

文章编号: 1004 - 0609(2006)07 - 1214 - 05

添加钛对炭/炭复合材料渗铜的影响^①

易振华, 易茂中, 冉丽萍, 杨琳
(中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 通过铺展实验和渗透实验考查添加钛对铜与 C/C 复合材料润湿性能的影响。采用真空熔渗的方法成功地将铜合金液渗入到 C/C 复合材料坯体中。对渗铜后形成的 C/C-Cu 复合材料进行 X 射线衍射、金相和扫描电镜分析。结果表明, 加入 12% ~ 16% (质量分数) 的钛元素粉末使铜在 C/C 复合材料表面有好的铺展性能; 含钛铜合金渗入到 C/C 复合材料中有 TiC 形成。添加钛元素能改善 C/C 复合材料渗铜性能的主要原因是改善铜在 C/C 复合材料中的化学吸附和物理吸附特性; 通过毛细管力作用, 合金液渗入到 C/C 复合材料坯体中。

关键词: C/C 复合材料; 熔渗; 铜; 钛; 润湿性

中图分类号: TB 332

文献标识码: A

Influence of adding Ti on molten copper infiltration into C/C composites

YI Zhen-hua, YI Mao-zhong, RAN Li-ping, YANG Lin
(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University,
Changsha 410083, China)

Abstract: The influence of adding titanium on the wettability of molten copper on the surface of C/C composites preform was investigated by spreading and infiltrating experiment. Copper infiltrated into the preform successfully, and C/C-Cu composites were prepared by the molten infiltration. The composites were analysed by X-ray diffraction (XRD), optical microscope (OM), scanning electronic microscope (SEM). The results show that copper added 12% ~ 16% (mass fraction) titanium possesses good wettability on the surface of C/C composites preform; the molten copper alloy containing titanium infiltrates into the preform, and TiC phase forms in the C/C-Cu composites. The improvement of adding titanium for molten copper infiltration into the C/C composites preform results from the improvement of the chemical and physical adsorption characteristic of copper on the composites. The liquid copper alloy infiltrates into the preform under the capillary pressure.

Key words: C/C composites; infiltration; Cu; Ti; wettability

炭/炭复合材料(C/C)具有低密度、高比强度比模量、高热传导性、低热膨胀系数、断裂韧性好、耐磨、耐烧蚀、耐高温性能好等特点, 广泛应用于航空、航天、核能、化工等领域^[1-3]。

为更好地发挥 C/C 复合材料的优势, 许多研究相继展开。如 C/C 和金属 Cu 的焊接^[4, 5]; 对 C/C 做涂层处理^[6, 7], 在基体中添加难熔金属碳化

物^[8, 9], 对 C/C 渗硅^[10-12], 以提高 C/C 抗氧化、耐烧蚀、抗热震等性能, 从而拓展 C/C 的应用。

C/C 复合材料中有大量孔隙, 可以渗入铜, 利用铜的高温发汗性, 提高其抗烧蚀性能, 制备抗热震、耐烧蚀的 C/C-Cu 复合材料; 另外 C/C 和铜的导电性能都很好, 可拓展到导电材料和导电摩擦材料领域^[13-15]。但是铜对炭材料的润湿性能差, 为了

① 基金项目: 高校博士点基金资助项目(20040533006)

收稿日期: 2005 - 09 - 30; 修订日期: 2006 - 03 - 20

通讯作者: 易茂中, 教授, 博士; 电话: 0731-8830894; E-mail: yimaozhong@126.com

能在 C/C 中渗入铜, 必须改善铜与 C/C 之间的润湿性。改善金属液与固相之间润湿性的途径可分为三类: 基体金属合金化、固相表面涂层和施加外力场^[16]。有研究者采用加压熔渗的方法在石墨中渗铜制备喉衬材料, 发现渗入铜后可以增强材料的抗热震和烧蚀性能^[17, 18], 但是石墨材料本身强度低, 抗热震性能差, 石墨渗铜材料的应用受到限制。而有关 C/C 渗铜的相关报导很少, 本文作者采用基体合金化技术改善铜液对 C/C 的润湿性, 并研究添加钛对 C/C 渗铜的影响, 优化钛的添加量, 用真空熔渗技术成功制备了 C/C-Cu 复合材料。

1 实验

采用化学气相渗透(CVI)工艺, 对聚丙烯腈碳纤维预制体增密, 制成密度为 1.1 g/cm^3 的 C/C 坯体。铺展实验的坯体试样加工成 $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的片状; 做渗透实验的试样加工成 $d50 \text{ mm} \times 26 \text{ mm}$; 熔渗剂是纯度 99% 以上、粒度为 $50 \sim 75 \mu\text{m}$ 的铜粉和钛粉, 按不同质量比混合、压制成直径为 12 mm 、厚度为 2 mm 的圆片, 或直径为 33 mm 、厚度为 6 mm 的圆块。

采用熔渗剂在坯体上铺展和渗透的实验方法定性考察铜合金液对 C/C 坯体的润湿性。铺展实验是把添加不同钛质量比的 $d12 \text{ mm}$ 铜圆片放在 C/C 坯体表面, 在真空状态下升温到 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 保持 5 min , 根据铺展和粘结的情况比较润湿性; 渗透实验是将不同钛质量比的 $d33 \text{ mm}$ 铜圆块放在 C/C 坯体上, 在真空状态下升温到 $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ 保持 1 h , 通过铜渗透的深度比较润湿性。

选定能改善铜与 C/C 间润湿性最佳的钛配比 ($14\% \text{ Ti}$) 用熔渗法制备 C/C-Cu 复合材料, 并对材

料进行 X 射线衍射(XRD)、金相(OM)和扫描电镜(SEM)分析。

2 结果和讨论

2.1 添加钛对铜在 C/C 上润湿性的影响

通过铺展实验考察了添加不同比例钛的铜合金在 C/C 坯体上的润湿性, 结果列于表 1。3 种比例铜钛粉末压制圆片在 C/C 坯体上铺展的宏观形貌如图 1 所示。

由渗透实验结果可知, 没有添加钛元素的铜块在 C/C 坯体上聚集为几个小圆球, 没有渗透和粘结; 添加钛元素粉末的铜块已渗入到 C/C 坯体中。把进行渗透实验后的坯体从中间切开, 测量铜在坯体中的平均渗透深度。渗透深度与钛添加量的关系如图 2 所示, 由此可比较添加不同比例钛元素后铜与 C/C 坯体间的润湿性。

由上述结果可知, 在钛含量较低时, 其未明显改变铜对 C/C 的润湿性; 当钛含量达到 12% 时, 铜对 C/C 的润湿性显著提高; 但钛含量增大到 20% , 润湿性反而变差。由于钛易与 C 反应, 当钛

表 1 铺展实验结果

Table 1 Result of spreading experiment

$w(\text{Ti})/\%$	Result of spread
0	Furling to globule, no bonding
4	Retaining wafer shape, no bonding
8	A little spreading, a little bonding
12	Spreading wholly, bonding
16	Spreading wholly, bonding
20	Spreading partly, bonding
30	No spreading, bonding

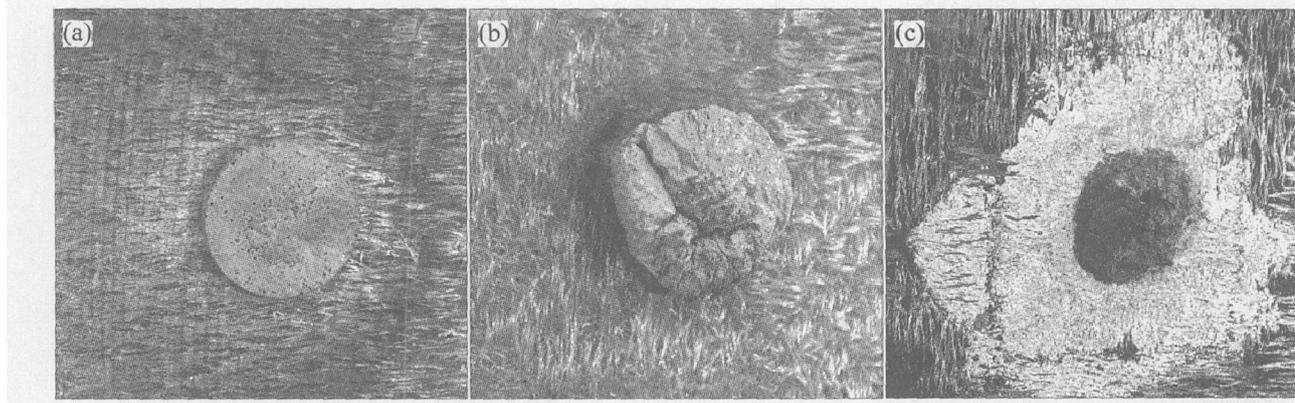


图 1 加钛铜粉末压制圆片在 C/C 坯体上的铺展情况

Fig. 1 Photographs of wafer compacted by Cu and Ti powder spreading on C/C preform

(a) $4\% \text{ Ti} + 96\% \text{ Cu}$; (b) $8\% \text{ Ti} + 92\% \text{ Cu}$; (c) $12\% \text{ Ti} + 88\% \text{ Cu}$

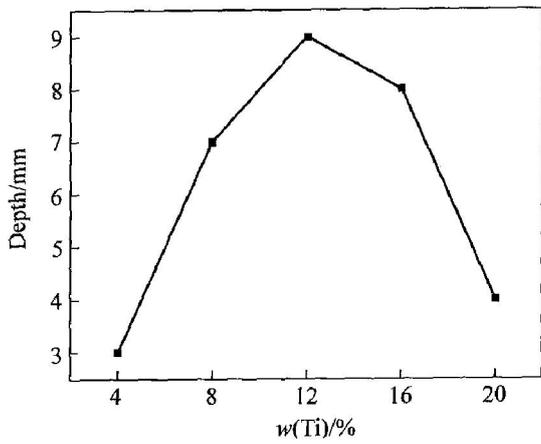


图2 添加不同质量比钛的铜块在 C/C 坯体中渗铜的深度

Fig. 2 Depth of molten copper infiltration into C/C composite vs content of titanium

含量较高时,对 C/C 将有大的损伤,因此,添加钛的比例应控制在 12%~16% 的范围内。从铺展实验结果可见,不加钛或加入少量钛时没有粘结,随钛含量的增加,其在 C/C 表面与 C 发生反应,开始有粘结的现象。

2.2 渗铜后材料的组织结构

2.2.1 XRD 分析

通过铺展实验,可以看出钛的添加量在 12%~16% 之间时,铜、钛元素组合对 C/C 坯体有较好的润湿性,所以选定添加 14% 钛对 C/C 坯体渗铜制备 C/C-Cu 复合材料,得到了较好的熔渗效果。整块 C/C 坯体都可以看到渗入的铜,使 C/C 致密化。图 3 所示为渗铜后材料的 X 射线衍射谱。可见,渗铜后材料组织含有碳、铜和反应生成的碳化钛。

2.2.2 组织分析

图 4 所示为 C/C 坯体渗铜后的组织金相照片。

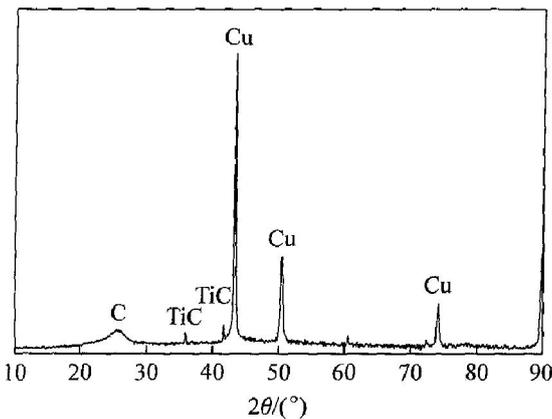


图3 渗铜后材料的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD spectrum of copper-infiltrated C/C composites

由图可见,铜渗入 C/C 内部,图中光亮的暗红色相是渗进的铜。椭圆状碳纤维周围的空隙处有红色的铜,其已填充了 C/C 坯体中的空隙和孔洞。

图 5 所示为渗铜后材料碳、铜、钛的线扫描分布。碳纤维内部都是碳,但在其周围有钛的富聚,证明形成 TiC,远离碳纤维钛的含量减少,有大量铜分布。

图 6 所示为渗铜后材料碳、铜、钛的面扫描分布。由图可见,钛主要分布在碳纤维和基体碳周围形成 TiC。在碳纤维和钛外侧是铜的分布。

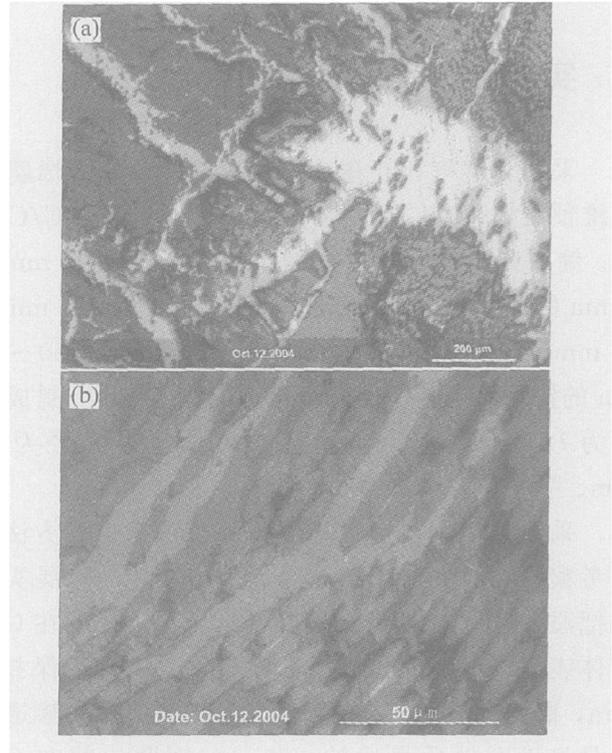


图4 C/C 坯体渗铜后材料的金相照片

Fig. 4 Optical micrographs of copper-infiltrated C/C composites

- (a) —Bright field morphology;
- (b) —Polarized morphology

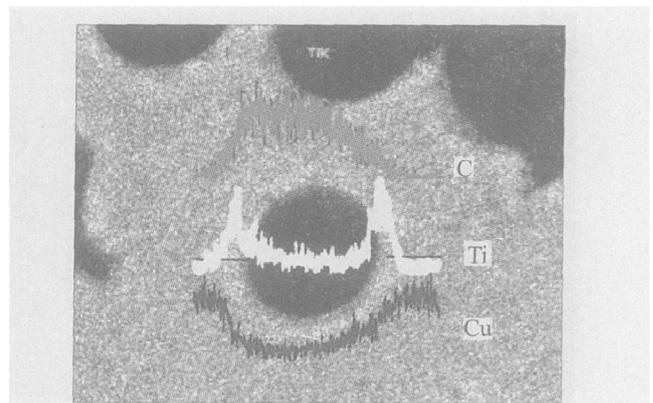


图5 渗铜后材料的线扫描分布

Fig. 5 Scanning image of C, Cu, Ti in copper-infiltrated C/C composite

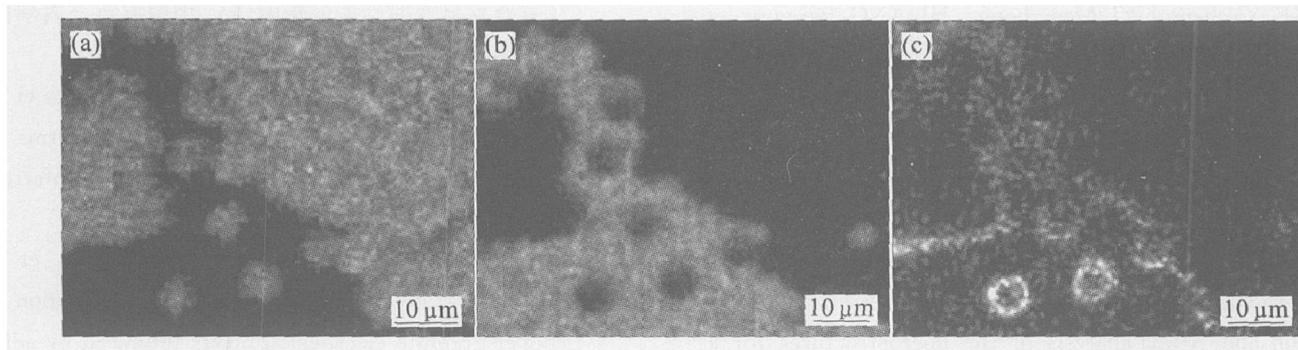


图 6 渗铜后材料的 C、Cu、Ti 面扫描分布

Fig. 6 Elements distribution images of copper-infiltrated C/C composite

(a) —C; (b) —Cu; (c) —Ti

2.3 渗透机理

如图 7 所示, C/C 坯体内部有很多空隙。由前面的金相和扫描电镜照片可以看出渗入的铜是分布在 C/C 坯体中的孔隙中。C/C 中的空隙和孔洞相当于毛细管束, 通过毛细管力的作用, 铜液渗入 C/C 内。但通常情况下, 纯铜液和 C 之间的润湿性差, 不利于渗透, 采取表面化学方法改变体系的界面张力和液面曲率, 可以改变毛细压差, 以利于实现所要求的流动^[19]。

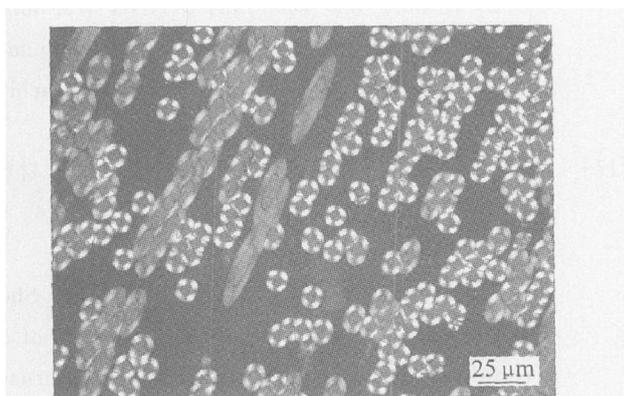


图 7 C/C 坯体偏振光组织

Fig. 7 Polarized morphology of C/C preform

液体与固体表面接触时, 当固体表面分子(或原子、离子)对液体分子的作用力大于液体分子间的作用力, 液体分子将向固液界面密集, 并降低固液界面能, 即产生吸附^[16]。吸附可以是物理吸附也可以是化学吸附, 均可改变固液间的润湿性。当铜钛合金液与 C/C 材料表面接触时, 有物理吸附, 当金属液与固相形成界面时, 由于两相的化学势不同, 将使得金属液被吸附^[19], 其吸附功 E_r 为

$$E_r = \pi r^2 r_1 (\cos \theta_w - \cos \theta)$$

式中 r 为铜液珠半径, θ_w 为钛组元接触角, θ 为合金液接触角。

铜合金液和 C/C 之间除了物理吸附外还有化

学吸附(Ti 与 C 易反应), 降低了固液界面能, 从而降低了液态合金的内界面张力, 提高了合金液向 C/C 的渗透能力。化学吸附对润湿的贡献超过物理吸附的贡献^[19]。由图 3、图 5 和图 6 可知, 合金渗入的过程是先在碳纤维周围形成一层 TiC, 然后是铜的分布。这说明添加钛的作用主要是钛与碳发生反应, 产生化学吸附, 从而提高了铜对 C/C 材料的渗透性能。但添加过量的钛会使钛和碳之间的反应过于激烈, 生成的 TiC 阻塞 C/C 上的孔洞, 降低渗透性能。

3 结论

1) 添加钛能改善铜对 C/C 材料的润湿性, 加入的钛含量在 12% ~ 16% 之间最佳。添加 14% 钛的铜合金能很好地渗透到 C/C 坯体中。

2) 钛与碳反应形成 TiC, 可提高铜合金液的渗透能力。

3) 由于钛和碳易反应, 加入过量钛生成的 TiC 阻塞 C/C 上的孔洞, 降低了渗透效果。

REFERENCES

- [1] LIN Jia-min, MA Chen-chim, CHANG Wen-chi. Carbon/carbon composites derived from phenolic resin/silica hybrid ceramics[J]. Journal of Materials Science, 2001, 36(17): 4259 - 4266.
- [2] Toby J, Johnson D. Effects of fibre orientation on the tribology of a model carbon-carbon composites [J]. Wear, 2001, 249(8): 647 - 655.
- [3] 葛毅成, 易茂中, 黄伯云, 等. 润滑状态对 C/C 复合材料摩擦磨损特性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(8): 1405 - 1409.

- GE Yǐcheng, YI Maozhong, HUANG Bāryun, et al. Influence of lubrication on tribology properties of C/C composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(8): 1405 - 1409.
- [4] Appendino P, Casalegno V, Ferraris M, et al. Joining of C/C composites to copper [J]. Fusion Engineering and Design, 2003, 68: 225 - 229.
- [5] Kurumada A, McEnaney B, Oku T, et al. Observation and X-ray analysis of the microstructures for a bonding material of C-C composite and copper[J]. Journal of Nuclear Materials, 1996, 240(1): 43 - 50.
- [6] 易茂中, 葛毅成, 刘 槟, 等. 航空刹车副用 C/C 复合材料的氧化行为[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(1): 101 - 105.
- YI Maozhong, GE Yǐcheng, LIU Bing, et al. Oxidation behaviour of carbon/carbon composite for airplane brake disc [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(1): 101 - 105.
- [7] 易茂中, 葛毅成, 彭春兰, 等. 预浸涂对航空刹车副用 C/C 复合材料抗氧化性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(2): 260 - 263.
- YI Maozhong, GE Yǐcheng, PENG Chunlan, et al. Effect of pre-impregnation on anti-oxidation of carbon/carbon composite for airplane brake disc [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(2): 260 - 263.
- [8] 闫桂沈, 王 俊, 苏君明, 等. 难熔金属碳化物改性基体对炭/炭复合材料抗氧化性能的影响[J]. 炭素, 2003(2): 3 - 6.
- YAN Guǐshen, WANG Jun, SU Junming, et al. Influence of refractory carbides synthesized in the modification of matrix on the oxidation resistant performance of C/C composites[J]. Carbon, 2003(2): 3 - 6.
- [9] 崔 红, 苏君明, 李瑞珍, 等. 添加难熔金属碳化物提高 C/C 复合材料抗烧蚀性能的研究[J]. 西北工业大学学报, 2000, 18(4): 669 - 673.
- CUI Hong, SU Junming, LI Ruǐzhen, et al. On improving anti-ablation property of multi-matrix C/C to withstand 3 700 K [J]. Journal of Northwestern Polytechnical University, 2001, 18(4): 669 - 673.
- [10] Schulte-Fischedick J, Zern A, Mayer J, et al. The morphology of silicon carbide in C/C-SiC composites [J]. Mater Sci Eng A, 2002, A322(1 - 2): 146 - 152.
- [11] Yang J, Ilegbusi O J. Kinetics of silicon-metal alloy infiltration into porous carbon [J]. Composites, 2000, 31(6): 617 - 625.
- [12] 王林山, 熊 翔, 肖 鹏, 等. 多孔体制备工艺对 C/C 复合材料弯曲性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(5): 1196 - 1200.
- WANG Linshan, XIONG Xiang, XIAO Peng, et al. Effect of manufacturing techniques of performs on properties [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(5): 1196 - 1200.
- [13] García-Márquez J M, Antón N, Jimenez A, et al. Viability study and mechanical characterisation of copper-graphite electrical contacts produced by adhesive joining [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2003, 143 - 144: 290 - 293.
- [14] He D H, Manory R. A novel electrical contact material with improved self-lubrication for railway current collectors [J]. Wear, 2001, 249: 626 - 636.
- [15] 高 强, 吴渝英, 翟 宁, 等. 铜石墨材料导电性能研究[J]. 机械工程材料, 2002, 26(9): 34 - 36.
- GAO Qiang, WU Yuying, ZHAI Ning, et al. Conductance research of copper-graphite material [J]. Materials for Mechanical Engineering, 2002, 26(9): 34 - 36.
- [16] 原日彬, 吴殿军, 王伟民, 等. 金属液/固相润湿性研究进展[J]. 中国铸造装备与技术, 1999(4): 11 - 14.
- YUAN Rǐbin, WU Dianjun, WANG Weǐmin, et al. Progress in research of wetting between liquid and solid phase of metal [J]. China Foundry Machinery and Technology, 1999(4): 11 - 14.
- [17] 陈林泉, 王书贤, 张胜勇, 等. 石墨渗铜喉衬材料烧蚀机理分析[J]. 固体火箭技术, 2004, 27(1): 57 - 59.
- CHEN Linquan, WANG Shuxian, ZHANG Shengyong, et al. Study on the erosion mechanism of copper-infiltrate graphite throat insert [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2004, 27(1): 57 - 59.
- [18] 苏君明. 石墨渗铜喉衬材料抗热震性能评价[J]. 新型炭材料, 1998, 13(3): 21 - 26.
- SU Junming. Evaluation on the property of thermal shock resistance of copper impregnated graphite throat liner material [J]. New Carbon Materials, 1998, 13(3): 21 - 26.
- [19] 朱埜瑶, 赵振国. 界面化学基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996.
- ZHU Buryao, ZHAO Zhen-guo. The Foundation of Interface Chemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1996.

(编辑 何学锋)