

Si 元素对碳纳米管增强铝基复合泡沫组织与性能的影响



杨旭东^{*1}, 郑远兴¹, 李威挺², 肖冠宇¹, 纵荣荣³

(1. 中国民航大学 中欧航空工程师学院, 天津 300300; 2. 天津大学 材料科学与工程学院, 天津 300072;

3. 天津金力研汽车工程技术有限公司, 天津 300392)

摘要: 针对金属基复合材料, 添加合金元素是提升其综合性能的有效途径。本文通过高能球磨和填加造孔剂法, 制备了添加 Si 元素的碳纳米管 (CNTs) 增强铝基 (CNTs/Al-Si) 复合泡沫, 通过准静态压缩实验测试其压缩性能和吸能性能, 进一步研究烧结温度 and 不同 Si 元素含量对 CNTs/Al-Si 复合泡沫微观组织、压缩性能和吸能性能的影响, 并结合压缩断口形貌分析其断裂失效机制。结果表明: 随着烧结温度的升高, CNTs/Al-Si 复合泡沫的致密度和结合性提高, 当烧结温度为 600℃、Si 质量分数为 7wt% 时, CNTs/Al-Si 复合泡沫的屈服强度、平台应力和吸能性能, 较烧结温度为 550℃ 时分别提高了 98.4%、167.7% 和 166.4%; Si 元素的添加可以在球磨过程中细化复合粉末颗粒, 经合金化后的 CNTs/Al-Si 复合泡沫强度和塑性均有所改善。与 CNTs/Al 复合泡沫相比, Si 质量分数为 7wt% 的 CNTs/Al-Si 复合泡沫屈服强度和平台应力分别提高了 58.5% 和 117.8%, 吸能性能明显提高。

关键词: 碳纳米管 (CNTs); 泡沫铝; Si 元素; 压缩性能; 吸能性能

中图分类号: TB331 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2021)01-0186-12

Effect of Si on microstructure and properties of carbon nanotubes reinforced aluminum matrix composite foams

YANG Xudong^{*1}, ZHENG Yuanxing¹, LI Weiting², XIAO Guanyu¹, ZONG Rongrong³

(1. Sino-European Institute of Aviation Engineering, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

3. Tianjin Jinliyan Automotive Engineering & Technology Co. Ltd., Tianjin 300392, China)

Abstract: For metal matrix composite materials, adding alloying elements is an effective way to improve its comprehensive performance. In the present study, the carbon nanotubes (CNTs) reinforced aluminum matrix (CNTs/Al-Si) composite foams with Si element were prepared by high-energy-ball milling and space holder method. Quasi-static compression test was carried out to study the compression properties and energy absorption performance of CNTs/Al-Si composite foams. The effects of sintering temperature and Si content on the microstructure, compression and energy absorption properties of the CNTs/Al-Si composite foams were further studied. The fracture failure mechanism was analyzed by the compression fracture morphology. The results show that the density and bonding of the CNTs/Al-Si composite foams increase with the increment of sintering temperature. When the sintering temperature is 600℃, mass fraction of Si is 7wt%, the yield strength, plateau stress, and energy absorption performance

收稿日期: 2020-03-09; 录用日期: 2020-05-06; 网络首发时间: 2020-06-03 13:08:50

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200603.001>

基金项目: 天津市科技计划项目 (20YDTPJC01600)

通信作者: 杨旭东, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为多孔材料和金属基复合材料 E-mail: xdyangtj@163.com

引用格式: 杨旭东, 郑远兴, 李威挺, 等. Si 元素对碳纳米管增强铝基复合泡沫组织与性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(1): 186-197.

YANG Xudong, ZHENG Yuanxing, LI Weiting, et al. Effect of Si on microstructure and properties of carbon nanotubes reinforced aluminum matrix composite foams[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(1): 186-197(in Chinese).

of CNTs/Al-Si composite foams are 98.4%, 167.7%, and 166.4% higher than that of the sintering temperature of 550℃, respectively. Moreover, the addition of Si element can refine composite powders during ball milling. Both of the strength and plasticity for the CNTs/Al-Si composite foams are improved after alloying. Compared with CNTs/Al composite foams, the yield strength and plateau stress of the CNTs/Al-Si composite foams with Si mass fraction of 7wt% increase by 58.5% and 117.8%, respectively. Meanwhile the energy absorption performance is significantly improved.

Keywords: carbon nanotubes (CNTs); aluminum foams; Si element; compression properties; energy absorption properties

泡沫铝作为结构与功能一体化材料的代表, 具有独特的力学性能、电学性能和声学性能等, 在航空航天、轨道交通、能源建筑等领域展现了广阔的应用需求和前景^[1-2]。但在单独作为缓冲吸能材料时, 较低的力学强度严重限制了泡沫铝的应用范围。因此, 高性能的铝基复合泡沫的制备与研发是极具前景的研究方向^[3-7]。以 Al₂O₃ 和 SiC 为代表的硬质陶瓷颗粒或纤维增强相的加入有效提高了铝基复合泡沫的压缩强度、吸能效率及阻尼性能, 但仍然难以解决陶瓷颗粒或纤维与基体的润湿性差及界面反应问题, 且当增强相含量较高时容易导致材料呈现更多的脆性和非均匀变形, 造成吸能效率降低^[8]。因此, 具有低密度及独特力学性能和物理性能的碳纳米管 (CNTs) 被视为是金属基复合材料的理想增强体^[9-11]。然而, 由于 CNTs 具有极大的比表面积和长径比, CNTs 容易在铝基体中发生团聚, 导致材料的塑性显著降低^[12-13]。因此, CNTs 分散均匀的铝基复合泡沫制备仍面临较大挑战。

研究人员采用高能球磨^[14]、搅拌摩擦^[15]等方法尝试改善 CNTs 在铝基体内的分散性, 虽取得一定效果, 但随之出现了材料强度与延韧性关系倒置的问题^[16-18]。通过向金属基复合材料中引入适量合金元素, 可以缓解增强相引起的材料塑性大幅降低的问题, 提高材料的综合力学性能。近些年来, 合金元素对 CNTs/Al 复合材料影响的研究主要集中于致密的实体材料。聂俊辉等^[19]通过对 CNTs 进行表面镀 W 来增强 CNTs 与铝基体的界面润湿性, 并结合球磨工艺制备了 W-CNTs/Al 复合材料, 其抗拉强度和维氏硬度较纯 Al 分别提高了 28.3% 和 11.0%。Tjong^[20]通过加入 Cu、Ni 和 Cr 等合金元素涂覆碳纳米材料从而改善其与金属基体的相容性和可湿性, 使二者具有良好的界面黏合, 提高了复合材料载荷传递的有效性。Bakshi 等^[21]通过等离子喷涂成型和高速氧燃喷涂法制备了 CNTs/Al-Si 复合材料。研究发现, Si 质

量分数为 23wt% 的 CNTs/Al-Si 复合材料在界面处形成了 SiC, 而 Si 质量分数为 11.6wt% 的 CNTs/Al-Si 复合材料在界面处形成了 Al₄C₃, Al₄C₃ 和 SiC 的形成使基体与增强相的接触角分别减小了 45°和 38°, 说明不同含量的 Si 加入引起界面润湿性和界面产物的改变, 从而影响 CNTs/Al-Si 复合材料的力学性能。Choi 等^[22]采用在温度为 480℃ 下热轧球磨后的粉末制备 CNTs/Al-Si 纳米晶复合材料, 结果表明, CNTs/Al-Si 复合材料内部的 CNTs 分散良好, 晶粒尺寸显著细化, 屈服强度达到~520 MPa, 且断裂伸长率超过 5%, CNTs 的增强增韧作用得以充分发挥。上述研究表明, 合金元素特别是 Si 元素的添加对于致密 CNTs/Al 复合材料的性能改善具有一定效果。

目前, 围绕合金元素影响 CNTs/Al 复合泡沫性能的研究鲜有公开报道。区别于致密实体材料, CNTs/Al 复合泡沫具有特殊的多孔结构, 分散不均的 CNTs 不仅可能成为烧结成型过程中铝粉相互扩散结合的障碍, 且可能成为泡沫壁中裂纹或孔的来源, 从而导致泡沫在压缩试验中过早失效。而 Si 的加入可能改变铝基复合泡沫的断裂失效机制, 从而带来材料力学性能的提高。因此, 研究 Si 元素和成型工艺对 CNTs/Al 复合泡沫的影响十分必要。基于课题组前期研究, 本文首先采用原位化学气相沉积法解决了 CNTs 在铝基体上的分散问题^[23-25], 获得 CNTs/Al 复合粉末。进而通过高能球磨混入 Si 粉制得 CNTs/Al-Si 复合粉末, 采用填加造孔剂法制备了 CNTs/Al-Si 复合泡沫, 着重研究 Si 添加量和烧结温度对 CNTs/Al-Si 复合泡沫微观组织、压缩性能及吸能特性的影响, 并分析影响规律及原因。

1 实验材料及方法

实验原材料形貌如图 1 所示。可以看到, Al 粉的平均粒径为 72 μm, 纯度为 99.0%, 粉末大多呈长条型的骨头状。Si 粉平均粒径为 10 μm, 纯

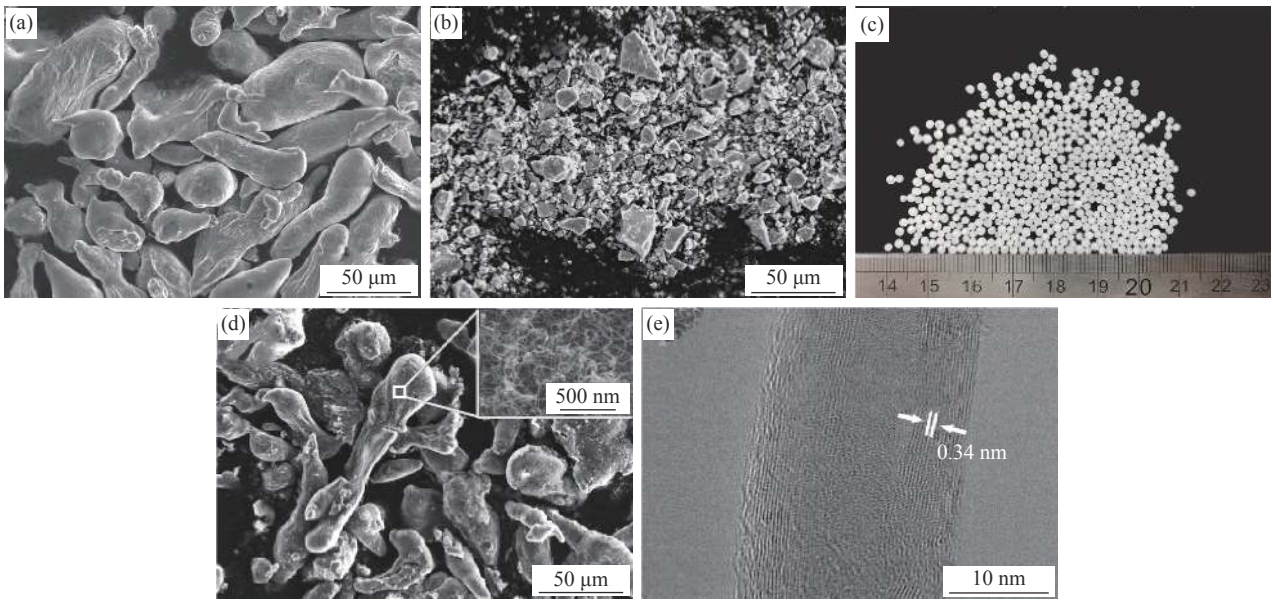


图1 原材料形貌: (a) Al 粉; (b) Si 粉; (c) 尿素颗粒; (d) 碳纳米管 (CNTs)/Al 复合粉末; (e) 高倍透射下的 CNTs

Fig. 1 Morphologies of raw materials: (a) Al powders; (b) Si powders; (c) Carbamide particles; (d) Carbon nanotubes (CNTs)/Al composite powders; (e) TEM image of CNTs

度为 99.9%，呈棱角分明的多面体状。尿素颗粒呈球状，表面光滑，粒径为 1.6~2.0 mm。CNTs/Al 复合粉末通过原位化学气相沉积法制备而成^[23-25]，如图 1(d) 所示，CNTs 均匀分散在 Al 颗粒表面，长度约为 2~5 μm。由图 1(e) 可见，CNTs 为典型的直壁中空管，直径约为 20 nm，碳层间距和理想的石墨层间距一致 (0.34 nm)，具有良好的石墨化结构。

采用高能球磨结合填加造孔剂法制备 CNTs/Al-Si 复合泡沫。首先，将不同质量分数配比的 Si 粉和 CNTs/Al 复合粉末置于装有小钢球的不锈钢球磨罐中，控制球料质量比为 10 : 1，在 Ar 气氛保护下，以 400 r/min 球磨 90 min，实现 CNTs 均匀分散及粉末合金化^[11,23,26]，得到 CNTs 含量 (质量分数，下同) 为 2.5wt% 的 CNTs/Al-Si 复合粉末。其次，将 CNTs/Al-Si 复合粉末和尿素颗粒以预定比例均匀混合，置于内径为 25 mm 的冷压模具中，在 500 MPa 的压力条件下保压得到预制块。通过 80℃ 热水水浴法去除预制块内尿素颗粒，随后将其在干燥箱中烘干。最后，在 Ar 气氛下分别以 550℃、575℃ 和 600℃ 的温度对预制块烧结 3 h，得到孔隙率为 60% 的 CNTs/Al-Si 复合泡沫。CNTs/Al-Si 复合泡沫制备流程如图 2(a) 所示。复合泡沫孔隙率 P 计算如下：

$$P = 1 - \frac{M}{V\rho_m} \tag{1}$$

式中： M 和 V 分别为复合泡沫称重质量和测量体积； ρ_m 为复合泡沫基体密度。图 2(b) 为经线切割后 CNTs/Al-Si 复合泡沫宏观形貌。图 2(c) 为 CNTs/Al-Si 复合泡沫泡孔的局部放大 SEM 图像。可见，泡孔分布均匀，很好地复制了尿素颗粒的球形形貌。

采用金相显微镜 (OM, Axio Scope A1) 观察复合泡沫的微观金相组织。利用 SEM (Hitachi S-3400N) 观察原材料的微观形貌，并对复合泡沫的压缩断口进行表征，同时采用配套 EDS 对复合泡沫微区元素种类及含量进行分析。常温下的准静态压缩测试在万能试验机 (Instron 5982) 上完成，压缩速率为 2 mm/min，测试程序终止条件为材料应变为 80% 时，在该应变下，材料基本处于完全致密化状态，丧失了泡沫材料特有的压缩特性。试样尺寸为 $\Phi 25 \times 25 \text{ mm}^3$ ，相同参数测试 3 个试样，取平均值得到最终测试结果。

2 结果与分析

2.1 烧结温度对 CNTs/Al-Si 复合泡沫微观组织和性能的影响

图 3 为不同烧结温度下 Si 质量分数为 7wt% 的 CNTs/Al-Si 复合泡沫的金相组织图像和致密度。由图 3(a) 可以看到，在 550℃ 烧结温度下，CNTs/

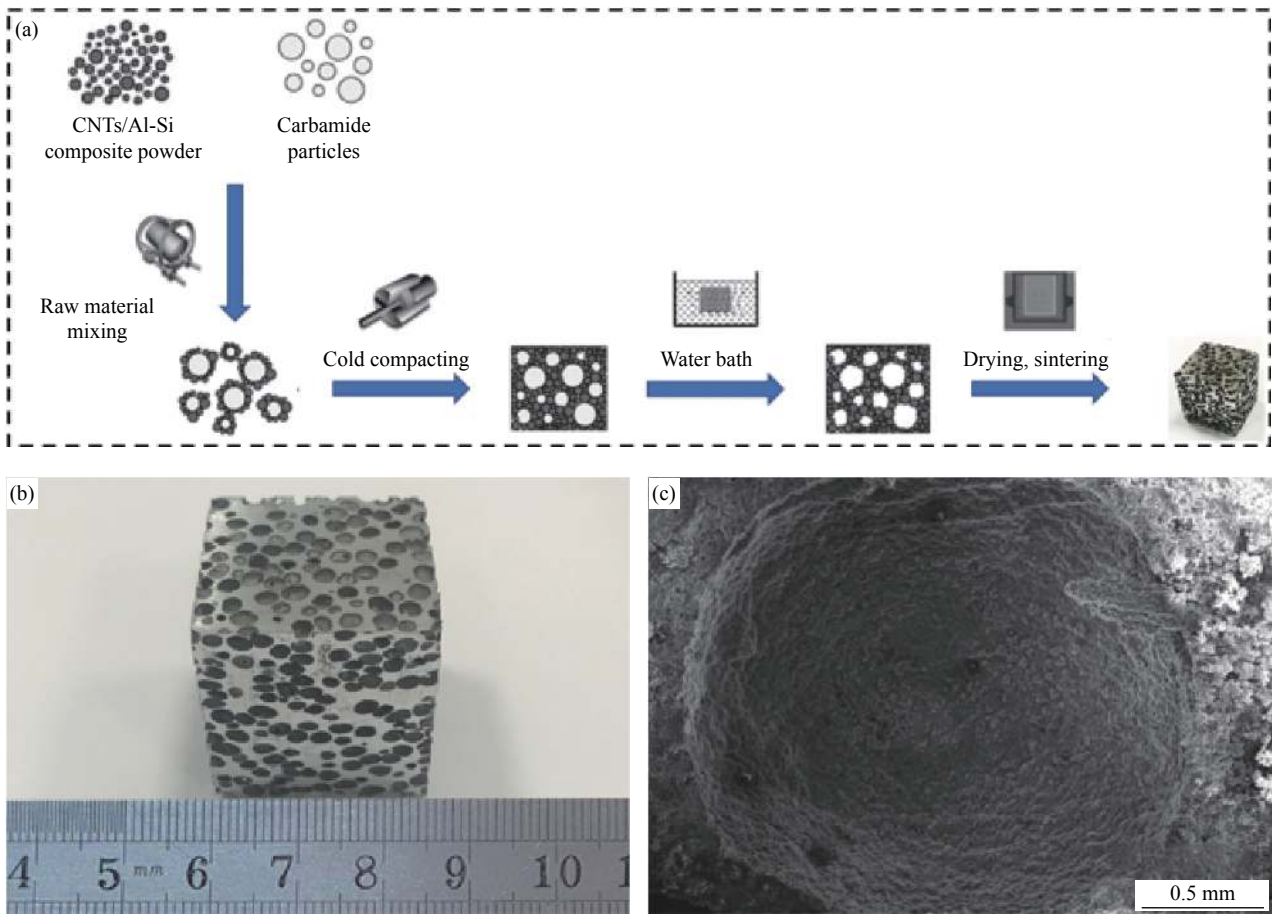


图2 CNTs/Al-Si 复合泡沫材料的制备流程 (a)、宏观图片 (b) 和泡孔的 SEM 图像 (c)

Fig. 2 Schematic diagram of preparation process (a), macro picture (b) and SEM image of foam cell (c) of CNTs/Al-Si composite foams

Al-Si 复合泡沫金相组织中包含大量形状不规则且棱角尖锐的块状初晶 Si，其不均匀地嵌入 Al 颗粒界面内，最大尺寸约为 15 μm；此外，少量尺寸较小呈椭球状和长针状的共晶 Si 弥散分布在 Al 颗粒内部。由图 3(b) 可以看到，当烧结温度为 575℃ 时，初晶 Si 边角发生钝化且变得较为圆润，形状呈长条状，多数分布在 Al 颗粒内部，部分尺寸较小 (平均直径为 3 μm) 的初晶 Si 分布在 Al 颗粒界面处。由图 3(c) 可以看到，当烧结温度升高至 600℃ 时，细小的初晶 Si 游离在 Al 颗粒界面处；此外，Al 颗粒内部的共晶 Si 长径比减小，形貌由又宽又长变细且变短。随着烧结温度升高，CNTs/Al-Si 复合泡沫致密度 (密度测量值/理论值) 由 94.3% 逐渐增大至 97.8% (如图 3(d) 所示)，这是由于提高烧结温度，相同时间内将产生更多的焦耳热，颗粒界面的原子活动能力提高，促进原子的扩散过程。此外，晶界迁移速率的加快也促使晶

粒生长，因此 CNTs/Al-Si 复合泡沫的致密度逐渐增大。而 CNTs/Al-Si 复合泡沫密度的测量值与理论值之间存在差异的主要原因是由于烧结过程中不同位置的粉体烧结速率不同，外层颗粒最先发生连接并阻碍内部气体的排出，材料内部产生更多气孔状缺陷，导致材料密度有所减小^[27]。

图 4 为不同烧结温度下 Si 质量分数为 7wt% 的 CNTs/Al-Si 复合泡沫的压缩应力-应变和吸能曲线及屈服强度和平台应力变化。屈服强度为 CNTs/Al-Si 复合泡沫在发生塑性坍塌前的最大强度，平台应力为 CNTs/Al-Si 复合泡沫在应力平台阶段应力的平均值，致密化应变则为应力平台阶段和致密化阶段切线的交点处所对应的应变^[3,28]。由图 4(a) 可知，CNTs/Al-Si 复合泡沫的压缩曲线与泡沫铝类似，呈三个典型阶段^[29-32]，分别为线弹性阶段、应力平台阶段和致密化阶段。CNTs/Al-Si 复合泡沫的压缩曲线在线弹性阶段后存在明

显的应力下降现象，主要原因是 CNTs 的引入使 CNTs/Al-Si 复合泡沫脆性增大，材料屈服后泡孔层坍塌失稳，导致应力快速下降。随着烧结温度的升高，CNTs/Al-Si 复合泡沫的致密化应变明显减小，压缩应力-应变曲线逐渐升高且波动程度减弱，屈服强度和平台应力逐渐增大 (如图 4(c) 所示)，说明 CNTs/Al-Si 复合泡沫强度增加，塑性有所改善。当烧结温度为 600℃ 时，CNTs/Al-Si 复合泡沫的屈服强度和平台应力分别为 14.947 MPa 和 13.843 MPa，较烧结温度为 550℃ 时 (分别为 7.534 MPa 和 5.171 MPa) 分别提高了 98.4% 和 167.7% (如图 4(c) 所示)。另一方面，CNTs/Al-Si 复合泡沫的压缩吸能性能随烧结温度的升高而提高 (如图 4(b) 所示)。特别是当烧结温度为 600℃ 时，CNTs/Al-Si 复合泡沫在 60% 应变时吸能值达 7.641 MJ·m⁻³，较烧结温度为 550℃ 时提高了 166.4%。

已有研究表明^[33-34]，烧结温度的升高可以加快原子间的扩散，减少材料孔洞和裂纹的数量，增强界面的结合强度及合金化程度，从而提高铝基复合材料的致密度和力学性能。但在本实验中，当烧结温度高于 600℃ 时，CNTs/Al-Si 复合泡沫表面析出大尺寸 Al 颗粒，材料出现过烧现象。一般认为铝合金材料发生轻微过烧时，材料晶内强度有所增加，材料整体性能最佳^[35]。继续升高烧结温度会使材料复熔组织增加，导致其过烧严重，材料力学性能会迅速下降。因此，烧结温度的提升需控制在一定范围内。另一方面，铝硅合金材料的力学性能与初晶 Si 和共晶 Si 相的尺寸、形态和分布密切相关^[36-38]。在亚共晶 Al-Si 合金中形成的具有尖锐边缘的初晶 Si，其周围易产生位错源。这些位错随着材料的形变而不断移动并大量聚集，为材料提供了容易破裂的路径并形成裂纹源^[39]，

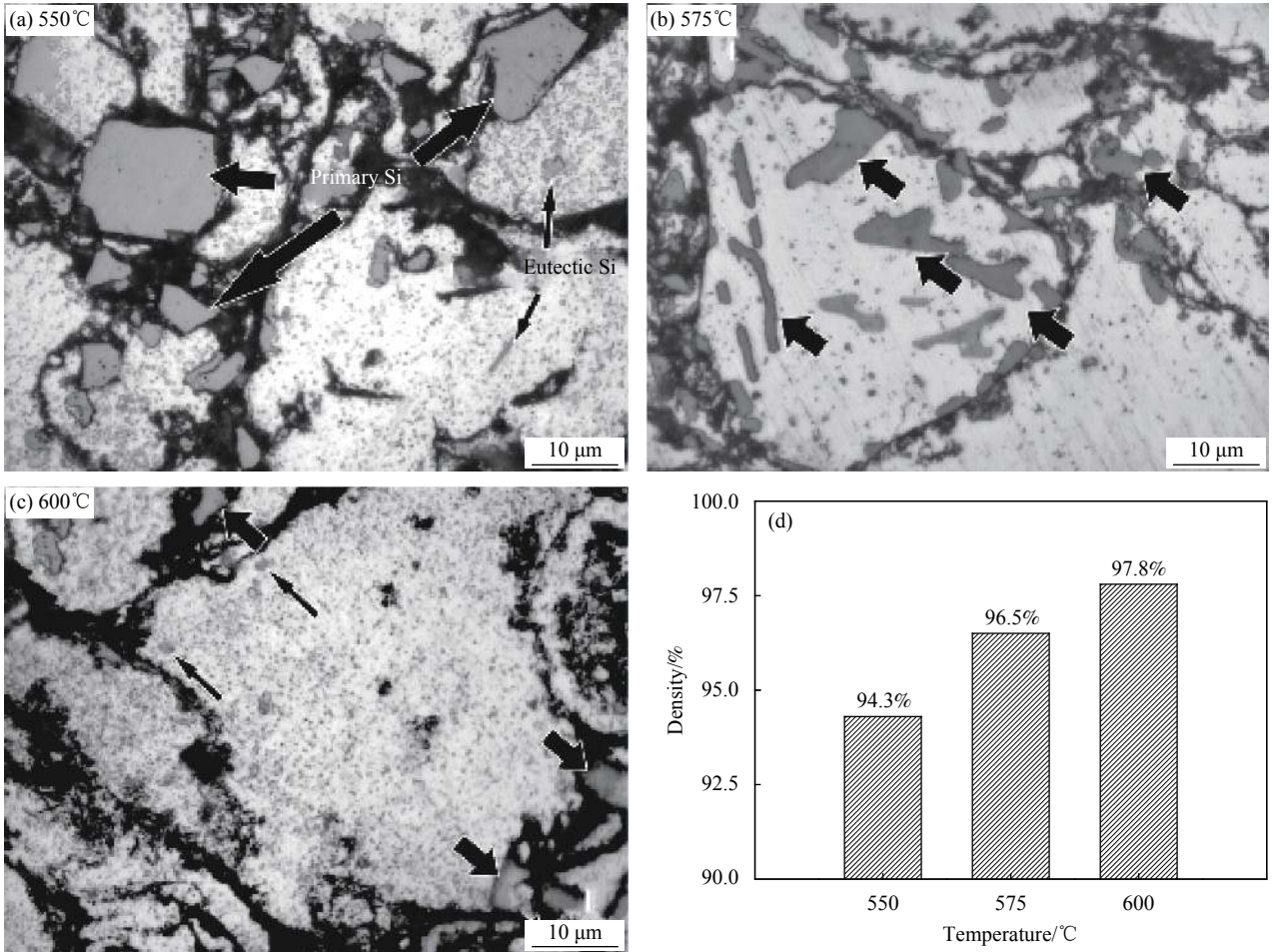


图3 不同烧结温度下 Si 质量分数为 7wt% 的 CNTs/Al-Si 复合泡沫的金相组织像和致密度

Fig. 3 Optical microstructure images and density of CNTs/Al-Si composite foams with Si mass fraction of 7wt% at different sintering temperatures

进而降低材料力学性能。在本研究中,随着烧结温度的升高($\leq 600^{\circ}\text{C}$),初晶 Si 显著细化且数量减少,共晶 Si 尺寸减小并均匀分布,因此对 CNTs/Al-Si 复合泡沫的力学性能和吸能性能产生积极影响,且材料韧性有一定程度改善。综合分析,确定烧结温度为 600°C 时, CNTs/Al-Si 复合泡沫具有最佳的综合性能。

2.2 Si 含量对 CNTs/Al-Si 复合泡沫微观组织和性能的影响

图 5 为不同 Si 含量的 CNTs/Al-Si 复合粉末球磨后的 SEM 图像。图 6 为不同 Si 含量的 CNTs/Al-Si 复合粉末的平均粒径。可见,经短时间球磨后, CNTs/Al-Si 复合粉末发生严重塑性变形,整体均呈片状形貌。但随着 Si 含量的增加,片状粉末尺寸逐渐减小(如图 6 所示);当 Si 含量为 12wt% 时, CNTs/Al-Si 复合粉末平均直径由 $70\mu\text{m}$ 减小为 $15\mu\text{m}$ 。在球磨过程中,尺寸较大的 Al 粉在不锈钢球的冲击和碾压作用下发生塑性颗粒的反复变形、冷焊和断裂^[6,23,40],因此未添加 Si 的 CNTs/Al 复合粉末球磨后呈径厚比较大的薄片。另一方面,与较软的 Al 粉基体相比,尺寸较小的 Si 粉颗粒作为硬质相在球磨过程中起研磨剂作用;随着 Si 含量的增加,研磨作用显著增强,Al 粉粒径逐渐减小。

图 7 为不同 Si 含量的 CNTs/Al-Si 复合泡沫的金相组织图像。可以看到,相较于 CNTs/Al 复合泡沫, Si 含量为 3wt% 的 CNTs/Al-Si 复合泡沫的 Al 基体颗粒间隙中存在少量尺寸较小、外形圆润的初晶 Si,尺寸为 $3\sim 5\mu\text{m}$ 。当 Si 含量为 7wt% 时, CNTs/Al-Si 复合泡沫金相组织中初晶 Si 数量增多,其形貌和尺寸变化较小。而 Si 含量增加至 12wt% 时, CNTs/Al-Si 复合泡沫的颗粒间隙中分散存在大量尺寸较小的初晶 Si,其相互间类似熔融状态黏结在一起,呈河流状交织分布(如图 7(d) 中白色虚线内所示)。图 8 为不同 Si 含量的 CNTs/Al-Si 复合泡沫的基体颗粒间距。可知,随着 Si 含量的增加, CNTs/Al-Si 复合泡沫基体颗粒之间的间距明显增大,由不含 Si 时的 $\sim 2\mu\text{m}$ 增大至 Si 含量为 12wt% 的 $\sim 10\mu\text{m}$,表明高含量 Si 的加入导致 Al 颗粒间的结合性变差。图 9 为 Si 含量为 3wt% 的 CNTs/Al-Si 复合泡沫基体颗粒间隙的 SEM 图像和 EDS 图谱。可知, CNTs/Al-Si 复合泡沫基体颗粒间隙的主要元素为 C、Al、Si,进一步证实颗粒间隙中存在大量的 Si 相。产生以上现象的主要原因

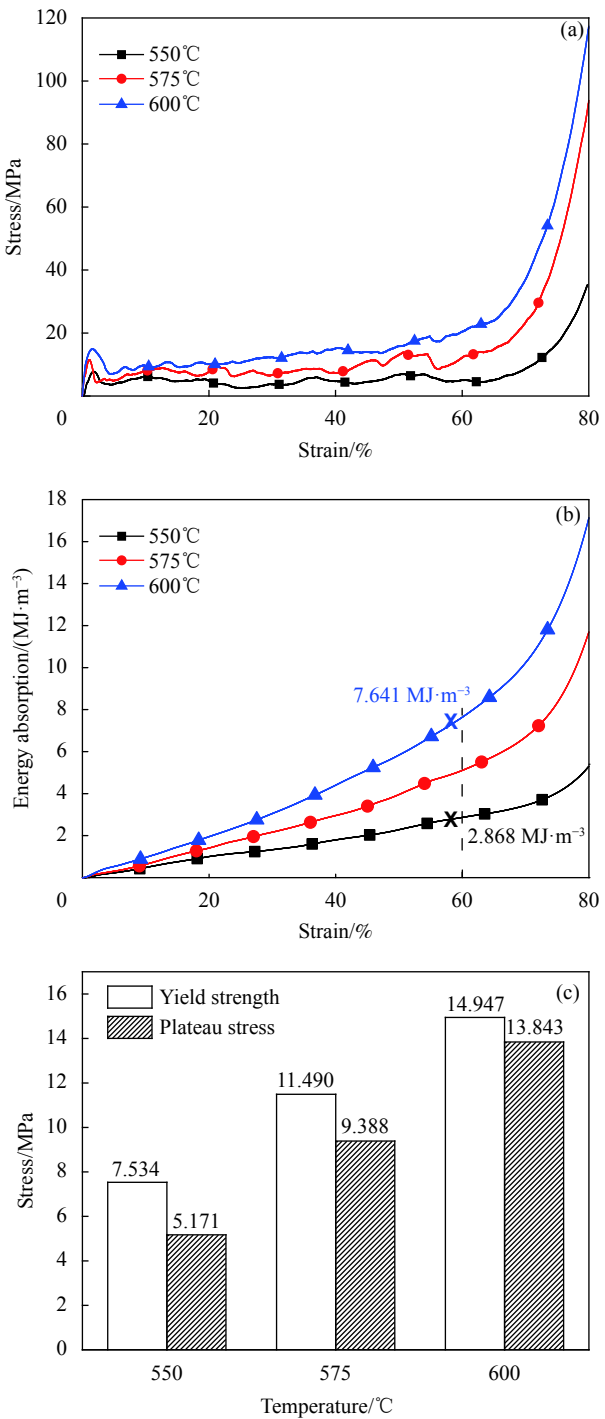


图 4 不同烧结温度下 Si 质量分数为 7wt% 的 CNTs/Al-Si 复合泡沫的应力-应变曲线 (a)、吸能曲线 (b) 及屈服强度和平台应力变化 (c)

Fig. 4 Stress-strain curves (a), energy absorption curves (b), yield strength and plateau stress (c) of CNTs/Al-Si composite foams with Si mass fraction of 7wt% at different sintering temperatures

是: (1) 随着 Si 含量的增加, 游离在颗粒间的初晶 Si 增多, 从而导致间隙逐渐增大; (2) 存在于 Al 粉颗粒间的 CNTs 具有一定的隔离作用, 一定程

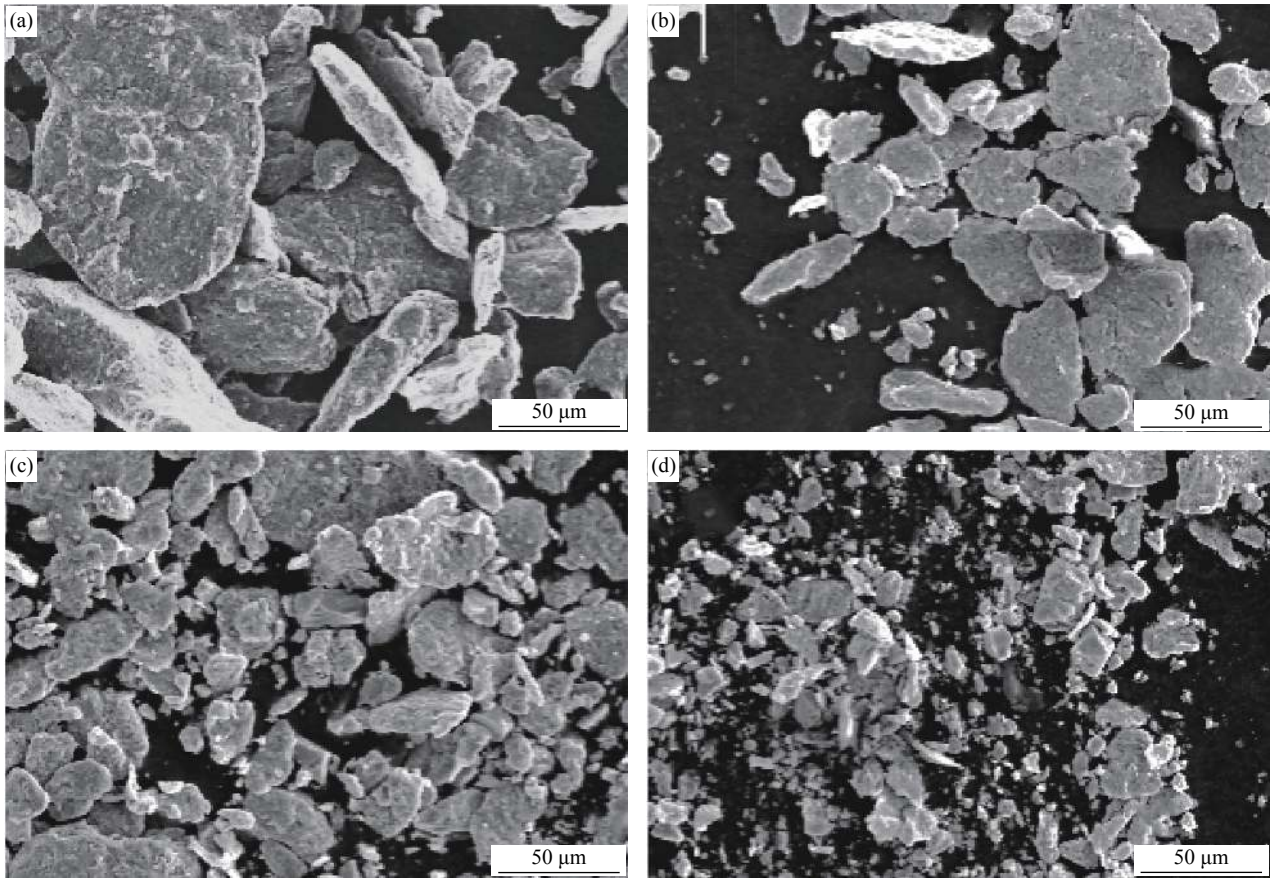


图 5 不同 Si 含量的 CNTs/Al-Si 复合粉末球磨后的 SEM 图像

Fig. 5 SEM images of CNTs/Al-Si composite powders with different contents of Si after ball milling ((a) 0wt% Si; (b) 3wt% Si; (c) 7wt% Si; (d) 12wt% Si)

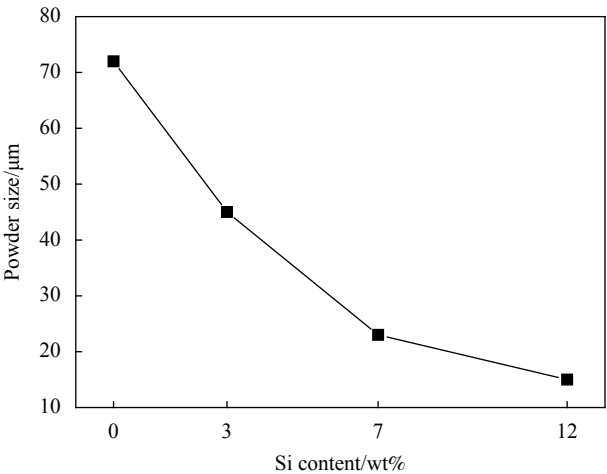


图 6 不同 Si 含量的 CNTs/Al-Si 复合粉末的平均粒径

Fig. 6 Mean powder size of CNTs/Al-Si composite powders with different contents of Si

度上阻碍了 Si 与 Al 基体间的扩散和合金化，使 CNTs/Al-Si 复合泡沫基体颗粒间间距相对扩大。

图 10 为不同 Si 含量的 CNTs/Al-Si 复合泡沫的应力-应变曲线、吸能曲线及屈服强度、平台应力和吸能。可见，随着 Si 含量的增加，CNTs/Al-Si 复合泡沫的屈服强度、平台应力和吸能(应变为 60%) 均先增大后减小，均在 Si 含量为 7wt% 时达到极值，与不含 Si 的 CNTs/Al 复合泡沫相比，分别提高了 58.5%、117.8% 和 77.3%。此外，随着 Si 元素的加入，CNTs/Al-Si 复合泡沫曲线过屈服后的“应力降”^[41]减小，平台区曲线波动有所减弱。

图 11 为不同 Si 含量的 CNTs/Al-Si 复合泡沫压缩试验后断口的 SEM 图像。可以看到，当 Si 含量低于 7wt% 时，CNTs/Al-Si 复合泡沫断口形貌相对齐平，暴露出较多的平直面(如图 11(a) 和图 11(b) 所示)，断口表面有明显的解理台阶，众多解理台阶形成类似河流状的滑移带(如图 11(e) 和图 11(f) 所示)，裂纹扩展方向与滑移带方向一致，脆性断裂特征显著。当 Si 含量为 7wt% 时，CNTs/Al-Si 复合泡沫多为剪切断口，形貌呈凿峰状(如图 11(c)

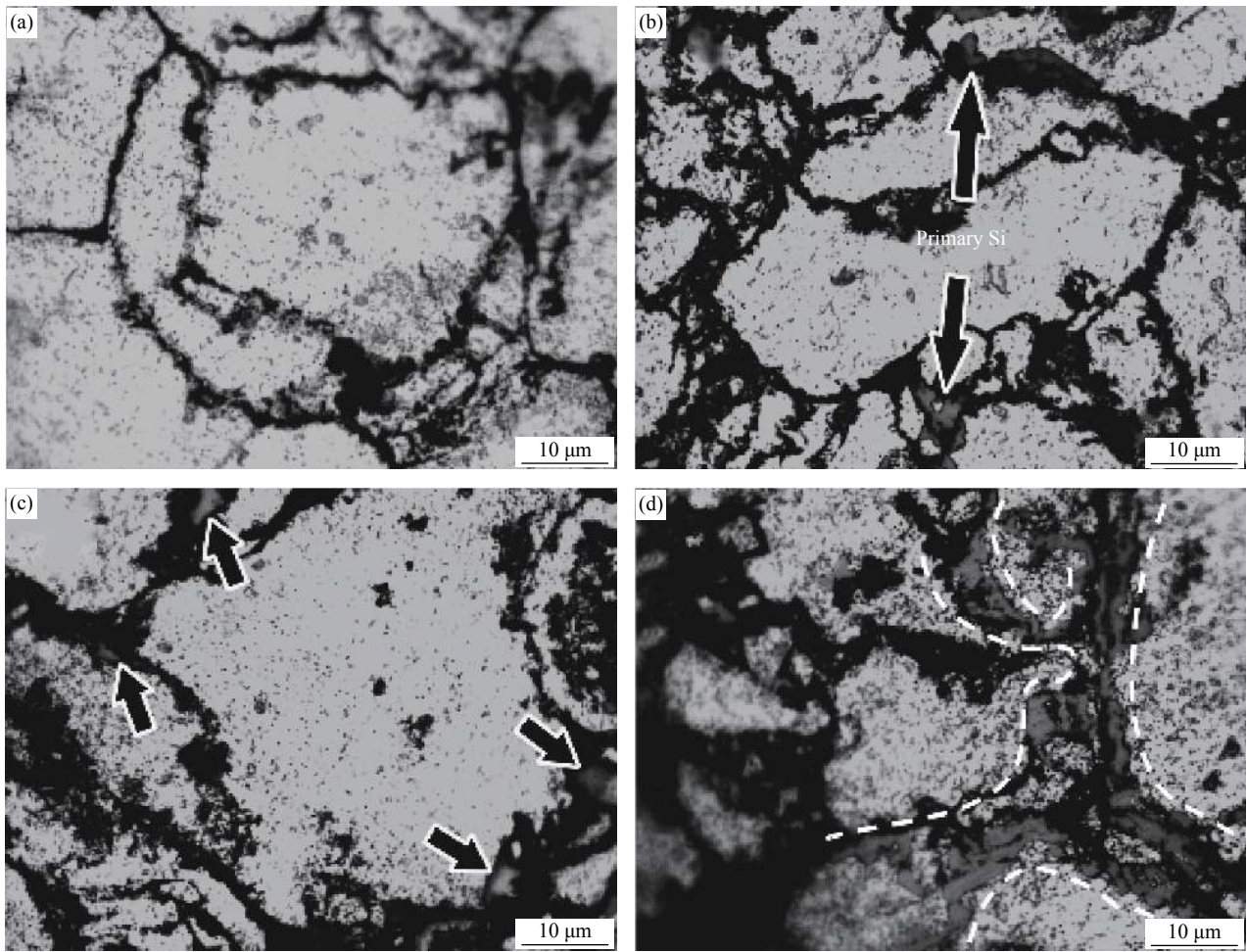


图 7 不同 Si 含量的 CNTs/Al-Si 复合泡沫的金相组织图像
Fig. 7 Optical microstructure images of CNTs/Al-Si composite foams with different contents of Si ((a) 0wt% Si; (b) 3wt% Si; (c) 7wt% Si; (d) 12wt% Si)

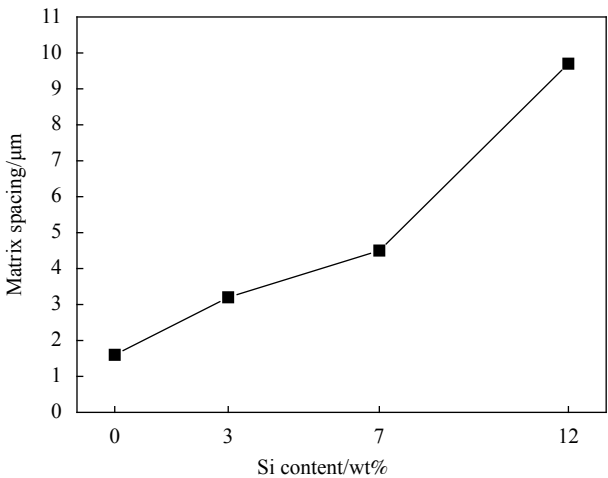


图 8 不同 Si 含量的 CNTs/Al-Si 复合泡沫的基体颗粒间距
Fig. 8 Matrix spacing of CNTs/Al-Si composite foams with different contents of Si

所示), 孔壁断裂处出现明显的韧性撕裂棱, 且周围存在少量等轴韧窝 (如图 11(g) 所示), 表明 CNTs/

Al-Si 复合泡沫的塑性有所提高。当 Si 含量为 12wt% 时, CNTs/Al-Si 复合泡沫断口兼具脆性和韧性特征, 虽存在韧性撕裂边缘, 但未观察到明显的韧窝 (如图 11(h) 所示); 同时, 在 Al 颗粒间存在较多裂纹且断口处平直面增多 (如图 11(d) 所示), 说明 CNTs/Al-Si 复合泡沫韧性有所降低。

综上可知, Si 含量为 7wt% 的 CNTs/Al-Si 复合泡沫的力学性能和吸能性能均有显著改善, 但低 (3wt%) 或高 (12wt%) 含量 Si 的加入并未达到预期效果, 特别是 Si 含量为 12wt% 时, CNTs/Al-Si 复合泡沫的强度和韧性均显著降低。这主要是由于在材料组织中适量细小圆润的初晶 Si 可以促进材料强度和延展性的提升, 增强材料的综合性能^[42]。但在高 Si 含量的 CNTs/Al-Si 复合泡沫组织中容易形成大尺寸初晶 Si 颗粒或 Al 颗粒边界处初晶 Si 聚集, 使材料结合性变差, 同时在颗粒边界易形成应力集

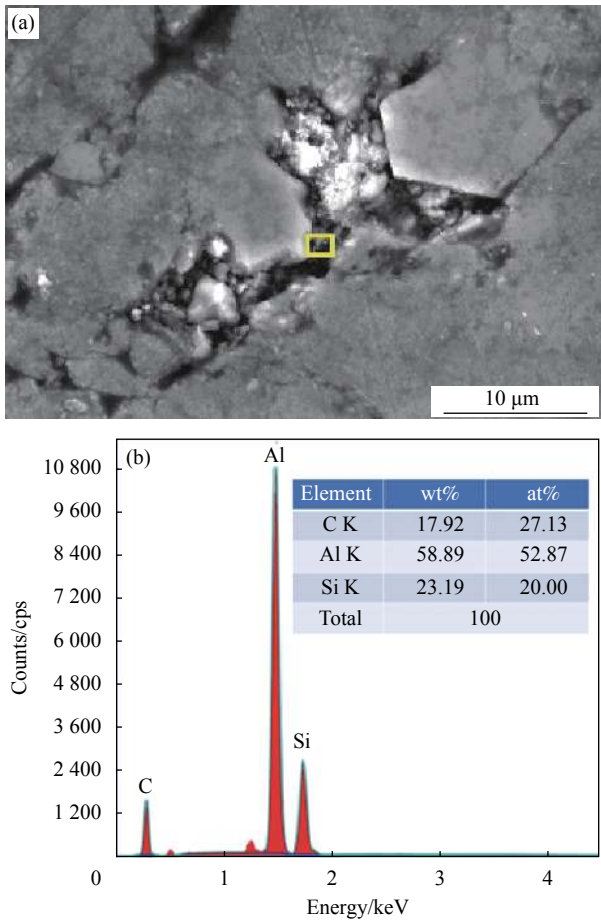


图9 Si含量为3wt%的CNTs/Al-Si复合泡沫基体颗粒间隙的SEM图像和EDS图谱

Fig. 9 SEM image and EDS spectrum of matrix particle gap of CNTs/Al-Si composite foams with Si content of 3wt%

中,产生较多微裂纹源,导致CNTs/Al-Si复合泡沫强度降低的同时具有较大脆性^[43-44]。

3 结论

(1) 在550℃、575℃和600℃三种烧结温度下,随着烧结温度的升高,Si含量为7wt%的CNTs/Al-Si复合泡沫的致密度和结合性提高,材料内部初晶Si由棱角尖锐的板条状转变为细小圆润的颗粒状,共晶Si由细长棍状变为短圆颗粒状;当烧结温度为600℃时,CNTs/Al-Si复合泡沫的屈服强度、平台应力和吸能性能较烧结温度为550℃时分别提高了98.4%、167.7%和166.4%。

(2) 合金元素Si的添加可以在球磨过程中细化CNTs/Al-Si复合粉末颗粒。低含量(3wt%)Si的加入对CNTs/Al-Si复合泡沫性能提高不明显,且材料脆性断裂特征显著。当Si含量为7wt%时,

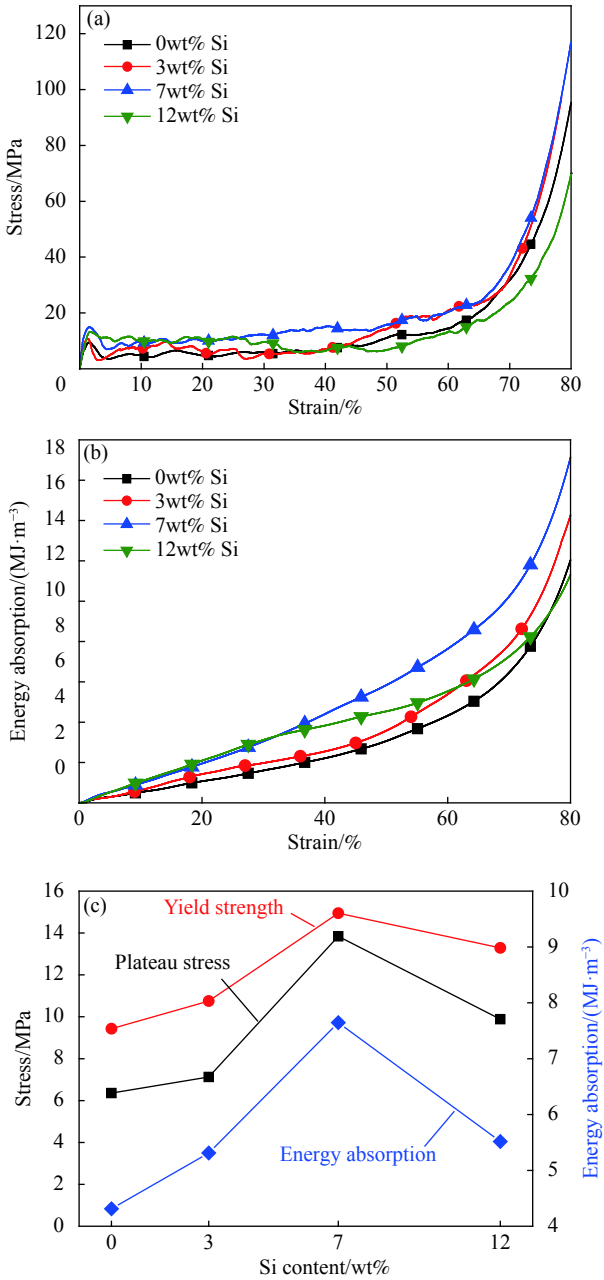


图10 不同Si含量的CNTs/Al-Si复合泡沫的应力-应变曲线(a)、吸能曲线(b)及屈服强度、平台应力和吸能(c)

Fig. 10 Stress-strain curves (a), energy absorption curves (b) and yield strength, plateau stress and energy absorption (c) of CNTs/Al-Si composite foams with different contents of Si

CNTs/Al-Si复合泡沫塑性和强度均显著提高,其屈服强度和平台应力与未添加Si的CNTs/Al复合泡沫相比分别提高了58.5%和117.8%,吸能性能也更好。当Si含量为12wt%时,CNTs/Al-Si复合泡沫金相组织基体颗粒界面内初晶Si数量增多,基体颗粒间隙进一步增大,CNTs/Al-Si复合泡沫强度降低且具有较大脆性。

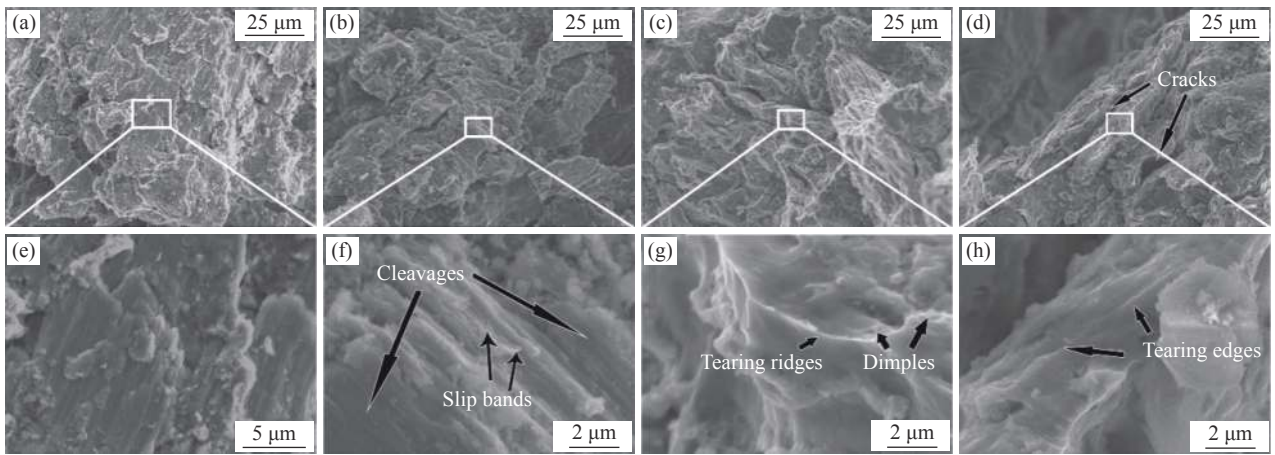


图 11 不同 Si 含量的 CNTs/Al-Si 复合泡沫断口形貌的 SEM 图像

Fig. 11 SEM images of fracture morphology of CNTs/Al-Si composite foams with different contents of Si ((a), (e) 0wt% Si; (b), (f) 3wt% Si; (c), (g) 7wt% Si; (d), (h) 12wt% Si)

参考文献:

[1] BANHART J, SEELIGER H W. Aluminum foam sandwich panels: Manufacture, metallurgy and applications[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2008, 10(9): 793-802.

[2] 王应武, 夏宇, 王志平, 等. 泡沫铝材料应用研究现状[J]. *材料导报*, 2013, 27(15): 132-134.

WANG Yingwu, XIA Yu, WANG Zhiping, et al. Research status on applications of aluminum foams[J]. *Materials Review*, 2013, 27(15): 132-134(in Chinese).

[3] YANG X D, HU Q, DU J, et al. Compression fatigue properties of open-cell aluminum foams fabricated by space-holder method[J]. *International Journal of Fatigue*, 2019, 121: 272-280.

[4] LI W T, YANG X D, HE C N, et al. Compressive responses and strengthening mechanisms of aluminum composite foams reinforced with graphene nanosheets[J]. *Carbon*, 2019, 153: 396-406.

[5] YANG K M, YANG X D, LIU E Z, et al. High strain rate dynamic compressive properties and deformation behavior of Al matrix composite foams reinforced by in-situ grown carbon nanotubes[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2018, 729: 487-495.

[6] 杨旭东, 杨昆明, 邹田春, 等. 球磨对碳纳米管增强泡沫铝基复合材料压缩与吸能性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(6): 1518-1524.

YANG Xudong, YANG Kunming, ZOU Tianchun, et al. Effect of ball milling on the compressive property and energy absorption capacity of the carbon nanotube reinforced aluminum composite foams[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(6): 1518-1524(in Chinese).

[7] DUARTE I, VENTURA E, OLHERO S, et al. An effective approach to reinforced closed-cell Al-alloy foams with multi-walled carbon nanotubes[J]. *Carbon*, 2015, 95: 589-600.

[8] 杨旭东, 毕智超, 陈亚军, 等. 泡沫铝基复合材料的研究进展[J]. *热加工工艺*, 2015, 44(8): 12-16.

YANG Xudong, BI Zhichao, CHEN Yajun, et al. Recent advances in aluminum matrix composite foam[J]. *Hot Working Technology*, 2015, 44(8): 12-16(in Chinese).

[9] TANG Z K, ZHANG L Y, WANG N, et al. Superconductivity in 4 angstrom single-walled carbon nanotubes[J]. *Science*, 2001, 292(5526): 2462-2465.

[10] 韦进全, 张先锋, 王昆林. 碳纳米管宏观体[J]. 北京: 清华大学出版社, 2006.

WEI Jinquan, ZHANG Xianfeng, WANG Kunlin. Macro-structure of carbon nanotubes[J]. Beijing: Tsinghua University Press, 2006(in Chinese).

[11] ZHOU X, SHIN E, WANG K W, et al. Interfacial damping characteristics of carbon nanotube-based composites[J]. *Composite Science & Technology*, 2004, 64(15): 2425-2437.

[12] YANG X D, YANG K M, WANG J W, et al. Compressive response and energy absorption characteristics of in situ grown CNT-reinforced Al composite foams[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2017, 19(12): 1700431.

[13] DUARTE I, FERREIRA J M F. Composite and nanocomposite metal foams[J]. *Materials*, 2016, 9(2): 79.

[14] ZHANG Z, DING J, XIA X, et al. Fabrication and characterization of closed-cell aluminum foams with different contents of multi-walled carbon nanotubes[J]. *Materials and Design*, 2015, 88: 359-365.

[15] IZADI H, GERLICH A P. Distribution and stability of carbon nanotubes during multi-pass friction stir processing of carbon nanotube/aluminum composites[J]. *Carbon*, 2012, 50(12): 4744-4749.

[16] ESAWI A M K, MORSI K, SAYED A, et al. Fabrication and

- properties of dispersed carbon nanotube-aluminum composites[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2009, 508(1-2): 167-173.
- [17] YOO S J, HAN S H, KIM W J. Strength and strain hardening of aluminum matrix composites with randomly dispersed nanometer-length fragmented carbon nanotubes[J]. *Scripta Materialia*, 2013, 68(9): 711-714.
- [18] LEE S, SHIN S, SUN Y, et al. Friction stir welding of multi-walled carbon nanotubes reinforced Al matrix composites[J]. *Materials Characterization*, 2018, 145: 653-663.
- [19] 聂俊辉, 史娜, 张亚丰, 等. 镀W碳纳米管增强Al基复合材料的力学性能与导电率[J]. *粉末冶金技术*, 2011, 29(5): 344-350, 356.
- NIE Junhui, SHI Na, ZHANG Yafeng, et al. Mechanical properties and electrical conductivity of tungsten-coated carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites[J]. *Powder Metallurgy Technology*, 2011, 29(5): 344-350, 356(in Chinese).
- [20] TJONG S C. Recent progress in the development and properties of novel metal matrix nanocomposites reinforced with carbon nanotubes and graphene nanosheets[J]. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 2013, 74(10): 281-350.
- [21] BAKSHI S R, LAHIRI D, AGARWAL A. Carbon nanotube reinforced metal matrix composites: A review[J]. *International Materials Reviews*, 2010, 55(1): 41-64.
- [22] CHOI H J, SHIN J H, MIN B H, et al. Deformation behavior of Al-Si alloy based nanocomposites reinforced with carbon nanotubes[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2010, 41(2): 327-329.
- [23] YANG X D, LIU E Z, SHI C S, et al. Fabrication of carbon nanotube reinforced Al composites with well-balanced strength and ductility[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 563: 216-220.
- [24] YANG X D, ZOU T C, SHI C S, et al. Effect of carbon nanotube (CNT) content on the properties of in-situ synthesis CNT reinforced Al composites[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2016, 660: 11-18.
- [25] YANG K M, YANG X D, LIU E Z, et al. Elevated temperature compressive properties and energy absorption response of in-situ grown CNT-reinforced Al composite foams[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2017, 690: 294-302.
- [26] ANAS N S, RAMAKRISHNA M, DASH R K, et al. Influence of process control agents on microstructure and mechanical properties of Al alloy produced by mechanical alloying[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2019, 751: 171-182.
- [27] JI G, GROSDIDIER T, BOZZOLO N, et al. The mechanisms of microstructure formation in a nanostructured oxide dispersion strengthened FeAl alloy obtained by spark plasma sintering[J]. *Intermetallics*, 2007, 15(2): 108-118.
- [28] GIBSON L J, ASHBY M F. Cellular solids: Structure and properties (Second edition)[J]. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.
- [29] YANG X D, HU Q, LI W T, et al. Compression-compression fatigue performance of aluminium matrix composite foams reinforced by carbon nanotubes[J]. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, 2020, 43(4): 744-756.
- [30] ALY M S. Behavior of closed cell aluminum foams upon compressive testing at elevated temperatures: Experimental results[J]. *Materials Letters*, 2007, 61(14-15): 3138-3141.
- [31] HAKAMADA M, NOMURA T, YAMADA Y, et al. Compressive properties at elevated temperatures of porous aluminum processed by the spacer method[J]. *Journal of Materials Research*, 2005, 20(12): 3385-3390.
- [32] SAHU S, GOEL M D, MONDAL D P, et al. High temperature compressive deformation behavior of ZA27-SiC foam[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2014, 607: 162-172.
- [33] 李海东. 热压烧结温度对铝基复合材料显微结构和性能的影响[J]. *铸造技术*, 2014, 35(12): 2955-2957.
- LI Haidong. Effect of hot-press sintering temperature on microstructure and properties of Al-matrix composites[J]. *Foundry Technology*, 2014, 35(12): 2955-2957(in Chinese).
- [34] 范冰冰, 王彬彬, 陈浩, 等. 碳纳米管/铝基复合材料的制备与性能[J]. *沈阳大学学报(自然科学版)*, 2013, 25(2): 128-131.
- FAN Bingbing, WANG Binbin, CHEN Hao, et al. Preparation and characterization of carbon nanotubes/aluminum matrix composites[J]. *Journal of Shenyang University (Natural Science)*, 2013, 25(2): 128-131(in Chinese).
- [35] 贾义旺, 张德恩, 卢锦德. 过烧对新型高强度铝合金组织性能的影响[J]. *热加工工艺*, 2013, 42(4): 179-181.
- JIA Yiwang, ZHANG Deen, LU Jinde. Effect of overburning on the microstructure and properties of new high-strength aluminum alloy[J]. *Hot Working Technology*, 2013, 42(4): 179-181(in Chinese).
- [36] CHANG J, MOON I, CHOI C. Refinement of cast microstructure of hypereutectic Al-Si alloys through the addition of rare earth metals[J]. *Journal of Materials Science*, 1998, 33(20): 5015-5023.
- [37] CHANG J Y, KIM G H, MOON I G, et al. Rare earth concentration in the primary Si crystal in rare earth added Al-21wt% Si alloy[J]. *Scripta Materialia*, 1998, 39(3): 307-314.
- [38] JEON J H, SHIN J H, BAE D H. Si phase modification on the elevated temperature mechanical properties of Al-Si hypereutectic alloys[J]. *Materials Science & Engineering A*,

2019, 748: 367-370.

[39] JIGAJINNI S M, VENKATESWARLU K, KORI S A. Effect of a grain refiner cum modifier on mechanical properties of Al-7Si and Al-11Si alloys[J]. *Metals & Materials International*, 2013, 19(2): 171-181.

[40] 杨旭东, 陈亚军, 师春生, 等. 球磨工艺对原位合成碳纳米管增强铝基复合材料微观组织和力学性能的影响[J]. *材料工程*, 2017, 45(9): 93-100.

YANG Xudong, CHEN Yajun, SHI Chunsheng, et al. Effect of ball-milling process on the microstructure and mechanical properties of in-situ synthesized carbon nanotube reinforced aluminum composites[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2017, 45(9): 93-100(in Chinese).

[41] 王鹏飞, 徐松林, 胡时胜. 不同温度下泡沫铝压缩行为与变形机制探讨[J]. *振动与冲击*, 2013, 32(5): 16-19.

WANG Pengfei, XU Songlin, HU Shisheng. Compressive behavior and deformation mechanism of aluminum foam under different temperature[J]. *Journal of Vibration and Shock*, 2013, 32(5): 16-19(in Chinese).

[42] 郭磊, 李天阳, 温小椿, 等. 过滤铸造法调控过共晶硅铝合金中初晶硅尺寸[J]. *稀有金属材料与工程*, 2019, 48(7): 2138-2145.

GUO Lei, LI Tianyang, WEN Xiaochun, et al. Control of primary silicon crystal size in hypereutectic Al-Si alloys by filtering casting method[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2019, 48(7): 2138-2145(in Chinese).

[43] DAMAVANDI E, NOUROUZI S, RABIEE S M, et al. Effect of ECAP on microstructure and tensile properties of A390 aluminum alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2019, 29(5): 931-940.

[44] CHANDRA K, KAIN V. Brittle failure of hypereutectic Al-Si alloy component[J]. *Journal of Failure Analysis and Prevention*, 2015, 15(5): 679-685.