文章编号:1004-0609(2010)02-0189-06

钟罩浸块铸造法制备的 CNTs/AZ31 镁基复合材料的力学性能

徐 强,曾效舒,周国华

(南昌大学 机电工程学院, 南昌 330031)

摘 要:将AI粉、Zn粉、碳纳米管(CNTs)混合料按照质量比为3:1:X(X=0,0.5,1.0,1.5)压块,并用钟罩压入法 将这些预先制备的压块加入到合金熔体中制备AZ31/CNTs复合材料。测试该复合材料的力学性能,利用扫描电子 显微镜(SEM)、能谱分析仪(EDS)、X射线衍射仪和光学显微镜对AZ31/CNTs复合材料的金相试样、断口形貌进行 表征和分析。结果表明:钟罩压块法可以有效地将碳纳米管分散到镁合金熔体中;CNTs对AZ31镁合金的力学性 能有较强的增强效果,与本研究中的铸造AZ31合金相比,AZ31/CNTs复合材料的最大抗拉强度和伸长率分别提高 41.3%和119.4%,弹性模量和显微硬度分别提高67.8%和66.9%;CNTs对AZ31镁合金基体晶粒的细化作用显著, 与镁基体界面结合较好;复合材料试样断口形貌由韧窝和撕裂棱组成,呈现准解理断裂特征。 关键词:AZ31 镁合金;碳纳米管;预制块;复合材料;力学性能 中图分类号:TG146.2+2;TB333

文献标识码:A

Mechanical properties of CNTs/AZ31 composites prepared by adding CNTs block with plunger

XU Qiang, ZENG Xiao-shu, ZHOU Guo-hua

(School of Mechatronics Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: Precast blocks were prepared with powders of Al, Zn and carbon nanotubes with mass ratio of 3:1:X(X=0, 0.5, 0.5)1.0, 1.5), and then the carbon nanotubes AZ31 composites were produced by immersing the precast block into the alloy melt by adding CNTs block with plunger. The mechanical properties of the as-cast AZ31 alloy based composites (AZ31/CNTs) were tested and their microstructures and fracture morphology were observed by metalloscopy, scanning electron microscopy (SEM), energy depressive spectroscopy (EDS) and X-ray diffractometry. The results show that the CNTs are dispersed effectively by bell jar immersing precast block casting. The maximal tensile strength and the elongation of the AZ31/CNTs composites are enhanced by 41.3% and 119.4%, respectively, and the elastic modulus and micro-hardness are also raised by 67.8% and 66.9%, respectively, when compared with those of the as-cast AZ31 Mg alloys. The CNTs can greatly refine the grains of the composites, playing a good role in reinforcing the matrixes of AZ31 Mg alloy. The fracture sections of the composites mainly consist of dimples and prisms, which demonstrates quasicleavage fracture modes.

Key words: AZ31 Mg alloy; carbon nanotubes; precast block; composite; mechanical properties

金属镁及其合金是迄今在工程应用中最轻的结构 材料。常规镁合金比铝合金轻 30%~50%,比钢铁轻 70% 以上,在实际应用中可大幅减轻结构件质量^[1]。 但镁合金存在绝对强度低、组织较软和高温性能较差 等弱点,使得镁合金仅能用来制造壳类等不能承受较 大载荷的零件。而镁基复合材料具有更高的比强度、 比刚度。同时还可能具有较好的耐磨性和耐高温性能。 与镁合金相比,镁基复合材料具有更大的潜在应用前 景,在航天航空、军事和汽车等行业中已获得了较广 泛的应用,越来越受到人们的关注^[2-3]。开发镁基复合

基金项目: 江西省科技厅攻关项目(z02727)

收稿日期:2009-03-06;修订日期:2009-09-10

通信作者:曾效舒,教授,博士;电话:13979138023;E-mail:zengxiaoshu@21cn.com

材料已被看作是一种能提高镁合金力学性能的有效途 径。迄今为止,研究较多的镁基复合材料的增强相材 料主要有 SiC 颗粒和晶须、Al₂O₃ 颗粒、短纤维、TiC 颗粒和石墨纤维等,但研究发现^[4-6]、复合材料中往往 存在微米级增强相断裂以及与基体间界面失效等缺 点。而相对于微米级的增强相、碳纳米管拥有更小的 密度,更大的长径比,更高的强度、韧性和弹性模量, 理论上是改善基体材料力学性能最理想的纳米增强材 料^[5-7]。碳纳米管增强金属基复合材料的研究才刚刚 起步, 成功制备碳纳米管增强金属基复合材料必须同 时解决碳纳米管的分散性以及与熔融金属的界面反应 这两大核心问题。研究表明^[8-11],碳纳米管在高达 2 700 K 的真空状态和 983 K 的铝液条件下的稳定性 良好、并且在基体材料中分散均匀。但在目前镁基复 合材料的制备工艺条件下,有关碳纳米管增强镁基复 合材料的报道较少[12-14]。

本文作者通过钟罩浸块铸造法制备了 CNTs/AZ31 复合材料,并测试常温下复合材料的铸态力学性能及 碳纳米管加入量对复合材料铸态力学性能的影响。利 用扫描电子显微镜对 CNTs/AZ31 复合材料进行铸态 断口形貌观察及能谱分析,为开发碳纳米管增强镁基 复合材料提供参考。

1 实验

1.1 实验材料

基体材料选用 AZ31 镁合金,其化学成分如表 1 所列^[4]。实验按表 1 自行配置 AZ31 合金,原材料纯 度(质量分数)分别如下:镁锭 99.6%、铝粉 99.99%、 锌粉 99.96%、锰粒 99.9%。增强材料选用 CVD 法制 备的一维多壁碳纳米管(MWCNTs),由南昌大学太阳 纳米技术有限公司提供,碳纳米管提纯后的 TEM 像 如图 1 所示。由图 1 可知,碳纳米管管壁洁净,直径 为 10~30 nm,长度为 1~5 μm,纯度 90%。为了增加 碳纳米管的密度和改善碳纳米管的表面润湿性,使其 在搅拌过程中能更好地分散在镁基体中,并与镁基体 界面结合更紧密,对提纯后的的碳纳米管进行了化学 包覆镍处理,其透视电镜形貌如图 2 所示。

表1 AZ31 合金的化学成分^[4]

 Table 1 Chemical composition of AZ31 alloy(mass fraction, %)^[4]

Al	Mn	Zn	Ca	Ni	Fe	Si	Mg
2.5-3.5	0.15-0.5	0.6-1.4	0.05	0.005	0.005	0.1	Bal.



图 1 多壁碳纳米管的 TEM 像

Fig.1 TEM image of pure MWCNTs



图 2 镀镍多壁碳纳米管的 TEM 像

Fig.2 TEM image of nickel plating MWCNTs

1.2 预制块成型工艺

首先配好质量比为 3:1:X(X=0,0.5,1.0,1.5)的 A1 粉、Zn 粉和碳纳米管的混合料,加入少量硬脂酸 作为粘结剂(硬脂酸的含量在 5%~8%),然后将各配比 粉末混合后在球磨机内球磨 20 min 左右取出,在模具 内腔温度为 76 的环境下热压成形,制成大小为 d30 mm × 5 mm 的不同配比预制块。采用 A1 粉、Zn 粉混 合碳纳米管制备预制块,与只用碳纳米管制备预制块 相比,由于 A1 和 Zn 的密度大于 Mg 的密度,相当于 增加了碳纳米管的含量,使得其能在熔炼过程中,更 好地浸入熔体中,达到复合的效果。

1.3 复合材料制备工艺

在氩气保护下采用钟罩浸块法制备碳镁合金/纳 米管复合材料,具体工艺过程如下:首先在氩气保护 下,在 690~700 温度下在 5 kg 坩埚电阻炉中先把 镁锭及锰粒进行熔炼处理,并加入 0.5%~1.5%的 RJ-2 熔剂起精炼和覆盖作用;完全熔为液态后,将烘干好 的预制块加入到镁熔体中,并采用钟罩将其压入熔体 中,并不断搅拌分散,炉料全部熔清后加入 0.5%~0.8% 的六氯乙烷对镁熔体进行精炼变质处理,静置后,在 650~660 ,采用真空吸铸法制得试样。

1.4 测试方法

在室温条件下,利用 CSS-55100 型电子万能材料 试验机测试复合材料铸态力学性能,拉伸速率为 1 mm/min。试样经磨制、抛光,并用酒精-5%硝酸(质 量分数)腐蚀后在 XJG-05型金相显微镜下进行组织观 察。用 HXS-1000AK 显微硬度计测试复合材料的显微 硬度,载荷为1N,加载时间为10s。利用 Quanta200 环境扫描电子显微镜进行试样断口形貌观察和能谱分 析。实验中所有数据都采用5次测试的平均值。

2 结果与讨论

CNTs 加入量对 CNTs/AZ31 复合材料显微组织 的影响

图 3 所示为 AZ31 镁合金和 AZ31/CNTs 复合材料的铸态金相组织。由图 3 可知,随着 CNTs 的加入,

晶粒明显细化。碳纳米管对基体组织的细化机制主要 有以下两点^[15]: 1) 碳纳米管作为纳米级增强相的引入, 形成了巨大的微观界面区域,包括增强相与增强相之 间、基体与增强相之间的界面,这些界面提供了较多 优先形核的位置,在材料凝固过程中 *a*-Mg 固溶体在 这些界面区域非均质形核,大幅提高形核率;2) 丝状 的碳纳米管相互连接阻碍初生相界面移动,延迟晶粒 长大;并且随着碳纳米管含量的增加,形核位置越多, 对相界面的阻力也越大。

由图 3 还可明显观察到 CNTs/ AZ31 复合材料试 样的晶界比 AZ31 合金的晶界要宽,离异共晶 β-Al₁₂Mg₁₇ 相呈点状分布,黑色二次 β-Al₁₂Mg₁₇ 相增 多。在 AZ31 合金的凝固过程中初生 α-Mg 相在碳纳 米管上形核并长大。随着晶粒继续长大,CNTs 被推 移到相界面,并与其它长大的晶粒相接触。此时在晶 界处残余熔体的铝含量达到共晶成分,当熔体温度达 到共晶温度时,发生共晶转变。而在共晶转变过程中 处于晶界的 CNTs 作为共晶相 α-Mg 的形核基底优先 使共晶 α-Mg 长大,从而造成晶界处离异共晶形成。

图 4 所示为 AZ31 及 ZA31-1.0%CNTs(质量分数) 复合材料的 XRD 谱。由图 4 可知,共晶 α -Mg 长大, β -Al₁₂Mg₁₇相增多,当加入 CNTs 后,两物相的 XRD 谱强度也增强。大部分碳纳米管分布在晶界处的离异 共晶 β -Al₁₂Mg₁₇相和二次 β -Al₁₂Mg₁₇相中,对晶界和





Fig.3 As-cast metallographs of AZ31 Mg alloy and CNTs /AZ31 composites: (a) AZ31 Mg alloy; (b) AZ31-0.5%CNTs composites; (c) AZ31-1.0%CNTs composites; (d) AZ31- 1.5%CNTs composites



图 4 AZ31 镁合金及 AZ31-1.0%CNTs 复合材料的 XRD 谱 Fig.4 XRD patterns of AZ31 Mg alloy (a) and AZ31-1.0%CNTs composites (b)

晶粒之间起相互搭接和强化作用。

当碳纳米管加入量过多时,由于表面效应,会在 基体中偏聚,相互缠绕,分散不均匀(见图 5),从而导 致复合材料的力学性能下降。

2.2 CNTs 加入量对 CNTs/AZ31 复合材料铸态力学 性能的影响

图 6(a)所示为 CNTs 加入量对 AZ31 镁合金抗拉强 度和显微硬度的影响。由图 6(a)可知,随着 CNTs 的 加入,相对于基体 AZ31 镁合金而言,CNTs/AZ31 复 合材料的抗拉强度显著提高,并在加入量为 1.0%时, 达到 240.56 MPa,相比基体其抗拉强度提高了 41.3%; 但当加入量为 1.5%时,复合材料的抗拉强度有所下 降,但仍然高于 AZ31 镁合金的抗拉强度。抗拉强度 的提高是晶粒细化、增强相和界面对位错运动的阻碍 作用、强界面结合基础上的载荷转移能力三者综合的 结果^[15]。由于碳纳米管作为纳米级增强相能较为均匀 地分布于基体中,对晶粒和晶界分别起到明显的细化 和强化作用,并能抑制位错和晶界的滑移,从而使复



图 5 AZ31-1.5%CNTs 复合材料的抛光表面 SEM 像 Fig.5 SEM images of surface of AZ31-1.5%CNTs composites after polishing

合材料的抗拉强度相比于 AZ31 镁合金得到较大的提 高。而经过镀镍处理后的碳纳米管表面润湿性较好, 更易与基体形成强界面结合,使镀镍碳纳米管在拉伸 变形条件下能较好地发挥载荷转移能力和阻碍晶界滑 移的作用,所以复合材料抗拉强度得到显著提高。但 是由于碳纳米管的强表面效应,使其有团聚的倾向, 从而导致碳纳米管加入量过多时,易在基体中发生偏 聚而导致其分布不均匀,从而降低复合材料的抗拉强 度。从图 6(a)中还可以看出,随着 CNTs 的加入,复 合材料的显微硬度相对 AZ31 镁合金也显著提高;并 在加入量为 1.0%时,达到 1008.6HV,相比基体提高 了 67.8%。但当加入量为 1.5%时,复合材料的显微硬 度有所下降,这是由于 CNTs 加入量过多之后会产生 偏聚所致,但其硬度仍然高于 AZ31 镁合金的硬度。 由于作为外来形核剂,能细化基体合金的晶粒组织, 并跨越晶界,起到强化晶界的作用,使复合材料的显 微硬度得到较大提高[16]。但碳纳米管的偏聚会降低其 长径比,从而降低复合材料的硬度。

图 6(b)所示为碳纳米增加量对 AZ31/CNTs 复合材



图 6 CNTs 加入量对铸态 CNTs/AZ31 复合材料力学性能的 影响

Fig.6 Effects of CNTs addition on mechanical properties of as-cast CNTs/AZ31 composites: (a) Tensile strength and microhardness; (b) Elastic modulus and elongation

料弹性模量和伸长率的影响。由图 6(b)可知:随着 CNTs 的加入,复合材料的弹性模量,相对于基体也 显著提高,并在加入量为 1.5%时,达到 100.26 GPa, 相比基体提高了 66.9%。复合材料的弹性模量大小主 要取决于增强相和基体两相弹性模量的加权平均值, 由于碳纳米管的弹性模量极高,可达 1TPa^[17-18]。两者 综合效果使得复合材料的弹性模量得到提高。随着 CNTs 的加入,相对于 AZ31 镁合金而言,复合材料的 伸长率也显著提高,在加入量为 1.0%时,达到 8.52%, 相比 AZ 镁合金,提高 119.4%;当加入量为 1.5%时, 有所下降,但仍高于 AZ31 镁合金的伸长率。GOH 等^[19]已证明碳纳米管可以激活镁的交滑移系,从而使 复合材料具有较多的滑移系,使界面区域的应力集中 减少,从而增加复合材料的延展性。

2.3 CNTs/AZ31 复合材料铸态断口分析

图 7 所示为 AZ31-1.0%CNTs 复合材料铸态断口 SEM 像及 EDS 谱。从图 7 可以看出,断口形貌表现



图 7 AZ31-1.0%CNTs 复合材料铸态断口 SEM 像和 EDS 谱

Fig.7 SEM images ((a), (b)) of AZ31-1.0%CNTs composites after abruption and EDS pattern of zone A in (b), ((c))

出准解理断裂的特征。由图 7(a)可知,解理面分布较 少,并出现较为明显的圆形韧窝和山脉状撕裂棱。由 图 7(b)能清晰观察到山脊状的撕裂棱的整体形貌,撕 裂棱呈山脊状,高高突起,顶部薄而尖锐。由此说明, 复合材料的断裂形式主要是准解理断裂,断口形貌由 韧窝和撕裂棱所组成。 图 7(b)中的须状物(白色箭头所指)搭接于基体组 织之间。对图中 7(b)所示 *A* 点采用 EDS 分析得知(见 图(c)),这些须状物除了富集大量基体元素 Mg 和 AI 之外,还含有 9.56%的 C 元素。显然图中的须状物为 脱离于基体且其外壁紧密包覆着一层基体合金的碳纳 米管,这也表明碳纳米管和基体界面结合紧密。

3 结论

1) 钟罩浸块法能制备出性能较好的 CNTs/AZ31 镁基复合材料,大部分碳纳米管分布在晶界处的离异 共晶 β-Al₁₂Mg₁₇相和二次 β-Al₁₂Mg₁₇相中,不仅起到 细化晶粒作用,还对晶界和晶粒之间起相互搭接和强 化作用。

2) CNTs/AZ31 镁基复合材料的力学性能基本随着 CNTs 加入量的增大而提高 注 CNTs 加入量为1.0%时,其抗拉强度、显微硬度、伸长率分别都达到最大值 240.56 MPa、1 008.6HV 和 8.52%,分别比 AZ31 基体的抗拉强度、显微硬度、伸长率提高 41.3%、67.8%和 119.4%在 CNTs 加入量为 1.5%时,其弹性模量达到最大值 100.26 GPa,相比 AZ31 镁合金提高了 66.9%。

 3)复合材料的断裂形式主要由准解理断裂、韧窝 和撕裂棱所组成,碳纳米管和基体界面结合紧密。

REFERENCES

- [1] 肖 盼, 刘天模, 姜 丹. AZ31 镁合金的研究进展[J]. 重庆 大学学报: 自然科学版, 2006, 29(11): 81-84.
 XIAO Pan, LIU Tian-mo, JIANG Dan. Research status and development of AZ31 magnesium alloy[J]. Journal of Chongqing University: Natural Science Edition, 2006, 29(11): 81-84.
- [2] WONG W L E, GUPTA M. Using hybrid reinforcement methodology to enhance overall mechanical performance of pure magnesium[J]. Mater Sci, 2005, 40: 2875–2882.
- [3] YE H Z, LIU X Y. Review of recent studies in magnesium matrix composites[J]. Mater Sci, 2004, 39: 6153–6171.
- [4] 刘 正,张 奎,曾小勤. 镁基轻质合金理论基础及其应用
 [M]. 北京:机械工业出版社,2002.
 LIU Zheng, ZHANG Kui, ZENG Xiao-qin. Application and rationale of magnuminium lightweight alloy[M]. Beijing: China Machine Press, 2002.
 [5] 胡茂良,吉泽升,宋润宾,郑小平. 镁基复合材料国内外研究
- [5] 的戊戌、日洋升、木肉兵、が小牛、快塞夏日初种国内外研充 现状及展望[J]. 轻合金加工技术, 2004, 32(11): 10-15. HU Mao-liang, JI Ze-sheng, SONG Run-bin, ZHENG Xiao-ping. Review and prospect on the process of magnesium matrix composites[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2004, 32(11):

10-15.

- [6] 张修庆,腾新营,王浩伟. 镁基复合材料的制备工艺[J]. 热加 工工艺, 2004(3): 58-61.
 ZHANG Xiu-qing, TENG Xin-ying, WANG Hao-wei.
 Preparation technics of magnesium matrix composites materials[J]. Hot Working Technology, 2004(3): 58-61.
- [7] IIJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(6348): 56–58.
- [8] BAUGHMAN R H, ZAKHIDOV A A, HEER W A. Carbon nanotubes-the route toward applications[J]. Science, 2002, 297(5582): 787-792.
- [9] DENG C F, WANG D Z, ZHANG X X, LI A B. Processing and properties of carbon nanotubes reinforced aluminum composites[J]. Mater Sci Eng A, 2007, 444: 138–145.
- [10] KUZUMAKI T, MIYAZAWA K, ICHINOSE H, ITO K. Processing of carbon nanotube reinforced aluminum composite[J]. J Mater Res, 1998, 13(9): 2445–2449.
- [11] KYUNG T K, SEUNG I C, SEONG H H, SOON H H. Microstructures and tensile behavior of carbon nanotube reinforced Cu matrix nanocomposites[J]. Mater Sci Eng A, 2006, 430: 27–33.
- [12] MORISADA Y, FUJII H, NAGAOKA T, FUKUSUMI M. MWCNTs/AZ31 surface composites fabricated by friction stir processing[J]. Mater Sci Eng A, 2006, 419: 344–348.
- [13] YANG J, SCHALLER R. Mechanical spectroscopy of Mg reinforced with Al₂O₃ short fibers and C nanotubes[J]. Mater Sci Eng A, 2004, 370: 512–515.
- [14] WANG F X, GAO X P, LU Z W, YE S H, QU J Q, WU F, YUAN H T, SONG D Y. Electrochemical properties of Mg-based alloys containing carbon nanotubes[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 370(1/2): 326–330.
- [15] XI Y L, CHAI D L, ZHANG W X, ZHOU J E. Titanium alloy reinforced magnesium matrix composite with improved mechanical properties[J]. Scripta Materialia, 2006, 54(1): 19–23.
- [16] 戚道华,曾效舒,姚孝寒. 碳纳米管/ZM5 镁合金复合材料的 制备与力学性能研究[J]. 铸造技术,2007,28(5):676-682.
 QI Dao-hua, ZENG Xiao-shu, YAO Xiao-han. Fabrication and mechanical properties of carbon nanotubes/ZM5 composites[J].
 Foundry Technology, 2007, 28(5): 676-682.
- [17] 杨晓华, 兑卫真. 纳米碳管及其复合材料的机械性能[J]. 有 色金属, 2004, 56(2): 43-47.
 YANG Xiao-hua, DUI Wei-zhen. Mechanical properties of carbon nanotubes and its composite materials[J]. Nonferrous Metals, 2004, 56(2): 43-47.
- [18] BAUGHMAN R H, ZAKHIDOV A A, HEER W A. Carbon nanotubes-the route toward applications[J]. Science, 2002, 297(5582): 787–792.
- [19] GOH C S, WEI J, LEE L C, GUPTA M. Simultaneous enhancement in strength and ductility by reinforcing magnesium with carbon nanotubes[J]. Mater Sci Eng A, 2006, 423: 153–156. (编辑 龙怀中)