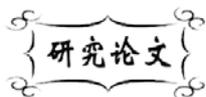


中图分类号: TQ343.7
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2018) 04-0280-07
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2018.07.001



氮化硼纤维抗水蚀性研究

齐学礼¹, 高惠芳², 李 茹¹, 张铭霞¹, 王志浩¹, 唐建新¹

¹ 山东工业陶瓷研究设计院有限公司, 山东 淄博 255000

² 上海空间电源研究所, 上海 200245

摘 要: 采用 SEM、HTEM、XRD 及 EDS 等手段综合分析了沸水蒸煮 180 min 前后氮化硼纤维的微观结构和组分变化。蒸煮 180 min 后, 纤维失重 23.78%, 强度保留率 69%。BN 纤维水煮时, 水解反应首先在其表面缺陷处发生, 然后水沿着纤维内部孔隙通道等缺陷进入, 进一步发生水解反应。通过控制 BN 纤维低温氮化和高温稳定化处理制度, 可以使纤维失重降低至 5% 以下, 纤维抗水蚀性能显著提高。

关键词: 氮化硼纤维; 抗水蚀性

Water Corrosion Resistance of Boron Nitride Fiber

QI Xue-Li¹, GAO Hui-Fang², LI Ru¹, ZHANG Ming-Xia¹, WANG Zhi-Hao¹,
TANG Jian-Xin¹

¹ *Shandong Research & Design Institute of Industrial Ceramics, Zibo 255000, China*

² *Shanghai Institute of Space Power-Source, Shanghai 200245, China*

Abstract: SEM, HTEM, XRD and EDS were used to analyze the changes in microstructure and composition of boron nitride fibers before and after heating for 180 min in boiling water. After treatment, the weight loss and the retention rate of strength of the fiber were 23.78% and 69%, respectively. When the BN fiber absorbs moisture, hydrolyze reaction occurs firstly around the surface defects, and the further occurs when the water enters along defects such as pore channels in fibers. By controlling the low temperature nitriding and high temperature stabilization treatment for BN fibers, the weight loss of the fiber may reduced to less than 5%, and the water corrosion resistance of fiber is greatly improved.

Key words: Boron nitride fiber; Water corrosion resistance

收稿日期: 2018-07-06

收到修改稿日期: 2018-07-21

第一作者: 齐学礼 (1982 -), 男, 河南商丘人, 工程师。E-mail: qi-xl@163.com。

通讯作者: 张铭霞 (1967 -), 女, 山东泰安人, 教授级高工。E-mail: mingxiazhang@163.com。

氮化硼 (BN) 纤维兼备了氮化硼材料和纤维材料各自所特有的多种优良性能。与某些适用于高马赫数导弹应用环境的氮化硅纤维、石英纤维等无机纤维相比, 氮化硼纤维具有耐高温、耐化学腐蚀、介电性能优异、中子吸收能力优异等综合性能^[1], 在航空、航天、新能源及核工业等高端技术领域有着极为广阔的应用前景, 是新型武器重点型号、重点经济发展等领域具有广泛应用前景的军民两用关键原材料。

20 世纪 60 年代, 美国金刚砂公司首先以 B_2O_3 为无机前驱体制备得到了 BN 纤维。随后, 前苏联、日本、中国等很多国家相继开始了 BN 纤维的研制^[2-4]。1967 年, Economy 等人^[5]首次报道了以硼酸为原料制备 B_2O_3 无机前驱体纤维, 随后依次将前驱体置于 $NH_3 (> 1000^\circ C)$ 中和 $N_2 (< 2000^\circ C)$ 中氮化处理, 最终得到 BN 纤维。山东工业陶瓷研究设计院自 1976 年开始采用此工艺在 BN 纤维研制方面开展了大量的工作^[6-9], 目前已建成批量化生产试验线, 相继开发出 BN 纤维、BN 纤维布^[10]、BN 纤维毡、BN 纤维电池隔膜^[11]及 BN 纤维复合材料^[12], 应用于军工及新能源行业。

但是, 制备 BN 纤维时, 工艺参数控制不当会导致结晶程度低, 纤维容易吸潮, 并且浸水后会发生潮解。这样既破坏了纤维的结构导致其力学性能降低; 又会因为水的存在导致材料介电常数增大, 严重影响材料应用。关于纤维容易吸水潮解的现象虽然已有文献报道^[1,13], 但是尚未有系统的研究。因此, 研究 BN 纤维的抗水蚀特性, 并通过精确控制制备工艺有效提升纤维耐水蚀性具有重要意义。

本文通过沸水蒸煮氮化硼纤维, 系统分析了纤维处理前后微观结构、组织成分及力学性能的变化, 详细分析了纤维水解机理, 并对纤维抗水蚀性提升措施进行了探索。

1 实验方法及测试表征

1.1 试验方法

称取适量采用本实验室类似工艺^[9]制备的氮化硼纤维备用。

量取 300 mL 去离子水倒入 500 mL 烧杯中, 将烧杯放置在加热炉上加热至 $100^\circ C$, 将氮化硼纤维放入沸水中蒸煮 180 min, 其间少量多次不断往烧杯中添加去离子水, 使水量维持在 300 mL 左右。沸水蒸煮 180 min 后采用中速定性滤纸进行真空抽滤, 将纤维及滤纸一同放入 $80^\circ C$ 烘箱烘干至恒重。

1.2 测试表征

采用 ER-180A 型电子天平 (精度 0.0001 g) 称量纤维重量; 采用莱阳元茂 YM-06 型电子单纤维强力仪测试纤维强度; 采用凯氏定氮装置测试氮含量; 采用日本理学 (Rigaku) D/max-rB 型旋转阳极 X 射线衍射仪 (XRD) 分析材料组分; 采用美国 FEI 公司 Quanta 250 型场发射环境扫描电子显微镜 (SEM) 和日本日立 SU8010 型冷场发射扫描电子显微镜 (SEM) 进行微观形貌和元素分析; 采用日本电子株式会社 JEM-2100 型高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 测试纤维微观结构。

2 结果与讨论

图 1 (a) 和图 1 (b) 为氮化硼纤维沸水蒸煮前的形貌。其中, 图 1 (a) 为连续缠绕在石墨筒上氮化硼纤维, 束丝由 4000 根单丝组成。可以看出, 纤维外观颜色发白、色泽发亮, 比较柔软。图 1 (b) 是纤维的 SEM 镜照片, 可以看出纤维单丝直径比较均匀, 平均直径 $4.8 \mu m$ 左右。测试表明, 纤维的纯度及单丝强度分别为 98.65% 和 658 MPa。

采用 XRD 分析了纤维的物相组成 [图 1 (c)]。在 XRD 图谱上, 25.6° 和 42.3° 衍射峰分别对应

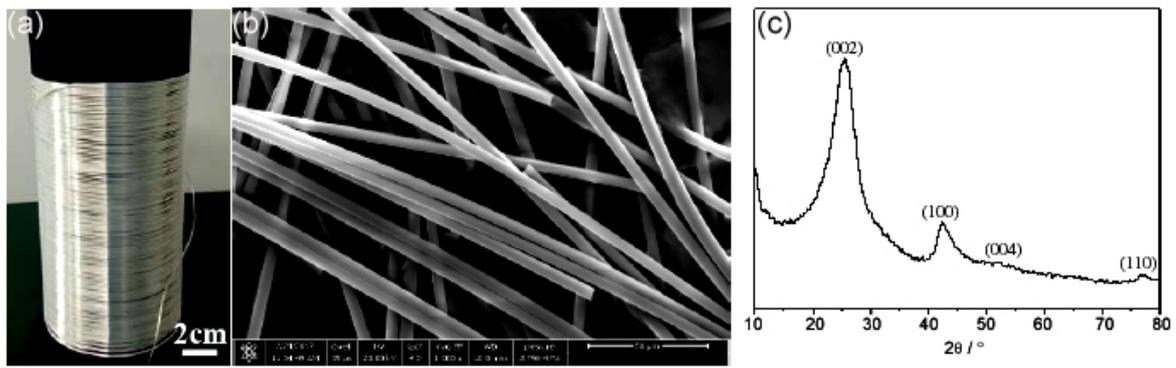


图 1 初始 BN 纤维的 (a) 宏观形貌、(b) 微观形貌及 (c) XRD 图谱

Figure 1 (a) Macroscopic morphology, (b) microscopic morphology and (c) XRD pattern of the original BN fiber

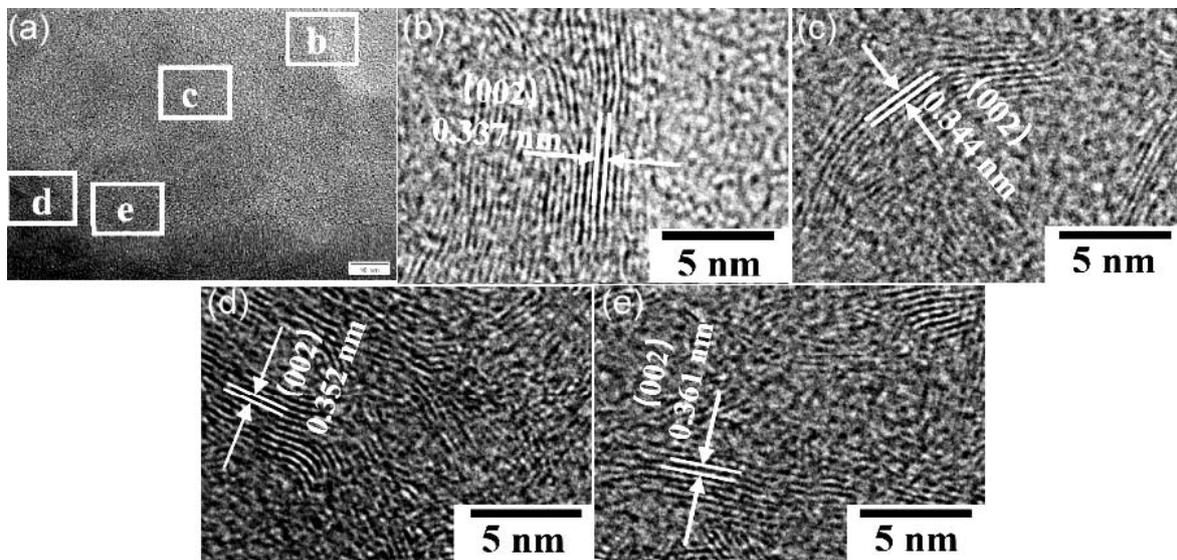


图 2 初始 BN 纤维的高分辨透射电子显微镜照片

Figure 2 HRTEM micrographs of the original BN fiber

于六方氮化硼 (h-BN, PDF#34-0421) 的 (002) 和 (100) 面特征峰, 在 77.4° 处出现 (110) 面衍射峰, 在 53.8° 处出现对应 (004) 面的轻微“峰包”。图谱中没有观察到其他杂峰, 说明 BN 纤维应该含有少量非晶相, 结晶度还需进一步提高。

为了进一步确定纤维的微观结构, 用高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 观察了其晶格间距, 如图 2 所示。由图 2 (a) 可知, 纤维内部有大量短程取向的晶格条纹, 基本上晶格条纹层数少于 10 层, 这说明纤维的确产生结晶。对晶格条纹进行测量计算, 晶格条纹间距主要集中在 0.337 nm ~ 0.344 nm 范围内 [图 2 (b) ~ (c)], 与结晶六方氮化硼 (002) 面晶格间距理论值较接近。同时, 还存在有少量间距在 0.352 nm ~ 0.361 nm 间的晶格条纹 [图 2 (d)、(e)], 这说明纤维结晶为乱层六方氮化硼 (t-BN) 的晶相^[14]。另外, 在 HRTEM 照片中还发现有无晶格条纹区域存在, 无晶格条纹区域为无定形氮化硼 (α -BN), 这说明纤维结晶不完全, 还需对制备过程工艺参数进行精确控制才能使其完全氮化。

纤维经过 180 min 沸水蒸煮后依然保持柔软纤维状, 说明结构尚未遭到彻底性破坏。采用精密 pH 试纸 (5.5 ~ 9) 测量蒸煮前后烧杯中去离子水酸碱值, 蒸煮前去离子水 pH 值为 6.5, 蒸煮后去离子水 pH 值为 6, 水溶液向酸性转变。

在水煮过程中, 每间隔 30 min 取样进行烘干, 称量重量损失并测试力学性能变化, 结果如图 3

所示。图3上部折线所示为不同水煮时间后纤维平均强度保留率,可以看出纤维强度在前60 min 衰减较小,60 min 后开始加速衰减,150 min 后急剧下降,水煮180 min 后纤维平均单丝强度为454 MPa,与蒸煮前相比较强度保留率为69%。图3下部柱状图所示为不同水煮时间纤维失重情况,不同于纤维强度变化,在最初的30 min 内纤维失重较大,达到12.17%,然后失重随着时间缓慢增加,150 min 时有较大的增加,与强度急剧下降节点相对应。水煮180 min 后纤维失重23.78%。

纤维蒸煮前后的微观形貌照片如图4所示。由图4(a)~(c)可以看出,在蒸煮前纤维整体表面光滑,但是进一步放大后可以发现纤维存在部分“麻点”状小浅坑,“麻点”直径在5 nm~200 nm 范围内。观察沸水蒸煮180 min 后纤维的微观形貌 [图4(d)~(f)] 可知,纤维整体外观粗糙,之前带有“麻点”状小浅坑的光滑表面被大量不规则颗粒状形貌取代,颗粒与颗粒之间留有缝隙,颗粒尺寸10 nm~80 nm 之间,缝隙长度15 nm~60 nm、宽度5 nm~20 nm。

纤维断面的微观形貌如图5所示。从图中可以看出,整个纤维断面比较粗糙,由圆形颗粒组成,颗粒直径在15 nm~20 nm 之间。部分颗粒粘连在一起,部分颗粒之间存在孔隙,尺寸在5 nm~30 nm 之间。对整个断面进行EDS能谱扫描,结果如图5(b)中插表所示: B元素质量百分比为31.38%, N元素质量百分比为50.61%, O元素质量百分比为18.01%。O元素含量偏高,有可能是水、溶液残留或空气中的吸附氧。

为了确定元素在纤维断面的分布情况,对纤维断面进行了EDS面扫描分析,结果如图6所示。从图中可以看出,在沸水蒸煮180 min 后,纤维断面均匀分布着B、N、O元素,各元素含量同图5

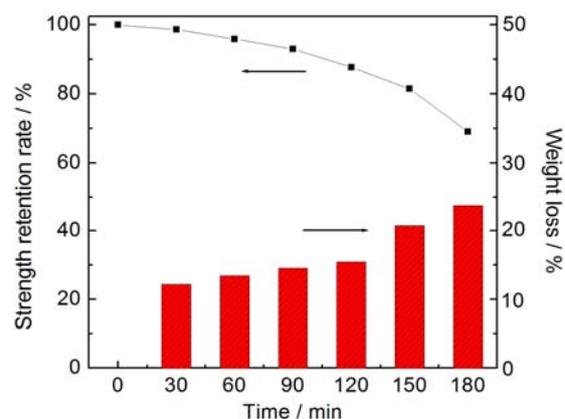


图3 沸水蒸煮前后 BN 纤维的强度及重量变化
Figure 3 Changes in strength and weight of BN fiber before and after being treated in boiling water

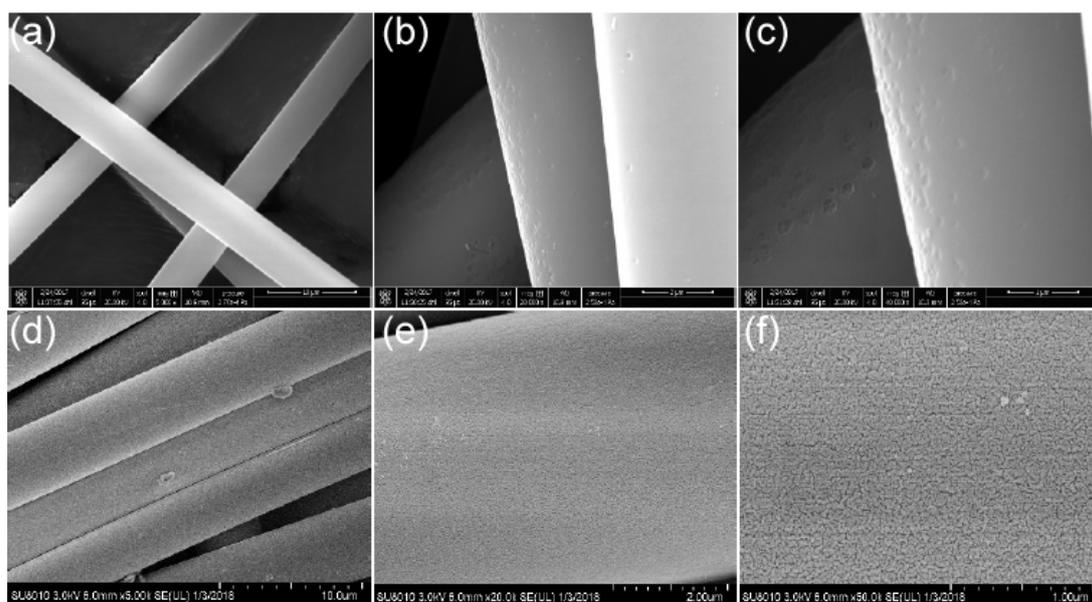


图4 沸水蒸煮前后 BN 纤维的微观形貌: (a~c) 蒸煮前; (d~f) 蒸煮后
Figure 4 SEM micrographs of BN fiber (a~c) before and (d~f) after being treated in boiling water

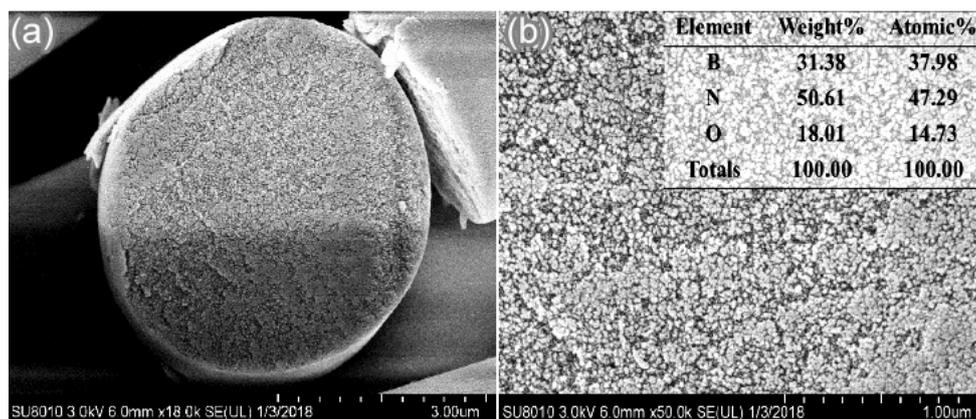


图 5 沸水蒸煮后 BN 纤维断面的微观形貌及 EDS 成份分析

Figure 5 SEM micrographs and EDS analysis of the cross-section of BN fiber after being treated in boiling water

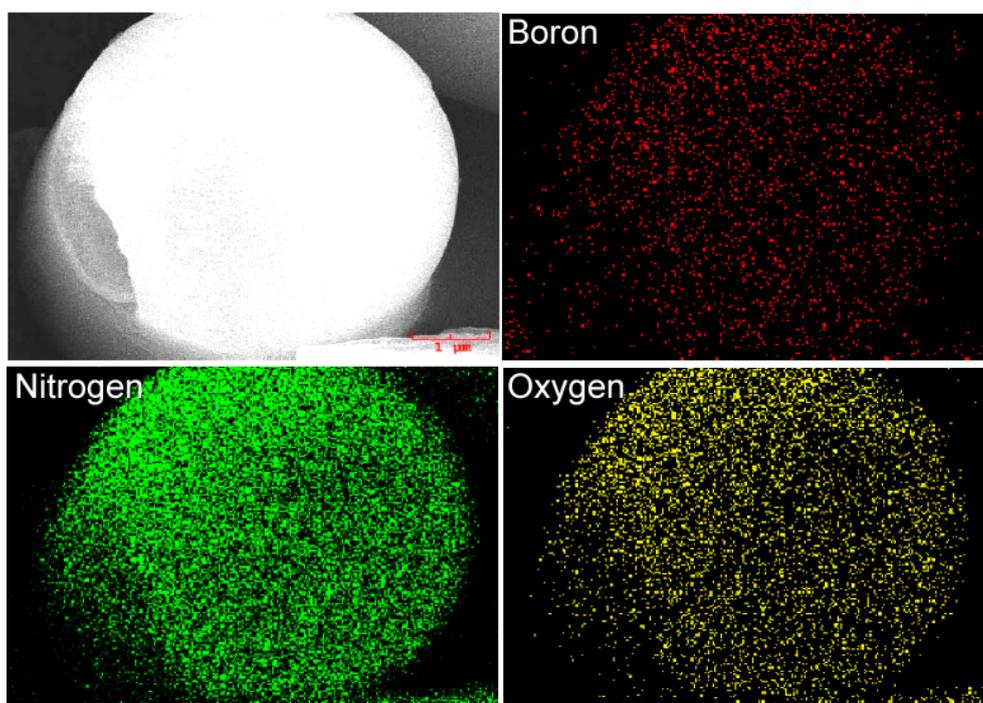


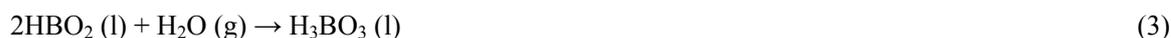
图 6 纤维断面 EDS 面扫描元素分布图

Figure 6 EDS mapping of the cross-section of BN fiber after being treated in boiling water

元素分析含量一致, 说明纤维整个断面都分布有氮化硼、氧化硼或其他含硼氮氧物质。

BN 纤维的主要成分为 h-BN、并还有少量 a-BN、t-BN 以及由于氮化反应不完全而残留的微量 B_2O_3 。由于 t-BN 属于高能介稳态物质, 因此 BN 纤维水煮后的变化可以从以下几个方面进行分析。

首先, 沸腾的水中气泡带动纤维在水中上下翻动不断冲刷纤维表面, 表面的“麻点”状小浅坑区域由于缺陷存在, 表面 a-BN 和较大晶格间距 (0.352 nm ~ 0.361 nm) 区域的 BN 开始急剧和水发生以下反应:



这和 BN 颗粒在 700°C 水汽中的大晶格间距失重表现相一致^[15], 这也是水煮开始 30 min 后纤维失重较大的原因。同时, 由于表面的“麻点”缺陷、表面 a-BN 和较大晶格间距区域对纤维力学性能贡献不大, 所以水煮开始一段时间内纤维力学性能衰减不大。

其次, 随着纤维表面水解反应的进行, 表面光滑的致密层开始出现大量缺陷。纤维制备时氮化反应产生的孔隙通道会起到毛细管吸附作用, 沸腾水分子具有一定的动能, 会沿着通道逐层进入纤维芯部参与反应。由于孔隙通道尺寸和结构局限, 该反应过程进展较为缓慢, 这是水煮 30 min 后纤维失重和强度变化较为缓慢的原因。

最后, 随着水分子在纤维内部的不断扩散和参与反应, 孔隙通道尺寸变大, 对反应过程的限制能力减弱, 纤维内部 a-BN、t-BN、残余 B₂O₃ 以及对力学性能贡献较大的部分结晶度相对较高的区域 (晶格间距 0.337 nm ~ 0.344 nm) 逐渐开始与水发生式 (1)~(3) 所示的反应。因此, 水煮 150 min 后纤维强度急剧衰减和失重急剧增加, 纤维表面呈现了如图 4 所示大量颗粒和孔隙共存的结构。同时, 由于水中硼酸的出现, 蒸煮后水溶液较蒸煮前倾向酸性。

基于上述分析, 我们认为可以通过以下几个措施来提高 BN 纤维的抗水蚀性能: 严格控制纤维低温氮化时的升温速度和压力, 使氮化反应匀速进行, 减少纤维氮化时由于分子内外移动产生的大量尺寸较大孔洞, 提高纤维致密性, 因为这种孔洞一旦形成, 后期很难消除; 纤维在高温稳定化处理阶段可以适当提高最高处理温度和适当控制压力, 使 a-BN、t-BN 向结晶 h-BN 转化, 同时进一步减小残余硼氧化物逸出导致孔隙的扩大; 在稳定化处理阶段施加张力, 调节纤维内部孔隙等缺陷结构, 使晶体沿轴向取向。后期的实验研究表明, 通过采取上述措施制备的 BN 纤维经过 3 h 沸水蒸煮后质量损失率降低至 5% 以下, 显著提升了纤维的抗水蚀性能。

3 结 论

采用 SEM、HTEM、XRD 及 EDS 等手段综合分析了沸水蒸煮 180 min 前后 BN 纤维微观结构和组分的变化。研究所采用的 BN 纤维主要成分为 h-BN, 并含有少量 a-BN、t-BN 以及由于氮化反应不完全而残留的微量 B₂O₃。沸水蒸煮 180 min 后, 纤维失重 23.78%, 强度保留率 69%。根据实验结果分析了纤维发生水解的原理, 指出水解反应首先在纤维表面缺陷处发生, 继而水借助孔隙通道的毛细作用进入纤维内部, 导致纤维内部发生水解反应。

在上述研究基础上, 本文提出了提高 BN 纤维抗水蚀性能的措施: 控制低温氮化和高温稳定化处理阶段工艺制度, 减少孔洞缺陷, 调节孔隙结构, 从而使纤维失重降低至 5% 以下, 纤维抗水蚀性能显著提高。

BN 纤维的抗水蚀性能研究是一项系统性复杂性工作, 影响因素是多方面的, 工艺参数有温度、气氛、气压等, 反映到本质上既有缺陷又有微观结构。根据应用环境不同, 二者所起作用差别较大。纤维的结晶程度对其力学性能和抗水蚀性能等指标有着显著影响, 相关研究工作还需进一步深入开展。

参考文献

- [1] 李端. 氮化硼纤维增强陶瓷基透波复合材料的制备与性能研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学硕士学位论文, 2011.
- [2] 向阳春, 陈朝辉, 曾竟成. 氮化硼陶瓷纤维的合成研究进展[J]. 材料导报, 1998, 12 (2): 66–69.
- [3] 张铭霞, 程之强, 任卫, 等. 先驱体法制备氮化硼纤维的研究进展[J]. 现代技术陶瓷, 2004, 25 (1): 21–25.

- [4] 李端, 张长瑞, 李斌, 等. 氮化硼透波材料的研究进展与展望[J]. 硅酸盐通报, 2010, 29 (5): 1072-1078.
- [5] ECONOMY J, ANDERSON RV. Boron nitride fiber [J]. Journal of Polymer Science C, 1967, 19: 283-297.
- [6] 高庆文, 张清文, 童申勇, 等. 氮化硼纤维制备工艺及其设备; 中国 CN90107561.2 [P]. 1992-03-18.
- [7] 张铭霞, 唐杰, 杨辉, 等. 利用化学转化法制备氮化硼纤维的反应热力学动力学研究[J]. 硅酸盐通报, 2004, 23 (6): 15-19.
- [8] 张铭霞, 唐杰, 程之强, 等. BN 纤维晶体形态及显微结构的研究[J]. 硅酸盐通报, 2007, 26 (6): 1249-1254.
- [9] LI CS, LI R, DU XY, et al. Preparation of high-performance continuous boron nitride fibers from boracic acid [J]. Key Engineering Materials, 2014, 602-603: 151-154.
- [10] 唐杰, 张铭霞, 王重海, 等. 利用前驱体转化工艺制备氮化硼纤维布的方法; 中国, ZL201510204140.5 [P]. 2015-04-24.
- [11] 唐杰, 张铭霞, 栾强, 等. 热电池用氮化硼纤维基复合隔膜的研制及性能研究[J]. 现代技术陶瓷, 2017, 38 (3): 197-203.
- [12] 徐鸿照, 王重海, 张铭霞, 等. 氮化硼纤维织物增强氮化硅陶瓷材料的制备方法; 中国, ZL201110005941.0 [P]. 2011-01-12.
- [13] ECONOMY J, RAYMOND AV. Boron nitride fiber manufacture; 美国, US 3620780 [P]. 1971-11-16.
- [14] ALKOY S, TOY C, GONUL T, et al. Crystallization behavior and characterization of turbostratic boron nitride [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1997, 17: 1415-1422.
- [15] COFER CG, ECONOMY J. Oxidative and hydrolytic stability of boron nitride: a new approach to improving the oxidation resistance of carbonaceous structures [J]. Carbon, 1995, 33: 389-395.