

中间相沥青基泡沫炭的制备及性能

闫曦^{1,2} 史景利¹ 宋燕¹ 郭全贵¹ 刘朗¹

(1 中国科学院山西煤炭化学研究所 中国科学院炭材料重点实验室,太原 030001)

(2 中国科学院研究生院,北京 100039)

文 摘 以日本三菱气体化学公司生产的 AR 中间相沥青为原料,放入合适的不锈钢模具中,在高压釜中加热、加压。利用中间相沥青在热分解过程中产生的轻组分挥发形成泡沫,在 450 ℃ 制得了泡沫炭生料,再经炭化和石墨化处理获得了由孔壁和韧带组成的三维网状结构的石墨泡沫炭。主要研究了升温速率和压力对泡沫炭孔结构的影响,考察了材料的导热性能。结果表明,升温速率以 1 ℃/min 时泡沫炭孔的连通性比较好,压力越大孔径越小;经炭化后泡沫炭孔径略有收缩,孔壁结晶取向度比较完善;2 400 ℃ 石墨化后孔壁的结晶取向度得到了加强,形成了高度取向的石墨化结构,密度为 0.3 g/cm³,热导率达到了 32 W/(m·K)。

关键词 中间相沥青,泡沫炭,制备,性能

Preparation and Performance of Mesophase Pitch-Derived Carbon Foam

Yan Xi^{1,2} Shi Jingli¹ Song Yan¹ Guo Quangu¹ Liu Lang¹

(1 Key Laboratory of Carbon Materials, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001)

(2 Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract Raw foams are prepared from AR mesophase pitch in a stainless steel mold by heating to appropriate temperature under adequate pressure. The raw foams are further carbonized and graphitized, the carbon foams with three-dimensional reticulate pore structure are obtained. The influence of temperature rate and pressure on pore structure of carbon foam is studied. The thermal conductive property is also studied. It is found that the structure of pore can be controlled by changing temperature rate and pressure, and better pore structure is obtained at heating 1 ℃/min, with elevation of pressure and the aperture of carbon foam become small. The size of pore of carbon foam will slightly shrink after carbonization and the orientation of molecules in pore walls grows more perfectly. After further graphitization at 2 400 ℃, the orientation of molecules in pore walls is improved. The carbon foams exhibit better thermal conductivity performance, the bulk density is 0.3 g/cm³ and the thermal conductivity is 32 W/(m·K).

Key words Mesophase pitch, Carbon foam, Preparation, Performance

1 前言

随着现代宇航技术的发展,要求材料具有高性能和多功能的特点,诸如:耐高温、耐腐蚀、低密度、导热、导电、有较高的力学性能等^[1~4]。尤其是材料

的导热性能被各个国家的研究者所重视,并进行了更深入的研究。一些导热性好的金属和合金由于其密度高和导热性有限,满足不了对材料的新要求。近年来出现的中间相沥青基泡沫炭(MPCF)显示出

收稿日期:2005-10-23

作者简介:闫曦,1977年出生,硕士研究生,主要从事新型炭材料的开发及研究

良好的应用前景。

中间相沥青基泡沫炭是一种由孔泡和相互连接的孔泡壁组成的具有三维网状结构的轻质多孔材料,自 1998 年美国橡树岭国家实验室 (ORNL) 报道了高导热中间相沥青基泡沫炭材料以来^[5],其潜在的多用途使其迅速成为炭材料研究领域的又一热点。

中间相沥青基泡沫炭是近几年由国内外研发的一种低密度、高强度、高导热、高导电、耐火、吸波、抗热冲击性能的新型炭材料^[7],以中间相沥青为前驱体制备的泡沫炭,经过高温石墨化处理具有高的热导率,由于它的密度小,因而比热导率是很高的,其孔壁及其韧带具有类似高性能碳纤维的石墨化结构,表现出高的导热性能,热导率在 700 ~ 1 200 W / (m · K) 之间^[6]。

本文以 AR 中间相沥青为原料,制得了石墨泡沫炭,研究了升温速率和压力对泡沫炭孔结构的影响,考察了材料的导热性能。

2 实验

2.1 原料

日本三菱气体化学公司生产的 AR 中间相沥青,软化点 280 (针入法测得),挥发分 (900 , 7 min) 的质量分数为 28.4%,中间相含量 100%。

2.2 材料制备

将中间相沥青磨碎,称取一定质量放入特制的不锈钢模具中,在高压釜中加热,以氮气作为保护气,当温度达到中间相沥青的软化点后开始加压。通过不同的升温速率和压力的控制,利用中间相沥青在热分解过程中轻组分挥发以产生泡沫。在温度为 450、初始压力分别为 2.0、2.5、3.0、3.5 MPa,

恒温一定时间后释放系统压力并降温,制得泡沫炭生料;将泡沫炭生料在 800 和 2 400 分别进行炭化和石墨化处理制得石墨泡沫炭样品。

2.3 材料的结构表征和性能测试

目标样品的微观形貌用 LEO438VP 扫描电镜观察。

目标样品的微观晶体结构用日本产 Rigaku - D/max - A 型旋转阳极 X - 射线衍射仪测试 (CuK , $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$),晶格参数由下列公式计算^[8]。

石墨层间距 (d_{002}) 由布拉格公式计算:

$$d_{002} = \lambda / 2 \sin \theta_{002}$$

石墨化度 (g) 根据下式计算:

$$g = (0.3440 - d_{002}) / (0.3440 - 0.3354)$$

采用国标计算泡沫炭的体积密度;利用水煮法测试泡沫炭的气孔率;热导率 (λ) 根据 GB - 3399 - 82 (88) 相对比较法测得,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得到被测样品的热导率^[9]。

3 结果与讨论

3.1 升温速率对泡沫炭孔结构的影响

中间相沥青在升温过程中,进一步热缩聚,在更高温度下出现热分解反应,升温速率对以上反应有很大的影响,适宜的升温制度保证了中间相沥青融合并形成广域融并体,并使热分解产生的轻组分数量和逸出得到有效控制,从而为提高泡沫炭的性能创造了条件。图 1 给出了同一种中间相沥青在相同的初始压力 2 MPa 下,经过不同的升温速率所制得泡沫炭样品在 800 炭化的微观结构图。

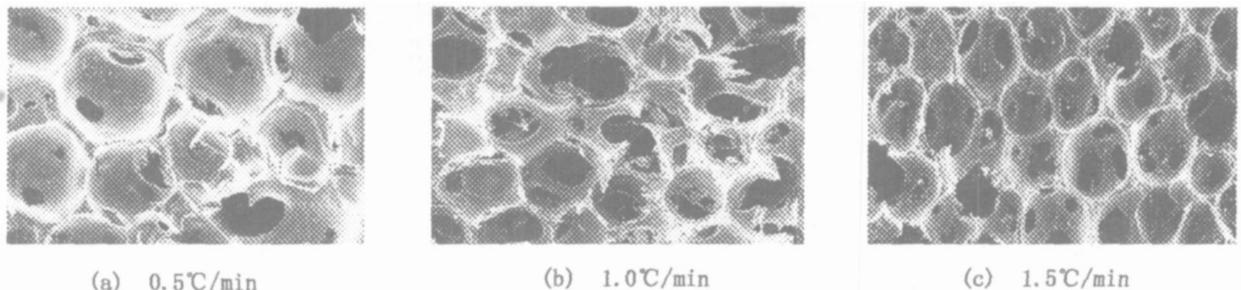


图 1 不同升温速率下泡沫炭的微观结构 100 ×

Fig 1 SEM micrographs of carbon foam at different temperature rate

从图 1 中可以看出,泡沫炭形成了一种圆形网状的炭骨架结构,孔壁上有孔洞,说明孔与孔之间是相互连通的,即为开孔型结构,而且孔分布比较均匀,孔尺寸在数百微米。升温速率慢制备样品的结构的连通性比快速升温差。这是由于随着温度的升高使中间相沥青先形成粘滞性流体,在中间相沥

匀、孔尺寸在数百微米。升温速率慢制备样品的结构的连通性比快速升温差。这是由于随着温度的升高使中间相沥青先形成粘滞性流体,在中间相沥

青热分解过程中,轻组分挥发以产生泡沫结构。升温速率慢,轻组分产生的速度较缓慢,逸出也慢,沥青处于粘流状态的时间也长,形成的孔又重新融并,样品的空隙率降低。因此升温速率对泡沫炭孔结构有一定的影响,为了制备孔结构不同的泡沫炭应严格控制升温速率。

3.2 压力对泡沫炭孔结构的影响

本实验在相同的升温速率下,选取不同的初始压力制备了泡沫炭样品,并分析了不同的压力对泡沫炭孔径的影响。图 2 给出了同一种中间相沥青在相同升温速率(1 /min)下,经过施加不同的压力所制得的泡沫炭样品在 800 炭化的微观结构。

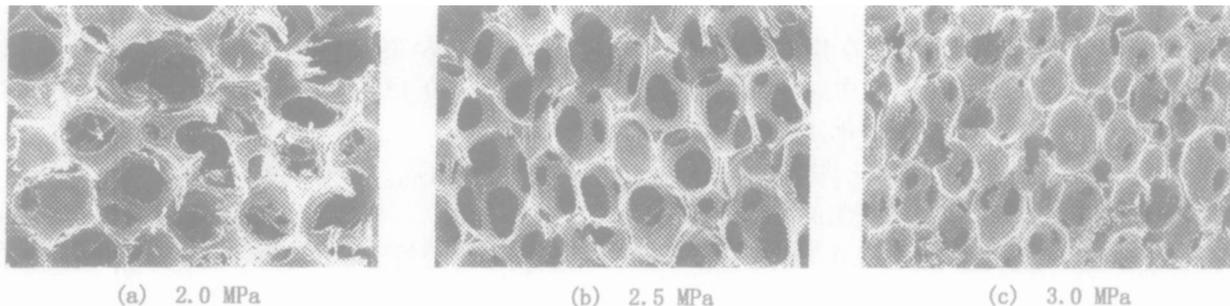


图 2 不同压力条件下泡沫炭的微观结构 100 ×

Fig 2 SEM micrographs of carbon foam at different pressure

从图 2 中可以看出,泡沫炭孔与孔之间也是相互连通的,形成的是开孔型结构的泡沫炭。随着初始压力的增大,泡沫炭孔尺寸在逐渐减小,同时空隙率也有所下降,孔壁增厚。这是因为压力的增大对中间相沥青中轻组分气体的挥发有一种抑制和压缩作用,使轻组分的体积缩小且不能大量逸出。因此泡沫炭孔径大小与施加压力有很大的关系,压力越大这种作用越强,泡沫炭的孔径越小。利用这一点可

以通过调节压力来制备不同表观密度的泡沫炭,压力越高泡沫炭的表观密度也越高。

3.3 泡沫炭炭化和石墨化后的结构演变

本文选取升温速率为 1 /min、初始压力为 2 MPa 的泡沫炭作为样品,考察了泡沫炭在炭化和石墨化后的结构演变。图 3 是泡沫炭样品炭化前后的 SEM 照片。

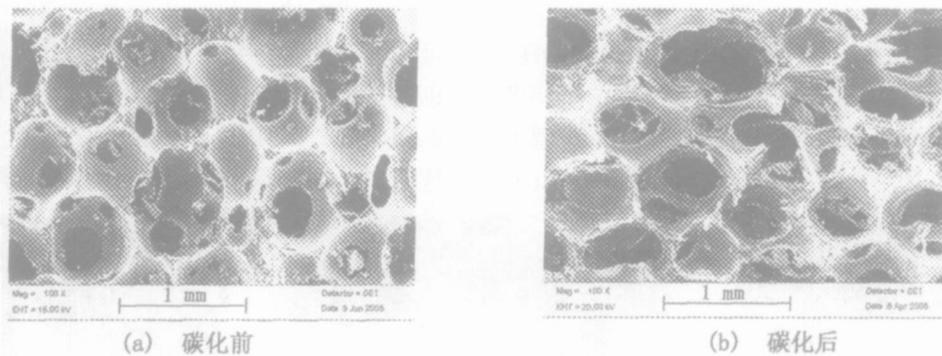


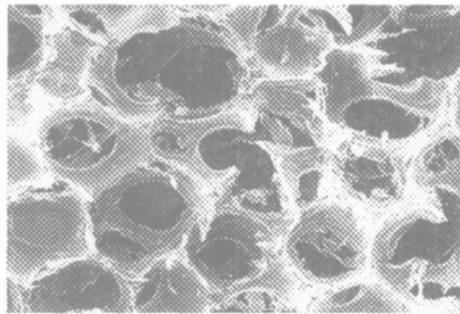
图 3 泡沫炭的 SEM 照片

Fig 3 SEM micrographs of carbon foam

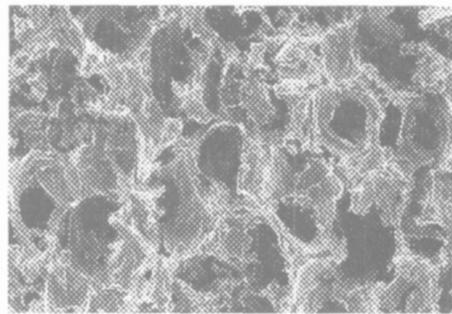
从图 3 比较中可以看出,经炭化后的泡沫炭孔壁上的孔洞增多,孔的连通性增强,孔径略有收缩,这主要是由于在炭化时少量的轻组分进一步挥发,密度发生变化而导致的。

图 4 是泡沫炭样品在 800 炭化和 2 400 石墨化后的 SEM 照片。从图 4 (a)、(b) 比较可以看

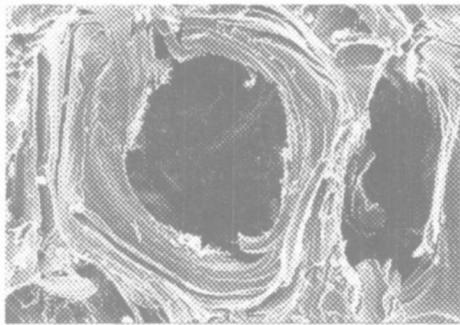
出,经石墨化后泡沫炭的整体形貌没有明显的改变,而孔径进一步收缩;图 4 (c)、(d) 是图 (b) 放大的孔结构和韧带结构的 SEM 照片,从图中可以看出,孔壁和韧带晶体的结晶取向度得到了加强,石墨晶体更加规整呈有序排列状,因而使中间相沥青基泡沫炭具有比较好的热导率和电导率。



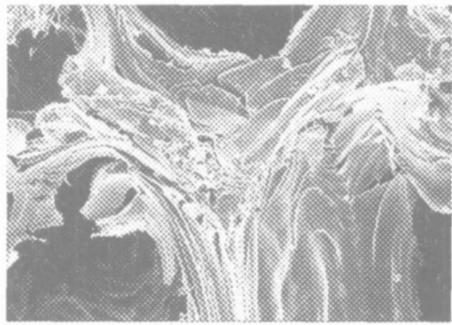
(a) 800°C



(b) 2400°C



(c) (b)图放大的孔结构



(d) (b)图放大的韧带结构

图 4 泡沫炭在 800 和 2400 石墨化的微观结构

Fig 4 SEM micrographs of carbon foam carbonized at 800 and graphitized at 2400

图 5 是经高温石墨化处理的泡沫炭样品的 XRD 图谱。

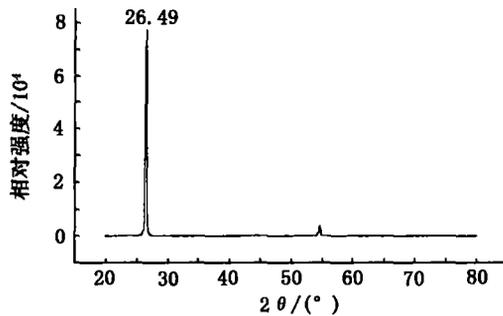


图 5 泡沫炭石墨化后的 XRD 图谱

Fig 5 XRD diffraction spectrum of graphitized foam

根据图谱算出了石墨泡沫炭的石墨层间距和石墨化度分别为 $d_{002} = 0.3365 \text{ nm}$; $g = 87.2\%$ 。从计算结果可知,石墨层间距较小、石墨化度较高,说明泡沫炭的孔壁及其韧带的结构已大部分转化为高取向度的石墨晶体结构,使孔壁分子取向度更好。

宇航材料工艺 2006年 第2期

石墨化后泡沫炭样品的性能参数列于表 1。从表中可以看出,泡沫炭的性能要优于泡沫铝,在密度仅为 0.3 g/cm^3 的时候,热导率就达到了 $32 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$,而且比热导率是泡沫铝的四倍。因此,泡沫炭可以代替泡沫铝在某些方面的应用,如航空航天工业、空间热交换器、国防、商业散热、导热等领域。

表 1 中间相沥青基泡沫炭的性能

Tab 1 Performance of mesophase pitch-derived carbon foam

材料	气孔率 / ϕ	密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	热导率 / $\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$	比导热率 ¹⁾ / $\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1} \cdot (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})^{-1}$
泡沫炭	65.5	0.3	32	106.7
泡沫铝 ^[10]	约 80	约 0.5	12	24

注: 1) 比导热率 = 热导率 / 表观密度。

4 结论

(1) 本实验利用中间相含量 100% 的中间相沥青为原料,经过不同的升温速率和压力的控制,制得
(下转第 67 页)

最小值为 30.2 kN/m,仍然远大于 0.436 kN/m。

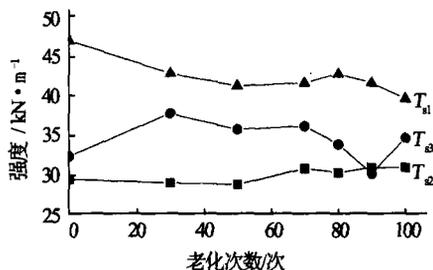


图 4 Mosite1453D 硅橡胶老化次数与强度关系

Fig 4 Aging time and intension curves of silicon rubber mosite1453D

另一方面,硅橡胶搭接试样拉伸强度并没有预计的下降,反而在老化 60 次以后有一定的上升趋势,这可能有两个原因:一是试验数值选得太少,不能完全反映老化次数和拉伸强度之间的关系;二是硅橡胶的拉伸性能很好,在老化多次以后没有明显变化。和 1453D 硅橡胶标准试样拉伸强度值相比,搭接试样的拉伸强度值要小一些,但从具体数值上按可比强度换算搭接试样 100 次老化过程中的最小值 (28.86 kN/m) 也远大于剥离强度的 2 倍。

综合 1453D 硅橡胶老化 100 次后拉伸强度和撕裂强度都远远大于剥离强度的 2 倍,且脱模强度大于 0.436 kN/m 小于 30.2 kN/m,推测其力学性能

能够满足使用 100 次的要求。因此可推荐用硅橡胶气囊代替金属芯模用于复合材料成型工艺中。

5 结论

模拟硅橡胶气囊的实际应用条件,利用热老化后的硅橡胶的拉伸强度、撕裂强度和硅橡胶与试件的剥离强度相对比,1453D 硅橡胶老化 100 次后拉伸强度和撕裂强度都远远大于剥离强度,推测其力学性能能够满足使用 100 次的要求,因此可推荐用硅橡胶气囊代替金属芯模用于复合材料成型工艺中。这也为低成本硅橡胶气囊成型技术的应用奠定了坚实的基础。

参考文献

- 1 Moser D J. Inflatable mandrel fabrication technology: advantages for the containment of rocket propellants. AIAA 92-3058
- 2 梁宪珠,徐洪波,王海清.非开敞(闭合或半闭合)复合材料构件制造技术.见:第十三届全国复合材料会议论文集,2004:801~804
- 3 洪旭辉,张扬. Kevlar 军用头盔盔壳的研制.见:第十三届全国复合材料会议论文集,2004:841~846
- 4 钱玉林.热膨胀硅橡胶的性质及用途.玻璃钢/复合材料,1985;(3):19~23
- 5 杜刚.硅橡胶热膨胀模塑成型法制备碳/环氧复合材料管研究.纤维复合材料,2003;20(2):26

(编辑 李洪泉)

(上接第 59 页)

了沥青基泡沫炭生料。此材料是一种由孔壁和韧带组成的三维网状结构的多孔轻质材料。(2)通过控制升温速率和压力可以很好地控制孔结构,升温速率以 1 /min 时泡沫炭孔的连通性比较好。在炭化后孔径略有收缩,经高温石墨化后孔壁和韧带的结晶取向度趋于完善,使泡沫炭的结构接近于石墨材料的晶体结构。(3)密度为 0.3 g/cm³ 泡沫炭的热导率为 32 W/(m·K),具有优异的导热性能。

参考文献

- 1 成会明,刘敏,苏革等.泡沫炭概述.炭素技术,2000;(3):30~32
 - 2 邱海鹏,宋永忠,郭全贵等.高导热炭纤维及其炭基复合材料.功能材料,2002;33(5):473~475
 - 3 Klett J W,McMillan A D, Gallego N C et al Effects of heat treatment conditions on the thermal properties of mesophase pitch-derived graphitic foams Carbon,2004;42:1849~1852
- 宇航材料工艺 2006年 第2期

- 4 Klett J W. Process for making carbon foam. US Patent, 6033506, 2000
- 5 李凯,栾志强.中间相沥青基炭泡沫.新型炭材料,2004;19(1):77~78
- 6 Klett J. High thermal conductivity, Mesophase pitch-derived carbon foam. Covina, CA, In: Proceedings of the 43rd International SAMPE Symposium and Exhibition, SAMPE, 1998; 43(1):745~755
- 7 李平.中间相沥青基泡沫炭的制备及性能研究.大连理工大学,2005
- 8 邱海鹏.高导热炭基复合材料的制备及其导热机理的研究.太原:中国科学院山西煤化所,2003
- 9 邱海鹏,郭全贵,宋永忠等.原料配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

(编辑 任涛)