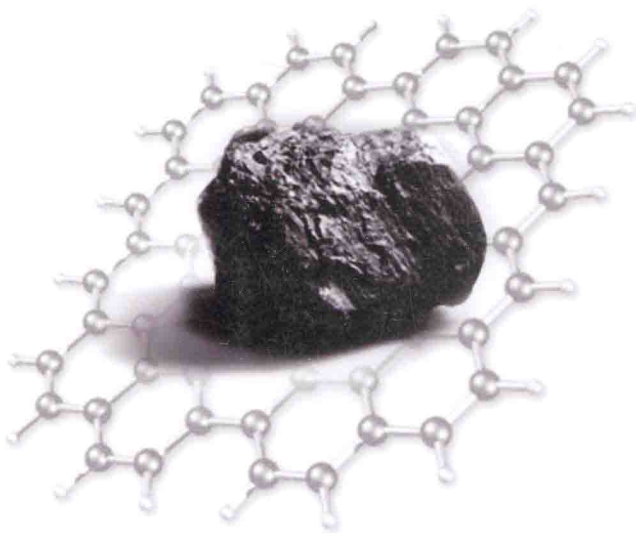


石墨加工

Shimo Jiagong 与 Shimo Cailiao

石墨材料

主 编 边炳鑫



中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

石墨加工与石墨材料

主 编 边炳鑫

副主编 杨海涛 田谊君 张顺艳
杨益民 徐占春

中国矿业大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

石墨加工与石墨材料 / 边炳鑫主编. — 徐州 : 中国矿业大学出版社, 2014.5

ISBN 978 - 7 - 5646 - 2345 - 6

I. ①石… II. ①边… III. ①石墨—加工 IV.
①O613.71②|P578.1+6|

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 104992 号

书 名 石墨加工与石墨材料

主 编 边炳鑫

责任编辑 褚建萍

出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司

(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)

营销热线 (0516)83885307 83884995

出版服务 (0516)83885767 83884920

网 址 <http://www.cumtp.com> **E-mail:** cumtpvip@cumtp.com

印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司

开 本 787×960 1/16 **印张** 11.5 **字数** 220 千字

版次印次 2014 年 5 月第 1 版 2014 年 5 月第 1 次印刷

定 价 28.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

序

我国是天然石墨资源大国,鳞片石墨居世界首位,同时我国也是天然石墨生产大国,2009年我国石墨产量占全球产量的50%以上。随着石墨烯的发现,石墨材料的潜在应用价值越来越受到关注。但目前我国石墨产业还停留在以生产和出口初级产品为主、高档石墨制品大量依赖进口阶段。因此,加快石墨分选加工企业技术升级和石墨材料产业科技创新具有重要的战略意义。

边炳鑫博士、教授组织编写的《石墨加工与石墨材料》一书全面、系统地叙述了我国石墨资源分布、石墨矿石类型、石墨结构、石墨性能、石墨矿分选、提纯及深加工技术、石墨材料特性的表征技术、各种石墨材料及其应用。

该书的出版对推动石墨分选加工企业技术升级、促进石墨新材料产业的发展具有重要意义。

我很高兴将本书推荐给从事石墨分选加工和石墨材料领域的科技工作者、工程技术人员、企业管理人员及高校师生。相信此书会使他们有所受益。

中国工程院(资深)院士



前 言

进入 21 世纪,经济全球化不断加速,新技术迅猛发展,我国以短缺经济和数量扩张为特征的初级发展阶段基本完成,靠产业扩张带动经济增长的时代基本结束,国民经济正在向以买方市场和整体素质提高为特征的新阶段过渡,也就是说我国经济发展已经进入了必须依靠科技进步和产业结构优化升级才能保持国民经济持续、快速、健康发展的新阶段。

石墨由于特殊的地质成因和性质,一直是国防与现代工业及高新技术发展不可或缺的重要战略资源,并广泛应用于冶金、机械、电气、化工、核工程、新能源等领域。随着世界经济技术的不断发展,石墨的战略地位日益凸显,业内专家预言“20 世纪是硅的世纪,21 世纪将是碳的世纪”。

我国是天然石墨资源大国,截至 2009 年年底,国内鳞片石墨(晶质石墨)查明资源储量 18 486.1 万 t,居世界首位。我国也是天然石墨生产大国,2010 年,国内生产天然石墨 175 万 t(其中,晶质天然石墨 65 万 t),占全球当年产量的 50%以上。但我国石墨产业以生产和出口初级产品为主,高档石墨制品大量依赖进口,生产企业分散,技术装备水平低,资源利用率不高,环境问题比较突出,产业发展大而不强特征显著。因此,加快我国石墨产业的技术升级和石墨材料新产品的研发,具有重要战略意义。

本书就是在这种背景下编写的,其目的为从事石墨分选加工的科技、工程技术人员介绍我国石墨资源分布、石墨矿石类型、石墨结构、石墨性能、石墨矿分选、提纯及深加工技术;为从事石墨材料研发的科技、工程技术人员介绍石墨材料特性的表征技术、各种石墨材料及其应用。本书还适合于高等院校师生、从事石墨分选加工生产和石墨材料研发的技术管理人员阅读和参考,也可以作为高校相关专业的教材。

全书共分为 8 章。第 1 章由边炳鑫编写,第 3、5、7 章由边炳鑫、杨海涛、杨益民编写,第 2 章由田谊君、史金生编写,第 4 章由张顺艳、徐占春编写,第 6 章由李悦编写,第 8 章由王丹慧、李微、李芳、曲鑫、郭颖慧、房宇、杨冰、王怀志共同编写。全书由边炳鑫整理、统稿。

作者要特别感谢八十八岁高龄的中国工程院(资深)院士陈清如教授对本书提出许多有益的建议,并为本书作序。

作者衷心感谢鹤岗出入境检验检疫管理局、赛欧石墨集团公司、中国矿业大学出版社编辑的大力支持。在编写过程中,作者参阅并引用了相关文献,在此对相关作者表示感谢。

本书的编写得到了黑龙江省教育科学“十二五”规划 2012 年度重点课题(地方师范院校特色专业建设研究[GZB1212007])项目的部分资助。

由于编者知识所限,时间仓促,书中难免有疏漏之处,恳请广大读者批评指正。

边炳鑫

2014 年 1 月

目 录

1 绪论	1
1.1 石墨资源概况	1
1.2 石墨产品及应用领域概况	2
2 石墨矿石的自然类型	8
2.1 石墨的性质	8
2.2 中国石墨矿床简介	11
2.3 石墨矿石的工业类型	14
3 石墨的结构	17
3.1 碳的同素异构体	17
3.2 石墨的结构类型	23
3.3 石墨晶体结构参数	24
4 石墨的性能	26
4.1 石墨的物理性能	26
4.2 石墨的机械性能	30
4.3 石墨的化学性能	35
5 石墨矿的分选技术	40
5.1 石墨的可选性	40
5.2 石墨的分选方法	44
5.3 石墨的分选设备	59
5.4 石墨的分选工艺流程	85

6 石墨的提纯及深加工技术	102
6.1 石墨的提纯	102
6.2 石墨的粉碎加工	110
6.3 石墨改性	114
7 石墨材料特性的表征技术	122
7.1 粒度和含碳量分析	122
7.2 X 射线衍射	123
7.3 光学显微分析	125
7.4 拉曼光谱分析	125
7.5 透射电镜和高分辨透射电镜	127
7.6 扫描电镜	128
7.7 扫描隧道显微镜	129
7.8 石墨的孔隙率	130
8 石墨材料和应用	136
8.1 石墨的用途与经济技术指标	136
8.2 高纯石墨及其应用	146
8.3 膨胀石墨及其应用	148
8.4 特种石墨及其应用	154
8.5 球形石墨及其应用	157
8.6 氟化石墨及其应用	159
8.7 石墨电极	162
8.8 核石墨	163
8.9 石墨烯	166
参考文献	171

1 绪 论

1.1 石墨资源概况

石墨是在高温下形成的。分布最广的是石墨的变质矿床,是由富含有机质或碳质的沉积岩经区域变质作用而成。据不完全统计,世界晶质石墨远景储量 7 亿~8 亿 t,查明资源储量 2.3 亿 t,主要分布于中国、捷克、墨西哥、印度、巴西、马达加斯加以及斯里兰卡等国;而微晶质(土状)石墨矿则主要分布于中国、印度、墨西哥和奥地利等国。

中国、印度、巴西、加拿大等国是全球主要的天然石墨生产国,据 USGS(美国地质勘探局)统计,2008 年,全球生产天然石墨 305 万 t,其中中国石墨约占 54%,印度约占 15%,巴西约占 9%、加拿大约占 7%,如图 1-1 所示。

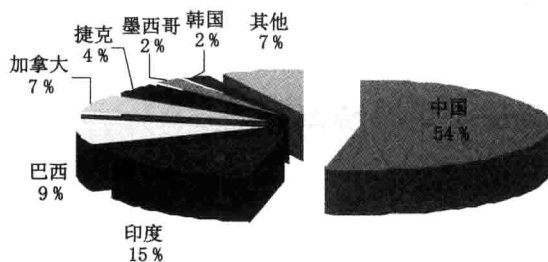


图 1-1 世界石墨产量

石墨是我国的传统优势矿种,我国天然石墨资源成矿地质条件好,分布广,储量大,质量好,易于开采。

我国石墨储量居世界首位,据国土资源部 2009 年统计资料显示,中国晶质石墨储量(矿物量)为 3 041.3 万 t,基础储量为 5 432.0 万 t,查明资源储量为 18 486.1 万 t,目前可开采利用的约为 60%以上。

我国石墨资源分布非常广泛,目前查明全国有 20 个省、直辖市、自治区有石墨资源。晶质石墨储量最大的是黑龙江省,为 1 760.0 万 t,约占全国储量的

57.87%；其次为山东、内蒙古、河南、四川等地。微晶石墨是以湖南省为最多，其次是吉林、陕西、福建、安徽等地。

我国黑龙江省鹤岗市萝北县云山石墨矿区拥有亚洲最大的石墨矿产资源，共发现 25 条矿体，已探明的地质总储量达 6.36 亿 t，矿物量 6 千多万 t，矿石品位高，平均地质品位 13% 以上，入选品位可达 18%，可选性好，并且全部为露天开采。用物理方法选矿可一次性直接生产出含碳量 98% 以上的石墨精粉。

我国石墨质量优良，晶质石墨结晶完整，片薄，导电、润滑性能优异，约有 1/3 的晶质石墨含有大片，是非常难得的非金属材料。

我国是全球最大的天然石墨生产国，2009 年，国内生产晶质石墨 48 万 t；2010 年，国内生产晶质石墨 65 万 t。表 1-1 为 2005~2010 年国内天然石墨产量情况。

表 1-1 国内石墨生产情况

年 份	2005	2006	2007	2008	2009	2010
晶质/万 t	75	78	53	65	48	65
微晶质/万 t	90	95	100	100	100	110

资料来源：中国非金属矿工业协会统计资料。

1.2 石墨产品及应用领域概况

1.2.1 石墨产品

1.2.1.1 镁碳砖

镁碳砖对石墨的质量指标要求一般包括粒度、固定碳、灰分、挥发分、水分。高质量的耐火砖趋向于使用含碳量为 90%~97%、粒度 75~180 μm 、性能优于微晶状石墨的晶质石墨，发展趋势是使用更细的粒度级别和含碳量更高的晶质石墨。提高石墨的纯度，即提高了镁碳砖中石墨的添加量，可以提高镁碳砖的强度和抗氧化能力。

1.2.1.2 石墨坩埚

石墨坩埚在冶金工业上的应用有着较长的历史，是采用天然晶质石墨和优质碳化硅为原料，以黏土或碳质为结合剂加工而成的，其中石墨在坩埚原料

配方中的比例占到 40%~50% 之间。石墨坩埚对石墨原料的质量要求见表 1-2。

表 1-2 石墨坩埚对石墨原料的质量要求

固定碳/%	挥发分/%	氧化铁/%	水分/%	粒度 180~300 μm
≥ 85	< 15	< 1.1	< 1	> 180

1.2.1.3 高纯石墨

按照《鳞片石墨》(GB/T 3518—2008)标准规定,高纯石墨固定碳大于 99.9%,某些特殊领域如核能、半导体等高新技术产业,则要求固定碳大于 99.99%。

1.2.1.4 微粉石墨

微粉石墨一般定义为 $D_{97} < 10 \mu\text{m}$ (即粒径小于 $10 \mu\text{m}$ 的占 97%) 的石墨。高纯、超细石墨是很多深加工产品不可替代的原料。

1.2.1.5 柔性石墨

我国柔性石墨由于具有高的化学稳定性,耐高低温,耐腐蚀,耐辐射,导电,导热,安全无毒,且具有良好的柔韧性、自黏性和润滑性,目前已广泛应用于石油、化工、冶金等领域。

我国在柔性石墨密封材料上与国际水平的主要差距是高档产品少,品牌效益差,不同企业产品参差不齐。发达国家对不同用途的柔性石墨有不同的品牌、技术标准,如通用级、核能级、缓蚀级、高纯级等;而国产材料缺乏明确的质量技术标准,这与市场研究不够有关。

1.2.1.6 可膨胀石墨

天然晶质石墨的层间结合力相对较弱,经化学法或电化学法处理,可以使其形成石墨层间化合物,便是可膨胀石墨。可膨胀石墨高温膨胀后形成的膨胀石墨可以制造柔性石墨,在环境保护中常作为新型吸附剂等,可膨胀石墨的技术指标请参照《可膨胀石墨》(GB 10698—89)。

1.2.1.7 胶体石墨

- (1) 拉丝用石墨乳:粒度小于 $10 \mu\text{m}$,含碳 98%~99%。
- (2) 模锻用石墨乳:鳞片状,含碳要求 80%~99% 以上,粒度 $-0.15 \mu\text{m}$ 。

1.2.1.8 锂离子电池负极材料

锂离子电池的负极材料目前成熟应用的主要是碳石墨材料,其他负极材料基本还处于实验室研究阶段,近期不可能大规模使用。

天然品质石墨要作为锂离子电池的负极材料,要经过颗粒球化及表面包覆处理。球化技术主要是利用专门的粉碎整形设备,使不规则的石墨微粒通过气流冲击下的相互碰撞,发生卷曲和包裹作用,使颗粒成为球形或近似球形,即通常所称的球形石墨。球形石墨具有较小的比表面积及堆积时容易达到取向均匀,从而提高材料性能。表面包覆技术主要针对天然石墨颗粒表面活性点较多,易与电解液发生副反应的缺点,在石墨微粒表面覆盖很薄的一层结构稳定的无定形碳,从而达到提高稳定性的目的。

目前国内只有少数厂家掌握了球形石墨改性(包覆)技术,生产锂电池负极材料。

1.2.1.9 各向同性石墨材料

各向同性石墨材料是指以天然石墨和石油焦为主要原料的等静压成型的细结构和超细结构石墨产品,为块体状的人工石墨制品。

该产品又称特碳材料,是核能、半导体、电火花加工等高新技术产业发展所急需的高端石墨产品,大量用于单晶硅、多晶硅等半导体材料的制造设备,以及电火花加工模具及核能的高温气冷堆堆体。

该产品是国内碳材料产业近几年发展的重点方向,国外东洋碳素、西格里等碳石墨材料大企业也纷纷在国内设厂生产各向同性石墨。目前国内该产品主要靠进口。

1.2.1.10 高导热石墨材料

高功率密度电子器件和高端电子工业器件等逐渐小型化、结构紧凑化、高功率密度化,引发了散热问题,对器件的工作稳定性和可靠性提出严峻的挑战,从而对其运行过程中产生的热量强化导出与放散提出了更高的要求。高导热柔性石墨薄膜已广泛用于等离子体电视、电脑等电器的散热。

1.2.1.11 氟化石墨

氟化石墨是重要的无机非金属材料,具有优良的润滑性,美国和日本研究表明,氟化石墨润滑性能优于通用的石墨和二硫化钼,在干燥或潮湿高温(400~500℃)时,摩擦系数更小,使用寿命更长。由于氟化石墨的表面能低,它经常与润滑油、润滑脂或树脂混合使用,还可把氟化石墨粉末悬浮在润滑油中或加

到汽油中去。最近几年,在飞机、轿车的发动机上有用氟化石墨做润滑剂的趋势。目前,日本的中央玻璃公司已开始生产悬浮有氟化石墨粉末的润滑油。

1.2.2 石墨应用领域概况

1.2.2.1 耐火材料

石墨及其制品具有耐高温、高强度的性质,在冶金工业中主要用来制造石墨坩埚,在炼钢中常用石墨做钢锭的保护剂、冶金炉的内衬。

1.2.2.1 导电材料

在电气工业上用做制造电极、电刷、碳棒、碳管、水银整流器的正极、石墨垫圈、电话零件、电视机显像管的涂层等。

1.2.2.3 耐磨润滑材料

石墨在机械工业中常作为润滑剂。润滑油往往不能在高速、高温、高压的条件下使用,而石墨耐磨材料可以在 $200\sim 2\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度中、在很高的滑动速度下,不用润滑油工作。许多输送腐蚀介质的设备,广泛采用石墨材料制成活塞杯、密封圈和轴承,它们运转时无须加入润滑油。石墨乳也是许多金属加工(拔丝、拉管)时的良好的润滑剂。石墨具有良好的化学稳定性。经过特殊加工的石墨,具有耐腐蚀、导热性好、渗透率低等特点,大量用于制作热交换器、反应槽、凝缩器、燃烧塔、吸收塔、冷却器、加热器、过滤器、泵设备,广泛应用于石油化工、湿法冶金、酸碱生产、合成纤维、造纸等工业部门,可节省大量的金属材料。

1.2.2.4 铸造、翻砂、压模及高温冶金材料

由于石墨的热膨胀系数小,而且能耐急冷急热的变化,可作为玻璃器的铸模,使用石墨后黑色金属得到铸件尺寸精确,表面光洁成品率高,不经加工或稍作加工就可使用,因而节省了大量金属。生产硬质合金等粉末冶金工艺,通常用石墨材料制成压模和烧结用的瓷舟。单晶硅的晶体生长坩埚、区域精炼容器、支架夹具、感应加热器等都是用高纯石墨加工而成的。此外石墨还可做真空冶炼的石墨隔热板和底座,高温电阻炉炉管,棒、板、格栅等元件。

1.2.2.5 原子能工业和国防工业

铀—石墨反应堆是目前应用较多的一种原子能反应堆。作为动力用的原子能反应堆中的减速材料应当具有高熔点、稳定、耐腐蚀的性能,石墨完全可以

满足上述要求。作为原子能反应堆用的石墨纯度要求很高,杂质含量不应超过几十个 ppm。特别是其中硼含量应少于 0.5 ppm。在国防工业中还用石墨制造固体燃料火箭的喷嘴、导弹的鼻锥、宇宙航行设备的零件、隔热材料和防射线材料。

1.2.2.6 石墨可做铅笔芯、颜料、抛光剂

石墨用于生产铅笔芯时要求粒度 0.074 mm,含碳 89%~90%。石墨经过特殊加工以后,可以做各种特殊材料用于有关工业部门。石墨还能防止锅炉结垢,有关单位试验表明,在水中加入一定量的石墨粉(每吨水大约用 4~5 g)能防止锅炉表面结垢。此外石墨涂在金属烟囱、屋顶、桥梁、管道上可以防腐防锈。

1.2.2.7 铸造工业用石墨

用石墨做铸模涂料,增加铸件的光滑度,减少铸件的裂纹和孔隙。对石墨原料的要求一般粒度 0.074 mm,含碳 70%~80%。

1.2.2.8 电气工业用石墨

利用石墨制作电极、电刷、碳棒、碳管、阳极板、石墨垫圈等。对石墨原料的要求为粒度 0.043 mm,含碳 94%~97%。

20 世纪 60 年代,铜作为电极材料被广泛应用,使用率约占 90%,石墨仅有 10%左右;21 世纪,越来越多的用户开始选择石墨作为电极材料。

在欧洲,超过 90%以上的电极材料是石墨。铜,这种曾经占统治地位的电极材料,和石墨电极相比它的优势几乎消失殆尽。

1.2.2.9 石墨新用途

随着科学技术的不断发展,人们对石墨也开发了许多新用途。

柔性石墨又称膨胀石墨,美国研究成功柔性石墨密封材料,解决了原子能阀门泄漏问题,随后德、日、法也开始研制生产。这种产品除具有天然石墨所具有的特性外,还具有特殊的柔性和弹性。因此,是一种理想的密封材料。

氟化石墨与非水系电解质组合可制成高能量密度、高能输出功率、长储存周期、高安全性能的新型电池,该电池能量为锌、碱性电池的 6~9 倍。日本松下电池公司已有批量生产,用于无线电发射机、测量设备、观测气球、捕鱼浮标和照明、电子手表、计算器等方面。另外,氟化石墨纤维可制造电子测试器的散热材料;涂于有机物的表面制取吸音材料;加入碳纤维复合材料,可增强负载能力,降低材料表面温度;加进涂料可改善涂刷性能,具有极好的防水防油功能;

憎水性好,用于图像记录、复制及色谱分析等。

此外,石墨还是人造金刚石、钻石不可缺少的原料。随着现代科学技术和工业的发展,石墨的应用领域还在不断拓宽,已成为高科技领域中新型复合材料的重要原料,在国民经济中具有重要的作用。

2 石墨矿石的自然类型

2.1 石墨的性质

石墨的化学成分为碳(C)。天然产出的石墨很少是纯净的,常含有 10%~20% 的杂质,包括 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 P_2O_5 、 CuO 、 V_2O_5 、 H_2O 、S、FeO 以及 H、N、 CO_2 、 CH_4 、 NH_3 等。石墨矿物呈铁黑、银灰色,条痕光亮色黑,呈金属光泽;隐晶集合体光泽暗淡,不透明;解理完全,硬度具有异向性特征,垂直解理面为 3~5,平行解理面为 1~2;质软,密度为 $2.09\sim 2.23\text{ g/cm}^3$,莫氏硬度为 1~2,相对密度为 2.1~2.3;有滑腻感,易污染手指、纸张。矿物薄片在透射光下一般不透明,极薄片能透光,呈淡绿灰色,一轴晶,折射率为 $1.93\sim 2.07$,在反射光下呈浅棕灰色,反射多色性明显, R_0 灰色带棕, R_e 深蓝灰色,反射率 $R_{0.23}$ (红), $R_{0.5}$ (红),反射色、双反射均显著,非均质性强,偏光色为稻草黄色。石墨属复六方双锥晶类,呈六方板状晶体,常见单形有平行双面、六方双锥、六方柱,但完好晶形少见,一般呈鳞片状或板状,集合体呈致密块状、土状或球状。

石墨矿物结晶属六方晶系,具层状构造,呈片层状分布。每一网层间距为 $3.354\text{ \AA}$ ^①,同一网层中碳原子间距为 $1.42\text{ \AA}$,如图 2-1 所示,图中每个黑点表示

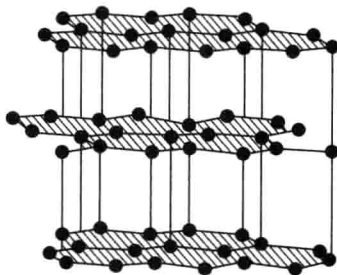


图 2-1 石墨晶体结构示意图

① $1\text{ \AA} = 0.1\text{ nm} = 1 \times 10^{-10}\text{ m}$ 。

碳原子,而两黑点间的连线表示分子键。上一层面网六边形的一个角正好位于下一层面网六边形的中心层间以分子键连接,具有天然疏水性。图 2-2 为石墨晶体层构造示意图。

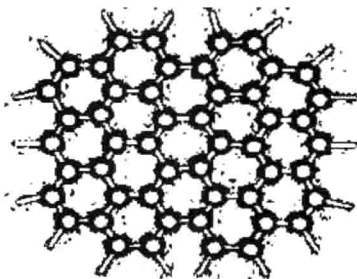


图 2-2 石墨晶体层构造示意图(石墨俯视图)

石墨的特殊原子结构使其具有一系列特性,晶体结构越是完整、规则,特性越突出。

2.1.1 耐高温

石墨是目前已知的最耐高温的材料之一。由于碳原子在石墨结晶格子的原子层中排列紧密,热振动困难,因而石墨能耐高温并具特殊的热性能。石墨的熔点为 $3\,850\,^{\circ}\text{C}$,沸点为 $4\,250\,^{\circ}\text{C}$,吸热量为 $6.903\,6\times 10^7\,\text{J/kg}$,经高温电弧灼烧重量损失极小,在 $2\,500\,^{\circ}\text{C}$ 时其强度比常温时提高 1 倍,热膨胀系数小(1.2×10^{-6}),温度骤变时其体积变化不大。

在 $2\,000\,^{\circ}\text{C}$ 以上时,一般材料早已化为气体,或呈熔融状态,就是一些难炼的金属在 $2\,500\,^{\circ}\text{C}$ 左右也会失去强度。如钨是已知的金属中熔点最高的,达 $(3\,410\pm 20)\,^{\circ}\text{C}$,但在此温度下(还原气氛中)石墨是不会熔化的。把各种耐高温的材料置于 $7\,000\,^{\circ}\text{C}$ 超高温电弧下 10 s,石墨的损失量最小。按重量计算石墨损失 0.8%,尼龙纤维增强酚醛塑料损失 1.2%,碳化硅损失 1.7%,高铝刚玉损失 8.2%,最耐高温的金属氧化物——氧化锆损失 12.9%。由此可见,石墨的耐高温性能是很突出的。

一般的材料在高温下强度逐渐降低,而石墨在加热到 $2\,000\,^{\circ}\text{C}$ 时,其强度反而较常温时提高一倍。但石墨的抗氧化性能差,随着温度的提高,氧化速度逐渐增加。在 $450\,^{\circ}\text{C}$ 的热空气中,或在 $700\,^{\circ}\text{C}$ 的蒸汽中,或在 $900\,^{\circ}\text{C}$ 二氧化碳气流