

高性能石墨材料注凝成型研究

黄 翔,戴金辉,朱志斌,吴平伟

(中国海洋大学 材料科学与工程研究院 山东 青岛 266100)

摘 要: 传统方法制备高性能炭素和石墨材料是一个高能耗的漫长过程。本文首次对高性能石墨材料进行注凝成型工艺研究,讨论了分散剂含量、pH 值、有机单体含量、石墨固相含量等对石墨料浆粘度的影响;并对注凝成型石墨素坯样品进行抗弯强度、显微形貌分析。结果表明,注凝成型石墨素坯样品在微观结构、力学性能等方面均远优于传统模压成型方法制备之石墨素坯样品。

关键词: 石墨;注凝成型;分散剂;显微结构

中图分类号: TQ 110.6 **文献标识码:** A

Study on the Gelcasting of High-performance Graphite Materials

HUANG Xiang, DAI Jin-hui, ZHU Zhi-bin, WU Ping-wei

(Institute of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: Traditional methods to fabricate high-performance carbon and graphite materials is a high energy-consumptive and long process. Process by gelcasting was tried to fabricate high-performance graphite materials in this paper. The effects of dispersant content, pH, organic monomer content, and graphite solid loading on the slurry viscosity were discussed. The flexural strength and microstructure of the green body were analyzed. The results revealed that the microstructure and mechanical properties of the graphite green body fabricated by gelcasting were far superior to that fabricated by traditional mold pressing.

Keywords: graphite; gelcasting; dispersant; microstructure

高性能炭素和石墨材料的制备是一个高能耗的漫长过程。传统方法由有机前驱体制备炭素或石墨复合材料,需在高压条件下经数次炭化(石墨化)、致密化,一般需要 5 个周期,耗时耗能^[1-2]。采用热压成型相比之下可降低成本、缩短制备时间^[3-5],然而所得制品形状为热压模具所限制,只能为片状或柱状,因此制品仍需进一步加工,从而延长了成品制备周期,增加了产品的成本。目前,高性能炭素和石墨材料主要应用于高级设备加热元器件、火箭与飞船挡热板、大型商用飞机及军用设备制动系统等领域。

如能降低制备能耗、缩短制备周期、成型复杂形状,则高性能炭素和石墨材料制备成本将大幅度降低,使其广泛应用于经济与国防建设。这一切都急待寻找一种新的成型方法,以克服传统

制备工艺的不足。注凝成型工艺因其特有的优势可突破传统工艺局限,使问题迎刃而解。

注凝成型技术是 1990 年美国橡树岭国家重点实验室 Janny 和 Omatete 教授研究发明的。其思路是将低粘度高固相体积分数的浓悬浮体,在催化剂和引发剂的作用下,使浓悬浮体中的有机单体交联聚合成三维网状结构,从而使浓悬浮体中的粉料颗粒原位固化成型^[6]。

注凝成型工艺具有以下几大优势:(1)注凝成型坯体的显微结构非常均匀,这样可以避免烧成时的不均匀收缩,大大提高陶瓷部件的可靠性。(2)注凝成型坯体的生坯强度高,可达 20 ~ 40 MPa(固体体积分数为 60% 的氧化铝体系),足可以机械加工。(3)近净尺寸成型,注凝成型浓悬浮体的固相体积分数高收缩小,可实现近净

收稿日期:2012-10-23

基金项目:中国海洋大学青年教师专项基金项目(201113038);青岛市科技计划基础研究项目(12-1-4-1-(24)-jch)

作者简介:黄翔,男,1972 年生,博士,副教授,E-mail: materials@ouc.edu.cn。

尺寸成型。大大降低了精密陶瓷部件后期的机械加工量。(4) 样品形状主要取决于注凝成型模具,因此可根据实际需要而自由设计。(5) 对模具材料无特殊要求。(6) 无需模压、等静压等特殊设备,大大降低制备成本,有利于产品的规模化生产。

由于注凝成型工艺与其它传统陶瓷成型工艺相比具有许多优越的特点,引起陶瓷界内专家的普遍关注,使得该技术得到了很快的发展,并已在实际中获得了推广应用。我国近几年对注凝成型技术进行了系统性的研究工作,主要集中于高性能结构陶瓷领域,开展了氧化铝体系、碳化硅体系、二氧化硅体系、氧化锆体系及其复合材料体系等注凝成型技术的研究,取得了一些突破性的进展^[7]。目前,我国科研工作者已将注凝成型技术成功地应用到氧化铝陶瓷基片及精细熔融石英陶瓷制品的生产中。但以石墨为碳源制备高固相含量(高体积分数)石墨碳浆,用注凝成型工艺技术制备高性能炭素和石墨材料,国内外尚未见报道。

注凝成型技术是以高固相含量、低粘度的稳定料浆为基础的。在注凝成型的料浆制备中,粉体具有自发团聚的趋势,团聚体受重力的作用将会沉降,这将直接影响料浆的稳定性,导致注凝成型所得的素坯密度低、不均匀,且缺陷较多,甚至因粘度太大而无法实施注凝成型。因此,如何提高粉体在液体中的分散性、均一性和稳定性是注凝成型制备高性能陶瓷的关键所在。因此本文主要讨论了分散剂含量、pH值、有机单体含量、石墨固相含量等对石墨料浆粘度的影响,确定了低粘度、较高固相含量稳定石墨料浆的制备条件。

1 实验

1.1 预混液的配制

按一定比例量称取有机单体丙烯酸胺(AM)和交联剂N,N'-亚甲基双丙烯酸胺(MBAM),加入一定量的蒸馏水,在室温下充分溶解,即得预混液。预混液中AM:MBAM=10:1,且单体与交联剂含量之和为料浆中预计加入石墨粉体质量的1%~10%。

1.2 浆料制备

快速搅拌预混溶液,加入适量丙烯酸或十二

烷基磺酸(以下分别称之为分散剂A、B),并用氨水调节pH值;将预混液转入球磨罐中,加入适量天然鳞片石墨,以800转/分钟速度球磨24h,即制得所需石墨料浆。

1.3 注凝成型

在上述料浆中加入引发剂、催化剂,并用球磨或电动搅拌方法使之与碳浆搅拌均匀,混合时间为30min。并于真空设备中除去料浆中的气泡,然后将此料浆注入一定形状的模具中。随后将盛有碳浆的模具于60℃静置约30min,待料浆固化。脱模后,将此素坯在一定的温度与湿度下干燥,即得到石墨制品素坯。

2 结果与讨论

由于石墨为非极性固体,其表面为低能表面,所以水对石墨粉体表面难以润湿,致使石墨在水中的分散性极差。钢铁行业开发的含碳浇注料其碳含量普遍较低(一般不超过5%)^[8]。为使石墨均匀分散于水中,可采用加入表面活性剂、表面涂层等方法对石墨进行表面处理,以改善水对石墨的润湿性与分散性^[9-10]。因表面涂层处理方法必然引入其它物相,而如目标产品必须为石墨纯相时,则此方法受到限制;采用表面活性剂处理方法,工艺简单,成本低,引入的有机分散剂也可在石墨烧结过程中石墨化。

测定粉体表面电位可定量了解粉体间静电斥力大小,预测体系的稳定性。图1所示为石墨粉体Zeta电位(ξ 电位)与溶液pH值及表面活性剂之间关系。

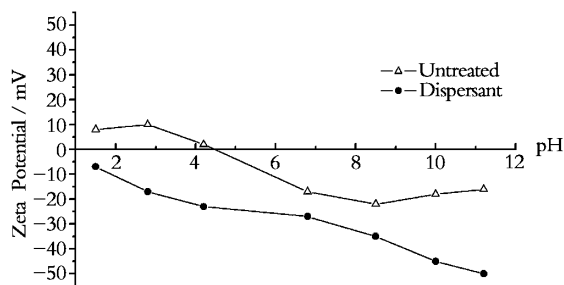


图1 石墨粉体Zeta电位(ξ 电位)与溶液pH值及表面活性剂之间关系

Fig. 1 Relationship of graphite powder Zeta potential(ξ potential) with pH and surfactant

由图 1 可知, 未处理之石墨粉体的等电点在 $\text{pH} = 4.5$ 左右, ξ 电位最大值在 $\text{pH} = 8.5$ 左右; 经表面活性剂 A 处理后, ξ 电位在图中所示 pH 范围内均为负值, 且随 pH 升高而增加, 当 $\text{pH} = 11$ 时, ξ 电位达到 -50 mV 。可见经过表面活性剂处理后, 石墨粉体在水中的表面电位发生了很大的改变, 石墨颗粒之间静电斥力增加, 从而使粉体趋于分散而不团聚下沉, 这有利于石墨粉体在料浆中的稳定悬浮, 从而得到稳定、均匀、低粘度、高固相含量的石墨料浆。

图 2 所示为石墨碳浆在一定分散剂 A 及固相含量条件下, 粘度与碳浆 pH 值之间关系。

由图 2 可知, 当碳浆由中性 ($\text{pH} = 7.6$) 调节至碱性 ($\text{pH} = 11.20$) 时, 碳浆的粘度大幅度降低, 其流动性大为改善, 从而更有利于碳浆的注模。这与图 1 的研究结果是相符的, 料浆中石墨粉体表面电位随 pH 升高而增加, 即石墨颗粒之间静电斥力增加, 在宏观上即表现为碳浆粘度随体系 pH 值增加而显著下降。

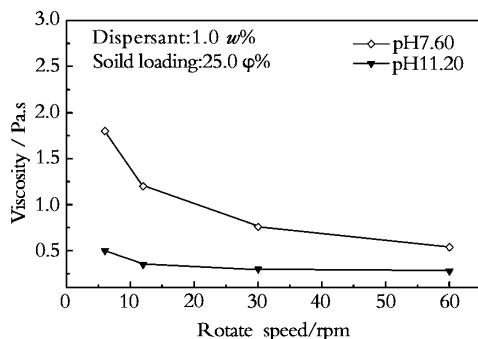


图 2 石墨料浆粘度与料浆 pH 值之间关系

Fig. 2 Graphite slurry viscosity versus pH

图 3 所示为一定 pH 值及固相含量条件下, 碳浆粘度与分散剂 A 用量之间关系。

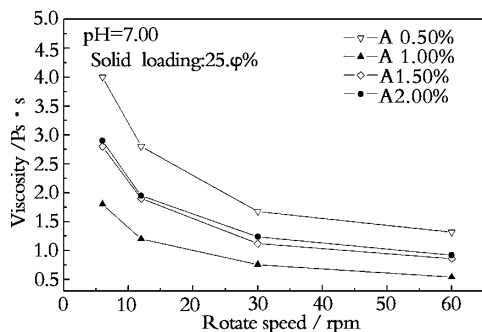


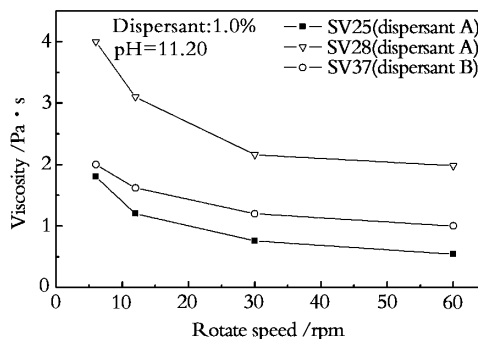
图 3 石墨料浆粘度与分散剂用量之间关系

Fig. 3 Graphite slurry viscosity versus dispersant content

由图 3 可知, 碳浆粘度先随分散剂含量 (w) 由 0.50% 增加到 1.00% 而减小, 并在含量为 1.00% 时料浆粘度达到极小值 ($0.54 \text{ Pa}\cdot\text{s}$)。继续增加分散剂用量到 1.50% 和 2.00%, 料浆的粘度反而增加。由此可见, 料浆的流动性对分散剂的用量比较敏感, 偏离最佳用量将导致粘度的显著增加。

图 4 所示为一定分散剂用量及酸碱度条件下, 碳浆粘度与固相含量之间的关系。

由图 4 可见, 固相含量对料浆的流变性能有直接而显著的影响。使用分散剂 A 时, 随着固相含量 (φ) 由 25% (SV25) 增加至 28% (SV28), 料浆粘度随之显著上升; 另一方面料浆粘度随转速的增加而大幅度降低, 呈现剪切变稀现象, 这是高浓悬浮体常见的一种流变学特征。当转速较大 ($> 30 \text{ r/min}$) 时, 料浆的粘度值趋于稳定。此外, 不同分散剂种类对石墨碳浆的分散、稳定作用也大不相同。当使用分散剂 B 时, 石墨碳浆的流动性得到显著改善, 固相含量 (φ) 为 37% (SV37) 的碳浆粘度仍小于使用分散剂 A 固含量为 28% (SV28) 之碳浆, 而与使用分散剂 A 固含量为 25% (SV25) 之碳浆粘度接近。可见分散剂的选择对获得稳定、均匀、高固含量、低粘度石墨碳浆是至关重要的。



4 石墨料浆粘度与固相含量及分散剂种类之间关系

Fig. 4 Relationship of graphite slurry viscosity with solid loading and different dispersants

图 5 所示为采用传统模压成型及注凝成型工艺制备的石墨素坯样品之力学性能对比。由图可知, 采用传统模压成型制备的石墨素坯样品之力学性能远低于注凝成型制备的石墨素坯样品: 前者抗弯强度小于 5 MPa (图 5a) 而后者抗弯强度 $10 \sim 25 \text{ MPa}$ (图 5b), 接近日本东洋炭素等

公司部分等静压石墨产品抗弯强度(表1)。由于具备较好力学性能,故注凝成型制备的石墨素坯样品在烧结前可以进行切削、钻孔、刨铣等各项机械加工,减少产品烧成后的加工余量,降低产品的制备成本。

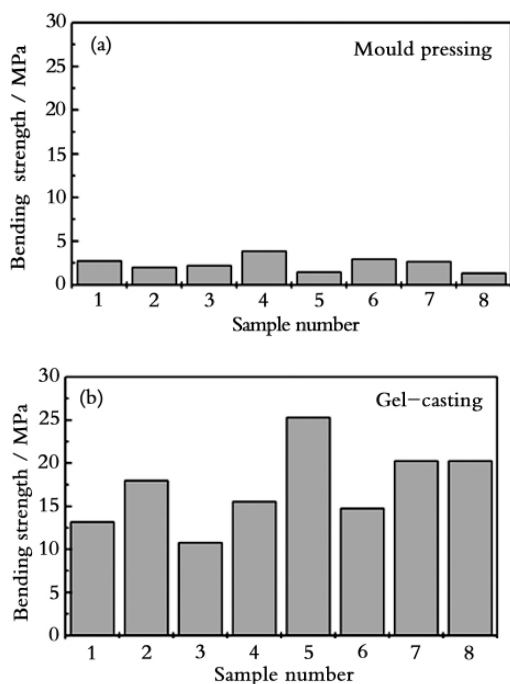


图5 传统模压成型及注凝成型工艺制备的石墨素坯样品之力学性能对比

Fig.5 Comparision of mechanical properties of graphite green body obtained by mould pressing and gelcasting:
(a) mould pressing; (b) gelcasting

表1 日本东洋炭素等公司部分等静压石墨产品抗弯强度^[3]

Table 1 Flexural strength of some graphite products processed by isostatic pressing in Japan

公司名称	产品型号	抗弯强度 / MPa
日本东洋炭素公司	ISEM-1	30
日本东洋炭素公司	502	30
日本炭素公司	EG61	28
日本炭素公司	EGM61	25
日本东海炭素公司	G310	25
日本东洋碳(卡朋)公司	AX230	30

图6所示为注凝成型工艺制备的石墨素坯样品。由图可知,样品形状主要取决于注凝成型模具,因此可根据实际需要而自由设计,从而摆脱了传统模压以及冷等静压等成型方法的局限,并且无需高压设备,从而大大降低制备成本,有利于产品的规模化生产。

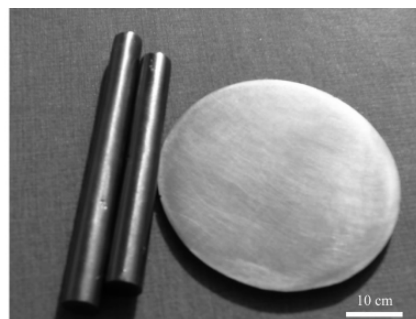


图6 注凝成型工艺制备的石墨素坯小样

Fig.6 Graphite green sample prepared by gelcasting

图7所示为采用传统模压成型及注凝成型工艺制备的石墨素坯样品之断口形貌对比。(a)、(b)为传统模压成型制备的石墨素坯样品之断口形貌。由图可知,制品中存在显著裂纹,并且石墨粉体呈明显的定向排列,这些都将导致制品力学性能低下,制品各向异性,对制品的使用非常不利。(c)、(d)为注凝成型工艺制备的石墨素坯样品之断口形貌。制品致密无裂纹,石墨粉体呈随机非定向排列,这对获得力学性能优异、各向同性之均匀、稳定高性能制品非常有利。

3 结 论

(1) 经过表面活性剂处理后,石墨粉体在水中的表面电位发生了很大的改变,石墨粉体表面电位随pH升高而增加,颗粒之间静电斥力增加,有利于制得高性能石墨料浆。

(2) 料浆的流动性对分散剂的用量比较敏感,偏离最佳用量将导致粘度的显著增加。分散剂的选择对获得高性能石墨料浆也是至关重要的。

(3) 注凝成型制备的石墨素坯样品之力学性能远优于传统模压成型制备的石墨素坯样品。这是因为制品致密无裂纹,其中石墨粉体呈随机非定向排列。

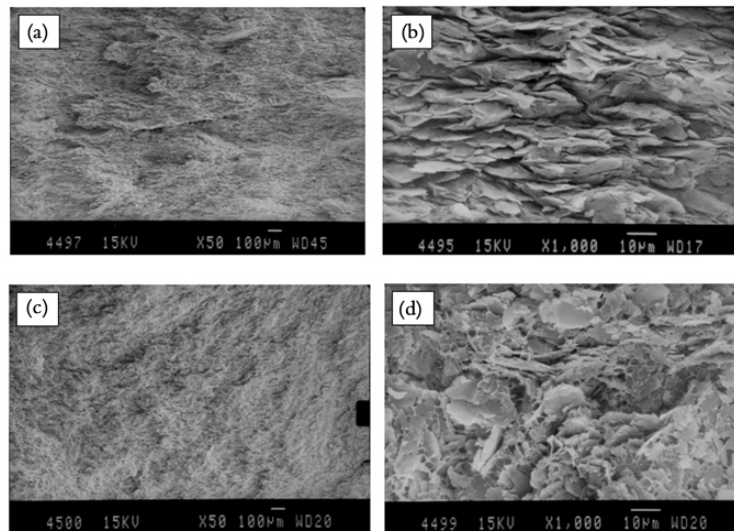


图7 采用传统模压成型及注凝成型工艺制备的石墨素坯样品之断口形貌对比

Fig. 7 The fracture morphologies of green body processed by mold pressing and gelcasting:

(a)、(b) mold pressing; (c)、(d) gelcasting

(4) 注凝成型样品形状主要取决于注凝成型模具,因此可根据实际需要而自由设计。

致谢

本论文工作得到中国海洋大学基本科研业务费青年教师专项基金项目(201113038)和青岛市基础计划项目(12-1-4-1-(24)-jch)资金支持,在此感谢。

参考文献:

- [1] 陈蔚然. 炭素材料工艺基础[M]. 长沙: 湖南大学出版社, 1984.
Chen W R. Fundamentals of carbon materials technology [M]. Changsha: Hunan University Press, 1984.
- [2] 周声励, 夏金童, 闫连辰. 无粘结剂炭/石墨材料研究[J]. 炭素, 1996(4): 8—13.
Zhou S L, Xia J T, Yan L C. Study on carbon/graphite materials without binder [J]. Carbon, 1996(4): 8—13.
- [3] 冯勇祥. 日本冷等静压各向同性石墨的发展[J]. 炭素技术, 2001(2): 21—26.
Feng Y X. Development of homogeneous graphites by cold isostatic pressing in Japan [J]. Carbon Techniques, 2001(2): 21—26.
- [4] 冯勇祥. 国内冷等静压各向同性石墨的发展[J]. 炭素技术, 2002(5): 33—36.
Feng Y X. Development of homogeneous graphites by cold isostatic pressing in China [J]. Carbon Techniques, 2002(5): 33—36.
- [5] 孙戈. 等静压石墨的研究与探讨[J]. 炭素, 2004

(2): 8—11.

Sun G. Study and research on isostatic pressing graphite [J]. Carbon, 2004(2): 8—11.

- [6] Janney M A, Omatete O O. Method for molding ceramic powders using a water-based gel casting. U S Patent 5028362, 1991—07—02.
- [7] 黄勇, 杨金龙, 谢志鹏. 高性能陶瓷成型工艺进展[J]. 现代技术陶瓷, 1995, 16(4): 4.
Huang Y, Yang J L, Xie Z P. Development of forming process of high performance ceramics [J]. Advanced Ceramics, 1995, 16(4): 4.
- [8] 朱伯铨. 含炭浇注料的现状与发展[J]. 耐火材料, 1999, 33(1): 50—53.
Zhu B Q. Current situation and development of the carbon-contained castables [J]. Refractory Material, 1999, 33(1): 50—53.
- [9] 朱伯铨, 管红梅, 刘文超. 以表面活性剂改善水对鳞片石墨的润湿性研究[J]. 武汉冶金科技大学学报(自然科学版), 1999, 22(3): 242—244.
Zhu B Q, Guan H M, Liu W C. Study on the wettability modification of flake graphite by surfactant [J]. Journal of Wuhan University of Science and Technology (Natural Science Edition), 1999, 22(3): 242—244.
- [10] Hideyuki Yoshimatsu, Seiji Fujiwara. Wettability by water and oxidation resistance of alumina-coated graphite powder [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1995, 103(9): 929—934.

(编辑: 段玉琴)