

# X 射线衍射全谱拟合法测定碳/碳复合材料的点阵常数

王晓叶 李同起 郑斌 冯志海 李仲平

(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** 利用 X 射线衍射仪,采用全谱拟合法的方法,测定三种不同碳材料的点阵常数、石墨化度及微晶参数,测得三种碳材料(每个样品重复 5 次试验)六方晶系的  $a$  的标准偏差小于  $2.0 \times 10^{-3}$ ,  $c$  的标准偏差小于  $1.4 \times 10^{-3}$ ,石墨化度( $g$ )的标准偏差小于 1.5,微晶参数( $L_{c002}$ )的标准偏差小于 0.5,是一种有效的测试碳材料晶体参数的方法。

**关键词** X 射线衍射仪,全谱拟合法,点阵常数,石墨化度,微晶参数

## Determination of Lattice Constants for C/C Composites by Using X-ray Diffraction Technique and Rietveld Refinement Method

Wang Xiaoye Li Tongqi Zheng Bin Feng Zhihai Li Zhongping

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

**Abstract** Graphitization degree, lattice constant and crystallite sizes of three kinds of C/C composites were measured by rietveld refinement method (whole spectrum fitting) of X-ray diffraction. The results show that standard deviation of crystal the parameter of the three C/C composites is less than  $2.0 \times 10^{-3}$ , standard deviation of graphitization degree( $g$ ) is less than 1.5, standard deviation of crystallite sizes( $L_{c002}$ ) is less than 0.5. Rietveld refinement method of X-ray diffraction is effective for investigation of the crystal parameters of C/C composite.

**Key words** X-ray diffraction, Rietveld refinement method, Lattice constant, Graphitization degree, Crystallite sizes

### 1 引言

碳/碳复合材料具有密度低、线胀系数小、高温力学性能优异等特点,已广泛应用于洲际导弹端头帽、火箭发动机喷管和喉衬等<sup>[1]</sup>。点阵常数是晶体物质的重要参数,它随物质的化学成分和外界条件(温度和压力)而改变。在碳材料的研究过程中所涉及到的许多理论和实际应用问题,诸如材料的键合能、密度、热膨胀、宏观应力等,都与点阵常数的变化密切相关,所以可通过点阵常数的变化揭示上述问题的物理本质及变化规律,若要揭示这些极细微的变化必须对材料的点阵常数进行精确测定<sup>[2~3]</sup>。X 射线衍射可精确测定物质的晶体参数,因而是测定点阵常数的最有效的办法。

全谱拟合法是一种全新的数据处理方法,与传统数据处理法根本不同,它分析的是整个谱,包括所有的峰和本底,可以避免由某些峰参数测量不准造成的结果不准确,即以晶体结构模型为基础,利用它

的各种晶体结构参数与峰形函数及一个峰形函数计算一张在  $2\theta$  范围内的理论的多晶体衍射谱。将此计算谱与试验测得的衍射谱相比较,根据其差别修改结构模型,结构参数及峰形函数,以使计算谱和试验谱的差最小(最小二乘法)<sup>[4]</sup>。

本文对三种碳材料进行分析,利用 X 射线衍射仪,用 TOPAS 软件采用全谱拟合法的方法,精确测得了三种材料的点阵常数、石墨化度、微晶参数等。

### 2 实验

采用 Bluker D8 Advanced X 射线衍射仪,采用 Cu 靶,利用 LynxEye 探测器,数据采集范围  $10^\circ \sim 80^\circ$ ,扫描速度  $10^\circ/\text{min}$ ,发散狭缝  $FD=0.2 \text{ nm}$ ,接受狭缝  $RS=3 \text{ nm}$ ,两个 Soller 狭缝分别为  $4^\circ$  和  $2.5^\circ$ 。使用布鲁克设备的软件 TOPAS 3,进行 Rietveld 全谱拟合处理。

经过高温处理的沥青碳材料为 1<sup>#</sup>;碳/碳复合材料为 2<sup>#</sup>;添加抗氧化组分 M 的碳/碳复合材料为

收稿日期:2009-09-20

作者简介:王晓叶,1982 年出生,硕士,工程师,主要从事复合材料结构表征。E-mail: xiaoyewxy@163.com

3<sup>#</sup>,各种材料需过 200 目标标准筛。

### 3 数据处理及分析

#### 3.1 标准物质单晶硅点阵常数的确定

##### 3.1.1 精确度的检验

用 TOPAS 软件进行全谱拟合结构精修精确测定硅标准物质(高纯硅粉)的点阵常数。单晶硅为已知物质,通过 PDF2006 卡片得知单晶硅的初始结构晶胞参数,单晶硅的晶系为 Cubic, $a=b=c=0.543\ 088\ \text{nm}$ , $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ , Bravais L.: Face-centered, S. G.: Fd-3m (227),利用 TOPAS 软件修改初始参数值并对其他参数进行修正,如峰形函数,峰宽函数,零点校正等,经过多次拟合,使得各轮精修后各参数的值在各自的某个特定值两侧振动(或是得到一个不变的值),精修应该停止,由此方法得到单晶硅的点阵参数见表 1。

表 1 标准硅的点阵常数

Tab.1 Lattice constant of standard silicon

| 样品   | 点阵常数 $a/\text{nm}$   | $D_{(111)}/\text{nm}$ | $\theta_{(111)}/(^\circ)$ |
|------|----------------------|-----------------------|---------------------------|
| 0-0  | 0.543088             | 0.313550              | 28.443                    |
| 0-1  | 0.543089             | 0.313553              | 28.443                    |
| 0-2  | 0.543089             | 0.313553              | 28.443                    |
| 0-3  | 0.543086             | 0.313551              | 28.443                    |
| 0-4  | 0.543085             | 0.313550              | 28.443                    |
| 0-5  | 0.543087             | 0.313551              | 28.443                    |
| 平均值  | 0.543087             | 0.313551              | 28.443                    |
| 标准偏差 | $1.6 \times 10^{-3}$ | $1.2 \times 10^{-3}$  | $8.0 \times 10^{-3}$      |

表 2 碳材料全谱拟合得到的点阵常数<sup>1)</sup>

Tab.2 Lattice constant of three kinds C/C composites

| 样品编号 | 1 <sup>#</sup>       |                      | 2 <sup>#</sup>       |                      | 3 <sup>#</sup>       |                      |                      |
|------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|      | C                    |                      | C                    |                      | C                    |                      | M                    |
|      | $a/\text{nm}$        | $c/\text{nm}$        | $a/\text{nm}$        | $c/\text{nm}$        | $a/\text{nm}$        | $c/\text{nm}$        | $a/\text{nm}$        |
| 1-1  | 0.24629              | 0.67643              | 0.24527              | 0.67709              | 0.24499              | 0.67912              | 0.46914              |
| 1-2  | 0.24610              | 0.67619              | 0.24514              | 0.67671              | 0.24475              | 0.67911              | 0.46911              |
| 1-3  | 0.24612              | 0.67605              | 0.24505              | 0.67693              | 0.24523              | 0.67905              | 0.46924              |
| 1-4  | 0.24646              | 0.67661              | 0.24504              | 0.67675              | 0.24520              | 0.67907              | 0.46927              |
| 1-5  | 0.24622              | 0.67632              | 0.24521              | 0.67694              | 0.24512              | 0.67912              | 0.46926              |
| 平均值  | 0.24624              | 0.67632              | 0.24514              | 0.67688              | 0.24508              | 0.67909              | 0.46920              |
| 标准偏差 | $1.3 \times 10^{-3}$ | $1.8 \times 10^{-3}$ | $8.9 \times 10^{-4}$ | $1.4 \times 10^{-3}$ | $2.0 \times 10^{-3}$ | $2.9 \times 10^{-4}$ | $6.6 \times 10^{-4}$ |
| 离散度  | $5.4 \times 10^{-4}$ | $2.9 \times 10^{-4}$ | $3.6 \times 10^{-4}$ | $5.0 \times 10^{-4}$ | $8.1 \times 10^{-4}$ | $4.2 \times 10^{-5}$ | $1.4 \times 10^{-5}$ |

注:1)  $a=b$ 。

##### 3.2.2 不同碳材料的石墨化度

石墨化是碳材料制备过程中最重要的工序之一,是决定该材料性能的重要结构参数。利用倒易矢量可以推导出,点阵参数与晶面间距的计算公式<sup>[5]</sup>为:

$$\frac{1}{d_{\text{HKL}}^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{H^2 + HK + K^2}{a^2} + \frac{L^2}{c^2}$$

##### 3.1.2 结果分析

表 1 中 0-0 为标准硅的点阵常数及(111)面对应的  $d$  值和角度,由表 1 所示全谱拟合法重复 5 次实验测定标样 Si 的点阵参数值, $a$  为  $0.543\ 085 \sim 0.543\ 089\ \text{nm}$ ,平均值为  $0.543\ 087\ \text{nm}$ ,其标准偏差为  $1.6 \times 10^{-3}$ ,所以此方法计算得到的点阵参数值是十分可靠的。

#### 3.2 不同碳材料的晶体参数测定

##### 3.2.1 不同碳材料点阵常数的确定

碳材料其初始结构选取为 System:Hexagonal, $a=b=0.246\ 17\ \text{nm}$ , $c=0.672\ 44\ \text{nm}$ , $\alpha=\beta=90^\circ$ , $\gamma=120^\circ$ , Bravais L.: Primitive, S. G.: P63/mmc (194), 掺杂物 M,经过查 PDF 卡片,暂时确定: System:Cubic, $a=b=c=0.467\ 2\ \text{nm}$ , $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ , Bravais L. Face-centered, S. G.: Fm-3m (225),在全谱拟合过程中,要修改两个物相的结构参数及其他可变约束,完成该材料的结构精修。碳材料全谱拟合得到的点阵常数见表 2。

由表 2 可以看到,采用全谱拟合法得到的三种碳材料的点阵常数的标准偏差均小于 0.002,六方晶系的  $a$  的标准偏差最大为  $2.0 \times 10^{-3}$ , $c$  的标准偏差最大值为  $1.4 \times 10^{-3}$ ,掺杂物 M 立方晶系的  $a$  的标准偏差也仅为  $6.6 \times 10^{-4}$ ,所以该方法测量碳材料的点阵常数是十分有效的。

式中,HKL 为衍射指数; $d_{\text{HKL}}$  为 HKL 的晶面间距; $a$ 、 $c$  为六面体的点阵参数。

如图 1 所示,对于碳材料的六方晶系,结合点阵常数与晶面间距的公式,结构精修得到的点阵常数数据,可以得到石墨的  $d_{002}$  层间距。由  $d_{002}$  层间距与理想石墨的层间距( $0.335\ 4\ \text{nm}$ )的相对差异来表示材

料的石墨化度。石墨化度的计算根据 Merring 和 Maire<sup>[6]</sup>公式:

$$g = \frac{0.3440 - d_{002}}{0.3440 - 0.3354} \times 100\%$$

式中,  $g$  为石墨化度; 0.344 0 为完全未石墨化炭的层间距; 0.335 4 为理想石墨化晶体的层间距;  $d_{002}$  为碳材料 002 面的层间距。

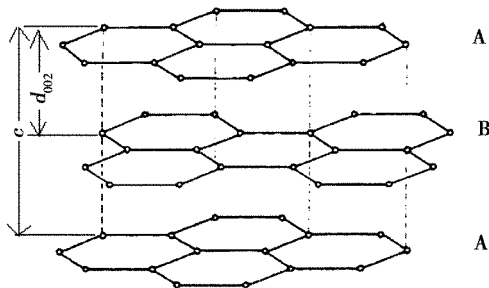


图 1 石墨结构示意图

Fig. 1 Structure of graphite

表 3 不同碳材料的石墨化度

Tab. 3 Graphitization degree of three kinds

| 样品   | C/C composites |                |                | % |
|------|----------------|----------------|----------------|---|
|      | $g$            |                |                |   |
|      | 1 <sup>≠</sup> | 2 <sup>≠</sup> | 3 <sup>≠</sup> |   |
| 2-1  | 67.3           | 63.4           | 51.6           |   |
| 2-2  | 68.6           | 65.6           | 51.7           |   |
| 2-3  | 69.5           | 64.4           | 52.1           |   |
| 2-4  | 66.2           | 65.4           | 51.9           |   |
| 2-5  | 67.9           | 64.3           | 51.6           |   |
| 平均值  | 67.9           | 64.6           | 51.6           |   |
| 标准偏差 | 1.12           | 0.80           | 0.19           |   |

由表 3 得出, 三种碳材料的石墨化度的计算标准偏差仅为 1.12, 可较好地测量碳材料的石墨化度。

### 3.2.3 不同碳材料的微晶参数的计算<sup>[7~8]</sup>

对材料谱图进行结构精修后, 计算(002)晶面的半高宽(FWHM), 利用半高宽公式:

$$\beta = a + b \tan \theta + c / \cos \theta$$

式中,  $a$ 、 $b$ 、 $c$  分别为峰宽函数的系数。代入下式:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

式中,  $L$  为微晶堆积厚度;  $K$  为波形因子 0.94~1.84 的常数值;  $\lambda$  为入射线的波长;  $\beta$  为对衍射峰进行修正后所得峰的半高宽;  $\theta$  为布拉格角, 可以得到碳材料的微晶堆积厚度  $L$ 。

结合表 3 和表 4 可以得到, 沥青碳经过 2 500℃ 处理得到的石墨化度为 67.9%, 其点阵常数  $a = 0.246 24 \text{ nm}$ ,  $c = 0.676 32 \text{ nm}$ , (002)面的微晶厚度

为 2.66 nm, 碳/碳复合材料的石墨化度为 64.3%, 其点阵常数  $a = 0.245 14 \text{ nm}$ ,  $c = 0.676 88 \text{ nm}$ , (002)面的微晶厚度为 1.57 nm, 掺杂 M 的碳/碳复合材料的石墨化度为 51.6%, 其点阵常数  $a = 0.245 08 \text{ nm}$ ,  $c = 0.679 09 \text{ nm}$ , (002)面的微晶厚度为 1.03 nm。在这三种材料中晶胞参数  $c$  值越大, 石墨化度越低, 其微晶尺寸越小。

表 4 三种碳材料微晶参数

Tab. 4 Crystallite sizes of three kinds C/C composites

| 样品<br>编号 | 1 <sup>≠</sup>   |                      | 2 <sup>≠</sup> |                      | 3 <sup>≠</sup> |                      |
|----------|------------------|----------------------|----------------|----------------------|----------------|----------------------|
|          | FWHM             | $L_{C002}/\text{nm}$ | FWHM           | $L_{C002}/\text{nm}$ | FWHM           | $L_{C002}/\text{nm}$ |
| 3-1      | 0.299            | 2.69                 | 0.490          | 1.55                 | 0.768          | 1.05                 |
| 3-2      | 0.302            | 2.64                 | 0.499          | 1.64                 | 0.764          | 1.06                 |
| 3-3      | 0.305            | 2.64                 | 0.527          | 1.62                 | 0.793          | 1.02                 |
| 3-4      | 0.311            | 2.59                 | 0.521          | 1.53                 | 0.790          | 1.02                 |
| 3-5      | 0.297            | 2.72                 | 0.537          | 1.53                 | 0.784          | 1.02                 |
| 平均值      | 0.303            | 2.66                 | 0.515          | 1.57                 | 0.780          | 1.03                 |
| 标准<br>偏差 | 4.9              |                      | 0.45           | 0.017                | 0.47           | 0.012                |
|          | $\times 10^{-3}$ |                      |                |                      |                | 0.17                 |

## 4 结论

(1) 采用全谱拟合法测得沥青碳、碳/碳复合材料、掺杂 M 的碳/碳复合材料的点阵常数的标准偏差均小于  $2 \times 10^{-3}$ , 有效的测定碳材料的点阵常数。

(2) 采用全谱拟合法测得沥青碳、碳/碳复合材料、掺杂 M 的碳/碳复合材料的石墨化度的标准偏差均小于 1.5, 有效的测定碳材料的石墨化度。

(3) 采用全谱拟合法测得沥青碳、碳/碳复合材料、掺杂 M 的碳/碳复合材料的微晶参数的标准偏差均小于 0.5, 有效的测定碳材料的微晶参数。

### 参考文献

- 1 Fitzer c, Manocha L M. Carbon reinforcements and carbon/carbon composites. Springer
- 2 李树堂. 晶体 X 射线衍射学基础. 北京: 冶金工业出版社, 1990
- 3 李树堂. X 射线衍射实验方法. 北京: 冶金工业出版社, 1990
- 4 马礼敦. 近代 X 射线多晶体衍射. 北京: 北京工业出版社, 2004
- 5 范雄. X 射线金属学. 北京: 机械工业出版社, 2001
- 6 李圣华. 石墨电极生产. 北京: 机械工业出版社, 1988
- 7 JB/T4220-1999. 人造石墨的点阵参数测定方法
- 8 贺福. 碳纤维及其应用技术. 北京: 化学工业出版社 2004

(编辑 任涛)