

多壁碳纳米管-氧化铝复合材料的制备 及其力学、电学性能研究

范锦鹏 赵大庆* 徐则宁 吴敏生

(清华大学机械工程系, 清华大学先进成形制造重点实验室, 北京 100084)

摘要 研究了热压制备的多壁碳纳米管-氧化铝复合材料的力学、电学性能及与显微结构的关系. 通过添加 4%(质量分数)的MWNTs(多壁碳纳米管), 所得材料的断裂韧性 K_{IC} 达到 $5.55 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 是相同条件下所得纯氧化铝断裂韧性的 1.8 倍. 通过SEM观察发现, 其增韧机制主要是碳纳米管对氧化铝晶界的钉扎机制, 碳纳米管的拔出机制也有一定的作用. 添加 2%(质量分数)MWNTs, 并采用不同的分散混合方式, 在相同烧结成型条件下所得复合材料的 K_{IC} 为 $3.97 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 和纯氧化铝相比有所提高; 而其电阻率达到 $8.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$, 和纯氧化铝相比, 降低了 14 个数量级. 研究发现, 碳纳米管在复合材料中的增韧和提高导电性能方面的差异和复合材料的显微结构有很大的关系, 而显微结构的差异又和制备工艺之间有直接的联系.

关键词 多壁碳纳米管 氧化铝 复合材料 断裂韧性 电学性能

碳纳米管(CNTs)自发现以来^[1], 一直是纳米材料研究领域的热点之一. 理论计算和实验研究^[2~9]表明, 碳纳米管具有非常优异的力学性能和电学性能. Krishnan等人^[2]报道单壁碳纳米管(SWNTs)的平均弹性模量为 1.25 TPa. Yu等人^[3]实验测得多壁碳纳米管(MWNTs)的平均弹性模量在 270~950 GPa之间, 断裂强度在 11~63 GPa之间. 碳纳米管的电学性能和其管径及管壁的螺旋角都有很大的关系, Issi等人^[8]采用两点法测得室温下碳纳米管的轴向电阻率达到 $10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$. 碳纳米管优异的力学和电学性能使其在复合材料领域具有广阔的应用前景.

对于碳纳米管在复合材料中的应用, 大部分研究者将注意力集中在碳纳米管增强高分子基体材料上^[10~12], 增韧补强陶瓷基体的工作还处于起步和摸索阶

2004-12-23 收稿, 2005-06-23 收修改稿

* 联系人, E-mail: Zhaodq@tsinghua.edu.cn

段.到目前为止,多壁碳纳米管增韧陶瓷的研究效果都不太令人满意. Peigney等人^[13~17]用原位方法制备出CNTs-Fe-Al₂O₃, CNTs-Fe/Co-MgAl₂O₄和CNTs-Co-Mg纳米复合粉体,然后真空热压烧结成型.但在复合材料中,碳纳米管不仅没有起到增韧补强的作用,反而使其抗弯强度和断裂韧性都有所下降. Siegel等人^[18]通过多壁碳纳米管增韧氧化铝陶瓷,断裂韧性和纯氧化铝相比提高了24%,是目前关于多壁碳纳米管增韧陶瓷报道中最好的实验结果.

Zhan等人^[19]采用单壁碳纳米管和纳米Al₂O₃为原料,通过等离子烧结工艺得到致密的纳米晶Al₂O₃复合陶瓷材料,并用压痕法表征断裂韧性,其值接近纯氧化铝的3倍,同时发现复合材料具有良好的导电性.但是,最近Sheldon等人^[20]指出, Zhan等人采用的压痕法过高地估计了复合材料的断裂韧性,并分析了原因. Wang等人^[21]采用Zhan等人的方法制备了SWNTs/Al₂O₃复合材料,并采用单边切口梁法重新测量了所得复合材料的断裂韧性,发现其值只有3.32 MPa·m^{1/2},略高于纯氧化铝的断裂韧性值(3.22 MPa·m^{1/2}).

对于陶瓷基碳纳米管复合材料的研究,主要存在两大难点.一是碳纳米管在基体中的分散.碳纳米管有较大的长径比,管与管之间互相缠绕交织成较大的团聚体,这种固有的特性决定了其难以分散的特点.二是碳纳米管和陶瓷材料之间的相容性较差,在复合材料中两者之间的界面结合强度较差. Peigney等人为了分散性问题,在纳米氧化铝粉体中原位制备碳纳米管然后加以烧结.所得复合材料中碳纳米管具有较好的单分散性,但是碳纳米管和基体之间存在明显的空隙,这样碳纳米管不能有效地承载载荷,不能起到增韧补强的作用.

不同于Zhan等人,本文选择在水性体系中分散混合碳纳米管,采用常压氩气气氛保护热压烧结工艺,成功制备出多壁碳纳米管-氧化铝复合材料.采用单边切口梁法直接测量所得样品的断裂韧性,其值达到5.55 MPa·m^{1/2},和氧化铝相比提高了80%,而强度几乎没变;改变相关工艺参数后,所制备出的复合材料具有良好的导电性,其电阻率达到 $8.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot m$.

1 实验

1.1 复合材料制备

实验用材料为:多壁碳纳米管(简记为MWNTs),平均粒度为200 nm的氧化铝粉,十二烷基硫酸钠简记SDS,阿拉伯胶简记为AG.

(i) 将80 g Al₂O₃粉末在1500℃下氩气气氛保护下热压1 h,压力为20 MPa,制得纯氧化铝陶瓷样(标记为0#).

(ii) 将3.20 g MWNTs和80 g Al₂O₃在去离子水中混合,超声波分散30 min,滤出部分水使得混合物成浆状,然后球磨5 h,浆料烘干.采用和0#相同的烧结工艺,制得碳纳米管-氧化铝复合陶瓷样(标记为1#).

(iii) 将 3.20 g MWNTs置于含 1%(质量分数)SDS的溶液中, 超声波分散 30 min; 将 80 g Al_2O_3 在去离子水中超声波分散 30 min; 然后将两种悬浮液混合并继续超声 30 min后, 滤出部分水成浆状, 球磨 5 h并烘干. 采用相同的烧结工艺制得碳纳米管-氧化铝复合陶瓷样(标记为 2#).

(iv) 不同于(iii), 将 1.60 g MWNTs分散于 1%(质量分数)SDS的溶液中, 而将 80 g Al_2O_3 分散于 1%(质量分数)AG的溶液中. 混粉及烧结工艺同(iii), 所制得的碳纳米管-氧化铝复合陶瓷样标记为 3#.

1.2 性能测试及表征

采用三点弯曲法测试抗弯强度, 试样条截面为 4×3 , 跨距 30, 测试 4 条计算平均抗弯强度. 采用单边切口梁法测试断裂韧性, 试样条截面为 4×6 , 跨距为 24, 切口深度 2.0~2.5, 测试 4 条计算平均断裂韧性.

采用 Archimedes 法测试所得样品的密度, 并用实测密度除以理论密度计算出复合材料的相对密度. 理论密度的计算公式是

$$TD = \frac{1}{\frac{w_A}{D_A} + \frac{w_C}{D_C}}, \quad (1)$$

其中, TD 为理论密度, w_A 为氧化铝质量分数, w_C 为碳纳米管质量分数, D_A 为氧化铝密度, D_C 为碳纳米管密度.

采用电桥法(INSTEK 公司生产的 LCR-819)测试样品的电阻, 游标卡尺测量试样条尺寸, 根据测量的电阻及试样条尺寸计算电阻率.

采用 JSM-6301F 型扫描电子显微镜观察样品的断面形貌.

2 结果与讨论

样品的密度、抗弯强度和断裂韧性等数据如表 1 所示. 和 0#样品相比, 1#样品的断裂韧性提高了 5.8%, 而其抗弯强度下降了 31.5%; 2#样品断裂韧性是 0#样品的 1.8 倍, 而强度仅仅下降了 3.7%. 由此可见, 对于 2#样品, 碳纳米管的增韧补强效果是非常明显的.

表 1 所得样品的密度、抗弯强度和断裂韧性

样品	密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	理论密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	相对密度 /%	平均抗弯强度 /MPa	平均断裂韧性 /MPa $\cdot \text{m}^{1/2}$
0#	3.88	3.97	97.7	326.67	3.08
1#	3.36	3.68	91.3	223.65	3.26
2#	3.51	3.68	95.4	314.45	5.55
3#	3.67	3.82	96.3	322.65	3.97

而对于 3#样品, 其断裂韧性值达到 $3.97 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 强度达到 322.65 MPa , 和纯氧化铝相比, 都有所增加. 更为重要的是, 3#样品具有良好的导电性, 其电阻率达到 $8.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$ (如表 2 所示), 和纯氧化铝电阻率($\sim 10^{12} \Omega \cdot \text{m}$)相比, 约降低了 14 个数量级.

表 2 3#样品电阻率测试

测试条	电阻/ Ω	截面/ mm^2	长度/ mm	电阻率/ $\Omega \cdot \text{m}$
3-1	20.42	11.5	28.5	8.2×10^{-3}
3-2	16.25	11.6	22.6	8.3×10^{-3}
3-3	16.14	12.3	23.0	8.6×10^{-3}
平均电阻率				8.4×10^{-3}

所得材料的 SEM 图见图 1~4. Zhan 等人认为采用热压烧结工艺可能会在较大程度上破坏碳纳米管, 所以他们选择了等离子快速烧结的工艺. 但是从本文的研究结果(图 2~4)来看, 碳纳米管在氧化铝粉体中经过 1500°C , 40 min 热压后, 没有明显观察到烧损的痕迹, 这说明碳纳米管的 C—C 键还是很强的, 在惰性气氛的保护下具有较好的化学稳定性.

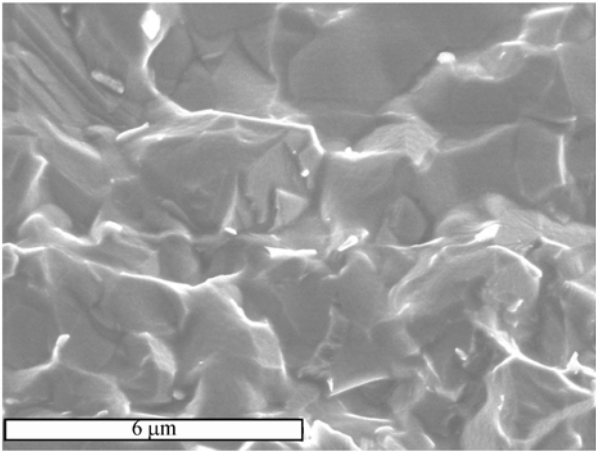


图 1 0#样品断面形貌图

2.1 碳纳米管增韧补强机理

碳纳米管在基体中的分散是一个很关键的问题. 对于 1#样品, 粉体在混合时, 由于没有添加任何分散剂, 使得碳纳米管的团聚现象非常严重, 团聚体的尺寸一般在 $6 \mu\text{m}$ 左右(如图 2 所示), 局部区域甚至达到了十几个微米. 当复合材料承受载荷并达到一定程度时, 团聚颗粒被破坏而分成两部分, 一部分小团聚颗粒(如

图 2(a)箭头所示)从大团聚体中拔出, 剩余部分残留在基体中(如图 2(b)A 区). 团聚体被破坏拔出时, 需要克服碳纳米管之间的作用力而消耗一部分断裂能, 但是这种作用力不大, 因此这种机制只能使复合材料韧性略有增加. 这种疏松的团聚体承载能力很有限, 在基体中实际上相当于一个尺寸在几个微米左右的缺陷. 另外, 这种疏松的团聚体使得复合材料的相对密度较低, 只有 91.3%; 而相同条件得到的纯氧化铝样的相对密度达到 97.1%, 在 0#样断面图中没有发现明显的孔洞(图 1). 强度是一个对缺陷非常敏感的量, 因此团聚体的存在使得复合材料的强度明显低于相同条件所得氧化铝的强度.

选择合适的分散剂对解决分散问题非常重要. 研究发现, SDS 能够有效地分散碳纳米管. 将碳纳米管置于 SDS 液中超声分散, 然后加以球磨. 经过这种处理

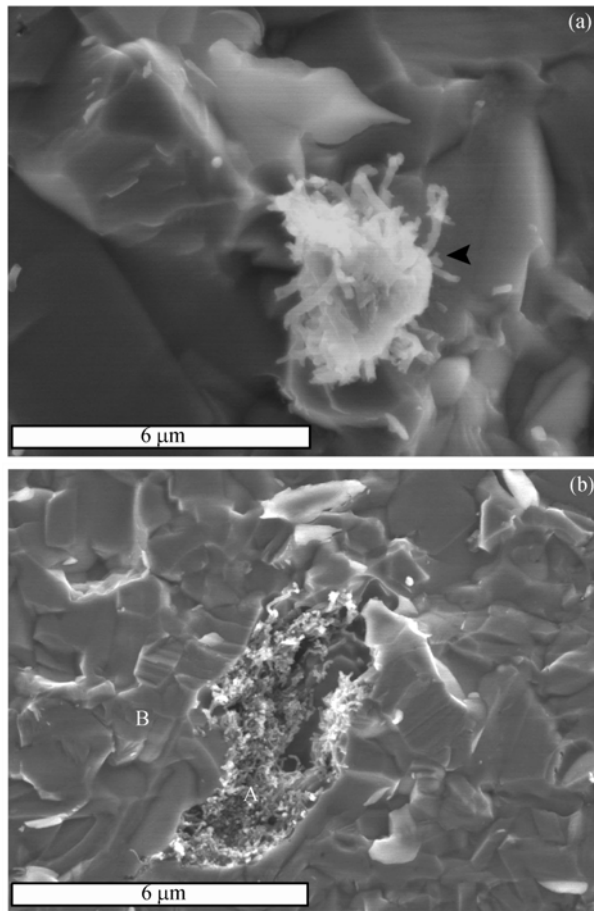


图 2 1#样品断面形貌图

(a) 从大团聚体中拔出的小团聚颗粒(箭头所示); (b) 碳纳米管在复合材料中的团聚, A 示小团聚颗粒拔出残留在基体中的孔洞, B 示氧化铝基体

后, 在基体中碳纳米管团聚体的尺寸大大降低. 1#样中碳纳米管团聚体的尺寸在 6 μm 左右; 而在 2#样中(图 3(b)), 团聚体已经变为尺寸较小的束状结构.

虽然水的表面张力较大, 不利于分散, 但是为了改善碳纳米管和氧化铝之间的润湿性, 提高碳纳米管和基体之间的界面结合强度, 本文选择了水性分散体系, 并借鉴了胶体化学的方法. 采用这种方法使得复合材料获得界面结合良好的显微结构(2.3 节分析了这种方法提高碳纳米管和氧化铝之间润湿性的机理). 2#样品的显微结构如图 3 所示. 图 3(a)A 区是碳纳米管-氧化铝的混合体, 碳纳米管之间的孔隙已经被氧化铝填充, 这种结构和图 2(b)A 区相比有很大的差异, 图 2(b)A 区是典型的碳纳米管原始团聚状态, 管与管互相交织形成一种多孔的网状结构. 将图 3(a)A 区和图 2(b)A 区进行能谱分析(结果如表 3 所示), 图 2(b)A 区 Al 原子百分比只有 4.2%, 而在图 3(a)A 区中达到了 13.23%, 说明在碳纳米管之间的空隙已经被氧化铝填充. 值得注意的是, 图 3(a)中 A 和 B 区之间并没有像图 2(b)那样明显的分界面, A 和 B 通过氧化铝的烧结在局部地方已经融为一体. 另外, 氧化铝填补了碳纳米管之间空隙后, 使得复合材料的相对密度大大提高: 2#和 1#样品相比, 相对密度从 91.3%提高到了 95.4%. 相对密度的提高意味着复合材料中的空隙数量的减少, 这也是强度基本上没有受到影响的原因所在.

表 3 1#和 2#能谱分析对比

元素含量	Al 原子数/%	O 原子数/%	C 原子数/%
1#(图 3(a)A 区)	4.20	6.62	89.18
2#(图 4(c)A 区)	13.23	9.75	77.02

对 2#样断面形貌图分析后发现, 碳纳米管的增韧机理主要表现为碳纳米管在氧化铝晶界的“钉扎”作用. 在 Peigney 和 Zhan 等人所制备的复合材料中, 碳纳米管主要存在氧化铝晶界处并沿着氧化铝晶粒伸展. 而在本文所制备的复合材料中, 碳纳米管束中部分碳纳米管嵌入氧化铝晶粒内部, 将两个氧化铝晶粒桥联在一起(见图 3(b)和 3(c)). 对于纯氧化铝而言, 裂纹通常沿着晶界扩展, 因为晶界强度往往弱于晶粒强度. 但是氧化铝晶界在碳纳米管的“钉扎”后其强度大大提高, 如果裂纹仍然沿着晶界扩展就要消耗更多的能量. 如果“钉扎”的碳纳米管数量足够多, 晶界的强度最终将超过氧化铝晶粒强度, 这样材料断裂方式将由原来的沿晶断裂为主变为穿晶断裂为主, 这种断裂方式将会消耗更多的能量. 另外, 由于有少量的碳纳米管嵌入晶粒内部, 在局部地区可以观察到碳纳米管的拔出效应(见图 3(d)), 由此可以推测碳纳米管的拔出机制对复合材料韧性的提高也有一定的贡献.

2.2 碳纳米管增强复合材料电导机理

对 3#样的断面形貌图(图 4)分析后发现, 3#样品导电的原因在于碳纳米管以

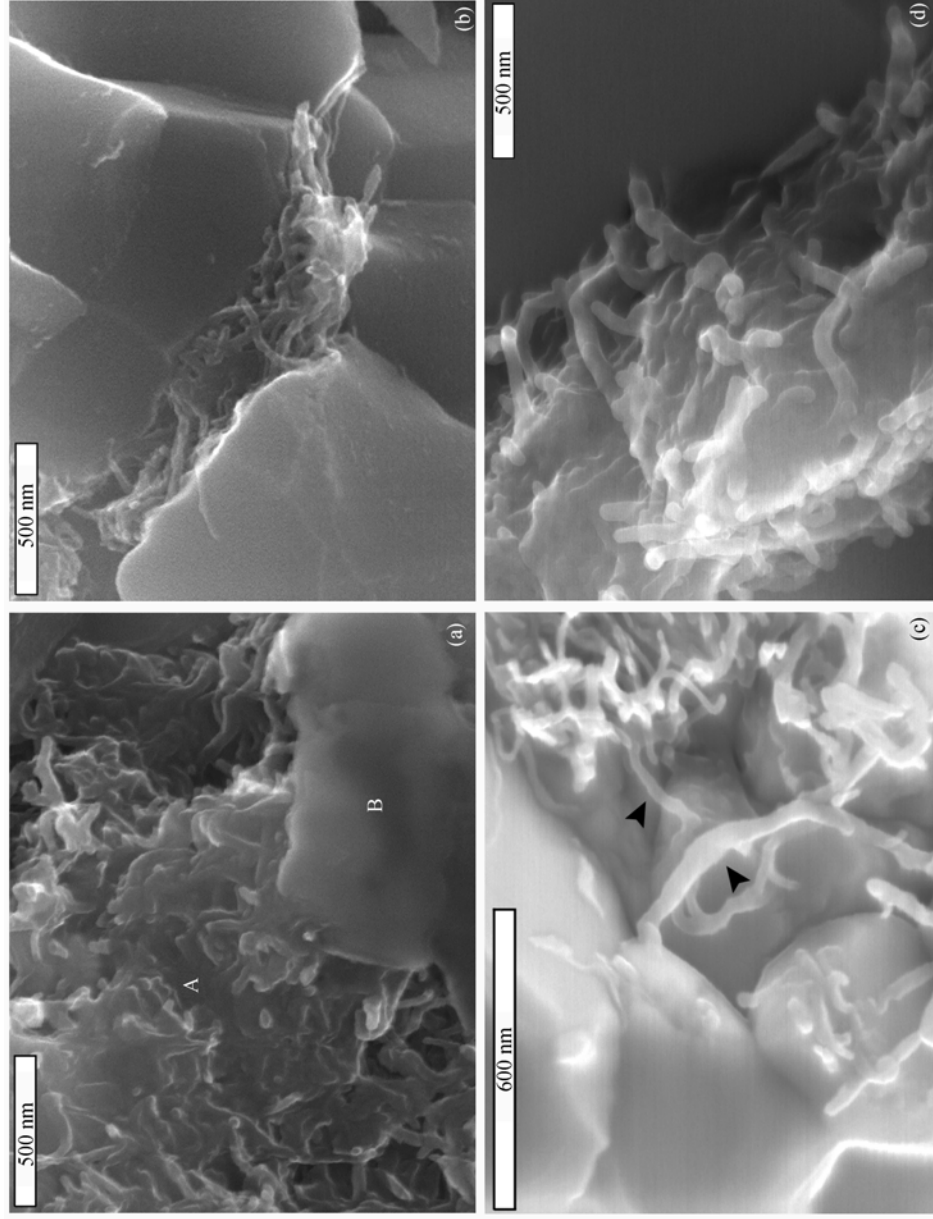


图 3 2#样品断面形貌图

(a) MWNTs和基体之间的界面, A示MWNTs/
Al₂O₃混合体, B示氧化铝晶粒; (b) 桥联氧化铝
晶粒的碳纳米管束; (c) “钉扎”氧化铝晶粒的
碳纳米管(箭头所示); (d) 断面拔出的碳纳米管

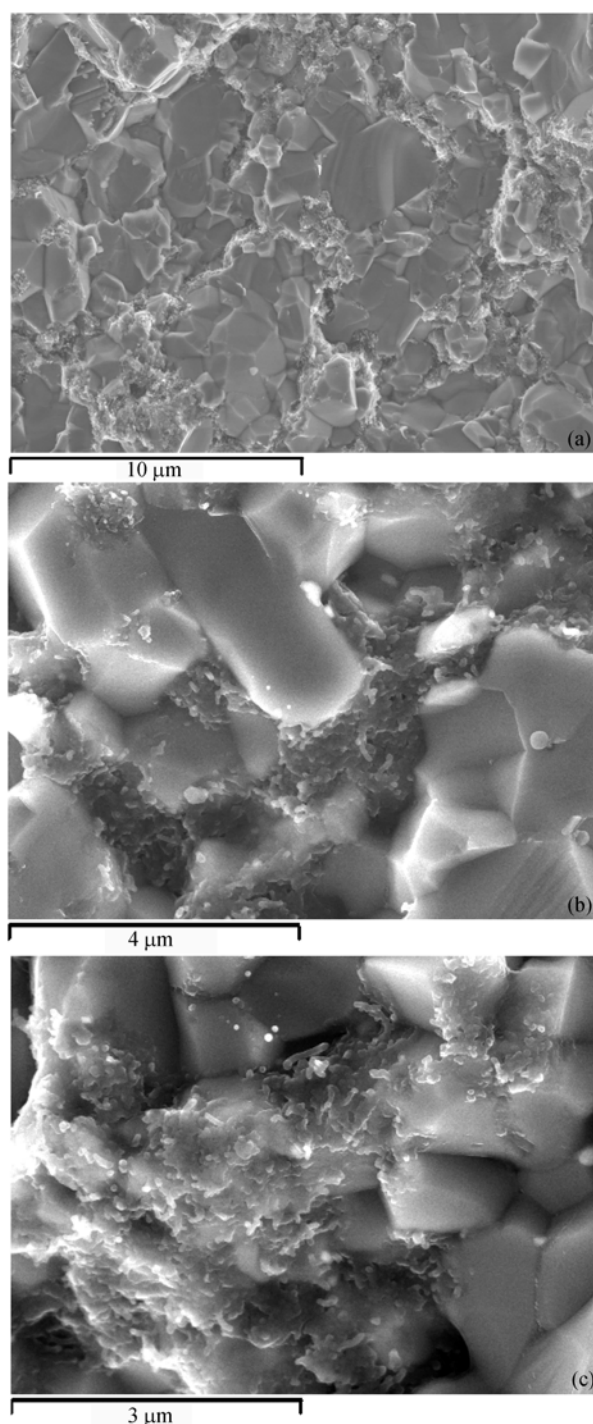


图4 3#断面形貌图

(a) 碳纳米管包裹氧化铝晶粒形成导通带, (b) 晶界处的碳纳米管(侧面), (c) 晶界处的碳纳米管(正面)

团聚体的形式将氧化铝晶粒包裹, 形成了一个能够传递电流的导通带(如图 4(a)所示), 这种导通带彼此连接继而材料内部形成了一个能够传递电流的连通网络, 从而使得复合材料具有良好的导电性能. 图 4(b)和 4(c)从正面和侧面两个不同的方向显示了碳纳米管在包覆氧化铝晶粒的细节. 和图 3(c)碳纳米管嵌入晶粒内部不同, 碳纳米管更多的是沿着晶界的方向排列. 这种排列方式使得碳纳米管之间彼此连接, 这是碳纳米管之间能够传递电流的重要保障. 由此可以推测, 要使得复合材料具有良好的导电性, 有两个条件非常重要: 一是碳纳米管要尽可能完整地包覆氧化铝晶界以保证获得连续的导电带; 二是碳纳米管要尽可能沿着晶界方向排列以保证碳纳米管表面之间有更多的接触机率, 从而使得电流能够顺利地从一个碳纳米管传递到另一个碳纳米管.

2.3 复合材料性能与显微结构及制备工艺的关系

从上面的分析可以看出, 碳纳米管发挥什么样的作用和其在复合材料中的存在形态有很大关系. 如果碳纳米管能够嵌入基体内部“钉扎”晶粒, 那么碳纳米管优异的力学性能就能得以体现, 从而能够提高复合材料的韧性. 如果碳纳米管更多地沿着晶界方向排列并能较为完整地包覆氧化铝晶粒, 那么碳纳米管优异的电学性能就能得以体现, 从而使得复合材料具有良好的导电性. 复合材料的性能和显微结构的关系可以用两个理想化的模型(如图 5 所示)加以描述.

2#和 3#样品在显微结构的差异和样品的制备工艺之间有直接的关系. 表 4 给出了氧化铝和碳纳米管在不同分散介质中的 Zeta 电位值. 原始碳纳米管在去离子水中 Zeta 值为 -20.49 mV , 这说明其表面带负电; 而在 SDS 分散液中分散处理后, Zeta 电位值变为 -54.33 mV , 这说明碳纳米管表面处理后带上了更多的负电荷, 这有利于碳纳米管的进一步分散. 原始氧化铝粉体在去离子水中 Zeta 电位为 24.62 mV , 其表面带正电. 这样将碳纳米管的 SDS 分散液和氧化铝混合时, 由于静电作用, 碳纳米管表面便容易吸附较小的氧化铝粒子, 这使得碳纳米管和氧化铝之间的润湿性大大改善. 在后续烧结过程中, 碳纳米管表面的氧化铝粒子通过烧结长成一个或者几个较大的晶粒, 使得碳纳米管嵌入了晶粒内部, 这是 2#样品显微结构形成的机理. 而对于 3#样品, 氧化铝在 AG 分散液中处理后, Zeta 电位变为 -42.5 mV , 这说明氧化铝粒子表面不再带正电, 而带上了较多的负电荷. 当两种分散液混合时, 由于静电的作用, 两种粉体彼此排斥而独立存在. 这样烧结

表 4 氧化铝、碳纳米管在去离子水及其分散液中的表面电位

样品	Zeta 电位	介质		
		去离子水中 /mV	AG 分散液中 /mV	SDS 分散液中 /mV
氧化铝		24.62 ± 0.9	-42.5 ± 2.27	—
MWNTs		-20.49 ± 1.18	—	-54.33 ± 0.76

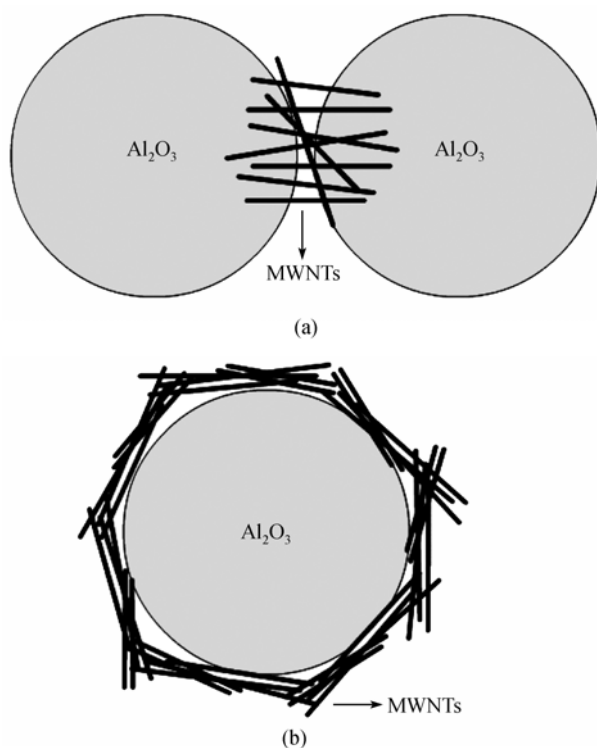


图5 增韧及增强电导模型
(a) 增韧模型, (b) 导电模型

之后, 碳管便以束状团聚体的形式排列于氧化铝的晶界处, 在晶界处形成了一个导电网络。

3 结论

(i) 通过热压烧结工艺在氩气气氛保护的条件下制备了多壁碳纳米管-氧化铝复合材料, 实验中没有观察到碳纳米管明显烧损的现象. 复合材料的断裂韧性值达到 $5.55 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 是相同条件下所得氧化铝材料的 1.8 倍. 复合材料的抗弯强度为 314.45 MPa, 和纯氧化铝(326.67 MPa)相比, 下降很小.

(ii) 采用SDS和AG分别分散碳纳米管和氧化铝粉, 通过热压烧结工艺所得到的复合材料具有良好的导电性能, 材料的电阻率达到 $8.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$, 和纯氧化铝相比下降了 14 个数量级. 所得材料的断裂韧性值达到 $3.97 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 是纯氧化铝的 1.3 倍.

(iii) 复合材料的显微结构及性能和粉体的分散混合工艺有很大关系. 使碳

纳米管和氧化铝表面带上异种电荷,两者能互相吸附,所得复合材料显微结构中,两者界面结合良好,碳纳米管能够“钉扎”氧化铝晶粒,强化晶界,从而起到增韧的作用.使碳纳米管和氧化铝表面带上同种电荷,在所得复合材料显微结构中,碳纳米管主要以团聚形式存在氧化铝晶界处,并在晶界处形成一个导电网络,从而起到提高复合材料电导率的作用.

(iv) 对于所得复合材料,主要增韧机制是碳纳米管的“钉扎”作用.同时,碳纳米管的拔出机制对韧性的提高也有一定的贡献.

致谢 感谢清华大学机械工程系史清宇副教授和清华大学宇航技术中心郝红伟博士在撰写论文过程中有益的讨论和帮助.同时也要感谢清华大学化学工程系反应工程实验室提供的碳纳米管材料.

参 考 文 献

- 1 Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354: 56~58[DOI]
- 2 Krishnan A, Dujardin E, Ebbesen T W, et al. Young's modulus of single-walled nanotubes. *Physical Review B*, 1998, 58: 14013~14019[DOI]
- 3 Yu M F, Lourie O, Dyer M J, et al. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*, 2000, 287: 637~640[DOI]
- 4 Treacy M M J, Ebbesen T W, Gibson J M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*, 1996, 381: 678~680 [DOI]
- 5 Wong W E, Sheehan P E, Lieber C M. Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *Science*, 1997, 277: 1971~1975[DOI]
- 6 Calvert P. Strength in disunity. *Nature*, 1992, 357: 365~366[DOI]
- 7 Falvo M R, Clary G J, Taylor R M, et al. Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain. *Nature*, 1997, 389: 582~584[DOI]
- 8 Issi J P, Langer L, Heremans J, et al. Electronic properties of carbon nanotubes experimental results. *Carbon*, 1995, 33(7): 941~948[DOI]
- 9 薛增泉, 刘惟敏, 候士敏, 等. 单壁碳纳米管及其电学特性研究. *中国科学, A 辑*, 2000, 30(4): 352~358
- 10 Schadler L S, Giannaris S C, Ajayan P M. Load transfer in carbon nanotube epoxy composites. *Applied Physics Letters*, 1998, 73: 3842~3844[DOI]
- 11 Wagner H D, Lourie O, Feldman Y, et al. Stress-induced fragmentation of multiwall carbon nanotubes in a polymer matrix. *Applied Physics Letters*, 1998, 72: 188~190[DOI]
- 12 Lourie O, Wanger H D. Evidence of stress transfer and formation of fracture clusters in carbon nanotube-based composites. *Composites Science and Technology*, 1999, 59: 975~977[DOI]
- 13 Peigney A, Laurent Ch, Dobigeon E, Rousset A. Carbon nanotubes grown in-situ by a novel catalytic method. *Journal of Materials Research*, 1997, 12: 613~615
- 14 Peigney A, Laurent Ch, Dumortier O, et al. Carbon nanotubes-Fe-alumina nanocomposites. Part I: influence of the Fe content on the synthesis of powders. *Journal of the European Ceramic Society*, 1998, 18: 1995~2004[DOI]
- 15 Laurent Ch, Peigney A, Dumortier O, et al. Carbon nanotubes-Fe-alumina nanocomposites. Part II:

- Microstructure and mechanical properties of the hot-pressed composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 1998, 18: 2005~2013[DOI]
- 16 Peigney A, Laurent Ch, Flahaut E, et al. Carbon nanotubes in novel ceramic matrix nanocomposites. *Ceramics International*, 2000, 26: 677~683[DOI]
- 17 Rul S, Laurent Ch, Peigney A, et al. Carbon nanotubes prepared in situ in a cellular ceramic by the gelcasting-foam method. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, 23: 1233~1241[DOI]
- 18 Siegel T W, Chang S K, Ash B J, et al. Mechanical behavior of polymer and ceramic matrix nanocomposites. *Scripta Materialia*, 2001, 44: 2061~2064[DOI]
- 19 Zhan G D, Kuntz J D, Wan J L, et al. Single-wall carbon nanotubes as attractive toughening agents in alumina-based nanocomposites. *Nature Materials*, 2003, 2: 38~42[DOI]
- 20 Sheldon B W, Curtin W A. Nanoceramic composites tough to test. *Nature Materials*, 2004, 3: 505~506[DOI]
- 21 Wang X T, Padture N P, Tanaka H. Contact-damage-resistant ceramic/single-wall carbon nanotubes and ceramic/graphite composites. *Nature Materials*, 2004, 3: 539~544[DOI]