

DOI:10.13656/j.cnki.gxkx.20181225.013

张坤,庞明君,丁晓龙,等. Zr 元素对铜-石墨复合材料界面改性的影响[J]. 广西科学,2018,25(6):649-653.

ZHANG K,PANG M J,DING X L,et al. The effect of zirconium content on the interfacial modification of copper-graphite composites[J]. Guangxi Sciences,2018,25(6):649-653.

Zr 元素对铜-石墨复合材料界面改性的影响 * The Effect of Zirconium Content on the Interfacial Modification of Copper-graphite Composites

张 坤^{1,2,3},庞明君^{1,2,3},丁晓龙^{1,2,3},韦宜朋^{1,2,3},湛永钟^{1,2,3**}

ZHANG Kun^{1,2,3},PANG Mingjun^{1,2,3},DING Xiaolong^{1,2,3},WEI Yipeng^{1,2,3},

ZHAN Yongzhong^{1,2,3}

(1. 广西大学,资源环境与材料学院,广西南宁 530004;2. 广西有色金属及特色材料加工重点实验室,广西南宁 530004;3. 广西生态型铝产业协同创新中心,广西南宁 530004)

(1. School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Processing for Non-ferrous Metal and Featured Materials, Nanning, Guangxi, 530004, China; 3. Center of Ecological Collaborative Innovation for Aluminum Industry in Guangxi, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要:【目的】铜-石墨复合材料是一种重要的功能材料,界面问题是制约铜-石墨复合材料广泛应用的重要因素。因此,研究活性元素 Zr 对铜-石墨复合材料界面的影响机制具有重要意义。【方法】采用真空热压烧结技术制备了 4 种 Zr 元素含量分别为 0 vol. %, 2 vol. %, 5 vol. % 和 8 vol. % 的铜-石墨复合材料。采用 X 射线衍射仪和配备能谱仪的场发射扫描电子显微镜对样品进行相组成分析和微观形貌观察,利用维式硬度计和静态液压万能试验机分别对样品进行硬度测试和压缩性能测试。【结果】在 900℃ 的真空环境下,活性元素 Zr 在铜基体与石墨的界面处与石墨反应生成了新相 ZrC,新生成的 ZrC 在铜基体与石墨的接触界面形成一层均匀的过渡层。【结论】力学性能测试发现硬质相 ZrC 的形成使铜-石墨复合材料的硬度和抗压强度显著增加。

关键词:铜-石墨复合材料 活性元素锆 微观组织 力学性能

中图分类号:TB333 **文献标识码:**A **文章编号:**1005-9164(2018)06-0649-05

Abstract:【Objective】Copper-graphite composites are an important functional material, and the interface problem is an important factor that restricts the further extensive application of copper-graphite composites. Therefore, it is important to study the mechanism of the influence of active element Zr on the interface of copper-graphite composites. 【Methods】Four kinds of copper-graphite composites with volume fractions of 0 vol. %, 2 vol. %, 5 vol. % and 8 vol. % Zr

were prepared by using vacuum hot - press sintering. Phase composition and microstructure morphology of the samples were tested by XRD and SEM, respectively. The hardness and the compression of the samples were tested by the Vickers hardness tester and the static hydraulic universal testing machine, respectively. 【Results】The results showed that in the vacuum environment of 900℃, the active element Zr reacted with graphite at the copper-graphite interface to form a new phase ZrC. The newly generated ZrC formed a uniform transition layer at the in-

收稿日期:2018-08-10

作者简介:张 坤(1991—),男,硕士研究生,主要从事结构功能一体化铜基复合材料研究。

* 国家自然科学基金项目(51761002),广西大学高层次人才培养计划项目(XMPZ160714)和广西有色金属及特色材料加工重点实验室自主研究课题(GXYSSF1807)资助。

** 通信作者:湛永钟(1975—),男,教授,博士生导师,主要从事结构功能一体化复合材料、铝钛等轻合金结构材料、基于材料热力学及晶体化学的材料设计研究,E-mail: zyzmatres@aliyun.com.

interface region. **【Conclusion】**It was found that the formation of the hard phase ZrC significantly increased the hardness and compressive strength of the copper-graphite composite by the mechanical property test.

Key words: copper-graphite composites, Zr content, microstructure, mechanical properties

0 引言

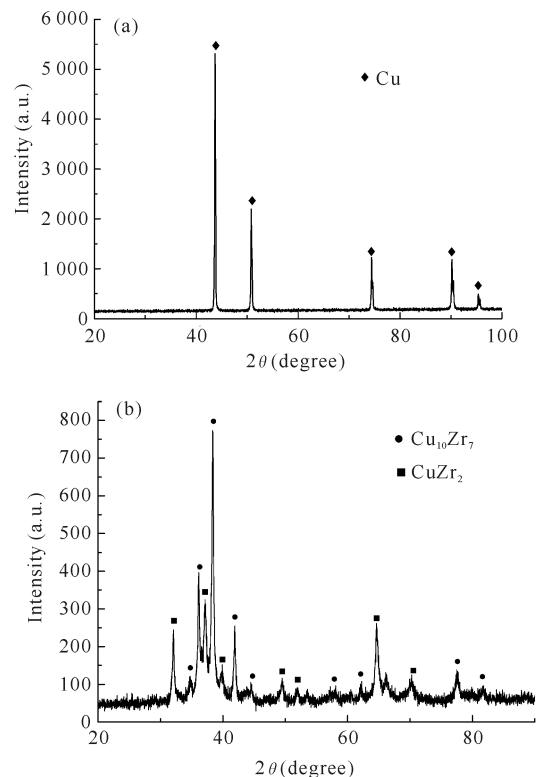
【研究意义】铜-石墨复合材料由铜基体和分布其中的石墨颗粒所组成,兼具铜良好的导电、导热性能、一定的力学性能和石墨优良的自润滑性、高熔点等优异性能,被广泛用于各工业部门,是电子材料、热阻材料、电刷材料以及喷嘴材料等^[1-5]的重要功能材料。铜-石墨复合材料是研究最早、工艺较成熟的铜基复合材料之一,但是铜和石墨两种材料界面结合较弱,属于非润湿体系,在真空状态下温度为 732℃ 时,纯铜和石墨的接触角为 144°^[6],因此界面问题依然是制约铜-石墨复合材料获得进一步广泛应用的重要因素。**【前人研究进展】**通过对石墨表面进行处理或者添加合金元素来改善铜与石墨界面性质,进而提高铜-石墨复合材料的机械性能和热力学性质是推动该类材料发展的重要途径。湛永钟等^[7]优化设计了以 SiC 和石墨颗粒混杂增强的铜基复合材料体系,并通过粉末冶金工艺,获得传导性能和摩擦磨损特性优良的复合材料,通过界面改性,两种颗粒在摩擦磨损过程中分别发挥承载和固体润滑的作用, SiC 颗粒减轻了亚表层材料的剥落,有利于石墨在摩擦表面连续涂抹而发挥固体润滑功能,综合提高了复合材料的耐磨和减摩性能。Kováčik 等^[8]采用热等静压工艺制备出石墨体积分数为 0%~50% 的铜基自润滑复合材料,采用石墨镀铜工艺制备出 30%~50% 的石墨含量的复合材料,并验证了石墨含量与复合材料的摩擦系数及磨损率的关系。Menezes 等^[9]对石墨体积分数为 20% 的铜基复合材料界面结合状态的微观结构进行研究,发现石墨粒度对铜-石墨复合材料的摩擦系数和磨损率也有一定程度的影响。Cassalegno 等^[10]通过使用 Mo、W 和 Cr 粉对铜-石墨复合材料表面改性,提高润湿性,接触角低于 90°。由于铜-石墨复合材料的界面结合是以机械为主的物理结合,即在超过铜熔点温度下,石墨与铜既不润湿也不反应,因此铜-石墨界面结合较弱,刘骞^[11]的研究指出铜与碳界面横向剪切强度仅为 30 MPa。因此研究铜-石墨复合材料最重要的就是界面问题,基体合金化和碳材料表面改性处理被认为是当前最有效的途径。**【本研究切入点】**采用传统的烧结工艺,常常需要采用较高的烧结温度和复压复烧等多道工序来达到较高致密度。热压烧结作为一种全致密的工艺,是一种将压制

成型和烧结同时进行的工艺方法,可有效提高烧结致密度,降低烧结温度^[12]。Correia 等^[13]发现在高于 500℃ 的时效硬化过程中,向铜及其合金中加入少量 Cr 和 Zr 元素,可以导致二次硬质相的析出,进而提高铜及其合金的机械性能和耐磨性。**【拟解决的关键问题】**采用热压工艺制备铜-石墨复合材料,通过改变活性元素 Zr 的添加含量,研究活性元素 Zr 对铜和石墨界面改性的影响机制以及活性元素 Zr 对铜-石墨复合材料力学性能的影响。

1 材料与方法

1.1 合金制备方法

本实验用到的材料与参数:电解铜粉,粒度 500 目,纯度为 99.8%,外观性状为玫瑰红树枝状粉末;天然鳞片石墨粉,粒度 10 μm,纯度为 99.9%;锆铜中间合金粉末,粒度 200 目,锆铜中间合金中锆质量百分数为 70%;铜质量百分数为 30%。电解铜粉与锆铜中间合金粉末 XRD 相成分测试如图 1 所示。



(a)铜粉;(b)Zr-Cu 中间合金粉末
(a)Copper powder; (b)Zr-Cu intermediate alloy

图 1 合金试样 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of alloy sample

由于金属锆的熔点较高,我们利用熔点较低的铜锆中间合金粉末加入样品,控制石墨体积含量不变,根据表 1 进行称量配料,将称量好的粉末放入球磨机中在氩气氛围中进行球磨,球料比为 4 : 1,转速为 300 r/min,时间为 3 h,30 min 反向旋转一次,暂停时间为 5 min,由于铜、石墨和铜锆中间合金比重不同,通过球磨获得较均匀的混粉。采用冷压机将混好的混粉进行冷压,制备冷压样品,压力为 600 MPa。最后采用真空热压烧结炉进行热压,制备热压试样,热压温度为 900℃,200℃ 以下加热速率为 3℃/min,200℃ 以上加热速率为 5℃/min,保温时间为 3 h,热压压力为 30 MPa。

表 1 铜-石墨复合材料成分设计 (vol. %)

Table 1 Composition of the copper - graphite composites (vol. %)

Experimental samples	Cu	Graphite	Zr
1	70	30	0
2	68	30	2
3	65	30	5
4	62	30	8

1.2 试样性能指标及测定方法

采用日本理学 D/max 2500 V 型 X 射线衍射仪 (XRD) 和配备能谱仪的 SU8020 场发射扫描电子显微镜对样品进行测试。其中 XRD 实验条件:衍射靶材是波长为 1.541 8 Å 的 CuK α 靶,加载电压为 40 kV,加载电流为 100 mA,扫描角度为 20~100°,扫描速率为 4°/min。为进一步了解样品的力学性能,采用 HV-50 型维氏硬度计和静态液压万能试验机 INSTRON 8801 分别对样品进行硬度测试和压缩测试。硬度测试采用载荷为 9.8 N,保持压力时间为 10 s,压缩测试的压缩速率为 0.5 mm/min。

2 结果与分析

2.1 复合材料相组成 XRD 分析

由图 2 可以发现,随着锆体积分含量的增加,图谱中逐渐出现了新相 ZrC,这与之前的研究结果^[14-15]一致。当 Zr 的体积分含量为 2% 时,在 38° 左右出现一个微弱的 ZrC 衍射峰;当 Zr 的体积分含量为 5% 时,在 30~40° 和 55° 左右时出现了较明显的新的 ZrC 衍射峰;在 Zr 体积分含量达到 8% 时,除了上述位置出现的 ZrC 的衍射峰之外,在 65° 左右时,出现一个较明显的

ZrC 衍射峰,并且可以发现随着锆体积分含量的增加,ZrC 的衍射峰值越来越大。这表明随着 Zr 含量的增加,ZrC 的形成量也逐渐增加,当 Zr 体积分含量为 2% 时,ZrC 的形成量很少,因此测出的 ZrC 衍射峰相对较低。

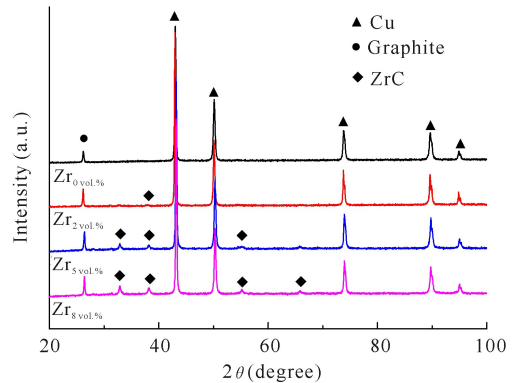


图 2 不同 Zr 体积分含量的铜-石墨复合材料的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of copper-graphite composites with different Zr volume contents

2.2 复合材料的微观组织形貌分析

4 个复合材料样品的场发射扫描电子显微镜线扫描测试结果如图 3 所示。可以看出,未添加 Zr 时,铜和石墨呈片状或条状分布,石墨分布在铜基体之间的连接处;添加 Zr 元素之后,石墨均匀地分布在铜和石墨连接的界面处,并在界面处形成一种 ZrC 过渡层,将铜和石墨连接在一起,并且随着 Zr 体积分含量的增加,生成的 ZrC 过渡层厚度越厚,含量越大,分布也越多。这与 XRD 分析的结果一致,说明在真空环境中,铜锆中间合金粉末与石墨在 900℃ 时发生了反应,生成了新相 ZrC,铜锆中间合金粉末参与了铜基体与石墨的界面反应。

2.3 复合材料的硬度分析

图 4 为活性元素 Zr 对铜-石墨复合材料的维氏硬度的影响情况。由图 4 可见,随着 Zr 含量的增加,合金的硬度值增加幅度逐渐增大,当 Zr 体积分含量为 8% 时,硬度值达到最大值 69.71 HV。这是因为铜和石墨是非润湿体系,铜-石墨复合材料的硬度相对较小,活性元素 Zr 参与了铜和石墨的接触界面反应,在铜和石墨接触界面形成了一层新相作为支撑作用,进而增加了铜-石墨复合材料的硬度。另一方面,在此复合材料体系中,Zr 元素具有较高硬度和强度,随着 Zr 元素增加,Zr 元素弥散地分布在铜-石墨复合材料中,使复合材料的硬度增加。

2.4 复合材料的室温压缩性能分析

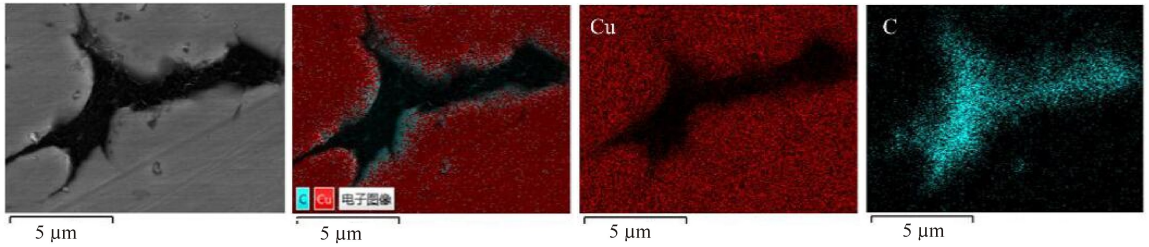
如图 5 所示,随着 Zr 体积分数的增加,样品延展性呈现出先减小后增加的趋势,这是由于塑形良好的铜基体的体积分含量减小,引起了复合材料的延展性

下降;而当 Zr 体积含量为 8% 的复合材料具有比 Zr 含量为 5% 时样品的延展性好。但是这种延展性的增加是在一定的范围内,均低于铜体积含量最高时复合材料的延展性。

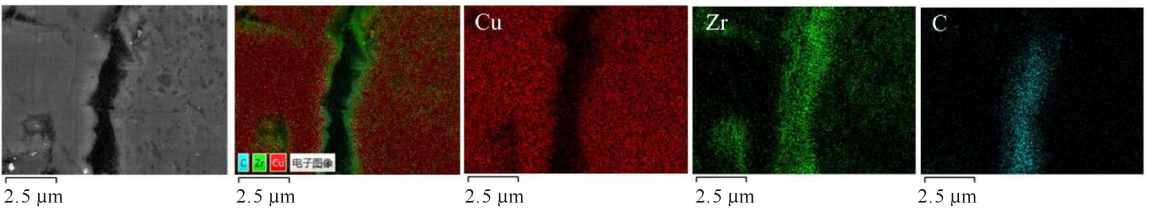
复合材料的抗压强度呈现出增加的趋势,这是由于 Zr 在铜和石墨的界面处参与了界面反应,生成了硬度较大的 ZrC 硬质相,这个结果与上述硬度分析结果一致。

结果还表明,随着 Zr 体积分数的增加,铜-石墨

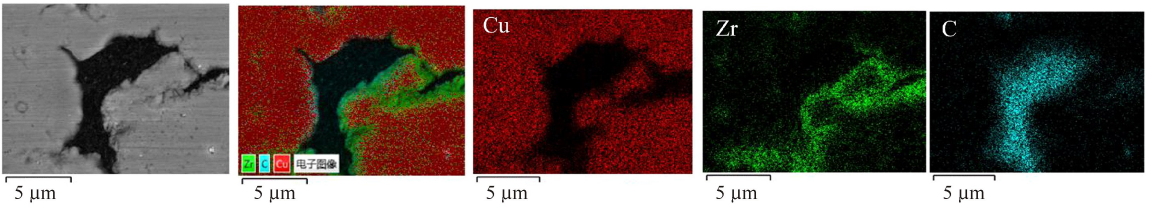
(a) 70Cu-30C



(b) 68Cu-30C-2Zr



(c) 65Cu-30C-5Zr



(d) 62Cu-30C-8Zr

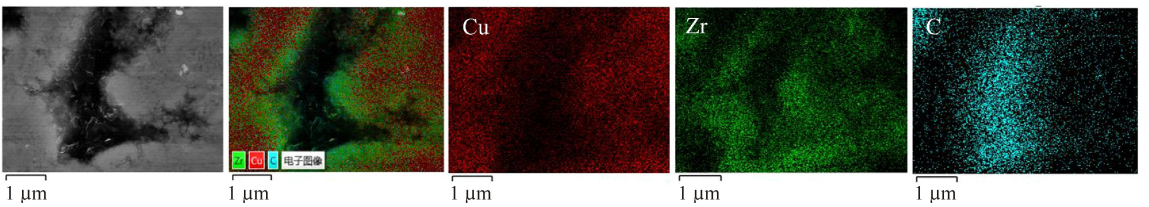


图 3 4 种不同 Zr 体积含量的铜-石墨复合材料 SEM-EDS 图

Fig. 3 SEM-EDS micrograph of copper-graphite composites with four different Zr volume contents

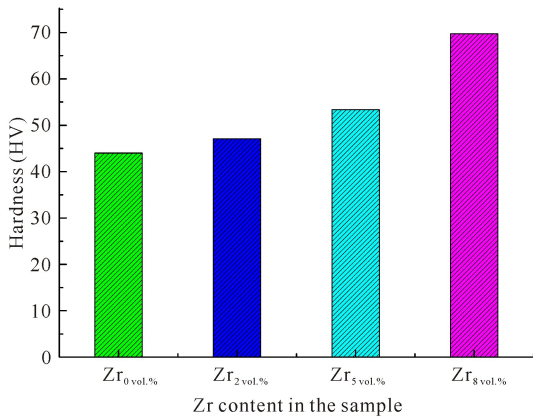


图 4 不同 Zr 含量的铜-石墨复合材料试样的维氏硬度

Fig. 4 Vickers hardness of copper-graphite composites sample with various Zr contents

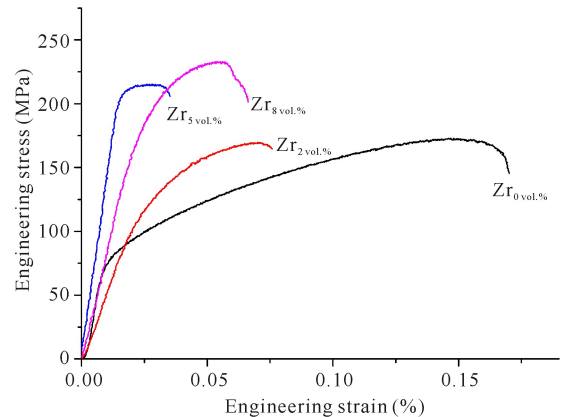


图 5 铜-石墨复合材料的工程应力-应变曲线

Fig. 5 Engineering stress-strain curves of copper-graphite composites

3 结论

在 900℃下,采用真空热压烧结工艺研究钼含量对铜-石墨复合材料界面改性的影响,观察添加不同体积分数的 Zr 元素的铜-石墨复合材料的微观组织形貌和相组成,通过表面维氏硬度测试和工程应力-应变分析,得到如下结论:

在 900℃的真空环境下,Zr 参与了铜基体和石墨的界面反应,产生了 ZrC 新相,并且 ZrC 均匀地分布在铜基体和石墨的接触面处,形成了一层 ZrC 过渡层,该过渡层随活性元素 Zr 体积分数的增加而逐渐变厚。

随着活性元素 Zr 体积含量的增加,铜-石墨复合材料的硬度逐渐增加,铜-石墨界面区域生成的硬质新相 ZrC 是材料硬化的主要成因。

压缩实验表明,Zr 的添加使得铜-石墨复合材料的强度获得提高,而延展性呈现出先降低后在一定范围内增加的趋势。然而随着活性元素 Zr 体积含量的增加,铜-石墨复合材料的抗压强度表现出逐渐增加的趋势。

参考文献:

[1] QIU F, HAN Y, CHENG A, et al. Effect of Cr content on the compression properties and abrasive wear behavior of the high-volume fraction (TiC - TiB₂)/Cu composites[J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2014, 27(5): 951-956.

[2] ZIEMNICKA-SYLWESTER M. The Cu matrix cermets remarkably strengthened by TiB₂ "in situ" synthesized via self-propagating high temperature synthesis[J]. *Materials & Design*, 2014, 53: 758-765.

[3] 湛永钟. 非连续增强铜基复合材料的研究现状[J]. *材料开发与应用*, 2005, 20(4): 41-46.

ZHAN Y Z. Research status of discontinuously reinforced copper matrix composites[J]. *Development and Application of Materials*, 2005, 20(4): 41-46.

[4] DESHPANDE P K, LIN R Y. Wear resistance of WC particle reinforced copper matrix composites and the effect of porosity[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2006, 418(1/2): 137-145.

[5] 李伟洲, 李月巧, 胡治流, 等. 化学镀 Ni-P 层对铜焊接性能的影响[J]. *广西大学学报: 自然科学版*, 2010, 35(2): 367-371.

LI W Z, LI Y Q, HU Z L, et al. Effects of electroless Ni-P coating on welding properties of copper[J]. *Journal of Guangxi University: Nat Sci Ed*, 2010, 35(2): 367-371.

[6] LI J G. Kinetics of wetting and spreading of Cu-Ti alloys on alumina and glassy carbon substrates[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1992, 11(23): 1551-1554.

[7] 湛永钟, 张国定, 曾建民, 等. SiC 和石墨混杂增强铜基复合材料的高温摩擦磨损特性研究[J]. *摩擦学学报*, 2006, 26(3): 223-227.

ZHAN Y Z, ZHANG G D, ZENG J M, et al. Tribological characteristics of copper hybrid composite at elevated temperature[J]. *Tribology*, 2006, 26(3): 223-227.

[8] KOVÁČIK J, EMMER Š, BIELE K, et al. Effect of composition on friction coefficient of Cu-graphite composites[J]. *Wear*, 2008, 265(3/4): 417-421.

[9] MENEZES P L, ROHATGI P K, LOVELL M R. Self-lubricating behavior of graphite reinforced metal matrix composites[M]//NOSONOVSKY M, BHUSHAN B. *Green tribology: Biomimetics, energy conservation and sustainability*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2012: 445-480.

[10] CASSALEGNO V, SALVO M, FERRARIS M. Surface modification of carbon/carbon composites to improve their wettability by copper[J]. *Carbon*, 2012, 50(6): 2296-2306.

[11] 刘骞. 非连续石墨/铜复合材料的制备与热性能研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2016.

LIU Q. Research of preparation and thermal properties of discontinuous graphite/copper composites[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2016.

[12] 王盘鑫. 粉末冶金学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1997.

WANG P X. *Powder metallurgy*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1997.

[13] CORREIA J B, DAVIES H A, SELLARS C M. Strengthening in rapidly solidified age hardened CuCr and CuCrZr alloys[J]. *Acta Materialia*, 1997, 45(1): 177-190.

[14] ZHANG X J, ZHANG B G, HE M, et al. Microstructure and mechanical properties of in-situ synthesized (ZrC+Er₂O₃+ZrCr₂)/Zr composite prepared by arc-melting[J]. *Materials & Design*, 2015, 88: 619-624.

[15] SHE J, ZHAN Y Z, LI C L. Novel in situ synthesized zirconium matrix composites reinforced with ZrC particles[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2010, 527(23): 6454-6458.

(责任编辑: 陆 雁)