

碳纳米管增强陶瓷材料机理研究现状

谈松林, 易健宏

(昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093)



易健宏

摘要: 碳纳米管作为一维纳米材料, 不仅重量轻, 还具有强度高、韧性高等优异的力学性能, 与工程结构陶瓷材料复合能够强化陶瓷材料的力学性能, 被认为是现代结构陶瓷复合材料的理想增强体。在综合了近年碳纳米管增强陶瓷基复合材料的理论及实验方面研究结果的基础上, 侧重介绍了碳纳米管增强陶瓷基复合材料的强化机理, 如细化晶粒增韧、短纤维增韧、碳纳米管独特的坍塌增韧、多壁碳纳米管抽出增韧机制, 并讨论了采用剪切滞后理论模型对碳纳米管与陶瓷基体的微观界面结合力学性能模拟的研究结果。分析了国内外碳纳米管在陶瓷基体中强化机理的实验及模拟研究结果, 总结了当前碳纳米管增强陶瓷复合材料的研究困境与存在的问题, 并指出了今后理论和实验研究的方向。

关键词: 复合材料; 碳纳米管; 陶瓷材料; 增强机理; 模拟计算

中图分类号: TB383.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2016)12-0932-05

Research Status of Carbon Nanotubes Reinforced Ceramic Composites

Tan Songlin, Yi Jianhong

(School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Carbon nanotube, as a one-dimension nanomaterial with lightweight, has excellent mechanical properties like high toughness and strength. It can toughen ceramics by composing with engineering ceramics, and is considered as an ideal reinforcement phase in ceramic materials. In this paper, the toughening mechanism of carbon nanotubes (including grain refinement, toughness of short fiber and toughening mechanism of multi-wall carbon nanotubes' collapse), as well as simulation results of micro mechanical behavior of interface between carbon nanotubes and ceramic matrix by using the Shear-Lag-Model-Based stress analysis were discussed based on experimental and theoretical researches of the carbon nanotubes-ceramic composite. And then the comprehensive analysis of strengthening and toughening mechanism of carbon nanotubes in ceramic matrix is given, the current research problems are summarized and future research directions are considered.

Key words: composite material; carbon nanotubes; ceramic materials; reinforced mechanism; analog computation

1 前言

陶瓷材料, 特别是现代结构陶瓷材料, 不仅具有高熔点、高强度、耐磨损、耐腐蚀等基本属性, 还具有抗压、抗剪强度高, 恶劣环境下耐腐蚀性、抗氧化性等金属材料难以相比的独特属性。然而, 陶瓷材料内部只存在较少的滑移系, 在受力过程中不能有效地松弛应力, 表现出加工难、脆性大、抗拉强度低、几

乎没有塑性、可靠性差等缺点, 这极大限制了陶瓷结构材料的应用领域^[1]。为了充分发挥陶瓷材料的独特力学性能优点, 复合陶瓷材料的增强研究一直是国际上陶瓷材料研究的热点之一^[2,3]。目前, 结构陶瓷材料的增强机制主要有颗粒增韧、纤维及晶须增韧、应力诱导相变增韧等, 研究人员希望通过在制备设计阶段使陶瓷材料内部发生上述机制, 改善其脆性, 克服陶瓷材料的力学性能缺陷。

自1991年, 日本科学家 Iijima S^[4] 在高分辨透射电镜下发现碳纳米管(Carbon Nanotubes, CNTs)以来, 其优异力学、电磁和催化等性能一直是国内外新材料的研究热点。CNTs 可以看作由单层或多层石墨烯片沿不同方向卷曲而成, 两端由半圆形的富勒烯端帽封闭, 半径在

收稿日期: 2015-12-10

第一作者: 谈松林, 男, 1982年生, 讲师

通讯作者: 易健宏, 男, 1965年生, 教授, 博士生导师,

Email: yijianhong@kmust.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.12.08

几纳米到几十纳米不等^[5]。每个片层上碳原子通过 sp^2 杂化与周围的 3 个碳原子构成共价键形成六边形, 两端由五边形和七边形参与封闭而成^[6]。通过 sp^2 杂化形成的 C=C 是自然界最强键之一, 这赋予 CNTs 极高的强度、韧性及弹性模量, 被认为是最为理想的结构陶瓷材料增强体^[7-9]。近年来国内外对 CNTs 增强陶瓷基复合材料的实验研究日趋完善, 但其复杂的增强机制使得基础理论研究仍处于起步阶段。

2 增韧机制

CNTs 不仅具备纳米材料的特性, 还具有较大的长径比和独特的多层管状结构, 其强化机制也复杂多样。国际上对 CNTs 增韧陶瓷材料的研究目前主要集中在制备和力学性能测试, 对增韧机理及模拟计算的研究严重不足。本文主要介绍了近年来国际上 CNTs 增强陶瓷材料强化机理的实验及理论研究结果。

2.1 实验研究

2.1.1 纤维增韧机制

在 CNTs 增强陶瓷基复合材料的制备过程中, 网络状均匀分布的 CNTs 能够抑制陶瓷基体晶粒长大, 起到细化陶瓷基体晶粒和促进致密化的作用, 从而提高 CNTs-陶瓷复合材料的机械性能。Murker J 等^[10]采用 SPS 烧结技术制备了单壁碳纳米管 (Single-Wall Carbon Nanotubes, SWCNTs) 增强 Al_2O_3 复合陶瓷材料, 样品的制备参数与性能的关系如表 1 所示。研究表明, 添加 SWCNTs 后复合陶瓷基体的晶粒尺寸明显小于纯 Al_2O_3 陶瓷, 并且随着 SWCNTs 含量增加晶粒尺寸逐步减小, 纳米复合陶瓷材料的断裂韧性也得到提高增加, 而强度却降低。Zhang F 等^[11]制备了纳米 CNTs/WC/Co(碳化钨, WC) 硬质合金复合材料, 研究表明适量 CNTs 在合金烧结过程中会引起合金中碳含量轻微增加, 致使液相量增加从而促进烧结致密化进程; CNTs 与 WC 晶界相互作用可以一定程度上抑制

表 1 SPS 烧结时间和温度对复合材料性能的影响^[10]

Table 1 Effect of SPS sintering time and temperature on the properties of composites^[10]

Ingredient	SPS parameters	Grain size (nm)	Strength (GPa)	Fracture toughness ($MPa \cdot m^{1/2}$)
Al_2O_3	1150 °C, 3 min	349	20.3	3.3
$Al_2O_3/5.7\text{vol}\%$ SWCNTs	1150 °C, 3 min	~200	20.0	7.9
$Al_2O_3/10\text{vol}\%$ SWCNTs	1150 °C, 3 min	~200	16.1	9.7
$Al_2O_3/10\text{vol}\%$ SWCNTs	1150 °C, 2 min	156	9.30	8.1
$Al_2O_3/10\text{vol}\%$ SWCNTs	1100 °C, 3 min	150	4.40	6.4

纳米 WC 的晶粒长大, 材料的硬度和韧性同时提高^[12]。

CNTs 是一种具有较大长径比的碳纳米材料, 因此具备与纤维增韧类似的强化机制, 即 CNTs 对陶瓷基体裂纹的扩展阻碍、桥联及 CNTs 的拔出增韧机制。目前认为正是 CNTs 的这 3 种增韧机制对陶瓷基体载荷有效承载转移而增强了复合陶瓷材料的断裂韧性^[13,14]。在这 3 种增韧机制中, CNTs 与陶瓷基体的界面结合强度决定了不同的

增韧机制: ①当 CNTs 与陶瓷基体具有较强的界面结合时, 裂纹垂直于界面扩展至 CNTs, 裂纹被 CNTs 阻止甚至闭合; ②当 CNTs 与陶瓷基体具有较弱的界面结合时, CNTs 与陶瓷基体界面直接剥离, 进一步应变时, CNTs 会从基体中拔出; ③当 CNTs 与陶瓷基体具有合适的界面结合时, 增韧机制为 3 种的模式混合增韧。如图 1 所示, Zhan G D 等^[15]制备了 $Al_2O_3/10\text{vol}\%$ SWCNTs 复合陶

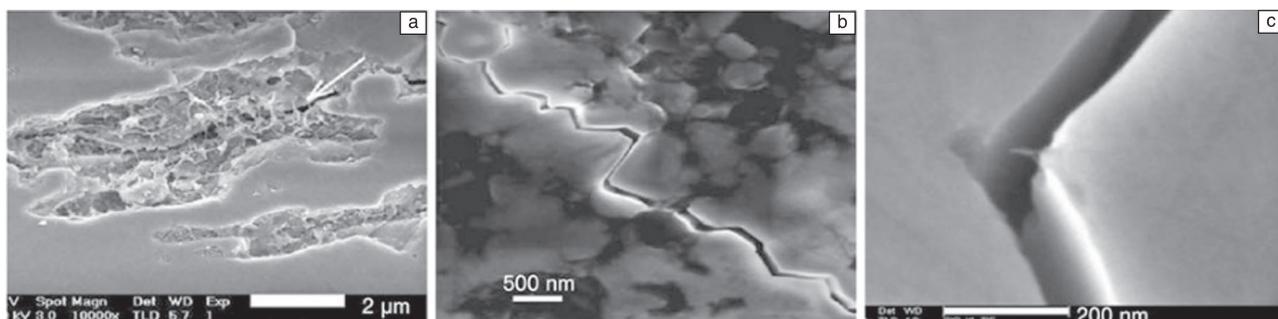


图 1 CNTs 在陶瓷中的增韧机制: (a) 裂纹桥接, (b) 裂纹偏转, (c) CNTs 拔出^[15]

Fig. 1 Toughening mechanism of CNTs in the composite: (a) crack bridging, (b) crack deflection, (c) CNTs pull-out^[15]

瓷, 从样品断口 SEM 照片中观察到 CNTs 的对基体裂纹的桥联、偏转及 CNTs 的抽出增韧机制。

2.1.2 碳纳米管特有的增韧机制

在 CNTs 增韧陶瓷复合材料中, 不同壁数和直径大小的 CNTs 对裂纹的扩展也表现出不同的抵抗力。这是因为壁数较少和直径较大的 CNTs 在受力时更容易坍塌形成剪切应力带而吸收基体的断裂能量, 起到增韧陶瓷基体材料的作用。Xia 等^[16]采用阳极氧化铝 AAO 模板, 制备出具备定向排列结构的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 复合材料, 在压痕实验中观察到 CNTs 坍塌形成的剪切应力带, 试样表面 CNTs 坍塌形成的剪切应力带起到增韧 Al_2O_3 陶瓷基体的作用, 如图 2 所示。

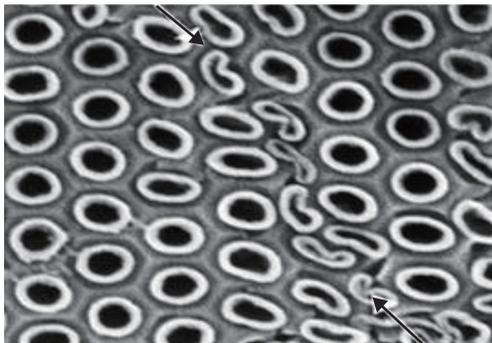


图 2 CNTs 坍塌形成剪切带 (如箭头所示) 的 SEM 照片^[16]

Fig. 2 SEM image showing collapse of the CNTs causing a shear band (indicated by the arrow) for the nanocomposite^[16]

在制备多壁碳纳米管 (Multi-Wall Carbon Nanotubes, MWCNTs) 增强陶瓷复合材料过程中, 酸化、纯化、官能团化及球磨等预处理工艺不可避免地会在 CNTs 外层管壁造成缺陷。对于 MWCNTs, 由于层间相互作用力较小, 内、外层碳管之间更容易滑移。因此, 存在表面缺陷的 MWCNTs 在承载基体载荷时更容易发生撕裂而抽出剥离, 这种内、外层碳管的相互滑移吸收基体载荷同样能够起到增韧陶瓷基体的作用。Yamamoto G 等^[17]在实验参数为 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 、 20 MPa 、 10 min 下 SPS 烧结制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$ 复合陶瓷材料。制备复合粉体时首先用酸对 MWCNTs 进行纯化预处理 2 h。在复合材料断裂 SEM 照片中发现一部

分拨出的 MWCNTs 变细了, 如图 3a 所示。图 3b 揭示了这种变化的原因: 复合陶瓷材料在断裂的过程中, 由于 MWCNTs 与基体良好的界面结合, MWCNTs 外层碳管受力后在缺陷处发生撕裂, 内层碳管只受到外层碳管较弱的作用力没有发生断裂而被抽出。MWCNTs 在断裂过程中吸收了基体载荷而起到初化陶瓷基体的作用, 这是 MWCNTs 独特的抽出剥离增韧机制。

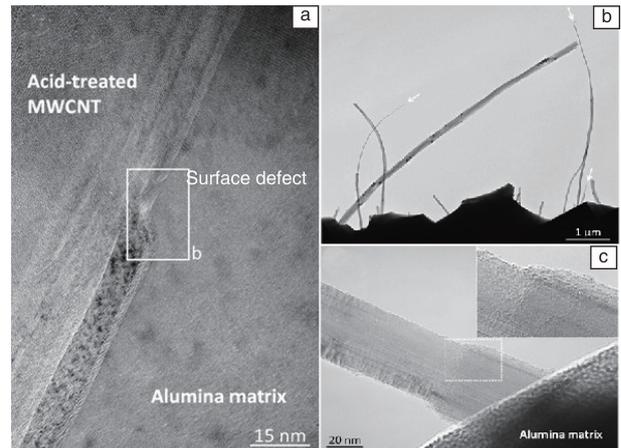


图 3 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$ 复合陶瓷断裂过程中 MWCNT 的抽出剥离增韧机制, (a) 酸处理造成 MWCNT 表面缺陷的 SEM 照片, 断裂表面的 (b) 低分辨率与 (c) 高分辨率 TEM 照片^[17]

Fig. 3 Toughening mechanism of the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$ composite, (a) SEM image of a nano-defect on MWCNT caused by acid treat, (b) low and (c) high magnified TEM images of the fracture surface^[17]

2.2 理论模拟研究

2.2.1 微观力学模型

对于纤维增强陶瓷复合材料, 主要采用剪切滞后理论对其力学性能进行分析研究^[18,19]。CNTs 增韧复合陶瓷的微观力学行为也可以看作是单根 CNT 在拉力 F 作用下相对于基体的位移 δ 之间的关系, 而 $F-\delta$ 的关系取决于 CNT 表面与基体间的原子结合强度。因此, CNT 增韧陶瓷复合材料的断裂可以分为 3 个过程: ①原子层面上的化学键断裂; ②纳米层面上的 CNT 纤维失效; ③宏观上的裂纹扩展^[20,21]。如图 4 所示, 为了更好地阐述和优化

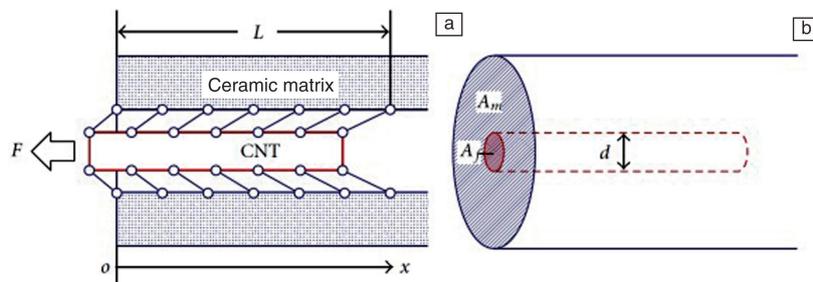


图 4 剪切应力模型^[22]

Fig. 4 Schematic diagram of Shear-Lag-Model^[22]

CNTs-陶瓷复合材料的断裂韧性，Chen Y L 等^[22]采用剪切滞后理论模型计算了单根 CNT 在拉力 F 作用下与位移 δ 之间的关系，讨论了影响 CNT 增强效果 ΔK 的因素。

对于单根 CNT 来说，其失效模式可以分为拔出（界面脱粘）和断裂两种，这两种失效模式又取决于 CNT 长度 L 和界面结合强度 τ 。

(1) 界面长度 L 是影响增强效果 ΔK 的一个重要因

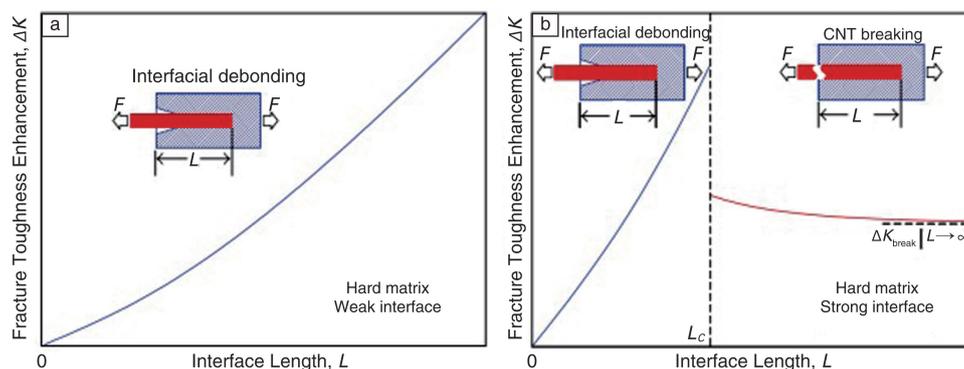


图 5 界面长度 L 对增韧效果的影响^[22]

Fig. 5 Schematic diagram for the effect of the interface length on the toughening enhancement^[22]

(2) 界面强度 τ_b 是影响增强效果 ΔK 的另外一个重要因素， ΔK 与 τ_b 关系见图 6。图中 τ_b^c 为临界界面结合强度，当 $\tau_b < \tau_b^c$ 时，CNT 为拔出增韧，并随着 τ_b 增加增强效果 ΔK 逐渐增强；当 $\tau_b > \tau_b^c$ 时，CNT 转变为断裂增韧， ΔK 突然降低，并随着 τ_b 增加 ΔK 缓慢减弱。

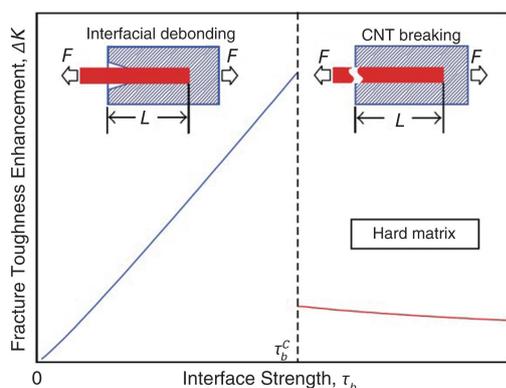


图 6 界面结合强度对增强效果的影响^[22]

Fig. 6 Schematic diagram for the effect of the interfacial bonding strength on the strengthening enhancement^[22]

2.2.2 其他模拟研究

微观力学模型说明 CNTs 的增强效果与复合材料的界面结合强度有重要关系。Gou J 等^[23]用分子动力学模拟研究了 CNTs 增强复合材料的界面力学行为，结果表明良好的界面结合能够有效地进行载荷传递；模拟结果还

素，根据 Chen Y L 等^[22]的研究，临界条件公式有：① 当 $\tau_b < (\sigma_f^b)^2 / (CE_f^2 \delta_b)$ 时，增韧模式为 CNT 拔出增韧， ΔK 随着 L 的增加而增强，如图 5a 所示；② 当 $\tau_b > (\sigma_f^b)^2 / (CE_f^2 \delta_b)$ 时，存在一个临界长度 L_c ，如图 5b 所示。随着 L 增加，当 $L < L_c$ 时为 CNT 拔出增韧， ΔK 随着 L 的增加而增强；当 $L > L_c$ 时增韧模式转变为 CNT 断裂增韧，此时 ΔK 急剧下降，并随着 L 增加缓慢减弱。

表明在分散良好的情况下，CNTs 含量为 20 ~ 30 vol% 时，复合材料的韧性能够提高 250 ~ 300%。Zheng Q 等^[24]模拟研究了 CNTs 增强复合材料的界面化学键对界面粘合作用，结果表明当界面化学键数量仅为 5% 时，界面剪应力增加到 1000%，这说明增加界面间化学键数量，可以极大提高纳米管与基体界面之间的剪切应力传递。

CNTs 增强陶瓷基复合材料增强效果的影响因素除了界面结合强度外，还与 CNTs 的表面缺陷、尺寸和层数有直接关系。Xiao S 等^[25]研究了 CNTs 复合材料中的 CNTs 表面缺陷情况对断裂行为的影响。模拟结果显示，仅单个原子缺陷便能导致复合材料力学性能显著降低。当 CNTs 中有少部分存在表面原子缺陷时，不仅达不到增强复合材料性能目的，反而会降低其性能。Tsai J L 等^[26]在研究 CNTs 增强复合材料时，将 CNTs 的层数、管壁间原子力相互作用和 CNTs 空间比率下的应力传递等因素引入。结果表明在相同的空间比率下，SWCNTs 比 MWCNTs 更能有效地传递基体载荷。Chen Y L 等^[27]利用剪切滞后模型分析了 MWCNTs 传递基体载荷的力学行为，模拟过程中考虑了 MWCNTs 的晶格作用和弹性性能，结果表明当 MWCNTs 的长度大于特征长度的 5 倍时，即使改变了 MWCNTs 的层间距、直径或手性，MWCNTs 增强效果的利用率都不能有效提高，这是因为 MWCNTs 的内层不能起到有效增强复合材料的作用。他们采用同样的模型研究 CNTs/Al₂O₃ 基复合材料界面的力学性能，结果表明复合材料界面的剪切应力只集中在纳

米管的两端,且剪应力的大小与纳米管长度无关,与直径成正比。

3 结 语

CNTs 具有优异的力学、电学及导热等物理性能,较大的长径比以及独特的一维管状结构。在陶瓷材料中引入 CNTs 有望进一步提高其机械性能,同时增加其功能特性,实现结构功能一体化。但实验研究结果与理论模拟相差甚远,甚至出现性能减弱的现象。这是因为 CNTs 在陶瓷基体中的增强效果主要取决于 CNTs 的分散性、界面结合强度及其结构完整性等因素,而这些因素与复合材料的制备工艺有着密切的联系。复合材料相关制备工艺的研究已日趋成熟,然而 CNTs 在陶瓷基体中的分散特性及增强机理等研究还缺乏有效的理论模型。因此,针对 CNTs 的分散及强化机制建立合适的理论模型不仅能提高 CNTs 增强陶瓷材料的研究效率,还能为拓展 CNTs 复合材料的应用研究提供理论指导。

参考文献 References

- [1] Qu Yuanfang (曲远方). *Modern Ceramic Materials and Technologies* (现代陶瓷材料及技术) [M]. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2008: 452-487.
- [2] Sun Kangning (孙康宁), Li Aimin (李爱民). *Carbon Nanotubes Composites* (碳纳米管复合材料) [M]. Beijing: China Machine Press, 2009: 1-16.
- [3] Ighodaro O L, Okoli O I. *International Journal of Applied Ceramic Technology* [J], 2008, 5 (3): 313-323.
- [4] Iijima S. *Nature* [J], 1991, 354 (6348): 56-58.
- [5] Varshney K. *International Journal of Engineering Research* [J], 2014.
- [6] Hagh A, Zaikov G. *Carbon Nanotubes and Related Structures* [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2003.
- [7] Wang Y X, Zhang S. *Surface & Coatings Technology* [J], 2014, 258: 1-16.
- [8] Flahaut E, Peigney A, Laurent C, et al. *Acta Materialia* [J], 2000, 48 (48): 3803-3812.
- [9] Zhong Rong (钟蓉), Cong Hongtao (丛洪涛), Cheng Huiming (成会明), et al. *Chinese Journal of Materials Research* (材料研究学报) [J], 2002, 16 (4): 344-348.
- [10] Jiang D, Thomson K, Kuntz J D, et al. *Scripta Materialia* [J], 2007, 56 (11): 959-962.
- [11] Zhang F, Shen J, Sun J. *Materials Science & Engineering A* [J], 2004, 381 (1): 86-91.
- [12] Hvizdos P, Puchy V, Duszova A, et al. *Carbon Nanofibers Reinforced Ceramic Matrix Composites* [M]. Croatia: InTechOpen, 2011.
- [13] Ma R Z, Wu J, Wei B Q, et al. *Journal of Materials Science* [J], 1998, 33 (21): 5243-5246.
- [14] Blugan G, Michalkova M, Hnatko M, et al. *Ceramics International* [J], 2011, 37 (8): 3371-3379.
- [15] Zhan G D, Kuntz J D, Wan J, et al. *Nature Materials* [J], 2003, 2 (1): 38-42.
- [16] Boesl B, Lahiri D, Behdad S, et al. *Carbon* [J], 2013, 69 (4): 79-85.
- [17] Yamamoto G, Omori M, Hashida T, et al. *Nanotechnology* [J], 2008, 19 (31): 12058-12064.
- [18] Chen Y L, Liu B, Huang Y, et al. *Journal of Nanomaterials* [J], 2011, 13 (1): 99-110.
- [19] Cox H L. *British Journal of Applied Physics* [J], 2002, 3 (3): 72-79.
- [20] Chang X, Chen Y J, Lin H X, et al. *Computers & Concrete* [J], 2012, 9 (3): 171-178.
- [21] Marshall D B, Cox B N, Evans A G. *Acta Metallurgica* [J], 1985, 33 (11): 2013-2021.
- [22] Chen Y L, Liu B, Huang Y, et al. *Journal of Nanomaterials* [J], 2011, 13 (1): 99-110.
- [23] Zhang C, Gou J, Minaie B, et al. *Computational Materials Science* [J], 2004, 31 (3-4): 225-236.
- [24] Zheng Q, Xue Q, Yan K, et al. *Polymer* [J], 2008, 49 (3): 800-808.
- [25] Xiao S, Hou W. *Physical Review B* [J], 2006, 73 (11): 115-406.
- [26] Tsai J L, Lu T C. *Composite Structures* [J], 2009, 90 (2): 172-179.
- [27] Chen Y L, Liu B, Hwang K C, et al. *Carbon* [J], 2011, 49 (1): 193-197.

(本文为本刊约稿,编辑 吴琛)