

球磨时间对石墨烯/铜复合材料组织和性能的影响

凌自成¹, 闫翠霞¹, 史庆南¹, 冯中学¹, 曲永冬², 李 涛¹, 杨应湘¹

(1. 昆明理工大学, 云南 昆明 650093)

(2. 云南省机械研究设计院, 云南 昆明 650031)

摘 要: 采用机械球磨湿磨法在不同球磨时间下将 0.5% (质量分数, 下同) 石墨烯与纳米铜粉混合, 然后通过等离子烧结 (SPS) 技术制备石墨烯/铜 (G/Cu) 复合材料。利用 SEM、XRD 等对球磨过程中复合颗粒形貌及其组织结构变化规律进行分析。结果表明, 当球磨时间延长至 8 h 时, 石墨烯在铜基体中有更好的结合和分布, 性能改善相对最佳, G/Cu 复合材料的拉伸屈服强度为 183 MPa, 较纯铜提高 52.5%; 压缩屈服强度也由纯铜的 150 MPa 提高到 365 MPa, 提升近 1.4 倍; HV 硬度也提高到了 1350 MPa, 导电率达到了 66.5% IACS, 综合性能得到明显提高。

关键词: 机械球磨湿磨; G/Cu 复合材料; 组织结构; 力学性能

中图分类号: TB333; TG113

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)01-0207-06

石墨烯优良的力学、电学、热学和光学等性能, 使其在复合材料制备和应用中成为一种很有潜力的增强体^[1,2]。近年来, 国内外学者对石墨烯复合材料的研究主要集中在石墨烯/聚合物纳米复合材料上^[3-5]。然而, 在石墨烯/无机纳米材料领域, 特别是关于石墨烯/金属基增强复合材料的相关报道不多。J. Wang^[6]等采用粉末冶金法, 向铝基体中加入 0.3% 的石墨烯纳米薄片制备石墨烯/铝复合材料, 其抗拉强度为 249 MPa, 较普通铝合金提高了 62%。D. Kuang^[7]等采用电沉积技术制备了石墨烯/镍复合材料 (石墨烯含量为 0.12%), 其硬度为 6.85 GPa, 较纯镍 (1.81 GPa) 提高了 4 倍; 弹性模量为 252.76 GPa, 也较纯镍 (166.70 GPa) 提高了 1.5 倍。

通过以往的实验结果可以看出, 金属基/石墨烯复合材料性能仅在有限范围内得到提升, 石墨烯作为优良增强体的性能并未得到充分发挥。究其原因: (1) 金属基体与石墨烯界面润湿性很差; (2) 石墨烯比表面积大, 容易产生团聚, 使得石墨烯很难均匀分散在金属基体上。这些问题引起了国内外学者的广泛关注, 大多希望通过改进制备方法来解决石墨烯团聚及复合材料界面间的润湿性问题。目前其制备方法主要有粉末冶金法、化学沉积、水热处理等^[2]。这些方法在一定程度上解决了石墨烯与铜的浸润问题, 但是由于采用的是颗粒内生方式, 颗粒的尺寸和反应过程等相关

工艺参数难以控制; 石墨烯极易发生团聚; 另外颗粒在变形过程中产生加工硬化, 材料变脆, 产生脆硬相, 导致材料的性能降低, 阻碍了石墨烯增强相性能的充分发挥。此外, 有学者采用化学镀铜包裹石墨烯的方法^[8]来制备 G/Cu 复合材料, 但是由于铜易氧化, 易腐蚀, 通过此种方法所制得的复合材料性能不理想。另外, 化学镀铜时需要不断搅拌以提供新的电解质反应面, 在化学镀过程中产生大量氢气, 如何除氢也成为提升该方法可行性的一大难题。

本实验采用机械球磨湿磨法将石墨烯、纳米铜粉均匀混合, 然后通过等离子真空热压烧结 (SPS) 技术, 制备了力学性能良好的 G/Cu 复合材料。主要研究了不同球磨时间对复合材料粉体形貌和微观结构的影响, 以及复合粉体烧结后 G/Cu 复合材料组织、性能与球磨时间的关系。

1 实 验

本实验所用石墨烯为商用单层石墨烯粉末 (直径 0.5~2 μm , 厚度 0.8~1.2 nm, 单层率约 80%, 纯度约 99.8%), 用扫描电镜观察其形貌结构呈蓬松团聚态, 如图 1a 所示。实验选用纳米铜粉的粒径为 500 nm (纯度约 99.5%), 粒子形状呈球形, 如图 1b。考虑到石墨烯比表面积较大, 在金属基体中如果含量较大, 容易产生团聚, 不能充分发挥其增强体的作用, 而含量过

收稿日期: 2013-12-14

基金项目: 国家自然科学基金 (11564022); 高等学校博士学科点专项科研基金 (20135314120004); 教育部博士点基金 (20135314110003)

作者简介: 凌自成, 男, 1988 年生, 硕士生, 昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093, 电话: 0871-65109952, E-mail: lingzichengbyd@163.com

少，同样影响其增强体作用的发挥，参考前人的研究经验^[9-11]，确定石墨烯含量为 0.5%，研究球磨时间对铜基复合材料微观结构及性能的影响。分别取 99.5 g 纳米铜粉和 0.5 g 的石墨烯放入烧杯中，接着加入 1% 的异丙醇作为控制剂，以防止球磨过程中铜粉的过度焊接及粘球，减少粉末的团聚、结块及粘壁。使用玻璃棒将其搅拌均匀，接着将烧杯置于电磁振荡仪上以 10 kHz 的频率震荡 1 h，然后在空气中烘干。将所得混合粉末置于行星式球磨机中进行球磨。为防止球磨过程中混合粉末被氧化，使用真空泵对球磨罐抽真空约 30 min。球磨过程中产生的高度剪切和碰撞使混合粉末进一步细化，进而混合均匀。在球磨过程中，球磨参数如球磨转速、球料比、球磨时间等均可能影响复合材料的微观结构及其性能。在本实验中，将其它球磨参数设为定值，研究球磨时间对复合材料微观结构及性能的影响。球磨参数如表 1 所示。

鉴于 G/Cu 坯料在真空条件下烧结，坯料内部孔隙将增多，造成组织疏松，因此本实验采用 SPS 技术(该设备压制与烧结同时进行)制备该材料。将球磨时间为 2、4、6、8 h 的混合粉末分别放入直径为 20 mm 的圆形石墨模具中，在高纯氩气保护条件下进行热压烧结，升温速率为 100 °C/min，热压压力为 30 MPa，烧结温度为 800 °C，烧结保温 1 h。

利用 PhilipsXL30ESEM-TMP 扫描电镜对石墨烯与纳米铜粉的混合粉末及 G/Cu 复合材料的微观组织进行观察；型号为 D/max-Rc 的 X 射线衍射仪用于分

验机测量烧结样品的抗拉抗压强度；用型号为 HV-1000 的维氏显微硬度计来测试样品的显微硬度。

2 结果与分析

2.1 球磨时间对 G/Cu 混合粉末结构的影响

图 1a 所示为初始石墨烯，呈灰烬状，蓬松团聚态；初始 Cu 粉平均尺寸为 500 nm，颗粒呈球形，如图 1b 所示。图 1c 为 0.5% 石墨烯与纳米铜粉的混合粉末(未经球磨)的 SEM 照片。此时球形铜粉发生了团聚，零星地分布在片状石墨烯上，2 种颗粒基本保持初始状态，结合效果差。

2.1.1 混合粉末的 SEM 形貌分析

混合粉末分别经 2、4、6、8 h 的高能机械球磨，其球磨后的微观形貌经扫描电镜观测如图 2 所示。由图 2a 可知，机械球磨 2 h 后，Cu 相晶粒组织加工硬化程度小，粉末韧性较好。纳米铜粉与石墨烯易焊接粘结，形成尺寸较大的块状组织，并且铜粉呈团状，石墨烯较厚，团聚在一起，没有均匀地分散在铜基体中。

随球磨时间延长至 4 h，如图 2b 所示，铜粉末颗粒发生大的塑性变形，使得颗粒发生断裂、焊接，团聚态铜粒子分散，减少。由图 2c 可知，当球磨时间增加到 6 h 时，球磨诱发铜粉颗粒的反复剪切、焊接、断裂、重焊等高度畸变，使得团聚状的铜粉和石墨烯组织进一步减少，铜粉颗粒细小且均匀，石墨烯呈薄片状，厚度很薄，能够较清晰地看到石墨烯弥散而均匀地分布在铜粉中。当球磨时间达到 8 h 时，如图 2d 所示，球磨致使铜颗粒加工硬化显著增强，当球与球、球与筒壁碰撞时，粉体之间易发生断裂，并产生孔隙和裂纹，铜粉末更加分散，石墨烯在铜粉末中分散更加均匀，透明度更高，表明石墨烯厚度更薄。

2.1.2 复合粉末的 XRD 分析

图 3 显示了球磨后复合粉末的 XRD 图谱。经过对比发现，随球磨时间的延长，衍射峰逐渐宽化，表明晶

表 1 球磨参数

Table 1 Parameters of ball milling

Sample	Ball-milling speed/r min ⁻¹	Ball-milling time/h	Ball-to-powder mass ratio
1#	200	2	10:1
2#	200	4	10:1
3#	200	6	10:1
4#	200	8	10:1

析试样物相组成；采用日本岛津 AG-X 的万能材料试

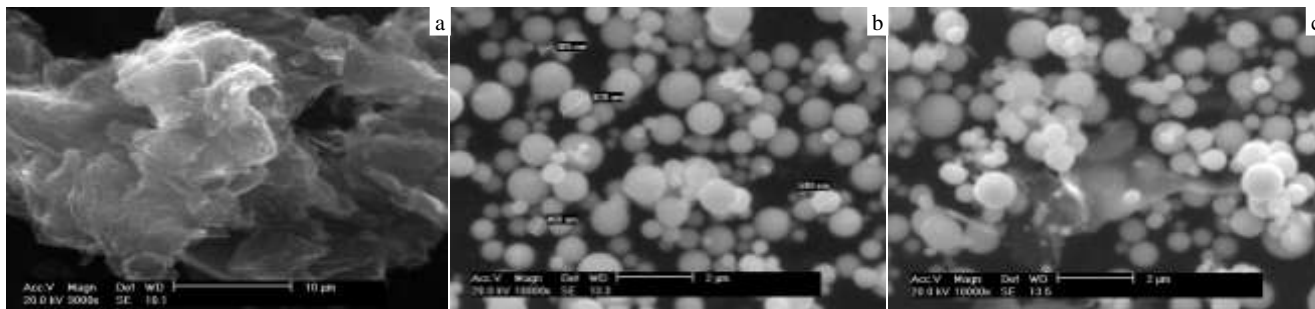


图 1 初始粉末的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of starting powders: (a) powders of graphene, (b) powders of Cu, and (c) mixed powders of composites

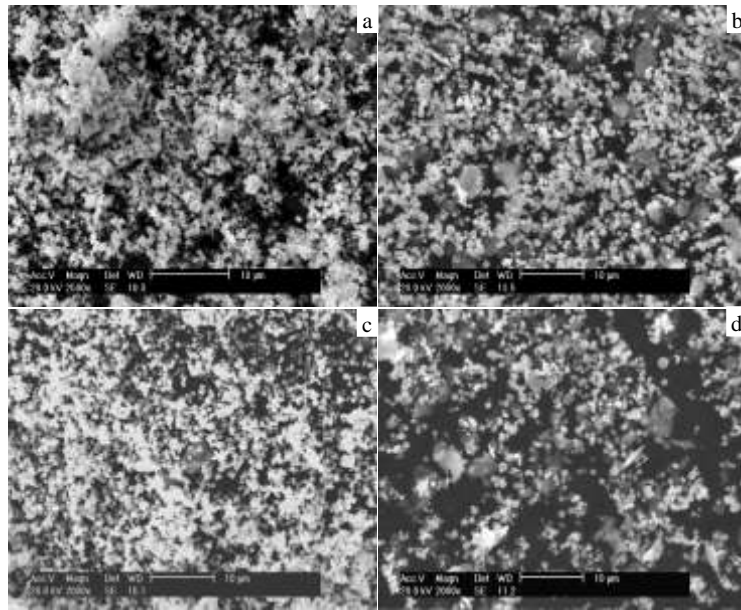


图 2 不同球磨时间混合粉末的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of mixed powders milled for different time: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h and (d) 8 h

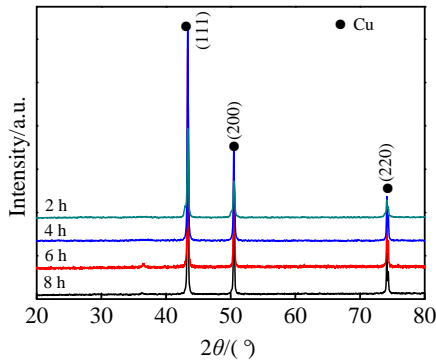


图 3 不同球磨时间下复合粉末的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of powders milled for different time

粒尺寸逐渐减小。随着球磨时间的增加，衍射峰向左移动，说明在机械合金化过程中，发生了晶格畸变。在图 3 中未发现石墨烯的衍射峰。借助 XRD 能谱对球磨 8 h 混合粉末中貌似存在石墨烯的区域进行点扫描分析(如图 4 所示)。分析发现，该区域 Cr 质量分数达到了 90.2%，C 原子分数也达到了 94.58%。说明混合粉末中确实存在石墨烯，但可能因为石墨烯含量较少，不足以在 XRD 图谱中显现出石墨烯的衍射峰，另外也可能因为 Cu 产生的背景噪声将石墨烯峰掩盖。在点分析区域，氧质量分数达到了 5.90%，可能是混合粉末在制备过程中，铜或者石墨烯被氧化所导致。

2.2 球磨时间对 G/Cu 复合材料组织及力学性能的影响

影响

2.2.1 球磨时间对 G/Cu 复合材料组织的影响

球磨时间分别为 2 和 4 h 的复合材料试样的形貌，如图 5a、5b 所示。从图中看到，黑色的团球状分散物镶嵌在灰色基体中。对图 5b 中的黑色团球区域 B 和灰色区域 A 做能谱分析，结果如 5c、5d 所示。由图 5c 可知，A 点灰色区域主要为铜元素，其次还有少量的碳元素。由图 5d 可知，团球状物质主要成分为铜元素、碳元素，其次还有硅、铝、钙等元素。从图中可以看到，石墨烯发生了团聚，可能因为石墨烯与铜的润湿性差造成，产生了偏析。但从图 5a 和 5b 中可看出，随球磨时间的增加，石墨烯在铜基体中的扩散相对越来越均匀，并且由于增大了材料的变形度，能更有效地焊合孔隙，进而提高了复合材料的结合和致密度。

2.2.2 球磨时间对 G/Cu 复合材料力学性能的影响

对烧结后所得试样进行拉伸和压缩的强度试验，其应力-应变曲线如图 6 所示。材料的抗拉强度和屈服强度等性能对球磨时间比较敏感。在较短的球磨时间的情况下(2 h)，复合材料在 150 MPa 开始发生了屈服，并伴随有一个快速的加工硬化过程，如图 6a 中 1#所示。而经过较长的球磨时间(8 h)，在较早的 100 MPa 左右就开始发生了屈服现象，随后发生了加工硬化过程，最终其抗拉强度达到约 270 MPa，如图 6a 中 4#

所示。之所以发生这种现象主要是由于在较短的球磨时间下，2 种材料没有发生完全的均匀混合，力学性能分阶段地显现出两种材料的特性。而经过较长时间球磨后，2 种材料发生了充分混合，组织性能比较均

匀。在压缩载荷下，在不同球磨时间下处理的复合材料的力学性能变化不明显，对球磨时间不敏感（图 6b）。

另外，由图 7 不同烧结复合材料与纯铜强度的对比所示，随球磨时间的延长，样品 1#到 4#的拉伸屈服强度从 156 MPa 提高到了 183 MPa,较纯铜的 120 MPa 分别提高了 30%和 52.5%。通过比较分析可知，G/Cu 材料中 Cu 基体组织及石墨烯随球磨时间的延长而逐渐细化，使得石墨烯在铜基体中弥散而均匀分布，形成了大量的位错和位错墙，阻碍晶界处位错的滑移，产生加工硬化，致使 G/Cu 强度提高。而对于球磨时间短的 G/Cu 粉末所烧结的复合材料，其晶粒和相组织未得到很好的细化，相结合处存在缺陷，故强度提高相对较小。而压缩屈服强度由纯铜的 150 MPa 分别提高到了 365 MPa(4#)和 355 MPa(1#)，增强比分别为 143%和 137%。究其原因，球磨时间越长，石墨烯与铜混合越均匀，经等离子烧结后，石墨烯沿铜基体各个方向嵌入，使得 G/Cu 复合材料组织具有各向同性，并且石墨烯增强体在铜基体中可作为传递介质来传递压缩应力，从而使复合材料表现出优良的压缩力学性能。

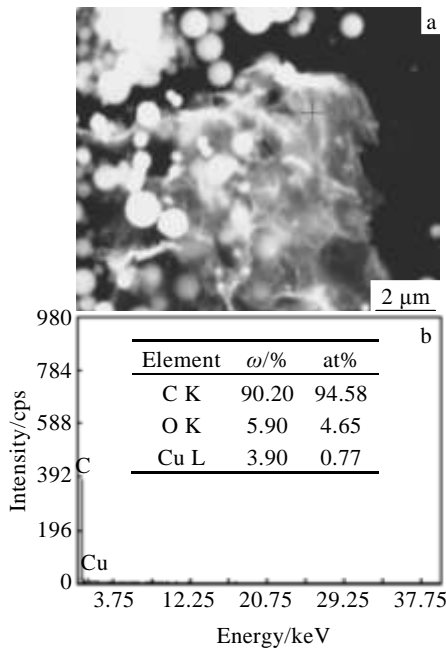


图 4 球磨 8 h 混合粉末形貌及能谱分析

Fig.4 SEM image (a) and EDS spectrum (b) of the mixed powder milled for 8 h

匀，共同承担变形，优势互补，所以出现了既具有较好的塑性变形能力，又拥有较强的抗拉强度。而在压

对 4#复合材料的断口形貌分析如图 8 所示。由于铜基体塑性良好，此材料的断裂形式为韧性断裂，微观形态为蜂窝状，断裂面由一系列的韧窝构成，韧窝形状趋于等轴状，大小为 5 μm 左右。并且该复合材料的韧窝比较小且浅、分布不均匀、撕裂棱数量多而浅，所以塑韧性不理想。另外在韧窝中出现了一些块状组织，如图中 A 所示。此类组织与基体没有很好的结合，

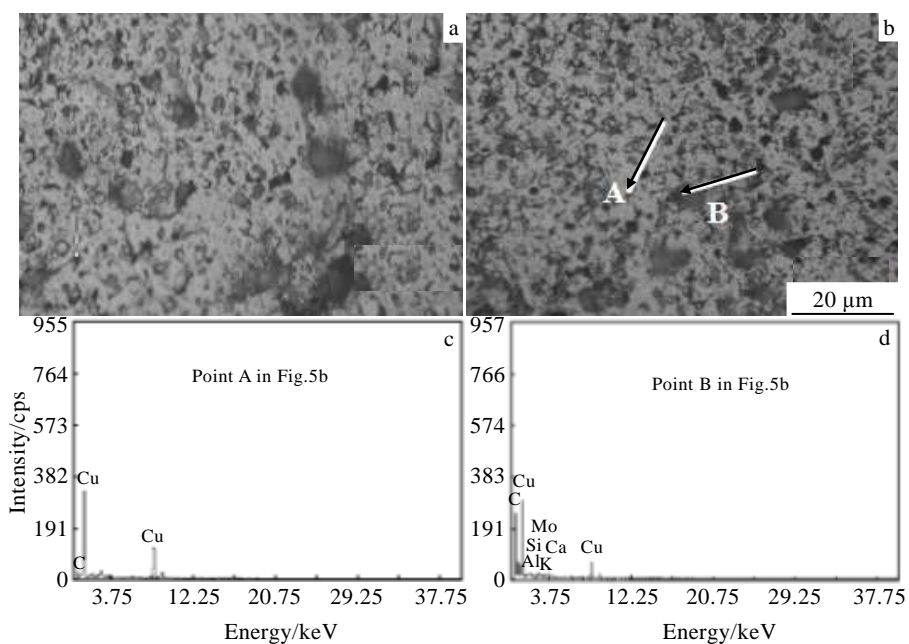


图 5 等离子烧结后 G/Cu 复合材料的表面形貌及 EDS 能谱

Fig.5 Surface morphologies (a, b) and EDS spectra (c, d) of G/Cu composite sintered by SPS: (a) milling time 2 h, (b) milling time 4 h; EDS spectra of point A (c) and point B (d) in Fig.5b

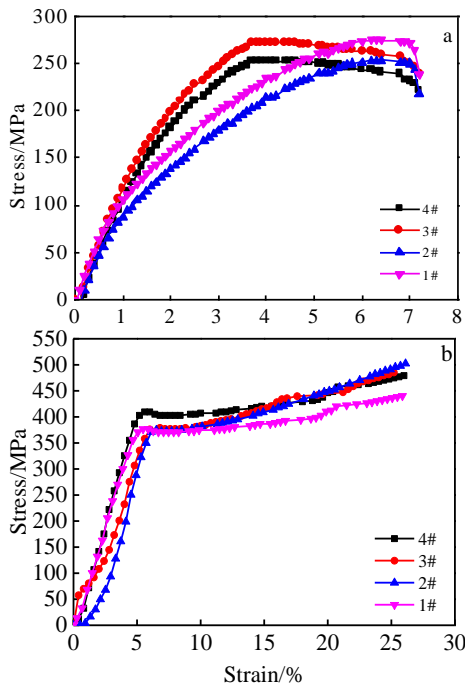


图 6 不同烧结试样的拉伸和压缩应力-应变曲线

Fig.6 Stress-strain curves of tension (a) and compression (b) for the different samples

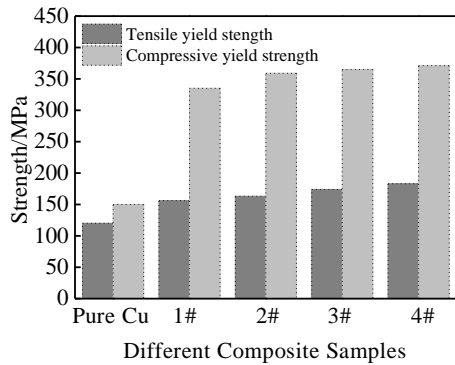


图 7 不同复合材料与纯铜强度对比图

Fig.7 Strength of different composites in comparison with pure copper

说明 Cu 与石墨烯的相界面结合不够理想, 致使 Cu 与石墨烯之间的机械啮合力比较小, 这是复合材料抗拉强度不高的重要原因。在形成预制件时, 可能没有施加足够的压制力, 从而在烧结时留有孔隙, 使基体与石墨烯之间结合的不理想。

采用 HV-1000 维氏显微硬度计 HV_{0.2} 分别测量复合材料的 5 个不同点, 其位置分别在复合材料的四角以及中心位置, 得到其硬度值见表 2。比较发现, 样品 HV 硬度均高于纯铜(900 MPa), 且 4#样品的相同部

位硬度值均略高于其他样品, 且最高值达到了 1350 MPa。究其原因, 随球磨时间的延长, 两相分布更加

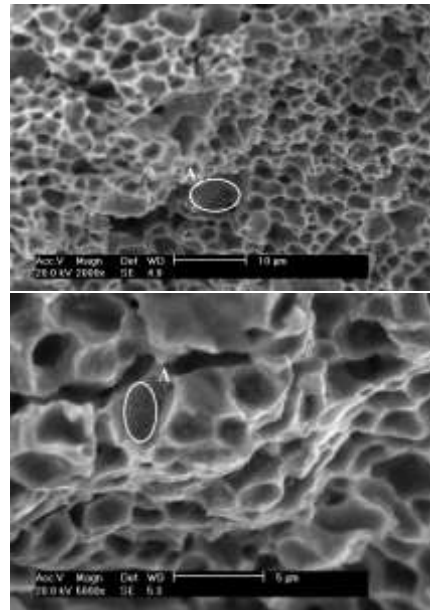


图 8 4#复合材料拉伸断口形貌

Fig.8 Tensile fracture morphology of the composite 4#

表 2 复合材料不同点的硬度值

Table 2 Microhardness (HV) of different points of the composite (MPa)

Sample	The upper left corner	The lower left corner	The upper right corner	The lower right corner	The center position
1#	1215	1228	1264	1243	1252
2#	1186	1234	1256	1274	1275
3#	1235	1273	1247	1305	1257
4#	1243	1315	1289	1350	1306

均匀, 石墨烯在铜基体中弥散分布, 导致晶界上铜基体原子排列不规则, 点阵产生严重畸变, 并且晶粒取向不同, 球磨后组织也产生加工硬化, 致使材料的硬度提高。

同时, 作者还研究了复合材料导电性能的变化。将复合材料加工成直径为 10 mm、高度为 2 mm 的小圆柱, 利用涡流导电仪测试其电导率, 通过在 5 个不同的部位进行测量然后计算出其平均值, 其结果如表 3 所示。普通纯铜的电导率为 57 S/m, 复合材料电导率 IACS 分别为: 1#样品 $36.1/57 \times 100\% = 63.3\%$, 2#样品 $34.72/57 = 60.1\%$, 3#样品 $35.7/57 = 62.6\%$, 4#样品

表 3 复合材料电导率

Table 3 Conductivity of the composites (S/m)

Sample	The upper left corner	The lower left corner	The upper right corner	The lower right corner	The center position
1#	35.4	36.5	35.6	36.4	36.5
2#	34.5	35.4	34.6	33.5	35.6
3#	35.6	36.5	35.2	36.7	34.5
4#	36.5	38.4	37.6	38.5	38.5

$37.9/57 \times 100\% = 66.5\%$ 。与纯铜相比, 该复合材料的电导率有所下降。可能的原因: 该复合材料中, 片层状石墨烯嵌入铜基体中形成不均匀分布的位错, 特别在晶界处形成位错墙, 或石墨烯将铜颗粒包裹起来形成团聚物等均阻碍电子的传输与转移, 导致导电性下降。

3 结 论

1) 采用机械球磨湿磨法在不同球磨时间下将石墨烯与纳米铜粉混合, 然后通过 SPS 烧结技术可制备 G/Cu 复合材料。

2) 随球磨时间的延长至 8 h, 石墨烯在铜基体中有更好的结合和分布, 性能改善相对最佳。

3) 在 8 h 的球磨时间下, G/Cu 的拉伸屈服强度为 183 MPa, 较纯铜 (120 MPa) 提高 52.5%; 压缩屈服强度也由纯铜的 150 MPa 提高到了 365 MPa, 提升近 1.4 倍; HV 硬度也由纯铜的 900 MPa 提高到了 1350 MPa, 同时导电率达到了 66.5% IACS, 综合性能提高明显。

参考文献 References

- [1] Geim A K. *Science*[J], 2009, 324(5934): 1530
- [2] Tjong S C. *Materials Science and Engineering R*[J], 2013, 74(10): 281
- [3] Liu Y, Zhu L, Luo Z *et al. Sensors and Actuators B: Chemical* [J], 2013, 185: 438
- [4] Layek R K, Nandi A K. *Polymer*[J], 2013, 54(19): 5087
- [5] Garc ía-Valdez O, Ledezma-Rodr íguez R, Sald ívar-Guerra E *et al. Polymer*[J], 2014, 55(10): 2347
- [6] Wang J, Li Z, Fan G *et al. Scripta Materialia*[J], 2012, 66(8): 594
- [7] Kuang D, Xu L, Liu L *et al. Applied Surface Science*[J], 2013, 273: 484
- [8] Peng Y, Hu Y, Han L *et al. Composites Part B: Engineering*[J], 2014, 58: 473
- [9] Esawi A M K, Morsi K, Sayed A *et al. Composites Science and Technology*[J], 2010, 70(16): 2237
- [10] Pérez-Bustamante R, Bolaños-Morales D, Bonilla-Mart ínez J *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 2014, 615: 578
- [11] Kim W J, Lee T J, Han S H. *Carbon*[J], 2014, 69: 55

Effect of Ball-milling Time on Microstructure and Mechanical Properties of Graphene/Copper Composite Materials

Ling Zicheng¹, Yan Cuixia¹, Shi Qingnan¹, Feng Zhongxue¹, Qu Yongdong², Li Tao¹, Yang Yingxiang¹

(1. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(2. Yunnan Machinery Research and Design Institute, Kunming 650031, China)

Abstract: The nano-copper powder and graphene were mixed by mechanical wet ball-milling. Then the graphene/copper (G/Cu) composite material was prepared by spark plasma sintering (SPS). The morphology and microstructure of graphene and copper powder were analyzed by SEM, XRD and other test methods to explore the variation relationship between the graphene and the copper powder in the ball-milling process. Results show that when the ball-milling time increases to 8 h, the graphene nanoplates have a better combination and distribution on the copper matrix. The improvement of performance is relatively best. The tensile yield strength of the G/Cu composite is 183 MPa, increased by 52.5% compared with Cu matrix; the compressive yield strength is improved more nearly 1.4 times from 150 MPa to 365 MPa; the HV hardness also increases to 1350 MPa; the conductivity of the composites reaches 65.5% IACS. Therefore, the comprehensive performance increases significantly.

Key words: mechanical wet ball-milling; G/Cu composite materials; microstructure; mechanical properties

Corresponding author: Yan Cuixia, Ph. D., Associate Professor, College of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China, Tel: 0086-871-65109952, E-mail: cuixiayan09@gmail.com