

# ZrB<sub>2</sub>/C 复合材料的微观结构与高温氧化机理

甄强<sup>1</sup> 余敬世<sup>1</sup> 马杰<sup>1</sup> 孙凌云<sup>1</sup> 张中伟<sup>2</sup>

(1 上海大学,上海 200444)

(2 航天材料及工艺研究所,先进功能复合材料技术国防科技重点实验室,北京 100076)

**文 摘** 在碳基体材料中添加 ZrB<sub>2</sub> 抗烧蚀组元,经过热压固化成型、炭化处理制得改性碳基复合材料。经过 1 500℃ 静态抗氧化实验后,对比发现添加 ZrB<sub>2</sub> 的复合材料抗氧化能力得到提高。通过 SEM 观察发现 ZrB<sub>2</sub> 在高温下被氧化形成致密保护层,能有效阻止氧气扩散进入碳基体。通过热力学计算进一步分析了碳基复合材料在制备和高温氧化过程中的化学反应机理。

**关键词** 碳基复合材料, ZrB<sub>2</sub>, 抗氧化性能, 高温化学反应机理

## Microstructure and Oxidation Mechanism of ZrB<sub>2</sub> Modified Carbon-Based Composite Material

Zhen Qiang<sup>1</sup> Yu Jingshi<sup>1</sup> Ma Jie<sup>1</sup> Sun Lingyun<sup>1</sup> Zhang Zhongwei<sup>2</sup>

(1 Shanghai University, Shanghai 200444)

(2 National Key Laboratory of Advanced Functional Composite Materials Technology,  
Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** ZrB<sub>2</sub> doped into the matrix of carbon-based composite materials was investigated. Modified carbon-based composite materials were prepared through hot-pressing molding and carbonation treatment. After static oxidation experiment at 1 500℃, the sample with ZrB<sub>2</sub> showed a better anti-oxidation performance. SEM observation results showed that the samples surface formed dense oxidation layer, which inhibited the oxygen from diffusing into the matrix. Moreover, the chemical reaction mechanism in the high temperature oxidation process of composite material was studied through the thermodynamic calculation.

**Key words** Carbon-based composite material, ZrB<sub>2</sub>, Oxidation resistance property, High-temperature chemical reaction mechanism

### 0 引言

C/C 复合材料在高温下具有高比强、高比模、良好的断裂韧性、耐磨性能和抗热震性能,线胀系数小,特别是随温度升高(可达 2 200℃ 或更高温度)强度不仅不降低反而升高等一系列优异性能,因而在航空刹车圆盘、近空间飞行器等领域受到极大关注<sup>[1-2]</sup>。但是,由于碳材料在 370℃ 以上即开始氧化,所以在高温有氧条件下使用受到限制<sup>[3-4]</sup>。

为了改善碳材料的抗氧化性能,国内外研究者通过各种手段将 B<sup>[5]</sup>、Si<sup>[6]</sup>、Ti<sup>[7]</sup>、Al<sup>[8]</sup>、Mo 的化合物<sup>[9]</sup>、卤化玻璃体系(CaF<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>、NaF、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sup>[10]</sup>等引入到碳基体中。这些抑制剂暴露在高温有氧环境下会在基体表面形成玻璃相,阻止氧进一步扩散侵入。还有人研究了 ZrB<sub>2</sub> 基陶瓷的抗烧蚀性能<sup>[11]</sup>。如何选择合适的改性组元以及改性组元与基体材料之间的化学反应机理和微观结构的研究,对复合材料的设计

收稿日期:2009-09-16;修回日期:2010-01-07

基金项目:中国人民解放军总装备部武器装备预研基金项目(9140C5601010701,9140C5601010801);上海市教育委员会重点学科建设项目资助(J50102);教育部重点项目(208043);上海市教委重点项目(07ZZ10);上海市科委人才计划(D9QT1400 300)

作者简介:甄强,1967 出生,教授,博士生导师,主要从事高温陶瓷、耐火材料和固体电解质制备及其结构与性能方面的研究工作。E-mail: qzhen@staff.shu.edu.cn

和改性组元的选择都具有现实的指导意义,而目前相关报道不多。

本文以石墨材料为例,掺杂  $ZrB_2$  到石墨基体中,考察基体改性碳基复合材料氧化前后微观结构的变化及其抗氧化性能,并分析复合材料在制备和高温氧化过程中的高温化学反应机理。

## 1 实验

### 1.1 材料制备

$ZrB_2$  粉体由先进功能复合材料技术国防科技重点实验室提供。石墨粉(以下简称 G)购自中国国药集团化学试剂有限公司,沥青(以下简称 P),由上海宝钢化工有限公司提供,软化点为  $120^\circ\text{C}$ 。

在石墨基体中,添加 10wt% 沥青作为黏结剂。复合材料的原料配比具体见表 1。将上述配比好的混合粉体用无水乙醇作为介质球磨。将得到的浆料放在真空干燥箱中烘干,放入  $\Phi = 10\text{ mm}$  模具中,压力 30 MPa,温度  $130^\circ\text{C}$  热压固化成型。炭化处理工艺参见文献[12],炭化处理温度确定为:在高纯氩气氛下  $1\ 500^\circ\text{C}$  炭化处理 23.5 h。

表 1 碳基复合材料组分设计

Tab. 1 Component design of carbon-based

composite materials wt%

组分设计	G	P	C-ZrO <sub>2</sub>	ZrB <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
G-P	90	10	0	0	0
G-P-10ZrB <sub>2</sub>	80	10	0	10	0

### 1.2 材料表征

用马尔文 ZETASIZER 3000HSA 激光粒度仪对  $ZrB_2$  粉末进行粒径测试。

用 Rigaku D/max2550v (18 kW) 型 X-Ray 衍射仪(CuK Radiation)分析复合材料经  $1\ 500^\circ\text{C}$  惰性气氛处理后的物相组成。

用日本 JEOL 公司的 JSM-6700F 型场发射扫描电镜观察碳材料炭化处理及氧化后表面保护层的微观形貌,用 EDS 分析保护层的元素组成。

### 1.3 材料抗氧化性能测试

在空气气氛下,将样品送入  $1\ 500^\circ\text{C}$  高温炉中,保温 10 min 取出,在空气中自然冷却,用分析天平称量每一个样品氧化前后的质量。

计算氧化失重率公式如下:

$$L_s = (\Delta M / M) \times 100\% \quad (1)$$

式中: $L_s$  为氧化失重率, $\Delta M$  为试样的氧化损失质量, $M$  为试样氧化前质量。

### 1.4 热力学计算

根据样品在制备和氧化实验温度条件下  $ZrB_2$  与

$O_2$ 、C 体系可能发生的化学反应,利用 HSC5.0 进行计算。分别计算了 Zr 与 B、 $O_2$  的热力学平衡参数状态图以及标准状态下  $ZrB_2$  与  $O_2$ 、C 可能发生的反应。

## 2 结果与讨论

### 2.1 粉体分析

激光粒度仪对  $ZrB_2$  粉末进行粒径测试得到粉体的粒径不超过 600 nm,平均粒径为 327.9 nm。

### 2.2 XRD 表征

图 1 为  $ZrB_2$  粉体的 XRD 图谱。由图 1 可见,粉体主要的物相组成为六方  $ZrB_2$ ,但存在斜方相  $ZrO_2$  的谱峰,有可能是在  $ZrB_2$  粉体的制备过程中颗粒表面被氧化形成的  $ZrO_2$ 。通过比较主峰积分面积估算  $ZrB_2:ZrO_2$  为 10:1 左右。

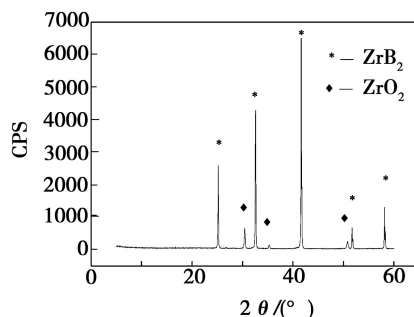
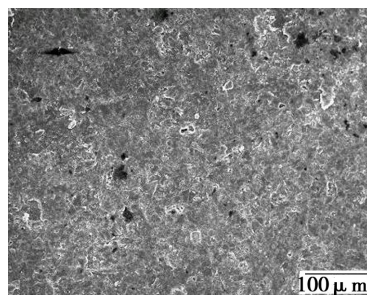


图 1  $ZrB_2$  原料的 XRD 图谱

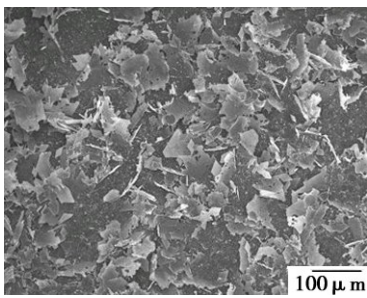
Fig. 1 XRD patterns of  $ZrB_2$  powder

### 2.3 炭化处理后微观结构

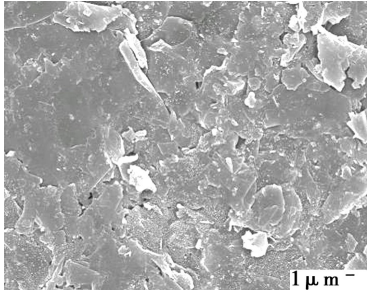
图 2 为 G-P、G-P-10ZrB<sub>2</sub> 两类样品炭化处理后的表面微观形貌。可以看出,没有加入  $ZrB_2$  的样品炭化处理后,存在一定数量的气孔[图 2(a)]。这是由于在炭化处理过程中,基体材料中的沥青分解炭化,有机物挥发而导致形成孔洞。而加入  $ZrB_2$  的样品较为致密,没有看到明显的孔洞[图 2(b)]。进一步放大后可以看见,G-P 样品石墨颗粒的间隙存在一定数量裂纹和孔隙[图 2(c)],而 G-P-10ZrB<sub>2</sub> 样品的石墨颗粒间隙已经被  $ZrB_2$  填充,没有明显的裂纹和孔隙, $ZrB_2$  颗粒在基体中分散均匀[图 2(c)]。G-P-10ZrB<sub>2</sub> 样品这种较为致密的微观结构[图 2(d)],有利于阻碍外界氧气向基体中的扩散,从而改善材料的抗氧化性能。



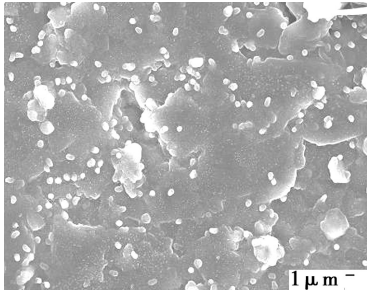
(a) G-P



(b) G-P-10ZrB<sub>2</sub>



(c) G-P



(d) G-P-10ZrB<sub>2</sub>

图2 G-P、G-P-10ZrB<sub>2</sub>样品 1 500℃ 炭化处理 23.5 h 后的表面形貌

Fig. 2 Morphology of G-P and G-P-10ZrB<sub>2</sub> samples after carbonation at 1 500℃ for 23.5 h

## 2.4 静态氧化实验

### 2.4.1 失重率对比

从图3中可以看出,两种样品在 1 500℃、10 min 氧化后均有不同程度的失重,但加入 10% ZrB<sub>2</sub> 的样品氧化失重率有明显降低,说明 G-P-10ZrB<sub>2</sub> 体系比 G-P 体系的抗氧化性能有明显的提高。

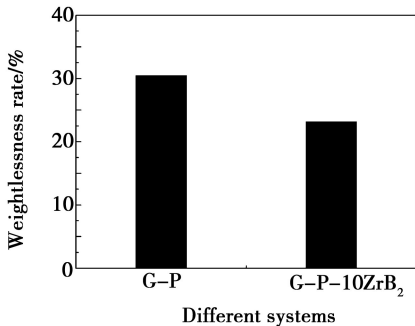
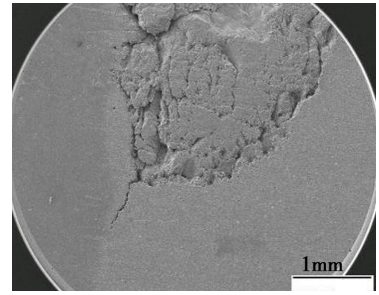


图3 G-P、G-P-10ZrB<sub>2</sub>两种体系氧化失重率

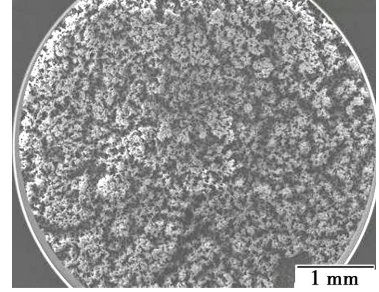
Fig. 3 Weightlessness rate of G-P and G-P-10ZrB<sub>2</sub> samples

### 2.4.2 静态氧化实验后微观结构

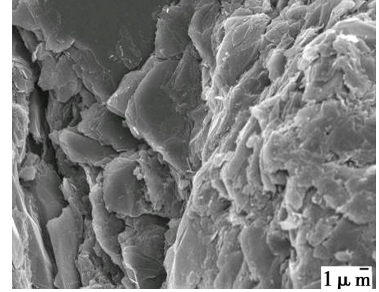
图4给出 G-P、G-P-10ZrB<sub>2</sub> 样品经 1 500℃、10 min 静态氧化试验后样品的表面形貌照片。



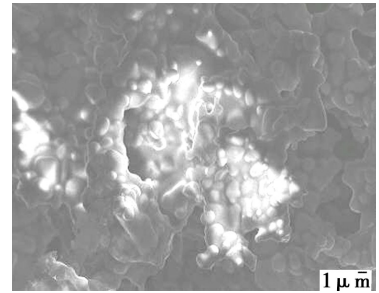
(a) G-P



(b) G-P-10ZrB<sub>2</sub>



(c) G-P



(d) G-P-10ZrB<sub>2</sub>

图4 G-P、G-P-10ZrB<sub>2</sub>两种样品在 1 500℃、10 min 氧化后表面的形貌

Fig. 4 Morphology of G-P and G-P-10ZrB<sub>2</sub> samples after oxidation at 1 500℃ for 10 min

图4可以看出,G-P 样品表面在 1 500℃ 条件被严重氧化,表面凹凸不平并出现明显的裂纹和孔洞 [图4(a)]。而 G-P-10ZrB<sub>2</sub> 样品经过 1 500℃ 处理后,在被氧化的表面处形成一层白色致密的氧化层 [图4(b)]。通过 SEM 在高倍下观察可以发现,没有进行基体改性的碳材料样品表面出现了大量的孔隙 [图4(c)],在氧化过程中,这些孔隙会成为空气中氧气的通道,导致样品被快速氧化而失重。而添加

10% ZrB<sub>2</sub> 粉体的样品表面的石墨颗粒已经被氧化膜包裹,孔洞表面也被 ZrB<sub>2</sub> 的氧化产物覆盖[图 4(d)]。这层致密的保护层有效的阻止了空气中的氧气继续大量进入基体,保护内部的石墨不会被快速氧化。

对氧化膜的能谱分析结果表明,氧化层中的主要元素是 Zr 和 O(图 5),说明部分颗粒已经被氧化成 ZrO<sub>2</sub>。对氧化膜进一步放大后可以看出,由于氧化后生成的 ZrO<sub>2</sub> 颗粒尺寸较小,在 1 μm 左右,具有较高的烧结活性,所以在高温条件下 ZrO<sub>2</sub> 已经被烧结在一起,而形成一层较为致密的氧化膜。另外,样品在高温短时间氧化处理后,氧化膜中可能还有一定量没有挥发掉的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 存在,B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和沥青中的杂质物质形成玻璃相,这种玻璃相的存在有利于 ZrO<sub>2</sub> 烧结成较为致密的保护层。通过英国 OXFORD INCA EDS 对氧化膜进行定点采集,发现材料主要由 Zr 和 O 元素构成。但是由于分析仪器限制,B 元素的能谱峰并不明显。

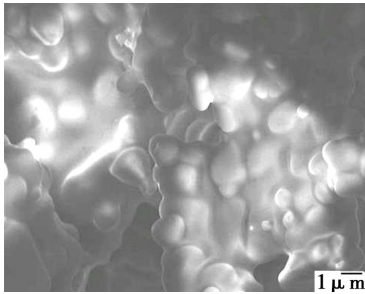


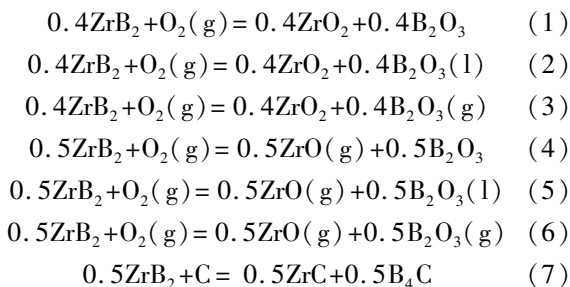
图 5 G-P-10ZrB<sub>2</sub> 样品氧化表面的微观形貌

Fig. 5 Surface morphology of G-P-10ZrB<sub>2</sub> sample after oxidation

## 2.5 氧化过程中的高温化学反应机理

图 6 为 Zr 与 B、O<sub>2</sub> 的热力学平衡参数状态图。从图中可以确定 Zr 的氧化物、硼化物稳定存在的温度和氧分压条件范围。这对确定 C/C 复合材料的制备条件,以及研究 C/C 复合材料在使用条件下发生的高温化学反应具有指导意义。在 1 500℃ 下,氧气分压大于 10<sup>-30</sup> Pa 时,是 ZrO<sub>2</sub> 稳定存在的区域;而氧气分压小于 10<sup>-30</sup> Pa 时,ZrB<sub>2</sub> 才能稳定存在。

图 7 给出了标准状态下 ZrB<sub>2</sub> 与 O<sub>2</sub>、C 可能发生的反应<sup>[13]</sup>。反应式如下:



从图 7 的反应(7)可以看出,在 3 000℃ 下,

0.5ZrB<sub>2</sub>+C=0.5ZrO<sub>2</sub>+0.5B<sub>4</sub>C 反应的 Gibbs 自由能大于 0,说明反应(7)是不能发生的。在样品的炭化过程中,采用高纯 Ar 作为保护气体,在氧气分压很低的时候,反应(1)-(6)也是不可能发生的。通过 1 500℃ 炭化处理可以得到石墨碳与 ZrB<sub>2</sub> 稳定共存的复合材料体系。

静态氧化试验时,温度为 1 500℃,空气气氛氧分压约为 2.128×10<sup>4</sup> Pa,对应图 6 中 ZrO<sub>2</sub> 稳定存在的区域。所以,在高温和空气气氛条件下,复合材料表面的 ZrB<sub>2</sub> 会被氧化生成 ZrO<sub>2</sub> 和 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

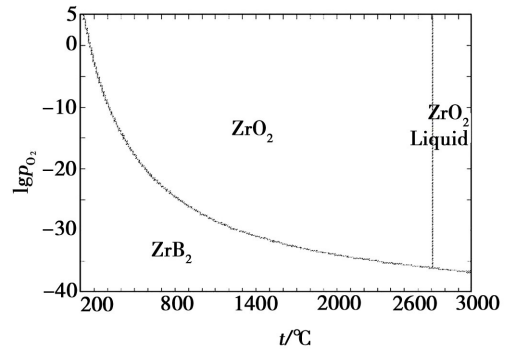


图 6 Zr 与 B、O<sub>2</sub> 的热力学平衡参数状态图  
Fig. 6 Thermodynamic equilibrium parameters state diagram of Zr, B and O<sub>2</sub>

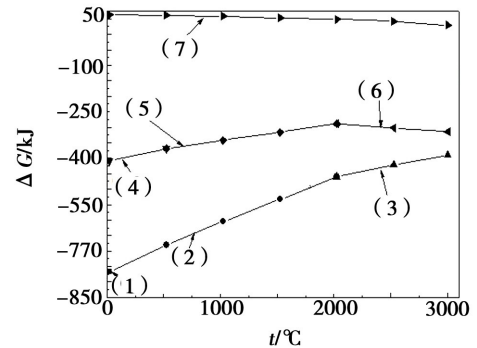


图 7 标准状态下 ZrB<sub>2</sub> 与 O<sub>2</sub>、C 可能发生反应的 ΔG<sub>0</sub> 与温度的关系  
Fig. 7 ΔG<sub>0</sub> of reactions between ZrB<sub>2</sub> and C or O<sub>2</sub> as function of temperature at standard state

由上述微观结构和热力学计算结果可以推断,G-P-10ZrB<sub>2</sub> 体系抗氧化效果提高的原因主要由于:在 1500℃ 条件下,样品表面的 ZrB<sub>2</sub> 在开始氧化时生成 ZrO<sub>2</sub> 和液态 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,由于液态 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 玻璃相的生成,起到了良好的抗氧化保护作用。随着时间的延长<sup>[14]</sup>,B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 开始蒸发并吸收大量的热量,样品表面的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 逐渐减少,而此时氧化生成的 ZrO<sub>2</sub> 逐渐在样品表面富集,形成保护层覆盖在碳基复合材料中,在石墨颗粒的表面以及内部的孔洞上起到隔绝氧气的作用,并防止碳基复合材料被进一步快速氧化。

(下转第 83 页)