

炭化压力对石墨化沥青焦微观结构的影响

黄剑, 郝志彪, 邹武, 王坤杰, 程文

(西安航天复合材料研究所, 西安 710025)

摘要: 以高温煤沥青为原料, 分别在 30MPa 和 60MPa 炭化压力下制备了石墨化沥青焦, 研究了两种炭化压力下制备的石墨化沥青焦的微观结构。结果表明: 30MPa 所制备试样的流线/流域型组织占优, 60MPa 制备试样的流域型和镶嵌型组织占优。流线型和流域型结构是易石墨化结构, 镶嵌型结构是难石墨化结构。炭化压力对沥青焦微观结构的影响主要是通过影响中间相的成核、生长和融并来实现的, 30MPa 炭化压力下, 中间相小球融并完全, 因而形成各向异性流线型结构; 60MPa 炭化压力下, 中间相小球融并受阻, 从而形成镶嵌型结构。TEM 和 SAED 分析表明: 30MPa 制备的石墨化沥青焦以高度取向的流线型组织为主, 在片层边缘及片层之间存在各向同性组织; 60MPa 制备的石墨化沥青焦为多种微观组织并存, 分布不均匀, 除各向同性组织外, 沥青焦微观组织选区电子衍射图谱的(002)环不同程度呈点状分布。以上现象说明 30MPa 制备的石墨化沥青焦微观组织的均匀性和取向性都要好于 60MPa 制备的石墨化沥青焦。

关键词: 炭化压力; 沥青焦; 结构; 石墨化度; TEM

中图分类号: TB332

文献标识码: A

Effects of Carbonization Pressure on Microstructure of Graphitized Pitch-derived Carbons

HUANG Jian, HAO Zhi-Biao, ZOU Wu, WANG Kun-Jie, CHENG Wen

(Xi'an Aerospace Composites Research Institute, Xi'an 710025, China)

Abstract: Graphitized pitch-derived carbons were prepared under carbonization pressures of 30MPa and 60MPa respectively, using high temperature pitch as raw material. Microstructure of the samples were investigated by SEM and TEM. Results indicate that the samples prepared at 30MPa and 60MPa are dominated by easy graphitized flow/flow domain type texture and non-graphitized mosaic/domain type texture, respectively. Nucleation, growth and amalgamation of carbonaceous mesophase spherule as well as microstructures of as-prepared materials are influenced by carbonization pressures. Carbonaceous mesophase spherule can amalgamate completely to form anisotropic flow type texture at the carbonization pressure of 30MPa, while amalgamation of carbonaceous mesophase spherule is blocked to form mosaic type texture at the carbonization pressure of 60MPa. TEM and SAED results show that main texture of the sample prepared at 30MPa is flow type texture, some isotropic textures exist at the rim of lamellar structures or among them. Samples prepared at 60MPa exhibit non-homogeneous microstructure where (002) rings distribute by spotted state. It can be concluded that uniformity and orientation of the sample prepared at 30MPa are better than those of the sample prepared at 60MPa.

Key words: carbonization pressure; pitch-derived carbon; microstructure; graphitization; TEM

炭/炭(C/C)复合材料是以碳纤维为增强相的炭基复合材料, 因其具有优异的高温力学性能、热物理性能而被广泛应用于航空航天领域。沥青价格低廉、来源丰富, 同时沥青具有残炭值高、流变性好的特点,

因此沥青是液相致密法制备 C/C 复合材料最常用的浸渍剂, 根据沥青浸渍炭化特点, 国内外普遍采用压力浸渍炭化(HPIC)工艺来制备 C/C 复合材料^[1]。沥青炭是沥青液相浸渍多向织物后, 高温下裂解获得的

收稿日期: 2009-04-27, 收到修改稿日期: 2009-09-24

基金项目: 973 国家重点基础研究发展规划项目(2006CB600902)

作者简介: 黄剑(1973-), 男, 硕士, 工程师。E-mail: hse2005@163.com

基体炭,沥青混合物组分的复杂多样性,决定了沥青炭结构和性能可控范围宽,不同炭化压力下,沥青炭的微观结构呈现多样性,不同微观结构的沥青炭也有着不同性能. Krebs 等^[2]的研究表明:较低炭化温度和炭化压力下沥青炭的光学组织为较大的各向同性区域和中间相小球,随着炭化压力增大,各向同性区含量减少,而中间相小球含量增加,而且粗粒镶嵌结构随炭化压力的增大而缓慢增加. Lee 等^[3]的研究表明:随着炭化压力增大,沥青炭的微观形貌从各向异性的流线型向粗粒镶嵌结构变化. 巩前明等^[4]的研究表明,低压下沥青炭化后形成以流线区域为主,含少量粗粒镶嵌结构的微观形貌,而高压炭化后,沥青炭为粗粒镶嵌和细粒镶嵌并存的结构.

我国高性能 C/C 复合材料一直存在性能离散性大、质量稳定性差等问题. 沥青炭是 C/C 复合材料重要的基体炭,目前对沥青基 C/C 复合材料开展的研究没有系统揭示工艺-结构-性能的关系,沥青浸渍炭化工艺控制还缺乏基础理论支持,这对 C/C 复合材料生产造成很大被动. 只有深入了解 C/C 复合材料工艺-结构之间的联系,才能合理控制工艺参数,制备出具有所需结构及性能的 C/C 复合材料. 本研究选用高温煤沥青,在两种工艺压力下制备了石墨化沥青焦,研究了两种工艺所制备沥青焦的微观结构.

1 实验

1.1 原材料

试验采用的高温煤沥青的性能参数见表 1.

1.2 石墨化沥青焦的制备

1[#]试样采用较低压力炭化(30MPa),2[#]试样采用较高压力炭化(60MPa),炭化温度均为 700℃,以氮气做保护气体. 炭化工艺结束后,对 1[#]、2[#]试样同炉进行 2500℃ 高温热处理,制备出 1[#]、2[#]两种试样的石墨化沥青焦.

1.3 分析测试

采用 Axioskop 40 Pol 研究型立式显微镜观察试样的偏光显微形貌. 采用 JEOL JSM-6460LV 型扫描电子显微镜(SEM)观察沥青焦的微观形貌.

表 1 煤沥青的参数表征

Table 1 Characterizations of the coal-tar pitch

SP T/℃	QI/ wt%	TS/ wt%	TI-QS/ wt%	Ash/ wt%	Carbonization yield/wt%
112	7.31	64.49	28.20	0.06	60.21

Note: SP - Softening point; TS - Toluene soluble;

TI - Toluene insoluble; QS - Quinoline soluble;

QI - Quinoline insoluble

微晶参数测定按《QJ2507-93 碳素材料微观结构参数测定方法》执行,采用 D8 advance 型自动 X 射线衍射仪. 采用 JEM-3010 型高分辨透射电子显微镜对沥青焦进行微观结构观察.

2 实验结果

2.1 沥青焦的光学形貌

图 1(a)和(b)分别是石墨化沥青焦 1[#]、2[#]的光学显微形貌. 偏光观察显示出,随着载物台旋转,1[#]、2[#]试样都不同程度产生消光效应,这表明经 2500℃ 石墨化处理后,两种沥青焦都已转变为具有不同取向的石墨微晶,各试样消光特性有所差异,表明其石墨微晶取向程度不同.

由图 1(a)可见,30MPa 炭化压力下制备的沥青焦中光学各向异性单元尺寸长度 > 60μm、宽度 > 10μm 的流域(FD)组织占了绝对的优势;由图 1(b)可见,60MPa 炭化压力制备的试样的光学显微组织发生了很大的转变,已经观察不到流域组织和流线型组织,可以观察到的是光学各向异性单元尺寸为 10~60μm 的小域(SD)结构、光学各向异性单元尺寸大于 60μm 的广域结构(D)以及各种单元尺寸的镶嵌型结构.

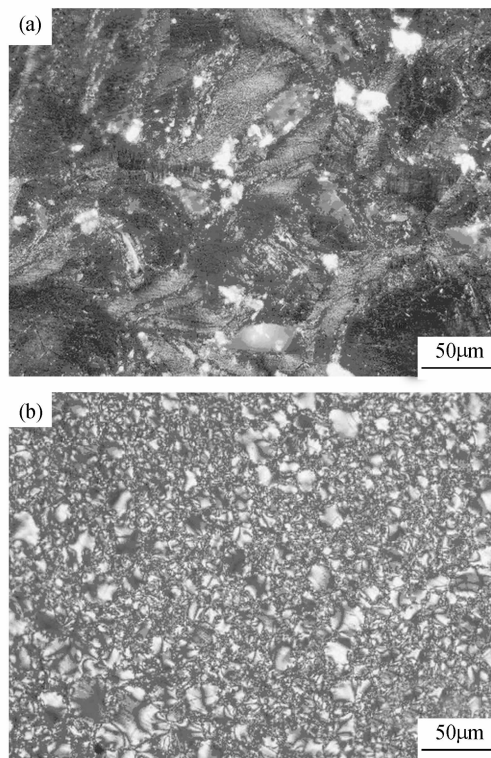


图 1 沥青焦的光学组织结构

Fig. 1 Optical micrographs of pitch-derived carbons

(a) Sample 1[#]; (b) Sample 2[#]

2.2 SEM 形貌

图 2(a)和(b)分别是 1[#]、2[#]沥青焦的 SEM 照片. 由图 2(a)可见 30MPa 炭化压力制备的沥青焦断面出现局部区域流动现象,有流域化趋势;由图 2(b)可见,在 60MPa 炭化压力下制备的沥青焦的微观结构发生根本性的变化,断面上无明显流动现象,微观形貌基本上呈现块状和大量的颗粒状,微观组织的取向性大为降低. 通过 1[#]、2[#]试样光学形貌和 SEM 形貌的对比可知,对于本研究所采用的高温煤沥青,30MPa 炭化压力可以获得取向性好的沥青焦微观结构,而 60MPa 炭化压力制备的石墨化沥青焦的微观组织取向性大为降低.

2.3 XRD 分析

表 2 给出了 1[#]、2[#]沥青焦样品 X 射线衍射测试数据. 由表 2 可以看出,1[#]、2[#]沥青焦试样的微晶参数和石墨化度都呈现了一定的差别. 1[#]试样的石墨化度(90%)高于 2[#]试样的石墨化度(81%),1[#]试样的晶粒尺寸 L_c 大于 2[#]试样,而 1[#]试样(002)面层间距小于 2[#]试样.

石墨化度低,微晶结构成熟度就低,往往 L_c 值就小,(002)面层间距就大;石墨化度越高,由于分子进一步取向排列,(002)面层间距越小、 L_c 值增大. L_c 的增长反映出晶体逐渐生长,晶格不断完善,而晶格完善的过程也就是内部缺陷逐渐消除,材料整体石墨化度增大的变化过程.

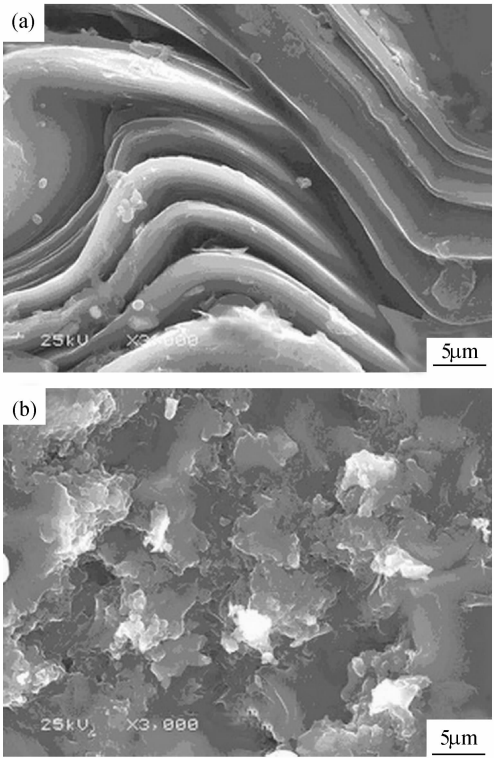


图 2 沥青焦的 SEM 照片
Fig. 2 SEM photographs of pitch-derived carbons
(a) Sample 1[#]; (b) Sample 2[#]

表 2 沥青焦 X 射线衍射测试数据
Table 3 Data determined by XRD

Sample	$2\theta/(\circ)$	d_{002}/nm	L_c/nm	$G/\%$
1 [#]	26.482	0.3363	29.3	90
2 [#]	26.428	0.3370	18.7	81

Note: θ -Bragg angle; G -graphitization degree

1[#]、2[#]试样的 XRD 分析结果与其微观结构相互印证. 30MPa 炭化压力制备的沥青焦的石墨化能力好于 60MPa 炭化压力制备的沥青焦,但这种差别并不大,经 2500℃ 石墨化处理后,两种沥青焦都能达到较高的石墨化度.

2.4 透射电镜(TEM)分析

2.4.1 1[#]试样的精细结构

图 3 是 1[#]试样的 TEM 形貌. 图像中的形貌是离子减薄后得到的部分薄区的 TEM 显微形貌.

由图 3 可以看到,该区域绝大部分是高度取向性的流线型组织. 对图 3 所示炭结构正上方的 A 区继续放大观察,得到图 4(a),由图 4(a)可以看到,该区域绝大部分是高度取向性的流线型(纤维型结构)组织,如位置 B,这种流线型组织是由片层组织层叠起来的,但在流线型组织的边缘以及部分片层之间形成了很多黑色颗粒状的组织,如位置 C 和 D.

对图 4(a)中标记为 B 处的流线型组织继续放大,得到图 4(b). 从图 4(b)可以看到流线型组织中存在较多窄小的微裂纹,石墨层片比较平直,堆积厚度也比较大. 对 B 区的流线型(片层状)结构进行选区电子衍射(SAED),衍射图谱如图 4(b)右上角插图所示. 可见流线型组织的 SAED 图谱的(002)环由分散的斑点组成,其石墨微晶取向角很小,在 10° 以下. 定义圆环取向角为 180°,取向角是随着石墨化度的提高而减小的^[5]. 文献[6]报导的中间相沥青炭的

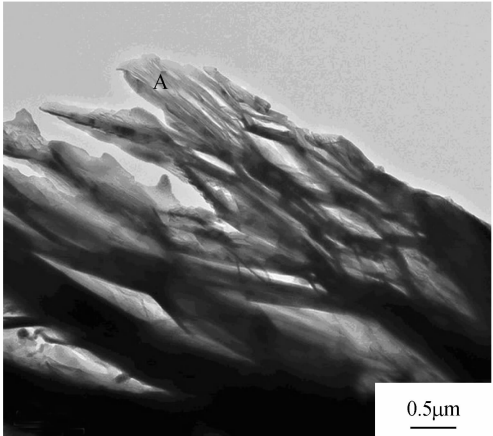


图 3 沥青焦(1[#]试样)的 TEM 照片
Fig. 3 TEM micrograph of sample 1[#]

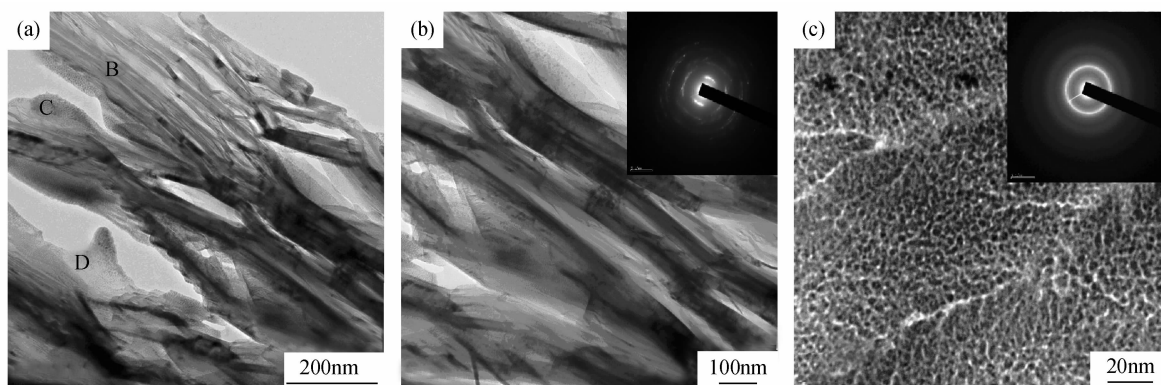


图 4 1[#]试样(图 3)局部 TEM 放大照片和 SAED 图谱

Fig. 4 High magnification TEM images and the corresponding SAED patterns of sample 1[#] (Fig. 3)

(a) Area A in (Fig. 3); (b) Area B in (Fig. 4(a)); (c) Area C in (Fig. 4(a))

SAED 图谱的(002)环也是由分散的斑点组成,本文观察到的流线型组织的 SAED 图谱与中间相沥青炭的 SAED 图谱类似,但图谱中(002)环斑点分布不如中间相沥青炭(002)环斑点分布均匀。

对图 4(a)中 C 处的颗粒状组织进行放大,得到图 4(c). 从图 4(c)可见,图 4(a)中看到的黑色颗粒状组织呈蜂窝状,粒径在 6nm 左右. 与图 4(b)完全不同,图 4(c)右上角显示的 SAED 图谱(002)环呈圆环状,取向角为 180°,这说明该组织呈现非晶特性,应为各向同性的组织。

通过以上 TEM 图像分析可知,1[#]试样以流线型组织为主,在流线型组织边缘以及片层之间存在一些各向同性组织。

2.4.2 2[#]试样的精细结构

图 5 是 2[#]试样的 TEM 形貌. 图中的 A、E 区都呈现出了较好的流动性特征,但仔细观察仍有一定的区别,A 区的流线型特征比 E 区更明显,A 区和 E 区的

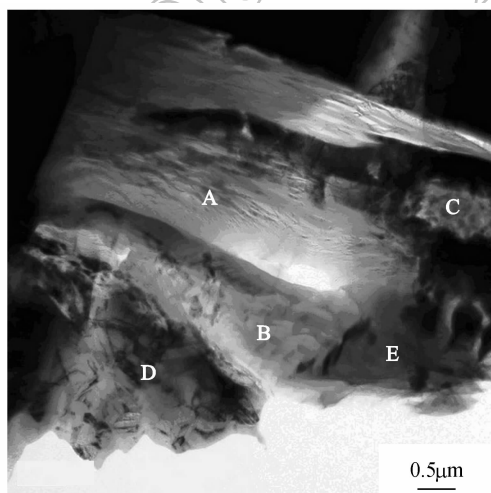


图 5 沥青焦(2[#]试样)的 TEM 照片

Fig. 5 TEM micrograph of sample 2[#]

取向性组织与 1[#]试样的高度取向组织也有一定区别,相同放大倍数下,层次不像 1[#]试样那样分明,微裂纹也比 1[#]试样少;B 区呈海绵状;C 和 D 区呈块状。

图 6(a)是 A 区放大图像,可见该区由取向的层片组织堆叠起来,堆叠厚度较大,但不像图 4(a)中 B 区那样呈明显的纤维状组织;图 6(b)是 B 区放大图像,可见 B 区的海绵状组织仍然有着一定取向性;图 6(c)是 C 区放大图像,可见该区域是由块状组织和镶嵌于其间的颗粒状组织构成. 图 6(a)~(c)的右上角插图分别是 A、B、C 区的 SAED 图谱. 由 SAED 图谱可见 B 区的(002)环亮斑较 A 区宽,B 区的(002)环的亮斑宽度增大,取向角也因此增大,说明其取向性变差,C 区的 SAED 图谱呈现非晶特性,(002)环呈圆环状,取向角为 180°。

以上 TEM 和 SAED 分析表明,30MPa 炭化压力制备的石墨化沥青焦以高度取向的流线型组织为主,在流线型组织边缘,以及片层之间也存在一些各向同性组织. 60MPa 炭化压力制备的石墨化沥青焦为不同取向性的多种微观组织并存,且各组织分布很不均匀。

2.5 炭化压力对沥青焦微观结构影响的机理

炭化压力对沥青焦微观结构的影响主要是通过中间相的成核、生长和融并来体现的. 在高温生成的中间相由于分解气体的渗透,中间相变形成为一个方向延伸的形状,这就是粗流线型结构,继续受到更大变形,就形成微细、超微细的流线型结构. 在 30MPa 炭化压力下所制备沥青焦的流线型组织比较细密,这说明炭化压力增加了炭结构中的单轴排列,其原因是由于沥青在压力下炭化,热解反应产生的气体不易逸出,而滞留于体系内部,从而降低了体系的粘度,有利于中间相小球之间的穿插融并和内部炭层面的平行排列,同时,低压下,小分子组分在液态沥青内部鼓泡,进而挥发,也促进了中间相小球的流动和相互融

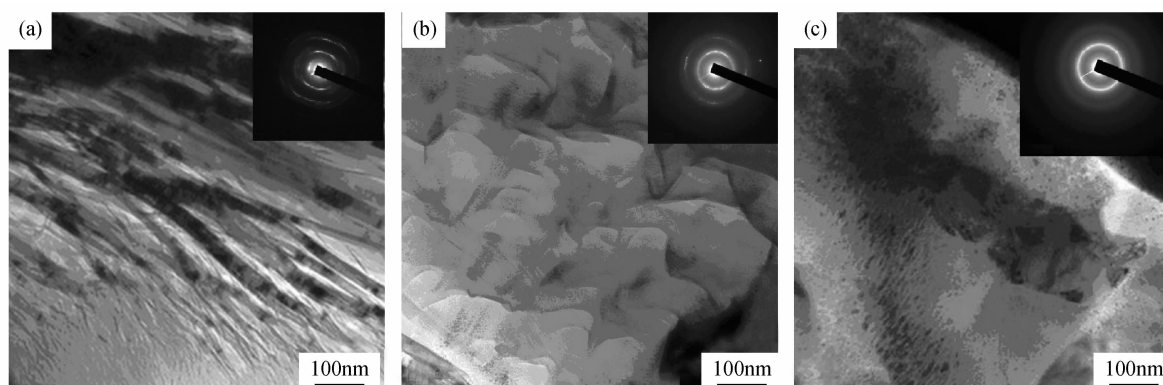


图6 图5中A、B、C区TEM放大照片和SAED图谱

Fig. 6 High magnification TEM images and the corresponding SAED patterns of areas in Fig. 5

(a) Area A; (b) Area B; (c) area C

并. 中间相小球最初是由大分子芳香烃依靠分子间范德华力按一定取向叠加而成类似液晶的小球体,再经逐渐长大、融并而成的,所以中间相小球经充分融并后形成更大的各向异性流线型结构. 60MPa 炭化压力所制备沥青焦出现大量镶嵌型结构,这是由于当炭化压力过高时,虽然抑制了小分子物质的挥发,减小了体系的粘度,有利于中间相小球的运动,但另一方面增大压力也使液态沥青的粘度增大,抑制了小分子物质鼓泡流动,必然阻碍了中间相小球的流动,当这种抑制效应超过了促进作用时,就表现为中间相小球的融并受阻,生长缓慢或停滞. 因此,在高压下,中间相小球可以延伸而形成层片状结构,但由于粘度很高,它们不可能深度融并在一起,经过炭化反应,难以长大的中间相小球连成一堆就形成了镶嵌型组织^[4,7]. Lee 等^[3]报道了 90MPa 炭化压力下,沥青焦中出现非常理想的,几乎单一的粗镶嵌结构,Weisshaus 等^[8]也有过类似的报导. 本实验设定的 60MPa 的最高炭化压力仅仅是初始炭化压力,受高压炭化设备的影响,炭化压力波动是很大的,设备显示的最终炭化压力最高达到 92MPa,但本研究中这种粗镶嵌结构并不明显,这是由于沥青焦的微观结构是受多种工艺因素影响的,炭化压力仅仅是其中的一个. 在液相炭化过程中,对中间相小球生成、成长、融并等一系列自组装过程的控制,是决定最终形成不同微观结构沥青焦的重要环节. 中间相小球体形成的温度范围为 350 ~ 450℃,本工艺设定炭化温度为 700℃,在本炭化过程中,升压有个过程,在中间相小球形成的这个温度区间内,实际炭化压力远未达到 90MPa 以上,从而影响最终形成的沥青焦显微结构,因此跟以上报导的结论有着较大的差异.

XRD 分析表明,1[#]试样的石墨化能力要好于 2[#]试样,这是由于 30MPa 炭化压力所制备的沥青焦是

以流线型结构和流域型结构为主,这种结构是由中间相小球融并而成,中间相小球体是一种向列型液晶,因此它具有向列型液晶的大部分特性,组成小球体的分子是平面状的^[9]. 中间相小球的层片状特征决定了它是一种易石墨化炭. 60MPa 炭化压力所制备的沥青焦是镶嵌型结构与域型结构并存,它的难石墨化性也是与其镶嵌结构相对应的. 这种结构中间相小球融并不完全,在融并不完全的“葡萄状”结构中,层片状平面小,缺陷多,也就越难于石墨化.

3 结论

1) 30MPa 制备的石墨化沥青焦的流线/流域型组织占优,60MPa 所制备石墨化沥青焦的域型和镶嵌型组织占优,流线或流域型结构是易石墨化结构,镶嵌型结构是难石墨化结构. 对于高温煤沥青,30MPa 炭化压力制备的沥青焦的石墨化能力要高于 60MPa 炭化压力制备的沥青焦.

2) TEM 和 SAED 分析表明:30MPa 制备的石墨化沥青焦以高度取向的流线型组织为主,在片层边缘及片层之间存在各向同性组织. 60MPa 制备的石墨化沥青焦为多种微观组织并存,微观组织分布不均匀,除各向同性组织外,石墨化沥青焦微观组织的选区电子衍射图谱的(002)环不同程度呈点状分布. 30MPa 制备的石墨化沥青焦微观组织的均匀性和取向性都要好于 60MPa 制备的石墨化沥青焦.

3) 炭化压力对沥青焦微观结构的影响主要是通过影响中间相的成核、生长和融并来体现的,30MPa 炭化压力下,中间相小球融并完全,因而形成各向异性流线型结构;60MPa 炭化压力下,中间相小球融并受阻,从而形成镶嵌型结构. 在中间相小球体形成的 350 ~ 450℃ 范围内,通过控制炭化压力就能够实现一

定的沥青焦结构.

参考文献:

- [1] 丘哲民. 固体火箭发动机材料与工艺. 北京: 宇航出版社, 1995: 304-340.
- [2] Krebs V, Elalaoui M, Mareche J F, *et al.* Carbonization of coal-tar pitch under controlled atmosphere -Part I: Effect of temperature and pressure on the structural evolution of the formed green coke. *Carbon*, 1995, **33**(5): 645-651.
- [3] Lee Young-Jae, Joo Hyeok Jong. Investigation on ablation behavior of CFRC composites prepared at different pressure. *Composites: Part A*, 2004, **35**(11): 1285-1290.
- [4] 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 复合材料浸渍增密效果的影响. *新型炭材料*, 2002, **17**(2): 23-27.
- [5] 廖寄乔. 热解炭微观结构对 C/C 复合材料性能影响的研究. 长沙: 中南大学博士论文, 2003.
- [6] 刘皓, 李克智, 李贺军, 等(LIU Hao, *et al.*). 具有中间相沥青过渡层的炭/炭复合材料的微观结构与力学性能. *无机材料学报* (*Journal of Inorganic Materials*), 2008, **23**(3): 486-490.
- [7] 孙乐民, 李贺军, 张守阳(SUN Le-Ming, *et al.*). 沥青基碳/碳复合材料的组织特性. *无机材料学报* (*Journal of Inorganic Materials*), 2000, **15**(6): 1111-1116.
- [8] Weiss Haus H, Kenig S, Kastner E, *et al.* Morphology development during processing of carbon-carbon composites. *Carbon*, 1990, **28**(1): 125-135.
- [9] 林起浪. 炭材料用基体前驱体煤沥青的改性研究. 西安: 西北工业大学博士论文, 2002.