

文章编号: 1000-3851(2007)01-0060-05

# 硼酸涂覆法防止 C- Cu 复合丝氧化问题

高 嵩<sup>\*1,2</sup>, 姚广春<sup>1</sup>

(1. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳110004; 2. 沈阳化工学院 应用化学系, 沈阳110142)

摘 要: 以硼酸为保护剂, 通过在C- Cu 复合丝表面涂覆一层硼酸试剂, 有效地解决了高温复合时镀铜层的氧化难题, 并通过XRD、SEM 和拉伸强度测试全面考察了硼酸的影响。实验结果表明, 硼酸的浓度为1.0%时铜镀层的氧化程度很小, 碳纤维在复合材料中分散均匀且与基体铝结合良好, 1.0%的硼酸用量对复合材料的力学性能没有任何影响。

关键词: 碳纤维; 复合材料; 搅拌铸造; 氧化; 硼酸

中图分类号: TG113 文献标识码: A

Oxidation problem of C- Cu fiber prepared by using boric acid

GAO Song<sup>\*1,2</sup>, YAO Guangchun<sup>1</sup>

(1. School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China;

2. Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: Boric acid was used as a protecting agent on C- Cu fiber surface to solve the oxidizing problem while compounding C- Cu/ Al composites. The effects of boric acid on the performance of the composites were analyzed through SEM, XRD and tensile tests. The results show that carbon fibers coated with copper are little only a oxidized when pretreated with 1.0% boric acid solution. These carbon fibers in the composites are finely dispersed and have good cohesion with the matrix. Besides, such an amount of boric acid does no harm to the mechanical properties of the composites.

Keywords: carbon fiber; composites; stir-casting process; oxidation; boric acid

碳纤维增强铝基复合材料具有低密度, 高比强度、比模量, 高耐磨性, 高温强度及高温尺寸稳定性好等特点, 在许多领域得到广泛应用<sup>[1-4]</sup>。在C- Al 复合材料制备方法中, 搅拌铸造法因其制造工艺简单且适合于大规模化生产而受到青睐。但也存在一些问题, 如碳纤维与铝的润湿性问题和界面反应问题<sup>[5]</sup>。文献[5]指出, 碳纤维与铝在1000℃以下根本不润湿, 并且在高温发生下列反应:  $4Al + 3C \rightarrow Al_4C_3$ , 生成的碳化铝为棒状或层状结构, 是脆性相, 可以使润湿性及材料的综合性能变得很差, 温度越高界面反应越严重, 生成的碳化铝量越多。有人通过在碳纤维表面镀上一层金属镀层<sup>[6-10]</sup>改善碳纤维与铝的润湿性, 阻挡C- Al 界面反应的发生, 收到了较好的效果。易沛用X射线衍射对经900℃热扩散30 min 后的C- Cu 复合丝进行

了研究<sup>[6]</sup>, 结果表明, C- Cu 界面既无化学反应, 亦无扩散反应, C- Cu 界面是一种以机械结合为主的物理结合。Cu 涂层似乎适合于制造碳纤维增强铝基复合材料。但在材料复合时发现, C- Cu 复合丝在高温下很容易被氧化, 生成的CuO 为黑色粉末, 不与铝润湿, 且与碳纤维的结合力变差, 为了防止氧化, 目前普遍采用在真空条件下进行搅拌铸造。

本文中采用机械搅拌法制备碳纤维增强铝基复合材料, 通过在碳纤维表面镀上一层金属铜镀层, 显著地改善了碳纤维与铝的润湿性, 有效阻挡了C- Al 界面反应的发生。在C- Cu 复合丝表面包覆一层硼酸, 利用硼酸的保护作用以解决铜镀层在高温下的氧化问题。经过硼酸处理的C- Cu 复合丝在铝基体中分散均匀, 复合材料的抗拉强度得到较大提高。

1 实验方法

1.1 C- Cu 复合丝的制备

首先将碳纤维进行预处理, 预处理过程如下: 碳纤维在400 ℃高温下灼烧30 min 去除表面胶膜, 以过硫酸铵(200 g/ L) 为氧化液对碳纤维进行氧化, 氧化时间为20 min, 提高碳纤维表面的粗糙度, 采用SnCl<sub>2</sub>(15 g/ L) 作为敏化液, 敏化时间为2 ~5 min, 以AgNO<sub>3</sub>(5 g/ L) 为活化液对碳纤维进行活化, 活化时间为5 min。然后将预处理的碳纤维进行化学镀铜和电镀铜<sup>[11]</sup>, 制得C- Cu 复合丝。

1.2 C- Al 复合材料的制备

将一定量制备好的短C- Cu 复合丝放入1.0 %的硼酸水溶液中浸泡1 ~3 min, 取出, 于真空干燥箱中烘干, 使其外表面包覆一层硼酸, 利用机械搅拌法于760 ℃下与铝进行复合。搅拌时间为5 min, 转速为1000 r/ min, 保温时间为10 min, 将复合材料试样倒入事先预热至500 ℃的模具中。

1.3 XRD 检测试样的制备

检测试样分2 种方法进行制备: 一种是将未经硼酸处理和经过硼酸处理的两束连续C- Cu 复合丝分别直接放入760 ℃的铝液中浸泡10 min, 取出并自然冷却, 剥去外层铝层, 检测C- Cu 复合丝表面被氧化情况; 另一种是将等量未经硼酸处理和经过硼酸处理的短C- Cu 复合丝分别与760 ℃的基体铝进行搅拌复合, 制成C- Cu/ Al 复合材料, 检测复合材料中Cu 的存在形式。

1.4 样品表征和性能测试

X 射线衍射分析(XRD) 采用德国布德克公司Bruker D80 型X 射线衍射仪, 用其对所制备的样品进行物相分析和半定量分析; 扫描电子显微镜分析(SEM) 采用日本电子公司JSM- 6360LV 型扫描电子显微镜对样品形貌进行观察; 能谱分析(EDX) 采用美国热电集团NORAN 公司型能谱仪对样品的界面组成进行定性分析; 力学性能测试采用深圳市新三思材料检测有限公司CMT5105 型微机控制电子万能试验机对样品进行拉伸试验, 拉伸试样尺寸如图1 所示。

2 结果与讨论

2.1 硼酸的抗氧化作用

由于铜的氧化是在进入铝液前瞬间发生的, 一旦进入铝液中, Cu 与 Al 很好润湿而被 Al 包覆使之与O<sub>2</sub> 隔开, 其氧化程度明显减轻。因此, 解决

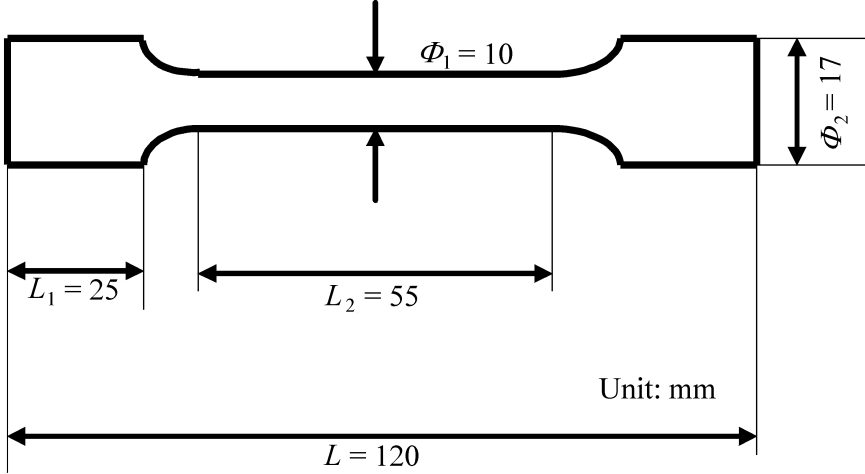


图1 拉伸试样示意图

Fig .1 Diagram of a tensile sample

进入铝液前的瞬间氧化才是关键所在, 外表包覆H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 的C- Cu 复合丝在加入到铝液的过程中, 首先是H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 与O<sub>2</sub> 接触, 当温度超过300 ℃时, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 分解成B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 当温度超过450 ℃时, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 熔化, 一方面熔融态的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 包覆在复合丝表面保护Cu 不被氧化, 从而使C- Cu 复合丝进入铝液时, 其铜的氧化程度大大降低; 另一方面熔融态的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 能溶解铜的氧化物形成偏硼酸盐, 即:CuO + B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = Cu( BO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>。

为了验证H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 是否起到了防止C- Cu 复合丝氧化的作用, 利用XRD、SEM 和EDX 检测方法详尽考察了铜镀层是否被氧化及被氧化的程度。在XRD 检测分析中, 共分2 组进行了试验。第1 组试验结果如图2 所示, 未用硼酸保护时, C- Cu/ Al 复合材料样品的XRD 谱图只存在CuO、Cu<sub>2</sub>O 峰并无Cu 峰存在, 说明铜镀层氧化严重, 生成大量的氧化铜和氧化亚铜; C- Cu 复合丝经过硼酸处理后再与铝复合而成的C- Cu/ Al 复合材料, 在其样品的XRD 谱图中只存在CuAl<sub>2</sub> 峰, 未检测到CuO、Cu<sub>2</sub>O, 说明铜镀层氧化程度很低, 大部分铜与铝生成CuAl<sub>2</sub> 金属间化合物, 金属间化合物的生成有利于两相间的界面结合与润湿。第2 组试验结果如图3 所示, C- Cu 复合丝未经过硼酸处理时, 由C- Cu 复合丝表面的XRD 谱图可知, 谱图存在CuO、Cu<sub>2</sub>O 峰且峰值很大, 说明铜镀层氧化严重; C- Cu 复合丝经过硼酸处理后, 谱图只存在Cu<sub>2</sub>O 峰且很小, 说明有部分的Cu 被氧化为Cu<sub>2</sub>O, 铜镀层氧化程度很低, 不会对界面造成不良影响。

对C- Cu/ Al 复合材料试样界面进行电镜扫描分析和能谱分析, 图4 为复合材料中单个纤维的SEM 照片及与基体交界处的EDX 结果。EDX 结果表明, 基体与碳纤维交界处的成分由C、Al、Cu

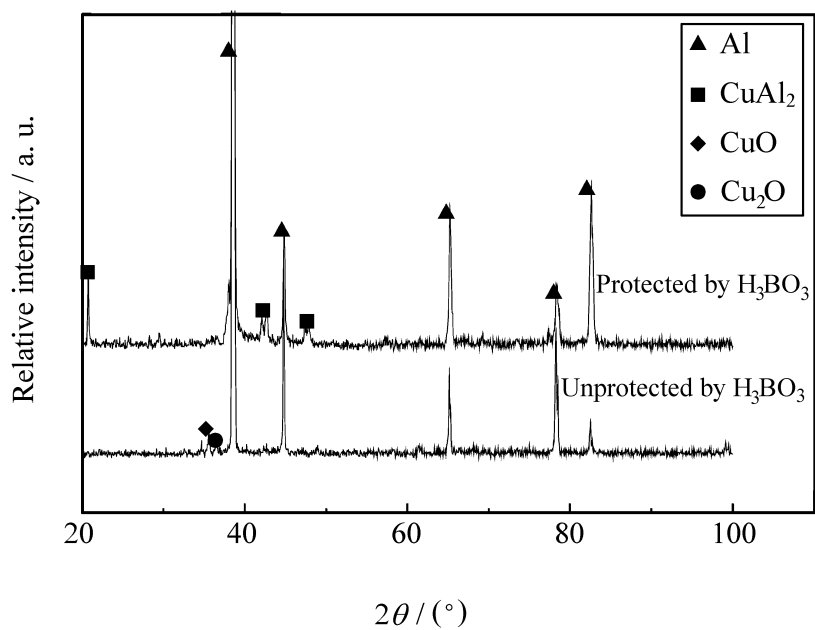


图2 C- Cu/ Al 复合材料断面的 XRD 谱图  
Fig.2 XRD patterns of C- Cu/ Al composite section

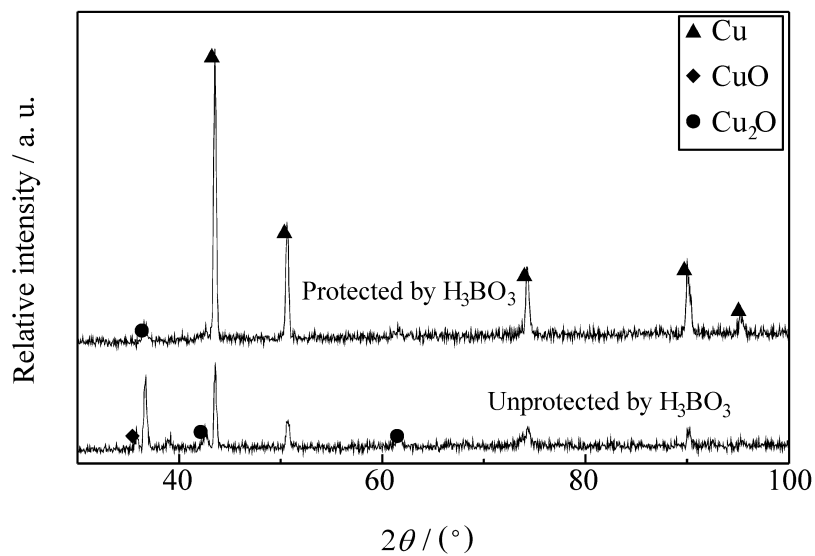
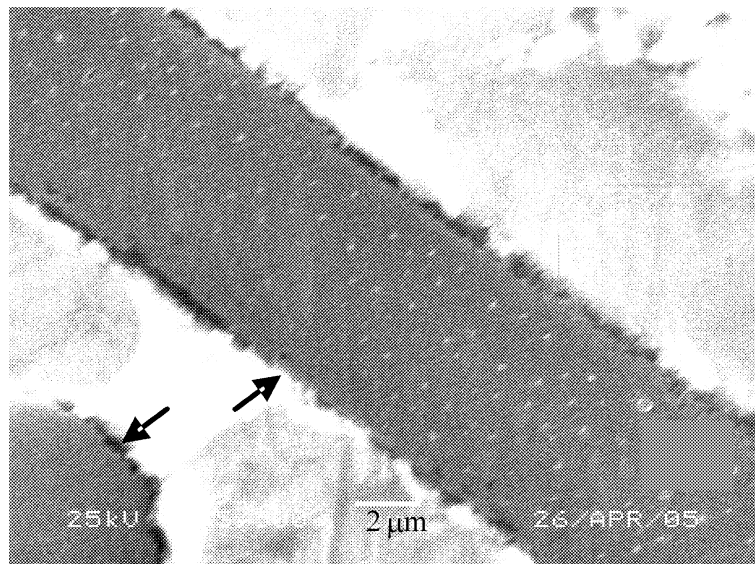
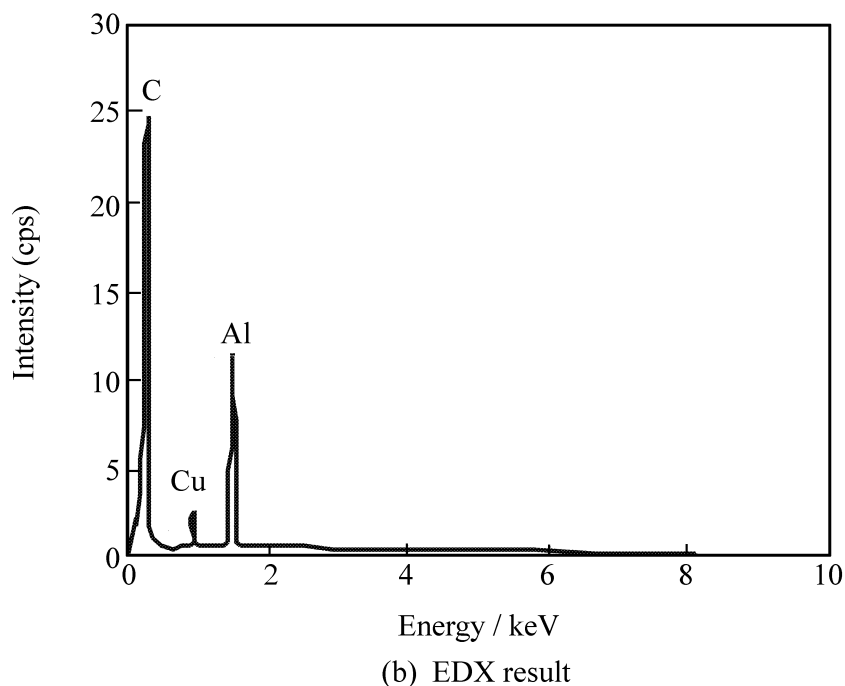


图3 C- Cu 复合丝表面的 XRD 谱图  
Fig.3 XRD patterns of C- Cu fiber surface

三种元素组成, 未检测到 O 元素, 说明铜未被氧化, 基本以Cu 和CuAl<sub>2</sub> 的形式存在于复合材料中。



(a) SEM photograph



(b) EDX result

图4 复合材料界面的SEM 照片及EDX 结果

Fig.4 SEM photograph of interface between fiber and matrix and EDX result

对经过硼酸保护的C- Cu/ Al 复合材料样品进行了扫描电镜分析。结果表明, 碳纤维在铝液中分散均匀, 每根碳纤维在搅拌过程中表面未被损伤, 与基体结合状态良好, 如图5、图6 所示。

由以上分析可以推断 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 确实起到了保护作用, 大大降低铜的氧化程度, 从而碳纤维在铝液中的分散程度和均匀性得到很大改善。

## 2.2 硼酸的加入对材料力学性能的影响

为了考察 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 对复合材料力学性能的影响, 分别对纯铝样品、加入硼酸的铝样品及加入硼酸的碳纤维增强铝基复合材料样品进行了拉伸试验, 试验结果如图6 所示。4.0 %C- 1.0 % H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>/ Al 曲线代表加入1.0 % 硼酸的碳纤维增强铝基复合材料样品, 1.0 % H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>- Al 曲线代表加入1.0 % 硼酸的铝样品。

由图6 可知, 1.0 % H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>- Al 曲线与 Al 曲线的拉伸应力- 应变几乎相等, 说明 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 的加入对材料力学性能没有影响; 4.0 %C- 1.0 % H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>/ Al 曲线和 Al 曲线的抗拉强度有较大幅度提高, 抗拉强度提高1 倍以上, 但拉伸应变明显减小, 说明随着碳纤维的加入, 复合材料的抗拉强度得到提高, 但材料的塑性明显下降。脆性增强相碳纤维的加入及大量 CuAl<sub>2</sub> 脆性相的生成都将造成复合材料塑性明显降低。

## 2.3 硼酸的浓度试验

将经过不同浓度硼酸处理的连续C- Cu 复合丝分别直接插入760 的铝液中浸泡10 min, 取出并自然冷却, 检测 C- Cu 复合丝表面被氧化情况。如

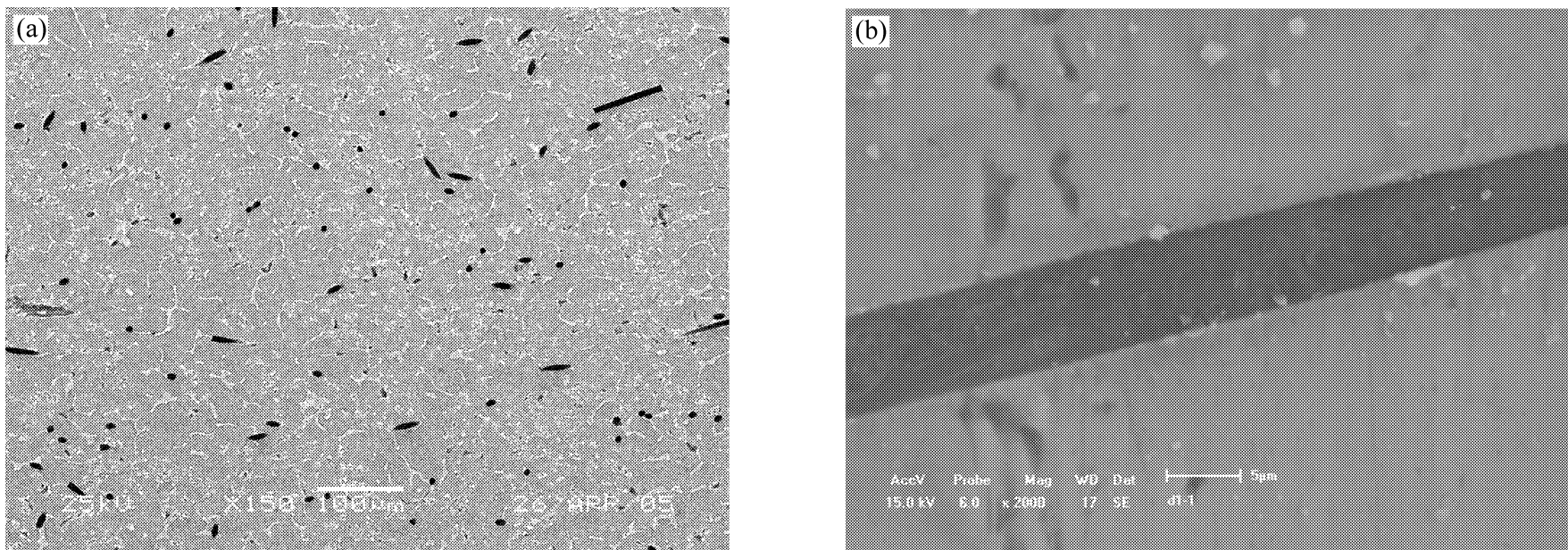


图5 复合材料截面的SEM照片

Fig.5 SEM photographs of composite section

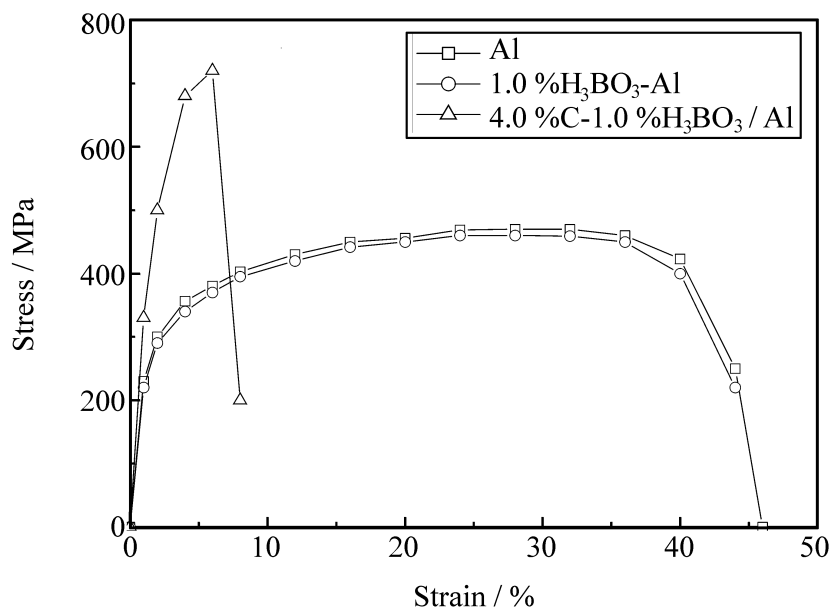


图6 试样成分对材料力学性能的影响

Fig.6 Effects of sample component on composite mechanical properties

图7 所示。随着硼酸浓度的增加C- Cu 复合丝的氧化程度逐渐降低，当硼酸浓度为1.0 % 时，Cu<sub>2</sub>O、CuO 含量很低，抗氧化效果明显。

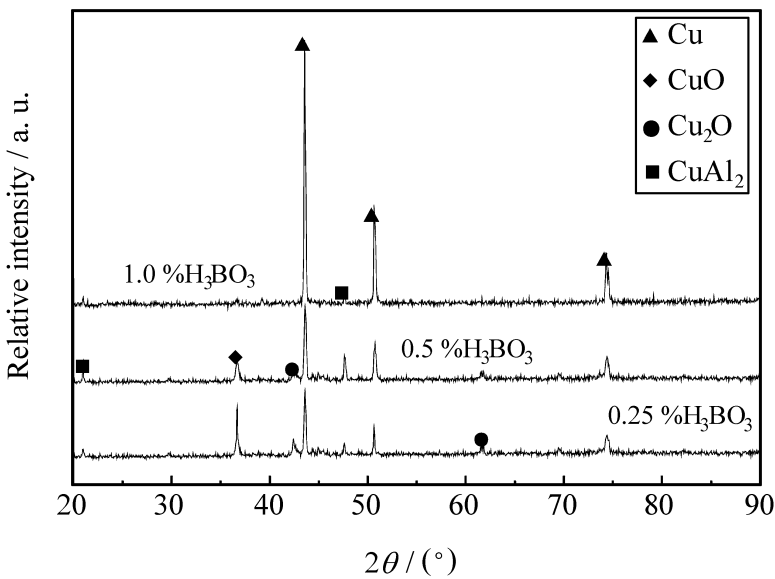


图7 不同浓度 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 处理后C- Cu 复合丝表面的XRD 谱图

Fig.7 XRD patterns of C- Cu fiber surface after treated by H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> of different concentration

### 3 结 论

(1) 本试验中创造性地使用化学涂覆方法解决了在复合过程中C- Cu 复合丝的氧化问题，即将C- Cu 复合丝浸泡在H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 溶液中，将大大降低铜的氧化程度，使碳纤维在铝液中的分散均匀性得到很大改善，并且H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 的加入对复合材料的力学性能没有影响。

(2) 通过XRD 分析可知，未经过硼酸处理的C- Cu 复合丝铜镀层的氧化程度远高于经过硼酸处理的C- Cu 复合丝铜镀层的氧化程度，当硼酸用量为1.0 % 时效果较好。

(3) 通过SEM 及能谱分析可知，基体与碳纤维交界处的成分由C、Al、Cu 三种元素组成，未检测到O 元素，说明铜被氧化程度很小，基本以Cu 和CuAl<sub>2</sub> 的形式存在于复合材料中。

### 参考文献:

[1] Wielage B, Dorner A. Corrosion protection of carbon fibre reinforced aluminium composite by diamond-like carbon coating [J]. Mater Sci and Tech, 2000, 16(3): 344-348.

[2] Young R J, Andrews M C, Raillis N. Deformation micro-mechanics in high volume fraction aramid / epoxy composites [J]. Composites Part A, 1996, 27(9): 889-894.

[3] Ju C P, Chen K I, Lin J H. Process, microstructure and properties of squeeze cast short carbon fibre reinforced aluminium matrix composites [J]. Journal of Materials Science, 1994, 29(19): 5127-34.

[4] Galliotis C. Interfacial studies on model composites by laser Raman spectroscopy [J]. Composites Science and Technology, 1991, 42(1): 125-150.

[5] Ishida H. Controlled interphase structures (ICCI-3) [M]. New York: Elsevier Science Publishing Co, I WCC, 1990: 131.

[ 6] 易 沛. 碳纤维与铜、钴、铁等金属的相容性研究[ J] . 复合材料学报, 1987, 4( 3) : 57 -67 .  
Yi Pei . Study on the consistence of copper , cobalt , iron etc . to carbon fibers [ J] . Acta Materiae Compositae Sinica , 1987 , 4 ( 3) : 57 -67 .

[ 7] 虞新林, 王伯羲. 碳纤维表面镀铜的研究[ J] . 北京理工大学学报, 1999 , 19( 5) : 642 -645 .  
Tuo Xinlin , Wang Boxi . Depositing copper on the surface of carbon fiber [ J] . Journal of Beijing Institute of Technology , 1999 , 19( 5) : 642 -645 .

[ 8] 王济国. 碳纤维表面的化学镀铜[ J] . 新型炭材料, 1996 , 11 ( 4) : 44 -48 .  
Wang Jiguo . Electroless plating copper on carbon fiber [ J] . New Carbon Material , 1996 , 11( 4) : 44 -48 .

[ 9] 何嘉松, 吴人洁, 王学贵. 碳纤维表面的电沉积处理: 中国, 1001219 [ P] . 1986 -07 -02 .  
He Jiasong , Wu Renjie , Wang Xuegui . Electrodeposition treatment of carbon fibers surface : China , 1001219 [ P] . 1986 -07 -02 .

[ 10] 陶 宁, 查正根, 张 良, 等. 碳纤维表面电镀铜的研究[ J] . 表面技术, 2001 , 30( 4) : 1 -5 .  
Tao Ning , Cha Zhenggen , Zhang Liang , et al . Study on the electroplating copper of carbon fiber [ J] . Surface Technology , 2001 , 30( 4) : 1 -5 .

[ 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 . The influencing factors on the rate of copper deposition on carbon fibers [ J] . Materials Protection , 2005 , 38( 4) : 32 -34 .

( 上接27 页)

KEY WORDS FOR COMPOSITES

computational modelling	radiography	cutting	prepreg
damage mechanics	surface analysis	extrusion	pultrusion
finite element analysis( FEA)	thermal analysis	fibre conversion processes	recycling
lamin ate mechanics	ultrasonics	filament winding	resin fil minfiltration ( RFI)
micro- mechanics	<b>E: MANUFACTURING/ PROCESSING</b>	forging	resin flow
numerical analysis		forming	resin transfer moulding
statistical properties/ methods		heat treatment	( RTM)
<b>D: TESTING</b>		injection moulding	sintering
acoustic emission		isostatic processing	slip casting
chemical analysis	assembly	joints/joining	stitching
electron microscopy	autoclave	kritting	surface treatments
fractography	auto mation	lay-up ( manual/ auto mated)	tape
mechanical testing	braiding	liquid metal infiltration	thermal analysis
non-destructive testing	casting	machining	thermoplastic resin
optical microscopy	chemical vapour deposition	melt-spinning	thermosetting resin
physical methods of analysis	( CVD)	moulding compounds	tooling
process monitoring	compression moulding	powder processing	tow
	consolidation	preform	weaving
	cure		

( from Composites Part A)