

# 超细晶碳纳米管

---

# 增强镁基复合材料

Chaoxi Jingtan Namiguan  
Zengqiang Meiji Fuhe Cailiao

周国华 著



# 超细晶碳纳米管增强 镁基复合材料

周国华 著



机械工业出版社

由于镁基复合材料具有轻质、比强度高、尺寸稳定性好等一系列优点，使其在汽车、航空、3C 电子等领域有着非常广阔的应用前景。然而，由于其极差的塑性和耐蚀性，严重地阻碍了镁基复合材料的广泛应用。

首先采用碳纳米管孕育块铸造法制备了碳纳米管增强镁基复合材料。经热挤压后，再利用等径角挤压变形工艺对复合材料进行深度塑性变形获得超细晶粒组织。对铸态和经等径角挤压变形不同道次后的碳纳米管/AZ31 镁基复合材料在 3.5wt% NaCl 腐蚀介质中进行了静态浸渍实验及电化学腐蚀实验。利用光学金相显微镜 (OM)、扫描电子显微镜 (SEM) 和原子力显微镜 (AFM) 研究了不同状态下复合材料的显微组织结构、拉伸断口形貌分析、表面形貌分析和腐蚀表面形貌分析等，测试了复合材料的室温力学性能和耐蚀性，并利用 X 射线衍射仪对等径角挤压变形过程中复合材料组织的演变进行了分析。主要从提高复合材料中碳纳米管的分散性入手，研究了碳纳米管孕育块铸造法制备碳纳米管增强镁基复合材料的工艺特点，碳纳米管的加入量对铸态复合材料的显微组织结构、室温力学性能及耐蚀性的影响规律，以及等径角挤压变形工艺对碳纳米管增强镁基复合材料的晶粒细化、室温力学性能、组织演变及耐蚀性的影响规律。

本书适合从事材料研究的人员阅读。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

超细晶碳纳米管增强镁基复合材料/周国华著. —北京：机械工业出版社，2014. 12

ISBN 978-7-111-48408-0

I. ①超… II. ①周… III. ①碳 - 纳米材料 - 应用 - 镁 - 复合材料 - 研究 IV. ①TB333

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 253781 号

机械工业出版社 (北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

策划编辑：连景岩 杜凡如 责任编辑：连景岩 杜凡如 贺贵梅

版式设计：霍永明 责任校对：潘 蕊

封面设计：张 静 责任印制：李 洋

三河市宏达印刷有限公司印刷

2015 年 1 月第 1 版第 1 次印刷

169mm × 239mm · 7.75 印张 · 134 千字

0 001—1000 册

标准书号：ISBN 978-7-111-48408-0

定价：35.00 元

凡购本书，如有缺页、倒页、脱页，由本社发行部调换

电话服务 网络服务

社服务 中心：(010) 88361066 教材 网：http://www.cmpedu.com

销售 一 部：(010) 68326294 机工官网：http://www.cmpbook.com

销售 二 部：(010) 88379649 机工官博：http://weibo.com/cmp1952

读者购书热线：(010) 88379203 封面无防伪标均为盗版

## 序 言

作者所著著作属于材料科学、材料加工分科、轻金属加工方向的技术性论著，论著专业技术性强。镁合金是近 20 年来世界材料界研究的热点方向，也是工业界努力应用推广的材料。镁合金作为结构材料的应用已经取得了长足的进步，但在一些特殊领域的应用还存在不少不足，这正是镁合金应用的发展方向。该论著从复合材料制备、提高镁基合金性能的技术观点出发，总结了近年来镁基纳米晶复合材料的研究成果；论述了作者本人在这方面多年的研究成果，比较系统地阐述了纳米材料之一——碳纳米管与镁合金相互作用关系和一些作用规律。著作中的亮点部分有：碳纳米管加入到镁合金熔体中的工艺技术；加入碳纳米管到镁合金基体中的表征方法；碳纳米管增强镁基复合材料等通道挤压的工艺规律；等通道挤压复合材料组织变化规律及性能特点、演变规律、耐蚀性特点及变化规律。这些亮点部分是作者本人的工作成果，是本书的“著”部分，是作者几年来在实验室工作的提炼与总结，对后来者将具有一定的参考价值。

总之，本著述作为作者在前沿材料学科从事科学的研究工作的总结，不失为一本具有一定参考价值的好书。

曾效舒

2014 年 6 月

# 目 录

## 序言

<b>第1章 绪论</b>	1
1.1 引言	1
1.2 镁基复合材料的研究	2
1.2.1 镁基复合材料的组成及其界面	2
1.2.2 镁基复合材料的研究现状	3
1.3 碳纳米管的基本概况	5
1.3.1 碳纳米管的结构	5
1.3.2 碳纳米管的力学性能与化学性能	6
1.3.3 碳纳米管在金属基复合材料中的应用	6
1.4 碳纳米管增强镁基复合材料	7
1.4.1 碳纳米管增强镁基复合材料的特点	7
1.4.2 碳纳米管增强镁基复合材料的研究现状	8
1.4.3 碳纳米管增强镁基复合材料的存在问题及发展方向	9
1.4.3.1 碳纳米管在镁基体中的分散性	9
1.4.3.2 镁基体的氧化	9
1.4.3.3 界面结合	9
1.4.3.4 发展趋势	9
1.5 等径角挤压变形	10
1.5.1 ECAP 模具和挤压变形路线	11
1.5.2 ECAP 对镁合金及镁基复合材料的研究现状	12
1.6 镁合金的腐蚀与防护	14
1.6.1 镁的电化学特性	14
1.6.2 镁及镁合金的防腐技术	15
1.6.2.1 镁及镁合金的表面处理技术	15
1.6.2.2 调整镁合金的化学成分	15
1.6.2.3 耐腐蚀镁基复合材料的开发	15
1.7 本书研究内容和研究意义	16

# 目 录 V

1.7.1 本书研究内容	16
1.7.2 超细晶碳纳米管增强镁基复合材料的研究意义	17
<b>第2章 实验材料及实验方法</b>	<b>18</b>
2.1 实验材料	18
2.1.1 基体原材料	18
2.1.2 增强材料	18
2.1.2.1 MWCNTs 纯化处理工艺	19
2.1.2.2 MWCNTs 表面化学包覆镍处理工艺	19
2.2 实验方案	20
2.3 实验方法	21
2.3.1 碳纳米管孕育块的制备	21
2.3.2 碳纳米管增强镁基复合材料的制备	21
2.3.3 热挤压实验	21
2.3.4 ECAP 变形	21
2.3.4.1 ECAP 变形基本原理	21
2.3.4.2 ECAP 变形模具	22
2.3.4.3 ECAP 变形工艺	24
2.4 力学性能测试	26
2.4.1 拉伸试验	26
2.4.2 显微硬度测试	26
2.5 样品表征	27
2.5.1 显微组织观察	27
2.5.2 X 射线衍射分析	27
2.5.3 极图测试	27
2.5.4 扫描电子显微镜分析	28
2.5.5 原子力显微镜分析	28
2.6 腐蚀性能测试	28
2.6.1 3.5wt% NaCl 溶液浸渍实验	28
2.6.2 极化曲线测试	29
<b>第3章 碳纳米管增强镁基复合材料的制备工艺及增强机理</b>	<b>30</b>
3.1 引言	30
3.2 碳纳米管孕育块制备工艺研究	31
3.2.1 分散球磨处理时间对碳纳米管在孕育块中分散性的影响	32
3.2.2 孕育块中碳纳米管加入量对其分散性的影响	34
3.3 碳纳米管增强镁基复合材料制备工艺研究	35

## VI 超细晶碳纳米管增强镁基复合材料

3.3.1 碳纳米管增强镁基复合材料中碳纳米管的分散性	35
3.3.2 孕育块铸造法制备碳纳米管增强镁基复合材料的工艺特点	36
3.4 碳纳米管增强镁基复合材料的增强机理分析	37
3.4.1 碳纳米管增强镁基复合材料中应力传递理论分析	37
3.4.2 碳纳米管增强镁基复合材料的弹性模量与强度分析	39
3.4.2.1 碳纳米管增强镁基复合材料的弹性模量估算	40
3.4.2.2 碳纳米管增强镁基复合材料的强度估算	40
3.5 本章小结	42

## 第4章 铸态碳纳米管增强镁基复合材料的显微组织及力学性能 43

4.1 引言	43
4.2 碳纳米管增强镁基复合材料的显微组织	43
4.3 碳纳米管增强镁基复合材料铸态室温力学性能	47
4.3.1 碳纳米管的加入量对复合材料抗拉强度的影响	47
4.3.2 碳纳米管的加入量对复合材料延伸率的影响	49
4.3.3 碳纳米管的加入量对复合材料弹性模量的影响	50
4.3.4 碳纳米管的加入量对复合材料显微硬度的影响	51
4.4 碳纳米管增强镁基复合材料室温拉伸断口形貌分析	52
4.5 本章小结	53

## 第5章 碳纳米管增强镁基复合材料等径角挤压变形 55

5.1 引言	55
5.2 ECAP 晶粒细化及变形机理	56
5.3 ECAP 变形对碳纳米管增强镁基复合材料显微组织的影响	57
5.3.1 ECAP 变形温度对碳纳米管增强镁基复合材料显微组织的影响	57
5.3.1.1 ECAP 变形温度对复合材料宏观形貌的影响	57
5.3.1.2 ECAP 变形温度对复合材料显微组织的影响	59
5.3.2 ECAP 变形中碳纳米管的加入量对复合材料显微组织的影响	60
5.3.3 ECAP 变形模角对复合材料显微组织的影响	60
5.3.4 ECAP 变形后复合材料不同截面的显微组织分析	62
5.3.5 ECAP 变形道次对复合材料显微组织的影响	63
5.4 ECAP 变形对碳纳米管增强镁基复合材料室温力学性能的影响	65
5.4.1 ECAP 变形对复合材料显微硬度的影响	65
5.4.1.1 ECAP 变形温度对复合材料显微硬度的影响	65
5.4.1.2 ECAP 变形道次对复合材料显微硬度的影响	66
5.4.2 ECAP 变形对复合材料室温力学性能的影响	67
5.4.2.1 碳纳米管加入量对 ECAP 复合材料室温力学性能的影响	67

5.4.2.2 ECAP 变形道次对复合材料室温力学性能的影响 .....	68
5.4.2.3 ECAP 变形模角对复合材料室温力学性能的影响 .....	69
5.5 ECAP 变形后碳纳米管增强镁基复合材料室温拉伸断口形貌分析 .....	71
5.5.1 ECAP 变形后复合材料拉伸断口的宏观形貌分析 .....	71
5.5.2 ECAP 变形后复合材料室温拉伸断口的微观形貌分析 .....	71
5.6 ECAP 变形后碳纳米管增强镁基复合材料表面形貌分析 .....	73
5.7 本章小结 .....	74
<b>第 6 章 ECAP 变形碳纳米管增强镁基复合材料的织构演变及 对力学性能的影响 .....</b>	<b>76</b>
6.1 引言 .....	76
6.2 织构的极图表达 .....	77
6.3 ECAP 变形过程中镁合金织构的形成机理 .....	78
6.4 ECAP 变形过程中碳纳米管增强镁基复合材料的织构演变 .....	80
6.4.1 挤压态碳纳米管增强镁基复合材料的织构 .....	80
6.4.2 ECAP 变形后碳纳米管增强镁基复合材料的织构 .....	80
6.5 ECAP 变形碳纳米管增强镁基复合材料中的织构演变对力学性能的影响 .....	83
6.6 本章小结 .....	85
<b>第 7 章 碳纳米管增强镁基复合材料抗腐蚀性能研究 .....</b>	<b>87</b>
7.1 引言 .....	87
7.2 碳纳米管加入量对铸态碳纳米管增强镁基复合材料抗腐蚀性能的影响 .....	88
7.2.1 浸渍实验后宏观形貌及腐蚀速率 .....	88
7.2.2 腐蚀介质中的 pH 值变化 .....	90
7.2.3 浸渍腐蚀 24h 后的复合材料表面微观形貌 .....	92
7.3 ECAP 变形道次对碳纳米管增强镁基复合材料抗腐蚀性能的影响 .....	93
7.3.1 浸渍实验后宏观形貌及腐蚀速率 .....	93
7.3.2 浸渍腐蚀 24h 后的复合材料表面微观形貌 .....	93
7.4 碳纳米管增强镁基复合材料电化学腐蚀 .....	95
7.4.1 铸态条件下碳纳米管增强镁基复合材料的电化学腐蚀 .....	96
7.4.2 ECAP 变形后碳纳米管增强镁基复合材料的电化学腐蚀 .....	98
7.5 碳纳米管增强镁基复合材料抗腐蚀机理分析 .....	99
7.6 本章小结 .....	101
<b>第 8 章 结论 .....</b>	<b>103</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>106</b>

---

---

---

---

# 1

## 第 一 章

### 绪 论

#### △ 1.1 引言

地球上镁的资源储量非常丰富，约占地壳质量的 2%，占海水质量的 0.14%。由于镁又可以回收利用，因此被称为是“用之不竭”的金属材料。

镁在工程金属中最显著的特点是密度小。镁的密度仅为  $1.738\text{g/cm}^3$ ，约为钢的  $2/9$ ，铝的  $2/3$ ，钛的  $2/5$ 。镁及其合金还具有比刚度、比强度高，抗振性能好，高导热性、高负电性、抗辐射能力强等一些明显的性能优势，必将发展为应用十分广泛的金属结构材料和功能材料<sup>[1]</sup>。

然而，目前在实际工业生产中，镁及其合金并没有得到广泛应用。“在材料领域中还没有任何一种材料像镁那样，潜力与现实有如此大的颠倒”<sup>[2]</sup>。其主要原因是：一方面，由于镁及其合金为密排六方的晶体结构，常温下晶体中只有 (0001) 基面上的三个滑移系，因此塑性变形能力较差。至今主要通过铸造成形方法来加工产品，而变形加工产品很少。对于金属材料而言，变形产品的综合力学性能要优于铸造产品，其用途和产量也远远超过铸造产品，而镁及其合金至今都未能达到这一水平。另一方面，由于镁的活性很高，在大气环境中就极易在其表面形成一层氧化镁薄膜，但这层  $\text{MgO}$  薄膜不致密，不能起到对基体保护的作用，因此镁及其合金的耐腐蚀性能较差，镁合金零件的使用寿命很短，必须进行可靠的表面处理后才能使用。这两大问题是目前镁及其合金得以广泛应用的最大障碍。

汽车工业、航天事业、3C 产品的飞速发展对轻量化、高效率提出了越来越

## 2 超细晶碳纳米管增强镁基复合材料

高的要求。在金属基复合材料领域，镁基复合材料以其轻质、比强度和比刚度高、热膨胀系数小、尺寸稳定性好等特点，在汽车工业、航空、航天、3C 产品等领域拥有广泛的应用前景<sup>[3]</sup>。但是与镁基体材料相比，复合材料的塑性更差，常温下的延伸率一般都在 10% 以下，这使得镁基复合材料的应用受到了极大的限制。为了改善镁基复合材料的塑性，通常采用深度塑变技术（Severe Plastic Deformation, SPD）工艺来细化镁基复合材料的基体晶粒组织<sup>[4]</sup>。近年来，通过深度塑变技术（SPD）制备块体超细晶结构材料受到越来越多的关注。深度塑性变形技术有着一些无法比拟的优势，它能够避免材料中出现孔洞、杂质等缺陷，并且能够制备大体积的超细晶金属结构材料<sup>[4]</sup>。而等径角挤压（Equal Channel Angular Pressing, ECAP）工艺由于在实现深度塑性变形时不改变试样的外形尺寸，从而更容易获得超细晶粒<sup>[5]</sup>。等径角挤压（ECAP）变形技术是一种利用大剪切变形来细化材料晶粒组织的有效方法，能够获得超细晶结构（亚微米级甚至纳米级），为提高材料的综合力学性能、发展新材料和改善传统材料性能创造了条件<sup>[6]</sup>。由于其设备工艺简单，所以得到广泛的应用。它不仅可以应用于制备纳米结构合金，也被应用于改善金属基复合材料的性能<sup>[7]</sup>。ECAP 变形工艺可以有效地使增强体均匀化地分布在被加工金属的基体中，可以有效地细化复合材料基体的晶粒组织，改善其塑性变形性能<sup>[7-10]</sup>。但是，至今为止，其应用仅限于铝基复合材料，针对镁基复合材料的应用报道很少，特别是对碳纳米管增强镁基复合材料的加工研究还未见报道。因此，利用等径角挤压（ECAP）变形技术来细化碳纳米管增强镁基复合材料的基体晶粒组织，改善碳纳米管增强相在镁基体中的分散性，提高复合材料的综合力学性能，丰富 ECAP 技术在镁基复合材料中的应用具有非常重要的实际意义。

### △ 1.2 镁基复合材料的研究

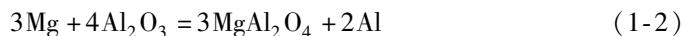
#### 1.2.1 镁基复合材料的组成及其界面

镁基复合材料由镁或镁合金作为基体及增强相组成。在目前的研究中，常用的增强相主要有碳纤维、硼纤维、碳化硅晶须和颗粒、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  短纤维和颗粒等。对复合材料而言，增强相和基体之间界面的物理、化学特性对其性能起着非常重要的作用。金属基复合材料力学性能的好坏很大程度上取决于基体和增强相之间的界面结合状况。为了获得高强度的复合材料，其界面结构的优化和稳定是基体和增强性能能否充分发挥、获得最佳综合性能的关键。

复合材料的界面是指增强相与基体在复合材料的制备和使用过程中的反应产

物层，包括基体与增强相之间的扩散结合层、基体与增强相之间的成分过渡层、基体与增强相之间的残余应力层、增强相的表面预处理涂层以及基体与增强相之间的间隙等。界面虽然只是基体与增强相之间相互结合并能起载荷传递作用的微小区域，约几个纳米到几个微米，但对复合材料性能的影响极为重要<sup>[11]</sup>。

由于镁及其合金的化学活性高，在镁基复合材料中往往导致镁基体与增强相发生相互作用而生成化合物，它可以通过化学腐蚀、界面脆化相的形成以及基体成分的改变潜在地削弱界面相，最终影响复合材料的性能。此外，由于基体同增强相之间存在热膨胀系数的差异，在某些特定应用领域也可能会造成材料形成内应力、产生高密度位错而影响材料的性能。因此，在制备镁基复合材料时，增强相的选择要求物理、化学相容性好，润湿性良好，载荷承受能力强，尽量避免增强相与基体合金之间的界面反应等。由于镁的化学活性大，镁基复合材料增强相和基体之间的界面显得更为复杂。例如：在早期的研究中，由于在较高温度下制备  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维增强镁基复合材料时， $\text{Al}_2\text{O}_3$  不可避免地会和液态的镁发生化学反应



从而在界面处生成  $\text{MgO}$  和尖晶石  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ，而且  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维表面的空洞层引起的毛细作用可促使界面反应层厚度增加，严重影响复合材料的力学性能<sup>[12]</sup>。碳纤维高强度、低密度的特性被认为是镁基复合材料最理想的增强相之一，虽然 C 与纯镁不反应，但却易与镁合金中的 Al, Li 等反应，生成  $\text{Al}_4\text{C}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{C}_2$  化合物，严重损伤碳纤维。研究发现  $\text{B}_4\text{C}$ 、 $\text{SiC}$  与纯镁不反应，但  $\text{B}_4\text{C}$  颗粒表面的玻璃态  $\text{B}_2\text{C}_3$  与 Mg 能够发生界面反应



$\text{MgB}_2$  的产生使得液态 Mg 对  $\text{B}_4\text{C}$  颗粒的润湿性增大，因此这种反应不但不会降低界面结合强度，反而使复合材料具有更高的力学性能<sup>[13]</sup>。

## 1.2.2 镁基复合材料的研究现状

由于镁基复合材料密度小 ( $< 1.8\text{g/cm}^3$ )，约为铝基复合材料的  $2/3$ ，而且具有高的比强度和比刚度、良好的尺寸稳定性以及良好的耐磨和减振性能等优点，在新兴高新技术领域中具有广阔的应用前景。自 20 世纪 90 年代以来，镁基复合材料已成为金属基复合材料领域的研究热点之一。随着新型制造工艺的不断发展，镁基复合材料已在航空航天、汽车工业、运动娱乐以及 3C 电子产品等领域得到了广泛的应用。

#### 4 超细晶碳纳米管增强镁基复合材料

由于镁及其合金化学性质很活泼，制备过程中的高温阶段都需要真空或采用惰性气氛保护，以防止其氧化。目前，镁基复合材料的制备方法主要有搅拌铸造法、挤压铸造法、粉末冶金法、喷射沉积法和熔体浸渗法等<sup>[14,15]</sup>。

陈煜等人<sup>[16]</sup>采用真空压力浸渗法制备了Gr/Mg复合材料。研究结果表明，复合材料的弯曲强度可达1200MPa。经透射电镜分析发现，复合材料的界面结合良好，镁基体与增强纤维间没有发生化学反应，但是在界面处存在着 $\gamma$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>相析出物和大量位错、孪晶等晶体缺陷。覃继宁等人<sup>[17]</sup>采用真空反应浸渍法制备了SiC晶须和B<sub>4</sub>C颗粒作为增强相的镁基复合材料。复合材料的室温抗拉强度和弹性模量分别达到416MPa和80GPa，力学性能得到了显著提高。对复合材料微观拉伸断口形貌的观察分析表明：增强相在镁基体中分散均匀，SiC晶须与镁基体之间的界面结合良好。

R T Whalen等人<sup>[18]</sup>采用粉末冶金法制备了硼颗粒增强Mg-Li基复合材料。实验结果表明，硼颗粒均匀分布于基体中，与Mg-Li基体合金相比，复合材料的抗拉强度、弹性模量和压缩屈服强度都有较大程度的提高。Z Trojanova等人<sup>[19,20]</sup>采用粉末冶金法制备了纳米Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒增强镁基复合材料，复合材料的力学性能得到了较大的提高，经330℃热挤压后，材料的蠕变性能也得到提高。权高峰<sup>[21]</sup>采用粉末冶金法制备了SiC颗粒增强镁基复合材料。研究表明，当增强相SiC颗粒尺寸接近于金属粉末尺寸时，复合材料中增强颗粒分布均匀，力学性能得到明显提高。

陈培生等人<sup>[22]</sup>采用纳米SiC<sub>p</sub>作为增强相，经机械合金化、真空热压和热挤压制备了nSiC/MB<sub>2</sub>镁基复合材料。结果表明，制备的nSiC/MB<sub>2</sub>镁基复合材料组织致密且SiC<sub>p</sub>分布均匀，增强相与基体之间的界面结合良好，复合材料基体晶粒尺寸小于300nm；复合材料的硬度、常温和高温力学性能比基体合金都得到提高，但是塑性下降。S Hwang等人<sup>[23,24]</sup>采用机械球磨镁粉、钛粉和碳粉，合成不同体积分数的TiC增强镁基纳米复合材料。通过球磨的Mg-Ti-C纳米复合材料的晶粒尺寸在25~60nm之间，同时基体中分布着超细纳米尺寸的TiC粒子（3~7nm）。Mg-Ti-C纳米复合材料具有较高的韧性，同时还保持了与其他镁基复合材料相同的压缩强度。在晶粒内部的纳米粒子对形变影响很小，但在晶界上的纳米粒子可以阻碍晶界的滑动，从而提高复合材料的抗拉强度。这些纳米粒子不会割裂镁基体而导致镁基复合材料的塑性降低，因为它们可以随着晶界的滑动而移动。

刘世英等人<sup>[25]</sup>采用高能超声辅助法制备了纳米SiC颗粒增强AZ91D镁基复合材料。研究表明，超声辅助技术能有效分散复合材料中的纳米SiC颗粒，与基

体材料相比，复合材料的晶粒组织得到细化，综合力学性能得到显著提高。

王朝辉等人<sup>[26]</sup>采用搅拌铸造法制备了纳米 SiC 颗粒增强 AM60 镁基复合材料，当纳米 SiC 颗粒加入量（体积分数）为 1.0% 时，复合材料的抗拉强度、延伸率和硬度分别达到 240MPa、16.0% 和 53.9HBW，较相同工艺下制备的 AM60 合金分别提高了 12.1%、40.3% 和 11.6%。

### △ 1.3 碳纳米管的基本概况

自 1991 年日本的电子显微镜专家饭岛（Iijima）利用真空电弧蒸发石墨电极，通过对其产物在高分辨透射电镜下发现了具有纳米尺寸的碳的多层管状物——多壁碳纳米管（Multi-Walled Carbon Nanotubes，MWCNTs）以来，便得到了物理、化学和材料科学等领域的广泛关注，在科学界掀起了继  $C_{60}$  后对富勒烯的又一次研究高潮。碳纳米管以其特有的物理化学性能，如独特的金属或半导体导电性、极高的机械强度、良好的储氢能力和吸附能力、较强的微波吸收能力，作为新型准一维功能材料而日益受到人们的重视<sup>[27]</sup>。其应用研究已涉及复合材料、电子材料、化学传感器、储能、介孔体系等领域<sup>[28]</sup>。

#### 1.3.1 碳纳米管的结构

碳纳米管又称为巴基管（Buckytube），是一种由石墨的碳原子层卷曲成圆柱状的径向尺寸很小的无缝碳管。其结构主要由碳六边形环构成。按照构成碳纳米管石墨片的层数，碳纳米管可以分为多壁碳纳米管（MWCNTs）和单壁碳纳米管（SWCNTs）。多壁碳纳米管层与层之间的距离约为 0.347nm，稍大于单晶石墨的层间距——0.335nm；而且，层与层之间的排列是无序的，不同于石墨严格的 ABAB 堆垛结构。一般认为，多壁碳纳米管是由多个同心的圆柱面围成的一种中空旋转结构，如图 1.1 所示。单壁碳纳米管的结构接近于理想的富勒烯，在两端之间由单层圆柱面封闭。碳纳米管的内径

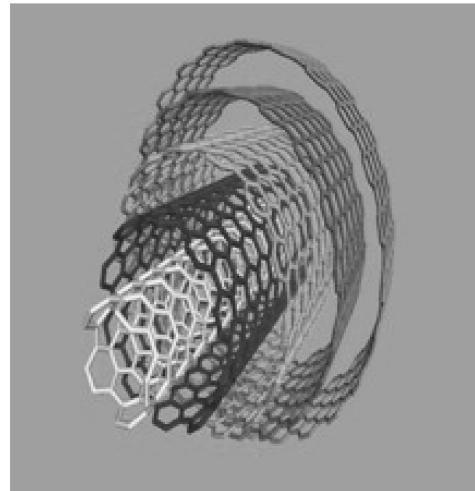


图 1.1 多壁碳纳米管结构示意图

## 6 超细晶碳纳米管增强镁基复合材料

约为3nm，外径达到几十纳米，也有超过100nm的。长度一般为几十纳米至微米级，也有超长碳纳米管，长度达约2mm<sup>[29]</sup>，因而具有很大的长径比，是准一维的量子线。

### 1.3.2 碳纳米管的力学性能与化学性能

在碳纳米管的形成过程中，由于每一个碳原子都是通过共价键与另外3个碳原子连接，而且碳纳米管的两端自行封闭成帽状结构或锥形结构<sup>[29]</sup>，因此碳纳米管的结构极为稳定。

正是由于构成碳纳米管的C-C键是自然界中最强的化学键以及碳纳米管结构上的完整性，使得碳纳米管具有良好的力学性能。碳纳米管具有极高的抗拉强度和杨氏弹性模量。多壁碳纳米管的抗拉强度为50~200GPa，比碳纤维至少高了一个数量级，约为钢的100倍，其杨氏弹性模量可达TP级，约为钢的5倍，同时密度只有钢的1/6。另外，碳纳米管还具有极强的抵抗变形的能力，当发生变形时，外力一消除，碳纳米管就能在极短的时间内恢复原状<sup>[30]</sup>。

由于碳纳米管具有极为完整、稳定的结构以及自然界中存在的最强共价键——C-C键，而且端部通过帽状结构或锥形结构的形成将悬键自动消除，这都使得碳纳米管具有极好的化学稳定性，不会像其他纳米粒子那样容易烧结或发生原子转移。在高温强氧化条件下，碳纳米管的稳定性仍高于石墨纳米颗粒。在真空或惰性气体条件下，碳纳米管能够承受超过2000K以上的温度<sup>[31]</sup>。

上述这些独特的优异性能使得碳纳米管特别适合作为复合材料的增强相<sup>[29~33]</sup>。随着对碳纳米管研究的不断深入，在复合材料领域的应用也将越来越广泛。

### 1.3.3 碳纳米管在金属基复合材料中的应用

由于碳纳米管具有极高的抗拉强度和弹性模量、极小的密度和良好的化学稳定性，因此非常适合作为金属基复合材料的增强相。

在金属基体材料中，微小裂纹源的存在将造成应力的集中，从而导致裂纹扩展，致使金属基体材料发生断裂。而当碳纳米管均匀地分布于金属基体材料中时，由于碳纳米管直径小，比表面积大，经表面改性处理后的碳纳米管与金属基体间润湿性也比碳纤维好，并且碳纳米管具有很好的热稳定性和耐腐蚀性，不易与金属基体反应形成脆性界面，它将与金属基体材料紧密结合而形成性能优异的碳纳米管增强金属基复合材料。外加的载荷通过强界面的结合将主要分布在碳纳米管上，因此，复合材料的弹性模量将大大提高。此外，由于碳纳米管直径为纳

米级，其晶格缺陷比碳纤维小得多，且强度大大提高，所以可显著提高复合材料的强度。因此，通过与碳纳米管的复合较好地提高金属基复合材料的各项力学性能在理论上是可行的。目前已进行的研究有碳纳米管增强铝基、铜基、铁基、镁基等复合材料。复合制备工艺方法主要有搅拌铸造法、快速凝固法和粉末冶金法等<sup>[33,34]</sup>。

马仁志等人<sup>[35]</sup>采用直接熔化方法合成碳纳米管增强铁基复合材料。实验中将电弧法制备的碳纳米管与工业纯铁粉进行机械混合，采用高频感应炉在1450℃熔化并保温10min，冷却到室温后制得碳纳米管增强铁基复合材料。实验结果表明，当碳纳米管加入量为8wt%时，复合材料的硬度可达65HRC，与相同工艺下制备的普通铁碳合金的硬度平均提高了5~10HRC；并且，差热分析的结果表明，碳纳米管在1400℃的高温下并没有发生相变。通过高分辨透射电镜可观察到碳纳米管弥散分布在基体材料中，能稳定存在而起强化作用。潘伟英等人<sup>[36]</sup>采用溶液法原位制备了氧化亚铜/多壁碳纳米管(Cu<sub>2</sub>O/MWCNTs)超细复合球。研究表明，碳纳米管能均匀镶嵌在Cu<sub>2</sub>O球中，相比于同粒径的纯Cu<sub>2</sub>O球，复合球的特征吸收峰发生蓝移，复合球使高氯酸铵的高温分解温度降低了11.5℃。涂江平等<sup>[37]</sup>利用化学镀方法制备镍基纳米碳管复合镀层。结果表明，纳米碳管均匀地嵌入在镍基体中，镍基碳纳米管复合镀层具有优良的耐磨性能，且复合镀层的摩擦系数随着碳纳米管体积分数的增加而逐渐降低。王浪云等<sup>[38]</sup>首先通过对碳纳米管表面包覆金属镍，然后采用粉末冶金方法将化学包覆镍的碳纳米管与铜粉混合制备了碳纳米管增强铜基复合材料，得到了高硬度、抗磨性能优异的复合材料。董树荣等<sup>[39]</sup>将催化热分解法制得的碳纳米管经表面化学包覆镍处理后，与粒度约为0.07mm的铜粉进行球磨混合60min，经355MPa冷压，850℃真空烧结、轧制、真空退火制成碳纳米管增强铜基复合材料。扫描电镜下观察发现碳纳米管的分布均匀，彼此粘连较少，断口处存在碳纳米管的拔出和桥接。对试样进行磨损实验，结果表明，当碳纳米管的体积分数为12%~15%时，其润滑和抑制基体氧化的效果较好，复合材料的耐磨性能最佳。李圣海等<sup>[40]</sup>以化学包覆镍金属的碳纳米管为增强相，通过搅拌铸造法也显著地提高了镁基复合材料的力学性能。

## △ 1.4 碳纳米管增强镁基复合材料

### 1.4.1 碳纳米管增强镁基复合材料的特点

碳纳米管具有优异的力学性能，以碳纳米管作为增强相制备的碳纳米管增强

## 8 超细晶碳纳米管增强镁基复合材料

镁基复合材料可获得较理想的增强效果。在镁及其合金中加入碳纳米管后，复合材料具有碳纳米管和镁基体这两种材料的综合优点，既具有高的比强度和比刚度、良好的减振性、较高的尺寸稳定性和导热率，而且具有优良的电磁屏蔽性能和机械加工性能，因而在航空航天、汽车工业、3C 产业、运动娱乐以及其他领域都将有可能得到广泛的运用。

### 1.4.2 碳纳米管增强镁基复合材料的研究现状

据报道<sup>[41,42]</sup>，在以碳纤维作为增强相制备镁基复合材料时，碳不会与镁发生反应。碳纳米管具有较好的热稳定性，在973K以下的空气中基本不会发生变化，比碳纤维更稳定，而且碳纳米管的综合力学性能很高，所以碳纳米管可能成为镁基复合材料的一种理想增强材料。但由于碳纳米管具有很高的比表面积，致使其与镁基体复合时极易形成团聚，影响到复合材料的性能，达不到理想的增强效果。而且碳纳米管比其他各类金属的密度相差太大，在熔炼过程中容易上浮，不容易复合。

直到目前，碳纳米管增强镁基复合材料的制备方法应用较多的是搅拌铸造法和粉末冶金法。Y. Shimizu 等人<sup>[43]</sup>采用粉末冶金法制备了碳纳米管增强 AZ91D 镁基复合材料。研究结果表明，当碳纳米管加入量为 1.0wt% 时，复合材料的抗拉强度达到 388 MPa。Qianqian Li 等人<sup>[44]</sup>采用两步分散搅拌铸造法制备了碳纳米管增强镁基复合材料。研究结果表明，碳纳米管在镁基体中分散均匀，并起到很好的增强效果。李四年等人采用化学镀的方法使多壁碳纳米管（MWCNTs）表面包覆一层镍后，制备的碳纳米管增强镁基复合材料力学性能得到明显提高；同时，李四年等人采用了搅拌铸造法制备的碳纳米管增强镁基复合材料，在加入碳纳米管制备成形的复合材料中各项性能都出现明显的提高<sup>[45,46]</sup>。Goh C S 等人<sup>[47]</sup>采用粉末冶金法加热压技术制备碳纳米管增强镁基复合材料。结果表明，复合材料的热稳定性、屈服强度、延展性和断裂性能随碳纳米管加入量的增加而显著提高。沈金龙等人<sup>[48]</sup>采用粉末冶金法制备了 MWCNTs/Mg 复合材料。实验结果表明，在复合材料的制备过程中，MWCNTs 与镁基体之间没有发生反应，碳纳米管在镁基体中呈束状分布；并且 MWCNTs/Mg 复合材料的抗拉强度、硬度随着 MWCNTs 加入量的增加而提高。周国华<sup>[49]</sup>等人采用机械搅拌铸造法制备了碳纳米管增强 AM60 镁基复合材料。结果表明，碳纳米管能明显细化镁合金基体晶粒组织，并且起搭接晶粒和承载变形抗力的作用。

### 1.4.3 碳纳米管增强镁基复合材料的存在问题及发展方向

#### 1.4.3.1 碳纳米管在镁基体中的分散性

由于作为纳米级的材料，碳纳米管具有很强的团聚倾向。在制备碳纳米管增强镁基复合材料的工艺过程中，最关键的就是将碳纳米管均匀地分散到镁合金基体中，尽量避免碳纳米管增强相在基体中形成大量团聚，复合材料中碳纳米管的大量团聚是孔隙、裂纹的生成源，从而导致大大降低复合材料的力学性能，达不到理想的复合效果。

#### 1.4.3.2 镁基体的氧化

无论是采用粉末冶金法、搅拌铸造法或者是挤压铸造法，在制备碳纳米管增强镁基复合材料时，都必须考虑到镁基体的防氧化问题。在粉末冶金制备工艺中，碳纳米管与镁基体粉末在高速球磨的过程中极易造成基体镁颗粒氧化，这层疏松的MgO氧化层，使压型时毛坯很难成形或容易开裂；而烧结过程中镁基体的氧化燃烧容易使样品引入MgO相，MgO的疏松容易使复合材料产生孔隙、裂纹，从而降低了复合材料的性能。在搅拌和挤压铸造法制备工艺中，熔炼和浇注时镁基体都很容易氧化燃烧，因此采用覆盖剂和保护气体对其进行保护是很有必要的。

#### 1.4.3.3 界面结合

尽管镁属于活泼金属，与氧有很高的亲和力，很容易氧化燃烧，但是镁与碳不会发生化学反应，因此在碳纳米管增强相与纯镁金属材料复合时不会发生化学损伤。可是，当基体为镁合金，特别是镁铝系合金时，这种合金中的铝元素就容易与碳纳米管发生反应，即



并且，由于碳和其他大多数金属的润湿性不好，所以难以形成良好的界面结合效果<sup>[50,51]</sup>；碳纳米管与镁基体之间的结合是通过界面来实现的，当碳纳米管增强镁基复合材料在受外力作用时，应力是通过界面从镁基体传递到碳纳米管增强相。因此，通过对碳纳米管表面包覆镍处理，对制备出具有良好界面结合的碳纳米管增强镁基复合材料是很有必要的。

#### 1.4.3.4 发展趋势

碳纳米管增强镁基复合材料由于具有高的比强度和比刚度、良好的尺寸稳定性和导热性，应用前景非常广泛。碳纳米管作为纳米级增强相，不但提高了镁基体材料的强度，而且还使复合材料的延伸率得到提高；复合材料中分散均匀的碳纳米管使其具有各向同性特点；对碳纳米管的表面改性后，可以使其与镁基体界

## 10 超细晶碳纳米管增强镁基复合材料

面结合良好。因此，复合材料的综合性能将得到大幅提高。

研究一种简单而有效的能将碳纳米管均匀分散添加到镁基体材料中制备碳纳米管增强镁基复合材料的工艺方法，促进碳纳米管增强镁基复合材料的工业化生产应用；通过深度塑性变形工艺来进一步细化碳纳米管增强镁基复合材料的基体晶粒组织，制备碳纳米管增强的亚微米级甚至纳米级晶粒的镁基复合材料，进一步改善复合材料中碳纳米管的分散性，从而提高复合材料的综合力学性能；此外，开展对碳纳米管增强镁基复合材料抗腐蚀机理的研究，找出影响其抗腐蚀性能的因素，从而达到提高其抗腐蚀性能的目的。以上这些将是未来碳纳米管增强镁基复合材料研究发展的方向。

### △ 1.5 等径角挤压变形

根据著名的 Hell – Petch 公式可知，多晶体材料的屈服强度随晶粒尺寸的减小而增加，而延伸率也会因材料晶粒的细化明显提高，因此，细化晶粒是一种理想的材料强化方式。由于铸造的碳纳米管增强镁基复合材料一般都会有致密性不好、晶粒组织较粗大等缺点，严重影响了其力学性能。为了进一步改善碳纳米管增强镁基复合材料的基体组织，可以采用深度塑性变形工艺（Severe Plastic Deformation, SPD）来细化晶粒，而等径角挤压（Equal Channel Angular Pressing, ECAP）变形工艺由于不改变试样的尺寸，在纯剪切应力的作用下容易实现深度塑性变形，从而获得超细晶粒。通过 ECAP 挤压变形，不仅能够改善铸态复合材料的致密性，减少铸造缺陷，而且可以细化材料晶粒组织，从而提高其力学性能。

等径角挤压（ECAP）变形是由 Segal 等人<sup>[52]</sup>最早提出的，最初是为了在不改变试样截面的同时进行纯剪切塑性变形，后来发现这是一种细化材料晶粒组织的一种高效方法。ECAP 变形示意图如图 1.2 所示。

两个具有相同横截面的通道相互连接，相交内角为  $\Phi$ ，外缘取向弧附加角为  $\Psi$ ，横截面可以为矩形，也可以为圆形。将工件加工成与通道形状一致且尺寸配合良好的 ECAP 试样，适当润滑后放入其中一个通道进行挤压，试样在压力的作用下，在两个通道相交处产生近似理想的纯剪切变形。由于该方法在挤压变形前后不改变试样的横截面，重复多道次挤压变形即可获得非常大的应变量，使材料显微组织和力学性能发生明显的变化。通常实际应变量可以达到 10 以上，晶粒可以达到几微米甚至几百纳米。

ECAP 变形的特点是在不改变试样几何尺寸的条件下获得大变形量，从而使

得材料的组织结构发生明显的变化，主要表现在获得超细晶粒的微观组织及改变材料中的织构分布。经 ECAP 变形后的金属材料晶粒明显细化，对材料的塑性有极大的改善作用，因此希望这种纯剪切技术能应用于一些室温塑性较差的金属材料中。但由于 ECAP 变形工艺在模具设计、挤压路线和变形温度等方面存在的问题，对室温塑性较差的材料实现多道次挤压有很大的困难。目前，主要是在铝合金、铜合金等一些室温塑性较好的金属材料上得到了成功地应用，关于 ECAP 变形镁合金的研究近年来也有不少报道<sup>[53-57]</sup>。

### 1.5.1 ECAP 模具和挤压变形路线

ECAP 模具由转角通道模具 (Die) 和压杆 (Punch) 两部分组成。设计模具主要考虑两通道间的转角 (模角)、通道的几何形状尺寸和通道转角处的倒角半径三个参数<sup>[58-60]</sup>。在已有的设计中，这个模角一般是在  $90^\circ \sim 135^\circ$  之间，通道的几何形状主要有圆形和矩形两种。由于镁合金及镁基复合材料的室温塑性较差，一般要在较高温度下才能顺利进行 ECAP 变形，所以对模具设计提出了更高的要求。此外，由于镁合金及镁基复合材料的塑性差，在进行 ECAP 变形时很容易产生裂纹，能变形的道次有限。因此，在进行 ECAP 变形前通常对坯料进行热轧<sup>[61]</sup>或常规挤压<sup>[62]</sup>，使其更容易顺利地进行 ECAP 变形实验。

在 ECAP 变形过程中，每次重复挤压变形道次之间试样所旋转的方式称为挤压变形路径。ECAP 变形路径一般分为 4 种，如图 1.3 所示：路径 A (每道次变形间试样不旋转)、路径 B<sub>A</sub> (每道次挤压变形间试样旋转  $90^\circ$ ，即在奇道次间顺时针旋转  $90^\circ$ ，在偶道次间逆时针旋转  $90^\circ$ )、路径 B<sub>C</sub> (每道次挤压变形间试样始终顺时针旋转  $90^\circ$ )、路径 C (每道次挤压变形间试样翻转  $180^\circ$ )。不同挤压变形路径的剪切应变几何特征不同，大量研究表明<sup>[63-65]</sup>，由于路径 B<sub>C</sub> 每道次变形时剪切面互相垂直，可获得纤维状组织，在不产生死区的条件下，B<sub>C</sub> 路径优先获得大角度晶界，试样具有最佳的显微结构。路径 C 次之，而路径 A 与路径 B<sub>A</sub> 最差。这是因为在路径 A 与路径 B<sub>A</sub> 的挤压过程中，多道次重复挤压会导致在垂直于挤压出口方向平面上的材料形状发生极大的扭曲，从而抑制了材料显微结

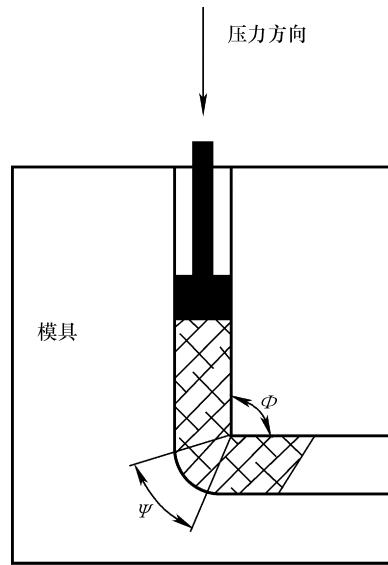


图 1.2 ECAP 变形示意图

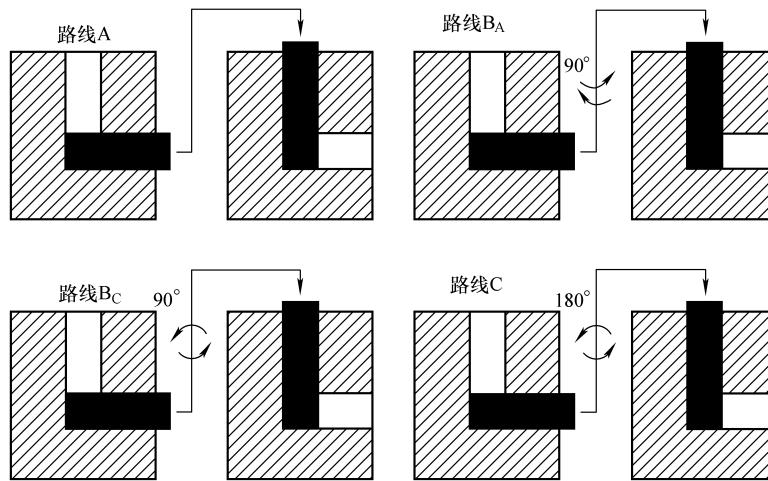


图 1.3 ECAP 变形的 4 种不同工艺路径

构的发展，不利于材料力学性能的提高。

### 1.5.2 ECAP 对镁合金及镁基复合材料的研究现状

ECAP 作为一种先进的材料细化晶粒工艺，是一种简单而有效地提高具有密排六方结构镁合金材料室温力学性能的方法。经过 ECAP 变形所制得的镁合金材料，晶粒得到细化，塑性得到提高，可以在较低的温度和较高的应变速率下实现超塑成形<sup>[62]</sup>，因此具有非常好的工业应用前景。

目前，国内外已有一些关于镁合金 ECAP 变形的报道。ECAP 变形后镁合金的微观组织演变主要体现在晶粒细化、晶粒间位向差增加以及变形后形成明显的变形织构。但目前关于镁合金特别是镁基复合材料在 ECAP 变形过程中的变形机理研究涉及并不多。

晶粒细化是镁合金材料经 ECAP 变形后最显著的特征之一。在已有的研究报道中关于 ECAP 细化镁合金晶粒组织的有不少：K Mathis 等人<sup>[66]</sup>对 AZ91 镁合金经过 ECAP 变形 8 道次后可获得  $1.2\mu\text{m}$  的超细晶粒。Watanabe Hiroyuki 等人<sup>[67]</sup>将 ZK60 镁合金经过 ECAP 变形 8 道次后获得  $1.4\mu\text{m}$  的超细晶粒。此外，Zan Wen Huang 等人<sup>[68]</sup>的研究表明 ECAP 变形温度也对晶粒大小有重要影响，变形温度越低，ECAP 变形后晶粒的细化效果越好。在镁合金 ECAP 变形过程中变形温度往往较高，因此容易在变形过程中发生动态再结晶，ECAP 变形后晶粒会出现回复长大现象。Li Jin 等人<sup>[69]</sup>在 498K 时对 AZ31 镁合金进行 ECAP 变形 4 道

次后, AZ31 镁合金的平均晶粒尺寸由挤压态的  $16\mu\text{m}$  细化到  $2\mu\text{m}$ , 并分析认为晶粒的细化机制为连续动态回复和再结晶。尽量降低 ECAP 变形温度是有效细化镁合金晶粒的一种方法, 但是由于镁合金的密排六方结构, ECAP 变形温度过低时则难以顺利进行 ECAP 变形。M Y Zheng 等人<sup>[70]</sup>在  $632\text{K}$  的温度下对 Mg - Zn - Y 合金进行 8 道次的 ECAP 变形后, 材料的平均晶粒尺寸由铸态的  $120\mu\text{m}$  细化到  $3.5\mu\text{m}$ 。H K Lin 等人<sup>[71]</sup>在  $200^\circ\text{C}$  对 AZ31 镁合金进行 ECAP 变形 8 道次后平均晶粒尺寸达到约  $0.7\mu\text{m}$ 。

靳丽等人<sup>[56]</sup>采用二步 ECAP 变形工艺对挤压态的 AZ31、AZ61、AZ91 镁合金分别进行了变形。实验研究得出, ECAP 变形工艺能明显细化镁合金的晶粒组织, 随着变形道次的增加, 室温延伸率得到提高而屈服强度降低, 出现反 Hall - Petch 关系的现象。路君等人<sup>[53]</sup>采用 ECAP 工艺对 AZ31 镁合金进行变形制得超细晶镁合金, 经 ECAP 变形 4 道次后平均晶粒尺寸达到  $3\mu\text{m}$ , 织构分布发生明显的变化。

镁合金经过 ECAP 变形后, 材料中的织构分布将对其力学性能产生重要的影响。目前, 对镁合金经 ECAP 变形后形成的织构演变也有一些报道<sup>[72-75]</sup>。W J Kim<sup>[72]</sup>等人研究发现, 在  $275^\circ\text{C}$  下经过 8 道次 ECAP 变形后, AZ61 镁合金中形成了强烈的变形织构, 并提出了织构是影响 ECAP 镁合金力学性能的主要因素。Mukai<sup>[73]</sup>等人通过 ECAP 变形改变 AZ31 合金中 (0001) 基面的分布从而明显提高其室温塑性。研究认为, ECAP 变形可以改变镁合金基面的重排从而控制合金的结构, 使提高合金的延展性成为可能。J A del Valle 等人<sup>[75]</sup>的研究认为在 ECAP 变形过程中镁合金的动态再结晶对其织构的形成也有重要影响。

挤压温度和挤压速率对镁合金 ECAP 变形后的力学性能都有影响, 随着 ECAP 变形速率的增加, 镁合金的抗拉强度和延伸率都增加了; 随着 ECAP 变形温度的降低, 镁合金的抗拉强度增加, 屈服强度增加; 挤压温度升高, 延伸率升高<sup>[76]</sup>。虽然 ECAP 变形后的镁合金室温塑性得到明显的提高, 但是合金强度的提高有限, 特别是一些镁合金经 ECAP 变形后, 屈服强度随着晶粒细化而降低<sup>[56,72-77]</sup>, 这与经典的 Hall - Petch 关系相违背。目前的研究表明, 经 ECAP 变形后织构的形成是影响镁合金室温延伸率的主要因素<sup>[73]</sup>, 但屈服强度随着晶粒细化而降低的现象并没有得到合理的解释。

相对而言, ECAP 技术运用在镁基复合材料上比较少。目前国内仅有报道<sup>[78,79]</sup>等通道转角挤压 SiCp/AZ91 及 SiCp/AZ91D 镁基复合材料的研究。研究结果表明, SiCp/AZ91D 镁基复合材料经 ECAP 变形后, SiCp 颗粒增强相在基体中的分散性得到提高, 综合力学性能也得到明显改善。等通道转角挤压以碳纳米

## 14 超细晶碳纳米管增强镁基复合材料

管作为增强相镁基复合材料的研究目前还未见报道。

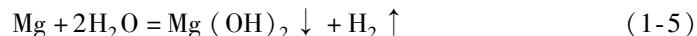
### △ 1.6 镁合金的腐蚀与防护

镁及其合金虽然具有轻质和优异的力学性能，但由于其活泼的化学活性，使镁及其合金零件在大气条件下很容易发生电解腐蚀，在腐蚀介质环境中，被腐蚀的速度更快，所以其使用寿命较短。这严重限制了镁及其合金的广泛应用，腐蚀是镁及镁合金工程应用面临的最主要问题。

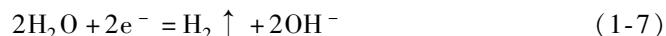
#### 1.6.1 镁的电化学特性

镁的标准电极电位非常低， $E^\ominus = -2.37V$ ，几乎相对于所有金属，镁都是阳极极性的<sup>[80]</sup>。其腐蚀电位因腐蚀介质的不同，一般在 $+0.5 \sim -1.65V$ 之间。在大气环境中，镁的腐蚀电位在 $-1.0 \sim -1.5V$ 之间。镁极易钝化，其钝化性能仅次于铝，但由于镁的氧化膜一般疏松多孔，镁及其合金的抗腐蚀性能较差。镁在水溶液中的腐蚀电位约为 $-1.0V$ ，在各种pH值下，镁几乎都能发生析氢腐蚀。由于镁及其合金的工作环境一般为大气环境和液体介质，所以其常见的腐蚀类型（点腐蚀、电偶腐蚀、缝隙腐蚀、晶间腐蚀和应力腐蚀等）的腐蚀本质主要是薄液膜下或液体介质中的电化学腐蚀。

在酸性或弱碱性介质中，镁发生电化学腐蚀的机理可用下列反应式表示<sup>[81]</sup>：总反应式可以表示为



净反应可以表示为下列分步反应



在pH值为 $8.5 \sim 11.5$ 的介质中，镁与水反应形成保护性的氧化物或氢氧化物钝化层。在pH值小于11.5时，镁表面反应产生的 $\text{Mg(OH)}_2$ 因钝化膜自身的热力学稳定性不高和 $\text{Mg(OH)}_2$ 薄膜大的结构内应力而容易分解和产生裂纹或破坏，暴露出高活性的镁，从而不断地被腐蚀。因此，镁的钝化膜在pH值小于11.5的含水溶液中是不稳定的，腐蚀反应受表面膜的扩散过程所控制。随着腐蚀的进行，金属表面附近由于 $\text{Mg(OH)}_2$ 的形成而使pH值增大，当pH值大于11.5时，若没有外来侵入物的破坏，钝化膜层的裂纹被产生腐蚀产物 $\text{Mg(OH)}_2$ 所封闭，可以机械地隔离腐蚀介质与基体材料表面的接触，阻碍腐蚀反应的继续

发生，因而镁具有很强的抗腐蚀性能<sup>[2]</sup>。

## 1.6.2 镁及镁合金的防腐技术

到目前为止，国内外对镁及其合金开展的防腐技术研究主要有表面处理技术、调整镁合金的化学成分和开发耐腐蚀镁基复合材料等。

### 1.6.2.1 镁及镁合金的表面处理技术

表面处理技术就是在镁及镁合金表面生成一层薄膜保护材料，隔绝镁基体材料与外界环境的直接接触，从而达到提高镁及镁合金抗腐蚀性能的目的。主要有化学转化膜技术<sup>[82,83]</sup>、阳极氧化技术<sup>[84,85]</sup>、电镀技术<sup>[86]</sup>、化学气相沉积<sup>[87]</sup>、物理气相沉积膜<sup>[88]</sup>、表面喷涂<sup>[89]</sup>、微弧氧化处理<sup>[90]</sup>等。但这些表面处理工艺都存在不少缺点，最大的不足之处就是只能暂时提高镁及镁合金零件的抗腐蚀性能，一旦这层表面保护层被破损或磨损，镁基体材料又开始变得不耐腐蚀。另外，化学转化膜和阳极氧化处理技术都要用到有毒的化学元素作为反应剂，而且还会产生有毒的污染副产品。而化学气相沉积、物理气相沉积和表面喷涂等技术生产成本高，可能导致保护膜与基体结合不牢等问题，不适合于大型复杂零件。

### 1.6.2.2 调整镁合金的化学成分

这种技术主要是从镁合金的化学成分设计、冶炼和铸造开始，设计或调整镁合金化学成分，显微组织结构，达到提高镁合金永久性抗腐蚀性能的目的。AZ91 镁铝铸造合金就是这方面成功的例子。在 20 世纪 80 年代，镁合金材料开发取得了长足的进展。研究人员发现 Fe、Ni、Cu 等杂质元素以及 Fe 与 Mn 的比例对镁合金抗腐蚀性能的影响非常大，为此开发了高纯度的新一代压铸镁合金 AZ91D 等<sup>[91]</sup>。高纯度镁合金的抗腐蚀性能提高了近 100 倍，在不经过保护的状态下就能满足大部分汽车应用的要求。这一技术上的突破对后期压铸镁合金的发展至关重要，也是目前镁合金能够得到应用的重要原因。余琨等人<sup>[92]</sup>的研究也表明，在镁合金中加入适量的稀土元素 Ce 和 Nd 可提高镁合金的抗腐蚀性能。

### 1.6.2.3 耐腐蚀镁基复合材料的开发

镁基复合材料的研究与应用主要集中于提高镁合金的硬度、强度和高温蠕变性能。在复合材料增强相的选择研究方面，主要涉及微米尺寸级颗粒和纤维增强。但是，由于微米级的颗粒断裂与界面失效等原因，复合材料的延伸率会明显下降。同时，由于工作环境的电解作用，这些微米级的颗粒或纤维都会降低镁基复合材料的抗腐蚀性能。因此，对于镁合金来说，这些复合材料零件在使用前都需要作特殊处理，减缓电解腐蚀速度后才能使用。

随着纳米技术在 20 世纪 90 年代兴起，复合材料技术研究人员为了解决以上

## 16 超细晶碳纳米管增强镁基复合材料

镁基复合材料存在的不足，逐渐把研究重点放在了纳米复合材料增强相的研究上。进入到这方面研究的增强相主要有纳米 SiC 颗粒、纳米  $Al_2O_3$  颗粒、纳米  $SiO_2$  纤维和碳纳米管等。这些研究结果都表明，当增强相为纳米尺寸时，在获得硬度和高温蠕变性能提高的同时，复合材料的韧性下降不多，有的还有所提高。在纳米增强复合材料的制备工艺研究方面，存在的主要问题是纳米增强材料的分散困难，目前普遍认为采用粉末冶金法能够较好地解决纳米尺寸增强相在金属基体中的分散，但由于其制造成本高，不易制成大尺寸及形状复杂的零件，仅适合实验研究，难以得到工业化推广。目前已有研究表明，在镁基体中由于碳纳米管的加入，可以提高其抗腐蚀性能<sup>[93,94]</sup>。这为开辟研究镁及其合金的防腐蚀技术提供了一条新的思路。

### △ 1.7 本书研究内容和研究意义

#### 1.7.1 本书研究内容

本次研究首先采用碳纳米管孕育块铸造法制备了碳纳米管增强 AZ31 镁基复合材料，然后进行了等径角挤压变形实验，并对不同状态复合材料的抗腐蚀行为进行研究。为碳纳米管增强镁基复合材料的进一步研究和实际应用提供可靠的理论依据。本书主要研究如下内容：

- 1) 碳纳米管孕育块的制备工艺研究。
- 2) 碳纳米管孕育块铸造法制备碳纳米管增强 AZ31 镁基复合材料的工艺研究。
- 3) 铸态条件下，碳纳米管的加入量对镁基复合材料影响的研究，包括显微组织和室温力学性能的影响。
- 4) 铸态条件下，碳纳米管的加入量对镁基复合材料抗腐蚀性能的影响，包括腐蚀后的宏观和微观形貌、失重腐蚀速率、极化自腐蚀电位和极化腐蚀电流密度。
- 5) 在 ECAP 变形过程中，不同的变形模角、挤压变形温度、挤压变形道次对碳纳米管增强 AZ31 复合材料微观结构（包括对镁合金和碳纳米管增强镁基复合材料的晶粒度以及复合材料中碳纳米管增强相分散程度）的影响。
- 6) ECAP 变形工艺对碳纳米管增强 AZ31 镁基复合材料的室温力学性能的影响，增强体在 ECAP 变形过程中对材料室温性能产生的影响。
- 7) 在 ECAP 挤压变形过程中，碳纳米管增强 AZ31 镁基复合材料的组织形成机理，组织的演变及对力学性能的影响研究。

- 8) ECAP 变形工艺对碳纳米管增强 AZ31 镁基复合材料的抗腐蚀性能的影响、包括腐蚀后的宏观和微观形貌、失重腐蚀速率、极化自腐蚀电位和极化腐蚀电流密度。
- 9) 碳纳米管增强 AZ31 镁基复合材料的抗腐蚀机理研究。

### 1.7.2 超细晶碳纳米管增强镁基复合材料的研究意义

镁基复合材料密度小，比强度、比模量和比刚度高，而且具有良好的尺寸稳定性，正成为高新技术领域中最有潜力的结构材料，具有非常好的应用前景。可以说，镁基复合材料是继铝基复合材料之后的又一具有竞争力的轻金属基复合材料。

碳纳米管是一种新型碳材料，理论计算和实验研究结果表明，碳纳米管具有极高的强度、韧性和弹性模量。同时，碳纳米管的石墨烯片卷曲中空管结构使其具有很低的密度，而且又具有极高的强度和良好的韧性。这些特性为制备高性能的复合材料提供了新的方向。

碳纳米管增强镁基复合材料目前遇到的几个主要问题就是：制备过程中如何提高镁基体中碳纳米管的分散程度；如何提高碳纳米管增强镁基复合材料的综合力学性能，特别是塑性性能；如何提高镁基复合材料的永久性抗腐蚀性能。针对这三个阻碍着镁基复合材料得以广泛工业化应用的主要因素，本书首创采用碳纳米管孕育块铸造法来制备碳纳米管增强镁基复合材料，然后利用 ECAP 挤压变形工艺来细化镁合金基体晶粒组织以获得超细晶粒组织，提高复合材料的室温强韧性，并对碳纳米管增强镁基复合材料进行了耐腐蚀机理分析研究。这些研究将对促进迅速发展轻结构的新型材料——镁基复合材料的广泛工业化应用具有重大意义。

# 2 章

## 实验材料及实验方法

### △ 2.1 实验材料

本书实验过程中所需要的实验材料主要包括制备复合材料的基体原材料、增强材料以及用作制备碳纳米管孕育块的铝粉、锌粉、硬脂酸 ( $C_{18}H_{36}O_2$ ) 和熔剂 RJ-2、精炼剂六氯乙烷 ( $C_2Cl_6$ )、石墨、机油混合物 (ECAP 变形润滑剂) 等辅助材料。

#### 2.1.1 基体原材料

基体材料选用 Mg - Al - Zn 系列镁合金，牌号为 AZ31，化学成分见表 2.1<sup>[2]</sup>。实验按表 2.1 配制。原材料分别为镁锭、铝粉 (化学纯)、锌粉 (化学纯)、锰锭，其纯度见表 2.2，其中锰熔制成 Al - 10wt% Mn 中间合金。

表 2.1 AZ31 合金的化学成分 (质量分数, %)

Al	Zn	Mn	Mg	杂质总量
3.0	1.0	0.2	Bal.	0.50max

表 2.2 原材料的纯度 (质量分数, %)

原材料	镁锭	铝粉	锌粉	锰锭
纯度 (%)	99.5	99.99	99.96	96.7

#### 2.1.2 增强材料

增强材料选用 CVD 法制备的多壁碳纳米管 (Multi - Walled Carbon Nonono-

tubes, MWCNTs), 由南昌大学太阳纳米有限公司提供。实验用的碳纳米管经过纯化和表面化学包覆镍两道工艺处理。

### 2.1.2.1 MWCNTs 纯化处理工艺

首先, 将工业生产的碳纳米管倒入浓度为 2mol/L 的 NaOH 溶液中煮沸处理 2h 后, 冷却至室温; 经过滤后, 用去离子水清洗 6 次, 烘干; 再倒入 18wt% 盐酸溶液中浸泡 24h 提纯, 再经过滤, 烘干至恒重。经纯化工艺处理后的碳纳米管透射电镜照片如图 2.1 所示: 管壁表面清洁, 直径为 10~30nm, 长度为 1~10μm, 纯度≥90%。

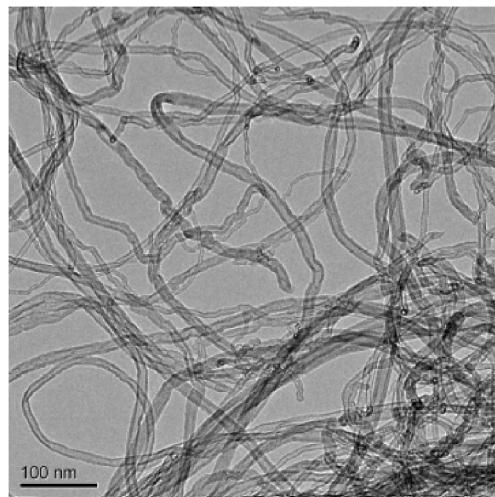


图 2.1 纯化后的多壁碳纳米管透射电镜照片

### 2.1.2.2 MWCNTs 表面化学包覆镍处理工艺

首先, 称取一定量硝酸镍溶解于去离子水中配制硝酸镍溶液, 将纯化处理后的碳纳米管倒入到碳酸铵水溶液中搅拌均匀, 使水溶液充分润湿碳纳米管; 然后, 把硝酸镍溶液缓缓倒入碳酸铵/碳纳米管水溶液中搅拌至溶胶状; 经老化处理 24h 后过滤反应产物, 在 150℃ 烘干, 此时碳酸镍附着在碳纳米管上; 在反应室中加热到 600℃, 通氢气还原约 1h; 最后经超声速气流分散还原处理后获得碳纳米管/Ni 复合物。

经上述表面化学包覆镍工艺处理后, 碳纳米管的透射电镜照片如图 2.2 所示。从图中可以看到, 碳纳米管表面包覆着一层毛茸茸的物质, 实为包覆着的金属镍层。进行表面化学包覆镍处理的原因是为了相对增加碳纳米管的密度和改善碳纳米管表面与镁基体的润湿性, 使其在熔炼过程中能更好地分散在镁熔体中, 并与镁基体界面结合得更紧密。

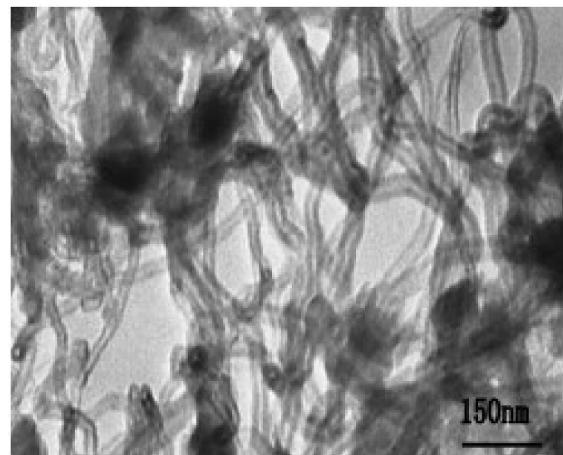


图 2.2 包覆镍碳纳米管的透射电镜照片

## △ 2.2 实验方案

实验方案的具体流程如图 2.3 所示。

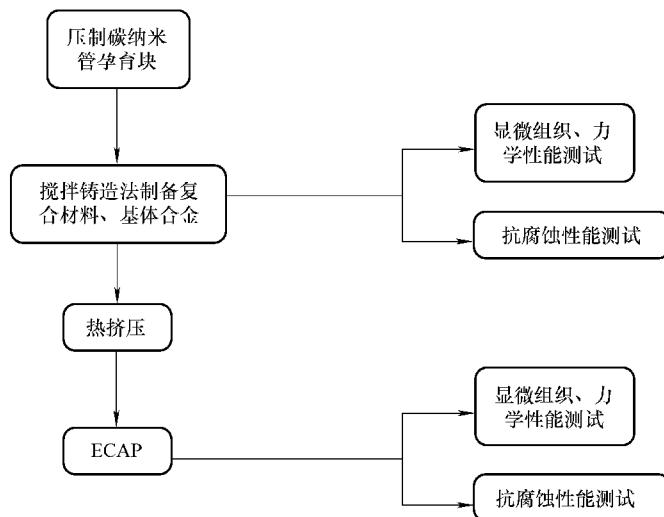


图 2.3 实验方案的具体流程

首先制备碳纳米管孕育块，再采用碳纳米管孕育块铸造法制备碳纳米管增强 AZ31 镁基复合材料，然后对 AZ31 镁合金和不同碳纳米管含量的 MWCNTs 增强

镁基复合材料进行 ECAP 变形实验。应用先进的深度塑性变形工艺——等径角挤压 (ECAP) 来细化 MWCNTs 增强镁基复合材料的基体晶粒组织, 优化复合材料性能。并对铸态和经 ECAP 变形不同道次后的 MWCNTs 增强镁基复合材料进行室温力学性能测试、金相组织观察分析、静态浸渍实验和电化学腐蚀实验, 测试其抗腐蚀性能。

## △ 2.3 实验方法

### 2.3.1 碳纳米管孕育块的制备

首先将铝粉、锌粉、碳纳米管按质量比为  $3:1:x$  ( $x=0.5, 1.0, 1.5$ ) 的比例配制好, 在各配比中加入经无水乙醇溶解后的硬脂酸 ( $C_{18}H_{36}O_2$ ) 为粘合剂 (硬脂酸的含量在 5wt% ~ 8wt%), 然后将各种配比的粉末混合后在低速球磨机 (100r/min) 中球磨分散处理一定时间  $t$  ( $t=0.5h, 1h, 8h, 16h$ ) 后取出。用 50 目不锈钢网筛过筛后在模具内腔温度为 76°C 的环境下热压成形, 制成不同配比的碳纳米管孕育块备用。

### 2.3.2 碳纳米管增强镁基复合材料的制备

熔炼在氩气保护下进行。首先将碳素钢坩埚预热到 300°C 左右, 然后放入镁锭、Al-10wt% Mn 中间合金和差额的纯铝, 温度设定在 700°C, 待其熔化后除渣。利用钟罩法把事先压制好的碳纳米管孕育块压入镁液中, 并缓慢移动搅拌至孕育块完全熔解。加入 0.5wt% ~ 1.5wt% 的 RJ-2 熔剂覆盖保护镁液。待炉料全部熔清后加入 0.5wt% ~ 0.8wt% 的六氯乙烷 ( $C_2Cl_6$ ) 对熔体进行精炼处理, 随后再均匀撒上一层 RJ-2 熔剂, 调整熔体温度使其降低至略高于 AZ31 镁合金的液相线温度 (635 ~ 640°C), 然后采用重力铸造法和真空吸铸法分别制得  $\phi 42mm \times 120mm$  的棒料和  $\phi 20mm$  的铸态试样。

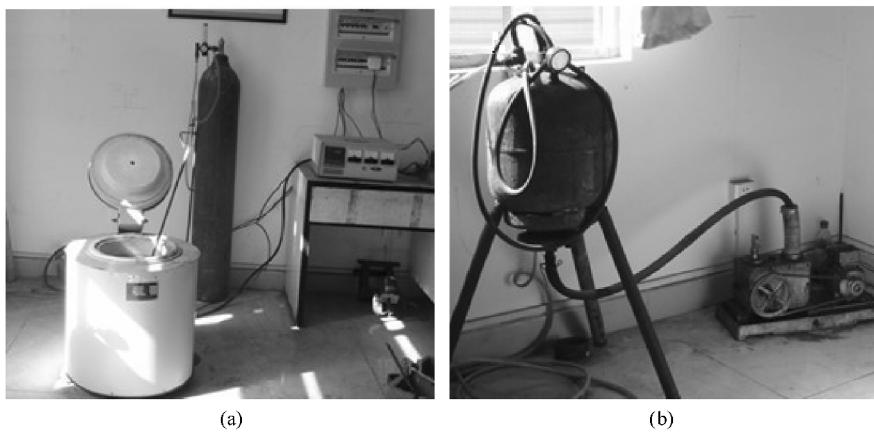
### 2.3.3 热挤压实验

将采用重力铸造法制备的 AZ31 镁合金和不同碳纳米管含量的 MWCNTs 增强镁基复合材料试样铸锭经机加工尺寸为  $\phi 38.5mm \times 110mm$ , 预热到 400°C 保温 1h 后进行热挤压。热挤压加工在 YC32-200T 四柱液压机上进行, 如图 2.5 所示。模筒温度为 300°C, 挤压比为 4:1, 经挤压后得到截面直径尺寸为  $\phi 20mm$  的挤压态试样。

### 2.3.4 ECAP 变形

#### 2.3.4.1 ECAP 变形基本原理

等径角挤压 (ECAP) 变形加工就是作用一定压力到坯料, 使其通过两个轴



(a)

(b)

图 2.4 熔炼设备

(a) 熔炼炉 (b) 真空吸铸

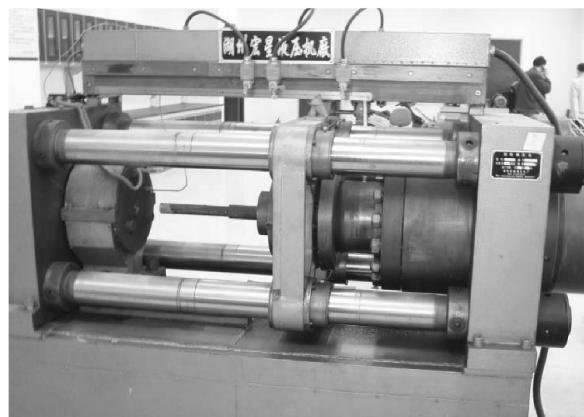


图 2.5 YC32-200T 四柱液压机

线相交，而且截面尺寸相等的圆形或矩形通道（本实验中采用直径为  $\phi 18\text{mm}$  的圆形通道）后被挤出。其基本原理如图 2.6 所示。由于通道转角的作用，在变形过程中材料在模具转角处发生纯剪切变形，使材料产生很大的剪切应变，从而导致材料位错的重排，使晶粒得到细化。

#### 2.3.4.2 ECAP 变形模具

本实验采用自行设计加工的 ECAP 变形模具，模具装配图样如图 2.7 所示。模具材料为 CrWMn 钢，经热处理后硬度达到 55HRC。模具结构主要由压杆、上模套、下模套及模芯组成。模芯由左、右两半组成，模芯转角分别做成  $90^\circ$  和

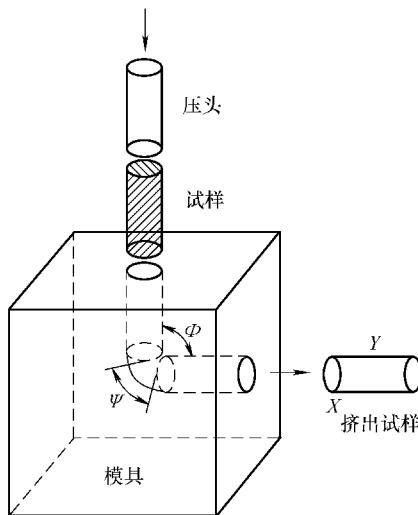


图 2.6 等径角挤压 (ECAP) 基本原理示意图

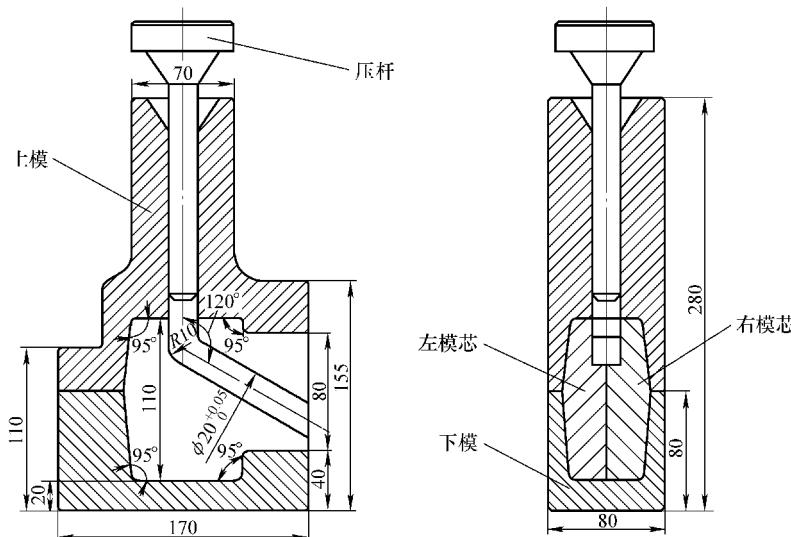


图 2.7 ECAP 变形模具装配图

120°两种。模具两通道为圆形通道，直径尺寸均为  $\phi 18\text{mm}$ 。ECAP 变形模具有实物如图 2-8 所示。

由于镁合金是密排六方晶体结构，在室温时只有三个滑移系，难以进行塑性变形，所以实验中的 ECAP 变形模具需要加热到一定温度后才能顺利地进行碳纳米管增强镁基复合材料的 ECAP 变形。模具加热采用自制的由加执控温装置，如

## 24 超细晶碳纳米管增强镁基复合材料



图 2.8 ECAP 变形模具实物

图 2.9 所示。加热圈是套在模具外面进行加热，功率为 4kW，采用可控硅控温。



图 2.9 ECAP 模具加热装置

### 2.3.4.3 ECAP 变形工艺

在 ECAP 变形过程中，影响材料组织和性能的工艺参数很多，主要有模具两通道间的夹角（模角）、挤压变形路径、挤压变形温度和挤压变形道次等。此外，ECAP 变形前材料的微观结构对变形后材料的微观组织和力学性能也有重要影响。实验中，首先将经热挤压后的试样的机加工尺寸为  $\phi 17.5\text{mm} \times 110\text{mm}$  作为等径角挤压坯料。

模具两通道间的夹角大小是影响 ECAP 变形效果的重要因素，包括内切角  $\Phi$  和外切角  $\Psi$ 。Segal<sup>[52]</sup>最早给出了在不考虑摩擦条件下的总应变计算公式

$$\varepsilon_N = \frac{2N}{\sqrt{3}} \cot \frac{\Phi}{2} \quad (2-1)$$

式中,  $N$  为变形道次。式 (2-1) 中没有考虑模具外角  $\Psi$  的影响, Iwahashi<sup>[95]</sup> 等人的理论则考虑了模具外角  $\Psi$  对总应变的影响, 提出了修正后的总应变计算公式

$$\varepsilon_N = N \frac{2\cot(\Phi/2 + \Psi/2) + \Psi \csc(\Phi/2 + \Psi/2)}{\sqrt{3}} \quad (2-2)$$

式中,  $\varepsilon_N$  为试样 ECAP 变形  $N$  道次后的当量应变,  $\Phi$  为内切角,  $\Psi$  为外切角。当模具外角  $\Psi=0$  时, 方程式 (2-2) 等价于方程式 (2-1)。实验中采用了两种不同模角的模具: 内切角  $\Phi_1=90^\circ$ , 外切角  $\Psi_1=30^\circ$ ; 内切角  $\Phi_2=120^\circ$ , 外切角  $\Psi_2=60^\circ$ 。挤压试样通过模具多次所累积的当量应变由式 (2-2) 计算。故试样每 ECAP 变形 1 道次, 变形的等效应变量分别为 1.016 和 0.605。有研究发现, 当内切角  $\Phi$  为  $90^\circ$  时, 具有最好的剪切效果, 最容易获得大角度晶界的等轴晶<sup>[96]</sup>。

在 ECAP 变形过程中, 每次重复挤压变形道次之间试样所旋转的方式称为挤压变形路径。由于路径  $B_C$  每道剪切面互相垂直, 可获得纤维状组织, 在不产生死区的条件下,  $B_C$  路径优先获得大角度晶界, 试样具有最佳的显微结构<sup>[97]</sup>。故在实验中采取  $B_C$  路径进行, 即每道次重复挤压变形时试样按同一方向转动  $90^\circ$ 。

实验中, 在  $230^\circ\text{C}$  经 ECAP 变形 1 道次后 MWCNTs 增强镁基复合材料的表面光滑, 没有裂缝, 如图 2.10 所示。在 ECAP 变形之前先要用砂纸将坯料打磨光亮, 之后再用酒精清洗; 并将试样加热到  $230^\circ\text{C}$  后保温 1h, 使试样受热均匀。模具预热温度为  $230^\circ\text{C}$ 。实验时, 采用石墨/机油混合物作为润滑剂, 挤压速度为  $30\text{mm/min}$ 。



图 2.10 ECAP 变形 1 道次后的 MWCNTs 增强镁基复合材料试样

采用  $B_C$  挤压路径方式, 挤压变形 4 道次后正好完成一个周期。因此, 在本研究中挤压变形道次为 1 ~ 4 道次。具体实验工艺参数见表 2.3 和表 2.4。

## 26 超细晶碳纳米管增强镁基复合材料

表 2.3 ECAP 变形道次对应的当量应变

ECAP 变形道次 $P$	1 道次	2 道次	3 道次	4 道次
90° 模角当量应变	1.016	2.032	3.048	4.064
120° 模角当量应变	0.605	1.21	1.815	2.42

表 2.4 ECAP 挤压变形工艺参数

试样	AZ31 合金	1.0 wt% MWCNTs		1.5 wt% MWCNTs
		复合材料		复合材料
模角	90°		120°	90°
挤压道次数	1	1	1~4	1
变形温度	230°C	室温	150°C	230°C
挤压路径	$B_C$			
挤压速率	30 mm/min			

## △ 2.4 力学性能测试

### 2.4.1 拉伸试验

室温拉伸试验在 CSS - 44200 型电子万能材料试验机上进行，拉伸速率为 2mm/min。铸态拉伸试样为真空吸铸试样，挤压态拉伸试样的拉伸轴线与挤压方向平行，ECAP 变形后材料拉伸试样的拉伸轴线与 X 面垂直，同时平行于 Y 面（图 2.6）。试样的具体尺寸如图 2.11 所示，经机加工后拉伸试样实物如图 2.12 所示。

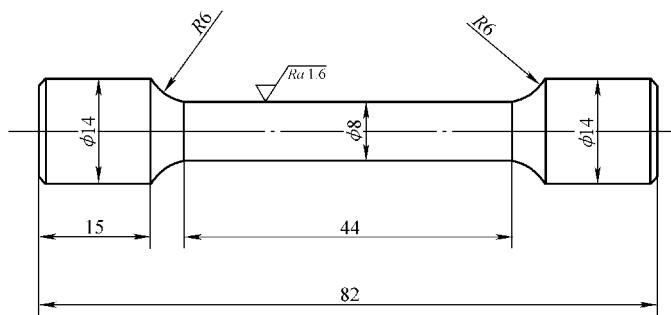


图 2.11 拉伸试样图样

### 2.4.2 显微硬度测试

显微硬度测试在 HXS - 1000AK 型显微硬度计上进行：载荷 50g，加载时间



图 2.12 拉伸试样实物

10s, 测试时试样表面经机械研磨抛光之后进行, 每个试样测试 7 个值, 去掉一个最高值和一个最低值, 其余 5 个取算术平均值。

## △ 2.5 样品表征

### 2.5.1 显微组织观察

在制取 ECAP 变形后的试样微观组织观察样品时, 为了避免变形死区的影响, 在 ECAP 变形后试样的中部区域制取横截面 (X 面) 和纵截面 (Y 面) 金相试样。对所切取的试样镶嵌后在不同型号的金相砂纸上进行粗磨、细磨, 然后进行机械抛光, 再用适合于对应材料的浸蚀剂进行侵蚀, 各种状态材料的微观浸蚀剂见表 2.5。然后, 在 XTJ - 05 型光学金相显微镜下进行金相显微组织观测, 并选择合适的参数拍照。

表 2.5 显微组织观测时采用的浸蚀剂

试样	浸蚀剂
AZ31 合金	1% HNO <sub>3</sub> + 24% C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> + 75% H <sub>2</sub> O
MWCNTs 增强镁基复合材料	4g 苦味酸 + 10mL C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> + 70mL 乙醇 + 10mL H <sub>2</sub> O

### 2.5.2 X 射线衍射分析

采用英国 Bede 公司生产的多功能 X 射线衍射仪对铸态材料试样进行 X 射线衍射物相分析 (X - ray diffraction, XRD), 试验条件: Cu Ka 线, 电压为 40kV, 电流为 40mA, 扫描速度为 6°/min。

### 2.5.3 极图测试

极图测试是在清华大学测试中心 Rigaku 公司生产的 R - AXIS SPIDER 单晶 X 射线衍射仪上进行。测量挤压态和经 ECAP 变形不同道次后碳纳米管增强镁基

## 28 超细晶碳纳米管增强镁基复合材料

复合材料试样的 $\{0002\}$ 和 $\{10\bar{1}0\}$ 两个晶面的不完整极图。

极图测试试样按平行于挤压方向( $Y$ 方向)切取,经表面打磨、抛光,确定观察面和挤压方向。根据极图投影原理,对所测得的极图跟标准投影图对比,分析复合材料中的织构分布情况。

### 2.5.4 扫描电子显微镜分析

扫描电子显微镜测试(Scanning Electron Microscope, SEM)在南昌大学高等研究院美国FEI公司生产的Quanta 200型的扫描电子显微镜上进行。利用SEM可以观察和分析材料的表面形貌和拉伸断口形貌。

### 2.5.5 原子力显微镜分析

采用上海卓伦微纳米设备有限公司的MicroNano D3000型原子力显微镜(A-  
tomic Force Microscope, AFM)对经抛光后的碳纳米管增强镁基复合材料表面进行测试。扫描模式为原子力轻敲模式。

## △ 2.6 腐蚀性能测试

### 2.6.1 3.5wt% NaCl溶液浸渍实验

腐蚀试样经A02、A04、A06三种金相砂纸表面磨制、抛光后,用游标卡尺测量高度、直径,计算试样的表面积,如图2.14所示。再进行前处理(除油、脱水、干燥)后在德国赛多利斯的BS224S电子天平上称重( $d=0.1\text{mg}$ ),然后每个试样单独放入装有50mL浓度为3.5wt% NaCl去离子水溶液( $\text{pH}=7$ )中进行浸渍实验,浸渍实验如图2.13所示,恒温 $25^\circ\text{C} \pm 0.15^\circ\text{C}$ ,24h后取出。用机械法清除腐蚀产物,经过清洗、干燥至恒重,计算出腐蚀前后的重量变化,计算腐蚀速率。在浸泡过程中利用数字式PHS-3C精密酸度计(精度 $\pm 0.01\text{pH}$ ,上海雷磁)测量腐蚀介质的pH变化值。



图2.13 浸渍实验试样

### 2.6.2 极化曲线测试

极化曲线测试在室温下进行，采用荷兰 Eco Chemie 公司的电化学测试系统 Autolab PGSTAT30，采用传统的三电极体系，辅助电极为铂片，参比电极均采用饱和甘汞电极 (SCE)，通过盐桥与工作电极连接。试样经去离子水清洗并吹干后依次用酒精、丙酮擦拭，然后放入干燥器中备用。电解质溶液采用 3.5wt% NaCl 溶液，由分析纯的 NaCl 和二次蒸馏水配制。溶液体积与试样暴露面积之比固定为  $50\text{mL}/\text{cm}^2$ 。待试样在 NaCl 溶液中电位稳定 (约 15min) 后进行极化曲线的测试，电位范围为  $E_{\text{oep}} - 0.25\text{V} \sim E_{\text{oep}} + 1.25\text{V}$ ，扫描速度为  $1\text{mV/s}$ 。

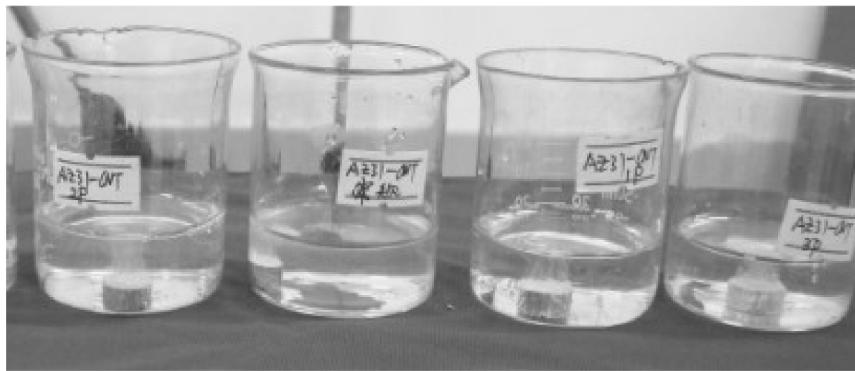


图 2.14 浸渍实验

---

---

---

---

# 3

## 第 3 章

---

# 碳纳米管增强镁基复合材料的制备工艺及增强机理

## △ 3.1 引言

由于镁的化学活性很高，容易与许多元素发生化学反应。因此，在制备镁基复合材料时，增强相的正确选取显得极为重要。陈煜等人<sup>[15]</sup>在制备碳纤维增强镁基复合材料的过程中，发现纯镁与碳不发生反应。Zhou 和张修庆等人<sup>[98,99]</sup>的研究发现碳纳米管（Carbon Nonotubes, CNTs）比碳纤维更稳定，而且碳纳米管具有更高的综合力学性能，因而碳纳米管可能成为镁基复合材料一种理想的纳米纤维增强材料。但由于碳纳米管的表面能高、密度小，导致其在与镁基体复合过程中极易形成团聚，不易复合，从而影响复合材料的性能，起不到良好的增强效果。

目前，碳纳米管增强镁基复合材料的制备工艺方法主要是粉末冶金法和搅拌铸造法。粉末冶金法的优点在于复合材料的制备过程中镁基体不必经过全熔的高温状态，因而能够避免铸造法带来的强烈氧化现象，镁基体与碳纳米管增强相界面处发生过量反应等问题。而且粉末冶金法可以任意改变增强相与基体的配比，制得高体积分数的碳纳米管增强镁基复合材料，并且碳纳米管在镁基体内分布均匀。但是粉末冶金工艺设备复杂，成本较高，不易制备形状复杂的零件，而且在生产过程中存在粉末燃烧、爆炸等危险，不易大规模工业化生产。搅拌铸造法是通过机械搅拌或电磁搅拌等方法，使碳纳米管充分弥散分布到金属或合金熔体中，最后浇铸或压铸成形的工艺方法。搅拌铸造法设备简单，生产率高，但铸造

气孔较多，碳纳米管分布不均匀，容易形成团聚。

本章首先采用第2章中介绍的实验材料、实验设备和实验方法，先根据碳纳米管含量的不同和球磨分散处理时间的不同的要求制备了碳纳米管孕育块，然后在熔炼时利用钟罩把碳纳米管孕育块压浸入镁熔体中搅拌制备碳纳米管增强AZ31镁基复合材料。研究了碳纳米管孕育块的制备工艺以及碳纳米管孕育块铸造法制备碳纳米管增强镁基复合材料的工艺特点。并利用扫描电子显微镜(SEM)观察分析了碳纳米管在孕育块及复合材料中的分散效果。建立了碳纳米管增强复合材料的数学模型，对碳纳米管增强镁基合金的原理进行了分析，为碳纳米管增强镁基复合材料的制备提供一定的理论指导。

### △ 3.2 碳纳米管孕育块制备工艺研究

首先将Al粉、Zn粉、碳纳米管按质量比为 $3:1:x$  ( $x = 0, 0.5, 1.0, 1.5$ ) 的比例配好，并在各配比中加入少量经无水乙醇溶解后的硬脂酸( $C_{18}H_{36}O_2$ )作为粘结剂(硬脂酸的含量在 $5 \sim 8\text{wt\%}$ )，然后将各配比好的Al粉、Zn粉、碳纳米管混合后在球磨机内低速( $100\text{r/min}$ )分别分散球磨处理一定时间( $t = 0.5\text{h}, 1\text{h}, 8\text{h}, 16\text{h}$ )后取出，用50目不锈钢网筛过筛后在内腔温度预热到 $76^\circ\text{C}$ 的模具中压制而成，从而制成不同碳纳米管含量的孕育块，如图3.1所示。碳纳米管孕育块的制备工艺与对应试样编号见表3.1。

由于Al和Zn的密度均大于Mg，采用Al粉、Zn粉混合碳纳米管制备孕育块，相比单一只用碳纳米管制备孕育块，相当于增加了碳纳米管孕育块的密度，使其在熔炼过程中不容易上浮团聚，能更好地分散浸入到镁熔体中，达到较好的浸润效果。另外，碳纳米管经过与Al粉、Zn粉在低速球磨机中分散处理一定时间后，在孕育块中就已经减少了大量碳纳米管的团聚，在熔炼过程中就能获得更好的分散效果。



图3.1 碳纳米管孕育块

表 3.1 碳纳米管孕育块的制备工艺与对应试样编号

试样	$t = 0.5\text{h}$	$t = 1\text{h}$	$t = 8\text{h}$	$t = 16\text{h}$
$x = 0.5$	—	—	—	0.5/16h
$x = 1.0$	1.0/0.5h	1.0/1h	1.0/8h	1.0/16h
$x = 1.5$	—	—	—	1.5/16h

### 3.2.1 分散球磨处理时间对碳纳米管在孕育块中分散性的影响

由于在球磨机中的分散处理是在大气环境中进行,为了避免 Al、Zn 等粉末在球磨分散处理过程中因为温度升高发生的氧化反应以及高速球磨对碳纳米管造成的组织结构损伤,故而采取低速长时间的球磨分散处理方式。

图 3.2 所示为当碳纳米管含量比  $x = 1.0$  时球磨分散处理 0.5h 后碳纳米管孕育块表面的扫描电子显微镜照片。

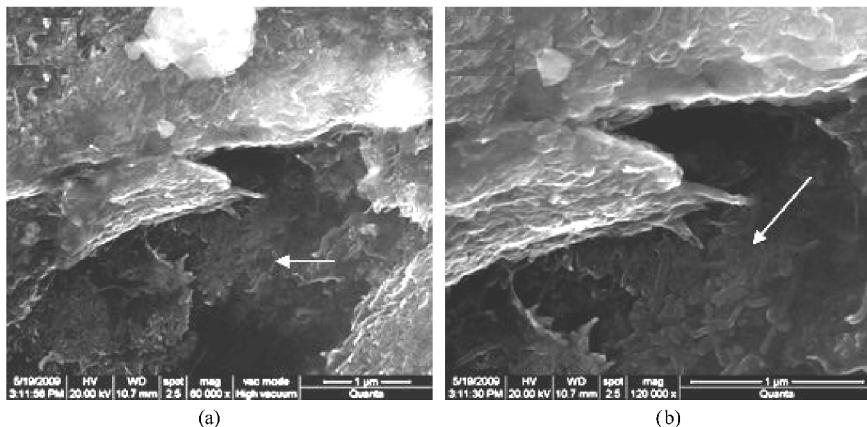


图 3.2 分散球磨处理 0.5h 碳纳米管含量比  $x = 1.0$  孕育块表面 SEM 照片

(a) 放大 60 000 倍 (b) 放大 120 000 倍

图 3.2a 的放大倍数为  $\times 60\,000$ , 在图右下部可以发现碳纳米管处于明显的团聚状态, 分散效果并不理想。对图 3.2a 中的白色箭头所指碳纳米管团聚部位进行放大后如图 3.2b 所示 ( $\times 120\,000$ ), 从图中可以清楚地看到孕育块中的碳纳米管相互缠结、团聚在一起 (白色箭头所指), 没有得到有效的分散。

图 3.3 所示为当碳纳米管含量比  $x = 1.0$  时不同球磨分散处理时间对碳纳米管在孕育块中分散性影响的扫描电镜照片 ( $\times 60\,000$ )。

从图 3.3a ~ 图 3.3d 可以看出, 在固定低速球磨时, 随着球磨分散处理时间  $t$  的增加, 碳纳米管在孕育块中的团聚现象逐渐减少, 分散程度逐渐得到改善。图 3.3a 所示为球磨分散处理 0.5h 孕育块试样 SEM 照片, 从中可明显看到碳纳

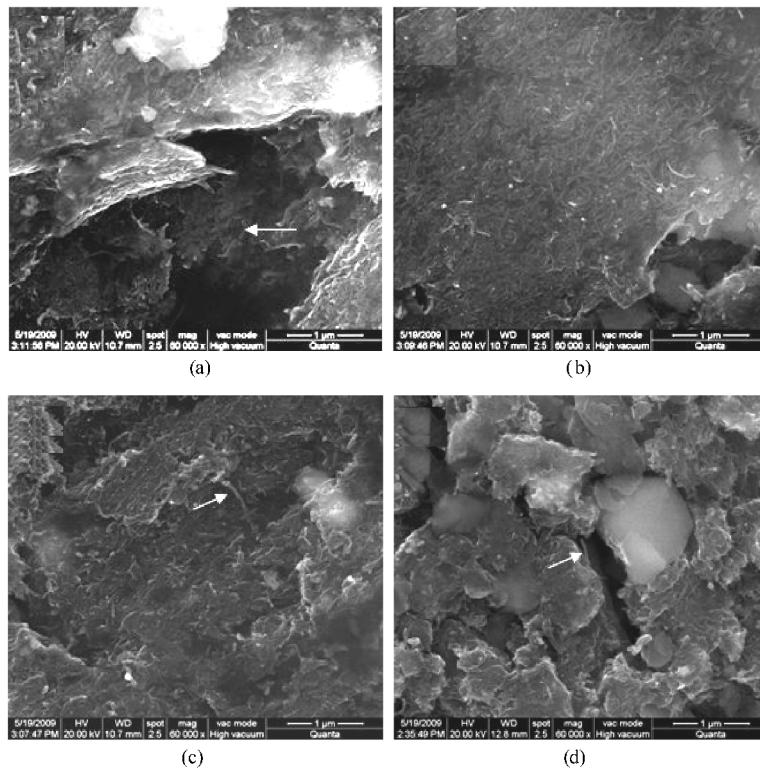


图 3.3 分散球磨处理时间对碳纳米管在孕育块中分散性的影响

(a)  $t = 0.5\text{h}$  (b)  $t = 1\text{h}$  (c)  $t = 8\text{h}$  (d)  $t = 16\text{h}$ 

米管的团聚现象，如白色箭头所示。当分散球磨处理时间为 1h 时，团聚现象减少，在照片中可清晰地看到碳纳米管在各个区域都有所分布，如图 3.3b 所示；此后球磨分散处理到 8h 和 16h 时，碳纳米管团聚现象进一步减少，分散程度更加均匀，如图 3.3c、d 所示。

在图 3.3c 中可清晰地看到碳纳米管搭接在孕育块的空隙之间（白色箭头所指），在图 3.3d 中也可看到单根碳纳米管嵌入到孕育块的铝颗粒间隙中（白色箭头所指），这与已有报道<sup>[100]</sup>在铝粉和碳纳米管球磨过程中，碳纳米管能很好地嵌入铝粉中一致。由此可知，在长时间的球磨分散处理到后续的压制孕育块的过程中，碳纳米管并没有与 Al 粉、Zn 粉发生反应和损耗。压制成孕育块后，碳纳米管与 Al、Zn 等粉末界面结合紧密，而且分散均匀。

以上实验结果表明，采取低速长时间的球磨分散处理工艺能够使碳纳米管在球磨分散处理过程中避免损伤，较好地与 Al 粉、Zn 粉混合分散均匀，从而可以制得分散性较好的碳纳米管孕育块。以期达到熔炼后碳纳米管在镁合金基体中的

### 34 超细晶碳纳米管增强镁基复合材料

均匀分布，减少团聚，较好地改善镁合金基体的组织及提高其力学性能的目的。

#### 3.2.2 孕育块中碳纳米管加入量对其分散性的影响

在按比例配置碳纳米管的加入量过程中，找到一个比较合适的加入量，对于增强基体性能是一个重要的指标。为此，实验中研究了  $x = 0.5$ ,  $x = 1.0$ ,  $x = 1.5$  三种不同配比的碳纳米管加入量，经过球磨分散处理 16h 后压制成碳纳米管孕育块。

图 3.4 所示为不同碳纳米管加入量的碳纳米管孕育块表面 SEM 照片。图 3.4a 中，碳纳米管得到了较为良好的分散效果，基本没有出现太明显的团聚；到图 3.4b 中，已经可以看到少量团聚（白色箭头所指）；到图 3.4c，团聚已经较为明显（白色箭头所指）。由以上分析可知，由于碳纳米管极易团聚的特点，在同样的球磨分散处理条件（球磨速度及时间一样）下，孕育块中碳纳米管含量越高，其团聚的可能性越大，对其分散也就越困难。

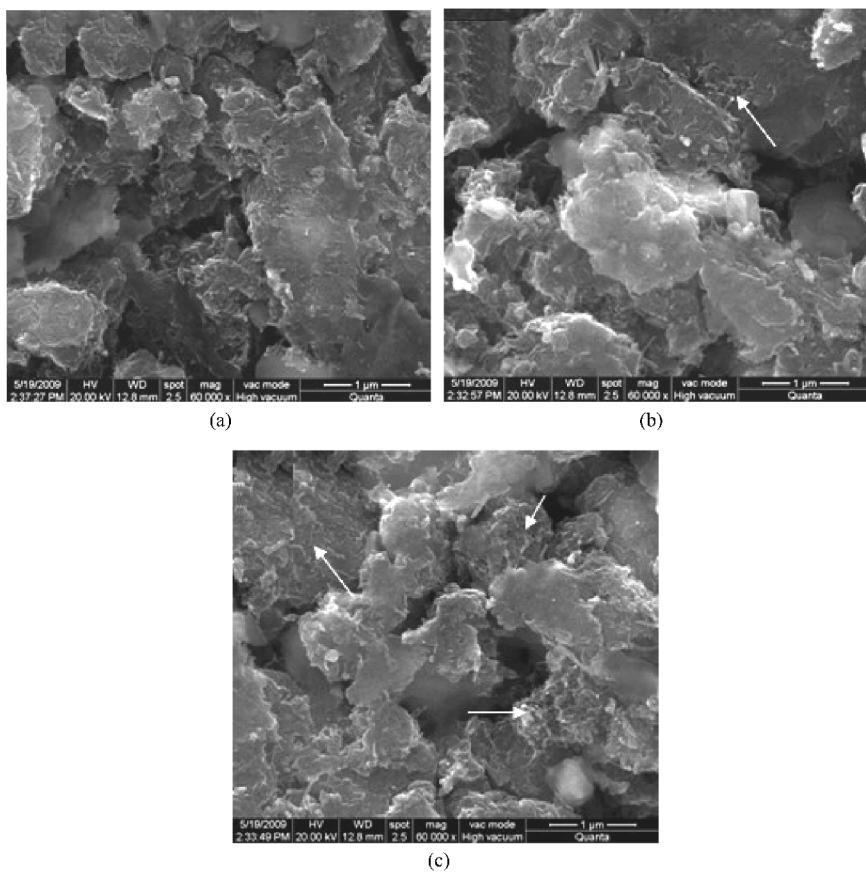


图 3.4 不同碳纳米管加入量的碳纳米管孕育块表面 SEM 照片

(a)  $x = 0.5$  (b)  $x = 1$  (c)  $x = 1.5$

### △ 3.3 碳纳米管增强镁基复合材料制备工艺研究

#### 3.3.1 碳纳米管增强镁基复合材料中碳纳米管的分散性

通过上述方法，制备了分散球磨处理时间  $t = 16\text{h}$ ，碳纳米管含量  $x = 1.0$  的碳纳米管孕育块，并采用碳纳米管孕育块铸造法制备了碳纳米管增强镁基复合材料，其表面抛光后的 SEM 照片如图 3.5 所示。

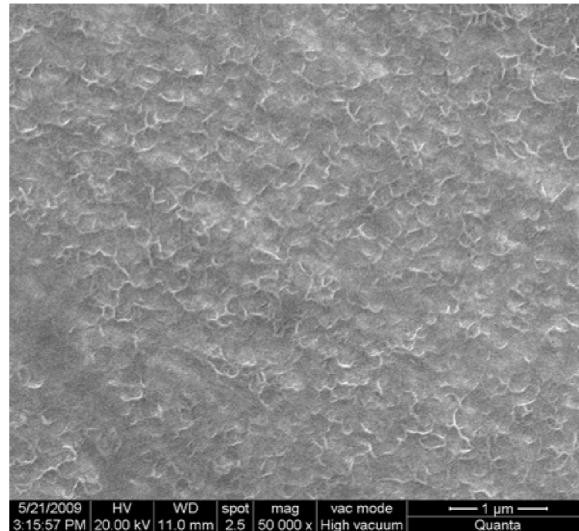


图 3.5 1.0wt% MWCNTs 镁基复合材料抛光表面的 SEM 照片

从图 3.5 中可以清楚地看到，1.0wt% MWCNTs 镁基复合材料的表面呈网状均匀地分布着许多碳纳米管，没有出现严重的碳纳米管团聚现象。

通过搅拌铸造法等直接将碳纳米管加入到金属熔体中的铸造方法制备碳纳米管增强金属基复合材料时，一般很难有效地将碳纳米管增强相添加到金属基体中，并且使之分散均匀。其原因主要是由于碳纳米管的密度非常小，很难直接通过负压重力的方式浸入到金属熔体中，从而使得制成复合材料较为困难，再讨论其分散性等问题也存在着困难。而首先将碳纳米管通过与 Al 粉、Zn 粉在低速球磨机中机械混合分散处理后，使碳纳米管先在孕育块中得到了较好的分散。利用碳纳米管在分散球磨处理后压制孕育块，能很好地使其嵌入或者被包覆着金属颗粒，并在孕育块中较好地分散。另外，Al 粉、Zn 粉等密度大于熔体 Mg 的密度，利用钟罩将碳纳米管孕育块压浸入镁熔体中搅拌时，孕育块悬浮在镁合金熔体

### 36 超细晶碳纳米管增强镁基复合材料

中，这样易于熔化和碳纳米管的分散。用这种工艺制得碳纳米管增强镁基复合材料，能较好地把碳纳米管加入到镁熔体中，通过轻微地搅拌，就能得到碳纳米管在镁合金中分散较好的复合材料，为避免碳纳米管团聚、获得具有良好力学性能的金属基复合材料打下基础。

#### 3.3.2 孕育块铸造法制备碳纳米管增强镁基复合材料的工艺特点

经国内外大量科技人员的不断研究，目前各种碳纳米管增强镁基复合材料的制备工艺日趋成熟<sup>[101]</sup>，但主要还是集中在搅拌铸造法和粉末冶金法。复合材料中碳纳米管的分散性和碳纳米管作为增强相与镁基体的界面结合强弱是制备碳纳米管增强镁基复合材料的两大主要问题。因此，探索一种经济有效的碳纳米管增强镁基复合材料制备工艺，对实现碳纳米管增强镁基复合材料的工业化应用具有非常重要的意义。

由于碳纳米管密度小（仅约为  $2.1\text{g}/\text{cm}^3$ ），比表面积大，而且与镁合金熔体润湿性较差，在熔炼时如果直接将碳纳米管加入镁合金熔体中，碳纳米管很容易团聚上浮，因此难以有效将碳纳米管均匀分散到镁合金熔体中制成碳纳米管增强镁基复合材料。

针对以上碳纳米管增强镁基复合材料在熔炼铸造制备过程中存在的这些问题，在本文实验工艺中都做了相应的改善处理。首先，通过对碳纳米管表面化学包覆镍处理后能增加碳纳米管与镁合金的界面结合强度。这是因为镍原子在镁合金熔体中易与镁原子形成  $\text{MgNi}_2$  化合物<sup>[46]</sup>，经过表面化学包覆镍处理后的碳纳米管与镁合金基体之间具有良好的润湿性，形成连续的高强度界面结合。同时，碳纳米管经表面化学包覆镍处理后，密度会增加，从而可以有效克服碳纳米管因密度过小而在镁合金熔体中容易团聚上浮的困难，改善复合材料中碳纳米管的分散性。

在熔炼过程中，利用钟罩法将预先压制好的 Al 粉、Zn 粉、碳纳米管孕育块压入镁熔体中并缓慢移动搅拌至孕育块完全熔解。随着熔体的旋转和上、下对流运动，碳纳米管将随着孕育块的逐渐熔解不断地分散到镁合金熔体中。将温度选定在接近 AZ31 合金的液相线温度（约  $630^\circ\text{C}$ ），此时镁合金熔体具有较高的黏度，停止搅拌后，分散了的碳纳米管不易团聚，从而保持了持续分散的状态。此外，氩气与镁不发生化学反应，是一种较理想的保护气体。因此，在熔炼过程中吹氩气保护能把镁合金熔体和大气隔开。

镁属于活泼金属，在大气中极易发生氧化。而在常规浇铸条件下，高温熔体在浇入到模具过程中不可避免地会与大气相接触，使部分熔体发生氧化形成氧化

物。这些氧化物在试样中形成夹渣和气孔，将严重影响实验结果。因此，在实验中选择在 635 ~ 640℃ 温度下采用真空吸铸制取 MWCNTs 增强镁基复合材料试样。

### △ 3.4 碳纳米管增强镁基复合材料的增强机理分析

碳纳米管作为纳米纤维增强相加入到镁合金基体中后，作用于复合材料的外加应力将通过镁合金基体与碳纳米管的端部和端部附近的碳纳米管表面传递给碳纳米管。因此，可以把碳纳米管视为短纤维增强相建立模型来作增强理论分析。

#### 3.4.1 碳纳米管增强镁基复合材料中应力传递理论分析

把碳纳米管视为短纤维增强相时，根据应力传递理论——剪切滞后分析，可以通过碳纳米管纤维的微元平衡方式来分析沿碳纳米管长度方向应力的分布<sup>[102]</sup>，如图 3.6 所示。

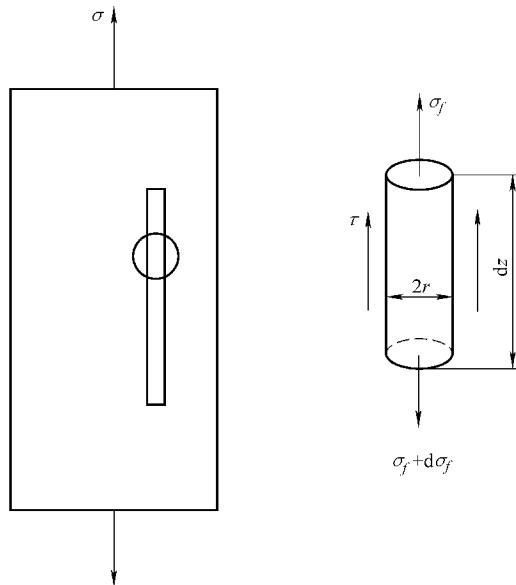


图 3.6 碳纳米管长度微元上力的平衡

取碳纳米管长度微元  $dz$ ，在平衡时要求满足公式 (3-1)

$$\pi r^2 \sigma_f + 2\pi r dz \tau = \pi r^2 (\sigma_f + d\sigma_f) \quad (3-1)$$

即

$$\frac{d\sigma_f}{dz} = \frac{2\tau}{r} \quad (3-2)$$

### 38 超细晶碳纳米管增强镁基复合材料

式中,  $\sigma_f$  为碳纳米管轴向应力;  $\tau$  为作用于碳纳米管与基体界面的剪应力;  $r$  为碳纳米管半径。

由公式 (3-2) 可知, 碳纳米管增强复合材料中碳纳米管所受应力的增加率与碳纳米管与基体界面的剪切应力  $\tau$  成正比。对公式 (3-2) 两边积分得到碳纳米管端部处横截面上的应力  $\sigma_f$ , 即

$$\sigma_f = \sigma_{f0} + \frac{2}{r} \int_0^z \tau dz \quad (3-3)$$

式中,  $\sigma_{f0}$  为碳纳米管端部应力。

在受力状态下, 由于碳纳米管端部高应力集中的原因, 与碳纳米管端部相接的基体必将发生屈服或端部与基体分离, 因此可以忽略  $\sigma_{f0}$  这个量。由式 (3-3) 可知, 只要知道了沿碳纳米管长度上界面的剪切应力  $\tau$  的变化就可以求解出右边的积分值。但这个剪切应力  $\tau$  是不知道的。为了求出这个解析式, 就必须对碳纳米管相邻材料的变形和碳纳米管端部情况作如下假设: 与碳纳米管相邻的基体材料是完全塑性的, 碳纳米管端部的正应力和碳纳米管中部的界面剪切应力为零。这样, 沿着碳纳米管长度的界面剪切应力就是常数, 并且等于基体剪切屈服应力  $\sigma_y$ , 忽略  $\sigma_{f0}$ , 可得式 (3-4)。

$$\sigma_f = \frac{2\tau_y z}{r} \quad (3-4)$$

对于复合材料中的短纤维, 最大应力出现在纤维中部 ( $z = 1/2$ )<sup>[102]</sup>, 代入则有

$$(\sigma_f)_{\max} = \frac{\tau_y}{l} \quad (3-5)$$

式中  $l$  —— 碳纳米管长度。

碳纳米管的承载能力存在一个极限值, 这个极限值就是相应应力作用于连续纤维增强复合材料时的纤维应力。

$$(\sigma_f)_{\max} = \sigma_c \frac{E_f}{E_c} \quad (3-6)$$

式中,  $\sigma_c$  为作用于复合材料的外加应力;  $E_c$  为复合材料的弹性模量。

把复合材料中纤维载荷传递长度  $l_f$  定义为能够达到最大纤维应力  $(\sigma_f)_{\max}$  的最短纤维长度, 载荷从基体向纤维的传递就发生在纤维的  $l_f$  长度上。

$$\frac{l_f}{d} = \frac{(\sigma_f)_{\max}}{2\tau_y} = \frac{\sigma_c E_f}{2E_c \tau_y} \quad (3-7)$$

式中,  $d$  为纤维直径。

由式 (3-7) 可知, 纤维的载荷传递长度  $l_f$  是外加应力  $\sigma_c$  的函数。把与外

加应力无关的临界纤维长度定义为  $l_c$ ，则可以达到纤维允许应力  $\sigma_{fu}$ （纤维强度）的最大纤维长度为

$$\frac{l_c}{d} = \frac{\sigma_{fu}}{2\tau_y} \quad (3-8)$$

式中， $l_c$  为临界纤维长度，也就是载荷传递长度的最大值。

图 3.7 所示为纤维增强复合材料所受外加应力一定时不同纤维长度上纤维应力和纤维/基体界面剪切应力的分布。

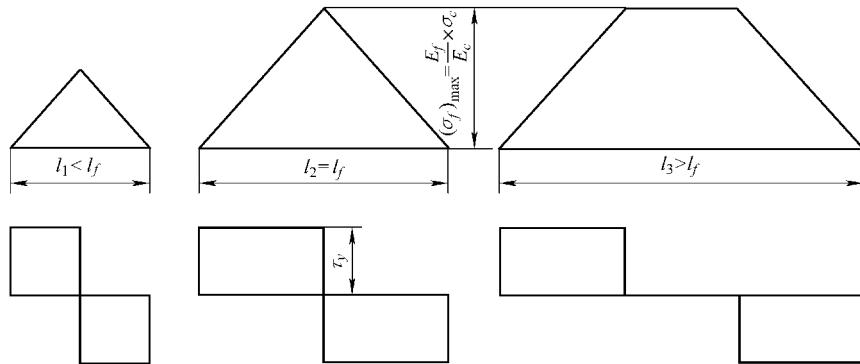


图 3.7 纤维应力和界面剪切应力沿纤维长度的分布

由图 3.7 可以看出，在纤维端部的一定距离内，纤维承载的应力要小于最大纤维应力，这会直接影响复合材料的弹性模量和强度，在纤维长度大于载荷传递长度  $l_f$  时，复合材料的行为与连续纤维复合材料相似。

### 3.4.2 碳纳米管增强镁基复合材料的弹性模量与强度分析

在实验研究过程中，往往希望能够简单、快速地近似估算碳纳米管增强复合材料的性能。由图 3.7 可知，由于碳纳米管端部的因素，使得碳纳米管增强复合材料的强度和弹性模量降低。在分析碳纳米管增强复合材料的弹性模量与强度时，只能采用平均纤维应力，平均纤维应力  $\bar{\sigma}_f$  可以表示为

$$\bar{\sigma}_f = \frac{1}{l} \int_0^l \sigma_f dz \quad (3-9)$$

按照图 3.7 的应力分布，积分可以应用纤维长度曲线下的面积来表示，则平均纤维应力为

$$\bar{\sigma}_f = \frac{(\sigma_f)_{\max}}{2} = \frac{\tau_y l}{d} \quad (l < l_f) \quad (3-10)$$

$$\bar{\sigma}_f = (\sigma_f)_{\max} \left(1 - \frac{l_f}{2l}\right) \quad (l > l_f) \quad (3-11)$$

### 3.4.2.1 碳纳米管增强镁基复合材料的弹性模量估算

弹性模量是金属材料重要的力学性能指标之一,而短纤维增强金属基复合材料的弹性模量与基体材料和纤维增强材料弹性模量、纤维的体积分数及纤维的长径比有关<sup>[103]</sup>。单向碳纳米管增强复合材料纵向、横向弹性模量可以采用Halpin-Tsia公式<sup>[104]</sup>分别如式(3-12)和式(3-13)来计算。

$$\frac{E_L}{E_m} = \frac{1 + 2\eta_L V_f \frac{l}{d}}{1 - \eta_L V_f} \quad (3-12)$$

$$\frac{E_T}{E_m} = \frac{1 + 2\eta_T V_f}{1 - \eta_T V_f} \quad (3-13)$$

其中,

$$\eta_L = \frac{\frac{E_f}{E_m} - 1}{\frac{E_f}{E_m} + 2 \frac{l}{d}}$$

$$\eta_T = \frac{\frac{E_f}{E_m} - 1}{\frac{E_f}{E_m} + 2}$$

式中,  $E_L$  为复合材料纵向的弹性模量;  $E_m$  为基体的弹性模量;  $E_T$  为复合材料横向的弹性模量;  $E_f$  为碳纳米管的弹性模量;  $V_f$  为复合材料中碳纳米管增强相所占的体积分数;  $V_m$  为复合材料中基体材料所占的体积分数。

上式表明单向碳纳米管增强复合材料纵向弹性模量与碳纳米管长径比有关,而横向弹性模量与碳纳米管长径比无关。对于平面内随机取向的碳纳米管增强复合材料,弹性模量可以用经验公式(3-14)进行估算<sup>[105]</sup>

$$E_{\text{random}} = \frac{3}{8}E_L + \frac{5}{8}E_T \quad (3-14)$$

### 3.4.2.2 碳纳米管增强镁基复合材料的强度估算

单向碳纳米管增强复合材料的纵向应力可以用混合法则来表达

$$\sigma_c = \bar{\sigma}_f V_f + \sigma_m V_m \quad (3-15)$$

式中,  $\bar{\sigma}_f$  为碳纳米管平均应力。

碳纳米管平均应力可以按照公式(3-10)和公式(3-11)来代入,则单向碳纳米管增强复合材料的纵向应力为

$$\sigma_c = \frac{1}{2} (\sigma_f)_{\max} V_f + \sigma_m V_m \quad (l < l_f) \quad (3-16)$$

$$\sigma_c = \frac{1}{2} (\sigma_f)_{\max} \left(1 - \frac{l_f}{2l}\right) + \sigma_m V_m \quad (l > l_f) \quad (3-17)$$

若碳纳米管长度远远大于载荷传递长度  $l_f$ ，则式 (3-17) 可写为

$$\sigma_c = (\sigma_f)_{\max} V_f + \sigma_m V_m \quad (3-18)$$

当碳纳米管长度小于临界纤维长度  $l_c$  时，最大的纤维应力小于纤维平均断裂强度，无论复合材料外加应力有多大，碳纳米管都不会发生断裂。这时复合材料断裂发生在基体或碳纳米管/基体的界面处，复合材料强度近似为

$$\sigma_{cu} = \frac{\tau_y l V_f}{d} + \sigma_m V_m \quad (3-19)$$

当碳纳米管长度大于临界纤维长度  $l_c$  时，纤维应力则可以达到平均断裂强度。当纤维应力等于其强度时，碳纳米管发生断裂，复合材料的强度为

$$\sigma_{cu} = \frac{1}{2} \sigma_{fu} \left(1 - \frac{l_f}{2l}\right) V_f + (\sigma_m)_{\varepsilon_f^*} V_m \quad (l > l_f) \quad (3-20)$$

$$\sigma_{cu} = \sigma_{fu} V_f + (\sigma_m)_{\varepsilon_f^*} V_m \quad (l > l_f) \quad (3-21)$$

式中， $(\sigma_m)_{\varepsilon_f^*}$  为碳纳米管断裂应变  $\varepsilon_f^*$  时所对应的基体应力。可以用基体强度  $\sigma_{mu}$  近似代替。

以上讨论的都是碳纳米管增强复合材料碳纳米管体积分数  $V_f$  高于临界值，即复合材料中基体不能承担碳纳米管断裂后所转移的载荷，随着碳纳米管的断裂复合材料也立刻断裂的情况。因此，通过以上分析可以求出复合材料中碳纳米管的最小体积分数  $V_{\min}$  和临界体积分数  $V_{crit}$

$$V_{\min} = \frac{\sigma_{mu} - (\sigma_m)_{\varepsilon_f^*}}{\sigma_f + \sigma_{mu} - (\sigma_m)_{\varepsilon_f^*}} \quad (3-22)$$

$$V_{crit} = \frac{\sigma_{mu} - (\sigma_m)_{\varepsilon_f^*}}{\sigma_f - (\sigma_m)_{\varepsilon_f^*}} \quad (3-23)$$

与连续纤维增强复合材料相比，由于碳纳米管加入到基体中后不可能全部发挥增强作用，所以碳纳米管增强复合材料具有更高的最小体积分数  $V_{\min}$  和临界体积分数  $V_{crit}$ 。但是，当碳纳米管长度远远大于纤维载荷传递长度  $l_f$ ，并且平均纤维应力接近纤维断裂强度时，碳纳米管增强复合材料就与连续纤维增强复合材料类似。

当复合材料中碳纳米管体积分数小于  $V_{\min}$  时，由于复合材料中碳纳米管断裂后残留的基体横截面可以承担全部载荷，因此，所有的碳纳米管断裂时复合材料也不会发生断裂，只有在基体断裂后才会发生复合材料的断裂，这时复合材料的

## 42 超细晶碳纳米管增强镁基复合材料

断裂强度为

$$\sigma_{cu} = \sigma_{mu} (1 - V_f) \quad (V_f < V_{min}) \quad (3-24)$$

另外，复合材料中与碳纳米管端部相邻基体中严重的应力集中也是造成碳纳米管增强复合材料断裂的另一个重要因素，这种应力集中会降低复合材料的强度。

### △ 3.5 本章小结

本章通过研究碳纳米管孕育块铸造法制备碳纳米管增强镁基复合材料的工艺，并建立碳纳米管增强复合材料数学模型进行增强原理分析。得出以下主要结论：

- 1) 在制备碳纳米管孕育块的过程中，分散球磨处理时间和碳纳米管的加入量是影响孕育块中碳纳米管分散性的重要因素。分散球磨处理时间越长，孕育块中的碳纳米管分散程度越好；碳纳米管的加入量越多，分散越困难，团聚越明显。当碳纳米管加入量  $x = 1.0$ ，分散球磨处理时间  $t = 16h$  后，可以得到分散良好的碳纳米管孕育块。
- 2) 当碳纳米管加入量  $x = 1.0$ ，经过低速球磨分散处理  $t = 16h$  后，碳纳米管嵌入到 Al 粉中。并且碳纳米管并不会与 Al 粉、Zn 粉反应发生损耗，压制成孕育块后碳纳米管与 Al、Zn 等粉末界面结合紧密且分散均匀。
- 3) 采用碳纳米管孕育块铸造法制备碳纳米管增强镁基复合材料，能将碳纳米管有效地加入到镁合金基体中且分散良好，并且孕育块中碳纳米管的分散程度也直接影响到复合材料中碳纳米管的分散性。
- 4) 碳纳米管增强复合材料中碳纳米管的最小体积分数  $V_{min}$  和临界体积分数  $V_{crit}$  分别为

$$V_{min} = \frac{\sigma_{mu} - (\sigma_m)_{\varepsilon_f^*}}{\sigma_f + \sigma_{mu} - (\sigma_m)_{\varepsilon_f^*}}$$
$$V_{crit} = \frac{\sigma_{mu} - (\sigma_m)_{\varepsilon_f^*}}{\sigma_f - (\sigma_m)_{\varepsilon_f^*}}$$

# 4

## 第 4 章

### 铸态碳纳米管增强镁基复合材料的显微组织及力学性能

#### △ 4.1 引言

本章采用球磨分散处理时间  $t = 16\text{h}$ ，碳纳米管含量比分别为  $x = 0.5, 1.0, 1.5$  三种不同的碳纳米管孕育块，熔炼时利用钟罩将碳纳米管孕育块压浸入镁熔体中搅拌至完全溶解，采用真空吸铸法制备了 MWCNTs 增强镁基复合材料试样。通过对铸态 MWCNTs 增强镁基复合材料显微组织的观察、室温拉伸力学性能和显微硬度的测试以及利用扫描电子显微镜对室温拉伸断口形貌进行观察分析。研究了碳纳米管的加入量对 MWCNTs 增强镁基复合材料铸态显微组织和力学性能的影响规律，并分析了 MWCNTs 增强镁基复合材料的拉伸断裂机制及碳纳米管在复合材料的拉伸断裂过程中所起的作用。讨论了碳纳米管对镁基复合材料的增强机理。

#### △ 4.2 碳纳米管增强镁基复合材料的显微组织

图 4.1 所示为经抛光腐蚀后的 AZ31 合金和 0.5wt% MWCNTs、1.0wt% MWCNTs、1.5wt% MWCNTs 复合材料铸态显微组织金相照片。从图 4.1 中可以看出，AZ31 合金和 MWCNTs 增强镁基复合材料的铸态组织都由先共晶的  $\alpha - \text{Mg}$  固溶体、 $\beta - \text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  离异共晶体和固溶体中析出的二次  $\beta - \text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  相组成，属

#### 44 超细晶碳纳米管增强镁基复合材料

于典型的非平衡态组织。并且对比图 4.1 a、b、c、d，可以明显发现 MWCNTs 增强镁基复合材料的晶界较宽， $\beta - \text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  离异共晶组织和固溶体中析出的二次  $\beta - \text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  相增多。

由于镁的原子尺寸大，固态时扩散激活能较高，结晶潜热小，凝固过程快，这些因素造成了一般情况下镁合金在实际的铸造过程中得到的都是远离平衡态的组织<sup>[106]</sup>。

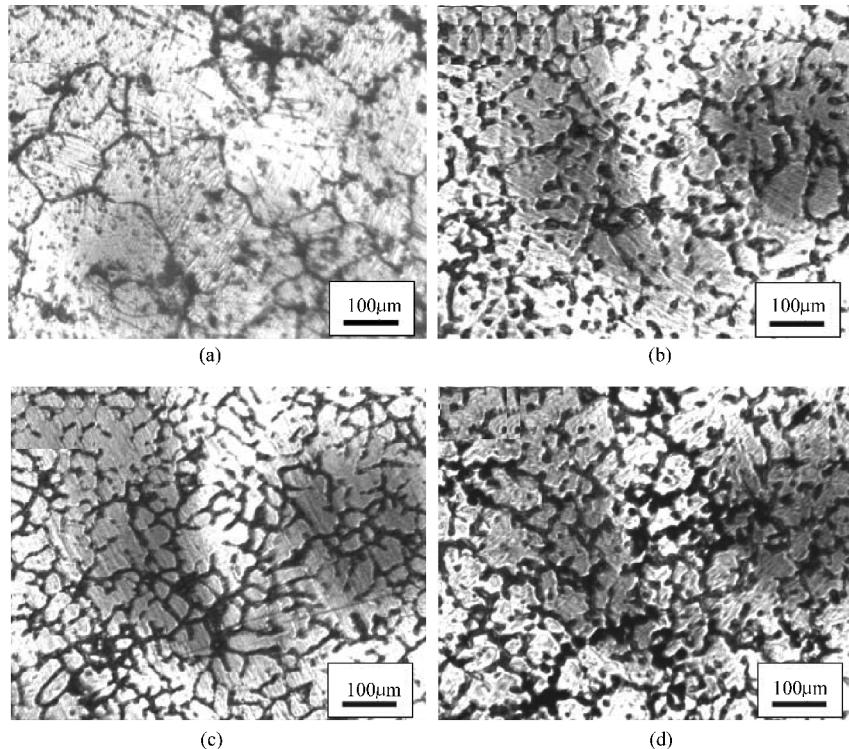


图 4.1 AZ31 合金和 MWCNTs 增强镁基复合材料的显微组织

(a) AZ31 合金 (b) 0.5wt% MWCNTs 复合材料 (c) 1.0wt% MWCNTs 复合材料  
(d) 1.5wt% MWCNTs 复合材料

碳纳米管在镁合金熔体中的存在可能给金属熔体带来两个明显的特点。一个是碳纳米管具有很大的比表面积 ( $100 \sim 200\text{m}^2$ )，它们在镁合金熔体中的存在将为合金液凝固提供大量的形核基底，这促使镁相在到达凝固温度时迅速开始凝固。另一个是碳纳米管具有非常优异的导热性能，可以使合金凝固时产生的结晶潜热迅速传导出去。在初生相凝固时，由于形核基底多，所以镁相晶核数多，意味着碳纳米管增强镁合金复合材料晶粒密度大。当镁相长大时，由于碳纳米管导

热速度大,使初生镁相的凝固速度增加,镁熔体偏离平衡凝固,镁相中铝原子浓度增加,这将导致在复合材料凝固后的冷却过程中析出较多的二次  $\beta$ - $Al_{12}Mg_{17}$  相。同样原因,在共晶凝固时,由于熔体冷却速度快,共晶过冷度大,将导致在残余共晶成分熔体中出现离异共晶凝固,这会使复合材料组织中的共晶体百分含量增加,离异共晶相  $\beta$ - $Al_{12}Mg_{17}$  相增多。因此,在 MWCNTs 增强镁基复合材料组织中可以观察到晶界变宽,离异共晶增加,二次  $\beta$ - $Al_{12}Mg_{17}$  相增多的现象。

利用定量金相分析软件对图 4.1a、b、c、d 微观组织进行分析计算的晶粒平均等效直径如图 4.2 所示。随着碳纳米管的加入, MWCNTs 增强镁基复合材料的晶粒组织得到明显的细化,当碳纳米管加入量为 1.5wt% 时, MWCNTs 增强镁基复合材料的晶粒平均等效直径由 AZ31 合金的 123  $\mu$ m 细化到 43  $\mu$ m。

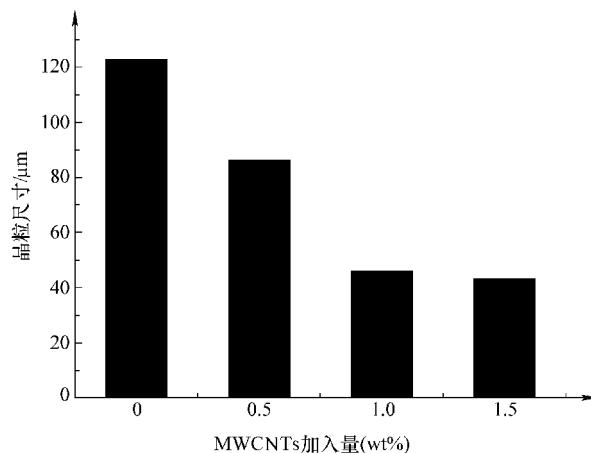


图 4.2 碳纳米管加入量对 MWCNTs 增强镁基复合材料晶粒大小的影响

从以上数据可以得出,碳纳米管对 AZ31 镁合金能起到明显的细化晶粒作用。碳纳米管对 AZ31 镁合金组织的细化机制主要有以下两个方面的原因:一方面是极细小的碳纳米管可作为镁结晶时的非均质结晶核心;另一方面是作为纳米级增强相的引入,在合金凝固时,碳纳米管在熔体中与金属熔体之间形成了巨大的微观界面区域,这些界面为  $\alpha$ -Mg 相形核提供了大量的基底,诱使  $\alpha$ -Mg 相首先在这些界面区域形核长大。由于结晶核心多,所以细化了复合材料的晶粒尺寸;另外,大量弥散分布在镁熔体中的碳纳米管在镁合金凝固时可能会减缓初生相界面的长大速度,发挥了阻碍晶粒长大的作用。镁合金熔体中碳纳米管的含量越多,形核位置越多,对相界面移动的阻力也越大,复合材料的晶粒也就越细小。

MWCNTs 增强镁基复合材料铸态组织中,碳纳米管作为纳米纤维分布在晶

## 46 超细晶碳纳米管增强镁基复合材料

界处起搭接晶粒的作用，但是复合材料中碳纳米管加入量过多，则容易在晶界处形成团聚，这将影响复合增强效果。与图 4.1c 对比，图 4.1d 中部分出现较宽黑色晶界，这是大量碳纳米管在晶界处团聚所致。由此可见，复合材料中碳纳米管的加入能细化 AZ31 基体的晶粒组织，并跨越晶界，起到强化晶界的作用。这使得复合材料铸态组织的晶粒与晶粒之间具有了一定的变形抗力，在承受外来载荷时不容易相互错开，从而提高复合材料的强度。

AZ31 合金与 1.0wt% MWCNTs 复合材料的 XRD 物相分析如图 4.3 所示。对比图 4.3a、b 可以明显发现，与 AZ31 合金相比，1.0wt% MWCNTs 复合材料的

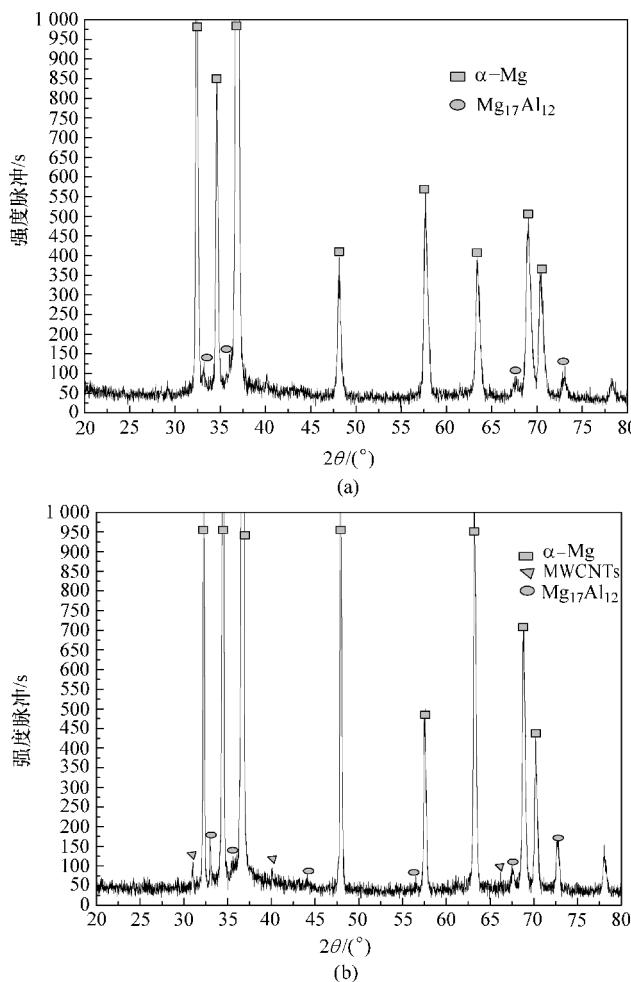


图 4.3 AZ31 合金与 1.0wt% MWCNTs 复合材料的 XRD 物相分析

(a) AZ31 合金 (b) 1.0wt% MWCNTs 复合材料的 XRD 物相分析

X射线衍射图谱中 $\beta-\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 相的X射线衍射强度脉冲明显增强，并且出现了碳纳米管的衍射峰。这也说明由于碳纳米管的加入导致在复合材料凝固后的冷却过程中析出较多的二次 $\beta-\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 相和离异共晶相 $\beta-\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 相增多。

纵观整个MWCNTs增强镁基复合材料的凝固过程可知，大部分碳纳米管分布在晶界处的离异共晶 $\beta-\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 相和二次 $\beta-\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 相中，对晶界和晶粒之间起相互搭接和强化作用。

### △ 4.3 碳纳米管增强镁基复合材料铸态室温力学性能

采用碳纳米管孕育块铸造法制备了碳纳米管的加入量（占复合材料总质量）分别为0wt%，0.5wt%，1.0wt%和1.5wt%的MWCNTs增强镁基复合材料。在相同制备工艺条件下制取了不同碳纳米管含量的MWCNTs增强镁基复合材料拉伸试样，测试铸态MWCNTs增强镁基复合材料的抗拉强度 $\sigma_b$ 、弹性模量 $E$ 、显微硬度(HV)、延伸率 $\delta$ 。

铸态条件下，AZ31合金、0.5wt% MWCNTs复合材料、1.0wt% MWCNTs复合材料、1.5wt% MWCNTs复合材料的各项室温力学性能数据见表4.1。

表4.1 铸态AZ31合金和MWCNTs增强镁基复合材料的室温力学性能

铸态试样	抗拉强度		延伸率		显微硬度		弹性模量	
	$\sigma_b/\text{MPa}$	增加率(%)	$\delta$ (%)	增加率(%)	HV(HV)	增加率(%)	$E/\text{GPa}$	增加率(%)
AZ31合金	160.8	—	5.18	—	60.8	—	43.67	—
0.5wt% MWCNTs复合材料	180.6	12.31	6.02	16.22	72.5	19.24	56.78	30.02
1.0wt% MWCNTs复合材料	210.3	30.78	8.56	65.25	78.2	28.62	63.68	45.82
1.5wt% MWCNTs复合材料	190.6	18.53	7.33	41.51	75.6	24.34	68.32	56.45

#### 4.3.1 碳纳米管的加入量对复合材料抗拉强度的影响

铸态条件下，碳纳米管的加入量对MWCNTs增强镁基复合材料抗拉强度的影响如图4.4所示。随着碳纳米管的加入，复合材料的抗拉强度相对于AZ31合金有显著提高，在碳纳米管加入量为1.0wt%时，达到峰值210.3MPa，相比AZ31合金(160.8MPa)提高了30.78%，但当碳纳米管加入量达到1.5wt%时，复合材料抗拉强度下降为190.6MPa，仍然高于AZ31合金。

复合材料抗拉强度的提高主要是复合材料的晶粒细化、增强相转移载荷能力、增强相对位错运动的阻碍作用三个因素综合的结果<sup>[107]</sup>。采用碳纳米管孕育块铸造法制备的 MWCNTs 增强镁基复合材料能够使纳米尺寸级的碳纳米管增强相较均匀地分散在 AZ31 合金中。随着加入量的不断增加，与 AZ31 合金基体形成的界面区域也不断增多，不仅能提高形核率，而且阻止了初生

$\alpha - \text{Mg}$  相的长大，从而使基体晶粒组织得到明显细化。由霍尔 - 佩奇 (Hall - Petch) 公式可知，多晶体材料的强度与其晶粒尺寸大小有关，随着其晶粒细化程度的提高，多晶体材料的屈服强度提高。多晶体材料的屈服强度  $\sigma_s$  与晶粒平均直径  $d$  的关系可用式 (4-1) 表示

$$\sigma_s = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{d}} \quad (4-1)$$

式中， $\sigma_0$  为反映晶内对变形的阻力； $k$  为反映晶界对变形的影响系数。

复合材料中碳纳米管对 AZ31 合金的晶粒和晶界分别起到明显的细化和强化作用，并能阻碍晶界的滑移和位错运动，从而使 MWCNTs 增强镁基复合材料的抗拉强度相比于 AZ31 合金得到较大幅度的提高。

在实验中使用经过表面包覆镍处理后的碳纳米管，其表面润湿性更好，在复合过程中更容易与 AZ31 合金基体形成强界面结合。因此，复合材料在拉伸变形过程中碳纳米管能较好地发挥载荷转移能力和阻碍晶界滑移的作用。碳纳米管具有良好的力学性能，多壁碳纳米管的抗拉强度为 50 ~ 200GPa，约为钢的 100 倍，比碳纤维至少高了一个数量级，在强界面结合的基础上保证其具有较高的界面载荷转移能力，所以复合材料抗拉强度与基体材料相比得到显著提高。但是由于碳纳米管的比表面积大，表面效应强，使其极易形成团聚，从而导致碳纳米管加入量过多时容易在基体中形成团聚而导致其分布不均匀，使复合材料的抗拉强度有所降低。

综上分析可知，随着碳纳米管的加入，复合材料的抗拉强度明显提高，这一实验结果说明碳纳米管对镁基复合材料能起到较好的复合增强效果。复合材料抗

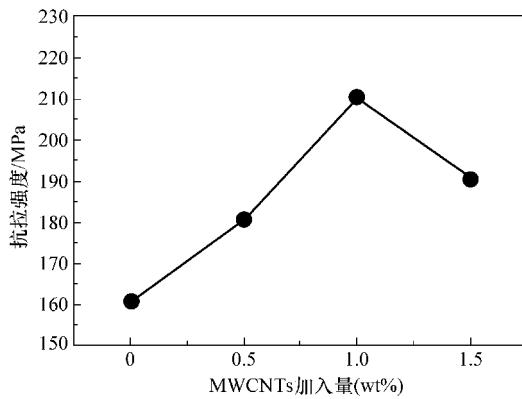


图 4.4 碳纳米管加入量对铸态复合材料抗拉强度的影响

拉强度的提高与晶粒的细化、碳纳米管增强相和碳纳米管在晶界处对晶粒的桥接作用有关，这也是金属基复合材料的主要增强机制。但是纳米材料具有较强的表面效应，碳纳米管的过量加入容易导致其大量团聚，形成微观空隙的生成源，从而影响复合效果，使复合材料的力学性能降低。

#### 4.3.2 碳纳米管的加入量对复合材料延伸率的影响

铸态条件下，碳纳米管的加入量对 MWCNTs 增强镁基复合材料延伸率的影响如图 4.5 所示。随着碳纳米管的加入，复合材料的延伸率相对于 AZ31 合金也显著提高，并在碳纳米管加入量为 1.0wt% 时，达到峰值 8.56%，相比 AZ31 (5.18%) 提高了 65.25%。当碳纳米管加入量达到 1.5wt% 时，复合材料延伸率有所下降 (7.33%)，但仍高于 AZ31 合金。

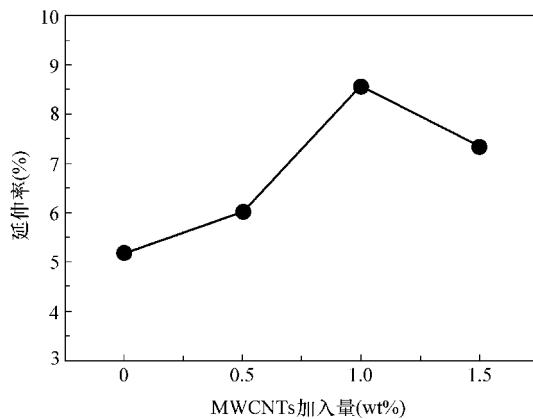


图 4.5 碳纳米管加入量对复合材料铸态复合材料延伸率的影响

一般来说，金属基复合材料在加入增强相后，复合材料抗拉强度提高的同时其延伸率会降低。但在本实验中随着碳纳米管的加入，MWCNTs 增强镁基复合材料延伸率也得到明显提高，当加入量达到 1.5wt% 时，仍高于基体 AZ31 合金延伸率。这是碳纳米管增强镁基复合材料的一个明显特点，即在复合材料获得高强度的同时还能获得更高的延伸率。这是由于在 AZ31 合金中加入碳纳米管后使其晶粒得以明显细化，抵消了由于加入碳纳米管引起位错变化的影响；另外，碳纳米管增强相加入基体后，材料的断裂方式不同于未增强的基体合金，大量研究表明<sup>[107]</sup>，复合材料受载时，容易在增强体与基体界面处产生裂纹源，界面结合的强弱也将影响裂纹的产生。而经过表面包覆镍处理后的碳纳米管，其表面润湿性更好，在复合过程中更容易与 AZ31 合金基体形成强界面结合。

## 50 超细晶碳纳米管增强镁基复合材料

镁及其合金的晶体结构属于密排六方结构，在室温下只有  $\{0001\}$  基面与  $\{\bar{1}\bar{1}20\}$ 、 $\{\bar{2}110\}$ 、 $\{\bar{1}2\bar{1}0\}$  组成的三个基面滑移系，从而限制了这种材料的塑性变形能力<sup>[108]</sup>。但镁及其合金中还存在棱柱面和锥面等潜在的非基面滑移系。这些滑移系的激活将保证镁及其合金中最少 5 个滑移系的存在（3 个基面滑移系，2 个非基面滑移系），这样就可以使这种材料具有良好的韧性。在文献 [109] 中证明了在金属基复合材料中增强相和基体之间的相互作用，可以产生一种滑移模式的转化。C. S. Goh 等人<sup>[110]</sup> 证明了镁及其合金中棱柱面和锥面潜在的非基面滑移系可以用碳纳米管来激活，使碳纳米管增强镁基复合材料具有较多的滑移系。在本书中 MWCNTs 增强 AZ31 复合材料延伸率的明显提高也印证了这一点。

另外，由于碳纳米管尺寸小，直径为  $10 \sim 30\text{nm}$ ，长度为  $1 \sim 10\mu\text{m}$ ，复合后将大大减少与 AZ31 合金基体的界面热不匹配<sup>[111]</sup>，从而减少碳纳米管与 AZ31 合金基体界面之间以及界面附近的基体区域中的应力集中，而且均匀分散的碳纳米管与 AZ31 合金基体之间形成的强结合界面对复合材料在变形中的滑移施加了三维空间上的应力，从而使复合材料延伸率得到提高。

但是过量的碳纳米管对激活 AZ31 合金材料非基面滑移系和减小界面应力集中的意义已经不大。复合材料中随着碳纳米管加入量的增加，必将导致碳纳米管团聚的出现。由于复合材料的延展性对碳纳米管与基体材料之间的界面结合状态比较敏感，所以从图 4.4 中看到，当碳纳米管的加入量超过 1.5wt% 时，复合材料延伸率反而下降。

### 4.3.3 碳纳米管的加入量对复合材料弹性模量的影响

铸态 MWCNTs 增强镁基复合材料的弹性模量随着碳纳米管含量的增加而提高，如图 4.6 所示。当碳纳米管加入量增至 1.5wt% 时，复合材料的弹性模量达到  $68.32\text{GPa}$ ，与 AZ31 合金 ( $43.67\text{GPa}$ ) 相比提高近 56.45%。

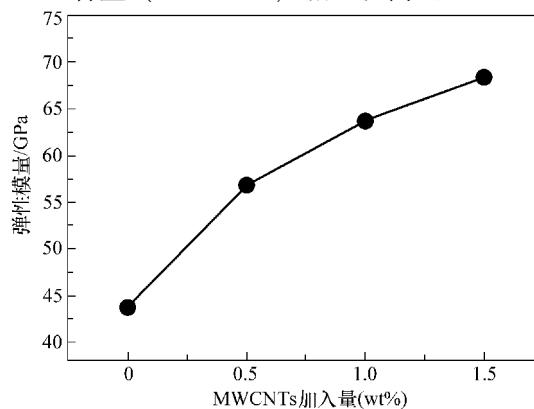


图 4.6 碳纳米管加入量对铸态复合材料弹性模量的影响

弹性模量的大小主要取决于原子间的结合强度，对于复合材料来说，它是增强体和金属基体的平均表现。根据第3章的碳纳米管增强复合材料增强机理的讨论分析可以得出，碳纳米管增强镁基复合材料的弹性模量可以通过公式（3-14）来进行估算。复合材料的弹性模量大小不仅与增强相和基体两相弹性模量有关，而且还与碳纳米管的体积分数  $V_f$  和长径比有关。由于碳纳米管的弹性模量极高，可高达 TPa 级<sup>[112]</sup>。因此，加入碳纳米管会提高复合材料的弹性模量。另外，随着复合材料中碳纳米管体积分数  $V_f$  的增加，复合材料的弹性模量也随着提高。

综上所述可得出，复合材料中碳纳米管加入量在 1.5wt% 范围内，随着碳纳米管加入量的增大，碳纳米管极高的弹性模量必将使复合材料总体弹性模量呈不断上升趋势。

#### 4.3.4 碳纳米管的加入量对复合材料显微硬度的影响

铸态条件下，碳纳米管的加入量对 MWCNTs 增强镁基复合材料的显微硬度的影响如图 4.7 所示。随着碳纳米管的加入，复合材料的显微硬度相对 AZ31 合金也有明显提高，并在碳纳米管加入量为 1.0wt% 时，达到峰值 78.2HV，相比 AZ31 合金（60.8HV）提高了 28.62%。但当碳纳米管加入量达到 1.5wt% 时，复合材料显微硬度有所下降，但仍然高于 AZ31 合金。

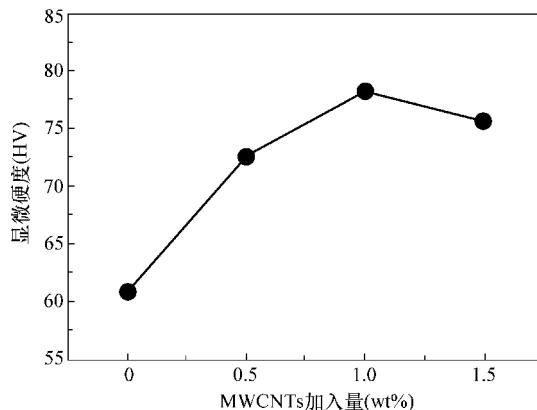


图 4.7 碳纳米管加入量对铸态复合材料显微硬度的影响

铸态 MWCNTs 增强镁基复合材料显微硬度提高的主要因素是晶粒组织的细化与碳纳米管增强相均匀分散于 AZ31 合金基体，而且与基体材料形成良好的结合界面，使得复合材料具有较大的变形抗力。碳纳米管作为外来形核剂，能细化基体合金的晶粒组织，并跨越晶界，起到强化晶界的作用，使复合材料的显微硬

## 52 超细晶碳纳米管增强镁基复合材料

度得到较大的提高<sup>[113]</sup>。材料的致密度对复合材料硬度也有一定的影响<sup>[114]</sup>，当碳纳米管加入量过多时，碳纳米管的团聚会降低其长径比，形成微裂纹源和空隙，复合材料致密度就会下降，当复合材料致密度的下降超过纤维增强的效果时，复合材料硬度就会有所下降。实验中，当碳纳米管加入量达到 1.5 wt% 时，复合材料的显微硬度下降为 75.6 HV。

### △ 4.4 碳纳米管增强镁基复合材料室温拉伸断口形貌分析

利用扫描电子显微镜 (SEM) 对铸态 AZ31 合金和 MWCNTs 增强镁基复合材料拉伸断口形貌进行观测，分析复合材料中碳纳米管与镁合金基体组织之间的界面结合状态、复合材料中碳纳米管加入后对复合材料室温拉伸断裂形式的影响。

图 4.8 所示为铸态 AZ31 合金与 1.0 wt% MWCNTs 复合材料室温拉伸断口形貌低倍 SEM 照片。

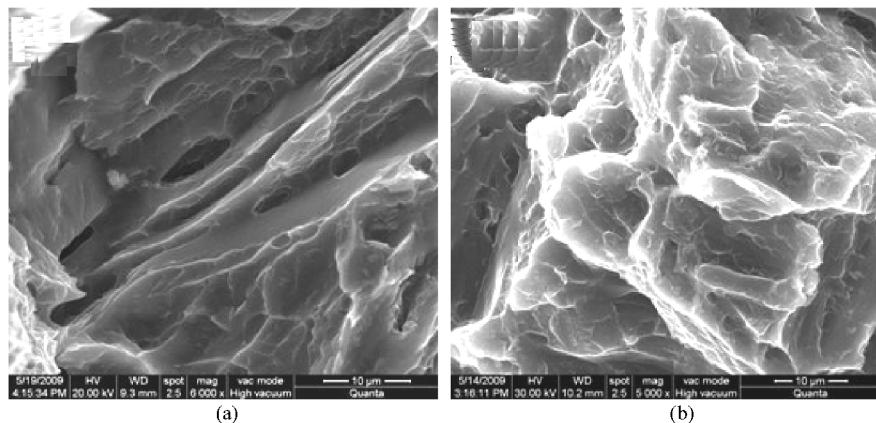


图 4.8 铸态 AZ31 合金和 1.0 wt% MWCNTs 复合材料室温拉伸断口形貌低倍 SEM 照片

(a) AZ31 合金 (b) 1.0 wt% MWCNTs 复合材料

从图 4.8 中可以看出，1.0 wt% MWCNTs 复合材料与 AZ31 合金的断口形貌明显不同。如图 4.8a 所示，AZ31 合金的断口表面并没有出现明显的撕裂棱，主要由解理面与解理台阶组成，表现出典型的脆性断裂特征。因此，可以断定 AZ31 合金的断口形貌为解理断口。而图 4.8b 中 1.0 wt% MWCNTs 复合材料的断口表面的山脉状撕裂棱增多，解理面减少，并出现较深的圆形韧窝，表现出较强的塑性。由此说明复合材料中碳纳米管的加入使其断裂韧性得到加强，力学性能提高，其断口形貌转向准解理断裂，表现出韧性断裂的特征。

图 4.9 为 1.0wt% MWCNTs 复合材料与 1.5wt% MWCNTs 复合材料断口形貌的高倍放大 ( $\times 100\,000$ ) SEM 照片, 图中清晰地显示断口表面有许多须状物 (白箭头所指), 这是典型的碳纳米管断口形貌。在图 4.9a 中, 一部分须状物搭接于 AZ31 基体组织之间 (白箭头所指), 这些须状物是从基体中拔出的碳纳米管, 这也表明碳纳米管和基体界面结合紧密, 并且没有发现明显的碳纳米管团聚。而在图 4.9b 中, 发现有大量的碳纳米管存在, 但在照片的右下角发现有碳纳米管团聚现象。

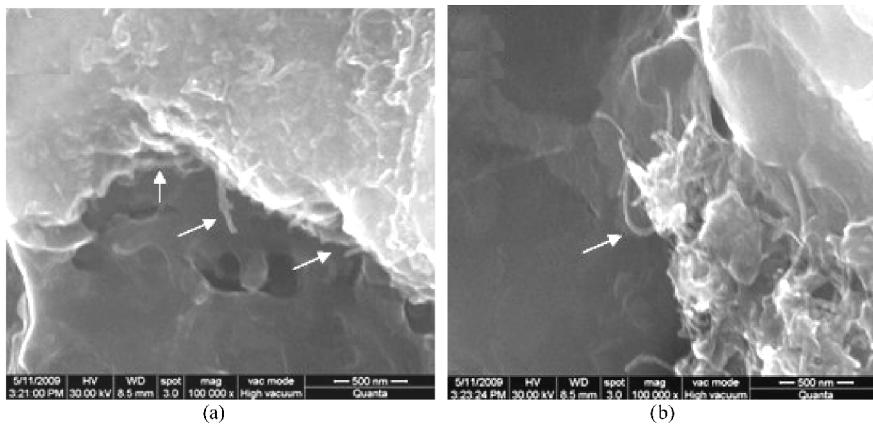


图 4.9 铸态 MWCNTs 增强镁基复合材料断口形貌高倍 SEM 照片

(a) 1.0wt% MWCNTs 复合材料 (b) 1.5wt% MWCNTs 复合材料

通过上述分析可知, 由于复合材料中碳纳米管呈网状分布于 AZ31 基体组织中 (图 3.5)。碳纳米管极好的力学性能使其在复合材料拉伸变形时承载了较大的变形抗力, 导致碳纳米管的一端从 AZ31 基体中抽出, 而另一端仍镶嵌于基体中, 表现出良好的界面结合效果, 从而使复合材料的断裂形式发生了明显的改变, 表现出韧性断裂的特征, 复合材料的抗拉强度和延伸率同时得到较大的提高。但当复合材料中碳纳米管加入量过多时, 则极易形成团聚, 如图 4.8b 所示, 从而降低复合材料的综合力学性能。

## △ 4.5 本章小结

本章采用碳纳米管孕育块铸造法制备了不同碳纳米管加入量的 MWCNTs 增强镁基复合材料, 通过对铸态 MWCNTs 增强镁基复合材料的显微组织分析、室温力学性能测试、拉伸断口形貌分析以及碳纳米管增强镁复合材料的增强机理分

## 54 超细晶碳纳米管增强镁基复合材料

析。得出以下主要结论：

1) 碳纳米管作为外来形核剂能明显细化 AZ31 合金的晶粒组织，而且主要分布于  $\beta - \text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  离异共晶体与二次  $\beta - \text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  相中，对复合材料的晶界起到强化的作用。复合材料中随着碳纳米管的加入，晶粒细化明显，加入量越多，晶粒越细小。实验中当碳纳米管加入量达到 1.5wt% 时，复合材料晶粒的平均等效直径由 AZ31 合金的  $123\mu\text{m}$  减小到  $43\mu\text{m}$ 。

2) MWCNTs 增强镁基复合材料的铸态组织中，碳纳米管作为纳米纤维分布在晶界处起搭接晶粒的作用，但复合材料中碳纳米管加入量过多，则容易在晶界处形成团聚，这将影响复合增强效果。

3) 随着碳纳米管的加入，复合材料的室温综合力学性能得到显著提高。当碳纳米管加入量为 1.0wt% 时，MWCNTs 增强镁基复合材料铸态试样的抗拉强度、延伸率和显微硬度同时出现峰值，使复合材料获得高强度时还能获得更高的延伸率。但是纳米材料具有较强的表面效应，碳纳米管的过量加入容易导致其大量团聚，形成微观空隙的生成源，从而影响复合效果，导致复合材料的力学性能降低。而弹性模量随着碳纳米管的含量增加也得到明显提高，当碳纳米管加入量达到 1.5wt% 时，复合材料的弹性模量达到  $68.32\text{GPa}$ ，比 AZ31 合金提高近 56.45%。

4) 碳纳米管的加入使 MWCNTs 增强镁基复合材料的断裂韧性得到加强、力学性能提高，其断口形貌转向准解理断裂，表现出韧性断裂的特征。复合材料中碳纳米管呈网状分布于 AZ31 基体组织中，在复合材料拉伸变形时承载了较大的变形抗力，导致碳纳米管的一端从基体中抽出，而另一端仍镶嵌于基体中，表现出很好的分散性和良好的界面结合效果，但当复合材料中碳纳米管加入量过多时，则极易形成团聚，从而降低复合材料的综合力学性能。

---

---

---

---

# 第 5 章

## 碳纳米管增强镁基复合 材料等径角挤压变形

### △ 5.1 引言

由于铸造的碳纳米管增强镁基复合材料一般都存在着晶粒组织较粗大、致密性不好、部分碳纳米管团聚等缺点，导致复合材料综合力学性能不够理想。为了更进一步细化晶粒，改善其基体组织，同时进一步提高复合材料中碳纳米管的分散程度，提高复合材料综合力学性能，在本书中采用了深度塑性变形工艺来细化碳纳米管增强镁基复合材料的基体晶粒组织。等径角挤压 (ECAP) 变形工艺由于在实现深度塑性变形时不改变试样的外形尺寸，从而更容易获得超细晶粒<sup>[115]</sup>。研究表明，ECAP 变形作为一种先进的材料晶粒细化工艺，能够简单而有效地细化具有密排六方晶体结构的镁合金及镁基复合材料的晶粒组织，而且通过 ECAP 变形还能够提高复合材料的致密性，从而大幅度提高其综合力学性能。ECAP 技术已经成为当代材料科学的研究热点。到目前为止，国内外学者利用 ECAP 技术已经对铜、铝、镁等金属及其合金、低碳钢以及复合材料的加工成形进行了研究，有些已经应用于航天和汽车上高强度合金零件的生产<sup>[116]</sup>。经 ECAP 变形后的镁合金具有极细的晶粒组织并表现出与众不同的力学行为<sup>[117,118]</sup>。对纯 Mg 和 Mg-0.9Al 合金的 ECAP 研究发现，ECAP 变形加工少量道次便可实现强度和塑性的同时提高<sup>[119]</sup>。ECAP 变形工艺具有很大的潜在工业应用价值。但是，ECAP 变形工艺对不同的材料和不同的模具结构，细化晶粒的

## 56 超细晶碳纳米管增强镁基复合材料

效果并不相同<sup>[120,121]</sup>。ECAP 变形过程中碳纳米管增强镁基复合材料的晶粒细化及变形机理尚不明确, 变形特征还有待于进一步研究。目前国内外还没有关于 ECAP 变形工艺应用于碳纳米管增强镁基复合材料上的研究报道。

本章对采用碳纳米管孕育块铸造法制备的 MWCNTs 增强镁基复合材料进行热挤压后, 再采用 ECAP 变形模具进行等径角挤压变形实验, 对 ECAP 变形过程中 MWCNTs 增强镁基复合材料的变形行为进行了分析。研究了 ECAP 变形温度、ECAP 变形道次、ECAP 变形模角和碳纳米管加入量对 MWCNTs 增强镁基复合材料显微组织及室温力学性能的影响规律。利用扫描电子显微镜 (SEM) 和原子力显微镜 (AFM) 对 ECAP 变形后的复合材料拉伸断口形貌与表面形貌进行了观测分析, 并讨论了 ECAP 变形工艺对复合材料中碳纳米管分布的影响。

### △ 5.2 ECAP 晶粒细化及变形机理

根据 ECAP 变形的基本原理, 可以得出 ECAP 变形过程中材料的应力状态和变形特征。ECAP 变形过程中的滑移线场和应力场如图 5.1 所示<sup>[122]</sup>。

由图 5.1a 可知, 在 ECAP 模具通道入口的直壁部分, 在压杆压力  $p$  的作用下试样受到模腔的限制而处于三向压应力状态。在模具转角处的初始变形阶段, 从  $A$  点所在滑移线处, 晶粒开始受到剪切应力的作用。随着变形的进一步发展, 在纯剪切应力的作用下, 材料的晶粒发生转动与剪切变形, 从而引起材料组织结构的变化——晶粒组织的细化和织构的形成。晶粒的变形过程从  $A$  点所在滑移线开始到  $B$  点所在滑移线结束, 处于同一条滑移线上的晶粒应力状态相同。在变形结束阶段, 即出口直壁, 模具壁的摩擦作用使材料表面受到剪切应力, 但在这一阶段晶粒不再发生变形。

由上述 ECAP 变形过程中材料

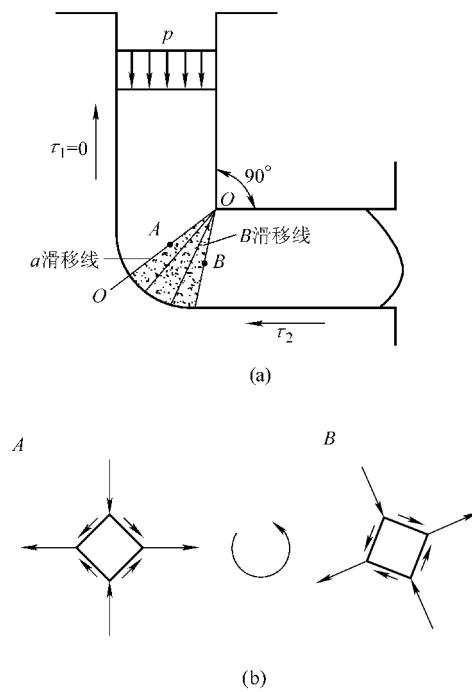


图 5.1 ECAP 变形过程中的滑移线场和应力场

(a) 滑移线场 (b)  $A$ 、 $B$  两点的应力状态

的应变与应力状态可知，每经过1道次的挤压变形，材料都可获得很大的塑性变形，所以可以有效地细化晶粒组织。大量研究表明<sup>[123,124]</sup>，在ECAP变形过程中，动态连续再结晶是引起材料晶粒组织细化的主要原因，同时还有利于等轴晶粒组织的均匀分布。此外，在晶粒内部通常还伴有孪生。这是因为镁合金的滑移系少而使滑移受到限制，所以会通过孪生形成新的具有确定取向关系的高错排晶界。这也有助于细化材料晶粒组织，在ECAP变形过程中，由于具有较高的应变量，流变软化会在剪切区导致滑移中心的产生，从而使剪切材料发生转动，产生额外的大角度晶界，这对晶粒细化也很重要。

在ECAP变形过程中，镁及其合金的塑性变形机理包括晶界滑移、基面滑移、非基面滑移以及孪生等。在经过大塑性变形后，小角度晶界减少而大角度晶界增加，并且在变形的初始阶段发生了位错滑移。在温度较低时进行ECAP变形，挤压试样组织形成主要由基面滑移和拉伸孪生所支配。而当挤压温度较高时，在变形初始阶段锥面滑移处于支配地位，因此，在不同温度下挤压后试样的组织不同主要是由初始阶段的变形机理不同引起的，而变形时晶粒的转动则主要由基面滑移和晶界滑移所引起。镁及其合金在ECAP变形过程中所激活的滑移系和晶粒大小之间有着密切的关系。对于晶粒组织较粗大的试样，在晶界附近非基面 $\alpha$ 位错被激活，而在晶粒内部基面 $\alpha$ 位错处于支配地位；对于晶粒组织较细的试样整个区域的非基面 $\alpha$ 位错均被激活，并且非基面 $\alpha$ 位错的密度约占全部位错密度的40%。而所激活的非基面 $\alpha$ 位错有助于诱发维持晶界相容的应力。对于粗晶，这种影响仅局限于晶界附近；而对于细晶，则扩大到整个晶粒内部。这也说明，ECAP镁合金的塑性变形机理在一定程度上取决于初始材料的组织结构。

### △ 5.3 ECAP变形对碳纳米管增强镁基复合材料显微组织的影响

镁及其合金经ECAP变形后最显著的特征就是晶粒组织得到明显细化，但对于MWCNTs增强镁基复合材料来说，在ECAP变形过程中，影响其晶粒细化效果的主要因素有ECAP变形温度、ECAP变形模角、ECAP变形道次以及复合材料中碳纳米管的加入量等。

#### 5.3.1 ECAP变形温度对碳纳米管增强镁基复合材料显微组织的影响

##### 5.3.1.1 ECAP变形温度对复合材料宏观形貌的影响

在不同温度下对1.0wt% MWCNTs增强镁基复合材料采用模角为90°的

## 58 超细晶碳纳米管增强镁基复合材料

ECAP 模具进行了挤压变形实验研究, 经 ECAP 变形 1 道次后的试样宏观形貌如图 5.2 所示。

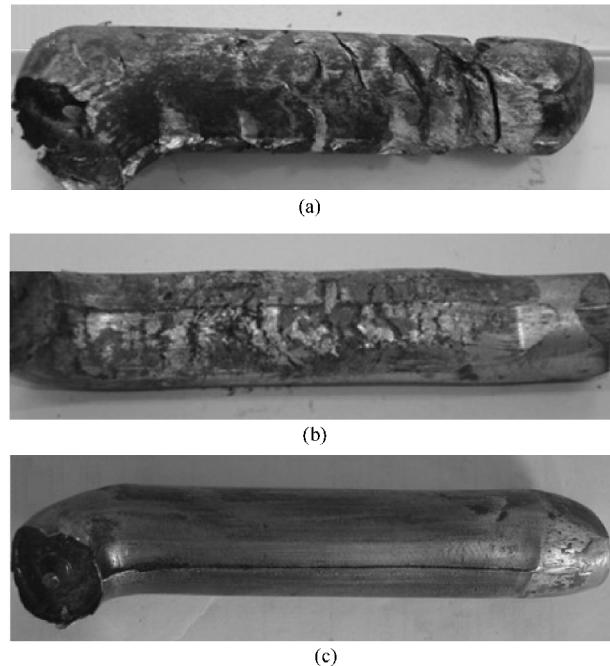


图 5.2 ECAP 变形次 1 道次后的 1.0wt% MWCNTs 增强镁基复合材料试样宏观形貌  
(a) 室温 (b) 150°C (c) 230°C

图 5.2a 所示为在室温下 ECAP 变形 1 道次后的挤压试样宏观形貌, 试样表面产生了严重的开裂。图 5.2b 所示为在挤压变形温度为 150°C 时 ECAP 变形 1 道次后的挤压试样, 可以看出, 试样的表面还是出现了很多裂纹。当挤压变形温度提高到 230°C 时, ECAP 变形 1 道次后的试样表面光滑, 没有产生裂纹, 如图 5.2c 所示。在 MWCNTs 增强镁基复合材料的 ECAP 变形过程中, 当挤压变形温度较低时, 会使试样表面产生明显的裂纹或断裂, 甚至发生挤不动的情况。随着挤压变形温度的升高, 有利于 ECAP 变形的顺利进行。在 230°C 温度下, MWCNTs 增强镁基复合材料经 ECAP 变形后表面不会产生裂纹, 可以实现多道次的 ECAP 变形。

在进行 ECAP 变形过程中, 变形应力集中严重的位置是试样刚开始剪切的位置, 通常在挤压变形温度较低时, 容易在试样端部与挤压方向成一定角度 (由模具的结构决定) 的方向发生断裂, 如图 5.2a 所示。因此, 在对 MWCNTs 增强镁基复合材料进行 ECAP 变形时需要进行一定的初步实验, 以获得合适的重要变

形参数——挤压变形温度。在实验中,当ECAP变形温度达到230℃时,MWCNTs增强镁基复合材料可以顺利完成ECAP变形过程,并获得没有裂纹、表面光滑的完整试样。

### 5.3.1.2 ECAP变形温度对复合材料显微组织的影响

图5.3所示为经抛光浸蚀后的挤压态和分别在室温、150℃和230℃时采用模角为90°的模具ECAP变形1道次后1.0wt% MWCNTs复合材料显微组织。

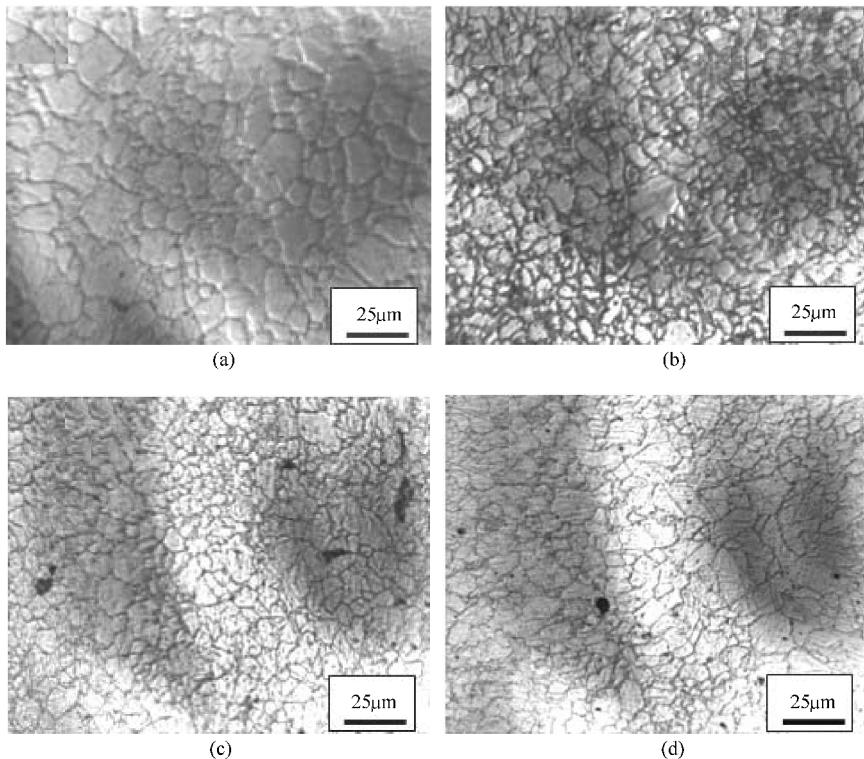


图5.3 ECAP变形1道次后的1.0wt% MWCNTs复合材料试样显微组织

(a) 挤压态 (b) 室温 (c) 150℃ (d) 230℃

利用定量金相分析软件对微观组织进行分析计算得到的等效平均晶粒直径分别为23μm,8μm,10μm和12μm。作为ECAP变形前的坯料,经热挤压后,MWCNTs增强镁基复合材料由于动态再结晶而得到细化的等轴晶粒组织,如图5.3a所示。经过ECAP变形1道次后复合材料中就有大量的超细晶粒(晶粒直径为1~5μm)在初始大晶粒间出现,晶粒组织明显得到进一步细化。挤压变形温度越低,挤压后复合材料的晶粒细化效果越好,在室温下经过ECAP变形1道次后晶粒的等效平均直径达到8μm,但试样产生了严重的断裂现象(图5.2a),

## 60 超细晶碳纳米管增强镁基复合材料

使得无法实现更多道次的 ECAP 变形加工。当挤压变形温度达到 230℃时可以顺利完成挤压，并且可以得到表面光滑的完整试样，有利于实现多道次的 ECAP 变形。同时，晶粒组织也得到了较好的细化效果，平均等效直径约为 12μm。经 1 道次 ECAP 变形后，复合材料中的晶粒大小分布不均匀，其中包含了比较粗大的晶粒和较多非常细小的晶粒组织，分布不均匀的细晶粒曾被命名为再结晶晶带链 (Recrystallization necklace)<sup>[125]</sup>。大量研究表明<sup>[126-128]</sup>，随着 ECAP 变形温度的升高，镁合金晶粒的细化效果减弱。这主要是因为晶粒在高温挤压变形过程中发生了长大，抵消了由剪切应变带来的晶粒细化效果。ECAP 变形温度越低，晶粒内部位错密度越大，细化也就越明显。

对比图 5.3b、c、d，在这一温度范围内并没有因为挤压变形温度的提高而出现晶粒的明显长大，这可能是由于碳纳米管分散在复合材料中可以起到一个钉扎晶界、阻碍晶粒长大的作用<sup>[129]</sup>。

### 5.3.2 ECAP 变形中碳纳米管的加入量对复合材料显微组织的影响

图 5.4 所示为 AZ31 合金、1.0wt% MWCNTs、1.5wt% MWCNTs 复合材料在 230℃采用模角为 90°的模具经 ECAP 变形 1 道次后的显微组织金相照片。利用定量金相分析软件对微观组织进行分析计算得到的等效平均晶粒直径分别为 25μm，12μm 和 10μm。

对比图 5.4a、b、c 可知，经 ECAP 变形 1 道次后，由于碳纳米管的加入，复合材料的晶粒组织得到比 AZ31 合金更为有效的细化效果。这是由于铸态时复合材料的晶粒组织就比 AZ31 合金要细小得多，初始材料的显微组织大小对 ECAP 变形细化晶粒效果有很大的影响。ECAP 变形前材料试样的晶粒越细小均匀，变形后的晶粒也越细小、组织越均匀。但随着复合材料中碳纳米管含量的进一步增加，复合材料晶粒的细化效果并不是太明显。

### 5.3.3 ECAP 变形模角对复合材料显微组织的影响

图 5.5 所示为在 230℃时分别采用模角为 90°和 120°的 ECAP 变形模具对 1.0wt% MWCNTs 复合材料变形 1 道次后试样的显微组织照片。对比图 5.5a、b 可以发现对 MWCNTs 增强镁基复合材料采用模角为 90°的模具经 ECAP 变形 1 道次后的等效平均晶粒大小约为 12μm。与采用模角为 120°的模具经 1 道次挤压后的复合材料晶粒大小相比较，模角为 90°的模具的细化晶粒效果要更好。这是由于模具角度为 90°时的应变当量更大，具有更好的剪切效果，更容易获得大角度晶界的等轴晶。

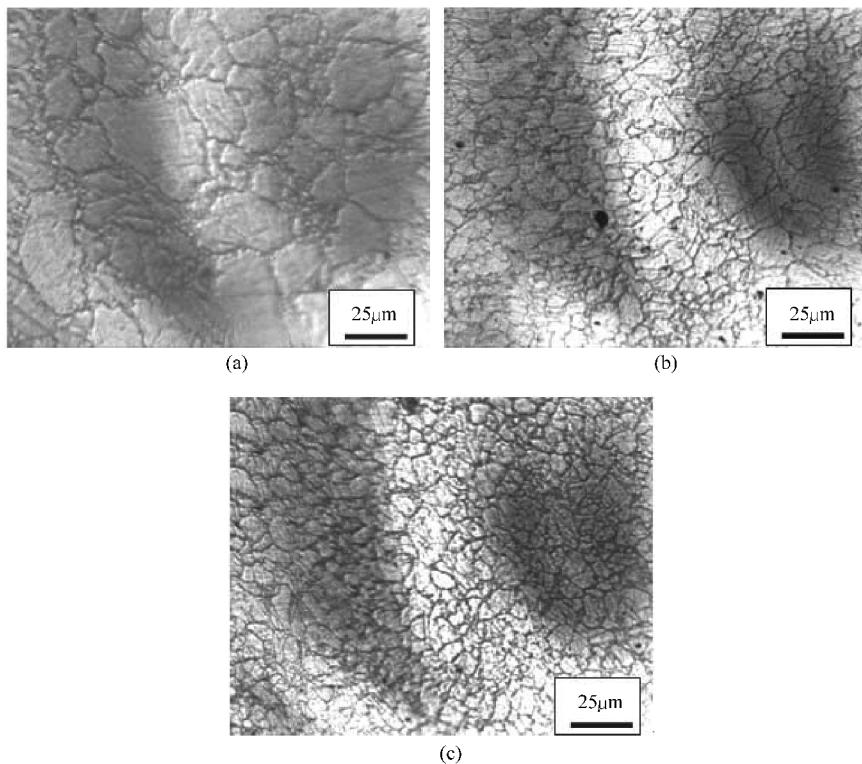


图 5.4 AZ31 合金和复合材料在 230°C 经 ECAP 变形 1 道次试样的金相照片：  
 (a) AZ31 合金 (b) 1.0wt% MWCNTs 复合材料 (c) 1.5wt% MWCNTs 复合材料

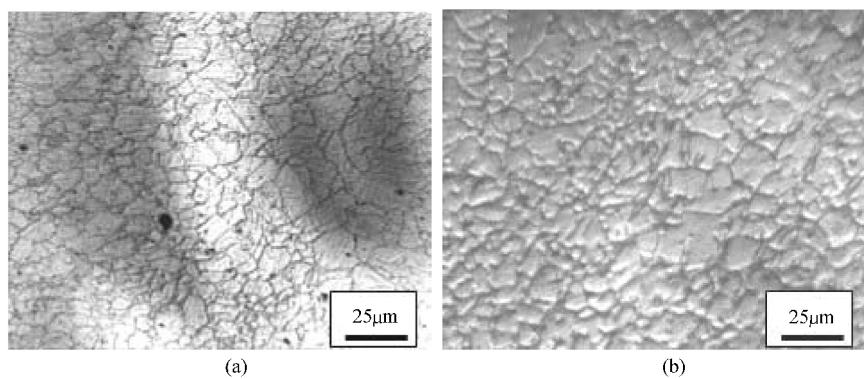


图 5.5 不同模角 ECAP 变形 1 道次后的显微组织  
 (a) 90° 模角 (b) 120° 模角

由于实验中两种模具的模角参数分别为：内切角  $\Phi_1 = 90^\circ$ ，外切角  $\Psi_1 = 30^\circ$ ；

内切角  $\Phi_2 = 120^\circ$ ，外切角  $\Psi_2 = 60^\circ$ 。由 ECAP 变形当量的计算公式——式 (2-2) 可以得出试样每挤压 1 道次，材料变形的等效应变量分别为 1.016 和 0.605。应变量越高，剪切变形程度越大，材料的晶粒细化效果也就越好。

### 5.3.4 ECAP 变形后复合材料不同截面的显微组织分析

图 5.6 所示为在 230℃ 时采用模角为 90° 的 ECAP 模具对 1.0wt% MWCNTs 复合材料变形 1 道次后 X、Y 截面 (图 2.6) 的显微组织照片。

对比图 5.6a、b 金相组织可以发现，经过等通道挤压 1 道次后 Y 截面 (平行于挤压方向) 的晶粒沿挤压方向约呈 45° 被拉长，形成带状组织。同时，大量的超细晶粒在初始大晶粒间出现，分布不均匀，存在变形较小的晶粒，带状的大晶粒中存在着大量的细小亚晶粒，如图 5.6b 所示。而在图 5.6a 中，经过 ECAP 变形 1 道次后 X 截面的晶粒较 Y 截面细小，无带状组织，大量超细晶粒分布相对均匀，晶粒尺寸平均约为 12μm。

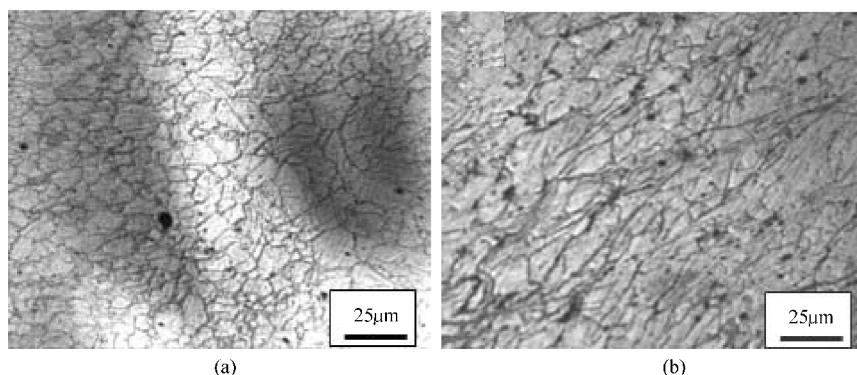


图 5.6 90° 模角 ECAP 变形 1 道次后的显微组织

(a) X 截面 (b) Y 截面

MWCNTs 增强镁基复合材料 ECAP 变形晶粒细化机制可认为是动态回复和再结晶机制。ECAP 变形 1 道次时，变形初期产生大量位错，这些位错会形成位错界面或亚晶结构，并进一步演化为大角度晶界，在这一过程中复合材料晶粒被细化，Y 截面处于平行挤压方向，发生了回复现象，因此晶粒被拉长，形成了带状组织；而 X 截面处于垂直挤压方向，晶粒被拉长不明显，且随着挤压变形的进行，试样与模具进一步摩擦，温度会有所上升，温度可能达到再结晶温度 (约 254℃)，进行了再结晶形核，使合金晶粒得到进一步细化。

### 5.3.5 ECAP 变形道次对复合材料显微组织的影响

图 5.7 所示为 ECAP 变形前和在 230°C 采用模角为 90° 的模具 ECAP 变形不同道次后 1.0wt% MWCNTs 复合材料显微组织金相照片。

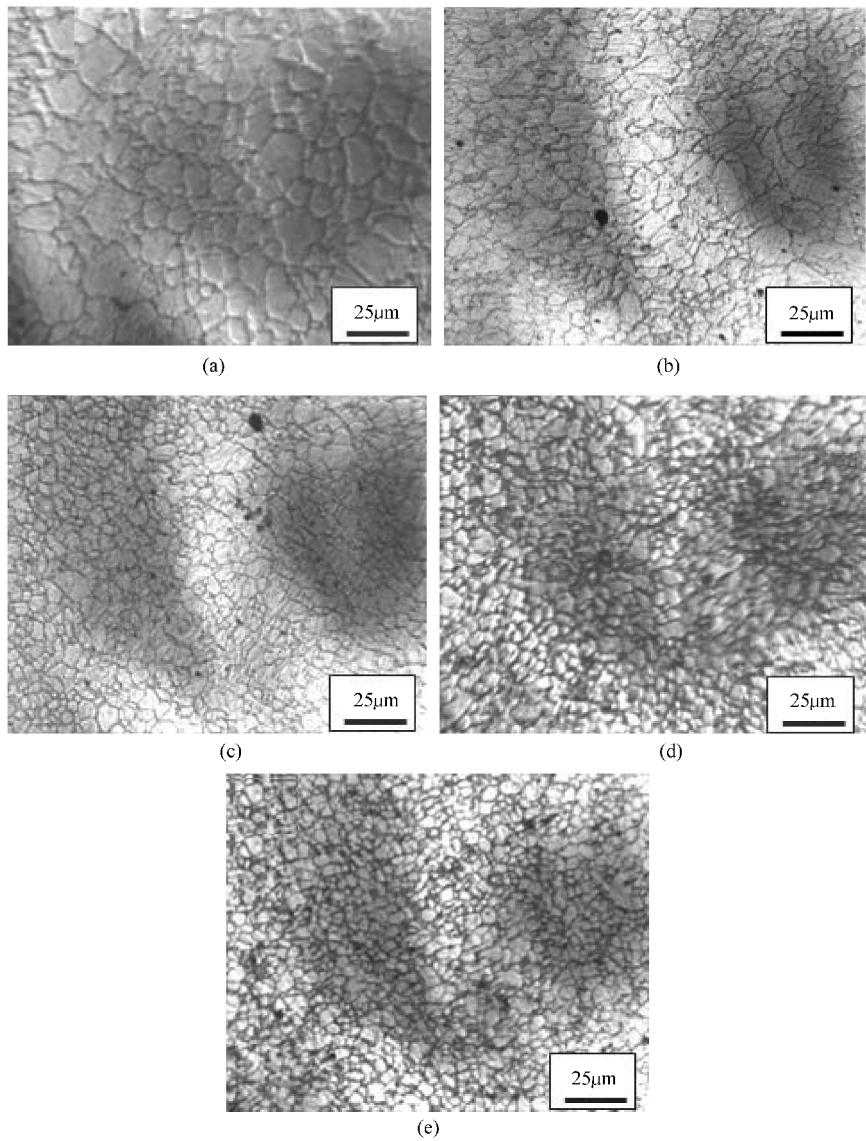


图 5.7 ECAP 变形道次对 1.0wt% MWCNTs 复合材料显微组织的影响

(a) 挤压态 (b) ECAP 变形 1 道次 (c) ECAP 变形 2 道次  
(d) ECAP 变形 3 道次 (e) ECAP 变形 4 道次

## 64 超细晶碳纳米管增强镁基复合材料

利用定量金相分析软件对图 5.7a、b、c、d、e 微观组织进行分析计算的晶粒平均等效直径如图 5.8 所示。随着 ECAP 变形道次的增加，1.0wt% MWCNTs 增强镁基复合材料的晶粒组织得到明显细化，当 ECAP 变形 4 道次后，1.0wt% MWCNTs 增强镁基复合材料的晶粒等效平均直径由挤压态的  $23\mu\text{m}$  细化到约  $2\mu\text{m}$ 。

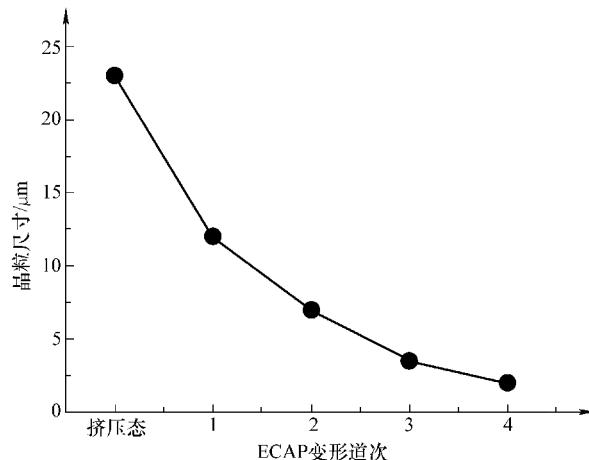


图 5.8 ECAP 变形道次对 1.0wt% MWCNTs 复合材料晶粒大小的影响

从以上数据可以得出，ECAP 变形工艺能明显细化 MWCNTs 增强镁基复合材料晶粒组织。经过 ECAP 变形 1 道次后大量的超细晶粒在初始大晶粒间出现，如图 5.7b 所示。随着 ECAP 变形道次数的增加，复合材料晶粒组织不断得到细化，超细晶粒逐渐增多。如图 5.7e 所示，经 ECAP 变形 4 道次后复合材料晶粒变得更加均匀、细小，等效平均晶粒尺寸达到约  $2\mu\text{m}$ 。根据累积等效应变公式——式 (2-2) 可知，累积的塑性应变量随着 ECAP 变形道次的增加而增加，晶粒细化程度也应该更高。

在 ECAP 变形过程中，经过 1 道次的变形后复合材料晶粒细化非常明显，随着挤压变形道次的增加，复合材料晶粒尺寸不再明显减小，但晶粒组织更加均匀。这主要是由于在 ECAP 变形过程中发生了回复再结晶，所以随着 ECAP 变形道次的增加，MWCNTs 增强镁基复合材料晶粒尺寸逐渐减小，而且回复再结晶还导致了等轴晶的均匀分布。

ECAP 变形晶粒细化的机制是由于在变形过程中位错的滑移及交互作用形成位错界面、亚结构及进一步形成小角度晶界和大角度晶界，原始晶粒被新形成的界面重新分割，从而使材料组织被细化。

## △ 5.4 ECAP 变形对碳纳米管增强镁基复合材料室温力学性能的影响

### 5.4.1 ECAP 变形对复合材料显微硬度的影响

硬度是用来衡量固体材料软硬程度的一个重要力学性能指标，压入法硬度值表征金属材料的塑性变形抗力及应变硬化能力。

#### 5.4.1.1 ECAP 变形温度对复合材料显微硬度的影响

图 5.9 所示为挤压态和分别在室温、150℃ 和 230℃ 时采用模角为 90° 的模具对 AZ31 - 1.0wt% MWCNTs 复合材料 ECAP 变形 1 道次后的显微硬度。

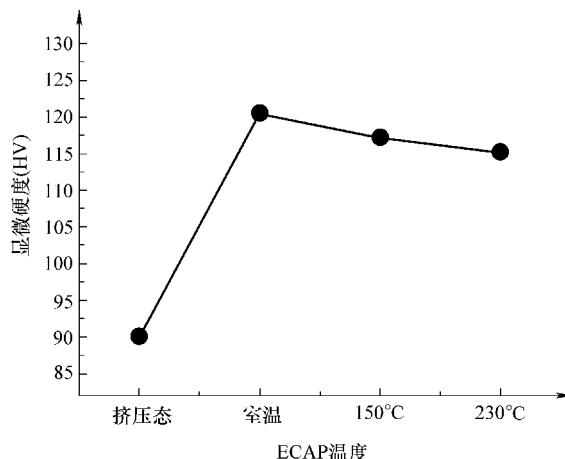


图 5.9 不同温度下 ECAP 变形 1 道次后 1.0wt% MWCNTs 复合材料的显微硬度

经过常规热挤压后的 1.0wt% MWCNTs 复合材料显微硬度值为 90.1HV。在常温下经过 ECAP 变形 1 道次后的复合材料显微硬度值可达到 120.5HV，与 ECAP 变形前相比，提高了 33.74%。随着 ECAP 变形温度的提高，复合材料显微硬度值逐渐有所下降，在 230℃ 时 ECAP 变形 1 道次后复合材料显微硬度值为 115.2HV，但仍明显高于变形前。这是由于经过常规热挤压后，铸造的复合材料内部存在的大量缺陷已经得到一定的减少，显微组织也得到初步改善。在 ECAP 变形过程中产生的纯剪切应力作用下，复合材料组织发生流动，这种流动导致复合材料内部的孔隙等得到闭合，从而使材料内部的缺陷进一步减少，显微组织得到明显改善。而且 MWCNTs 增强镁基复合材料作为多晶金属材料，是一个连续的整体，不允许各个晶粒在任意滑移系中自由变形，否则会引起开裂，由于各

个晶粒的取向不同，各晶粒的变形既相互促进又相互阻碍，刚开始必然是多系滑移，从而形成了杂乱的位错缠结，位错密度很高，亚晶尺寸又比较小，晶界所占比例较高，晶格的畸变能较高，位错运动将受到很大的阻力，晶界滑动和迁移也会受到很大的阻力。从总的效果来看，位错在增加，位错密度增大，晶粒细化作用较明显<sup>[130,131]</sup>。因此，ECAP 变形温度越低，复合材料的变形抗力越大，应变硬化越明显，硬度提高越显著。

#### 5.4.1.2 ECAP 变形道次对复合材料显微硬度的影响

图 5.10 所示为挤压态和采用模角为 90° 的模具在 230℃ 时分别进行 ECAP 变形不同道次后 1.0wt% MWCNTs 复合材料的显微硬度变化曲线。

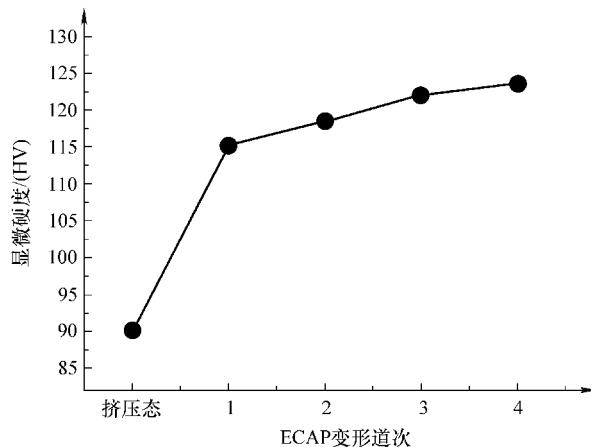


图 5.10 ECAP 变形道次对 1.0wt% MWCNTs 复合材料显微硬度的影响

由图 5.10 可知，与挤压态相比，经 ECAP 变形后的复合材料显微硬度得到显著提高。1.0wt% MWCNTs 复合材料经过 ECAP 变形 1 道次后的显微硬度值为 115.2HV，比 ECAP 变形前提高了 27.86%。随着 ECAP 变形道次的增加，复合材料的显微硬度不断得到提高，但增加不是很明显，ECAP 变形 4 道次后，复合材料显微硬度值达到 123.6HV。

由晶粒细化对加工硬化指数  $\eta$  的公式 (5-1) 可知，当平均晶粒直径  $D$  小到一定值时，加工硬化指数就不再增加。

$$\eta = \frac{a}{b + \sqrt{D}} \quad (5-1)$$

式中， $a$ 、 $b$  为常数； $D$  为平均晶粒直径。

加工硬化与材料储存能成正比，而材料储存能随变形量的增加而增加，但其

增加速率逐渐减慢，有趋于饱和的趋势。在第一道次的 ECAP 变形过程中，由于材料晶粒尺寸较大，ECAP 变形的主要机制是晶内的位错运动，材料内部位错不断增殖，位错密度、空位密度明显升高，形成大量的胞状结构以及亚晶界、孪晶界等，使材料继续塑性变形的抗力增加，出现加工硬化<sup>[132,133]</sup>，复合材料显微硬度显著提高。

此外，根据 Baily-Hirsch 材料硬度关系式

$$H = H_0 + \alpha G b \sqrt{\rho} \quad (5-2)$$

式中， $H_0$  为变形前的材料硬度值； $\alpha$  为比例常数； $G$  为切变模量； $b$  为柏氏矢量； $\rho$  为位错密度。

复合材料经 ECAP 变形 1 道次后，显微硬度将明显上升。但随着 ECAP 变形道次的增加，变形的机制逐渐从晶内位错运动转变为细小的晶界滑移，这必然导致位错密度  $\rho$  增加变慢，其结果必然是晶粒细化变慢，硬度上升平缓。

## 5.4.2 ECAP 变形对复合材料室温力学性能的影响

### 5.4.2.1 碳纳米管加入量对 ECAP 复合材料室温力学性能的影响

图 5.11 所示为在 230℃时采用模角为 90°模具 ECAP 变形 1 道次后 AZ31 合金、1.0wt% MWCNTs、1.5wt% MWCNTs 复合材料的室温拉伸力学性能变化曲线。

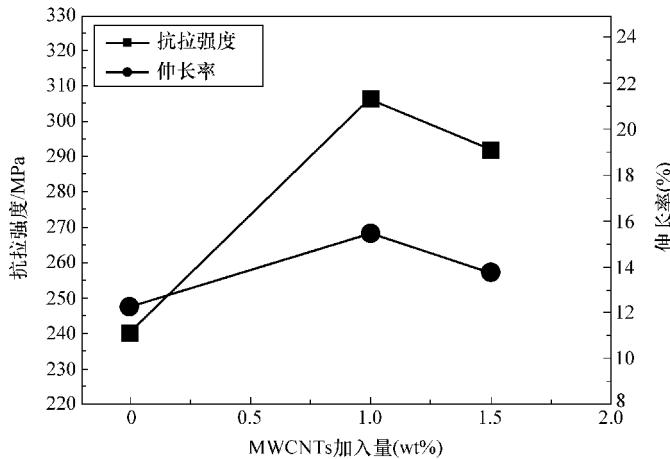


图 5.11 不同碳纳米管含量的复合材料经 ECAP 变形 1 道次后的力学性能

由图 5.11 的变化曲线可以清晰地看出，经过 ECAP 变形 1 道次后，复合材料的抗拉强度和延伸率都高于 AZ31 合金。当碳纳米管加入量为 1.0wt% 时，复

合材料的综合力学性能最好，抗拉强度达到 306.3 MPa，伸长率为 15.47%。这与碳纳米管在基体中的均匀分散程度有关。虽然 1.5 wt% MWCNTs 复合材料经过 ECAP 变形 1 道次后，在剪切应力的作用下，铸造时基体中团聚的碳纳米管得到了一定程度的分散，但还是没能达到均匀分布，从而影响到其综合力学性能。

#### 5.4.2.2 ECAP 变形道次对复合材料室温力学性能的影响

图 5.12 所示为 1.0 wt% MWCNTs 复合材料在 230℃ 时采用模角为 90° 的模具经 ECAP 变形不同道次后的室温力学性能。

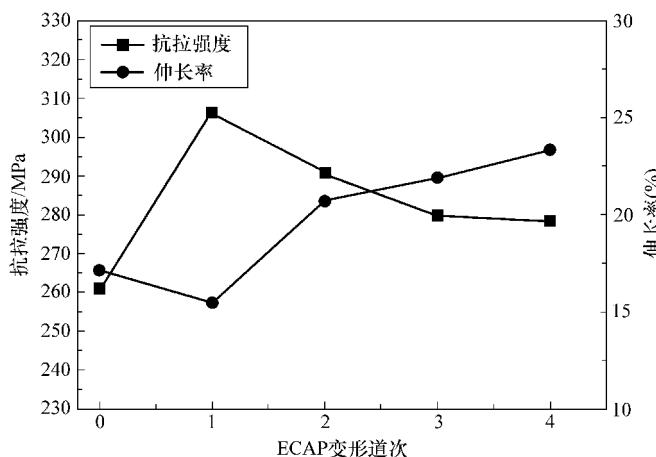


图 5.12 1.0 wt% MWCNTs 复合材料经 ECAP 变形不同道次后的力学性能

由图 5.12 可以看出，1.0 wt% MWCNTs 复合材料经 ECAP 变形 1 道次后，抗拉强度明显得到提高达到最大值 (306.3 MPa)，而伸长率有所下降。随着 ECAP 变形道次的增加，抗拉强度逐渐降低而伸长率不断提高。经 ECAP 变形 4 道次后，复合材料的抗拉强度和伸长率分别为 278.46 MPa 和 23.33%。结果与大量的研究<sup>[132-135]</sup>有类似之处，即材料经 ECAP 变形多道次后，室温伸长率随着变形道次的增加显著提高，抗拉强度随着变形道次的增加有所降低。

1.0 wt% MWCNTs 复合材料在多道次 ECAP 变形的过程中，晶粒不断得到细化，对于力学性能具有重要的影响。但 ECAP 变形后，1.0 wt% MWCNTs 复合材料力学性能的变化还不仅仅与晶粒细化的影响有关。经 ECAP 变形后，1.0 wt% MWCNTs 复合材料在晶粒发生细化的同时，其抗拉强度不断降低，这与霍尔-佩奇 (Hall-Petch) 公式是不相符的，因为根据霍尔-佩奇公式，多晶体材料的抗拉强度随着晶粒的细化而提高。经 ECAP 变形后的复合材料，由于组织发生了明显的变化，材料的 {0001} 晶面的分布较分散均匀，且为软取向，由于镁合

金基面{0001}滑移的临界分切应力只有非基面滑移的1%<sup>[136]</sup>，故{0001}晶面组织的分布分散化应该是抗拉强度降低的原因。另外，由于镁合金为密排六方晶体结构，在低温条件下，镁合金的室温塑性较差。晶粒细化对于协调、均匀变形具有有利的影响。经ECAP变形后碳纳米管增强镁基复合材料的延伸率得到较大的提高，不仅与晶粒的细化有关，还应该与除基面{0001}外多个滑移系的激活有关。本文将在六章详细讨论ECAP变形过程中碳纳米管增强镁基复合材料的组织演变及对其力学性能的影响。

#### 5.4.2.3 ECAP变形模角对复合材料室温力学性能的影响

为了研究ECAP变形模角对碳纳米管增强镁基复合材料室温力学性能的影响。在230℃时分别利用了内切角 $\Phi_1 = 90^\circ$ 、外切角 $\Psi_1 = 30^\circ$ 和内切角 $\Phi_2 = 120^\circ$ 、外切角 $\Psi_2 = 60^\circ$ 的两种不同模角的ECAP变形模具按照 $B_C$ 挤压变形路径对1.0 wt% MWCNTs复合材料进行了1~4道次的ECAP变形加工。图5.13所示为分别采用90°和120°两种模角的模具在230℃对1.0 wt% MWCNTs复合材料各进行了1~4道次ECAP变形后的试样抗拉强度变化曲线。

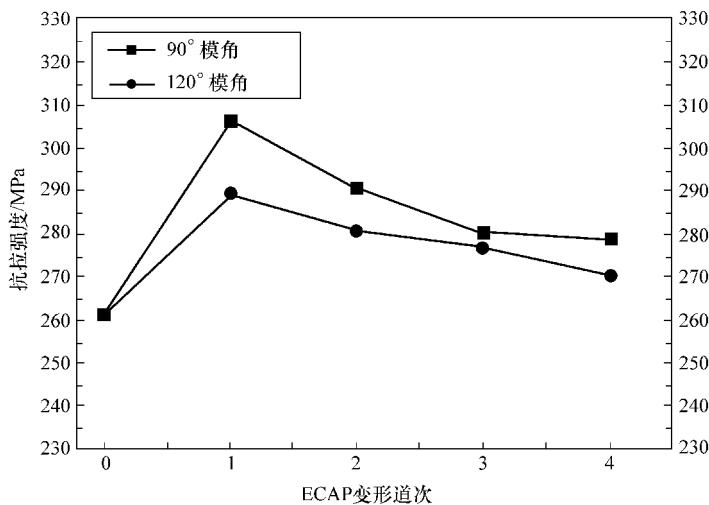


图5.13 不同模角对1.0wt% MWCNTs复合材料抗拉强度的影响

由图5.13可知，采用两种不同模角的模具经过ECAP变形1道次后，复合材料的抗拉强度都同时达到峰值。随着ECAP变形道次的增加，1.0wt% MWCNTs复合材料的抗拉强度又逐渐下降。采用模角为90°的模具ECAP变形1道次后，复合材料的抗拉强度可达306.3MPa，高于采用模角为120°的模具ECAP变形1道次后复合材料的抗拉强度(289.3MPa)。这是由于内切角 $\Phi_1 = 90^\circ$ 、外切

## 70 超细晶碳纳米管增强镁基复合材料

角  $\Psi_1 = 30^\circ$  的模具比内切角  $\Phi_2 = 120^\circ$ 、外切角  $\Psi_2 = 60^\circ$  的模具在 ECAP 变形过程中所产生的应变当量要大，对复合材料的晶粒细化效果更好。此外，经过 ECAP 变形后，复合材料中基面织构减弱，导致了基面滑移的 Schmid 因子的提高，所以经过 4 道次的 ECAP 变形后，复合材料的抗拉强度都有所下降。同时，由于模角为  $120^\circ$  的模具对材料的变形量小，对基面织构的弱化没有模角为  $90^\circ$  的模具强，因此，如图 5.13 所示，其抗拉强度的降低没有比使用模角为  $90^\circ$  的模具时快。

图 5.14 所示为分别采用  $90^\circ$  和  $120^\circ$  两种模角的模具在  $230^\circ\text{C}$  对  $1.0\text{wt\% MWCNTs}$  复合材料各进行了 1 ~ 4 道次 ECAP 变形后的试样伸长率变化曲线。

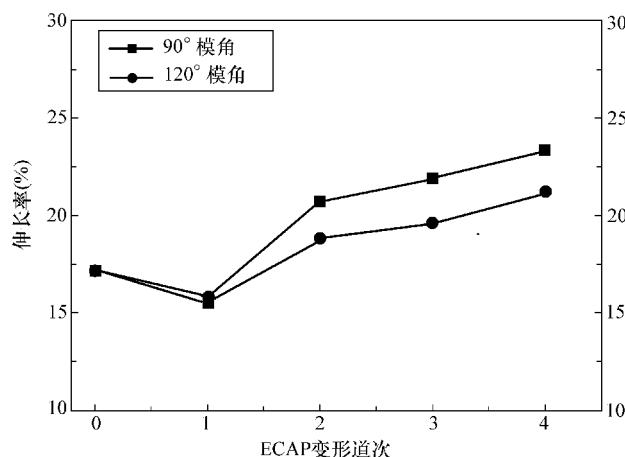


图 5.14 不同模角对  $1.0\text{wt\% MWCNTs}$  复合材料伸长率的影响

无论是采用模角为  $90^\circ$  的模具还是模角为  $120^\circ$  的模具，ECAP 变形 1 道次后， $1.0\text{wt\% MWCNTs}$  复合材料的伸长率与挤压态相比都有所下降，随着 ECAP 变形道次的增加，复合材料的伸长率都得到明显的提高。经过 ECAP 变形 4 道次后伸长率分别达到  $23.33\%$  和  $21.23\%$ 。与挤压态  $17.14\%$  相比，分别提高了  $36.11\%$  和  $23.86\%$ 。由此可见，采用模角为  $90^\circ$  的模具对碳纳米管增强镁基复合材料进行 ECAP 变形能使材料获得更好的综合力学性能。

经过 ECAP 变形后，碳纳米管增强镁基复合材料晶粒组织得到明显的细化。理论上，多晶体材料的强度将随其晶粒组织细化而提高。多晶体材料的屈服强度  $\sigma_{0.2}$  与晶粒尺寸  $d$  之间的关系可用霍尔 – 佩奇 (Hall – Petch) 公式表示

$$\sigma_{0.2} = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{d}} \quad (5-3)$$

式中,  $\sigma_0$ 反映晶内对变形的阻力;  $k$ 反映晶界对变形的影响系数, 与晶界结构有关。

由于经过 ECAP 变形后, 碳纳米管增强镁基复合材料的晶粒组织细化明显, 晶界增多, 使位错运动受到的阻力增大, 从而提高了复合材料的强度。另外, 晶粒组织的细化也使复合材料的伸长率提高, 这是由于在外力作用下金属材料塑性变形是位错滑移的结果, 而位错滑移是在单晶中的行为, 当产生位错移动时, 单晶体产生塑性变形。碳纳米管增强镁基复合材料的晶体都是多晶组织, 其塑性变形是组织中所有晶粒塑性变形的整体结果, 因此在单晶粒位错滑移条件相同时, 晶粒尺寸越小, 复合材料塑性性能越高。

### △ 5.5 ECAP 变形后碳纳米管增强镁基复合材料室温拉伸断口形貌分析

#### 5.5.1 ECAP 变形后复合材料拉伸断口的宏观形貌分析

图 5.15 所示为 1.0wt% MWCNTs 复合材料经在 230℃时采用模角为 90°的模具 ECAP 变形 4 道次后室温拉伸前后的宏观形貌对比。从图中可以发现, 试样明显被拉长。经计算, 4 道次 ECAP 变形后的 1.0wt% MWCNTs 复合材料的伸长率为 23.33%, 比 ECAP 变形前挤压态 (17.14%) 提高了 36.11%。



图 5.15 ECAP 变形 4 道次 1.0wt% MWCNTs 复合材料后室温拉伸前后的宏观形貌对比

#### 5.5.2 ECAP 变形后复合材料室温拉伸断口的微观形貌分析

图 5.16 所示为在 230℃时采用模角为 90°的模具经 ECAP 变形 4 道次后的 1.0wt% MWCNTs 复合材料拉伸断口形貌 SEM 照片。

图 5.16a 所示为 1.0wt% MWCNTs 复合材料经 ECAP 变形 4 道次后的低倍

(5 000 $\times$ ) 拉伸断口形貌 SEM 照片, 图中清晰地显示材料断裂主要是沿着韧窝和撕裂边缘, 并出现了较深的韧窝, 表现出明显的韧性断裂特征。图 5.16b 所示为复合材料高倍 (60 000 $\times$ ) 拉伸断口形貌 SEM 照片, 从图 5.16b 中可以清楚地看到有大量的须状物存在 (黑色箭头所指), 经测量其直径约为 37.0nm 和 59.3nm, 这是典型的碳纳米管断口形貌像。显然图中的须状物为脱开于基体且其外壁紧密包覆着一层基体合金的碳纳米管。均匀分散于基体中的碳纳米管在复合材料整体变形时承载了较大的变形抗力, 导致碳纳米管的一端从基体中抽出, 而另一端仍镶嵌于基体中。这也证明了碳纳米管作为增强相与 AZ31 基体间的界面结合紧密, 不易脱开。而且图中碳纳米管分散均匀, 并没有发生团聚现象。在 ECAP 变形过程中, 作为增强相的碳纳米管在大的剪切应力作用下被剪断, 在基体中的分布也更加均匀。在图 5.16c 中 (100 000 $\times$ ), 可以清楚地看到碳纳米管搭接在金属基体中 (白色箭头所指), 测量其直径为 38.0nm。

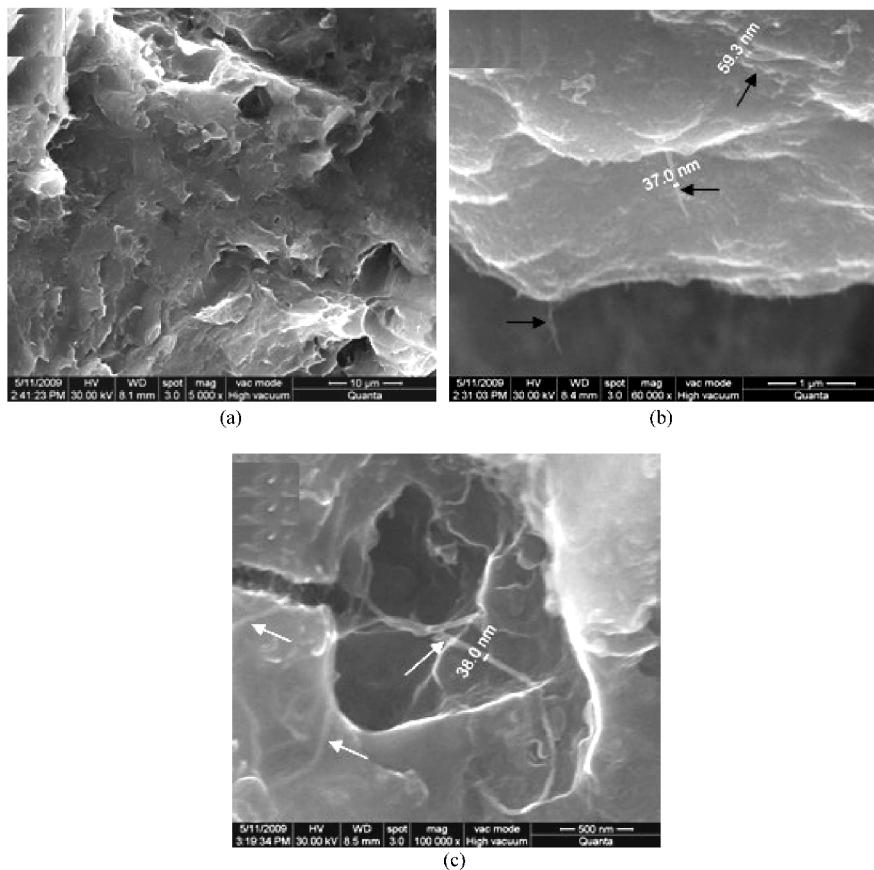


图 5.16 1.0wt% MWCNTs 复合材料 ECAP 变形 4 道次拉伸断口形貌 SEM 照片

(a) 放大 5 000 倍 (b) 放大 60 000 倍 (c) 放大 100 000 倍

### △ 5.6 ECAP 变形后碳纳米管增强镁基复合材料表面形貌分析

图 5.17 所示为 1.0wt% MWCNTs 复合材料经表面抛光后的 AFM 形貌照片，试样在 MicroNano D3000 型原子力显微镜 (AFM) (上海卓伦微纳米设备有限公司) 下测试，扫描模式为原子力轻敲模式。扫描范围为 6 174 nm，从该扫描区域的表面图像上可以明显地观察到，样品表面上存在的碳纳米管形貌 (图中黑色箭头所指)。碳纳米管一端已从基体中脱出，另一端仍镶嵌于基体中。这也证明，其外壁紧密包覆着一层基体合金的碳纳米管与基体结合紧密。并且碳纳米管在基体中分散均匀，没有出现大量团聚的现象。对箭头 A 所示的碳纳米管进行尺寸测试，结果如图 5.18 所示：其长度为 2 500 nm，高度 (直径) 在 70 nm 左右；其他碳纳米管的长度多数集中在 1 000 nm 左右，高度在 50 nm 左右。复合材料中碳纳米管的直径较提纯并镀镍后的要大，正是由于其外壁还紧密包覆着一层基体合金。

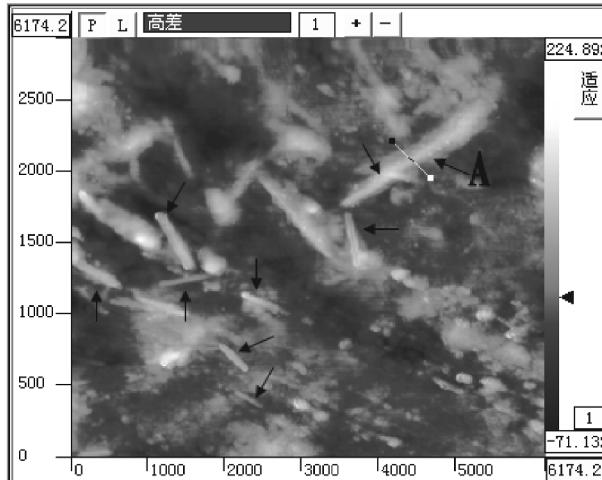


图 5.17 1.0wt% MWCNTs 复合材料表面抛光后的形貌 AFM 照片

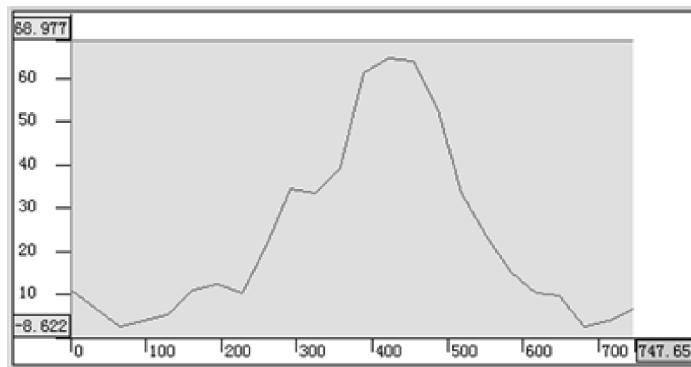


图 5.18 1.0 wt% MWCNTs 复合材料中碳纳米管的尺寸测量曲线

### △ 5.7 本章小结

本章主要对碳纳米管增强镁基复合材料进行了 ECAP 变形实验，初步研究了 ECAP 变形过程中碳纳米管增强镁基复合材料的晶粒细化及变形机理；不同的 ECAP 变形模角、变形温度、变形道次对碳纳米管增强镁基复合材料显微组织和室温力学性能的影响；分析了 ECAP 变形工艺对碳纳米管增强镁基复合材料中碳纳米管的分散作用；并对经 ECAP 变形后的碳纳米管增强镁基复合材料的拉伸断口形貌进行了分析。主要得出如下结论：

1) 通过等径角挤压 (ECAP) 变形工艺可明显细化碳纳米管增强镁基复合材料的基体晶粒组织。挤压变形温度越低，晶粒细化效果越好。室温下经 ECAP 变形 1 道次后 1.0 wt% MWCNTs 增强镁基复合材料的平均晶粒直径约为  $8\mu\text{m}$ ，但复合材料试样发生严重的断裂现象；在  $230^\circ\text{C}$  挤压变形时可以得到表面光滑的完整试样，有利于实现多道次的 ECAP 变形，同时晶粒也得到了较好的细化效果，平均晶粒直径尺寸约为  $12\mu\text{m}$ 。在这一温度范围内没有因为挤压变形温度的提高而出现晶粒的明显长大，这是由于在 ECAP 变形过程中，碳纳米管在纯剪切应力的作用下分散得更均匀，均匀分散在复合材料中的碳纳米管在较高温度的 ECAP 变形过程中可以起到一个钉扎晶界、阻碍晶粒长大的作用。

2) 在 ECAP 变形过程中，经过 1 道次的变形后复合材料晶粒细化非常明显，随着挤压变形道次的增加，复合材料晶粒尺寸不再明显减小，但晶粒组织更加均匀。经过 4 道次挤压变形后复合材料晶粒大小变得更加均匀、细小，平均晶粒尺寸达到约  $2\mu\text{m}$ 。

3) 经 ECAP 变形后的 1.0wt% MWCNTs 增强镁基复合材料显微硬度值得到显著提高。经 ECAP 变形 1 道次后的显微硬度值为 115.2HV，比 ECAP 变形前提高了 27.86%。在第一道的 ECAP 变形时，由于复合材料晶粒尺寸较大，ECAP 变形的主要机制是晶内的位错运动，材料内部位错不断增殖，位错密度、空位密度明显升高，形成大量的胞状结构以及亚晶界、孪晶界等，使得材料继续塑性变形的抗力增加，出现加工硬化，复合材料硬度显著提高。但随着 ECAP 变形道次的增加，变形的机制逐渐从晶内位错运动转变为细小的晶界滑移，这必然导致位错密度增加变慢，其结果必然是晶粒细化变慢，硬度上升平缓。

4) 1.0wt% MWCNTs 增强镁基复合材料经 ECAP 变形 1 道次后，抗拉强度明显得到提高达到最大值 (306.3MPa)，而延伸率有所下降。随着挤压变形道次的增加，抗拉强度逐渐降低而延伸率不断得到提高。经 ECAP 变形后 1.0wt% MWCNTs 增强镁基复合材料的延伸率得到较大的提高，这不仅与晶粒的细化有关，还应该与除基面 {0001} 外多个滑移系的激活有关。

5) 经 ECAP 挤压变形 4 道次后的 AZ31 - 1.0wt% MWCNTs 复合材料室温拉伸断裂表现出明显的韧性断裂特征。碳纳米管在大的剪切应力作用下被剪断，在基体中的分布也更加均匀。

# 6

## 第 章

# ECAP 变形碳纳米管增强镁基复合材料的织构演变及对力学性能的影响

## △ 6.1 引言

对单晶体金属材料而言，晶体结构类型是影响其力学性能及塑性变形行为的重要因素<sup>[137]</sup>。然而对于多晶体镁基复合材料来说，虽然每个晶粒变形的基本方式与单晶体相同，但并不是单个晶粒性能的简单叠加。由于在多晶体材料中有晶界的存，在而且晶粒的排列方式（晶粒取向）也各不相同，因而，多晶体材料的塑性变形既要克服晶界的阻碍作用，又要受各晶粒变形的相互协调。当多晶体材料中的晶粒的取向集中在某一方向附近时，称为晶粒的择优取向，习惯上把具有择优取向的多晶体组织称为织构<sup>[138]</sup>。在塑性变形过程中，通常会引起多晶体材料中的单个晶粒发生转动，从而形成变形织构，材料织构的形成必将对其力学性能产生重要的影响<sup>[139-141]</sup>。由于在 ECAP 变形过程中发生很大的剪切变形，多晶体材料织构演变的过程比较复杂。目前关于 ECAP 变形过程中材料织构演变的研究较少，特别是对碳纳米管增强镁基复合材料在 ECAP 变形过程中织构演变的研究至今仍未见报道。由于 AZ31 合金的密排六方晶体结构在室温下只有  $\{0001\}$  基面上的 3 个独立滑移系，所以晶粒的取向对 MWCNTs 增强镁基复合材料的力学性能具有重要的影响。Mukai 等人<sup>[142]</sup>报道了当 AZ31 镁合金的  $\{0001\}$  基面取向分布发生改变时，其延伸率发生明显的变化。W. J. Kim 等人<sup>[143]</sup>也研究了 ECAP 变形过程中 AZ61 合金的织构演变及对力学性能的影响。随着变形道

次的增加，织构软化的作用抵消了晶粒细化的作用，从而导致 ECAE 变形后金属材料的强度随晶粒的细化而降低。靳丽等人<sup>[56]</sup>的研究得出随着 ECAE 变形道次的增加，AZ31 镁合金织构分布发生明显变化，对力学性能产生重要影响。因此，织构分析是研究金属材料塑性变形机制的有力手段。

根据前面第 5 章的实验结果可知，MWCNTs 增强镁基复合材料在 230℃ 时采用模角为 90° 的模具经 ECAP 变形 4 道次后，复合材料的晶粒得到明显的细化，延伸率明显提高，但复合材料的抗拉强度却随着 ECAP 变形道次的增加反而有所降低，出现了反 Hall – Petch 现象。这说明除了晶粒尺寸大小以外，还有其他因素影响了复合材料力学性能的变化，织构便是其中的一个主要因素。本章主要对 ECAP 变形过程中 1.0wt% MWCNTs 镁基复合材料的织构演变进行分析，并讨论复合材料中碳纳米管增强相的存在对复合材料织构变化的影响，以及复合材料织构的演变对复合材料室温力学性能的影响。

## △ 6.2 织构的极图表达

极图是用来表达织构的一种常用方法。利用极图可以表示出织构的强弱及漫散程度。其原理是以晶体的几何中心为球心，作该晶体所有晶面的法线交球面于若干点，成球面投影图，如图 6.1 所示<sup>[144]</sup>。晶面法线与球面的交点为极点，每一个极点都代表对应的晶面。

为了更好地表达晶体的取向，在球面投影的基础上再作极射赤面投影，以赤道面为投影面，南极为观测点，连接南极与北半球面上的各投影点（极点），连线与投影面的交点为极射赤面投影点，如图 6.2 所示<sup>[144]</sup>。每个极射赤面投影点均表示一个晶面。投射过的赤道面即为表达该晶体取向的赤面极图。如果把一多晶体内所有晶体都作上述的投影，则会在球面和赤道面上得出许多点来。投影到相同位置的点越多，就表示这一方向的晶面越多，一般用强度分布来表示。球面上强度分布在赤道面上的投影分布图称为极

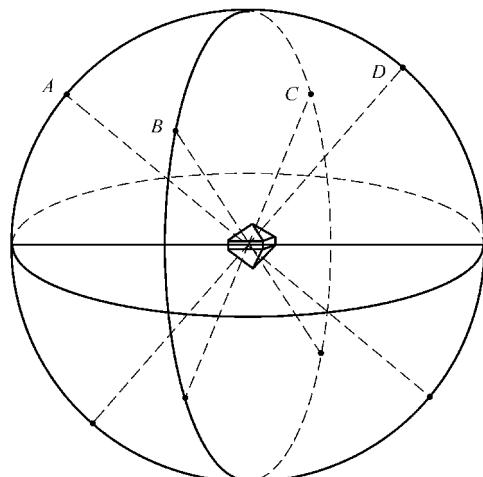


图 6.1 球面投影示意图

图。如果多晶体内无织构，则极强度在整个球面的分布将是均匀的；反之，如果极强度分布在极图上不均匀，那么有些地方强度值会比较高。根据强度的高低可得出赤道面投影后的极图强度分布。再根据具体情况画出等强度线，即可绘制成通常分析织构所用的极图。

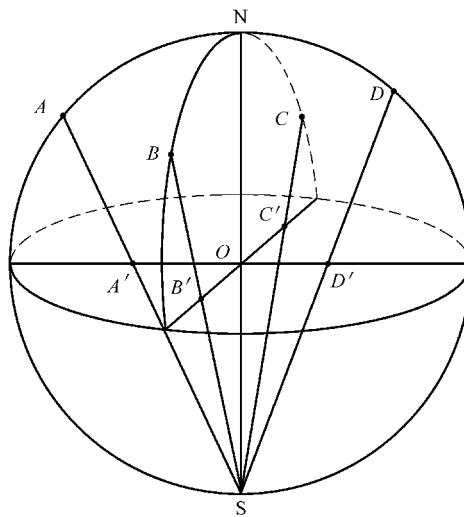


图 6.2 极射赤面投影示意图

### △ 6.3 ECAP 变形过程中镁合金织构的形成机理

金属材料在塑性变形过程中，晶粒在外力的作用下会发生转动和取向的定向流动而形成变形织构。多晶体的塑性变形比较复杂，通常用下面两种变形模型进行简化<sup>[145]</sup>：

1) Sachs 模型。假设多晶体内每个晶粒受到应力的作用相同，可是由于晶粒间取向的不同，Schmid 因子是有区别的，所开动的滑移系也不相同，结果导致晶界上应变张量（尤其是切向应变张量）的间断。但如果忽略晶粒间应变的不连续性，则可以认为多晶体内各晶粒的变形特征与单晶体是相同的。根据此简化模型，镁合金在较低温度下发生塑性变形时，其变形机制主要为基面滑移和锥面孪生。如果变形程度足够大，则将形成理想的{0001}基面纤维织构或板织构。

2) Taylor 模型。该模型认为多晶体材料在外加应力作用下，各晶粒均会发生相同的应变。为了协调各晶粒之间的变形，必须有至少 5 个独立滑移系同时开动。因此，通过选取 5 个合理的滑移系及相应的滑移量，就可实现应变的连续。

各滑移系的开动能力是受其临界剪切应力 (CRSS) 大小的支配的, 而相应的滑移量由滑移面的位错特征决定。当镁合金在较低温度下变形时,  $\{0001\}$  基面滑移的 CRSS 远小于锥面和棱柱面滑移的 CRSS, 只有三个几何滑移系和两个独立的滑移系, 但可以通过锥面孪生来协调变形。在外加应力作用下, 部分晶粒的滑移系因 Schmid 因子最大, CRSS 最小面首先启动位错滑移。随着位错滑移量的增加, 一方面晶粒发生转动而使其取向发生变化; 另一方面使其与邻近晶粒之间的应变不连续量增大, 在晶粒之间产生第二类附加应力而改变各晶粒的应力状态。当起始滑移系的位错滑移量增大到一定程度时, 晶粒取向和应力状态均发生较大变化, 以致其他晶粒中滑移系的取向因子高于该晶粒滑移系而改变滑移系开动状态并最终实现应变的连续。在目前的研究中, 一般都是基于 Taylor 模型对镁合金变形织构的生成进行分析。

在较低温底下对经常规热挤压后的镁及其合金材料进行 ECAP 变形过程中, 在变形初始阶段材料处于纯剪切应力作用下, 可将其分解为轴向压应力和径向拉应力。由于挤压态镁及其合金材料的大部分晶粒的基面均平行于轴向, 基面滑移系的 Schmid 因子近似为零而无法启动, 塑性变形主要依靠棱柱面滑移和锥面孪生来实现。棱柱面滑移将使晶粒绕着 C 轴转动而不会改变基面取向, 而锥面孪生的结果将使部分晶粒的基面转到与轴向垂直。随着变形的进一步发展, 金属流入到扇形塑性变形区, 由于应力主轴发生转动, 致使各滑移系的 Schmid 因子发生变化, 基面滑移系得以启动。基面滑移的结果使大部分晶粒的基面垂直于压应力方向, 即沿剪切平面平行于拉应力方向并且与挤压方向成一定夹角 (角度由模具结构决定)。图 6.3 所示为镁合金在较低温度下 ECAP 变形时织构的形成过程示意图<sup>[146]</sup>。

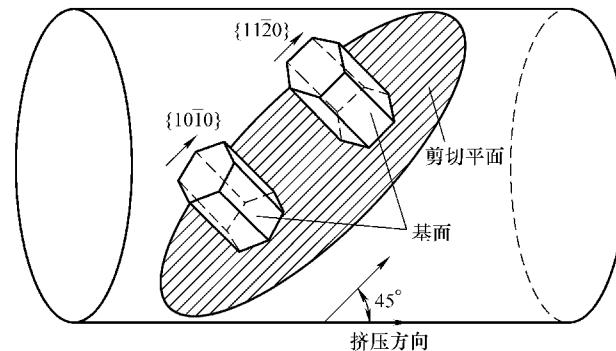


图 6.3 镁合金在较低温度下 ECAP 变形时织构的形成过程示意图

## △ 6.4 ECAP 变形过程中碳纳米管增强镁基复合材料的组织演变

采用 X 射线衍射仪对 1.0wt% 碳纳米管增强镁基复合材料 ECAP 变形前后的宏观组织分布进行了测试，主要获取了  $\{0002\}$  基面和  $\{10\bar{1}0\}$  棱柱面极图。通过这两个极图与镁合金的标准投影图进行对照，可以近似判断复合材料中的组织取向分布。

### 6.4.1 挤压态碳纳米管增强镁基复合材料的组织

图 6.4 所示为挤压态 1.0wt% 碳纳米管增强镁基复合材料的  $\{0002\}$  基面和  $\{10\bar{1}0\}$  棱柱面极图。对照镁合金的标准极图可知，组织的主要取向为  $\{0001\} <10\bar{1}0>$ 。从图 6.4 可以清楚地看到， $\{0002\}$  基面的极图中投影点主要集中在中心部位，最高强度达 2409，向四周有一定的漫散，这说明大部分晶粒的  $\{0002\}$  基面近似平行于挤压方向。另外，在  $\{10\bar{1}0\}$  棱柱面极图中强度最高的投影点也是中心部位，最高强度值为 1628，向四周漫散的范围更大，说明只有一部分  $\{10\bar{1}0\}$  棱柱面也平行于挤压方向。总体上来说，1.0wt% 碳纳米管增强镁基复合材料经热挤压后具有较强的  $\{0001\}$  基面纤维组织，但有一定的漫散。这一组织分布与典型的挤压态镁合金中形成的择优取向接近。这也说明，经热挤压之后的复合材料中基体晶粒与镁合金一样发生了比较明显的定向排列，即形成了基面纤维组织。但由于 1.0wt% 碳纳米管增强镁基复合材料中碳纳米管的存在，对热挤压过程中基体晶粒的转动有一定的阻碍作用，导致 1.0wt% 碳纳米管增强镁基复合材料经热挤压后基体晶粒形成的择优取向还不是理想的基面取向特征，故  $\{0002\}$  基面极图有一定程度的漫散。

### 6.4.2 ECAP 变形后碳纳米管增强镁基复合材料的组织

图 6.5 所示为 1.0wt% 碳纳米管增强镁基复合材料在 230℃ 时采用模角为 90° 的模具 ECAP 变形不同道次后的  $\{0002\}$  基面和  $\{10\bar{1}0\}$  棱柱面极图。

经 ECAP 变形后，1.0wt% 碳纳米管增强镁基复合材料的组织开始偏离挤压的纤维组织分布，并且组织强度开始减弱。随着 ECAP 变形道次的增加，1.0wt% 碳纳米管增强镁基复合材料组织分布变化越大，经 ECAP 变形 4 道次后，复合材料的组织分布明显偏离纤维组织分布，并且组织强度明显减弱， $\{0002\}$

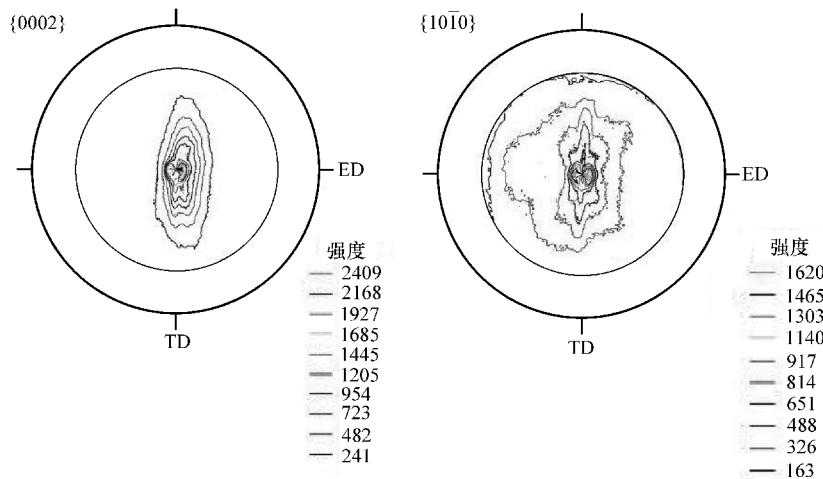


图 6.4 挤压态 1.0wt% 碳纳米管增强镁基复合材料的{0002}基本和{10 $\bar{1}$ 0}棱柱面极图

基面极图中中心部位的最高强度值降为 833。这说明随着 ECAP 变形道次的增加，平行于挤压方向的{0001}基面明显减少，复合材料中一部分晶粒的取向发生了变化。但由于复合材料中碳纳米管对晶粒的钉扎作用，阻碍了晶粒的转动，所以 1.0wt% 碳纳米管增强镁基复合材料在 ECAP 变形过程中并没有像镁合金那样随着变形道次的增加织构分布发生明显的变化，初始的基面纤维完全消失。

经 ECAP 变形后 1.0wt% 碳纳米管增强镁基复合材料织构分布的变化有利于基面位错的开动。在 ECAP 变形中，采用 B<sub>C</sub> 路径每道次间顺时针方向旋转试样 90°，复合材料中由于碳纳米管的存在导致了在 ECAP 变形时晶粒难以转动，使其与周围晶粒的取向差加大。所以由于碳纳米管的加入，导致了碳纳米管增强镁基复合材料中织构的整体弱化，在经过 ECAP 变形时，这种弱化更加明显。

纵观整个 1.0wt% 碳纳米管增强镁基复合材料在 ECAP 变形过程中的织构演变过程，ECAP 变形前挤压态的复合材料主要是{0001}基面平行于挤压方向的基面纤维织构，其 C 轴与挤压方向垂直，{0002}基面极图的中心最高强度值达到 2 409。经 ECAP 变形 1 道次后，由于变形过程中发生了纯剪切变形，复合材料在变形晶粒取向开始偏离挤压态的纤维织构，极图的漫散范围加大；随着 ECAP 变形道次增加，复合材料中的织构分布进一步发生了改变，ECAP 变形 2 道次后织构轴绕法向偏转约 8° 左右，{0002}基面极图的中心最高强度值降为 1 122；经 ECAP 变形 4 道次后，{0002}晶面的分布更加分散，中心位置的最高强度值降为 833。经 ECAP 变形后，随着复合材料中基面纤维织构的偏离，C 轴与挤压方向

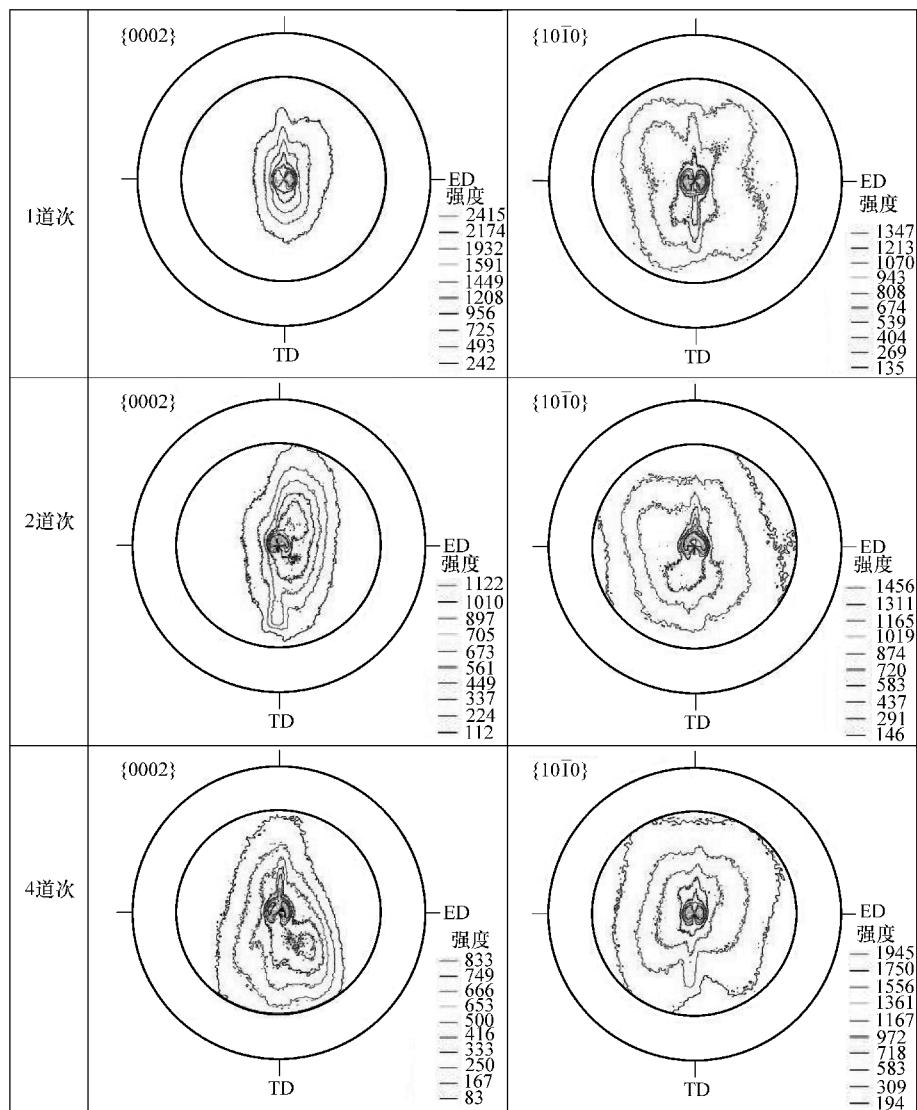


图 6.5 1.0wt% 碳纳米管增强镁基复合材料 ECAP 变形不同道次后的{0002} 和{1010} 极图

呈约 45° 方向，并且织构强度明显减弱，基面滑移的 Schmid 因子不断增大，由于基面滑移的临界分切应力比非基面滑移低 100 倍<sup>[147]</sup>，塑性变形时临界剪切应力 (CRSS) 小、Schmid 因子大的滑移系最先开动。因此，经 ECAP 变形后使 MWC-NTs 增强 AZ31 镁基复合材料的基面滑移更容易开动。

## △ 6.5 ECAP 变形碳纳米管增强镁基复合材料中的织构演变对力学性能的影响

由第5章实验结果可知, 1.0wt% 碳纳米管增强镁基复合材料经在230°C采用90°模角ECAP变形1道次后抗拉强度明显提高, 而延伸率有所降低。但随着ECAP变形道次的增加, 复合材料的延伸率得到明显提高, 但抗拉强度却有所下降。

在ECAP变形过程中, 1.0wt% 碳纳米管增强镁基复合材料的晶粒尺寸得到了明显的细化效果, 复合材料的力学性能与晶粒尺寸对应关系见表6-1。

由表6-1可知, 1.0wt% 碳纳米管增强镁基复合材料经ECAP变形1道次后晶粒明显细化, 抗拉强度随着晶粒的细化也得到明显提高。随着变形道次的增加, 晶粒进一步细化, 复合材料的延伸率得到明显提高, 但抗拉强度却随着晶粒的进一步细化而逐步降低。

表6-1 ECAP变形1.0wt% 碳纳米管增强镁基复合材料的晶粒大小及力学性能

试样	平均晶粒尺寸/ $\mu\text{m}$	抗拉强度/MPa	延伸率(%)
挤压态	23	261.08	17.14
230°C/ECAP (1道次)	12	306.3	15.47
230°C/ECAP (2道次)	7	290.6	20.71
230°C/ECAP (3道次)	3.5	279.86	21.9
230°C/ECAP (4道次)	2	278.46	23.33

根据多晶体材料的强度与晶粒尺寸之间的Hall-Petch关系可知, 随着复合材料晶粒尺寸的不断细化, 强度应该不断得到提高。但实验过程中却出现了反Hall-Petch关系的情况, 这说明除晶粒尺寸之外, 还有其他因素影响了复合材料的强度。

通过对ECAP变形过程中碳纳米管增强镁基复合材料织构演变的分析可知, 经过ECAP变形后复合材料织构发生了改变, 材料织构的演变过程与剪切应力的方向有关, 同时也受变形温度的影响, 因为在变形过程中发生了动态再结晶, 织构的演变过程包括变形织构和再结晶织构的形成过程。由于ECAP变形后复合材料形成了明显的织构分布, 必然对其力学性能产生重要的影响。在室温情况下, 由于镁合金的密排六方晶体结构, 滑移系少, 织构对其力学性能的影响作用就显得更加重要。

## 84 超细晶碳纳米管增强镁基复合材料

由挤压态 1.0wt% 碳纳米管增强复合材料的极图分析可知，经常规热挤压后，复合材料中形成了较强的  $\{0001\} < 10\bar{1}0 >$  纤维织构。因此，在室温拉伸实验时，是沿着挤压方向进行拉伸，复合材料的基面就平行于拉伸方向，其基面滑移系的 Schmid 因子几乎为 0，也就难以发生基面滑移。这也是挤压态复合强度较高的原因。随着 ECAP 变形道次的增加，强烈的  $\{0001\} < 10\bar{1}0 >$  纤维织构发生了漫散，并逐渐形成了基面  $\{0001\}$  与挤压方向约成  $45^\circ$  角的特殊取向，基面滑移系  $\{0001\} < 11\bar{2}0 >$  的 Schmid 因子值增大，致使 ECAP 变形 2 道次后的抗拉强度会变低。由此可以看出，在 ECAP 变形过程中，复合材料的抗拉强度受到晶粒细化和织构软件的综合影响。ECAP 变形 1 道次时，复合材料的晶粒细化起主导作用，随着 ECAP 变形道次的逐渐增加，晶粒细化作用不那么明显，而变形织构起主导作用，使强度逐渐降低。

由以上分析可知，经 ECAP 变形后的碳纳米管增强镁基复合材料力学性能受晶粒大小和织构分布的综合影响。

图 6.6 所示为 1.0wt% 碳纳米管增强镁基复合材料 ECAP 变形前后拉伸断口宏观形貌。ECAP 变形前复合材料的拉伸断口为平断，而经 ECAP 变形后的复合材料试样的拉伸断口都是与挤压方向成  $45^\circ$  角断裂。

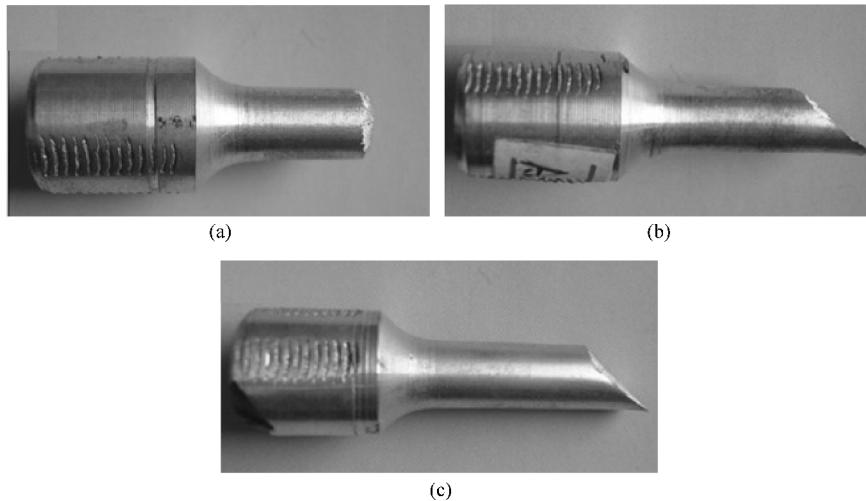


图 6.6 1.0wt% 碳纳米管增强镁基复合材料 ECAP 变形前后拉伸断口宏观形貌

(a) 挤压态 (b) ECAP 变形 1 道次 (c) ECAP 变形 4 道次

由于在 ECAP 变形过程中，碳纳米管增强镁基复合材料形成了  $\{0001\}$  基面平行于剪切平面的织构。 $\{0001\}$  基面与挤压方向大致成  $45^\circ$ 。因此，在室温拉

伸实验时,由于与拉伸方向成45°的基面上具有最大的剪切应力,所以更容易发生基面滑移,从而导致复合材料的抗拉强度有所下降,而延伸率则得到提高。而对于挤压态的试样来说,由于在常规挤压过程中形成的是{0001}基面平行于挤压方向的织构,在室温拉伸实验时由于其基面平行于拉伸方向,其基面滑移系的Schmid因子为0,在基面上几乎没有剪切应力,所以难以发生基面滑移。

## △ 6.6 本章小结

本章通过对1.0wt%碳纳米管增强镁基复合材料ECAP变形前后的宏观织构分布进行了测试,主要获取了{0002}基面和{1010}棱柱面极图。分析了在ECAP变形过程中复合材料的织构演变及对其力学性所产生的影响。主要结论如下:

1) 1.0wt%碳纳米管增强镁基复合材料经热挤压后具有较强的{0001}基面纤维织构,这一织构分布与典型的挤压态镁合金中形成的择优取向接近。这也说明,经热挤压之后的复合材料中基体晶粒与镁合金一样发生了比较明显的定向排列,即形成了基面纤维织构。但由于复合材料中碳纳米管的存在,对热挤压过程中基体晶粒的转动有一定的阻碍作用,导致1.0wt%碳纳米管增强镁基复合材料经热挤压后基体晶粒形成的择优取向还不是理想的基面取向特征,故{0002}基面极图有一定的漫散。

2) 经ECAP变形后,复合材料的织构开始偏离挤压态的纤维织构分布,并且织构强度开始减弱。随着ECAP变形道次的增加,1.0wt%碳纳米管增强镁基复合材料织构分布变化越大。经ECAP变形4道次后,复合材料的织构分布明显偏离纤维织构分布,并且织构强度明显减弱,{0002}基面极图中的中心最高强度值由挤压态的2409降为833。但由于复合材料中碳纳米管对晶粒的钉扎作用,阻碍了晶粒的转动,导致1.0wt%碳纳米管增强镁基复合材料在ECAP变形过程中并没有像镁合金那样随着变形道次的增加织构分布发生明显的变化,初始的基面纤维完全消失。

3) 经ECAP变形后复合材料织构分布的变化有利于基面位错的开动。在ECAP变形过程中,采用B<sub>C</sub>路径每道次间顺时针方向旋转试样90°,复合材料中由于碳纳米管的存在导致了在ECAP变形时晶粒难以转动,使其与周围晶粒的取向差加大。所以,由于碳纳米管的加入,导致了碳纳米管增强镁基复合材料中织构的整体弱化,在经过ECAP变形时,这种弱化更加明显。

## 86 超细晶碳纳米管增强镁基复合材料

4) 在 ECAP 变形过程中, 碳纳米管增强镁基复合材料的抗拉强度受到晶粒细化和织构软件的综合影响。ECAP 变形 1 道次时, 复合材料的晶粒细化起主导作用, 随着 ECAP 变形道次的逐渐增加, 晶粒细化作用不那么明显, 而变形织构起主导作用, 使强度逐渐降低。

5) 由于在 ECAP 变形过程中, 碳纳米管增强镁基复合材料形成了 $\{0001\}$ 基面平行于剪切平面的织构,  $\{0001\}$ 基面与挤压方向大致成 $45^\circ$ 。因此, 在室温拉伸实验时, 由于与拉伸方向成 $45^\circ$ 的基面上具有最大的剪切应力, 所以更容易发生基面滑移, 从而导致复合材料拉伸断口都是与挤压方向成 $45^\circ$ 角断裂, 复合材料的抗拉强度有所下降, 而延伸率则得到提高。而对于挤压态的复合试样来说, 由于在常规挤压过程中形成的是 $\{0001\}$ 基面平行于挤压方向的织构, 在室温拉伸实验时由于其基面平行于拉伸方向, 其基面滑移系的 Schmid 因子为 0, 在基面上几乎没有剪切应力, 所以难以发生基面滑移, 复合材料的拉伸断口为平断。

# 7

## 第 7 章

### 碳纳米管增强镁基复合 材料抗腐蚀性能研究

#### △ 7.1 引言

镁是化学性质非常活泼的金属，标准电极电位  $E^\ominus = -2.37V$ 。因此，镁合金在腐蚀性介质中，化学活性很高的镁基体与合金元素和杂质元素很容易形成腐蚀电池，诱发电偶腐蚀。另外，根据 PB 原理<sup>[148]</sup>，当金属材料在氧化过程中形成的氧化膜的体积  $V_{m_0}$  比生成这些氧化膜所消耗金属的体积  $V_m$  要大时，氧化膜具有保护作用。镁合金表面形成的氧化膜 (MgO)，其致密系数 (PB 比)  $\alpha = 0.84$ ，由于  $\alpha < 1$ ，所以氧化膜不致密，不能形成稳定保护膜。这是镁和镁合金不及铝和铝合金耐腐蚀的主要原因。

镁合金极差的耐蚀性制约了镁合金及镁基复合材料作为结构材料和功能材料的应用<sup>[149]</sup>。直到目前为止镁合金的应用由于其相对低的抗腐蚀性能而受到了限制<sup>[150]</sup>。因此，镁合金在工业应用时必须进行适当的处理，以提高其抗腐蚀性<sup>[151]</sup>。目前国内外采用的防腐措施主要有化学转化处理、阳极氧化、微弧氧化、离子注入技术、激光表面合金化、化学镀及电镀等。但处理方法均存在工艺复杂、成本较高、操作复杂、工艺不稳定等问题<sup>[152]</sup>。碳纳米管具有优异的力学性能，是一种绝好的纳米级纤维材料，其性能优于当前的任何纤维，既具有碳纤维的固有性质，又具有金属材料的导电导热性、陶瓷材料的耐热耐蚀性、纺织纤维的柔软可编性以及高分子材料的低密度易加工性，是一种一材多能和一材多用

的功能材料和结构材料，可望应用于材料领域的多个方面<sup>[153]</sup>。此外，有不少研究表明，用碳纳米管作为增强相制备的 CNTs 增强镁基复合材料具有很好的增强效果，综合力学性能得到显著提高<sup>[154-157]</sup>。但如果能够在提高力学性能的同时还能提高其抗腐蚀性能，那么碳纳米管增强镁基复合材料将拥有更广阔的应用前景。目前还未见有关碳纳米管对镁合金抗腐蚀性能的研究报道。

本章对铸态和经 ECAP 变形不同道次后的碳纳米管增强镁基复合材料分别进行了静态浸渍实验和电化学腐蚀实验；通过对腐蚀后试样表面宏观形貌与微观形貌的观测分析，采用失重法计算腐蚀速率的大小以及极化腐蚀电流密度的分析计算；研究了碳纳米管的加入量对复合材料铸态抗腐蚀性能的影响，复合材料中碳纳米管的分散程度对复合材料抗腐蚀性能的影响，以及 ECAP 变形工艺对复合材料抗腐蚀性能的影响，为深层次开发碳纳米管增强镁基复合材料奠定基础。

## △ 7.2 碳纳米管加入量对铸态碳纳米管增强镁基复合材料抗腐蚀性能的影响

### 7.2.1 浸渍实验后宏观形貌及腐蚀速率

在浸渍实验过程中，当试样放入 3.5wt% NaCl 腐蚀介质中，立刻就发生反应，放出大量的气体，如图 7.1 所示。

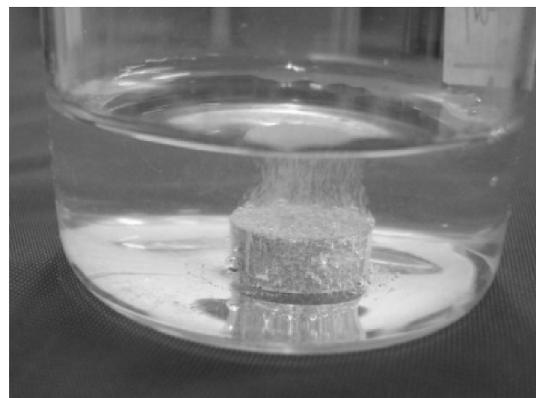


图 7.1 浸渍实验中的析氢反应

图 7.2 所示为铸态 AZ31 合金和不同碳纳米管含量的碳纳米管增强镁基复合材料在 3.5wt% NaCl 腐蚀介质中静态浸泡 24h 前后试样的表面宏观形貌。浸渍实验前试样经抛光后表面光滑，如图 7.2a 所示。在浸泡的初始阶段，由于暴露在

空气中的镁合金表面会生成一层非连续的氧化膜，3.5wt% NaCl 腐蚀介质中的侵蚀性  $\text{Cl}^-$  必定会先行扩散到氧化膜的裂纹处而引发腐蚀。因此，试样表面到处散布着少量微小的腐蚀点，随着腐蚀时间的增长，逐渐扩展形成较大的腐蚀坑，腐蚀面积也进一步扩大。

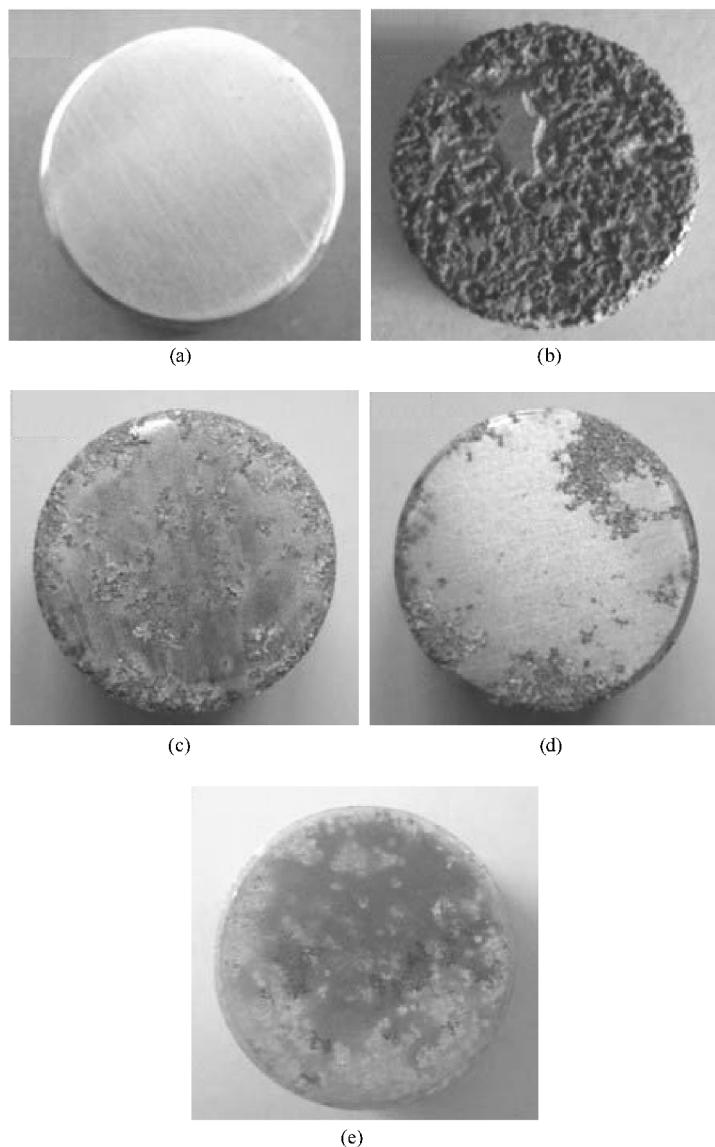


图 7.2 AZ31 合金和不同碳纳米管增强镁基复合材料腐蚀前后的表面宏观形貌

(a) 腐蚀前 (b) AZ31 合金 (c) 0.5wt% MWCNTs 复合材料  
(d) 1.0wt% MWCNTs 复合材料 (e) 1.5wt% MWCNTs 复合材料

## 90 超细晶碳纳米管增强镁基复合材料

对比图 7.2b、c、d，可以明显地发现 AZ31 合金表面遭受严重破坏，表面出现大面积的腐蚀坑。而碳纳米管增强镁基复合材料表面平整，仍具有一定的金属光泽，腐蚀轻微。而且，复合材料试样表面上出现的是点状的腐蚀坑，腐蚀呈网状扩展。AZ31 合金明显比加入了碳纳米管的复合材料表面腐蚀严重。

试样在 3.5wt% NaCl 腐蚀介质中静态浸泡 24h 后按失重法计算材料的腐蚀速率，结果如图 7.3 所示。随着碳纳米管增强镁基复合材料中碳纳米管含量的增加，复合材料的平均腐蚀速率逐步降低，抗腐蚀性能得到明显的改善。复合材料中当碳纳米管加入量为 1.5wt% 时，平均腐蚀速率由 AZ31 合金的  $3.2068 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{s}$  降为  $1.1069 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{s}$ 。

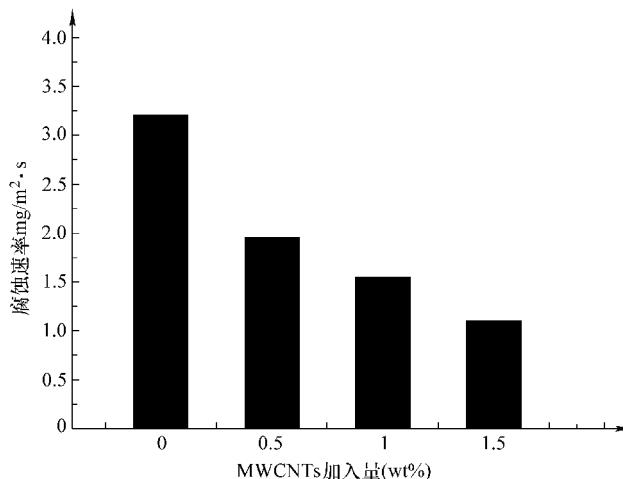


图 7.3 AZ31 合金和碳纳米管/镁基复合材料在 3.5wt% NaCl 介质中浸泡 24h 后的腐蚀速率

在浸渍实验过程中，由于腐蚀介质的不断侵蚀，材料表面的腐蚀产物不断脱落。随着腐蚀时间的增长，试样的体积将越来越小，因此试样与腐蚀介质的相对接触面积就增大，腐蚀的速率也就会越高。而在电化学极化试验以及短时间浸泡过程中，由于浸泡时间不长，材料的腐蚀程度没有这么严重，所以采用长时间浸渍实验测得的腐蚀速率，结果会有一定的误差，往往会比采用其他方法测得的结果稍微偏大，但这种方法更能够真实反映出材料腐蚀发展的总体趋势。

### 7.2.2 腐蚀介质中的 pH 值变化

图 7.4 所示为 AZ31 合金和碳纳米管增强镁基复合材料在 3.5wt% NaCl 腐蚀介质中浸泡时腐蚀介质 pH 值随时间的变化曲线。配制的 3.5wt% NaCl 腐蚀介质为中性 (pH 值为 6.95)；在浸泡的初始阶段腐蚀介质，pH 值迅速增加；浸泡 1h

后, pH 值变化显著减慢。AZ31 合金浸泡的腐蚀介质 pH 值进一步增加, 而复合材料浸泡的腐蚀介质 pH 值基本保持稳定。

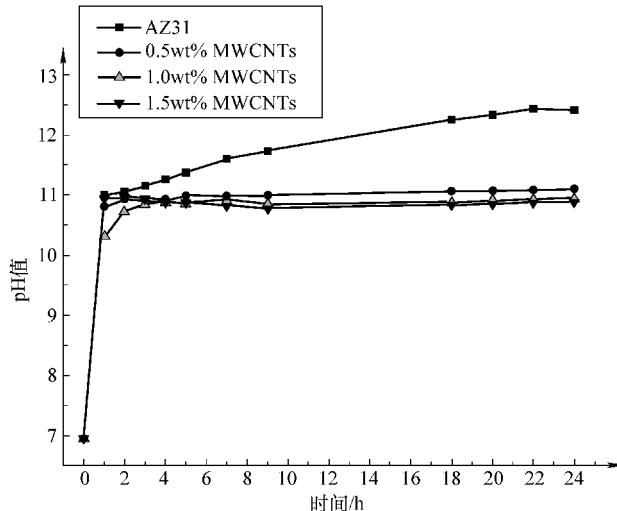


图 7.4 AZ31 合金和碳纳米管增强镁基复合材料在 3.5wt% NaCl 介质中浸泡时腐蚀介质 pH 值随时间的变化曲线

文献[158]指出, 镁合金的腐蚀总是从镁基体相开始。镁基体(阳极)与内部合金相(阴极)之间在水溶液中就易发生电化学腐蚀, 使基体金属溶解, 反应式为:

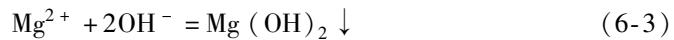
阳极反应



阴极反应



腐蚀反应



腐蚀介质 pH 值会因腐蚀过程不断地产生  $\text{OH}^-$  而上升, 并随腐蚀速率加快而上升越快。图 7.4 描述了 AZ31 合金和 MWCNTs 增强镁基复合材料在 3.5wt% NaCl 溶液中浸泡时腐蚀介质溶液 pH 值随浸泡时间的变化。由图可以看出, 当 AZ31 合金浸泡 1h 后, 腐蚀介质的 pH 值已经达到 11, 之后 pH 值变化变缓, 这是因为此时腐蚀介质中的  $\text{Mg}^{2+}$  已经达到一定浓度,  $\text{Mg}^{2+}$  与  $\text{OH}^-$  生成  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀, 并且随着腐蚀过程的进行, 沉淀也不断地产生, 从而使介质的 pH 值变化变缓<sup>[159]</sup>。但对于复合材料, 浸泡 1h 后腐蚀介质溶液 pH 值基本稳定不变, 可见

它的腐蚀速率远远小于 AZ31 合金。

### 7.2.3 浸渍腐蚀 24h 后的复合材料表面微观形貌

图 7.5 所示为 AZ31 合金与 1.5wt% 碳纳米管增强镁基复合材料在 3.5wt% NaCl 腐蚀介质中浸渍 24h 后的表面微观形貌低倍 SEM 照片。

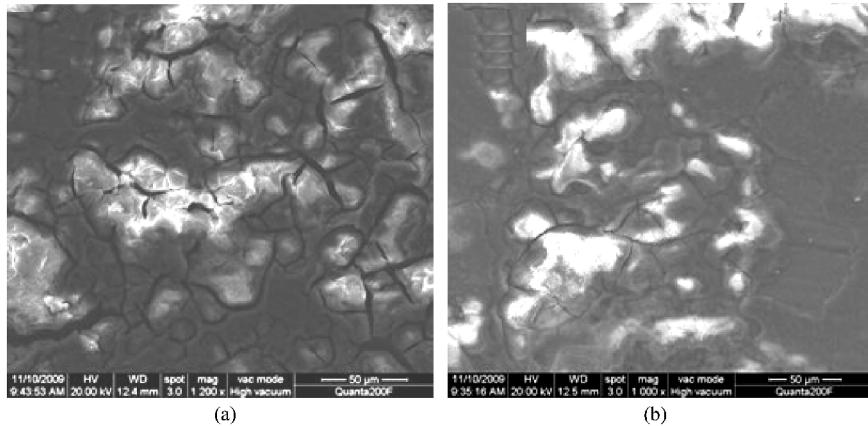


图 7.5 在 3.5wt% NaCl 腐蚀介质中浸渍 24h 后的表面微观形貌低倍 SEM 照片：

(a) AZ31 合金 (b) 1.5wt% 碳纳米管复合材料

对比图 7.5a、b 两图可以发现，AZ31 合金被腐蚀后的试样表面的裂纹明显多于 1.5wt% 碳纳米管增强镁基复合材料，并且裂纹更宽且更深。分别对图 7.5a、b 中的裂纹进行放大，如图 7.6 所示，AZ31 合金材料的裂纹处非常干净，

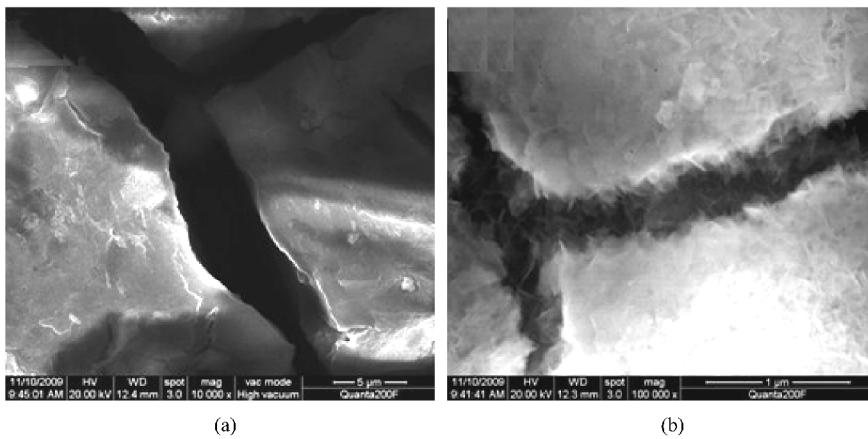


图 7.6 在 3.5wt% NaCl 腐蚀介质中浸渍 24h 后的表面微观形貌高倍 SEM 照片

(a) AZ31 合金 (b) 1.5wt% 碳纳米管复合材料

并且裂纹很大,如图7.6a所示。而1.5wt%碳纳米管增强镁基复合材料表面裂纹很小,并且有许多须状物存在,如图7.6b所示。这些搭接于裂纹之间的须状物就是典型的碳纳米管形貌。显然图中的须状物脱开于基体,并且其外壁紧密包覆着一层基体合金的碳纳米管。搭接于裂纹之间的碳纳米管可以起到加固氧化保护层的作用,使其不容易开裂并与基体脱落,保护基体不会被进一步腐蚀,从而提高复合材料的抗腐蚀性能。

### △ 7.3 ECAP 变形道次对碳纳米管增强镁基复合材料抗腐蚀性能的影响

#### 7.3.1 浸渍实验后宏观形貌及腐蚀速率

图7.7所示为1.0wt%碳纳米管增强镁基复合材料挤压态和经ECAP变形不同道次后在3.5wt%NaCl腐蚀介质中静态浸渍24h前后试样的宏观形貌。

浸渍前试样经抛光后表面光滑,如图7.7a所示。对比图7.7b、c、d、e、f,可以明显地发现随着ECAP变形道次的增加,1.0wt%碳纳米管增强镁基复合材料表面被腐蚀破坏程度越轻。经ECAP变形4道次后的复合材料表面平整,仍大面积保持原有的金属光泽,腐蚀轻微。而且,试样表面上出现的是点状的腐蚀坑,腐蚀呈网状扩展。表面形貌明显好于铸态复合材料,ECAP变形工艺明显改善了1.0wt%碳纳米管增强镁基复合材料的抗腐蚀性能。

在3.5wt%NaCl腐蚀介质中静态浸泡24h后按失重法计算平均腐蚀速率,结果如图7.8所示,随着ECAP变形道次的增加,1.0wt%碳纳米管增强镁基复合材料的腐蚀速率逐步降低,抗腐蚀性能得到提高。当ECAP变形4道次后,平均腐蚀速率由挤压态 $0.603\text{ mg/m}^2\cdot\text{s}$ 降为 $0.296\text{ mg/m}^2\cdot\text{s}$ 。

随着ECAP变形道次的增加,1.0wt%碳纳米管增强镁基复合材料中碳纳米管不断得到分散。在腐蚀过程中,基体中均匀分布的碳纳米管可以阻止镁合金表面氧化层的开裂与脱落,起到保护基体的作用,从而使复合材料的抗腐蚀性能得到不断改善。此外,ECAP变形工艺明显细化了1.0wt%碳纳米管增强镁基复合材料的晶粒组织,随着ECAP变形道次的增加,复合材料的晶粒越细小。镁合金晶粒的细化也可以提高其抗腐蚀性能<sup>[160]</sup>。

#### 7.3.2 浸渍腐蚀24h后的复合材料表面微观形貌

图7.9所示为经ECAP变形4道次后1.0wt%MWCNTs复合材料在3.5wt%NaCl腐蚀介质中腐蚀24h后的表面微观形貌SEM照片。

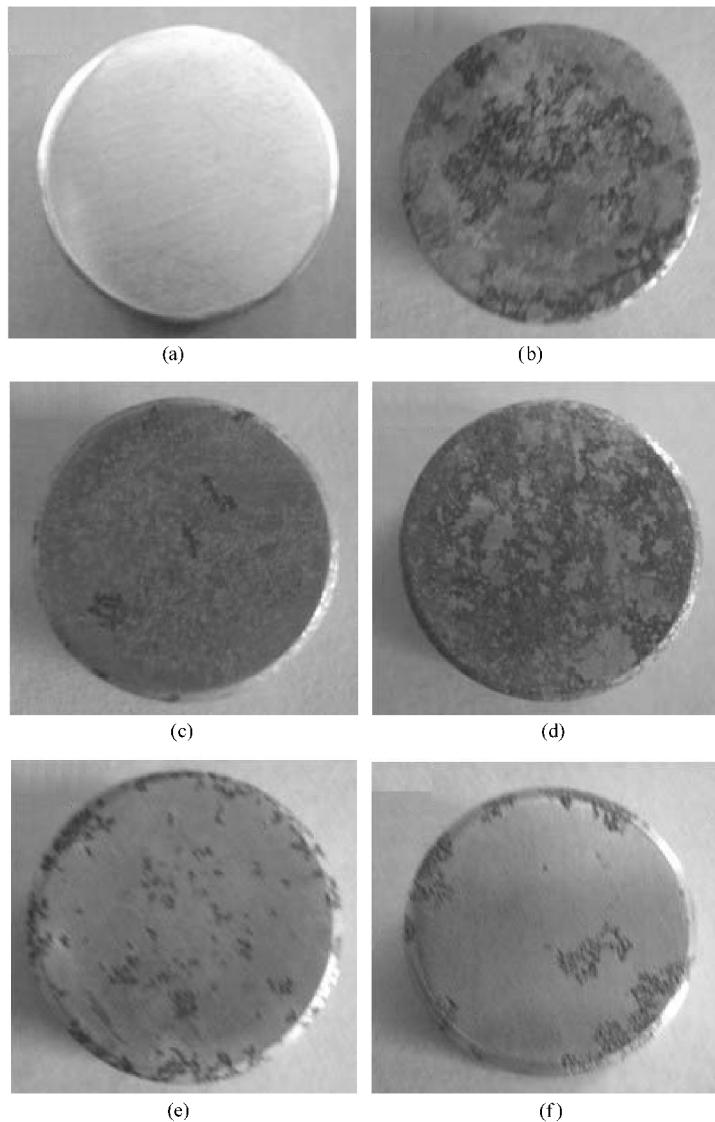


图 7.7 经 ECAP 变形不同道次后 1.0wt% 碳纳米管增强镁基复合材料腐蚀前后的宏观形貌

(a) 腐蚀前 (b) 挤压态 (c) ECAP 变形 1 道次 (d) ECAP 变形 2 道次  
 (e) ECAP 变形 3 道次 (f) ECAP 变形 4 道次

由图 7.9 可以看出, 经浸渍腐蚀了 24h 后的 1.0wt% MWCNTs 复合材料表面的氧化层裂纹较少, 而且很窄。这也说明, 复合材料中的碳纳米管可以起到加固镁合金表面氧化层的作用, 使其表面形成的氧化层不易与基体剥离, 阻止腐蚀介质不断向基体的侵蚀, 从而提高复合材料的抗腐蚀性能。

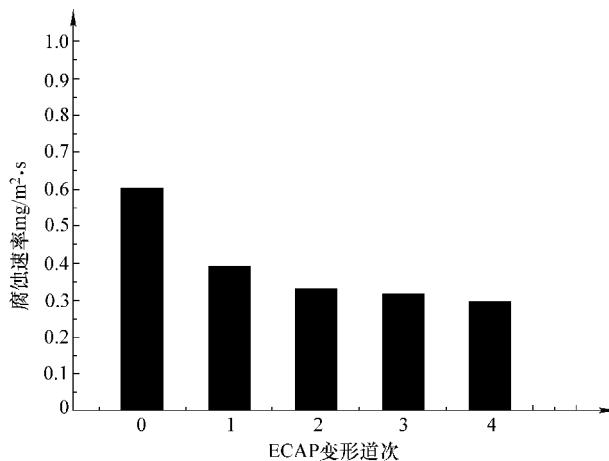


图 7.8 经 ECAP 变形不同道次后 1.0wt% MWCNTs 复合材料  
在 3.5wt% NaCl 介质中的腐蚀速率

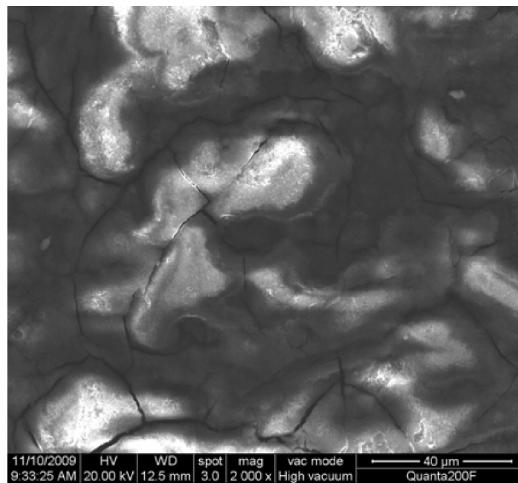


图 7.9 在 3.5wt% NaCl 腐蚀介质中浸渍 24h 后的表面微观形貌

#### △ 7.4 碳纳米管增强镁基复合材料电化学腐蚀

电化学极化曲线测试实验周期短，易于现场监控，因而是测定金属材料腐蚀速率的一种有效的方法。在相同的实验条件下，极化曲线上的自腐蚀电位越低，材料被腐蚀的可能性及腐蚀倾向性越大；而腐蚀电流密度  $i_{corr}$  越大，则材料的腐蚀速率越高，抗腐蚀性能就越差。腐蚀倾向性大的不一定腐蚀速率就高，材料在特定腐蚀条件下实际抗腐蚀性能的好坏主要是决定于其腐蚀速率的大小。

### 7.4.1 铸态条件下碳纳米管增强镁基复合材料的电化学腐蚀

图 7.10 所示为铸态 AZ31 合金和 1.0wt% MWCNTs、1.5wt% MWCNTs 复合材料在 3.5wt% NaCl 腐蚀介质中的电极化曲线。由图 7.10 可知，AZ31 合金的自腐蚀电位  $E_{corr}$  与复合材料相比变化不大。在 AZ31 合金中添加碳纳米管后，复合材料的自腐蚀电位  $E_{corr}$  并没有明显地向正方向移动。这说明复合材料中碳纳米管的加入并没有降低其腐蚀倾向性，从而达到提高复合材料抗腐蚀性能的目的。

但从图 7.10 的极化曲线也可以看出，1.5wt% MWCNTs 复合材料具有最小的腐蚀电流密度  $i_{corr}$ 。从图中还可以看出，三条曲线的阴极极化分支极为相似，而阳极极化分支差别较大，而且复合材料中碳纳米管的加入量越多，其自腐蚀电流密度  $i_{corr}$  越小，这说明复合材料与 AZ31 合金相比，其阳极过程受到了明显的抑制。

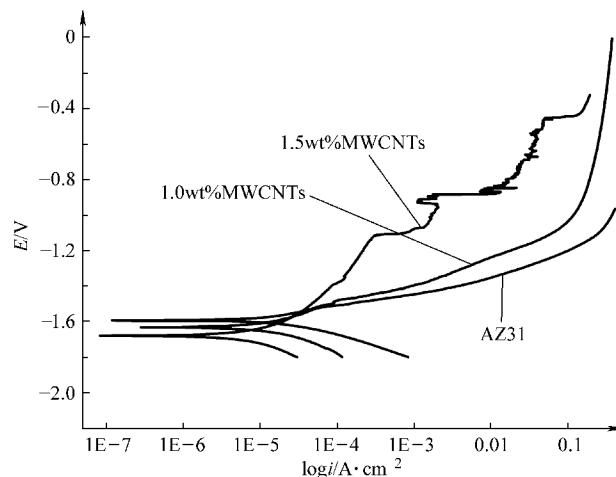


图 7.10 铸态 AZ31 合金与不同复合材料在 3.5wt% NaCl 腐蚀介质中的电极化曲线

采用弱化区三点法对极化曲线进行解析可以求出腐蚀电流密度  $i_{corr}$ 。在自腐蚀电位  $E_{corr}$  附近选择一个电位差  $\Delta E = 20\text{mV}$ ，测出三个数据点的电流分别为  $i_{A,\Delta E}$ 、 $i_{A,2\Delta E}$ 、 $i_{C,-2\Delta E}$ 。由于是弱极化区，可以直接利用电化学极化控制下金属腐蚀速率的基本动力学方程式——式 (7-4) 和式 (7-5) 写出三个相关数据点的电流  $i_{A,\Delta E}$ 、 $i_{A,2\Delta E}$ 、 $i_{C,-2\Delta E}$  的表达式 (7-6)、(7-7)、(7-8)<sup>[161]</sup>。

$$i_{A\text{外}} = i_{corr} \left\{ \exp \left( \frac{2.3\Delta E_{AP}}{b_A} \right) - \exp \left( - \frac{2.3\Delta E_{AP}}{b_C} \right) \right\} \quad (7-4)$$

$$i_{C\text{外}} = i_{\text{corr}} \left\{ \exp \left( -\frac{2.3\Delta E_{CP}}{b_C} \right) - \exp \left( \frac{2.3\Delta E_{CP}}{b_A} \right) \right\} \quad (7-5)$$

$$i_{A,\Delta E} = i_{\text{corr}} \left\{ \exp \left( \frac{2.3\Delta E}{b_A} \right) - \exp \left( -\frac{2.3\Delta E}{b_C} \right) \right\} \quad (7-6)$$

$$i_{A,2\Delta E} = i_{\text{corr}} \left\{ \exp \left( \frac{4.6\Delta E}{b_A} \right) - \exp \left( -\frac{4.6\Delta E}{b_C} \right) \right\} \quad (7-7)$$

$$i_{C,-2\Delta E} = i_{\text{corr}} \left\{ \exp \left( -\frac{4.6\Delta E}{b_C} \right) - \exp \left( \frac{4.6\Delta E}{b_A} \right) \right\} \quad (7-8)$$

令

$$u = \exp \left( \frac{2.3\Delta E}{b_A} \right) \quad (7-9)$$

$$v = \exp \left( -\frac{2.3\Delta E}{b_C} \right) \quad (7-10)$$

则有

$$i_{A,\Delta E} = i_{\text{corr}}(u - v) \quad (7-11)$$

$$i_{A,2\Delta E} = i_{\text{corr}}(u^2 - v^2) \quad (7-12)$$

$$i_{C,-2\Delta E} = i_{\text{corr}}(v^{-2} - u^{-2}) \quad (7-13)$$

由以上式 (7-11)、式 (7-12)、式 (7-13) 三式联立, 可得

$$r_1 = \frac{i_{A,2\Delta E}}{i_{C,-2\Delta E}} = u^2 v^2 \quad (7-14)$$

$$r_2 = \frac{i_{A,2\Delta E}}{i_{A,\Delta E}} = u + v \quad (7-15)$$

由式 (7-11)、式 (7-12), 可得两个一元二次方程

$$u^2 - r_2 u - \sqrt{r_1} = 0 \quad (7-16)$$

$$v^2 - r_2 v - \sqrt{r_1} = 0 \quad (7-17)$$

由  $u$ 、 $v$  的定义可知,  $u > 1$ ,  $v < 1$ , 则

$$u = \frac{1}{2} (r_2 + \sqrt{r_2^2 + 4\sqrt{r_1}}) \quad (7-18)$$

$$v = \frac{1}{2} (r_2 - \sqrt{r_2^2 + 4\sqrt{r_1}}) \quad (7-19)$$

将式 (7-11)、式 (7-12) 代入式 (7-11), 可得出腐蚀电流密度  $i_{\text{corr}}$

$$i_{\text{corr}} = \frac{i_{A,\Delta E}}{u - v} = \frac{i_{A,\Delta E}}{\sqrt{r_2^2 + 4\sqrt{r_1}}} \quad (7-20)$$

根据以上公式的推导, 测量一组数据就可计算出腐蚀电流密度  $i_{\text{corr}}$ 。由电化学极化曲线测试实验数据, 按照公式 (7-20) 将图 7.10 中三种材料的腐蚀电流密度  $i_{\text{corr}}$  计算所得结果见表 7.1。

表 7.1 铸态 AZ31 合金与碳纳米管增强镁基复合材料在 3.5wt%NaCl

腐蚀介质中的自腐蚀电位与腐蚀电流密度值

试样	自腐蚀电位 $E_{corr}$ (V)	腐蚀电流 $i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
AZ31 合金	-1.63	5.279
1.0wt% 碳纳米管复合材料	-1.60	3.123
1.5wt% 碳纳米管复合材料	-1.68	2.994

随着碳纳米管加入量的增加, MWCNTs 增强镁基复合材料腐蚀电流密度  $i_{corr}$  明显减小。1.5wt% MWCNTs 复合材料的腐蚀电流密度  $i_{corr}$  由 AZ31 合金的  $5.279\mu\text{A}/\text{cm}^2$  减小到  $2.994\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 说明 AZ31 合金在 3.5wt% NaCl 溶液中耐蚀性不如加入了碳纳米管的 MWCNTs 增强镁基复合材料。并且, 随着复合材料中碳纳米管的加入量增多, 复合材料的抗腐蚀性能越好。这一结果与浸渍实验利用失重法测得腐蚀速度的变化趋势相一致。

#### 7.4.2 ECAP 变形后碳纳米管增强镁基复合材料的电化学腐蚀

图 7.11 所示为经 ECAP 变形不同道次后的 1.0wt% 碳纳米管复合材料在 3.5wt% NaCl 腐蚀介质中的电位极化曲线。由图 7.11 的极化曲线可以清楚地看出, 随着 ECAP 变形道次的增加, 1.0wt% MWCNTs 复合材料的自腐蚀电位  $E_{corr}$  发生明显的正移。ECAP 变形 4 道次后复合材料的自腐蚀电位  $E_{corr}$  由挤压态的 -1.58V 提高到 -1.08V。复合材料的自腐蚀电位  $E_{corr}$  向正方向移动, 这就说明复合材料经 ECAP 变形后使得其阳极反应过程受到阻碍。而镁及镁合金的电化

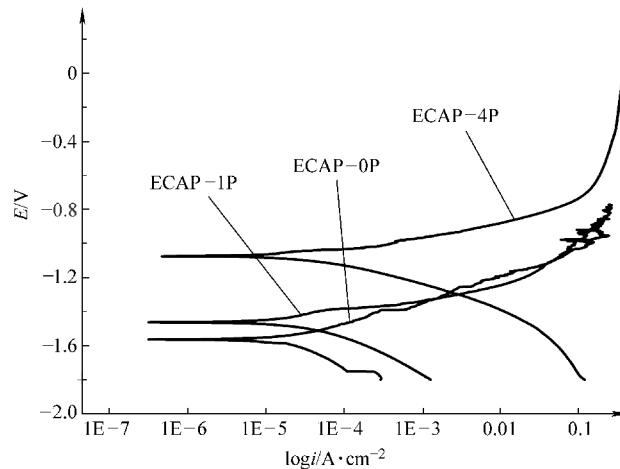


图 7.11 不同 ECAP 变形道次后 1.0wt% 碳纳米管复合材料在 3.5wt% NaCl 腐蚀介质中的电极化曲线

学腐蚀都是阳极的腐蚀反应，复合材料自腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  的正移就有益于降低其腐蚀倾向性，从而达到提高复合材料抗腐蚀性能的目的。

由电化学极化曲线测试实验数据，采用弱化区三点法按照公式（7-20）将图 7.11 中的三种材料的腐蚀电流密度  $i_{\text{corr}}$  进行解析计算，所得结果见表 7.2。

表 7.2 经 ECAP 变形不同道次的 1.0 wt% 碳纳米管复合材料在 3.5 wt% NaCl

腐蚀介质中的自腐蚀电位和腐蚀电流密度值

试样	自腐蚀电位 $E_{\text{corr}}$ (V)	腐蚀电流 $i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
ECAP 变形 0 道次	-1.58	3.363
ECAP 变形 1 道次	-1.47	2.837
ECAP 变形 4 道次	-1.08	2.269

随着 ECAP 变形道次的增加，碳纳米管增强镁基复合材料的腐蚀电流密度  $i_{\text{corr}}$  逐渐降低。经过 ECAP 变形 4 道次后，复合材料的腐蚀电流密度  $i_{\text{corr}}$  由 ECAP 变形前的  $3.363 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  减小到  $2.269 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。通过 ECAP 变形，可以有效地改善复合材料的组织结构，同时可以进一步提高复合材料中碳纳米管的分散程度，从而使其抗腐蚀性能得到明显改善。这一结果同浸渍实验时利用失重法测得腐蚀速率的变化趋势大致相同。

## △ 7.5 碳纳米管增强镁基复合材料抗腐蚀机理分析

由于镁合金自身较高的化学活性，在大气环境中镁合金表面会形成一层氧化膜薄膜，使基体金属实际上处于覆膜保护状态。但镁合金表面形成的这层氧化膜 ( $\text{MgO}$ )，其致密系数 (PB 比)  $\alpha = 0.84$ 。由于  $\alpha < 1$ ，所以氧化膜不致密，容易开裂。在浸渍实验的浸泡初期，由于腐蚀介质中  $\text{Cl}^-$  的侵蚀作用，首先在这些氧化膜的微小裂纹处引发腐蚀，破坏表面形成的保护膜，腐蚀介质不断向镁基体界面渗透。

在镁合金的腐蚀过程中还伴随着大量氢气的析出，由于吸附在腐蚀活性点和向腐蚀介质溶液中不断扩散的微小氢气泡必将阻碍  $\text{Cl}^-$  向活性点的移动，从而导致在活性点周边地区  $\text{Cl}^-$  的富集，引发新的腐蚀活性点；另外，氢气泡的形成、富集和扩散必将导致腐蚀产物膜结构的疏松，降低其与镁合金基体的结合力，并最终引发局部腐蚀产物膜与基体的脱落。随着腐蚀的进一步发展，腐蚀界面面积增大，同时由于腐蚀介质环境和氢气对腐蚀产物膜结构的破坏作用，腐蚀产物膜发生与基体大面积的剥离现象，腐蚀产物膜大面积剥离后形成了新的腐蚀活性界

## 100 超细晶碳纳米管增强镁基复合材料

面，导致侵蚀性  $\text{Cl}^-$  不断向破裂处扩散并发生产物膜的修复作用（新的腐蚀产物膜形成），所以，在镁合金的整个腐蚀过程中重复地发生上述腐蚀产物膜生长、局部剥离和大面积剥离的现象。镁合金抗腐蚀性能差正是由于在腐蚀介质的作用下，其表面形成的氧化层会产生开裂并容易与基体脱落。这样表面氧化层就不能够起到对基体的保护作用。

由以上实验结果可以得出，碳纳米管在碳纳米管增强镁基复合材料中能起到明显的抗腐蚀作用。并且，随着复合材料中碳纳米管的加入量越多、越分散，复合材料的抗腐蚀性能就越好。图 7.12 所示为 1.0wt% 碳纳米管增强镁基复合材料腐蚀前的表面形貌 SEM 照片。由图中可以清楚地看到，碳纳米管呈网状均匀分布在复合材料的表面。

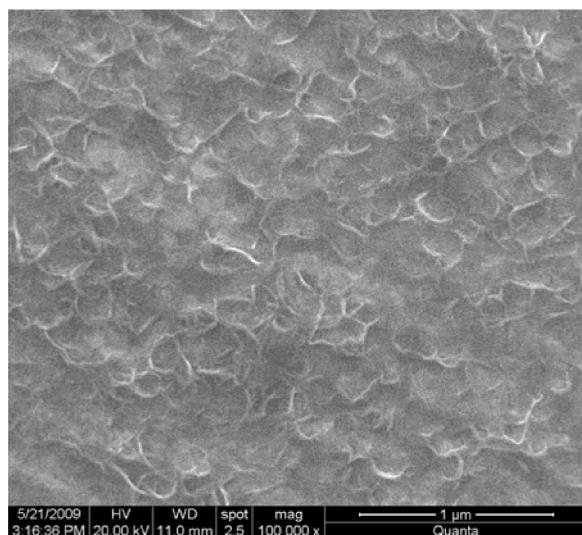


图 7.12 1.0wt% 碳纳米管增强镁基复合材料腐蚀前的表面形貌 SEM 照片

碳纳米管增强镁基复合材料的抗腐蚀机理可以用图 7.13 来进行分析。首先，碳纳米管是一种耐腐蚀的材料，并且与水的浸润性极差，当复合材料的表面呈网状均匀分布着大量的碳纳米管时，必将降低基体与水的浸润性，从而提高复合材料的抗腐蚀性能；其次，均匀分散在复合材料中的碳纳米管由于如图 7.13 所示搭接于氧化层的裂纹之间、氧化层与基体之间，从而可以阻碍复合材料的表面氧化层产生更多的裂缝并起到加固氧化层的作用。碳纳米管在镁合金中与基体间界面结合紧密也将阻碍复合材料的表面氧化层与基体脱落，从而阻碍了腐蚀介质向基体渗透，延缓了复合材料的进一步腐蚀，提高其抗腐蚀性能。

此外，由于 AZ31 镁合金在非平衡凝固条件下，合金元素 Al 参与构成的微

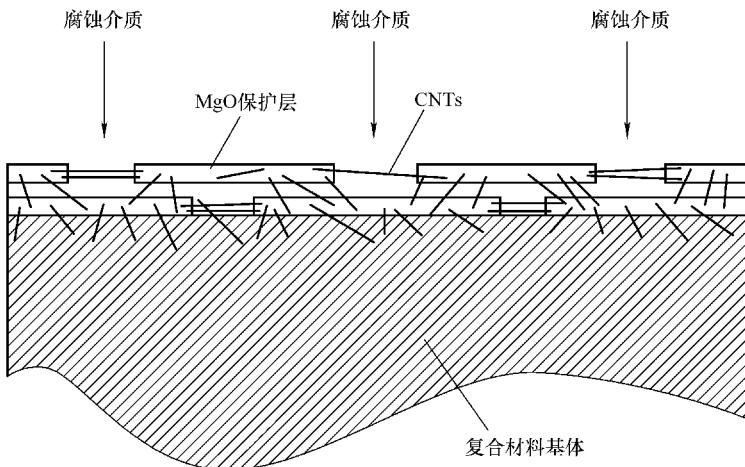


图 7.13 碳纳米管增强镁基复合材料的抗腐蚀原理

观组织结构包括作为合金主体的  $\alpha$  基相和含量最大也最重要的第二相—— $\beta$  相 ( $Mg_{17}Al_{12}$ )。镁合金的腐蚀主要是其  $\alpha$  基相的腐蚀，而  $\beta$  相的增多则有利于该相的均匀、连续分布，使  $\beta$  相能够更好地发挥对  $\alpha$  基相腐蚀的阻碍作用，这也将有利于镁合金抗腐蚀性能的提高<sup>[162-165]</sup>。在铸态条件下，随着碳纳米管加入量的增加，碳纳米管增强镁基复合材料晶粒组织更为细小（如图 4.1 中的微观金相组织照片所示），细晶粒的微观组织结构存在更多的晶界，而晶界处的碳纳米管和  $\beta$  相 ( $Mg_{17}Al_{12}$ ) 的分布又较高，从而起到了阻碍  $\alpha$  基相阳极腐蚀发展的作用，从而提高复合材料的抗腐蚀性能。经过 ECAP 变形后的碳纳米管增强镁基复合材料晶粒组织得到显著的细化，镁合金晶粒组织的细化能有效提高其抗腐蚀性能<sup>[166]</sup>。随着 ECAP 变形道次的增加，复合材料中的碳纳米管也得到进一步的分散，从而使其抗腐蚀性能也得到进一步的提高。

## △ 7.6 本章小结

本章主要对铸态和经 ECAP 变形不同道次后的碳纳米管增强镁基复合材料在 3.5wt% NaCl 腐蚀介质中进行了 24h 静态浸渍实验和电化学极化曲线测试，按失重法和弱化区三点法计算腐蚀速率与腐蚀电流密度  $i_{corr}$ ，并利用扫描电子显微镜 (SEM) 对腐蚀后的试样表面形貌进行了观察分析。建立了碳纳米管增强镁基复合材料的抗腐蚀模型进行了抗腐蚀机理分析。初步研究了碳纳米管的加入量对铸态碳纳米管增强镁基复合材料抗腐蚀性能的影响，ECAP 变形道次对碳纳米管增

## 102 超细晶碳纳米管增强镁基复合材料

强镁基复合材料抗腐蚀性能的影响，以及复合材料中碳纳米管的分散程度对其抗腐蚀性能的影响。主要得出如下结论：

1) 铸态条件下，AZ31 镁合金中由于碳纳米管的加入，能明显提高复合材料的抗腐蚀性能。随着碳纳米管加入量的增加，复合材料的抗腐蚀性能越好。复合材料中，当碳纳米管加入量为 1.5wt% 时，在 3.5wt% NaCl 腐蚀介质中浸泡 24h 的平均腐蚀速率由 AZ31 合金的  $3.2068 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{s}$  降为  $1.1069 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{s}$ 。电极化曲线测试的腐蚀电流密度  $i_{\text{corr}}$  由 AZ31 合金的  $5.279 \mu\text{A/cm}^2$  减小到  $2.994 \mu\text{A/cm}^2$ 。

2) 1.0wt% 碳纳米管增强镁基复合材料随着 ECAP 变形道次的增加，复合材料的抗腐蚀性能不断高。经 ECAP 变形 4 道次后，在 3.5wt% NaCl 腐蚀介质中浸泡 24h 的平均腐蚀速率由挤压态的  $0.6035 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{s}$  降为  $0.2963 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{s}$ 。电极化曲线测试的腐蚀电流密度  $i_{\text{corr}}$  由 ECAP 变形前  $3.363 \mu\text{A/cm}^2$  减小到  $2.269 \mu\text{A/cm}^2$ 。

3) 呈网状均匀分散于碳纳米管增强镁基复合材料中的碳纳米管能起到阻碍复合材料的表面氧化层产生裂缝和加固氧化层的作用；同时，碳纳米管在镁合金中与基体间界面结合紧密也阻碍了复合材料的表面氧化层与基体脱落，从而延缓了复合材料的进一步氧化，提高其抗腐蚀性能。并且，随着复合材料中碳纳米管的加入量越多、越分散，复合材料的抗腐蚀性能就越好。

4) 铸态条件下，随着碳纳米管含量的提高，碳纳米管增强镁基复合材料晶粒组织更为细小，细晶粒的微观组织结构存在较多的晶界，而晶界处的碳纳米管和  $\beta - (\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$  相的分布又较高，起到了阻碍腐蚀发展的作用。经过 ECAP 变形后的碳纳米管增强镁基复合材料组织结构进一步得到改善，碳纳米管也得到进一步的分散，从而使其抗腐蚀性能也得到进一步的提高。

---

---

---

---

# 8

## 第 章

## 结 论

本书首先制备了碳纳米管孕育块，再采用碳纳米管孕育块铸造法制备了碳纳米管增强镁基复合材料；利用 ECAP 变形工艺对碳纳米管增强镁基复合材料进行了深度塑性变形；对不同状态下的碳纳米管增强镁基复合材料在 3.5wt% NaCl 腐蚀介质中进行了静态浸渍实验和电化学腐蚀性能测试。采用金相显微镜分析以及室温拉伸力学性能测试，研究了碳纳米管的加入量对碳纳米管增强镁基复合材料的显微组织和力学性能的影响，ECAP 变形工艺对碳纳米管增强镁基复合材料的晶粒细化及力学性能的影响规律；利用扫描电子显微镜（SEM）和原子力显微镜（AFM）从不同尺度分析了不同状态的碳纳米管增强镁基复合材料中增强相与基体间的界面结合、拉伸断口形貌以及腐蚀表面形貌。探讨了碳纳米管对镁合金基体的增强机理，ECAP 变形过程中碳纳米管增强镁基复合材料的晶粒细化机制，以及碳纳米管对复合材料的抗腐蚀性能机理。采用 X 射线衍射技术分析了 ECAP 变形过程中碳纳米管增强镁基复合材料的织构演变，讨论了织构演变对复合材料的力学性能影响。得出以下主要结论：

1) 在制备碳纳米管孕育块的过程中，分散球磨处理时间与碳纳米管的加入量是影响孕育块中碳纳米管分散性的重要因素。随着分散球磨处理时间越长，孕育块中的碳纳米管分散性越好；随着碳纳米管的加入量越多，分散越困难，团聚越明显。当碳纳米管加入量  $x = 1.0$ ，分散低速球磨处理时间  $t = 16h$  后，碳纳米管嵌入到 Al 粉中，并且不会与 Al 粉和 Zn 粉发生反应而受损耗，压制成为孕育块后碳纳米管与 Al、Zn 等粉末界面结合紧密且分散均匀。

2) 采用碳纳米管孕育块铸造法能将碳纳米管有效地加入到镁合金基体中且分散良好。碳纳米管在孕育块制备工艺与熔炼工艺中，都不与 Al、Zn 等金属发

## 104 超细晶碳纳米管增强镁基复合材料

生界面反应，并且孕育块中碳纳米管的分散程度也直接影响到复合材料中的分散性。复合材料中大部分碳纳米管分布在晶界处的离异共晶  $\beta$  -  $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  相和二次  $\beta$  -  $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  相中，不仅起到细化晶粒作用，还对晶界和晶粒之间起相互搭接和强化作用。但是复合材料中碳纳米管加入量过多，容易在晶界处形成团聚，这将影响复合增强效果。

3) 铸态碳纳米管增强镁基复合材料室温力学性能基本上随着碳纳米管加入量的增大而提高。当碳纳米管加入量为 1.0wt% 时，碳纳米管增强镁基复合材料铸态试样的抗拉强度、延伸率和显微硬度同时出现峰值，使复合材料获得高强度时还能获得更高的延伸率。但是纳米材料具有较强的表面效应，碳纳米管的过量加入容易导致其大量团聚，形成微观空隙的生成源，从而影响复合效果，导致复合材料的力学性能降低。而复合材料的弹性模量随着碳纳米管含量的增加也得到明显提高，当碳纳米管加入量达到 1.5wt% 时，复合材料的弹性模量达到 68.32GPa，比 AZ31 合金提高近 56.45%。

4) 铸态条件下，碳纳米管的加入使碳纳米管增强镁基复合材料的断裂韧性得到加强、力学性能得到提高，其断口形貌转向准解理断裂，表现出韧性断裂的特征。复合材料中碳纳米管呈网状分布于 AZ31 基体组织中，在复合材料拉伸变形时承载了较大的变形抗力，导致碳纳米管的一端从基体中抽出，而另一端仍镶嵌于基体中，表现出很好的分散性和良好的界面结合效果，但当复合材料中碳纳米管加入量过多，则极易形成团聚，从而降低复合材料的综合力学性能。

5) 碳纳米管增强镁基复合材料经 ECAP 变形后，复合材料晶粒组织明显细化。在 230°C 采用模角为 90° 的模具按  $B_C$  变形路径 ECAP 变形 4 道次后可以得到均匀、细小、平均晶粒尺寸达到约  $2\mu\text{m}$  的超细晶复合材料。由于晶粒细小且形成大量的大角度晶界，在室温拉伸时发生晶界滑移现象，由于晶界的滑移，使得复合材料变形抗力降低，从而出现 ECAP 变形后复合材料延伸率随着晶粒的细化而提高，但复合材料的抗拉强度随晶粒的细化而有所降低的反 Hall - Petch 关系现象。

6) 经 ECAP 变形后的碳纳米管增强镁基复合材料的室温力学性能受复合材料中碳纳米管的分散程度、晶粒组织大小、织构分布和晶界结构等因素的综合影响。随着 ECAP 变形的进行，在纯剪切应力的作用下复合材料中碳纳米管的分布越来越分散均匀，晶粒组织明显细化，织构分布进一步优化，复合材料的延伸率明显得到提高。

7) AZ31 镁合金中由于碳纳米管的加入能明显提高材料的抗腐蚀性能。铸态碳纳米管增强镁基复合材料中，当碳纳米管含量为 1.5wt% 时，在 3.5wt%

NaCl 腐蚀介质中浸泡 24h 的平均腐蚀速率由 AZ31 镁合金的  $3.2068 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{s}$  降为  $1.1069 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{s}$ 。分散于复合材料中的碳纳米管能起到阻碍复合材料的表面氧化层产生裂缝和加固氧化层的作用；同时，碳纳米管在镁合金中与基体间界面结合紧密也阻碍复合材料的表面氧化层与基体脱落，从而延缓了复合材料的进一步氧化，提高其抗腐蚀性能。此外，铸态碳纳米管增强镁基复合材料随着碳纳米管含量的提高，复合材料晶粒更为细小，细晶粒的微观组织结构存在较多的晶界，而晶界处的碳纳米管和  $\beta$  相 ( $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ) 的分布又较高，起到了阻碍腐蚀发展的作用。

8) 经 ECAP 变形后的碳纳米管增强镁基复合材料的抗腐蚀性能比铸态复合材料得到更明显的提高，除晶粒细化之处，随着 ECAP 变形道次的增加，复合材料中碳纳米管增强相的均匀分散程度的提高是主要原因。经 ECAP 变形 4 道次后，在 3.5wt% NaCl 腐蚀介质中浸泡 24h 的复合材料平均腐蚀速率由挤压态的  $0.6035 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{s}$  降为  $0.2963 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{s}$ 。

## 参 考 文 献

- [1] 陈振华. 变形镁合金 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [2] 黎文献. 镁及镁合金 [M]. 长沙: 中南大学出版社, 2005.
- [3] 严峰, 吴昆, 赵敏. SiCw/MB15 镁基复合材料超塑性 [J]. 材料工程, 2000 (3): 16-20.
- [4] 李建辉, 李春峰, 雷廷权. 金属基复合材料成形加工研究进展 [J]. 材料科学与工艺, 2002, 10 (2): 207-212.
- [5] 曹晓卿, 杨桂通. 金属基复合材料的高应变率超塑性变形 [J]. 太原理工大学学报, 2003, 34 (1): 46-50.
- [6] 石凤健, 汪建敏, 许晓静. 等截面角形挤压的研究内容及现状 [J]. 热加工工艺, 2003 (1): 51-5.
- [7] I Sabirov, O Kolednik, R Z Valiev, et al. Equal channel angular pressing of metal matrix composites: Effect on particle distribution and fracture toughness [J]. Acta. Mater., 2005, 53 (18): 4919-4930.
- [8] R Z Valiev, R K Islamgaliev, N F Kuzmina. Strengthening and grain refinement in an Al - 6061 metal matrix composite through intense plastic straining [J]. Scr. Mater., 1999, 40 (1): 117-122.
- [9] Y Li, T G Langdon. Equal - channel angular pressing of an Al - 6061 metal matrix composite [J]. Mater. Sci., 2000, 35: 1201-1204.
- [10] Y Nishida, I Sigematsu, H Arima. et al. Superplasticity of SiC whisker reinforced 7075 composite processed by rotary - die equal - channel angular pressing [J]. Mater. Sci. Lett., 2002, (21): 465-468.
- [11] 周曦亚. 复合材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [12] A D Mcleod, C M Gabryel. Kinetic of the growth of spinal,  $MgAl_2O_4$ , on alumina parti - cu - late in aluminum alloys containing magnesium [J]. Metall. Trans., 1992, 23 (A): 1279-1283.
- [13] 吴桢干, 顾明元, 陈煜, 等. B4Cp + SiCw/MB15Mg 基复合材料的界面微结构 [J]. 金 - 属学报, 1998, 34 (4): 443-448.
- [14] 杜文博, 严振杰, 吴玉峰. 镁基复合材料的制备方法与新工艺 [J]. 稀有金属材料与工 - 程, 2009, 38 (3): 559-564.
- [15] 田芳, 李文芳, 韩利发, 等. 镁基复合材料的研究现状及发展 [J]. 材料导报, 2009, 23 (9): 71-74.
- [16] 陈煜, 张国定, 武凤, 等. 碳 (石墨) 纤维增强镁基复合材料的界面研究 [J]. 稀有金 - 属材料与工程, 1997, 26 (3): 20-25.

- [17] 覃继宁, 张国定, 张荻, 等. 非连续增强镁基复合材料研究 [J]. 上海航天, 1997, 14 (6): 58-62.
- [18] R T Whalen, G G Doncel, S L Robinson, et al. Mechanical properties of particulate composites based on a body - centered - cubic Mg - Li alloy containing boron [J]. Scripta Metallurgica, 1989, 23 (1): 137-140.
- [19] Z Trojanova, P Luke, H Ferkel, et al. Stability of microstructure in magnesium reinforced by nanoscaled alumina particles [J]. Materials Science and Engineering A, 1997 (236): 798-801.
- [20] Z Trojanova, P Luke, W Riehemann, et al. Study of relaxation of residual internal stress in Mg composites by internal friction [J]. Materials Science and Engineering A, 2002 (324): 122-126.
- [21] 权高峰. SiC 粒增强镁基复合材料的研究 [J]. 西安交通大学学报, 1997, 31 (6): 121-123.
- [22] 陈培生, 薛烽, 李子全, 等. N - SiCp/MB2 复合材料组织与力学性能 [J]. 中国有色金属学报, 2004, 14 (10): 1648-1652.
- [23] S Hwang, C Nishimura, P G McCormick. Compressive mechanical properties of Mg - Ti - C nanocomposite synthesised by mechanical milling [J]. Scr Mater, 2001, 44 (10): 2457-2462.
- [24] S Hwang, C Nishimura, P G McCormick. Mechanical milling of magnesium powder [J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 318: 22-33.
- [25] 刘世英, 李文珍, 贾秀颖. 纳米 SiC 颗粒增强 AZ91D 复合材料的制备及性能 [J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39 (1): 134-138.
- [26] 王朝辉, 等. 纳米 SiC 颗粒增强 AM60 镁合金组织性能的研究 [J]. 特种铸造及有色合金, 2005, 25 (11): 641-642.
- [27] 王升华, 汪建华. 纳米碳管的制备 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [28] Pan Z W, Xie S S. Very long carbon nanotubes [J]. Nature, 1998, 394: 631-633.
- [29] 张立得, 牟季美. 纳米材料和纳米结构 [M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [30] R H Baughman, A A Zakhidov, W A Heer. Carbon nanotubes - the route toward applications [J]. Science, 2002, 297 (5582): 787-792.
- [31] P Avouris, T Hertel, R Martel, et al. Carbon nanotubes: nanomechanics, manipulation, and electronic devices [J]. Applied Surface Science, 1994, 141 (12): 201-209.
- [32] R J Mora, J J Vilatela, A H Windle, et al. Properties of composites of carbon nanotube fibres [J]. Composites Science and Technology, 2009, 15: 1-6.
- [33] 宋伟. 金属基复合材料的发展与应用 [J]. 铸造设备研究, 2004 (5): 48-50.
- [34] 于春田. 金属基复合材料 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1994.
- [35] 马仁志, 等. 铁 - 巴基管复合材料的研究 [J]. 复合材料学报, 1997, 14 (2): 92-96.

## 108 超细晶碳纳米管增强镁基复合材料

- [36] 潘伟英, 陈小华, 许龙山. 氧化亚铜/碳纳米管超细复合球的合成及性能研究 [J]. 无机材料学报, 2008, 3 (2): 403-407.
- [37] 涂江平, 邹同征, 王浪云, 等. 镍基纳米碳管复合镀层的摩擦磨损性能 [J]. 浙江大学学报, 2004, 7 (38): 931-934.
- [38] 王浪云, 涂江平, 杨友志, 等. 多壁纳米碳管/Cu 基复合材料的摩擦磨损特性 [J]. 中国有色金属学报, 2001, 11 (3): 367-371.
- [39] 董树荣, 张孝彬. 纳米碳管增强铜基复合材料的滑动磨损特性研究 [J]. 摩擦学报, 1999, 19 (1): 1-6.
- [40] 李圣海, 李四年, 张友寿, 等. 镁/碳纳米管 (CNTs) 复合材料的力学性能初探 [J]. 铸造设备研究, 2003 (1): 9-11.
- [41] 刘政, 赵素. 碳纳米管增强复合材料研究进展 [J]. 宇航材料工艺, 2005, 35 (1): 1-5.
- [42] 陶国林, 胡华. 石墨 (碳) 纤维增强镁基复合材料的界面问题 [J]. 重庆工商大学学报: 自然科学版, 2005, 22 (5): 497-500.
- [43] Y Shimizu, S Miki, T Soga, et al. Multi - walled carbon nanotube - reinforced magnesium alloy composites [J]. Scripta Materialia, 2008, 58: 267-270.
- [44] Qianqian Li, Andreas Viereckl, Christian A, et al. Improved processing of carbon nanotube/magnesium alloy composites [J]. Composites Science and Technology, 2009, 69: 1193-1199.
- [45] 李四年, 宋守志, 余天庆, 等. 铸造法制备纳米碳管增强镁基复合材料 [J]. 特种铸造及有色金属, 2005, 25 (5): 260-264.
- [46] 李四年, 宋守志, 余天庆, 等. 复合铸造法制备纳米碳管增强镁基复合材料的研究 [J]. 中国机械工程, 2005, 16 (3): 260-264.
- [47] Goh C S. Development of novel carbon nanotube reinforced magnesium nanocomposites using the powder metallurgy technique [J]. Nanotechnology, 2006. 17 (1): 7-12.
- [48] 沈金龙, 李四年, 余天庆, 等. 粉末冶金法制备镁基复合材料的力学性能和增强机理研究 [J]. 铸造技术, 2005, 26 (4): 309-312.
- [49] 周国华, 曾效舒, 袁秋红. 铸造法制备 CNTs/AM60 镁基复合材料的研究 [J]. 铸造, 2009, 58 (1): 43-46.
- [50] 郝元恺, 肖加余. 高性能复合材料学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [51] 刘白, 邓福铭, 曲敬信. 碳纳米管增强铝基复合材料的设计与研究 [J]. 兵器材料科学与工程, 2003, 26 (6): 54-57.
- [52] Segal V M, Reznikov V L, Drobyshevskiy A E, et al. Plastic working of metals by simple shear [J]. Russ. Metall., 1981 (1): 99-105.
- [53] 路君. 等通道角挤压 AZ31 镁合金力学行为研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2009.
- [54] K Xia, J T Wang, X Wu, et al. Equal channel angular pressing of magnesium alloy AZ31

- [J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 410-411 : 324-327.
- [55] M Janecek, M Popov, M G Krieger, et al. Mechanical properties microstructure of a Mg alloy AZ31 prepared by equal channel angular pressing [J]. Materials Science and Engineering A, 2007 (462): 116-120.
- [56] 靳丽. 等通道挤压变形镁合金微观组织与力学性能研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2006.
- [57] Feng Kang, Jing Tao Wang, Yong Peng. Deformation and fracture during equal channel angular pressing of AZ31 magnesium alloy [J]. Materials Science and Engineering, 2008 (487): 68-73.
- [58] Semiatin S L, Delo O P, Shell E B, The Effect of Material properties and tooling design on deformation and fracture during equal channel angular extrusion [J]. Acta mater, 2000, 48: 1841-1851.
- [59] Aibin Ma, Yoshinori Nishida, Kazutaka Suzuki, et al. Characteristics of plastic deformation by rotary - die equal channel angular pressing [J]. Scripta Materialia, 2005, 52: 433-437.
- [60] Wang Z C, Prangnell P B. Microstructure refinement and mechanical properties of severely deformed Al - Mg - Li alloys [J]. Materials Science and Engineering A, 2002, 328: 87-97.
- [61] Chang Si - Yong, Lee Ki Seung, Lee Swong - hee, et al. Effect of Al content and pressing temperature on ECAP of cast Mg alloys [J]. Materials Science Forum, 2003, 419-422: 491-496.
- [62] Matsubara Kiyoshi, Miyahara Yuichi, Maku Koichi. Using extrusion and ECAP processing to achieve low temperature and high strain rate superplasticity [J]. Materials Science Forum, 2003, 419-422: 497-502.
- [63] Sun P L, Kao P W, Chang C P. Characteristics of submicron grained structure formed in aluminum by equal channel angular extrusion [J]. Materials Science and Engineering A, 2000, 28: 82-85.
- [64] Khan Zubair Ahmed, Chakkingal Uday, Venugopal P. Analysis of forming loads microstructures development and mechanical property evolution during equal channel angular extrusion of a commercial grade aluminum alloy [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2003, 135: 59-67.
- [65] 孙有平, 严红革, 陈振华, 等.  $B_C$  路径等径角挤压 7090/SiCp 的显微组织及性能 [J]. 中国有色金属学报, 2008, 18 (11): 1964-1970.
- [66] K Mathis, J Gubicza, N H Nam. Microstructure and mechanical behavior of AZ91 Mg alloy processed by equal channel angular pressing [J]. Journal of alloys and compounds, 2005, 394: 194-199.
- [67] Watanabe Hiroyuki, Mukai Toshihi, Ishikawa Koichi, et al. Superplastic behavior of an ECAE processed ZK60 magnesium alloy [J]. Materials Science Forum, 2003, 419-422:

## 110 超细晶碳纳米管增强镁基复合材料

557-562.

- [68] Zan Wen Huang, Yoshida Yu, Cisar Lawrence, et al. Microstructures and tensile properties of wrought magnesium alloys processed ECAP [J]. Materials Science Forum, 2003, 419-422: 243-248.
- [69] Li Jin, Dongliang Lin, Dali Mao, et al. Microstructure evolution of AZ31 Mg alloy during equal channel angular extrusion [J]. Materials Science and Engineering A, 2006 (423): 247-252.
- [70] M Y Zheng, S W Xu, K Wu, et al. Superplasticity of Mg - Zn - Y alloy containing quasicrystal phase processed by equal channel angular pressing [J]. Materials Letters, 2007 (61): 4406-4408.
- [71] H K Lin, J C Huang, T G Langdon. Relationship between texture and low temperature superplasticity in an extruded AZ31 Mg alloy processed by ECAP [J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 402: 250-257.
- [72] Kim W J, Hong S I, Kim Y S, et al. Texture development and its effect on mechanical properties of an AZ61 Mg alloy fabricated by equal channel angular pressing [J]. Acta Materialia, 2003, 51: 3293-3307.
- [73] Mukai Toshiji, Yamanoi Masashi, Watanabe Hiroyuki, et al. Ductility enhancement in AZ31 magnesium alloy by controlling its grain structure [J]. Scripta Materialia, 2001, 45: 89-94.
- [74] Yoshida Y, Cisar L, Kamado S, et al. Effect of microstructural factors on tensile properties of an ECAE - Processed AZ31 magnesium alloy [J]. Materials Transactions, 2003 (44): 468-475.
- [75] J A del Valle, O A Ruano. Influence of texture on dynamic recrystallization and deformation mechanisms in rolled or ECAPed AZ31 magnesium alloy [J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 487: 473-480.
- [76] Ono Nagato, Nakamura Kousuke, Mrura Sei. Influence of grain boundaries on plastic deformation in pure Mg and AZ31 Mg alloy polycrystals [J]. Materials Science Forum, 2003, 419-422: 195-210.
- [77] FENG Xiao - Ming, AI Tao - Tao. Microstructure evolution and mechanical behavior of AZ31 Mg alloy processed by equal - channel angular pressing [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 2009, 19 (1): 293-298.
- [78] 常海. ECAP 变形对 AZ91 镁合金及 SiCp/AZ91 镁基复合材料显微组织和力学性能的影响 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2006.
- [79] 魏斌. (SiCp/AZ91D) 镁基复合材料制备工艺的研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2004.
- [80] 曹楚南. 腐蚀电化学原理 [M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [81] Song Guang - ling. Corrosion and protection of magnesium alloys [M]. Beijing: Chemical In-

- dstry Press, 2006: 94.
- [82] 兰伟, 孙建春, 周安若, 等. 镁合金表面处理技术的研究现状 [J]. 材料导报, 2006, 5 (20): 428-430.
- [83] Kwo Zong Chong, Teng Shin Shin. Conversion – coating treatment for magnesium alloys by a permanganate pHospHate solution [J]. Materials Chemistry and PHysics, 2003, 80 (1): 191-200.
- [84] 曹发和, 张昭, 施彦彦, 等. 镁合金阳极氧化膜的微观结构与耐腐蚀性能研究 [J]. 浙江大学学报: 工学版, 2008, 40 (3): 45-48.
- [85] 吴昌胜. AZ31 镁合金阳极氧化工艺及腐蚀行为研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- [86] Almeida E. Surface treatments and coatings for metals A general overview [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, 40: 3-14.
- [87] Hoche H, Rosenkranz C, Delp A, et al. Investigation of the macroscopic and microscopic electrochemical corrosion behavior of PVD – coated magnesium die cast alloy AZ91 [J]. Industrial & Technology, 2005, 193: 178-184.
- [88] Wu G S, Zeng X Q, Li G Y, et al. Preparation and characterization of ceramic/metal duplex coatings deposited on AZ31 magnesium alloy by multi – magnetron sputtering [J]. Mater Lett, 2006, 60 (5): 674-678.
- [89] 程和法, 徐道荣, 黄小梅, 等. 镁合金表面喷涂层工艺及耐腐蚀性的研究 [J]. 热加工工艺, 2008, 37 (5): 45-49.
- [90] 邹青, 高瑾, 董超芳, 等. AZ91D 镁合金微弧氧化膜的腐蚀行为研究 [J]. 金属学报, 2008, 44 (8): 986-990.
- [91] 刘斌, 张普亮, 王金清, 等. AZ91D 镁合金在不同电解液体系中的微弧氧化行为 [J]. 上海交通大学学报, 2010, 44 (1): 16-20.
- [92] 余昆, 黎文献, 王日初, 等. 稀土 Ce 和 Nd 对 AZ31 镁合金耐腐蚀性能的影响 [J]. 材料保护, 2007, 40 (11): 6-9.
- [93] M Endo, T Hayashi, L Ltoh, et al. An anticorrosive magnesium/carbon nanotube composite [J]. Applied PHysics Letters, 2008, 92 (6): 1-3.
- [94] M F Montemor, M G S Ferreira. Analytical characterization and corrosion behaviour of bis – aminosilane modified with carbon nanotubes activated with rare – earth salts applied on AZ31 magnesium alloy [J]. Surface & Coating Technology, 2008, 202: 4766-4774.
- [95] Yoshinori Iwahashi, Jingtao Wang, Zenji Horita, et al. Principle of equal channel angular pressing for the processing of ultra – fine grained materials [J]. Scripta Metar, 1996, 35: 143-146.
- [96] 毕见强, 孙康宁, 刘睿, 等. 剪切应变量对 Al – 3% Mg 多晶材料性能的影响 [J]. 人工晶体学报, 2005, 34 (4): 593-596.
- [97] 李金山, 曹海涛, 胡锐, 等. 等径角挤压法制备超细晶的研究现状 [J]. 特种铸造及有

## 112 超细晶碳纳米管增强镁基复合材料

- 色合金, 2004 (3): 1-3.
- [98] Zhou Shengming, Zhang Xiaobin, Ding Zhipeng, et al. Fabrication and tribological properties of carbon nanotubes reinforced Al composites prepared by pressureless infiltration technique Composites [J]. Applied Science and Manufacturing, 2007, 38 (2): 301-306.
- [99] 张修庆, 腾新营, 王浩伟. 镁基复合材料的制备工艺 [J]. 热加工工艺, 2004 (3): 58-61.
- [100] A Esawi, K Morsi. Dispersion of carbon nanotubes (MWCNTs) in aluminum powder [J]. Composites: Part A , 2007, 38: 646 - 650.
- [101] Shimizu Y, Endo M, Morimoto S, et al. Multi - walled carbon nanotube reinforced magnesium alloy composites [J]. Scripta Mater, 2008, 58: 267 - 270.
- [102] 尹洪峰, 任耘, 罗发. 复合材料及应用 [M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 2003.
- [103] 金满, 江中浩, 连建设. 短纤维增强金属基复合材料弹性模量临界值计算预测 [J]. 吉林大学学报, 2006, 36 (增刊2): 1-5.
- [104] 乔生儒. 复合材料细观力学性能 [M]. 西安: 西北工业大学出版社, 1997.
- [105] 邹祖伟. 复合材料的结构和性能 [M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [106] 刘正, 张奎, 曾小勤. 镁基轻质合金理论基础及其应用 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2002.
- [107] Xi Y L, Chai D L, Zhang W X, et al. Titanium alloy reinforced magnesium matrix composite with improved mechanical properties [J]. Scripta Materialia, 2006, 54 (1): 19-23.
- [108] Wang F X, Gao X P, Lu Z W, et al. Electrochemical properties of Mg - based alloys containing carbon nanotubes [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 370 (1 - 2): 326-330.
- [109] G E Dieter. Mechanical metallurgy [M]. UK: McGraw - Hill Book Company Limited, 1988.
- [110] C S Goh, J Wei, L C Lee, et al. Simultaneous enhancement in strength and ductility by reinforcing magnesium with carbon nanotubes [J]. Mater Sci Eng, 2006, A423: 153-156.
- [111] J Yang, R Schaller. Mechanical spectroscopy of Mg reinforced with  $Al_2O_3$  short fibers and C nanotubes [J]. Mater Sci Eng, 2004, A370: 512-515.
- [112] Baughman R H, Zakhidov A A, Her W A. Carbon nanotubes - the route toward applications [J]. Science, 2002, 297 (5582): 787-792.
- [113] 戚道华, 曾效舒, 姚孝寒. 碳纳米管/ZM5 镁合金复合材料的制备与力学性能研究 [J]. 铸造技术, 2007, 28 (5): 676-682.
- [114] 董树荣, 涂江平, 张孝彬. 纳米碳管增强铜基复合材料的力学性能和物理性能 [J]. 材料研究学报, 2000, 14 (1): 132-136.
- [115] 李淑波, 郑明毅, 甘为民, 等. SiCw/ AZ91 镁基复合材料及 AZ91 镁合金的高温变形行为 [J]. 复合材料学报, 2005, 22 (3): 103-108.

- [116] Minou Furukawa, Zenji Horita, Terence Glangdon. Processing by equal - channel angular pressing: Application to grain boundary engineering [ J ]. Journal of Materials Science, 2005, 40 ( 4 ): 909-917.
- [117] Mabuchi M, Iwasaki H, Yanase K, et al. Low temperature superplasticity in an AZ91 magnesium alloy processed by ECAE [ J ]. Scr . Mater , 1997 ( 36 ): 681-686.
- [118] Watanabe H , Mukai T , Ishikawa K. Low temperature superplasticity of a fine - grained ZK60 magnesium alloy processed by equal channel angular extrusion [ J ] . Scr . Mater, 2002, 46: 851-856.
- [119] Yamashita A , Horita Z , Langdon T G. Improving the mechanical properties of magnesium and a magnesium alloy through severe plastic deformation [ J ]. Mater. Sci. Eng, 2001, A300: 142- 147.
- [120] Furukawa M, Iwahashi Y, Horita Z. The Shearing characterstics associated with equal - channel angular pressing [ J ]. Materialias Science and Engineering A, 1998, 257 ( 2 ): 328-332.
- [121] Gholinia A, Prangnell P B, Markushev M V. The effect of strain path on the development of deformation structures in severely deformed aluminium alloys processed by ECAE [ J ]. Acta Materialia, 2000, 48 ( 5 ): 1115-1130.
- [122] 黄重国, 任学平. 金属塑性成形力学原理 [ M ]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
- [123] Si - Young Chang, Sang - Woong Lee, Kae Myung Kang, et al. Improvement of mechanical characteristics in severely plastic - deformed Mg alloy [ J ]. Materials Transactions, 2004, 45 ( 2 ): 488.
- [124] Hiroyuki Waatanable, Toshiji Mukai, Shigeharu Kamado, et al. Mechanical properties of Mg - Y - Zn alloy processed by Equal - Channel - Angular extrusion [ J ]. Materials Transactions, 2003, 44 ( 4 ): 463.
- [125] HumpHreys F J, Hatherly M. Recrystallization and related annealing pH enomena [ M ]. Oxford: Elsevier Science Ltd, 2004.
- [126] Li Jin, Dongliang Lin, Dali Mao, et al. Mechanical properties and microstructure of AZ31 Mg alloy processed by two - step equal channel angular extrusion [ J ]. Materials Letters, 2005, 59: 2267-2270.
- [127] Yu Yoshida, Lawrence Cisar, Shigeharu Kamado, et al. Effect of microstructural factors on tensile properties of an ECAE - processed AZ31 magnesium alloy [ J ]. Materials Transactions, 2003, 44 ( 4 ): 468-472.
- [128] Hiroyuki Waatanabe, Toshiji Mukai, Shigeharu Kamado, et al. Mechanical properties of Mg - Y - Zn alloy processed by equal channel angular extrusion [ J ]. Materials Transactions, 2003, 44 ( 4 ): 459-463.
- [129] 周国华, 曾效舒, 张湛, 等. 挤压温度对等径角挤压碳纳米管增强 AZ31 镁基复合材料

## 114 超细晶碳纳米管增强镁基复合材料

- 显微组织的影响 [J]. 材料工程, 2009 (9): 20-23.
- [130] Agnew S R, Horton J A, Lillo T M. Enhanced ductility in strongly textured magnesium produced by equal channel angular processing [J]. Scripta Materialia, 2004, 50: 372-377.
- [131] 周国华, 曾效舒, 徐强. 等径角挤压制备超细晶 AZ31 镁基碳纳米管复合材料的研究 [J]. 锻压技术, 2009, 34 (2): 106-109.
- [132] Kim W J, Hong S I, Kim Y S. Texture development and its effect on mechanical properties of an AZ61 Mg alloy fabricated by equal channel angular pressing [J]. Acta Materialia, 2003, 51: 3293-3307.
- [133] 运新兵, 宋宝韫, 陈莉. 连续等径角挤压制备超细晶铜 [J]. 中国有色金属学报, 2006, 16 (9): 1563-1569.
- [134] Kim H K, Chung C S, Cha B S, et al. Mechanical properties and microstructures of an AZ31 Mg alloy through severe plastic deformation [J]. Praktische Metallographie. 2004, 41 (3): 142-155.
- [135] Zan W H, Yu Y, Lawrence C, et al. Microstructures and tensile properties of wrought magnesium alloys processed by ECAE [J]. Materials Forum, 2003, 419-422 (1): 243-248.
- [136] Mu Kai T, Yamanoi M, Watanabe H, et al. Ductility enhancement in AZ31 magnesium alloy by cont rolling its grain structure [J]. Scripta Materialia, 2001, 45: 89-94.
- [137] 毛卫民. 金属材料的晶体学组织与各向异性 [M]. 北京: 科学技术出版社, 2002.
- [138] 毛卫民, 张新明. 晶体组织定量分析 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993.
- [139] 常丽丽. 变形镁合金 AZ31 的组织演变与力学性能 [D]. 大连: 大连理工大学, 2009.
- [140] 王丽娜, 杨平, 夏伟军. 特殊成形工艺下 AZ31 镁合金的组织及变形机制 [J]. 金属学报, 2009, 45 (1): 58-62.
- [141] 陈振华, 夏伟军, 程永奇. 镁合金的组织与各向异性 [J]. 中国有色金属学报, 2005, 15 (1): 1-11.
- [142] Mukai Toshiji, Yamanoi Masashi, Watanabe Hiroyuki, et al. Ductility enhancement in AZ31 magnesium alloy by controlling its grain structure [J]. Scripta Materialia, 2001 (45): 89-94.
- [143] Kim W J, Hong S I, Kim Y S, et al. Texture development and its effect on mechanical properties of an ECAE - Processed AZ31 Magnesium Alloy [J]. Materials Transaction, 2003 (44): 468-475.
- [144] 范雄. X 射线衍射金属学 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1981.
- [145] Houtte P V. Simulation of the rolling and shear texture of brass by the taylor theory adapted for mechanical twinning [J]. Acta Metallurgica & Materialia, 1978, 26: 591-596.
- [146] Yu Yoshida, Lawrence Cisar, Shigeharu Kamado, et al. Texture Development of AZ31 Magnesium Alloy during ECAE Processing [J]. Materials Science Forum, 2003, 419-

- 422: 533.
- [147] R B Figueiredo, I J Beyerlein, A P Zhilyaev, et al. Evolution of texture in a magnesium alloy processed by ECAP through die with different angles [J]. Materials Science and Engineering A, 2010, 527: 1709-1718.
- [148] 朱祖芳. 有色金属的耐腐蚀及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1995.
- [149] 谷长栋, 连建设, 李光玉, 等. AZ91D 镁合金的化学镀镍 [J]. 中国腐蚀与防护学报 [J]. 2005, 25 (5): 271-274.
- [150] 曾爱平, 薛颖, 钱宇峰, 等. 镁合金的化学表面处理 [J]. 腐蚀与防护, 2000, 21 (2): 55-56.
- [151] 吴振宁, 李培杰, 刘树勋, 等. 镁合金腐蚀问题研究现状 [J]. 铸造, 2001, 50 (10): 583-586.
- [152] 张勇, 许越, 周德瑞, 等. 稀土铈对 AZ91 镁合金表面腐蚀性能的影响 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2002, 34 (3): 376-378.
- [153] 李峰, 白朔, 成会明. 纳米碳管 [J]. 新型炭材料, 2000, 15 (3): 79-80.
- [154] Sanjay Kumar Thakur, T. S. Srivatsan, Manoj Gupta. Synthesis and mechanical behavior of carbon nanotube - magnesium composites hybridized with nanoparticles of alumina [J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 466: 32-37.
- [155] 周国华, 曾效舒, 袁秋红, 等. 消失模铸造法制备 CNTs/ZM5 镁合金复合材料的研究 [J]. 热加工工艺, 2008, 37 (9): 11-14.
- [156] 周国华, 曾效舒, 袁秋红, 等. Al 含量对 CNTs/镁基复合材料显微组织和力学性能的影响 [J]. 铸造技术, 2009, 30 (2): 199-202.
- [157] 徐强, 曾效舒, 周国华. 钟罩浸块铸造法制备的 CNTs/AZ31 镁基复合材料的力学性能 [J]. 中国有色金属学报, 2009, 30 (2): 199-202.
- [158] 谭庆彪, 杨海刚, 朱雪梅. AZ31 镁合金的电化学腐蚀行为 [J]. 大连交通大学学报, 2008, 29 (1): 89-92.
- [159] Song Guang - ling. Corrosion and protection of magnesium alloys [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [160] 吴丽娟. 热挤压对 AZ91 镁合金和 SiCp/AZ91 复合材料腐蚀行为的影响 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.
- [161] 刘道新. 材料的腐蚀与防护 [M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2005.
- [162] 徐萍, 刘生发, 黄尚宇. AZ91 镁合金显微组织对腐蚀性能的影响 [J]. 中国铸造装备与技术, 2004 (4): 9-13.
- [163] Guangling Song, Andrej A trens, Matthew Dargusch. Influence of microstructural on the corrosion of die - cast AZ91D [J]. Corrosion Science, 1999, 45: 249-273.
- [164] Rajan Ambat, Naing Naing Aung, W Zhou. Evaluation of effects on corrosion behaviour of AZ91D magnesium alloy [J]. Corrosion Science, 2000, 42: 1433-1455.

## 116 超细晶碳纳米管增强镁基复合材料

- [165] Song G, Atrens A, St John D, et al. The anodic dissolution of magnesium in chloride and sulphate solutions [J]. Corrosion Science, 1997, 39: 1981-2004.
- [166] 尹冬松, 张二林, 曾松岩. 挤压对 Mg - Mn - Zn 合金力学性能和腐蚀行为的影响 [J]. 材料热处理学报, 2009, 30 (1): 114-118.



## 宜春学院学者文库（第三辑）

《近代化浪潮中的西北回族工商业变迁研究》 蔡宇安 著

《从启蒙主义到古典主义：苏雪林文学思想论》 刘旭东 著

《近代晚期粤东客音研究》 田志军 著

《超细晶碳纳米管增强镁基复合材料》 周国华 著

地址：北京市百万庄大街22号

邮政编码：100037

电话服务

社服务中心：010-88361066

销售一部：010-68326294

销售二部：010-88379649

读者购书热线：010-88379203

网络服务

教材网：<http://www.cmpedu.com>

机工官网：<http://www.cmpbook.com>

机工官博：<http://weibo.com/cmp1952>

封面无防伪标均为盗版

上架指导 材料技术

ISBN 978-7-111-48408-0

策划编辑◎连景岩 杜凡如 / 封面设计◎张静

ISBN 978-7-111-48408-0



9 787111 484080 >

定价：35.00元