

氧化硼-磷酸浸渍对中间相炭微球复合材料 抗氧化及力学性能的影响

雷卓研^{1,2}, 王志^{1,2}, 范恒冰², 马文斌², 陈健², 王旭²

(沈阳航空航天大学 1. 辽宁省通用航空重点实验室; 2. 安全工程学院, 沈阳 110136)

摘要: 以原位缩聚法制备的中间相炭微球/碳纳米管(MCMB/CNTs)复合微球为原料, 通过添加氧化硼(B_2O_3)粉体和磷酸浸渍对该复合材料进行了基体和表面改性。采用扫描电子显微镜(SEM)、三点弯曲法、热重分析(TG)以及恒温氧化测试方法对复合材料的表面形貌、弯曲强度以及抗氧化性能进行了表征与测试。结果表明: 添加适量的 B_2O_3 可以有效提升复合材料的抗氧化性能和弯曲强度, B_2O_3 含量超过 2% 时, 复合材料的弯曲强度逐渐下降。将含有 2% B_2O_3 的复合材料试样进行磷酸浸渍处理后, 试样的弯曲强度可达 66 MPa, 初始氧化温度 520℃, 经过 500℃ 恒温氧化 60 min 后其氧化失重率仅为 5%, 弯曲强度仍达到 50.3 MPa。

关键词: 中间相炭微球; 弯曲强度; 氧化失重率; 抗氧化

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Effect of B_2O_3 Doping and Phosphate Impregnation on Oxidation Resistance and Mechanical Properties of Mesocarbon Microbead Composites

LEI Zhuo-Yan^{1,2}, WANG Zhi^{1,2}, FAN Heng-Bing², MA Wen-Bin², CHEN Jian², WANG Xu²

(1. Liaoning General Aviation key laboratory, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China; 2. School of Safety Engineering, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China)

Abstract: Mesocarbon microbead/carbon nanotubes (MCMB/CNTs) composites were modified by adding B_2O_3 powders and phosphate impregnation and the MCMB/CNTs were prepared using *in-situ* thermal polymerization. The morphology, flexural strength and oxidation resistance behavior were studied using scanning electron microscope (SEM), three-point bending tests, thermo gravimetric analysis (TG) and isothermal oxidation method. The results show that the oxidation resistance and flexural strength of the composites are enhanced with proper amount of B_2O_3 . When the ratio of B_2O_3 is beyond 2%, the flexural strength of the sample begins to decrease. The sample with 2% B_2O_3 impregnated with phosphate reaches the highest flexural strength of 66 MPa, and the initial mass loss temperature of the samples is 520℃. After isothermal oxidation at 500℃ for 60 min, the mass loss and the flexural strength of the sample are 5% and 50.3 MPa, respectively.

Key words: mesocarbon microbead; flexural strength; mass loss; oxidation resistance

中间相炭微球(MCMB)具有自烧结性、高残炭率和高密度性等特点, 通过模压成型即可直接制备高密

高强炭材料, 是获得高性能炭材料的优质原料^[1-2]。然而 MCMB 基炭材料在高温有氧环境下, 若未进行

收稿日期: 2014-12-18; 收到修改稿日期: 2015-01-31

基金项目: 沈阳市科技计划项目(F12-277-1-33); 辽宁省高等学校杰出青年学者成长计划(LJQ2012014)

Shenyang Science and Technology Program (F12-277-1-33); Program for Liaoning Excellent Talents in University (LJQ2012014)

作者简介: 雷卓研(1990-), 女, 硕士研究生. E-mail: leizhuoyan@126.com

通讯作者: 王志, 教授. E-mail: zhiwang@sau.edu.cn

抗氧化处理,也会出现炭材料所固有的氧化腐蚀和强度下降^[3-4]等现象,从而限制了其在高温环境下的应用。随着 MCMB 基炭材料制备技术的日趋完善,如何提高其抗氧化性能,找到适合其结构特性的抗氧化方法已成为实现其工业化应用亟待解决的问题之一。近年来,人们在研究如何提高 MCMB 力学及充放电等性能的过程中,发现添加少量的 TiB₂^[5]、TiC^[6]、ZrB₂^[7]、SiC^[8]和 CNTs^[9-10]等物质会在一定程度上改善 MCMB 基炭材料的抗氧化性能,但是目前有关 MCMB 炭材料抗氧化性能方面的报道较少,尚缺乏专门深入的研究。

本工作以原位制备的 MCMB/CNTs 复合微球为原料,采用添加 B₂O₃ 粉体和磷酸液相浸渍相结合的方法对 MCMB/CNTs 进行处理,对比研究了不同处理工艺对 MCMB/CNTs 复合材料的抗氧化效果以及高温氧化后的力学性能,并对抗氧化机理进行了分析探讨。

1 实验方法

1.1 材料和浸渍剂的配制

多壁碳纳米管:采用化学气相沉积方法制得,经过混酸处理引入羟基、羰基、羧基等含氧官能团,碳纳米管的直径为 30~50 nm,长度为 0.5~2 μm^[11]。

中温煤沥青:以软化点为 98℃中温煤沥青作为制备中间相炭微球的原料,其喹啉不溶物含量为 7.3%。

实验选用的化学试剂有: H₃PO₄ 溶液(AR, 含量≥85.0%), 无水乙醇(AR, 密度为 0.789~0.791 g/mL (20℃), 浓度≥99.7%), B₂O₃(AR, 纯度≥98.0%)。具体配方如表 1 所示。

1.2 材料的制备和浸渍

在中温煤沥青中添加碳纳米管,充分混合后进行原位热缩聚反应,以吡啶为溶剂萃取得到含有 5%碳纳米管的中间相复合微球^[11-12]。分别与不同含量(2%、5%、10%)的 B₂O₃ 粉体放入高速球磨罐内混合,均匀混合后在 250 MPa 压力下冷压成

型为 30 mm×30 mm×(~4 mm)的块体材料;氮气气氛中,在管式炉内 1000℃下热处理 2 h,制备出含有不同比例的 B₂O₃ 的 MCMB/CNTs 复合块体材料。用低速金刚石切割机把样品切割成 5 mm×5 mm×4 mm 的块状。在无水乙醇中超声清洗,110℃恒温干燥 2 h。

把 B₂O₃ 含量为 2%的试样放入盛有磷酸浸渍液的水热反应釜中,在 160℃烘箱中恒温 2 h;浸渍结束后,在 110℃恒温干燥样品 3 h,然后在氮气气氛中管式炉内 450℃下热处理 2 h。

1.3 性能测试

采用北京恒久科学仪器厂 HCT-2 型热重分析仪(TG)对比分析各个试样的受热过程的质量变化。实验条件:空气气氛下,升温速率为 10℃/min 至 800℃;采用马弗炉在空气气氛下,考察经 e 配方(B₂O₃+H₃PO₄)浸渍处理后的试样在 500℃空气气氛下的抗氧化行为以及力学性能变化。样品大小为 5 mm×5 mm×4 mm,每间隔 30 min 取出样品冷却至室温,用分析天平称量样品的质量。采用电子万能试验机,利用三点弯曲法测试样品的弯曲强度,加载速率为 0.2 mm/min。其中试样的氧化失重率公式为:

$$w = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\%$$

式中: m_0 为改性后试样的初始质量, m_1 为氧化测试后试样的质量。

采用扫描电子显微镜(LEO-1530)对试样的形貌及其结构进行表征。

2 结果与讨论

2.1 力学性能与 SEM 形貌分析

表 2 是经过不同工艺处理后试样的弯曲强度的变化,从表中可以看出,适当添加 B₂O₃ 可以提高复合材料的力学性能,随着 B₂O₃ 的增加,复合材料的弯曲强度呈现先增大后减小的变化趋势。当 B₂O₃ 添加量为 2%时,弯曲强度最高达到 52 MPa,比纯的 MCMB/CNTs 复合材料提高了 10.6%。而添加过

表 1 不同处理工艺的配方

Table 1 Formula of different processing methods

Sample	B ₂ O ₃ content /wt%	H ₃ PO ₄ impregnant content /mL
a	0	No
b	2	No
c	5	No
d	10	No
e	2	80

表 2 不同处理工艺试样的弯曲强度

Table 2 Flexural strength of specimens treated with different processing methods

	No additive	2% B ₂ O ₃	5% B ₂ O ₃	10% B ₂ O ₃	2% B ₂ O ₃ +H ₃ PO ₄
Flexural strength /MPa	47.0	52.0	42.0	31.6	66.0

多含量的 B_2O_3 时, 力学性能急剧下降, 当 B_2O_3 添加比例为 10% 时, 弯曲强度降低到 31.6 MPa。另外, B_2O_3 添加量为 2% 的试样经过磷酸浸渍处理后, 弯曲强度得到明显提高, 达到 66 MPa, 比添加 2% B_2O_3 含量的复合材料提高了 14 MPa。

图 1 为添加不同 B_2O_3 含量及经浸渍处理的试样断口形貌(左)和局部放大图(右)。由图 1 可知, 断面的端口较为平整, 呈现出脆性断裂特征。从图 1(a) 中可以看到, 未添加 B_2O_3 的试样断面分布层次不一, 较为疏松, 裂纹较多。从图 1 中可以看到, 添加 2% B_2O_3 试样的断面较为密实, 裂纹较少。局部放大图中可以清晰看到 B_2O_3 在基体内分布较为均匀, 基体内部孔隙较小, 可与基体形成良好的结合界面, 形成有效的抗氧化保护膜。随着 B_2O_3 添加量的增大(如 10%), 试样的断面微裂纹逐渐增多, 分布不均

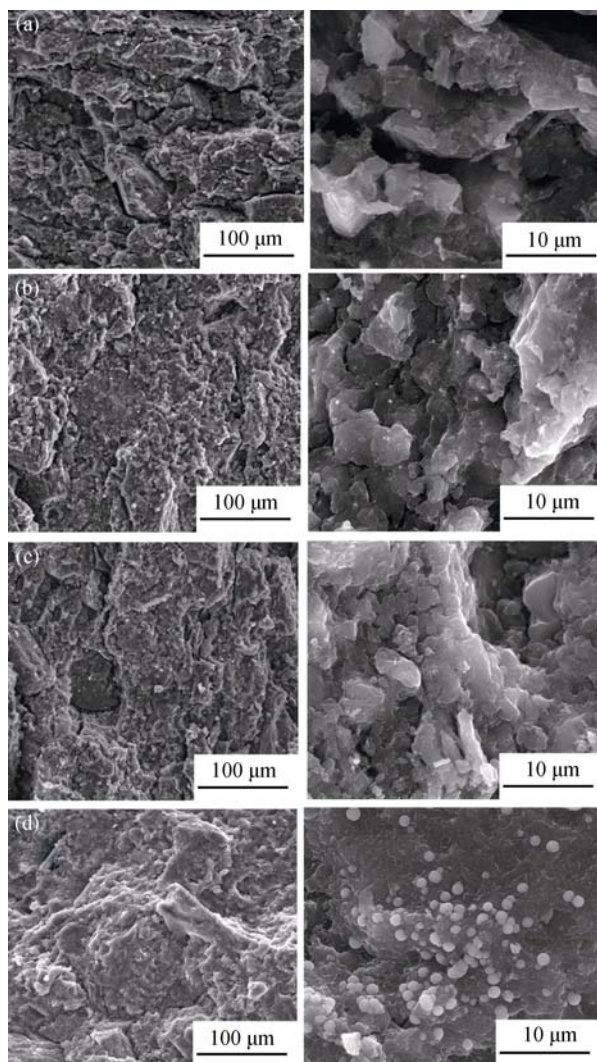


图 1 不同工艺处理后试样的断口形貌

Fig. 1 Fracture morphologies of specimens with different processing methods

(a) No additive; (b) 2% B_2O_3 ; (c) 10% B_2O_3 ; (d) 2% B_2O_3 + H_3PO_4

匀。在局部放大图中可以看到结晶颗粒尺寸较大, 分布不规则, 这是由于过多含量的 B_2O_3 在高温环境下具有较好的流动性, 易于熔融汇聚^[13-14], 不能均匀分布在基体内, 致使 B_2O_3 与基体结合界面较差(见图 1(c)), 从而引起内部孔隙变大或裂纹增多, 机械强度降低。图 1(d)是经过磷酸浸渍后的试样的断面, 由图可见, 基体内部孔洞和微裂纹较少, 表面较光滑, 这是由于磷酸热解生成的产物 P_4O_{10} 是磷氧玻璃结构, 在熔体中引入 B_2O_3 , 可以形成 $[BPO_4]$ 结构单元, 使玻璃结构由链状转变为架状, 加强了网络结构, 增强与基体的结合强度, 形成良好的结合界面, 有效提高机械强度以及抗氧化性能。这与表 2 给出的力学性能变化一致。

综上分析, B_2O_3 添加量为 2% 的试样经磷酸浸渍处理后表现出最佳力学性能(试样 e)。图 2 为试样 e 在 500℃ 恒温氧化后的力学性能与氧化失重率的变化曲线。从图 2 可知, 复合材料的弯曲强度随着质量损失的增加而降低。当质量损失 13% 时, 弯曲强度降低到 28.5 MPa。

图 3 是经过磷酸浸渍后的试样 e 在 500℃ 恒温条件下力学性能随氧化时间的变化曲线。从图 3 可

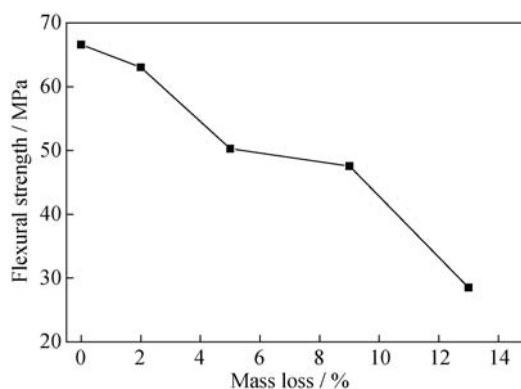


图 2 氧化失重率对样品力学性能的影响

Fig. 2 Influence of mass loss on line the flexural strength

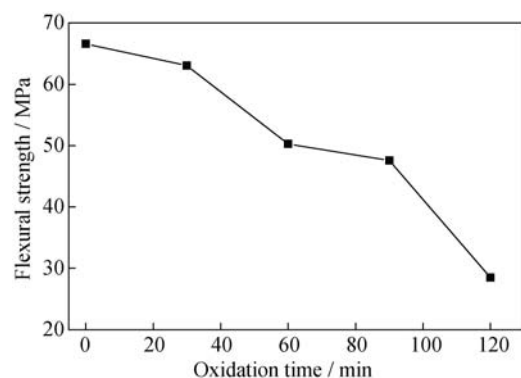


图 3 氧化时间对样品力学性能的影响

Fig. 3 Influence of oxidation time on flexural strength

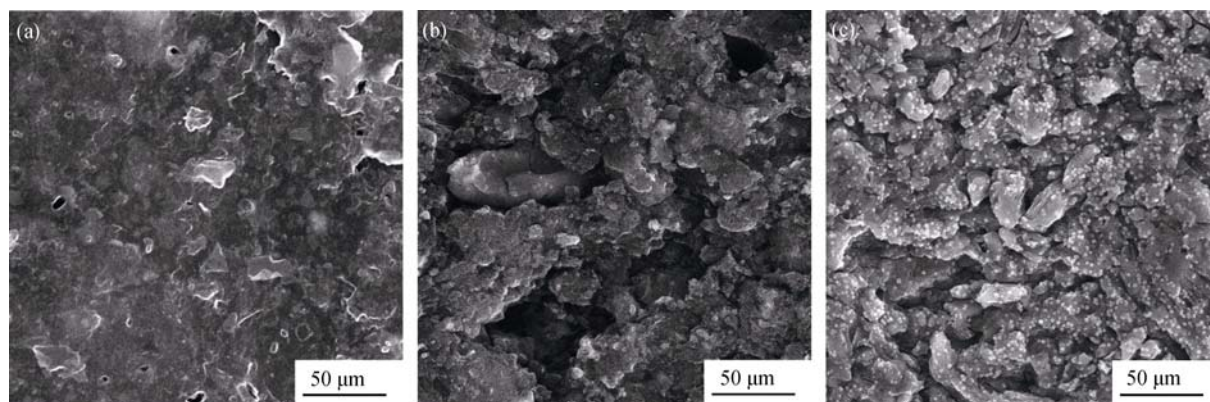


图 4 浸渍处理试样在 500℃ 下不同氧化时间的表面 SEM 形貌

Fig. 4 Surface SEM images of the phosphate impregnated specimens after oxidation at 500℃ for different time (a) 0 min; (b) 60 min; (c) 120 min

以看出,复合材料的弯曲强度随着氧化时间的增加而减小。复合材料氧化 30 min 后的弯曲强度无明显改变,而在氧化 60 min 后仍具有较高的弯曲强度,弯曲强度达到 50.3 MPa。

图 4 为经浸渍处理的试样 e 在 500℃ 下不同氧化时间下的表面形貌。从图 4 中可以看出,浸渍后的试样 e 在 450℃ 热处理后表面较为光滑,孔洞较少。表面孔洞被玻璃态涂层均匀覆盖,可以有效减缓高温氧气对试样的侵蚀。随着氧化时间的增长,试样表面越粗糙,表面孔洞越大。500℃ 氧化 60 min 后,试样表面轻度氧化,孔洞开始变大,但表面整体上较为平整,这可能是由于试样热解形成的 P_4O_{10} 与 B_2O_3 形成相互交联的架状结构,附着在基体的内孔表面可以有效阻止通过孔洞或裂纹渗入氧;500℃ 氧化 120 min 后,试样表面有明显裂纹,凹凸坑严重,覆盖在试样表面和内孔表面的涂层开始自身发生反应且挥发,氧化反应首先从试样表面开始,并且通过孔隙扩散到基体内部,试样氧化严重,孔洞变大,使试样的孔隙增大,结构弱化,材料的抗弯强度变小。

2.2 热学性能

图 5 为添加不同 B_2O_3 含量和磷酸浸渍后的试样 e 的热重分析曲线。从图 5 可以看出添加 B_2O_3 后试样的抗氧化性能都有所提高。随着 B_2O_3 含量的增加,掺杂 B_2O_3 试样的初始氧化温度依次升高,抗氧化性能逐渐增强。添加 B_2O_3 比例为 10% 的试样在 490℃ 以前没有发生氧化失重现象,相较于未经过处理的试样,初始氧化温度提高了 70℃。这可能是因为 B_2O_3 具有较好的流动性,能够覆盖在试样的表面,减少氧化活性点,阻止进一步的氧化。而经过磷酸浸渍试样的初始氧化温度最高达到 520℃,相较于未经过处理的试样以及添加 10% B_2O_3 的试样,初

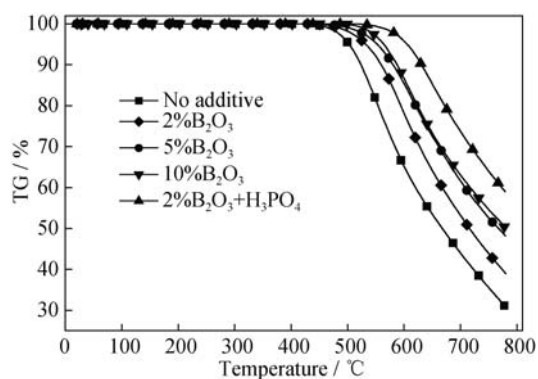


图 5 试样的热重分析曲线

Fig. 5 TG curves of specimens

始氧化温度分别提高了 100℃ 和 30℃。这可能是由于在高温环境下,磷酸盐受热分解为 P_4O_{10} 与 B_2O_3 ,形成相互交联的架状结构比单独 B_2O_3 玻璃的层状结构更加稳固,能够在基体表面覆盖一层涂层,更加有效地覆盖表面孔洞,封闭表面活性点,有效阻止氧化性气体通过微孔或裂纹进入基体内部,提高试样的抗氧化性能。

3 结论

1) MCMB/CNTs 复合材料的抗氧化性能随着 B_2O_3 含量的增加而得到提高。添加 2% B_2O_3 时,弯曲强度最高达到 52 MPa,而添加过多的 B_2O_3 的试样力学性能降低。

2) 含 2% B_2O_3 复合材料经过磷酸浸渍处理后,试样的弯曲强度达到 66 MPa,比纯的 MCMB/CNTs 复合材料提高了 29%,初始氧化温度比纯的 MCMB/CNTs 复合材料提高了 100℃。

3) 含 2% B_2O_3 复合材料经过磷酸浸渍处理后的试样在 500℃ 恒温氧化的一定时间内仍具有较高

的抗弯强度, 500℃恒温氧化 60 min 后的氧化失重率仅为 5%, 弯曲强度达到 50.3 MPa。

参考文献:

- [1] LEEFE S. Seals research to boost rocket engines into the 21st century. *Sealing Technology*, 1998, **53**: 7–9.
- [2] FANG MING-DAR, TSENG WEN-LIANG, JOW JIN-JIANG, *et al.* Improving the self-sintering of mesocarbon-microbeads for the manufacture of high performance graphite-parts. *Carbon*, 2012, **50**(3): 906–913.
- [3] SHEEHAN J E, BUESKING K W, SULLIVAN B J. Carbon-carbon composites: annual review of materials. *Science*, 1994, **24**: 19–44.
- [4] SAVAGY F. Carbon-Carbon Composites. London: Chapman & Hall, 1992: 277.
- [5] ZHOU C J, WILLIAM S K, PAUL J M. The effect of heat-treatment temperature on structure and properties of TiB₂/C composites. *Carbon*, 2007, **45**(6): 1200–1211.
- [6] HU XIAO-BIN, CHENG GANG, ZHAO BIN-YUN, *et al.* Catalytic effect of dopants on microstructure and performance of MCMB-derived carbon laminations. *Carbon*, 2004, **42**(2): 381–386.
- [7] TONG QING-FENG, SHI JING-LI, SONG YONG-ZHONG, *et al.* The influences of boron on strength and ablation resistance of zirconium-doped graphitized carbons. *Carbon*, 2005, **43**(9): 2013–2032.
- [8] XIA HONG-YAN, WANG JI-PING, SHI ZHONG-QI, *et al.* Reciprocating friction and wear properties of mesocarbon microbeadsbased graphite and siliconized graphite. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, **433**(1/2/3): 341–344.
- [9] WU BIN, GONG QIAN-MING, SONG HUAI-HE, *et al.* Prickly structure of multi-walled carbon nanotube reinforced mesocarbon microbead composite with high strength at elevated temperature. *Composites Part B: Engineering*, 2014, **56**: 876–881.
- [10] SHEN K E, ZHANG QIANG, HUANG ZHENG-HONG, *et al.* Interface enhancement of carbon nanotube/mesocarbon microbead isotropic composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2014, **56**: 44–50.
- [11] WANG ZHI, WANG XU, YU CHUN-HONG. Influence of carbon nanotubes on the preparation of mesocarbon microbeads. *Journal of Function Materials*, 2011, **85**: 927–930.
- [12] WANG ZHI, WU BIN, GONG QIAN-MING, *et al.* In situ fabrication of carbon nanotube/mesocarbon microbead composites from coal tar pitch. *Materials Letters*, 2008, **62**(20): 3585–3587.
- [13] SHI XIAO-HONG, LI HE-JUN, ZENG XIE-RONG, *et al.* Effect of content of boron oxide on structure and anti-oxidation property of SiC coating on C/C composites. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2009, **32**(1): 101–102.
- [14] SOGABE T, OKADA O, KURODA K, *et al.* Improvement in properties and air oxidation resistance of carbon materials by boron oxide impregnation. *Carbon*, 1997, **35**(1): 67–72.