

中间相碳微球模压高密高强 碳/石墨材料的 SEM 研究

宋永忠¹ 孙宝珍² 李贵生¹ 翟更太¹ 刘 朗¹

(1 中国科学院 山西煤炭化学研究所,太原 030001)

(2 山西晋中化工设计研究所,晋中 030600)

文 摘 用中间相碳微球(MCMB)做原料,冷模压成型后再经过热处理后得到高密高强模压碳/石墨材料,考察了不同热处理温度对制品的力学性能的影响以及微观结构的变化。实验结果表明,与常规方法制备的碳/石墨材料相比,经过热处理的 MCMB 模压制品具有更高的力学性能。1 300 热处理后 MCMB 模压制品的压缩强度可以达到 240.8 MPa,弯曲强度达到 86.1 MPa。微观结构分析表明,经过 900 热处理后的制品具有极为密实的结构,虽然在更高的温度热处理后,制品表面存在着一些小孔和微裂纹,但相对于常规碳/石墨材料而言,它们是非常微小的。另外,从高倍数 SEM 分析表明,MCMB 是比较容易石墨化的碳材料原料。

关键词 中间相碳微球,碳/石墨,SEM

SEM Study of Carbon/graphite Molding Blocks with High Density and Strength from Mesocarbon Microbeads

Song Yongzhong¹ Sun Baozhen² Li Guisheng¹ Zhai Gengtai¹ Liu Lang¹

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

(2 Jinzhong Institute of Chemistry and Technics, Jinzhong 030600)

Abstract Mesocarbon microbeads (MCMB) was molded and then heat-treated. In order to seek optimum technical conditions, different heat treatment temperatures (HTT) were examined. Experimental results showed that carbon/graphite artifacts from MCMB exhibited higher mechanical strength than that of the conventional molded carbon/graphite materials. After heat treated at 1300, resultant carbon/graphite artifacts from MCMB revealed 86.1MPa in flexural strength and 240.8 MPa in compressive strength. According to analysis of micromechanism of carbon/graphite artifacts, a homogeneous fine mosaic texture was observed over the whole area in the artifact. When the artifacts were heat-treated at higher temperature, small quantities of pores were observed on the surface. But these pores on artifact surface were smaller than those on surface of conventional graphite. Analysis of high-power SEM photograph showed that MCMBs were easy graphitized material.

Key words Mesocarbon microbeads, Carbon/graphite, SEM

1 引言

碳/石墨材料因其具有耐高温、耐腐蚀、自润滑

等特性,并具有可以调控的导电和导热大小的性质,而在许多领域得到了广泛的应用。包括核反应堆、

收稿日期:2003-10-24

宋永忠,1976 出生,研究员,主要从事高性能碳/石墨材料的研究工作
宇航材料工艺 2004 年 第 2 期

— 49 —

航空、航天结构材料、电极材料、特殊用途的钻头、化学实验用耐腐蚀坩埚、半导体材料等^[1~4]。

但随着各个应用领域对其所使用的材料提出了更高的要求,用煨烧石油焦作为填料、中温沥青作为粘结剂,采用冷压成型,多次碳化/浸渍循环,最终经石墨化后得到的常规碳/石墨材料具有许多缺点,例如:由于多次浸渍/碳化循环而导致的制造周期长,成本高;由于粘结剂含有较多的挥发份,碳化/石墨化后的制品内部的许多孔隙和裂纹和由此而来的低的力学性能等。最近以来许多研究人员采用中间相碳微球和经过热处理后的中间相沥青直接模压制备高密高强碳材料^[5~7]。

本文采用中间相碳微球为原料,经冷模压成型后,碳化/石墨化制备高密高强碳/石墨材料,考察了热处理温度对制品性能的影响,并通过对制品断面SEM分析,对其微观结构进行了研究。

2 实验

2.1 原料

中间相碳微球(MCMB):日本大阪煤气公司,其挥发份为8.5%(质量分数)(900、7 min、马弗炉)。

2.2 材料的制备

将一定量的MCMB粉料装入一钢制模具中,在XLB-D 400×400×1型平板硫化机上用100 MPa的压力成型,保压一定的时间后脱模得到60 mm×(~50) mm的生坯体,测量其体积密度后将生坯体置于一电阻炉中,在氮气的保护下,分别以1 /min~10 /min的升温速度升温至900 或1 300 ,或者以10 /min~20 /min的升温速度升温至2 300 或2 800 ,恒温一定时间后,自然冷却至常温出炉即得到一系列目标制品。

2.3 材料的物理性能测试及其表征

将900、1 300 碳化后和2 300、2 800 石墨化后的制品切成10 mm×10 mm×50 mm和10 mm×10 mm×10 mm的样品分别进行弯曲强度和压缩强度测试。

材料的体积密度通过测量样品的表观体积和质量后,计算而得。

材料的弯曲强度(σ_f)采用三点法在万能试验机上测量而得,其计算公式为^[8,9]:

$$\sigma_f = \frac{3}{2} \cdot \frac{PL}{bh^2}$$

式中, P 为样品断裂压力; L 为跨距; b 为所测样品的宽度; h 为所测样品的高度。

材料的压缩强度(σ_c)也在万能试验机上测量而得,其计算公式为:

$$\sigma_c = \frac{P}{ab}$$

式中, P 为样品断裂压力; a 、 b 分别为所测样品受压面的长度和宽度。

扫描电镜:采用日本产的JSM-35C型扫描电镜观察样品断面特征。

3 结果与讨论

3.1 物理性能

表1为某些目标制品的基本物理性能。从表中可以看出,热处理温度对制品性能有着显著影响。随着热处理温度的提高,制品的体积密度随之升高,开孔率下降,但其力学性能却存在一个极值,即到900~1 300 时,制品的强度达到一高点,此后,随着热处理温度的进一步升高,其力学性能却有下降。

表1 MCMB制品的基本物理性能

Tab. 1 Physical properties of some carbon blocks by MCMB

编号	成型压力 /MPa	热处理温度 /	体积密度 /g cm ⁻³	开孔率 ¹⁾ / % (体积分数)	压缩强度/MPa		弯曲强度 /MPa
					2)	3)	
1	100	900	1.54	23.5	230.5	208.4	71.2
2	100	1 300	1.70	18.3	240.8	215.3	86.1
3	100	2 300	1.766	16.10	113.4	92.1	42.0
4	100	2 800	1.818	14.20	-	-	-
5 ⁴⁾	100	2 300	1.99	-	-	-	11.1
6 ⁴⁾	100	900	1.60	-	100.5	90.2	35.6

注:1)水煮法;2)垂直于石墨层面;3)平行于石墨层面;4)常规模压石墨。

3.1.1 体积收缩率、失重和体积密度

图 1 为制品的体积收缩率和失重随热处理温度的升高而变化的曲线。从图中可以看出,随着热处理温度的升高,制品的体积不断收缩,从图上看,对样品热处理 350 以下时样品略有膨胀,超过 350 时样品开始收缩,其中 900 ~ 1 500 区间制品的收缩率最大;同时制品失重也不断增加,失重最剧烈的阶段处在 500 ~ 1 500 温度区。图 2 为制品的体积密度随热处理温度的升高时的变化曲线。从图中可以看出随着热处理温度的升高制品的体积密度随之增大,这可以从图 1 中的对制品体积密度起作用的两个因素:失重和体积收缩来解释,从图 1 中可以看出其体积收缩的值大于失重的数值,例如:当热处理温度达到 2 800 时,制品的体积收缩率达到了 39.3%,而制品的失重率仅为 11.65%,基于上述原因导致制品的体积密度增大。制品密度可从生坯的 1.27 g/cm³ 上升到经过 2 800 热处理后的 1.818 g/cm³。

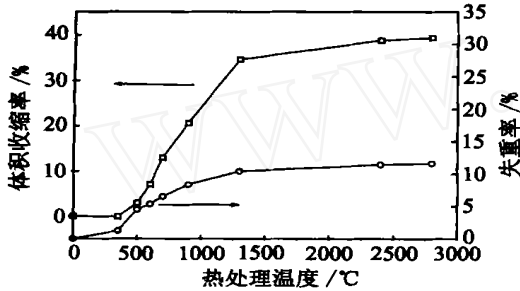


图 1 制品失重及体积收缩随热处理温度的变化

Fig. 1 Change in weight and volumetric shrinkages of the block as a function of the heat treatment temperature

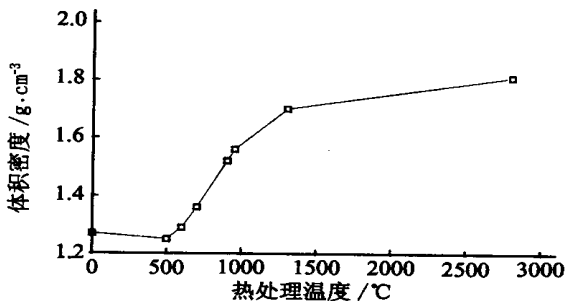


图 2 制品体积密度随热处理温度的变化

Fig. 2 The influence of the heat treatment temperatures on the bulk density of the block

3.1.2 力学性能

图 3 为制品力学性能随热处理温度的变化曲线。从图中可以看出,压缩强度在 1 200 左右达到最大值;而弯曲强度则在 1 350 时达到极值,此后随着热处理温度的进一步提高,无论是压缩强度还是弯曲强度均有所降低。另外通过和常规石墨材料的比较,在相同热处理温度下 MCMB 制品的弯曲强度为常规石墨材料的 3.7 倍。

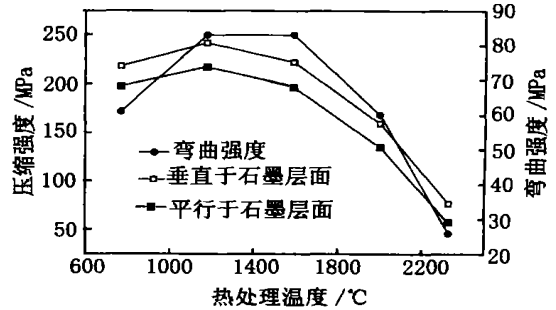


图 3 制品力学性能随热处理温度的变化

Fig. 3 The influence of heat treatment temperature on the compressive strength and flexural strength of blocks

3.2 SEM 分析

图 4 为 MCMB 模压成型后经过 900、1 300 和 2 800 热处理后的断面形貌。从图中可以看出,制品呈现出均匀密实的结构形态,经过 900 热处理的制品几乎不存在小孔和微裂纹;虽然经过更高温度的处理后,制品会存在一些微孔和微裂纹,但从图 4(c) 中可以看到其表面的小孔直径一般在 5 μm 以下,而从图 4(d) 中可以看到常规石墨表面的孔比较大,一般可以达到 90 μm ~ 100 μm;另一方面,就制品本身而言,随着热处理温度的提高,可以观察到制品表面的小孔不断增多,这是制品强度下降的原因所在。

热处理温度为 1 300 左右时制品强度最高,这也许可从制品经 900、1 300、2 300 和 2 800 热处理后的高倍断面形貌中看出(图 5),制品经过 900 热处理后,从图中可以看出制品虽然很少存在小孔和裂纹,但中间相小球在此温度下尚未互相捏合在一起,而在 1 300 热处理后,大部分的小球已经融合在一起,从而提高了制品的机械性能;在经过 2 300 石墨化处理后[图 5(c)],制品的晶体结构已经开始发育,在经过 2 800 石墨化处理后[图 5(d)]就可以看到很大的晶体结构已经形成。从上述分析来看,可以得出 MCMB 是比较容易石墨化的碳材料原料。

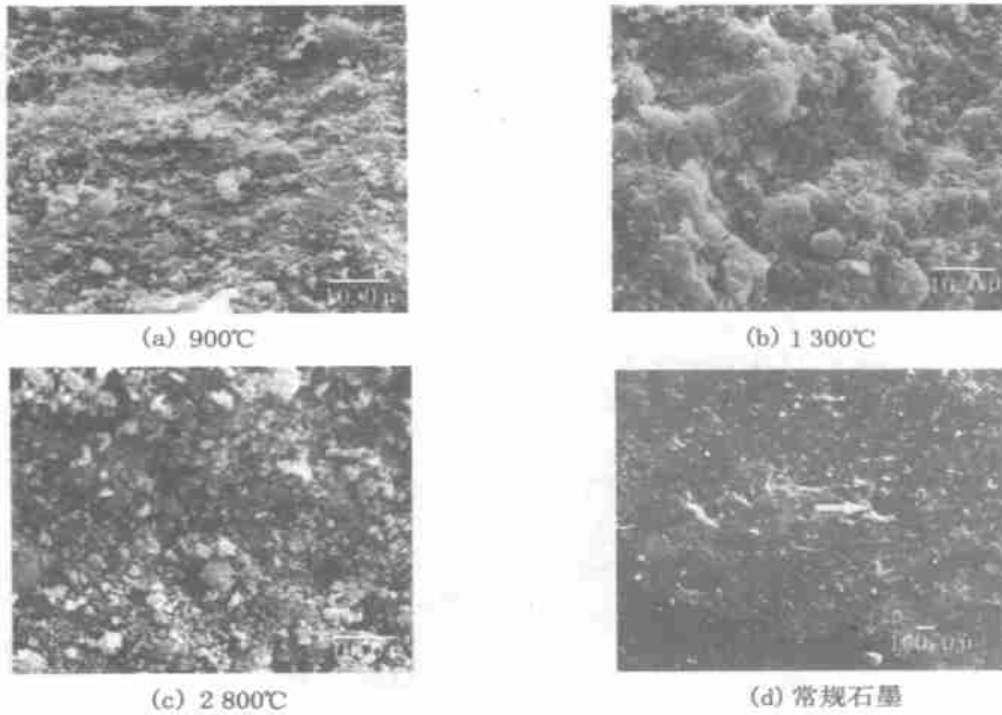


图 4 MCMB 模压制品的断面形貌

Fig. 4 Profile topographies of the blocks by MCMB

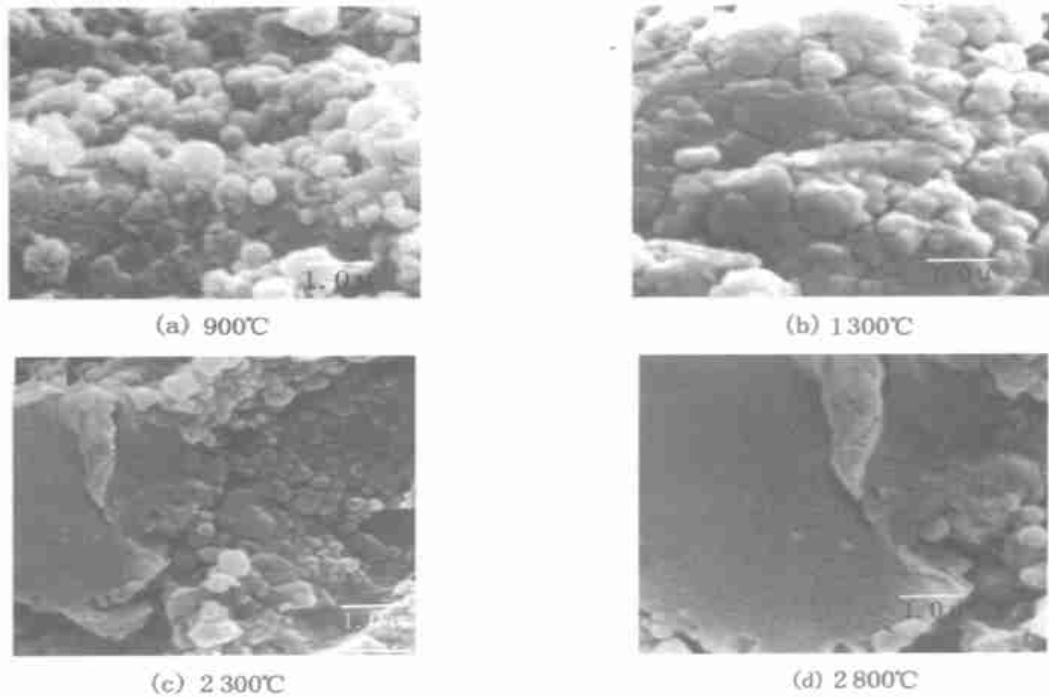


图 5 MCMB 模压制品的高倍断面形貌

Fig. 5 Profile topographies of high-power of the blocks by MCMB

4 结论

(1)MCMB 模压制品在热处理过程中有很大的体积收缩,当处理温度达到 2 800 时,其体积收缩率可以达到 39.3%;其体积密度也随着热处理温度的提高而增大,可以从生坯的 1.27 g/cm^3 上升到在经过 2 800 热处理后的 1.818 g/cm^3 。

(2)与传统工艺制备的模压石墨材料的相比,MCMB 模压制品的力学性能有明显的提高,相同条件下,其弯曲强度为传统石墨材料的 3 倍以上;MCMB 制品的力学性能在经过 1 200 ~ 1 350 热处理后达到了最大值。

(3)从微观结构看,MCMB 模压制品具有比较致密的结构,制品表面存在的孔隙的孔径为 $5 \mu\text{m}$ 以下,而常规石墨材料的孔隙的孔径为 $90 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 。另外从高倍数 SEM 得到,制品具有良好的石墨化效果,晶体结构发育良好,MCMB 属于可石墨化碳。

参考文献

- 1 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.航空材料学报,2002;22(3):16~21
- 2 Fitzer E. The future of carbon carbon composites. Carbon,

1987;25(2):163~190

- 3 邱海鹏,郭全贵,宋永忠等.原料比对石墨材料热传导性能的影响.材料科学与工艺,2002;10(3):225~230

- 4 宋永忠,邱海鹏,郭全贵等.粘结剂含量对石墨材料电、热传导性能的影响.新型碳材料,2002;17(2):56~60

- 5 Mochida I, Fujiura R, Kojima T et al. Carbon disc of high density and strength prepared from heat-treated mesophase pitch grains. Carbon,1995;33(3):265~274

- 6 Wang Y G, Korai Y, Mochida I. Carbon disc of high density and strength prepared from synthetic pitch-derived mesocarbon microbeads. Carbon,1999;37(7):1 049~1 057

- 7 Hoffmann W R, Huttinger K J. Sintering of powders of polyaromatic mesophase to high-strength isotropic carbon. Influence of the raw materials and sintering conditions on the properties of the carbon materials. Carbon,1994;32(6):1 087

- 8 Patton R D, Pittonan C U, Wang L et al. Ablation, mechanical and thermal conductivity properties of vapor grown carbon fiber/phenolic matrix composites. Composites: Part A, 2002; 33(3):243~251

- 9 Luo R, Yang Z, Li L. Effect of additives on mechanical properties of oxidation-resistant carbon/carbon composite fabricated by rapid CVD method. Carbon,2002;38(15):2 109~2 115

(编辑 任涛)

ZO 系列氧化锆氧分析仪

氧化锆氧分析仪是固体离子学领域一项重要的应用实例,是应用最新研究成果——“双参数校准法”研制的高技术节能产品。其核心部分的氧化锆传感器是由一个在高温情况下能传导氧离子的导体——氧化锆固体电解质($\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$)组成。仪器主要性能指标:(1)准确度为 $\pm 0.1\%$;(2)稳定性为 $\pm 3\%$ (24 h);(3)仪表精度为三级;(4)探头寿命平均为 1 年~1.5 年(国际同类仪表为 1 年)。

本成果曾获两项国家发明奖,并获国家专利和部级科技进步二等奖,其技术水平国内领先,主要指标达到并接近国际同类产品水平。应用于废气及炉内气氛控制,是电力、冶金、石化、轻纺、食品加工、医药等行业工业锅炉(窑)最佳化燃烧节能和减少污染的必要仪表;也可用于隋性气体(如 Ar 、 N_2 、 He)中氧含量的分析及惰性气体保护;用于有机污水总耗氧量的测定与控制,汽车尾气的分析与控制 NO_x 和 CO 生成。

本成果可以提高热效率 $1\% \sim 15\%$,投入产出比大于 1 20,节约能源;减少环境污染,可最大限度抑制 NO_x 、 SO_x 和灰尘的生成,减降环境污染,降低低温腐蚀,提高设备使用率和安全系数。已广泛应用于全国数百家企业,取得了巨大经济效益,社会效益也十分明显。

(中国原子能科学研究院,102413,北京 275 信箱 5 分箱)

·李连清·