

# 硼在碳/碳复合材料中的状态及其催化石墨化作用

The State and Catalytic Graphitization of  
Boron in Carbon/Carbon Composites

李崇俊 马伯信 霍肖旭 郝志彪

(陕西非金属材料工艺研究所)

Li Chongjun Ma Boxin Huo Xiaoxu Hao Zhibiao

(Shanxi Research Institute of non-Metal Materials Technology)

[摘要] 以糠酮树脂作粘结剂,添加树脂碳微粉、硼类催化剂、短切 PAN 基高强碳纤维,制得了含硼 C/C 复合材料。通过 X 射线衍射 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS) 等手段,检测了硼、氧化硼在 C/C 中的状态,研究了它们对 C/C 复合材料的催化石墨化作用,分析了石墨化温度、催化剂种类及其用量对石墨化度的影响。结果表明,硼以固溶体的形式存在 C/C 复合材料,通过吸电子断键、代替碳原子消除缺陷等机理形式,使最难石墨化的玻璃碳和纤维碳达到了石墨化。在石墨化温度是 2100 °C、催化剂硼用量小于 5.0wt% 工艺条件下,玻璃碳基 C/C 的石墨化度达到了 82%,而无催化剂的 C/C 在 2500 °C 下石墨化度才达到 71%。这表明硼在降低石墨化温度方面有明显作用。

关键词 催化石墨化 硼 石墨化 C/C 复合材料

[Abstract] The boron doped short carbon fiber reinforced furfuryl-acetone resin derived glassy carbon matrix C/C composites were fabricated by addition of powdered carbon and boron. By means of XRD, XPS, the state of boron, boron oxide and the effects of their catalytic graphitization in C/C were studied; the affecting factors to graphitization degree including temperature, catalytic kinds and catalyst amount were also analysed. In result, boron exists in C/C in the state of solid solution; through such catalytic mechanisms and attracting electron to break bond, replacing carbon atom to eliminate defects, the glassy carbon and fibrous carbon, which are more non-graphitizable, can get higher graphitization degree. On condition that temperature is 2100 °C, boron is less than 5.0wt%, the graphitization degree of glassy carbon matrix C/C is up to 82%, which is increased by 11% than that of 2500 °C graphitized C/C without catalyst. It is shown that boron can decrease graphitization temperature sharply.

Keywords catalytic graphitization boron graphitization carbon/carbon composites

## 1 前言

碳/碳复合材料以其优异的高温性能在飞行器鼻锥、火箭发动机喷管喉部以及飞机的刹车片等方面得以广泛应用,成为航天等高科技领域发展的基础支柱。但是,在 C/C 复合材料的制造过程中,存在着一些固有的问题,如周期长、能耗大、热处理温度高等。热处理温度的高低不仅仅是能耗及成本问题,也是提高材料的性能、大幅度降低其残余热应力、使其更适合未来的应用

的重大问题。如报道, C/C 复合材料在成型工艺中的热应力远大于使用时的应力<sup>[1,2]</sup>。因此,在本实验中研究降低 C/C 复合材料的石墨化温度,通过添加硼单质及其化合物,来使 C/C 复合材料在较低温度下达到石墨化,从机理上说,也就是催化石墨化。

降低石墨化温度(石墨化度不降低)的研究,可以在满足性能要求的前提下,简化对设备和能源的要求、减少热应力、降低 C/C 复合材料的制造成本,因而具有重大意义,其表现在以下几个方面:石墨化温度通常在

2400℃以上,这样的高温,对石墨化设备提出了苛刻的要求。降低石墨化温度,可减缓对隔热耐火材料、发热体的损坏和频繁维修、补充,延长了设备寿命。一般而言,制造温度越高,由于组分材料热膨胀系数、弹性模量的不匹配,会使制品内的热应力很大,甚至可造成制品开裂或使用寿命降低。石墨化温度降低,可有效地防止残余热应力造成的厚壁构件的开裂和薄壁构件的翘曲变形。还有,电力也是棘手问题,它耗电量大,能源消耗高。温度高、时间长,人员易疲劳。降低石墨化温度,还可克服超高温阶段的升温困难,大大地缩短石墨化时间<sup>[3]</sup>。同时,利用添加剂也可改善基体碳的微观结构,使难石墨化的玻璃碳能够石墨化。使玻璃碳的先驱材料——树脂作为C/C复合材料基材稳定、可靠的来源。

本实验之所以选用硼做催化剂,是因为:第一,硼是一种缺电子原子,在众多的催化剂种类中,是唯一一种能和碳形成置换固溶体的元素。硼的微量加入,不会导致石墨晶格结构的破坏。其次,硼、碳化硼为难熔无机物,熔点分别是2500℃和2450℃,它们在石墨化温度下结构稳定,对C/C复合材料的抗热震性能、烧蚀性能等不至产生坏的影响。第三,用硼作催化剂,在焦炭中研究比较多,催化效果显著。大谷朝男提出一些物质对石墨化性能的顺序如下:  $B > Al > B_2O_3$ ,  $B(OH)_3$ ,  $Al_2O_3 > Fe, Mn > Si$ 。综上考虑,决定选用硼做为C/C复合材料石墨化的催化剂<sup>[4]</sup>。

## 2 实验

本实验以糠酮树脂作粘结剂,以树脂碳微粉、硼类催化剂、短切碳纤维为添加剂,经过模压成型,常压碳化,真空浸渍(共浸渍两次),最后进行石墨化处理,石墨化处理如表1所示,制得了含硼C/C复合材料。氧化硼的加入量以含量为基准,最终C/C复合材料的密度在1.3~1.4g/cm<sup>3</sup>之间。

硼对C/C复合材料的催化石墨化作用是通过检测石墨化度来衡量的。由XRD测试了C/C复合材料的石墨化度<sup>[5]</sup>,其公式为:

$$G = (0.344 - d_{002}) / (0.344 - 0.3354)$$

其中,0.344nm是完全无序碳材料的层间距,0.3354nm是理想石墨晶体的层间距, $d_{002}$ 是XRD测试的由石墨的主要特征峰002计算出的层间距。

由XRD、XPS分析了硼、 $B_2O_3$ 在C/C中的状态及其催化石墨化作用。

单质硼:德国进口,粒度<10μm,纯度96%

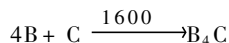
氧化硼:开原化学试剂厂,分析纯,含量98%,过

500目筛子。

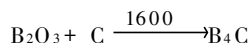
## 3 结果与讨论

### 3.1 硼在C/C复合材料中的状态

单质硼、氧化硼因存在的状态不同,在热处理过程中也发生不同的变化。对于硼,与碳发生如下反应:



而氧化硼于577℃熔化,在高温热处理中,发生以下反应:



因此,在1600℃以前,硼、氧化硼在C/C中状态不同,在1600℃以后,都是碳化硼在起作用了。

本实验利用XRD和XPS等对硼在C/C中的状态进行了分析。

图1是加入催化剂前后C/C的大范围X射线衍射图谱。从中可以看出,衍射角 $2\theta$ 从18°到64°;图中除了石墨的三个峰( $2\theta = 26.30^\circ, 42.80^\circ, 54.10^\circ$ ,其中 $26.30^\circ$ 为002面特征峰)外,并没有检测到单质硼和碳化硼的衍射峰。由标准计算,碳化硼的三个衍射峰应分别出现在 $2\theta = 37.62^\circ, 34.80^\circ, 23.40^\circ$ 处,其中 $37.62^\circ$ 是强峰。本实验对石墨化设计中的9组试样都作了大范围X射线衍射分析,所有图谱中均未出现硼及其碳化物的特征峰图谱。故有两种可能:一是硼全部逸出蒸发掉,一是硼及其碳化物不在石墨的晶格之外,可能已进入石墨层内或层间,以置换或间隙固溶体形式存在<sup>[6,7]</sup>。

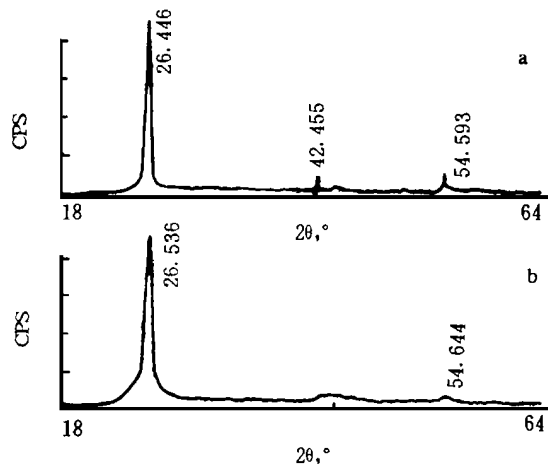


图1 催化剂加入前后C/C的大范围X射线衍射图谱

(a) 2500℃处理、无催化剂

(b) 2100℃处理、添加5wt%的硼

Fig. 1 XRD spectrum of C/C in a large scale without (a) and with (b) catalyst

硼到底是全部逸出还是固溶于石墨结构中, 可由 XPS 来检测。图2 (a) 是未加硼的、2500 ℃ 石墨化的 C/C 能谱图; 图2 (b) 是添加5 wt% 氧化硼、1800 ℃ 处理的能谱图。从以上图谱比较可看出, 未加硼的能谱图没有出现任何谱峰(图中为底峰), 而添加氧化硼的, 硼的谱峰就明显的出现了, 表明有硼存在。在 XRD 图谱中没有出现硼及其化合物的衍射峰, 而在 XPS 中又出现了硼的能谱峰, 这一现象说明, 在 C/C 复合材料中添加的硼及其化合物, 在石墨化热处理时并没有全部蒸发掉, 但也不在石墨的晶格外, 而是以固溶体的形式存在于石墨晶格中<sup>[7]</sup>。

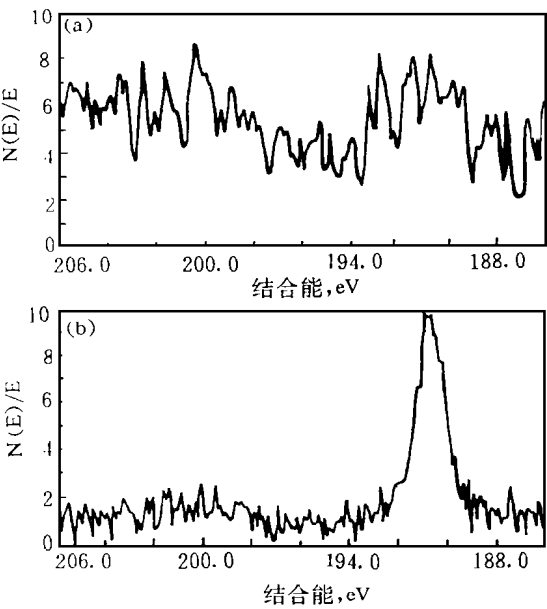


图2 催化剂加入前后 C/C 的 XPS 图谱  
(a) 2500 ℃ 处理、无催化剂;  
(b) 1800 ℃ 处理、添加5wt% 的氧化硼

Fig.2 XPS spectrum of C/C without (a) and with (b) catalyst

XPS 还可半定量地给出 C/C 复合材料的最终硼含量。在添加硼10wt% (占 C/C 材料质量的6.54wt%)、2500 ℃ 处理的试样中, 测出硼含量是 1.37at% (1.17wt%); 而在添加氧化硼 (含硼占 C/C 材料质量的3.38wt%)、1800 ℃ 石墨化的试样中, 测出含硼量是 3.98at% (3.41wt%)。以上数据说明, 在高温热处理中, 硼确实蒸发掉一部分, 且高温 (2500 ℃) 处理的, 硼逸出量较大。

据文献报导, 加入碳-石墨材料中的硼, 在石墨化热处理过程中, 硼原子进行扩散, 进入碳的乱层石墨结构中, 形成置换固溶体, 硼在碳中的固溶和石墨化是同时发生的。Lowell 找到硼在碳中不同温度下的置换固溶界

限, 发现在2350 ℃, 硼在碳中达到了最大的置换固溶界限, 温度再高, 熔散度确实下降<sup>[8]</sup>。在含少量硼 (< 1.0 wt%) 的焦碳中, 一般不出现第三相碳化硼, 当含硼量大于1.0wt% 时, 碳化硼形成。在高含硼量中, 固溶于碳中的硼达到饱和状态, 超出固溶界限, 硼便析了出来, 占据间隙位置, 同时与碳结合形成碳化硼。当热处理温度高于硼合金化温度 (2500 ℃) 时, 硼又蒸发。对于 B<sub>4</sub>C, 有报导, 在2000 ℃ 左右, 碳化硼中的硼从碳化硼中扩散出来, 进入石墨层间, 形成置换固溶体, 改变了石墨晶格结构<sup>[9]</sup>。至于硼怎样从结构稳定的碳化硼中扩散出来, 目前尚不能从理论上进行解释。一般的推断为: 一方面部分石墨化的材料对硼有强烈的吸附性; 另一方面, 组成碳化硼的共价键在高温下振动, 当高温下的振动能量大于共价键的键能时, 硼原子有可能挣脱碳原子的束缚, 变成游离状态, 在高温下进入乱层石墨结构中。

根据以上的分析和文献报导, 可得出如下结论: 添加进 C/C 中的硼及其化合物, 在石墨化过程中, 添加剂以硼原子的状态进行扩散, 进入乱层石墨结构中, 形成置换固溶体。超出固溶界限的硼析了出来, 存在于石墨层间, 同时又与碳反应生成碳化硼, 析出硼、碳化硼以间隙固溶体状态存在。在热处理过程中, 碳化物在分解, 硼也蒸掉一部分。当石墨化温度高于硼合金化温度时, 如2500 ℃, 硼大量逸出, 硼的有效作用降低。随着硼消除, 石墨晶格结构又得以恢复。

表1 催化石墨化 C/C 复合材料的石墨化处理设计

Table 1 Heat treatment of catalytic graphitization C/C

	0% B	2.5% B	5% B	10% B	5% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1800	/	/	Y	/	Y
2100	/	/	Y	/	Y
2500	Y	Y	Y	Y	Y

注: “Y”表示进行实验; “/”表示不进行实验

### 3.2 硼对 C/C 复合材料的催化石墨化

表2列出了玻璃碳基 C/C 复合材料的催化石墨化情况, Lc 是晶体厚度, G 是石墨化度。表3是碳纤维的石墨化情况。从表中可以看出: 对于2500 ℃ 处理, 没有加催化剂的 C/C 的石墨化度是71%, 而加催化剂的普遍都高于71%; 对于2100 ℃ 处理, 加硼达到了82%, 添加氧化硼也达76%, 对于1800 ℃ 处理, 也达到了最大57% 的石墨化度。碳纤维也有同样的结果, PAN 基碳纤维是难石墨化碳, 不加催化剂, 石墨化度仅是39%, 而引入催化剂后, 达到了83%。因而可以得出, 催化剂的加入,

确实大大加速了玻璃碳、碳纤维的石墨化，不仅使难石墨化的玻璃碳、碳纤维能够达到石墨化，而且使石墨化温度降低，在低温（2100℃）下达到了很高的石墨化度。

表2 C/C 复合材料的 X 射线衍射分析结果

Table 2 XRD analysis results of C/C

试验编号	d <sub>002</sub> , nm	Lc, nm	G, %	状态
1	0.3391	21.1	57	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /1800
2	0.3394	19.7	54	B/1800
3	0.3375	26.7	76	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /2100
4	0.3370	32.9	82	B/2100
5	0.3375	28.4	76	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /2500
6	0.3367	33.7	84	B/2500
7	0.3379	21.6	71	无/2500
8	0.3373	28.9	77	B/2500
9	0.3377	23.9	74	B/2500

注：7为未加催化剂。8、9催化剂添加量分别是2.5 wt %、10wt %；其余添加量是5wt %。状态是指催化剂种类/石墨化温度（℃）

由石墨化过程可知，玻璃碳也是由芳香族结构平面组成，只是六角形网络平面较小，平面的叠层厚度不大，即存在石墨微晶。同时，在玻璃碳的紊乱结构中，存在着空穴、间隙原子、杂质等以及微晶与微晶之间的交叉扭曲，即存在着大量缺陷<sup>[4]</sup>。因此，在玻璃碳结构中，一方面存在着能够石墨化的微晶，一方面存在着大量的交叉键和缺陷。在玻璃碳中引入催化剂，目的是既能够打开连接的交叉键，又能够消除缺陷，从而可加速无定形材料向三维有序的石墨结构的转变。

表3 碳纤维的 X 射线衍射分析结果

Table 3 XRD analysis results of carbon fibers

碳纤维类别	原 PAN 基碳纤维	2400℃ 处理原碳纤维	8号试样中碳纤维*
d <sub>002</sub> , nm	0.3531	0.3406	0.3368
Lc, nm	1.5	14.9	25.7
G, %	/	39	83

\* 即含硼5wt %、2500℃ 处理的 C/C 材料中的 PAN 基碳纤维

本实验选用硼类催化剂。硼原子是缺电子原子，它的最基本性能是强吸电子性，硼会吸引碳原子的电子，导致碳原子之间的共价键断裂，碳骨架结构重排<sup>[3]</sup>。电子显微镜研究发现含硼碳素材料的位错环，证明了以上能够断键的观点。部分石墨化的材料对硼有强烈的吸附作用，硼优先占据紊乱的或层状的碳结构中，而不是定向结构好的石墨中<sup>[10]</sup>。因此，乱层结构中的交叉键是最先断掉的。再是硼原子与碳形成固溶体。硼通过扩散，

优先进入乱层石墨结构中，代替碳原子，形成六角平面网络，消除了乱层结构中层面内或层间的缺陷，形成较大的晶粒，加速了石墨结构的形成。第三是硼与碳形成碳化物，高温下碳化物分解或还原，析出结晶的石墨结构，然后以此为核，进一步生长成较大的晶体<sup>[11]</sup>。在高含硼量（> 1.0wt %）中，实验已观察到在1400℃ 碳化硼的形成，在热处理到2200℃ 时，碳化硼又消失了，这可证明以上观点。

通过以上分析说明，由于催化剂硼原子的吸电子断交叉键、固溶于碳中消除缺陷，因而使玻璃碳结构发生转变，能够石墨化；同时，催化剂与碳的相互作用，使碳在较低温度下活化，石墨化过程提前进行，因而可使石墨化温度降低；同样由于催化剂的以上作用机理，使石墨化过程进行的比较完全，因而石墨化度增加较大。

3.3 C/C 复合材料中催化石墨化的影响因素

3.3.1 温度对催化石墨化性能的影响

高温加热是无定形碳转化为石墨的主要条件，这是石墨化工艺的基础。催化石墨化同样要求在高温下进行。

图3是用石墨化度来表征的温度与石墨化度的关系。可直观地看出，温度不同，石墨化度相差较大。从1800℃ 到2100℃，石墨化度从54% 增加到82%，可以说是石墨化度发生了“质的飞跃”。但是从2100℃ 到2500℃，变化不大。添加氧化硼的也有相似的结论。

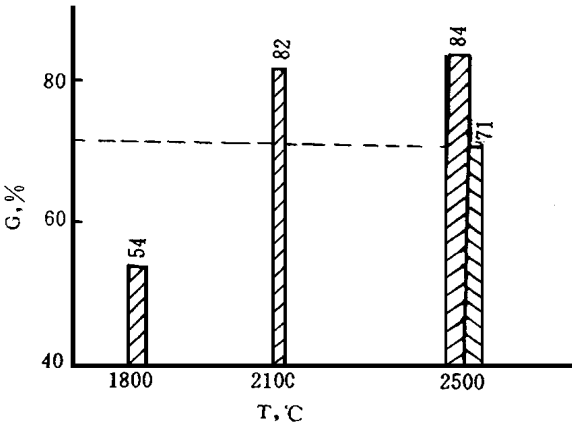


图3 添加硼催化剂温度对石墨化性能的影响  
催化剂用量是5wt %

Fig. 3 Effect of temperature of boron catalyst on graphitization properties

由石墨化过程和实际生产可知，石墨化程度是由热处理温度控制的。只有具有足够高的温度，足够的能量，乱层结构才可转变为定向好的石墨晶体结构<sup>[3]</sup>。

在催化石墨化过程中,温度同样是对石墨化程度起决定性的因素,碳侧链释放出含氢的碳原子、交叉键断开、六角形平面的移动等过程,都需要能量,这只有通过高温来供给。随着温度的升高,使晶体长大所要求的能量又随着晶体的长大而增加。所以,催化剂解决了玻璃碳石墨化的可能性,而高温是催化石墨化的必要条件。

从石墨化度要求出发,实验结果表明2100 或是2000 可作为催化石墨化最佳温度的选择。

### 3.3.2 催化剂种类对催化石墨化性能的影响

从表2可看出,在同一温度下,两种催化剂作用的材料的石墨化度相差不大,如硼、氧化硼作催化剂时,在1800 ,石墨化度分别为54%、57%;在2100 ,石墨化度分别是82%、76%;2500 也有相似的结果。

在小于2000 的情况下,单质硼与氧化硼在C/C材料中的状态不同,但在高温下,没有本质差别。在低温阶段,氧化硼是熔融状态,呈液体流动,单质硼是硼原子的扩散。因而氧化硼活性最大,硼次之,这与1800 的C/C材料的石墨化度相吻合。在高温情况下,两种催化剂都是硼分散于碳的乱层结构中,随着硼的扩散固溶,无定形碳进行晶格转变,石墨化程度趋于完善。接近2500 ,又都进行着硼的蒸发过程,随着硼的逸出,石墨晶格部分得到恢复。由此看出,催化剂种类的差别已不起作用了,所以两种催化剂的作用效果相似。

### 3.3.3 催化剂用量对催化石墨化性能的影响

图4是催化剂用量与层间距 $d_{002}$ 关系图。催化剂是硼,用量分别是0、2.5wt%、5wt%、10wt%,石墨化温度是2500 。从图中可发现,随着催化剂由无到有再到用量的增大, $d_{002}$ 下降,然后到一谷底后上升。这说明随着催化剂用量的增加,石墨化程度变好,但催化剂用量增大到一定程度后,石墨化程度又变差。

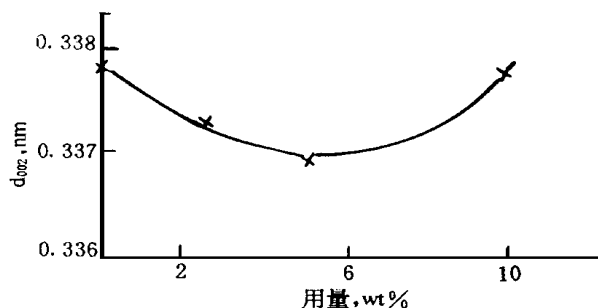


图4 催化剂用量对层间距( $d_{002}$ )的影响

Fig. 4 Effect of catalyst amount on interlayer spacing

石墨中的固溶有个定值,如2500 ,硼的置换固溶量是2.016wt%<sup>[8]</sup>,在热处理过程中,硼扩散固溶于石墨结构中,超过固溶界限量的硼,一部分以间隙固溶体的形式存在于石墨层间,一部分以碳化硼的形式存在于C/C复合材料中,间隙中的硼与碳反应,生成碳化硼,因而在石墨层间同时存在单质硼与碳化硼。由于间隙硼、碳化硼的存在,会导致石墨层间距变大,引起石墨化度降低。因此,硼在C/C复合材料中的加入量不能太大,否则会超出固溶界限,引起石墨化程度降低<sup>[6,10,12]</sup>。

## 4 结论

(1) 催化石墨化对降低C/C复合材料的石墨化温度(石墨化程度不降低)是可行的,效果显著。

(2) 添加入C/C中硼类催化剂(<5.0wt%),在石墨化热处理中,以置换固溶体和间隙固溶体的形式存在于C/C复合材料中。

(3) 在石墨化温度是2100 、使用硼催化剂、用量小于5.0wt%的石墨化工艺条件下,使玻璃碳基C/C复合材料的石墨化度达到了82%。

(4) 在催化剂作用下,PAN基高强碳纤维于2500 达到了83%的石墨化度。

(5) 本研究若应用于现行石墨化工艺中,无论是在保护设备、简化生产条件,还是在降低残余热应力、节约能源、降低C/C制造成本、开拓树脂在C/C中的应用等方面,效益显著,具有广阔前景。

## 参考文献

- 1 Fitzer, Erich. The future of carbon-carbon composites. Carbon, 1987, 25: 163
- 2 谢有赞著. 碳石墨材料工艺. 湖南大学出版社, 1988
- 3 陈蔚然著. 碳素材料工艺基础. 湖南大学出版社, 1985
- 4 小林和夫. 碳的结构(译文). 新型碳材料, 1986, (1)
- 5 J. A. Turnbull, et al. Carbon, 1966, 3: 387
- 6 许顺生著. 金属X射线学. 上海科学技术出版社, 1962
- 7 C. E. Lowell. J. Amer. Cer. Soc., 1967, 50 (3): 142
- 8 宫崎治, 吉田久良, 小林和夫. 炭素, 1984, (119): 215
- 9 R. J. Zaldivar, etc. Carbon, 1992, 30: 711
- 10 Marsh H. et al. J. Appl. Chem., 1970, 20: 133
- 11 R. J. Zaldivar, etc. 20th biennial Conf. Carbon, 1991, 388

稿件收到日期: 1998. 5. 14

修改稿收到日期: 1998. 8. 20

李崇俊, 男, 1969年9月, 博士研究生, 主要从事复合材料的研究工作。联系地址: 西安市101信箱(邮编710025)

在添加催化剂的C/C中,由于在一定温度下,硼在