

227639

电子显微镜应用研究

第二分册



北京大学电子显微镜实验室

前 言

目前，电子显微镜已经成为一种越来越重要的研究工具。近十多年来，由于扫描电镜的出现，使电镜的应用范围得到了很大的扩展，但是透射电镜在高分辨率方面仍然占据着遥遥领先的地位。近年来电镜的发展重点在综合分析、透射电镜和扫描电镜的结合使用是发展趋势。

我校电镜室成立已有十五年，目前配备有透射电镜（JEM-6C）和扫描电镜（S4-10）各一台。分析工作的对象涉及物理学、化学、生物学和地学等领域，各方面的研究工作虽然取得了一些成果，但是由于林彪、“四人帮”的破坏，无论在数量或质量方面都远不能令人满意，研究资料的整理工作也做得很不及时。为了交流经验、进一步推动电子显微镜的应用，现将几年来的部分工作成果，分册整理付印。第一分册为生物学分册，第二分册为物理学、化学、地学分册。

由于时间匆促，缺乏经验，汇编中难免有缺点、错误，欢迎读者批评指正。

北京大学电子显微镜实验室

一九七九年四月

化 学 部 分

彩色显象管内导电石墨乳的剖析与研究

.....化学系 胶体化学教研室 (1)

用扫描电镜研究卤化银微晶

.....化学系 胶体化学教研室 (18)

环氧乙烷银催化剂形态的扫描电镜观察

.....化学系 物理化学教研室 (24)

物 理 学 部 分

砷化镓——砷铝镓双异质结激光器的电镜观察

.....物理学系 激光教研室 (28)

砷化镓及其自生长阳极氧化膜的研究

.....物理学系 激光教研室 (32)

铌三锡复合超导体的扫描电镜研究

.....物理学系 金属物理教研室 (37)

用电镜研究铁氧体工艺问题的一些情况

.....物理学系 磁学教研室 (40)

地 学 部 分

粘土矿物的电子显微镜鉴定

.....地理学系 地貌学教研室 (48)

石英沙表面微形态的研究

.....地理学系 地貌学教研室 (56)

用扫描电镜研究古生物——牙形石

.....地质学系 地层古生物学教研室 (62)

扫描电镜在化石孢粉学上的应用

.....地质学系 地层古生物学教研室 (68)

封面说明：电子显微镜下的三氧化钨

彩色显象管内导电石墨乳的剖析与研究

化学系 胶体化学教研室

石墨乳是显象管、指示管、示波管等多种电子束器件的重要配套材料，其应用基于石墨具有导电，热辐射，对比衬底等独特性能。以电视用彩色显象管为例，管中各个部位，从玻壳内壁到外壁，从管颈到锥体以至屏面不发光部份，均需涂复石墨乳材料。这些石墨乳，包括内导电、外导电、管颈、黑底、销钉乳等，都属石墨的胶体分散体。其中大多数是水基胶体石墨，即石墨是分散相，水是分散介质。在组成中除了导电材料石墨外，通常还应含有稳定剂和粘结剂。

在上述诸石墨乳中，内导电石墨乳是最基本的品种，也是国内发展电视工业首先必需的。据使用单位反映，国外产品中日本粉末冶金株式会社生产的内导电石墨乳 GA—37 D 质量较好。我们就日本内导电石墨乳 GA—37 D 和国产同类石墨乳做了对比分析，着重对石墨乳的三大组成材料进行必要的研究与考察，找出它们对性能的影响规律。因此，本文所涉及的内容也是对石墨乳基本问题的研究，其目的是为国内发展自己的电视用石墨乳系列提供资料 and 依据。我们工作中采用的手段有化学分析，压片实验，扫描电子显微镜，透射电子显微镜，X—射线衍射，热重——示差热分析等。

GA—37 D 石墨乳由四机部 808 库提供，国产内导电石墨乳由上海胶体化工厂提供。

一、关于 GA—37D 的化学组成

经化学组成分析，确定日本内导电石墨乳 GA—37 D 的配比组成如下(按重量百分数计)：

导电材料——石墨	22
稳定剂——羧甲基纤维素钠	1.1
粘结剂——钾水玻璃(模数3.9)	10
去离子水	余量

因此，固体物总量应为33.1%。将 GA—37 D 在 105—110° 下烘干至恒重，测得的固体残余物实际含量为 33.10% (实验值33.09%，33.10%)，与上述组成分析是吻合的。

二、对石墨乳三大组成材料的考察

上述组成剖析表明，日本内导电石墨乳的配方基本上和国产的相似，但据使用单位反映，国产石墨乳有些性能(如导电性)超过日本同类产品，有些性能(主要是涂复性)则

存在差距。因此，需要对石墨乳的三大组成材料做进一步考察，找出它们对性能的影响规律，为全面赶超世界先进水平提供借鉴和依据。根据上海攻关经验，我们把剖析重点放在石墨材料上。

(I) 石墨材料

我们知道，石墨乳的一些主要性能和指标直接和采用的石墨材料有关。例如，同样的配方，用土状石墨代替鳞片石墨，涂复性能和涂膜的黑度都有明显的改进，但导电性能却有所下降。又如，涂膜的真空性能（放气量）显然和石墨的纯度有关。限于设备和条件，我们着重对石墨材料的颗粒大小、形状，石墨的纯度和晶性等做了考查或分析，并将GA—37 D 石墨乳与国产鳞片石墨乳（54—20）和土状石墨乳（6—16）进行对比，以期找出影响性能的规律。

1. 压片实验

上海胶体化工厂石墨粉碎车间的工人有条宝贵经验：经气流粉碎后的石墨粉，同样的细度和同样的份量，鳞片石墨占的体积明显地比土状石墨大，换言之，鳞片石墨粉的表现比重来得小。经测定，土状石墨的真比重为2.22，鳞片为2.30。显然，上述现象与比重无关。如何理解这一独特的现象？再有，上海的攻关实践表明，同样的配方改用土状石墨后，涂复性能比用鳞片石墨来得好，其原因是什么？两者间又有什么内在联系？我们尝试用压片方法观察不同石墨粉在受压成型性能上的差异，间接判断质点的形状。

压片条件：压强2.5吨/cm²或10吨/cm²，加压时间十分钟，设备为液压式压片机。压片结果见表1与表2。

有两点需要说明，（1）对同一牌号的同一批粉，多次压片得到的密度数据是重复的；对不同批号的粉，粉的细度有些出入，得到的压片密度数据也有变化，例如 #00 鳞片石墨粉，压片密度为1.80—1.88；又如 #00土状石墨粉，压片密度为1.53—1.65。（2）日本石墨粉是从GA—37 D 石墨乳中分离得来的。办法是用H₂O₂处理石墨乳。使CMC在碱性介质中氧化降解，失去对石墨相的保护作用，这样便于分离出石墨颗粒。我们用54—20做空白

表1 各种石墨粉的压片结果

石 墨 粉 压 片 性 能	#00土状石墨	#00鳞片石墨	鳞片石墨粉	日本石墨粉
压片密度（压力2.5吨/cm ² ）	1.65	1.80	1.81	1.36
压片的机械强度	中 等	很 好	很 好	差
备 注	上海胶化厂提供（75.8月）	上海胶化厂提供（75.10月）	用H ₂ O ₂ 处理54—20，分离得到的石墨粉	用H ₂ O ₂ 处理GA—37D，分离得到的石墨粉

表 2 不同粒度的石墨粉的压片结果

石 墨 粒 度 压 片 性 能		鳞 片 石 墨			土 状 石 墨	
		100 目	# 1	#00	200 目	#00
压 片	2.5 吨/Cm ²	2.14	1.94	1.88	1.57	1.53
密 度	10 吨/Cm ²	/	/	1.92	/	/
压片机械强度		较 差	很 好	很 好	很 差	中 等
备 注		上海胶化厂提供 (74.12 月)	上海胶化厂提供 (74.12 月)	上海胶化厂提供 (74.12 月)	上海胶化厂提供 (75.10 月)	上海胶化厂提供 (75.10 月)

试验，如此分离得到的石墨粉，其压片密度数据与原料粉是一致的（表 1 的第二行和第三行）。因此，这个方法对 GA—37 D 也适用。

从表 1 可以看出，三种石墨粉，即鳞片石墨粉，土状石墨粉和日本石墨粉的压片性能有着显著的差别。在相同压强（2.5 吨/cm²）下压成片，鳞片石墨的压片密度最大（1.80），机械强度也最好，土状石墨的压片密度要低些（1.53），机械强度中等，不如鳞片。日本石墨粉压成片后，密度最小（1.36），强度也最差。

将粒度相近（都是 #00）的土状石墨粉和鳞片石墨粉相比较，不难发现在压片前，土状的表观比重比鳞片的大，但压成片后密度却不如鳞片的大。一个合理的解释是形状因素在起作用。可以设想，鳞片石墨颗粒的片状性比较突出，不对称性显著，土状石墨颗粒则多少接近粒状，不对称性不那么突出。鳞片石墨的形状有利于加压时颗粒紧密排列，片与片间平行叠合，因此得到的压片密度大。自然放置时（指不加外力），片状颗粒各种取向都有，孔隙率大，表现比重自然来得小。土状石墨则相反，颗粒形状相对讲要对称些，接近粒状，因此受压时它的排列不如鳞片紧密，但自然放置时孔隙率比鳞片小。除形状因素外，粒度的均匀与否可能也是一个要考虑的因素。粒度均匀，即颗粒大小整齐，压片的密度高些；反之粒度不均匀，颗粒大小严重参差不齐，压片密度就低些。

表 2 说明对同一品种的石墨来讲，颗粒大小对压片密度有一定的影响。一般讲，粒度愈细，得到的压片密度较小。

日本石墨粉压片的密度与强度皆最低，自上面的讨论可以联想，日本石墨粉的颗粒似更为接近粒状，粒度的不均匀性似更显著些，总的讲粒度也应更细些。

为了证实上述推断是否合理，我们采用电子显微镜对石墨颗粒和石墨乳涂膜进行直接观察，这在下节讨论。

2. 电子显微镜观察

A) 石墨颗粒的大小与形状

限于人力条件，我们未做 GA—37 D 和国产石墨乳中石墨相的粒度分析，但无论从透射

电镜或扫描电镜照片都能看出：54—20的石墨颗粒多数在 1.5μ 左右，并且粒度比较均匀（照片1,4）。GA—37 D 的石墨颗粒较细，多数在 1μ 以下，但粒度很不均匀，有些颗粒相当粗大，达 $5-6\mu$ 或更大（照片3,6）。土状石墨颗粒的情况介乎中间，总的讲粒度比鳞片的细，粒度也不均匀，少数颗粒比较粗大，（照片2,5）。

扫描电镜观察时立体感较强，可以看到，石墨颗粒的形状也各不相同，各有特征。鳞片石墨的颗粒呈薄片状，形状很不对称（照片4）。土状石墨颗粒形状虽不规则，总的讲接近粒状，即颗粒形状要对称些（照片5）。日本石墨颗粒也接近粒状，但颗粒表面起伏不平，其粗糙程度比起土状更为显著（照片6）。

综上所述，三种石墨的颗粒大小、形状特征可以归纳成表3，它说明从压片实验的间接推断与电镜观察结果是一致的，使宏观现象得到了清楚的微观说明。

表3 不同石墨的颗粒大小与形状特征

石 墨	粒 度	形 状 特 征
鳞片石墨	多数在 1.5μ 左右，粒度比较均匀	呈薄片状，形状很不对称
土状石墨	多数在 1μ 左右，粒度不均匀，有些颗粒粗大	呈不规则的粒状，颗粒表面有层次，起伏不平
日本石墨	多数在 1μ 以下，粒度很不匀，有些颗粒相当粗大，达 10μ 以上	呈不规则的粒状，颗粒表面明显粗糙不平

B) 涂膜的电镜观察

我们将54—20，6—16，和GA—37 D 三种石墨乳在玻片上刷成涂膜，用扫描电镜进行观察。涂复条件与工厂的使用条件相同。

这三种石墨乳涂膜的表面状态有着鲜明的差别。鳞片石墨乳涂层表面比较平整，片状颗粒排列紧凑，高低起伏不明显（照片7,8）。日本石墨乳则不同，涂膜表面处的粒状颗粒大小不一，严重参差不齐，表面高低不平，犹如丘陵之起伏，显得极不平整（照片11,12）。土状石墨乳的情况与GA—37 D 相近，表面处也是高低不平，但程度上不如后者那么突出（照片9,10）。54—20石墨乳涂膜的手感滑腻，而6—16和GA—37 D 涂膜手感粗糙，磨擦时能耳闻“沙沙”声，这些从扫描电镜相片可以得到清楚的微观说明。

前面提到，日本石墨乳和土状石墨乳的涂复性能较好，显得滑爽流利，补笔方便。同样的配方，鳞片石墨乳的涂复性能却不够理想，有粘笔发涩感。造成涂复性能上出现差异的原因是什么？仔细分析涂膜的扫描电镜照片可以得到有益启示。看来，石墨乳的涂复性以至涂膜表面结构之所以不同，石墨颗粒的形状与粒度分布，很可能起着决定作用，我们简称之为形状因素与粒度因素。从电镜照片可以看到鳞片石墨颗粒的形状很不对称，呈薄片状，并且粒度比较均匀；当涂复时，片与片大致成平行叠合，颗粒排列紧凑，相互间接触面大，因此得到的涂膜表面显得平整匀称，但涂刷时具有粘涩感。日本石墨乳和土状石墨乳，它们的颗粒形状比较对称，大致呈粒状，并且粒度不均，大的大，小的小，尤其是GA—37 D。涂复时，颗粒的排列相对讲比较杂乱，接触面较小加上颗粒大小不均，严重参差不齐，因此涂复

时感到流利滑爽，但涂层表面粗糙，起伏不平。简单说来，影响涂复性能的因素，从石墨材料来看，大致有二，即形状因素与粒度因素，前者尤为重要。颗粒接近粒状，粒度较细，但粗细不匀，这些是涂复性良好的有利因素。

C) 压片的电镜观察

照片13—19是压片表面与压片横断面的扫描电镜观察结果。这些照片与上节的压片结果是一致的，并提供了微观说明。电镜观察表明，对片状的鳞片石墨言，颗粒排列很紧密，片与片的取向大致相互平行，因此得到的压片密度和强度皆最高。土状石墨粉与日本石墨粉，尤其是后者，情况有所不同。颗粒外形接近不规则的粒状，而且大小不一，因此颗粒排列比较杂乱而疏松，相应地压片密度与强度都来得低。

三种石墨粉的压片表面情况与自然涂膜的情况也是相对应的，不过前者是在受力条件下，所表现出来的差别不如自然涂膜那么明显而已。

在设备条件受限的情况下，从压片性能间接推测石墨材料的颗粒特征，看来是可取的。

D) 石墨矿原料的电镜观察

鳞片石墨与土状石墨都是天然产石墨，前者属晶体石墨（显晶质石墨），后者属无定形石墨（隐晶质石墨）。两者虽同属石墨，性能上颇有差异。我们用扫描电镜观察它们的外形，所用鳞片石墨为100目，土状石墨为200目。从电镜照片可以看出，鳞片石墨确实呈“鳞片”状，由石墨六方晶体的平行连生体构成，基面占绝对优势（照片20,21）。土状石墨外形则很不规则，表面粗糙，它由众多的各种取向的石墨微晶构成（照片22）。因此，两者的性能有很大不同，大致可以归纳成表4所示。根据用途的不同，可以作相应的选择。

表4 鳞片石墨与土状石墨的比较

性 能	鳞 片 石 墨	土 状 石 墨
1. 润滑性	良好,适合做润滑材料,如拉丝石墨乳等	差
2. 黑度	较 差	黑度深,宜于做散热材料及黑底材料,如阳极石墨乳
3. 导电性	良 好	较差,电阻率高出3—5倍
4. 涂复性	较 差	良 好
5. 冷成型性	良好,强度好	较差,强度差
6. 粉碎难易	一 般	破碎较易
7. 高温抗氧化性	好	较 差

3. 纯度分析

与压片实验相似，用 H_2O_2 溶液处理石墨乳，分离出石墨粉，并测定了日本石墨粉的挥发物和灰份量，结果列于表5。为进行对比，对国产鳞片与土状石墨也做了测定。

我们用54—20做空白试验。从表5可以看到，用 H_2O_2 处理54—20后，测得的挥发物含

量比鳞片石墨原料粉的偏低，从2.25%降至1.79%，这是可以理解的， H_2O_2 是氧化剂，使部分有机物氧化。灰份数据与原料粉的接近。因此这个方法对 GA—37 D 大体上是适用的，但应作相应的校正。根据表 5 分析值，日本石墨乳 GA—37 D 用的石墨原料，挥发物当在 2% 左右，灰份在 0.7% 左右。

我们知道，经过高温处理的人造石墨，一般灰份较低，在万分之几左右。日本石墨粉的纯度一般，看来不象是优质人造石墨。

表 5 还表明，经提纯后，国产土状石墨的纯度与鳞片石墨的大致相近，同一品种石墨，由于货源，处理条件，批号等不同，挥发物与灰份的实际含量也会有变化。

表 5 各种石墨粉的挥发物和灰份含量

编号	石 墨 粉	挥发物 (%)	灰份 (%)	来 源
1	#00 鳞片石墨	3.43	0.89	上海胶化厂提供 (74.12 月)
2	#00 鳞片石墨	2.25	0.56	上海胶化厂提供 (75.10 月)
3	鳞片石墨	1.79	0.53	用 H_2O_2 处理 54—20 (原料同 № 2) 后，分离得到的石墨粉
4	#00 土状石墨	1.84	0.43	上海胶体化工厂提供 (75.8 月)
5	日本石墨	1.83	0.70	用 H_2O_2 处理 GA—37 D 后，分离得到的石墨粉

4. X 射线衍射

石墨属六方晶系。我们拍摄了鳞片石墨粉、土状石墨粉和日本石墨粉的 X—射线衍射图，结果见图 1。实验条件是辐射： $CuK\alpha$ ，滤波： Ni ，高压：40Kv，管流：17.5 mA，扫描速度：2度/分，满量程：5000 cps。从图可以看出，石墨六方晶格的一些主要衍射峰，如 (002)，(004)，(006)，(100)，(101)，(110)，(112) 等都清楚地呈现在三种石墨粉的衍射图上，说明它们都属发育较好的石墨六方晶体。但也有一些细节差别。我们知道，石墨晶格有两种形式，即六方晶格与三方晶格，前者是稳定态，后者是亚稳态。#00 鳞片石墨与 #00 土状石墨粉的衍射图上，在 $2\theta=43.4^\circ$ 和 46.0° 处，对应于三方晶格中 (101) 和 (102) 晶面的衍射峰相当明显，而日本石墨粉则无，至少是不明显。据报导，石墨在粉碎过程中，依靠外给能量层面可以发生位移，产生三方晶格，其量随粉碎程度而增加，最多可达 30% 左右。也有资料报导，天然产石墨中可以有三方晶格存在。为此，我们将粉碎前后的石墨拍摄衍射图进行对比，做进一步的考察，结果见图 2 与图 3。

先讨论鳞片石墨。采用 100 目鳞片石墨原料粉压片制样时，由于择优取向效应强烈，产生失真，即 (002)，(004)，(006) 等衍射峰太强，而 (100)，(101) 峰又太弱，几乎无法分辨。因此，改用通过 325 目筛孔的鳞片石墨原料粉制样，以减弱上述效应。图 2 表明，天然鳞片石墨 (产地山东北墅) 中有少量三方晶格石墨存在。气流粉碎过程中，从 $(101)_H$ 和 $(101)_R$ 衍射峰强弱对比随粉碎程度的变化可以看出，三方晶格不断出现，其量随粉碎程度而增加。看来，气流粉碎过程是它的主要来源。

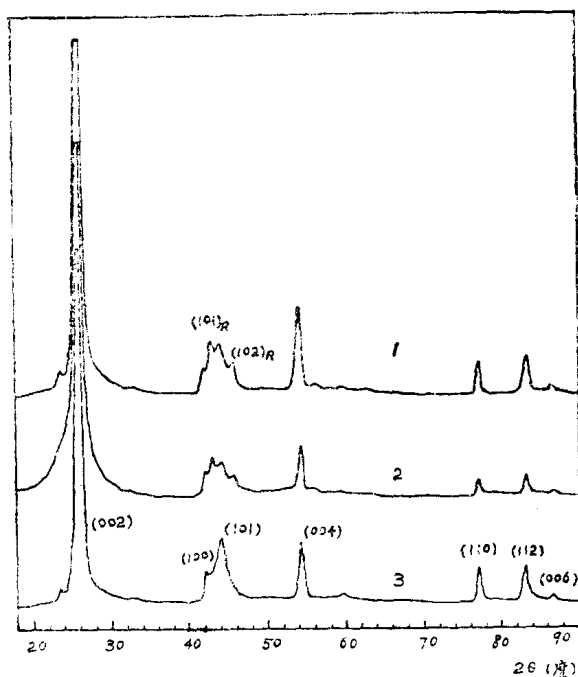


图1 几种石墨粉的 X—射线衍射图

1—#00鳞片石墨；2—#00土状石墨；3—日本石墨粉

土状石墨的情形较为复杂，也颇有意思（图3）。我们知道，从衍射峰半高宽度可以计算晶粒的平均大小。晶粒愈大，峰形尖锐宽度狭窄；晶粒愈小，峰形呈弥散状，宽度增加。

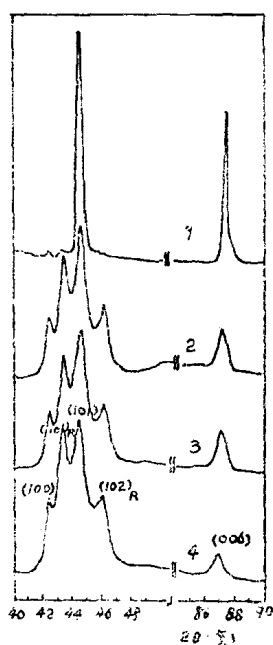


图2 不同粒度鳞片石墨粉的 X—射线衍射图

1—325目鳞片石墨原料粉；2—气流粉碎后的#1石墨粉（~4微米）；3—#0石墨粉（~2.5微米）；4—#00石墨粉（~1.5微米）。实验条件同前，扫描速度1度/分，满量程：2000cps（325目原料粉用1000cps）

将图 3 中粉碎前后土状石墨的衍射图进行对比, 不难看出, 200 目土状石墨原料粉(已提纯)的峰形宽坦, 有些晶面的衍射峰已显示不出(如 (110), (112)) 或分辨不清(如 (100), (101)); 相反, 气流粉碎后的 #00 土状石墨粉, 其峰形比较完整、清晰, 说明粉碎过程中

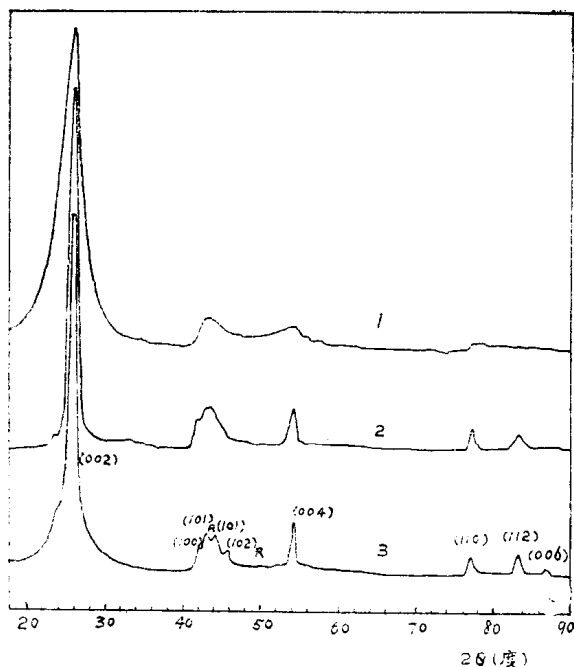


图 3 粉碎前后土状石墨的 X—射线衍射图

1—200 目土状石墨原料粉; 2—#00 土状石墨粉(上胶厂 75 年 8 月提供, 压片密度 1.65);
3—#00 土状石墨粉(上胶厂 75 年 10 月提供, 压片密度 1.53); 实验条件同图 1。

石墨晶粒似乎在变大。如何理解这一独特的现象? 我们可以这样设想: 天然产土状石墨属无定形或隐晶质石墨, 每个石墨颗粒中包含着众多的各种取向的石墨微晶, 这些微晶的排列十分无序。气流粉碎过程中, 一方面依靠相互碰撞, 颗粒被破碎(指聚集态), 即粒度不断变细, 另一方面这种频繁的碰撞(它具有一定的能量)也提供了条件, 使原来排列很无序的微晶群变得相对地有序化, 这种有序范围的扩大等于晶粒变大。考虑到石墨六方晶格层面间的结合是范德华力, 能量较弱, 因此碰撞过程中上述相对有序化的可能性是存在的。

图 3 中两种 #00 土状石墨粉的衍射图也有细节差别。它们属于不同批号, 粒度有差异, 从压片密度可以推知 № 3 粉的粒度(指聚集态)更细些, 即气流粉碎程度更深些, 相应地衍射图上有关峰的峰形也更为尖锐, 分明, 说明晶粒要比 № 2 粉的大些, 这与前面的讨论也是一致的。自然, 这样的设想是否合理还有待更多的实践来检验, 例如专门对粉碎过程中土状石墨的晶粒大小随粉碎时间的变化进行研究。

此外, 我们用半高宽法对一些石墨粉的晶粒大小作了计算。由于得到的是晶粒平均大小, 方法本身也有误差, 并且不同批号的粉有出入, 因此表 6 的数据带有参考性质。有意思的是三种石墨粉中, 以日本粉的聚集态粒度为最细(电镜结果), 至于晶粒度却是它的粗些(见表 6), 说明两者间没有必然的联系。另外, 日本石墨粉中三方晶格不明显, 也许与采用其他粉碎方式或介质有关。

表 6 一些石墨粉的平均晶粒度

石 墨 晶 面	#00鳞片石墨粉	#00土状石墨粉	日本石墨粉
002	164 Å	160 Å	178 Å
004	166 Å	120 Å	160 Å
110	305 Å	235 Å	386 Å
112	214 Å	127 Å	189 Å
备 注	上胶厂75年10月提供	上胶厂75年8月提供	从 GA—37 D 乳用酸处理法分离出的石墨粉

注：测定时，扫描速度为1/8度/分。

5. 热重——示差热分析

我们做了54—20和 GA—37 D 两种石墨乳的热重—示差热分析。石墨乳先在105°C下烘干，研成细粉。两种乳的曲线十分相似。在60—70°附近有一小吸热峰，这与吸潮水份的丢失有关。在230°附近有一放热峰，这是羧甲基纤维素钠盐脱水炭化时的热效应。GA—37D的峰温为228°，与54—20的(226°)十分接近，这也是 GA—37D 采用 CMC 做稳定剂的一个有力证明。温度升至530°C，石墨相开始燃烧，以后出现很大的放热峰，这是石墨氧化时的热效应。54—20的峰温为686°，GA—37D 的低些，为652°，燃烧难易程度上有所差别，这可能和石墨材料的品种有关，表7便是一个说明。凡属鳞片石墨，石墨颗粒为片状的，峰温位置高，在680°—690°以上；对无定形的粒状石墨，峰温低得多，在640°—650°附近。此外，样品粒度也有影响。

表 7 各种石墨乳燃烧时峰温位置的比较
(升温条件：10°/分，空气容速：17毫升/分)

石 墨 乳 名 称	石 墨 种 类	石 墨 特 征	峰 温 值
内导电 54—20	鳞 片	片 状	686°
黑底 GA—66M	鳞 片	片 状	690°
内导电 DAG 1851	鳞 片	片 状	720°
销钉 GA—57	无 定 形	粒 状	640°
管颈 GA—77	无 定 形	粒 状	642°
内导电 GA—37 D	无 定 形	粒 状	652°

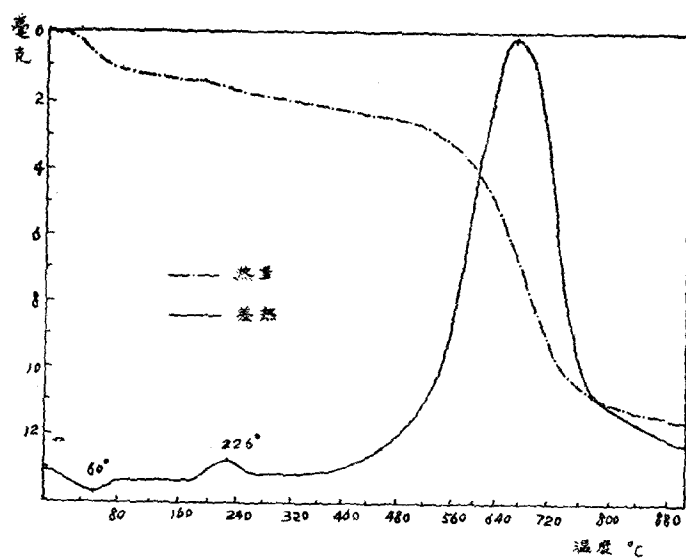


图4 54—20石墨乳的热重-示差热曲线

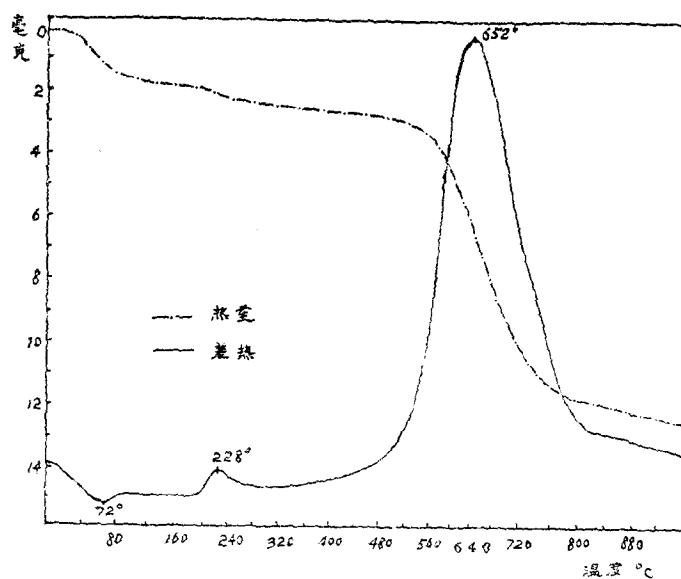


图5 GA-37D 石墨乳的热重-示差热曲线

实验条件为基准物是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，升温速度 $10^\circ\text{K}/\text{分}$ ，差热灵敏度 $100\mu\text{V}$ ，热重量程 20 毫克，空气流速 17 毫升/分。

(II) 关于稳定剂 CMC

1. CMC 的有关参数

CMC 是纤维素的衍生物，其性能主要取决于四个参数，即聚合度（链长），替代度，

替代的均匀程度和纯度。

前面提到，GA—37D 配方中 CMC 量在 1.1% 左右，而石墨乳的粘度 (25°C) 规定为 130 ± 20 厘泊，说明它采用的 CMC 的聚合度不会很高，估计属于中粘度级或低粘度级。

CMC 的替代度大小决定其水溶性的好坏，替代度的均匀与否则直接影响它凝胶粒子的数量与粗细。我们知道，CMC 中凝胶粒子的存在是石墨乳涂膜出现空孔的原因。GA—37D 涂膜的空孔比较细而均匀，说明它采用的 CMC 水溶性良好，估计其替代度在 0.8 左右。至于替代度的均匀程度，因涂膜看不到粗空孔，即没有颗粒粗大的凝胶粒子，说明替代度的不均匀性不很严重。

至于纯度，我们未定量测定 GA—37D 中的含 Cl^- 量，不好直接估计。但不妨从钠含量进行间接估计。经分析，GA—37D 的含钠量为 0.10%，而国产 54—20 为 0.15%。若替代度以 0.8 计，CMC 含量以 1.1% 计，则 GA—37D 中因 CMC 本身引入的钠量为 0.09%，与分析值 0.10% 接近，说明日本石墨乳采用的 CMC 纯度较好。国产 54—20 的 CMC，其用量和替代度大致与日本相仿，但含钠量要高些，说明 NaCl 杂质多些。对显像管阴极活性讲，氯化物是有害物质，因此提高 CMC 纯度，减少氯化钠杂质含量对显像管寿命是有利的。至于具体标准，需要由使用单位与生产单位共同研究决定。

2. CMC 的热性质

我们对上海长红塑料厂生产的两种 CMC 产品，即 CMC IH8 800—1200 和 CMHEC 做了热重—示差热分析，结果见下图。实验条件为：基准物是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，升温速度 $10^\circ\text{K}/\text{分}$ ，差热灵敏度 $250 \mu\text{v}$ ，热重量程 20 毫克，空气流速 17 毫升/分。

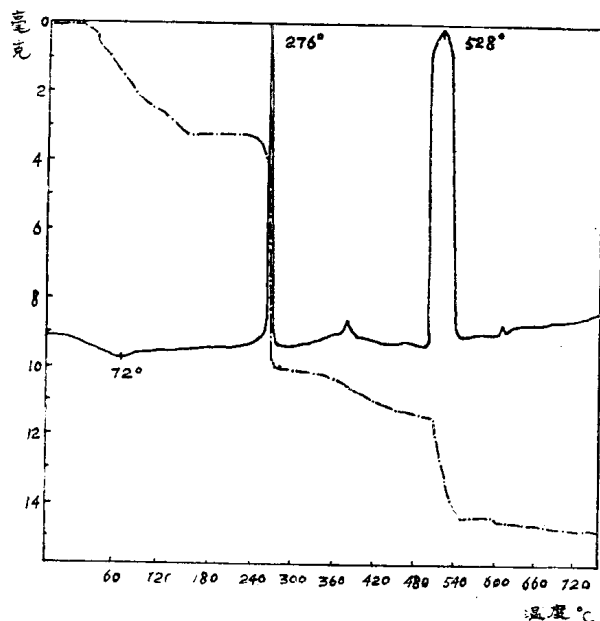


图 6 CMC IH8 800—1200 的热重—示差热曲线

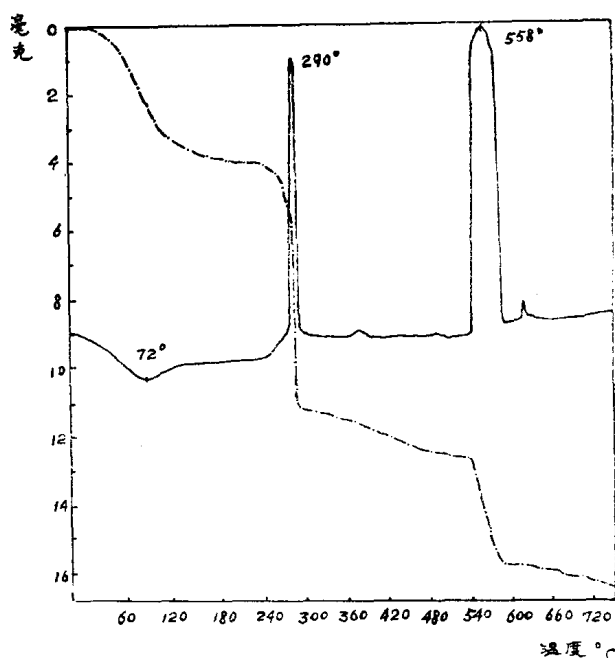


图7 CMHEC的热重—示差热曲线

从上图可以看出，两种CMC的热性质基本相同。从30°到150°，失重显著，72°左右有一吸热峰，这是吸湿水份丢失的缘故。加热到250°左右，CMC开始迅速脱水炭化，热重曲线陡然下降，同时伴随有一个尖锐的放热峰，到276°这一过程即告完成，CMHEC稍晚些，到295°才完成。继续升温到500°左右，析出的碳开始燃烧，同时伴随着强烈的放热效应，到540°时这个过程的大部分进行完毕。同样，这个燃烧过程的开始与结束，CMHEC比CMC IH8 800—1200都要晚些。

显象管的石墨乳使用工艺规定，涂膜涂成后在420°下烘烤半小时左右。从上面讨论得知，这时涂膜中的CMC已全部脱水炭化，但析出的碳并未燃烧氧化。从元素组成看，CMC主要含有碳、氢、氧、钠。可以设想，经420°烘烤后，氢绝大部分以 H_2O 形式释出，留下有碳、钠和少部分氧。这部分氧在以后的真空加热脱气时大致以 CO 和 CO_2 的形式释出，这可能是气体成份中有 CO ， CO_2 的原因。

总的来说，羧甲基纤维素钠虽然是个有机物，作为石墨乳的稳定剂基本上是可行的。优点是货源方便，价格便宜，基本上不含有害成份，不释出有害气体，对石墨的保护胶体作用也较好。使用时需要注意的是聚合度应适中，替代度尽量均匀些，注意提高纯度，减少氯化物含量。此外，采用非离子型CMC也是条途径。

(Ⅲ) 关于粘结剂钾水玻璃

粘结剂的情况相对讲要简单些，关于GA—37D结论已在前面提及，即(1)采用的是钾水玻璃，不是钠、钾混合水玻璃。(2)水玻璃用量为10%，模数在3.9—4.0左右。水玻璃的模数和用量对涂膜性能有一定影响，如牢固度，化学稳定性，导电性，以及涂复性等，在上海胶体化工厂组织的上海攻关会战中对此已有比较系统的工作，这里就不再重复了。

三、小 结

1. 确定日本石墨乳 GA—37D 的配方组成为石墨 22%，CMC 1.1%，钾水玻璃（模数 3.9 左右）10%。

2. 我们考察了粉碎过程中石墨晶性的变化规律。结果表明：（1）石墨三方晶格的出现主要和气流粉碎方式有关，并且其相对含量随粉碎程度而增加。（2）对显品质鳞片石墨言，晶粒大小随粉碎深度而不断变小。无定形石墨的情形相当独特，随着气流粉碎的深度，有序范围在扩大，即晶粒变大。因此，粉碎过程中在聚集态粒度与晶粒度之间并无必然的平行关系。

3. 目前国产石墨乳存在的主要问题是涂复性能不够理想，我们着重对石墨材料的粒度，形状因素做了考察。日本石墨粉和土状石墨粉颗粒形状接近粒状，粒度较细，但粗细不匀，这些是涂复性良好的有利因素。

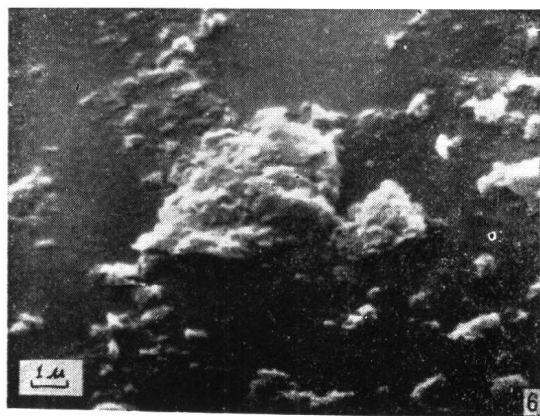
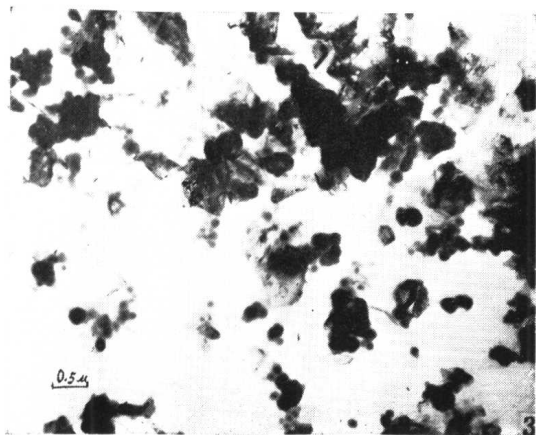
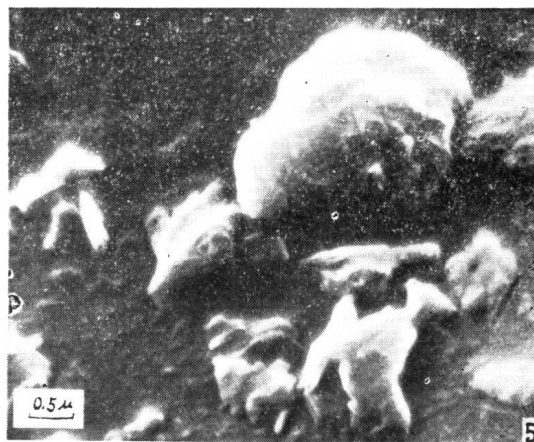
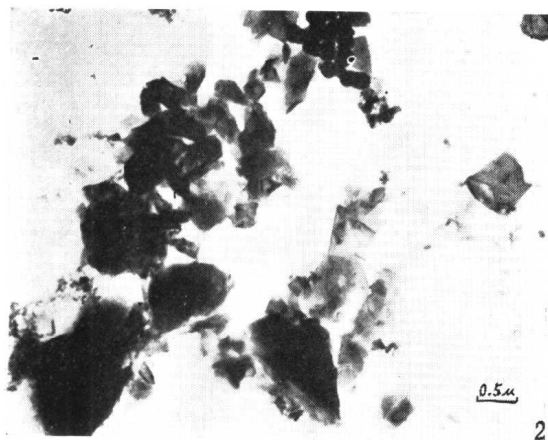
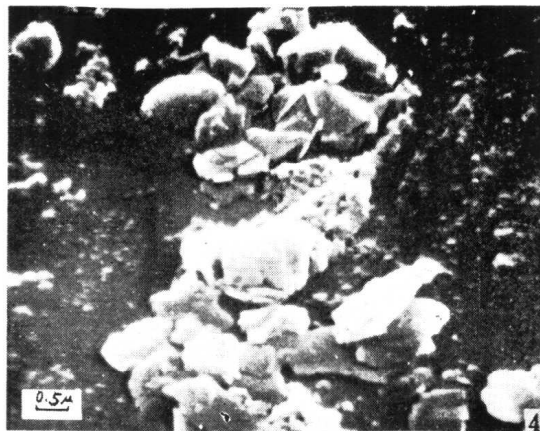
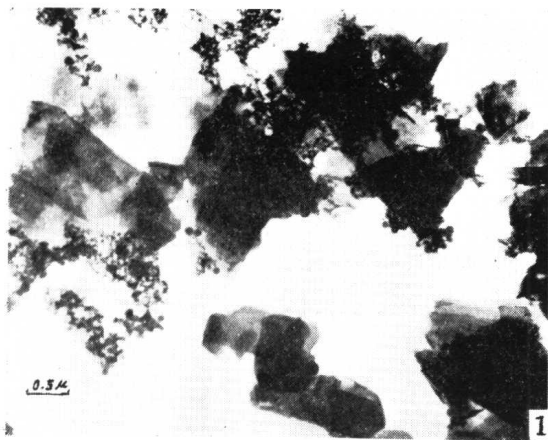
日本石墨粉的纯度一般，看来不像是优质人造石墨。

4. 对改进国产石墨乳的涂复性提出了建议：（1）采用土状石墨或类似的无定形（隐晶质）石墨做原料，包括与鳞片石墨搭配使用；（2）仍用鳞片石墨做原料，但改变粉碎方式以寻找获得有利的形状因素和粒度因素的途径，如真空球磨等。

5. 羧甲基纤维素钠用作稳定剂是可行的，但应注意：（1）聚合度应适中；（2）取代度尽量均匀些；（3）提高纯度，减少氯化物等杂质含量。

* * * *

本工作得到石油化工部胶片电视组领导的热情关怀与支持，得到上海胶体化工厂的热情帮助与支持，并得到校内电镜室、X 射线实验室，热分析实验室，化学系分析站等单位的热情帮助，在此表示谢意。



1. 鳞片石墨乳54—20； 2. 土状石墨乳6—16； 3. 日本石墨乳GA—37D； 4. 鳞片石墨乳54—20（样品倾斜45°）； 5. 土状石墨乳6—16（样品倾斜45°）； 6. 日本石墨乳GA—37D（样品倾斜45°）。