

氮化硼纳米片增强铜基复合材料的界面调控与性能

李忠华 易健宏 游昕 李才巨 鲍瑞 刘亮

Interface regulation and properties of boron nitride nanosheets reinforced copper matrix composites

LI Zhonghua, YI Jianhong, YOU Xin, LI Caiju, BAO Rui, LIU Liang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230828.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

石墨镀Sn调控对石墨/Cu复合材料组织及力学性能的影响

Effect of Sn modification on microstructure and mechanical properties of graphite/Cu composites

复合材料学报. 2021, 38(5): 1497–1506 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200902.003>

气泡和气隙影响六方氮化硼/环氧树脂复合材料导热性能的有限元模拟

Numerical analysis of the effect of air bubbles and gaps on thermal conductivity of hexagonal boron nitride/epoxy composites

复合材料学报. 2020, 37(10): 2482–2488 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200111.004>

功能化六方BN纳米片/聚乙烯醇复合材料的制备及力学性能

Preparation and mechanical properties of functionalized BN nanoflakes/polyvinyl alcohol composites

复合材料学报. 2018, 35(5): 1073–1079 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170713.004>

SiO₂-竹纤维协同改性对环氧树脂基复合材料摩擦磨损性能的影响

Effect of SiO₂-bamboo fiber synergistic modification on friction and wear properties of epoxy resin matrix composites

复合材料学报. 2019, 36(7): 1633–1639 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181009.003>

胶合板表面层层自组装聚磷酸铵-壳聚糖/氮化硼及其阻燃性能

Flame retardancy of ammonium polyphosphate-chitosan/boron nitride on plywood surface via layer-by-layer self-assembly method

复合材料学报. 2021, 38(4): 1252–1261 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200824.002>

2.5D石英纤维增强硼酚醛树脂可陶瓷化复合材料的制备与烧蚀性能

Preparation and ablation performance of 2.5D quartz fiber reinforced boron phenolic resin ceramizable composites

复合材料学报. 2020, 37(4): 767–774 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190730.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

氮化硼纳米片增强铜基复合材料的界面调控与性能



分享本文

李忠华, 易健宏, 游昕, 李才巨, 鲍瑞, 刘亮*

(昆明理工大学 材料科学与工程学院, 昆明 650093)

摘要: 铜因其高导电和高延性的优点在电刷及电触头材料有着广泛的应用前景。随着电力输送行业的快速发展, 铜本身低强度的劣势已无法满足需求, 亟需开发一种高强高韧的铜基复合材料 (CMCs) 来弥补铜材料的缺陷。氮化硼纳米片 (BNNSs) 因其优异的力学及高温结构稳定性能, 有望作为铜基复合材料良好增强体, 为我国航空航天及交通运输等产业开发出极具战略意义的复合材料。本文采用粉末冶金工艺制备了具有高综合性能的 BNNSs 增强铜基复合材料 (BNNSs/Cu)。研究了不同热处理条件下复合材料微观组织及界面演变特征, 测试复合材料力学性能、电导率及摩擦磨损性能的变化规律。结果表明: 通过铜基体微合金化处理 (添加 1wt%Ti), 在 BNNSs 界面处生成了致密且均匀的 TiN 过渡层和 TiB 晶须, 改善了 BNNSs 与铜基体的界面结合。BNNSs/Cu-(Ti)-900℃ 复合材料的抗拉强度为 408 MPa, 延伸率为 15.5%, 且电导率仍保持 91% 国际退火铜标准 (IACS) 的高水平, 摩擦系数降低至 0.58 (纯铜基体: 0.80)。本文所得的铜基复合材料在获得优异力学性能和耐磨性能同时, 仍保持良好的导电性, 为开发高性能电接触材料及摩擦材料提供了技术指导。

关键词: 氮化硼纳米片; 界面调控; 力学性能; 耐磨性能; 铜基复合材料

中图分类号: TB331

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2024)05-2683-11

Interface regulation and properties of boron nitride nanosheets reinforced copper matrix composites

LI Zhonghua, YI Jianhong, YOU Xin, LI Caiju, BAO Rui, LIU Liang*

(Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Copper has a wide application prospect in brush and contact materials because of its high conductivity and high ductility. With the rapid development of power transmission industry, the disadvantage of low strength of copper itself cannot meet the demand, and it is urgent to develop a high-strength and high-toughness copper matrix composite material (CMCs) to make up for the defects of copper materials. Boron nitride nanosheets (BNNSs) is expected to be used as good reinforcements for copper matrix composites due to its excellent mechanical properties and high temperature structural stability. In this study, BNNSs reinforced copper matrix composites (BNNSs/Cu) with high comprehensive properties were prepared by powder metallurgy. Microstructure and interface evolution characteristics of composites at different heat treatment temperatures, as well as the changes of mechanical, electrical and tribological properties were studied. The results show that by matrix microalloying (adding 1wt%Ti) and heat treatment, the dense and uniform TiN interfacial transition layer and nano-TiB whisker are formed at the interface of BNNSs, which improve the interfacial bonding between BNNSs and matrix. Ultimate tensile strength (UTS) of BNNSs/Cu-(Ti)-900℃ is 408 MPa, the elongation (EL) is 15.5% and the conductivity remains high level of 91% International Annealed Copper Standard (IACS) and the friction coefficient is 0.58 (pure

收稿日期: 2023-07-13; 修回日期: 2023-08-09; 录用日期: 2023-08-10; 网络首发时间: 2023-08-29 09:53:32

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230828.001>

基金项目: 国家自然科学基金 (52174345)

National Natural Science Foundation of China (52174345)

通信作者: 刘亮, 博士, 讲师, 研究方向为先进复合材料的制备与性能 E-mail: liuliang@kust.edu.cn

引用格式: 李忠华, 易健宏, 游昕, 等. 氮化硼纳米片增强铜基复合材料的界面调控与性能 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(5): 2683-2693.

LI Zhonghua, YI Jianhong, YOU Xin, et al. Interface regulation and properties of boron nitride nanosheets reinforced copper matrix composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(5): 2683-2693(in Chinese).

Cu is 0.8). BNNSs/Cu-(Ti) prepared in this study display excellent mechanical properties and wear resistance while maintaining good conductivity, which provide the technical guidance for high performance electrical materials.

Keywords: boron nitride nanosheets; interface regulation; mechanical property; wear-resisting property; copper matrix composites

铜基复合材料(CMCs)具有优异的导电、导热及延展性,在电力输送电缆、电车触头开关、电刷、集成电路引线等领域有广泛的应用^[1]。随着交通运输、电气工业等高新技术产业的快速发展,对CMCs的力学及耐磨性提出了更高的要求。以碳纳米管(CNTs)和石墨烯(GNs)等碳纳米材料为增强相制备的CMCs的力学性能尽管得到一定提升,但也存在以下问题:(1)碳纳米管抗氧化温度低($\sim 400^{\circ}\text{C}$)^[2],且在复合材料制备过程中(如高能球磨工艺)容易破坏其化学结构完整性;(2)铜-碳体系界面润湿性差导致复合材料的界面难以调控,界面稳定性差。因此,亟需探索一种高效增强相进一步提升CMCs的综合性能。

氮化硼纳米片(BNNSs)作为一种新型的二维增强体材料,自发现以来,由于其优异的力学及高温稳定性能在材料科学领域引起了广泛的关注。与石墨烯相比,BNNSs具有相似力学性能(弹性模量:800~850 GPa、拉伸强度:61 GPa),但拥有更高的导热率(1 700~2 000 W/m·K)、抗氧化温度($\sim 950^{\circ}\text{C}$)、耐化学腐蚀性及良好的自润滑性(摩擦系数 < 0.16)等优异特性^[3],此外,相比零维氮化硼颗粒和一维氮化硼纳米管,二维BNNSs更大的比表面积有助于提高与基体间的接触面积及界面结合。因此,采用BNNSs作为增强相为研发高强度、高耐磨铜基复合材料提供新契机。

目前,氮化硼增强金属基复合材料研究正处于快速发展阶段,制备方法和测试手段呈多元化和创新性。例如,Haghshenas等^[4]采用机械合金化法制备了BNNSs/Mg复合材料,结果表明,复合材料在室温下的耐磨性能得到显著提高。Yoo等^[5]采用分子级混合法制备了BNNSs/Cu复合材料,材料的抗拉强度在室温和高温下均有显著提高。该研究尽管证明了BNNSs/Cu复合材料在高温领域的应用前景,但是伸长率却大幅下降,未突破金属基复合材料强度-韧性不匹配的瓶颈。Zang等^[6]通过原位还原法合成BNNSs/Cu复合材料优化了BNNSs-Cu的界面结构,获得了优异耐磨性能的复合材料。除上述无界面反应体系外,相关研究通过在反应界面体系构建过渡界面,显

著改善了氮化硼与基体之间的界面结合。例如, Ma等^[7]通过无压烧结工艺制备了BNNSs/Al复合材料,通过BNNSs和Al基体之间界面反应成功构建了AlN过渡界面。结果表明AlN过渡层改善了BNNSs与Al基体之间的润湿性,有效缓解了界面应力集中,提高界面结合强度。除此之外,Bhuiyan等^[8]的研究也证实了原位自生TiB是BNNSs/Ti复合材料有益的界面反应产物,改善了复合材料强度-塑性不匹配的矛盾。这些实例表明,界面是增强体和金属基体连接的“桥梁”,通过界面反应合理地调控界面结构可以有效降低复合材料变形的不相容性并充分挖掘氮化硼的增强潜力。对于氮化硼增强铜基复合材料,BNNSs和铜基体之间无界面反应,且弱界面结合必然会严重制约其性能突破。因此,通过构建过渡界面以提高氮化硼与基体间的界面结合强度,有望进一步发挥铜基复合材料中不同相之间的协同增强效果。

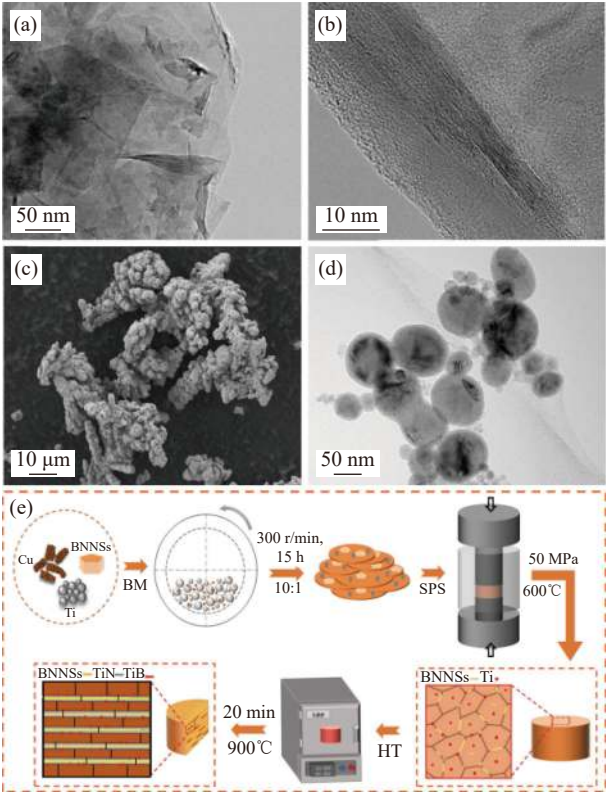
综合上述研究进展,本文通过基体微合金化(添加1wt%Ti)并结合粉末冶金工艺制备了具有良好力学和耐磨性的BNNSs/Cu-(Ti)复合材料。研究了不同热处理工艺条件下Ti元素与BNNSs的界面反应扩散过程、界面微观结构的演变特征,并分析了热处理温度变化对电导率、维氏硬度、力学性能及摩擦学行为的影响。

1 实验材料及方法

1.1 BNNSs/Cu-(Ti)复合块体制备

原料BNNSs(纯度 $\geq 99\%$)密度为 2.25 g/cm^3 ,片径2~8 μm ,厚度20~50 nm,其形貌如图1(a)、图1(b)所示。从图1(b)可以看出,BNNSs具有良好的结晶度。选择电解纯铜粉(纯度 $\geq 99\%$)为基体,粒径为20~50 μm (图1(c))。本文使用的纳米钛粉(纯度 $\geq 99\%$)粒径为30~80 nm(图1(d))。

采用机械球磨结合放电等离子烧结法制备了BNNSs增强铜基复合材料,工艺流程如图1(e)所示。首先,以酒精为球磨介质(球料质量比10:1,转速300 r/min),在氩气保护气氛下高能球磨(Ball milling)均匀混合BNNSs、Ti和Cu混合粉末。其中,BNNSs、Ti占比分别为0.1wt%和1wt%。将球磨后的复合粉末真空干燥后装入石墨模具中,



BM—Ball milling; SPS—Spark plasma sintering; HT—Heat treatment
图1 ((a), (b)) 原料氮化硼纳米片 (BNNs) 的 TEM 图像; (c) 电解铜粉 SEM 图像; (d) 纳米钛粉 TEM 图像; (e) BNNs/Cu-(Ti) 复合材料的制备流程

Fig. 1 ((a), (b)) TEM images of boron nitride nanosheets (BNNs); (c) SEM image of electrolytic copper powder; (d) TEM image of nano-titanium powder; (e) Flow chart of preparation of BNNs/Cu-(Ti) composites

使用放电等离子烧结 (Spark plasma sintering, Lab-ox325, SINTERLANDINC) 设备, 在 600℃、50 MPa 条件下保温 5 min (升温速率 100℃/min) 得到烧结坯体。将烧结后坯体在 800℃、900℃ 及 1 000℃ 下热处理 20 min。本文中纯铜 (Pure Cu) 和不同热处理后的复合材料分别命名为 P-Cu、BNNs/Cu-(Ti)-800℃、BNNs/Cu-(Ti)-900℃ 和 BNNs/Cu-(Ti)-1 000℃。

表 1 烧结块体在不同热处理温度后命名
Table 1 Nomenclature of sintered bulks after different heat treatment temperatures

Sample	Heat treatment temperature/℃
Pure Cu (P-Cu)	—
BNNs/Cu-(Ti)-800℃	800
BNNs/Cu-(Ti)-900℃	900
BNNs/Cu-(Ti)-1 000℃	1 000

1.2 表征方法

采用场发射扫描电镜 (FESEM, Nova N-

ano450, FEI) 和高倍透射电镜 (HRTEM, Titan G2 60-300, FEI) 对复合材料微观结构进行表征。采用阿基米德排水法和维氏显微硬度计 (DHV-1000, 苏州蓝光电子科技有限公司) 分别测试复合材料的密度和硬度。将样品切成长 16 mm、宽 2 mm、厚 1.5 mm 的狗骨状, 采用万能试验机 (AUTOGRAPH AG-I, 日本岛津株式会社) 进行室温准静态拉伸, 应变速率为 0.2 mm/min, 每种材料至少测试 3 个试样。采用摩擦磨损试验机 (MS-M9000, 兰州华汇仪器有限公司), 在 5 N、10 N、15 N 和 20 N 载荷及 150 r/min 转速下进行摩擦磨损试验。其中, 摩擦副材料为硬质合金 (WC, YG-8)。

2 结果与讨论

2.1 BNNs/Cu-(Ti) 复合粉末微观表征

图 2(a)、图 2(b) 为高能球磨后复合粉末微观形貌, 基体铜粉呈不规则片状形貌, 其长径比 (片径/厚度) 约为 30。Mereib 等^[9] 发现, 由于高长径比、高比表面能和球磨过程中产生的晶体缺陷, 片状粉末在烧结时能更快达到致密化, 保留铜晶粒初始结构并限制烧结过程晶粒的生长。片状粉

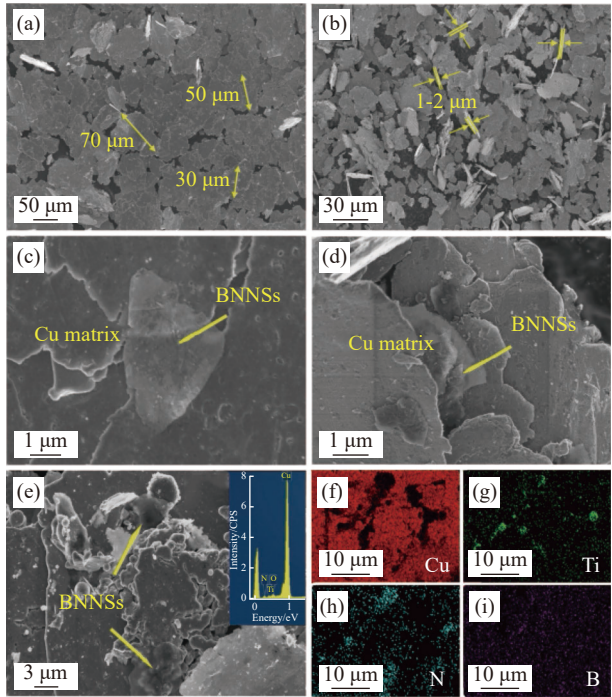


图 2 ((a), (b)) 球磨后 BNNs/Cu-(Ti) 复合粉末的微观形貌; ((c), (d)) BNNs 分布 SEM 图像; (e) BNNs 区域 EDS 面扫描结果: (f) Cu; (g) Ti; (h) N; (i) B

Fig. 2 ((a), (b)) Microstructure of BNNs/Cu-(Ti) composite powder after milled; ((c), (d)) SEM images of distribution of BNNs; (e) Scan results of the area of BNNs: (f) Cu; (g) Ti; (h) N; (i) B

末具有较大的比表面积，有利于 BNNSs 在基体中均匀分散。

图 2(c) 观察到 BNNSs 薄片负载在基体表面，片径尺寸~8 μm，说明球磨混粉后 BNNSs 的结构未被破坏。图 2(d) 中 BNNSs 紧密嵌入相邻的片状基体粉末之间，有利于后续烧结过程中改善 BNNSs 与基体间的界面结合。从图 2(e) 中 EDS 面扫描结果可以看出，纳米 Ti 颗粒均匀地分散在铜基体中，为后续热处理过程调控 Ti 元素的固溶-析出行为、优化 BNNSs-Cu 的界面结构奠定良好基础。

2.2 BNNSs/Cu-(Ti) 复合块体微观表征

对烧结态 BNNSs/Cu-(Ti) 坯体进行抛光-腐蚀处理，以便更好地观察增强相的分布情况，SEM 表征结果如图 3 所示。从图 3(a)、图 3(b) 中可以看出，BNNSs 散落分布分布在基体周围，在 BNNSs-Cu 界面区域未发现明显的界面生成物相，表明烧结状态下 BNNSs 与铜基体是简单的机械结合，界面结合弱且容易引起脱粘。为改善 BNNSs-Cu 界面结合状态，本文对烧结坯体进行高温热处理，促进 Ti 元素向 BNNSs 区域扩散，从而发生界面反应生成过渡界面产物，强化界面结合。通过对 BNNSs/Cu-(Ti)-900℃ 复合材料界面区域(图 3(c))进行电子探针(EPMA)显微分析，进一步探明了 Ti 元素的扩散规律，元素分布如图 3(d)~3(f) 所示

(B 为轻质元素，无法通过 EPMA 识别)。从图 3(e)、图 3(f) 中观察到 N、Ti 元素的重叠区，大量 Ti 在此区域富集，且周围 Ti 浓度较低(如 A 区和 B 区)，说明热处理过程中 Ti 向 BNNSs 附近发生了扩散。这一结果说明高温固溶处理为 Ti 原子的反应扩散提供了驱动力，而铜基体为 Ti 原子提供了有效的扩散路径。为了进一步明确热处理后复合材料界面结构和界面反应物相的成分，采用 TEM 对 BNNSs-Cu 界面微观结构进行深入分析。

BNNSs/Cu-(Ti)-900℃ 复合材料的界面微观结构如图 4 所示，通过高分辨透射电镜图像(HR-TEM)及傅里叶变换进一步确定了过渡界面的物相组成及它们在界面区域的分布情况(图 4(b)、图 4(j))。如图 4(a) 所示，BNNSs 界面处观察到均匀且致密的界面过渡层和针状的晶须。为验证界面处物相成分，对界面典型区域(区域 I、II 和 III)进行 HR-TEM 分析。图 4(b) 对图 4(a) 中的区域 I 的物相进行了确定。其中，图 4(c) 通过反傅里叶和傅里叶变换得到该晶面间距为 0.20 nm，对应 BNNSs 的(111)晶面。同样地，如图 4(d) 所示，界面过渡层区域的晶面距离为 0.25 nm，对应 TiN 的(111)晶面。Corthay 等^[10]报道了高温热挤压下 BNNSs/Al 复合材料生成非连续界面反应过渡层(AlN)并均匀分布在铝基体晶内和晶界位置。本文中热处理过程后，BNNSs-Cu 界面处生成了连续

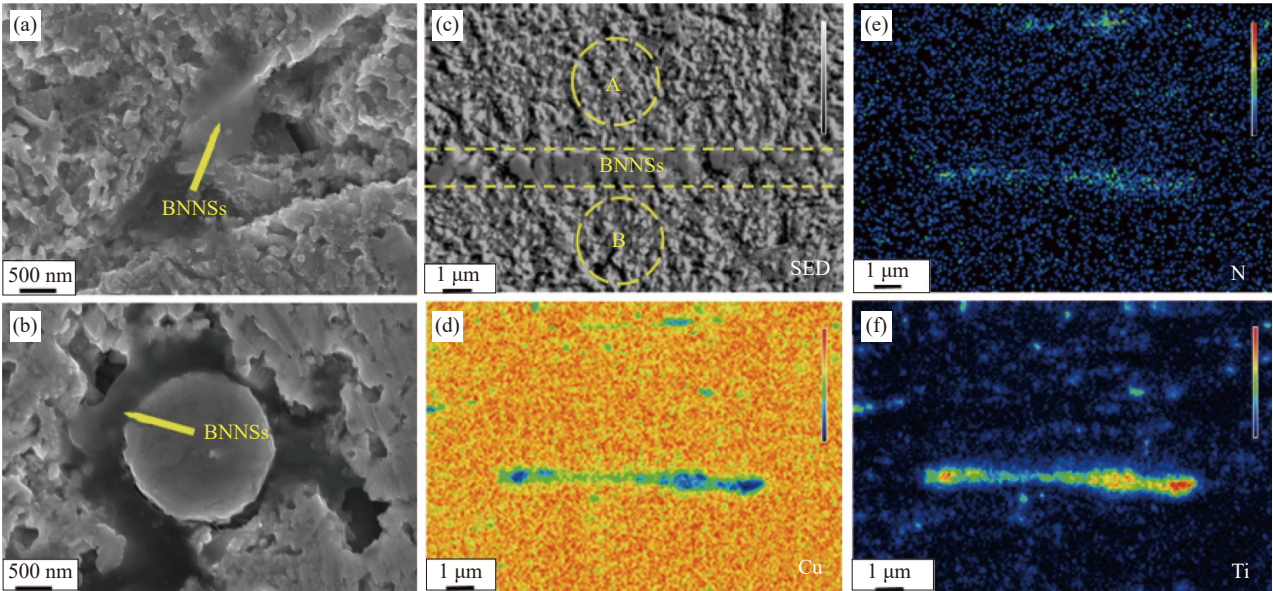


图 3 ((a), (b)) 600℃ 烧结坯体腐蚀后 SEM 图像; (c) BNNSs/Cu-(Ti)-900℃ 复合材料的电子探针的二次电子图像 (SED) 及元素面扫描结果: (d) Cu; (e) N; (f) Ti

Fig. 3 ((a), (b)) SEM images of billet after corrosion and sintered at 600℃; (c) Secondary electron images of electron probes (SED) of BNNSs/Cu-(Ti)-900℃ composite and results of elemental mapping of EDS: (d) Cu; (e) N; (f) Ti

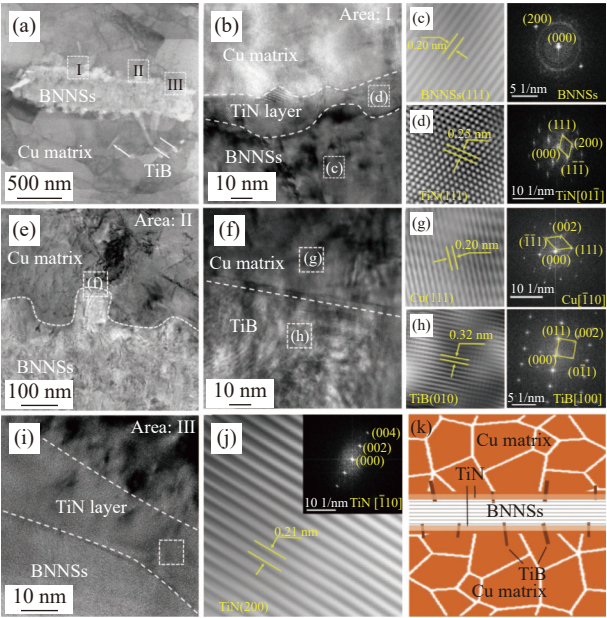


图 4 (a) BNNSSs/Cu-(Ti)-900℃ 复合材料 BNNSSs 区域的 TEM 图像；对应图 4(a) 区域 I 的 TEM 图像 (b) 及反傅里叶变换图 ((c), (d))；对应图 4(a) 区域 II 的 TEM 图像 ((e), (f)) 及反傅里叶变换图 ((g), (h))；对应图 4(a) 区域 III 的 TEM 图像 (i) 及反傅里叶变换图 (j)；(k) 复合材料界面结构示意图

Fig. 4 (a) TEM images of BNNSSs region of BNNSSs/Cu-(Ti)-900℃ composite; TEM diagram corresponding to area I (b) in Fig. 4(a) and inverse fourier transform (IFFT) diagram ((c), (d)); TEM diagram corresponding to area II ((e), (f)) in Fig. 4(a) and IFFT diagram ((g), (h)); TEM diagram corresponding to area III (i) in Fig. 4(a) and IFFT diagram (j); (k) Interface structure diagram of composites

且均匀 TiN 反应过渡层，界面区域形成了 Cu-TiN-BNNSSs 界面结构(图 4(b))。图 4(e)、图 4(f) 对图 4(a) 中的区域 II 的物相进行了确定。如图 4(h) 所示，通过傅里叶变换得到晶面间距为 0.32 nm，对应 TiB 的 (010) 晶面，并且 TiB 晶须沿 [010] 方向择优生长^[11]，形成具有一维的针状形态。图 4(i) 为区域 III 的 HR-TEM 图像，通过反傅里叶变换得到区域 k 的晶面间距为 0.21 nm，对应 TiN 的 (200) 晶面，进一步说明在 BNNSSs 和铜基体的界面处生成了均匀且致密的过渡层。

通过对热处理态 BNNSSs/Cu-(Ti)-900℃ 复合材料的界面微观结构进行分析可知：在高温条件下，Ti 原子向 BNNSSs 区域扩散，并发生界面反应形成致密的 TiN 过渡层，同时界面区域原位生成少量 TiB 晶须分布在 TiN 周围。TiN 过渡层的形成改善了 BNNSSs-Cu 的界面润湿性，提高了复合材料的界面稳定性。而原位自生 TiB 晶须穿透 TiN 过渡层并延伸至铜基体，发挥“桥接”作用而缓解 TiN-Cu 的界面脱粘，从而有助于抑制界面处裂纹

的萌生并促进载荷传递，提高不同相之间的结合强度。复合材料的界面结构示意图如图 4(k) 所示。

2.3 BNNSSs/Cu-(Ti) 复合材料力学性能测试

图 5(a)、图 5(b) 展示了纯铜和复合材料热处理后的电导率、相对密度和维氏硬度的变化规律。复合材料的相对密度与纯铜接近，无明显差异。复合材料的电导率相比纯铜略有降低，这主要由于球磨后晶粒细化导致界面散射电阻率增加及 Ti 的固溶导致铜发生晶格畸变而阻碍了位错的运动。值得注意的是，温度升高电导率逐渐上升，说明随着温度的升高，固溶的 Ti 元素逐渐从 Cu 基体中析出，并与 BNNSSs 发生界面反应，基体的成分净化减小了铜的晶格畸变。BNNSSs/Cu-(Ti)-900℃ 的硬度最高，为 HV 143.6，比 P-Cu 高 65.9%。

图 5(c) 为纯铜基体及复合材料的工程应力-应变曲线，可以看出，随着热处理温度升高，复合材料的极限抗拉强度 (UTS) 和屈服强度 (YS) 先升高后降低。BNNSSs/Cu-(Ti)-900℃ 展现了良好的强度-塑性匹配关系，其中，YS 为 355.5 MPa，UTS 为 408.2 MPa，断裂延伸率 (EL) 为 15.5% (详细数据见表 1)，YS 和 UTS 分别比 P-Cu 提高了 157.2% 及 65.2%，说明 BNNSSs 具有优异的强化效果，能显著提高材料的强度。对于 BNNSSs/Cu-(Ti)-1 000℃ 来说，强度发生显著降低，这种现象主要归因于：(1) 说明高温烧蚀易导致基体晶粒粗化，从而降低了材料的力学性能；(2) 1 000℃ 高温下反应扩散严重，加剧了 BNNSSs 和 Cu 的界面反应，导致 BNNSSs 本征结构的严重破坏，降低了复合材料的硬度。图 5(d) 比较了本文与其他不同方法制备的 CMCs 力学性能的比较结果^[5, 12-21]，详细信息见表 2。从图 5(d) 可以看出，对于粉末冶金法或分子级混合法所制备的碳纳米相增强铜基复合材料 (CNT/Cu、GNs/Cu)，其极限抗拉强度和延伸率广泛存在性能“倒置”矛盾。相似地，对于陶瓷纳米颗粒增强铜基复合材料 (TiC@CNT/Cu、Al₂O₃@CNT/Cu) 来说，尽管延伸率得到一定改善，但抗拉强度的增强效果仍不理想。而本文所得到的 BNNSSs/Cu-(Ti) 复合材料在获得良好导电性的基础上，仍能保持良好强度-塑性相匹配的关系，其综合性能优异，因此 BNNSSs 增强铜基复合材料在电接触材料领域具有巨大的应用潜力。

采用 SEM 对上述变形材料的拉伸断口进行表征，从图 6(a)~6(c) 中可以看出，不同热处理温度制备的复合材料都表现出典型的韧性断裂特征，

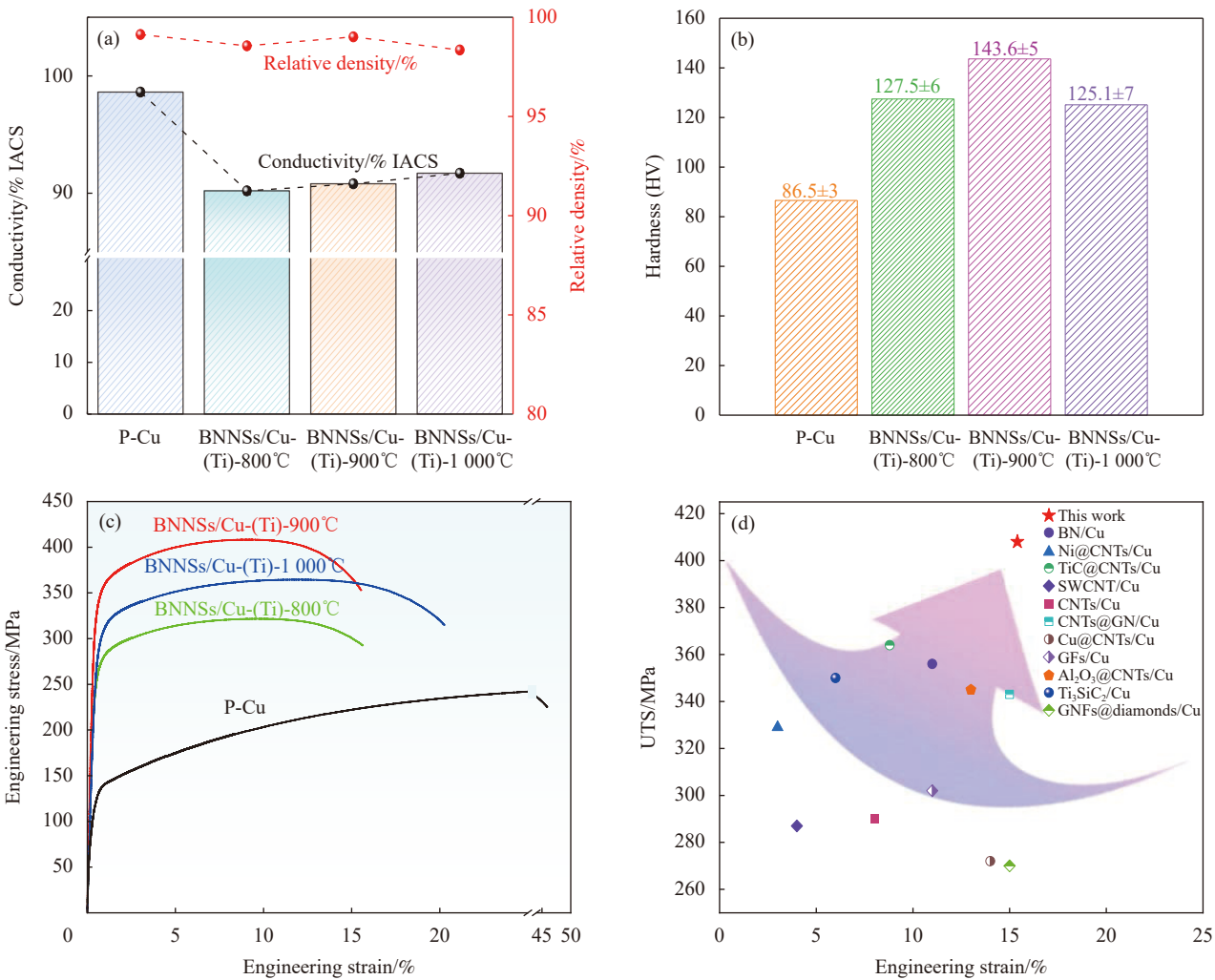


图 5 P-Cu 和 BNNs/Cu-(Ti)-800℃、BNNs/Cu-(Ti)-900℃ 和 BNNs/Cu-(Ti)-1 000℃ 复合材料的电导率和相对密度 (a) 及维氏硬度的变化 (b); (c) 工程应力-应变曲线; (d) 目前工作中复合材料的抗拉强度和延展性与其他铜基复合材料 (CMCs) 的比较

Fig. 5 Conductivity and relative density (a) and Vickers hardness (b) of P-Cu and BNNs/Cu-(Ti)-800℃, BNNs/Cu-(Ti)-900℃ and BNNs/Cu-(Ti)-1 000℃ composites; (c) Engineering stress-strain curves; (d) Comparison of the tensile strength and ductility of the composites in the present work with other copper matrix composite material (CMCs)

表 2 P-Cu 和 BNNs/Cu-(Ti) 复合材料的力学性能
Table 2 Mechanical properties of P-Cu and BNNs/Cu-(Ti) composites

Sample	Relative density/%	Conductivity/% IACS	Hardness (HV)	Yield strength/MPa	Ultimate tensile strength/MPa	Elongation/%
P-Cu	99.1	98.6	86.5±3	138.5±12	247.5±15	45.95±3.2
BNNs/Cu-(Ti)-800℃	98.5	90.2	127.5±6	273.6±16	321.6±11	15.60±3.5
BNNs/Cu-(Ti)-900℃	99.0	90.8	143.6±5	355.5±10	408.2±10	15.50±2.8
BNNs/Cu-(Ti)-1 000℃	98.3	91.7	125.1±7	315.8±13	364.5±11	20.60±3.3

断口表面存在大量均匀且深邃的韧窝在断裂过程中吸收更多的能量, 因此, 复合材料表现出良好的塑性。对于 BNNs/Cu-(Ti)-900℃, 在断口表面观察到大量大而深韧窝的同时, 未发现明显界面分层现象 (图 6(b)), 这可能得益于 BNNs 的均匀

分散及 BNNs-TiN-Cu 过渡界面的构建。此外, 从图 6(d) 中观察到暴露在裂纹内且牢固地嵌入基体中 BNNs, 进一步验证了过渡界面的构建可以有效促进界面结合, 减弱应变局部化而导致的界面脱粘现象。同时, 图 6(e)、图 6(f) 中还观察到

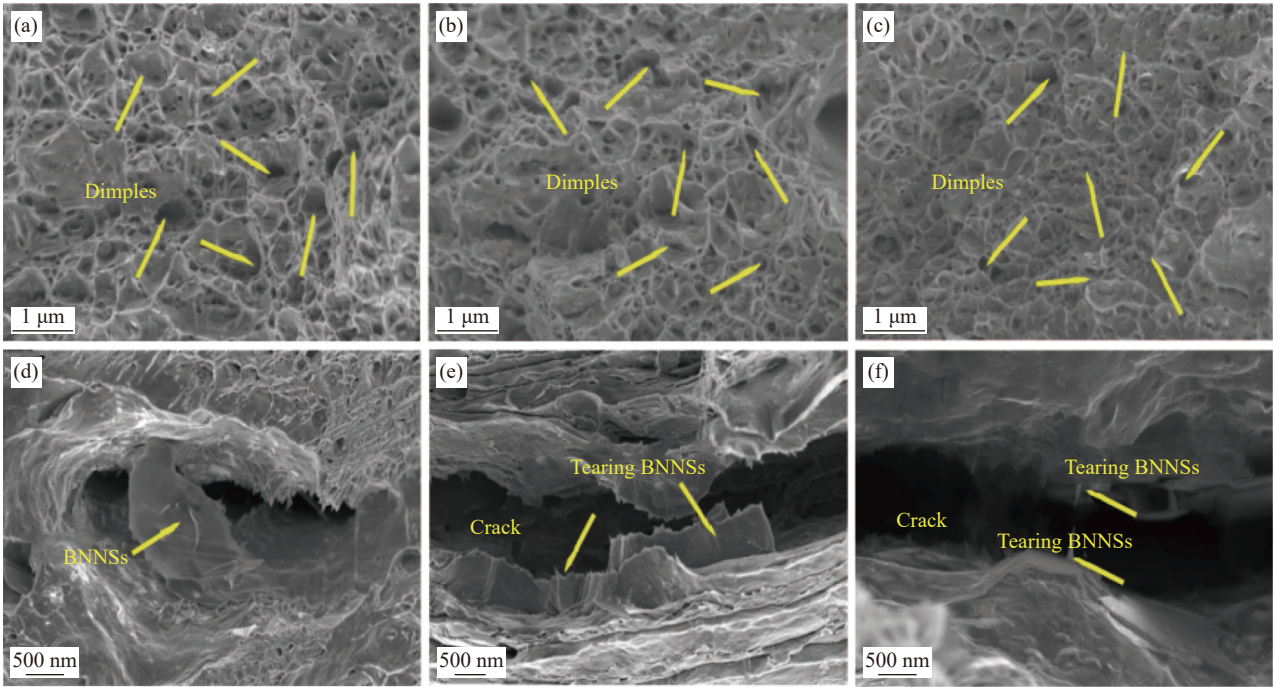


图6 复合材料断口 SEM 形貌: (a) BNNSSs/Cu-(Ti)-800℃; (b) BNNSSs/Cu-(Ti)-900℃; (c) BNNSSs/Cu-(Ti)-1 000℃; ((d)~(f)) BNNSSs/Cu-(Ti)-900℃ 复合材料裂纹处 BNNSSs 的形貌

Fig. 6 SEM images of the fracture of composites: (a) BNNSSs/Cu-(Ti)-800℃; (b) BNNSSs/Cu-(Ti)-900℃; (c) BNNSSs/Cu-(Ti)-1 000℃; ((d)-(f)) Morphology of BNNSSs at cracks of BNNSSs/Cu-(Ti)-900℃ composite

被撕裂的 BNNSSs 及其曲折的裂纹扩展路径，表明在加载过程中，应力通过铜基体传递到 BNNSSs 上，BNNSSs 起到较强的载荷传递作用。

简而言之，BNNSSs 和 Cu 过渡界面的形成强化了界面结合，通过充分发挥 BNNSSs 的载荷传递效应提高了 BNNSSs 的增强效果，复合材料的抗拉强度获得显著提升。同时，Cu-(TiN/TiB)-BNNSSs 界面的强协调效应和基体中 Ti 元素的析出净化使材料保持了良好的导电性。基于上述条件赋予复合材料力学和电学性能的最佳平衡效果。

2.4 BNNSSs/Cu-(Ti) 复合材料的摩擦磨损性能测试

为了说明加入 Ti 元素形成过渡相后耐磨性能的变化，在室温下进行了摩擦磨损试验，结果如图 7 所示。图 7(b) 为 15 N 载荷下所得到的摩擦系数曲线，对于 BNNSSs/Cu-(Ti)-900℃，摩擦系数 (COFs) 在 10 min 前缓慢上升至 0.5，达到 0.58 后趋于稳定，比纯铜基体 (0.8) 降低了约 25.6%。图 7(c) 为不同试验载荷下纯铜和复合材料的平均 COFs 曲线。随着载荷的增加，纯铜的 COFs 逐渐增加，而 BNNSSs/Cu-(Ti)-800℃ 和 BNNSSs/Cu-(Ti)-1 000℃ 的 COFs 呈现平稳增长的趋势。图 7(d) 显示了 P-Cu 和复合材料磨损率变化，与摩擦系数结果一致，BNNSSs/Cu-(Ti)-900℃ 复合材料拥有较低的磨损量。

复合材料 COFs 的增强主要有以下两个原因：一是由于 BNNSSs 优异的自润滑性，其类似石墨烯的层状结构，有利于在滑动表面形成润滑膜；二是热处理后形成了典型的 TiN 和 TiB 陶瓷相，相关研究已经证实两者均能起到良好的润滑效果。例如，Dong 等^[22]发现 TiB 陶瓷颗粒可以稳定在摩擦滑动过程中形成的机械混合层 (MML)，在保护磨损面的同时减少了其他因素的干扰，从而显著提高了复合材料的耐磨性。此外，Ding 等^[23]发现原位形成的 TiN 涂层阻碍了基体树枝状晶体的生长取向，促进了等轴晶体的形成，细化微观结构的同时显著提高了材料的耐磨性。

图 8 为 P-Cu 和复合材料在 15 N 载荷下得到的磨损碎屑的扫描电镜图像。可以看出，P-Cu 的磨损碎屑最多，这是由于低硬度使其具有高磨损率，其磨损机制主要以韧性断裂为主。复合材料的磨损表面主要被微米级的不规则形状磨损碎屑覆盖，并且磨损碎屑相比纯铜基体明显减少。对于 BNNSSs/Cu-(Ti)-900℃，它具有相对光滑的磨损表面，并且磨损碎屑最少 (图 8(c))。显然，其磨损机制主要由粘附力主导。热处理所形成的均匀陶瓷颗粒层能有效地固定周围的金属基体以防止磨损碎屑的分离，减少塑性变形^[24]。BNNSSs/Cu-(Ti)-

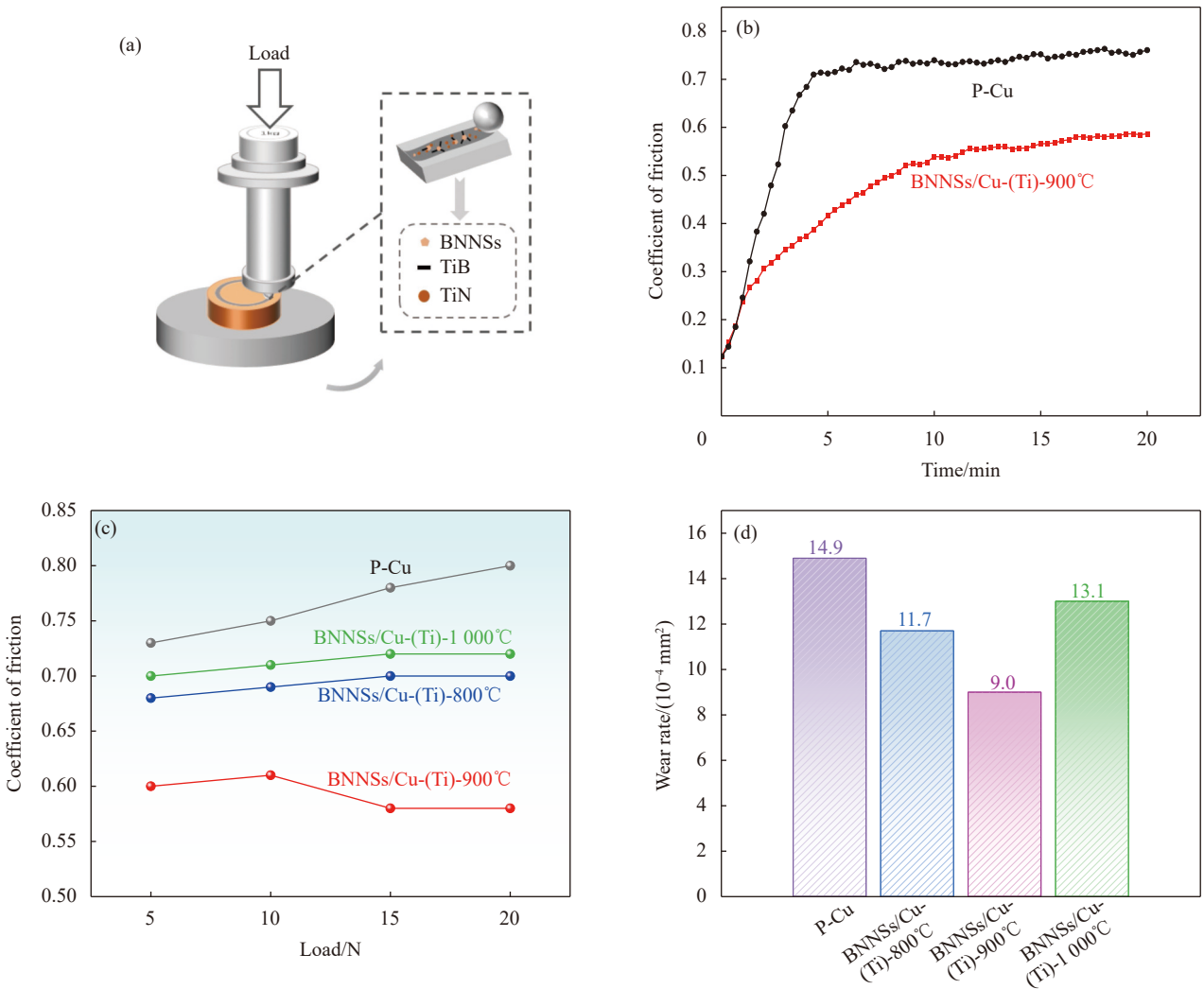


图 7 (a) 摩擦行为机制图; (b) P-Cu 和 BNNSs/Cu-(Ti)-900°C 复合材料的摩擦系数曲线; 纯铜和复合材料的平均摩擦系数变化曲线 (c) 及磨损率结果 (d)

Fig. 7 (a) Mechanism diagram of frictional behavior; (b) Friction coefficient curves of P-Cu and BNNSs/Cu-(Ti)-900°C composite; Average friction coefficient curves (c) and wear rate results (d) of pure copper and composites

800°C 和 BNNSs/Cu-(Ti)-1 000°C 的磨损碎屑相当, 这主要是不均匀的过渡层减弱了增强效果。因此, 耐磨性能提高主要依靠增强相和基体之间复杂的界面反应变形诱导强化, 并且协同增强相自润滑性起到一定改善效果。

2.5 BNNSs/Cu-(Ti) 复合材料的强化行为

为了更好地阐明 BNNSs/Cu-(Ti) 复合材料的强化及变形行为需要阐明其潜在的强化机制。总的来说, 复合材料体系的主要强化机制可分为位错强化、细晶强化和载荷传递强化三部分^[25-26]。总强化贡献系数可估算为

$$\sigma_C = \sigma_M + \Delta\sigma_D + \Delta\sigma_{GR} + \Delta\sigma_{LT} \tag{1}$$

其中: σ_C 和 σ_M 分别为复合材料和纯铜基体的拉

伸强度; $\Delta\sigma_D$ 、 $\Delta\sigma_{GR}$ 和 $\Delta\sigma_{LT}$ 分别为位错强化、细晶强化及载荷传递强化对复合材料拉伸强度的贡献值。

由位错引起的强化贡献主要来自以下两个方面: BNNSs 和 Cu 基体间存在热膨胀系数差异 (热膨胀系数: Cu 为 $17.7 \times 10^{-6}/K$; BNNSs 为 $1 \times 10^{-6}/K$), 在烧结及热处理后的冷却过程界面处内应力变化会导致几何必要位错的产生, 引起位错强化, 由热失配引起的位错强化可通过以下公式确定:

$$\Delta\sigma_{CTE} = \alpha G b \sqrt{\frac{12\Delta T}{b(1 - V_{BNNSs})}} \sqrt{\frac{\Delta T V_{BNNSs}}{D_{BNNSs}}} \tag{2}$$

其中: α 为常数 (1.25); G 为 Cu 基体的剪切模量 (47.1 GPa); b 为伯氏矢量 (0.286); ΔT 为烧结温度

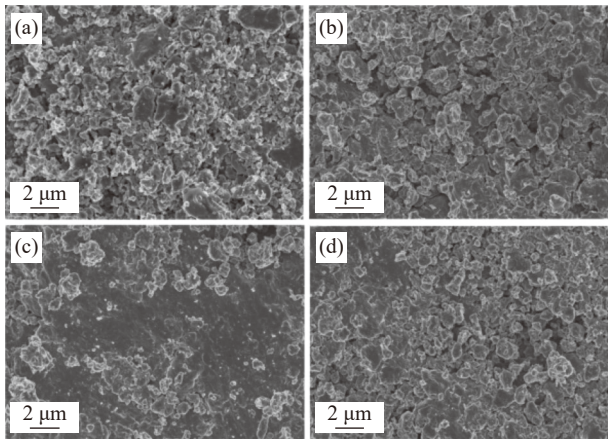


图 8 磨损碎屑的 SEM 图像: (a) P-Cu; (b) BNNSs/Cu-(Ti)-800℃; (c) BNNSs/Cu-(Ti)-900℃; (d) BNNSs/Cu-(Ti)-1 000℃

与热处理温度的差值; V_{BNNSs} 为复合材料中 BNNSs 的体积分数; D_{BNNSs} 为复合材料中 BNNSs 的平均横向尺寸。结果表明, BNNSs/Cu-(Ti)-900℃ 复合材料由热失配引起的位错强化贡献值为 21.5 MPa。

其次, BNNSs 较大的比表面积能够阻碍位错的运动, 引起位错强化, 其强化贡献可由以下公式确定:

$$\Delta\sigma'_D = \Delta\sigma_{CD} - \Delta\sigma_{MD} = \alpha M G b (\sqrt{\rho_C} - \sqrt{\rho_M}) \tag{3}$$

其中: $\Delta\sigma_{CD}$ 和 $\Delta\sigma_{MD}$ 分别为复合材料和纯 Cu 基体拉伸变形后的位错强化贡献值; α 为常数 (0.2); M 为平均取向因子 (3.06); ρ_M 和 ρ_C 分别为纯 Cu 基体和复合材料拉伸变形后的位错密度。结果表明, BNNSs/Cu-(Ti)-900℃ 复合材料由 BNNSs 引起的位错强化贡献值为 27.6 MPa。

细晶强化贡献可通过 Hall-Petch 公式确定:

$$\sigma_{GR} = K(D_C^{-0.5} - D_M^{-0.5}) \tag{4}$$

其中: K 为常数 (0.2); D_M 和 D_C 分别为纯铜基体和复合材料的平均晶粒尺寸, 其中 D_C 为 4.5 μm , 由纯铜烧结后金相粒径统计获得; D_M 为 0.5 μm , 由图 6(a) TEM 图像晶粒尺寸统计结果获得。结果表明, BNNSs/Cu-(Ti)-900℃ 复合材料细晶强化的贡献值为 18.6 MPa。

相关研究表明^[27-28], 载荷传递主要通过界面间的剪切作用进行, 对于复合材料的 BNNSs-TiN/TiB-Cu 过渡界面, 载荷通过 TiN 过渡层及 TiB 晶须的剪切作用将载荷从 Cu 基体传递到 BNNSs。因此, 载荷传递强化贡献通常通过界面

剪切强度确定, 而界面剪切强度又由界面结合能 (IBE) 所确定, 计算公式如下:

$$\text{IBE} = k\tau d \tag{5}$$

其中: IBE 为 BNNSs 与 Cu 基体的界面结合能; k 为线性系数; τ 为界面剪切强度; d 为界面处原子间距。

界面结合强度通常需要根据界面结合能进行定量评估, 需要建立相关模型且影响计算的不确定因素颇多。因此, 通过对复合材料位错强化和细晶强化的量化, 可确定载荷传递强化的贡献值, 公式如下:

$$\Delta\sigma_{LT} = \sigma_C - \sigma_M - \Delta\sigma_D - \Delta\sigma_{GR} \tag{6}$$

结果表明, BNNSs/Cu-(Ti)-900℃ 复合材料载荷传递强化贡献值为 80.3 MPa。

3 结论

(1) 氮化硼纳米片 (BNNSs)/Cu-(Ti)-900℃ 复合材料具有优异的性能, 其中, 维氏硬度为 HV 143.6, 抗拉强度为 408 MPa, 延伸率为 15.5%, 且电导率仍保持在 91% 国际退火铜标准 (International Annealed Copper Standard, IACS) 的较高水平, 摩擦系数降低至 0.58。

(2) 对 BNNSs/Cu-(Ti)-900℃ 复合材料的 3 个主要强化机制进行计算, 其中, 总的位错强化、晶粒细化和荷载传递强化的强化贡献值分别为 49.1 MPa、18.6 MPa 和 80.3 MPa。可以看出, 载荷传递强化的贡献最为突出, 这得益于 BNNSs 及过渡界面所共同承担的载荷传递效果。

(3) 本文中复合材料力学性能的改善, 主要归因于二维 BNNSs 与 TiN 过渡界面和纳米 TiB 晶须的协同增强效果, 有效改善了 BNNSs 与铜基体间弱界面结合。为相关二维增强相增强金属基复合材料合理的界面设计提供了参考, 也为开发高性能铜基复合材料 (CMCs) 提供了新的契机。

参考文献:

[1] 苏华光. 导体铜及铜合金的应用和加工工艺综述[J]. 电线电缆, 2022(5): 22-29, 33.

SU Huaguang. Overview of application and processing technology of conductor copper and copper alloy[J]. Wire and Cable, 2022(5): 22-29, 33(in Chinese).

[2] 潘信诚, 林政洪, 杨柳, 等. 石墨烯增强铜基复合材料制备工艺及性能的研究进展[J]. 机械工程材料, 2023, 47(1): 1-10.

PAN Xincheng, LIN Zhengqi, YANG Liu, et al. Research

- progress on preparation technology and properties of graphene reinforced copper matrix composites[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2023, 47(1): 1-10(in Chinese).
- [3] 王媛文, 肖文清, 周红军, 等. 六方氮化硼的制备、改性及应用[J]. *化工新型材料*, 2022, 50(12): 32-37.
- WANG Yuanwen, XIAO Wenqing, ZHOU Hongjun, et al. Preparation, modification and application of hexagonal boron nitride[J]. *New Chemical Materials*, 2022, 50(12): 32-37(in Chinese).
- [4] HAGHSHENAS M, ISLAM R, WANG Y, et al. Depth sensing indentation of magnesium/boron nitride nanocomposites[J]. *Journal of Composite Materials*, 2019, 53(13): 1751-1763.
- [5] YOO S C, KIM J, LEE W, et al. Enhanced mechanical properties of boron nitride nanosheet/copper nanocomposites via a molecular-level mixing process[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 195: 108088.
- [6] ZANG C, YANG M, LIU E B, et al. Synthesis, characterization and tribological behaviors of hexagonal boron nitride/copper nanocomposites as lubricant additives[J]. *Tribology International*, 2022, 165: 107312.
- [7] MA L S, ZHANG X, DUAN Y H, et al. Constructing the coherent transition interface structure for enhancing strength and ductility of hexagonal boron nitride nanosheets/Al composites[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 145: 235-248.
- [8] BHUIYAN M M H, LI L H, WANG J T, et al. Interfacial reactions between titanium and boron nitride nanotubes[J]. *Scripta Materialia*, 2017, 127: 108-112.
- [9] MEREIB D, SEU U C C, ZAKHOUR M, et al. Fabrication of biomimetic titanium laminated material using flakes powder metallurgy[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(10): 7857-7868.
- [10] CORTHAY S, KUTZCHANOV M K, MATVEEV A T, et al. Nanopowder derived Al/h-BN composites with high strength and ductility[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 912: 165199.
- [11] FAN Y G, WANG C. Growth kinetics of interfacial reaction layer products between cubic boron nitride and Cu-Sn-Ti active filler metal[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 92: 69-74.
- [12] WEI C L, YE N, XIA W Y, et al. An electroless deposition strategy for preparing ultrathin CNTs/Cu composite foils with excellent mechanical properties[J]. *Diamond & Related Materials*, 2022, 121: 108785.
- [13] FENG J Q, TAO J M, LIU Y C, et al. Optimization of the mechanical properties of CNTs/Cu composite by regulating the size of interfacial TiC[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(18): 26716-26724.
- [14] SHUAI J, XIONG L Q, ZHU L, et al. Enhanced strength and excellent transport properties of a super aligned carbon nanotubes reinforced copper matrix laminar composite[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 88: 148-155.
- [15] JIN Y, ZHU L, XUE W D, et al. Fabrication of superaligned carbon nanotubes reinforced copper matrix laminar composite by electrodeposition[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(9): 2994-3001.
- [16] ZHANG X, SHI C S, LIU E Z, et al. In situ space-confined synthesis of well-dispersed three-dimensional graphene/carbon nanotube hybrid reinforced copper nanocomposites with balanced strength and ductility[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 103: 178-187.
- [17] WEI X, TAO J M, HU Y, et al. Enhancement of mechanical properties and conductivity in carbon nanotubes (CNTs)/Cu matrix composite by surface and intratube decoration of CNTs[J]. *Materials Science & Engineering: A*, 2021, 816: 141248.
- [18] CHEN L, HOU Z C, LIU Y F, et al. High strength and high ductility copper matrix composite reinforced by graded distribute of carbon nanotubes[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 138: 106063.
- [19] PAN Y, XIAO S Q, LU X, et al. Fabrication, mechanical properties and electrical conductivity of Al_2O_3 reinforced Cu/CNTs composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 782: 1015-1023.
- [20] YANG Z B, XU J J, QIAN Y H, et al. Electrical conductivities and mechanical properties of Ti_3SiC_2 reinforced Cu-based composites prepared by cold spray[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 946: 169473.
- [21] LUO F, JIANG X S, SUN H L, et al. Microstructures, mechanical and thermal properties of diamonds and graphene hybrid reinforced laminated Cu matrix composites by vacuum hot pressing[J]. *Vacuum*, 2023, 207: 111610.
- [22] DONG B X, LI Q Y, SHU S L, et al. Investigation on the elevated-temperature tribological behaviors and mechanism of Al-Cu-Mg composites reinforced by in situ size-tunable TiB_2 -TiC particles[J]. *Tribology International*, 2023, 177: 107943.
- [23] DING L, HU S S, QUAN X M, et al. Microstructure and high temperature tribological performance of Co-based laser cladded coatings reinforced with in situ TiN-VC[J].

[Vacuum](#), 2022, 198: 110894.

[24] DEORE H A, NICHUL U, RAO A G, et al. Influence of SiC particles and post-heat treatment on the properties of Ti-6Al-4V based surface nanocomposite fabricated by friction stir processing[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2022, 449: 128985.

[25] SHIN S E, CHOI H J, SHIN J H, et al. Strengthening behavior of few-layered graphene/aluminum composites[J]. *Carbon*, 2015, 82: 143-151.

[26] YANG M, WENG L, ZHU H X, et al. Simultaneously enhancing the strength, ductility and conductivity of copper matrix composites with graphene nanoribbons[J]. *Carbon*, 2017, 118: 250-260.

[27] NI Z L, MA J S, LIU Y, et al. Microstructure evolution and mechanical property strengthening mechanisms of Cu/Cu NPs/Cu joint fabricated by ultrasonic spot welding[J]. *Materials Science & Engineering: A*, 2023, 866: 144656.

[28] CHEN B, GONG J W, HUANG W, et al. Constructing a parallel aligned shish kebab structure of HDPE/BN composites: Toward improved two-way thermal conductivity and tensile strength[J]. [Composites Part B: Engineering](#), 2023, 259: 110699.