



短碳纤维/铜复合材料的制备及其组织和性能

朱佳敏, 陈 卓, 方华婵, 刘 滩, 孔 凡, 肖 鹏

(中南大学 轻质高强结构材料国防科技重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 以电解铜粉、酚醛树脂包覆短碳纤维为原料, 通过球磨混合, 冷压成型及加压烧结工艺制备碳纤维分散均匀、结构可调控、性能良好、工艺简单、成本低的短碳纤维/铜复合材料。对比分析球磨 2 h、3 h、4 h 后短碳纤维在基体中的形貌及结构变化、均匀分布程度, 短碳纤维/铜复合材料的显微组织及其物理和力学性能的差异。结果表明: 在树脂对短碳纤维的分散和保护作用下, 碳纤维在铜基体中的分散均匀性得到较大提高, 碳纤维/铜复合材料内部碳/铜界面结合良好且基体均较为致密; 随着球磨时间的延长, 碳纤维只发生形貌及长度的变化而不发生结构改变, 长度分布的均一化程度逐渐提高, 碳纤维平均长度由 32.28 μm 逐渐减小至 23.65 μm ; 短碳纤维/铜复合材料的表观密度、电导率、抗弯强度先增加后减小, 开孔率随球磨时间的增加先减小后增大, 硬度无明显变化。球磨分散 3 h 制备的短碳纤维/铜复合材料的综合物理和力学性能良好, 其表观密度、开孔率、电导率、抗弯强度、硬度分别为 7.93 g/cm^3 、4.53%、38.73 MS/m 、332.94 MPa 、46.17 HV。

关键词: 树脂包覆短碳纤维; 球磨分散; 调控; 显微组织; 物理性能; 力学性能

文章编号: 1004-0609(2020)-12-2875-11

中图分类号: TB333

文献标志码: A

石墨/铜复合材料广泛用于电滑动接触和制动摩擦组件, 尤其是用于制动片和电刷。石墨/铜复合材料的服役条件要求它们除承担摩擦和导电功能外, 同时要满足在高能载条件(高压或高速)下的力学性能要求。当石墨含量较低时石墨/铜复合材料的强度较高但不能形成有效的润滑膜, 而含量较高时石墨的富集与基体的割裂现象严重^[1]。在高能负荷条件下, 此类材料在摩擦过程中会由于铜基体的高温蠕变^[2]及石墨的变形开裂^[3]而引起失效, 这将导致其摩擦性能不能很好地发挥出来。石墨润滑的关键在于其使用过程中致密润滑膜的形成, 表擦表面上足够润滑质点的均匀分布才能使摩擦因数稳定。由于高能载条件下, 石墨/铜复合材料的高强和耐磨之间的矛盾, 需要在本质上解决石墨/铜复合材料中石墨颗粒的易变形开裂, 以及铜基体的致密化和强度不够的问题。JIANG 等^[4]以酚醛树脂包覆石墨粉为原料通过粉末冶金工艺制备了铜基体连续的石墨/铜复合材料, 阐述了酚醛树脂包覆对石墨/铜复合材料的裨益作用。

碳纤维具有结构稳定不易变形开裂、高强韧性、

耐磨、耐高温、耐电弧烧蚀以及良好的自润滑性等一系列优点^[5], 向石墨/铜复合材料中添加碳纤维部分替代石墨使得其在摩擦时既作为润滑相又承担部分载荷起到增强的作用是解决问题的有效方法之一。碳纤维由于范德华力、表面摩擦力、静电力及较大的比表面积和长径比导致的搭桥效应, 以及石墨/铜复合材料以混料的方法制备等原因, 在制备过程中碳纤维易发生缠绕而难以实现高度均匀的分散^[1, 6]。而且, 碳纤维和铜是非反应性的^[7]且界面不润湿^[8], 因而石墨/铜复合材料中的增强碳纤维主要采用金属镀层表面改性的短碳纤维^[9-10], 然而, 通过碳纤维表面金属镀层改性再进行混料分散的制备方法中金属镀层的施镀流程繁多, 工艺复杂。

本研究首次提出对短碳纤维进行简单的酚醛树脂包覆改性, 通过球磨工艺实现碳纤维分散、微米化碳纤维增加摩擦润滑相质点、在不进行基体合金化而影响导电导热性能的前提下以加工硬化实现碳纤维/铜复合材料的硬化刚化, 从而实现结构调控, 制备了工艺简单, 成本低, 性能良好的短碳纤维/铜复合材料。

基金项目: 中南大学中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2018zzts419); 国家自然科学青年基金资助项目(51501228); 湖南省自然科学基金资助项目(2015JJ3167); 国家重点研发计划资助项目(2016YFB0301403)

收稿日期: 2019-12-10; **修订日期:** 2020-11-23

通信作者: 方华婵, 副教授, 博士; 电话: 0731-88830614; E-mail: fanghc@csu.edu.cn

肖 鹏, 教授, 博士; 电话: 13337311638; E-mail: xiaopeng@csu.edu.cn

系统研究球磨不同时间后短碳纤维在基体中的均匀分布程度,形貌和结构变化及短碳纤维/铜复合材料的显微组织,物理及力学性能的差异。通过本研究关于短碳纤维/铜复合材料的制备方法可作为部分替代石墨/铜复合材料协同提高强度和耐磨性的前期研究。

1 实验

1.1 酚醛树脂包覆短碳纤维的制备

以江苏天鸟高新技术股份有限公司生产的T700型PAN基短碳纤维(Short carbon fiber, SCF, (12K, 直径7 μm , 长约2 mm))和新乡伯马风帆实业有限公司生产的酚醛树脂(Phenolic resin, PR, (残炭率大于50%))为原料,制备酚醛树脂包覆短碳纤维。首先,将短碳纤维在丙酮中超声清洗40 min进行脱胶处理,重复两次操作后烘干备用;然后取3 g酚醛树脂粉溶于60 mL酒精中,搅拌得到酚醛树脂酒精溶液;将短碳纤维浸润酚醛树脂酒精溶液后于恒温干燥箱内80 $^{\circ}\text{C}$ 烘干脱除溶剂,得到酚醛树脂包覆短碳纤维(Phenolic resin-coated short carbon fiber, PRC-SCF)。

1.2 短碳纤维/铜复合材料的制备

以北京兴荣源科技有限公司生产的电解铜粉(纯度 $\geq 99.9\%$,平均粒度75 μm)和酚醛树脂包覆短碳纤维为原料,采用球磨分散、冷压成形、加压烧结工艺制备短碳纤维/铜复合材料。首先,将质量分数为2%的酚醛树脂包覆短碳纤维以及质量分数为98%的电解铜粉,以球料比5:1、转速200 r/min,在YXQM行星球磨机中分别球磨2 h、3 h、4 h后得到混合粉末。然后将混合粉末于YH41-25C型单柱校正压装液压机上在400 MPa压强下单向冷压成尺寸为 d 30 mm \times 12 mm的压坯,最后在钟罩式加压烧结炉中氢气气氛下烧结获得短碳纤维/铜复合材料(Short carbon fiber/Cu composites, SCF/Cu composites)。烧结工艺为:加压压力为0.5 MPa,以5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率由室温升到950 $^{\circ}\text{C}$;950 $^{\circ}\text{C}$ 保温2 h,保温阶段压力为3.4 MPa;最后以25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 冷却至室温,冷却压力为1 MPa。

1.3 组织表征及性能检测

采用Nova NaNo SEM-230型扫描电子显微镜(Scanning electron microscopy, SEM)观察原料的形貌、树脂包覆短碳纤维情况、复合粉末形貌、复合材料的

显微组织;采用Nano Measure软件每个样品取130个数据值统计复合材料中碳纤维的长度及频率分布;通过LabRAM HR800型拉曼光谱仪表征复合材料中碳纤维的内部结构变化,采用Ne-He激光,波长为532 nm,激光功率为20 kW/cm²,激光束与样品垂直,校准用单晶硅片;采用Helios Nanolab 600i型双束电子显微镜对复合材料基体进行EBSD观察分析;采用阿基米德(Archimedes)排水法测试材料的表观密度及开孔率;分别采用HVS-5数显小负荷维氏硬度计和D60K数字金属电导率测量仪测量复合材料的维氏硬度和电导率;复合材料的表观密度、开孔率、电导率、硬度均取5个数据的平均值。在美国Instron3369型材料力学试验机上进行复合材料的抗弯实验,包括试样的强度和载荷-位移曲线:弯曲试验采用三点弯曲法,试样尺寸30 mm \times 8 mm \times 4 mm,跨距为25 mm,加载速度为2.00 mm/min。

2 实验结果

2.1 酚醛树脂包覆前后短碳纤维的形貌

图1所示为短碳纤维树脂包覆前后表面及截面SEM像。其中图1(a)所示为丙酮超声清洗后短碳纤维的SEM像,丙酮清洗过后碳纤维表面光洁,胶质及杂质得以去除,这使得后续酚醛树脂可以更好地在碳纤维表面铺展并产生黏结。图1(b)~(d)所示为酚醛树脂包覆短碳纤维的SEM像。包覆后碳纤维表面裹覆一层酚醛树脂且树脂均匀包覆每根碳纤维(见图1(b));且包覆层厚度均匀,厚约1.83 μm (见图1(c));图1(d)的横截面观察发现酚醛树脂与碳纤维结合良好。

2.2 混合粉末形貌随球磨时间的变化

图2所示为PRC-SCF和铜球磨后混合粉形貌观察。由图2(a)~(c)可知,球磨2 h、3 h、4 h后,复合粉末宏观状态均一,无明显的纤维缠结。由图2(d)~(f)的SEM观察可知,球磨2 h、3 h、4 h后的复合粉末中碳纤维均可均匀分散于铜基体中。

2.3 短碳纤维/铜复合材料的组织和结构

图3所示为短碳纤维/铜复合材料的显微组织。由图3(a)~(c)也可看出,球磨2 h、3 h、4 h均可使短碳纤维均匀分布于铜基体中,碳/铜界面结合良好且基体均较为致密,复合材料内部无明显孔洞,但是由图3(a)

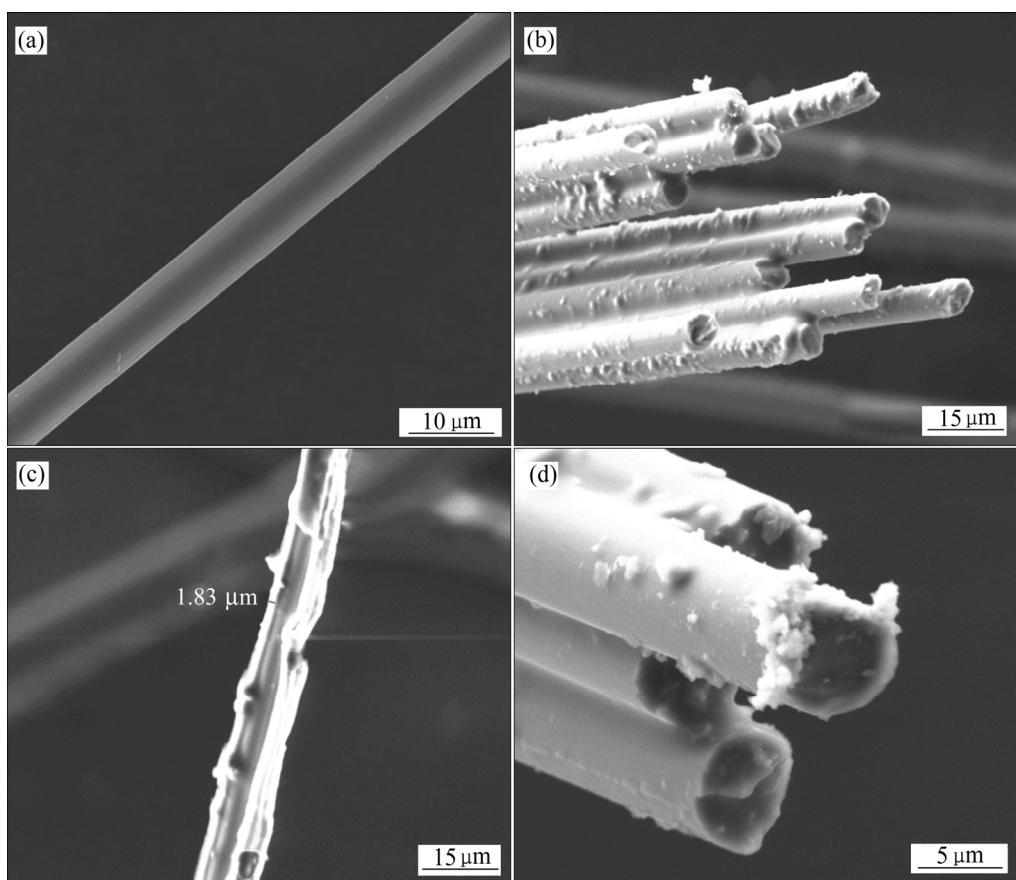


图1 短碳纤维树脂包覆前后表面及截面 SEM 像

Fig. 1 Surface and cross-section SEM images of SCF before and after PR coating: (a) Surface, degummed SCF; (b) Surface, PRC-SCF bundle; (c) Surface, single PRC-SCF; (d) Cross-section, PRC-SCF bundle

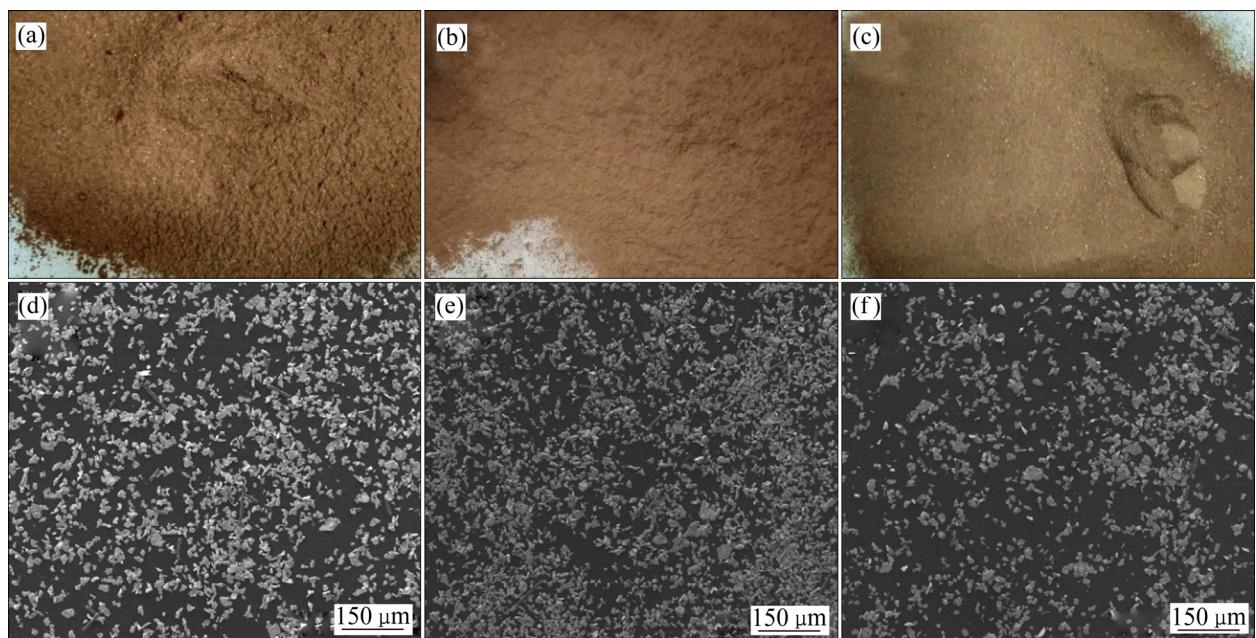


图2 PRC-SCF + Cu 球磨后混合粉的宏观和微观形貌

Fig. 2 Macro- and micro- morphologies of PRC-SCF + Cu mixed powders after ball milling for different time: (a), (d) 2 h; (b), (e) 3 h; (c), (f) 4 h

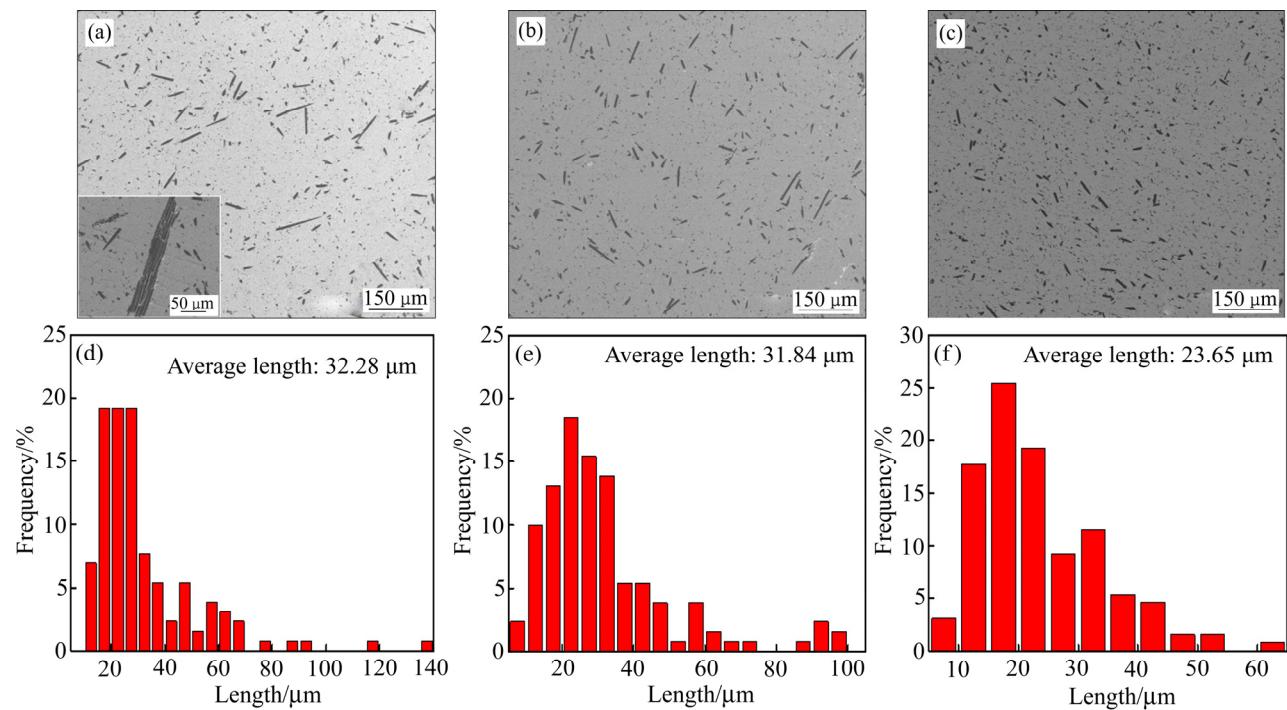


图3 分别球磨2 h、3 h、4 h的短碳纤维/铜复合材料的显微组织和短碳纤维长度频率分布

Fig. 3 Microstructures of SCF/Cu composites by ball milling for different time((a)–(c)) and frequency distribution((d)–(f)) of SCF length: (a), (d) 2 h; (b), (e) 3 h; (c), (f) 4 h

附图看到球磨2 h的试样仍残存少量未完全分散的碳纤维。同时，亦可以看出随着球磨时间的延长，碳纤维长度逐渐减小，短碳纤维受机械损伤产生的纤维颗粒明显增多且均匀分布于铜基体内，因此，可以通过控制球磨时间来调控碳纤维的长度和状态，甚至我们猜想随着时间的继续延长，可以制备出新型的碳颗粒/铜复合材料。

进一步表征复合材料内部碳纤维的长度及结构变化，而对不同球磨时间制备的短碳纤维/铜复合材料中碳纤维的长度进行统计分析并对碳纤维内部结构进行拉曼分析。由图3(d)~(f)知，随着球磨时间的延长，复合材料内部短碳纤维的平均长度逐渐由32.28 μm减小至31.84 μm再减小至23.65 μm。球磨2 h、3 h、4 h的复合材料内部碳纤维的长度频率分布主要在约10~40 μm。不同的是，相对于球磨3 h的复合材料而言，球磨2 h的复合材料内部仍存在一部分长度为60~140 μm的碳纤维。相对于球磨4 h的复合材料而言，球磨3 h的复合材料内部仍存在一部分长度为60~100 μm的碳纤维。由此可知，随着球磨分散时间的延长，复合材料内部碳纤维长度分布的均一化程度逐渐提高，但平均长度则逐渐减小。图4所示为球磨不同时间短碳纤维的拉曼分析。由图4可知，未球磨的脱胶

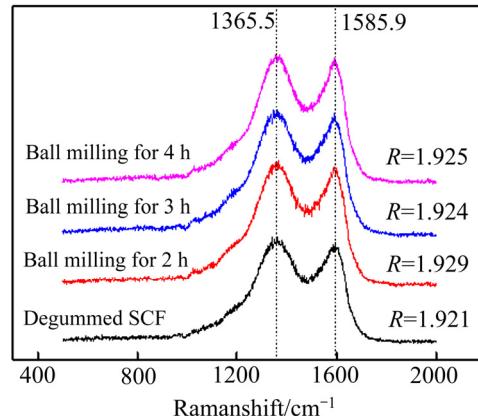


图4 球磨不同时间短纤维的拉曼分析

Fig. 4 Frequency distributions of SCF length

碳纤维和不同球磨时间的复合材料内部碳纤维的D峰和G峰峰位均分别在1365.5 cm⁻¹和1585.9 cm⁻¹，两峰的R值均在1.92附近。这说明无论球磨时间的长短，碳纤维只发生形貌及长度上的变化而并不影响其结构。

2.4 短碳纤维/铜复合材料的物理和力学性能

表1所列为短碳纤维/铜复合材料的物理性能。由表1可知，随着球磨时间的延长，短碳纤维/铜复合材料的表观密度和电导率先增加后减小，开孔率

随球磨时间的延长先减小后增加, 球磨分散3 h 制备的短碳纤维/铜复合材料综合物理性能良好, 其表观密度、电导率、开孔率分别为 7.93 g/cm^3 、 38.73 MS/m 、 4.53% 。

图5所示为短碳纤维/铜复合材料的力学性能。从图5(a)中可以看到, 短碳纤维/铜复合材料的抗弯强度随着球磨时间先增加后减小, 硬度无明显区别, 球磨分散3 h 制备的短碳纤维/铜复合材料综合力学性能良好, 其抗弯强度、硬度分别为 332.94 MPa 、 46.17 HV 。图5(b)显示三条抗弯载荷-位移曲线趋势相同, 相较而言, 球磨3 h 的抗弯载荷-位移曲线在三条曲线中能承受的弯曲载荷更高而球磨2 h 和4 h 制备的短碳纤维/铜复合材料的抗弯延性断裂则更明显。

刘滩等^[11]对现有法国罗兰MCXXP牌号电刷高速列车用接地电刷的显微组织和导电、力学性能进行了表征和检测。结果表明, 其中有约83%的铜和17%左右的石墨, 以及少于1%的二氧化硅; 其电导率、硬度、抗弯强度分别为 10.78 MS/m 、 38.48 HV 、 91.62 MPa ; 罗兰电刷试样的弯曲载荷随位移变化曲线图呈明显的脆性, 其在约1 kN左右的弯曲载荷作用下仅产生约0.3 mm的弯曲位移; 且罗兰电刷抗弯断口组织中, 石墨颗粒内部断裂, 铜颗粒对石墨没有明显的包

裹, 铜颗粒的烧结致密较差。SU等^[12]研究了高速列车制动盘用铜基复合材料的磨削机理, 结果表明, 石墨相的脆性断裂以及颗粒相的破裂和脱落阻碍了铜合金的塑性变形, 使得铜合金不能形成韧性断口, 脆性断裂是复合制动片的主要破坏形式。SAMAL等^[13]研究了石墨/铜复合材料中石墨含量的增加对弯曲强度的影响, 结果表明, 在石墨/铜复合材料中, 当石墨的体积分数为1%~10%时, 弯曲强度值从 233 MPa 下降到 25 MPa 。相比而言, 本研究中通过酚醛树脂包覆短碳纤维并球磨分散3 h 制备的短碳纤维/铜复合材料的组织致密, 综合物理和力学性能良好。因此, 本研究为部分替代石墨/铜复合材料协同提高强度和耐磨性的一种便宜可行的方法。

3 分析与讨论

3.1 树脂包覆和机械球磨处理对碳纤维的分散和结构保护机理

图6所示为脱胶后的碳纤维和铜球磨分散4 h 的复合粉, 对比图2和图6可以看出, 未进行树脂包覆的碳纤维在足够长时间的球磨过程中仍发生严重的柔

表1 短碳纤维/铜复合材料的物理性能

Table 1 Physical properties of SCF/Cu composites

Sample	Apparent density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Electrical conductivity/($\text{MS}\cdot\text{m}^{-1}$)	Open porosity/%
Ball milling for 2 h	7.82 ± 0.03	36.52 ± 0.05	5.17 ± 0.02
Ball milling for 3 h	7.93 ± 0.07	38.73 ± 0.03	4.53 ± 0.01
Ball milling for 4 h	7.81 ± 0.02	33.94 ± 0.04	5.74 ± 0.04

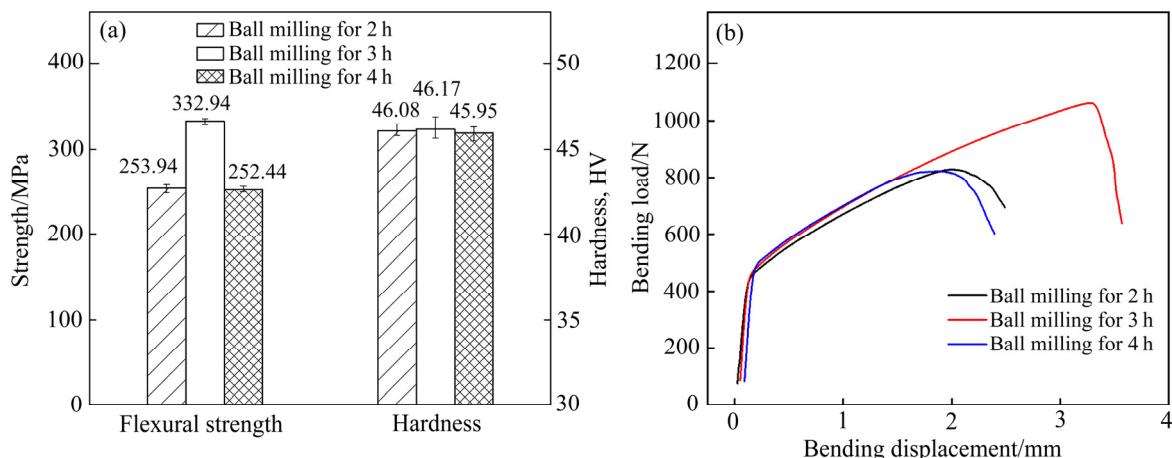


图5 短碳纤维/铜复合材料的力学性能

Fig. 5 Mechanical properties of SCF/Cu composites: (a) Bending strength and hardness; (b) Bending load-displacement curve

性缠结，这是因为市售碳纤维是一种含碳量90%以上的无机高分子材料，其表面存在大量羧基、羰基、羟基等含氧活性官能团，表面能和表面粗糙度较高，在混料以及压制过程中由于表面的接触和较大的长径比而易发生缠绕导致难以均匀分散于基体中^[14-15]。

与图6形成鲜明对比的是，对短碳纤维进行酚醛树脂包覆后即使球磨时间小于4 h也可以将短碳纤维均匀分散在铜基体中。为了观察球磨过程中酚醛树脂对碳纤维的分散作用，取球磨过程中0.5 h、1 h和1.5 h的复合粉末进行SEM观察，其结果如图7所示。由图7(a)可知，球磨前期阶段主要是酚醛树脂包覆层受到力的作用于是PR发生沿纤维长度方向的劈裂使树脂壳脱落以及球磨使树脂壳颗粒化。由图7(b)可知，PR发生剥离之后逐渐暴露碳纤维。由图7(d)可知，暴露后的碳纤维球磨时受到机械损伤，球磨的持续损伤产生碳纤维颗粒。由于酚醛树脂大分子结构上存在大量的极性基团而对碳材料具有卓越的浸润和黏附性，其溶液可以在碳纤维表面很好的铺展^[16-17]。由图

7可知，由于酚醛树脂与碳纤维良好的物理结合，一方面，SCF经过酚醛树脂包覆后在其表面形成PR的硬质壳层，相当于给柔软的碳纤维穿上“硬甲”，这使得碳纤维的柔性缠结被大大削弱，而且避免了纤维表面的直接接触。另一方面，由于PRC-SCF首先发生酚醛树脂壳层的受力破裂，这就避免了短碳纤维过早产生机械损伤，继续球磨使得碳纤维逐渐从壳层中释放出来，以便后续和铜粉的复合及烧结，同时，脱落的壳层也因持续的球磨作用逐渐颗粒化并均匀弥散分布于复合粉中。之后，由于被释放的碳纤维失去了壳层的保护而逐渐受到机械损伤，其纤维长度逐渐变短，部分产生少量的碳纤维颗粒。最终，通过短碳纤维的酚醛树脂包覆和球磨分散获得均一的复合粉末。

3.2 短碳纤维/铜复合材料的致密化

由图3可知，不同球磨时间制备的复合材料内部碳/铜界面结合良好且基体均较为致密。这是由于球磨分散使得酚醛树脂壳层脱落后颗粒化弥散分布于基体

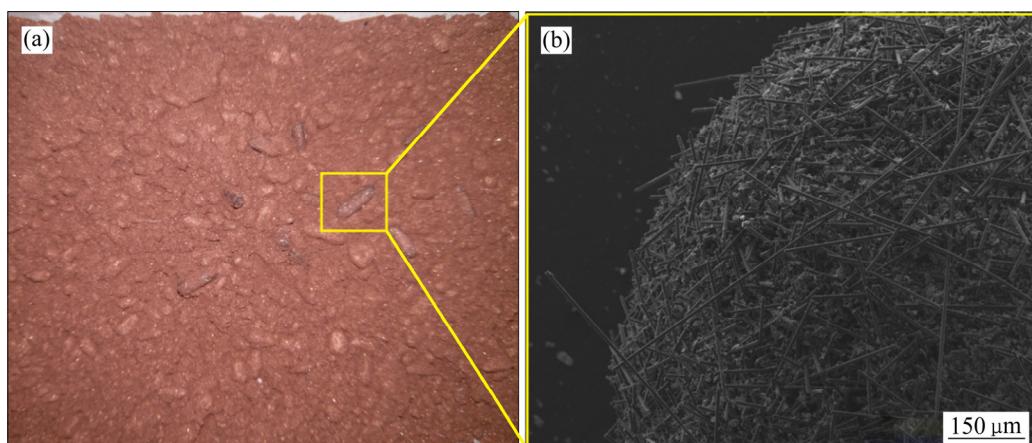


图6 脱胶后未包覆的碳纤维和铜球磨分散4 h后混合粉形貌

Fig. 6 Morphologies of degummed SCF without PR coating + Cu mixed powder after ball milling for 4 h: (a) Macro-morphology; (b) Micro-morphology

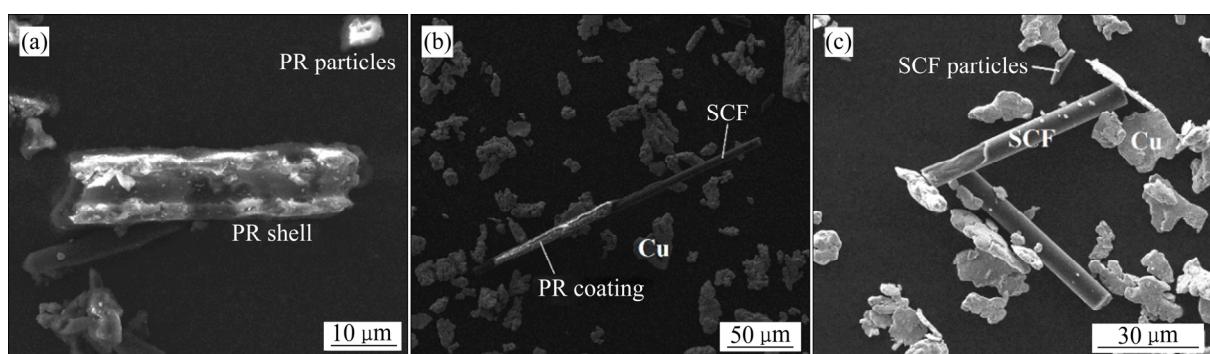


图7 球磨过程中酚醛树脂对碳纤维的分散和保护作用的SEM观察

Fig. 7 SEM observation of protective and dispersive effects of phenolic resin on carbon fiber after ball milling process for different time: (a) 0.5 h; (b) 1 h; (c) 1.5 h

中, 在烧结过程中热解产生酚衍生物、芳族化合物、还原性气体(如 CO 、 CO_2 、 H_2 、 H_2O)^[4], 烧结时这些气体在压力的作用下加速扩散, 可以还原铜表面的氧化膜并全面促进铜的扩散和迁移, 同时, 外加压力促进铜基体的变形, 使铜颗粒之间的接触面积增大, 材料烧结效率提高, 这些都有利于复合材料的烧结和致密化^[11]。

由表 1 可知, 随着球磨时间的延长, 短碳纤维/铜复合材料的表观密度和电导率先增加后减小, 开孔率随球磨时间先减小后增加。这是由于球磨 2 h 制备的短碳纤维/铜复合材料由于分散时间略短因而内部仍存在少量未完全分散的短碳纤维, 这就造成其内部存在一定的孔隙和缺陷, 因而使得其表观密度和电导率较低而开孔率略高。随着球磨时间的增加, 纤维的分散性增加, 纤维与铜之间有良好的接触。对于球磨 4 h 制备的短碳纤维/铜复合材料由于分散时间较长引起纤维长度明显变短且碳纤维/铜的界面增多, 界面增多故多伴随孔隙出现的概率增加, 铜基体烧结的三维联通性降低, 这就使得其导电性及表观密度降低, 同时内部孔隙增加。

3.3 短碳纤维/铜复合材料的强韧化

由图 5 知, 短碳纤维/铜复合材料的抗弯强度随着球磨时间先增加后减小, 三条抗弯载荷-位移曲线趋势相同, 相较而言, 球磨 3 h 的抗弯载荷-位移曲线在三条曲线中能承受的弯曲载荷更高而球磨 2 h 和 4 h 制备的短碳纤维/铜复合材料的抗弯延性断裂则更明显, 三者硬度无明显区别。

图 8 所示为球磨 2 h、3 h、4 h 后复合粉末中铜颗粒的形貌。由图 8 可知, 原料电解铜粉为树枝状, 经过球磨后复合粉中铜颗粒的树枝状形貌演变为略扁平的颗粒且颗粒大小无明显差别, 这说明不同球磨时间对铜颗粒的状态影响相似。

Schmid 因子的大小决定了晶体的“软硬”, 与材料的宏观硬度、强度等力学特性密切相关。Schmid 因子大小用不同的灰度表示, 颜色越深的晶粒 Schmid 因子越小, 越难发生变形, 其硬度相应就越大^[18]。图 9 所示为短碳纤维/铜复合材料的 Schmid 因子分布及统计图。由图 9 可以看出, 对于球磨不同时间的短碳纤维/铜复合材料其 Schmid 因子分布状态相似, 且主要分布在 0.4~0.5 之间。

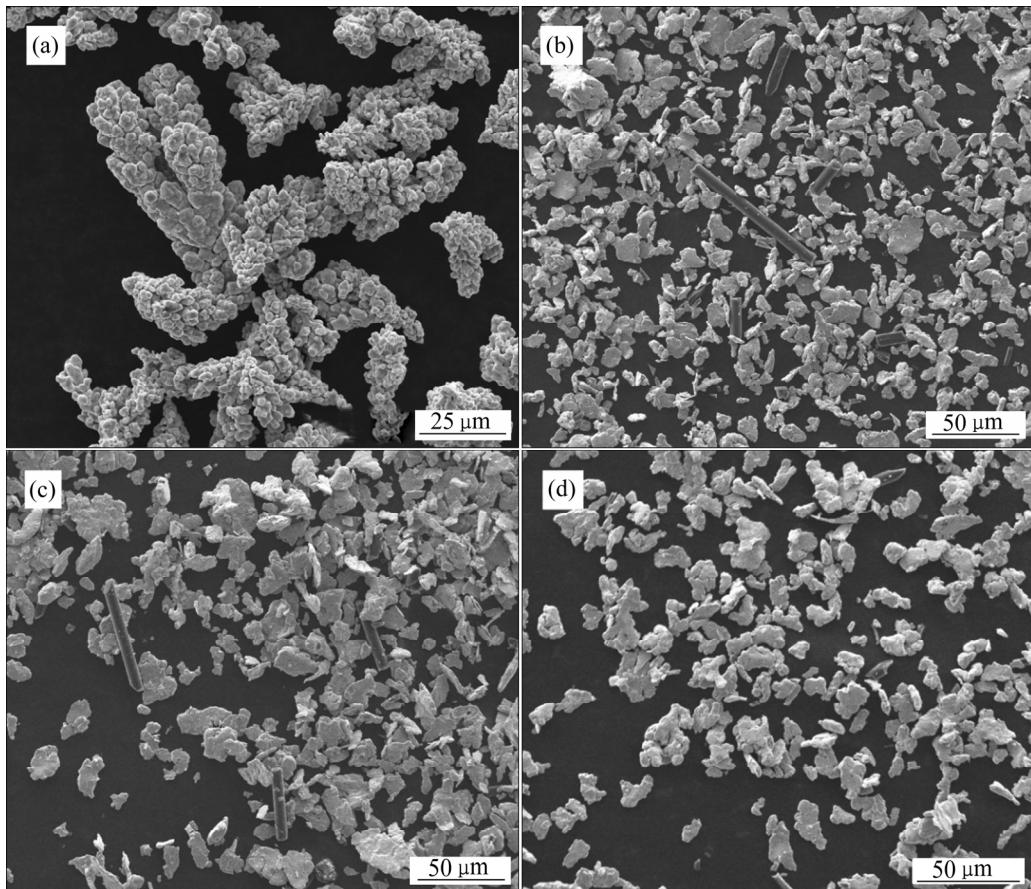


图 8 电解铜粉以及与酚醛树脂包覆短碳纤维球磨不同时间后混和粉中铜颗粒的形貌

Fig. 8 Morphologies of electrolytic copper powder(a) and copper in mixed PRC-SCF+Cu powders after ball milling for 2 h(b), 3 h(c), and 4 h(d)

通过图8和9的综合分析可知,球磨不同时间后对复合粉中铜颗粒的影响不大,即侧面说明酚醛树脂硬质壳层在球磨过程中主要起到吸收能量的作用,不但可以减弱铜的受力变形而且使得碳纤维获得保护和分散,这就解释了图5中复合材料硬度无明显区别的原因。

不同球磨时间的短碳纤维/铜复合材料相邻晶粒

之间的取向差在一定程度上影响着材料的变形和断裂行为。随着晶粒取向差的增大,界面能随之增大,使得晶界能垒变高,更能有效阻碍裂纹的扩展。同时,由于大角度晶界更易使裂纹扩展路径发生改变,随着大角度晶界数量的增多,在裂纹的扩展过程中更能有效地起到阻碍作用^[18]。图10所示为短碳纤维/铜复合材料的CSL晶界分布特征及取向差分布。

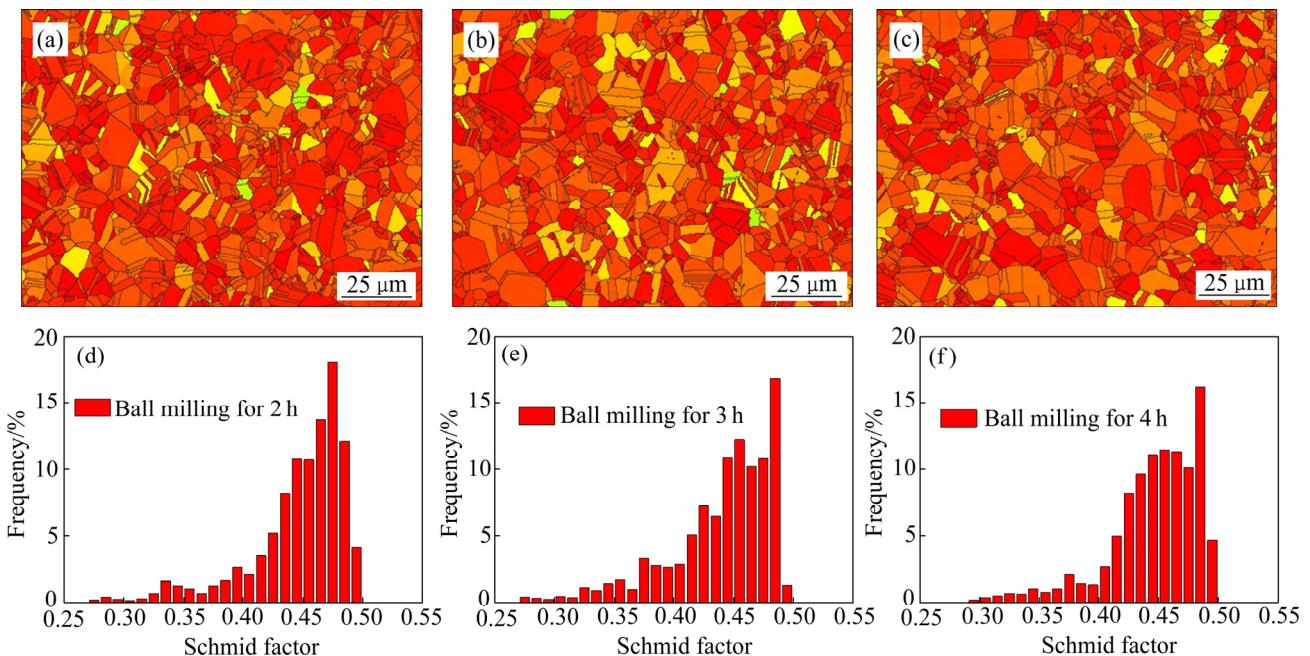


图9 以球磨不同时间混合粉为原料制备的短碳纤维/铜复合材料的Schmid因子分布及统计图

Fig. 9 Schmid factor distribution and statistical graphs of SCF/Cu composites prepared from PRC-SCF+Cu mixed powder after ball milling for different time: (a), (d) 2 h; (b), (e) 3 h; (c), (f) 4 h

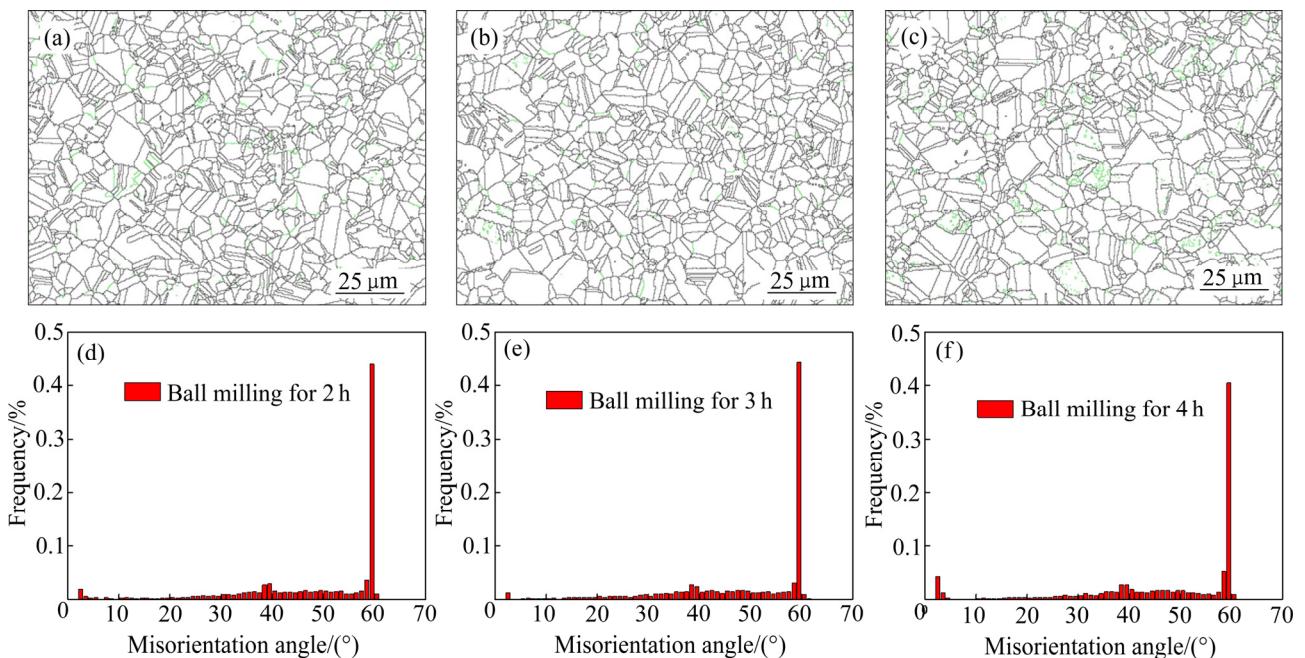


图10 球磨不同时间短碳纤维/铜复合材料的CSL晶界分布特征及取向差分布

Fig. 10 CSL grain boundary distribution characteristic((a)–(c)) and misorientation angle distribution((d)–(f)) of SCF/Cu composites ball milling for different time: (a), (d) 2 h; (b), (e) 3 h; (c), (f) 4 h

图10(a)~(c)中黑色线条代表 $>15^\circ$ 的大角度晶界, 绿色线条代表角度为 $2^\circ\sim15^\circ$ 的小角度晶界。由图10可以看出, 对于球磨不同时间的短碳纤维/铜复合材料其晶界约95%以上为等轴状的大角度晶界, 而小角度晶界含量很少, 取向差分布状态相似, 且主要分布在 $30^\circ\sim60^\circ$ 之间, 其中约 60° 的取向差所占比例最高。因此, 不同球磨时间的短碳纤维/铜复合材料在抗弯载荷-位移曲线上基体的变形状态是相似的, 而造成曲线后半段差异的原因主要是球磨2 h制备的复合材料存在少量未完全分散的碳纤维因而无法承载较高载荷, 此时基体承载较多力, 延性断裂较3 h制备的复合材料明显。球磨3 h制备的复合材料表观密度高, 开孔率低, 纤维分散良好, 长度适宜, 能较好承载力的作用, 由于碳纤维是脆性材料, 因而复合材料延性断裂表现略弱。球磨4 h制备的复合材料内部碳纤维长度较小, 虽然物料均匀程度高, 纤维承载力作用却不如球磨3 h制备的复合材料明显, 反而是基体承载力的作用更为明显, 因而抗弯强度略低而延性断裂明显。

4 结论

1) 酚醛树脂包覆短碳纤维在树脂对短碳纤维的分散和保护作用下复合粉中不再出现缠结的纤维球, 球磨2 h、3 h、4 h后碳纤维在铜基体中的分散均匀性得到大大提高, 但球磨2 h的试样残存少量未完全分散的碳纤维, 复合粉末总体的物质状态均一。

2) 压力作用下, 烧结时酚醛树脂热解产生的还原性气体加速扩散并全面促进铜的扩散和迁移以及外加压力促进铜颗粒之间接触面积增大, 这使得碳/铜界面结合良好且基体均较为致密。

3) 球磨2 h、3 h、4 h的复合材料内部碳纤维的长度频率分布主要在约 $10\sim40\ \mu\text{m}$, 随着球磨时间的延长, 碳纤维长度分布的均一化程度逐渐提高, 碳纤维平均长度逐渐由 $32.28\ \mu\text{m}$ 减小至 $31.84\ \mu\text{m}$ 再减小至 $23.65\ \mu\text{m}$, 而且短碳纤维受机械损伤产生的纤维颗粒明显增多且均匀分布于铜基体内, 但无论球磨时间的长短, 碳纤维只发生形貌及长度上的变化而并不影响其结构。

4) 随着球磨时间的延长, 短碳纤维/铜复合材料的表观密度、电导率、抗弯强度先增加后减小, 开孔率随球磨时间先减小后增加, 硬度无明显区别, 复合材料抗弯载荷-位移曲线趋势相同, 相较而言, 球磨2 h和4 h制备的短碳纤维/铜复合材料的抗弯延性断裂

更为明显。球磨分散3 h制备的短碳纤维/铜复合材料综合物理和力学性能良好, 其表观密度、开孔率、电导率、抗弯强度、硬度分别为 $7.93\ \text{g}/\text{cm}^3$ 、4.53%、38.73 MS/m、332.94 MPa、46.17 HV。

REFERENCES

- [1] 姬连峰, 黄秋霞, 孙晓晨, 李航. 石墨含量对铜基摩擦制动材料组织及摩擦磨损性能的影响[C]//任玉君, 田葆栓. 和谐共赢创新发展—旅客列车制动技术交流会论文集. 眉山: 中国铁道学会车辆委员会, 2017: 170-174.
JI Lian-feng, HUANG Qiu-xia, SUN Xiao-chen, LI Hang. Effect of graphite content on microstructure and friction and wear properties of copper-based friction brake materials[C]//REN Yu-jun, TIAN Yan-shuan. Harmonious and Win-win Innovation Development-Proceedings of Passenger Train Brake Technology Exchange Conference. Meishan: Vehicle Committee of China Railway Society, 2017: 170-174.
- [2] HE X C, ZOU G P, XU Y X, ZHU H C, JIANG H, JIANG X F, XIA W, CHEN J T, WU J W, YANG S F. Nano-mechanical and tribological properties of copper matrix composites reinforced by graphene nanosheets[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2018, 28: 416-421.
- [3] MA W L, LU J J. Effect of sliding speed on surface modification and tribological behavior of copper-graphite composite[J]. Tribology Letter, 2011, 41: 363-370.
- [4] JIANG X, FANG H C, XIAO P, LIU T, ZHU J M, WANG Y C, LIU P F, LI Y. Influence of carbon coating with phenolic resin in natural graphite on the microstructures and properties of graphite/ copper composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 744: 165-173.
- [5] 刘建秀, 宋阳, 樊江磊, 吴深, 张驰, 贾德晋, 李育文. 碳纤维增强铜基复合材料研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2018, 36(2): 342-346, 240.
LIU Jian-xiu, SONG Yang, FAN Jiang-lei, WU Shen, ZHANG Chi, JIA De-jin, LI Yu-wen. Research progress of carbon fiber reinforced copper matrix composites[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2018, 36(2): 342-346, 240.
- [6] 刘志龙, 王玄玉, 胡睿, 董文杰, 庞敏晖, 白海涛. 短切碳纤维分散均匀性对毫米波衰减性能的影响[J]. 兵器材料科学与工程, 2015, 38(6): 98-101.
LIU Zhi-long, WANG Xuan-yu, HU Rui, DONG Wen-jie, PANG Min-hui, BAI Hai-tao. Effect of short carbon fiber

- dispersion uniformity on millimeter wave attenuation performance[J]. *Ordnance Material Science and Engineering*, 2015, 38(6): 98–101.
- [7] CHENG K, LIU R T, XIONG X, LIN X Y, CHEN J. The effect of sintering temperature on the microstructures and properties of resin-bonded copper-graphite brush materials[J]. *Tribology Letter*, 2019, 67(3): 67–77.
- [8] PARK S H, KIM D B, LEE R G, SON I J. Thermal conductivity and microstructure of copper coated graphite composite by spark plasma sintering process[J]. *Archives of Metallurgy and Materials*, 2017, 62(2): 1303–1306.
- [9] WANG Y, WANG J G, ZHAN D D, ZOU H H, RAN X. Synthesis process and microstructure of carbon fibres/graphite/copper composites by spark plasma sintering[J]. *Materials Science and Technology*, 2017, 33(17): 2064–2070.
- [10] 许少凡, 许少平, 霍金元, 顾斌. 化学镀铜短碳纤维-铜-石墨复合材料的性能研究[J]. *金属功能材料*, 2012, 19(1): 40–44.
XU Shao-fan, XU Shao-ping, HUO Jin-yuan, GU Bin. Properties of electroless copper plating on short carbon fiber-copper-graphite composite[J]. *Metallic Functional Material*, 2012, 19(1): 40–44.
- [11] 刘滩, 方华婵, 李金伟, 朱佳敏, 肖鹏. 加压烧结树脂碳包覆石墨/铜复合材料的显微组织和性能[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(7): 1446–1456.
LIU Tan, FANG Hua-chan, LI Jin-wei, ZHU Jia-min, XIAO Peng. Microstructure and properties of pressure-sintered resin carbon-coated graphite/copper composites[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(7): 1446–1456.
- [12] SU C, WANG C, SUN X S, SANG X H. Study on grinding mechanism of brake pad with copper matrix composites for high-speed train[J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2019, 2019: 8970689.
- [13] SAMAL C P, PARIHAR J S, CHAIRA D. The effect of milling and sintering techniques on mechanical properties of Cu-graphite metal matrix composite prepared by powder metallurgy route[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 569: 95–101.
- [14] 李昭锐. PAN基碳纤维表面物理化学结构对其氧化行为的影响研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013: 1–130.
LI Zhao-rui. Influence of surface physic-chemical structures of polyacrylonitrile based carbon fiber on its oxidation behaviours[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013: 1–130.
- [15] 贺福. 碳纤维及石墨纤维[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 1–543.
HE Fu. Carbon fiber and graphite fiber[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 1–543.
- [16] 唐路林, 李乃宁, 吴培熙. 高性能酚醛树脂及其应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 1–518.
TANG Lu-ling, LI Nai-ning, WU Pei-xi. High-performance phenolic resin and its application technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 1–518.
- [17] TZENG Shinn-shyong, CHR Ya-ga. Evolution of microstructure and properties of phenolic resin-based carbon/carbon composites during pyrolysis[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2002, 73(2/3): 162–169.
- [18] 陈艳霞, 张建国, 王泓, 乙晓伟. 2124铝合金各向异性的EBSD研究[J]. *金属热处理*, 2011, 36(5): 79–82.
CHEN Yan-xia, ZHANG Jian-guo, WANG Hong, YI Xiao-wei. EBSD investigation on the anisotropy of 2124 aluminum alloy[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2011, 36(5): 79–82.

Preparation, microstructure and properties of SCF/copper composites

ZHU Jia-min, CHEN Zhuo, FANG Hua-chan, LIU Tan, KONG Fan, XIAO Peng

(National Key Laboratory of Science and Technology for National Defence on High-strength Structural Materials, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Using electrolytic copper powder and phenolic resin-coated short carbon fiber as raw materials, the SCF/Cu composites with short carbon fiber uniform dispersed, controllable structure, good performance, simple process and low cost were prepared through ball mill mixing, cold pressing and pressure sintering. The morphology and structural changes, the uniform distribution degree of short carbon fiber in the matrix after ball milling for 2 h, 3 h, and 4 h, as well as the differences in microstructure, physical and mechanical properties of the SCF/Cu composites were compared and analyzed. The results show that the dispersion uniformity of short carbon fiber in copper matrix is greatly improved under the effect of phenolic resin on dispersion and protection of short carbon fiber, the carbon/copper interface is well bonded and the matrix is dense in the SCF/Cu composites. With the increase of ball milling time, only the morphology and length of short carbon fiber change without structural change. The uniformity of length distribution gradually increase, and the average length of the short carbon fiber gradually decrease from 32.28 μm to 23.65 μm . The apparent density, electrical conductivity and flexural strength of the SCF/Cu composites increase first and then decrease, the open porosity decreases first and then increases, and the hardness does not change significantly. The comprehensive physical and mechanical properties of the SCF/Cu composites prepared by ball milling for 3 h are good, with apparent density, porosity, electrical conductivity, bending strength and hardness of 7.93 g/cm^3 , 4.53%, 38.73 MS/m , 332.94 MPa and 46.17 HV, respectively.

Key words: resin-coated short carbon fiber; ball milling dispersion; regulation; microstructure; physical properties; mechanical properties

Foundation item: Project(2018zzts419) supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Central South University, China; Project(51501228) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(2015JJ3167) supported by the Hunan Provincial Natural Science Foundation of China; Project(2016YFB0301403) supported by the National Key Research and Development Program of China

Received date: 2019-12-10; **Accepted date:** 2020-11-23

Corresponding author: FANG Hua-chan; Tel: +86-731-88830614; E-mail: fanghc@csu.edu.cn
XIAO Peng; Tel: +86-731-88830131; E-mail: xiaopeng@csu.edu.cn

(编辑 李艳红)