

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU COMPOZIT NỀN ĐỒNG GIA CƯỜNG BẰNG VẬT LIỆU GRAPHEN SỬ DỤNG PHƯƠNG PHÁP LUYỆN KIM BỘT

PHẠM VĂN TRÌNH⁽¹⁾, TRẦN BẢO TRUNG⁽¹⁾, LƯƠNG VĂN ĐƯƠNG⁽¹⁾, TRẦN VĂN HẬU⁽¹⁾,
NGUYỄN VĂN TOÀN⁽¹⁾, NGUYỄN VĂN TÚ⁽¹⁾, ĐOÀN ĐÌNH PHƯƠNG⁽¹⁾

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Sự phát triển của công nghệ hiện đại dẫn đến yêu cầu ngày càng cao về các tính chất của vật liệu mà các vật liệu như: kim loại, ceramic, polyme... khi đứng riêng rẽ không đáp ứng được. Vật liệu compozit ra đời đã đáp ứng được các yêu cầu đó. Đặc biệt là vật liệu compozit nền kim loại với sự nổi trội về tính chất cơ học, tính chất điện và tính chất nhiệt so với các vật liệu khác. Do đó, vật liệu này đã trở thành một trong số những vật liệu quan trọng và được quan tâm nhiều nhất trong những năm gần đây. Chúng ngày càng được ứng dụng rộng rãi trong nhiều ngành công nghiệp như hàng không vũ trụ, an ninh quốc phòng, chế tạo máy, điện, điện tử... Graphen (Gr) là loại vật liệu mới có nhiều tính chất hơn hẳn các loại vật liệu khác [1, 2]. Các số liệu thực nghiệm và mô phỏng cho thấy, Gr sở hữu những tính chất cơ học rất cao như: modun Young lớn hơn 1TPa, độ bền kéo khoảng 30 GPa, độ cứng đến 1000 GPa. Hơn nữa, Gr còn có độ dẫn nhiệt lên đến $6000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ và độ dẫn điện hết sức tuyệt vời (điện trở suất từ $10^{-6} - 10^{-4} \Omega\text{cm}$) [3]. Chính vì thế, trong những năm gần đây, nhiều nghiên cứu đã tập trung ứng dụng Gr với vai trò là vật liệu gia cường trong polyme, ceramic và kim loại nhằm kết hợp những tính chất tốt của Gr và vật liệu nền [4].

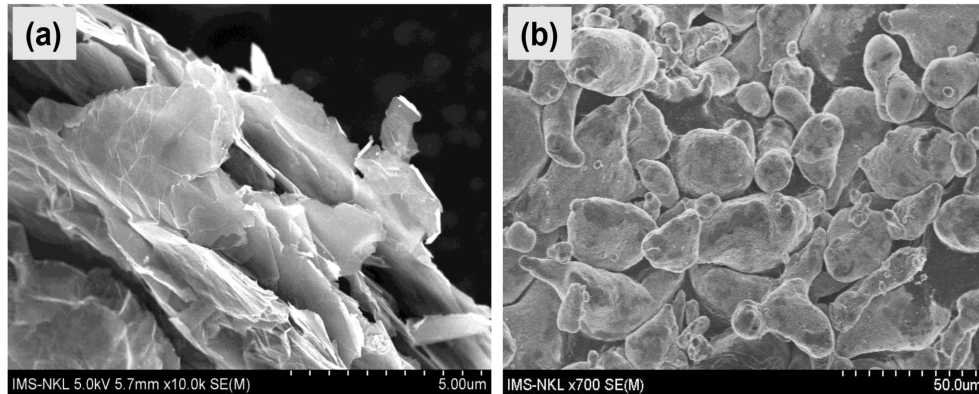
Phần lớn các công trình nghiên cứu về compozit Gr/kim loại đều khảo sát hiệu ứng gia cường của vật liệu graphen đến cơ tính của vật liệu. Với mục đích tăng cường tính chất cơ của compozit, vật liệu Gr được đưa vào kim loại nhằm hai mục đích: (i) tăng độ bền và (ii) tăng môđun đàn hồi của vật liệu nhờ vào độ cứng và độ bền của vật liệu graphen cao hơn nền [5-8]. Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng, vấn đề cốt lõi để nâng cao cơ tính của compozit là sự phân bố đều của vật liệu Gr trong nền kim loại và tương tác, liên kết của vật liệu Gr với pha nền. Đây cũng chính là lý do để hầu như tất cả các nghiên cứu đều đề cập đến kỹ thuật chế tạo. Một cách ngắn gọn, hiệu ứng của vật liệu gia cường Gr đến tính chất cơ của compozit phụ thuộc rất nhiều vào phương pháp chế tạo vật liệu. Vì vậy, các kết quả đưa ra về sự cải thiện của vật liệu Gr đến cơ tính của vật liệu dao động từ một vài % đến 400% [8-15].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi thử nghiệm chế tạo vật liệu compozit nền Cu được gia cường bằng vật liệu Gr để so sánh hiệu quả của vật liệu Gr trong việc cải thiện tính chất cơ học của vật liệu compozit.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu

Vật liệu graphene được chế tạo bằng phương pháp bóc tách plasma tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam có kích thước đường kính khoảng 2 μm và chiều dày là 3 ÷ 5 nm (Hình 1a) được sử dụng làm vật liệu gia cường [16,17]. Bột Cu thương mại có kích thước đường kính trung bình là 20 μm , độ sạch 99,9% được chế tạo bằng phương pháp điện phân được cung cấp bởi công ty PEAXNM, LB Nga (Hình 1b) được sử dụng làm vật liệu nền.



Hình 1. Ảnh SEM của (a) vật liệu graphene và (b) bột Cu

2.2. Chế tạo vật liệu compozit Cu/Gr

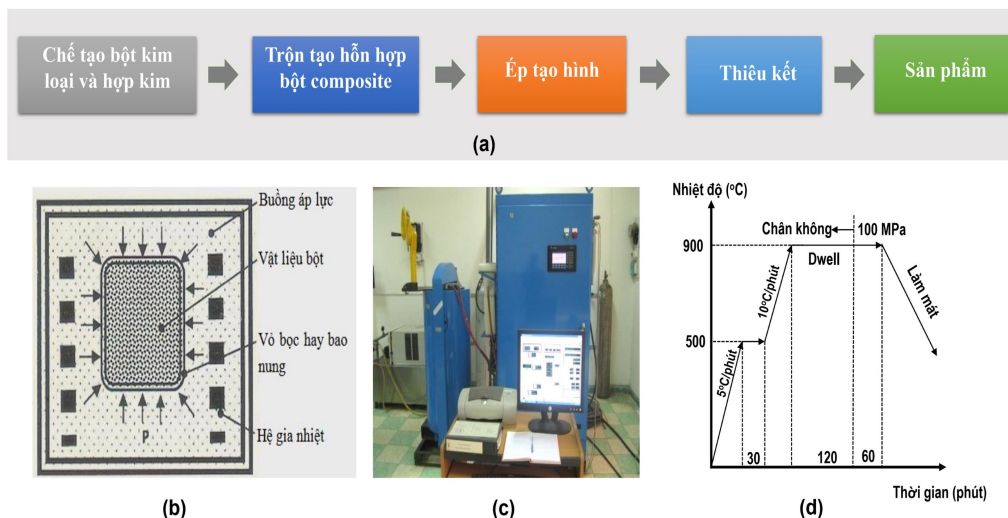
Quy trình chế tạo vật liệu compozit Cu/Gr được mô tả như trên hình 2a, bao gồm các bước như sau: Trước tiên, vật liệu graphene được chức năng hóa bề mặt bằng các nhóm chức -COOH trong hỗn hợp axit HNO_3 và H_2SO_4 [17]. Sau đó vật liệu Gr-COOH được trộn với bột Cu bằng phương pháp nghiền năng lượng cao trong đó hàm lượng Gr được cố định là 1% thể tích. Hàm lượng phần trăm theo thể tích của Gr được xác định theo công thức sau:

$$\%V_{Gr} = \frac{V_{Gr}}{V_{Gr} + V_{Cu}} \times 100\% = \frac{m_{Gr} / d_{Gr}}{(m_{Gr} / d_{Gr} + m_{Cu} / d_{Cu})} \times 100\% \quad (1)$$

Trong đó d_{Gr} ($\approx 2,1 \text{ g/cm}^3$) [17], d_{Cu} ($\approx 8,9 \text{ g/cm}^3$) là khối lượng riêng của graphene và Cu. m_{Gr} và m_{Cu} là khối lượng vật liệu graphene và Cu ban đầu. Quá trình nghiền trộn được thực hiện bằng máy nghiền hành tinh với tốc độ 300 v/p trong thời gian 3 giờ và được bảo vệ trong môi trường khí Ar. Sau khi nghiền, hỗn hợp bột Cu/Gr được hoàn nguyên trong môi trường khí H_2 với lưu lượng khí 50 sccm ở nhiệt độ 300°C trong thời gian là 2 giờ để loại bỏ hoàn toàn thành phần oxit xuất hiện trong quá trình nghiền. Mẫu hỗn hợp bột Gr/Cu được ép sơ bộ để tạo thành các mẫu dạng thanh có kích thước là $40 \times 10 \times 3 \text{ mm}$. Sau khi được ép sơ bộ, các mẫu này được thiêu kết bằng kỹ thuật ép nóng đẳng tĩnh HIP trên thiết bị HIP, AIP6-30H, Isostatic Press Inc's, Mỹ (hình 2b) theo chu trình nhiệt được miêu tả trên hình 2c. Nhiệt độ thiêu kết được thực hiện ở nhiệt độ 900°C , thời gian thiêu kết là 120 phút dưới áp lực là 100 MPa. Sự ảnh hưởng của vật liệu gia cường đến độ cứng, độ bền kéo của vật liệu được khảo sát và đánh giá. Kết quả đo là giá trị trung bình từ 5 lần đo thực hiện trên 5 mẫu vật liệu khác nhau được chế tạo ở cùng điều kiện.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

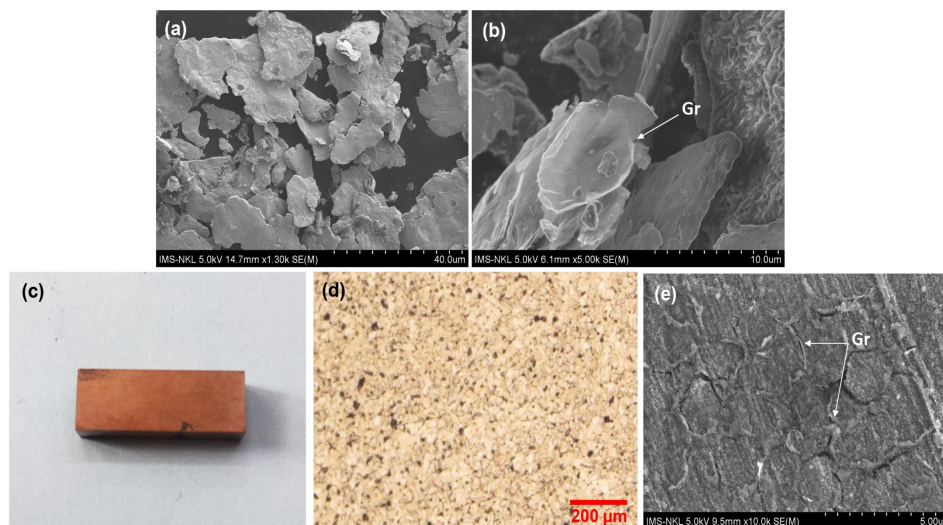
Sự phân bố và cấu trúc được quan sát và chụp ảnh trên kính hiển vi điện tử quét độ phân giải cao FESEM Hitachi 4800, Nhật Bản. Cấu trúc và thành phần pha của vật liệu được đánh giá thông qua phép đo nhiễu xạ tia X (XRD) sử dụng thiết bị Bruker D8 DISCOVER, Đức. Tỷ trọng của mẫu sẽ được đo dựa trên phương pháp Archimedes. Thiết bị đo là máy AND GR-202 (Nhật Bản). Độ bền kéo của vật liệu compozit được đo trên máy thử kéo vạn năng Supper L120, do hãng Tinius Olsen (Mỹ). Độ cứng của vật liệu compozit được đo bằng máy AKV-CO/Mitutoyo, Nhật Bản.



Hình 2. (a) Quy trình chế tạo vật liệu compozit Cu/Gr; (b) nguyên lý của phương pháp ép nóng đẳng tĩnh; (c) thiết bị ép nóng đẳng tĩnh AIP6-30H, Isostatic Press Inc's, Mỹ và (d) Quy trình kết khối vật liệu compozit Cu/Gr

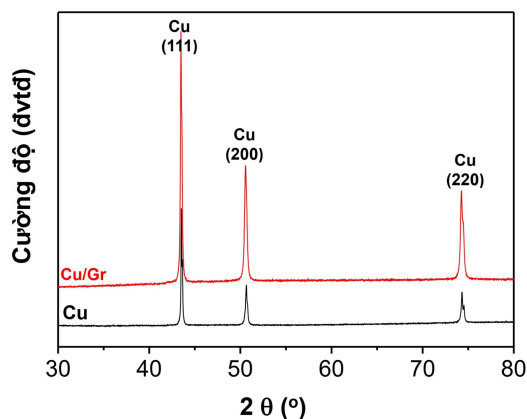
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 3a là mẫu hỗn hợp bột Cu và Gr sau quá trình nghiền trộn. Quan sát từ hình ta thấy, bột đồng đã bị biến dạng sau quá trình nghiền được trộn lẫn với vật liệu Gr. Bên cạnh đó, vật liệu Gr sau khi nghiền trộn đã phân tán vào các bột Cu vẫn còn ở dạng tấm (hình 3b). Hình 3c là ảnh quang học của vật liệu Cu và compozit Cu/Gr chứa hàm lượng Gr là 1 % thể tích sau khi thiêu kết. Hình 3d là cấu trúc vật liệu compozit được quan sát trên kính hiển vi quang học. Như ta có thể quan sát thấy cấu trúc vật liệu compozit sau thiêu kết có tính đồng nhất cao. Sự phân tán của Gr trong nền Cu được quan sát trên hình 3e. Như trên hình ta thấy, vật liệu Gr vẫn còn tồn tại sau quá trình kết khối và có liên kết tốt với nền Cu. Kết quả nghiên cứu cấu trúc cho thấy vật liệu compozit Cu/Gr đã được kết khối đồng nhất, điều này được kì vọng là sẽ làm tăng tính chất cơ như độ cứng, độ bền của vật liệu.



Hình 3. (a-b) Ảnh SEM hỗn hợp bột Cu/Gr sau khi nghiền trộn; (c) mẫu vật liệu compozit Cu/Gr; (d) cấu trúc tế vi mặt cắt của compozit Cu/Gr; (e) Phân bố của Gr trong nền Cu sau khi kết khối

Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) được sử dụng để đánh giá cấu trúc và sự hình thành pha của vật liệu compozit Cu/Gr sau khi chế tạo. Hình 4 là giản đồ XRD của vật liệu compozit Cu/Gr và Cu. Như quan sát trên giản đồ ta thấy, mẫu vật liệu có giản đồ pha là hoàn toàn giống nhau tại các vị trí đỉnh đặc trưng. Trong đó các đỉnh đặc trưng của vật liệu Cu được xác định tại các vị trí $2\theta = 44,58^\circ$, $51,94^\circ$ và $74,76^\circ$ tương ứng với các mặt mạng tinh thể (111), (200) và (220). Sự tồn tại của thành phần Gr không được xác định trên các giản đồ nhiễu xạ có thể do hàm lượng thấp. Bên cạnh đó, cũng không có sự xuất hiện của các liên pha giữa Cu và Gr, chứng tỏ không có sự phản ứng giữa hai thành phần trong quá trình chế tạo và không tạo thành pha hợp kim Cu-C.

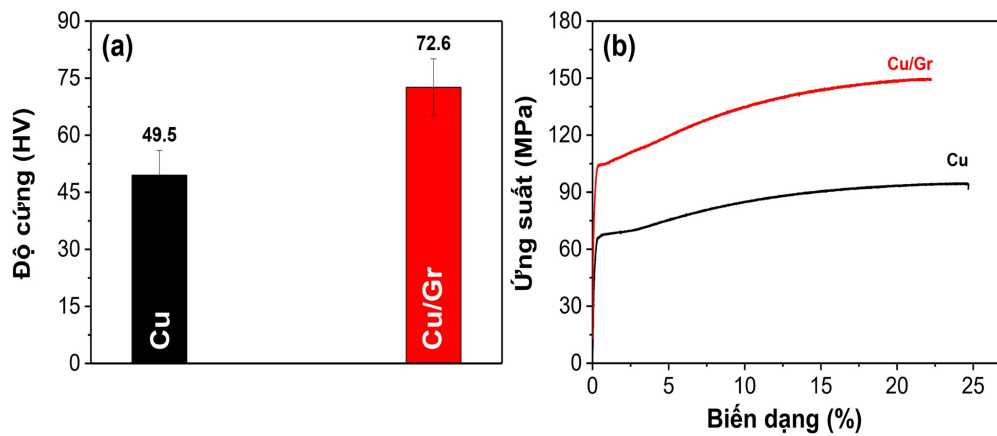


Hình 4. Giản đồ nhiễu xạ tia X của Cu và compozit Cu/Gr sau khi chế tạo

Tính chất cơ của vật liệu compozit được trình bày ở bảng 1 và hình 5. Từ kết quả đo được ta nhận thấy rằng khi có thêm thành phần Gr thì khối lượng riêng của compozit giảm xuống so với Cu nguyên chất. Điều này có thể giải thích là do thành phần vật liệu Gr có khối lượng riêng thấp hơn so với Cu. Vì vậy, khi đưa hàm lượng Gr là 1% vào đã làm giảm khối lượng riêng của vật liệu compozit xuống. Ngoài ra, mật độ tương đối của vật liệu sau thiêu kết được đánh giá bằng tỷ lệ giữa khối lượng riêng đo được và khối lượng riêng lý thuyết. Từ bảng 1 ta thấy mật độ tương đối của mẫu Cu lên tới 98%, trong khi đó với mẫu compozit Cu/Gr chỉ đạt 96%. Như vậy, sự có mặt của Gr có thể đã ngăn cản quá trình kết khối vật liệu trong quá trình thiêu kết. Tính chất cơ học của vật liệu compozit tăng lên đáng kể. Cụ thể khi có thêm thành phần Gr thì độ cứng của vật liệu compozit tăng lên 46% so với Cu. Tương tự như vậy độ bền kéo của vật liệu compozit Cu/Gr cũng cao hơn so với vật liệu Cu là 79%. Hiệu suất hóa bền của vật liệu Gr trong vật liệu compozit có thể được đánh giá thông qua công thức sau:

$$R = \frac{\sigma_c - \sigma_m}{\sigma_m \cdot V}$$

Trong đó R là hiệu suất hóa bền, σ_c , σ_m là giới hạn chảy của compozit và V là thể tích của vật liệu gia cường. Từ công thức trên ta có thể tính được R của Gr là 58,8.

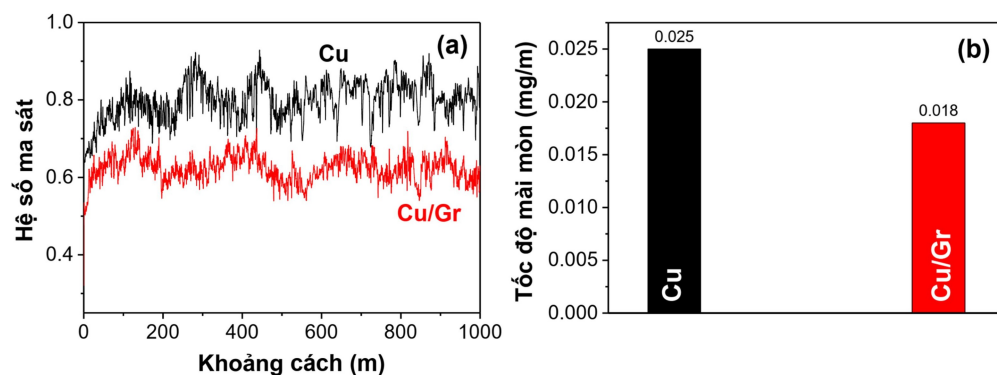


Hình 5. (a) Độ cứng và (b) Độ bền kéo của vật liệu Cu và compozit Cu/Gr

Bảng 1. Tính chất cơ học của vật liệu Cu và compozit Cu/Gr

Mẫu	Khối lượng riêng (g/cm ³)	Mật độ tương đối (%)	Độ cứng (HV)	Giới hạn chảy (MPa)	Độ bền kéo (MPa)	Độ giãn dài (%)
Cu	8,74 ± 0,16	98,2 ± 1,5	49,5 ± 4,9	68,1 ± 7,5	81,1 ± 6,2	24,8 ± 4,2
Cu/Gr	8,49 ± 0,25	96,1 ± 2,6	72,6 ± 4,4	108,1 ± 6,7	145,1 ± 5,9	22,6 ± 3,7

Hệ số ma sát của vật liệu compozit Cu/Gr được khảo sát với tải trọng là 50N trên nền đế thép EN31 với tốc độ 200v/phút trên quãng đường 1 km. Hệ số ma sát của vật liệu được thể hiện như trên hình 6. Kết quả đo được cho thấy hệ số ma sát của vật liệu sau khi được gia cường bằng vật liệu Gr giảm xuống. Cụ thể hệ số ma sát với vật liệu Cu đo được là 0,81, vật liệu compozit Cu/Gr là 0,61. Tương tự như vậy, tốc độ mài mòn của vật liệu compozit Cu/Gr thấp hơn so với vật liệu Cu. Cụ thể là tốc độ mài mòn của vật liệu compozit Cu/Gr giảm 28% so với Cu. Như vậy, khi so sánh với Cu thì khả năng cải thiện độ bền mài mòn của vật liệu compozit là cao hơn hẳn.



Hình 6. (a) Hệ số ma sát và (b) tốc độ mài mòn của vật liệu Cu và compozit Cu/Gr

4. KẾT LUẬN

Vật liệu compozit Cu/Gr với hàm lượng Gr là 1%v được chế tạo thành công bằng phương pháp luyện kim bột sử dụng kỹ thuật ép nóng đẳng tĩnh. Kết quả nghiên cứu hình thái học và cấu trúc vật liệu cho thấy vật liệu tổ hợp có cấu trúc tương đối đồng nhất. Sự ảnh hưởng của vật liệu gia cường Gr đến cơ tính và độ mài mòn đã được nghiên cứu và làm sáng tỏ. Kết quả thực nghiệm cho thấy khi được gia cường thêm thành phần Gr thì độ cứng của vật liệu compozit Cu/Gr tăng lên 46% so với Cu và độ bền kéo cũng cao hơn so với vật liệu Cu là 79%. Tương tự, hệ số ma sát và tốc độ mài mòn của vật liệu compozit Cu/Gr giảm xuống 28% so với vật liệu Cu. Như vậy, vật liệu Gr có khả năng cải thiện tính chất cơ và độ bền của vật liệu compozit nền Cu. Kết quả này mở ra khả năng ứng dụng của vật liệu này trong các ứng dụng trong ngành công nghiệp hiện đại như chế tạo máy, điện, điện tử.

Lời cảm ơn: Tập thể tác giả xin cảm ơn sự hỗ trợ tài chính từ đề tài nghiên cứu thuộc Chương trình Vật lý cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, mã số KHCBVL.01/22-23.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Andy Nieto, Ankita Bisht, Debrupa Lahiri, Cheng Zhang, Arvind Agarwal, *Graphene reinforced metal and ceramic matrix composites: a review*, International Materials Reviews, 2017, **62**(5):241-302.

2. Hu Z., Tong G., Lin D., Chen C., Guo H., Xu J. and L. Zhou, *Graphene-reinforced metal matrix nanocomposites - a review*, Materials Science and Technology, 2016, **32**(9):930-953
3. Paloma Hidalgo-Manrique, Xianzhang Lei, Ruoyu Xu, Mingyu Zhou, Ian A. Kinloch & Robert J. Young, *Copper/graphene composites: a review*, Journal of Materials Science, 2019, **54**:12236-12289
4. Wang L, Yang Z, Cui Y, Wei B, Xu S, Sheng J, Wang M, Zhu Y, *Graphene-copper composite with micro-layered grains and ultrahigh strength*, Sci Rep, 2017, **7**:41896
5. Qian Zhang, Ying Liu, Ting Liao, Caili Zhang, Peide Han, *Graphene/Cu composites: Electronic and mechanical properties by first-principles calculation*, Materials Chemistry and Physics, 2019, **231**:188-195
6. Fang B., Li J., Zhao N., Shi C., Ma L., He C., *Boron doping effect on the interface interaction and mechanical properties of graphene reinforced copper matrix composite*, Appl Surf Sci, 2017, **425**:811-822
7. Che Zhang, Cheng Lu, Linqing Pei, Jiaqing Li, Kiet Tieu, *The negative Poisson's ratio and strengthening mechanism of nanolayered graphene/Cu composites*, Carbon, 2019, **143**:125-137.
8. Salvo C., Mangalaraja R. V., Udayabashkar R., Lopez M., Aguilar C., *Enhanced mechanical and electrical properties of novel graphene reinforced copper matrix composites*, Journal of Alloys and Compounds, 2019, **777**:309-316.
9. Wang L., Cui Y., Li B., Yang S., Li R., Liu Z., Vajtai R., Fei W., *High apparent strengthening efficiency for reduced graphene oxide in copper matrix composites produced by molecule-lever mixing and high shear mixing*, RSC Advances, 2015, **5**:51193-51200
10. Yang Z., Wang L., Shi Z., Wang M., Cui Y., Wei B., Xu S., Zhu Y., Fei W., *Preparation mechanism of hierarchical layered structure of graphene/copper composite with ultrahigh tensile strength*, Carbon, 2018, **127**:329-339
11. Saboori A., Pavese M., Badini C., Fino P., *A novel approach to enhance the mechanical strength and electrical and thermal conductivity of Cu-GNP nanocomposites*, Metall Mater Trans A, 2018, **49**:333-345
12. Chu K., Wang X. H., Wang F., Li Y. B., Huang D. J., Liu H., Ma W. L., Liu F. X., Zhang H., *Largely enhanced thermal conductivity of graphene/copper composites with highly aligned graphene network*, Carbon, 2018, **127**:102-112.
13. Qu D., Li F., Zhang H., Wang Q., Zhou T., Hu C., Xie R., *Preparation of graphene nanosheets/copper composite by spark plasma sintering*, Adv Mater Res, 2014, **833**:276-279.
14. Chu K., Wang X. H., Li Y. B., Huang D. J., Liu H., Zhang H., *Thermal properties of graphene/metal composites with aligned graphene*, Mater. Des, 2018, **140**:85-94.

15. Hsieh C. C., Liu W. R., *Synthesis and characterization of nitrogen-doped graphene nanosheets/copper composite film for thermal dissipation*, Carbon, 2017, **118**:1-7.
16. Thanh D. V., Li L. J., Chu C. W., Yen P. J., Wei K. H., *Plasma-assisted electrochemical exfoliation of graphite for rapid production of graphene sheets*, RSC Advances, 2014, **4**:6946-6949.
17. Trinh P. V., Anh N. N., Hong N. T., Hong P. N., Minh P. N., Thang B. H., *Experimental study on the thermal conductivity of ethylene glycol-based nanofluid containing Gr-CNT hybrid material*, Journal of Molecular Liquids, 2018, **269**:344-353

SUMMARY

STUDY ON THE PREPARATION OF COPPER MATRIX COMPOSITE REINFORCED BY GRAPHENE USING POWDER METALLURGY METHOD

Copper/graphene (Cu/Gr) composite materials containing 1%vol. graphene (Gr) was successfully fabricated by powder metallurgy method using isostatic hot pressing technique. The morphological and structural analysis showed that the composite material has a relatively homogenous structure. The influence of Gr reinforcement on the mechanical properties and wear behavior has been studied. Experimental results show that when the Gr component is reinforced, the hardness and tensile strength of Cu/Gr composite increase by 46% and 79% higher than that of Cu, respectively. Similarly, the coefficient of friction and wear rate of Cu/Gr composite materials are reduced to 28% compared to Cu materials. Thus, the Gr material has demonstrated the ability to improve the mechanical properties and wear resistance of Cu-based composites. This result opens up the applicability of this composite in applications in modern industries such as automobiles, electricity, and electronics.

Keywords: *Graphene, Cu composite, microstructure, mechanical properties, wear.*

Nhận bài ngày 29 tháng 6 năm 2022

Phản biện xong ngày 16 tháng 8 năm 2022

Hoàn thiện ngày 18 tháng 10 năm 2022

⁽¹⁾ *Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam*

Liên hệ: Phạm Văn Trình

Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Cầu Giấy, Hà Nội

Điện thoại: 0943190301; Email: trinhpv@ims.vast.vn