

碳/陶复合密封材料的研究

翟更太 宋永忠 宋进仁 刘 朗

(中国科学院山西煤炭化学研究所 太原 030001)

摘 要 采用粉末热压烧结一次成型工艺压制出石墨/BN 复合材料基体,对基体材料进行浸渍、固化和炭化处理,制备出石墨/BN 复合密封材料,并对该材料进行性能考察。结果表明,石墨/BN 复合材料是一种高温抗氧化、自润滑性能优异的机械密封材料。

关键词 C/BN,复合材料,密封,热压烧结,浸渍

Research on Carbon/ Ceramic Sealing Composites

Zhai Gengtai Song Yongzhong Song Jinren Liu Lang

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

Abstract Carbon/BN composites were firstly formed by hot-pressing, then were treated with impregnation, solidification and carbonization processes in turn. Properties of the sealing composite were investigated. Test results show that the carbon/BN composites are kinds of mechanical sealing materials with anti-oxidation function at high temperature and excellent self-lubricity.

Key words Carbon/BN, Composites, Sealing, Hot-pressing process, Impregnation

前言

石墨材料具有耐高温、抗腐蚀和自润滑等诸多特性,因而在流体密封领域被广泛应用,但机械强度较低和高温易氧化,使其应用受到一定限制。在航天、航空和其它高温工程中,用于机械密封的材料往往要承受高转速、高比压和高摩擦速率以及由此而引起的高摩擦热,摩擦面的温度值可以高达 700 ~ 1 000^[1]。普通石墨材料很难适应如此苛刻的工况条件。

为了研制能满足航天、航空及现代高温技术要求流体机械密封的材料,多年来国内外学者进行了大量的探索性研究,并取得了显著效果。其中以 SiC、B₄C、CrC 等陶瓷粒子弥散增强石墨材料^[2],对提高复合材料的机械强度、耐磨性和耐高温空气氧化能力都很有效果。但这些陶瓷组元本身并无自润

滑性,而石墨的自润滑性对气、液介质的依赖性很大,不适合高温干磨工况下使用。因此上述碳/陶复合材料用于航天、航空及现代高温技术的机械密封,并不令人满意。

BN 具有与 B₄C 类似的耐高温(空气)氧化性^[3],可以降低碳和氧的反应动力^[4],具有与石墨类似的六角形晶体结构,也具有优良的自润滑性能。且自润滑性能不像石墨材料那样依赖于气、液介质的存在,能适应高温干磨工况条件。另外,相似的六角形晶体结构 BN 与石墨复合材料具有良好的结构相容性,并使此类复合材料兼具各自的优点。本文作者经过多年的探索研究,研制出碳/陶复合密封材料,并对该复合材料的性能进行了综合考察。

1 材料制备

1.1 主要原料

收稿日期:2001-08-26

翟更太,1964 年出生,高级工程师,主要从事碳/陶复合材料、高导热碳基复合材料及自润滑材料的研究和开发工作

煅烧石油焦为哈尔滨电炭厂生产,粒度 320 目;天然石墨粉为内蒙古晶元公司生产,粒度 13 μm ;高软化点沥青自制,软化点为 175 ;层面状 BN 粉为营口市化工厂生产,粒度为 3 μm ,纯度 > 98 %;酚醛树脂为天津市树脂厂生产,213[#] 酚醛树脂,固含量为 (80 \pm 3) %,粘度为 0.8 Pa·s ~ 1.5 Pa·s(常温下),游离酚 < 21 %。

1.2 研制工艺

材料制备工艺分两个步骤:首先将原料按一定

比例混合球磨,混合糊料采用粉末热压一次成型工艺,制成石墨/BN 复合材料基体;然后将复合材料基体在一定的温度、压力下,用酚醛树脂浸渍,并在特定的条件下固化、碳化处理。

2 性能及讨论

2.1 添加 BN 对材料的增强效果

石墨/BN 复合材料代表性产品的性能如表 1 所示。

表 1 石墨/BN 复合材料性能

Tab. 1 Physical and mechanical properties of C/BN composite materials

样品 编号	体积密度 $D/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$		抗压强度 σ/MPa		抗弯强度 σ_b/MPa		硬度 (Hs)/MPa	开孔率/ %
	基体	产品	基体	产品	基体	产品	产品	产品
1 [#]	1.75	1.95	85.6	158	68.8	92.5	49	1.2
2 [#]	1.73	1.92	109.5	183.5	55.5	88.4	67.5	1.4
3 [#] *		1.79		70		35	55	17

*为自贡产三高石墨(高密、高强、高纯),不含 BN。

为使复合材料的硬度保持在一定范围内,基体材料采用了较低的热压温度,其体积密度比三高石墨还低,但从表 1 中可以看出,机械强度较三高石墨高的多,这说明添加 BN 可有效地提高复合材料的机械强度;基体材料经浸渍酚醛树脂并固化、碳化后,复合材料的体积密度提高了 10 % 左右,抗压强度增强约为 67 % ~ 85 %,抗弯强度增加约 34 % ~ 60 %,而且材料的开孔率很低。

2.2 浸渍酚醛树脂对基体材料的增密补强作用

介质密封试验是检测材料不透性的有效方法,将试样加工成一定厚度的薄片,从一面施加介质压力,从另一面观察其开始有微渗漏(表面出现第 1 个液珠或气泡)时的压力,试验结果见表 2。

表 2 介质密封性试验结果*

Tab. 2 Performance of airproof of C/BN composite materials

样品 编号	P/MPa (氮气)	P/MPa (水)
1 [#]	0.60	22
2 [#]	0.58	20

*试样厚度为 2 mm。

由表 2 可以看出,密封材料不透性良好。这是因为浸渍样品在热处理时,采用了特殊的固化、碳化工艺,浸进的酚醛树脂在基体材料孔隙中,转变为致

密的玻璃碳^[5],因此基体材料的增密性虽然不太大,但强度和不透性的增强效果非常明显。

2.3 添加 BN 对复合材料自润滑及耐磨性影响

常温下碳/陶复合材料的静摩擦系数一般是在 0.14 ~ 0.16 之间,添加不同的陶瓷组元对其影响不大。

实验的动摩擦系数是在标准试验机上进行,测试压力 0.2 MPa,动环转速 800 r/min,测定结果如表 3 所示。

表 3 动摩擦系数测试结果

Tab. 3 Coefficients of dynamic friction of C/BN composite materials

试样 编号	20	200	300	350	400	450	500	550
1 [#]	0.18	0.14	0.03	0.20	0.25	0.30	0.36	0.50
2 [#]	0.20	0.19	0.16	0.14	0.01	0.06	0.06	0.17
3 [#] *	0.20	0.17	0.17	0.17	0.60	0.95	1.00	1.25

*不含 BN。

由表 3 的动摩擦系数测定结果可知,在常温下,添加 BN 对复合材料的动摩擦系数影响不大,但对其高温(400 以上)动摩擦系数却有显著影响。说明 BN 本身的高温自润滑性能比纯石墨好得多,尤其适于干磨工况下使用。

2.4 添加 BN 对复合材料抗氧化性能的影响

复合材料的抗氧化试验在直径为 30 mm, 长度 800 mm 的石英管式炉中进行。试验介质为干燥空气, 空气流量为 2 L/min, 氧化温度为 700、800、900, 经过 15 min 的氧化后, 试样从石英管中取出, 放入干燥器中冷却称重, 计算试样的质量变化情况, 测量其单位表面氧化失重, 结果见图 1。

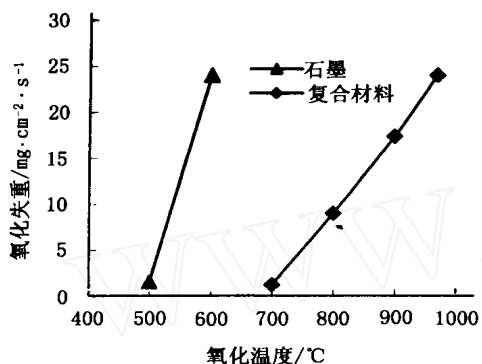


图 1 氧化温度对复合材料氧化失重的影响

Fig. 1 Effect of oxidation temperature on weigh loss of the composites

由图 1 氧化失重随温度变化曲线可以看出, 添加 BN 的复合材料氧化起始温度较纯石墨提高 200^[3]。氧化失重随温度的变化较纯石墨缓慢, 复合材料 970 的氧化失重相当于纯石墨材料在 600 时的失重, 因此添加 BN 能有效地提高石墨材料的抗氧化能力。这是因为 BN 在 500 氧化生成 B₂O₃ 玻璃状液相保护膜覆盖在基体材料的活性点上, 同时伴有 250% 的体积膨胀, 阻止了氧与碳的直接接触。而且由于 BN 采用粒子弥散复合, 在材料中均匀分布, 在氧化时, 不断在材料表面生成玻璃态 B₂O₃, 即玻璃态保护膜有一定的自愈合作用^[6,7]。另外, 液态 B₂O₃ 本身也是一种较好的自润滑材料, 使

其具有较低的高温动摩擦系数。

3 结论

本研究采用具有类石墨晶体结构的层面结晶状 BN 为陶瓷添加剂, 其本身具有良好的高温自润滑性。与纯石墨及添加 SiC、B₄C 和 CrC 等陶瓷组元的碳/陶复合材料相比, 更适于作高温机械密封元件, 且不易磨损金属动环材料, 具有较高的应用可靠性。

添加 BN 的碳/陶复合材料, 与纯石墨材料相比具有较高的高温抗氧化能力, 可在 700 高温空气介质下长期使用。

浸渍酚醛树脂, 并经特殊的固化、碳化处理, 对 C/BN 复合材料的增密补强效果明显, 材料的不透性依然良好, 具有良好的高温自润滑性和抗氧化性, 适合高温氧化性工况下的航空及航天端面密封和其它减磨材料应用。

参考文献

- 1 Deacon R F. Graphite-base refractory composite material. In: Proceeding of the Royal Society series A, 1985; 243:464
- 2 Kobayashi K, Miyazaki K, Ogawa I et al. Carbon/ceramic composites preparation and properties. Material & Design, 1988; 9 (1): 10
- 3 Savage G. Carbon-carbon composites. Chapman & Hall, 1993: 198 ~ 209
- 4 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
- 5 Savage G. Carbon-carbon composites. Chapman & Hall, 1993: 118
- 6 Kobayashi K, Meeda k, Sano H et al. Formation and oxidation resistance of the coating formed on carbon material composed of B₄C-SiC powders. Carbon, 1995; 33 (4): 397
- 7 Sogabe T, Matauda T, Karoda K et al. Preparation of B₄C-mixed graphite by pressure less sintering and its air oxidation behavior. Carbon, 1995; 33 (12): 1 783

2001 年度本刊优秀通讯员名单

陈代娣	王之华	张多太	陈力平	张建芝
王富春	江经善	俞家风	钟明辉	孟松鹤

《宇航材料工艺》编辑部