复 合 材 料 学 报　　第 20 卷　第 6 期　12 月　2003 年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA　　Vol. 20　No. 6　December　2003

文章编号: 1000-3851( 2003) 06-0151-04

# 电化学浸渗法制备纤维/铜基复合材料

罗学涛, 吴清良, 黄前军, 陈立富
(厦门大学 材料科学与工程系, 厦门 361005)

**摘　要:** 基于电化学浸渗技术(ECI)在室温下制备了连续铜纤维、碳纤维和玻璃纤维增强铜基复合材料。实验结果表明,在本实验工艺条件下可获得致密的纤维/Cu 基复合材料,并具有优良的力学性能。复合材料的断口形貌及显微结构的 SEM 观察表明,纤维与铜基体之间的界面结合良好,纤维不受任何损伤。证实了 ECI 在室温下快速制备纤维增强金属基复合材料的可行性。

**关键词:** 铜基复合材料; 电化学浸渗; 显微结构; 力学性能
**中图分类号:** TB331　　**文献标识码:** A

# FIBER-REINFORCED COPPER MATRIX COMPOSITES FABRICATED BY ELECTROCHEMICAL INFILTRATION TECHNIQUE

LUO Xuetao, WU Qingliang, HUANG qianjun, CHEN Lifu
(Department of Materials Science & Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** Continuous-fiber-reinforced Cu matrix composites were fabricated based on the electrochemical infiltration technique (ECI). The experimental results show that the dense fiber/Cu composites have been obtained on the present condition, which possess good mechanical properties. The fracture surface morphology and microstructures of the composites have been observed by SEM. It is indicated that the interfacial bond between fibers and Cu matrix is very well and the fibers do not have any damage. The ECI is feasible to prepare rapidly fiber-reinforced metal matrix composites at room temperature.

**Key words:** copper matrix composite; electrochemical infiltration; microstructure; mechanical property

连续纤维增强铜基复合材料不仅具有高比强度、高比刚度,而且具有优良的导电导热、减摩耐磨性能,是现代航空、航天及武器装备等高性能结构件的候选材料,也是结构和功能兼备的高技术材料[1~3]。铜基复合材料通常采用粉末冶金法(或热压法)和熔融浸渗法制备,这两种方法也常用来制备其它高性能金属基复合材料[4, 5]。但两种工艺中,材料的制备是在高温下完成的。高温成型不仅使产品成本提高,而且严重损伤纤维[6],使复合材料的力学性能大大降低。尤其当纤维和基体材料的熔点相近或两者易发生化学反应时,用以上传统工艺很难制备出高性能的复合材料。

为了避免 Cu 基复合材料制备过程中高温对纤维及界面造成的不利影响,本文中提出了电化学沉积技术制备 Cu 基复合材料的新方法。该方法是在室温下的水溶液中、在连续纤维的预制体上通过电化学沉积制备致密的 Cu 基复合材料。制备过程与化学气相浸渗(CVI)类似,因此,本文中将其称之为电化学浸渗(ECI)。本研究的目的是通过实验证实 ECI 制备纤维/Cu 基复合材料的可行性。

## 1　实验部分

### 1.1　纤维选择及预制体制备

在预制体上沉积纯铜作为复合材料的基体。选择三种完全不同种类和性质的纤维即铜纤维($Cu_f$)、

收稿日期: 2002-08-27; 收修改稿日期: 2002-12-08
通讯作者: 罗学涛,博士,教授,主要从事高性能复合材料的研究工作　E-mail: xtluo@xmu.edu.cn

碳纤维($C_f$)和玻璃纤维($G_f$)作为增强剂。纤维的选择主要基于以下考虑:(1) 铜纤维和玻璃纤维用传统的复合材料制备方法都不能作为铜基体的增强相,因为它们均不能经受高温工艺;(2) 铜纤维和碳纤维有极好的导电性可直接用于电化学沉积。而玻璃纤维为电绝缘性,因此使用前必须进行导电处理;(3) 碳纤维增强的 Cu 基复合材料在传统制备方法中已有较深入研究,本文中将与之进行比较。

所用的 $Cu_f$ 从市场上购得,平均直径为50 μm,将其织成 160 目(0/90°)的织网用于制备铜纤维预制层。织网剪切成 30 mm(长)×20 mm(宽)的长条形状。多层叠放在一起并用相同直径的铜纤维缝合到一定厚度作为预制体(其它两种纤维预制体的制备方法与之相同);采用上海碳素厂制造的平面铺层的碳纤维保温碳毡直接作为预制体,$C_f$ 的平均直径为 20 μm;采用工业 E-玻璃纤维作为制作玻璃纤维预制体的原材料,$G_f$ 的平均直径为 25 μm。

### 1.2　玻璃纤维表面金属化处理

铜纤维和碳纤维预制体表面清洁后可直接进行电化学浸渗,而玻璃纤维不导电,使用前必须进行表面金属化处理。处理过程是将玻璃纤维预制体置于一定浓度的 $SnCl_2$ 的盐酸溶液中使纤维表面敏化 10 min,取出充分干燥后,放入 $AgNO_3$ 的活化溶液中浸泡 20 min,使纤维表面产生一层薄的银镀层。再用 3.5 % 的甲醛溶液冲洗,干燥后浸入电解液中 20 min。处理后预制体用水冲洗、干燥,放入干燥器中以备电化学浸渗使用。

### 1.3　电化学浸渗

配制一定浓度的 $CuSO_4$ 电解液,用于电化学浸渗。纤维预制体的尺寸大致为 30 mm×20 mm×5 mm。所有预制体在电化学浸渗之前都经过清洁去污处理。用一根直径为 50 μm 的铜线穿入预制体的中心作为电极引线。将预制体放置在两个 PVC 框架之间,用螺钉将框架紧固。以固定支架上的预制体作为一个阴极,高纯铜板(大于 99.9%)作为阳极,将其放入自制的简易电浸渗装置中进行电化学浸渗。简易装置包括一个玻璃容器,一个小型磁力搅拌器和产生直流电的直流变压器。本实验的沉积条件为:直流电源的电压为 5.5 V,沉积时间约为 10 h,搅拌器的搅拌速度为 50 r/min,电解液的温度为 25℃(即为环境温度)。两电极之间的距离为 50～100 mm。为了使预制体的两个面能够均匀沉积,在沉积过程中(沉积时间的一半)要将其翻一个面。

### 1.4　性能测试及 SEM 观察

用阿基米德原理测量浸渗试样的密度。将试样切成一定尺寸的条形试样在万能电子拉力机上进行拉伸实验,获得拉伸断口。用扫描电镜(SEM,LEO-1530 型)观察试样的断口、横截面和显微结构。横截面通过抛光处理,并经过超声波处理保持观察面清洁。

## 2　结果与讨论

### 2.1　纤维/Cu 基复合材料的显微结构

图 1 为铜纤维、碳纤维和玻璃纤维增强铜基复合材料的拉伸断口表面形貌,由图 1(a) 可以清楚看出均匀分布的铜纤维拔出断头、界面及基体的基本

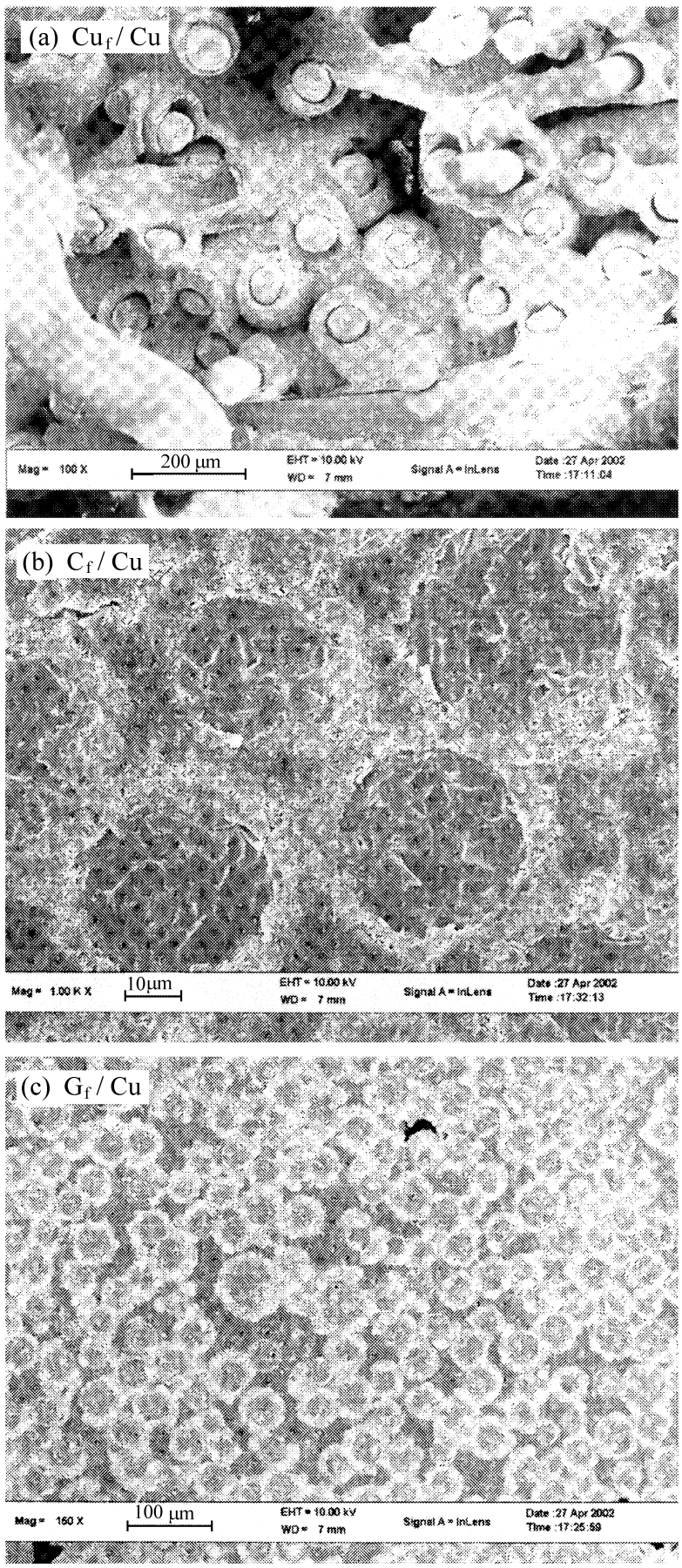


图 1　铜纤维、碳纤维和玻璃纤维增强铜基复合材料的拉伸断裂表面的 SEM 照片

Fig. 1　SEM photographs of the tensile fracture surface for $Cu_f$/Cu (a), $C_f$/Cu (b) and $G_f$/Cu (c) composites

情况。Cu 基体中仅能观察到很少的孤立孔洞, 充分说明材料是比较致密的。该试样的密度测试结果表明, 其相对密度为 95%, 这与所观察到的结果一致。基体上 Cu 纤维断裂前的缩颈很明显, 其断头末端形成收缩。由于 Cu 纤维在两个方向上排列, 因此沿拉伸方向有大量铜纤维拔出, 形成断头和缩颈; 而与拉伸方向垂直的 Cu 纤维出现完整的界面解离, 在基体上留下长条形凹槽。以上观察说明界面之间是弱结合, 这有利于复合材料韧性和强度的提高。

图 1(b)试样的密度测试结果表明, 其相对密度达到 97 %。截面上基本无宏观孔洞, 但是铜基体中含有微小、均匀分布的针孔, 因此铜基体表现出一定的脆性, 对复合材料的性能造成一定的影响, 这是在电镀铜中经常遇到的问题。通过工艺条件的优化, 可能改善基体和复合材料的力学性能。拉伸断口分析表明, 碳纤维与 Cu 基体界面清晰, 碳纤维没有受到任何损伤, 这与传统方法制备的碳纤维在高温下严重损伤形成鲜明对比。

由图 1(c)可以看出, 玻璃纤维在基体上均匀分布, 玻璃纤维、过渡层(银镀层)、Cu 基体十分清晰。所使用增强纤维的断面基本是圆形的, 而每根纤维上的银镀层的厚度并不太一致, 主要是纤维在金属化处理时没有控制得十分均匀。该试样密度测试结果表明, 其相对密度达到 98. 5%, 几乎接近完全致密的材料。截面上仅能观察到极少量孤立的孔洞, 预处理纤维的涂层也清晰可见。

## 2. 2 纤维/ Cu 基复合材料的力学性能

图 2 为沉积时间与纤维/ Cu 基复合材料相对密度的关系曲线, 其中 $Cu_f$、$C_f$ 和 $G_f$ 的体积分数分别为 30 vol%、45 vol%、60 vol%。从图中可以看出在一定的时间范围内(0～6 h), 复合材料的相对密度与时间呈线性关系, 随时间的延长, 由于沉积厚度的增加, 电解质扩散通道尺寸减小, 对流受到影响, 致密化变得越来越困难, 其致密化速率降低。可见, 预制体的纤维体积百分数和纤维种类对致密化速率有明显影响。

表 1 为本实验条件下沉积 8 h 所获得纤维/ Cu 基复合材料的拉伸强度及相关文献报道的数据[7, 8]。对 $Cu_f$/ Cu 复合材料, 如果进一步提高 Cu 纤维的含量将会有更多的 Cu 纤维桥接、拔出现象, 有利于强度的提高; 对于 $G_f$/ Cu 复合材料, 其致密度较高, 且玻璃纤维与镀层及基体之间有良好的匹配, 因而具有较高的拉伸强度; 而对 $C_f$/ Cu 复合材料, 本实验结果与相关报道的数据[7]比较表明, 在几乎相同的 $C_f$ 纤维体积分数下所得数据相近, 如果进一步优化沉积条件提高其致密度, 将使强度进一步提高。而相关的研究表明[8], 电化学沉积后的 $C_f$/ Cu 复合材料在一定温度(600～700℃)热压后其拉伸强度提高到 600～680 MPa, 因为高温下热压可使复合材料进一步致密化, 消除针孔、微裂纹等缺陷。

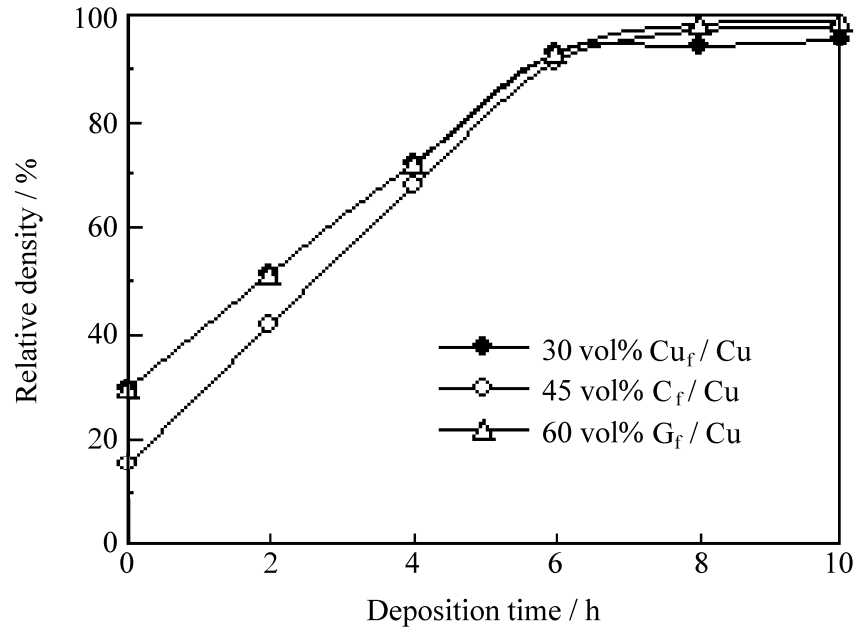


图 2 沉积时间与复合材料相对密度的关系曲线

Fig. 2 Deposition time as a function of the relative density of the composites

表 1 纤维/ Cu 基复合材料的拉伸强度

Table 1 The tensile strength of fiber/ Cu matrix composites

| Materials | d/ % | $V_f$/ % | e/ MPa |
|---|---|---|---|
| $Cu_f$/ Cu | 95 | 30 | 432 |
| $C_f$/ Cu | 97 | 45 | 455 |
| $G_f$/ Cu | 98. 5 | 60 | 581 |
| $C_f$/ Cu[7] | > 95 | 32(55) | 410(490) |
| $C_f$/ Cu[8]* | > 95 | 55 | 630～680 |

* Hot-pressed electrodeposited $C_f$/ Cu composite

## 2. 3 ECI 制备纤维/ Cu 基复合材料的影响因数

电化学沉积是成熟的工业技术[9]。然而, 当其应用于纤维预制体制备 Cu 基复合材料时, 其工作条件变得十分复杂。在浸渗过程中, 电解液通过纤维之间形成的狭窄通道传输到达预制体中心纤维表面, $Cu^{2+}$ 离子逐层沉积在纤维表面形成基体, 阳极上的铜进入溶液中形成离子; 同时, 沉积所产生的副产物必须从预制体中扩散出来, 进入电解液中。这与制备纤维增强陶瓷基复合材料的化学气相渗透(CVI)工艺非常相似。其主要区别是 CVI 中的反应物和副产品为气体, 而 ECI 中是液体。CVI 工艺在理论和实验中有着广泛的研究[10, 11], 其结果对 ECI 很有指导

意义。在 CVI 中,当预制体的密度、温度梯度或反应物浓度不适当时,气体沉积将更容易发生在预制体外层纤维的表面,导致气体传输通道过早封闭,形成中心多孔洞而外层致密的梯度复合材料,因此 CVI 很难使复合材料完全致密化[10]。

已有的研究结果表明,影响 Cu 基复合材料密度的主要因素是电解质的分散能力(即电解液在深孔洞内表面形成金属涂层的能力)、预制体的密度、电场强度、搅拌速度及沉积距离[7,12]。电解液中的成分直接关系到预制体中 $Cu^{2+}$ 浸渗过程的质量传输能力。本实验中通过改变 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$、NaOH、$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ 等成分已经证实了这一点。预制体的密度影响到复合材料的致密化速率。图 2 的结果表明,预制体的体积分数和纤维种类对致密度均产生影响。当体积分数较小时,电解质在预制体中的扩散空间越大,容易形成传输通道和对流,因而在短时间内有较高的沉积速率。实验表明沉积 2 h 时,30 vol% 铜纤维预制体的沉积厚度最高;纤维的种类同样影响复合材料的致密度,如 60 vol% 玻璃纤维预制体沉积 8 h 其复合材料相对密度达到 98.5 %,而 30 vol% 铜纤维预制体沉积同样的时间仅达到 95%。电场强度与 $Cu^{2+}$ 及其它离子的迁移速度、浓度分布有很大关系[12],而搅拌速度的提高有利于电解质的对流,因而影响复合材料的致密化过程。此外,还有预制体与阳极之间的距离。研究中已通过变化上述部分参数获得了各种不同密度梯度的 Cu 基复合材料。实验结果表明,在 5.5 V、8 h 的沉积条件下,制备了较致密的 $Cu_f$/Cu、$C_f$/Cu、$G_f$/Cu 复合材料。由此可见,ECI 制备纤维/Cu 基复合材料的可行性。ECI 的沉积时间比 CVI 正常所需时间大大缩小,而低孔洞率和高的沉积速率显示了这种技术潜在的优势。因此,有必要对 ECI 进行系统研究以揭示 ECI 的机理。

## 3　结　论

(1) 利用电化学浸渗技术在室温下成功地制备了 $Cu_f$/Cu、$C_f$/Cu 和 $G_f$/Cu 复合材料。实验结果表明,在本实验条件下(5.5 V、8 h 沉积)可获得致密的复合材料,且具有优良的力学性能。

(2) SEM 观察表明,纤维/铜基复合材料中纤维与基体的界面结合良好,纤维没有任何损伤。证实了电化学浸渗技术可在室温下快速制备纤维增强金属基复合材料。

电化学浸渗的各种影响因素如电解液成分、预制体密度、电场强度和搅拌速度等对复合材料显微结构和力学性能的影响规律还有待于进一步深入研究。

## 参考文献:


[1] 闵光辉,宋　立,于化顺,等. 高强度导电铜基复合材料[J]. 功能材料, 1997, 28(4): 342- 346.

[2] 凤　仪,应美芳,王成福,等. 碳纤维含量对短碳纤维/铜复合材料性能的影响[J]. 复合材料学报, 1994, 11(1): 37- 41.

[3] 万怡林,王玉林,李国俊,等. 碳毡/铜复合材料的摩擦磨损特性研究[J]. 复合材料学报, 1997, 14(2): 80- 86.

[4] Agbalyan S G, Petrosyan A S, Amalyan E S, et al. Powder metallurgy composite materials strengthened with fibers [J]. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2001, 40(11～12): 595- 600.

[5] Prakasan K, Seshan S. Microstructure and properties of squeeze cast Cu-carbon fiber metal matrix composite [J]. Journal of Material Science, 1999, 34(20): 5045- 5049.

[6] Zhang Z M, Wei K T. Interfaces in Metal-Ceramics Composites [M]. New York: The Minerals, Metals and Materials Society, 1989. 259.

[7] 孙守金,张名大. 用镀 Cu-Fe 碳纤维制备的铜基复合材料[J]. 材料工程, 1991(1): 21- 24.

[8] Zhu Z, Kuang X, Carotenuto G, et al. Nicolais L. Fabrication and properties of carbon fibre-reinforced copper composite by controlled three-step electrodeposition [J]. J of Mater Sci, 1997, 32: 1061- 1067.

[9] Tsakova V, Borissov D. Electrochemical deposition of copper in polyaniline film number density and spatial distribution of deposited metal clusters [J]. Electrochemistry Communications, 2000, 2(7): 511- 515.

[10] Ortona A, Donato A, Filacchioni G, et al. SiC-$SiC_f$, CMC manufacturing by hybrid CVI-PIP techniques: Process optimisation [J]. Fusion Engineering and Design, 2000, 51～52: 159 - 163.

[11] Davies I J, Rawlings R D. Mechanical properties in compression of CVI densified porous carbon/carbon composite [J]. Composites Science and Technology, 1999, 59(1): 97- 104.

[12] Stankovic V D, Gojo M. Electrodeposited composite coatings of copper with inert, semiconductive and conductive particles [J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 81: 225- 232.