

文章编号: 1000-324X(2003)06-1287-06

细颗粒掺杂石墨高温热导率的研究

范壮军¹, 刘 朗¹, 李建刚², 宋进仁¹

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 太原 030001; 2. 中国科学院合肥等离子体物理研究所, 合肥 230031)

摘 要: 通过球磨分散方法制备了具有优良热机械性能的细颗粒掺杂石墨. 该掺杂石墨材料具有致密的结构, 细小的碳化物颗粒均匀分布在石墨基体中. 研究表明, 球磨分散方法制备的掺杂石墨比常规方法制备的石墨材料具有更优良的高温热性能以及抗热震性能. 同时, 本文对材料的性能与其微观结构进行关联.

关 键 词: 掺杂石墨; 微观结构; 热导率; 抗热震性能

中图分类号: TQ 165 文献标识码: A

1 引言

石墨材料由于具有低的原子序数、高熔点、优良的机械及热性能, 因而作为等离子体壁材料被当今世界各种核聚变装置普遍采用. 等离子体壁材料不仅要承受由于等离子体热负荷沉积在表面导致的热腐蚀, 还要承受由于高能中子辐射导致材料的损伤. 解决上述问题最有效的方法是提高材料的热导率, 特别是在高温条件下的热导率. 目前, 掺杂细晶粒陶瓷粒子的石墨材料被广泛研究^[1~4], 这种材料可有效减少由于辐射导致材料热机械性能的损失, 以及优良的抗化学溅射和辐射升华. 基于我们以前的工作, 通过球磨分散方法制备了细晶粒的陶瓷粒子均匀分散在基体中的石墨材料, 该材料不仅具有优良的热机械性能, 还具有优越的高温抗氧化性能和在高热负荷下的出气性能^[5]. 然而, 关于此类材料的高温热导率却鲜有报道.

在本实验中, 我们拓宽了以前研究的工作, 考察了该材料的高温热导率, 并对材料的性能与微观结构的关系进行了探讨.

2 实验方法

2.1 材料制备

多组元掺杂石墨是由石油焦(大庆石油总公司生产, 粒度 200 目)、7wt/% 钛粉(西北有色冶金研究院生产, 粒度 320 目)、3wt/% B₄C 粉(牡丹江试剂二厂生产, 粒度 800 目)以及沥青(太原钢铁公司生产, 软化点为 106°C, 粉碎过 100 目筛)组成. 所用分散介质为四氢呋喃(天津大学试剂厂生产), 分散剂为聚乙二醇(上海试剂厂生产).

收稿日期: 2002-10-14, 收到修改稿日期: 2002-11-26

基金项目: 国家大科学工程

作者简介: 范壮军(1973-), 男, 博士研究生. E-mail: fanzhj666@163.com

本文采用两种混合方法, 其一是将上述预混合粉末在高速混合机内混合 10~15min 后, 在炼胶机上于 150°C 轧片, 再粉碎、过筛; 其二为球磨分散方法 (详见参考文献 [5,6]), 首先将上述混合粉、溶剂以及分散剂放入到球磨罐中, 球磨 50h, 之后取出进行减压蒸馏除去溶剂; 然后将粒子破碎至 75~90 μm . 两种混合粉末均在 2600°C, 10~15MPa 下热压成型. 热压温度用 WGJ-01 型光学高温计测定. 制备样品的性能见表 1.

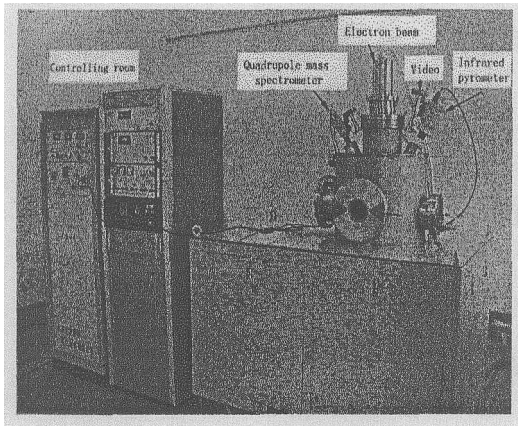


图 1 第一壁材料测试装置示意图

Fig. 1 Schedule of device for plasma facing material

2.2 材料的表征

将制得的材料切成 10mm×10mm×50mm 的试样, 经抛光, 超声波清洗并烘干, 测试其密度. 材料的电阻率是用中科院山西煤化所制 GM- II 型材料电阻率测定仪测定. 热导率是由航天科技集团四院 43 所测试得到. 材料的抗弯强度由 DLY-10 万能材料试验机测定. 材料的表面形貌用 JEOL-JSM 35C 型扫描电镜观察, 材料内部掺杂组元的分布用 JSM-6301F 型扫描电镜自带的附属设备背散射电子能谱分析. 材料的晶格参数及物相组成由日本 Rigaku-D/max-rA 型旋转阳极 X 射线衍射仪 (XRD) 测试 ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=0.15405\text{nm}$).

采用中科院等离子体研究所的第一壁材料测试装置来模拟材料的抗热震性能, 其装置如图 1 所示. 将材料加工成 25mm×25mm×10mm 的样品, 用 0.25 μm 的 SiC 砂纸磨平表面, 然后放在丙酮里超声波清洗, 再用甲醇漂洗后, 在 350°C 真空烘烤 24h. 测试时加在样品表面的能量为 6MW/m², 持续 30s, 样品的温度用红外测温仪测定.

3 结果和讨论

3.1 材料的微观结构和性能

图 2 为 M7Ti 和 N7Ti 的断面扫描电镜照片. 可以看出, M7Ti 具有致密的结构, TiC (<1 μm) 均匀分散在石墨基体里. 而 N7Ti 组织结构比较疏松, TiC 粒子 (>5 μm) 有聚集现象. 这说明通过球磨分散方法可以使掺杂组元细晶化并均匀分散在基体里, 并使材料的结构致密.

表 1 为制备样品的性能. 同 N7Ti 相比, 细晶掺杂石墨材料具有优良的物理、机械性能, 例如高的密度和机械强度, 低的孔隙率. 这主要是由于球磨分散导致混合料中粒子的表面能和晶格缺陷增加, 有利于烧结. 另外, 通过球磨分散方法可以使沥青均匀涂在石油焦颗粒的表面, 在热处理过程中, 使其粘结性能大大提高. 就 M7Ti 而言, 其抗弯强度增加了 37%, 而热导率却仅仅降低了 12%. 因此, 通过此方法制备的材料仅仅以损失很少的热导率为代价, 却显著提高了材料强度. 目前, 碳纤维复合材料由于具有较高的强度和热导率而被应用于核聚变高负荷区的壁材料. 因此, 通过此方法制备石墨材料也许会解决虽然石墨材料具有较高的热导率但由于其强度很低而不能用于核聚变高负荷区的壁材料的问题 [7].

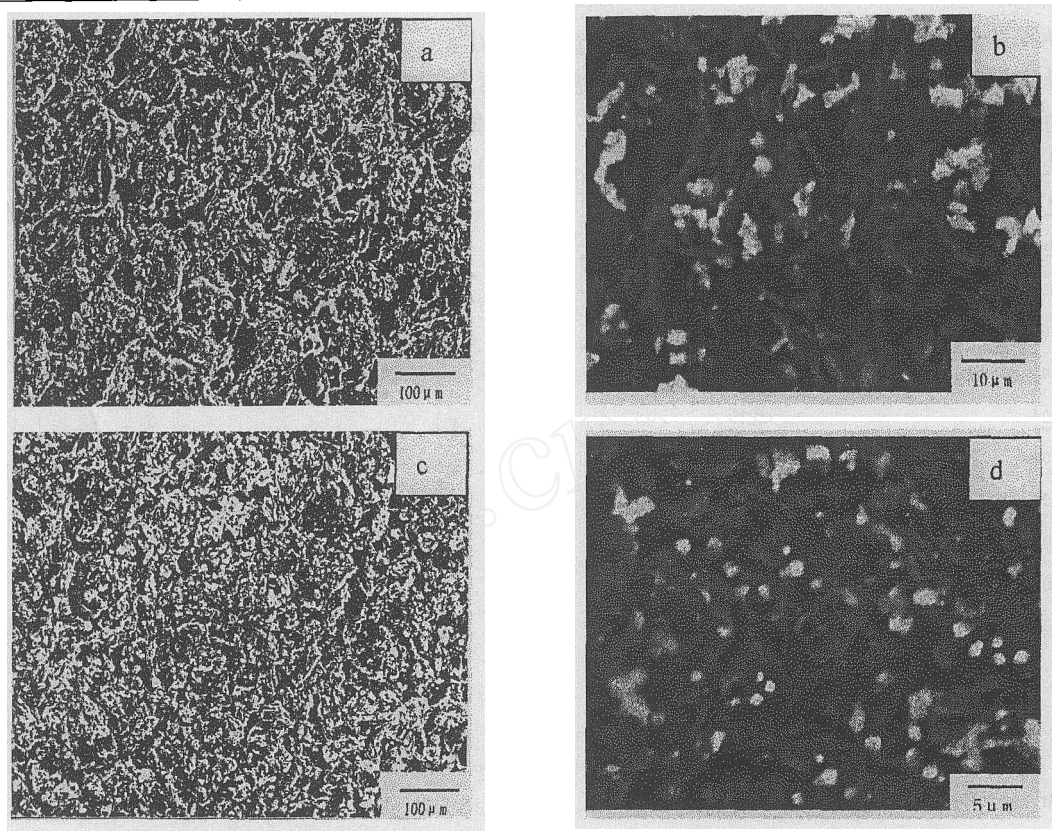


图 2 样品的断面扫描电镜照片
Fig. 2 SEM photographs of fractured cross-section of samples, b and d are backscattering electron images
a: N7Ti; b: N7Ti; c: M7Ti; d: M7Ti

表 1 制备样品的性能
Table 1 Properties of doped graphite materials

Samples	Dopant content		Bulk density g·cm ⁻³	Open porosity /%	Flexural strength /MPa	Electrical resistivity /μΩ·m	Thermal conductivity /W·(m·K) ⁻¹	Ball-milling dispersion process
	B ₄ C /wt%	Ti /wt%						
N7Ti		7	1.98	6.5	49.2	2.10	321	No
M7Ti		7	2.02	4.6	67.7	2.32	280	Yes
MBTi	3	7	2.16	3.8	71.4	2.76	173	Yes

3.2 材料的高温热导率

图 3 为掺杂石墨的热导率随温度的变化曲线. 为了对比, 本文引用了 RGTi(~7wt% Ti, 俄罗斯) 热导率数据 [8]. 可以看出, 在常温下, N7Ti 和 M7Ti 的热导率比 RGTi 的热导率低, 但随着温度的升高, 它们热导率的降低幅度比 RGTi 热导率降低幅度小得多, 在 873K 时, N7Ti 和 M7Ti 的热导率分别为 203W/m·K 和 211W/m·K, 而 RGTi 的热导率仅为 150W/m·K.

另外, M7Ti 与 N7Ti 相比, 由于 M7Ti 具有较小的石墨微晶尺寸以及较大的层间距 (d_{002}) (见表 2), 在室温下, M7Ti 的热导率略小于 N7Ti 的热导率, 随着温度升高, M7Ti 的

热导率降低量却远小于 N7Ti 热导率降低量. 在 1073K, N7Ti 热导率降低量为 42%, 而 M7Ti 热导率的降低量仅为 27%. 在 300~1000K 温度范围内, 多晶石墨的热导率是由声子的传递控制的结论已被广泛接受. 随着温度的升高, 在微晶之间的缺陷增加, 使得在缺陷聚集的晶界处声子的散射增强, 导致热导率的降低^[9,10]. 如上所述, M7Ti 具有致密、均匀的结构, 并且 TiC 粒子均匀分布在基体里. 因此, 与 N7Ti 相比, 随着温度的升高, M7Ti 可能在晶界处缺陷少的缘故, 最终导致热导率降低少.

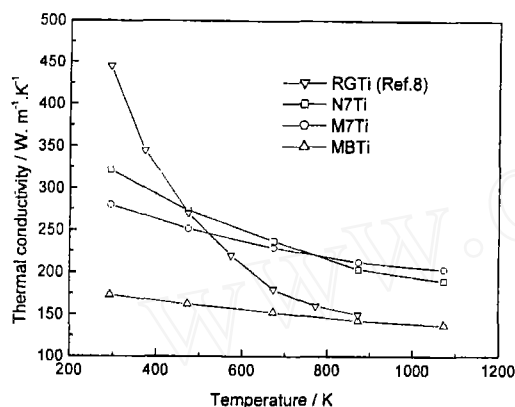


图 3 样品的热导率随温度的变化曲线
Fig. 3 Thermal conductivity of doped graphite materials as a function of temperature

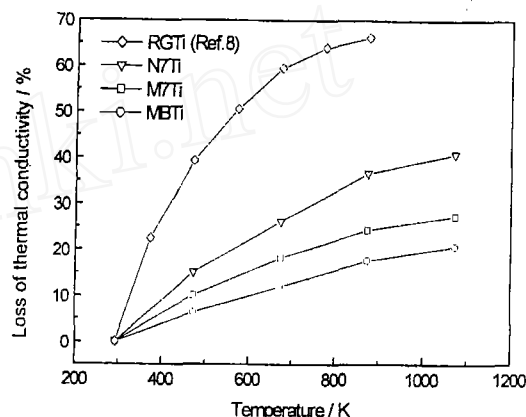


图 4 样品的热导率减少量随温度的变化曲线
Fig. 4 Loss of thermal conductivity of doped graphites as a function of temperature

表 2 样品的微晶参数

Table 2 Crystalline parameters of doped graphite materials

Materials	d_{002}/nm	L_c/nm	L_a/nm
N7Ti	3.368	53.1	92.2
M7Ti	3.370	51.8	73.1
MBTi	3.366	49.2	65.6

在石墨基体中掺杂 B 元素可有效地提高材料的抗化学溅射腐蚀能力^[2], 本文通过在 M7Ti 的基础上掺杂 3wt% B, 其高温热导率性能见图 3、4. 可以看出, B 的加入降低了材料的常温热导率, 然而, 与 M7Ti 相比, 随着温度的升高, 其热导率的降低并不明显. 在高温热处理过程中, B 和石墨可以形成均匀的固溶相^[11], 导致材料的常温热导率降低. 另一方面, 随着温度的升高, 这种均匀的固溶相可能抑制了材料在晶界处缺陷的增加, 从而导致热导率降低很少. 更详细解释需进一步工作.

3.3 材料的抗热震性能

为了模拟材料的抗热震性能, 本文采用合肥等离子体所的电子枪辐照方法. 样品 N7Ti, M7Ti 和 MBTi 的表面辐照能量都为 $6\text{MW}/\text{m}^2$, 持续时间为 30s. 辐照之后, 通过红外测温仪测定样品的表面温度分别为 919、985 和 1350°C . 图 5 为样品辐照后的表面扫描电镜照片.

可以看出, N7Ti 表面损伤的程度远大于 M7Ti 表面损伤的程度. 众所周知, 微裂纹的扩展首先发生在微孔的周围, 通过微裂纹在微孔中终止大部分能量被吸收^[12]. 如上所述,

M7Ti 具有致密均匀的结构, 相对 N7Ti 而言, 导致较少的微裂纹扩展. 对于 MBTi 而言, 可以看到在其表面有大的裂纹, 这主要是由于其低的热导率, 不能有效地将表面的能量传递出去. 因此, 产生的较高热应力导致微裂纹扩展, 从而在其表面产生较大的裂纹. 另外, 相对于 N7Ti 和 M7Ti, MBTi 具有较小的石墨微晶 (见表 2), 有文献报道, 通过增加材料的微晶尺寸对提高材料的抗热震性能是有益的 [12].

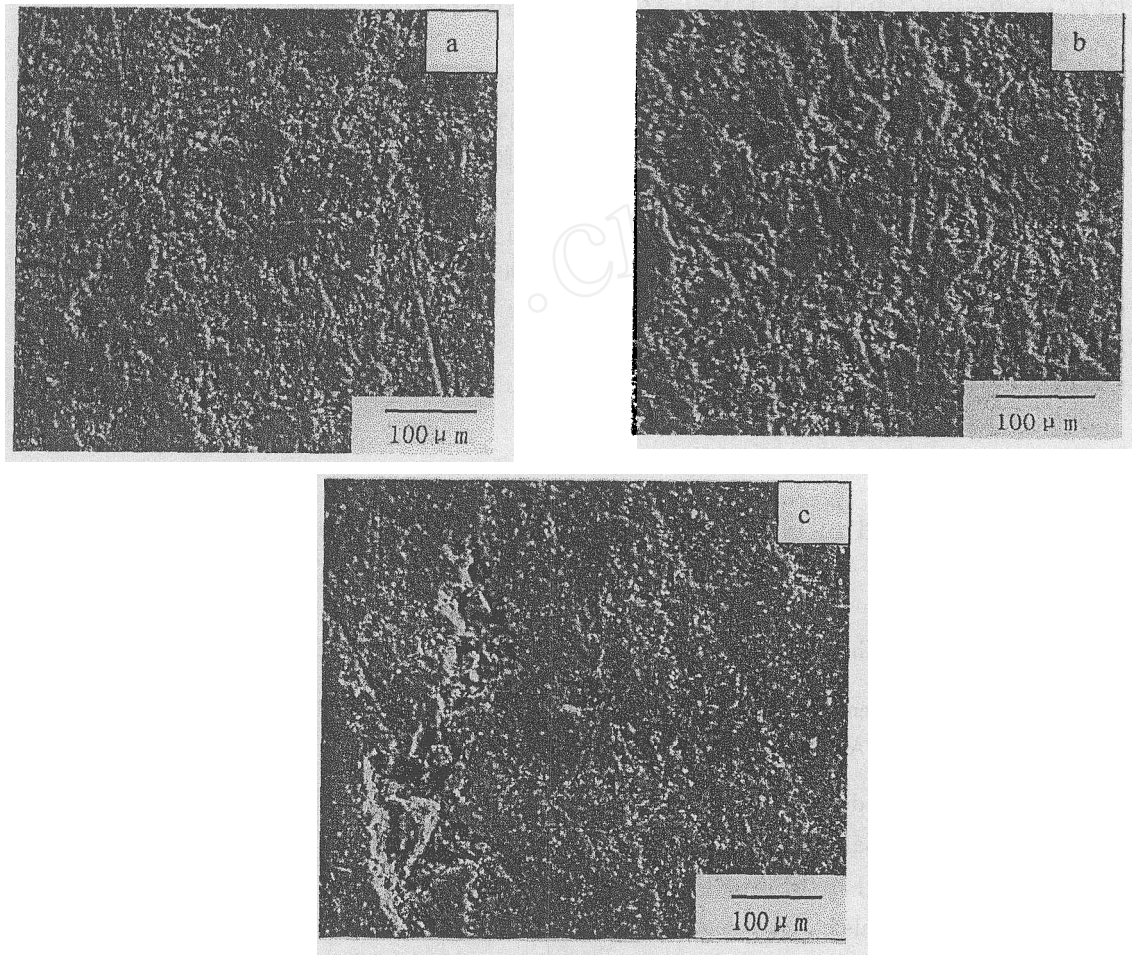


图 5 样品表面辐照后扫描电镜照片

Fig. 5 SEM photographs of samples after irradiation with a flux of 6 MW/m^2 for 30s

a: M7Ti; b: N7Ti; c: MBTi

4 结论

通过球磨分散方法制备了细颗粒掺杂石墨. 同常规工艺制备的石墨材料相比, 具有优越的性能, 结果如下.

1. 细颗粒掺杂石墨材料具有致密的结构, 并且细小的炭化物颗粒均匀分布在石墨基体中. 同时具有较高的强度和低的孔隙率.

2. 在 $300\sim 800\text{K}$ 温度范围内, 随着温度升高, 该细晶材料的热导率降低量却很低, 特别是对于 B 掺杂石墨材料.

3. 细颗粒掺杂石墨材料具有较高的抗热震性能.

参考文献

- [1] Dienst T. *J. Nucl. Mater.*, 1990, **174**: 102.
- [2] García-Rosales C, Balden M. *J. Nucl. Mater.*, 2001, **290-293**: 173-179.
- [3] Nakamura K. *J. Nucl. Mater.*, 1996, **233-237**: 730.
- [4] Tokunaga K. *J. Nucl. Mater.*, 1996, **233-237**: 747-750.
- [5] Fan Z J, Liu L. *J. Nucl. Mater.*, 2002, **305 (1)**: 77-83.
- [6] Fan Z J, Liu L. *J. Mater. Res.*, (材料研究学报)(已接收).
- [7] García-Rosales C. *J. Nucl. Mater.*, 1994, **212-215**: 1211-1214.
- [8] Snead L L, Burchell T D. *J. Nucl. Mater.*, 1995, **224**: 222-225.
- [9] Kinoshita T, Munekawa S. *Acta Mater.*, 1997, **45**: 2001.
- [10] Tanabe T, Maruyama T, Iseki M. *Fusion Engineering and Design*, 1995, **29**: 428-431.
- [11] Lowell C E. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1967, **50**: 142-145.
- [12] Walker Jr P L, Thrower P A. *Chemistry and Physics of Carbon: A series of Advances*, New York: Marcel Dekker, 1971, **13**: 156.

Thermal Conductivity of Fine-grain Doped Graphite at Elevated Temperatures

FAN Zhuang-Jun¹, LIU Lang¹, LI Jian-Gang², SONG Jin-Ren¹

(1. Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China; 2. Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: Fine-grain doped graphites, which possess excellent thermal-mechanical properties, were prepared by the ball-milling dispersion method. At the same time, the correlation between microstructure observed by SEM, EDX and XRD and the properties of the doped graphite was discussed. Such materials had dense and homogeneous structure with carbides dispersed uniformly in the carbon substrate, and showed an excellent thermal conductivity at elevated temperatures and thermal shock resistance.

Key words doped graphite; microstructure; thermal conductivity; thermal shock resistance