

沥青中间相与新型高强度炭素材料^①

夏金童 周声劭

(湖南大学化学化工系, 长沙 410082)

摘 要 通过“热搅拌聚合”方法从石油沥青和煤沥青中制备沥青中间相, 再经磨粉、活化调整、模压和烧结工艺处理, 制得具有自烧结功能的新型无粘结剂炭素材料, 其抗弯强度高达 50 MPa。中间相粉末的 R 值对这种材料的最终性能有很大影响, 适宜的 R 值在 0.2~0.3 之间。

关键词 沥青中间相 自烧性 高强度炭素材料

炭素材料的常规生产工艺一般是将炭素原料(石油焦、无烟煤等)先经过 1300 °C 以上高温煅烧, 再进行破碎、磨粉、并按照一定的粒度要求进行配料, 然后加入粘结剂(以煤沥青、煤焦油及合成树脂为主)经混捏、成型、焙烧、石墨化等工序处理, 最终可得到具有各种功能的炭素材料制品。这种工艺已在国内外沿袭了百多年之久。加入的粘结剂在高温处理过程中大量的碳氢化合物将分解逸出, 致使最终产品的整体结构性能差。

由于炭颗粒在很高温下, 也不具备像陶土和粉末冶金原料那样的熔融自烧结功能, 故不用粘结剂生产炭素材料产品困难很大。然而近年来日、英、美、法等工业发达国家已研制成功无粘结剂高强度新型炭素材料, 取得了一些令人瞩目的成果, 这种工艺手段令人耳目一新^[1, 2]。我国也曾在这方面进行过一些局部性的探索工作^[3, 4]。以沥青中间相为原料研制的新型无粘结剂炭素材料最重要的指标之一是抗弯强度, 目前该指标国外已达 70 MPa 以上^[1, 2], 国内 41.6 MPa, 常规炭素材料最高为 18 MPa 左右^[3]。

1 实验原理

众所周知, 焦炭一贯被人们视为很难烧结

的材料, 而沥青具有良好的粘结性。从沥青转化为焦炭的过程中一定存在一系列的过渡状态, 即一些特定的中间状态, 这种状态的物质既具有沥青的某些特性, 也具有焦炭的某些特点。人们称这种状态的物质叫沥青“中间相”。

有关专家认为^[5] 沥青中间相的生成过程大体如下: (1) 沥青物质裂解成游离基 $AB \rightarrow \dot{A} + \dot{B}$; (2) 游离基合并 $\dot{A} + \dot{A} \rightarrow AA, \dot{B} + \dot{B} \rightarrow BB$; (3) 合并后的若干分子聚集在一起, 组成分子簇团, 分子簇团互相叠砌, 生成中间相物质, 该物质是喹啉不溶物, 具有半焦的外观特征。

组成中间相的各种组分与沥青原相相比, 分子量较高, 氢含量比较低, 具有较高的碳氢原子比, 这是脱氢缩合的标志。

下面是两种沥青生成中间相物质脱氢反应热^[5]: 蒾烯沥青(喹啉可溶) $\rightarrow$ 中间相(喹啉不溶), $\Delta H/H_2 = 213 \text{ kJ/mol}$; 石油沥青(喹啉可溶) $\rightarrow$ 中间相(喹啉不溶), $\Delta H/H_2 = 205 \text{ kJ/mol}$ 。

综上所述, 从沥青制得的中间相原料, 实际上是原相沥青向炭过渡的中间状态产物, 既非沥青亦非纯炭, 而是一种有机物炭化成炭之前的“先驱体”, 它具有固液两重属性。因此在一定温度下, 中间相原料不添加其它粘结剂,

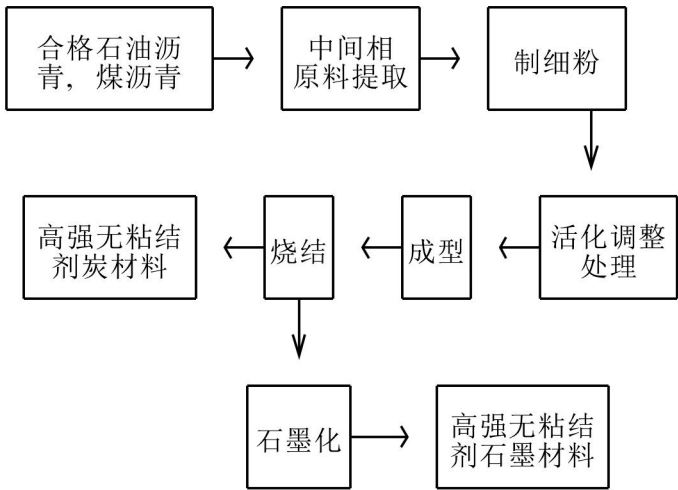
① 湖南省自然科学基金和粉末冶金国家重点实验室资助项目
夏金童, 男, 41 岁, 副教授

收稿日期: 1996-01-05; 修回日期: 1996-05-08

可以成型为一种压坯体，它具有陶土和粉末冶金坯体般宝贵的自烧结性能。

2 研究方案

本研究课题实验方案如附图所示(不包括石墨化，该部分属常规工序)：



附图 实验工艺流程图

从石油沥青中提取中间相原料时，舍弃国内外大多数学者惯用的提取中间相办法，即费时费时却很难实现工业化生产的“萃取法”，而采用易于产生规模效益的“热搅拌聚合”法。由于无粘结剂炭素材料工艺的一个重要特征是中间相细粉粒度必须很细(多为 10 μm 以下)，磨粉时所耗机械能必定转变为巨大的表面能贮藏在细颗粒表面，这对中间相细粉压型极为不利，而对压型成功的坯体烧结过程既有利又有弊。因此，本研究对所制备的中间相细粉进行了适当的表面“活化调整”处理，以改善其表面形态、表面润湿性等。用于沥青中间相原料制取的装置为自制品。

3 沥青原料选择

本研究主要采用石油沥青为原料，为了与石油沥青进行实验对比，还采用了煤沥青作为提取中间相的原料。

我们对产地不同的五种石油沥青和四种煤

沥青进行了测试，测试结果见表 1，对提取中间相原料所用沥青在各项指标相差不大的情况下，优先采用了含硫量低的抚顺产石油沥青和石家庄产煤沥青作为主要原料。

石油沥青是利用天然原油加工而得到的，煤沥青是烟煤经焦化工艺加工后得到的副产品。煤沥青化学组分中的芳烃化合物要远远大于石油沥青^[6]。

4 工艺过程

称取一定量沥青，去除杂质并洗净，然后加入制取中间相原料的装置中，升温至 200~300 ℃，保持一段时间，开动搅拌机，通入保护性气体，随后升温至 400 ℃，保温一段时间，继续慢速搅拌升温至 460 ℃，再保温一段时间，冷却出炉。石油沥青与煤沥青制得的中间相原料主要指标见表 2。

本研究选用振动磨粉，用 KCT 天平沉降仪测定粒度，细粉粒度小于 10 μm 的约 50%，大于 30 μm 的高达 8%。活化调整剂是酸与水按比例配成。未经活化的中间相细粉几乎无法成型，主要原因是粉末很细，其表面能很大，导致压块弹性后效非常严重，经适当活化调整的细粉压块成型率较高。烧结炉为硅炭棒箱式大电炉，防止压块在烧结时氧化的填料为煅烧石油焦与河砂(− 50 目)按 1: 1 混合，烧结最终温度 1 200 ℃。

5 结果与讨论

用中间相原料制得的产品性能见表 3。本研究还对从炼油厂取得的未经高温煅烧处理的石油焦(俗称生焦)进行了相关试验，结果一并列于表 3。

表 3 中的 R 值的定义^[7]：

$$R = 0.54 \times n_H / n_C - f / 100$$

式中 n_H / n_C 比是中间相细颗粒中氢原子同碳原子之比， f 是氧、硫、氮原子的质量百分

表 1 9 种沥青性能指标

指标	抚顺	茂名	荆门	南京	山东	石家庄	新余	首钢	湘钢
灰份 / %	0.28	0.34	0.21	0.37	0.24	0.23	0.33	0.34	0.28
水份 / %	2.1	1.31	2.5	2.4	3.2	3.2	5.3	2.1	3.8
挥发份 / %	83.8	82.2	81.4	81.3	82.5	52.3	59.4	60.5	64.5
固定炭 / %	32.1	28.7	31.6	27.4	27.9	61.3	58.4	57.3	57.6
含硫量 / %	1.7	12.3	8.1	7.6	7.2	0.7	0.8	0.9	1.1
软化点 / ℃	89.4	106.3	93.5	98.3	103.2	92.1	84.5	82.3	86.6
甲苯不溶物 / %	0.6	1.8	1.3	1.2	1.4	16.8	21.7	23.3	21.4

注：表中前 5 个产地的沥青为石油沥青，后 4 种为煤沥青。

表 2 提取的中间相原料指标

中间相原料名称	挥发份 / %	灰份 / %	含硫量 / %	喹啉不溶物 / %
抚顺石油沥青	11.8	0.37	0.95	90.3
石家庄煤沥青	10.4	0.48	0.72	95.3

数。本研究进一步证明， R 值应控制在 0.2 ~ 0.3 之间，则烧结效果好，如表 3 中 1、2、3 和 5 号样品。 R 值大于 0.3 时，所制得的无粘结剂炭素材料就会产生气泡和变形， R 值小于 0.2 时，烧结体严重开裂或强度不高，如表 3 中 4、7 和 8 号样品。若 f 值基本不变， R 值大，意味着氢原子含量高，在升温烧结阶段，中间相细颗粒表面含氢量较多的稠环烃首先分解，在进一步加温分解过程中，又会产生更小的烷烃分子，这种稠环烃高分子一次、二次及多次分解的结果，就会有大量挥分物在某一温区大量逸出，尤其对于这种中间相细颗粒，因其表面能较大，挥分物逸出的温区更窄，最终导致烧结体鼓泡、变形，如表 3 中 8 号样品即是如此。

R 值低，意味着原料中碳原子多(若 f 值基本不变)。在烧结过程当中，中间相细颗粒已体现不出液相炭化过程的主要特征，即细颗粒表面 C—C 之间还来不及组合只好各自向更稳定的单个颗粒炭转变，此时则变为固体微粒炭的煅烧了，故中间相细颗粒间几乎不存在熔融烧结的性能了，必定会导致烧结体严重开裂，强度不高，如表 3 中 4 号和 7 号样品。

f 值的大小主要与活化调整剂对中间相细颗粒的活化调整程度有关。 f 过大，意味着氧、硫、氮等杂原子过多，它们在细颗粒表面所取

代的主要是氢原子，最终使得 n_H/n_C 比值小，直接导致 R 值变小，是不利于细颗粒之间融并烧结过程的，结果烧结体易开裂。 f 值过小，杂原子不能取代和调节部分氢原子，会使 n_H/n_C 比值失衡，引起 R 值上升，最终导致烧结体性能恶化。

适宜的 f 值，不但可使 n_H/n_C 比值有比较佳的比例，利于中间相细颗粒烧结，而且适宜的 f 值意味着氧、硫、氮取代了部分细颗粒表面的氢原子，使其表面上大的稠环芳香烃和烷烃大分子低分子化。在适当的温度下，细颗粒表面的低分子在缓慢逸出的同时，也发生了它们间烷烃分子的缩聚化，由于是在细颗粒表面发生的缩聚化，这意义就特别重要。这种缩聚化的过程，十分有利于中间相细颗粒之间的融并和表面能的缓慢释放，最终加速了烧结体内的细颗粒自粘结和密实化的烧结进程。

综上分析，对沥青中间相细粉进行适当的表面“活化调整”技术处理，不但有利于细粉的成型，而且有利于烧结。常规炭素材料主要性能如表 4 所示。从表 3 和表 4 中可看出，利用沥青中间相原料制取的无粘结剂炭素材料远比常规炭素材料性能优越，尤其是抗弯强度和气孔率指标更显突出，而这些指标的不足正是常规炭素材料在开拓新的使用领域屡屡遭挫的主要原因。因此可以认为新型无粘结剂炭素材料不但可以应用于现有的大多数炭素材料的使用领域中，还可广泛应用于现今多种高技术产品中，如：特种高级减磨材料、轴承材料、高动态机械密封材料、新型飞机刹车块和特种电

表 3 自烧结无粘结剂炭材料性能

样品编号	中间相原料名称	成型压力/MPa	抗弯强度/MPa	耐压强度/MPa	电阻率/ $\mu\Omega\text{m}$	气孔率/%	R 值
1	石油沥青	150	52.5	117.4	63	7.7	0.28
2	石油沥青	100	50.3	102.8	68	7.8	0.21
3	煤沥青	150	50.8	102	66	8.2	0.22
4	煤沥青	100	15.2	32.5	83	19.7	0.182
5	生焦	150	23.2	59	75	13.8	0.228
6	生焦	100	成型极差、烧结开裂、鼓泡				未活化调整
7	石油沥青	150	活化过度、难成型、几乎无烧结性				0.092
8	石油沥青	150	未活化、鼓泡、龟裂、严重变形				0.34

表 4 常规炭素材料主要性能^[8]

产品	抗弯强度 /MPa	耐压强度 MPa	电阻率 / $\mu\Omega\text{m}$	气孔率 /%
优质人造石墨材料	14	30	9	28
优质人造炭材料	8	35	85	25

极(燃烧电池电极、电镀及电解电极),另外还适用于制作贵重金属烧结模、结晶器、真空镀金属坩埚、冶炼连铸模嘴与滑槽以及特种耐腐蚀化工产品等。

6 结论

(1) “热搅拌聚合”法制取沥青中间相原料简单可行。对中间相细粉表面进行适当活化调整处理,不但利于成型和烧结工序,而且最终产品各项性能大大提高。

(2) 石油沥青、煤沥青都可作为制取“中

间相”原料的“先驱体”,从价格和最终产品性能方面看,石油沥青优于煤沥青。

(3) 挥发份适宜的生石油焦经过适当活化调整处理后亦具有自烧结性,但综合性能方面不及其它两种原料制得的产品。

(4) $R = 0.54 \times n_H / n_C - f / 100$, 其中 R 值应严格控制在 0.2~ 0.3 之间,大于 0.3 小于 0.2 时,无粘结剂炭素材料性能均会恶化。

参考文献

1 Grint A. EP 0283211. 1988.
2 Kiroasano. GB 1492832. 1987.
3 郑 渊. 新型碳材料, 1992, (2): 55- 59.
4 郑 渊. 碳素, 1992, (1): 13- 17.
5 贵阳铝镁设计院. 炭素技术, 1977, (4): 86.
6 柳永行编. 石油沥青. 北京: 石油工业出版社, 1984: 59.
7 Schwemer W C. US P 4071604. 1978.
8 冶金部标准所. 冶金产品标准汇编. 1989: 139, 185.

PITCH MESOPHASE AND A NEW TYPE
OF HIGH STRENGTH CARBON MATERIAL

Xia Jintong, Zhou Shengmai
Department of Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082

ABSTRACT By means of “heating stirring polymerization”, pitch mesophase was prepared from petroleum pitch and coal tar pitch. Through the following processing, such as grinding, activating adjustment, moulding and sintering, a new type of binderless carbon material with self-sintering function was made from the pitch mesophase. The flexural strength of the material is higher than 50MPa. The R value of the mesophase powder has significant influence on the final properties of the material, and the suitable R value is 0.2~ 0.3.

Key words pitch mesophase self sintering high strength carbon material (编辑 何学锋)