

钱湛芬 主编

炭素 工 艺 学

65

冶金工业出版社

70165
6

炭素工艺学

钱湛芬 主编

5

北 京

冶金工业出版社

2004

图书在版编目 (CIP)数据

炭素工艺学/钱湛芬主编. —北京: 冶金工业出版社,
1996 (2004重印)

ISBN 7-5024-1842-3

I. 炭… II. 钱… III. 炭素材料-生产工艺
IV. TQ165

中国版本图书馆CIP数据核字 (96) 第05734号

出版人 曹胜利 (北京沙滩嵩祝院北巷39号, 邮编100009)

责任编辑 王秋芬

北京市兴顺印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

1996年10月第1版, 2004年1月第3次印刷

787mm×1092mm 1/16; 14.25印张; 345千字; 218页; 2801~4800册

24.80元

冶金工业出版社发行部 电话: (010)64044283 传真: (010)64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街46号(100711) 电话: (010)65289081

(本社图书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

前 言

本书阐述了炭和石墨制品的基本性能、主要产品质量要求，对迅速发展中的新型炭素材料作了介绍。其主要内容为以炭和石墨制品为主线的工艺过程，深入论述了各工序的工艺原理、设备构造、技术操作、影响因素等问题。本书还收集并介绍了近年来在炭素工艺方面的新技术、新工艺和新设备。

本书由华东冶金学院钱湛芬任主编，武汉冶金科技大学何选明编写第2、8、9章；武汉冶金科技大学王丽芳编写第3章；华东冶金学院杨俊和编写第4、7章；绪论及其余各章由钱湛芬编写。

本书初稿经上海炭素厂杨国华、鞍山热能院李志龙、鞍山钢铁学院徐君及华东冶金学院冯映桐等同志组成的审稿小组进行审查和讨论。根据审稿的意见和建议，编者对初稿作了修改。最后由主编对全书作了最终修改和整理。

编者

1996年4月

目 录

绪论	1
1 炭和石墨材料	5
1.1 炭素材料的基本性质	5
1.1.1 碳的晶体结构	5
1.1.2 炭素材料的结构性质	7
1.1.3 炭素材料的机械力学性质	10
1.1.4 炭素材料的热学性质	13
1.1.5 炭素材料的电学和磁学性质	17
1.1.6 炭素材料的化学性质	18
1.1.7 炭素材料的核物理性质	19
1.1.8 炭素材料的生物相容性	21
1.2 炭制品	22
1.2.1 炭电极	22
1.2.2 炭阳极	22
1.2.3 炭块和炭砖	23
1.2.4 炭电阻棒	24
1.2.5 炭棒	24
1.3 炭糊类产品	25
1.3.1 电极糊	25
1.3.2 阳极糊	25
1.3.3 用于填缝及粘结的炭糊	26
1.4 人造石墨电极	28
1.4.1 石墨电极在炼钢中的消耗	27
1.4.2 电极质量对电极消耗的影响	27
1.4.3 普通石墨电极的质量要求	28
1.4.4 高功率和超高功率电极	28
1.4.5 抗氧化涂层石墨电极	29
1.5 其它石墨制品	30
1.5.1 石墨阳极	30
1.5.2 不透性石墨材料	30
1.5.3 高纯石墨和高强石墨	31
1.5.4 高密度各向同性石墨材料	32
2 炭素生产用原材料	33
2.1 固体原料	33
2.1.1 石油焦	33
2.1.2 沥青焦	36
2.1.3 针状焦	38

2.1.4	冶金焦	39
2.1.5	无烟煤	40
2.1.6	其他固体原料	41
2.2	粘结剂和浸渍剂	43
2.2.1	煤沥青	43
2.2.2	树脂	45
2.3	辅助材料	46
3	原料的煅烧	48
3.1	煅烧原理	48
3.1.1	煅烧的目的	48
3.1.2	煅烧前后焦炭结构及物理化学性能的变化	48
3.1.3	煅烧温度与煅烧质量指标	52
3.2	煅烧工艺和设备	53
3.2.1	罐式煅烧炉	54
3.2.2	回转窑	60
3.2.3	电煅烧炉	65
3.3	煅烧地位的变化与二步煅烧	68
3.3.1	煅烧地位的变化	68
3.3.2	回转床与二步煅烧	68
4	原料的粉碎、筛分、配料及混捏	70
4.1	原料的粉碎	70
4.1.1	粉碎的概述	70
4.1.2	粉碎方法与设备	71
4.2	原料的筛分	76
4.2.1	粒度组成及粒度分析	76
4.2.2	筛分效率与筛分纯度	77
4.2.3	筛分设备	78
4.2.4	影响筛分作业的因素	79
4.3	配料	81
4.3.1	适用原料的选择	81
4.3.2	粉体混合与粒度组成的确定	82
4.3.3	粘结剂用量的确定	85
4.3.4	生产返回料的利用	87
4.3.5	实用配方的计算	87
4.4	混捏	92
4.4.1	混捏的目的与方法分类	92
4.4.2	固体颗粒与粘结剂的相互作用	92
4.4.3	混捏设备与工艺	94
4.4.4	粉末混合设备与工艺	97
4.4.5	影响混捏质量的因素	99
5	成型	101

5.1	成型过程的基本概念	101
5.1.1	成型过程的剪切力	101
5.1.2	压粉及糊料的塑性	101
5.1.3	压粉与糊料的流动性	101
5.1.4	成型过程中,颗粒的自然取向性	101
5.2	模压成型	102
5.2.1	模压成型概述	102
5.2.2	模压成型的基本原理	102
5.2.3	模压成型设备	105
5.2.4	模压成型工艺操作	105
5.3	挤压成型	106
5.3.1	挤压成型过程	106
5.3.2	挤压成型的基本原理	107
5.3.3	挤压成型设备	109
5.3.4	挤压成型操作	110
5.3.5	挤压时影响压力大小的因素	112
5.3.6	影响挤压制品质量的因素	112
5.4	振动成型	115
5.4.1	振动成型的原理	115
5.4.2	振动成型工艺的特点	115
5.4.3	振动成型的设备	116
5.4.4	振动成型的操作	117
5.5	等静压成型	117
5.5.1	冷等静压成型的基本原理及主要特点	117
5.5.2	冷等静压成型的设备	118
5.5.3	冷等静压成型的操作	118
5.5.4	冷等静压成型的规律	119
6	炭制品的焙烧	121
6.1	焙烧原理	121
6.1.1	焙烧过程	121
6.1.2	焙烧时粘结剂的迁移	121
6.1.3	粘结焦的生成	122
6.1.4	生制品在焙烧阶段的变化	123
6.2	焙烧的工艺制度	124
6.2.1	升温曲线	124
6.2.2	焙烧最高温度(又称烧成温度)及保温时间	125
6.2.3	焙烧后出炉温度	125
6.2.4	焙烧炉的操作因素	126
6.3	焙烧设备及其操作	126
6.3.1	倒焰窑	126
6.3.2	隧道窑	128
6.3.3	环式焙烧炉	131

6.3.4	车式焙烧炉	138
6.3.5	匣钵焙烧	139
6.4	影响焙烧制品质量的因素	139
6.4.1	焙烧体系中气氛的影响	140
6.4.2	压力的影响	140
6.4.3	加热制度的影响	141
6.4.4	填充料的影响	141
6.5	二次焙烧	143
6.5.1	二次焙烧的目的	143
6.5.2	二次焙烧的特点	144
6.5.3	二次焙烧装置	144
6.6	加压焙烧工艺	147
6.6.1	气体加压焙烧	148
6.6.2	气体压力与机械压力同时加压的焙烧	149
7	浸渍	151
7.1	浸渍的基本概念	151
7.1.1	浸渍的意义	151
7.1.2	浸渍对象及浸渍剂种类	151
7.1.3	评定浸渍效果的方法	151
7.1.4	浸渍前后制品气孔的变化	152
7.2	浸渍的工艺与设备	153
7.2.1	浸渍工艺	153
7.2.2	浸渍设备	157
7.3	浸渍过程的烟气治理	158
7.4	影响浸渍效果的因素	160
7.4.1	浸渍剂的性能	160
7.4.2	制品的结构及状态	160
7.4.3	浸渍的工艺条件	161
8	石墨化	163
8.1	石墨化原理	163
8.1.1	石墨化目的	163
8.1.2	石墨化度	163
8.1.3	石墨化机理	164
8.1.4	石墨化的热力学和动力学分析	166
8.1.5	石墨化过程	173
8.1.6	材料结构变化与石墨化条件的关系	174
8.2	石墨化炉与供电装置	176
8.2.1	石墨化炉	176
8.2.2	石墨化炉的供电装置	180
8.2.3	石墨化炉与供电装置的匹配	183
8.3	石墨化生产工艺	186
8.3.1	石墨化炉的生产操作	186

8.3.2	电阻料与保温料	190
8.3.3	石墨化炉供电制度	191
8.3.4	石墨化炉的温度特性	195
8.4	高纯石墨化	197
8.4.1	纯化石墨化原理	197
8.4.2	通气纯化工艺与通气石墨化炉	198
8.5	强化石墨化与内串石墨化	199
8.5.1	强化石墨化	199
8.5.2	内热串接石墨化	200
8.5.3	连续石墨化	201
9	新型炭素材料	203
9.1	碳纤维及其复合材料	203
9.1.1	碳纤维的制备	203
9.1.2	碳纤维的特性	206
9.1.3	碳纤维及其复合材料的用途	208
9.2	热解炭和热解石墨	209
9.2.1	概述	209
9.2.2	原料气和基体	209
9.2.3	制备方法	209
9.2.4	热解炭和热解石墨的性能	210
9.2.5	热解炭和热解石墨的用途	210
9.3	石墨层间化合物	210
9.3.1	石墨层间化合物的分类	210
9.3.2	石墨层间化合物的合成	211
9.3.3	石墨层间化合物的性能与用途	211
9.3.4	柔性石墨	211
9.4	玻璃炭	212
9.5	泡沫石墨	213
9.6	金刚石薄膜	213
9.6.1	概述	213
9.6.2	金刚石薄膜的制备	213
9.6.3	金刚石薄膜的性能	215
9.6.4	金刚石薄膜的应用	215
9.7	富勒烯	215
9.7.1	概述	215
9.7.2	C_{60} 的制备与提纯	215
9.7.3	富勒烯的性能与用途	216
	参考文献	218

绪 论

炭素材料是一种古老的材料,又是一种新型材料。早在史前人类就与炭物质发生关系。但从原始、粗糙的炭素材料发展到近代的、高质量的工业炭素材料,在世界上只有100多年的历史,在我国仅有30多年的历史。

公元前8000年人类已经把炭物质作为燃料。公元前3000年开始,有色金属冶炼就用炭。公元2世纪,中国汉代已经开始用煤烟制墨。公元15世纪就出现了以木炭为还原剂及燃料的高炉雏形。早在16世纪(明代)我国冶炼工业已用天然石墨和粘土制成耐火坩埚,这也许是人类最早的炭素制品。16世纪中叶,用细长的石墨条作为铅笔,而用石墨和粘土作成铅笔芯则始于1804年。1810年英国戴维用木炭粉和煤焦油混合、成形、焙烧制成炭棒,作为伏特电池的正极。1842年德国本生制成炭电极代替了电池中昂贵的铂电极。1855年,德国康拉脱公司是第一个生产电池用炭电极的工厂。

19世纪70年代以后,随着蒸汽机的发明,提供了充足的电能,开辟了炭材料在电化学、电热等工业中的应用。这包括了电机用电刷、炭粒、电话用炭质振动膜以及电解制铝、铁合金生产所用的炭电极、阳极糊、电极糊等。但这些电极都是无定形碳,它们在电容量、抗腐蚀性以及抗热震性等方面还是不够理想的。

1896年,美国艾奇逊发明了人造石墨电极,1899年艾奇逊石墨公司成立(其后与美国国家炭素公司合并,现为联合碳化物公司的炭素制品分厂),从事人造石墨电极的生产。人造石墨的出现为炭素工业的发展揭开了新的一页。早期所用炭电极的大部分为人造石墨电极所取代。炭电极则主要用于不需要大电流容量及要求价廉的地方。

除了与电有关的工业应用外,炭制品由于它的耐腐蚀性、耐高温性、自润滑性、导热性等特性,在其它工业也得到了广泛应用。第一种是作为结构用炭制品,如最早用作高炉内衬的炭块。由于其热稳定性好,以及对熔融铁和渣的抗蚀性好,所以在还原气氛中,炭块是性能优于耐火材料的耐热材料。1890年德国就开始使用炭块,但直到第二次世界大战后才在世界上得到广泛应用。第二种是化学工业用炭制品。化学工业需要大量耐腐蚀及导热性好的材料。1910年美国贝克兰发明了酚醛树脂,并用它来浸渍炭制品,制成了不透性炭制品,从此开辟了炭制品在化学工业中的应用。第三种用途是密封材料。由于炭材料具有自润滑性、耐腐蚀性及滑动时不与金属发生烧结现象等特点,扩展了机械用炭材料的应用领域。

1942年,留美的意大利核物理学家费米建立了最早的核反应堆CP-1。在此核反应堆中,采用高纯、高密石墨作为中子减速材料。其后,英国卡尔德-霍尔反应堆应用了几千吨石墨,为炭素材料的应用开辟了新领域。核反应堆石墨要满足非常苛刻的条件,为此,促进了对炭素制品制造工艺和其物理、化学性质的研究。炭素材料作为材料科学的一个分支,对它进行系统的研究开始于40年代,到50年代达到高潮。

40年代到50年代的重要成果除核反应堆用石墨外,高纯高密石墨还用作精炼半导体单晶炉的发热体和坩埚、舟、皿等。50到60年代的重要成果为热解炭和热解石墨的研制成功,使之用于宇航、医学、生物等各个领域。60年代至70年代的主要成就是制成炭纤维及

其复合材料，这方面的研究正在不断持续，并有更为广阔的前景。与此同时，研制成功的还有玻璃炭、柔性石墨等。从70年代以来，石墨层间化合物的研究引起各国炭化学家的重视。80年代后期以来，又掀起C₆₀化合物的研究热潮。

碳在自然界中的丰度为0.08%，占地壳中各元素含量的第13位。碳的资源以两种形式存在。一种是循环型的资源，大气里的CO₂通过植物，海洋里的CO₂通过浮游生物，迁移到生物圈，而相近数量的碳则由生物的呼吸和遗骸的分解而回到大气和海洋里。大气和海水还通过海面进行着CO₂的交换。这种循环速度是相当高的。另一种是数量极大的堆积物，这种碳资源数量很多，但均为化合物。天然产的近于纯碳的数量非常少，如金刚石和石墨。无烟煤也是最接近纯碳的天然物质。此外碳含量高的原始物还有煤、石油等，是人类所用含碳物质的主要来源。

材料一直是人类社会进化的重要里程碑，有史以来，人类社会的发展和进步，总是与新材料的出现和使用分不开的。如石器时代、青铜时代、铁器时代都是以材料作为时代的主要标志。材料又是技术进步的先导和基础。例如，若没有半导体材料的工业化生产，就不可能有目前的计算机技术；没有现代的高温、高强度结构材料，也就没有今天的宇航工业。材料和元件的突破会导致新技术产业的诞生，对国民经济甚至对人类生活产生重大影响。我国为今后高新技术发展确定了七个重点：即生物、航天、信息、激光、自动化、能源和新材料，而新材料又是其它新兴技术的物质基础。

炭素材料是无机非金属材料，它具有很多独特的物理、化学性质，还具有将其它固体材料（如金属、陶瓷、有机高分子材料）的性质巧妙地结合起来的特点。图0-1表示了炭素材料与金属、陶瓷、有机高分子材料性质的比较。

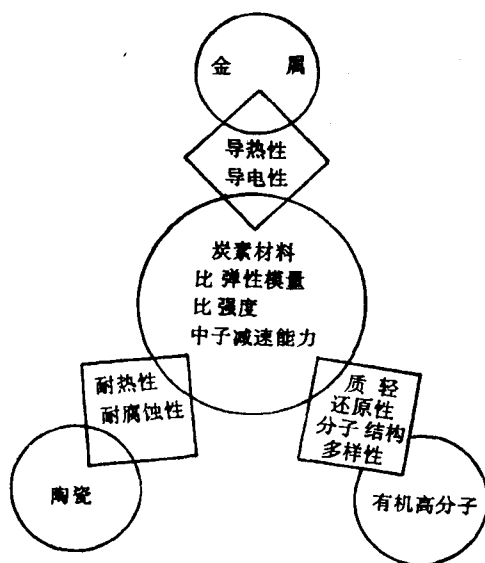


图 0-1 炭素材料与金属材料、陶瓷材料、有机高分子材料的比较

由图可见，炭素材料在导电性、导热性方面与金属材料有相似之处，在耐热性、耐腐蚀性方面与陶瓷材料有共同性，而在质量轻、具有还原性和分子结构多样性方面又与有机高分子材料有相同之处。由此说明，炭素材料兼有金属、陶瓷和有机高分子三种主要固体

材料的特性。而它又有别于材料无法取代的性质，如比弹性率、比强度高，减震率大，生物相容性好和具有自润滑性及中子减速能力等特点。此外，由于呈多晶体碳的生成过程和微晶的成长程度以及它们的集合状态的多样性，使炭素材料的性质易于变化，以适应各种不同的用途。最近30多年来，炭素材料工业得到了迅猛发展，原有产品的质量和性能有了很大提高，又涌现出大量新品种，使它的应用范围日益扩大。当前，炭素材料已广泛应用于冶金、化工、电子、电器、机械等工业以及核能和航空航天工业，乃至作为人体生理补缀材料。炭素材料已经成为近代工业中不可缺少的结构材料和功能材料。

随着新技术革命浪潮的到来，材料科学正孕育着新的突破。而复合材料就是实现这个突破的一个重要方面。复合材料就是由两种或两种以上材料组成的新材料。这种新材料既保持了原材料的特点，又使各材料之间取长补短，形成一种崭新的材料。21世纪必将成为复合材料的黄金时代。而炭素材料与其它材料复合的炭/炭复合材料，炭/金属复合材料，炭/树脂复合材料，炭/陶瓷复合材料已经诞生，必将在各个工业部门和人类生活以及高科技领域发挥作用。

至80年代末，全世界炭素材料总产量已超过100万t/年，其中使用最广、产量最多的是粘结成形的炭和石墨制品。在各种各样的制品中，用于电炉炼钢的人造石墨电极就约占

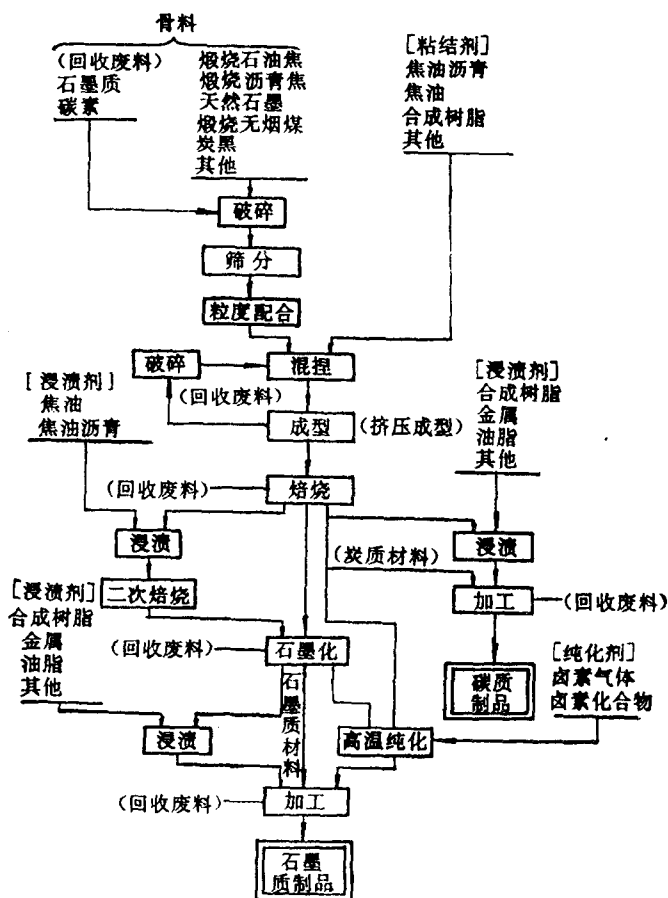


图 0-2 粘结成型炭素材料的工艺流程

产量的2/3。所以，本教材还是以制备粘结成型炭和石墨制品的生产工艺为主线。为了跟上新技术发展的步伐，对数量虽少，但其性能优异，应用领域广泛，有极其广阔发展前景的新型炭素材料在第9章中予以介绍。

粘结成型炭和石墨制品的生产工艺流程示于图0-2。其基本工艺过程包括原料的选择，原料的预处理（预碎、煅烧），原料的粉碎和筛分分级，原料组成及粒度配料，加入粘结剂并进行混捏，混捏后糊料成型，成型后生制品的焙烧，焙烧的半成品进行石墨化。当要求高密度、高强度产品时，可以对焙烧后生制品进行一次或多次浸渍，每次浸渍后再作焙烧处理。当要求高纯产品时，还需将石墨化后的制品进行高温纯化处理。最后对炭和石墨制品的毛坯作机械加工。

复习思考题

1. 碳在自然界是如何分布的？试用图表示自然界碳的循环。
2. 炭素材料有哪些特点？
3. 试述炭素材料在国民经济中的地位。

1 炭和石墨材料

炭和石墨材料是以碳元素为主的非金属固体材料，其中炭材料基本上由非石墨质碳组成的材料，而石墨材料则是基本上由石墨质碳组成的材料。为了简便起见，有时也把炭和石墨材料统称为炭素材料（或碳材料）。炭和石墨材料可以分为常用炭素材料及新型炭素材料。近年来，新型炭素材料蓬勃发展，它的种类繁多，性能优异，有着广阔的应用前景。但在目前的实际生产中，常用炭素材料的产量还占有绝大多数（约占四分之三以上），在工业生产中已广泛应用。本章主要介绍常用带粘结剂的炭素材料（如炭制品、石墨制品、炭糊类）以及它们的基本性质。

1.1 炭素材料的基本性质

1.1.1 碳的晶体结构

到目前为止，已经发现碳有四种晶形，即金刚石、石墨、炔炭和富勒烯（或称巴基球）

1.1.1.1 金刚石的结构（图1-1）

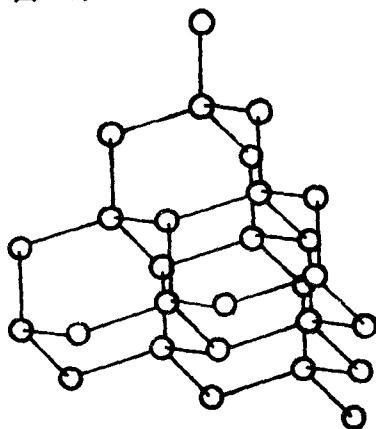


图 1-1 金刚石结构

金刚石是最典型的共价键晶体，其中每个碳原子通过 sp^3 杂化轨道与相邻的4个碳原子形成共价键，键长为 $1.5445 \times 10^{-10} \text{m}$ ，键间的夹角为 $109^\circ 28'$ 。金刚石为面心立方晶体，每个晶胞中含有8个碳原子，晶胞边长 $a = 3.5597 \times 10^{-10} \text{m}$ ，理论密度等于 3.5362g/cm^3 。金刚石的碳原子之间都是共价键结合，共价键是饱和键，具有很强的方向性，结合力很强，所以金刚石具有很高的硬度及很高的熔点，而且是电绝缘体。

1.1.1.2 石墨的结构

石墨结构是由 sp^2 杂化轨道形成的，即1个 $2s$ 电子和2个 $2p$ 电子杂化形成等价的杂化轨道，位于同一平面上，交角为 120° ，它们相互结合形成 σ 键，而1个未参加杂化的 $2p$ 电子则垂直于平面，形成 π 键，由此构成石墨的六角平面网状结构，以平行于基面的方向堆砌，见图1-2。

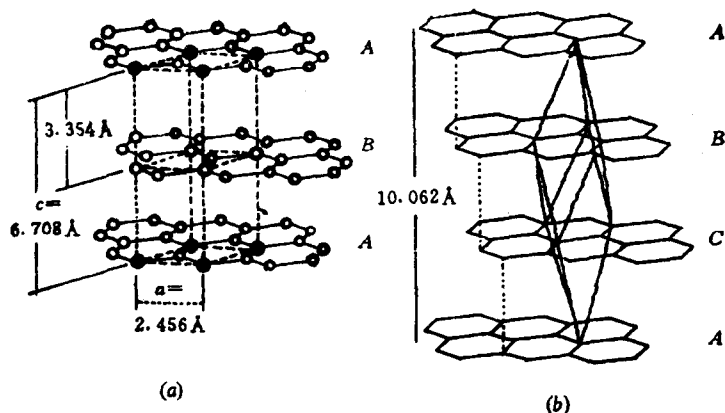


图 1-2 理想石墨结构

(a) 六方晶系石墨; (b) 斜方晶系石墨

在石墨平面网状层内是 σ 键叠加 π 键,而在六角平面网层间则以较弱的范德华分子键结合。石墨有两种堆砌形式,一种以 $AB\ AB$ 三维空间有序排列(图1-2a)称为六方晶系石墨,其碳原子间键长为 $1.4211 \times 10^{-10}\text{m}$,层间距 $d=3.3538 \times 10^{-10}\text{m}$,晶胞边长 $a=2.4612 \times 10^{-10}\text{m}$,晶胞高 $c=6.7079 \times 10^{-10}\text{m}$,另一种是以 $ABC\ ABC$ 三维空间有序排列,称为斜方晶系石墨(图1-2b),这种结构实际上是六方晶系的变态,是由于晶体缺陷造成的。这种石墨在天然石墨中占20%~30%,当3000℃处理后,就成为六方晶系,故在人造石墨中不存在。

具有理想石墨晶体结构的巨大石墨单晶是不存在的,即使从天然鳞片石墨中精选出来的单晶,其尺寸也仅几毫米。但它作为一个科学模型,对炭素材料来说具有重要的指导意义。

1.1.1.3 炔炭

炔炭是由 sp 杂化轨道形成方向相反,交角为 180° 的 σ 键,2个未参与杂化的 $2p$ 电子形成2个 π 键,生成线状聚合物键($\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$) $_n$ 。因其结构单元与炔烃相对应,故称为炔炭。

1.1.1.4 富勒烯(或称巴基球)

富勒烯的发现得益于碳原子簇的研究。早在70年代就有人设想过球分子的存在。1985年,克罗托等人在用激光轰击石墨靶,作碳的气化试验时发现了一种60个碳原子组成的稳定的原子簇,用质谱检验,它具有720个原子质量单位,即由60个碳原子组成,简称为 C_{60} 。并提出了 C_{60} 的结构为20个正六角环和12个正五角环组成的笼形结构,其中每个正五角环为正六角环所分隔开;其后又发现大多数偶数碳原子簇都可以形成封闭笼形结构,其五角环数恒定为12个,而六角环数则因笼的大小而定。五种最典型的稳定化的富勒烯结构示于图1-3。

单个 C_{60} 分子的对称性很高,人们将其描述为平截正20面体形成的32面体,直径为 $7.1\text{\AA}$ 。 C_{60} 共有60个顶角,每一个顶角为两个正六角环和一个正五角环的聚会点,在每一个顶角上有一个碳原子,每个碳原子以二个单键、一个双键与相邻的三个碳原子相连接。每一个六角环,C与C之间以 sp^2 杂化轨道形成共轭双键,而在笼的内外表面都被 π 电子云所

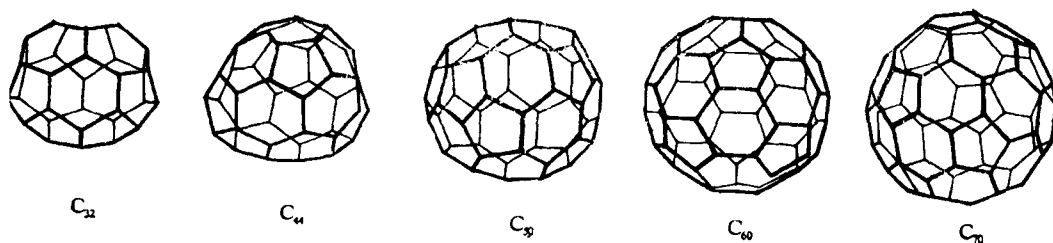


图 1-3 五种典型富勒烯结构

覆盖。整个分子是芳香性的。

C_{70} 的结构为12个五角环和25个六角环围成的一个37面体，碳原子占据70个顶角位置，有的是两个六角环和一个五角环的聚会点，有的为三个六角环的聚会点。

最近报导有 C_{76} 、 C_{84} 也为稳定分子，并认为还可能存在如 C_{180} 、 C_{240} 等碳原子数更大的成员。

1.1.1.5 乱层结构

对于绝大多数炭素材料来说，它们不具备如理想石墨那样的三维有序结构，它们的六角网状平面很不完整，存在空洞、位错、边缘含杂原子以及杂质夹杂等缺陷，它们连结成波浪形层面，近似平行地堆积，这就是乱层结构。这些乱层结构堆积的层片数少，层间距也比理想石墨大。它们没有宏观晶体的性质，但在微细的区域内，其基体还是有一定的有序排列，这些微细结构称为微晶。根据微晶的聚集状态，可以有两种典型的结构，见图 1-4。

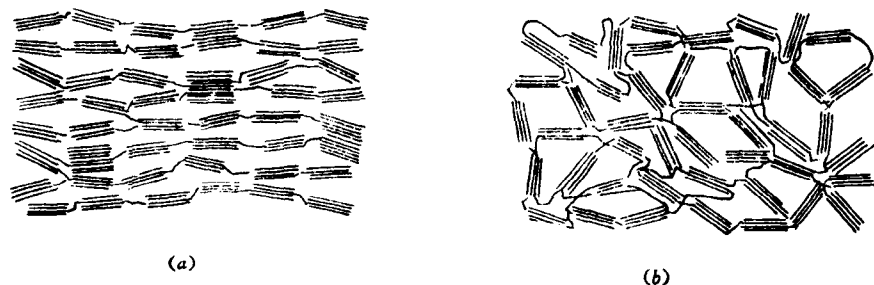


图 1-4 乱层结构
(a) 可石墨化炭；(b) 难石墨化炭

图1-4a中的微晶定向性较好，微晶间交叉连结较少，层间距在 $3.44 \times 10^{-10} \text{m}$ 左右，为可石墨化炭（或称易石墨化炭）。它在进一步热处理时可转化为石墨炭。图1-4b中微晶定向差，微晶间交叉连结，有许多空隙，层间距为 $3.7 \times 10^{-10} \text{m}$ ，即使经高温热处理，也不可能成为石墨炭，故称为难石墨化炭（或称不可石墨化炭）。可石墨化炭与难石墨化炭可从热处理过程中层间距 d_{002} 和堆积层厚度 L_c 的变化来加以区别（见图1-5）。

1.1.2 炭素材料的结构性质

炭素材料的结构性质包括密度、气孔率、气孔结构和气体渗透率。

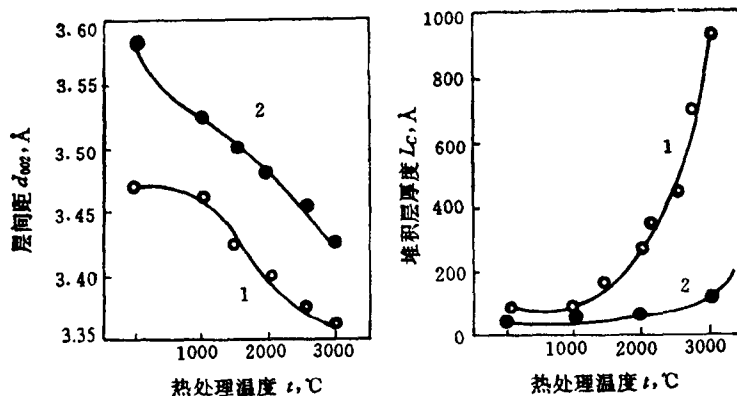


图 1-5 两种类型碳在热处理过程中 d_{002} 和 L_c 的变化
1—可石墨化炭；2—难石墨化炭

1.1.2.1 密度

炭素材料的真密度反映其石墨化度，比较精确的测定方法是用X射线衍射法测定其晶格常数 a 和 c ，然后按下式计算：

$$D_t = \frac{m \cdot N}{v} \quad (1-1)$$

式中 D_t ——真密度， g/cm^3 ；

m ——碳原子质量， $1.65963 \times 10^{-24} \text{g}$ ；

N ——单位晶格中碳原子数， $N=4$ ；

v ——单位晶体的容积， $a^2 \sin 60^\circ \cdot c$ ， μm^3 。

理想石墨的晶格常数 $a=2.46 \times 10^{-10} \text{m}$ ， $c=6.71 \times 10^{-10} \text{m}$ ，经计算，理想石墨的真密度 D_t 为 $2.265 \text{g}/\text{cm}^3$ 。人造石墨的真密度总要低于此值，这与其晶体缺陷有关。各种人造石墨材料的密度一般为 $2.16 \sim 2.23 \text{g}/\text{cm}^3$ ，高密度的核石墨、热解石墨有时也可达到 $2.24 \sim 2.25 \text{g}/\text{cm}^3$ 。在实际生产中，常用溶剂置换法来测定真密度（参见GB6155-85），其测值往往低于X射线衍射法，这是因为溶剂无法进入闭气孔所致。

体积密度 D_v 是单位体积炭素材料的质量。该体积包括碳和孔隙的体积。其测定方法参见YB908-78（冶金工业部标准）。一般人造石墨的体积密度为 $1.50 \sim 1.75 \text{g}/\text{cm}^3$ 。经特殊处理的产品可达 $1.90 \sim 2.20 \text{g}/\text{cm}^3$ 。

1.1.2.2 气孔结构

炭素材料的气孔可分为开气孔、闭气孔、贯通气孔；按其尺寸又可分为微孔（ $<2 \text{nm}$ ）、过渡孔（ $2 \text{nm} \sim 50 \text{nm}$ ）和大孔（ $>50 \text{nm}$ ）。炭素材料的气孔结构应以多种参数综合描述，如气孔率、孔径及其分布、比表面积、形状因子等。

（1）气孔率 炭素材料的全气孔率可以用真密度和体积密度来计算，如下式：

$$P_t = \frac{D_t - D_v}{D_t} \times 100\% \quad (1-2)$$

式中 P_t ——全气孔率，%；