2017年1月 January 2017

文章编号: 1004-0609(2017)-01-112-06

旋转摩擦挤压加工 CNTs/Al 复合材料的 线材组织和性能



刘奋成^{1,2},熊其平¹,钱 涛¹,刘 强²,邢 丽¹,柯黎明¹

(1. 南昌航空大学 轻合金加工科学与技术国防重点学科实验室, 南昌 330063;2. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘 要:采用旋转摩擦挤压加工方法制备体积分数分别为 0、3.8%、4.5%和 5.3%(体积分数)的碳纳米管增强铝基 复合材料线材,进行复合材料线材显微组织观察和力学、电学性能分析。结果表明:经旋转摩擦挤压后,复合材 料线材的晶粒较搅拌摩擦加工试样有所拉长和长大,但仍为超细晶结构;复合材料线材中的碳纳米管沿着挤压方 向呈取向排列均匀分布于铝基体中。随着碳纳米管体积分数的增加,复合材料线材的显微硬度、抗拉强度以及电 阻率均逐渐增加,且均高于同 CNTs 体积分数的搅拌摩擦加工块体复合材料试样,但塑性有所降低。

关键词: 旋转摩擦挤压; 碳纳米管; CNTs/Al 复合材料

中图分类号: TB331 文献标志码: A

铝基复合材料具有密度小,耐腐蚀和加工性能好 等优点^[1],纳米相增强铝基复合材料是近年迅速发展 起来的一种新型材料,表现出优异的物理性能和力学 性能^[2-3]。在所有纳米增强相中,碳纳米管(Carbon nanotube, CNTs)自 1991 年被 IIJIMA^[4]发现以来一直 被人们广泛关注,凭借其具有的优良的物理和化学等 特性成为复合材料的理想增强相。然而,在传统的复 合材料制备技术中,例如真空吸铸法、粉末冶金烧结 法、热压法、分子水平方法和无压渗透法等^[5-9],CNTs 高的比表面积使得其在与基体金属的复合过程中极易 团聚,加之 CNTs 与不同基体金属的浸润性差异大等 问题造成 CNTs 在金属基体中的分散很难均匀,且界 面结构复杂,这在一定程度上限制了 CNTs 增强金属 基复合材料性能的进一步提高。

相比于上述方法,搅拌摩擦加工(Friction stir processing, FSP)技术在块体复合材料的制备中也得到 了应用^[10-11],其过程工艺简单,能够实现大体积分数 的 CNTs 增强铝基复合材料的快速制备。例如研究人 员^[12-13]采用 FSP 制备 CNTs 增强铝基复合材料,获得 了成形性、分散均匀性好的 CNTs 增强铝基复合材料。 LIU 等^[14]将粉末冶金技术与 FSP 技术结合起来,实现 了 CNT/2009Al 复合材料的制备,证明 CNTs 的加入 有效提高了材料强度,并对材料的高温力学性能产生 了影响。但是,FSP 方法存在只能在平板材料上进行 加工、加工效率低的问题,且在复合材料制备过程中 基体金属材料的利用率低。旋转摩擦挤压(Rotational friction extrusion processing, RFEP)方法是在 FSP 技术 的基础上发展起来的新的复合材料制备技术,它可以 针对粉末材料、棒状材料、板状材料等进行加工,可 以实现金属材料与增强相材料的一次成形,也可以对 已有的复合材料进行二次加工,获得具有特点组织结 构和宏观形貌的复合材料。RFEP 技术已在铝基复合 材料线材的快速制备中获得了应用^[15]。

本文作者首先采用 FSP 方法制备 CNTs/Al 复合材 料块体,初步将碳纳米管均匀的分散在铝基体中,再 结合 RFEP 方法将 CNTs/Al 块体材料加工成线材,通 过 RFEP 中金属的塑性流动带动其中已经均布的 CNTs 定向流动,获得具有取向排列的 CNTs 增强铝基 复合材料线材,并对 CNTs/Al 复合材料块体和线材的 显微硬度、拉伸性能及电阻率等进行了对比分析。为 研究碳纳米管增强铝基复合材料提供理论支持及试验 依据并为铝基复合材料基础性应用研究奠定基础。

收稿日期: 2014-11-04; 修订日期: 2016-12-05

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51565041,51364037);江西省高等学校科技落地计划项目(KJLD12074);江西省教育厅科研项目(GJJ150710); 先进镁基材料山西省重点实验室(太原理工大学)开放课题

通信作者: 刘奋成, 副教授, 博士; 电话: 0791-83863028; E-mail: fencheng999@163.com

1 实验

实验用碳纳米管为深圳纳米港有限公司提供的多 壁碳纳米管,管壁外径为 10~20 nm,长度为 5~15 μm, 纯度大于 97%(质量分数)。实验采用工业纯铝 1060 板 材作为基材,尺寸为 300 mm×110 mm×6 mm。图 1 给出了实验中所用碳纳米管的形貌。所用纯铝 1060 的化学成分(质量分数,%)为:0.25Si,0.35Fe,0.03Mg, 0.03Ti,0.05Zn,0.03Mn,0.05Cu,余量为铝。

首先采用 FSP 方法制备 CNTs/Al 复合材料块体材料。在 1060 铝板中间位置钻孔,将碳纳米管填充在小孔内,通过改变孔径的大小来改变碳纳米管的含量。 试验采用 FSP 设备为 X53K 型铣床改造的搅拌摩擦加工设备,FSP 过程如文献[15]所述。搅拌头的倾角为2°, 搅拌头的旋转速度为 950 r/min,搅拌头的进给速度为 23.5 mm/min。所加工的块体复合材料中所含 CNTs 体积分数分别为 0、3.8%、4.5%和 5.3%。

采用线切割从 FSP 后的 CNTs/Al 块体复合材料中 心复合区切取一定直径的圆形试样,并将其装入自行 设计的 RREP 模具型腔中进行复合材料线材制备。通 过挤压型腔高速旋转,挤压型腔中的铝基复合材料与 具有特定形状的挤压轴前端挤压头摩擦产热。当温度 达到金属的塑化温度时,挤压轴以一定的速度向上运 动,塑化的金属从挤压头中间的模孔挤出,从而得到 直径为 6 mm 的复合材料线材。本试验中挤压型腔的 旋转速度为 950 r/min,挤压轴的挤压速度为 8 mm/min,挤压比为 56.25。

同样采用线切割从 FSP 和 RFEP 后的 CNTs/Al 复合材料块体材料和线材上截取试样进行组织观察和力



图 1 碳纳米管 TEM 像 Fig. 1 TEM image of carbon nanotubes

学性能测试。采用 Tecnai G2 F30 型场发射透射电子显 微镜(TEM)和 FEI QUANTA200 型场发射扫描电子显 微镜(SEM)对复合材料组织进行分析,为观察 CNTs 在基体金属中的分布情况,采用金相试样深度腐蚀后 SEM 观察的方法。采用 HVS-1000 型维氏硬度计测量 复合材料的显微硬度,其中块体材料测试时测试位置 位于复合区域横截面中心水平位置,复合材料线材测 试时沿试样轴线纵截面中心轴线方向。以一定间距测 量多各点。所用载荷为 0.49 N,载荷保持时间为 10 s。 采用 WDS-100 型材料试验机测量复合材料拉伸强 度,所加工试样为哑铃型棒状试样,平行段直径4mm, 长度 20 mm。用扫描电子显微镜(SEM)对拉伸断裂试 样进行断口分析。复合材料的电阻率在 Model-9 型综 合物性测量系统(PPMS)上进行测试,试样尺寸为 2 mm×2 mm×8 mm,测试温度为 298 K,每个样品选 取5个点分别测试,最后取5个测试点的平均值作为 该样品电阻率的最终值。

2 结果与讨论

2.1 CNTs/Al 复合材料线材的显微组织

图 2 所示为 FSP 和 RFEP 法制备的 CNTs 体积分数为 5.3%的铝基复合材料块体和线材的显微组织照片。从图 2 中可见,FSP 制备的复合材料块体材料晶粒组织呈均匀、等轴的再结晶组织特征。这是由于 FSP 过程中搅拌针对铝基体有连续的剪切、挤压、破碎作用使晶粒得到细化;加之搅拌区金属在搅拌针作用力和摩擦热共同作用下发生了动态再结晶,使搅拌区尺寸进一步减小,形成了纳米级的超细晶粒。比较可见,图 2(b)所示 RFEP 法制备的复合材料线材中的晶粒有明显的被拉长和长大现象,最大尺寸达到 300~400 nm,仍然为纳米级晶粒。由于 RFEP 过程中所采用的实验参数以保证塑化后的材料有良好的塑性为前提,旋转速度较快而挤压速度较低,因此,整个过程中摩擦产生的热量较多,材料温度高,再结晶过程充分,且部分晶粒同时发生了晶粒的进一步粗化。

图 3 所示为复合材料线材 CNTs 的分布形态。从 图 3 中可以看出,复合材料线材中的 CNTs 无明显缠 结现象,并且部分 CNTs 沿着挤压方向取向排列。在 旋转摩擦挤压过程中,挤压头对块体复合材料进行进 一步摩擦加工,此过程可使 CNTs 更均匀地分散在铝 基体中;同时,挤压头与复合材料块体的摩擦产热使 金属达到塑化状态,并在挤压轴向上运动时产生的顶 锻力的作用下塑化的金属发生塑性流动,带动其中的



图 2 5.3%CNTs/Al 复合材料块体和线材的 TEM 像 Fig. 2 TEM images of FSP block like sample (a) and RFEP wire like sample (b) of 5.3% CNTs/Al composite





CNTs 向着唯一出口即挤压头中间的出口定向流动。 此过程的连续进行可在一定程度上实现部分 CNTs 在 基体金属中的取向排列。

2.2 CNTs/Al 复合材料线材的力学性能

图 4 所示为 FSP 和 RFEP 制备的复合材料块状试 样和线材显微硬度分布图。从图 4 中看出, FSP 块体 复合材料复合区的显微硬度以及复合材料线材纵截面的显微硬度均随着 CNTs 含量的增加而增加。CNTs 含量为 5.3%时, CNTs/Al 复合材料线材平均显微硬度 为 64.0 HV,较块体复合材料复合区的平均显微硬度 略有提高。但是从二者硬度分布曲线来看,块体复合材料复合区的显微硬度波动较明显,且随着 CNTs 量的增加,波动愈加剧烈;同时,发现越靠近复合区边缘显微硬度增加,这说明此区域可能存在 CNTs 的局部团聚现象。而复合材料线材纵截面的显微硬度无明显波动现象,这说明复合材料经过旋转摩擦挤压后,CNTs 在铝基体中的分布均匀性得到进一步改善,CNTs 团聚现象有所减小,分布更均匀。



图 4 CNTs/Al 复合材料块体和线材的显微硬度分布 Fig. 4 Microhardness distribution curves of FSP composite block (a) and RFEP composite wire (b) containing different volume fractions of CNTs

图5所示为不同CNTs含量CNTs/Al复合材料FSP 块体材料和 RFEP 线材室温拉伸测试结果。由图5中 可以看出,随着CNTs含量的增加复合材料线材的抗 拉强度呈逐渐增加的趋势,且CNTs含量相同时,RFEP 线材试样的抗拉强度均高于FSP 块体复合材料试样 的。以CNTs含量为5.3%试样为例,RFEP 复合材料 线材的拉伸强度为196.5MPa,较FSP 同体积分数 CNTs 增强块体复合材料的抗拉强度提高了 13.4%。分析认为经过 RFEP 后复合材料线材中的 CNTs 分布更均匀,并且部分 CNTs 沿着挤压方向取向排列,具有取向排列的这部分 CNTs 可更有效的承担载荷,且经过 RFEP 的再次加工,在热和力的共同作用下,CNTs 与基体 Al 的界面变得更加牢固,这都有利于复合材料线材的拉伸强度的提高。同时可见,RFEP 线材的伸长率随着 CNTs 含量的增加逐渐减小,且 CNTs 含量相同时,RFEP 线材试样的伸长率低于 FSP 块体复合材料试样。这说明,在 FSP 和 RFEP 双重作用导致的超细晶晶粒结构以及 CNTs 的强化作用条件下,材料的强度得到提高的同时,材料的塑性下降很大。



图 5 不同 CNTs 含量 CNTs/Al 复合材料拉伸性能 Fig. 5 Tensile properties of CNTs/Al composite containing different volume fractions of CNTs

需要指出的是,通常影响 CNTS 增强金属复合材 料性能的因素有很多,如团聚、细晶强化、界面状况 等,一般随含量的增加 CNTS 团聚的机率加大,而本 研究中两种方法得到的材料,其力学性能都随增强相 的增加,性能得到加强,这说明在本实验所添加的体 积分数内 CNTs 借助搅强烈的塑化金属流动作用克服 了团聚等问题,实现了增强相在基体金属中的均匀分 布,这与 LIU 等^[14]的研究结果一致。另外,图2显示 RFEP 法制备的相同体积分数 CNTs 增强铝基复合材 料的晶粒尺寸明显大于 FSP 法制备试样,而图 5 所示 的室温拉伸性能数据显示前者的抗拉强度高于后者 的,即本实验中制备的超细晶复合材料的抗拉强度表 现出随晶粒尺寸增大而减小的反 Hall-Petch 关系^[16]。

对 CNTs 含量为 5.3%(体积分数)的 FSP 块体复合 材料和 RFEP 复合材料线材室温拉伸试样断口进行观 察,发现 FSP 块体复合材料和 RFEP 复合材料线材的 断口表面均分布有韧窝,这表明铝基复合材料的断裂 方式主要以韧性断裂为主。对韧窝高倍观察发现,在 FSP 复合材料试样断口韧窝中存在 CNTs,且在 FSP 块体复合材料较大韧窝中发现团聚状 CNTs,且部分 CNTs 存在明显的拔出痕迹,如图 6(a)所示;在 RFEP 复合材料线材试样断口韧窝深处很少发现大量 CNTs 的团聚现象,大部分 CNTs 嵌在铝基体中,未发现明 显的韧窝中的 CNTs 被拔的痕迹,如图 6(b)所示。这 表明经过 RFEP 后复合材料线材中的 CNTs 与铝基体 结合的更好,对铝基复合材料的力学性能提高有着重 要的影响。



图 6 CNTs/Al 复合材料的室温拉伸断口形貌 Fig. 6 Fracture surface morphologies of CNTs/Al composite samples: (a) FSP composite block; (b) RFEP composite wire

2.3 CNTs/Al 复合材料线材的电学性能

图 7 所示为 FSP 体块复合材料和 RFEP 复合材料 线材的室温电阻率随 CNTs 含量变化曲线。测试结果 表明,随着 CNTs 含量的增加,FSP 复合材料块体和 RFEP 复合材料线材的电阻率均呈现逐渐增加的趋势, 且在相同 CNTs 体积分数下,RFEP 复合材料线材的电 阻率低于 FSP 复合材料块体的电阻率,这表明 RFEP 加工后材料的电阻率得到了降低,例如 CNTs 含量为 5.3%时,RFEP 复合材料线材的电阻率为 4.381×10⁻⁸ Ω·m,较同 CNTs 体积分数 FSP 块体复合材料的电阻

率下降了约35%。但从测试结果看,二者均高于母材 纯铝的电阻率(2.99×10⁻⁸ Ω·m), 这说明通过 FSP 和 RFEP 将 CNTs 加入到纯铝基体中后, 复合材料的导电 性能并未得到提高。分析认为,虽然文献报道 CNTs 具有良好的导电性(电阻率在 0.34×10⁻⁸~1.00×10⁻⁸ Ω·m^[17-18]),但是考虑到 CNTs 分导体型和半导体型, 本文作者采用的 CNTs 未经特殊工艺处理^[19-20],可能 其导电性未达到良导体的水平, 且随着 CNTs 的加入 及含量的增加,加之 FSP 和 RFEP 过程造成的超细晶 粒晶界的存在,复合材料的几何界面增加,这将加剧 自由电子的散射,所以复合材料的电阻率随着 CNTs 含量的增加而增大。同时,由于 RFEP 复合材料线材 中 CNTs 分布较均匀且部分沿挤压方向取向排列, CNTs 与基体界面对电子运动影响较小,加之 RFEP 复合材料线材的致密度的提高,从而使得 RFEP 复合 材料线材的导电性能较优于块体复合材料的导电性 能。



图 7 CNTs/Al 复合材料的电阻率随 CNTs 含量变化曲线 Fig. 7 Resistivity curves of CNTs/Al composite samples with different contents of CNTs

3 结论

1) 旋转摩擦挤压方法可用于制备 CNTs 增强 Al 基复合材料线材,可以实现 CNTs 更均匀分布,并实 现部分 CNTs 沿着挤压方向取向排列。

2) 随着 CNTs 含量的增加,旋转摩擦挤压复合材 料线材的显微硬度和抗拉强度均明显增加,并且高于 同体积分数的搅拌摩擦加工块体复合材料硬度和抗拉 强度。

3) 旋转摩擦挤压复合材料线材导电性能优于同 CNTs 体积分数的搅拌摩擦加工块体复合材料的,且 随着 CNTs 含量的增加, 复合材料电阻率均逐渐增加。

REFERENCES

- 白 芸, 韩恩厚, 谭若兵, 毕敬. 铝基复合材料性能的研究现状[J]. 材料保护, 2003, 36(9): 5-8.
 BAI Yun, HAN En-hou, TAN Ruo-bing, BI Jing. Research on properties of aluminum matrix composites[J]. Materials Protection, 2003, 36(9): 5-8.
- [2] 贺春林,王建明,于文馨,才庆魁,何凤鸣,孙旭东. 纳米
 SiC 颗粒增强铝基复合材料的结构与拉伸行为[J],稀有金属
 材料与工程, 2006, 35(2): 156-160.
 HE Chun-lin, WANG Jian-ming, YU Wen-xin, CAI Qing-kui,
 HE Feng-ming, SUN Xü-dong. Tensile properties of SiC
 nanoparticle reinforced pure aluminum matrix composite[J].
 Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(2): 156-160.
- [3] 黄永攀,李道火,黄 伟. 纳米碳管增强纯铝基复合材料的 制备及性能[J]. 材料与表面处理, 2004, 33(12): 48-49.
 HUANG Yong-pan, LI Dao-huo, HUANG Wei. Preparation and property of pure AM C reinforced by CNTs[J]. New Technology and New Art, 2004, 33(12): 48-49.
- [4] IIJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(1): 56–58.
- [5] LI Q Q, ROTTMAIR C A, SINGER R F. CNT reinforced light metal composites produced by melt stirring and by high pressure die casting[J]. Composites Science and Technology, 2010, 70(16): 2242–2247.
- [6] ESAWI A M K, MORSI K, SAYED A, SAYED A, GAWAD A A. Fabrication and properties of dispersed carbon nanotube-aluminum composites[J]. Materials Science and Engineering A, 2009, 508(1/2): 167–173.
- [7] KWON H S, ESTILI M, TAKAGI K, MIYAZAKI T, KAWASAKI A. Combination of hot extrusion and spark plasma sintering for producing carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites[J]. Carbon, 2009, 47: 570–577.
- [8] CHA S I, KIM K T, LEE K H, MO C B, HONG S H. Strengthening and toughening of carbon nanotube reinforced alumina nanocomposite fabricated by molecular level mixing process[J]. Scripta Materialia, 2005, 53(7): 793–797.
- [9] CAI A H, XIONG X, LIU Y, AN W K, ZHOU G J, LOU Y, LI T L, LI X S. A Cu-based bulk amorphous alloy composite reinforced by carbon nanotube[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(9): 2191–2197.
- [10] MISHRA R S, MA Z Y, CHARIT I. Friction stir processing: a novel technique for fabrication of surface composite[J]. Materials Science and Engineering A, 2002, 341(1/2): 307–313.
- [11] WANG W, SHI Q Y, LI P, LI H K, LI T. A novel way to produce bulk SiCp reinforced aluminum metal matrix composites by friction stir processing[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209(4): 2099–2103.

- [12] LIU Q, KE L, LIU F C, HUANG C P, XING L. Microstructure and mechanical property of multi-walled carbon nanotubes reinforced aluminum matrix composites fabricated by friction stir processing[J]. Materials and Design, 2013, 45: 342–348.
- [13] 林毛古,徐卫平,柯黎明,刘强.旋转摩擦挤压制备 MWCNTs/Al复合材料的界面微观结构[J].中国有色金属学 报,2015,25(1):98-102.
 LIN Mao-gu, XÜ Wei-ping, KE Li-ming, LIU Qiang. Interface microstructures of MWCNTs/Al composites prepared by rotational friction extrusion[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(1): 98-102.
- [14] LIU Z Y, XIAO B L, WANG W G, MA Z Y. Singly dispersed carbon nanotube/aluminum composites fabricated by powder metallurgy combined with friction stir processing[J]. Carbon, 2012, 50(5): 1843–1852.
- [15] XIONG Q P, KE L M, LIU FC, LIU Q, CHEN X L. Preparation and mechanical property of MWNTs/Al composite wires by rotational friction extrusion processing[J]. Advanced Materials Research, 2014, 833: 261–265.
- [16] YAMAKOV V, WOLF D, PHILLPOT S R, MUKHERJEE A K,

GLEITER H. Deformation mechanism map for nanocrystalline metals by molecular- dynamics simulation[J]. Nature Materials, 2004, 3: 43–47.

- [17] THESS A, LEE R, NIKOLAVE P, DAI H. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes[J]. Science, 1996, 273(5274): 483–487.
- [18] ELETSKS A V. Carbon nanotubes[J]. Physics-Uspekis, 1997, 40(9): 899–924.
- [19] 石国娴,徐学诚. 卤素掺杂对多壁碳纳米管导电性能的影响
 [J]. 华东师范大学学报, 2013(6): 120-126.
 SHI Xuo-xian, XU Xue-cheng. Influence of electrical conductivity of multi-walled carbon nanotubes by halogen-deping[J]. Journal of East China Normal University, 2013(6): 120-126.
- [20] LI Q H, ZHOU Q H, DENG D, YU Q Z, GU L, GONG K D, XU K H. Enhanced thermal and electrical properties of poly (D,L-lactide)/ multi-walled carbon nanotubes composites by in-situ polymerization[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(5): 1421–1427.

Microstructures and properties of CNTs/Al matrix composites prepared by rotational friction extruded processing

LIU Fen-cheng^{1, 2}, XIONG Qi-ping¹, QIAN tao¹, LIU Qiang², XING Li¹, KE Li-ming¹

(1. National Defense Key Disciplines Laboratory of Light Alloy Processing Science and Technology,

Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China;

2. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstrate: Carbon nanotubes (CNTs) reinforced aluminum matrix composite wires containing 0, 3.8%, 4.5% and 5.3% CNTs (volume fraction) were prepared by rotational friction extruded processing (RFEP). The microstructures, mechanical property and electric property were characterized by scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. The results show that the grains of composite wires are elongated and grow after RFEP, but the grain size is still remained in extra fine scale. CNTs are homogenously distributed in the aluminum matrix, and some CNTs are orientational aligned along the extrusion direction in the composites. With the content of the CNTs increasing, the microhardness, tensile strength and electrical resistivity increase, respectively, and all of these are higher than those of FSP composite blocks.

Key words: rotational friction extruded processing; carbon nanotube; CNTs /Al composite

Received date: 2014-11-04; Accepted date: 2016-12-05

Foundation item: Projects(51565041, 51201087) supported by National Natural Science Foundation of China; Project (KJLD12074) supported by the Landed Plan of Science and Technology in Colleges and Universities of Jiangxi Province, China; Project(GJJ150710) supported by the Project of Education Department of Jiangxi Province, China; Project supported by the Open Project of Shanxi Key Laboratory of Advanced Magnesium-based Materials (Taiyuan University of Technology), China

Corresponding author: LIU Fen-cheng; Tel: +86-791-83863028; E-mail: fencheng999@163.com