

# BN 改性碳基复合材料氧化行为的研究

宋永忠 翟更太 宋进仁 邱海鹏 刘 朗

( 中国科学院山西煤炭化学研究所 太原 030001 )

**文 摘** 对采用热压一次成型方法制备的 C/BN 复合材料、热压成型的 C/BN 复合材料用热固性酚醛树脂浸渍后的材料和用硼酸浸渍过的普通石墨材料等三种材料作了不同温度、不同时间的氧化实验,考察了他们的抗氧化能力。结果表明热压成型的 C/BN 复合材料作坯体,经热固性酚醛树脂浸渍、碳化后的材料具有良好的抗氧化性能。

**关键词** BN, 复合材料, 氧化行为

## Study on Oxidation Behavior of Carbon Substrates Internally Modified by BN Additives

Song Yongzhong Zhai Gengtai Song Jinren Qiu Haipeng Liu Lang

( Institute of Coal-Chemistry, Chinese Academy of Science Taiyuan 030001 )

**Abstract** Three samples of C/BN composites by hot-pressing, C/BN composites impregnated by thermosetting phenolic resins and graphite impregnated by boric acid were prepared. The influence of time and temperature were investigated in oxidation test. The results show that oxidation resistance of C/BN composites impregnated by thermosetting phenolic resins was better than that of others.

**Key words** BN, Composites, Oxidation behavior

### 1 前言

石墨材料由于其自润滑性,使其在密封、摩擦领域应用广泛<sup>[1-2]</sup>。但随着现代工程机械的大型化,由此带来的是动密封部件由于要承受更快的转速和更高的端面压力,必然会产生更大的摩擦和磨损,同时由于摩擦生热可使密封面达到 648.9 的高温,这就要求动密封材料能承受更高的温度且具有高温抗氧化性,承受更大的冲击力等。而纯石墨材料一般在 200 ~ 400 时便开始氧化,即使是高纯石墨从 600 开始也会发生氧化<sup>[3-6]</sup>,抗弯强度一般也只能达到 30 MPa ~ 40 MPa,所以纯石墨材料已经不能满足实际使用的要求,为了提高石墨材料的抗氧化性,多采用将抗氧化浸渍剂浸渍基体石墨材料,但

是因为浸渍剂只可能进入基体的孔隙或是裂纹中,材料在作动密封材料时,不可避免会有材料的磨损,在没有抗氧化剂存在的就会加大氧化损失,现采用将抗氧化颗粒均匀分布于材料中进行成型后得到的材料,就会有氧化自愈合作用。六方晶 BN 本身具有润滑性,且 BN 材料适宜于在 900 以下的氧化环境和 2 800 以下惰性气体环境中应用<sup>[7,8]</sup>,而且在低于 1 150 的氧化环境下,B 及含 B 化合物是最合适的抗氧化物质<sup>[9]</sup>,因为有它们的存在可以降低 C 和 O 的反应动力<sup>[10-12]</sup>,含硼化合物在 580 以上的氧化环境氧化后生成的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[10]</sup>,它为玻璃态薄膜<sup>[13]</sup>,依靠其 250 % 的体积膨胀<sup>[14]</sup>和较低的粘度<sup>[15]</sup>可有效填充基体的孔隙和微裂纹,包覆基体碳材料

收稿日期:2001 - 08 - 26

宋永忠,1976 年出生,研究实习员,主要从事浸渍剂沥青及碳/陶复合材料的研究工作

宇航材料工艺 2001 年 第 6 期

— 31 —

上的活性点,阻止氧对基体材料的氧化腐蚀。所以本文考察 BN 掺杂石墨材料的抗氧化性,并和浸渍  $H_3BO_3$  后的样品进行了比较。

## 2 实验

### 2.1 实验原料

BN 为营口精细化工厂生产,粒度为 300 目,六方晶型; $H_3BO_3$  为俄罗斯生产,粉末状;石墨材料为河南宝丰石墨,抗弯强度  $\sigma_f$  为 42.3 MPa;粘结剂(沥青)自制,软化点为 174 ;热固性酚醛树脂为天津树脂厂生产,残碳率(900 /2.5 h)为 46.5 %,粘度(20 )为 1.53 Pa·s,固含量为(80 ±3) %;游离酚 < 21 %。

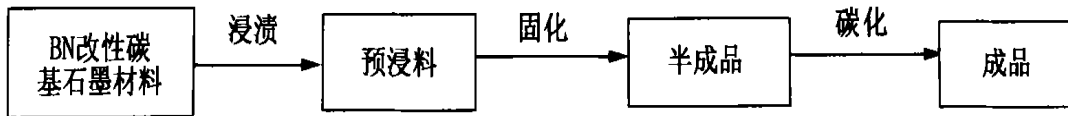
### 2.2 基体材料的制备

将 BN 粉末和细粒级焦粉、粘结剂按不同比例混好在球磨机中球磨 30 h ~ 50 h 后装入石墨模具中在 500 t 高温热压机中于 2 000 下一次热压成型后制成 10 mm ×10 mm ×50mm 的条状试样,一部分做材料的机械性能(抗弯强度、抗压强度、开孔率等)测试;另一部分备用。

将宝丰石墨同样也制成 10 mm ×10 mm ×50 mm 的条状样品试样备用。

### 2.3 基体材料的浸渍

热固性酚醛树脂浸渍 BN 改性碳基石墨材料的流程图如下:



对于  $H_3BO_3$  的浸渍方法是:首先将  $H_3BO_3$  用溶剂热溶解后作为浸渍剂备用,将宝丰石墨以类似上面的方法浸渍—热处理后,样品备用。

### 2.4 基体材料的氧化实验

将几种材料分别置于石英管式炉中,在恒定的空气流下分别于 700 、800 、900 进行氧化实验。经过一定时间后,材料试样从氧化炉中取出,放入干燥器中冷却至室温,在分析天平(0.0001 g)上称重,并计算各自的质量变化。

## 3 实验结果和讨论

### 3.1 材料的物理和力学性能

由上述方法制备的复合材料的物理和力学性能列于表 1。

表 1 材料的物理及力学性能

Tab. 1 Some physical and mechanical properties of the samples

样品	体积密度 /g·cm <sup>-3</sup>	开孔率 / %	电阻率 /μ·m	抗弯强度 /MPa	抗压强度 /MPa
C(硼酸)	1.80	2.35	11.36	42.3	85.6
C/BN	1.758	11.85	31.98	51.4	114.9
C/BN(树脂)	1.970	1.14	40.74	82.7	195.1

\* 括号内的物质为浸渍剂。

### 3.2 不同 BN 含量的 C/BN 复合材料的氧化及力学行为

图 1 为不同 BN 含量的 C/BN 复合材料在 900 、空气流量 2 L/min 的条件下经过 15 min 氧化

后的质量变化和不同 BN 含量的 C/BN 复合材料的抗弯强度。从图中可以看出,随着 BN 含量的增加其基体材料抗氧化性能也得到增强,因为 BN 是抗氧化粒子,随着 BN 含量在基体中增加,会有更多的  $B_2O_3$  生成而对活性点有更好的保护。从图 1 中还可以看到,当 BN 含量从 0 增加到 15 %时,复合材料的抗弯强度是逐渐增大的,但是若继续增加 BN 的含量,复合材料的强度就会呈很快下降的趋势。这可能是因为在实验条件下,BN 还不能与石墨基体反应(见图 2),从图 2 可以看出,BN 晶体只是插在石墨层中,少量的 BN 晶体会弥补石墨层的某些缺陷;但太多的 BN 就会影响石墨层间的结合力。所以在复合材料中 BN 的含量以 15 %为宜。

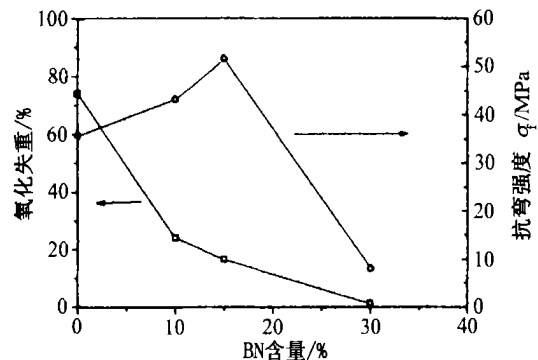


图 1 BN 含量对复合材料抗氧化能力和抗弯强度的影响

Fig. 1 Effect of BN content on oxidation resistance and flexural strength

宇航材料工艺 2001 年 第 6 期

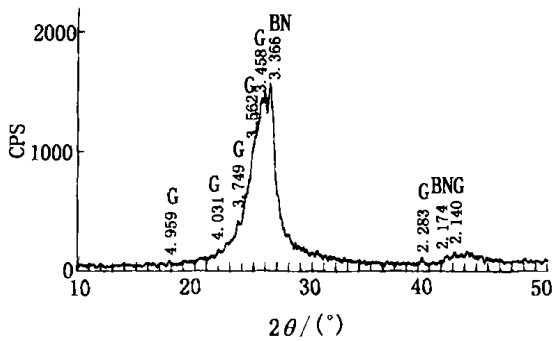


图2 C/BN复合材料的X射线衍射图(XRD)

Fig. 2 XRD pattern of C/BN composites

### 3.3 复合材料在不同温度下的抗氧化行为

图3为氧化温度对复合材料氧化失重的影响。从图中可以看出,随着氧化温度从700上升到900,三种材料(其中C/BN和经酚醛树脂浸渍的C/BN两种材料的BN含量为15%)的质量损失都有所提高,这可能是因为一方面碳与氧的反应控制因素在较低温度下(<900),特别是在650~700时,氧与碳基体上活性点的反应活性是氧化反应的控制因素<sup>[9,16,17]</sup>,随着温度的升高,氧和碳的反应活性会显著增强,导致了基体材料失重的增大;另一方面,可能由于BN与氧生成的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在高温下的挥发性增强而导致的结果<sup>[18,19]</sup>。从图中我们还可以看到,由酚醛树脂浸渍的C/BN复合材料、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>浸渍的高密度石墨材料和直接热压成型的C/BN复合材料的氧化失重依次增大,这可能是由于随着气孔率的增大,氧与基体的接触面积增大,从而导致氧化失重的增加。

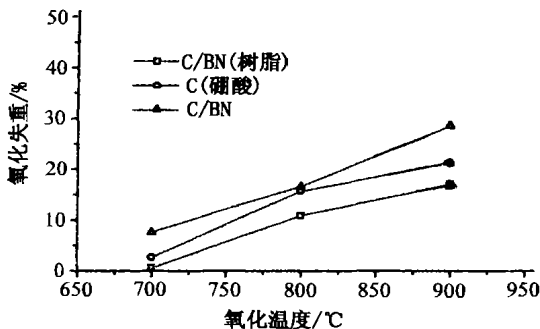


图3 氧化温度对复合材料氧化失重的影响

Fig. 3 Effect of temperature on weight loss of oxidation

### 3.4 不同氧化时间对复合材料氧化行为的影响

图4是三种复合材料在700、2 L/min的条件下,氧化时间对氧化失重的影响。从图中可以看出,随着氧化时间的增加,三种复合材料的氧化失重均有一定程度的增加,但到300 min后失重曲线都趋于平缓,这可能是因为含硼碳材料的氧化过程中存在着下面的两个反应过程<sup>[10]</sup>:



而反应(1)的速度明显快于反应(2),由此导致了在氧化的前期的失重随着时间的推移而增加的趋势,而到后来由于反应(2)的进行,生成的玻璃态B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>就覆盖了基体材料上的反应活性点,而致使材料的失重曲线趋于平稳。但可以看出,在240 min~300 min之间,经过热固性酚醛树脂浸渍过的C/BN复合材料失重曲线的斜率大于其它两种材料,这可能是在此时复合材料孔内的树脂碳开始氧化的结果。由于热固性酚醛树脂的残碳率较高,且碳化时形成致密的玻璃碳<sup>[20]</sup>,内部孔径小而均匀,约为2.5 nm,孔口直径仅为0.5 nm,在此情况下,氧气的扩散速率就会大大减慢,氧气的扩散就成为了控制氧化反应的决定因素,随着时间的推移树脂碳内孔径的增大,必然会使氧化速度增加,从而导致氧化损失的增大。

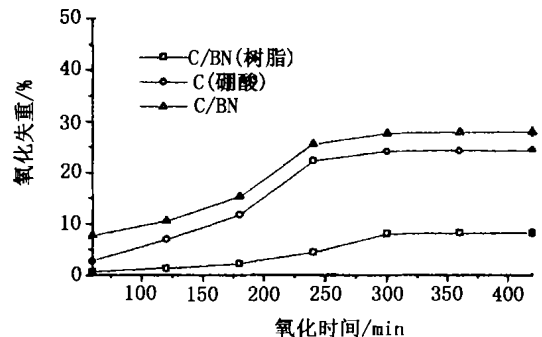


图4 氧化时间对复合材料的氧化失重的影响

Fig. 4 Effect of oxidation time on weight loss

## 4 结论

(1) 在不同温度下,经过热固性酚醛树脂浸渍过的C/BN复合材料具有比未经浸渍的C/BN复合材料、用H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>浸渍过的石墨材料更好的抗氧化能力。

(2) 随着温度的提高,三种复合材料的氧化失重均有一定程度的增加。

(下转第39页)

量的混杂难熔金属(或其它碳化物)的 C/C 复合材料。

### 参考文献

- 1 Taverna A R ect. Erosion Resistant Nositip Construction. USP 4514847
- 2 苏君明. 高效高冲质比 C/C 喷管的应用与发展. 新型炭材料, 1996; (4) :18 ~ 23

- 3 郭正,赵稼祥. 炭/炭复合材料的研究与发展. 宇航材料工艺, 1995; (5) :1 ~ 7
- 4 国外硬质合金编写组. 国外硬质合金. 冶金工业出版社, 1976 :502
- 5 基费尔 P,施华尔茨科普夫 著,王少刚等译. 硬质合金. 北京工业出版社, 1963 :47 ~ 48, 110 ~ 116
- 6 王国栋. 硬质合金生产原理. 冶金工业出版社, 1988 : 78

(上接第 33 页)

(3)随着时间的延长,三种复合材料的氧化失重均有一定程度的增加。

(4)经过热固性酚醛树脂浸渍的 C/BN 复合材料在 700 左右具有良好的抗氧化效果,具备实际使用的抗氧化及其他要求。

### 参考文献

- 1 陈瑞,李平,陆玉俊. 固体润滑材料—石墨的应用. 炭素, 2000;4 :23 ~ 35
- 2 冯子文,孙家刚,张克信等. 石墨材料在无油润滑领域的应用研究. 炭素, 2000;4 :16 ~ 17
- 3 Thrower P A,Boget J C,Mathew G K. The influence of oxidation on the structure and strength of graphite — . Carbon, 1982;20(6) :457
- 4 Thrower P A,Mathew G K,Mcginis N J. The influence of oxidation on the structure and strength of graphite — . Carbon, 1982;20(6) :465
- 5 Zhao Jiexiang,Bradt R C,Walker JR P L. Effect of air oxidation at 837K on the mechanical properties of a carbon-carbon composites. Carbon, 1985;23(1) :9
- 6 Zhao Jiexiang,Bradt R C,Walker JR P L. The fracture toughness of glassy carbons at elevated temperature. Carbon, 1985; 23(1) :15
- 7 沃丁柱,李顺林,王兴业等. 复合材料大全. 北京:化学工业出版社, 2000 :13 ~ 15
- 8 师昌绪. 材料大词典. 北京:化学工业出版社, 1994 : 70 ~ 72

- 9 Savage G. Carbon-carbon composites. London: Chapman & Hall, 1993:198 ~ 209
- 10 Woodly R E. The oxidation of boronated graphite. Carbon, 1968;6(5) :617
- 11 Mckee D W, Spiro C L, Lamby E J. The effects of boron additives on the oxidation behavior of carbons. Carbon, 1984; 22 (6) :507
- 12 Woodly R E. The reaction of boronated graphite with water vapor. Carbon, 1969;7(5) :609 ~ 613
- 13 Mckee D W. Oxidation behavior of matrix-inhibited carbon/ carbon composites. Carbon, 1988;26(5) :659
- 14 Sheehan J E. Oxidation protection for carbon fiber composites. Carbon, 1989;27(5) :709 ~ 715
- 15 Napolitano A, Mucedo P B, Hawkins E G. Viscosity and density of boron trioxide. J. Am. Ceram. Soc., 1965;48 :613
- 16 郭全贵,宋进仁,刘朗等. SiC 涂层/B<sub>4</sub>C 改性炭基复合材料的氧化行为研究. 宇航材料工艺, 1999;2 :43 ~ 47
- 17 Chang H W, Rusnak R M. Oxidation behavior of carbon/ carbon composites. Carbon, 1979;17(5) :407
- 18 Mckee D W. Borate treatment of carbon fibers and carbon/ carbon composites for improved oxidation resistance. Carbon, 1986;24(6) :737
- 19 Kowbel W, Withers N J, Ransone P O. CVD and CVR silicon-based functionally gradient coatings on carbon/ carbon composites. Carbon, 1995;33(4) :415
- 20 Savage G. Carbon-carbon composites. London: Chapman & Hall, 1993 :118