

掺杂锆再结晶石墨微观结构及其性能的研究

邱海鹏¹, 宋永忠, 刘 朗, 翟更大

(中国科学院山西煤炭化学研究所, 山西 太原 030001)

摘要: 用煅烧石油焦作填料、煤沥青作粘结剂、锆粉作添加剂, 采用热压工艺制备了一系列不同质量配比的掺杂锆再结晶石墨。考察了不同质量配比的添加锆对再结晶石墨的热导率、电阻率和抗折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, 掺杂锆再结晶石墨的导热、导电以及力学性能均有较大的提高。当锆掺杂量为 6wt% 时, 再结晶石墨电阻率有明显的降低; 而当锆掺杂量超过 6wt% 时, 对再结晶石墨的电阻率影响不大。室温下, RG-Zr-12 再结晶石墨的层面方向热导率可达 $410\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。微观结构分析表明, 随着锆掺杂量的增加, 石墨微晶的石墨化度以及微晶尺寸增大, 晶面层间距降低。原料中掺杂锆量为 12wt% 时, 再结晶石墨的石墨化度为 97.7%, 微晶参数 L_a 为 475nm。XRD 及 SEM 分析表明, 锆元素在再结晶石墨中以碳化锆的形式存在。锆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; 电阻率; 掺杂锆; 再结晶石墨; 微观结构

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1005-5053(2003)01-0029-05

现代工业、国防和高技术发展, 军用新材料技术的研究和开发对于国防科技工业和武器装备的发展有着决定性的意义。在一些特殊的应用领域, 如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、固体火箭发动机喷管以及通讯卫星的高功率密度器件等, 要求材料具有高的热导率^[1-3]。炭石墨材料具有其它材料无法取代的特点而成为很有竞争力的候选材料。但一般人造石墨属于多晶石墨, 其常温热导率仅为 $70\sim 150\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 左右, 而石墨微晶的理论热导率可达 $2400\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[4], 因此炭石墨材料的热导率有很大的提升空间。如何提高材料的热导率, 已成为人们关注的一个热点问题。

掺杂作为制备再结晶石墨材料的方法而广泛应用于各种炭材料的研究以及工业生产中。从目前国际上报道的掺杂再结晶石墨材料方面的内容来看, 主要集中在掺杂钛、硅以及硼等元素的研究, 而对于掺杂锆再结晶石墨材料方面的研究却鲜有报道^[5-8]。

本研究制备了一系列不同质量配比的掺杂锆再结晶石墨, 探讨了掺杂组元对再结晶石墨材料传导性能的影响, 并通过 X 射线衍射(XRD) 以及扫描电镜(SEM) 分析测试手段, 探讨了掺杂的催化

石墨化作用以及材料传导性能与微观结构之间的相互关系。

1 实验

1.1 原料

填料: 大庆 3# 石油焦, 经过粗破碎、煅烧、磨粉。取粒度为 $1.50\sim 0.90\text{mm}$ 和 0.088mm 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°C , 破碎至粒度 0.154mm 。

锆粉: 西北有色金属研究院, 纯度 99%, 粒度 0.071mm 。

1.2 材料的制备

将两种粒度的石油焦、煤沥青以及锆粉按一定的质量配比在高混机内机械混合 $10\sim 15\text{min}$ 后, 在混捏机上热混捏(140°C) 10min , 然后于液 71-500 型热压机上热压成型, 热压条件为 2600°C 左右、 $8\sim 10\text{MPa}$ 。热压温度用 WGJ-01 型光学高温计测定。

1.3 材料的物理性能测试以及表征

将制备的材料切成 $50\text{mm}\times 10\text{mm}\times 10\text{mm}$ (测块密度、抗折强度、电阻率) 和 $\phi 20\text{mm}\times 20\text{mm}$ (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。

材料的抗折强度采用三点法在万能材料试验机上进行测试。

基金项目: 自然科学基金重点基金(197895037)

收稿日期: 2001-07-05; 修订日期: 2001-01-06

作者简介: 邱海鹏(1972-), 男, 博士研究生, 主要从事高导热炭基复合材料的研究与开发。

材料的电阻率在中国科学院山西煤炭化学研究所产 GM-II 型材料电阻率测定仪上进行测试。

热导率根据 GB-3399-82(88) 相对比较法, 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, 具体的测试原理及装置详见文献^[3,9-10]。

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 (CuK α , 发射波长为 0.15418nm)。石墨化度 (g) 是根据 Franklin 模式, 由 Mering 和 Maire 公式^[9] 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。

2 结果与讨论

2.1 掺锆再结晶石墨的基本物理性能

表 1 列出了掺杂锆再结晶石墨材料的一些基本物理性能。由表可见, 掺杂锆的质量配比与其再结晶石墨材料的物理性能有着密切的联系。在所制备的一系列掺杂锆再结晶石墨材料中, 当锆掺杂量小于 6wt% 时, 掺杂锆再结晶石墨材料的抗折强度虽有所提高, 但提高幅度不大; 当锆掺杂量大于 9wt% 时, 掺杂锆再结晶石墨的抗折强度有了较为明显的提高, 这是由于锆与炭基体在热机械处理过程中生成的碳化锆具有很高的强度, 从而使整个材料的抗折强度有了很大的提高。

表 1 掺杂锆再结晶石墨的基本物理性能

Table 1 Basic physical properties of Zr doped recrystallized graphite at room temperature

Materials	Zr doped amount (Wt%)	Density $\rho / (g \cdot cm^{-3})$	Thermal conductivity $\lambda [W(m \cdot K)^{-1}]$		Electrical resistivity $\rho' / (\mu\Omega \cdot m)$		Bending strength α / MPa	
Graphite	0	1.99	235	111	8.33	24.80	27.1	11.1
RG-Zr-3	3	2.08	266	128	6.12	13.73	28.3	11.5
RG-Zr-6	6	2.16	290	155	3.52	8.22	29.8	13.5
RG-Zr-9	9	2.25	350	168	3.28	6.28	34.9	17.2
RG-Zr-12	12	2.35	410	200	3.14	6.22	38.7	18.5

Note: \perp parallel to the graphite layers; \parallel perpendicular to the graphite layers

图 1 是掺杂锆再结晶石墨电阻率与锆掺杂量的关系曲线。从图 1 可以看出, 无论是垂直还是平行于石墨层方向, 当掺杂锆量为 6wt% 时即可使材料电阻率大大降低; 而当掺杂锆量超过 6wt% 时, 随着锆的掺杂量增加, 材料的电阻率虽有所降低, 但下降的幅度不大。

图 2 是掺杂锆再结晶石墨材料常温热导率与锆掺杂量的关系曲线。从图 2 可以看出, 在所制备的一系列材料中, 材料的常温热导率随着锆掺杂量的增加而增大。当锆掺杂量为 9wt% 时, 再结晶石墨的常温热导率有了明显的提高; 当锆掺杂量为 12wt% 时材料沿石墨层方向热导率为 410W/(m·K), 已接近于传统导热材料铜和和银 ($\lambda_{银} = 417W/(m \cdot K)$, $\lambda_{铜} = 380W/(m \cdot K)$)^[10]。

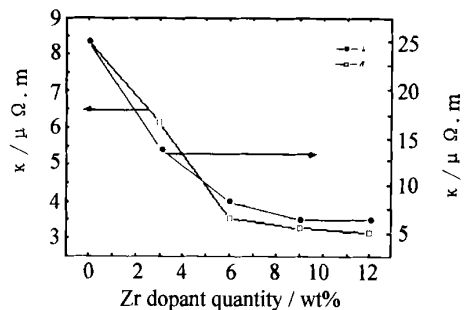


图 1 锆掺杂量与材料电阻率的关系

Fig. 1 Electrical resistivity of material as a function of Zr dopant quantity

2.2 XRD 及 SEM 分析

图 3 是 XRD 对掺杂锆再结晶石墨材料 RG-Zr-12 的物相分析。从图中可以明显看到石墨和

碳化锆的衍射峰,说明掺杂的锆元素在材料中最终以碳化锆形式存在,这与文献报道^[11]中相一致。由于掺杂锆再结晶石墨的石墨化度较高,均大于 90%,石墨 002 衍射峰的峰强是其它衍射峰的 12 倍以上,而且微晶尺寸 L_a 也均大于 100nm,因此用 XRD 分析不便于测量其微晶尺寸。表 2 列出了掺杂锆再结晶石墨的晶格参数。表中的微晶参数 L_a 是根据 H. Takahashi 等人^[12]所提出的公式 $L_a = 9.5 / (d_{002} - 3.354)$ 估算所得。从表中可以

看出,掺杂锆再结晶石墨的石墨化程度很高,且其微晶的发育程度较为完善(L_a 最大达 475nm)。

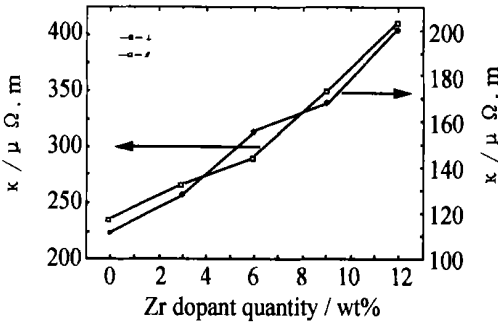


图 2 锆掺杂量与材料常温热导率的关系

Fig. 2 Thermal conductivity of material as a function of Zr dopant quantity

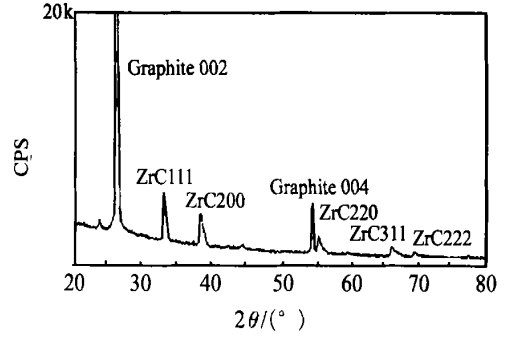


图 3 RG-Zr-12 的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD pattern of RG-Zr-12

图 4 是掺杂锆再结晶石墨材料 RG-Zr-9 的断面形貌照片。从图 5a ($\times 400$) 断面形貌中可以观察到完整的石墨片层状结构。将其进一步放大后发现材料内部微晶的发育程度较好,定向排列及规整程度很完善,还可以清晰看到石墨微晶的层状排列。其中在断面形貌中还可以看到直径大约 $6\mu\text{m}$ 的碳化锆颗粒(图 4b 中箭头所示)。

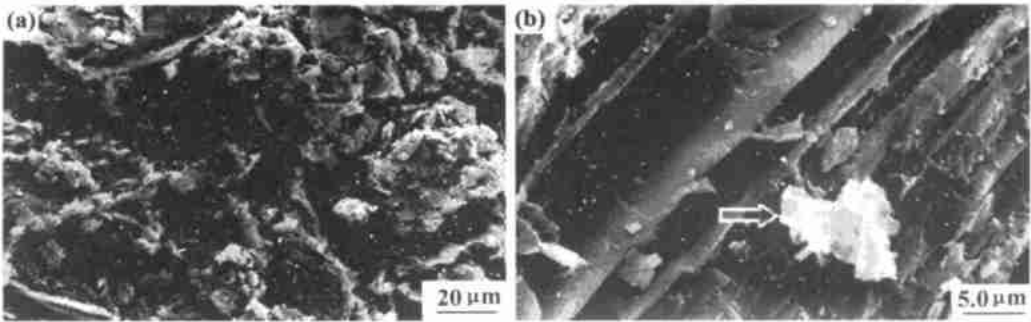


图 4 材料 RG-Zr-9 的断面形貌
Fig. 4 Profile topography of RG-Zr-9

2.3 掺杂锆催化作用机理

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^[13]。对于掺杂锆再结晶石墨而言,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,锆粉与炭基体在 1900 时开始反应生成碳化锆颗粒^[11]。碳化锆的熔点为 3400、沸点为 5100^[14],而热机械处理的条件为惰性气氛、2600 左右。在热机械处理过程中,当掺杂锆粉与炭基体相互作用有碳化锆生成时,约有 0.5wt% 的碳以游离状态存在^[11]。游离状态的碳溶解于碳

化锆中,形成碳在锆、碳化锆和石墨共晶体中的过饱和石墨共晶体溶液。此液相优先溶解无序炭和石墨晶体被结晶析出。随着无序炭的不断被溶入这种液相、石墨晶体不断被结晶析出,最终使材料整体的石墨化程度达到很高,且由于结晶析出的石墨晶体一般都具有较大的微晶尺寸,因此掺杂锆后的再结晶石墨微晶尺寸明显增大(见表 2)。

2.4 锆掺杂量对再结晶石墨材料导电性能的影响

石墨晶体在层面方向上是由碳原子组成的向四面扩展的六角环形层状大分子,碳原子与碳原

子之间的结合键是大 π 键。由于大 π 键的存在, 所以石墨在层面方向上有良好的导电性能, 但是石墨晶体在层与层之间是由较弱的分子键联系的, 导电能力较差。另外材料导电性能还取决于其载流子(电子和空穴)的浓度。对于再结晶石墨材料而言, 石墨化程度越高, 其载流子浓度越高, 相应的其导电性能也越好^[15]。因此石墨材料导电性能与其石墨晶格有着密切的联系。石墨的晶格越完善, 沿层面方向的六角环形片状大分子中杂质越少, 晶格缺陷也越少, 三维排列的层间距离(d_{002})也相应缩小, 所以阻碍电子流动的因素减弱, 石墨的导电能力也就相应提高。

表 2 掺杂锆再结晶石墨的基本晶格参数

Table 2 Crystalline parameters of Zr doped recrystallized graphite

Materials	d_{002} / nm	L_a / nm	Degree of graphitization / %
Graphite	0.33617	123	91.0
RG-Zr-3	0.33605	146	92.4
RG-Zr-6	0.33588	198	94.4
RG-Zr-9	0.33571	306	96.4
RG-Zr-12	0.33560	475	97.7

从图 1 可看出, 掺杂锆再结晶石墨的电阻率无论是平行还是垂直于石墨层方向, 都随着锆添加量的增加而降低。当锆的掺杂量为 6wt% 时, 材料的电阻率大大降低, 其后随着锆的添加量继续增加, 材料的电阻率虽有所降低, 但其降低的幅度却不大。如表 2 所示, 经 XRD 分析, 在所制备的一系列掺杂锆再结晶石墨材料中, 随着锆的掺杂量增加, 材料石墨微晶的晶面层间距 d_{002} 减少以及石墨化度提高, 阻碍电子流动的因素减弱, 因此其材料的电阻率随之降低。当掺杂的锆量大于 6wt% 时, 随着锆掺杂量的继续增加, 石墨微晶的晶面层间距继续减少以及石墨化度的进一步提高, 但材料电阻率的降低幅度反而不大。这是由于制备过程中生成的碳化锆粒子存在于材料内部, 对材料电阻率的影响起着多方面的作用。其一, 锆掺杂量的增加, 对再结晶石墨的催化作用加强, 促使材料的微晶发育以及排列程度越完善, 阻碍电子流动的因素减弱, 进而使材料的电阻率降低; 其二是生成的碳化锆电阻率仅为 $0.4\mu\Omega \cdot m$, 碳化锆含量的增加无疑对材料的导电性能是有利的; 其三是由于再结晶石墨材料中过多的碳化锆杂质粒子的存在, 会造成石墨晶格中存在大量的晶格缺陷, 反而对石墨材料的导电性能起负面作用。因

此, 当锆掺杂量大于 6wt% 时, 虽然可以进一步提高石墨微晶的石墨化度, 增加电阻率较低的碳化锆粒子浓度, 但过多的碳化锆粒子导致石墨晶格的缺陷增多。正反两方面的作用, 导致锆掺杂量的继续增加, 材料电阻率的降低幅度却不大。

2.5 锆掺杂量对再结晶石墨材料热导率的影响

从表 2 可以看出, 与纯石墨材料相比较, 几种掺杂锆再结晶石墨的微晶参数 L_a 及石墨化度都有较大的提高, 与图 2 对比可知, 掺杂锆再结晶石墨材料的热导率与其晶格参数具有很好的相关性。

固体中热传导的载流子有自由电子(或空穴)和晶格振动。多数的固体金属靠自由电子传导热, 而其它固体非金属则主要是晶格靠量子的弹性晶格振动(即声子)传递热量, 阻碍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。

掺杂锆再结晶石墨制品属于固体非金属材料, 热导率可以用 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 λ 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^[16]。对于本实验中所制备的一系列掺杂锆再结晶石墨而言, 材料的热导率随着锆添加量的增加而增大(见图 2), 这是由于随着锆的添加量增加, 使材料的催化作用加强, 材料内部的微晶尺寸 L_a 随之增大(见表 2), 而材料的热导率与微晶尺寸 L_a 成正比, 即可使材料的热导率得到提高。

3 结论

(1) 与相同工艺制备的纯石墨制品相比较, 掺杂锆再结晶石墨制品的导热、导电、块密度以及抗折强度有明显的提高;

(2) 锆的掺杂量为 6wt% 时, 可以大大降低再结晶石墨材料的电阻率, 而当锆的掺杂量超过 6wt% 时, 对再结晶石墨材料的电阻率虽有所降低, 但降低的幅度却不大;

(3) 掺杂锆元素, 可以促进再结晶石墨的催化作用, 提高材料的石墨化度和增大石墨的微晶尺寸, 进而使材料的热导率得到提高。其中当掺杂锆量为 12wt% 时, 其再结晶石墨 RG-Zr-12 的热导率相当于传统的导热金属材料铜和银;

(4) 掺杂锆对再结晶石墨制备过程的催化石墨化作用可以用液相转化机理来解释。

参考文献:

- [1] FITZER E. The future of carbon-carbon composites [J]. Carbon, 1987, 25(2): 163—190.
- [2] 张俊宝, 温广武, 贾德昌, 等. 硅氧氮陶瓷的先驱体法合成及性能的研究 [J]. 航空材料学报, 2001, 21(3): 39—42.
- [3] 邱海鹏, 宋永忠, 刘朗, 等. 掺杂硅再结晶石墨微观结构及其性能的研究 [J]. 航空材料学报, 2002, 22(3): 16—21.
- [4] PIESON Hugh. O. Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes properties, Processing and Application [M]. U.S.A. Noyes Publication, 1993: 51—63.
- [5] BURTSEVA T A, CHUGUNOC O K, DOVGUCHITS E F, et al. Resistance of carbon-based materials for ITER divertor under different radiation fluxes [J]. Journal of nuclear materials, 1992, (191—194): 309—314.
- [6] GARCIA Rosales C, ROTH J, BEHRISCH R. Sputtering and surface composition modifications of Ti doped graphite RG-Ti at temperatures up to 2000K [J]. Journal of nuclear materials, 1994, (212—215): 1211—1217.
- [7] RUBEL M, ALMQVIST N, WIENHOLD P, et al.

- Behaviour of Si and Ti doped carbon composites under exposure to the deuterium plasma [J]. Journal of nuclear materials, 1998, (258—263): 787—792.
- [8] 邱海鹏, 宋永忠, 郭全贵, 等. 高导热碳纤维及其炭基复合材料 [J]. 功能材料, 2002, 33(5): 473—476.
- [9] 邱海鹏, 郭全贵, 宋永忠, 等. 石墨材料导热性能与微晶参数关系的研究 [J]. 新型炭材料, 2002, 17(1): 36—40.
- [10] 邱海鹏, 郭全贵, 宋永忠, 等. 原料配比对石墨材料传导性能的影响 [J]. 材料科学与工艺, 2002, (3): 225—229.
- [11] 王强. 锆 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1961: 137—139.
- [12] TAKAHASHI H, KURODA H, AKAMATU H. Correlation between stacking order and crystallite dimensions in carbons [J]. Carbon, 1964, 2: 432—433.
- [13] PHILLIP L, WALKER Jr. Chemistry and physics of carbon [M]. New York, 1971, Vol 7, 83—104.
- [14] 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, 第 15 卷, 754—760.
- [15] 李圣华. 炭和石墨制品 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1983: 36—41.
- [16] 谢有赞. 炭石墨材料工艺 [M]. 湖南: 湖南大学出版社, 1988: 350—352.

Research on microstructure and physical properties of recrystallized graphite by zirconium

QIU Hai-Peng, SONG Yong-Zhong, LIU Lang, ZHAI Geng-Tai

(Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Science, Taiyuan 030001, China)

Abstract: The recrystallized graphite was prepared from filler of calcined coke & binder of coal-tar pitch and zirconium by the hot pressing progress in order to investigate the effects of amount of zirconium on the thermal conductivity, electrical conductivity, bending strength and microstructure of recrystallized graphite. Experimental results showed that the recrystallized graphite with a amount of zirconium exhibited higher thermal conductivity, higher electrical conductivity and bending strength than the pure graphite by the same process. The dopant concentration of zirconium with 6wt% might greatly decrease the electrical resistivity of recrystallized graphite, but more dopant zirconium changed electrical resistivity of recrystallized graphite a little. For the high conductivity direction, the thermal conductivity of RG-Zr-12 was 410W/(m·k). Microstructural analyses revealed that the degree of graphitization of recrystallized graphite and coherence length of La increased and layers spacing of microcrystalline decreased with increasing zirconium concentration. The degree of graphitization of recrystallized graphite was 97.7% and coherence length of La was 475nm when the amount of dopant zirconium was 12wt%. Composition analyses indicated that zirconium added to the carbon substrate was in the form of ZrC precipitates by XRD and SEM. The mechanism of the solution-precipitation using liquid solvent could be explained the catalytic mechanism of zirconium dopant servers as catalyst to accelerate the graphitization of carbon substrates.

Key words: thermal conductivity; electrical resistivity; dopant zirconium; recrystallized graphite; microstructure