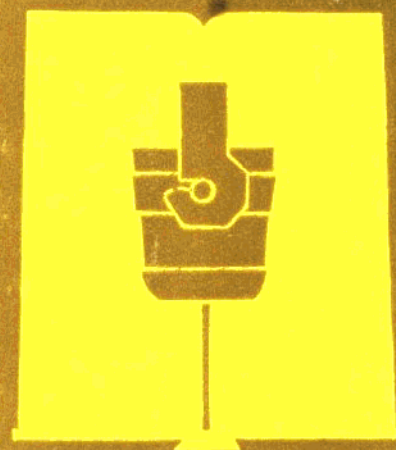


• 高等学校教学用书 •

碳材料工程基础

GAODENG XUEXIAO JIAOXUE YONGSHU



冶金工业出版社

65

32

高等学校教学用书

碳材料工程基础

鞍山钢铁学院 张家埭 编

冶金工业出版社

、 223713

(京)新登字036号

高等学校教学用书

碳材料工程基础

鞍山钢铁学院 张家埭 编

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街盖楼院北巷3号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

787×1092 1/16 印张 9 1/2 字数 222千字

1992年4月第一版 1992年4月第一次印刷

印数00,001~1,500册

ISBN 7-5024-0976-9

TQ·41 (课) 定价2.50元

0110,882

前 言

现代科学和现代工业的发展促进碳材料科学的进步。当今，碳材料以其优异的功能已经成为当代新材料之林中的佼佼者，广泛应用于冶金、化工、电子、机械、核能、宇航各个领域，迄今尚无其它材料可以与之比拟。

碳材料的原料，大量取自煤化工产品或副产品。新开发的煤系预中间相沥青基碳纤维、煤系针状焦、煤系改性沥青粘结剂、煤制碳分子筛、煤系中间相碳微珠材料等等已经崭露头角。因此，大力开发煤系碳材料，既是社会之所需，也是煤化工向深加工发展的重要途径。

根据冶金工业部高等冶金院校煤化工专业教学计划，作者编写了内部讲义《碳材料与炭化工程基础》，并在1986~1989年间四届本科生教学和两届硕士生教学中试用。本书是在上述讲义的基础上，根据冶金工业部〈八五〉本科生教材规划修订的，修订后初稿又经鞍山钢铁学院王国华教师试用一届而后定稿。

基于作者多年从事煤系针状焦和预中间相沥青等方面的研究，书中纳入了一些确实可靠的资料 and 心得。

本书承蒙鞍山钢铁学院周师庸教授审阅全稿，并提供了许多宝贵意见。在收集资料、试用和编写过程中，曾得到本院董凤翥、肖瑞华、李永赤、袁淑珍、王国华等同志和各方同行的各种帮助在此一并致谢。

作者才疏学浅，书中有不足之处，敬请读者批评指正。

张家埭

1991年5月

序

碳材料是以煤、石油和它们的加工产物等有机物质作为主要原料，经过一系列加工处理所制得的非金属材料，主要成分是碳。

碳材料是一种古老的材料，早在数千年前就用作金属冶炼的还原剂和燃料，即利用其化学性质；从十九世纪开始，相继制成电池电极、电弧炭棒、电机炭刷直至炼钢电弧炉用电极，即利用其物理性质。碳材料又是一种新型的材料，二次世界大战后，碳材料被用作核反应堆的减速剂和屏蔽材料。1960年前后，碳纤维问世，打破了碳材料的传统概念，从此人们更加重视的是利用碳材料的功能性质。当今，碳材料已发展成为一大类品种繁多、用途广泛、功能优异的材料，大量应用于冶金、化工、机械、电子、电器、航空、核能、医药等工业领域和生物工程、文体器材等民用方面，成为国民经济不可缺少的材料（表1）。

碳材料之所以获得如此广泛的应用，是由于它具有多方面的物理、化学特性以及这些理化特性的巧妙结合，使得它具备其它工业材料所不具备的种种性能：

（1）耐热性能优良。不软化，不熔融。蒸汽压低，在2500K的高温下蒸汽压小于 10^{-2} Pa (10^{-6} kg/cm²)。在真空或非氧化性介质中的工作温度可达2000℃甚至更高一些。因此可以用于高炉炉衬等方面作为耐高温材料。

（2）热导率高。而且石墨化程度越高则热导率越高。人造石墨的热导率介于铜和铝之间，热解石墨的热导率比铜还要高。高炉炉底被称作“高炉的生命”，高炉炉底中心的散热是高炉大型化必须解决的课题，因此大型高炉都用石墨块砌筑炉底。

（3）线膨胀系数小。石墨的线膨胀系数是铝和铜的1/10~1/20。

（4）抗热震性能高。这是由于碳材料的热导率高、线膨胀系数小和弹性模量低的缘故。石墨的耐热冲击参数R'值是金属陶瓷的100倍，在耐高温材料中占首位。这是热解石墨等碳材料可以用于制作火箭喷管、喉衬部和鼻锥等航天器部件的重要原因，也是炼钢电弧炉超高功率电极必须用易石墨化的针状焦作原料的重要原因。

（5）耐化学腐蚀性强。制造化工设备用的不透性石墨，除了硝酸、氢氟酸、浓硫酸等强氧化性酸和纯溴、纯氟以外，在其它酸、碱和有机溶剂中的耐腐蚀性都达到A级（完全耐腐蚀材料）。

（6）电导率高。而且石墨化度越高则电导率越高。超高功率人造石墨电极的电阻率约为 $5\Omega\cdot\text{mm}^2/\text{m}$ ，加以热导率高、线膨胀系数小，抗热震性好，所以容许电流强度达到30A/cm²以上。

（7）耐磨蚀性能优良，而且具有自润滑性。因此可以用于制造轴承、活塞环和电刷等方面。

（8）可以制成纯度很高的制品，不会因腐蚀而生成氧化层，不会粘附熔融金属和炉渣。因此可用来制造半导体生产等精炼和分析用器皿。

（9）在血液中呈非活性，与生物体之间无排斥反应。所以可用于制造人造牙齿、骨骼、关节、腱和人造心脏瓣膜等。

表 1 碳材料在国民经济各个领域里的应用

应用领域	制品名称	主要用途	加工方法
冶金工业	人造石墨电极	炼钢电弧炉用电极 铁合金、锌、电熔耐火材料等矿冶炉用电极	粘结成型(挤压法)石墨质
	炭电极	铝和铁合金冶炼用	粘结成型(挤压法)炭质
	自焙式电极糊	制造连续自焙式电极,用于铁合金、铝等冶炼	混捏。不成型炭质
	炭块和石墨块及接缝用胶泥	高炉炭块,石墨块 电石炉、铁合金炉、石墨化炉等	粘结成型(挤压或模压),炭质和石墨质
	发热元件	电阻炉(管状、板状、粒状)和高频感应炉用	粘结成型(挤压或模压),石墨质
	石墨坩	钢板热处理用	粘结成型(挤压法),石墨质
	坩埚与舟皿	熔炼、精炼和分析用	粘结成型(模压或挤压),石墨质高纯石墨表面用热解碳涂层
	模具	半导体制造用	粘结成型(模压法)石墨质
	铸模、铸型底盘	钢铁和有色金属浇铸用	粘结成型(模压或挤压),石墨质 加碳-碳复合材料,再结晶石墨
	导管、滑板和冷却台架	铝挤压成型用	粘结成型(挤压或模压)石墨质
	石墨管	吹气管,吹炼管,热电偶保护管等。	粘结成型(挤压法)石墨质
	焊接炭棒	金属焊接、切割用	粘结成型(挤压法)石墨质
	绝热材料	电炉用	碳纤维毡,多孔炭,泡沫状石墨
	增碳剂	炼钢用	粉、粒状石墨
化学工业	化工设备	热交换器,反应塔,蒸馏塔,吸收塔,泵,喷射泵,安全膜,化工管件	粘结成型(模压法)不透性石墨
	人造石墨阳极	氯化钠水溶液与熔盐的电解	粘结成型(挤压法)石墨质,干性油浸
	炭砖	耐腐蚀衬里	粘结成型(模压或挤压) 炭质
	过滤器和扩散器	腐蚀性物质处理	多孔炭,碳纤维

续表 1

应用领域	制品名称	主要用途	加工方法
机械工业	轴承	以滑动轴承为主	粘结成型(模压法)炭质, 石墨质, 金属石墨质
	密封元件	各种密封件	粘结成型(模压法)石墨质, 石墨-碳纤维, 柔性石墨
	制动元件	汽车、飞机和车辆的车轮制动用	模压或挤压、炭质, 石墨质, 碳-碳复合材料, 碳纤维-树脂复合材料
	电火花加工用电极	锻模、拉伸模等精密加工用	粘结成型(模压法)石墨质
电子工业	电波吸收体	波导管用	碳纤维
	石墨阳极	发射管、水银整流器等阳极	模压法 石墨质
	电子元件	激光管放电腔, 电子管栅极	热解石墨
电器工业	电刷	换向器, 滑环等	模压法 石墨质, 金属石墨质
	集电体	滑板, 滑块, 触轮	挤压或模压 炭质, 石墨质
	触点	开关、继电器等	模压法 金属石墨质
航空航天工业	结构材料	机体, 机翼等	碳纤维复合材料
	绝热、耐烧蚀材料	火箭喷管, 鼻锥和喷管喉部	热解石墨, 再结晶石墨, 碳纤维
核能工业	减速材料	高纯石墨 ($B < 1\text{ppm}$, 灰分 $< 20\text{ppm}$) 减速块	粘结成型(模压法)各向同性石墨质
	反射材料	高纯石墨 ($B < 0.5\text{ppm}$, 灰分 $< 700\text{ppm}$) 反射块	同上
	屏蔽材料	含硼石墨块	同上
	被覆材料	核燃料颗粒外层	热解碳
	核燃料套筒, 支撑体	防止核裂变生成物泄漏用	耐热不透性石墨制品
	离心机转筒	铀浓缩用设备	碳纤维复合材料

续表 1

应 用 领 域	制 品 名 称	主 要 用 途	加 工 方 法
医药工业	人工肾脏	吸附用	纤维状活性炭
	炭棒	弧光用	粘结成型(挤压法)炭质
生 物 碳	人造器官	齿根, 骨骼, 肌腱, 心脏瓣膜等	玻 璃 碳 热 解 碳
文体器材	高尔夫球棒 网球、羽网球拍 滑 雪 板 钓 鱼 杆 射箭用弓		碳纤维复合材料
结构材料	高强轻质结构材料	汽车、舰船用	碳纤维复合材料

(10) 机械加工方便。在高温下尺寸和机械性能稳定。因此可用于制造电火花加工用电极等精细器件。

当然, 并非所有碳材料都具有上述各项特性。但是, 人们可以根据其用途所要求的主要功能, 通过正确选择原料和加工方法, 使之突出某一项或某几项功能, 从而适用于各个方面。

截至80年代末, 全世界的碳材料总产量已超过100万吨/年。其中, 用途最广、产量最多的仍然是粘结成型的碳材料, 即人造石墨电极、人造石墨阳极、耐高温碳材料、耐磨碳材料、不透性石墨材料、高纯石墨材料和高强石墨材料等常规块状石墨系制品。但是, 不用粘结剂的碳材料, 即热解碳与热解石墨等热解碳系制品、碳纤维及其复合材料等碳纤维系制品、碳分子筛和纤维状活性炭等活性炭系制品、玻璃碳与多孔碳等树脂碳系制品等新型碳材料正在异军突起, 其功能之优异, 令人瞩目。预计, 今后碳材料科学发展将以下列三个方面为主导方向。

(1) 对于粘结成型碳材料, 将以提高产品质量和降低生产能耗为主要目标。为此, 势必在原料制备技术和生产工艺设备两个方面要有所进步。

(2) 对于新型碳材料, 将以研制新品种和开发新功能为主要目标。其中, 高性能级碳纤维(特别是沥青基高性能级碳纤维)的制造技术和碳纤维复合材料(特别是碳纤维-热解碳复合材料)制造技术的研究将成为热门。

(3) 碳材料科学的基础研究将进一步深化, 尤其是微结构研究、形成机理研究以及界面化学物理的研究。

目 录

序	Ⅱ
1 碳材料的基本结构与基本性质	1
1.1 碳的微观结构和碳材料的晶体结构	1
1.1.1 碳的同素异形体	1
1.1.2 理想石墨晶体结构与碳材料的多晶石墨结构	4
1.1.3 易石墨化碳和难石墨化碳	7
1.2 碳材料的宏观织构	8
1.2.1 真密度、体积密度与堆积密度	8
1.2.2 气孔率、比孔容积与孔径分布	9
1.2.3 气体渗透率	11
1.3 碳材料的力学性质	12
1.3.1 抗压强度、抗折强度与抗拉强度	12
1.3.2 弹性模量和泊松比	13
1.3.3 蠕变特性	15
1.3.4 摩擦特性	16
1.4 碳材料的热学性质	16
1.4.1 蒸气压与升华热	16
1.4.2 热容、焓与熵	17
1.4.3 热导率	18
1.4.4 线膨胀系数	20
1.4.5 抗热震性	22
1.5 碳材料的电磁性质	24
1.5.1 导电性与电阻率	24
1.5.2 抗磁性与磁化率	26
1.5.3 一些电磁参数与非电磁参数的关系	27
1.6 碳材料的化学性质	28
1.6.1 氧化反应与防氧化方法	28
1.6.2 高温熔解与碳化物的生成	30
1.6.3 嵌入反应与层间化合物的生成	30
1.7 碳材料的核物理性质	33
1.7.1 散射截面与吸收截面	34
1.7.2 全吸收系数与中子平均走行距离	34
1.7.3 减速能力与减速比	35
1.7.4 辐照效应与辐照损伤	36
2 粘结成型碳材料加工工程	38
2.1 粘结成型碳材料用骨料和粘结剂	38
2.1.1 常用的骨料及其适用范围	38

2.1.2 骨料的预加工(煅烧)	42
2.1.3 粘结剂	45
2.2 粘结成型碳材料的加工过程	50
2.2.1 典型加工过程	50
2.2.2 产品性能要求与加工过程特点	69
3 炭化工程与新型碳材料	72
3.1 气相炭化	72
3.1.1 气相炭化的化学反应历程	72
3.1.2 非接触热解型气相炭化和炭黑的生成机理	75
3.1.3 接触热解型气相炭化和热解碳制造技术	79
3.1.4 催化热解型气相炭化和气相生长碳纤维	85
3.2 液相炭化	87
3.2.1 液相炭化的化学反应历程	87
3.2.2 中间相理论基础	94
3.2.3 针状焦制造技术	106
3.2.4 沥青基碳纤维制造技术	113
3.2.5 液相氢化碳化与拟似中间相沥青基碳纤维制造技术	120
3.3 固相炭化	125
3.3.1 固相炭化概述	125
3.3.2 玻璃碳、多孔碳与聚合碳	127
3.3.3 聚合物原丝的固相炭化与聚丙烯腈碳纤维	129
3.3.4 不熔化沥青纤维的固相炭化与石墨化	131
3.3.5 碳分子筛与纤维状活性炭	133
主要参考文献	140

1 碳材料的基本结构与基本性质

碳材料的性质取决于碳材料的结构。不同于均质材料，碳材料的结构包括晶体结构和宏观结构两个方面，宏观结构与成型工艺技术条件有密切关系，晶体结构则受到原料的组成和性质、杂质的种类和含量以及加工过程的各种因素的综合影响。凡此种种，导致各种碳材料的形貌千姿百态、性能千差万异。但是，碳材料的基本性质如力学、热学、化学、电磁和核物理性质等都可以用物理量来表征，都与基本结构参数有一定关系。掌握碳材料的基本结构与基本性质之间的内在联系，是认识各种各样碳材料的基础。

1.1 碳的微观结构和碳材料的晶体结构

碳材料含有少量或微量杂质，主要成分是碳。

1.1.1 碳的同素异形体

碳有三种同素异形体，即金刚石、石墨和炔炭三种晶形碳。过去认为还有一种非晶形碳即习惯所称的“无定形碳”，经过X射线衍射分析法的研究证明它也具有石墨晶体结构，只不过晶体十分微小而且晶体排列极不规则，现在称为微晶碳。碳有三种同素异形体的起因是碳原子的外层电子可以相互杂化而形成三种不同价态的杂化轨道。

(1) 碳原子的电子层分布和杂化轨道。碳的原子序数为6。根据量子力学原理，碳在基态的电子层分布为 $1S^2 2S^2 2P_x 2P_y$ ；当碳原子结合时，2S轨道上1个电子受激发而跃迁到2P轨道，所以碳在激发态的电子层分布为 $1S^2 2S^2 2P_x 2P_y 2P_z$ 。4个价电子2S、 $2P_x$ 、 $2P_y$ 、 $2P_z$ 并不是各自单独成键而是相互杂化后形成具有成键能力的杂化轨道。参与杂化的2P电子个数不同，所形成的杂化轨道不同，有 SP^3 、 SP^2 和 SP 三种。不同杂化轨道在成键时形成不同的键型（图1.1），成键后形成不同结构。

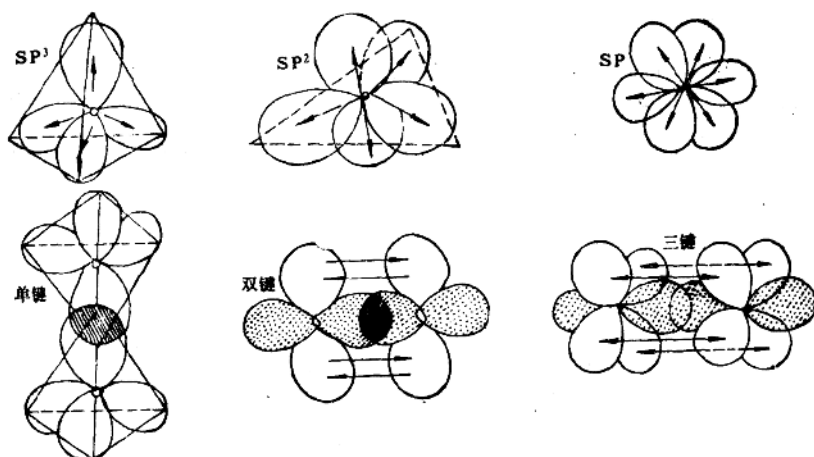


图 1.1 碳的三种杂化轨道（上）和三种键型（下）

(2) SP^3 杂化和金刚石结构的形成。 SP^3 杂化是 $2S$ 、 $2P_x$ 、 $2P_y$ 、 $2P_z$ 4个电子全部相互杂化, 形成4个等价 ($S/4+3P/4$) 的杂化轨道, 分别指向正四面体的4角(图1.1左上角), 交角 $109^\circ28'$ 。这种碳原子彼此以共价键 (σ 键) 结合起来 (图1.1左下角) 形成金刚石结构。

金刚石晶体属立方晶系, 晶胞边长 $3.5667\text{\AA}$; C—C键的键长是立方晶胞对角线 ($3.5667\text{\AA} \times \sqrt{3}/4$) 的4分之1, 即 $1.5445\text{\AA}$; 共价半径为 $0.7723\text{\AA}$; 说明碳原子之间是以4个极强的共价键相互结合的。同时, 金刚石又是面心立方晶体 (图1.2), 晶面上的碳原子密度最高。金刚石的上述结构特征决定它具有下列特性: 1) 密度最大, 达到 3.52kg/l ;

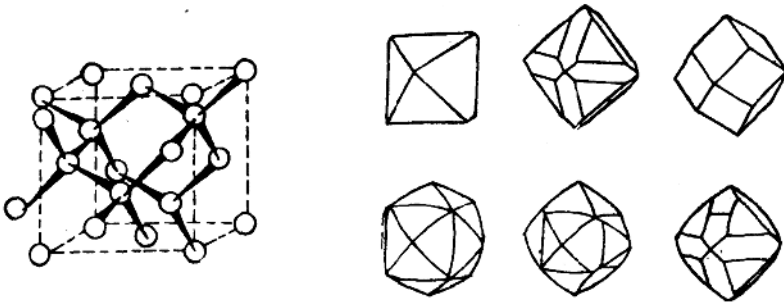


图 1.2 金刚石晶体结构 (左) 与天然金刚石晶体形态 (右)

2) 硬度最高, 达到莫氏硬度10; 3) 电绝缘体和热不良导体, 这是因为金刚石的晶格常数 a_0 小于氢原子中电子第一轨道半径 a_1 的2.7倍, 每个晶格中8个价电子填满在下面能级较低的价电子能带即满带中而上面则是空带, 能带理论指出, 处于满带中的电子是不导电的。

(3) SP^2 杂化和石墨结构的形成。 SP^2 杂化是1个 $2S$ 电子和2个 $2P$ 电子相互杂化形成3个等价的 ($S/3+2P/3$) 的杂化轨道, 位于同一平面上, 交角 120° , 剩下1个未参加杂化的 $2P$ 电子垂直于平面 (图1.1中)。大量具有 SP^2 杂化轨道的碳原子相互结合时, 各自的 SP^2 杂化轨道相互结合形成 σ 键而未参与杂化的 $2P$ 电子之间形成 π 键, 由此形成六角平面网状结构 (图1.3)。在平面网层内, $2P$ 电子构成的 π 键相互平行而且一个接一个彼此重叠形成大 π 体系, π 电子可以比较自由地在平面网层内作平行于层面的运动, 由此产生的范德华力使平面网层之间结合起来, 形成石墨结构。其特征是: 六角平面网层内碳原子间以

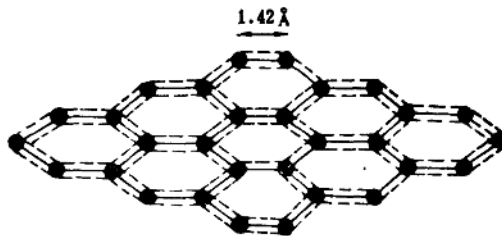


图 1.3 六角平面网状结构示意图

共价键 (σ 键) 和金属键 (大 π 键) 双重结合; 六角平面网层间以分子间力结合。石墨的上述结构特征决定它具有下列特性: 1) 共价键叠加金属键使六角平面网层内 C—C 键的键长仅 1.42 Å, 比金刚石晶体内 C—C 键的键长还要短, 因此石墨具有不熔融性和很高的化学稳定性, 平行于六角平面网层方向的抗拉强度极高; 2) π 电子可在六角平面网层内比较自由地运动使石墨成为导电性很好的导体、使石墨能吸收可见光而呈黑色; 3) 六角平面网层之间的结合很弱使石墨具有解理性和自润滑性, 并且容易生成层间化合物; 4) 平面网层内部和平面网层之间的结合不同使石墨的各种性质具有各向异性。

(4) SP 杂化和炔炭结构的形成。SP 杂化是 1 个 2S 电子和 1 个 2P 电子相互杂化形成 2 个等价的 ($S/2 + P/2$) 的杂化轨道, 方向相反, 交角 180° , 剩下 2 个 2P 电子 (图 1.1 右)。具有 SP 杂化轨道的碳原子结合时, 以 SP 杂化轨道形成 1 个 σ 键同时以 2 个未参与杂化的 2P 电子构成 2 个 π 键, 生成线状聚合物链 ($-C \equiv C - C \equiv C -$)_n。因其结构单元与炔烃相对应, 称为炔炭结构。苏联在 1959 年发现的咔唛 (Карбин) 就是这种结构, 它是人工合成的灰色针状晶体, 具有半导体的特性。在自然界中, 至今尚未发现炔炭存在。

(5) 金刚石和石墨的形成和转化条件。基于对合成金刚石的需要, 人们对金刚石和石墨这两种主要的同素异形体的形成和转化条件进行了长期研究。随着高温高压技术的发展, 取得了不少试验数据, 提出过很多相图, 比较有代表性的是 F.P. 本迪 (Bundy) 整理绘制的碳的热力学状态图 (图 1.4)。由图可见: 1) 在常压下, 碳不熔融而是直接升华成

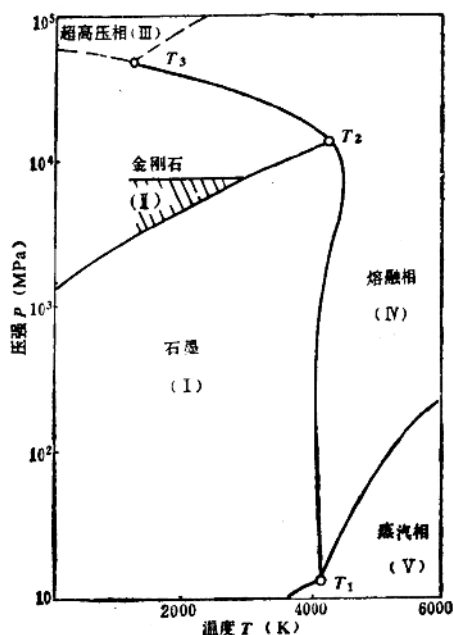


图 1.4 碳的热力学状态图

(1 MPa = 10 bar = 10.2 kgf/cm²)

气态碳。在压力下, 石墨可以熔融。气相、液相、固相共存的三相点位于 $P_1 = 12.25 \pm 1.47$ MPa 和 $T_1 = 4020 \pm 50$ K 处; 2) 石墨是低压稳定相 (区域 1)。金刚石是高压稳定相

(区域2)。金刚石、石墨、液相共存的三相点位于 $P_2=1.2 \times 10^4 \text{MPa}$ 和 $T_2=4100\text{K}$ 处。在常压下将金刚石进行高温处理，它可转化为石墨。在高压下将石墨进行高温处理，石墨可以转化成为金刚石。图1.4中的阴影区称催化转化区，是催化剂存在下石墨能够转化成为金刚石的压力和温度范围，即压力高达 $4 \times 10^3 \text{MPa}$ 以上、温度在 1500K 以上。

从上述金刚石和石墨的形成和转化条件可以看出，碳材料的基本结构类型必然属于石墨结构。

1.1.2 理想石墨晶体结构与碳材料的多晶石墨结构

石墨的晶体结构有六方晶系单晶石墨结构（理想石墨）、菱面体晶系石墨结构（菱面体石墨）和多晶石墨结构三种形式。

(1) 理想石墨的晶体结构与各向异性。理想石墨晶体是由许多层六角平面网层组成的巨大单晶石墨(图1.5),属六方晶系。图中小圈“o”表示碳原子,双线所围是晶胞。点阵

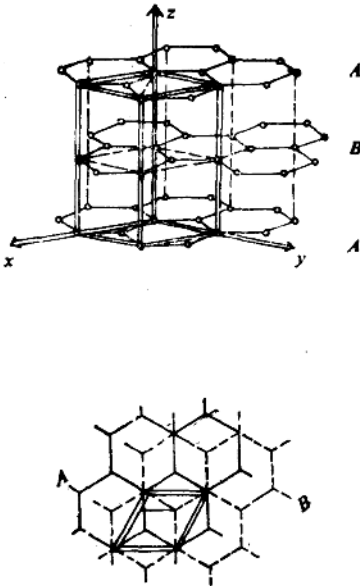


图 1.5 理想石墨晶体结构

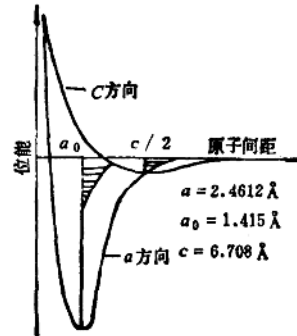


图 1.6 理想石墨的位能曲线

参数 $a_0=2.4612\text{\AA}$ ， $c_0=6.7079\text{\AA}$ 。晶胞中含有4个碳原子，由此算出理想石墨的理论密度为 2.26g/cm^3 。

巨大的六角平面网层可以看作是缩合多环芳烃的巨大分子，由于共价键叠加金属键使C—C键的键长仅为 $1.42\text{\AA}$ ，平均键能达到 6280kJ/mol 。层与层之间以范德华力相连接，层间距 $d_{002}=3.3538\text{\AA}$ ，平均结合能为 5.44kJ/mol 。理想石墨的上述结构特征可以用它的位能曲线(图1.6)明显地反映出来。由图1.6可见，平行于六角平面网层方向即 a 方向的位能曲线存在一个深谷，说明当有外力使六角平面网层内的碳原子发生位移时，随着位移增大，引力或斥力将急剧增大，所以 a 方向具有很高的强度和模量；与此相反，垂直于六角平面网层方向即 c 方向的位能曲线只有一个浅谷，说明层与层之间容易发生位移，所以 c 方向具有解理性和自润滑性。同理，石墨的力学、热学、电学、磁学性质参数也因方向

表 1.1 石墨的各向异性示例

参 数 名 称	计 量 单 位	a 方向测定值	c 方向测定值
弹性模量	10^6N/cm^2	101.50	3.53
热 导 率	$\text{kJ/M}\cdot\text{h}\cdot\text{K}$	580~1400	3.4~250
热膨胀系数	$10^{-6}/\text{K}$	-1.5	28.6
电 阻 率	$10^{-5}\cdot\Omega\cdot\text{cm}$	4~5	500
磁 化 率	$10^{-6}/\text{cmug}$	-0.5	-22

不同而不同（表1.1），称为各向异性。

具有上述理想晶体结构的巨大石墨单晶实际上并不存在，即使从结晶十分发达的鳞片状天然石墨中精细选出的单晶，晶体尺寸也不过几毫米。但是，理想石墨晶体结构作为一个科学模型，在碳材料领域里具有十分重要的理论指导意义。

六方晶系石墨有一个变体，称为菱面体晶系石墨，在天然石墨中的含量为10~30%。这种变体的主要结构特征是部分层面发生滑移（图1.7）。对六方晶系石墨来说，第二层相对于第一层有平移，第三层又同第一层重叠，称为 $ABAB$ 结构（图1.5）。而对菱面体石

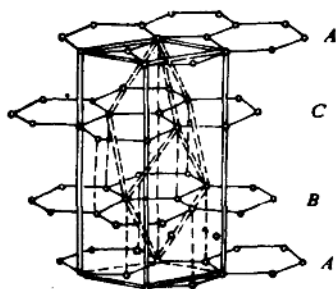


图 1.7 菱面体石墨晶体结构

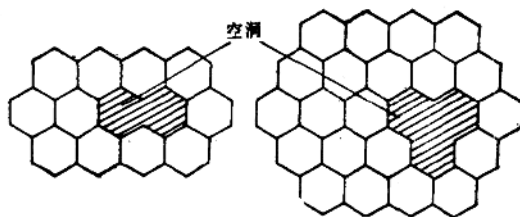


图 1.8 六角平面网层中的空洞

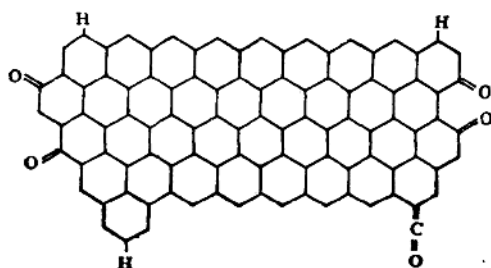


图 1.9 平面网层边缘的杂原子和原子团

墨来说，第三层对第二层也有平移，第四层才同第一层重叠，称为 $ABCABC$ 结构（图1.7）。菱面体石墨的物理、化学性能随结构不完整程度增加而变差，但是在2800~3300K热处理时， $ABCABC$ 结构可向 $ABAB$ 结构转化。

（2）多晶石墨结构与石墨化度。实际上，人造石墨制品和一般天然石墨都属于多晶石墨。

A. 多晶石墨的晶体结构特征：多晶石墨与理想石墨相比较，有下述晶体结构特

征：1) 晶体结构单元小，通常不超过600Å；2) 六角平面网层内部有缺陷，包括空洞（图1.8）、位错、边缘含杂原子（图1.9）以及杂质夹杂。空洞和杂原子使化学稳定性降低；3) 六角平面网层之间的排列不规则，层间距（ d_{002} ）大而且不一致。R.E.富兰克林（Franklin）等人根据上述特征和大量研究结果指出多晶石墨晶体的基本结构是乱层结构并提出乱层结构模型如图1.10所示。

乱层结构模型指出了总的轮廓。实际上，用不同原料或不同工艺制造出来的人造石墨

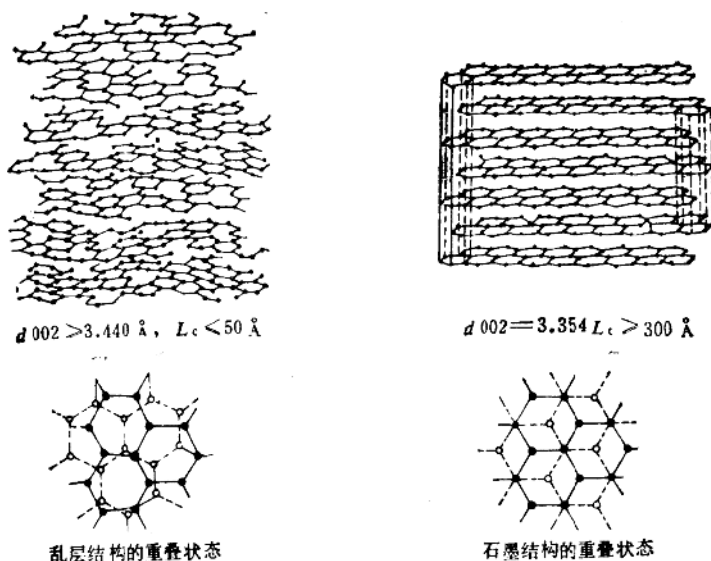


图 1.10 多晶石墨的乱层结构（左）与理想石墨的有序结构模型（右）

部属于乱层结构的多晶石墨，但是网层内部缺陷情况、层间排列有序程度和层间距等细节往往并不相同。因此，就某一种多晶石墨而言，它的乱层结构与理想石墨有序结构的差距如何？需要有一个定量的参数来反映，这个参数就是石墨化度。

B. 石墨化度：将碳材料在2300K以上进行高温热处理，发现有一个共同的变化趋势——随着热处理温度提高，乱层结构向着理想石墨结构的方向变化，表现为层间距 d_{002} （ $c_0/2$ ）变小、晶体结构单元的直径 L_a 和高度 L_c 变大。只不过是不同碳材料的变化幅度不同。从热力学分析，上述变化趋势是必然的，这是因为：1) 晶体结构单元的直径越大即平面网层的直径越大，则平面网层的单位表面能越小即平面网层中每个碳原子的自由能降低；2) 平面网层取向重排所需能量为4.2kJ/mol，远远小于平面网层内C—C键的平均键能；3) 平面网层边缘的杂原子和原子团在高温下裂解而脱落，交联键断裂。

例如，将某石油焦进行高温热处理，在一系列不同温度下取出热处理后石油焦试样，采用X射线衍射分析法分别测定 d_{002} 、 L_a 和 L_c ，得出这三个晶体结构参数随热处理温度的变化曲线如图1.11所示。由图1.11可见：1) 随着高温热处理温度提高， d_{002} 逐渐变小，而 L_a 和 L_c 逐渐增大，从2300K起变化显著，到3000K以上变化趋向缓慢，这个过程称为石墨化；2) 随着石墨化过程的进行，多晶石墨的层间距 d_{002} 逐渐逼近理想石墨的层间距（3.354Å）而不能达到3.354Å；2) 晶体结构单元尺寸 L_a 和 L_c 要比理想石墨小得多。

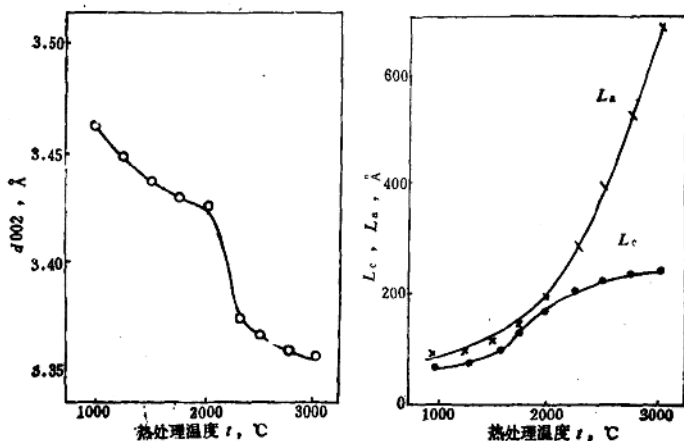


图 1.11 某石油焦在高温热处理过程中 d_{002} 、 L_a 和 L_c 的变化

根据上述分析,在大量试验的基础上,R.E.富兰克林提出用石墨化度 G 作为表征碳材料晶体结构参数。设理想石墨晶体的石墨化度 $G=100\%$,完全未石墨化的碳的石墨化度 $G=0$,则任何一种碳材料的石墨化度可按式计算:

$$G = \frac{3.440 - d_{002}}{3.440 - 3.354} \times 100\% \quad (1-1)$$

式中 3.440——完全未石墨化碳晶体的层间距为3.440Å,由R.E.富兰克林等人确定;

3.354——理想石墨晶体的层间距为3.354Å;

d_{002} ——碳材料的石墨化试样用X射线衍射分析测定的层间距(Å)。

式(1-1)提出了两个层次的概念:1)反映石墨化后碳材料晶体结构的有序程度, G 值越大表示其结构和性质越接近理想石墨;2)反映碳材料的石墨化难易程度, G 值大表示易石墨化, G 值小表示难石墨化。

1.1.3 易石墨化碳和难石墨化碳

如上所述,碳在高温热处理时都有石墨化趋向。但是,用不同原料在不同加工条件下所制得的碳材料,石墨化的难易程度不同甚至大不相同。R.E.富兰克林将制取碳材料的原料分成易石墨化碳和难石墨化碳两类原料,作为选择原料的一个重要依据。

由煤沥青、石油沥青、蒽等制得的碳属于易石墨化碳,又称软碳。由纤维素、酚醛树脂、呋喃树脂等制得的碳属于难石墨化碳,又称硬碳。

(1) 易石墨化碳和难石墨化碳的显微结构。由蒽制得的碳是典型的易石墨化碳,其结构模型如图1.12所示。将这种碳在2500K高温下石墨化后,在电子显微镜下显示出十分清晰的石墨层状结构。

由酚醛树脂制得的碳是典型的难石墨化碳,其结构模型如图1.13所示。将这种碳在3000K高温热处理后,在电子显微镜下仍显示出互相缠结的无序结构。

一般说来,原料经过固相炭化得到难石墨化碳;原料经过液相炭化得到易石墨化碳。在液相炭化过程中,中间相转化过程进行得越完全,所得碳材料越易石墨化。