

# 以天然石墨为原料制备高性能材料的研究

范壮军 宋进仁 刘 朗 翟更太

( 中国科学院山西煤炭化学研究所 太原 030001 )

李建刚 陈峻岭

( 中国科学院等离子体物理研究所 合肥 230031 )

**文 摘** 以天然石墨为原料,进行多组元掺杂制备了 SiC-B<sub>4</sub>C-Zr/C 复合材料。研究了 ZrO<sub>2</sub> 的加入量对材料性能的影响。实验结果表明:加入少量的(小于 8%)ZrO<sub>2</sub>,石墨材料的力学性能和电学性能明显得到提高;而继续添加 ZrO<sub>2</sub>,石墨材料的力学性能和电学性能则有所下降。

**关键词** SiC-B<sub>4</sub>C-Zr/C 复合材料,天然石墨,ZrO<sub>2</sub>,性能

## Preparation of Advanced Graphite Materials Using Natural Graphite

Fan Zhuangjun Song Jinren Liu Lang Zhai Gengtai

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

Li Jiangan Chen Junling

( Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences Hefei 230031 )

**Abstract** SiC-B<sub>4</sub>C-Zr/C composites were prepared using natural graphite as raw material and adulterated components as additives. Effects of ZrO<sub>2</sub> additive and natural graphite on properties of the composites were studied. It was found that the properties of composites went up with increase of ZrO<sub>2</sub> additive content (less than 8%) at the beginning, and then went down with the continual increase of ZrO<sub>2</sub> additive content.

**Key words** SiC-B<sub>4</sub>C-Zr/C composites, Natural graphite, ZrO<sub>2</sub>, Property

### 1 引言

石墨具有低原子序数、高熔点、高导热率等优良的热物理性能,因而被各种 Tokamak 装置所普遍采用。但纯石墨材料也有自身的局限性,如高化学溅射产额,高氩滞留以及辐射增强的升华效应等,由此产生的大量碳杂质进入等离子体,可能会导致等离子体的突然破裂。而通过掺杂 B、Si、Ti、W、Ni、V 等元素的石墨能有效改善上述局限性<sup>[1-3]</sup>。天然石墨与其它石油焦、沥青焦相比,具有较高热稳定性,较低电阻率、挥发份和热膨胀系数,但以天然石墨为原料制备的石墨材料强度较低,因此一般不用天然石

墨作为石墨材料原料。

对于在天然石墨中进行多组元掺杂来制备石墨复合材料的研究鲜有报道,本实验通过在天然石墨中掺杂 Si、B、Zr 等元素来考察对石墨基体的电性能及力学性能的影响。

### 2 实验

#### 2.1 原料

石墨粉:包头市生产,粒度 13 μm。

沥青:太原钢铁公司,软化点为 106,粉碎过 100 目筛。

二氧化锆粉:河南焦作市化工厂,粒度 800 目。

收稿日期:2001-08-26

范壮军,1973 年出生,博士,现主要从事核聚变的第一壁材料的研究工作

钛粉:西北有色冶金研究院生产,粒度 320 目。

硅粉:上海顾路冶炼厂生产,粒度 200 目。

B<sub>4</sub>C 粉:牡丹江试剂二厂生产,粒度 800 目。

## 2.2 材料的制备及表征

将石墨粉、沥青、陶瓷粉按一定比例在高速混合机内混合 10 min ~ 15 min 后,混合粉末在机器上于 150 轧片,再粉碎至 60 目过筛。在 2 600 、30 MPa ~ 35 MPa 下热压成型,热压温度用 WG -01 型光学高温计测定。将制得的材料切成 10 mm ×10 mm × 50 mm 的试样,经抛光、超声波清洗并烘干,测试其密度;材料的电阻率是在中科院山西煤化所产 GM - 型材料电阻率测定仪上测定;材料的抗弯强度由 DLY -10 吨万能材料实验机测定;热导率利用温度梯度原理测试得到。

## 3 结果与讨论

### 3.1 各种添加剂加入对材料性能的影响

由于 B 原子半径与 C 原子半径相差不大,可以

表 1 加入不同添加剂制备的样品性能

Tab.1 Properties of samples with different additives

样品 *	密度/g cm <sup>-3</sup>	抗弯强度/MPa		电阻率/μ Ω·m		热导率/W·(m·K) <sup>-1</sup>
BSZr03	1.99	42.20	17.25	4.35	10.80	80
BSZr05	2.02	60.89	22.59	3.44	8.13	110
BSZr08	2.23	88.33	29.71	2.04	8.55	250
BSZr12	2.17	69.89	25.46	2.32	7.80	-

\* 本实验中 B 和 Si 的含量均为 2.5 % (质量分数,下同) 和 3 % ,其中 BSZr03 代表 B<sub>4</sub>C 含量为 2.5 %、Si 含量为 3 %、Zr 含量为 3 % ,代号中数字代表 Zr 含量。

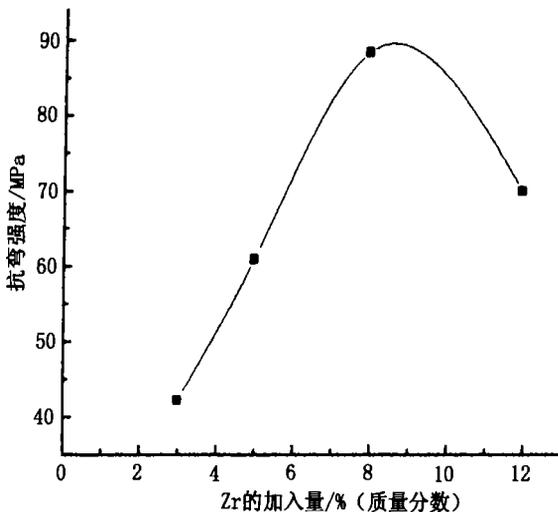


图 1 样品抗弯强度随 Zr 的加入量的关系

Fig. 1 Influence of Zr content on flexural strength of the sample

形成置换固溶体,从而提高材料强度,同时可以有效地抗化学溅射<sup>[2]</sup>。B 是唯一的石墨化固体催化剂,可提高石墨化均一性,但由于在石墨晶格缺陷处形成置换的 B 原子热波动散射引起热导率明显地降低。掺杂 Si、Zr 的主要目的是催化石墨化,提高材料的导热性。其中石墨掺杂 Zr 相对于其它金属元素具有很强的催化石墨化<sup>[4]</sup>,而 Si 和 Zr 同时加入可明显提高制品的成型性、热导性<sup>[5]</sup>。实验结果表明:随着 ZrO<sub>2</sub> 的加入量的增加,碳基体的密度、热导率和抗弯强度都随着线性增加,而电阻率则直线下降,如表 1、图 1、图 2 所示。当 ZrO<sub>2</sub> 的加入量为 12 % (质量分数)时,石墨材料的体积密度、热导率和抗弯强度都减少,导致这种原因是当温度高于 1 300 时<sup>[6]</sup>,ZrO<sub>2</sub> 被还原,还原反应为:



有大量碳原子存在时,其反应为:

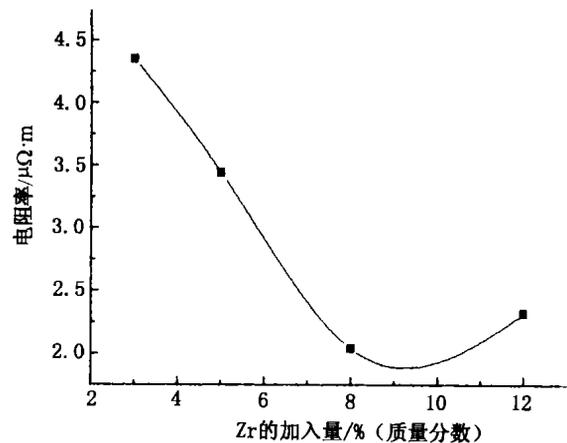


图 2 Zr 的加入量对样品的电阻率的影响

Fig. 2 Influence of Zr content on electrical resistivity of the sample

由此可见在烧结过程中,  $ZrO_2$  和碳反应生成  $Zr$  蒸气, 被还原成金属  $Zr$  蒸气蒸发掉一小部分, 大部分  $Zr$  蒸气在碳基体的孔隙中和碳生成  $ZrC$ , 因此使碳基体致密, 减少碳基体缺陷的生成, 从而提高基体的密度和强度。但  $ZrO_2$  含量大于 12% 时, 碳基体要消耗大量的碳原子同  $ZrO_2$  反应, 由于碳基体中碳原子的减少, 导致材料结构疏松, 使石墨基体的密度和强度都下降。同时, 由于大量  $Zr$  蒸气生成, 只有少部分  $Zr$  蒸气和碳生成  $ZrC$ , 大部分  $Zr$  蒸气逸出基体导致大孔的形成, 如图 3 所示, 孔的大小为  $1\ \mu\text{m} \sim 2\ \mu\text{m}$ , 使基体内部的缺陷增加, 也导致材料热力学性能下降。

由此可见, 在天然石墨中掺杂 B、Si、Zr 等元素可显著增加碳基体的机械强度和热力学性能, 也为今后以天然石墨做原料制备石墨结构部件提供有利的证据。

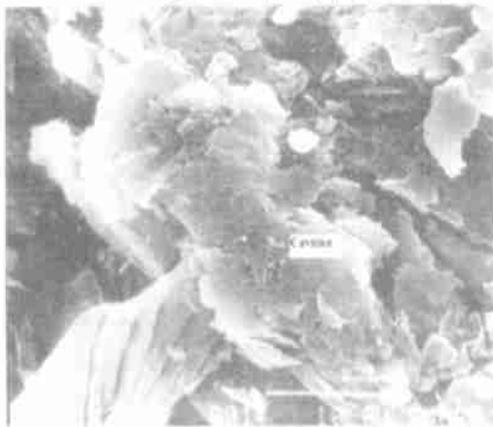


图 3 材料 BSZr12 的表面形貌

Fig. 3 A SEM micrograph of the surface of BSZr12

### 3.2 天然石墨粉对材料性能的影响

由于本实验所用的天然石墨的粒径小 ( $13\ \mu\text{m}$ ), 颗粒的表面能较高。因此在烧结过程中, 可有效提高材料的烧结性<sup>[7]</sup>, 另外, 天然石墨可以抑制陶瓷粒子的长大<sup>[8]</sup>, 如图 3 所示, 陶瓷粒子的粒径小于  $1\ \mu\text{m}$ , 从而有效提高碳基体的热力学性能。同时, 天然石墨形成的石墨层具有较强的方向性, 如图 4 所示, 导致材料的各向异性度大。



图 4 材料 BSZr08 的断面形貌

Fig. 4 A SEM micrograph of the section of BSZr08

### 4 结论

(1) 以天然石墨为原料制备掺杂石墨具有较高的强度、导电和导热性。完全有可能代替其它焦粉作为制备石墨材料的原料。

(2) 多组元掺杂含  $Zr$  石墨可有效提高基体的强度、导电、导热性, 并随加入  $ZrO_2$  含量成线性增加。

(3) 在烧结过程中, 碳基体要消耗大量的碳原子同  $ZrO_2$  反应, 同时生成大量金属  $Zr$  蒸气逸出基体, 形成孔隙和缺陷, 导致材料的性能下降, 因此应控制  $ZrO_2$  的加入量。

(4) 由于天然石墨形成的石墨层具有较强的方向性, 导致材料的各向异性度较大。

### 参考文献

- 1 Qian J P, Zhang F, Song J R et al. Modification of chemical sputtering on S, Ti and Si doped graphite. *SI SMAES - 96*, Sapporo, Japan, 1996: 26 ~ 28
- 2 Rosales C G, Roth J. Chemical sputtering of pyrolytic graphite and boron doped graphite USB15 at energies between 10 and 1000eV. *J. Nucl. Mater.*, 1992; 196 ~ 198: 573
- 3 Rosales C G. Erosion processes in plasma-wall interaction. *J. Nucl. Mater.*, 1994; 211: 202
- 4 ASAO OYA. Catalytic graphitization of carbons by metals. *Carbon*, 1979; 17: 131
- 5 合金添加剂对热机械处理的碳素材料电子性能变化影响. *碳素译丛*, 1994; 4: 5
- 6 宋正芳. 碳石墨制品的性能及应用. 机械工业出版社, 1987: 46 ~ 47
- 7 Cheng H M et al. The effect of grinding on the sintering of raw petroleum coke. *Carbon*, 1997; 35: 869
- 8 Ogawa I. The use of nature graphite to inhibit grain growth of SiC in SiC/C composites. *Carbon*, 1997; 35: 1 846