

文章编号: 1000-324X(2003)01-0129-07

## 掺杂钛催化机理及其再结晶石墨导热性能的研究

邱海鹏, 宋永忠, 郭全贵, 翟更太, 刘 朗

(中国科学院山西煤炭化学研究所, 太原 030001)

**摘 要:** 用煅烧石油焦作填料、煤沥青作粘结剂、钛粉作添加剂, 采用热压工艺制备了一系列不同质量配比的掺杂钛再结晶石墨。考察了不同质量配比的添加钛对再结晶石墨的热导率、抗弯强度的影响以及微观结构的变化。实验结果表明, 与相同工艺条件下制备的纯石墨材料相比较, 掺杂钛再结晶石墨的热导率、抗弯强度均有较大的提高。室温下, RG-15再结晶石墨的层面方向热导率可达  $424\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ , 抗弯强度可达  $50.2\text{MPa}$ 。微观结构分析表明, 少量的掺杂钛, 即可使材料达到很高的石墨化度; 过多的钛掺杂量不利于材料的热导率以及抗弯强度; 原料中掺钛量为  $15\text{wt}\%$  时, 再结晶石墨的微晶发育以及排列程度最好, 此材料的石墨化度为  $96.4\%$ , 微晶参数  $L_a$  为  $306\text{nm}$ 。XRD 物相分析表明, 钛元素在再结晶石墨中以碳化钛的形式存在。钛对再结晶石墨制备过程的催化作用可以用液相转化机理来解释。

**关键词:** 热导率; 再结晶石墨; 微观结构; 催化石墨化机理

**中图分类号:** TB 332 **文献标识码:** A

### 1 引言

现代科学技术的发展, 炭-石墨材料已被广泛应用于核工业、航天、航空等领域。在不同领域的应用实践过程中, 人们对其应用领域不断进行扩展, 对炭石墨材料的高导热性能提出了更高的要求。航天飞行器的高功率电子仪表的散热装置、导弹和飞行器的鼻锥体以及固体火箭发动机喷管等都要求材料具有高导热性能<sup>[1~3]</sup>。目前世界上公认高导热炭石墨材料主要包括热解石墨、炭/炭复合材料以及再结晶石墨三种。炭/炭复合材料由于其高昂的成本以及较弱的抗化学溅射能力限制了其使用范围<sup>[4]</sup>。在所有无纤维增强的材料中, 钛掺杂再结晶石墨的综合性能远远优于其它炭-石墨材料, 而其良好的导热性能无疑为其应用提供了保证<sup>[5]</sup>。从目前国际上报道的掺钛再结晶石墨方面的内容来看, 主要集中在应用研究上, 而对其微观结构以及导热机理等理性方面的研究却鲜有报道<sup>[6~8]</sup>。本研究制备了一系列不同质量配比的掺钛再结晶石墨, 探讨了掺钛组元对再结晶石墨材料导热性能的影响, 并通过X射线衍射(XRD)以及扫描电镜(SEM)分析测试手段, 探讨了掺钛的催化石墨化机理以及导热与微观结构之间的关系。

收稿日期: 2001-12-17, 收到修改稿日期: 2002-01-21

基金项目: 国家自然科学基金重点基金(197895037); 山西省青年科技基金(20001025)

作者简介: 邱海鹏(1972-), 男, 博士研究生。 E-mail: hpqiu@sohu.com

## 2 实验

### 2.1 原料

填料：大庆 3# 石油焦，经过粗破碎、煅烧、磨粉。取粒度为 1.50~0.90mm 和  $\leq 0.088$ mm 两种规格，分别称为颗粒与细粉。

粘结剂：北京焦化厂沥青，软化点为 90℃，破碎至粒度  $\leq 0.154$ mm。钛粉：上海试剂分厂分装，纯度 99%，粒度  $\leq 0.071$ mm。

### 2.2 材料的制备

将两种粒度的石油焦、煤沥青以及钛粉按一定的质量配比在高混机内机械混合 10~15min 后，在混捏机上热混捏 (140℃) 10min，然后于液 71-500 型热压机上经 2600℃ 左右、8~10MPa 压力下一次热压成型，制备出所需的样品。热压温度用 WGJ-01 型光学高温计测定。

### 2.3 材料的物理性能测试以及表征

将制备的材料切成 50mm×10mm×10mm (测块密度、抗弯强度) 和  $\phi 20$ mm×20mm (测热导率) 两种尺寸的试样，经抛光、超声波清洗并烘干供测试用。

材料的块密度通过测量样品的表观尺寸、称重，然后经计算所得。

材料的抗弯强度采用三点法在万能材料试验机上进行测试。

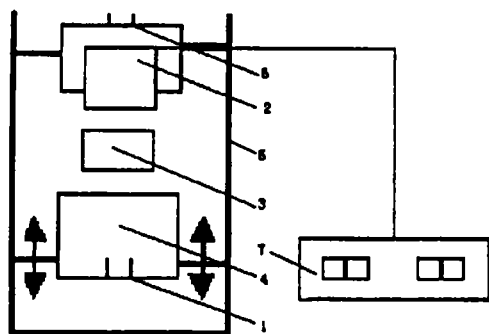


图 1 常温热导仪示意图

Fig. 1 Normal temperature thermal conductivity meter scheme

1. Power line connector; 2. Comparison sample; 3. Specimen; 4. Lower detector; 5. Brace; 6. Upper detector; 7. Controlling apparatus

热导率根据 GB-3399-82(88) 相对比较法，采用自行设计如图 1 所示的装置，将待测试的样品置于两恒温的热源之间，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被测材料的热导率。

扫描电镜：采用日本产 JSM-35C 型扫描电镜观察材料的断面特征。粉末 X 射线衍射：用日本产 Rigaku-D/max-rA 型旋转阳极 X 射线衍射仪上测试所得 ( $\text{CuK}\alpha$ , 发射波长为 0.15418nm)。石墨化度 ( $g$ ) 是根据 Franklin 模式，由 Mering 和 Maire 公式<sup>[9]</sup>计算：

$$g = (0.3440 - d_{002}) / (0.3440 - 0.3354)$$

式中：0.3440nm 表示完全未石墨化乱层结构炭的层间距；0.3354nm 表示理想石墨晶体的层间距。

## 3 结果和讨论

### 3.1 掺钛再结晶石墨的基本物理性能

表 1 列出了再结晶石墨材料的一些基本物理性能。由表可见，掺杂钛使再结晶石墨材料的物理性能有了较为明显的提高。在所制备的一系列掺杂钛再结晶石墨材料中，当掺杂钛量为 3wt% 时，再结晶石墨的热导率有所提高，但幅度不大；当掺杂量达 7wt% 以上时，再结晶石墨热导率有了明显的提高；当掺杂钛为 15wt% 时材料的热导率达到最高；而当掺

杂钛量为 20wt% 时有所降低. 其中材料 RG-15 的热导率为  $424\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  已高于传统的导热材料铜和银 ( $\lambda_{\text{银}}=417\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 、 $\lambda_{\text{铜}}=380\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ )<sup>[10]</sup>.

掺杂钛不仅能够提高再结晶石墨材料的热导率, 而且可以提高其力学性能. 在所制备的一系列再结晶石墨材料中, 当掺杂钛量为 11wt% 时, 对再结晶石墨材料的抗弯强度有明显的提高, 这是由于钛与炭基体在热机械处理过程中生成的碳化钛具有很高抗弯强度, 从而使整个材料的抗弯强度有了很大的提高; 当掺杂钛量为 15wt% 时, 抗弯强度达到最大; 而当掺杂钛量为 20wt% 时, 与其导热性能一样, 同样使材料抗弯强度有所降低, 这是由于热压过程中, 自由体积内发生剧烈的移流, 过量的钛由材料中挤出, 使其材料的性能恶化. 因此过多的掺杂钛对再结晶石墨材料的抗弯强度也是不利的.

表 1 常温下掺杂钛再结晶石墨的基本物理性能

Table 1 Basic physical properties of Ti doped recrystallized graphite at ambient temperature

Materials	Ti doped amount/wt%	Density $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Thermal conductivity		Bending strength	
			$\lambda/\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$		$\sigma_b/\text{MPa}$	
			$\parallel$	$\perp$	$\parallel$	$\perp$
Graphite	0	1.99	235	111	27.6	11.1
RG-3	3	2.02	277	121	28.7	13.0
RG-7	7	2.05	373	185	29.6	18.4
RG-11	11	2.20	385	195	36.9	19.74
RG-15	15	2.22	424	200	50.2	21.4
RG-20	20	2.24	380	190	40.3	20.1

$\parallel$ : Parallel to the graphite layers;  $\perp$ : Perpendicular to the graphite layers

### 3.2 XRD 分析

图 2 是掺杂钛再结晶石墨材料 RG-15 的物相分析. 从图中可以看出, 掺杂钛最终在材料中以碳化钛形式存在, 这与前人所得到的结果是相一致的<sup>[11]</sup>. 由于再结晶石墨的石墨化度较高, 均大于 90%, 石墨 002 峰强是其它峰强的 13 倍以上, 而且微晶尺寸  $L_a$  也远大于 100nm, 因此用 XRD 分析不便于测量其微晶尺寸. 表中的微晶尺寸  $L_a$  是根据 H.Takahashi 等人<sup>[12]</sup> 所提出的公式  $L_a=9.5/(d_{002}-3.354)$  估算所得. 表 2 列出了掺杂钛再结晶石墨的晶格参数. 从表中可以看出, 掺杂钛再结晶石墨的石墨化程度很高, 且其微晶的发育较为完善 ( $L_a$  最大达 306nm).

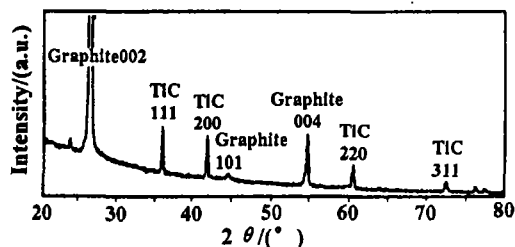


图 2 RG-15 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of RG-15

### 3.3 SEM 分析

图 3 是部分掺杂钛再结晶石墨材料的断面行貌. 从图 3 中可以看出, RG-7 的再结晶石墨的微晶结构存在着部分微晶的定向排列, 但是在层面之间存在着乱层结构的无序炭. 其中在断面行貌中还可以看到直径大约为  $5\mu\text{m}$  的碳化钛粒子 (图 3(a) 中箭头所示), 这与

Schwartz 等人所研究的结果相一致<sup>[13]</sup>. 随着钛的添加量增大, 对材料的催化石墨化作用加

表 2 掺杂钛再结晶石墨的基本晶格参数

Table 2 Crystalline parameters of Ti doped recrystallized graphite

Materials	$d_{002}/\text{nm}$	$L_a/\text{nm}$	Degree of graphitization/%
Graphite	0.33617	123	91.0
RG-3	0.33599	162	93.1
RG-7	0.33578	250	95.6
RG-11	0.33576	262	95.8
RG-15	0.33571	306	96.4
RG-20	0.33577	257	95.7

强, 使材料的石墨化程度有了很大的提高. 在 RG-11 材料的断面行貌中, 石墨微晶的层面之间基本不存在湍层结构的无序炭, 但其定向排列及规整程度不太完善. RG-15 的石墨化程度达到 96.4%, 材料的内部微晶的发育程度得到了很大的提高, 定向排列及规整程度很完善, 断面行貌中可以清晰看到石墨微晶的层状排列, 层面之间不存在乱层结构的无序炭结构.

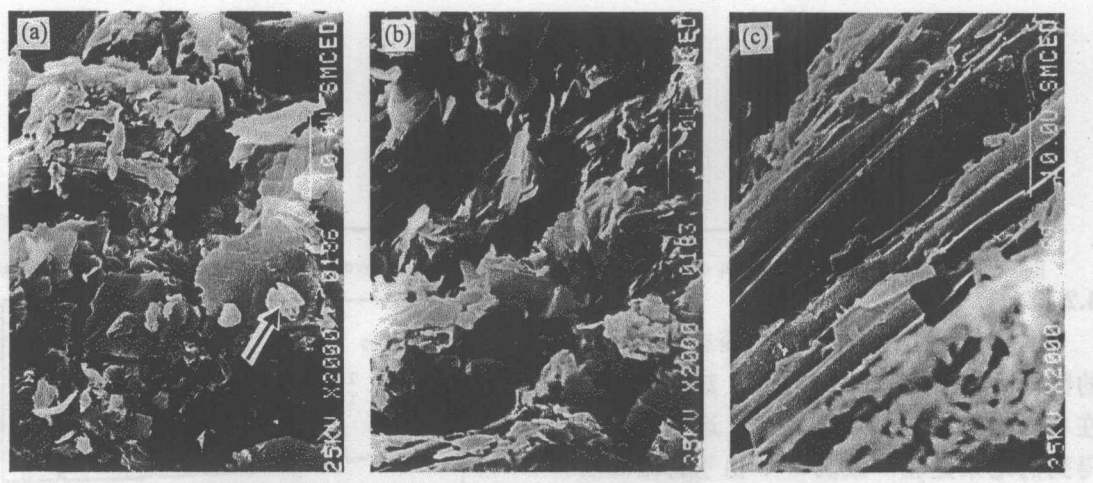


图 3 掺杂钛再结晶石墨断面形貌

Fig. 3 Profile topographies of Ti-doped recrystallized graphites

(a) RG-7; (b) RG-11; (c) RG-15

### 3.4 催化石墨化机理

目前公认的关于掺杂再结晶石墨的催化石墨化机理主要有液相转化与碳化物分解两种机理<sup>[14]</sup>. 碳化物分解机理是指高温下, 掺杂组元首先与炭基体发生反应生成相应的碳化物. 继续升温至其碳化物分解温度时, 碳化物发生分解反应生成单质掺杂组元与炭, 而这种由碳化物分解所产生的炭具有很好的石墨结构, 而分解所形成的单质掺杂组元沿着碳化物颗粒表面扩散到无序炭一侧, 继续与无序炭反应生成碳化物而消耗无序炭, 随着碳化物粒子的迁移, 这一过程周而复始, 从而可以起到催化石墨化作用, 将无序炭转化为石墨晶体结构, 提高了材料的石墨化度, 并最终使材料的综合性能得到提高.

液相转化机理是指当掺杂组元掺入炭基体后, 在高温热机械处理过程中, 掺杂组元与炭基体相互作用生成一种液相, 这种液相对基体由无序炭转向完善的再结晶石墨的过程具有促进作用. 这种热机械处理过程中所形成的液相是碳在掺杂组元、碳化物和石墨共晶体中的溶液, 它是碳过饱和的石墨共晶体溶液. 对于再结晶过程最有效, 优先溶解无序炭和石墨晶体被结晶而析出. 其驱动力是无序炭转化为石墨晶体的自由能. 在反应过程中, 无序炭不断被溶入这种碳过饱和的石墨共晶体溶液, 使石墨晶体不断地从液相中被结晶析出. 从而起到催化石墨化作用, 使无序炭转化为石墨晶体结构, 提高了材料的石墨化程度.

对于掺杂钛再结晶石墨而言, 可以用液相转化机理来解释其催化石墨化作用. 在热机械处理过程中, 钛与炭基体在  $1200^{\circ}\text{C}$  时开始反应生成碳化钛粒子, 到  $1600^{\circ}\text{C}$  时钛粉完全转化为碳化钛<sup>[15]</sup>. 碳化钛的熔点为  $3100^{\circ}\text{C}$ 、沸点为  $4300^{\circ}\text{C}$ <sup>[16]</sup>, 而热机械处理条件为惰性气氛、温度  $2600^{\circ}\text{C}$  左右. 在热机械处理过程中, 当掺杂钛粉与炭基体相互作用生成碳化钛后, 其中的微量碳以游离状态存在<sup>[17]</sup>. 游离状态的碳溶解于生成的碳化钛中, 形成碳在钛、碳化钛和石墨共晶体中的过饱和的石墨共晶体溶液, 物相点可能会落在钛-碳相图的液相与碳化钛区域内. 此液相优先溶解无序炭和石墨晶体被结晶而析出. 随着无序炭的不断被优先溶入这种溶液, 使石墨晶体不断地从溶液中被结晶出来, 从而使材料整体的石墨化程度达到很高, 且由于结晶出的石墨一般都具有较大的微晶尺寸, 故掺杂钛后再结晶石墨的微晶尺寸明显增大.

### 3.5 掺杂钛再结晶石墨材料导热性能与其微观结构的关系

现代热传导理论指出: 在所有固体材料中, 热传导是靠晶格原子的热振动和自由电子的流动而实现的. 对于多数金属来说, 自由电子的导热是主要的. 对于掺杂再结晶石墨制品非金属材料而言, 导热机构主要是晶格靠量子化的弹性晶格振动 (声子) 传递热量. 图 4 是晶格热振动的示意图<sup>[18]</sup>. 在传递热量时, 石墨晶格的热端声子数多且密, 而冷端的声子数少且稀, 通过原子的相互作用就会有热振动的能量由热端连续传递到冷端, 而阻止声子扩散的各种碰撞和散射因素的强弱决定了热传导的难易.

掺杂再结晶石墨制品是一种固体非金属材料, 因此其导热系数用 Debey 公式表示如下:

$$\lambda = (1/3)CVL$$

其中  $C$  为单位体积的热容,  $V$  为声子的传播速度 (即在固体中的音速),  $L$  为声子的平均自由程, 是声子从最初的散射到接受第二次散射时移动的距离. 在室温下其热导率  $\lambda$  主要由平均自由程  $L$  的大小来决定, 而  $L$  的大小取决于声子的碰撞和散射, 与平均微晶尺寸  $L_a$  成正比<sup>[19]</sup>.

对于人造石墨材料而言, 石墨微晶排列的规整程度和发育程度越好, 其平均微晶尺寸越大, 相应的声子平均自由程  $L$  就越大, 即材料的导热性能也越好. 结合表 1 与表 2 可以

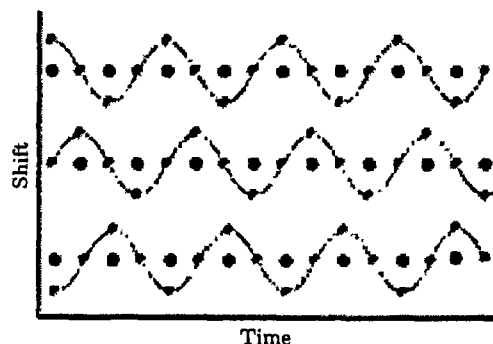


图 4 晶格热振动示意图

Fig. 4 Vibration of lattice

Gray/black dots are denoted as the positions after/before vibration

看出, 钛粉的掺杂量与再结晶石墨制品的热导率以及其微晶平均尺寸有很大的关系. 掺杂钛再结晶石墨的热导率以及平均微晶尺寸首先随着掺杂钛量的增加而增大; 当掺杂钛量达 15wt% 时, 再结晶石墨 RG-15 的热导率为  $424\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 、平均微晶尺寸为  $L_a=306\text{nm}$ , 均达到最大; 随着掺杂钛量的继续增加, 再结晶石墨的热导率以及平均微晶尺寸反而降低. 此实验结果可解释为: 首先随着掺杂钛量的增加, 促进材料的催化石墨化作用加强, 增大微晶尺寸、增加层面堆积、消除点阵散射中心 (如空位、晶格节点间缺陷和杂质) 以及减少微晶界面, 从而提高材料的热导率. 当添加钛量过多时, 其一是热机械处理过程中自由体积内发生剧烈的移流, 将过量的钛由材料中挤出, 破坏了所形成的石墨微晶结构, 从而使其平均微晶尺寸降低; 其二是生成的碳化物粒子热导率较低, 仅为  $21\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})^{[16]}$ ; 其三是掺入的钛以及生成的碳化钛粒子增加了声子的碰撞和散射次数, 降低了声子平均自由程  $L$ , 进而对材料的热导率产生负面作用. 因此无论从哪方面讲, 过多的添加钛对再结晶石墨的导热性能都是不利的.

#### 4 结论

1. 与相同工艺制备的纯石墨制品相比较, 掺杂钛的再结晶石墨制品的导热以及抗弯强度有明显的提高, 掺钛适量的再结晶石墨热导率高于传统的导热金属材料铜和银.
2. 掺杂钛的再结晶石墨的热机械处理过程的催化石墨化作用可以用液相转化机理得到解释.
3. 添加钛可以促进再结晶石墨的石墨化程度, 增大材料内部的平均微晶尺寸, 进而提高材料的热导率; 但是过量的添加, 反而降低材料的石墨化程度, 减小材料内部的平均微晶尺寸, 从而降低了材料的热导率.

#### 参考文献

- [1] 孙乐民, 李贺军, 张守阳 (SUN Le-Min, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2000, 15 (6): 1111-1116.
- [2] Fitzer E. *Carbon*, 1987, 25 (2): 163-190.
- [3] Hugh O. Pieson, Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes properties, Processing and Application [M]. USA. Noyes Publication, 1993. 51-63.
- [4] 王茂章, 贺 福. 碳纤维及其复合材料. 北京: 化学工业出版社, 1996. 56.
- [5] Garcia Rosales C, Roth J, Behrisch R. *Journal of nuclear materials*, 1994, (212-215): 1211-1217.
- [6] Burtseva T A, Chugunoc O K, Dovguchits E F, *et al*. *Journal of nuclear materials*, 1992, (191-194): 309-314.
- [7] Enweani B N, Davis J W, Haasz A A. *Journal of nuclear materials*, 1995, (224): 245-253.
- [8] Rubel M, Almqvist N, Wienhold P, *et al*. *Journal of nuclear materials*, 1998, (258-263): 787-792.
- [9] 邹林华, 黄启忠, 邹自强, 等. 炭素, 1998, (1): 8-11.
- [10] 储九荣, 张晓辉, 徐传骧. 高分子材料科学与工程, 2000, 16 (4): 17-21.
- [11] Mcquillan A D, Mquillan MK. Titanium [M]. London: Butterworths scientific publications, 1956. 187-190.
- [12] Takahashi H, Kuroda H, Akamatu H. *Carbon*, 1964, 2: 432-433.
- [13] Schwartz A S, Bokros J C. *Carbon*, 1967, 5: 325-330.

- [14] Philip L, Walker J. Chemistry and physics of carbon [M]. New York, 1971. 7: 83-104.
- [15] 周长江, 魏红, 陈朝辉. 宇航材料工艺, 2001, 1: 15-18.
- [16] 中国化工百科全书委员会, 中国化工百科全书 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998. 15: 754-760.
- [17] 麦克格维伦 A D, 麦克格维伦 M K. 钛 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1960. 188-191.
- [18] 李圣华. 炭和石墨制品 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1983. 36-41.
- [19] 谢有赞. 炭石墨材料工艺 [M]. 湖南大学出版社, 1988. 350-352.

## Thermal Conductivity and Catalytic Mechanism of Recrystallized Graphite by Titanium

QIU Hai-Peng, SONG Yong-Zhong, GUO Quan-Gui, ZHAI Geng-Tai, LIU Lang  
(Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

**Abstract:** The recrystallized graphite was prepared from calcined coke, coal-tar pitch and titanium by hot-pressing progress in order to investigate the effects of the amount of titanium on the thermal conductivity, bending strength and microstructure of recrystallized graphite. Experimental results show that the recrystallized graphite exhibits higher thermal conductivity and higher bending strength than the pure graphite prepared by the same process. For the orientation of graphite layers of the present RG-15 materials, the thermal conductivity and the bending strength are  $424\text{W}/(\text{m}\cdot\text{k})$  and  $50.2\text{MPa}$  at room temperature, respectively. Microstructure analysis reveals that a little amount of titanium can increase the degree of graphitization of recrystallized graphite, but overlarge amount of titanium dopant makes basic physical properties worse. For the recrystallized graphite with titanium concentration of 15wt%, the degree of development and arrangement of graphite crystallite is the best. The degree of graphitization of the present RG-15 material is 96.4% and the value of  $L_a$  is 306nm. XRD analysis indicates that titanium added to carbon substrate is in the form of TiC precipitates. The catalytic role of titanium to preparing recrystallized graphite can be explained by the liquid phase transition mechanism.

**Key words** thermal conductivity; recrystallized graphite; microstructure; catalytic mechanism