DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2023.3018

片状粉末法制备碳纳米管/铝复合材料的组织特征及性能调控

张瀚文[1],黄宏军[1],刘振宇[2],倪丁瑞[2],肖伯律[2],马宗义[2]

(1. 沈阳工业大学 材料科学与工程学院,辽宁 沈阳 111003;2. 中国科学院金属研究所 师昌绪先进材料创新中心,辽宁 沈阳 110016)

摘　要:本文利用片状粉末法中片状铝粉末大比表面积优势,结合粉末冶金法成功制备了碳纳米管/铝复合材料,实现了碳纳米管的低结构损伤和在铝基体中的良好分散。但片状铝粉表面自发生成的氧化铝薄膜阻碍了碳纳米管与铝的直接结合。由于粉末冶金低的制备温度,这种碳纳米管—氧化物—铝之间难以形成强的化学键合,复合材料在拉伸后直接在混合界面上破坏,导致复合材料相比基体合金强度不增反降。通过增加片状粉末厚度进而减小其表面的氧化物以及结合添加镁元素的方法,大幅增加界面结合强度,复合材料的屈服强度和抗拉强度相比基体出现高效提升。

关键词:片状粉末法;碳纳米管;铝基复合材料;氧化物界面

中图分类号:TB331　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2023)06-0561-07

Microstructure Characteristics and Property Control of Carbon Nanotube/Aluminum Composites Prepared by the Flaky Powder Method

ZHANG Hanwen[1], HUANG Hongjun[1], LIU Zhenyu[2], NI Dingrui[2], XIAO Bolv[2], MA Zongyi[2]

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 111003, China; 2. Shi-changxu Innovation Center for Advanced Materials, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Science, Shenyang 110016, China)

Abstract: In this paper, carbon nanotube/aluminum composites were successfully prepared by taking advantage of the large specific surface area of flake aluminum powder using the flake powder method, and low structural damage to carbon nanotubes and good dispersion in an aluminum matrix were achieved. However, the natural existence of aluminum oxide film on the surface of aluminum powder prevented the direct bonding of carbon nanotubes and aluminum. Due to the low preparation temperature of powder metallurgy, it is difficult to form a strong chemical bond between the carbon nanotube, oxide and aluminum, and the composites are directly destroyed at the mixed interface after tensile testing, resulting in a decrease in the strength rather than an increase compared with the matrix alloy. By increasing the thickness of the flaky aluminum powder to reduce the oxide on its surface and combining it with the addition of magnesium, the interfacial bonding strength is greatly increased, and the yield and tensile strength of the composite are significantly improved compared with those of the matrix.

Key words: flaky powder metallurgy; carbon nanotube; aluminum composites; oxide interface

材料复合化是少有的可同时提高强度和模量的方法,而金属基复合材料正是复合了陶瓷等增强体和金属基体的特性而发展出来的一种综合性能优良的材料[1-2]。其中,非连续增强铝基复合材料具有的

收稿日期:2023-01-18

基金项目:国家自然科学基金(52120105001, 51931009, 52192594, 52192595);国家重点研发计划(2021YFA1600704);辽宁省优秀青年基金(2022-YQ-01);沈阳中青年科技创新人才计划(RC210490);中国科学院青年创新促进会(2020197)

作者简介:张瀚文,1997 年生,硕士生.研究方向:铝基复合材料研究. Email: zhanghw919@163.com

通讯作者:刘振宇,1985 年生,博士,研究员.主要从事先进金属基复合材料设计、制备与加工的研究工作.电话:02423971800, Email: zyliu@imr.ac.cn

黄宏军,1977 年生,博士,教授,研究方向:铸造合金新材料及复合材料制备等方面的研究.电话:02425496300, Email: huanghong1977@163.com

引用格式:张瀚文,黄宏军,刘振宇,等.片状粉末法制备碳纳米管/铝复合材料的组织特征及性能调控[J].铸造技术,2023,44(6):561-567.

ZHANG H W, HUANG H J, LIU Z Y, et al. Microstructure characteristics and property control of carbon nanotube/aluminum composites prepared by the flaky powder metho[J]. Foundry Technology, 2023, 44(6): 561-567.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

轻质、高强、高模和尺寸稳定等性能特点，与航空、航天等领域轻量化需求匹配，已逐渐成为相关领域的关键基础材料。与陶瓷增强体相比，碳纳米管(carbon nanotubes, CNT) 具有超高的强度、超高模量，被认为是复合材料的理想增强体，少量加入到铝基体中即有望获得高强、高模的铝基复合材料[3-5]。近十年来，CNT 成本大幅下降，价格从千元/克下降到百元/千克，这也为其工程化提供了条件。然而 CNT 自身易团聚、难分散，传统分散方法依赖长时间球磨工艺，CNT 分散良好但结构损伤严重，而这些结构损伤也会在后续的热成型过程中诱发界面反应，生成易潮解的 Al_4C_3 相[6]，限制下一步的应用。

片状粉末法是近些年来发展出来的一种粉末冶金工艺[7-8]。由于片状粉末比表面积大，相比微米级球形铝粉末，其表面可提供更多的位置供微米或纳米级增强体占据，可大幅减小增强体团聚倾向[2]。如上海交通大学利用该方法制备了 CNT、石墨烯等增强的纯铝基复合材料[7-9]，发现相比传统基于球形颗粒的粉末冶金方法，片状粉末法可以保证这些增强体更好的结构完整性，并获得更均匀的分散，从而获得明显的强度和塑性提升，显示出显著的优越性。

一般来说，铝粉表面会自发生成一层 5~20 nm 的氧化膜。在采用片状粉末法制备 CNT/Al 复合材料时，这些氧化膜隔绝了 CNT 与 Al 的直接接触。一方面，可以有效阻止 CNT 与 Al 发生界面反应，从而抑制有害界面相 Al_4C_3 的生成[10]；但另一方面，氧化膜与 CNT、氧化膜与氧化膜之间的界面存在强度较低的风险。如文献报道，CNT/Al_2O_3 复合材料粉末需要 1 000 ℃以上的烧结温度[11]，才能形成性能优越的材料。然而，铝基复合材料的成型温度远低于 1 000 ℃，这意味着氧化膜的存在可能降低 CNT 与 Al 的界面结合。这种低界面结合强度在纯铝作为基体时可能并不是问题，因为材料在拉伸过程中整体应力水平不高(<300 MPa)，但当面向工程应用时往往会选用铝合金作为 CNT/Al 的基体，这就可能由于更高的应力水平而凸显出界面较弱的问题，不利于 CNT 的高效强化。本工作以 CNT/Al-Cu 铝为模型材料，通过片状粉末法结合热变形的方法制备出块体材料，并对其 CNT 分布、界面组织及强化行为展开分析，以期为获得高效强化的 CNT/Al 复合材料提供依据。

1 实验材料与方法

初始粉末采用商业球形高纯铝粉，平均直径约 10 μm，纯度 99.9%。CNT 由成都有机化学研究所提供，经酸洗处理，直径约 10~30 nm，长度约 0.5~2 μm，纯度 99.7%。CNT/Al 粉末制备工艺流程如图 1 所示，首先对原始的球形铝粉进行高能球磨，获得比表面积较大的片状铝粉；随后借助溶剂辅助混合法使 CNT 均匀分散于片状铝粉表面。



图 1 片状粉末–溶剂辅助混合法获得 CNT/Al 复合材料粉末示意图

Fig.1 Schematic diagram of CNT/Al composite powder obtained by flaky powder-solvent assisted mixing method

将 500 g 原始球形铝粉装入搅拌式球磨机中，加 2 L 酒精混合，以 330 r/min 的转速高能球磨，制备片状铝粉。高能球磨介质为不锈钢球，直径 5 mm，球料比为 15:1，高能球磨过程中保持冷却水畅通。加入 2%(质量分数)的硬脂酸为过程控制剂，防止铝粉过早冷焊。为防止高能球磨热量过高引发酒精–铝反应，以高速球磨 3 min 停 3 min 的方式进行，高能球磨时间分别为 1.5 和 3 h，片状铝粉形貌如图 2(a, c)所示。球形铝粉在高能球磨过程中被砸扁，1.5 h 后铝粉厚度约 1~2 μm(图 2(b))，而 3 h 时片状铝粉厚度薄化到 500 nm(图 2(d))。

采用超声波将 CNT 分散于酒精水等比例混合液中，随后将一定量的片状铝粉浆料加入到 CNT 悬浮液中，剧烈搅拌(转速 200 r/min)10 min 停止搅拌，待悬浮液静置后最终粉末沉降，本来黑色液体变为透明的清液(图 3(a)插图)，表明 CNT 已经吸附到铝粉表面。通过上述工艺获得的 CNT/Al 粉末用酒精漂洗过滤放入烘箱中在 333 K 温度下烘干。采用 FESEM (Supra 55)和 TEM (FEI Tecnai G2 20)观察粉末确认 CNT 的分散情况。同时对复合材料粉末进行 Raman 光谱分析确认 CNT 损伤情况。

其中，500 nm 厚片状铝粉获得的 CNT/Al 复合材料粉末与 4%Cu(质量分数) 粉在双轴混料机中机械混合 6 h 后装入钢制模具中，冷压使其初步致密；随后放入真空热压炉中，在 673 K 保温去除硬脂酸，随后升温至 833 K 保温 90 min 热压成直径 45 mm，高度 50 mm 的坯锭。将热压坯锭装嵌入纯铝包套中，在 773 K 下保温 2 h 热锻，锻压比约 4:1。随后将锻饼进行热轧制，轧制温度 723 K，每次变形约 10%，最终轧制得到 1.5 mm 的 CNT/Al-4Cu 复合材料板材。1~2 μm 厚片状铝粉获得的 CNT/Al 粉末与 4%Cu 粉和 1.5%Mg(质量分数)粉在双轴混料机中机械混合 6 h，采用相同成型工艺得到CNT/Al-4Cu-

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

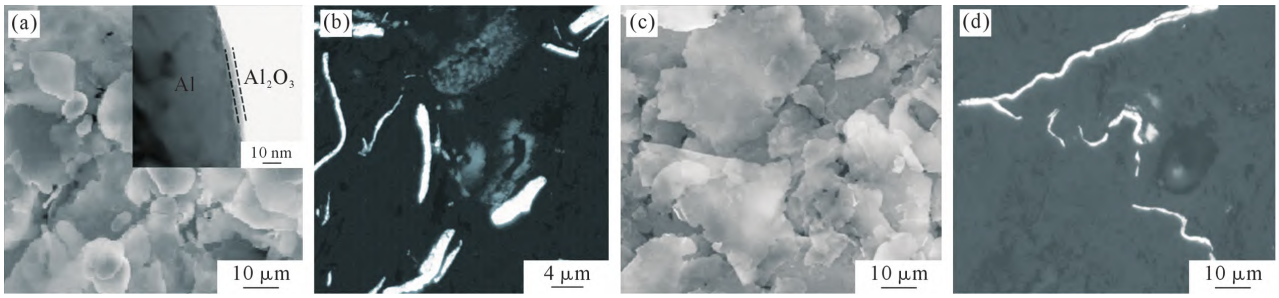


图 2　高能球磨不同时间制备的片状铝粉沿不同方向观察的形貌：(a~b) 1.5 h 后沿平行及垂直于片的法向方向形貌，(a) 中插图为 TEM 下片状铝粉表面氧化层形貌，(c~d) 3 h 后沿平行及垂直于片的法向方向形貌

Fig.2　Morphology of flake aluminum powder prepared by high-energy ball milling at different times in different directions: (a~b) morphology along the direction parallel to and perpendicular to the flake normal directionthe flake normal direction after 1.5 h, respectively. The inset photo in (a) shows the morphology of the oxide layer on the surface of flake aluminum powder under TEM, (c~d) morphology along the direction parallel to and perpendicular to the flake normal direction after 3 h respectively

1.5Mg 复合材料。为便于对比，基体材料采用相同工艺制备。

复合材料与基体合金均在 770 K 下进行固溶处理，2 h 后在冷水中淬火，自然时效 4 d 后取样分析。采用 FESEM (Supra 55)以及 TEM(FEI Tecnai G2 20)对材料的微观组织进行观察。SEM 观察样品沿垂直于板面、平行于挤压方向取样，在线切割后经 60#~2000# 砂纸磨光，后进行机械抛光，用 Keller 试剂侵泡 15 s 进行腐蚀。TEM 样品取样方向与 SEM 样品一致，经研磨、凹坑后用离子减薄制备。

拉伸试样沿平行于轧制方向取样，试样标距 5 mm、宽 1.4 mm、厚 1.0 mm。本研究中拉伸试样均经 60#~2000# 砂纸磨光，所有样品表面质量一致。拉伸测试在 Instron 5848 微型拉伸实验机上完成，拉伸速率为 1×10^{-3} s^{-1}，每个样品最少测 3 组拉伸数据。拉伸试样的断口形貌在 FESEM (Supra 55)上进行观察。

2　实验结果及讨论

2.1　CNT/Al–4 Cu 复合材料的微观组织及其力学性能

图 3 为采用 500 nm 厚片状铝粉通过溶剂辅助混合法结合制备的不同体积分数的 CNT/Al 复合材料粉末。可以看出，CNT 在铝粉表面均匀分布，未观察到 CNT 团聚。即使在 CNT 含量高达 6%(体积分数)时，CNT 仍均匀分散于片状铝粉表面，但吸附在片状铝粉上的 CNT 之间排列更为密集。这表明，采用基于片状粉末的溶剂辅助混合法在制备高体积分数的 CNT/Al 复合材料方面有着明显优势。而且 CNT 的长度较长，有些长度甚至超过 1 μm，而传统高能球磨法制备 CNT/Al 的工艺中 CNT 的长度往往只有 ~200 nm[3-4,6]。对复合材料来说，增强体长径比越大更容易将载荷从基体传递到增强体上，从而引起更高的载荷传递强化[1,6]。因此，片状粉末法具有提高 CNT 强化效率的潜在优势。

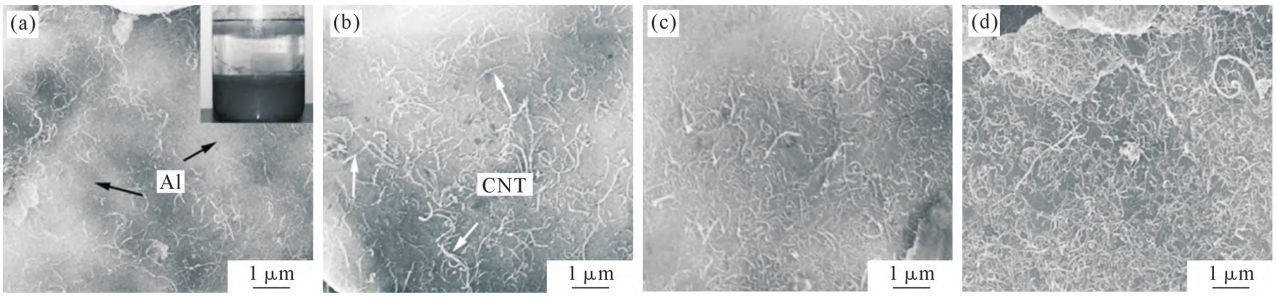


图 3　采用 500 nm 厚片状铝粉获得不同 CNT 含量的 CNT/Al 复合材料粉末：(a) 1.5%(体积分数，下同)，插图为片状粉末与黑色 CNT 分散液混合均匀沉降后的宏观照片，(b) 3%，(c) 4.5%，(d) 6%

Fig.3　CNT/Al composite powder with different CNT contents obtained by using 500 nm thick flake aluminum powder: (a) 1.5%(volume fraction), the inset photo shows the macroscopic picture after the flake powder and black CNT dispersion mixture settled, (b) 3%(volume fraction), (c) 4.5%(volume fraction), (d) 6%(volume fraction)

图 4 为采用片状粉末－溶剂辅助混合法制备的 CNT/Al 粉末 Raman 光谱结果。一般常用拉曼光谱

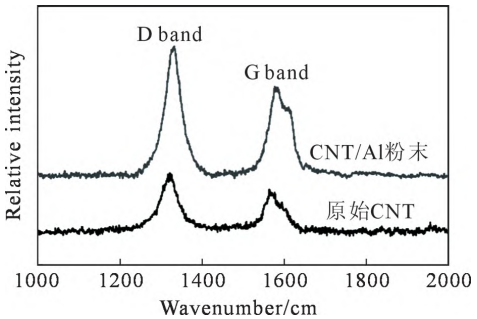


图 4　CNT/Al 复合材料粉末及原始 CNT 拉曼光谱结果

Fig.4　Raman spectra of the CNT/Al composite powder and original CNT

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

的 D 峰与 G 峰的比值(ID/IG)来评价 CNT 的结构损伤情况。原始 CNT 的 ID/IG 值约 1.38，CNT/Al 复合材料粉末的 ID/IG 值约 1.44。ID/IG 值变化较小，这主要是由于 CNT 没有经历高能球磨过程中剧烈的剪切作用，其受到的结构损伤较小。

图 5 为 TEM 下 4.5%CNT/Al-4Cu (体积分数)复合材料中 CNT 分布情况，可以看出 CNT 均匀分布，呈一定的取向定向排列，并无团聚出现；并且在晶粒内未发现 CNT，CNT 全部均匀分布在晶界上；CNT 与铝之间的界面也较为致密，看不出明显的空洞缺陷。而基体的晶粒大多为拉长晶粒，宽度在 400 nm 以下。图 6 为 SEM 下观察的 CNT/Al-4Cu 复合材料中 CNT 分布情况。CNT/Al-4Cu 复合材料的腐蚀沟槽中上可观察到 CNT 的定向分布，与 TEM 观察结果一致。在 CNT 与 Al 的界面处，发现片状物质的存在，图 6(b)白色箭头所示，阻碍着它们之间直接接触。从形貌上推测，这就是片状铝粉表面与空气接触自发生成的氧化薄膜制备后的遗留。

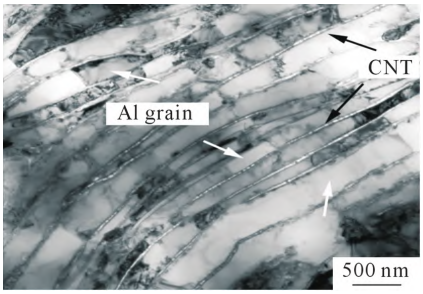


图 5 4.5%CNT/Al-4Cu(体积分数)复合材料 TEM 照片
Fig.5 TEM photo of the 4.5%CNT/Al-4Cu(volume fraction) composite

表1 CNT/Al–4Cu 复合材料及基体的拉伸性能
Tab.1 Tensile properties of the CNT/Al–4Cu composite and matrix

Materials	CNT content/% (volume fraction)	YS/MPa	UTS/MPa
Al-4Cu	0	327±4	400±6
CNT/Al-4Cu	1.5	319±7	367±5
	3	311±9	319±9
	4.5	292±11	301±10

表 1 为 CNT/Al-4Cu 复合材料及基体合金的力学性能。基体材料屈服强度(YS)约 327 MPa，抗拉强度(UTS)约 400 MPa。然而 CNT 的添加并未提升材料的强度，复合材料的强度均低于基体合金强度，并且随 CNT 含量的增加，复合材料强度逐步下降。尤其是，4.5%CNT/Al-4Cu(体积分数)复合材料 UTS 仅为 301 MPa。

显然，虽然 CNT/Al-4Cu 复合材料中 CNT 均匀分散，但 CNT 并未发挥出增强效果；CNT 的添加反而对复合材料的力学性能造成了消极的影响。图 7 为 3%CNT/Al-4Cu(体积分数) 复合材料拉伸断口形貌。在复合材料断口上并未出现常见的韧窝结构，而是存在大量的沟槽(图 7(a))，更高倍的拉伸断口上可观察到大量 CNT 呈剥离状在沟槽里分布(图 7(b))。这意味着，复合材料全部沿 CNT 与基体的界面开裂，断口形貌与 CNT/Al 粉末表面形貌接近，侧面表明 CNT-Al 界面结合较弱。

如前所述，片状 Al 粉表面存在一层氧化物薄膜，如图 2(a)所示，经统计其厚度约 5 nm。这是由于

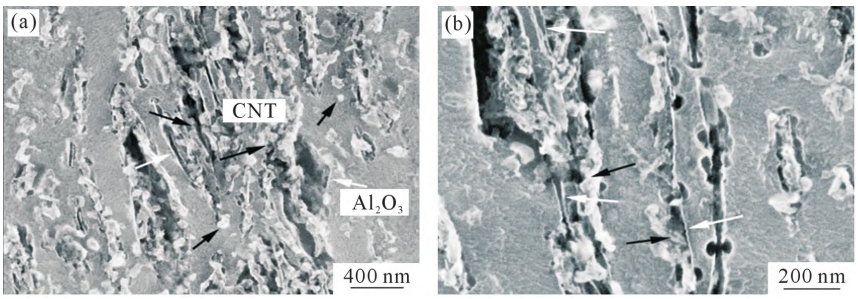


图 6 4.5%CNT/Al-4Cu(体积分数)复合材料 SEM 照片
Fig.6 SEM photos of the 4.5%CNT/Al-4Cu(volume fraction) composite

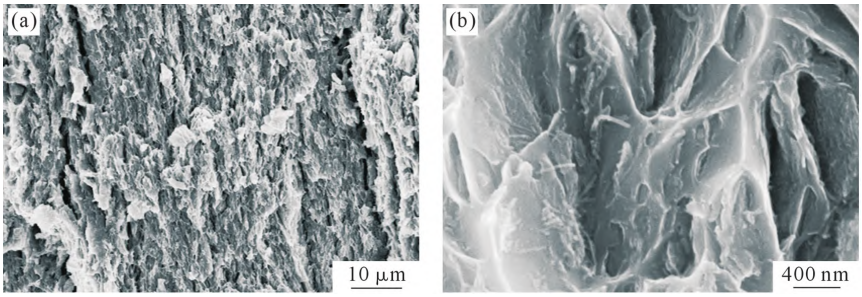


图 7 3%CNT/Al-4Cu(体积分数)复合材料拉伸断口
Fig.7 Fractograph of the 3%CNT/Al-4Cu(volume fraction) composite

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

铝的活性极高，片状铝粉表面极易与空气中氧气发生反应形成了致密的氧化物薄膜，并阻碍了 CNT 与 Al 的接触。一般来说，CNT 与 Al_2O_3 在 1 000 ℃以上高温下方可形成好的界面结合。然而本研究中烧结温度远低于所需的高温，故 CNT/Al-4Cu 复合材料中 CNT 与氧化物之间的结合并不牢固，CNT-Al 界面结合较弱。在进行拉伸测试时，CNT-Al 界面早早发生损伤，导致了 CNT/Al-4Cu 复合材料较低的强度。

2.2 CNT/Al–4Cu–1.5Mg 复合材料的微观组织及其力学性能

为减少片状铝粉表面氧化铝薄膜含量，采用高能球磨 1.5 h 厚 1~2 μm 的片状铝粉来制备 CNT/Al 复合材料。随粉末厚度的提高，片状铝粉比表面积降低，表面的氧化物薄膜含量会减小。另一方面，采用添加 Mg 元素的方法，可以通过化学反应来削弱氧化物层来提升界面强度。

图 8 为 1.5%CNT/Al-4Cu-1.5Mg(体积分数)复合材料的 TEM 照片。可以看出，与 CNT/Al-4Cu 复合材料不同，CNT/Al-4Cu-1.5Mg 中 CNT 除了分布在晶界上(图 8(a)黑色箭头)，还有一些 CNT 分布在晶粒内部(图 8(a~b)白色箭头)。复合材料中基体的晶粒尺寸细小，约为 0.8~1.0 μm 左右(图 8(c))，显著大于 CNT/Al-4Cu 复合材料(图 5)。HRTEM 结果表明(图 8(d))，CNT 管状结构未受损伤，可观察到CNT 截面的管状结构。此外，近界面的结构表明，无 Al_2O_3 存在于 CNT-Al 之间，CNT-Al 界面结合良好，较 CNT/Al-4Cu 复合材料大大改善。

CNT/Al-4Cu-1.5Mg 复合材料 XRD 分析结果如图 9 所示，无明显的 Al_4C_3 峰。研究表明 CNT-Al 界面反应程度与 CNT 结构完整性相关，结构完整的 CNT 在粉末冶金中难以与 Al 发生界面反应[12]；存在结构损伤的 CNT 则容易在缺陷处与 Al 大量反应。微观组织观察表明本研究中 CNT 损伤较少，结构完好，故无剧烈界面反应发生，在 XRD 中检测不到 Al_4C_3 相的存在。然而，CNT/Al-4Cu-1.5Mg 复合材料中检测到了少量的 $MgAl_2O_4$ 相。这表明 Mg 的添加消耗了铝粉表面的 Al_2O_3，改善了界面结合，但不可避免的产生了 $MgAl_2O_4$ 相。

图 10 为 CNT/Al-4Cu-1.5Mg 复合材料及基体合金的拉伸曲线，表 2 为具体拉伸性能数值。相对于基体合金，复合材料的 YS、UTS 提升明显，1.5%(体积分数)的加入使得材料 YS 提高了 32%，UTS 提高

表2 CNT/Al–4Cu–1.5Mg复合材料及基体的拉伸性能
Tab.2 Tensile properties of the CNT/Al–4Cu–1.5Mg composite and matrix

Material	YS/MPa	UTS/MPa	EL/%
Al-4Cu-1.5Mg	202±7	345±6	14±2
1.5%CNT/Al-4Cu-1.5Mg (volume fraction)	267±11	412±10	10±2

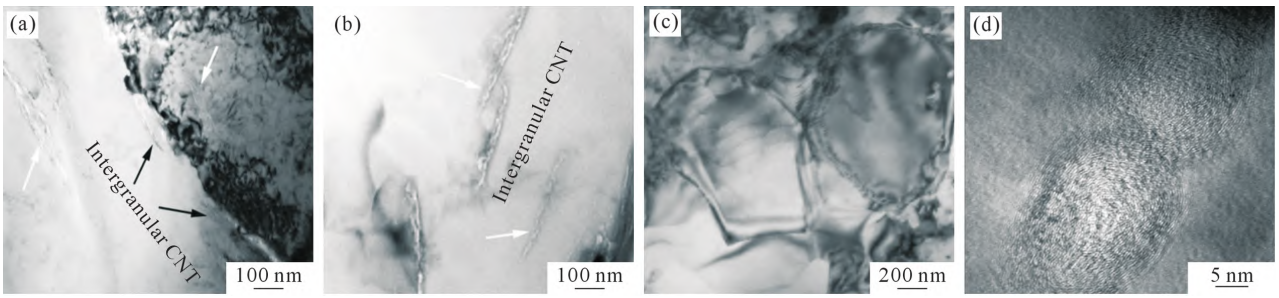


图 8 1.5%CNT/Al-4Cu-1.5Mg(体积分数)复合材料 TEM 照片：(a~b) CNT 在晶界、界内分布情况，(c) 基体晶粒结构，(d) CNT 近界面结构

Fig.8 TEM photos of the 1.5%CNT/Al-4Cu-1.5Mg(volume fraction) composite: (a~b) distribution of CNTs at the grain boundaries and in the grains, (c) matrix grain structure, (d) near-interface structure of CNTs

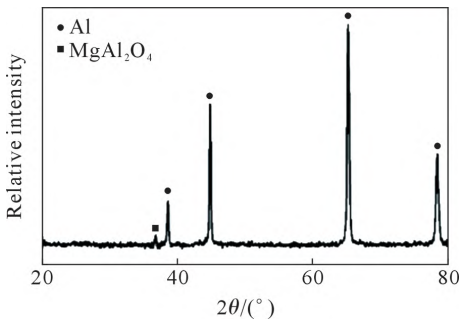


图 9 1.5%CNT/Al-4Cu-1.5Mg(体积分数)复合材料 XRD 谱图

Fig.9 XRD spectrum of the 1.5%CNT/Al-4Cu-1.5Mg (volume fraction) composite

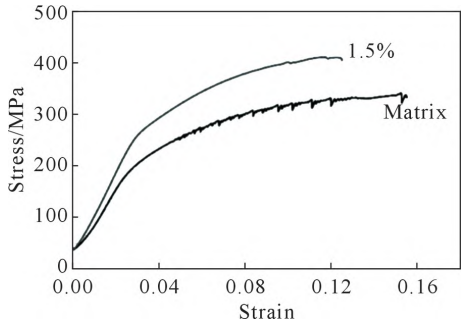


图 10 1.5%CNT/Al-4Cu-1.5Mg(体积分数)复合材料及其合金的拉伸曲线

Fig.10 Tensile curves of the 1.5%CNT/Al-4Cu-1.5Mg (volume fraction) composite and its alloy

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

了 19%。复合材料的伸长率约 10%，远超过文献中采用球磨法制备的 CNT/2024Al 复合材料[13-14]。复合材料中 CNT 长度较长是材料塑性提升的一个原因。当 CNT 含量一定时，随 CNT 长度的增大意味着基体中的 CNT 数量减少，对基体塑性变形的阻碍减少。此外，Al-4Cu-1.5Mg 材料整体强度略低于 Al-4Cu，这主要是由于 Al-4Cu-1.5Mg 材料采用更厚的片状铝粉制备，其晶粒要更粗大。

图 11 为 1.5%CNT/Al-4Cu-1.5Mg(体积分数)复合材料的拉伸断口形貌。断口上观察到大量较深的韧窝(图 11(a))，反映了复合材料好的界面结合，与 CNT/Al-4Cu 界面结合较差时断口形貌完全不同，再次证明了复合材料中良好界面结合的重要性。在韧窝底部，可观察到均匀分散的 CNT(图 11(b))，整个断口区域未发现 CNT 团聚，反映出的CNT/Al-4Cu-1.5Mg 复合材料中 CNT 的均匀分散。

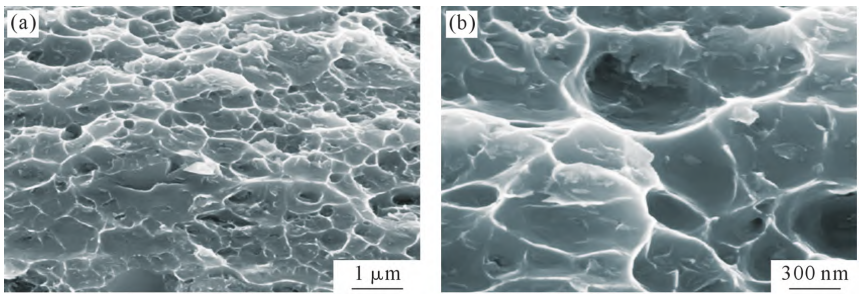


图 11 1.5%CNT/Al-4Cu-1.5Mg(体积分数)复合材料拉伸断口
Fig.11 Fractograph of the 1.5%CNT/Al-4Cu-1.5Mg(volume fraction) composite

2.3 不同界面状态下复合材料的界面强度和强化分析

为了考察两种复合材料中 CNT-Al 界面结合状况，采用热压法分别制备了“铝块–石墨烯–铝块”三明治模型材料，热压参数依照复合材料制备参数，铝块分别采用 Al-4Cu 和 Al-4Cu-1.5Mg。考虑到碳纳米管是由石墨烯卷积而成，它和石墨烯具有类似的结果；而铝块天然也存在氧化膜，可以重现片状粉末法制备复合材料中的界面，通过测量三明治模型材料的层间破坏强度即可得到 CNT-Al 的界面强度(图 12)。如表 3 所示，CNT/Al-4Cu 复合材料中，界面剪切强度约 110 MPa，界面拉伸强度约 220 MPa；而添加 Mg 元素后，界面强度提升了近 1 倍。这也是为何 CNT/Al-4Cu 复合材料中加入 CNT 反而强度下降，而 CNT/Al-4Cu-1.5Mg 中 CNT 可以明显产生强化效果。

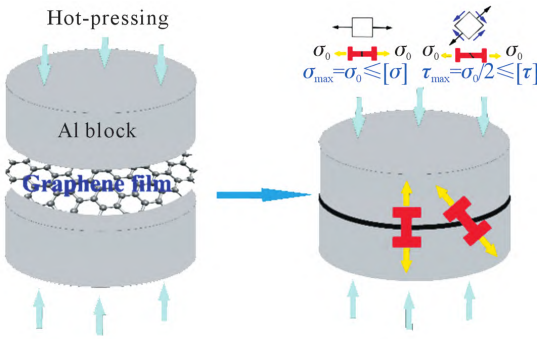


图 12 三明治模型材料推算 CNT-Al 界面强度
Fig.12 Sandwich model for calculation of CNT-Al interface strength

对于 CNT 增强的复合材料，晶粒细化和载荷传递是其主要的强化机制。考虑到基体合金与复合材料采用同一工艺制备，其晶粒尺寸接近，当复合材料强度与基体比较时，晶粒细化作用可以忽略。根据 Generalized Shear-Lag Model[15-16]，复合材料的屈服强度可通过下式进行计算：

$$\sigma_c=\sigma_m(1+V_f\times S_{eff}/2) \quad (1)$$

式中，σ_c 为复合材料屈服强度；σ_m 为基体合金屈服强度；V_f 为 CNT 体积分数；S_{eff} 为 CNT 的有效长径比，S_{eff} 与真实长径比 S 存在一个函数关系。从式(1)可以看出，CNT 有效长径比越大，则强度提升越明显，因此它也反映了复合材料中增强体的强化效果。

表3 根据三明治模型评估不同CNT/Al复合材料中CNT–Al界面强度
Tab.3 Evaluation of the strength of the CNT–Al interface in different CNT/Al composites according to the sandwich model

材料	界面剪切强度/MPa	界面拉伸强度/MPa
CNT/Al-4Cu	110±11	220±15
CNT/Al-4Cu-1.5Mg	209±7	402±12

在CNT/Al-4Cu-1.5Mg复合材料中，σ_c为267 MPa，σ_m为 202 MPa，V_f为 1.5%。通过计算可知 S_{eff}为 43，而复合材料中 CNT 的真实长径比约 60。有效长径比与真实长径比之间存在一个函数关系，与 CNT 的方向性及拉伸载荷方向有关，当 CNT 定向且与载荷方向一致时，有效长径比与实际长径比相等。由于本研究中 CNT 在复合材料中可能并未完全定向排布，故有效长径比小于实际长径比。本研究制备的复合材料中 S_{eff} 要超过传统方法制备的 CNT/Al 复合材料，充分表明了片状粉末法的优势。同时与其他常见的制备方法相比，本研究制备的复合材料 S_{eff}

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

同样优势明显，在改善界面的情况下片状粉末法获得CNT/Al复合材料可充分发挥其高效率强化优势(表4)。

表4 不同方法制备的CNT/Al复合材料中CNT长度和有效长径比

Tab.4 CNT length and effective aspect ratio of CNT/Al composites prepared by different methods

Ref.	Fabrication method	CNT length/nm	S_{eff}
本研究	片状粉末	~800	43
Liu[17]	高能球磨	200	10
Liu[18]	搅拌摩擦加工	400	20
Nam[19-20]	分子级别混合	~600	30

3　结论

(1)利用片状铝粉末和湿法混合及后续粉末冶金致密化技术，实现了高结构完整性的CNT在铝基体中的均匀分散，但同时发现铝粉表面氧化物薄膜的存在阻止了CNT与铝的直接接触。

(2)氧化物在界面中的存在，导致CNT/Al-4Cu复合材料中CNT的加入并未产生强化，反而随着CNT的增加，复合材料性能持续下降。

(3)采用增大片状铝粉厚度以减小铝粉表面氧化物含量，并添加镁元素促使氧化物原位反应提升界面强度，使复合材料中CNT产生高效的强化作用。

参考文献：

[1] LIU Z Y, WANG Q Z, XIAO B L, et al. Clustering model on the tensile strength of PM processed SiC_p/Al composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2010, 41(11): 1686-1692.

[2] LIU Z Y, WANG Q Z, XIAO B L, et al. Experimental and modeling investigation on SiC_p distribution in powder metallurgy processed SiC_p/2024 Al composites[J]. Materials Science and Engineering: A, 2010, 527(21-22): 5582-5591.

[3] 毕胜，李泽琛，孙海霞，等. 高能球磨结合粉末冶金法制备碳纳米管增强7055Al复合材料的微观组织和力学性能[J]. 金属学报，2021, 57(1): 71-81.
BI S, LI Z C, SUN H X, et al. Microstructure and mechanical properties of carbon nanotubes-reinforced 7055Al composites fabricated by high-energy ball milling and powder metallurgy processing [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2021, 57(1):71-81.

[4] BI S, XIAO B L, JI Z H, et al. Dispersion and damage of carbon nanotubes in carbon nanotube/7055Al composites during high-energy ball milling process[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2021, 34: 196-204.

[5] CHEN B, KONDOH K, IMAI H, et al. Simultaneously enhancing strength and ductility of carbon nanotube/aluminum composites by improving bonding conditions[J]. Scripta Materialia, 2016, 113: 158-162.

[6] TJONG S C. Recent progress in the development and properties of novel metal matrix nanocomposites reinforced with carbon nanotubes and graphene nanosheets[J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2013, 74(10): 281-350.

[7] JIANG L, LI Z Q, FAN G L, et al. Strong and ductile carbon nanotube/aluminum bulk nanolaminated composites with two-dimensional alignment of carbon nanotubes[J]. Scripta Materialia, 2012, 66(6): 331-334.

[8] CAO L L, LI Z Q, FAN G L, et al. The growth of carbon nanotubes in aluminum powders by the catalytic pyrolysis of polyethylene glycol[J]. Carbon, 2012, 50(3): 1057-1062.

[9] JIANG L, LI Z Q, FAN G L, et al. The use of flake powder metallurgy to produce carbon nanotube (CNT)/aluminum composites with a homogenous CNT distribution[J]. Carbon, 2012, 50(5): 1993-1998.

[10] LI Z, GUO Q, LI Z Q, et al. Enhanced mechanical properties of graphene (reduced graphene oxide)/aluminum composites with a bioinspired nanolaminated structure[J]. Nano Letters, 2015, 15(12): 8077-8083.

[11] LIU Z Y, WANG L H, ZAN Y N, et al. Enhancing strengthening efficiency of graphene nano-sheets in aluminum matrix composite by improving interface bonding[J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 198: 108268.

[12] KUZUMAKI T, MIYAZAWA K, ICHINOSE H, et al. Processing of carbon nanotube reinforced aluminum composite[J]. Journal of Materials Research, 1998, 13: 2445-2449.

[13] PÉREZ-BUSTAMANTE R, PÉREZ-BUSTAMANTE F, ESTRADA-GUEL I, et al. Effect of milling time and CNT concentration on hardness of CNT/Al2024 composites produced by mechanical alloying[J]. Mater Characterization, 2013, 75: 13-19.

[14] MA K, LIU Z Y, LIU B S, et al. Improving ductility of bimodal carbon nanotube/2009Al composites by optimizing coarse grain microstructure via hot extrusion[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2021, 140: 106198.

[15] NARDONE V C, PREWO K M. On the strength of discontinuous silicon carbide reinforced aluminum composites[J]. Scripta Metallurgica, 1986, 20(1): 43-48.

[16] ARSENAULT R J, WANG L, FENG C R. Strengthening of composites due to microstructural changes in the matrix[J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1991, 39(1): 47-57.

[17] LIU Z Y, XIAO B L, WANG W G, et al. Modelling of carbon nanotube dispersion and strengthening mechanisms in Al matrix composites prepared by high energy ball milling-powder metallurgy method[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 94: 189-198.

[18] LIU Z Y, XIAO B L, WANG W G, et al. Developing high-performance aluminum matrix composites with directionally aligned carbon nanotubes by combining friction stir processing and subsequent rolling[J]. Carbon, 2013, 62: 35-42.

[19] NAM D H, CHA S I, LIM B K, et al. Synergistic strengthening by load transfer mechanism and grain refinement of CNT/Al-Cu composites[J]. Carbon, 2012, 50(7): 2417-2423.

[20] NAM D H, KIM Y K, CHA S I, et al. Effect of CNTs on precipitation hardening behavior of CNT/Al-Cu composites[J]. Carbon, 2012, 50(13): 4809-4814.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net