复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第28卷 第2期 4月 2011年
Vol. 28 No. 2 April 2011

文章编号：1000-3851(2011)02-0185-06

搅拌摩擦加工法制备碳纳米管增强铝基复合材料

赵 霞[1,2]，柯黎明*[1]，徐卫平[1]，刘鸽平[1]

（1. 南昌航空大学 航空制造工程学院，南昌 330063；2. 江铃汽车股份有限公司 制造部，南昌 330001）

摘 要： 为了制备晶粒细小、组织均匀的复合材料，提高材料的力学性能，用搅拌摩擦加工法制备碳纳米管增强铝基复合材料，并对不同碳纳米管含量的复合材料的微观结构、拉伸性能及断口形貌进行分析。结果表明：碳纳米管添加到铝基体中，搅拌摩擦中心区晶粒细小，碳纳米管与基体之间结合良好，未发现明显的缺陷；碳纳米管对基材有明显的强化作用，铝基复合材料抗拉强度随着碳纳米管含量的增加而提高；碳纳米管体积分数为7%时，抗拉强度达到201 MPa，是基材的2.2倍；复合材料在宏观上呈现脆性断裂特征，微观上呈现韧性断裂特征，其断裂机制以CNTs/Al界面脱粘、基体撕裂和增强体断裂为主。

关键词： 搅拌摩擦加工；碳纳米管；铝基复合材料；显微结构；拉伸强度

中图分类号： TB331 **文献标志码：** A

Carbon nanotubes reinforced aluminum matrix composites by friction stir processing

ZHAO Xia[1,2], KE Liming*[1], XU Weiping[1], LIU Geping[1]

(1. School of Aeronautical Manufacturing and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China; 2. Manufacturing Department, Jiang Ling Motors Corporation, Nanchang 330001, China)

Abstract: In order to prepare composites with fine grains, uniform microstructure, and improving the mechanics performance significantly, different contents of carbon nanotubes (CNTs) reinforced aluminum matrix composites were prepared by friction stir processing (FSP). The microstructure, tensile properties and morphologies of tensile fracture surface were analyzed. The results show that CNTs are embedded in the aluminum matrix. The grain size is fine in the center of the friction stir zone. CNTs and matrix have a good combination. There are no obvious defects in the composites. CNTs improve the mechanics performance of the matrix. The tensile strength of aluminum matrix increases with the increasing of CNTs contents. The tensile strength reaches to 201 MPa when the volume fraction of CNTs is 7%, which is 2.2 times than that of matrix. The composites show the characteristics of brittle fracture at the macrostructure and plastic fracture at the microstructure. The fracture mechanism dominates by CNTs/Al interface debonding, matrix tearing and reinforced fiber fracturing.

Keywords: friction stir processing (FSP); CNTs; aluminum matrix composites; microstructure; tensile strength

铝基复合材料因其优良的物理性能和加工性能已成为金属基复合材料中最常用的、最重要的材料[1-2]。在航空、航天、精密仪表、交通运输工具等方面有着重要的应用前景。碳纳米管(CNTs)具有强度高、弹性模量大、高温时稳定、密度小等特点[3]，在纳米复合材料领域有巨大的应用前景，可以作为复合材料的增强体，应用于金属、塑料、纤维、陶瓷等诸多复合材料领域。目前制备铝基复合材料通常采用热压法、真空吸铸法、粉末冶金烧结法、半固态铸造法以及利用涂敷或表面沉积改善润湿性的方法，但各有其局限性。

搅拌摩擦加工法(Friction Stir Processing, FSP)是由搅拌摩擦焊技术(Friction Stir Welding, FSW)演变而来的一种固态加工技术，是通过摩擦挤压产生的热和塑性变形来细化晶粒[4-6]，均匀化微观组织[7]，从而大幅提高合金机械和力学性能[8]。FSP具有操作简单、无污染、对设备要求低等优点。Morisada等[9]通过改变搅拌摩擦加工参数，尝试制备了多壁碳纳米管增强AZ31镁基复合材料。试验结果表明，减小搅拌棒加工速度，有利

收到初稿日期： 2010-03-23；**收到修改稿日期：** 2010-11-09
基金项目： 国家自然科学基金资助项目(50674056)
通讯作者： 柯黎明，博士，教授，博士生导师，研究方向：特种连接技术、新材料制备技术 E-mail: liming_ke@126.com

于碳纳米管的分散。在旋转速度为 1500 r/min，移动速度为 25 mm/min 的条件下，增强材料分布区域的显微硬度为 HV78，与母材相比有明显的提高。Lee 等人[10]将基体材料 AZ61 镁合金加工出多道深沟槽，把 SiO_2 增强颗粒添入其中，对基体材料表面进行搅拌摩擦加工。我国目前用 FSP 的方法在材料组织改性、复合材料制备等领域的研究较少。

本文中采用 FSP 技术制备 CNTs 增强铝基复合材料，主要研究不同的碳纳米管含量对铝基复合材料微观组织和拉伸强度的影响。

1　试　验

试验材料为工业纯铝 1060 板材，试样尺寸为 300 mm×100 mm×5 mm，表 1 为其化学成分。增强相为深圳市纳米港有限公司制备的多壁碳纳米管，直径为 10～20 nm，长度为 5～15 μm，纯度>98%。

表 1　纯铝 1060 化学成分(质量分数/%)

Table 1　Chemical composition of aluminum 1060 (mass fraction/%)

Mg	Ti	Zn	Mn	Fe	Cu	Si	Other impurities	Al
0.03	0.03	0.05	0.03	0.35	0.05	0.25	0.03	Bal.

在 1060 板材中间位置钻孔，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。试验采用自制的搅拌摩擦加工设备，搅拌摩擦加工过程如图 1 所示。其参数为：移动速度为 23.5～1180 mm/min 范围内可调，旋转速度为 37.5～1500 r/min 范围内可调，旋转方向为顺时针方向，搅拌棒的偏转角可任意调节。搅拌针直径为 8 mm，长度为 8 mm。本试验移动速度为 30 mm/min，旋转速度为 950 r/min，偏转角设置为 2°。

用 JEOL JEM2010 型高分辨透射电镜对复合材料的微观结构进行观察，并对碳纳米管在复合材料中的分布进行分析。用WDS-100 电子万能试验机进行复合材料拉伸试验，测量复合材料的抗拉强度。拉伸的应变速率为 1.5 mm/min，每种规范取 3 个试样进行拉伸试验，取平均值作为试验结果。图 2 为拉伸试样样图。

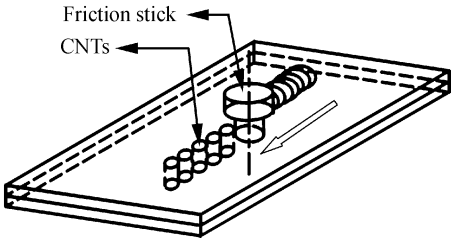


图 1　搅拌摩擦加工示意图

Fig. 1　Sketch map of FSP

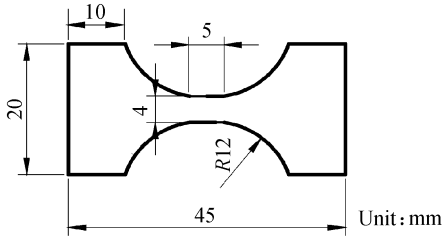


图 2　拉伸试样样图

Fig. 2　Engineering drawing of tensile specimen

不同碳纳米管含量的复合材料表达方式如表 2 所示。

表 2　不同 CNTs 含量的复合材料

Table 2　Composites with different contents of CNTs

Sample	CNTs0/Al	CNTs1.6/Al	CNTs3.5/Al
Volume fraction of CNTs/%	0.0	1.6	3.5
Sample	**CNTs4.5/Al**	**CNTs5.5/Al**	**CNTs7/Al**
Volume fraction of CNTs/%	4.5	5.5	7.0

为得到较均匀的复合材料，试验过程均采用 5 次 FSP 搅拌混合。

2　试验结果与分析

2.1　复合材料横截面宏观形貌观察

将搅拌针周围受其热和力作用而形成的椭圆形区域称之为搅拌摩擦区。图 3 为复合材料的横截面宏观形貌及搅拌摩擦区划分示意图。将搅拌摩擦区分为 3 个区域，即搅拌摩擦中心区(Center of friction stir zone，A 区)、搅拌摩擦区边界(Edge of

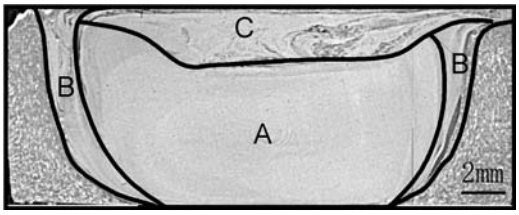


图 3　复合材料的横截面宏观形貌及搅拌摩擦区划分示意图

Fig. 3　Cross-section morphology and sketch map of friction stir zone

friction stir zone，B 区）和轴肩变形区（Shoulder deformation of friction stir zone，C 区）。

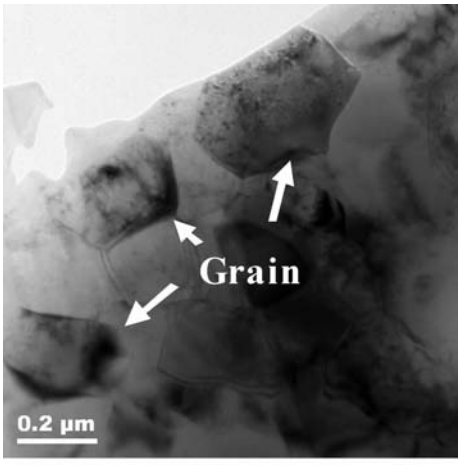
由图 3 可知，A 区呈比较均匀的颜色变化，无明显的宏观缺陷，且宏观表面形貌较好；B 区和 C 区有偏聚现象。这是由于 5 次搅拌摩擦过程使搅拌摩擦区产生较多的摩擦热，塑化金属的流动性增强，有助于 CNTs 和基体金属均匀混合，使搅拌摩擦中心区呈比较均匀的颜色变化，宏观表面形貌较好。由于受到从搅拌针顶端脱离而向两侧和向上流动金属的挤压作用，超出了搅拌针的作用范围，因而 CNTs 停留在搅拌摩擦区边界，使搅拌摩擦区边界（B 区）及轴肩变形区（C 区）混合较不均匀，且随着碳纳米管含量的增加发生不同程度的 CNTs 偏聚现象。CNTs 含量是通过改变孔径的大小来控制的，因此添加越多的 CNTs 则表示要去除更多的铝基体，当 CNTs 含量较少时，可以发生塑性变形的铝基体相对较多，能带动 CNTs 弥散在基体内；反之，当 CNTs 含量增加时，发生塑性流动的铝基体变少，不能充分带动 CNTs 流动并均匀分布，容易引起偏聚。

2.2　复合材料的微观组织观察

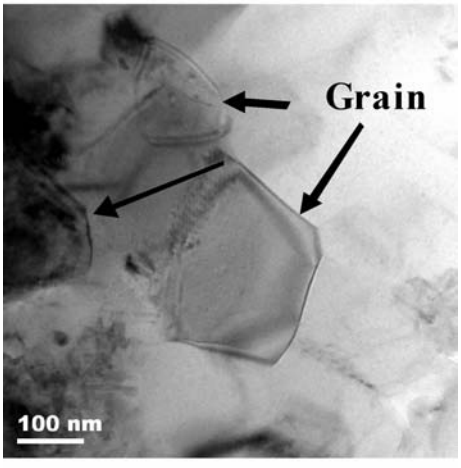
图 4 为 FSP 后纯铝和复合材料 CNTs5.5/Al 的晶粒。可知，经过 5 次的 FSP 搅拌混合，纯铝的晶粒很细小，大约为 200～300 nm，复合材料的晶粒比经过 FSP 后纯铝要略微细小些，大约为 100～200 nm。

经过 5 次的搅拌混合，搅拌棒对铝基和 CNTs 进行连续的剪切、挤压、破碎作用，搅拌摩擦区在连续的剪切、剧烈的塑性变形和摩擦热的共同作用下，保证了发生再结晶所需的能量，使搅拌摩擦区晶粒进行连续动态再结晶，尺寸逐渐减小，形成了超细晶组织。另外由于 CNTs 在基材组织发生动态再结晶的过程中对晶界的迁移起到了有效“钉扎”的作用，阻碍晶界迁移[11]，因此 CNTs 起到了抑制晶粒长大的作用，使复合材料中晶粒尺寸较经 FSP 后纯铝的略小。

图 5 为 CNTs7/Al 中 CNTs 分布的 TEM 照片。由图 5(a)可以看出，CNTs 呈“线状”分布在搅拌摩擦区横截面，保持平直，并未发生弯折，也未发生 CNTs 团聚缠结的现象，在基体中分布较均匀，CNTs 嵌入到了铝基体中。在晶粒内部或边界存在大量的位错缠结，位错密度较高。图 5(b)为单根 CNT 在铝基体中形态的 TEM 照片。从照片



(a) Aluminum by FSP

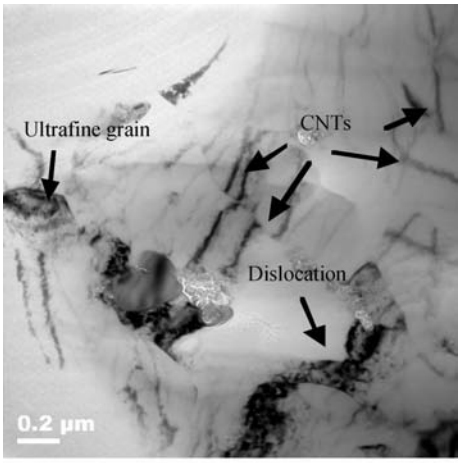


(b) CNTs5.5/Al

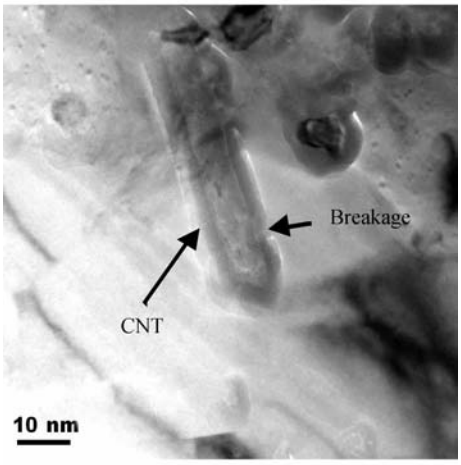
图 4　FSP 后纯铝和复合材料 CNTs5.5/Al 的晶粒

Fig. 4　Grains of aluminum and CNTs5.5/Al by FSP

中可以看到 CNTs 的管壁以及它的中空管状结构。在 CNT 的外壁和铝基体的连接处发现有破损现象，这可能是由于在搅拌摩擦加工过程中，高速旋转的搅拌棒引起剧烈的塑性变形使一维的 CNT 发生破损。在界面结合处，没有发现Al-CNT未结合状态，说明 CNT 和 Al 之间有良好的界面结合。良好的界面结合可以使复合材料的各项力学性能有一定的提高，首先，良好的界面结合有足够的粘结强度来传递应力，可以保证基体将外力传递到 CNTs，提高材料的承载能力；其次，界面在一定条件下能脱粘，发生部分剥离，降低基体对 CNTs 的变形约束，使其在断裂前产生一定的塑性变形来消耗更多的外界能量，达到强化的目的。另外，CNTs 将作为增强相，发挥其优异的力学性能，阻止复合材料中位错的滑移，桥连微裂纹阻止其扩展，起到强化作用。



(a) CNTs in aluminum matrix



(b) One CNT in aluminum matrix

图 5　CNTs7/Al 中 CNTs 分布的 TEM 照片

Fig. 5　TEM micrographs of CNTs in CNTs7/Al

通过以上分析可知，经过多次的 FSP 搅拌混合，搅拌摩擦区晶粒细小，添加 CNTs 后，晶粒进一步减小，且位错增殖，另外，碳纳米管在基体中分布较均匀，没有明显的搭接缠绕现象，CNTs 与铝基体之间界面结合良好。

2.3　复合材料的拉伸性能

图 6 为复合材料拉伸强度与 CNTs 体积分数的关系。可知，当旋转速度和移动速度一定时，复合材料的拉伸强度随 CNTs 体积分数的增加而增大，经 FSP 后纯铝的拉伸强度为 91 MPa，当 CNTs 的体积分数为 7% 时，复合材料的拉伸强度为 201 MPa，为 FSP 后纯铝的 2.2 倍。

CNTs 增强铝基复合材料是一种非连续增强金属基复合材料，在试样受载的过程中，虽然铝基材是主要的承载体，但是 CNTs 具有一定的分担承载作用，载荷会通过界面从基体传递给 CNTs，即增强体为基体分担了一部分载荷，CNTs 在复合材料受载过程中起到了应力传递效应。在碳纳米管与基体结合良好的情况下，复合材料中的 CNTs 含量较多时，能够起更多的分担承载作用，则强度越高。同时搅拌摩擦加工法对材料有很好的细化作用，搅拌复合的次数越多对复合材料的细化作用越明显[13]，因此晶界数目增多，使位错运动受到的阻力增大，从而提高了材料的强度。另外，CNTs 增强铝基复合材料中，CNTs 的热膨胀系数为 $1\times10^{-6}\ K^{-1}$，纯铝的热膨胀系数为 $23\times10^{-6}\ K^{-1}$，铝的热膨胀系数比 CNTs 大 20 多倍[14]，因此在铝基复合材料中，CNTs 和铝基体之间存在明显的热错配，因热膨胀系数不匹配而引起的热错配应力松弛在 CNTs 周围形成高密度位错区[15]，这些高密度位错缠结阻止滑移的进行，导致位错强化，使复合材料的抗拉强度有较明显的提高，这些因素共同作用导致复合材料强度的增强。

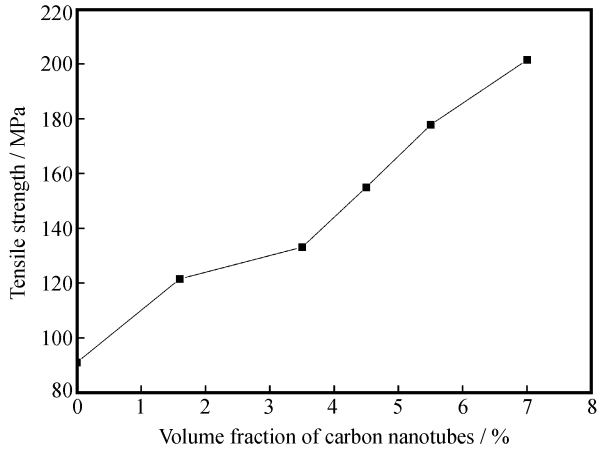


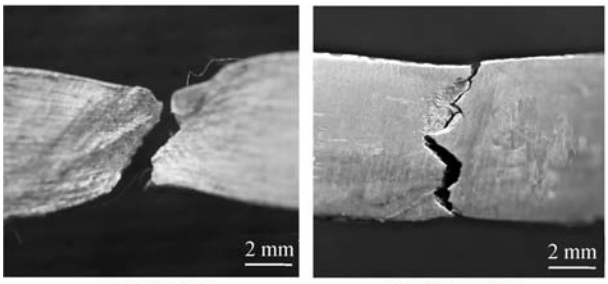
图 6　复合材料拉伸强度与碳纳米管体积分数的关系

Fig. 6　Relationship between tensile strength and volume fraction of CNTs

2.4　复合材料拉伸断口分析

图 7 为经过 FSP 5 次后纯铝和复合材料拉伸断口的宏观形貌。FSP 后纯铝的断口与拉伸轴呈 45°，且有明显的缩颈现象，材料呈宏观韧性断裂特征。从复合材料的断口形貌可以看出，断裂平面大致垂直于拉伸轴，几乎没有缩颈现象产生，拉伸断裂呈宏观脆性断裂特征。

图 8 为经过 5 次 FSP 后纯铝和复合材料拉伸断口 SEM 照片。纯铝试样的拉伸断口布满了大小不一，数量较多的韧窝，韧窝较大较深，同时可以



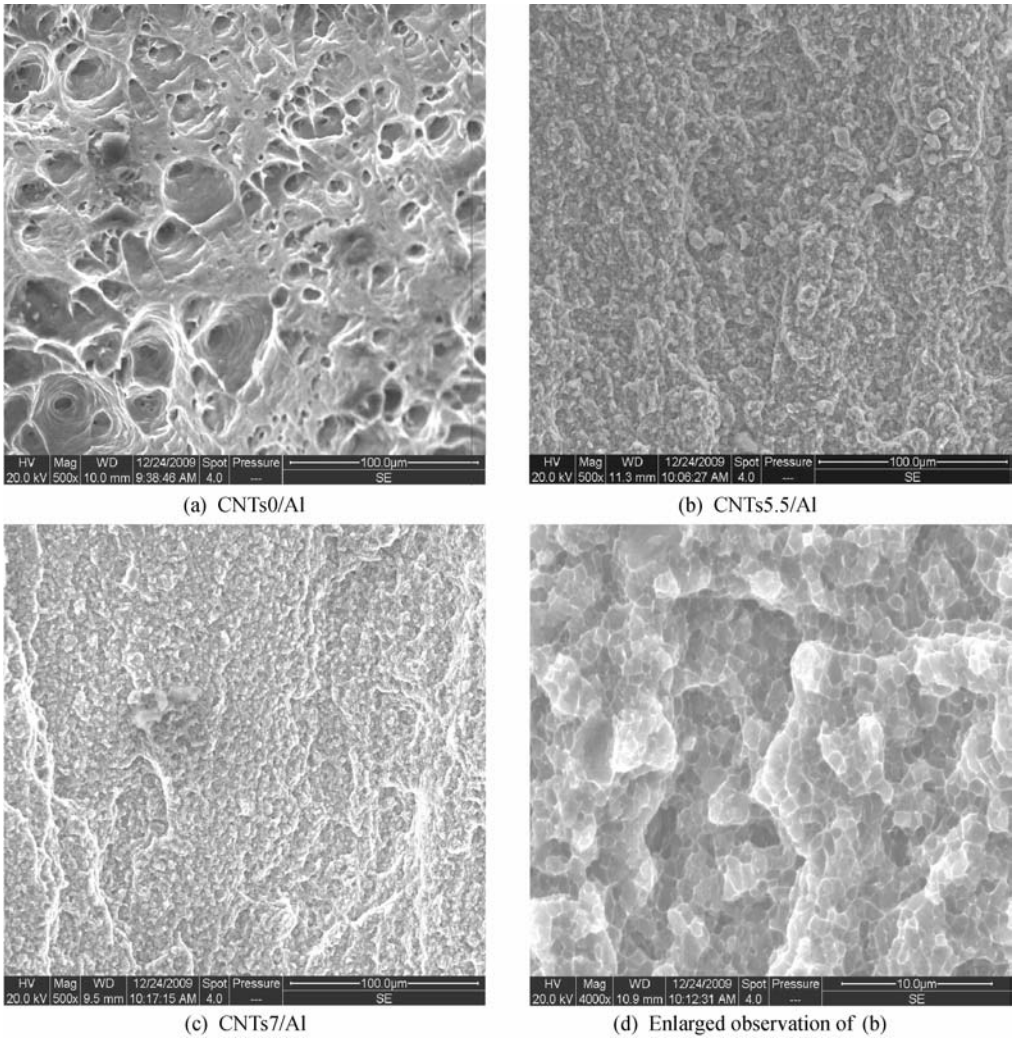
(a) CNTs0/Al　　(b) CNTs5.5/Al

图 7　FSP 纯铝和复合材料拉伸断口的宏观形貌

Fig. 7　Fracture morphologies of aluminum and composites by FSP

看到拉长的韧窝，可以看出，断裂时有大量宏观应变，为典型的韧性断裂。加入 CNTs 后的两个断口有类似的形貌，与基体相比，其拉伸断口出现明显的不同，在低倍的 SEM 照片中未看到明显的韧窝和撕裂棱，CNTs 加入后材料的塑性降低，这是由于较多的增强相加入到基体中，极大制约了基体的变形能力，导致塑性降低。图 8(d)为图 8(b)的高倍放大照片，从照片中可以看出，在整个断口分布着很多小而浅的韧窝，韧窝大小一致，密集均匀且连续分布在断口上，从微观上看，具有韧性断裂特征。

材料的断裂机制是由材料中的弱相控制的。根据对基体、增强体和界面结构的分析，复合材料的断裂机制大致划分为 3 种：界面脱粘机制、基体撕裂机制和增强体断裂机制[16]。对于复合材料而言，铝基体本身和碳纳米管与铝基体的界面往往是材料的弱相，在载荷的作用下，微裂纹容易由界面的脱粘而产生，同时沿着界面扩展，也可能在基体中产生并扩展。在搅拌摩擦加工过程中，高速旋转的搅拌棒引起剧烈的塑性变形使一维的 CNTs 发生破损，破损的 CNTs 容易引起断裂，随着载荷增大，断裂的碳纳米管相继增多，截面逐渐被破坏。



(a) CNTs0/Al　　(b) CNTs5.5/Al

(c) CNTs7/Al　　(d) Enlarged observation of (b)

图 8　经 FSP 后纯铝和复合材料拉伸断口的 SEM 照片

Fig. 8　Fracture SEM micrographs of composites and pure aluminum by FSP

3 结　论

（1）多次搅拌摩擦加工可以使搅拌摩擦中心区晶粒细小，碳纳米管的分散较均匀，碳纳米管和基体之间结合良好。

（2）碳纳米管的含量对复合材料的拉伸性能具有重要的影响。随着碳纳米管含量的增加，复合材料的拉伸强度提高。当添加的碳纳米管的体积分数为7%时，强度可达到201 MPa，是FSP后纯铝的2.2倍。

（3）所制备的复合材料在宏观上呈现脆性断裂特征，微观上呈现韧性断裂特征。断裂机制以界面脱粘、基体撕裂和增强体断裂为主。

参考文献：

[1] 国家自然科学基金委员会. 金属材料科学[M]. 北京：科学出版社，2006.

[2] Hoyd D J. Particle reinforced aluminium and magnesium matrix composites [J]. International Materials Reviews, 1994, 39(1): 1-2.

[3] Zhan Guodong, Joshuad Kuntz, Wan Julin, et al. Single-wall carbon nanotubes as attractive toughening agents in alumina-based nanocomposites [J]. Nature Materials, 2003(2): 38-42.

[4] Liu G, Murr L E, Niou C S. Microstructural aspects of the friction-stir welding of 6061-T6 aluminum alloy [J]. Scripta Materialia, 1997, 37: 355-361.

[5] Benavides S, Li Y, Murr L E, Brown D, et al. Low-temperature friction-stir welding of 2024 aluminum [J]. Scripta Materialia, 1999, 41: 809-815.

[6] Kwon Y, Saito N, Shigematsu I. Friction stir process as a new manufacturing technique of ultrafine grained aluminum alloy [J]. Journal of Materials Science Letter, 2002, 21(19): 1473-1476.

[7] Monoroe R W, Bates C E, Pears C D. Metal flammability and sensitivity of materials in oxygen-enriched atmospheres [C]. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1983: 126-149.

[8] 黄进峰，赵光普，焦兰英，等. 火箭发动机用合金GH202和GH586燃烧事故分析[J]. 钢铁研究学报，2005，17(3)：68-69.
Huang Jinfeng, Zhao Puguang, Jiao Lanying, et al. Combustion failure analysis of GH202 and GH586 superalloys for rocket engine [J]. Journa of Iron and Steel research, 2005, 17(3): 68-69.

[9] Morisada Y, Fujii H, Nagaoka T, Fukusumi M. MWCNTs/AZ31 surface composites fabricated by friction stir processing [J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 419(1/2): 344-348.

[10] Lee C J, Huang J C, Hsieh P J. Mg based nano-composites fabricated by friction stir processing [J]. Scripta Materialia, 2006, 54(7): 1415-1420.

[11] Ran G, Zhou J E, Xi S Q, Li P L. Microstrucure and morphology of Al-Pb bearing alloy synthesized by mechanical alloying and hot extrusion [J]. Alloys and Compounds, 2006, 419(1/2): 66-70.

[12] 曾美琴，欧阳柳章. 复合材料界面研究进展[J]. 中国铸造装备与技术，2006(6)：23-26.
Zeng Meiqin, Ouyang Liuzhang. Progress in research on interface of composite material [J]. China Foundry Machinery & Technology, 2006(6): 23-26.

[13] 傅志红，黄明辉，周鹏展，贺地求. 搅拌摩擦焊及其研究现状[J]. 焊接，2002(11)：6-10.
Fu Zhihong, Huang Minghui, Zhou Pengzhan, He Diqiu. Resrarch status of friction stir welding [J]. Welding & Joining, 2002(11): 6-10.

[14] George R, Kashyap K T, Rahul R, et al. Strengthening in carbon nanotubes/aluminium composites [J]. Scripta Materials, 2005, 53: 1159-1163.

[15] 沈金龙，李四年，余天庆，郑　重，吴瑜锟. 粉末冶金法制备镁基复合材料的力学性能和增强机理研究[J]. 铸造技术，2005，26(4)：308-312.
Shen Jinlong, Li Sinian, Yu Tianqing, Zheng Zhong, Wu Yukun. Study on the mechanical properties and strengthening mechanism of magnesium matrix composite by powder metallurgy [J]. Foundry Technology, 2005, 26(4): 308-312.

[16] 邱　鑫. 挤压铸造SiCp/AZ91镁合金复合材料的显微结构与性能[D]. 哈尔滨：哈尔滨工业大学，2006.