碳纳米管增强铝基复合材料加工方法研究进展

宝 龙1、綦 娜2、朱 帅2、李晓鹏1

¹南京理工大学材料科学与工程学院,江苏 南京 ²上海航天设备制造总厂有限公司,上海

收稿日期: 2025年9月16日; 录用日期: 2025年10月16日; 发布日期: 2025年10月30日

摘要

碳纳米管(CNT)作为一种具有优异物理和力学性能的二维纳米材料,将碳纳米管引入金属基复合材料中(Metal matrix composites, MMCs),可以显著提升金属基复合材料的力学性能、耐磨性、耐腐蚀性以及导电的性能,因此这种材料在航空航天、交通运输等领域有着广泛的应用前景。本文综述了碳纳米管增强铝基复合材料的主要制造方法以及加工后材料的微观组织、力学性能等特点。重点介绍了使用不同种制造方式下碳纳米管的形态和对材料本身性能的综合影响。也指出了制造方式对碳纳米管增强铝基复合材料的重要意义及应用前景,特别针对新兴的增材制造方法进行了详细评述。最后,对现有制造方式下存在的缺点进行总结和展望,提出未来在更多样的方式、更广泛的应用范围和集成化智能化等方面需要进一步的研究和突破。

关键词

碳纳米管增强铝基复合材料,粉末冶金,搅拌铸造,增材制造

Research Progress on Processing Methods for Carbon Nanotube Reinforced Aluminum Matrix Composites

Long Bao¹, Na Qi², Shuai Zhu², Xiaopeng Li¹

¹School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing Jiangsu ²Shanghai Aerospace Equipment Manufacturer Co., Ltd., Shanghai

Received: September 16, 2025; accepted: October 16, 2025; published: October 30, 2025

Abstract

As a two-dimensional nanomaterial with excellent physical and mechanical properties, carbon nanotubes (CNTs) can significantly enhance the mechanical properties, wear resistance, corrosion

文章引用: 宝龙, 綦娜, 朱帅, 李晓鹏. 碳纳米管增强铝基复合材料加工方法研究进展[J]. 材料科学, 2025, 15(10): 1962-1974. DOI: 10.12677/ms.2025.1510209

resistance, and electrical conductivity of metal matrix composites (MMCs) when incorporated into them. Therefore, CNT-reinforced MMCs hold great potential for application in fields such as aerospace and transportation. This paper reviews the main fabrication methods for CNT-reinforced aluminum matrix composites, as well as their microstructural characteristics and mechanical performance after processing. Particular emphasis is placed on the morphology of CNTs under different manufacturing processes and their comprehensive influence on the material's properties. The significance and application prospects of various fabrication methods are also discussed, with a detailed review of emerging additive manufacturing techniques. Finally, the limitations of current fabrication methods are summarized, and future research directions are proposed, highlighting the need for further investigation in areas such as diversified fabrication approaches, broader application ranges, and the integration of intelligent technologies.

Keywords

Carbon Nanotube Reinforced Aluminum Matrix Composites, Powder Metallurgy, Casting, Additive Manufacturing

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/



Open Access

1. 引言

碳纳米管(CNT)作为一种具有优异物理和力学性能的一维纳米材料,其独特的结构赋予了其极高的强度、模量、导热性和导电性[1]。近年来,已经有大量研究成果表明将碳纳米管作为增强体引入金属基复合材料中(Metal matrix composites, MMCs),可以显著提升金属基复合材料的力学性能、耐磨性、耐腐蚀性以及导电的性能[2]-[4]。随着复合材料制备技术的发展,将高性能的碳纳米管增强体引入到 Al 基体中,组成 CNT-Al 复合材料(Aluminum matrix composites, AMCs),一方面可改善传统纳米增强体带来的界面应力集中问题,另一方面可提升材料比强度、比刚度等力学性能,实现材料轻量化的目标[5]。随着航空航天、新能源汽车及电子器件等领域对高性能、轻量化材料铝合金需求的不断增加,开发新型铝基材料成为行业发展的迫切需求。碳纳米管增强铝基复合材料因其低密度、高强度、高阻尼及优异的耐磨性等优势,在这些领域展现出巨大的应用潜力[6][7]。

CNT 增强铝基材料的制备第一步通常是使用化学气相沉积法(Chemical Vapor Deposition, CVD)或者高能球磨(High energy ball milling, HEBM)制造复合材料粉末,然而因为 CNT 分子间存在范德华力会导致粉末形式的 CNT 团聚,这种团聚会严重破坏材料的力学性能,因此需要改进加工或者改变加工方式[8] [9]。值得注意的是,如何保证基体中 CNT 的均匀分散是所有加工方式必须面对的问题[10]。目前已经实现规模应用的铝基复合材料粉末制造方法主要包括如化学气相沉积、高温球墨制造、直接喷涂、电泳沉积等方法等[11],这种粉末会成为进一步粉末成型的原料[12]。本文主要针对获得复合材料粉末之后如何将粉末成型展开,使用的方法包括传统的粉末冶金、熔化铸造等传统粉末成型方式。

增材制造(Additive manufacturing, AM)是一种新兴的材料加工方式,这种方式因其加工速度快、加工形状多样等优势在多种材料的制造领域展现出了极大的优势,成为了制造领域不可忽视的一种加工手段(如图 1 所示)[13]。目前在铝基复合材料领域已经存在一些增材实践,比如激光增材、电子束增材、电弧送丝增材、固相增材等[11]。在 CNT 增强铝基复合材料领域得到最广泛研究的增材方法主要可以根据热源形式分为两种:激光增材制造和固相增材制造[14]-[16]。然而这两种增材方式都存在各自的问题,比如

激光选区烧结技术制造的表面会存在少量残留金属粉和气孔,搅拌摩擦沉积增材存在增材精度差等问题 [17]。

基于上述问题,本文以 CNT 增强铝基复合材料为主轴,综合分析了现有的主流制造方法在制造复合材料领域的进展,对每种加工方式的技术难度、生产效率、力学性能、绿色效益等维度进行简单分析评估,最后对过程中涉及的各种制造方式的前景进行分析展望。

2. 粉末冶金成型方式

复合材料粉末结合成块体最常见的方式之一就是粉末冶金。粉末冶金因为其加工过程温度在材料固相线以下,有利于改善 CNT 在基体中的分布和减弱界面反应,是目前主流的复合材料的制备方法。球磨制备复合粉体 + 烧结成形工艺是当前制备 CNT/A1 复合材料的主流工艺,因其成本低、产量大、工艺简单可控,从而具备大规模工业化生产的潜力[18]。

高能球磨(High energy ball milling, HEBM) + 烧结是目前生产复合材料中应用最广泛的生产工艺。中国科学院的毕胜等人研究球磨方式对 CNT 形态的影响发现,高能球磨过程中铝基体的形状变化会影响到最终产物中 CNT 的分散程度,实验发现尺寸更小的球状粉末会发生"球状-片状-冷焊球状"演变,这种、反复冷焊-破碎过程是 CNT 主要的分散方式[19],保证了 CNT 的单根分散,虽然观察到 CNT 因为机械作用被部分的剪断,但是其分散性仍保证了材料的强化效果(如图 1)。

游远琪等人研究了采用普通烧结法和热压烧结法之间性能的差异。通过比较两种工艺方式维氏硬度的差异发现,烧结工艺制备的坯料相对密度较低且材料孔隙率较高,坯料的维氏硬度均低于热挤压成形的坯料。热挤压的坯料在经过大塑性变形后,材料中的孔隙闭合,晶粒细化,位错增殖,颗粒之间形成牢固的冶金结合,使热挤压棒材的维氏硬度大大提高[20]。但同时研究也发现,热挤压生产的复合材料表现出严重的各向异性,在垂直挤压方向的性能要明显弱于沿挤压方向的性能。其主要原因是使用热压烧结方式中基体和 CNT 存在一定的取向,这使得是在垂直挤压方向 CNT 几乎不起载荷传递作用,并且烧结过程中复合材料产生的粗晶条带组织会引起裂纹的快速扩展。因此单纯的热压烧结方法并不能使材料性能达到顶峰,还需要尝试新的加工方式或使用后处理手段进行调控[21]。

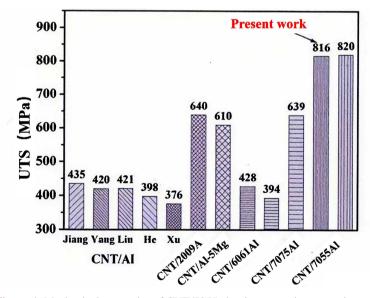


Figure 1. Mechanical properties of CNT/7055 aluminum matrix composites prepared by high-energy ball milling and hot-press sintering [21] 图 1. 高能球磨 + 热压烧结法制备的 CNT/7055 铝基复合材料机械性能[21]

为了解决上述问题有学者提出了包含球磨工序的片状粉末冶金(Flake powder metallurgy, FPM)工艺 [22]。与传统的球磨工艺采用球形基体粉末不同,该工艺先将片状基体粉末与 CNT 混合后进行球磨,通过片状铝粉表面包覆前驱物薄膜,随后中温加热生成催化剂纳米颗粒,再高温加热原位生长 CNTs,获得 CNTs/Al 片状复合粉末,然后通过粉末冶金法制备 CNTs/Al 复合材料。该工艺的另一个变种是使用 CVD 方法在片状铝粉上生长原位 CNT。上海交通大学的王雷等通过在片状铝粉表面交联包覆 PEG-CA-Co(NO₃)₂ 前驱物薄膜,然后加热处理生成纳米催化剂颗粒和生长 CNT,获得了 CNT 均匀分布、形貌良好、结构完整的 CNTs/Al 片状复合粉末,引入的 CNT 在 Al 基体中有显著提高弹性模量和强度的效果,模量与抗拉强度增幅分别为 18.5%~31.4%与 23.7%~74.1%,但也造成了显著的塑性损失,3.0% CNTs/Al 复合材料的断裂伸长率已不足 2.0% [23]。因此需要严格复合材料中 CNT 的含量。

除此之外还可以使用放电等离子烧结(SPS)法制备复合材料,该工艺有加热快、加热均匀、高效节能等优点,可避免或减轻 CNT 与经济体的界面反应。郑州大学赵志凯研究了 SPS 法制备 CNT/7075 复合材料,研究发现烧结温度为 550℃,CNTs 加入量为 2 wt%,保温反应时间为 6 min,轴向压力为 50 MPa,升温速率为 50℃/min 时可以获得性能最好的复合材料,此时的显微硬度 129.5 HV,弹性模量 121.5 GPa。研究也发现该方法制造的材料存在致密度较低,CNTs 损伤等问题,不过内应力较小,也没有明显的各向异性[24]。

综上所述,粉末冶金作为当下最主流的复合材料加工方法,目前已经存在大量的研究成果。使用这种方法制备需要注意以下三点:① 选用的粉体材料应当保证 CNT 的组分合理和均匀分散,因为一旦 CNT 出现团聚则难以分开,因此需要通过控制含量(大致在 1~2 wt%左右)和加工方式保证粉末中不会出现 CNT 团簇。② 粉末冶金工艺参数需要通过实验进行积累,最终目的是保证 CNT 结构的完整性。③ 随着近些年粉末冶金工艺的不断进步,例如纳米自生颗粒等新方式的引入也会成为下一步复合材料制造的方向。

3. 液体成型方式

相较于粉末冶金过程主要发生在材料的熔点以下,更为传统的铸造方法会将材料升温到形成熔体。这种制造法统称为液态铸造法,指的是熔融状态下的金属基体与固态的增强体进行复合制备复合材料的方法。液态制造法由于设备简单、成本廉价、可大批量生产以及满足复杂零件成形而发展较早。具体包括以下几种:液态金属浸渗法、共喷沉积法、搅拌铸造法等[1]。

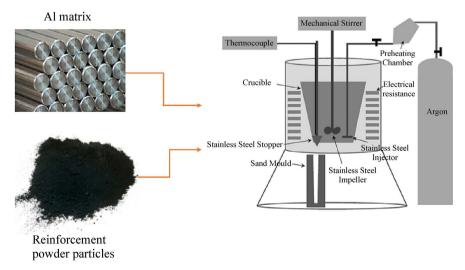


Figure 2. Preparation of CNT/7075 aluminum matrix composites by stir casting method [1] 图 2. 搅拌铸造法制备 CNT/7075 铝基复合材料[1]

其中搅拌铸造法是最常使用的液态铸造方式(如图 2 所示)。中国石油大学王录社进行相关研究发现,浇筑过程中短时快速搅拌,较低的浇注温度(浇注温度控制 720℃~730℃),较低温度加入易烧损单质等调整工艺参数可以减少碳纳米管团聚上浮[25]。铸态合金的抗拉强度、屈服强度和布氏硬度值分别达到了276 MPa、189 MPa 和 94.5 HBW,与相同条件下制备的铝合金基体比较,分别提高了38%、25%和6.42%。与此相反的是,断后伸长率下降了47.5%。但是不可避免的,使用普通的搅拌铸造方式产生的铸态组织中极易产生CNT的团聚上浮与烧损,CNT与基体之间的润湿性也较差,因此近年产生了很多的改进工艺。

改进的方式大致可以分为四种: (1) 预先使用球墨将两种粉末均匀混合(该方法并不能解决润湿性); (2) 铸造过程中引入超声辅助; (3) 使用金属或陶瓷前驱体与 CNT 混合或涂覆; (4) 后处理,例如挤压、轧制、搅拌摩擦加工等[26]。

超声辅助铸造是很常见的辅助方式。南昌大学曾敏研究了高能超声辅助搅拌铸造方法,发现施加高能超声作用时,铝熔体的枝晶生长主要是初生枝晶臂的长大,二次枝晶臂的生长并不发达。提高超声波的频率和功率,有助于增大液相流动的速度和碳纳米管的分散效果,但过高的超声频率和功率反而会影响空化作用的效果,不利于铝熔体的均匀凝固;随着超声功率的增加,铝熔体的形核数目增加,但过高的功率产生热效应会导致大尺寸的形核增加,促进晶粒长大。增大碳纳米管的含量,铝熔体的形核数目也增加,施加超声和添加碳纳米管对熔体的过冷度产生影响,从而降低了铝熔体的形核功,提高了形核数量,有利于复合材料晶粒的细化。但结合实验来看,过高的功率产生热效应会导致大尺寸的形核数目增加,以及高含量的碳纳米管分散效果差,从而影响复合材料的微观组织细化[27]。试验结果表明,过冷度越大,枝晶的生长速度越快,二次枝晶的生长越发达,当超声功率为 2100 W 时,获得的晶粒枝晶间距最小为 18.6 μm,相较于未施加的枝晶间距为 52.8 μm。因此引入超声辅助的主要作用是在晶粒生成过程中抑制枝晶生长,防止基体材料粗化[28]。此外也有研究表明,引入超声作用可以促进 CNT 在基体中的分散,并可以辅助 CNT 的杂乱分布以减少各向异性[29]。

此外引入作为前驱体的金属或陶瓷涂层与粉末也是一种成熟的解决方案。例如印度理工的 Prasun Kundu 等人通过机械搅拌和超声处理铸造含有 K₂TiF₆多功能助焊剂制备的 CNT 复合材料[26]。研究发现,K₂TiF₆的加入很好减缓了 CNT 在熔池中与基体 Al 之间的反应,由于在 Al-CNT 界面原位生成 TiC,提高了 CNTs 的保存率,从而改善了 CNTs 的润湿性,此外引入的两种第二相也使得复合材料晶粒更小,相较于原材料的硬度提升了 45%~49%。不过同样的,仍能在 SEM 下观察到少量的团簇 CNT,铸造过程同样破坏了 CNT 的结构。另一种镀层方案也已经成熟,南昌大学张鹏翔使用在 CNT 表面修饰纳米镍的方式使用搅拌铸造法合成了复合材料。研究发现 CNTs 表面修饰镍后,更容易在铝基体中分散,复合材料表现出较高的杨氏模量、屈服强度、极限拉伸强度、延伸率和硬度,为 75.27 GPa、195.52 MPa、283.97 MPa、2.63%和 97.98 HV,分别比 2024Al 的高 9.63%、36.81%、28.99%、16.37%和 10.08%。此外 CNT 的润湿性也得到较大改善,原因主要是生成 AlNi 的化学反应吉布斯自由能更低,整体过程更为自发,这将释放更多的热量,降低熔融 2024Al 的表面张力和固液界面的表面自由能。同时,生成的 AlNi 会打破熔融 2024Al 的边界结构,降低其表面张力,这都有利于 CNTs@Ni/2024Al 体系润湿性的改善[27]。

铸造的后处理方式也有很多种。江西昌河航空工业有限公司的刘泽宇等人利用搅拌摩擦加工(Friction stir processing, FSP)的方式,在浇注系统的封孔用搅拌针对填有 CNTs 的铝板进行封孔以防止 CNTs 的逸出,然后用普通搅拌针进行往复 5 道次的 FSP 制备。结果表明,碳纳米管的引入不仅增强了复合材料的抗压强度,还提高了其模量,加工后材料的致密度也有所提升[30]。上海交通大学的吴建等人采用搅拌铸造和热轧相结合的工艺制备得到不同碳纳米管含量的 CNTs/Al 复合材料。研究发现 CNTs/Al 复合材料中含 CNTs 质量分数为 0.3%时,其抗拉强度达到最大值 193 MPa。在熔炼过程中 CNTs/Al 复合材料并未发

生比较明显的界面反应,也没有产生大量的碳化物等脆性相[31]。此外印度理工学院的 Sukanta Sarkar 采用搅拌铸造和挤压铸造相结合的方法制备了 AA6061-0.5wt%CNT 复合材料,与未增强的 AA6061 相比,该复合材料的晶粒尺寸明显较小,晶格微应变和位错密度较高。相应地,复合材料的硬度比未增强的基体高出 70%。同时由于碳纳米管的均匀分布和良好的界面结合,复合材料的屈服强度和极限拉伸强度分别比未增强的 AA6061 提高了 33%和 40%,拉伸韧性比未增强的 AA 6061 提高了近 45% [32]。

铸造工艺是另一种成熟的加工方式。但是仍存在因为其特点所导致的 CNT 在熔体的团聚上浮、CNT 在高温下与铝基体反应、CNT 与铝基体的润湿性等问题,目前已经存在很多研究通过上述方式不同程度上改善了这些问题,这种方法也将随着铸造工艺的进步而不断增加新的方法。

4. 增材成型方式

4.1. 激光增材方式

激光增材制造(Laser Additive Manufacturing, LAM)是使用激光作为热源的增材制造方式,这种技术是一种较为成熟的增材制造方式。激光具有能量密度高、调节精度高等特点,因此适用于多种中小型复杂器件的增材制造。目前具有代表性的激光增材制造方式有激光粉床熔融(Laser Powder Bed Fusion, LPBF)和激光定向能量沉积(Laser Directed Energy Deposition, LDED)两种(如图 3) [33]。两种增材方式最主要的区别在于填料方式。激光粉床熔融使用粉末进行增材,其填料方式是在一个封闭的粉床内铺平粉末,随后使用激光按照计算机对模型切片并对切片进行路径规划后的路径进行增材,形成一层完整的增材层。下一层在增材之前会使用滚轮将新的粉末覆盖在已完成的增材层上,随后进行下一层增材。与之相区别的是激光定向能量沉积技术,在这种加工过程中存在粉末的喷嘴将复合材料粉末喷涂到激光照射的区域熔化-凝固形成增材层[34]。目前得到广泛试验的是激光粉床熔融技术,已经有很多研究者从粉末形态、工艺参数和微观组织等方向进行了探索。比如根据已有的研究发现理想的激光增材粉末需要保证各种组分的均匀分散和形态完整,因此需要通过调整球料比和球磨时间以保证粉末颗粒的分散与良好形态。南京航空航天大学饶项炜等人研究了球墨制造增材粉末、激光增材过程工艺参数对最终增材体性能和组织的影响。当球料比为 2:1、球磨时间为 4 小时时可以获得 CNTs 分散均匀且流动性良好的复合粉体。从结果来看,复合材料粉末形态与成型之间的关系与铝和铝合金粉末与成型之间的关系基本相同,具有可以互相参考的价值[35]。

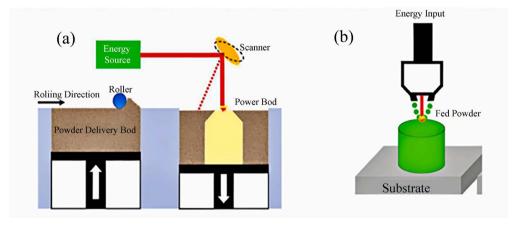


Figure 3. Schematic diagrams of (a) Laser Powder Bed Fusion (LPBF) and (b) Laser Directed Energy Deposition (LDED) [33]

图 3. (a) 激光粉床熔融(Laser Powder Bed Fusion, LPBF)和(b) 激光定向能量沉积(Laser Directed Energy Deposition, LDED)原理图[33]

激光功率是影响 CNTs/Al 复合材料致密度的主导因素,通常而言随着激光功率的增大,CNTs/Al 的显微硬度、耐磨性能和拉伸性能上升。但值得注意的是,也有研究表明随着激光线能量密度 η 过高时会导致成形试样中出现孔隙和裂纹等缺陷。解决方法是添加具有晶粒细化作用的元素或者增强剂(如 Sc、Zr、TiB₂)、优化工艺参数(如扫描速度)、或者改变扫描路径等。

碳纳米管作为主要增强相的形态变化和对基体作用非常值得关注。丁凯等人使用激光粉床熔融技术制备了 0.1 wt.%、0.5 wt.%和 1.0 wt.%质量分数的多壁碳纳米管(MWCNTs) MWCNTs/Al-Mg-Sc-Zr 试样,研究了 MWCNTs 添加及其含量对 Al-Mg-Sc-Zr 成形质量、显微组织特征结构及力学性能功能的影响规律。通过研究发现这种增材方式加工后的致密化水平达到 98.7%,随 MWCNT 含量增加 LPBF 成形复合材料的致密度逐渐降低到 96.5%。多壁碳纳米管的引入不仅促进了一次项相 Al₃(Sc, Zr) (30~40 nm)纳米颗粒的析出,也使得细小等轴晶区扩大;激光的热输入也改变了部分多壁碳纳米管的形态,通过与铝基体的反应在碳纳米管的开放端口、非晶碳层和纳米缺陷处原位反应生成 Al₄C₃。此外 MWCNT 含量对 LPBF成形 MWCNTs/Al-Mg-Sc-Zr 复合材料的析出相分布有显著影响,在热处理后在 MWCNTs 与基体原位反应生成的单晶 Al₄C₃周围观察到固溶的 Sc 元素增加[36]。通常而言,碳纳米管在增材体中强化作用表现在两方面:碳纳米管通过与基体的界面反应获得稳定的界面强度,可以起到良好的第二项强化作用,另一方面碳纳米管通过与基体的化学反应获得的原位 Al₄C₃ 被观察到与基体依旧存在良好的结合界面,依旧可以充当强化相的作用。但需要注意的是,根据对球墨获得的增强材料的结论,通过热加工后形成的Al₄C₃会因为热输入过高引发团聚,这是材料性能下降的主要原因(图 4)。

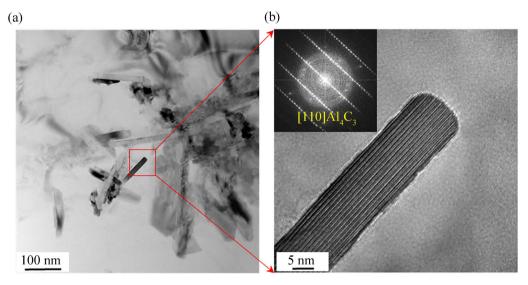


Figure 4. Agglomerated Al₄C₃ formed after LPBF processing [36] **图 4.** LPBF 加工形成后出现团聚的 Al₄C₃ [36]

目前添加 CNT 的增材用铝合金粉末主要以 Al-Mg 和 Al-Si 为主,也已经有研究尝试对 Al-Mg 增材体进行热处理以改善性能。通过研究发现增材后的基体存在较大的内应力,这主要是由于激光加工过程反复的热循环带来的,不仅会造成热裂纹还会影响材料的性能,因此需要进行时效处理,通过时效处理不仅可以细化晶粒,还可以存进第二相析出。

目前大量的研究都在较为成熟的 LPBF 领域开展,LDED 较少见到专项研究。LPBF 作为一种成熟的增材技术因为其加工精度高、微观组织形态良好、宏观成形与性能良好在复合材料领域有广泛的应用前景。同时也因为其加工特殊性仍需要在加工后的材料内应力的分布以及 C 元素的均匀分散方面进行进一

步的研究。除此之外,目前仍需要进行粉末制造工艺、激光增材工艺库的标准化构建,以实现增材制造的稳定复现;对增材粉末的可回收性也需要进一步的研究讨论;基于计算机模拟和 AI 计算的数字模型构建与过程熔池实时缺陷预测等进一步研究。只有实现全加工流程的可控与稳定才能实现增材技术的商业化应用。

4.2. 固相增材方式

金属在常温下,晶格中的位错的开动需要较高能量;加热时品格振动能量增加,削弱了原子间的结合力,使位错更容易滑动。同时,高温可能促使晶界滑移或如动态回复和再结晶,宏观表现为金属变软(软化退火)。固相增材方式一般是使用旋转摩擦或者挤压等机械方式产生热量将材料软化后进行铺展成型的增材方式。其主要特点是不存在熔化-凝固过程,整体的加工温度在金属熔点的 50%~90%之间(随着材料的元素和组分存在一定的波动)。因此产生组织从形态上更接近于传统的锻造件,具有优秀的性能。铝和铝合金因为较低的熔点和优秀的热加工性使其非常适合固相加工,目前也已经有研究证明了这一点[37]。

在复合材料的增材制造领域也有研究人员进行原理类似的研究工作。大连理工大学的 Guoliang Zuo 等人使用固相添加锻造(Solid-state additive forging (SSAF)的方式进行了 CNT 增强铝基复合材料原材料的合成。这种加工方式是先用球墨制成多壁碳纳米管增强体粉末,随后通过电火花加工形成初步的圆柱形锻体,在使用碳化硅砂纸抹去两端圆形面的氧化层后将两个圆柱在真空炉中叠放,抽真空后使用锻锤锻造成一个整体,然后在真空炉中完成保温和退火。整体过程很接近于搅拌摩擦增材。使用这种方式生产的复合材料铝锭也可以作为原材料进行进一步的加工处理[38]。

目前固相增材方式主要是搅拌摩擦沉积增材(Additive Friction Stir Deposition, AFSD)。这种增材方式是将已经被加工完成的碳纳米管增强铝合金棒料填入送料的空心搅拌头之中,随后轴肩旋转并持续向铝合金棒施加顶锻力,此时棒料与基板接触并因为旋转挤压产生热量软化,并在基板和搅拌头的双重约束之下进行铺展,并跟随搅拌头的移动持续这一过程直到完成增材(如图 5)。这种增材方式的优点就是不容易产生较大的内应力同时微观组织细密,接近于锻件水平。德黑兰理工学院的 Mohammad Ali Ghalandari 等人将碳纳米管粉末添加到 AA6061 棒料中进行搅拌摩擦沉积增材。通过研究发现添加他纳米管粉末导致增材后晶粒尺寸显著减小,主轴转速和送料速度都与晶粒尺寸正相关,变化范围在 7.75 μm~13.15 μm之间(如图 6)。此外材料的硬度、耐磨性、耐腐蚀性与晶粒尺寸负相关,但整体都优于原料水平[39]。

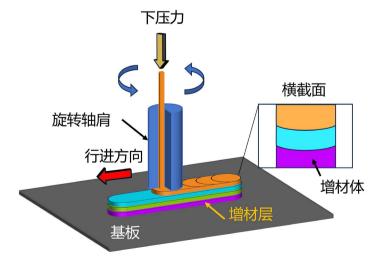


Figure 5. Schematic diagram of friction stir deposition additive manufacturing principle 图 5. 搅拌摩擦沉积增材原理图

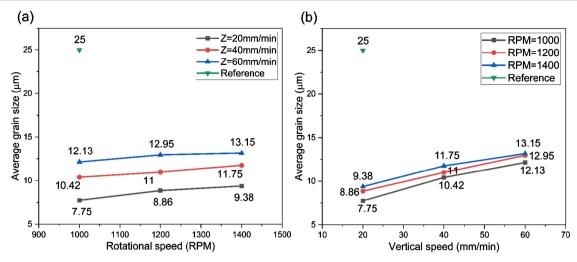


Figure 6. Relationship between grain size and (a) spindle speed (b) feed rate [39] 图 6. 晶粒大小与(a)主轴转速(b)送料速度的关系[39]

出现这种现象的主要原因是在搅拌摩擦增材过程中出现了动态再结晶,同时 C 元素的加入也起到了在再结晶过程中钉扎晶粒的作用。笔者也进行了搅拌摩擦沉积增材碳纳米管增强 2A12 材料的微观组织研究。笔者研究发现,搅拌摩擦沉积过程会形成细小的等轴晶,同时结合大小角晶界分析发现增材过程中晶粒进行的是连续动态再结晶过程(如图 7)。最终形成的晶粒不仅取向均匀,没有明显的织构,同时相较于原材料并没有发生明显的晶粒长大,较好地保持了原有性能。

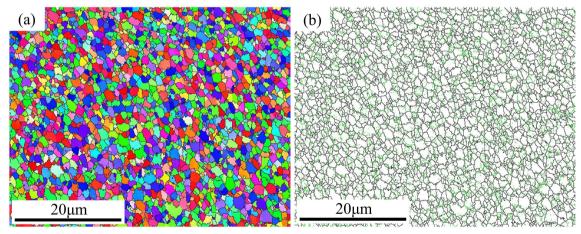


Figure 7. Distribution diagram of (a) matrix microstructure and (b) LAGB and HAGB in the additive body: black represents HAGB, and green represents LAGB

图 7. 增材体(a)基体组织与(b)大小角晶界分布图: 黑色为大角度晶界, 绿色为小角度晶界

此外要关注的是 C 元素的改变。搅拌摩擦过程虽然热输入整体不高,但是因为其强烈的热机械作用依旧会破坏部分碳纳米管并形成 Al₄C₃,目前已经有研究表明这种原位生成的 Al₄C₃ 团聚效果不明显。此外值得注意的是,Biao Chen 等人的研究结果表明原位生成的 Al₄C₃ 因为铝基体依旧保持了一定的共格关系因此对基体的性能影响较小,只有在出现团聚的情况下才会显著影响性能。此外,在晶界上分布的 C 元素还会一定程度上富集溶质元素,这也为后续沉淀相的长大提供了条件[40]。

通过与加工过程近似的搅拌摩擦焊的研究结果比较也可以预测热处理工艺对增材体的影响。热处理 的影响主要在两方面:热处理后会形成固溶强化相,这种强化相是热处理后材料性能增强的主要原因; 另一方面仍有部分碳纳米管进行转化,并有可能出现闭聚。因此热处理工艺需要进行严格控制。

5. 加工方式总结及展望

5.1. 复合材料加工方式横向对比

碳纳米管增强的铝基复合材料在力学性能、导热性、导电性、耐腐蚀性等方面表现优秀。然而目前 大多数碳纳米管复合材料的合成都依赖于预先进行粉体的混合,因此会带来加工方面的问题,如下所述:

- (1) 粉末合成过程必然会存在热量的积累,大量生成的 Al_4C_3 与铝基体结合强度很低,会降低 CNT 复合材料的机械性能。
- (2) 由于 CNT 之间的强范德瓦尔斯力,大的比表面积和高的纵横比的 CNT 倾向于团簇,这种团簇一旦形成就较难无损拆解。通常使用高能球磨防止 CNT 团簇,但是该过程不可避免地会破坏 CNT 的结构,并且生成的金属氧化物会削弱复合材料的机械性能。
- (3) CNT 与基体界面处的润湿性较差。研究发现复合材料的润湿性造成了界面强度降低并直接影响了复合材料的力学性能,通常会造成 CNT 从金属基体中拔出或在 CNT/基体界面上断裂。

通过分析上述多种加工方式下复合材料的组织与性能(表 1),可以发现使用增材手段制造复合材料存在显著优势。使用激光进行增材可以制造高精度、复杂形状的增材体,但同时因为激光的热输入效率较高,在增材过程中会有反复的热输入过程,这会导致增材体较大的内应力并产生增材体的翘曲或开裂,因此需要考虑诸如热处理、变形处理等减弱内应力的处理方式。并且因为 CNT 受热会与基体大量形成 Al₄C₃,短棒状 Al₄C₃在大热输入下会出现团聚的特性,如何在激光加工后保证 C 元素的稳定分散存在仍是一个需要解决的问题。最后,因为激光增材方式需要保护气氛或者粉床,因此增材范围通常较小,虽 然粉末可以反复利用但消耗较高。

固相增材方式也存在一些明显缺点。首先固相增材方式作为一种新兴增材方式,对于增材全过程的 理论分析仍存在不足之处,对于工艺参数与增材形态之间的联系仍旧在经验阶段,可以进行仿真分析的 手段较少。其次固相增材过程中虽然热输入较低,但因为其较大的热机械作用仍旧会在先增材区和后增 材区之间产生性能差异,特别是固相增材方式通常会制造大型部件,其长时间、长距离的加工过程会让 这种性能差异更为明显。最后,与激光增材方式相对应的,虽然固相增材通常适用于大型部件,但是其 加工精度相较于激光增材较差,加工完成后仍需要后处理才能正常使用。

Table 1. Characteristics of CNT/Al composite material processing methods 表 1. CNT/Al 复合材料加工方式特点

	技术评估	生产效率	力学性能	绿色效益
粉末冶金	成熟且广泛	较高	有强化效果	能耗少废料少
液态成形	成熟	吉	通常较差且需要调整技术细节	高能耗废料较多
激光增材	提出较久但研究较少	特定情况高	有强化效果	高能耗废料少
固相增材	新兴	盲	强化效果较好	低能耗废料较少

5.2. 复合材料加工方式展望

从 1994 年实验室合成碳纳米管以来,碳纳米管的应用领域和加工方式已经变得越来越多样。目前粉末冶金、搅拌铸造等领域已经存在大量复合材料加工的尝试,并且也已经取得了很多的成果。此外在增材制造技术制造有机材料、高分子材料、陶瓷材料等领域已经有了大量的研究成果,而随着金属增材制造领域的不断发展和相关产业对铝基复合材料需求不断上升,增材制造碳纳米管增强铝基复合材料的应

用边界和深度也将不断扩张。因此结合碳纳米管增强铝基复合材料和金属加工的特性,在下面给出一些未来发展的前景与展望:

- (1) 手段的多样化:目前传统碳纳米管金属加工领域的研究主要集中在粉末冶金和铸造等领域,本文已经总结了一部分学者对于改进加工方法的尝试,但也注意到关于增材制造的尝试依旧较少,研究的范围也略显不足。即使考虑到复合材料需要严控热输入导致 WAAM 等高能束增材方式存在天然的缺陷,固相增材也应该获得更多的关注,比如采取叠层式固相增材、甚至最新的送丝式 AFSD 增材等。并且虽然传统观念认为 Al₄C₃ 会负面影响材料性能,但越来越多的研究表明原位生成均匀分散的 Al₄C₃ 对材料性能的负面影响不大,因此高能束增材碳纳米管增强铝基复合材料也应当纳入考量。
- (2) 多种应用:对于金属制造工艺而言,其应用领域除了完成工件的制造外,还可以进行镀层、修复或者中间加工等。随着对制造方法研究的不断深入,这种拓展原有加工边界的应用也将进一步出现。
- (3) 集成化与智能化:随着制造领域的不断扩展,必然会对过程的稳定智能控制提出要求。例如对激光增材而言,加工过程中有可能产生的翘曲,孔隙或者球化的缺陷是阻止增材过程顺利进行的一大难点,因此需要通过集成视觉感知模块,智能识别模块和集成控制模块等部件实现过程的智能化。尤其是对于需要规模化生产的粉末冶金和铸造领域,实现集成化和智能化可以极大地提升加工的效率从而降低成本。

6. 结论

总之,复合材料加工领域在近年来得到了蓬勃的发展。虽然现在仍存在部分缺点和未研究的部分,但现有的制造成果已经足够引起研究者的重视,注意到其拥有丰富的研究潜力和发展前景。目前使用粉末冶金和铸造的加工方式已经十分成熟,接下来需要解决的是如何实现加工方式、生产成本与产品性能之间的匹配。可以注意到在解决了自动化和绿色化之后,在商业生产领域增材制造将成为一种重要的解决手段。因此,增材制造技术需要在基础理论的研究、加工方式探索和商业领域的应用等方面不断创新突破,引领未来铝基复合材料研究的进步。

参考文献

- [1] Singh, B., Kumar, I., Saxena, K.K., Mohammed, K.A., Ijaz Khan, M., Ben Moussa, S., *et al.* (2023) A Future Prospects and Current Scenario of Aluminium Metal Matrix Composites Characteristics. *Alexandria Engineering Journal*, **76**, 1-17. https://doi.org/10.1016/j.aej.2023.06.028
- [2] George, R., Kashyap, K.T., Rahul, R. and Yamdagni, S. (2005) Strengthening in Carbon Nanotube/Aluminium (CNT/Al) Composites. *Scripta Materialia*, **53**, 1159-1163. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.07.022
- [3] Thirugnanasambantham, K.G., Sankaramoorthy, T., Karthikeyan, R. and Santhosh Kumar, K. (2021) A Comprehensive Review: Influence of the Concentration of Carbon Nanotubes (CNT) on Mechanical Characteristics of Aluminium Metal Matrix Composites: Part 1. *Materials Today: Proceedings*, **45**, 2561-2566. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.267
- [4] 李景瑞, 蒋小松, 刘晚霞, 等. 碳纳米管增强铝基复合材料的界面特性及增强机理研究进展[J]. 材料导报, 2015, 29(1): 31-35, 42.
- [5] Bodunrin, M.O., Alaneme, K.K. and Chown, L.H. (2015) Aluminium Matrix Hybrid Composites: A Review of Reinforcement Philosophies; Mechanical, Corrosion and Tribological Characteristics. *Journal of Materials Research and Technology*, 4, 434-445. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2015.05.003
- [6] 纪艳丽,李新涛,刘金炎,等. 碳纳米管铝基复合材料的组织及力学性能[J]. 轻合金加工技术, 2016, 44(6): 65-68
- [7] 王倩倩,周丽. 碳纳米管铝基复合材料的力学性能研究[J]. 工具技术, 2018, 52(6): 58-62.
- [8] 姜庆伟、林惠志、丁云航、等. 石墨烯和碳纳米管增强铜基复合材料的研究进展[J]. 铜业工程, 2024(5): 63-78.
- [9] 刘兴海. 碳纳米相在铝基体的原位合成及其复合材料的力学性能研究[D]: [博士学位论文]. 天津: 天津大学, 2019.
- [10] Nie, X.W. and Bahrami, A. (2024) Effect of Carbon Nanotubes on Mechanical Properties of Aluminum Matrix Composites: A Review. Science and Engineering of Composite Materials, 31, 20240009.

- https://doi.org/10.1515/secm-2024-0009
- [11] Choudhary, M., Sharma, A., Aravind Raj, S., Sultan, M.T.H., Hui, D. and Shah, A.U.M. (2022) Contemporary Review on Carbon Nanotube (CNT) Composites and Their Impact on Multifarious Applications. *Nanotechnology Reviews*, 11, 2632-2660. https://doi.org/10.1515/ntrev-2022-0146
- [12] Zhang, Y., Wang, Q. and Ramachandran, C.S. (2020) Synthesis of Carbon Nanotube Reinforced Aluminum Composite Powder (CNT-Al) by Polymer Pyrolysis Chemical Vapor Deposition (PP-CVD) Coupled High Energy Ball Milling (HEBM) Process. *Diamond and Related Materials*, 104, Article ID: 107748. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107748
- [13] Nartu, M.S.K.K.Y. and Agrawal, P. (2025) Additive Manufacturing of Metal Matrix Composites. *Materials & Design*, 252, Article ID: 113609. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2025.113609
- [14] 鲁浩, 李楠, 王海波, 等. 碳纳米管复合材料的 3D 打印技术研究进展[J]. 材料工程, 2019, 47(11): 19-31.
- [15] Ali, M., Sajjad, U., Ali, A., Ali, H.M. and Hamid, K. (2025) Metallic Nanoparticles-Based Additive Manufacturing: A Review of Recent Advances on Progress, Prospects, and Challenges. *Materials & Design*, 257, Article ID: 114464. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2025.114464
- [16] Sharma, A., Sharma, V.M. and Paul, J. (2019) A Comparative Study on Microstructural Evolution and Surface Properties of Graphene/CNT Reinforced Al6061-SiC Hybrid Surface Composite Fabricated via Friction Stir Processing. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **29**, 2005-2026. https://doi.org/10.1016/s1003-6326(19)65108-3
- [17] He, C.N., Zhao, N.Q., Shi, C.S., Du, X.W., Li, J.J., Li, H.P. and Cui, Q.R. (2007) An Approach to Obtaining Homogeneously Dispersed Carbon Nanotubes in Al Powders for Preparing Reinforced Al-Matrix Composites. *Advanced Materials*, 19, 1128-1132.
- [18] 李沛勇. 粉末冶金制备碳纳米管增强金属基复合材料: 进展和挑战[J]. 航空制造技术, 2023, 66(18): 14-35.
- [19] 毕胜, 刘振宇, 王东, 等. 粉末形貌对 CNT/7055Al 复合材料碳纳米管分散性的影响[C]//2017 特种粉末冶金及复合材料制备/加工第二届学术会议论文集. 2017: 102-103.
- [20] 游远琪, 李才巨, 杨超, 等. 球磨方式对 CNTs/Al 复合材料显微组织与力学性能的影响[J]. 粉末冶金技术, 2024, 42(4): 331-337, 345.
- [21] 毕胜. CNT/7055Al 复合材料的制备加工及力学行为研究[D]: [博士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.
- [22] Fan, G., Jiang, Y., Tan, Z., Guo, Q., Xiong, D., Su, Y., et al. (2018) Enhanced Interfacial Bonding and Mechanical Properties in CNT/Al Composites Fabricated by Flake Powder Metallurgy. Carbon, 130, 333-339. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.01.037
- [23] 王雷, 尹华, 徐润, 等. 原位碳纳米管/铝基复合材料的制备与力学性能[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2019, 24(1): 63-67, 74.
- [24] 赵志凯. 碳纳米管增强铝基复合材料的制备与性能研究[D]: [硕士学位论文]. 郑州: 郑州大学, 2019.
- [25] 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]: [硕士学位论文]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2018.
- [26] Kundu, P. and Panda, S.K. (2025) Synthesis of AA7075-CNT Composite by Stir-Ultrasonic-Squeeze Casting Using K2tif6 Flux, and Its Microstructural and Mechanical Characterizations. *Materials Chemistry and Physics*, **344**, Article ID: 130938. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2025.130938
- [27] 张鹏翔. CNTs@Ni 增强 2024 铝基复合材料的制备和性能研究[D]: [博士学位论文]. 南昌: 南昌大学, 2022.
- [28] 曾敏. 碳纳米增强铝基复合材料的界面设计及性能研究[D]: [博士学位论文]. 南昌: 南昌大学, 2023.
- [29] 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]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.
- [30] 刘泽宇, 巢昺轩, 李智勇. 搅拌摩擦加工对碳纳米管增强铝基复合材料的影响[J]. 今日制造与升级, 2025(1): 28-30
- [31] 吴键, 邵国森, 何代华, 等. 碳纳米管增强铝基复合材料的制备及力学性能研究[J]. 有色金属材料与工程, 2022, 43(1): 11-17, 39.
- [32] Sarkar, S., Ray, S., Dey, U., Kumar, C., Chakraborti, P.C., Mukhopadhyay, G., et al. (2023) Establishment of a Facile Technique to Fabricate Bulk AA6061/CNT Composite with Improved Mechanical Properties Using Combined Stir-Casting and Squeeze-casting. *Materials Today Communications*, 37, Article ID: 107471. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.107471
- [33] 杨强, 鲁中良, 黄福享, 等. 激光增材制造技术的研究现状及发展趋势[J]. 航空制造技术, 2016(12): 26-31.
- [34] Zhu, Z., Hu, Z., Seet, H.L., Liu, T., Liao, W., Ramamurty, U., et al. (2023) Recent Progress on the Additive

- Manufacturing of Aluminum Alloys and Aluminum Matrix Composites: Microstructure, Properties, and Applications. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, **190**, Article ID: 104047. https://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2023.104047
- [35] 饶项炜. CNTs 增强金属基复合材料激光增材制造工艺及性能调控[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京航空航天大学, 2019.
- [36] 丁凯. 激光粉末床熔融碳纳米管改性高强 Al-Mg 合金工艺及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京航空航天大学. 2022.
- [37] Liu, F.C., Feng, A.H., Pei, X., Hovanski, Y., Mishra, R.S. and Ma, Z.Y. (2024) Friction Stir Based Welding, Processing, Extrusion and Additive Manufacturing. *Progress in Materials Science*, **146**, Article ID: 101330.
- [38] Zuo, G., Bai, Y., Shi, S., Tan, Z., Fan, W., Li, Z., et al. (2024) Interfacial Healing Behavior of CNTs/Al Composites in Solid-State Additive Forging. *Journal of Manufacturing Processes*, 125, 143-154. https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2024.07.048
- [39] Ghalandari, M.A., Mirsalehi, S.E. and Kiani, S. (2025) Production of Nanocomposite Parts Using AA6061-T6 Consumable Rods via Friction Stir Method: A Novel Approach of Solid-State Additive Manufacturing of CNT-Reinforced Aluminum Matrix Nanocomposites. *Materials Today Communications*, 42, Article ID: 111435. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.111435
- [40] Chen, B., Jia, L., Li, S.F., *et al.* (2014) *In Situ* Synthesized Al₄C₃ Nanorods with Excellent Strengthening Effect in Aluminum Matrix Composites. *Advanced Engineering Materials*, **16**, 972-975. https://doi.org/10.1002/adem.201400232