第5卷第3期　　复合材料学报　　Vol. 6 No. 1

1989年3月　　ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA　　March 1989

# 碳纤维-铜复合材料的制造工艺研究

王章豹　应美芳　王成福

（合肥工业大学）

**摘　要**

本文采用了一种所谓粉浆渗透然后再在氢气流中进行热压的方法制备了碳纤维-铜复合材料。对不同温度热压和含有不同纤维体积百分比的试样进行了横向拉伸强度测定并用扫描电子显微镜观察了材料的显微组织以及横向拉伸试样中裂纹的扩展情况，以确定合适的热压工艺参数并了解热压条件对复合效果的影响，

## 一、引　言

碳纤维-铜复合材料由于结合了碳纤维的高的比强度和比模量，低的轴向热膨胀系数、良好的耐磨润滑和抗高温性能以及基体铜及其合金的优良的导热性能，可用作功率半导体器件的支撑电极及半导体硅片的连接导线、混合式集成电路装置的散热板、电车滑履、电机电刷和轴承等各种电气电子材料[1-3]。

在国外，尤其是日本和美国，都对碳纤维-铜复合材料进行了不少研究和开发，并提出了不少专利。而国内对碳纤维-铜复合材料研究进行得很少，有关性能数据和制造工艺则几乎未见有报导。

一般说来，用于制造金属基复合材料的一些常用方法都可尝试用于制备碳纤维-铜复合材料。资料报导的这种复合材料的制造方法根据基体成分、纤维长短和排列方式以及材料使用场合等的不同，有液态渗透法、电沉积-热压法、箔冶金法和粉末冶金法等。作者曾用粉末冶金法（冷压后烧结及热压的方法制备短碳纤维-铜复合材料）、纤维和铜箔叠层热压法及电沉积-热压的方法试制碳纤维-铜复合材料（用纯铜作为基体时因其熔点太高，不宜采用

本文87年9月28日收到

液渗法制造），结果都存在某些问题[1]。本文发展了一种粉浆渗透然后再在还原性氢气保护下进行热压的方法制备碳纤维-铜复合材料，取得了预期的效果。

## 二、实　　验

### 1. 试样制作

先对纤维进行表面镀铜处理（化学镀或电镀），接着将其拉过特制的铜粉浆悬浮液（由有机粘接剂、有机溶剂及过筛细铜粉按一定配比组成）使纤维吸饱铜粉浆，纤维含量可通过其牵引速度和粉浆浓度加以调节，然后进行缠绕制成复合材料预制品，最后置于自制可通气氛式热压炉中热压成型，用氢气作还原性保护气氛。

### 2. 横向拉伸试验

将不同温度热压制成的碳纤维-铜复合材料用电火花切割方法加工成40×6×2的长条试样，并在试样端部夹头处镀上一层镍以防止在夹持部位发生应力集中。在Instron万能电子拉力试验机上测量材料的室温横向拉伸强度，拉伸速度为0.5mm/min。

### 3. 显微组织观察

分别用日本产S570和ASM-SX型扫描电子显微镜观察不同温度热压试样断面的微观组织、横向拉伸后试样中裂纹扩展情况和拉伸断口形貌。在用扫描电镜观察热压过程中压力引起的纤维断裂情况时，先用化学溶剂溶去铜基体。溶剂配方为：$CrO_3$ 400g/$l$，$H_2SO_4$ 50g/$l$。在室温放置24小时。

## 三、结果与讨论

图1是复合材料制造温度T、压力P和时间t的关系图，表1是相应的制造条件。实验着重研究热压温度这一工艺参数对复合效果的影响，选择热压时间为20分钟。而热压压力以30～45MPa为宜，且温度越高，压力越低。图2a是在700℃、30MPa热压条件下制成的复合材料熔去铜基体后的扫描电镜照片，可以看出，碳纤维就会被压断，影响复合材料的性能。图2b所示就是由于压力过大（55MPa）引起的部分纤维脆断。

**表1　制造条件**

| | |
|---|---|
| 预热及脱除粘接剂温度 | 400°C |
| 时间 | 40min |
| 热压温度 | 450～800°C |
| 压力 | ～30MPa |
| 时间 | 20min |
| 降温保压压力 | ～10MPa |

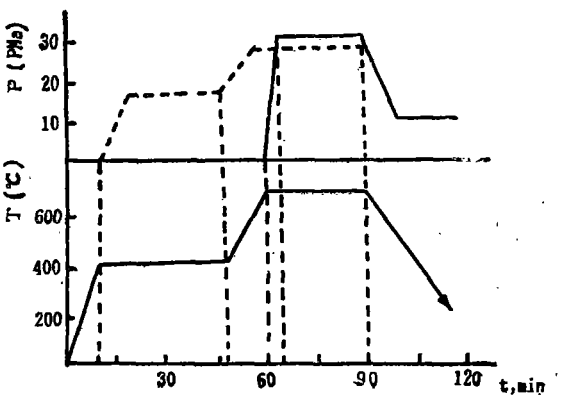



图1　碳纤维-铜复合材料制造温度T、压力P和时间t三者间的关系图

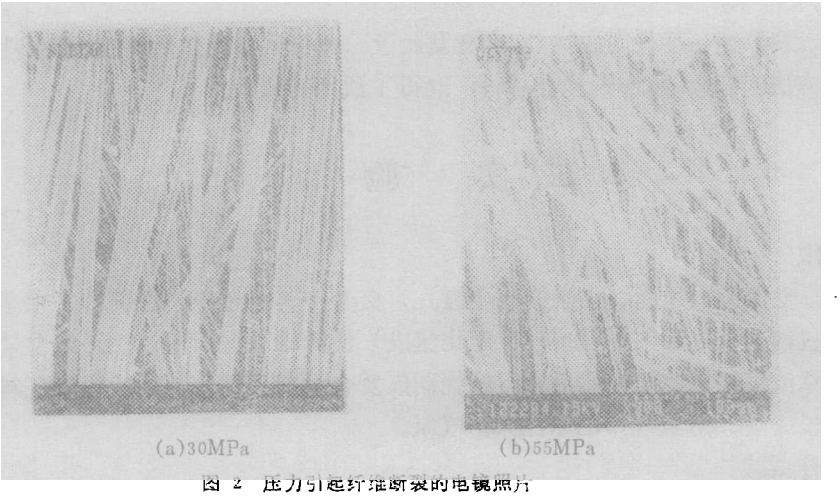



图 2 压力引起纤维断裂的电镜照片

实验发现，如果采用图 1 虚线所示的加压方式，难以得到复合良好的试样。这可能是因为在未达热压温度之前加上一定压力会使试样中过早地形成闭塞孔隙影响了烧损的粘接剂的气体和氢气还原氧化铜形成的水汽自试样表面逸出从而阻碍了热压的致密化过程[4]。此外，加压保温完毕直接卸压，受压缩碳纤维弹性能的骤然释放（碳纤维是高脆性体，没有塑性）引起结合力弱的铜-碳纤维界面脱粘，使试样在受压方向胀大甚至分层，尤其在纤维呈正交和交叉分布的情况下更是如此。并且，封闭在孔隙中的高压气体的突然逸出也会在试样中形成气孔。过早加压也不利于氢气进入试样还原铜颗粒和镀铜层表面的氧化铜（CuO）。所以应到温加压，保温完毕后缓慢卸压至一定压力并保压冷至室温。

实验还发现，对粘接不良和残余孔隙量增多的试样，如果再重复一次较高温度的热压过程，将能得到复合良好的致密化碳纤维-铜复合材料试样。这主要是由于重复热压进一步降低了试样中的孔隙含量使其更接近理论密度，并且增强了界面处基体对纤维的机械扣紧力。

**2. 横向拉伸强度**

在纤维增强复合材料中，其横向强度对界面结合强弱和基体中气孔、裂纹以及纤维分散的均匀性等十分敏感。而后面这些因素又和热压工艺（尤其是温度）直接相关，故希望通过对复合材料横向拉伸强度的测试，以了解热压温度对复合效果的影响。

人们知道，铜不能润湿碳纤维，高温下碳纤维和铜既不反应也不互相溶解，故纤维和基体铜之间不能形成强的反应结合或溶解与润湿结合[5,6]。形成的复合材料界面的结合形式主要是机械结合以及镀铜层和碳纤维间存在的靠范德华力结合的弱的化学键合[6]。对横截面上纤维呈随机均匀分布的弱界面的复合材料，其横向拉伸强度$\sigma_{ct}$可用下式表示[5]：

$$\sigma_{ct}=\sigma_{mu}(1-2\sqrt{V_f/\pi})$$

式中$\sigma_{mu}$是基体铜的抗拉强度，热压致密材料测定的平均值为185MPa；$V_f$是纤维的体积百分含量。

图 3 是在图 1 和表 2 工艺条件下制造的碳纤维-铜复合材料横向强度测定值和理论值的比值（$\sigma_{ct.exp.}/\sigma_{ct.cal.}$）随热压温度(T)的变化情况。纤维体积含量$V_f=0.19\sim0.23$，在$V_f=0.20$时，$\sigma_{ct.cal.}=92$MPa。由于影响金属基复合材料横向强度的因素很多，比如材料内部界面结合的不完整部分，基体孔隙，纤维聚集、接触和错排等的影响，使得数据的分散性较大。但仍可看出，随热压温度升高，材料横向强度增加了，在 700℃ 时基本达到稳

定值。一般说来，粉末热压的温度是其绝对熔点的0.5～0.8倍（铜的熔点为1356°K）。热压时的致密化主要是由塑性流动和扩散蠕变引起的[4]。但在纤维增强复合材料中，由于细小刚性碳纤维的存在对粉末塑性流动有阻碍作用，故热压温度相对就要增高。但研究表明[9,10]，超过750℃进行热压时，一方面由于气氛和碳纤维的化学相互作用引起碳纤维的热化学损伤；另一方面，因基体和碳纤维的热膨胀失配引起的热应力会破坏基体（镀层）-纤维界面的物理化学结合。温度越高，这些作用愈大。故热压温度不宜过高。

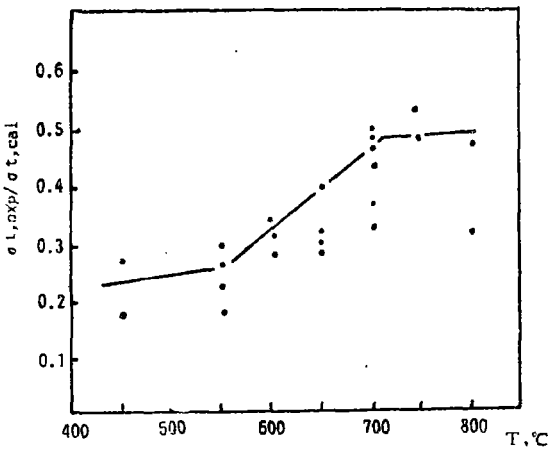



图3 复合材料横向强度测定值和理论值比值随热压温度的变化情况

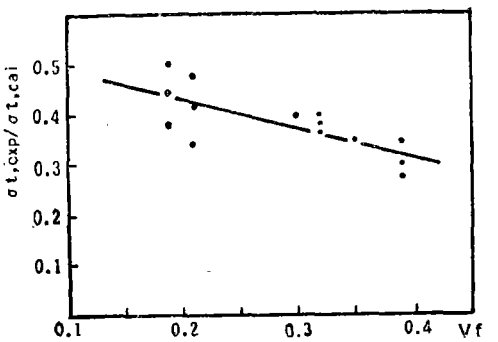



图4 纤维体积百比含量与复合材料横向拉伸强度比值的影响

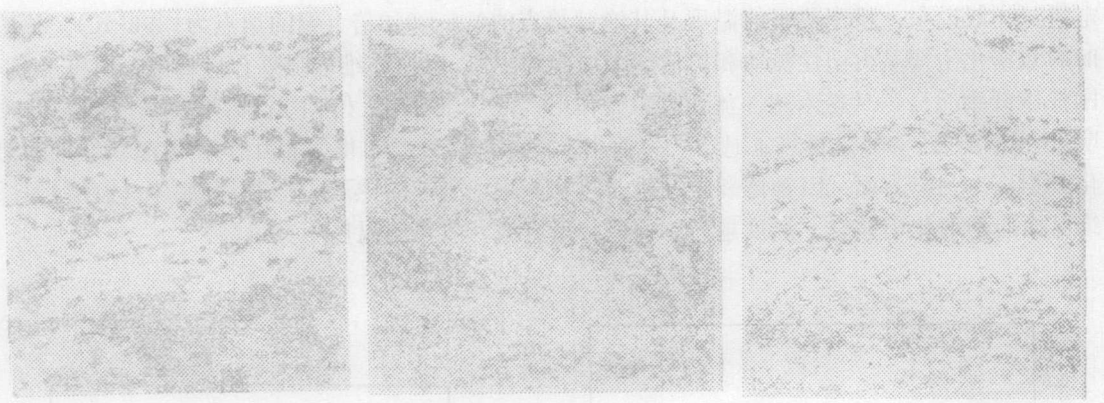
图4反映了碳纤维-铜复合材料纤维体积百分含量$V_f$和横向强度的关系。随纤维体积含量的增高，强度有所降低。这可能是由于纤维含量越高，纤维相互接触和错排的机会增多，这些地点应力集中较大，裂纹易于萌生和扩展。此外，纤维含量增高时，基体塑性流动性降低，结合不完整部分增加[8]，，纤维分布的均匀性也将降低，这些因素都不利于横向强度的提高。

由图3、图4可知，横向强度测定值和理论计算值之间相差很大，最高只达理论值的57%，这和资料[7]用电沉积后再继以真空热压法制成的碳纤维-铜复合材料横向强度测定结果相似。也和大部分弱界面结合的金属基复合材料横向强度测定值的结论一样，实测值要低于预测值[5,9]。这除了和复合材料制造工艺的不完善有关外，也反映了上述公式在此场合应用有一定的局限性。因在推导上述公式时，未充分考虑应力集中效应，并假定纤维是均匀分布在基体中。

### 3. 显微组织观察和分析

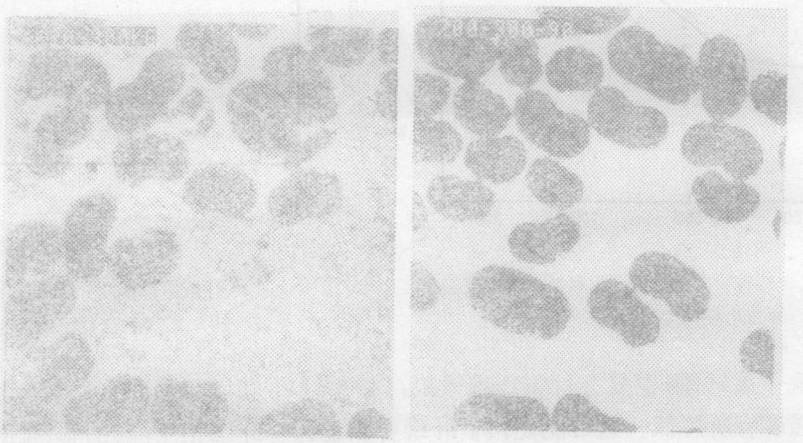
图5(a-c)是在图1和表1工艺条件下于不同温度热压后试样的显微组织照片。所有组织都呈层片状特征，这是由于试样是由单层预制片叠层热压的结果。从图5a、5b可知，在450℃、550℃较低温度下热压的试样，组织中有裂纹和分层。600℃热压后的组织中不再发生分层（图5c），但基体中还存在有少量较大的孔隙和气孔（图6a）。而700℃热压后，组织已基本致密化，仅少量微小孔隙散布于基体和界面上，如图6b所示。

事先对碳纤维作表面镀铜处理的试样，纤维在基体中分布比较均匀，并避免了纤维间的



(a)450°C (b)550°C (c)600°C

图5 不同温度热压试样断面的显微组织，×80



(a)600°C (b)700°C

图6 不同温度热压后试样的显微组织，×2500

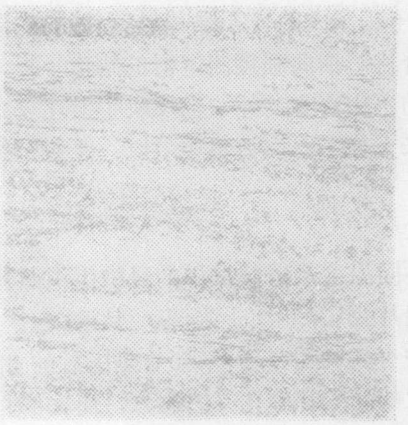


图7 镀铜碳纤维复合后的组织，×80

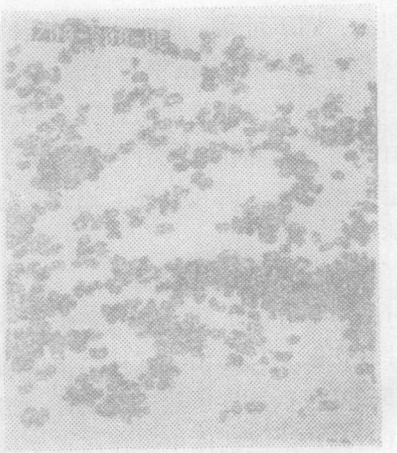
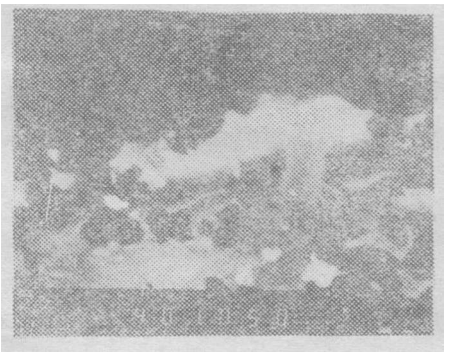


图8 未镀覆碳纤维复合后的组织，×500

接触。图7是镀铜碳纤维和铜复合后（纤维在基体中呈双向正交分布）的显微照片，可看出每根碳纤维单丝基本都被铜基体包围。相反，如果不对纤维作表面镀铜预处理，除了界面结合力降低外，局部区域纤维还会偏聚在一起并且部分纤维单丝相互接触（见图8）。因纤维间无基体存在或基体极薄，应力集力很大，外加载荷也不能通过界面而有效地传递到纤维上，所以这些地方就成为复合材料的弱化部位，使复合材料性能降级。

图9是试样横向拉伸断裂后组织中的裂纹（试样先抛光后再作拉伸试验）。由图9a可知，裂纹是垂直于加载方向并在纤维集中处形成、沿纤维聚集密度较大的区域且通过纤维-基体界面进行扩展而引起试样断裂的。从图9b的放大组织中可明显看出断裂是通过纤维-基体界面脱粘实现的。由图10的横向拉伸试样的断口形貌中可看到断裂是通过界面的，界面脱粘时铜镀层基本上全部随基体拉离纤维，残留在纤维上的少量镀层可能是粘附在纤维表面沟槽处的结合力较强的那部分镀层[10]。图11是在450℃较低热压温度制成的复合材料经横向拉伸后试样的断面组织。由于热压温度低，基体塑性流动和扩散蠕变不够充分，纤维丝之间铜基体进入不多，从而使纤维偏聚更为严重，裂纹最易在这些部位萌生和扩展，复合材料在较低的横向载荷作用下就会发生断裂。图11中就可看出，在纤维集中点多处形成裂纹，在外加



(a)×210

(b)×1050

图9 横向拉伸后试样断面的显微组织

图10 横向拉伸试样的断口形貌

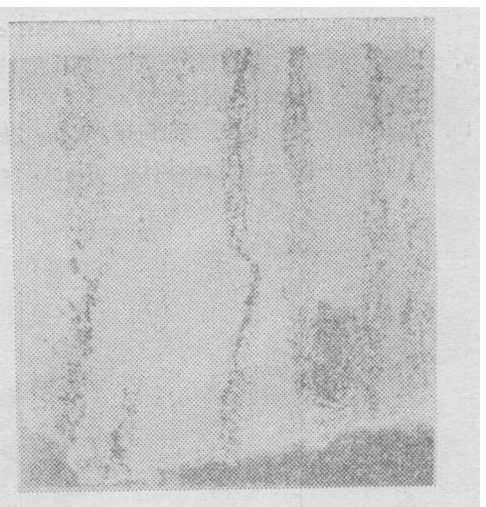


图11 在450°C较低温度热压试样横向拉伸后断面的显微组织

载荷继续作用下，这些裂纹就会沿纤维密集方向扩展并撕裂它们间的较薄铜基体而连在一起，引起试样最终断裂。图中未观察到裂纹形成于基体之中，但基体孔隙处因应力集中效应亦会优先萌生裂纹。

## 四、结　　论

1. 用粉浆渗透然后在还原性氢气保护下进行热压的方法可成功地制备碳纤维-铜复合材料。

2. 单向纤维复合材料横向拉伸测试及显微组织观察结果表明，碳纤维-铜复合材料是一种弱界面结合，有必要通过对工艺的不断完善以及对基体的合金化来增进界面结合强度。

3. 实验结果表明，用纯铜作为材料时，碳纤维-铜复合材料较为合适的工艺应是在750℃温度和30MPa的压力下热压，并实行保压降温。

4. 应通过对制造条件的改进，如通过细化粉末，增进粉浆流动性，负压脱除粘接剂等措施，改善纤维在基体中分布的均匀性，避免纤维聚集与错排，降低基体的孔隙和杂质含量。

## 参 考 文 献


1. 王章豹、应美芳、王成福，碳纤维-铜复合材料及其试制，安徽省材料学会首届年会论文，11月(1986年)。
2. 徐桢基，金属基复合材料调研报告，(1986).
3. 国谷启一、荒田英夫，低热膨胀铜-碳素纤维复合材料，日本复合材料学会志，4(1984)，152.
4. 黄培云编《粉末冶金原理》冶金工业出版社，(1980).
5. A.G.Metcalfe, Interface in Metal Matrix Composites, Composite Materials, Vol.1 (1974).
6. 陶杰，王章豹，应美芳，王成福，金属基复合材料界面初探，第四届全国表面与界面物理学术会议论文集，10月(1986).
7. 落合庄治郎，水原诚，村上阳太郎：碳素纤维强化アルミニウム复合材料的制造研究、日本金属学会志，47(1983)，250.
8. Roger T, Pepper and Robert A, Penty, Mechanicalproperties of alminum-graphite prepared by liguid phase hot pressing, J. Composite Materials, Jaunary,(1974)29
9. 王章豹，应美芳，王成福，氢气流中热处理对镀铜、镀镍碳纤维性能、组织及镀层形貌的影响，金属材料与热处理学术交流会论文，11月(1986).
10. Wang Chengfu, Ying Meifeng, Wang Zhangbao, High temperature compatibility of carbon fiber with its copper and nickel coatings, received by ICCM VI/ECCM Ⅱ,July,(1987), London.

# A STUDY OF FABRICATION PROCESS OF CARBON FIBER COPPER COMPOSITE

**Wang Zhangbao, Ying Meifeng and Wang Chengfu**

*Departmeut of Materials Seience and Engineering*

*Hefei Polytecnical University*

(Received September 28, 1987)

**ABSTRCT**

In this paper, carbon fiber-copper composite was made by employing so-called powder-slurry infiltration followed by hot pressing in flowing hydrogen. The transverse tensile strength of the specimens with different fiber volume fractions and pressed at various temperatures was measured, and the microstructure and the fractography after transverse tensile testing was examined by scanning electron microscopy so as to determine the appropriate hot-pressing parameters and their effect on the composite fabrication.

# THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE CONTINUOUS DIRECTIONAL SOLIDIFICATION IN SITU COMPOSITES OF Al-Cu EUTECTIC ALLOYS

**Zeng Shongyan, Zhang Hu and Li Qingchun**

*Harbin Institute of Technology, China*

(Received January 30, 1987)

**ABSTRACT**

In this paper, the relations among the solidified structure, tensile strength and growth rate of castings of Al-33.7%Cu eutectic and Al-25.5%Cu hyper-eutectic alloys have been investigated by the self-made continuous directional solidification(CDS) equipment. It is shown that the long in situ composite castings with shinig surface, homogeneous composition and structure of Al-Cu eutectic and hyper-eutectic alloys can be produced within a wide range of freezing rate by the CDS technology. The microstructure of Al-