

高热稳定性石墨烯包覆细晶铜复合材料的研制

陶慧龙¹, 白金¹, 环瑀淳¹, 王敏^{1,2}

(1. 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 江苏 南京 210016; 2. 航空航天结构力学及控制全国重点实验室, 江苏 南京 210016)

摘要: 金属铜较差的热稳定性导致其应用受限。本研究采用化学气相沉积法(CVD)在晶粒直径约为1 μm 的细晶铜表面生长石墨烯, 成功制备了石墨烯包覆细晶铜复合材料。研究结果显示: 细晶纯铜的晶粒尺寸随着烧结温度升高而增大, 由600 $^{\circ}\text{C}$ 时的2.03 μm 增加至1000 $^{\circ}\text{C}$ 时的18.2 μm , 且硬度由600 $^{\circ}\text{C}$ 时的91.56HV降至1000 $^{\circ}\text{C}$ 时的27.64HV; 在不同烧结温度下, 石墨烯包覆细晶铜复合材料的晶粒尺寸稳定在1.25~1.35 μm , 硬度保持在83.96~100.63HV。该结果表明, 石墨烯包覆的细晶铜复合材料展现出比细晶纯铜更优异的热稳定性, 这是因为铜颗粒表面石墨烯的包覆有效抑制了铜原子的扩散。此外, 对石墨烯包覆细晶铜复合材料拉拔得到的复合导线进行了性能测试, 结果表明: 与细晶纯铜相比, 其硬度提升了53.9%, 抗拉强度增加了12%, 延伸率提高了29.8%, 而电阻率降低了6.8%。该研究为高热稳定性铜基复合材料的研制提供了新的思路。

关键词: 细晶铜; 石墨烯; 铜基复合材料; 热稳定性; 原子扩散; 力学性能; 电学性能

doi: 10.3969/j.issn.1009-3842.2026.02.006

中图分类号: TB331 文献标识码: A 文章编号: 1009-3842(2026)02-0055-11

数百年来, 金属铜因其相对低廉的成本, 以及卓越的导电性、导热性、耐腐蚀性^[1], 一直是高性能导电材料的首选之一。但单质铜机械强度较低, 且在高温下容易软化, 限制了其应用范围。因此, 开发更先进的铜材料显得尤为重要。根据Hall-Petch理论, 在一定晶粒尺寸范围内, 金属材料的屈服强度与晶粒尺寸的负二分之一幂呈正相关^[2]。基于这一理论, 细晶材料受到越来越多的关注。与传统粗晶材料相比, 细晶材料包含大量晶界。晶界的存在增强了材料的力学性能, 却使材料处于亚稳态, 从而导致材料内部积累了额外的吉布斯自由能。这种能量的不稳定性使其倾向于向平衡态过渡, 致使细晶材料在高温甚至室温下容易发生晶粒长大现象, 给细晶材料的实际应用带来了不容忽视的风险^[3]。因此, 提升细晶材料的热稳定性成为新型细晶材料开发的关键。

目前, 提高细晶金属材料热稳定性的方法主要分为两类^[4]: 一类是引入纳米尺度的低能界面来降低系统能量, 从而增强细晶材料的稳定性。然而,

在纯金属中, 难以使每个晶界都生成低能状态的三维纳米晶粒, 现有研究主要集中于理论分析或计算机模拟, 实验研究相对较少。另一类方法是添加合金元素或第二相。这种方法能够有效地钉扎晶界或相界, 减缓界面迁移速率, 从而提高微观结构的稳定性^[5], 但添加成分在超过稳定温度时, 可能会生成竞争性第二相(例如固溶体或有序金属间化合物), 从而促进晶界偏析并导致晶粒生长^[6]。

石墨烯由 sp^2 杂化的碳原子组成, 呈单层二维蜂窝结构, 具有极高的比表面积和出色的机械性能^[7]。其抗拉强度可达130 GPa, 弹性模量达1 TPa, 且能够承受高达25%的断裂应变^[8-10]。石墨烯的导热率为5300 W/(m·K), 比铜高出约10倍^[11-12]。当石墨烯与金属基体复合时, 石墨烯可充当“隔离层”, 阻止细晶铜之间直接接触, 并抑制铜原子扩散, 从而提高复合材料的热稳定性。本研究通过化学气相沉积法(CVD)将石墨烯与细晶铜复合, 成功制备了石墨烯包覆细晶铜复合材料。这一方法不仅充分发挥了石墨烯的卓越导热性和力学性能, 也为

收稿日期: 2025-07-30; 修订日期: 2025-11-01

基金项目: 中央高校基本科研业务费-青年科技创新基金(理工军口类)项目(NT2024015); 南京航空航天大学科研人才启动基金项目(YAH20033)资助

作者简介: 陶慧龙(2000—), 男, 安徽芜湖人, 硕士, 研究方向: 石墨烯铜基复合材料, E-mail: 2728266239@qq.com; 通信作者: 王敏, 教授, E-mail: minwang@nuaa.edu.cn

铜基复合材料的创新发展开辟了新的研究思路。

1 实 验

1.1 实验材料

直径为1 μm 的高纯球形细晶铜粉购买于程越试剂有限公司,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、硫酸(H_2SO_4)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)购买于国药集团化学试剂有限公司,硫酸与无水乙醇均为分析纯。5% H_2/Ar 、5% CH_4/Ar 、高纯Ar均购买于南京创达特种气体有限公司。

1.2 实验步骤

图1展示了实验室制备石墨烯包覆细晶铜复合材料的过程。将1 g直径为1 μm 的球形细晶铜粉倒入25 mL质量分数为0.5%的稀硫酸溶液中,磁力搅拌30 min,去除表面氧化物,然后将溶液倒入离心管,以4000 r/min的转速离心15 min,去除上清液后依次倒入25 mL去离子水、无水乙醇中,分别磁力搅拌10 min洗去残余的硫酸铜和硫酸,去除上清液后得到表面清洁的铜粉。将1 g PVP加入25 mL无水乙醇中,磁力搅拌直至PVP完全溶解,得到PVP乙醇溶液,随后将细晶纯铜粉缓慢倒入PVP乙醇溶液中磁力搅拌6 h得到PVP包覆细晶铜原液,将

上述原液置于离心管中,以4000 r/min的转速离心15 min,离心后再将上清液去除,得到产物。将所得产物置于真空干燥箱中在70 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥1 h,得到PVP包覆细晶铜粉体。将被PVP包覆的细晶铜粉置于管式炉中央,先通入1000 mL/min高纯Ar,持续5 min,以排出石英管内空气,然后关闭Ar阀门,打开 H_2 阀门,持续通入300 mL/min的5% H_2/Ar ,启动管式炉,并以20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至生长温度,待管式炉升温至1000 $^{\circ}\text{C}$ 时,保持5% H_2/Ar 流量不变,通入5 mL/min的5% CH_4/Ar ,生长时间为10 min,生长结束后开始降温,在400 $^{\circ}\text{C}$ 时关闭5% CH_4/Ar 混合气,在200 $^{\circ}\text{C}$ 时通入1000 mL/min的高纯Ar并关闭5% H_2/Ar 混合气,将残留的 CH_4 及 H_2 完全排出,温度降至室温后关闭所有气阀并取出样品,得到石墨烯包覆细晶铜复合粉体。将得到的复合粉体置于压片机内压片,施加的压力为30 MPa,保压时间为0.5 h。将压片所得块体置于管式炉中央进行真空烧结,烧结温度为1000 $^{\circ}\text{C}$,烧结时间2 h,冷却后取出复合块体,随后在相同条件下对其再次进行压片处理,并再次置于管式炉中进行真空烧结。烧结完成后,待样品冷却至室温,再从管式炉中取出,得到石墨烯包覆细晶铜复合材料。

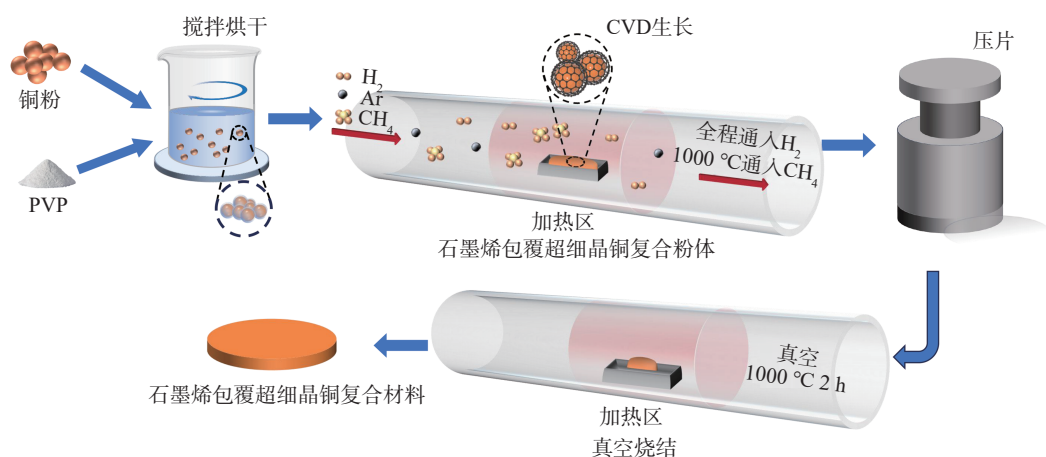


图1 石墨烯包覆细晶铜复合材料的制备流程图

Fig. 1 Flow chart for preparation of graphene-encapsulated fine-grained copper composites

1.3 测试与表征

采用Thermo Fisher(美国)场发射高分辨透射电子显微镜观察石墨烯包覆细晶铜颗粒结构。采用HORIBA Scientific(法国)激光拉曼光谱仪表征石墨烯的结构、缺陷及层数。选用硫碳分析仪测

定细晶铜表面生长石墨烯的含量。利用TESCAN LYRA3GM扫描电子显微镜观察石墨烯包覆细晶铜颗粒及真空烧结后的颗粒形貌。通过Nano Measurer尺寸分析软件对材料SEM图像进行处理,计算平均晶粒尺寸,计算公式见式(1)。

$$D_{\text{avg}} = \sqrt{\frac{A_{\text{total}}}{N}} \quad \text{式(1)}$$

式中: D_{avg} 是平均晶粒尺寸, μm ; A_{total} 是所有晶粒的总面积, μm^2 ; N 是晶粒数量。

采用HV-1000维氏硬度仪测定石墨烯包覆细晶铜复合材料及细晶纯铜硬度,施加载荷为0.1 kgf,保压时间为15 s(即HV0.1/15 s)。为保证数据可靠性与准确性,对同条件样品选取6个点位测试,取平均值作为硬度值。使用东日仪器单臂拉力试验机对石墨烯包覆细晶铜复合导线以及细晶纯铜导线进行拉伸性能测试,直径为0.1 cm的线材被测样品需经过酸洗和真空干燥处理,以去除表面氧化物、油渍等杂质。实验参数设置:中间间距固定为2 cm,边缘夹具夹住部分为0.5 cm,拉伸速率为10 mm/min。使用GOM-804型高精度直流微欧姆计测试样品电阻值,该仪器具备环境温度感应功能,可自动进行温度补偿,测试结果为样品在环境温度为20 °C时的标准电阻值;此外,在室温下使用四端法可消除接

触电阻及实验配置对电阻测量的影响,结果准确度较高。使用时将探针接触样品表面,便可以测定电阻值,再通过电阻-电阻率计算公式[式(2)]得到电阻率。

$$\rho = \frac{RS}{L} \quad \text{式(2)}$$

式中: ρ 代表电阻率, $\mu\Omega \cdot \text{cm}$; R 为电阻, $\mu\Omega$; S 为样品横截面积, cm^2 ; L 为测量长度, cm 。本实验采用直径为0.1 cm的线材样品进行测试,则 S 固定为 $0.01 \pi \text{ cm}^2$; L 为中心两根探针的距离,固定为2 cm;边缘两根探针的距离固定为0.5 cm。

2 结果与讨论

2.1 石墨烯包覆细晶铜复合粉体的表征

图2展示了石墨烯包覆细晶铜复合粉体的SEM图像、EDS结果以及拉曼光谱。从图2(a)中可以清晰地观察到:石墨烯包覆细晶铜颗粒呈球形且形貌规整,直径分布均匀,大多数颗粒的尺寸为

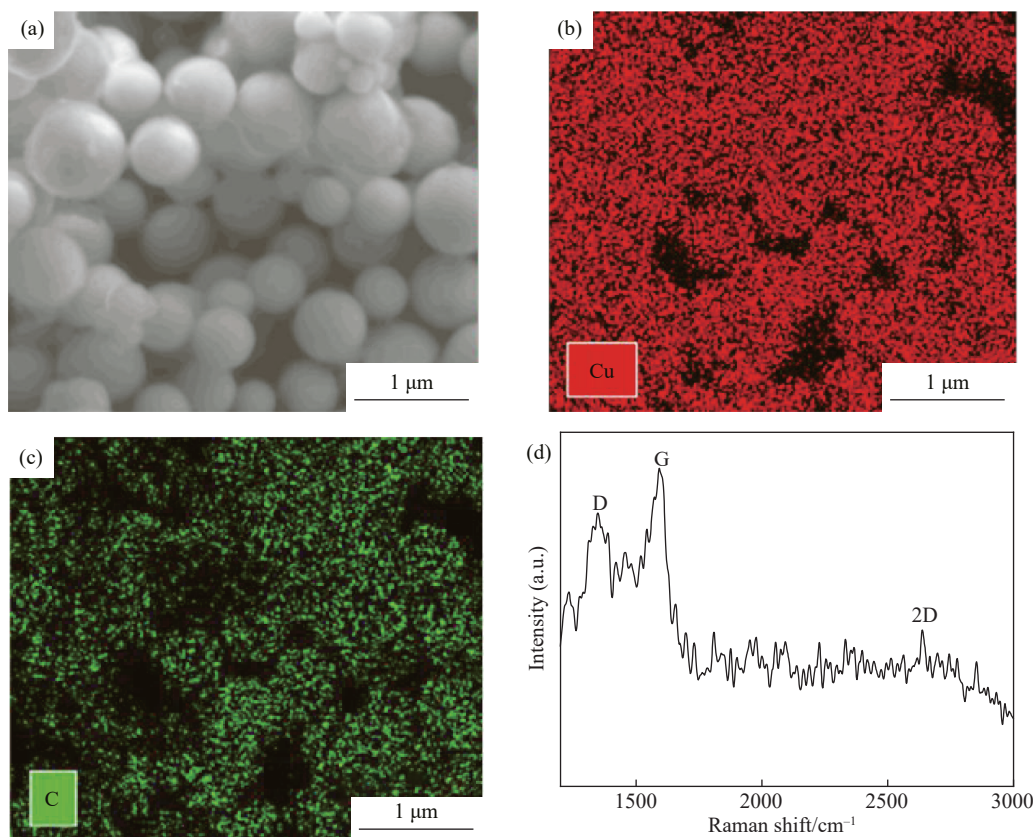


图2 (a) 石墨烯包覆细晶铜复合粉体的SEM图像, (b) 铜元素和(c) 碳元素的EDS分布, (d) 复合粉体的拉曼光谱

Fig. 2 (a) SEM image of graphene-encapsulated fine-grained copper composite powder; EDS distribution of (b) copper element and (c) carbon element; (d) Raman spectrum of the composite powder

1~1.5 μm , 且颗粒之间没有烧结现象或颈缩现象, 这表明在石墨烯生长过程中结构完整, 且与铜颗粒结合紧密, 有效阻隔了铜颗粒的接触, 从而避免了烧结和颈缩的发生。从图2(b, c)可以看出, 石墨烯在细晶铜表面分布均匀, 没有出现明显的剥离或聚集现象, 这进一步验证了石墨烯与细晶铜之间具有良好的界面结合。拉曼光谱能够揭示石墨烯的缺陷情况以及其与基体金属(细晶铜)之间相互作用的机理^[13]。相关的拉曼光谱测试数据见图2(d)。通过观察拉曼光谱, 可以发现所制备的石墨烯包覆细晶铜复合粉体具有明显的G峰和D峰特征, 表明石墨烯在复合材料中具有较为明显的结构

特征, 同时也存在一定的缺陷^[14-16]。

如图3(a)所示, 石墨烯包覆的细晶铜颗粒呈现规整的球形或近似球形结构, 颗粒之间分散性良好, 未出现明显团聚现象。这表明石墨烯包覆有效避免了细晶铜颗粒在制备过程中的聚集, 确保了颗粒的均匀分布。在图3(b)中, 石墨烯层紧密包覆在细晶铜颗粒表面, 二者界面过渡平滑且均匀, 界面处未出现明显的裂缝或脱层问题, 表明界面结合效果良好。从图3(c)中可以清楚地观察到, 包覆在细晶铜表面的石墨烯为多层结构, 且石墨烯层间距约为0.335 nm, 符合典型的石墨烯层间距, 说明石墨烯的结构完整, 未发生明显的结构破坏。

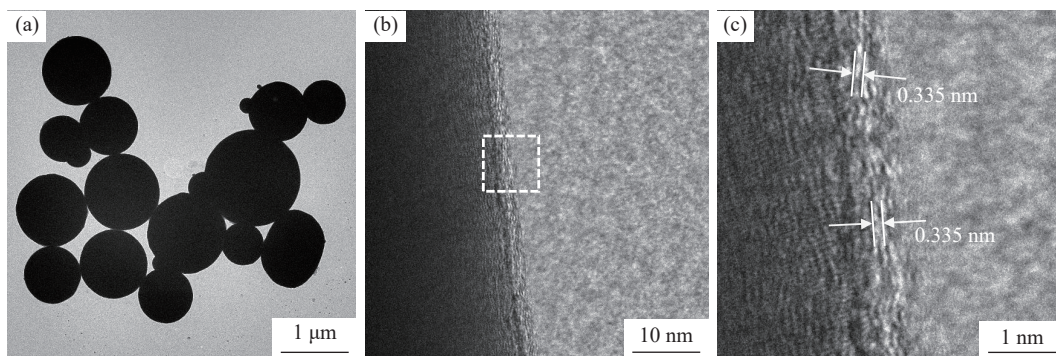


图3 石墨烯包覆细晶铜复合粉体的TEM图: (a)低倍数形貌; (b, c)石墨烯层
Fig. 3 TEM images of graphene-encapsulated fine-grained copper composite powder:
(a) Low magnification morphology; (b, c) Graphene layers

2.2 石墨烯包覆细晶铜晶粒尺寸随烧结温度的变化关系

本实验研究了在600~1000 $^{\circ}\text{C}$ 烧结温度下, 石墨烯包覆细晶铜复合材料与细晶纯铜的晶粒生长变化, 并通过SEM观察不同温度烧结后样品剪切截面的微观形貌。

细晶纯铜在不同烧结温度下的截面晶粒形貌及尺寸分别如图4、图5所示。图4(a~c)显示, 在600~800 $^{\circ}\text{C}$ 烧结温度下, 细晶纯铜样品晶粒尺寸随烧结温度上升持续增大, 此时铜颗粒边界已趋于模糊, 晶粒呈团簇状分布, 形貌致密; 随着烧结温度增加至900 $^{\circ}\text{C}$ 和950 $^{\circ}\text{C}$, 铜晶粒进一步长大, 且出现部分孔隙, 见图4(d, e); 当烧结温度达到最大值1000 $^{\circ}\text{C}$ 时, 铜晶粒尺寸达到最大, 且伴随大量孔隙产生, 见图4(f)。结合图5可知, 随着烧结温度升高, 细晶纯铜平均晶粒尺寸不断增大, 由初始的

2.03 μm 增至18.2 μm 。这是因为高温为铜原子扩散提供了充足能量, 促使晶粒发生聚集与长大, 同时烧结温度的提升会加速晶界迁移和晶粒粗化, 最终导致晶粒尺寸增大^[17]。

相比之下, 石墨烯包覆细晶铜复合材料在不同烧结温度下截面平均晶粒尺寸的变化较为稳定。图6展示了不同烧结温度下石墨烯包覆细晶铜复合材料的截面晶粒形貌, 图7为其所对应的晶粒尺寸变化情况。如图6(a~e)所示, 在600~950 $^{\circ}\text{C}$ 烧结温度下, 石墨烯包覆铜颗粒依旧呈现出球形或类球形颗粒堆积状, 且晶粒尺寸并未发生明显变化。图6(f)中, 样品形貌呈现网络结构, 部分石墨烯包覆铜颗粒出现了团聚现象, 但仍能看到完整的石墨烯包覆铜颗粒。图7(a~f)显示, 复合材料的平均晶粒尺寸稳定在1.25~1.35 μm , 与图6中的截面形貌吻合。这是由于石墨烯具有优异的高温结构稳定性,

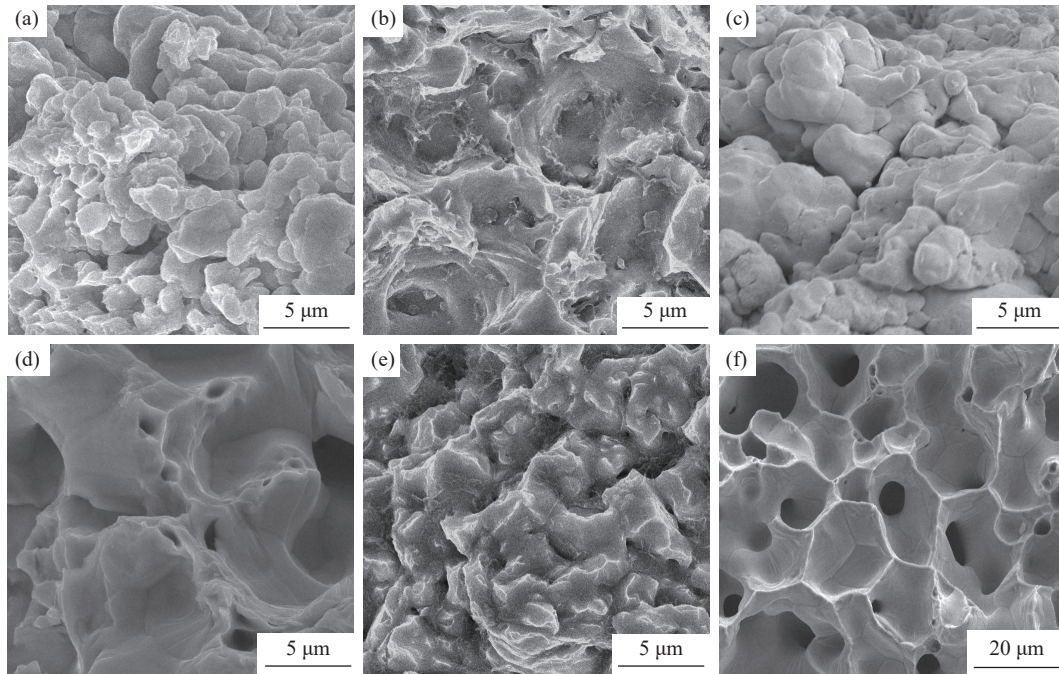


图4 不同烧结温度下细晶纯铜截面的SEM图像

Fig. 4 SEM images of cross-section of fine-grained pure copper sintered at different temperatures: (a) 600 °C; (b) 700 °C; (c) 800 °C; (d) 900 °C; (e) 950 °C; (f) 1000 °C

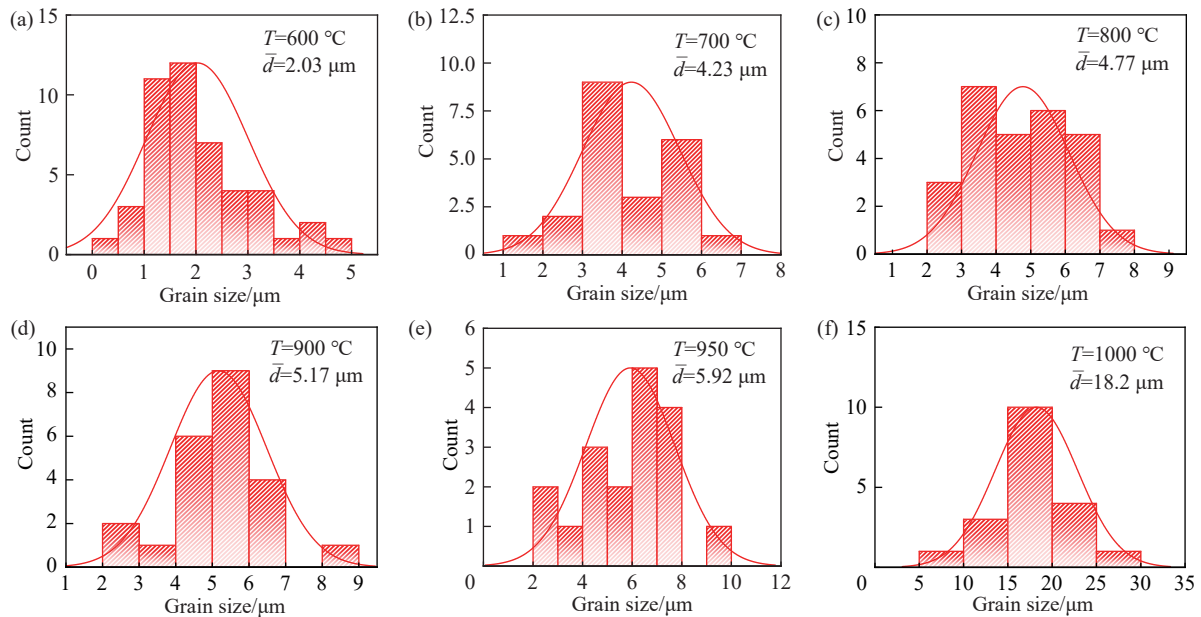


图5 不同烧结温度下细晶纯铜截面晶粒尺寸分布图

Fig. 5 Grain size distribution of cross-section of fine-grained pure copper sintered at different temperatures: (a) 600 °C; (b) 700 °C; (c) 800 °C; (d) 900 °C; (e) 950 °C; (f) 1000 °C

在高温条件下能够有效抑制铜原子扩散和晶界迁移,防止晶粒长大^[18]。

在不同烧结温度下,细晶纯铜和石墨烯包覆细晶铜复合材料的平均晶粒尺寸如图8所示。通过数据对比可以发现,加入石墨烯后,相比于细晶纯铜,

石墨烯包覆细晶铜复合材料在高温下的晶粒长大得到了显著抑制。这表明,石墨烯在高温下通过抑制细晶铜晶粒的生长,显著提高了材料在高温环境下的稳定性,这对于材料应用于高温环境具有重要的实际意义。

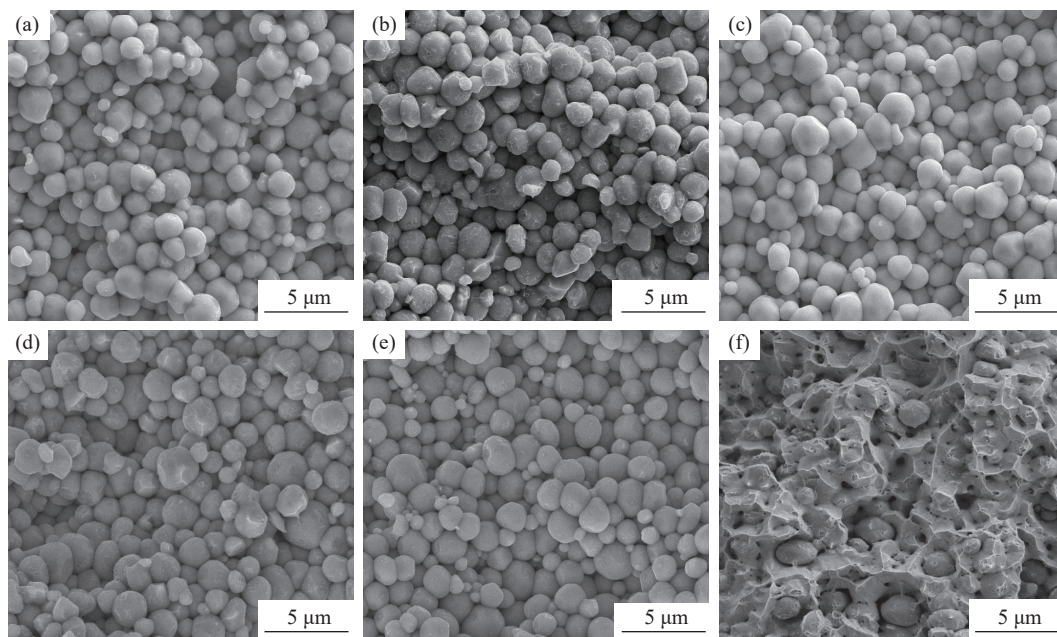


图6 不同烧结温度下石墨烯包覆细晶铜复合材料截面的SEM图像

Fig. 6 SEM images of cross-section of graphene-encapsulated fine-grained copper composites at different sintering temperatures: (a) 600 °C; (b) 700 °C; (c) 800 °C; (d) 900 °C; (e) 950 °C; (f) 1000 °C

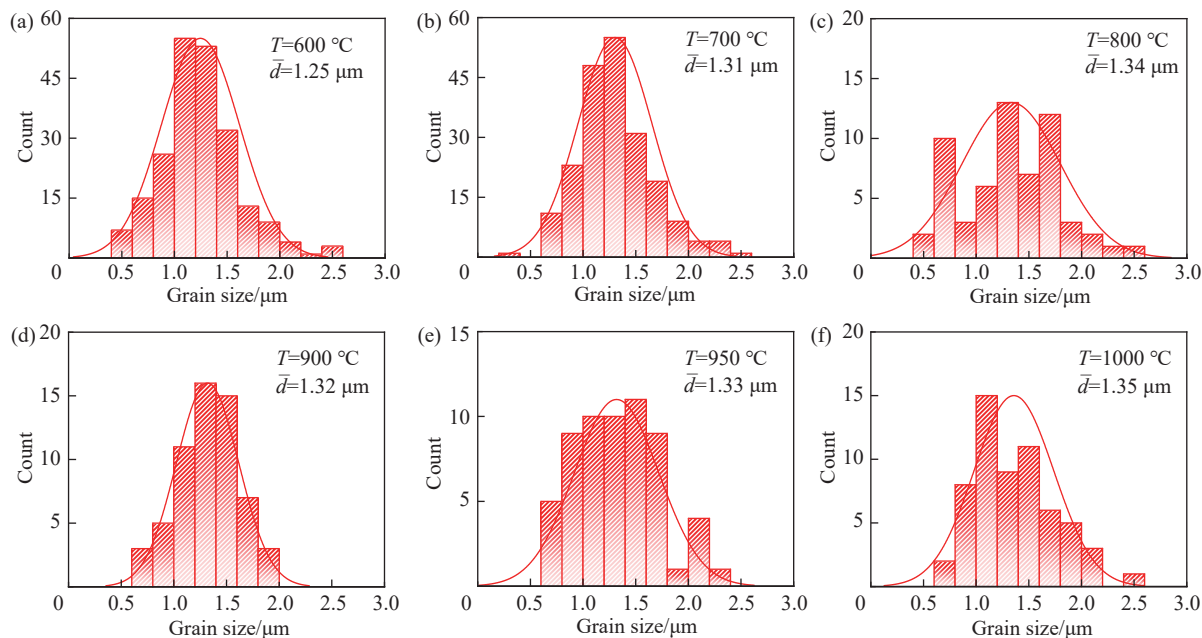


图7 不同烧结温度下石墨烯包覆细晶铜复合材料截面晶粒尺寸分布图

Fig. 7 Grain size distribution of the cross-section of graphene-encapsulated fine-grained copper composites at different sintering temperatures: (a) 600 °C; (b) 700 °C; (c) 800 °C; (d) 900 °C; (e) 950 °C; (f) 1000 °C

2.3 石墨烯包覆细晶铜复合材料的硬度随烧结温度的演变规律

本研究对石墨烯包覆细晶铜复合材料与细晶纯铜在不同烧结温度下的硬度演变进行了对比分析,结果如图9所示,相关形貌与平均晶粒尺寸见图4~7。

在600 °C的烧结温度下,细晶纯铜样品的平均晶粒尺寸为2.03 μm[图5(a)],而石墨烯包覆细晶铜复合材料的平均晶粒尺寸为1.25 μm[图7(a)],在此条件下细晶纯铜样品的晶粒尺寸相对较大,但由于没有石墨烯的阻隔,铜原子扩散能力较强,能够通

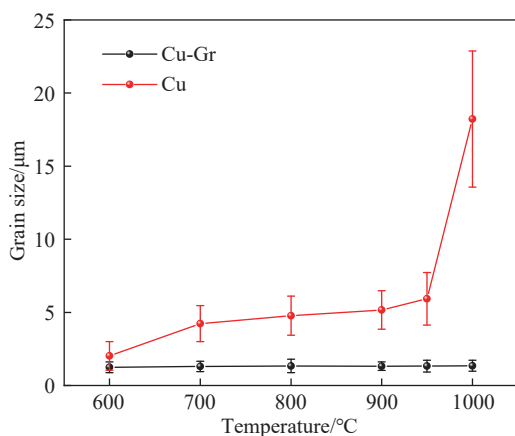


图8 石墨烯包覆细晶铜复合材料与细晶纯铜平均晶粒尺寸随烧结温度变化关系图

Fig. 8 Variation of average grain size with sintering temperature for graphene-encapsulated fine-grained copper composites and pure copper

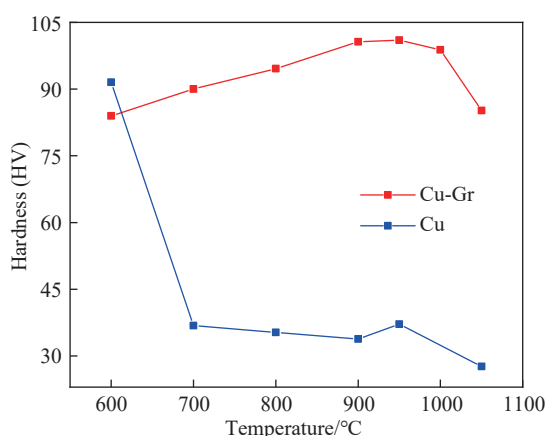


图9 石墨烯包覆细晶铜复合材料与细晶纯铜硬度随烧结温度变化关系图

Fig. 9 Hardness variation with sintering temperature for graphene-encapsulated fine-grained copper composites and fine pure copper

过表面扩散、晶界扩散和体积扩散更有效地消除内部孔隙,从而实现更好的致密化[图4(a)]。相比之下,在石墨烯包覆细晶铜复合材料中,尽管石墨烯作为一种优良的增强相能够提升铜基材料的硬度,却在高温下抑制了内部孔隙闭合和致密化过程,导致该材料的致密度下降[图6(a)]。因此,在这一阶段,石墨烯包覆细晶铜复合材料与细晶纯铜的硬度差异较小,两者的硬度水平相近。

随着烧结温度的升高,细晶纯铜的晶粒尺寸在700~950 °C烧结温度范围内有所增大,约为

4.23~5.91 μm[图5(b~e)],增大幅度相对较小,同时其微观形貌也出现了孔隙[图4(b~e)],故而其硬度下降,保持在33~37.2HV范围内。

在烧结温度为1000 °C时,细晶纯铜的晶粒尺寸迅速扩大至18.2 μm[图5(f)],并且其截面微观形貌中出现了大量孔隙[图4(f)],过大的晶粒尺寸与大量的孔隙导致其硬度进一步下降,最终降至27.6 HV。

对于石墨烯包覆细晶铜复合材料,在700~1000 °C的烧结温度范围内,石墨烯的存在使得复合材料的平均晶粒尺寸稳定在1.31~1.35 μm[图7(b~f)],几乎没有明显变化,从微观形貌上看[图6(b~f)],只在1000 °C下出现了石墨烯包覆细晶铜颗粒团聚的现象,但是截面仍存在部分界面分明的石墨烯包覆细晶铜颗粒。

总体来看,石墨烯包覆细晶铜复合材料在600~1000 °C温度范围内保持了细晶强化,石墨烯本身具有极高的硬度和强度,包覆于细晶铜表面后,能有效抑制内部位错的运动并增强外力传递,从而显著提高复合材料的硬度。同时,随着温度升高,石墨烯包覆细晶铜的硬度得到了进一步加强:一方面是因为石墨烯的碳原子渗透到铜的晶格中,形成固溶体,实现一定程度上的固溶强化;另一方面是因为随着温度升高,复合材料的致密度得到提升^[19]。上述硬度的变化,直观地反映出石墨烯包覆细晶铜复合材料相比细晶纯铜具有更优越的热稳定性。

2.4 石墨烯包覆细晶铜复合材料高热稳定性的机理分析

前述结果表明,石墨烯包覆的细晶铜复合材料的热稳定性显著优于细晶纯铜。接下来,将深入分析其热稳定性提升的机制。Li等^[20]的计算结果表明,金属Li能穿透SiC上无缺陷石墨烯缓冲层,其穿透能垒高达3.98 eV,所需温度大约为45912 °C,这一数值远高于常规工作温度。理论计算表明^[21],通过缺陷插入原子所需的能量显著低于通过完美晶格插入原子所需的能量,例如金属Pt, Ni, Co, Pb等在527 °C时能够穿透含缺陷的石墨烯缓冲层,而金属Fe在427 °C时即可穿透具有缺陷的石墨烯缓冲层。相比之下,金属In和Au仅在227 °C时便能通过具有缺陷的石墨烯缓冲层^[22-24]。

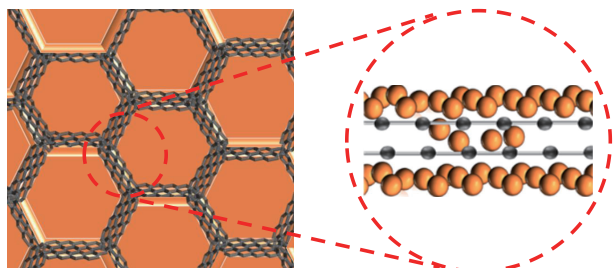


图10 石墨烯包覆细晶铜复合材料以及铜原子在多层石墨烯中的扩散示意图

Fig. 10 Schematic diagram of graphene-encapsulated fine-grained copper composites and copper atom diffusion within multilayer graphene

在本研究中,采用了化学气相沉积法(CVD)在细晶铜的表面制备石墨烯,并通过压片和真空烧结的方法成功制备了石墨烯包覆细晶铜复合材料。通过调整烧结温度,获得了不同条件下的复合材料,其截面形貌如图6所示。结合上文分析可以发现,细晶铜晶粒表面的石墨烯有效阻碍了铜原子的扩散,进而显著提高了复合材料的热稳定性,复合材料内部扩散示意图如图10所示。综合图7~9的表征结果可知,在1000℃烧结温度下,石墨烯包覆细晶铜复合材料的晶粒出现团聚现象,且晶粒尺寸达到了最大值,同时材料硬度也出现了首次下降。这个现象表明,在1000℃时,铜原子开始穿透石墨烯缓冲层。与理论穿透温度相比,实验结果显示的实际穿透温度要低得多,这是因为在细晶铜表面制备的石墨烯存在一定缺陷,图2(d)拉曼光谱分析结果表明,石墨烯并非完美结构,而是带有缺陷的,相比于理想状态下的完美石墨烯,铜原子穿透缺陷石墨烯所需的能量要低得多。此外,与前文提到的其他金属(如Pt, Ni, Co, Pb等)相比,1000℃的烧结温度明显较高。这是因为在本实验中,铜原子需要穿透的并非单层石墨烯,而是多层石墨烯结构,正如图3(c)所示,多层石墨烯形成了更坚固的保护层,导致铜原子穿透难度增加。

2.5 石墨烯包覆细晶铜复合导线的研究

前述研究已阐述了石墨烯包覆细晶铜复合材料在热稳定性方面的优势,但该材料作为铜基母材时,其初始形态通常为块体,应用时需根据需求加工成特定形态。因此,实验中对这些块材进行了拉拔加工,最终制成直径为0.1 cm的复合导线,并对复合导

线进行了研究。

2.5.1 石墨烯包覆细晶铜复合导线的石墨烯含量

本研究采用硫碳分析仪测试了1 g石墨烯包覆细晶铜复合粉体以及将其制成石墨烯包覆细晶铜复合导线后的石墨烯含量,结果如图11所示。石墨烯包覆细晶铜复合粉体的石墨烯含量(质量分数)为 $(10.2 \times 10^{-2})\%$,最终制成的石墨烯包覆细晶铜复合导线的石墨烯含量(质量分数)为 $(10.1 \times 10^{-2})\%$,二者十分接近,说明在压片、真空烧结、拉拔等过程中石墨烯的含量基本没有损耗。同时表明,通过化学气相沉积法在有机物包覆的细晶铜表面生长的石墨烯具有较高的质量,并且能与铜粉表面牢固结合。

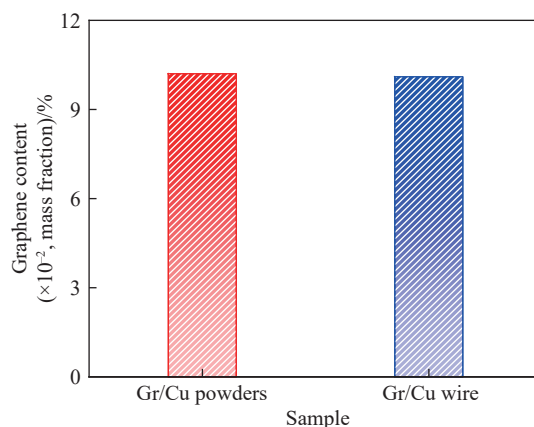


图11 1 g石墨烯包覆细晶铜复合粉体以及导线中石墨烯含量柱状图

Fig. 11 Graphene content test results of 1 g graphene-encapsulated fine-grained copper composite powder and graphene-encapsulated fine-grained copper composite wire

2.5.2 石墨烯包覆细晶铜复合导线的致密度

采用阿基米德法测定了经1000℃真空烧结并拉拔后,所制成石墨烯包覆细晶铜复合导线的致密度。根据致密度的计算公式 $[(\text{样品密度}/\text{标准密度}) \times 100\%]$,在计算石墨烯包覆细晶铜复合导线的致密度时,需将石墨烯含量的影响考虑在内。测试结果表明,石墨烯包覆细晶铜复合导线的密度为 8.860 g/cm^3 。结合图11中复合导线石墨烯含量(质量分数)为 $(10.1 \times 10^{-2})\%$,计算出复合导线的标准密度为 8.932 g/cm^3 ,因此可得石墨烯包覆细晶铜复合导线的致密度为99.194%。此结果表明,经过两次压片和两次1000℃真空烧结、拉拔处理后,石墨

烯包覆细晶复合导线保持了较高的致密度。

2.5.3 石墨烯包覆细晶铜复合导线的硬度

硬度测试结果(图12)显示,石墨烯包覆细晶铜复合导线的硬度比细晶纯铜导线高出53.9%,其主要原因有两点。首先,在复合材料制备线材的过程中,石墨烯有效抑制了温度、外力等因素引起的晶粒长大,实现了细晶强化,从而提升了材料的硬度;其次,石墨烯通过抑制铜原子扩散、减少晶界滑移和扩展,以及钉扎位错作用,增强了细晶铜的晶格稳定性,进一步提高了导线的力学性能^[25]。

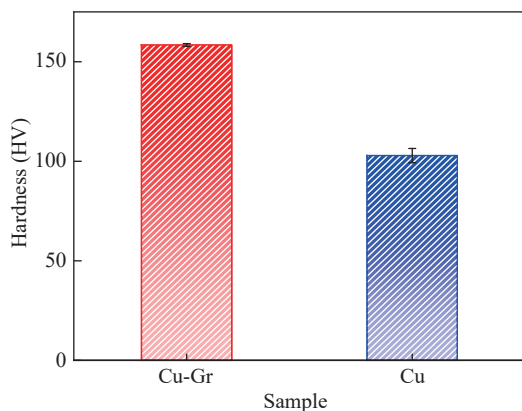


图12 细晶纯铜导线与石墨烯包覆细晶铜复合导线硬度柱状图

Fig. 12 Hardness of fine-grained pure copper wire and graphene-encapsulated fine-grained copper composite wire

2.5.4 石墨烯包覆细晶铜复合导线的拉伸性能

通过观察图13中石墨烯包覆细晶铜复合导线和细晶纯铜导线的工程应力-应变曲线,可以发现二者在经过拉拔工艺处理后的拉伸性能存在显著差异,特别是在抗拉强度和延伸率方面。石墨烯包

覆细晶铜复合导线的抗拉强度为464 MPa,延伸率为10.9%,相较于细晶纯铜导线分别提高了12%和29.8%。造成这一结果的原因是多方面的:其一,石墨烯在烧结与拉拔过程中阻止了铜原子的扩散,进而抑制了细晶铜的长大,维持了细晶强化效应,使得复合材料具有良好的抗拉强度以及延伸率;其二,石墨烯具有极高的强度和韧性,与铜材料的结合能够有效阻止材料在拉伸过程中发生断裂或塑性流动,作为补强材料,石墨烯能够增强铜导线的结构稳定性,并提升其抗拉强度;其三,在外力作用下,石墨烯通过其优异的载荷传递机制,能够有效分担一部分应力,减少材料局部的应力集中,从而降低脆性,提高材料的拉伸抵抗力^[26];其四,石墨烯的存在,改善了铜材料的微观结构,减少了裂纹的产生与扩展,间接提高了材料在拉伸过程中的韧性,优化了延伸率。

2.5.5 石墨烯包覆细晶铜复合导线的导电性能

图14为石墨烯包覆细晶铜复合导线和细晶纯铜导线电阻率对比图。可以看出,石墨烯包覆细晶铜复合导线的电阻率比细晶纯铜导线降低了6.8%。这是因为石墨烯具有良好的载流子迁移率以及较低的电阻率,使得细晶铜表面生长的石墨烯层能够提供额外的导电路径,减少电流传输中的电阻,同时石墨烯的加入改变了细晶铜的微观结构,有助于改善细晶铜基体的晶粒排列或稳定性,从而减少了晶界对电子传输的阻碍,进而降低了电阻率^[27-28]。

3 结 论

本研究利用化学气相沉积法(CVD)成功制备

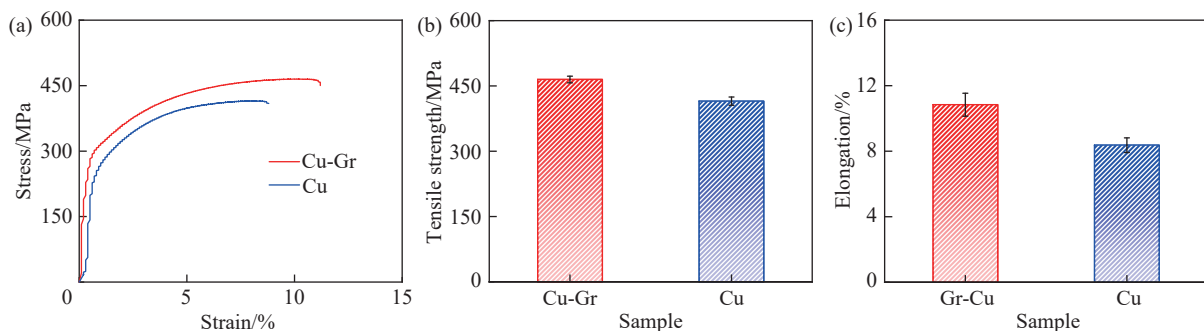


图13 细晶纯铜导线与石墨烯包覆细晶铜复合导线拉伸性能图:(a)拉伸曲线;(b)抗拉强度;(c)延伸率

Fig. 13 Tensile performance of fine-grained pure copper wire and graphene-encapsulated fine-grained copper composite wire:

(a) Stress-strain curve; (b) Tensile strength; (c) Elongation

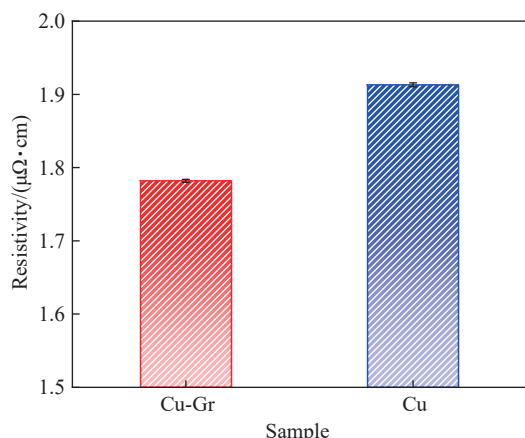


图14 细晶纯铜导线与石墨烯包覆细晶铜复合导线电阻率柱状图

Fig. 14 Resistivity of fine-grained pure copper wire and graphene-encapsulated fine-grained copper composite wire

了石墨烯包覆的细晶铜,并结合压片和真空烧结工艺,开发了具有优异热稳定性的石墨烯包覆细晶铜复合材料。研究表明,复合材料的热稳定性显著提高,其主要机制在于多层石墨烯包覆层有效抑制了铜原子的扩散,显著减缓了高温下晶粒的粗化过程。在600~1000℃的烧结温度区间内,石墨烯包覆细晶铜表现出卓越的结构稳定性,其平均晶粒尺寸保持在1.25~1.35 μm ,而未包覆石墨烯的纯铜晶粒尺寸则大幅增长至18.2 μm 。复合材料的维氏硬度维持在83.96~100.63HV之间,而细晶纯铜硬度则从91.56HV下降至27.64HV,表明热稳定性显著提升。进一步通过拉拔工艺制备了石墨烯包覆细晶铜复合导线,测试发现其力学和电学性能都得到全面增强,硬度、抗拉强度和延伸率分别比细晶纯铜导线提高了53.9%,12%和29.8%,电阻率则降低了6.8%。

参考文献:

- [1] 韦奕麒, 韩芳, 汤仲虬, 等. 铜及其合金研究进展[J]. 铜业工程, 2024(5): 40-62.
- [2] 李小红. 退火处理对超细晶纯Cu、纯Fe的微观结构和力学性能的影响[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2020: 1-3.
- [3] VALIEV R Z, KOZLOV E V, IVANOV Y F, et al. Deformation behaviour of ultra-fine-grained copper[J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1994, 42(7): 2467-2475.
- [4] 谢跃煌. 高强度CoCrFeNiMn高熵合金显微组织调控及强韧化机理研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2020: 1.
- [5] 贺琼瑶, 吴桂林, 刘聪, 等. 表面纳米化技术制备梯度纳米结构金属材料的研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(1): 267-276, 295.
- [6] 南京航空航天大学. 一种高热稳定性石墨烯包覆超细金属复合材料制备方法: 202411515636. X[P]. 2025-02-14.
- [7] 程维高, 张爽. 铜基CVD法制备石墨烯专利技术分析[J]. 中国科技信息, 2023(18): 59-61.
- [8] XU Y H, LIU J Q. Graphene as transparent electrodes: fabrication and new emerging applications[J]. Small, 2016, 12(11): 1400-1419.
- [9] TAGHIOUSKOU M. Trends in graphene research[J]. Materials Today, 2009, 12: 34-37.
- [10] MIAO P, WANG J, ZHANG C C, et al. Graphene nanostructure-based tactile sensors for electronic skin applications[J]. Nano-Micro Letters, 2019, 11(1): 71.
- [11] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W Z, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. Nano Letters, 2008, 8(3): 902-907.
- [12] BALANDIN A A. Thermal properties of graphene, carbon nanotubes and nanostructured carbon materials[J]. Nature Materials, 2011, 10(8): 569-581.
- [13] 张志远, 柏家奇, 饶昌铝, 等. 石墨烯导热测试方法, 影响因素及其应用研究进展[J]. 复合材料学报, 2024, 41(11): 5852-5875.
- [14] SELVAKUMAR N, VADIVEL B, SRTDHARA RAO D V, et al. Controlled growth of high-quality graphene using hot-filament chemical vapor deposition[J]. Applied Physics A, 2016, 122(11): 943.
- [15] KATO M, ZHAO X W. In situ observation of the thermal behavior of graphene on insulating and metal substrates[J]. Nanomaterials, 2025, 15(7): 557.
- [16] MOON J, KANG J H, PARK J. Micropatterned strain domain in graphene on Cu substrates: correlation with facet structures[J]. Small Structures, 2024, 5(5): 2300551.
- [17] ZUO Y, ZHAO C, ROBADOR A, et al. Quasi-in-situ observation of the grain growth and grain boundary movement in sintered Cu nanoparticle interconnects[J]. Acta Materialia, 2022, 236: 118135.
- [18] 洪起虎, 燕绍九, 杨程, 等. 氧化石墨烯/铜基复合材料的微观结构及力学性能[J]. 材料工程, 2016, 44(9): 1-7.
- [19] 张鑫, 彭坤, 曹二斌, 等. 热压温度对石墨烯铜基复合材料组织及性能的影响[J]. 热加工工艺, 2020,

- 49(16): 82-85, 89.
- [20] LI Y C, ZHOU G, LI J, et al. Lithium intercalation induced decoupling of epitaxial graphene on SiC(0001): electronic property and dynamic process [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(48): 23992-23997.
- [21] YU L W, DU C Y, LIU X J. Dy adsorption and penetration on defected graphene by first-principles calculations [J]. Materials Research Express, 2018, 5: 025022.
- [22] CHEN S, THIEL P A, CONRAD E, et al. Growth and stability of Pb intercalated phases under graphene on SiC [J]. Physical Review Materials, 2020, 4(12): 124005.
- [23] HUANG L, PAN Y, PAN L D, et al. Intercalation of metal islands and films at the interface of epitaxially grown graphene and Ru (0001) surfaces [J]. Applied Physics Letters, 2011, 99(16): 163107.
- [24] ZHAO P, REN P J, KEES-JAN WESTSTRATE C J, et al. Intercalation mechanisms of Fe atoms underneath a graphene monolayer on Ru (0001) [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(40): 22903-22910.
- [25] KIM Y, LEE J, YEOM M S, et al. Strengthening effect of single-atomic-layer graphene in metal-graphene nanolayered composites [J]. Nature Communications, 2013, 4(1): 2114.
- [26] LUO Y M, HUANG Y L, HASSAN A. Fabrication and characterization of nickel-encapsulated graphene-reinforced aluminium composites [J]. Bulletin of Materials Science, 2022, 45(4): 239.
- [27] 文芳, 杨波, 黄国家, 等. 石墨烯复合导电剂在锂离子电池中的应用研究进展 [J]. 电子元件与材料, 2019, 38(5): 6-13.
- [28] 戴丹, 杨科, 叶辰, 等. 化学气相沉积石墨烯/铜合金制备与导电、耐磨性能研究 [J]. 铜业工程, 2023(4): 78-84.

Fabrication of Thermally Stable Graphene-encapsulated Fine-grained Copper Composites

TAO Huilong¹, BAI Jin¹, HUAN Yuchun¹, WANG Min^{1,2}

(1. College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China; 2. State Key Laboratory of Mechanics and Control for Aerospace Structures, Nanjing 210016, China)

Abstract: The poor thermal stability of metallic copper limits its applications. This study fabricated graphene-encapsulated fine-grained copper composites via chemical vapor deposition (CVD) and investigated graphene growth on fine-grained copper (about 1 μm diameter). Results showed that pure copper's grain size increased from 2.03 μm (600 $^{\circ}\text{C}$) to 18.2 μm (1000 $^{\circ}\text{C}$), with hardness decreasing from 91.56HV to 27.64HV. Interestingly, graphene-encapsulated composites maintained stable grain size distribution (1.25~1.35 μm) and hardness distribution (83.96~100.63HV) across the different temperatures. These findings demonstrated that the graphene encapsulation on fine-grained copper significantly enhanced thermal stability by inhibiting copper atom diffusion. Furthermore, the drawn composite wires fabricated from the graphene-encapsulated copper composites by annealing at 1000 $^{\circ}\text{C}$ showed a 53.9% increase in hardness, a 12% improvement in tensile strength, a 29.8% higher elongation, and a 6.8% reduction in electrical resistivity compared with the counterpart produced from pure copper. This work provided new insights for fabricating copper-based composites with superior thermal stability.

Key words: fine-grained copper; graphene; copper-based composite; thermal stability; atomic diffusion; mechanical property; electrical property

doi: 10.3969/j.issn.1009-3842.2026.02.006

引文格式: 陶慧龙, 白金, 环瑀淳, 王敏. 高热稳定性石墨烯包覆细晶铜复合材料的研制 [J]. 铜业工程, 2026(2): 55-65.

TAO Huilong, BAI Jin, HUAN Yuchun, WANG Min. Fabrication of thermally stable graphene-encapsulated fine-grained copper composites [J]. Copper Engineering, 2026(2): 55-65.