

3种煤沥青炭微观结构及其性能的对比如研究

张红波, 沈益顺, 左劲旅, 熊翔, 尹健

(中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南长沙, 410083)

摘要: 将高温煤沥青、中温煤沥青、浸渍剂沥青在常压下炭化, 经 2 300 °C 石墨化处理, 制备 3 种煤沥青炭。利用扫描电子显微镜(SEM)观察煤沥青炭的显微结构; 采用X射线衍射法(XRD)检测煤沥青炭的石墨化度; 通过氮吸附法测定煤沥青炭的比表面积(S_{BET}); 采用热重(TG/DTG)分析手段测试并分析煤沥青炭的氧化性能。研究结果表明: 煤沥青的族组分影响煤沥青炭的形貌, 喹啉不溶物含量低有利于流线型结构的形成; 高温煤沥青炭微观结构主要以流线型和镶嵌型为主, 中温煤沥青炭和浸渍剂沥青炭以流线型为主, 但浸渍剂沥青炭流线型结构取向性好; 煤沥青炭中含有流线型结构越多, 则其石墨化度越高, 比表面积越低; 煤沥青炭的氧化失重主要发生在 700~900 °C, 浸渍剂沥青炭的抗氧化性能最好。

关键词: 煤沥青炭; 微观结构; 氧化性能; 石墨化度; 比表面积

中图分类号: V258.3

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2008)05-0956-06

Contrast studies on microstructure and properties of three kinds of coal-tar pitch derived carbon

ZHANG Hong-bo, SHEN Yi-shun, ZUO Jing-lü, XIONG Xiang, YIN Jian

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Using high temperature pitch, medium temperature pitch and impregnating pitch, three kinds of coal-tar pitch carbon were prepared by carbonization at atmospheric pressure and graphitization at 2 300 °C successively. Their microstructures, graphitization degree and specific surface area (S_{BET}) were investigated by scanning electric microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and nitrogen adsorption respectively. Finally, the oxidation properties of the three kinds of carbon were tested by thermogravimetric. The results show that the component of coal-tar pitch affects the microstructure of coal-tar pitch carbon. Lower content of quinoline insoluble (QI) will benefit the forming of flow domain type structure. Carbon derived from high temperature pitch mainly includes flow domain type and grain mosaics type microstructures, while that derived from medium temperature pitch and impregnating pitch are mainly in flow domain type microstructure, but the latter is better in orientation. With the increase of content of flow domain type texture, the graphitization degree increases, but S_{BET} decreases. Oxidation of coal-tar pitch carbon mainly occurs at 700~900 °C and the oxidation resistance of impregnating pitch carbon is the best among them.

Key words: coal-tar pitch derived carbon; microstructure; oxidation property; graphitization degree; specific surface area

炭/炭(C/C)复合材料具有密度低、强度高、热膨胀系数小、抗热冲击性能好、抗疲劳、抗蠕变、耐腐

蚀、耐磨损等优异性能, 不仅在航空航天领域得到广泛应用, 而且在机械、冶金、化工和生物医学等许多

收稿日期: 2007-11-29; 修回日期: 2008-01-15

基金项目: “十一五”国家重点基础发展规划资助项目(2006CB600902)

通信作者: 张红波(1964-), 男, 湖南长沙人, 教授, 从事碳纤维及其复合材料的研究; 电话: 0731-8877393; E-mail: zhanghb@hnu.cn

领域具有巨大的应用潜力^[1-2]。C/C复合材料炭基体的形成方法主要有2种:化学气相沉积法和液相浸渍炭化法。液相浸渍炭化法是制备C/C复合材料的重要手段。沥青是C/C复合材料重要的基体前驱体,它具有资源丰富、价格低廉、含碳量高、流动性好、易石墨化等优点^[3],并对纤维有很好的浸润性,炭化后残留的炭沿孔壁收缩,它在流动和变形时不会破坏炭纤维的排列结构,同时,也很容易渗入炭纤维织物中^[4],因此,常被用做C/C复合材料的基体前驱体。

沥青是一种结构和组成非常复杂的混合物,沥青炭结构形貌和性能具有很大的可塑性和可控性,加上沥青作为C/C复合材料基体前驱体时自身具有的优点,从而使沥青有可能成为最有开发潜力的C/C复合材料基体前驱体^[5]。沥青作为C/C复合材料基体前驱体时,由于族组分的差异,它在相同的工艺下可制备出不同结构的炭,另外,也可以通过改变沥青的炭化工艺制备出不同结构的炭。沥青炭微观结构呈现多样性,故其性能差异很大^[5]。

人们对沥青作为C/C复合材料前驱体的浸渍炭化、石墨化等进行了大量研究^[3-16],如Matzinos等^[5]通过研究发现C/C复合材料前驱体煤沥青种类对复合材料的密度、孔隙率、弯曲模量、扭曲强度影响很小,但QI(喹啉不溶物)含量影响材料的结构和孔隙的形状、分布;熊翔等^[6]将沥青作为C/C复合材料前驱体时发现,焦炭的添加改变了材料的微观结构,减少了气孔的形成,有利于再次浸渍致密。黄剑等^[7]通过研究得出浸渍剂沥青炭为流线型结构,高温煤沥青炭为镶嵌型结构。在此,本文作者选取族组分相差较大的高温煤沥青、中温煤沥青、浸渍剂沥青为研究对象,在相同工艺条件下制备不同微观结构的沥青炭进行对比研究;分析煤沥青炭微观结构及形成原因,研究煤沥青炭微观结构、石墨化度、比表面积和抗氧化性能,以期从前驱体沥青的选择提供理论依据,开发低成本、高性能的C/C复合材料。

1 实验

1.1 原料

选用高QI含量的高温煤沥青(河北定州东旭化工有限公司生产),工业上常用作浸渍剂使用的中温煤沥青(上海焦化厂生产)和针对浸渍专门生产的低QI

含量的浸渍剂沥青(江苏镇江新光冶金辅材厂生产)作为制备煤沥青炭的原料。3种煤沥青的性能参数如表1所示。

表1 3种煤沥青的性能指标

样品	$t(\text{SP})/^\circ\text{C}$	$w(\text{TS})/\%$	$w(\text{TI-QS})/\%$	$w(\text{QI})/\%$	$w(\text{CY})/\%$
高温煤沥青	112	71.28	22.85	5.87	60.96
中温煤沥青	85	84.50	12.18	3.32	51.11
浸渍剂沥青	83	91.21	8.06	0.73	49.45

注:SP为软化点;TS为甲苯可溶物;TI为甲苯不溶物;QS为喹啉可溶物;QI为喹啉不溶物;CY为残余炭。

1.2 沥青炭的制备

将3种煤沥青同时在炭化炉里进行炭化,再经2 300 $^\circ\text{C}$ 石墨化,得到煤沥青炭,炭化和石墨化分别以氮气、氩气作为保护气体。

1.3 微观结构观察及性能检测

采用JSM-6360LV扫描电子显微镜(SEM)观察分析煤沥青炭的微观形貌。

1.3.1 比表面积的测定

将3种煤沥青炭研磨、筛分,取相同粒级的颗粒,按GB/T 13390—1992中金属粉末比表面积的测定氮吸附法进行测定。

1.3.2 石墨化度的测定

取一定量粉末试样,加入高纯硅作内标,采用D/max2550VB+18KV型转靶型X射线衍射仪测定样品(002)面衍射峰,根据布拉格方程(1)及(2)计算(002)衍射面间距 d_{002} 和石墨化度 G 。

$$2d_{002} \sin \theta = n\lambda; \quad (1)$$

$$G = (0.344\ 0 - d_{002}) / (0.344\ 0 - 0.335\ 4) \times 100\%。 \quad (2)$$

其中: $n=1$, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$; 0.344 0为假定完全未石墨化炭的(002)面层间距, nm; 0.335 4为理想石墨晶体的(002)面层间距, nm。

1.3.3 氧化实验

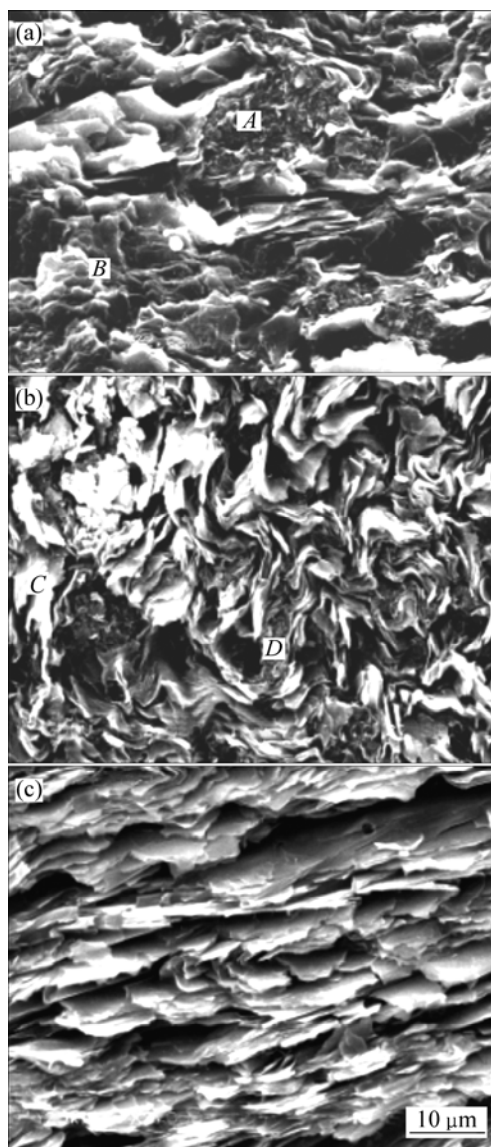
将3种煤沥青炭研磨、筛分,取同一粒级的粉末在德国NETZSCH公司生产的STA449C型同步热分析仪上进行材料变温氧化实验。实验条件为:空气流量110 mL/min,升温速率10 $^\circ\text{C}/\text{min}$,测试温度范围为室温至1 000 $^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 微观结构

沥青是一种结构和组成极其复杂的混合物,很难从沥青中分离提取单独的具有一定化学组成的物质。鉴于煤沥青组成的复杂性,常采用溶剂组成分析法(族组成分析法)表征它的特性。用不同族组分的沥青制得的沥青炭其微观结构呈现多样性,沥青炭的微观结构可以分为各向同性、镶嵌型、流线型、区域型 4 类^[8-9]。

图 1 所示为 3 种煤沥青炭的微观结构,由图 1 可



(a) 高温煤沥青炭; (b) 中温煤沥青炭; (c) 浸渍剂沥青炭

图 1 煤沥青炭的 SEM 照片

Fig.1 SEM photographs of coal-tar pitch derived carbon

以看出,煤沥青炭中没有各向同性结构。高温煤沥青炭(图 1(a))的微观结构以流线型结构为主,有少部分的镶嵌型结构;中温煤沥青炭(图 1(b))微观结构以流线型为主,含少部分镶嵌型结构和流线区域型结构;浸渍剂沥青炭(图 1(c))微观结构全部是流线型结构。3 种煤沥青炭的微观结构都是以流线型结构为主,但它们的流线型结构各有特点。浸渍剂沥青炭的流线型结构有序性好,流线型结构呈层片状排列;高温煤沥青炭流线型结构有序性较好,流线型结构细小,排列紧密;中温煤沥青炭的流线型结构有序性差(出现弯曲变形,仅在短程有序),层片状结构不明显。

沥青的结构组成和流变性能通常决定了炭化产物的微观光学结构。3 种煤沥青炭微观结构中没有各向同性结构,这是因为:煤沥青中存在 QI,在煤沥青液相炭化过程中原生 QI 颗粒围绕或粘附于中间相小球的表面,抑制了中间相小球的融并;QI 含量越高,越易生成许多被原生 QI 围绕的中间相小球,从而易形成镶嵌型焦炭结构^[10]。TS(甲苯可溶物)是煤沥青中的轻质组分,它能够降低煤沥青的黏度,增加浸渍剂的高温流动性。在液相炭化过程中,TS 通过对中间相的成核、生长、融并和相转变的影响实现对煤沥青炭微观结构的影响。由表 1 可知,3 种煤沥青的 TS 含量都较大,在炭化时,大量相对分子质量较小的组分的存在使系统黏度保持较低,加上挥发组分的鼓泡逸出,有利于大分子的取向和中间相小球的融并。实验中,炭化是在升温速率较慢和常压条件下进行的,因此,其中间相充分融并、生成的焦炭发育完全,从而生成流线型各向异性结构或流线型区域各向异性延长结构。与此同时,液相炭化中沥青向中间相转化时,由原始的粗糙体转变成块状中间相。在相转变点(约 430 °C),由于应力的作用,促使中间相转变为纤维结构。中间相转变时,芳香环分子聚结,发展成大平面分子平行排列,形成层片状结构,这种片状结构受炭化和石墨化等因素的影响而呈各种结构^[11]。本文得到的是平行排列和扭转弯曲的层片状结构。由以上分析可知:煤沥青炭微观结构出现流线型、层片状结构是中间相的充分融并和煤沥青相转变的结果;QI 含量越低、TS 含量越高,煤沥青的流变性越好,越有利于中间相的充分融并,从而形成越完善的流线型结构。

煤沥青的族组分影响中间相的形成、生长和融并。3 种煤沥青的 QI 含量不一样,煤沥青炭的微观结构也必然会有差别。对于高温煤沥青,它熔融后可能形成

QI富集区($w(QI) > 10\%$)和QI贫乏区($w(QI) < 10\%$), 在QI富集区(图1(a)中位置A所示)形成镶嵌型结构, 而在QI贫乏区(图1(a)中位置B所示)则形成与浸渍剂沥青炭一样的流线型结构。这与Figueiras等^[10]的研究结果“QI粒子附在初生中间相小球的周围, 当QI含量大于10%时, 所生成焦炭由流线区域型转变为镶嵌结构”是一致的。浸渍剂沥青的QI含量很小, 仅为0.73%, 因而, 形成取向性很好的流线型结构。中温煤沥青QI含量较低, 形成流线型、流线区域型(图1(b)中位置C所示)、镶嵌型(图1(b)中位置D所示)结构, 其流线型层片状结构弯曲形成“洋葱”结构, 其原因可能是QI粒子均匀地镶嵌在中间相小球上而对小球产生不同层间“钉扎”效应, 引起层状结构局部的变形^[12]。

2.2 石墨化度

表2所示为3种煤沥青炭的石墨化度。由表2可知, 3种煤沥青炭的石墨化度较高(大于70%), 但相差不大, 其中, 浸渍剂沥青炭石墨化度最高, 其次是高温煤沥青炭, 中温煤沥青炭石墨化度最小。结合图1和表2可知: 煤沥青炭的石墨化度与其微观结构很好地对应。这是因为: 一方面, 流线型结构越明显, 取向性越强, 其石墨化度越高^[7]; 另一方面, 中间相小球融并后形成的层片状结构炭是一种易石墨化炭, 融并越完全, 缺陷越少, 越易石墨化^[13]。

表2 煤沥青炭的石墨化度

Table 2 Graphitization degree of coal-tar pitch derived carbon

样品	G/%
高温煤沥青炭	73.1
中温煤沥青炭	70.2
浸渍剂沥青炭	75.6

3种煤沥青炭的微观结构都是以流线型层片状结构为主, 此结构易石墨化^[14], 这是它们石墨化度较高且相差不大的原因。浸渍剂沥青炭的流线型结构最明显, 取向性最强, 且其流线型结构呈很好的层片状排列, 故其石墨化度最高。高温煤沥青炭的流线型结构没有浸渍剂沥青炭的流线型结构明显; 此外, 它的微观结构中有镶嵌型结构, 这种结构中间相小球融并不完全, 层片状平面小, 缺陷多, 难于石墨化, 因此, 它的石墨化度比浸渍剂沥青的低。中温煤沥青的微观

结构虽以流线型为主, 但其流线型结构不明显(局部出现弯曲变形, 形成“洋葱”结构), 取向性比高温沥青的还弱, 层片间排列较杂乱, 且其存在难石墨化的镶嵌型结构(图1(b)中位置D所示), 所以, 其石墨化度最低。

2.3 比表面积

表3所示为3种煤沥青炭的比表面积(S_{BET})。由表3可知: 煤沥青炭的 S_{BET} 都较小, 相差不大。其中高温煤沥青炭的 S_{BET} 最大, 浸渍剂沥青炭的 S_{BET} 最小, 中温煤沥青炭的 S_{BET} 居中。这是因为高温煤沥青炭微观结构中流线型结构单元最小, 流线型层片之间排列最紧密, 并且有细小的镶嵌型组织存在。流线型结构单元小, 单位质量中, 流线型单元越多, S_{BET} 就越大; 层片间排列紧密, 在单位空间内, 有更多的流线型结构存在, S_{BET} 就越大; 细小的镶嵌型结构缺陷多, 表面粗糙度比流线型的大, 其 S_{BET} 比流线型组织的大。浸渍剂沥青炭微观结构是流线型结构, 其流线型结构单元最大, 排列最疏松, 故其 S_{BET} 最小。中温煤沥青炭流线型单元较小, 排列较紧密, 其流线型的弯曲变形使 S_{BET} 增大, 但其区域型结构使 S_{BET} 减小。因此, 中温煤沥青炭的 S_{BET} 在3种煤沥青炭中居中, 比高温煤沥青炭小 $0.09 \text{ m}^2/\text{g}$, 比浸渍剂沥青炭大 $0.13 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

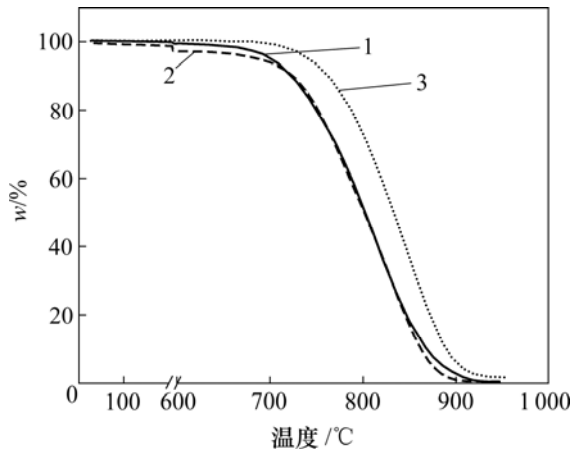
表3 煤沥青炭的比表面积(S_{BET})

Table 3 Specific surface area of coal-tar pitch derived carbon

样品	$S_{BET}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
高温煤沥青炭	0.56
中温煤沥青炭	0.47
浸渍剂沥青炭	0.34

2.4 煤沥青炭的氧化性能

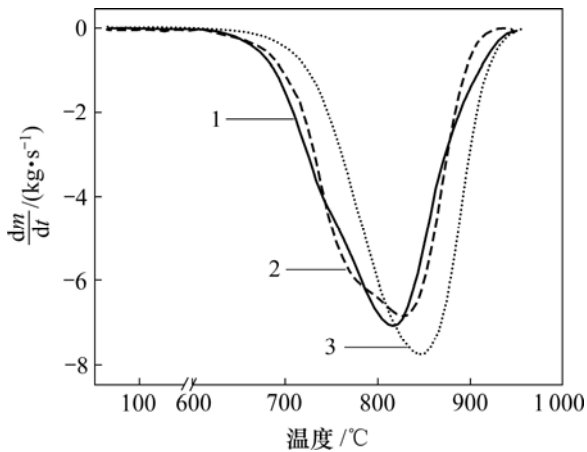
图2和图3所示分别为3种煤沥青炭的TG和DTG曲线。由图2可知, 3种煤沥青炭的TG曲线基本一样, 即在温度小于 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, TG曲线下降速度很慢, 氧化失重很小; 当大于此温度时, TG曲线急剧下降, 氧化失重很大; 而当温度大于 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, TG曲线平稳, 样品基本上完全被氧化, 说明煤沥青炭的氧化失重主要集中在 $700 \sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$ 。炭材料在氧化过程中, 一般认为存在2种控制机制, 即在较低温度, 氧化主要受化学反应机制控制, 而在较高温度, 则主要受反应



1—高温煤沥青炭；2—中温煤沥青炭；3—浸渍剂沥青炭

图 2 煤沥青炭的 TG 曲线

Fig.2 TG curves of coal-tar pitch derived carbon



1—高温煤沥青炭；2—中温煤沥青炭；3—浸渍剂沥青炭

图 3 煤沥青炭的 DTG 曲线

Fig.3 DTG curves of coal-tar pitch-derived carbon

气体的扩散控制。结合图 2 和图 3 可以看出，当温度低于 700 °C 时，煤沥青炭的反应主要受化学反应控制，周围介质粒子(包括氧分子)被束缚在固体表面，炭材料氧化反应活化能很高，氧化反应很难发生，因此，失重小；而当温度大于 700 °C 时，反应转变为气体扩散控制，由于气体扩散通道增多，有效反应面积增大，反应速率加快，失重迅速增加。

从图 2 可以看出，当温度相同时，浸渍剂沥青炭的失重小于高温、中温煤沥青炭的失重，在 700~900 °C 时，这一现象尤为明显。同时，浸渍剂沥青炭的氧化起始温度、终止温度均比高温、中温煤沥青炭的略高。从图 3 可以看出：浸渍剂沥青炭 DTG 曲线上的峰顶温度为 846 °C，高于高温煤沥青炭的峰顶温度

816 °C、中温煤沥青炭的峰顶温度 827 °C。这说明浸渍剂沥青炭的最大失重温度比高温、中温煤沥青炭的高。一般地，炭材料的氧化在炭表面的高能及活性区域进行，并扩散。炭材料中的杂质、晶格缺陷以及在炭化、石墨化过程中产生的内应力使得炭材料中存在一些活性点部位，这些活性点部位易吸附空气中的氧气而发生氧化。一方面，煤沥青中 QI 含量越高，尽管其残炭率越高，但形成的细镶嵌结构带来了更多的开孔和微裂纹等高能及活性区域，从而降低了基体的抗氧化能力^[15]；另一方面，煤沥青炭经石墨化后变成石墨晶体，石墨化度越低材料，石墨晶体结构中的缺陷越多。缺陷处的碳原子比其他有序排列的碳原子呈现出较高的化学活性，是最容易受到氧原子化学进攻的部位。再者，参与氧化反应的煤沥青炭的 S_{BET} 越大，抗氧化性能越差^[16]。可见，浸渍剂沥青炭的流线型结构有序性很好，且不存在镶嵌型结构，石墨化度最高， S_{BET} 最小，它参与反应的 S_{BET} 也可能最小。因此，浸渍剂沥青炭的抗氧化性能最好。

3 结 论

a. 采用常压炭化及后续石墨化工艺制备的煤沥青炭微观结构均以流线型为主，高温煤沥青炭中存在镶嵌型结构，中温煤沥青炭中存在镶嵌型结构和流线型结构，浸渍剂沥青炭全部是流线型结构。

b. 沥青族组分影响沥青炭的微观形貌，QI 含量越低、TS 含量越高，越有利于形成流线型结构。流线型结构含量最多的浸渍剂沥青炭石墨化度最高，镶嵌型结构含量最多的高温煤沥青炭其 S_{BET} 最高。

c. 实验研究的煤沥青炭的氧化失重主要集中在 700~900 °C，浸渍剂沥青炭的抗氧化性能优于高温、中温煤沥青炭抗氧化性能。

参考文献:

- [1] Lee J C, Park M J. Effect of hold time on reaction of silicon monoxide with activated carbon fiber composites[J]. Carbon, 1999, 37(7): 1075-1080.
- [2] Nakagawa H, Kibi S, Tagawa M, et al. Microtribological properties of ultrathin C_{60} films grown by molecular beam epitaxy[J]. Wear, 2000, 238(1): 45-47.
- [3] LI Xuan-ke, LI Qing-tian. Rheological properties and

- carbonization of coal-tar pitch[J]. *Fuel*, 1996, 75(1): 3-7.
- [4] 宋永忠, 史景利, 朗冬生, 等. 炭/炭复合材料浸渍-炭化工艺的研究[J]. *炭素技术*, 2000(3): 18-21.
SONG Yong-zhong, SHI Jing-li, LANG Dong-sheng, et al. Study on impregnation-carbonization process of carbon/carbon composites[J]. *Carbon Techniques*, 2000(3): 18-21.
- [5] Matzinos P D, Patrick J W, Walker A, et al. Coal-tar pitch as matrix precursor for 2-D C/C composites[J]. *Carbon*, 1996, 34(5): 639-644.
- [6] 熊翔, 黄伯云. 液相法制备炭/炭复合材料的显微结构[J]. *中南工业大学学报: 自然科学版*, 2001, 31(5): 494-497.
XIONG Xiang, HUANG Bai-yun. Microstructures of unidirectional fibre-reinforced C/C composites fabricated by the liquid method[J]. *J Cent South Univ Technol: Natural Science*, 2001, 31(5): 494-497.
- [7] 黄剑, 郝志彪, 邹武, 等. 两种沥青炭微观结构和性能的对比研究[J]. *炭素*, 2006(4): 31-35.
HUANG Jian, HAO Zhi-biao, ZOU Wu, et al. Contrast studies for carbon microstructure and properties of two pitch derived carbons[J]. *Carbon*, 2006(4): 31-35.
- [8] 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[J]. *Carbon*, 1995, 33(5): 645-651.
- [9] Forrest M A, Mash H. The effect of pressure on the carbonization of pitch/carbon fibre composites[J]. *Journal of Materials Science*, 1998, 18(7): 978-990.
- [10] Figueiras A, Granda M, Casal E, et al. Influence of primary QI on pitch pyrolysis with reference to unidirectional C/C composites[J]. *Carbon*, 1998, 36(7/8): 883-891.
- [11] 陈华辉. 现代复合材料[M]. 北京: 中国物资出版社, 1998.
CHEN Hua-hui. *The advanced compound materials*[M]. Beijing: Goods and Materials of China Press, 1998.
- [12] Taylor G H, Pennock G M, Fitz G J D, et al. Influence of QI on mesophase structure[J]. *Carbon*, 1993, 31(2): 341-354.
- [13] 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[J]. *新型炭材料*, 2002, 17(2): 23-28.
GONG Qian-ming, HUANG Qi-zhong, HUANG Bai-yun, 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.
- [14] 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: 自然科学版*, 2000, 31(6): 536-539.
GONG Qian-ming, HUANG Qi-zhong, ZHANG Fu-qin, et al. Analysis of the properties of two kinds of coal tar pitches used for impregnation of C/C composite[J]. *J Cent South Univ Technol: Natural Science*, 2000, 31(6): 536-539.
- [15] Granga M, Casal E, Bermejo J, et al. The influence of primary QI on the oxidation behavior of pitch-based C/C composites[J]. *Carbon*, 2001, 39(4): 483-492.
- [16] Dhami M, Bahl O P, Manocha L M, et al. Influence of matrix precursor on the oxidation behavior of carbon-carbon composites[J]. *Carbon*, 1993, 31(5): 751-756.