复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第27卷 第1期 2月 2010年
Vol. 27 No. 1 February 2010

文章编号：1000-3851(2010)01-0073-06

热压烧结一步法制备 C_f/Cu 复合材料的组织和性能

刘桂香，黄向东*，郑振环，李 强
（福州大学 材料科学与工程学院，福州 350108）

摘 要： 为了简化工艺及提高性能，采用热压烧结一步法制备 C_f/Cu 复合材料。研究了 C_f/Cu 复合材料的界面反应原理、微观形貌及不同的 Ti 添加量对复合材料密度、硬度、强度等性能的影响。结果表明：Cu－C－Ti 三元体系，在低于 1100℃，碳纤维表面生成 TiC 层，该反应层降低了液态 Cu 与碳纤维的润湿角，改善了 Cu 与碳纤维的界面结合。探讨了 TiC 层的形成机制，提出了溶解在 Cu 液中的 Ti 原子与碳纤维接触生成 TiC 的微观反应模型。TiC 层的形成有利于提高复合材料的性能。当 Ti 的质量分数为 16.7%时，C_f/Cu 复合材料的综合性能最好，其肖氏硬度高达 HS66.94，抗弯强度为 97.59 MPa。

关键词： 碳纤维(C_f)；复合材料；热压烧结；肖氏硬度；抗弯强度

中图分类号： TB331 **文献标志码：** A

Microstructure and properties of C_f/Cu composites prepared by one-step hot-pressing sintering

LIU Guixiang, HUANG Xiangdong*, ZHENG Zhenhuan, LI Qiang
(College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: For getting better properties and simplifying the process, the C_f/Cu composites were prepared by one-step hot-pressing sintering. The mechanism of the interface reaction between Cu and carbon fiber(C_f) and the microstructure of C_f/Cu composites were studied. The effects of different Ti contents on the density, hardness and bending strength of C_f/Cu composites were investigated. The results indicate that TiC layer surrounding C_f is generated in the ternary system of Cu－C－Ti and the TiC layer decreases the wetting angle between the liquid Cu and the solid C_f, which improves the combination between Cu and C_f. The mechanism of formation of TiC layer was discussed and a microstructure model of the reaction between Ti dissolved in the liquid Cu and C was brought forward. The formation of TiC layer is good for increasing the properties of the composites. When the mass fraction of Ti is 16.7%, the synthetic properties of the composites are the best in this system with Shore hardness HS66.94 and flexural strength 97.59 MPa.

Keywords: carbon fiber(C_f); composite materials; hot-pressed sintering; shore hardness; bending strength

C_f/Cu 复合材料不仅导电性及导热性与纯 Cu 相近而且具有良好的抗电弧侵蚀和抗磨损能力等优点，已被广泛应用于电子元件材料、滑动材料、触头材料、集成电路散热板及耐磨器件等领域，是一种具有广泛应用前景的新型材料[1-5]。高温下，液态 Cu 与增强体 C_f 既不润湿也不反应，这就使 C_f/Cu 界面只能机械互锁，结合强度低，当承受载荷时往往造成增强体的拔出、剥离或脱落。因此，在保证较高电导率水平的前提下大幅度提高界面结合强度，已成为 Cu 基复合材料研究与开发的核心任务。

为了提高 C_f/Cu 复合材料的界面结合强度应减小基体铜与增强体碳之间的润湿角，目前减小润湿角主要有 2 种途径：(1) 碳纤维表面金属化；(2) 基体 Cu 金属合金化。智广林等[2]利用碳纤维和 Ti_3SiC_2 表面镀铜在氩气保护气氛下热压烧结制出碳纤维增强 Cu－Ti_3SiC_2 复合材料；胡锐等[6]利用铜钛合金中的 Ti 来改善 C_f/Cu 复合材料的润湿性，采用无压反应浸渗来制造 C_f/Cu 复合材料。姚广春研究组[7-14]利用碳纤维表面改性再镀 Cu 压结，然后在低于 Cu 熔点的温度下采用烧结方法制造 C/Cu 复合材料。国外 C/Cu 复合材料主要是利用镀 Cu 或添加合金来改善润湿角，如：Takeo Oku

收稿日期： 2009-02-23；**收修改稿日期：** 2005-05-12
基金项目： 福州大学科技发展基金(2006－XQ－01)；福州大学人才基金(XJY－0305)
通讯作者： 黄向东，副教授，从事 C/Cu 复合材料、C/C 复合材料、氮硼化物陶瓷材料研究开发 E-mail：huang_xdong@fzu.edu.cn

等[15]利用添加钛来改善 C/C 复合材料高温渗 Cu 效果。Liang 等[16]研究了 TiC 对 C 与 Cu 润湿角的变化及其机制。但他们的工艺都比较繁琐，成本高；若是镀 Cu，镀液及对碳纤维预处理用的化学药品还会污染环境。

本文中利用热压烧结的工艺特点，将 Cu 片、Ti 粉与碳纤维布叠层，通过 Ti 改善高温下铜液对碳的润湿性，及外加压力强制铜液流动渗透碳纤维布一步法制成碳纤维增强铜基复合材料。研究了 C_f/Cu 复合材料的界面反应原理及微观形貌，不同 Ti 添加量对复合材料密度、硬度、强度等性能的影响。在烧结过程中，由于加压烧结，避免了在常规压力成形再烧结过程中纤维回弹引起的密度下降、开裂等缺陷，制得的复合材料致密、孔洞少、纤维分布均匀，纤维损伤小，材料性能较佳。

1　实验方法

1.1　实验材料

二维碳纤维布，宜兴市新维碳纤维织造有限公司生产，3 K，单丝直径约为 7 μm，密度 1.76 g/cm³；Cu 片，天津市福晨化学试剂厂生产，含铜量不少于 99.5%，厚度约为 0.1 mm，密度为 8.90 g/cm³，熔点为 1084℃；Ti 粉，宝鸡市华泰钛粉有限公司生产，粒度为 74 μm，密度为 4.51 g/cm³，熔点为 1668℃。

1.2　制备工艺

试样的制备工艺如图 1 所示。在石墨模具中，试样按碳纤维布—Ti 粉—Cu 片—Ti 粉—碳纤维布的方式交替叠层。纤维、Ti 粉以及 Cu 片的质量及质量分数见表 1。试样的烧结使用沈阳威泰科技发展有限公司生产的真空气氛热压烧结炉，加热温度及加压压力见图 2，达到要求温度及保压时间后随炉冷却。

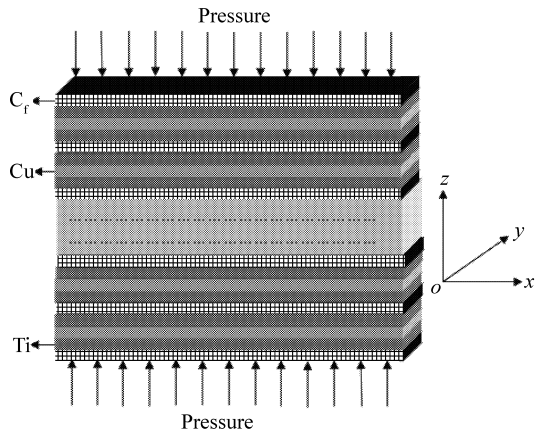

图 1　试样的叠层工艺示意图

Fig. 1　Illustration of laminated process

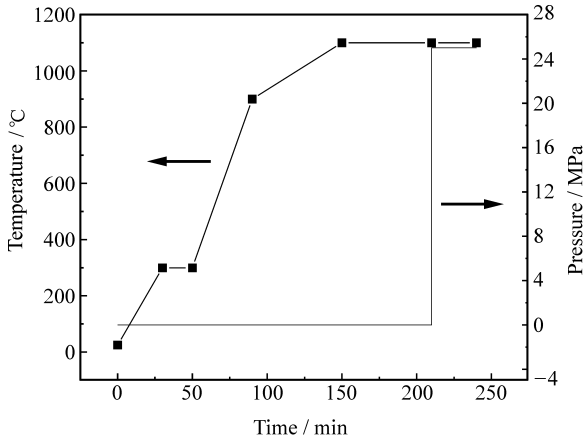

图 2　烧结温度、压力与时间的关系曲线

Fig. 2　Curves of processing temperature and pressure vs time

1.3　测　试

复合材料的物相分析使用日本理学 D/max Ultima Ⅲ型 X 射线衍射仪，Cu 靶，K_α 辐射，扫描角度范围 10～100°，扫描速率 4°/min。并使用 Jade7.0 进行全谱拟合物相定量分析。试样的 yz 面(见图 1)经研磨抛光后，使用 XZ-6A 型光学显

表 1　烧结前原料的质量及质量分数

Table 1　Mass and mass fraction of raw materials before sintering

No.	Cu		Ti		C	
	Mass/g	Mass fraction/%	Mass/g	Mass fraction/%	Mass/g	Mass fraction/%
a	23.42	73.8	2.88	9.1	5.43	17.1
b	23.85	71.5	4.35	13.0	5.16	15.5
c	24.56	68.4	5.98	16.7	5.36	14.9
d	24.44	66.0	7.40	20.0	5.19	14.0

微镜进行形貌分析。复合材料的电阻测试使用上海正阳仪表厂制造的 QJ84 型数字直流电桥。使用 HS-19A 型肖氏硬度计测量试样的硬度。用 CMT-6104 型电子万能试验机三点弯曲法测试样品的抗弯强度，试样尺寸为 3 mm×4 mm×36 mm，跨距为 30 mm，加载速度为 0.5 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 试样的截面显微组织

热压烧结制备的复合材料典型组织形貌如图 3 所示，图中的黑色圆点或椭圆状、棒状相为碳纤维，白色相为基体 Cu，可以看出碳纤维分布均匀，周围完全被 Cu 所填充。由此可以推断出，Cu 液对碳纤维润湿良好，在加压压力和表面张力作用下渗入到纤维之间的空隙中，并且界面结合良好、致密，没有孔洞，这有利于提高复合材料的致密性、硬度和抗弯强度。制备 C_f/Cu 复合材料时，在没有 Ti 存在的情况下，Cu 液对 C 不浸润，表面张力会阻止铜液包裹碳纤维。热压后铜都被挤出石墨模具，碳布间没有铜存在。有 Ti 存在时，铜液润湿碳纤维，形成了很好的碳纤维铜基复合材料。

2.2 复合材料的 XRD 物相及定量分析

图 4 为不同 Ti 含量复合材料经研磨粉碎后的 XRD 图谱。从图 4 可以看出 Cu 和 TiC 的衍射峰，说明 Ti 与 C 反应生成 TiC，而 TiC 峰随 Ti 含量的增加峰强逐渐增强，C 的衍射峰不是很明显，峰强逐渐减弱。其原因可能是：(1) 随着 Ti 含量增加，反应消耗的 C 量增加，剩余的 C 含量相应地减少；(2) 碳纤维是乱层石墨结构，结晶不好，所以其衍射峰也不强，含量少时，XRD 不易检测到。另外可以看出除了 Cu、TiC、C 的衍射峰外没有其他杂质峰，可以推测出烧结后复合材料的主相为 Cu、TiC 和 C，没有剩余的 Ti。

Liang[16] 的研究表明：在 1473 K 下单独将 Ti、C 混合不能反应生成 TiC。本文中，最高温度为 1100℃，但已有 TiC 生成，并且原有 Ti 完全消失。分析认为，最初装料时，碳纤维与 Ti 粉是叠层分布，在加热过程中，首先 Cu 熔化，与 Cu 液接触的 Ti 溶解于 Cu 液中，形成了铜钛合金熔液。铜钛合金熔液在重力和表面张力的作用下于碳纤维空隙中流动，合金熔液中的 Ti 原子接触 C 反应生成稳定的 TiC，这个反应受到能够到达碳纤维表面的 Ti 原子量的控制，而 Ti 原子只能通过溶在 Cu 液中，

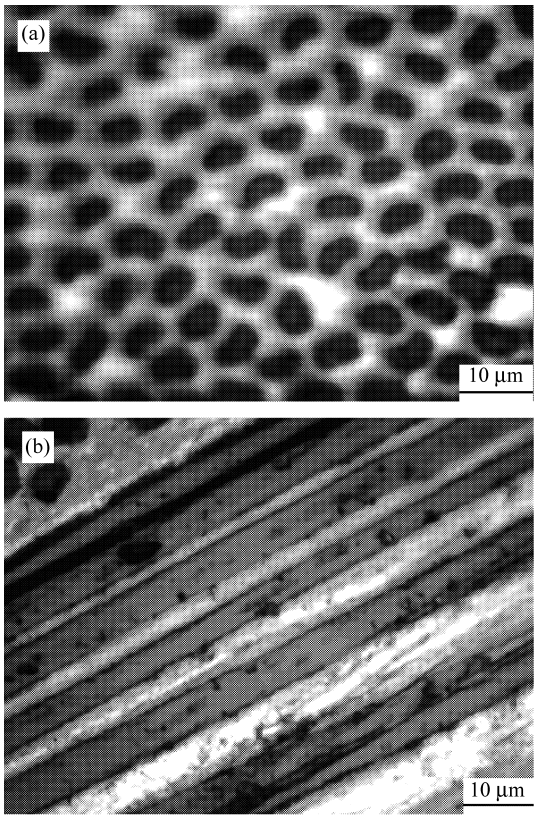

图 3 钛为 16.7%的 C_f/Cu 复合材料的 yz 截面显微组织

Fig. 3 Microstructures of yz section of C_f/Cu composite materials with 16.7% titanium

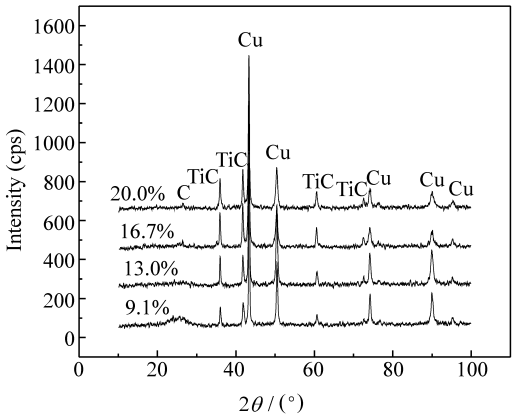

图 4 不同 Ti 含量的 C_f/Cu 复合材料的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of C_f/Cu composite with different Ti mass fractions

随 Cu 液一起流动才能到达碳纤维表面，因此生成的 TiC 应该包覆在碳纤维周围，形成碳芯碳化钛纤维。胡瑞等[6] 通过能谱分析也证明了 TiC 包覆在碳纤维周围这一结果。TiC 依附于碳纤维生成，C 与 Ti 原子间作用力很强，因此 TiC 层应该与碳纤维有很强的结合力。同时，TiC 与 Cu 的润湿角很

小，导致铜液在 TiC 表面很容易铺展开，因此，Cu、C 通过 TiC 层很好地结合在一起。

复合材料中各物相的含量使用 Jade7.0X 射线全谱拟合定量分析模块确定。由于碳纤维为非晶态，在 Jade 分析时扣除了其含量，TiC 和 Cu 的相对含量之比见表 2。由于在烧结过程中，C 的含量可以认定是不变的，由烧结前后的总量之比就可以算出各物相的含量之比。设复合材料中 C 的质量为 x(g)，TiC 的质量为 y(g)。原料碳纤维的质量为常数 A，复合材料的总质量为常数 B。由下式计算 x、y 的值：

$$\begin{cases} x + y\dfrac{12}{12+48} = A \\ x + \dfrac{y}{m_{\mathrm{TiC}}} = B \end{cases}$$

结果如表 2 所示。从表 2 可看出，随着 TiC 的相对含量逐渐增加，而 C 的相对含量逐渐减少，与图 4 显示的结果完全相符。表 2 与表 1 对比可以看出，4 种配比中，随着原料中 Ti 含量的增加所制备的试样中 Cu 的损失量逐渐减小。这是因为，在烧结过程中随着铜钛合金熔液逐渐渗入到碳纤维层中，Ti 不断与 C 反应生成 TiC，但是随着反应的进行，渗入到碳纤维布的铜液中的 Ti 含量越来越少，相应地生成的 TiC 量就会相应地减少，C 与 Cu 的润湿性就会变差，渗入能力逐步减弱，最后近乎纯净的铜液不能再渗入到碳纤维层更深处，这时即使纤维层外部还有多余的铜液也不能渗入到碳纤维的孔隙中，这部分铜液在制备后期被热压压力从模具缝隙压出。因此在原料中增加 Ti 的含量可以增加 TiC 的生成量及 Cu 与碳纤维间的润湿性，减少原料的损失率。

2.3　添加钛粉对密度的影响

图 5 为不同 Ti 含量复合材料的致密度曲线。从图 5 可以看出，随着钛粉含量的增加，密度逐渐提高，而高于 16.7%时变化趋缓，增加效果不明显，而钛粉在低于 16.7%时，对提高复合材料的致密性起很大作用。从表 2 可以看出，Ti 含量从 9.1%增加到 13%时，TiC 的相对含量变化不大，而 Cu 含量增加约 6.4%，因此复合材料密度会增加较大。Ti 含量从 13%增加到 16.7%时，Cu 和 C 的相对含量有所减少，而 TiC 的相对含量增加幅度较大，约为 9.9%，因此密度也有所增加。另外加入 Ti 后生成 TiC 改善 C 与 Cu 的界面结合，使复合材料相对体积变小，密度也会增加。而随着 Ti 增加到一定程度(Ti 含量>16.7%)，Cu 液渗入碳纤维的厚度不会再增加，多余的铜钛合金熔液被压力挤压出来，复合材料的密度变化趋势变缓。

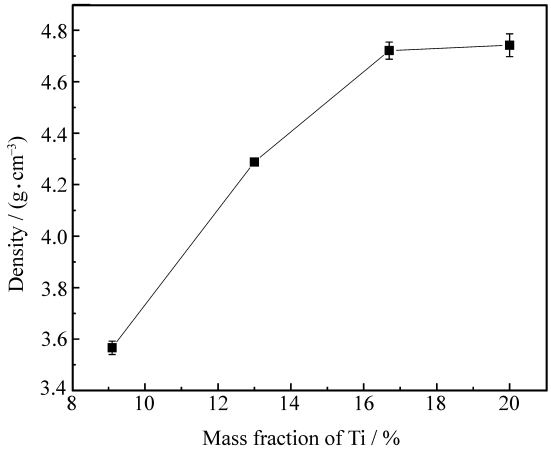

图 5　C_f/Cu 复合材料的密度与 Ti 粉含量的关系

Fig. 5　Density of C_f/Cu composites vs Ti mass fraction

表 2　烧结后复合材料中各相的质量及质量分数

Table 2　Mass and mass fraction of different phases of composites after sintering

No.	Gross mass of composites	Mass ratio of TiC/Cu	Cu		TiC		C	
			Mass/g	Mass fraction/%	Mass/g	Mass fraction/%	Mass/g	Mass fraction/%
a	15.26	61/189	7.972	51.6	2.537	16.6	4.915	31.8
b	18.57	47/153	10.765	58.0	3.307	17.8	4.499	24.2
c	21.32	43/82	11.243	52.8	5.896	27.7	4.181	19.5
d	25.77	163/337	14.840	57.6	7.178	27.9	3.754	14.5

2.4 添加钛粉对电阻率的影响

图 6 为不同 Ti 含量 C_f/Cu 复合材料的电阻率和 TiC 含量图。由图 6 可以看出，电阻率随着 Ti 含量的增加而减小，而 Ti 含量高于 16.7%时电阻率几乎不变。这是因为：(1) 随着复合材料中 Ti 相对含量的增加，电阻率会下降；(2) 由于 Ti 粉含量的增加，生成的 TiC 含量也相应地增多，而 TiC 的电阻率为 10^{-6} Ω·m，为良导体，导电能力比碳纤维强得多，所以随着 TiC 的增多，碳纤维就会相应地减少，复合材料的电阻率也会下降。由图 6 还可看出，电阻率的变化趋势与 TiC 含量的变化正好相反，电阻率的变化主要由 TiC 相对含量的变化决定的。但当 Ti 粉的量达到一定程度时电阻率变化趋于缓慢，这与材料的致密性和生成的 TiC 含量变化趋势变缓相关，当 Ti 含量>16.7%时，由图 5、图 6 可看到，材料的致密性和碳化钛含量均趋于平缓。

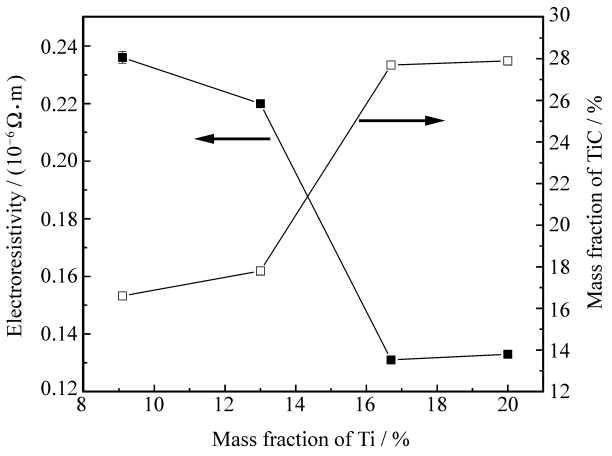

图 6 C_f/Cu 复合材料的电阻率和 TiC 含量与 Ti 含量的关系

Fig. 6 Resistivity and TiC content of C_f/Cu composites vs Ti mass fraction

2.5 肖氏硬度及抗弯强度

图 7 为 C_f/Cu 复合材料的肖氏硬度和三点弯曲抗弯强度。从图 7 可以看出，肖氏硬度和抗弯强度的变化趋势大致相同，结合图 6 还可看到其与 TiC 含量的变化趋势也是一致的。在 4 种复合材料铜相对含量(见表 2)变化不大的情况下，材料的力学性能主要由 TiC 含量决定。因为 TiC 本身硬度和强度很高，对提高复合材料的硬度和强度起很大作用。抗弯强度最大值为 97.6 MPa，比文献[17]中的镀铜碳纤维、石墨-铜基复合材料的最大抗弯强度 56.3 MPa 提高 73%。从图 7 也可以看出数据离散性比较大，这是因为材料分层的缘故，复合材料的组织形貌如图 8 所示。

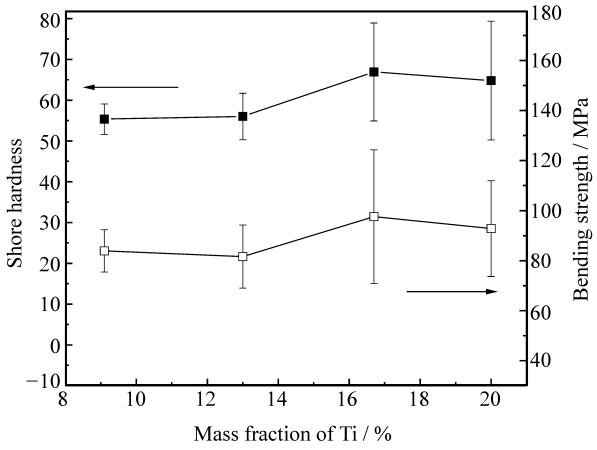

图 7 肖氏硬度和抗弯强度与 Ti 含量的关系

Fig. 7 Shore hardness and bending strength of C_f/Cu composites vs Ti mass fraction

本文中所用的碳纤维布较厚，如 2.2 中分析的铜液无法完全渗透，导致分层现象。Ti 添加量小时，分层严重使硬度和强度数据不高，但数据离散性较小；Ti 添加量大时，分层现象有所改进，强、硬度测试时，最大应力区如偏离未渗透区(图 8 中 B 区)，碳纤维与 Cu 结合紧密，裂纹源较少，最大应力不易扩展，数据就较高，否则最大应力区正好落在未渗透区(图 8 中 A 区)，碳纤维只有通过压力作用压实，纤维间没有结合力，未渗透 Cu 的纤维间就是较长的裂纹，很小的力就会使裂纹扩展，此时强、硬度数值下降较大，但数值与 Ti 添加量小时相差不大。若利用薄的碳纤维布(如 1 K 编织稀疏的碳纤维布)或碎纤维，分层情况有可能避免，复合材料的性能会有所提高。

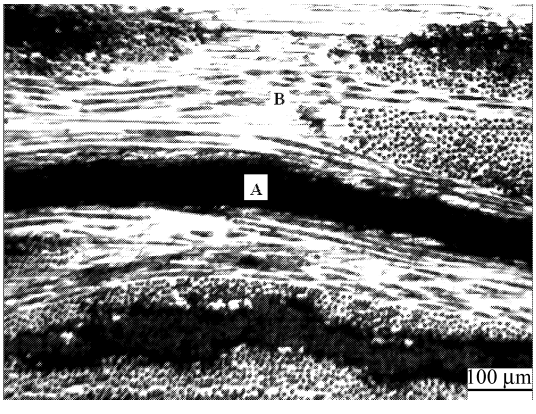

图 8 钛含量为 9.1%的复合材料的组织形貌

Fig. 8 Microstructure of C-Ti/Cu composite with 9.1% mass fraction of Ti

3 结　论

（1）利用热压烧结工艺，在添加 Ti 的情况下能够促进铜液对碳纤维布的渗透，制备出 C_f/Cu 复合材料。

（2）在热压烧结过程时，于 Cu－C－Ti 三元体系中，Ti 与 C 反应生成 TiC，TiC 包覆在碳纤维周围，原位生成碳芯碳化钛纤维。Cu、C 通过 TiC 层很好地结合在一起。

（3）利用 3 K 碳纤维布，分层现象不易克服，材料性能离散性较大。

参考文献：

[1] 甘永学，吴云书.碳纤维增强铜基复合材料[J].兵器材料科学与工程，1991，113(2)：48-53.
Gan Yongxue，Wu Yunshu. Carbon fiber reinforced copper matrix composites [J]. Weapons of Materials Science and Engineering，1991，113(2)：48-53.

[2] 智广林，梅炳初，周卫兵，等. 碳纤维增强 Cu－Ti_3SiC_2 复合材料的性能与烧结温度的关系[J]. 稀有金属快报，2007，26(7)：34-38.
Zhi Guanglin，Mei Bingchu，Zhou Weibing，et al. Effect of sintering temperature and reinforcement of carbon fiber on the property of Cu－Ti_3SiC_2 composite [J]. Rare Metals Letters，2007，26(7)：34-38.

[3] Wang Wenxue，Takao Y，Terutake M. Tensile strength and fracture toughness of C/C and metal infiltrated composites Si－C/C and Cu－C/C [J]. Applied Science and Manufacturing，2008，39(2)：231-242.

[4] 龙卧云，丁晓坤，杨晓华，等. 碳纤维增强铜基复合材料的性能研究[J]. 理化检验：物理分册，2006，42(8)：379-381.
Long Woyun，Ding Xiaokun，Yang Xiaohua，et al. Study of properties of carbon fiber reinforced copper matrix composites [J]. Physical and Chemical Testing：Physical Volumes，2006，42(8)：379-381.

[5] 杨　琳，易茂中，冉丽萍. C/C 坯体对 C/C－Cu 复合材料摩擦磨损行为的影响[J]. 复合材料学报，2008，25(2)：10-15.
Yang Lin，Yi Maozhong，Ran Liping. Effect of C/C preform on the tribological behavior of C/C－Cu composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2008，25(2)：10-15.

[6] 胡　锐，李海涛，薛祥义，等. Ti 对 C/Cu 复合材料界面润湿及浸渗组织的影响[J]. 中国有色金属学报，2008，18(5)：840-844.
Hu Rui，Li Haitao，Xue Xiangyi，et al. Effect of Ti on interface wettability and microstructure of C/Cu composites prepared by infiltration [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals，2008，18(5)：840-844.

[7] 杨连威，姚广春，王东署.碳纤维镀铜及其对铜基复合材料界面影响[J]. 化工学报，2005，56(7)：1343-1348.
Yang Lianwei，Yao Guangchun，Wang Dongshu. Depositing copper on carbon fiber and influence of carbon fiber to interface of C_f/Cu composite [J]. Journal of Chemical Engineering，2005，56(7)：1343-1348.

[8] 高　崇，姚广春.化学镀铜前碳纤维预处理的研究[J]. 材料保护，2005，38(7)：43-45.
Gao Song，Yao Guangchun. Pretreatment of carbon fiber for electroless copper plating [J]. Material Protection，2005，38(7)：43-45.

[9] 杨连威，刘振刚，姚广春.碳纤维镀铜的研究[J]. 材料科学与工艺，2005，13(6)：620-622.
Yang Lianwei，Liu Zhengang，Yao Guangchun. The research of depositing copper on carbon fiber [J]. Materials Science and Technology，2005，13(6)：620-622.

[10] 高　崇，姚广春.碳纤维表面镀铜的镀液稳定性[J]. 材料与冶金学报，2005，4(4)：317-320.
Gao Song，Yao Guangchun. Stability of electroless plating solution for Cu plating on carbon fiber [J]. Journal of Materials and Metallurgy，2005，4(4)：317-320.

[11] 高　嵩，姚广春. 影响碳纤维表面镀铜速率的因素[J]. 材料保护，2005，38(4)：32-34.
Gao Song，Yao Guangchun. Factors affecting the copper deposition rate on carbon fiber [J]. Material Protection，2005，38(4)：32-34.

[12] 高　崇，姚广春. 硼酸涂覆法防止 C－Cu 复合丝氧化问题[J]. 复合材料学报，2007，24(1)：60-64.
Gao Song，Yao Guangchun. Oxidation problem of C－Cu fiber prepared by using boric acid [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2007，24(1)：60-64.

[13] 杨连威，姚广春.石墨粉化学镀铜工艺的研究[J]. 材料保护，2004，37(6)：20-22.
Yang Lianwei，Yao Guangchun. Electroless copper plating technology for graphite powder [J]. Material Protection，2004，37(6)：20-22.

[14] Yang Lianwei，Yao Guangchun，Lu Yang. Research on new and high performance electric locomotive pantograph slide plate [J]. Materials Review，2005，19(11)：136-139.

[15] Takeo Oku，Tatsuo Oku. Effects of titanium addition on the microstructure of carbon/copper composite materials [J]. Solid State Communications，2007，141(3)：132-135.

[16] Liang Y H，Wang H Y，Yang Y F，et al. Evolution process of the synthesis of TiC in the Cu－Ti－C system [J]. Journal of Alloys and Compounds，2008，452(2)：298-303.

[17] 许少凡，李　政，何远程，等. 碳纤维对镀铜石墨-铜基复合材料组织与性能的影响[J]. 冶矿工程，2005，25(1)：62-64.
Xu Shaofan，Li Zheng，He Yuancheng，et al. Effects of carbon fiber on structure and properties of copper－coated graphite/copper matrix composites [J]. Mining and Metallurgical Engineering，2005，25(1)：62-64.