

碳纳米管在石墨烯增强铝基复合材料中的协同作用研究

Research on the Synergistic Effect of Carbon Nanotubes in Graphene Reinforced Aluminum Matrix Composites

王琪元 王金哲 邓志强 王龔 李冉 陈宇威

Qiyuan Wang Jinzhe Wang Zhiqiang Deng Yan Wang Ran Li Yuwei Chen

黑龙江科技大学材料科学与工程学院 中国·黑龙江 哈尔滨 150027

School of Materials Science and Engineering, Heilongjiang University of Science and Technology,
Harbin, Heilongjiang, 150027, China

摘要: 论文以 6063 铝合金为基体, 采用石墨烯和碳纳米管作为增强体, 以石墨烯为增强体作为对照组, 将各组增强体按照不同比例均匀地分散到铝粉中, 经冷压成型及热等静压烧结后得到增强铝基复合材料粉体, 采用真空热压烧结工艺制备棒状或块状复合材料, 通过 SEM、XRD 和傅里叶变换红外光谱仪等表征手段以及导热和力学性能测试探究石墨烯单体强化和碳纳米管在石墨烯协同强化下的强化效果和协同关系。

Abstract: In this paper, 6063 aluminum alloy was used as the matrix, graphene and carbon nanotubes were used as reinforcements, graphene was used as the control group, and the reinforcements were evenly dispersed into aluminum powder according to different proportions. The reinforced aluminum matrix composite powder was obtained by cold pressing and hot isostatic pressing sintering, and the rod or block composite materials were prepared by vacuum hot pressing sintering process, SEM, XRD, Fourier transform infrared spectroscopy and other characterization methods were used to explore the strengthening effect and synergistic relationship of graphene monomer strengthening and carbon nanotubes under the synergistic strengthening of graphene.

关键词: 6063 铝合金; 石墨烯; 碳纳米管; 力学性能; 导热性能

Keywords: 6063 aluminum alloy; graphene; carbon nanotubes; mechanical properties; thermal conductivity

基金项目: 2019 年黑龙江省大学生创业训练项目基金《碳纳米管在石墨烯增强铝基复合材料中的协同作用研究》(项目编号: 201910219091)。

DOI: 10.12346/etr.v3i5.3613

1 引言

铝合金材料提升综合性能常用的方法就是以铝粉为基体, 通过与不同的新型碳材料进行复合制备出铝基复合材料, 其中碳纳米管作为新型碳材料能够明显有效增加铝合金的刚度、强度。碳纳米管增强铝基复合材料与普通铝合金相比密度低, 并且抗氧化性、耐磨性均优于普通铝合金材料。实际上, 制备高性能碳纳米管 / 铝基合金材料一直受碳纳米

管在基体中分散性较差所困扰。然而, 碳纳米管在铝基体中混合、分散的均匀性是铝合金性能的关键。

石墨烯作为“新材料之王”, 具有超高超强的力学性能和巨大的比表面积。在石墨烯微观二维结构增强铝合金性能中具有新的强韧化机制, 有望得到更理想的增强铝基复合材料, 从而推动新一代铝基复合材料的产业化生产。本研究以真空热压烧结法制备碳纳米管、石墨烯和铝合金基复合材料

【作者简介】王琪元 (1999-), 女, 中国黑龙江齐齐哈尔人, 本科, 从事无机非金属材料工程研究。

为基础,通过微观表征和相关性能测试探究石墨烯单体强化和碳纳米管在石墨烯协同强化下的强化效果和协同关系,为研究碳纳米管在石墨烯增强铝基复合材料中的协同效应提供理论依据。

2 铝基复合材料的性能分析

部分铝基合金通常利用金属热处理的工艺流程获得密度低、塑性好、强度高、导电性、导热性以及耐腐蚀性等优良特性的铝合金,与高质量的钢相比较,综合性能接近甚至超越了它的物理化学性能,使其在机械制造、航空航天、建筑装饰、金属包装以及交通运输领域得到广泛应用^[1]。

通过热处理工艺处理过后,含少量 Mn 的硬铝合金属 Al-Cu-Mg 系可以得到硬度高、单塑性较差的铝合金;超硬铝属于 Al-Cu-Mg-Zn 系可以得到在常温下强度最高,但耐腐蚀性差,高温软化快的铝合金;加入元素种类多,但含量较少的 Al-Zn-Mg-Si 系铝合金,具有优良的热塑性,适合锻造的铝合金,故又称锻造铝合金^[2]。

3 增强体复合材料现状和性能分析

3.1 石墨烯增强铝基复合材料

石墨烯作为现今的研究热点材料,以其独特的 sp^2 杂化结构和优异的物理化学性能,并针对新型碳材料在铝基体中分散的不均匀性,用 Hummers 法制备的带负电荷^[3]的石墨烯是一种理想的铝基合金增强体。将铝粉进行表面处理使其带有正电荷,通过电荷吸引的方法,即可制备得到石墨烯/铝复合材料粉末,最后通过粉末冶金制备工艺得到石墨烯增强铝基复合材料。

通过对石墨烯增强铝基复合材料进行 SEM、XRD 和傅里叶变换红外光谱仪等表征手段研究其显微结构以及导热性、力学性能测试结果表明:6063 铝合金热导率为 202.43W/m·K,当石墨烯的固含量为 0.5% 时,复合材料热导率为 194.86W/m·K,与铝合金热导率相差不大;在石墨烯的固含量达到 1% 时,分别在 $2\theta=21.511^\circ$ 和 $2\theta=23.731^\circ$ 开始出现明显的 C 峰;随着石墨烯含量增多,热导率下降显著;添加一定量的碳纳米管时,其热导率开始回升,当与石墨烯的比例为 1:2 时,复合材料热导率恢复到 173.57W/m·K^[4]。

3.2 碳纳米管增强铝基复合材料

热压烧结法、粉末冶金法、搅拌铸造法用于制备金属基复合材料最常用的方法,但制备效率都存在一定的局限性,需要改进工艺或方法来提高生产质量和效率。搅拌摩擦加工法(FSP)^[5]可以使碳纳米管紧密的镶嵌在铝基摩擦中

心处,不仅结合力强,而且在搅拌摩擦的作用下使碳纳米管均匀分布,减小了团聚现象的发生,降低因分散不均匀而削弱增强效果的负面性影响。

利用该方法,铝粉作为基体和碳纳米管是以磨粒磨损机制产生摩擦,当碳纳米管的体积分数为 1.3%~5% 时,材料的拉伸强度显著提高,但塑性有所下降;当碳纳米管体积分数为 5% 时,耐磨性显著提高,搅拌摩擦区的平均显微硬度为 53.8HV,拉伸强度达到 171.06MPa;当碳纳米管的体积分数达到 5.5% 时,耐磨性持续增加;当碳纳米管体积分数为 7% 时,搅拌摩擦区的平均显微硬度和拉伸强度进一步提升,分别达到为 60.8HV 和 201.45MPa^[6]。

在力学性能测试中,铝基复合材料在拉伸应力的作用下,会发生局部截面缩减的缩颈现象,但碳纳米管在 5.5%~7% 的体积分数区间范围内逐渐消失。利用旋转摩擦挤压设备制备碳纳米管增强铝基块状复合材料,成形性好,碳纳米管在基体中分散均匀,其硬度分布均匀且密度低、抗氧化性和耐磨性优良。

3.3 碳纳米管和石墨烯协同增强铝基复合材料

石墨烯因其独特的内部微观结构,使其具有巨大的比表面积和超高的表面能,这也导致了石墨烯在基体中很强的团聚倾向,另外石墨烯与基体两相润湿性差,会致使两者的结合力较弱,很容易脱离基体,从而进一步发生团聚。

高能球磨法运用简单的机械力作用原理,将石墨烯/铝粉混合体系进行高效研磨,在球磨机中机械力的驱动下发生剪切、碰撞使石墨烯层间的范德华力再次被破坏,让石墨烯在基体中进一步分散;致使石墨烯团聚的分子间作用力小于乙醇与石墨烯二者间的范德华力,在石墨烯粉末/纯铝粉混合体系中加入乙醇溶液后,置于超声波中进一步震荡使其分散均匀,能够有效避免或减少团聚现象的密集发生。但是高能球磨法往往会对铝基体造成加工硬化,减小石墨烯对其性能的强化效果;而且乙醇超声波分散法只适用于制备少量复合材料,不适合大规模工业生产。

在碳纳米管(CNTs)表面形成一层 SiC 可以增强石墨烯铝基体之间的润湿性,便于制备新型铝基复合材料^[7]。单纯加入石墨烯之后 6063 铝合金硬度并没有显著提高,但在加入碳纳米管后使得合金的硬度有一定的提高,侧面说明了加入碳纳米管之后,石墨烯的分散性得到了提高。添加 0.5% 的石墨烯的复合材料热导率为 194.86W/m·K,与 6063 铝合金热导率 202.43W/m·K 相差不大。随着石墨烯含量增多,热导率下降显著,在加入碳纳米管之后,当碳纳米管和石墨烯比例为 1:2 时,复合材料热导率为 173.57W/m·K^[7];比

例为 1 : 3 时, 硬度相对与 6063 铝合金提高了 30%。

4 结果分析

4.1 不同质量分数石墨烯增强铝基复合材料的性能分析

传统的石墨烯球磨法在过程中会形成加工硬化, 会削弱石墨烯的强化作用, 当石墨烯含量为 0.5% 时, 石墨烯增强铝基复合材料的维氏硬度和拉伸强度分别比纯铝提高了 19.7% 和 20%。但由于石墨烯超大的比表面积和表面能, 在铝基体中极易发生团聚现象, 使其与铝基体结合力减小, 进而削弱对基体的增强效果。

4.2 不同质量分数石墨烯和碳纳米管增强铝基复合材料的性能分析及对比

当石墨烯质量分数低于 0.5% 时, 增强体镶嵌式均匀分布在基体之中, 否则增强体会在铝基体中发生团聚现象, 带来负面的性能影响。拉伸性能测试结果表明, 0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6% 的石墨烯 / 铝复合材料的拉伸强度分别为 78MPa、84MPa、95MPa、232MPa 和 212MPa。石墨烯质量分数为 0.5% 的增强体铝基合金的拉伸强度 (232MPa) 与同样方法制备的纯铝合金拉伸强度 (64MPa) 相比高出了 262.5%; 当碳纳米管质量分数为 0.2%、0.3%、0.4%、0.5% 和 0.6% 制备的 CNTs/Al 复合材料的拉伸强度分别为 83MPa、113MPa、130MPa、227MPa 和 214MPa, 碳纳米管质量分数为 0.5% 的增强体铝基合金的拉伸强度 (227MPa) 与纯铝合金拉伸强度 (64MPa) 相比高出 254.7%^[8]。

5 结论

①石墨烯和碳纳米管相互协同能显著提高铝基复合材料强度方面性能, 在碳纳米管和石墨烯的比例为 1 : 3 时, 硬度达到了最高, 相对 6063 铝合金提高了 30%。

②在石墨烯添加量达到 1% 时, 分别在 $2\theta = 21.511^\circ$ 和 $2\theta = 23.731^\circ$ 开始出现明显的 C 峰。

③随着石墨烯含量的增多, 起初热导率缓慢下降, 在加入碳纳米管之后, 当碳纳米管和石墨烯比例为 1 : 2 时, 复

合材料热导率回升到 173.57W/m·K。

④石墨烯嵌入 6063 铝合金硬度并没有显著提高, 但在加入碳纳米管后使得合金的硬度有一定的提高, 侧面说明了加入碳纳米管之后, 石墨烯的分散性得到了提高。

⑤在石墨烯含量为 0.5% 的时候, 导热性能明显高于其他加入石墨烯的组分, 但是导热性仍然低于不加入石墨烯的 6063 铝合金。在加入碳纳米管之后, 石墨烯分散性得到提高, 热导率得到了提高。石墨烯的导热能力很强, 但是分散性很差, 含量过多团聚严重, 没有很好与铝基体结合, 导热性能与理论值相差较大。

参考文献

- [1] Zhao L Y, Lu H M, Gao Z J. Microstructure and mechanical properties of Al/graphene composite produced by high-pressure torsion[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2015, 17(7):976-981.
- [2] Jeon Chi-Hoon, Jeong Yong-Ha, Seo Jeong-Jin. Terial Properties of grapheme/aluminum metrix composites fabricated by friction stirprocessing[J]. *Int J Precis Eng Manuf*, 2014, 15(6):1235.
- [3] Shin S E, Choi H J, Shin J H. Strengthening behavior of few-layered grapheme/aluminum composites[J]. *Carbon*, 2015, 82(3):143-151.
- [4] Shin S E, Bae D H. Deformation behavior of aluminum alloy matrix composites reinforced with few-layer grapheme[J]. *Composites Part A*, 2015, 78(11):42-47.
- [5] Zeng J. Tensile and Friction Properties of Tin Bronze Matrix Composites Reinforced by Carbon Fibers[J]. *Tribology*, 2010, 40(3):311-317.
- [6] Cho S C, Kikuchi K, Miyazaki T, et al. Carbonnanotubes as a contributing reinforcement phase for the improvement of thermalconductivity in copper matrix composites[J]. *Scripta Materialia*, 2010, 63(4):375-378.
- [7] 黄朴, 韦德满, 陈孝阳, 等. 石墨烯增强铝基复合材料研究现状及其界面问题热力学分析[J]. *铸造技术*, 2018, 39(8):1865-1871.
- [8] Kang P S, Jeong J C, Park J G, et al. SiC formation on carbon nanotube surface for improving wettability with aluminum[J]. *Composites Science & Technology*, 2013, 74(7):6-13.