doi:10.3969/j.issn.0253-9608.2020.03.011

仿生层状碳纳米材料增强金属基复合材料的制备方法

陈仕鹏，王晓军†

哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院，哈尔滨 150001

摘要 以碳纳米管(carbon nanotube, CNT)和石墨烯(graphene)为代表的新一代碳纳米材料，由于其优异的力学性能和独特的结构而成为金属基复合材料的理想增强体。材料复合化可以提高金属材料的强度，但是会导致“强韧性倒置”的矛盾，从而限制高性能复合材料的开发及其在工业上的应用。启迪于自然界贝壳珍珠层的“砖-泥”结构，进行仿生层状构型设计，是解决这一问题、制备轻质高强超韧复合材料的有效手段。文章就国内外仿生层状碳纳米材料增强金属基复合材料的制备工艺进行综述并提出一些思考。

关键词 碳纳米材料；仿生层状金属基复合材料；制备工艺；电泳沉积；喷涂沉积

1991年，世界著名电镜学家Iijima[1]首次报道碳纳米管(carbon nanotube, CNT)，在随后的30多年间引起国内外科学家的广泛研究。实验和计算表明，碳纳米管具有远远高于碳纤维的力学性能，其杨氏模量达到1 000 GPa，抗拉强度达到100 GPa，比强度高达62.5 GPa•cm^3•g^{-1}，超过T1000碳纤维强度10倍以上。同时，碳纳米管在导热、导电、电磁屏蔽等方面有着良好的表现，热导率达到6 000 W•m^{-1}•K^{-1}，电流传送能力是铜的1 000倍[2]。此外，碳纳米管的密度很低，大约为钢的1/6，是制备轻质高比强度复合材料的理想增强体。石墨烯是构成碳纳米管的基本单元，是由sp^{2}杂化的C原子紧密排列成的蜂窝状晶格结构，在形态上表现为单层石墨片，仅有一个原子厚度。Lee等[3]使用基于原子力显微镜的纳米压痕方法，测得单层石墨烯的杨氏模量和抗拉强度分别为1.02 TPa与130 GPa。石墨烯具有目前已发现材料中强度和硬度最高的晶体结构。作为一种理想的二维增强体，石墨烯在复合材料领域具有巨大的潜在应用价值[4]。值得注意的是，单层石墨烯很难制备且成本很高，所以在复合材料中常用的是层数为十几层的石墨烯纳米片(graphene nanoplatelet, GNP)。

在众多的天然生物材料中，贝壳的珍珠层有着近乎完美的层状组织和高强度、高韧性，引起材料研究者的广泛关注。贝壳的珍珠层是由无机质层和有机质层在界面处相互作用而形成的。研究发现：无机质层主要由硬质的碳酸钙组成，占比高达95%；有机质层以蛋白质为主，占比约5%，其韧性是文石片的3 000倍[5]。这种多尺度、软硬层交替排布的“砖—泥”结构构型被认为是实现贝壳高强韧性的关键所在。在金属基复合材料中，增强相通常是硬相，而金属是延性的，可以认为是相对软相。因此，模仿天然珍珠层中独特的微结构可能是一种合理的提高强度而不降低韧性的策略，甚至可以同时提高金属基复合材料的强度和韧性[6]。

1 仿生层状碳纳米材料增强金属基复合材料的制备工艺

以碳纳米管和石墨烯为代表的新一代碳纳米材料，由于其独特的结构和优异的力学、电学

†通信作者，研究方向：高性能镁基材料制备与成型应用基础研究。E-mail: xjwang@hit.edu.cn

等综合性能而被认为是最有希望实现金属基复合材料轻质高强高韧的增强体。将碳纳米管和石墨烯作为Cu、Al、Ni、Mg等金属材料的增强体，通过合适的工艺制备的均质复合材料的强度相比于基体能够得到明显提升。然而，存在的问题是，随着增强体含量的增加，复合材料在强度提升的同时其韧性和塑性会严重下降(图1)，从而制约了复合材料的应用。近年来，国内外的学者们逐渐意识到构型设计可能是解决复合材料“强韧化倒置”矛盾的有效手段之一。

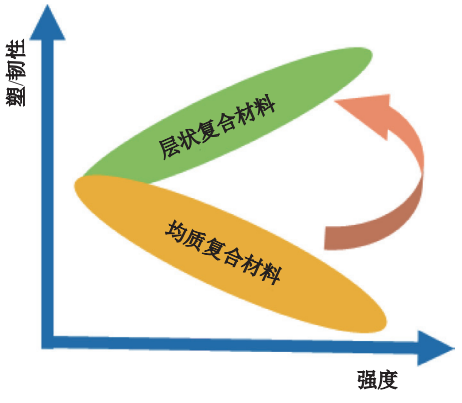


图1 均质复合材料和层状复合材料的强韧化关系图

通过引入层状[7-10]、网状[11]、梯度[12]等结构来发挥复合材料中不同组元之间的多层次、多结构的耦合作用和协同作用可以实现复合材料的高强高韧性。启迪于自然界中的贝壳珍珠层软硬层交替堆叠的“砖–泥”结构优异的力学性能，通过仿生手段制备层状金属基复合材料来实现复合材料的强韧性匹配引起了材料学家们的高度关注和广泛研究。在仿生层状碳纳米材料增强金属基复合材料的制备中主要存在两个问题：第一是如何解决CNTs和GNPs在基体中的分散性；第二是如何构建层状复合基元。目前针对以上两个问题，国内外的学者们在不断探索之后形成了几种有效可行的制备技术。

1.1 片状粉末冶金法

片状粉末冶金法是近年来逐渐形成的一种制备金属基纳米复合材料的技术。用纳米片状韧性金属粉末包覆硬增强材料作为砌块进行组装，结合热压烧结、挤压、轧制等工艺制备金属基复合材料。上海交通大学进行的研究[10,13-22]具有很强的代表性，其研究方案在制备碳纳米管/石墨烯增强Cu基/Al基复合材料中得到应用，并且取得良好的效果。2011年，Jiang等[23]通过将Al粉进行表面改性和CNTs超声处理进行分散，然后将Al粉进行球磨以增大比表面积，制备出了CNTs含量高达20%的CNTs/Al混合粉末，并将该方法命名为片状粉末冶金。片状粉末冶金过程主要包括四个步骤：第一步是碳纳米管水分散体的制备。将CNTs加入到去离子水中，同时加入十二烷基硫酸钠(SDS)，制备成CNTs的悬浊液。第二步是用聚乙烯醇对铝粉进行改性。将铝粉加入一定浓度的PVA水溶液中，搅拌后烘干，得到改性的铝粉(Al@PVA)。第三步是碳纳米管在铝粉上的吸附。将改性的铝粉(Al@PVA)和CNTs混合在去离子水中，进行机械搅拌完成吸附，然后烘干，得到CNTs/Al复合粉末。至此即可完成复合粉末的制备，更重要的是能够得到均匀分散的CNTs。第四步是热解法去除聚乙烯醇，将CNTs/Al复合粉末在723 K的温度下加热，即可除去PVA，得到可用于下一步制备的CNTs/Al复合粉末。

Liu等[24]同样采用片状粉末冶金法完成了CNTs的预分散与CNTs/Cu复合材料的制备。复合材料中CNTs在Cu基体上实现了均匀良好的分散，该复合材料在强度、延性和导电性方面表现出良好的平衡。其中，体积分数为1.0%CNTs/Cu复合材料的极限抗拉强度达到了395 MPa，延伸率达到20%以上，导电率达到90%IACS。片状粉末冶金法最大的优点在于CNT的分散效果良好且工艺稳定，是一种集纳米增强体的预分散与层状构型设计于一体的制备工艺。

1.2 电泳沉积法

电泳沉积是指胶体溶液中的胶体粒子在外加电场作用下移向电极表面放电而形成沉积层的过程，它是一种能够构建纳米级微结构的仿生材料制备工艺[25-26]。电泳沉积工艺是制备层状复合材料的常用方法之一，通过调整工艺参数可以实现层状薄膜的厚度控制。该方法在仿生层状陶瓷

基、聚合物基复合材料的制备中得到比较广泛的研究与应用。近年来，有学者将其应用到金属基复合材料的制备。

作者所在的课题组将电泳沉积工艺应用于层状复合材料的制备，先后制备出了层状CNTs/Cu和CNTs/Mg复合材料。Meng等[9]使用电泳沉积的方法构建了CNTs/Cu复合层状基元，通过后续工艺完成了层状CNTs/Cu复合材料的制备。详细的工艺流程如图2所示：首先将碳纳米管经过酸洗处理进行表面改性；再将其分散在酒精和异丙醇的混合液之中；然后用Cu箔作为阴极，不锈钢板作为阳极，在30 V的电压之下进行沉积，得到具有层状结构基元；最后将层状基元进行热压和热轧制处理，制备得到具有层状结构的CNTs/Cu复合材料。

在接下来的研究中，Meng等[8]选用厚度为

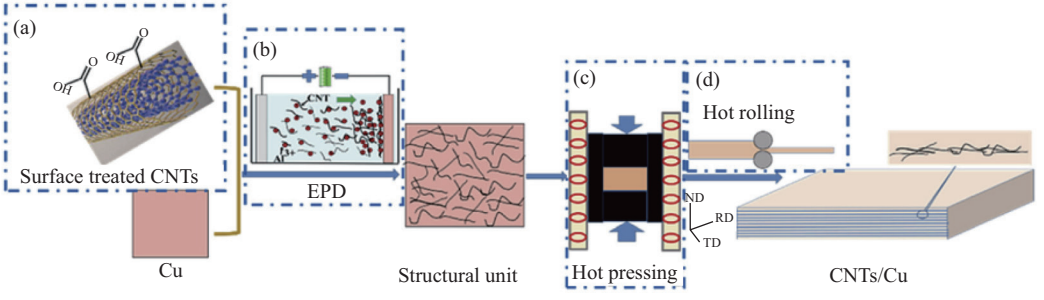


图2 电泳沉积法制备CNTs/Cu层状复合材料工艺流程[9]

30 μm和100 μm的Cu箔来调整结构参数，通过电泳沉积工艺制备了两种结构参数的复合材料，采用热压和热轧的方法来实现材料的致密化与层状结构参数调控。由于碳纳米管在层间均匀分散以及与基体界面结合良好的特性，其强化效率极高。另外，CNTs的引入可以有效传递载荷、细化晶粒和阻碍位错的运动，所以30Cu-CNTs复合材料的屈服强度可以从174 MPa提升到225 MPa。IPF图(图3)可以证实，层间CNTs的存在可以阻碍晶粒的长大从而细化晶粒。经过轧制的30 μm和100 μm的Cu箔平均晶粒尺寸为18.4～17.7 μm，而在复合材料中，30Cu-CNTs的材料平均晶粒尺寸为11.4 μm，100Cu-CNTs的平均晶粒尺寸为17.4 μm。由于层间传递荷载和抑制应变局部化，复合材料的延伸率从28.9%提高到32.7%。也就是说，通过该方法制备的复合材料的屈服强度和塑性得到了同步的提升，因此，电泳沉积法是一种很好的层状基元构建方法。

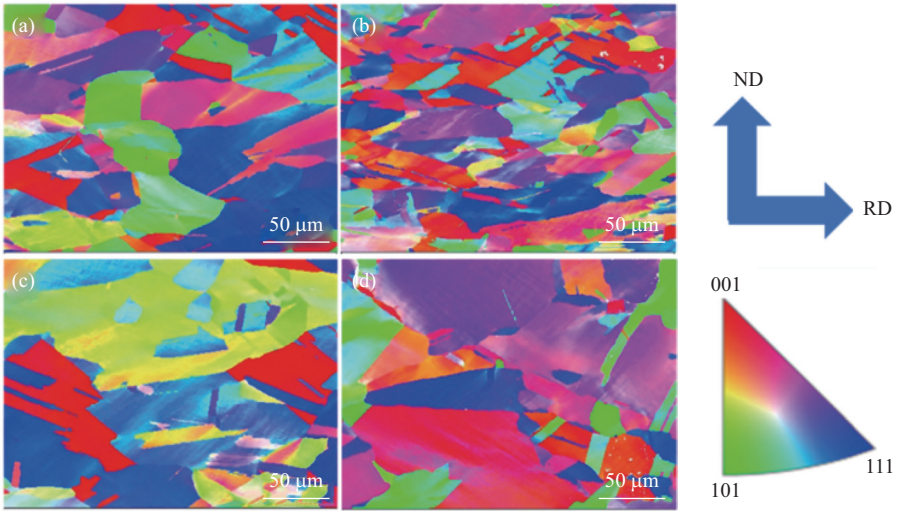


图3 纯铜和CNTs/Cu复合材料的IPF图[8]：(a) 30Cu；(b) 30Cu-CNTs；(c) 100Cu；(d) 100Cu-CNTs

我们将电泳沉积的方法应用到层状Mg基复合材料的制备中。Xiang等[7]采用电泳沉积工艺制备了不同含量的层状CNTs/Mg复合材料。该实验通过控制沉积时间来控制CNTs含量，采用真空热压烧结和轧制工艺来实现复合材料的制备。用该方法制备的复合材料相比于相同工艺下制备的纯镁基体，0.05%CNTs/Mg复合材料的抗拉强度达到153 MPa，提高了21 MPa；抗拉强度达到172 MPa，提高了40 MPa，同时延伸率也略有提高。

进一步研究复合材料的强韧化机制，发现复合材料的主要强化机制为背应力强化、热错配强化、载荷传递和细晶强化。在对韧化机制的研究中，除了发现CNTs的拔出和桥连机制对复合材料有增韧效果，同时对比了纯镁和复合材料在拉伸断裂后的断口形貌(图4(c))，发现纯镁的断口呈现出很平整的表面，而复合材料则发生了裂纹的偏转，进而建立了纯镁和复合材料的断裂模型示意图(图4(a)和(b))。裂纹偏转大大扩展了裂纹扩展的路径，使复合材料在破坏前消耗了更多的能量，从而提高了复合材料的韧性，因此是一种重要的韧化机制。

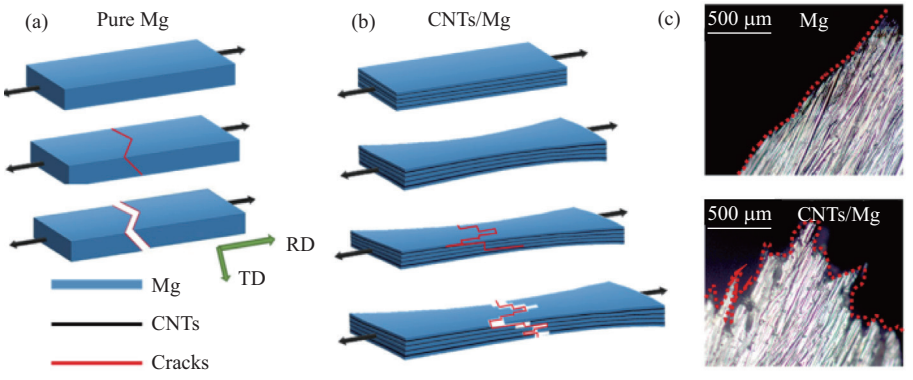


图4 (a)和(b)分别为纯Mg和CNTs/Mg复合材料的断裂模型示意图；(c)纯Mg和CNTs/Mg复合材料的断口形貌[7]

1.3 喷涂沉积法

喷涂沉积工艺是一种新型的构建层状复合基元的手段。其工艺流程如下：首先将CNTs或者GNPs按照一定的浓度分散在溶剂中，一般选用酒精、异丙醇、水等作为溶剂；然后经过机械搅拌和超声分散等方法促进CNTs或者GNPs在溶剂中的均匀分散；最后通过调整合适的喷涂气流速度来实现CNTs或者GNPs在金属箔上的均匀沉积。作者所在的课题组采用此方法成功构建了GNPs/Mg和CNTs/Mg复合层状基元，后续结合热压烧结、轧制、往复挤压等手段实现了复合材料的致密化。Meng等[27]采用喷涂沉积法成功制备了GNPs/Mg复合材料，制备工艺如图5所示。从图6(a)SEM照片可以观察到GNPs在镁箔表面实现了均匀沉积，然后经过热压烧结和轧制进行材料的致密化，通过控制喷涂时间制备了GNPs含量为0.25%、0.75%的层状GNPs/Mg复合材料。从图6(b)可以明显看到GNPs和Mg的层状组织，复合材料的抗拉强度和延伸率得到了同步提升。

研究人员通过层状结构构型设计，提高了GNPs/Mg复合材料的强度和韧性，又经过轧制变形进一步促进了GNPs在基体中的分散，也促进了界面结合。GNPs的均匀分散和有效的界面结合促进了载荷传递，从而提高了强度。另外，作为硬相层的GNPs和在轧制剪切力作用下脱落的GNPs都为位错的运动起到阻碍作用，进而强化了复合材料。复合材料具有不规则断口(如图6(c)～(d))，同时存在弯曲裂纹扩展路径(如图6(e))。这是由于GNPs本身具有较高的强度，抑制了裂纹的穿透形成直裂纹。考虑到石墨烯增强的整体复合材料的延伸率急剧下降，层状结构设计有助于将复合材料的延伸率保持在一个较乐观的水平。图6 (f)为GNPs在复合材料中的分散



图5 喷涂沉积法制备GNPs/Mg复合材料工艺流程

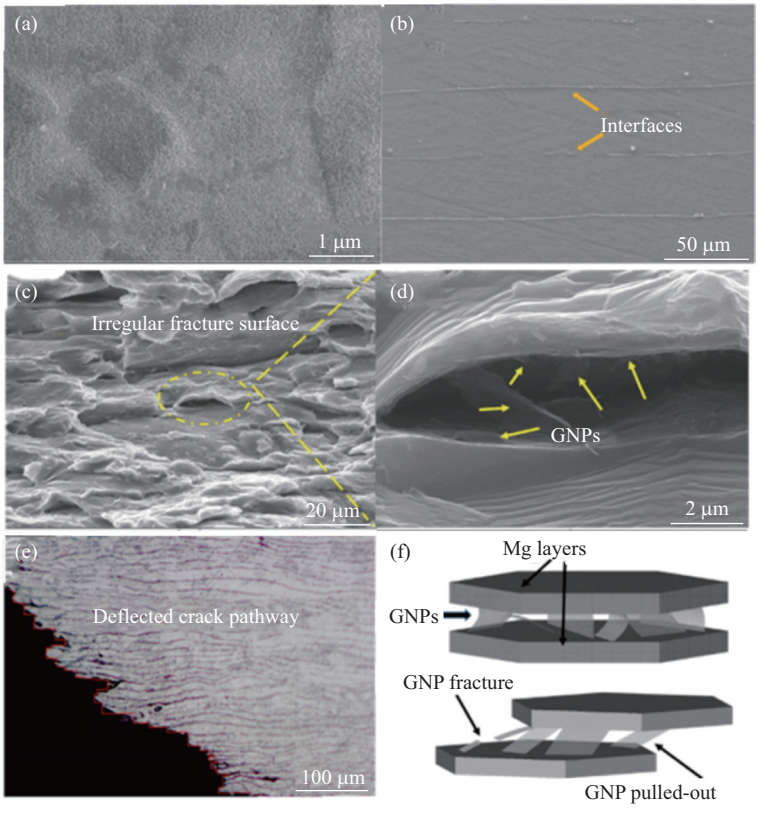


图6 喷涂沉积法制备的GNPs/Mg复合材料的组织形貌[27]：(a)GNPs在镁箔表面实现了均匀沉积；(b)0.75%的层状GNPs/Mg复合材料；(c)复合材料具有不规则断口；(d)界面处GNPs的高倍放大图像；(e)弯曲裂纹扩展路径；(f)GNPs在复合材料中的分散性及其与相邻Mg箔的拔出作用示意图

性及其与相邻Mg箔的拔出作用示意图。裂纹首先出现在GNPs与Mg的层间界面处，通过引入层状结构，GNPs在层间界面处会受到剪切力的作用，在剪切力的作用下金属箔会受到拖拽力，直到GNPs的拔出或者断裂。与增强体均匀分散的金属基复合材料相比，GNPs/ Mg层的脱粘和延长的裂纹路径所产生的能量耗散会提高层状复合材料的韧性。

1.4 模板法

如前所述，层状金属基复合材料的构型设计启迪于自然界中的骨架、贝壳等生物材料的多层次结构，如果采用恰当的方式对其结构进行复制，将会得到结构很相似的层状材料。上海交通大学的Xiong等[6]采用一种基于预成型浸渍工艺的方法，将Cu作为“砖层”，还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, RGrO)作为“泥层”，制备出了RGrO/Cu层状复合材料。这种方法被称为模板法，其工艺流程如下：首先将具有层状空心结构的木头进行碳化处理，在碳化材料上进行铜的沉积；然后通过燃烧法去除其内部的碳，即可得到具有空心层状结构的铜模板；接下来将铜模板浸泡到RGrO的分散液中，吸附碳质增强体并进行压制成型，那么RGrO便进入到层状空心

铜模板层间；通过后续的烧结便可以实现层状RGrO/Cu复合材料的构建。力学性能研究表明，相比于纯Cu基体，随着RGrO含量的增加，复合材料的屈服强度和延伸率得到同步的提升。同时，良好的界面结合促进了载荷从Cu层到RGrO层的传递，从而提升了材料的强度。RGrO的拔出、桥连和裂纹的偏转，则增加了复合材料断裂时所需要的能量，因而表现出更高的韧性。这种方法可以同时实现纳米增强体的分散和排布，为仿生层状金属基材料的制备提供了新的思路，尤其是对于那些基体和增强体之间的物理和化学性质相差较多的材料来说十分适用。

1.5 其他方法

除了上述制备方法以外，Kang等[28]提出了一种基于碳纳米管选择性浸渍涂层的碳纳米管/铜层纳米复合材料的新制备方法。在该复合材料中，随着CNTs层数的增加，复合材料的屈服强度和杨氏模量也逐渐升高。另外，在基体表面原位生成石墨烯也可以制备层状复合材料。Cao等[16]模仿贝壳的结构，选用铜作为基底，利用固体的PMMA作为碳源，在铜表面原位沉积石墨烯，制备得到与贝壳结构尺度接近的GNPs/Cu复合材料。原位生成的石墨烯和铜之间形成良好的界面结合，为载荷传递提供了有利的条件。良好的载荷传递效果促进了材料强度的显著提升，并且复合材料的延伸率依然保持在30%以上。

2 结论与展望

在碳纳米材料增强金属基复合材料中，层状结构的构建有利于增强体在金属层中间作为单独结构层时在其内部的均匀分散，更有利于发挥增强体本身优异的力学性能。片状粉末冶金法、电泳沉积法、喷涂沉积法、模板法等方法可以构建层状基元，结合后续的烧结和变形工艺能进一步促进碳纳米增强体在基体中的均匀分散。多层次、多尺度的层状结构的设计能够缓解金属基复合材料的“强韧性倒置”的矛盾。仿照贝壳的结构并不是仿生的最终目的，仿生的重点在于能够更加深刻理解贝壳的强韧化机制，并能够从机理仿生的角度将层状结构引入复合材料之中。在此基础上，对制备工艺进行进一步调整来优化结构参数，实现层状组织的调控也是重要的环节。目前国内外对材料的构型设计仅仅处于探索阶段。层状构型的相关研究进展也能够为其他构型材料的研究提供指导性思路。

(2020年5月15日收稿)■

参考文献

[1] IIJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354(6348): 56-58.

[2] BAHR J L, YANG J, KOSYNKIN D V, et al. Functionalization of carbon nanotubes by electrochemical reduction of aryl diazonium salts? A bucky paper electrode [J]. Journal of the American Chemical Society, 2001, 123(27): 6536-6542.

[3] LEE C, WEI X, KYSAR J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene [J]. Science, 2008, 321(5887): 385-388.

[4] STANKOVICH S, DIKIN D A, DOMMETT G H B, et al. Graphene-based composite materials [J]. 复合材料学报, 1990, 442(2): 282-286.

[5] 孙娜, 吴俊涛, 江雷. 贝壳珍珠层及其仿生材料的研究进展[J]. 高等学校化学学报, 2011, 32(10): 2231-2239.

[6] XIONG D B, CAO M, GUO Q, et al. Graphene-and-copper artificial nacre fabricated by a preform impregnation process: bioinspired strategy for strengthening-toughening of metal matrix composite [J]. ACS Nano, 2015, 9(7): 6934-6943.

[7] XIANG Y, WANG X, HU X, et al. Achieving ultra-high strengthening and toughening efficiency in carbon nanotubes/magnesium composites via constructing micro-nano layered structure [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, 119: 225-234.

[8] MENG L, WANG X, HU X, et al. Role of structural parameters on strength-ductility combination of laminated carbon nanotubes/copper composites [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, 116: 138-146.

[9] MENG L, WANG X, NING J, et al. Beyond the dimensional limitation in bio-inspired composite: Insertion of carbon nanotubes induced laminated Cu composite and the simultaneously enhanced strength and toughness [J]. Carbon, 2018, 130: 222-232.

[10] LI Z, GUO Q, LI Z, et al. Enhanced mechanical properties of graphene (reduced graphene oxide)/aluminum composites with a bioinspired nanolaminated structure [J]. Nano Lett, 2015, 80: 77-83.

[11] HUANG L J, WANG S, DONG Y S, et al. Tailoring a novel network reinforcement architecture exploiting superior tensile properties of in situ TiBw/Ti composites [J]. Materials Science & Engineering A, 2012, 545: 187-193.

[12] RODRGUEZ-CASTRO R, WETHERHOLD R C, KELESTEMUR M H. Microstructure and mechanical behavior of functionally graded Al A359/SiCp composite [J]. Materials Science & Engineering A, 2002, 323(1/2): 445-456.

[13] JIANG L, LI Z, FAN G, et al. Strong and ductile carbon nanotube/aluminum bulk nanolaminated composites with two-dimensional alignment of carbon nanotubes [J]. Scripta Materialia, 2012, 66(6): 331-334.

[14] JIANG L, LI Z, FAN G, et al. The use of flake powder metallurgy to produce carbon nanotube (CNT)/aluminum composites with a homogenous CNT distribution [J]. Carbon, 2012, 50(5): 1993-1998.

[15] LI Z, FAN G, TAN Z, et al. Uniform dispersion of graphene oxide in aluminum powder by direct electrostatic adsorption for fabrication of graphene/aluminum composites [J]. Nanotechnology, 2014, 25(32): 325601.
[16] CAO M, XIONG D B, TAN Z, et al. Aligning graphene in bulk copper: Nacre-inspired nanolaminated architecture coupled with in-situ processing for enhanced mechanical properties and high electrical conductivity [J]. Carbon, 2017, 117: 65-74.
[17] LI Z, FU X, GUO Q, et al. Graphene quality dominated interface deformation behavior of graphene-metal composite: The defective is better [J]. International Journal of Plasticity, 2018, 111: 253-265.
[18] LIU J, XIONG D B, TAN Z, et al. Enhanced mechanical properties and high electrical conductivity in multiwalled carbon nanotubes reinforced copper matrix nanolaminated composites [J]. Materials Science and Engineering: A, 2018, 729: 452-457.
[19] LI Z, WANG H, GUO Q, et al. Regain strain-hardening in high-strength metals by nanofiller incorporation at grain boundaries [J]. Nano Lett, 2018, 18(10): 6255-6264.
[20] ZHAO L, GUO Q, LI Z, et al. Strain-rate dependent deformation mechanism of graphene-Al nanolaminated composites studied using micro-pillar compression [J]. International Journal of Plasticity, 2018, 105: 128-140.
[21] FENG S, GUO Q, LI Z, et al. Strengthening and toughening mechanisms in graphene-Al nanolaminated composite micro-pillars [J]. Acta Materialia, 2017, 125: 98-108.
[22] LI Z, FAN G, GUO Q, et al. Synergistic strengthening effect of graphene-carbon nanotube hybrid structure in aluminum matrix composites [J]. Carbon, 2015, 95: 419-427.
[23] JIANG L, FAN G, LI Z, et al. An approach to the uniform dispersion of a high volume fraction of carbon nanotubes in aluminum powder [J]. Carbon, 2011, 49(6): 1965-1971.
[24] LIU J, XIONG D B, TAN Z, et al. Enhanced mechanical properties and high electrical conductivity in multiwalled carbon nanotubes reinforced copper matrix nanolaminated composites [J]. Materials Science & Engineering A, 2018, 729: 452-457.
[25] MA R, ZHITOMIRSKY I. Electrophoretic deposition of organic-inorganic composites for biomedical applications [J]. Materials Science Forum, 2012, 706-709: 617-622.
[26] ZHITOMIRSKY I. Electrophoretic deposition of organic-inorganic nanocomposites [J]. Journal of Materials Science, 2006, 41(24): 8186-8195.
[27] MENG L, HU X, WANG X, et al. Graphene nanoplatelets reinforced Mg matrix composite with enhanced mechanical properties by structure construction [J]. Materials Science & Engineering A, 2018, 733: 414-418.
[28] KANG T J, YOON J W, KIM D I, et al. Sandwich-type laminated nanocomposites developed by selective dip-coating of carbon nanotubes [J]. Advanced Materials, 2007, 19(3): 427-432.

Fabrication process of biomimetic layered carbon nanomaterials reinforced metal matrix composites

CHEN Shipeng, WANG Xiaojun

School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China

Abstract The new generation of carbon nanomaterials, represented by carbon nanotubes and graphene, have been the ideal reinforcement for metal matrix composites (MMCs) due to their excellent mechanical properties and unique structure. The strength of metal materials can be improved by means of material compounding. However, this method always compromises strength and toughness, which limits the development of high-performance composite materials and their industrial applications. Inspired by the “brick-and-mortar structure” of nacre in nature, bionic layered structure design is an effective means to solve this problem and fabricate lightweight, high-strength and super-toughness composite materials. In this paper, the fabrication technology of biomimetic layered carbon nanomaterials reinforced metal matrix composites was reviewed and some thoughts were put forward.

Key words carbon nanomaterial, biomimetic layered metal matrix composite, fabrication process, electrophoretic deposition, spray deposition

（编辑：段艳芳）