

影响石墨材料浸泡 N_2O_4 后 密封性的研究分析

李正大, 吴海英, 王少鹏
(西安航天动力研究所, 陕西 西安 710100)

摘 要: 为验证石墨材料与 N_2O_4 介质的相容性, 对 4 种不同石墨材料进行了 N_2O_4 介质浸泡试验。针对试验结果, 从石墨材料气孔率、浸渍树脂、石墨基材、石墨元素分析及石墨微观结构等方面, 研究分析了石墨材料介质浸泡后影响其密封性能的原因。分析认为石墨杂质和微观组织结构对石墨材料耐 N_2O_4 介质有重要影响。

关键词: 石墨材料; N_2O_4 介质; 密封性

中图分类号: V250-34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9374 (2013) 03-0093-06

Analysis of factors affecting sealing performance of graphite sealing material after soaking in N_2O_4

LI Zheng-da, WU Hai-ying, WANG Shao-peng
(Xi'an Aerospace Propulsion Institute, Xi'an 710100, China)

Abstract: The soak test of four kinds of graphite sealing material was performed in N_2O_4 to verify the compatibility of graphite material and N_2O_4 . According to the test results, the reason to influence the sealing performance of graphite material is analyzed in the aspects of the graphite porosity, impregnating resin, graphite substrate material, graphite element and microstructure. Analysis result indicates that the graphite impurities and microstructure has important influence on N_2O_4 resistance characteristic of graphite material.

Keywords: graphite material; N_2O_4 ; sealing performance

0 引言

石墨材料具有优良的润滑和导热性能, 良好的耐高温、耐低温、耐腐蚀性能和一定的机械强

度, 广泛用于端面密封摩擦副材料^[1]。常规系列液体火箭发动机使用的推进剂中氧化剂是红色液态 N_2O_4 , 发动机涡轮泵中用于密封氧化剂的端面密封摩擦副材料主要是浸渍酚醛树脂的石墨材料。由于红色液态 N_2O_4 具有强氧化性, 石墨材

收稿日期: 2013-01-09; 修回日期: 2013-04-02

作者简介: 李正大 (1979—), 男, 工程师, 研究领域为机械密封技术

料与红色液态 N_2O_4 应具有良好的相容性。将石墨材料加工成密封件放入液态 N_2O_4 介质中浸泡一定时间, 试后对比其浸泡前后质量、外观及气密性等, 可以初步验证石墨材料的介质相容性。

不同的石墨材料在浸泡 N_2O_4 介质后其气密性检查相差较大。本文选择高强度浸渍酚醛树脂石墨密封材料为试验对象, 通过 N_2O_4 介质浸泡试验, 从石墨材料气孔率、浸渍树脂、石墨基材、石墨元素分析及石墨微观结构等方面分析了影响石墨材料密封性能的原因。

介质浸泡试验是端面密封石墨密封材料筛选的基础, 为石墨材料能否进一步参加后续试验提供重要的依据。端面密封介质运转结果表明, 石墨材料介质浸泡后气密性能的好坏与介质运转试验结果有着密切的关联, 浸泡后密封性好, 介质运转试验结果相对好; 反之, 浸泡试验结果差,

则介质运转试验结果相对差。

1 红色液态 N_2O_4 性质

N_2O_4 具有强氧化性、蒸汽压较高、易挥发、可溶于水形成硝酸。无水 N_2O_4 对金属的腐蚀性很小, 腐蚀作用随水份含量增加而加剧, N_2O_4 可以连续吸收大气中水份使其本身含水量不断增加, 加速其对金属的腐蚀。

2 试验石墨材料

选择 4 种不同厂家及配方的石墨材料, 编号分别为 1#, 2#, 3# 及 4#, 其中 2# 和 3# 是以焦炭粉为主要材料的石墨。1# 和 4# 是以高耐磨炭黑为主要材料的石墨, 具体区别见表 1。

表 1 石墨编号及区别

Tab. 1 Main composition and parameters of four kinds of graphite material

石墨编号	1#	2#	3#	4#
石墨主要成分	高耐磨炭黑	焦炭	焦炭	高耐磨炭黑
肖氏硬度 HS	82	87	77	79
体积密度/($g \cdot cm^{-3}$)	1.90	1.89	1.80	1.83
开口气孔率/%	1.09	1.83	3.44	2.62
毛坯粉料颗粒	325 目	325 目	325 目	235 目
浸渍树脂	均为无醇酚醛树脂			

3 介质浸泡试验

3.1 试验方法

选择 4 种不同厂家及配方的石墨材料, 制作成密封静环, 密封面经过研磨抛光处理, 表面粗糙度 $Ra \leq 0.01 \mu m$ 。编号依次为 1#-1, 2#-1, 3#-1 及 4#-1。对同种石墨静环单独浸泡, 为避免 N_2O_4 介质挥发和吸收水分, 将产品浸泡

在封闭容器中, 浸泡时间 4 h。浸泡完成后将产品取出, 不经过清洗, 用绢布轻拭后在抽风状态下使介质挥发。试验完成后对比浸泡前后静环质量、密封面外观及 0.5 MPa 下气密性。

3.2 试验结果

通过 N_2O_4 介质浸泡试验, 试验结果如表 2 所示:

1) 浸泡前后产品重量无明显变化, 失重在 0.02% 以内;

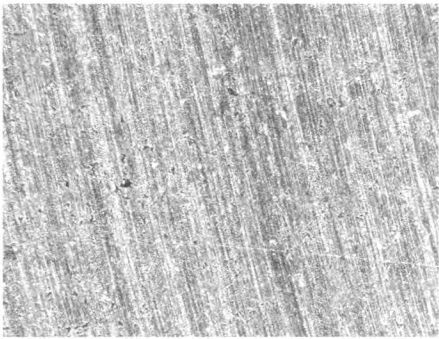
- 2) 浸泡前后 1#-1 和 2#-1 石墨静环密封面外观变化不大, 均为镜面; 3#-1 和 4#-1;
- 3) 墨静环密封面与浸泡前变化较大, 密封面出现麻点;
- 4) 浸泡前后 1#-1 和 2#-1 石墨静环气检泄漏量变化不大, 3#-1 和 4#-1 石墨静环浸泡后气检泄漏量明显增大;
- 5) 通过浸泡试验说明, 1# 和 2# 石墨与 N_2O_4 耐介质性较好, 3# 和 4# 石墨与 N_2O_4 耐介质性较差。

表 2 介质浸泡试验结果
Tab. 2 Soaking test results

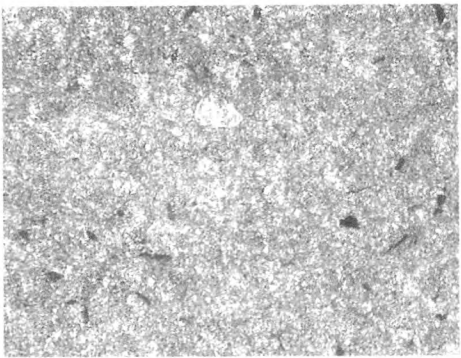
石墨	状态	泄漏量/ ($\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$)	重量/g	密封面 外观
1#-1	浸泡前	0.5	29.188	镜面
	浸泡后	0.8	29.186	镜面
2#-1	浸泡前	1.3	29.555	镜面
	浸泡后	1.6	29.551	镜面
3#-1	浸泡前	0.2	29.508	镜面
	浸泡后	13	29.501	有麻点
4#-1	浸泡前	1.83	29.812	镜面
	浸泡后	11	29.805	有麻点

4 石墨密封面放大观察

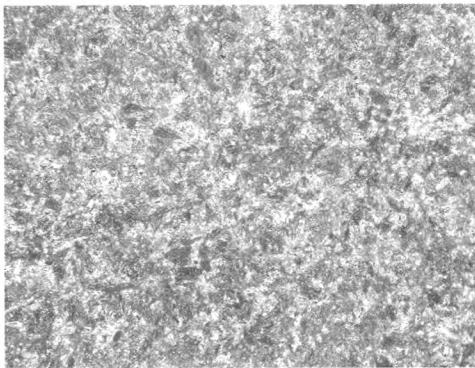
利用 VHE-600E 金相显微镜对介质浸泡后 1#, 2#, 3# 及 4# 静环密封面进行 200 倍放大观察, 石墨浸泡 N_2O_4 后表面情况如图 1 所示。可看出 3# 和 4# 石墨表面附有深黄色物质明显高于 1# 和 2# 石墨, 深黄色物质判断是 N_2O_4 腐蚀痕迹。



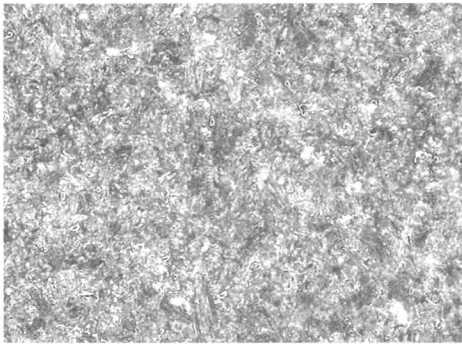
1# 石墨



2# 石墨



3# 石墨



4# 石墨

图 1 石墨浸泡后表面放大图
Fig. 1 Micrographs of graphite surface after being soaked in N_2O_4

5 试验分析

为了分析介质浸泡后影响石墨材料气密性的原因, 从石墨气孔率、浸渍用酚醛树脂和石墨基材三方面进行排查试验。

5.1 石墨气孔率对介质浸泡后密封气密性的影响
试验分析

对开口气孔率偏大的 3# 和 4# 石墨材料, 加工成石墨环, 对其进行补浸酚醛树脂, 以减小其

气孔率,补浸前后气孔率和体积密度见表 3。

表 3 石墨补浸树脂前后体积密度和气孔率

Tab. 3 Density and porosity of graphite before and after re-impregnating resin

石墨	状态	体积密度/(g·cm ⁻³)	气孔率/%
2#	补浸树脂前	1.80	3.44
	补浸树脂后	1.91	1.29
4#	补浸树脂前	1.83	2.62
	补浸树脂后	1.90	1.17

从表 2 对比中可以看出,经过补浸树脂,石墨的体积密度和气孔率均有所改善。对补浸树脂后的石墨环加工成密封静环进行了 N₂O₄ 介质浸泡试验,试验方法与以前相同。试验结果表明补浸树脂后的石墨材料介质浸泡后其气密性没有得到改善,如表 4 所示。

表 4 补浸树脂石墨介质浸泡试验结果

Tab. 4 Soaking test results of graphite after re-impregnating resin

石墨	状态	泄漏量/(ml·min ⁻¹)	重量/g	密封面外观
3#-2	浸泡前	0.2	29.734	镜面
	浸泡后	9	29.729	有麻点
4#-2	浸泡前	0.2	30.006	镜面
	浸泡后	18.7	30.000	有麻点

5.2 树脂对介质浸泡的影响试验分析

石墨材料在制备过程中会在其内部残留许多气孔,一般在 10%~20%之间,一般是通过真空浸渍和加压浸渍树脂来降低材料的气孔率,提高材料的密度和强度^[2]。树脂固化后形成交联网状结构,体型结构紧密,具有优良的力学性能、化学稳定性及热稳定性^[3],但是不排除有和 N₂O₄ 介质反应的可能性。为了排查介质对酚醛树脂的影响,分别取 2# 石墨用酚醛树脂和 4# 石墨用酚醛树脂进行介质浸泡试验,对比 2 种酚醛树脂与介

质反应情况。将酚醛树脂固化成固体试样,对其进行 N₂O₄ 介质浸泡试验,将树脂浸泡 4 h,记录试样浸泡前后外观及质量,验证其相容性。结果如图 5 所示。

表 5 树脂介质浸泡试验结果

Tab. 5 Test results of resin before and after soaking in N₂O₄

石墨	浸泡前 质量/g	浸泡后 质量/g	浸泡前 外观	浸泡后 外观
2# 石墨 树脂	3.100 4	3.102 9	镜面	镜面
4# 石墨 树脂	2.893 3	2.897 3	镜面	镜面

从表 5 中可看出树脂试样介质浸泡前后质量和表面外观无明显变化,说明树脂与 N₂O₄ 介质相容性良好。

5.3 石墨基材对介质浸泡影响试验分析

石墨基材即石墨经焙烧成型后未浸渍树脂的基体材料。对 2# 焦炭基石墨和 4# 炭黑基石墨加工的石墨环进行 N₂O₄ 介质浸泡试验,浸泡时间为 4 h,对比石墨基材前后研磨面外观,验证基材与介质反应情况,结果如表 6 所示。

表 6 石墨基体材料介质浸泡试验结果

Tab. 6 Test results of graphite substrate material before and after soaking in N₂O₄

石墨	浸泡前 质量/g	浸泡后 质量/g	浸泡前 外观	浸泡后 外观
2# 石墨 树脂	4.089 2	4.091 1	镜面	镜面
4# 石墨 树脂	3.735 5	3.831 7	镜面	有麻点

介质浸泡后,4# 石墨基材浸泡后质量增加了约 0.1 g,表面出现了麻点,2# 石墨基材质量和外观基本没有变化。

5.4 石墨元素成份测量

对 4 种石墨进行了元素分析,试验使用设备为 X 荧光光谱仪,检测依据 JY/T016-1996。从表 7 可以看出 1#, 2# 及 4# 石墨纯度较高,杂质较少。3# 石墨表面存在杂质较多,含有 Mg, Fe 及 Al 等金属元素。

表 7 石墨元素分析
Tab. 7 Analysis of graphite elements

石墨	%							
	C	Na	Mg	S	Cl	Al	Fe	Ca
1#	99.94			0.035 6				0.024 4
2#	99.97	0.015 8		0.009 5	0.004 0			0.000 7
3#	99.49	0.051 2	0.0064	0.036 3	0.139 0	0.057 6	0.068 5	0.151 0
4#	99.98	0.008 2		0.006 8	0.005 0			

5.5 石墨电镜扫描

1# 和 4# 石墨是不同厂家生产的炭黑基石墨, 其原材料配方及工艺过程基本相同, 1# 石墨二阶段原材料颗粒为 -325 目, 而 4# 石墨二阶段原材料颗粒为 -235 目。2 种石墨介质相容性相差较大。通过石墨元素分析, 2 种石墨杂质含量均较少, 没有过多的易氧化的金属元素。对 1# 和 4# 石墨进行了电子显微镜扫描 (SEM), 通过对比石墨微观形貌和结构, 找出两者差异。本文采用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜, 对 1# 和 4# 石

墨断面进行了 500 倍扫描分析。通过 SEM, 在同样放大倍率下, 可以看出 1# 石墨基体密度均匀, 结构致密、细腻, 基体连续性和整体性较好。而 4# 石墨图像呈云团状, 密度分布不均匀, 结构比 1# 石墨粗糙、颗粒大。如图 2 所示。

通过利用金相显微镜对 1# 石墨和 4# 石墨 200X 金相分析图 (图 3) 可以看出 4# 石墨结构颗粒度大, 颗粒之间界面明显; 而 1# 石墨结构上几乎看不出颗粒, 无明显界面, 基本成一个整体。进一步说明 1# 石墨结构明显好于 4# 石墨。

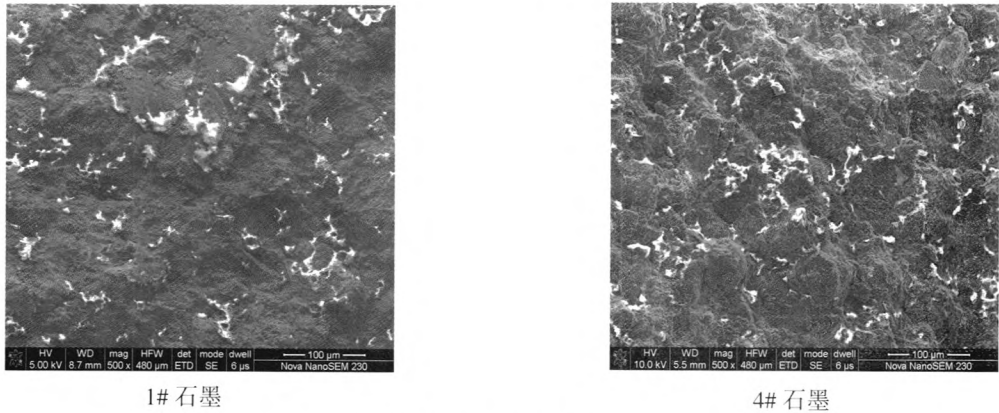


图 2 石墨断面微观形态
Fig. 2 Micro-morphology of fracture surface

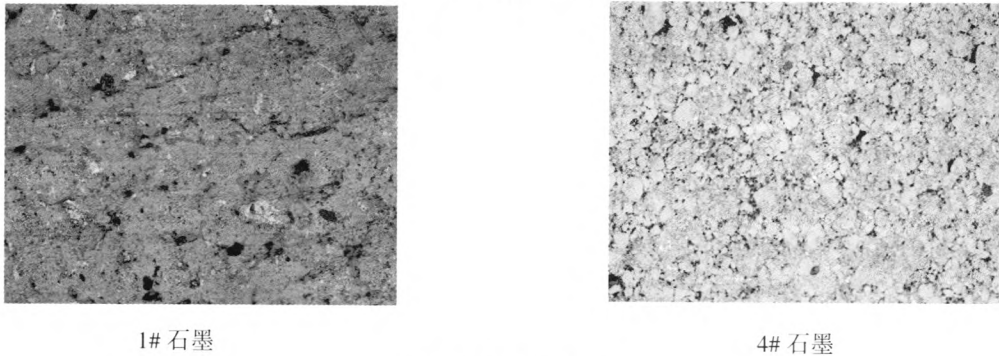


图 3 石墨面金相分析图
Fig. 3 Metallographic structures of graphite surface

6 分析与讨论

1) 3# 石墨和 4# 石墨材料经过补浸树脂后体积密度和开口气孔率质量有所提高, 但石墨材料介质相容性没有得到改善。可以看出通过补浸树脂降低石墨的开口气孔率不会改善石墨材料与 N_2O_4 浸泡后的气密性。

2) 2# 石墨浸渍树脂和 4# 石墨浸渍树脂介质浸泡前后表面状态没有变化, 石墨浸渍用酚醛树脂固化后形成交联网状结构, 体型结构紧密, 具有优良的化学稳定性, 与 N_2O_4 介质良好相容性。

3) 石墨材料在常温常压下, 不会发生任何化学变化。通过对 4 种石墨表面元素分析, 3# 石墨与其他 3 种石墨相比含杂质较多, 存在一些金属元素 Mg, Fe 及 Al 等, 由于这些微量金属杂质的存在, 对石墨反应有明显的促进作用, 使长时间浸泡在强氧化性气氛中石墨会缓慢形成层间化合物。石墨层间化合物一般为非常不稳定的物质, 在大气中能分解出来^[9]。石墨在氧化进行的同时对石墨基体产生腐蚀, 在表面形成凹痕, 影响石墨密封面的气密性。

4) 机械密封使用的石墨材料是颗粒结构型材料, 它是由各种不同粒度的不同原料, 通过添加黏结剂, 经混捏、成形、焙烧及石墨化而制成的^[9]。通过对 1# 石墨和 4# 石墨扫描电镜和金相分析图可以看出, 1# 石墨材料颗粒细, 密度均匀, 结构致密、细腻及连续性好, N_2O_4 介质不影响其气密性。4# 石墨颗粒粗, 石墨颗粒间界面明显, 结构形态杂乱, N_2O_4 介质对其气密性影响较大。石墨在氧化剂溶液中消耗的速度和材料的结构、密度及颗粒度有关, 可见石墨材料的组织结构影响其 N_2O_4 介质浸泡后的气密性。石墨的结构是由相互接触的颗粒单元组成, 它的性能取决于各组分材料固有特性和接触面的大小和接触的紧密程度^[9]。炭素原材料颗粒大小、形状、表面

状况及其分布不仅对石墨的机械强度、体积密度及抗氧化性性能等将产生极大的影响, 而且由于细粉颗粒间有更大的接触点, 细粉烧结强度比粗粉烧结强度大, 对石墨原材料和黏结剂经混捏、焙烧后的烧结强度有决定性作用。

7 结论

1) 石墨中存在微量金属元素杂质, 可以促进石墨材料与介质发生反应, 产生化学腐蚀, 影响了石墨材料与 N_2O_4 浸泡后的气密性。

2) 石墨材料组织结构影响着材料耐氧化性, 石墨材料颗粒细腻, 基体密度均匀、结构致密及连续性好的石墨材料, 浸泡 N_2O_4 后不影响其气密性。

3) 石墨的开口气孔率小幅变化、浸渍用酚醛树脂以及石墨基体原材料配方对介质浸泡结果没有明显影响。

4) 石墨材料介质浸泡后气密性试验可以初步验证其与 N_2O_4 的相容性, 对介质运转试验和后续试车提供了重要的依据, 后续的石墨材料端面密封介质运转试验也证明了这一点。

参考文献:

- [1] 刘其城, 夏金童, 周声勋, 等. 石墨的晶体缺陷及其润滑性的影响[J]. 炭素技术, 2000 (3): 2-3.
- [2] 黄荔海, 李贺军, 李克智, 等. 碳密封材料的研究进展及其在航空航天领域的应用 [J]. 宇航材料工艺, 2006 (4): 12-17.
- [3] 唐铁滨, 张爱民, 陆学东. 合成树脂浸渍含量对炭素机械密封材料性能的影响[J]. 炭素, 2001 (2): 40-44.
- [4] 金立国, 赵晓旭, 张锐. 耐高温氧化石墨材料抗氧化性能的研究[J]. 炭素, 2005 (2): 18-21.
- [5] 蒋文忠. 粒度对炭-石墨材料生产工艺与性能的影响[J]. 炭素技术, 2001 (3): 18-20.
- [6] 蒋文忠. 炭素工艺学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009.

(编辑: 马 杰)