SPS 合成碳纳米管增强 Nb/Nb_5Si_3 复合材料的组织和性能

龙文元[1]，陈本隆[1]，沈先君[2]

(1. 南昌航空大学，江西 南昌 330063)

(2. 上饶职业技术学院，江西 上饶 334109)

摘 要：采用放电等离子烧结法(SPS)原位合成了多壁碳纳米管（CNTS）增强 Nb/Nb_5Si_3 复合材料，研究了不同含量的碳纳米管对 Nb/Nb_5Si_3 复合材料的组织和性能的影响。研究表明：Nb/Nb_5Si_3 复合材料的相组成主要为 Nb、α-Nb_5Si_3 和 γ-Nb_5Si_3，当 CNTS 加入量达到 2% (质量分数)时开始出现了新相 Nb_4C_3。复合材料的力学性能（抗压缩强度、断裂韧性）随着碳纳米管含量的增加而增加，加入 2%CNTs 时达到最大值，抗压缩强度和断裂韧性提高幅度分别达到 56%、31%；随后加入 3%CNTs 时，抗压缩强度和断裂韧性都有所降低。复合材料断口的扫描电镜照片表明，复合材料的断裂模式主要为脆性解理断裂并有部分沿晶断裂，复合材料的增韧化作用主要是由于碳纳米管的拔出效应和桥联机制。

关键词：Nb/Nb_5Si_3 复合材料；多壁碳纳米管；力学性能；放电等离子烧结（SPS）

中图法分类号：TB333 **文献标识码**：A **文章编号**：1002-185X(2018)07-2240-05

在航空、航天的某些结构部件中既要求材料在高温下安全稳定地工作，又要具有较低的结构自重，从而尽可能地提高航空发动机的推力与重力比、延长使用寿命、可靠性和满足涡轮前进口温度等使用要求。以新一代推重比 12~15 的航空发动机为例，其涡轮前端温度设计在 1800~2000 ℃之间，而目前最先进的第 3 代镍基单晶合金的使用温度极限为 1150 ℃，要想进一步提高其使用温度是非常困难的[1]。铌-硅复合材料具有高熔点(>1700 ℃)、低密度(≤7.2 g/cm^3)、高刚度及极高的强度，被认为是最具开发前景的高温结构材料[2]。放电等离子烧结（Spark Plasma Sintering，SPS）是一种新型的快速烧结技术，具有可以任意改变增强相和基体相摩尔数的配比、利用率高（90%以上）、得到组织细小、界面反应少、成分均匀、无需后续加工、制备材料综合性能优异等特点。陈哲等[3]采用放电等离子烧结 Nb/Nb_5Si_3 复合材料，研究其烧结机制和不同烧结工艺参数对复合材料的组织和力学性能的影响。龙文元等也进行了 SPS 技术原位合成 Nb/Nb_5Si_3 复合材料的探索研究[4]，探讨了 W、Mo 等合金元素对 Nb/Nb_5Si_3 复合材料组织和性能的影响[5,6]，并对其烧结工艺参数进行了优化。

碳纳米管(CNTs)[7]由圆柱形的碳纳米管同轴套组合而成，直径在 1~30 nm 之间，长度为 1 μm 左右，具有极高的强度和极好的韧性，抗拉强度达到 50~200 GPa，弹性模量达到 1 TPa，其超强的力学性能可以极大改善复合材料的强度和韧性，在很多领域都有广泛的应用[8,9]。武玺旺[10]等人则研究了碳纳米管的分散方法与分散机理，提出了碳纳米管分散的三个必要条件。M. H. Bocanegra-Bernal 等[11]研究了单/双/多壁碳纳米管只在超声分散的情况下对经过放电等离子烧结制成的氧化铝基复合材料的影响。章晓波[12]、C. Balázsi [13]、乔英杰[14]等人分别研究了碳纳米管增韧超细 Ti(C, N)基金属陶瓷、Si_3N_4 陶瓷和 $MoSi_2$ 金属间化合物。结果表明碳纳米管可以大幅度提高材料的断裂韧性。目前，碳纳米管在 Nb/Nb_5Si_3 复合材料的应用研究还没有见到报道。因此，本研究采用放电等离子烧结技术成功制备了 Nb/Nb_5Si_3 复合材料，并使用酸化分散处理过的碳纳米管对复合材料进行增强补韧，研究了不同掺杂量的 CNTs 对放电等离子烧结 Nb/Nb_5Si_3 复合材料组织与性能的影响。

1 实 验

以纯 Nb 粉（粒度 74 μm，99%）和 Si 粉（粒度 48 μm，99%）为原料，按 Nb-20Si-0%CNTs、Nb-20Si-1%CNTs、Nb-20Si-2%CNTs、Nb-20Si-3% CNTs(质量分数, 下同)进行复合粉体配制。增强相采用碳纳米管（CNTs），碳纳米管的管径<8 nm，长度 10~30 μm，含量>95%。

收稿日期：2017-07-15

基金项目：国家自然科学基金（51271091）；江西省教育厅科技项目（GJJ12420）

作者简介：龙文元, 男, 1971 年生, 博士, 教授, 南昌航空大学航空制造工程学院, 江西 南昌 330063, 电话: 0791-83863021，E-mail: long_weny@sohu.com

将未处理的碳纳米管在 500 ℃空气中焙烧 4 h，能有效去除 CNTs 的无定形碳和碳纳米颗粒等杂质；将焙烧后的 CNTs 置于 $V_{H_2SO_4}$:V_{HNO_3}=3:1 的混酸溶液中，放入超声波清洗机中（设置工作温度为 30 ℃，超声时间 0.5 h），使碳纳米管样品在混酸溶液中均匀分散；然后通过磁力加热搅拌，加热温度 60 ℃，加热时间 1 h 后，碳纳米管在混酸中呈黑色粘稠状；将浆料稀释、过滤，清洗 CNTs 至 pH=7，真空干燥，研磨备用；将按比例称好的 Nb 粉和 Si 粉（按摩尔比）缓慢加入 CNTs 分散液中，再超声分散 1 h；然后将浆料进行球磨混料 6 h；最后旋转蒸发去除无水乙醇，进行真空干燥、研磨得到 CNTs/ Nb/Nb_5Si_3 复合粉体。

将制备好的复合粉体装入 Φ30 mm 的石墨模具中，在 SPS-3.20MkⅡ型放电等离子烧结机中进行真空反应烧结，烧结温度为 1500 ℃，升温速度为 100 ℃/min，保温时间为 8 min，施加的轴向压力为 40 MPa。

试样抛光后，用 HF:HNO_3＝3:1（体积比）的混合溶液进行腐蚀，用 D/MAX-RB 型 X 射线衍射（XRD）仪分析试样的相组成。根据阿基米得方法测试复合材料的实际密度值。用 JSM-5610LV 型场发射扫描电子显微镜（SEM）来观察试样的显微组织和断口形貌。用 HV-5 数显维氏硬度计测试试样的硬度。用 WDW-50 万能电子试验机测试试样的室温压缩强度。Instron-1186 电子万能试验机测试试样的断裂韧性和抗弯强度。

利用单边切口梁三点弯曲断裂法（Un-precracked Single Edge Notch Bending，SENB）测试试样。测试时，压头的移动加载下降速率为 0.05 mm/min，断裂韧性试样的跨距为 16 mm。

2　结果与分析

2.1　复合材料的 XRD 及 SEM 分析

图 1 是不同含量碳纳米管 Nb-20Si 复合材料试样的 XRD 图谱，CNTS 含量分别为 1%、2%、3%。依据试样衍射峰相对强度的图谱，添加不同含量的多壁碳纳米管制备 Nb-20Si 复合材料主要由铌（Nb）相、α-Nb_5Si_3 相和 γ-Nb_5Si_3 相、Nb_4C_3 相组成。图谱中并未发现常温下处于不稳定状态的 Nb_3Si 相和硅（Si）相的衍射峰，表明硅粉在烧结过程中已全部参加了反应，硅元素是以金属间硅化物的形式存在的；Nb_4C_3 碳化物相是新生成相，其中相的含量较少，当添加 CNTs 增强相为 1%的 Nb-20Si 复合材料时，并没有出现 Nb_4C_3 的衍射峰，然而，制备的 Nb-20Si 复合材料生成了 Nb_4C_3 碳化物相，可能是多壁碳纳米管在高的烧结温度下，其结构受到破坏与金属铌粉发生反应形成 Nb_4C_3 碳化物，发现图谱中铌的衍射峰强度逐渐下降。

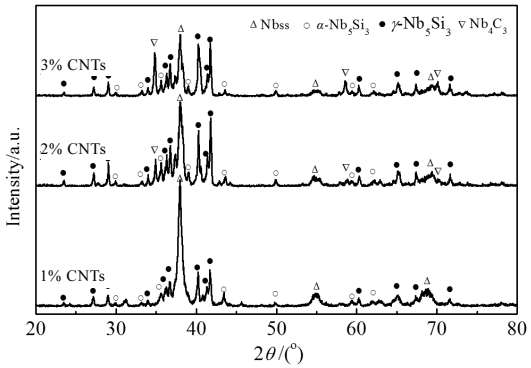


图 1　不同 CNTs 含量的 Nb-20Si 复合材料的 XRD 图谱

Fig.1　XRD patterns of Nb-20Si composites with different CNTs contents

图 2 为不同含量碳纳米管 Nb-20Si 复合材料试样微观组织的 SEM 照片。从图中可以看出，复合材料组织都是由相对暗色的 Nb_5Si_3 相包裹着块状分布的亮色 Nb 颗粒相组成。另外，图中可以看出随着碳纳米管的含量增加，试样表面间隙或孔洞增多，导致试样的致密性较差。因为碳纳米管的管壁表面惰性，缺乏活性基团，与基体材料的界面结合较弱，在一定程度上会阻碍烧结的进行，随着碳纳米管含量的增加，这种阻碍效应会加剧，导致复合材料致密度下降；当碳纳米管含量较大时，碳纳米管形成团聚或缠绕现象严重，很难分散开，CNTs 团聚成团使得基体材料产生孔隙和缺陷，导致复合材料致密性有所下降。

2.2　复合材料的致密度分析

复合材料的相对密度可表达为：

$$\rho = \rho_{actual} / \rho_{theory} \times 100\% \quad (1)$$

式中，ρ 为相对密度，ρ_{theory} 为理论密度，ρ_{actual} 为实际密度，根据阿基米德方法测试复合材料的实际密度值。得到不同 CNTs 含量下试样的实际密度值和相对密度如表 1 所示。

由表 1 的结果表明，随着碳纳米管含量增加，Nb/Nb_5Si_3 复合材料的致密度刚开始呈现上升的趋势，达到峰值后呈下降的态势。当碳纳米管含量为 2%时，材料的相对密度达到最大值，可能因为在烧结的过程中，添加少量的碳纳米管，能够促进复合粉体颗粒在液相烧结温度下的流动性，提高了粉末之间的位移大小，加快了复合材料的烧结致密化，从而提高材料的相对密度值；当碳纳米管含量为 3%时，材料的相对密度值有所下降但高于未添加碳纳米管的试样，主要可能是因为部分的多壁碳纳米管在基体材料中发生了团聚现象，在基体上形成一些孔隙。

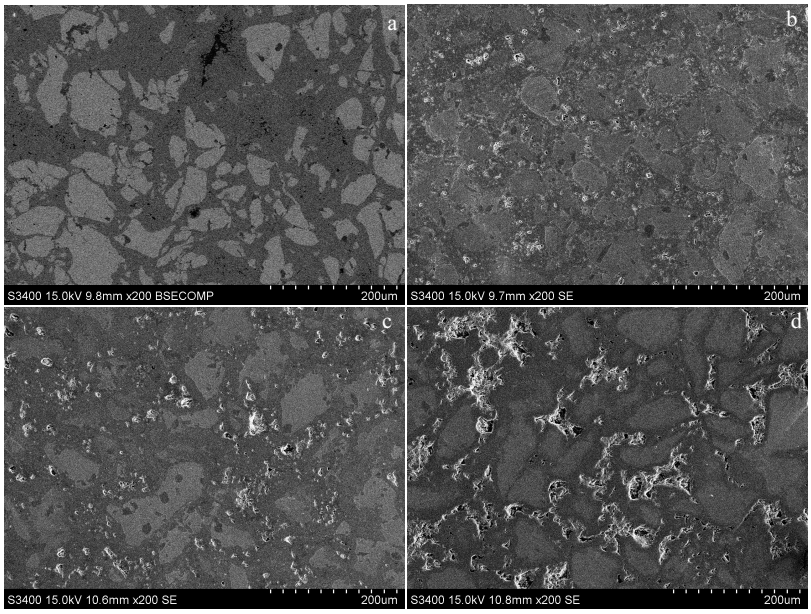


图 2　不同 CNTs 含量的 Nb-20Si 复合材料 SEM 照片

Fig.2　SEM images of Nb-20Si composites with different CNTs contents: (a) 0%, (b) 1%, (c) 2%, and (d) 3%

2.3　复合材料的力学性能分析

2.3.1　CNTs 含量对复合材料室温压缩强度的影响

该复合材料的塑性较差，在进行室温拉伸试验时容易断裂，因此进行材料的室温压缩强度测试。试验机的横梁位移速度 1 mm/min，得出 Nb-20Si-2%CNTs 复合材料的应力与应变的关系曲线如图 3 所示，该复合材料从线弹性阶段到断裂阶段, 未出现明显的塑性变形阶段。

图 4 是不同 CNTs 含量的 Nb-20Si 复合材料抗压缩强度变化关系。从图分析得出：其抗压缩强度随着碳纳米管含量的增加呈逐渐增加的趋势，当掺杂 2% 的碳纳米管时, 复合材料的抗压缩强度达到最大值 2.2 GPa，相比原位合成 Nb-20Si 复合材料有显著的改善，提高了 56%，经过酸化 CNTs 能够较好的分散在基体材料中，在烧结过程中可以降低粉体的液相温度，从而提高 Nb 粉和 Si 粉二者之间的流动性，抑制基体的晶粒长大，另外碳纳米管本身也具有优异的力学性能，对合成的复合材料具有一定的强化作用。当 CNTs 含量达到 3%时，复合材料抗压缩强度值呈下降趋势，其数值为 1.77 GPa，但仍然高于原位合成 Nb-20Si 复合材料的抗压缩强度值, 由于碳纳米管为纳米级材料，高的表面能导致其表面活性很强，加入过多的增强相易导致其团聚在一起，在 SPS 合成的过程中，聚集、缠绕和桥接在一起的碳纳米管会阻碍基体的传质，并在高温下 CNTs 结构被破坏生成一种有缺陷的弱相分布在基体的晶界上，两者之间界面结合差不能有效的传递应力，以及粉末冶金法制备材料的孔隙是其特有的特性，所以烧结过程中存在大小不同的孔隙会引起裂纹的萌发和扩展，导致 Nb-20Si 复合材料的抗压缩强度有所下降。

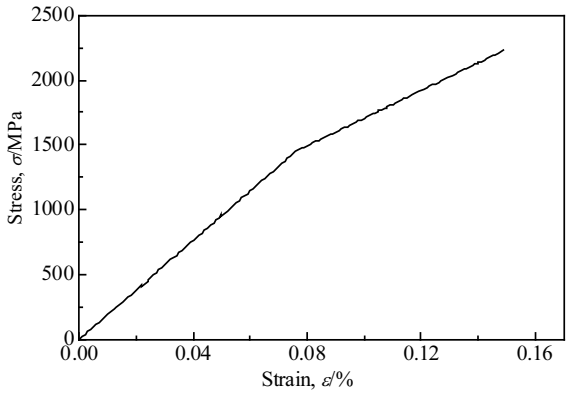


图 3　复合材料应力与应变的关系曲线

Fig.3　Stress-strain curve of composite

表 1　试样实际密度的测试结果

Table 1　Test results of actual density of the samples

CNTs content, ω/%	Actual density/g·cm^{-3}	Theoretical density/g·cm^{-3}	Relative density/%
0	7.68	7.86	97.70
1	7.66	7.86	97.45
2	7.71	7.86	98.10
3	7.69	7.86	97.78

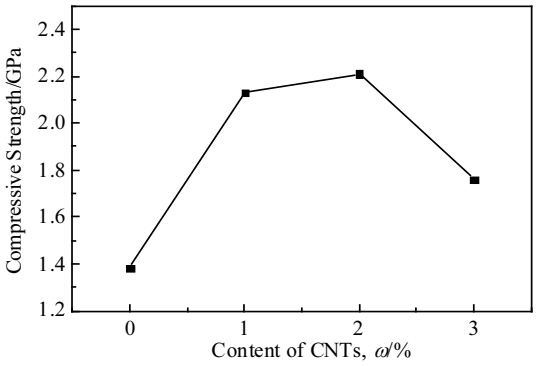


图 4　Nb-20Si 复合材料的抗压缩强度

Fig.4　Compressive strength of Nb-20Si composite

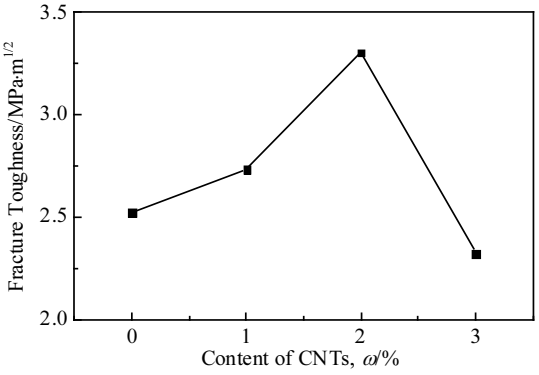


图 5　不同 CNTs 含量试样断裂韧性对比关系曲线

Fig.5　Fracture toughness of composites with different CNTs contents

2.3.2　CNTs 含量对复合材料断裂韧性的影响

图 5 是 Nb-20Si 复合材料室温断裂韧性值与 CNTs 含量的关系曲线。

从图中的关系曲线可以看出，其室温断裂韧性值随着碳纳米管含量的增加呈逐渐增加的趋势，掺杂 2%CNTs 时复合材料的室温断裂韧性达到最大值为 3.3 MPa·$m^{1/2}$，相比未添加 CNTs 的试样有显著的改善程度，其断裂韧性值提高了 31%，随 CNTs 含量增加室温断裂韧性又降低。这可能是当碳纳米管含量达到 3%时，碳纳米管形成团聚或缠绕现象较严重，很难分散开，CNTs 团聚成团使得基体材料产生孔隙和缺陷，导致复合材料致密度和断裂韧性下降。

2.4　复合材料的断口形貌分析

复合材料的室温断裂韧性断口形貌分析结果如图 6 所示。图 6a 为不含 CNTs 的复合材料的断口形貌。从图中可以看出，其断裂方式基本为明显的脆性断裂，具有明显的解理台阶和沿晶断裂的冰糖状纹理，属于脆性穿晶解理断裂和脆性沿晶断裂的脆性混合断裂模式，与之对应的断裂韧性也最低。

图 6b 为含 1%CNTs 的复合材料断口形貌。从图中可以看到河流状花样以及台阶状纹理，可以判断出该材料为脆性解理断裂。与之前不含碳纳米管复合材料断口照片比较，发现含 1%CNTs 复合材料断口面上较均匀的分布着一些小孔洞，可以判断这些孔洞是由材料断裂时碳纳米管从复合材料中拔出后留下的，碳纳米管拔出长度较短，说明碳纳米管在晶粒内与复合材料之间的结合力较强，两相之间具有较好的界面结合。此时碳纳米管的拔出可以有效消耗裂纹扩展的能量，有利于增韧。

随着碳纳米管含量的增加，孔洞的数量也逐渐增加，从而使得复合材料的韧性进一步提高(图 6c 所示)。可以看出舌苔和河流状解理花纹逐渐变少，虽然材料整体仍是脆性断裂，但孔洞的数量以及密度都有增加。当 CNTs 含量达到 3%时，复合材料断口面上的孔洞的数量明显增加，但是其分布不均匀，存在一定程度的聚集现象，如图 6d 所示。碳纳米管在复合材料中局部团聚，在一定程度上会降低其拔出效应，反而使复合材料在团聚部位相当于存在一些微裂纹，从而使基体强度下降。因此，造成 3%CNTs 的复合材料断裂韧性值急骤下降，而且比不加碳纳米管的复合材料还要低。

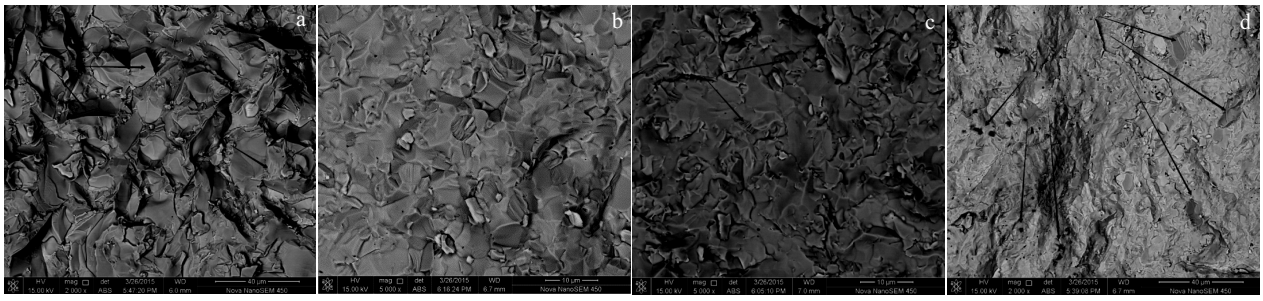


图 6　不同 CNTs 含量复合材料断口的 SEM 照片

Fig.6　SEM images of fracture morphology of composites with different CNTs contents: (a) 0%, (b) 1%, (c) 2%, and (d) 3%

3 结 论

1）采用 SPS 技术原位合成的 CNTs 增强 Nb/Nb_5Si_3 复合材料主要由铌（Nb）相、α-Nb_5Si_3 相和 γ-Nb_5Si_3 相组成。当 CNTs 掺杂量超过 2%时，复合材料开始出现了新相 Nb_4C_3，可能是碳纳米管在高的烧结温度下，其结构受到破坏与金属铌粉发生反应形成 Nb_4C_3 碳化物。

2）CNTs 增强 Nb/Nb_5Si_3 复合材料的室温抗压缩强度、断裂韧性和致密度都是随 CNTs 含量的增加先升高后下降。当添加 2%CNTs 时复合材料的性能最好，随后添加 3%CNTs 时复合材料的性能又会有所下降。

3）CNTs 增强 Nb/Nb_5Si_3 复合材料的断口面上较均匀分的布着一些小孔洞，这些孔洞是由材料断裂时 CNTs 从复合材料中拔出后留下的，CNTs 的拔出效应可以有效消耗裂纹扩展的能量，有利干增韧。随着 CNTs 含量的增加，复合材料断口孔洞也随之增大，与之对应的断裂韧性也在增加，当 CNTs 含量达到 3%时孔洞变得不均匀，出现了 CNTs 团聚现象，从而造成复合材料的各项性能下降。

参考文献 References

[1] Sha Jiangbo(沙江波). *Aeronautical Manufacturing Technology* (航空制造技术报)[J], 2010, 14: 57

[2] Zhen Xin(郑 欣), Bai Run(白 润), Cai Xiaomei(蔡晓梅) *et al*. *Materials China*(中国材料进展)[J], 2014(z1): 586

[3] Chen Zhe(陈 哲), Yan Youwei(严有为). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(3): 484

[4] Long Wenyuan(龙文元), Xia Chun(夏 春), Chen Zhe(陈 哲) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(8): 1427

[5] Xiong Bowen, Long Wenyuan, Chen Zhe *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 471(1-2): 404

[6] Xiong Bowen (熊博文)，Long Wenyuan (龙文元)，Chen Zhe (陈 哲). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(6): 1112

[7] Ma Chaoli(马朝利), Kasama A (笠间昭夫), Tanaka R (田中良平) *et al*. *Transactions of Metal Heat Treatment*(金属热处理学报)[J], 2000, 21(2): 83

[8] Jin Z X, Sun X, Xu G Q *et al*. *Chem Phys lett*[J], 2000, 318(6): 505

[9] Chaudhary S, Lu H W, Muller A M *et al*. *Nano Lett*[J], 2007, 7 (7): 1973

[10] Wu Xiwang(武玺旺), Xiao Jianzhong(肖建中), Xia Feng(夏风) *et al*. *Materials Review*(材料导报)[J], 2011, 25(9): 16

[11] Bocanegra-Bernal M H. *Ceramics International*[J], 2016, 42(1): 2054

[12] Zhang Xiaobo(章晓波), Liu Ning(刘 宁), Li Yong(李 勇). *Acta Materiae Compositae Sinica*(复合材料学报)[J], 2009, 26(1): 91

[13] Balázsi C, Shen Z, Kónya Z *et al*. *Composites Science and Technology*[J], 2005, 65(5): 727

[14] Qiao Yingjie(乔英杰), Zhang Xiaohong(张晓红), Song Leping(宋乐平) *et al*. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(S1): 95

Microstructure and Properties of Nb/Nb_5Si_3 Composites Strengthened with CNTs by Spark Plasma Sintering

Long Wenyuan[1], Chen Benlong[1], Shen Xianjun[2]

(1. Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

(2. Shangrao Vocational & Technical College, Shangrao 334109, China)

Abstract: The Nb/Nb_5Si_3 in-situ composite material strengthened with multi-walled CNTs was prepared by Spark Plasma Sintering (SPS). The effects of CNTs content on microstructure and properties of Nb/Nb_5Si_3 in situ composites were investigated. The results show that the composites are composed of Nb, α-Nb_5Si_3, and γ-Nb_5Si_3 phase. When the addition of CNTs reaches 2 wt%, a new phase Nb_4C_3 is formed in the composites. The compressive strength and fracture toughness of the composites increase obviously with the increase of CNTs content. When the addition of CNTs is 2 wt%, the compressive strength and fracture toughness reach the maximum values, which increase by 56% and 31%, respectively. When the CNTs content is 3 wt%, the compressive strength and fracture toughness decrease. SEM fracture images show that the fracture appearance of the composites consists of brittle cleavage fracture and partial intercrystalline fracture. The toughening mechanisms of composites are mainly due to pull-out and bridging of the CNTs.

Key words: Nb/Nb_5Si_3 in-situ composites; MWCNTs; mechanical properties; spark plasma sintering

Corresponding author: Long Wenyuan, Ph. D., Professor, College of Materials Science & Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, P. R. China, Tel: 0086-791-83863021, E-mail: long_weny@sohu.com