

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780021062.9

[51] Int. Cl.

C03C 14/00 (2006.01)

C23C 26/02 (2006.01)

B82B 1/00 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 7 月 15 日

[11] 公开号 CN 101484397A

[22] 申请日 2007.6.7

[21] 申请号 200780021062.9

[30] 优先权

[32] 2006.6.9 [33] US [31] 60/812,389

[86] 国际申请 PCT/US2007/013406 2007.6.7

[87] 国际公布 WO2008/060336 英 2008.5.22

[85] 进入国家阶段日期 2008.12.8

[71] 申请人 克利夫兰州立大学

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 泰西尔·H·纳伊菲

[74] 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

代理人 钟 晶

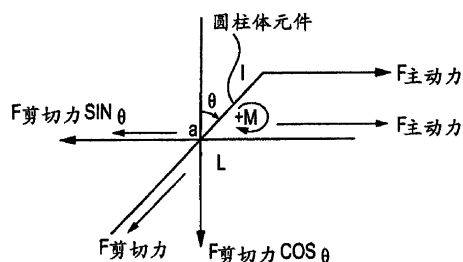
权利要求书 4 页 说明书 21 页 附图 12 页

[54] 发明名称

高强度复合材料和相关方法

[57] 摘要

公开具有非常高强度性能和其它特征的复合材料。材料包括一种或多种分散在一种或多种基质材料中的纳米材料。纳米材料可以是多种形式，例如碳纳米管和/或纳米纤维。基质材料能为玻璃、熔融石英或金属。也公开了多种方法和操作以在复合材料生产过程中使纳米管和/或纳米纤维在流动基质材料中容易分散和均匀排列。



1. 制造高强度复合材料的方法，所述复合材料包括(i)有效量的至少一种纵横比大于 1.0 的纳米结构和(ii)基质材料，方法包括

提供基质材料；

加热基质材料，使得基质材料能够流动；

提供至少一种纵横比大于 1.0 的纳米结构；

至少一种有效量的纳米结构和基质材料进行结合；

与基质材料结合的纳米结构以层流方式流动，从而使得至少大多数纳米结构在基质材料中平行取向；

当纳米结构在基质材料中平行取向时，固化复合材料从而制造高强度复合材料。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中，流动操作使得至少大多数平行取向的纳米结构也实质上与流动方向平行取向。

3. 根据权利要求 1 的方法，还包括：

在以层流方式流动后，对与基质材料结合的纳米结构进行拉伸操作以进一步使纳米结构在基质材料内平行取向，形成复合材料纤维。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中，纳米结构选自(i)单壁纳米管、(ii)多壁纳米管、(iii)纳米纤维和(iv)其组合。

5. 根据权利要求 1 的方法，其中，基质材料选择(i)玻璃、(ii)熔融石英、(iii)金属和(iv)其组合。

6. 根据权利要求 1 的方法，其中，基质材料是玻璃或熔融石英，加热操作加热基质材料到约 1000 °C~约 1600 °C 温度。

7. 根据权利要求 6 的方法，其中，基质材料是金属，加热操作加热基质材料到约 600 °C~约 2000 °C 温度。

8. 根据权利要求 1 的方法，其中，所述方法的至少一部分在惰性气氛中进行。

9. 根据权利要求 8 的方法，其中，气氛包括选自(i)氮气、(ii)氩气和(iii)二氧化碳中的至少一种惰性气体。

10. 根据权利要求1的方法,其中,复合材料纤维切成长度大于其中结合的纳米结构长度的离散单元集合。

11. 根据权利要求10的方法,其中,切短的单元再次混合,再次加热成可流动状态,进行拉伸操作。

12. 根据权利要求3的方法,其中,复合材料纤维切成长度大于其中结合的纳米结构长度的含纤维组分集合。

13. 根据权利要求12的方法,其中,切短的含纤维组分再次混合,再次加热成可流动状态,进行拉伸操作。

14. 根据权利要求1的方法,其中,当基质材料为固态时,进行结合操作。

15. 根据权利要求14的方法,其中,固体基质材料是玻璃粉。

16. 根据权利要求14的方法,其中,固体基质材料是金属粉末。

17. 根据权利要求14的方法,其中,固体基质材料是熔融石英粉末。

18. 根据权利要求1的方法,其中,当基质材料是可流动状态时,进行结合操作。

19. 通过权利要求1的方法制造的高强度复合材料。

20. 通过权利要求3的方法制造的复合材料的纤维。

21. 在基质材料中分散和排列纳米结构的方法,该方法包括:

选择纵横比大于1.0的纳米结构;

提供可流动的基质材料;

选择的纳米结构在流动的基质材料中进行结合;

结合的基质材料和选择的纳米结构以层流方式流动足够的时间使得至少大多数纳米结构在基质材料中平行取向。

22. 根据权利要求1的方法,其中,流动操作使得至少大多数平行取向的纳米结构也实质上与流动方向平行取向。

23. 根据权利要求21的方法,还包括:

对结合的基质材料和选择的纳米结构进行拉伸操作以进一步使纳米结构在基质材料内平行取向,形成纤维。

24. 根据权利要求21的方法,其中,纳米结构选自(i)单壁纳米管、(ii)多壁纳米管、(iii)纳米纤维和(iv)其组合。

25. 根据权利要求 21 的方法, 其中, 基质材料选择(i)玻璃、(ii)熔融石英、(iii)金属和(iv)其组合。

26. 根据权利要求 21 的方法, 还包括:

在至少大多数纳米结构在基质材料中已经平行取向后, 固化基质材料以保持获得的纳米结构取向。

27. 复合材料, 其包括:

基质材料; 和

有效量的至少一种纵横比大于 1.0 的纳米结构, 其中至少大多数纵横比大于 1.0 的纳米结构, 相互间平行取向排列。

28. 根据权利要求 27 的复合材料, 其中, 至少 75% 纳米结构平行取向排列。

29. 根据权利要求 27 的复合材料, 其中, 至少 90% 纳米结构平行取向排列。

30. 根据权利要求 27 的复合材料, 其中, 至少 95% 纳米结构平行取向排列。

31. 根据权利要求 27 的复合材料, 其中, 至少 99% 纳米结构平行取向排列。

32. 根据权利要求 27 的复合材料, 其中, 基质材料选自玻璃、熔融石英、金属和其组合。

33. 根据权利要求 27 的复合材料, 其中, 纳米结构选自(i)单壁纳米管、(ii)多壁纳米管、(iii)纳米纤维和(iv)其组合。

34. 根据权利要求 27 的方法, 其中, 基质材料选择(i)玻璃、(ii)熔融石英、(iii)金属和(iv)其组合。

35. 根据权利要求 27 的复合材料, 其中, 纳米结构的有效量为约 0.25%~约 20%。

36. 根据权利要求 27 的复合材料, 其中, 纳米结构的有效量为约 2%~约 10%。

37. 根据权利要求 27 的复合材料, 其中, 纳米结构是碳纳米管和碳纳米纤维, 碳纳米管和碳纳米纤维的有效量为约 0.1%~约 25%。

38. 根据权利要求 27 的复合材料, 其中, 纳米结构是碳纳米管和碳纳米纤维, 碳纳米管和碳纳米纤维的有效量为约 1%~约 15%。

39. 根据权利要求 27 的复合材料, 其中, 纳米结构是碳纳米管和碳纳米纤维, 碳纳米管和碳纳米纤维的有效量为约 2%~约 10%。

40. 复合材料, 其包括增强复合材料和第二基质材料,

所述增强复合材料包括(i)第一基质材料和(ii)有效量的至少一种在第一基质材料中分散的纵横比大于 1.0 的纳米结构, 其中至少大多数纳米结构, 在第一基质材料中相互平行取向排列。

41. 根据权利要求 40 的复合材料, 其中, 增强复合材料在第二基质材料中分散。

42. 根据权利要求 40 的复合材料, 其中, 增强复合材料是纤维或束的形式。

43. 根据权利要求 40 的复合材料, 其中, 第二基质材料是纤维或束的形式。

44. 根据权利要求 42 的复合材料, 其中, 第二基质材料是纤维或束的形式。

45. 根据权利要求 44 的复合材料, 其中, 增强复合材料和第二基质材料相互密切混合。

46. 根据权利要求 44 的复合材料, 其中, 增强复合材料和第二基质材料分别在复合材料不同区域中设置。

47. 根据权利要求 40 的复合材料, 其中, 第一基质材料选自玻璃、熔融石英、金属和其组合。

48. 根据权利要求 47 的复合材料, 其中, 第二基质材料选自聚合物材料、玻璃、金属、基于纤维素的材料和其组合。

高强度复合材料和相关方法

有关申请的交叉参考

本申请要求于2006年6月9日提交的美国临时申请60/812,389的优先权,该申请在此通过参考进行引用。

背景技术

本发明涉及使用纳米材料或纳米结构的复合材料,复合材料具有高强度性能及其它有益的特征。本发明也涉及生产这种复合材料的多种方法。本发明发现应用特定纳米结构例如纳米管和纳米纤维的复合材料的特殊应用,通过具体参考进行描述。然而,应理解的本发明也能用于其它类似应用。例如本发明也涉及使用除纳米管和纳米纤维之外的其它纳米结构的复合材料和方法。

许多研究人员对纳米材料特别是那些由碳形成的纳米材料的发现具有极大兴趣。这种兴趣已经导致发展多种方法和应用以利用这些材料的独特性质。在多种潜在的应用领域中,或许最感兴趣的领域是发展使用纳米管或其它纳米结构的工程复合材料及器件。预期使用这些材料的产品实例包括例如太空升降机、在室温下具有超导的线和装置以及几乎不能被破坏的装甲。

不幸地,复合材料和具体的应用纳米管或其它纳米结构通过形成纳米-复合基质(特别是基于玻璃、陶瓷或金属)以改善材料性能的方法;遇到各种质疑和缺点。这些缺点包括:主要由于范德华力,纳米管在基质中的分散差;纳米管在基质中的排列和取向差;相对于复合基质中的缺陷尺寸,纳米管的长度短;难以以工业规模方法处理随机取向的纳米管。

在目前对纳米材料和它们应用的兴趣前,技术人员提出多种方法以通过形成复合材料改善材料物理性能。一种提高玻璃或陶瓷强度的方法是在玻璃或陶瓷材料中引入相对大的纤维或纤维束。典型的,这种纤维由碳或碳化硅构成。例如在Roeder等人的1985年德国专利DE 3516920中描述了这种技术。然而,这种技术关于宏观尺寸材料和它们的应用,而不是纳米材料。因此,需要以这样的方式利用纳米材料的方法,以获得具有被引入的纳米材料的非凡性能的复

合材料。

先前,已经进行了关于使用碳纳米管的复合材料的研究。具体的,在 Cha 等人“Extraordinary Strengthening Effect of Carbon Nanotubes in Metal-Matrix Nanocomposites Processed by Molecular-Level Mixing”*Adv, Mater.* 2005, 17, 1377-1381, 描述了在铜粉中均匀引入碳纳米管制造复合粉末的方法。这种方法称为“分子水平混合”。据说获得的复合材料具有非常高的强度。尽管具有优于之前已知复合材料的优点,这种方法使用多个处理操作,例如通过表面功能化在溶剂中悬浮碳纳米管,铜离子和碳纳米管悬浮液混合,之后干燥、煅烧和还原操作。因此,相信以大规模工业水平进行这种方法是昂贵的。此外,这种方法可能局限于金属基质材料,不能用于玻璃或陶瓷基质材料。此外,由于 Cha 等人采用的方法,该文献并不能解决纳米管在基质中分散差、纳米管在基质中排列和取向差、相对于复合材料中缺陷尺寸纳米管的长度短、难以以大规模方法处理纳米管的问题。

技术人员也已经研究了将纳米结构组装成能更容易以大规模例如工业方法中使用的构件或较大结构的方法。Zhang 等人在“Multifunctional Carbon Nanotube Yarns by Downsizing an Ancient Technology (微缩古老纺织技术,制造多功能纳米管纱)”,306 卷,*Science*(2004 年 11 月 19 日),描述了在多壁碳纳米管的纺织过程中引入捻线(twist)。获得的多层、扭矩稳定的纱线(yarns)具有高的抗拉强度、挠性和优异的韧性。尽管提供高强度纱线产品,这种技术同样难以以工业水平实施,成本高,基本上局限于形成单根材料纤维的纱线或集合(collections)。而且,这种技术不涉及使用玻璃、陶瓷或金属基质的复合材料。因此,该文献并没有关于克服与尝试在材料基质内排列和具体取向纳米结构相关的困难的记载。该文献也没有关于减少复合材料内的缺陷的记载。该文献也不能提供实际处理极小纳米管的方法。

Greywall 在美国专利公开 2005/0188727 中描述了将小的碳颗粒例如碳纤维和碳纳米管组装为排列纤维的方法:在可流动介质例如玻璃中分散颗粒,拉伸玻璃使颗粒相互间至少部分排列,然后除去玻璃材料留有纤维或束形式的碳颗粒、纤丝和/或纳米管的组装集合。Greywall 依靠制造光纤的公知技术和除去玻璃介质的化学或机械方法来形成仅包括碳结构的纤维。Greywall 的技术生

产碳颗粒、纤丝和/或纳米管的单光纤。Greywall 并没有解决碳颗粒难以在介质中分散的问题, 因为 Greywall 在除去介质前依靠拉伸操作以对颗粒进行排列和组装。尽管在某些方面令人满意, 使用拉伸操作排列颗粒并不能用于所有材料或所有应用。此外, Greywall 的文献是关于形成一种材料的纤维, 并没有涉及在其它材料中引入纳米材料以形成获得被引入的纳米材料的显著性能优点的复合材料的方法。而且, Greywall 的文献没有关于减少最终材料中的缺陷的记载。因此, 仍然需要在玻璃、陶瓷或金属基质中引入纳米材料的改良方法, 其能够克服现有技术的问题、形成更充分具有被引入的纳米材料物理性能的复合材料的方法。

许多改善纳米管和/或纳米纤维在材料基质中的分散的方法已经提出并且目前仍正研究。然而, 这些方法仅获得有限的改善, 在一些情况下, 由于在获得材料中引入附加夹杂物和孔隙率从而仅导致更弱的基质。因此, 需要应用纳米结构例如纳米管和/或纳米纤维生产复合材料的改良方法。具体的, 提供改善纳米管和/或纳米纤维在材料基质中的分散的方法是有利的。提供纳米结构在基质材料内排列和取向的技术也是有利的。

总之, 目前已知的在复合材料中引入随机取向的纳米管和/或低性能及低成本纳米纤维的方法, 导致各向同性的基质, 其对所获得的材料的性质和性能仅具有中度的改善。所获得的材料不具有设计的基于纳米管和纳米纤维优异方向性的量的改善。因此, 提供应用纳米管和/或纳米纤维的复合材料、形成具有优异性能且不易具有目前已知材料和方法的问题例如高缺陷和不充分分散或排列不好的纳米结构的复合材料的相关方法是有利的。

发明内容

在第一方面, 本发明提供生产高强度复合材料的方法, 复合材料包括至少一种有效量的纵横比大于 1.0 的纳米结构和基质材料。所述方法包括提供基质材料。所述方法也包括加热基质材料, 使得基质材料是可流动的。所述方法还包括提供至少一种纵横比大于 1.0 的纳米结构。所述方法也包括至少一种有效量的纳米结构和基质材料进行结合。所述方法还包括与基质材料结合的纳米结构以层流方式流动, 从而使得至少大多数纳米结构在基质材料中平行取向。所述方法也包括当纳米结构在基质材料中平行取向时固化复合材料从而生产高

强度复合材料。

在另一方面，本发明提供在基质材料中分散和排列纳米结构的方法。所述方法包括选择纵横比大于 1.0 的纳米结构。方法也包括提供可流动的基质材料。该方法还包括选择的纳米结构在流动的基质材料中进行结合。该方法还包括结合的基质材料和所选择的纳米结构以层流方式流动足够的时间使得至少大多数纳米结构在基质材料中平行取向。

在本发明的另一方面，提供高强度复合材料。所述材料包括基质材料和有效量的纵横比大于 1.0 的至少一种纳米结构。至少大多数纵横比大于 1.0 的纳米结构相互间平行取向排列。

在另一方面，本发明提供包括增强复合材料的复合材料，所述增强复合材料包括(i)第一基质材料和(ii)有效量的至少一种在第一基质材料中分散的纵横比大于 1.0 的纳米结构。复合材料也包括第二基质材料。至少大多数在第一基质材料中的纳米结构平行取向排列。

附图说明

图 1 是说明在流动物料中施加在纳米管或纳米纤维上的转动力矩的力图。

图 2 是以层流方式流动的材料的速度分布图。

图 3 是说明获得零转动力矩的力图。

图 4 是说明在本发明优选实施方案复合材料中碳纳米纤维和夹杂物剪切分散的示意图。

图 5 是本发明优选实施方案的可选操作中所用的玻璃纤维漏板喷丝孔的详细红外图像。

图 6 是包括碳纳米纤维的优选实施方案玻璃丝在 UV 长波长(354nm)灯下发荧光的照片。

图 7 是优选实施方案的材料和方法所用的多壁碳纳米纤维/纳米的管显微照片。

图 8 是在优选实施方案复合纤维中分散良好的碳纳米管的显微照片。

图 9 是原纤维 (virgin fiber) 和优选实施方案的纤维抗拉强度试验的图。

图 10 是具有碳纳米纤维和没有碳纳米纤维的 E 玻璃丝断面显微照片。

图 11 是在优选实施方案玻璃纤维中分散和排列良好的碳纳米管的显微照

片。

图 12 是玻璃和氮化硼增强玻璃的断裂韧性图。

图 13 是图 12 中玻璃和氮化硼纳米管增强玻璃的 Weibull 强度分布图。

图 14 是说明玻璃纤维拉制和生产的优选实施方案的方法的示意图。

图 15 是本发明优选实施方案复合材料的示意性横截面图。

图 16 是本发明另一优选实施方案复合材料的示意性横截面图。

图 17 和 17A 是本发明另一优选实施方案复合材料的示意性图。

图 18 是本发明另一优选实施方案复合材料的示意性图。

图 19 是能用于本发明的辊和拉丝方法所用的装置的示意图。

图 20 是能用于本发明的材料层流的示意图。

图 21 是能用于本发明的挤出装置的示意图。

具体实施方式

本发明和优选的实施方案涉及在玻璃、熔融石英和金属基质及其它材料中引入或包埋、分散和取向纳米结构例如纳米纤维和/或纳米管(NF/NT)，以生产强度非常高的并具有高度增强的物理、热和电性能的纳米复合玻璃纤维、金属线、片材、板材和结构(structure)。在本发明特定实施方案中，纳米纤维和/或纳米管在材料基质中高度排列或均匀取向。

本发明以很宽的方式提供独特的和容易的在基质材料中分散、解缠结或分离(如有必要)、和/或选择性排列纳米结构集合的方法。该方法将结合的基质材料和纳米材料转变成可流动状态，然后使结合物流动。流动能够在几乎任何种类的通道、管道或容器内发生。在特定应用中预期这种流动仅能在单个表面例如基板上发生。如在此更为详细解释的，优选结合物的流动以层流方式。或者或此外，优选流动速度分布具有抛物线状或实质上抛物线状。这种类型流动产生速度差，依次利用速度差对纳米结构施加转动或旋转力矩。

在描述本发明和各种优选实施方案之前，考虑通常的纳米技术及在此使用的各种术语是有利的。

减少到纳米尺度的材料能突然显示出显著不同于它们宏观表现出的性质，能够具有独特的应用。例如，不透明的物质能变得透明(铜)；惰性物质能成为催化剂(铂)；稳定的材料能易燃(铝)；室温下的固体能转变成液体(金)；绝缘体

能变成导体(硅)。具体的,材料,例如正常尺度时化学惰性的金,在纳米尺度能作为有效的化学催化剂。纳米技术的魅力来自于物质在纳米尺度上表现出的这些独特的量和表面现象。

在此使用的术语纳米结构,是具有介于分子和微观(微米尺寸)结构的中间尺寸的结构。在描述纳米结构时,通常区分纳米尺度的维数的数量。一维纳米结构例如纳米级的表面具有一维纳米尺度,即这种物体仅表面的厚度在0.1~100nm。二维纳米结构例如相对长的纳米管具有二维纳米尺度,即管的直径在0.1~100nm,而其长度大得多,超过纳米尺度。最后,三维纳米结构例如球形纳米颗粒具有三维纳米尺度,即颗粒在每个空间尺寸上均在0.1~100nm。三维纳米结构的另一实例是相对短的纳米管,即管的直径和长度在0.1~100nm。本发明包括所有这些类型的纳米结构的使用。

具体的,纳米管是纳米尺度线型结构,最常见的由碳构成。通常,这些结构具有开口或中空的内部。

碳纳米管(CNTs)是碳的同素异形体。单壁碳纳米管是一个原子厚的石墨的片(称为石墨片(grapheme))卷成直径为纳米量级的无缝圆柱。这导致纳米结构长度与直径的比一般超出10,000。这种圆柱形碳分子具有新的性质,使得它们潜在地能用于纳米技术、电学、光学及其它材料科学领域中的多种应用。它们具有非常高的强度和独特的电性能,是高效的热导体。也已经合成出无机纳米管。

碳纳米管属于富勒烯族,富勒烯族也包括巴基球(buckyball)。而巴基球是球形的,纳米管是圆柱形,其至少一端一般由巴基球结构的半球覆盖。它们的名称源于它们的尺寸,因为纳米管的直径为几纳米的数量级,而它们长度为几个毫米。有两种主要类型纳米管:单壁纳米管(SWNTs)和多壁纳米管(MWNTs)。

由应用量子化学具体的轨道杂化描述纳米管的键的特性。纳米管的化学键完全由 sp^2 键构成,类似于石墨。这种比金刚石中 sp^3 键更强的键结构,提供具有独特强度的分子。纳米管通过范德华力自然排列结合成“绳”。在高压下,纳米管能合并在一起,使得一些 sp^2 键转变为 sp^3 键,为通过高压纳米管连接来生产强度大、无限长度的线提供了可能。

在此使用的术语纳米纤维，是非常长的排成线的纳米管阵列。多数单壁纳米管(SWNT)具有接近于1纳米的直径，几千倍长的管长度。已经生产出长度多至厘米数量级的单壁纳米管。SWNT结构为，将1原子厚的石墨即石墨片(grapheme)层卷绕成无缝圆柱。

单壁纳米管是非常重要的碳纳米管种类，因为它们具有多壁碳纳米管(MWNT)变体不具有的重要电性质。单壁纳米管是将作为目前现代电子仪器基础的微电机尺度小型化的最可能候选者。这些系统最为基础的基本构件是电线，SWNTs可以是优异的导体。

多壁纳米管(MWNT)由多层石墨卷绕形成管形状构成。有两种描述多壁纳米管结构的模型。在俄式洋娃娃模型(Russian Doll)模型中，石墨的片以同心圆柱形式排布。在羊皮纸(Parchment)模型中，一片石墨自己进行卷绕，类似羊皮纸卷轴或卷起的报纸。多壁纳米管中的间层距离接近石墨中石墨片(grapheme)层之间的距离，约 $3.3\text{\AA}$ 。必须强调双壁碳纳米管(DWNT)的特殊性质，因为它们具有与SWNT非常类似的形态和性质，同时显著改善它们耐化学物质的性能。这在需要功能化(因而在纳米管表面上接枝化学官能团)以使碳纳米管增加新的性质时是特别重要的。在SWNTs情况下，共价功能化会打破一些C=C双键，在纳米管结构中留有“孔洞”，从而改变其机械和电性质。在DWNTs情况下，仅对外壁进行改性。

与所有材料一样，缺陷的存在影响着材料的性质。纳米管中的缺陷以原子空位的形式存在。高水平的这种缺陷能降低抗拉强度多达85%。碳纳米管存在的另一公知的缺陷形式称为Stone Wales缺陷，通过键的重新排列会形成五边形和七边形对。因为碳纳米管非常小的结构，管的抗拉强度取决于纳米管最薄弱部分，这与链的方式类似——一个链接的缺陷会降低整个链的强度。

缺陷也影响纳米管的电性质。通常的结果是降低管缺陷区域的电导率。一些在扶手椅(armchair)类型管(能导电)中形成的缺陷能使得缺陷周围的区域成为半导体。此外，单个单原子空位会诱导磁性。

本发明涉及包括(i)一种或多种纳米结构例如纳米管和纳米纤维和(ii)一种或多种基质材料的复合材料。纳米结构材料优选碳或基于碳，但也可包括或使用其它材料例如氮化硼和碳化硅代替。用于在此描述的优选实施方案复合材料

的所选择的纳米结构，能以几乎任何纳米结构形式，例如纳米管(包括扭曲(twisted)纳米管和扶手椅或“没有扭曲的”纳米管)、纳米纤维、纳米管环、纳米颗粒和其组合。用于多个优选实施方案中的优选纳米结构，优选纵横比大于1.0。在此使用的术语“纵横比”指的是纳米结构最长尺寸与纳米结构最短尺寸的比例。可以理解，球形物体例如纳米颗粒或巴基球的纵横比是1.0。相对地，圆柱形或线或束状物体例如纳米管或纳米纤维的纵横比是纳米结构长度除以纳米结构跨度(span)、宽度或直径的比例。纳米管的纵横比大于1.0可高达10,000或更多。如先前提及的，长度为厘米数量级的某些单壁纳米管是已知的。这些纳米管的纵横比可为约1,000,000。优选的纳米结构是碳纳米管和碳纳米纤维，单独使用或彼此组合使用。可以预期也能使用薄层或片形式的纳米结构。例如，某些二氧化硅材料能形成纳米片。这种纳米片材料能用于本发明，从而在流动基质材料中进行分散和排列。纳米片的纵横比是片材长度或宽度(通常是这两个尺寸中最长的)与片材厚度的比例。

各种纳米结构可市售获得。例如应用科学公司(Cedarville, 俄亥俄)其子公司 Pyrograf®产品公司提供多种碳纳米管和纳米纤维。适用的纳米结构的其它商业来源包括但不限于 Swan 化学公司(Lyndhurst, 新泽西州); Nanolab (Newton, 马萨诸塞州); Ahwahnee 技术公司(Ahwahnee Technology)(圣胡塞, 加利福尼亚州)。

在此描述的优选实施方案方法和获得复合材料中所用的纳米结构能由多种元素或化合物形成。应理解的尽管碳是优选的候选者，但其它元素或化合物也是可以使用的。非限制实例包括氮化硼、碳化硅和其组合。

用于优选实施方案复合材料的基质材料能选自多种材料，例如玻璃、熔融石英、金属以及其组合和合金。玻璃和金属优选用于基质材料。几乎任何种类的玻璃都可以使用。最常见的玻璃是基于氧化物的剥离，例如硅酸盐(SiO_2)、硼酸盐(B_2O_3)、锗酸盐(GeO_2)或其混合物。技术人员可将熔融石英看作玻璃。熔融石英是纯的或几乎纯的 SiO_2 。由于其结构，玻璃材料一般的不具有具体熔点，但在一定温度范围固体转变为熔体。然而，在使用玻璃作为基质材料的本发明实施方案的描述中，术语熔点通常是指玻璃材料能充分流动以对在其中分散的纳米结构进行取向的最低温度。特别优选的玻璃是“E 玻璃”。E 玻璃是

低碱硼硅酸盐玻璃，具有良好的电性能和机械性能以及良好的耐化学物质性能。符号 E 表示电。能从许多供应商获得 E 玻璃。能使用多种金属和/或金属合金作为基质材料，例如铝、铝合金；锑和其合金；铬和其合金；钴和其合金；铜和其合金例如包括红色黄铜（red brass）和黄色黄铜（yellow brass）的黄铜、铍铜和白铜；金和其合金；铁和其合金例如钢、不锈钢、和 Monel®；铅和其合金；镁和其合金；锰和其合金例如锰青铜；钼和其合金；镍和其合金例如 Hastelloy®和 Inconel®；钨和其合金；铂和其合金；银和其合金；钽和其合金；锡和其合金；钛和其合金；钨和其合金；钒和其合金；锌和其合金；以及锆和其合金。优选的金属包括但是不局限于铜、铝、和钛。

通常，任何能在低于纳米材料熔点的温度转变成可流动或液态并与纳米材料适合的基质材料都可以使用。因为多数碳材料在约 3500℃具有熔点，所以熔融温度低于该值的几乎任何基质金属是适合的候选者。因此，能使用几乎所有金属或合金作为基质材料，因为它们的熔点低于 3500℃。

优选实施方案的复合材料还可包括其它组分和成分，例如但不限于填料、稀释剂、缓凝剂、改性剂、粘度调整剂、硬度改性剂、光学剂和其组合。

优选实施方案的复合材料优选包括有效量纳米结构。在此使用的术语“有效量”指的是当被引入在此描述的复合材料的基质材料时导致复合材料具有所需性质或特征的特定纳米结构的量。通常，纳米结构的有效量为复合材料的约 0.25%~约 20%，更优选约 2%~约 10%（所有在此表示的百分比是复合材料的重量百分比，除非另作说明）。当利用碳纳米管和/或碳纳米纤维作为纳米结构时，优选复合材料中的碳纳米管和/或碳纳米纤维的有效量基于复合材料的总重量为约 0.1%~约 25%、更优选约 1%~约 15%、更优选约 2%~约 10%。

本发明优选实施方案的复合材料含有纵横比大于 1.0、在基质材料中以彼此平行的取向分散和排列的纳米结构。优选至少大多数即至少 50%的纳米结构定向为这种平行取向。更优选至少 75%的纳米结构定向为这种平行取向。更优选至少 90%的纳米结构定向为这种平行取向。在某些情况下，甚至更优选至少 95%的纳米结构定向为这种平行取向。在某些应用中，尤其优选至少 99%的纳米结构定向为这种平行取向。

值得注意的是，本发明也涉及多种优选实施方案的复合材料，其基于一种

或者多种分散在玻璃或金属基质中的纳米结构例如碳纳米管和/或碳纳米纤维的结合。预期这种材料能用于生产高性能玻璃和金属纳米复合纤维、片材和纳米复合飞轮环 (flywheel ring)。

这种材料典型的实例包括但不限于纤维形式的高性能复合玻璃/纳米管材料, 最小抗拉强度 20-25GPa、最小抗拉模量 200-250GPa。这种材料可用于通过热轧在环 (hoop) 方向具有定向的纳米纤维和/或纳米管的高性能飞轮环。通过多种类型纳米管和/或纳米纤维与一种或多种金属例如铜、铝和钛结合, 也能获得具有优异热和电性质的高性能纳米复合线、金属片和块材料。

值得注意的是, 使用本发明能形成多种复合材料产品。例如, 通过分散和排列有在此描述的纳米结构而增强的基质材料的纤维或束, 能被引入第二材料以赋予第二材料有益性质。例如, 能生产用在此描述的纳米结构增强的玻璃纤维。可以将有效量的增强玻璃纤维引入第二材料以赋予第二材料所需物理性能例如抗拉强度。这种第二材料典型的实例包括但不限于聚合材料、玻璃、金属、基于纤维素的材料和其组合或复合材料。另一典型的实例是将用纳米结构增强的玻璃纤维引入纤维或织物复合材料。在这种技术中, 纳米结构增强的纤维被引入随机定向的纤维垫 (matt), 然后能进行领域中已知的处理。或者, 可以将纳米结构增强的纤维引入排列的、相对平的面或层, 以多层纤维束的形式使用。纤维也能用于随机取向的纤维薄片。

纳米结构增强的纤维引入基质材料中, 形成复合材料层。然后层能进行层叠或进行所需结合。

在某些应用中, 可希望形成这种复合材料的层, 在层中预定比例的纳米结构增强纤维相互排列和/或在相对于复合材料层的特定方向上排列。能形成所需的这种叠层和排列层的集合。该方法能够生产在特定方向上具有极高强度的复合材料。

因此, 应理解的是本发明包括使用第一基质材料的复合材料, 基质材料中分散有有效量的在此描述的纳米结构。然后, 纳米结构和第一材料的复合材料能与第二基质材料结合。第二基质材料也可包括在此描述的纳米结构, 常规增强材料或添加剂, 或仅使用第二基质材料本身。获得的复合材料特征可为第一基质材料(和纳米结构)和第二基质材料, 其为多种结构, 例如相互充分混合或

分布在单独不同的区域。也能使用第三和后续的基质材料。

通常,可以基于初步结果和碳纳米管的各种公开或预期性质来评价优选纳米复合材料的性能。在下表 1 中,用于本发明优选实施方案复合材料的优选纳米材料的各种物理性能与几种已知材料进行比较。

表 1

碳纳米管与已知材料物理性能的比较

材料	杨式模量 (GPa)	抗拉强度 (GPa)	密度 (g/cm ³)
单壁纳米管	1054	150	
多壁纳米管	1200	150	2.6
钢	208	0.4	7.8
环氧树脂	3.5	0.005	1.25
木材	16	0.008	0.6

如在此更为详细解释的,由包括玻璃基质和分散在玻璃基质中的碳纳米纤维的复合材料形成纤维。然后这些纤维的集合形成束,即连续未扭曲玻璃丝的未扭曲束。抗拉强度试验证实尽管在几个样品中复合纤维中的碳纳米纤维浓度相对低,例如约 0.25-约 0.5%,在单丝(198 玻璃丝)中并不均匀,但混合纤维束强度平均提高 60%,接近理论值的 100%。预计根据使用的纳米管/纳米纤维的浓度、类型和/或混合,纤维抗拉强度与热和电性质会显著提高。

优选实施方案的材料可用于生产热挤压金属试样或纳米复合基质的中间产品。能使用热压操作生产试样。通常,方法包括在惰性条件下通过混合和研磨在金属粉末中分散纳米结构例如纳米管。在惰性条件下混合物在热压室内的石墨模具中熔融。在熔融后,在高压下通过基本上形成口型的夹具底部孔挤出熔体。该方法能根据夹具底部模具的形状和尺寸来生产线和/或平带试样。

如下能形成包括碳纳米纤维的复合金属纤维。对可从应用科学公司 (Cedarville, 俄亥俄) 的 Pyrograf® 产品公司获得的二种碳纳米纤维进行如下处理。

- 1.PR LH 24 CNF, 在 1500°C 处理以优化机械和电性能。
- 2.PR HH 24 CNF, 在 3000°C 处理以优化热性能。

然后,如在此描述的形成复合纤维。复合材料中碳纳米纤维的浓度可以在约 0.1%~约 14% 的范围。浓度 14% 时的碳纳米纤维体积很可能会超过金属基质的体积。此外,能在复合基质中使用其它种类纳米管,例如氮化硼和碳化硅以

提高获得的纳米复合材料的性能。

一个发明人报道显著提高玻璃复合材料的强度和断裂韧性，参见 N. P. Bansal 和 J. B. Hurst, “Boron Nitride Nanotubes-Reinforced Glass Composites (氮化硼纳米管增强玻璃复合物)”, NASA/TM-2005-213874(于 2006 年 1 月 22-27 日在佛罗里达 Cocoa Beach 由美国陶瓷协会主办的第 30 届先进陶瓷和复合材料的国际会议和展览会出版的), 认为这是使用氮化硼纳米管复合材料的第一份公开结果。尽管技术上提供显著进步, 但该文献并不解决与本发明相同的问题。

根据本发明, 能生产利用纳米结构的多种复合材料产品。图 15-18 表明根据本发明使用定向的纳米结构的这种产品的几个典型实例。应理解本发明并不局限于这些典型的实例。图 15 是优选复合材料 300 的截面示意图, 所述复合材料包括多个增强纤维或束 310, 该增强纤维或束包括分散在第一基质材料 312 中的排列纳米结构 320。在第二基质材料 330 中分散纤维 310, 第二基质材料可选地包括一种或多种添加剂或其它组分 335。通常纳米结构 320 相互排列, 优选通常与各自纤维 310 的纵轴平行。如在此描述的, 优选形成在其中分散有纳米结构 320 的纤维 310。纤维 310 能在第二基质材料 330 内排列或选择性取向, 或能如在图 15 描绘的随机取向。

图 16 是表明本发明另一优选实施方案复合材料 400 的横截面示意图。材料 400 包括两种以上不同和通常分开的区域, 例如区域 A 和 B。区域 A 包括纤维或束 410, 纤维或束包括分散和排列在第一基质材料 412 中的纳米结构 420。纤维 410 和可选添加剂或组分 435 分散在第二基质材料 430 内。区域 A 的特征是纤维 410 或至少部分纤维 410 在区域 A 内进行排列。区域 B 包括纤维或束 415, 纤维或束包括分散和排列在第三基质材料 417 中的纳米结构 425。纤维 415 和可选添加剂或组分 445 分散在第四基质材料 440 内。在区域 B 中, 全部或部分纤维 440 在层中进行排列。应理解的, 一些或全部的第一、第二、第三和第四基质材料可以相同或不同。图 16 所述的实施方案表明相邻区域纳米结构垂直取向的结构。本发明包括不同区域中纳米结构的取向相互平行或相互成特定角度或相对复合材料 400 成特定角度的结构。尽管在图 16 中描述了平面结构, 应理解的本发明包括例如不同区域成块集中的结构。

图 17 和 17A 表明本发明另一优选实施方案的复合材料产品 500。产品 500 本质上是纤维,包括多个纤维或束 520,纤维或束 520 包括分散在基质材料 525 中的排列纳米结构 530。产品 500 可选地包括一种或多种引入产品 500 中的附加纤维 510。尽管在图 17 描述的产品 500 包括随机取向的纤维,但应理解本发明包括其中纤维、特别是包括排列纳米结构的纤维例如纤维 520 排布于有序或定位排列例如织物纤维层中的复合材料产品结构。

图 18 表明另一优选复合材料 600,包括多个薄层例如 610 和 630。薄层的一层或多层包括纤维或其它微粒,所述其他微粒包括排列纳米结构。例如,层 610 包括多个纤维 620,每个纤维具有在它们内或结构中引入的排列纳米结构。优选的,纤维 620 在层 610 内进行排列。层 630 包括一种或多种第二纤维 640,其可以与纤维 620 相同或不同,例如常规添加纤维。纤维 640 在层 630 内随机取向,然而在本发明也希望并包括其它取向。层 610 和 630 中每层优选包括粘结材料或其它基质材料以在其中引入纤维。

应理解的尽管如图 15-18 所示的所有实施方案使用包括排列纳米结构的纤维,本发明包括含有排列纳米结构的其它结构,例如片状结构和几乎任何几何形状的结构。

本发明也涉及形成在此描述的复合材料的方法。优选实施方案方法的显著特征是在高温下当基质材料例如玻璃或金属处于可流动或熔融状态、纳米结构间的范德华力非常弱时,进行纳米结构在基质材料中的最终分散和排列。如果基质包括一种或多种金属,流动状态的基质也消除了金属中的任何颗粒结构的存在。这种方法利用了这样的事实:当在料浆或流动基质中引入高纵横比纳米管,混合物以层流方式流动时,纳米管沿流动方向排列。高粘稠、粘性和塑性流动中的剪切力大,容易克服范德华力。因此,纳米管避免了团聚,从而避免产生缺陷。当材料处于可流动或熔融状态,这些处理步骤组合令人意想不到地导致强度非常高的纳米复合(合金)基质,其具有良好地分散和排列的纳米管,所述纳米管包埋在基质或颗粒结构内而不是处于表面上。

更具体的,在此描述的优选实施方案方法的显著特征是选择工艺参数,使得结合的纳米结构和基质材料进行层流。该方法使得至少部分和通常大多数或所有纳米结构在基质材料中分散并采用平行取向。优选的,平行取向的纳米结

构基本上与流动方向平行。

当流体在平行或通常平行层流动并且层间很少或没有破坏时,进行层流或有时称为流线型流动。在流体力学中,层流是高动量扩散、低动量对流并且压力和速度与时间无关流动方式为特征的。通常,层流与湍流相反。如本领域技术人员所理解的,层流通常由已知为雷诺数的无量纲参数表示。具体的,当雷诺数小于约 2300 时,通常认为流动体系进行层流。通常,雷诺数(Re)是动压($p*u^2$)和剪切应力($\mu*u/L$)的比例:

$$Re = \frac{(p*u^2)}{\mu*u/L}$$

其中 Re 是雷诺数(无量纲), p 是流体密度, u 是平均流速, μ 是绝对流体动力粘度, 和 L 是特征长度。

通常,如果雷诺数大于约 4000,认为流动体系是湍流。在约 2300-约 4000 范围,认为流动是瞬变流动。

根据本发明,可流动基质材料和其中引入的纳米结构以层流方式流动足够时间,使得至少大多数纳米结构在基质材料中平行取向。时间根据流动特性、体系参数以及基质材料和纳米结构的性质而进行变化。尽管不希望限制为任何特殊时间范围,这种时间可为秒或更少数量级,在其它应用中,可为几分钟。

在发明优选的方法中,基质材料转变为可流动状态。优选的,这可通过加热获得。对于玻璃或熔融石英材料,加热材料的最低温度通常相应于玻璃或二氧化硅材料的熔融或液线温度。对于多数玻璃和/或二氧化硅,温度约 1000°C~约 1600°C、更优选约 1000°C~约 1200°C。当金属作为基质材料时,最低温度通常相应于金属的熔融温度。对于多数金属,温度约 600°C~约 2000°C、更优选约 800°C~约 1600°C。

在纳米结构已经在热基质材料中适当分散和排列后,优选在体系形成层流导致至少大多数纳米结构在基质材料中平行取向后,基质材料能进行固化以保持纳米结构的取向。可以通过冷却基质材料进行固化。优选与水或高热容的其它液体接触。

许多形式的碳,包括碳纳米管,当在大气或富氧环境中暴露于超过 400°C 温度时,会进行裂解。这种结果使得许多研究人员推论出碳纳米管不能在热基

质例如一般在接近 1000℃温度进行处理的玻璃熔体(对于 E 玻璃为 1200℃)中进行包埋。由于这种思想,基本上没有关于在高于 400℃温度进行处理的基质中引入碳纳米管/碳纳米纤维的文献也是不令人惊讶的。

尽管对于此的常规观点,但仍进行了在高温即 1000~1600℃基质例如玻璃中引入或包埋纳米管的研究。令人意想不到的发现,本发明方法能成功在热基质中保护碳纳米管。如在此更为详细解释的,已经证实不仅碳纳米纤维(CNF)能在比较高的处理温度例如一般约 1200℃得以保持,而且由于形成层流它们也容易在玻璃或金属基质内进行分散和排列。此外,已经令人意想不到的证实,在惰性条件混合玻璃粉(glass frit)和纳米管及随后热压混合物不会对纳米管引起任何可测量的破坏。因此,复合材料的组分例如纳米材料和基质材料能在加热操作前或过程中进行混合。此外,已经证实纳米管能在接近 1600℃温度热压中保持超过一小时。1600℃温度是研究中使用的最高温度,而不是纳米管工作温度上限。上限有待确定。

在随后使用玻璃纤维拉制设备进行的另外研究中证实这些结果。在此更为详细描述样品直接滴落到 1200℃温度玻璃熔体中。结果表明碳纳米纤维能在热玻璃纤维拉制过程得以保持,这通过电子显微镜图像和由长波紫外线灯诱发的荧光得以证实。

图 14 是优选实施方案玻璃纤维拉制系统 100 的示意图。系统 100 包括复合材料源 110,优选以可流动或充分加热状态。可流动的材料流过流动管道 120 传送到套管或模具 130。如在此解释的,流动是层流,使得纳米结构在基质材料中进行分散和排列。套管优选包括流动材料可由其中通过从而形成材料即材料“拉制”成相对薄纤维或束的多个模具或通道的集合。然后,优选通过使用通常在低于材料的温度下喷水的喷嘴 150 来冷却获得的纤维集合 140 以固化材料。进行传热来冷却并从而固化基质材料。然后将纤维集合传送到施胶装置 160,用防粘剂和/或专门涂层涂覆纤维以使纤维能更好地与基质材料粘结。可选地使用施胶装置和进行这种操作。使用玻璃纤维拉丝集束器 170 来捆或形成纤维 180 束。然后在绕线器 200 使纤维 180 绕线轴或其它容器缠绕前,纤维 180 的集合传送到横向移动单元 190,横向移动单元 190 使纤维 180 在箭头 AA 方向进行往复横向运动。

在某些应用中，可优选在惰性气氛中进行优选实施方案方法或部分方法。在此使用的术语“惰性气氛”指的是非反应性气体环境，具体的指基本上不含氧的气氛。惰性气氛的实例包括惰性气体例如氩、氦、氙和氖；和/或元素惰性气体例如氮和氟。惰性气氛的其它例子包括通常包含非反应性气体例如二氧化碳和/或氮的气氛。优选的，惰性气氛包括氮、氩和二氧化碳中一种或多种。然而，应理解的是，在许多应用中，无需使用惰性气氛，因为纳米结构一旦引入基质材料中，通过基质材料纳米结构基本上与大气隔绝。

当使用碳纳米管或碳纳米纤维时，在此描述的本发明和各种的优选实施方案的优点特别有用。这些纳米结构材料通常粘附或“团聚”在一起，在许多情况下，相互缠结或缠绕。碳纳米结构粘附在一起的趋势源于邻近结构间的范德华力。一般的，仅仅是团聚和/或缠绕的碳纳米结构与基质材料的结合不会引起纳米结构从它们团聚和/或缠绕形式脱离。然而，根据本发明，在纳米结构和基质材料结合后，集合的流动导致纳米结构的分散和互相间的分离。如先前在此解释的，在流动过程中纳米结构承受的剪切力容易克服相对弱的保持纳米结构在一起或缠绕的范德华力。

认为优选实施方案方法的成就缘于用于当基质处于流动状态时在复合材料基质中分散和取向纳米管和/或纳米纤维的某些操作。此外，原料制备使用的方法和特殊处理条件是在高温下纳米管耐久性和在基质中分散纳米管和/或纳米纤维的另外关键的方面。

下面是形成在此描述复合材料的优选实施方案方法的上述关键方面的简要描述。应理解的是，尽管以下描述主要关于纳米管和/或纳米纤维，本发明包括任何纵横比大于 1.0 的纳米结构。本发明不局限于使用碳纳米材料。此外，任何能形成适当尺寸和形状的纳米结构的材料均是适合的。

纳米管和纳米纤维的排列和分散

通过(i)层流和(ii)在流量剖面上具有速度差以在纳米管和/或纳米纤维不同位置上具有速度差、从而在沿纳米管和/或纳米纤维长度上形成转动力矩以获得高纵横比纳米管和纳米纤维在流动中的排列。纳米管或纳米纤维上的转动力矩使得它们旋转成力矩为零的结构。因此，如图 1-3 所示，纤维变成在流动方向上排列。具体的，图 1 表明具有由层流方式的基质材料流动给予纳米管或纳

米纤维的剪切力和主动力的应用导致的转动力矩 M 的力图。图 2 是当这种流动是层流时流动材料的速度分布图。一般的，这种流动的速度分布呈抛物线形状。即，相应于流动横断面上不同位置速度的速度矢量，通常沿抛物线形状曲线。如所理解的，一般的，流动通道或剖面内部或中间区域的流动具有比沿通道或剖面边缘或端区域大的速度。图 3 表明一旦纳米管或纳米纤维在流动中排列，纳米管或纳米纤维获得零转动力矩。鉴于这种现象，优选实施方案材料和方法使用纵横比大于 1.0 的纳米结构，从而促使它们在流动方向上进行排列。

图 4 是显示(i)减少夹杂物或多孔性孔隙和(ii)进行分散和在层流基质材料中分散的碳纳米纤维进行排列的过程示意图。在流动体系的早期阶段，例如在图 4 下面区域所示，碳纳米纤维随机取向。当流动体系继续时，如图所示，碳纳米纤维开始部分排列。在相对短时间后，碳纳米纤维变得完全排列。类似的，任何夹杂物或多孔性孔隙的相对尺寸也趋于变小，如图 4 所示。这是本发明另一意想不到的优点。尽管不希望束缚于任何特殊理论，相信引起和保持层流，特别是与湍流比较时，促进消除或至少减少体系中夹杂物和空隙的数量和严重程度。

值得注意的是，诱导被结合的基质材料和在其中分散的纳米结构的层流，使得纳米结构在基质材料内进行分散和排列。然而，在某些应用中，可希望进行二次操作以进一步促进纳米结构排列。在粘性和塑性流动情况下，如在玻璃纤维形成、拉丝操作和轧制操作例如金属片轧制过程中，由于流动材料速度分布的差异，在流动面间具有显著微观剪切力和滑动。对于玻璃复合材料纤维，这已经由在此描述的试验结果得以证实。通常，使用直径 0.125 英寸的漏嘴滴落熔融的包括分散在其中的纳米管和纳米纤维的可流动玻璃基质材料的料浆 ()，在小于一英寸的距离上，其快速拉伸或拉制成直径 7-10 μm 。这在流体中产生非常大的速度差和显著的剪切力，使得纳米管/纳米纤维在玻璃纤维中容易进一步进行分散和排列。

改善分散的第二操作

一旦拉制纤维，可在纤维内存在多孔性孔隙、夹杂物或团聚物。然而，这些不会大于纤维直径，否则会引起纤维断裂或切断。因此，当纤维直径 7-10 μm 情况下，最大夹杂物和/或团聚物必须小于相应纤维直径。然而夹杂物的长度

没有限制,理论上可非常长。根据本发明,可以通过下面的处理减少这种问题:将纤维切成适合长度的离散单元,再进行混合,加热获得的集合以形成可流动的材料,再次将材料拉制成纤维或将混合物浇注成条或铸块,以便随后处理为最终产品。切短纤维的适合长度优选长度大于引入材料的纳米结构长度。例如,如果形成包括长度为 200-300 微米纳米管的纤维,将纤维切成长度短于该范围是不希望的。否则,纳米管自身会断裂。这种方法特别优选适于玻璃、熔融石英和金属粉末。

某些处理应用或生产操作包括提供仅变形例如通过塑性变形的进料,而不是进行层流。这种应用的实例是金属条的冷轧或拉丝以形成所需的薄片或线。在这种操作的产品中引入和排列纳米结构,纳米结构并不能在金属基质中获得充分分散和排列。为了克服这种困难,加热进料,例如本实施例中的金属到可流动或熔融状态,然后与纳米结构混合或结合。然后获得的混合物优选以层流形式流动,使得纳米结构在金属基质中进行分散和排列。然后冷却获得的复合进料以保持纳米结构的排列取向。然后,获得的复合材料用作变形操作例如冷轧或拉丝的原料。以这种方式,能容易地提供包括有效量的排列纳米结构的拉丝操作产品。类似的,能生产含有有效量的排列纳米结构的冷轧操作产品例如薄金属片或箔。

图 19 示意性说明生产包括如在此描述的排列纳米管的材料的线或片的轧制和拉丝方法。组件 700 包括多个接收原料 720 的辊 710,原料包括多个分散在基质材料 740 中取向并排列的纳米结构 730。当沿箭头 A 方向进料 720 通过相对辊 710 时,材料 720 变形成所需形状或尺寸。

图 20 示意性描述在两平行或基本上平行的板或壁间由于层流导致的纳米结构的取向和排列。组件 800 包括第一板 810 和与第一板间隔并通常相互平行的第二板。包括在基质材料 850 中分散的纳米结构 840 的可流动材料 830 在板或壁 810 和 820 间以层流方式流动(值得注意的是,速度分布为抛物线状)。应理解的是,可以根据技术人员需要或使用要求来调整流动通道的宽度 W 和深度 D 。例如,贯穿其厚度分散有纳米结构并且纳米结构通常与片材平面平行排列从而进一步沿片材轴向排列的相对大尺寸的宽片,能够通过使这种材料流过如图 20 所示的通道来形成,图 20 中 W 与 D 的比例相对较大。

图 21 是示意性描述通过模具挤压材料的组件 900。具体的,在组件 900 中,包括基质材料 960 中的纳米结构 950 和的材料 980 引入容器或接收单元 910 中。接收单元 910 包括可替换的活塞 920 和出口 940。优选的,单元 910 限定出口 940 上游的窄的区域或通道 930。应理解的是,可在出口 940 处使用挤压模具。通过活塞 920 在箭头 B 方向的运动或移动,材料 980 流过通道 930 并从出口 940 挤出。如在此解释的,优选的,选择通道 930 内的流动条件使得在该区域的流动是层流。优选的,获得例如 970 表示的抛物线形速度分布的流动。

原料制备

在使用氮或氩气的惰性条件下,纳米管和/或纳米纤维与干燥玻璃粉进行混合并研磨混合物一定时间,使得纳米管和/或纳米纤维在混合物中分散并通过用惰性气氛进行隔离防止它们氧化。关键是从碳纳米管/纳米纤维的周围环境中除去氧以防止它们在高温下处理时变质。

玻璃纤维拉制过程

值得注意的是,在某些情况或应用中,可优选使用玻璃拉制操作以进一步促进纳米结构在基质材料内进行排列。优选的玻璃拉制设备生产优选直径 7-10 μm 、具有连续长度的玻璃纤维。加热玻璃到其熔融温度。对于 E 玻璃,熔融温度约 1200 $^{\circ}\text{C}$ 。在该方法中,关键最终的应用,原料是不同组成的固体 E 玻璃块(或玻璃粉)。熔融玻璃垂直供料到多个模具中,例如具有 200 个漏嘴的铂套管中,每个直径 1.8mm,如图 5 所示。单根纤维从每个漏嘴拉出,玻璃直径从 1.8mm 的开始点变细到纤维最终平均直径,例如可以是 7-10 μm 。

试验结果

初步结果表明提出的用纳米结构材料例如碳纳米管/碳纳米纤维增强基质材料例如玻璃微纤维的方法确实可行。

进行的研究不受控,因为并不知道玻璃丝中碳纳米纤维的最终和准确浓度。然而,估计了该浓度,并且该研究表明本发明提供的显著优点。20 克含有 40%碳纳米纤维的 E 玻璃/碳纳米纤维试样滴落到含有 40 磅纯 E 玻璃的玻璃拉丝塔熔炉中心。由于试样和纯 E 玻璃间具体重力差异以及由于不进行搅拌,在熔炉中碳纳米纤维与纯玻璃不均匀混合。

获得的包括 E 玻璃(作为基质材料)和碳纳米管和碳纳米纤维(作为在其中分散的高纵横比纳米结构)的熔融物料，以层流方式流动到玻璃纤维套管漏嘴组件中，如先前在图 5 描述和显示的。流动物料进一步进行拉伸或拉制操作，从而形成玻璃复合材料纤维。

拉制的玻璃丝是连续的，它们的直径为 30-40 μm 量级。因为纤维不拉伸和缠绕成较小的直径，玻璃丝直径大于标准直径。估计在最佳方案中，在玻璃丝中的碳纳米纤维浓度相当低，可约 0.25%-约 0.5%量级。已经证实对于肉眼玻璃丝颜色并不变化。然而，如图 6 所示，当暴露于 UV 长波光(354nm)时，含有碳纳米纤维的玻璃丝区域发出金色荧光。该图也证实了由于差的混合过程，碳纳米纤维在单丝间所预料到的不均匀分布。

对碳纳米管材料块体进行的光学试验验证实在可见光谱范围没有荧光(红外波段不检测)。这种性能，即块体时没有荧光和在玻璃丝中分散时具有强的荧光，与以纳米状态分散时具有强的荧光，以块体状态时不具有荧光的块体和纳米硅的性能一致。

用于研究的碳纳米纤维如图 7 显示的是多壁碳纳米纤维。图 7 是多壁碳纳米纤维在 3.0KV、13.2mm $\times$ 20.0K 进行的扫描电镜(SEM)显微照片。使用的多壁碳纳米纤维可从应用科学公司(Cedarville,俄亥俄)子公司 Pyrograf®产品公司获得。表 2 列出在加热处理后碳纳米纤维的名义性质：

表 2

特征或性质	值
平均直径	100-200nm
平均长度	200-300 μm
抗拉强度	约 7-15GPa
抗拉模量	600GPa
密度	2.1g/cm ³
光性能	黑色，块体时无荧光
电阻	55 微欧姆/cm
导热率	1950W/m-K

混合纤维的初步分析表明碳纳米纤维分散良好并沿 E 玻璃丝轴向排列，

如图 8 所示。图 8 是在 3.0KV、13.4mm×9.00K 进行的 SEM 显微照片。

对 20 组玻璃复合纤维的纤维束进行拉力试验，每组含有约 200 玻璃丝。试验表明具有含有碳纳米纤维的纤维抗拉强度显著提高。由图 9 显而易见的，当碳纳米管浓度增加时，复合纤维的断裂荷载增加。在图 9 中显示拉力试验的结果，表明纤维强度提高几乎 60%，并且有时加倍。

混合纤维的断面显著不同于通常 E 玻璃纤维显示的断面。图 10 显示：由于在右边纤维中具有碳纳米纤维，在图像左边显示的脆性断裂面显著变化。图 10 左侧是在 3.0KV、14.7mm×1.00K 进行的 SEM 显微照片；右侧是在 3.0KV、6.8mm×6.00K 进行的 SEM 显微照片。

断裂表面的严格检验显示碳纳米纤维的确分散良好并沿纤维轴向长度排列，如图 11 所示。图 11 左侧是在 3.0KV、13.4mm×8.00K 进行的 SEM 显微照片；右侧是在 3.0KV、13.4mm×18.0K 进行的 SEM 显微照片。

其他实施方案

值得注意的是，在一个发明人报道的使用氮化硼纳米管的复合材料的在前工作中，已经证实通过在玻璃基质中引入 4%氮化硼纳米管能获得玻璃燃料电池密封材料强度的显著改善。结果表明通过添加纳米管，强度几乎加倍，基质断裂韧性改善 40%，如图 12 和 13 所示。在那些研究中的氮化硼纳米管长度是 200-300 μm 量级。具体的，图 12 是用于那些研究的市售可获得的玻璃 G18 和用氮化硼纳米管(BN NT)增强的 G18 玻璃的断裂韧性图。断裂韧性表示为 $K_{Ic}[\text{MPa m}^{0.5}]$ 。图 13 是详细说明那些材料 Weibull 强度分布的图。Weibull 强度分布是 $\ln\ln[1/(1-F)]$ 。M 是 Weibull 模量和 ζ_0 是特征长度。这些结果表明根据本发明使用氮化硼纳米结构在复合玻璃、陶瓷和/或金属材料中可获得的显著的物理性能。

在此参考的所有参考专利、专利申请和文件在此进行完全引用。

已经参考优选的实施方案描述了本发明。明显的，通过阅读和理解在前详细说明能进行改变和变化。典型的实施方案包括所有这种改变和变化，均在附加的权利要求或其等同的范围内。

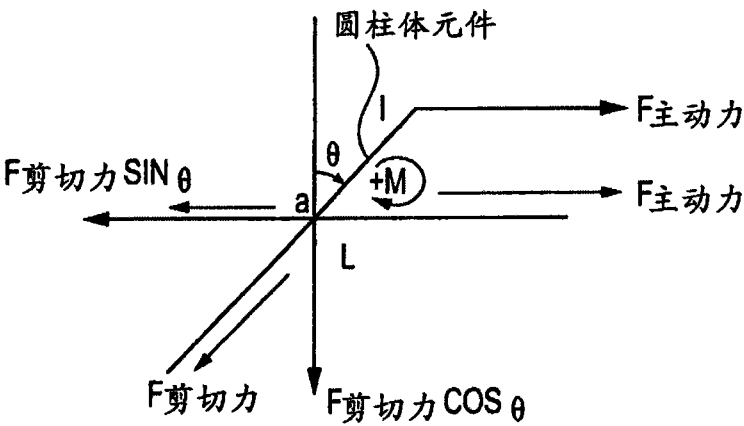


图 1

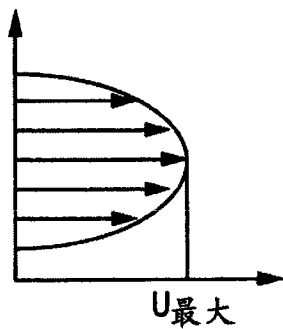


图 2

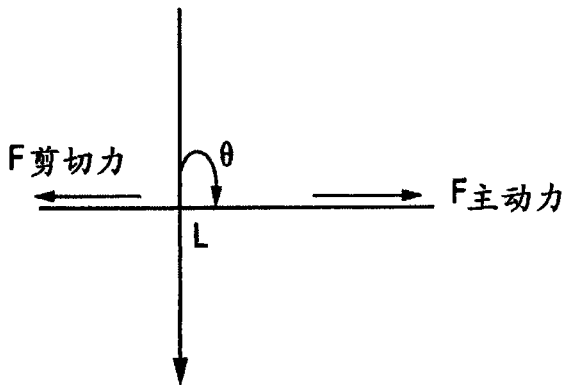


图 3

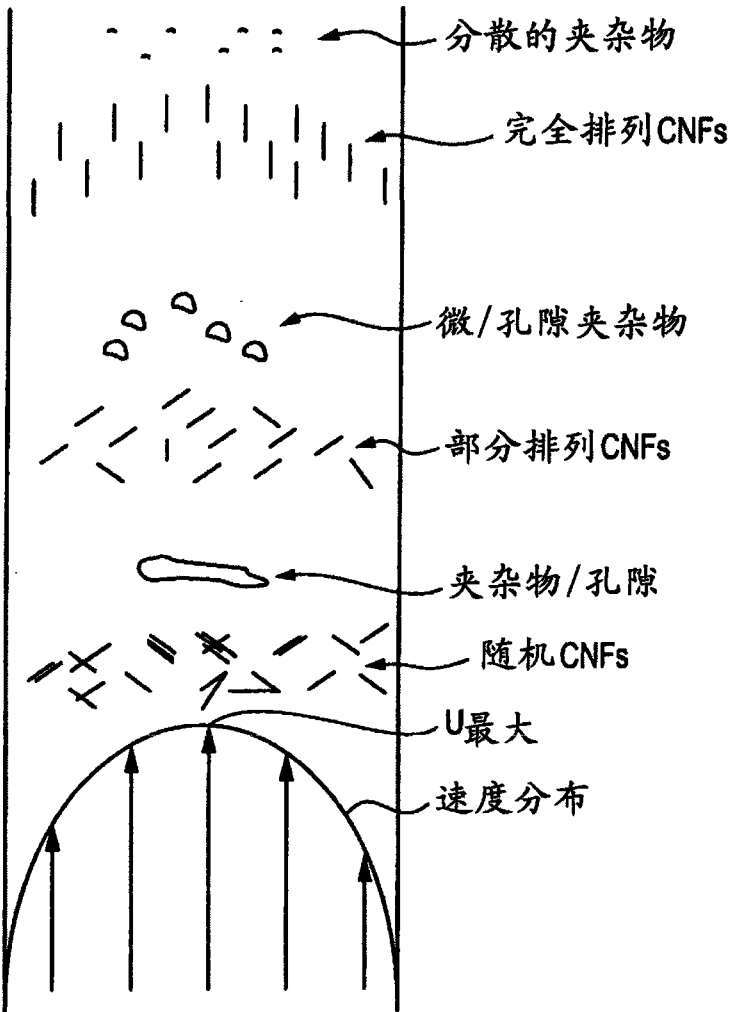


图 4

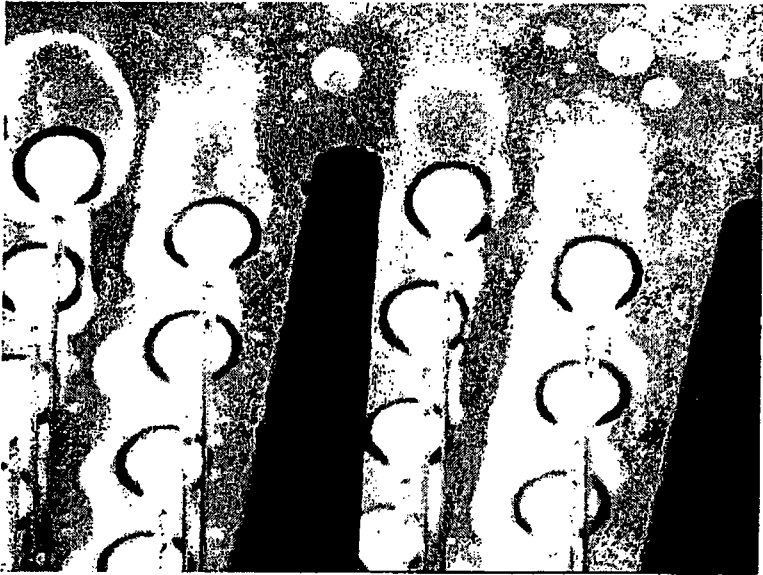


图 5

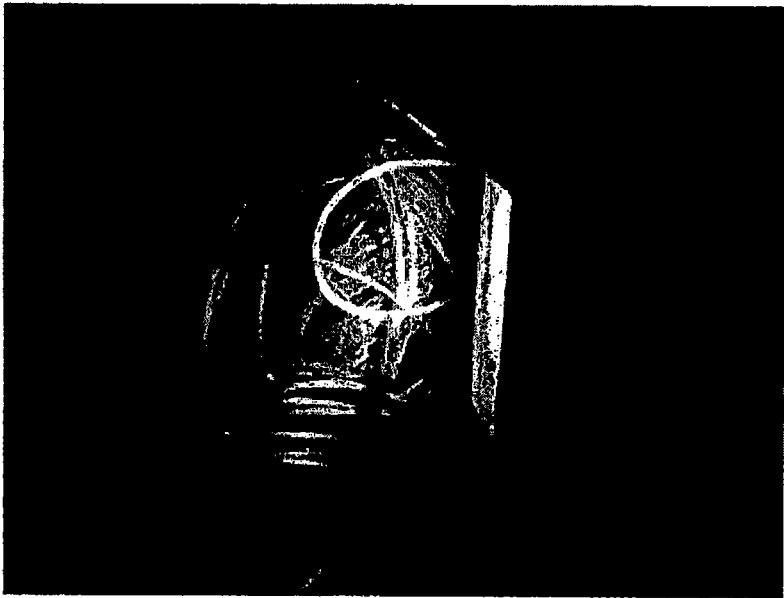


图 6



图 7

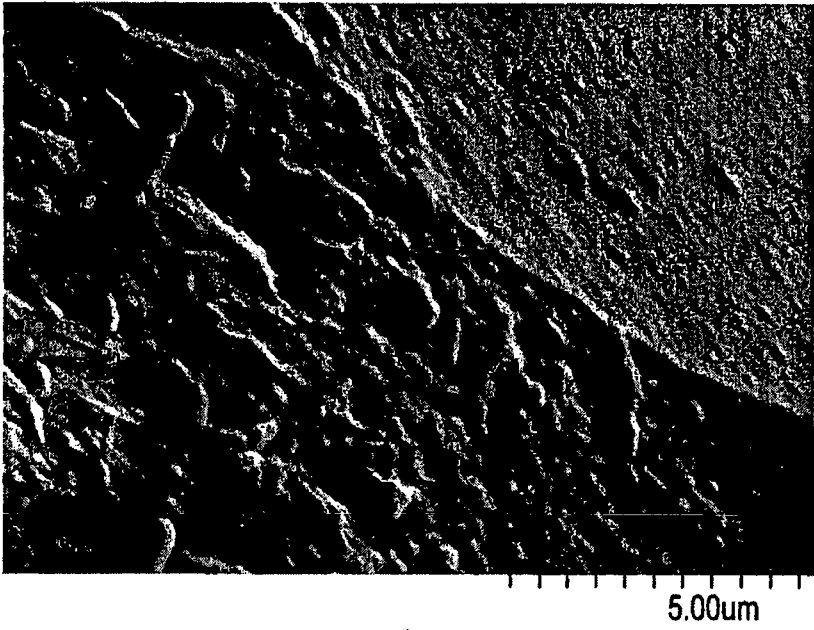


图 8

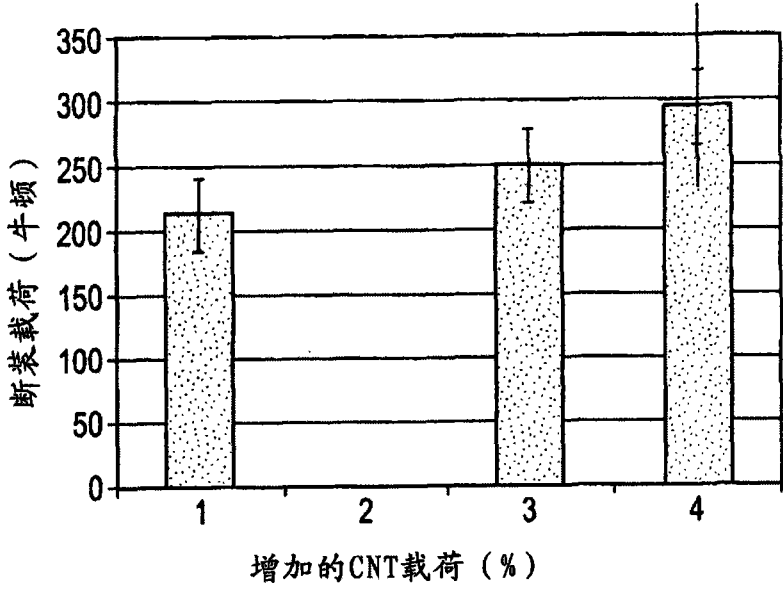


图 9

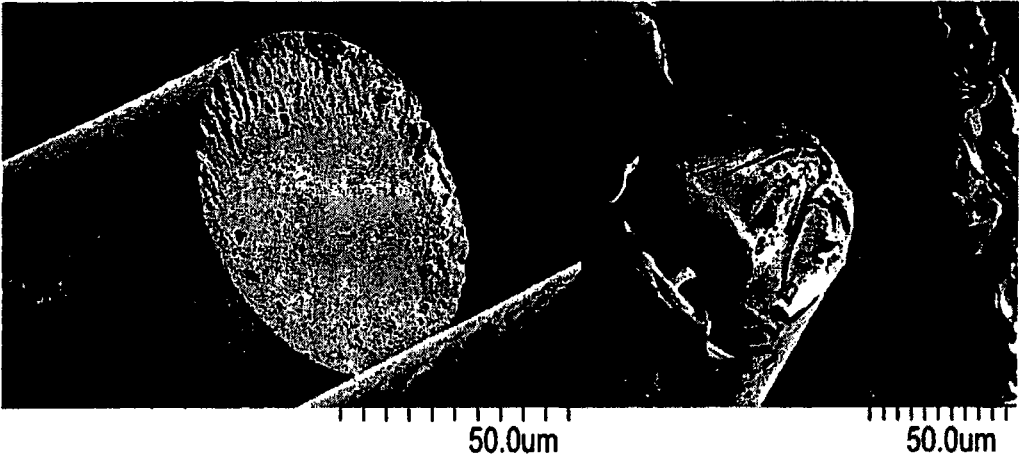


图 10

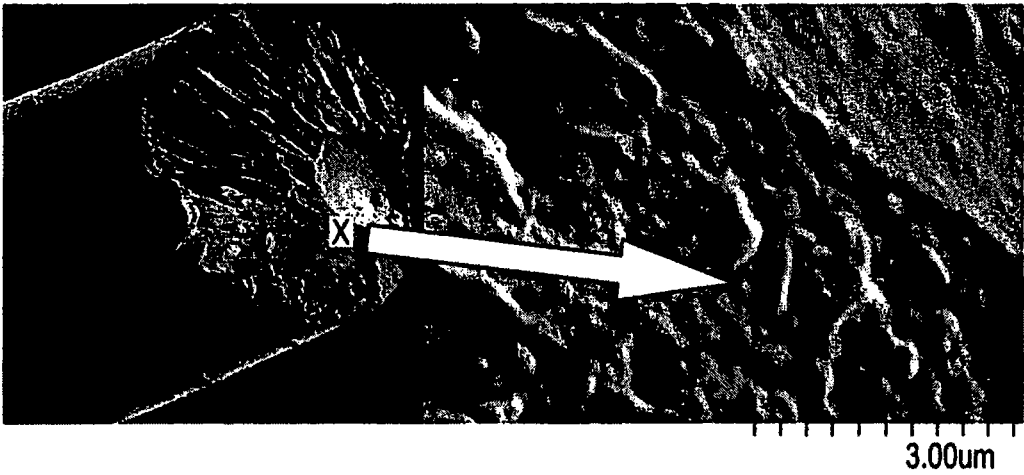


图 11

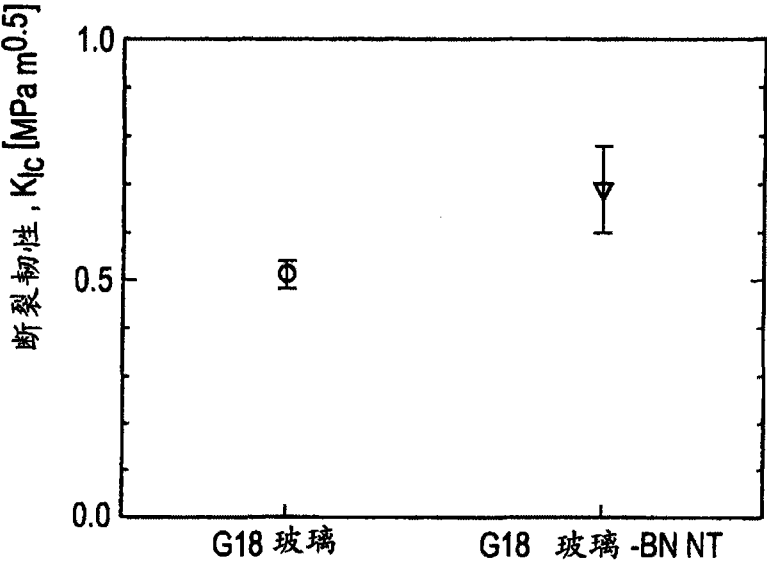


图 12
现有技术

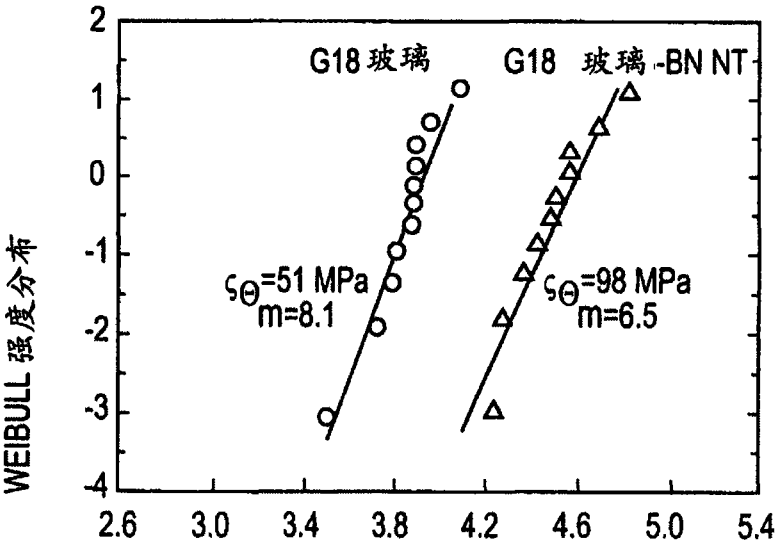


图 13
现有技术

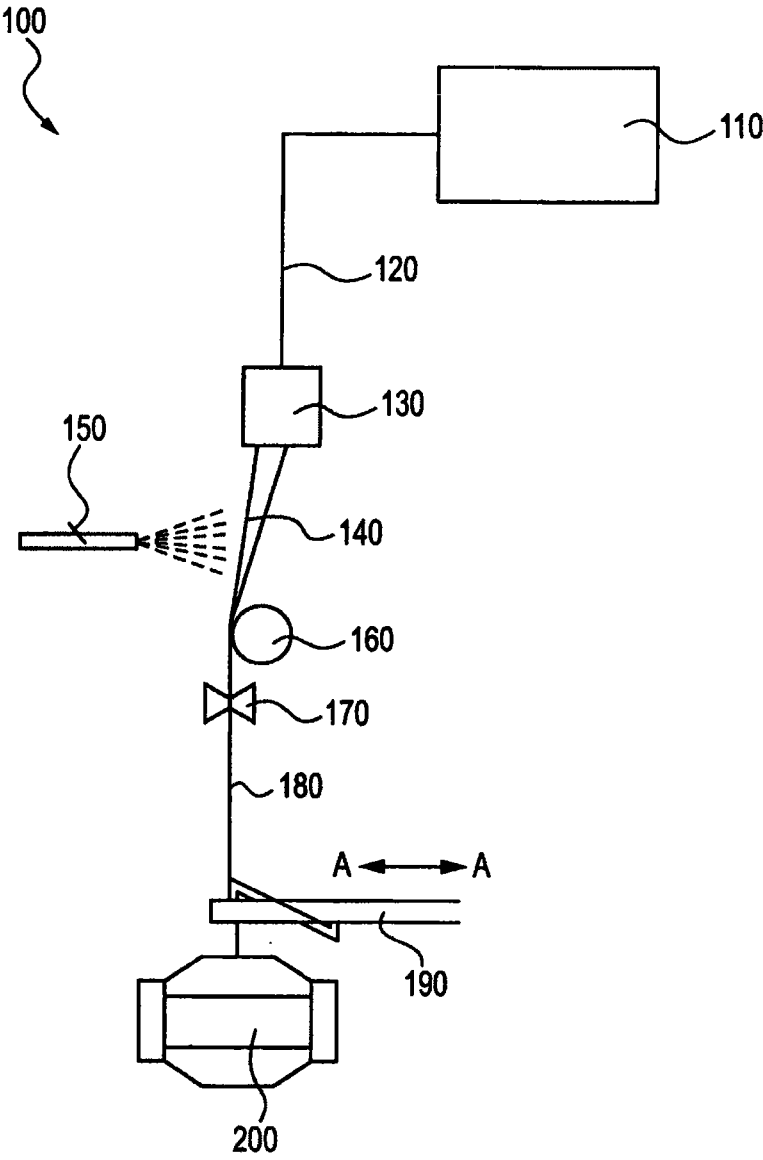


图 14

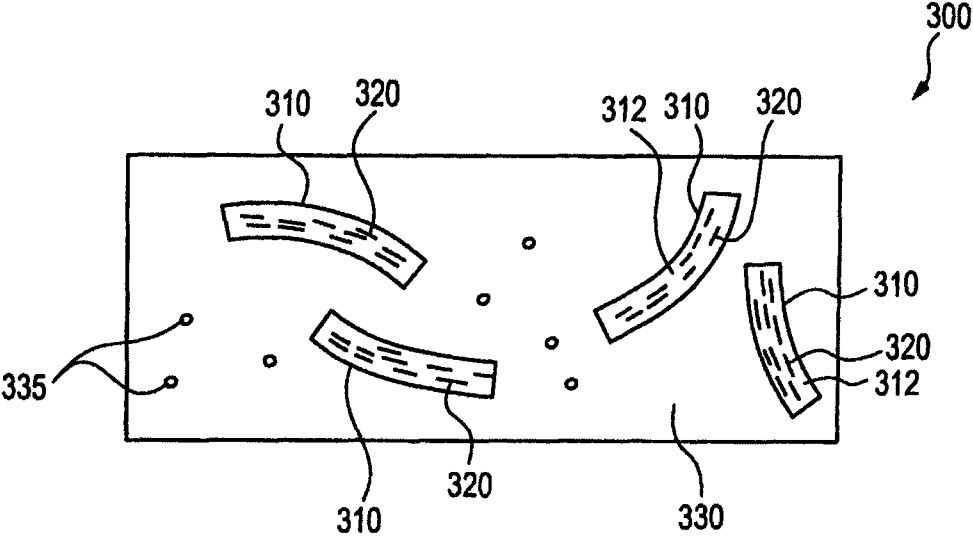


图 15

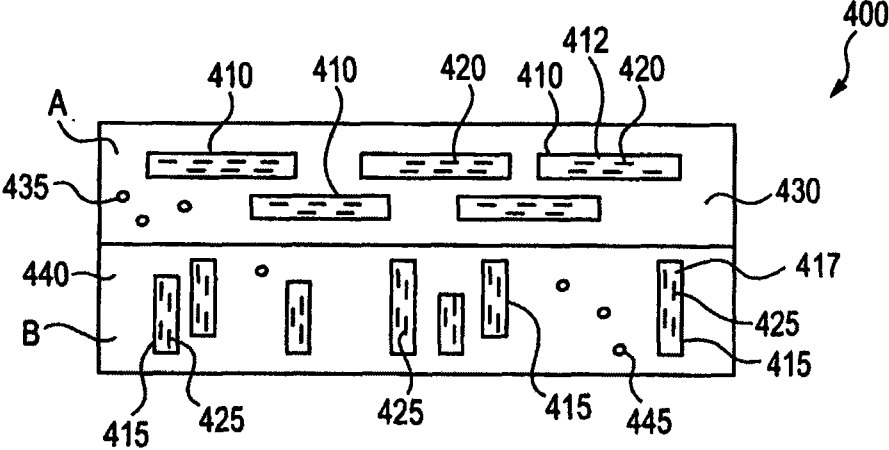


图 16

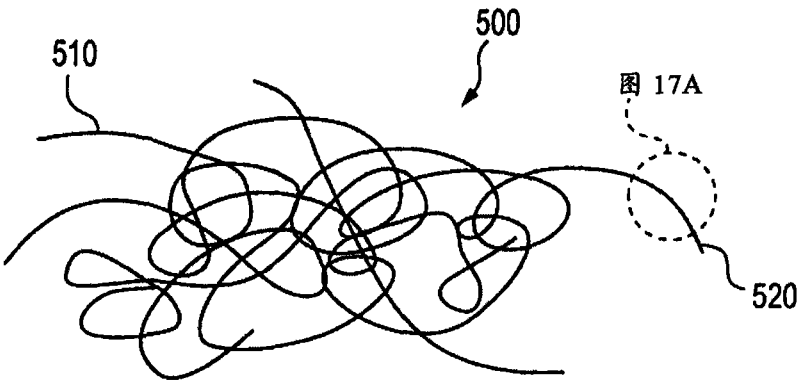


图 17

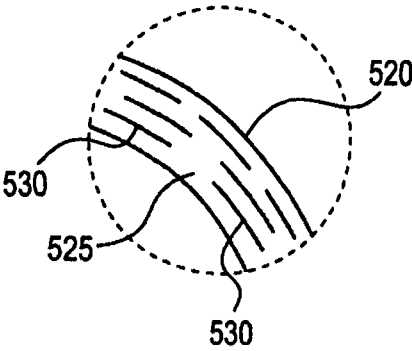


图 17A

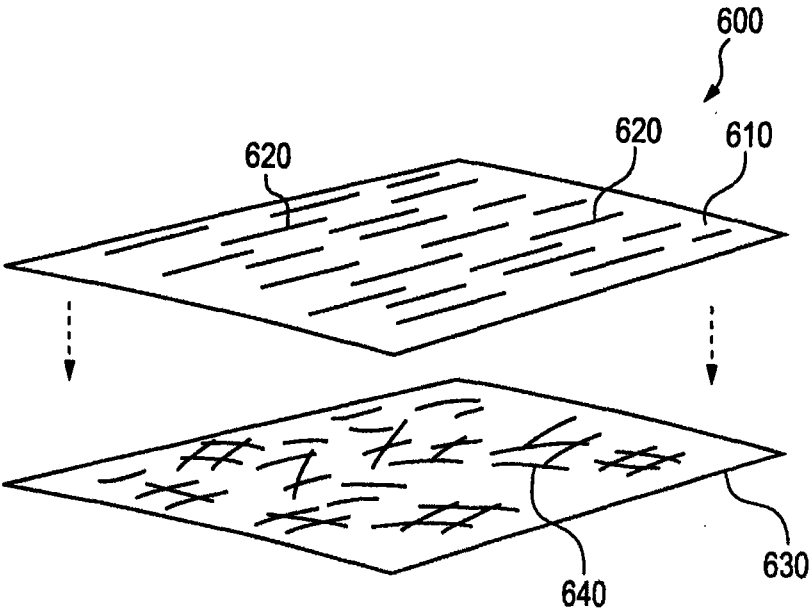


图 18

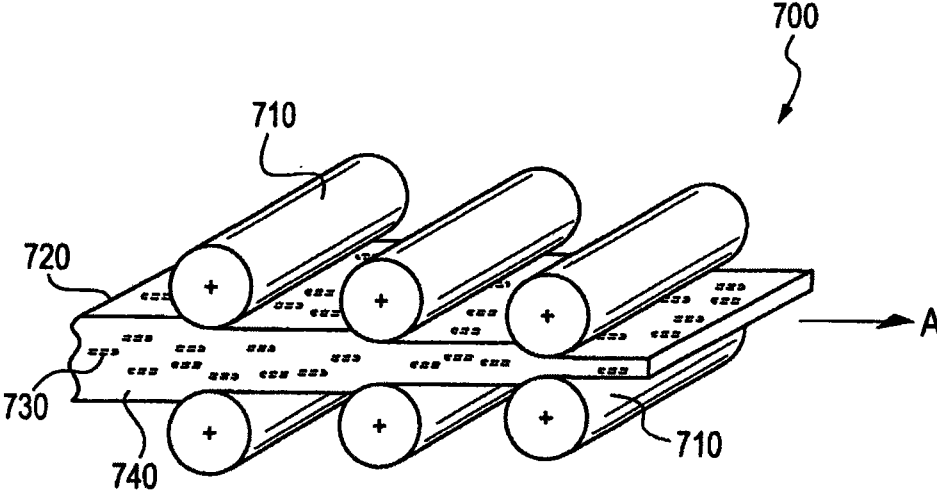


图 19

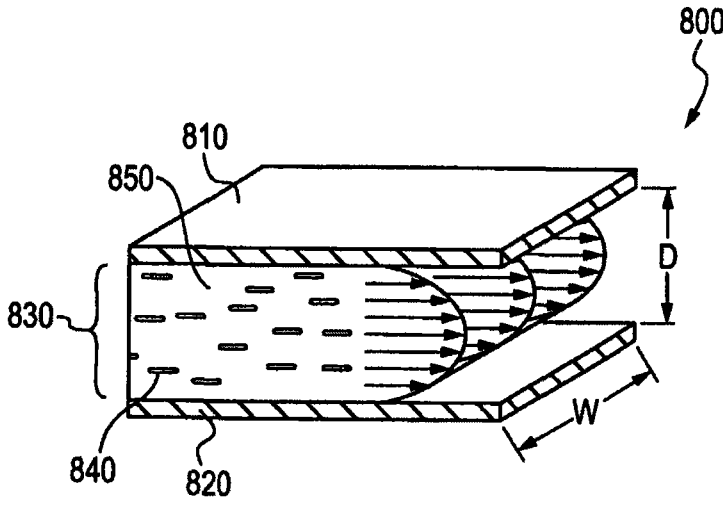


图 20

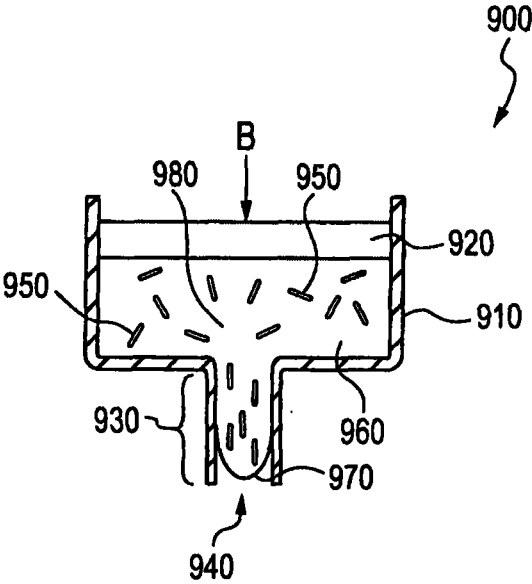


图 21