

碳和石墨材料

TANHESHIMOCAILIAO

165
72

哈尔滨电碳研究所

87-11310

86.165
5572

碳 — 石 墨 材 料

[苏] A.C. 费阿尔柯夫 著

杨耿志 译

项启贤 校

哈尔滨电碳研究所

一九八七年

Фиалков А.С.

Углеродистые Материалы

М. «ЭНЕРГИЯ»

1 9 7 9

译 者 的 话

随着国民经济特别是航天和尖端工业的迅速发展，对碳素制品的品种和质量提出了更多、更高的要求。我国的碳素和电碳行业肩负的任务更加艰巨。广大工程技术人员极需在实践和理论上提高一步。

《碳—石墨材料》是苏联教授、工学博士 A·C·费阿尔柯夫写的一本力作。该书系统地总结了有关碳素材料生产研究的最新结果，深刻地阐述了碳素制品的性能与原材料，取决于各处理工序的制品结构的相互关系；详细论述了热解石墨、玻璃碳和碳纤维、碳毡等的工艺过程与结构形成机理。就其广度和深度而言，该书比我国已出版的有关碳素制品生产方面的著作和译著都高出一筹，可谓是我国从事碳素材料生产研制部门的工程技术人员和有关院校师生的不可不读的一本参考书。

本书译稿经周美龙总工程师进行了技术审阅。

由于译者水平不高，书中难免有错误和不足之处，敬请广大读者批评指正。致谢。

译 者

序 言

现代科学技术发展的基本趋势是所使用材料的性能提高，使用温度增高，单位面积上的机械的、电的和热的负荷在质和量上都有增高。

为了发展满足上述目的的新材料而研制的碳基材料，统称为“碳素材料”占有重要的地位。

碳素材料具有良好的电接触性能和电气物理特性、化学稳定性、比表面积大（每克几千平方米）、密度小、强度和弹性模量随着温度的升高而增大，电阻的变化范围有可能增大——上述这些特性远不是这种材料的全部优异特性，但是已使得碳素材料在尖端科学技术领域中占有不可取代的地位。

最重要的碳素材料制品有：电热和电化学生产用电极，特别是冶炼电炉钢和炼铝用电极；电机用电刷；核反应堆用碳块和其它形状的制品；高炉和化工设备衬体用的石墨化的衬块；热交换器、照明碳棒、元素分析和光谱分析用碳棒、整流器阳极；高温结构零件、抗磨零件、加热电极；加热器和塑料添加剂。从列举的部份碳素材料制品中，可以认为碳素材料的生产水平能客观地评定一个国家的工业潜力。

如果对碳素材料的结构和性能以及其成形条件不进行系统地科学研究，碳素材料生产的广泛发展是不可想象的。几年来类似的科研工作在急剧增长。

本书的目的是把已经完成并公布的研究成果系统化，同时，把制造碳素材料的各个独立阶段作为相互有关的全过程的

一部份而加以研究。碳素材料的最终性能取决于相互有关的全过程中的每一道工序的条件。本书介绍了碳素材料生产工艺过程的原理基础和每种碳素材料的性能。本书的基本原则——不是介绍具体的生产工序，而是系统地研究形成碳素材料的结构和性能的全过程。

其次，作者于1965年出版的题为“碳素材料结构和性能”一书中所论述的类似问题的论点，现在看起来有点陈旧了。

近些年来，苏联和外国曾出版大量的著作。这些著作对碳素材料工艺及其结构与性能的形成方面提出了许多不同的观点。

因此，出版综合了这些新著作的本书是合理的。

对本书引用的有关文献的作者表示感谢。

对本书编写过程中曾给予大力支持的同志们，表示特别感谢。

作 者

导 言

从人类文明起源开始，固体碳就用于工业上。可以确认，人类文明发展的所有主要阶段都与碳的生产有关。化验XVI世纪古埃及直到如今所用的墨水表明，墨水都是用灯黑配制的。中国发明的火药也与炭黑有关。200年前开始广泛用煤作能源是那时工业革命的基础之一。后来冶金工业的迅猛发展也与碳的应用有关，如用碳来还原铁的氧化物和用碳作为生铁和钢的最重要的成分之一。电工学的发展也需要开拓碳基材料。首次应用碳电极产生电弧（1803~1810）被认为是生产碳素材料的开端，这种电极是由木炭粉和焦油的混合物经压制和焙烧而制成的。

1846年用焦炭粉和糖制造碳电极的工艺获得了专利。焙烧的电极用高浓度的糖溶液进行浸渍，然后再焙烧。用这种工艺方法生产的高密度碳素材料一直延续了100多年。

把各种碳素物质加热到高温来制造人造石墨始于1893—1896年。于1897年用艾奇逊石墨化炉生产工业用人造石墨。

1878年，俄国发明家A·И·比克先妙斯杰尔首先在俄国基涅什马城生产碳石墨制品。这时在西方已开始电极的工业化生产。1880年A·И·比克先妙斯杰尔已开始生产H·H·雅勃洛奇柯夫电咀用的电极。A·И·比克先妙斯杰尔和Φ·卡列已提出了生产碳素材料的主要工序：煅烧、破碎、混合、压制（模压或挤压）和焙烧。后来，A·И·比克先妙斯杰尔发明了一种碳化海草来制取白炽灯用碳纤维的方法。他是最早研究和生产碳纤维的创始人之一。

1899年原电池电极、电刷、探照灯和电影照明碳棒在古基诺瓦电碳厂投入生产。两个工厂仍不能完全满足国家对碳石墨制品的需要。部份碳—石墨制品还得由国外进口。

伟大的十月社会主义革命之后，碳石墨制品生产的发展满足了国家工业化的需要。在伟大的卫国战争前的年代中，建设了许多生产炼铝工业用的碳块和电极糊、各种用途的碳和石墨电极的工厂，掌握了成批生产电化石墨电刷和金属石墨电刷的技术。

在伟大的卫国战争时期，生产许多新的碳石墨制品满足了前方后方的迫切需要。这些制品是生产优质钢和铝用的石墨和碳电极、坦克发电机和电动机电刷、密封材料。

战后，老产品的产量急剧增长，并研制了原子能工业、航空工业和电工部门所必须的材料和制品。生产核石墨、在高空运行的航空发电机和变流机电刷、以及整流条件困难的大电机电刷、水银整流器用石墨化阳极、光谱纯材料和制品、直径达750毫米和555毫米的碳和石墨电极、新型抗磨材料和电影碳棒。

现代技术的不断发展要求碳素材料性能更加完善和研制出新型碳素材料。这是由于对优质钢、新型电动机电刷、耐热结构材料和化学电源的要求不断提高而引起的。

目 录

第一篇 碳素材料的性能和结构与其组分关系的分类

第一章 概 论	(1)
第二章 焦炭—粘结剂混合料的结构和性能	(4)
2.1 石油焦—粘结剂混合料的性能与其组分的关系	(4)
2.2 不同种类石油焦对石油焦基碳素材料性能的影响	(13)
2.3 沥青焦和粘结剂混合料的结构和性能	(25)
2.4 页岩焦结构对混合料性能的影响	(35)
2.5 粘结剂的结构和性能及其对焦炭—沥青混合料性能的影响	(37)
a) 在碳石墨制品成形时, 粘结剂的基本性能	(37)
б) 石油沥青粘结剂	(41)
в) 粘结剂的结构	(41)
г) 按粘结剂某些馏份性能和可溶性分类	(44)
д) 粘结剂的改性处理	(46)
e) 合成粘结剂	(48)
2.6 无烟煤基材料的结构和性能	(49)
第三章 炭黑—粘结剂混合料的结构和性能	(56)
3.1 结构和性能与组分的关系	(56)
3.2 炭黑聚集体结构	(61)

第四章 碳素粉末表面与粘结剂之间的物理—化学相互作用	
4.1 碳素粉末表面上的官能团	(69)
4.2 碳素粉末表面的化学性能对碳素材料结构和性能形成的影响	(71)
4.3 碳素粉末表面上的和粘结剂中的顺磁中心的相互作用的过程	(74)
第五章 天然石墨的结构和性能	(80)
5.1 概论	(80)
5.2 石墨的形态	(82)
5.3 无定形石墨	(84)
5.4 工艺分类	(86)
5.5 石墨的缺陷	(87)
5.6 石墨颗粒的织构	(91)
第六章 胶体石墨	(93)
第七章 热解碳	(97)
7.1 概论	(97)
7.2 热解碳形成的机理和动力学	(99)
7.3 沉积过程的参数对热解碳的结构和性能的影响	(107)
7.4 沉积速度和结构与气体组成的关系	(110)
7.5 沉积表面的特性对热解碳结构的影响	(113)
7.6 热处理和热塑性处理	(115)
7.7 热解碳致密碳素材料	(117)
第八章 玻璃碳	(119)
8.1 概论	(119)
8.2 网状聚合物结构的形成	(120)

8.3 网状聚合物的分解.....	(125)
8.4 玻璃碳结构和性能的形成.....	(130)
第九章 碳纤维、碳织物、碳毡.....	(139)
9.1 概论.....	(139)
9.2 制取碳纤维的各种方法.....	(142)
9.3 聚合纤维的热解.....	(143)
a) 聚丙烯腈纤维.....	(143)
b) 水合纤维素纤维.....	(153)
9.4 碳纤维在加热时结构转变和性能的形成.....	(158)
9.5 碳纤维的改性处理.....	(165)
9.6 碳纤维的结构模型.....	(169)
第二篇 各个不同工艺阶段的性能和结构的形成.....	(173)
第十章 煅烧.....	(173)
10—1 概论.....	(173)
10—2 煅烧时的结构转变.....	(174)
10—3 煅烧时焦炭的结构变化与亚结构的关系.....	(177)
10—4 焦炭的元素成份和焦炭表面性质变化与煅烧温度的关系.....	(179)
10—5 煅烧时焦炭的线性变化.....	(183)
10—6 煅烧时焦炭电气物理性能的变化.....	(185)
第十一章 压制料糊和压粉的制备.....	(188)
11—1 碳粉末粒度组成的选择.....	(188)
11—2 混合.....	(189)
a) 混合质量的评价.....	(189)
b) 混合的动力学.....	(194)

B) 连续混合.....	(198)
Г) 轧辊.....	(200)
Д) 混合时机械化学和热化学的变化.....	(203)
第十二章 成形.....	(205)
12—1 各种成形方法特点的比较.....	(205)
12—2 碳素材料粉末致密化所经历的过程.....	(206)
a) 压制公式.....	(206)
б) 压制压力对弹性后效的影响.....	(207)
12—3 模压.....	(209)
a) 在压制材料中压力的分布.....	(209)
б) 成形的各阶段.....	(212)
12—4 振动成形.....	(215)
12—5 等静压成形.....	(217)
12—6 动力成形.....	(219)
12—7 挤压.....	(220)
12—8 碳素粉末无粘结剂成形.....	(224)
第十三章 焙 烧.....	(226)
13—1 焙烧的各阶段.....	(226)
13—2 关于粘结剂的脱氢缩聚反应.....	(227)
13—3 焙烧时粘结剂中形成中间相的补充资料.....	(231)
13—4 影响焙烧时热解过程的各种因素.....	(234)
a) 外部介质.....	(234)
б) 压力.....	(236)
B) 温度.....	(236)
Г) 加热速度.....	(242)
第十四章 石墨化.....	(244)
14—1 碳物质和碳素材料的结构分类.....	(244)

14—2 加热时的结构变化·····	(251)
a) 易石墨化的材料·····	(251)
b) 难石墨化的材料·····	(256)
14—3 石墨化的线性变化·····	(259)
14—4 石墨化的动力学·····	(262)
14—5 材料的结构变化与石墨化条件的关系·····	(269)
a) 压力·····	(269)
b) 矿物添加剂·····	(275)
c) 外部介质·····	(279)
14—6 气体热处理·····	(280)
参考文献略	

第一篇 碳素材料的性能和结构

与其组分关系的分类

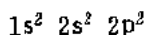
第一章 概 论

碳素材料和制品是用有一定可碳化的物质所生产的。

碳素材料所具有的各种各样的性能是取决于粉末的分散度和分子结构的一系列特性。这些特性包括：颗粒的尺寸和形状、碳原子二维网、空间有序性的发育程度、石墨晶体的织构、显微结构、气孔结构、表面积、在一些单独的颗粒中和组成材料的组分间的化学键。

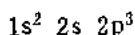
碳原子有 2 个电子层。层间有 6 个电子。2 个电子位于靠近原子核的第 1 层（K—层），另外 4 个电子位于第 2 层（L—层）。根据量子力学原理，电子态是由 4 个量子数决定的： n —主量子数； l —表征电子运动矩的轨量子数； m —磁量子数和 S —自旋量子数。

电子态符号的表示方法如下。头前的数字为主量子数；等于 0，1，2，3 等的轨量子数相应地用 s 、 p 、 d 、 f 等表示。 n 、 l 值相同而 m 、 s 不同值的电子数用指数的数字表示。根据这样的原则，碳原子电子层的结构式如下：



式中 1—为主量子数 n 的值； s —为等于 0 的轨量子数；指数 2 表示该电子态中的 2 个电子；随后的数字 2—表示位

于外层的轨道量子数为 0 的两个电子的主量子数； $2p^2$ —表示主量子数为 2、轨道量子数为 1，用 p 表示的两个电子。按量子力学的概念，在中性碳原子中有两个 p 态的未配对的电子。在这种情况下，碳是 4 价的。4 价碳原子的电子层结构式如下：



s-和 p-电子的电子层的空间构形是不相同的。s-电子层呈球形的；p-电子层呈立体的 8 字形。一个碳原子和其它原子形成的键是通过 3 个 p-电子和 1 个 s-电子形成的。因此，其中的 1 个键不同于其它 3 个键，这是由于形成了 4 个一样的“杂化”电子轨道（ sp^3 杂化）而造成的。

已知电子间形成两种键。单价共价键称为 σ 键，构成 σ -键的电子叫 σ -电子。形成的电子云分布于垂直分子平面的键叫 π 键，形成 π 键的电子叫 π 电子。

σ -键和 π -键的不同的组合形成碳原子的 3 种价态。

第 1 价态（即 sp^3 杂化）是在 1 个 s-电子和 3 个 p-电子相互作用下形成的 4 个 σ -键。

在这种情况下，碳原子键位于理想的金刚石结构中。

第 2 价态是由 3 个 σ -键和 1 个 π -键形成的，4 个价电子中的 3 个 σ -键是由电子杂化形成的，而 π -键是由未杂化的 π 电子构成的。因为是由 1 个 s-电子和 3 个 p-电子中的 2 个 p-电子杂化的，所以第 2 价态称为 sp^2 -杂化。乙烯及芳香族化合物的分子和六角形石墨平面分子均属于这种价态。

第 3 价态（即 sp 杂化）是由 2 个 σ -键和 2 个 π -键构成的。1 个 s-电子和 1 个参与形成 σ -键的 p-电子杂化，余下的 2 个电子形成 2 个 π 键。具有 3 价键的分子属于 3 价态，例如乙炔。这可以从实验上证实，在碳素物质中碳原子处于线

性聚合状态（参见第8章）。

研究和定量地评价这些键的分布对研究碳素材料的性能的形成机理是非常有益的。

许多年来，碳素材料的生产基本上不是主动的，即是根据提出的任务来改变碳素材料的结构性能，而用直接测定制品的最终参数来评价制品结构的变化。这样便极大地限制了发展具有新性能材料的可能性。此外，众所周知，碳—石墨制品性能的重复性很低，使得多数碳素材料的生产十分复杂化，特别是电工技术和结构材料用的碳素材料。

显然，材料学的其它部门的实践证实，在研制材料和调整在给定范围内结构性能方面，开辟了提高制品参数的稳定性的途径和研制具有新性能材料的可能性。

最近几年，由于发展研制出一些新型碳素材料—热解碳、玻璃碳、碳纤维、泡沫碳，碳素材料结构和性能形成方法的研究极大地扩展了其分散结构体系的概念。同时，制成的多数材料和制品都属于这一结构类型。结构和性能的形成取决于分散相的浓度、分散相表面的发育情况和分散相颗粒的形状。例如，已知含少量添加剂的体系，其结构的形成是受颗粒直径的各向异性大或颗粒分散性大的影响。

在焙烧前的碳素材料成形过程中，认为形成的是混杂的凝结—聚合结构。根据И·А·列宾杰尔的分类法，凝结结构的特征是通过介质由范德华力使颗粒连接起来的。碳素材料所用的介质多半是粘结剂：具有结构发育程度不同的凝结体系的沥青和树脂。聚合或凝结—聚合结构在颗粒空间聚合化形成化学键。显然，在碳素粉末与液态粘结剂混合过程中，产生氧化—还原反应和形成化学键的与其它反应。焙烧后形成的全是聚合结构。

分析生产碳素材料所采用的石油焦粉和沥青焦粉、炭黑、精炼石墨、热解石墨、石墨纤维表明，它们的化学成分是相似的。尽管如此，人所共知，用炭黑代替石墨，用（偏）二氯乙烯炭代替石油焦也是不可能的。这是因为由于上述材料的结构指标相差太悬殊的缘故。

根据碳素粉末的用途及其形成条件，各种粉末颗粒的尺寸由50毫米一直到分子尺寸。所用的各种碳素粉末均有这样大的分散度可供选择。但在生产中主要应用大颗粒的炭粉、1微米至1毫米的分散度大的石墨和炭黑。炭黑的颗粒尺寸即胶体颗粒小于0.1微米。观察到材料性能与原料粉末分散度的相互关系表明，材料的性能参数与颗粒的绝对尺寸无关，而与颗粒尺寸在所研究体系中的分布有关。

鉴于上述分析，系统地研究碳素材料的结构和性能与其组分的关系是非常迫切的任务。

第二章 焦炭—粘结剂混合料 的结构和性能

2.1 石油焦—粘结剂混合料的性能与其组分的关系

文献研究了组分对石油焦—沥青混合料性能的影响。这种混合料用极限剪切应力 Θ 和电阻率 P 表征（图2—1）。

图2—2示出压制的、焙烧的和石墨化的试样的密度（ D ）变化与煤沥青含量的关系。对所研究的所有试样，其曲线都沿纵坐标移动，变化的只是倾斜度。显然，最大密度值与图2—1 Θ 曲线下降段上的某点相符合。

下边举例说明这个问题。在碳素颗粒与粘结剂混合过程