

国外机械工业基本情况

电 碳

哈尔滨电碳研究所

陆玉峻 主编



机械工业出版社

电 碳

哈尔滨电碳研究所 陆玉峻主编

机械工业出版社

(京)新登字 054 号

内 容 简 介

本书介绍了 80 年代末及 90 年代初期国际上先进工业国家电碳(碳素)工业的制品制造厂商及其制品生产情况。重点阐述了国外近年来碳及石墨制品的生产情况及发展方向,并对国外有影响的生产厂家的制品、工艺、设备等特点以及科研状况、检测技术进行分析和评述。

本书可为国内电碳(碳素)行业及用户进行技术改造和产品更新换代提供依据;为各级领导及有关部门制订规划提供技术、经济分析数据;并可为电碳(碳素)行业从事科学研究、开发新产品提供相应的参考资料。

图书在版编目(CIP)数据

电碳/陆玉峻主编. —北京:机械工业出版社, 1995. 8

ISBN 7-111-04809-1

I. 电… II. 陆… III. 电碳 IV. TM242

中国版本图书馆CIP数据核字(95)第 10407 号

出版人 马九荣 (北京市百万庄南街 1 号 邮政编码 100037)

责任编辑:盛秀峰 版式设计:李松山

责任校对:詹惠敏

封面设计:朱 峰 责任印制:路 琳

北京市密云县印刷厂印刷·新华书店北京发行所发行

1995 年 10 月第 1 版·1995 年 10 月第 1 次印刷

787mm×1092mm^{1/16}·7.5 印张·180 千字·114 页

001—400 册 定价 45.00 元

出版说明

机械工业肩负着为国民经济各部门提供实用、先进的技术装备的重任。为适应社会主义市场经济体制的发展要求,必须大力发展机械工业。上质量、上品种、上水平,提高经济效益,是今后一个时期机械工业的战略任务。为了借鉴国外机械工业的发展道路、措施方法和经验教训,了解国外机械工业的生产、技术和管理水平,以便探索我国机械工业在社会主义市场经济体制下自我完善的发展道路,我们组织编写了第四轮《国外机械工业基本情况》。这一轮是在前三轮的基础上,围绕我国机械系统各行业和专业的发展战略,针对我国机械工业技术发展的实际要求,全面系统地介绍国外机械系统各行业、企业、生产技术和科学研究等方面的综合情况,着重报道了国外机械工业80年代中后期到90年代初期的水平及到本世纪末的发展趋向。

第四轮《国外机械工业基本情况》共60多分册,编写人员达500余人。本书为《电碳》分册,由哈尔滨电碳研究所及电碳科技情报网网员单位共同参加编写,主编陆玉峻,责任编辑盛秀峰。

机械工业部科技信息研究院

前 言

由机械工业部科技信息研究院组织,机械工业各行业参加编写的第四轮“国外机械工业基本情况”,是继前三轮文献的基础上,围绕我国机械工业系统各行业和专业的发展战略,针对我国机械工业的技术发展的需要,全面系统地介绍国外机械系统各行业的生产技术和科学研究等方面的综合情况,着重报导国外机械工业 80 年代中末期和 90 年代初期的水平及本世纪末的发展趋势。

《电碳》分册,是“国外机械工业基本情况”系列丛书之一。它是由机械工业电碳科技情报网在组织有网员单位北京电碳厂、北京第二电碳厂、上海电碳厂、阜新电碳厂、成都化工碳素总厂、青岛黑鲤石墨公司、东新电碳厂、哈尔滨电碳厂和哈尔滨电碳研究所等单位参加的全行业共同搜集国外文献资料的基础上,由网长单位哈尔滨电碳研究所的技术情报室组织翻译、加工、整理、编写而成。

全书共分五部分,约 18 万字,详尽地介绍了 80 年代中后期、90 年代初期国外各先进工业国家电碳(碳素)工业的发展状况及本世纪末的发展趋势。本书重点阐述了制品品种、原材料的使用及所采用的新工艺、新设备以及科研、检测技术,并对国际上有影响的生产厂商进行了介绍,对各国一些典型制品,制造工艺及设备进行了重点分析和评述。该书必将为国内电碳(碳素)行业及用户进行技术改造、产品更新提供重要依据;为各级领导及有关部门制订规划提供技术、经济分析数据;为有关科研设计及教学单位开发新产品及开展科研教学提供参考资料。

该书为机械工业“八五”期间重点科学技术情报课题,受到了各级领导和有关部门的关心和重视。电碳行业科技情报网和哈尔滨电碳研究所为此组成了专门编审委员会,并责成哈尔滨电碳研究所技术情报室主任陆玉峻同志全面负责该项工作,由项启贤、杨耿志二位同志编写。刘建东、王俐、杨冬梅、纪长远、陆玉峻、杨耿志及项启贤等同志为编写本书所需的外文资料的搜集、翻译、加工整理作了大量的工作。在编写过程中,哈尔滨电碳研究所副所长兼总工程师周美龙同志、副所长蒋谷春同志对本书的各项工作给予了大力支持,并对文稿进行了认真的审订,对于以上同志的辛勤工作和热情支持致以谢意。

由于所掌握的资料不够全面,组织及编写水平有限,敬请读者对于本书中的错误或不当之处给予批评指正。

机械工业电碳科技情报网

哈尔滨电碳研究所

一九九四年十二月

目 录

第 1 章 综述	1
1. 近年来碳-石墨工业的进展和成就	2
2. 目前国外碳材料发展方向	5
第 2 章 碳素行业和各国碳素材料生产情况	7
1. 美国	7
2. 英国	19
3. 法国	30
4. 日本	38
5. 德国	48
6. 前苏联	50
第 3 章 产品及其制造工艺	76
1. 主要产品	76
2. 工艺装备	88
第 4 章 科研情况及其机构	97
第 5 章 检测技术	109
1. 电子自旋共振技术	109
2. 电子显微术	109
3. 扫描隧道电子显微术	111
4. 激光喇曼光谱术	111
5. X 射线光电子能谱	111
6. 测定碳材料高温尺寸变化和杨氏模量的装置	112

第1章 综 述

碳素材料既是一种传统材料,又是一种新材料。它具有良好的导电性、导热性、耐热、耐腐蚀、比模量和比强度高、振动衰弱率大,以及生物体适应性、滑动性和减速中子性能好,是一种非常重要的材料。

自古老的焦炭出现,至今约有万余年,目前碳材料已历经3个时期。随着工业的发展,碳材料性能逐渐被人们认识掌握,其应用范围亦在不断扩展。

第一代碳材料是伴随着金属时代的出现开始的,是用作燃料及冶金用的还原剂,主要是用其化学性质。第二代碳材料于19世纪末发展起来,是采用粘结剂将焦炭粉和石墨粉进行混合、成型、焙烧制得的,用于耐高温的导电体、特殊滑动性及耐蚀性的导电体,在惰性气体中的耐热材料。主要是利用碳材料的物理性质,其主要产品有碳砖、炼钢电极、电刷、机械用碳、化工用碳等。

随着科技的发展,近20年来又研制出一类碳材料,所谓第三代碳材料,亦称为新型材料。这些材料是利用分子化学和分子科学处理制得的。产品为各向同性石墨、柔性石墨、氟化石墨、石墨薄膜、气相热解碳和石墨、碳/碳复合材料等。这些产品是当前民用工业、国防工业、宇航工业等不可缺少的材料。碳/碳复合材料目前已由次结构件发展到主承力结构部件。可减轻飞机和汽车的重量,降低了生产成本,并提高了飞行和行驶速度。碳-石墨材料已成为当代工业的重要材料,其应用范围日益广泛,在各国的国民经济和科技发展中的地位显得日益重要。

现代科技的发展有赖于新材料的发展。为了加速高科技新材料的发展,世界上一些发达国家都在积极制订各自的发展高科技新材料的战略规划。如海湾战后3星期,美国政府首先公布了“国家关键技术”报告。在这份报告中列举了6大类关键技术,而新材料位居6大关键之首。日本是目前世界上对新材料研究发展最重视的国家,它将新材料作为高科技优先发展的领域。

碳-石墨制品工业是一门新兴工业,据不完全统计,目前国外已有50多个国家和地区生产碳-石墨制品,主要有美、英、法、德、俄、日、意、瑞典、奥地利、巴西等国家,其中美、英、法、德、俄、日等国碳-石墨制品生产水平高,产品品种多,产量高,质量好。美国碳-石墨制品生产厂家及公司为168家,英国为30家,法国为12家,德国为17家,日本为85家,俄罗斯为14家。一些工业发达国家非常重视对碳-石墨制品原材料、生产工艺、产品性能及其结构的研究。美国和日本将对碳-石墨制品的研究列为发展科技的重要项目之一。目前各生产厂家及公司、高等院校、政府部门及一些使用单位均设有碳-石墨制品的研究机构。

当前第二代碳材料仍是不可缺少的产品;在工业生产中还是起着重要作用,但各国生产厂家非常注意改进其生产工艺及产品结构,提高产品质量,延长使用寿命,缩短生产周期,降低生产成本,提高机械化、自动化生产水平,提高劳动生产率,增加产品产量。

1. 近年来碳-石墨工业的进展和成就

1985至1993年召开了5次国际双年度碳会议,讨论总结了每2年度在碳素材料,生产科研所取得的成就。在1985年召开的17届国际双年度碳会议上,给做出贡献的科技工作者颁发了奖。

英国纽卡斯大学的哈里·马什博士多年从事对煤焦油和碳的研究工作。着重研究碳化、吸附、反应性和结构-特性的关系。他积极将碳材料的研究成果转化到实际的工业生产中。在这次会议上他的题为“碳在社会中的作用”获得了乔治·斯卡凯尔纪念奖。该奖是授予做出全面贡献的科研工作者。

美国俄勒冈大学的姆·麦克卢尔教授的题为“碳和石墨的电子概观”获得了查尔莱斯·埃·佩蒂翁斯奖。该奖是为在碳材料科学和技术领域取得辉煌成就的科研人员设立的。

1987年召开了18届国际双年度碳会议。在这届会上加利福尼亚州洛杉矶航天协会科学家杰克·怀特博士题为“碳材料的独特性质”获得了乔治·斯卡凯尔纪念奖。他对碳质中间相的形成有独特的认识和见解,沥青质的液晶相对焦炭的微观结构和物理性能是很重要的。他将此论点通报给碳素行业,有助于推动碳素界的科研进展。

美国奥本大学化工系教授R·T·K·贝克博士的题为“碳丝的催化生长”获得了本届的查尔莱斯·埃·佩蒂翁斯奖。他用电子显微术研究碳材料在可控气氛中的催化气化机理和小金属颗粒在碳氢化合物气氛中生长碳丝的机理。

1989年召开了19届国际双年度碳会议。在这届会上德国慕尼黑H·彼得·博奇的题为“石墨化合物:最引人注目的材料族”获得了乔治·斯卡凯尔奖。他从表面结构官能团的辨别和确定各种碳和石墨氧化物的结构到制备新型层间化合物方面做了突出的贡献。

美国俄亥俄州的UCAR碳素公司L·C·勒米斯博士的题为“碳化学性质科学”获得了查尔莱斯·埃·佩蒂翁斯奖。

1991年召开了20届国际双年度碳会议。在这届会上美国克莱姆森大学的R·T·迪芬多夫博士的题为“高性能碳和石墨制品”获得了大湖碳素公司设立的乔治·斯卡凯尔纪念奖。他对热解碳初期形成的机理和化学性质、动力学做出了突出的贡献,率先致力于研究碳纤维的微观结构,用于研究沥青中间相形成及其特性,促进了制备高性能碳纤维和碳/碳复合材料新方法的进展。

法国国家中心的J·艾海博士的题为“气相生长的粒状碳”获得了查尔莱斯·埃·佩蒂翁斯奖。他对弥散的碳颗粒的形成及其特性方面的研究做出了卓越的贡献。

英国巴西大学的菲莉普斯·克罗克女士的题为“氧化的2D碳/碳复合材料的抗折强度和断裂机理”在本届会上获S·W·姆罗佐斯基奖。

美国匹兹堡大学的乔吉恩·罗德里格斯的题为“探索石油残渣——石墨化碳的过程”在本届会上获得了韦克奖。

1993年召开的21届国际双年度碳会议上,德国的威廉·鲁兰的题为“碳材料的结构的综述”获得了乔治·斯卡凯尔纪念奖。

日本九州大学池田的题为“一种对高性能碳和石墨最适宜、最令人向往的中间体”获得了查尔莱斯·埃·佩蒂翁斯奖。他在数十年间发表了400多篇论文,碳质液晶中间相的研究涉及到很多的研究领域。在沥青-中间相、沥青-碳材料碳化过程中有很多独到的见解。基于这

种认识开发出了供生产优质碳/石墨制品用的优质原材料,特别在 HP/BF₃ 制备中间相沥青到中间相沥青碳纤维中具有卓越的贡献。

在本届会上米拉索尔的题为“碳/复合材料的抗氧化性——纤维结构对复合材料反应的重要性”获得了 S·W·姆罗佐斯奖。

S·P·琼斯等人的题为“中间相沥青碳纤维的结构发展”获得了韦克奖。

19 届国际双年度碳会议论文共 299 篇,其中纤维和复合材料的论文为 60 篇,占论文总数比为 20%。

20 届国际双年度碳会议论文共 354 篇,其中纤维及其复合材料论文为 57 篇,占论文总数比为 16.2%。

21 届国际双年度碳会议论文共 380 篇,纤维和复合材料论文为 86 篇,占论文总数比为 22.6%。

1990 年在巴黎召开 '90 国际会议论文共 322 篇,其中纤维及其复合材料论文为 58 篇,占论文总数比为 17.4%。

1992 年召开的 '92 国际会议论文共 380 篇,其中纤维及其复合材料为 86 篇,占论文总数比为 22.6%。

从近 5 年来的 5 次国际碳会议发表的论文数看,纤维及其复合材料方面的论文最多,可见各国都在重视研究发展纤维及其复合材料。

1990 年世界 PAN 基碳纤维的生产能力已达 1.2 万 t/年,沥青碳纤维的总生产能力达 2500t/年。1995 年东邦人造丝公司的 PAN 基碳纤维的年生产能力预计可达到 5000t,销售额预计为 400 亿日元,到 2000 年计划扩大到 1 万 t/年的水平,销售额预期为 800 亿日元。估计东丽届时亦将达到同级的规模。碳纤维性能朝着继续提高强度和模量方向发展,前列宁格勒化学纤维研究院已生产出强度 4GPa 的纤维,并研制出 6.9GPa 超高强度纤维,已接近东丽的 T-1000 的最高强度碳纤维 (7.1GPa)。

目前美国碳纤维的制造工艺有了新的发展,生产成本大幅度降低。通用沥青碳纤维的价格已由 8 美元降至 2 美元,因此目前的碳纤维的应用已扩展到各种工业品和市场商品。

现代复合材料的第一代是玻璃纤维增强树脂基复合材料;第二代是碳纤维增强的树脂基复合材料;第三代是金属基、陶瓷基和碳/碳复合材料。先进的复合材料在现代科学技术发展中愈亦显示出重要地位了。它对于航空航天、汽车、能源、化工、机械等行业的发展起到推动的作用。

美国将先进的复合材料列入近 25 年来世界上出现的 10 大关键技术,在美国国防部的关键技术计划中先进的复合材料一直被列为重点之一。国防部在 1986~1990 财政年对这方面的总投资为 617 亿美元,而在 1991~1995 年财政计划投资为 9 亿美元,1989 年美国先进复合材料市场规模为 57 亿美元。其中树脂基为 54.3 亿美元。据克兰公司预测,90 年代全世界市场规模树脂基复合材料的增长率达 16%。预计到 2000 年全世界市场规模将达到 120 亿美元。从增长倾向看,热塑性树脂基复合材料增长速度较快,所占比重逐年增加,金属基、陶瓷基和碳基复合材料目前仍处于研究开发阶段,有可能出现局部的应用市场,但这几种复合材料是尖端材料,其战略重要地位是不容忽视的。

以碳纤维为主体的复合材料开辟了新的碳材料世界。以石墨插入非碳无机元素合成的石墨层间化合物,以 SP₃ 原子杂化轨道为主碳键合结构的无定型碳,以及耐热高分子材料和碳学

科的相互渗透而发展的碳聚合物等新型碳材料,于本世纪终将会全面应用于工业生产中。

近年来科学家发现了 C_{60} ,并于1985年莱斯大学科学家首次报导出来,引起世界各个领域的科研工作者的极大重视,并于1993年6月27日至7月1日在美国加利福尼亚召开了第一届国际富勒烯科技讨论会。 C_{60} 是一个最稳定、最对称的分子,具有足球形态,所以也称巴基球,它是碳的第三种形态,开辟了碳元素化学的新纪元。

1990年发现了直接制造富勒烯的方法。目前对富勒烯的研究继续深入,领域不断扩展,并取得了重大的进展及可能的应用,现将通过研究所得的性能归纳如下:

1. 导电性 在 C_{60} 薄膜中掺杂碱金属后可成为导体。 C_{60} 分子间有比较大的间隙,其分子之间作用力较弱。易于在 C_{60} 晶体中掺杂碱金属。碱金属给出电子, C_{60} 接受电子,使其成为三维导体。

掺杂钾原子的固化 C_{60} 在19.3K低温下呈现超导性。

2. 化学性质 斯莫利等科研人员发现 C_{60} 可较容易俘获两个电子而成 C_{60}^{2-} , $C_{30} \rightleftharpoons C_{60}^{-1} \rightleftharpoons C_{60}^{-2}$,因此 C_{60} 可能合成为制造高效、轻型的电池材料。 C_{60} 可与 H_2 反应生成 $C_{60}H_{36}$ 和 $C_{60}H_{18}$,又可脱氢变为 C_{60} ,所以 C_{60} 可用于燃料电池及储氢。

3. 润滑性 C_{60} 在氟蒸气中可得 C_{60} 的氟化物 $C_{60}F_6$ 、 $C_{60}F_{42}$ 、 $C_{60}F_{60}$,而 $C_{60}F_{60}$ 呈白色固体。由于碳壳上的所有电子都被锁住了,使其不能与其它分子结合,因此 $C_{60}F_{60}$ 是一种最优的润滑材料。

4. 高压下的绝缘性 对固体 C_{60} 施压从5GPa增至15GPa时,固体 C_{60} 的电阻约减少1/10。然而,在15GPa和20GPa之间, C_{60} 成为绝缘体。

5. 生物效应 在制备的水溶性 C_{60} 磷脂中,成功地实现了与癌细胞的结合。

6. 光电导性质 在 C_{60} 膜光学性质研究中,发现极大的三阶非线性效应增强因子和首次研究了富勒烯掺杂酞菁化合物的光电导性。这对 C_{60} 的基础研究和应用发展具有重要意义。

7. 其它性质 在急速的、非等静压下(压力为20GPa左右),在室温下可使 C_{60} 转变为金刚石,这种方法效率高,可能会用于金刚石生产中。

C_{70} 可用于生长金刚石薄膜的籽晶。在衬底上铺以 C_{70} 薄膜,可在稳定区域内生长金刚石涂层,提高金刚石薄膜的生成效率,且能刻蚀出电路。这是富勒烯的第一个商业应用。

由于富勒烯具有各种奇特的性能和非常大的应用前景,被世界科学家誉为“91年世界明星”和“21世纪材料科学革命的主角”。

目前,大量生产 C_{60} 球状分子已没有多少困难,但生产 C_{60} 装置还需进一步改进。美国目前至少有三家化学公司在生产,作为精细化工材料的球状碳分子,随着纯度不同,售价为125~200美元/克。有人认为,纯度为90%的 C_{60} 材料,未来的成本可降至10美元/克。有的科学家认为, C_{60} 既可用作新产品的原材料,本身又是一种新材料,潜在的用途很广泛。它可用作润滑剂、导体、催化剂及超导体等。

日本电气公司1991年发现的碳纳米管是继石墨、金刚石、 C_{60} 后的第4种碳形态。它是螺旋状排列的碳六边形片状结构聚集而成。最小的纳米管直径与 C_{60} 分子在同一个数级,为0.8nm。制造大尺寸的纳米管的方法正在开发中。

制造纳米管的方法是在两个相距很近的石墨电极之间通直流电,在氮气的保护下,一个电极逐渐消耗掉,在另一个电极上形成小的柱状沉积体。气化的75%的碳可再次沉积,这种柱状体外边是一层玻璃状致密的外壳,内部是由蓬松的平行排列的纳米管簇组成。纳米管的

电气特性分别与金属、半金属、半导体相似。电子很难在相邻的纳米管间迁移,所以具有不同电子特性的管在一起时仍各自保持其固有的性质。合成不同形态的纳米管是今后科研工作者的奋斗目标。

奇特的碳分子是由 8 个钛原子和 12 个碳原子组成,对称排列形成一个四边形球状分子,被命名为金属-碳分子,从外形看类似于富勒烯,但组成和特性完全与富勒烯不同,它可能具有独特的物理和电气性能,在计算机信息存储和控制污染以及用作燃料催化剂方面有重要用途。

美国通用电气公司制造一种碳-13 结晶金刚石,据认为是目前世界上最硬的固体。

天然金刚石是由碳-12 构成的,而碳-13 是碳的一种较重的同位素,在室温下碳-13 金刚石每立方厘米含有的原子数目比目前地球上已知的任何固体都多,而比真正金刚石结晶体大,其硬度比现有合成材料都高,导热性极好。碳-13 是碳元素的一种同位素,在自然条件下,它占碳元素的 1%,而研制的碳-13 金刚石中碳-13 含量达 99%。碳-13 金刚石密度极高,晶格间距比普通金刚石的晶格间距还要小。碳-13 金刚石的制造方法是首先采用低压蒸发和沉积制造出小金刚石的聚集物,然后用高压制造金刚石方法将聚集物再结晶成金刚石。

2. 目前国外碳材料发展方向

2.1 重视原材料的研究

只有优质的原材料才能生产出优质的产品。例如美国的高性能中间相沥青纤维走在世界前列,是与具有优质的 A240 沥青分不开的,这种沥青有良好的流变性及热稳定性,是一种优质的原材料。针状焦是生产优质超高功率电极的主要原材料。针状焦的各向异性程度高,用它生产的电极质量高,炼钢的单位电极消耗量低。因此各国碳素行业都非常重视研究原材料的生产,采取措施改善或提高原材料性能。

2.2 碳纤维及复合材料的进展

欧美国家及日本重视发展碳纤维及纤维的生产及研究。当前研究课题是提高生产量、降低成本、降低价格、提高质量,向高模量、高强度发展,采用自动化生产方式,开发应用面宽的材料。美国军事研究采用不同的化学处理方法处理碳纤维,以求改进纤维表面形态及粘结情况,并用 ESCA、SAM 来研究碳纤维表面性能,用横向抗张强度表征碳纤维和环氧复合材料的粘结强度。化学处理不仅增加表面的含氧量,还增加表面的粗糙度。粗糙度的增加对粘结性能及力学性能起很大的作用。

德国卡尔斯鲁厄大学的 E·菲特泽研究硫添加剂对制备各向同性碳纤维的煤焦油及石油沥青影响,添加硫的目的是提高析焦率和软化点,所得直径在 $10\mu\text{m}$ 以下的纤维,可在 20min 于 250°C 下完成稳定化,纤维的抗张强度约为 1000MPa。

日本三菱化工、政府研究院已成功研制出中空碳纤维,不仅可提高复合材料的冲击韧性,而且还可用作核反应堆中的高温过滤介质,医药工业中用的过滤和分离生物分子以及制备高温高压分离膜。

在世界各国,复合材料正处于日新月异的发展,如碳纤维复合材料的应用已从宇航工业转向民航及陆地交通工业领域。美国民用飞机所用复合材料的部件比例较低,仅占结构材料的 10%,今后开发新型飞机将会逐渐扩大所占的比例。

沥青纤维复合材料发展迅速,高性能用于宇航工业,低性能用于保温材料及建筑材料。

碳纤维热塑性和热固性复合材料竞争剧烈，因为热塑性复合材料工艺简单，适用于制作高温部件，近年来发展迅速。

2.3 活性碳纤维

活性碳纤维具有高速发达的微孔结构（比表面积为 $1000 \sim 2500 \text{m}^2/\text{g}$ ，其吸附量比一般颗粒活性碳高 $1 \sim 10$ 倍）和优良的吸附性能（微孔排列在纤维表面，吸脱附速度比一般颗粒活性碳高 $10 \sim 100$ 倍），可用其加工成各种形状，使其适应于不同用途的需要。还可与其它功能材料复合成多功能纤维材料。因此活性碳纤维是当今世界开发热点之一。

2.4 重视碳材料结构和性能相关的研究

各国进行了大量试验研究及一系列测试方法的研究，给新型碳材料的开发和应用奠定了科学的基础。科研机构与公司密切配合，加速了科研成果转化为生产力的进展，从而获得了经济效益。

2.5 锂二次电池的碳电极

由中间相沥青分离中间相碳微球，用作后备电源的二次电池的电极。碳微球制成碳电极的双层电容占据日本的主要市场。富士电机综合研究所、三洋电机公司、三菱电机都在研究新的二次电池，碳微球用作电极材料的研究引起各国的重视。

2.6 研究出优质碳制品基料

通过浸渍处理派生出具备特性的、适用于不同介质和温度等条件的多种型号产品。

例如，俄罗斯 3F-74 黑色电刷毛坯，是一种优质的基料，且是一种原材料。通过浸渍呋喃基甲醇及磷酸脂，派生出 3F84I 电刷，可用于城市交通牵引电动机、电力和内燃机车牵引电机上；浸硅有机权脂，派生出 3F74K 电刷，可在温度达 100°C 的换器上工作；浸 Li_2CO_3 派生出 3F74Al (3F85) 特种电刷；浸渍氟塑料悬浮液，派生出 3F74A ϕ 电刷，可用于电站发电机；浸呋喃树脂及酚醛树脂，派生出 3F74M，可用于冶金工业电刷。用 3F74 毛坯可作一阶段料生产其它品种电刷。

英国摩根公司机械用碳品种为 55 种，其中碳基 8 种，石墨化级 9 种。碳基料通过浸渍树脂、玻璃、石蜡和金属，分别派生出 17 种、1 种、2 种和 14 种，加上碳基共 42 种。电化石墨基料为 9 种，基料通过浸渍树脂、玻璃、抗氧化处理和金属，分别各派生出一种产品，加上电化石墨基料共 13 种。从上述数字可见 8 种碳基料通过浸渍处理，派生出 34 种品种，这些产品都各具特性，可在各种苛刻条件的环境中使用。

第2章 碳素行业和各国碳素材料生产情况

随着科技发展的需要,对碳制品提出更加苛刻的要求。一些国家相继地成立了碳素协会,加强对碳素制品的生产管理及科研活动。美国于1957年成立了碳素协会,英国于60年代成立了工业碳及石墨集团和联合碳集团,后经两个集团协商,组建了碳素委员会。两个集团的总人数约为300人,其中工业碳及石墨集团约100人,联合碳集团约200人。根据1990年两个集团联合年会的批准,利兹大学B·兰德教授任工业碳及石墨集团主席,拉夫巴勒工业大学J·W·帕特里克任联合碳集团主席。法国于1960年成立碳素集团,每年召开两次会议:一次在元月份,另一次在11月份。碳素集团起沟通研究实验室与生产厂家作用。德国也组建了碳素协会。日本于1949年成立了碳素学会。这些协会组织召开国际或国内碳素会议。美国召开双年度碳素会议,逢奇年召开,是个连续性会议,已延续了21届。由英国、德国、法国共同负责组织召开的欧洲碳素会议,自1982年改为连续性会议,逢偶年召开。日本碳素学会每年12月和2月份分别召开年会和前沿进步讨论会,每年还组织一些有关碳科学和技术基础知识介绍,曾于1964年在东京召开了第一次国际碳会议,1982年于半桥召开了第2次碳国际会议。1990年11月在筑波科学城召开第3次碳国际会议。

1. 美国

1.1 概况

美国碳素工业历史悠久,技术先进,生产装置、工艺和制品随着科技的进展得以不断的更新和发展。积极汲取一些科技成果,装备和改进碳素制品生产的工装。重视产品质量和发展扩大产品品种,是碳素和石墨制品最大的生产国,在世界上居于领先地位。全国有168个生产厂家和公司,联合碳化物公司、大湖碳素公司和FOCO石墨公司产品及其质量,在国际上颇负盛誉。

重视基础理论研究,重视新产品及新工艺的开展。碳素行业中有不少重大的发明和创新都源于美国:阿奇逊石墨化炉(1935年)、延迟焦化(1934年)、针状焦(1950年)、空芯电极(1957年)、直流石墨化(1963年)、超高功率电极(1964年)、粘胶人造丝碳纤维(1959年)、三向编织碳/碳复合材料(1968年)、碳素工程材料(1971年)、巨型同性焦石墨(1974年)、沥青基高性能碳纤维(1971年)。重视基础研究,比较好的掌握碳制品生产规律,不断解决工业生产中出现的問題,碳-石墨材料的科研机构多达187个。

产品品种规格繁多,据报导美国有超过万吨的挤压机用于生产碳素制品,能生产出直径达1.5m的石墨电极,重以吨计的核石墨块,重不到1g的人造心脏瓣膜,微型机电部件有的要借助放大镜才能进行装配。

美国碳制品品种产量组成情况:石墨电极高于55%,机械用碳18%,电碳制品(电刷为主)12%,宇航工业8%,体育、生物用碳、电化学用碳7%。

美国石墨产品的产值、产量参见表2-1~表2-3。石墨纤维的产值、产量参见表2-4。

表 2-1 美国石墨产品的产值、产量

产 品	1981 年		1982 年		1983 年		1984 年	
	产 量 (t)	产 值 千美元	产 量 (t)	产 值 千美元	产 量 (t)	产 值 千美元	产 量 (t)	产 值 千美元
石墨阳极	16, 934.4	42, 445	7, 332.3	15, 379	3760.2	11, 311	4212	14, 133
阴极	...	...	W*	W	W	W	...	...
织物及纤维 (低模量)	194.4	15, 293	190.8	17, 706	169.2	14, 217	200.7	17, 979
石墨坩埚	W	W	W	W	W	W	W	W
器皿	W	W	W	W	W	W	W	W
电刷	W	W	W	W	W	W	W	W
电极	232, 144	641, 709	125, 064	358, 186	138, 367.8	370, 450	159, 404.4	398, 180
石墨制品	...	45, 432	...	29, 894	...	35, 481	...	39, 895
高模量纤维	368	21, 759	565.2	31, 491	665	33, 854	1, 056.6	56, 636
未加工的成 型石墨制品	15, 757	32, 931	12, 911.4	41, 991	96, 219	50, 422	11, 464.2	58, 601
其它石墨制品	36, 176.4	96, 749	28, 425.6	59, 411	25, 772.4	29, 712	33, 536.7	36, 635
合 计	301, 574.2	896, 318	174, 489.3	554, 058	178, 356.5	545, 447	209, 874.6	622, 059
人造石墨粉 和石墨碎屑	33, 241.5	26, 252	17, 680.5	8, 196	26, 538.3	7, 372	26, 919.9	6, 668
共 计	334, 816	922, 570	192, 196.8	562, 254	204, 894.8	552, 819	236, 794.5	628, 727

* W—防止泄露公司参数, 但均包括在其它石墨制品中。

(续)

产 品	1985 年		1986 年		1987 年		1988 年	
	产 量 (t)	产 值 千美元	产 量 (t)	产 值 千美元	产 量 (t)	产 值 千美元	产 量 (t)	产 值 千美元
阳极	6, 318.9	19, 813	4, 492.8	14, 463	3, 049.2	9, 431	6, 772.5	17, 399
织物及纤维 (低模量)	324.9	27, 235	147.6	17, 895	229.5	23, 706	236.7	28, 228
坩埚、器皿	W	W	W	W	W	W	W	W
电刷	W	W	W	W	W	W	W	W
电极	148, 120.2	348, 821	125, 933.4	302, 160	138, 462.3	312, 907	178, 650.9	359, 138
石墨制品	...	36, 965	...	32, 351	...	30, 084	...	35, 656
高模量纤维	1, 427.4	84, 743	1, 361.7	76, 622	1, 570.5	84, 559	2, 159.1	117, 754
未加工的成 型石墨制品	10, 687.5	66, 069	9, 977.4	49, 545	7, 578.9	45, 699	4, 994.1	33, 258
其它石墨制品	35, 010	38, 690	24, 955.2	36, 190	5, 890.5	42, 012	6, 489.9	47, 881
合 计	201, 888.9	621, 727	166, 868.1	529, 226	156, 780.9	548, 398	199, 303.2	639, 314
人造石墨粉 及石墨碎屑	19, 890	5, 970	22, 568.4	9, 870	45, 654.3	26, 290	49, 032.9	28, 328
共 计	221, 778.9	627, 696	189, 436.5	539, 096	202, 435.2	574, 688	248, 336	667, 624

表 2-2 美国石墨制品出口情况

国 家	1981 年		1982 年		1983 年		1984 年	
	出口量 (t)	出口额 美元	出口量 (t)	出口额 美元	出口量 (t)	出口额 美元	出口量 (t)	出口额 美元
加拿大	1,310.4	393,174	1,318.5	237,284	992.7	374,076	1,552.5	643,558
前联邦德国	740.7	471,391	567	249,142	127.8	52,298	132.3	59,853
意大利	365.4	169,480	47.7	27,564	53.1	38,934	18.9	20,134
日本	761.4	614,981	432.9	592,525	519.3	425,096	476.1	742,514
墨西哥	569.1	195,562	312.3	145,537	102.6	46,904	243.9	116,148
荷兰	692.1	325,566	4.5	5,093	167.4	95,736	38.7	28,446
英国	282.6	151,513	187.2	148,491	110.7	133,003	139.5	111,990
委内瑞拉	18	53,509	37.8	27,361	31.5	37,912	32.4	37,102
其它国家	1,775.7	1,096,227	2,174.4	1,077,739	1,959.3	893,334	1,169.1	1,026,470
共计	6,516	3,471,403	5,077.8	2,519,736	4,064.4	2,097,293	3,803.4	2,786,215

(续)

国 家	1985 年		1986 年		1987 年		1988 年	
	出口量 (t)	出口额 美元	出口量 (t)	出口额 美元	出口量 (t)	出口额 美元	出口量 (t)	出口额 美元
巴西	704.7	992,413	239.4	352,975	60.3	55,762	281.7	330,791
加拿大	1,116	592,535	6,127.2	546,429	7,823.7	523,209	12,073.5	638,990
前联邦德国	636.3	319,315	6,869.7	2,344,940	1,089.9	560,386	2,010.6	737,953
意大利	147.6	91,765	156.6	81,071	230.4	109,363	165.6	197,891
日本	2,403.9	800,694	2,277	1,376,583	2,515.5	1,580,820	4,005	3,201,325
墨西哥	1,767.6	194,699	240.3	214,649	151.2	97,456	450	245,695
英国	167.4	141,121	823.5	522,532	498.6	455,489	1,680.3	1,195,560
委内瑞拉	88.2	74,390	27.9	46,712	0.9	1,605	222.3	140,754
其它国家	1,205.1	898,868	2,326.5	1,260,806	3,939.3	2,276,049	11,258	7,323,521
共计	8,236.8	4,105,801	19,088	6,764,697	16,309.8	5,660,139	32,156	14,012,480

表 2-3 美国石墨制品和石墨电极进口情况

国 家 (地区)	1981 年				1982 年			
	石墨制品		石墨电极		石墨制品		石墨电极	
	进口量 (t)	进口额 千美元	进口量 (t)	进口额 千美元	进口量 (t)	进口额 千美元	进口量 (t)	进口额 千美元
澳大利亚	少于 1/2	2			少于 1/2	3		
奥地利	...	...			...	...		
巴西	208.8	161						
加拿大	312.3	98	5,382.9	2,200	646.2	233	3,220.2	2,219
中国					547.2	217	657	1,048
多米尼加	4.5	52						
法国								
前联邦德国	73.8	126	5,542.2	5,600	19.8	137	2,790	3,187
日本	189	1,414	19,278.9	42,100	257.4	1,997	16,615.8	39,405
荷兰	少于 1/2	1			20.7	58		
新西兰								
委内瑞拉								
新加坡	少于 1/2	4			17.1	29		
瑞士	1,955.7	3,049			1,487.7	2,360		
意大利			5,748.3	7,400			3,317.4	4,174
其他国家			5,763.6	7,500			725.4	1,250
共计	2,744.1	4,905	41,715.9	64,800	3,006.9	5,036	27,325.8	51,193

(续)

国 家 (地区)	1983 年				1984 年			
	石墨制品		石墨电极		石墨制品		石墨电极	
	进口量 (t)	进口额 千美元	进口量 (t)	进口额 千美元	进口量 (t)	进口额 千美元	进口量 (t)	进口额 千美元
澳大利亚	少于 1/2	25			少于 1/2	25	少于 1/2	16
奥地利	...	1	...	...	...	...	...	...
比利时	...	35			少于 1/2	27	898.2	1,915
巴西	...	...	...	...	...	...	104.4	29
加拿大	1,083.6	292	671.4	816	895.5	239	3,420.9	4,188
中国	178.2	259	45	81	420.3	625	501.3	900
法国	1.8	7	...	...	243	350	7,286.4	7,061
前联邦德国	51.3	324	2,623.5	4,203	3,303	564	2,168	4,212
意大利	...	...	2,174.4	3,187	...	...	7,695.9	10,598
以色列	...	...	...	...	...	...	18	30
日本	207.9	1,592	2,080.7	43,724	398.7	3,065	33,933.6	64,092
荷兰	36	56	...	...	6.3	110	5,457.6	2,021
新加坡	68.4	86	...	...	222.3	350	766.8	1,177
瑞典	13.5	33	...	...	...	...	48.6	27
瑞士	2,977.2	5,387	...	...	3,898.8	6,454	242.1	233
墨西哥	...	...	...	...	...	...	13.5	15
挪威	...	...	...	...	...	...	37.8	10
西班牙	...	...	...	...	...	...	66.6	115
英国	0.9	31	...	...	20.7	89	2,019.6	2,021
其他国家	...	...	2,598.3	5,029	...	...	1.8	15
共计	4,627.8	8,128	30,714.3	57,040	9,410.4	11,906	64,789.2	98,735

(续)

国 家 (地区)	1985 年				1986 年			
	石墨制品		石墨电极		石墨制品		石墨电极	
	进口量 (t)	进口额 千美元	进口量 (t)	进口额 千美元	进口量 (t)	进口额 千美元	进口量 (t)	进口额 千美元
澳大利亚	2.7	29	...	...	1.8	33	...	...
奥地利	...	...	19.8	50	...	...	少于 0.5	11
比利时	11.7	50	1,263.6	2,719	31.5	105	1,577.7	3,076
喀麦隆	18	29	...	...	...	...	...	...
加拿大	1,005.3	422	2,362.5	3,770	1,180.8	488	4,163.4	5,389
中国	188.9	278	137.7	230	13.5	28	54	79
法国	408.6	575	2,651.4	4,640	453.6	1,075	4,250.7	6,869
前联邦德国	815.4	2,217	6,057	8,780	949.5	3,642	7,704	12,268
丹麦	...	...	...	...	...	...	少于 0.5	5
印度	190.8	226	...	...	881.1	138	...	...
香港	...	...	...	...	...	...	6.3	8
以色列	...	...	18	44	...	...	...	...
意大利	47.7	102	3,047.4	4,989	12.6	44	5,209	7,648
牙买加	45	33	...	...	...	...	...	...
日本	867.6	5,200	33,062.4	64,752	1,292.4	6,494	27,216	53,091
朝鲜	...	...	9.9	46	...	...	63.9	214
荷兰	20.7	113	1,477.8	2,167	...	...	5,565.6	7,890
新加坡	...	...	1,325.7	2,195	...	...	475.2	865
南非	1.8	13	0.9	2	...	...	...	...
西班牙	...	...	6.3	10	...	...	1,448.1	2,441
挪威	...	...	...	...	...	...	716.4	64
斯里兰卡	...	...	...	...	...	...	18	12
瑞典	3.6	12	少于 0.5	68	18	26	少于 0.5	20
瑞士	2,823.3	4,007	3,729.6	1,231	3,789	6,222	10,610.1	4,353
英国	106.2	535	837.9	1,097	9	45	1,365.3	2,381
共计	6,516.9	13,847	56,063.7	96,913	8,634.6	18,339	69,939	106,719