

# 单壁纳米碳管增强纳米铝基复合材料的制备 \*

钟 蓉 丛洪涛 成会明 卢 柯

(中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室)

**摘 要** 将用氢电弧法制备的单壁纳米碳管(SWNTs)提纯后与纳米 Al 粉体混合,在室温下冷压成型,再在 260~480 °C 真空热压处理,制备出相对密度大于 90%、SWNTs 弥散分布于纳米 Al 基体中的单壁纳米碳管增强纳米铝复合材料.含量为 2.5%(质量分数)的 SWNTs 对纳米 Al 基体的增强效果约为 55%.SWNTs/纳米 Al 复合材料的硬度随热压温度的升高而增加,热压温度为 380 °C 时硬度达到峰值 2.21 GPa,大约是粗晶 Al 的 15 倍,比同样温度热压出的纳米 Al 块体的硬度高 36.4%.

**关键词** 单壁纳米碳管 纳米 Al 复合纳米材料 力学性能

**分类号** TB331, TB383

**文章编号** 1005-3093(2002)04-0344-05

## PREPARATION OF SWNTs/Nano-Al COMPOSITES

ZHONG Rong CONG Hongtao\*\* CHENG Huiming LU Ke

(Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research,  
Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

\* Supported by The National Science Foundation of China under Grant No.50071059 and 59971055. Manuscript received Jun 14, 2002.

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel:(024)23843531-55183,  
E-mail:htcong@imr.ac.cn

**ABSTRACT** Single-walled carbon nanotubes (SWNTs) and nanocrystalline Al (nano-Al) particles were prepared by hydrogen arc discharge method and active H<sub>2</sub> plasma evaporation method, respectively. Then, 2.5 % of purified SWNTs were stirred ultrasonically into the nano-Al particles homogeneously. The obtained mixture was compacted into disk under a pressure of 1.5 GPa at room temperature. Then the disks were consolidated for 30 min under a pressure of 1.0 GPa at temperatures ranging from 260 to 480°C in vacuum. The study showed that SWNTs were perfect reinforcement, and 2.5% pct of which in SWNTs/nano-Al composites led to a 55% increase of hardness compared with that of nano-Al. The hardness of the fabricated SWNTs/nano-Al composites increased with the rise of consolidating temperature, and reached the peak value of 2.21 GPa at 380°C, which was about 15 times as that of coarse-grained Al and 36.4% more than that of the nano-Al consolidated at the same temperature.

**KEY WORDS** single-walled carbon nanotubes, nanocrystalline Al, nano-composite, mechanical properties

Al 基复合材料具有密度小、耐腐蚀和加工性能好等优点<sup>[1]</sup>,随着航空、航天和汽车制造等现代工业的发展,对这类材料的比强度、比刚度、耐磨性、耐热性和抗疲劳等性能提出了更高的要求.纳米相增强 Al 基复合材料是近年迅速发展起来的一种新型材料,表现出优异的理化和力学性能<sup>[2,3]</sup>.单壁纳米碳管(SWNTs)是一种新型的自组装单分子材料,理论估算其杨氏模量高达 5 TPa,与金刚石的相同,强度约为钢的 100 倍,而密度却只有钢的 1/6<sup>[4]</sup>,可能是目前比

\* 国家自然科学基金资助项目 50071059 和 59971055. 2002 年 6 月 14 日收到初稿.  
本文联系人:丛洪涛,沈阳市 110016,中国科学院金属研究所

强度和比刚度最高的材料. 纳米碳管 (CNTs) 的韧性和结构稳定性很好, 它所能储存的应变能是 SiC 纳米棒的 5~10 倍<sup>[5]</sup>. CNTs 具有极小的尺度以及优异的力学性能<sup>[6~8]</sup>, 是理想的纳米晶须增强增韧材料, 也可能是纤维类强化相的终极形式<sup>[9]</sup>. 人们以常规的聚合物<sup>[10,11]</sup>、金属<sup>[12]</sup>或陶瓷<sup>[13,14]</sup>等为基体做过许多有益的探索. Kuzumaki 等<sup>[12]</sup>用少量 CNTs(含量 5%~10%(体积分数, 下同)、纯度约 60%、长度约 2  $\mu\text{m}$ ) 增强 Al 基体复合材料, 获得强度提高一倍的增强效果. 但是, CNTs 中含有大量杂质, 所得到的结果不甚理想<sup>[12~14]</sup>. 采用原位生长 CNTs 法制备 CNTs 复合材料<sup>[15]</sup>, CNTs 在复合材料中的分布均匀弥散, 但是在制备过程中不能确定其基体的形态、颗粒尺寸及分布状况是否有所改变, 而且 CNTs 的生成比例不能精确地控制. 这类复合材料只有增强相是纳米级, 当 CNTs 的加入量超过一定值(一般为 3%)时, 在晶界上聚集成团, 削弱晶格间连接力, 降低基体的强度<sup>[16]</sup>. 本文制备 SWNTs 增强纳米 Al 基复合材料, 研究热压温度对其力学性能的影响.

## 1 实验方法

以纯度为 99.85% 的 Al 作为原始蒸发料, 采用活性氢等离子蒸发法制备纳米 Al 粉体<sup>[17]</sup>. 采用氢等离子电弧法半连续制备单壁纳米碳管 (SWNTs)<sup>[18]</sup>. 加入总量为 2.0%~5.0% (质量分数, 下同) 的 Fe、Co、Ni 作为联合催化剂, 制备主要由 SWNTs 束组成的膜状及网状 SWNTs. 在 580  $^{\circ}\text{C}$  将 SWNTs 在空气中加热 20 min 以除去 SWNTs 中的不定形碳和石墨粉, 在室温下用 HCl 除去 SWNTs 中的催化剂颗粒<sup>[19]</sup>. 用酒精将纳米 Al 和 2.5% 的纯净 SWNTs 混合, 超声分散 30 min 后立即烘干, 在室温下将混合粉末压制成直径 8 mm、厚 1.2 mm 的块体样品, 压力为 1.5 GPa. 将压制成的样品在 1.0 GPa 压力下热压 30 min, 真空度为 0.01 Pa, 热压温度分别为 260、320、440 和 480  $^{\circ}\text{C}$ , 得到单壁纳米碳管增强纳米铝复合材料. 复合材料样品的相对密度用阿基米德法测定, 显微维氏硬度由型号为 MVK-H3 的硬度测量仪测定. 采用 TEM、SEM 观察单壁纳米碳管形态及其在基体中分布状态、纳米晶 Al 晶粒尺寸、碳管与 Al 基体结合状况, 将复合材料样品在稀 HF 溶液中浸泡至表面乌黑, 取出后观察其腐蚀表面.

## 2 结果与讨论

### 2.1 单壁纳米碳管 SWNTs 及其与纳米 Al 混合物的形貌

SWNTs 含有大量的不定形碳、石墨颗粒以及催化剂颗粒(图 1a). 提纯后的 SWNTs 平均直径为 1.85 nm<sup>[18]</sup>, 长度大于 1  $\mu\text{m}$ (图 1b), 纯度约为 96%<sup>[19]</sup>. 在 SWNTs 与纳米 Al 的混合物中, SWNTs(图 2 中“ $\Delta$ ”处)呈束状分布, 没有出现团聚. 纳米 Al 颗粒的尺寸平均值约为 80 nm. 大颗粒 Al 的出现是由于电子束的照射, 使得原来处于亚稳定状态的小颗粒纳米 Al 快速长大(图 2a).

### 2.2 单壁纳米碳管增强纳米铝复合材料的形貌

在室温冷压的复合材料样品, 其晶粒大小与原始粉末的尺寸相同(图 3a), 一束表面十分光滑的 SWNTs 沿晶界伸展(图中“ $\Delta$ ”处), 原因是 SWNTs 与纳米 Al 结合不紧密, 使得两者之间的界面比纳米 Al 颗粒之间的界面容易侵蚀. 在 380  $^{\circ}\text{C}$  热压的样品, 其晶粒有所长大(图 3b), 一束表面覆盖着一层 Al 膜的 SWNTs 穿过晶粒伸展(图中“ $\Delta$ ”处), 并且下端与纳米 Al 基体结合在一起, 可见经过 380  $^{\circ}\text{C}$  热压后, SWNTs 和纳米 Al 之间的界面已经结合得比较好, 因此在经稀 HF 腐蚀后, 其它部位的纳米 Al 被侵蚀掉了, SWNTs 表面仍然残留有纳米 Al. 在 480  $^{\circ}\text{C}$

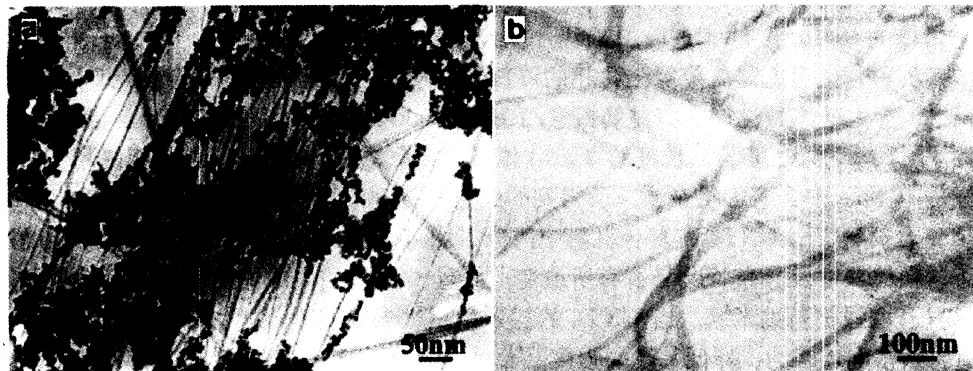


图 1 SWNTs 的 TEM 照片 (a) 原始的 SWNTs, (b) 提纯后的 SWNTs  
Fig.1 TEM images of the SWNTs (a) raw SWNTs, (b) pure SWNTs

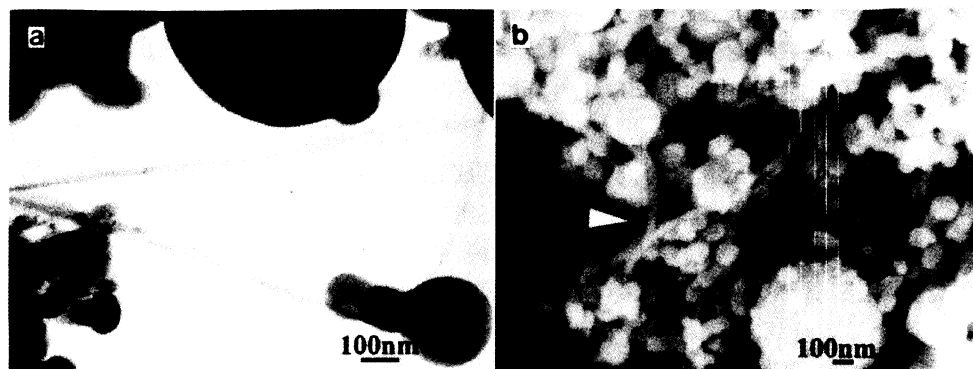


图 2 纳米 Al 与 SWNTs 混合粉末的微观结构 (a)TEM 照片, (b)SEM 照片  
Fig.2 Microstructures of the composite powders: (a) TEM image, (b) SEM image

热压后, 纳米 Al 晶粒长大十分严重, 较大的甚至达到微米尺度, 已经很难看到 SWNTs(图 3c). 原因是当相邻的纳米 Al 晶粒互相合并长大后, 原来分布在纳米 Al 晶界之间的 SWNTs 被吞并到 Al 的大晶粒里. 当样品被稀 HF 腐蚀后, 在已经长大的微米 Al 晶粒之间的界面上难以观察到 SWNTs.

### 2.3 复合材料的力学性能

图 4 表明, SWNTs/ 纳米 Al 复合材料和纳米 Al 块体的硬度在 380 °C 以前都随着热压温度的提高而上升, 这可能是随着热压温度的提升, 样品中的孔隙、孔洞等缺陷逐渐减少, 即样品的致密性提高所致. 随着温度的继续升高, 两者的硬度开始下降. SWNTs/ 纳米 Al 复合材料和纳米 Al 块体的硬度在 480 °C 时分别降至 1.50 GPa 和 1.21 GPa. 此时纳米 Al 晶粒已经开始迅速合并长大, 使得样品的硬度降低, 并超过了缺陷减少引起的硬度上升.

在硬度随热压温度的上升而提高的阶段, SWNTs/ 纳米 Al 复合材料的硬度提高速度比纳米 Al 块体的大, 并且前者硬度的最大值 (2.21 GPa) 大约是粗晶 Al 的 15 倍, 比在相同温度热

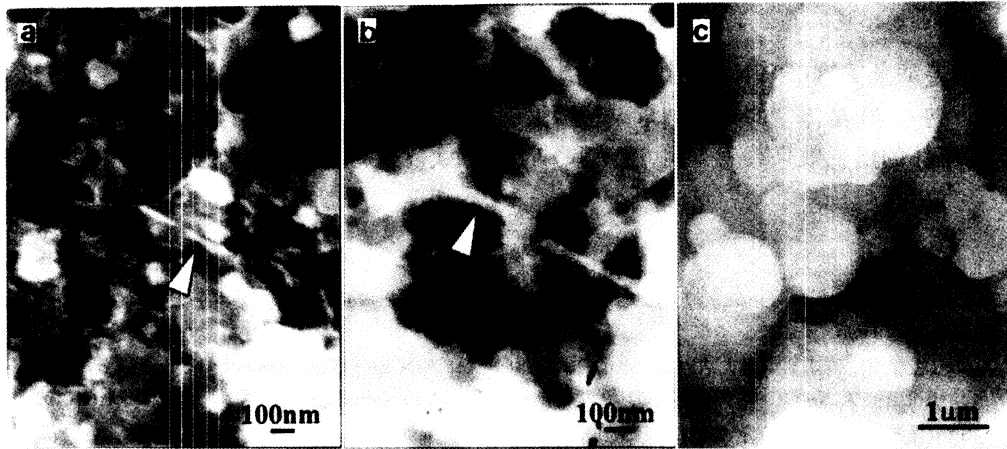


图 3 用 HF 腐蚀后的 SWNTs/Al 复合材料 SEM 照片 (a) 室温冷压样品, (b) 380 °C 热压样品, (c) 480 °C 热压样品

Fig.3 SEM images of the consolidated SWNTs/NC-Al composites being eroded by rare acid of HF: (a) the composite consolidated in the room temperature; (b) the composite hot-consolidated in 380 °C; (c) the composite hot-consolidated in 480 °C

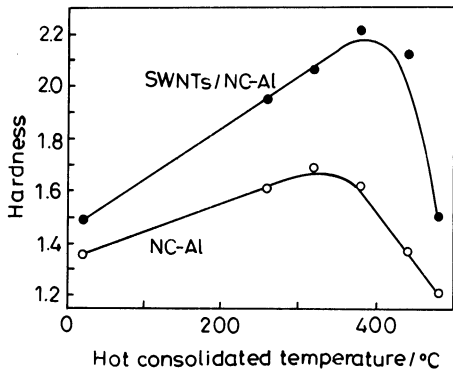


图 4 SWNTs/ 纳米 Al 复合材料与纳米 Al 的硬度与热压温度的关系

Fig.4 Hardness vs hot-consolidated temperature for SWNTs/NC-Al composites and NC-Al

压下纳米 Al 块体的高 36.4%。随着热压温度的上升, SWNTs 与纳米 Al 基体的界面结合变得更加紧密, SWNTs 的增强效果越来越显著, 导致 SWNTs/ 纳米 Al 复合材料的硬度上升较快。两者达到峰值的温度不同, 则可能是由于部分纳米 Al 晶粒在 380 °C 开始长大, 使得纳米 Al 块体的硬度下降而 SWNTs 具有阻止纳米 Al 晶粒长大的作用; SWNTs/ 纳米 Al 复合材料的纳米 Al 基体材料的硬度虽然有所下降, 但是 SWNTs 与纳米 Al 基体的界面结合情况的改善使 SWNTs 的增强效果提高。在硬度下降的阶段, 纳米 Al 块体的硬度降低趋势较为缓慢, 而 SWNTs/ 纳米 Al 复合材料的硬度的降低速率则极大。在此热压温度下纳米 Al 晶粒迅速长大, 原来位于纳米 Al 晶界的 SWNTs 大部分被吞并到长大后的 Al 晶粒中, 使大部分 SWNTs 失去增强作用。

### 3 结 论

以单壁纳米碳管 (SWNTs) 和纳米铝为原料, 可以制备出相对密度大于 90%、SWNTs 弥散分布于纳米 Al 基体中的单壁纳米碳管增强纳米铝复合材料. 质量分数为 2.5% 的 SWNTs 对纳米 Al 基体的增强效果约为 55%. SWNTs/ 纳米 Al 复合材料的硬度随着热压温度的升高而增大.

### 参 考 文 献

- 1 Z.M.Ceng(曾汉民), *Introduction of High Technology and New Materials(高技术、新材料要览)* (Beijing, Chinese Science Press 1993) p.101
- 2 C.X.Cui(崔春翔), R.J.Wu(吴人浩), In Situ Preparation of AlN and TiC Particulates reinforced Al Matrix Composite(原位 AlN-TiC 粒子增强铝基复合材料), *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*, **32**(1), 101(1996)
- 3 X.C.Sun(孙向成), X.K.Sun(孙秀魁), W.D.Wei(魏文铎), Synthesis and Microstructure of AlNp/Al Nanocomposite(AlNp/Al 纳米复合材料的制备及结构研究), *Chinese Science Bulletin(科学通报)*, **43**(6), 642(1998)
- 4 S.S.Xie(解思深), Y.B.Li(李玉宝), The Novel Nanotubes(神奇的碳纳米管), *Chinese Science(科学)*, **51**(5), 7(1999)
- 5 E.W.Wong, P.E.Sheehan, C.M.Lieber, Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes, *Science*, **277**(5334), 1971(1997)
- 6 M.M.J.Treacy, T.W.Ebbesen and J.M.Gibson, Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes, *Nature*, **381**(6584), 678(1996)
- 7 M.R.Falvo, G.J.Clary, R.M.Taylor II, V.Chi, F.P.Brooks. Jr, S.Washburn and R.Superfine, Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain, *Nature*, **389**(6651), 582(1997)
- 8 J.P.Salvetat, G.A.D.Briggs, J.M.Bonard, R.R.Bacsa, A.J.Kulik, T.Stockli, N.A.Burnham, L.Forro, Elastic and Shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes, *Phys.Rev.Lett.*, **82**(5), 944(1999)
- 9 Y.B.Li(李玉宝), The Research of CNTs/metal Composites Synthesized by Rapidly Solidification (快速凝固碳纳米管 / 金属基复合材料的研究), Ph.D. Thesis(博士学位论文), Tsing hua University(清华大学), (1999)
- 10 J.Sandler, M.S.P.Shaffer, T.Prasse, W.Bauhofer, K.Schulte, A.H.Windle, Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties, *Polymer*, **40**(21), 5967(1999)
- 11 O.Lourie, H.D.Wagner, Evidence of stress transfer and formation of fracture clusters in carbon nanotube based composites, *Composites Sci. Technol.*, **59**(7), 975(1999)
- 12 T.Kuzumaki, K.Miyazawa, H.Ichinose, K.Ito, Processing of carbon nanotube reinforced aluminum composite, *J.Mater.Res.*, **13**(9), 2445(1998)
- 13 S.R.Dong, J.P.Tu, X.B.Zhang, An investigation of the sliding wear behavior of Cu-matrix composite reinforced by carbon nanotubes, *Materials Sciences and Engineering A*, **A313**(1/2), 83(2001)
- 14 R.Z.Ma, J.Wu, B.O.Wei, J.Liang, D.H.Wu, Processing and properties of carbon nanotubes-nano-SiC ceramic, *J.Mater.Sci.*, **33**(21), 5243(1998)
- 15 E.Flahaut, A.Peigney, Ch.Laurent, Ch.Marliere, F.Chastel and A.Rousset, Carbon nanotube-metal-oxide nanocomposites: microstructure, electrical conductivity and mechanical properties, *Acta mater.*, **48**(14), 3803(2000)
- 16 S.W.Zhu(朱绍文), Z.J.Jia(贾志杰), Research Actualities of Carbon Nanotube and Its Application(碳纳米管及其应用的研究现状), *Journal of Functional Materials(功能材料)*, **31**(2), 119(2000)
- 17 X.K.Sun, H.T.Cong, M.Sun and M.C.Yang, Preparation and mechanical properties of highly densified nanocrystalline Al, *Metallurgical and materials transactions A*, **31**(3A), 1017(2000)
- 18 C.Liu, H.T.Cong, F.Li, P.H.Tan, H.M.Cheng, K.Lu, Semi-continuous synthesis of single-walled carbon nanotubes by a hydrogen arc discharge method, *Carbon*, **37**(11), 1(1999)
- 19 P.X.Hou, C.Liu, Y.Tong, S.T.Xu, M.Liu, H.M.Cheng, Purification of single-walled carbon nanotubes synthesized by the hydrogen arc-discharge method, *J.Mater.Res.*, **16**(9), 2526(2001)