



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106478102 A

(43)申请公布日 2017.03.08

(21)申请号 201610943490.8

(22)申请日 2016.11.02

(71)申请人 中国科学院上海应用物理研究所
地址 201800 上海市嘉定区嘉罗公路2019号

(72)发明人 张灿 仲亚娟 夏汇浩 贺周同
宋金亮 唐辉 林俊 周兴泰

(74)专利代理机构 江苏永衡昭辉律师事务所
32250

代理人 杨楠

(51)Int.Cl.

C04B 35/528(2006.01)

C04B 35/622(2006.01)

C04B 35/64(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

高密度超细孔结构石墨制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种高密度超细孔结构石墨制备方法。首先将粒径为5~50 μm的中间相碳微球、粒径为5~50 μm的石墨粉、粒径小于等于2 μm的中间相碳微球和/或中间相碳微球微粉混合均匀为成型粉料,成型粉料中粒径为5~50 μm的石墨粉的含量为1wt%~5wt%,粒径小于等于2 μm的中间相碳微球和/或中间相碳微球微粉的含量为3wt%~35wt%,余量为粒径为5~50 μm的中间相碳微球;然后对所述成型粉料进行成型,得到生坯;最后对所述生坯进行烧结,得到高密度超细孔结构石墨。本发明可有效解决产品开裂所导致的成品率低的问题,具有环境友好、工艺流程简单、成品性能好等优点,可实现高密度超细孔结构石墨的工业化规模生产。

1. 一种高密度超细孔结构石墨制备方法,其特征在于,首先将粒径为 $5\sim 50\mu\text{m}$ 的中间相碳微球、粒径为 $5\sim 50\mu\text{m}$ 的石墨粉、粒径小于等于 $2\mu\text{m}$ 的中间相碳微球和/或中间相碳微球微粉混合均匀为成型粉料,成型粉料中粒径为 $5\sim 50\mu\text{m}$ 的石墨粉的含量为 $1\text{wt}\%\sim 5\text{wt}\%$,粒径小于等于 $2\mu\text{m}$ 的中间相碳微球和/或中间相碳微球微粉的含量为 $3\text{wt}\%\sim 35\text{wt}\%$,余量为粒径为 $5\sim 50\mu\text{m}$ 的中间相碳微球;然后对所述成型粉料进行成型,得到生坯;最后对所述生坯进行烧结,得到高密度超细孔结构石墨。

2. 如权利要求1所述方法,其特征在于,所述中间相碳微球的挥发分含量为 $5\text{wt}\%\sim 15\text{wt}\%$ 。

3. 如权利要求1所述方法,其特征在于,对所述成型粉料进行等静压成型。

4. 如权利要求1所述方法,其特征在于,按照以下工艺对所述生坯进行烧结:

首先对生坯进行焙烧,得到焙烧品;所述焙烧工艺具体为:先以不高于 $90^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率升温至 300°C ,并保温 30min 以上,然后以不高于 $60^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率继续升温至 800°C ,并保温 60min ,继续以不高于 $90^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率升温至 $1100\pm 100^\circ\text{C}$ 的焙烧温度并保温一段时间后,以不高于 $120^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率降至室温;

然后将焙烧品以不高于 $120^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率升温至 $2800\pm 200^\circ\text{C}$,并保温2小时,进行石墨化处理。

5. 如权利要求4所述方法,其特征在于,所述焙烧品的密度不低于 $1.60\text{ g}/\text{cm}^3$ 。

6. 如权利要求1所述方法,其特征在于,按照以下工艺对所述生坯进行烧结:先以不高于 $90^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率升温至 300°C ,并保温 30min 以上,然后以不高于 $60^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率继续升温至 800°C ,并保温 60min ,继续以不高于 $90^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率升温至 $1100\pm 100^\circ\text{C}$ 的焙烧温度并保温一段时间后,以不高于 $120^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率升温至 $2800\pm 200^\circ\text{C}$,并保温2小时,进行石墨化处理。

7. 如权利要求1所述方法,其特征在于,所述成型粉料包含 $2\sim 4\text{wt}\%$ 的粒径为 $10\sim 20\mu\text{m}$ 的石墨粉以及 $8\sim 12\text{wt}\%$ 的粒径小于等于 $2\mu\text{m}$ 的中间相碳微球和/或中间相碳微球微粉,余量为粒径为 $10\sim 20\mu\text{m}$ 的中间相碳微球。

8. 如权利要求1所述方法,其特征在于,成型所得到的生坯密度不低于 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 。

9. 一种高密度超细孔结构石墨,使用如权利要求1~8任一项所述方法制备得到。

高密度超细孔结构石墨制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种石墨制备方法,尤其涉及一种高密度超细孔结构石墨制备方法。

背景技术

[0002] 高密度超细孔结构石墨(或简称超细结构石墨)是二十世纪中后期发展起来的一种新型石墨材料,具有一系列优异性能,如耐热性好,在惰性气氛下,随着温度的升高其机械强度升高;与普通石墨相比,超细孔结构等静压石墨结构致密,耐化学腐蚀性强,能经受住熔融金属和玻璃的渗透侵蚀,可用作高温耐腐蚀容器;导热性能和导电性能良好,可用于电火花加工用石墨电极;超细孔结构石墨还可用于制造火箭喷嘴、熔盐堆和气冷堆的慢化体材料和反射体材料;同时超细结构石墨经抛光后,光洁度好,可用于模具制备。

[0003] 与普通炼钢用石墨电极和中粗石墨类似,传统超细结构石墨也要经过原料的煅烧、破碎、磨粉,沥青熔化,配料、混捏、成型、焙烧、浸渍、石墨化等工序的处理。但是,超细结构石墨的生产工艺与普通炼钢用石墨电极和中粗石墨截然不同。超细结构等静压石墨需要粉碎成更细的粉料,由于超细粉料的较高吸附性,混捏时需要加入更高的沥青量;因为沥青量大,焙烧周期会更长;石墨化冷却时不能喷水,所以石墨化生产周期也要比普通石墨长得多。

[0004] 超细结构石墨由于制备工艺复杂,目前,一般采用二次焦工艺,通过模压或等静压成型技术进行超细结构等静压石墨的制备。这种方法是将5-25 μm 的焦粉与液态煤沥青混捏后经多级轧片磨粉成型,再快速炭化处理,得到的炭制品再磨粉,二次混捏后轧片,再磨粉成型,经焙烧、浸渍、石墨化后获得超细结构等静压石墨。此工艺生产成本低、生产周期长、制品均质性差,在轧片工序生产环境异常恶劣。

[0005] 因此,采用环境友好型工艺,开发短流程、高密度、超细孔结构石墨具有重要的意义。为此,有些研究者提出了直接利用中间相碳微球(MCMB)作为原料来制备超细结构石墨,既将中间相碳微球压制成生坯后进行烧结。该方法理论上可缩短制备流程、提高成品特性、降低对环境的影响。然而在实践中发现,现有以中间相碳微球为原料的超细结构石墨制备技术均存在成型、烧结过程中的产品大面积开裂情况,最终的成品率极低,尤其是对于体积较大的超细结构石墨,该问题更为严重;从而导致该技术仅存在于实验室中,无法实现工业化量产。由于目前该问题尚未得到有效解决,因此目前超细结构石墨的大规模生产仍采用传统的二次焦工艺。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题在于克服现有以中间相碳微球为原料的超细结构石墨制备技术所存在的不足,提供一种高密度超细孔结构石墨制备方法,可有效解决产品开裂所导致的成品率低的问题,具有环境友好、工艺流程简单、成品性能好等优点,可实现高密度超细孔结构石墨的工业化规模生产。

[0007] 本发明具体采用以下技术方案解决上述技术问题:

一种高密度超细孔结构石墨制备方法,首先将粒径为5~50 μm 的中间相碳微球、粒径为5~50 μm 的石墨粉、粒径小于等于2 μm 的中间相碳微球和/或中间相碳微球微粉混合均匀为成型粉料,成型粉料中粒径为5~50 μm 的石墨粉的含量为1wt%~5wt%,粒径小于等于2 μm 的中间相碳微球和/或中间相碳微球微粉的含量为3wt%~35wt%,余量为粒径为5~50 μm 的中间相碳微球;然后对所述成型粉料进行成型,得到生坯;最后对所述生坯进行烧结,得到高密度超细孔结构石墨。

[0008] 优选地,所述成型粉料包含2~4wt%的粒径为10~20 μm 的石墨粉以及8~12wt%的粒径小于等于2 μm 的中间相碳微球和/或中间相碳微球微粉,余量为粒径为10~20 μm 的中间相碳微球。

[0009] 优选地,所述中间相碳微球的挥发分含量为5wt%~15wt%。

[0010] 优选地,对所述成型粉料进行等静压成型。

[0011] 按照以下工艺对所述生坯进行烧结:首先对生坯进行焙烧,得到焙烧品;所述焙烧工艺具体为:先以不高于90 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的升温速率升温至300 $^{\circ}\text{C}$,并保温30min以上,然后以不高于60 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的升温速率继续升温至800 $^{\circ}\text{C}$,并保温60min,继续以不高于90 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的升温速率升温至1100 \pm 100 $^{\circ}\text{C}$ 的焙烧温度并保温一段时间后,以不高于120 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速率降至室温;然后将焙烧品以不高于120 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的升温速率升温至2800 \pm 200 $^{\circ}\text{C}$,并保温2小时,进行石墨化处理。

[0012] 或者,先以不高于90 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的升温速率升温至300 $^{\circ}\text{C}$,并保温30min以上,然后以不高于60 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的升温速率继续升温至800 $^{\circ}\text{C}$,并保温60min,继续以不高于90 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的升温速率升温至1100 \pm 100 $^{\circ}\text{C}$ 的焙烧温度并保温一段时间后,以不高于120 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的升温速率升温至2800 \pm 200 $^{\circ}\text{C}$,并保温2小时,进行石墨化处理。

[0013] 相比现有技术,本发明具有以下有益效果:

本发明将大粒径与小粒径的中间相碳微球进行配料,有效提高材料的密度,并降低材料最可几孔径,提高材料的抵抗开裂的能力;将不同粒径的中间相碳微球与石墨粉按一定比例混合成成型粉料,然后进行成型和烧结,有效克服了现有以中间相碳微球为原料的超细结构石墨制备技术所存在的成品率低的问题,可实现规模化量产;采用适宜的烧结工艺,进一步降低材料在烧结过程中的热应力,符合大尺寸材料制备过程中的传质和传热规律,降低材料的开裂,可用于工业化规模生产;

相比传统的二次焦工艺,本发明无需与黏结剂沥青混捏、焙烧后无需沥青浸渍和多次焙烧,可显著降低能耗和生产成本,生产流程短,所生产的超细孔结构石墨各项理化性能好;本发明不需要添加黏结剂沥青,具有成品石墨化程度高、生产过程污染少、绿色环保的优点。

具体实施方式

[0014] 本发明的目的是对现有以中间相碳微球为原料的超细结构石墨制备技术进行改进,以克服成型、烧结过程中的产品大面积开裂问题,大幅提高成品率,从而实现规模化生产。

[0015] 本发明的思路是从原料构成着手来解决上述问题,将不同粒径的中间相碳微球与石墨粉按一定比例均匀混合为成型粉料。一方面,不同粒径的中间相碳微球的填充效应以

及石墨粉的润滑作用相结合,可大幅提高成型生坯的密度,降低成型压力,减少生坯开裂情况;另一方面,较高密度的生坯在后续烧结过程中的收缩率较小,并且石墨良好的导热性能可提高中间过程产品的热导率,使得烧结过程中产品中的温度分布较均匀,各部位收缩情况差异较小,从而降低焙烧过程的热应力,减少烧结过程所导致的产品缺陷。这一点对于体积较大的石墨产品尤其具有重要意义。

[0016] 要实现上述作用,需要精心选择粉料配方,经大量实验得到本发明的粉料配方案具体如下:成型粉料中粒径为 $5\sim 50\mu\text{m}$ 的石墨粉的含量为 $1\text{wt}\%\sim 5\text{wt}\%$,粒径小于等于 $2\mu\text{m}$ 的中间相碳微球和/或中间相碳微球微粉的含量为 $3\text{wt}\%\sim 35\text{wt}\%$,余量为粒径为 $5\sim 50\mu\text{m}$ 的中间相碳微球。

[0017] 优选地:所述成型粉料包含 $2\sim 4\text{wt}\%$ 的粒径为 $10\sim 20\mu\text{m}$ 的石墨粉以及 $8\sim 12\text{wt}\%$ 的粒径小于等于 $2\mu\text{m}$ 的中间相碳微球和/或中间相碳微球微粉,余量为粒径为 $10\sim 20\mu\text{m}$ 的中间相碳微球。

[0018] 优选地,中间相碳微球的挥发分含量为 $5\text{wt}\%\sim 15\text{wt}\%$ 。

[0019] 在现有中间相碳微球的生产中,粒径小于 $2\mu\text{m}$ 的中间相碳微球和中间相碳微球微粉通常均作为废料被丢弃,本发明采用一定比例的粒径小于等于 $2\mu\text{m}$ 的中间相碳微球和/或中间相碳微球微粉作为原料,除可降低石墨平均孔径、减少制程中的开裂现象、提高成品率之外,还可有效降低原材料采购成本。

[0020] 除了原料配方以外,成型和烧结工艺也会对最终的成品率及产品性能产生重要影响,因此有必要根据传质规律和传热规律,对成型、烧结工艺进行进一步优化。

[0021] 本发明的生坯成型可采用现有的模压成型、等静压成型等方法;优选等静压成型,可提高产品的各向同性度,减少热应力,提高产品的成品率。最好在成型过程中通过调整成型参数,在保证生坯不出现开裂情况的前提下,使得生坯密度不低于 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$,这样可进一步减少烧结过程中出现开裂的情况。

[0022] 本发明的烧结工艺可采用两段式的烧结工艺,即先在较低温度下对生坯进行焙烧,然后再在更高温度下进行石墨化;也可以采用对生坯直接进行石墨化的处理工艺。

[0023] 对于前者,本发明优选的烧结工艺具体如下:首先对生坯进行焙烧,得到焙烧品;所述焙烧工艺具体为:先以不高于 $90^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率升温至 300°C ,并保温 30min 以上,然后以不高于 $60^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率继续升温至 800°C ,并保温 60min ,继续以不高于 $90^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率升温至 $1100\pm 100^\circ\text{C}$ 的焙烧温度并保温一段时间后,以不高于 $120^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率降至室温;然后将焙烧品以不高于 $120^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率升温至 $2800\pm 200^\circ\text{C}$,并保温2小时,进行石墨化处理。

[0024] 对于后者,本发明优选的烧结工艺具体如下:先以不高于 $90^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率升温至 300°C ,并保温 30min 以上,然后以不高于 $60^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率继续升温至 800°C ,并保温 60min ,继续以不高于 $90^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率升温至 $1100\pm 100^\circ\text{C}$ 的焙烧温度并保温一段时间后,以不高于 $120^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率升温至 $2800\pm 200^\circ\text{C}$,并保温2小时,进行石墨化处理。

[0025] 采用本发明方法制备得到的超细孔结构石墨具有良好的性能,其密度可达到 $1.80\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,最可几孔径(即分布最多的孔的直径,用于评价石墨材料的抵抗流体浸润的能力)在 $1\mu\text{m}$ 以下,石墨表面抛光后的表面粗糙度 R_a 在 $0.25\mu\text{m}$ 以内。现在工业化生产的石墨材料最可几孔径基本上在 $2\mu\text{m}$ 以上,最可几孔径降低,可提高石墨在服役环境中的使用寿

命。

[0026] 为了便于公众理解,下面以几个具体实施例来对本发明技术方案及其技术效果进行进一步详细说明:

实施例1.

采用粒径(d50)为10 μm 、挥发分含量8.5wt%的中间相碳微球100kg,与粒径(d50)为1 μm 、挥发分含量12.5wt%的中间相碳微球10kg均匀混合,并添加粒径为10 μm 的石墨粉3.0kg,于250MPa压力下等静压成型,成型后生坯先以90 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的升温速率升温至300 $^{\circ}\text{C}$,并保温1小时,然后以60 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的升温速率继续升温至800 $^{\circ}\text{C}$,并保温1.5小时,继续以不高于90 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的升温速率升温至1100 \pm 100 $^{\circ}\text{C}$ 的焙烧温度并保温2小时后,以100 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速率降至室温;然后将焙烧品以100 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的升温速率升温至2800 \pm 200 $^{\circ}\text{C}$,并保温2小时,进行石墨化处理,制成石墨材料。最终得到的石墨材料密度1.88g/cm³,最可几孔径0.5 μm ,石墨表面抛光后表面粗糙度Ra在0.1 μm 以内。

[0027] 实施例2.

采用粒径(d50)为20 μm 、挥发分含量12wt%的中间相碳微球100kg,与粒径(d50)为1.5 μm 、挥发分含量12wt%的中间相碳微球20kg均匀混合,并添加粒径为20 μm 的石墨粉3.0kg,于250MPa压力下等静压成型,成型后生坯先以75 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的升温速率升温至300 $^{\circ}\text{C}$,并保温1小时,然后以45 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的升温速率继续升温至800 $^{\circ}\text{C}$,并保温1.5小时,继续以90 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的升温速率升温至1100 \pm 100 $^{\circ}\text{C}$ 的焙烧温度并保温2小时,继续以120 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的升温速率升温至2800 \pm 200 $^{\circ}\text{C}$,并保温2小时,进行石墨化处理,制成石墨材料。最终得到的石墨材料密度1.85g/cm³,最可几孔径0.75 μm ;石墨表面抛光后表面粗糙度Ra在0.2 μm 以内。

[0028] 实施例3.

采用粒径(d50)为8 μm 、挥发分含量8wt%的中间相碳微球100kg,与粒径(d50)为1 μm 、挥发分含量12.5wt%的中间相碳微球8kg均匀混合,并添加粒径为8 μm 的石墨粉2kg,于250MPa压力下模压成型,成型后生坯先以75 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的升温速率升温至300 $^{\circ}\text{C}$,并保温1小时,然后以不高于45 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的升温速率继续升温至800 $^{\circ}\text{C}$,并保温1.5小时,继续以不高于90 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的升温速率升温至1100 \pm 100 $^{\circ}\text{C}$ 的焙烧温度并保温2小时后,以100 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速率降至室温;然后将焙烧品以90 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的升温速率升温至2800 \pm 200 $^{\circ}\text{C}$,并保温2小时,进行石墨化处理,制成石墨材料。最终得到的石墨材料密度1.86g/cm³,最可几孔径0.60 μm ;石墨表面抛光后表面粗糙度Ra在0.15 μm 以内。

[0029] 实施例4.

采用粒径(d50)为30 μm 、挥发分含量12.5wt%的中间相碳微球100kg,与粒径(d50)为2 μm 、挥发分含量12.5wt%的中间相碳微球25kg均匀混合,并添加粒径为30 μm 的石墨粉4kg,于250MPa压力下模压成型,成型后生坯先以75 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的升温速率升温至300 $^{\circ}\text{C}$,并保温1小时,然后以45 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的升温速率继续升温至800 $^{\circ}\text{C}$,并保温2小时,继续以90 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的升温速率升温至1100 \pm 100 $^{\circ}\text{C}$ 的焙烧温度并保温2小时,继续以120 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的升温速率升温至2800 \pm 200 $^{\circ}\text{C}$,并保温2小时,进行石墨化处理,制成石墨材料。最终得到的石墨材料密度1.85g/cm³,最可几孔径0.8 μm ;石墨表面抛光后表面粗糙度Ra在0.28 μm 以内。