DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2023.3032

碳纳米管增强 AI 基复合材料界面调控及 性能研究进展

余炜琳,孙天宇,郭柏松

(暨南大学先进耐磨蚀及功能材料研究院,广东广州 510632)

摘 要:碳纳米管增强铝基复合材料因其质量轻、强度高和良好的抗腐蚀性而受到特别关注,有望成为新一代结构 功能一体化复合材料。碳纳米管和铝基体间形成良好界面结合是充分利用碳纳米管的优异本征性能并制备出高性能碳 纳米管增强铝基复合材料的关键。但碳纳米管和铝基体之间存在显著的物理化学性质差异,两者界面结合弱,如何通过 界面结构调控来提升碳纳米管和铝基体间界面结合强度一直是国内外该领域研究的焦点,也已取得显著进展。基于此, 本文综述了国内外碳纳米管和铝基体间界面结构的调控方法,详细论述了原位界面反应、碳纳米管表面包覆碳化物/氧 化物、碳纳米管表面包覆金属、碳纳米管氧化处理等主要的界面调控方法。分析了不同界面结构调控方法的特点及其对 界面结合状态和材料力学性能的影响,最后总结了现有界面调控方法存在的问题,并展望了未来在铝及其合金基体中 碳纳米管和铝基体界面结构调控的发展方向。

关键词:铝基复合材料;碳纳米管;界面调控;性能

中图分类号: TB331 文献标识码: A

文章编号:1000-8365(2023)07-0599-12

Research Progress on the Interface Regulation and Properties of Carbon Nanotube Reinforced Al Matrix Composites

YU Weilin, SUN Tianyu, GUO Baisong

(Institute of Advanced Wear and Functional Materials, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: Carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites have attracted special attention due to their lightweight, high strength, and high corrosion resistance, and are expected to become a new generation of structure-function integrated composites. The formation of a good bonding interface between carbon nanotubes and the aluminum matrix is the key to making full use of the excellent intrinsic properties of carbon nanotubes to prepare carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites with high performance. However, there are significant differences in the physical and chemical properties between carbon nanotubes and the aluminum matrix, and their interface bonding is weak. How to improve the interface bonding strength between carbon nanotubes and aluminum matrix through interface structure regulation has always been the research focus of researchers in this field at home and abroad, and significant progress has been made thus far. Accordingly, the regulation methods for the interface structure between carbon nanotubes and the aluminum matrix are reviewed in this paper. In particular, the main interface control methods such as in situ interface reaction, coating carbide/oxide on the surface of carbon nanotubes, coating metal on the surface of carbon nanotubes, and carbon nanotube oxidation treatment are discussed in detail. The characteristics of different interface structure regulation methods and their effects on the interface bonding state and properties of composites are analysed, and the existing problems of these interface regulation methods are summarized. Finally, this paper closes by looking ahead to the development direction of interface structure regulation between carbon nanotubes and the aluminum matrix in aluminum or aluminum alloy.

Key words: aluminum matrix composites; carbon nanotubes; interface regulation; performance

引用格式:余炜琳,孙天宇,郭柏松.碳纳米管增强 Al 基复合材料界面调控及性能研究进展[J]. 铸造技术, 2023, 44(7): 599-610.

收稿日期: 2023-02-13

基金项目:国家自然科学基金(52004101);广东省省级科技计划项目(2022A0505050043)

作者简介: 余炜琳, 1998 年生, 硕士生. 研究方向为碳纳米管增强铝基复合材料. 电话: 13870736331, Email: 1436233109@qq.com 孙天宇, 2000 年生, 硕士生. 研究方向为粉末冶金. Email: 1085769896@qq.com

通讯作者:郭柏松,1989年生,副研究员,硕士生导师.研究方向:金属基复合材料、粉末冶金.Email:guobaisong@jnu.edu.cn

YU W L, SUN T Y, GUO B S. Research progress on the interface regulation and properties of carbon nanotube reinforced Al matrix composites[J]. Foundry Technology, 2023, 44(7): 599-610.

铝(Al)及其合金因其密度低、比强度高、耐腐蚀 性好、导热性和导电性高以及阻尼能力高而被广泛 应用于汽车和航空航天等领域。与传统Al合金相比, 以Al及其合金作为基体的Al基复合材料(aluminum matrix composites, AMCs),不仅可以继承Al基体的 性能特点,还可以通过引入具有特定性能的增强相 来进一步拓展和提升材料的综合性能。AMCs能够 较好满足汽车、小型发动机等的轻量化需求,同时 在航空航天、交通运输及国防等重点领域也具有极 大的应用价值。

自1991年Iijima发现碳纳米管(CNTs)以来,该材 料以极高的弹性模量(~1000 GPa)、高强度(~30 GPa)、 高导热性 (~6 600 W/mK) 和几乎为0的热膨胀系数 (coefficient of thermal expansion, CTE~0) 等性能特 点引起了国内外金属基复合材料学者的极大关注, 并被视为金属基复合材料的新一代增强相。CNTs增 强AMCs以其优异的比强度和比模量、低密度和膨 胀系数、高导电性能和热性能而被重点研究。自 1998年第一篇关于CNTs/Al复合材料的文章报道出 现后,围绕CNTs在Al基体中的分散性和Al-CNTs界 面结构的研究一直在增加。迄今为止,国内外研究 人员已经开发了物理法(球磨法、机械振动法、超声 分散法等)、化学法(化学气相沉积法、分子水平分散 法等)及物理化学耦合(溶液球磨、高能球磨)等CNTs 分散方法,可以较好地实现体积分数低于1% CNTs 在AI基体中的良好分散,显著提升了CNTs的强化效 果。在Al-CNTs界面结构方面,由于CNTs和Al基体 之间存在明显的物理化学性质差异,两者之间润湿 性差,仅靠物理接触难以在两者之间形成良好的界 面结合,从而限制了从基体到CNTs的有效载荷转 移,无法充分发掘出CNTs的潜在增强效果。进入21 世纪以后,随着表征手段的提升,一些新界面、表面 处理方法的提出,极大促进了CNTs/Al复合材料的 界面结构及性能研究。

根据CNTs增强AMCs中界面结构特征及工艺特点,可将CNTs和Al基体间界面结构的调控方法分为界面原位生成碳化铝(Al₄C₃)、CNTs表面包覆碳化物/氧化物^[9-10]和CNTs表面金属包覆以及氧化处理等^[11]。对于界面原位生成Al₄C₃,通常是借助复合材料制备过程中的热加工或后续热处理在CNTs和Al基体界面原位生成Al₄C₃,Al₄C₃的形成位置往往在CNTs的尖端或缺陷处。目前,Al-CNTs界面处原位形成Al₄C₃对复合材料力学性能的影响仍存在争议。有研究者称Al₄C₃的生成会消耗CNTs,从而影响CNTs优异强化能力的发挥,Al₄C₃固有的脆性也会

降低复合材料的力学性能[12]。但也有研究者认为,在 CNTs-Al界面生成的Al₄C₃有利于提高两者之间的润 湿性^[13],可以提高Al基体和CNTs间的界面载荷传递 效率,有效提高复合材料强度。CNTs表面包覆碳化 物/氧化物,是通过构建一个对CNTs和Al基体都具 有良好润湿性的过渡界面,来解决两者本身界面结 合不佳的问题。此种方法由于提前在CNTs表面构筑 包覆层,可以防止后期在混合以及烧结过程中CNTs 与AI的剧烈化学反应,能抑制Al₄C₃的形成,从而避 免了过量的Al₄C₃对CNTs/Al复合材料的不良影响。 此外,碳化物/氧化物的共价键结合使得具有一定厚 度的过渡层在剥离和断裂过程中消耗更多的能量, 使CNTs/Al复合材料的抗断裂能力更强。但表面构 筑碳化物的方法通常是通过直接碳热反应, 会在一 定程度上消耗CNTs或者增加CNTs中的缺陷含量, 从而降低CNTs的本征强度。对于CNTs表面包覆金 属,往往是通过化学镀或电镀等手段在CNTs表面实 现连续金属包覆层镀覆,过程可控,且金属包覆层的 厚度和结构易于控制。对于CNTs表面氧化改性,有 强氧化剂化学氧化等方法。使用化学试剂处理 CNTs,不仅可以在CNTs表面引入官能团,还可以通 过CNTs表面蚀刻增大CNTs与Al基体的界面接触面 积,有利于CNTs内壁与Al基体的锚定结合,发挥CNTs 内壁的承载能力,最终提升Al和CNTs之间的载荷传 递效率。

本文主要介绍了近年来国内外研究人员针对 CNTs/Al复合材料中CNTs与Al基体界面结构调控的 研究进展,探讨了不同界面调控方法获得的CNTs界 面结合效果及其对材料性能的影响,总结了现阶段 界面结构调控方法存在的不足,进一步展望了未来 界面结构调控需要解决的问题和发展趋势。

1 CNTs/Al复合材料界面设计方法

1.1 界面原位生成Al₄C₃

为了解决Al和CNTs界面结合弱的问题,通过诱导和控制Al和CNTs间界面反应形成碳化铝(Al₄C₃) 是最先提出的界面结构调控方法。Zhou等¹⁴⁴将CNTs 进行酸处理后再与Al粉末进行混合,对混合粉末进 行放电等离子体烧结,再热挤压来制备CNTs/Al复合 材料,然后在具有氩气保护气氛的高频感应加热炉 中对CNTs/Al复合材料进行热处理来研究CNTs增强 体与铝基体之间的界面反应。基于Al₄C₃相对于原始 CNTs以及Al基体的形态和晶体取向,结合CNTs/Al 复合材料中Al₄C₃的形成活化能,发现Al₄C₃优先在存 在自由碳键的CNTs开口端位置和酸处理后的侧壁 纳米缺陷处形成,所形成的单晶Al₄C₃保持了原始 CNTs的形状,并与Al基体具有特定的取向关系。同 时,由于Al的内部压应力和Al₄C₃不同的生长路径, Al基体和CNTs间发生界面反应所形成的Al₄C₃具有 不同的孪生特征。

Zhou等^[15]通过探究CNTs/Al复合材料的拉伸实 验和热膨胀行为讨论了Al₄C₃形成对CNTs与Al基体 界面处载荷传递的影响。在873 K热处理0.1 h后,复 合材料屈服强度和拉伸强度同时增加,这是由于 CNTs/Al复合材料界面产生的Al₄C₃可以发挥界面 "钉扎"作用,从而有效改善CNTs/Al复合材料的载 荷传递,进而提高复合材料的拉伸断裂强度,如图 1~2所示。Al基体和CNTs间形成Al₄C₃还可以有效抑 制Al基体在加热过程中的热膨胀。这是因为在热处 理过程中,CNTs末端生成的Al₄C₃嵌入Al基体中,这 种锚定效应可以阻碍局部界面的滑移,限制Al基体 的变形,使得复合材料在循环热载荷下的热膨胀行 为变得线性可逆。



图 1 拉伸试验后 AI 基质中的 CNTs 及其与 AI 基体界面结 构特征:(a) 制备态,(b) 在 873 K 下热处理 0.1 h 后^[15] Fig.1 Microstructure features of CNTs and interface between CNTs and Al matrix after tensile test: (a) as-prepared, (b) heat treated at 873 K for 0.1 h^[15]

Chen等^[16]应用行星球磨工艺制备片状Al粉,再 将片状Al粉浸泡在两性离子表面活性剂和CNTs的 异丙醇(IPA)溶液中,实现CNTs在Al粉片层表面的 均匀吸附和分散,再采用放电等离子体烧结和热挤 压制备CNTs/Al复合材料,研究了烧结温度对Al4C3 形成和材料性能的影响规律。研究表明,在不同烧 结温度下,通过界面反应在CNTs/Al复合材料中形成的Al₄C₃具有不同形貌。在相对较低的烧结温度范围(700~800 K)下,CNTs与Al基体界面处仅生成少量Al₄C₃。将烧结温度提高至800~875 K后,在CNTs和Al基体间界面处形成的Al₄C₃含量不断增加且部分Al₄C₃呈棒状。采用原位拉伸实验测定复合材料的力学性能,发现提高烧结温度可以显著提高Al基体和CNTs间的界面结合强度和载荷传递效率。而当烧结温度高达900 K时,由于大量CNTs转变成棒状Al₄C₃,CNTs的强化效果显著降低。因此在一定条件下,CNTs与Al基体复生适度反应形成适量的Al₄C₃有助于强化CNTs和Al基体间的界面结合,但该反应程度较难有效控制。

Xu等^{IDI}通过控制球磨时间制备了两种不同的 CNTs/Al复合粉末,利用粉末冶金工艺的灵活性,制备 了同时含有异质结构和不同长度CNTs的CNTs/Al复 合材料,并通过调节热处理温度研究了固态界面反 应对复合材料力学性能的影响。研究发现,由于具有双 模晶粒结构和不同尺寸的协同增强相,复合材料实 现了高强度和良好延展性的平衡,屈服强度(YS)和抗 拉强度(UTS)分别达到258 MPa和302 MPa,比纯Al 分别提高了81.7%和76.6%。热处理对细晶区的固态 界面反应没有明显影响,但对粗晶区中CNTs和Al基 体之间的界面结构有显著影响。热处理后在粗晶区 形成的小尺寸Al₄C₃有利于改善CNTs和Al基体之间 的界面结合,从而进一步提高复合材料的强度。另 外,高温热处理会使Al₄C₃明显粗化,而粗化的Al₄C₃ 显著恶化复合材料的力学性能。

由上述研究进展可知,碳纳米管与铝基体界 面原位生成Al₄C₃是一种具有一定应用前景的界面 调控手段,有效地改善了CNTs/Al复合材料的载荷 传递,进而提高复合材料的拉伸断裂强度、屈服 强度。但当前碳纳米管与铝基体界面反应程度较 难控制,还需要探索并发展出新的界面反应控制 手段。





1.2 碳纳米管表面包覆碳化物/氧化物

在CNTs表面包覆碳化物或氧化物,通常是首先对CNTs进行预处理,再通过气相沉积、界面原位反应等方法将碳化物/氧化物包覆在其表面^[18],以此提高CNTs与Al基体的润湿性,从而提高界面载荷传递效率,同时还能阻碍Al₄C₃的形成。

1.2.1 碳纳米管表面包覆碳化物

Aborkin等^[19]以AA5049铝合金为基体,对CNTs 进行预处理包覆了TiC,制备了(TiC/CNTs)/Al复合 材料,并研究了TiC包覆对复合材料微观结构和力 学性能的影响。在CNTs表面包覆TiC的方法是金属 有机化学沉积,即将一定量的双(环戊二烯基)二氯 化钛(金属有机前驱体化合物)加热至160 ℃后形 成蒸汽,再将蒸汽输入CNTs所在的区域(加热至 900 ℃),蒸汽在其表面发生热解便形成TiC/CNTs混 合纳米材料。随后将AA5049铝合金颗粒与TiC/CNTs 粉末混合,使用行星式球磨机球磨混合后先冷压再 热压制备复合材料,如图3所示。研究发现,当分别 使用未包覆CNTs和表面包覆有TiC的CNTs为增强 相时,在相同条件下合成的复合粉末的Raman谱中 ID/IG比率为0.90和0.57,这说明在CNTs表面包覆 TiC能够减少CNTs结构在机械球磨时的损伤。其次, 位于CNTs表面的TiC纳米颗粒作为界面阻挡层,能 局部抑制CNTs与Al合金基体之间的界面反应,并阻 止Al₄C₃的原位形成。对复合材料力学性能的研究表 明,与未包覆CNTs相比,在CNTs表面包覆TiC纳米 颗粒后复合材料的屈服强度提高了21%。

Saba等^[20]对CNTs进行预处理,将微量Ti与CNTs 进行球磨得到CNTs-Ti混合物,随后与Al粉高能球 磨混合并烧结。在球磨过程中Ti粉能与破碎的CNTs 或CNTs侧壁上的自由C原子发生原位界面反应形成 TiC。原始CNTs和TiC在其界面处的择优取向关系为 CNTs(002)//TiC(200),表明TiC在原始CNTs表面呈 外延生长特征。改性CNTs的内壁通过TiC连接在一 起,使碳壁之间可以有效传递载荷,并且可以显著提 高CNTs的热稳定性。Liu等[21]使用前述相同方法对 CNTs进行预处理、发现一些CNTs的管壁和尖端都 失去了原来的完整形状,并出现一些缺陷,这些缺陷 极大地促进了TiC在CNTs-Ti界面的原位形成,同时 在Ti-Al界面也发现了Al₃Ti。添加2.0% CNTs-TiC(质 量分数)复合增强相后,复合材料的YS、UTS和拉伸 断裂伸长率分别为170 MPa、222 MPa和15.5%,比 CNTs增强复合材料的分别增加了39 MPa、55 MPa 和6.1%。此外,通过包覆碳化物,可以有效地提高CNTs 的抗腐蚀性和高温稳定性,有助于防止CNTs受到外 界环境侵蚀。

So等^[22]将一定质量比的Si粉与CNTs进行球磨混 合后再高温退火1h,如图4所示,进而在CNTs表面 包覆一层SiC,包覆后CNTs的直径增加了近40 nm。 此外,包覆SiC后,CNTs表面SiC层与基体的接触角 为134.6°,小于CNTs与基体的145.8°,这表明SiC包 覆层的存在明显改善了CNTs与基体的润湿性,有助



Fig.4 Schematic diagram of milling, mixing and high-temperature annealing process of Si powder and CNTs: (a) mixing process of Si particles and CNTs, (b) Si coating process on CNTs, (c) formation of SiC on CNTs^[22]

于两者间形成良好界面结合。随后采用粉末冶金工 艺制备了1%SiC(质量分数)包覆CNTs增强A356.2铝 合金基复合材料,其拉伸强度和杨氏模量分别提高 了15%和79%。Zhang等[23]使用超声分散以及机械搅 拌的方法对CNTs和Si粉进行混合,随后借助高温处 理诱发Si和CNTs间界面反应,在CNTs表面也成功 构筑了SiC涂层。进一步研究发现,1.0%(质量分 数)表面包覆SiC的CNTs增强AMCs的晶粒尺寸仅 为1.61 μm,远小于纯Al的6.63 μm,这表明通过引 入SiC过渡层,在AMCs中明显改善的CNTs分散效 果使得CNTs的晶界钉扎效应得以充分发挥。表面改 性后CNTs分散性的改善主要可以归因于两个方面: ①是表面包覆SiC后CNTs与Al基体间的润湿性改 善,有助于防止分散CNTs的再聚集;②是表面包覆 SiC后CNTs的比表面能得以降低,可以减弱CNTs 的自团聚趋势,从而有助于CNTs在Al基体中的均 匀分散。在Zhang等^[24]随后的研究中,发现随着SiC 含量的增加,CNTs/SiC/Al复合材料的强度逐渐提 高,而对延展性的损害非常有限。对于相同的增强 相百分比,当SiC层的厚度从~5 nm增加到~25 nm 时,复合材料的强度从161 MPa 增加到 199 MPa。 CNTs-SiC-Al复合材料的断面如图5所示。可以看 出,CNTs发生断裂并散布在断口两侧,这清楚地 表明,在CNTs外壁上合成的SiC过渡层强化了界面 结合,因此载荷可以更有效地从AI基体转移到 CNTs_b

1.2.2 碳纳米管表面包覆氧化物

通过CNTs与金属基体或合金元素之间反应产 生的纳米碳化物在一定程度上可以改善CNTs与Al 基体间的界面结合状态并调控界面反应程度。然而, 碳化物的形成也会在一定程度上破坏CNTs的碳壁, 从而降低CNTs的强度,使得难以充分利用原料CNTs 的潜在增强效果。因此,在CNTs增强金属基复合材 料领域,迫切需要在保持CNTs结构的同时能调控优 化CNTs与金属基体界面结合的新途径。

Chen等^[25]通过在界面处原位引入Al₂O₃纳米颗 粒调控了CNTs/Al复合材料中Al-CNTs界面,并揭示 了该优化界面对界面载荷传递效率的影响。该复合 材料以CNTs和Al作为原料,将0.6%CNTs(质量分数) 通过震动球磨工艺分散在Al粉末中。研究发现,在界 面处形成的Al₂O₃纳米颗粒对CNTs的结构完整性几 乎没有损害,但在复合材料的挤压过程中会使CNTs 发生弯曲,这种结构特征使得Al₂O₃纳米颗粒锚定在 CNTs与Al基体的界面结合处,有助于抵抗CNTs在 拉伸载荷作用下导致的尖端脱粘和裂纹扩展。因此, 在界面处引入Al₂O₃纳米颗粒有助于提高从Al基体 到CNTs的载荷传递效率。引入Al₂O₃纳米颗粒之后, Al基体与CNTs之间的密切接触可以使载荷传递效 率显著提高,从而显著改善材料性能和使用寿命。此 外,Al₂O₃纳米颗粒还能显著改善界面的疲劳性能和 抗腐蚀性能,可以更有效地维持界面的稳定和承载 能力,进一步提高材料的服役可靠性。



图 5 镀覆不同厚度 SiC 过渡层的 CNTs-Al 复合材料的断面 SEM 图像及其放大图:(a~b) 1.2(5CNTs-1SiC)-Al 复合材料及 白框区域放大图像;(c~d) 1.6(5CNTs-3SiC)-Al 复合材料及白框区域放大图像;(e~f) 2.0(1CNTs-1SiC)-Al 复合材料及白框区域 放大图像^[24]

Fig.5 SEM images of the cross-section of CNTs-Al composites coated with different thicknesses of the SiC transition layer and their magnification: (a~b) 1.2(5CNTs-1SiC)-Al composite and enlarged image of the white frame area, (c~d) 1.6(5CNTs-3SiC)-Al composite and enlarged image of the white frame area, (e~f) 2.0(1CNTs-1SiC)-Al composite and enlarged image of the white frame area [²⁴]

Shan等^[50]将不同含量的CNTs溶液滴加入溶解 有硼酸(H₃BO₃)的无水乙醇溶液中,再将混合溶液干 燥后得到CNTs@H₃BO₃混合物。由于H₃BO₃中存在羟 基(-OH),H₃BO₃可以通过与水溶液中的氢键作用而 均匀地吸收在羧基(-COOH)功能化的CNTs表面上, 形成杂化CNTs@H₃BO₃。在后续复合材料制备过程 中,H₃BO₃发生热分解并在界面处引入Al₂O₃,从而制 备出CNTs@Al₂O₃增强Al基复合材料,如图6所示。研 究发现,经界面调控后复合材料的屈服强度提高了 133%,抗拉强度提高了121%,并同时具有优异的塑 性变形能力。对复合材料的强韧化机制研究后发 现,CNTs表面包覆Al₂O₃可以有效提高位错强化和 界面载荷传递效率,而良好的界面结合有助于延缓 裂纹形核和扩展。



图 6 CNTs@Al₂O₃/Al 复合材料的微观结构 :(a) TEM 图像, (b) TEM 明场图像^[26] Fig.6 Microstructures of CNTs@Al₂O₃/Al composites: (a) TEM image, (b) bright field TEM image^[26]

Zeng等^[27]制备了TiO₂纳米颗粒包覆CNTs复合 增强体(TiO2@CNTs),并通过高强度超声辅助铸造 法合成了TiO2@CNTs/ADC12复合材料,系统研究 了TiO2@CNTs/ADC12复合材料的微观结构、界面结 构和力学性能。研究发现,通过在CNTs表面包覆均 匀致密的TiO₂纳米颗粒,CNTs与Al熔体的接触角从 140.5°减小到119°,这表明CNTs表面包覆TiO2可以 有效改善其与Al熔体的润湿性。对所制备的复合材 料进行微观结构表征发现,均匀分散在CNTs表面的 TiO₂纳米颗粒充当了CNTs与Al基体之间的过渡层。 在TiO₂/α-Al界面处形成半共格界面,界面处晶面 (001)//(100)的错配度仅为6.52%,这表明了TiO2与 α-Al之间的晶格空间匹配良好,可显著提高界面结 合强度,并确保从基体到CNTs的有效载荷传递。 TiO2@CNTs/ADC12复合材料同样也表现出较高的力 学性能,屈服强度和极限抗拉强度分别为196 MPa和 262 MPa,比Al基体(127 MPa和203 MPa)提高了54% 和29%。通过掺入TiO2改善TiO2@CNTs/ADC12复合 材料的力学性能的内在原因主要就是TiO2过渡层能 与AI基体形成结合良好的半共格界面,使得外加载 荷可以有效地从基体传递到CNTs上。

Ardila-Rodríguez^[28]通过溶胶-凝胶工艺实现了 具有不同厚度氧化钛(TiO2)涂层在CNTs表面的包 覆,将所得粉末采用静电吸附法与Al粉混合并冷压 成形,研究了TiO2涂层结构随温度的变化规律及其 作为保护屏障对CNTs在加热过程中对Al₄C₃形成特 征以及Al/CNTS复合材料硬度的影响。结果表明,经 溶胶-凝胶工艺包覆后CNTs被均匀的非晶TiO₂层覆 盖,在500和750℃煅烧后,该非晶层完全结晶成 TiO,膜,表面积和孔体积减小。在热处理时发现Al₄C₃ 仅在未包覆的CNTs与Al的混合粉末中形成,表明 TiO2层可以有效隔绝熔融Al与CNTs间的界面反应。 此外,引入硬质TiO₂纳米颗粒涂层还可在复合材料 中产生额外的硬化效果、仅使用CNTs作为增强体 时,复合材料的显微硬度比纯Al提高了26%,而用 TiO₂涂层包覆CNTs作为增强体时复合材料的显微 硬度能提高46%。当CNTs涂层工艺导致其分散性较 差时(例如涂层厚度显著增加),表面包覆的积极作 用并不明显,这表明了复合材料性能在很大程度上 取决于CNTs表面涂层的结构。

由上述关于CNTs表面包覆氧化物及其在铝基 复合材料中应用研究表明,在CNTs表面包覆氧化物 可以在一定程度上改善CNTs与铝基体的界面润湿 性及结合强度,进而提升CNTs的强化效率和复合材 料强度。但是当前对于CNTs表面包覆氧化物的工艺 研究还较少,仍较难实现CNTs表面氧化物涂层厚度 及连续性的高效控制,有必要针对其包覆工艺开展 系统研究。

1.3 碳纳米管氧化处理

对CNTs进行氧化处理,如表面羧基化、羟基化 等,可以改善CNTs在极性介质(乙醇、甲醇、异丙醇 和水等)中的分散性^[29],但研究人员发现处理过程除 了可在CNTs表面引入官能团,还往往导致CNTs侧壁 剥落和蚀刻^[30]。也就是说,碳纳米管的表面官能团处 理不仅可以促进CNTs的分散,还影响了它们的形貌, 从而对CNTs与金属基体的界面结合状态产生影响。

Zhu等^[31]将羧基化处理后的CNTs(C-CNTs)和未 经处理的CNTs(P-CNT)分别与2014Al合金粉末混 合,经球磨和真空烧结制备了CNTs/Al复合材料。研 究表明,羧基化处理不仅能去除P-CNT表面的无定 形碳层;还能使其表面缺陷增多,粗糙度增大,但这 种方法同时会损伤CNTs的结构。在P-CNTs增强 2014Al合金基复合材料中,由于大量无定形碳的存 在,在CNTs和Al基体间会形成过量的Al₄C₃,而在 C-CNTs增强2014Al基复合材料的界面处没有观察 到明显的Al₄C₃过渡层。此外,由于大量的-COOH基 团和表面缺陷存在,C-CNTs与AI基体具有更大的有效界面接触面积。由于CNTs表面官能团化后复合材料微观结构的改善,添加0.5%C-CNTs(质量分数)作为增强体的复合材料的抗拉强度能高达630 MPa。

Guo等^[2]分别采用NH4OH-H2O2、H2SO4-H2O2、 HNO3-H2SO4混合溶液对CNTs进行表面处理,并分 别以表面处理后的CNTs为增强体制备了CNTs/Al复 合材料。对处理后的CNTs进行微观结构表征后发 现,HNO3-H2SO4处理的CNTs表面受腐蚀程度最严 重且表面也最粗糙;H2SO4-H2O2实现了CNTs表面的 轻度腐蚀蚀刻,同时也保证了其在乙醇溶液及所制 备复合材料中的良好分散性,如图7所示。对复合材 料的力学性能研究表明,H2SO4-H2O2处理的CNTs增 强Al基复合材料具有良好的强度-塑性匹配,其YS、 UTS和拉伸断裂伸长率分别为287 MPa、340 MPa 和18%,原因在于良好的界面结合不仅能提升界面 载荷传递效率,也有助于延缓裂纹在界面处的萌生和 扩展,使得复合材料在塑性变形过程中能够发生充 分的加工硬化。

1.4 碳纳米管表面化学镀覆金属

在碳纳米管表面镀覆金属是对CNTs进行表面 结构调控的重要途径,将经表面包覆金属后的CNTs 应用于铝基复合材料将产生以下积极作用:①CNTs 表面存在的金属包覆层能够发挥保护层作用以避免 复合粉末制备过程中CNTs结构发生破坏;②金属包 覆层的存在能有效调控AI和CNTs间的界面反应,阻 止过量Al₄C₃的生成;③能改善CNTs与Al基体的界面 润湿性,有助于形成良好界面结合^[33]。鉴于上述特 点,国内外研究人员针对CNTs表面金属包覆及其在 Al基复合材料中的应用开展了系列研究工作,取得 了积极进展。

Guo等^[34]对采用化学镀工艺实现了CNTs表面纳 米Cu层的均匀包覆(如图8~9所示),并研究了CNTs 表面Cu层包覆对CNTs/Al复合材料界面结构和力学 性能的影响。研究发现,CNTs表面镀覆纳米Cu层 后,在所制备的CNTs/Al复合材料中CNTs和Al基体



图 7 由 H₂SO₄-H₂O₂ 氧化的 CNTs 增强的 Al/CNTs 复合材料的微观结构:(a) TEM 明场图像,(b) (a)中方形红框区域 HRTEM 图像^[32]

Fig.7 Microstructures of Al/CNTs composites reinforced by CNTs oxidized by H₂SO₄-H₂O₂: (a) TEM image, (b) HRTEM image in the red box area^[32]



图 8 碳纳米管的 TEM 图像:(a) 酸处理后未镀铜 CNTs,(b) 酸处理后镀铜 CNTs,(c) 酸处理后未镀铜 CNTs,(d) 酸处理后镀铜 CNTs^[34]

Fig.8 TEM images of CNTs: (a) uncoated CNTs after acid treatment, (b) copper coated CNTs after acid treatment, (c) uncoated CNTs after acid treatment, (d) copper coated CNTs after acid treatment^[34]



图 9 复合材料中界面结构的 HRTEM 图:(a) 未镀铜 CNTs 和 Al 基体间界面结构,(b) 镀铜 CNTs 与 Al 基体间界面结构^[34] Fig.9 HRTEM images of the interface structure in the composite:(a) interface structure between CNTs with Cu coating and Al matrix, (b) interface structure between CNTs without Cu coating and Al matrix^[34]

间可以形成富Cu过渡区,该过渡区可以显著降低 CNTs和Al基体间的界面错配度,提高界面共格度。 正是由于界面结合状态的改进,表面镀有纳米Cu层的 CNTs增强Al基复合材料的强度达到391 MPa,断裂 伸长率也达到15.7%。由于纳米Cu层具有良好的延展性能,可以缓冲Al基复合材料的内应力,从而使得整体强度大大增加。

类似地,Jagannatham等^[33]也研究了CNTs表面 化学镀铜预处理对CNTs/Al复合材料界面结构和 力学性能的影响。研究表明,他们将纯化后的 CNTs经敏化和活化步骤后在其表面化学镀铜,发 现45 min的化学镀铜沉积时间能保证Cu均匀镀覆 在CNTs表面且不会脱落,并且镀铜前的纯化过程 可以有效减少CNTs中的缺陷,如图10所示。由于 CNTs中缺陷减少和镀铜后CNTs/Al界面结合状态 的改善,2%(质量分数)镀铜CNTs增强Al基复合材 料的强度达到474 MPa。

So等^[36]对垂直排列在TiN/Si基板上的CNTs进行 了表面电镀AI预处理,再将CNTs束与熔融AI复合制 备了CNTs/AI复合材料,其制备过程如图11所示。未



图 10 沉积时间为 45 min 及大于 45 min 的 CNTs 的 TEM 图^[35] Fig.10 TEM images of CNTs with deposition time of 45 minutes and longer than 45 minutes^[35] (a) V-MWCNT (b) Al electroplating



图 11 CNTs 表面镀 Al 及 Al/CNTs 复合材料制备过程示意图:(a) CNTs 在基板上垂直排列,(b) 在 CNTs 上电镀 Al,(c) Al 在 CNTs 上的重润湿过程,(d) CNTs/Al 复合材料的烧结过程^[36]

Fig.11 Schematic diagram of electroplating Al on the CNTs surface and preparation process of Al/CNTs composites: (a) CNTs vertically arranged on the substrate, (b) electroplating Al on CNTs, (c) Al rewetting process on CNTs, (d) sintering process of CNTs/Al composites^[36]

处理和镀Al后CNTs的形貌对比如图12所示,镀Al后的CNTs侧面能清晰看出Al粉的渗入。表1为国内外 学者采用不同界面调控方法的特点总结。

不同界面调控方法获得的CNTs/Al复合材料力 学性能的总结见表2,可以看出经界面调控后 CNTs/Al复合材料的力学性能均存在明显提升,以 上方法从提高CNTs/Al界面润湿性、构建CNTs包覆 层、调控界面原位Al4C3及对CNTs化学处理等方法, 有效提升了载荷传递效率和界面结合强度。在现有 研究中,采用CNTs表面包覆碳/氧化物的方式来调 控CNTs/界面结构及制备复合材料的研究相对较 多,并获得了较好的增强效果。

2 展望

目前,随着CNTs增强AI基复合材料的制备工艺 不断完善,CNTs的难分散性问题已有多种解决途 径,在实现CNTs良好分散的基础上进行CNTs和Al 基体间界面调控是进一步发掘CNTs强化效果,提升 CNTs/Al复合材料的关键途径。尽管近10年来国内 外研究人员围绕Al-CNTs界面结构发展了原位界面 反应、CNTs表面功能性涂层包覆、CNTs表面改性 等,显著提高了材料综合力学性能,但目前对于 Al-CNTs界面结构调控仍存在需要解决的难点,具 体总结如下。

2.1 碳纳米管和铝基体间连续均匀过渡层的构筑

现有的原位界面反应、CNTs表面预包覆、CNTs 表面刻蚀等界面调控方法均难以在AI基体和CNTs 间形成连续均匀的界面过渡层,界面处易存在应力 集中,导致这些界面调控方法的潜在效果难以充分 发挥。因此,还需要继续探索CNTs预处理工艺及 CNTs/Al复合材料制备工艺以在AI和CNTs间构筑均 匀连续过渡层,以获得结合良好的均匀界面和减少



图 12 CNTs 微观结构:(a~c)没有镀铝的原始 CNTs 的顶视图、侧视图和白色方形区域的放大侧视图,(d~f)镀 Al 后的 CNTs 的 顶视图、侧视图和白色方形区域的放大侧视图¹³⁰

Fig.12 Microstructures of CNTs: (a~c) top view, side view and enlarged side view of white square of original CNTs without aluminum plating, (d~f) top view, side view and enlarged side view of white square of Al-plated CNTs^[36]

表1 CNTs/Al复合材料界面调控						
Tab.1	CNTs/Al composite interface regulation	L				

界面调控方式	界面类型	特点	关键问题	
原位生成 Al ₄ C ₃	冶金结合界面[15]	与 Al 基体形成特定的取向关系,有效增强 CNTs/Al 复合材料的界面载荷传递效率	形成 Al ₄ C ₃ 的界面反应程度难以控制	
CNTs 表面包覆碳化物	冶金结合界面[15]	可在一定程度改善 Al 基体和 CNTs 的界面润 湿性,能抑制 Al-CNTs 界面反应,同时能发挥 碳化物的协同强化效果	碳化物包覆层不连续,合成过程需要 消耗 CNTs	
CNTs 表面包覆氧化物	冶金结合界面[15]	可在一定程度改善 Al 基体和 CNTs 的界面润 湿性,能抑制 Al-CNTs 界面反应,同时能发挥 氧化物的协同强化效果	涂层包覆工艺有限,氧化物涂层与 Al 基体的界面润湿性仍不理想	
CNTs 表面官能团改性	物理接触界面[15]	可以在一定程度优化 Al-CNTs 界面结合	不能明显抑制 Al-CNTs 界面反应,易导致 CNTs 管壁发生破坏	
CNTs 表面镀覆金属物理界面 ^[15]		能显著提升 CNTs 和 Al 基体的润湿性并改善两者界面结合	金属纳米包覆层易发生氧化,影响界 面调控效果	

Tab.2 Mechanical properties of CNTs/Al composites with various interface regulation methods								
界面调控方式	复合材料	CNTs 含量 /%	屈服强度 /MPa	抗拉强度 /MPa	伸长率 /%			
	CNTs/Al 烧结后热处	1.0(体积分数)	126.2±5.0	152.8±3.5	19.4±2.0			
界面原位生成 Al ₄ C ₃	理态[15]	1.5(体积分数)	141.6±2.9	182.7±8.9	15.2±3.8			
	CNTs/Al 烧结态 ^[16]	1.0(质量分数)	160	220	-			
	SiC 包覆 CNTs/Al ^[22]	1.0(质量分数)	187±3.7	265±8.4	1.7±0.15			
0 17 古五月贾改化物	(SiC 包覆 CNTs)/Al 烧结后热挤压态 ^[2]	1.2(体积分数)	118	161±1.7	22.3			
CN1S 表面包復恢化物		1.6(体积分数)	124	173±2.4	18.2			
		2.0(体积分数)	161	199±2.4	19.0			
	(Al ₂ O ₃ 包覆 CNTs)/Al 烧结态 ^[26]	0.3(质量分数)	274±4	329±3	6.1±1.1			
		0.5(质量分数)	357±1	404±12	9.1±0.4			
		1.0(质量分数)	313±1	351±9	12.1±1.0			
CN1s 表面包復氧化物	TiO2包覆 CNTs/Al ^[27]	0.4(质量分数)	161±4	219±4	3.1±0.1			
		1.2(质量分数)	196±3	262±5	3.3±0.1			
		2.0(质量分数)	172±3	231±5	2.7±0.1			
	羧基化处理 CNTs/Al 烧结态 ^[31]	0.5(质量分数)	-	600±12	12.7±0.9			
OT- ま五合他田林田	NH₄OH-H₂O₂处理 CNTs/Al 烧结态 ^[32]	1.0(体积分数)	257	310	15.5			
UNIS 衣闻目能凶处建	H ₂ SO ₄ -H ₂ O ₂ 处理 CNTs/Al 烧结态 ^[32]	1.0(体积分数)	287	340	18			
	HNO3-H2SO4处理 CNTs/Al 烧结态 ^[32]	1.0(体积分数)	227	293	12			
CNTs 表面镀覆金属	CNTs/Al 烧结态, CNTs 表面镀覆 Cu ^[34]	1.0(体积分数)	222	303	15.7			

表 2 采用不同界面调控方法所制备的 CNTs/AI 复合材料力学性能 2 Mechanical properties of CNTs/AI composites with various interface regulation meth

界面应力集中。

2.2 界面调控后界面结合强度的评价

目前评价界面调控后Al-CNTs界面结合强度还 只局限于透射电镜界面结构直接观察、有限元理论 模拟、强化机制反向计算等,还难以准确测量出Al和 CNTs间的界面结合强度。因此有必要开发如原位纳 米尺度拉伸等先进测试方法来实现经界面调控后 Al-CNTs界面结合强度的准确评价。

2.3 界面结构调控对复合材料强化及变形行为的影响机制

经界面结构调控后,CNTs/Al复合材料的强化 及变形行为会发生显著变化,但目前还只能是通过 力学性能测试、强韧化机制讨论等途径研究复合材 料的强化及变形行为,对位错增殖及运动、CNTs与 位错的交互作用、裂纹萌生及扩展等影响复合材料 强化及变形行为的内在机制还缺乏深入认识,所获 研究结果还不足以指导界面结构调控。有必要发展 如纳米尺度原位观察变形等实验揭示界面结构对 复合材料强化及变形行为的影响机制。

3 结语

目前,碳纳米管增强铝基复合材料的研究工作

仍不完善,碳纳米管与铝基体之间的界面结合弱是 开发高性能碳纳米管增强铝基复合材料的瓶颈之 一。目前碳纳米管表面预包覆功能性涂层是调控铝 基体和碳纳米管间界面结构、改善两者间界面结合 状态的主要发展方向,其具有能抑制铝基体和碳纳 米管界面反应、保留碳纳米管原始结构不被破坏、 显著改善碳纳米管和铝基体润湿性的优势。但迄今 为止,碳纳米管表面功能性涂层预构筑及其对碳纳 米管增强铝基复合材料界面结构和性能的影响研究 仍未形成完整的体系,仍需大量实验及方法的改进, 进行表面功能性涂层优选和构筑工艺优化,提高碳 纳米管与铝基体之间的润湿性,以最终充分发挥碳 纳米管的潜在强化效果并制备出高性能的 CNTs/Al 复合材料,进而为航空航天等重点领域的高质量发 展提供可靠候选材料。

参考文献:

- JAGANNATHAM M, CHANDRAN P, SANKARAN S, et al. Tensile properties of carbon nanotubes reinforced aluminum matrix composites: A review[J]. Carbon, 2020, 160: 14-44.
- [2] PASHA M B A, KALEEMULLA M. Processing and characterization of aluminum metal matrix composites: An overview[J]. Reviews on Advanced Materials Science, 2018, 56: 79-90.

- [3] HASHIM H, SALLEH M S, OMAR M Z. Homogenous dispersion and interfacial bonding of carbon nanotube reinforced with aluminum matrix composite: A review[J]. Reviews on Advanced Materials Science, 2019, 58: 295-303.
- [4] ARDILA RODRIGUEZ L A, TRAVESSA D N. Core/shell structure of TiO₂-coated MWCNTs for thermal protection for high-temperature processing of metal matrix composites [J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2018, 2018: 7026141.
- [5] 赵杉. 取向碳纳米管增强铜基复合材料的制备和性能[D]. 武汉:湖北工业大学,2017.
 ZHAO S. Preparation and properties of Cu matrix composites reinforced with aligned carbon nanotubes [D]. Wuhang: Hubei University of Technology, 2017.
- [6] ZARE H, JAHEDI M, TOROGHINEJAD M R, et al. Microstructure and mechanical properties of carbon nanotubes reinforced aluminum matrix composites synthesized via equal-channel angular pressing
 [J]. Materials Science and Engineering: A, 2016, 670: 205-216.
- BAKSHI S R, AGARWAL A. An analysis of the factors affecting strengthening in carbon nanotube reinforced aluminum composites
 [J]. Carbon, 2011, 49(2): 533-544.
- [8] 李景瑞,蒋小松,刘晚霞,等.碳纳米管增强铝基复合材料的界面特性及增强机理研究进展[J].材料导报,2015,29(1):31-35,42.

LI J R, JIANG X S, LIU W X, et al. Research progress of the interface characteristics and strengthening mechanism in carbon nanotube reinforeced aluminum matrix composites [J]. Materials Reports, 2015, 29(1): 31-35, 42.

- [9] 丛野,秦云,李轩科,等. 二氧化钛涂覆多壁碳纳米管的制备及 可见光催化活性[J]. 物理化学学报,2011,27(6):1509-1515. CONG Y, QIN Y, LI X K, et al. Preparation and visible light photocatalytic activity of titanium dioxide coated multiwalled carbon nanotubes[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2011,27(6): 1509-1515.
- [10] 赵雪,邱平达,姜海静,等. 超级电容器电极材料研究最新进展
 [J]. 电子元件与材料,2015,34(1):1-8.
 ZHAO X, QIU P D, JIANG H J, et al. Latest research progress of electrode materials for supercapacitor [J]. Electronic Components and Materials, 2015, 34(1):1-8.
- [11] 苏瑜,戴永强,廖兵,等. 导电胶用导电填料的研究进展[J]. 中国 胶粘剂,2018,27(10): 52-55,60.
 SU Y, DAI Y Q, LIAO B, et al. Research progress on electrical conductive filler of conductive adhesive[J]. China Adhesives, 2018, 27(10): 52-55,60.
- [12] LIU X H, LI J J, LIU E Z, et al. Effectively reinforced load transfer and fracture elongation by forming Al₄C₃ for *in-situ* synthesizing carbon nanotube reinforced Al matrix composites [J]. Materials Science and Engineering: A, 2018, 718: 182-189.
- [13] LIU X H, LIU E Z, LI J J, et al. Investigation of the evolution and strengthening effect of aluminum carbide for in-situ preparation of carbon nanosheets/aluminum composites[J]. Materials Science and Engineering: A, 2019, 764: 138139.
- [14] ZHOU W W, BANG S, KURITA H, et al. Interface and interfacial reactions in multi-walled carbon nanotube-reinforced aluminum matrix composites[J]. Carbon, 2016, 96: 919-928.

- [15] ZHOU W W, YAMAGUCHI T, KIKUCHI K, et al. Effectively enhanced load transfer by interfacial reactions in multi-walled carbon nanotube reinforced Al matrix composites [J]. Acta Materialia, 2017, 125: 369-376.
- [16] CHEN B, SHEN J, YE X, et al. Solid-state interfacial reaction and load transfer efficiency in carbon nanotubes (CNTs)-reinforced aluminum matrix composites[J]. Carbon, 2017, 114: 198-208.
- [17] XU Z Y, LI C J, PENG Y Z, et al. Effects of solid-state interfacial reaction on the mechanical properties of carbon nanotubes reinforced aluminum matrix composites with heterogeneous structure [J]. Materials Characterization, 2022, 194: 112447.
- [18] 肖柯. 碳纳米管表面原位生长 SiC 及其增强油井水泥力学性能研究[D]. 秦皇岛:燕山大学,2018. XIAO K. Study on in situ growing SiC on carbon nanotubes surface with enhanced cement-based composite mechanical properties[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2018.
- [19] ABORKIN A, KHORKOV K, PRUSOV E, et al. Effect of increasing the strength of aluminum matrix nanocomposites reinforced with microadditions of multiwalled carbon nanotubes coated with TiC nanoparticles[J]. Nanomaterials, 2019, 9(11): 1596.
- [20] SABA F, SAJJADI S A, HADDAD-SABZEVAR M, et al. Formation mechanism of nano titanium carbide on multi-walled carbon nanotube and influence of the nanocarbides on the load-bearing contribution of the nanotubes inner-walls in aluminum-matrix composites[J]. Carbon, 2017, 115: 720-729.
- [21] LIU X Q, LI C J, YI J H, et al. Enhancing the interface bonding in carbon nanotubes reinforced Al matrix composites by the in situ formation of TiAl₃ and TiC [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 765: 98-105.
- [22] SO K P, JEONG J C, PARK J G, et al. SiC formation on carbon nanotube surface for improving wettability with aluminum [J]. Composites Science and Technology, 2013, 74: 6-13.
- [23] ZHANG X, LI S F, PAN B, et al. Regulation of interface between carbon nanotubes-aluminum and its strengthening effect in CNTs reinforced aluminum matrix nanocomposites[J]. Carbon, 2019, 155: 686-696.
- [24] ZHANG X, HOU X, D PAN D, et al. Designable interfacial structure and its influence on interface reaction and performance of MWCNTs reinforced aluminum matrix composites [J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 793: 139783.
- [25] CHEN B, KONDOH K, UMEDA J, et al. Interfacial in-situ Al₂O₃ nanoparticles enhance load transfer in carbon nanotube (CNT) -reinforced aluminum matrix composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 789: 25-29.
- [26] SHAN Y C, PU B W, LIU E Z, et al. In-situ synthesis of CNTs@Al₂O₃ wrapped structure in aluminum matrix composites with balanced strength and toughness [J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 797: 140058.
- [27] ZENG M, YAN H, LI K, et al. Microstructure, wettability, and mechanical properties of ADC12 alloy reinforced with TiO₂-coated carbon nanotubes[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 897: 163181.
- [28] ARDILA-RODRÍGUEZ L A, MENEZES B R C, PEREIRA L A, et al. Titanium dioxide protection against Al₄C₃ formation during

fabrication of aluminum- TiO_2 coated MWCNT composite [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 780: 772-782.

[29] 毕松,苏勋家,侯根良,等. 多壁碳纳米管的氧化剪断处理及其 分散性[J]. 新型炭材料,2014,29(2):109-117.
BI S, SU X J, HOU G L, et al. Investigations on oxidation cutting and dispersibility of multi-walled carbon nanotubes[J]. New Carbon

Materials, 2014, 29(2): 109-117.

- [30] 肖信,张伟德.碳纳米管/半导体复合材料光催化研究进展[J].化 学进展,2011,23(4):657-668.
 XIAO X, ZHANG W D. Photocatalysis of carbon nanotubes/ semiconductor composites[J]. Progress in Chemistry, 2011, 23(4): 657-668.
- [31] ZHU X, ZHAO Y G, WU M, et al. Fabrication of 2014 aluminum matrix composites reinforced with untreated and carboxyl-functionalized carbon nanotubes[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 674: 145-152.
- [32] GUO B S, ZHANG X M, CEN X, et al. Enhanced mechanical properties of aluminum based composites reinforced by chemically

oxidized carbon nanotubes[J]. Carbon, 2018, 139: 459-471.

[33] 袁海龙,凤仪.碳纳米管的化学镀铜[J].中国有色金属学报,2004(4): 665-669.

YUAN H L, FENG Y. Electroless plating of carbon nanotube with copper[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004(4): 665-669.

- [34] GUO B S, CHEN Y Q, WANG Z W, et al. Enhancement of strength and ductility by interfacial nano-decoration in carbon nanotube/aluminum matrix composites [J]. Carbon, 2020, 159: 201-212.
- [35] JAGANNATHAM M, SANKARAN S, HARIDOSS P. Microstructure and mechanical behavior of copper coated multiwall carbon nanotubes reinforced aluminum composites[J]. Materials Science and Engineering: A, 2015, 638: 197-207.
- [36] SO K P, LEE I H, DUONG D L, et al. Improving the wettability of aluminum on carbon nanotubes[J]. Acta Materialia, 2011, 59(9): 3313-3320.