

高温气冷堆用石墨摩擦性能研究

雒晓卫,于溯源,盛选禹,何树延,张振声

(清华大学 核能技术设计研究院,北京 100084)

摘要:采用标准摩擦试验机研究了3种石墨(兰州石墨、上海三高石墨和IG-11)的摩擦性能,并用电子扫描显微镜分析了摩擦表面。试验的环境气氛为氦气和空气。研究结果表明:在相同载荷作用下,3种石墨在不同环境气氛中表现出不同的摩擦性能。当滑动速度较大时,在空气环境中的摩擦系数高低依次为兰州石墨>上海三高石墨>IG-11;在氦气环境中的摩擦系数则为上海三高石墨>IG-11>兰州石墨。

关键词:石墨;摩擦性能;10 MW 高温气冷堆

中图分类号:TL342 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6931(2004)03-0226-05

Tribological Properties Differences of Various Graphite Used in 10 MW High Temperature Gas-cooled Reactor

LUO Xiao-wei, YU Su-yuan, SHENG Xuan-yu, HE Shu-yan, ZHANG Zhen-sheng

(Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The tribological behaviors of three grades of graphite, Lanzhou graphite, Shanghai Sangao graphite and IG-11, are investigated by the normal friction tester SRV. And the friction surfaces are analyzed by a scanning electron microscope. The experimental environments are selected as helium and air. The results show that the friction behaviors are different in different gas environments with the same load for all graphite. At the large sliding velocities, the order of friction coefficient is Lanzhou graphite>Shanghai Sangao graphite>IG-11 in air, and in helium the order is Shanghai Sangao graphite>IG-11>Lanzhou graphite.

Key words: graphite; friction behavior; 10 MW high temperature gas-cooled reactor

由于石墨具有良好的核性能、化学惰性及高温下良好的机械性能,因此被广泛应用于反应堆,尤其是气冷反应堆。在高温气冷堆中,石墨分别被用作慢化材料、结构材料、反射层材料及燃料元件的基体材料。有关反应堆用石墨材料的研究多集中在辐照对石墨特性的影响及石

墨块的力学性能分析方面,很少研究石墨构件之间的摩擦与磨损作用。在10 MW 高温气冷堆(HTR-10)中,采用了日本东京炭素公司生产的IG-11石墨及上海的三高石墨。针对这两种石墨及兰州炭素公司生产的石墨,已就外在因素(如温度、载荷、气氛等)对石墨摩擦性能的

收稿日期:2003-07-07;修回日期:2003-09-30

作者简介:雒晓卫(1977—),男,陕西凤翔人,博士研究生,核能科学与工程专业

影响进行了研究^[1~6],本文主要研究内在因素(如石墨粒度和孔隙率等)对石墨摩擦性能的影响。

1 试验

石墨的主要性能参数列于表1。试验采用德国OPTIMOL公司生产的SRV标准摩擦试验机,试验机温度可在-40~900℃范围内连续可调,载荷、冲程及频率也连续可调。试验的气氛为空气和高纯氮气(纯度99.995%),试验载荷为30N,频率固定为10Hz,冲程依次为0.01、0.1、0.2、0.4、0.8和2mm,温度为室温。试验试件通过机加工获得。上试件为高16.6mm、直径20mm的圆柱体;下试件为高7.8mm、直径24mm的圆柱体。试件的接触面积为314mm²,接触方式为面接触。对每种实验条件,用4个试样测试4次摩擦系数,取平均值作为该试验条件下的摩擦系数。

2 结果和讨论

2.1 摩擦系数

图1示出了30N载荷下空气和氮气环境中3种石墨的摩擦系数。在空气环境中,滑动速度较低时,3种石墨的摩擦系数 μ 差异不大;滑动速度较高(>0.008m/s)时,摩擦系数明显不同, $\mu(1\#)>\mu(2\#)>\mu(3\#)$ 。滑动速度为0.08m/s时, $\mu(1\#)=0.30$,它比 $\mu(3\#)=0.26$ 大15.3%, $\mu(2\#)=0.28$ 。在氮气环境中,滑动速度较低(<0.004m/s)时, $\mu(1\#)>\mu(2\#)$ 。滑动速度较高(>0.025m/s)

时,摩擦系数的关系与空气环境中的不同,为 $\mu(2\#)>\mu(3\#)>\mu(1\#)$ 。如滑动速度为0.08m/s时, $\mu(1\#)$ 、 $\mu(2\#)$ 、 $\mu(3\#)$ 分别为0.34、0.43和0.41, $\mu(2\#)$ 比 $\mu(1\#)$ 大26.5%。

2.2 摩擦表面形貌分析

图2示出了载荷为30N时空气中3种石墨摩擦面的电镜照片。1#石墨(图2a)的摩擦表面较洁净,未观察到磨屑,整个石墨表面呈鱼鳞状分布,这表明在石墨表面出现了较为严重的粘着现象,表层的石墨晶体沿运动方向发生了较大的滑移,因此,摩擦系数中粘性分量占主要因素;2#石墨(图2b)表面则有许多较浅的犁沟,整个表面相对于1#石墨较平整,且在表面有少量的磨屑,由于犁沟的存在,所以,2#石墨摩擦系数中塑性分量的作用较大;3#石墨(图2c)的摩擦表面非常光滑,且在摩擦面可看到一个被碾压的剥落片以及大量细小颗粒,整个表面未出现明显的塑性变形和粘着现象,整个接触区处在弹性范围内。

图3示出了载荷为30N时3种石墨在氮气中的摩擦面电镜照片。1#石墨摩擦表面(图3a)有较多的剥落坑,表面有大量划痕;2#石墨表面(图3b)有犁沟存在,且在犁沟边沿可看到明显的涂抹现象,把犁沟边沿抹平,犁沟也被部分填平,使得整个表面显得模糊,这表明摩擦表面出现了较为严重的粘着现象;3#石墨表面(图3c)的现象类似于2#石墨,只是涂抹程度较2#石墨轻些。在氮气气氛中,3种石墨的摩擦面均洁净,表面很少有磨屑。

表1 3种石墨材料的性能参数

Table 1 The characteristic parameters of three grades of graphite

序号	石墨	平均粒度/ mm	密度/ (g·cm ⁻³)	弹性模量/ GPa	抗压强度/ MPa	断裂韧性/ (MPa·m ^{1/2})	泊松比	抗拉强度/ MPa	导热系数/ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	热膨胀系数/ ℃ ⁻¹
1#	兰州炭素石墨	10	1.71	10	40			11		
2#	上海三高石墨	1	1.88	8.24	89.08	1.0196	0.137	20.51	106.03	5.55×10^{-6}
3#	IG-11	0.02	1.76	10.16	76.22	0.945	0.126	25.40	147.07	3.9×10^{-6}

注:表中数值为平行晶格取向方向的数据

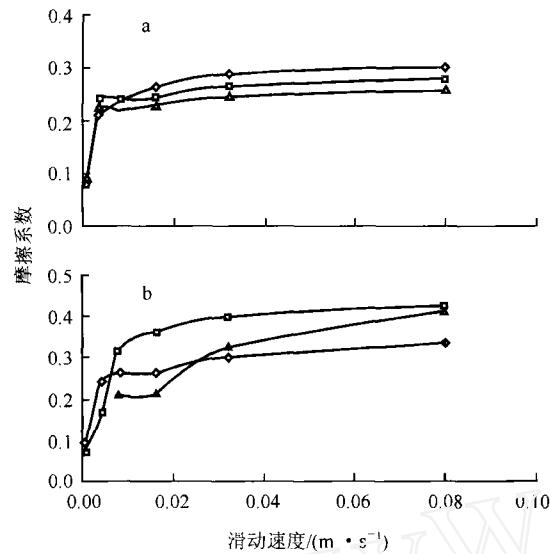


图1 载荷为30 N时空气(a)和氦气(b)环境下3种石墨的摩擦系数

Fig. 1 The friction coefficients of three grades of graphite in air(a) and helium(b)
 ◇—1#; □—2#; △—3#

2.3 讨论

1) 气氛对石墨摩擦机制的影响

根据石墨的结构,可把石墨晶体的表面分为基面和棱面两部分。基面内碳原子处于饱和状态,活性较低,棱面处的碳原子处于未饱和状态,碳原子活性较高,表面能比基面的表面能高100倍^[7]。棱面的高活性易导致在棱面发生气体吸附。在空气中,影响石墨摩擦的主要因素是水蒸气的吸附^[8~10]。石墨是非亲水物质,水蒸气不能直接吸附在石墨表面。石墨棱面的高活性原子则会与空气中的氧原子或电离的水分子发生化学反应,生成具有一定极性的复杂亲水物质,这些物质又以物理吸附方式进一步吸附空气中的水分子,在摩擦面形成一吸附膜,从而降低了石墨的摩擦系数。以物理方式吸附的气体与亲水物质间的作用力很小,它们可在摩擦表面迁移。当摩擦过程中产生新的裸露表面时,物理吸附的气体便迁移到此处,覆盖住新形成的表面,避免摩擦系数升高^[11~13]。当吸附的气体不能及时覆盖住新产生的表面时,摩擦表面间便出现粘着现象,使摩擦系数增大。在摩擦过程中,摩擦热将使摩擦表面温度升高,增加吸附气体分子的活性,出现解吸现象,使摩擦系数增大。氧分子和氮气分子在低压下很难在石

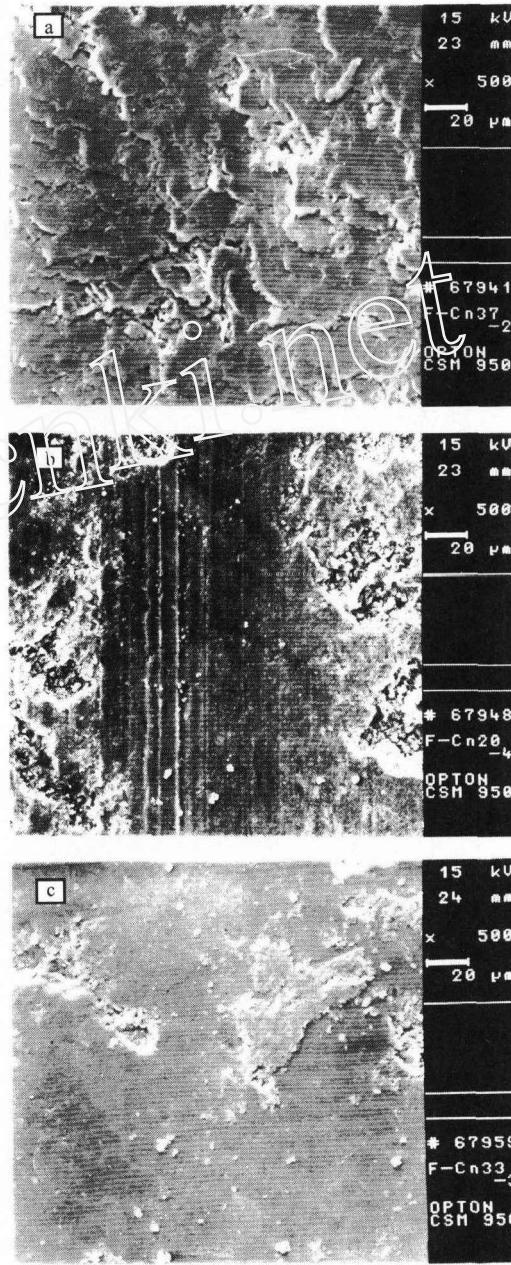


图2 空气中3种石墨摩擦面的电镜照片

Fig. 2 The friction surfaces of three grades of graphite in air under SEM
 a—1#; b—2#; c—3#

墨表面发生有效吸附,因此,在空气中的水蒸气对石墨摩擦性能的影响起着关键作用。

在氦气环境下,影响摩擦系数的因素已不是气体吸附,而是氦原子与石墨基面间的作用。在压力作用下,惰性气体原子会插入到石墨晶体的层间,增加石墨晶体基面间的距离,从而减小石墨层间的范德华力,降低了石墨的抗剪切能力。在惰性气体环境中,石墨发生体积膨胀

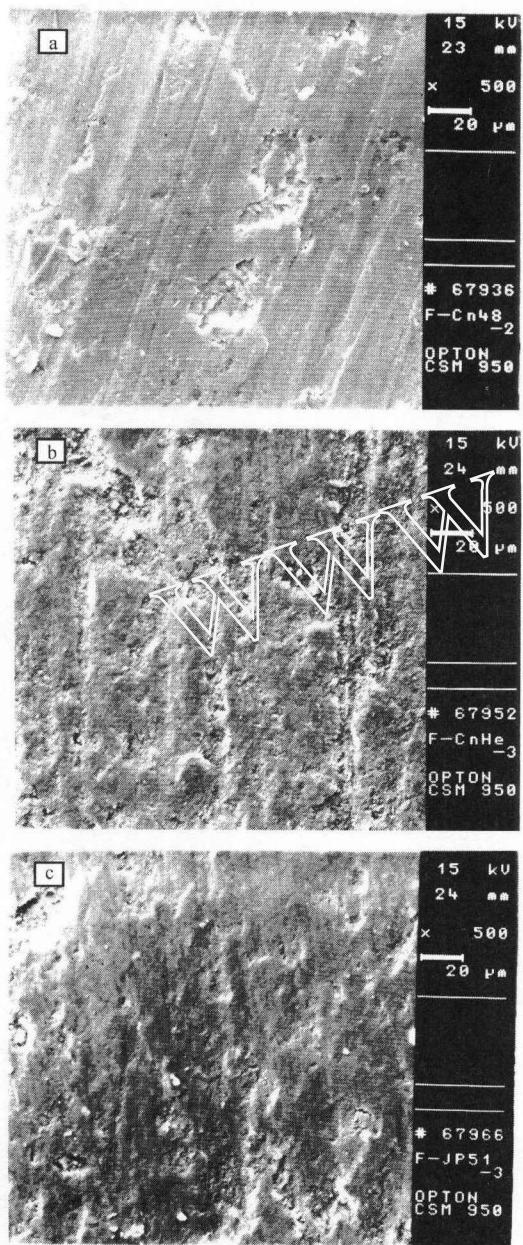


图 3 氦气中 3 种石墨摩擦面的电镜照片

Fig. 3 The friction surfaces of three grades of graphite in helium under SEM
a—1#; b—2#; c—3#

恰好说明了这一点^[14]。随着石墨层间抗剪切能力的下降,摩擦表层石墨易在摩擦力作用下发生微观位移,使石墨晶体基面平行于滑动方向,在磨损率不高的情况下将在摩擦表面形成一薄膜(石墨晶体的基面平行于滑动方向),起到润滑作用,从而减小石墨的摩擦系数^[14~16]。

2) 石墨粒度对摩擦性能的影响

在空气中,石墨粒度越小,其表面积和棱面

面积就越大,化学/物理吸附量会增加,使得摩擦系数减小。在较低滑动速度下,由于吸附膜的存在,石墨粒度对摩擦性能的影响显现不出,因此,不同粒度的石墨摩擦系数差异不大。当滑动速度较大时,摩擦表面粗糙峰发生接触的时间间隔变短,摩擦表面不能发生有效吸附,石墨粒度的影响会变得突出。从表 1 中可知,3 种石墨粒度的大小依次为 1# > 2# > 3#。因此,在高滑动速度下摩擦系数的次序为 1# > 2# > 3#。从电镜分析的结果也可看出,1# 石墨表面出现了较为严重的粘着现象。同时,1# 石墨的抗压强度和抗拉强度均比 2#、3# 石墨低得多,这也导致 1# 石墨更易发生粘着。

在氦气环境中,石墨粒度越小,摩擦表层的石墨晶体越易在摩擦力作用下发生微观移动,从而使表层石墨晶体的基面平行于滑动方向。因此,在低滑动速度下,粒度小的 2# 石墨的摩擦系数小于 1# 石墨。在高滑动速度时,润滑表层易被磨损,此时,影响石墨摩擦性能的因素变为氦气在石墨中的扩散。

3) 孔隙率对石墨摩擦性能的影响

在石墨制造过程中,不可避免地产生大量气孔,这些气孔(主要是开孔孔隙率)对氦原子的扩散起着决定性作用。当石墨孔隙率较高时,氦气易扩散到摩擦表面,使得氦气与石墨基面间的作用加强,起到润滑效果。石墨密度是孔隙率的反映,孔隙率越高,密度越低。从表 1 可知:密度的次序为 2# > 3# > 1#。因此,在氦气环境中的高滑动速度下,石墨的摩擦系数大小依次为 2# > 3# > 1#。应该指出的是,随着石墨层间作用力的减小,石墨容易出现剥落现象(图 3a)。

3 结论

3 种石墨在不同环境中表现出不同的摩擦特性,其主要原因是不同环境中的润滑机理各异。在空气中,起润滑作用的是石墨表面的吸附膜;在氦气环境中,则为发生微观滑移的石墨表面。在空气中,当滑动速度较低时,3 种石墨的摩擦系数 μ 差异不明显;滑动速度较高时, $\mu(1\#) > \mu(2\#) > \mu(3\#)$ 。在氦气环境中,当滑动速度较低时, $\mu(1\#) > \mu(2\#)$;滑动速度比较高时, $\mu(2\#) > \mu(3\#) > \mu(1\#)$ 。

参考文献：

- [1] Luo XW, Yu SY, Sheng XY, et al. Graphite Friction Coefficient for Various Conditions [J]. Science in China Series A—Mathematics Physics Astronomy, 2001, 44:248~252.
- [2] 雒晓卫,于溯源,盛选禹,等.高温气冷堆用国产石墨的摩擦特性[J].核动力工程,2001,22(4):318~320.
- [3] 雒晓卫,于溯源,盛选禹,等.三种反应堆用石墨摩擦性能比较[J].高技术通讯,2001,11(5):97~100.
- [4] 雒晓卫,于溯源,盛选禹,等.反应堆用国产石墨的摩擦表面形貌分析[J].核动力工程,2001,22(5):401~405.
- [5] 雒晓卫,于溯源,盛选禹,等.温度对10 MW高温气冷堆用石墨摩擦性能的影响[J].摩擦学学报(待发表).
- [6] Luo Xiaowei, Yu Suyuan, Sheng Xuanyu. The Influence of Roughness on Tribological Properties of Nuclear Grade Graphite[J](in press).
- [7] 西村允.固体润滑理论[J].固体润滑,1986,6(4):235~243.
- [8] Zaidi H, Robert F, Paulmier D. Influence of Adsorbed Gases on the Surface Energy of Graphite; Consequence on the Friction Behavior[J]. Thin Solid Films, 1995, 264:46~51.
- [9] Csapo E, Zaidi H, Paulmier D. Friction Behaviour of a Graphite-graphite Dynamic Electric Contact in the Presence of Argon[J]. Wear, 1996, 192:151~156.
- [10] Zaidi H, Nery H, Paulmier D. Stability of Lubricating Properties of Graphite by Orientation of the Crystallites in the Presence of Water Vapour [J]. Applied Surface Science, 1993, 70/71:180~185.
- [11] Lancaster JK, Pritchard JR. On the ‘Dusting’ Wear Regime of Graphite Sliding Against Carbon [J]. J Phys D: Appl Phys, 1980, 13: 1 551~1 564.
- [12] Paulmier D, Zaidi H. The Friction Coefficient of Hydrogenated Surfaces of Polycrystalline Graphite [J]. Vacuum, 1990, 41(4~6):1 314~1 316.
- [13] Zaidi H, Paulmier D, Lepage J. The Influence of the Environment on the Friction and Wear of Graphite Carbon [J]. Applied Surface Science, 1990, 44:221~223.
- [14] Zaidi H, Robert F, Paulmier D, et al. Correlation Between the Tribological Behaviour of the Graphite and Its Mechanical Properties Versus the Interplan Distance [J]. Applied Surface Science, 1993, 70/71:103~108.
- [15] Zaidi H, Robert F, Paulmier D. Influence of Adsorbed Gases on the Surface Energy of Graphite; Consequence on the Friction Behavior[J]. Thin Solid Films, 1995, 264:46~51.
- [16] Robert F, Paulmier D, Zaidi H. Combined Influence of an Inert Gas Environment and a Mechanical Action on a Graphite Surface [J]. Wear, 1995, 181~183:687~690.