

**О. О. Шульженко^{1,*}, О. М. Соколов¹, Л. Яворска²,
В. Г. Гаргін¹, Л. О. Романко¹, Є. Ф. Кузьменко¹,
Е. М. Луцак¹**

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакула
НАН України, м. Київ, Україна

²AGH University of Science and Technology.
Non-Ferrous Metals Faculty, Krakow, Poland

*kybor@ism.kiev.ua

Структура та властивості композита мідь–*n*-шаровий графен в залежності від способу змішування компонентів

*Досліджено структуру та властивості композита мідь–*n*-шаровий графен, одержаного в НРНТ-умовах, в залежності від способу змішування компонентів шихти – за допомогою кульового млина Pulverisette 6 classic line, тривалкового млина ЕХАКТ, ручного змішування. Встановлено, що незалежно від способу змішування компонентів добавка *n*-шарового графена сприяє підвищенню теплопровідності композита у порівнянні з чистою міддю. Найбільшу ($559 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) теплопровідність мав композит, спечений з шихти, одержаної за допомогою ручного змішування, завдяки забезпечення рівномірного розподілу компонентів у шихті та зведення до мінімуму пластичного деформування частинок міді під час змішування.*

Ключові слова: **n*-шаровий графен, мідь, спікання, високий тиск, густина, теплопровідність, електропровідність.*

ВСТУП

Мідь, завдяки високому значенню коефіцієнта теплопровідності ($\sim 400 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$), широко застосовується в системах теплообміну. Тому актуальним завданням є вивчення шляхів підвищення ефективності її використання в системах охолодження електронних пристроїв, що характеризуються високою питомою потужністю при мініатюрних розмірах.

Одним з шляхів підвищення теплопровідності матеріалу є добавка до мідної матриці *n*-шарових графенів [1–5]. Було показано, що в певних умовах у залежності від властивостей *n*-шарового графена та технології його введення в мідну матрицю можна забезпечити підвищення теплопровідності матеріалу на 14–57 %. Успішні експерименти з отримання композитів мідь–графен з підвищеною теплопровідністю було проведено з використанням різних методів осадження (CVD, PVD) [1–3], іскрового плазмового спікання [4] та техніки високих тисків [5].

Експериментально та за допомогою розрахунків було встановлено, що для досягнення найкращих фізичних властивостей графенові лусочки повинні бути однорідно дисперговані в металевій матриці без значного термічного пошкодження або перетворення в карбід металів під час ущільнення і спікання, при цьому при орієнтації графена в площині, паралельній напрямку

теплого потоку, забезпечується максимальне значення теплопровідності, а випадкова орієнтація є сприятливою для досягнення більш високої ізотропної теплопровідності композита [6]. Також було встановлено вплив як лінійних, так і латеральних розмірів (числа шарів в n -шаровому графені) лусочок n -шарового графена на значення теплопровідності композита на основі міді. Експериментально і розрахунковими методами було показано, що зі збільшенням латеральних розмірів зростає теплопровідність композита, при цьому тепловий опір границі графен–мідь не є обмежуючим фактором [7, 8], але, з іншого боку, в разі зменшення лінійних розмірів лусочок зростає як загальне число контактів графен–мідь, так і число дефектів на границі графен–мідь, що в кінцевому підсумку підвищує тепловий опір цих границь і знижує теплопровідність композита [7].

Таким чином, для підвищення теплопровідності композита на основі міді з добавкою n -шарових графенів необхідно забезпечити структуру матеріалу з однорідно диспергованими і упорядкованими нанолусочками графена в металевій матриці. Тому важливим етапом в технології одержання композитів з рівномірним розподілом по об'єму та упорядкуванням лусочок n -шарового графена є змішування компонентів – механічний процес, при якому компоненти, які спочатку знаходяться окремо один від одного, утворюють однорідну суміш, тобто всі частинки розподіляються рівномірно по всьому об'єму.

Мета цієї роботи – дослідження структури та властивостей композита мідь– n -шаровий графен, одержаного в НРНТ-умовах, в залежності від способу змішування компонентів шихти. Такі дослідження є актуальними, оскільки отримані результати будуть представляти великий інтерес при подальшій розробці технології отримання з використанням техніки високих тисків композитів алмаз–мідь– n -шаровий графен.

ВИХІДНІ МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

В якості вихідних матеріалів використовували порошок мідний електролітичний стабілізований марки ПМС-1 чистотою не менше 99,5 %, а також n -шаровий графен марки Gn (4) фірми “Cheap Tubes Inc.”, США, частинки якого складаються з не більш чотирьох шарів загальною товщиною < 3 нм і в залежності від попередньої обробки мають питому поверхню 700–2000 м²/г [9]. Суміш містила 99,8 % (за масою) міді та 0,2 % (за масою) n -шарового графена.

Суміш готували з використанням трьох методів (рис. 1).

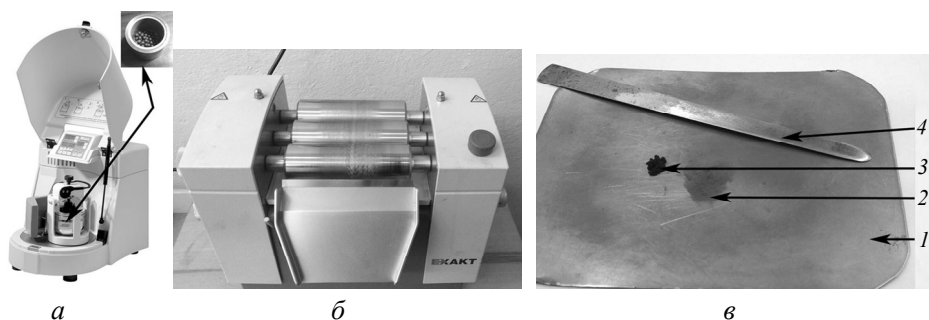


Рис. 1. Пристрої для приготування суміші: кульовий млин Pulverisette 6 classic line (стрілками показано розмельню склянку з компонентами шихти і кулями) (а), тривалковий млин ЕХАКТ (б), ручне змішування (в) (1 – молібденова пластина; 2 – мідний порошок; 3 – порошок n -шарового графена; 4 – шпатель).

Перший метод – це змішування компонентів за планетарним принципом в кульовому млині Pulverisette 6 classic line (виробництва фірми “Fritsch GmbH – Milling and Sizing”) високоенергетичним ударом розмельних куль [10]. В даному методі переважним є дифузійний принцип змішування. Змішування проводили з використанням твердосплавних кульок, швидкість обертання планетарного диска – 150 об/хв, час змішування – 2 год.

Згідно з другим методом суміш готували за допомогою тривалкового млина ЕХАКТ (виробництва фірми “ЕХАКТ Advanced Technologies GmbH” [11]), в якому змішування компонентів відбувається об’єднаним зусиллям валків і високою силою тертя, що виникає за рахунок різниці швидкостей обертання валків. При використанні млина ЕХАКТ переважним є принцип змішування зсувом.

Третій метод змішування – спеціально розроблене ручне змішування компонентів шпателем на молібденовій пластині, згідно з яким на попередньо очищеній пластині розміщували порошки графена та міді загальною масою 10 г і поступальними рухами шпателью проводили змішування протягом 30–40 хв до зникнення за рухом шпателью в порошок міді чорних смужок, а також відсутності при спостереженні за допомогою оптичного мікроскопа агломератів частинок графена. При такому змішуванні одночасно реалізуються процеси конвективного змішування і змішування зсувом. Після змішування шихту просушували в сушильній шафі при температурі 90–100 °С протягом 30 хв.

Зазначимо, що і в першому, і в другому випадку попередньо також проводили ручне змішування компонентів шихти.

Підготовлену відповідними способами шихту розміщували в комірці високого тиску і спікали при тиску 7 ГПа і температурі 1350 °С протягом 20 с на пресовій установці ДО-043 з використанням апарата високого тиску типу “гороїд” конструкції ІНМ ім. В. М. Бакуля НАН України з діаметром центрального заглиблення 30 мм [5]. Ці технологічні параметри забезпечували плавлення міді.

У зразків, одержаних після спікання, вимірювали щільність, електро- і теплопровідність.

Щільність зразків вимірювали методом гідростатичного зважування з використанням ваг PS210/C/1 фірми “Radwag” (Польща), оснащених пристосуванням для вимірювання щільності.

Вимірювання електричного опору отриманих зразків композитів на основі міді з добавкою *n*-шарових графенів проводили відповідно до методу, описаного в [12].

Як відомо [13], ефективними методами визначення теплопровідності керамічних зразків при кімнатній температурі є нестационарні методи її вимірювання, на одному з яких, зокрема, базується принцип роботи пристрою для вимірювання коефіцієнта теплопровідності матеріалів IT-02Ц [14]. За допомогою цього пристрою визначали теплопровідність зразків у даній роботі. При вимірюванні теплопровідності використовували еталонний диск з хімічно чистої міді (99,9 %), теплопровідність якої згідно з табличними даними становила 400 Вт/(м·К).

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

На рис. 2 наведено зовнішній вигляд сумішей, одержаних з використанням різних методів змішування.

Як впливає з рис. 2, при змішуванні першими двома методами не вдається досягнути гомогенності суміші – в ній виникають неоднорідності (світлі

ділянки), що є результатом високоенергетичної дії на частинки міді, внаслідок чого відбувається їх пластична деформація з утворенням лусочок, причому в тривалковому млині ЕХАКТ цей ефект проявляється значніше (див. рис. 2, б) завдяки зсувним процесам під час змішування. З аналізу зовнішнього вигляду шихти випливає, що під час змішування в обох випадках частинки *n*-шарового графена на поверхні утворених лусочок міді не закріплюються, а створюють в шихті скупчення різного розміру, тобто при змішуванні компонентів за допомогою кульового і тривалкового млинів не вдалося отримати однорідну суміш. Найбільш однорідною є суміш, отримана ручним змішуванням (див. рис. 2, в), завдяки поєднанню в останньому випадку двох процесів під час змішування – конвективного змішування і змішування зсувом і зведення при цьому до мінімуму пластичного деформування частинок міді.

Після спікання в НРНТ-умовах зразки (диски) мали висоту 2 мм і діаметр 10 мм.

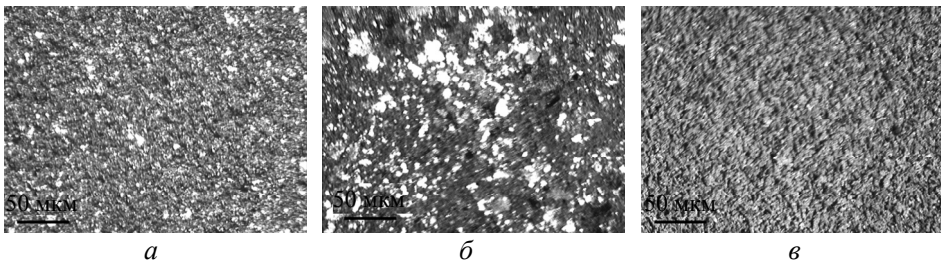


Рис. 2. Зовнішній вигляд сумішей, одержаних з використанням різних методів змішування: в кульовому млині Pulverisette 6 classic line виробництва фірми “Fritsch GmbH – Milling and Sizing” (а), в тривалковому млину ЕХАКТ виробництва фірми “ЕХАКТ Advanced Technologies GmbH” (б), ручним змішуванням (в).

На рис. 3 показано зовнішній вигляд шліфів поверхонь зразків після спікання.

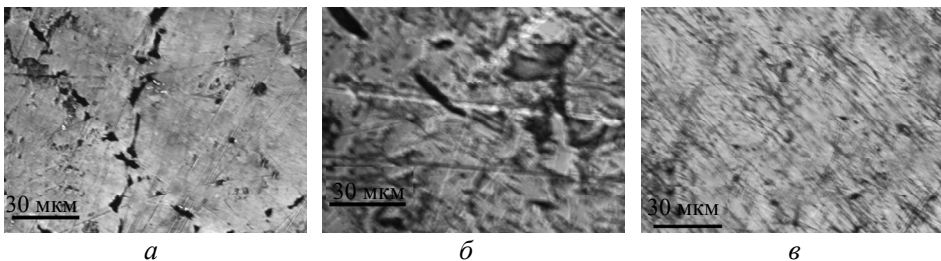


Рис. 3. Поверхні шліфів зразків, одержаних з сумішей, виготовлених в кульовому млині Pulverisette 6 classic line виробництва фірми “Fritsch GmbH – Milling and Sizing” (а), в тривалковому млину ЕХАКТ виробництва фірми “ЕХАКТ Advanced Technologies GmbH” (б) і ручним змішуванням (в).

На підставі аналізу зображень, приведених рис. 3, можна зробити висновок, що після НРНТ-обробки в зразках, одержаних з шихти, підготовленої з використанням кульового і тривалкового млинів, частинки *n*-шарового графена як і у вихідній шихті створюють скупчення різного розміру (темні ділянки), тобто під час НРНТ-обробки не відбувається в розплаві міді диспергування агломератів *n*-шарового графена. Причиною цього, на думку авторів, є, як показано в [7], низька змочуваність графена розплавами металів.

Для зразка, одержаного з шихти, що виготовлена ручним змішуванням компонентів, характерна структура з рівномірним розподілом частинок *n*-шарового графена по мідній матриці.

В таблиці наведено результати вимірювання густини, питомого електроопору та теплопровідності зразків в залежності від способу змішування компонентів суміші.

Властивості зразків композита мідь–*n*-шаровий графен, отриманих в НРНТ-умовах, в залежності від способу змішування компонентів

Спосіб змішування	Густина, г/см ³	Питомий електроопір, Ом·см, $\rho \cdot 10^4$	Коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·К)
Млин Pulverisette 6 classic line	8,48±0,02	1,35±0,02	469±19
Тривалковий млин ЕХАКТ	8,43±0,02	0,19±0,01	449±17
Ручне змішування	8,64±0,02	1,20±0,02	559±22

Аналіз наведених в таблиці результатів дослідження дозволяє зробити такі висновки.

Незалежно від способу змішування компонентів добавка *n*-шарового графена сприяє підвищенню теплопровідності композиту мідь–*n*-шаровий графен у порівнянні з чистою міддю. При цьому при змішуванні компонентів ручним способом у відповідності до розробленої методики теплопровідність складає 559 Вт/(м·К), що на 20–25 % перевищує теплопровідність зразків, одержаних з використанням інших варіантів змішування шихти, при цьому густина зразків також на 1,9–2,5 % вища. Більш низька густина зразків в перших двох випадках є наслідком наявності в їхній металевій матриці агломератів *n*-шарового графена різного розміру, що впливають на пористість зразків. Нерівномірний розподіл *n*-шарового графена в матриці також негативно впливає і на теплопровідність зразків.

Питомий електроопір зразків, одержаних як при ручному способі змішування компонентів, так і в кульовому млині Pulverisette 6 classic line майже не відрізняється, а питомий електроопір зразків, одержаних з використанням тривалкового млина ЕХАКТ, в 6 разів нижче, що є, на думку авторів, наслідком формування у вихідній шихті під час змішування у тривалковому млині під впливом зсувних деформацій відносно великих лусочок міді, які при плавленні під час НРНТ-обробки формують мідну матрицю підвищеної електропровідності.

Найкраща теплопровідність композита, одержаного за допомогою ручного змішування, була досягнута завдяки більш рівномірному розподілу компонентів у матеріалі, що є результатом зведення при цьому до мінімуму пластичного деформування частинок міді під час змішування і забезпечення плавлення шихти в НРНТ-умовах структури матеріалу з однорідно диспергованими і упорядкованими нанолусочками графена в металевій матриці.

A. A. Shulzhenko^{1,*}, A. N. Sokolov¹, L. Jaworska², V. G. Gargin¹,
L. A. Romanko¹, E. F. Kuzmenko¹, E. M. Lutsak¹

¹Bakul Institute for Superhard Materials,
National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, Ukraine

²AGH University of Science and Technology.

Non-Ferrous Metals Faculty, Krakow, Poland

Structure and properties of composite copper–*n*-layer

graphene depending on the method of mixing the components

*The structure and properties of a copper–*n*-layer graphene composite obtained under HPHT conditions were studied, depending on the method of mixing the charge components, using a Pulverisette 6 classic line ball mill, an EXAKT three-roll mill, and manual mixing. It was established that, regardless of the method of mixing the components, the addition of *n*-layer graphene increases the thermal conductivity of the composite compared to pure copper. The highest thermal conductivity ($559 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) was exhibited by a composite sintered from a mixture obtained by manual mixing, due to the uniform distribution of the components in the mixture and to minimize plastic deformation of copper particles during mixing.*

Keywords: *n*-layer graphene, copper, sintering, high pressure, density, thermal conductivity, electrical conductivity.

1. Goli P., Ning H., Li X., Lu C.Y., Novoselov K.S., Balandin A.A. Thermal properties of graphene–copper–graphene heterogeneous films. *Nano Letters*. 2014. Vol. 14, no. 3. P. 1497–1503.
2. Simoncini A., Tagliaferri V., Ucciardello N. High thermal conductivity of copper matrix composite coatings with highly-aligned graphite nanoplatelets. *Materials*. 2017. Vol. 10, no. 11, art. 1226.
3. Jagannadham K. Thermal conductivity of copper-graphene composite films synthesized by electrochemical deposition with exfoliated graphene platelets. *Metall. Mater. Transact. B*. 2012. Vol. 43, no. 4. P. 316–324.
4. Firkowska I., Boden A., Boerner B., Reich S. The origin of high thermal conductivity and ultralow thermal expansion in copper–graphite composites. *Nano Letters*. 2015. Vol. 15, no. 7. P. 4745–4751.
5. Shul'zhenko A.A., Sokolov A.N., Jaworska L., Gargin V.G., Kuz'menko E.F. Thermal conductivity of copper with the addition of *n*-layer graphene. *J. Superhard Mater.* 2019. Vol. 41, no. 4. P. 283–285.
6. Chu K., Wang X., Wang F., Li Y., Huang D., Liu H., Ma W., Liu F., Zhang H. Largely enhanced thermal conductivity of graphene/copper composites with highly aligned graphene network. *Carbon*. 2018. Vol. 127. P. 102–112.
7. Bartolucci S.F., Parasa J., Rafiee M.A., Rafiee J. Graphene–aluminum nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. A*. 2011. Vol. 528, no. 27. P. 7933–7937.
8. Boden A., Boerner B., Kusch P., Firkowska I., Reich S. Nanoplatelet size to control the alignment and thermal conductivity in copper–graphite composites. *Nano Letters*. 2014. 14. P. 3640–3644.
9. Graphene Nanoplatelets Non Functionalized. <https://www.cheaptubes.com/product/graphene-nanoplatelets-non-functionalized/>
10. Planetary Mono Mill PULVERISETTE 6 classic line. <https://www.fritsch-international.com/sample-preparation/overview/details/product/pulverisette-6-classic-line/>
11. EXAKT Three Roll Mills. Precise down to the smallest particle. <https://www.exakt.de/en/products/three-roll-mills/general.html>
12. Shul'zhenko A.A., Jaworska L., Sokolov A.N. Gargin V.G., Romanko L.A. Electrically conductive polycrystalline superhard material based on diamond and *n*-layer graphenes. *Chemistry Chem. Technol.* 2016. Vol. 59, no. 8. P. 69–74.
13. Фесенко І.П., Туз Ю.М., Кисла Г.П., Прокопів М.М., Букетов А.В., Часник В.І., Ткач В.М., Кайдаш О.М., Петруша І.А., Сороченко Т.А., Добролюбова М.В., Харченко О.В. Теплопровідність надтвердих матеріалів. Корсунь-Шевченківський: ФОП Майданченко І.В., 2019. 78 с.
14. Азима Ю.И., Беляев Ю.И., Кулакова М.В. Устройство для измерения коэффициента теплопроводности высокотеплопроводных материалов. *Приборы и техника эксперимента*. 1985. № 4. С. 248–249.

Надійшла до редакції 15.05.20

Після доопрацювання 15.05.20

Прийнята до опублікування 19.05.20