DOI:10.20038/j.cnki.mra.2022.000418

# 分子级混合法制备金属基复合材料研究进展

## 彭武强,冉龙华,钱铎可,代平

(丽江市质量技术监督综合检测中心,云南 丽江 674100)

**摘要:**分子级混合法制备金属基复合材料可实现第二相粒子在金属基体中的均匀、弥散分布及改善第二相 粒子与金属基体之间界面结合状态,因此极大提高了制备复合材料的力学性能,近些年来得到了越来越多 的研究。综述了分子级混合法制备金属基复合材料的国内外研究进展,梳理了利用该方法制备的多种金 属基复合材料的技术及材料性能特点,并对金属基复合材料制备研究的发展趋势进行了展望。 关键词:分子级混合法;金属基复合材料;第二相粒子;界面结合 中图分类号:TB331 文献标志码:A 文章编号:1673-9981(2022)04-0637-13

**引文格式:**彭武强,冉龙华,钱铎可,等.分子级混合法制备金属基复合材料研究进展[J].材料研究与应用,2022,16(4): 637-649.

PENG Wuqiang, RAN Longhua, QIAN Duoke, et al. Research Progress on the Preparation of Metal Matrix Composites by Molecular-Level Mixing Process[J]. Materials Research and Application, 2022, 16(4):637-649.

复合材料的广泛应用及新型复合技术的不断涌现,开辟了制备特殊功能材料和更加合理利用资源的新途径,有效地推动了材料科学的快速发展。金属基复合材料(Metal Matrix Composites, MMCs)具有的优异物理、机械、热学和电学特性,使其在航空航天、汽车动力、基础设施、电子和精密设备等领域得到了广泛的应用<sup>[12]</sup>。按材料的空间排列特征,金属基复合材料可分为层状复合材料、纤维复合材料、颗粒复合材料和浸渍复合(含介孔固体复合)材料,常用的复合技术包括液相复合、固相复合、原位复合等<sup>[35]</sup>。

液相复合技术是将不连续的第二相粒子嵌入到 连续的液态金属基体中,并用常规的铸造方法将熔 融金属铸造成所需的形状,该技术主要包括搅拌铸 造法、挤压铸造法、超声辅助铸造法、渗透法、热喷涂 法和激光熔体喷射法等。液相复合技术的优势是成 本低,能较好的保护第二相粒子,但由于第二相粒子 的团聚和偏析,使其在金属基体中难以分布均匀。 此外,第二相粒子与金属基体比例的可调节空间较 小,其在较高的温度下会与熔融金属基体发生反应 形成有害相<sup>[6]</sup>。为了克服液相复合技术的局限性, 固相复合技术应运而生。固相复合技术是在低于金 属基体熔点的情况下,通过固态加工工艺制备 MMCs,该技术主要包括传统粉末冶金法、高能球磨 法、冷喷涂、扩散结合、搅拌摩擦等。尽管固相复合 技术一定程度上克服了液相复合技术的缺点,但该 技术成本高,第二相粒子在制备过程中可能遭到破 坏<sup>[7]</sup>。原位复合技术是利用不同元素之间的化学反 应,在金属基体中生成热力学稳定的第二相粒子,达 到强化基体的目的。该技术制备的 MMCs 中第二 相粒子表面洁净,二者的界面结合良好,成本相对较 低,是一种制备高性能 MMCs 比较有前景的方法, 但界面化学反应、密集的局部残余空隙等因素大大 限制了该技术的应用范围<sup>[8]</sup>。

在MMCs的制备过程中,第二相粒子的性能很 大程度上决定了MMCs的最终性能,因此制备 MMCs时,第二相粒子的选择极其重要。自从Lee 等<sup>[9]</sup>报道了石墨烯(Graphene)优异的力学性能后, 二维纳米材料(Two-dimensional, 2D)的研究引起 了全世界的关注。二维纳米材料是指横向尺寸大于

收稿日期:2021-11-05

作者简介:彭武强(1990-),男,云南大理人,硕士研究生,主要研究方向为特种设备检验检测及材料失效分析, Email:18946591802@163.com。

100 nm 甚至几微米, 而纵向尺寸只有几个原子厚度 的一类特殊材料,其面内原子之间依靠很强的化学 键结合,面面原子之间则依靠比较弱的范德华力结 合。二维纳米材料(如石墨烯、氮化硼、MoS2等)具 有高弹性模量、高强度和超低摩擦,可以有效的阻碍 位错迁移,细化晶粒;其较大的表面积和高强度,可 实现载荷转移,是极好的复合材料掺杂相[10-12]。在 金属基体中加入2D纳米材料,可制备出具有优异性 能的金属基复合材料。然而,在制备2D纳米材料/ 金属复合材料的过程中,由于其较大的表面积,使其 在金属基体中难以分散均匀,加之片层厚度增加,严 重恶化了复合材料的性能<sup>[13]</sup>。传统的粉末冶金法、 喷射沉积法及铸造法等在提高2D纳米材料分散性 及其与金属基体的界面润湿性等方面的能力极其有 限,严重制约了2D纳米材料/金属复合材料的研究 开发与应用。因此,急需开发出新的制备技术,提高 第二相在金属基体中的分布均匀性和改善二者之间

#### 的界面结合。

2005年, Cha 等<sup>[14]</sup>发明了一种制备碳纳米管 (Carbon Nanotube, CNT)/Cu复合粉末的新方法— 分子级混合法(Molecular-Level Mixing, MLM)。 该方法首先在 CNT 表面引入亲水官能团(羧基、羟 基等),然后利用带电官能团与基体金属离子之间的 静电作用来获得较强的界面结合及第二相粒子的均 匀分布。其研究表明, CNT 均匀地嵌入到基体粉末 中且二者的界面结合良好,还原过程中残余的氧化 铜促进了界面处的载荷传递。该材料的强度和杨氏 模量分别是纯 Cu的3倍和2倍,极大的提高了该类 复合材料的力学性能。正是由于 MLM 法在金属基 复合粉末制备方面的这种优势,越来越多的学者开 始采用 MLM 法制备技术进行 MMCs 的相关研 究<sup>[15]</sup>。图1为 MLM 法制备 CNT/Cu复合粉末的工 艺流程图<sup>[14]</sup>。



图 1 MLM法制备CNT/Cu复合粉末的工艺流程图<sup>[14]</sup>Figure 1 Schematics depicting strategies and procedures for the molecular-level mixing process to fabricate CNT/Cu composite powders

本文阐述了分子级混合法制备金属基复合材料 的国内外研究进展,梳理了结合该方法制备的多种 金属基复合材料的技术及材料性能特点,并对金属 基复合材料制备研究发展趋势及材料应用前景进行 了展望。

# 1 CNT/金属复合材料

CNT具有轻质高强、长径比大及优异的物理化 学性能,被视为理想的复合材料掺杂相<sup>[16-17]</sup>。近年 来,MLM法在制备高性能CNT/金属复合材料方面 取得了一系列研究进展,CNT/金属复合材料的基 体金属类型主要包括Cu<sup>[18-19,21,23-29,35-37,43-44]</sup>、Ni<sup>[20,45]</sup>、 Al<sup>[22,30-34]</sup>、Ag<sup>[38-42]</sup>等。

#### 1.1 CNT含量对复合金属材料力学性能的影响

基于 MLM 法制备的 CNT/金属复合材料,与 纯金属相比,其在室温下具有更高的硬度、屈服强度 和抗拉强度,即使是极少量的 CNT 也能显著提高金

属基复合材料的力学性能。Xue 等<sup>[18]</sup>采用 MLM 法 和放电等离子烧结技术(SPS)制备的5%CNT/Cu 复合材料,其屈服强度和抗拉强度分别达到328和 380 MPa,明显高于纯铜和Kim等<sup>[19]</sup>采用高能球磨 法制备的5%CNT/Cu复合材料。Hwang等<sup>[20]</sup>制备 的 6%CNT/Ni 复合材料,其屈服强度达到 710 MPa,大约是纯镍的3.7倍。Duan等<sup>[21]</sup>采用MLM 法和微波烧结技术制备的0.5%CNT/Cu复合材 料,其抗拉强度达到218 MPa,相比纯Cu其强度得 到明显提高,同时还保留了37.75%的延伸率。Joo 等<sup>[22]</sup> 采 用 MLM 法 和 高 压 扭 转 (HPT) 制 备 的 5%CNT/Al纳米复合材料,该材料兼具高强度和高 韧性。Kim等<sup>[24-28]</sup>基于MLM法和SPS烧结技术对 CNT/Cu纳米复合材料进行研究发现:CNT均匀地 嵌入到Cu基体中,复合材料的强度、硬度和耐磨性 等均得到明显的提高;此外,在CNT与Cu的界面区 域观察到了〇原子的存在,这对提高界面处载荷传 递效率具有重要的促进作用(图2)。





CNT/金属复合材料的优异力学性能得益于 CNT 在金属基体中的均匀分布,以及二者较好的界 面结合(图3)。然而,CNT 的添加量存在一个最佳 范围,超过该范围 CNT 将无法分散均匀,从而恶化 材料的性能。如 Duan 等<sup>[21]</sup>研究发现,当 CNT 含量 超过 1% 时,其团聚倾向增加,导致材料的力学性能 下降。周川等<sup>[26]</sup>也得到相同的结论,随CNT含量的增加,复合材料的强度先升后降;当CNT含量小于1.0%时,复合材料致密度高、CNT分布均匀。 辛丽莎<sup>[27]</sup>的研究也表明,随CNT含量的增加,复合材料的硬度出现先升后降的趋势。



图 3 CNT/Ni复合材料<sup>[20]</sup>和CNT/Cu复合材料<sup>[21]</sup>微观组织 Figure 3 Microstructure analysis of the CNT/Ni composite and CNT/Cu composite

#### 1.2 制备工艺对复合材料力学性能的影响

为了进一步提高CNT/金属复合材料的力学性能,学者们对复合材料的制备工艺进行了一系列优化。Singhal<sup>[28]</sup>和Lal<sup>[29]</sup>采用MLM法结合高能球磨制备了CNT/Cu复合材料,相比单一的球磨或者MLM法制备的复合材料,该工艺制备的复合材料具有更高的力学性能。Murugesan等<sup>[30]</sup>采用MLM法和机械合金化制备了Cu-CNT/Al和Ni-CNT/Al 复合材料,相比CNT/Al复合材料和纯铝,两种复合 材料的力学性能均有显著提高,这都得益于CNT的 均匀分布及界面处Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>等相提高了界面载荷传递 效率。Maqbool<sup>[31-32]</sup>、Joo<sup>[33]</sup>和Nam<sup>[34]</sup>的研究表明, 镀铜CNT与Al基体具有更强的界面结合,其对Al 基体的强化效率要明显高于未镀铜的CNT。此外, Nam还在界面处发现了AlCu金属间化合物的存 在,这对促进CNT与Al基体之间的界面结合具有 重要作用。图4为CNT/金属复合材料的微观 组织。





Liu 等<sup>[35]</sup>先用 MLM 法制备了微米级 CNT/Cu 复合粉末,并将其与片状 Cu-1.0Ti 基体粉体进行低 能球磨而制备了 CNT/Cu-Ti 复合材料,结果表明 CNT 均匀分布在基体中且过渡层 TiC 的形成促进 了 CNT 与金属基体之间强烈的界面结合,因此与 Cu-Ti 合金基体相比,CNT/Cu-Ti 复合材料的力学 性能得到提高。Xiong 等<sup>[36]</sup>的研究也表明,界面处 TiC 等纳米相的形成可显著提高载荷传递效率,从 而大幅提升材料的力学性能。以上研究表明,通过 优化制备工艺,提高 CNT 的分散性及其与基体金属 之间的界面结合,可进一步提高复合材料的力学性 能,如通过控制成分和工艺在界面位置形成微量的 纳米尺度金属化合物可提高界面处的结合强度及载 荷传递效率<sup>[35-36]</sup>。

#### 1.3 CNT/金属复合材料的其他性能

除力学性能外,学者们还对基于 MLM 法制备的 CNT/金属复合材料的其他性能进行了研究。 Kim 等<sup>[37]</sup>的研究发现,随着 CNT 体积分数从 5% 增加到 10%,材料的热导率降低,10% CNT/Cu 纳米 复合材料具有较低的热膨胀系数。PAL<sup>[38-42]</sup>等对 CNT/Ag复合材料的性能进行了系统研究,结果表明 CNT 在一定含量范围内可均匀地嵌入到 Ag基体 中(图 5),CNT 的添加降低了材料的热膨胀系数和 导热性。之后他们基于改进的 MLM 法(将共价键 官能团化 CNT 改为表面活性剂辅助非共价键官能 团化 CNT)研究了 CNT/Ag复合材料的力学性能 和电学性能,结果表明材料的力学性能显著提高,烧 结前 CNT/Ag 纳米复合粉末的电导率高于纯纳米 银粉(在银粉中嵌入 CNT 可延长电子的平均自由程,电子通过嵌入的 CNT 流过孔隙或晶界,从而促进电子的传输),烧结后 CNT/Ag 纳米复合材料的电导率却低于块体金属银(残余孔隙率、CNT 团聚

和界面接触电阻是导致电导率降低的主要原因)。 Baik等<sup>[43]</sup>制备的CNT/Cu纳米复合材料中CNT均 匀且弥散地分布在基体中,材料的力学和电学性能 相比机械混合法制备的样品显著提高。



图 5 Ag/MWCNT 纳米复合材料的微观形貌 TEM 图<sup>[40]</sup> Figure 5 TEM micro-graphs of Ag/MWCNT nanocomposite

# 2 Graphene/金属复合材料

Graphene 具有比 CNT 更优异的性能, 广泛用 作金属基复合材料的掺杂相。MLM法在制备高性 能石墨烯/金属复合材料方面同样具有不俗的表现, 成为学者们研究的热点<sup>[48-72]</sup>。下面将对石墨烯/金 属复合材料的性能进行详细讨论。

### 2.1 Graphene/金属复合材料力学性能

Zhao<sup>[48]</sup>采用MLM法和SPS烧结技术制备了还 原氧化石墨烯(Reduced Graphene Oxide, RGO)/Ni 复合材料。结果表明,RGO均匀分布在Ni基体中, 界面处的O原子使RGO与Ni基体之间形成强键结 合(图6),相比纯镍,复合材料的抗拉强度提高了 95.2%、屈服强度提高了 327.6%,同时还保留了 12.1%的延伸率。张丹丹<sup>[49-50]</sup>基于MLM法分别制 备了石墨烯纳米片(GNPs)、Ni-GNPs和RGO作为 掺杂相的Cu基复合材料。结果表明,在一定含量范 围内不同种类的石墨烯材料均与Cu基体结合良好

且具有较好的分散性。 Hwang 等<sup>[51]</sup> 制备的 2.5%RGO/Cu纳米复合材料的弹性模量和屈服强 度分别为131 GPa和284 MPa,相比纯铜,分别提高 了 30% 和 80%,石墨烯和铜的界面结合能达到了 164 J·m<sup>-2</sup>。Wang 等<sup>[52]</sup>采用 MLM 法和高剪切混合 的方法(简称 M-H法),制备了几种不同 RGO 含量 的RGO/Cu复合材料。结果表明:2.4%RGO/Cu 复合材料的屈服强度为501.3 MPa,是纯铜的3倍 以上,RGO展现了极高的强化效果;从复合材料的 断口形貌可知, M-H法有助于RGO更均匀的分散 在Cu基体中(图7)。以上研究成果均充分证明了 MLM法能够提高石墨烯在金属基体中的分散性及 改善二者的界面结合,从而大幅提高材料的力学性 能。然而,石墨烯在金属基体中的添加量存在一个 较优范围,只有在该范围内才能发挥增强复合材料 性能的作用。文献[50]研究发现,GNPs在含量低 于0.5%时能够较均匀的分散于基体晶界或晶粒内 部,含量继续提高后出现明显的团聚现象,使得复合 材料的力学性能下降。



Figure 6 Microstructure analysis of the 1.5wt. %RGO/Ni composite at the interface between RGO and



图 7 1.2%RGO/Cu复合材料的断口形貌图<sup>[52]</sup> Figure 7 Fractography micrographs of the composites

# 2.2 Graphene/金属复合材料的结构及制备工艺 的影响

Ni matrix

部分学者对基于 MLM 法制备的石墨烯/金属 复合材料的结构和工艺进行了优化,以期获得更优 的性能。Wang 等<sup>[53]</sup>制备了具有层状结构的 RGO/ Cu复合材料,该复合材料获得了高强度、高硬度和 良好的导电性,层状结构促进了石墨烯薄片的均匀 分散,阻止了片层间的滑移。Yang 等<sup>[54]</sup>制备的具有 层状结构的2.5%RGO/Cu复合材料的抗拉强度高 达748 MPa,同时还获得了良好的电导率,为设计具 有层状结构和高性能的石墨烯增强复合材料提供了 有效方法。朱威等<sup>[55]</sup>基于改进的 MLM 法结合均质 机剥离制备的 RGO/Cu复合材料中 RGO 均匀分 布,无明显的团聚现象,复合材料的压缩屈服强度是 纯铜的3倍,维氏硬度相比纯铜也提高了0.7倍。李 彬等<sup>[56]</sup>也在 MLM 法的基础上引入了均质机来进一 步提高石墨烯在铜基体中的分散性,所得复合材料 的屈服强度达到501 MPa,且耐蚀性也同步提高。

此外,还有许多学者采用金属纳米颗粒修饰石 墨烯表面,从而进一步提高石墨烯的分散性及其与 金属基体之间的界面结合<sup>[57-61]</sup>。通过在石墨烯表面 原位生成金属纳米颗粒,可有效减少复合材料制备 过程中石墨烯之间的接触面积,提高其分散性;在烧 结过程中金属纳米颗粒可部分固溶于金属基体中,

从而提高石墨烯与金属基体之间的界面结合力。 Luo<sup>[59]</sup>等基于MLM法制备的0.6%Ag-RGO/Cu复 合材料兼具较高的屈服强度、抗拉强度和电导率,强 度的显著提高得益于Ag纳米颗粒抑制了RGO的团 聚,同时还增强了RGO与金属基体之间的界面结 合。Mohammad<sup>[60]</sup>等制备的1.0%Cu-RGO/Al复合 材料的屈服强度、抗拉强度和维氏硬度相比Al-4Cu 合金分别提高了79%、49%、44%。Tang等[61]通过 Ni纳米颗粒修饰石墨烯的表面来进一步提高石墨 烯与Cu基体的界面结合力,制备得到的GNS-Ni/ Cu复合材料相比单一的GNS/Cu的强化效率明显 提高。也有学者采用多种掺杂相协同作用来提高复 合材料的力学性能。Wei等<sup>[62]</sup>采用 MLM 法和 SPS 烧结技术制备了CNT-RGO复合增强铜基复合材 料,结果表明,2.5%CNT-RGO/Cu复合材料的抗 拉强度为601 MPa,远高于2.5% RGO/Cu复合材 料的 450 MPa 和纯 Cu 的 294 MPa,同时在复合材料 中还保留了83% IACS的电导率。

#### 2.3 Graphene/金属复合材料的其他性能

除力学性能外,不少学者也对基于MLM法制 备的石墨烯/金属复合材料的其他性能进行了研究。 Nie 等<sup>[63]</sup>采用MLM法和真空热压烧结的方法制备 了RGO/Cu复合材料,发现随着RGO含量增加至 1.0%,RGO在基体中从随机分布转变为三维网状 分布,材料的摩擦系数从0.6降到0.07,磨损率为纯 铜的三分之一,RGO的三维网状结构及其均匀分布 使材料具有较好的耐磨性。Wang等<sup>[64]</sup>基于MLM 法制备了RGO/Cu复合材料,研究了H₂还原温度对 复合材料性能的影响,发现复合材料的强度随还原 温度的升高而降低,电导率则在450℃还原温度时 达到最大值,后续的热轧可提高材料的电导率。 Chen等<sup>[65]</sup>的研究结果表明,随着石墨烯含量的增加,GNP/Cu复合材料的热扩散系数不断降低,电导 率变化不大,摩擦性能却显著提高。Wang等<sup>[66]</sup>采 用MLM法和真空热压制备了多层石墨烯(MLG)/ Cu复合材料,结果表明MLG均匀分散在Cu基体 中,MLG的择优取向导致热膨胀系数具有各向 异性。

# 3 其他第二相粒子/金属复合材料

除石墨烯外,其他2D纳米材料也是复合材料的 理想掺杂相。Yoo等<sup>[67-68]</sup>采用MLM法和SPS烧结 技术制备了氮化硼纳米片(BNNS)/Cu纳米复合材 料,发现添加较少量的BNNS就能使复合材料的强 度和弹性模量显著升高,这主要归因于铜离子与 BNNS表面带负电官能团之间的静电作用促进了 BNNS在Cu中的弥散分布并增强了二者的界面结 合。此外,界面处的富O非晶相提高了载荷传递效 率,也促进了 BNNS 的强化效果(图 8)<sup>[73]</sup>。Zhang 等<sup>[74]</sup>采用MLM法和SPS烧结技术制备了Ag基自 润滑纳米复合材料,结果表明WS2和MoS2均匀分 布在Ag基体中,纳米复合材料在真空状态下具有 较好的滑动电接触性能,其摩擦系数和接触电阻分 别为 0.126 和 2.16 mΩ, 磨损率达到 1.37×  $10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。虽然其他 2D 纳米材料也是理想 的金属基复合材料掺杂相,但目前关于MLM法制 备其他2D纳米材料/金属复合材料的相关研究报道 还比较少,大部分报道还是以碳纳米管和石墨烯为 主要研究对象。





除2D纳米材料外,部分学者也采用MLM法制备了其他第二相粒子/金属复合材料。Han等<sup>[75]</sup>采用原位MLM法和真空热压烧结制备的1.72%TiO<sub>2</sub>/Cu复合材料的屈服强度相比基体提高

了 60%,同时还保留了 32%的断裂延伸率和 97% IACS 的电导率,这是晶粒细化、位错强化,以及 TiO<sub>2</sub>纳米颗粒在金属基体中均匀分布和二者良好 界面结合的综合作用的结果。He 等<sup>[76]</sup>基于 MLM

法制备的ND(nanodiamond)/Cu复合材料中ND均 匀分布在Cu基体中,复合材料展现了较好的组织结 构和较优的综合性能。

MLM法制备的金属基复合材料的性能与制备

工艺、第二相粒子的类型、含量等密切相关,结果分 别列于表1和表2。不同制备方法<sup>[77-84]</sup>得到的部分 金属基复合材料力学性能如图9所示,从图9可知, MLM法制备的金属基复合材料力学性能更优。

基体金属	增强相	制备方法	屈服强 度/MPa	弹性模 量/GPa			
Cu <sup>[14]</sup>	5%CNT	MLM+SPS		115			
	10% CNT			135			
Cu <sup>[51]</sup>	2.4% RGO		501.3	_			
	0.6% RGO	MLM+HSM+SPS	321.7	—			
Cu <sup>[50]</sup>	2.5% RGO	MLM+SPS	284	131			
Cu <sup>[73]</sup>	2.5% BNNS		307	147			
	1.0% BNNS	MLM+SPS	253	115			
Cu <sup>[18]</sup>	5% CNT	MLM+SPS		110			
Cu <sup>[64]</sup>	0.6% GNP	MLM+SPS	310	135			
Cu <sup>[66]</sup>	0.1% GNP			_			
	0.1% RGO	Modified MLM+SPS	153	—			
<b>C</b> [52]	2.5% RGO		524	_			
Cu	5% RGO	MLM+SPS		—			
Cu <sup>[67]</sup>	1.2% graphene	MLM+SPS	335	_			
Cu <sup>[15]</sup>	5% CNT	MLM+SPS		—			
Cu	10% CNT			—			
Cu <sup>[44]</sup>	5% CNT	MLM+SPS+Hot-pressing		111			
	10% CNT			126			
$Cu^{[68]}$	4.0% 3D GN	MLM+Vacuum hot-pressing sintering	221	116.3			
Ni <sup>[20]</sup>	6 % CNT	MLM+SPS	710	210			
$Ni^{[45]}$	CNT	MLM+SPS	690	—			
Al <sup>[31]</sup>	1.0% Cu-coated CNT	MLM+ Ball milling	190	—			
Al-4Cu <sup>[59]</sup>	0.5% RGO	MLM+High-energy ball milling+SPS		—			
	1.0% RGO			_			
Al-Cu <sup>[34]</sup>	2.0% CNT	MLM+High-energy ball milling+SPS		84			
	4.0% CNT			93			
Cu-0. 1Ti <sup>[35]</sup>	0.8%CNT	MLM+Low-energy ball milling+Vacuum hot-pressing sintering	400				
Cu-Ti <sup>[36]</sup>	0.3% CNT	MLM+Low-energy ball milling+SPS	368	—			

表 1 MLM 法制备的 MMCs 的力学性能 Table 1 Mechanical properties of metal matrix composites prepared by MLM process

综上所述, MLM 法在制备高性能 MMCs 方面 具有较好的应用前景, 它解决了传统粉末冶金、高能 球磨等方法在制备 MMCs 过程中第二相粒子易团 聚且二者界面间结合弱的难题,实现了第二相粒子 在金属基体中的均匀分布及形成良好的界面结合, 可使复合材料获得优异的综合性能。

基体金属	增强相	制备方法	相关性能
Cu <sup>[37]</sup>	5% CNT		热导率250 Wm•K <sup>-1</sup> ,热膨胀系数14×10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
	10% CNT	MLM+SPS	热导率 200 Wm·K <sup>-1</sup> ,热膨胀系数12.1×10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
Cu <sup>[62]</sup>	1.0%RGO		摩擦系数 0.07(载荷 10 N)
	0⁄0	MLM+Hot-pressing sintering	摩擦系数0.6(载荷10N)
Cu <sup>[61]</sup>	2.5% CNT-RGO		抗拉强度 601 MPa,伸长率 3.7%,电导率 83% IACS
	2.5%RGO	MLM+SPS	抗拉强度450 MPa,伸长率9.3%,电导率85% IACS
Cu <sup>[53]</sup>	2.5%RGO	MLM+Self-assembly	抗拉强度748 MPa,电导率62% IACS~70% IACS
$Cu^{\left[ 21  ight]}$	0.5%CNT-Cu	MLM+MS+roll	抗拉强度218 MPa,伸长率37.7%,电导率98% IACS
Cu <sup>[52]</sup>	2.5%RGO		抗压强度 576 MPa,硬度 161.7 HV,电导率 65.5% IACS
	5%RGO	MLM+SPS	抗压强度 630 MPa,硬度 188.8 HV,电导率 62.0% IACS
Cu <sup>[29]</sup>	0.5%CNT	MIM   High or every hell willing   SDS	硬度 92 HV,弯曲强度 215 MPa,抗压强度 350 MPa
	1.0% CNT	MLM+High-energy ban mining+SPS	硬度111 HV,弯曲强度255 MPa,抗压强度521 MPa
Cu <sup>[28]</sup>	0.5%CNT		硬度84 HV,弯曲强度220 MPa,抗压强度326 MPa
	1.0% CNT	MLM+High-energy ball milling	硬度105 HV,弯曲强度270 MPa,抗压强度711 MPa
Cu <sup>[69]</sup>	4.0% 3D GN	MLM+Hot-pressing sintering	抗拉强度 287 MPa,伸长率 53.8%
$\mathrm{Ag}^{\scriptscriptstyle[74]}$	$NanoWS_2$ - $MoS_2$	MLM+SPS	硬度71 HB,弯曲强度196.2 MPa,电阻率 3.53×10 <sup>-6</sup> Ω•m
Al <sup>[30]</sup>	Cu-CNT		硬度47.4 HV,失重18.4 mg,热膨胀系数28.2×410 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
	Ni-CNT	WILWITWIAT5P5	硬度 51.3 HV,失重 15.9 mg,热膨胀系数 25.61×10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
Al <sup>[31]</sup>	1.0%Cu-coated	MLM+Ball milling	硬度 79 HV, 抗拉强度 290 MPa, 伸长率 5.0%





[52] 🌲

MLM m

[83] 븆

[84] Other prepara-

Figure 9 Comparison of mechanical properties of some copper matrix composites

#### 4 展望

600

500

Yield strength/MPa 300

200

[15] [44]

[35]

[79] [80

MLM method

金属基复合材料由于具有优异的性能,广泛应 用于航空航天、生物医药、汽车、能源和电子器械等 领域中。随着科学技术的不断发展,各行业对金属

基复合材料的性能要求越来越高,需要不断开发出 新型高性能金属基复合材料来满足现代工业的发展 需求。

金属基复合材料的性能与基体材料的选择、制 备工艺、第二相粒子的类型、尺寸和体积分数等息息 相关。目前,高性能金属基复合材料的制备瓶颈在 于制备过程中第二相粒子易团聚、有害相的形成及 基体金属与第二相粒子之间较差的润湿性。近年 来,为了解决以上问题,科学家们已经开发了一系列 新型金属基复合材料(2D纳米复合材料、纳米杂化 复合材料等)及其制备方法(分子级混合制备技术、 CIP-HIP烧结工艺、溅射法等),但是仍有一些问题 没有得到充分解决,笔者认为未来高性能金属基复 合材料的制备研究应从以下几个方面入手。

(1)第二相粒子在金属基体中的分散性研究。 第二相粒子的团聚会严重恶化复合材料的性能,如 何进一步提高第二相粒子在金属基体中的分布均匀 性需进一步研究。

(2)复合材料的强化机理研究。现有的研究大

部分集中在提高复合材料的性能上,对于强化机理 方面缺乏系统的研究。

(3)经济性制备技术的开发。现有的金属基复 合材料制备方法存在工艺复杂、成本高等问题,需要 进一步降低材料的制备成本。

(4)第二相粒子与金属基体的界面结合研究。 第二相粒子与金属基体界面结合的好坏直接关系到 复合材料的性能,如何提高二者的界面结合强度需 要进一步研究,其中对材料进行表面改性来提高界 面润湿性是一个不错的研究方向。

(5)新型第二相粒子的开发。第二相粒子的性能直接关系到复合材料最终的性能,因此寻找高性能的第二相粒子有助于进一步提高复合材料的综合性能。

(6)复合材料的组织结构设计研究。在复合材料组织中引入梯度结构、纳米孪晶、层状结构等可以 解决复合材料强塑性、强度与电导率等的矛盾关系, 从而制备出具有优异综合性能的复合材料。

#### 参考文献:

- [1] TJONG S C. Recent progress in the development and properties of novel metal matrix nanocomposites reinforced with carbon nanotubes and graphene nanosheets [J]. Materials Science and Engineering R, 2013,74: 281-350.
- [2] PRAMANIK A. Development in the non-tradition machining of particle reinforced metal matrix composites
   [J]. International Journal of Machine Tools & Manufacture, 2014, 86: 44-61.
- [3] 沃丁柱.复合材料大全[M].北京:化学工业出版社, 2000.
- [4] ZHAO Z, BAI P, DU W, et al. An overview of graphene and its derivatives reinforced metal matrix composites: Preparation, properties and applications [J]. Carbon, 2020, 170: 302-326.
- [5] UZOMA P C, HU H, KHADEM M, et al. Tribology of 2D Nanomaterials: A review [J]. Coatings, 2020 (10): 897.
- [6] SHARMA D K, MAHANT D, UPADHYAY G. Manufacturing of metal matrix composites: A state of review [J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 26: 506-519.
- [7] NASEER A, AHMAD F, ASLAM M, et al. A review of processing techniques for graphene-reinforced metal matrix composites [J]. Materials and Manufacturing Processes, 2019, 34(9): 957-985.
- [8] 曹玉鹏,戴志强,刘建涛,等.金属基复合材料研究进展 及展望[J].铸造技术,2017,38(10):2319-2322.
- [9] LEE C, WEI X D, KYSAR J W, et al. Measurement

of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. Science, 2008, 321: 385-388.

- [10] TAN C, CAO X, WU X J, et al. Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials [J]. Chemical Reviews, 2017, 117(9): 6225-6331.
- [11] LI X, SUN M, SHAN C X, et al. Mechanical properties of 2D materials studied by in situ microscopy techniques[J]. Advanced Materials Interfaces, 2018, 5 (5): 1701246.
- [12] LIU L, ZHOU M, JIN L, et al. Recent advances in friction and lubrication of graphene and other 2D materials: Mechanisms and applications [J]. Friction, 2019, 7(3): 199-216.
- [13] JI Z, ZHANG L, XIE G, et al. Mechanical and tribological properties of nanocomposites incorporated with two-dimensional materials[J]. Friction, 2020 (8): 813-846.
- [14] CHA S I, KIM K T, ARSHAD S N, et al. Extraordinary strengthening effect of carbon nanotubes in metal-matrix nanocomposites processed by molecular-level mixing [J]. Advanced Materials, 2005 (17):1377-1381.
- [15] LIM B, HWANG J, LEE D, et al. Fabrication processes and multi-functional applications of carbon nanotube nanocomposites [J]. Journal of Composite Materials, 2012, 46(14): 1731-1737.
- [16] GOHARDANI O, ELOLA M C, ELIZETXEA C. Potential and prospective implementation of carbon nanotubes on next generation aircraft and space vehicles: A review of current and expected applications in aerospace sciences [J]. Progress in Aerospace Sciences, 2014, 70: 42-68.
- [17] BAKSHI S R, LAHIRI D, AGARWAL A. Carbon nanotube reinforced metal matrix composites-a review
   [J]. International Materials Reviews, 2010, 55(1): 41-64.
- [18] XUE Z W, WANG L D, ZHAO P T, et al. Microstructures and tensile behavior of carbon nanotubes reinforced Cu matrix composites with molecular-level dispersion [J]. Materials and Design, 2012, 34: 298-301.
- [19] KIM K, CHA S, HONG S. Microstructures and tensile behavior of carbon nanotube reinforced Cu matrix nanocomposites [J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 430: 27-33.
- [20] HWANG J Y, LIM B K, TILEY J, et al. Interface analysis of ultrahigh strength carbon nanotube/nickel composites processed by molecular level mixing [J]. Carbon, 2013, 57: 282-287.
- [21] DUAN B, ZHOU Y, WANG D, et al. Effect of CNTs content on the microstructures and properties of CNTs/Cu composite by microwave sintering [J].

Journal of Alloys and Compounds, 2019, 771: 498-504.

- [22] JOO S H, KIM H S. Ultrafine grained bulk al matrix carbon nanotube composites processed by high pressure torsion [J]. Transactions of Materials Processing, 2010, 19(7): 423-428.
- [23] KIM K T, CHA S I, HONG S H. Hardness and wear resistance of carbon nanotube reinforced Cu matrix nanocomposites[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 449-451: 46-50.
- [24] KIM K T, CHA S I, GEMMING T, et al. The role of interfacial oxygen atoms in the enhanced mechanical properties of carbon-nanotube-reinforced metal matrix nanocomposites[J]. Small, 2008, 4(11): 1936-1940.
- [25] KIM K T, ECKERT J, MENZEL S B, et al. Grain refinement assisted strengthening of carbon nanotube reinforced copper matrix nanocomposites [J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(12):31.
- [26] 周川,路新,贾成厂,等.碳纳米管增强铜基复合材料的制备,力学性能及电导率[J].稀有金属材料与工程,2019,48(4):225-231.
- [27] 辛丽莎.碳纳米管增强铜基复合材料的制备与性能研究[D].青岛:青岛科技大学,2014.
- [28] SINGHAL S K, LAL M, SHARMA I, et al. Fabrication of copper matrix composites reinforced with carbon nanotubes using a combination of molecular-level-mixing and high energy ball milling[J]. Journal of Composite Materials, 2012, 47 (5) : 613-621.
- [29] LAL M, SINGHAL S K, SHARMA I, et al. An alternative improved method for the homogeneous dispersion of CNTs in Cu matrix for the fabrication of Cu/CNTs composites [J]. Applied Nanoscience, 2013, 3(1): 29-35.
- [30] MURUGESAN R, GOPAL M, MURALI G. Effect of Cu, Ni addition on the CNTs dispersion, wear and thermal expansion behavior of Al-CNT composites by molecular mixing and mechanical alloying [J]. Applied Surface Science, 2019, 495: 143542.1-143542.8.
- [31] MAQBOOL A, HUSSAIN M A, KHALID F A, et al. Mechanical characterization of copper coated carbon nanotubes reinforced aluminum matrix composites [J]. Materials Characterization, 2013, 86: 39-48.
- [32] MAQBOOL A, KHALID F A, HUSSAIN M A, et al. Synthesis of copper coated carbon nanotubes for aluminium matrix composites [J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2014.
- [33] JOO S H, YOON S C, LEE C S, et al. Microstructure and tensile behavior of Al and Al-matrix carbon nanotube composites processed by high pressure torsion of the powders [J]. Journal of Materials

Science, 2010, 45(17): 4652-4658.

- [34] NAM D H, CHA S I, LIM B K, et al. Synergistic strengthening by load transfer mechanism and grain refinement of CNT/Al-Cu composites [J]. Carbon, 2012, 50: 2417-2423.
- [35] LIU L, BAO R, YI J H, et al. Well-dispersion of CNTs and enhanced mechanical properties in CNTs/ Cu-Ti composites fabricated by molecular level mixing
  [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 726: 81-87.
- [36] XIONG N, BAO R, YI J H, et al. Interface evolution and its influence on mechanical properties of CNTs/Cu-Ti composite [J]. Materials Science and Engineering A, 2019, 755: 75-84.
- [37] KIM K T, ECKERT J, GANG L, et al. Influence of embedded-carbon nanotubes on the thermal properties of copper matrix nanocomposites processed by molecular-level mixing [J]. Scripta Materialia, 2011, 64: 181-184.
- [38] PAL H, SHARMA V. Thermal conductivity of carbon nanotube-silver composite [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(1): 154-161.
- [39] PAL H, SHARMA V. Effect of sintering on mechanical and electrical properties of carbon nanotube based silver nanocomposites [J]. Indian Journal of Physics, 2015, 89(3): 217-224.
- [40] PAL H, SHARMA V, KUMAR R, et al. Facile synthesis and electrical conductivity of carbon nanotube reinforced nanosilver composite [J]. Zeitschrift Für Naturforschung A, 2012, 67(12): 679-684.
- [41] PAL H, SHARMA V, SHARMA M. Thermal expansion behavior of CNT/Ag nanocomposite [J]. International Journal of Materials Research, 2014, 105 (6): 566.
- [42] SHARMA M, PAL H, SHARMA V. Thermal expansion of multiwall carbon nanotube reinforced nanocrystalline silver matrix composite [J]. AIP Conference Proceedings, 2014,1591: 374-376.
- [43] BAIK S H, LIM B S, RYU S J, et al. Mechanical and electrical properties of carbon nanotubes in coppermatrix nanocomposites [J]. Solid State Phenomena, 2007, 120: 285-288.
- [44] LIM B K, MO C B, NAM D H, et al. Mechanical and electrical properties of CNT/Cu nanocomposites by molecular-level mixing and controlled oxidation process [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2010, 10(1): 78-84.
- [45] BORKAR T, HWANG J, HWANG J Y, et al. Strength versus ductility in carbon nanotube reinforced nickel matrix nanocomposites [J]. Journal of Materials

Research, 2014, 29(6):761-769.

- [46] LIU L, BAO R, YI J H. Short-process and massproduced fabrication of mono-dispersion and homogeneous CNT/Cu composite powder through forming Cu<sub>2</sub>O as an intermediate product [J]. Powder Technology, 2018, 328: 430-435.
- [47] LIU L, BAO R, YI J H. Fabrication of CNT/Cu composites with enhanced strength and ductility by SP combined with optimized SPS method [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 747: 91-98.
- [48] ZHAO C. Enhanced strength in reduced graphene oxide/nickel composites prepared by molecular-level mixing for structural applications [J]. Applied Physics A, 2015, 118(2): 409-416.
- [49] ZHANG D, ZHAN Z. Experimental investigation of interfaces in graphene materials/copper composites from a new perspective[J]. RSC Advances, 2016, 57 (6): 52219-52226.
- [50] ZHANG D, ZHAN Z. Strengthening effect of graphene derivatives in copper matrix composites [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 654: 226-233.
- [51] HWANG J, YOON T, JIN S H, et al. Enhanced mechanical properties of graphene/copper nanocomposites using a molecular-level mixing process [J]. Advanced Materials, 2013, 25: 6724-6729.
- [52] WANG L D, CUI Y, LI B, et al. High apparent strengthening efficiency for reduced graphene oxide in copper matrix composites produced by molecule-lever mixing and high-shear mixing [J]. RSC Advances, 2015, 63(5): 51193-51200.
- [53] WANG L D, YANG Z Y, CUI Y, et al. Graphenecopper composite with micro-layered grains and ultrahigh strength [J]. Scientific Reports, 2017 (7): 41896.
- [54] YANG Z Y, WANG L D, SHI Z D, et al. Preparation mechanism of hierarchical layered structure of graphene/copper composite with ultrahigh tensile strength[J]. Carbon, 2018, 127: 329-339.
- [55] 朱威,常庆明,陈亮,等.还原氧化石墨烯增强铜基复合材料的制备及性能研究[J].武汉科技大学学报, 2018,41(1):37-43.
- [56] 李彬.石墨烯/铜基复合材料制备及性能研究[D].哈 尔滨:哈尔滨工业大学,2012.
- [57] LI M, CHE H, LIU X, et al. Highly enhanced mechanical properties in Cu matrix composites reinforced with graphene decorated metallic nanoparticles [J]. Journal of Materials Science, 2014, 49(10): 3725-3731.
- [58] SAYYAD R, GHAMBARI M, EBADZADEH T,

et al. Preparation of Ag/reduced graphene oxide reinforced copper matrix composites through spark plasma sintering: An investigation of microstructure and mechanical properties [J]. Ceramics International, 2020, 46: 13569-13579.

- [59] LUO H B, SUI Y W, QI J Q, et al. Mechanical enhancement of copper matrix composites with homogeneously dispersed graphene modified by silver nanoparticles [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 729: 293-302.
- [60] KHOSHGHADAM-PIREYOUSEFAN M, RAHMANIFARD R, OROVCIK L, et al. Application of a novel method for fabrication of graphene reinforced aluminum matrix nanocomposites: Synthesis, microstructure, and mechanical properties [J]. Materials Science and Engineering A, 2020, 772: 138820.1-138820.17.
- [61] TANG Y, YANG X, WANG R, et al. Enhancement of the mechanical properties of graphene-copper composites with graphene-nickel hybrids [J]. Materials Science and Engineering A, 2014, 599: 247-254.
- [62] WEIX, TAO J M, LIU Y C, et al. High strength and electrical conductivity of copper matrix composites reinforced by carbon nanotube-graphene oxide hybrids with hierarchical structure and nanoscale twins [J]. Diamond and Related Materials, 2019, 99: 107537.
- [63] NIE H B, FU L C, ZHU J J, et al. Excellent tribological properties of lower reduced graphene oxide content copper composite by using a one-step reduction molecular-level mixing process [J]. Materials, 2018 (11):600.
- [64] WANG L D, CUI Y, LI R Y, et al. Effect of H<sub>2</sub> reduction temperature on the properties of reduced graphene oxide and copper matrix composites[J]. Acta Metallurgica Sinica: English Letters, 2014, 27 (5): 924-929.
- [65] CHEN F Y, YING J M, WANG Y F, et al. Effects of graphene content on the microstructure and properties of copper matrix composites [J]. Carbon, 2016, 96: 836-842.
- [66] WANG X L, WANG X, LIU M, et al. Anisotropic thermal expansion coefficient of multilayer graphene reinforced copper matrix composites [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 755: 114-122.
- [67] YOO S C, KIM J H, LEE W K, et al. Enhanced mechanical properties of boron nitride nanosheet/ copper nanocomposites via a molecular-level mixing process[J]. Composites Part B, 2020, 195, 108088.
- [68] YOO S C, LEE J H, HONG H Y. Synergistic outstanding strengthening behavior of graphene/copper

nanocomposites [J]. Composites Part B, 2019, 176 (1): 107235.1-107235.6.

- [69] 郭申申,凤仪,赵浩,等.石墨烯增强铜基复合材料 的制备及其微观组织与性能研究[J].金属功能材料, 2019,26(4):16-22.
- [70] 李瑞宇.石墨烯/铜复合材料的改进分子级混合方法 制备、表征及其性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大 学,2013.
- [71] 冀璞光, 祁丹丹, 殷福星, 等. 一种石墨烯-铜复合粉 体材料的制备方法: CN107500273A[P]. 2017-09-25.
- [72] 张琪.石墨烯/铜复合材料的制备及性能研究[D].上海:上海交通大学,2018.
- [73] KANG X, ZHANG L. Enhanced sliding electrical contact properties of silver matrix self-lubricating nanocomposite using molecular level mixing process and spark plasma sintering [J]. Powder Technology, 2020, 372: 94-106.
- [74] ZHANG X, SHI C S, LIU E Z, et al. Achieving high strength and high ductility in metal matrix composites reinforced with a discontinuous three-dimensional graphene-like network [J]. Nanoscale, 2017, 9(33): 11929.
- [75] HAN T L, LI J J, ZHAO N Q, et al. In-situ fabrication of nano-sized TiO<sub>2</sub> reinforced Cu matrix composites with well-balanced mechanical properties and electrical conductivity [J]. Powder Technology, 2017, 321: 66-73.
- [76] HE J, ZHAO N Q, SHI C S, et al. Reinforcing copper matrix composites through molecular-level mixing of functionalized nanodiamond by co-deposition route[J]. Materials Science and Engineering A, 2008,

490: 293-299.

- [77] SHUKLA A K, NIRAJ N Y. Processing of coppercarbon nanotube composites by vacuum hot pressing technique [J]. Materials Science and Engineering A, 2013, 560 (10): 365-371.
- [78] SHUKLA A K, NIRAJ N Y. Processing coppercarbon nanotube composite powders by high energy milling [J]. Materials Characterization, 2013, 84: 58-66.
- [79] DAOUSHB W M, LIM B K. Electrical and mechanical properties of carbon nanotube reinforced copper nanocomposites fabricated by electroless deposition process [J]. Materials Science and Engineering A, 2009, 513(514): 247-253.
- [80] 黄群.纳米碳/铜复合粉末合成及其成型工艺研究 [D].长沙:湖南大学,2013.
- [81] HUANG G, WANG H, CHENG P, et al. Preparation and characterization of the graphene-Cu composite film by electrodeposition process [J]. Microelectronic Engineering, 2016, 157: 7-12.
- [82] CHEN Y, ZHANG X, LIU E, et al. Fabrication of insitu grown graphene reinforced Cu matrix composites[J]. Scientific Reports, 2016(6): 19363.
- [83] KIM W J, LEE T J, HAN S H. Multi-layer graphene/ copper composites: Preparation using high-ratio differential speed rolling, microstructure and mechanical properties [J]. Carbon, 2014, 69 (4) : 55-65.
- [84] CHU K, JIA C. Enhanced strength in bulk graphenecopper composites [J]. Physica Status Solidi, 2014, 211(1):184-190.

# **Research Progress on the Preparation of Metal Matrix Composites by** Molecular-Level Mixing Process

PENG Wuqiang, RAN Longhua, QIAN Duoke, DAI Ping

(Lijiang Quality and Technical Supervision Comprehensive Testing Center, Lijiang 674100, China)

**Abstract**: Preparation of metal matrix composites using molecular-level mixing process can realize uniform distribution of second-phase particles in the matrix and trong interfacial bonding between second-phase particles and matrix, therefore significantly improving the mechanical properties of as-fabricated composites. This method has attracted great attention from more and more researchers in recent years. This paper reviews the research progress of metal matrix composites fabricated by molecular-level mixing process at home and abroad. The technology and performance characteristics of various metal matrix composites fabricated by this method are combed, and the development trend of metal matrix composites preparation research is prospected.

Keywords: molecular-level mixing; metal matrix composites; second-phase particles; interfacial bonding