

# 预氧丝在氧化镁/炭复合材料中的 原位碳化及其强化作用<sup>①</sup>

陈康华 刘红卫 汤中华 许雄亮

(中南工业大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

**摘 要** 研究了碳纤维前驱体即预氧丝在氧化镁/炭复合材料中原位碳化及其强化作用。在氧化镁/炭复合材料中存在铝、镁添加剂时, 预氧丝原位碳化后具有碳纤维的强度和强化效果。预氧丝在添加硅粉的氧化镁/炭材料中原位碳化时因与硅反应失去强度, 在无抗氧化添加物的氧化镁/炭材料中原位碳化后, 预氧丝因氧化失去强度, 对基体无强化作用。

**关键词** 炭复合材料 耐火材料 碳纤维 碳化 纤维强化

碳/陶瓷颗粒复合材料兼具碳素和陶瓷材料的特性, 其抗热震性和抗渣蚀性高于陶瓷材料, 而抗氧化性和耐磨性高于普通碳素材料, 大量用作耐火材料及某些耐磨机械零件与高温部件。为改善其抗氧化性和耐磨性, 一般加入金属粉末形成难熔化合物的结合基质, 但随这种结合程度的提高, 材料抗热震性下降<sup>[1]</sup>。纤维强化陶瓷和碳素及混凝土材料的大量研究表明<sup>[2]</sup>, 添加纤维可以显著提高脆性材料的断裂韧性, 根本改善材料的抗热震性及断裂强度。碳纤维增强复合耐火材料的初步试验表明, 少量碳纤维的加入对炭复合耐火材料有明显增强与增韧作用<sup>[3]</sup>。但碳纤维成本高, 且混料与成形中易断裂, 不利于实际应用。考虑到碳纤维前驱体即预氧丝成本低、塑性好<sup>[4]</sup>, 本研究考察了预氧丝在氧化镁-炭复合材料中原位碳化及其对材料的强韧化作用, 并与碳纤维进行了对比。

## 1 试验

纤维增强混凝土的研究已表明<sup>[5]</sup>, 纤维强

化效果不受粗颗粒的影响。为便于试样制备与分析测试, 采用无粗颗粒的 MgO-C 材料进行研究。所得结果除适用于细颗粒炭/陶瓷复合材料外, 也可用于含粗颗粒的炭复合耐火材料。为接近一般 MgO-C 耐火材料的基质组成, 按 73.3% MgO(-200 目, 电熔), 18.3% 鳞片状石墨(-200 目), 8.4% 酚醛树脂, 称料并碾混。根据试验要求, 再外加 3% 铝粉(-150 目)和不同比例的预氧丝或碳纤维(长度 5 mm), 碾混 30 min。其中预氧丝为该规格碳纤维生产的中间产物。将混合料在 150 MPa 压力下成形, 试样形状如图 1 所示, 试样厚度约 3 mm。将纤维或成形后试样置于  $\phi 45\text{ mm} \times 80\text{ mm}$  圆筒状氧化铝坩埚中, 以氧化镁、石墨和树脂混合料(比例同上)为填料, 在箱式硅钼棒炉及空气气氛中烧成, 以使纤维或试样碳化时的气氛接近于实际炭复合材料内部的气氛。为调控碳化气氛, 在填料中加入不同的金属粉末。烧成温度为 1400 °C, 保温时间 1 h。

将烧成后的试样作三点弯曲试验, 测定抗弯强度。用扫描电镜观察断口形貌和纤维状态。用拉伸法测定纤维(预氧丝和碳纤维)原位碳化或热处理前后的强度。其中预氧丝碳化前

的直径为  $12\mu\text{m}$ ，碳化后的直径与碳纤维相同，为  $7\mu\text{m}$ 。

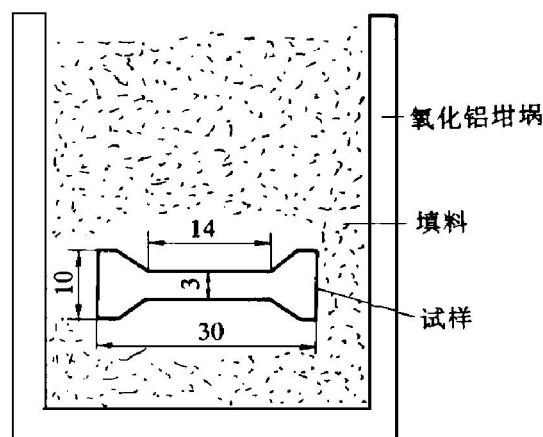


图 1 试样烧成或碳化示意图

(试样尺寸单位: mm)

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 预氧丝原位碳化

预氧丝碳化转变为碳纤维时，对性能影响最大的因素是氧化。纤维轻微氧化即导致强度大幅下降。预氧丝在碳复合材料中原位碳化时，气氛由填料和试样内的氧化还原反应与气体传输所决定。为考察气氛调控的可能性及对预氧丝碳化的影响，测定预氧丝在不同填料保护下碳化后的性能，并与同样条件下处理的碳纤维的性能作对比，结果如表 1 所示。

从表 1 中可见，预氧丝在含铝、镁粉的

MgO-C 填料保护下于空气中炭化后，强度可达正常方法生产的碳纤维的强度。在正常生产过程中，碳纤维由预氧丝在惰性气氛或氮气中碳化和石墨化而成。纤维性能对气氛的氧化性极为敏感，要求采用高纯气体作保护气氛。试验结果表明，含铝、镁粉的填料具有极好的调控气氛氧化性的作用。这一作用可用于一般碳纤维生产中和预氧丝在碳复合材料中原位碳化过程中气氛的控制。表 1 显示，无金属添加剂的填料对空气中热处理的纤维缺乏足够保护作用；而含硅粉填料与纤维存在反应，产物特征显示硅与纤维反应生成了蓝色碳化硅。将硅粉填充于坩埚上部，不与纤维直接接触，这种组合填料对纤维的保护效果良好，见表 1。

碳纤维先驱体即预氧丝在碳复合材料中原位碳化的气氛中的氧分压决定于一系列的反应和传输过程。由于材料中气相组分与环境气氛存在传输，气相组成沿材料表面至内部存在浓度梯度。显然，碳复合材料中存在热力学与动力学上优先于预氧丝热解碳氧化的组分是预氧丝原位碳化的先决条件。为尽可能降低材料内部的氧分压，应提高吸氧组分的含量和减小粒度即提高表面积以改善材料表层的吸氧能力，降低材料的孔隙度以降低气相的传输速率。碳复合材料中的树脂碳与预氧丝碳化时形成的热解碳的氧化反应在热力学与动力学上相近，不能保护原位碳化中碳纤维，这在上述实验中已得到了反映。因此，添加活性金属粉末于碳复合材料中是预氧丝原位碳化的首要条件。铝、

表 1 填料对纤维热处理(原位碳化)后强度的影响

| 纤维  | 填料中金属添加剂         | 温度/℃  | 时间/h | 纤维拉伸强度/MPa                  | 纤维表面光泽 |
|-----|------------------|-------|------|-----------------------------|--------|
| 碳纤维 |                  | 未热处理  |      | 2 340, 2 760, 2 400, 2 290  | 光亮     |
| 预氧丝 |                  | 未热处理  |      | 210, 190, 186, 168          | 光亮     |
| 碳纤维 | 无                | 1 350 | 2    | < 50                        | 无光泽    |
| 预氧丝 | 无                | 1 350 | 2    | < 50                        | 无光泽    |
| 碳纤维 | 1.5% 镁粉+ 1.5% 铝粉 | 1 350 | 2 h  | 2 240, 2 440, 2 550, 2 570, | 光亮     |
| 预氧丝 | 1.5% 镁粉+ 1.5% 铝粉 | 1 350 | 2    | 2 400, 2 210, 2 210, 2 550  | 光亮     |
| 碳纤维 | 3% 硅粉            | 1 350 | 2    | < 50                        | 蓝色     |
| 预氧丝 | 3% 硅粉            | 1 350 | 2    | < 50                        | 蓝色     |
| 碳纤维 | 坩埚上部填充硅粉         | 1 350 | 2    | 2 180, 2 550, 2 290, 2 650  | 光亮     |
| 预氧丝 | 坩埚上部填充硅粉         | 1 350 | 2    | 2 020, 2 080, 2 550, 2 990  | 光亮     |

镁、硅是碳复合材料中常见的抗氧化添加剂,可显著提高材料的抗氧化性,同时对应的氧化产物和碳氮化物可显著提高碳基体的强度。热力学上,铝、镁、硅氧化时的平衡氧分压远低于碳氧化时的平衡氧分压。但如前所述添加这些元素后,实际材料中的氧分压与这些元素的氧化速率和材料气相传输速率有关。以上试验中,添加铝、镁粉后的  $\text{MgO-C}$  填料可以有效保护原位碳化纤维,说明铝镁的氧化动力学和碳复合材料中的气相传输速率已达到调控材料中氧分压至碳氧化平衡分压以下的程度,且不与碳产生明显的反应,可以用作预氧丝原位碳化时的抗氧化添加剂。进一步测定铝、镁、碳的氧化动力学和气相传输速率,可以建立反应模型以预测碳复合材料中气氛的氧浓度分布及其随各种参数的变化规律,该工作尚在进行中。

## 2.2 原位碳化纤维对 $\text{MgO-C}$ 材料的强化作用

碳复合材料属于粗颗粒骨料与基体(由细颗粒骨料、石墨颗粒和结合碳构成)组成的宏观不均匀材料。有类似组织的短纤维强化混凝土研究表明,纤维强化的效果基本上不受混凝土

土中粗颗粒的影响,即纤维强化的作用主要在于强化混凝土中由细颗粒骨料和水泥组成基体,且基体的强化决定了材料的强化<sup>[5]</sup>。因此,短纤维强化均匀材料的理论同样适用于宏观不均匀材料。在纤维强化材料中,纤维与基体的力学性能及两者的界面结合,决定强化效果。在碳纤维强化碳复合材料中,碳纤维的强度和弹性模量远高于基体,在界面结合具有一定强度时,可产生显著的强化作用。原位碳化纤维对碳复合材料的强化效果取决于原位碳化纤维的强度及与基体的结合强度。表2中给出了原位碳化纤维强化碳复合材料的作用。

从表2中可见,试样碳化时的填料对纤维强化的效果有决定性影响。对比表1,可以判断,含金属添加剂填料保护了试样中的纤维在高温碳化中不受氧化,具备强化基体所需的高强度。试样断口的二次电子象显示,含金属添加剂填料中烧成的试样断口中,纤维呈拔出状态,而不含金属添加剂的填料中烧成的试样断口中,纤维从基体中拔出长度很短,见图2。显然,这是由于原位碳化后纤维强度不同所致。另一方面,由于高强纤维呈拔出状态,改

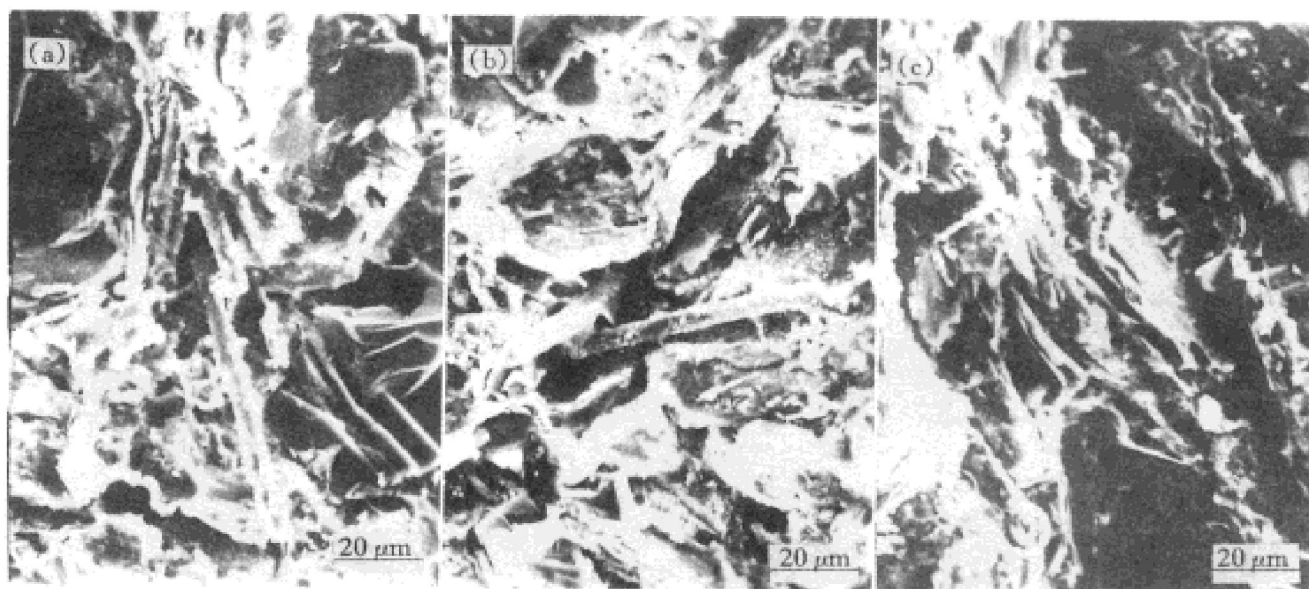


图2 原位碳化纤维和碳纤维强化氧化镁-碳复合材料的断口SEM象碳化条件:  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}-2\text{ h}$

- (a) 一碳纤维, 填料中含铝、镁粉; (b) 一预氧丝, 填料中含铝、镁粉;  
(c) 一预氧丝, 填料中不含抗氧化添加剂

表 2 原位碳纤维对 MgO-C 材料的强化作用

| 填料中金属添加剂         | 纤维  |       | 抗折强度<br>/ kg·cm <sup>-2</sup> |
|------------------|-----|-------|-------------------------------|
|                  | 种类  | 加入量/% |                               |
| 无                | 无   |       | 105, 138                      |
| 无                | 碳纤维 | 0.75  | 100, 98                       |
| 无                | 预氧丝 | 1.2   | 78, 95                        |
| 1.5% 镁粉+ 1.5% 铝粉 | 无   |       | 112, 125                      |
| 1.5% 镁粉+ 1.5% 铝粉 | 碳纤维 | 0.75  | 168, 188                      |
| 1.5% 镁粉+ 1.5% 铝粉 | 预氧丝 | 1.2   | 178, 160                      |

善纤维与基体界面结合可进一步提高强化效果。

### 3 结论

(1) 碳纤维先驱体即预氧丝在含铝、镁添加剂的碳/陶瓷复合材料中原位碳化后具有一般碳纤维的强度和对基体的强化效果。

(2) 预氧丝在无抗氧化剂的碳/陶复合材料中原位碳化后因氧化失去强度,对基体材料无强化作用。

(3) 预氧丝在含硅的碳/陶复合材料中原位碳化中与硅反应失去强度,对基体无强化作用。

### 参考文献

- 1 张文杰, 李楠. 碳复合耐火材料. 北京: 科学出版社, 1990: 274-321.
- 2 日本耐火材料协会. 纤维及其应用特辑, 耐火物, 1993, 45(4-5).
- 3 林聪, 坪井聪. 耐火物, 1992, 94(11): 664.
- 4 王茂章, 贺福. 碳纤维的制造、性质及其应用. 北京: 科学出版社, 1984: 44-61.
- 5 Chen Puwoei, Chung D D L. Composites, 1993, 24(1): 33.

## IN-SITU CARBONIZATION AND REINFORCING EFFECT OF CARBON FIBER PRECURSOR IN MgO-C COMPOSITE

Chen Kanghua, Liu Hongwei, Tang Zhonghua, Xu Xiongliang  
State Key Laboratory for Powder Metallurgy,  
Central South University of Technology, Changsha 410083

**ABSTRACT** The in-situ carbonization and reinforcing effect of carbon fiber precursor in MgO-C composite were investigated. The precursor, after in-situ carbonizing in MgO-C composite containing Al and Mg powders, has the same strength and reinforcing effect as the carbon fiber. The precursor carbonized in MgO-C composite containing silicon powder has very low strength, because of the reaction between the precursor and silicon. Carbonized in MgO-C composite without any addition, the precursor has so low strength that it has not positive effect on the strength of the composite.

**Key words** carbon matrix composite refractory carbon fiber carbonization fiber reinforcement

(编辑 朱忠国)