

Ti 对 C/Cu 复合材料界面润湿及浸渗组织的影响

胡 锐, 李海涛, 薛祥义, 李金山, 寇宏超, 常 辉

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘要: 采用含 Ti 的铜合金及无压反应浸渗工艺制备 C/Cu 复合材料, 利用 XRD, SEM 和 EDS 等检测手段分析研究试样的显微组织, 讨论浸渗过程中的界面反应。结果表明: 在铜基体中加入强碳化物形成元素 Ti, 可提高铜及铜合金与碳的自发润湿性, 使无压浸渗工艺制备 C/Cu 复合材料成为可能; 复合材料中的主相为 Cu、C 和 TiC, TiC 以溶解析出的形式形成于碳纤维周围, 合金中的 Ti 含量决定复合材料中 TiC 的含量, 适量 Ti 可降低系统的润湿角并有利于浸渗进行, 但 Ti 过量将对纤维造成损伤, 使复合材料中碳纤维的体积分数下降。

关键词: Cu 基复合材料; C 纤维; 无压浸渗

中图分类号: TB 331 文献标识码: A

Effect of Ti on interface wettability and microstructure of C/Cu composites prepared by infiltration

HU Rui, LI Hai-tao, XUE Xiang-yi, LI Jin-shan, KOU Hong-chao, CHANG Hui

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: C/Cu composites were synthesized by pressureless reactive infiltration of CuTi alloy into carbon fiber preforms. The microstructure of composites and interface reaction was investigated by X-ray diffractometry, energy dispersive spectrometry and scanning electron microscopy. The results show that Ti adding into Cu-based alloy tends to combine with carbon to form titanium carbide, thus enhances the wettability of carbon fiber by copper, and then pressureless infiltration becomes available. The titanium carbide precipitates in the liquid metal around the carbon fiber in the form of solution-separation style. The titanium carbide content of composites is determined by the amounts of titanium in liquid metal. The appropriate amounts of titanium has a beneficial effect on the infiltration while the excess amounts of it damages the carbon fiber and thus decreases the volume fraction.

Key words: copper matrix composite; carbon fiber; pressureless infiltration

浸金属 C/Cu 复合材料具有良好的导热、导电能力、优良的耐磨减磨性能和高温稳定性, 是制造电力机车受电弓滑板、电刷等电接触元件的理想材料。由于碳与铜几乎不润湿, 导致浸金属 C/Cu 复合材料只能采用高压高温浸渗工艺制备。目前降低复合材料润湿角的主要方法有增强体表面合金化和基体金属合金化 2 种途径。Ti 和 Cr 是加入基体金属中用于提高系统润湿性的主要元素, 这些活性元素的加入可有效地

降低合金液与增强体之间的界面能 σ_{pl} , σ_{pl} 越小, 界面润湿性就越好^[1]。在浸渗过程中, 活性元素与预制体表面发生反应生成界面润湿性碳化物, 这种化合物在复合材料界面结合中起到改善润湿和界面结合的作用^[2]。LEMSTER 等^[3]用 Ti 活化预制体, 成功利用高熔点合金(Inconel)无压浸渗氧化铝多孔预制体, 制备了高含量氧化铝增强 Inconel 复合材料。RAMBER 等^[4]采用 TiCu 合金无压浸渗碳多孔 C 预制体, 经长时间

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50432020); 国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB607603)

收稿日期: 2007-11-16; 修订日期: 2008-03-07

通讯作者: 胡 锐, 教授, 博士; 电话: 029-88491764; E-mail: rhu@nwpu.edu.cn

保温得到含 TiCu 合金和残留碳在内的 TiC 陶瓷基复合材料^[4~8]。本文作者从合金化的角度出发, 在基体金属中加入活性元素 Ti, 通过基体合金中的活性元素 Ti 与增强体碳的界面反应, 使合金熔体与增强体具备了实现无压浸渗所需要的界面润湿条件, 用无压浸渗工艺制备 C/Cu 复合材料, 同时研究 C/Cu 复合材料的界面反应及其微观组织。

1 实验

1.1 实验材料

合金成分为 80% Cu 和 20% Ti(质量分数), Cu 和 Ti 分别取材于电解铜板、高纯钛板, 并经电弧炉熔炼成合金锭; 短碳纤维取材于破碎后的碳毡; 粘结剂为 23.8 g/L 的酚醛树脂酒精溶液, 为便于预制体中气体的排出和保证预制体的贯通性, 其断口 SEM 形貌如图 1 所示。

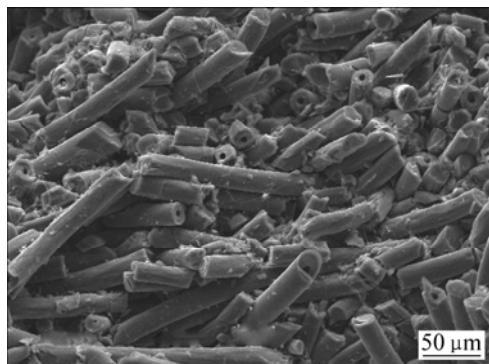


图 1 短碳纤维多孔预制体断口 SEM 形貌

Fig.1 SEM micrograph of cross section of porous carbon fiber preform

1.2 多孔碳预制体的制备

将短碳纤维与酚醛树脂酒精溶液混匀后模压成型, 采用压力为 3 MPa, 保压时间为 2 min, 预制体尺寸为: $d10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 。成型后的预制体在常温下充分风干, 然后在流动氩气保护下高温碳化处理, 碳化温度为 800~1 200 °C。令预制体中的酚醛树脂充分碳化、放出气体, 形成孔径为 5~15 μm 多孔预制体, 断口形貌见图 1。图中显示碳纤维之间结合良好, 不规则孔隙分布均匀, 贯通性良好且具有合适的孔隙结构。孔隙的体积分数 φ_k 采用下式计算:

$$\varphi_k = \frac{V_k}{V} = 1 - \frac{m}{\rho_f V} \quad (1)$$

式中 m 和 V 分别为预制体质量和体积; ρ_f 为纤维的密度。本实验所用预制体的孔隙体积分数 φ_k 为 0.39。

1.3 浸渗实验

采用等温浸渗的方式进行, 具体工艺过程为: 在自制的真空无压浸渗设备上进行实验, 将多孔预制体与足量合金锭放入坩埚中, 采用上置法放置, 预制体与坩埚周围的空隙用石墨粉填充, 以便保护石墨坩埚不受金属液侵蚀; 将坩埚放入浸渗设备中, 抽真空并升温至 1 000 °C 保温 10 min, 使合金充分熔化去气, 随后升温至 1 100 °C 保温 50 min, 以保证合金液有足够的空间在毛细力的作用下自发充填预制体中的孔隙, 最后充入氩气保护并随炉冷却至室温取样。

1.4 相分析及微观组织检测

利用 XRD 对合金锭和样品进行相分析, 采用光镜、SEM 和 EDS 等手段对样品的微观结构和微区成分进行观察与检测; 并采用 Image-Pro Plus 估算碳纤维所占的体积分数。

2 结果与分析

图 2 和图 3 所示为基体合金与浸渗后复合材料的 XRD 谱, 从图中可知基体合金浸渗前主相由 CuTi₃、Cu₄Ti、Cu₄Ti₃ 和 CuTi 这 4 种金属间化合物组成, 而浸渗后材料的主相为 Cu, C 和 TiC。在实验力为 1.0 N 加载时间为 15 s 的实验条件下, CuTi 合金基体的表面维氏硬度为 664, 而 C/Cu 复合材料的表面维氏硬度为 308。表面硬度的降低与 XRD 谱表现的相转变有直接

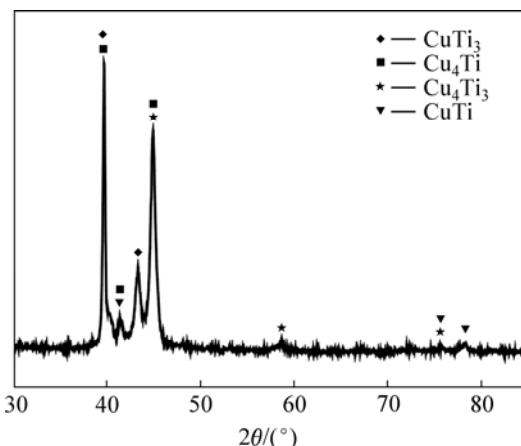


图 2 CuTi 基体的 XRD 谱

Fig.2 XRD spectrum of CuTi alloys

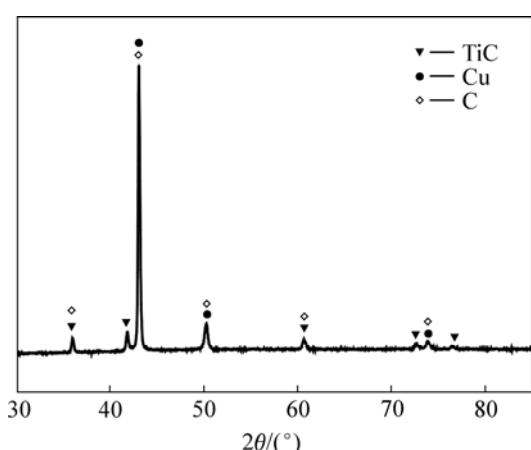


图3 C/CuTi复合材料的XRD谱

Fig.3 XRD spectrum of C/CuTi composites

的关系。根据文献[9]的热力学计算,在熔融状态下的Cu-Ti-C中,C和Ti合成TiC的反应具有最低的自由能,即TiC是最易形成的最稳定化合物,因此,在存在足量碳的条件下,在浸渗过程中,合金中的Ti完全与体系中的碳发生合成反应生成TiC。浸渗后材料中单质Cu的存在使材料本身具有良好的导电、导热性能;材料中大量碳纤维保证了此C/Cu复合材料具备良好的摩擦学及带电摩擦磨损特性。

浸渗后复合材料的组织照片如图4所示。图中黑色点状或棒状相为碳纤维,可看出碳纤维分布均匀,周围被铜所完全充填。图4(c)和(d)所示的扫描照片显示,中空的碳纤维内部亦有部分金属浸入,表明基体金属具有良好的润湿性;铜基体的三维网状结构从组织分布形态上保证了材料具有良好的导电、导热能力。图4(b)显示在碳纤维周围存在灰色区域,图4(c)和(d)显示中空碳纤维周围有浅色的晕状产物,这些都是基体金属与碳纤维发生反应浸渗时的产物。由上面的X射线衍射分析,可以推断这些区域应是形成TiC的区域。尽管有部分碳纤维参与合成反应而被消耗,经Image-Pro Plus统计计算,材料中碳纤维的体积分数仍然达到33%。

图5所示为试样能谱线扫描照片,其中显示Cu含量在沿靠近碳纤维的方向上缓慢降低,在碳纤维边界处降至零点;而Ti在离碳纤维较远的区域含量较少,在靠近碳纤维的方向上有一突增点,随后不断增大,在碳纤维边界处达到最大值,而在碳纤维内部含量几乎为零;碳含量在靠近边界层处有一下降过程,而在合金基体中含量较少。结合边界处的EDS元素线扫描分析可知,边界处的元素主要是Ti和C,其摩尔比为0.49~1.00,因此可以判断边界处为TiC的形成区域。

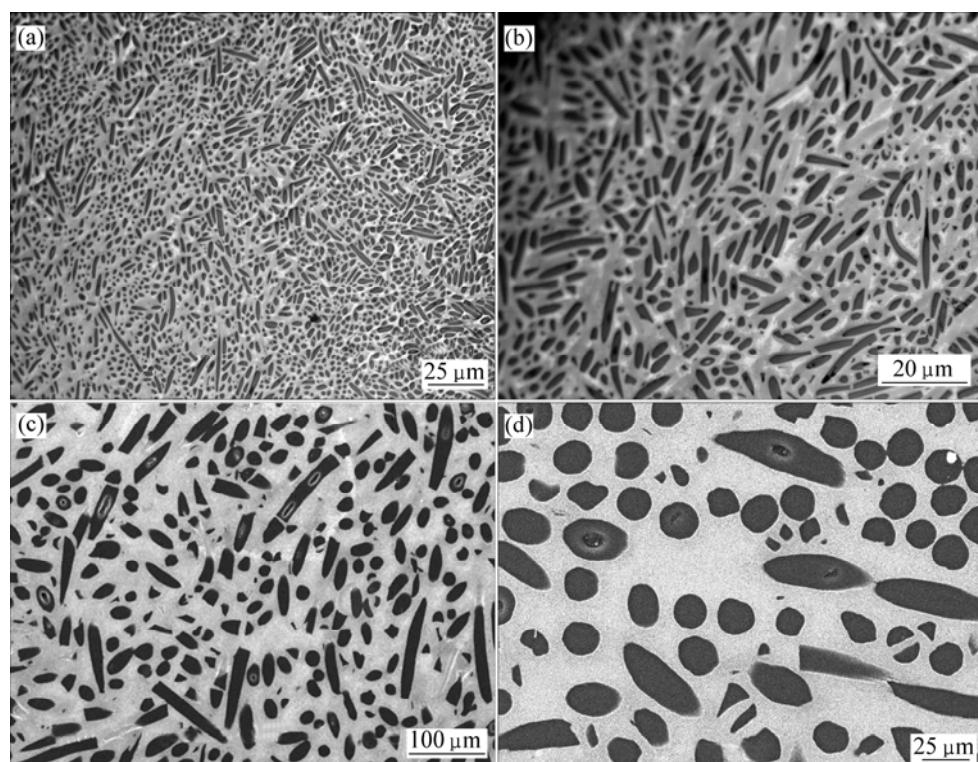


图4 浸渗后C/CuTi复合材料的组织照片

Fig.4 Micrographs of polished cross section of C/CuTi composites: (a), (b) Optical micrograph of C/CuTi composites; (c), (d) SEM image of C/CuTi composites

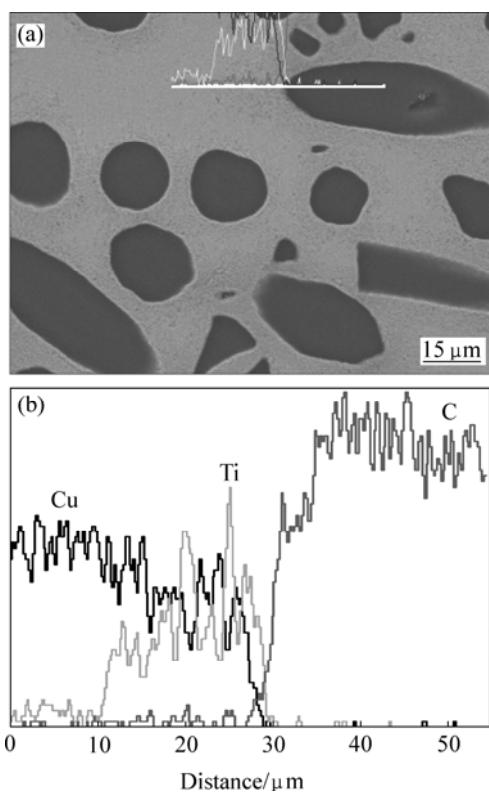


图 5 C/CuTi 复合材料界面照片及界面元素 EDS 元素线扫描曲线

Fig.5 SEM image(a) and elemental distribution(b) on interface for C/CuTi composite

3 反应浸渗机理

对比图 2 与图 3 的 XRD 谱可知, 在浸渗过程中, 组织中发生了相转变, 基体中的金属基化合物相参与了同 C 的反应, 产生 TiC, 同时也形成纯铜相。图 4 与图 5 所示的结果表明, TiC 的析出区域主要集中在界面结合处。在合金熔化后, 金属液与预制体的接触过程中, 部分碳扩散进入 CuTi 合金液中^[9-13]。如图 5 所示, 在靠近合金基体附近时, C 含量有一显著下降区域。C 与 Cu 和 Ti 在界面处建立新的化学平衡条件, 由于碳元素的扩散, 在界面附近的金属液中形成 C 的富集区, 并建立一个扩散过渡区域。铜液中与碳亲和力大的钛与碳发生合成反应, 形成更为稳定的 TiC, TiC 成为基体合金中的强化相, 而合金液中 Ti 与 C 的合成反应又使合金中的 Cu 被置换出来。LIANG 等^[9]认为 TiC 溶解于铜钛合金液中, 因此, TiC 的生成并不阻碍浸渗的进行。Ti 与 C 的亲和力大于与 Cu 的亲和力, 使合金液中的 Ti 不断向碳纤维扩散, 在边界处浓度达到最大值。Ti 在扩散的过程中不断与溶解的 C

发生 TiC 的合成反应, 这种非化学计量比的 $TiC_{0.49\sim1.00}$ 与铜合金产生润湿^[14-16], 从而提高合金液的浸渗能力。随着反应的不断进行, 合金液中的 TiC 含量不断增多, 当达到饱和时, TiC 过饱和析出在碳纤维周围形成灰色的 TiC 形成层。一方面 TiC 的合成反应降低了金属液与预制体的接触角, 使浸渗过程得以进行, 并且 TiC 的生成又增强了基体金属, 使材料具有更高硬度的同时, 提高了材料的耐磨性; 另一方面, 合金液中 TiC 的合成反应由于消耗了碳纤维, 因此对碳纤维有一定的损伤, 同时, 也降低碳纤维的体积分数。

4 结论

1) 加入活性元素 Ti 可使合金具有一定的活性, 从而提高合金液与碳纤维的化学亲和力, 降低润湿角, 实现无压反应浸渗制备 C/Cu 复合材料。

2) 在浸渗过程中, 基体金属发生相转变, Ti 与 C 的合成反应置换出 Cu, Ti 含量决定复合材料中的 TiC 的含量, 浸渗后复合材料的相组成为: Cu, C 和 TiC。

3) 熔融合金中的 Ti 向碳纤维方向扩散, 在界面结合处浓度达到最大值, 与扩散的碳发生合成反应, 生成的 TiC 在碳纤维周围过饱和析出, 形成基体与碳纤维结合的介质。

REFERENCES

- [1] 周尧和, 胡壮麟, 介万奇. 凝固技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 1998: 366-413.
ZHOU Yao-he, HU Zhuang-lin, JIE Wan-qi. Solidification technology[M]. Beijing: China Machine Press, 1998: 366-413.
- [2] LEMSTER K, GRAULE T, KUEBLER J. Processing and microstructure of metal matrix composites prepared by pressureless Ti-activated infiltration using Fe-base and Ni-base alloys[J]. Materi Sci Eng A, 2005, 393: 229-238.
- [3] LEMSTER K, DELPORTE M, GRAULE T, KÜEBLER J. Activation of alumina foams for fabricating MMCs by pressureless infiltration[J]. Ceramics International, 2007, 33: 1179-1185.
- [4] RAMBO C R, TRAVITZKY N, ZIMMERMANN K, GREIL P. Synthesis of TiC/Ti-Cu composites by pressureless reactive infiltration of TiCu alloy into carbon performs fabricated by 3D-printing[J]. Materials Letters, 2005, 59: 1028-1031.
- [5] YAMANAKA T, CHOI Y B, MATSUGI K, YANAGISAWA O, SASAKI G. Influence of preform preparation condition on

- infiltration of molten aluminum[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 187: 530–532.
- [6] RODRIGUEZ-GUERRERO, SANCHEZ S A, NARCISO J, LOUISB E, RODRIGUEZ-REINOSO F. Pressure infiltration of Al-12wt% Si-X (X=Cu, Ti, Mg) alloys into graphite particle preforms[J]. Acta Materialia, 2006, 54: 1821–1831.
- [7] KRAUB G, KUBLER J, TRENTINI E. Preparation and properties of pressureless infiltrated SiC and AlN particulate reinforced metal ceramic composites based on bronze and iron alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2002, 337: 315–322.
- [8] 吕维洁, 张 荻. 原位合成钛基复合材料的制备、微结构及力学性能[M]. 北京: 高等教育出版社, 2005: 28–61.
LU Wei-jie, ZHANG Di. Fabrication, microstructure and mechanical properties of in situ synthesized titanium matrix composites[M]. Beijing: Higher Education Press, 2005: 28–61.
- [9] LIANG Y H, WANG H Y, YANG Y F, WANG Y Y, JIANG Q C. Evolution process of the synthesis of TiC in the Cu-Ti-C system[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 452(2): 298–303.
- [10] YANG Gui-rong, HAO Yuan, SONG Wen-ming, YING M A. Effects of some parameters on formation and structure of infiltrated (surface) layer prepared by vacuum infiltration casting technique[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201: 1711–1717.
- [11] 易振华, 易茂中, 冉丽萍, 杨 琳. 添加钛对炭/炭复合材料渗铜的影响[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(7): 1214–1219.
- YI Zhen-hua, YI Mao-zhong, RAN Li-ping, YANG Lin. Influence of adding Ti on molten copper infiltration into C/C composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(7): 1214–1219.
- [12] MOLINA J M, RODRIGUEZ-GUERRERO A, BAHRAINIA M, WEBERA L, NARCISOB J, RODRIGUEZ-REINOSOB F, LOUISOB E, MORTENSENA A. Infiltration of graphite preforms with Al-Si eutectic alloy and mercury[J]. Scripta Materialia, 2007, 56: 991–994.
- [13] ZARRINFAR N, SHIPWAY P H, KENNEDY A R, SAIDI A. Carbide stoichiometry in TiC_x and $Cu-TiC_x$ produced by self-propagating high-temperature synthesis[J]. Scripta Materialia, 2002, 46: 121–126.
- [14] Tatsuo Oku, Akira Kurumada, Toshiaki Sogabe, Garg K B. Effects of titanium impregnation on the thermal conductivity of carbon/copper composite materials[J]. Journal of Nuclear Materials, 1998, 257: 59–66.
- [15] ZHAO Jing-zhong, GAO Ji-qiang, JIN Zhi-hao. Preparation of AlN matrix composites using an infiltration and reaction approach[J]. Materials Chemistry and Physics, 2006, 97: 506–510.
- [16] KOSOLAPOVA S, YA T. Handbook of high temperature compounds: properties, production, applications[M]. Britol, Pennsylvania: Hemisphere Publishing Corporation, 1990.

(编辑 龙怀中)