

黏结剂含量对碳基材料性能和结构的影响

缪清学^{1,2} 郭全贵¹ 史景利¹ 宋进仁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 以沥青焦、炭黑、人造石墨粉为骨料,以硫改性沥青为黏结剂,通过浆涂混合冷压——炭化工艺,制备了一系列碳基体材料。考察了黏结剂含量对碳材料的物理性能和微观结构的影响。结果表明,碳材料的物理性能和微观结构与黏结剂含量有重要的关系;随黏结剂含量的增加,材料的密度和强度呈增大的趋势,而开孔率则逐渐下降;当黏结剂质量分数为 44%时,材料的弯曲强度和压缩强度分别达到 42.6 MPa和 187 MPa;当黏结剂质量分数超过 44%时,材料在炭化过程中破裂。这些变化可归因于黏结剂与骨料颗粒在热混捏和炭化过程中的相互作用机理。

关键词 碳材料,改性沥青,开孔率,孔径分布

Effect of Binder Content on Properties and Structure of Carbon Materials

Miao Qingxue^{1,2} Guo Quanguai¹ Shi Jingli¹ Song Jinren¹ Liu Lang¹

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

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

Abstract Carbon materials are made from binder of modified pitch and fillers of pitch coke, carbon black and graphite powder by cold-pressing. Effect of binder content on physical properties and microstructure of carbon materials is investigated. Experimental results show that binder content plays an important role in physical properties and structure of carbon materials. With increasing of the binder content, the density and mechanical strength is increasing, and open porosity is decreasing. When the binder content is 44% in raw materials, the flexural and the compressive strength of the material are up to 42.6 MPa and 187.4 MPa respectively. However, when the binder content is above 44%, the material is cracked in the process of heat treatment. These changes are attributed to the interaction between binder and fillers when they are mixed and heat treated.

Key words Carbon material, Modified pitch, Open porosity, Pore size diameter distribution

1 前言

现代工业和科学技术的发展对密封和耐磨材料提出了更新更高的要求,由于碳材料具有耐高温、耐腐蚀、自润滑、抗热震性好、导热性好,已成为航天和民用领域最受关注的材料^[1-3]。虽然碳材料具有许多金属及其他材料所无法取代的性能,但是一般的纯碳材料不能满足于某些高性能密封领域的使用要求。浸渍金属碳材料的出现和发展,继承了碳材料的自身优点,又兼备了金属材料的优点。如易加工、韧性好、强度高、气孔率低等,因此是一种应用于机械密封领域的特殊工程材料^[4-7]。浸渍金属碳材料的性能主要取决于碳基体材料的性能^[8],作为浸渍金属的碳

基体材料,不但要满足一定的强度、抗摩擦磨损性;还要具有合理的孔结构,使浸渍金属后的材料具有更好的性能。

黏结剂在制备碳材料过程中起着非常重要的作用,一方面黏结剂中轻组分的挥发导致材料孔隙的形成;另一方面,黏结剂在炭化过程中,将各种骨料结合在一起,使材料具有较高的强度^[9-10]。对于以普通沥青为黏结剂制备的碳材料,由于其残碳值不高,影响了碳基体材料的性能。本实验所用的黏结剂为硫改性沥青,由于硫改性沥青的软化点比普通沥青低,在热混捏时,黏结剂能更好地浸润和渗透骨料颗粒,形成质量均匀有良好可塑性的糊料;又由于硫改性沥

收稿日期:2007-02-12;修回日期:2007-03-12

作者简介:缪清学,1978年出生,硕士研究生,主要从事高性能碳材料的研究及开发
宇航材料工艺 2007年 第4期

青的残碳值比普通沥青高,在炭化过程中,黏结剂自身焦化生成黏结焦把骨料颗粒结合成一个坚固的整体,使制品具有较高的强度。以硫改性沥青为黏结剂制备高性能的碳材料具有很大的价值和意义,同时黏结剂用量对碳基体材料的质量和性能有直接的影响。

本研究选用沥青焦、炭黑、人造石墨粉为骨料,硫改性沥青为黏结剂,采用冷压工艺,通过改变黏结剂含量制备了一系列碳基体材料,考察了黏结剂含量对碳基体材料的物理性能和结构的影响及变化规律。

2 实验

2.1 原料

沥青焦,内蒙兴和碳素厂,粒径为 48 μm;炭黑, CN220,山西清徐高白炭黑厂;石墨,内蒙兴和碳素厂,粒径为 48 μm;煤沥青,太原钢铁集团有限公司,软化点为 105,残碳值为 57.7%;硫磺:内蒙古包钢焦化厂;溶剂,甲苯(分析纯)。

2.2 材料的制备

硫改性沥青的制备:将沥青加热到熔融状态,在不断搅拌下,均匀加入硫磺粉,充分反应后,冷却,制得硫改性沥青。软化点为 84,残碳值为 70.5%。

碳材料的制备:以沥青焦、炭黑、石墨粉为骨料,使沥青焦、炭黑和人造石墨粉的比例保持不变,加入不同含量的硫改性沥青,制备出一系列碳制品。原料组成见表 1。

表 1 原料组成

Tab 1 Composition of raw materials

% (质量分数)	
黏结剂	骨料
28	72
30	70
32	68
34	66
36	64
38	62
40	60
44	56
46	54

称取一定量的沥青焦、炭黑、石墨粉混合物,然后在高速混合机内机械混合 10~15 min,放入混捏机内,同时加入甲苯,启动混捏机,当混捏温度为 140 时,将用甲苯溶解的硫改性沥青加入混捏机内,在混捏机上热混捏,混捏温度保持在 140,至甲苯完全挥发,轧片,轧片温度控制在 (140 ± 10),再经冷却、破碎、过 100 目筛,然后于 120 MPa 下成型,后经 850 炭化,制备成一系列碳材料。

2.3 材料的测试及表征

材料的强度测定在新三思公司生产的 CMT4303 微机控制电子万能材料试验机上,按照 GB 1431—85

进行压缩强度测定,按照 GB 134652—2002 进行弯曲强度的测定。

材料的体积密度按照 GB 6154—85 进行测定。

开孔率采用 GB 6155—85 进行测定。

孔径分布在美国 Micromeritics 公司生产的 Auto-pore 9500 压汞仪上测定。

材料的表面形貌是在 LEO438VP 扫描电镜上进行观察。

3 结果与讨论

3.1 黏结剂含量对碳材料密度和开孔率的影响

图 1 是材料的密度和开孔率随黏结剂含量变化的关系曲线。

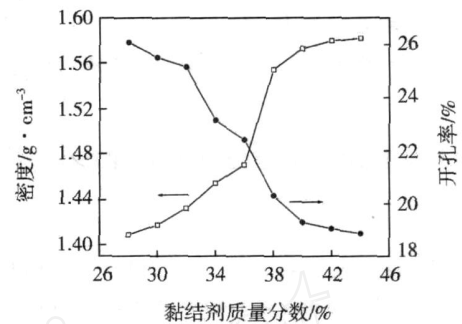


图 1 黏结剂含量与体积密度和开孔率的关系

Fig 1 Density and open porosity as function of binder content

从图 1 中可以看出,材料的密度随黏结剂含量的增大而增大;开孔率随黏结剂含量的增大而减小。当黏结剂的质量分数为 46% 时,材料在炭化过程中破裂。碳材料的密度和开孔率随黏结剂含量的变化规律,我们可以从骨料和黏结剂体系中各组分相互作用的机理进行解释。一般认为,黏结剂可有树脂、树脂、树脂等成分组成^[11-13]。在热混捏过程中,黏结剂中最易流动的低分子量组分首先吸附在骨料颗粒表面上,然后是树脂和树脂,在骨料表面形成粘结薄膜层。炭化过程中,粘结薄膜层发生分解、缩聚反应,使分子链层层缔合生成大分子网状链,使骨料颗粒被密实。对于骨料和黏结剂组成的混合物,黏结剂含量有一个最佳值,此时黏结剂包覆在骨料表面的粘结层厚度即为最佳值,在此之前随黏结剂含量的增加,粘结层较薄,不足以将骨料充分结合起来,使材料的密度较低和开孔率较高;当黏结剂含量达到最佳值时,包覆层厚度达到最佳值,使材料具有高的密度和低的开孔率;随后,黏结剂继续增多,黏结剂过量,包覆层过厚,炭化过程中过量的黏结剂产生向外的张力,造成材料的破裂。

3.2 黏结剂含量对碳材料强度的影响

图 2 是材料的弯曲强度和压缩强度随黏结剂含量

的变化关系曲线,从图 2 中可以看出,弯曲强度和压缩强度的变化趋势是相同的,都是随黏结剂含量的增大一直增大,黏结剂质量分数为 28% 时材料的弯曲强度和压缩强度分别为 10.1 MPa、45.3 MPa;黏结剂质量分数为 44% 时材料的弯曲强度和压缩强度分别增大到 42.6 MPa、187 MPa。随黏结剂含量的增大,密度逐渐增大,开孔率降低,使材料更加致密,提高了颗粒间的界面结合强度,从而导致材料强度逐渐增大。

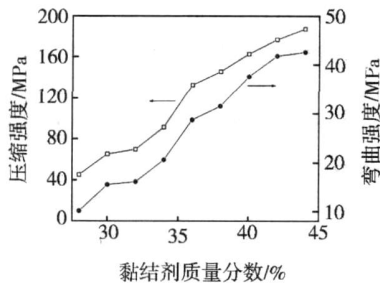
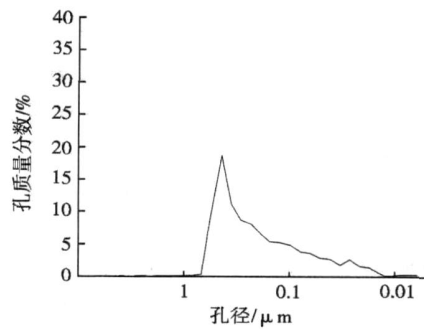


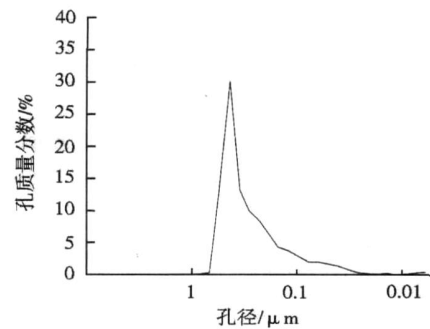
图 2 黏结剂含量与弯曲强度和压缩强度的关系
Fig 2 Compressive strength and flexural strength as function of binder content

3.3 黏结剂含量对材料孔径分布的影响

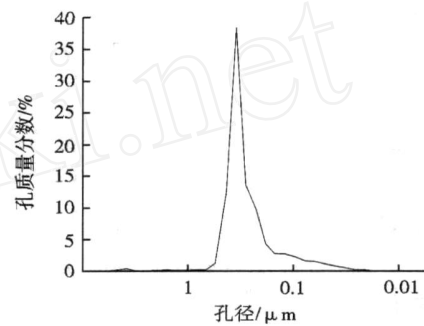
图 3 是碳材料的孔径分布图。可以看出,随黏结剂含量的增大孔径的分布范围变窄,最大分布的孔径值降低,黏结剂质量分数在 42% 时,孔径 $< 0.01 \mu\text{m}$ 的小孔消失。以上现象可以从黏结剂和骨料的相互作用得到解释。刚开始,黏结剂含量较低时,黏结剂在炭化过程中首先形成液相,很容易自由流动,包覆在骨料的表面,但是黏结剂含量低,炭化中没有足够的液相黏结剂填充颗粒间的孔隙,导致孔径的分布范围较广;当黏结剂含量增加时,黏结剂炭化中形成液相增多,黏结剂的量足以能够将骨料充分的包覆起来,而且液相黏结剂可以填充材料内部的小孔,炭化后形成较密实的材料,引起大中孔孔径变小,微孔闭合。



(a) 黏结剂质量分数 28%



(b) 黏结剂质量分数 36%



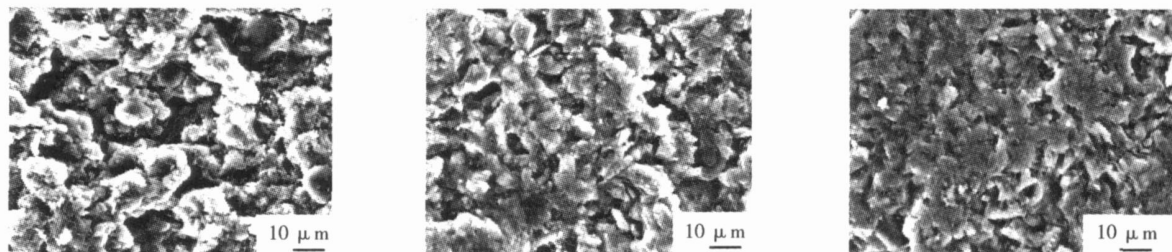
(c) 黏结剂质量分数 42%

图 3 碳材料的孔径分布图

Fig 3 Images of pore size distribution of carbon materials

3.4 黏结剂含量对材料微观结构的影响

图 4 是黏结剂含量与材料的微观形貌图。



(a) 质量分数为 28%

(b) 质量分数为 36%

(c) 质量分数为 42%

图 4 黏结剂含量与材料的微观形貌

Fig 4 Relationship between microscopic shape and binder content

从图 4 中可以看出,随黏结剂含量的增加,材料内部的结构更加密实,孔隙逐渐变小。这也说明了随黏结剂含量的增加,材料的密度增大,开孔率降低,材料的强度提高。

4 结论

(1) 随黏结剂含量的增加,材料的强度增大。当黏结剂的质量分数为 44% 时,弯曲强度和压缩强度达到 42.6 MPa 和 187 MPa。

(2)以硫改性沥青为黏结剂所制备的材料开孔率随黏结剂含量的增大一直呈降低趋势。

(3)材料的孔隙随黏结剂含量的增加而收缩。

参考文献

- 1 Fitzer E The future of carbon/carbon composites Carbon, 1987; 25 (2): 163 ~ 190
- 2 Blazewicz S, Blocki J et al Thin C/C composite shells for high energy physics: manufacture and properties Carbon, 1996; 34 (11): 1 393 ~ 1 399
- 3 李贺军. 碳-碳复合材料. 新型炭材料, 2001; 16 (2): 79 ~ 80
- 4 Lanza Franco, Marengo Giuseppe Metal impregnated graphite composite Composites, 1972; 3 (1): 47
- 5 Goto H, Omori S Friction and wear characteristics of aluminum alloy impregnated carbon composite Trans ASME J. Tribol, 1999; 121 (2): 294 ~ 300
- 6 Goto H, Omori S, Uchijo K Wear behavior of Al-Si al-

by impregnated graphite composite Tribol Trans, 2001; STLE 44 (4): 551 ~ 558

7 池淑芬. 炭石墨材料浸渍金属机理的探讨. 炭素, 2003; (2): 24

8 邓祖柱. 浸渍金属碳石墨的性能和应用. 固体润滑, 1989; (4): 239 ~ 242

9 邱海鹏. 黏结剂对石墨材料的物理性能及微观结构影响的研究. 宇航材料工艺, 2001; 31 (6): 23

10 宋永忠. 黏结剂含量对石墨材料电、热传导性能的影响. 新型炭材料, 2002; 17 (2): 56

11 姚广春. 冶金炭素材料性能及生产工艺. 北京: 冶金工业出版社, 1992: 89 ~ 90

12 任呈强, 李铁虎, 林起浪等. 煤沥青中间相研究进展. 材料导报, 2005; 19 (2): 50 ~ 52

13 林起浪, 李铁虎, 赵勇. 二乙烯基苯改性煤沥青的中间相转化行为研究. 煤炭转化, 2003; 26 (3): 77 ~ 79

(编辑 李洪泉)

(上接第 23 页)

解致使 C 1s峰出现 C=O价态峰,而 Si 2p峰在 102.4 eV处出现新的价态峰。

用该方法制备的氧化硅涂层具有较好的抗 AO性能,其防护作用使得聚酰亚胺基体 AO侵蚀速率下降了近一个数量级。这种方法工艺简单、易于控制,因此用其制备抗 AO涂层具有很好的应用前途。

参考文献

- 1 Reddy M R. Review effect of low earth orbit atomic oxygen on spacecraft materials Journal of Materials Science, 1995; 30 (2): 281 ~ 307
- 2 Jianye W, Wilkes G L. Organic/inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach Chemistry of Materials, 1996; 8 (8): 1 667 ~ 1 681
- 3 Dworak D P, Soucek M D. Protective space coatings: a ceramic approach for nanoscale materials Progress in Organic Coatings, 2003; 47 (4): 448 ~ 457
- 4 Pippin H G, Woll S L B, Bhowiak K Y et al On-orbit and ground testing of space environment interactions with materials Progress in Organic Coatings, 2003; 47 (4): 458 ~ 468
- 5 罗仲宽, 刘剑洪, 田德余等. 溶胶-凝胶法制备抗原子氧涂层及性质研究. 无机材料学报, 2004; 19 (2): 367 ~ 372
- 6 韦奇, 李健林, 宋春林等. 憎水二氧化硅的制备、表征及水热稳定性研究. 无机材料学报, 2004; 19 (2): 417 ~ 423
- 7 Turov V V, Mironyuk I F. Adsorption layers of water on the surface of hydrophilic, hydrophobic and mixed silicas Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1998; 134 (3): 257 ~ 263
- 8 Cauvel A, Brunel D, Renzo F D. Hydrophobic and hydro-

philic behavior of micelle-templated mesoporous silica Langmuir, 1997; 13 (10): 2 773 ~ 2 778

9 赵根祥, 钱树安. 聚酰亚胺薄膜在热解过程中化学结构的变化. 光谱学与光谱分析, 1996; 16 (6): 26 ~ 30

10 Medda S K, Kundu D, De G Inorganic-organic hybrid coatings on polycarbonate Spectroscopic studies on the simultaneous polymerizations of methacrylate and silica networks Journal of Non-Crystalline Solids, 2003; 318 (1/2): 149 ~ 156

11 Vacher R, Woignier T, Pelous J et al Structure and self-similarity of silica aerogels Physical Review B, 1988; 37 (11): 6 500 ~ 6 503

12 Kasten L S, Balyshev V N, Donley M S Surface analytical study of self-assembled nanophase particle (SNAP) surface treatments Progress in Organic Coatings, 2003; 47 (3/4): 214 ~ 224

13 Takeda S, Fukawa M, Hayashi Y et al Surface OH group governing adsorption properties of metal oxide film. Thin Solid Films, 1999; 339 (1/2): 220 ~ 224

14 Stec W J, Morgan W E, Albridge R G et al Measured binding energy shifts of the "3p" and "3d" electrons in arsenic compounds Inorganic Chemistry, 1972; 11 (2): 219 ~ 225

15 Xiaochun L, King T A. Spectroscopic studies of sol-gel-derived organically modified silicates Journal of Non-Crystalline Solids, 1996; 204 (3): 235 ~ 242

16 Whitaker A F, Little S A, Hawell R J et al Orbital atomic oxygen effect on control and optical materials: STS - 8 results AIAA 85 - 041514, 1985: 146 ~ 157

(编辑 任涛)