

石墨拉西环制备工艺研究

鄢国强 周海丽

机械工业部上海材料研究所, 上海 200437

【摘要】 本文选用胶体石墨为主要原料, 采用烧结工艺制备石墨拉西环。详细探讨了粘结剂、成型工艺及热处理工艺对石墨拉西环性能的影响。结合 SEM 对拉西环进行了结构分析。所制得的拉西环性能优于同类规格的进口产品。

【关键词】 胶体石墨, 酚醛树脂, 烧结工艺, 拉西环制备。

Study on the Technology of Preparation of Graphite Raschig Ring

Yan Guoqiang Zhou Haili

Shanghai Research Institute of materials, MM I Shanghai 200437

【Abstract】 The preparation of graphite Raschig ring by a sintering process using the colloidal graphite as main raw material is reported in this paper. Effects of the adhesive used, the technology of the forming process and heat treatment process on the characteristics of graphite Raschig ring were studied thoroughly. The structure of graphite Raschig ring was analyzed by SEM. It is proved that the properties of the graphite Raschig ring prepared in our laboratory are better than those of the imported products.

【Key words】 Colloidal Graphite, Phenolic Resin, Sintering Technology, Preparation of Raschig Ring

一、前 言

石墨材料具有优良的耐腐蚀性, 石墨拉西环具有比表面积大、耐腐蚀性好(尤其可耐氢氟酸腐蚀)、造价相对低廉等优点, 广泛用于填料塔中以提高分离效率^[1]。在国外, 石墨拉西环主要采用焦炭及沥青高温石墨化制成石墨管后截取法制备^[2], 生产周期长, 能源消耗大, 而国内有关石墨拉西环资料报道甚少。

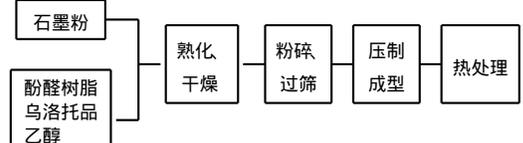
本文以胶体石墨粉为原料, 采用烧结工艺研究石墨拉西环的制备, 探索粘结剂、成型工艺及热处理工艺对石墨拉西环性能的影响, 所制得的拉西环其性能指标优于同类规格的进口石墨拉西环。

二、实 验

1. 拉西环的制备

选用上海胶体化工厂的胶体石墨粉为主要原料, 采用酚醛树脂作粘结剂, 在实验室制成石墨拉西环。

制造流程如下:



2. 性能测试

- 1 气孔率及体积密度采用吊兰法测定。
- 2 参照 GB 6804- 86“烧结金属衬套径向压溃”

强度测定法 测定石墨拉西环的压溃强度。

3 应用CM 12型扫描电镜观察拉西环的结构

三、结果与讨论

1. 粘结剂的选择及用量的影响

国外采用焦炭及沥青为原料经2000~ 3000 高温烧结制成石墨拉西环, 本文采用石墨粉作原料, 研究了各种粘结剂的粘结效果, 表1列出了采用CMC、聚乙烯粉、沥青、环氧树脂、酚醛树脂作粘结剂制得的拉西环的压溃强度。可见在相同条件下, 酚醛树脂的粘结效果最佳。这是由于酚醛树脂受热时形成大量呈网络结构的残留碳^[3], 提高了制品的机械性能。

表1 粘结剂的影响

粘结剂	CMC	聚乙烯	沥青	环氧树脂	酚醛树脂
压溃强度, M Pa	2.0	3.2	3.9	5.8	6.7

本文选择酚醛树脂作粘结剂, 考察了不同的酚醛树脂用量对拉西环性能的影响, 见表2。

表2 粘结剂用量的影响

酚醛树脂, %	压溃强度, M Pa	气孔率, %
5	11.4 12.6 13.8 13.6 12.1	
10	17.5 16.5 19.6 18.9 17.6 19.1 25.7	
15	25.2 24.3 25.6 32.9 23.5 21.5 21.5	
20	24.1 28.4 24.1 32.6 33.3 17.0 16.4	
20*	26.8 23.2 31.1 34.8 32.2 9.8 7.5	
20**	25.8 24.5 32.2 35.6 27.1 17.1 16.1	
25	21.5 21.8 21.2 28.4 19.8 24.3 24.6	
30	14.7 18.1 14.9 17.7 17.5	

进口石墨拉西环 23.1 26.0 31.4 24.3 23.8 16.4 15.8

* 含有酚醛树脂量10%的乌洛托品;

** 含有酚醛树脂量1%的乌洛托品。

从表2可以看出, 酚醛树脂用量过高或者过低均降低拉西环的性能, 乌洛托品的加入有利于机械性能的提高, 但是过多的加入致使气孔率下降。

2. 熟化时间的影响

根据酚醛树脂的化学特性, 采用乙醇溶解酚醛树脂和乌洛托品, 溶解完全后加入石墨粉, 充分混匀, 熟化一段时间后置于红外线灯下或具备通风装置的烘箱中烘至完全干燥, 用球磨机粉碎至过80目筛。我们发现熟化时间的长短影响拉西环的机械性能, 见表3。

可见, 熟化时间太短, 压溃强度偏低, 实验中采

取3天时间进行熟化处理。

表3 熟化时间的影响

熟化时间, h	压溃强度, M Pa				
3	12.5	18.5	16.6	16.3	14.6
24	17.2	16.2	18.9	19.6	19.3
48	19.3	18.9	16.5	16.6	20.0
72	25.8	24.5	32.2	35.6	27.7
172	32.8	27.5	38.5	24.5	31.7

3. 压制成型参数

采用模压成型, 试验了不同压力对拉西环性能的影响, 结果表明, 压力太低 (< 10M Pa), 压溃强度偏低, 气孔率偏高; 相反压力太高 (> 20M Pa), 气孔率偏低, 且出现应力碎裂。本文选择在12M Pa 压力下压制成型。

4. 热处理曲线

采用 TA S100型综合热分析仪测定了成型坯体的失重- 差热分析曲线, 见图1, 在400 附近的放热峰乃酚醛树脂的受热分解所致, 结合实验结果(表4), 确定了最佳的热处理工艺, 如图2所示。

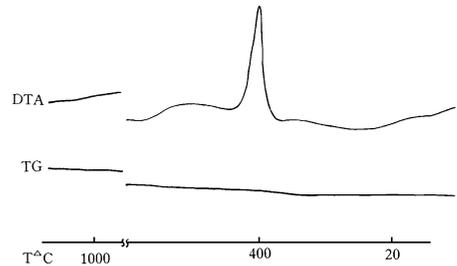


图1 TG- DTA 曲线

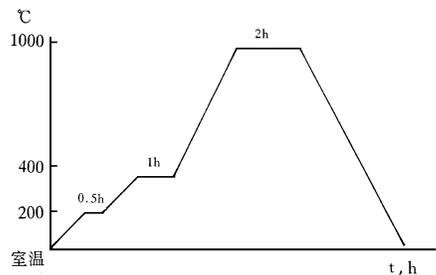


图2 热处理曲线

5. 石墨拉西环微结构

石墨拉西环试样置于荷兰 Philips 公司生产的CM 12型扫描透射电镜上观察, 其结构特征照片示于图3。可见, 本法制备的石墨拉西环微孔分布均匀, 比表面积高于进口同类产品(图4)。

表4 热处理温度对压溃强度的影响

热 处 理 流 程					压 溃 强 度 M Pa				
室温—200	* 0.5h—400	* 1h—650	* 1h—随炉冷却		13.2	11.8	10.9	14.5	9.6
室温—200	* 0.5h—400	* 1h—950	* 2h—随炉冷却		17.5	17.7	14.9	16.5	19.8
室温—200	* 0.5h—400	* 1h—1000	* 2h—随炉冷却		24.1	26.8	23.2	31.1	34.2
室温—200	* 0.5h—400	* 1h—1250	* 2h—随炉冷却		24.4	26.2	25.6	24.3	32.9

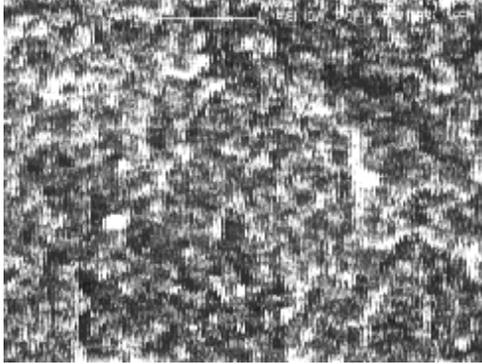


图3 SEM 照片(本法)280×

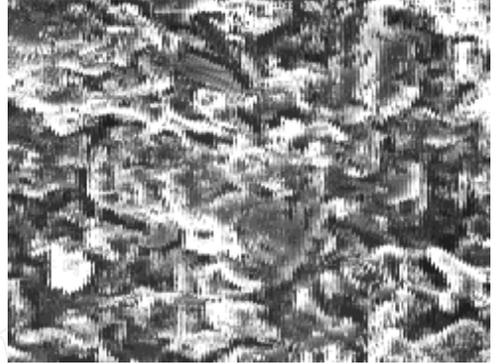


图4 SEM 照片(进口)280×

四 结 论

- 1、本研究获得了烧结法制备石墨拉西环的最佳工艺流程及条件;
- 2、本研究发现熟化时间严重影响石墨拉西环的机械强度性能;
- 3、本法制备的石墨拉西环的性能优于同类规格的进口产品。

参 考 文 献

- 1 李士贤,姚建,林定浩,石墨,化学工业出版社,1991; 254
- 2 田贺井秀夫,无机合成材料とその应用,化学工业社株式会社,昭和45年; 72
- 3 李蕴秋,张绍维,周瑞发,材料科学与工程,1996; 14 (2): 6

(上接第41页)

- 2 Nishino S, et al, Appl Phys Lett, 1983; 42(5): 460
- 3 Hofman L. et al, J. Appl Phys, 1982; 53: 6962
- 4 Tohda T. et al, J. Electrochem. Soc., 1980; 127: 44
- 5 Nagai t, et al, J. Phys E, 1982; 15: 520
- 6 Kim H J, Davis R F. J. Electrochem. Soc., 1986; 133 (11): 2350
- 7 Chezzo M, et al, IEEE Trans, 1992; EDL-13: 639
- 8 Dmitriy V A, et al, Electron lett, 1988; (24): 1031
- 9 D. A lok, et al, IEEE Electron Device Lett, 1994; 15 (10): 394
- 10 P. G. Neudeck, et al, Appl Phys Lett, 1994; 64 (11): 1386
- 11 O. Kordina, et al, Appl Phys Lett, 1995; 67(11): 1561
- 12 Sugii T, et al, J. Electrochem. Soc., 1987; 134: 2545
- 13 Sugii T, et al, IEEE Trans, 1990; ED-37: 2331
- 14 Charles E. Weitzel, et al, IEEE Transactions on Electron Device, 1996; 43(10): 1732
- 15 K. Xie, et al, IEEE Electron Device Lett, 1996; 17 (3): 142
- 16 Kelner G, et al, IEEE Trans, 1989; ED-36: 1045
- 17 Jayarama N. Shenoy, et al, IEEE Electron Device Letter, 1997; 18(3): 93
- 18 C. E. Weitzel, et al, IEEE Electron Device Lett, 1995; 16(10): 451
- 19 S. Sriram, et al, IEEE Electron Device Lett, 1996; 17 (7): 369
- 20 Karen E Moore, et al, IEEE Electron Device Lett, 1996; 18(2): 69
- 21 Nitt S R., et al, Appl Phys Lett, 1987; 50: 203