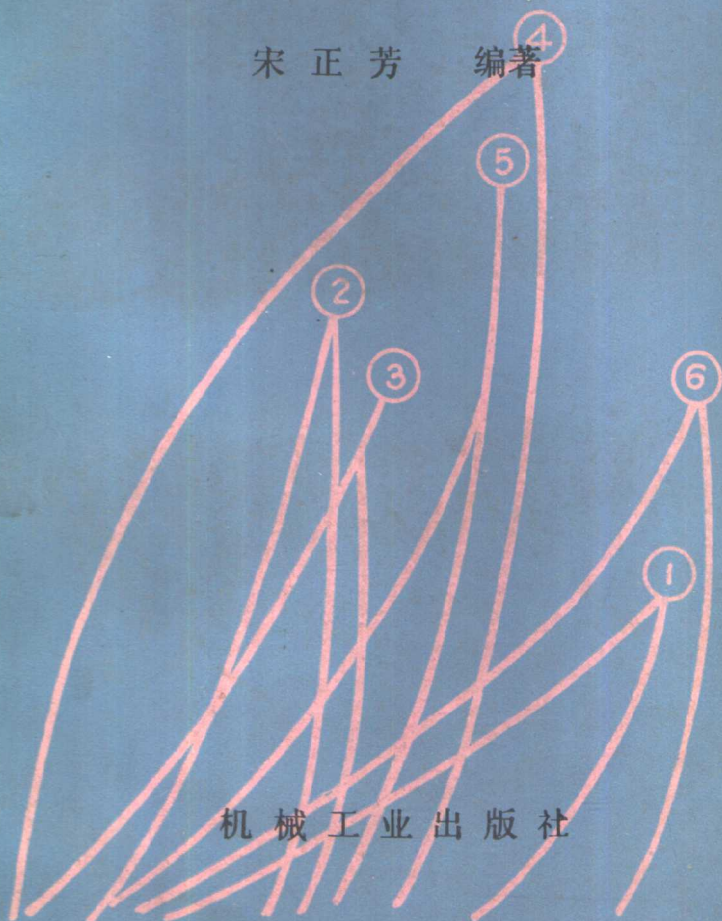


碳石墨制品的性能 及其应用

宋正芳 编著



机械工业出版社

本书从应用角度系统介绍新型工业材料——碳石墨制品的性能及其应用，全书共分八篇三十七章。主要内容有：石墨型碳石墨材料的性能，碳石墨制品在电工、冶金、机械、石油化工、轻纺工业和交通运输等部门以及原子能、火箭、宇航、半导体等国防尖端科学领域的应用，最后介绍碳石墨材料的最新发展。碳纤维及其复合材料、热解石墨、玻璃状碳、柔性石墨、泡沫石墨的性能及其应用。

本书可供碳石墨制品的广大使用者以及从事碳石墨材料的研究、生产人员和大专院校有关专业的师生参考。

碳石墨制品的性能及其应用

宋 正 芳 编著

★

机械工业出版社出版(北京阜成门外百万庄南街一号)

(北京市书刊出版业营业许可证出字第117号)

北京市三环印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

★

开本 787×1092 1/32·印张24·字数530千字

1987年2月北京第一版·1987年2月北京第一次印刷

印数 0,001—1,500 · 定价5.60元

★

统一书号, 15033·5993

前 言

碳石墨制品具有其他材料无法比拟的优良性能，在国民经济各部门中已得到日益广泛的应用。它作为一种新型的工业材料，越来越受到人们的重视。

我国碳石墨材料工业从建国后才发展起来。目前已在电工、冶金、煤炭、机械、化工、轻纺、家用电器、交通运输、原子能、宇航、半导体等工业部门中得到广泛的应用。广大使用者迫切需要一本系统介绍我国碳石墨制品性能及其应用的参考书，以便正确选用和进行维护保养。基于这一愿望，我注意搜集和整理了有关资料，并作了一些调查研究，编写了本书。

在编写本书的过程中，曾得到湖南大学、西安第七设计院、哈尔滨电碳研究所、东新电碳厂、上海电碳厂、北京电碳厂、吉林炭素厂、兰州炭素厂、南通炭素厂、哈尔滨电碳厂等单位有关同志的热情鼓励和无私帮助，特别是陈蔚然副教授对本书的编写大纲提出了宝贵的意见，本书最后经于志璇总工程师审阅，在此一并表示衷心的感谢！

鉴于水平有限，本书难免存在缺点，甚至错误，恳请广大读者批评指正。

ABA60/04

目 录

第一篇 碳石墨制品的性能

第一章 石墨的性能.....	1
第一节 晶体结构.....	1
第二节 碳的相图.....	3
第三节 碳的气相组成.....	4
第四节 汽化速度和蒸气压.....	5
第五节 石墨的各向异性.....	5
第六节 热发射特性.....	7
第七节 在“石墨-熔融体”中的浸润和可溶性	8
第二章 碳石墨制品的性能.....	11
第一节 碳石墨制品的生产.....	11
第二节 碳石墨制品的机械强度.....	18
第三节 碳石墨制品的密度.....	22
第四节 碳石墨制品的气孔率.....	24
第五节 碳石墨制品的弹性模量及蠕变.....	25
第六节 碳石墨制品的硬度.....	28
第七节 碳石墨制品的摩擦与磨损.....	29
第八节 碳石墨制品的热容和热导率.....	31
第九节 碳石墨制品的热膨胀.....	36
第十节 各种碳石墨材料的电阻率.....	38
第十一节 碳石墨制品的磁学性质.....	41
第十二节 碳石墨制品的化学性质.....	43

第二篇 电工用碳石墨制品

第一章 电机用电刷.....	49
----------------	----

第一节	电刷概述.....	49
第二节	安装电刷时应注意的问题.....	66
第三节	电刷的滑动接触.....	74
第四节	电刷的摩擦与磨损.....	82
第五节	直流电机的换向.....	94
第六节	电机用电刷的选择.....	117
第七节	电刷运行时的监护及故障的处理.....	137
第二章	电触点用碳石墨制品.....	177
第一节	断开触点（电路定期断开用）.....	178
第二节	无轨电车用碳质滑块.....	180
第三节	电机车用碳石墨滑板.....	185
第四节	各种碳石墨滑轮滑块.....	198
第三章	碳石墨电阻及发热材料.....	201
第一节	碳石墨固定电阻.....	201
第二节	无级调节碳电阻片柱.....	208
第三节	碳石墨发热体与隔热材料.....	215
第四章	水银整流器和大型电子管用石墨制品.....	219
第一节	水银整流器和电子管用石墨制品的性能.....	219
第二节	水银整流器和电子管用石墨件的结构.....	222
第三节	石墨件在装管前的处理.....	229
第五章	电信工程用碳石墨制品.....	231
第一节	电话送话器及喉头送话器用碳石墨制品.....	231
第二节	避雷器用碳片.....	237
第六章	电加工用石墨电极.....	239
第一节	电火花加工对电极的要求.....	239
第二节	电火花加工用石墨电极的性能.....	243
第三节	石墨电极的性能对电极的损耗、加工速度和被加工件 表面光洁度的影响.....	246
第四节	使用石墨电极时应注意的问题.....	250

第五节	电火花加工用石墨电极的发展	252
第六节	电解加工用石墨电极	253
第七节	电解成形磨削用石墨电极	254

第三篇 碳 棒

第一章	照明碳棒	259
第一节	弧光的原理及特点	259
第二节	电影放映碳棒	263
第三节	高色温弧光碳棒	266
第四节	紫外线型和阳光型碳棒	266
第五节	照相制版用碳棒	267
第六节	显微镜光源碳棒	268
第二章	其他用途的碳棒	269
第一节	碳弧气刨用碳棒	269
第二节	分光分析用碳棒与原子吸收分析用石墨管	278
第三节	精密铸造用碳棒	281
第四节	焊接碳棒	282
第五节	电解锰用碳棒	283
第六节	电池用碳棒	284
第七节	接地用碳棒	285
第八节	铍粒碳棒、铍粒碳板	286

第四篇 冶金工业用碳石墨制品

第一章	石墨制品	291
第一节	石墨化电极	291
第二节	高功率石墨电极	298
第三节	抗氧化涂层石墨电极	300
第四节	石墨电极的使用与保管	302
第五节	石墨化块	308

第二章 炭制品	311
第一节 炭电极	311
第二节 炭阳极	315
第三节 铝电解用炭块	319
第四节 高炉用炭块	323
第五节 电炉炭块	325
第六节 自焙炭块	326
第七节 炭电阻棒	329
第三章 炭糊类制品	330
第一节 阳极糊	330
第二节 电极糊	331
第三节 粗缝糊	333
第四节 细缝糊	334
第四章 石墨坩埚	336
第一节 人造石墨坩埚和石墨舟	336
第二节 粘土石墨坩埚	342
第五章 石墨模	346
第一节 人造石墨材料的性能	346
第二节 石墨模的应用	349
第六章 冶金工业用其他碳石墨制品	355
第一节 气体分析用人造石墨制品	355
第二节 热电偶的保护套	355
第三节 吹气管和注入管	356
第四节 铁水槽及矿渣槽	357
第五节 挤压铝用保护性滑道	358
第六节 冶炼用具	358

第五篇 机械工业用碳石墨制品

第一章 机械工业用碳石墨制品的性能	359
-------------------	-----

第一节	纯碳石墨制品的性能	360
第二节	浸树脂碳石墨材料的性能	370
第三节	浸金属碳石墨材料的性能	378
第四节	压型不透性石墨的性能	378
第五节	涂覆石墨材料的性能	379
第二章	碳石墨轴承	383
第一节	碳石墨轴承的使用范围	383
第二节	碳石墨轴承的运行情况	384
第三节	碳石墨轴承的设计	387
第四节	碳石墨轴承的安装方法	389
第五节	碳石墨轴承的运转间隙	390
第六节	使用碳石墨轴承时对轴的要求	392
第三章	碳石墨活塞环	394
第一节	碳石墨活塞环的工作机理	395
第二节	碳石墨活塞环强度的计算	409
第三节	碳石墨活塞环的磨损	423
第四节	密封装置的间隙	428
第五节	碳石墨活塞环结构的选择	432
第六节	石墨支撑环	434
第四章	碳石墨密封环	436
第一节	活塞杆密封环	436
第二节	旋转密封	441
第三节	碳石墨密封漏泄量和摩擦功率的计算	458
第四节	碳石墨刮片	462
第五章	石墨防爆板、摩擦片、润滑剂及其他	465
第一节	石墨防爆板	465
第二节	造纸机吸附箱用密封片	468
第三节	碳石墨刹车片、保护套	469
第四节	石墨润滑剂	470

第六章 机械用碳石墨制品的设计及应用	476
第一节 设计石墨零件时应注意的问题	476
第二节 机械用碳石墨材料的使用范围及工作条件	480

第六篇 化工用碳石墨制品

第一章 不透性石墨材料	483
第一节 浸渍类不透性石墨	483
第二节 压型不透性石墨材料	497
第三节 浇注石墨	502
第四节 石墨胶合剂	504
第二章 不透性石墨化工设备的设计	513
第一节 不透性石墨化工设备的优点	513
第二节 设计不透性石墨化工设备时应注意的问题	513
第三节 不透性石墨化工设备的强度计算	515
第四节 不透性石墨设备节点的选择	517
第三章 不透性石墨换热设备	523
第一节 浮头列管式石墨热交换器	523
第二节 块孔式石墨热交换器	537
第三节 板室式石墨热交换器	554
第四节 其他换热器	560
第四章 不透性石墨制反应与吸收设备	564
第一节 石墨合成炉	564
第二节 石墨降膜式吸收器	570
第三节 “三合一”石墨合成炉	576
第四节 列管式石墨硫酸稀释器	580
第五节 不透性石墨制反应设备	582
第六节 三氯乙醛氯化塔	582
第五章 不透性石墨在流体输送系统中的应用	584
第一节 不透性石墨管道	584

第二节	不透性石墨管件	589
第三节	不透性石墨旋塞	591
第四节	不透性石墨离心泵	592
第五节	不透性石墨喷射泵	594
第六节	管道视镜、管道补偿器及其他	596
第六章	氯碱工业用石墨阳极	599
第一节	石墨阳极的规格及性能	599
第二节	石墨阳极的后浸渍处理	601
第三节	石墨阳极的发展动向	604
第七章	电渗析用石墨电极	60
第一节	电渗析的原理及其作用	601
第二节	石墨电极的选择和应用	61

第七篇 原子能、火箭、金刚石及其他 工业用石墨制品

第一章	原子反应堆用石墨制品	615
第一节	石墨减速和反射材料	615
第二节	辐射对石墨性能的影响	625
第三节	石墨辐照破坏的本质	630
第四节	原子反应堆中其他用途的石墨	632
第二章	火箭、半导体、玻璃工业用石墨制品	636
第一节	火箭用石墨制品	636
第二节	半导体工业用石墨制品	641
第三节	玻璃工业用碳石墨制品	641
第三章	生产人造金刚石用石墨	655
第一节	人造金刚石的发展简史	655
第二节	人造金刚石晶体生长的几种方法	657
第三节	生产人造金刚石用石墨的种类和性能	660
第四节	石墨的性质与金刚石的合成效果	662

第八篇 新型碳石墨制品的性能及应用

第一章 碳纤维的性能及应用	668
第一节 碳纤维的性能	669
第二节 碳纤维复合材料	674
第三节 碳纤维及其复合材料的应用	686
第四节 碳纤维的发展前景	701
第二章 热解石墨的性能及其应用	702
第一节 综述	702
第二节 热解石墨的晶体结构与性质	706
第三节 热解石墨的应用	710
第三章 玻璃状碳的性能及应用	714
第一节 玻璃状碳的种类和制法	714
第二节 玻璃状碳的性能	716
第三节 玻璃状碳的应用	725
第四章 柔性石墨的性能及其应用	728
第一节 柔性石墨的生成机理与制造	728
第二节 柔性石墨材料的性能	734
第三节 柔性石墨元件的特性与应用	737
第五章 泡沫石墨的性能及其应用	745
第一节 以焦炭为基制得的泡沫石墨	745
第二节 以泡沫塑料经炭化而制得的泡沫石墨	748
主要参考文献	751

第一篇 碳石墨制品的性能

第一章 石墨的性能

第一节 晶体结构

根据贝尔纳所提供的理想石墨样品，石墨的结构是由许多平行于基面的层面连续叠合而成。每一层内，碳原子排列成正六角形，三个相邻的碳原子以共价键连接，成为一个二度空间无限伸展的网状平面，称为基面。叠在一起的相邻基面依次错开，如图1-1所示。

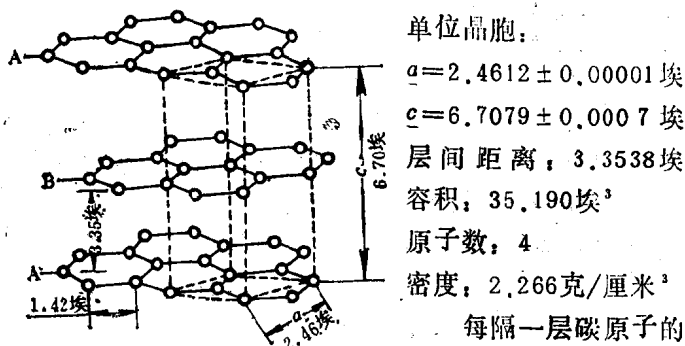


图1-1 石墨晶体结构(六方体)

每层之间是靠层面间活动着的 π 电子云所提供的金属键力连接起来。层间距离为 3.3538 埃，结合能为 4.36 千卡/克原子，它随温度的变化很小，由 -196°C 时的 4 千卡/克原子至 1118°C 时的 3.6 千卡/克原子；而同一平面上原子间距为 1.415 埃，它们的结合能为 170 千卡/克原子。每一单位晶胞中

有4个碳原子。

石墨除了具有按AB、AB...周期成层状排列外，还有按ABC、ABC...周期成层状排列的。其结构如图1-2所示。

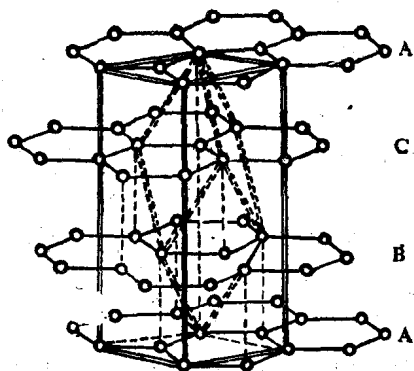


图1-2 石墨结构(菱面体晶系)

菱面体石墨有两种晶胞。第一种是六方晶胞(图1-2中实线所示)，其中有六个碳原子，晶格常数 $a_0=2.4612$ 埃， $c_0=10.062$ 埃；第二种是菱面体晶胞(图1-2中虚线所示)，是由六方晶胞变换而来，其中只有两个碳原子，晶格常数 $a_0=3.685$ 埃。

这些带有缺陷的石墨，在3000℃高温处理后，缺陷即可基本消除，重新按AB AB交替的六方晶系排列。因此在人造石墨里，一般没有菱面体。

各种人造石墨和天然石墨的结构都不可能象上述理想结构那样，而是各有不同的结构缺陷，这些缺陷会影响到石墨的许多性能。缺陷的主要类型有：层面堆积的缺陷(层面呈

这实质上是一种带有缺陷的石墨，是六方晶系的变态，呈菱面体对称。在天然石墨中菱面体约占30%左右。

菱面体石墨结构的特点是AB层间插入了一个C层，其相对位置如图1-2所示，从下往上的排列为ABC、ABC...。第四层的所有

无秩序的排列，即所谓紊乱堆积状态）；晶格键连接的缺陷（把层面分割成有限的微晶，而并非如理想晶格那样无限延伸）；晶界位错和空洞缺陷；混入杂质原子的缺陷。

各种不同碳石墨材料的物理性能之所以不同，就是因为晶粒的大小和晶粒的组合不同，此外还因石墨晶体结构特点的不同所致。

第二节 碳的相图

绘制碳的相图之所以困难，就是因为碳的熔点和升华温度非常高。一般认为元素碳的四个相是石墨、金刚石、气相和液相。

比较新的碳相图如图1-3所示，图中仅出现一个三态点，即石墨—气相—液相点，是在 125 ± 5 大气压和 4020 ± 50 K条件下出现的。另一个三态点是石墨—金刚石—液相点，此点确定得不甚准确，是在4100K附近和在125000~130000个大气压的条件下出现的，因此在图1-3上无法画出。

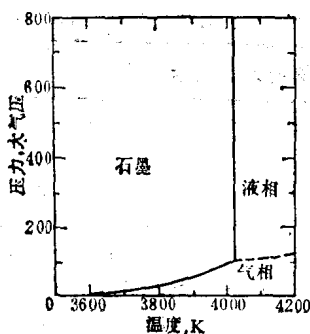


图1-3 碳的相图

在正常大气压下，碳开始升华的温度为 3620 ± 10 K，冷凝后即成为粗大的石墨晶体。开始升华的温度依碳的晶体结构的完善程度而定，晶体结构愈接近于石墨，则开始升华的温度就愈高，出现在气相中的碳分子就愈大。

第三节 碳的气相组成

研究结果表明, 气态碳既可以是原子形式, 也可能是多原子粒子形式, 如 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 以至更复杂的形式。使碳原子脱离各种复杂分子所需的能列于表1-1。

随着温度条件的改变, 碳的气相组成也会发生变化。当

表1-1 碳原子与气态分子的分裂能、分子的高解能和碳分子的键能

反 应	ΔH_0 千卡/克原子	D_0 千卡/克原子	$-E_0$ 千卡/克原子
$C_2=2C$	143.17	143.17	71.59
$C_3=C_2+C$	177.59	320.76	108.62
$C_4=C_3+C$	128.11	448.87	112.22
$C_5=C_4+C$	166.60	615.47	123.09
$C_6=C_5+C$	130.00	745.47	124.26
$C_7=C_6+C$	193.60	939.07	134.15
$C_8=C_7+C$	132.10	1071.17	133.90
$C_9=C_8+C$	187.90	1259.07	139.90
$C_{10}=C_9+C$	134.30	1393.37	139.34

表1-2 碳蒸气的平衡压力, 毫米汞柱

温度 K	C	C_1	C_2	C_3
1700	9.13×10^{-14}	1.29×10^{-14}	16.2×10^{-15}	7.32×10^{-14}
1800	1.99×10^{-12}	2.30×10^{-13}	4.17×10^{-13}	7.71×10^{-12}
1900	3.08×10^{-11}	2.75×10^{-12}	7.54×10^{-12}	2.72×10^{-11}
2000	3.65×10^{-10}	2.08×10^{-11}	1.03×10^{-11}	3.27×10^{-10}
2200	2.55×10^{-8}	1.36×10^{-9}	0.21×10^{-11}	2.33×10^{-8}
2400	8.52×10^{-7}	3.71×10^{-8}	3.77×10^{-9}	8.10×10^{-7}
2600	1.67×10^{-5}	5.59×10^{-7}	8.82×10^{-8}	1.60×10^{-5}
2800	2.13×10^{-4}	5.95×10^{-6}	1.30×10^{-6}	2.07×10^{-4}
3000	1.89×10^{-3}	4.61×10^{-5}	1.30×10^{-5}	1.84×10^{-3}

温度低于2000K时, 单原子碳占优势。当温度升高时, 单原子碳含量便急剧减少, 当温度约为2500K时, 石墨的饱和蒸气则主要由碳分子组成。表1-2列出了石墨蒸气平衡压力的数据。从表中数据可以看出, 此蒸气压力取决于 C_3 (三原子分子), 而 C_2 这种碳分子的相对含量是随温度的升高而急剧增加的。

第四节 汽化速度和蒸气压

石墨在真空中的汽化速度随温度的增加而增加。表1-3列出了在不同温度下石墨的升华(汽化)速度和蒸气压。

表1-3 石墨在不同温度下的汽化速度和蒸气压

温度, °C	真空中的汽化速度 毫克/(厘米 ² ·秒)	在氩中的汽化速度 毫克/(厘米 ² ·秒)	蒸气压, 毫米汞柱
1700	—	—	4.45×10^{-10} (1870°C)
2000	0.0115	—	5.04×10^{-9} (2000°C)
2200	0.27	0.217	4.13×10^{-8} (2129°C)
2300	1.13	0.41	4.0×10^{-7} (2288°C)
2400	4.0	0.72	3.86×10^{-6} (2471°C)
2500	13.6	1.25	—
2600	—	2.03	3.72×10^{-5} (2681°C)

第五节 石墨的各向异性

根据石墨的晶体结构可知, 基面内各碳原子都和另外三个碳原子以等强的共价键相结合, 两个相邻共价键间的夹角为 120° , 每个碳原子和相邻的三个碳原子间的距离都相等, 构成正六边形环。由于每个碳原子除了与同一网层内的三个碳原子以强共价键结合外, 还与邻近网层中的碳原子以较弱的次价键相结合, 因此网层之间也有较弱的力将其结合在一起, 这个力又叫范德瓦耳氏力,

由于同一平面层内碳原子之间的距离很近（为1.42埃），而层面之间碳原子的距离约为3.345埃，要比同一层内两个相邻碳原子的距离大一倍还多。因为原子间的距离愈大，其结合力就愈小。据计算，层与层之间碳原子的结合力要比同一层内碳原子间的结合力小一百多倍，所以层与层之间的结合就比较松。

由于平面网层内碳原子间的结合力要比网层之间碳原子的结合力大得多，所以平行于平面网层方向（ a 轴方向）的硬度接近于金刚石，而垂直于平面网层方向（ c 轴方向）的硬度则要小得多（相差约三、四十倍）。其它强度指标也是这样。例如，再结晶石墨的抗折强度 $\sigma_{\parallel} \approx 170 \sim 380$ 公斤力/厘米²， $\sigma_{\perp} \approx 130 \sim 160$ 公斤力/厘米²。

石墨的热膨胀系数也具有明显的各向异性。单晶石墨的热膨胀在700K以内主要在 c 轴方向（即垂直于层面方向）。表1-4列出了单晶石墨的热膨胀系数。

表1-4 单晶石墨的热膨胀系数（ $\times 10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$ ）

温 度	a 轴方向	c 轴方向
0~150°C	1.5	15~800°C(平均值)
600~800°C	0.9	28.3

c 轴方向膨胀系数较大的原因，也是因为在这个方向上平面网层间的碳原子的结合力较低缘故。

石墨的各向异性，还表现在导电性和导热性方面，这也是由石墨的晶体结构所决定的。如所周知，碳为四价元素，它的原子外层有四个价电子，一个碳原子和三个相邻的碳原子以共价键连接，用了三个价电子，第四个价电子（又称 π 电