



中华人民共和国国家标准

GB/T 38396—2019

焦化沥青类产品 中间相含量的测定 光反射显微分析方法

Pitch products of coal carbonization—Determination of mesophase content—
Microscopical analysis by reflected light

2019-12-31 发布

2020-07-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国钢铁工业协会提出。

本标准由全国煤化工标准化技术委员会(SAC/TC 469)归口。

本标准起草单位：宝武炭材料科技有限公司、北京欧波同光学技术有限公司、冶金工业信息标准研究院。

本标准主要起草人：杜亚平、张艳秋、祁秀梅、李倩怡、郑景须、皮晓宇、张国滨。



焦化沥青类产品 中间相含量的测定 光反射显微分析方法

1 范围

本标准规定了光反射显微分析方法测定中间相含量的术语和定义、原理、试剂及材料、仪器、试样的采取和制备、分析步骤、结果报告、精密度等。

本标准适用于改质沥青、高软化点沥青(超硬质沥青)、中间相沥青、中间相炭微球等中间相含量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 2000 焦化固体类产品取样方法

GB/T 2294 焦化固体类产品软化点测定方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

各向同性相 isotropic phase

由碳和氢组成的复杂的芳香族有机化合物,通常是主要相且是连续相。在室温下,各向同性相呈玻璃状固态,在偏振光下呈非活性,见图 1。

3.2

中间相 mesophase

当分子大小、形状和分布有利时从母相基体中形成的光学各向异性液晶状碳质相。在正交偏振光下带有消光的图像,见图 1、图 2。

注 1: 中间相的形成过程遵循以下规律:光学各向同性的沥青在一定温度下(通常在 350℃~450℃下)发生分解反应和缩聚反应,形成以缩合稠环芳香族结构为主体的液晶,在表面张力作用下,形成中间相小球(二次 QI)。当长大后的中间相小球相互靠近时,各球体内的扁平大分子层面彼此插入,融并后形成中间相复球。当复球增大到表面张力无法维持其球形时,发生形变以至解体形成流动态的各向异性区域。随着中间相含量的增加,最后形成中间相大融并体。见图 3 a)~图 3 d)。

注 2: 中间相小球在液相炭化过程中产生,直径几微米至几十微米,具有易石墨化的特性(结晶性高),对其分离、焙烧即得中间相炭微球。

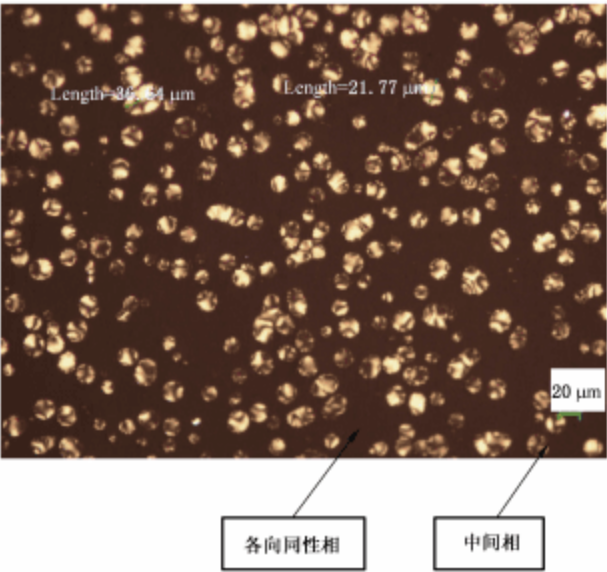


图 1 煤沥青的各向同性相和中间相(200 倍)

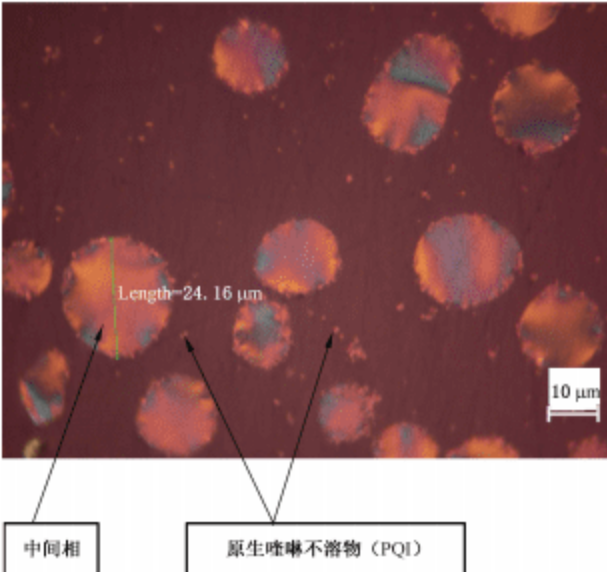
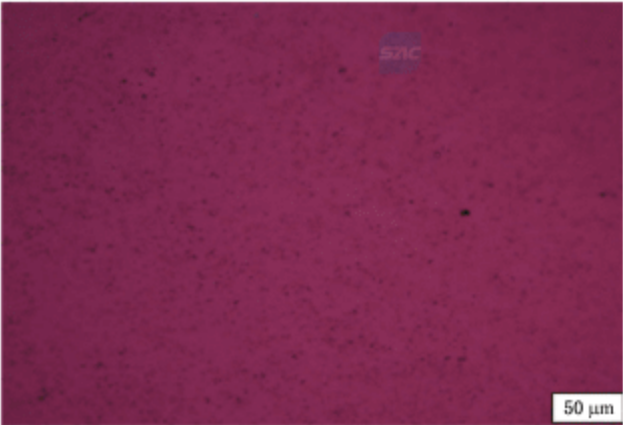
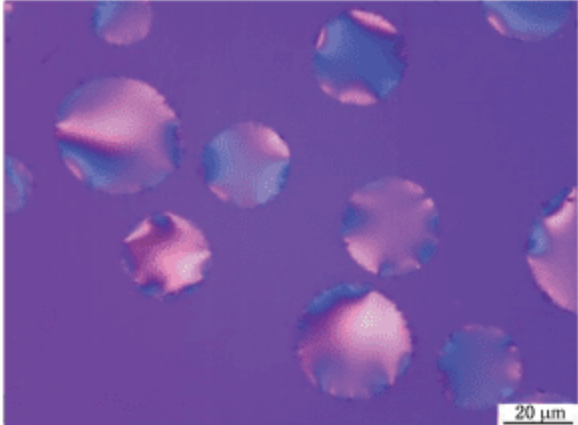


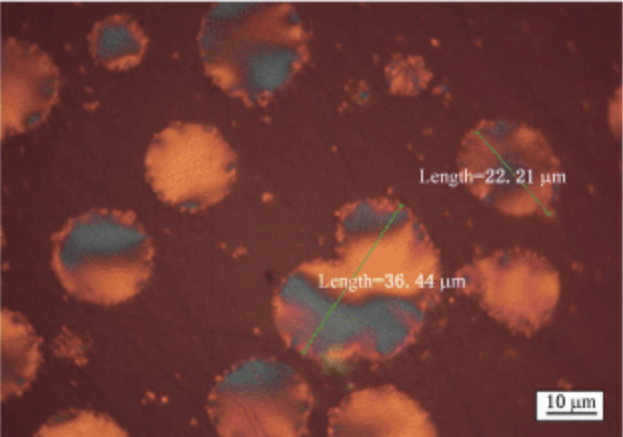
图 2 煤沥青的 PQI 和中间相(加入一级红 λ 插片 1 000 倍)



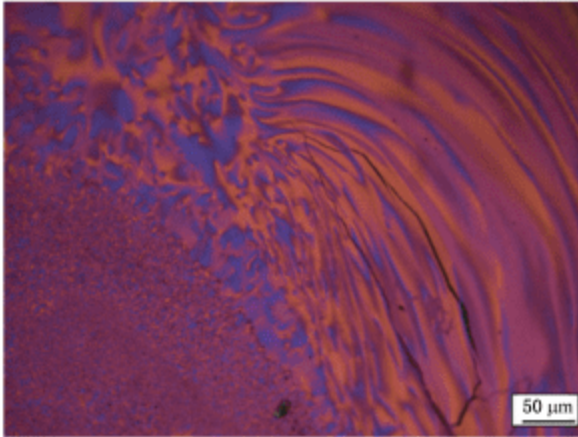
a) 沥青(光学的同向性)



b) 形成二次 QI(中间相小球/光学的异向性)



c) 中间相小球融并/光学的异向性



d) 中间相结合/光学的异向性

图 3 中间相形成过程

3.3

原生喹啉不溶物 normal quinoline insolubles; original quinoline insolubles; primary quinoline insolubles

在焦炉装煤炉顶空间有机成分热解产生的炭黑类固体相,其单个的球状粒子通常直径小于 $2\ \mu\text{m}$, 相对较硬,在明亮的人射光线下显示轮廓,在各向同性相中浮雕状突出,旋转 360° 时该干涉图像保持不变。

4 原理

将待测样品破碎至特定粒度大小后用树脂包裹,或者将待测的熔化样品(或将固体加热熔化)倒入模具中。包裹的或成型的样品被磨平抛光成平整的表面,用于反射光偏光显微镜检测。通过对符合统计要求的足够数量点或面积的观察,按各向异性的中间相和各向同性相灰度的不同来测定沥青中间相数量和大小。

5 试剂及材料

5.1 树脂和固化剂:凡满足以下要求的冷镶嵌树脂黏结体系都可以使用。

包括:

- a) 树脂固化体系可在室温下固化,并且在室温下易于倾倒;
- b) 树脂和沥青要有最小的互溶性,最初的树脂应是透明的;
- c) 树脂固化的放热量不会将沥青熔化;
- d) 树脂在研磨抛光后,能得到完全平整的表面;
- e) 在显微镜下用亮场照射时,沥青和树脂要形成鲜明对比。

5.2 成型磨具:橡皮弹性模具或塑料环,直径 25 mm 或 32 mm,其中橡皮弹性模具可多次重复利用,尺寸为其内径;塑料环为一次性利用,尺寸为其外径。

5.3 研磨料:粒度分别为 No.320、No.600、No.1200、No.3000、No.5000 的防水金刚砂纸。

5.4 抛光料:粒径大小为 $3\ \mu\text{m}$ 的金刚石化合物和粒径大小为 $0.05\ \mu\text{m}$ 的氧化铝(或氧化镁)粉末或悬浮液。

5.5 磨盘覆盖物:背面有防水黏结剂的棉、丝和化纤材料的丰富细毛布,主要与金刚石、氧化铝等研磨剂配合使用。

5.6 浸油:与物镜有相近折射率的油。

5.7 橡皮泥或黏土:具有一定柔韧性和黏性。

5.8 光滑金属板或玻璃。

5.9 载玻片。

6 仪器

6.1 反射光偏光显微镜:所有的光学组件(物镜、目镜、偏光器和分析器)应确保在正交偏振光下放大倍数为 400 倍~500 倍的情况下能够对干样品进行检测,对于放大倍数大于 500 倍的,应使用油浸式物镜;这种显微镜应配有可将样品旋转 360° 的圆形平台,这种平台应可以使样品在两个正交方向按设定的固定增量被推进;显微镜的目镜应配有网格或十字线。

6.2 熔样设备:空气浴、电热鼓风干燥箱、可调封闭电炉或其他加热设备;空气浴应满足 GB/T 2294 有

关熔样设备的要求。

6.3 研磨和抛光设备:带一个或几个磨盘,能够将沥青样品放置其上进行研磨、抛光至平整,表面无擦痕,直径 200 mm~210 mm,转速 150 r/min~400 r/min(推荐带有固定样品的附加装置)。

6.4 样品清洁器:在样品磨碎和抛光的不同阶段需要一些装置对样品进行清洗,这些装置可以是超声波设备、简单的水流装置或吹风机。

6.5 压平器。

7 试样的采取和制备

7.1 试样的采取

按 GB/T 2000 的规定进行。较大颗粒:将待测固体沥青样品敲碎至粒径约 10 mm~20 mm;细颗粒<10 mm。

7.2 试样的准备

7.2.1 脱水

如果固体样品含有水(如水下成型后中间包裹水分),需将待测样品在 60 ℃ 以下风干,或者在电热鼓风干燥箱中干燥。如果不含水可以略去此步骤。

7.2.2 熔融固化

将盛有固体沥青的熔样勺置于加热空气浴上方或将盛有沥青的不锈钢杯放入设定好温度的干燥箱内,待样品完全熔化后倒入容器。用电炉加热时,应不断搅拌以防止局部过热,直到样品变得流动,小心搅拌以免气泡进入样品中。加热至倾倒温度的时间不超过 30 min。各种加热方式其加热温度不超过沥青预计软化点加 110 ℃。

容器内固化后样品按 7.1 中较大颗粒准备。

7.2.3 固化成型

7.2.3.1 将塑料环放在光滑金属板或玻璃上,用黏土在环的四周固定。用橡皮弹性模具则可以省略此步骤。

7.2.3.2 在塑料环或橡皮弹性模具内放入 4~8 小块粒径约 10 mm~20 mm 固态沥青试样,底面部分试样宜有四块以上,将树脂与固化剂按说明书规定的比例调匀后倒入容器。

7.2.3.3 冬季环境温度低时可置于设定温度为 30 ℃~40 ℃ 的干燥箱内,以加快固化。

7.2.3.4 待树脂和沥青体系完全固化,将样品从橡皮弹性模具内取出。如在一次性塑料模具内则不需取出。

7.2.4 样品表面准备

7.2.4.1 将样品夹具安在调整台上,注意样品夹具中心有凹面的朝上,放入成型后的样品,研磨面向下,在螺杆上放上压紧垫片,将样品平面旋钮拧紧,一手按住各样品,一手分别拧紧样品夹具螺钉,将各样品固定好,再将样品夹具从调整台上取下。

7.2.4.2 将已粘贴砂纸的研磨盘放到转动板上,对好固定销,再将样品夹具安在研磨盘上。拉出安全钮,转动加压手柄,调整驱动轴使之下移至样品夹具上,使驱动轴上插销完全插入对位孔,借助驱动轴上

的弹簧压紧样品夹具。用手转动样品夹具,调节加压手柄使其松紧适宜。固定好后,调整水龙头的位置到研磨盘中央。

7.2.4.3 接通驱动轴电源和主机电源,逐步调整研磨盘转速至要求的转速。

7.2.4.4 按表 1 要求研磨抛光。第 1 阶段研磨 3 min 时取下,检查是否平整,若不平整则继续磨;第 2 阶段至第 4 阶段与第 1 阶段类似,第 3 阶段至第 4 阶段还应检查是否有深的划痕,若有则继续磨;第 5 阶段用 No.5000 砂纸研磨 10 min,也可以粗抛光,抛光使用粗绒布或粗帆布,抛光时关小冷却水,边磨边将抛光液滴上或喷上粗抛光布,10 min 后可以停止洒抛光液,开大冷却水,继续抛光 10 min;第 6 阶段为细抛光。

表 1 研磨、抛光步骤及要求

阶段	研磨板砂纸	冷却剂或润滑剂	转速 r/min	时间 min
第 1 阶段	No.320	水	200	3~5
第 2 阶段	No.500	水	200	5~10
第 3 阶段	No.1200	水	200	5~10
第 4 阶段	No.3000	水	250	5~10
第 5 阶段	No.5000(或粗抛布)	水(或 2.5 μm ~3 μm 金刚石化合物+水抛光液)	250	10 (10+10)
第 6 阶段	细抛布	0.05 μm 的氧化铝悬乳液+水=1:10	250	抛光液和水各 10

7.2.4.5 每换一种研磨料(打磨)和覆盖物(抛光)前,先关闭驱动轴电源和主机电源,等驱动轴和研磨盘完全停止转动时,调高驱动轴,使之与样品夹具脱离,取下样品夹具和样品。不应用手接触转动部件。

7.2.4.6 将样品用水流或超声波设备清洗。

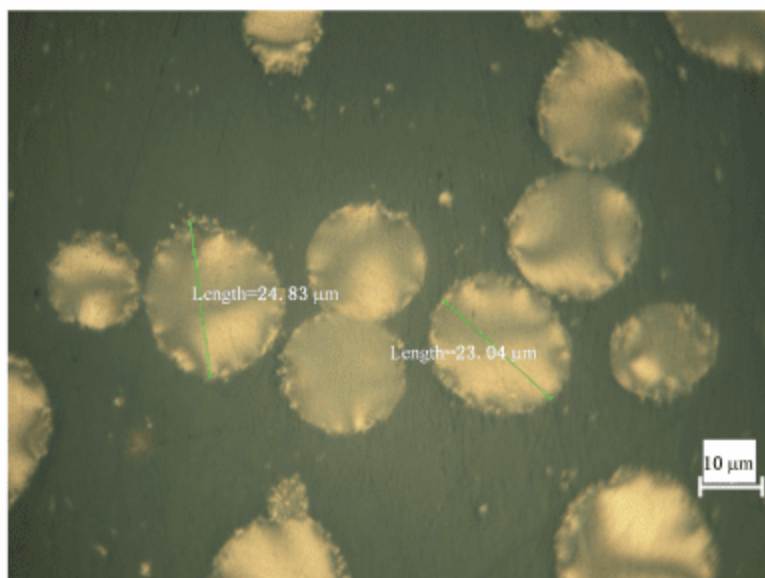
7.2.4.7 表面应满足要求为:样品表面平整、光亮,没有凹坑,没有明显擦痕;沥青没有污点;表面没有打磨和抛光用的化合物。如发现细纹则重新研磨、抛光。砂纸或抛光布变脏及时更换。

8 分析步骤

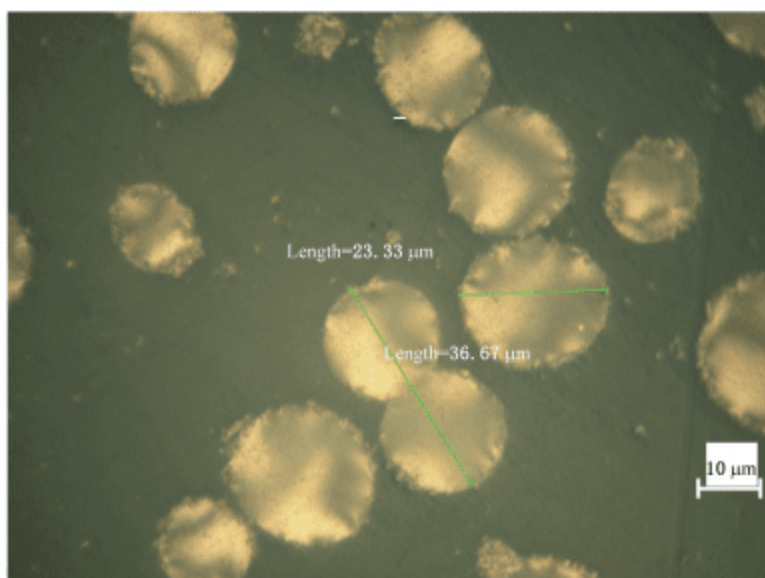
8.1 面积百分比法

8.1.1 偏光显微镜调节和观察:将研磨抛光好的沥青样品用橡皮泥或黏土粘于载玻片上,用压平器压平,置于偏光显微镜载物台上,先在明场下用低倍物镜调好焦。再调到需测定放大倍数的物镜,在正交偏振光下观察,进一步调好焦。旋转载物台,观察并确定中间相,每旋转 45°明暗将交替变化,在有一级红 λ 插片时产生干涉色。见图 4。

SAC

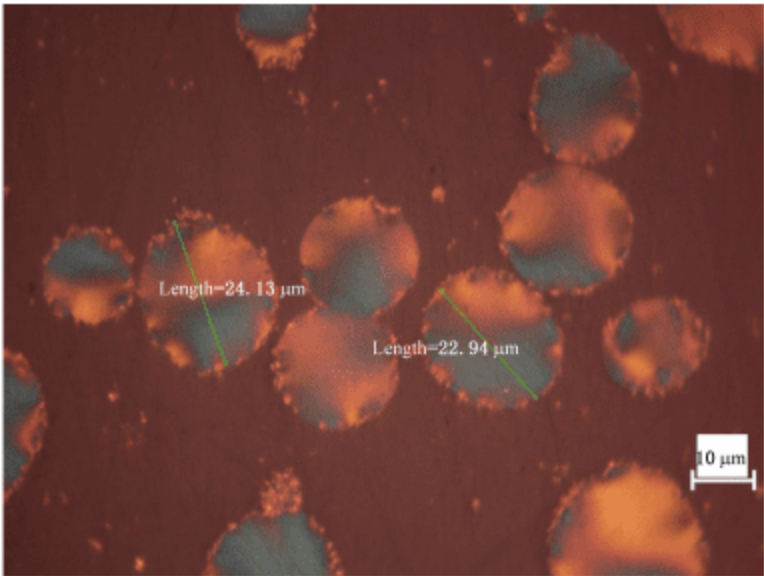


a) 正交偏振光下(没加入一级红 λ 插片)

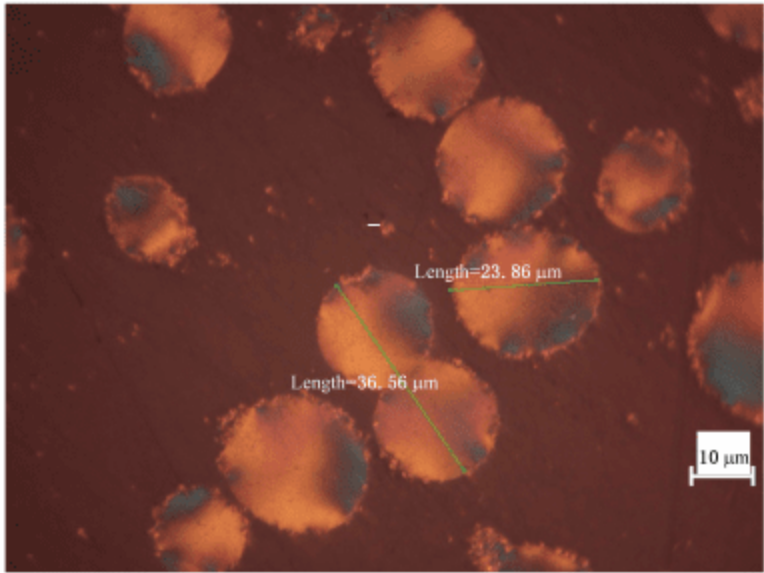


b) a)图载物台逆时针转动 45°

图4 在正交偏振光油浸下并放大1 000倍时显示沥青PQI和中间相的显微照片



c) 正交偏振光下(加入一级红 λ 插片)



d) c)图载物台逆时针转动 45°

图 4 (续)

8.1.2 在图像清晰时拍下照片,用图像处理软件测距功能测出最大的中间相尺寸;因各向同性相和各向异性相灰度不一样,用软件功能将能观察到的中间相选中,再计算选中部分的中间相的面积和图像的总面积。见图 5、图 6。

有时观察中间相图,会有比较亮的点。既不是沥青,也不是中间相(每旋转 45°没有明暗交替变化,也没有干涉色),可能是抛光剂或灰尘等杂质。这在计算中间相面积时应剔除。见图 7。

中间相含量(体积分数)精确到 0.1%,中间相含量的计算按式(1)计算:

$$c_i = \frac{A_i}{A_o} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- c_i ——一定直径范围中间相含量,%;
- A_i ——一定直径范围中间相的面积,单位为平方微米(μm^2);
- A_o ——图像的总面积,单位为平方微米(μm^2)。

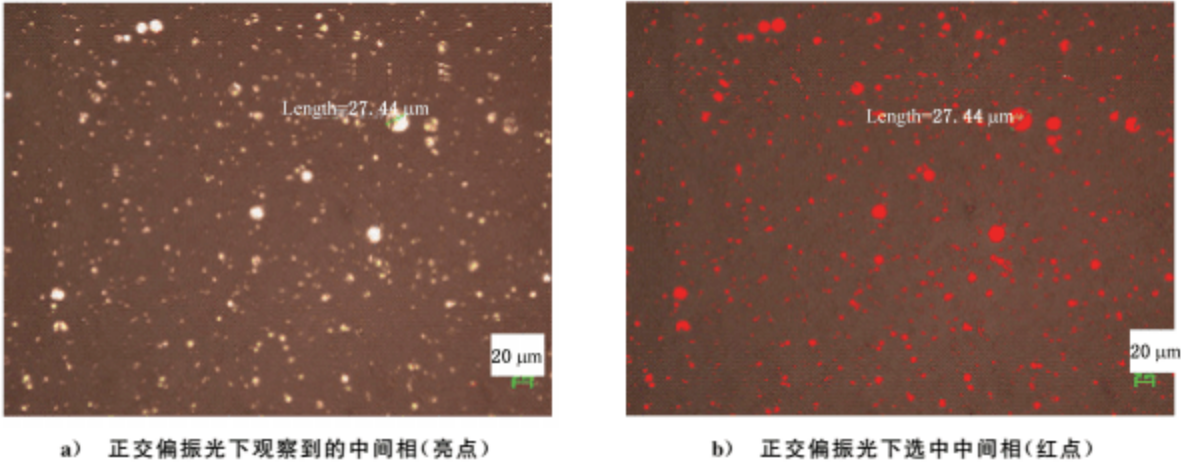


图 5 沥青中间相 3.1%(200 倍)

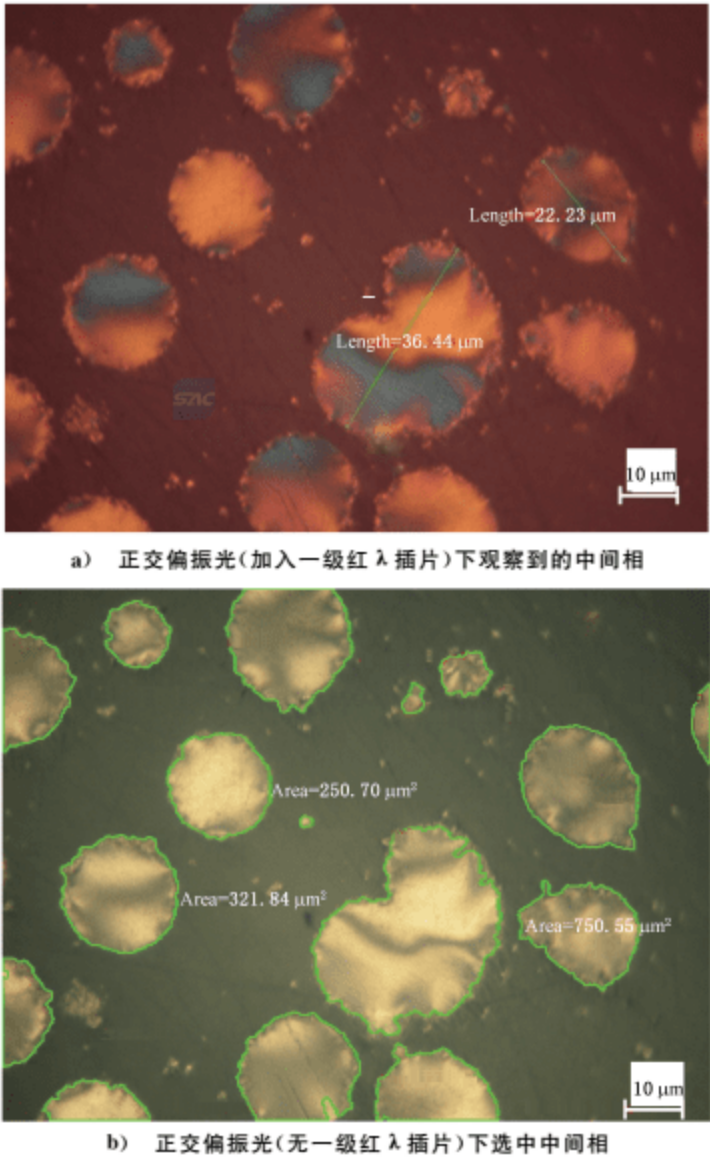
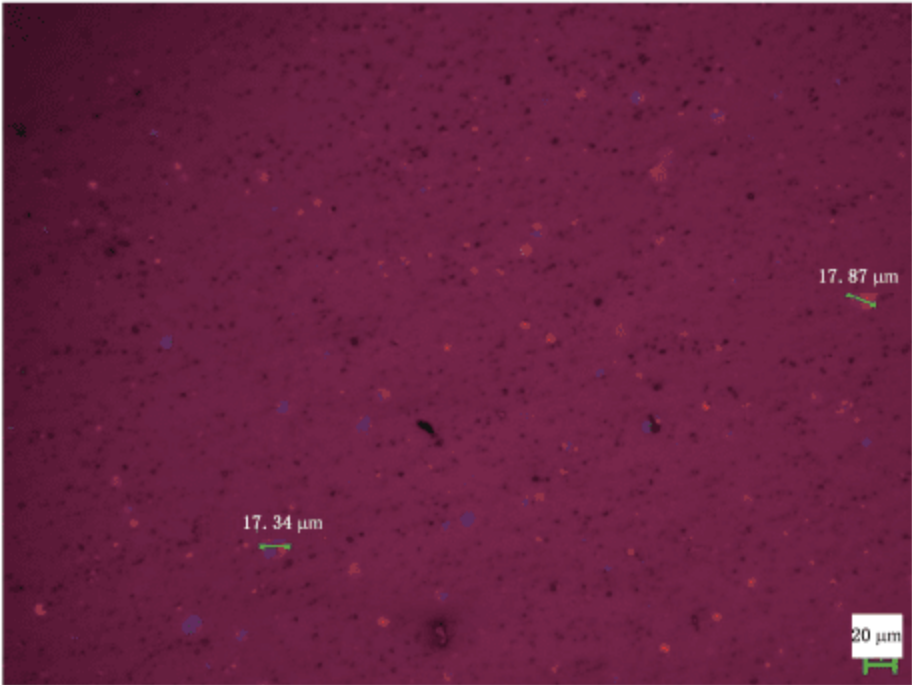
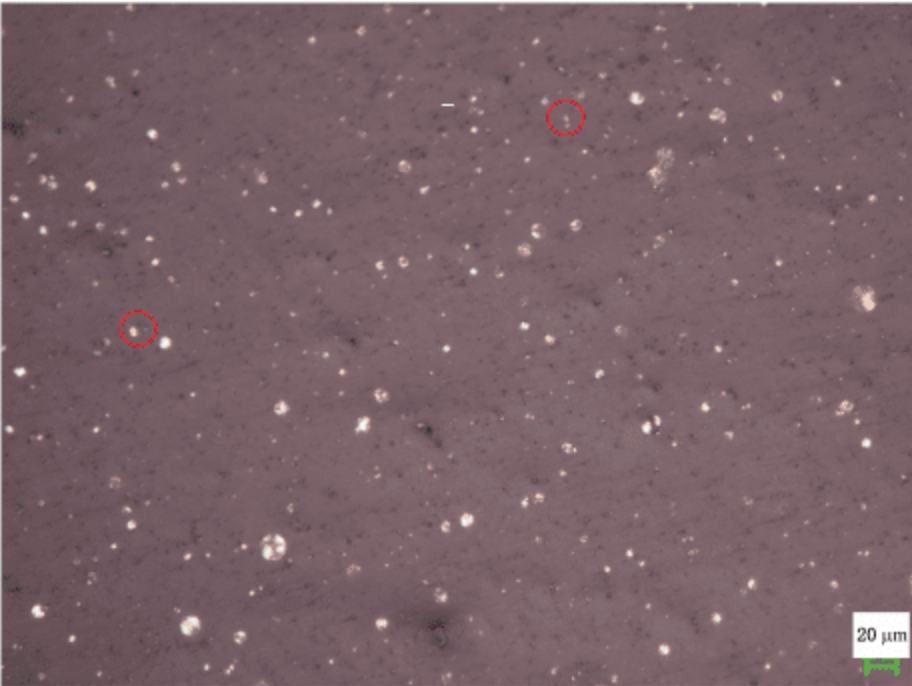


图 6 沥青中间相 30.0%(1 000 倍油浸)



a) 正交偏振光(加入一级红λ插片)下观察到的中间相



b) 正交偏振光(无一级红λ插片)下剔除杂质(红圈内)

图7 沥青中间相 2.1%(200 倍)

对于中间相沥青,具有大片的中间相,见图 8。这时可以先计算非中间相的面积百分比,再用式(2)计算中间相含量(体积分数),精确到 0.1%:

$$c_i = 100 - \frac{A_1}{A_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:
 c_i ——中间相含量,%;

A_1 ——非中间相的面积,单位为平方微米(μm^2);

A_0 ——图像的总面积,单位为平方微米(μm^2)。

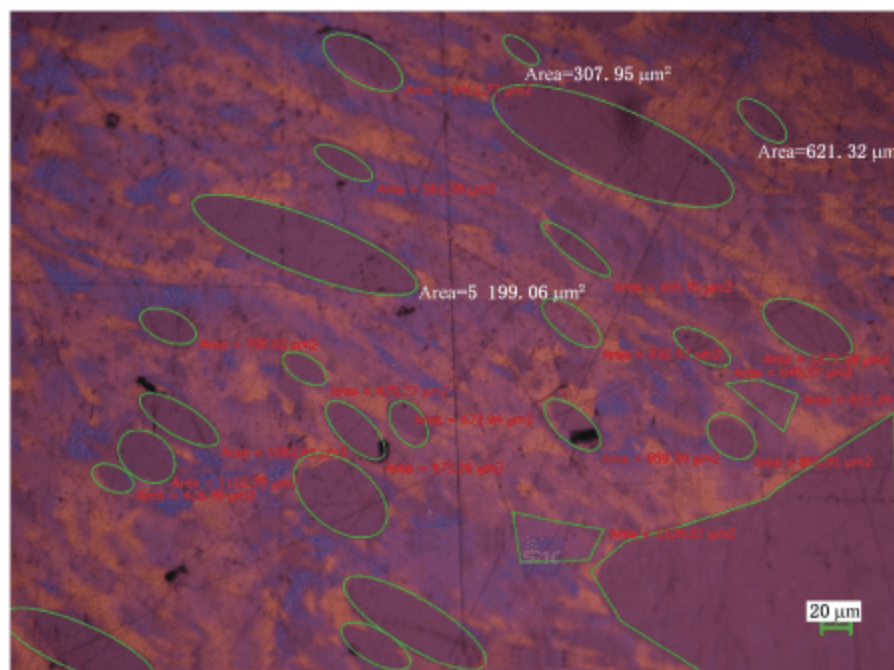


图 8 中间相沥青的中间相图(200 倍)

8.1.3 如果样品均匀(在重复性限内),至少拍 4 张图像,并分别计算面积百分比,计算平均值作为中间相含量(体积分数);如果样品不均匀可以增加拍片数,不宜超过 10 张。

8.2 位点计数法

8.2.1 叠加网格线(十字线或网格线),宜全面覆盖试样,直至累积 1 000 个计数点(中间相和沥青质总数)。

8.2.2 在每个十字线或格子线处,计数并记录交叉点落在中间相和其他沥青质如各向同性相、煤胞、PQI 等上的数目。如果十字线或格子线落在非沥青质如树脂、小孔或裂纹上,则不计数。交叉点的顶点应被完全覆盖才可算作一个点。见图 9 中的点触到了角的两个网格线但没有覆盖顶点,不能算作一个点。

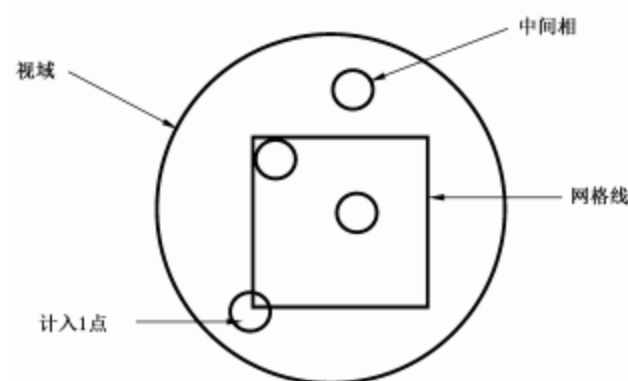


图9 计数的例子(4点中计入1点)

8.2.3 当没有带网格线或十字线的物镜时,可拍出 4 张以上的偏光显微图像,用图像处理软件叠加网格线,每张图 250 个或 500 个网格交叉点,累积计算交叉点上的中间相个数,可以增加拍片数,不宜超过 10 张。

8.2.4 用计数的比例数计算中间相含量(体积分数)精确到 0.1%，计算方法按式(3)计算：

$$c_i = \frac{X_i}{X_0} \times 100$$

.....(3)

式中：

c_i ——中间相含量，%；

X_i ——中间相的计数，单位为个；

X_0 ——总计数，单位为个。

8.2.5 格子线可以用来估算单个中间相球体的最大尺寸。

9 结果报告

分析结果应报告以下内容：

a) 单个中间相的最大尺寸；

b) 中间相球体含量(体积分数)的平均值；

c) 使用的放大倍率。

示例见图 10。

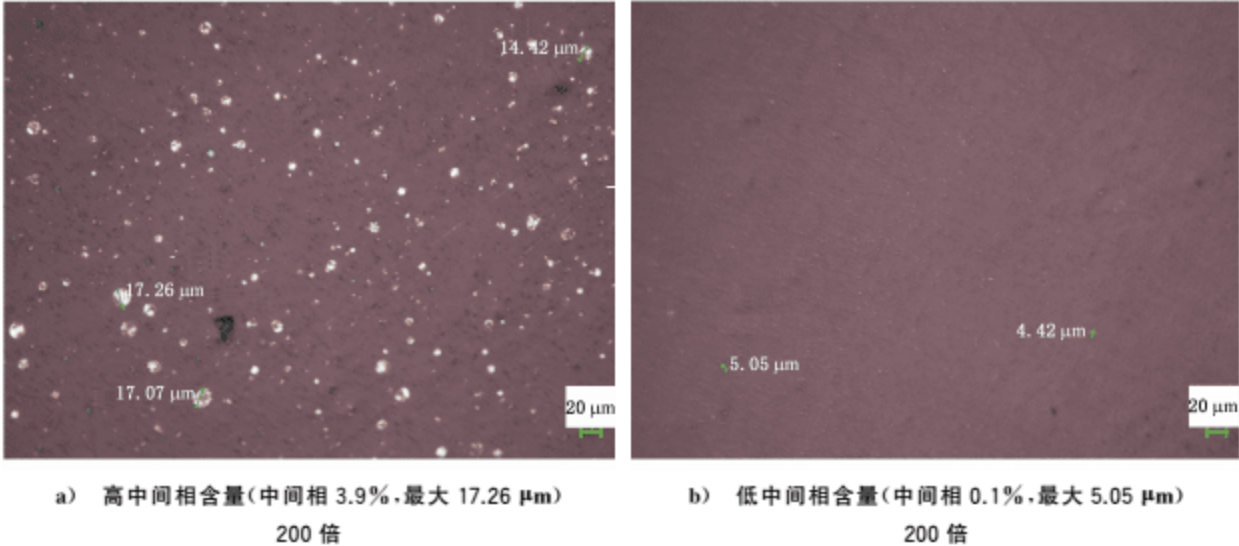


图 10 不同中间相含量偏光显微镜图

10 精密度

重复性限满足表 2 要求。

表 2 重复性

计量方法	面积百分比法	位点计数法
中间相(>0 μm)含量>1.0%	≤0.8	≤1.0
中间相(>0 μm)含量≤1.0%	≤0.2	≤0.3

