

# ZrC/C 复合材料性能及微观结构的研究

童庆丰 史景利 宋永忠 胡晓峰 刘 朗

(中国科学院山西煤炭化学研究所,太原 030001)

**文 摘** 通过向石墨材料中掺杂氧化锆,制备 ZrC/C 复合材料。较系统地研究了 Zr 的加入量对材料性能的影响。结果表明:随着掺 Zr 量的增加,力学性能不断提高,在掺 Zr 量为 10 % 时,材料的弯曲强度达最大值,而在掺 Zr 量为 7.5 % 时,热导率达到最高;进一步研究表明,微观结构影响着材料的力学、热导率等宏观性质。

**关键词** ZrC/C 复合材料,弯曲强度,热导率,微观结构

## Research on Properties and Microstructures of ZrC/C Composites

Tong Qingfeng Shi Jingli Song Yongzhong Hu Xiaofeng Liu Lang

(Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Science, Taiyuan 030001)

**Abstract** Zr/C composites were prepared by means of doping  $ZrO_2$  into graphite. The effect of Zr quantity on the properties of composites was studied. It was found that the ZrC/C composites exhibited the increasing bending strength and the thermal conductivity with increasing Zr weight percent. The composite with the Zr concentration of 10 % had the largest bending strength, and the thermal conductivity of the composite with 7.5 % Zr was the highest. Deep investigation showed that the material microstructures affected the composite properties.

**Key words** ZrC/C composite, Bending strength, Thermal conductivity, Microstructure

### 1 前言

碳材料具有许多良好的性能,如密度低、高温强度高、热导率高<sup>[1]</sup>、抗热震性好<sup>[2]</sup>等,日益受到各领域材料研究者的重视;但缺点是在高于 400 °C 氧化气氛中开始发生显著氧化反应<sup>[3]</sup>,并且随着温度的升高反应更加剧烈。氧化反应直接后果是造成了碳基材料的质量损耗,气孔率增加,力学性能显著下降,从而失去使用价值<sup>[4~6]</sup>。

向碳材料中引入其它元素如硼、硅、钛等,是一种改善其性能的有效途径。Ehrburger 等人<sup>[7]</sup>用硼酸盐浸渍碳材料,当氧化硼含量达到 20 % (质量分数)时,材料在 700 °C 的空气中的氧化速率降低到原来的 1/45。但在 3 000 °C 以上超高温环境中由于硼、硅

等元素气化,用这些元素改善碳材料性能的意义也就丧失。

有些元素如 Zr,不仅其碳化物、氧化物熔点很高,而且在超高温下可在表面形成抗氧化机制,降低氧气向碳基体中的扩散速度;并且在材料制备过程中对碳具有较强的催化石墨化作用,可以改善材料的综合性能<sup>[8]</sup>,而在这方面系统研究报道很少。

本文采用掺杂的方法向石墨材料中引入 Zr 元素,制备 ZrC/C 复合材料,考察了 Zr 的加入量对材料性能和微观结构的影响,力图从微观上认识 Zr 对材料性能的影响原因,为研制超高温抗烧蚀 ZrC/C 复合材料提供依据。

### 2 实验

收稿日期:2003-10-24

童庆丰,1978 出生,硕士研究生,主要从事抗烧蚀碳/陶复合材料研究工作

宇航材料工艺 2004 年 第 2 期

— 45 —

## 2.1 原料

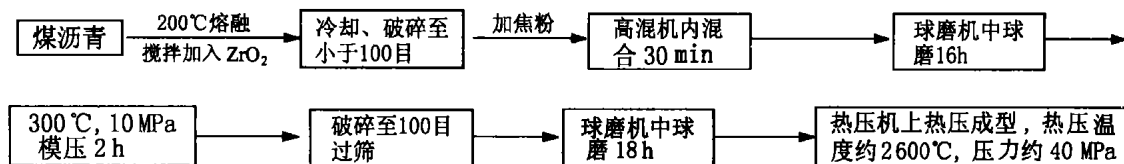
填料:大庆3#石油焦,粒径 0.088 mm。

粘结剂:自制高软化点沥青(160 ) ,由太原焦化厂沥青(软化点为 79 )经过氧化缩聚制成。

ZrO<sub>2</sub>:河南焦作化工总厂,纯度 99.9%,粒径 0.088 mm。

## 2.2 材料的制备工艺路线

材料制备工艺路线如下:



热压温度用 WG-01 型光学高温计测定。

## 2.3 材料的物理性能测试以及表征

通过测量样品的表观尺寸、称重,然后经计算得材料的块密度。

利用水煮法测定材料的孔率。

采用三点法在 DLY-10 万能材料试验机上测试材料的弯曲强度。

利用相对比较法测定材料的热导率,将待测样品置于两个恒温热源之间,当系统达到稳态时,通过测定在样品上的温度梯度从而得到材料的热导率,具体的测试原理及装置详见文献[9]。

采用 LEO438VP 扫描电镜观察材料的断面特征。

利用 KEVEX 能谱分析仪分析扫描电镜图片中固定点的元素及原子比。

利用日本 Rigaku-d/max-rA 型 X 射线衍射仪测得材料的 X 射线衍射图(CuK<sub>α</sub>,发射波长 0.15418 nm),石墨化度由 Mering 和 Maire 公式<sup>[10]</sup>计算所得:

$$g = (3.440 - d_{002}) / (3.440 - 3.354)$$

由于所制备碳/陶复合材料的石墨化度较高,平均微晶尺寸  $L_a$  不便于直接测量, $L_a$  是根据 H. Takahashi 等人所提出的公式<sup>[11,12]</sup>计算所得:

$$L_a = 0.95 / (d_{002} - 3.354)$$

## 3 结果与讨论

### 3.1 掺杂 Zr 量对材料弯曲强度的影响

图 1 是 ZrC/C 复合材料的弯曲强度和 Zr 的掺杂量的关系曲线。从图 1 可以看出,无论平行还是垂直于石墨层方向,当掺入 Zr 量小于 10% 时,材料的弯曲强度随着 Zr 加入量的增加而增加,当材料中 Zr 掺入量为 10% 时,达到最大,继续提高 Zr 的加入量,材料的弯曲强度下降且幅度较大。

图 2 是材料 F-Zr-10 (表示加入 Zr 量为 10%)

的电子背散射照片,从图中可以看出 ZrC 颗粒的直径约为  $1\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ ,并且在材料中均匀的分布。图 3 是材料 F-Zr-10 断面形貌照片。从图中可以观察到较完整石墨片层状结构,说明材料有较高的石墨化度,微晶发育比较完善。在扫描电镜下,对长箭头所指的颗粒进行能谱分析,可知这些颗粒是 ZrC 颗粒。从图 3 中还可以发现材料中有较多的微孔,如图中短箭头所指,可能是在热压过程中 C 和 ZrO<sub>2</sub> 反应生成的 CO 气体逸出时留下的。

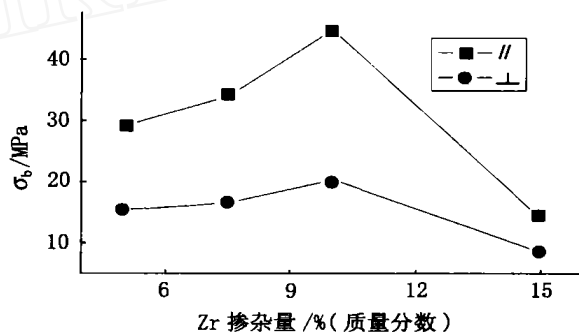


图 1 材料的弯曲强度与 Zr 掺杂量的关系

Fig. 1 Bending strength of material as a function of Zr dopant quantity

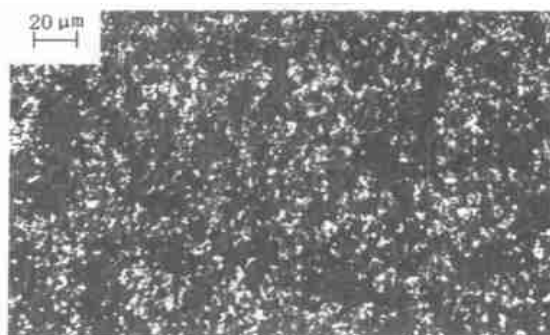


图 2 材料 F-Zr-10 的电子背散射照片

Fig. 2 Backscattering electron image of composites

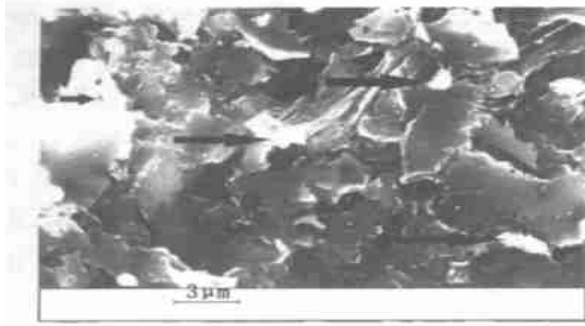


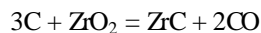
图3 材料 F- Zr- 10 扫描电镜照片

Fig. 3 SEM image of F- Zr- 10

材料的性能是材料微观结构的宏观反映,所以可以通过微观结构解释  $ZrO_2$  加入量不同对材料弯曲强度的影响。

碳材料的微观结构是由许多碳晶粒(材料内部碳原子排列相同的一部分)组成的。但碳原子排列的取向,即晶体结构对每个相邻的晶粒来说是不同的。每个晶粒被晶界(原子排列异常狭窄的区域)分开。碳材料受到外应力后,内部的位错发生运动,位错滑移时如果遇到晶界,就会受到阻碍,材料的强度随之得到增强。在碳材料中分散其它颗粒,能有效增加晶界的数目,提高材料的强度;并且分散颗粒的硬度越高,和碳基体结合越好,对碳基体中的位错滑移的阻碍作用就越强,材料的强度越高<sup>[13]</sup>。这就是所谓的“弥散强化原理”。

$ZrO_2$  和 C 在温度超过 1 300<sup>[14]</sup> 时发生氧化还原反应:



一方面 ZrC 是通过  $ZrO_2$  和基体碳反应得到的,所以和基体碳结合比较好,并且 ZrC 硬度较高;同时由图 2 看出 ZrC 颗粒在碳基体中比较均匀分散,并且 ZrC 颗粒的直径很小,有效增加了碳基体的晶界的数量;因此材料的整体强度比较高。当掺入  $ZrO_2$  的量增大时,生成的 ZrC 数量增多,晶界数量也随之增多,所以材料的强度逐渐提高。

由图 4 可以看出,材料的开孔率随着 Zr 含量的增加而增大,说明材料的孔洞随着 Zr 含量的增加而增多。当加入  $ZrO_2$  量为 15% 时,碳基体要消耗大量的碳原子同  $ZrO_2$  反应,导致碳基体中碳原子的减少,孔洞增加,材料结构疏松;同时  $ZrO_2$  和 C 反应生成 CO 从碳基体逸出时,留下了孔洞,使晶体内部缺

宇航材料工艺 2004 年 第 2 期

陷增加,使石墨基体的密度和强度都下降。

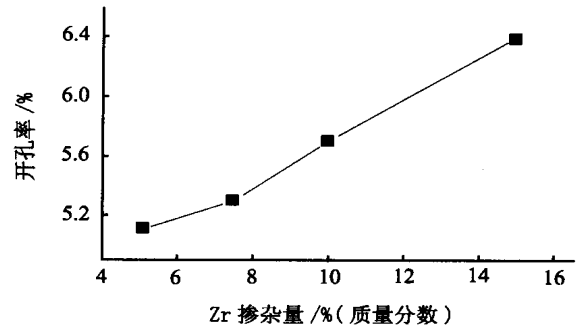


图4 材料的开孔率和 Zr 掺杂量的关系

Fig. 4 Open porosities of material as a function of Zr dopant quantity

### 3.2 掺杂 Zr 量对材料热导率的影响

在高温环境中,材料的高热导率有利于热的转移,使材料的表面温度降低,对提高材料的烧蚀性能有好处。材料的热震因子正比于热导率的平方根<sup>[2]</sup>,一般高热导率的材料具有较好的抗热震性。图 5 为材料的热导率与 Zr 掺杂量的关系。

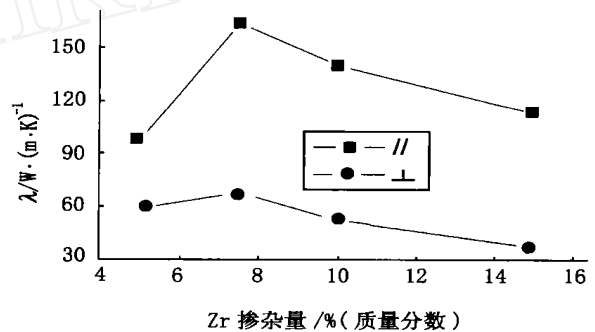


图5 材料的热导率与 Zr 掺杂量的关系

Fig. 5 Thermal conductivity of material as a function of Zr dopant quantity

从图 5 可以看出,无论平行还是垂直于石墨层方向,7.5% 的掺杂量成为材料热导率性能的转折点。当掺 Zr 量小于 7.5% 时,热导率随着 Zr 含量的增加而有较大幅度上升,当掺 Zr 量大于 7.5% 时,热导率随着 Zr 含量的增加而减少。

表 1 列出了 Zr/C 复合材料的基本晶格参数,从表可以看出,随着 Zr 的掺杂量的增加,Zr/C 复合材料的石墨度略有提高,提高的幅度不大。这是由于掺杂 Zr 组元对碳基体的石墨化具有催化作用,但同时会造成石墨晶格缺陷,限制了石墨晶体尺寸的增大,所以材料的石墨化程度并不明显,当掺杂量

为 15 % 时, 掺杂组元对石墨晶格造成的缺陷也大大增加, 反而使石墨晶格尺寸变小, 材料整体石墨化程度降低。

表 1 ZrC/C 复合材料的基本晶格参数

Tab. 1 Crystalline parameters of ZrC/C composites

制备材料	$d_{002}/\text{nm}$	平均微晶尺寸		石墨化度
		$L_z/\text{nm}$	$L_y/\text{nm}$	/ %
F-Zr-5	3.378	39.6	39.6	72.1
F-Zr-7.5	3.376	43.2	43.2	74.4
F-Zr-10	3.373	50.0	50.0	78.2
F-Zr-15	3.378	39.6	39.6	72.1

固体中担负导热的物质(载流子)有电子、晶格振动、光子等, 非金属固体主要靠量子化的弹性晶格振动(即声子)传递热量, 结晶石墨材料的热导率可以用 Debye 公式表示如下:

$$= (1/3) c \cdot v \cdot L$$

式中  $c$  为每单位体积的热容量,  $v$  为声子的传播速度(即在固体中的音速),  $L$  为声子的平均自由行程(为声子从一次散射至再次散射移动的距离)。在常温下, 热导率主要由  $L$  决定。一方面 Zr 对石墨材料有较强的催化石墨化作用, 掺 Zr 量增加促进材料内部微晶长大, 增大了声子的平均自由行程, 热导率随之得到提高。另一方面, 石墨材料的导电性也与石墨晶格有密切关系<sup>[8]</sup>, 由图 3 看出当  $\text{ZrO}_2$  加入较多时, 逸出 CO 气体时在碳基体内形成过多的孔洞, 同时 C 和  $\text{ZrO}_2$  反应生成 ZrC 时也会在材料内形成晶界, 都会造成一定的晶体缺陷, 增加了声子散射的效果, 声子的热导率也随之降低。

#### 4 结论

(1) 掺 Zr 量的增加, ZrC/C 复合材料的力学性能和热导率不断提高, 在掺 Zr 量为 10 % 时, 材料的弯曲强度达最大值, 而热导率在 Zr 含量为 7.5 % 达到最佳。

(2) SEM 图片显示 Zr 在材料中均匀分布; 材料的微晶尺寸和石墨化度随着 Zr 加入量的增加而增大, 当 Zr 含量为 10 % 时达到最大。这些微观结构和材料的宏观性能是相对应的。

#### 参考文献

- 1 Pierson H O. Handbook of carbon graphite, diamond and fullereness. Noyes Publications, New Jersey, 1993; 43: 51 ~ 63
- 2 丘哲明. 固体火箭发动机材料与工艺. 1995: 285
- 3 Thmos C R. Essential of carbon-carbon composites, Red-woos Books, Great Britain, 1993: 204
- 4 Chang H W, Rusnak R M. Carbon, 1978; 16: 309
- 5 Peng T C. Carbon, 1979; 17: 157
- 6 Crocker P, Mcenaney B. Carbon, 1991; 29: 881
- 7 Ehrburger P, Baranne P, Lahaye J. Carbon, 1986; 24: 495
- 8 日本碳素材料学会. 新碳材料入门. 1996: 26, 35, 46
- 9 张光晋. 掺杂石墨导热、导电性能及其微观结构的研究. 中国科学院山西煤炭化学研究所硕士论文集, 2001: 22
- 10 邹林华, 黄启忠, 邹自强等. 炭/炭复合材料石墨化度的研究. 炭素, 1998; (1): 8 ~ 11
- 11 Takashi H, Kuroda H, Akamatu H. Carbon, 1964; 2: 432 ~ 433
- 12 Kelly B T. Physics of graphite. London and New Jersey: Applied Science publishers, 1981: 20 ~ 21
- 13 唐钠德. 阿斯克兰 R. 材料科学与工程. 1988: 69
- 14 宋正芳. 碳石墨制品的性能及应用. 机械工业出版社, 1987: 46 ~ 47

(编辑 任涛)

## 无损检测用钴 - 60 源

无损检测用钴 - 60 源采用厚度为 0.4 mm 的镀镍金属钴片或 1 mm × 1 mm 的镀镍金属钴片作为靶材料, 经高通量反应堆的热中子辐照后, 按  $^{59}\text{Co}(n, \gamma)^{60}\text{Co}$  核反应生成高比活度钴 - 60, 然后将其定量分装在双层不锈钢(1Cr18Ni9Ti)包壳内, 内外包壳均氩弧焊密封, 即制成无损检测用钴 - 60 源。经浸泡法和计数法检验源的泄漏和表面污染, 完全符合 GB4076 规定。

钴 - 60 源结构合理, 工艺成熟, 质量可靠, 使用安全, 其主要技术指标达到国际同类产品水平; 发射出的能量高(1.17 MeV 和 1.33 MeV), 穿透能力大, 主要用于厚度为 50 mm ~ 200 mm, 钢铁工件的无损检测, 在石油化工、高压容器、工业锅炉、冶金、兵器、工业原子能等行业具有重要意义。本成果的经济、社会效益巨大。

(中国核动力研究设计院第一研究所, 610005, 成都 291 信箱 100 分箱)

· 李连清 ·