

碳管對於六四黃銅合金真空熱處理表面改質石墨烯之製備

楊朝越，高裕翔，蔡既璋，黃子維，彭坤增

明志科技大學材料工程系

摘要

高純度碳原子在六四黃銅表面擴散，高溫真空 (5×10^{-3} Torr.) 管狀爐冷使碳原子有足夠時間擴散[1-2]至基材內。將奈米碳管置於黃銅表面，作為製備合金表面改質之方法，觀察黃銅橫截面被奈米碳管擴散深度發現：黃銅真空熱處理溫度 900°C 、2小時，擴散深度 $750\mu\text{m}$ ，奈米碳均勻分佈在擴散層且與黃銅均勻固溶，並且在TEM圖中可觀察到碳與黃銅產生 $\text{Cu}_x\text{Zn}_{x-1}$ 合金相[3]且平均晶粒直徑約 4.3nm 之奈米點，透過微小維克式結果顯示黃銅-碳合金之硬度將隨著碳之固溶得到塑性提升之特色，改質後合金表面硬度值為 62.87 [4] (Hv)，而原始黃銅合金經熱處理後硬度為 96.41 (Hv)。研究發現在熱處理過程中，無論是單層或多層奈米碳管等碳材顆粒皆可以有效抑制黃銅因高溫所衍生晶粒尺寸的成長，造成細晶粒因黃銅延展性優於其他金屬，晶粒細化之後的結果在硬度的表現造成超塑性滑移；透過碳材顆粒的擴散滲透之下改變合金表面的機械性質，且因擴散滲透後在黃銅表面將形成石墨烯之結構。

1. 前言

現有技術對六四黃銅之表面改質是透過高溫熱處理之後加工而使之再結晶，連串熱作與冷作交互作用以降低再結晶溫度。高溫熱處理過程中雖然可消除合金的內應力，但此熱處理過程會伴隨著晶粒成長，晶粒的尺寸增加導致材料的機械強度劣化，容易因外加應力而加速晶界氧化[5]或因潛變 (creep) [6] 致使晶粒間破裂 (crack)。為使材料不因熱處理而產生的裂化行為，嘗試其他細化合金晶粒之方法，簡單地透過鋪陳奈米碳管等碳材顆粒於黃銅表面之後，將黃銅進行加溫，使表面因晶粒成長受到抑制而呈現細化現象。高溫下，沉積的石墨碳原子可利用過渡元素的催化作用 [7] 自行修復聚集。奈米碳管置於高真空下加熱到 900°C 後 (未達熔點)，碳原子將滲入黃銅佔據其間隙並與相近之碳原子鍵結形成碳-碳鍵結 [8]，而在表面形成單、雙層石墨烯 [9] 結構。並且因長時間高溫的作用下，碳材會因擴散而深入基材形成晶粒細化的現象。

石墨烯 (Graphene) 具備高導電、高韌性、高熱導、耐腐蝕等多種特性，運用在金屬表面工程上可有效改善金屬表面之物、化性，實驗利用碳原子於黃銅中固溶之特性，在黃銅表面上固溶形成石墨烯之結構，同時抑制了表面晶粒成長造成晶粒細化，除了以較低成本方式成功地製備出石墨烯，亦能有效對黃銅進行

表面改質。

2. 實驗方法

對欲進行表面晶粒細化之黃銅表面，透過均勻鋪陳的方式，將奈米碳管粉末、顆粒直接散佈於黃銅表面。將散佈好奈米碳管之黃銅移至高溫真空管狀爐中進行熱處理。六四黃銅之熔點約為 1100°C ，為讓所鋪陳的奈米碳管可藉由高溫由表面擴散到黃銅底材，真空熱處理、升溫速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，加熱溫度 900°C 、持溫 2 小時。

利用 X-Ray (PAN analytical X'Pert-Pro MPD) 低角度繞射分析晶體結構、與相的鑑定，場發 SEM (JSM-6701F) 對其表面形貌進行掃描，高解析度透射電子顯微鏡 (HRTEM, Philips, FET TECNAI G2 20) 對橫截面進行微結構分析與霍爾效應 [10-11] 量測電阻率與導電率與及微小維克氏硬度分析 (Mitutoyo, Vicker Hardness HM)。並驗證碳之固溶方式；Raman 光譜 [12-13] 中可得到石墨烯之峰值，判斷石墨烯成長的品質。

3. 結果與討論

3.1 顯微鏡觀察熱處理後黃銅表面與橫截面

未經過熱處理後以顯微鏡觀察黃銅表面如圖 3-1 所示，晶粒細小而存有許多因冷加工而存在大量晶界

缺陷(雙晶)，此為典型軟材料經冷作加工之後始再結晶溫度降低使結構呈現多晶界硬度提升之現象。



圖 3-1 鋪陳奈米碳管熱處理後 OM 表面

在圖 3-2 為 CNT 鋪陳在黃銅表面經高溫真空管狀爐燒結 900°C 持溫兩小時後，場發掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)觀察可發現奈米碳管均勻擴散在表面且深度約為 750μm。奈米碳均勻分布在表面形成細小晶粒，形成異質擴散，而未受奈米碳管擴散影響區域，明顯因高溫而使晶粒成長而變大。

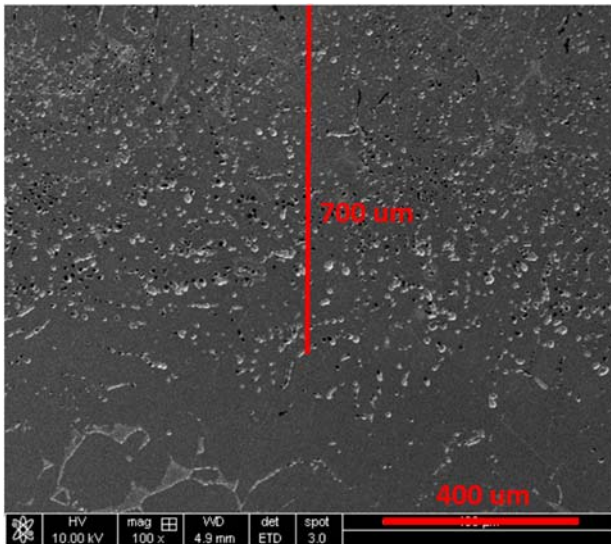


圖 3-2 表面鋪陳 CNT 晶粒細化之黃銅橫截面

銅與碳不互溶，高溫時銅含量較高的合金將變為熔融液態狀，透過黃銅合金與奈米碳管的比重之差異，理論來說奈米碳管近乎完全漂浮在熔融合金表面，內部並沒有 C 相的存在，然而圖 3-2 實驗驗證當黃銅表面鋪陳奈米碳管時，奈米碳管會固溶於黃銅內部[14]，是在於奈米碳管的活性優於黃銅，且形成插入式固溶

體[15]，黃銅表面大晶粒受固溶之碳相影響，限制了晶粒成長而得到表面晶粒細化之黃銅。在圖 3-3 中可發現其黃銅橫截面心部仍維持較大的晶粒結構。

表面滲奈米碳所行程之細晶粒，冶金學的觀點來看類似超塑性[16]，超塑性表示在具有特定組織之材料及在特定之環境下產生變形時具有極高之延展性，而其內部對變形之阻抗很小。而造成超塑性的變形之機構在已習知的知識是屬於潛變 (Creep) 包括：(1) 細晶粒轉動 (Grain Rotation) 的細晶組織 (Fine-Grain Structure) 且晶粒大小 $\leq 10 \mu\text{m}$ ，在超塑變形時晶粒穩定性高；(2) 晶界滑移 (Grain Boundary Sliding)。

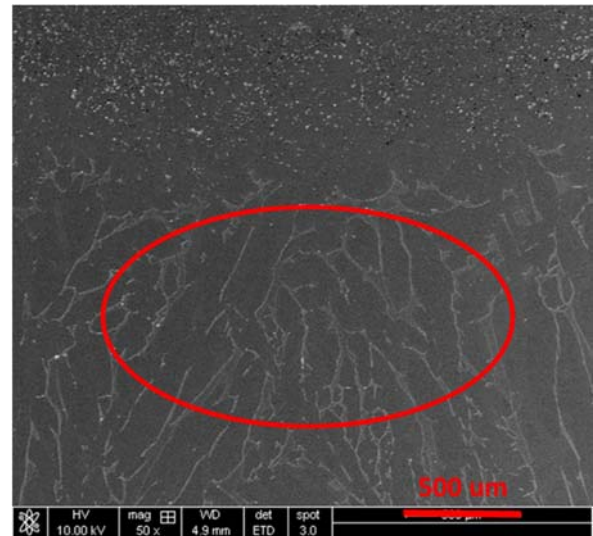


圖 3-3 奈米碳管固溶後黃銅心部仍維持大晶粒結構

3.2 X-ray 繞射光譜分析

由於銅和碳彼此不互溶之特性，因此碳原子固溶表面改質之黃銅合金在高溫之應用上有很大之潛力。圖 3-4 X-光繞射的結果顯示黃銅的晶格有擴張之情形，這是因為碳原子佔據黃銅晶格之間隙位置因而形成過飽合間隙固溶體。JCPDS 圖譜分析結構仍為 $\text{Cu}_x\text{Zn}_{x-1}$ 之結晶相，確認 C 不與黃銅產生反應。

3-3 HRTEM 圖譜分析

碳源利用擴散的方式進入銅基材，間隙型固溶破壞了黃銅表面介金屬化合物的結構；而過飽和之碳源則發生析出硬化，黑色部分為碳均勻排列與場發掃描式電子顯微鏡圖相同，明顯知其碳的分部大小不均約 5-10 nm。如圖 3-5 所示，中富碳區與基材表面不平整且碳在表面呈現結晶狀態，富碳區的面間距為 0.7nm

不規則分部。碳沿著基材表面向下延伸。

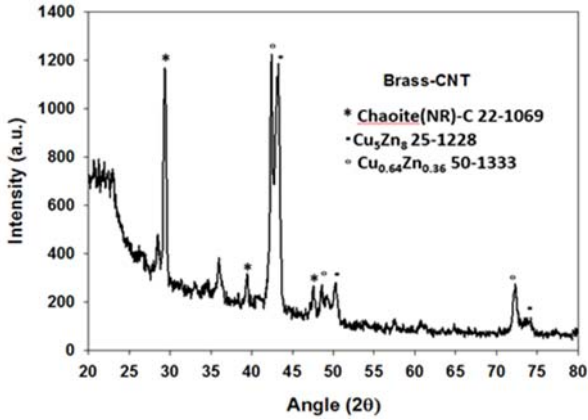


圖 3-4 奈米碳管熱處理後 X 光繞射圖譜

圖 3-5 中為抑制銅金屬因高溫的晶粒成長。從圖 3-6 高倍率中清楚的看見，奈米碳點分部有其方向性分部，圖中方框放大圖可明顯觀察滲入的奈米碳點仍維持其結晶的狀態，這些破壞了六四黃銅結構的結晶，降低了其阻礙差排滑移之功能，造成較易塑性變形且硬度下降。

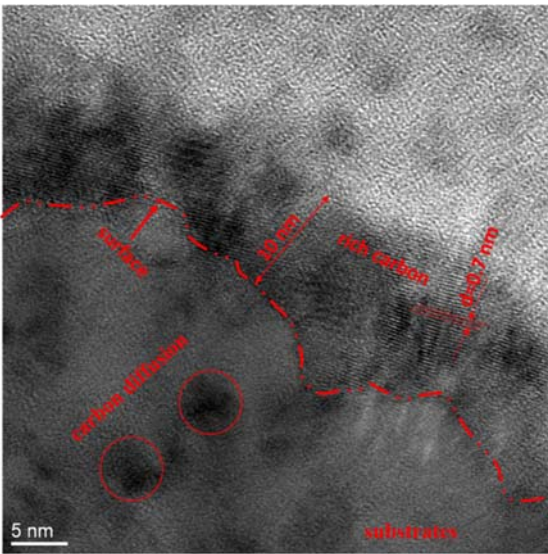


圖 3-5 HRTEM 銅碳合金經退火後碳擴散

3.3 Raman 光譜分析

碳材料在拉曼光譜上有一些明顯的特性光譜：鑽石結構的 sp^3 混成軌域與其他四個碳原子所組成的 C-C 鍵振動的拉曼光譜線位置在 1332 cm^{-1} ；晶型石墨結構的 sp^2 混成軌域組成，其 C-C 及 C=C 鍵振動的拉曼光譜線位置各在 1350 cm^{-1} (D peak，又稱二階雙共振拉曼散射)；D peak 相當於晶格缺陷，D peak 越低晶格

缺陷越少) 及 1580 cm^{-1} (G peak，又稱為一階共振拉曼散射)，另外，石墨烯還有個特性譜線在 2700 cm^{-1} (2D peak，也是屬於二階雙共振拉曼散射)位置[17]。圖 3-7 為黃銅表面鋪陳奈米碳管熱處理後拉曼光譜圖，觀察在 1326 、 1593 以及 2648 cm^{-1} 有明顯的碳峰值，雖然峰值不強說明石墨烯的成分不如預期的高品質，但仍可確認碳的確固溶在基材內與圖 3-1、3-2 說明相呼應，這表示擴散的碳源以石墨烯的形態存在，石墨烯主要是看 D 峰、2D 峰及 G 峰，而圖 3-7 的拉曼光譜符合上述的峰值。

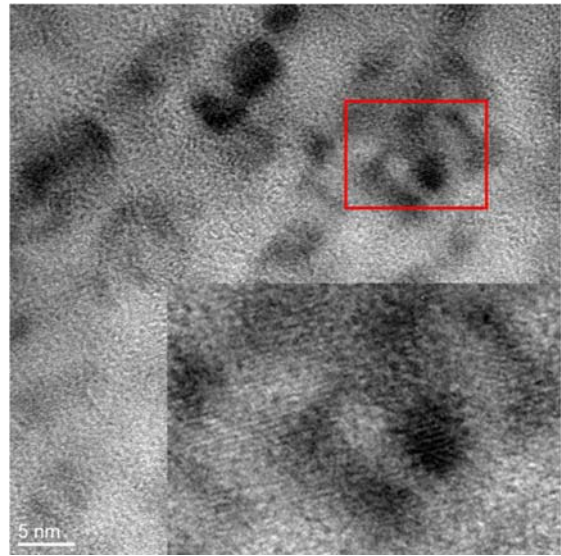


圖 3-6 HRTEM 對奈米碳點擴散基材,圖中右下放大圖為圖中方框放大

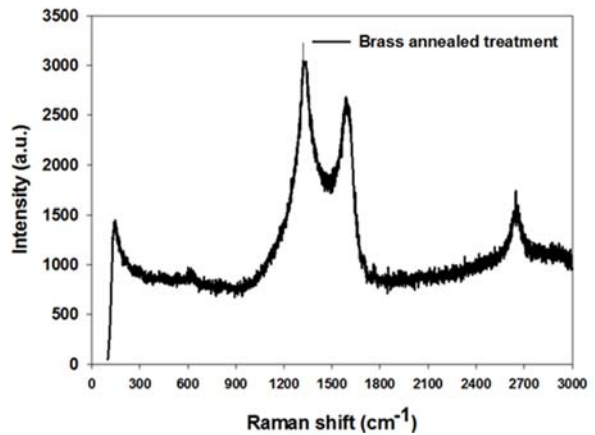


圖 3-7 奈米碳管熱處理後表面拉曼光譜圖

4. 結論

加溫熱處理的過程中，合金素材或元件的內應力會獲得有效的消除，但此熱處理過程會伴隨著晶粒成長，導致材料的機械強度因晶粒的尺寸增加而變化，

碳材顆粒可以有效抑制晶粒尺寸的成長，讓表面晶粒細化之結果得以實現。

透過高溫真空管狀爐進行熱處理約兩個小時之後，進行冷卻而讓晶粒細化後的黃銅合金回復到室溫。冷卻該自高溫真空管狀爐熱處理之黃銅合金後，接著再將其表面上多餘殘留之碳材顆粒移除，即可獲得所欲取得之成品。由於真空熱處理阻隔大氣中氧與碳的影響，確實驗證碳並不與黃銅產生反應的合金相。

使用銅箔所製造之石墨烯與本次結果相當類似 [18]，透過腐蝕將本次黃銅基材去除，亦可得到單、雙層結構之石墨烯。藉由熱處理方法，鋪陳奈米碳管使其將低熱處理溫度達到碳擴散至金屬薄膜的目的，賦予金屬塊奈米碳管之特性並增加金屬塊材與金屬薄膜應用價值性擴展。

5. 參考文獻

- [1] 龙郑易, 刘咏, 贺跃辉, 肖逸锋, 周永贵, 李芳. 渗碳时间对梯度硬质合金显微组织和抗弯强度的影响, 中国有色金属学报, 2007, 17 (2): 326-330.
- [2] 周明弘, 高振弘, 鄭紹良 “儲氫材料 Mg₂Ni 生長動力學之研究” 2007, 6, p15-17
- [3] Hugh Baker Editor, ASTM Handbook Volume 3 Alloy Phase Diagrams
- [4] 蒲吉斌, 王立平, 薛群基 “石墨烯摩擦学及石墨烯基复合润滑” 摩擦學學報, 2014, 1, 第 34 卷, 第 1 期
- [5] 李铁藩, “金属晶界在高温氧化中的作用” 中国腐蚀与防护学报, 2002, 6, 第 22 卷第 3 期
- [6] Jian-Feng Wen, Fu-Zhen Xuan, Shan-Tung Tu, “Numerical Analyses of Interaction Behavior of Multiple Surface Cracks Using a Modified Creep-Damage Model and Fracture Mechanics Approach” ASME 2013 Pressure Vessels and Piping Conference, V005T11A029-V005T11A029
- [7] 傅强, 包信和, “石墨烯的化学研究进展”, 科學通報, 2009, 第 54 卷, 第 18 期
- [8] 莊鎮宇, “石墨烯簡介與熱裂解化學氣相合成方法合成石墨烯的近期發展” 2010, 物理雙月刊 33 卷 2 期,
- [9] Hong-Ming Lin, “奈米碳管之合成技術”, Tatung University
- [10] 李明洋, 唐九君 “石墨烯的量子霍爾效應與弱局域效應” 2011, 4, 物理雙月刊 33 卷 2 期, p208-213
- [11] 王慧瑀, 羅奕凱 “The studies of AlGa_N/Ga_N heterostructures by T-dependent and B-dependent Hall measurements” 國立中山大學, 2004 p14-17
- [12] Andrea C. Ferrari, John Robertson 編, 譚軒恒, 李峰, 成會明譯, 碳材料的拉曼光譜: 從納米管到金剛石, 北京市: 化學工業出版社, 2007, p1-36
- [13] 蔡淑慧, “拉曼光譜在奈米碳管檢測上之應用”, 奈米通訊, 第十二卷第二期。
- [14] J. P. Chu, P. Y. Lee, C. H. Chung, J. M. Rigsbee, J. Y. Wang, “Microstructure and properties of Cu-C pseudoalloy films prepared by sputter deposition”, February 1998, Volume 29, Issue 2, p 647-658
- [15] 成會明編著, 張勁燕校訂, 2006, 9, “奈米碳管(1 版 2 刷)”, 五南出版商, p120
- [16] T. G. Langdon, “Superplastic in Ultrafine-Grained Materials”, Key Eng. Mater., 97-98, 1994, pp.109-124.
- [17] Li Qiao-Qiao, Han Wen-Peng, Zhao Wei-Jie, Lu Yan, Zhang Xin, Tan Ping-Heng, Feng Zhi-Hong, Li Jia, “Raman spectra of mono and bi-layer graphenes with ion-induced defects and its dispersive frequency on the excitation energy” State Key Laboratory of Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China; Science and Technology on ASIC Lab., Hebei Semiconductor Research Institute, Shijiazhuang 050051, China, Acta Physica Sinica, 2013, Vol. 62 Issue (13): 137801
- [18] Xuesong Li, Weiwei Cai, Jinho An, Seyoung Kim, Junghyo Nah, Dongxing Yang, Richard Piner, Aruna Velamakanni, Inhwa Jung, Emanuel Tutuc, Sanjay K. Banerjee, Luigi Colombo, Rodney S. Ruoff, “Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils”, Science 324, 1312 (2009)