

熔盐法制备 Mo_2C 改性低密度 C/C 复合材料及其机理研究

周文艳, 易茂中, 彭可, 冉丽萍, 葛毅成

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘要:采用熔盐法对低密度 C/C 复合材料进行 Mo_2C 改性, 分析 Mo_2C 形成机理以及熔剂组成和反应温度对制备 Mo_2C 改性 C/C 复合材料的影响, 研究了 Mo_2C 改性对 C/C 复合材料微观组织结构的影响。结果表明: 仲钼酸铵与 C 反应生成 Mo_2C 的过程主要由 3 个阶段组成: 仲钼酸铵分步分解为 MoO_3 , MoO_3 还原为 MoO_2 , MoO_2 与 C 反应生成 Mo_2C ; 适宜的反应参数为: 以 LiCl-KCl 为熔剂, 反应温度为 $1000\text{ }^\circ\text{C}$; Mo_2C 颗粒在 C 相表面形核后首先形成花状聚集的 Mo_2C 涂层, 并随反应温度提高最终形成完整的 Mo_2C 层; Mo_2C 与 C 界面结合良好, 生成 Mo_2C 过程的催化石墨化和应力石墨化作用使基体炭的有序度提高。

关键词: Mo_2C ; 改性; 熔盐法; 形成机理

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)04-0961-05

炭/铜 (C/Cu) 复合材料同时具备了炭的自润滑性能和铜的高导电、高导热性能, 广泛应用于电机电刷及电力机车受电弓等方面^[1]。但是, Cu 与 C 不润湿、不互溶亦不发生化学反应^[2], 导致传统 C/Cu 复合材料中 Cu 与 C 两相间界面结合差, 因此其力学和导电性能均较差。当受电弓应用于高速列车导电系统时, 要求材料具有较高的强度和刚度以保证设备的正常运行。炭/炭复合材料由于具有低密度、高比强度以及优良的摩擦磨损性能而越来越受到人们的重视^[3,4]。将低密度 C/C 复合材料与金属 Cu 复合, 制备的 C/C-Cu 复合材料可综合炭/炭复合材料的自润滑、耐磨损特性和铜的高导电、导热性能, 同时其综合力学性能与传统 C/Cu 复合材料相比有大幅提高^[5,6]。

此外, 热核聚变反应堆中采用碳基材料 (石墨、炭/炭复合材料) 作为面向等离子体部件, 反应堆的结构设计中需要将面向等离子体部件与 Cu 合金散热器连接。为实现 C 与 Cu 的连接通常采用的方法是对炭材料表面进行涂层改性处理, 将不润湿的 Cu/C 界面转化为 C/改性层界面与润湿的 Cu/改性层界面^[7]。

综上所述, 为了实现 Cu 与 C/C 复合材料的复合及二者间的连接, 均需对 C/C 复合材料进行基体改性。 Mo 及其碳化物涂层与 Cu 有良好的润湿性, 近年来成为改善铜与炭润湿性的研究热点, 常用的制备方法有

等离子体处理、物理气相沉积和料浆法等^[7-9]。然而以上方法仅适用于在 C/C 复合材料表面制备涂层, 而不能实现 C/C 复合材料基体改性。

因此, 本研究采用熔盐法, 以仲钼酸铵为反应物, 制备 Mo_2C 改性低密度 C/C 复合材料, 研究 Mo_2C 的形成机理以及熔剂类型和反应温度对制备 Mo_2C 改性 C/C 复合材料的影响, 为实现熔渗制备 C/C-Cu 复合材料以及 C/C 与 Cu 的连接提供理论和实验基础。

1 实验

以碳纤维针刺整体毡 (密度为 $0.45\sim 0.5\text{ g/cm}^3$) 为预制体, 经过 CVI (chemical vapour infiltration) 增密工艺制备密度为 1.40 g/cm^3 的 C/C 复合材料坯体。将 C/C 坯体破碎、研磨后获得的粉末与仲钼酸铵按摩尔比为 10:1 的比例混合均匀后, 利用 NETZSCH STA409PC 同步热分析仪分别记录纯仲钼酸铵和仲钼酸铵/C 混合粉末样品的差热-热重 (DSC-TG) 曲线, 测试温度由室温至 $1100\text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C/min}$, Ar 气氛保护。

分别以 NaCl、KCl、NaCl-KCl (摩尔比 1:1)、LiCl-KCl (摩尔比 41.2:58.8) 为熔剂并加入 10% (质量分数) 仲钼酸铵, 混合均匀后与尺寸为 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 的 C/C 复合材料 (1.4 g/cm^3) 一同置于坩埚中, 在碳管炉中以 $5\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的速率分别升温至 900、

收稿日期: 2016-04-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51004117); 中南大学中央高校基本科研业务费专项资金 (2013zzts024); 中南大学粉末冶金国家重点实验室开放课题基金

作者简介: 周文艳, 女, 1988 年生, 博士, 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083, 电话: 0731-88877700, E-mail: zhouwenyan4085@126.com

1000、1100 °C 并保温 60 min 制备 Mo₂C 改性 C/C 复合材料。采用 RIGAKU-3014 X 射线衍射仪 (XRD) 表征 Mo₂C 改性 C/C 复合材料的物相结构。利用 Quanta FEG250 扫描电子显微镜 (SEM) 观察不同温度和熔剂制备的 Mo₂C 改性 C/C 复合材料的剖面, 观察熔盐渗入低密度 C/C 复合材料并生成致密 Mo₂C 改性层的深度, 以比较不同熔剂体系和反应温度用于改性 C/C 复合材料的优劣性, 选择适宜的反应条件。

2 结果与讨论

2.1 Mo₂C 形成机理研究

图 1 所示为仲钼酸铵和仲钼酸铵/C 混合粉末的 DSC-TG 曲线。图 1a 仲钼酸铵的 TG-DSC 曲线中, 133.4 °C 处的吸热峰对应于仲钼酸铵失去结晶水的反应, TG 曲线对应的失重率为 6.64%, 与按式 (1) 计算所得的理论失重率 5.83% 接近。233.2 °C 处的吸热峰对应 TG 曲线的失重率为 4.87%, 与式 (2) 所示仲钼酸铵分解为四钼酸铵并生成 NH₃ 和 H₂O 的理论失重率 5.26% 接近。329.4 °C 处的吸热峰对应 TG 曲线的失重率为 6.91%, 与式 (3) 所示四钼酸铵分解为 MoO₃ 并生成 NH₃ 和 H₂O 的理论失重率 7.36% 接近^[10]。以上 3 步反应的总失重率为 18.42%, 与仲钼酸铵分解为 MoO₃ 的理论失重率 18.45% (小数点后面所取倍数应统一) 相符, 进一步证实仲钼酸铵分解的产物为 MoO₃。785.2 °C 处吸热峰接近 MoO₃ 的熔点 (795 °C) 且对应的 TG 曲线无明显失重, 因此为 MoO₃ 的熔化所致。977.9 °C 处吸热峰对应的 TG 曲线急剧下降且此阶段结束时总失重率达 90% 以上, 由于 MoO₃ 易升华, 因此此处峰值可能由 MoO₃ 的剧烈蒸发引起。

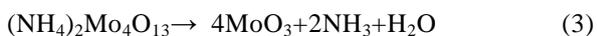


图 1b 仲钼酸铵/C 混合粉末的 DSC-TG 曲线中, DSC 曲线 133.8 和 322.8 °C 处存在明显的吸热峰, 在 230 °C 附近存在 1 个微弱的吸热峰, 且 3 处吸热峰对应 TG 曲线的失重台阶与图 1a 相似, 因此同样对应于反应式 (1)~(3), 即 C 相存在时, 仲钼酸铵亦首先分解为 MoO₃。TG 曲线中 335~692 °C 存在一个明显的失重台阶, 而 DSC 曲线中 690 °C 附近存在一微弱的吸热峰, 随温度继续升高, 928.1 °C 处出现明显的吸热峰, TG 曲线呈明显失重, 据文献[7]可知, 690 °C 附近吸热峰由部分 Mo₃O 被 C 还原为 MoO₂ 以及 MoO₃ 部分挥发所引起, 928.1 °C 处吸热峰由剩余 MoO₃ 被 C 还原为 MoO₂ 以及 MoO₂ 与 C 反应生成 Mo₂C 所引起。由以上分析可知, 本实验中制备 Mo₂C 的反应机理为: 仲钼酸铵首先发生分步分解

生成 MoO₃ (式 (1)~(3)), 随后 MoO₃ 被 C 还原为 MoO₂ (式 (4)), 最后 MoO₂ 与 C 反应生成 Mo₂C (式 (5)):



2.2 熔剂组成对制备 Mo₂C 改性 C/C 复合材料的影响

表 1 所列采用不同熔剂和反应温度制备 Mo₂C 改性 C/C 复合材料的实验结果。由表可知, 以单一的 NaCl 或 KCl 为熔剂时, 随反应温度升高渗入深度均增加, 但温度升至 1100 °C 时渗入深度依然小于 5 mm, 即无法完全渗透; 以 NaCl-KCl 混合盐为熔剂时, 1100 °C 时可完全渗透, 即坯体内部孔隙表面可获得完整的 Mo₂C 层; 而以 LiCl-KCl 混合盐为熔剂时, 反应温度为 900 °C 时 Mo₂C 层前沿与坯体表面的距离即达 3 mm, 1000 °C 时即可在坯体内部孔隙表面获得连续、完整的 Mo₂C 改性层。以上结果可从熔剂的熔点和粘度以及反应物分子在熔剂中的溶解度等几个方面进行分析: LiCl-KCl (摩尔比 41.2:58.8)、NaCl-KCl (摩尔比 1:1) 的共晶温度分别为 352、657 °C, KCl 和 NaCl 的熔点分别为 770、801 °C, 即 LiCl-KCl 混合熔盐体系的熔点最低。因此相同反应温度下, LiCl-KCl 熔体的粘度最低, 熔体内部粘滞摩擦力小, 有利于 MoO₂ 分子在熔体中的溶解和迁移, 使 MoO₂ 分子与 C 的反应速率提高。此外, 熔融盐的低粘度和高流动性有利于其向 C/C 复合材料内部渗透, 因此采用 LiCl-KCl 为熔剂更易于在 C/C 复合材料内部表面获得连续、完整的 Mo₂C 改性层。

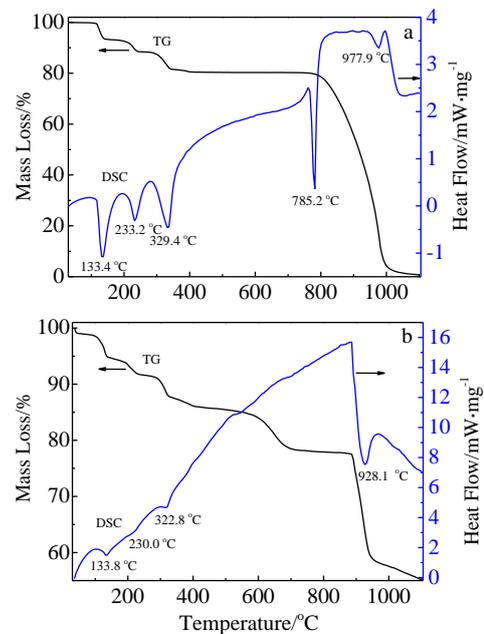


图 1 仲钼酸铵和仲钼酸铵/C 混合粉末的 DSC-TG 曲线
Fig.1 DSC-TG curves of ammonium paramolybdate (a) and ammonium paramolybdate/C mixture (b)

表 1 不同熔剂和反应温度制备 Mo₂C 改性 C/C 复合材料的渗入深度结果

Table 1 Depth of penetration of the Mo₂C modified C/C composite prepared with different flux at different temperatures (mm)

Flux	900 °C	1000 °C	1100 °C
NaCl	~0.5	~1	~1.5
KCl	~1	~1.5	~2.5
NaCl-KCl	~2	~3.5	Complete penetration
LiCl-KCl	~3.5	Complete penetration	Complete penetration

2.3 反应温度对制备 Mo₂C 改性 C/C 复合材料的影响

图 2 所示为采用 LiCl-KCl 熔剂分别于 900、1000、1100 °C 制备的 Mo₂C 改性 C/C 复合材料截面的 XRD 图谱, 由图可看出, 不同温度改性的 C/C 复合材料均由 C 和 Mo₂C 两相组成, 随反应温度提高 Mo₂C 相的衍射峰高度增加, C 相衍射峰的高度稍有降低, 说明随反应温度提高, 制备的改性复合材料中 Mo₂C 相的含量增大。

图 3 所示为不同温度制备 Mo₂C 改性 C/C 复合材料心部 Mo₂C 涂层的表面形貌, 反应温度为 900 °C (图 3a) 时, C 相表面未形成连续、完整的 Mo₂C 层, Mo₂C 层以不连续的片层存在, 而 1000 °C (图 3b) 时 C 相表面已被连续的 Mo₂C 层覆盖。

反应过程中 MoO₂ 分子溶解于熔盐中并随之渗入 C/C 复合材料内部, 较低温度时, C 相和熔体界面附近的 MoO₂ 分子首先与 C 反应生成大量 Mo₂C 晶核, 晶核附着于 C 相表面并长大形成初级颗粒, 为粒子的生长提供了巨大的固液界面。随后 MoO₂ 分子不断扩散至初级颗粒表面, 生长物源吸附在初级颗粒的表面, 由于晶体不同晶面的表面自由能存在差异, 后续 Mo₂C

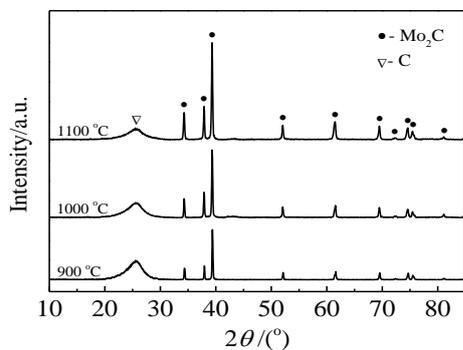


图 2 不同温度制备的 Mo₂C 改性 C/C 复合材料截面的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of cross section for Mo₂C-modified C/C composite prepared at different temperatures

的生长存在不同晶面间的竞争生长, 因此在一定时间后形成图 3a 所示的呈花状聚集的 Mo₂C 层片区。此后, 随反应温度升高和反应过程不断进行, Mo₂C 颗粒不断生长并伴随新的初级颗粒的形成和长大, 花状聚集区域逐渐联结形成大面积的 Mo₂C 层, 当具备足够的反应温度和反应时间时, 最终可在 C 相表面形成连续、完整的 Mo₂C 改性层 (如图 3b 所示)。

图 4 所示为不同温度制备的 Mo₂C 涂层的截面形貌, 由图 4a, 4b 可看出, 反应温度为 1000、1100 °C 时 Mo₂C 涂层的厚度分别为 3.5、5.0 μm。由于反应温度提高, LiCl-KCl 熔体粘度降低, 熔体中 MoO₂ 分子的迁移速率增大, 同时 C 原子穿过已生成的 Mo₂C 层向固/液界面扩散的速率增大, 因此生成的 Mo₂C 层厚度增大。但是, 由于反应温度越高导致产生的热应力越大, 且 Mo₂C 层越厚越容易与炭基体间发生热失配, 由图 4b 可看到 1100 °C 时 Mo₂C 层部分区域发生了开裂。即制备 Mo₂C 改性 C/C 复合材料的反应温度过高, 生成的改性层不稳定性增大, 因此反应温度宜选择 1000 °C。

2.4 Mo₂C 涂层改性 C/C 复合材料的界面结构

图 5 所示为 Mo₂C 改性 C/C 复合材料的 TEM 图像。由图 5a 可以看出, Mo₂C 改性层由尺寸为几百纳米的 Mo₂C 颗粒组成, 界面处无开裂等缺陷存在, 插图为 Mo₂C

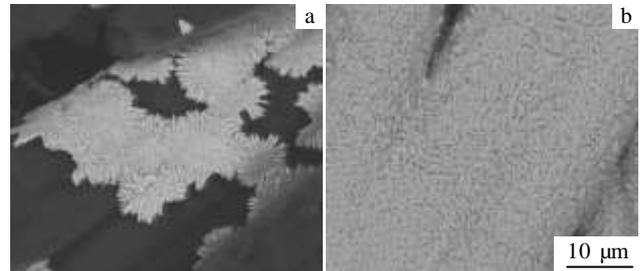


图 3 不同温度制备的 Mo₂C 涂层的表面形貌
Fig.3 Surface morphologies of Mo₂C layers prepared at different temperatures: (a) 900 °C and (b) 1000 °C

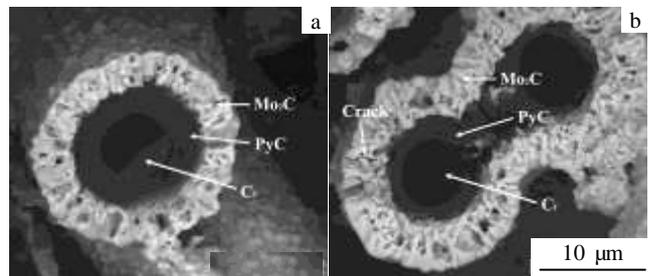


图 4 不同温度制备的 Mo₂C 改性 C/C 复合材料截面的 SEM 形貌
Fig.4 Cross-sectional morphologies of Mo₂C layers prepared at different temperatures: (a) 1000 °C and (b) 1100 °C

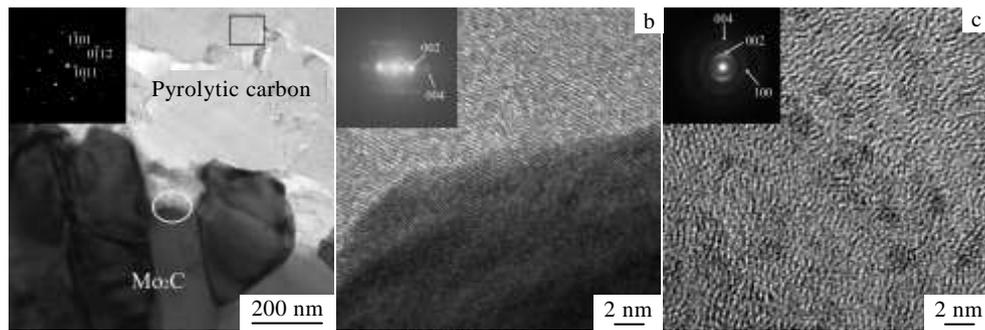


图 5 Mo₂C 改性 C/C 复合材料的 TEM 图像及 SAED 花样

Fig.5 TEM images and SAED patterns of the Mo₂C-modified C/C composite: (a) low magnification image of the Mo₂C/C interface, (b) HRTEM image of the Mo₂C/C interface, and (c) HRTEM image of square area in Fig.5a

相[0111]方向的选区电子衍射花样。图 5b 所示为 Mo₂C/C 界面的高分辨图像，由图可看出 Mo₂C 与 C 之间有良好的界面结合状态，界面附近 C 原子层的取向较一致，晶格缺陷较少。插图所示为界面处 C 相的傅里叶变换结果，可看出其中 C 相 (002) 面的衍射花样基本呈斑点状，表现为高有序度炭的典型结果。图 5c 所示为图 5a 中方框区域的高分辨图像，本实验采用的低密度 C/C 复合材料经沉积热解炭后并未进行高温石墨化处理，故基体热解炭中 C 原子有序度较低，C 原子排列无明显一致取向，石墨片层呈弯曲状，且片层间存在位移缺陷。插图为此处热解炭的选区电子衍射花样，可看出其中 C 相 (002) 面的衍射呈弧状。

图 6 和表 2 所示为 Mo₂C 改性 C/C 复合材料中 Mo₂C/C 界面附近 (PyC-I)、远离界面处 (PyC-A) 以及未经涂层改性的 C/C 复合材料中热解炭 (PyC-P) 的拉曼光谱及其拟合结果。炭材料的拉曼光谱中 D 峰和 G 峰的半高宽减小和 I_G/I_D 的增大意味着石墨化度的提高^[11]。由拉曼光谱分析结果可看出，界面附近热解炭的 I_G/I_D 值最大，G、D 峰的半高宽最小，而未经改性的 C/C 复合材料热解炭的 I_G/I_D 值最小，G、D 峰的半高宽最大，而远离 Mo₂C/C 界面处热解炭的 I_G/I_D 值和半高宽值介于两者之间。即 Mo₂C/C 界面附近热解炭的有序度最高，远离界面处热解炭的有序度稍低，但均高于未经改性的 C/C 复合材料中热解炭的有序度。

本实验中界面附近高有序度热解炭的形成原因为：钼酸铵或氧化钼对 C 相具有催化石墨化作用，可在较低温度下催化使 C 相有序度提高。仲钼酸铵分解为氧化钼并与 C 反应生成 Mo₂C 的过程中，由于界面处 C 原子浓度较高，且 Mo 原子壳层上有 5 个电子，容易和 C 结成强固的共价键而生成富碳的碳化物，此碳化物可在高温下分解为石墨晶体和 Mo₂C^[12]，因此界面处热解炭的有序度最高。此外，Mo₂C 与 C 热膨胀系数的差异导致二

者界面处产生热应力，热应力的存在亦可促进 C 原子的有序排列，即发生应力石墨化现象^[13]。

热解炭原子排列有序度的提高可使热传导过程中声子的平均自由程增大，有利于复合材料热导率的提高^[14]。此外，摩擦过程中高石墨化度的炭易在剪切力的作用下发生微晶变形，有利于形成完整、连续的摩擦层^[11]。即热解炭石墨化度的提高对复合材料的性能可产生一系列积极的作用。

将 Mo₂C 改性低密度 C/C 复合材料用于无压熔渗 Cu 以及 C/C 与 Cu 的连接，结果表明经 Mo₂C 改性的低密度 C/C 复合材料与 Cu 具有良好的润湿性，可实现无压熔渗 Cu 制备 C/C-Cu 复合材料，同时可有效实现 C/C 与 Cu 的连接。

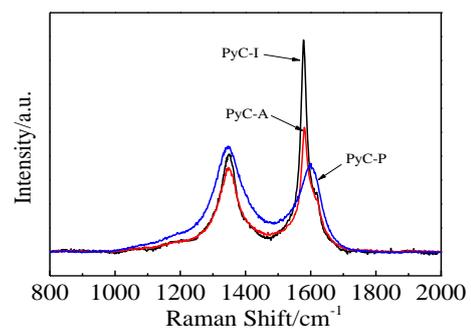


图 6 Mo₂C 涂层改性前后 C/C 复合材料中热解炭的拉曼图谱
Fig.6 Raman spectra of the PyC in C/C composite before and after modification with Mo₂C interlayer

表 2 改性前后 C/C 复合材料中热解炭的拉曼光谱拟合结果

Table 2 Fitting results of the Raman spectra of the PyC in C/C composite before and after Mo ₂ C modification			
	I _G /I _D	FWHM _G /cm ⁻¹	FWHM _D /cm ⁻¹
PyC-I	0.7361	27.33	78.76
PyC-A	0.5871	39.82	88.40
PyC-P	0.3774	83.03	110.23

3 结 论

1) C/C 复合材料内部 Mo₂C 改性层的形成机理为: 仲钼酸铵分步分解为 MoO₃, MoO₃ 被还原为 MoO₂, MoO₂ 分子溶解于熔盐中渗入 C/C 复合材料内部与 C 反应生成 Mo₂C。

2) 与 NaCl、KCl 和 NaCl-KCl 相比, 采用 LiCl-KCl 混合熔剂更易于在低密度 C/C 复合材料孔隙表面获得完整的 Mo₂C 改性层。综合考虑 Mo₂C 层的完整性和热应力的影响, 反应温度宜选择 1000 ℃。

3) Mo₂C 层与 C 界面结合良好, 生成 Mo₂C 的过程对 C/C 复合材料中的热解炭产生催化石墨化和应力石墨化作用, 界面附近热解炭的有序度明显高于未经改性的 C/C 复合材料。

参考文献 References

- [1] Ran LP, Peng K, Yi M Z *et al. Materials Letters*[J], 2011, 65(13): 2076
- [2] Eisenmenger-Sittner C, Schrank C, Neubauer E *et al. Applied Surface Science*[J], 2006, 252(15): 5343
- [3] Savage G. *Carbon-carbon Composites*[M]. London: Chapman and Hall, 1993: 101
- [4] Lei Baoling, He Lianlong, Yi Maozhong *et al. Carbon*[J], 2011, 49(13): 4554
- [5] Yang L, Ran L P, Yi M Z. *Materials & Design*[J], 2011, 32(4): 2365
- [6] Yang Lin(杨琳), Yi Maozhong(易茂中), Ran Liping(冉丽萍). *Tribology(摩擦学学报)*[J], 2009, 29(5): 458
- [7] Appendino P, Ferraris M, Casalegno V *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2006, 348(1-2): 102
- [8] Mayerhofer K E, Schrank C, Eisenmenger-Sittner C *et al. Applied Surface Science*[J], 2005, 252(11): 266
- [9] Song J L, Guo Q G, Tao Z C *et al. Fusion Engineering and Design*[J], 2011, 86(12): 2965
- [10] Fu Xiaoming(傅小明), Liu Zhaowen(刘照文). *Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属)*[J], 2011, 35(1): 113
- [11] Lei Baoling, Yi Maozhong, Xu Huijuan *et al. Journal of Central South University*[J], 2011, 18(11): 29
- [12] Weisweiler W, Subramanian N, Terwiesch B. *Carbon*[J], 1971, 9(6): 755
- [13] Tang Jing, Wang Tao, Sun Xin *et al. Microporous and Mesoporous Materials*[J], 2013, 177: 105
- [14] Yu Shu(于澍), Liu Genshan(刘根山), Li Xibin(李溪滨) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2003, 32(3): 213

Fabrication of Mo₂C Interlayer Modified Low-Density C/C Composite by a Molten Salt Method and Its Mechanism

Zhou Wenyan, Yi Maozhong, Peng Ke, Ran Liping, Ge Yicheng

(State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Low-density C/C composite was modified with Mo₂C interlayers through a molten salt method. The formation mechanism of Mo₂C layers was analyzed; the effects of flux composition and reaction temperature on the fabrication of Mo₂C interlayers were studied; the influence of Mo₂C-modification on the microstructure of C/C composite was also observed. Results show that the reaction between ammonium paramolybdate and C for the formation of Mo₂C layers mainly consists of three steps: decomposition from ammonium paramolybdate to MoO₃, reduction of MoO₃ to MoO₂, and carbonization of MoO₂ to Mo₂C. The appropriate flux is LiCl-KCl and the suitable reaction temperature is 1000 ℃ according to the experimental results. Flower-like Mo₂C layers are formed and then continuous Mo₂C layer covers the surface of C phase with the increase of reaction time and temperature. The Mo₂C/C interface shows good bonding state. The pyrolytic carbon phase near the interface exhibits high order degree as a result of catalytic graphitization and stress graphitization. Modification of Mo₂C interlayer for the C/C composite can facilitate the infiltration of Cu and its joining with Cu.

Key words: Mo₂C interlayers; modification; molten salt method; formation mechanism

Corresponding author: Peng Ke, Ph. D., Associate Professor, State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-88877700, E-mail: pengkecsu@csu.edu.cn