

# 碳纤维表面 h-BN 耐高温涂层的制备及表征

龙国宁<sup>1</sup>, 黄小忠<sup>2</sup>, 陈金<sup>3</sup>

(1. 中南大学 物理与电子学院, 长沙 410083; 2. 中南大学 航天与航空学院, 长沙 410083;  
3. 西南技术工程研究所, 重庆 400039)

**摘要:** **目的** 在碳纤维表面制备六方氮化硼涂层, 以提高纤维的抗氧化、耐高温性能, 拓宽其在高温领域的应用。 **方法** 以硼酸、尿素、氨气和氮气作为原始材料, 先通过浸渍法在碳纤维表面涂覆硼酸和尿素的混合溶液, 然后将其放置在氨气和氮气氛围中进行高温热解。采用电子显微镜分析涂层的形貌, 观察涂层与碳纤维的结合是否良好; 采用傅里叶红外光谱、X 射线电子能谱及 X 射线衍射等测试技术对涂层的成分和结构进行表征。 **结果** 碳纤维表面的涂层连续, 形貌良好。红外光谱中, 在 1399, 799  $\text{cm}^{-1}$  处存在 B—N 键和 B—N—B 键的特征峰。X 射线衍射图谱中, 在 43.64° 和 53.93° 存在六方氮化硼(001)晶面和(004)晶面的特征峰。X 射线电子能谱分析表明, 涂层中存在 O, B, C 和 N 四种元素, 且 B 与 N 的原子比接近 1:1。 **结论** 实验中成功制备了 h-BN 涂层碳纤维, 且涂层和碳纤维结合较好。涂层中的 h-BN 结晶度良好, 纯度较高, 但少量氧化物的存在会对 h-BN 涂层碳纤维耐高温性的提升有所影响, 如何进一步提高 h-BN 涂层的纯度有待研究。

**关键词:** 碳纤维; 六方氮化硼; 溶液浸渍法; 热处理; 耐高温; 表面形貌

**中图分类号:** TQ342 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2015)09-0084-05

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.09.014

## Preparation and Characterization of h-BN High-temperature Resistant Coating on the Surface of Carbon Fibers

LONG Guo-ning<sup>1</sup>, HUANG Xiao-zhong<sup>2</sup>, CHEN Jin<sup>3</sup>

(1. School of Physics and Electronics, Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Aeronautics and Astronautics, Central South University, Changsha 410083, China;

3. Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China)

**ABSTRACT:** **Objective** Hexagonal boron nitride coatings were prepared on carbon fiber surface, in order to improve the oxidation resistance and high temperature resistant performance of the fiber, so as to broaden its application in the field of high temperature.

**Methods** With boric acid, urea, ammonia and nitrogen gas as raw materials, a mixture of boric acid and urea solution was coated on the carbon fiber surface through impregnating method, and the coating was then placed in the ammonia and nitrogen atmosphere

收稿日期: 2015-05-29; 修订日期: 2015-08-07

Received: 2015-05-29; Revised: 2015-08-07

作者简介: 龙国宁(1989—), 男, 湖南人, 硕士研究生, 主要研究隐身材料、电磁场与微波技术。

**Biography:** LONG Guo-ning (1989—), Male, from Hunan, Master graduate student, Research focus: stealth materials and electromagnetic field and microwave technology.

通讯作者: 黄小忠(1968—), 男, 湖南人, 教授, 主要研究方向为隐身材料。

**Corresponding author:** HUANG Xiao-zhong (1968—), Male, from Hunan, Professor, Research focus: stealth material.

for high temperature pyrolysis. The morphology of the coating was observed by electronic microscope analysis to check whether the coating was well bonded with the carbon fiber. Fourier infrared spectra, X ray electronic energy spectrum and X-ray diffraction (XRD) were used to characterize the composition and structure of the coating. **Results** The coating on the surface of the carbon fiber was continuous and had good appearance. In the infrared spectrum, B—N key and B—N—B key characteristic peaks occurred at 1399, 799  $\text{cm}^{-1}$ . In the X-ray diffraction pattern, (001) crystal plane and (004) crystal plane characteristic peaks of hexagonal boron nitride appeared at 43.64° and 53.93°, respectively. X-ray photoelectron analysis showed the existence of the four elements of O, B, C and N, and a B/N atom ratio of close to 1:1. **Conclusion** H-BN coated carbon fiber was successfully prepared, and the coating was well bonded with the carbon fiber. The h-BN in the coating had good crystallinity and high purity, but the existence of a small amount of oxide had influence on the thermostability improvement of h-BN coated carbon fiber. More works have to be done to study how to further improve the purity of h-BN coatings.

**KEY WORDS:** carbon fiber; h-BN; solution dip coating; heat treatment; thermostability; surface morphology

随着碳纤维生产技术的快速发展,碳纤维增强复合材料在军工、民用领域都得到了广泛应用,同时随着应用领域的不断拓展,人们对碳纤维的性能也提出了更高的要求。在碳纤维表面引入一层功能涂层,是实际工程应用中改进和调整碳纤维性能的一种主要方法。当空气温度上升到 400  $^{\circ}\text{C}$  时,碳纤维表面会开始氧化,导致纤维强度大幅下降,这大大限制了碳纤维在高温领域的应用。在表面引入一层具有高温抗氧化性能的涂层可以提高碳纤维的耐高温性能<sup>[1-5]</sup>,从而有效解决这一问题。

六方氮化硼具有高电阻率、极低的介电常数等优异电学性能,并且密度低,熔点高,导热性能良好,因六方结构而具有良好的润滑性和抗腐蚀性,是作为高强度陶瓷复合材料中纤维保护膜的一个选择。目前已经发现,使用碳纤维和氮化硼进行编织或者在纤维增强复合材料界面涂氮化硼保护膜,可以显著提高材料的高温抗氧化性<sup>[6-10]</sup>。

在碳纤维表面制备涂层存在两个难题:一是如何在圆柱体的纤维表面制备均匀的高纯度保护层;二是涂层制备过程为高温过程,要保证碳纤维不被氧化。在平面基体上制备氮化硼涂层,国内外一般采用化学气相沉积法。例如, Li S 等人采用化学气相沉积法成功地在 Cu 片和 Si 片上制备了大面积六方氮化硼原子层<sup>[11]</sup>; Shi Y 等人采用常压化学气相沉积法在多晶 Ni 薄膜上制备了多层六方氮化硼涂层<sup>[12]</sup>。化学气相沉积法虽然可以通过精确控制气相掺杂的淀积过程,制备出高纯度的六方氮化硼涂层,但是由于实验反应物多为有毒气体,且设备工艺复杂,生产成本较高,实验过程中具有一定的危险性,因此难以适应大规模的工业生产<sup>[13]</sup>。与化学气相沉积法相比,溶液浸渍法的设备工艺相对简单,生产成本低廉,具有很好的工业应用前景。黎鹏等人以三乙醇胺和硼

酸为原料,合成了硼酸氨基三乙脂,在氨气氛围下热解得到氮化硼,再升温使氮化硼结晶,并通过浸渍法将之应用在玻璃纤维织物上<sup>[15]</sup>。该方法同样可用于在碳纤维表面制备 h-BN 涂层,再结合高温热解的方法,可以有效解决涂层制备过程中因纤维易损而导致力学性能下降的问题。文中采用先溶液浸涂,再高温热解的方法,成功制备了表面连续的六方氮化硼涂层碳纤维。

## 1 实验

### 1.1 涂层碳纤维的制备

采用 PAN 基高强度碳纤维。碳纤维表面的有机保护膜会影响涂层与纤维的结合,所以在制备涂层之前,需将碳纤维表面的有机保护膜除去。前处理方法如下:将 PAN 基碳纤维置于氮气氛围的管式炉中,在 750  $^{\circ}\text{C}$  下保温 10 min,取出后放入丙酮溶液中超声清洗,以除去有机保护膜分解后的残余物质。经过高温处理后,碳纤维表面积增大,有利于涂层的生成。

浸涂溶液是在超声波震荡环境下,将尿素与硼酸溶入无水乙醇中制得,尿素和硼酸的质量比为 1.5:1。浸涂在超声波震荡条件下进行。将预处理后的碳纤维浸入浸涂溶液中 20 min,静置 15 min 后取出,再放入 100  $^{\circ}\text{C}$  的干燥箱中干燥。待纤维完全干燥后,重复上述操作三四次。

干燥后的碳纤维通过管式炉进行高温热解处理。在管式炉中同时通入氮气和氨气,通入速率分别为 15, 20  $\text{mL/min}$ ,并以 10  $^{\circ}\text{C/min}$  的升温速度升温到 1200  $^{\circ}\text{C}$ ,保温 3.5 h 后,即获得耐高温 h-BN 涂层碳纤维。

### 1.2 分析测试

通过扫描电镜观察碳纤维涂层的表面形貌,分析

浸涂效果。通过傅里叶转换红外线光谱仪分析涂层的结构及成分。通过 X 射线衍射仪分析涂层的结晶情况。通过 X 射线光电子能谱仪分析涂层的主要元素成分,探讨涂层表面成分比例。

## 2 结果与讨论

### 2.1 涂层形貌

图 1 为耐高温 h-BN 涂层碳纤维表面的 SEM 图。涂层和碳纤维的匹配是制备涂层成功与否的关键,如果二者不匹配,涂层会出现开裂、剥落现象,不能起到

保护碳纤维的作用;如果二者相互匹配,涂层就不会有开裂、剥落的现象出现,从而起到提高碳纤维抗氧化性的作用。从图 1 中可以看出,涂层纤维表面大部分光滑平整,没有开裂、剥落现象,但是部分纤维的表面存在少量气孔。这是由于碳纤维经过浸渍后,表面存在气体,当热处理温度升高时,气体被排出,在涂层上留下微小气孔。此外,图中可以清楚地看到纤维表面凹凸处的情况。由于纤维预处理工艺和手工浸渍工艺相对粗糙,有少数颗粒附着在纤维表面,难以确保碳纤维表面涂层厚度均匀,从而造成了涂层碳纤维表面存在凹凸和少量颗粒。总体来看,涂层碳纤维表面质量良好,涂层连续且与碳纤维的结合良好。

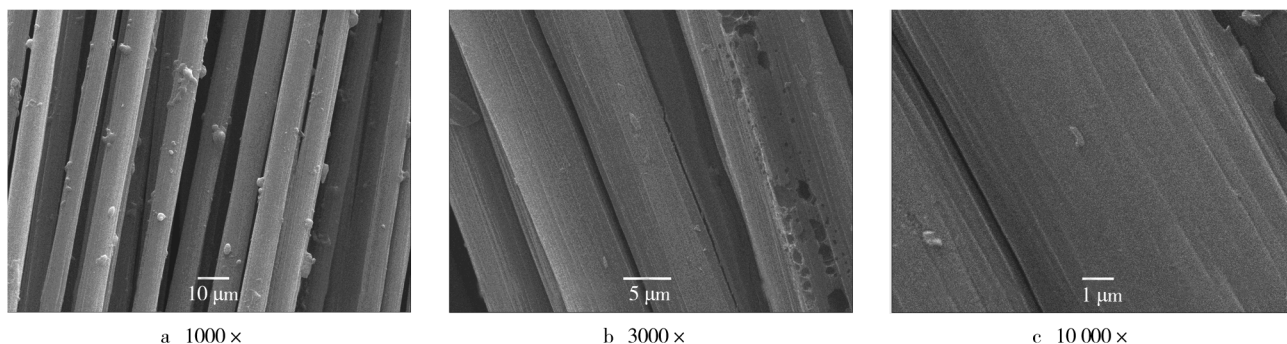


图 1 h-BN 涂层碳纤维表面 SEM 形貌

Fig. 1 SEM images of the h-BN coated carbon fiber

### 2.2 涂层成分结构

氮化硼结构有两种杂化方式,分别为  $sp^3$  杂化方式成键和  $sp^2$  杂化方式成键。氮化硼晶体结构有六方氮化硼(h-BN)、菱形氮化硼(r-BN)、立方氮化硼(c-BN)和密堆六方氮化硼(w-BN),其中具有应用效果的只有 h-BN 和 c-BN。本实验的目的是制备 h-BN 涂层,如果红外光谱中出现 h-BN 化学键的特征峰值,即说明涂层中有 h-BN 存在。

红外光谱技术可以表征涂层中物质的化学键形式,图 2 为 h-BN 涂层碳纤维的红外光谱图。谱图中,在  $1399\text{ cm}^{-1}$  和  $799\text{ cm}^{-1}$  处出现了明显的红外吸收峰,其中  $1399\text{ cm}^{-1}$  处的红外吸收峰为 B—N 键伸缩振动的特征峰, $799\text{ cm}^{-1}$  处的红外吸收峰为 B—N—B 键弯曲振动的特性峰。h-BN 和无定型氮化硼(t-BN)有类似的化学键,但是结晶形态的 h-BN 具有更优异的性能,能更明显地提升碳纤维的抗氧化性能。为确定涂层中是否存在结晶形态的 h-BN,进行了进一步检测。

图 3 为 h-BN 涂层碳纤维的 X 射线衍射图。t-BN 不是结晶形态,没有 X 射线衍射晶面衍射峰,而 h-BN

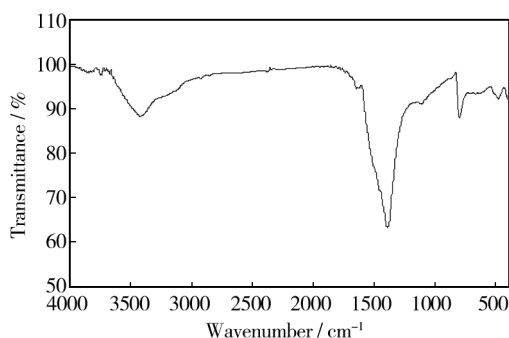


图 2 h-BN 涂层碳纤维的红外光谱图

Fig. 2 FI-IR of the h-BN coated carbon fiber

具有 X 射线衍射晶面衍射峰。图 3 中,在  $25.29^\circ$  有一个强峰,这是基体碳结构的衍射峰。在  $43.64^\circ$  和  $53.93^\circ$  均出现了相对较弱的衍射峰,这两个峰表征的分别是 h-BN 的(001)晶面和(004)晶面,由此说明涂层中 BN 具有较好的结晶。h-BN 的(001)晶面衍射峰值比较弱,可能是因为涂层较薄导致信号微弱,也可能是因为其他少量物质的存在导致涂层不纯。h-BN 具有与石墨类似的结构,耐高温性能非常好,为了改善碳纤维的高温抗氧化性能,制备的涂层需为

h-BN 涂层,且涂层结晶度和纯度越高越好。涂层的结晶程度已通过 X 射线衍射图得到反映,纯度则通过 XPS 技术进行进一步表征。

图 4 为 BN 涂层的 XPS 扫描全谱和 N 1s,B 1s 窄

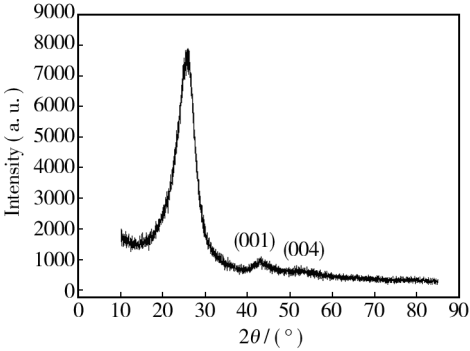


图 3 h-BN 涂层碳纤维 XRD 衍射图  
Fig. 3 XRD pattern of the h-BN coated carbon fiber

谱。由图 4a 可知,涂层中有 B,C,N 和 O 四种元素存在,其中 C 元素来自碳纤维基体,O 元素的掺入导致了涂层纯度降低。N 1s 和 B 1s 位置分别在 398.42, 191.02 eV,而纯 h-BN 中 N 1s 和 B 1s 特征峰值分别为 398.40,190.80 eV<sup>[14]</sup>。根据 FTIR 和 XRD 检测结果已知涂层中有 h-BN 生成,而 XPS 检测中 N 1s 和 B 1s 有所偏移,这是由于有氧化物存在。表 1 为 XPS 测试的相关数据。由表 1 可知,涂层表面 O 1s,N 1s, B 1s 和 C 1s 的原子数分数分别为 7.3%,26.19%, 22.63% 和 43.88%。B 和 N 的原子比接近 1:1,可认为符合 h-BN 中 B 和 N 的比例,进而说明 BN 涂层纯度较高,仅有少量氧化物存在。涂层中存在氧元素是由于在制备过程中带入了水以及空气中的水吸附在纤维表面。为改善碳纤维的高温抗氧化性能,应尽量减少氧元素的掺入,因此在制备工艺上应尽量减少高温热解系统中的水含量。

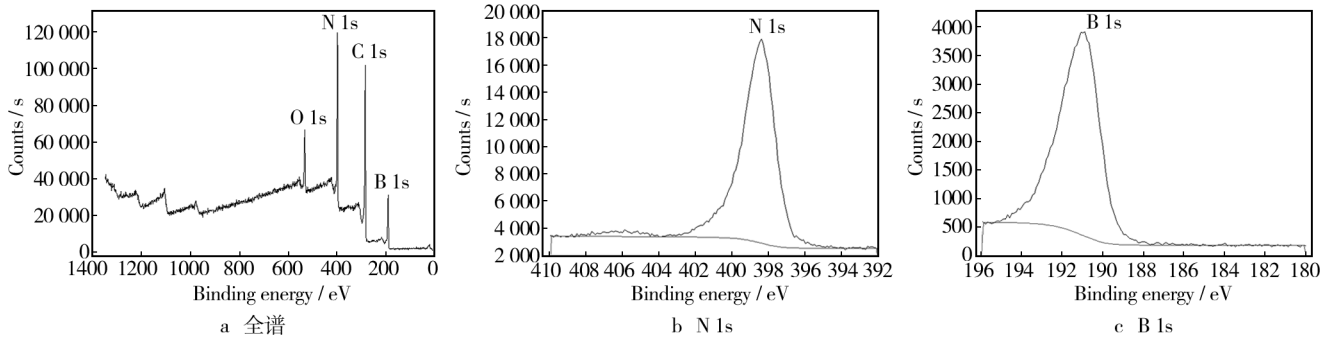


图 4 BN 涂层的 XPS 图谱  
Fig. 4 XPS patterns of the h-BN coated carbon fiber

表 1 XPS 测量扫描谱数据  
Tab.1 Measurement data of XPS

Orbit	Atom percent/%	Binding energy/eV
O 1s	7.30	532.58
N 1s	26.19	398.42
B 1s	22.63	191.02
C 1s	43.88	284.74

3 结论

- 1) 采用先浸渍、后高温氮化的方法在碳纤维表面成功制备了氮化硼涂层。涂层中的氮化硼为六方氮化硼(h-BN),且具有较好的结晶度和较高的纯度。
- 2) BN 涂层碳纤维表面没有出现涂层开裂、剥离的现象,涂层和纤维结合良好。

3) 涂层中存在的氧化物会对 h-BN 涂层碳纤维耐高温性的提升有所影响,进一步提高 h-BN 涂层的纯度有待研究。

参考文献

[1] 王春净,代云霏. 碳纤维复合材料在航空领域的应用[J]. 机电产品开发与创新,2010,23(2):14—15.  
WANG Chun-jing,DAI Yun-fei. Application of Compositod Carbon Fiber in Aviation Field[J]. Development & Innovation of Machinery & Electrical Products,2010,23(2):14—15.

[2] 姚怀,郭军华,崔文聪,等. 碳纤维化学镀镍表面改性研究[J]. 表面技术,2014,43(5):16—19.  
YAO H, GUO J H, CUI W C, et al. Study on Electroless Nickel Plating for Surface Modification of Carbon Fiber[J]. Surface Technology,2014,43(5):16—19.



- [3] 寇玉洁,张盼盼,牛永安,等. 耐磨涂层用 SiC/PI 复合薄膜的碳化研究[J]. 表面技术,2014,43(2):42—48.  
KOU Y J,ZHANG P P,NIU Y A,et al. Study on the Structure of SiC/PI Composite Film and Its Performance in Carbonization Process[J]. Surface Technology,2014,43(2):42—48.
- [4] 黄小忠,王竹,段曦东,等. 碳纤维表面氮化硼涂层的制备[J]. 表面技术,2011,40(4):1—3.  
HUANG X Z,WANG Z,DUAN X D,et al. Formation of BN Coating on PAN Carbon Fiber[J]. Surface Technology,2011,40(4):1—3.
- [5] GHAEMI F,YUNUS R,SALLEH M A M,et al. Effects of the Surface Modification of Carbon Fiber by Growing Different Types of Carbon Nanoparticles on the Mechanical and Thermal Properties of Polypropylene[J]. Rsc Advances,2015,5:28822—28831.
- [6] 葛雷,杨建,丘泰. 六方氮化硼的制备方法研究进展[J]. 电子元件与材料,2008,27(6):22—25.  
GE L,YANG J,QU T. Study Progress of Preparation Methods of Hexagonal Boron Nitride[J]. Electronic Component and Materials,2008,27(6):22—25.
- [7] KIM K K,HSU A,JIA X,et al. Synthesis and Characterization of Hexagonal Boron Nitride Film as a Dielectric Layer for Graphene Devices[J]. Acs Nano,2012,6(10):8583—8590.
- [8] REISCHER F,PIPPEL E,WOLTERS D J,et al. Carbon Fibre-reinforced Magnesium: Improvement of Bending Strength by Nanodesign of Boron Nitride Interlayers[J]. Materials Chemistry & Physics,2007,104(1):83—87.
- [9] KUMAR S,SINGH R N. Single and Double Deflections of Cracks at the Carbon-Carbon/BN Coating Interfaces in Ceramic-matrix Composites[J]. Journal of the American Ceramic Society,2005,81(5):1329—1338.
- [10] NAGASHIMA A,TEJIMA N,GAMOU Y,et al. Electronic Dispersion Relations of Monolayer Hexagonal Boron Nitride Formed on the Ni(111) Surface[J]. Physical Review B Condensed Matter,1995,51(7):4606—4613.
- [11] LI S,CI L,HAO L,et al. Large Scale Growth and Characterization of Atomic Hexagonal Boron Nitride Layers[J]. Nano Letters,2010,10(8):3209—3215.
- [12] SHI Y,HAMSEN C,JIA X,et al. Synthesis of Few-layer Hexagonal Boron Nitride Thin Film by Chemical Vapor Deposition[J]. Nano Letters,2010,10(10):4134—4139.
- [13] 林良旭. 新型 h-BN 的合成及性能研究[D]. 福州:福建师范大学,2007.  
LIN L X. The Synthesis and Performance of New Type h-BN[D]. Fuzhou: Fujian Normal University,2007.
- [14] DAS M,GHATAK S. Synthesis of Boron Nitride from Boron Containing Poly(Vinyl Alcohol) as Ceramic Precursor[J]. Bulletin of Materials Science,2012,35(1):99—102.
- [15] 黎鹏,竺林,黄健. 有机先驱体法制备氮化硼涂层改性玻璃纤维织物[J]. 玻璃纤维,2013,2(1):35—40.  
LI P,ZHU L,HUANG J. Preparation of Boron Nitride Coated Glass Fabrics by Precursor Method[J]. Fiber Glass,2013,2(1):35—40.

(上接第 71 页)

- [74] XIE Yi-bing,FANG Xiu-qin. Electrochemical Flexible Supercapacitor Based on Manganese dioxide-titanium Nitride Nanotube Hybrid[J]. Electrochimica Acta,2014,120:273—283.
- [75] 梁红波,熊磊,徐海涛,等. 超支化聚氨酯/TiO<sub>2</sub> 自清洁光固化涂层的制备及性能研究[J]. 表面技术,2011,40(6):10—13.  
LIANG Hong-bo,XIONG Lei,XU Hai-tao,et al. Preparation and Properties of Hyperbranched Polyurethane/TiO<sub>2</sub> Self-cleaning UV Curable Coating[J]. Surface Technology,2011,40(6):10—13.
- [76] HUAN Z,FRATILA-APACHITEI L E,APACHITEI I,et al. Synthesis and Characterization of Hybrid Micro/Nano-structured NiTi Surfaces by a Combination of Etching and Anodizing[J]. Nanotechnology,2014,25(5):055602.
- [77] 赵忠义,陈慧苗,王宁,等. 以酵母粉为模板制备的多孔/中空 TiO<sub>2</sub> 的储氢性能研究[J]. 稀有金属材料与工程,2013,42(12):2467—2471.  
ZHAO Zhong-yi,CHEN Hui-miao,WANG Ning,et al. Hydrogen Storage Property of Porous/Hollow TiO<sub>2</sub> Using Yeast as Template[J]. Rare Metal Materials and Engineering,2013,42(12):2467—2471.
- [78] BENKARA S,ZERKOUT S. Preparation and Characterization of ZnO Nanorods Grown into Aligned TiO<sub>2</sub> Nanotube Array[J]. J Mater Environ Sci,2010,1(3):173—188.
- [79] 苏会东,刘瑛,魏守强,等. 光沉积银微弧氧化 TiO<sub>2</sub> 膜光催化杀菌研究[J]. 表面技术,2006,35(1):25—27.  
SU Hui-dong,LIU Ying,WEI Shou-qiang,et al. Effect of Silver Deposition on Photocatalytic Disinfection Activity of TiO<sub>2</sub> by Micro-arc Oxidation[J]. Surface Technology,2006,35(1):25—27.