

粘结剂对石墨材料的物理性能及 微观结构影响的研究*

邱海鹏 郭全贵 翟更太 宋永忠 刘 朗

(中国科学院山西煤炭化学研究所 太原 030001)

摘 要 用煅烧石油焦和煤焦油为基本原料,采用热压工艺制备了几种石墨材料。考察了粘结剂对石墨材料传导性能的影响。实验结果和微观结构分析表明,在相同工艺条件下,采用喹啉不溶物(QI)含量适中(5.2%,质量分数)的沥青作粘结剂,有利于石墨微晶的发育和排列,使石墨材料的传导性能得到提高,而采用QI含量过多或过少的沥青作粘结剂,都不利于石墨材料的传导性能。

关键词 热导率,石墨材料,微观结构

Effect of Adhesive on Physical Properties and Microstructures of Graphite Material

Qiu Haipeng Guo Quangui Zhai Gengtai Song Yongzhong Liu Lang

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

Abstract Several graphite samples were made from calcined coke and coal tar by hot-pressing. Effect of adhesive on conductivity of the graphite material was investigated. Experiment at results and microstructure analysis show that the adhesive with 5.2wt % of quinoline insolubles (QI) is favorable for development and arrangement of microcrystallites, which results in increasing thermal conductive properties, while adhesive with more or less QI content is not.

Key words Thermal conductivity, Graphite material, Microstructure

1 前言

碳—石墨材料具有耐高温、抗热震性好、导热和导电等优良性能,已被广泛用作高温结构与功能材料^[1]。目前常用的石墨材料属于多晶石墨,其热导率较低,仅为 $70 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K}) \sim 150 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 左右^[2]。在某些特殊的应用领域,如核聚变等离子体第一壁防护材料(PFM),要求材料具有高的热导率。石墨材料和碳/碳复合材料等是PFM的备选材料^[3],因此制备高导热石墨材料是人们关注的焦点之一。

填料和粘结剂是制备石墨材料的两种基本原

料。原料的性质与最终材料的性能有着密切的联系,并起着决定性的作用。我们一般用煤沥青作为粘结剂。煤沥青中的喹啉不溶物(QI)的含量,对最终石墨材料的物理性能有着十分重要的影响。粘结剂中QI含量的增加,会使粘结剂的残碳值提高,粘度增大,进而可以增强填料间的粘结能力,使石墨材料的力学性能得到提高。但是QI的含量过多,会导致石墨材料中载流子的传导路径变长,进而使得材料传导性能降低。粘结剂中QI含量过少,则使粘结剂的残碳值降低,在材料的制备过程中,成分的大量

收稿日期:2001-08-26

*山西省青年科技基金项目:20001025

邱海鹏,1972年出生,博士,主要从事高导热碳基复合材料的研究和开发工作

挥发,导致材料的气孔率和微裂纹的增加,进而使得石墨材料的力学和传导性能等物理性能降低^[4]。人造石墨的导热机理是依靠量子化的弹性晶格振动(即声子)传递热量,与晶界散射声子平均自由程成正比。而声子平均自由程近似于石墨晶粒尺寸 L_a ,因此选择有利于石墨晶格尺寸增大的粘结剂,会使石墨材料的导热性能得到改善^[5]。而人造石墨材料的导电性能则取决于石墨晶格中导电载流子(电子和空穴)的浓度。石墨的晶格越完善,晶格缺陷就越少,三维排列的晶面层间距(d_{002})也相应缩小,阻碍导电载流子流动的因素减弱,石墨的导电能力也就相应提高。因此选择有利于石墨晶格尺寸增大的粘结剂,不仅有利于石墨材料导热性能的改善,而且可以使其导电性能同样得到改善。

本文分别选用三种煤沥青作为粘结剂,与煅烧石油焦为原料,采用热压工艺制备出几种石墨材料。主要讨论了煤沥青的组成对最终石墨材料导热及导电性能的影响,并通过X射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)等分析测试手段,对其微观结构进行了分析,探讨了石墨材料导热及导电性能与其微观结构之间的相互关系。

2 实验

2.1 原料

填料:选用大庆3#石油针状焦,经过粗破碎、煅烧、磨粉到所需要的不同粒度。颗粒粒度为1.50 mm~0.90 mm,细粉粒度为<0.088 mm,颗粒与细粉的质量配比为1:3。

粘结剂:选用三种煤沥青,破碎至粒度<0.154 mm备用,具体性能见表1。

表1 三种煤沥青的性能

Tab.1 Properties of three kinds of coal pitch

| 粘结剂 | 产地 | 软化点 / | QI / % (质量分数) | 残碳值 / % (质量分数) |
|-----|--------|-------|------------------|-------------------|
| A | 鞍山钢铁公司 | 95 | 3.5 | 49.17 |
| B | 太原钢铁公司 | 105 | 11.21 | 57.50 |
| C | 北京焦化厂 | 90 | 5.2 | 50.86 |

2.2 材料的制备

将填料与粘结剂按3:1的质量配比在高速混合机内机械混合10 min~15 min后,在混捏机上热混捏(140℃),然后于2.6 MPa~10 MPa下热压成型。热压温度用WG-01型光学高温计测定。

2.3 材料的测试与表征

将制得的材料切成50 mm×10 mm×10 mm(测块密度、抗弯强度、电阻率)和20 mm×10 mm(测热导率)两种规格尺寸的试样各4个,经抛光、超声波清洗并烘干供测试用。

材料的抗弯强度采用三点法,在10⁵ t万能材料试验机上进行测试。

热导率根据GB—3399—82(88)相对比较,采用如图1所示的装置,将样品置于两恒温的热源之间,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。

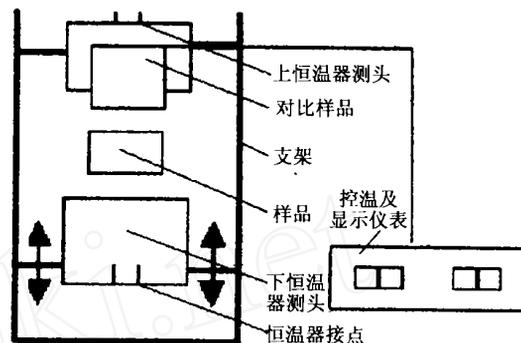


图1 常温热导仪示意图

Fig.1 Normal temperature thermal conductometer

电阻率在中国科学院山西煤炭化学研究所产GM—型材料电阻率测定仪上进行测定。

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CuK(发射波长为0.15418 nm射线衍射)测定。

扫描电镜用日本产JSM—35C型扫描电镜观测材料的断面特征。

3 结果与讨论

3.1 粘结剂对石墨材料力学性能的影响

表2列出了用不同粘结剂所制备石墨材料的一些基本物理性能。比较而言,使用粘结剂B,使石墨材料的密度增大较大;抗弯强度也增大较大。采用粘结剂A所制备的石墨材料,其力学性能最差。这些差别可以从粘结剂的组成不同得到解释。

粘结剂中QI的含量对其性能有着重要的影响。QI的含量高,可以使粘结剂的粘度提高,进而可以增强填料间的结合能力,降低焙烧过程中的物料损失,最终可以使材料的密度和力学性能得到提高。因此2#试样抗弯强度最大可归结为所采用的粘

剂 B 的 QI 含量较高所致;1[#] 试样抗弯强度最小是由于粘结剂 A 中的 QI 含量较小所致。另外从图 2 材料断面形貌中也可以看出,1[#] 试样断面的结构缺陷较多,使材料的密度和抗弯强度降低,因此采用 QI 含量高的煤沥青作为粘结剂,有利于石墨材料的力学性能的提高。

表 2 不同粘结剂所制备石墨材料的基本物理性能*

Tab. 2 Basic physical properties of the samples

| 试样 | 粘结剂 | 块密度 $D/g \cdot cm^{-3}$ | 抗弯强度 σ/MPa | 热导率 $\lambda/W \cdot (m \cdot K)^{-1}$ | 电阻率 $\rho/\mu \cdot m$ |
|----------------|-----|----------------------------|----------------------|---|---------------------------|
| 1 [#] | A | 1.91 | 16.64 | 141 | 10.36 |
| 2 [#] | B | 1.98 | 29.52 | 165 | 8.33 |
| 3 [#] | C | 1.97 | 27.60 | 235 | 8.05 |

*室温下平行于石墨层方向的物理性能。

3.2 粘结剂与石墨材料导热性及其微观结构的关系

煤沥青作为碳—石墨制品的粘结剂已有很久的使用历史,由于其在碳—石墨制品坯体中的配入量占 20%~30% (质量分数,下同) 左右,碳化和石墨化后在碳—石墨制品中占 15% 左右,尤其在碳化及石墨化后形成的沥青焦中,覆盖在碳质填料颗粒的表面并在碳—石墨制品中形成大量的界面,对碳—石墨制品的传导性能影响很大。从表 2 可以看出,煤沥青对石墨材料的物理性能有着重要的影响。

表 3 列出了三种石墨材料的晶格参数。结合表 2 可以看出,石墨材料的导热性能与其晶格参数具有很好的相关性。

表 3 石墨材料的基本晶格参数

Tab. 3 Crystalline parameters of the samples

| 试样 | d_{002}/nm | L_c/nm | L_d/nm | 石墨化度/% |
|----------------|--------------|----------|----------|--------|
| 1 [#] | 0.3393 | 30.8 | 31.6 | 54.7 |
| 2 [#] | 0.3388 | 32.9 | 35.3 | 60.5 |
| 3 [#] | 0.3378 | 38.7 | 44.5 | 72.1 |

固体的热导率是电子和晶格引起热传导的总和。多数的固体金属主要靠自由电子来传导热,而其它非金属固体材料则主要以晶格振动传导热。晶格振动受热激发,振动波渐渐地传播使得热量被传

递。通常,晶格波是量子化的,称为声子的单位粒子在晶格内移动而传导热量。在传导热量时,石墨晶格的热端声子数多且密,而冷端的声子数少且稀,因此热传导过程可视为声子从高浓度区域向低浓度的扩散过程,而阻止声子扩散的各种碰撞和散射决定了热传导的难易。

石墨材料是一种固体非金属材料,因此其热导率可以用 Debey 公式表示为:

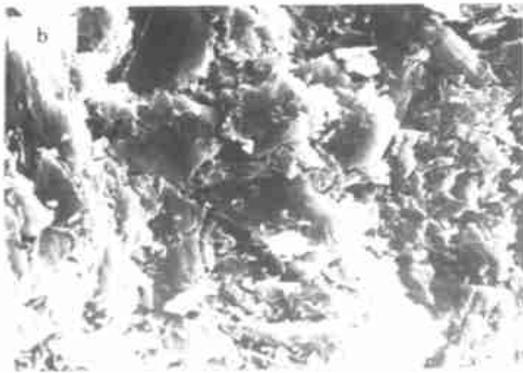
$$= \frac{1}{3} C v L$$

其中 C 为单位体积的热容, v 为声子的传播速度, L 为声子的平均自由程。对于石墨材料而言,在室温下其热导率 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,与晶格参数 L_a 成正比^[6]。

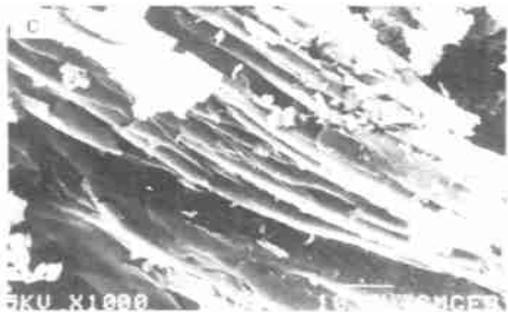
人造石墨材料是由大量不完全相同的小晶粒聚集而成的,石墨微晶的发育程度和排列程度对其热导率影响较大。对于由相同填料和工艺制备的纯石墨材料而言,粘结剂的性能无疑对石墨材料的导热性能有着重要的影响。1[#] 石墨材料,由于 QI 含量过少,残碳值较低,材料在制备过程中挥发份的大量释放,导致最终石墨材料的结构缺陷增多[图 2(a)],不利于声子传递能量,即热导率降低。2[#] 石墨材料,由于 QI 含量较高,不利于中间相的生长和发育,进而使得石墨微晶的发育不太完善($L_a = 35.3$ nm) 以及排列的不规整,比较杂乱[图 2(b)],使得声子传递能量的路径变长,即热导率降低;而 3[#] 石墨材料,由于 QI 含量适中,不仅石墨微晶的发育比较完善($L_a = 44.5$ nm),而且微晶的排列也比较规整,断面形貌中可明显观测到石墨的层状结构[图 2(c)]。



(a) 1[#] 样品



(b) 2# 样品



(c) 3# 样品

图2 石墨材料的断面形貌 1 000 ×

Fig.2 Sectional topography of the samples

从表2和表3还可以看出,随着 L_a 的增大和 d_{002} 的减少,石墨材料的热导率明显升高。 d_{002} 值的降低,主要是减少点缺陷(如空位、间隙、杂质等),增加层面的堆积。 L_a 值的增大,减少了晶界的散射,进而使石墨材料的热导率提高。对于粘结剂含量以及其它因素对石墨材料的传导性能的影响,将在以后陆续予以报道。

3.3 粘结剂对石墨材料导电性能的影响

石墨晶体在层面方向是由碳原子组成的向四面扩展的六角环形层状分子,碳原子与碳原子之间的结合键是共价键叠加金属键。由于有金属键的存在,所以石墨在层面方向上有良好的导电性能,其导电载流子为电子和空穴。石墨微晶的生长和发育程度对其导电能力影响较大。

从表2与表3可以看出,随着石墨微晶的晶面层间距 d_{002} 值的减小及其石墨化度的提高,石墨材料的电阻率降低,即其导电能力相应得到提高。石

墨的晶面层间距 d_{002} 值的减小,意味着石墨晶体在层面方向的六角环形片状体大分子中杂质的减少和晶格缺陷的减少,进而使阻碍导电载流子流动的因素减弱,使其传导路径变短,因此使石墨材料的导电能力相应得到提高。

另外,从表中还发现,粘结剂中QI含量过多或过少,都将导致最终石墨材料的石墨化度的降低。从所采用的三种粘结剂来看,粘结剂A中的QI含量小及残碳值低,所制备的1#石墨材料的块密度较低,材料的结构缺陷较多,不利于石墨微晶的生长和发育,使其晶格缺陷增多,从而导致其材料的石墨化度的降低;而粘结剂B中虽然其残碳值较高,所制备出2#石墨材料的块密度也较高,但是其QI含量较高,导致最终所制备的石墨材料的杂质含量增加,进而使石墨的晶格缺陷增多,同样将导致材料的石墨化度的降低。因此与石墨材料的力学性能不同,选用QI含量适中的煤沥青作粘结剂,有利于石墨材料的传导性能的提高。

4 结论

(1)随着粘结剂中QI含量的增加,石墨材料的力学性能随之增强;

(2)粘结剂的种类对石墨材料的传导性能有着重要的影响,粘结剂中QI含量过多和过少,都不利于石墨微晶的发育和排列,进而使石墨材料的传导性能降低。

参考文献

- 1 Enweani B N, Davis J W, Haasz A A et al. Thermal diffusivity/ conductivity of doped graphite[J]. Journal of Nuclear Materials, 1996:(233~237):600
- 2 Hugh O P. Graphite, diamond and fullerenes properties, processing and application[M]. Handbook of Carbon. USA. Noyes Publication, 1990:222~251
- 3 Burtseva A, Chugunov O K. Resistance of carbon-based materials for the ITER divertor under different radiation fluxes[J]. J. Nuc. Mater., 1992;(191~194):309~314
- 4 Taylor G H, Pennock G M, Fitz Gerald J D et al. Influence of QI on mesophase structure. Carbon, 1993;31(2):341~354
- 5 Adams P M, Katzman H A, Rellick G S et al. Characterization of high thermal conductivity carbon fibers and a self-reinforced graphite panel. Carbon, 1998;36(3):233~245
- 6 日本炭素材料学会,中国金属学会炭素材料专业委员会编译.炭素材料入门[M].1999:42~51