

Termofizyczne właściwości kompozytów Cu-C otrzymanych metodą  
metalurgii proszków

Thermophysical properties of Cu-C composites obtained by powder metallurgy

Marta Homa<sup>1</sup>, Andrzej Gazda<sup>1</sup>, Natalia Sobczak<sup>1</sup>, Katarzyna Pietrzak<sup>2</sup>, Katarzyna Frydman<sup>2</sup>,  
Danuta Wójcik-Grzybek<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instytut Odlewnictwa, Centrum Badań Wysokotemperaturowych, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków

<sup>2</sup> Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

<sup>1</sup> Foundry Research Institute, Centre for High-Temperature Studies, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków, Poland

<sup>2</sup> Institute of Electronic Materials Technology, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, Poland

E-mail: marta.homa@iod.krakow.pl

Received: 31.05.2016. Accepted in revised form: 30.09.2016.

© 2016 Instytut Odlewnictwa. All rights reserved.

DOI: 10.7356/iod.2016.15

Streszczenie

Abstract

Wykonano badania materiałów kompozytowych typu Cu-C otrzymanych metodą metalurgii proszków domieszgowanych różnymi postaciami węgla (nanoproszek węgla, nanorurki węglowe oraz zredukowany tlenek grafenu). Na podstawie przeprowadzonych metodami skaningowej mikroskopii elektronowej badań strukturalnych oraz wykonanych badań właściwości termofizycznych (skaningowa kalorymetria różnicowa, dylatometria, analiza laserowa impulsowa) stwierdzono, że zastosowana procedura wytwarzania materiałów kompozytowych zapewnia zadawalające rozmieszczenie fazy węglowej w osnowie metalowej w skali makro i mezo. W skali mikro obserwowana jest porowatość oraz niejednorodność skutkująca obniżeniem przewodności cieplnej ( $TC < 400 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ), mimo zadawalających wyników względnej zmiany wymiarowej. Wprowadzenie zredukowanych płatków tlenku grafenu oraz węglowych nanorurek krótkich do matrycy Cu powoduje zmiany wymiarowe kompozytów w trakcie nagrzewania na skutek reakcji utleniania/redukcji osnowy Cu oraz utleniania fazy węglowej tlenem i wydzielania się produktów gazowych reakcji ( $\text{CO}_2$ , CO, C,  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{H}_2$  oraz węglowodorów). Kompozyt zmienia swoje wymiary – pęcznieje, a na jego powierzchni obserwowane są wybrzuszenia.

Studies of composite materials of the Cu-C type with additives of different forms of carbon (carbon nanopowder, carbon nanotubes and reduced graphene oxide) were performed by the powder metallurgy method. Based on the structural tests conducted by scanning electron microscopy methods and the examinations of the thermophysical properties (differential scanning calorimetry, dilatometry, laser flash analysis), it was stated that the applied procedure of fabricating composite materials ensures a satisfactory distribution of the carbon phase in the metal matrix in the macro- and meso-scale. In the micro-scale, we observe porosity and heterogeneity resulting in a lowered thermal conductivity ( $TC < 400 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ), despite the satisfactory results of the relative dimensional change. Introducing reduced graphene oxide flakes and short carbon nanotubes into the Cu matrix causes dimensional changes in the composites during heating as a result of oxidation/reduction of the Cu matrix, as well as oxidation of the carbon phase by oxygen and emission of gas products of the reaction ( $\text{CO}_2$ , CO, C,  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2$  and hydrocarbons). The composite changes its dimensions: it expands, and bulges are observed on its surface.

**Słowa kluczowe:** grafen, kompozyty, przewodność cieplna, stabilność wymiarowa

**Keywords:** graphene, composites, thermal conductivity, dimensional stability

## 1. Wstęp

Właściwości cieplne materiałów stosowanych w elektronicznych urządzeniach, takich jak: radiatory, mikroprocesory, diody laserowe, diody LED wraz z postępującą miniaturyzacją podlegają coraz większym wymaganiom dotyczącym rozpraszania ciepła. Idealne materiały powinny wykazywać przewodność cieplną (TC) na poziomie  $300 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  oraz posiadać współczynnik rozszerzalności cieplnej (CTE) w granicach  $4\text{--}9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  [1]. Obecnie stosowane metalowe materiały kompozytowe (MMCs) na radiatory to W/Cu, Mo/Cu, SiC/Al, SiC/Cu mimo zadawalającego CTE posiadają niezadawalającą TC [1].

Alternatywę dla obecnie stosowanych materiałów stanowią MMCs ze zbrojeniem diamentowym wytwarzane metodą infiltracji ciśnieniowej i wykazujące wysokie wartości przewodności cieplnej sięgające nawet  $800 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  [2]. Niestety, zastosowanie diamentu w zasadzie uniemożliwia ich obróbkę mechaniczną.

Równolegle dużym i stale rosnącym zainteresowaniem pod względem możliwego zastosowania w kompozytach cieszy się grafen ( $\text{C}_{\text{Gn}}$ ), posiadający najwyższą zmierzoną wartość TC, która według różnych źródeł waha się od  $4800 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  do  $5300 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  i przewyższa ponad dwukrotnie TC diamentu ( $2000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) [3]. Grafen cechuje również szereg innych unikalnych właściwości (moduł Younga (1 TPa), wytrzymałość na rozciąganie  $\sim 125 \text{ GPa}$ , ruchliwość jonów w temperaturze pokojowej równa  $200\,000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) [4]), kombinacja których sprawia, że mógłby stać się idealnym materiałem zbrojącym w kompozytach metalowych stosowanych do produkcji radiatorów.

Wykorzystanie zatem grafenu do otrzymywania materiałów kompozytowych Cu-C pozwoliłoby uzyskać tworzywa o niespotykanej dotychczas funkcjonalności.

Analiza dostępnej literatury wykazała, że właściwości oraz różnorodne zastosowanie grafenu i tlenku grafenu jako składników materiałów kompozytowych są obecnie na świecie w sferze intensywnych badań [4–12]. Największym wyzwaniem jest obecnie otrzymanie kompozytów zbrojonych  $\text{C}_{\text{Gn}}$ , o jednorodnym rozmieszczeniu fazy zbrojącej, metodami proszkowymi bez uszkodzenia fazy zbrojącej (na skutek reakcji z osnową) [12]. Zestawienie danych literaturowych syntezy materiałów kompozytowych zbrojonych grafenem przedstawia tabela 1.

Prezentowana praca stanowi kontynuację badań właściwości termofizycznych materiałów typu Me-C (Me = Ag, Cu) otrzymanych metodą metalurgii proszków (PM) domieszkowanych różnymi postaciami węgla (nanoproszek węgla, nanorurki węglowe oraz tlenek grafenu) [8,9], w których jako fazę osnowy zastosowano Ag lub Cu.

Wyniki tych badań mają przyczynić się do osiągnięcia kompromisu pomiędzy pożądanymi właściwościami termochemicznymi i wytrzymałościowymi, ceną i problemami technologicznymi przy ich wytwarzaniu.

## 1. Introduction

The thermal properties of materials used in electronic devices such as: radiators, microprocessors, laser diodes and LED diodes, together with the progressing miniaturization, face increasing requirements concerning heat dissipation. Ideal materials should exhibit the thermal conductivity (TC) at the level of  $300 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  and the coefficient of thermal expansion (CTE) within  $4\text{--}9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  [1]. The presently used composite materials (MMCs) for radiators are: W/Cu, Mo/Cu, SiC/Al and SiC/Cu, which, despite their satisfactory CTE, exhibit insufficient TC [1].

An alternative for the currently applied materials are MMCs with a diamond reinforcement, produced by the method of pressure infiltration, which exhibit high values of thermal conductivity, reaching up to  $800 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  [2]. Unfortunately, the use of diamonds makes their mechanical treatment practically impossible.

At the same time, graphene ( $\text{C}_{\text{Gn}}$ ) is generating a large and growing interest in respect of its possible applications in composites, as it possesses the highest measured value of TC, which, according to different sources, varies between  $4800 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  and  $5300 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  and is over twice as high as the TC of diamond ( $2000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) [3]. Graphene also characterizes a range of other unique properties (Young modulus (1 TPa), tensile strength  $\sim 125 \text{ GPa}$ , ion mobility at room temperature  $200\,000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) [4]), the combination of which makes it a possible ideal reinforcing material in metal composites used in radiator production.

Therefore, the use of graphene for Cu-C composite materials would make it possible to obtain materials of unmatched functionality.

The analysis of the available literature showed that the properties and the diversified application of graphene and graphene oxide as components of composite materials are currently being intensely researched all over the world [4–12]. The biggest challenge at present is to obtain  $\text{C}_{\text{Gn}}$ -reinforced composites with a homogeneous distribution of the reinforcing phase by means of powder metallurgy methods, without damaging the reinforcing phase (as a result of the reaction with the matrix) [12]. A compilation of the literature data of the synthesis of composite materials reinforced with graphene is presented in Table 1.

The presented study constitutes a continuation of the research of the thermophysical properties of Me-C-type materials (Me = Ag, Cu) obtained by the powder metallurgy method (PM), with additives of various forms of carbon (carbon nanopowder, carbon nanotubes and graphene oxide) [8,9], in which Ag or Cu was applied as the matrix phase.

The results of these studies aim at reaching a compromise between the desired thermochemical and strength properties, the price and the technological problems faced during their production.

Tabela 1. Opis procedury wytwarzania MMCs zbrojonych grafenem i ich właściwości strukturalne oraz termofizyczne  
 Table 1. Description of the fabrication procedure of graphene-reinforced MMCs and their structural and thermophysical properties

Typ kompozytu, % wag. / Type of composite, wt. %	Opis procedury wytwarzania / Description of fabrication procedure	Właściwości strukturalne i termofizyczne / Structural and thermophysical properties	Lit./ Ref.
Al-0,3C <sub>Gn</sub>	Metoda Flake Powder Metallurgy (Flake PM): 1) wygrzewanie alkoholowej papki C <sub>Gn</sub> + platki Al (550°C, Ar, 120 min) 2) prasowanie (580°C, Ar, 120 min)  Flake Powder Metallurgy method (Flake PM): 1) annealing of alcohol slurry C <sub>Gn</sub> + Al flakes (550°C, Ar, 120 min) 2) pressing (580°C, Ar, 120 min)	a) równomierne rozmieszczenie C <sub>Gn</sub> w matrycy b) wytrzymałość na rozciąganie 249 MPa (dla Al to 154 MPa)  a) uniform distribution of C <sub>Gn</sub> in matrix b) tensile strength 249 MPa (for Al – 154 MPa)	[4]
Al-1C <sub>Gn</sub>	Mechaniczna synteza: 1) mielenie (powietrze atmosferyczne, t <sub>mielenia</sub> = 10, 30, 60, 90 min)  Mechanical synthesis: 1) grinding (atmospheric air, t <sub>grinding</sub> = 10, 30, 60, 90 min)	a) równomierne rozmieszczenie C <sub>Gn</sub> bez zniszczenia platek (dla t = 30, 60 min)  a) uniform distribution of C <sub>Gn</sub> without flake damage (for t = 30, 60 min)	[5]
Al-1C <sub>Gn</sub>	Metallurgia proszków (4-etapowy proces): 1) rozdrabnianie 2) wysokoenergetyczne mielenie 3) prasowanie techniką HIP (375°C, 20 min) 4) wytłaczanie (550°C, 120 min, nacisk 5 ton)  Powder metallurgy (4-stage process): 1) size reduction 2) high-energy grinding 3) pressing with HIP technique (375°C, 20 min) 4) extrusion (550°C, 120 min, thrust 5 ton)	a) obecność Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> w strukturze b) wytrzymałość mechaniczna 198 MPa (dla Al 300 MPa)  a) presence of Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> in structure b) mechanical strength 198 MPa (for Al 300 MPa)	[6]
Ag-C <sub>60</sub>	Wygrzewanie mieszaniny: proszków Ag oraz tlenku grafenu (C <sub>60</sub> ) (1000°C, powietrze atmosferyczne, 20 s)  Annealing of the mixture of Ag powders and graphene oxide (C <sub>60</sub> ) (1000°C, atmospheric air, 20 s)	a) równomierne rozmieszczenie platek C <sub>60</sub> na powierzchni sferycznych cząstek Ag b) nie badano TC, CTE  a) uniform distribution of C <sub>60</sub> flakes on surface of spherical Ag particles b) TC and CTE – not tested	[7]
Ag-0,76C <sub>Gn</sub>	Metallurgia proszków: 1) przygotowanie alkoholowych mieszanin fazy węglowej, mieszanie ultradźwiękami (5 min) 2) wprowadzenie proszków metali do alkoholowych mieszanin fazy węglowej, mieszanie ultradźwiękami (15 min) 3) suszenie mieszanin w powietrzu, wyżarzanie w wodorze (300°C, 30 min)  Powder metallurgy: 1) preparation of alcohol mixtures of carbon phase, mixing with ultrasounds (5 min) 2) introduction of metal powders into alcohol mixtures of carbon phase, mixing with ultrasounds (15 min) 3) drying of mixtures in air, annealing in hydrogen (300°C, 30 min)	a) równomierne rozmieszczenie platek C <sub>Gn</sub> w skali makro i mezo b) niesatysfakcjonująca jednorodność w skali mikro (porowatość) c) TC <sub>25-800°C</sub> od 150–300 W <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>  a) uniform distribution of C <sub>Gn</sub> flakes in macro- and meso-scale b) unsatisfactory homogeneity in micro-scale (porosity) c) TC <sub>25-800°C</sub> from 150–300 W <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	[8]

Typ kompozytu, % wag. / Type of composite, % wt.	Opis procedury wytwarzania / Description of fabrication procedure	Właściwości strukturalne i termofizyczne / Structural and thermophysical properties	Lit./ Ref.
Cu-0,76C <sub>Gn</sub>	<p>Metallurgia proszków:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) przygotowanie alkoholowych mieszanin fazy węglowej, mieszanie ultradźwiękami (5 min)</li> <li>2) wprowadzenie proszków metali do alkoholowych mieszanin fazy węglowej, mieszanie ultradźwiękami (15 min)</li> <li>3) suszenie mieszanin w powietrzu, wyżarzanie w wodocie (300°C, 30 min)</li> <li>4) SPS (950°C, próżnia, 50 MPa, 10 min)</li> </ol> <p>Powder metallurgy:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) preparation of alcohol mixtures of carbon phase, mixing with ultrasounds (5 min)</li> <li>2) introduction of metal powders into alcohol mixtures of carbon phase, mixing with ultrasounds (15 min)</li> <li>3) drying of mixtures in air, annealing in hydrogen (300°C, 30 min)</li> <li>4) SPS (950°C, vacuum, 50 MPa, 10 min)</li> </ol>	<p>a) <math>d_{względnia} \sim 99,7\%</math>                      b) TC <math>\sim 380 \text{ W}^{-1}\text{K}^{-1}</math> CTE wyższy niż materiału osnowy powyżej 200°C [9]</p>	
In-Ga/C <sub>Gn</sub>	<p>Walcowanie cienkich folii:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) nanoszenie papki z płatków C<sub>Gn</sub> na metaliczne folie</li> <li>2) wygrzewanie pakietów (100°C, Ar)</li> <li>3) walcowanie</li> </ol> <p>Rolling of thin foils:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) application of C<sub>Gn</sub> flake slurry on metallic foils</li> <li>2) annealing of packs (100°C, Ar)</li> <li>3) rolling</li> </ol>	<p>a) równomierne rozmieszczenie grafenu                      b) temperaturowy współczynnik oporu (TWR) <math>\sim 4,3 \times 10^{-3}\text{K}^{-1}</math>                      a) uniform distribution of graphene                      b) temperature coefficient of resistance (TWR) <math>\sim 4,3 \times 10^{-3}\text{K}^{-1}</math> [10]</p>	
Cu-C <sub>Gn</sub>	<p>Walcowanie cienkich folii:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) nanoszenie papki z płatków C<sub>Gn</sub> na metaliczne folie</li> <li>2) wygrzewanie pakietów (100°C, Ar)</li> <li>3) walcowanie</li> </ol> <p>Rolling of thin foils:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) application of C<sub>Gn</sub> flake slurry on metallic foils</li> <li>2) annealing of packets (100°C, Ar)</li> <li>3) rolling</li> </ol>	<p>a) TC = <math>460 \text{ W}^{-1}\text{K}^{-1}</math> (folia Cu 390 <math>\text{W}^{-1}\text{K}^{-1}</math>)                      a) TC = <math>460 \text{ W}^{-1}\text{K}^{-1}</math> (Cu foil 390 <math>\text{W}^{-1}\text{K}^{-1}</math>) [11]</p>	
Cu-0,94C <sub>Gn</sub>	<p>Synteza mechaniczna:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) mielenie mieszaniny proszków Cu + PMMA (PMMA – polimetakrylan metylu) (n/a)</li> <li>2) redukcja mieszaniny proszków z wytworzeniem na powierzchni Cu grafenu (n/a)</li> <li>3) prasowanie (n/a)</li> </ol> <p>Mechanical synthesis:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) grinding of Cu + PMMA powder mixture (PMMA – polymethyl methacrylate) (n/a)</li> <li>2) reduction of powder mixture with fabrication of graphene on Cu surface (n/a)</li> <li>3) pressing (n/a)</li> </ol>	<p>a) równomierne rozmieszczenie grafenu w kompozycie                      b) moduł Younga = 144 MPa (dla Cu 52 MPa)                      c) twardość (HV) = 143 (dla Cu HV = 123)                      a) uniform distribution of graphene in composite                      b) Young modulus = 144 MPa (for Cu 52 MPa)                      c) hardness (HV) = 143 (for Cu HV = 123) [12]</p>	
<p>Legenda: C<sub>Gn</sub> – płatki grafenu, C<sub>GO</sub> – płatki tlenku grafenu, C<sub>GO</sub> – zredukowany tlenek grafenu                      Key: C<sub>Gn</sub> – graphene flakes, C<sub>GO</sub> – graphene oxide flakes, C<sub>GO</sub> – reduced graphene oxide</p>			

## 2. Materiały i metodyka badań

Badaniom poddano wytworzone metodą spiekania proszków w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie materiały Cu-C, do otrzymywania których stosowano te same proporcje składników proszku osnowy Cu (99,24% wag.) oraz cztery rodzaje materiałów węglowych (0,76% wag.). Jako materiał odniesienia stosowano próbkę wykonaną w 100% ze składnika osnowy. Charakterystykę materiałów wyjściowych (dane producentów) stosowanych do wytwarzania kompozytów Cu-C przedstawiono w tabeli 2.

## 2. Materials and test methodology

Examinations were performed on Cu-C materials fabricated by the powder sintering method at the Institute of Electronic Materials Technology in Warsaw, obtained with the use of the same proportions of the Cu matrix powder components (99.24 wt. %) and four types of carbon materials (0.76 wt. %). As the reference material, a sample made of 100% matrix component was used. The characteristics of the input materials (producer's data) which were used for the production of the Cu-C composites are presented in Table 2.

Tabela 2. Charakterystyka składników osnowy i materiałów węglowych zgodnie z danymi producenta  
Table 2. Characteristics of the matrix components and carbon materials according to the producer data

Oznaczenie materiału / Material denotation	Osnowa/Matrix	Faza zbrojąca / Reinforcing phase	Gęstość po spiekaniu*/ Density after sintering*
Cu-C <sub>np</sub>		nanoproszek grafitu (firmy Aldrich, wielkość ziarna 30 nm, powierzchnia właściwa > 100 m <sup>2</sup> /g) Graphite nanopowder (produced by Aldrich, grain size 30 nm, specific surface area > 100 m <sup>2</sup> /g)	10% porowatości (90,5% gęstości teoretycznej) 10% porosity (90.5% theoretical density)
Cu-C <sub>nrk</sub>	dendrytyczny proszek Cu (firmy Aldrich, wielkość ziarna 3 μm)	wielościenne nanorurki węgla (firmy NanoAmor, φ = 50–80 nm, długość 0,5–2 μm, czystość 95%) Polyhedral carbon nanotubes (produced by NanoAmor, φ = 50–80 nm, length 0,5–2 μm, purity 95%)	20% porowatości (80,6% gęstości teoretycznej) 20% porosity (80.6% theoretical density)
Cu-C <sub>nrđ</sub>	Dendritic Cu powder Cu (produced by Aldrich, grain size 3 μm)	wielościenne nanorurki węgla (firmy Aldrich, φ = 110–170 nm, długość 5–9 μm, czystość > 90%) Polyhedral carbon nanotubes (produced by Aldrich, φ = 110–170 nm, length 5–9 μm, purity > 90%)	5% porowatości (94,5% gęstości teoretycznej) 5% porosity (94.5% theoretical density)
Cu-C <sub>rGO</sub>		płatki tlenku grafenu (ITME, wielkość płatków 10–30 μm, 30–60 warstw grafenowych) Graphene oxide flakes (ITME, flake size 10–30 μm, 30–60 graphene layers)	5% porowatości (94,7% gęstości teoretycznej) 5% porosity (94.7% theoretical density)

\* pomiar wykonany metodą hydrostatyczną zgodnie z normą ASTM B962-13 / \* measurement performed by the hydrostatic method according to the standard ASTM B962-13

Procedura wytwarzania kształtek Cu-C obejmowała cztery etapy technologiczne, które szczegółowo opisano w pracy [9].

Materiały wyjściowe oraz wytworzone kształtki kompozytów Cu-C poddano szczegółowym badaniom strukturalnym za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego AURIGA CrossBeam Workstation firmy Carl Zeiss przy powiększeniach do 20 000×.

The procedure of producing profiles involved four technological stages, which are described in detail in the study [9].

The input materials and the produced Cu-C composite profiles underwent structural tests by means of the scanning electron microscope AURIGA CrossBeam Workstation by Carl Zeiss, with the maximal magnifications of 20 000×.

Do charakterystyki właściwości cieplnych materiałów kompozytowych Cu-C zastosowano następujące techniki pomiarowe:

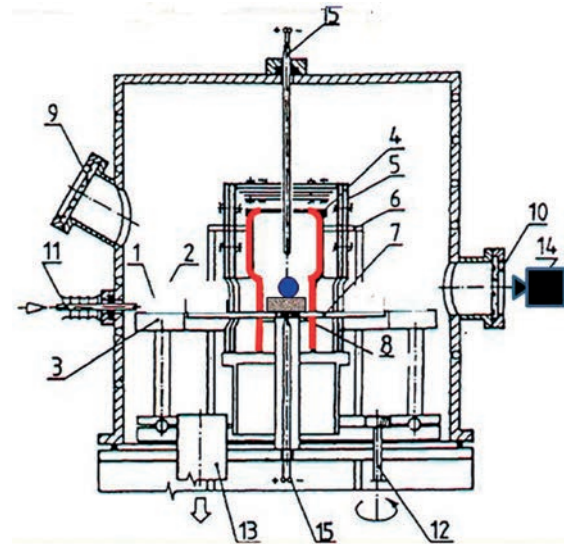
1. Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC). Pomiar ciepła właściwego ( $c_p$ ) oraz zmian szybkości przepływu ciepła (DSC) wykonano różnicowym kalorymetrem skaningowym Netzsch DSC 404 C/3/G Pegasus w zakresie temperatury od 25°C do 1050°C w Ar z szybkościami nagrzewania 5 K/min (krzywe DSC) i 20 K/min (ciepło właściwe).
2. Dylatometria (DIL). Badania zmian rozszerzalności cieplnej wykonano dylatometrem wysokotemperaturowym Netzsch DIL 402C/4/G w zakresie temperatury od 25°C do 900°C w Ar w warunkach wolnego nagrzewania (5 K/min).
3. Laserowa analiza impulsowa (LFA). Pomiar współczynnika przewodnictwa temperaturowego ( $\alpha$ ) przeprowadzono, stosując zestaw aparaturowy Netzsch LFA 427 w próżni rzędu  $10^{-4}$  mbar w zakresie temperatury od 25°C do 900°C. Przewodność cieplną (TC) wyznaczono z uwzględnieniem strat radiacyjnych w oparciu o nieliniową regresję i model Cape-Lehmana [13].

For the characteristics of the thermal properties of the Cu-C composite materials, the following measurement techniques were applied:

1. Differential scanning calorimetry (DSC). The measurements of the specific heat ( $c_p$ ) and the changes in the heat flow rate (DSC) were performed by means of the differential scanning calorimeter Netzsch DSC 404 C/3/G Pegasus in the temperature range from 25°C to 1050°C in Ar, at the heating rates of 5 K/min (DSC curves) and 20 K/min (specific heat).
2. Dilatometry (DIL). The examinations of the thermal expansion changes were conducted with the use of the high-temperature dilatometer Netzsch DIL 402C/4/G in the temperature range from 25°C to 900°C in Ar, under slow heating conditions (5 K/min).
3. Laser flash analysis (LFA). The measurements of the coefficient of temperature conductivity ( $\alpha$ ) were performed with the application of the apparatus Netzsch LFA 427 in vacuum of the order of  $10^{-4}$  mbar, in the temperature range from 25°C to 900°C. The thermal conductivity (TC) was determined with the consideration of radiation losses based on the non-linear regression and the Cape-Lehman model [13].



a)



b)

Rys. 1. Aparatura do badań wysokotemperaturowych ciekłych metali i stopów: a) fotografia komory badawczej; b) schemat wnętrza komory badawczej: 1 – podłoże, 2 – próbka metalowa, 3 – talerz obrotowy, 4 – grzejnik oporowy, 5 – ekrany termiczne, 6 – zasilanie elektryczne grzejnika oporowego, 7 – prowadnica próbek pozwalająca na wprowadzenie próbki do strefy grzania, 8 – stolik badawczy, 9 i 10 – wzierniki, 11 – manipulator pozwalający na wprowadzenie próbek do strefy grzania, 12 – manipulator służący do obrotu talerza obrotowego, 13 – podłączenie do pompy próżniowej, 14 – kamera, 15 – termopary [15]

Fig. 1. Apparatus for the examinations of high-temperature liquid metals and alloys: a) photograph of the testing chamber; b) diagram of the testing chamber's inside: 1 – base, 2 – metal sample, 3 – turn-table, 4 – resistance heater, 5 – thermal shields, 6 – resistance heater's electrical supply, 7 – slideway allowing to insert the sample in the heating zone, 8 – testing table, 9 and 10 – sight glasses, 11 – manipulator allowing to insert the samples in the heating zone, 12 – manipulator for turn-table rotation, 13 – connection to the vacuum pump, 14 – camera, 15 – thermocouples [15]

Badania stabilności wymiarowej kształtki wraz rejestracją wydzielanych gazów resztkowych wykonano w aparaturze próżniowej do badań właściwości powierzchniowych ciekłych metali i stopów (rys. 1) [14]. Procedura badania polegała na nagrzewaniu kształtki Cu-C do temperatury badań (900°C) w próżni w zakresie  $(2-4) \times 10^{-6}$  hPa z szybkością około 15°C/min, wytrzymaniu próbki w tej temperaturze 15 minut, a następnie chłodzeniu z szybkością około 5°C/min. Rejestrację wydzielających się gazów prowadzono za pomocą quadropolowego spektrometru Pfeiffer Prisma QMS200 w trakcie wygrzewania kształtek w atmosferze Ar.

### 3. Wyniki badań

Przeprowadzone obserwacje mikroskopowe materiałów wyjściowych potwierdziły dane producenta dotyczące charakterystyki składników, w tym wielkość ziaren proszku Cu, długość i średnicę rurek węglowych. W materiale węglowym o strukturze nanorurek, tak jak w przypadku otrzymywania materiałów Ag-C [9], stwierdzono obecność aglomeratów splecionych nanorurek, których rozmiary osiągały nawet kilkanaście  $\mu\text{m}$  (rys. 2b i 2c).

Obserwacje mikrostruktury zglądów metalograficznych wytworzonych kształtek Cu-C przy małych powiększeniach do  $500\times$  (rys. 3a, 3c) wskazują na jednorodną strukturę i stosunkowo równomierne rozmieszczenie ciemnoszarych obszarów fazy węglowej w jasnej osnowie metalowej.

Charakter ułożenia fazy węglowej wskazuje na kierunek prostopadły do przyłożonego ciśnienia prasowania. Jednorodność struktury jest jednak pozorna, ponieważ obserwacje wykonane przy powiększeniach rzędu  $20\,000\times$  w miejscach ciemnoszarych wydzielań wykazują występowanie wielkich aglomeratów fazy węglowej składających się z dużej ilości cząstek, włókien lub płatków (rys. 3b, 3d, 3f). Szczegółowa obserwacja tych obszarów wykazuje również obecność pustek wewnątrz aglomeratów włókien czy płatków zredukowanego tlenku grafenu. Oszacowana na podstawie wizualnych obserwacji liczba i wielkość węglowych wydzielań jest większa dla materiału domieszkowanego nanorurkami krótkimi (rys. 3b), natomiast dla materiału domieszkowanego nanorurkami długimi wydzielenia te są większe pod względem wielkości i osiągają rozmiar do  $100\ \mu\text{m}$  (rys. 3e).

Badania kalorymetryczne (rys. 4) wykazały odmienny przebieg krzywych DSC i  $c_p$  dla badanych materiałów. Dla Cu-C<sub>np</sub> oraz Cu-C<sub>nrd</sub>, a także dla materiału osnowy nie zaobserwowano żadnych efektów energetycznych w badanym zakresie temperatury. W przypadku materiału Cu-C<sub>nrd</sub> oraz Cu-C<sub>rGO</sub> w temperaturze 200°C, 250°C oraz w zakresie od 350°C do 400°C, a także w 700°C widoczne są egzotermiczne efekty cieplne (rys. 4b) świadczące o procesach wydzielania i/lub rozpadu termicznego.

The tests of the dimensional stability of the profile with the recording of the emitted residual gases were performed in a vacuum apparatus used for the examinations of surface properties of liquid metals and alloys (Fig. 1) [14]. The examination procedure consisted in heating the Cu-C profile to the temperature of (900°C) in vacuum  $(2-4) \times 10^{-6}$  hPa at the rate of about 15°C/min, holding the sample at this temperature for 15 minutes, and next cooling at the rate of about 5°C/min. The recording of the emitted gases was conducted by means of the quadrupole spectrometer Pfeiffer Prisma QMS200 during the profile heating in the atmosphere of Ar.

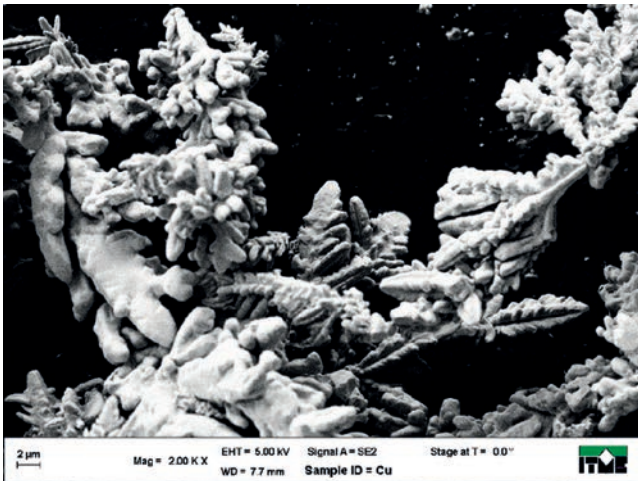
### 3. Test results

The performed microscopic observations of the input materials confirmed the producer data concerning the characteristics of the components, including the grain size of the Cu powder, as well as the length and diameter of the carbon tubes. In the carbon material of a nanotube structure, similarly to the case of obtaining Ag-C materials [9], the presence of agglomerates of entangled nanotubes was stated, the sizes of which reached up to over a dozen  $\mu\text{m}$  (Fig. 2b and 2c).

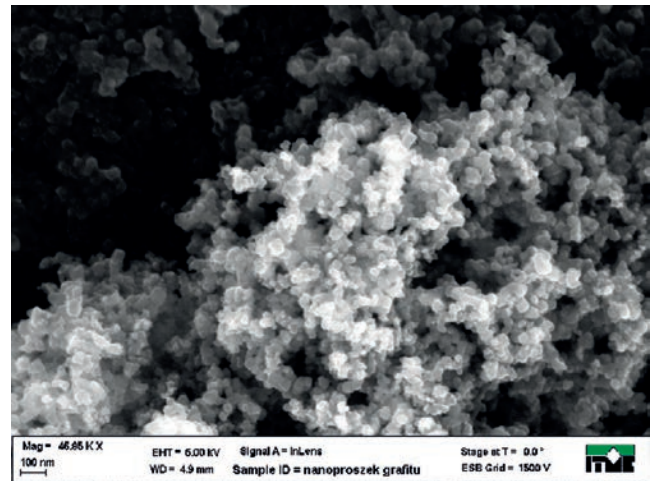
The observations of the microstructure of the microsections of the fabricated Cu-C profiles, with low magnifications up to  $500\times$  (Fig. 3a, 3c) suggest a homogeneous structure and a relatively uniform distribution of the dark-grey carbon phase areas in the light-coloured metal matrix.

The character of the orientation of the carbon phase suggests the perpendicular direction to the applied pressing thrust. The structure homogeneity is, however, only apparent, as the observations made with magnifications of the order of  $20\,000\times$ , in the areas of dark-grey precipitations, exhibit the occurrence of large carbon phase agglomerates consisting of a large number of particles, fibres and flakes (Fig. 3b, 3d, 3f). A detailed observation of those areas also shows the presence of voids inside the agglomerates of fibres and flakes of the reduced graphene oxide. The number and size of the carbon precipitates estimated based on the visual observations is higher for the material with additives of short nanotubes (Fig. 3b), whereas, for the material with additives of long nanotubes, these precipitations are larger in respect of size, and they reach  $100\ \mu\text{m}$  (Fig. 3e).

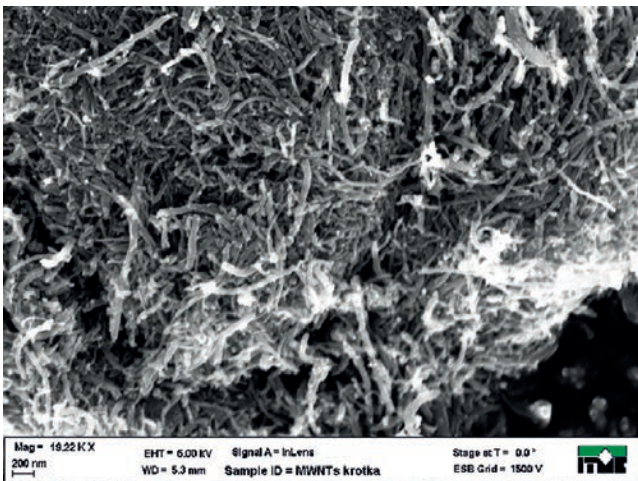
The calorimetric tests (Fig. 4) showed different courses of the DSC curves and  $c_p$  for the examined materials. For Cu-C<sub>np</sub> and Cu-C<sub>nrd</sub>, as well as for the matrix material, no energetic effects were observed in the examined temperature range. In the case of Cu-C<sub>nrd</sub> and Cu-C<sub>rGO</sub>, at 200°C and 250°C, and in the temperature range from 350°C to 400°C, as well as at 700°C, exothermal effects are visible (Fig. 4b), proving the occurrence of precipitation and/or thermal destruction processes.



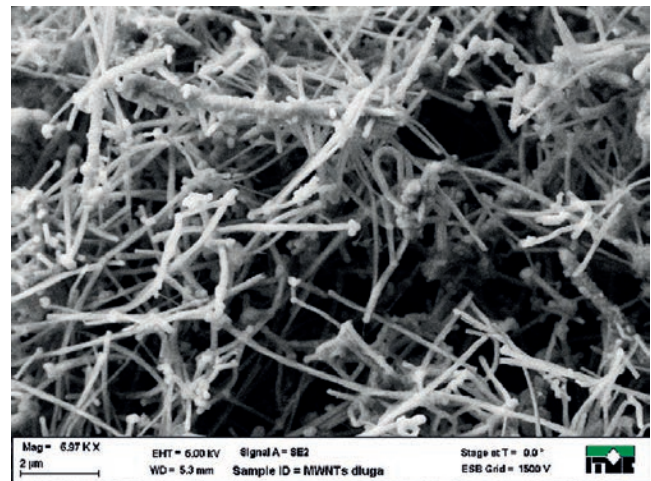
a)



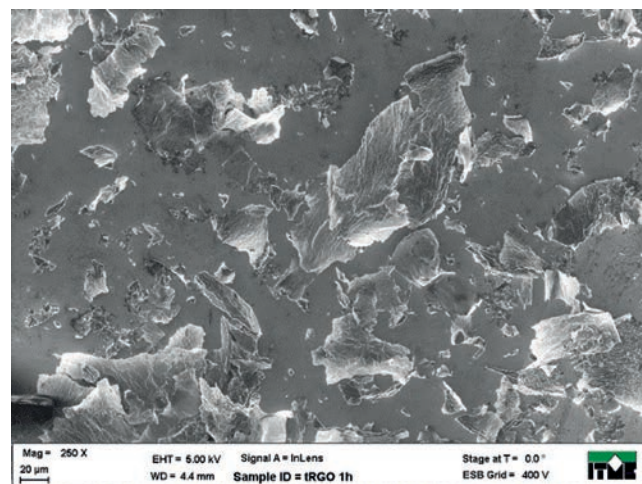
b)



c)



d)

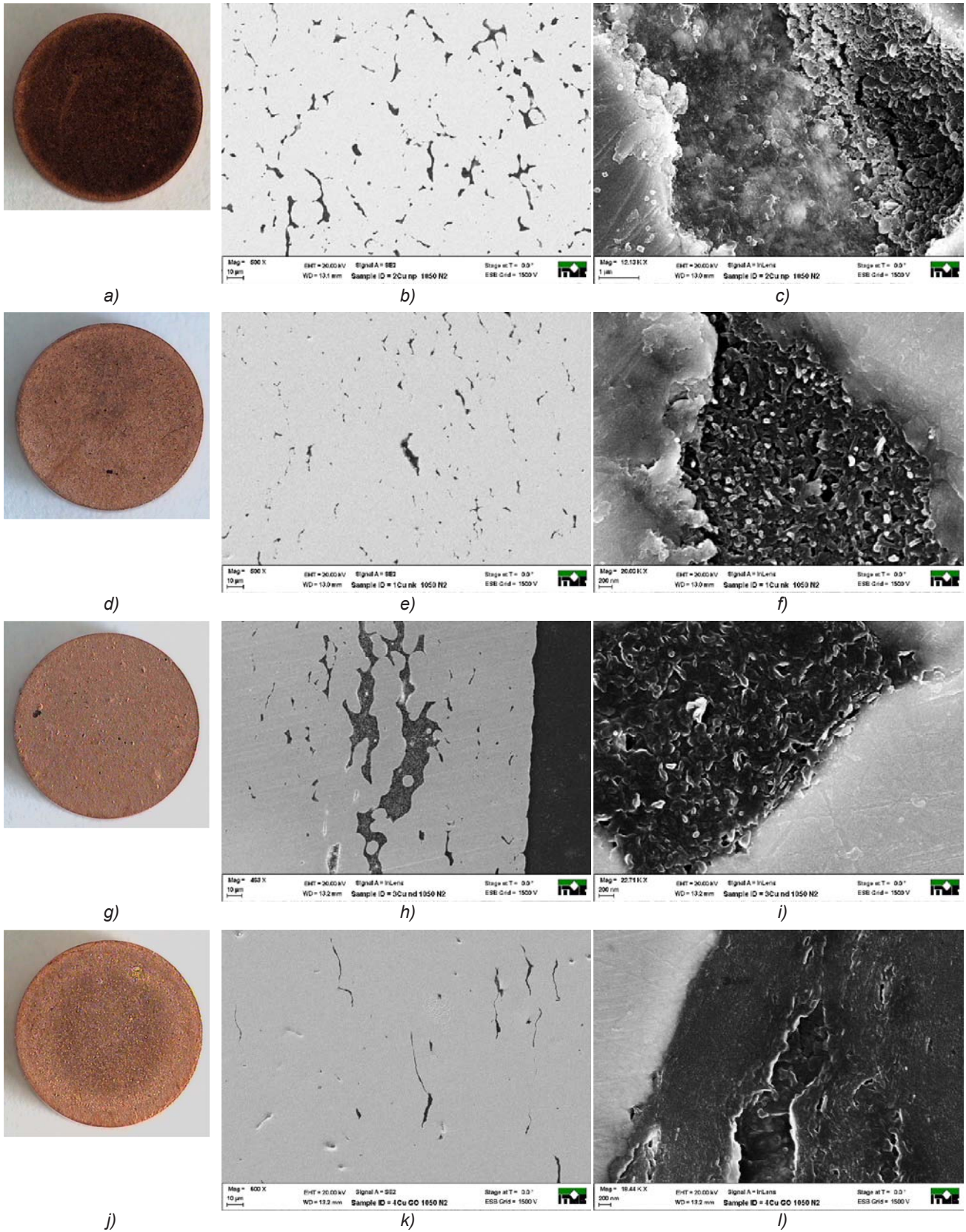


e)

Rys. 2. Obrazy SEM składników wyjściowych stosowanych do wytwarzania materiałów Cu-C: a) dendrytyczny proszek Cu, b)  $C_{np}$ , c)  $C_{nrk}$ , d)  $C_{nrk}$ , e)  $C_{rGO}$

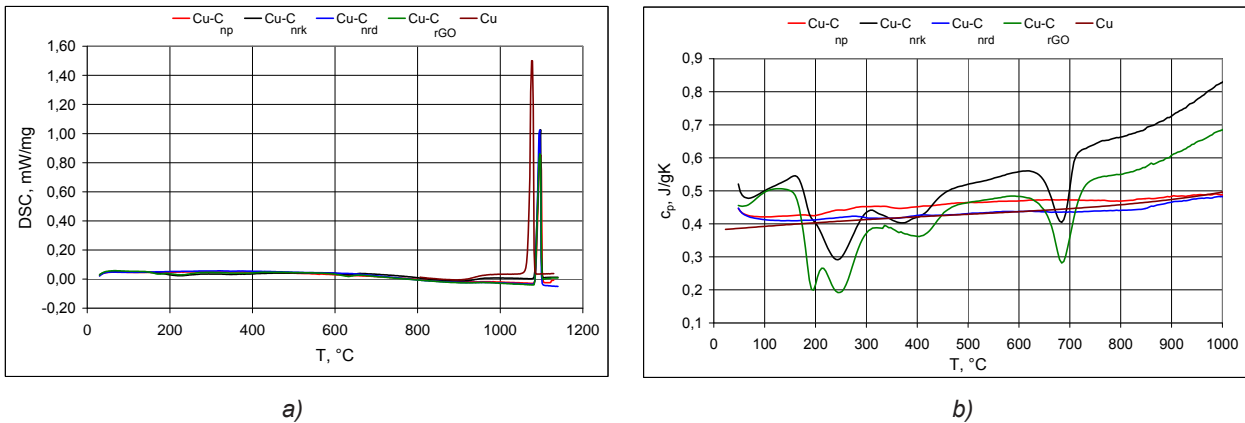
Fig. 2. SEM images of the initial components used for Cu-C materials fabrication: a) dendritic Cu powder, b)  $C_{np}$ , c)  $C_{nrk}$ , d)  $C_{nrk}$ , e)  $C_{rGO}$





Rys. 3. Obrazy SEM poprzecznych przekrojów kształtek przy różnych powiększeniach: a-c)  $Cu-C_{np}$ , d-f)  $Cu-C_{nrk}$ , g-i)  $Cu-C_{nrđ}$ , j-l)  $Cu-C_{rGO}$

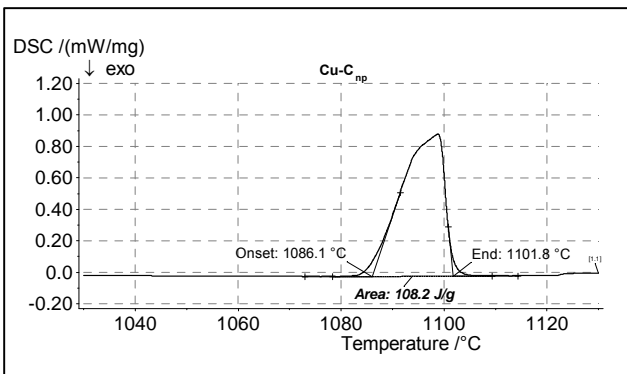
Fig. 3. SEM images of profile cross-sections with different magnifications: a-c)  $Cu-C_{np}$ , d-f)  $Cu-C_{nrk}$ , g-i)  $Cu-C_{nrđ}$ , j-l)  $Cu-C_{rGO}$



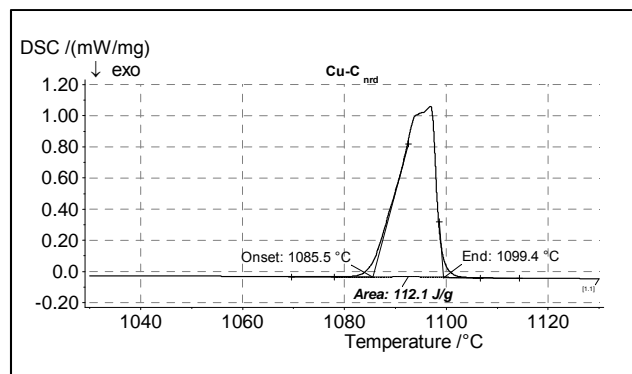
Rys. 4. Krzywe DSC (a) oraz ciepło właściwe  $c_p$  (b)  
 Fig. 4. DSC curves (a) and specific heat  $c_p$  (b)

W oparciu o krzywe DSC (rys. 5) wyznaczono wartości temperatury topnienia  $T_m$  (Onset) oraz określono zmiany entalpii  $\Delta H$  (Area) towarzyszącej topnieniu badanych materiałów (tabela 3). Wszystkie badania obejmowały zakres topnienia Cu.

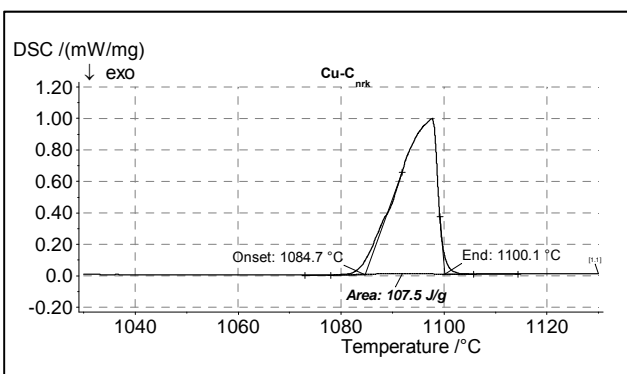
Based on the DSC curves (Fig. 5), the values of melting point  $T_m$  (Onset) and the changes of enthalpy  $\Delta H$  (Area) accompanying the melting of the examined materials were determined (Table 3). All the tests were made in the melting scope of Cu.



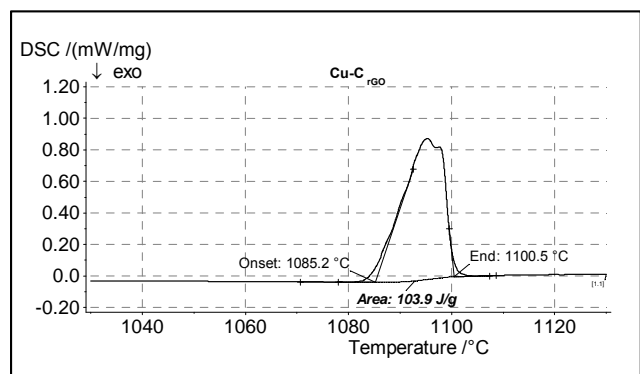
a)



b)



c)



d)

Rys. 5. Wysokotemperaturowa część krzywych DSC; z rysunku 4a wraz z zaznaczonymi szczegółowo wartościami ciepła topnienia dla: Cu-C<sub>np</sub> (a), Cu-C<sub>nrd</sub> (b), Cu-C<sub>nrk</sub> (c), Cu-C<sub>rGO</sub> (d)

Fig. 5. High-temperature part of the DSC curves; from Figure 4a, together with the heat of fusion values, marked in detail, for: Cu-C<sub>np</sub> (a), Cu-C<sub>nrd</sub> (b), Cu-C<sub>nrk</sub> (c), Cu-C<sub>rGO</sub> (d)

Tabela 3. Temperatura topnienia oraz ciepło topnienia badanych materiałów  
Table 3. Melting temperature and heat of fusion of the examined materials

Material/Material	Cu	Cu-C <sub>nrk</sub>	Cu-C <sub>nrd</sub>	Cu-C <sub>np</sub>	Cu-C <sub>rGO</sub>
T <sub>m</sub> , °C	1083*	1085	1086	1086	1085
ΔH, kJ/kg	196*	107,5	112,1	108,2	103,9
* wartość tablicowa / array value					

Analiza krzywych DSC zarówno w całym badanym zakresie temperatury oraz w ich wysokotemperaturowym zakresie wskazuje na różnice w wartościach ciepła topnienia poszczególnych materiałów Cu-C i wartości uzyskanej dla materiału osnowy (Cu). Najwyższą wartość ΔH posiadał materiał Cu-C<sub>nrd</sub> (112,1 kJ/kg), a najniższą Cu-C<sub>rGO</sub> (103,9 kJ/kg). Dla materiału osnowy ΔH wyniosła 196,6 kJ/kg.

Po zakończonych pomiarach DSC i ponownym zważeniu próbek wszystkie materiały wykazały ubytek masy, przy czym dla próbki Cu-C<sub>nrd</sub> wyniósł on 3,9%, a dla Cu-C<sub>rGO</sub> – 7,4% masy wyjściowej (tabela 4). Dodatkowo zarówno na elementach urządzenia, jak i na powierzchni zakrzepłych próbek Cu-C zaobserwowano ciemnoszare wydzielenia fazy węglowej prawdopodobnie związane z wypływaniem lekkich nanorurek węglowych na powierzchnię ciekłej osnowy w trakcie procesu jej topienia oraz unoszeniem się ich wraz z gazem przepływowym.

Z charakteru krzywych dylatometrycznych (rys. 6) widać, że w miarę wzrostu temperatury badane materiały zachowują się odmiennie. Po przekroczeniu temperatury 600°C próbki Cu-C<sub>nrk</sub> oraz Cu-C<sub>rGO</sub> gwałtownie skurczyły się o około 39%, podczas gdy dla próbek Cu-C<sub>nrd</sub> oraz Cu-C<sub>np</sub> nie odnotowano ujemnych zmian wymiarowych.

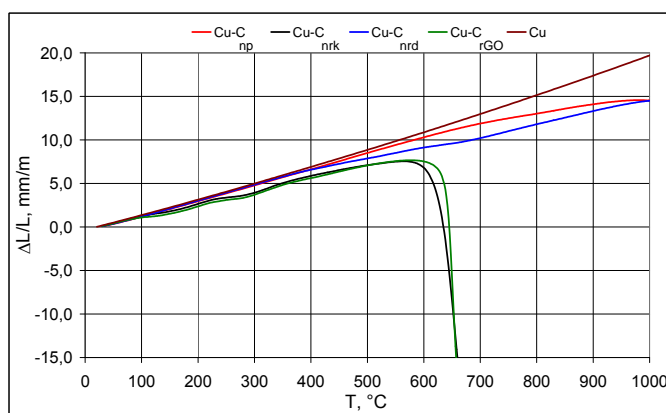
Podsumowanie zmian masy próbek oraz zmian wymiarów po badaniach termofizycznych kompozytów przedstawiono w tabeli 4.

The analysis of the DSC curves, both in the entire examined temperature range and in their high-temperature scope, points to differences in the heat of fusion values for the particular Cu-C materials and the value obtained for the matrix material (Cu). The highest value of ΔH was exhibited by Cu-C<sub>nrd</sub> (112.1 kJ/kg), and the lowest – by Cu-C<sub>rGO</sub> (103.9 kJ/kg). For the matrix material, ΔH equaled 196.6 kJ/kg.

After the DSC measurements were completed and the samples were weighed again, all the materials exhibited mass loss: for sample Cu-C<sub>nrd</sub>, it equaled 3.9%, whereas for sample Cu-C<sub>rGO</sub> – 7.4% of the initial mass (Table 4). Additionally, both on the device elements and on the surface of the solidified Cu-C samples, dark-grey precipitations of the carbon phase were observed, which was probably connected with the light nanotubes flowing to the surface of the liquid matrix during the melting process as well as floating up together with the flow gas.

Examining the character of the dilatometric curves (Fig. 6), we can see that, with the increase of temperature, the examined materials behave differently. After exceeding 600°C, the Cu-C<sub>nrk</sub> and Cu-C<sub>rGO</sub> samples rapidly shrank by about 39%, whereas for the Cu-C<sub>nrd</sub> and Cu-C<sub>np</sub> samples, no negative dimensional changes were recorded.

A summary of the samples' mass and dimension changes after the thermophysical tests performed on the composites are presented in Table 4.



Rys. 6. Temperaturowe zależności względnej zmiany wymiarowej kompozytów Cu-C

Fig. 6. Temperature dependences of the relative dimensional change of the Cu-C composites

Tabela 4. Zmiana masy, gęstości i wymiarów próbek po badaniach DSC, DIL, LFA  
 Table 4. Mass, density and dimension changes of the samples after the DSC, DIL and LFA tests

Material/ Material	Ubytek masy po badaniach DSC, % / Mass loss after DSC tests, %	Zmiana wymiarów próbki po badaniach DIL, % / Dimension change after DIL tests, %	Zmiana gęstości po badaniach LFA, % / Density change after LFA tests, %
Cu	(-)	(-)	(-)
Cu-C <sub>nrk</sub>	3,9	(+)	13,3
Cu-C <sub>nrd</sub>	0,6	(-)	(-)
Cu-C <sub>np</sub>	0,9	(-)	(-)
Cu-C <sub>rGO</sub>	7,4	(+)	39,0

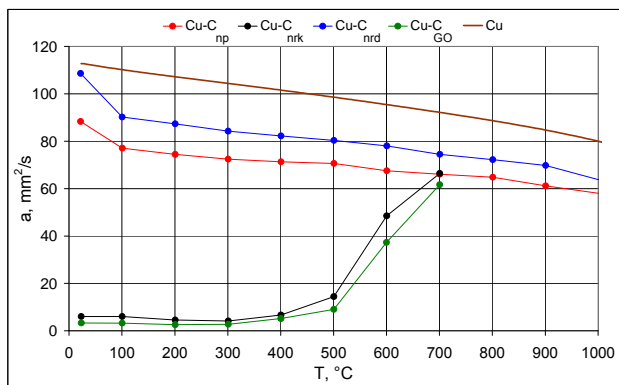
(+) zmiana parametru; (-) brak zmian / (+) parameter change; (-) no change

W całym badanym zakresie temperatury wartości  $\alpha$  oraz TC materiałów Cu-C zmieniają się wraz z temperaturą (rys. 7a i 7b) i są mniejsze niż dla osnowy Cu. Wartości  $\alpha$  oraz TC materiałów domieszkowanych C<sub>np</sub> oraz C<sub>nrk</sub> wraz ze wzrostem temperatury maleją, natomiast dla materiałów domieszkowanych C<sub>rGO</sub>, C<sub>nrd</sub> wartości te rosną, osiągając w temperaturze 700°C 180 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> (C<sub>nrd</sub>) i 110 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> (C<sub>rGO</sub>).

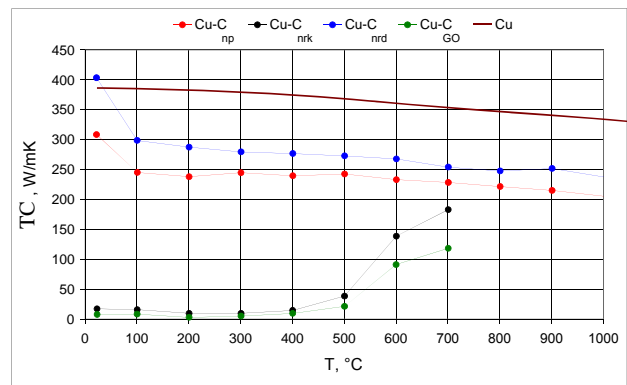
Zdjęcia widoku kształtki w trakcie badań stabilności wymiarowej podczas nagrzewania do temperatury 900°C zaprezentowano na rysunku 8.

In the entire temperature range, the  $\alpha$  and TC values for the Cu-C materials change together with temperature (Fig. 7a and 7b) and they are lower than those for the Cu matrix. The  $\alpha$  and TC values of the materials with additives C<sub>np</sub> and C<sub>nrk</sub> decrease with a temperature increase, whereas for the materials with additives C<sub>rGO</sub> and C<sub>nrd</sub>, these values rise, at 700°C, reaching 180 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> (C<sub>nrd</sub>) and 110 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> (C<sub>rGO</sub>).

Photographs of the profile during the dimensional stability tests, during heating to 900°C, are shown in Figure 8.



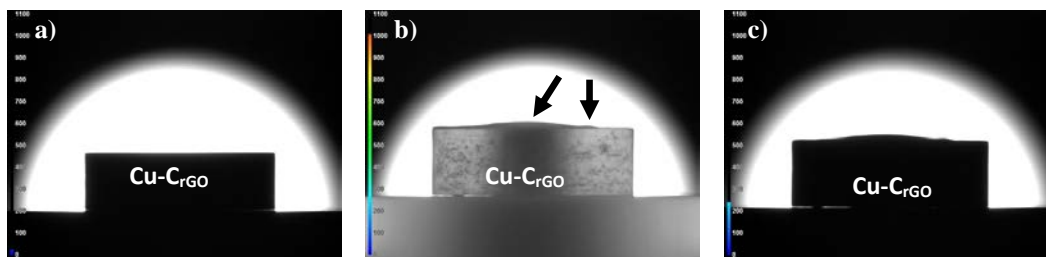
a)



b)

Rys. 7. Temperaturowa zależność  $\alpha$  (a) i TC (b) kompozytów Cu-C

Fig. 7. Temperature dependence of  $\alpha$  (a) and TC (b) of the Cu-C composites



Rys. 8. Zdjęcia z kamery przedstawiające zmiany wymiarów kształtki: a) 25°C – początek grzania, b) T = 1000°C, c) T = 200°C (koniec testu)

Fig. 8. Camera shots showing the changes in the profile dimensions: a) 25°C – beginning of heating, b) T = 1000°C, c) T = 200°C (end of test)

Analiza zdjęć wykazała, że powyżej temperatury 700°C kształtka zaczyna zmieniać swój kształt (zwiększenie objętości). Na górnej powierzchni widoczne jest małe wybrzuszenie o rozmiarze około 0,1 mm. Wytrzymanie kształtki w temperaturze badań w czasie 15 minut nie powoduje dalszej zmiany jej kształtu.

#### 4. Dyskusja wyników

Przeprowadzone badania właściwości cieplnych wykazują, że zastosowanie grafenu czy nanorurek węglowych w kompozytach o osnowie Cu otrzymywanych techniką metalurgii proszków nie umożliwia otrzymania materiałów kompozytowych o TC większym niż materiału osnowy (w przypadku płatków grafenu w temperaturze 700°C,  $TC = 110 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ).

Zjawisko to może być związane z dwoma czynnikami:

- 1) zwiększona porowatość materiału kompozytowego,
- 2) obecność tlenu w materiale kompozytu.

Wzrost porowatości jest wynikiem wprowadzenia do matrycy metalowej płatków grafenowych czy nanorurek węglowych, które mają skłonności do tworzenia aglomeratów niedających się rozbić na mniejsze elementy w początkowym etapie procesu wytwarzania kształtek Cu-C.

Przebieg zarejestrowanych krzywych dylatometrycznych potwierdza, że obecność płatków grafenowych oraz nanorurek węglowych krótkich wpływa znacząco na strukturę materiału. Brak rozpuszczalności C w Cu, a w związku z tym brak transformacji fazowych wyklucza ich wpływ na rejestrowane zmiany krzywych charakterystyk termofizycznych. Obserwowane przebiegi związane są z procesem konsolidacji kompozytów i zmniejszeniem ich objętości. Gwałtownemu skurczeniu towarzyszą efekty energetyczne związane prawdopodobnie z zachodzącymi równolegle reakcjami chemicznymi:

- 1) utlenianie/redukcja osnowy Cu,
- 2) utlenianie fazy węglowej.

Obecność tlenu w materiale kompozytu związana jest z jednej strony z materiałem osnowy (Cu), gdyż należy spodziewać się obecności CuO na powierzchni pojedynczych ziaren proszku, z drugiej strony w przypadku wykorzystania np. rGO w materiale węglowym mogą być obecne pewne ilości tlenu (mimo redukcji chemicznej), który silnie wpływa na właściwości przenoszenia ciepła w sieci krystalicznej struktury grafenu.

Utlenianie osnowy zachodzić może zgodnie z reakcją:



The photograph analysis showed that, above 700°C, the profile begins to change its shape (volume increase). On the upper surface, we can see a small bulge of about 0.1 mm. Holding the profile at the test temperature for 15 minutes does not cause a further change in the shape.

#### 4. Discussion of results

The performed examinations of the thermal properties show that the use of graphene or carbon nanotubes in composites with the Cu matrix obtained by the technique of powder metallurgy does not make it possible to obtain composite materials with a higher TC than that of the matrix material (in the case of graphene flakes at 700°C,  $TC = 110 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ).

This phenomenon can be connected with two factors:

- 1) increased porosity of the composite material,
- 2) the presence of oxygen in the composite material.

The increase of porosity is a result of the introduction of graphene flakes or carbon nanotubes into the metal matrix, which exhibit a tendency to form agglomerates, impossible to break into smaller elements at the initial stage of Cu-C profiles fabrication.

The course of the recorded dilatometric curves confirms that the presence of graphene flakes and short carbon nanotubes significantly affects the material structure. The lack of solubility of C in Cu and thus the lack of phase transformations exclude their effect on the recorded changes in the curves of thermophysical characteristics. The observed courses are connected with the process of composite consolidation and volume increase. The rapid shrinkage is accompanied by energetic effects, probably connected with simultaneously occurring chemical reactions:

- 1) oxidation/reduction of the Cu matrix,
- 2) oxidation of the carbon phase.

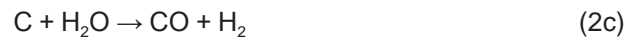
The presence of oxygen in the composite material is connected, on the one hand, with the matrix material (Cu), as one should expect the presence of CuO on the surface of individual powder grains, and on the other hand, in the case of the use of e.g. rGO, the carbon material can exhibit the presence of certain amounts of oxygen (despite the chemical reduction), which strongly affects the heat transfer in the crystalline structure of graphene.

The matrix oxidation can take place according to the reaction:



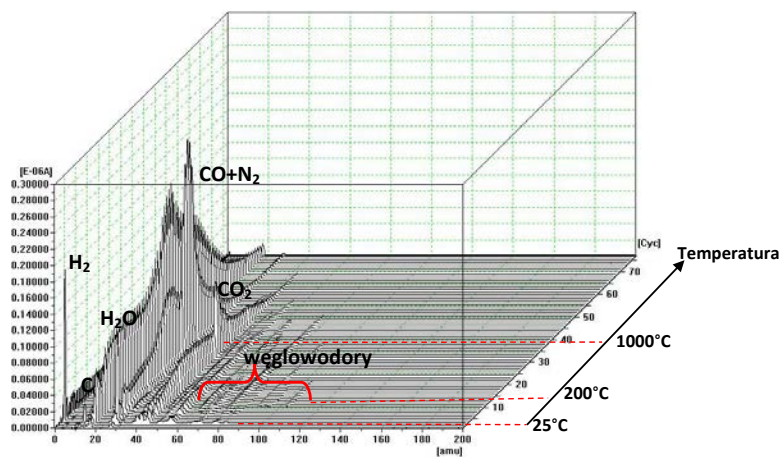


podczas gdy w obecności tlenu powyżej 400°C nanorurki węglowe ulegają utlenieniu z wydzielaniem CO<sub>2</sub> [16]. Podobne reakcje utleniania fazy węglowej należy rozpatrywać dla grafenu, który może reagować z tlenem zgodnie z następującymi reakcjami chemicznymi:



Analiza wydzielających się gazów resztkowych w trakcie badania utraty stabilności wymiarowej kształtki potwierdziła pośrednio obecność tlenu w materiale kompozytu (rys. 9).

The analysis of the emitted residual gases during the examinations of profile dimensional stability loss confirmed the presence of oxygen in the composite material (Fig. 9).



Rys. 9. Ciśnienia cząstkowe gazów resztkowych w komorze badawczej zarejestrowane w trakcie wygrzewania kształtki Cu-CrGO

Fig. 9. Partial pressures of the residual gases in the testing chamber recorded during annealing of the Cu-CrGO profile

Analiza zawartości gazów obecnych w komorze przed nagrzewaniem i próżni  $p = 1,29 \times 10^{-6}$  mbar wykazała obecność niewielkich ilości H<sub>2</sub>O i H<sub>2</sub>. Wzrost temperatury do 200°C spowodował gazowanie kompozytu (wydzielenie CO<sub>2</sub>, CO, C, H<sub>2</sub>O i H<sub>2</sub> oraz węglowodorów) i spadek próżni do  $p = 1,83 \times 10^{-5}$  mbar. W temperaturze 1000°C gazowanie wywołało spadek ciśnienia w komorze do  $p = 3,22 \times 10^{-5}$  mbar.

Odrębnym czynnikiem uniemożliwiającym uzyskanie wysokich wartości TC w materiale zbrojonym grafenem jest brak możliwości układania płatek w matrycy w kierunku najlepszym dla przewodzenia strumienia ciepła. Grafen jako materiał anizotropowy charakteryzuje się szczególnie dużą przewodnością cieplną w kierunku pierścieni atomowych, natomiast w technologii PM rozmieszczenie warstw grafenu w całej objętości kompozytu jest przypadkowe, a zatem w większości przypadków

The analysis of the content of gases present in the chamber before annealing and in vacuum  $p = 1.29 \times 10^{-6}$  mbar showed the presence of small amounts of H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>. An increase in temperature to 200°C caused gasification of the composite (emission of CO<sub>2</sub>, CO, C, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> and hydrocarbons) as well as a drop of vacuum to  $p = 1.83 \times 10^{-5}$  mbar. At 1000°C, the gasification caused a drop of pressure to  $p = 3.22 \times 10^{-5}$  mbar.

A separate factor which makes it impossible to obtain high TC values in a graphene-reinforced material is the lack of the possibility to arrange the flakes in the matrix in the best direction for the heat flow conduction. Graphene, as an anisotropic material, is characterized by especially high thermal conductivity in the direction of the atomic rings, whereas, in the PM technology, the distribution of the graphene layers in the entire composite volume is random and so, in the majority of cases, the

strumień ciepła nie przepływa przez warstwę grafenu zgodnie z jej najlepszą płaszczyzną przewodzenia.

heat does not flow through the graphene layer according to its best conduction plane.

## 5. Wnioski

W pracy przedstawiono wyniki wstępnych prób wytwarzania materiałów kompozytowych na bazie układu Cu-C metodą metalurgii proszków z wykorzystaniem różnego typu fazy zbrojącej ( $C_{np}$ ,  $C_{nrk}$ ,  $C_{nrd}$ ,  $C_{rGO}$ ). Na podstawie przeprowadzonych metodami skaningowej mikroskopii elektronowej badań strukturalnych oraz wykonanych badań właściwości termofizycznych można stwierdzić, że:

1. Zastosowana technika umożliwia otrzymanie zwarzonego materiału kompozytowego o jednorodnym rozmieszczeniu w skali makro fazy zbrojącej.
2. Wprowadzenie zredukowanych płatków grafenu oraz nanorurek krótkich do matrycy Cu powoduje pojawienie się zmian wymiarowych kompozytów w trakcie nagrzewania.
3. W temperaturze 700°C przewodność cieplna kompozytu Cu- $C_{rGO}$  wynosi  $110 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .
4. W trakcie podgrzewania do temperatury 1000°C kształtka zmienia swoje wymiary – pęcznienie kształtki, wybrzuszenia na powierzchni.
5. Zmiana kształtu spowodowana jest wydzielaniem produktów gazowych na skutek: 1) utleniania/redukcji osnowy Cu, 2) utleniania fazy węglowej tlenem.
6. Obecność tlenu jest niepożądana z uwagi na możliwe reakcje utleniania i degradacji.

## Podziękowania

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

## Literatura/References

1. Kang Q., X. He, S. Ren, L. Zhang, M. Wu, C. Guo, W. Cui, X. Qu. 2013. „Preparation of copper-diamond composites with chromium carbide coatings on diamond particles for heat sink applications”. *Applied Thermal Engineering* 60 (1–2) : 423–429.
2. Kidalov S.V., F.M. Shakhov. 2009. „Thermal conductivity of diamond composites”. *Materials* 2 (4) : 2467–2495.
3. Kruszewski M., M. Rosiński, J. Grzonka, Ł. Ciupiński, A. Michalski. 2012. „Kompozyty Cu-diaament o dużym przewodnictwie cieplnym wytwarzane metodą SPS”. *Materiały Ceramiczne* 64 (3) 333–337.
4. Wang J., Z. Li, G. Fan, Z. Chen, D. Zhang. 2012. „Reinforcement with graphene nanosheets in aluminium matrix composites”. *Scripta Materialia* 66 : 594–597.

## 5. Conclusions

The study discusses the results of preliminary attempts at producing composite materials based on the Cu-C system by the powder metallurgy method, with the use of various types of reinforcing phases ( $C_{np}$ ,  $C_{nrk}$ ,  $C_{nrd}$ ,  $C_{rGO}$ ). On the basis of the structural tests performed by scanning electron microscopy methods and the examinations of the thermophysical properties, we can conclude that:

1. The applied technique makes it possible to obtain a compact composite material with a homogeneous distribution of the reinforcing phase in the macro-scale.
2. Introducing reduced graphene flakes and short nanotubes into the Cu matrix causes the occurrence of dimensional changes in the composites during heating.
3. At 700°C, the thermal conductivity of the Cu- $C_{rGO}$  composite equals  $110 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .
4. During heating to 1000°C, the profile changes its dimensions – swelling, bulges on the surface.
5. The change in the shape is caused by the emission of gas products as a result of: 1) oxidation/reduction of the Cu matrix, 2) oxidation of the carbon phase by oxygen.
6. The presence of oxygen is undesirable due to the possible reactions of oxidation and reduction.

## Acknowledgments

The studies were realized within the project: “Modern graphene-containing composites based on copper and silver for power and aircraft industry” no. GRAF-TECH/NCBR/10/29/2013.

5. Bastwros M., G. Kim, C. Zhu, K. Zhang, S. Wang, X. Tang, X. Wang. 2014. „Effect of ball milling on graphene reinforced Al6061 composite fabricated by semi-solid sintering”. *Composites Part B: Engineering* 60 : 111–118.
6. Bartolucci S.F., J. Paras, M.A. Rafiiee, J. Rafiee, S. Lee, D. Kapoor, N. Koratkar. 2011. „Graphene-aluminum nanocomposites”. *Materials Science and Engineering A* 528 7933–7937.
7. Zainy M., N.M. Huang, S. Vijay Kumar, H.N. Lim, C.H. Chia, I. Harrison. 2012. „Simple and scalable preparation of reduced graphene oxide-silver nanocomposites via rapid thermal treatment”. *Materials Letters* 89 : 180–183.
8. Homa M., N. Sobczak, A. Gazda, A. Siewiorek, A. Kudyba, K. Pietrzak, K. Frydman, D. Wójcik-Grzybek, A. Strojny-Nędzka. 2015. „Termofizyczne właściwości kompozytów Ag-C”. *Materiały Ceramiczne* 67 (3) : 248–256.
9. Pietrzak K., N. Sobczak, M. Chmielewski, M. Homa, A. Gazda, R. Zybala, A. Strojny-Nędzka. 2016. „Effects of carbon allotropic forms on microstructure and thermal properties of Cu-C composites produced by SPS”. *Journal of Materials Engineering and Performance* 25 (8) : 3077–3083.
10. Sruti A.N., K. Jagaannadham. 2010. „Electrical Conductivity of graphene composites with In and In-Ga alloy”. *Journal of Electronic Materials* 39 (8) : 1268–1276.
11. Jagaannadham K. 2012. „Thermal conductivity of copper-graphene composite films synthesized by electrochemical deposition with exfoliated graphene platelets”. *Metallurgical and Materials Transactions B* 43 (2) 316–324.
12. Kumar H.G.P., M.A. Xavier. 2014. „Graphene reinforced metal matrix composite (GRMMC): A Review”. *Procedia Engineering* 97 : 1033–1040.
13. Cape J.A., G.W. Lehman. 1963. „Temperature and finite pulse time effect in the flash method for measuring thermal conductivity”. *Journal of Applied Physics* 34 (7) : 1909–1913.
14. Sobczak N., R. Nowak, W. Radziwill, J. Budzioch, A. Glenz. 2008. „Experimental complex for investigations of high-temperature behaviour of molten metals in contact with refractory materials”. *Materials Science Engineering A* 495 : 43–49.
15. Sobczak N., J. Schmidt, A. Kazakov. Urządzenie do badania właściwości powierzchniowych ciekłych stopów. Patent PL-166953, z dn. 26.07.1991.
16. Mahajan A., A. Kingon, A. Kukovecz, Z. Konya, P.M. Vilarinho. 2013. „Studies on the thermal decomposition of multiwall carbon nanotubes under different atmospheres”. *Materials Letters* 90 (2013) 165–168.