

用镀 Cu-Fe 碳纤维制备的铜基复合材料

中国科学院金属研究所 孙守金 张名大

用连续电镀法在碳纤维表面上先镀铜后镀铁,制备了镀 Cu-Fe 双镀层的碳纤维,研究了碳纤维与 Cu-Fe 双镀层的高温相容性,并用镀 Cu-Fe 的碳纤维制备了单向、混向铜基复合材料。测试了复合材料的弯曲强度、线热膨胀系数和电阻率。

Copper Matrix Composites Prepared by Cu-Fe Coated Carbon Fibers

Sun Shoujin Zhang Mingda
(Institute of Metal Research, Academia Sinica)

Carbon fibers were coated with copper prior to with iron by continuous electroplating to form Cu-Fe duplex coating. The high temperature compatibility of carbon fiber with Cu-Fe coating has been studied. CF / Cu-Fe composites were fabricated with Cu-Fe coated carbon fibers by hot-press. The electrical resistivities, flexural strengthes and linear thermal expansion coefficients of CF / Cu-Fe composites were measured.

一、引言

碳纤维 / 铜(以下简称为 CF / Cu)复合材料具有低热膨胀系数、高导电率和高导热率等优异的物理性能。在电子工业中,可制作硅放大管的基座。但由于碳纤维与基体铜的结合力较弱,当混向的 CF / Cu 复合材料暴露在高于基体软化温度时,碳纤维骨架产生弹性回复,使碳纤维与基体脱离,而异常膨胀的产生将导致复合材料变形和破坏。

由于碳纤维和液态铜的润湿性很差,难以用液态铜直接浸渗碳纤维束来制备复合材料,而必须对碳纤维涂覆镀层。如果对碳纤维直接镀上能与其反应或能溶解碳的金属镀层(称为活性镀层,如铁或镍),则由于界面能分别通过反应或溶解可以提高碳纤维与基体的界面结合,但是严重的界面反应和溶解作用将“侵蚀”纤维和将碳纤维催化成石墨,致使纤维强度急剧下降;如果给碳纤维镀上既不与碳纤维反应又不溶解碳的金属镀层(称为惰性镀层,如铜或锡),那么在高温下,镀层将会球化缩聚,致使碳纤维与基体的结合变得很弱。

我们曾经用 Cu-Ni 双镀层镀覆碳纤维,通过界面上形成的 Cu-Ni 固溶体溶解微量的碳纤维表层提高了复合材料的界面结合强度,从而使复合材料的弯曲强度显著提高。本文仍以铜为惰性镀层,以铁为活性镀层,用连续电镀法制备了镀 Cu-Fe 双镀层的碳纤维。经过不同温度热暴露试验后,研究了碳纤维与 Cu-Fe 双镀层的相容性。用热压法制备了单向、混向的 CF / Cu-Fe 复合材料,测试了复合材料的弯曲强度、电阻率和线热膨胀系数,用扫描电镜观察了复合材料的断口,用透射电镜观察和分析了界面

形貌和结构。

二、实验方法

1. 碳纤维镀 Cu-Fe 镀层及其相容性

用连续电镀法在碳纤维表面上先镀一层铜,再镀一层铁,铜镀层和铁镀层的厚度均为 0.3 μ m。

镀后的碳纤维干燥后分别在 200 $^{\circ}$ C、400 $^{\circ}$ C、600 $^{\circ}$ C、800 $^{\circ}$ C 的氩气氛中暴露 30min 后,用扫描电镜观察镀层的形貌变化,用 X 射线谱分析镀 Cu-Fe 碳纤维的相成分变化。根据 ASTM 标准,测试不同温度热暴露后纤维的拉伸强度。

2. 复合材料的制备及其性能的测试分析

将镀 Cu-Fe 的碳纤维在硫酸铜电镀槽中镀铜加厚后,用热压法制备了单向、混向的 CF / Cu-Fe 复合材料,混向复合材料的碳纤维长度为 3mm。热压的工艺条件是:温度 800 $^{\circ}$ C、压力 36~40MPa,保压时间 20min,热压过程中通氩气保护。

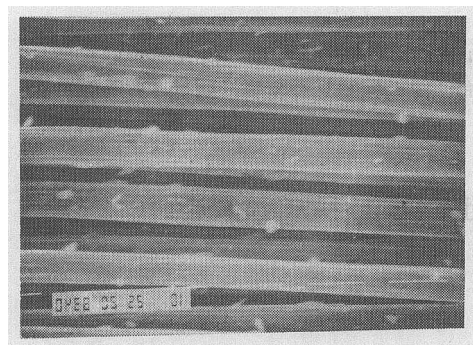
用石英管膨胀仪测定混向复合材料从室温到 200 $^{\circ}$ C 的线热膨胀系数,测试方向垂直于热压方向;用补偿电位法测试复合材料的电阻率,电流方向垂直于热压方向;在 Mi44 微型试验机上测试复合材料的弯曲强度,弯断方向平行于热压方向;用扫描电镜观察复合材料断口形貌;用透射电镜观察和分析复合材料界面的形貌;用透射电镜观察和分析复合材料界面的形貌和结构,讨论复合材料的界面对材料性能的影响。

三、实验结果及讨论

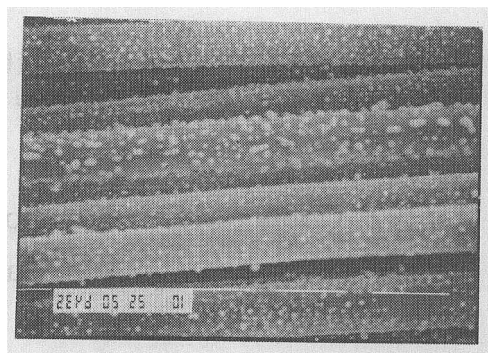
1. Cu-Fe 双镀层与碳纤维的高温相容性

对不同温度热暴露后的镀 Cu-Fe 碳纤维, 通过分析镀层的结构变化、镀层碳纤维的相成分变化和镀层对碳纤维力学性能的影响, 研究了 Cu-Fe 双镀层与碳纤维的相容性。

(1) Cu-Fe 双镀层在 800℃ 热暴露后的形貌变化

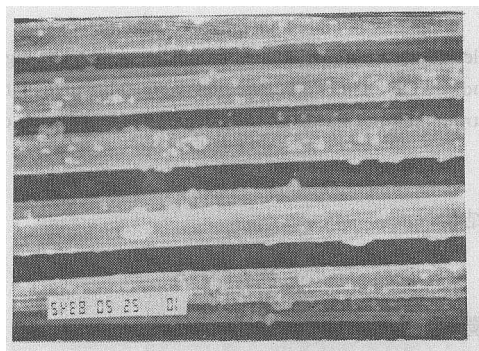


(a) 电镀后

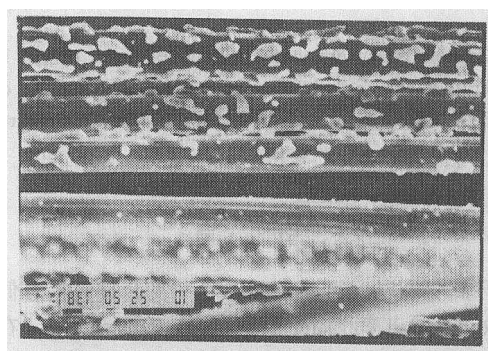


(b) 800℃ 热暴露后

图 1 800℃ 热暴露前后 Cu-Fe 双镀层的形貌



(a) 电镀后



(b) 800℃ 热暴露后

图 2 800℃ 热暴露前后 Cu 镀层的形貌

(2) 镀 Cu-Fe 碳纤维热暴露后的相变化

经 X 射线衍射分析, 800℃ 热暴露后的镀 Cu-Fe 碳纤维生成了微量的 Fe_3C 相(见图 3), Fe_3C 的生成量取决于扩散到碳纤维表面上的铁的浓度和在 800℃ 时 Fe_3C 的标准生成自由能。用 Fick 第二扩散定律计算可知, 碳纤维表面上铁的浓度 $C_{\text{Fe}} = 1.03\text{wt}\%$, 800℃ 时 Fe_3C 的标准生成自由能 $\Delta G_{\text{Fe}_3\text{C}}$ 是一个接近于零的负值, 因此化学反应:



反应程度很低, 生成的 Fe_3C 量也很少, 不会对碳纤维有严重的损伤。

(3) 热暴露对 Cu-Fe 镀覆碳纤维强度的影响

图 4 是镀 Cu-Fe 碳纤维的拉伸强度随热暴露温度的变化, 在低于 400℃ 热暴露后, 纤维强度有所上升。这是由于低温热处理降低了由连续电镀在碳纤维上造成的内应力, 从而导致碳纤维强度的增加。当温度超过 600℃ 以后, 纤维强度缓慢下降, 这可能是由于化学反应生成的脆性 Fe_3C 使纤维脆性增加, 导致纤维强度降低。但纤维强度下降的程度不大, 800℃ 热暴露 30min 后, 强度为 1.3GPa。

2. CF / Cu-Fe 复合材料的结构及性能

(1) CF / Cu-Fe 复合材料的结构

经过热暴露后, Cu-Fe 双镀层表面虽有小球形成, 但镀层仍然包覆着碳纤维(见图 1), 而不象 Cu 镀层那样完全球化而与碳纤维脱离(见图 2)。这说明, 外层铁镀层对降低碳纤维与铜镀层的界面张力, 改善润湿性有一定作用。

图 5 是 CF / Cu-Fe 复合材料的金相照片。由图可见, 复合材料的基体致密, 碳纤维分布均匀且没有损伤。图 6 是复合材料界面的 TEM 照片。由于铁向碳纤维表面扩散, 与碳纤维发生化学反应, 界面区的颗粒就是反应生成相。经衍射分析, 反应生成相为多晶的 Fe_3C , 它的厚度约为 $0.1\mu\text{m}$, 且为不连续相。CF / Cu-Fe 复合材料的界面结合是通过这些不连续的 Fe_3C 颗粒的钉扎作用

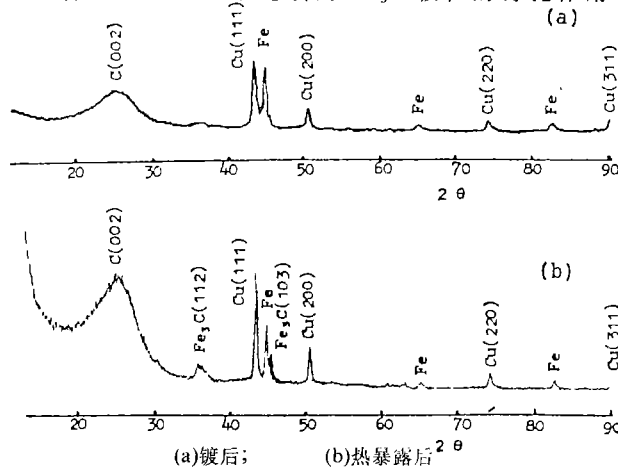


图 3 镀 Cu-Fe 碳纤维于 800℃ 热暴露前后的 X 射线衍射谱

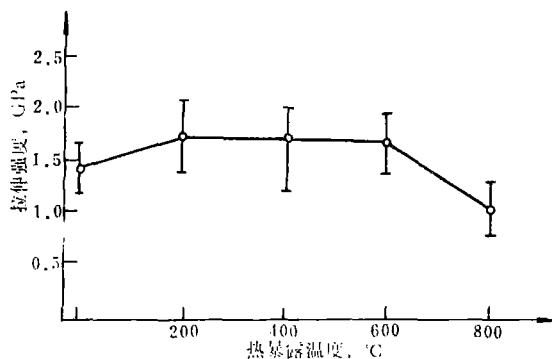
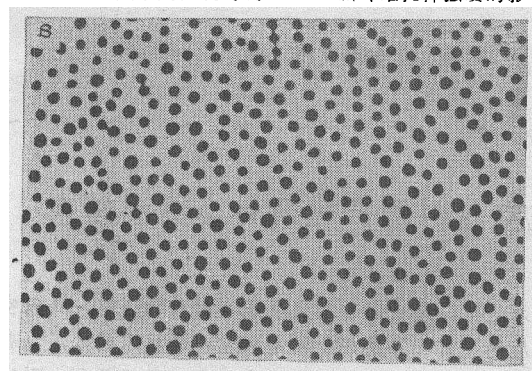
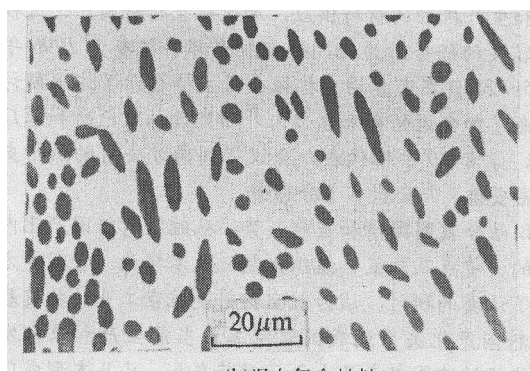


图4 热暴露温度对镀 Cu-Fe 碳纤维拉伸强度的影响



(a)单向复合材料



(b)混向复合材料

图5 CF/Cu-Fe 复合材料的截面 ×600

强化的，它的界面属于反应结合型。

(2) CF/Cu-Fe 复合材料的性能

从表 1 中可以看出，CF/Cu-Fe 复合材料的弯曲强度远远高于相近碳纤维体积分数的 CF/Cu 复合材料，电阻率和热膨胀系数没有明显变化。

与 CF/Cu-Ni 和 CF/Cu 复合材料的断口不同的，在 CF/Cu-Fe 复合材料的断口上，碳纤维基本上没有拔出，呈平齐状断口（图 7a）。这说明，CF/Cu-Fe 的界面结合强度远远高于 CF/Cu 和 CF/Cu-Ni 复合材

料。在拔出的纤维端头表面分布着不连续的颗粒，它们是界面反应的生成产物（图 7b）。由此可见，这种反应产物颗粒的钉扎作用可以有效地提高碳纤维与基体的界面结合强度。

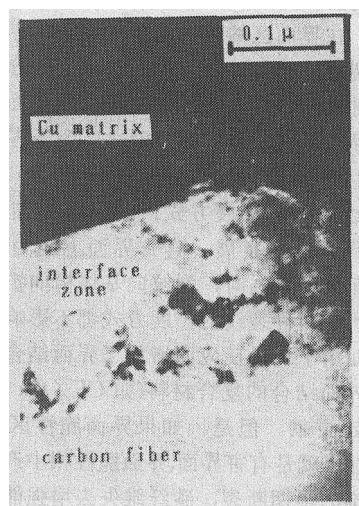
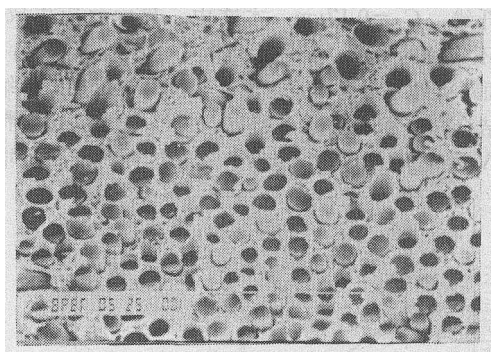
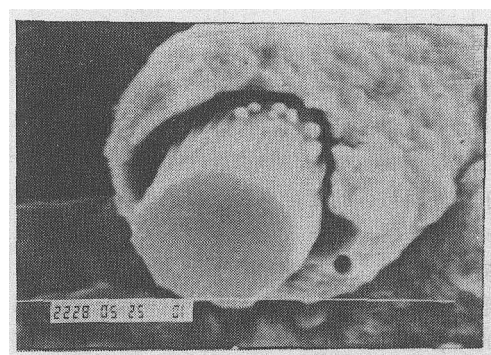


图6 CF/Cu-Fe 复合材料界面的 TEM 照片



(a)



(b)

图7 CF/Cu-Fe 复合材料的断口 SEM 照片

表1 CF/Cu-Fe 与 CF/Cu 复合材料的性能

| 复合材料种类 | 单向复合材料 | | | 混向复合材料 | | | |
|----------|-----------|---|----------------------------|-----------|---|--|----------------------------|
| | $V_f(\%)$ | $\bar{\rho} \times 10^{-6}(\Omega \cdot \text{cm})$ | $\bar{\sigma}(\text{MPa})$ | $V_f(\%)$ | $\bar{\rho} \times 10^{-6}(\Omega \cdot \text{cm})$ | $\bar{\alpha} \times 10^{-6}(\text{C}^{-1})$ | $\bar{\sigma}(\text{MPa})$ |
| CF/Cu-Fe | 51 | 4.13 | 637 | 47 | 6.50 | 10.0 | 349 |
| CF/Cu | 55 | 5.11 | 490 | 34 | 4.03 | 10.4 | 250 |

对于界面发生化学反应的复合材料,影响材料强度的因素除界面结合强度外,还有界面反应脆性区的厚度。由于界面反应的生成产物一般是脆性相,它的断裂应变小于碳纤维和金属基体的断裂应变。因此,在复合材料的断裂破坏过程中,在界面区的应力集中作用下,界面脆性相首先断裂产生裂纹,Ochiai等人已经在理论上分析了脆性区厚度对复合材料性能的影响(见图8)。当界面脆性区的厚度 C 低于临界厚度 C_B 时,界面脆性区为无害界面层,界面脆性区产生的裂纹不足以诱发碳纤维断裂。这时,脆性区产生的裂纹有两种扩展方式:(1)界面结合强度较低时,裂纹沿界面纵向扩展,直到界面上应力集中松弛为止;(2)界面结合较强时,裂纹向基体横向扩展,直到材料整体断裂。这两种裂纹的扩展方式都不影响碳纤维的强度。这种界面由于化学反应而增加了界面结合强度,因此对于提高弱界面结合的复合材料(如CF/Cu复合材料)的性能将有一定贡献。但是,如果界面脆性区厚度大于 C_B 时,界面脆性区就是有害界面,界面脆性相中产生的裂纹足以诱发碳纤维的早期断裂,碳纤维失去增强能力,复合材料的强度大大降低。不同的增强纤维,它的 C_B 值不同。对于碳纤维, $C_B=0.17\mu\text{m}$ 。本文中,界面反应生成的 Fe_3C 是不连续的颗粒,其厚度远远小于碳纤维的 C_B 值。这种界面对碳纤维没有不良影响,相反对于增加碳纤维与基体的结合却有积极贡献。所以与CF/Cu复合材料相比,在 V_f 相近时,CF/Cu-Fe复合材料的强度是增加的。

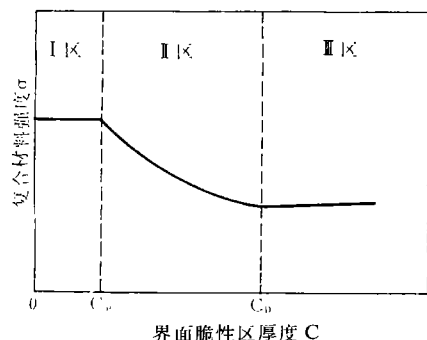


图8 界面脆性区厚度对复合材料强度的影响

对于弱界面结合的复合材料,提高界面结合强度是增加复合材料强度的一个有效途径。在用界面化学反应来增加界面结合强度时,必须控制界面反应的程度,防止碳纤维被严重的化学反应“侵蚀”而导致性能降低。同时也应控制界面的结合强度,界面结合过强和太弱都不能最大限度地发挥碳纤维的增强潜力。我们采用“惰性—活性”双层金属镀覆碳纤维,通过调节惰性镀层的厚度和选择在惰性镀层金属中有适当溶解度和扩散常数的活性元素,来控制扩散到碳纤维表面上的活性元素的浓度从而控制界面化学反应程度,即控制界面脆性区的厚度和界面结合强度。实践证明,Cu-Fe双镀层对提高CF/Cu复合材料的强度具有显著的作用。

四、结 论

1.采用反应型的“惰性—活性”双层金属镀覆碳纤维

中,通过调节惰性镀层的厚度和选择适当的活性元素,既能提高碳纤维与基体的结合强度,又能控制界面反应程度,防止碳纤维被“侵蚀”。

2.CF/Cu-Fe复合材料是通过界面反应产物 Fe_3C 颗粒的钉扎作用来增加复合材料界面的结合强度的,断口上碳纤维基本没有拔出。与 V_f 相近的CF/Cu复合材料相比,CF/Cu-Fe复合材料的弯曲强度显著增加。

3.界面发生化学反应时,界面结合强度、界面生成的脆性相厚度和反应对碳纤维性能的影响,三者共同影响复合材料的强度。

本工作得到北京航空航天大学易沛老师的大力帮助,特此致谢。

参考文献(略)

航空材料国产化研讨会圆满结束

自力更生,走我国自己发展航空材料的道路,是航空工业发展的一贯指导思想。随着航空科学技术的发展,新型航空产品及国际适航条例的要求,为满足原仿制、引进及在研和生产机种的材料供应,加速航空材料国产化进程是刻不容缓的任务。为此,航空航天部科技委于1990年10月25~28日在南方动力机械公司主持召开了这次研讨会。应邀参加会议的有来自部内外研究设计院、所和工厂的专家、学者40余位代表。会议得到南方公司的热情支持和周密安排,与会代表十分感谢。

会议结合我国国情和当前形势,从航空材料国产化内容、目的、重点及政策、组织体制、技术措施、管理等方面进行了认真的研讨,认为航空材料是航空工业的物质基础,材料国产化关系到我国航空工业当前生产和未来发展。虽然经过建国以来几十年的艰苦奋斗,已基本形成门类齐全的航空材料体系,基本满足军机生产的需要,但在新时期,有一系列新问题需要有关领导部门和工业部门大力支持和通力合作来解决。材料国产化不仅是解决材料有无问题,而且包括对材料的技术、质量水平,以及对材料厂、航空厂的管理水平提出按国际标准化、规范化要求问题。因此将涉及企业技术改造和投资问题,以更新和完善材料研制、测试、质量监控等一系列手段,以及相应的规范、措施制度。还应解决特种材料的多品种、多规格、小批量的生产供应问题,建议建立相应的试制生产基地,处理好特殊需要与经济效益的关系。对多单位合作研究的成果分享、出口创汇、替代进口材料的奖励政策性问题,应有明确的法规可循,以利调动各方面的积极性。

与会代表认为,作为首次专题性材料国产化研讨会开得很及时,会议的主要精神应形成“纪要”,并广为宣传。

(弘也)