

《化工生产的腐蚀和防护》丛书

第 14 册

压型不透性石墨及其应用

Г.В. 薩加拉耶夫著

丁 伟 译

中国工业出版社

《化工生产的腐蚀和防护》丛书

第 14 册

压型不透性石墨及其应用

Г. В. 泽加拉耶夫 著

И. Я. 克利诺夫 校

丁 伟 译

中国工业出版社

本書闡述一種新型的耐腐蝕材料壓型不透性石墨的特性，敘述它的主要性質、使用方法以及用它製造各種設備和零件的方法。

本書供化學工業的工程技術人員以及化工設備的設計人員參考。

蘇聯“化工生產的腐蝕和防護”叢書編輯委員會：Н.А.巴克拉諾夫，В.Е.沃羅津，В.С.基謝瓦夫（主編）；И.Я.克利諾夫，**В.Н.克魯齊寧（秘書）**，Г.В.薩加拉耶夫（副主任）和П.Г.烏迪馬。

Г.В.Сараганаев

АНТИКРИПТ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

ГОСХИМИЗДАТ МОСКВА 1959

《化工生產的腐蝕和防護》叢書

第 14 冊

壓型不透性石墨及其應用

丁 佑 譯

化學工業部圖書編輯室編輯（北京安定門外和平門路北路西角樓）

中國工業出版社出版（北京舊城區南門外大街110號）

（北京外城區出版事業局登記證出字第110號）

中國工業出版社第四印刷廠印刷

新華書店北京發行所發行，各地新華書店經售

開本 $850 \times 1168^{1/32}$ ，印張 $2^{13/16}$ ，插頁1，字數⁷²25,000

1962年12月北京第一版，1962年12月北京第一次印刷

印數0001—681，定價（10-6）0.49元

統一書號：15165 1925（化工-160）



目 录

編者的話	4
序	6
I. 压型不透性石墨概述及其主要性质	7
碳石墨材料的結構	9
机械强度	17
导热性	19
耐热性	21
耐急冷急热性	22
热綫膨胀	22
渗透性	23
耐磨性	25
化学稳定性	27
II. 产品的种类	29
III. 加工方法	34
IV. 使用范围	35
V. 衬里的施工	38
VI. 碳石墨材料设备的制造	50
VII. 管道与軸承	63
VIII. 压型不透性石墨设备的計算	66
IX. 技术經濟指标	67
X. 国外使用碳石墨材料的情况	69
参考文献	90

編者的話

金屬的腐蝕會給國民經濟帶來巨大的損失。試驗研究和概略的統計表明，在採用有效的防腐蝕方法之前，每年所生產的金屬幾乎有三分之一由於受到液態和氣態侵蝕性介質的化學性破壞作用而無可挽回地損失掉。

在化工生產中，由於所用的反應物料和制成品具有侵蝕性，所以金屬的使用期限最為短促。腐蝕尤其會縮短在高溫下操作的設備和管道的使用期限；有時，某一哪怕是次要的設備的器壁被腐蝕，也會使全部管綫或整套設備被迫停工。

近年來，出版了一系列關於腐蝕理論和耐化學腐蝕材料生產的著作，但是在選擇適當的耐腐蝕材料和延長受侵蝕性介質作用的設備的使用期限方面，實用的指導文獻尚感不足。

為了彌補這方面的不足，蘇聯化學科技文獻出版社於1955年開始出版一套總稱為“化工生產的腐蝕和防護”的叢書。

這套叢書共分三部分。第一部分討論以下各化工生產部門的設備和管道的腐蝕問題：硫酸，磷肥，氨和銨鹽，硝酸，鹽酸，中間體和染料，有機酸，合成橡膠和酒精，氯，燒鹼，漂白粉以及含氯的有機產品。這一部分各冊分別研究了每種生產中最常見的幾種腐蝕，指出了預防的措施和採用的防腐蝕方法，並且對它們作了評比。

第二部分的內容是敘述廠房和建築結構腐蝕的種類及防止各種侵蝕性介質腐蝕的方法。

第三部分各冊介紹的是最常用的幾種耐化學腐蝕材料的性能，其中有：不銹鋼及其他金屬和合金，耐酸硅酸鹽水泥和混凝土，法奧利特，硬聚氯乙烯塑料，在普通條件下硬化的復合物，聚異丁烯，橡膠和硬質橡膠，瀝青和柏油，石棉二乙烯乙炔塑料，木材，非金屬導熱材料，油漆塗料，墊料和填料，過濾材料。

除此以外，有幾冊還分別介紹了各種保護方法（陰極保護、复合衬里等）。

整套丛书全部出版后,将成为化工生产工作者的一部相当完备的、关于各种生产中的防腐蝕問題以及某些材料的性能和应用技術問題的实用参考书。

編者請讀者閱讀后提出意見和建議,以供編纂出版丛书的以后各册时参考。

序

本书阐述使用一种新型的耐腐蝕、耐磨又导热的石墨材料——压型不透性石墨的初步經驗。

书中所列举的数据是根据短期內（3—4年）使用这种材料的结果而获得的，因而不能認為是完备的。但是，应用压型不透性石墨的初步成果証明，它在化学工业或其他工业部門有被广泛地使用的远景。

发表的数据系由研究和組織压型不透性石墨生产的单位塑料科学研究所、柳布腔斯克塑料工厂和莫斯科电极厂，以及使用压型不透性石墨的单位化工机械制造研究所、化学工业部的一些研究机构及企业、莫斯科化工机械制造学院等等所供給的。

“軸承”一节主要是根据 M.X. 托卡立工程师的材料写成的。

作者恳請讀者对发表的材料提出意見。

1. 压型不透性石墨概述及其主要性质

压型不透性石墨是一种导热的非金属耐腐蚀材料。这种材料的俄文原名为 Антегмит，系由下列俄文单词的前几个字母所组成：《ан》——антикоррозионный (антифрикционный) 防蚀的(耐磨的)，《те》——теплопроводный 导热的，《г》——графитовый 石墨的，《м》——материал 材料；音节《нг》——通常用来代表人造材料的词尾。

压型不透性石墨是一种以石墨化材料和酚甲醛树脂为底料的压塑料。压塑料在穿孔式或封闭式的热压模中进行压制而成为制品。小型制品的压制方法大致和酚甲醛树脂加工的方法相同；大型制品可在带有震动捣紧 (виброуплотнение) 装置的开口模中压制。

经模压而成的制品不再需要另行浸渍或机械加工。如欲使制品具有较高的化学稳定性(耐腐蚀性)或耐热性，或需改变其他性质，则制品经模压后须进行热处理。经热处理后的制品并不改变原形，且仍保持其原有的不透性，然而却获得了一些新的性质；但是它的机械强度却降低了。压型不透性石墨既可认为是塑料，又可当作是碳-石墨材料。它和其他非金属材料的区别在于它的导热及导电性强，和金属材料的区别在于它对各种腐蚀性介质具有高度的稳定性和较高的耐热性(对某几种牌号而言)。压型不透性石墨的化学稳定性在某些情况下不亚于贵金属的化学稳定性。

压型不透性石墨还是一种耐磨的自动润滑性材料。

压型不透性石墨的主要缺点是机械强度低及有脆性。虽然ATM-1牌号的压型不透性石墨具有不太高的强度，但较之其他碳-石墨材料具有下列优点，即在保有较高的导热性的情况下，它的机械性质指标约高出半倍至一倍。

表1列出某些非金属耐腐蚀材料的物理机械性质的数据，以资比较。

指 标	压型不透性石墨		浸渍石墨 (格拉发尔)	卡尔拜特(Karbate)		伊 古
	ATM-1	ATM-10 (TAT3M-0)	(гpaфa- нa)	第 10 組	第 20 組	浸渍的
容重, 克/厘米 ³	1.82	1.74	1.85	1.76	1.86	1.86
比冲击韧性, 公斤·厘米/厘米 ²	2.75—3.5	1.7	—	—	—	—
强度极限, 公斤/厘米						
抗压.....	1000—1200	550	860	735	620	625
静弯曲.....	400—500	260	—	290	320	—
抗拉.....	180—220	90—120	100	—	—	165
导热系数, 仟卡/米· 小时·°C.....	30—35	85	100	4.2	110	110
耐热度, °C.....	170	2000*	170	170	170	170
热膨胀系数, 米/米·度.....	$0.85 \cdot 10^{-5}$	$0.25 \cdot 10^{-5}$	—	$0.25 \cdot 10^{-5}$	$0.43 \cdot 10^{-5}$	$0.4 \cdot 10^{-5}$

注: 国外(指苏联以外的其他国家——译者注)产的材料之数据系由文献摘录。ATM-

* 在惰性气体内。

到目前为止, 压型不透性石墨主要是用作耐腐蝕和导热的材料。但是它还可广泛地用作耐磨、导电及耐高温的材料。

压型不透性石墨的性质可按照需要在較大的范围内加以改变。同时, 可以生产专用的各种牌号的压型不透性石墨。

目前已試制成三种牌号的压型不透性石墨: 即 ATM-1, ATM-10 (TAT3M-0) 和 ATM-1Г (TAT3M-Г)。这是組織生产以人造石墨为底料的、具有預先規定的性质的混合物料的初步成果。

产品是不渗透性的, 然而在必要时亦能为过滤用制品制造具有特定渗透性的压型不透性石墨。它的其他性质也可改变(耐磨性质、耐热性、化学稳定性、机械强度、电阻等等)。压型不透性石墨的造价低廉, 制造簡易。压型不透性石墨设备比用鉛、搪瓷和不锈钢制造的设备便宜得多; 压型不透性石墨較法奧利特为低廉。

压型不透性石墨优良的技术性质和工艺性质, 再加上其經济效果, 遂为該种材料在国民經济中的广泛使用創造了先决条件。

压型不透性石墨的性质及其化学稳定性分列于表 2 及表 3。列举

的物理机械性质

表 1

里 特	迪 阿 邦	杜 腊 邦	迭 拉 宁 (Delanium)		法 奥 利 特	硼 玻 璃	陶 器
浇 铸 的	(Dia- bon)	(Dura- bon)	碳 石 墨		(Фаблит)		
1.4	1.8	1.75	1.55	1.7	1.7	2.5	2.5
—	—	—	—	—	4—6	—	1.25—1.9
660	710	750	2600	1400	1400—1600	130	3200—5800
300	—	—	—	—	590—700	—	230—450
120—180	145	115	810	560	225—400	70	60—100
0.2—2	100—120	2—4	7	90	0.42	0.85	0.9
170	170	170	高		170	300—400	1200
—	$0.4 \cdot 10^{-5}$	$0.3 \cdot 10^{-5}$	$0.38 \cdot 10^{-5}$	$0.38 \cdot 10^{-5}$	$(2-3) \cdot 10^{-5}$	$0.36 \cdot 10^{-5}$	$0.45 \cdot 10^{-5}$

的机械强度最低指标按技术条件的规定来保证。

的性质指标大多数是平均值，而化学稳定性指标是以在实验室内试验的结果为依据；甚至当列出的数值为范围值时，仍不能认为它是确定不变的。这是由于制造压型不透性石墨所用的碳-石墨材料是多种多样的，而且它们的性质甚至会由于生产工艺与规定的略有差异而有所变化。本身的结构和某些工艺参数对石墨化材料的物理机械性质的变化有特大的影响。

碳石墨材料的结构

人造石墨，或石墨化了的材料是从石油和煤的焦炭及沥青，间或从矿物石墨制成。这些材料都属于碳化物质类。碳化物质按 Д. И. 門捷列夫的概念是由许多六角形的基本碳粒直线地聚合而成的，В. И. 卡薩托奇金* 认为碳链不单单成直线形连接，亦有侧面的连接，即是一种环状地聚合的化合物。构成碳化物的基本颗粒可视为单个或数个连

* Касаточкин В. И., О строении карбонизованных веществ, Изд. АН СССР, ОТД. техн. наук, 10(1953).

在一起的六角形碳粒所构成(图1)。这些基本碳粒具有自由的价键,通过这些价键在这些颗粒上可以结合上同类的颗粒或某种化学基(HSO_4 、 OH 等)。随着基本碳粒上所结合的同类碳粒的增加和化学基的减少,物质的碳化度就提高了。碳化物质的中间结构之一(焦炭)是:各种碳复合物无规则地排列着,并以价键相互连结(图2)。物质的碳化过程随外界条件(温度、压力和时间等)的变化而异,但是总的说来其过程是碳复合物置换各种化学基,碳复合物的成长和取定方位构成一定的晶格。在碳化物中碳复合物若是成一大片一大片相互之间的方位具有一定形式的平面,那末这种碳化物即是具有理想石墨结

压型不透性石墨的物理机械性质

表 2

指 标	压型不透性石墨的牌号		
	ATM-1	ATM-10 (TAT9M-0)	ATM-1Г (TAT9M-Г)
假密度,克/厘米 ³	1.8	1.74	1.74
在18~20°C时的机械强度,公斤/厘米 ² :			
抗拉.....	180~220	90~120	60~80
静弯曲.....	400~500	260	200
抗压.....	1000~1200	550	450
比冲击强度,公斤·厘米/厘米 ²	2.75~3.5	1.7	1.6
耐 热 度, °C.....			
在空气中.....	170	400	600
在惰性气体中.....	170	2000	2000
耐急冷急热性, °C.....	在耐热度范围内能受任何温度的变动		
导热系数, 仟卡/米·小时·度.....	30~35	80~85	90~120
热容, 仟卡/公斤·度.....	0.18	—	—
热膨胀系数, 米/米·度.....	$0.85 \cdot 10^{-5}$	$0.25 \cdot 10^{-5}$	$0.22 \cdot 10^{-5}$
比电阻, 欧姆·毫米 ² /米.....	50~60	16	12
壁厚为5毫米时对空气的渗透性.....	低于5表压下 不渗透	低于3表压下 不渗透	—
无润滑摩擦系数.....	0.12	—	—
在机床上的加工性能.....	易被切削及磨砂工具加工		

注:表中所列的机械强度数据是由下列尺寸的试样作试验而获得:

比冲击强度(ГОСТ 4647-49)— $10 \times 15 \times 120$ 毫米,无切口,基线为70毫米。

静 弯 曲(ГОСТ 4648-49)— $10 \times 15 \times 120$ 毫米,基线为100毫米。

断 裂(ГОСТ 4649-49)—8字形,薄弱处的截面为 25×6 毫米。

压 缩(ГОСТ 4651-49)— $10 \times 10 \times 10$ 毫米。

压型不透性石墨在各种介质中的化学稳定性

表 3

(标记: + 稳定, - 不稳定)

介 质	浓 度 %	温 度 °C	稳 定 性
ATM-1			
自动防老剂ICA.....	—	20	+
硝酸.....	5	20	+
硝酸.....	30	50	—
硝酸汞.....	10	20	+
乙醛.....	100	20	+
硫酸铝.....	任 意	沸点以下	+
氯化铝.....	"	"	+
钾铝矾.....	"	"	+
戊醇.....	"	"	+
乙.....	"	"	+
硫酸铍.....	"	"	+
磷酸铍.....	"	"	+
氯化铍.....	"	"	+
丙酮.....	100	20	+
汽油.....	100	沸点以下	+
苯.....	100	—	+
溴.....	100	—	—
氢溴酸.....	任 意	沸点以下	—
酒石酸.....	"	"	+
硫化氢水溶液.....	饱和	"	+
丁酮二烯.....	100	-15°	+
三氯乙烷.....	100	沸点以下	+
硫酸铁.....	任 意	"	+
氯化亚铁.....	"	"	+
三氯化铁.....	"	"	+
脂肪酸.....	"	"	+
重铬酸钾.....	10	60	+
重铬酸钾.....	10	100	尚耐蚀
焦磷酸钾.....	10	60	+
过(二)硫酸钾.....	5	20	+
过(二)硫酸钾.....	5	60	+
顺丁烯二酸.....	20—45	90	+

續表 3

介 质	浓 度 %	温 度 °C	稳 定 性
硫酸銅.....	任 意	20	+
硫酸銅.....	"	100	尚耐蝕
氯化亚銅.....	任 意	沸点以下	+
氯化銅.....	"	"	+
(-)氯代醋酸.....	—	"	+
蚁酸.....	任 意	"	+
苛性鈉.....	67	—	—
苛性鈉.....	1	沸点以下	+
苛性鈉.....	40	20	尚耐蝕
苛性鈉.....	40	60	—
硫酸氢鈉.....	任 意	沸点以下	+
硫化鈉.....	"	"	+
硫代硫酸鈉.....	"	"	+
碳酸鈉.....	"	"	+
氯化鈉.....	"	"	+
丙稀脂.....	—	20—60	+
石蜡.....	—	60	+
三聚乙醛.....	33	20	+
三聚乙醇.....	96	20—60	+
戊間二烯.....	92	20	+
硫酸.....	75以下	120以下	+
硫酸.....	80	100	+
硫酸.....	80	120	—
亚硫酸.....	任 意	沸点以下	+
亚硫酸酐.....	"	160以下	+
盐酸.....	"	沸点以下	—
丁醇.....	—	20	+
异丙醇.....	100	沸点以下	+
甲醇.....	—	"	+
乙醇.....	—	"	+
苯乙烯.....	—	20	+
醋酸.....	100	20	+
醋酸.....	50以下	100	+
磷酸.....	85以下	沸点以下	+
氟.....	—	—	—

續表 3

介 质	浓 度 %	温 度 °C	稳 定 性
氮氣液.....	48以下	沸点以下	+
氮 气.....	100以下	"	+
二氯乙烷.....	—	20—100	+
硫酸鈉.....	室温下飽和	60	+
硫酸等.....	"	100	尚耐蝕
氯化氫.....	任 意	105	+
草酸.....	任 意	100	+
乙 基 苯.....	—	20	+
混合物及生产中的介质			
酒精废水(合成橡胶生产).....	生产中的	20	+
醃液(合成橡胶生产).....	生产中的	20	+
二氯苯+二氯乙烷+聚氯化物.....	—	100	+
酸度0.06%, 融熔的 ЛСТ.....	—	100	+
酒精凝液(合成橡胶生产).....	生产中的	60	+
酒精凝液(合成橡胶生产).....	"	沸 点	尚稳定
醃液凝液(合成橡胶生产).....	生产中	20	+
同上.....	"	沸 点	+
接触酸(合成橡胶生产).....	"	20—60	+
CKC-301 散乳(脱了臭的).....	30	20	+
扩散剂 HΦ(合成橡胶生产).....	—	20—60	+
拉开粉(合成橡胶生产).....	20.	20	+
同上.....	20	100	—
发泡剂(合成橡胶生产).....	—	20	+
聚二烯.....	—	20	+
多硫化鈉(合成橡胶生产).....	溶 液	20	+
76%硫酸, 含硝低于 1.2%.....	—	100	+
同上.....	—	130	—
回收乙醇(合成橡胶生产).....	—	20—60	+

ATM-10(TATЭM-0)

在所有的酸性和碱性介质中, 以及許多氧化介质中都稳定。在 活 性 氯、溴和氯的介质中, 以及强氧化剂介质中不稳定。

ATM-1Г(TATЭM-Г)

在 ATM-10 耐蚀的那些介质中亦稳定与 ATM-10 所不同的在于它对氧化介质有較高的稳定性和在活性氯介质中稳定。

构的最佳碳化情况。一致公认的理想石墨的晶格如图3所示。在晶格内的碳原子按正六角形排列于各平面上，原子间的距离较近，为1.42埃。各平面之间相距3.35埃，并且沿同一方向相互错开。第三个平面重复第一个平面的位置，第四个平面又重复第二个平面的位置，以此类推；易位是每隔一个平面交错地进行的。

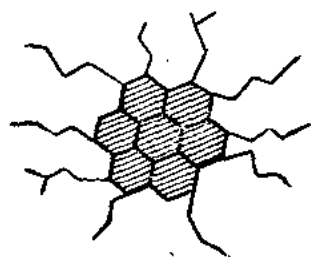


图1 碳化物的基本结构单元的构造图

在每一单层上，由于碳原子的排列较近，范德瓦耳作用力很强，因此决定了单层的强度。B.C. 韦谢洛夫斯基指出，石墨单层在与平面平行的方向上的强度和金刚石的强度相当。在垂直方向单层易破裂。

因为单层间的距离较大，它们之间的联系很弱，故易于分开和作相对滑动。这就是石墨的机械强度不大、有自动润滑作用和易于在其他物品上留下痕迹的原因。

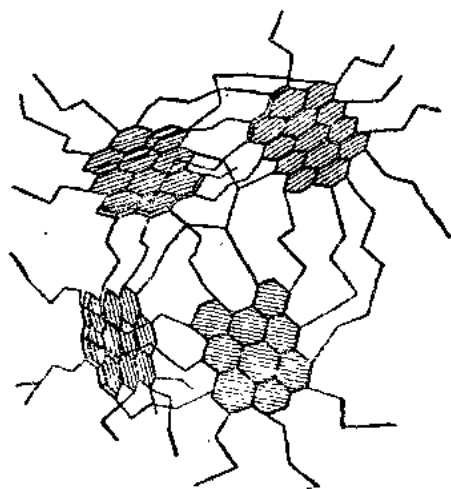


图2 碳化物的分子结构图

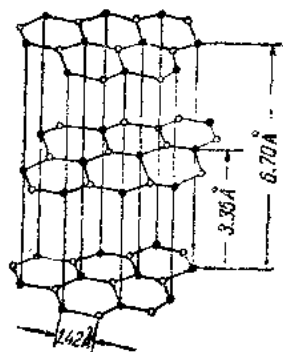


图3 石墨晶体的构造

* Веселовский В.С., Углерод, алмазы, графиты, угли и методы их исследования, ОНТИ, 1936.

由于双键的存在，在单层内有自由电子，它们借本身的流动性使单层平面具有优良的导电性。电子从某一层转移至另一层较为困难，所以在垂直于单层的方向石墨是不导电的。

在单层内碳原子间的价键特别牢固，由此决定了石墨的卓越的化学惰性。

上述的一切只是从一个方面解释了石墨的性质。

我们在上面研究了碳化物的分子结构和石墨的理想晶体结构。实际上，真实石墨是有各种不同的微观和宏观结构的。

真实石墨的微观结构可以认为是由大小不同的晶体（晶粒）与位于这些晶体间的（数量不等的）无定位碳复合物，共同组成，而有一部分无定位碳复合物上则连有化学基。

通常把晶粒平均粒度 50 埃的碳化物算作焦炭，晶粒平均粒度达 5000 埃的当作石墨。这种区分当然是假定的；它反映这一事实，即石墨和焦炭是两大类差异很大的材料，但是它们之间没有明显的界限。

已如上述，焦炭和石墨系从不同的碳化物获得。可以认为，根据这些物质的本性和产地的差异，其经历的碳化过程各不相同，在结构上互有区别，因而即使在同一条件下进一步的碳化过程将按不同的方式进行。

石墨的宏观结构对它们的性质也起很大的影响，因为它将决定石墨的密度和均匀性。

制造石墨的原料是焦炭，其宏观结构在石墨化过程中几乎保持不变；焦炭的宏观结构示于图 4。从图 4 可见，石油焦炭和煤焦炭的宏观截然不同；前者具有泡沫状结构，而后者为疏松的、粘结块状的结构。在泡沫状结构的焦炭中，其孔隙大小和壁厚随石油的加工方法的不同而异。煤焦炭也有各种不同的结构，因为不同种类的煤按不同的方式焦化，而且其气态物质的含量亦不相等。焦炭经磨碎后与沥青混和，然后压成棒状进行热处理。由于焦炭的粉碎度、爐料的粒度成分和在爐料内的沥青量等因素的影响，坯料及烧成的棒将有不同的密度。煅烧过程，特别是石墨化过程系按不同方式在棒的内部和周边上进行。

图 5 示出人造石墨的宏观结构 (放大至250倍)。

对人造石墨的微观和宏观结构发生影响的因素极为众多。并不是

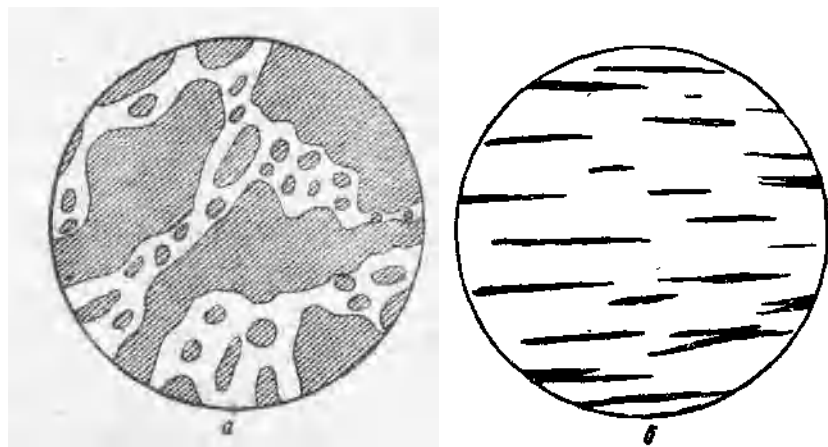


图 4 焦炭的宏观结构示意图

a—热解焦炭; b—煤(无烟煤)焦炭

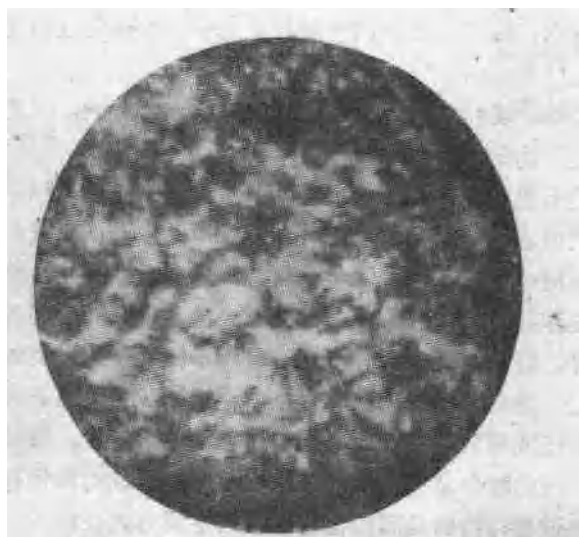


图 5 人造石墨的宏观结构($\times 250$)