

[文章编号] 1004- 0609(2001)S2- 0172- 05

Mo₂C+ Mo 涂层对 C/ Cu 复合材料界面及浸渗的影响^①

胡 锐¹, 李金山¹, 李进学², 周尧和¹

(1. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072; 2. 西安导航技术研究所九室, 西安 710068)

[摘 要] 分析了 C/ Cu 复合材料的界面润湿特性及多种润湿涂层的性质。选择 Mo₂C+ Mo 作为 C/ Cu 复合材料的润湿涂层, 研究了该涂层对真空液相浸渗 C/ Cu 复合材料界面润湿特性的影响。结果表明, 传统金属 Cu 涂层在浸渗温度下失效, 而 Mo₂C+ Mo 涂层在液相浸渗温度下较稳定, 能显著提高 C/ Cu 界面润湿性, 有效改善界面结合, 并促进液相浸渗复合过程的进行。

[关键词] C/ Cu 复合材料; 涂层; 液相浸渗

[中图分类号] TB 331; TG 151

[文献标识码] A

C/ Cu 复合材料因具有低膨胀系数、高电导率、高热导率、优良的耐电弧性、减摩耐磨性能, 从而受到人们的广泛关注^[1]。它已广泛应用于低压断路器、空气自动开关、电刷、金刚石工具、电力机车的集电滑板、自润滑轴承等领域^[2], 可满足一些特殊零部件要求, 如卫星太阳能电力系统部件、高能加速器配电高速电刷、大功率可控硅支撑电极、高性能散热片、大规模集成电路基板、IC 芯片封装盖板等^[3~ 5], 具有广阔的应用前景。

由于 C 与 Cu 几乎完全不润湿^[6], 故制备 C/ Cu 复合材料多采用挤压浸渗方法, 但是此法对预制件强度, 模具和设备要求高; 而真空液相浸渗法压力小, 对预制件强度要求低, 所需模具及工艺简单, 因此越来越受到人们的重视。具有理想的润湿涂层是用真空浸渗法制备 C/ Cu 复合材料的关键, 过去主要采用 Cu, Ni 金属涂层, 但这些涂层在液相浸渗时易熔化或被溶解而失效, 近年来美国、俄罗斯、中国等国研究人员广泛研究了 C/ Cu 复合材料用 Cr, W, Mo, Ti 及其碳化物耐高温涂层^[7, 8]。本文作者在研究了全 C 多孔预制件、润湿性涂层、真空浸渗工艺的基础上, 用真空浸渗工艺制备 C/ Cu 复合材料。

1 实验方法

采用 EPT 电极铜作为液相浸渗用基体。选用碳纤维、短碳毡纤维、冷压石墨块 (14 mm ×

10 mm × 5 mm), 74~ 246 μm 高纯电极石墨粉(分筛成 147~ 246 μm, 124~ 147 μm, 74~ 124 μm)。分别将碳纤维、短碳毡纤维制成多孔预制件, 并将上述不同分级粒度的石墨颗粒装入 d 15 mm 的石英管中, 形成松装振实的颗粒多孔预制件。用短碳毡纤维预制件涂覆 Cu 涂层并高温处理后, 进行扫描电镜分析。将经 Mo₂C+ Mo 涂层处理的碳纤维预制件和颗粒预制件进行 1 200 ℃真空浸渗 30 min 处理, 冷却后得到 C/ Cu 复合材料棒, 取样抛光后进行金相分析。同时对冷压石墨块表面进行 Mo₂C+ Mo 涂层处理, 以便使用高温物相分析仪进行界面润湿实验及电子探针分析。对涂层纤维预制件进行俄歇能谱、溅射、X 射线衍射分析。真空浸渗装置见图 1。

2 结果与分析

2.1 化学镀 Cu 涂层的失效分析与涂层选择

由于 C 与 Cu 不润湿, 预制件中必然存在一些在真空浸渗压力下不能浸渗的、非常小的孔隙, 因此浸渗后, 在复合材料中必然造成空洞, 影响复合材料的致密度。若对预制件进行涂层处理, 将促进浸渗过程的进行, 减小甚至消除这种缺陷。实验表明, 单一化学镀 Cu 涂层, 由于与 C 几乎不反应、不互溶、不润湿, 膨胀系数相差大, 结合性差, 因而在高温环境下, Cu 涂层先因与 C 的膨胀系数相差大而从石墨表面脱落, 然后熔化, 在其自身表面张力作用下形成液珠, 不能在 C 表面形成铺

① [基金项目] 航空高等院校自选科研课题资助项目(98BX0404)

[收稿日期] 2001- 07- 09; [修订日期] 2001- 08- 29

[作者简介] 胡 锐(1968), 男, 副教授, 博士。

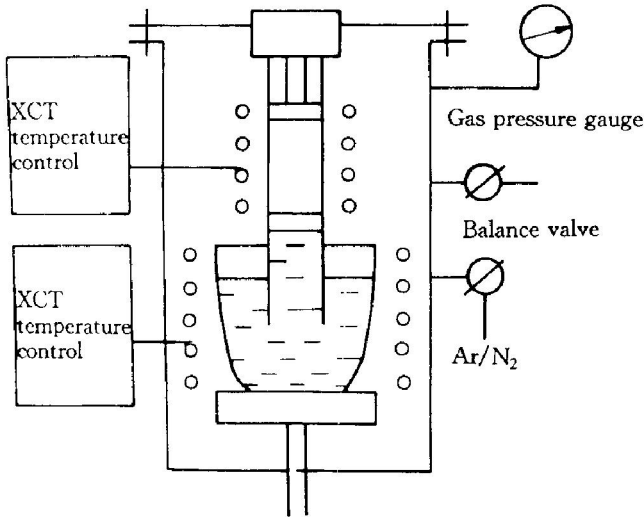


图 1 真空浸渗装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of vacuum infiltration

展, 从而导致涂层失效(见图 2)。因此润湿性涂层应满足: 1) 具有高熔点且应与高温 Cu 液润湿; 2) 牢固地附着于所要涂覆的 C 材料表面, 或与之反应, 或与之固溶; 3) 对界面的物理特性起到一定的改善作用。

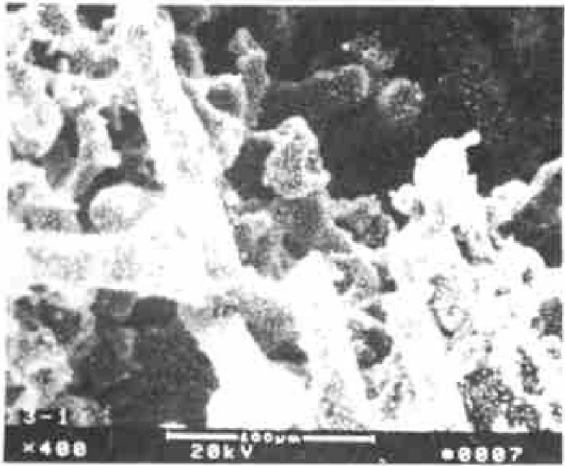


图 2 1200 °C 处理后预制件上 Cu 涂层的形貌

Fig. 2 Morphology of copper coating on graphite preform after 1200 °C treatment

根据上述原则, 能与铜润湿的高熔点导电碳化物涂层是较为理想的选择, 如 Cr₃C₂, WC, Mo₂C, TaC, NbC, TiC_{0.49} 等, 它们与铜的润湿角见表 1^[9]。可见, 铜液能非常好地润湿高熔点导电碳化物涂层, 界面结合力强, 且碳化物涂层的导电性对复合材料电性能影响也较小。另外, 碳化物涂层比金属涂层耐氧化, 如 WC, Mo₂C 约 400 °C 才开始氧化^[10]。

2.2 Mo₂C+ Mo 涂层对 C/Cu 界面特性的影响

作者发明了一种 Mo₂C+ Mo 涂层工艺, 该工艺

是先通过溶胶-凝胶法获得 MoO₃ 涂层, 然后进行高温 C 还原处理。此法可在 C 多孔预制件外部表面和内部中心的 C 材料表面上以及任何 C 材料表面上获得 Mo₂C+ Mo 涂层, 并可获得表 1 中的其它碳化物涂层。

表 1 部分碳化物在 1200 °C 真空下与铜的平衡润湿角与电阻率

Table 1 Equilibrium contact angle and electrical resistant of copper melt with some carbides under vacuum (1200 °C)

Carbides	Contact angle/(°)	Electrical resistant/(10 ⁻⁸ Ω·m)
Cr ₃ C ₂	47	75
WC	7	19.2
Mo ₂ C	0	71
TaC	60	~ 100
NbC _{0.97}	6	44
TiC _{0.49}	0	~ 147
VC _{0.83}	25	102

对处理后的涂层进行 X 射线衍射分析, 结果(见图 3)表明涂层主相为 α-Mo₂C, 并有少量金属 Mo。

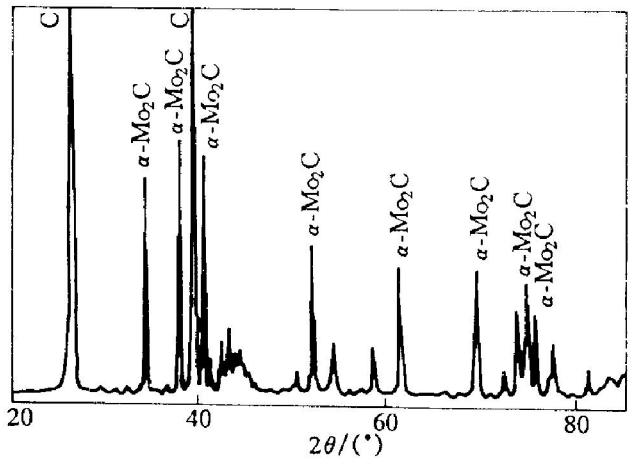


图 3 Mo₂C+ Mo 涂层的 X 射线衍射图

Fig. 3 XRD pattern of Mo₂C+ Mo coating

润湿实验表明, Cu 座滴很快润湿 α-Mo₂C+ Mo 涂层, 并在预制件表面铺展开来, 润湿角在 0~30 °C 之间(见图 4)。同时涂层结合强度也很高, 将 Cu 座滴从冷压 C 片上取下时, 座滴下的 C 被连带破坏(见图 5)。

用俄歇溅射、电子探针分别分析了界面处元素分布、涂层厚度(见图 6, 图 7 和图 8), 发现在界面处的 Mo 元素向 Cu 和 C 均有扩散, 且在 C 一侧生成 α-Mo₂C。用俄歇溅射时间可推算出此涂层的厚

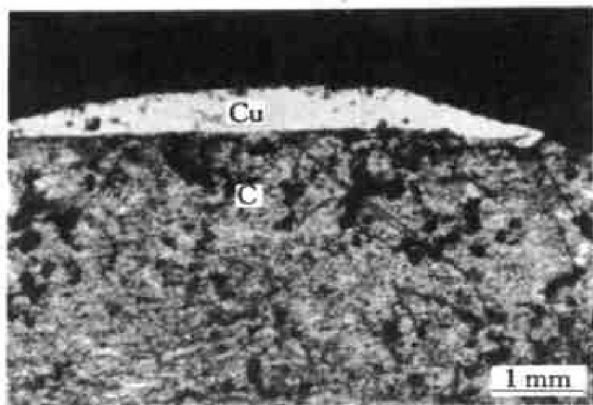


图 4 Cu 座滴对 $\text{Mo}_2\text{C} + \text{Mo}$ 涂层 C 的润湿

Fig. 4 Wetting of carbon plate coated with Mo and Mo_2C by copper sessile droplet

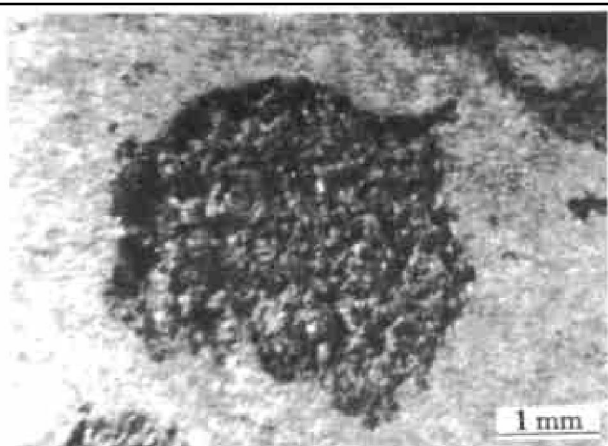


图 5 Cu 座滴被除去时对涂层 C 片表面的破坏

Fig. 5 Damage of coated carbon surface by removing copper sessile droplet

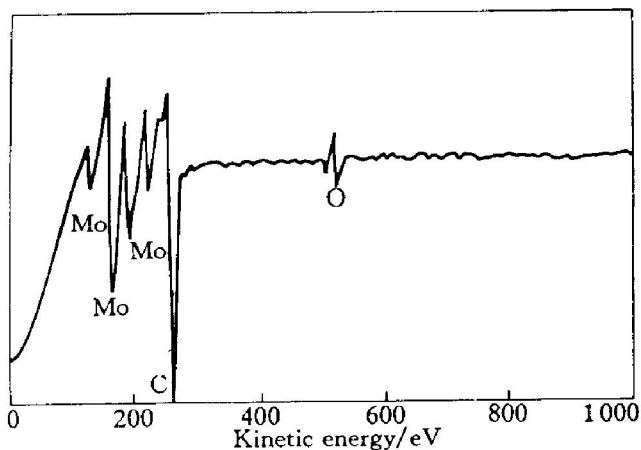


图 6 涂层成分俄歇分析

Fig. 6 Auger analysis of coating composition

度约为 $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ (溅射速度为 $3 \text{ \AA/s}$)。界面成分分布电子探针分析表明, 在 $\text{Mo}_2\text{C} + \text{Mo}$ 涂层与 C/Cu 界面两侧均发现 Mo 的扩散。因为 Mo 在 Cu 中只有非常小的固溶度, 结合图 7 的俄歇溅射结果可认为, Mo 向 C 的扩散主要是以形成碳化物形式进

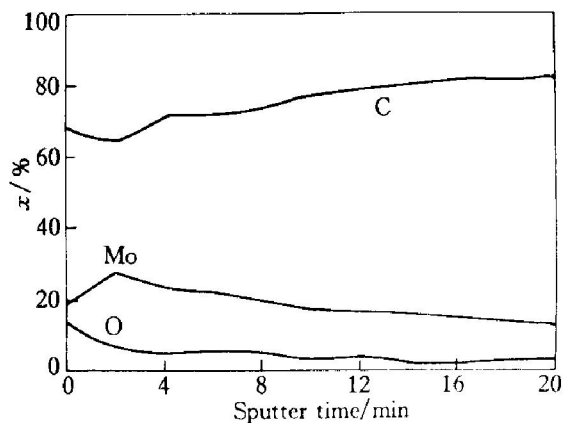


图 7 涂层厚度俄歇溅射分析

Fig. 7 Auger sputtering analysis of coating thickness

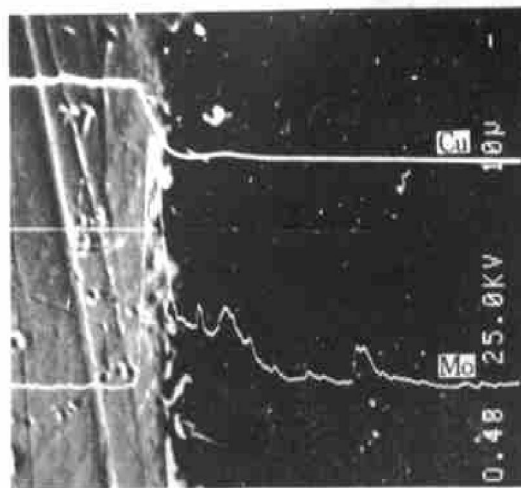
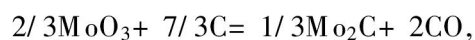


图 8 界面成分分布电子探针分析

Fig. 8 Electronic probe analysis of composition distribution at interface

行, Mo 的扩散使界面产生冶金结合和反应结合, 从而提高界面结合性。

用化学热力学方法考察 MoO_3 与 C 发生还原反应的开始温度后可知, 很容易获得 Mo 及其碳化物。主要有 3 个反应:



$$\Delta G_T^\ominus = 51330 - 75.5T;$$



$$\Delta G_T^\ominus = 58150 + 3.07T \lg T - 92.050T;$$



$$\Delta G_T^\ominus = 64260 + 3.07T \lg T - 92.100T;$$

反应开始温度分别约为 406.7°C , 424.77°C 和 498.88°C ; 主要反应物是 Mo_2C 和 Mo。

对反应动力学进行分析认为, MoO_3 易在高温下升华, 故 MoO_3 除与紧密接触的 C 界面反应外, 还在焙烧时向预制件 C 骨架中作扩散运动。这种反

应的机制为: MoO₃ 在高温下扩散, 并以蒸汽状态移向还原剂——预制件 C 表面, 吸附在 C 预制件表面, 并在此处发生进一步的还原反应。生成的中间氧化物扩散到还原剂 C 预制件内, 而气体产物 CO, CO₂ 从还原剂 C 表面脱附。这种反应动力学机制得到了前述 X 射线分析结果和俄歇分析结果和文献 [11] 的证实。这一反应加强了涂层的界面结合, 改善了涂层均匀性, 并促进了界面润湿性的改善。由于 Mo₂C+ Mo 涂层熔点高, 与 Cu 具有良好的润湿性, 并因反应而与 C 具有良好的结合性, 完全满足润湿涂层的选择原则。另外, Mo, Mo₂C 的电阻率比 C 的电阻率 ($1.25 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) 低(见表 1), 故用它作涂层不影响甚至可改善界面处的导电特性。因此涂覆 Mo₂C 及 Mo 涂层是制备 C/Cu 复合材料的较好选择。

将涂层 C 纤维预制件浸渗铜液制成复合材料后, 发现 C/Cu 复合材料浸渗质量明显改善。从对

涂层 C 颗粒多孔体浸渗铜液的结果来看(图 9, 图 10 和图 11), C 颗粒之间浸渗上了铜液, C 颗粒相互之间分开。而在未涂覆的 C 颗粒多孔体铜液浸

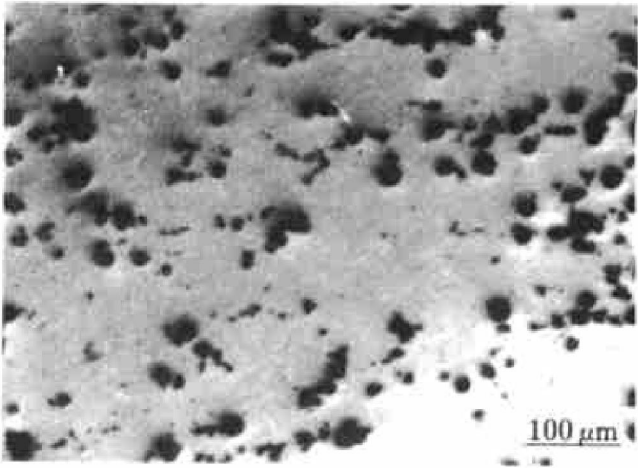


图 9 涂层后 C/Cu 复合材料组织

Fig. 9 Microstructure of C/Cu composite produced by plated preform

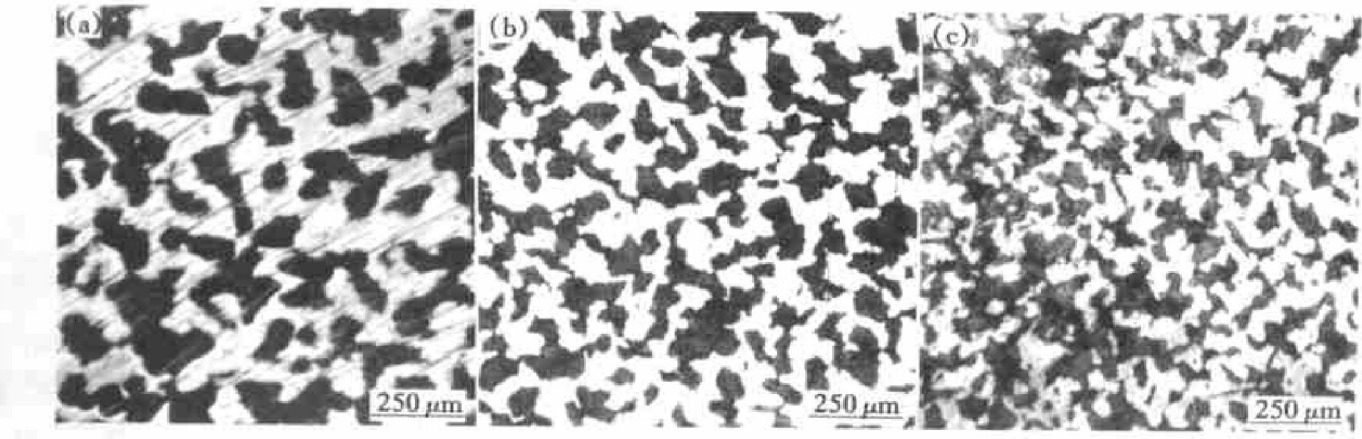


图 10 用未涂层的 C 颗粒浸渗获得的 C/Cu 复合材料组织

Fig. 10 Microstructure of C/Cu composites produced by non-coated particle infiltrated copper melt
(a) —147~ 246 μm; (b) —124~ 147 μm; (c) —74~ 124 μm

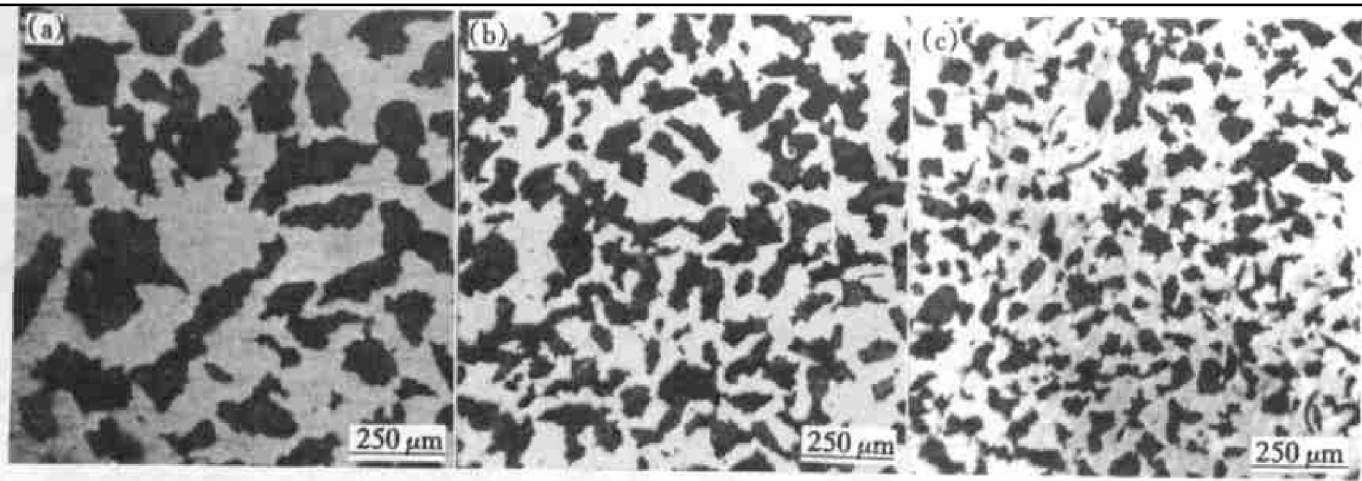


图 11 用有涂层的 C 颗粒浸渗获得的 C/Cu 复合材料组织

Fig. 11 Microstructure of C/Cu composites produced by coated particle infiltrated copper melt
(a) —147~ 246 μm; (b) —124~ 147 μm; (c) —74~ 124 μm

液浸渗组织中, C 颗粒之间小的间隙中没有浸渗入铜液。从表 2 中也可以看出, 涂层后的 C/Cu 复合材料密度明显高于未涂层的 C/Cu 复合材料。这说明涂层对改善 C/Cu 复合材料的液相浸渗复合过程十分有效。

表 2 $\text{Mo}_2\text{C} + \text{Mo}$ 涂层对 C/Cu 复合材料密度的影响

Table 2 Effect of $\text{Mo}_2\text{C} + \text{Mo}$ coating on density of C/Cu composites

Carbon particle size/ μm	Density of C/Cu composites without coating/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	Density of C/Cu composites with coating/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$
147~246	4.41	5.18
124~147	4.37	5.28
74~124	4.36	5.32
Preform containing 3% carbon	7.20	7.84

[REFERENCES]

- [1] Koráb J, Korb G, Štefánek P, et al. Effect of thermal cycling on the microstructure of continuous carbon fiber reinforced copper matrix composites [J]. Composites, Part A, 1999, 30: 1023–1026.
- [2] Ellis D E, Mundim K C, Fuks D, et al. Interstitial carbon in copper: electronic and mechanical properties [J]. Philosophical Magazine B: Physics of Condensed Matter; Statistical Mechanics, Electronic, Optical and Magnetic Properties, 1999, 79(10): 1615–1630.
- [3] Yeoh A, Persad C, Eliezer Z. Tribological characteristics of various copper carbon powder composites for use as sliding electrical contacts [A]. Proceedings of the ASM 1993 Materials Congress [C]. Pittsburgh, Pennsylvania, 1993. 103–113.
- [4] Zweben C. Metal matrix composites for electronic packaging applications [J]. JOM, 1998, 50(6): 47.
- [5] Ronald L J. High Thermal Conductivity Metal Matrix Composites [R]. SAE Paper, 1999. 1358.
- [6] Datta S K, Tewari S N. Copper alloy-impregnated carbon-carbon hybrid composites for electronic packaging applications [J]. Metall Mater Trans A, 1999, 30A(1): 175–181.
- [7] Himbeault D D, Varin R A, Piekarski K. Carbon fibers coated with chromium carbide using the liquid metal transfer agent technique [J]. Metallurgical Transactions A, 1989, 20A: 165–170.
- [8] Sandra M. Reaction layer formation at the Gr/copper-Cr alloy interface [J]. Metall Transactions A, 1993, 24A: 53–60.
- [9] Kosolapova T Y. Handbook of High Temperature Compounds: Properties, Production, Applications [M]. London: Hemisphere Publishing Corporation, 1990. 681–724.
- [10] GUO Tie-feng(郭铁峰). 金刚石表面金属化方法[J]. Diamond, Grinding Compound and Mill Tools Engineering(金刚石与磨料磨具工程), 1997, 102(6): 3–6.
- [11] ZHOU Jing-hua(周进华), YU Zhong(于忠). Ferrous alloy Smelting (铁合金冶炼) [M]. Beijing: Metallurgical Engineering Press, 1981. 282–283.

Effects of $\text{Mo}_2\text{C} + \text{Mo}$ coating on interface and infiltration of C/Cu composite

HU Rui¹, LI Jing-shan¹, LI Jin-xue², ZHOU Yao-he¹

(1. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnic University, Xi'an, 710072, P. R. China;

2. The Ninth Group, Xi'an Research Institute of Navigation Technology, Xi'an 710072, P. R. China)

[Abstract] The wetting property of C/Cu composite interface and various coatings were analyzed. A $\text{Mo}_2\text{C} + \text{Mo}$ coating was selected. Using various microanalysis methods, including XRD, AES, SEM, electronic probe, the effects of the $\text{Mo}_2\text{C} + \text{Mo}$ coating on the wetting and conjunction of the interface of C/Cu composite were investigated. The results show that the general Cu coating cease to be effective because of its melting at infiltration temperature. The $\text{Mo}_2\text{C} + \text{Mo}$ coating remains stable, improves remarkably the wetting of interface of C/Cu composite, reinforces effectively the conjunction of the interface and promotes the process of vacuum liquid infiltration.

[Key words] C/Cu composite; coating; vacuum liquid infiltration

(编辑 杨兵)