形貌分析和腐蚀表面形貌分析等,测试了复合材料的室温力学性能和耐蚀性,并利用 X 射线衍射仪对等径角挤压变形过程中复合材料织构的演变进行了分析。主要从提高复合材料中碳纳米管的分散性入手,研究了碳纳米管孕育块铸造法制备碳纳米管增强镁基复合材料的工艺特点,碳纳米管的加入量对铸态复合材料的显微组织结构、室温力学性能及耐蚀性的影响规律,以及等径角挤压变形工艺对碳纳米管增强镁基复合材料的晶粒细化、室温力学性能、织构演变及耐蚀性的影响规律。

本书适合从事材料研究的人员阅读。

图书在版编目(CIP)数据

超细晶碳纳米管增强镁基复合材料/周国华著. —北京:机械工业出版社,2014.12

ISBN 978-7-111-48408-0

I. ①超… II. ①周… III. ①碳-纳米材料-应用-镁-复合材料-研究 IV. ①TB333

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 253781 号

机械工业出版社(北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

策划编辑:连景岩 杜凡如 责任编辑:连景岩 杜凡如 贺贵梅

版式设计:霍永明 责任校对:潘蕊

封面设计:张静 责任印制:李洋

三河市宏达印刷有限公司印刷

2015 年 1 月第 1 版第 1 次印刷

169mm×239mm·7.75 印张·134 千字

0 001—1000 册

标准书号:ISBN 978-7-111-48408-0

定价:35.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

电话服务

网络服务

社服务中心:(010) 88361066 教材网:<http://www.cmpedu.com>

销售一部:(010) 68326294 机工官网:<http://www.cmpbook.com>

销售二部:(010) 88379649 机工官博:<http://weibo.com/cmp1952>

读者购书热线:(010) 88379203 封面无防伪标均为盗版

序 言

作者所著著作属于材料科学、材料加工分科、轻金属加工方向的技术性论著，论著专业技术性强。镁合金是近 20 年来世界材料界研究的热点方向，也是工业界努力应用推广的材料。镁合金作为结构材料的应用已经取得了长足的进步，但在一些特殊领域的应用还存在不少不足，这正是镁合金应用的发展方向。该论著从复合材料制备、提高镁基合金性能的技术观点出发，总结了近年来镁基纳米晶复合材料的研究成果；论述了作者本人在这方面多年的研究成果，比较系统地阐述了纳米材料之一——碳纳米管与镁合金相互作用关系和一些作用规律。著作中的亮点部分有：碳纳米管加入到镁合金熔体中的工艺技术；加入碳纳米管到镁合金基体中的表征方法；碳纳米管增强镁基复合材料等通道挤压的工艺规律；等通道挤压复合材料组织变化规律及性能特点、演变规律、耐蚀性特点及变化规律。这些亮点部分是作者本人的工作成果，是本书的“著”部分，是作者几年来在实验室工作的提炼与总结，对后来者将具有一定的参考价值。

总之，本著述作为作者在前沿材料学科从事科学研究工作的总结，不失为一本具有一定参考价值的好书。

曾效舒
2014 年 6 月

目 录

序言

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 镁基复合材料的研究	2
1.2.1 镁基复合材料的组成及其界面	2
1.2.2 镁基复合材料的研究现状	3
1.3 碳纳米管的基本概况	5
1.3.1 碳纳米管的结构	5
1.3.2 碳纳米管的力学性能与化学性能	6
1.3.3 碳纳米管在金属基复合材料中的应用	6
1.4 碳纳米管增强镁基复合材料	7
1.4.1 碳纳米管增强镁基复合材料的特点	7
1.4.2 碳纳米管增强镁基复合材料的研究现状	8
1.4.3 碳纳米管增强镁基复合材料的存在问题及发展方向	9
1.4.3.1 碳纳米管在镁基体中的分散性	9
1.4.3.2 镁基体的氧化	9
1.4.3.3 界面结合	9
1.4.3.4 发展趋势	9
1.5 等径角挤压变形	10
1.5.1 ECAP 模具和挤压变形路线	11
1.5.2 ECAP 对镁合金及镁基复合材料的研究现状	12
1.6 镁合金的腐蚀与防护	14
1.6.1 镁的电化学特性	14
1.6.2 镁及镁合金的防腐技术	15
1.6.2.1 镁及镁合金的表面处理技术	15
1.6.2.2 调整镁合金的化学成分	15
1.6.2.3 耐腐蚀镁基复合材料的开发	15
1.7 本书研究内容和研究意义	16

1.7.1 本书研究内容	16
1.7.2 超细晶碳纳米管增强镁基复合材料的研究意义	17
第2章 实验材料及实验方法	18
2.1 实验材料	18
2.1.1 基体原材料	18
2.1.2 增强材料	18
2.1.2.1 MWCNTs 纯化处理工艺	19
2.1.2.2 MWCNTs 表面化学包覆镍处理工艺	19
2.2 实验方案	20
2.3 实验方法	21
2.3.1 碳纳米管孕育块的制备	21
2.3.2 碳纳米管增强镁基复合材料的制备	21
2.3.3 热挤压实验	21
2.3.4 ECAP 变形	21
2.3.4.1 ECAP 变形基本原理	21
2.3.4.2 ECAP 变形模具	22
2.3.4.3 ECAP 变形工艺	24
2.4 力学性能测试	26
2.4.1 拉伸试验	26
2.4.2 显微硬度测试	26
2.5 样品表征	27
2.5.1 显微组织观察	27
2.5.2 X 射线衍射分析	27
2.5.3 极图测试	27
2.5.4 扫描电子显微镜分析	28
2.5.5 原子力显微镜分析	28
2.6 腐蚀性能测试	28
2.6.1 3.5wt% NaCl 溶液浸渍实验	28
2.6.2 极化曲线测试	29
第3章 碳纳米管增强镁基复合材料的制备工艺及增强机理	30
3.1 引言	30
3.2 碳纳米管孕育块制备工艺研究	31
3.2.1 分散球磨处理时间对碳纳米管在孕育块中分散性的影响	32
3.2.2 孕育块中碳纳米管加入量对其分散性的影响	34
3.3 碳纳米管增强镁基复合材料制备工艺研究	35

VI 超细晶碳纳米管增强镁基复合材料

3.3.1 碳纳米管增强镁基复合材料中碳纳米管的分散性	35
3.3.2 孕育块铸造法制备碳纳米管增强镁基复合材料的工艺特点	36
3.4 碳纳米管增强镁基复合材料的增强机理分析	37
3.4.1 碳纳米管增强镁基复合材料中应力传递理论分析	37
3.4.2 碳纳米管增强镁基复合材料的弹性模量与强度分析	39
3.4.2.1 碳纳米管增强镁基复合材料的弹性模量估算	40
3.4.2.2 碳纳米管增强镁基复合材料的强度估算	40
3.5 本章小结	42

第4章 铸态碳纳米管增强镁基复合材料的显微组织及力学性能

4.1 引言	43
4.2 碳纳米管增强镁基复合材料的显微组织	43
4.3 碳纳米管增强镁基复合材料铸态室温力学性能	47
4.3.1 碳纳米管的加入量对复合材料抗拉强度的影响	47
4.3.2 碳纳米管的加入量对复合材料延伸率的影响	49
4.3.3 碳纳米管的加入量对复合材料弹性模量的影响	50
4.3.4 碳纳米管的加入量对复合材料显微硬度的影响	51
4.4 碳纳米管增强镁基复合材料室温拉伸断口形貌分析	52
4.5 本章小结	53

第5章 碳纳米管增强镁基复合材料等径角挤压变形

5.1 引言	55
5.2 ECAP 晶粒细化及变形机理	56
5.3 ECAP 变形对碳纳米管增强镁基复合材料显微组织的影响	57
5.3.1 ECAP 变形温度对碳纳米管增强镁基复合材料显微组织的影响	57
5.3.1.1 ECAP 变形温度对复合材料宏观形貌的影响	57
5.3.1.2 ECAP 变形温度对复合材料显微组织的影响	59
5.3.2 ECAP 变形中碳纳米管的加入量对复合材料显微组织的影响	60
5.3.3 ECAP 变形模角对复合材料显微组织的影响	60
5.3.4 ECAP 变形后复合材料不同截面的显微组织分析	62
5.3.5 ECAP 变形道次对复合材料显微组织的影响	63
5.4 ECAP 变形对碳纳米管增强镁基复合材料室温力学性能的影响	65
5.4.1 ECAP 变形对复合材料显微硬度的影响	65
5.4.1.1 ECAP 变形温度对复合材料显微硬度的影响	65
5.4.1.2 ECAP 变形道次对复合材料显微硬度的影响	66
5.4.2 ECAP 变形对复合材料室温力学性能的影响	67
5.4.2.1 碳纳米管加入量对 ECAP 复合材料室温力学性能的影响	67

5.4.2.2 ECAP 变形道次对复合材料室温力学性能的影响	68
5.4.2.3 ECAP 变形模角对复合材料室温力学性能的影响	69
5.5 ECAP 变形后碳纳米管增强镁基复合材料室温拉伸断口形貌分析	71
5.5.1 ECAP 变形后复合材料拉伸断口的宏观形貌分析	71
5.5.2 ECAP 变形后复合材料室温拉伸断口的微观形貌分析	71
5.6 ECAP 变形后碳纳米管增强镁基复合材料表面形貌分析	73
5.7 本章小结	74
第 6 章 ECAP 变形碳纳米管增强镁基复合材料的织构演变及 对力学性能的影响	76
6.1 引言	76
6.2 织构的极图表达	77
6.3 ECAP 变形过程中镁合金织构的形成机理	78
6.4 ECAP 变形过程中碳纳米管增强镁基复合材料的织构演变	80
6.4.1 挤压态碳纳米管增强镁基复合材料的织构	80
6.4.2 ECAP 变形后碳纳米管增强镁基复合材料的织构	80
6.5 ECAP 变形碳纳米管增强镁基复合材料中的织构演变对力学性能的影响	83
6.6 本章小结	85
第 7 章 碳纳米管增强镁基复合材料抗腐蚀性能研究	87
7.1 引言	87
7.2 碳纳米管加入量对铸态碳纳米管增强镁基复合材料抗腐蚀性能的影响	88
7.2.1 浸渍实验后宏观形貌及腐蚀速率	88
7.2.2 腐蚀介质中的 pH 值变化	90
7.2.3 浸渍腐蚀 24h 后的复合材料表面微观形貌	92
7.3 ECAP 变形道次对碳纳米管增强镁基复合材料抗腐蚀性能的影响	93
7.3.1 浸渍实验后宏观形貌及腐蚀速率	93
7.3.2 浸渍腐蚀 24h 后的复合材料表面微观形貌	93
7.4 碳纳米管增强镁基复合材料电化学腐蚀	95
7.4.1 铸态条件下碳纳米管增强镁基复合材料的电化学腐蚀	96
7.4.2 ECAP 变形后碳纳米管增强镁基复合材料的电化学腐蚀	98
7.5 碳纳米管增强镁基复合材料抗腐蚀机理分析	99
7.6 本章小结	101
第 8 章 结论	103
参考文献	106

第 1 章

绪 论

△ 1.1 引言

地球上镁的资源储量非常丰富，约占地壳质量的 2%，占海水质量的 0.14%。由于镁又可以回收利用，因此被称为是“用之不竭”的金属材料。

镁在工程金属中最显著的特点是密度小。镁的密度仅为 1.738g/cm^3 ，约为钢的 $2/9$ ，铝的 $2/3$ ，钛的 $2/5$ 。镁及其合金还具有比刚度、比强度高，抗振性能好，高导热性、高负电性、抗辐射能力强等一些明显的性能优势，必将发展为应用十分广泛的金属结构材料 and 功能材料^[1]。

然而，目前在实际工业生产中，镁及其合金并没有得到广泛应用。“在材料领域中还没有任何一种材料像镁那样，潜力与现实有如此大的颠倒”^[2]。其主要原因是：一方面，由于镁及其合金为密排六方的晶体结构，常温下晶体中只有（0001）基面上的三个滑移系，因此塑性变形能力较差。至今主要通过铸造成形方法来加工产品，而变形加工产品很少。对于金属材料而言，变形产品的综合力学性能要优于铸造产品，其用途和产量也远远超过铸造产品，而镁及其合金至今都未能达到这一水平。另一方面，由于镁的活性很高，在大气环境中就极易在其表面形成一层氧化镁薄膜，但这层 MgO 薄膜不致密，不能起到对基体保护的作用，因此镁及其合金的耐腐蚀性能较差，镁合金零件的使用寿命很短，必须进行可靠的表面处理后才能使用。这两大问题是目前镁及其合金得以广泛应用的最大障碍。

汽车工业、航天事业、3C 产品的飞速发展对轻量化、高效率提出了越来越

2 超细晶碳纳米管增强镁基复合材料

高的要求。在金属基复合材料领域，镁基复合材料以其轻质、比强度和比刚度、热膨胀系数小、尺寸稳定性好等特点，在汽车工业、航空、航天、3C 产品等领域拥有广泛的应用前景^[3]。但是与镁基体材料相比，复合材料的塑性更差，常温下的延伸率一般都在 10% 以下，这使得镁基复合材料的应用受到了极大的限制。为了改善镁基复合材料的塑性，通常采用深度塑变技术（Severe Plastic Deformation, SPD）工艺来细化镁基复合材料的基体晶粒组织^[4]。近年来，通过深度塑变技术（SPD）制备块体超细晶结构材料受到越来越多的关注。深度塑性变形技术有着一些无法比拟的优势，它能够避免材料中出现孔洞、杂质等缺陷，并且能够制备大体积的超细晶金属结构材料^[4]。而等径角挤压（Equal Channel Angular Pressing, ECAP）工艺由于在实现深度塑性变形时不改变试样的外形尺寸，从而更容易获得超细晶粒^[5]。等径角挤压（ECAP）变形技术是一种利用大剪切变形来细化材料晶粒组织的有效方法，能够获得超细晶结构（亚微米级甚至纳米级），为提高材料的综合力学性能、发展新材料和改善传统材料性能创造了条件^[6]。由于其设备工艺简单，所以得到广泛的应用。它不仅应用于制备纳米结构合金，也被应用于改善金属基复合材料的性能^[7]。ECAP 变形工艺可以有效地使增强体均匀化地分布在被加工金属的基体中，可以有效地细化复合材料基体的晶粒组织，改善其塑性变形性能^[7-10]。但是，迄今为止，其应用仅限于铝基复合材料，针对镁基复合材料的应用报道很少，特别是对碳纳米管增强镁基复合材料的加工研究还未见报道。因此，利用等径角挤压（ECAP）变形技术来细化碳纳米管增强镁基复合材料的基体晶粒组织，改善碳纳米管增强相在镁基体中的分散性，提高复合材料的综合力学性能，丰富 ECAP 技术在镁基复合材料中的应用具有非常重要的实际意义。

△ 1.2 镁基复合材料的研究

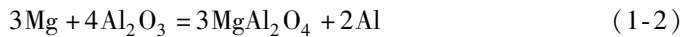
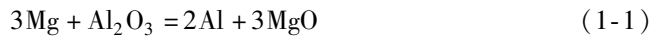
1.2.1 镁基复合材料的组成及其界面

镁基复合材料由镁或镁合金作为基体及增强相组成。在目前的研究中，常用的增强相主要有碳纤维、硼纤维、碳化硅晶须和颗粒、 Al_2O_3 短纤维和颗粒等。对复合材料而言，增强相和基体之间界面的物理、化学特性对其性能起着非常重要的作用。金属基复合材料力学性能的好坏很大程度上取决于基体和增强相之间的界面结合状况。为了获得高强度的复合材料，其界面结构的优化和稳定是基体和增强性能能否充分发挥、获得最佳综合性能的关键。

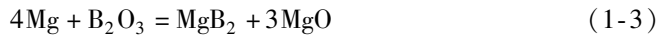
复合材料的界面是指增强相与基体在复合材料的制备和使用过程中的反应产

物层,包括基体与增强相之间的扩散结合层、基体与增强相之间的成分过渡层、基体与增强相之间的残余应力层、增强相的表面预处理涂层以及基体与增强相之间的间隙等。界面虽然只是基体与增强相之间相互结合并能起载荷传递作用的小区域,约几个纳米到几个微米,但对复合材料性能的影响极为重要^[11]。

由于镁及其合金的化学活性高,在镁基复合材料中往往导致镁基体与增强相发生相互作用而生成化合物,它可以通过化学腐蚀、界面脆化相的形成以及基体成分的改变潜在地削弱界面相,最终影响复合材料的性能。此外,由于基体同增强相之间存在热膨胀系数的差异,在某些特定应用领域也可能会造成材料形成内应力、产生高密度位错而影响材料的性能。因此,在制备镁基复合材料时,增强相的选择要求物理、化学相容性好,润湿性良好,载荷承受能力强,尽量避免增强相与基体合金之间的界面反应等。由于镁的化学活性大,镁基复合材料增强相和基体之间的界面显得更为复杂。例如:在早期的研究中,由于在较高温度下制备 Al_2O_3 纤维增强镁基复合材料时, Al_2O_3 不可避免地会和液态的镁发生化学反应



从而在界面处生成 MgO 和尖晶石 MgAl_2O_4 , 而且 Al_2O_3 纤维表面的空洞层引起的毛细作用可促使界面反应层厚度增加,严重影响复合材料的力学性能^[12]。碳纤维高强度、低密度的特性被认为是镁基复合材料最理想的增强相之一,虽然 C 与纯镁不反应,但却易与镁合金中的 Al , Li 等反应,生成 Al_4C_3 、 Li_2C_2 化合物,严重损伤碳纤维。研究发现 B_4C 、 SiC 与纯镁不反应,但 B_4C 颗粒表面的玻璃态 B_2C_3 与 Mg 能够发生界面反应



MgB_2 的产生使得液态 Mg 对 B_4C 颗粒的润湿性增大,因此这种反应不但不会降低界面结合强度,反而使复合材料具有更高的力学性能^[13]。

1.2.2 镁基复合材料的研究现状

由于镁基复合材料密度小 ($< 1.8\text{g}/\text{cm}^3$), 约为铝基复合材料的 $2/3$, 而且具有高的比强度和比刚度、良好的尺寸稳定性以及良好的耐磨和减振性能等优点, 在新兴高新技术领域中具有广阔的应用前景。自 20 世纪 90 年代以来, 镁基复合材料已成为金属基复合材料领域的研究热点之一。随着新型制造工艺的不断发展, 镁基复合材料已在航空航天、汽车工业、运动娱乐以及 3C 电子产品等领域得到了广泛的应用。

4 超细晶碳纳米管增强镁基复合材料

由于镁及其合金化学性质很活泼,制备过程中的高温阶段都需要真空或采用惰性气氛保护,以防止其氧化。目前,镁基复合材料的制备方法主要有搅拌铸造法、挤压铸造法、粉末冶金法、喷射沉积法和熔体浸渗法等^[14,15]。

陈煜等人^[16]采用真空压力浸渗法制备了 Gr/Mg 复合材料。研究表明,复合材料的弯曲强度可达 1 200MPa。经透射电镜分析发现,复合材料的界面结合良好,镁基体与增强纤维间没有发生化学反应,但是在界面处存在着 $\gamma - \text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相析出物和大量位错、孪晶等晶体缺陷。覃继宁等人^[17]采用真空反应浸渍法制备了 SiC 晶须和 B_4C 颗粒作为增强相的镁基复合材料。复合材料的室温抗拉强度和弹性模量分别达到 416MPa 和 80GPa,力学性能得到了显著提高。对复合材料微观拉伸断口形貌的观察分析表明:增强相在镁基体中分散均匀, SiC 晶须与镁基体之间的界面结合良好。

R T Whalen 等人^[18]采用粉末冶金法制备了硼颗粒增强 Mg - Li 基复合材料。实验结果表明,硼颗粒均匀分布于基体中,与 Mg - Li 基体合金相比,复合材料的抗拉强度、弹性模量和压缩屈服强度都有较大程度的提高。Z Trojanova 等人^[19,20]采用粉末冶金法制备了纳米 Al_2O_3 颗粒增强镁基复合材料,复合材料的力学性能得到了较大的提高,经 330℃ 热挤压后,材料的蠕变性能也得到提高。权高峰^[21]采用粉末冶金法制备了 SiC 颗粒增强镁基复合材料。研究表明,当增强相 SiC 颗粒尺寸接近于金属粉末尺寸时,复合材料中增强颗粒分布均匀,力学性能得到明显提高。

陈培生等人^[22]采用纳米 SiC_p 作为增强相,经机械合金化、真空热压和热挤压制备了 $n\text{SiC}/\text{MB}_2$ 镁基复合材料。结果表明,制备的 $n\text{SiC}/\text{MB}_2$ 镁基复合材料组织致密且 SiC_p 分布均匀,增强相与基体之间的界面结合良好,复合材料基体晶粒尺寸小于 300nm;复合材料的硬度、常温和高温力学性能比基体合金都得到提高,但是塑性下降。S Hwang 等人^[23,24]采用机械球磨镁粉、钛粉和碳粉,合成不同体积分数的 TiC 增强镁基纳米复合材料。通过球磨的 Mg - Ti - C 纳米复合材料的晶粒尺寸在 25 ~ 60nm 之间,同时基体中分布着超细纳米尺寸的 TiC 粒子 (3 ~ 7nm)。Mg - Ti - C 纳米复合材料具有较高的韧性,同时还保持了与其他镁基复合材料相同的压缩强度。在晶粒内部的纳米粒子对形变影响很小,但在晶界上的纳米粒子可以阻碍晶界的滑动,从而提高复合材料的抗拉强度。这些纳米粒子不会割裂镁基体而导致镁基复合材料的塑性降低,因为它们可以随着晶界的滑动而移动。

刘世英等人^[25]采用高能超声辅助法制备了纳米 SiC 颗粒增强 AZ91D 镁基复合材料。研究表明,超声辅助技术能有效分散复合材料中的纳米 SiC 颗粒,与基

体材料相比，复合材料的晶粒组织得到细化，综合力学性能得到显著提高。

王朝辉等人^[26]采用搅拌铸造法制备了纳米 SiC 颗粒增强 AM60 镁基复合材料，当纳米 SiC 颗粒加入量（体积分数）为 1.0% 时，复合材料的抗拉强度、延伸率和硬度分别达到 240MPa、16.0% 和 53.9HBW，较相同工艺下制备的 AM60 合金分别提高了 12.1%、40.3% 和 11.6%。

△ 1.3 碳纳米管的基本概况

自 1991 年日本的电子显微镜专家饭岛（Iijima）利用真空电弧蒸发石墨电极，通过对其产物在高分辨透射电镜下发现了具有纳米尺寸的碳的多层管状物——多壁碳纳米管（Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWCNTs）以来，便得到了物理、化学和材料科学等领域的广泛关注，在科学界掀起了继 C₆₀ 后对富勒烯的又一次研究高潮。碳纳米管以其特有的物理化学性能，如独特的金属或半导体导电性、极高的机械强度、良好的储氢能力和吸附能力、较强的微波吸收能力，作为新型准一维功能材料而日益受到人们的重视^[27]。其应用研究已涉及复合材料、电子材料、化学传感器、储能、介孔体系等领域^[28]。

1.3.1 碳纳米管的结构

碳纳米管又称为巴基管（Buckytube），是一种由石墨的碳原子层卷曲成圆柱状的径向尺寸很小的无缝碳管。其结构主要由碳六边形环构成。按照构成碳纳米管石墨片的层数，碳纳米管可以分为多壁碳纳米管（MWCNTs）和单壁碳纳米管（SWCNTs）。多壁碳纳米管层与层之间的距离约为 0.347nm，稍大于单晶石墨的层间距——0.335nm；而且，层与层之间的排列是无序的，不同于石墨严格的 ABAB 堆垛结构。一般认为，多壁碳纳米管是由多个同心的圆柱面围成的一种中空旋转结构，如图 1.1 所示。单壁碳纳米管的结构接近于理想的富勒烯，在两端之间由单层圆柱面封闭。碳纳米管的内径

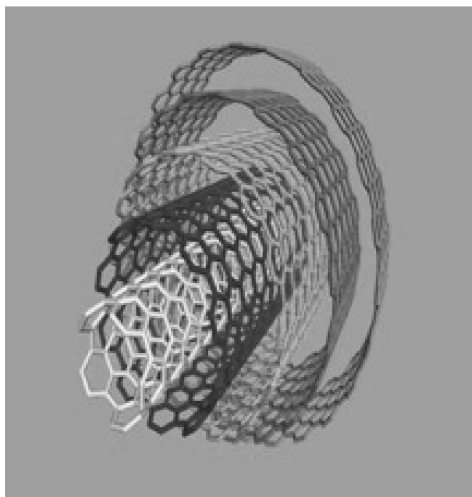


图 1.1 多壁碳纳米管结构示意图

6 超细晶碳纳米管增强镁基复合材料

约为 3nm，外径达到几十纳米，也有超过 100nm 的。长度一般为几十纳米至微米级，也有超长碳纳米管，长度达约 2mm^[29]，因而具有很大的长径比，是准一维的量子线。

1.3.2 碳纳米管的力学性能与化学性能

在碳纳米管的形成过程中，由于每一个碳原子都是通过共价键与另外 3 个碳原子连接，而且碳纳米管的两端自行封闭成帽状结构或锥形结构^[29]，因此碳纳米管的结构极为稳定。

正是由于构成碳纳米管的 C - C 键是自然界中最强的化学键以及碳纳米管结构上的完整性，使得碳纳米管具有良好的力学性能。碳纳米管具有极高的抗拉强度和杨氏弹性模量。多壁碳纳米管的抗拉强度为 50 ~ 200GPa，比碳纤维至少高了一个数量级，约为钢的 100 倍，其杨氏弹性模量可达 TP 级，约为钢的 5 倍，同时密度只有钢的 1/6。另外，碳纳米管还具有极强的抵抗变形的能力，当发生变形时，外力一消除，碳纳米管就能在极短的时间内恢复原状^[30]。

由于碳纳米管具有极为完整、稳定的结构以及自然界中存在的最强共价键——C - C 键，而且端部通过帽状结构或锥形结构的形成将悬键自动消除，这都使得碳纳米管具有极好的化学稳定性，不会像其他纳米粒子那样容易烧结或发生原子转移。在高温强氧化条件下，碳纳米管的稳定性仍高于石墨纳米颗粒。在真空或惰性气体条件下，碳纳米管能够承受超过 2 000K 以上的温度^[31]。

上述这些独特的优异性能使得碳纳米管特别适合作为复合材料的增强相^[29-33]。随着对碳纳米管研究的不断深入，在复合材料领域的应用也将越来越广泛。

1.3.3 碳纳米管在金属基复合材料中的应用

由于碳纳米管具有极高的抗拉强度和弹性模量、极小的密度和良好的化学稳定性，因此非常适合作为金属基复合材料的增强相。

在金属基体材料中，微小裂纹源的存在将造成应力的集中，从而导致裂纹扩展，致使金属基体材料发生断裂。而当碳纳米管均匀地分布于金属基体材料中时，由于碳纳米管直径小，比表面积大，经表面改性处理后的碳纳米管与金属基体间润湿性也比碳纤维好，并且碳纳米管具有很好的热稳定性和耐腐蚀性，不易与金属基体反应形成脆性界面，它将与金属基体材料紧密结合而形成性能优异的碳纳米管增强金属基复合材料。外加的载荷通过强界面的结合将主要分布在碳纳米管上，因此，复合材料的弹性模量将大大提高。此外，由于碳纳米管直径为纳

米级,其晶格缺陷比碳纤维小得多,且强度大大提高,所以可显著提高复合材料的强度。因此,通过与碳纳米管的复合较好地提高金属基复合材料的各项力学性能在理论上是可行的。目前已进行的研究有碳纳米管增强铝基、铜基、铁基、镁基等复合材料。复合制备工艺方法主要有搅拌铸造法、快速凝固法和粉末冶金法等^[33,34]。

马仁志等人^[35]采用直接熔化方法合成碳纳米管增强铁基复合材料。实验中将电弧法制备的碳纳米管与工业纯铁粉进行机械混合,采用高频感应炉在1450℃熔化并保温10min,冷却到室温后制得碳纳米管增强铁基复合材料。实验结果表明,当碳纳米管加入量为8wt%时,复合材料的硬度可达65HRC,与相同工艺下制备的普通铁碳合金的硬度平均提高了5~10HRC;并且,差热分析的结果表明,碳纳米管在1400℃的高温下并没有发生相变。通过高分辨透射电镜可观察到碳纳米管弥散分布在基体材料中,能稳定存在而起强化作用。潘伟英等人^[36]采用溶液法原位制备了氧化亚铜/多壁碳纳米管($\text{Cu}_2\text{O}/\text{MWCNTs}$)超细复合球。研究表明,碳纳米管能均匀镶嵌在 Cu_2O 球中,相比于同粒径的纯 Cu_2O 球,复合球的特征吸收峰发生蓝移,复合球使高氯酸铵的高温分解温度降低了11.5℃。涂江平等^[37]利用化学镀方法制备镍基纳米碳管复合镀层。结果表明,纳米碳管均匀地嵌入在镍基体中,镍基碳纳米管复合镀层具有优良的耐磨性能,且复合镀层的摩擦系数随着碳纳米管体积分数的增加而逐渐降低。王浪云等^[38]首先通过对碳纳米管表面包覆金属镍,然后采用粉末冶金方法将化学包覆镍的碳纳米管与铜粉混合制备了碳纳米管增强铜基复合材料,得到了高硬度、抗磨性能优异的复合材料。董树荣等^[39]将催化热分解法制得的碳纳米管经表面化学包覆镍处理后,与粒度约为0.07mm的铜粉进行球磨混合60min,经355MPa冷压,850℃真空烧结、轧制、真空退火制成碳纳米管增强铜基复合材料。扫描电镜下观察发现碳纳米管的分布均匀,彼此粘连较少,断口处存在碳纳米管的拔出和桥接。对试样进行磨损实验,结果表明,当碳纳米管的体积分数为12%~15%时,其润滑和抑制基体氧化的效果较好,复合材料的耐磨性能最佳。李圣海等^[40]以化学包覆镍金属的碳纳米管为增强相,通过搅拌铸造法也显著地提高了镁基复合材料的力学性能。

△ 1.4 碳纳米管增强镁基复合材料

1.4.1 碳纳米管增强镁基复合材料的特点

碳纳米管具有优异的力学性能,以碳纳米管作为增强相制备的碳纳米管增强

8 超细晶碳纳米管增强镁基复合材料

镁基复合材料可获得较理想的增强效果。在镁及其合金中加入碳纳米管后,复合材料具有碳纳米管和镁基体这两种材料的综合优点,既具有高的比强度和比刚度、良好的减振性、较高的尺寸稳定性和导热率,而且具有优良的电磁屏蔽性能和机械加工性能,因而在航空航天、汽车工业、3C 产业、运动娱乐以及其他领域都将有可能得到广泛的运用。

1.4.2 碳纳米管增强镁基复合材料的研究现状

据报道^[41,42],在以碳纤维作为增强相制备镁基复合材料时,碳不会与镁发生反应。碳纳米管具有较好的热稳定性,在 973K 以下的空气中基本不会发生变化,比碳纤维更稳定,而且碳纳米管的综合力学性能很高,所以碳纳米管可能成为镁基复合材料的一种理想增强材料。但由于碳纳米管具有很高的比表面能,致使其与镁基体复合时极易形成团聚,影响到复合材料的性能,达不到理想的增强效果。而且碳纳米管比其他各类金属的密度相差太大,在熔炼过程中容易上浮,不容易复合。

直到目前,碳纳米管增强镁基复合材料的制备方法应用较多的是搅拌铸造法和粉末冶金法。Y. Shimizu 等人^[43]采用粉末冶金法制备了碳纳米管增强 AZ91D 镁基复合材料。研究表明,当碳纳米管加入量为 1.0wt% 时,复合材料的抗拉强度达到 388MPa。Qianqian Li 等人^[44]采用两步分散搅拌铸造法制备了碳纳米管增强镁基复合材料。研究表明,碳纳米管在镁基体中分散均匀,并起到很好的增强效果。李四年等人采用化学镀的方法使多壁碳纳米管(MWCNTs)表面包覆一层镍后,制备的碳纳米管增强镁基复合材料力学性能得到明显提高;同时,李四年等人采用了搅拌铸造法制备的碳纳米管增强镁基复合材料,在加入碳纳米管制备成形的复合材料中各项性能都出现明显的提高^[45,46]。Goh C S 等人^[47]采用粉末冶金法加热压技术制备碳纳米管增强镁基复合材料。结果表明,复合材料的热稳定性、屈服强度、延展性和断裂性能随碳纳米管加入量的增加而显著提高。沈金龙等人^[48]采用粉末冶金法制备了 MWCNTs/Mg 复合材料。实验结果表明,在复合材料的制备过程中,MWCNTs 与镁基体之间没有发生反应,碳纳米管在镁基体中呈束状分布;并且 MWCNTs/Mg 复合材料的抗拉强度、硬度随着 MWCNTs 加入量的增加而提高。周国华^[49]等人采用机械搅拌铸造法制备了碳纳米管增强 AM60 镁基复合材料。结果表明,碳纳米管能明显细化镁合金基体晶粒组织,并且起搭接晶粒和承载变形抗力的作用。

1.4.3 碳纳米管增强镁基复合材料的存在问题及发展方向

1.4.3.1 碳纳米管在镁基体中的分散性

由于作为纳米级的材料，碳纳米管具有很强的团聚倾向。在制备碳纳米管增强镁基复合材料的工艺过程中，最关键的就是将碳纳米管均匀地分散到镁合金基体中，尽量避免碳纳米管增强相在基体中形成大量团聚，复合材料中碳纳米管的大量团聚是孔隙、裂纹的生成源，从而导致大大降低复合材料的力学性能，达不到理想的复合效果。

1.4.3.2 镁基体的氧化

无论是采用粉末冶金法、搅拌铸造法或者是挤压铸造法，在制备碳纳米管增强镁基复合材料时，都必须考虑到镁基体的防氧化问题。在粉末冶金制备工艺中，碳纳米管与镁基体粉末在高速球磨的过程中极易造成基体镁颗粒氧化，这层疏松的 MgO 氧化层，使压型时毛坯很难成形或容易开裂；而烧结过程中镁基体的氧化燃烧容易使样品引入 MgO 相，MgO 的疏松容易使复合材料产生孔隙、裂纹，从而降低了复合材料的性能。在搅拌和挤压铸造法制备工艺中，熔炼和浇注时镁基体都很容易氧化燃烧，因此采用覆盖剂和保护气体对其进行保护是很有必要的。

1.4.3.3 界面结合

尽管镁属于活泼金属，与氧有很高的亲和力，很容易氧化燃烧，但是镁与碳不会发生化学反应，因此在碳纳米管增强相与纯镁金属材料复合时不会发生化学损伤。可是，当基体为镁合金，特别是镁铝系合金时，这种合金中的铝元素就容易与碳纳米管发生反应，即



并且，由于碳和其他大多数金属的润湿性不好，所以难以形成良好的界面结合效果^[50,51]；碳纳米管与镁基体之间的结合是通过界面来实现的，当碳纳米管增强镁基复合材料在受外力作用时，应力是通过界面从镁基体传递到碳纳米管增强相。因此，通过对碳纳米管表面包覆镍处理，对制备出具有良好界面结合的碳纳米管增强镁基复合材料是很有必要的。

1.4.3.4 发展趋势

碳纳米管增强镁基复合材料由于具有高的比强度和比刚度、良好的尺寸稳定性和导热性，应用前景非常广泛。碳纳米管作为纳米级增强相，不但提高了镁基体材料的强度，而且还使复合材料的延伸率得到提高；复合材料中分散均匀的碳纳米管使其具有各向同性特点；对碳纳米管的表面改性后，可以使其与镁基体界