

# 制氟用炭/炭复合材料电解板的实验与性能研究

## Performance and Test Research of Fluorine-preparing C/C Composites Electrolysis Plank

肖志超<sup>1</sup>, 金志浩<sup>1</sup>, 邵海成<sup>2</sup>,  
苏君明<sup>2</sup>, 彭志刚<sup>2</sup>, 李永军<sup>2</sup>

(1 西安交通大学 材料学院, 西安 710049;

2 西安航天复合材料研究所 超码科技有限公司, 西安 710025)

XIAO Zhi-chao<sup>1</sup>, JIN Zhi-hao<sup>1</sup>,

SHAO Hai-cheng<sup>2</sup>, SU Jun-ming<sup>2</sup>, PENG Zhi-gang<sup>2</sup>, LI Yong-jun<sup>2</sup>

(1 School of Materials Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2 Chaoma Technology Co. Ltd, Xi'an Aerospace Composite Material Institute, Xi'an 710025, China)

**摘要:** 采用针刺无纬布预制体, 沥青浸渍-炭化和树脂浸渍-炭化相结合的致密工艺, 并经过高温处理后制得制氟用炭/炭复合材料电解板。进行了力学、电阻率、热学性能检测; 同时, 经过了在电解槽中的上槽运行实验。研究表明: 炭/炭复合材料电解板与炭电解板相比具有很高的力学性能。其拉伸强度、弯曲强度、压缩强度都有很大的突破, 在电解槽中具有很强的抗腐蚀能力, 并且具有良好的热学性能和较低的电阻率, 延长了电解板在电解槽中的使用寿命, 减少了电解板的更换率。同时, 利用扫描电镜对断口进行微观结构的观察分析, 表明拉伸断口为脆性断裂。

**关键词:** 电解板; 制氟; 炭/炭复合材料

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)01-0001-05

**Abstract:** The C/C composites electrolysis plank that applied to preparing fluorine we produced by carbon fiber perform, pitch infuse and carbonization, resin infuse and carbonization and high temperature treatment processing. Then it was analyzed by mechanics performance, electrical resistivity, thermal performance. At the same time, the C/C composites electrolysis plank was tested in electro-bath. The results showed that C/C composites electrolysis plank had high mechanics performance, having perfect tensile strength, compressive strength, flexural strength and shear strength, having excellent anti-corruption, thermal performance and electrical resistivity. It extended life of electrolysis plank and reduced replacing in electro-bath. The microstructure was analyzed by SEM. The experiment showed that fracture part was fragile fracture.

**Key words:** electrolysis plank; fluorite-preparing; C/C composite

炭/炭复合材料是指以碳纤维为增强相, 以炭为基体相的复合材料, 具有耐高温、强度和弹性模量高、导热性好、抗烧蚀及化学稳定性高等优良特性, 同时又改善了普通炭或石墨材料脆性大、韧性差、易断裂的不足。在航空、航天领域作为高温构件、热防护构件、抗烧蚀材料和摩擦材料有着重要的应用, 在医学领域可以利用其良好的生物相容性制作人体内植入物等, 在化学工业中可用于耐腐蚀设备, 在电子工业中利用其优良的导电性可制造各种电极材料<sup>[1-7]</sup>。

目前, 在氟气的制备过程中, 经常使用的是炭阳极板, 石墨材料和炭阳极中易混入石墨碎的产品, 作为电解制氟阳极使用, 其表面生成的“钝化层”及溶胀现象

将导致阳极效应, 会使电解电流急剧变化, 石墨碎区域穿洞、掉渣, 严重影响正常作业。从电解槽中取出炭阳极板时, 常常发现电解液表面悬浮着浅黑色的细渣粒, 炭阳极板表面的微观结构和气孔是不均匀的, 形成的钝化层也是不均匀的, 在炭阳极板表面, 由于密度、应力、电流电压的大小等不同, 富含 F-C 键部分钝化层, 可能会从炭阳极板上脱落, 并悬浮在电解液表面, 从而影响到电解制氟的质量和进程<sup>[8-16]</sup>。

Cu 电极杆与无定形炭电解板热胀系数不匹配, 容易引起电解板崩裂, 使用寿命仅两个月(如果不崩裂, 使用寿命仅 3 个月), 虽然无定形炭电解板成本不高, 但是更换操作复杂。炭/炭复合材料作为电极材料用

于电解制氟的电解槽中,在俄罗斯、日本已经开始研究和应用(日本炭材料电极板使用寿命在 1~2 年),但是,由于其造价较高,在国内,炭/炭复合材料电极板作为电极材料发展缓慢,相对于石墨电极和炭阳极板材料本身的性能,炭/炭复合材料将成为今后电解制氟设备的主要电极材料。

本工作采用针刺无纬布预制体,经高温处理制得炭/炭复合材料电极板,对其进行了力学、电阻率、热学和微观结构的性能分析和研究,并对自制的炭/炭复合材料电极板进行了上槽实验研究。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 炭/炭复合材料电极板的制备

采用无纬布与薄纤维网胎连续针刺的针刺无纬布预制体,其体积密度  $\geq 0.45 \text{ g/cm}^3$ ;经化学气相沉积(CVI)和沥青浸渍-炭化和树脂浸渍-炭化致密工艺,致密后经一定温度处理的炭/炭复合材料板经机械加工后得到制氟用炭/炭复合材料电极板,密度为  $1.68 \sim 1.72 \text{ g/cm}^3$ 。

炭板是采用兰州龙升炭素新材料科技有限公司生产的中温电解用电极材料,其密度  $\geq 1.68 \text{ g/cm}^3$ 。

### 1.2 性能表征

#### 1.2.1 力学性能

按照 Q/Gb97-92 在 DSS-10T-S 型电子万能实验机上对制备的炭/炭复合材料电极板进行拉伸强度、弯曲强度和剪切强度等力学性能测试;按照 GB1994-88 测试压缩强度。其中拉伸试样尺寸为  $104 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ ;弯曲试样尺寸为  $55 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ ;剪切试样尺寸为  $\phi 50/10.5 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ ;压缩试样尺寸为  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 。

#### 1.2.2 电阻率

采用 JB/T 8133.2-1999 标准进行电阻率的测试,其试样尺寸为  $4 \text{ mm} \times 8 \text{ mm} \times 32 \text{ mm}$ 。

#### 1.2.3 物理性能

采用 QJ2507-93 标准,利用 BRUKER D8 X 射线衍射仪测量其  $d_{002}$  晶格常数;根据 Frankin 模型计算出石墨化度,其试样为 3g 粉末。

#### 1.2.4 热学性能

利用 TG-3000 热常数测定仪,按照 GJB1201.0-91、Q/Gb-90 测试热扩散率、比热容并计算得到热导系数。其测试温度为  $0 \sim 800^\circ\text{C}$ ,试样尺寸为  $\phi 10 \text{ mm} \times 3.1 \text{ mm}$ 。

利用 DIL402C 热膨胀测定仪,按照 GB4339-84 测试线膨胀系数。其测试温度为  $RT \sim 800^\circ\text{C}$ ,试样尺

寸为  $\phi 6 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ 。

### 1.2.5 微观结构表征

利用 JSM-6460LV 扫描电子显微镜(SEM)对材料断口进行微观结构观察。

### 1.3 上槽实验条件

制氟用电解板上槽装置示意图如图 1 所示。

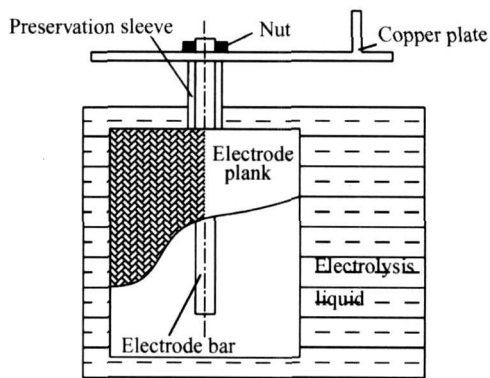


图 1 制氟装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of fluorine-preparing equipment

电极板采用炭/炭复合材料电极板,电极杆采用 Cu,两端带 M24 螺纹,与电解板的连接螺纹长度为  $550 \text{ mm}$ ;防腐套采用镁管。

电解液:  $\text{KHF}_2 \cdot \text{HF}$ , HF 酸浓度为  $40\% \sim 50\%$  (质量分数,下同),腐蚀性极强,石墨耐 HF 酸的浓度仅为  $30\%$ 。

防腐套作用是保护 Cu 电极杆,工作电流为  $1000 \text{ A}$ ,电压为  $10 \sim 13 \text{ V}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 力学性能

炭/炭复合材料电极板和炭板的力学性能如图 2、3 所示。可以看出:炭/炭复合材料电极板作为电极材料与传统的炭阳极板相比,针刺无纬布炭/炭复合材料电极板的抗拉强度为  $109 \text{ MPa}$ ,抗压强度为  $159 \text{ MPa}$ ,弯曲强度为  $174 \text{ MPa}$ ,剪切强度为  $60 \text{ MPa}$ ;而炭阳极板强度分别为  $14, 70, 30 \text{ MPa}$  和  $20 \text{ MPa}$ 。因此,从力学性能来比较两种材料,采用针刺无纬布炭/炭复合材料作为电解电极材料,可大大增强电解板的强度,克服了炭阳极板强度偏低、与螺栓连接时对电解板的损伤较大、使用寿命短的缺点。这主要是由于致密的炭纤维增强炭基体复合材料结合力强,提高了电解板的强度。

### 2.2 电阻率

图 4 为炭/炭复合材料电极板两个不同方向的电阻率。炭/炭复合材料电极板预制体是炭纤维无纬布和网胎连续针刺构成,炭纤维属于乱层石墨结构,乱层

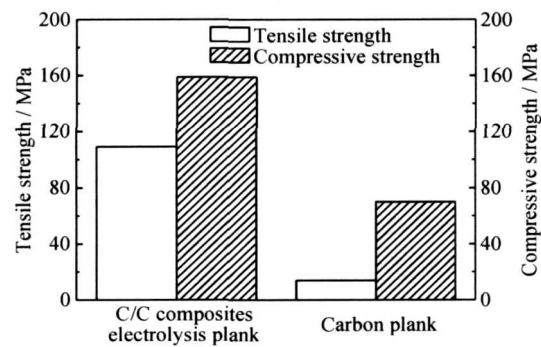


图 2 炭/炭复合材料电解板与炭板的拉伸强度与压缩强度  
Fig. 2 Tensile strength and compressive strength of C/C composites electrolysis plank and carbon plank

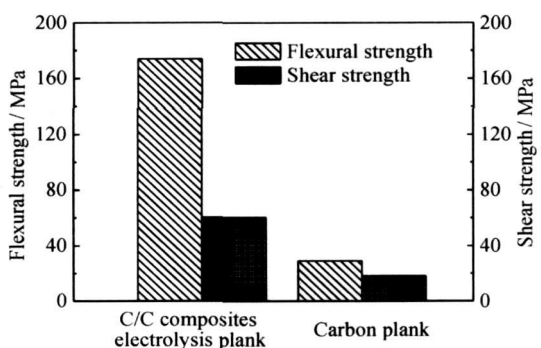


图 3 炭/炭复合材料电解板与炭板的弯曲强度与剪切强度  
Fig. 3 Flexural strength and shear strength of C/C composites electrolysis plank and carbon plank

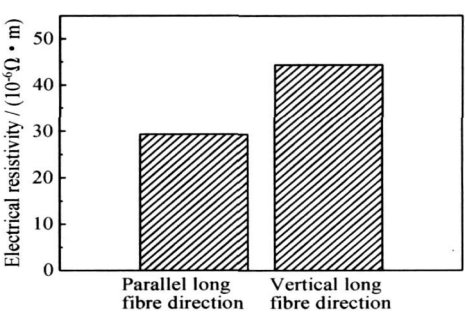


图 4 炭/炭复合材料电解板两个不同方向的电阻率  
Fig. 4 The different direction electrical resistivity of C/C composites electrolysis plank

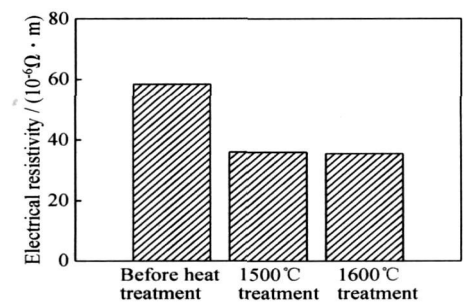


图 5 炭/炭复合材料电解板不同温度处理后的电阻率  
Fig. 5 The electrical resistivity of C/C composites electrolysis plank after different temperature treatment

石墨微晶沿纤维轴择优取向, 因此, 由图 4 可以看出, 平行于长纤维方向的电阻率小于垂直于长纤维方向的电阻率。图 5 为炭/炭复合材料电解板不同温度处理后的电阻率。随着热处理温度的提高, 导致乱层层面内的 G-C 层间距增大, 这表明有价电子从乱层层面内向层间转移, 即碳纤维中层间的传导电子密度随热处理温度升高而增加。电阻率与微观结构发展的完善程度有关, 热处理温度越高乱层微晶层面沿纤维轴择优取向度越高, 即乱层微晶沿纤维轴择优顺排程度增加。因此, 由图 5 可以看出, 随着热处理温度的升高, 电阻率呈下降趋势。

2.3 物理性能

炭/炭复合材料电解板不同热处理温度的微晶层面间距测试结果见表 1。

利用公式  $g = (0.3440 - d_{002}) / (0.3440 - 0.3354)$  计算石墨化度。0.3440 为完全未石墨化炭的层间距 (nm); 0.3354 为理想晶体的层间距 (nm);  $d_{002}$  为 (002) 面的层间距。根据表 1 所示微晶层面间距的测试结果可知, 随着热处理温度的升高, 材料的结晶程度越高,

因此, 逐渐由乱层结构向石墨结晶方向取向, 从而导致

表 1 炭/炭复合材料电解板不同热处理温度的微晶层面间距( $d_{002}$  / nm)

Table 1 The interlayer spacing of planes(  $d_{002}$  / nm) of C/C composites electrolysis plank after different temperature treatment

Before heat treatment	1500℃ treatment	1600℃ treatment
0.3493	0.3451	0.3438

在 1600℃时石墨化度> 0, 而制氟用电解槽不允许电极材料发生石墨化, 否则材料容易形成插层结构, 影响制氟的质量和进程, 因此对于炭/炭复合材料电解板热处理温度不能超过 1600℃。

2 4 热学性能

图 6 为炭/炭复合材料电解板热膨胀系数随温度变化关系曲线图。由图 6 可知, 制氟用炭/炭复合材料电解板热膨胀系数随着温度的增加, 先出现收缩, 在 200℃左右出现膨胀, 在 200~ 1000℃区间, 热膨胀系数随着温度的增加基本呈线性关系, 这主要是因为低温段升温时, 在纤维铺层方向, 基体炭中碳原子因其自身的振动而使间距减小, 体积收缩, 而碳纤维则因温度低而膨胀较小, 结果收缩量大于膨胀量, 使炭/炭复

合材料表现为收缩。在大于 200℃时, 膨胀量大于收缩量, 因此在高温区热膨胀系数表现为膨胀, 且呈近似线性增加关系。

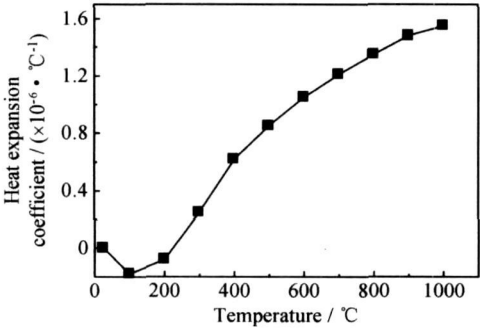


图 6 炭/炭复合材料电解板热膨胀系数  
随温度变化关系

Fig. 6 Relationship between heat expansion coefficient and temperature of C/C composites electrolysis plank

图 7 为炭/炭复合材料电解板导热系数随温度变化关系曲线图。制氟用炭/炭复合材料电解板是一种介于乱层结构与石墨晶体之间的材料, 其导热系数随温度的变化符合炭制品导热系数随温度的变化规律, 随着温度的上升, 导热系数呈上升的趋势。它的导热主要由晶格振动引起, 晶格振动可用格波来描述, 格波分为声频支和光频支, 在温度不太高时, 热量的传播主要靠声频支承担, 光频支的能量很小, 可忽略。根据量

子理论, 晶格振动的能量是量子化的, 又由于声频支格波可视为弹性波, 于是把声频支的量子称为声子。因此, 把格波的传播看成是声子的运动, 把格波与物质的相互作用理解为声子与物质的碰撞, 从而热传导看成是声子碰撞的结果。热激发引起声子一次次的传播, 传递能量, 所以, 由图 7 所示, 随着温度的上升, 声子的碰撞越剧烈, 引起炭/炭复合材料电解板导热系数增加。

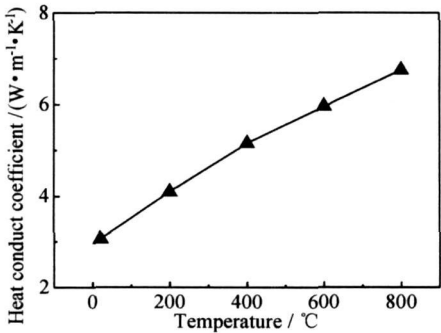


图 7 炭/炭复合材料电解板导热系数  
随温度变化关系

Fig. 7 Relationship between heat conduct coefficient and temperature of C/C composites electrolysis plank

2.5 微观结构分析

图 8 为炭/炭复合材料电解板 SEM 图。可以看出, 制氟用炭/炭复合材料电解板由碳纤维, 沥青炭, 树

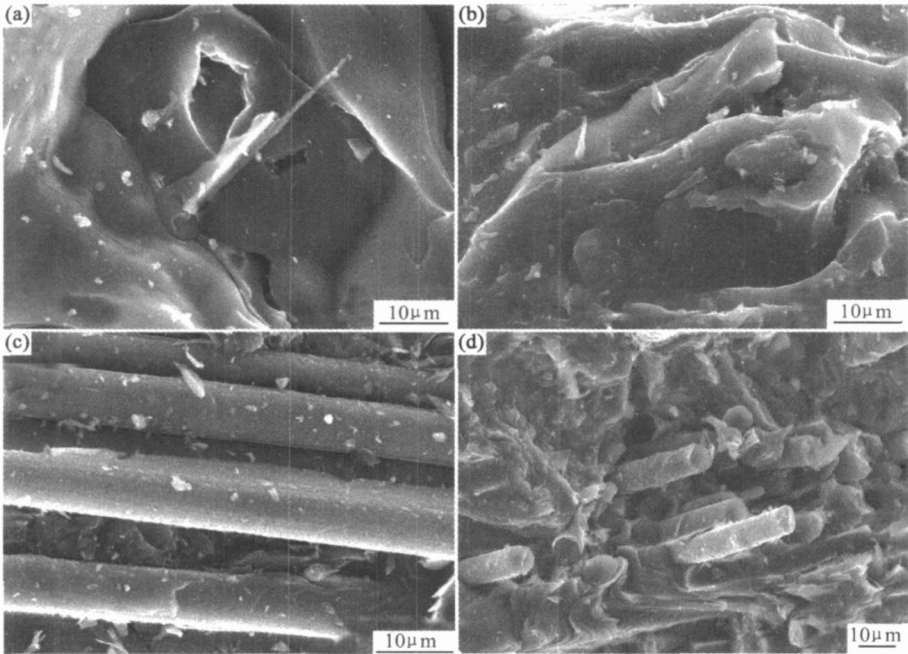


图 8 炭/炭复合材料电解板 SEM 形貌图 (a) 树脂炭; (b) 沥青炭; (c), (d) 纤维与基体结合  
Fig. 8 SEM micrographs of the C/C composites electrolysis plank  
(a) resin carbon; (b) pitch carbon; (c), (d) bonding of carbon fibre and matrices

脂炭和少量的热解炭组成。树脂炭如图 8a 所示, 界面结合紧密, 但是在炭化过程中出现收缩的现象, 基体之间形成一定的孔隙; 沥青炭如图 8b 所示, 呈波浪形片状结构, 界面结合较好; 碳纤维与基体之间的结合如图 8c, d 所示, 纤维束内纤维与基体之间的界面结合良好, 而且纤维与基体之间的填充也比较完善, 碳纤维与基体之间结合成一个牢固的整体, 当材料进行拉伸实验时, 从整体来说材料发生脆性断裂, 但是在断裂的过程中存在少量纤维拔出现象, 主要是由于在纤维受力拉伸过程中, 纤维间的基体炭可以承受一部分应力, 可以作为二次承载面承载, 从而使纤维的柔韧性增强, 对碳纤维起到增韧效果, 另外, 由于基体炭与纤维结合比较牢固, 导致有少量纤维在拉伸的过程中出现拔出现象。

### 3 上槽实验结果

通过两块炭/炭复合材料电解板的上槽运行实验, 电解槽运行参数受控, 电流密度较高, 制取的氟气浓度高,  $\text{CF}_4$  含量受控, 电解板从槽中拆下后表面完好, 没有溶胀、腐蚀的现象。上槽实验结果说明: 炭/炭复合材料可以用作中温电解槽的电极材料, 并且上槽使用寿命大约提高了 2~3 倍, 大大地减少了电解板的更换率。

### 4 结论

(1) 制氟用炭/炭复合材料电解板在力学性能方面比炭阳极板有了很大的突破, 提高了电解板的使用寿命, 增强了在电解槽中的抗腐蚀能力。

(2) 制氟用炭/炭复合材料电解板在纤维层内, 平行长纤维方向的电阻率小于垂直于长纤维方向的电阻率; 随着热处理温度的升高, 电阻率呈下降趋势。在热处理前和  $1500^\circ\text{C}$  时石墨化度  $< 0$ , 在  $1600^\circ\text{C}$  时  $> 0$ 。热膨胀系数和导热系数随着温度的升高而增加。电解板材料的基体炭与碳纤维结合紧密, 材料在拉伸过程中发生脆性断裂, 也有少量纤维拔出。

(3) 上槽实验结果说明: 炭/炭复合材料可以用作中温电解槽的电极材料, 并且上槽使用寿命比炭电解板大约提高了 2~3 倍左右, 大大地减少了电解板的更

换率。

### 参考文献

- [1] 李立帜. 侧插槽氟污染防治策略[J]. 有色金属, 1998, 50(4): 109-113.
- [2] 谢胜利. 制氟用炭阳极石墨化度的确定及其检测标准[J]. 炭素技术, 2000, (2): 42-43.
- [3] 杨红晓, 周爱东. 治理氟污染——实现可持续发展[J]. 有色矿冶, 2005, 21(1): 45-48.
- [4] 谢胜利, 张鑫, 刘明非. 从微观结构的角度谈国产石墨电极质量问题[J]. 炭素技术, 2000, (5): 35-38.
- [5] 黄建中, 左禹. 材料的耐蚀性和腐蚀数据[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [6] 苏君明, 杨军, 肖志超, 等. C/C 复合材料飞机刹车盘的结构与性能[J]. 新型炭材料, 2006, 21(1): 81-89.
- [7] NICOLAS F. Influences of bubble adherence on the kinetics of the fluorine evolution process [J]. Electrochimica Acta, 1996, 41(6): 911-918.
- [8] 崔武孝, 阎晓东. 制氟电解槽电极极化产生  $\text{CF}_4$  的判断与处理[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2003, 1(3): 36-38.
- [9] HENRI GROULT. Electrochemistry of fluorine production[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2003, (119): 173-189.
- [10] 崔东生. 提高炭电极质量的途径[J]. 炭素技术, 2001, (6): 36-38.
- [11] 格雷厄姆·霍奇森. 电解制氟槽[P]. 中国专利: ZL95190885. 5, 1996-12-11.
- [12] 张建晴, 薛立新. 半石墨质阴极炭块应用的技术条件及效果[J]. 轻金属, 1999, (7): 33-35.
- [13] 夏金童, 徐盛明, 熊友谊, 等. 电解制氟与石墨阳极表面氟化石墨钝化层的研究[J]. 炭素, 1998, (3): 24-27.
- [14] 徐静, 刘国华, 郦逸根, 等. 氟的生物环境地球化学与含氟水处理技术[J]. 西部探矿工程, 2004, (10): 209-211.
- [15] 吴海芳, 胡中华. 活性炭纤维制备双电层电容器[J]. 炭素技术, 2004, (1): 12-16.
- [16] 王文增, 王宇新. 石墨板. 碳纸接触电阻的测量[J]. 电源技术, 2005, (9): 599-601.

收稿日期: 2007-09-17; 修订日期: 2007-11-08

作者简介: 肖志超(1969—), 男, 研究员, 博士研究生, 主要从事炭/炭复合材料的研究与开发, 联系地址: 西安市 101 信箱超码科技有限公司 (710025). E-mail: xiaozhichao@vip.sina.com.cn