

# C/C-Cu 复合材料的弯曲性能

孙乐 李红 任慕苏 孙晋良

(上海大学复合材料研究中心,上海 200072)

**文 摘** 以碳纤维针刺毡为整体骨架,采用 CVI 工艺制备出不同密度的 C/C 复合材料,然后用挤压铸造成型方法制备了 C/C-Cu 复合材料。并对不同组分的 C/C-Cu 以及 C/C 复合材料的弯曲性能进行了研究,结果表明:密度为  $4.59 \text{ g/cm}^3$  的 C/C-Cu 复合材料的  $xy$  向弯曲强度高于密度为  $1.85 \text{ g/cm}^3$  的 C/C 复合材料,并且具有一定的塑性,铜基体发挥了增韧增强的作用;密度为  $2.04 \text{ g/cm}^3$  的 C/C-Cu 复合材料的  $xy$  向弯曲强度低于密度为  $1.85 \text{ g/cm}^3$  的 C/C 复合材料,且没有塑性出现,铜基体分散未发挥增强作用。

**关键词** C/C-Cu 复合材料,弯曲强度,热解碳,挤压铸造

## Flexural Properties of C/C-Cu Composites

Sun Le Li Hong Ren Musu Sun Jinliang

(Research Center of Composite Materials, Shanghai University, Shanghai 200072)

**Abstract** By taking needled-carbon fiber felts as framework, C/C composites with different density were fabricated by chemical vapor infiltration method (CVI), and then C/C-Cu composites were made by squeeze casting technique. Flexural properties of C/C-Cu and C/C containing different components content were tested and investigated. The experimental results indicate that flexural strength of C/C-Cu composites with the density of  $4.59 \text{ g/cm}^3$  is higher than that of C/C composites with the density of  $1.85 \text{ g/cm}^3$  in  $xy$ -direction. Those C/C-Cu composites in which copper matrix plays a role of toughening and strengthening have certain plasticity; flexural strength of C/C-Cu composites with the density of  $2.04 \text{ g/cm}^3$  is lower than that of C/C composites with the density of  $1.85 \text{ g/cm}^3$  in  $xy$ -direction. Those C/C-Cu composites with dispersive copper matrix have no plasticity.

**Key words** C/C-Cu composites, Flexural strength, Pyrocarbon, Squeeze casting

### 1 引言

碳纤维-铜复合材料综合了铜和碳纤维的一系列优点,应用于滑动材料、功率半导体支撑电极材料、集成电路散热板及耐磨器件等方面<sup>[1-2]</sup>。但是碳纤维-铜基材料在制备的过程中,碳纤维与铜的不润湿性、纤维不均匀分散以及纤维损伤等问题难以解决,影响了材料的性能<sup>[3-6]</sup>。目前关于 C/C-Cu 复合材料的研究报道较少,冉丽萍等研究了 C/C-Cu 复合材料具有良好的摩擦磨损性能<sup>[7-8]</sup>, Wang Wenxue 等研究了 C/C-Cu 复合材料拉伸性能优良<sup>[9-10]</sup>。本文以碳纤维针刺毡为整体骨架,通过 CVI 在碳纤维表面沉积热解碳,再用压力浸渗凝固成型方法制备 C/C-Cu 复合材料,并通过不同密度的 C/C-Cu 复合材

料与 C/C 复合材料弯曲性能的对比分析,研究 C/C-Cu 复合材料的界面及弯曲破坏机理。

### 2 实验

通过针刺把聚丙烯腈预氧化纤维制成预氧毡,再进行炭化得到碳毡(密度为  $0.195 \text{ g/cm}^3$ ),通过 CVI 工艺制成所需密度的 C/C 复合材料预制件。在通过 CVI 使坯体密度达到  $0.6 \text{ g/cm}^3$  时进行一次高温处理( $2350 \text{ }^\circ\text{C}$ )。然后利用挤压铸造方法将铜液浸渗到 C/C 复合材料预制件中,制成 C/C-Cu 复合材料(表 1)。对比 C/C 样品的密度为  $1.85 \text{ g/cm}^3$ ,其组分包括碳纤维、热解碳和树脂碳。具体实验工艺过程如图 1 所示。

将所制备的 C/C-Cu 和 C/C 复合材料加工成尺

收稿日期:2009-09-14;修回日期:2009-11-09

基金项目:上海市重点学科建设项目(s30107);上海市科学技术委员会资助(075205104);上海市教育委员会资助(shu08012)

作者简介:孙乐,1985 年出生,硕士研究生,主要从事碳/碳复合材料等相关的研究工作。E-mail:sunnythle@shu.edu.cn

寸为 35 mm×4 mm×3 mm 的试样用于三点弯曲测试。实验在 MTS-CMT-4204 试验机采用三点弯曲测试,最大力为 20 kN,跨距为 30 mm,上压头半径 5 mm,支撑半径为 2 mm。分别用 KEYENCE VHX-500K 金相显微镜和 JSM-6700F 扫描电镜对材料的显微组织和弯曲断口进行分析。

表 1 C/C-Cu 复合材料  
Tab.1 C/C-Cu composites

样 品	C/C 密度 /g·cm <sup>-3</sup>	碳纤维 vol/%	CVI 碳 vol/%	铜 vol/%	C/C-Cu 孔隙率/%	C/C-Cu 密 度/g·cm <sup>-3</sup>
1#	0.99	11.08	37.76	39.6	11.6	4.59
2#	1.27	11.08	51.24	8.63	29.1	2.04

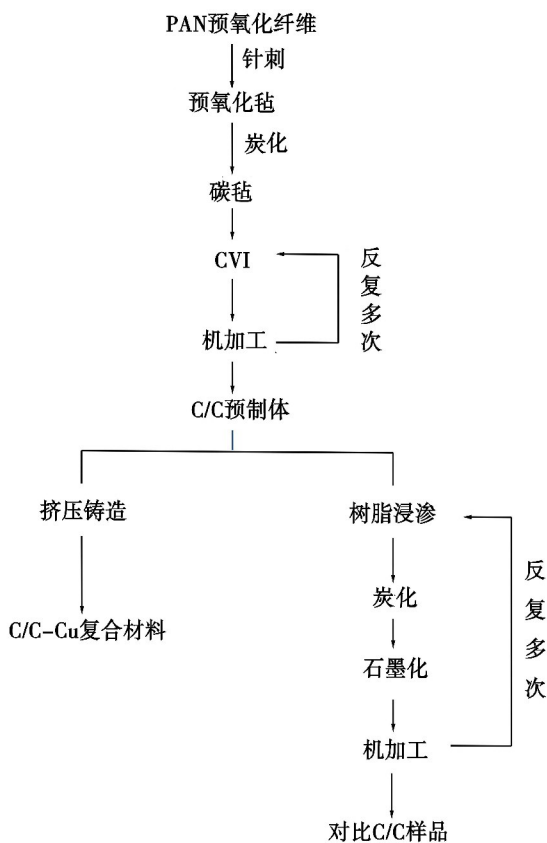


图 1 工艺过程

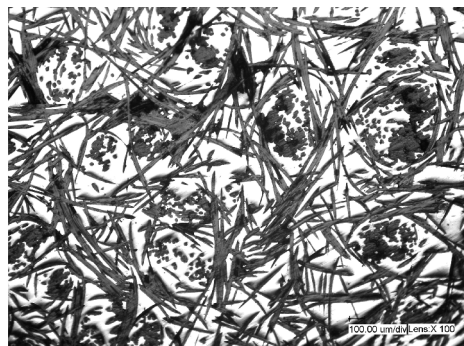
Fig.1 Process flow

### 3 结果与讨论

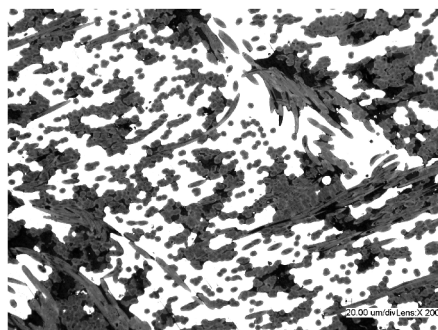
#### 3.1 C/C-Cu 复合材料的显微组织

图 2 为 1# 试样的金相照片。图中较亮部分为铜基体,较暗部分为碳纤维和热解碳。从金相照片可以看出:铜均匀地分散在 C/C 预制体的孔隙内,铜包裹在热解碳的外层,界面结合良好,形成了碳纤维-热解碳和热解碳-铜三元界面,浸渗效果比较理想;但同时由图 2(b)中可以看到 C/C-Cu 存在一定的孔隙,大部分孔隙分布在碳纤维 x-y 向乱层结构中,这是由于铜没有充分浸渗而形成的孔隙或 CVI 沉积时

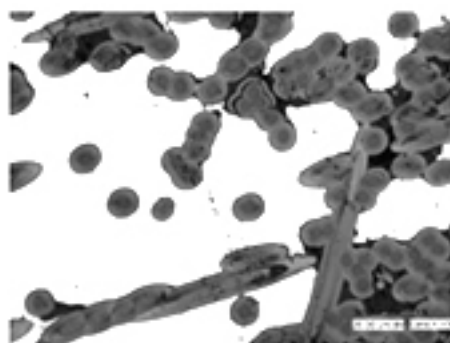
在碳纤维之间产生的部分闭孔。可以看出 C/C 预制体在经受了液相浸渗的较大压力下,C/C 预制体的热解碳可以起到粘结的作用,使预制体在压铸时不产生变形仍保持了原有的骨架结构,没有发生热解碳与纤维剥离,有效地起到保护碳纤维不受损伤和纤维均匀分散于铜基体中的作用。



(a) 平行毡面方向(xy 向) 100×



(b) 垂直毡面方向(z 向) 200×



(c) 垂直毡面方向(z 向) 1 000×

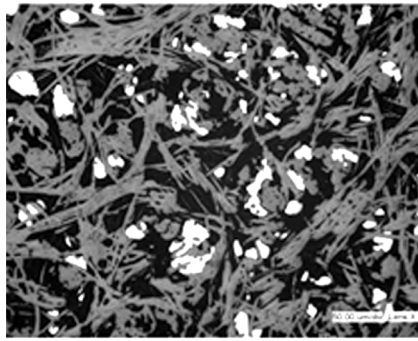
图 2 1# C/C-Cu 的金相照片

Fig.2 Optical micrographs of 1# C/C-Cu

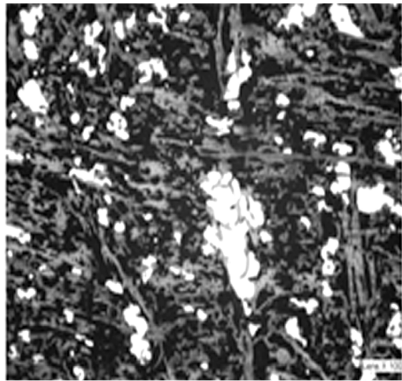
图 3 为 2# C/C-Cu 的金相照片。由图 3 只能看到少量的铜基体,由于 2# C/C 预制体密度较大,内部的孔隙较少且孔隙较小,浸渗时只有少量铜进入 C/C 预制体的相对较大的孔隙中,较小的孔隙由于压力和润湿性等因素未能浸渗到孔隙内部<sup>[11]</sup>,铜基体分散成“孤岛”状,材料内部还存在大量的闭孔和开孔,浸渗效果不理想。

由图 2 和图 3 可以看出:1# C/C-Cu 渗入的铜含量较为合适,铜基体连续均匀地填充了 C/C 预制体的孔隙,整个材料没有较大的孔洞和缺陷;而 2# C/C-

Cu 渗入的铜含量明显偏少,不能充分填充 C/C 预制件的孔隙,整个材料有较多的孔洞和缺陷。



(a) 平行毡面方向(xy向) 100×



(b) 垂直毡面方向(z向) 100 ×

图3 2# C/C-Cu 的金相照片

Fig.3 Optical micrographs of 2# C/C-Cu

### 3.2 C/C-Cu 和 C/C 复合材料的弯曲性能

三点弯曲实验的应力—应变曲线如图4所示(本文所测均为xy方向的弯曲强度)。图4中可以看出1#样品的应力—应变曲线开始阶段是弹性形变,在达到最大应力时有一段非线性阶段,没有发生灾难性的断裂,呈现阶梯性的缓慢降低,出现了一定的“假塑性”<sup>[12]</sup>;2#样品和C/C的应力—应变曲线,在断裂前应力和应变之间具有良好的线性关系,材料一旦破坏,应力快速下降,表现出明显的脆性断裂特征<sup>[13]</sup>。

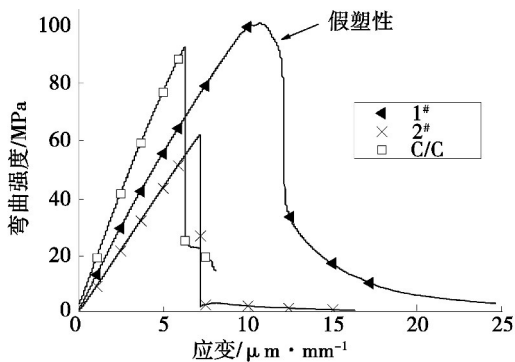


图4 C/C-Cu 和 C/C 的弯曲应力—应变曲线

Fig.4 Flexural stress-strain curves of C/C-Cu and C/C

由表2看到:1#C/C-Cu 相对于C/C 复合材料xy向强度提高了约21%,而模量降低了约21%,断裂应

变提高了约56%,说明了铜基体发挥了增强增韧的作用,铜的浸渗改善了C/C复合材料的弯曲性能。铜的弯曲模量低于C/C预制体的弯曲模量,所以C/C-Cu复合材料整体的弯曲模量降低。由于2#样品内部存在大量孔隙,铜基体分散不能发挥增强增韧的作用,所以2#样品较C/C材料xy向弯曲强度和模量都降低,断裂应变和C/C基本相当。

表2 C/C-Cu 和 C/C 的弯曲性能对比

Tab.2 Flexural properties comparison of C/C-Cu and C/C

试样	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa	断裂应变/%
C/C	89.3	13.3	0.69
1#	108	10.5	1.1
2#	64.3	8.66	0.75

### 3.3 C/C-Cu 和 C/C 复合材料的弯曲断口

图5为1#样品弯曲断口电镜照片,由(a)、(b)可以看出,由于铜对碳的润湿性较差,使得结合强度不高,碳纤维在脱粘过程中所受阻力较低,大部分的纤维仍未拔出或者拔出长度很短,但有少量的碳纤维拔出,拔出长度较长,也有一部分包鞘说明有纤维拔出,所以材料产生了一定的塑性;碳纤维周围没有基体碳和铜的包覆说明铜的渗入弱化了基体碳与碳纤维界面结合强度<sup>[14]</sup>。当材料受力时,铜基体首先承受载荷,然后通过热解碳-铜界面将载荷传递给热解碳,再通过碳纤维-热解碳界面传递给碳纤维,随着载荷的增大热解碳发生断裂,界面脱粘和滑移使得碳纤维拔出,使材料表现出塑性变形和韧性破坏特征<sup>[6,15]</sup>。由图5(c)可以看出,铜基体产生了颈缩现象,表明在材料受力的情况下铜基体发生了塑性变形,承担了一部分载荷,发挥了强度和塑性的作用。在图5(d)中,基体铜和热解碳之出现了较大的间隙,表明界面结合强度不高,在受力作用下伴随铜的塑性形变界面之间脱粘产生较大间隙,所以在弯曲断裂过程中铜基体只向纤维传递了少量的载荷,使得纤维的强度作用没有完全发挥,所以1#样品的强度提高不明显。

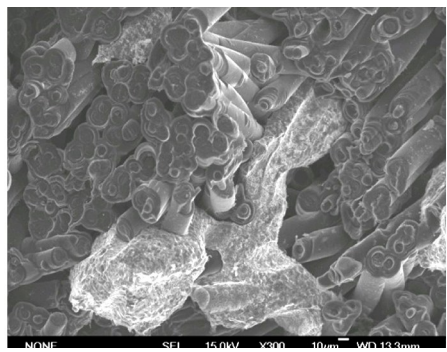


(a)





(b)



(b) 2#样品

图6 2#样品及C/C的弯曲断口形貌

Fig. 6 Flexural fracture morphology of 2#C/C-Cu and C/C

#### 4 结论

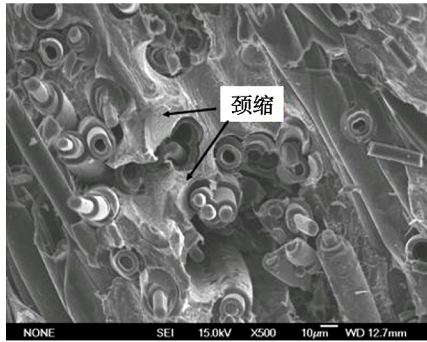
(1) 1#样品的浸渗效果较为理想,铜较充分的填充了C/C预制件的孔隙,铜包裹在热解碳的外层,界面结合良好,形成了碳纤维-热解碳和热解碳-铜三元界面。受力时铜基体承载了一部分载荷,界面产生界面脱粘和滑移,纤维拔出,铜基体发挥了增强增韧的作用,所以相对于C/C样品其 $xy$ 向强度提高了约21%,而模量降低了约21%,断裂应变提高了约56%。

(2) 2#样品中铜没有充分渗透到预制件中,材料孔隙率为29.1%,铜未能形成连续分散的基体,受力时铜基体难以发挥增韧增强的作用,所以其强度和模量相对于密度为 $1.85 \text{ g/cm}^3$ 的C/C样品都有所下降,断裂形式也保持了C/C的脆性断裂特征。

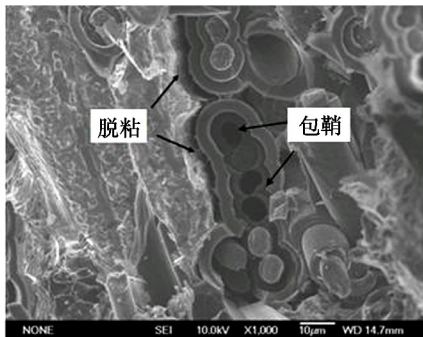
(3) 1#样品的C/C预制体的密度为 $0.99 \text{ g/cm}^3$ ,渗入的铜体积分数为39.6%,即铜基体可以在浸渗时较为充分填充C/C预制体的孔隙;2#C/C-Cu的C/C预制体的密度为 $1.27 \text{ g/cm}^3$ ,内部的孔隙较少且较小,由于在高温下铜液与碳的“润湿性”差,所以铜液在浸渗时很难填充C/C预制体内部的孔隙,其铜的体积分数仅为8.63%。因此,适中的C/C预制体的密度才能使铜充分浸渗,从而保证C/C-Cu的力学性能优良。

#### 参考文献

- [1] 凤仪,应美芳,王成福. 碳纤维不同分布的碳纤维-铜基复合材料的电导率[J]. 复合材料学报,1998,15(4):38-42
- [2] 崔春翔,赵晓宏,徐华,等. 碳纤维-铜复合材料研究[J]. 河北工业大学学报,2002,12(6):43-48
- [3] 刘小梅,刘政. 低浸渗压力制备短纤维增强铝硅合金复合材料[J]. 宇航材料工艺,2003,33(3):29-32
- [4] 韩绍昌,徐仲瑜. 碳/铜复合材料的研究进展[J]. 机械工程材料,1999,23(6):6-8
- [5] 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
- [6] 赵晓宏. 连续碳纤维增强铜基复合材料的制备、组织及性能的研究[D]. 河北工业大学,2002



(c)

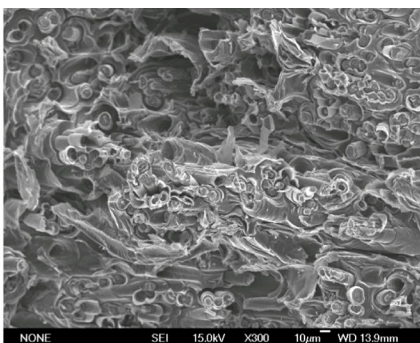


(d)

图5 1#样品弯曲断口形貌

Fig. 5 Flexural fracture morphologies of 1#C/C-Cu

如图6(a)所示,C/C复合材料断口呈台阶状,由于热解碳和碳纤维的结合强度高,无纤维拔出,未发挥碳纤维的增韧作用,故脆性断裂;图6(b)中2#C/C-Cu由于进入C/C内部的铜基体较少,材料孔洞较多,断口较齐整,无纤维拔出,铜基体分散没有形成整体,未能发挥铜基体的增韧作用,所以也是脆性断裂。



(a) C/C

[7] 冉丽萍,易茂中. C/C-Cu 复合材料的组织和摩擦磨损性能[J]. 中国有色金属学报,2007,17(40):530-535

[8] 虞红燕. 金属浸渗对碳/碳复合材料组织、性能的影响[D]. 大连理工大学,2007

[9] 李卫. C/CF/Cu 复合材料界面和抗拉强度研究[J]. 材料热处理学报,2007,28(1):14-17

[10] Wang Wenxue, Takao Yoshihiro, Matsubara Terutake. Tensile strength and fracture toughness of C/C and metal infiltrated composites Si-C/C and Cu-C/C[J]. Composites, 2008, Part A39:231-242

[11] 汪海云,袁绩乾. 金属基复合材料液相浸渗工艺中孔洞缺陷[J]. 机械工艺师,1998(5):8-10

[12] 王林山,熊翔. 多孔体制备工艺对 C/C-SiC 复合材料弯曲性能的影响[J]. 中国有色金属学报,2003,13(5):1196-1201

[13] 孙乐民,张永振,陈跃. 沥青基碳/碳复合材料的弯曲破坏分析[J]. 航空制造技术,2003(6):47-55

[14] 虞红燕,石小磊. 浸渗铜、铝对碳/碳复合材料弯曲性能的影响[J]. 机械工程材料,2007,31(11):61-64

[15] 曾燮榕,李贺军. MoSi<sub>2</sub>-SiC 抗氧化涂层对碳/碳复合材料弯曲性能的影响[J]. 复合材料学报,2000,17(2):46-49

(编辑 吴坚)

## 欢迎订阅 2011 年《低温与特气》

《低温与特气》创刊于 1983 年,是由光明化工研究设计院主办、全国特种气体信息站协办的国内外公开发行的科技期刊,国内统一刊号 CN21-1278/TQ,国际标准刊号 ISSN 1007-7804,广告经营许可证号 2102112003000026。

《低温与特气》是国内同时报道低温与制冷技术以及特种气体领域有关理论探讨、应用实践、技术展望等方面最新研究成果的专业技术性期刊,同时也是我国特气行业唯一公开发行的科技期刊。本刊设有综述评论、工艺与设备、应用技术、分析与测试、特气制备、气瓶检验、安全技术、技术讲座、行业信息等栏目,以技术性和实用性为主,兼具学术性和信息性。读者对象为石油化工、制冷、电子、航空航天、环保、医药、食品等行业的科研人员和工程技术人员及高等院校相关专业师生。

本刊曾获 1998 年度化工系统优秀信息成果三等奖、第六届全国石油和化工行业优秀期刊二等奖、首届《CAJ-CD 规范》执行优秀奖,并被《中国期刊网》及《万方数据网》全文收录,也是《美国化学文摘(CA)》、《中国化学化工文摘》录用期刊、《中国学术期刊综合评价数据库》来源期刊。

本刊采用国际期刊界通行的大 16 开本胶印,封皮及插页全彩色印刷,广告页面设计精美,内文印刷字迹清晰,图表均采用电脑制作。欢迎订阅、投稿及刊登广告。

《低温与特气》为双月刊,逢双月末出版。2011 年国内每期定价 15 元,全年 90 元(含邮费),国内读者可在全国各地邮局订阅(邮发代号 8-261),也可直接从编辑部订阅。国外读者可通过中国出版对外贸易总公司(北京 782 信箱,邮编:100011)订阅,国外发行代号:DK21015。

邮局汇款:大连市甘井子区甘北路 34 号,《低温与特气》编辑部 邮编:116031

电话:0411-85961022 85961021(兼传真) E-mail:dwyttq@qq.com

银行汇款:工商银行大连甘井子支行

账户:光明化工研究设计院,

账号:3400201109008900290