

特约专栏

碳纳米管增强镁基复合材料导热性能研究

杜文博, 侯江涛, 孟繁婧, 李淑波

(北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124)

摘 要: 镁及其合金是目前最轻的金属结构材料, 合金化虽然提升了镁合金的力学性能, 但导致其导热性能严重下降, 限制了镁合金的应用。碳纳米管(CNTs)因具有优异的力学、热学等性能, 是最理想的增强体之一, 可以用于改善镁合金的力学性能和热学性能。采用粉末冶金法分别以纯 Mg、Mg-9Al 合金、Mg-6Zn 合金为基体制备了不同 CNTs 含量的镁基复合材料, 利用光学显微镜、扫描电子显微镜、透射电子显微镜对复合材料微观组织、基体与增强体界面及析出相进行表征, 并对复合材料的拉伸性能和热学性能进行测试。研究表明, 当 CNTs 质量分数不超过 1.0% 时, 可提高纯镁基复合材料的导热性能, 力学性能仅有稍微降低; 将 CNTs 添加到 Mg-9Al 合金中, 可以促进纳米尺度 β -Mg₁₇Al₁₂ 相在 CNTs 周围析出, 降低了 Al 在 Mg 基体中的固溶度, 使 CNTs/Mg-9Al 复合材料的导热性能有所提高。此外, 在 CNTs/Mg-6Zn 复合材料界面处存在 C 原子和 Mg 原子的相互嵌入区, 这种嵌入型界面不仅有利于复合材料力学性能的提高, 也使 CNTs 起到加速电子移动的“桥”的作用, 有利于该复合材料热导率的提高。当 CNTs 质量分数为 0.6% 时, CNTs/Mg-6Zn 复合材料具有较为优异的热学性能和力学性能, 其热导率为 127.0 W/(m·K), 抗拉强度为 303.0 MPa, 屈服强度为 204.0 MPa, 伸长率为 5.0%。

关键词: 碳纳米管; 镁合金; 复合材料; 导热性能; 显微组织

中图分类号: TG146.22; TB333 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2020)01-0012-07

Study on Thermal Conductivity of Magnesium Matrix Composites Reinforced by Carbon Nano-Tubes

DU Wenbo, HOU Jiangtao, MENG Fanjing, LI Shubo

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Currently, magnesium (Mg) and its alloys are the lightest structural metallic materials. Although the mechanical properties of Mg alloys can be improved by adding alloy elements, it causes a significant reduction of thermal property. Therefore, the application of Mg alloys is limited. Carbon nano-tubes (CNTs) are one of the most ideal reinforcements due to their excellent mechanical and thermal properties. They can be used to improve the mechanical and thermal properties of Mg alloys. Using pure Mg, Mg-9Al and Mg-6Zn as matrixes, the magnesium matrix composites with various CNTs contents were fabricated via the powder metallurgy method. The microstructures, interfaces between CNTs and matrix as well as precipitated phases of composites were characterized by OM, SEM and TEM. Moreover, the mechanical and thermal properties of composites were measured. Results indicate that the thermal conductivities of CNTs/Mg composites are enhanced with CNTs content less than 1.0wt%, while their mechanical properties only have a slight decrease. As CNTs are added into Mg-9Al alloy, a few nano-sized β -Mg₁₇Al₁₂ phases precipitates around CNTs. It has reduced the solid solubility of Al atom in Mg matrix, so that the thermal conductivity of CNTs/Mg-9Al composite increases. In CNTs/Mg-6Zn composites, there is an area where C and Mg atoms have embedded in each other at the interface. On the one hand, the embedding area could improve the mechanical properties of CNTs/Mg-6Zn composite. On the other hand, it could make CNTs as a “bridge” to accelerate the movement of electrons, accordingly increasing the thermal conductivity of composites. When the CNTs content is 0.6wt%, CNTs/Mg-6Zn composite has relatively excellent thermal and mechanical properties. Its thermal conductivity is 127.0 W/(m·K), and its ultimate tensile strength is 303.0 MPa, tensile yield strength is 204.0 MPa and elongation is 5.0%.

Key words: carbon nano-tubes; magnesium alloys; composites; thermal conductivity; microstructures

收稿日期: 2019-07-27 修回日期: 2019-10-08

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFB0301101)

第一作者: 杜文博, 男, 1964 年生, 教授, 博士生导师,

Email: duwb@bjut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201907023

1 前言

镁是目前为止发现的最轻的金属结构材料, 其密度为 1.74 g/cm³, 仅为铝的 2/3, 钢的 1/4。镁不仅密度

低、比强度和比刚度高，而且吸震性能、电磁屏蔽性能以及导热性能良好，因此被广泛应用在交通运输、航空航天、信息家电(3C)等领域^[1-3]。虽然，纯 Mg 的导热性能优良(热导率约为 156 W/(m·K))，但其力学性能(抗拉强度约为 80 MPa)远远不能满足实际应用的要求，不同领域的零部件对材料性能的要求如表 1 所示^[4-13]。合金化是提高纯 Mg 力学性能的一种有效手段，但合金

化元素无论是固溶到镁基体内还是在其中形成第二相都会导致镁合金导热性能急剧下降。例如，纯 Mg 中加入稀土元素后，镁合金的力学强度虽大幅提高，但其热导率与纯 Mg 相比有较大的降低，仅约为 50 W/(m·K)^[14]。因此，保证镁合金材料既具有优异的力学性能又具有较高的热导率，对扩大镁合金的应用具有重要意义。

表 1 不同领域零部件对材料导热及力学性能的要求^[4-13]

Table 1 Thermal and mechanical properties requirements for materials used in product-parts for various applications^[4-13]

Application	Material	Density /(g/cm ³)	Thermal conductivity /(W/(m·K))	Specific heat capacity /(kJ/(kg·℃))	Tensile strength /MPa
Aerospace parts	Al	2.7	155~226	0.90	200~470
	ZM, MB Mg alloy	1.7	100~130	1.1	260~350
	Ti	4.5	7~15	0.6	343~1030
Car radiator	Mg-Al-Ca	1.7	59~70	1.1	250
	Al products	2.7	120~226	0.9	200~470
Metal parts for ships	Steel, Al, Mg or Cu alloys	—	14~18	—	200~520
			58~113		
Bearing	Zn-27Al alloy	5	125	—	380~440
CPU radiator	Copper	8.9	~393	0.39	—
	Al(6061)	2.7	150~180	0.9	—
Common electrical radiator	Brass	8.8	>70	0.38	200
Heating radiator	Gray cast iron	6.6~7.4	~48	0.50	>400
	Steel	7.9	~45	0.46	
Cellphone shell	Al alloy 5052, Mg	2.7	~138	0.90	173~244

目前，通过添加增强体制备镁基复合材料是提高镁合金力学性能和热导率的有效途径之一。常用于金属基复合材料的增强体主要有碳纤维、B 纤维、玻璃纤维、Al₂O₃ 晶须、石墨、SiC 晶须和碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)等。表 2 列出了这些增强体的主要性能参数^[15-17]，通过对比可以看出 CNTs 具有优异的弹性模量、抗拉强度(ultimate tensile strength, UTS)和热导率，是一种可同时提高金属基复合材料力学性能和导热性能的理想增强体。然而，CNTs 具有较大的长径比和较高的比表面能，极易团聚，为保证其导热效果必须进行有效分散^[18]。

CNTs 增强镁基复合材料的制备方法主要有粉末冶金法^[19, 20]、搅拌铸造法^[21-23]、喷射沉积法^[24]和原位合成法^[25]等。其中，粉末冶金法是制备 CNTs 增强镁基复合材料的常用方法，具体过程包括将 CNTs 和镁合金粉末按一定比例混合、球磨和烧结等。目前，针对 CNTs 增强镁

表 2 常用作镁基复合材料增强体的材料的主要性能参数^[15-17]

Table 2 Property parameters of materials commonly used for reinforcing magnesium matrix composites^[15-17]

Materials	Density /(g/cm ³)	Tensile strength /GPa	Young modulus /GPa	Thermal conductivity /(W/(m·K))
C fiber	1.5~2.0	1.0~7.0	230~830	8.5~640
B fiber	2.2~2.6	3.2~5.2	350~400	~20
Si ₃ N ₄	3.2~3.35	—	330	0.017~0.04
Al ₂ O ₃ whisker	3.9	1.4~21.0	426	20~29
Graphite	2.0	20.0	700	150~1500
SiC whisker	2.3~3.0	2.4~4.4	118~421	~10
CNTs	~1.65	~100	~1000	2000~6000

基复合材料，研究者们重点关注的是其力学性能。Shimizu 等^[19]采用球磨混粉+热挤压法制备了 CNTs 含量为 1.0%

(质量分数,下同)的 CNTs/AZ91D 复合材料,经 T6 处理后其 UTS 达到 388 MPa,相较于基体合金(315 MPa)增加了 23%。沈金龙等^[26]采用粉末冶金法制备了 CNTs 增强镁基复合材料,结果表明 CNTs 在镁合金基体内呈束状分布,与基体没有发生反应,复合材料硬度随 CNTs 含量的增加而增加。Kondoh 等^[20, 27, 28]采用“放电等离子烧结+热挤压”法制备了 CNTs 增强镁基复合材料,其力学性能和耐腐蚀性都有明显提高,但伸长率有所下降,分析认为镁晶界处存在的脆性 MgO 是导致复合材料伸长率下降的主要原因。Han 等^[29-31]采用粉末冶金法制备的包镍碳纳米管增强纯 Mg 基复合材料的 UTS 和屈服强度(tensile yield strength, TYS)分别达到了 306.5 和 279.2 MPa,分别较基体提高了 77.7%和 101.6%;此外,他们对采用搅拌铸造法制备的 CNTs/AZ31 复合材料微观组织进行了分析,认为 CNTs 可作为异质形核衬底刺激 Mg 的(1120)柱面与(10 $\bar{1}2$)锥面形核与长大,在凝固过程中起到异质核心的作用,有效细化晶粒,使复合材料的铸态晶粒尺寸由 137.0 减小至 32.0 μm ,降低了 76.6%,挤压态晶粒尺寸由 3.3 减小至 1.5 μm ,降低了 54.5%。

目前,国内外关于 CNTs 增强镁基复合材料导热性能的研究报道较少。本文采用粉末冶金法分别制备不同含量 CNTs 增强纯 Mg、Mg-9Al、Mg-6Zn 复合材料,通过对复合材料微观组织的深入分析,重点阐明 CNTs 含量、基体与增强体界面及析出相对复合材料导热性能和力学性能的影响规律。

2 实验

本文采用的 CNTs 由中国科学院成都有机化学有限公司提供,直径为 20~30 nm、长度为 0.5~2.0 μm ,微观形貌如图 1 所示。由图 1a 可以看出,该 CNTs 为多壁碳纳米管,在未经处理的情况下会形成团聚体。图 1b 所示的是经本团队自主研发的 BGD-1 型分散剂处理后的 CNTs,可以清晰地看出其基本实现了分散。基体分别选用纯 Mg、Mg-9Al 合金和 Mg-6Zn 合金,其中制备基体所用的 Mg 粉和 Al 粉直径均为 20~45 μm ,Zn 粉直径为 2~6 μm ,所有金属粉末均由北京兴荣源科技有限公司提供。

采用粉末冶金法制备了 3 种 CNTs 增强镁基复合材料,其流程包括:①将 CNTs 添加到含 BGD-1 型分散剂的无水乙醇中,制成 CNTs 质量浓度为 0.3 mg/mL 的悬浮液;②将纯 Mg 粉按纯镁基复合材料成分中设定的比例加入到悬浮液中,混合均匀后放置到可加热的真空蒸馏装置中进行干燥,然后将干燥混合物放入 SK-G08123K-2-610 型气氛管式炉中,在 500 $^{\circ}\text{C}$ 和氩气保护

下除去分散剂,制成包覆 CNTs 的 Mg 复合粉末;③使用 YTW32E-100 型液压机将复合粉末在 300 $^{\circ}\text{C}$ 下进行热挤压,挤压比为 16,制成 CNTs/Mg 复合材料;④将纯 Mg 粉分别与纯 Al 粉和纯 Zn 粉按基体合金成分比例加入到悬浮液中,干燥还原后压制成块,块体放置到管式炉中进行热处理(含纯 Al 粉块体的热处理温度为 500 $^{\circ}\text{C}$,热处理时间为 2 h;含纯 Zn 粉块体的为 400 $^{\circ}\text{C}$,1.5 h),最后按照步骤③将其挤压制成 CNTs/Mg-9Al 和 CNTs/Mg-6Zn 复合材料。

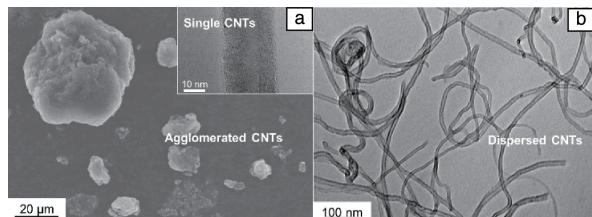


图 1 实验用 CNTs 的微观形貌:(a)分散前 SEM 照片(右上角插图为单根 CNTs 的 TEM 照片),(b)分散后 TEM 照片

Fig. 1 The morphologies of used CNTs: (a) SEM image before dispersion (The inserted image in the top right corner is TEM image of a single CNTs), (b) TEM image after dispersion

利用 Axio imager A2m 型光学显微镜(OM)、Hitachi S-3400N 型扫描电子显微镜(SEM)及 JEOL JEM-2100 型透射电子显微镜(TEM)对复合材料的微观组织进行观察。其中,通过 SEM 中配备的能谱分析仪(EDS)对复合材料中的元素分布进行表征。制备 TEM 样品时,利用 Gatan 691 型离子减薄仪进行样品减薄,离子束的入射角小于 10 $^{\circ}$ 。

利用 DXF-500 型氙灯导热系数仪对复合材料样品($\Phi 12.7\text{ mm} \times 3\text{ mm}$)的热扩散系数 α 进行测定,样品的比热 C_p 和密度 ρ 分别利用 DSC-LFA457 型差热分析仪和阿基米德(Archimedes)排水法测定。复合材料的热导率 λ 根据 $\lambda = \alpha \rho C_p$ 计算。

采用 UTM-4304 型万能电子拉伸试验机测试复合材料的拉伸性能,样品的标距 L_0 为 25 mm,直径为 5 mm,设定拉伸速度为 0.75 mm/min,伸长率 EL 根据公式(1)计算:

$$EL = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中 L 为复合材料被拉断时测量的标距长度。

3 结果与讨论

3.1 CNTs/Mg 复合材料

以纯 Mg 为基体,制备了不同 CNTs 含量(0.6%~5%)的 CNTs/Mg 复合材料。CNTs 含量分别为 0.6%、1.0%、

2.0%、4.0%的 CNTs/Mg 复合材料的微观组织 OM 照片如图 2 所示。可以看出，当 CNTs 含量低于 1.0%时，其在基体中分布较为均匀，如图 2a 和 2b；当 CNTs 含量较高($\geq 2.0\%$)时，镁基体中出现了 CNTs 块状团聚体，且随其含量增加，团聚体数量增多且尺寸变大，如图 2c 和 2d 所示。

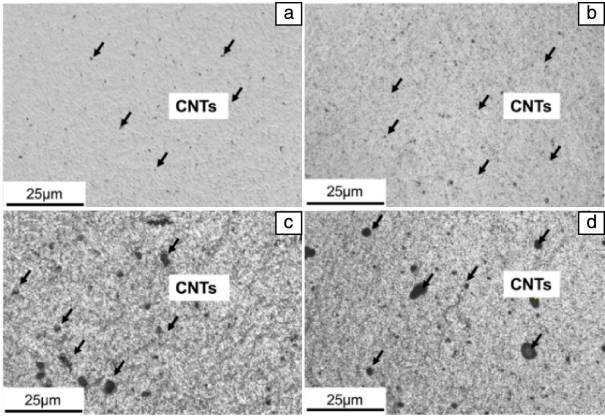


图 2 不同 CNTs 含量的 CNTs/Mg 复合材料微观组织的 OM 照片：
(a)0.6%，(b)1.0%，(c)2.0% 和(d)4.0%
Fig. 2 OM images of the microstructures to CNTs/Mg composites with different CNTs contents: (a) 0.6wt%, (b) 1.0wt%, (c) 2.0wt% and (d) 4.0wt%

表 3 为不同 CNTs 含量的 CNTs/Mg 复合材料的导热性能和力学性能。可以看出，随着 CNTs 含量的增加，复合材料的热导率呈先增加后降低的趋势。当 CNTs 含量为 1.0%时，复合材料热导率达到最大值 $187.7\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ，热扩散系数达到最高 ($97.43\text{ mm}^2/\text{s}$)。与纯 Mg 相比，1.0% CNTs/Mg 复合材料的热导率和热扩散系数分别提高了 43.2%和 29.3%。另外，与纯镁相比，1.0% CNTs/Mg 复合材料的抗拉强度和伸长率并无明显变化，屈服强度也略有下降；当 CNTs 的含量为 2.0%时，伸长率下降幅度高达 49.4%。这是由于 CNTs 作为增强体添加到基体中，随着其含量的增加，在基体中容易形成夹杂。这种夹杂会导致 CNTs/Mg 复合材料力学性能的下降。

结合图 2 所示的 CNTs/Mg 复合材料微观组织分析，当 CNTs 含量小于 1.0%时，CNTs 在基体中分布均匀，其高导热性能得以更好地发挥，从而使复合材料的热导率随 CNTs 含量的增加而增加；但当 CNTs 含量增加到 2.0%时，其在基体中出现了团聚从而限制了单根 CNTs 高导热性能的发挥，导致复合材料的热导率下降；尤其是当 CNTs 含量增大到 3.0%或以上时，CNTs 团聚加剧，复合材料的热导率下降明显。

综上所述，在纯镁基体中添加 CNTs 可以提高 CNTs/Mg 复合材料的热导率，但其添加量不宜超过 1.0%，否

则 CNTs 在基体中的不均匀分布和团聚将导致复合材料热导率的显著下降。

表 3 不同 CNTs 含量的 CNTs/Mg 复合材料的导热性能和力学性能
Table 3 Thermal and mechanical properties of the CNTs/Mg composites with various CNTs contents

CNTs content /wt%	Thermal conductivity $/(\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}))$	Thermal diffusivity $/(\text{mm}^2/\text{s})$	UTS /MPa	TYS /MPa	EL /%
0.0	131.1	75.38	193.0	133.0	8.7
0.6	149.2	75.55	—	—	—
0.8	174.6	85.61	—	—	—
1.0	187.7	97.43	188.0	121.0	8.4
2.0	166.4	81.49	166.0	118.0	4.4
3.0	141.9	85.48	—	—	—
5.0	142.1	84.71	—	—	—

3.2 CNTs/Mg-9Al 复合材料

1.0% CNTs/Mg 复合材料虽然具有较高的热导率，但其力学性能(UTS, TYS 分别为 188.0 和 121.0 MPa)低于纯 Mg。因此，我们选用 Mg-9Al 合金作为基体制备 CNTs/Mg-9Al 复合材料。基于 3.1 的研究结果，将 CNTs 添加量控制在 1.0%以下。不同 CNTs 含量的 CNTs/Mg-9Al 复合材料的导热性能及力学性能如表 4 所示。可以看出，Mg-9Al 合金的热导率 ($47.3\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) 远低于纯 Mg 的热导率 ($131.1\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)，表明 Al 元素的添加会大大降低 Mg 的热导率。添加 CNTs 后，虽然 CNTs/Mg-9Al 复合材料的热导率有所增加，但仍然偏低，且随 CNTs 含量的增加，复合材料热导率的增加不明显，基本维持在 $50.0\sim 52.1\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。然而，与 CNTs/Mg 复合材料相比，CNTs/Mg-9Al 复合材料的力学性能明显提高。当 CNTs 含量为 0.4%时，其 UTS 为 355.0 MPa，TYS 为 248.0 MPa，伸长率为 15.0%，分别比 1.0% CNTs/Mg 复合材料提升了 88.8%、105.0%和 78.6%。

表 4 不同 CNTs 含量的 CNTs/Mg-9Al 复合材料的导热性能及力学性能
Table 4 Thermal and mechanical properties of CNTs/Mg-9Al composites with various CNTs contents

CNTs content /wt%	Thermal conductivity $/(\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}))$	Thermal diffusivity $/(\text{mm}^2/\text{s})$	UTS /MPa	TYS /MPa	EL /%
0.0	47.3	24.1	301.0	235.0	6.0
0.2	50.0	25.1	346.0	242.0	14.0
0.4	51.1	25.5	355.0	248.0	15.0
0.6	52.1	26.2	329.0	230.0	13.0

图 3 为不同 CNTs 含量的 CNTs/Mg-9Al 复合材料的 OM 照片。可以看出, 未添加 CNTs 的 Mg-9Al 合金的平均晶粒尺寸约为 $12.8\ \mu\text{m}$; 添加 CNTs 后, 虽然基体合金的平均晶粒尺寸有所减小, 但随 CNTs 含量的增加变化不明显, 基本处在 $11.0\sim 11.8\ \mu\text{m}$ 之间。此外, 还可以观察到复合材料在烧结过程中形成的第二相 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ (图 3 中黄色箭头所指) 随 CNTs 添加量的增加也无明显变化。

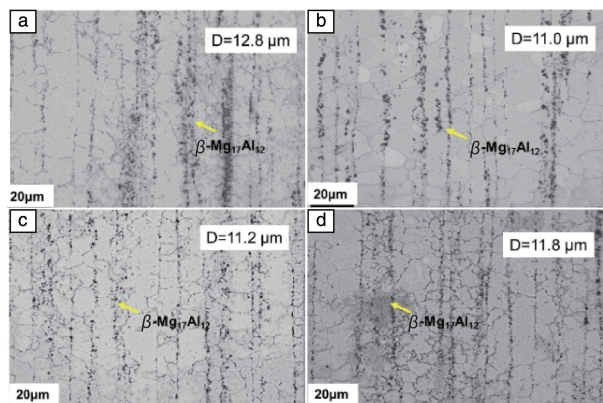


图 3 不同 CNTs 含量的 CNTs/Mg-9Al 复合材料纵截面的 OM 照片: (a) 0.0%, (b) 0.2%, (c) 0.4% 和 (d) 0.6%

Fig. 3 OM images of the longitudinal section of CNT/Mg-9Al composites with various CNTs contents: (a) 0.0wt%, (b) 0.2wt%, (c) 0.4wt% and (d) 0.6wt%

图 4 为 0.4% CNTs/Mg-9Al 复合材料的 SEM 照片及元素分布情况。可以看出, Mg、Al 和 C 元素在基体中分布均匀, 表明当 CNTs 含量为 0.4% 时, 其在基体中是均匀分散的。由 0.4% CNTs/Mg-9Al 复合材料微观组织的高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 照片 (图 5a) 可以清晰地看到, 基体中存在具有完整碳层结构的 CNTs; 此外, 还发现在 CNTs 周围存在多个纳米相, 依据图 5b 所示的 HRTEM 照片和选区电子衍射 (SAED) 图谱分析结果, 认为这些纳米相为 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相。这表明 CNTs/Mg-9Al 复合材料在烧结过程中, 除了在基体中析出较大尺寸的 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相外 (图 3), 在 CNTs 周围还析出了纳米尺度 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相, 且这种纳米相的数量随 CNTs 含量的增加而增加。这是由于在烧结过程中, CNTs 作为异质形核衬底促进了 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的形核; 同时, 均匀分布的 CNTs 对 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的长大起到了阻碍作用, 使其尺寸控制在纳米尺度内。这一点类似于 CNTs 在 AZ31 合金凝固过程中所起到的异质形核作用, 使合金的晶粒尺寸大大降低^[31]。

随 CNTs 含量的增加 CNTs/Mg-9Al 复合材料热导率的小幅递增与这种纳米尺度的析出相具有一定关联性。由于 Al 在 Mg 中的固溶度较高, 且 Mg 和 Al 的原子半径差异较大, 固溶的 Al 原子将导致 Mg 晶格的畸变, 因此,

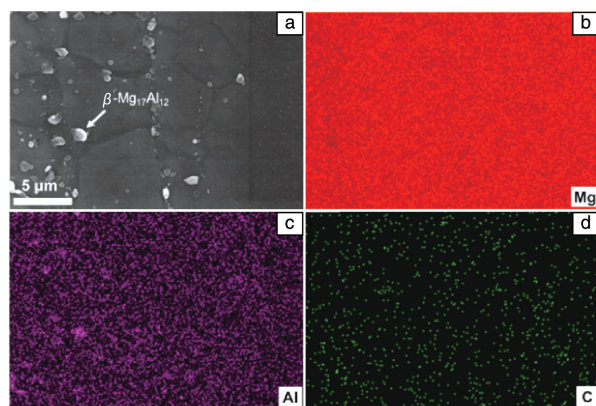


图 4 0.4% CNTs/Mg-9Al 复合材料的微观组织: (a) SEM 照片, (b) Mg 元素分布, (c) Al 元素分布和 (d) C 元素分布

Fig. 4 The microstructure of 0.4wt% CNTs/Mg-9Al composite: (a) SEM image, (b) Mg element distribution, (c) Al element distribution and (d) C element distribution

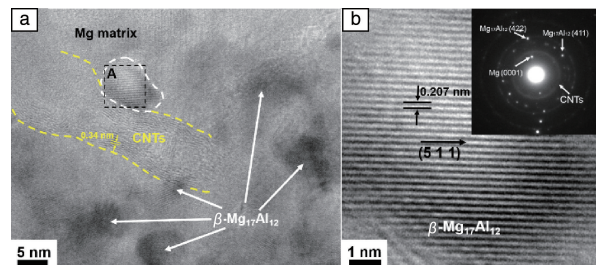


图 5 0.4% CNTs/Mg-9Al 复合材料的高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 照片 (a) 和图 5a 中 A 区域的放大图 (插图为图 5a 的选区电子衍射 (SAED) 图谱) (b)

Fig. 5 HRTEM image of 0.4wt% CNTs/Mg-9Al composite (a), the enlarged figure of the region A in Fig. 5a (The inserted image is the corresponded SAED pattern of Fig. 5a) (b)

Mg-9Al 合金的热导率相比纯 Mg 有较大的降低。添加 CNTs 后, 由于部分 Al 原子以纳米 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的形式析出, 减少了 Al 原子在 Mg 中的固溶, 从而使复合材料的热导率增加。然而, 由于 CNTs 添加量较小, CNTs/Mg-9Al 复合材料热导率的增加有限。例如, 当 CNTs 的添加量为 0.6% 时, 复合材料的热导率较 Mg-9Al 合金只提高了 10%。此外, 与 CNTs/Mg 复合材料不同, CNTs/Mg-9Al 复合材料的伸长率有较大幅度的提升。这主要是因为经 CNTs 刺激析出的纳米相弱化了 Mg-9Al 合金的基体组织^[32], 且 CNTs 也可在复合材料断裂过程中起到桥连作用, 抑制裂纹扩展, 从而有利于材料伸长率的提高^[33]。

3.3 CNTs/Mg-6Zn 复合材料

由于 Zn 在 Mg 中的固溶度相对较低 (高温时为 3.3%, 低温时为 0.1% (原子数百分数)), 因此, 我们以 Mg-6Zn 合金为基体研究了不同 CNTs 含量的 CNTs/Mg-6Zn 复合材料的导热性能及力学性能, 结果如表 5 所示。与 Al 相比,

Zn 的加入对 Mg 的热导率降低作用并不十分明显, Mg-6Zn 合金的热导率为 120.7 W/(m·K), 相比纯 Mg 只降低了约 7.9%。这主要是由于一方面 Zn 在 Mg 中的固溶度较低, 另一方面 Zn 的原子半径比 Mg 的小, 对 Mg 晶格造成的畸变较小。对比表 4 和表 5 可以发现, Mg-6Zn 合金的热导率比 Mg-9Al 合金增加了约 155.2%。当 CNTs 的添加量为 0.6% 时, CNTs/Mg-6Zn 复合材料的热导率比 CNTs/Mg-9Al 的提高了 143.8%, 且具有较高的力学性能, 其 UTS 为 303.0 MPa, TYS 为 204.0 MPa, 伸长率为 5.0%。

表 5 不同 CNTs 含量的 CNTs/Mg-6Zn 复合材料的导热性能及力学性能

Table 5 Thermal and mechanical properties of CNTs/Mg-6Zn composites with various CNTs contents

CNTs content /wt%	Thermal conductivity /(W/(m·K))	Thermal diffusivity /(mm ² /s)	UTS /MPa	TYS /MPa	EL /%
0.0	120.7	59.3	284.0	182.0	7.0
0.2	124.4	60.5	313.0	197.0	9.0
0.4	125.2	60.6	323.0	206.0	7.0
0.6	127.0	61.4	303.0	204.0	5.0

图 6 为 0.4% CNTs/Mg-6Zn 复合材料中 CNTs 的 HR-TEM 照片。从图 6a 中可以清晰地看到, 两根相邻 CNTs 的纵截面和横截面, 其结构完整、无明显损伤。与 CNTs/Mg-9Al 复合材料相比, CNTs/Mg-6Zn 复合材料中的 CNTs 周围没有纳米尺度的第二相析出。这是因为 Zn 含量较低, 主要以固溶的形式存在于基体中。此外, CNTs 与 Mg 基体具有良好的界面关系, 没有明显的缺陷。对该界面进一步放大(图 6b)可以发现, 在界面处 C 原子和 Mg 原子相互嵌入, 形成一个嵌入区。由于 CNTs 在制备过程中管壁处都会产生缺陷, 即碳六元环结构被破坏, 这使得在烧结过程中 Mg 原子容易从缺陷位置扩散到 CNTs 管壁内, 从而形成嵌入区。一般, 金属材料的热导率主要由电子热导率和声子热导率两部分组成。在 CNTs/Mg-6Zn 复合材料中, 这种嵌入型界面使 Mg 基体中运动的电子可以直接进入到 CNTs 中, 电子可以在其中快速移动, 大大减小了电子通过 Mg 基体与 CNTs 界面的阻力。也就是说, CNTs 在复合材料中起到加速电子移动的“桥”的作用, 使电子快速移动, 从而提高复合材料的导热性能。

对比上述结果可以看出, 当 CNTs 添加量为 0.6% 时, CNTs/Mg 复合材料热导率相较于 Mg 基体的提高幅度略高于 CNTs/Mg-9Al 复合材料和 CNTs/Mg-6Zn 复合材料相对于其各自基体的提高幅度。这主要是因为, 虽然 CNTs 的添加会诱导纳米相的析出, 改善了基体的晶格畸

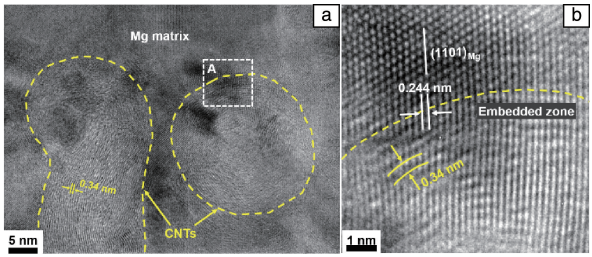


图 6 0.4% CNTs/Mg-6Zn 复合材料中 CNTs 的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)照片(a), 图 6a 中 A 区域放大图(b)
Fig. 6 HRTEM image of CNTs in 0.4wt% CNTs/Mg-6Zn composite (a), The enlarged figure of the region A in Fig. 6a (b)

变, 但同时也增加了纳米相与基体的界面, 不利于热的传递。合金的热膨胀系数一般会由于固溶原子的存在而变大^[34], 因此 Al 或 Zn 原子在 Mg 中固溶增加了 Mg 基体与 CNTs 之间的热膨胀系数差值, 导致基体中形成更多的位错等缺陷, 由此造成复合材料热阻增大。因此, 提升 CNTs 增强镁基复合材料的热导率应从以下 3 个方面来考虑: ① 提高 CNTs 在复合材料中的分散性; ② 改善复合材料的组织; ③ 选择与 Mg 原子半径相近的元素作为合金化元素, 以降低基体的晶格畸变。

4 结 论

(1) CNTs 的添加可以提高镁基复合材料的导热性能, 但其添加量不宜超过 1.0%, 否则易在镁基体中分布不均、产生团聚, 不利复合材料热导率的提高。

(2) 当 CNTs 添加量为 1.0% 时, CNTs/Mg 复合材料热导率达到最大值 187.7 W/(m·K); 当 CNTs 添加量为 0.6% 时, CNTs/Mg-9Al 复合材料热导率为 51.2 W/(m·K), CNTs/Mg-6Zn 复合材料的热导率为 127.0 W/(m·K)。与 CNTs/Mg 复合材料相比, CNTs/Mg-9Al 和 CNTs/Mg-6Zn 复合材料的力学性能有较大提高, 两者的 UTS 都超过 300 MPa, 伸长率均大于 5%。

(3) 在 Mg-9Al 合金中添加 CNTs 后, 可以促进纳米尺度 β -Mg₁₇Al₁₂ 相在 CNTs 周围析出, 导致 Al 元素在 Mg 基体中的固溶度降低, 提高了 CNTs/Mg-9Al 复合材料的热导率。

(4) 在 CNTs/Mg-6Zn 复合材料界面处存在一个 C 原子与 Mg 原子相互嵌入的区域, 这种嵌入型界面使 CNTs 起到加速电子移动的“桥”的作用, 有利于复合材料热导率的提高。

参考文献 References

[1] MORDIKE B L, EBERT T. Materials Science and Engineering A[J], 2001, 302(1): 37-45.

- [2] 师昌绪, 李恒德, 王淀佐, 等. 材料导报[J], 2001, 15(4): 5-8.
SHI C X, LI H D, WANG D Z, *et al.* Materials Review[J], 2001, 15(4): 5-8.
- [3] STAIGER M P, PIETAK A M, HUADMAI J, *et al.* Biomaterials[J], 2006, 27(9): 1728-1734.
- [4] 李成功, 傅恒志, 于翹, 等. 航空航天材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002.
LI C G, FU H Z, YU Q, *et al.* Aerospace Materials[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2002.
- [5] 江利, 张太超, 崔永丽. 现代金属材料及应用[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2009.
JIANG L, ZHANG T C, CUI Y L. Modern Metals and Applications [M]. Xuzhou: China University of Mining and Technology Press, 2009.
- [6] LI B C, HOU L G, WU R Z, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2017, 722: 772-777.
- [7] 袁家伟. 高导热 Mg-Zn-Mn 合金及其性能研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2013.
YUAN J W. Study on Properties of Mg-Zn-Mn Alloys with High Thermal Conductivity[D]. Beijing: General Research Institute for Non-ferrous Metals, 2013.
- [8] 姚贵升. 汽车金属材料应用手册(下): 汽车用铸铁、铸钢、有色金属和粉末冶金材料的要求、性能和选择[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2002.
YAO G S. Automotive Metallic Materials Application Manual (Vol. 2): Requirements, Performance and Options for Automotive Cast Iron, Cast Steel, Non-Ferrous Metals and Powder Metallurgy Materials[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2002.
- [9] 罗鹰. 上海汽车[J], 2009(3): 43-45
LUO Y. Shanghai Auto[J], 2009(3): 43-45.
- [10] KIEŁBUS A, RZYCHOŃ T, MOSKAL G. Defect and Diffusion Forum [J], 2012, 326-328: 249-254.
- [11] 张承灏. 船舶材料手册[M]. 北京: 国防工业出版社, 1989.
ZHANG C L. Ship Material Manual[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1989.
- [12] LIANG L H, FENG B, SU L P, *et al.* Applied Mechanics and Materials[J], 2014, 635-637: 56-59.
- [13] 萧田嵘, 牟灵泉, 董重成. 民用供暖散热器[M]. 北京: 清华大学出版社, 1996.
XIAO T R, MOU L Q, DONG Z C. Civil Heating Radiator[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1996.
- [14] PAN H C, PAN F S, YANG R M, *et al.* Journal of Materials Science [J], 2014, 49(8): 3107-3124.
- [15] 于春田, 崔建忠, 王磊. 金属基复合材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995.
YU C T, CUI J Z, WANG L. Metal Matrix Composites[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995.
- [16] 张国定, 赵昌正. 金属基复合材料[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1996.
ZHANG G D, ZHAO C Z. Metal Matrix Composites [M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 1996.
- [17] EBADI-DEHAGHANI H, NAZEMPOUR M. Thermal Conductivity of Nanoparticles Filled Polymers [M]//Smart Nanoparticles Technology. Rijeka: Intechopen, 2012: 519-540.
- [18] ZHANG Z X, CHE Y K, SMALDONE R A, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2010, 132(40): 14113-14117.
- [19] SHIMIZU Y, MIKI S, SOGA T, *et al.* Scripta Materialia[J], 2008, 58(4): 267-270.
- [20] FUKUDA H, KONDOH K, UMEDA J, *et al.* Materials Chemistry and Physics[J], 2011, 127(3): 451-458.
- [21] LI Q Q, VIERECKL A, ROTTMAIR C A, *et al.* Composites Science and Technology[J], 2009, 69(7/8): 1193-1199.
- [22] 李四年, 宋守志, 余天庆. 武汉理工大学学报[J], 2003, 25(11): 1-4.
LI S N, SONG S Z, YU T Q. Journal of Wuhan University of Technology[J], 2003, 25(11): 1-4.
- [23] LI C D, WANG X J, WU K, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2014, 612: 330-336.
- [24] PARAMSOTHY M, CHAN J, KWOK R, *et al.* Composites Part A: Applied Science and Manufacturing[J], 2011, 42(2): 180-188.
- [25] SUN F, SHI C, RHEE K Y, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2013, 551: 496-501.
- [26] 沈金龙, 李四年, 余天庆, 等. 铸造技术[J], 2005, 26(4): 309-312.
SHEN J L, LI S N, YU T Q, *et al.* Foundry Technology[J], 2005, 26(4): 309-312.
- [27] KONDOH K, FUKUDA H, UMEDA J, *et al.* Materials Science and Engineering A[J], 2010, 527(16/17): 4103-4108.
- [28] FUKUDA H, SZPUNAR J A, KONDOH K, *et al.* Corrosion Science [J], 2010, 52(12): 3917-3923.
- [29] HAN G Q, SHEN J H, YE X X, *et al.* Materials Letters[J], 2016, 181: 300-304.
- [30] HAN G Q, DU W B, YE X X, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2017, 727: 963-969.
- [31] HAN G Q, WANG Z H, LIU K, *et al.* Materials Science and Engineering A[J], 2015, 628: 350-357.
- [32] SADEGHI A, HOSEINI M, PEKGULERYUZ M. Materials Science and Engineering A[J], 2011, 528(7/8): 3096-3104.
- [33] CHEN B, LI S, IMAI H, *et al.* Composites Science and Technology [J], 2015, 113: 1-8.
- [34] CHOI S W, CHO H S, KUMAI S. Journal of Alloys and Compounds [J], 2016, 655: 6-10.