

碳化硼(B_4C)热导率和膨胀系数 及其影响因素分析

王零森 方寅初 尹邦跃

(粉末冶金国家重点实验室,长沙,410083)

摘 要 热应力是碳化硼芯块在核反应堆使用中破裂的重要原因之一.作者通过检索大量的有关碳化硼热导率和热膨胀系数的文献,搜集了许多经验公式和数据,并与本研究实测值进行对比和分析,得出了一些公式和结果.

关键词 碳化硼;中子吸收材料;热导率;膨胀系数

分类号 TF123.31; TF124.1; TF125.3

在热应力下,多晶碳化硼的断裂对其核应用是一个十分严重的问题^[1,2].决定材料断裂抗力的重要因素是其物理性能(主要是热导率和热膨胀系数)和力学性能.这里主要讨论对热性能的影响.

材料在使用的升温阶段,芯块内部的温度梯度将产生热应力,热导率愈低,温差愈大,热应力也愈大.当热应力大到超过材料的断裂强度时,材料就会因热应力而破坏.同样,材料在升温阶段因膨胀也会产生热应力.膨胀系数愈大,热应力也会愈大.

碳化硼的热膨胀系数,文献报道的结果比较一致,但热导率数值有较大差别,而且研究较少.因为碳化硼的导热和其他陶瓷材料一样是声子导热,即晶格振动量子导热,决定导热速率的声子平均自由程不仅是温度的函数,而且与许多因素有关,如材料的成分、杂质及其存在状态、晶粒度和晶界、孔洞和缺陷的数量、形状、分布等.

1 实验方法

碳化硼试样用粉末热压法制得.硼碳的量比为4.05:1,表观密度为 2.3 g/cm^3 (孔隙度 $\rho = 0.08$),晶粒度为 $12\text{ }\mu\text{m}$.导热试样尺寸为 $9\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ (直径 \times 高),用激光闪烁法测定.热导率 λ 从测得的热扩散率 α 、表观密度 d 和比热容 c_p 算得:

$$\lambda = \alpha c_p d \quad (1)$$

线膨胀系数试样尺寸为 $10\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ (直径 \times 高).

2 实验结果和分析

2.1 热导率的影响因素及分析

2.1.1 碳化硼热导率与温度的关系

陶瓷材料热导率 λ 与温度的关系一般可写为: $\lambda \propto 1/T^{[3]}$. 在德拜温度以上, 声子的平均自由程正比于 $\Theta_D/(2T)$ (其中, Θ_D 为德拜温度, T 为温度, 本文中除注明者外, 温度单位均为 K). 文献[4]认为碳化硼的传热机制在室温至 1 000 °C 是声子扩散. 声子扩散又分为声子碰撞传导和晶界-声子碰撞传导, 分别表示为:

$$1/\lambda = AT + B \quad (2)$$

$$1/\lambda \propto AT^{-3} \quad (3)$$

此外, 热导率与温度的关系为^[1,2]

$$\lambda = (0.4256 - 3.7657 \times 10^{-4} + 1.3234 \times 10^{-7} T^2 - 7.3688 \times 10^{-12} T^3) \quad (4)$$

$$1/\lambda = 2 + 0.0055T \quad (5)$$

其中: λ 单位为 W/(cm·K). 文献[4]经过大量的分析认为碳化硼的热导服从方程(2), 系声子碰撞传导. 当晶粒尺寸(G_s)为 15 μm 时, 方程可写为:

$$1/\lambda = (6.28T + 1840) \times 10^5 \quad (6)$$

由方程(4)~(6)可得出如图 1 所示曲线. 图 1 中同时画出了文献[5]中的数据和本实验实测值反推出 $\rho = 0$ 时的结果. 可以看出, 由方程(5)、方程(6)得出的结果和文献[5]给出的结果十分相近. 在 300 °C 以上本实验结果也与之相当一致, 在低温(室温至 300 °C)时实验结果低于方程计算值. 可能是因为碳化硼导电性不良, 热电偶与试样接触不好所致. B. Beauvy 等在试样和热电偶之间加了一层金箔来解决这一问题^[4]. 碳化硼的比电阻随温度的上升而急剧下降, 在 20 °C 时为 0.445 $\Omega \cdot \text{cm}$, 500 °C 时仅为 0.022 $\Omega \cdot \text{cm}^{[7]}$. 所以, 随着温度的上升, 导电率的影响减少.

文献报道的 λ 值有时较大, 如 $\lambda = 121.4 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ (100 °C, 孔隙度 $\rho = 0$)^[6-8], 这个数值在 3 个文献中出现, 可能系同一起来源. 由于陶瓷材料热导的复杂性, 报道值相差 10 倍也较常见, 例如, AlN 的热导率理论值高达 320 W/(m·K), 但目前制得的 AlN 的最高值只有 200 W/(m·K), 而常见的报道值仅为 20~30 W/(m·K)^[9,10].

2.1.2 碳化硼热导率与孔隙度的关系

材料热导率与孔隙度的关系一般可写为: $\lambda = \lambda_0 C$. 其中, C 为实验常数; λ_0 为无孔试样热导率. 关于 C , 有关报道的计算式有^[3,4,11,12]:

$$C = (1 - A\rho) \quad (7)$$

$$C = (1 - \rho)/(1 + B\rho) \quad (8)$$

$$C = (1 - \rho)^{1.5} \quad (9)$$

以上式中 A, B 为实验常数. A 为 1, 1.5; B 为 0.5, 1, 2.2, 6 等.

文献[4]根据实验结果回归, 得出不同孔隙度的方程为(当 $G_s = 14 \mu\text{m}$ 时):

$$1/\lambda = (6.28T + 1840) \times 10^5 \quad (\rho = 0 \text{ 时}) \quad (10)$$

$$1/\lambda = (5.43 T + 3\,471) \times 10^5 \quad (\rho = 0.13 \text{ 时})$$

(11)

$$1/\lambda = (6.93 T + 6\,762) \times 10^5 \quad (\rho = 0.21 \text{ 时})$$

(12)

由式(10)、式(11)和式(12)的计算值和本实验实测值得如图 2 所示曲线.因为本实验试样孔隙度 $\rho = 0.08$,晶粒度 $G_s = 12\ \mu\text{m}$,因而曲线有可比性.

从图 2 可以看出,实验结果与方程所显示的函数关系很吻合,但绝对值低于相应孔隙度的方程计算值.不同孔隙度的热导曲线之间并不平行,所以,式(7)~(9)的 C ,在孔隙度一定而温度不同时不应该是一个常数,根据图 2 可得不同温度时的 C 值如表 1 所示.

由于公式计算值与从图 2 算出的平均值接近,因而以下方程比较合理:

$$\lambda = \lambda_s(1 - \rho)/(1 + 2.2\rho),$$

(13)

$$\lambda = \lambda_s(1 - 1.5\rho)$$

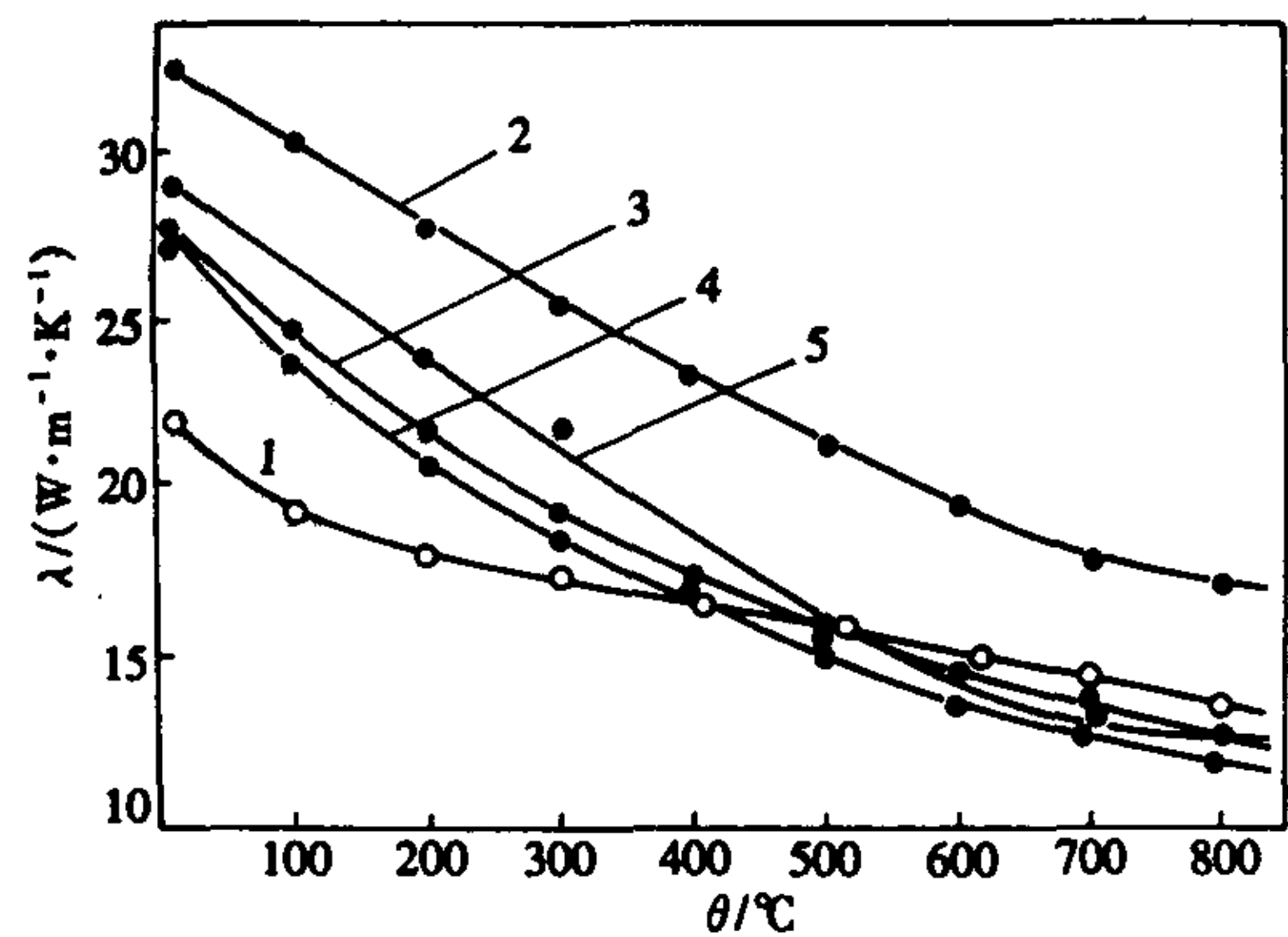
(14)

$$\lambda = \lambda_s(1 - \rho)/(1 + \rho)$$

(15)

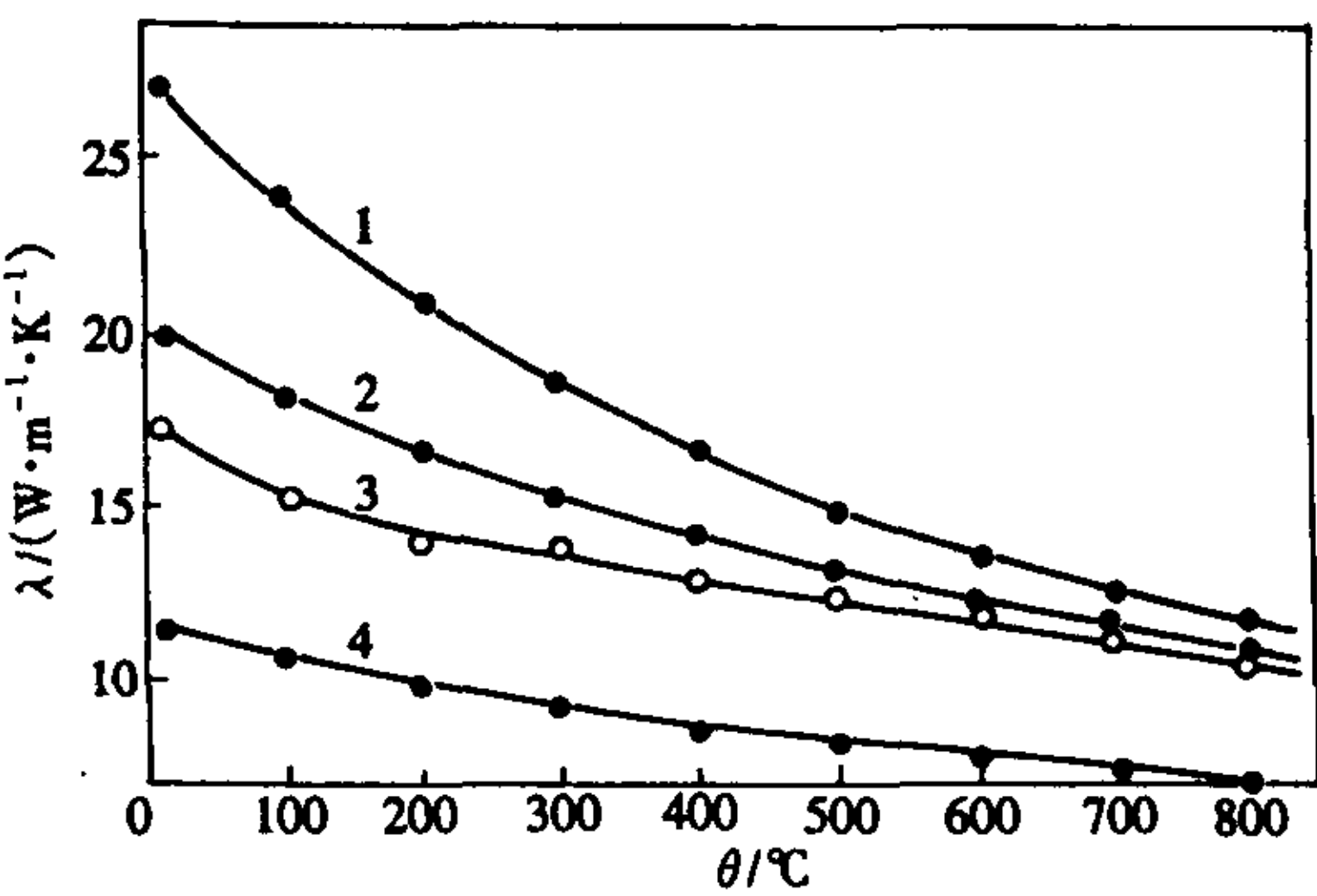
$$\lambda = \lambda_s(1 - \rho)^{1.5}$$

(16)



1—本实验结果; 2—式(4)计算结果; 3—式(5)计算结果;
4—式(6)计算结果; 5—文献[5]

图 1 碳化硼导热率与温度的关系



ρ : 1—0; 2—0.13; 3—0.08(本实验); 4—0.21

图 2 碳化硼导热率与孔隙度和温度的关系

表 1 关于 $\lambda = \lambda_s C$ 中的 C 值计算

		孔隙度(ρ)					
		0.13			0.21		
$\theta/^\circ\text{C}$		20	300	800	20	300	800
由图 2 算出		0.73	0.82	0.92	0.42	0.51	0.60
	平均		0.82			0.51	
由式(7)算出	$A = 1$		0.87			0.79	
	$A = 1.5$		0.81			0.69	
	$B = 1$		0.77			0.65	
由式(8)算出	$B = 2.2$		0.68			0.54	
	$B = 6$		0.49			0.35	
由式(9)算出			0.81			0.70	

2.1.3 碳化硼热导率与晶粒度的关系

根据文献[4]给出的实验结果,取孔隙度相同($\rho = 0.13$),而晶粒度不同,得出碳化硼热导

率与晶粒度、温度的关系如图3所示,并与本实验结果进行对比.由文献[4]可知,当晶粒度从 $10\text{ }\mu\text{m}$ 变化到 $55\text{ }\mu\text{m}$ 时,随着晶粒度的增加热导率降低,但当晶粒度达到 $90\text{ }\mu\text{m}$ 时热导率稍有升高.

对于晶粒度与热导率的关系,有^[4]:

$$\lambda = \lambda_{sg} G_s / (G_s + A) \quad (17)$$

式中: A 为实验常数, $-2.56 < A = -2.5 < -2.47$; λ_{sg} 为单晶试样的热导率.从式(17)不难看出,当 $G_s < 30\text{ }\mu\text{m}$ 时晶粒度对热导率的影响较大,即当晶粒度足够大时,晶粒度对热导率的影响很小.如令 $G_s / (G_s - 2.5) = D$, $G_s = 55\text{ }\mu\text{m}$ 时, $D = 1.05$; $G_s = 90\text{ }\mu\text{m}$ 时, $D = 1.03$.因此,这一反常现象可能是实验误差造成的.本实验结果低于式(17)的计算结果,但差值随温度的升高而减少,到高温时已相当接近.这也可能是碳化硼导电率低造成的.

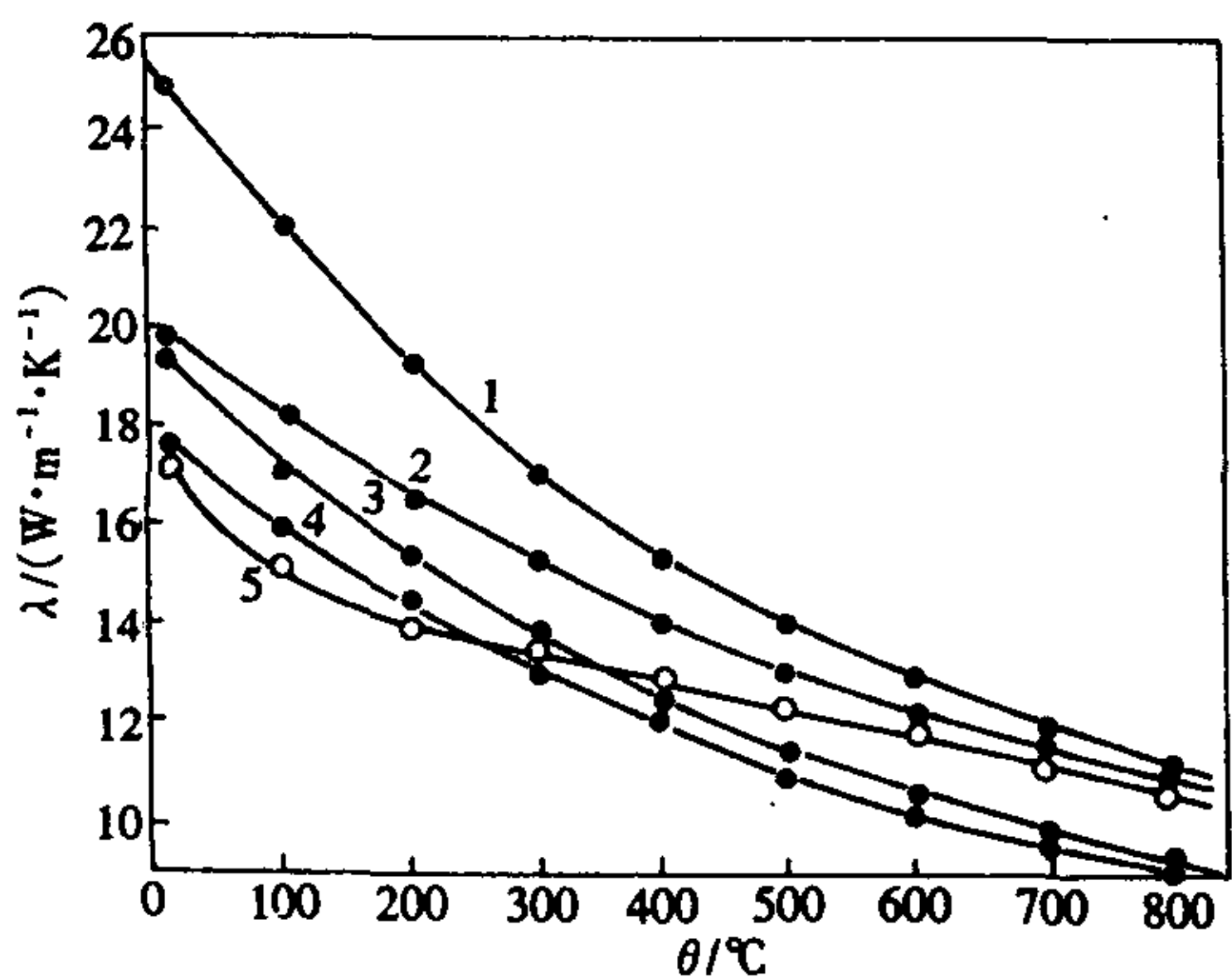
2.2 碳化硼的膨胀系数及其与温度的关系

与热导率相比,膨胀系数的影响因素较少,与温度的关系可表示为^[2,4,13]:

$$\alpha = 3.016 \times 10^{-6} + 4.3 \times 10^{-9} T - 9.18 \times 10^{-13} T^2 \quad (18)$$

其中: T 单位为 $^{\circ}\text{C}$.线膨胀系数与孔隙度的关系服从两相(碳化硼相和孔隙相)加合原则.

式(18)的计算结果和本实验结果如图4所示.可见,两者吻合得很好.



$G_s/\mu\text{m}$: 1—10; 2—14; 3—90; 4—55; 5—12(本实验)

图3 碳化硼热导率与晶粒度和温度的关系

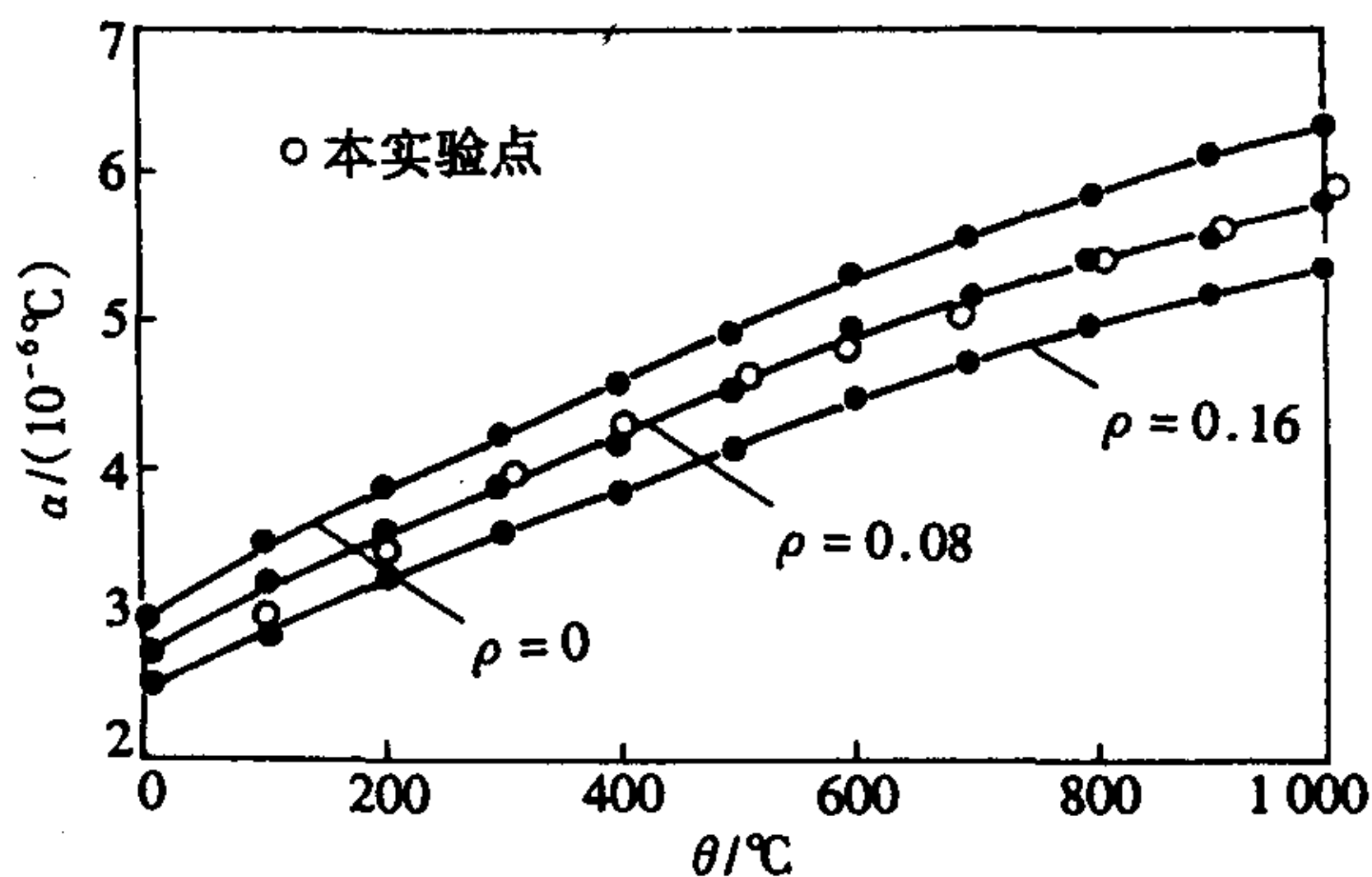


图4 碳化硼的膨胀系数计算值和实测值

3 结 论

1) 对于碳化硼热导率与温度的关系,由式(5)、式(6)的计算结果及文献[5]中结果与本实验结果相当接近. $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下实验值低于公式计算值.其原因是碳化硼常温下导电率较低,测量时接触不良.如果消除这一影响,实验值会相应提高.

2) 对于碳化硼热导率与孔隙度的关系,式(13)至式(16)的计算结果相当接近.实验结果稍低.

3) 对于碳化硼热导率与晶粒度的关系,实验结果低于式(17)计算结果,但随着温度的升高,差值减小,在高温已相当接近.

4) 碳化硼线膨胀系数实验结果与式(17)计算结果相当吻合。

5) 本实验测得的热压碳化硼($\rho = 0.08$)室温导热率为 $17 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,从室温至 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$,平均热膨胀系数为 $4.4 \times 10^{-6}/\text{K}$,又具有良好的力学性能,从而可保证被测材料在堆中使用安全。

文中热导率由中国有色金属产品质检中心薛健教授测定,膨胀系数由奉冬文老师测定,在此特致谢意。

参 考 文 献

- 1 王零森,吴芳,樊毅,等.快中子堆用碳化硼材料的成分和性能设计.粉末冶金材料科学与工程,1999,4(2):105~111.
- 2 王零森,方寅初,吴芳.碳化硼在吸收材料中的地位及其与核应用有关的性能.粉末冶金材料科学与工程,2000,5(2):113~120.
- 3 宗宫重行.近代陶瓷.池文俊,译.上海:同济大学出版社,1988.66.
- 4 Beauvy B, Guery M. Physical properties of boron carbide. CEA-Conf-6652, 1983.
- 5 长谷川正义.核反应堆材料手册.北京:原子能出版社,1987.
- 6 САМСОНОВ Г В, МАРКОВСКИЙ Л Я, ЖИГАЧ А Ф. БОРЕГО СОЕДИНЕНИЯ И СПЛАВЫ. КИЕВ: ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР, 1960. 115.
- 7 САМСОНОВ Г В. ТУГОПЛАВКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, СПРАВОЧНИК ПО СВОЙСТВАМ И ПРИМЕНЕНИЮ. ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО ЛИТЕРАТУРЫ ПО ЧЕРНОЙ И ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ, МОСКВА, 1963. 171.
- 8 中国科学院原子核科学委员会编译.反应堆控制材料论文集.北京:科学出版社,1964.
- 9 徐廷献.电子陶瓷材料.天津:天津大学出版社,1993.115.
- 10 李世普.特种陶瓷工艺学.武汉:武汉工业出版社,1991.134.
- 11 黄培云.粉末冶金原理(第二版).北京:冶金工业出版社,1997.391.
- 12 周玉.陶瓷材料学.哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,1995.457.
- 13 Thevenot F. A review on boron carbide. Key Engineering Materials, 1991, 56~57: 59~81.

Analysis on the thermal conductivity and thermal expanding coefficient for boron carbide

Wang Lingsen Fang Yingchu Ying Bangyue

(State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

ABSTRACT

Thermal stress is one of the main reasons affecting on the boron carbide pin rupture when it is used in nuclear reactors. The paper summarized a lot of literatures, and collected many data about thermal conductivity and thermal expansion coefficient. By comparison and analyzing them with the present experiment data, the author obtain some convincing formulae and results.

Key words boron carbide; neutron absorber material; thermal conductivity; thermal expansion coefficient