

青年园地

纳米复合材料界面调控与强化机制研究进展

鞠渤宇, 杨文澍, 武高辉

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘 要: 纳米复合材料受小尺寸效应、量子效应和表界面效应的影响, 体现出与传统材料截然不同的理化性质。纳米复合材料中的界面具有表界面含量高、自由能大和反应活性强的特点, 因此其对材料服役、失效和断裂的影响更为显著。为了实现对纳米复合材料性能的精确控制, 界面结构设计成为研究的重点。纳米复合材料界面主要分为物理结合界面、反应型结合界面以及过渡层结合界面。详细总结了纳米复合材料常见制备方法与界面结构特征, 并从微结构交互作用、析出交互作用和载荷传递作用 3 个方面对界面交互作用进行了深入讨论; 进一步结合界面结构特征, 对纳米复合材料的强化机制和断裂行为进行了系统的总结与分析, 并在此基础上对其未来发展进行展望。

关键词: 纳米复合材料; 界面; 微观结构; 强化机制; 结构设计; 界面交互作用

中图分类号: TB331 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2020)09-0642-11

Research Process on Interface Modification and Strengthening Mechanism of Nanocomposites

JU Boyu, YANG Wenshu, WU Gaohui

(School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Nanocomposites exhibit very different physical-chemical properties from traditional materials because of small size effects, quantum effects, and surface interface effects. In nanocomposites, the interface has the characteristics of high surface interface content, large free energy, and strong reactivity. Therefore, the interface has more significant impact on the service, failure and fracture of the material. In order to achieve precise control of the properties of nanocomposites, interfacial structure design has become the focus of research. Nanocomposite interfaces, including physical bonding interfaces, reactive bonding interfaces, and transition layer bonding interfaces, have been extensively studied. The preparation methods and interfacial structure characteristics of nanocomposites are summarized in this paper, and the interfacial interaction is discussed in depth from three aspects of microstructure interaction, precipitation interaction and load transfer. Based on the structure features of interface, the strengthening mechanism and fracture behavior of nanocomposites are comprehensively summarized and analyzed. What's more, the future development of nanocomposites is also forecasted.

Key words: nanocomposite; interface; microstructure; strengthening mechanism; structure design; interfacial interaction

1 前 言

纳米复合材料是指将纳米尺度的增强相均匀分布在金属或非金属基体中, 形成的高性能复合材料^[1, 2]。与

传统材料相比, 纳米复合材料既拥有卓越的强度和性能, 同时又极度依赖纳米相的小尺寸效应和量子效应。由于增强相为纳米尺度, 纳米相与基体间存在大量接触面, 使得纳米复合材料的界面-体积比值远高于传统材料, 界面自由能增加, 表界面效应严重^[3]。而这种特殊的表界面效应往往会对纳米复合材料的服役、失效和断裂行为产生影响, 因此纳米复合材料中的界面效应十分值得研究。

为了实现对纳米复合材料性能的精确控制, 复合材料界面结构设计成为研究的重点。本文详细介绍了常见纳米复合材料界面结构设计思路, 并结合材料制备工艺, 为功能界面结构的设计提供了试验方案指导; 基于纳米

收稿日期: 2020-06-11 修回日期: 2020-07-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51871073, U1637201)

第一作者: 鞠渤宇, 男, 1994 年生, 博士研究生

通讯作者: 杨文澍, 男, 1985 年生, 副教授, 博士生导师,

Email: yws001003@163.com

武高辉, 男, 1955 年生, 教授, 博士生导师,

Email: wugh@hit.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202006012

复合材料界面与基体的交互作用,从微结构交互作用、析出交互作用和载荷传递作用3个方面详细阐述了纳米复合材料中独特的强化机制,揭示了纳米复合材料纳米界面结构与性能之间的关系,为纳米复合材料的设计提供理论指导。

2 纳米复合材料制备技术

按照材料烧结时基体状态的不同,纳米复合材料制备技术可以分为固相复合技术、液相复合技术和固液相复合技术,如表1所示。

2.1 固相复合技术

固相复合技术是传统复合材料制备工艺之一,往往首先通过机械球磨或液相分散等工艺将粉料均匀混合,再通过高温高压使其烧结,最终获得致密材料。固相复合技术拥有非常高的自由度,可以进行通过多相混合增强复合材料性能的研究。Ardila等^[4]在850℃下对混合粉末进行热成型,成功制备了TiO₂+碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)增强Al基复合材料;相较于单增强体多壁碳纳米管(MWCNT)/Al材料,TiO₂的添加使该复合材料的硬度提升了接近50%,同时TiO₂对C-Al界面改性也有重要贡献。Luo等^[5]在850℃下采用热压烧结工艺制备了Ag-rGO/Cu复合材料,其硬度较纯铜提升了27.3%,同时也保持了较高的电、热性能。Wang等^[6]采用加压成型技术制备了石墨烯纳米片(GNPs)质量分数为0.75%的Cu-NPs@GNPs/Al复合材料,其拉伸强度较基体提升了68%,并且保持了17.5%的延伸率。固相复合技术应用非常广泛,对材料组分、结构设计方面有巨大帮助。然而固相复合时,往往需要较高的温度,导致部分纳米增强体系易出现晶粒长大和界面反应的问题,因此该复合技术在使用过程中需要注意此类问题。

2.2 液相复合技术

液相复合技术通常首先将金属加热到液态,再与增强体进行搅拌或浸渗,常见工艺为搅拌铸造、无压浸渗和压力浸渗等。相比于固相复合技术,液相复合技术更容易实现纳米相的均匀分散。搅拌铸造和无压浸渗等工艺往往依靠固液相润湿性进行分散,而压力浸渗工艺则可以依靠压力克服浸渗阻力,实现高致密度复合材料的制备。Yu等^[7]利用压力浸渗工艺制备了GNPs质量分数为0.3%的GNPs/6063Al复合材料,其拉伸强度较基体提升了22.5%,同时塑性没有明显下降。压力浸渗工艺在基体合金元素调控方面也有独特优势。Yang等^[8]利用压力浸渗工艺制备了碳化硅纳米线(SiCnw)体积分数为15%的SiCnw/6061Al复合材料,并且额外添加Mg元素对基体中因偏聚而降低的Mg含量进行补偿,使得该复

合材料的屈服强度大幅度增加。液相复合技术可将熔融金属与增强体混合,从而使材料更容易发生界面反应,可以利用这一特点对复合材料进行界面结构调控。

2.3 固液相复合技术

固液相复合技术是固液相相结合的材料制备方法,其兼顾了增强体选择自由和体积分数高的优势,具有广泛的应用前景。常见的固液相复合工艺主要有固-液态挤压成型、喷射沉积和放电等离子烧结(spark plasma sintering, SPS)等。其中SPS是一种重要的材料制备工艺,可通过高频电流在增强体-基体颗粒接触处放热,实现材料的局部熔化烧结。Saba等^[9]通过机械混合法制备了TiC-CNT混合粉末,再通过SPS工艺制备了CNT质量分数为1.5%的高强度CNT/Al复合材料,其屈服强度较Al基体提升了53%。Zhou等^[10]利用SPS工艺制备了少层石墨烯(FLG)质量分数为0.42%的FLG/Al复合材料,该复合材料在C-Al界面处生成了Al₄C₃纳米棒,提高了C-Al界面传递载荷的能力。SPS工艺整体反应过程温度较低,可以有效地避免晶粒长大,抑制有害反应发生,因此,其在纳米复合材料制备中拥有广阔的发展前景。

表1 常见纳米复合材料制备技术对比

Table 1 Comparison of nanocomposites preparation technologies

Preparation technologies		Advantages	Disadvantages
Solid	Hot press sintering	Simple, designable, wide applicability	The preparation temperature is high, and the crystal grains are easy to grow
	Stirring cast	Low cost, efficient	Hard to disperse nanophase
Liquid	Infiltration	Low requirements of enhancement and matrix, high volume fraction	The preparation process is complicated, and the pores are not easily discharged
	Spark plasma sintering	Low temperature, fast sintering, less side reaction	Hard to prepare systems with poor conductivity

3 纳米复合材料界面组织观察

界面是复合材料组织设计和性能调控的核心。常见的纳米复合材料界面主要分为直接结合界面,反应型结合界面和过渡层结合界面3种形式。

3.1 直接结合界面

对非润湿体系,纳米复合材料与基体发生界面反应的趋势较小,通常在界面处形成干净的直接结合界面,范德华力对直接结合界面有重大贡献。在SiCnw/Al、GNPs/Cu等体系中,直接结合界面非常常见。Dong

等^[11]制备了 SiCnw 体积分数为 15% 的 SiCnw/6061Al 的复合材料,发现 SiCnw 与 Al 的界面无界面反应产物,因此该界面为直接结合界面(图 1)。这种物理结合的界面结构与基体的电热传导行为存在较大差异,常用于功能材料结构设计。但是直接结合界面的结合作用力主要为范德华力,结合强度通常弱于化学结合和机械结合,因此研究人员往往需要针对直接结合界面进行界面改性研究。

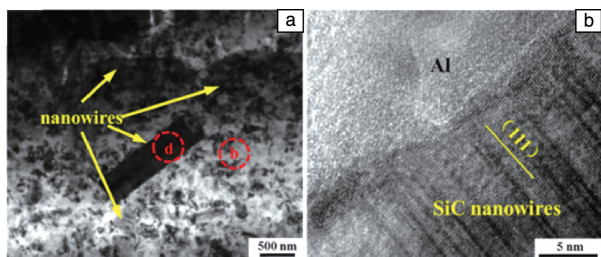


图 1 SiCnw/Al 复合材料直接结合界面组织 TEM 照片^[11]

Fig. 1 TEM images of directly bonded interface in SiCnw/Al composite^[11]

3.2 反应型结合界面

部分纳米增强体极易与基体合金发生反应,在界面处形成反应层。例如,在纳米碳增强 Al 基复合材料中, Al_4C_3 是主要的界面反应相^[12, 13];在纳米 B_4C 增强 Al 基复合材料中, AlB_2 、 AlB_{12} 和 Al_3BC 等是主要的界面反应相^[14-16]。Liu 等^[12]在 CNT/Al 复合材料中研究了典型的反应型结合界面,研究发现,Al 和 CNT 之间形成了过渡层 Al_4C_3 ,并在材料中形成了 $\text{CNT}(002)//\text{Al}_4\text{C}_3(001)$ 和 $\text{Al}_4\text{C}_3<001>//\text{Al}<111>$ 的取向关系,其界面结构如图 2 所示;该体系的高强度主要归因于 CNT 和 Al_4C_3 的载荷传递能力和位错强化作用。一般来说,反应型结合界面存在大量化学键,基体和增强体通过界面反应产物形成化学结合界面,拥有极高的界面结合强度^[17]。

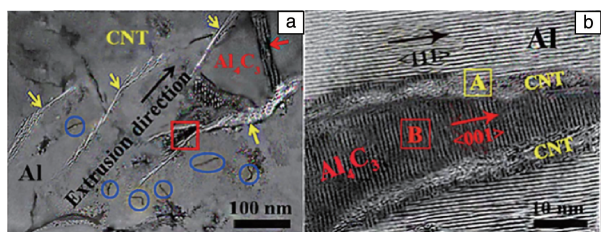


图 2 CNT- Al_4C_3 -Al 反应型结合界面组织 TEM 照片^[12]

Fig. 2 TEM images of CNT- Al_4C_3 -Al interface^[12]

3.3 过渡层结合界面

界面过渡层是一种非常重要的界面结构设计方案。利用 Al_2O_3 氧化层致密的特性,可以在 Al 基复合材料中实现纳米增强体- Al_2O_3 -Al 界面过渡层结构的设计^[18, 19],

从而使复合材料界面剪切强度的大幅度提升^[20];此外,也可以通过在纳米增强体表面修饰 Ni^[21, 22], Ti^[23] 或 Cu^[24] 等第二相元素,原位生成界面过渡层,过渡层结合界面如图 3 所示。Zhou 等^[19]利用 SPS 工艺制备了 GNP/Al 复合材料,且在该复合材料界面处形成了 GNP-Al $_2\text{O}_3$ -Al 的界面过渡层,避免了界面副反应相 Al_4C_3 的生成;进一步经热挤压之后,该复合材料界面从 GNP-Al $_2\text{O}_3$ -Al 过渡层结合界面转变为 GNP-Al 物理结合界面,既使得 GNP 的强化能力得到了完整发挥,又避免了界面处脆性反应相的生成,最终材料性能与载荷传递模型预测的结果十分吻合。Liu 等^[22, 24]分别将 Ni 和 Cu 元素加入 GNS/Al 复合材料中,形成了 GNS- Al_3Ni -Al 和 GNS- Al_2Cu -Al 的过渡层结合界面,研究发现,该过渡层相与 Al 基体存在共格关系,显著提升了界面键合强度;界面改性后该复合材料性能得到了大幅度提升,这同时归因于载荷传递强化、析出强化和位错强化。

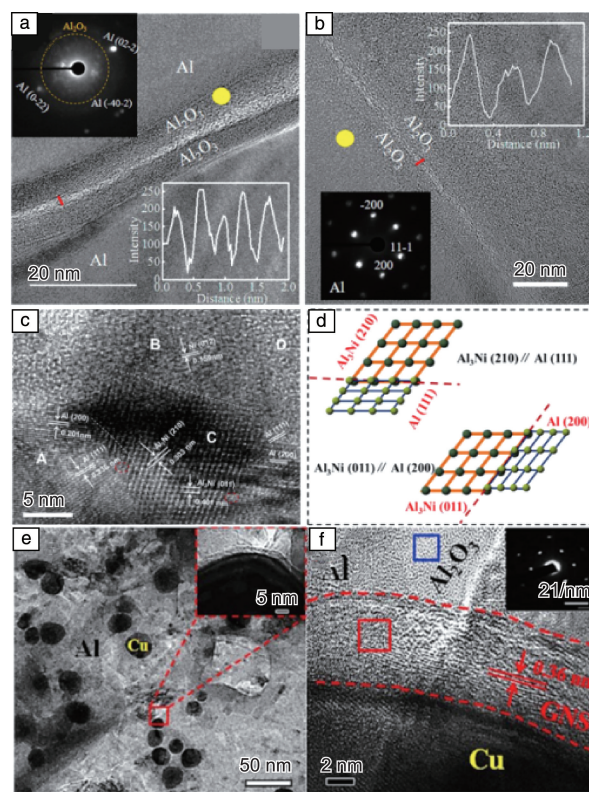


图 3 过渡层结合界面组织 TEM 照片^[19, 22, 24]

Fig. 3 TEM images of transition layer bonding interface^[19, 22, 24]

过渡层结合界面结构可设计性极强,一方面可以从根本上改变界面结合方式,大幅度提升界面结合强度;另一方面可以阻隔纳米增强体与基体的直接接触,避免界面有害反应的发生。界面相往往与基体存在共格或半共格的位相关系,这对促进载荷传递作用的发挥有较大帮助,同时在阻碍位错运动上也有重要作用。

4 纳米复合材料界面交互作用

纳米复合材料的性能往往与传统材料有较大差异,这是因为高含量界面结构对复合材料的组织和性能都有重要影响,宏观的强化机制和交互模型对纳米结构不再适用。针对纳米复合材料,需要讨论界面主导的全新的构效关系。纳米复合材料的界面通常存在3大作用,分别为微结构交互作用、析出交互作用以及载荷传递作用。

4.1 微结构交互作用

在复合材料中,位错的钉扎和开动是复合材料强度和塑性的来源,界面与广义位错微结构的耦合交互作用对材料力学行为研究有重要意义。常见的微结构交互作用主要为晶界交互作用、位错交互作用和第二相交交互作用。在纳米复合材料中,微结构交互作用尤其突出,有望实现材料强塑性同时提升的突破。

4.1.1 晶界交互作用

有文献报导,晶界(grain boundaries, GB)对位错运动有阻碍作用,但同时也会因应力集中导致材料塑性降低。Lu等^[25, 26]研究发现孪晶晶界(twin boundaries, TB)可以阻碍位错运动,并承受大塑性变形,有助于增强材料强塑性。基于纳米孪晶强化理论可知,若要增强材料强塑性,则需要在材料中形成大量的孪晶结构,这在金属材料中是个不小的挑战;然而,利用纳米复合材料的高界面-体积比的特性,可以在纳米复合材料中巧妙地诱导纳米层错和孪晶的形成。Dong等^[27-30]采用挤压铸造法制备了SiCnw体积分数为30%的SiCnw/6061Al复合材料,并观察到了纳米SiC诱导层错和孪晶形成的现象。当添加SiCnw体积分数至30%时,该复合材料中产生了大量的SiCnw-Al相界面,把Al基体切割成若干小区域;由于Al基体和SiC的热膨胀系数不匹配,在热错配应力的作用下,该复合材料界面产生了大量的层错和孪晶。进一步通过计算发现,当相界面面积超过 $1.2 \times 10^7 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 时,在Al基体中才会产生层错,且这种高相界面面积只有在纳米复合材料中可以实现。在此基础上,他们还计算了不同纳米增强体形成层错所需的条件,如表2所示,对纳米复合材料界面的设计具有指导意义^[30]。

4.1.2 位错交互作用

界面与广义位错的交互往往会对纳米相的载荷传递行为产生影响。Guo等^[31]通过研究SiCnp/Al-Cu-Mg体系发现,大量几何必需位错(geometrically necessary dislocations, GND)会在靠近该复合材料界面的基体中生成。结合纳米压痕测试,发现该复合材料的强度会随着SiC纳米颗粒粒径的减小而增加,因此,研究人员认为靠近界面的GND集中分布区有助于应力从基体向纳米增强体转移。

表2 不同纳米增强体形成层错所需的界面面积^[30]

Table 2 The minimum interface area required to form a stacking fault in different nano-reinforcers^[30]

Reinforcer	Parameter	Volume fraction/%	Content of interface / ($10^7 \text{ m}^2/\text{m}^3$)
SiC particle	Diameter of 50 nm	10	1.2
SiC particle	Diameter of 150 nm	30	1.2
Single-layer graphene	Diameter of 1 μm , thickness of 0.34 nm	0.21	1.2
GNPs	Diameter of 1 μm , thickness of 5 nm	3	1.2

Jiang等^[32]在GNS/Al复合材料界面处发现了位错强化的现象,如图4所示。GNS均匀分布在基体中,形成了大量的GNS-Al界面;这些界面不仅可以阻碍位错的传播,还能储存大量的GND,防止应力集中。此外,研究发现,由于Al基体的刚度远低于GNS,在外加应力下,Al基体会优先变形,产生不均匀的梯度应变,使得复合材料中晶格变形和位错含量增加,从而有助于可动位错的长程交互,宏观上产生林位错强化和背应力强化现象^[32, 33]。Zhao等^[34, 35]的研究还发现这种位错强化行为与石墨烯的尺寸(小尺寸标注为S,大尺寸标注为L)有关。单轴压缩试验发现,在石墨烯体积分数相同的条件下,相比于L-RGO/Al复合材料微柱,S-RGO/Al复合材料微柱拥有更高的压缩强度。进一步观察可知,S-RGO/Al复合材料微柱在压缩时发生了横向突出的塑性变形;而L-RGO/Al复合材料微柱在压缩时出现了更加明显的局部剪切断裂特征,与Al基体的断裂方式相同。此外,研究人员观察到RGO/Al复合材料微柱在变形过程中有明显的包申格效应,即位错在界面附近大量积累,形成位错强化^[36, 37]。

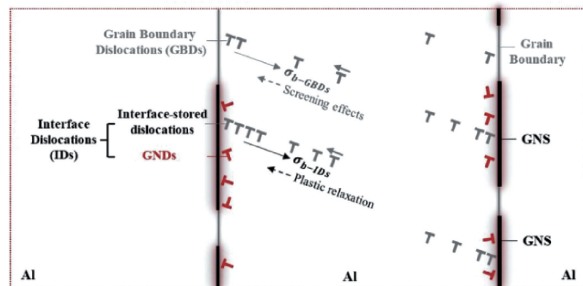


图4 GNS/Al复合材料中GNS-Al界面引起的林位错强化和背应力强化示意图^[32]

Fig. 4 Illustration of the origin of forest hardening and back stress hardening induced by GNS-Al interface in GNS/Al composites^[32]

根据 CLS(confined layer slip)理论,位错通过在界面处反复钉扎和脱钉过程完成位错移动,同时在界面处残留部分位错。S-RGO/Al 复合材料比 L-RGO/Al 复合材料拥有更多的界面数量,因此其在变形过程中会产生更频繁的钉扎和脱钉,在界面处也会有更多残留位错,导致 S-RGO/Al 复合材料中的位错密度远高于 L-RGO/Al 复合材料,从而使其拥有更优异的强度和塑性。Zhu 等^[38]和 He 等^[39]利用分子模拟研究了位错与石墨烯的交互行为,发现石墨烯的引入阻碍了基体材料中位错的移动,从机理层面解释了材料中位错密度增加的原因和剪切应力传递的机制。

4.1.3 第二相交交互作用

纳米相的分布方式对材料强化行为有重要影响。

Zhang 等^[40]制备了三维连通网状石墨烯增强 Cu 复合材料(3D-GLNN/Cu),结果如图 5 所示。在 300 °C、特定取向,该复合材料的热导率较 Cu 基体和非连通结构 RGO/Cu 复合材料提升了约 25%;屈服强度较 Cu 基体提升了 150%,较非连通 RGO/Cu 复合材料提升了 55%。进一步研究发现,石墨烯的三维连通网状结构具有独特优势,一方面,连续的 GLNN 限制了 Cu 晶粒的长大,起到了细晶强化作用;另一方面,GLNN 均匀分布在基体中,形成了大量 GB,阻碍了位错的运动;此外,相比于传统材料界面,GLNN 的分布结构较为独特,石墨烯之间相互交缠,这种 3D 几何特征大幅提升了 Cu-GLNN 界面的剪切强度(约为 graphene-Cu 界面的 3 倍),为石墨烯载荷传递能力的完全发挥提供了保障。

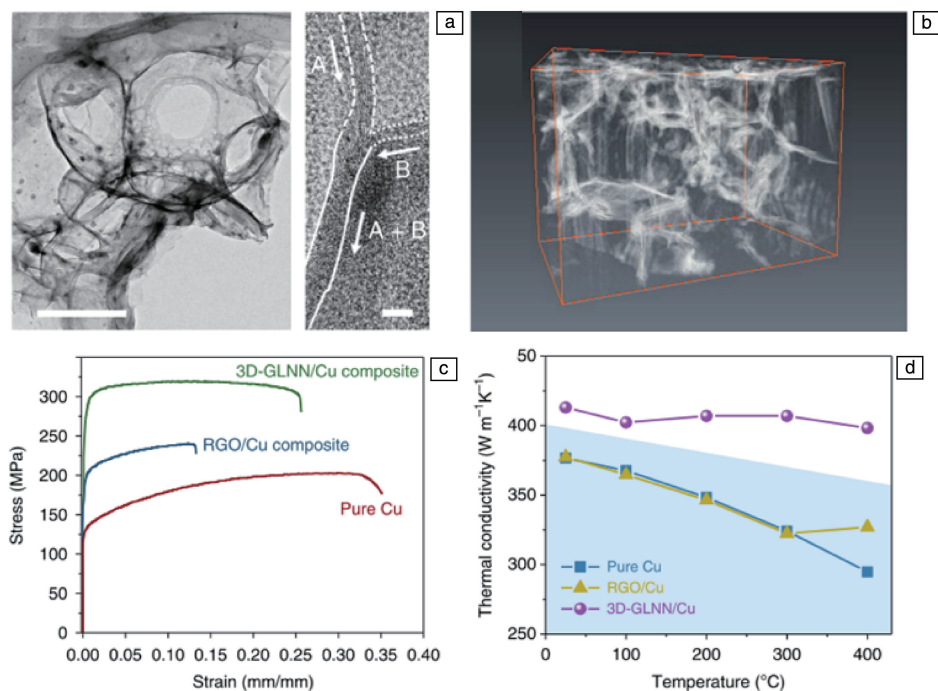


图 5 3D-GLNN/Cu 复合材料微观结构与性能表征^[40]

Fig. 5 Microstructure and performance characterization of 3D-GLNN/Cu composite^[40]

还有很多纳米增强相可以与位错实现交互。Shu 等^[41]在纳米碳和纳米 Al₂O₃ 增强的 Al 基复合材料中发现了位错强化现象,该体系中纳米颗粒周围容易形成 Orowan 环,且由于增强相与基体热膨胀系数不匹配,使得该复合材料界面位错增值,为该复合材料提供了较高的强度。Tang 等^[42]在 nano-TiB₂/Al-Cu-Mg 体系中发现了位错强化和沉淀强化现象,认为该体系性能的提升也与其纳米级 GP 区的形成有关。Polat 等^[43]在 GNPs-B₄C/Al-Si 体系中发现了位错增殖现象,认为纳米相的添加有助于该体系中 Orowan 环和 Frank-Read 位错源的形成。

可以看出,纳米相引发的位错强化是复合材料重要

的强化机制之一,在提升了复合材料强度的同时,又使其保留了较高的塑性;且多种纳米相都与基体中的广义位错存在交互作用,这为复合材料的结构设计与性能调控提供了更多的空间。

4.2 析出交互作用

固溶强化和第二相强化是合金中重要的强化方式。大量研究发现,纳米增强相在基体中极易与合金元素产生交互作用,诱导合金元素在界面发生偏聚和析出等行为。纳米复合材料中的析出交互过程对其性能影响十分复杂,需要在材料研究中特别关注。

在 6 系 Al 合金(Al-Mg-Si)中, Mg₂Si 作为主要析出

相,充分发挥了第二相强化的作用。Dong 等^[44]研究发现,相比于 6061Al 合金, SiCnw/6061Al 合金的第二相析出顺序发生了显著变化,从 6061Al 合金中的“GP 区 $\rightarrow\beta''$ $\text{Mg}_5\text{Si}_6\rightarrow\beta'$ $\text{Mg}_{1.8}\text{Si}\rightarrow\beta$ Mg_2Si ”变为了 SiCnw/6061Al 合金的“GP 区 $\rightarrow\beta''$ $\text{Mg}_5\text{Si}_6\rightarrow\beta'$ $\text{Mg}_{2.1}\text{Si}$ ”。进一步分析发现,由于 SiC 增强体和 Al 基体的热膨胀系数差异较大,使得 Mg 元素更易于在界面处偏聚(如图 6 所示),从而减小了界面附近的应力集中,降低了体系总能量。Pu 等^[45]在 SiCnp/7075Al 合金中发现 1%(体积分数) SiCnp 的加入会显著影响该合金析出相的形貌和分散性,使得析出相更

加细小、分布更加均匀,且在 SiCnp/7075Al 合金中没有观察到 7075Al 中常见的粗析出区和无析出区。研究人员认为这归因于 SiC 与 Al 基体热膨胀系数不匹配而产生大量位错,位错缠绕在 GB 和纳米相周围,从而有助于该合金形成更加均匀的 GP 区和 η' 相。Casati 等^[46]研究发现纳米相的引入可使合金体系活化能更高,有利于空位运动和消失,促进时效过程的进行。纳米碳材料增强 Al 基复合材料中也观察到了析出交互现象。Shao 等^[47]在 GNP/5083Al 合金中观察到了 Mg 元素在 GNP 表面的偏聚,并发现该偏聚层对 C-Al 界面反应有抑制作用。

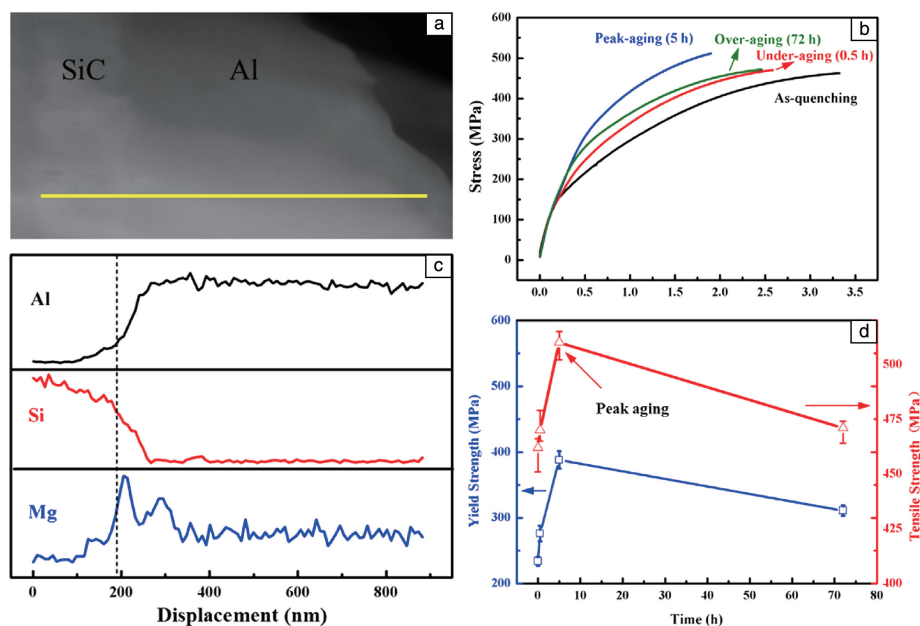


图6 SiCnw/6061Al 复合材料的微观组织照片与时效性能曲线^[44]

Fig. 6 Microstructure image and aging performance curves of SiCnw/6061Al composite^[44]

析出交互作用的影响是多方面的。一方面,纳米复合材料促进析出相更细小均匀地形成核,而析出相阻碍纳米复合材料中裂纹的萌生,使得第二相强化效果大幅度增强,从而对复合材料的性能产生积极影响^[45];另一方面,当元素在界面发生过度偏聚时,会导致基体合金中元素配比失衡,使第二相析出顺序发生变化,导致合金达不到原有基体合金的强化效果^[48]。为了改善这一问题,研究人员提出了析出元素补偿机制。Yang 等^[8]外加 Mg 元素制备了 SiCnw/6061Al 复合材料,对在材料制备过程中由于偏聚在界面而损失的 Mg 元素进行了补偿。研究发现,复合材料中添加 Mg 元素质量分数至 0.8% 时可使析出相从欠 Mg 相($\text{MgSi}_{2.1}$)恢复为正常相(β 相, Mg_2Si)。添加 Mg 元素后,复合材料的峰时效抗拉强度略有下降,但是屈服强度大幅度上升。基于修正的剪切滞后模型为:

$$\sigma_c = \sigma_m + ck g \varphi \frac{l}{2r} \left(2 - \frac{l_c}{l} \right) \tau_{\max} V_r \quad (1)$$

其中 σ_c 和 σ_m 分别对应复合材料和基体的屈服强度, τ_{\max} 为界面最大剪切强度; k , g , φ 分别对应成键因子、形状因子和位置因子; c 是经验修正常数。可以看出,复合材料的性能与基体性能直接相关。析出元素补偿可以解决纳米相界面元素偏聚导致的基体强度大幅度下降的问题,对复合材料成分设计有重大指导作用。

4.3 载荷传递作用

在金属基复合材料中,载荷主要由基体和增强体来承担。研究人员希望增强体的强化效率可以完全发挥,作为承担载荷的主体。然而,界面作为传递载荷的关键结构,其强度往往与增强体强度不匹配,导致复合材料在界面处失效,使材料力学性能远低于理论值。

Shin 等^[49, 50]基于剪切滞后模型,研究了纳米碳材料的载荷传递行为。研究发现,复合材料的屈服强度与界面性能有直接关系:

$$\sigma_c = V_r \left(\frac{S}{A} \right) \tau + \sigma_m V_m \quad (2)$$

其中 V_r 和 V_m 分别为复合材料和基体的体积分数, S 为接触界面面积, A 为横截面积, τ 为界面剪切强度。增大增强体与 Al 基体的接触面积 A 和提升界面剪切强度 τ 都能显著提升复合材料的力学性能。在热和电的传导方面, 界面热阻和电阻对复合材料电热性能也有重大影响^[7, 51]。因此对纳米复合材料界面进行改性调控, 提升其界面剪切强度, 是充分发挥复合材料中纳米增强体载荷传递能力的重要手段。

4.3.1 反应工艺优化调节界面结合强度

优化反应工艺实现界面结构优化, 利用界面反应产生的第二相提升复合材料界面载荷传递能力, 是非常有效的界面调控方案。相比于传统复合材料, 纳米相复合材料拥有更大的反应驱动力, 更易于发生界面反应^[13, 52]。在常见的 Al 基复合材料研究体系中, 由于纳米碳材料与 Al 的界面润湿性差^[53, 54], 且易发生界面副反应^[4, 55], 导致纳米碳材料(包括石墨烯、CNTs、碳纤维和金刚石等)增强 Al 基复合材料面临的界面问题最为严峻。大量研究人员针对上述界面问题展开探索。研究发现, Al_2O_3 是一种相对稳定的、强度较高的相, 而 Al 表面极易氧化, 因此可以利用 Al 表面原位自生的氧化层

来实现 Al 基复合材料界面的改性。Zhou 等^[19] 利用液相法分散氧化石墨烯和 Al 粉, 再将其通过 SPS 工艺进行烧结, 最终实现了含有 Al_2O_3 的 RGO/Al 复合材料的制备。该复合材料的屈服强度值与剪切滞后模型预测的屈服强度值吻合良好, 侧面验证了 Al_2O_3 作为界面层可以实现界面载荷的高效传递, 可知 Al_2O_3 使石墨烯的强化效果得到了进一步发挥。此外, 研究证明过程控制剂也可以实现复合材料界面结构的调控。Ju 等^[18] 发现在材料制备过程中加聚二甲氧硅氧烷 (PDMS), 可以实现该复合材料界面结构从 GNP_s- Al_4C_3 -Al 到 GNP_s- Al_2O_3 -Al 的转变, 并使其界面结合强度大幅度上升, 石墨烯的载荷传递能力也得到进一步发挥。研究人员计算了该复合材料屈服强度比与界面剪切强度之间的关系, 如图 7 所示。可以看出, GNP_s-Al 直接结合界面和带有副反应产物 (Al_4C_3 和 Al_2OC) 的界面的剪切强度均低于其基体屈服强度的一半 ($\sigma_m/2$), 导致该复合材料在界面处开裂; 而具有 GNP_s- Al_2O_3 -Al 界面结构的界面剪切强度高于其基体 $\sigma_m/2$, 且可以实现对应基体条件下石墨烯载荷传递能力最大程度的发挥。结合 Bagchi 等^[20] 的模拟结果可以看出, Al_2O_3 -graphene 界面临界剪切强度比 Al-graphene 界面临界剪切强度高一个数量级, 从理论上解释了 Al_2O_3 相的确有利于增强 GNP_s-Al 的界面结合强度。

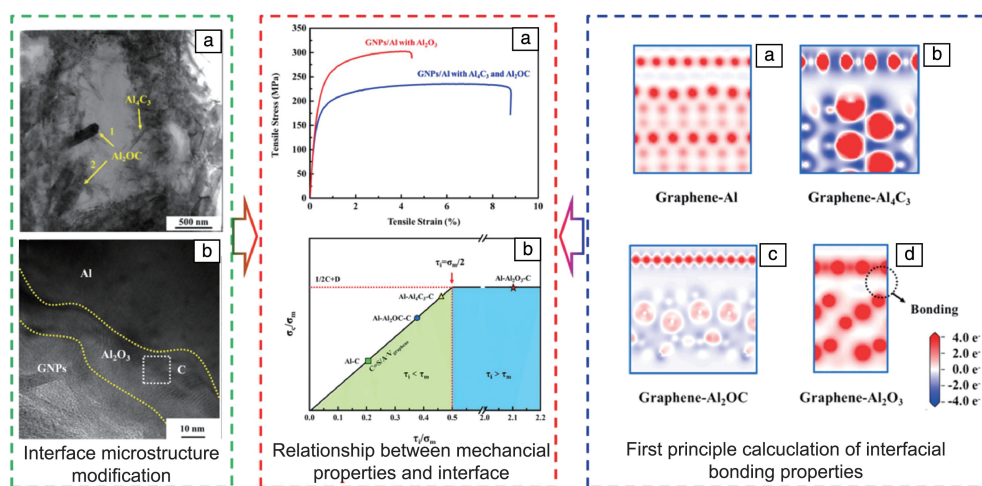


图 7 GNP_s-Al 界面的微观组织照片、性能表征和界面结合机理图^[18]

Fig. 7 Microstructure images, performance characterization and interfacial bonding mechanism diagram of GNP_s-Al interface^[18]

也可以利用原位界面反应提升复合材料界面结合强度。Zhou 等^[17] 通过改变材料烧结工艺, 制备了一系列具有不同 Al_4C_3 含量的 MWCNT/Al 复合材料, 发现界面处有少量界面副反应相 (Al_4C_3) 反而有助于该复合材料性能的提升。研究认为, 这是由于 Al_4C_3 对复合材料具有锚固效应, 阻碍了局部界面滑移并限制了基体变形。Liu 等^[12] 通过原位生成 Al_4C_3 以提升 CNT/Al 复合材料的力

学性能, 结果如图 8 所示。由 TEM 表征结果可知, Al_4C_3 与复合材料形成了 $\text{CNT}(002)//\text{Al}_4\text{C}_3(001)$ 和 $\text{Al}_4\text{C}_3<001>//\text{Al}<111>$ 的相位关系; 进一步结合力学性能检测结果可知, Al_4C_3 有助于提升界面剪切强度, 延长位错滑动和断裂时间, 从而增强复合材料塑性; 此外, Al_4C_3 还对降低 CNT-Al 界面热失配有重要贡献。

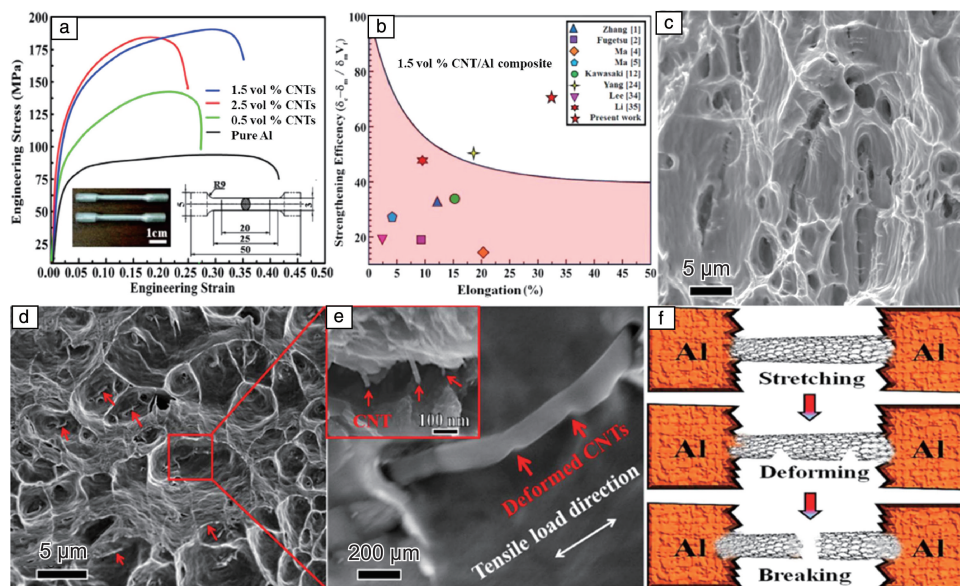


图8 CNT/Al 复合材料力学性能检测(a, b), 断口组织照片(c~e)和断裂过程示意图(f)^[12]

Fig. 8 Mechanical property testing (a, b), fracture structure images (c~e) and fracture process mechanism diagram (f) of CNT/Al composite^[12]

4.3.2 增强体表面改性调节界面结合强度

纳米碳材料表面改性是改善 C-Al 界面结合强度的有效手段。Rikhtegar 等^[56]和 Wang 等^[57]对碳纳米材料表面作了亲水处理,一方面有利于纳米材料实现液相分散,另一方面可形成通过官能团连接的 C-Al 界面结构。Yang 等^[58]将低缺陷石墨烯与 Al 进行直接结合,利用范德华力形成了界面连接,取得了良好的成果。通过表面改性提升界面结合强度是一种低损伤的界面调控方案,最大程度地保留了原有纳米相-金属界面的结构特征,有广泛的研究价值。

4.3.3 基体合金化调节界面结合强度

利用合金元素调控界面结构可以大幅度提升界面结合强度,且有助于应力传递。Liu 等^[22, 24]利用 Cu 和 Ni 作为生长位点,制备了网状石墨烯增强 Al 基复合材料,同时实现了 Al_2Cu 和 Al_3Ni 等的界面结构改性,并通过研究发现该复合材料强化机理主要为载荷传递强化、析出强化和位错强化。Jo 等^[59]和 Saba 等^[9]分别采用 TiO_2 和 TiC 改善 CNT/Al 复合材料的界面结合强度,均取得了良好的结果。含 Ti 涂层可以显著改善 CNT 增强体与 Al 基体的界面润湿能力,使复合材料的力学性能大幅度上升。界面改性不仅能使复合材料力学性能提升,也能改善其界面热导。Yang 等^[60]利用磁控溅射工艺制备了镀钨金刚石(W coated Diamond)/Al 复合材料,其界面结构如图 9 所示;界面 W 镀层不仅提升了界面结合强度,避免界面开裂,还显著降低了界面热阻,从而使复合材料的热导率大幅度提升。合金元素调控界面结构的方法在合金材

料中应用极其广泛,往往还伴随着复合材料固溶和时效过程的同步实现,材料制备与界面调控过程一体化,拥有极大的发展空间。

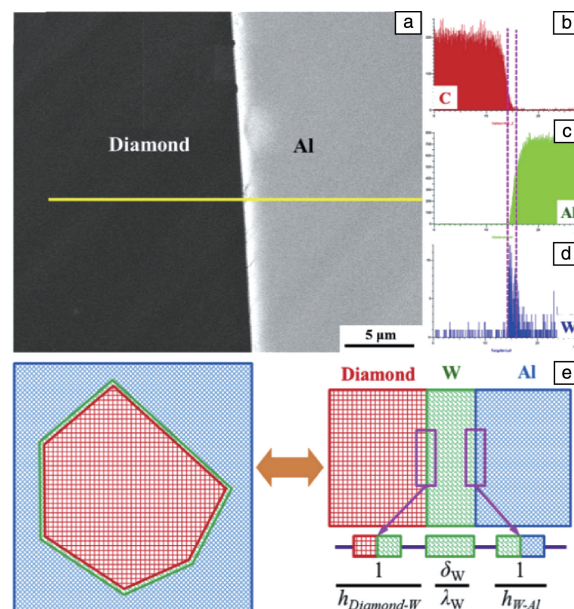


图9 W coated Diamond/Al 界面微观结构表征(a~d)与导热机制示意图(e)^[60]

Fig. 9 Microstructure characterization (a~d) and thermal conduction mechanism (e) of W coated Diamond/Al^[60]

4.3.4 界面微结构设计调节界面结合强度

除了上述原位界面调控方式以外,界面微结构设计也是一种全新的界面调控研究方向,有望突破现有材料

发展的瓶颈,实现超高强塑性复合材料的制备。Li 等^[61]受到珍珠层结构的启发,利用片状粉末冶金技术,制备了纳米层状 RGO/Al 复合材料,实现了该复合材料界面微结构的强韧化增强,结果如图 10 所示。Cao 等^[62]也基于仿生结构思想,在亚微米 Cu 片上原位生长石墨烯,制备了纳米层状 GNP/Cu 复合材料。研究表明,这种纳米层状结构 Cu 片上仅添加质量分数为 2.5% 的 GNPs,便可使其屈服强度和弹性模量较基体分别提升 177% 和 25%,同时石墨烯的高导电特性使基体电学性能也得到提升。研究人员对仿生层状纳米复合材料的强韧化机制进行了

分析,发现在变形阶段,由于界面与广义位错的交互作用,位错在 Al 晶粒中会产生大量增殖和聚集,产生位错强化,使复合材料强度上升;在裂纹扩展阶段,传统材料的裂纹会沿最短路径传播,导致材料迅速断裂,而层状复合材料的裂纹受到层状结构的约束,在传播过程中会反复发生偏转、分叉和钝化,使断裂能量被层状结构所吸收,从而大幅提升层状复合材料的韧性。可以看出,纳米层状微结构设计从根本上改变了复合材料的断裂方式,因此其在提升复合材料强塑性方面具有巨大的发展空间。

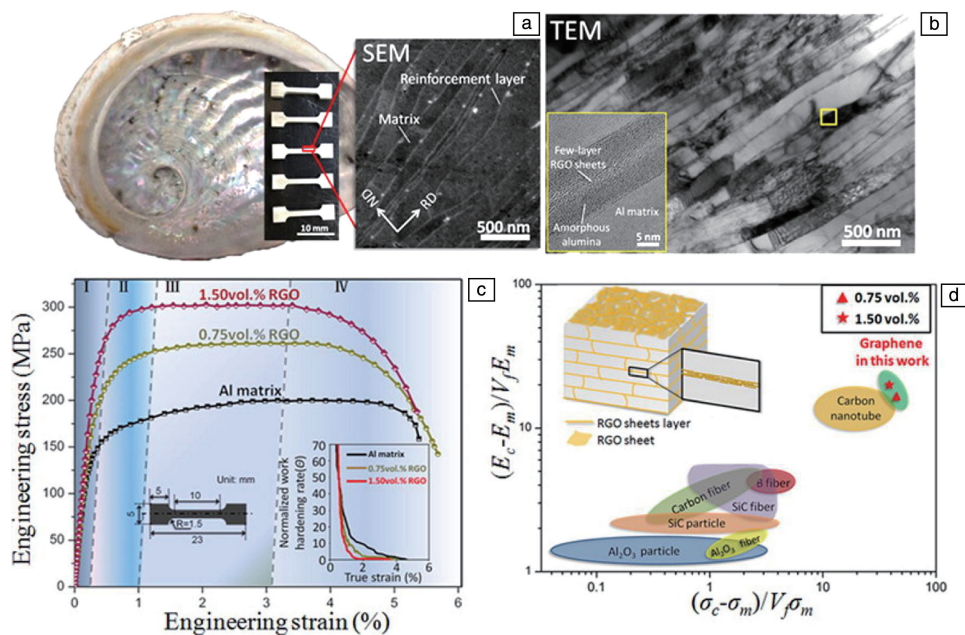


图 10 纳米层状 RGO/Al 复合材料的组织结构照片与性能曲线^[61]

Fig. 10 Microstructure images and performance curves of nano-layered RGO/Al composite^[61]

Zhao 等^[63]根据蛤壳结构 (meretrix lusoria shell 和 rapana venosa shell) 的特征,制备了硬/软相结合的仿生耦合层状 $B_4C/5083Al$ 复合材料。研究发现,硬质结构承担载荷,软质结构吸收裂纹能量,两相耦合为复合材料同时提供了强度和塑性,并为新型复合材料的结构设计提供了全新的思路^[64]。

在功能材料领域,仿生结构也有重要发挥。Zhang 等^[65, 66]详细总结了以蝶翅仿生结构为主的功能材料界面微结构研究现状,并对该微结构的强化机制和应用前景进行了深入探讨。研究发现,蝶翅仿生材料拥有多膜层结构,因而比表面积大,可为光催化等过程提供大量反应位点;蝶翅仿生复合材料具有高表面增强拉曼 (Raman) 散射灵敏度、高光催化活性和高光吸收性,在光催化制 H_2 、光催化分解、光敏传感等领域都有广泛应用。

目前针对纳米复合材料载荷传递行为的研究已经广泛进行。为了使纳米增强相承担载荷的能力完全发挥,界面结合强度的提升已经成为材料研究的重要方向,基于计算材料学研究展开的界面结构设计也成为材料设计的关键环节。

5 结 语

目前,纳米复合材料展现出卓越的性能,基于纳米尺寸效应的界面调控也成为材料设计的重要研究方向。由于纳米相表面能过高的特点,纳米材料的分散性能、界面反应控制和界面改性技术的研究将成为纳米复合材料面临的重要挑战。同时,区别于传统强化方式,纳米复合材料独特的微结构交互作用和析出交互作用以及超高的界面载荷传递能力在提升复合材料的强塑性方面拥有广阔的应用前景。

参考文献 References

- [1] ZHAO N, LIU X, PU B. *Acta Metallurgica Sinica*[J], 2019, 55(1): 1-15.
- [2] 武高辉, 姜龙涛, 陈国钦, 等. 中国材料进展[J], 2012, 31(7): 51-58.
WU G H, JIANG L T, CHEN G Q, *et al.* *Materials China*[J], 2012, 31(7): 51-58.
- [3] FAN T, LIU Y, YANG K, *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*[J], 2019, 55(1): 16-32.
- [4] ARDILA-RODRÍGUEZ L A, MENEZES B R C, PEREIRA L A, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 780: 772-782.
- [5] LUO H, SUI Y, QI J, *et al.* *Materials Letters*[J], 2017, 196: 354-357.
- [6] WANG J, ZHANG X, ZHAO N, *et al.* *Journal of Materials Science* [J], 2018, 54(7): 5498-5512.
- [7] YU Z, YANG W, ZHOU C, *et al.* *Carbon*[J], 2019, 141: 25-39.
- [8] YANG W, CHEN G, QIAO J, *et al.* *Materials Science and Engineering: A*[J], 2017, 689: 189-194.
- [9] SABA F, SAJJADI S A, HADDAD-SABZEVAR M, *et al.* *Carbon*[J], 2017, 115: 720-729.
- [10] ZHOU W, MIKULOVA P, FAN Y, *et al.* *Composites Part B: Engineering*[J], 2019, 167: 93-99.
- [11] DONG R, YANG W, WU P, *et al.* *Materials Science and Engineering: A*[J], 2015, 630: 8-12.
- [12] LIU X, LI J, LIU E, *et al.* *Materials Science and Engineering: A*[J], 2018, 718: 182-189.
- [13] YANG W, CHEN G, QIAO J, *et al.* *Materials Science and Engineering: A*[J], 2017, 700: 351-357.
- [14] LI Y Z, WANG Q Z, WANG W G, *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2015, 154: 107-117.
- [15] ZHANG L, WANG Z, LI Q, *et al.* *Ceramics International*[J], 2018, 44(3): 3048-3055.
- [16] GHASALI E, ALIZADEH M, EBADZADEH T. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 655: 93-98.
- [17] ZHOU W, YAMAGUCHI T, KIKUCHI K, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2017, 125(15): 369-376.
- [18] JU B, YANG W, SHAO P, *et al.* *Carbon*[J], 2020, 162: 346-355.
- [19] ZHOU W, FAN Y, FENG X, *et al.* *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*[J], 2018, 112: 168-177.
- [20] BAGCHI S, KE C, CHEW H B. *Physical Review B*[J], 2018, 98(17): 174106.
- [21] CARVALHO O, BUCIUMEANU M, MADEIRA S, *et al.* *Composites Part B: Engineering*[J], 2016, 93: 229-235.
- [22] LIU G, ZHAO N, SHI C, *et al.* *Materials Science and Engineering: A* [J], 2017, 699: 185-193.
- [23] CHO S, JO I, JUNG B M, *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2017, 136(15): 50-54.
- [24] LIU X, LI J, SHA J, *et al.* *Materials Science and Engineering: A*[J], 2018, 709: 65-71.
- [25] LU L, LU K. *Acta Metallurgica Sinica*[J], 2010, 46(11): 1422-1427.
- [26] LU K, LU L, SURESH S. *Science*[J], 2009, 324(5925): 349-352.
- [27] YANG W, DONG R, JIANG L, *et al.* *Vacuum*[J], 2015, 122: 1-5.
- [28] YANG W, DONG R, YU Z, *et al.* *Materials Science and Engineering: A*[J], 2015, 648: 41-46.
- [29] DONG R, YANG W, WU P, *et al.* *Materials Characterization* [J], 2015, 103: 37-41.
- [30] 董蓉桦. SiC 纳米线诱发 Al 基体层错和孪晶的形成机制及其对力学行为的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
DONG R Y. Formation Mechanism of Tracking Faults and Twins Induced by SiC Nanowires in Al Matrix and Its Effect on Mechanical Behavior. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016.
- [31] GUO X, GUO Q, NIE J, *et al.* *Materials Science and Engineering: A* [J], 2018, 711: 643-649.
- [32] JIANG Y, XU R, TAN Z, *et al.* *Carbon*[J], 2019, 146: 17-27.
- [33] 郭强, 赵蕾, 李赞, 等. 中国材料进展[J], 2019, 38(3): 205-213.
GUO Q, ZHAO L, LI Z, *et al.* *Materials China*[J], 2019, 38(3): 205-213.
- [34] ZHAO L, GUO Q, LI Z, *et al.* *International Journal of Plasticity*[J], 2019, 116: 265-279.
- [35] ZHAO L, GUO Q, SHI Y, *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2019, 50(3): 1113-1118.
- [36] ZHAO L, GUO Q, LI Z, *et al.* *International Journal of Plasticity*[J], 2018, 105: 128-140.
- [37] FENG S, GUO Q, LI Z, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2017, 125(15): 98-108.
- [38] ZHU J Q, LIU X, YANG Q S. *Computational Materials Science*[J], 2019, 160: 72-81.
- [39] HE H, RONG Y, ZHANG L. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*[J], 2019, 27(6): 1-18.
- [40] ZHANG X, XU Y, WANG M, *et al.* *Nature Communications* [J], 2020, 11(1): 2775.
- [41] SHU R, JIANG X, LI J, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 800: 150-162.
- [42] TANG J, GENG J, XIA C, *et al.* *Materials (Basel)* [J], 2019, 12(21): 1-14.
- [43] POLAT S, SUN Y, ÇEVİK E, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2019, 806: 1230-1241.
- [44] DONG R, YANG W, YU Z, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2015, 649: 1037-1042.
- [45] PU B, LIN X, LI B, *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2020, 55(14): 6145-6160.
- [46] CASATI R, FIOCCHI J, FABRIZI A, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 693: 909-920.
- [47] SHAO P, YANG W, ZHANG Q, *et al.* *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*[J], 2018, 109: 151-162.
- [48] KONDOH K, FUKUDA H, UMEDA J, *et al.* *Carbon*[J], 2014, 72:

- 15–21.
- [49] SHIN S E, CHOI H J, HWANG J Y, *et al.* Scientific Reports[J], 2015, 5: 16114.
- [50] SHIN S E, CHOI H J, SHIN J H, *et al.* Carbon[J], 2015, 82: 143–151.
- [51] CHANG J, ZHANG Q, LIN Y, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2018, 742: 601–609.
- [52] CI L, RYU Z, JIN-PHILLIP N Y, *et al.* Acta Materialia[J], 2006, 54(20): 5367–5375.
- [53] LI M, GAO H, LIANG J, *et al.* Materials Characterization[J], 2018, 140: 172–178.
- [54] TAN Z, JI G, ADDAD A, *et al.* Composites Part A: Applied Science and Manufacturing[J], 2016, 91: 9–19.
- [55] ZHOU W, DONG M, ZHOU Z, *et al.* Carbon[J], 2019, 141: 67–75.
- [56] RIKHTEGAR F, SHABESTARI S G, SAGHAFIAN H, Journal of Alloys and Compounds[J], 2017, 723: 633–641.
- [57] WANG J, LI Z, FAN G, *et al.* Scripta Materialia[J], 2012, 66(8): 594–597.
- [58] YANG W, ZHAO Q, XIN L, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2018, 732: 748–758.
- [59] JO I, CHO S, KIM H, *et al.* Scripta Materialia[J], 2016, 112: 87–91.
- [60] YANG W, CHEN G, WANG P, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2017, 726: 623–631.
- [61] LI Z, GUO Q, LI Z, *et al.* Nano Letters[J], 2015, 15(12): 8077–8083.
- [62] CAO M, XIONG D B, TAN Z, *et al.* Carbon[J], 2017, 117: 65–74.
- [63] ZHAO Q, LIANG Y, LIU Q, *et al.* Materials (Basel)[J], 2018, 11(5): 1–14.
- [64] ZHANG L, SHI G, LI Q, *et al.* Ceramics International[J], 2018, 44(16): 20560–20565.
- [65] YANG C, GUAN Y, CHEN S, *et al.* Acta Metallurgica Sinica[J], 2019, 55(1): 101–108.
- [66] ZHANG D, ZHANG W, GU J, *et al.* Progress in Materials Science[J], 2015, 68: 67–96.

(编辑 费蒙飞)

特约专栏



专栏特约编辑林均品

林均品: 男, 1963 年生, 北京科技大学新材料国家重点实验室主任, 教授、博导, 教育部“长江学者奖励计划”特聘教授, “973”计划首席科学家, 享受国务院政府特殊津贴。中国



特约撰稿人宋霖

材料研究学会理事, 金属间化合物与非晶合金委员会副理事长、美国 TMS 高温委员会委员, *Journal Kovove Materialy-Metallic Material*, *Journal of the Korean Society for Heat Treatment*, 《中国材

料进展》等编委。从事结构功能金属间化合物的研究, 承担了“973”计划项目、“863”计划项目、国家军工平台建设项目、国家自然科学基金项目等 30 余项国家课题。发表论文 380 余篇, SCI 引用超 3500 次, 出版专著 2 本。获省部级科技成果一等奖 2 项, 授权国家发明专利 40 余项。是 TiAl 合金领域最高水平系列国际会议“Gamma Alloy Technology (GAT)”主席或共同主席, 在国际会议上作特邀报告 30 余次。

宋霖: 男, 1988 年生, 副教授, 博士生导师。2010 年于山东大学获学士学位, 2015 年于北京科技大学获博士学位。2015 年 7 月特聘副教授至西北工业大学凝固技术国家重点实验室工作, 同年获批日本学术振兴会振兴学者 (JSPS Fellow)。2017 年 12 月至 2019 年 12 月于德国亥姆霍兹联合会 Geesthacht 材料研究中心 (HZG) 任访问研究员。长期从事 TiAl 金属间化合物和高温合金的相变机理、变形机制以及组

织热稳定性的电子显微分析及原位同步辐射高能 X 射线衍射表征等方向的研究。主持国家自然科学基金青年基金/面上项目、陕西省自然科学基金基础研究计划青年/面上项目、国家重点实验室开放课题等科研项目, 参与国家及省部级课题多项。在 *Corros Sci*、*Acta Mater*、*Scripta Mater* 等高水平学术期刊上发表论文 40 余篇。担任 *Adv Mater*、*Acta Mater*、*Acta Crystal B* 等 10 余种高水平期刊的审稿人。