

陶瓷前驱体配比对 Si-Zr-B 掺杂沥青基炭材料抗氧化性能的影响

张 旭^{1,2}, 董志军^{1,2}, 袁观明^{1,2}, 丛 野^{1,2}, 李轩科^{1,2,3}

(1. 武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 武汉 430081; 2. 武汉科技大学 湖北省煤转化与新型炭材料重点实验室, 武汉 430081; 3. 湖南大学 先进碳材料研究中心, 长沙 410082)

摘 要: 以 SiC、ZrC、ZrB₂ 前驱体和二甲苯可溶煤沥青为原料共裂解制备了 Si-Zr-B 掺杂沥青, 掺杂沥青经共炭化、冷压成型以及高温热处理得到了 Si-Zr-B 掺杂沥青基炭材料。采用 XRD、SEM、EDS 等手段分析了掺杂沥青基炭材料的组成和微观形貌, 并研究了其在 1500℃ 静态空气环境中的氧化行为。结果表明, 随着 SiC 前驱体含量的降低, Si-Zr-B 掺杂沥青基炭材料的失重率呈现先减少后增大的趋势, 当原料中 SiC、ZrC 和 ZrB₂ 前驱体质量比为 1:2:1 时, 所制备的样品具有较好的抗氧化性能, 它在 1500℃ 氧化 4 h, 失重为 27.5wt%, 氧化深度为 0.7 mm。在 Si-Zr-B 掺杂沥青基炭材料表面氧化形成的致密的 SiO₂-ZrO₂-B₂O₃ 玻璃态阻氧层可以有效降低氧化性气氛向材料内部扩散的速率, 提高其抗氧化性能。

关 键 词: Si-Zr-B; 掺杂; 沥青基炭材料; 抗氧化性能

中图分类号: TB332 文献标识码: A

Effects of Ceramic Precursor Ratio on Antioxidation Properties of Pitch-based Carbon Materials Doped with Si-Zr-B

ZHANG Xu^{1,2}, DONG Zhi-Jun^{1,2}, YUAN Guan-Ming^{1,2}, CONG Ye^{1,2}, LI Xuan-Ke^{1,2,3}

(1. The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 2. Hubei Province Key Laboratory of Coal Conversion & New Carbon Materials, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 3. The Research Center for Advanced Carbon Materials, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: The Si-Zr-B doped coal-tar pitch was synthesized by co-pyrolysis of xylene soluble pitch, silicon carbide precursor, zirconium boride precursor, and zirconium carbide precursor. The pitch-based carbon materials doped with Si-Zr-B were prepared through co-carbonization, cold moulding and followed by high temperature heat treatment from the obtained Si-Zr-B doped coal-tar pitch. The phase composition and microstructure of the carbon materials were characterized by XRD, SEM and EDS. The oxidation behavior of specimens was tested at 1500℃ in static air. The results show that weight loss of the doped carbon materials is increased firstly and then decreased with the decrease of content of silicon carbide precursor in Si-Zr-B doped coal-tar pitch. The doped carbon materials obtained from Si-Zr-B doped coal-tar pitch, with a mass ratio of the polycarbosilane, zirconium carbide precursor and zirconium boride precursor at 1:2:1, shows an excellent oxidant resistance. After oxidation in air at 1500℃ for 4 h, its weight loss and oxidation depth is 27.5wt% and 0.7 mm, respectively. A dense SiO₂-ZrO₂-B₂O₃ glassy oxide layer which formed during oxidation in air can effectively reduce the rate of oxygen diffusion and thus improve the oxidation resistance of the carbon materials derived from the doped coal-tar pitch.

收稿日期: 2015-12-22; 收到修改稿日期: 2016-02-04

基金项目: 国家自然科学基金(91016003, 51352001, 51372177)

National Natural Science Foundations of China(91016003, 51352001, 51372177)

作者简介: 张 旭(1991-), 男, 硕士研究生. E-mail: 15827071494@sina.cn

通讯作者: 董志军, 教授. E-mail: dongzj72@sohu.com; 李轩科, 教授. E-mail: xkli8524@sina.com

Key words: Si-Zr-B; doping; pitch-based carbon material; antioxidation properties

煤沥青是一种以多环缩合芳烃为主体的分子集合体,在高温下具有较好的流动性和炭化收率,是 C/C 复合材料和其它复合材料重要的浸渍剂和粘结剂来源^[1],在航空、航天、核能和国防军事等尖端领域具有不容替代的作用^[2]。但是炭材料会在 400℃ 以上的有氧环境中开始氧化,持续氧化会导致其力学性能显著下降,限制其使用寿命和应用环境^[3]。因此,开发具有良好高温抗氧化性能的沥青基炭材料成为亟待解决的问题。

研究表明,在煤沥青中引入超高温陶瓷,如难熔金属碳化物、硼化物和硅化物等,是提高沥青基炭材料抗氧化性能的有效途径^[4]。Eichner 等^[5]和 Czosnek 等^[6]分别以含硼前驱体和聚碳硅烷与煤沥青共裂解合成了硼取代多芳烃中间相沥青和硅掺杂沥青,并分别炭化得到了 B₄C 微晶掺杂和 SiC 微晶掺杂的沥青基炭材料。B₄C 微晶和 SiC 微晶在氧化过程中形成的 B₂O₃ 和 SiO₂ 分别在 850℃ 以下和 1200~1400℃ 的温度范围内起到了较好的抗氧化作用,但在其它温区,其抗氧化性能没有太大提升。为拓宽沥青基炭材料的抗氧化温区,左小华等^[7,8]将含硼前驱体与含硅前驱体同时引入掺杂沥青合成了 B-Si 掺杂沥青,并炭化处理得到了 B₄C 和 SiC 微晶掺杂的沥青基炭材料, B₄C、SiC 微晶在氧化过程中能形成 B₂O₃-SiO₂ 固熔体,从而提升炭材料在中低温度范围的抗氧化性能。但当温度高于 1400℃ 时,由于 B₂O₃-SiO₂ 玻璃膜快速分解和挥发,使得沥青基炭材料失去氧化保护^[9]。

为了进一步提升炭材料的高温抗氧化性能,可以引入超高温陶瓷^[10]。ZrC 和 ZrB₂ 具有高熔点、高硬度以及良好的高温力学性能,是一种颇具应用前景的超高温陶瓷^[11],在 Si 掺杂煤沥青的基础上进一步掺杂 ZrC、ZrB₂ 陶瓷相得到 Si-Zr-B 掺杂煤沥青,经炭化处理得到 SiC、ZrC 和 ZrB₂ 微晶掺杂的沥青基炭材料,在氧化过程中能形成具有较好自愈合性能的 SiO₂-ZrO₂-B₂O₃ 固熔体保护膜,减缓了硼硅酸盐的高温挥发,能够承受更高温度的氧化侵蚀,具有更优越的抗氧化性能。目前关于 Si-Zr-B 三元陶瓷相掺杂煤沥青的研究鲜有报道。

本工作以 SiC 前驱体(聚碳硅烷)、ZrC 前驱体、ZrB₂ 前驱体以及二甲苯可溶煤沥青为原料,通过低温共裂解合成 Si-Zr-B 掺杂沥青,后经共炭化、冷压成型以及高温热处理得到 Si-Zr-B 掺杂沥青基炭材料。对制备试样进行 1500℃ 静态抗氧化性能测试并

对其微观结构进行了分析表征。研究了三种陶瓷前驱体对比对 Si-Zr-B 掺杂沥青基炭材料相组成、微观结构和抗氧化性能的影响,并探讨了 Si-Zr-B 掺杂沥青基炭材料的抗氧化机理。

1 实验方法

1.1 原材料

实验所用煤沥青由济宁碳素集团有限公司提供; ZrC 前驱体(PZC)和 ZrB₂ 前驱体(PZB)由中科院过程工程研究所研制,转变温度为 1400~1600℃,陶瓷产率 28%~30%;聚碳硅烷(PCS)由苏州赛力菲陶纤有限公司提供,陶瓷转化率为 60%。

1.2 Si-Zr-B 掺杂沥青基炭材料的制备

将煤沥青研磨成粉末状后溶解于一定量的二甲苯中,经蒸馏脱去二甲苯后得到二甲苯可溶煤沥青。以不同质量比的 PCS、PZC 和 PZB 与一定量二甲苯可溶煤沥青混合溶解于二甲苯中,所得溶液在 Ar 气氛下 350℃ 共裂解 4 h,得到 Si-Zr-B 掺杂沥青(陶瓷前驱体总量占 40wt%),将 Si-Zr-B 掺杂沥青在 900℃ 热处理 1 h 后再经磨粉和冷压成型,得到 $\phi 20\text{ mm} \times 6\text{ mm}$ 的圆片试样(密度: 0.87~1.0 g/cm³)。将试样在氩气气氛 1600℃ 热处理 1 h 得到 Si-Zr-B 掺杂沥青基炭材料。所得试样按所用前驱体 PCS:PZC:PZB 质量比分别标记为 SZB411、SZB211、SZB121、SZB141。不含陶瓷相的试样记为 SZB0。Si-Zr-B 掺杂沥青基炭材料的试样编号、元素组成和密度如表 1 所示。

1.3 试样的分析与表征

采用 X 射线衍射仪(XRD)分析试样物相组成,以 Cu K α 为辐射源,波长为 0.15406 nm,工作电压与工作电流分别为 40 kV 与 30 mA。

采用捷克生产的 TESCAN VEGA3 型扫描电子

表 1 Si-Zr-B 掺杂沥青基炭材料的元素组成
Table 1 Element contents of Si-Zr-B doped pitch-based carbon materials

Sample	C/wt%	Si/wt%	Zr/wt%	B/wt%
SZB0	100	0	0	0
SZB411	66.3	25.2	7.6	0.9
SZB211	66.9	19.8	11.9	1.4
SZB121	63.5	9.9	23.9	2.7
SZB141	57.8	6.3	30.4	3.5

显微镜(SEM)观察试样氧化前后的微观形貌, 采用英国 le350 PentaFET x-3 型能谱仪进行能谱(EDS)分析, 测试电压为 30 kV。

采用管式电阻炉在静态空气气氛中对 Si-Zr-B 掺杂沥青基炭材料进行 1500℃ 等温氧化实验。当炉温升至 1500℃ 后, 将装有待测试样的刚玉瓷舟推入管式炉内恒温区中, 氧化一定时间后取出样品, 置于干燥器内冷却至室温后称重, 然后再进行下一阶段的氧化实验。试样氧化失重率按下式计算。

$$\Delta w = \frac{m_0 - m_1}{m_0}$$

式中: Δw 为试样失重, wt%; m_0 和 m_1 分别为氧化前后试样的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 Si-Zr-B 掺杂沥青基炭材料的物相组成和微观形貌分析

图 1 是 900℃ 热处理得到的 Si-Zr-B 掺杂沥青基炭材料(其掺杂沥青前驱体中 PCS、PZC 和 PZB 的质量比为 1:2:1)经不同温度后续热处理所得试样的 XRD 图谱。从图 1 可以看出, 1000℃ 和 1200℃ 热处理得到的试样中出现了 C、ZrO₂ 和 SiC 的特征峰, 这些物相的衍射峰峰形宽化, 强度较弱, 表明在此温度下 PCS 的热解产物 SiC 主要以微晶形式存在, 而 PZC 的热解产物以 C 和 ZrO₂ 为主。试样的 XRD 图谱中没有出现硼化物的衍射峰, 这可能是由于 PZB 热解形成的硼化物结晶度较低所致。热处理温度升至 1400℃ 时, ZrO₂ 和 SiC 的衍射峰强度明显增加,

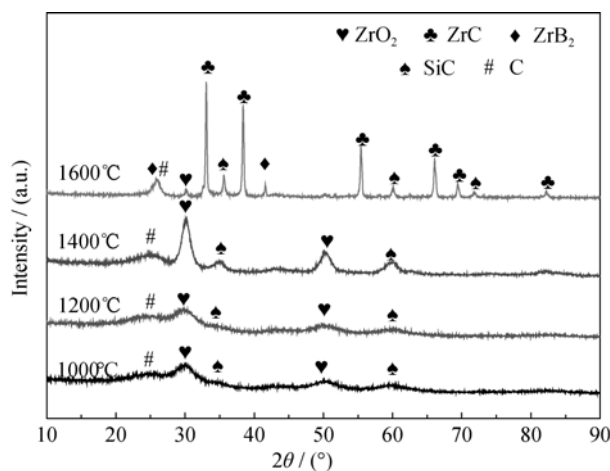


图 1 不同温度后续热处理得到的掺杂沥青基炭材料的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the doped coal-pitch based carbon materials after heat-treatment at different temperatures

半峰宽变窄, 表明 ZrO₂ 和 SiC 的结晶度随热处理温度的升高而增强。进一步升高热处理温度至 1600℃ 时, 试样的 XRD 图谱中同时出现了 C、ZrC、SiC 和 ZrB₂ 的特征峰, 而 ZrO₂ 相衍射峰基本消失, 这表明掺杂沥青中 PZC 和 PZB 经 1600℃ 热处理可以转变为 ZrC 和 ZrB₂ 陶瓷, 这种转变可能与以下碳热和硼热还原反应有关。

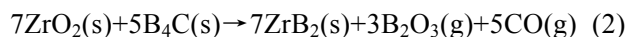
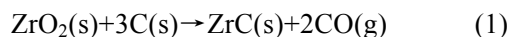


图 2 为采用不同陶瓷前驱体配比制备的 Si-Zr-B 掺杂沥青基炭材料的 XRD 图谱, 可以看出, 经过 1600℃ 热处理后试样的主要物相为 C、SiC、ZrB₂ 和 ZrC 相, 表明 PZC、PZB 和 PCS 已几乎全部转变为 ZrC、ZrB₂ 和 SiC 陶瓷相。且随着原料中 PZC 含量的逐渐增加, PCS 含量的逐渐减少, 试样中 ZrC 衍射峰明显增强, SiC 衍射峰逐渐减弱。同时, ZrB₂ 的衍射峰强度也随着原料中 PZB 含量的增加而呈现出增大的趋势。

图 3 为试样 SZB211 的 EDS 面扫描谱图, 由图可见, C、B、Si 和 Zr 四种元素在试样 SZB211 表面分布均匀。结合 XRD 图谱分析(图 2), 经 1600℃ 炭化处理后, SZB211 样品中沥青基炭材料表面生成了均匀分布的 SiC、ZrC 和 ZrB₂ 陶瓷相颗粒。通过低温共裂解和高温炭化实现了陶瓷相在沥青炭中的均匀分散。

图 4 为采用不同陶瓷前驱体配比制备的 Si-Zr-B 掺杂沥青基炭材料的表面 SEM 照片。由图 4(a)可知, SZB0 主要以块体和片层状结构形式存在, 沥青炭表面光滑; 掺杂陶瓷相后, 在 SZB411(图 4(b))中可

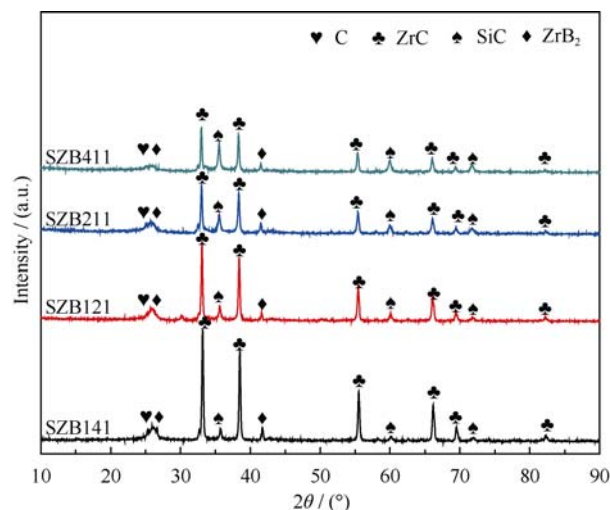


图 2 Si-Zr-B 掺杂沥青基炭材料的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of pitch-based carbon materials doped with Si-Zr-B

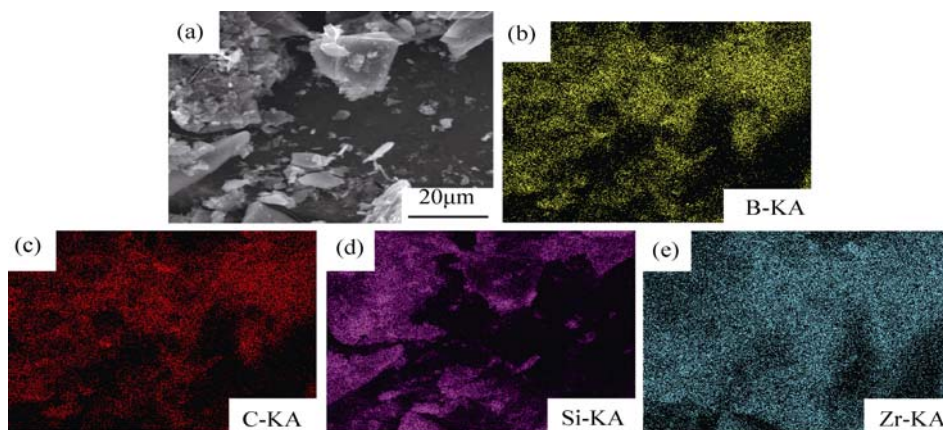


图 3 1600℃热处理得到的试样 SZB211 的表面元素分布

Fig. 3 Elemental analysis results of the specimen SZB211 after heat-treatment at 1600℃

(a) SEM image of SZB211; (b) Boron, (c) Carbon; (d) Sillion; (e) Zirconium

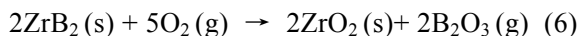
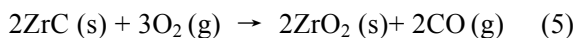
以观察到大量晶须状物质, 结合 EDS 分析可知, 晶须状物质主要由 Si、C 两种元素构成, 可以初步推断为 SiC 晶须, 它的生成可能与聚碳硅烷的裂解有关。均匀分散的 SiC 晶须具有良好的增强和增韧作用^[12], 有利于提高沥青基炭材料的力学性能。此外, 掺杂沥青炭表面较为粗糙, 结合 XRD 和 EDS 谱图分析可知, 掺杂沥青炭表面出现 ZrC、ZrB₂ 和 SiC 陶瓷相颗粒。随着原料中 PZC 含量的逐渐增加, PCS 含量的逐渐减少, 可以明显看到试样 SZB211、SZB121 中 SiC 晶须数量逐渐减少, 在试样 SZB141 中已几乎没有发现 SiC 晶须。此外, 掺杂沥青炭表面粗糙程度逐渐增大, 这可能是由于掺杂沥青炭表面陶瓷相颗粒尺寸逐渐增大所致, 在 SZB411 掺杂沥青炭表面尚未出现形状可辨的陶瓷相颗粒, 而在 SZB121 中已可以看到明显的白色和灰色陶瓷相球状颗粒。另外, 各试样的 EDS 分析显示, 试样的 Si、Zr 峰相对强度呈现 Si 峰逐渐减弱, Zr 峰逐渐增强的趋势, 这与 XRD 衍射峰相对强度的变化趋势是一致的。

2.2 Si-Zr-B 掺杂沥青基炭材料氧化行为分析

图 5 和图 6 为试样氧化前后表面和截面的光学照片, 氧化前, 试样表面和截面呈灰黑色, 平整致密; 氧化后, 试样 SZB411 和 SZB141 呈淡黄色, 试样有明显收缩, 没有形成皮芯结构, 但试样 SZB411 表面疏松多孔, 内部出现明显氧化凹坑和大孔。而 SZB141 表面相对致密, 内部无明显孔洞。试样 SZB211 和 SZB121 则无明显收缩, 都出现了皮芯结构, 且芯部颜色与氧化前相同, 但不同的是, SZB211 表面呈乳白色, 致密但不平整, 而试样 SZB121 表面却呈灰黑色, 凹凸不平且存在大量细小孔洞。可见, 掺杂沥青炭中陶瓷相配比对其抗氧化性能具有较大影响。

图 7 为 Si-Zr-B 掺杂沥青基炭材料在 1500℃ 的恒温氧化失重曲线。未掺杂陶瓷相的试样 SZB0 的

抗氧化性能最差, 其氧化失重率随时间的延长迅速线性增大, 氧化 3 h 后, 试样失重率已达 98%; 与 SZB0 相比, 掺杂陶瓷相试样在相同氧化时间的失重率明显减少, 且氧化 10 min 时, 掺杂陶瓷相的试样均表现出不同程度增重现象。这是由于试样 SZB411、SZB141、SZB121 和 SZB211 掺杂了不同比例的 SiC、ZrC 和 ZrB₂ 陶瓷, 在 1500℃ 的空气气氛中试样表面的沥青炭和陶瓷会发生以下氧化反应:



其中反应(3)会使试样失重, 而反应(4)~(6)会导致试样的增重。掺杂陶瓷相的试样在 1500℃ 氧化 10 min 时, 由 SiC、ZrC 和 ZrB₂ 陶瓷相氧化引起的增重大于由沥青炭氧化引起的失重, 因而试样整体上表现出不同程度增重现象。随着氧化时间的延长, 不同陶瓷相配比的试样表现出不同的氧化失重规律, 氧化 10 min 以后, 试样 SZB411、SZB121 和 SZB141 逐渐出现缓慢失重, 而 SZB211 则在氧化 20 min 后出现失重。此后, 试样失重率随氧化时间的延长缓慢增大, 氧化 120 min 后, 试样 SZB211 和 SZB121 的氧化失重率基本维持恒定, 分别为 23.05% 和 27.5%, 结合光学照片(图 5、图 6)分析可知, 试样 SZB211 和 SZB121 形成了皮芯结构, 皮层有效抑制了氧气向材料芯部的扩散, 对芯部沥青炭提供了有效的抗氧化保护, 因此, 其氧化失重较低; 而试样 SZB411 和 SZB141 的氧化失重率则随着氧化时间的延长呈线性增加, 当氧化时间达到 180 min 后, 其氧化失重分别维持在 53.36% 和 47.61%, 明显高于 SZB211 和 SZB121。结合光学照片可知, 试样氧化

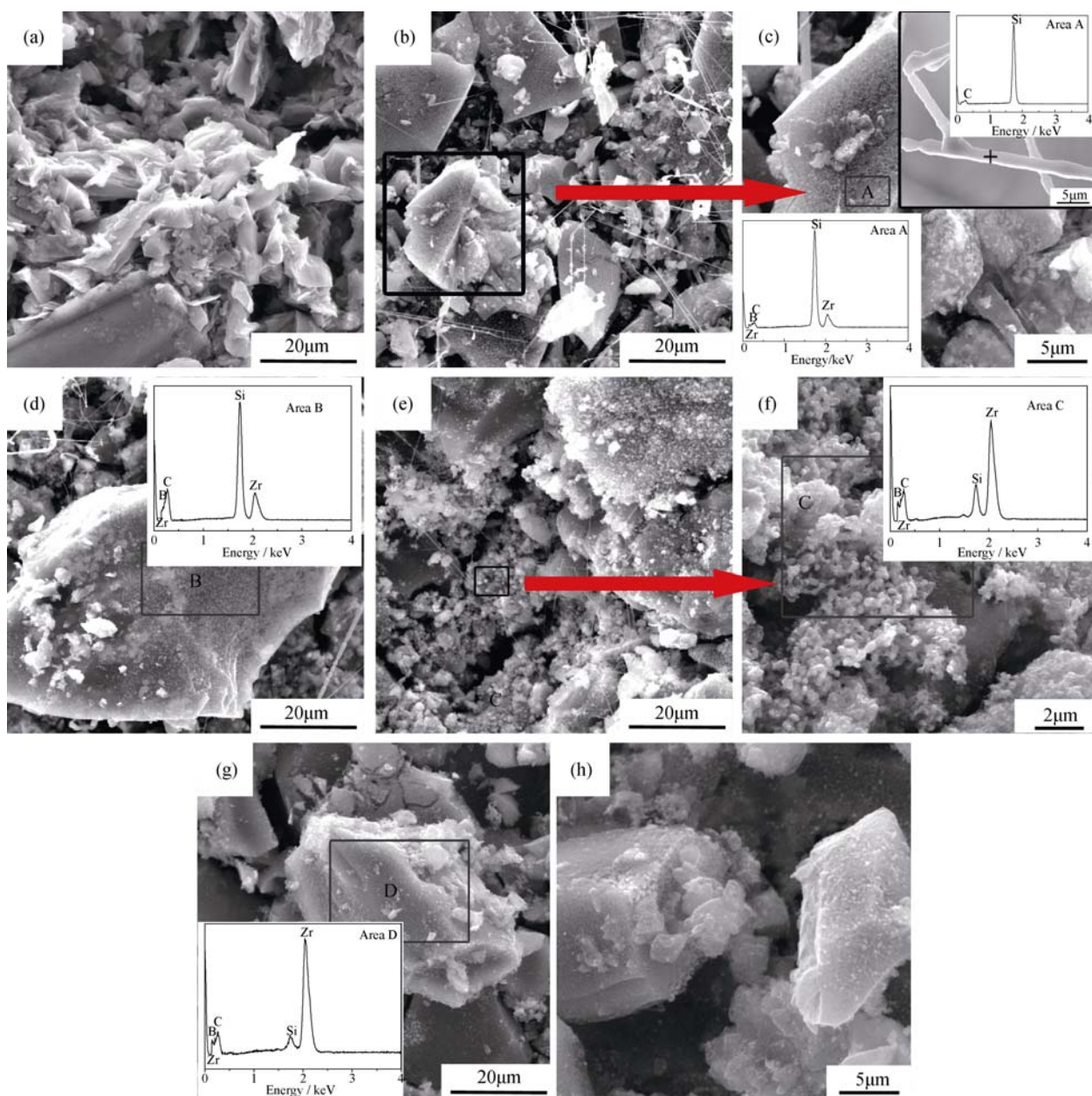


图 4 1600℃热处理得到的 Si-Zr-B 掺杂沥青基炭材料的 SEM 照片

Fig. 4 Typical SEM images of pitch-based carbon materials doped with Si-Zr-B after heat-treatment at 1600℃
(a) SZB0; (b,c) SZB411; (d) SZB211; (e,f) SZB121; (g,h) SZB141

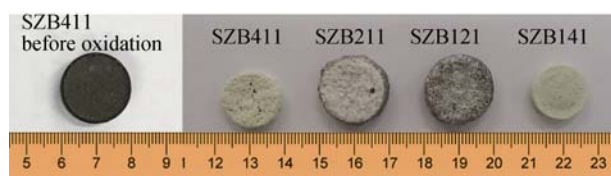


图 5 Si-Zr-B 掺杂沥青基炭材料在 1500℃空气中氧化 4 h 后的光学照片

Fig. 5 Optical pictures of pitch-based carbon materials doped with Si-Zr-B after oxidation at 1500℃ for 4 h in air

后表面没有形成具有良好阻氧效果的皮层结构, 氧气通过试样表面孔隙深入到掺杂沥青炭基体中将



图 6 Si-Zr-B 掺杂沥青基炭材料在 1500℃空气中氧化 4 h 后的截面光学照片

Fig. 6 Optical pictures of the transverse section of pitch-based carbon materials doped with Si-Zr-B after oxidation at 1500℃ for 4 h in air

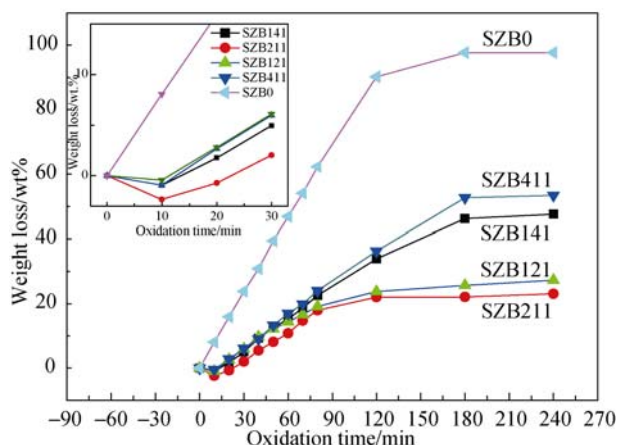


图 7 Si-Zr-B 掺杂沥青基炭材料在 1500℃ 空气中的氧化失重曲线
Fig. 7 Oxidation weight loss curves of pitch-based carbon materials doped with Si-Zr-B after oxidation at 1500℃ in air

试样完全氧化, 因此试样 SZB411 和 SZB141 氧化失重较高, 其抗氧化性能较差。

为了进一步研究陶瓷相配比对 Si-Zr-B 掺杂沥青基炭材料抗氧化性能的影响, 对氧化后试样的相组成和微观结构进行了分析。图 8 为 Si-Zr-B 掺杂沥青基炭材料在 1500℃ 空气中氧化 4h 后表面的 XRD 图谱, 经过 1500℃ 氧化后, 试样 SZB411 和 SZB141 具有相同的物相组成, 均由单斜相氧化锆 ($m\text{-ZrO}_2$) 和 ZrSiO_4 组成, 其中 $m\text{-ZrO}_2$ 源于 ZrC 的氧化, 而 ZrSiO_4 源于 ZrO_2 和 SiO_2 的化合反应^[13]。试样中没有出现 SiO_2 相, 这可能是由于在试样中 SiO_2 相以无定形状态存在所致。氧化后试样 SZB211 和 SZB121 具有相似的物相组成, 除含有 $m\text{-ZrO}_2$ 相外还出现了微弱的 SiO_2 和四方相氧化锆 ($t\text{-ZrO}_2$) 衍射峰。另外, 与 SZB211 不同, 试样 SZB121 没有出现 ZrSiO_4 相。

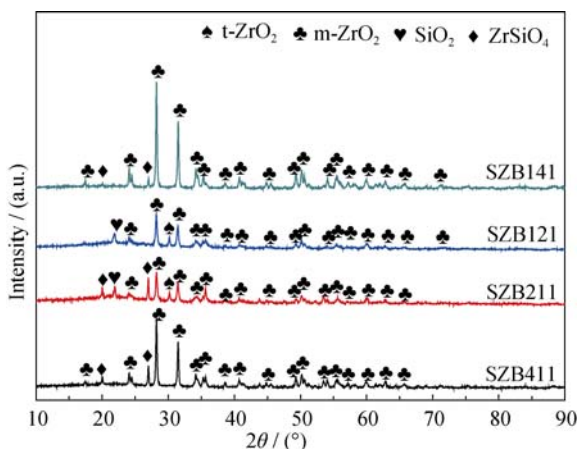


图 8 Si-Zr-B 掺杂沥青基炭材料在 1500℃ 空气中氧化 4 h 后样品表面的 XRD 图谱
Fig. 8 XRD patterns of pitch-based carbon materials doped with Si-Zr-B after oxidation at 1500℃ for 4 h in air

图 9 和图 10 分别为试样在 1500℃ 空气中氧化 4 h 后的 SEM 照片和截面线扫描 EDS 谱图。如图 9(a)所示, SZB411 氧化后在其表面形成了一层连续的熔融态玻璃膜, 结合 XRD(图 8)和 EDS 分析可知, 玻璃膜主要由非晶态 SiO_2 组成。玻璃膜上镶嵌有少量白色颗粒, 这些白色颗粒为 ZrSiO_4 和 ZrO_2 。膜的表面可以观察到大量的孔洞, 这些孔洞可能与 SiC 发生活性氧化生成的气态 SiO 、 ZrB_2 氧化生成的气态 B_2O_3 ^[14]以及掺杂沥青基体氧化生成大量 CO 、 CO_2 等气体的逸出有关。试样 SZB411 中 Si 含量较高, 达到 25.2wt%, 而 Zr 和 B 含量相对较低, 分别为 7.6wt%和 0.9wt%, 试样在 1500℃ 氧化形成的 ZrO_2 和 B_2O_3 的量相对较少, 而 SiO_2 的量相对较多。由于 SiO_2 的熔点(约为 1650℃)高于氧化温度, 因此其流动性较差, 很难在氧化试样表面形成连续致密的玻璃膜, 也无法愈合试样内部由于基体炭氧化产生的大量孔洞, 从而导致试样内部基体炭持续不断的氧化以及试样表面孔洞的不断扩大。氧气通过这些孔洞形成的通道不断渗透到掺杂沥青基体内部, 生成的 CO 、 CO_2 气体不断逸出, 造成玻璃膜表面孔洞的不断扩大和材料的大量失重。从 SZB411 氧化后截面的线扫描元素分布图(图 10(a))可见, 其表面和内部 O 含量都比较高, 而 C 含量几乎趋近于 0, 这表明试样表面的玻璃膜对掺杂沥青基体没有形成有效保护, 经过 4 h 氧化, SZB411 已基本氧化完全, 沥青炭无残留。此外, Zr 和 Si 元素从试样表面至中心分布均匀, 这表明 SZB411 中 ZrC 、 ZrB_2 和 SiC 陶瓷相在沥青基体中的分布是均匀的。由图 9(b)可见, 试样 SZB211 氧化后的表面被连续的玻璃膜覆盖, 玻璃膜上存在大量白色颗粒和孔洞, 与 SZB411 相比, 试样 SZB211 玻璃膜表面的白色颗粒数量明显增加, 孔洞尺寸显著减小。这主要是由于试样 SZB211 中 Zr 和 B 含量有了较大幅度的提升, 分别达到 11.9wt%和 1.4wt%, 在 1500℃ 氧化生成的 ZrO_2 和 B_2O_3 的量也相应有所增加, 而 ZrO_2 与 B_2O_3 和 SiO_2 有较好的化学相容性, 在氧化过程中生成的 ZrO_2 可以部分溶解在 B_2O_3 和 SiO_2 中, 形成 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 固熔体, 在很大程度上抑制了 B_2O_3 在 1500℃ 的大量挥发^[9], 从而形成连续稳定的熔融态玻璃膜, 这层玻璃膜具有较好的流动性, 可以自愈合掺杂沥青基体表面氧化形成的裂纹和孔洞, 有效阻隔氧气向基体内部的扩散, 结合其截面线扫描元素分布图(图 10(b))可知, 试样表面 O 元素含量明显高于试样内部, 且在近表面 1 mm 处试样 O 元素含量降低到接近于 0, 而 C 含量变化趋势与 O 元素

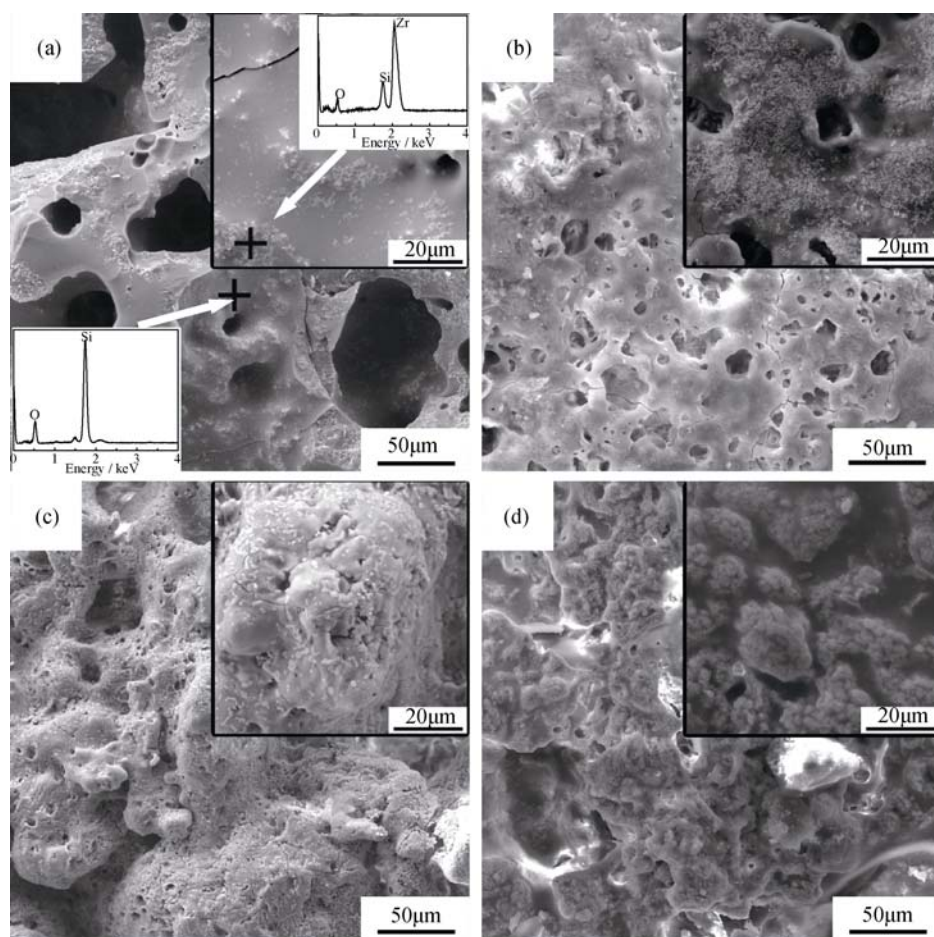


图 9 Si-Zr-B 掺杂沥青基炭材料在 1500℃ 空气中氧化 4 h 后表面的 SEM 照片

Fig. 9 Typical SEM images of pitch-based carbon materials doped with Si-Zr-B after oxidation at 1500℃ in air for 4 h
(a) SZB411; (b) SZB211; (c) SZB121; (d) SZB14

相反,这主要是由于材料外表面形成了一层陶瓷氧化物保护层,表现出较好的抗氧化性能。试样 SZB121 氧化后结构较为疏松,在试样表面形成了完整而连续的玻璃膜(图 9(c)),与 SZB211 相比,玻璃膜表面出现了数量更多、均匀弥散的白色 ZrO_2 颗粒和直径更小的气孔。试样 SZB121 中 Zr 和 B 含量比 SZB211 中的高,分别为 23.9wt% 和 2.7wt%,试样氧化后同样形成了以 ZrO_2 为骨架的 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 固熔体,但固熔体中 B_2O_3 和 ZrO_2 含量较 SZB211 氧化后形成的固溶体高。此外,其截面线扫描元素分布图(图 10(c))显示,与 SZB211 相似,试样 SZB121 表面 O 元素含量明显高于试样内部,但在近表面 0.7 mm 处试样 O 元素含量就已降低到接近于 0,表明 SZB121 的氧化深度为 0.7 mm,与试样 SZB211 相比, SZB121 具有更优越的抗氧化性能。然而氧化失重结果(图 7)却显示经过 4 h 氧化后, SZB121 的氧化失重略高于试样 SZB211,这可能是由于 SZB121 陶瓷相中 Zr 含量较高,相同质量陶瓷

相的氧化增重量较低所致。由图 9(d)可知, SZB141 氧化后其表面形成了大量的“岛状”结构,熔融态玻璃膜分布在“岛状”结构之间,EDS 结合 XRD 分析表明这些“岛状”结构由 ZrO_2 和 ZrSiO_4 颗粒堆积而成。试样 SZB141 中 Zr 和 B 含量最高,分别达到 30.4wt% 和 3.5wt%,其表面形成的 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 固熔体中 B_2O_3 含量较高,具有较好的流动性和自愈合性能,能较快填补细小孔洞,因此,相对于试样 SZB411,该试样表面微小气孔数目较少。但由于试样中 Si 含量过低,仅为 6.3wt%,其氧化生成的 SiO_2 量不足以填充体积较大的 ZrO_2 骨架间的间隙,形成连续稳定的 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 固熔体保护膜,氧气通过这些间隙渗入到掺杂沥青炭基体内部,造成材料的大量失重。其截面线扫描元素分布图(图 10(d))显示,同 SZB411 相似, SZB141 试样表面和内部 O 含量较高,而 C 含量几乎为 0,因此可以推断,与 SZB411 相同, SZB141 已基本氧化完全,沥青炭无残留,试样抗氧化性能较差。可见,掺杂沥青中

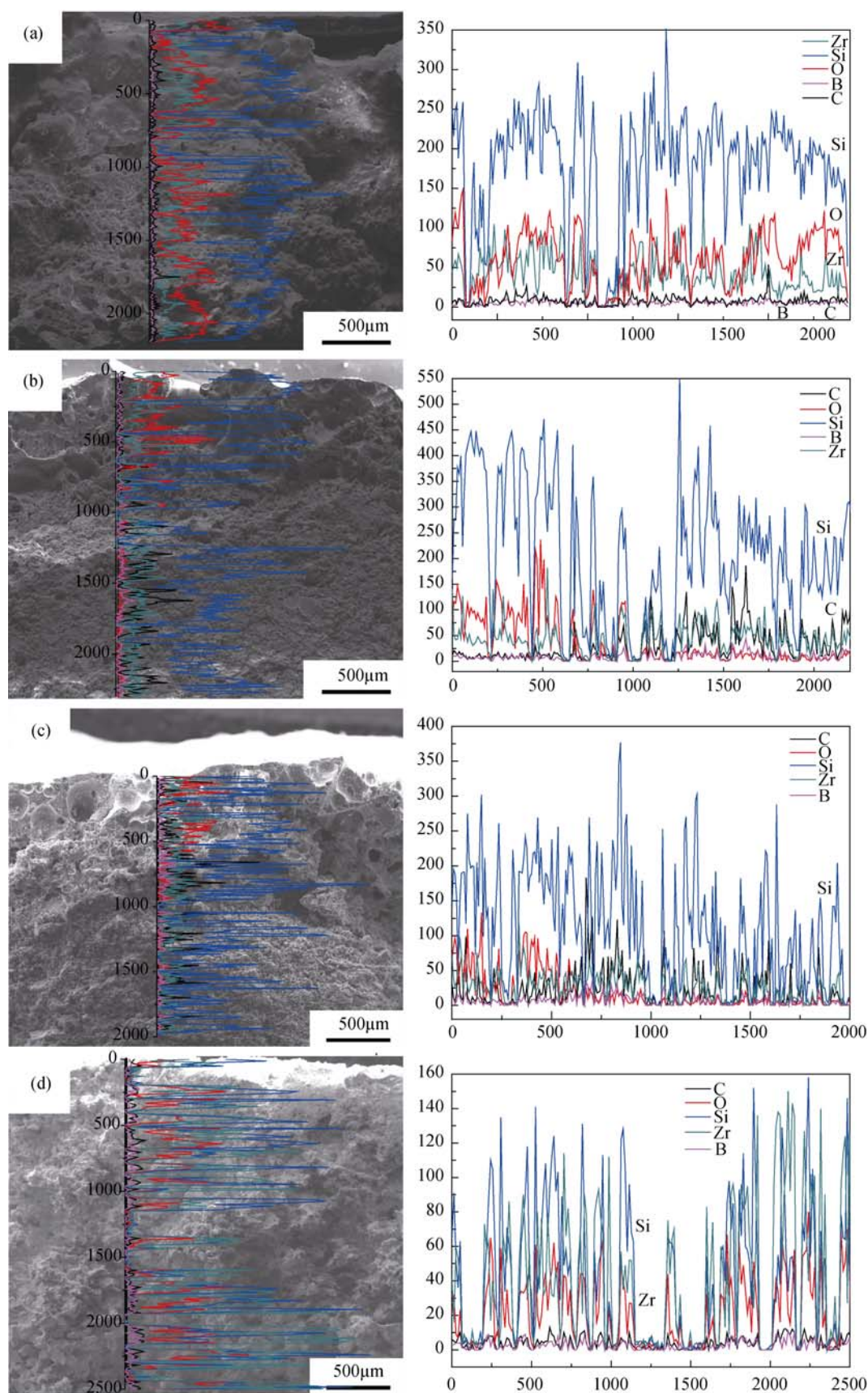


图 10 Si-Zr-B 掺杂沥青基炭材料在 1500℃ 空气中氧化 4 h 后的截面线扫描 EDS 谱图

Fig. 10 Cross section linear EDS analysis of pitch-based carbon materials doped with Si-Zr-B after oxidation at 1500°C for 4 h in air
(a) SZB411; (b) SZB211; (c) SZB121; (d) SZB141

SiC、ZrC 和 ZrB₂ 陶瓷前驱体对比对制备的 Si-Zr-B 掺杂沥青基炭材料的抗氧化性能有重要影响, Si、Zr 相对含量过低或过高都不利于其抗氧化性能的提高。

3 结论

1) 采用不同配比的 PCS、PZC 和 PZB 与一定量沥青二甲苯可溶组分在二甲苯溶剂中混合溶解, 通过低温共裂解合成 Si-Zr-B 掺杂沥青。掺杂沥青再经共炭化、冷压成型以及高温热处理可以制备 SiC、ZrC 和 ZrB₂ 颗粒均匀掺杂的沥青基炭材料。

2) B、Si、Zr 的相对含量对 Si-Zr-B 掺杂沥青基炭材料的抗氧化性能有重要影响。当 B 含量较低时, 其氧化生成的 B₂O₃ 量较少, 与 SiO₂ 和 ZrO₂ 形成的固熔体量较少, 氧化物玻璃相流动性较差, 难以在氧化试样表面形成连续致密的玻璃膜; 当 Si 相对含量较低时, 其氧化生成的 SiO₂ 玻璃相过少, 不足以在氧化试样表面形成连续致密的玻璃膜, 阻止氧气扩散能力较弱, 其氧化失重较多; 而当 Zr 含量较低时, 其氧化生成 ZrO₂ 也较少, 对 B₂O₃ 的挥发无法起到有效抑制作用, 不利于其抗氧化性能的提高。

3) 当原料中 PCS、PZC 和 PZB 质量比为 1:2:1 时, 所制备的样品具有较好的抗氧化性能, 其在 1500℃氧化 4 h, 失重为 27.5wt%, 氧化深度为 0.7 mm。

参考文献:

- [1] XIAO CHUN, WANG RUI, WANG LING-LING, *et al.* Research on rheology performance of doped pitch precursor. *Carbon Techniques*, 2011, **30(4)**: 18–21.
- [2] FU QIAN-GANG, LI HE-JUN, SHEN XUE-TAO, *et al.* Domestic research process of matrix modification for carbon/carbon composites. *Materials China*, 2011, **30(11)**: 6–12.
- [3] MI QUN, CAO LI-YUN, HUANG JIAN-FENG, *et al.* Research progress in matrix oxidation-resistance modification of carbon/carbon composites. *Ordnance Material Science and Engineering*, 2010, **33(2)**: 98–102.
- [4] XIE JING, LI KE-ZHI, HUANG JIAN-FENG, *et al.* Preparation and properties of C/C-ZrC-SiC-ZrB₂ composites via polymer infiltration and pyrolysis. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28(6)**: 605–610.
- [5] EICHNER T, BRAUN M, HÜTTINGER K J. Element-substituted polyaromatic mesophases: I. Boron-substitution with the pyridine-borane complex. *Carbon*, 1996, **34(11)**: 1367–1381.
- [6] CZOSNEK C, JANIK J F, OLEJNICZAK Z. Silicon carbide modified carbon materials. Formation of nanocrystalline SiC from thermochemical processes in the system coal tar pitch/poly (carbosilane). *Journal of Cluster Science*, 2002, **13(4)**: 487–502.
- [7] DONG ZHI-JUN, ZUO XIAO-HUA, ZHANG XU, *et al.* On the preparation and oxidation behavior of B-Si doped pitch based on carbon materials. *China Ceramics*, 2015, **51(2)**: 12–16.
- [8] ZUO X H, DONG Z J, LI W, *et al.* Oxidation behavior of carbon-silicon and carbon-boron-silicon alloys derived from solvent-soluble silicon and boron-silicon-doped coal-tar pitches. *Materiali in Technologije/Materials and technology*, 2014, **48(1)**: 59–66.
- [9] ZHANG WEI-GANG. Self-healing oxidation resistance of C/C composite covering a broader temperatures range. *Materials China*, 2011, **30(11)**: 25–31.
- [10] WU HAI-TANG, WEI XI, YU SHOU-QUAN, *et al.* Ablation performances of multi-phased C/C-ZrC-SiC ultra-high temperature composites. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26(8)**: 852–856.
- [11] ZHUANG LEI, FU QIAN-GANG, LI HE-JUN, *et al.* Oxidation behavior and ablation resistance of C/C-ZrC-SiC composites prepared by polymer infiltration and pyrolysis. *Materials China*, 2015, **34(6)**: 425–431.
- [12] KARAMIAN E, MONSHI A, BATAILLE A, *et al.* Formation of nano SiC whiskers in bauxite-carbon composite materials and their consequences on strength and density. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, **31(11)**: 2677–2685.
- [13] QIAN YANG-BAO, ZHANG WEI-GANG. Phase-transformation behavior of plasma-sprayed ZrSiO₄ coating materials. *Journal of the Chinese ceramic society*, 2008, **36(8)**: 1103–1108.
- [14] HE JIANG-YI. High temperature oxidation resistance of ZrB₂ and its composites. *Aerospace Materials & Technology*, 2015, **45(3)**: 1–6.