

# CNT/铸钢复合材料表面 CNT 的结构变化

Structure Change of CNT on the  
Surface of CNT/Steel Composite

周泽华<sup>1,2</sup>, 辛 勇<sup>1</sup>, 曾效舒<sup>1</sup>

(1 南昌大学 机电工程学院, 南昌 330031;

2 江西省材料表面工程重点实验室, 南昌 330013)

ZHOU Ze-hua<sup>1,2</sup>, XIN Yong<sup>1</sup>, ZENG Xiao-shu<sup>1</sup>

(1 School of Mechanical & Electrical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China; 2 Jiangxi Key Laboratory For Surface Engineering, Nanchang 330013, China)

**摘要:** 将熔融钢水与碳纳米管/铝预制粉末在浇包中混合, 制备碳纳米管铸钢复合材料。使用扫描电镜和透射电镜对复合材料及铸造残余物进行表征。结果显示: 碳纳米管被钢基体包裹。碳纳米管的形态相对于原始样品发生强烈变化, 其管型由弯曲变平直, 管壁碳层排列平行无杂, 显示这些碳纳米管在与 1550℃ 钢水混合过程中发生了高度石墨化。

**关键词:** 铸钢; 直碳纳米管; 复合材料; 石墨化

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2014.10.017

**中图分类号:** TG223 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2014)10-0096-05

**Abstract:** The CNT/steel composite was fabricated by mixing molten steel with CNT/Al powder in a ladle. The composite and cast residue was characterized by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The results show that CNTs are encapsulated by steel substrate. Pristine crooked CNTs are transformed into straight CNTs. A microstructure of highly aligned layers is achieved. This indicates that CNTs are highly graphitized when mixed with molten steel at 1550℃.

**Key words:** steel; straight CNT; composite; graphitization

碳纳米管在 1991 年被发现<sup>[1]</sup>, 是已知力学性能较好的材料之一。碳纳米管的长径比在 1000 以上, 是理想的高强度纤维材料, 抗拉强度达到 50GPa, 弹性模量达到 1000GPa, 其物理化学性能稳定, 在复合材料增强、化学传感器、纳米电子器件等方面有广泛应用<sup>[2-7]</sup>。近年来, 碳纳米管与金属复合材料复合的研究有大量报道, 这些金属材料包括钛、铜、铝、镁、锌等<sup>[8-11]</sup>, 粉末冶金方法是最为常用的复合材料制备方法, 对于低熔点金属, 也使用搅拌铸造方法制备<sup>[12-14]</sup>。

钢是最重要的工业材料, 因为钢的熔点高, 密度大, 而碳纳米管在钢液中上浮极快, 不能像铝、镁等低熔点金属一样通过直接搅拌铸造进行制备, 所以至今很少有关于铸钢与碳纳米管复合材料的研究报道。

铸造成型周期短, 成本低, 易实现工业化生产。是

制备金属复合材料较好的选择, 目前使用铸造方法制备碳纳米管与钢复合材料的相关文献极少。本工作使用铸造冲入法制备了碳纳米管铸钢复合材料, 研究了该过程中碳纳米管形貌的变化。第一步, 先将碳纳米管与铝粉混合球磨, 使碳纳米管包裹在铝粉上, 冷压制成预制块。第二步, 将钢水浇入到底部放置了碳纳米管预制块的浇包中, 利用钢水冲入浇包时的流动力, 将碳纳米管卷入到钢液中, 随着钢液冷却, 碳纳米管被固定在基体内部, 得到复合材料。碳纳米管与铝粉混合后在钢水中上浮速率相对于纯碳纳米管显著降低, 延长了碳纳米管与钢液的接触时间, 同时由于铝是炼钢过程良好的脱氧剂, 所以碳纳米管能够与钢形成较好的结合。本工作对复合材料内碳纳米管与铸钢基体结合情况进行了观察, 对附着在铸件表面的铸造残余物进行了研究。

1 实验

1.1 实验原料及实验过程

实验所用的多壁碳纳米管样品由南昌太阳纳米技术有限公司提供,直径 50nm。原料钢材选用 45# 钢。熔炼温度 1600℃,浇注温度 1550℃,从融化到浇注的总时间为 20min。熔炼时间由预实验控制,后续实验的时间点和功率掌握均与预实验完全相同。

将碳纳米管和铝粉混合球磨,压制成块<sup>[14]</sup>,再加工成粒径为 2mm 的颗粒,烘干备用。将该预制块粉末投入浇包内,等待钢液温度降至 1550℃,钢液注入浇包,等待 5s,利用钢液注入时的搅拌力把碳纳米管卷入基体混合后,浇注到砂型中制得质量为 2kg 的试样。

1.2 样品表征

使用环境扫描电镜(FEI Quanta200F,加速电压 20kV)对碳纳米管/铸钢复合材料样品的断面进行观察;使用透射电镜(Hitachi-600,加速电压 75kV),高分辨透射电镜(JEM-2100,加速电压 200kV)对附着在复合材料表面的铸造残渣样品中的碳纳米管进行形貌和石墨化的研究。

2 结果与讨论

2.1 复合材料断面研究

图 1 是碳纳米管铸钢复合材料断面的扫描电镜图,由图 1 可见碳纳米管嵌入在钢基体中,证明碳纳米管在铸造过程中被成功加入到钢中。

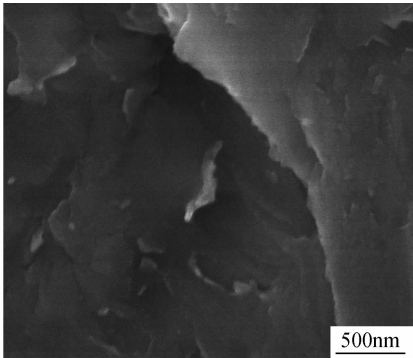


图 1 CNT/铸钢复合材料断面 SEM 图

Fig. 1 SEM image of the cross-section of CNT/steel composite

该截面内分布有十余根碳纳米管,其端部直径约 50nm,与原碳纳米管直径相符。位于图 1 正中间较长的碳纳米管部分附着有钢基体,显示在凝固过程中,钢液能以碳纳米管为核心生长,形成碳纳米管-钢复合增

强相。在拨出的过程中,这部分钢基体未从碳纳米管表面脱离,显示两者间结合力较强。

使用 Hitachi-600 的透射电镜对样品进行观察,验证其是否为中空的碳纳米管而非碳纤维。图 2 为直管碳纳米管的透射电镜图,由图 2 可见,照片中的细长直棒确为中空结构,是碳纳米管典型的形貌。在图 2 中部竖直方向的碳纳米管开始被铁水填充,而中下方横向且较粗的碳纳米管由于内部被基体填充较多而致使电子不能穿透管体。若管体进一步被铁水充填及包裹,即可能形成类似图 1 中钢基体与碳纳米管复合结构。这也展示了碳纳米管被钢水浸润及包裹的过程。

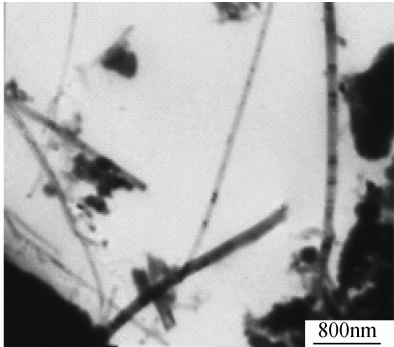


图 2 直碳纳米管 TEM 图

Fig. 2 TEM image of straight CNTs

2.2 碳纳米管的形貌变化

图 3 为原始碳纳米管扫描电镜图,由图 3 可见,原始碳纳米管的直径约为 50nm,管型弯曲。管壁上有较多附着物,这些附着物是生产碳纳米管时残存的催化剂及杂质,包括金属颗粒及碳纤维。

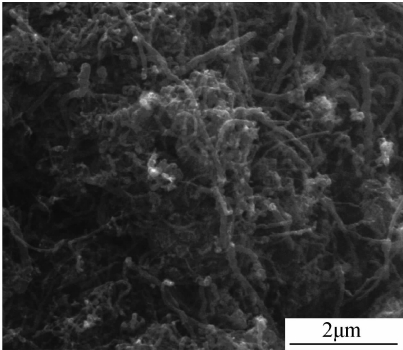


图 3 多壁碳纳米管原始样品的 SEM 形貌图

Fig. 3 SEM image of pristine CNTs samples

图 4 是铸造残余物的扫描电镜图,这些残余物是未能融进钢液的碳纳米管预制块,其内部含有较多的碳纳米管。钢液倾出后,这些浇注残余物暴露在空气中,连同部分钢水在空气中自然冷却。

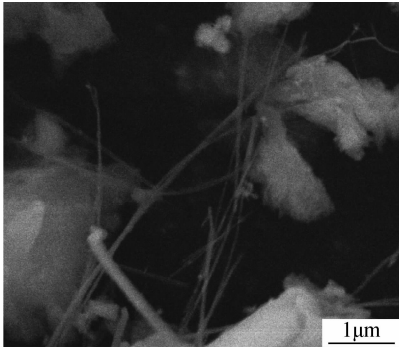


图 4 经过高温浇注后的碳纳米管 SEM 形貌图  
Fig. 4 SEM image of CNTs survived the high-temperature melting process

由图 4 可见,弯曲的碳纳米管管型舒展,由于变得平直,管体之间无法像原始碳纳米管一样互相缠绕而分散开来。这说明碳纳米管内部的结构得到了优化,缺陷被大量消除。外在的表现即是管型变直。碳纳米管与高温钢液短暂接触的时间视为碳纳米管热处理时间,碳纳米管与 1550℃ 钢液混合时间为 5s,之后立即进行浇注,浇注完成后,铸造残余物失去钢液的热源,冷却速率较快,由于这些残余物聚合黏结在浇包内壁,因此冷却时间参照浇包冷却时间,其中温度在 1000℃ 以上的时间不超过 360s,在 1500℃ 以上的时间不超过 60s<sup>[15,16]</sup>,因此铸造残渣内的碳纳米管热处理时间较短。另外,按照以往的认识,碳纳米管在空气环境中 500℃ 即开始氧化,800℃ 左右会大量氧化,在该温度下几秒钟时间即完全氧化,郑明东报道,其实实验室自制的碳纳米管在空气环境中 579℃ 即开始大量氧化,620℃ 氧化完毕<sup>[17]</sup>,可是在本实验中,浇包内壁残余物中发现大量碳纳米管,均保留碳纳米管完整形貌而且没有呈现出管体被氧化的迹象。该现象与郑明东和曹茂盛等<sup>[17,18]</sup>的研究相背,他们的报道也是碳纳米管空气中耐氧化能力的“常识”。由此可以推测,在 1550℃ 的热处理温度,且在大量钢水作为催化剂的条件下,碳纳米管发生快速且完全的石墨化,其内部结构得到优化,缺陷得到大量消除。

经过高温处理后,碳纳米管管壁的附着物被去除。附着物被去除而碳纳米管存留下来可以证明经过了热处理的碳纳米管具有较强的抗氧化能力。高温下碳管内部的结构得到了优化,缺陷被消除。外在的表现是管型变直,而内在的表现是物理性能的提高,其中一个表现就是高温下能够抵抗氧化。图 4 视场中的每一根碳纳米管都变得平直,这说明碳管结构得到优化是一个系统现象,值得进一步研究。

2.3 碳纳米管的石墨化研究

图 5 是石墨化的直碳纳米管 SEM 图。由图 5 可见残余物中的碳纳米管全段均呈现完美的笔直形状,显示原始样品中的缺陷及内应力几乎完全消除,碳纳米管石墨化程度非常完全。这样的碳纳米管提取出来适合用于制作原子力显微镜的探针等产品。

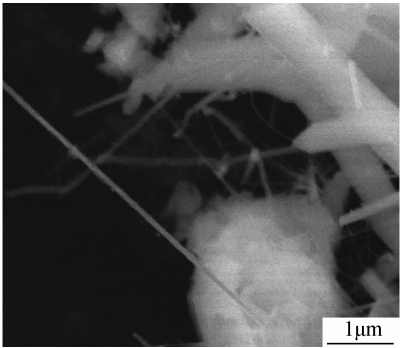


图 5 石墨化的直碳纳米管 SEM 图  
Fig. 5 SEM images of straight graphitized CNTs

图 6 为对样品观察时发现的一张弓形碳纳米管电镜图。这根碳纳米管直径约为 20nm,长度在 20μm 以上,两端被铸造残渣固定住,样品移动带动残渣位移因而使得整根碳纳米管发生弯曲,形成大跨度弓形。该图显示该碳纳米管具有较大刚度。

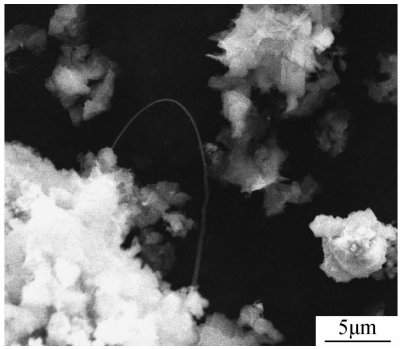


图 6 两端被固定形成弓形的碳纳米管  
Fig. 6 A bow-shaped CNT which is constrained at both ends

使用高分辨透射电镜 JEM-2100 对样品进一步进行观察,研究碳管管壁的变化。图 7 为直管碳纳米管高分辨透射电镜图。由图 7(a)可见该碳纳米管总体平直,侧面生长出两根支管,这种结构有利于“卡”在基体中,使碳管与基体二者结合更牢固。由图 7(c)可以清楚地看到碳纳米管管壁碳层排列平行无杂,非常完美。在所示区域内,其在初始样品中所显示的内部缺陷几乎被完全消除,显示其在随同铸型冷却的短时间内发生程度很高的石墨化现象。曹茂盛等<sup>[18]</sup>对碳纳米管粉体高温石墨化进行研究,认为最佳石墨化条

件为 2200℃, 压力 4MPa, 时间 4h。Kim 和 Chen 等<sup>[19,20]</sup>认为, 碳纳米管在 1800℃ 以下热处理 60min 不发生明显的石墨化, 其结构的明显改变发生在 1800~2200℃ 之间, 相应的热处理时间在 2~60min, 超过 2200℃ 热处理时石墨化程度才较完全。而在本实验

中, 碳管经历的最高温度不超过 1550℃, 参考 2kg 钢铸型的冷却时间, 该碳纳米管样品停留在 1500℃ 以上的时间不超过 1min。因此, 本文中的碳纳米管石墨化条件在热处理温度的降低非常明显, 热处理时间大幅度缩短。

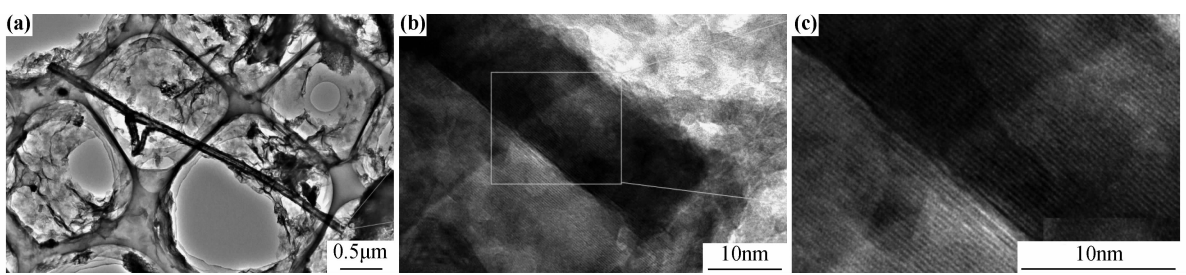


图 7 直管碳纳米管的 HRTEM 图  
(a)带有支管的直碳纳米管;(b)右端部高分辨透射电镜图;(c)碳纳米管壁碳层放大图

Fig. 7 HRTEM image of a straight CNT

(a)straight CNT with branches;(b)HRTEM image on right end of the CNT;(c)Enlarged HRTEM image of the wall of the CNT

### 3 结论

- (1)碳纳米管经过 1550℃ 浇注过程的短时间内发生高度石墨化现象, 管型变直, 大部分缺陷得到消除。
- (2)成功制备了碳纳米管铸钢复合材料, 在铸钢基体内发现碳纳米管。碳纳米管与钢基体形成复合结构, 起到加强基体的作用。

#### 参考文献

[1] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(6348):56—58.

[2] SINNOTT S B, SHENDEROVA O A, WHITE C T, et al. Mechanical properties of nanotubule fibers and composites determined from theoretical calculations and simulations[J]. Carbon, 1998,36(1):1—9.

[3] 赵艳文,叶宏军,翟全胜,等. 碳纳米管/玻纤/环氧层板超声真空灌注工艺及性能研究[J]. 航空材料学报,2013, 33(4):58—63.

ZHAO Yan-wen, YE Hong-jun, ZHAI Quang-sheng, et al. Ultrasonic vacuum resin infusion processing and property of carbon canotube/glass fiber/epoxy resin laminates[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2013,33(4):58—63.

[4] 丁鹤雁. 热处理前后包覆 Co 及 Co/Fe 碳纳米管电磁性能的研究[J]. 航空材料学报,2013,33(5):54—60.

DING He-yan. Electromagnetic properties of Co and Co/Fe coated MWCNTs before and after heat treatment[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2013,33(5):54—60.

[5] 熊磊,马宏毅,王汝敏,等. KH550 修饰碳纳米管增韧环氧树脂的研究[J]. 航空材料学报,2009, 29(4):63—66.

XIONG Lei, MA Hong-yi, WANG Ru-min, et al. Study on multi-walled carbon nanotubes modified with KH550 on toughening epoxy resin[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2009,29 (4):63—66.

[6] LU J P. Elastic properties of carbon nanotubes and nanoropes [J]. Phys Rev Lett,1997,79(7):1297—1300.

[7] 姚振华,朱长纯,程敏,等. 碳纳米管高温热稳定性与结构的关系 [J]. 液晶与显示, 2002,17(1):49—54.

YAO Zhen-hua, ZHU Chang-chun, CHENG Min, et al. Molecular dynamics research on high temperature thermal-stability of carbon nanotube [J]. Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays, 2002,17(1):49—54.

[8] SRIVATSAN T S, GODBOLE C, PARAMSOTHY M, et al. Influence of nano-sized carbon nanotube reinforcements on tensile deformation, cyclic fatigue, and final fracture behavior of a magnesium alloy[J]. Journal of Materials Science,2012,47(8):3621—3638.

[9] 周国华,曾效舒,张湛,等. 挤压温度对等径角挤压碳纳米管增强 AZ31 镁基复合材料显微组织的影响[J]. 材料工程, 2009, (9): 20—23.

ZHOU Guo-hua, ZENG Xiao-shu, ZHANG Zhan, et al. Effects of temperature on microstructure of CNTs/AZ31 alloy composites by equal channel angular pressing[J]. Journal of Materials Engineering, 2009,(9):20—23.

[10] 曾大新,陈玉莲. 碳纳米管-铜复合粉的制备[J]. 材料工程, 2010,(3):96—98.

ZENG Da-xin, CHEN Yu-lian. Preparation of carbon nanotubes-Cu composite powder[J]. Journal of Materials Engineering, 2010,(3):96—98.

[11] 李霞,赵东林,侯景伟,等. 碳纳米管填充金属 Ag 纳米线及其机理研究[J]. 材料工程, 2006,(3):11—17.

LI Xia, ZHAO Dong-lin, HOU Jing-wei, et al. Filling carbon nanotubes with metallic silver nanowires and its formation mechanism[J]. Journal of Materials Engineering, 2006,(3): 11—17.

[12] 李四年,宋守志,余天庆,等. 铸造法制备纳米碳管增强镁基复合材料的力学性能研究[J]. 铸造,2004, 53(3):190—193.

- LI Si-nian, SONG Shou-zhi, YU Tian-qing, et al. Properties of carbon nanotubes/magnesium matrix composite by casting[J]. Foundry, 2004, 53(3):190—193.
- [13] 马仁志, 朱艳秋, 魏秉庆, 等. 铁-巴基管复合材料的研究[J]. 复合材料学报, 1997, 14(2):92—96.
- MA Ren-zhi, ZHU Yan-qiu, WEI Bing-qing, et al. Study on the iron-buckytube composite material[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1997, 14(2):92—96.
- [14] 周国华, 曾效舒, 余志核, 等. 碳纳米管预制块铸造法制备 CNTs/AZ91 复合材料研究[J]. 铸造, 2011, 60(11):1099—1102.
- ZHOU Guo-hua, ZENG Xiao-shu, YU Zhi-he, et al. Preparation of carbon nanotubes/AZ91 composites by preform-casting[J]. Foundry, 2011, 60(11):1099—1102.
- [15] 马兆敏. 铸造凝固过程三维温度场及热应力场有限元技术研究[D]. 南宁:广西大学, 2002. 53—60.
- MA Zhao-min. Study on finite element analysis technique of the 3D temperature field and thermal-stress field in foundry freezing process[D]. Nanning:Guangxi University, 2002. 53—60.
- [16] 吴来发, 张奕麟, 单保华, 等. 采用 CAE 软件估算 V 法铸造保压和开箱冷却时间[J]. 特种铸造及有色合金, 2011, 31(9):848—850.
- WU Lai-fa, ZHANG Yi-lin, SHAN Bao-hua, et al. Evaluation of holding pressure time and open cooling time in V-method casting by the CAE software[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2011, 31(9):848—850.
- [17] 郑明东, 何孝军, 晏善成. 空气气氛中碳纳米管抗氧化性能研究[J]. 炭素技术, 2007, 26(2):10—12.
- ZHENG Ming-dong, HE Xiao-jun, YAN Shan-cheng. Study of the anti-oxidation capability of carbon nanotubes in air[J]. Carbon Techniques, 2007, 26(2):10—12.
- [18] 曹茂盛, 李辰砂, 朱静. 碳纳米管粉体高温石墨化的研究[J]. 航空材料学报, 2003, 23(2):30—32.
- CAO Mao-sheng, LI Chen-sha, ZHU Jing. An approach of graphitizing carbon nanotubes at high temperature[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2003, 23(2):30—32.
- [19] KIM Y A, HAYASHI T, OSAWA K, et al. Annealing effect on disordered multi-wall carbon nanotubes[J]. Chemical Physics Letters, 2003, 380(3):319—324.
- [20] CHEN J, SHAN J Y, TSUKADA T, et al. The structural evolution of thin multi-walled carbon nanotubes during isothermal annealing[J]. Carbon, 2007, 45(2):274—280.
- 
- 收稿日期:**2013-11-15; **修订日期:**2014-08-15
- 通讯作者:**辛勇(1959—), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向:复合材料, 联系地址:南昌市红谷滩区学府大道 999 号南昌大学机电工程学院(330031), E-mail: xinyong\_sh@sina.com
-