

过渡金属 Ti 和 Co 对铜—石墨烯复合材料界面结构及强度的影响

鲜 勇, 陈德平, 丁义超, 王 静, 陆艳红

(成都工业学院材料与环境工程学院, 四川 成都 611730)

摘 要: 采用基体合金化和粉末冶金的方法在铜—石墨烯复合材料中分别引入过渡金属元素 Ti 和 Co, 通过拉伸测试, 对比 Ti 和 Co 对铜—石墨烯复合材料强度的影响, 并使用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM) 和拉曼光谱表征微观组织和铜/石墨烯界面结构。结果表明: 掺 Ti 的复合材料界面上生成大量纳米 TiC 颗粒, 不增加石墨烯缺陷的同时促进界面结合, 材料强度从 223 MPa 提升至 256 MPa; 掺 Co 复合材料的界面出现无定形碳, 增加了石墨烯缺陷, 不利于其发挥增强相和传递界面载荷的作用, 导致强度从 223 MPa 降低至 192 MPa。

关键词: 铜—石墨烯复合材料; 钛; 钴; 基体合金化; 粉末冶金; 界面结构; 强度

中图分类号: TF823, TG146 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2020)05-0066-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.05.011

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Influence of Transition Metals Ti and Co on Interfacial Microstructure and Strength of Copper-graphene Composites

Xian Yong, Chen Deping, Ding Yichao, Wang Jing, Lu Yanhong

(School of Materials and Environmental Engineering, Chengdu Technological University, Chengdu 611730, Sichuan, China)

Abstract: Transition metals Ti and Co were separately introduced into copper-graphene composites by matrix alloying and powder metallurgy methods. The effects of Ti and Co on the strength of copper-graphene composites were compared by tensile test. The microstructure and interface structure of copper/graphene composites were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and Raman spectroscopy. With addition of Ti, a large number of nano TiC particles were formed on the interface, which promoted the interface bonding without increasing graphene defects, and the tensile strength increased from 223 MPa to 256 MPa. Nevertheless, amorphous carbon appeared at the interface of Co doped composites. It increased graphene defects and was not conducive to play the role of strengthening phase and transferring interface load, resulting in the strength decreased from 223 MPa to 192 MPa.

Key words: copper/graphene composites, Ti, Co, matrix alloying, powder metallurgy, interface structure, strength

0 引言

功能性金属基复合材料常具有电学、热学、磁学等某一方面或几方面的优异性能,例如铜基复合材

料具有高导热、导电性能及合适的比强度,是电子封装散热领域的研究热点和首选材料^[1-3]。由于铜材料存在强度较低等缺陷,随着工业技术的快速发展,亟需设计开发新型的铜基复合材料以满足部分领域

收稿日期: 2020-08-03

基金项目: 教育部春晖计划项目(Z2017064), 四川省科技厅项目(2018JY0278)。

作者简介: 鲜 勇(1983—), 男, 四川南充人, 博士, 副教授, 研究方向: 钢铁冶金、复合材料 E-mail: cdxianyong@163.com。

对其电学、热学和力学性能的更高要求。二维结构的石墨烯(Graphene,简称Gr)由于具有出色的导热、导电及力学性能,常用作铜基复合材料的纳米增强相以改善其综合性能。但是Cu/Gr界面不润湿的本质特性严重制约了该复合材料强度的提升,构筑良好的Cu/Gr结合界面成为一项巨大挑战。相关研究^[4-5]表明,引入过渡金属元素在Cu/Gr界面处反应生成碳化物有利于提升材料强度。然而,过渡金属元素分为强碳化物形成元素和弱碳化物形成元素,两类不同元素的引入会对石墨烯增强铜基复合材料界面结构和强度分别产生什么样的影响,尚未见专门的对比研究。因此,笔者采用基体合金化的方法在Cu-Gr复合材料中分别引入典型的强碳化物形成元素Ti和弱碳化物形成元素Co,热压烧结合成CuTi-Gr以及CuCo-Gr块体复合材料,通过拉伸性能测试,对比研究不同过渡金属元素对Cu-Gr复合材料强度的影响,并通过扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)和拉曼光谱等表征手段研究界面微观结构和影响机理。

1 试验条件及方法

试验设备:VHP140/25-2300热压烧结炉,石墨模具($\varnothing 60\text{ mm}\times 140\text{ mm}$),光学显微镜(BX53,Olympus),扫描电镜(SEM,nova nanoSEM230,FEI),透射电镜(TEM,Titan Cubed Themis G201,FEI),拉曼光谱仪($\lambda = 532\text{ nm}$,LabRAM Aramis,德国),WDW-20电子万能试验机,PS-40超声波清洗机,天平等。

试验原料:气雾化铜粉(纯度为99.99%,平均粒度 $30\text{ }\mu\text{m}$),Ti浓度为1%(纯度为99.99%,平均粒度 $30\text{ }\mu\text{m}$)的CuTi预合金粉末,Co浓度为1%(纯度为99.99%,平均粒度 $30\text{ }\mu\text{m}$)的CuCo预合金粉末,石墨烯纳米片(厚度 $3\sim 10\text{ nm}$,粒径 $5\sim 10\text{ }\mu\text{m}$),聚乙烯吡咯烷酮(PVP,K30),无水乙醇。

试验步骤:将石墨烯纳米片加入浓度为1%PVP的无水乙醇溶液中,进行30 min磁力搅拌和3 h超声分散,获得均匀的石墨烯悬浮液。然后将适量的悬浮液添加到玛瑙球磨罐中,与预合金粉和纯Cu粉按一定比例混合,玛瑙罐通入氩气保护,在行星式球磨机中以 350 r/min 的速度球磨5 h。将得到的浆料在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的氢气中进一步干燥还原。最后,在真空(10^{-2} Pa)条件下,在 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ (加热速率: $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$)的温度和 20 MPa 的压力下进

行热压烧结,保温时间1 h。制备得到Cu-0.3%Ti-0.3%Gr和Cu-0.3%Co-0.3%Gr两种掺杂不同过渡金属元素的Cu-Gr复合材料。此外,采用相同的方法制备了纯铜和Cu-0.3%Gr两种复合材料作为对比。烧结材料按照图1所示的尺寸切割成拉伸强度测试样品,试验速率 0.5 mm/min 。样品中石墨烯的缺陷通过拉曼光谱仪测量,使用扫描电镜观察样品的微观结构和形貌,用透射电镜以 200 kV 的加速电压分别观察CuTi、CuCo基体和石墨烯之间的界面结构。

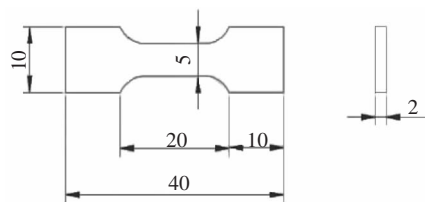


图1 拉伸试样尺寸(mm)

Fig. 1 Sample size for tensile test (mm)

2 结果与讨论

2.1 拉伸强度

如图2所示,烧结纯铜的抗拉强度为 185 MPa 。掺杂石墨烯后,试样的强度大幅提升至 223 MPa ,增长率为20.5%;Cu-Gr复合材料中进一步添加Co元素制备出CuCo-Gr复合材料,其强度仅为 192 MPa ,与纯铜强度相当,但是相比于Cu-Gr复合材料强度降低了13.9%。当掺杂的过渡金属元素更换为Ti后,同样条件制备出的CuTi-Gr复合材料强度为 256 MPa ,不仅远高于纯铜烧结试样,相比于仅掺杂石墨烯的Cu-Gr复合材料,强度也升高了14.8%。上述拉伸强度测试结果清晰地表明:石墨烯的添加确实能够提升铜基材料强度。一般而言,石墨烯对铜基体的强化作用可归结于:①石墨烯的载荷传递效应;②石墨烯与铜之间热膨胀系数失配引发的高位错密度^[6-7]。至于添加不同过渡金属元素Ti和Co导致石墨烯增强铜基复合材料强度迥异的原因,还需对石墨烯的结构缺陷和微观界面结构予以分析。

2.2 拉曼光谱分析

为探究烧结过程和掺杂金属元素对石墨烯结构的影响,对比测试了原料石墨烯及烧结复合材料中石墨烯的拉曼光谱,如图3所示。其中的G峰(1580 cm^{-1})源自 sp^2 碳键的面内光学声子模(E_{2g}),D峰

(1350 cm^{-1})源自六原子碳环的缺陷激活的振动模,两者均被明确识别。由于其峰值强度对缺陷敏感,因此可用于近似表征石墨烯中的缺陷浓度。一般来说, I_D/I_G 比值越高,意味着引入的缺陷越多^[8]。烧结后Cu-Gr复合材料的 I_D/I_G 值与石墨烯起始原料相比,几乎没有变化,表明在烧结过程中石墨烯缺陷没有增加。含Ti试样的 I_D/I_G 值与Cu-Gr复合材料相比,仅有非常微小的变化,证明Ti元素的添加也几乎不会增加石墨烯的缺陷。Co的掺杂导致 I_D/I_G 值急剧升高,升高了约5倍,表明石墨烯中引入了更多的缺陷,其结构完整性被逐渐破坏。

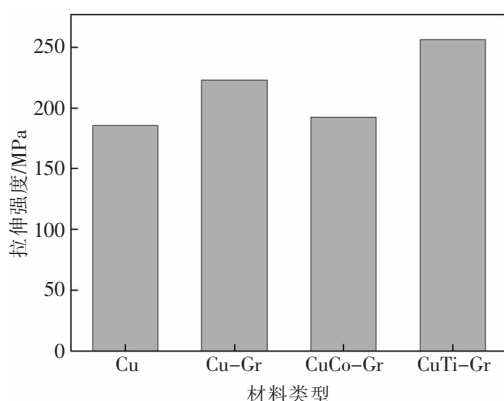


图2 烧结试样拉伸强度

Fig. 2 Tensile strength of as-sintered samples

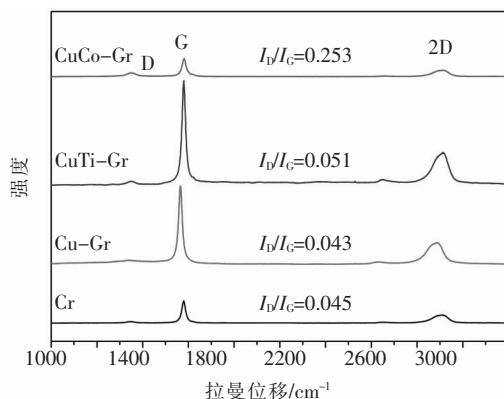


图3 原料及烧结试样中石墨烯的拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectra of Gr measured in raw material and sintered composites

2.3 微观组织及界面结构

图4(a)、(b)分别显示了热压烧结后纯铜和Cu-Gr复合材料的微观组织及形貌。可见高温烧结后的纯铜晶粒平均尺寸约为 $20\text{ }\mu\text{m}$ 。Cu-Gr复合材料中石墨烯均匀分布于铜基体中,由于石墨烯添加

含量低,仅为0.3%,没有发现明显的团聚现象。此外,图4(b)也显示石墨烯纳米片主要分布在铜基体的晶界上。与纯铜相比,复合材料Cu-Gr的大部分晶粒明显细化,这是因为晶界上存在的石墨烯阻止了铜晶粒在烧结过程中的长大。

图4(c)清楚显示在CuTi-Gr复合材料中,Cu/Gr界面形成了大量类球形的纳米颗粒,直径约为 5 nm 。通过图4(c)中小图对纳米颗粒晶面间距的测量可知 0.216 nm 的晶面间距与TiC的(200)晶面对应,因此该种球形纳米颗粒为TiC。与以前相关研究^[9]在CuTi/Gr界面形成少量稀疏且随机分布的 Ti_8C_5 不同,本研究中大量生成的TiC纳米颗粒可归因于高烧结温度($950\text{ }^\circ\text{C}$)和较长的烧结保温时间(1 h),不仅诱导 Ti_8C_5 快速地向TiC转变^[10],也同时促进更多的Ti元素扩散到石墨烯层中,继而生成更多数量的碳化钛颗粒。根据文献研究^[9,11],界面碳化物的数量和形状对界面强度有重要的影响。充分数量的碳化物纳米颗粒相比于连续的碳化物层更加有利于界面应力的传递。因为连续的碳化物层在载荷作用下由于其本征脆性,更容易发生断裂,进而降低界面结合强度。同时,石墨烯中的缺陷点位置有利于碳化物的形核和长大^[9-10]。在热压烧结过程中,可以认为随着Ti元素的扩散,碳化钛在石墨烯缺陷处均匀形核和长大,这可以从图4(c)中均匀分布的TiC纳米颗粒以及图3中CuTi-Gr的拉曼光谱得到证实。正是由于碳化钛在石墨烯缺陷处均匀形核长大,其长大过程才不会对石墨烯的结构完整性造成破坏,增加额外的缺陷。因此界面纳米碳化钛颗粒的形成在不影响石墨烯结构完整性的条件下,有效增强了界面结合,促使CuTi-Gr强度高于Cu-Gr复合材料。

图4(d)显示了CuCo-Gr复合材料的界面结构,对界面石墨烯一侧标示区域进行选区衍射,结果为明显的衍射晕,表明石墨烯部分区域出现无定形结构,这与图3中CuCo-Gr的拉曼光谱分析相吻合,其缺陷明显增多,是由于石墨烯结构逐渐被破坏所致。由于烧结原料进行了氢还原处理,因此可以消除氧引起的非晶化的影响。这些都共同证明了Co和C之间的强相互作用,导致形成了无定形碳。根据Co-C二元相图^[12], Co_2C 和 Co_3C 是亚稳态相,两者只能在 $450\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 稳定存在,并分别在 $469\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $491\text{ }^\circ\text{C}$ 下完全分解。在 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结温度的条件下,伴随着铜基体中Co元素向石墨烯的扩散,碳化钴

的形成和分解将在界面区域发生。因此,图 4(d) 中观察到的界面无定形碳层可以合理地认为是碳化钴的分解产物。虽然元素的扩散有利于形成界面的扩

散结合,但石墨烯缺陷的增加不利于其发挥增强相和传递界面载荷的作用,因此 CuCo-Gr 的强度相比于 Cu-Gr 复合材料大幅降低。

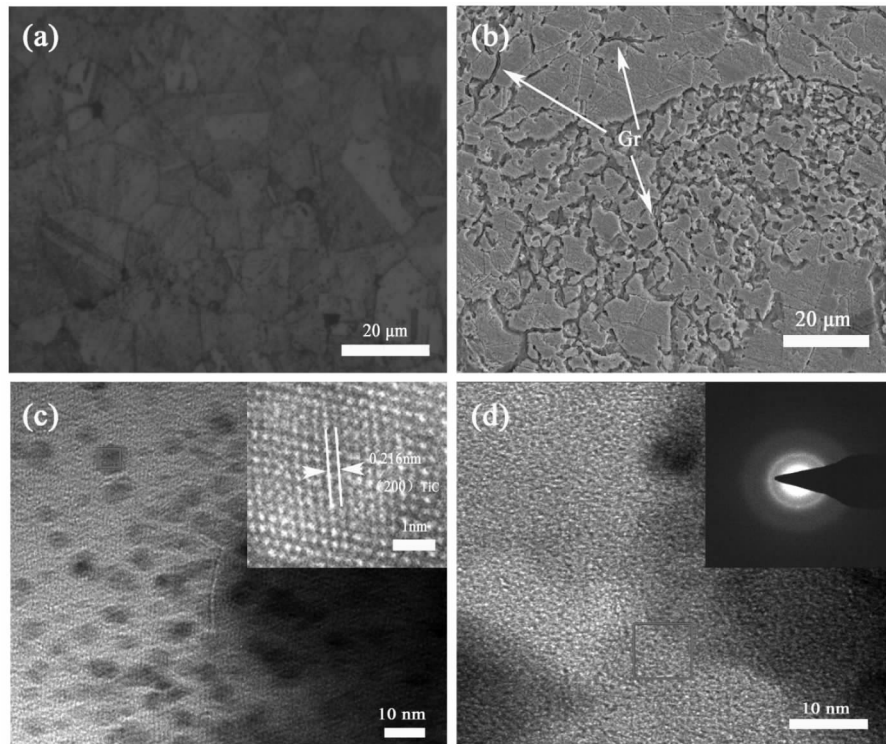


图 4 (a) 纯铜的光镜照片 (b) Cu-Gr 复合材料的 SEM 照片 (c) CuTi-Gr 复合材料 Cu/Gr 界面的 TEM 照片 (d) CuCo-Gr 复合材料 Cu/Gr 界面的 TEM 照片

Fig. 4 (a) The optical image of pure copper (b) SEM micrograph of Cu-Gr composite, TEM images of Cu/Gr interface in (c) CuTi-Gr composite and (d) CuCo-Gr composite

3 结论

1) 掺杂 0.3% Ti 的 CuTi-Gr 复合材料拉伸强度为 256 MPa, 较未掺杂前的 223 MPa 增长了 14.8%; 掺杂 0.3% Co 的 CuCo-Gr 复合材料强度为 192 MPa, 较未掺杂前降低了 13.9%。

2) CuTi-Gr 复合材料的 Cu/Gr 界面生成大量纳米 TiC 颗粒, 不增加石墨烯缺陷的同时增强了界面结合, 促进材料强度的提升; 掺 Co 复合材料的界面出现无定形碳, 增加了石墨烯缺陷, 不利于其发挥增强相和传递界面载荷的作用, 从而导致强度的降低。

参考文献

- [1] Futami T, Ohira M, Muto H *et al.* Indentation contact behavior of copper-graphite particulate composites: Correlation between the contact parameters and the electrical resistivity [J]. *Carbon* 2008, 46(4): 671–678.
- [2] Chen F, Ying J, Wang Y *et al.* Effects of graphene content on the microstructure and properties of copper matrix composites [J]. *Carbon* 2016, 96: 836–842.
- [3] Salvo C, Mangalaraja R V, Udayabashkar R *et al.* Enhanced mechanical and electrical properties of novel graphene reinforced copper matrix composites [J]. *Journal of Alloys and Compounds* 2019, 777: 309–316.
- [4] Chu K, Wang F, Li Y *et al.* Interface structure and strengthening behavior of graphene/CuCr composites [J]. *Carbon* 2018, 133: 127–139.

- [5] Chu K ,Wang F ,Li Y *et al.* Interface and mechanical/thermal properties of graphene/copper composite with Mo₂C nanoparticles grown on graphene[J]. Composites Part A-applied Science and Manufacturing 2018: 267–279.
- [6] Saboori A ,Pavese M ,Badini C *et al.* A novel approach to enhance the mechanical strength and electrical and thermal conductivity of Cu-GNP nanocomposites[J]. Metallurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science 2018 , 49: 333–345.
- [7] Rashad M ,Pan F ,Asif M *et al.* Powder metallurgy of Mg–1% Al–1% Sn alloy reinforced with low content of graphene nanoplatelets (GNP) [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 2014 20: 4250–4255.
- [8] Ferrari A C ,Meyer J C ,Scardaci V *et al.* Raman spectrum of graphene and graphene layers[J]. Physical Review Letters 2006 , 97(18) : 187401.
- [9] Chu K ,Wang F ,Wang X *et al.* Interface design of graphene/copper composites by matrix alloying with titanium[J]. Materials & Design 2018 ,144: 290–303.
- [10] Zou Y ,Sun Z M ,Tada S *et al.* Liquid reaction during synthesis of Ti₃SiC₂ through pulse discharge sintering Ti/Si/TiC mixed powders[J]. Materials Transactions 2006 47: 2987–2990.
- [11] Zhou W ,Bang S ,Kurita H *et al.* Interface and interfacial reactions in multi-walled carbon nanotube-reinforced aluminum matrix composites[J]. Carbon 2016 96: 919–928.
- [12] Ishida K ,Nishizawa T. The C-Co (carbon-cobalt) system[J]. Journal of Phase Equilibria ,1991 ,12: 417–424.

编辑 杨冬梅

石油管工程技术研究院牵头研制的钛合金钻杆 开创超短半径水平井新纪录

2020 年 7 月 31 日 ,从大庆油田永乐油区源 29–5 井传来喜报 ,随着最后一根钛合金钻杆从井下取出 ,标志着国内超短半径水平井的井眼曲率半径新纪录产生 ,而实现这个技术突破的利器—钛合金钻杆就是由管研院牵头联合国内中世钛业企业研制的钛合金钻杆。

超短半径水平井是充分挖掘油气资源 ,提高油气资料采收率 ,减少钻井成本的重要手段。由于小井眼套管尺寸、油气层资源薄层及其他复杂地层等的苛刻条件 ,水平井的井眼弯曲半径受到限制 ,尤其是小井眼套管内的侧钻和超短半径水平井侧钻 ,对钻杆提出了更高的要求。常规的钢钻杆由于钢材高弹性模量的限制 ,当曲率半径小于 30 m 水平井 ,会在钻杆上产生很大的弯曲应力 ,使钻杆产生疲劳、磨损及物理破坏 ,尤其是采用旋转导向技术旋转钻杆进行造斜钻进时产生的影响更为严重 ,严重影响钻杆寿命、可靠性 ,因此无法应用于井眼曲率半径小于 86 m 的超短半径水平井 ,严重制约了超短半径水平井的进一步开发和推广。

而钛合金钻杆具有优良比强度高、耐蚀性优异、弹性模量低及高疲劳寿命等优点 ,是解决这一技术难题的有效手段。管研院面对国内超短半径水平井开发的迫切需求 ,从 2019 年起就和大庆钻探深度合作 ,将钛合金钻杆应用于超短半径水平井的设计和施工 ,与中世钛业、渤海能克等企业一起突破了钛合金钻杆材料、结构、螺纹、井下测井工具组合及与螺杆连接等多个技术瓶颈 ,2020 年 7 月 6 日起管研院技术人员在大庆施工现场连续上井服务 25 d ,成功在大庆油田永乐油区源 29–5 井 1 655 m 深实现了 93°/28 m 的超短半径水平井钻井 ,突破了国内超短半径水平井的井眼曲率半径极限 ,钻井满足设计要求。

钛合金钻杆在大庆超短半径水平井的成功应用 ,不仅为管研院钛合金管技术从实验室走向现场逐步实现规模化应用提供了重要的积累和现场经验 ,更为我国浅层油气资源的进一步开发、保障国家能源战略安全提供了新的技术保障。

摘自 <http://tgrc.cnpc.com.cn/tgrc/xwzx/202008/784674e48f2041819b2914353b1ef007.shtml>