

引文格式: 李沛勇. 粉末冶金制备碳纳米管增强金属基复合材料: 进展和挑战[J]. 航空制造技术, 2023, 66(18): 14-35.

LI Peiyong. Carbon nanotube reinforced metal matrix composites via powder metallurgy: Advances and challenges[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2023, 66(18): 14-35.

粉末冶金制备碳纳米管增强金属基复合材料: 进展和挑战

李沛勇^{1,2,3}

- (1. 中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095;
2. 北京市先进铝合金材料及应用工程技术研究中心, 北京 100095;
3. 先进复合材料重点实验室, 北京 100095)

[摘要] 自 20 世纪 90 年代以来, 碳纳米管增强金属基复合材料的研究备受关注, 但尚未转化为商业应用。迄今, 粉末冶金已成为制备该类金属基复合材料的主要工艺。结合碳纳米管表面涂层或原位自生碳纳米管, 利用球磨、挤压、轧制或大塑性变形等工艺, 可明显改善碳纳米管在基体中的分散和界面结合。目前已经可以制备 0.5%~7.5% 碳纳米管(体积分数)的高性能金属基复合材料。总结了碳纳米管增强金属基复合材料在制备工艺、组织和性能方面的研究进展, 探讨了其潜在应用、挑战和未来方向。

关键词: 粉末冶金; 碳纳米管(CNT); 金属基复合材料; 制备工艺; 分散; 界面结合

DOI: 10.16080/j.issn1671-833x.2023.18.014



李沛勇

研究员, 研究方向为气体雾化 / 粉末冶金技术、粉末铝合金及铝基复合材料、镁合金等。

自 1991 年 Iijima^[1] 发现碳纳米管(Carbon nanotube, CNT) 以来, CNT 及其复合材料引起了广泛关注, 并成为研究热点。CNT 的理论弹性模量和拉伸强度分别达到 1 TPa、200 GPa 以上, 是迄今模量和强度最高的材料^[2]。研究人员将 CNT 与金属(M) 基体复合, 期望研制出具有超高强度和模量的碳纳米管增强金属基(CNT/M) 复合材料^[3]。然而, 经过 30 年的研究, CNT/M 复合材料的性能仍未达到预期, 迄今尚未进入商业应用。其中的主要原因是 CNT 在基体中难以分散均匀、分布方向不一、体积分数小和 CNT/M 界面结合不佳^[4]。一方面, CNT 尺寸很小, 同时存在范德华力, CNT 本身容易团聚, 在基体中难以分散, 使得基体中均匀分散 CNT 的体积分数

小, 导致 CNT 的优异性能难以发挥; 另一方面, 因 CNT 与铝、镁、钛等金属基体接触角均大于 90°, 界面润湿性差, 制备温度低时 CNT/M 界面结合弱, 制备温度高时又易与一些金属发生界面反应(如, 与铝反应生成 Al₄C₃, 与钛反应生成 TiC 等), 使基体中的 CNT 数量减少, 导致复合材料的性能偏离预期^[5]。为解决 CNT 在基体中的分散和界面结合问题, 国内外开展了广泛的研究, 尝试了各种改进制备方法。大量研究证实, 粉末冶金(Powder metallurgy, PM) 是制备 CNT/M 复合材料最适合的方法。结合 CNT 表面涂层或原位自生 CNT, 利用球磨、挤压、轧制或大塑性变形等工艺可以进一步改善 CNT 的分散和界面结合, 从而提高 CNT 的体积分数, 改善 CNT/M 复合材料的

性能。本文总结了PM CNT/M复合材料在制备工艺、组织和性能方面的研究进展,探讨了其潜在应用、挑战和未来的发展方向。

1 制备工艺

CNT/M复合材料的典型制备方法有PM法、熔体搅拌法、熔体浸渗法等^[5-8]。其中,熔体搅拌法^[9]、熔体浸渗法^[10]属于液态法。该方法因制备温度高,基体合金处于熔体状态下,CNT与M很容易反应或引起CNT损伤;同时,CNT的密度(1.4~1.9 g/cm³)^[11]比铝(Al)、钛(Ti)、铜(Cu)、镍(Ni)等基体金属小、制备过程中出现上浮,导致CNT损失。因此,液态法不太适合制备CNT/M复合材料。PM法属于固态法,制备温度较低,可以调控CNT在基体中的分布和界面反应,是目前比较适合,也是研究最多的用于CNT/M复合材料的制备方法。图1为PM CNT/M复合材料的制备工艺流程,主要工序包括CNT预处理、CNT/M混合/球磨、制坯、成形、热处理等。

1.1 CNT预处理

CNT可采用电弧放电蒸发法、激光蒸发法或化学气相沉积(Chemical vapor deposition, CVD)法制备^[2]。其中,电弧放电蒸发法制备的CNT的性能最佳,但成本也最高;而CVD法制备CNT的成本较低,也容易实现量产,但性能相对较低。CNT可分为不同类型。按壁的层数,CNT可分为单壁CNT(SWCNT)、双壁CNT(DWCNT)和多壁CNT(MWCNT)。SWCNT的直径为1~2 nm, MWCNT的直径为5~170 nm,形状系数(长径比)均可达到100~10000^[11]。按形状,CNT可分为直形CNT、弯曲形CNT。图2^[12-14]为CVD法制备的不同形状和尺寸CNT的显微照片,其中括号中数值为CNT的平均直径。CNT性能的理论值与实测值存在差异。SWCNT的理论弹性模量(*E*)、抗拉

强度(UTS)和热导率(TC)接近1.5 TPa、500 GPa和6000 W/(m·K);而实测值分别为80 GPa、1.8 GPa和150 W/(m·K)^[15]。MWCNT的*E*、UTS和TC理论值分别也可达到1.0 TPa、600 GPa和6000 W/(m·K)^[15];

而实测的外层*E*和UTS分别为270~950 GPa和11~63 GPa,若按整个截面计算,实测的*E*和UTS值仅为18~68 GPa和1.4~2.9 GPa^[16]。性能实测值与理论值存在差异主要与CNT层间结合弱和存在缺陷有关^[17]。另

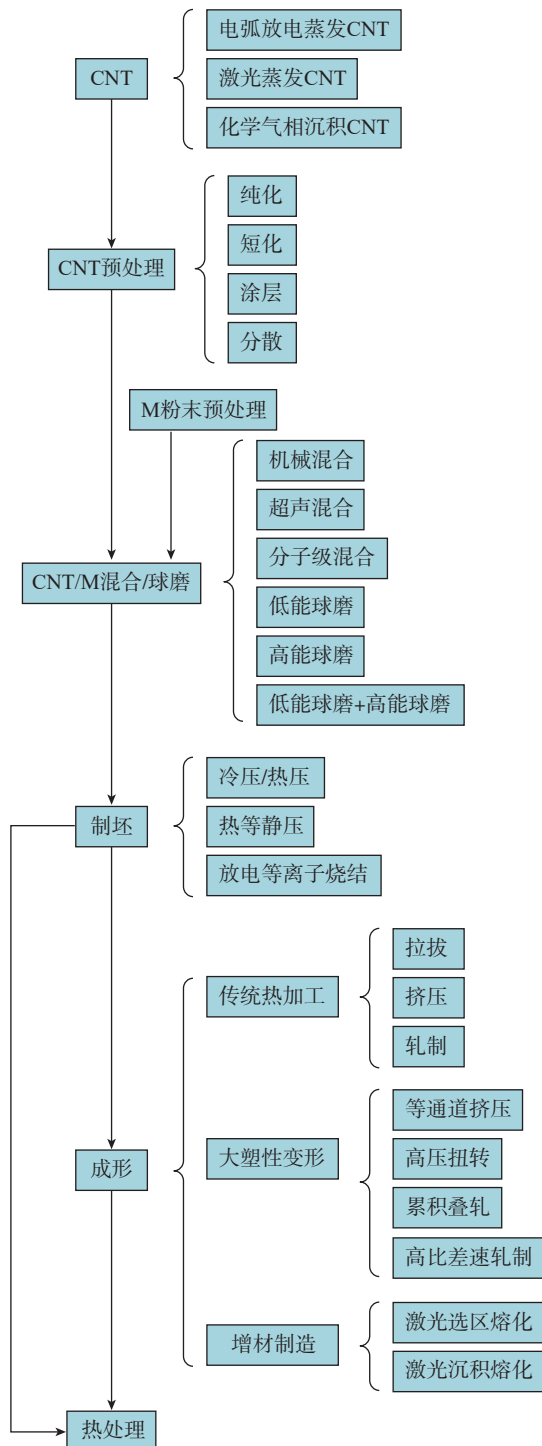


图1 PM CNT/M复合材料的制备工艺流程
Fig.1 Flow chart of process for preparing PM CNT/M composites

外, CNT 也存在各向异性,有限元模拟结果表明^[18],直径为 0.7~2 nm 的 DWCNT,轴向 E 为 0.2~0.5 TPa,径向 E 为 1.4~43.3 GPa。

CNT 的纯度、层数、形状、直径、长度、结构完整性和分布方向等均会影响 CNT/M 复合材料的性能。其中,与 MWCNT 相比,SWCNT 改善材料性能的效果更明显。另外,CNT 的长度也影响到强化效果。对于 n 层的 MWCNT,最佳载荷传递的 CNT 长度约为 $1.5nt(E/\mu)^{1/2}$ (t 为层距; E 为有效层的弹性模量; μ 为由于层间耦合带来的平均层间的剪切模量)^[19]。制备高性能 CNT/M 复合材料需要采用高纯度、单壁或少壁、直形、最佳直径和长度、结构完整的 CNT。

CNT 预处理的主要目的是实现 CNT 分散、改善其纯度和表面特性,以利于其在金属基体中分散和界面结合。用于 CNT 预处理的主要方法包括纯化、短化、涂层和分散。其中,CNT 纯化主要采用酸化处理^[20-21]。CNT 短化通常采用球磨的方法^[6-7]。CNT 涂层主要包括化学镀 Cu、Ni 等金属涂层^[5]。通过金属涂层,有利于改善界面润湿性和抑制界面反应,形成元素扩散过渡层,从而改善界面结合和复合材料的性能。CNT 分散通常采用溶剂和超声分散工艺,以减少 CNT 损伤,尽可能保持其结构完整性^[21-22]。

1.2 CNT/M 混合 / 球磨

由于 CNT 的直径达纳米级、长度达微米级,而基体粉末尺寸通常为几十微米,加上 CNT 存在范德华力作用,容易团聚,要实现 CNT 在基体中分布均匀难度极大。制备 CNT/M 复合材料需要采用特殊的混合和球磨工艺,以实现 CNT 在基体中的分散均匀,同时提高其体积分数。

用于 CNT/M 混合的主要工艺有机械混合、超声混合、分子级混合等^[6,20,23]。其中,分子级混合是采用

含金属的盐类溶液与 CNT 混合物,直接还原溶液中的金属离子,在 CNT 表面形成金属包覆层,形成 CNT/M 复合粉末(图 3^[23])。这种方法可以获得良好的 CNT 分散性和界面结合。目前,可以采用分子级混合法制备 CNT/Cu 和 CNT/Ni 复合材料。

用于 CNT/M 的球磨工艺分为低能球磨、高能球磨和低能球磨 + 高能球磨等,其中常用的工艺为高能球磨。与机械混合相比,球磨既能促进 CNT 本身的分散,又可实现将 CNT 嵌入金属粉末中(图 4^[24]),还可细化基体晶粒,改善复合材料性能^[6,24]。

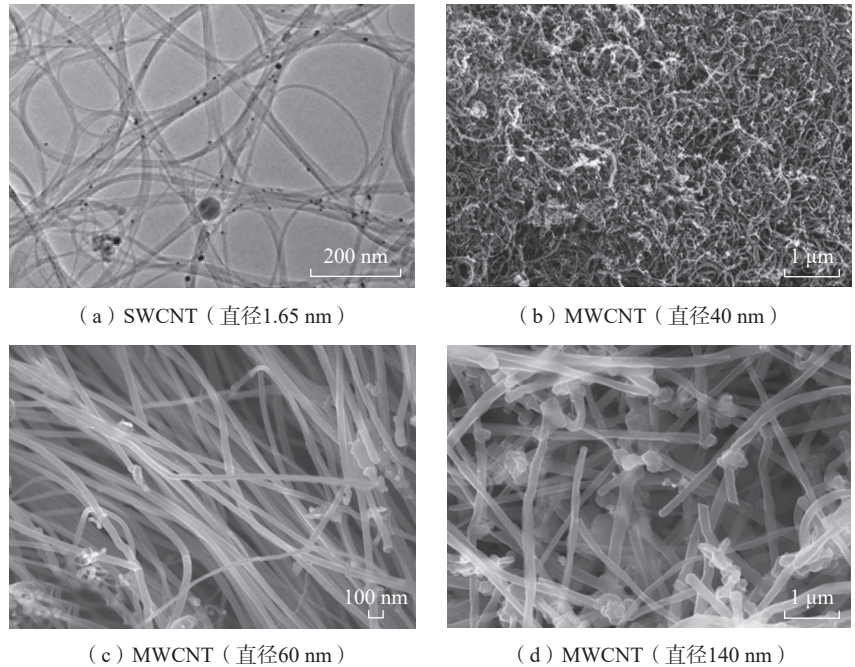


图 2 CVD 法制备的不同形状和尺寸 CNTs 的显微照片^[12-14]

Fig.2 Micrographs showing CNTs with different shape and size produced by CVD method^[12-14]

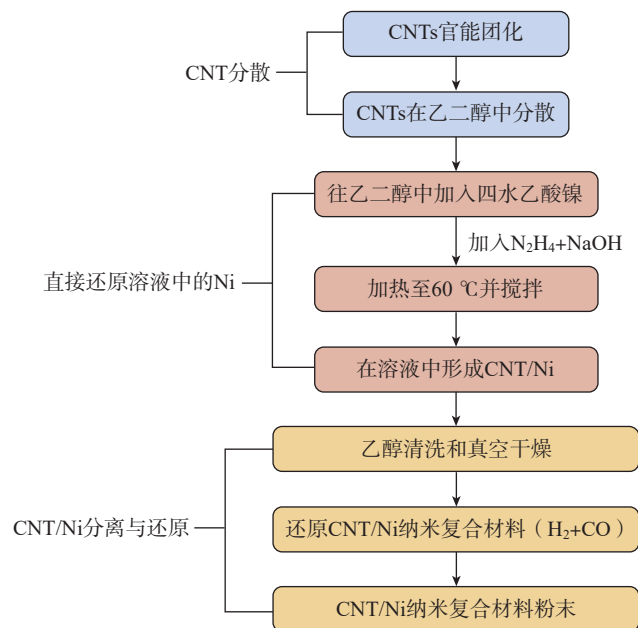


图 3 制备 CNT/Ni 粉末的分子级混合工艺示意图^[23]

Fig.3 Schematic diagram of molecular level mixing process for preparing CNT/Ni powders^[23]

另外,采用纳米尺寸的基体粉末与CNT混合和球磨更容易实现CNT在基体中的分散^[25]。混合和球磨工序需要调控其工艺参数至最佳状态,以实现CNT在基体中分散均匀和同时保持其结构完整性。

包含球磨工序的片状粉末冶金(Flake powder metallurgy, FPM)工艺更适合制备CNT/M复合材料^[26]。与传统的球磨工艺采用球形基体粉末不同,该工艺先将基体金属粉末球磨形成片状粉后,再将片状基体粉末与CNT混合后进行球磨,如图5所示, FPM工艺的典型步骤如下。

(1) 经过酸化处理后的CNT在有机溶剂中进行超声分散,形成CNT+有机溶剂混合液。

(2) 将经过球磨获得的金属片状粉末加入,继续进行超声混合,形成CNT+有机溶剂+片状金属粉末混合液。

(3) 对CNT+有机溶剂+片状金属粉末混合液进行高能球磨。

为进一步改善CNT在基体中的分散均匀性,目前也出现了原位CVD CNT的(PM)工艺。以CNT/Al为例,如图6所示^[27],该工艺先利用CVD工艺在铝粉上(用Ni或Co作催化剂)原位生长CNT,然后再经球磨制成CNT/M复合粉末和材料^[27-28]。另一种改进工艺是原位CVD FPM工艺,即先将基体粉末经球磨制成片状粉末,然后采用原位CVD生长CNT,最后经球磨制备CNT/M复合材料。采用尺寸细小的基体金属粉末,利用原位CVD CNT和球磨工艺,可明显改善CNT的分散均匀性,并提高均匀分散CNT的体积分数。但该工艺在选择CVD的催化剂颗粒时,需要综合考虑其对CNT纯度、形状和金属基体沉淀强化相等的影响。

1.3 制坯

CNT/M复合材料制坯可采用冷压/热压、热等静压和放电等离子烧结等工艺^[29-31]。制坯的目的是为了

获得致密化的CNT/M坯料,为后续的成形做准备。其中,热压、热等静压是粉末冶金金属及金属基复合材料常用的制坯工艺,其工艺温度低于金属或合金的固相线温度。放电等离子烧结的工艺温度接近热压温度,但其优点是工艺时间短,可避免或减轻CNT与M的界面反应。

1.4 成形

CNT/M坯料的成形可采用拉拔、挤压和轧制等传统热加工工艺^[32-34],也可采用大塑性变形和增材制造工艺。其中,大塑性变形工艺包括等通道挤压、高压扭转、累积叠轧和高比差速轧制等^[35-41]。通过大塑性变形,一方面促进CNT在基体中的分散,同时也可细化晶粒,实现CNT沿晶界分布^[39]。但目前大塑性变形工艺只适用于制备小尺寸试样。增材

制造工艺可实现复杂形状构件的近净成形,主要方法包括激光选区熔化、激光沉积熔化等^[42-44]。增材制造成形时的温度均达到金属基体熔点以上,因此,增材制造主要适用于与CNT不发生反应的金属,如Cu、Ni等^[45-47]。对Al、Mg、Ti等与CNT存在界面反应的金属,需要采用调控成分、涂层和增材制造工艺参数,以降低增材制造过程中CNT的损伤程度和CNT与Al的反应程度。传统热加工成形和大塑性变形可进一步促进CNT在基体中分散和促进CNT/界面结合。结合CNT的各向异性的特点,适合CNT/M复合材料成形工艺包括挤压、轧制等单向成形方法。同时,CNT/M复合材料成形的工艺参数需要调控至最佳,既实现CNT分散均匀和界面良好结合,又保持

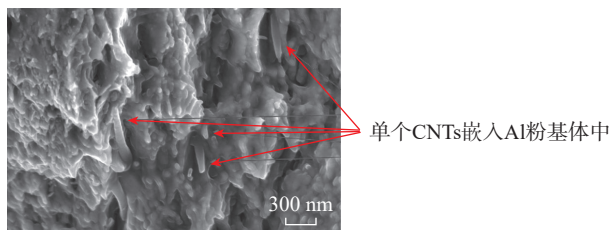


图4 质量分数2%的CNT/Al粉末球磨48h后粉末扫描电镜照片^[24]

Fig.4 SEM micrograph of CNT/Al powers with 2% mass fraction after ball milled for 48 h^[24]

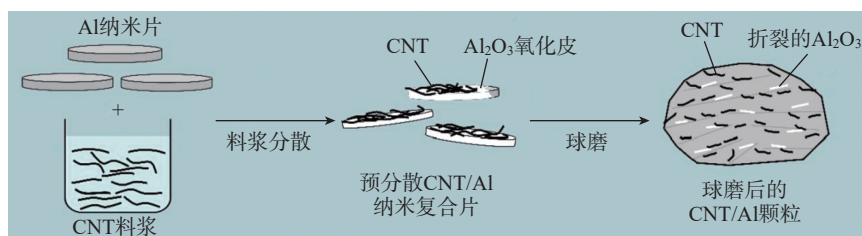


图5 制备CNT/Al复合材料的片状粉末冶金工艺示意图^[26]

Fig.5 Schematic diagram of the flake powder metallurgy process for preparing CNT/Al composites^[26]

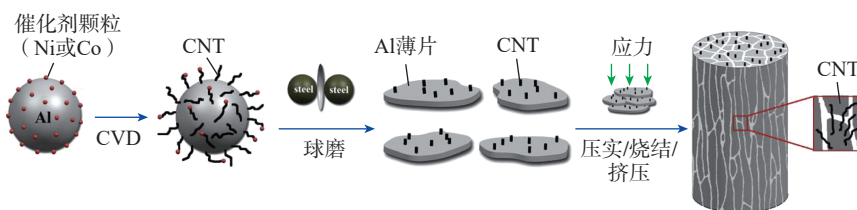


图6 制备CNT/Al复合材料的原位CVD CNT PM工艺示意图^[27]

Fig.6 Schematic diagram of in-situ CVD CNT PM process for preparing CNT/Al composites^[27]

CNT 的结构完整性。

1.5 热处理

CNT/M 复合材料热处理除常规固溶处理和时效处理(实现基体合金固溶和沉淀强化)外,常采用退火热处理来调控 CNT/M 界面结合。对于 Al、Mg 等会与 CNT 发生界面反应的金属为基体的 CNT/M 复合材料,其热处理温度通常应低于 500 °C^[48]。通过调控固溶和退火热处理的温度和保温时间,可控制界面反应程度,从而改善界面结合和复合材料的性能。

2 组织

CNT/M 复合材料引入了 CNT 和界面,其中的 CNT 对基体的晶粒和晶界、位错和强化相均会产生影响。

2.1 晶粒和晶界

球磨及大塑性变形工艺均可细化 CNT/M 复合材料中金属基体的晶粒。在制备工艺保持不变和不出现 CNT 团聚时,复合材料基体的极限晶粒尺寸(GS_{lim})为^[49]

$$GS_{lim} = \frac{k'}{V_{CNT}^m} \quad (1)$$

式中, V_{CNT} 为 CNT 的体积分数; k' 和 m 为常数,其中 m 与 CNT 分布有关。对高压扭转大塑性变形制备的 xCNT/Ni (x 为体积分数,0~2%) 复合材料,CNT 位于晶界, m 为 1/3。随着应变的增大和 CNT 体积分数增加,Ni 晶粒的尺寸不断减小(图 7^[49])。大塑性变形和 CNT 的引入均促进了 Ni 的晶粒细化。对采用放电等离子烧结工艺制备的 CNT/Al,当 CNT 质量分数分别为 0、0.5%、1% 时,晶粒尺寸由约 60 nm 变为约 50 nm 和 45 nm,晶粒逐步细化,晶粒细化对强度的贡献遵循 Hall-Petch 公式^[50]。同时,CNT 位于晶界,通过钉扎晶界抑制晶粒长大,从而改善高温下组织和性能的热稳定性。

2.2 位错和基体沉淀相

由于 CNT 与 M 基体间热膨胀系数存在较大差异,会导致在 CNT

周围基体中产生高密度的位错,形成位错增殖区(图 8^[51]),引入位错强化。对 2024Al 合金,CNT 虽然并不明显改变其基体中沉淀相的时效动力学,但随 CNT 的体积分数增大,可以显著提高其硬度^[14]。对 6063Al 合金,当 CNT 与基体中的合金元素存在界面反应时,形成反应产物,降低了基体中的合金元素含量,从而减少基体中的沉淀强化相的数量,导致复合材料的强度降低^[48,52]。

2.3 CNT/M 界面

与其他颗粒或纤维增强铝基复合材料类似^[53],CNT/M 复合材料的界面结合类型也可分为机械结合、扩散结合和反应结合。如图 9 所示^[54],

低温制备时,尤其对与 CNT 的界面接触角大于 90° 的金属,如 Al、Mg、Ti 等^[5],界面润湿性差,CNT/M 界面属于机械结合界面,结合强度较低,复合材料的性能较差。高温制备时,一些与 CNT 反应的金属,如 Al、Mg、Ti 等,CNT 会与 M 反应,形成反应结合界面。对不与 CNT 反应的金属,如 Cu、Ni 等,且与 CNT 的界面接触角小于 90° 的金属,界面润湿性好,CNT/M 界面属于扩散结合界面(图 10^[55]),有利于发挥 CNT 载荷传递作用,从而改善复合材料的性能。CNT/M 界面可采用以下途径进行调控。

(1) 退火热处理。从热力学看,

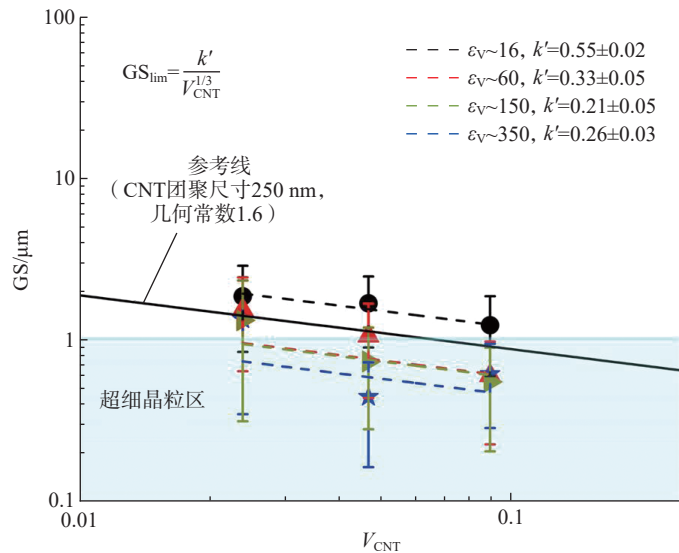


图 7 CNT/Ni 的基体平均晶粒尺寸(GS)与 CNT 体积分数(V_{CNT})和当量应变的关系^[49]

Fig.7 Grain size of matrix (GS) in CNT/Ni as function of volume fraction of CNT (V_{CNT}) and equivalent strain^[49]

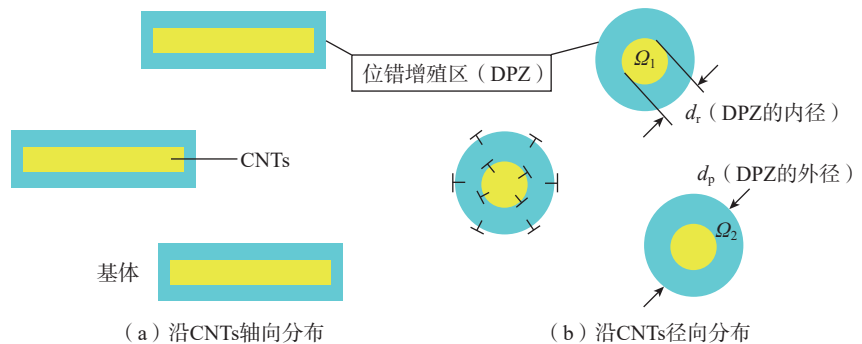
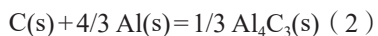


图 8 CNTs 周围基体中的位错增殖区示意图^[51]

Fig.8 Schematic diagram of dislocation punched zones in matrix around CNTs^[51]

一些金属,如 Al、Mg、Ti 等会与 CNT 发生反应,生成碳化物。以 Al 基体为例,存在如下反应^[56]:



基体中的合金元素会影响 Al_4C_3 的形成。图 11 为 Al_4C_3 生成自由能与 Si 和温度的关系^[57]。2000 K (1727

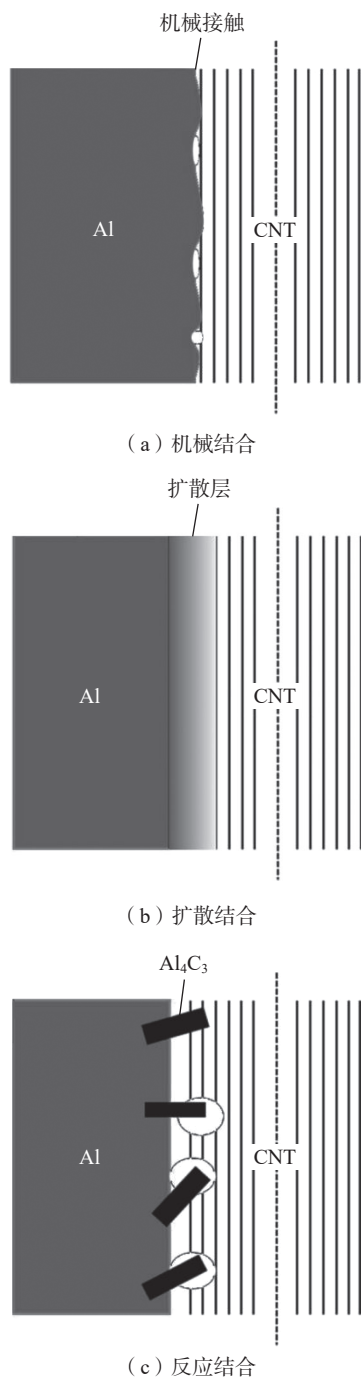
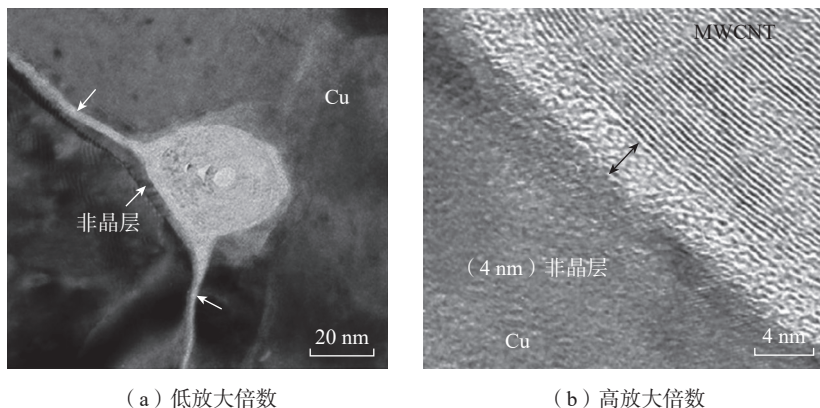


图 9 CNT/Al 界面结合类型示意图^[54]
Fig.9 Schematic diagram of types of CNT/Al interfacial bonding^[54]

℃) 以下, CNT 均可与 Al 反应生成 Al_4C_3 。当加入质量分数为 20%~26% 的 Si 时,将生成 SiC,而抑制 Al_4C_3 的生成。从动力学看,随温度升高和保温时间的增加, CNT/Al 中的 Al_4C_3 增多,反应层厚度增大^[58]。在 CNT 预处理、CNT/M 混合和球磨过程中,因温度较低, CNT/Al 界面反应不明显^[59]。后续经过热加工和热处理(温度超过 450 ℃),会生成明显的 Al_4C_3 (图 12^[60])。

通过调整退火热处理的温度和保温时间,可调控 CNT/M 的界面反应程度,从而改善界面结合,有利于 M 与 CNT 之间的载荷传递,最终改

善复合材料的强度和弹性模量^[60-61]。对 CNT/Al,界面平均剪切强度约为 28.7 MPa;经过 400 ℃退火后,界面平均剪切强度增大至 35.3 MPa,提高 23%^[62]。1.5% CNT/Al (质量分数)在 500 ℃退火时,随退火时间延长,界面反应程度增大,复合材料的弹性模量(杨氏模量)逐渐增大,而纯 Al 的弹性模量保持不变(图 13)^[60]。对质量分数 2% CNT/5083Al 以 570 ℃烧结,当界面反应程度约 15% 时力学性能达到最佳^[63]。但对基体合金中存在与 CNT 反应的元素的复合材料,如质量分数 1.0% CNT/6063Al^[48,52],将因这些合金元素氧化或与 CNT 反应



(a) 低放大倍数 (b) 高放大倍数

图 10 CNT/Cu 扩散结合界面(非晶层)的 TEM 图像^[55]

Fig.10 TEM images of diffusion bonding (amorphous layer) for CNT/Cu interface^[55]

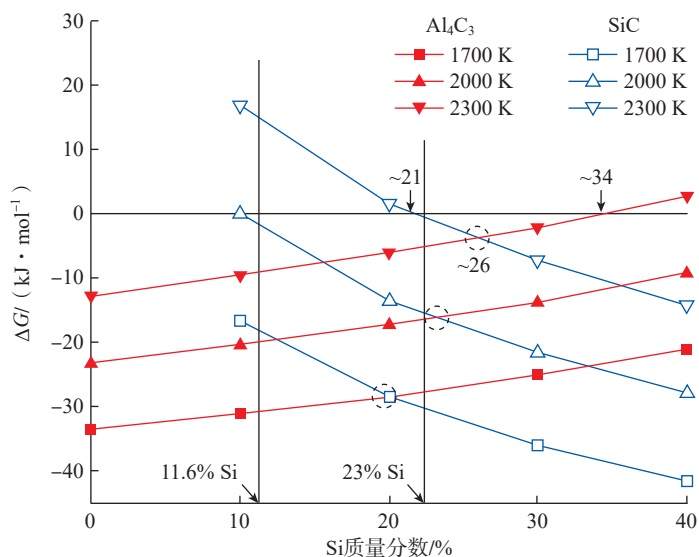


图 11 铝基体中 Si 含量对 Al_4C_3 和 SiC 生成自由能(ΔG)的影响^[57]

Fig.11 Effect of Si content in aluminum matrix on formation energy (ΔG) of Al_4C_3 and SiC^[57]

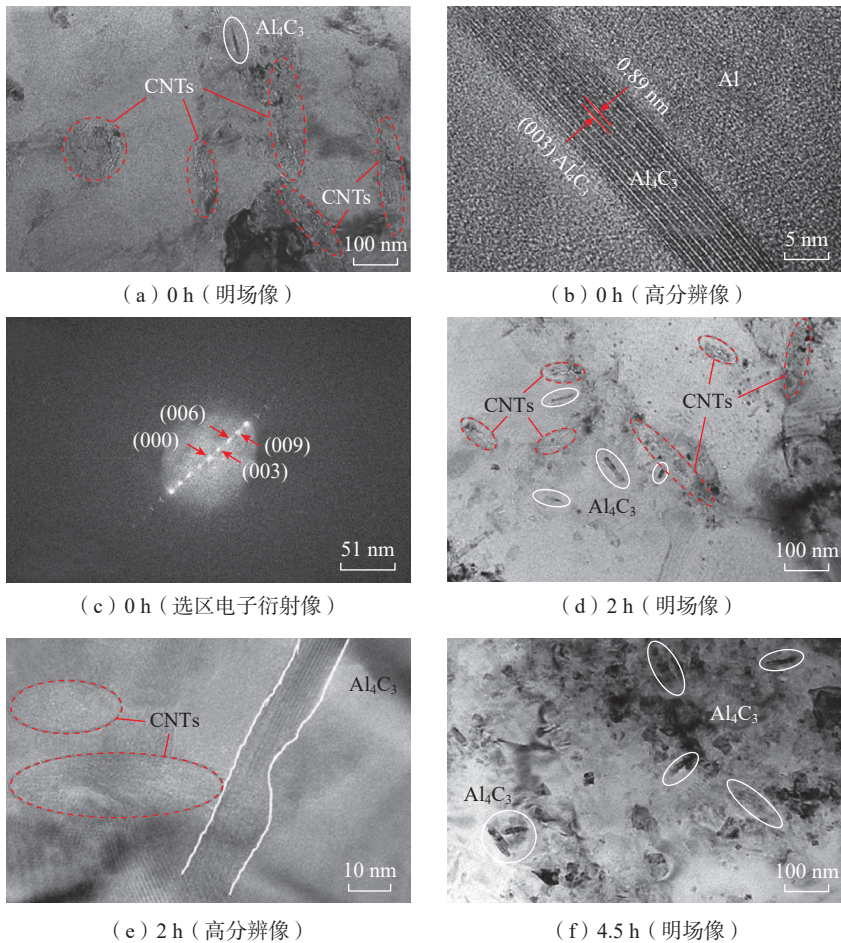


图 12 1.5% CNT/5083Al 纳米复合材料在 500 °C 退火不同时间的 CNT 和反应生成的 Al₄C₃ 相的 TEM 图像^[60]

Fig.12 TEM micrographs showing the morphology of CNTs and reaction-formed Al₄C₃ phases in 1.5% CNT/5083Al nanocomposite annealed at 500 °C for different time^[60]

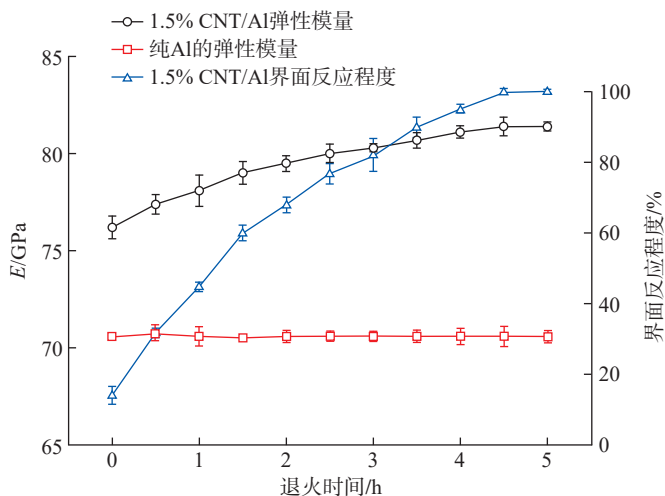


图 13 纯 Al 和 1.5% CNT/Al 的弹性模量 E 和界面反应程度与 500 °C 下退火时间的关系^[60]

Fig.13 Variations of elastic modulus E and CNT/Al interfacial reaction degree of Al and 1.5% CNT/Al composite with annealing time at 500 °C^[60]

引起 CNT 或合金元素的损失,导致 CNT/Al 的性能低于基体合金的性能。对 CNT/Ti 复合材料,制备和热处理过程会生成 TiC_x^[64],增强界面结合。CNT/Ti 的界面强度为 37.8 MPa,高于 CNT/Al 的界面强度^[65]。通过控制界面反应程度可调控 CNT/M 复合材料的性能。原子/有限元模拟结果表明^[66],当 CNT 长度为 100 nm,界面反应比例达到 5%~10%,可获得最佳的断裂韧性(对应 CNT 断裂和拔出混合断口)。

适度的界面反应有利于促进界面结合,提升载荷传递的贡献,但过度的界面反应,会形成粗大的反应产物,CNT 急剧减少或者消失,导致复合材料的性能下降。如何控制界面反应产物尺寸,形成分散、颗粒状的反应产物,将其控制在临界体积分数范围内,这是热处理调控 CNT/M 界面结合的关键。

(2) 合金化或微合金化。加入合金化元素或微合金化元素,可阻止界面反应或调控界面反应程度,改善 CNT/基体界面的结合。对 CNT/Al,加入元素 Si,将在 CNT 表面形成 SiC,促进 CNT/Al 之间的结合^[67-68]。对体积分数 10% CNT/Cu,加入质量分数 0.76% Cr,形成 Cr₃C₂ 过渡层促进界面结合,复合材料的硬度和屈服强度分别提高 128% 和 135%^[69]。

(3) 加入微米或纳米颗粒。加入微米或纳米颗粒,可抑制 Al₄C₃ 相生成,并通过钉扎 CNT 强化 CNT/M 界面结合。例如,通过加入或 Al 粉表面生成 Al₂O₃ 纳米颗粒,可抑制 CNT 与 Al 的反应,同时对 CNT 起钉扎作用(图 14^[70]),有利于提升复合材料的性能。另外通过在 CNT 表面形成 TiO₂、SiC、TiC 涂层,也可起到类似的作用,并防止 CNT 高温氧化^[71-74]。

(4) 对 CNT 镀金属涂层。采用对 CNT 表面镀 Cu、Ni 等不与 CNT 反应的金属涂层,将有利于实现 CNT 在金属中均匀分散,阻止界面反应,

形成扩散结合界面,从而提供良好的载荷传递能力^[75-79]。采用CNT表面镀Cu制备的铝基复合材料比不含Cu涂层的复合材料抗拉强度提高96MPa、屈服强度提高54MPa、延伸率提高4.8%^[78]。CNT表面镀Ni有利于提高其在Al基体中分散均匀性,其抗拉强度和屈服强度比不含Ni涂层的复合材料分别提高45MPa、66MPa,同时保持较高的延伸率^[80]。对CNT镀Cu、Ni等的技术关键是确定出适合基体的金属涂层和涂层的临界厚度。在该临界厚度下,既能阻止界面反应、保持界面良好结合,又能使界面具有良好的载荷传递能力。

综上所述,对CNT/M复合材料而言,最佳的界面调控是通过对基体合金化或CNT镀Cu、Ni等金属涂层(不与基体发生反应的金属,又能改善界面润湿性)等,将CNT/M界面调控为扩散结合界面,并将界面厚度控制在临界厚度,从而实现既能避免CNT的界面反应和CNT损伤,又能实现载荷传递,以充分发挥CNT的作用。

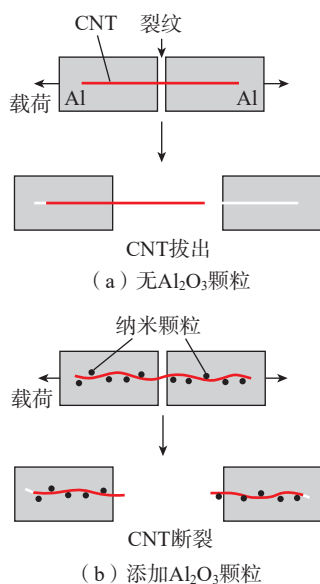


图14 添加纳米 Al₂O₃ 颗粒对 CNT/Al 复合材料的失效机制的影响示意图^[70]

Fig.14 Schematic diagram for effect of adding Al₂O₃ nano particles on failure mechanism of CNT/Al composite^[70]

3 性能

3.1 影响因素

PM CNT/M 复合材料的性能可表示为^[81-82]

$$P_c = P_{CNT} \eta_o \eta_l V_{CNT} + P_m (1 - V_{CNT}) \quad (3)$$

式中, P_c 、 P_{CNT} 、 P_m 分别为复合材料、CNT 和金属基体的性能(如抗拉强度、弹性模量、热膨胀系数、热导率、电导率或阻尼性能等); V_{CNT} 为 CNT 的体积分数; η_o 为与 CNT 分布方向有关的常数,与受力方向一致时, η_o 取 1,与受力方向垂直时, η_o 取 0; η_l 为与 CNT 长度有关的常数。

实际制备的复合材料性能还受 CNT 分散均匀度和 CNT/M 界面结合程度的影响。对特定的 CNT 和特定的制备工艺,存在一个临界体积分数,即在 CNT 均匀分散下可达到的最大体积分数。同时,界面结合也存在一个临界厚度,对应于界面结合良好并可充分实现载荷传递。为此,引入 CNT 分散常数 η_d (对 CNT 均匀分散状态, $\eta_d=1$; 对 CNT 团聚状态, $\eta_d=0$)和 CNT/M 界面结合常数 η_{ib} (对结合良好、可充分实现载荷传递的界

面, $\eta_{ib}=1$; 对结合不佳、不能实现载荷传递的界面, $\eta_{ib}=0$)。式(3)修正为

$$P_c = P_{CNT} \eta_o \eta_l \eta_d \eta_{ib} V_{CNT} + P_m (1 - V_{CNT}) \quad (4)$$

式中, P_{CNT} 、 P_m 、 V_{CNT} 、CNT 取向和分布、CNT/M 界面结合等均影响到复合材料的性能。 P_{CNT} 受 CNT 的纯度、层数、形状、尺寸等参数的影响。

CNT 的形状系数影响到强化机制对复合材料性能的贡献。当形状系数小于 10,强化机制以 Orowan 机制为主;当形状系数大于 40,强化机制以载荷传递为主(图 15^[83])。直径较大、长度较小,即形状系数较小的 CNT 有利于分散,而直径较小、长度较大(形状系数较大)的 CNT,有利于改善复合材料的性能^[84-85]。但太细和太长的 CNT,容易出现缠结、团聚,导致性能下降。另外,由于 MWCNT 的层间结合弱,在界面结合良好时也可能因层间滑移导致材料抗拉强度无明显提升(图 16^[86])。采用少层的 MWCNT 或 SWCNT 更有利于改善复合材料的强度^[87]。因此,为获得良好的强化效果,CNT 的层数、直径和长度需要控制在最佳范围。

除受 CNT 性能、形状、尺寸(形

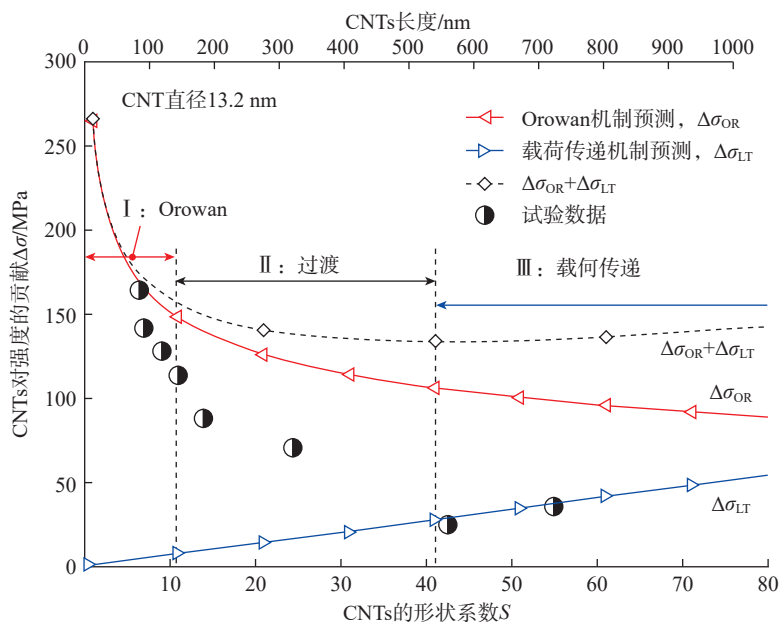


图15 CNTs 对强度的贡献与 CNTs 的形状系数或长度的关系^[83]

Fig.15 Dependence of strength contribution by CNTs on aspect ratio or length of CNTs^[83]

状系数)及体积分数等影响外,PM CNT/M 复合材料的性能还受基体成分、CNT 预处理、混合/球磨、制坯、成形和热处理工艺参数的影响。由于MCNT的层间结合弱,分布方向不一致,CNT的载荷传递强化的贡献较小,同时受CNT/M界面性能的影响,PM CNT/M复合材料的强度的实测结果仍然低于其理论值。

3.2 典型性能

3.2.1 力学性能

(1)拉伸性能。目前有关PM CNT/M复合材料的室温拉伸性能研究较多,且主要集中在铝基复合材料。表1总结了典型的PM CNT/M复合材料的室温拉伸性能^[29-34,83,88-103],同时包含了对应材料的CNT尺寸、体积分数和工艺。其中,采用SWCNT、DWCT或直径约10~50 nm、形状系数约60~500的MWCNT,当CNT的体积分数为0.5%~7.5%时可获得较高的室温抗拉强度和屈服强度。这些材料通常采用了球磨、原位CVD CNT和/或FPM等PM工艺制备,并结合了热压、烧结、挤压、轧制或大塑性变形等工艺。采用球磨+真空热压+挤压制备的体积分数3.5%SWCNT/Al复合材料的抗拉强度为610 MPa,比纯Al提高约48%^[91]。采用球磨+冷压+轧

制的体积分数7.5%MWCNT/Al的抗拉强度和屈服强度分别达到680 MPa和670 MPa,分别比纯铝提高142%和155%^[92]。采用FPM+轧制+T4热处理制备的体积分数3%MWCNT/2024Al和采用球磨+冷压+真空热压+挤压+T6热处理制备的2%MWCNT/7055Al的抗拉强度均达到820 MPa,比相应的基体合金分别提高49%和18%^[96,98]。对采用球磨+热压+挤压+T6热处理制备的MWCNT/AZ91D,加入CNT性能改善并不明显;且当CNT质量分数超过3%时,出现强度下降^[33]。采用FPM+放电等离子烧结制备的体积分数0.5% CNT/Cu抗拉强度比纯Cu提高78%,轧制后其抗拉强度提高140%^[100]。这与CNT的加入带来的弥散强化、载荷传递和变形带来的晶粒细化和位错增加等引起的强化有关。采用FPM+放电等离子烧结制备的CNT/Ti的强度有一定的改善,这主要与制备温度高导致CNT与Ti反应转化成了TiC有关^[102]。质量分数0.25% CNT/Ni采用高压扭转工艺制备,其抗拉强度达到2121 MPa^[103]。采用较低的制坯温度(防止界面反应)、大塑性变形(细化晶粒)、高体积分数和较大形状系数CNT将是进一步提升PM CNT/M复合材料的室温

拉伸性能的重要途径^[84,104]。

与对应的纯金属或合金相比,PM CNT/M复合材料的高温拉伸性能和热稳定性有比较明显的改善。Lipecka等^[105]研究发现450℃退火后,与纯Al晶粒相比,CNT/Al基体Al晶粒的尺寸无明显长大。这与分布在晶界的CNT和CNT/Al反应生成的纳米尺寸的Al₂C₃的抑制作用有关。Jeong等^[106]对比研究了加入Mn、Zr、RE、CNT等对纳米晶铝合金组织经550℃/120h退火处理后的性能和组织的影响,发现MCNT抑制晶粒长大最有效。Kim等^[107]研究了250℃下纯Al和CNT/Al的拉伸性能,发现随CNT体积分数的增大,抗拉强度明显提高,其中,体积分数3% CNT/Al的250℃抗拉强度比同工艺球磨的纯Al提高约100 MPa,比未球磨的纯Al提高约170 MPa。对纯Ni和CNT/Ni复合材料,当温度大于240~250℃时均会出现晶粒长大。但不同的是,纯Ni的晶粒出现快速长大,而CNT/Ni只是缓慢长大^[108]。CNT/Ni的晶粒长大被抑制也与CNT对晶界的钉扎有关。通过PM工艺制备成CNT/M,将是改善金属或合金(尤其是铝、镁合金)耐热性能的一个重要途径。

(2)弹性模量。表2总结了典型PM CNT/M复合材料的室温弹性模量^[23,33,90,98-99,109-110]。可以看出,与拉伸性能类似,CNT/M复合材料的弹性模量与CNT体积分数和制备工艺有关。从体积分数看,随体积分数增大,CNT/M复合材料的弹性模量增加。从制备工艺看,球磨+冷压/热压+轧制+挤压制备的CNT/M复合材料显示了较高的模量。其中,体积分数4% CNT/Al、质量分数3% CNT/AZ91D、体积分数6% CNT/Ni的弹性模量分别为104 GPa、51 GPa和210 GPa。与混合定律的计算结果比较,复合材料弹性模量的实测值也比理论值偏低,这主要与晶粒细化、CNT在基体中的分布、界面结合等有关。

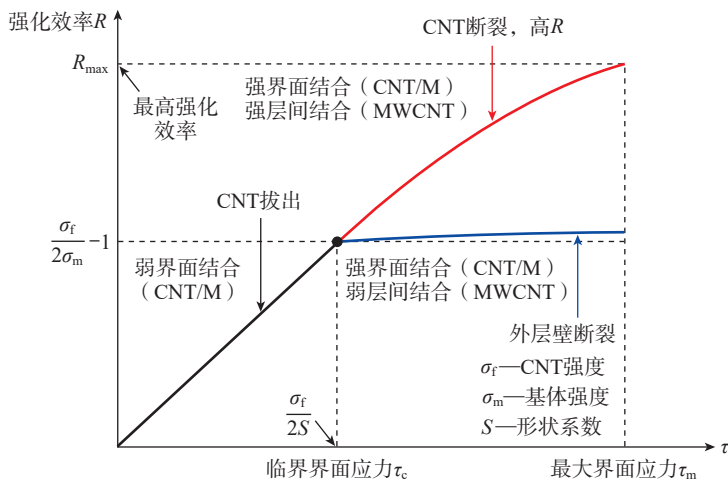


图16 CNT的失效模式对CNT/M复合材料强化效率R的影响^[86]

Fig.16 Effect of CNT failure mode on strengthening efficiency R of CNT/M composite^[86]

表 1 PM CNT/M 复合材料的室温拉伸性能
Table 1 Tensile properties at room temperature for PM CNT/M composites

材料组成	CNT 直径 <i>d</i> /nm	CNT 长度 <i>L</i> /μm	CNT 含量/%	制备工艺	抗拉强度 UTS/MPa	屈服强度 YS/MPa	延伸率 EI/%	参考 文献
MWCNT/Al	13~16	1~10	0	球磨 /4h+ 放电等离子烧结 + 挤压	168	127	25	[83]
			1 ^a		250	172	14	
					368	312	16	
	20~40	10~30	0	球磨 + 真空烧结 + 轧制	225	—	32	[88]
			1.5 ^a		298	—	12	
	10~20	~1	0	球磨 Al 粉 + 原位 CVD CNT+ 冷压 + 烧结 + 真空热压	235*	—	24 ^g	[89]
			2.1 ^a		385*	—	12.5 ^g	
	13~16	1~10	0	球磨 + 热压 + 挤压	118	72	25	[90]
3 ^a			428		385	3.7		
SWCNT/Al	~2	~5	0	球磨 + 真空热压 + 挤压	410	—	2	[91]
			3.5 ^b		610	—	5	
MWCNT/Al	~20	~5	0	球磨 + 冷压 + 轧制	280	262	13.5	[92]
			4.5 ^b		625	610	2.5	
			7.5 ^b		680	670	2.5	
	~15	1~2	0	球磨 + 放电等离子烧结 + 挤压	233	164	16.8	[93]
7.5 ^b			542		515	10.4		
MWCNT/ 2009Al	40~60	5~15	0	球磨 + 除气 + 挤压 + T4 热处理	526	397	15	[94]
			1 ^a	球磨 + 除气 + 热等静压 + 挤压 + T4 热处理	560	443	10	[30]
	10~30	~5	0	球磨 + 冷压 + 真空热压 + 挤压 + T4 热处理	427	305	12	[95]
			3 ^b		756	703	2	
			4 ^b		732	718	0.3	
MWCNT/ 2024Al	~20	~5	0	FPM+ 轧制 + T4 热处理	550	480	8.7	[96]
			1 ^b		650	530	5.5	
			3 ^b		820	760	2	
MWCNT/ AISI5	~10	~5	0	球磨 + 除气 + 轧制	460	420	8.5	[34]
			3 ^b		530	520	6.2	
MWCNT/ AlMg5	13~16	1~10	0	球磨 + 热压	417	370	5.5	[29]
			0.5 ^b		723	644	1.0	
			1 ^b		555	500	1.2	
MWCNT/ 6061Al	~20	1~2	1.5 ^a	球磨 + 冷压 + 真空烧结 + 挤压	453	382	11.3	[97]
MWCNT/ 7055Al	30~50	0.5~2	0	球磨 + 冷压 + 真空热压 + 挤压 + T6 热处理	692	645	9.4	[98]
			2 ^b		820	771	5.0	
MWCNT/ AZ91D	~30	~5	0	球磨 + 热压 + 挤压 + T6 热处理	315	232	14	[33]
			0.5 ^a		383	281	6	
			1 ^a		388	295	5	
			3 ^a		361	284	3	

续表 1

材料组成	CNT 直径 <i>d</i> /nm	CNT 长度 <i>L</i> /μm	CNT 含量/%	制备工艺	抗拉强度 UTS/MPa	屈服强度 YS/MPa	延伸率 EI/%	参考文献	
MWCNT/Cu	~20	~10	0	球磨 Cu 粉 + 混合 + 真空干燥 + 热压 + 轧制	232	100	37.8	[99]	
			0.5 ^b		358	242	23.6		
			1 ^b		394	275	20.8		
	~20	10~30	0	FPM+ 放电等离子烧结	175	—	23	[100]	
			0.5 ^b		312	—	36		
				FPM+ 放电等离子烧结 + 轧制	420	—	38		
	~15	5~15	3 ^b	CNT 氧化改性 + 超声混合 + 真空干燥 + 放电等离子烧结	457	—	3.4	[101]	
	DWCNT/Cu	~2	~5	0	纯化 + 超声混合 + 放电等离子烧结 + 拉拔	510	—	—	[32]
				0.5 ^b		560	—	—	
MWCNT/Ti	10~35	1~10	0.5 ^a	FPM+ 放电等离子烧结	—	1056 [#]	27.3 ^{&}	[102]	
MWCNT/Ni	20~85	5~15	0.25 ^a	混合 + 高压扭转	2121	—	1.1	[103]	
			2 ^a		2066	—	1.2		
	5~10	0.5~2	0	球磨 + 冷压 + 放电等离子烧结	575	160	50	[31]	
			5 ^b	球磨 + 冷压 + 放电等离子烧结	550	350	30		
			分子级混合 + 冷压 + 放电等离子烧结	725	690	8			

注：“a”表示质量分数；“b”表示体积分数；“*”表示抗压强度；“#”表示压缩屈服强度；“&”表示总压缩应变。

表 2 PM CNT/M 复合材料的室温弹性模量

Table 2 Elastic modulus at room temperature for PM CNT/M composites

材料组成	CNT 直径 <i>d</i> /nm	CNT 长度 <i>L</i> /μm	CNT 含量/%	制备工艺	弹性模量 <i>E</i> /GPa	参考文献
MWCNT/Al	13~16	1~10	0	球磨 + 热压 + 挤压	68	[90]
			3 ^a		96	—
			4 ^b		104	[109]
MWCNT/2024Al	20~40	~10	0	超声分散 + 球磨 + 除气 + 冷压 + 挤压	71	[110]
			1 ^a		88	—
MWCNT/7055Al	30~50	0.5~2	0	球磨 + 冷压 + 真空热压 + 挤压 + T6 热处理	71	[98]
			2 ^b		88	—
MWCNT/AZ91D	~30	~5	0	球磨 + 热压 + 挤压 + T6 热处理	40	[33]
			0.5 ^a		43	—
			1 ^a		49	—
			3 ^a		51	—
MWCNT/Cu	~20	~10	0	球磨 Cu 粉 + 混合 + 真空干燥 + 热压 + 轧制	97	[99]
			0.5 ^b		102	—
			1 ^b		106	—
MWCNT/Ni	5~10	0.5~2	0	分子级混合 + 冷压 + 放电等离子烧结	180	[23]
			6 ^b		210	—

注：“a”表示质量分数；“b”表示体积分数。

(3) 疲劳性能。有关 PM CNT/M 复合材料的疲劳性能研究较少。Shin 等^[111]研究了采用高能球磨+冷压+热压+烧结制备的 2024Al 合金和 MWCNT/M 复合材料,当 $R=-0.5$, 与 2024Al 合金相比,体积分数 3.5% MWCNT/2024Al 的疲劳极限 (10^7) 提高 100%, 4% MWCNT/2024Al 的疲劳极限提高 175%。这种疲劳性能的改善与基体晶粒细化、CNT 在基体中的桥接效应有关。

(4) 断裂韧性。有关 PM CNT/M 复合材料的断裂韧性也仅有少量报道。Choi 等^[91]采用球磨+冷压+除气+挤压制备了体积分数 2.0% SWCNT/Al (微米晶) 和 2.0% SWCNT/Al (纳米晶)。对微米晶基体, 2% CNT/Al 的断裂韧性 (K_{IC}) 为 $37.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 比微米晶纯 Al 提高 30%; 对纳米晶基体, 2% CNT/Al 的 K_{IC} 为 $57.6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 比纳米晶纯 Al 提高 44%^[91]。这些性能来自纯 Al 小尺寸试样, 还需在 2xxxAl、7xxxAl 等高强度系列的大尺寸样品上进行验证。

(5) 硬度。PM CNT/M 复合材料显示出比基体合金更高的显微硬度。这种改善来源于球磨和 CNT 的加入引起基体合金晶粒细化和位错密度增大。对 CNT/Ti, 与纯 Ti 相比, 显微硬度可由 221HV 提升至 1216HV, 这归于 CNT 带来的 Ti 晶粒的细化、CNT 和 Ti 反应生成的 TiC 的弥散强化作用^[112]。对 5% CNT/IN615 (质量分数), 与基体合金相比, 其显微硬度可提高 40% 以上^[113]。

3.2.2 物理性能

(1) 热膨胀系数。加入 CNT, 可有效地降低金属的热膨胀系数 (CTE)。微观力学模拟结果表明^[114], CNT 的直径、截面形状、直度、体积分数、团聚程度, 均影响 CTE, 其中 CNT 的直度、分散性和界面结合状态是决定 CTE 的关键因素。这与 CNT 对力学性能的影响是一致的。Tang 等^[115]采用纳米铝颗粒和

SWCNT 制备的 PM 体积分数 15% CNT/Al, 在 50~100 °C 范围, 其平均 CTE 约为 $6.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。而对 SiC 颗粒增强铝基复合材料, 要获得相同的 CTE, SiC 颗粒的体积分数需要达到约 75%^[116]。这表明, 减小基体金属粉末尺寸, 甚至达到纳米级, 有利于改善 CNT 在基体中的分散均匀性, 从而提高 CNT 的体积分数, 更明显改善复合材料的性能。

(2) 热导率。对 PM CNT/Al 复合材料, 其热导率 (TC) 与纯 Al 或铝合金的相比有所降低。纯 Al 的 TC 为 $238 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 6063Al 的 TC 为 $209 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$; 对 6063Al, 通过加入 0.25% Er (质量分数) 和控制 Mg/Si 比在 1.4 左右, 可以使 6063Al 的 TC 达到 $223 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ^[117]。对 CNT/Al, 当 CNT 体积分数超过 1% 时, 其 TC 低于纯 Al^[5, 118-120]。这与 CNT 的各向异性、CNT 团聚和 CNT/Al 界面热阻有关^[5, 121]。微观力学模拟结果表明^[122-123], 采用长、直形的 CNT, 将有利于提高长度方向的 TC; 而增大 CNT 的直径, 采用弯曲的 CNT, 将有利于改善横向的 TC。

对 PM CNT/Cu 复合材料, 由于 CNT/Cu 界面结合良好, 界面热阻小。与纯 Cu 相比, 采用电化学共沉积制备的质量分数 2% CNT/Cu 薄膜的 TC 达到 $637 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 比相同状态的纯 Cu 提高 87.9%^[124]; 采用分子级混合和烧结制备的 0.25% CNT/Cu 的 TC 达到 $328 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 比相同状态的纯 Cu 提高 26.1%^[125]。对 CNT 进行酸化处理后, 体积分数 3% CNT/Cu 的 TC 达到 $350 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 比未进行酸化处理的提高 11%^[126]。这与通过酸化处理进行 CNT 表面改性, 降低了 CNT/Cu 界面热阻有关。可以推测, CNT 镀 Cu 制备 CNT/Al 复合材料, 可望改善界面结合, 降低界面热阻等, 从而改善其热导率。

用作热管理材料的 CNT/M 复合材料, 要实现复合材料的热导率达

到最大, 需要提高 CNT 的纯度, 控制其在基体中的取向, 同时将 CNT/M 的界面热阻降至最低。

(3) 电导率。CNT 的电导率比金属低, 同时受界面电阻的影响, 因此, PM CNT/M 复合材料的电导率随 CNT 体积分数增大而降低, 尤其是超过 1.0% CNT。在金属中加入 CNT, 主要目的是在保持电导率不明显下降的前提下, 改善其力学性能。采用球磨+热压+挤压制备的 0.5%~0.75% CNT/Al (体积分数) 的电导率与纯 Al 的相近^[119]。采用 FPM 制备体积分数 1.0% MWCNTs/Cu 复合材料, 其电导率、抗拉强度和延伸率分别为 90% IACS、395 MPa 和 20%, 其中电导率比纯 Cu 降低 7.1%, 抗拉强度比纯 Cu 提高了 87%^[99]。采用放电等离子烧结+挤压+拉拔制备的体积分数 0.5% CNT/Cu 导线 (直径约 0.5 mm) 的电导率为 93% IACS, 抗拉强度比 Cu 导线提高 50 MPa^[32]。

PM CNT/M 复合材料要保持较高的电导率需要提高 CNT 的纯度、分散性, 同时将 CNT/M 的界面电阻降至最低。CNT/M 电导材料未来的重点方向是研发 CNT 沿同方向分布的一维和二维的 CNT 增强铝基复合材料产品, 在电导率不明显下降的前提下, 改善其力学性能。

(4) 阻尼性能。CNT 本身具有良好的阻尼性能, 制备成 CNT/M 复合材料, 又会增加界面阻尼的贡献。因此, 与基体金属相比, PM CNT/M 复合材料具有较好的阻尼性能。质量分数 1% CNT/2024Al^[127] 室温下阻尼性能 ($\text{Tan}\delta$) 约为 0.005, 比 2024Al 合金提高 1 倍左右。随着温度升高, 阻尼性能增加, 并在 230~250 °C 之间出现了一个阻尼峰。这与温度升高晶界微滑动可动性增加有关。当温度升至 400 °C, 随频率下降, 阻尼性能升高; 当频率为 0.5 Hz 时, 阻尼性能达到约 0.1。对采用原位 CVD CNT+高能球磨+冷压制备的 CNT/Al 泡沫的

阻尼性能受 CNT 质量分数(或体积分数)、界面状态和孔隙率的影响。当 CNT 质量分数由 2.0% 增加至 3.0%, 室温至 400 °C 阻尼性能值 ($\text{Tan}\delta$) 明显提高(图 17^[128])。

(5) 磁性能。加入 CNT 可改善纯铁的饱和磁化强度、剩余磁化强度、矫顽力等磁性能,同时改善力学性能^[129]。对 CNT/Fe-Co 复合材料,当 CNT 体积分数不超过 1%,与 Fe-Co 合金相比,其磁感应强度、硬度、弯曲强度提高,而矫顽力有所下降^[130]。

(6) 抗辐射性能。与基体金属相比,加入 CNT 可以减少辐射对金属的损伤。如图 18 所示^[131],当辐射剂量分别为 0.1 DPA (Displacement per atom, 原子平均离位)和 0.7 DPA 时,采用球磨+放电等离子烧结制备的 CNT/Al 产生的缺陷体积分数基本保持不变,且明显比纯 Al 的缺陷少。这表明 CNT/Al 具有更好的抗辐射性能。这与 CNT 为表面的空位、间隙原子迁移提供通道及 CNT 转化成 Al_4C_3 和应力场影响有关^[131]。

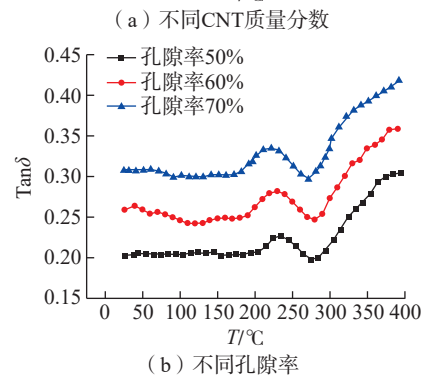
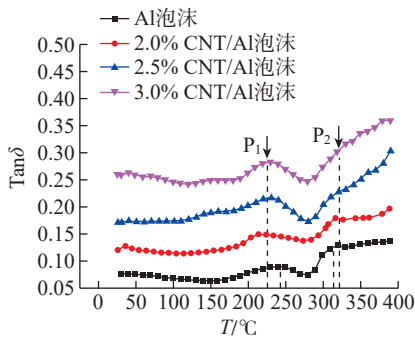


图 17 MWCNT/Al 泡沫的阻尼性能温度谱^[128]
Fig.17 Temperature dependence of damping capacity of MWCNT/Al foam^[128]

3.2.3 耐腐蚀性能

CNT 具有良好的耐蚀性能,而 PM CNT/M 复合材料的耐蚀性能受基体合金的耐蚀性能、CNT 分散性、界面结合的影响。对质量分数 1.5% CNT/2024Al^[132],经过盐雾腐蚀试验后,材料的抗拉强度降至 400 MPa,下降 20%,这与 2024Al 基体合金的耐蚀性能较差有关。而采用阳极氧化处理后,在复合材料表面形成约 2 μm 厚的氧化膜,盐雾试验后,材料强度略有下降。这表明,可以采用铝合金的阳极氧化工艺改善 CNT/Al 复合材料的耐蚀性能。对 CNT/5083Al^[133],5083Al 本身具有良好的耐蚀性能,当 CNT 质量分数增加至 1.25%,CNT/5083Al 的腐蚀速率由 472.84 mm/a 降至 438.88 mm/a (图 19^[133])。

PM CNT/M 复合材料也可制备成耐蚀涂层,对材料进行表面防护。对铸铁喷涂 CNT/Zn 涂层^[134],随着

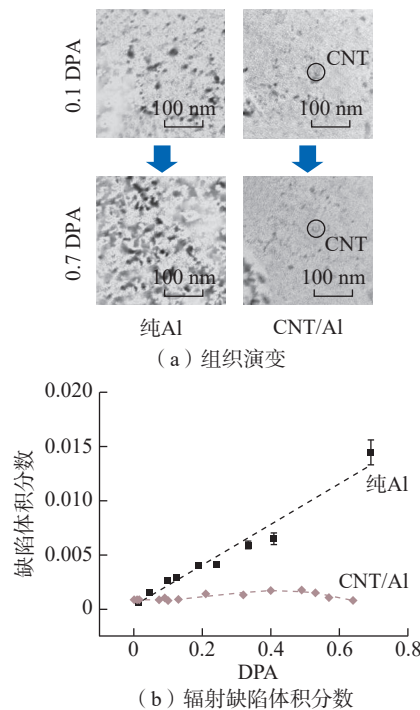


图 18 辐射对纯 Al 和 CNT/M 复合材料的组织和缺陷体积分数影响的比较^[131]
Fig.18 Comparison of effect of radiation on microstructure and volume fraction of defect in pure Al and CNT/Al composite^[131]

CNT 质量分数的增加,涂层的盐雾腐蚀速率下降,当 CNT 质量分数为 2.8% 时,腐蚀速率达到最低,甚至低于 Zn 涂层的腐蚀速率(图 20^[134]);当 CNT 含量继续增加时,涂层的腐蚀速率又增大。这与质量分数 2.8% CNT/Zn 中形成更高比例的小角度晶界和特殊晶界有关。对低碳钢采用含 0.05 g/L MWCNT 的电解液沉积 CNT/Ni 涂层^[135],其在流动的 35% NaCl 溶液中腐蚀速率低于 Ni 涂层或无涂层的低碳钢(图 21^[135]),这与 CNT 进入 Ni 基体使涂层更致密。

3.2.4 耐磨性能

同石墨一样,CNT 具有自润滑性,因此 PM CNT/M 复合材料具有良好的耐磨性能,其磨损率和摩擦系数均低于基体合金^[136]。对 CNT/Al^[137],当 CNT 的质量分数为 0.75% 时,其摩擦系数和磨损量达到最低,分别比纯 Al 降低 24% 和 39%,如图 22^[138]所示。质量分数为 0.75% CNT/Al 与

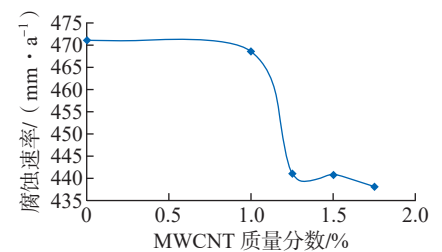


图 19 CNT 含量对 CNT/5083Al 复合材料耐蚀性能的影响^[133]
Fig.19 Effect of CNT content on corrosion rate of CNT/5083Al composite^[133]

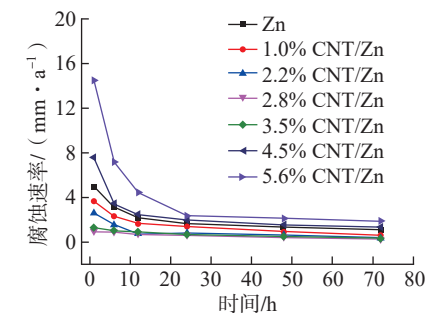


图 20 CNT 质量分数对 CNT/Zn 涂层腐蚀速率的影响^[134]
Fig.20 Effect of CNT mass fraction on corrosion rate of CNT/Zn coating^[134]

9% SiC/Al 的材料摩擦系数相当。这表明,同其他耐磨铝基复合材料相比,获得同等的耐磨性能, CNT 的加入量比其他增强体要小得多。质量分数 10% CNT/AlSi12 的耐磨性能比 AlSi12 改善 4 倍^[139]。对 CNT/Cu 材料,与纯 Cu 相比, CNT/Cu 的摩擦系数更小,磨损率更小,其抗电弧侵蚀和抗摩擦磨损能力均优于纯 Cu^[140]。质量分数 2% CNT/Cu-Sn, 外加载荷为 5 N 时,其摩擦系数和磨损量比 Cu-Sn 合金分别降低 72% 和 68% (图 23^[141])。

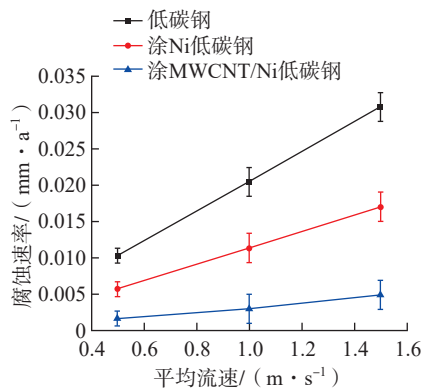


图 21 平均线流速对无涂层和有涂层低碳钢腐蚀速率的影响^[135]
Fig.21 Effect of mean linear flow velocity on corrosion rate for uncoated and coated mild steel^[135]

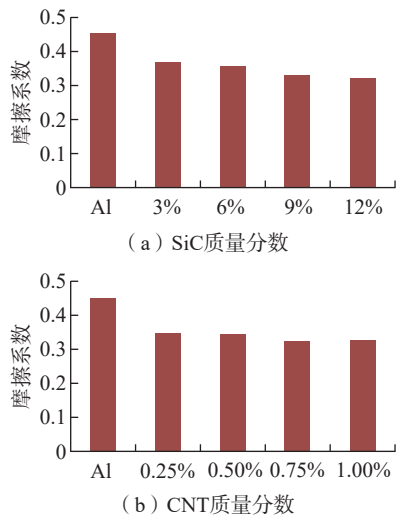


图 22 SiC、CNT 对 Al 的摩擦系数的影响^[138]
Fig.22 Effects of SiC and CNT on friction coefficient of Al^[138]

3.2.5 贮氢性能

CNT 可促进贮氢金属或合金的贮氢量的提升。采用球磨和热压制备的质量分数 2% CNTs/ (Mg-23.5% Ni) 复合材料的贮氢量可达到 6.1% (~86% 的液氢比重) (图 24^[142]), 贮氢量的增加与 CNT 提供氢的短路扩散有关。

4 潜在应用

经过 30 年的持续研究, PM CNT/M 复合材料取得了较大的进展。目前,采用常规混合可实现体积分数 0.5%~1% CNT 的均匀分布。通过选择直形 CNT 和细小的基体粉末,采用高能球磨或 FPM,结合对 CNT 镀金属(如 Cu、Ni 等)涂层或原位 CVD CNT、挤压、轧制或大塑性变形等工

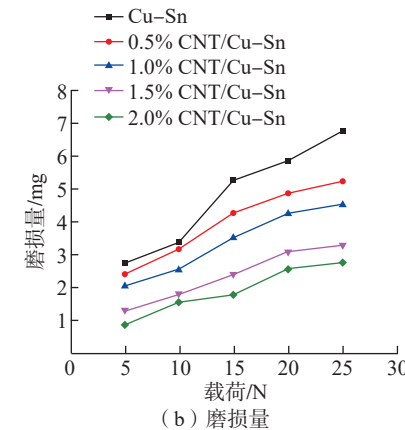
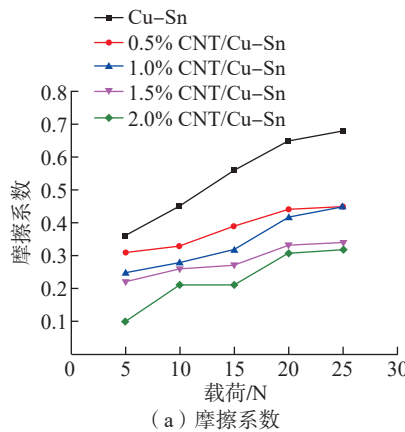
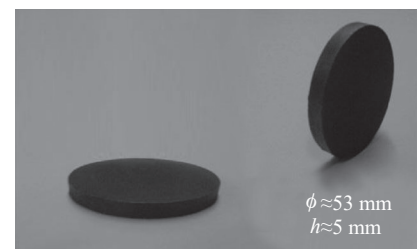


图 23 CNT 质量分数对 CNT/Cu-Sn 复合材料的摩擦系数和磨损量的影响^[141]
Fig.23 Effects of mass fraction of CNT on friction coefficient and wear loss of CNT/Cu-Sn composite^[141]

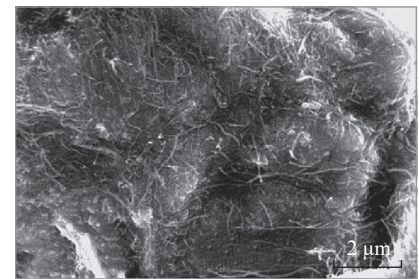
艺,可以实现体积分数 3%~7.5% CNT 在基体中均匀分散,制备出 CNT/M 复合材料的一维材料(如线材、棒材等)和二维材料(如板材等)。与基体合金比, CNT/M 复合材料显示出较高的室温和高温强度,更高的弹性模量、疲劳极限和断裂韧度,更好的热稳定性、耐磨性能和耐蚀性能,以及更低的热膨胀系数等。PM CNT/M 复合材料按性能特点可分为六大类(图 25),这些材料在飞机、航空发动机、航天、电子、电力和交通等领域有应用潜力,其潜在应用的典型产品见表 3^[143-145]。

通常体积分数不超过 1% CNT 的 PM CNT/M 复合材料,属于对传统金属或金属基复合材料的改性。该类材料可用作耐热金属基复合材料、新一代导电、耐磨、耐蚀或阻尼材料。因体积分数较低,容易实现均匀分散,同时成本增加也不明显,预计这些材料将优先获得应用。

体积分数为 3%~7.5% CNT 甚至更高的 PM CNT/M 复合材料材料,属于新一代高性能金属基复合材料。



(a) 样品照片



(b) SEM 照片

图 24 质量分数 2% CNTs/(Mg-23.5%Ni) 贮氢复合材料照片^[142]

Fig.24 Photos of 2% CNTs/(Mg-23.5%Ni) hydrogen-storage composite^[142]



图 25 PM CNT/M 复合材料分类
Fig.25 Types of PM CNT/M composites

该类材料主要用作高比强 / 高比刚度结构材料。目前,该类材料的成本还较高,要实现应用,还需优化制备工艺,大幅度提升性能和降低成本,积累全面性能数据,开展工程化研究、典型产品研制和应用验证。

5 挑战

经过 30 年的持续研究,PM CNT/M 金属基复合材料尚未成熟和转化为商业应用。面临的主要挑战是 CNT/M 材料实际性能未达到预期水平,其弹性模量,尤其抗拉强度还远低于理论值,尚未形成新一代的超

高强度、超高模量金属基复合材料。同时,CNT 的成本和复合材料的制备成本高,这导致 PM CNT/M 复合材料成本较高。因此,同传统金属材料 and 金属基复合材料相比,CNT/M 的性价比尚无明显优势。目前需要解决的主要问题如下。

(1) CNT 体积分数仍然偏低。目前按制备的不同,可以均匀分散、获得较优异性能的 CNT 的临界体积分数为 3%~7.5%。但为满足航空航天应用需求,CNT 的体积分数还需要进一步提升,以使复合材料性能在现在的基础上再提升 50%~100%。但 CNT 的体积分数提升受其在基体中的分散的限制。

(2) CNT 在基体中的分散问题。采用原位 CVD CNT,可改善分散,但存在催化剂污染、CNT 纯度、基体粉末尺寸和性能还需要调控至最佳等难题。采用外加 CNT,需将 CNT 的尺寸和形状系数、CNT 与基体粉末尺寸比、高能球磨或 FPM 工艺参数等调控至最佳。如何实现高体积分数 CNT 在基体中的均匀分散仍然是难题。

(3) CNT/M 界面结合调控难度大。CNT 不加涂层时,界面结合弱,

或因界面反应导致 CNT 损伤及体积分数减少,需要调控界面反应程度;CNT 加涂层时,涂层金属的厚度还需调控至最佳。

(4) CNT 质量问题。MCNT 的层间结合弱,其纯度、形状和结构完整性控制仍然是难题。受原料和制备工艺影响,CNT 在纯度、直径、长度、形状和结构完整性等方面存在差异,目前也缺乏 CNT 的性能测试和质量评价标准,导致其质量稳定性控制困难,直接影响到制备的 CNT/M 复合材料的性能。

(5) 成本高。2006 年,国外采用 CVD 法制备的 MWCNT 的单价为 5~20 美元 /g,电弧放电蒸发法制备的 MWCNT 的单价为 15~25 美元 /g;高纯 SWCNT 的单价为 180~800 美元 /g^[11]。迄今,国内外出现多家 CNT 产品生产商。目前,高品质 SWCNT 的单价约为 1200~1700 元 /g;DWCNT 的单价约为 600~700 元 /g;MWCNT 的单价约为 150~200 元 /g。可见,CNT 的成本依然很高。另外,复合材料 PM 制备工艺复杂、成本很高,最终导致 CNT/M 复合材料的成本也很高。目前,PM CNT/M 复合材料的成本,尤其是 CNT 体积分数较高的复合材料

表 3 PM CNT/M 复合材料的潜在应用
Table 3 Potential applications for PM CNT/M composites

类别	组成 (体积分数)	典型品种	潜在应用领域	潜在产品	优点
高比强度 / 高比刚度结构材料	(3%~7.5%) CNT/7xxxAl (3%~7.5%) CNT/2xxxAl (3%~7.5%) CNT/Mg	棒材、型材、板材	飞机、航天	支柱、支架、梁、蒙皮、壳体、舱体等	减重、减振
耐热结构材料	(0.5%~1%) CNT/8xxxAl (0.5%~1%) CNT/Mg	棒材、型材、板材	飞机、航空发动机、航天	静子叶片等	耐热
导电材料	(0.5%~1.0%) CNT/Cu (0.5%~1.0%) CNT/Al	线材	电力	高端电导线、输电线等	减重
热管理材料	(0.5% CNT-60% VGCF) / (90% Al-10% AlSi12)	板材	电子	IGBT 基板等 ^[143-144]	热导率比纯 Al 提高 275%、散热性好
(耐磨 / 耐蚀) 材料 / 涂层	(0.5%~1.0%) CNT/Al (0.5%~1.0%) CNT/Zn (0.5%~1.0%) CNT/Cu	涂层	交通	刹车轮盘等	耐磨、耐蚀
阻尼减振材料 / 涂层	(0.5%~1.0%) CNT/Al (0.5%~1.0%) CNT/Cu (5%~10%) CNT/ Al ₂ O ₃ + (5%~10%) CNT/Al	棒材、板材、涂层	航空发动机、飞机、航天、交通	风扇叶片(涂层)等 ^[145]	减振

的成本,明显超过目前粉末冶金 SiC 颗粒增强铝基复合材料的成本。PM CNT/M 复合材料要满足应用需求,还需要实现规模化制备和稳定批量化生产,大幅度降低其成本。

(6)性能数据积累不足。迄今,PM CNT/M 复合材料的性能数据主要为室温拉伸性能、弹性模量和硬度,且这些性能数据又主要来自小规格试样。目前缺乏中等或大规格的 CNT/M 制件的性能数据,影响到其设计选材和应用。

(7)尚未形成比较成熟的 PM CNT/M 复合材料的牌号。迄今开展了各种基体、各种体积分数复合材料的研究,尚未推出典型的材料牌号。

(8)应用研究缺乏。PM CNT/M 复合材料在电导线、热管理材料、航空航天结构材料等方面有应用潜力,但相关的研究少,缺乏典型产品研制和应用研究。

6 未来方向

面向未来,PM CNT/M 复合材料将继续向提升性能、降低成本和逐步应用的方向发展。其中,体积分数 0.5%~1% CNT 的复合材料比较成熟,成本增加不明显,预计最先进入应用;3%~7.5% CNT 或超过 7.5% CNT 的复合材料,还需继续优化制备工艺和降低成本。未来进入应用的关键是实现大幅度提升 CNT/M 材料的性价比,使该材料显示出比传统金属材料、金属基复合材料等更明显的竞争优势。为此,需要继续开展以下研究。

(1)基础研究方面。

以进一步提升 PM CNT/M 复合材料的性能为研究重点,继续围绕 CNT 性能改进、CNT/M 界面调控、高体积分数 CNT 在基体中均匀分散等科学问题开展研究。下一步的目标是,将 CNT 的体积分数提高至 7.5%~10%,甚至 10% 以上,实现 CNT/M 性能在现有水平上再提升

50%~100% 以上,明显优于现有的粉末冶金 SiC 颗粒增强金属基复合材料。其中,CNT 增强铝基、镁基复合材料仍然是未来的研究重点。CNT 增强铝基复合材料的目标是实现强度和模量接近或达到钛合金的水平;而 CNT 增强镁基复合材料的目标是实现强度和模量接近或达到高强铝合金的水平。主要研究方向为 CNT 纯度、形状、缺陷控制技术及高纯、直形、结构完整的 CNT 的制备技术;CNT 性能测试、质量评价及 CNT 系列产品制备方法;片状基体粉末原位 CVD CNT 的纯度、形状和缺陷控制技术;适合高体积分数 CNT/M 的亚微米和纳米基体粉末制备、片状粉末冶金及形成技术;基于 CNT/M 复合材料最佳性能的 CNT 的直径、形状系数范围及其控制技术;基于 CNT/M 复合材料最佳性能的 CNT/M 界面反应层临界厚度及其控制技术;基于 CNT/M 复合材料最佳性能的 CNT 金属涂层(Cu、Ni 等)临界厚度及其控制技术;高体积分数 CNT/M 复合材料均匀分散制备新技术;高性能 CNT/M 复合材料低成本制备技术。

(2)材料研制方面。

以应用需求为牵引,逐步推出典型的 PM CNT/M 复合材料的牌号和制品。以基于高性能金属基体、充分发挥 CNT 单向性能优势的材料制品研制为重点。对体积分数 0.5%~1% CNT/M 复合材料,主要针对对现有成熟合金或铝基复合材料进行改性,解决现有合金或铝基复合材料应用存在的性能偏低的问题,适当改善强度、延伸率和断裂韧度、高温性能、抗蠕变性能、耐蚀和耐磨性能等。对 3%~7.5% CNT/M 复合材料,研制典型的材料品种和规格,实现比基体合金的性能提升 30%~50%。主要研究方向为损伤容限型 3%~7.5% CNT/2xxxAl 挤压材、轧制板材研制;高强型 3%~7.5% CNT/7xxxAl 挤压

材、轧制板材研制;耐热型 0.5%~1% CNT/8xxxAl 挤压材、轧制板材研制;导热型 0.5%~1% CNT/Al、0.5%~1% CNT/Cu 板材研制;导电型 0.5%~1% CNT/Al、0.5%~1% CNT/Cu 线材研制;阻尼型 0.5%~1% CNT/Al、0.5%~1% CNT/Mg 材料及泡沫研制;阻尼、耐磨型 0.5%~1% CNT/M 涂层研制。

(3)应用研究方面。

对性能优异的 PM CNT/M 复合材料形成牌号,采用相对成熟工艺,研制 CNT/M 复合材料的典型产品;建立全面性能数据,完成验证和试用。预计优先应用的材料品种主要包括 0.5%~1% CNT/M 复合材料的线材、挤压棒材和型材、轧制板材,分别用作电力或航空电导线、飞机/直升机蒙皮、梁、长桁、蒙皮、多功能涂层等。主要研究方向为 CNT/M 复合材料典型品种和规格制品工程化试制;CNT/M 复合材料制品的组织 and 全面性能评价;模拟使用环境下 CNT/M 复合材料性能评价;CNT/M 复合材料零件表面处理及防护技术研究;CNT/M 复合材料模拟件、全尺寸典型件功能考核;CNT/M 复合材料模拟环境或服役条件下失效行为及性能改进研究。

7 展望

经过 30 年的研究,目前已形成用于 PM CNT/M 复合材料的 CNT 预处理、混合和球磨、制坯和成形等技术,结合碳纳米管表面涂层或原位 CVD CNT,利用球磨、挤压、轧制或大塑性变形,可明显改善碳纳米管在基体中的分散和界面结合。目前已可制备体积分数 0.5%~7.5% 碳纳米管的高性能金属基复合材料。与基体合金相比,PM CNT/M 复合材料显示出更高的室温和高温强度、弹性模量,更好的耐蚀、耐磨、阻尼等性能,在航空、航天、电子、电力、交通等领域有应用潜力。目前,0.5%~1% CNT/M 复合材料相对成熟,可用作

耐磨、耐蚀、导电、导热材料。该类材料同基体合金或其他金属基复合材料相比,成本增加不明显,预计最先进入应用。体积分数 3%~7.5% CNT/M 复合材料的性能与 SiC 颗粒增强金属基复合材料的性能相当,可用作高强度、高模量和耐热结构材料,但还需加强材料研制和应用研究,提升材料工艺稳定性、补充性能数据积累和应用验证,同时降低成本。7.5%~10% CNT/M 及超过 7.5% CNT 的超高强度、超高模量金属基复合材料还需要加强基础研究。对用作高性能结构材料/电导线材料,应优选高纯度、直形的 CNT;对用作耐磨、耐蚀、阻尼等材料,可采用低纯度、弯曲变形的低成本的 CNT 材料。未来可望形成的多种系列 CNT 及 CNT/M 复合材料产品,主要包括不同级别的 CNT 产品,分散的 CNT 浆料,镀 Cu、Ni 等金属的 CNT、CNT/M 涂层, CNT/Al、CNT/Cu 电导线, CNT/M 线材、棒材、型材、板材产品等。CNT 增强铝基、镁基和铜基复合材料仍然是未来的研究重点。通过持续改进 CNT/M 复合材料的性能,提升性价比,预计 PM CNT/M 复合材料将显示出比现有的金属材料 and 金属基复合材料更明显的优势,并逐步实现应用。

参考文献

- [1] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. *Nature*, 1991, 354: 56–58.
- [2] LAU A K T, HUI D. The revolutionary creation of new advanced materials—Carbon nanotube composites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2002, 33(4): 263–277.
- [3] KASHYAP K T, KOPPAD P G, PUNEETH K B, et al. Elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes reinforced aluminium matrix nanocomposite—A theoretical approach[J]. *Computational Materials Science*, 2011, 50(8): 2493–2495.
- [4] DZENIS Y. Structural nanocomposites[J]. *Science*, 2008, 319: 419–420.
- [5] 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.
- [6] BAKSHI S R, LAHIRI D, AGARWAL A. Carbon nanotube reinforced metal matrix composites—A review[J]. *International Materials Reviews*, 2010, 55(1): 41–64.
- [7] 何天兵, 胡仁伟, 何晓磊, 等. 碳纳米管增强金属基复合材料的研究进展[J]. *材料工程*, 2015, 43(10): 91–101.
- HE Tianbing, HU Renwei, HE Xiaolei, et al. Progress in research on carbon nanotube reinforced metal matrix composites[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2015, 43(10): 91–101.
- [8] MOHAMMED S M A K, CHEN D L. Carbon nanotube-reinforced aluminum matrix composites[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2020, 22(4): 1901176.
- [9] 杨华, 潘强, 孙皎, 等. CNTs/AZ91 碳纳米管镁基复合材料的制备及性能研究[J]. *真空与低温*, 2018, 24(2): 100–106.
- YANG Hua, PAN Qiang, SUN Jiao, et al. Preparation and properties of CNTs/AZ91 carbon nanotubes magnesium matrix composites[J]. *Vacuum and Cryogenics*, 2018, 24(2): 100–106.
- [10] ZHOU S M, ZHANG X B, DING Z P, et al. Fabrication and tribological properties of carbon nanotubes reinforced Al composites prepared by pressureless infiltration technique[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2007, 38(2): 301–306.
- [11] ESAWI A M K, FARAG M M. Carbon nanotube reinforced composites: Potential and current challenges[J]. *Materials & Design*, 2007, 28(9): 2394–2401.
- [12] ALEKSEEV A V, YESIKOV M A, STREKALOV V V, et al. Effect of single wall carbon nanotubes on strength properties of aluminum composite produced by spark plasma sintering and extrusion[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2020, 793: 139746.
- [13] ESAWI A M K, MORSI K, SAYED A, et al. The influence of carbon nanotube (CNT) morphology and diameter on the processing and properties of CNT-reinforced aluminium composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2011, 42(3): 234–243.
- [14] PÉREZ-BUSTAMANTE R, PÉREZ-BUSTAMANTE F, MALDONADO-OROZCO M C, et al. The effect of heat treatment on microstructure evolution in artificially aged carbon nanotube/Al2024 composites synthesized by mechanical alloying[J]. *Materials Characterization*, 2017, 126: 28–34.
- [15] GOHARDANI O, ELOLA M C, ELIZETXEA C. Potential and prospective implementation of carbon nanotubes on next generation aircraft and space vehicles: A review of current and expected applications in aerospace sciences[J]. *Progress in Aerospace Sciences*, 2014, 70: 42–68.
- [16] YU M F, LOURIE O, DYER M J, et al. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load[J]. *Science*, 2000, 287: 637–640.
- [17] KIM H I, WANG M, LEE S K, et al. Tensile properties of millimeter-long multiwalled carbon nanotubes[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 9512.
- [18] ALMAGABLEH A, OMARI M A, SEVOSTIANOV I. Modeling of anisotropic elastic properties of multi-walled zigzag carbon nanotubes[J]. *International Journal of Engineering Science*, 2019, 144: 103127.
- [19] BYRNE E M, LETERTRE A, MCCARTHY M A, et al. Optimizing load transfer in multiwall nanotubes through interwall coupling: Theory and simulation[J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(19): 6324–6333.
- [20] SRIDHAR I, NARAYANAN K R. Processing and characterization of MWCNT reinforced aluminum matrix composites[J]. *Journal of Materials Science*, 2009, 44(7): 1750–1756.
- [21] 许永. 多壁碳纳米管的改性及其复合材料的制备[J]. *广州化工*, 2012, 40(1): 3–5, 8.
- XU Yong. Modification of multiwall carbon nanotubes and preparation of multiwall carbon nanotubes/alumina precursor composites[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2012, 40(1): 3–5, 8.
- [22] 许勇, 范根莲, 李志强, 等. 聚乙烯醇水溶胶辅助制备碳纳米管/铝复合粉体及表征[J]. *机械工程材料*, 2011, 35(10): 58–61.
- XU Yong, FAN Genlian, LI Zhiqiang, et al. Preparation of carbon nanotube/Al composite powders assisted by PVA gel and their characterization[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2011, 35(10): 58–61.
- [23] HWANG J Y, LIM B K, TILEY J, et al. Interface analysis of ultra-high strength carbon nanotube/nickel composites processed by molecular level mixing[J]. *Carbon*, 2013, 57: 282–287.

- [24] ESAWI A, MORSI K. Dispersion of carbon nanotubes (CNTs) in aluminum powder[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2007, 38(2): 646–650.
- [25] ZHONG R, CONG H T, HOU P X. Fabrication of nano-Al based composites reinforced by single-walled carbon nanotubes[J]. *Carbon*, 2003, 41(4): 848–851.
- [26] FAN G L, JIANG Y, TAN Z Q, et al. Enhanced interfacial bonding and mechanical properties in CNT/Al composites fabricated by flake powder metallurgy[J]. *Carbon*, 2018, 130: 333–339.
- [27] 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.
- [28] YANG X D, SHI C S, HE C N, et al. Synthesis of uniformly dispersed carbon nanotube reinforcement in Al powder for preparing reinforced Al composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2011, 42(11): 1833–1839.
- [29] KALLIP K, LEPAROUX M, ALOGAB K A, et al. Investigation of different carbon nanotube reinforcements for fabricating bulk AlMg5 matrix nanocomposites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 646: 710–718.
- [30] HE T B, HE X L, TANG P J, et al. The use of cryogenic milling to prepare high performance Al2009 matrix composites with dispersive carbon nanotubes[J]. *Materials & Design*, 2017, 114: 373–382.
- [31] BORKAR T, HWANG J, HWANG J Y, et al. Strength versus ductility in carbon nanotube reinforced nickel matrix nanocomposites[J]. *Journal of Materials Research*, 2014, 29(6): 761–769.
- [32] ARNAUD C, LECOUTURIER F, MESGUICH D, et al. High strength–high conductivity double-walled carbon nanotube-copper composite wires[J]. *Carbon*, 2016, 96: 212–215.
- [33] SHIMIZU Y, MIKI S, SOGA T, et al. Multi-walled carbon nanotube-reinforced magnesium alloy composites[J]. *Scripta Materialia*, 2008, 58(4): 267–270.
- [34] 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.
- [35] YOO S J, KIM W J. Strength enhancement by shear-flow assisted dispersion of carbon nanotubes in aluminum matrix composite[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2013, 570: 102–105.
- [36] SALIMI S, IZADI H, GERLICH A P. Fabrication of an aluminum-carbon nanotube metal matrix composite by accumulative roll-bonding[J]. *Journal of Materials Science*, 2011, 46(2): 409–415.
- [37] YOO S J, HAN S H, KIM W J. A combination of ball milling and high-ratio differential speed rolling for synthesizing carbon nanotube/copper composites[J]. *Carbon*, 2013, 61: 487–500.
- [38] AKBARPOUR M R, FARVIZI M, LEE D J, et al. Effect of high-pressure torsion on the microstructure and strengthening mechanisms of hot-consolidated Cu-CNT nanocomposite[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2015, 638: 289–295.
- [39] JOO S H, YOON S C, LEE C S, et al. Microstructure and tensile behavior of Al and Al-matrix carbon nanotube composites processed by high pressure torsion of the powders[J]. *Journal of Materials Science*, 2010, 45(17): 4652–4658.
- [40] Z A R E H , J A H E D I M , TOROGHINEJAD M R, et al. Microstructure and mechanical properties of carbon nanotubes reinforced aluminum matrix composites synthesized via equal-channel angular pressing[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2016, 670: 205–216.
- [41] QUANG P, JEONG Y G, YOON S C, et al. Consolidation of 1vol.% carbon nanotube reinforced metal matrix nanocomposites via equal channel angular pressing[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2007, 187–188: 318–320.
- [42] GU D D, RAO X W, DAI D H, et al. Laser additive manufacturing of carbon nanotubes (CNTs) reinforced aluminum matrix nanocomposites: Processing optimization, microstructure evolution and mechanical properties[J]. *Additive Manufacturing*, 2019, 29: 100801.
- [43] GENG K, LI S F, YANG Y F, et al. 3D printing of Al matrix composites through in situ impregnation of carbon nanotubes on Al powder[J]. *Carbon*, 2020, 162: 465–474.
- [44] ABOULKHAIR N T, SIMONELLI M, SALAMA E, et al. Evolution of carbon nanotubes and their metallurgical reactions in Al-based composites in response to laser irradiation during selective laser melting[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 765: 138307.
- [45] SINGH A R P, HWANG J Y, SCHARF T W, et al. Bulk nickel-carbon nanotube nanocomposites by laser deposition[J]. *Materials Science and Technology*, 2010, 26(11): 1393–1400.
- [46] WANG P, ZHANG B C, TAN C C, et al. Microstructural characteristics and mechanical properties of carbon nanotube reinforced Inconel 625 parts fabricated by selective laser melting[J]. *Materials & Design*, 2016, 112: 290–299.
- [47] CHEN Y, LU F G, ZHANG K, et al. Laser powder deposition of carbon nanotube reinforced nickel-based superalloy Inconel 718[J]. *Carbon*, 2016, 107: 361–370.
- [48] KONDOH K, FUKUDA H, UMEDA J, et al. Microstructural and mechanical behavior of multi-walled carbon nanotubes reinforced Al–Mg–Si alloy composites in aging treatment[J]. *Carbon*, 2014, 72: 15–21.
- [49] ARISTIZABAL K, KATZENSTEINER A, BACHMAIER A, et al. Microstructural evolution during heating of CNT/Metal matrix composites processed by severe plastic deformation[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10: 857.
- [50] CAVALIERE P, SADEGHI B, SHABANI A. Carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites produced by spark plasma sintering[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(14): 8618–8629.
- [51] LI F X, HAO P D, YI J H, et al. Strengthening effects in nano-/ultrafine-grained carbon nanotube reinforced-titanium composites investigated by finite element modeling[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2018, 49(12): 6469–6478.
- [52] FUKUDA H, KONDOH K, UMEDA J, et al. Aging behavior of the matrix of aluminum–magnesium–silicon alloy including carbon nanotubes[J]. *Materials Letters*, 2011, 65(11): 1723–1725.
- [53] 李沛勇. 高性能铝基复合材料研究进展[J]. *材料工程*, 2023, 51(4): 67–87.
- LI Peiyong. Research progress in high-performance aluminum matrix composites[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2023, 51(4): 67–87.
- [54] 鄢来朋, 谭占秋, 熊定邦, 等. 碳纳米管/铝复合材料界面调控研究进展[J]. *中国材料进展*, 2016, 35(12): 943–949.
- YAN Laipeng, TAN Zhanqiu, XIONG

Dingbang, et al. Research progress on the interface control in CNT/Al composites[J]. *Materials China*, 2016, 35(12): 943–949.

[55] DONG S H, ZHOU J Q, LIU H X, et al. The strengthening effect of carbon nanotube in metal matrix composites considering interphase[J]. *Mechanics of Materials*, 2015, 91: 1–11.

[56] KANG K, KIM J, PARK H, et al. Formation and heat treatment of kinetic sprayed nanocrystalline Al coatings reinforced with multi-walled carbon nanotubes: The relationship between microstructural features and physical properties[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2016, 289: 124–135.

[57] BAKSHI S R, KESHRI A K, SINGH V, et al. Interface in carbon nanotube reinforced aluminum silicon composites: Thermodynamic analysis and experimental verification[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 481(1–2): 207–213.

[58] 马艳霞. 碳纳米管在铝基复合材料中的热稳定性研究[J]. *锻压装备与制造技术*, 2015, 50(1): 87–90.

MA Yanxia. Investigation of thermal stability of carbon nano tubes in Al matrix composites[J]. *China Metalforming Equipment & Manufacturing Technology*, 2015, 50(1): 87–90.

[59] POIRIER D, GAUVIN R, DREW R A L. Structural characterization of a mechanically milled carbon nanotube/aluminum mixture[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2009, 40(9): 1482–1489.

[60] YU Z Y, TAN Z Q, FAN G L, et al. Effect of interfacial reaction on Young's modulus in CNT/Al nanocomposite: A quantitative analysis[J]. *Materials Characterization*, 2018, 137: 84–90.

[61] YU Z Y, TAN Z Q, XU R, et al. Enhanced load transfer by designing mechanical interfacial bonding in carbon nanotube reinforced aluminum composites[J]. *Carbon*, 2019, 146: 155–161.

[62] YI C L, CHEN X M, GOU F L, et al. Direct measurements of the mechanical strength of carbon nanotube—Aluminum interfaces[J]. *Carbon*, 2017, 125: 93–102.

[63] 李忠文, 林仁邦, 胡励, 等. 碳纳米管/铝界面反应程度及其与复合材料力学性能的关系[J]. *机械工程材料*, 2017, 41(11): 19–22, 28.

LI Zhongwen, LIN Renbang, HU Li, et al. CNTs/Al interfacial reaction degree and

the relationship with mechanical performance of composite[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2017, 41(11): 19–22, 28.

[64] V A S A N T H A K U M A R K, KARTHISELVA N S, CHAWAKE N M, et al. Formation of TiC_x during reactive spark plasma sintering of mechanically milled Ti/carbon nanotube mixtures[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 709: 829–841.

[65] YI C L, BAGCHIS, DMUCHOWSKI C M, et al. Direct nanomechanical characterization of carbon nanotubes-titanium interfaces[J]. *Carbon*, 2018, 132: 548–555.

[66] CHEN Y L, LIU B, HE X Q, et al. Failure analysis and the optimal toughness design of carbon nanotube-reinforced composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2010, 70(9): 1360–1367.

[67] SO K P, JEONG J C, PARK J G, et al. SiC formation on carbon nanotube surface for improving wettability with aluminum[J]. *Composites Science and Technology*, 2013, 74: 6–13.

[68] LAHA T, CHEN Y, LAHIRI D, et al. Tensile properties of carbon nanotube reinforced aluminum nanocomposite fabricated by plasma spray forming[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2009, 40(5): 589–594.

[69] CHU K, JIA C C, JIANG L K, et al. Improvement of interface and mechanical properties in carbon nanotube reinforced Cu–Cr matrix composites[J]. *Materials & Design*, 2013, 45: 407–411.

[70] CHEN B, KONDOH K, UMEDA J, et al. Interfacial in situ Al_2O_3 nanoparticles enhance load transfer in carbon nanotube (CNT)-reinforced aluminum matrix composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 789: 25–29.

[71] ARDILA-RODRÍGUEZ L A, MENEZES B R C, PEREIRA L A, et al. Titanium dioxide protection against Al_4C_3 formation during fabrication of aluminum- TiO_2 coated MWCNT composite[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 780: 772–782.

[72] ZHANG X, LI S F, PAN B, et al. Regulation of interface between carbon nanotubes-aluminum and its strengthening effect in CNTs reinforced aluminum matrix nanocomposites[J]. *Carbon*, 2019, 155: 686–696.

[73] SABA F, ZHANG F M, SAJJADI S A, et al. Pulsed Current field assisted surface modification of carbon nanotubes with

nanocrystalline titanium carbide[J]. *Carbon*, 2016, 101: 261–271.

[74] SABA F, SAJJADI S A, HADDAD-SABZEVAR M, et al. Formation mechanism of nano titanium carbide on multi-walled carbon nanotube and influence of the nanocarbides on the load-bearing contribution of the nanotubes inner-walls in aluminum-matrix composites[J]. *Carbon*, 2017, 115: 720–729.

[75] SONG H Y, ZHA X W. Influence of nickel coating on the interfacial bonding characteristics of carbon nanotube-aluminum composites[J]. *Computational Materials Science*, 2010, 49(4): 899–903.

[76] 姚争争, 童伟, 陈名海, 等. 碳纳米管增强铝基复合材料界面控制研究进展[J]. *材料导报*, 2016, 30(5): 119–124.

YAO Zhengzheng, TONG Wei, CHEN Minghai, et al. Controlling the interface reaction in carbon nanotubes-reinforced aluminum composite: A review[J]. *Materials Review*, 2016, 30(5): 119–124.

[77] JAGANNATHAM M, SANKARAN S, HARIDOSS P. Microstructure and mechanical behavior of copper coated multiwall carbon nanotubes reinforced aluminum composites[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2015, 638: 197–207.

[78] GUO B S, CHEN Y Q, WANG Z W, et al. Enhancement of strength and ductility by interfacial nano-decoration in carbon nanotube/aluminum matrix composites[J]. *Carbon*, 2020, 159: 201–212.

[79] DENG H, YI J H, XIA C, et al. Mechanical properties and microstructure characterization of well-dispersed carbon nanotubes reinforced copper matrix composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 727: 260–268.

[80] 李翠红, 李才巨, 易健宏, 等. MWCNTs 特征对 MWCNTs/Al 复合材料组织及性能的影响[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2016, 21(3): 508–514.

LI Cuihong, LI Caiju, YI Jianhong, et al. Effects of MWCNTs characteristics on microstructure and properties of MWCNTs/Al composites[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2016, 21(3): 508–514.

[81] KINLOCH I A, SUHR J, LOU J, et al. Composites with carbon nanotubes and graphene: An outlook[J]. *Science*, 2018, 362(6414): 547–553.

[82] ESAWI A M K, MORSI K, SAYED

- A, et al. Effect of carbon nanotube (CNT) content on the mechanical properties of CNT-reinforced aluminium composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2010, 70(16): 2237–2241.
- [83] CHEN B, SHEN J, YE X, et al. Length effect of carbon nanotubes on the strengthening mechanisms in metal matrix composites[J]. *Acta Materialia*, 2017, 140: 317–325.
- [84] JAGANNATHAM M, CHANDRAN P, SANKARAN S, et al. Tensile properties of carbon nanotubes reinforced aluminum matrix composites: A review[J]. *Carbon*, 2020, 160: 14–44.
- [85] OGAWA F, YAMAMOTO S, MASUDA C. Strong, ductile, and thermally conductive carbon nanotube-reinforced aluminum matrix composites fabricated by ball-milling and hot extrusion of powders encapsulated in aluminum containers[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2018, 711: 460–469.
- [86] CHEN B, LI S F, IMAI H, et al. Load transfer strengthening in carbon nanotubes reinforced metal matrix composites via in situ tensile tests[J]. *Composites Science and Technology*, 2015, 113: 1–8.
- [87] CHEN B, LI Z, SHEN J, et al. Mechanical properties and strain hardening behavior of aluminum matrix composites reinforced with few-walled carbon nanotubes[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 826: 154075.
- [88] 董占青, 裴久阳, 陈名海, 等. 采用粉末冶金与热轧技术制备的碳纳米管增强铝基复合材料的组织和性能研究 [J]. *热处理*, 2015, 30(5): 6–10.
- DONG Zhanqing, PEI Jiuyang, CHEN Minghai, et al. Microstructure and property of carbon nanotube reinforced aluminum-matrix composites prepared by powder metallurgy combined with hot-rolling[J]. *Heat Treatment*, 2015, 30(5): 6–10.
- [89] CAO L L, LI Z Q, FAN G L, et al. The growth of carbon nanotubes in aluminum powders by the catalytic pyrolysis of polyethylene glycol[J]. *Carbon*, 2012, 50(3): 1057–1062.
- [90] BRADBURY C R, GOMON J K, KOLLO L, et al. Hardness of multi wall carbon nanotubes reinforced aluminium matrix composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 585: 362–367.
- [91] CHOI H J, BAE D H. Strengthening and toughening of aluminum by single-walled carbon nanotubes[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2011, 528(6): 2412–2417.
- [92] CHOI H J, SHIN J H, BAE D H. Grain size effect on the strengthening behavior of aluminum-based composites containing multi-walled carbon nanotubes[J]. *Composites Science and Technology*, 2011, 71(15): 1699–1705.
- [93] CHEN B, KONDOH K, LI J S, et al. Extraordinary reinforcing effect of carbon nanotubes in aluminium matrix composites assisted by in situ alumina nanoparticles[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 183: 107691.
- [94] 何天兵, 初德胜, 唐鹏钧, 等. 低温球磨粉末冶金制备 Al-Cu-Mg 合金的微观组织及力学性能 [J]. *航空材料学报*, 2015, 35(6): 14–19.
- HE Tianbing, CHU Desheng, TANG Pengjun, et al. Microstructure and mechanical properties of Al-Cu-Mg alloy prepared by cryomilling combined powder metallurgy[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2015, 35(6): 14–19.
- [95] LIU Z Y, MA K, FAN G H, et al. Enhancement of the strength-ductility relationship for carbon nanotube/Al-Cu-Mg nanocomposites by material parameter optimisation[J]. *Carbon*, 2020, 157: 602–613.
- [96] CHOI H J, MIN B H, SHIN J H, et al. Strengthening in nanostructured 2024 aluminum alloy and its composites containing carbon nanotubes[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2011, 42(10): 1438–1444.
- [97] CHEN M L, FAN G L, TAN Z Q, et al. Tailoring and characterization of carbon nanotube dispersity in CNT/6061Al composites[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 757: 172–181.
- [98] WEI H, LI Z Q, XIONG D B, et al. Towards strong and stiff carbon nanotube-reinforced high-strength aluminum alloy composites through a microlaminated architecture design[J]. *Scripta Materialia*, 2014, 75: 30–33.
- [99] LIU J P, XIONG D B, TAN Z Q, 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.
- [100] DENG H, YI J H, XIA C, et al. Improving the mechanical properties of carbon nanotube-reinforced pure copper matrix composites by spark plasma sintering and hot rolling[J]. *Materials Letters*, 2018, 210: 177–181.
- [101] WANG J W, DING X F, ZHANG J J, et al. Synthesis and properties of surface-modified carbon nanotube/copper composites[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2019, 50(3): 1448–1459.
- [102] MUNIR K S, ZHENG Y F, ZHANG D L, et al. Microstructure and mechanical properties of carbon nanotubes reinforced titanium matrix composites fabricated via spark plasma sintering[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2017, 688: 505–523.
- [103] KATZENSTEINER A, MÜLLER T, KORMOUT K, et al. Influence of processing parameters on the mechanical properties of HPT-deformed nickel/carbon nanotube composites[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2019, 21(1): 1800422.
- [104] HER S C, LIU S J. Modelling of stress transfer in double-walled carbon nanotube-reinforced composites[J]. *Materials Research Innovations*, 2014, 18(sup3): S3–59.
- [105] LIPECKA J, ANDRZEJCZUK M, LEWANDOWSKA M, et al. Evaluation of thermal stability of ultrafine grained aluminium matrix composites reinforced with carbon nanotubes[J]. *Composites Science and Technology*, 2011, 71(16): 1881–1885.
- [106] JEONG G, PARK J, KANG S, et al. Strategies to suppress grain growth of nanocrystalline aluminum[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24: s112–s118.
- [107] KIM W J, LEE S H. High-temperature deformation behavior of carbon nanotube (CNT)-reinforced aluminum composites and prediction of their high-temperature strength[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2014, 67: 308–315.
- [108] SUÁREZ S, RAMOS-MOORE E, LECHTHALER B, et al. Grain growth analysis of multiwalled carbon nanotube-reinforced bulk Ni composites[J]. *Carbon*, 2014, 70: 173–178.
- [109] CHOI H J, KWON G B, LEE G Y, et al. Reinforcement with carbon nanotubes in aluminum matrix composites[J]. *Scripta Materialia*, 2008, 59(3): 360–363.
- [110] DENG C F, ZHANG X X, WANG D Z, et al. Preparation and characterization of carbon nanotubes/aluminum matrix composites[J]. *Materials Letters*, 2007, 61(8–9): 1725–1728.
- [111] SHIN S E, BAE D H. Fatigue behavior of Al2024 alloy-matrix nanocomposites reinforced with multi-walled carbon nanotubes[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2018, 134:

61-68.

[112] KUZUMAKI T, UJIIE O, ICHINOSE H, et al. Mechanical characteristics and preparation of carbon nanotube fiber-reinforced Ti composite[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2000, 2(7): 416-418.

[113] WANG P, LI T, LIM Y F, et al. Sintering and mechanical properties of mechanically milled Inconel 625 superalloy and its composite reinforced by carbon nanotube[J]. *Metal Powder Report*, 2017, 72(4): 271-275.

[114] HASSANZADEH-AGHDAM M K, ANSARI R, MAHMOODI M J. Thermal expanding behavior of carbon nanotube-reinforced metal matrix nanocomposites—A micromechanical modeling[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 744: 637-650.

[115] TANG Y B, CONG H T, ZHONG R, et al. Thermal expansion of a composite of single-walled carbon nanotubes and nanocrystalline aluminum[J]. *Carbon*, 2004, 42(15): 3260-3262.

[116] PREMKUMAR M K, HUNT W H, SAWTELL R R. Aluminum composite materials for multichip modules[J]. *JOM*, 1992, 44(7): 24-28.

[117] 吴孟武, 华林, 周建新, 等. 导热铝合金及铝基复合材料的研究进展[J]. *材料导报*, 2018, 32(9): 1486-1495.

WU Mengwu, HUA Lin, ZHOU Jianxin, et al. Advances in thermal conductive aluminum alloys and aluminum matrix composites[J]. *Materials Review*, 2018, 32(9): 1486-1495.

[118] WU J H, ZHANG H L, ZHANG Y, et al. Mechanical and thermal properties of carbon nanotube/aluminum composites consolidated by spark plasma sintering[J]. *Materials & Design*, 2012, 41: 344-348.

[119] CHEN B, LI S F, IMAI H, et al. Carbon nanotube induced microstructural characteristics in powder metallurgy Al matrix composites and their effects on mechanical and conductive properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 651: 608-615.

[120] 李志强, 谭占秋, 范根莲, 等. 高效热管理用金属基复合材料研究进展[J]. *中国材料进展*, 2013, 32(7): 431-441.

LI Zhiqiang, TAN Zhanqiu, FAN Genlian, et al. Progress of metal matrix composites for efficient thermal management applications[J]. *Materials China*, 2013, 32(7): 431-441.

[121] MARCOS-GÓMEZ D, CHING-LLOYD J, ELIZALDE M R, et al. Predicting

the thermal conductivity of composite materials with imperfect interfaces[J]. *Composites Science and Technology*, 2010, 70(16): 2276-2283.

[122] SHI X L, GHOLAMALIZADEH E, MOHEIMANI R. Applying a micromechanics approach for predicting thermal conducting properties of carbon nanotube-metal nanocomposites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 789: 528-536.

[123] WANG C Z, SUN X L, DENG J J. Micromechanical estimation of effective thermal conductivities of metal matrix nanocomposites with local carbon nanotube agglomeration[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 793: 191-201.

[124] CHAI G Y, CHEN Q F. Characterization study of the thermal conductivity of carbon nanotube copper nanocomposites[J]. *Journal of Composite Materials*, 2010, 44(24): 2863-2873.

[125] VIGNESH BABUR, KANAGARAJ S. Sintering behaviour of copper/carbon nanotube composites and their characterization[J]. *Advanced Powder Technology*, 2019, 30(10): 2200-2210.

[126] CHO S, KIKUCHI K, KAWASAKI A. On the role of amorphous intergranular and interfacial layers in the thermal conductivity of a multi-walled carbon nanotube-copper matrix composite[J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(2): 726-736.

[127] DENG C F, WANG D Z, ZHANG X X, et al. Damping characteristics of carbon nanotube reinforced aluminum composite[J]. *Materials Letters*, 2007, 61(14-15): 3229-3231.

[128] YANG K M, YANG X D, HE C N, et al. Damping characteristics of Al matrix composite foams reinforced by in-situ grown carbon nanotubes[J]. *Materials Letters*, 2017, 209: 68-70.

[129] KUMAR A, BANERJEE M K, PANDEL U. Development of a novel MWCNT reinforced iron matrix nanocomposite through powder metallurgy route[J]. *Powder Technology*, 2018, 331: 41-51.

[130] MANI M K, VIOLA G, REECE M J, et al. Fabrication of carbon nanotube reinforced iron based magnetic alloy composites by spark plasma sintering[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 601: 146-153.

[131] CAO P H, SO K P, YANG Y, et al. Carbon nanotube (CNT) metal composites exhibit greatly reduced radiation damage[J]. *Acta Materialia*, 2021, 203: 116483.

[132] 申世军, 钱小明, 陈登海, 等. 碳纳米管/铝基复合材料阳极氧化与耐腐蚀性能[J]. *电焊机*, 2020, 50(1): 42-46, 125.

SHEN Shijun, QIAN Xiaoming, CHEN Denghai, et al. Corrosion resistance and anodic oxidation of CNT/Al-alloy composites[J]. *Electric Welding Machine*, 2020, 50(1): 42-46, 125.

[133] SAMUEL RATNA KUMAR P S, ROBINSON SMART D S, JOHN ALEXIS S. Corrosion behaviour of aluminium metal matrix reinforced with multi-wall carbon nanotube[J]. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2017, 5(1): 71-75.

[134] JYOTHEENDER K S, SRIVASTAVA C. Correlating the five-parameter grain boundary character distribution and corrosion behavior of zinc-carbon nanotube composite coatings[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2020, 52(1): 1-14.

[135] PRASANNAKUMAR R S, CHUKWUIKE V I, BHAKYARAJ K, et al. Electrochemical and hydrodynamic flow characterization of corrosion protection persistence of nickel/multiwalled carbon nanotubes composite coating[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 507: 145073.

[136] DORRI MOGHADAMA, OMRANI E, MENEZES P L, et al. Mechanical and tribological properties of self-lubricating metal matrix nanocomposites reinforced by carbon nanotubes (CNTs) and graphene—A review[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2015, 77: 402-420.

[137] 聂俊辉, 贾成厂, 李一, 等. 镀钨碳纳米管/铝复合材料的摩擦磨损性能[J]. *粉末冶金工业*, 2013, 23(2): 26-32.

NIE Junhui, JIA Chengchang, LI Yi, et al. Friction and wear properties of tungsten-coated carbon nanotubes/aluminum composites[J]. *Powder Metallurgy Industry*, 2013, 23(2): 26-32.

[138] HERZALLAH H, ELSAYD A, SHASH A, et al. Effect of carbon nanotubes (CNTs) and silicon carbide (SiC) on mechanical properties of pure Al manufactured by powder metallurgy[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(2): 1948-1954.

[139] BAKSHI S R, LAHIRI D, PATEL R R, et al. Nanoscratch behavior of carbon nanotube reinforced aluminum coatings[J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518(6): 1703-1711.

[140] XU W, HU R, LI J S, et al. Effect of electrical current on tribological property

of Cu matrix composite reinforced by carbon nanotubes[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(10): 2237–2241.

[141] MALLIKARJUNA HM, KASHYAP K T, KOPPAD P G, et al. Microstructure and dry sliding wear behavior of Cu–Sn alloy reinforced with multiwalled carbon nanotubes[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(7): 1755–1764.

[142] SCHALLER R, MARI D, DOS SANTOS S M, et al. Investigation of hydrogen

storage in carbon nanotube-magnesium matrix composites[J]. Materials Science and Engineering: A, 2009, 521–522: 147–150.

[143] SASAKI K, KATAGIRI K, TAKAHASHI N, et al. Improvements of thermal conductivity of aluminum based composites containing VGCF-CNT network by heat treatments of CNT[C]//50th AIAA Aerospace Sciences Meeting Including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition. Tennessee, 2012.

[144] SASAKI K, KURODA A,

KATAGIRI K, et al. IGBT cooling system using high thermal conductive aluminum based composite containing VGCF-CNT network[C]//51st AIAA Aerospace Sciences Meeting Including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition. Texas, 2013.

[145] KIREITSEU M. Vibration damping properties of nanotube-reinforced materials[M]// Advanced Inorganic Fibrous Composites V. Stafa-Zuerich: Trans Tech Publications Ltd., 2006: 31–36.

Carbon Nanotube Reinforced Metal Matrix Composites via Powder Metallurgy: Advances and Challenges

LI Peiyong^{1,2,3}

(1. AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China;

2. Beijing Engineering Research Center of Advanced Aluminum Alloys and Applications, Beijing 100095, China;

3. Key Laboratory of Advanced Composites, Beijing 100095, China)

[ABSTRACT] Since 1990s, carbon nanotube reinforced metal matrix composites have been received great attention, but have not yet been transferred into commercial applications. Up to now, powder metallurgy has become the main process for preparing this kind of metal matrix composite. By ball milling, extrusion, rolling or sever plastic deformation process, etc., combing with coating on the surface of carbon nanotubes or in-situ carbon nanotubes, the dispersion of carbon nanotubes in the matrix and the interfacial bonding may be improved remarkably. At present, the high-performance metal matrix composites including 0.5%–7.5% volume fraction carbon nanotubes can be prepared. In this paper, the advances in the preparing process, microstructure and properties for carbon nanotube reinforced metal matrix composites are summarized, the potential applications, challenges and future directions are discussed.

Keywords: Powder metallurgy; Carbon nanotube (CNT); Metal matrix composites; Preparing process; Dispersion; Interfacial bonding

(责编 大漠)