

文章编号: 1000-6893(2006)05-0969-04

炭化压力对沥青成焦组织和形貌的影响

卢锦花, 李贺军, 刘 皓, 李克智, 张美忠

(西北工业大学 超高温复合材料实验室, 炭/炭复合材料工程研究中心, 陕西 西安 710072)

Effect of Carbonization Pressure on Microstructure and Morphology of Pitch Derived Carbon

LU Jin-hua, LI He-jun, LIU Hao, LI Ke-zhi, ZHANG Mei-zhong

(Super High Temperature Composites Key Laboratory, The Research Center of C/C Composites,
Northwestern Polytechnical University, Xi an 710072, China)

摘 要: 将中间相沥青和普通沥青在不同压力下进行炭化, 分析两种沥青在不同压力下的成焦偏光组织和扫描形貌。结果表明, 两种沥青炭化后的组织随压力的不同而不同。中间相沥青焦低压时以小域组织为主, 高压时以广域组织和流线型组织为主。普通沥青焦在低压时以针状细流线组织为主, 高压时以镶嵌型组织和小域组织为主。扫描分析表明, 两种沥青炭随炭化压力的增大, 气孔逐渐由孔径大小不均的大孔变为孔径较均一的小孔。在相同的炭化压力 40 MPa 下, 中间相沥青焦以层片状结构为主, 而普通沥青焦以层片状和“葡萄”状结构为主。

关键词: 中间相沥青; 普通沥青; 炭化; 微结构; 形貌

中图分类号: V258; TB332; TE626 **文献标识码:** A

Abstract: Pitch cokes are prepared by carbonization of mesophase pitch and normal pitch at different pressures. Polarized-light microscopy (PLM) and scanning electron microscopy (SEM) are used to observe the morphology of above cokes at different pressures. The results show that the pitch cokes have different morphologies at different pressures using PLM analysis. The mesophase pitch coke at low pressure and high pressure are mainly of small domains, domain and flow domain respectively. The normal pitch coke at low pressure and high pressure are mainly of acicular flow domain anisotropy, mosaics and small domains respectively. The result of SEM shows that the pores change from big pores in different sizes to small ones in uniform size along with increasing carbonization pressure for two types of pitches. When the carbonization pressure is 40 MPa, the morphology of mesophase pitch coke is mainly of layered structure and that of normal pitch is layered and grapy structure.

Key words: mesophase pitch; normal pitch; carbonization; microstructure; morphology

炭/炭复合材料具有优异的力学性能、摩擦磨损性能和生物相容性等特点, 因而在航天、航空等领域得到大量应用, 而且随着生产成本的降低已逐渐进入机械、医疗、交通等民用领域, 具有广阔的应用前景^[1]。根据基体前驱体所用的材料的不同, 炭/炭复合材料主要分为化学气相沉积 (CVD) 基、沥青基和树脂基 3 种。其中沥青基炭/炭复合材料由于原料来源广泛、价格低廉、制造成本低、制造周期短等优点而成为当前研究的一个热点, 受到各国研究人员的青睐^[2]。

前驱体沥青是一种混合物, 具有组分复杂、多样, 分子量分布极宽, 各组分的熔点差异很大等特

点, 因而使用沥青作为前驱体材料必须首先对选用的沥青进行性能分析。了解选用的前驱体沥青的性能有利于制备出性能良好的复合材料^[3], 同时了解其不同压力下的结焦能力和所得焦炭的结构形貌对分析制备出的炭/炭复合材料的微观组织结构和力学性能具有重要的理论意义^[4]。目前关于普通沥青成焦的组织 and 形貌已有一定的研究^[5-7], 但由于所用原料沥青的种类和产地的差异, 报道结果有很大不同。本文工作选用两种前驱体, 即普通沥青和中间相沥青, 对在不同压力下成焦的沥青炭的组织 and 形貌进行了详细讨论, 为下一步合理制备沥青基炭/炭复合材料做出基础理论研究。目前对于中间相沥青成焦的研究还未见相关报导。

收稿日期: 2005-05-11; 修订日期: 2005-10-08

基金项目: 国家自然科学基金 (50372050)、国家杰出青年科学基金 (50225210)

1 实验内容

1.1 前驱体沥青的性能

实验中使用的两种前驱体沥青的软化点、元素含量及族组成分析结果见表1。中间相沥青(mesophase pitch,简称MP)来自天津大学炭材料课题组以石油沥青为原料自制的中间相沥青,中间相含量约85%,图1为中间相沥青正交偏光下的组织形貌图。普通沥青(normal pitch,简称NP)为太钢产中温煤沥青。

表1 两种沥青的性能对比

Table 1 Comparison of pitch properties

沥青	软化点/	元素组成/ %	族组成	灰分 / %
		C, H, O + N + S	TS, TF, QS, QI	
MP	290	94.45, 3.85,	15.25, 54.24,	0.69
		1.01	32.51	
NP	108	92.58, 4.99,	62.86, 37.14,	0.09
		2.34	11.21	

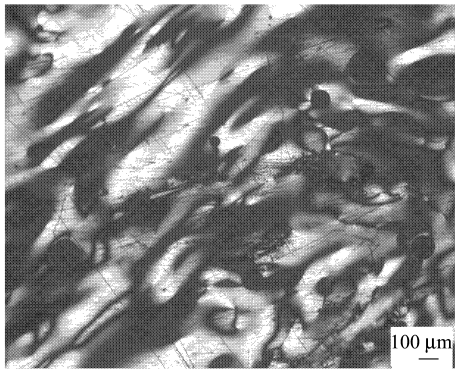


图1 中间相沥青的正交偏光组织照片

Fig. 1 The PLM of MP under cross polarization microscope

1.2 浸渍炭化操作

根据选用前驱体沥青的软化点不同,分别将沥青放在自制的不锈钢罐中,置于自制的浸渍炉中进行抽真空、加热升温熔化、冷却。取出冷却的沥青分别进行常压和高压炭化,即常压0.1 MPa,高压40 MPa和80 MPa。常压炭化采用在氮气气氛下、箱式电阻炉中进行炭化,炭化温度为900。高压炭化采用本组的专利工艺^[8]进行不同压力下的半炭化,半炭化温度为600;然后取高压半炭化后的沥青焦再进行常压炭化,氮气保护,炭化温度为900。取出900下成焦的沥青炭即可进行组织和形貌分析。

1.3 组织和形貌分析

取少量成焦沥青炭用环氧树脂及固化剂进行

包埋、固化,经粗磨、细磨、抛光后置于OLYMPUS PM-T3型光学金相显微镜上观察,另外取少量成焦沥青炭用JSM-6460型扫描电子显微镜(简称SEM)观察成焦炭形貌。

2 结果与讨论

2.1 沥青炭化压力对沥青焦组织结构的影响

沥青的炭化是指在高温加热条件下,使有机物沥青转变为基体炭的整个化学反应过程。由于沥青内部成分和化学结构的复杂性,决定了沥青的炭化过程非常复杂,并且沥青分解和聚合反应的过程及其产物的微观组织结构受外部因素的影响比较明显。

图2(a),(b),(c)是中间相沥青在各个压力下炭化的偏光组织结构,可以看出组织结构差异很大。常压下的组织(图2(a))以小域组织(SD, Small Domains)为主,气孔(H, Hole)分布不均匀,而高压40 MPa下(图2(b))和80 MPa下(图2(c))以广域组织(D, Domain)和流线型组织(FD, Flow Domain)为主。分析认为,中间相沥青原料中以中间相融并体为主(见图1),中间相沥青的炭化过程会发生组成融并体分子的分解、

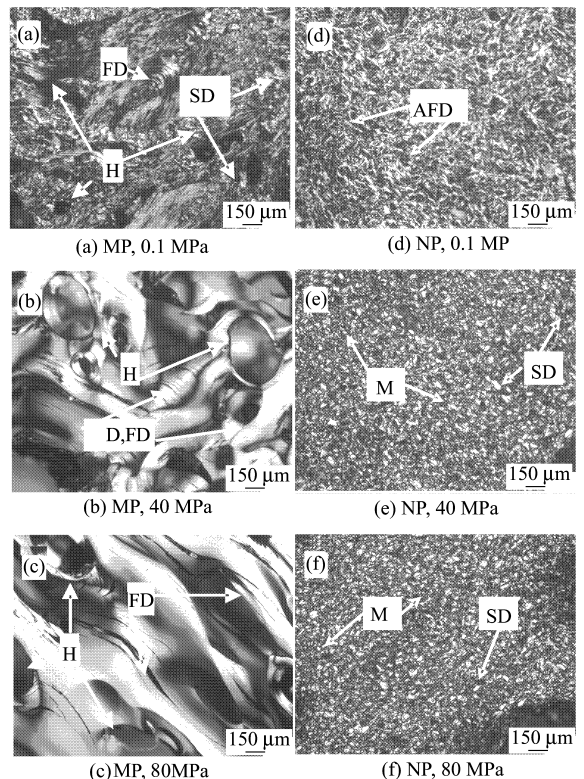


图2 两种沥青不同压力炭化后的正交偏光结构

Fig. 2 The cross-PLM of pitch derived carbon at different carbonization pressures

聚合反应,所以在炭化时会有小分子气体挥发出来,体系中分解放出的大量气体会冲破融并体而逸出,所以融并体炭化为小域组织。而随着压力的增大,融并体的分解、聚合速度加快,分解逸出的气体由于高压的影响而滞留在体系中,而且气体移动引起融并体沿气泡壁产生剪切力,所以出现广域组织和流线型组织。在更高的压力 80 MPa 下,中间相沥青体系黏度更大,分解产生的气体滞留在体系中,使融并体的分子层面沿气泡定向,所以生成的组织以流线型结构为主^[9]。

图 2(d), (e), (f) 为普通沥青在各个压力下炭化的偏光组织结构,可以看出不同压力下的显微结构差异较小。图 2(d) 中以针状细流线组织 (AFD, Acicular Flow Domain Anisotropy) 为主,图 2(e) 和图 2(f) 中的组织以镶嵌 (M, Mosaics) 和小域 (SD, Small Domains) 组织为主,分析认为普通沥青在高压炭化过程中形成了中间相小球及部分融并体,由于原料中含有较高的 O, S 成分,使得形成的小球黏度高,活性也高,所以来不及继续长大就互相接触,形成镶嵌型组织,少量形成的融并体就炭化为小域组织^[10]。

2.2 浸渍炭化压力对沥青焦形貌的影响

图 3(a), (b), (c) 和图 3(d), (e), (f) 分别是中间相沥青和普通沥青在不同炭化压力下的成焦形貌,可以看出两者的宏观形貌十分相似,随着炭化压力的增大,逐渐由孔径大小不均一的大孔过渡为分布较均一的小孔,这是因为随着炭化温度的升高,沥青逐步发生裂解,放出的小分子气体在常压下可以释放出来,而在高压的状态下被压缩在沥青体系内,并且随着压力的进一步增大裂解的小分子气体还可能进一步参与反应,所以常压下易形成大孔,分布不均;高压下易形成小孔,分布较均匀。

另外以中间相沥青和普通沥青 40 MPa 炭化压力下的放大形貌 (图 4) 来看,两种沥青焦的微观形貌有很大区别。中间相沥青焦 (图 4(a)) 呈现层片状结构,而普通沥青焦 (图 4(b)) 呈现“葡萄”状和层片状的混合结构,这是因为中间相沥青和普通沥青的原料性质不同所致。中间相沥青具有向列型液晶的特性,由分子量较大的稠环芳烃片状堆积而成,分子取向具有一定的平行性,所以炭化后呈现平行的层片状结构;而普通沥青焦主要取决于炭化时压力对它的形貌影响程度。普通沥青是一种具有复杂组成的混合物,既有大分子,

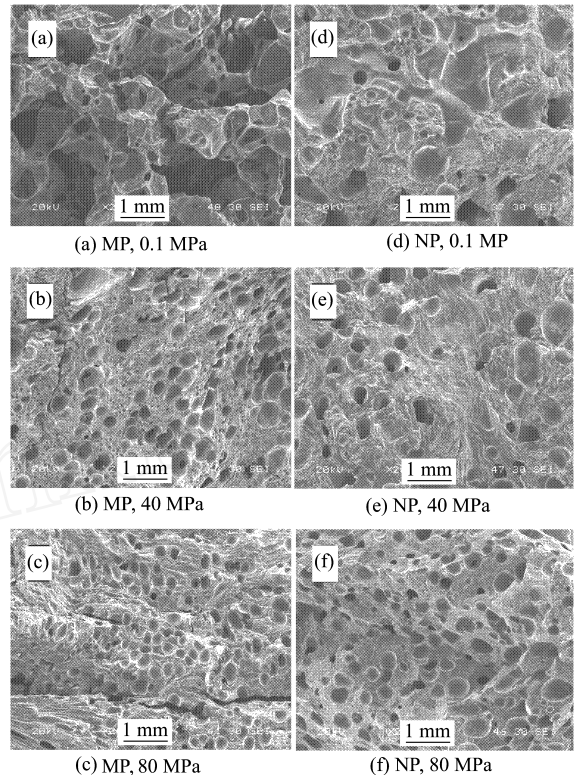


图 3 两种沥青不同压力下炭化后的 SEM 形貌

Fig. 3 The SEM micrographs of pitches derived carbon at different carbonization pressures

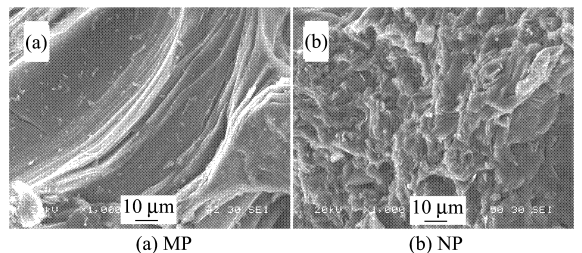


图 4 两种沥青 40 MPa 下炭化后的 SEM 形貌

Fig. 4 The SEM micrographs of pitches derived carbon at 40 MPa carbonization pressure

也有小分子,它们在炭化时主要通过小分子的挥发来促进形成中间相小球,而中间相小球最初是由大分子芳香烃依靠范德华力按照一定取向叠加而成的类似液晶的小球体,再经过逐渐长大、融并而成,所以普通沥青在炭化时可以形成中间相融并体和融并不完全的“葡萄”状结构,炭化后就保留有层片状和“葡萄”状结构^[6]。

表 2 为不同炭化压力下所得的沥青焦的体积密度和开孔孔隙率的测定结果。从表 2 中可见,两种沥青的体积密度随着炭化压力的增大而增大,而开孔孔隙率却是随着炭化压力的增大而减小,这是与各个炭化压力下沥青焦所形成的孔洞的大小以及孔洞的含量、分布等因素有关,而且宏观上的密度变化与 SEM 的结果较一致。

表2 炭化压力对沥青焦体积密度和开孔率的影响

Table 2 The effects of carbonization pressure on the bulk density and open porosity ratio of pitch derived carbon

炭化压力	MP		NP	
	$/(g \cdot cm^{-3})$	/ %	$/(g \cdot cm^{-3})$	/ %
0.1 MPa	1.09	33.03	0.92	59.36
40 MPa	1.31	11.23	1.18	33.96
80 MPa	1.38	10.02	1.28	27.57

注: 为体积密度; 为开孔率

3 结 论

(1) 中间相沥青和普通沥青在各个炭化压力下的偏光组织形貌具有很大的不同。中间相沥青炭化后的组织随炭化压力的增大分别以小域组织、广域组织和流线型组织、流线型结构为主;普通沥青炭化后的组织随炭化压力的增大分别以针状细流线组织、镶嵌型组织、小域组织为主。

(2) 中间相沥青和普通沥青在各个炭化压力下的扫描形貌表明,随炭化压力的增加,焦炭中的孔隙逐渐由大小不均的大孔变为孔径较均一的小孔;而且随炭化压力的增加,孔隙率逐渐降低,体积密度逐渐增加。

(3) 中间相沥青和普通沥青炭化后的高倍扫描形貌照片表明,在相同的炭化压力 40 MPa 下,中间相沥青焦以层片状结构为主,而普通沥青焦以层片状和“葡萄”状结构为主。

参 考 文 献

- [1] Fitzer E. The future of carbon/carbon composites[J]. Carbon, 1987, 25(2): 163-190.
- [2] Matzinos P D, Patrick J W, Walker A, et al. Coal-tar pitch as matrix precursor for 2D C/C composites[J]. Carbon, 1996, 34(5): 639-64.
- [3] 林起浪,李铁虎. 炭/炭复合材料用基体前驱体的研究动态[J]. 炭素技术, 2001(2): 13-16.
Lin Q L, Li T H. Development of matrix precursor for carbon/carbon composite[J]. Carbon Techniques, 2001(2): 13-16. (in Chinese)
- [4] 孙乐民,李贺军,张守阳. 沥青基炭/炭复合材料的组织特性[J]. 无机材料学报, 2000, 15(6): 1111-1116.
Sun L M, Li H J, Zhang S Y. Microstructural characteristics of pitch-based carbon/carbon composites[J]. Journal of Inorganic Material, 2000, 15(6): 1111-1116. (in Chinese)
- [5] Inagak M, Kuroda K, Sakai M. Carbonization of fractionated pitches under pressure[J]. Carbon, 1984, 22(4): 335-

339.

- [6] 巩前明,黄启忠,张福勤,等. 炭/炭复合材料浸渍用沥青的性能分析[J]. 中南工业大学学报, 2000, 31(6): 536-539.
Gong Q M, Huang Q Z, Zhang F Q, et al. Analysis of the properties of two kinds of coal tar pitches used for impregnation of C/C composite[J]. Journal of Central South University of Technology, 2000, 31(6): 536-539. (in Chinese)
- [7] 巩前明,黄启忠,黄伯云,等. 炭化压力对沥青成焦形貌及航空刹车用 C/C 复合材料浸渍效果的影响[J]. 新型炭材料, 2002, 17(2): 23-28.
Gong Q M, Huang Q Z, Huang B Y, et al. Effect of carbonization pressure on the morphology of pitch derived carbon and densification efficiency of C/C composites used for aircraft brakes[J]. New Carbon Materials, 2002, 17(2): 23-28. (in Chinese)
- [8] 李贺军,杨峥,刘应楼. 一种超高压制备 C/C 复合材料的方法与装置[P]. 中国专利 95124935.5, 2000-01-24.
Li H J, Yang Z, Liu Y L. One kind of method and equipment for preparing C/C composites by using super high pressure[P]. Patent No. 95124935.5, 2000-01-24. (in Chinese)
- [9] Marsh H, Latham C S. The chemistry of mesophase formation[C]//Bacha J D, Newman J W, White J L. Petroleum-derived carbons. Washington: CS, 1986: 1-10.
- [10] 孙乐民,李贺军,张教强,等. 沥青基炭/炭复合材料压力浸渍-炭化机理分析[J]. 西北工业大学学报, 2001, 19(1): 88-92.
Sun L M, Li H J, Zhang J Q, et al. Analysis of process of densification of pitch-based carbon/carbon composites[J]. Journal of Northwestern Polytechnical University, 2001, 19(1): 88-92. (in Chinese)

作者简介:



卢锦花(1976 -) 女,山西人,博士研究生。主要研究方向:炭/炭复合材料制备工艺及其界面研究。E-mail: lujinhua76@163.com, 电话: 029-88495004。



李贺军(1957 -) 男,河南人,博士,西北工业大学教授,博士生导师。主要研究方向:炭/炭复合材料制备工艺、理论及其计算机过程仿真与专家系统、组织性能、抗氧化等方面的研究工作。E-mail: lihejun@nwpu.edu.cn, 电话: 029-88495004。

(责任编辑:蔡斐)