

Marcin CHMIELEWSKI^{*}, Jan DUTKIEWICZ^{},
Anita MAŃKOWSKA-SNOPCZYŃSKA^{***},
Remigiusz MICHALCZEWSKI^{***}, Katarzyna PIETRZAK^{*}**

WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNE KOMPOZYTÓW Cu-C ZAWIERAJĄCYCH GRAFEN, NANORURKI I NANOPROSZEK GRAFITU

TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF Cu-C COMPOSITES CONTAINING GRAPHENE, NANOTUBES AND GRAPHITE NANOPOWDERS

Słowa kluczowe:

spiekane kompozyty na bazie miedzi, grafen, zużycie, współczynnik tarcia, stanowisko badawcze SRV

Key words:

copper matrix composites, carbon, graphene, wear, friction coefficient, SRV tribotester

^{*} Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, Polska, e-mail: marcin.chmielewski@sp.itme.edu.pl, katarzyna.pietrzak@itme.edu.pl

^{**} Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej, ul. Reymonta 25, 30-058 Kraków, Polska, e-mail: nmdutkie@imim-pan.krakow.pl

^{***} Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy, Zakład Tribologii, ul. K. Pułaskiego 6/10, 26-600 Radom, Polska, e-mail: anita.mankowska@itee.radom.pl, remigiusz.michalczewski@itee.radom.pl

Streszczenie

Spiekane kompozyty Cu-C są materiałami stosowanymi w urządzeniach elektrycznych z uwagi na ich wysoką przewodność elektryczną, cieplną i doskonałą odporność na ścieranie. Właściwości te zależą od postaci węgla wchodzącego w skład kompozytu. W pracy zbadano wpływ różnych form węgla (nanorurki, nanoprozsek grafitu, grafen) na właściwości tribologiczne spiekanych kompozytów Cu-C. Kompozyty otrzymano techniką metalurgii proszków. Proces spiekania przeprowadzono w próżni, stosując następujące parametry: temperatura spiekania 520°C, ciśnienie prasowania 600 MPa, czas prasowania 10 min. Badania tribologiczne przeprowadzono za pomocą stanowiska badawczego SRV (Schwingungs Reibung und Verschleiss) w układzie ruchu posuwisto-zwrotnego w warunkach tarcia suchego. W pracy zbadano właściwości tribologiczne (tarcie i zużycie) kompozytów miedzi i węgla o udziale 3% obj. Do analizy zużytych powierzchni zastosowano skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) oraz omówiono mechanizm zużycia materiałów kompozytowych Cu-C. Najniższe tarcie i zużycie uzyskano dla kompozytów Cu-C z nanoprozszkiem grafitu oraz grafenu.

WPROWADZENIE

W technologii materiałów kompozytowych ogromne znaczenie ma rodzaj i rozmieszczenie fazy wzmacniającej w osnowie kompozytu. W celu uzyskania poprawy właściwości kompozytów w stosunku do materiałów konwencjonalnych należy zapewnić jednorodne rozłożenie składników w strukturze materiału, jak również dobre związanie składników pomiędzy sobą. W tym przypadku szczególnego znaczenia nabiera warstwa przejściowa. To głównie od jakości tego połączenia zależą właściwości projektowanych materiałów. W przypadku kompozytów o osnowie metalowej wzmacnianych fazą ceramiczną bądź organiczną dodatkowo należy uwzględnić brak zwilżalności wzmocnienia ciekłym metalem oraz wysoki poziom generowanych naprężeń własnych, będący wynikiem różnic we właściwościach mechanicznych i cieplnych składników kompozytu [L. 1, 2]. W przypadku materiałów otrzymywanych technikami metalurgii proszków niezwykle istotnym zagadnieniem jest wyeliminowanie porowatości ze struktury kompozytu, która może w znaczący sposób wpływać na właściwości materiału [L. 3].

Dzięki swoim szczególnym właściwościom węgiel (stosowany w różnych postaciach: grafit, diament, grafen, nanorurki) może znaleźć wiele różnych aplikacji przemysłowych, również dzięki wykorzystaniu go w technologii materiałów kompozytowych. W chwili obecnej na świecie w zakresie energetyki i elektroniki (np. w układach odprowadzających ciepło z elementów laserowych) istnieje duże zapotrzebowanie na materiały o wysokim przewodnictwie

cieplnym [L. 4]. Grafen jest materiałem o najwyższej zmierzonej wartości przewodności cieplnej (według różnych źródeł waha się ona od 4800 do 5300 W/mK), która ponaddwukrotnie przewyższa przewodność diamentu ($\lambda = 2000$ W/mK). Ponadto grafen dzięki małej rezystancji elektrycznej jest także doskonałym przewodnikiem energii elektrycznej. Powszechnie znane są bardzo dobre właściwości tribologiczne grafitu [L. 5]. Najczęściej stosowany jest on w postaci powłok [L. 6] lub jako smar stały w kompozytach [L. 7].

Do kompozytów łączących wyjątkowe właściwości elektryczne (przewodność), cieplne (przewodnictwo cieplne) oraz tribologiczne (niski współczynnik tarcia) zalicza się kompozyty na bazie miedzi z grafitem (Cu-C). Stosowane są one na szczotki silników, łożyska ślizgowe i in. [L. 8, 9]. Właściwości tribologiczne kompozytów Cu-C zawierających grafit zależą od sposobu otrzymywania i składu [L. 10].

Istnieje szereg metod otrzymywania materiałów Cu-C [L. 11–13]:

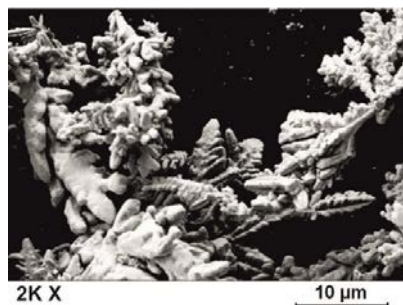
- kompozyty lite: spiekanie mikrofalami, prasowanie na gorąco, spiekanie plazmowe, prasowanie na zimno, prasowanie izostatyczne na gorąco, metodami infiltracji, metodami dyfuzyjnymi,
- warstwy i powłoki: osadzanie z fazy gazowej wspomagane plazmą, odlewanie z taśmy.

Celem pracy było zbadanie odporności na zużycie ściernie oraz współczynnika tarcia opracowanych materiałów kompozytowych Cu-C w zależności od postaci zastosowanej fazy węglowej.

METODYKA BADAŃ

Obiekty badań

Obiektami badań były kompozyty (spieki) wykonane z proszku miedzi firmy Aldrich o kształcie dendrytycznym, wielkości ziaren $3 \mu\text{m}$ i czystości 99,8% (Rys. 1).



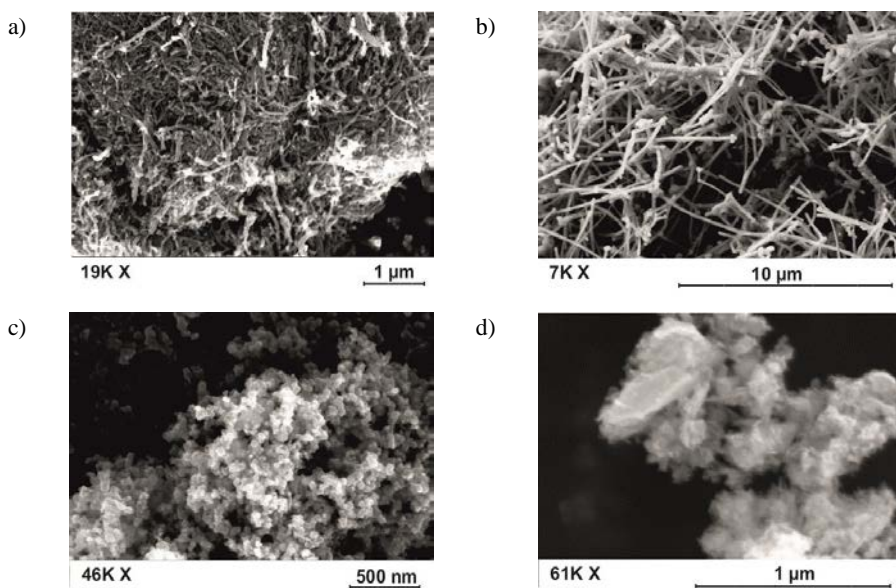
Rys. 1. Obraz SEM proszku miedzi

Fig. 1. SEM image of copper powder

Proszek miedzi domieszkowano cząstkami węgla o udziale 3% obj. Do wytwarzania kompozytów Cu-C zastosowano cztery formy struktur węglowych:

- nanorurki krótkie – średnica od 110 do 170 nm, długość 0,5–2 μm (firmy Aldrich),
- nanorurki długie – średnica od 50 do 80 nm, długość 5–9 μm (firmy Nano-Amor),
- nanoproszek grafitu – wielkość ziaren 30 nm, powierzchnia właściwa $>100 \text{ m}^2/\text{g}$ (firmy Aldrich),
- proszek grafenu – wielkość cząstek od 1 do 5 nm (firmy SkySpring Nanomaterials).

Z wykorzystaniem spektroskopii Ramana, w strukturze proszku grafenu wykryto węgiel w postaci: grafitu, nanorurek i amorficznego węgla, które dodatkowo tworzą rozbudowane przestrzenne formy. Morfologię składników wyjściowych przedstawiono na **Rys. 2**.



Rys. 2. Obraz SEM cząstek węgla: a) krótkie nanorurki, b) długie nanorurki, c) nanoproszek grafitu, d) grafen

Fig. 2. SEM images of carbon particles: a) short nanotubes, b) long nanotubes, c) graphite nanopowder, d) graphene powder

Proszki węgla były rozproszony w alkoholu etylowym i mieszane w płuczce ultradźwiękowej przez 15 min. Do zawiesiny węgla dodano proszek Cu i mieszano w ultradźwiękach kolejnych 15 min. Mieszanki suszono w powietrzu, w temperaturze 75°C. Proces ostatecznego zagęszczania mieszanin

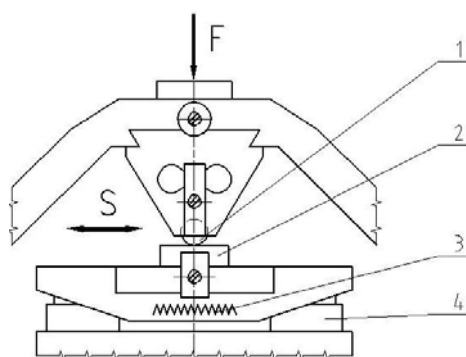
proszków prowadzono w kapsułkach miedzianych, stosując następujące parametry procesu spiekania:

- ciśnienie prasowania 600 MPa,
- temperatura spiekania 520°C,
- próżnia 8×10^3 Pa,
- czas prasowania przy danej sile i temperaturze 10 minut.

Po procesie spiekania zbadano gęstość otrzymanych materiałów kompozytowych Cu-C, stosując metodę Archimedesesa.

Badania tribologiczne

Badania tribologiczne przeprowadzono w warunkach tarcia technicznie suchego w układzie kulka–płytkę z zastosowaniem stanowiska badawczego SRV firmy Optimol Instruments Prueftechnik – **Rys. 3**.



Rys. 3. Węzeł tarcia stanowiska SRV: 1 – kulka, 2 – płytkę, 3 – grzałka, 4 – przetwornik siły tarcia, F – obciążenie, S – kierunek ruchu oscylacyjnego

Fig. 3. The tribosystem of SRV testing rig: 1 – ball, 2 – disk, 3 – heater, 4 – force transducer, F – load, S – direction of oscillatory motion

Warunki badań:

- skojarzenie: kula–płytkę,
- materiał kulki: Al_2O_3 ,
- materiał tarczy: badany kompozyt,
- rodzaj ruchu: oscylacyjny, ślizgowy,
- obciążenie: 20 N,
- amplituda oscylacji: 500 μ m,
- czas badania: 300 sek.

Współczynnik tarcia mierzono jako wartość średnią wartości maksymalnych. Pomiary zużycia wykonano za pomocą profilografu interferometrycznego TALYSURF CCI firmy Taylor Hobson.

WYNIKI BADAŃ I Dyskusja

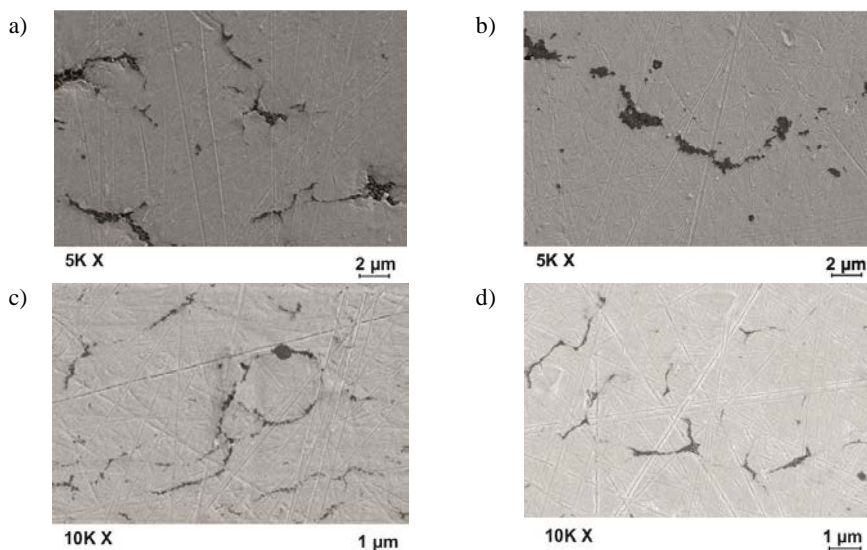
Wyniki badań analitycznych

W **Tabeli 1** zestawiono wartości zmierzonych i teoretycznych gęstości dla otrzymanych kompozytów Cu-C. Gęstość teoretyczną kompozytów wyznaczono z reguły mieszanin, przyjmując gęstość miedzi $\rho_{Cu} = 8,96 \text{ g/cm}^3$ i węgla $\rho_C = 2,25 \text{ g/cm}^3$.

Tabela 1. Gęstość kompozytów Cu-C
Table 1. Density measurements of Cu-C composites

Lp.	Materiał	Gęstość zmierzona (g/cm^3)	Gęstość względna (%)
1	Cu + 3% nanorurki krótkie	8,62	98,6
2	Cu + 3% nanorurki długie	8,62	98,6
3	Cu + 3% nanoproszek grafitu	8,56	97,9
4	Cu + 3% grafenu	8,55	97,8

Otrzymane materiały kompozytowe charakteryzowały się wysokim stopniem zagęszczenia (powyżej 97,5% gęstości teoretycznej). Przeprowadzone badania mikrostrukturalne wykazały, że niezależnie od zastosowanej postaci węgla porowatość występuje w głównej mierze w obszarze fazy wzmacniającej – **Rys. 4**.



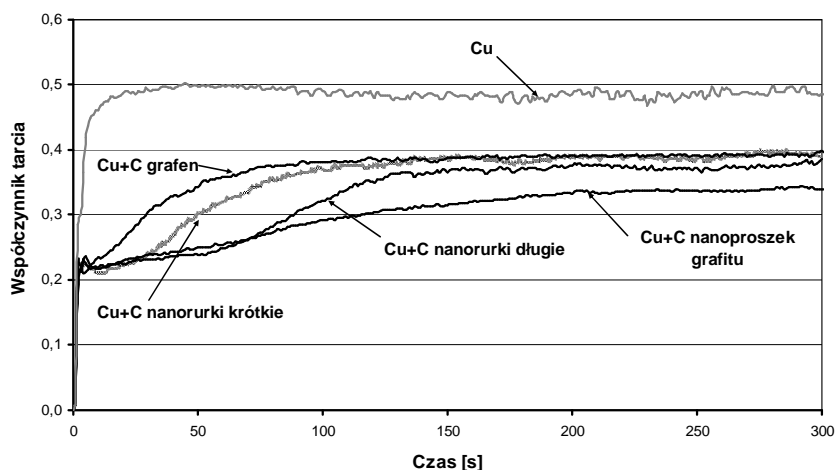
Rys. 4. Obraz SEM kompozytów Cu-C z cząstkami węgla: a) krótkie nanorurki, b) długie nanorurki, c) nanoproszek grafitu, d) grafen

Fig. 4. SEM images of Cu-C composites: a) short nanotubes, b) long nanotubes, c) graphite nanopowder, d) graphene powder

Uzyskane wyniki wskazują, że najlepszą dyspersję węgla w strukturze kompozytu uzyskano w przypadku materiałów z nanoproszkiem grafitu. Badania XRD nie wykazały obecności faz pośrednich na granicy osnowa–wzmocnienie (z uwagi na znikomą rozpuszczalność węgla w miedzi), a połączenie na granicy Cu-C ma charakter adhezyjny. Jednocześnie stwierdzono, że faza węglowa tworzy w przypadkach stosowania węgla w postaci włókien (krótkich lub długich) duże skupiska, a struktura kompozytu nie jest jednorodna makroskopowo. W przypadku kompozytów z węglem w postaci proszku grafitu lub grafenu obserwuje się lepsze rozmieszczenia węgla w kompozycie. Proszki te układają się na granicach ziaren osnowy miedzianej, tworząc strukturę ciągłą, bez widocznych wad mikrostrukturalnych.

Wyniki badań tribologicznych

Opracowane kompozyty poddano badaniom tribologicznym w układzie kulka–płytką. Na **Rys. 5** przedstawiono przebiegi zmian współczynnika tarcia w funkcji czasu.



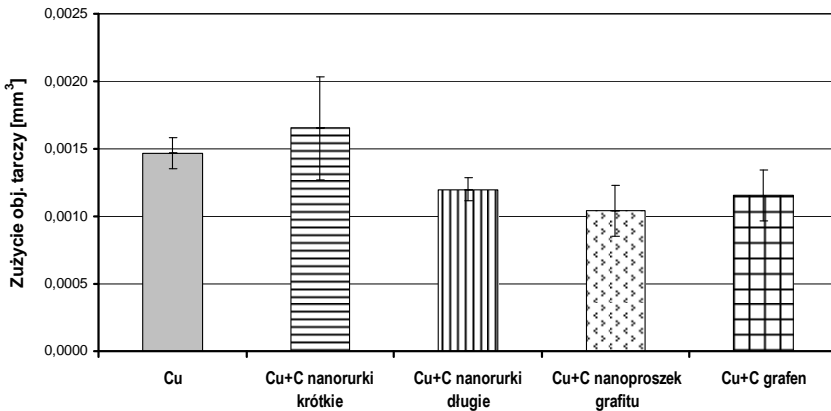
Rys. 5. Wybrane przebiegi współczynnika tarcia dla badanych skojarzeń

Fig. 5. Friction force curves for investigated tribosystems

Dodatek węgla, niezależnie od postaci, korzystnie wpływał na obniżenie współczynnika tarcia. Najniższy współczynnik tarcia (0,35) otrzymano dla kompozytu Cu-C z nanoproszkiem grafitu. Dla pozostałych kompozytów współczynnik tarcia w stanie ustalonym był w zasadzie identyczny i wynosił ok. 0,4. Początkowy wzrost wartości współczynnika tarcia zależał od postaci węgla. Najdłużej następowało ustabilizowanie się oporów ruchu dla kompozytu zawierającego nanorurki długie. Głównym czynnikiem decydującym o wartości współczynnika tarcia była wielkość oraz jednorodność rozmieszczenia węgla

w osnowie miedzianej [L. 7]. Najniższy współczynnik tarcia uzyskano dla kompozytu o najlepszej dyspersji węgla – czyli z nanoproszkiem grafitu.

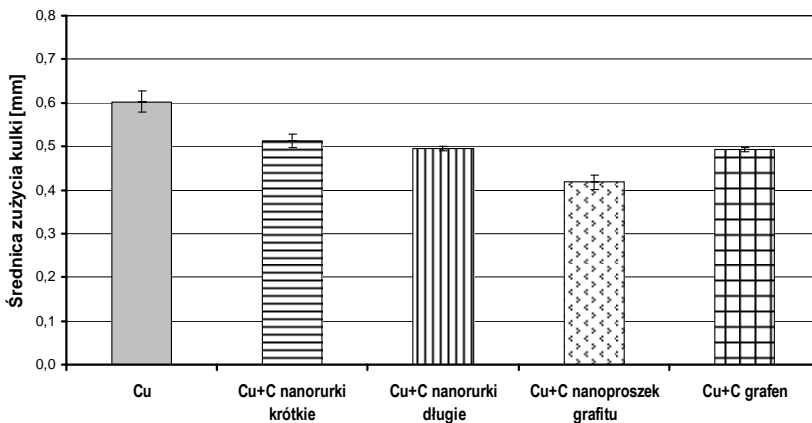
Na **Rys. 6** przedstawiono zużycie objętościowe badanych kompozytów, które porównano do zużycia czystej miedzi. Zużycie kompozytu zależało od postaci zawartego węgla. Najwyższą odporność na zużycie mają kompozyty z nanoproszkiem grafitu, nanorurkami długimi i z grafenem. Największe zużycie otrzymano dla kompozytów z nanorurkami krótkimi.



Rys. 6. Zużycie objętościowe płytki dla badanych skójarzeń

Fig. 6. Volumetric wear of the plate for investigated tribosystems

Na **Rys. 7** zamieszczono wyniki pomiarów zużycia kulki ceramicznej współpracującej z kompozytem Cu-C.

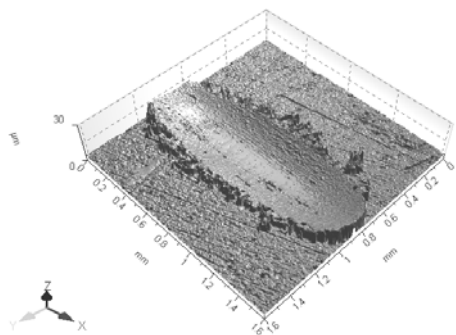


Rys. 7. Średnia średnica zużycia na kulce dla badanych skójarzeń

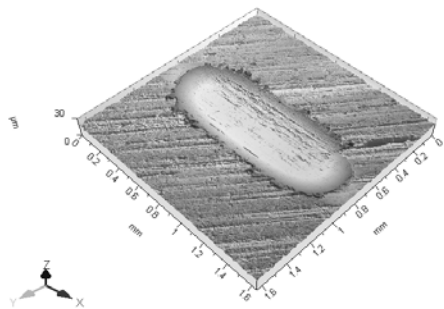
Fig. 7. The average wear scar diameter of ball for investigated tribosystems

Obrazy śladów tarcia po badaniach tribologicznych przedstawiono na **Rys. 8**.

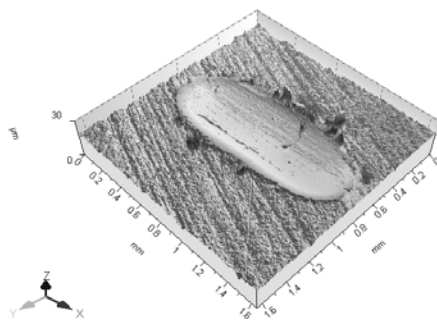
a)



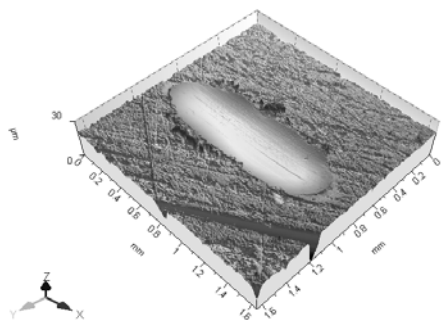
b)



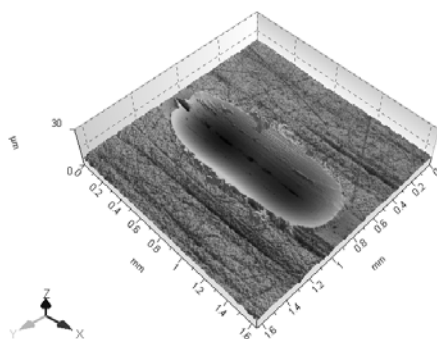
c)



d)

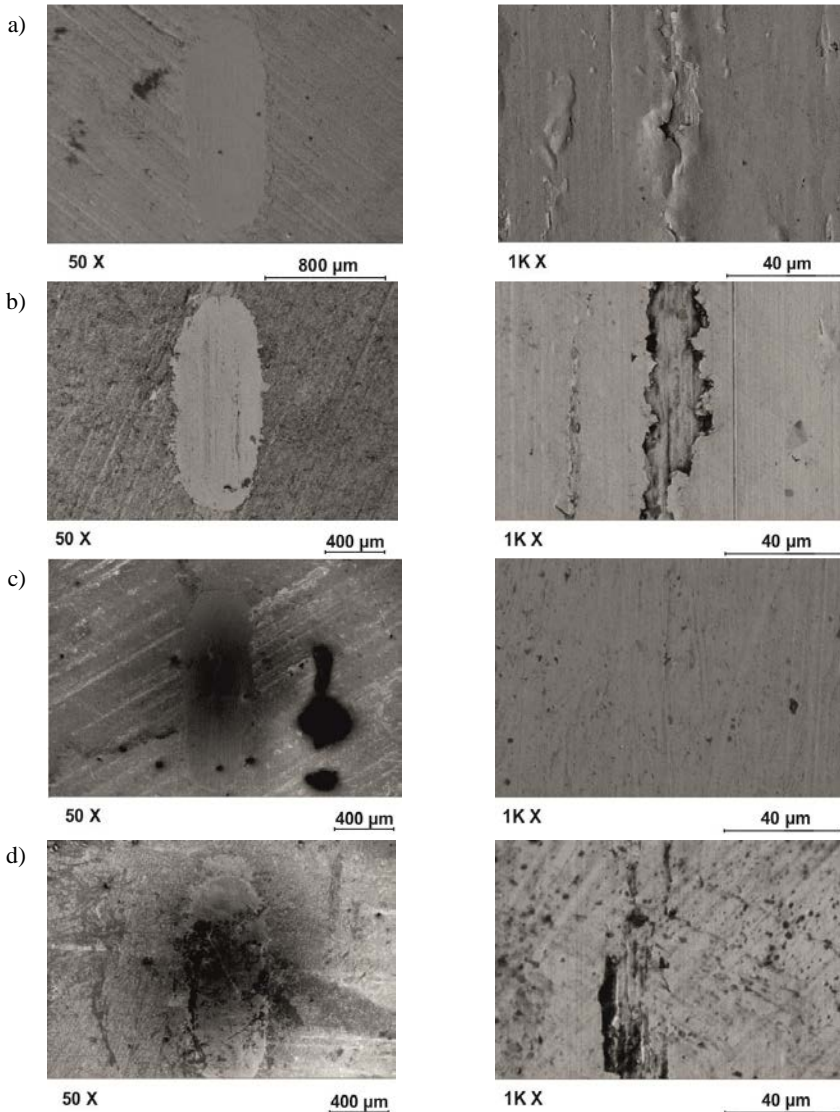


e)



Rys. 8. Obrazy stereometryczne śladu wytarcia na płytce a) z miedzi i kompozytów zawierających: b) nanorurki krótkie, c) nanorurki długie, d) nanoproszek grafitu, e) grafen
Fig. 8. 3D images for a) pure copper and Cu-C composites containing: b) short nanotubes, c) long nanotubes, d) graphite nanopowder, e) graphene powder

Chropowatość śladów tarcia zależała od postaci węgla w kompozytach Cu-C. W przypadku stosowania proszków grafitu i grafenu po procesie tarcia powierzchnia była gładka niż dla czystej miedzi bądź dla kompozytu z dodatkiem nanorurek. Na **Rys. 9** przedstawiono wyniki badań śladów tarcia z wykorzystaniem mikroskopu SEM.



Rys. 9. Obraz SEM śladu wytarcia na płytce dla kompozytów zawierających: a) nanorurki krótkie, b) nanorurki długie, c) nanoproszek grafitu, d) grafen

Fig. 9. SEM images for Cu-C composites containing: a) short nanotubes, b) long nanotubes, c) graphite nanopowder, d) graphene powder

W przypadku kompozytów miedzi dominującym mechanizmem zużywania w ruchu oscylacyjnym była deformacja plastyczna i łuszczenie. Niektórzy autorzy [L. 8] sugerują, że istotnym zjawiskiem zachodzącym przy tarcii kompozytów Cu-C jest utlenianie oraz kumulacja odkształceń plastycznych pod powierzchnią tarcia. Badania z wykorzystaniem mikroskopu elektronowego potwierdziły obecność tlenku miedzi na powierzchni tarcia. Obecność węgla w postaci nanoproszku grafitu i grafenu ograniczała mechanizm łuszczenia i tym samym kompozyty z udziałem węgla w postaci nanoproszku grafitu i grafenu były bardziej odporne na zużywanie niż z dodatkiem nanorurek – **Rys. 9**.

WNIOSKI

W pracy określono wpływ postaci węgla na gęstość, mikrostrukturę oraz zużywanie się kompozytów w wyniku tarcia. Na podstawie przeprowadzonych prac stwierdzono, że:

- opracowane materiały charakteryzują się wysoką gęstością względną, a sposób rozmieszczenia węgla w osnowie ściśle zależy od rodzaju postaci węgla;
- dodatek węgla, niezależnie od postaci, korzystnie wpływał na obniżenie współczynnika tarcia kompozytu Cu-C w stosunku do spieku miedzi;
- odporność na zużywanie zależała od zdyspergowania węgla, najlepsze zdyspergowanie węgla a tym samym najniższe zużycie uzyskano dla kompozytu zawierającego węgiel w postaci nanoproszku grafitu i grafenu;
- stwierdzono występowanie złożonych mechanizmów zużycia na skutek tarcia, jako dominujące określono deformacje plastyczne oraz łuszczenie;
- obecność węgla w postaci nanoproszku grafitu i grafenu ograniczała mechanizm łuszczenia i tym samym kompozyty z udziałem węgla w postaci nanoproszku grafitu i grafenu były bardziej odporne na zużywanie niż z dodatkiem nanorurek.

Badania zrealizowano w ramach projektu pt: „Nowoczesne, zawierające grafen kompozyty na bazie miedzi i srebra przeznaczone dla przemysłu energetycznego i lotniczego” numer umowy GRAF-TECH/NCBR/10/29/2013 finansowanego przez NCBiR w programie GRAF-TECH.

LITERATURA

1. Olesińska W., Kaliński D., Chmielewski M., Diduszko R., Włosiński W.: Influence of titanium on the formation of a “barrier” layer during joining an AlN ceramic with copper by the CDB technique. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2006, t. 17, nr 10, s. 781–788.

2. Barlak M., Piekoszewski J., Stanislawski J., Werner Z., Borkowska K., Chmielewski M., Sartowska B., Miskiewicz M., Starosta W., Walis L., Jagielski J.: The effect of intense plasma pulse pre-treatment on wettability in ceramic-copper system. *Fusion Engineering and Design*, 2007, t. 82, s. 2524–2530.
3. Chmielewski M., Weglewski W.: Comparison of experimental and modelling results of thermal properties in Cu-AlN composite materials. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences – Technical Sciences*, 2013, nr 61(2), s. 507–514.
4. Hanada K., Matsuzaki K., Sano T.: Thermal properties of diamond particle-dispersed Cu composites. *J Mater Process Technol*, 2004, 153–154, s. 514–518.
5. Michalczewski R.: Wpływ konfiguracji materiałowej na odporność na zacieranie smarowanych skojarzeń z elementami pokrytymi powłoką niskotarciową. *Tribologia*, 2, 2009, s. 93–106.
6. Michalczewski R., Piekoszewski W., Szczerek M., Tuszyński W.: Metoda doboru cienkich, twardych powłok przeciwwyżyciowych dla zwiększenia trwałości wysokoobciążonych kół zębatach. Cz. I. Badania wstępne na próbkach modelowych. *Tribologia*, 2007, nr 5 s. 81–96.
7. Pawelec Z., Molenda J., Wolszczak M.: The influence of solid lubricants on mechanical and tribological properties of polymer composites. *Composites*, 2013, nr 4, s. 260–268.
8. Moustafa S.F., El-Badry S.A., Sanad A.M., Kieback B.: Friction and wear of copper-graphite composites made with Cu-coated and uncoated graphite powders. *Wear*, 2002, nr 253, s. 699–710.
9. Jincheng Xu, Hui Yu, Xiaolong Li, Hua Yang: Effects of some factors on the tribological properties of the short carbon fiber-reinforced copper composite. *Materials and Design*, 2004, nr 25, s. 489–493.
10. Kovacic J., Emmer S., Bielek J., Kelesi L.: Effect of composition on friction coefficient of Cu-graphite composites. *Wear*, 2008, nr 265, s. 417–421.
11. Korab J., Stefanik P., Kavecky S., Sebo P., Korb G.: Thermal conductivity of unidirectional copper matrix carbon fibre composites. *Composites Part A*, 2002, nr 33, s. 577–581.
12. Younghwan Jang, Sangshik Kim, Sangkwan Lee, Doohyun Kim, Moonkwang Um: Fabrication of carbon nano-sized fiber reinforced copper composite using liquid infiltration process. *Composites Science and Technology*, 2005, nr 65, s. 781–784.
13. Pauleau Y., Thiery F.: Nanostructured copper-carbon composite thin films produced by sputter deposition /microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition dual process. *Materials Letters*, 2002, nr 56, s. 1053–1058.

Summary

Copper-carbon composite materials are very promising functional materials used as electrical contact devices due to their high electrical conductivity, thermal conductivity, and excellent wear resistance. In present study, the influence of carbon forms (carbon nanotubes, graphite nanopowder, graphene) on the properties of copper matrix composites was

examined. The composites were fabricated via power metallurgy method. The optimal parameters of the hot-pressing process in a vacuum were fixed as follows: temperature 520°C, pressing pressure 600 MPa, time 10 min. The wear tests were performed using SRV (Schwingungs Reibung und Verschleiss) friction and wear tester with a reciprocating motion in dry conditions. The friction and wear behaviour of copper with 3% by volume of carbon were investigated. Scanning electron microscopy (SEM) was used to analyse the worn surfaces and debris, and the wear mechanism was discussed. The lowest friction and wear were obtained for the composites with graphite nanopowder and graphene.

