

石墨化热处理过程中石墨制品的 微观结构分析和理化性能表征

于站良,施辉献,和晓才,谢刚,钟琦

(昆明冶金研究院 冶金研究所,云南 昆明 650031)

摘要:以经混捏+轧片、冷等静压成型以及焙烧等工序处理后的焙烧样品为原料,通过石墨化热处理后,考察焙烧样品经石墨化热处理前后的组织结构和理化性能.试验结果表明,经 2 800 °C 热处理,焙烧样品的结构由杂乱无序的结构转化为有序的三维石墨结构,处理后样品的石墨化度达到 62.79%.室温电阻率随石墨化度的增大而下降,随体积密度的增大而下降.同时相比石墨化处理前,抗折强度和抗压强度降低了 50% 以上.

关键词:焙烧样品;石墨化制品;热处理;理化性能表征

中图分类号:TF122 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-9102(2014)04-0093-05

Characterization of organization structure and physicochemical properties for Graphitization products in the process of Graphitization heat treatment

Yu Zhanliang, Shi Huixian, He Xiaocai, Xie Gang, Zhong Qi

(Department of Metallurgy Research, Kunming Metallurgy Research Institute, Kunming 650031, China)

Abstract: The graphitization heat treatment of the calcined samples as the raw material was studied, and these samples were obtained by the process treatment of roasting kneading, shaping and baking. The organization structure and physicochemical properties of these samples before and after graphitization heat treatment were investigated. The results showed that: after the treatment of 2800 °C, the organizational structure of samples conversion of orderly three-dimensional structure from disordered two-dimensional, and these samples have the characterization of graphite structure, and the graphitization degree reached 62.79%. Room-temperature resistivity increases with the graphitization degree decreases, along with the increase of bulk density decreased, the flexural strength and compressive strength decreased significantly, reduced by 50%.

Key words: calcined samples; Graphitization products; heat treatment; physical and chemical characterization

特种石墨在高科技领域、新技术领域等方面有着宽广的应用空间,广泛应用于化工、航天、冶金、机械、核能等众多工业领域,具有广泛的应用前景,被誉为 21 世纪最有前途的材料^[1-2].受我国太阳能产业快速发展的影响,今后特种石墨的需求将会迎来高速增长^[3-4].目前,由于我国的特种石墨生

产技术尚处在初级阶段,主要产品大都依赖进口,我国特种石墨制品的供需状况非常严峻,已经严重制约着我国特种石墨及其相关产业的健康快速发展,也影响了我国新材料等高科技产业的发展^[5].因此开发具有自主知识产权的特种石墨材料制备关键技术具有非常深远的意义^[6].

目前,特种石墨的生产工艺大都采用如下步骤:原料(石油焦和煤沥青)→混捏→成型→焙烧+浸渍→石墨化+提纯→产品.生坯经过焙烧+浸渍处理后,生坯中的煤沥青等黏结剂炭化变成了黏结焦,从而使得焙烧样品的理化性能和机械性能得到了大大的提高,但这些性能远远满足不了特种石墨材料的要求,尤其是导热性能、电阻率以及导电性能.为使焙烧样品能够满足特种石墨的要求,就必须对其进行石墨化.石墨化过程是指通过高温热处理,使得热力学性能不稳定的非石墨质炭通过热活化作用转化为石墨质炭的过程.

目前国内外对石墨化处理工艺研究及报道较少,本文以经过多次焙烧和浸渍后的样品为原料,在感应石墨化炉内进行高温热处理.探讨石墨化处理过程中石墨样品的微观结构变化情况.

1 实验

1.1 材料

本实验所采用的主要原料是煨后石油焦和煤沥青,这些原料均来源于云南某电解铝厂,其主要成分如表1所示.

表1 石油焦和煤沥青成分 (%)

	灰分	挥发分	H ₂ O	固定碳	S
石油焦	0.69	9.96	0.21	88.93	0.57
煤沥青	0.98	12.74	0.27	86.01	-

实验中石墨化处理所用的压坯是经过提纯、混捏+轧片、成型、焙烧+浸渍等工序处理后的样品,以下简称焙烧样品.焙烧样品的XRD分析结果如图1所示.从图1可知,图中的衍射峰比较杂乱无章,证明样品中的碳处于非晶态.从整个XRD衍射图得知,样品呈现出杂乱结构,没有相应的特征衍射峰出现.26°附近出现了较强的衍射峰,同时45°附近还出现了一个小峰,这主要是由于焙烧制品在未石墨化处理前的碳结构属于非晶态的无定型碳,这种状态处于一种热力学上所描述的亚稳态结构,由于这种无定型碳不具备晶态结构相应的规则排列,因此不会出现晶态物质特征的相关衍射,因此样品检测出现的特征衍射峰强度很小.其主要原因是这类无定型物质的结构主要由一些微晶组成,这些微晶的结构排列杂乱无章的,形成了“长程无序,短程有序”的物质结构.通过石墨化处理后方可将这种形态转变成为有序的三维结构.

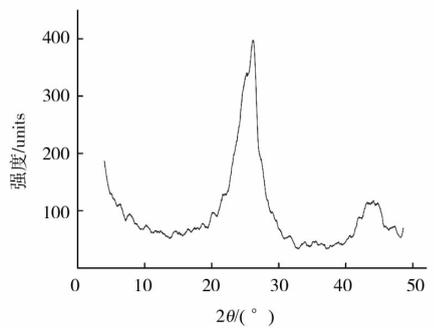


图1 样品的XRD图谱

1.2 石墨化实验

本文实验所用的主要设备是由西安某企业提供的 $\Phi 500$ 型真空感应高温石墨化炉.设备主体主要由炉体、电源系统、气体供应系统、真空系统、冷却系统等组成.样品置于石墨化炉内的平台上,多次反复进行抽真空与充惰性气体的操作,尽可能使炉体内的氧气排出.控制石墨化炉的升降温程序,使焙烧样品进行碳结构转变.实验结束后,对制品进行各项理化性能表征和结构分析.

石墨制品的微观结构用SEM图来分析,物质成分通过EDS来半定量测定,物相成分和石墨化度采用XRD进行表征^[7-8],真密度、电阻率、抗压强度、抗折强度、弹性模量、显气孔率、洛氏硬度等相关理化参数均可根据相关国标进行测定.

2 结果与讨论

2.1 微观结构分析

焙烧样品石墨化处理前后的SEM图分别如图2和图3所示.从图2可知,实验样品的颗粒绝大部分为纤维状和片状碳结构,这些颗粒在堆积过程中形成了孔洞结构,这些空洞结构的孔径大小不同,从几微米到十几微米不等,且以小孔洞存在居多,同时出现了少部分孔径较大的异常孔洞.孔洞的形成主要是在样品焙烧过程中煤沥青发生了大量的缩合反应,以致样品内部的各种元素相互作用后产生大量的气体,这些气体从焙烧样品中逸出,从而在焙烧样品的各个部位形成大量的空隙和气孔.

焙烧样品在经过2800℃石墨化后,其微观结构发生明显的变化,如图3所示.比较图2,焙烧样品经过石墨化处理后,样品的致密度大幅下降,空隙和气孔也明显下降,孔洞尺寸更加细小且分布更加均匀,纤维状装结构明显减少,而层片状结构增

加不少.

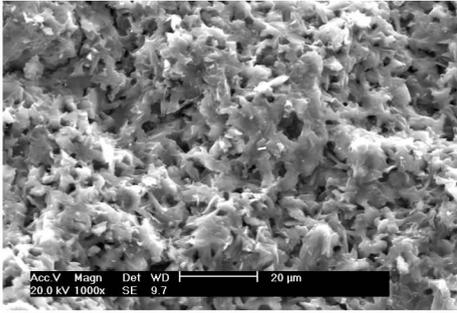


图2 石墨化处理前制品的SEM图

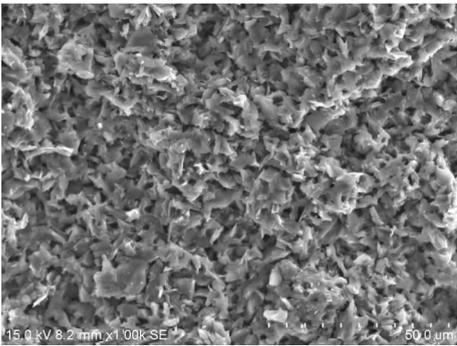


图3 石墨化处理后制品的SEM图

2.2 物相及成分分析

石墨化处理后样品的XRD图如图4所示.图4可知,XRD图像中出现具有晶体特征的相干衍射峰,且特征衍射峰与人造石墨的标准图谱基本吻合,且没有其它杂峰出现,衍射主峰位于(002).从XRD图像可以初步确定石墨化处理后的焙烧样品为人造石墨.为进一步确定所得产品的物相,对XRD图像中的数据进行做进一步的分析.

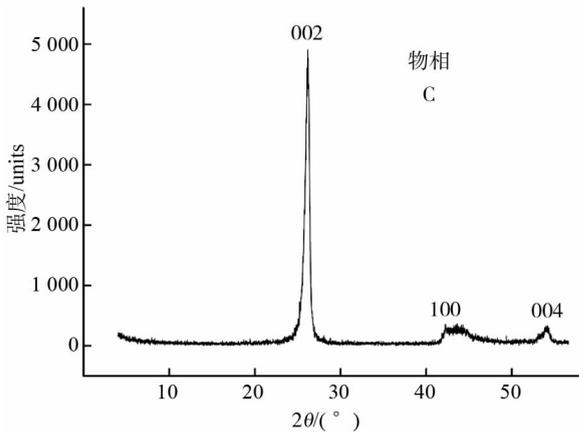


图4 产品的X射线衍射图谱

石墨属于六方晶系结构.石墨化热处理后,制品的各项特征参数,晶胞常数如 a, c 以及 d (晶面

间距)值均可由XRD衍射图中的数据算出,石墨制品的特征参数计算过程及结果如下:

对于六方晶系而言: $\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{3a^2}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{\lambda^2}{4c^2}l^2$ (其中, h, k, l 为晶面指数, a, b, c 为晶胞常数, λ 为X射线波长),而精确的晶胞常数的计算应取处于高角度的X衍射数据,当采用 $\text{CuK}\alpha$ 作为X衍射源时,X射线波长 λ 为0.154 nm,则可以进行如下计算:

晶胞常数 a :取衍射指数(hkl)为(100), 2θ 为 42.52° ,于是有:

$$\sin^2\left(\frac{42.52}{2}\right) = \frac{0.154^2}{3a^2}(1^2 + 0^2 + 1 \times 0) + \frac{0.154^2}{4c^2}0^2, \text{ 计算可得: } a \approx 0.2452 \text{ nm.}$$

晶胞常数 c :取衍射指数(hkl)为(002), 2θ 为 26.22° ,于是有:

$$\sin^2\left(\frac{26.22}{2}\right) = \frac{0.154^2}{3a^2}(0^2 + 0^2 + 0 \times 0) + \frac{0.154^2}{4c^2}2^2, \text{ 计算可得: } c \approx 0.6772 \text{ nm.}$$

各个晶面的晶面间距 d 则可利用面间距公式 $\frac{1}{d^2} = \frac{4(h^2 + k^2 + hk)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}$ 求得,以(002)面为例,有:

$$\frac{1}{d_{002}^2} = \frac{4(0^2 + 0^2 + 0 \times 0)}{3 \times 0.2452^2} + \frac{2^2}{0.6772^2}, \text{ 计算可得: } d_{002} = 0.3386 \text{ nm.}$$

以上结果便是根据经过石墨化处理后的焙烧样品的XRD数据计算得出.对比标准图谱上的相关结果(晶胞常数 a 为0.2461 nm, c 为0.6708 nm,(002)晶面的 d 值为0.3354 nm),计算结果与标准图谱的相关结果十分接近,从而可以进一步证明该焙烧样品为人造石墨.

石墨化过程是物相转变的过程,同时也是组织结构变化的过程.焙烧样品经过 2800°C 处理后,物相由原来的非晶态或者微晶态向晶态转变.由于石墨化是高温热处理过程,焙烧样品中的大分子物质会发生分解缩聚反应,组织成分发生改变.

本文对焙烧样品和石墨化制品进行EDS分析,结果如图5所示.其中图5(a)为石墨化处理后样品的EDS图,图5(b)为石墨化处理前的焙烧样品的EDS图.由图5可知,焙烧样品经过石墨化处

理后,样品中的各项元素含量均有变化,其中碳元素含量从90.51%增加到93.87%,而氧元素含量则由6.40%下降到4.08%,硫元素也从2.14%下降到0.67%。分析其主要原因是随着石墨化处理温度的升高,焙烧样品内出现了缩聚、热分解等一系列化学反应,焙烧样品内一些易挥发或者小分子物质得到进一步的排出,与此同时,元素氧也随之排除,此时,有机质中的杂质硫元素被分解气化,生成含硫的气体或液体排出。

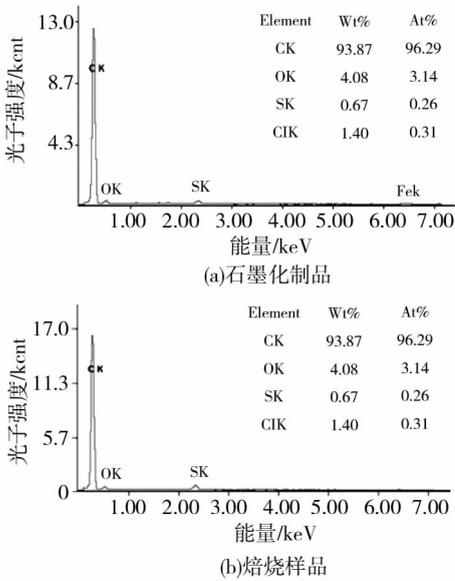


图5 样品的EDS图

2.3 焙烧样品的石墨化程度表征

根据图4的XRD图谱,本文通过测定 g 参数^[9-10]来近似估算产品石墨化程度.计算需要采用 CuK_α 作为X射线源时,X射线波长 λ 为0.154 nm.根据图4的XRD图谱提供的(002)特征峰 2θ 角,采用半高宽法的布拉格定律^[11]($2d_{002}\sin\theta = \lambda$)计算出相应的面间距 d_{002} ,然后将这些结果代入Merrig-Maire公式^[12-13]: $g = \frac{(0.3440 - d_{002})}{(0.3440 - 0.3354)}$,就可以近似计算出产品达到的石墨化程度.计算过程及结果如下:

石墨化处理时,焙烧样品转化为石墨化制品,有:

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} = \frac{0.154}{2 \times \sin 13.11^\circ} = 0.3386 \text{ nm}$$

$$g = \frac{(0.3440 - 0.3386)}{(0.3440 - 0.3354)} \times 100\% = 62.79\%$$

通过计算结果得知,当 2θ 不断增大时, d_{002} 值会逐渐减小,其数值越来越接近理论石墨结构(层

间距为0.3354 nm),从而可以得出所计算得到的石墨化度越大.因此计算结果可以表明无序排列的乱层结构向具有明显特征的石墨结构转变的越完全.

2.4 制品的电阻率

电阻率与石墨化度之间的关系如图6所示.由图6可以看出,随着石墨化度的不断升高,室温下样品的电阻率呈现下降的趋势,即导电性能不断升高.石墨基炭材料是以网面型的六角碳结构存在,由于石墨结构的多样性导致其在层平面内移动电子的性质具备明显的多样性,分析其原因,主要是室温下,随着石墨化度的增加,层间距 d_{002} 减小,作为影响炭材料导电性的主要因素,晶界的载流子浓度增大,同时晶体晶界有序性提高,散射作用减弱,从而使得样品的电导率升高,即样品的电阻率降低^[14-15].不断增大的载流子浓度和不断减弱的晶界散射共同作用,从而导致电阻率随石墨化度的升高而下降.

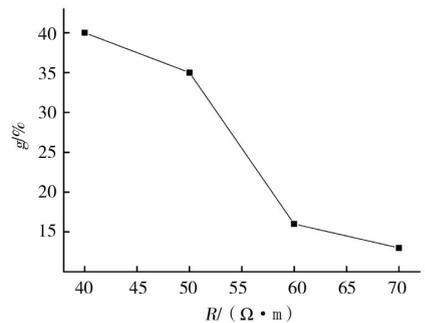


图6 电阻率与样品石墨化度的关系

2.5 石墨制品的机械性能

焙烧样品经过高温石墨化处理,其机械性能会发生较大改变,表3列出石墨化前后压坯的物理机械性能的变化情况.由表3可知,焙烧样品石墨化热处理后,制品的抗压强度和抗折强度均降低50%以上.其主要原因是经过石墨化后,样品内部由于发生缩聚、热分解等一系列化学反应,使得制品内部的气孔直径不断加大,同时样品中还有可能出现了一些细微裂纹或者有裂纹的趋势,上述这些细微变化均会引起制品很大的力学性能变化.同时,由于经历了“非晶态结构”向“石墨结构”的转化后,石墨结构具备了层状结构,层与层之间的作用力变成了很弱的范德华力,使得抗压强度和抗折强度出现了明显的下降.同时,由于径向的不同,石墨制品在不同的取向上也可能出现抗压强度和抗

折强度下降的结果.此外,样品的弹性模量和硬度有所降低.以上数据显示该石墨化制品已经具备了特种石墨的要求.

表2 石墨化前后石墨化样品各项性能的对比

样品	弹性模量 /MPa	洛氏硬度 /HRC	抗压强度 /MPa	抗折强度 /MPa
焙烧样品	23~25	45	189	109
石墨化制品	25~31	43	87	59

3 结论

1)焙烧样品经过石墨化热处理后,其组织结构和成分都发生明显改变,制品结构由无序杂乱的非晶态结构转为具有明显特征的三维石墨结构.样品中碳元素含量得到进一步提高,氧、硫等杂质元素经过石墨化后很大部分以气化的形式逸出,样品得到了进一步提纯.

2)通过对XRD图像以及XRD数据进行分析,石墨化制品已经具备了人造石墨的基本特征,且产品的石墨化程度为62.79%.

3)石墨制品的室温电阻率随着石墨化度的增大而不断下降.与石墨化前相比,其抗折强度和抗压强度等机械性能均降低50%以上,石墨制品的各项理化性能均能达到特种石墨的要求.

参考文献:

[1] 李圣华.特种石墨的分类、市场和生产[J].炭素技术,2007,26(20):45-50.
 [2] 李圣华.特种石墨的分类、市场和生产(续)[J].炭素技术,2007,26(3):54-56.
 [3] 华商纵横.2010-2015年中国特种石墨市场调查与投资风险分析报告[C]//特种高纯石墨论文集.北京:

产业经济研究院出版社,2010.

[4] 朱黎辉.我国半导体、太阳能电池硅晶体生产用大尺寸、高纯度石墨及碳素系列保温材料的应用[C]//半导体、光伏产业用石墨、石英制品技术及市场研讨会论文集.北京:电子工业出版社,2010.
 [5] Liu S H, Ying Z, Wang Z M, et al. Improving the electrochemical properties of natural graphite spheres by coating with a pyrolytic carbon shell[J]. New Carbon Materials, 2008,23(1):30-36.
 [6] Zheng C Q, Zhang M C, Ran J G. Quality and characterization of diamond films[J]. Journal of Materials Research,1997,11(3):231.
 [7] 李崇俊,马伯信,霍肖旭.炭/炭复合材料石墨化度的表征(I)[J].新型炭材料,1999,14(1):19-24.
 [8] 邹林华,黄启忠,邹志强,等.C/C复合材料石墨化度的测定和评价[J].固体火箭技术,1998,12(1):43-48.
 [9] Marinković S, Dimitrijević S. Carbon-Carbon composites prepared by chemical vapour deposition[J]. Carbon, 1985, 23(6):691-699.
 [10] Quli F A, Thrower P A, Radovic L R. Effects of the substrate on deposition structure and reactivity in the chemical vapor deposition of carbon[J]. Carbon,1998, 36(11):1623-1632.
 [11] 艾艳玲,杨延清,王小宪.炭/炭复合材料石墨化度的XRD表征方法[J].煤炭转化,2009,32(1):72-74.
 [12] Mering J, Maire J. Chemistry and Physics of Carbon[M]. New York:Marcel Dekker,1970.
 [13] 石川敏功,长冲通.新炭素工业(上册)[M].陆玉峻,等译.哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,1990.
 [14] Zhang F Q, Huang Q Z, Huang B Y, et al. Effects of graphitization degree on the electrical conductivity of C/C Composite[J]. New Carbon Materials,2001,16(2):45-50.
 [15] 黄剑,介玉洁,郝志彪,等.沥青炭石墨化度的间接表征方法研究[J].炭素技术,2007,26(6):1-5.