# 石墨烯纳米片增强银基复合材料

王 松,李爱坤,侯 攀,张吉明,陈永泰,谢 明\*,刘满门 (昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘 要:采用粉末冶金方法成功制备了石墨烯增强块状银基复合材料。在 V 型混粉机中混粉制得含 银-0.2%石墨烯纳米片(质量分数)复合粉末并使用冷等静压在 200 MPa 条件下将复合粉末压制成形。 使用热等静压在 750℃/100 MPa 条件下烧结获得石墨烯纳米片增强银基复合材料, 然后在 850℃条 件下进行热挤压获得丝材,挤压比为 40。用 SEM、TEM 和静态拉伸试验等研究了复合材料的微观 结构和力学性能,结果表明,复合材料中石墨烯分布均匀,银基体与石墨烯之间界面结合良好。与 未增强的银基体相比,银-0.2%石墨烯纳米片复合材料具有显著提高的强度而不损失塑性,表明石 墨烯纳米片是银基复合材料理想的增强相。复合材料断口形貌显示出大量韧窝和撕裂棱,其断裂特 征为典型的韧窝聚合型延性断裂。

关键词:银基复合材料;石墨烯纳米片;粉末冶金;力学性能;断裂特征 中图分类号: TG146.3<sup>+</sup>2 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2018)S1-0008-06

## Silver Matrix Composites Reinforced with Graphene Nanoflakes

WANG Song, LI Aikun, HOU Pan, ZHANG Jiming, CHEN Yongtai, XIE Ming<sup>\*</sup>, LIU Manmen (State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: Graphene reinforced bulk silver matrix composites were successfully fabricated via powder metallurgy approach. Silver-0.2% graphene (mass fraction) composite powder was prepared by mixing powder in a V-type powder mixer and the composite powder was formed using cold isostatic pressing at 200 MPa. The composites were then sintered using hot isostatic pressing with a pressure of 100 MPa at 750°C and followed by hot extrusion with a extrusion ratio of 40 at 850°C to obtain wires. The microstructure and mechanical properties of the composites had been investigated by SEM, TEM and static tensile tests. Microstructure observation illustrated a uniform distribution of graphene in silver matrix and a good interface binding between graphene and silver matrix. Compared with the unreinforced silver matrix, the silver-0.2% graphene nanoflakes composite exhibited significantly improved strength without losing ductility, which demonstrates that graphene nanoflakes could act as superb reinforcements in silver matrix composites. The fracture morphology of the composite showed a large number of dimples and tear ridges and its fracture characteristic is the typical dimple-polymerized ductile fracture.

Key words: silver matrix composites; graphene nanoflakes; powder metallurgy; mechanical property; fracture characteristic

石墨烯是由 sp<sup>2</sup>杂化的碳原子组成的单原子层

碳材料,因其具备优异的机械性能、高导电性和良

收稿日期: 2018-08-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(51707087)、云南省应用基础研究项目(2018FB094、2081FD142)。

第一作者: 王 松, 男, 硕士, 工程师, 研究方向: 新型稀贵金属电接触材料。E-mail: fenmoyejin@qq.com

<sup>\*</sup>通讯作者:谢 明,男,博士,正高级工程师,研究方向:高性能稀贵金属合金材料。E-mail: powder@ipm.com.cn

好的导热性,引起了学术界的广泛和持续关注<sup>[1-2]</sup>。 由 3-10 层石墨烯组成的石墨烯纳米片具有与单层 石墨烯类似的性质,但更容易制备、处理和适合工 业化应用。为利用石墨烯纳米片的优异性能,通常 将其作为强化相添加到金属、陶瓷和聚合物等基体 中,以提高基体性能<sup>[3]</sup>。最近研究者报道了石墨烯 纳米片作为铜、镍、铝、钛和银等金属基体的增强 相,结果表明,石墨烯纳米片能够显著提高金属基 复合材料的机械性能和电接触性能<sup>[4-6]</sup>。例如,吉传 波等人<sup>[7]</sup>采用热等静压+热挤压+等温锻造+热处理 的集成工艺制备出石墨烯增强镍基复合材料。添加 0.1%石墨烯纳米片,650℃条件下镍基复合材料的 抗拉强度和屈服强度分别提高了 58 MPa 和 28 MPa,塑性从18.5%提高到 26.5%。

银在所有金属元素中具有最高的导电率,导热性能优异,常温大气环境不氧化,能保持低而稳定的接触电阻,可在适当电压和电流范围内用作电接触材料。但纯银硬度低、易熔焊、直流电作用下材料转移量大、触头质量损耗快等缺点限制了纯银在低压电器、直流电机等领域的大规模应用。因此,进一步改善银的力学性能和电接触性能是非常重要的<sup>[8]</sup>。第二相弥散强化是提高银及银合金力学性能的有效方法之一。氧化物颗粒、碳化钨、石墨、碳纳米管等第二相己商业化用于银基复合材料中,然而上述第二相颗粒的加入在提高银基体强度和抗电弧侵蚀性能的同时,却降低了银基体的延展性和加工性能<sup>[9-12]</sup>。

为协同提高银基体的强度和塑性,本文将石墨 烯纳米片作为增强相引入到银基体中,采用粉末冶 金方法制备了银-0.2%石墨烯(质量分数,下同)纳米 片复合材料,并对其微观组织、静态力学性能和断 裂行为进行分析,以期为银基电接触材料的设计和 性能提升提供新途径和新思路。

# 1 实验

## 1.1 复合材料制备

采用纯度(质量分数)为99.95%、平均粒径~5 μm 的气雾化银粉作为金属基体原材料,采用中国科学 院成都有机化学有限公司生产的纯度大于90%的工 业级石墨烯纳米片作为增强相。原材料粉末的性质 如表1所列。

银-0.2%石墨烯纳米片复合材料的制备工艺如下:1)称取2g石墨烯纳米片和998g银粉加入到

## 表1 原材料粉末的性质

Tab.1 Characteristics of the as received powders

性质	银	石墨烯纳米片
理论密度/(g/cm <sup>3</sup> )	10.5	2.2
松装密度/(g/cm³)	5.4	0.02
振实密度/(g/cm <sup>3</sup> )	6.9	0.19
平均粒径/μm	5.13	4.77
比表面积/(m²/g)	0.151	0.935
纯度/%	>99.95	>90

1500 mL 乙醇溶液中超声振荡 30~60 min,在 80℃ 的水浴中机械搅拌直至完全干燥,然后在 V 型混粉 机中混粉制得复合粉末(转速 200~250 r/min)。2) 使 用冷等静压在 200 MPa 条件下将复合粉末压制成形 制得预成形坯。3) 将预成形坯置于圆筒形 304 不锈 钢模具中并真空密封(真空度小于 2×10<sup>-2</sup> Pa),然后 使用热等静压在 750℃/100 MPa 条件下烧结 2 h 获 得复合材料。4) 复合材料在 850℃条件下进行 45° 锥形模热挤压获得直径为 Φ6 mm 的丝材,挤压比 为 40。5) 复合材料丝材置于箱式热处理炉中进行 退火热处理,退火温度 600℃,保温时间 2 h,退火 热处理完成后随炉冷却。

## 1.2 复合材料性能表征

采用场发射双束电子显微镜(FEI-Versa3D)表征 复合材料的微细组织结构和断口形貌特征。采用场 发射透射电镜(FEI Tecnai-TF30)观测银和石墨烯之 间的界面。采用 X 射线衍射仪(理学 X-ray Diffractometer SmartLab TM 9 kW)测定复合材料的相组成。 采用阿基米德方法测量复合材料的密度,3 次独立 测量后取平均值。采用岛津万能材料试验机(AG-IC 10kN)进行室温静态拉伸试验,复合材料测试样品 长度 120 mm、*Φ*6 mm,拉伸速率 1 mm/min。采用 QJ44 型直流双臂电桥测量复合材料的电阻率。

# 2 结果与讨论

#### 2.1 形貌和结构分析

图 1 为原材料和复合粉末的微观组织。图 1(a) 为气雾化银粉的 SEM 图像,可见银粉具有球形形态,表面可见非均匀冷却产生的微小凹糟。图 1(b) 为石墨烯纳米片的 TEM 图像,石墨烯纳米片具有 2 维薄纱状结构,比表面积大,局部有多重皱褶。图 1(c)为混合后复合粉末的 SEM 图像,石墨烯纳米片 在复合粉末中分布均匀,周围覆盖着大量银颗粒, 少量银颗粒直接附着在石墨烯纳米片表面上。 热等静压烧结后银-0.2%石墨烯纳米片复合材 料的微观组织图像和 XRD 图谱分别如图 2(a)、图 2(b)所示。



(a). 银粉(Silver powders); (b). 石墨烯(Graphene); (c). 复合粉末(Composite powders)图1 原材料和复合粉末的微观组织 Fig.1 Microstructures of the raw materials and composite powder



图 2 复合材料的微观组织(a)和 XRD 图谱(b) Fig.2 Microstructures (a) and XRD pattern (b) of the composite

XRD 图谱(图 2(b))显示,石墨烯纳米片(002) 晶面在 20 角约为 26.5°的位置存在衍射峰以及剩 余 4 个银的衍射峰,表明复合材料仅由石墨烯和银 2 个物相组成,基体银与强化相石墨烯之间没有新 相生成。由微观组织图像(图 2(a))可以看出,经热 等静压烧结后,复合粉末形成致密的块体材料,石 墨烯纳米片均匀分布在银基体中,在热等静压烧结 过程中石墨烯纳米片没有发生团聚,依然保持在复 合粉体中的分散状态,且未见孔洞、裂纹、夹杂等 体缺陷存在。

经热挤压和退火热处理后复合材料丝材的 SEM 图像和 TEM 图像分别如图 3(a)和图 3(b)所示。 由图 3(a)可以看出,复合材料组织沿挤压方向发生 了严重变形,石墨烯纳米片沿挤压方向成流线型排



(a). SEM 图像(SEM image); (b). TEM 图像(TEM image)

图 3 热挤压和退火后复合材料丝材的微观组织 Fig.3 Microstructures of the composite wire after hot extrusion and annealing

列,出现了大量的流线型变形织构,虽经退火热处 理,但变形织构仍未得到有效消除。这是由于复合 材料中弥散分布着大量的石墨烯纳米片,且石墨烯 与银完全不润湿,在复合材料退火过程中,石墨烯 纳米片成为银亚晶界合并和大角度晶界迁移时的屏 障,抑制了亚晶的生成和长大,阻止了基体银的再 结晶过程。通过高分辨透射电镜观察石墨烯与银基 体间的界面结合情况发现,石墨烯和银基体之间存 在宽度约 5 nm 的界面过渡区(如图 3(b)所示),过渡 区由银原子和碳原子相互扩散嵌入形成,表明石墨 烯和银基体之间界面结合良好。

另外,热挤压和退火热处理后复合材料的密度 为10.45 g/cm<sup>3</sup>,致密度高达99.4%(理论密度10.51 g/cm<sup>3</sup>),电阻率达到1.72 μΩ·cm,略高于相同工艺 制备的纯银的电阻率(1.70 μΩ·cm),表明热等静压和 热挤压工艺可有效制备高致密、高导电的石墨烯增 强银基复合材料。

## 2.2 复合材料的力学性能

表 2 列出了相同工艺制备的纯银和银-0.2%石 墨烯纳米片复合材料的静态力学性能。

## 表 2 材料的力学性能

Tab.2 Mechanical properties of the materials

材料	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	伸长率/%
纯银	$118 \pm 3$	$56\pm3$	$21.7 \pm 0.2$
银-0.2%石墨烯	$183\pm3$	$139 \pm 3$	$21.5 \pm 0.2$

由表 2 可见,复合材料同时具有 183 MPa 的抗 拉强度和 139 MPa 的屈服强度,比纯银基体的抗拉 强度和屈服强度分别提高了 35.5%和 59.7%,进一 步说明石墨烯纳米片可作为银基体的理想增强体。 另外,复合材料的伸长率达到 21.5%,与纯银基体

另外,复合材料的伸长率达到 21.5%,与纯银基体 相当。石墨烯纳米片呈现出独特的不同常规增强体 (如氧化锡、碳化钨)的增强行为,在显著提高银基 体强度的同时而几乎不降低伸长率。复合材料保持 高伸长率可归因于石墨烯纳米片特殊的 2 维多重皱 褶结构(见图 1(b))以及其与银基体的强界面结合(见 图 3(b))。银-0.2%石墨烯纳米片复合材料在拉伸塑 性变形过程中,当载荷传递到石墨烯纳米片时,其 皱褶被拉直和变平,延缓了复合材料的断裂;且强 界面结合有利于阻止界面结合处裂纹扩展,进而提 高复合材料的塑性。已有研究表明,石墨烯纳米片 与金属基体之间的协同交互作用是其提高金属基复 合材料力学性能的强化机制<sup>[13-15]</sup>。一方面,石墨烯 纳米片抑制金属基体晶粒的长大,起到细晶强化作用;另一方面,石墨烯纳米片能有效钉扎位错和阻碍位错运动,并在受应力作用时将载荷从金属基体转移到石墨烯,起到分担载荷作用<sup>[16-19]</sup>。

基于载荷传递理论的剪切滞后模型常用来预测 均匀分布的石墨烯纳米片增强金属基复合材料的力 学性能,由该模型推导的复合材料的屈服强度可表 示为<sup>[20]</sup>:

$$\sigma_{\rm c} = \sigma_{\rm m} \left( 1 + pV \right) \tag{1}$$

式中*o*<sub>c</sub>为石墨烯纳米片增强金属基复合材料的屈服 强度,*o*<sub>m</sub>为金属基体的屈服强度,p为石墨烯纳米 片径厚比,*V*为石墨烯纳米片在金属基体中的体积 分数。由式(1)可以看出当石墨烯纳米片增强体的径 厚比越大、体积分数越高,对金属基体的强化效果 就越好,金属基复合材料的屈服强度就越大。值得 指出的是,由于石墨烯的比表面积较大以及石墨烯 与银比重差异大(见表 1),常规粉末冶金工艺很难使 高体积分数的石墨烯纳米片均匀地分散到银基体 中,导致式(1)中屈服强度的计算值较实测值偏大。

# 2.3 复合材料的断口形貌分析

图 4 所示为银-0.2%石墨烯纳米片复合材料断 口 SEM 图像及微区域 EDS 能谱。复合材料断口形 貌显示出大量初窝和撕裂棱,其断裂特征为典型的 初窝聚合型延性断裂。同时可以看到存在较大初窝 (图 4(a)),断口具有较大宏观应变,说明经热等挤 压和热挤压工艺处理,增强了基体银颗粒之间的冶 金结合。断口的高放大倍数图像里观察到少量石墨 烯纳米片位于撕裂棱的边缘处,大部分石墨烯纳米 片位于初窝内部,未见石墨烯纳米片从银基体中脱 落附着在断口表面(图 4(b))。

复合材料断口微区域 EDS 能谱(见图 4(c))分析 表明,该区域存在较强的碳元素峰,证明区域内薄 纱状物为添加的石墨烯纳米片。由于石墨烯的强度 远大于银基体的强度,复合材料即使被外加载荷拉 断,添加的石墨烯纳米片没有发生断裂或破坏,仍 以薄纱状形态保留在银基体中。

图 5 所示为拉伸过程中银-石墨烯纳米片复合 材料的断裂示意图。在拉应力作用下,银-石墨烯两 相界面结合处发生两相分离并优先形成微孔洞。通 过位错运动的传递,基体银原子开始滑移形成滑移 带,产生不可逆的塑性变形导致空洞长大。长大后 的空洞与其他空洞聚集形成空间尺寸更大的空洞, 并进一步相互连接导致复合材料断裂。



(a). 低放大倍数(Low magnification); (b). 高放大倍数(High magnification); (c). 微区域 EDS 能谱(Microregional EDS spectrum)
 图 4 复合材料的断口表面及微区域 EDS 能谱
 Fig.4 Fracture surface of the composite and microregional EDS spectrum



(a). 空洞形成(voids formation);
 (b). 空洞长大(voids growth);
 (c)空洞聚集(voids coalescene);
 (d)导致断裂(resulting in the fracture)
 图 5 复合材料的断裂示意图 Fig.5 Fracture schematic diagram of the composite

# 3 结论

 采用粉末冶金方法成功制备出银-0.2%石墨 烯纳米片复合材料,增强相石墨烯纳米片在银基体 中分布均匀并与基体形成强界面结合。复合材料致 密度高达 99.4%,电阻率达到 1.72 μΩ·cm。

2) 复合材料具有 183 MPa 的抗拉强度、139 MPa 的屈服强度和 21.5%的伸长率。石墨烯纳米片 在显著提高银基体强度的同时依然保持了银基体的 高延展性。

 复合材料的断裂特征为典型的韧窝聚合型 延性断裂,石墨烯纳米片增强相以薄纱状原始形态 保留在银基体中。

## 参考文献:

- GEIM A K. Graphene: status and prospects[J]. Science, 2009, 324(5934): 1530-1534.
- [2] HERNADEZ Y, NICOLOSI V, LOTYA M, et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite[J]. Nature nanotechnology, 2008,

3(9): 563-568.

- [3] CHOI W, LAHIRI I, SEELABOYINA R, et al. Synthesis of graphene and its applications: a review[J]. Critical reviews in solid state & materials, 2010, 35(1): 52-71.
- [4] WANG S, WANG S B, XIE M, et al. Effect of graphene content on microstructure and properties of multilayer graphene/silver composite[J]. Precious metals, 2016, 37(2): 51-56.
- [5] CAO Z, WANG X, LI J, et al. Reinforcement with graphene nanoflakes in titanium matrix composites[J]. Journal of alloys and compounds, 2017, 696: 498-502.
- [6] 凌自成, 闫翠霞, 史庆南, 等. 石墨烯增强金属基复合 材料的制备方法研究进展[J]. 材料导报, 2015, 29(4): 143-149.
- [7] 吉传波, 王晓峰, 邹金文, 等. 石墨烯增强镍基粉末高
  温合金复合材料的力学性能[J]. 材料工程, 2017, 45(3):
  1-6.
- [8] WATHANYU K, ROJANNAN S. Microstructure, hardness and electrical conductivity of silver-metal oxides electrical contact materials[J]. Advanced materials research, 2012, 486:529-532.

- [9] WU C P, YI D Q, WENG W, et al. Influence of alloy components on arc erosion morphology of Ag/MeO electrical contact materials[J]. Transactions of nonferrous metals society of china, 2016, 26(1):185-195.
- [10] BIYIK S, AYDIN M. Fabrication and arc-erosion behavior of Ag<sub>8</sub>SnO<sub>2</sub> electrical contact materials under inductive loads[J]. Acta physica polonica, 2017, 131(3): 339-343.
- [11] 李爱坤,谢明,王松,等.碳纳米管含量对 MWCNTs/ Ag 复合材料组织和力学性能的影响[J].中国有色金属 学报,2016,26(10):2102-2109.
- [12] RAY N, KEMPF B, WIEHL G, et al. Novel processing of Ag-WC electrical contact materials using spark plasma sintering[J]. Materials & design, 2017, 121: 262-271.
- [13] KIM W J, LEE T J, HAN S H. Multi-layer graphene/copper composites: preparation using high-ratio differential speed rolling, microstructure and mechanical properties[J]. Carbon, 2014, 69: 55-65.
- [14] HWANG J, YOON T, JIN S H, et al. Enhanced mechanical properties of graphene/copper nanocomposites using a molecular-level mixing process[J]. Advanced materials, 2013, 25(46): 6724-6729.
- [15] RASHAD M, PAN F S, ASIF M, et al. Improved

mechanical properties of magnesium-graphene composites with copper-graphene hybrids[J]. Materials science & technology, 2014, 31(12): 1452-1461.

- [16] KOSTECKI M, GRYBCZUK M, KLIMCZYK P, et al. Structural and mechanical aspects of multilayer graphene addition in alumina matrix composites-validation of computer simulation model[J]. Journal of the european ceramic society, 2016, 36(16): 4171-4179.
- [17] ZHOU H, SU Y, LIU N, et al. Modification of microstructure and properties of Ti-47Al-2Cr-4Nb-0.3W alloys fabricated by SPS with trace multilayer graphene addition[J]. Materials characterization, 2018, 138: 1-10.
- [18] CYGAN T, WOZNIAK J, KOSTECKI M, et al. Mechanical properties of graphene oxide reinforced alumina matrix composites[J]. Ceramics international, 2017, 43(8): 6180-6186.
- [19] HIDALGO-MANRIQUE P, YAN S, LIN F, et al. Microstructure and mechanical behaviour of aluminium matrix composites reinforced with graphene oxide and carbon nanotubes[J]. Journal of materials science, 2017, 52(23): 1-12.
- [20] 岳红彦,高鑫,林轩宇,等.石墨烯增强铜基复合材料的研究现状[J].哈尔滨理工大学学报,2014,19(5):1-4.