

DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2023.3085

熔铸法制备纳米碳增强铝基复合材料研究进展

贾振东¹, 陈彪^{1,2}, 李金山^{1,2}, 张平祥^{1,3}

(1. 西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 陕西西安 710072; 2. 西北工业大学重庆科创中心, 重庆 401135; 3. 西北有色金属研究院, 陕西西安 710016)

摘要: 纳米碳增强体具备优异的力学、热学、电学等性能, 是金属基复合材料中理想的增强体之一。将纳米碳增强体与铝基体复合, 可以获得具有优异力学性能及导热导电性能良好的复合材料, 在新一代飞行器零部件材料展现出巨大潜力。目前急需低成本大规模化制备方法的推广应用, 熔铸法是其大规模制备的首选。基于此, 本文综述了近年来国内外采用熔铸法制备纳米碳增强铝基复合材料的研究进展, 通过纳米碳增强体加入铝熔体方式的不同进行分类, 详细介绍了搅拌铸造法、压力铸造法、半固态铸造法、压力浸渗法等纳米碳增强铝基复合材料中主要的铸造方法。分析总结了不同铸造方法的特点及铸件的力学性能, 最后指出熔铸法制备纳米碳增强铝基复合材料过程中存在的关键科学问题, 并且展望了未来的发展方向。

关键词: 纳米碳增强铝基复合材料; 铸造方法; 纳米碳直接加入法; 固液混合铸造法; 力学性能

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2023)06-0499-15

Review of Casting in Nanocarbon Reinforced Aluminum Matrix Composites

JIA Zhendong¹, CHEN Biao^{1,2}, LI Jinshan^{1,2}, ZHANG Pingxiang^{1,3}

(1. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. Innovation Center NPU Chongqing, Chongqing 401135, China; 3. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: Nanocarbon reinforcements have excellent mechanical, thermal and electrical performances and are one of the best metal matrix composite reinforcements. Composites with outstanding mechanical properties and superior thermal and electrical conductivity can be made by mixing nanocarbon reinforcements with aluminum and its alloy matrix, showing significant potential for a new generation of aircraft component materials. Promoting low-cost and large-scale preparation techniques is urgently needed, and the casting method is the best option for this. Therefore, the casting methods used for nanocarbon reinforced aluminum matrix composites domestically and abroad are reviewed and classified by the way in which the nanocarbon reinforcement is incorporated into the aluminum melt. This paper provides a detailed introduction to the primary casting techniques for nanocarbon-reinforced aluminum matrix composites, including stirring casting, pressure casting, semi-solid casting, and pressure infiltration. The physical and mechanical qualities of various casting techniques are analysed and summarized in this work, which also focuses on the major scientific issues in the preparation of melt-cast nanocarbon-reinforced aluminum matrix composites and predicts the direction of future research.

Key words: nanocarbon reinforced aluminum matrix composite; casting method; direct addition of nanocarbon method; solid-liquid mixed casting method; mechanical property

铝及其合金因其高比强度、低密度、高导热性、优越的耐蚀性、良好的加工性等优异性能, 成为航空航天等国家重大领域的关键材料^[1]。在目前复杂

的工业需求背景下, 苛刻的服役条件对材料的性能指标的需求不断提高, 传统 Al 合金材料逐渐难以满足工业发展需求。以 Al 或其合金为基体的铝基复合

收稿日期: 2023-04-03

基金项目: 国家自然科学基金(52071269, 51901183); 重庆市杰出青年基金(cstc2021jcyj-jq0115)

作者简介: 贾振东, 1999 年生, 博士生. 研究方向: 熔铸法制备 CNTs 增强铝基复合材料研究工作. 电话: 02988460294,

Email: zdjia@mail.nwpu.edu.cn

通讯作者: 陈彪, 1987 年生, 博士, 教授. 研究方向: 轻合金及其复合材料研究工作. 电话: 02988460294, Email: chen@nwpu.edu.cn;

biao.chen521@gmail.com

引用格式: 贾振东, 陈彪, 李金山, 等. 熔铸法制备纳米碳增强铝基复合材料研究进展[J]. 铸造技术, 2023, 44(6): 499-513.

JIA ZD, CHEN B, LI JS, et al. Review of casting in nanocarbon reinforced aluminum matrix composites[J]. Foundry Technology, 2023, 44(6): 499-513.

材料(aluminum matrix composite, AMC)在继承自身优良特性的同时,兼具高比模量、高耐磨性、超低热膨胀系数和高耐疲劳性等性能,迅速进入人们的视野,在航空航天、车辆工程、高新技术领域的轻量化结构材料、精密零件制造等重要领域具有广阔的应用前景^[2-4]。

碳纳米管(carbon nanotube, CNT)作为碳的同素异构体之一,具备超高强度(高达~100 GPa)、超高弹性模量(~1 TPa)、近乎于零的热膨胀性以及低密度(~2.1 g/cm³)、高比表面积、大长径比(50~100)、优异的导电导热性能等特性^[5-8],自1991年Iijima^[9]发现以来,CNT逐渐成为了金属基复合材料中理想的增强体^[10-12],引起了国内外研究人员的广泛关注。CNT是由具有六边形“蜂窝”特征结构的碳原子面卷曲为柱状纳米纤维而形成的,按照碳原子卷曲面的层数可以分为单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotube, SWCNT)和多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotube, MWCNT)^[13-14]。2004,英国曼切斯特大学Geim和Nonoselov等^[15]首次成功制备出石墨烯(graphene, Gr),其与CNT具有相同的组成元素,均为碳的同素异构体。同CNT一样,Gr是一种由碳原子sp²杂化形成的“蜂窝”晶格结构,但Gr为非闭合的曲面层片形态,是一种典型的二维材料。Gr同样具备超高强度(~130 GPa)、低密度(~2 g/cm³)、超高的比表面积(~2 600 m²/g)和高导电导热性能等优异特性^[16]。石墨烯纳米片(graphene nanoplatelet, GNP)是一种独特的纳米颗粒,由3~45层石墨烯层叠构成,厚度为1~15 nm,横向尺寸变化达50 μm^[17-18],具有与单层石墨烯类似的性能,但价格较低,易于大规模制备^[19]。氧化石墨烯(graphene oxide, GO)是一种石墨烯的衍生物,由羧基、羟基和环氧官能团的混合物衍生的sp²杂化单层碳原子^[20]。由于含氧官能团附着在GO片的基面和边缘上,显著改变了GO片间的范德华力,故GO可以较为容易的分散。GO具有与Gr类似的优良特性,并且可以低成本的从氧化石墨上大规模制备^[21]。CNT、Gr、GNP、GO等纳米碳材料被作为增强体开发高性能Al基复合材料成为重要的研究方向。

纳米碳增强Al基复合材料的成型工艺有固态法(粉末冶金法、搅拌摩擦焊法等)和液态法(熔铸法、共喷沉积法等)^[22]。以粉末冶金法为代表的固态法是以粉末的形式将基体与增强体复合形成新材料的工艺方法,这种方法目前普遍用于纳米碳增强Al基复合材料的制备。近年来,国内外研究人员采用粉末冶金法制备了具有高强度(>500 MPa)与较高

弹性模量(>90 GPa)等优异性能的纳米碳增强Al基复合材料^[23-25]。但这些复合材料的制备往往受制备成本高、尺寸小等问题极大程度上限制了工程应用。与粉末冶金相比,熔铸法更易于规模化生产,实现纳米碳增强Al基复合材料大尺寸、低成本的规划化制备。

本文主要介绍了近年来采用熔铸法制备纳米碳增强Al基复合材料的研究进展,探讨了不同铸造工艺对纳米碳增强铝基复合材料的力学性能的影响,总结了现阶段铸造方法存在的科学问题,进一步展望了未来熔铸法需要解决的问题和发展方向。

1 纳米碳增强铝基复合材料的铸造方法

根据纳米碳增强体引入Al熔体的方式不同,纳米碳增强铝基复合材料的铸造方法总体上可分为纳米碳增强体直接加入法和固液混合铸造法。

1.1 纳米碳增强体直接加入法

纳米增强体直接加入法是指将原始或经过氧化、涂覆等处理的纳米碳增强体直接加入Al或Al合金熔体中,再通过不同铸造工艺成型的一种方法。目前的研究按照铸造工艺主要可分为搅拌铸造法、压力铸造法、挤压铸造法以及半固态铸造法。

1.1.1 搅拌铸造法

搅拌铸造法是指将金属在电阻炉或感应炉中加热到熔点以上,待其成为液态后,将一定质量的纳米碳增强体引入金属熔体中,并辅以搅拌使之混合。熔体在搅拌作用下产生涡流,在负压的作用下将增强体进入熔体内并逐渐分散均匀,最后将熔体浇注至模具中凝固形成所需复合材料。搅拌铸造具体步骤主要包括金属熔化、精炼、纳米碳增强体引入、搅拌以及浇注^[26-28]。由于原始金属及坩锅中可能存在水汽,在熔炼过程中会溶解至Al熔体中,后期凝固时析出形成气孔,此外熔体内会存在一些氧化夹杂物,这将严重影响材料性能,故需对金属液进行精炼处理。Al基复合材料熔体的精炼目前主要通过通入一定时长干燥的氮气、氩气,或者加入在高温下能够自行分解成氮气的六氯乙烷或产品精炼剂等^[28-29],气泡在上浮过程中吸附熔体中的氢以及夹杂物,从而达到精炼的目的^[30]。但由于纳米增强体引入金属液后也会被当成夹杂物一同上浮排除,造成增强体损失,故一般在加入纳米增强体之前进行精炼处理^[31]。纳米增强体引入熔体后,同时会引入一部分的气体^[32],故一般将纳米碳增强体预热后加入熔体^[31,33],并且铸造后一般会通过挤压、轧制等二次加工手段改善复合材料的组织^[32]。搅拌铸造是生产金属基复合材料

中时间最早、工艺及设备较简单、成本较低的一种铸造方法,在纳米碳增强 Al 基复合材料铸造领域被大量应用。

在直接加入法中,搅拌铸造法主要以机械搅拌为主。图 1 为机械搅拌的示意图,为了避免搅拌叶片与 Al 熔体反应,搅拌叶片一般采用高强度石墨制造或采用涂覆有涂层的钢制叶片。相关研究指出,搅拌叶片位于坩埚高度的 2/3 处时,有助于增强体颗粒的均匀分散^[33]。机械搅拌作为搅拌铸造中代表的一种方法,主要的工艺参数包括:熔炼温度、搅拌速度、搅拌时长、熔炼时长等。搅拌速度过快会导致 Al 熔体氧化皮破裂,内部卷入气体;搅拌速度太慢会导致增强体颗粒分布不均匀;熔炼温度过高、熔炼时间过长又会导致纳米碳增强体与 Al 熔体过度反应,降低纳米碳的强化效果,因此需要选择合适的搅拌工艺。

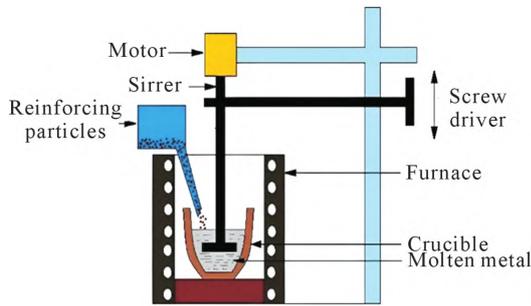


图 1 机械搅拌示意图^[35]

Fig.1 Schematic diagram of mechanical mixing^[35]

Bamane 等^[31]采用搅拌铸造法制备了质量分数为 0~0.75% CNTs 增强 7075 Al 基复合材料,随着 CNTs 含量增加,复合材料的硬度、抗拉强度以及冲击强度均得到了提高。Venkatesan 等^[34]采用田口 L27 正交法研究了搅拌铸造过程中熔化温度、搅拌速度、GNPs 含量对复合材料抗拉强度的影响,结果表明在熔化温度为 775 °C、搅拌速度 400 r/min、GNPs 含量为 0.3%(质量分数)时,复合材料的拉伸强度实现最优化。另外作者根据信噪比分析和方差

分析发现,GNPs 含量是对复合材料拉伸强度影响最大的因素,其次是搅拌速度和熔化温度。Hedayatian 等^[32]将不同质量分数的 GO 采用搅拌铸造工艺加入到 6061 铝合金熔体中,凝固后在 530 °C 下进行热轧制备了 GO 增强 Al 基复合材料,研究表明在复合材料熔体凝固时 GO 充当形核剂,细化了晶粒;在后续热轧过程中,由于 GO 抑制了晶粒长大再次细化了晶粒,最后使得复合材料的强度和塑性均得到显著提高。此外复合材料孔隙率随着 GO 增加而增加,搅拌铸造过程中 GO 之间气体难以排出是导致 GO 颗粒附近出现孔洞的可能原因,在热轧工艺后,孔隙率相比于铸造状态降低约 56%。孔隙率对复合材料力学性能的影响极其严重,为了降低纳米碳增强 Al 基复合材料铸锭的孔隙率,Rawal 等^[33]展开了深入的研究,并提出了相应的解决方案。

通过对感应熔炼炉中感应线圈的设计,可以实现利用自身电磁搅拌作用将纳米碳增强体分散在 Al 熔体中。在通常的感应熔炼中,由于 Al 的高导电率和导热性,其热效率低,一般将 Al 原料放入石墨坩埚中,利用感应线圈对石墨坩埚的加热作用对 Al 加热熔化,从而提高感应熔炼的热效率。如图 2 为有无石墨基座下感应线圈磁场的分布^[28],可见石墨基座的存在限制了磁力线,增加石墨坩埚会降低感应熔炼中的电磁搅拌作用。Mansoor 等^[36]结合有限元模拟设计了一种用于小规模 Al 基复合材料制备的感应线圈,实现了在复合材料熔炼过程中熔体的感应电磁搅拌,成功制备了分散性良好的 CNTs 增强 Al 基复合材料^[28,37]。但由于电磁感应产生的搅拌力较低,最高仅为 3 mN,故仅能实现较低含量 CNTs 增强体的分散。

1.1.2 压力铸造法

压力铸造简称压铸,是将熔融金属在高压下以较快速度压入型腔内部,并使金属在压力下凝固成型的一种铸造方法。由于其高速高压的特性,压力铸造具备可成型薄壁复杂、高精度铸件的优点,并且铸

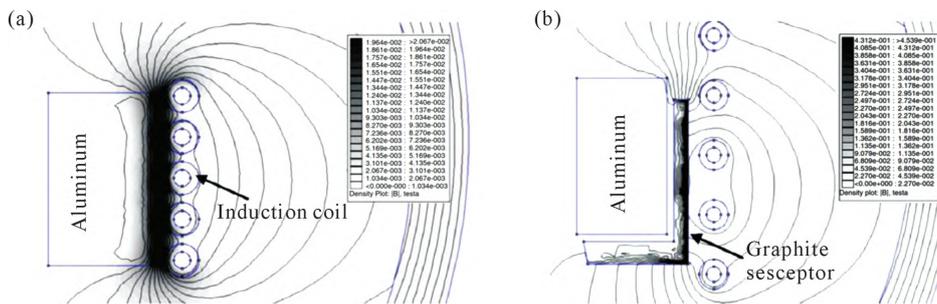


图 2 感应线圈磁力线分布:(a) 无石墨基座,(b) 有石墨基座^[28]

Fig.2 Distribution of magnetic field lines of induction coil: (a) without graphite base, (b) with graphite base^[28]

件组织致密力学性能较好,此外因易于实现自动所以其生产效率较高。但压力铸造时液流瞬间充型,会导致压铸件常伴有气孔及氧化夹杂的缺点,并且由于压铸机模具制作成本较高,不适合小批量生产^[38]。

如图 3(a)所示, Li 等^[39]将 CNTs 放置在高压模具入口处, Al 合金熔体在活塞推动作用下以高压压入模具。Al 合金熔体在进入模具时, 速度达到 250 m/s, 这导致金属熔体在模具内产生严重的湍流现象, 从而促使 CNTs 的分散。但这种湍流现象只能保证少量的 CNTs 在熔体内分散均匀, 在该作者的研究中仅实现了 0.05%(质量分数) 低含量 CNTs 的湍流分散。Larianovsky 等^[40]采用与上述同样的工艺并结合循环热挤压技术制备了含量为 0.25% 和 0.5%(质量分数) 的 CNTs 增强 Al 基复合材料。如图 3(b)所示为 0.5%(质量分数)CNTs 仅经过高压熔体湍流分散后的宏观组织, 可见 CNTs 在复合材料内出现了严重团聚的现象, 同时该研究指出至少施加 10 次循环热挤压后才能保证 CNTs 在 Al 基复合材料内的均匀分散。

1.1.3 挤压铸造法

挤压铸造也称为液态模锻, 是一种将一定量金属或复合材料熔体浇入金属型腔内, 通过冲头施加高压作用于金属熔体上, 使之充型、凝固并产生少量塑性变形的一种铸造方法^[41-42]。不同于压力铸造, 挤压铸造充型稳定, 挤压铸造法避免了熔体在高速充型时卷入气体以及氧化夹杂等缺陷, 并且挤压铸造的工艺较为简单, 所获得的组织比压力铸造更细小^[41]。相比于搅拌铸造, 挤压铸造由于复合材料熔体在高压下凝固, 显著降低铸锭的孔隙率, 铸锭组织更为致密。

Venkatesan 等^[34]采用不同的搅拌工艺参数制备了 GNP 增强 7050 Al 基复合材料熔体, 倒入模具后进行了挤压铸造, 讨论了不同搅拌工艺对挤压铸造复合材料性能的影响。研究发现熔化温度是对挤压铸造复合材料抗拉强度影响最大的因素, 在熔化温度为 825 °C、搅拌速度 500 r/min 以及 GNP 含量

为 0.3%(质量分数)时, 复合材料性能达到最优。此外该作者采用类似工艺研究了 GNP 增强 7050 Al 基复合材料磨损行为, 发现添加 GNP 后复合材料的磨损率降低, 并且通过田口正交实验讨论了载荷、滑动速度以及滑动距离对复合材料磨损行为的影响^[43]。

1.1.4 半固态铸造法

半固态铸造是指将温度处在固液相线之间的金属或复合材料熔体在压力作用下填充模具型腔, 并在压力作用下凝固成型的铸造方法。半固态铸造主要分为两种方法, 分别是流变铸造和触变铸造。流变铸造是指将半固态熔体直接压入金属模具型腔凝固成型, 触变铸造是将半固态熔体冷却制成坯料, 再根据铸件尺寸经过二次重熔, 在半固态状态的熔体压入模具型腔进行凝固成型^[38]。目前在纳米碳增强 Al 基复合材料领域, 直接分散法的半固态铸造主要以触变成型为主。

Hanizam 等^[44]将 A356 铝合金熔化后在 650 °C 加入 CNTs, 并以 200 r/min 的转速搅拌一定时长, 浇入模具冷却形成触变成型坯体, 之后再在半固态温度下进行了触变铸造。采用的触变铸造设备如图 4(a)所示, 坯体放在感应线圈内的柱塞上, 在感应线圈中加热至 580 °C, 以 1 m/s 以及 5 t 的压力下压入感应线圈上方已预热的钢模具中, 冷却后得到 CNTs 增强 Al 基复合材料, 触变铸造前后的样品如图 4(b)所示。该方法所制备的含有 0.5%(质量分数)CNTs 的 Al 基复合材料拉伸强度达到了 277 MPa, 比 A356 原始合金强度提高了近 108%。

在纳米碳增强体直接加入法中, 不同铸造方法获得的纳米碳增强 Al 基复合材料的力学性能的总结如表 1 所示。可以看出加入纳米碳增强体后复合材料的性能均有提高, 随着纳米碳含量的增加, Al 基复合材料的力学性能随之提高。此外, 铸态 Al 基复合材料的伸长率普遍较低, 经热机械处理后的复合材料伸长率得到了显著提高。

1.2 固液混合铸造法

由于纳米碳增强体的比表面积大, 密度与 Al 熔

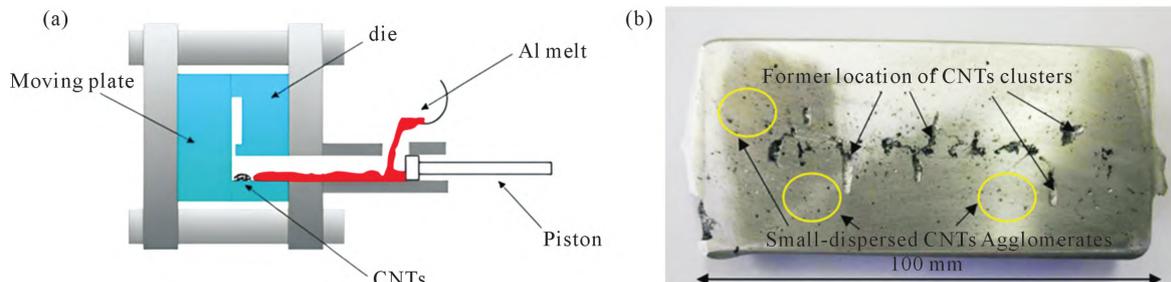


图 3 压力铸造法: (a) 原理示意图, (b) 0.5%(质量分数)CNTs 经高压熔体分散后的宏观组织^[39-40]
Fig.3 Pressure casting method: (a) schematic diagram, (b) macrostructure of 0.5%(mass fraction) CNTs dispersed by high-pressure melt^[39-40]

表 1 纳米碳增强体直接加入法中不同铸造工艺制备的复合材料力学性能

Tab.1 Mechanical properties of composites prepared by different casting processes in the direct addition method of nanocarbon reinforcements

铸造方法	成型方法	基体类型	增强体类型	含量 $w/\%$	力学性能		
					屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	伸长率/%
搅拌铸造法	机械搅拌、 热轧 ^[32]	6061	GO	0	129±6	182±9	10.6±0.1
				0.2	140±5	198±7	13.0±0.3
				0.5	159±9	227±11	15.6±0.1
				0.8	185±8	251±7	16.7±0.2
	机械搅拌 ^[31]	7075	CNTs	0		94.13	
				0.25		118.4	
				0.5		124.18	
	机械搅拌 ^[29]	2024	CNTs	0.75		138.51	
				0	151	200	2.4
				0.6	172	239	1.86
				1.1	189	276	1.26
				1.6	176	250	1.57
感应电磁搅拌、 冷轧 ^[28]	纯 Al	CNTs	0	65±5	82±4	2.15±0.35	
			0.1	105±4	112±3	2.35±0.40	
			0.2	115±5	125±3	3.10±0.55	
			0		231±7	6.7±0.1	
			0.05		256±2	9.1±1.0	
			0	64	94	27.7	
压力铸造法	熔体湍流分散、 10次循环热 挤压 ^[40]	纯 Al	CNTs	0.25	99.2±2.9	126.8±3.8	16.6±0.5
				0.5	104±3.1	132.2±4.0	18.5±0.6
				0.3		258	
挤压铸造法	机械搅拌、挤压 铸造 ^[34]	7050	GNPs	0.5		254	
				0.7		250	
				0.5		277.0	
半固态铸造法	触变成型 ^[44]	A356	CNTs	1		243.2	

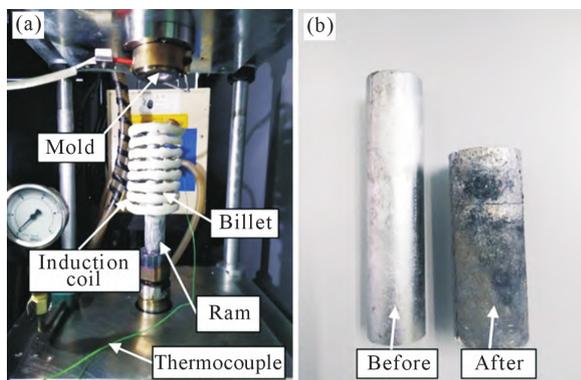


图 4 触变铸造:(a) 触变成型机,(b) 触变铸造前后样品图片^[44]
Fig.4 Thixotropic casting: (a) thixotropic molding machine,
(b) picture of samples before and after thixotropic casting^[44]

体的差异大,并且与 Al 的润湿性差,直接加入 Al 熔体中易导致浮起团聚,导致实现纳米碳增强体在 Al 熔体中的均匀分散极其困难。此外,在高温条件下,纳米碳增强体极易在加入 Al 熔体时燃烧,造成纳米碳增强体的损失。于是研究人员借鉴生化领域“载体蛋白质”的思路,开发了一种固液混合(solid-liquid mixed, SLiM)铸造法的新思路^[45]。首先,通过预分散

处理,将较高含量的纳米碳增强体均匀分散在“载体蛋白质”(Al 或 Al 合金粉末)表面上,称之为复合材料前驱体粉末;其次将复合前驱体粉末直接加入到 Al 合金熔体中,或者将复合材料粉末前驱体冷压或烧成前驱体块体加入到 Al 合金熔体中,经搅拌分散处理后,最后以不同铸造工艺成型。根据固液混合法的特性,制备过程中主要的工艺参数为前驱体中纳米碳含量、前驱体状态(粉末、冷压块体、烧成块体)以及前驱体加入量等。按照铸造工艺,固液混合铸造法也可以分为固液搅拌混合铸造法和固液半固态混合铸造法。

1.2.1 固液搅拌混合铸造

与直接加入法搅拌铸造相比,固液搅拌混合铸造法增加了前期将纳米碳与 Al 粉预分散成前驱体的步骤,显著降低了纳米碳增强体在 Al 熔体内的分散难度。固液搅拌混合铸造法先将金属在炉中加热到熔点以上,待其成为液态后,将一定质量的复合材料前驱体加入至金属熔体中,并施加搅拌使之混合。在搅拌引发的涡流作用下,前驱体逐渐分散均匀并

溶解,将纳米碳增强体释放至熔体中,最后将复合材料熔体浇注成型。按照不同的搅拌方式,目前可分为机械搅拌固液混合铸造法以及超声辅助搅拌固液混合铸造法。

1.2.1.1 机械搅拌固液混合铸造法

图5为Park等^[46]制备CNTs增强Al基复合材料机械搅拌固液混合铸造法的流程示意图,样品制备主要包括Al粉湿法球磨、CNTs在二氯乙烷溶液中分散、球磨后的Al粉与CNTs溶液混合和超声分散制备1%(质量分数)CNTs增强Al基复合材料前驱体、通过热处理去除二氯乙烷溶液、烧结成复合材料前驱体以及搅拌铸造和后续热挤压处理。800g纯Al块在真空高频感应炉中680℃完全熔化后,将200g复合材料前驱体加入至Al液中,使用石墨叶轮以500r/min的转速混合20min,之后将熔化的CNTs增强Al基复合材料液体浇注到石墨模具中,最终将熔铸的样品在550℃温度下以9.8的挤压比进行热挤压。研究发现CNTs含量为0、0.1%、0.2%、0.3%、0.4%(质量分数)时,其抗拉强度分别为92、103、114、119、117MPa,其中当CNTs含量超过0.2%(质量分数)时,复合材料的伸长率严重恶化,CNTs含量为0.4%(质量分数)时,伸长率仅为1%。增加CNTs的浓度容易形成CNTs的聚集,CNTs的聚集区成为最初裂纹源,进而导致复合材料的塑性严重恶化。

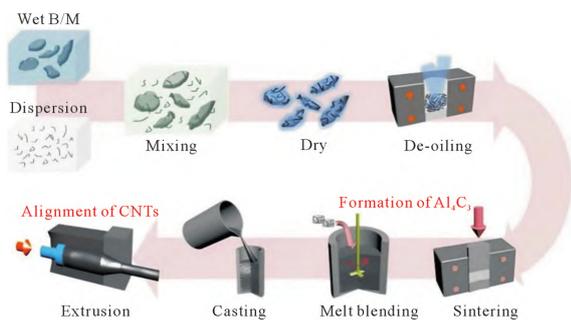


图5 机械搅拌固液混合铸造法示意图^[46]

Fig.5 Schematic diagram of the mechanical stirring solid-liquid mixed casting method^[46]

Yan等^[47]通过行星球磨法先制备了8%(质量分数)CNTs增强Al基复合材料前驱体粉末,经挤压后形成前驱体块体,通过前驱体的加入量控制复合材料中CNTs的整体含量,之后将一定质量的前驱体加入A356铝合金熔体,在氮气气氛中以300r/min转速搅拌10min,最后浇注至700℃的金属模具中制备出复合材料。研究发现,当CNTs添加量小于0.4%(质量分数)时,通过搅拌铸造工艺可以实现CNTs在基体中的均匀分散,此外适当的Al₄C₃的形成有助于改善CNTs在Al熔体中的润湿性。Dong

等^[48]将GNPs增强Al基复合材料前驱体粉末通过惰性气体吹入熔体中,经机械搅拌后浇注成型,研究指出GNPs加入后促进了异质形核,有效地细化了晶粒。Leng等^[49]先通过行星球磨法制备了GNPs增强7075Al基复合材料前驱体粉末,采用同样通过惰性气体直接将混合粉末吹入Al合金熔体中,搅拌后静置浇注,最后还采用热挤压改善了组织。该研究中所制备的0.2%(质量分数)GNPs增强Al基复合材料强度和塑性相比于原始合金均有增加,其拉伸强度达到了632MPa,伸长率增加到了10%。

1.2.1.2 电磁搅拌固液混合铸造法

电磁搅拌是以金属熔体自身为介质,电磁设备与熔体无直接接触,利用电磁力是金属液产生运动,从而达到搅拌的作用^[50]。Azizi等^[51]采用球磨法先制备了GNPs增强Al基复合材料前驱体,再将复合材料粉末倒入Al锭上直径为6mm、深度50mm的孔中,之后将其在炉中熔化。搅拌过程先后采用机械搅拌和电磁搅拌,先采用2000r/min的机械搅拌10min,在熔体中产生剪切应力并使GNPs均匀分布;再采用30Hz的频率以5.8kW的功率使用电磁搅拌,进一步增加了GNPs在Al熔体中的分散性,最后复合材料熔体在室温中凝固。图6为实验中采用的电磁搅拌设备,线圈中磁场的变化促使了复合材料熔体产生搅拌作用。

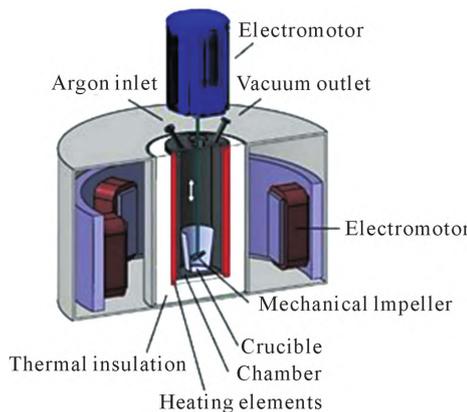
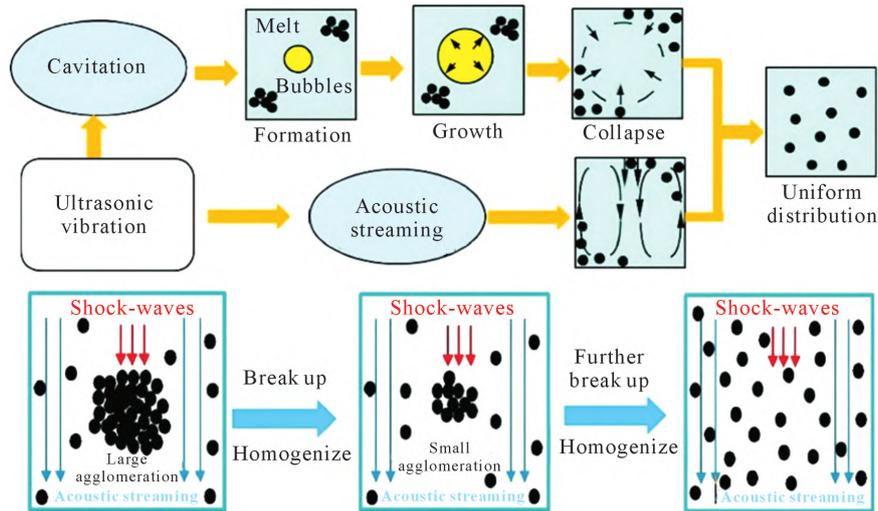


图6 电磁搅拌示意图^[51]

Fig.6 Schematic diagram of electromagnetic stirring^[51]

1.2.1.3 超声辅助搅拌固液混合铸造法

近年来,超声辅助铸造技术的发展逐渐成熟,在纳米增强体增强复合材料熔炼领域具备独特的优势^[52]。超声产生的空化作用和声流效应能够解决在增强体与金属熔体润湿性和相容性的问题^[53],促进纳米增强体的分散^[54],此外还起到一定的熔体精炼脱气^[55-56]和细化组织^[54]的作用。如图7所示为超声分散纳米增强体的示意图,超声作用下熔体内产生大量微小气泡,随之生长破裂,气泡破裂时产生近

图7 超声分散纳米增强体原理示意图^[57]Fig.7 Principle of ultrasonic dispersion nano reinforcement^[57]

101.3 MPa 的瞬时高压, 纳米增强体在此作用下解开团聚, 在声流作用下熔体发生强烈搅拌, 进一步促进了纳米增强体的均匀分布^[57]。根据超声的特性, 超声辅助搅拌固液混合铸造主要工艺参数包括超声功率、超声频率以及超声时间。在熔炼 Al 及 Al 合金复合材料中, 超声探头一般由 TC4 合金制备, 为了确保最优的超声搅拌效果, 超声探头一般需要深入熔体液面 10~15 mm^[57]。

邱鸿旭^[53]采用粉末冶金法首先制备了含量为 8% (质量分数) CNTs 增强 Al 基复合材料前驱体块体, 之后加入 Al 合金熔体中稀释, 对比了机械搅拌和超声辅助搅拌对 CNTs 分散性、复合材料组织及性能的影响。研究发现机械搅拌对 CNTs 的分散能力有限, 当 CNTs 含量超过 0.4% (质量分数) 时, 组织中出现大量 CNTs 团聚物, 严重恶化复合材料的力学性能; 而在超声搅拌中, CNTs 在超声的空化作用下在复合材料内部均匀分布, 可实现 1.2% (质量分数) CNTs 均匀分散, 此外复合材料的组织也得到了细化。在超声作用下, 团聚的 CNTs 被打开, 其内部的气体被释放出来, 降低了复合材料铸锭的孔隙率, 提高了复合材料的致密度, 有助于进一步改善复合材料的力学性能。实现铸态组织中 CNTs 均匀分布的关键步骤是前驱体的制备以及引入高强度超声的方法^[52], 前驱体中纳米碳增强体的均匀分布对最终复合材料铸锭中 CNTs 的分散性有着重要影响。

Yan 等^[58]采用与邱鸿旭^[53]类似的方法, 将 CNTs 均匀的分散在 A356 熔体中, 研究发现当超声功率小于 2.1 kW 时, 复合材料的显微硬度和拉伸性能随着超声的功率的提高而提高。如图 8 所示为超声辅助搅拌固液混合铸造法的流程示意图, Xiong 等^[54]

将 GNPs 先加入到乙醇溶液中超声分散后, 加入经机械搅拌的 Al 粉乙醇溶液, 再次超声处理后使混合溶液在 50 °C 下进行磁力搅拌, 之后将混合粉末进行真空干燥处理制得 GNPs 含量为 6% (质量分数) 的 Al 基复合材料前驱体粉末。随即真空热压烧结成前驱体块体, 经切割后加入 ADC12 铝合金熔体中, 通过前驱体块体的加入量控制最终复合材料中 GNPs 的含量。前驱体加入时对熔体施加 2.8 kW 的超声, 超声后立即将熔体浇注至预热的模具中。该研究报道了不同 GNPs 添加量和超声时间对微观结构和机械性能的影响, 在相同的超声条件下, 随着 GNPs 含量的增加, 显微组织的细化程度先增大后减小, 超声时间对微观结构的细化有类似的影响。当超声功率为 2.8 kW, 超声温度为 780 °C, GNPs 含量为 0.9% (质量分数), 超声时间为 12 min 时, 所制备的复合材料的拉伸强度为 256.8 MPa, 相比于纯合金提高了 30.5%。

1.2.2 固液半固态混合铸造

由于纳米碳增强体与 Al 熔体密度的差异, 在搅拌和凝固的过程中纳米碳增强体会上浮至熔体表面, 造成复合材料中纳米碳增强体的比重偏析。研究人员通过将纳米碳增强体与 Al 粉混合制备成前驱体, 再以半固态的方式搅拌熔体以及凝固, 可以有效解决这一问题^[59]。Abbasipour 等^[60]对比研究了全液态铸造和半固态铸造对 CNTs 增强 Al 基复合材料摩擦性能的影响, 发现半固态工艺可以显著改善复合材料的摩擦性能, 并且随着半固态熔体中初生相体积分数的增加, 有助于改善复合材料摩擦性能。

Elshalakany 等^[61]采用固液半固态混合铸造法制备了 CNTs/GNPs 混杂增强 Al 基复合材料, 图 9 所示为实验中所采用的搅拌-流变-挤压设备及其熔

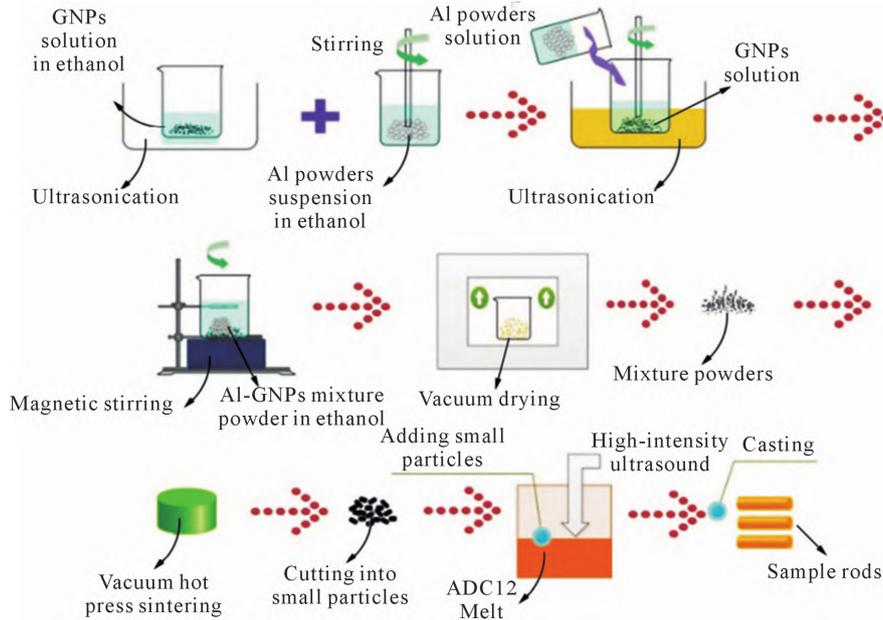
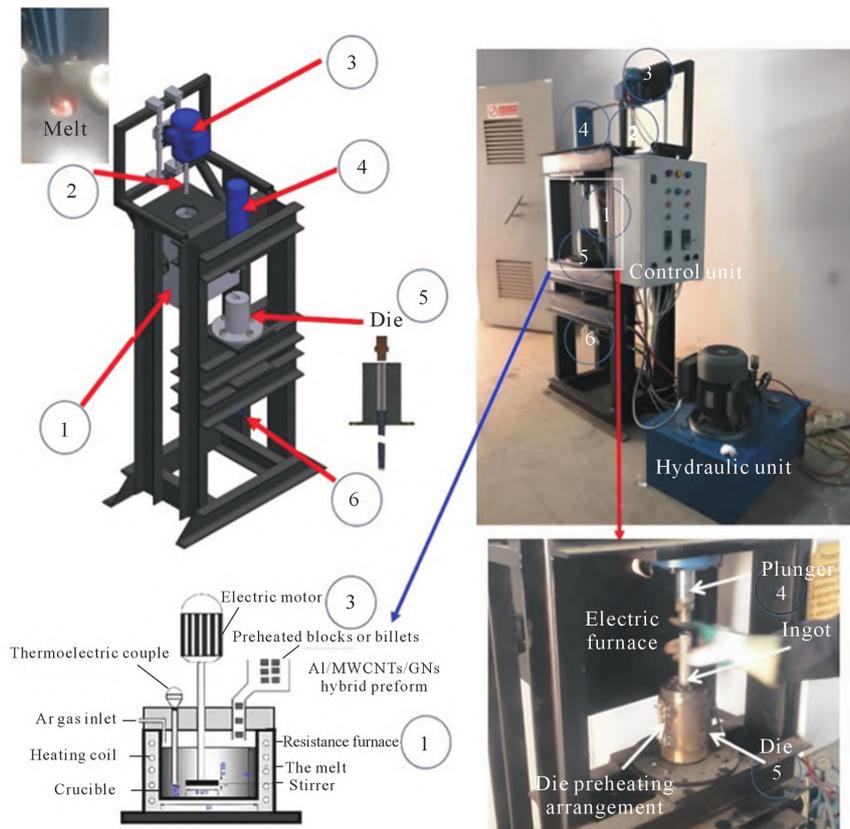


图 8 超声辅助搅拌固液混合铸造法示意图^[54]

Fig.8 Schematic diagram of the ultrasonic-assisted stirring solid-liquid mixed casting method^[54]



1-电阻炉;2-搅拌器;3-电机;4-柱塞;5-模具;6-液压机

图 9 固液半固态混合铸造设备及原理示意图^[61]

Fig.9 Solid-liquid semi-solid mixed casting equipment and schematic diagram, in which 1-electric resistance furnace, 2-stirrer assembly, 3-electric motor, 4-hydraulic plunger, 5-die, 6-hydraulic platform^[61]

炼原理示意图。首先将等体积比 CNTs 和 GNPs, 与 10 倍体积的纯 Al 粉球磨混合 2 h, 经冷压实后制备成先驱体块体。之后将先驱体块体切成小块经 400 °C 预热 1 h 后加入 5083 铝合金熔体中。再在 250 r/min 转速下机械搅拌 2 min 后浇入已预热的模

具 5 中, 此时熔体温度下降到 620 °C 的半固态温度, 最后经液压平台 6 将 150 MPa 的压力由柱塞 4 传递给复合材料半固态熔体上, 直至熔体凝固。该研究中指出, 在 CNTs 和 GNPs 总量为 2%(质量分数)时, 复合材料的力学性能达到最优, 当纳米碳增强体含

量进一步提高时,复合材料显微组织中出现团聚现象。此外,该研究团队^[62]采用同样的方式成功制备了纯CNTs增强Al基复合材料,指出当CNTs含量达到1.5%(质量分数)时,复合材料性能达到最优。Zhang等^[63]采用高能球磨法先制备了3%(质量分数)

CNTs增强Al基复合材料前驱体,之后在真空半固态剪切搅拌装置中制备了Al-Cu-Mg复合材料,同样发现当CNTs含量为1.5%(质量分数)时,复合材料的性能最优。

表2^[46,51-54,58,61-63]所示为固液混合铸造法中不同

表2 固液混合铸造法中不同铸造工艺制备的复合材料力学性能

Tab.2 Mechanical properties of composites prepared by different casting processes in solid-liquid mixed casting method

铸造方法	成型方法	基体类型	增强体类型	含量 $w_i/\%$	性能		
					屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	伸长率/%
固液搅 拌混合 铸造法	机械搅拌、热挤 压 ^[46]	纯 Al	CNTs	0	56±0.6	92±0.3	21±0.7
				0.1	71±3.5	103±2.2	10±1.2
				0.2	90±2.7	114±1.6	9±1.6
				0.3	102±4.4	119±4.5	2±0.4
				0.4	111±4.0	117±5.5	1±0.7
	机械搅拌、热挤 压 ^[49]	7075	GNPs	0	503	572	8
				0.1	578	632	10
	机械搅拌、热挤 压 ^[53]	ZL101	CNTs	0	-	172.0±8.3	4.23±1.21
				0.2	-	204.5±7.4	3.77±1.44
				0.4	-	176.7±12.5	3.39±1.92
	机械搅拌、电磁 搅拌、热挤压 ^[51]	纯 Al	GNPs	0	-	61.02±3.28	55.6±3.8
				0.5	-	147.63±8.32	51.8±2.9
				0	130.7	199.0	4.65
				0.5	160.9	219.7	4.33
	超声搅拌 ^[52]	ADC12	CNTs	1.0	191.5	251.7	3.93
				1.5	180.5	240.6	3.37
				0	153.8	223.2	6.11
				0.4	171.9	237.3	5.60
				0.8	198.9	261.3	5.00
	超声搅拌 ^[58]	A356	CNTs	1.2	239.3	283.3	3.30
				0	146.5	196.5	2.31
				0.3	174.5	226.4	2.41
				0.6	188.5	235.1	2.48
	超声搅拌 ^[54]	ADC12	GNPs	0.9	209.6	256.7	2.58
1.2				192.4	241.4	2.03	
0				115.6	200.2	12.50	
0.5				124.9	215.4	7.64	
1.0				128.0	224.3	7.56	
流变铸造 ^[61]	5083	GNPs/CNTs 体积 比 1:1	1.5	135.6	254.1	6.86	
			2	169.9	298.3	8.21	
			3	118.7	210.9	5.37	
			0	93.3	162.9	1.61	
			0.5	101.7	181.5	4.42	
固液半 固态混 合铸造	流变铸造 ^[62]	A356	CNTs	1.0	129.2	201.1	5.22
				1.5	157.3	243.8	6.95
				2	106.2	180.3	3.07
				2.5	102.2	178.7	2.12
				0	261±21.1	319±33.5	16±1.30
				0.5	318±28.2	386±32.1	8.45±0.81
半固态搅拌、热 挤压 ^[63]	Al-Cu-Mg	CNTs	1.0	379±30.3	450±29.3	7.64±1.02	
			1.5	476±29.1	523±36.7	6.22±1.24	
			1.5	476±29.1	523±36.7	6.22±1.24	
			2	458±25.3	483±24.3	4.79±0.93	

铸造工艺制备的复合材料力学性能的总结,可以看出固液混合铸造法相比于纳米碳增强体直接加入法的力学性能较好。这是由于固液法增加了纳米碳增强体的预分散过程,降低了纳米碳增强体在 Al 熔体中分散的难度,提高了纳米碳增强体在 Al 基体中的分散性,因此说明纳米碳增强体在 Al 基体中的分散状态是获得优异纳米碳增强复合材料力学性能的关键。在固液搅拌混合铸造法中可以看出,引入超声后复合材料的力学性能得到了提高,同时在保证力学性能的前提下,纳米碳增强体在 Al 中的最大含量也得到了提高。在固液半固态混合铸造法中,将半固态和热挤压结合,可获得强度高达 523 MPa 的 Al 基复合材料,若将超声搅拌与半固态挤压技术相结合,有望实现更高强度纳米碳增强 Al 基复合材料的制备。

1.3 压力浸渗法

压力浸渗铸造能够制备出组织细密、低缺陷、致密度高的材料,并且工艺较为简单、成本较低,可以轻易制备高体积分数的纳米碳增强 Al 基复合材料,但难以保证纳米碳材料微观程度上均匀分散,目前在高导热纳米碳增强复合材料中有一定应用^[64-65]。压力浸渗法首先需要制备具有一定强度的纳米碳增强体预制体,其次将 Al 熔体在一定压力作用下浸渗至预制体间隙中,凝固从而得到铸态复合材料^[66]。由于 Al 熔体与纳米碳增强体高温下接触时间短,故可较大程度上降低 Al/C 反应。复合材料中纳米碳的含量取决于预制体中纳米碳的含量,但是由于 CNTs 与 Al 的润湿性差,浸渗时存在大毛细阻力,会导致部分区域浸渗不完全^[66]。Uozumi 等^[67]制备了 CNTs 体积分数为 15%的预制体,采用压力浸渗法成功制备了 CNTs 增强 Al 基复合材料,同时给出了压力浸渗中渗透的临界压力(P_c)公式:

$$P_c = -\frac{4V_f \gamma_{LV} \cos\theta}{d(1-V_f)} \quad (1)$$

式中, V_f 是预制体中 CNTs 的体积分数,%; d 是 CNTs 直径,m; γ_{LV} 为金属的表面张力,N/m;接触角 $\theta(^{\circ})$ 采用实验观测值计算。

当纳米碳增强体预制体的抗压强度较低,低于

浸渗临界压力时,复合材料呈现出部分渗透状态。为了使预制体完全渗透,研究人员将纳米碳与晶须增强体混合,制备形成晶须/纳米碳混杂预制体,这种预制体呈现出高的抗压强度以及低的渗透压力,可以被 Al 合金熔体完全浸渗^[68]。Zhang 等^[69]制备了 SiC_w/CNTs 混杂预制体,预热后降温至 850 °C 的 6061 铝合金熔体导入放置有预制体的模具中,对其施加 150 MPa 的压力,成功制备了 10%SiC_w/10% CNTs(体积分数)混杂增强 Al 基复合材料。图 10 为 SiC_w/CNTs 复合材料铸态组织,可见 SiC_w 和 CNTs 均匀分布在 Al 基体中。闫瑞芳^[66]制备了总体积分数为 30%的 SiC_w/CNTs 混杂预制体,经压力浸渗后制备了 SiC_w/CNTs 混杂增强 2024 Al 基复合材料。通过控制预制体中 GNPs 的排列方式,可以实现铸态复合材料在特定方向上的高导热性能,Li 等^[65]采用该思路通过压力浸渗法制备了在特定取向上导热性优良的 GNPs 增强 Al 基复合材料。如图 11 所示,先将 GNPs 放入模具中,GNPs 具备自发相互堆叠的趋势^[70],通过振动后 GNPs 形成更为致密的堆叠结构,成为预制体。之后将预制体预热至 700 °C,将 800 °C 的 Al 熔体倒在含有 GNPs 预制体的石墨模具中,施加 45 MPa 压力并保持 300 s,直至复合材料凝固。结果表明,当 GNPs 体积分数达到 70%时,垂直于压力浸渗方向上复合材料的室温导热率达到 714 W/mK。

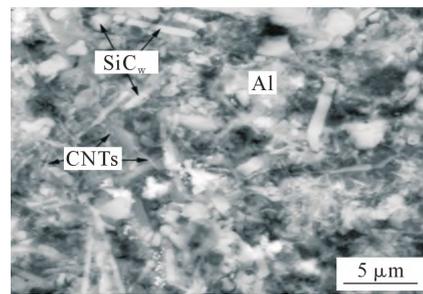


图 10 SiC_w/CNTs 复合材料铸态组织^[69]
Fig.10 As-cast microstructure of the SiC_w/CNTs composite^[69]

为了进一步提高预制体与 Al 熔体的润湿性、降低浸渗压力,研究人员将纳米碳增强体与 Al 粉混合后,再将其预致密化形成预制体,有效降低了 Al 熔

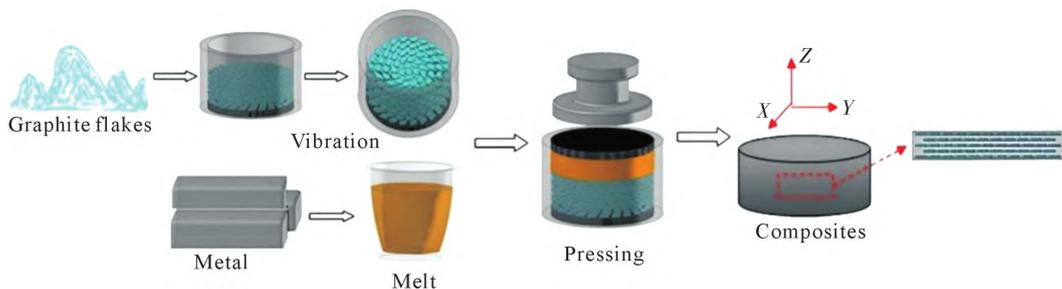


图 11 压力浸渗高导热 GNPs 增强 Al 基复合材料示意图^[66]
Fig.11 Schematic diagram of pressure infiltration high thermal conductivity GNPs reinforced Al matrix composites^[66]

体的浸渗压力^[71]。Yang 等^[72]采用该思路制备了GNPs增强 Al 基复合材料,制备流程如图 12 所示。将 GNPs 与 Al 粉以 100 r/min 转速下行星球磨 1 h 后,放入钢模中压制致密度约为 60%~70%的预制体,之后将预制体预热至 500 °C,将 Al 液以 15 MPa 压力压入预制体中并保压 5 min,最后凝固得到 GNPs 增强 Al 基复合材料。研究指出,在加入 0.54%(质量分数)的 GNP 后,铸态复合材料的屈服强度和拉伸强度的提高分别为 116%和 45%,经热挤压后,该复合材料的屈服强度和拉伸强度的提高分别为 228%和 93%。Shao 等^[73-75]和 Ju 等^[76]也采用类似的压力浸渗方法成功制备了 GNPs 增强 Al 基复合材料,此外研究发现预制体中 Al 粉末表面的 GNPs 在压力浸渗过程中可以分散进入晶粒内部^[72]。

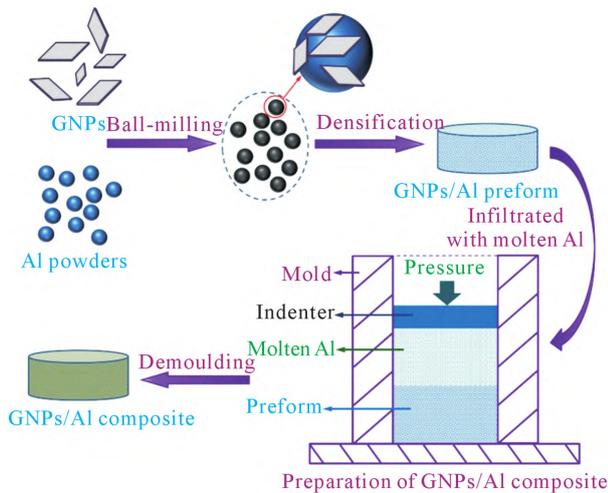


图 12 压力浸渗法制备 GNPs 增强 Al 基复合材料示意图^[72]
Fig.12 Schematic diagram of GNPs reinforced Al matrix composites prepared by the pressure infiltration method^[72]

2 科学问题及展望

熔铸法极大程度上降低了规模化制备纳米碳增强 Al 基复合材料的成本,自研究熔铸法制备纳米碳增强 Al 基复合材料以来,从最初的纳米碳直接加入熔体的机械搅拌铸造法衍生了电磁搅拌铸造法、半固态铸造法等。为了进一步提高纳米碳在熔体内的分散性,以“载体蛋白质”为核心的固液混合铸造法被提出,同时超声辅助搅拌铸造法、压力铸造法、挤压铸造法也逐渐引入到纳米碳增强 Al 基复合材料的铸造领域中。此外以压力浸渗法为代表制备高体积分数纳米碳增强 Al 基复合材料的方法也逐渐得到科研人员的关注。面对未来,为了促进熔铸法制备纳米碳增强 Al 基复合材料的进一步发展,推进其工业化应用进程,制备过程中存在的难点亟需解决,具体总结如下。

2.1 纳米碳增强体与 Al 的界面润湿性

熔铸过程中纳米碳增强体与 Al 基体的润湿性

是复合材料制备中的一个重要问题^[44,47,53,77],对最终复合材料的组织与性能有着重要影响。润湿性定义为金属熔体在固体表面上的扩散能力,描述了金属熔体与增强体之间的紧密接触程度^[78],可以通过 Young-Dupre 方程^[79]中的接触角(θ)描述。如图 13 所示,当接触角 $\theta=0^\circ$ 时,说明固液界面完全润湿;当接触角 $\theta=180^\circ$ 时,说明固液界面完全不润湿;当接触角 θ 处于 $0^\circ \sim 180^\circ$ 之间时,说明固液界面部分润湿。实验表明,纳米碳增强体与 Al 的接触角约为 $140^\circ \sim 145^\circ$ ^[80-82],属于部分润湿状态。较差的润湿性导致纳米碳增强体载荷转移强化机制贡献降低^[82]以及易引发团聚^[8]。此外,由于纳米碳与 Al 熔体接触角大,与空气接触角小,空气难以从增强体表面排除,最终造成铸锭孔隙率大^[33],组织不致密,导致力学性能较差。

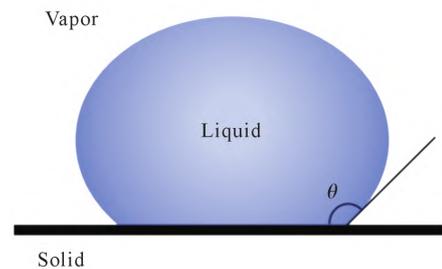


图 13 接触角 θ 示意图^[79]
Fig.13 Schematic diagram of contact angle θ ^[79]

目前改善纳米碳增强体与 Al 界面润湿性的方法主要包括:①改变增强体表面结构或状态,如对表面进行物理或化学清洗、预热以及表面涂覆处理等。目前在铸造领域使用最多的为预热^[31,35]和增强体表面涂覆处理,其中涂覆处理主要包括表面金属化(Cu^[83-84]、Ni^[85]、Al^[86]等)或表面陶瓷化(TiO₂^[82,87]、SiC^[80]、ZrO₂^[88]等),相比于金属涂层,陶瓷涂层在提高润湿性方面较弱,但由于氧化物陶瓷的热稳定性能好,能在极大程度上避免发生界面反应^[77],在熔铸领域应用较多。Zeng 等^[82]将 TiO₂ 包覆的 CNTs 加入到 ADC12 铝合金熔体中,指出经 CNTs 经 TiO₂ 包覆后,CNTs 与 Al 熔体的接触角从 140.5° 降低到 119° ,改善了 CNTs 的载荷传递能力。②改变金属熔体的化学成分^[44],目前添加合金元素是最为理想的,研究人员发现金属 Mg 元素的加入可以提高 Al 在纳米碳增强体上的润湿能力^[27,29,31,34,44]。③对熔体施加超声处理^[53,89]。提高纳米碳增强体与 Al 的界面润湿性有助于提高增强体自身载荷传递强化的贡献、促进纳米碳增强体的分散以及促进增强体表面附着的气体排出,降低铸态组织的孔隙率^[33],需要设计相关实验提高纳米碳增强体与 Al 的润湿性。

2.2 纳米碳增强 Al 基复合材料熔体的流动性

增加增强体含量会导致复合材料熔体的黏度提

高,流动性下降^[90-91]。复合材料熔体经搅拌后纳米碳增强体弥散分布在熔体内部,同时搅拌也带入了气体。由于熔体黏度较大,气体难以上浮排出将导致铸锭组织不致密,力学性能较差。此外搅拌带入的气体若含有水分和氧,其中水分将以氢的形式溶解在 Al 熔体中,进一步使熔体黏度提高,后期凝固时氢的析出会导致复合材料孔隙率再次提高,恶化复合材料的性能;而氧与 Al 反应在熔体表面形成氧化铝,氧化铝在搅拌时卷入熔体中同样会导致熔体黏度提高。复合材料熔体流动性下降,也会导致复合材料铸件形状受到一定限制,因此提高复合材料熔体的流动性是需要解决的另一问题。通常可以通过提高熔体温度^[90]、加入合金元素^[92]、在惰性气体环境下搅拌等达到提高复合材料熔体流动性的目的。提高熔体温度会加速 Al 熔体与纳米碳增强体反应,惰性气体搅拌只能排除搅拌带去气体中的水分和氧的影响,因此探索促使纳米碳增强 Al 基复合材料熔体流动性提高的方法,成为提高复合材料性能的关键因素。

2.3 前驱体在 Al 熔体中的熔化时间

在固液混合铸造法中,所制备的前驱体加入至 Al 熔体中存在熔化时间长的问题^[53,83],而长时间熔化会导致 Al 熔体与纳米碳增强体反应,使纳米碳增强体无法发挥优异的力学性能。随着前驱体中纳米碳增强体含量提高,前驱体在 Al 熔体中的熔化时间增加,这是由于纳米碳增强体及其反应物形成的强网络结构导致的^[83]。邱鸿旭^[53]系统研究了制备方法以及 CNTs 含量对前驱体在 Al 熔体中熔化时间的影响,指出经球磨分散均匀的前驱体熔化时间更短。当 CNTs 含量较高时,CNTs 层网状分布在前驱体中,熔化时间增加。并且随着保温时间增加,反应生成的 Al_4C_3 增加,导致 CNTs 网络骨架更加稳定,最终完全阻止 Al 熔体流动,出现不熔的现象。

2.4 纳米碳增强体与 Al 的反应问题

熔铸过程温度高,势必会加速纳米碳增强体与 Al 熔体的反应,削弱纳米碳增强体自身优异性能的表现。目前降低纳米碳增强体与 Al 反应的方式主要包括:降低熔炼温度、缩短熔炼时间、纳米碳增强体表面镀覆处理等。但降低熔炼温度会带来熔体流动性的下降,对复合材料性能不利。缩短熔炼时间难以确保纳米碳增强体分布均匀。纳米碳增强体表面镀覆处理会增加纳米碳的缺陷,一方面对其自身性能有一定程度上的损伤,一方面涂层损坏后纳米碳增强体缺陷处会快速与 Al 熔体的反应。为了促使复合材料性能提高,充分发挥纳米碳增强体的优异性能,有必要设计实验解决熔铸过程中纳米碳增强体与

Al 的反应问题。

3 结语

目前,熔铸法制备纳米碳增强 Al 基复合材料的研究工作尚处于初步探索阶段,仍需要大量研究工作丰富、支撑,促进其发展和工业化应用。熔铸法制备纳米碳增强 Al 基复合材料具有成本低、易于规模化生产以及不受尺寸限制等独特优势,但制备过程中纳米碳增强体与 Al 的界面润湿性、纳米碳增强 Al 基复合材料熔体的流动性、固液混合铸造法中前驱体在 Al 熔体中的熔化时间以及纳米碳增强体与 Al 的反应问题等问题直接影响到成型后复合材料的组织结构及各项性能,如何解决这些问题,是优化熔铸法制备纳米碳增强 Al 基复合材料中最关键的一步,对于低成本规模化制备纳米碳增强 Al 基复合材料具有重要意义。目前在制备纳米碳增强 Al 基复合材料的研究中,熔铸法制备的复合材料性能远低于粉末冶金法,仍需要大量实验及方法改进,提高纳米碳材料与 Al 的润湿性、降低纳米碳材料与 Al 的反应等,最终获得高性能的纳米碳增强 Al 基复合材料,促进其在国家重要领域的应用及推广。

基于近年来对熔铸法制备纳米碳增强 Al 基复合材料的研究,以改进铸造工艺为切入点,详细介绍了目前熔铸法制备纳米碳增强 Al 基复合材料的工艺方法,研究了纳米碳增强 Al 基复合材料的不同铸造工艺方法及参数对力学性能的影响,总结了现阶段铸造方法存在的科学问题,相关工作将继续完善熔铸法制备纳米碳增强 Al 基复合材料的研究。

参考文献:

- [1] 刘兵,彭超群,王日初,等. 大飞机用铝合金的研究现状及展望[J]. 中国有色金属学报,2010,20(9): 1705-1715.
LIU B, PENG C Q, WANG R C, et al. Recent development and prospects for giant plane aluminum alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(9): 1705-1715.
- [2] HOOKER J A, DOORBAR P J. Metal matrix composites for aero-engines[J]. Materials Science and Technology, 2013, 16(7-8): 725-731.
- [3] MAVHUNGU S T, AKINLABI E T, ONITIRI M A, et al. Aluminum matrix composites for industrial use: Advances and trends[J]. Procedia Manufacturing, 2017(7): 178-182.
- [4] CHEN B, LI Z, SHEN J, et al. Mechanical properties and strain hardening behavior of aluminum matrix composites reinforced with few-walled carbon nanotubes[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 826: 154075.
- [5] POPOV V N. Carbon nanotubes: Properties and application[J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2004, 43(3): 61-102.

- [6] WAN J, CHEN B, FENG D, et al. Strengthening efficiency competition between carbon nanotubes (CNTs) and in-situ Al_4C_3 nanorods in CNTs/Al composites influenced by alumina characteristics [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2022, 152: 106704.
- [7] SINNOTT S B, ANDREWS R. Carbon nanotubes: Synthesis, properties, and applications[J]. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2001, 26(3): 145-249.
- [8] CHEN B, KONDOH K, IMAI H, et al. Simultaneously enhancing strength and ductility of carbon nanotube/aluminum composites by improving bonding conditions[J]. *Scripta Materialia*, 2016, 113: 158-162.
- [9] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. *Nature*, 1991, 354: 56-58.
- [10] CHEN B, LI S F, IMAI H, et al. Load transfer strengthening in carbon nanotubes reinforced metal matrix composites via in-situ tensile tests[J]. *Composites Science and Technology*, 2015, 113: 1-8.
- [11] SONI S K, THOMAS B, KAR V R. A comprehensive review on CNTs and CNT-reinforced composites: syntheses, characteristics and applications[J]. *Materials Today Communications*, 2020, 25: 101546.
- [12] CHEN B, KONDOH K. Sintering behaviors of carbon nanotubes—aluminum composite powders[J]. *Metals*, 2016, 6(9): 213.
- [13] 晏琪, 陈彪, 李金山. 碳纳米材料增强钛基复合材料研究进展[J]. *中国材料进展*, 2019, 38(11): 1061-1073.
YAN Q, CHEN B, LI J S. A review of carbon nanomaterials reinforced titanium metal matrix composites[J]. *Materials China*, 2019, 38(11): 1061-1073.
- [14] 曹遯, 陈彪, 郭柏松, 等. 碳纳米管增强铝基复合材料分散方法研究进展[J]. *精密成形工程*, 2021, 13(3): 9-24.
CAO L, CHEN B, GUO B S, et al. A Review of carbon nanotube dispersion methods in carbon nanotube reinforced aluminium matrix composites manufacturing process[J]. *Journal of Netshape Forming Engineering*, 2021, 13(3): 9-24.
- [15] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [16] YAN Q, CHEN B, CAO L, et al. Improved mechanical properties in titanium matrix composites reinforced with quasi-continuously networked graphene nanosheets and in-situ formed carbides [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 96: 85-93.
- [17] BHADOURIA A, SINGH L K, LAHA T. Effect of physio-chemically functionalized graphene nanoplatelet reinforcement on tensile properties of aluminum nanocomposite synthesized via spark plasma sintering[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 748: 783-793.
- [18] YAN Q, CHEN B, YE W T, et al. Extraordinary antiwear properties of graphene-reinforced Ti composites induced by interfacial decoration[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(23): 27118-27129.
- [19] ZHANG Z W, LIU Z Y, XIAO B L, et al. High efficiency dispersal and strengthening of graphene reinforced aluminum alloy composites fabricated by powder metallurgy combined with friction stir processing[J]. *Carbon*, 2018, 135: 215-223.
- [20] CAO Y W, ZHANG J, FENG J C, et al. Compatibilization of immiscible polymer blends using graphene oxide sheets[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(7): 5920-5927.
- [21] HU Z R, TONG G Q, NIAN Q, et al. Laser sintered single layer graphene oxide reinforced titanium matrix nanocomposites [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2016, 93: 352-359.
- [22] KHANNA V, KUMAR V, BANSAL S A. Mechanical properties of aluminium-graphene/carbon nanotubes (CNTs) metal matrix composites: Advancement, opportunities and perspective[J]. *Materials Research Bulletin*, 2021, 138: 111224.
- [23] CHEN B, KONDOH K, LI J S, et al. Extraordinary reinforcing effect of carbon nanotubes in aluminium matrix composites assisted by in-situ alumina nanoparticles[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 183: 107691.
- [24] CHEN B, ZHOU X Y, ZHANG B, et al. Microstructure, tensile properties and deformation behaviors of aluminium metal matrix composites co-reinforced by ex-situ carbon nanotubes and in-situ alumina nanoparticles[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2020, 795: 139930.
- [25] FADAVI BOOSTANI A, YAZDANI S, TAHERZADEH MOUSAVIAN R, et al. Strengthening mechanisms of graphene sheets in aluminium matrix nanocomposites [J]. *Materials & Design*, 2015, 88: 983-989.
- [26] KUMAR N, LOKESH K S, KANNANTHA V, et al. Development and experimental investigation of mechanical properties of graphene-based aluminum 6061 alloys[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 46(7): 2421-2424.
- [27] ARANKE O, GANDHI C, DIXIT N, et al. Influence of multiwall carbon nanotubes (MWCNT) on wear and coefficient of friction of aluminium (Al 7075) metal matrix composite[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2018, 5(2): 7748-7757.
- [28] MANSOOR M, SHAHID M. Carbon nanotube-reinforced aluminum composite produced by induction melting [J]. *Journal of Applied Research and Technology*, 2016, 14(4): 215-224.
- [29] 王录社. 碳纳米管增强 2024 铝基复合材料铸态力学性能的研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2018.
WANG L S. Study on the mechanical properties of casting 2024 Al-matrix composite with carbon nanotube reinforcement [D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2018.
- [30] 罗启全. 铝合金熔炼与铸造[M]. 广州: 广东科技出版社, 2002.
LUO Q Q. Aluminum alloy melting and casting[M]. Guangzhou: Guangdong Science and Technology Press, 2002.
- [31] BAMANE O, PATIL S, AGARWAL L, et al. Fabrication and characterization of AA7075 metal matrix composite reinforced with MWCNT[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2018, 5(2): 8001-8007.
- [32] HEDAYATIAN M, VAHEDI K, NEZAMABADI A, et al. Microstructural and mechanical behavior of Al6061-graphene oxide nanocomposites[J]. *Metals and Materials International*, 2019, 26: 760-772.
- [33] RAWAL S, DAS T, SIDPARA A M, et al. Fabrication and characterization of Al/GNPs composite by bottom pouring stir casting[J]. *Materials Letters*, 2022, 327: 133002.
- [34] VENKATESAN S, ANTHONY XAVIOR M. Tensile behavior of aluminum alloy (AA7050) metal matrix composite reinforced with

- graphene fabricated by stir and squeeze cast processes [J]. *Science and Technology of Materials*, 2018, 30(2): 74-85.
- [35] SURESH S, SUDHAKARA D, VINOD B. Investigation on mechanical, wear, and machining characteristics of Al 7075/MWCNTs using the liquid state method [J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2020, 3: 243-254.
- [36] MANSOOR M, SHAHID M. On the designing, efficiency, and stirring force of an induction coil for the processing of prototype Al based nanocomposites [J]. *Journal of Metallurgy*, 2014, 2014: 637031.
- [37] MANSOOR M, SHAHID M. Fractographic evaluation of crack initiation and growth in Al-CNTs nanocomposite fabricated by induction melting [J]. *Acta Physica Polonica A*, 2015, 128(2-B): B-276-B-278.
- [38] 周志明, 王春欢, 黄伟九. 特种铸造 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2014.
ZHOU Z M, WANG C H, HUANG W J. Special casting [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014.
- [39] LI Q Q, ROTTMAIR C A, SINGER R F. CNT reinforced light metal composites produced by melt stirring and by high pressure die casting [J]. *Composites Science and Technology*, 2010, 70(16): 2242-2247.
- [40] LARIANOVSKY N, POPOV V, KATZ-DEMYANETZ A, et al. Production of Al metal matrix composites reinforced with carbon nanotubes by two-stage melt-based HPDC-CE method [J]. *Journal of Engineering Materials and Technology*, 2019, 141(1): 011002.
- [41] 陈维平, 李元元. 特种铸造 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2018.
CHEN W P, LI Y Y. Special casting [M]. Beijing: China Machine Press, 2018.
- [42] SWAMY A, SHAMITHA C, SINGH M K, et al. Experimental investigations on the wear behaviour of eutectic Al-7075/CNT/graphite composites manufactured by a combination of two-stage stir and squeeze casting techniques [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2022, 2022: 7995261.
- [43] VENKATESAN S, XAVIOR M A. Wear characteristics studies on graphene reinforced AA7050 based composite [J]. *Materials Research Express*, 2019, 6(5): 056501.
- [44] HANIZAM H, SALLEH M S, OMAR M Z, et al. Optimisation of mechanical stir casting parameters for fabrication of carbon nanotubes-aluminium alloy composite through taguchi method [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, 8(2): 2223-2231.
- [45] SU H, GAO W L, ZHANG H, et al. Study on preparation of large sized nanoparticle reinforced aluminium matrix composite by solid-liquid mixed casting process [J]. *Materials Science and Technology*, 2013, 28(2): 178-183.
- [46] PARK J G, KEUM D H, LEE Y H. Strengthening mechanisms in carbon nanotube-reinforced aluminum composites [J]. *Carbon*, 2015, 95: 690-698.
- [47] YAN H, QIU H. Fabrication of carbon nanotube reinforced A356 nanocomposites [J]. *Journal of Materials Research*, 2016, 31: 2277-2283.
- [48] DONG Y F, REN B H, WANG K, et al. Effects of graphene addition on the microstructure of 7075Al [J]. *Materials Research Express*, 2020, 7(2): 026510.
- [49] LENG J F, DONG Y F, REN B H, et al. Effects of graphene nanoplates on the mechanical behavior and strengthening mechanism of 7075Al alloy [J]. *Materials*, 2020, 13(24): 5808.
- [50] 韩志成. 电磁冶金学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001.
HAN Z C. Metallurgy of electromagnetic [M]. Beijing: The Metallurgy Industry Press, 2001.
- [51] AZIZI Z, RAHMANI K, TAHERI-BEHROOZ F. The influence of graphene nanoplatelets addition on the electrical and mechanical properties of pure aluminum used in high-capacity conductors [J]. *Metals*, 2022, 12(11): 1883.
- [52] WEI Z F, YAN H, HUANG Z X, et al. Processing and properties of CNTs/ADC12 nanocomposite [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2018, 27: 6737-6747.
- [53] 邱鸿旭. Sm 及 CNTs 在铝硅合金中的应用及性能研究 [D]. 南昌: 南昌大学, 2015.
QIU H X. Applications of Sm and CNTs in Al-Si alloys and their Performances [D]. Nanchang: Nanchang University, 2015.
- [54] XIONG J J, YAN H. Microstructure and mechanical properties of ADC12 composites reinforced with graphene nanoplates prepared by ultrasonic assisted casting [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2020, 30(12): 3210-3225.
- [55] ESKIN G I. Principles of ultrasonic treatment: Application for light alloys melts [J]. *Advanced Performance Materials*, 1997, 4: 223-232.
- [56] XU H B, HAN Q Y, MEEK T T. Effects of ultrasonic vibration on degassing of aluminum alloys [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, 473(1-2): 96-104.
- [57] LI J Y, LU S L, WU S S, et al. Effects of ultrasonic vibration on microstructure and mechanical properties of nano-sized SiC particles reinforced Al-5Cu composites [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 42: 814-822.
- [58] YAN H, HUANG Z X, QIU H X. Microstructure and mechanical properties of CNTs/A356 nanocomposites fabricated by high-intensity ultrasonic processing [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2017, 48: 910-918.
- [59] SHARMA A, VASUDEVAN B, SUJITH R, et al. Effect of graphene nanoplatelets on the mechanical properties of aluminium metal matrix composite [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2019, 18(7): 2461-2467.
- [60] ABBASIPOUR B, NIROUMAND B, MONIR VAGHEFI S M, et al. Tribological behavior of A356-CNT nanocomposites fabricated by various casting techniques [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2019, 29(10): 1993-2004.
- [61] ELSHALAKANY A B, TIRTH V, EL-KASHIF E, et al. Characterization and mechanical properties of stir-rheo-squeeze cast AA5083/MWCNTs/GNs hybrid nanocomposites developed using a novel preform-billet method [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 10: 1195-1209.
- [62] ELSHALAKANY A B, OSMAN T A, KHATTAB A, et al. Microstructure and mechanical properties of MWCNTs reinforced A356 aluminum alloys cast nanocomposites fabricated by using a combination of rheocasting and squeeze casting techniques [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2014, 2014: 386370.
- [63] ZHANG Z, XIAO Y, XU J, et al. Understanding the influencing

- mechanism of CNTs on the microstructure and mechanical properties of semi-solid stir casting Al-Cu-Mg alloys[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 18: 3949-3960.
- [64] 吴孟武, 华林, 周建新, 等. 导热铝合金及铝基复合材料的研究进展[J]. *材料导报*, 2018, 32(9): 1486-1495.
- WU M W, HUA L, ZHOU J X, et al. Advances in thermal conductive aluminum alloys and aluminum matrix composites[J]. *Materials Reports*, 2018, 32(9): 1486-1495.
- [65] LI W J, LIU Y, WU G H. Preparation of graphite flakes/Al with preferred orientation and high thermal conductivity by squeeze casting[J]. *Carbon*, 2015, 95: 545-551.
- [66] 闫瑞芳. 高含量 CNTs 混杂增强 2024Al 基复合材料的制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.
- YAN R F. Research on fabrication and properties of 2024 aluminum based hybrid composites reinforced with high content CNTs [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012.
- [67] UOZUMI H, KOBAYASHI K, NAKANISHI K, et al. Fabrication process of carbon nanotube/light metal matrix composites by squeeze casting[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, 495(1-2): 282-287.
- [68] ZHANG X X, WEI H M, LI A B, et al. Effect of hot extrusion and heat treatment on CNTs-Al interfacial bond strength in hybrid aluminium composites[J]. *Composite Interfaces*, 2013, 20(4): 231-239.
- [69] ZHANG X X, DENG C F, SHEN Y B, et al. Mechanical properties of ABOw+MWNTs/Al hybrid composites made by squeeze cast technique[J]. *Materials Letters*, 2007, 61(16): 3504-3506.
- [70] PRIETO R, MOLINA J M, NARCISO J, et al. Fabrication and properties of graphite flakes/metal composites for thermal management applications[J]. *Scripta Materialia*, 2008, 59(1): 11-14.
- [71] YANG W S, CHEN G Q, QIAO J, et al. Graphene nanoflakes reinforced Al-20Si matrix composites prepared by pressure infiltration method[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2017, 700: 351-357.
- [72] YANG W S, ZHAO Q Q, XIN L, et al. Microstructure and mechanical properties of graphene nanoplates reinforced pure Al matrix composites prepared by pressure infiltration method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 732: 748-758.
- [73] SHAO P Z, YANG W S, ZHANG Q, et al. Microstructure and tensile properties of 5083 Al matrix composites reinforced with graphene oxide and graphene nanoplates prepared by pressure infiltration method [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, 109: 151-162.
- [74] SHAO P Z, CHEN G Q, JU B Y, et al. Effect of hot extrusion temperature on graphene nanoplatelets reinforced Al6061 composite fabricated by pressure infiltration method[J]. *Carbon*, 2020, 162: 455-464.
- [75] SHAO P Z, SUN K, ZHU P, et al. Enhancing the strengthening effect of graphene-nanoplates in Al matrix composites by heterogeneous matrix design[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(11): 1833.
- [76] JU B Y, YANG W S, SHAO P Z, et al. Effect of interfacial microstructure on the mechanical properties of GNPs/Al composites [J]. *Carbon*, 2020, 162: 346-355.
- [77] 曹泽宇. 碳纳米管增强 2024 复合材料组织及性能研究 [D]. 南昌: 南昌大学, 2021.
- CAO Z Y. Microstructure and properties of carbon nanotubes reinforced 2024 composites[D]. Nanchang: Nanchang University, 2021.
- [78] HASHIM J, LOONEY L, HASHMI M S J. Metal matrix composites: Production by the stir casting method[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 1999, 92-93: 1-7.
- [79] NARCISO J, ALONSO A, PAMIES A, et al. Wettability of binary and ternary alloys of the system Al-Si-Mg with SiC particulates[J]. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1994, 31(11): 1495-1500.
- [80] SO K P, JEONG J C, PARK J G, et al. SiC formation on carbon nanotube surface for improving wettability with aluminum[J]. *Composites Science and Technology*, 2013, 74: 6-13.
- [81] SHEN H Z, WANG Y, CHEN S M, et al. Wettability and reactivity between molten aluminum and randomly aligned carbon nanotubes [J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 56: 7799-7810.
- [82] ZENG M, YAN H, LI K, et al. Microstructure, wettability, and mechanical properties of ADC12 alloy reinforced with TiO₂-coated carbon nanotubes[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 897: 163181.
- [83] OH S I, LIM J Y, KIM Y C, et al. Fabrication of carbon nanofiber reinforced aluminum alloy nanocomposites by a liquid process[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 542: 111-117.
- [84] HAN X Q, YANG L Z, ZHAO N Q, et al. Copper-coated graphene nanoplatelets-reinforced Al-Si alloy matrix composites fabricated by stir casting method[J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2020, 34: 111-124.
- [85] CARVALHO O, BUCIUMEANU M, MADEIRA S, et al. Interface analysis on an eutectic AlSi alloy reinforced with Ni coated MWCNT[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2016, 93: 229-235.
- [86] MANSOOR M, SHAHID M. A facile one-step method of coating aluminum on multiwall carbon nanotubes[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 643: 74-78.
- [87] ZOU X L, YAN H, TULIUXIONG K Z J. Heat treatment behavior, microstructure and mechanical properties of TiO₂@CNTs/7075 Al composites fabricated by ultrasonic-assisted casting [J]. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2022, 75(11): 2875-2882.
- [88] LEI Y S, RAN Q W, ZHANG P X, et al. Enhancing the wettability and interface bonding in carbon nanotubes reinforced 2A70 alloy by the coating of ZrO₂[J]. *Diamond and Related Materials*, 2022, 129: 109314.
- [89] LI Y L, ZHOU T G. Achieving Al melt/carbon and Al-Ti melts/carbon interfaces wetting via ultrasonic couple processing[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2013, 44: 3337-3343.
- [90] EMAMY M, ABBASI R, KABOLI S, et al. Fluidity of Al based metal matrix composites containing Al₂O₃ and SiC particles[J]. *International Journal of Cast Metals Research*, 2013, 22(6): 430-437.
- [91] KOLSGAARD A, BRUSETHAUG S. Fluidity of aluminium alloy AlSi7Mg-SiC particulate composite melts[J]. *Materials Science and Technology*, 1994, 10(6): 545-551.
- [92] HEIDARZADEH A, EMAMY M, RAHIMZADEH A, et al. The effect of copper addition on the fluidity and viscosity of an Al-Mg-Si alloy[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2013, 23: 469-476.