DOI: 10.3901/JME.2013.18.052

粉末冶金法 CNTs、 Al_2O_3 双增强铜基复合材料性能研究*

崔照雯 李敬仁 李泽洲 曾石轩 颜 翊 蒋立坤 贾成厂
(北京科技大学材料科学与工程学院 北京 100083)

摘要: 为提高铜基复合材料的综合性能, 采用磁力搅拌法混合、放电等离子体烧结工艺制备碳纳米管(CNTs)/氧化铝(Al_2O_3)/铜基复合材料。对试样进行场发射扫描电镜表征, 测试试样的硬度、导电性、导热性、摩擦因数等性能。结果表明, CNTs 和 Al_2O_3 在铜基体中实现了均匀分布。当添加 0.5% CNTs 和 3.5% Al_2O_3 时制备所得铜基复合材料的综合性能较好: 致密度为 98.4%; 布氏硬度为 83.52 N/mm^2 , 比纯铜提高了 33.2%; 平均摩擦因数为 0.106, 与纯铜相比降低了 47%; 热导率为 $184.99 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$, 电导率为 $4.93 \times 10^7 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 电导率达到 91.5% IACS。

关键词: 碳纳米管 氧化铝 铜基复合材料

中图分类号: TF123

Performance Study of Copper Matrix Composite Materials with CNTs, Al_2O_3 Double Reinforced by Powder Metallurgy Method

CUI Zhaowen LI Jingren LI Zezhou ZENG Shixuan YAN Hong
JIANG Likun JIA Chengchang

(School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

Abstract: Carbon nanotubes(CNTs)/alumina(Al_2O_3)/copper matrix composite materials by magnetic stirring process(MS) and spark plasma sintering(SPS) technology are studied. The characterization of specimens is carried out by field emission scanning electron microscopy. And then Brinell hardness, electrical conductivity, thermal conductivity and wear resistance performance are tested. The results show that CNTs and Al_2O_3 obtained uniform dispersion within Cu matrix. The copper matrix composite has the best comprehensive performance when adding 0.5% CNTs and 3.5% Al_2O_3 . The relative density is 98.4%. Brinell hardness is 83.52 N/mm^2 and average friction coefficient is 0.106, increases by 33.2% and decreases by 47% compared with pure Cu respectively. The thermal conductivity is $184.99 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$. The electrical conductivity is $4.93 \times 10^7 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, equivalent to 91.5% IACS.

Key words: CNTs Al_2O_3 Copper matrix composite materials

0 前言

由于金属铜具有良好的力学、电学和热学性能, 故其常用作金属基复合材料的基体材料。近年来铜基复合材料广泛应用于电力输送、电子封装散热和工程结构材料领域, 但铜强度、硬度、耐磨性等较低, 使其应用受到限制。目前, 在铜基复合材料的制备及研究方面, 国内外已经开展了一系列的工作, 其中研究较多的是通过金刚石、SiC、 Al_2O_3

等第二相颗粒或晶须的添加来实现 Cu 基体性能的提高。20 世纪 80 年代, 美国 SCM 公司开发了 Glidcop 系列 Cu/ Al_2O_3 复合材料。此后, 这类复合材料开发异常活跃。河北工程大学的李美霞等^[1]通过内氧化的方法制备了 Al_2O_3 弥散铜复合材料, 其直接拉拔得到的铜丝的挤撞强度高达 680 MPa。河北工业大学武建军等^[2]制备的氧化铝颗粒增强铜基复合材料, 随氧化铝质量分数的增加, 硬度出现最大值, 但材料的密度、导电性呈下降趋势。故以上强化相虽能使 Cu 基体的力学性能获得提高, 但同时也使其导电性降低较大, 摩擦因数也明显增大, 导致材料综合性能不佳。

* 重点实验室基金(9140C850201110C85)和 × × 关键技术(51326020202)资助项目。20121219 收到初稿, 20130701 收到修改稿

碳纳米管是一种具有极大的长径比、超高的抗拉强度、弹性模量以及热导率的类纤维物质, 广泛用于陶瓷、聚合物和金属基复合材料的强化相^[3-4]。Al₂O₃ 颗粒具有硬度高、熔点高而广泛用于耐磨材料、耐高温材料。

CNTs 和 Al₂O₃ 强化铜基复合材料, CNTs 和 Al₂O₃ 的分散是一个关键性问题。采用磁力搅拌的方法制备铜基复合材料, 所得的试样中 CNTs 和 Al₂O₃ 能够较均匀分布, 对铜基材料的导电性、导热性和摩擦性等负面影响较小^[5]。故本文以 Al₂O₃ 和 CNTs 为增强体, 利用磁力搅拌和放电等离子烧结工艺制备铜基复合材料, 以充分发挥作为短纤维的碳纳米管与作为颗粒的 Al₂O₃ 的复合强化作用, 提高复合材料的综合性能。

1 试验

试验用 CNTs 为北京纳辰科技有限公司提供的多壁 CNTs, 管壁外径为 20~30 nm, 长度为 20~30 μ m, 纯度大于 95%。Cu 粉为树枝状电解铜粉, 购自北京有色金属研究总院, 纯度大于 99.8%, 粒度为 44 μ m。图 1 是 CNTs 和 Cu 粉的形貌图片。Al₂O₃ 购自北京纳辰科技, 粒度为 20 nm, 纯度大于 99.9%。

采用磁力搅拌(Magnetic stirring, MS)工艺对 CNTs、Al₂O₃ 和 Cu 粉进行混合, 混粉之前先对 CNTs 进行浓 H₂SO₄/HNO₃(体积比 3:1)混酸纯化处理 30 min, 以除去 CNTs 表面残留的杂质, 酸洗后采用去离子水对 CNTs 冲洗 2~3 遍。将纯化处理后的 CNTs 放入乙醇溶液中超声波分散 60 min, 之后加入 Cu 粉进行 MS 混粉。磁子转速约 300 r/min, 搅拌时间为 120 min。将磁力搅拌后的粉末于 70 $^{\circ}$ C 干燥, 利用放电等离子烧结(Spark plasma sintering, SPS)工艺将粉体烧结为厚 5 mm, 直径 ϕ 20 mm 的试样, 烧结压力和温度分别为 40 MPa 和 850 $^{\circ}$ C, 保温 5 min。

采用 HB-3000 布氏硬度计测量试样硬度, 压头直径为 2.5 mm, 负荷为 1 839 NO 用 WTM-2E 可控气氛微型摩擦磨损试验仪对样品进行摩擦磨损性能测试, 负载为 5 N, 主轴转速为 500 r/min, 回转半

径为 4 mm, 运行时间为 10 min, 试样直径为 ϕ 20 mm。用 JR3 热物性测试仪对样品热扩散率进行测量, 试样直径为 ϕ 10 mm。用 TH2513A 直流低电阻测试仪测量试样(1 mm $\times$ 1 mm $\times$ 10 mm 的试样条)电阻, 根据公式 $R=\rho l/S$ 、 $G=1/\rho$ (R 为电阻, ρ 为电阻率, l 为试样长度, S 为试样条横截面积, G 为电导率)得到样品的电导率。用 JEOL2100 透射电镜观察 CNTs 的形貌, Zeiss Supra55 场发射扫描电镜观察 CNTs、Al₂O₃ 和 Cu 粉的表面形貌。

(a) CNTs 的透射电镜形貌

(b) Cu 粉扫描电镜形貌

图 1 原材料形貌

2 结果与讨论

不同质量分数的 CNTs 和 Al₂O₃ 增强铜基复合材料的性能测试结果如表 1 所示。

表 1 材料的性能

组别	CNTs 质量分数 (%)	Al ₂ O ₃ 质量分数 (%)	密度 (g/cm ³)	致密度	布氏硬度 (N $\cdot$ mm ⁻²)	平均摩擦因数	热导率 /[W/(m $\cdot$ K)]	电导率 / $\times 10^7$ ($\Omega^{-1}\cdot$ m ⁻¹)
1	0	0	8.900	0.998	62.71	0.200	377.84	5.71
2	0.500	0.500	8.391	0.956	77.51	0.127	198.45	4.77
3	0.500	1.500	8.189	0.957	76.31	0.100	195.63	5.38
4	0.500	2.500	8.287	0.973	83.01	0.150	232.84	4.57
5	0.500	3.500	8.228	0.984	83.52	0.106	184.99	4.93
6	0.500	4.500	8.065	0.920	86.04	0.138	203.02	4.52
7	1.000	1.000	8.087	0.944	72.16	0.149	193.40	4.65
8	1.500	1.500	7.761	0.939	67.90	0.085	173.73	5.39
9	2.500	2.500	7.291	0.913	73.49	0.130	164.02	3.69

2.1 材料微观组织形貌观察

图 2 是 CNTs、 Al_2O_3 颗粒和 Cu 颗粒的微观形貌。从图 2 中可以很清晰地看到纤维状物质 CNTs、长条状、不规则球形物质 Al_2O_3 和规则的球形的铜。从图 2c 中可以看出 CNTs 均匀地分布在铜基体中, Al_2O_3 也较均匀地分布在铜基体上。 Al_2O_3 和 CNTs 与铜基体结合较好。

(a) Al_2O_3 颗粒形貌

(b) CNTs 形貌

(c) Cu 颗粒形貌

图 2 CNTs、 Al_2O_3 和 Cu 粉末颗粒的场发射扫描电镜形貌

为进一步说明颗粒成分,对试样进行了成分分析,如表 2、3 和图 3 所示。长条状、不规则球形物质为氧化铝,规则的球形物质为铜。

表 2 Al_2O_3 颗粒成分分析结果 %

元素	质量分数	原子分数
C K	2.30	4.28
O K	41.36	57.73
Al K	38.21	31.62
Cu L	18.13	6.37

表 3 Cu 颗粒成分分析结果 %

元素	质量分数	原子分数
C K	4.45	19.78
Cu L	95.55	80.22

(a) Al_2O_3

(b) Cu

图 3 场发射扫描电镜成分分析

2.2 布氏硬度

表 1 给出了材料性能测试的数据。从表 1 中可知,加入不同质量分数的 Al_2O_3 和 CNTs 时,试样的硬度均比纯铜的硬度高^[6-7]。当加入相同质量分数的 CNTs,不同质量分数的 Al_2O_3 粉末时,试样的硬度逐渐增加(图 4)。当加入相同质量分数的 Al_2O_3 ,不同质量分数的 CNTs 时,试样的硬度变化不大。当加入 4.5% Al_2O_3 、0.5%CNTs 时,铜基复合材料的硬度最大,为纯铜的 137%。

2.3 摩擦因数

由于 CNTs 是由石墨卷曲而成的中空管状物质,具有类似石墨的润滑作用。而 Al_2O_3 颗粒硬度高,因此 CNTs 和 Al_2O_3 能使复合材料的摩擦性能得到改善^[8-10]。从表 1 中也可知,加入 Al_2O_3 和 CNTs 后,铜基复合材料的摩擦因数与纯铜相比均

图4 Al_2O_3 的质量分数对材料硬度的影响(0.5% CNTs)

有所减小。当加入相同质量分数的 Al_2O_3 、不同质量分数的 CNTs 时, 摩擦因数略有减小。加入相同质量分数的 CNTs、不同质量分数的 Al_2O_3 时, 摩擦因数呈曲线变化(图 5)。当加入 1.5% Al_2O_3 、0.5% CNTs 时, 摩擦因数最小为 0.1。其中加入 0.5% 的 CNTs 与 3.5% 的 Al_2O_3 的试样, 摩擦因数为纯铜的 53%。

图5 Al_2O_3 的质量分数对材料摩擦因数的影响(0.5% CNTs)

2.4 热导率

文献[11-12]表明, 有机溶剂、聚合物、陶瓷中加入一定量的碳纳米管后, 复合材料热导率均大幅增加。然而在目前的试验研究中, 金属基体中加入碳纳米管会使复合材料的热导率降低[13-14]。KIMA 等[13]发现 Ni-CNTs/Cu 复合材料的热导率稍低于铜基体。

从表 1 中可知, 在铜中加入第二相, 其热导率均有下降。当加入相同质量分数的 Al_2O_3 、不同质量分数的 CNTs 时, 热导率降低。加入相同质量分数的 CNTs、不同质量分数的 Al_2O_3 时, 热导率有先增加, 后降低的趋势(图 6)。当加入 2.5% Al_2O_3 、0.5% CNTs 时铜基复合材料的热导率最大, 为 232.84 $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。这是由于 CNTs 使基体材料内部孔隙率增加, 而且 CNTs 未全部分散均匀, 致使碳纳米管和基体之间的热阻增加, 进而使基体材料的热导率下降。而且 Al_2O_3 的热导率远低于基体材料, 所以也会使其热导下降。但是所得铜基复合材料仍具有较高的热导率。其中加入 0.5% 的 CNTs 与 3.5% 的 Al_2O_3 的试样, 热导率约为纯铜的 49%。

图6 Al_2O_3 的质量分数对材料热导率的影响(0.5% CNTs)

2.5 电导率

复合材料中导电电子的散射主要发生在材料的界面、孔隙、晶界、杂质以及位错处。以上某个或多个因素协同作用均会引起材料电导率的下降[15]。CNTs 团聚体的电导率远远低于单根 CNTs 的电导率[16-17], 从而使复合材料的电导率下降。

从表 1 中可知, 纯铜的电导率为 $5.71 \times 10^7 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 加入第二相后电导率均低于纯铜电导率。这是因为 CNTs 在基体材料中略有团聚, 而且 Al_2O_3 的电导率远低于基体材料。加入相同质量分数的 CNTs、不同质量分数的 Al_2O_3 时, 电导率的变化如图 7 所示。当加入 1.5% Al_2O_3 、1.5% CNTs 时铜基复合材料的电导率最大, 为 $5.39 \times 10^7 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 是纯铜电导率的 86.3%。加入 1.5% Al_2O_3 、0.5% CNTs 时的电导率为 $5.38 \times 10^7 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 与加入 1.5% Al_2O_3 、1.5% CNTs 时的电导率 $5.39 \times 10^7 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 相当, 说明 CNTs 质量分数对复合材料的电导率的影响比 Al_2O_3 质量分数的影响要小。

图7 Al_2O_3 的质量分数对材料电导率的影响(0.5% CNTs)

3 结论

采用磁力搅拌法和放电等离子烧结工艺成功制备了 CNTs/ Al_2O_3 -Cu 基复合材料。由于 CNTs 的润滑作用, Al_2O_3 颗粒的耐磨作用, 二者加入后分布较均匀, 使铜基体复合材料的性能有所提高。

(1) 当加入相同质量分数的 CNTs, 不同质量分

数的 Al_2O_3 粉末时, 试样的硬度逐渐增加; 摩擦因数先降低, 后增加; 热导率先降低, 后增加。

(2) 加入 0.5%CNTs 与 3.5% Al_2O_3 的试样, 硬度为纯铜的 133%, 热导率约为纯铜的 49%, 电导率为纯铜的 86.3%。

(3) 5 号试样(0.5%CNTs、3.5% Al_2O_3)的综合性能最好: 致密度为 0.984, 布氏硬度为 83.52 N/mm^2 , 平均摩擦因数为 0.106, 导热率为 $184.99 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$, 电导率为 $4.93 \times 10^7 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

参 考 文 献

- [1] 李美霞, 罗骥, 郭志猛. 内氧化法制备纳米 Al_2O_3 弥散铜复合材料的研究[J]. 粉末冶金技术, 2011, 29(3): 214-217, 231.
LI Meixia, LUO Ji, GUO Zhimeng. Study on nanometer Al_2O_3 dispersion-strengthened copper composites fabricated by internal oxidation method[J]. Powder Metallurgy Technology, 2011, 29(3): 214-217, 231.
- [2] 武建军, 张学仁, 蒋正行, 等. 氧化铝颗粒增强铜基复合材料[J]. 河北工业大学学报, 1996, 25(3): 62-67.
WU Jianjun, ZHANG Xueren, JIANG Zhengxing, et al. Alumina particulate reinforced composites with copper base[J]. Journal of Hebei University of Technology, 1996, 25(3): 62-67.
- [3] CHUNG D D L. Materials for thermal conduction[J]. Applied Thermal Engineering, 2001, 21(16): 1593-1605.
- [4] THOSTENSON E T, REN Z F, CHOU T W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: A review[J]. Composites Science and Technology, 2001, 61(13): 1899-1912.
- [5] 崔春翔, 赵晓宏, 徐华, 等. 碳纤维-铜复合材料的研究[J]. 河北工业大学学报, 2002, 31(6): 43-48.
CUI Chunxiang, ZHAO Xiaohong, XU Hua, et al. Study and development of carbon fiber reinforced copper matrix composites[J]. Journal of Hebei University of Technology, 2002, 31(6): 43-48.
- [6] UDDIN S M, MAHMUD T, WOLF C, et al. Effect of size and shape of metal particles to improve hardness and electrical properties of carbon nanotube reinforced copper and copper alloy composites[J]. Composites Science and Technology, 2010, 70(16): 2253-2257.
- [7] BAKSHI S R, LAHIRI D, AGARWAL A. Carbon nanotube reinforced metal matrix composites-a review[J]. 2010, 55(1): 41-64.
- [8] KIM K T, CHA S I, HONG S H. Hardness and wear resistance of carbon nanotube reinforced Cu matrix nanocomposites[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 449-451: 46-50.
- [9] 刘萍, 魏梅红, 闫丰. Al_2O_3 弥散强化铜基复合材料的制备及物理性能的研究[J]. 热处理, 2007, 22(1): 44-47.
LIU Ping, WEI Meihong, YAN Feng. Manufacturing process and property of Al_2O_3 dispersion strengthened copper-based composite material[J]. Heat Treatment, 2007, 22(1): 44-47.
- [10] 张科, 陈小华, 刘云泉, 等. 网络互穿结构的碳纳米管铜基复合材料研究[J]. 湖南大学学报, 2009, 36(12): 59-63.
ZHANG Ke, CHEN Xiaohua, LIU Yunquan, et al. Research of carbon nanotubes-Cu composite with interpenetrating networks[J]. Journal of Hunan University, 2009, 36(12): 59-63.
- [11] BIERCUK M J, LIAGUNO M C, RADOSAVLJEVIC M, et al. Carbon nanotube composites for thermal management[J]. Applied Physics Letters, 2002, 80(15): 2767-2769.
- [12] LIU C H, HUANG H, WU Y, et al. Thermal conductivity improvement of silicone elastomer with carbon nanotube loading[J]. Applied Physics Letters, 2004, 84(21): 4248-4250.
- [13] KIMA C, LIMA B, KIMA B, et al. Strengthening of copper matrix composites by nickel-coated single-walled carbon nanotube reinforcements[J]. Synthetic Metals, 2009, 159(5-6): 424-429.
- [14] KIM K T, ECKERT J, LIU G, et al. Influence of embedded-carbon nanotubes on the thermal properties of copper matrix nanocomposites processed by molecular-level mixing[J]. Scripta Materialia, 2011, 64(2): 181-184.
- [15] 聂俊辉. 碳纳米管增强铜基、铝基复合材料的制备及性能[D]. 北京: 北京科技大学, 2011.
NIE Junhui. Fabrication and properties of copper matrix and aluminum matrix composites reinforced by carbon nanotubes[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2011.
- [16] ITKIS M E, BORONDICS F, YU A, et al. Bolometric infrared photoresponse of suspended single-walled carbon nanotube films[J]. Science, 2006, 312(5772): 413-416.
- [17] BEKYAROVA E, ITKIS M E, CABRERA N, et al. Electronic properties of single-walled carbon nanotube networks[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(16): 5990-5994.

作者简介: 崔照雯(通信作者), 女, 1983 年出生, 博士研究生。研究方向为铜基复合材料。

E-mail: cuizhaowen36@126.com

贾成厂, 男, 1949 年出生, 博士, 教授, 博士研究生导师。研究方向为先进复合材料。

E-mail: jiachc@126.com