

碳纤维热氧化对其在铝碳耐火材料中结构演变与使用效果的影响

王玉龙, 王周福, 王玺堂, 刘 浩, 马 妍, 董云洁

(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)

摘 要:以白刚玉和活性氧化铝粉为主要原料、鳞片石墨与炭黑为碳源、碳化硼与单质硅粉为添加剂、短切碳纤维为增强体制备了铝碳耐火材料。利用场发射扫描电子显微镜研究了材料中碳纤维与单质硅反应后发生的结构演变。结合三点弯曲法和单轴压缩法研究了材料不同温度下的力学性能, 采用水淬冷法研究了材料的抗热震性能, 采用单边切口梁法研究了材料的抗断裂性能。结果表明: 热氧化可以有效对碳纤维表面进行改性, 从而影响到碳纤维的结构演变与使用性能; 合适的热氧化处理可使碳纤维在铝碳耐火材料中发挥显著的增强作用, 加入 500 °C 热氧化的碳纤维后, 铝碳耐火材料的常温抗折强度、常温耐压强度和高温抗折强度相比于对照材料分别提高了 28.2%、22.4% 和 87.2% (材料 1 400 °C 热处理后)。另外, 引入热氧化碳纤维也能对铝碳耐火材料的抗热震性能与抗断裂性能产生影响。

关键词: 热氧化; 短切碳纤维; 铝碳耐火材料; 增强作用; 抗热震性

中图分类号: TQ175.71 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)06-2107-11

网络出版时间: 2024-05-22



耐火材料是高温工业不可或缺的基础材料, 其中铝碳($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$)耐火材料由于具有优异的力学和抗热震等性能, 已被广泛应用于钢铁冶金等领域^[1-6]。然而, 随着冶炼技术的持续发展, 对耐火材料的各项性能提出了更高的要求。其中力学性能由于与耐火材料的使用寿命密切相关而受到了广泛关注, 为使铝碳耐火材料具备更加优异的力学性能以满足行业的发展需要, 近年来研究者们使用了许多方法。

在这些方法中, 具有代表性的一类是在铝碳耐火材料中引入增强体。而碳纤维由于力学性能优异、生产技术成熟、不引入低熔点相等优点成为铝碳耐火材料的理想增强体之一。但以往研究表明, 直接使用商品碳纤维作为增强体时增强效果有限^[7], 这应该是由商品碳纤维表面较为光滑、反应活性不高, 在各个温度下均不能与其他组分紧密结合, 因而不能充分发挥纤维本身的优异性能, 因此可以使用预处理的方法提高碳纤维在铝碳耐火材料中的增强效果。碳纤维预处理的直接目的主要是除胶和粗化, 经预处理后纤维可以与其他组分结合更加紧密,

最终提高纤维的使用性能。目前常见的碳纤维预处理方法可以分为气相法(使用臭氧或空气等氧化性气体)^[8-10]、液相法(使用浓硝酸等液相氧化剂)^[9-10]、等离子体法^[11-12]、辐照法^[13-14]等, 在这些方法中臭氧氧化法、等离子体法、辐照法对设备要求较高, 而液相法则会产生废液, 需要增加额外的处理步骤才能满足环保要求, 结合烧成耐火材料的制备过程综合考虑, 空气加热氧化法(以下简称热氧化法)具有无需额外设备、处理步骤少、无固液废弃物产生等优点。本工作以热氧化法对短切碳纤维进行预处理, 并以处理后的碳纤维为增强体制备了铝碳耐火材料, 研究了氧化程度不同的短切碳纤维在铝碳耐火材料中的结构演变以及添加热氧化短切碳纤维对铝碳耐火材料力学、抗热震等性能的影响。

1 实验

1.1 样品制备

采用 3 种规格的白刚玉[粒径分别为 3.0~1.0 mm、1.000~0.088 mm 和 ≤ 0.088 mm, Al_2O_3 含量(质量分数)为 99%]、活性氧化铝粉(粒径小于 2.6 μm , Al_2O_3

收稿日期: 2023-09-11。 修订日期: 2023-10-14。

基金项目: 国家自然科学基金(U21A2057; U20A20239); 湖北省重点研发计划(2022BAA032)。

第一作者: 王玉龙(1992—), 男, 博士研究生。

通信作者: 王周福(1965—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-09-11. Revised date: 2023-10-14.

First author: WANG Yulong (1992—), male, Doctoral candidate.

E-mail: wustwangyl@qq.com

Correspondent author: WANG Zhoufu (1965—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: whwangzf@126.com

含量为 99.7%)、单质硅(粒径小于 74 μm , Si 含量为 99.6%)、碳化硼(粒径为 1.0~10.0 μm , B_4C 含量为 98%)、鳞片石墨(粒径小于 165 μm , 固定碳含量为 95%)、纳米炭黑(N220, 固定碳含量为 99.5%)以及短切碳纤维(长度为 3 mm, 固定碳含量为 93%)为原料, 热固性酚醛树脂(液态, PF-2251, 固定碳含量大于 45%)为结合剂。另外, 为研究碳纤维的预先热氧化处理对其在铝碳耐火材料中的结构演变与使用效果的影响, 在制备样品前取部分商品碳纤维在空气气氛中分别升温至 400、500 $^{\circ}\text{C}$ 和 600 $^{\circ}\text{C}$ 并保温 0.5 h 制备为热氧化短切碳纤维原料。

各组铝碳试样中白刚玉的含量为 88.5%, 活性氧化铝粉的含量为 4.0%, 单质硅的含量为 4.0%, 碳化硼的含量为 0.5%, 鳞片石墨的含量为 1.0%, 炭黑的含量为 2.0%, 外加结合剂含量为 4.0%, 外加短切碳纤维含量为 0.1%。将不含短切碳纤维、含未处理短切碳纤维、含 400/500/600 $^{\circ}\text{C}$ 热氧化短切碳纤维对应的铝碳试样分别编号为样品 BK、样品 F、样品 FT4、样品 FT5、样品 FT6。按照配方将原料混匀, 然后以 120 MPa 压力成型为 25 mm $\times$ 25 mm $\times$ 140 mm 的条状试样。将各试样在 200 $^{\circ}\text{C}$ 固化 24 h 后再在埋焦炭条件下分别升温至 1 200、1 300 $^{\circ}\text{C}$ 和 1 400 $^{\circ}\text{C}$ 并保温 5 h。

1.2 样品表征

通过 Nova 400 型场发射扫描电子显微镜观察试样中碳纤维表面及附近区域的显微结构。采用 Archimedes 排水法测量试样的体积密度和显气孔率。采用三点弯曲法(跨距 100 mm, 加载速率 0.5 mm/min)测试试样的常温抗折强度(CMOR)和高温抗折强度(HMOR, 测试前在 1 400 $^{\circ}\text{C}$ 保温 0.5 h)。采用单轴压缩法(加载速率 1 MPa/s)测试试样的常温耐压强度(CCS)。利用水淬冷法进行 1 次热震循环后测试试样残余抗折强度并计算强度保持率以表征其抗热震性, 淬冷前将埋炭试样放入 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 的炉膛中并保温 0.5 h, 试样残余强度保持率(CMOR_{rsr})为 100% $\times$ CMOR_{TS}/CMOR, CMOR 和 CMOR_{TS} 分别为试样热震前后常温抗折强度的平均值。

用 RFDA 型共振频率和阻尼分析仪检测试样的弹性模量(E)。用单边切口梁法(SENB)的测试结果结合其他数据计算试样的各项断裂参数, 所用 SENB 试样在热处理后的条状试样上加工而成, 切口深度为 8 mm, 切口宽度为 0.2 mm, 测试时使用三点弯曲法, 跨距为 100 mm, 加载速率为 0.05 mm/min。

断裂韧性(K_{IC})由断裂时最大载荷及其他参数算出, 公式如下:

$$K_{\text{IC}} = \frac{3FSa^{1/2}}{2BW^2} Y \quad (1)$$

$$Y = A_0 + A_1(a/W) + A_2(a/W)^2 + A_3(a/W)^3 + A_4(a/W)^4 \quad (2)$$

式中: F 为 SENB 试样断裂时的最大载荷; S 为跨距; a 为切口深度; B 为试样宽度; W 为试样高度; Y 为与载荷分布与裂纹形态有关的无量纲数[式(2)中的 A_0 、 A_1 、 A_2 、 A_3 和 A_4 则是与 S/W 有关的计算参数]。当 S/W 为 4 时, 相应的 A_0 、 A_1 、 A_2 、 A_3 和 A_4 分别为 1.93、-3.07、14.53、-25.11、25.8^[15]。

断裂功(γ_{wof})是表征裂纹在材料中扩展通过一个较大面积难易程度的参数^[16], 其由 SENB 试样在三点弯曲试验中得到的载荷-位移曲线下的积分面积(U)及其他参数算出, 见式(3):

$$\gamma_{\text{wof}} = U/[2B(W-a)] \quad (3)$$

初始断裂能(γ_{nbt})是表征在材料中裂纹开始扩展难易程度的参数^[16], 其由断裂韧性(K_{IC})和实验测定的弹性模量(E)算出, 见式(4):

$$\gamma_{\text{nbt}} = K_{\text{IC}}^2/2E \quad (4)$$

通过断裂功和初始断裂能, 还可以计算出韧度比($\gamma_{\text{wof}}/\gamma_{\text{nbt}}$), 大的韧度比值是材料具备良好抗热震性的基本要求之一^[17]。

2 结果与讨论

2.1 显微结构分析

利用 SEM 观察商品短切碳纤维和热氧化处理后的短切碳纤维的表面形貌, 如图 1 所示。由图 1 可见, 未经热氧化的短切碳纤维表面较为光滑, 没有明显缺陷; 经 400 $^{\circ}\text{C}$ 热氧化后, 短切碳纤维形貌变化不大, 表面也较光滑、完整; 经 500 $^{\circ}\text{C}$ 热氧化后, 短切碳纤维的表面发生了可见的结构变化, 部分区域变得粗糙; 经 600 $^{\circ}\text{C}$ 热氧化后, 短切碳纤维的表面结构发生明显变化, 在许多区域均可发现新粗糙表面的生成。热氧化后直接观察到的表面结构变化主要是由纤维胶的脱去导致的, 而造成的表面结构缺陷在程度不高时是难以直接用 SEM 观察到的, 不过采用热氧化方法处理时此二者理论上存在正相关关系, 因而此时直接观察法对有胶碳纤维的表面缺陷可以起到定性表征的作用。

要研究热氧化对碳纤维在铝碳耐火材料中作用的影响, 不仅要研究作为原料的碳纤维原始表面结构, 还要研究在碳纤维在材料中经受高温后的结构演变, 相关 SEM 照片如图 2~图 4 所示。

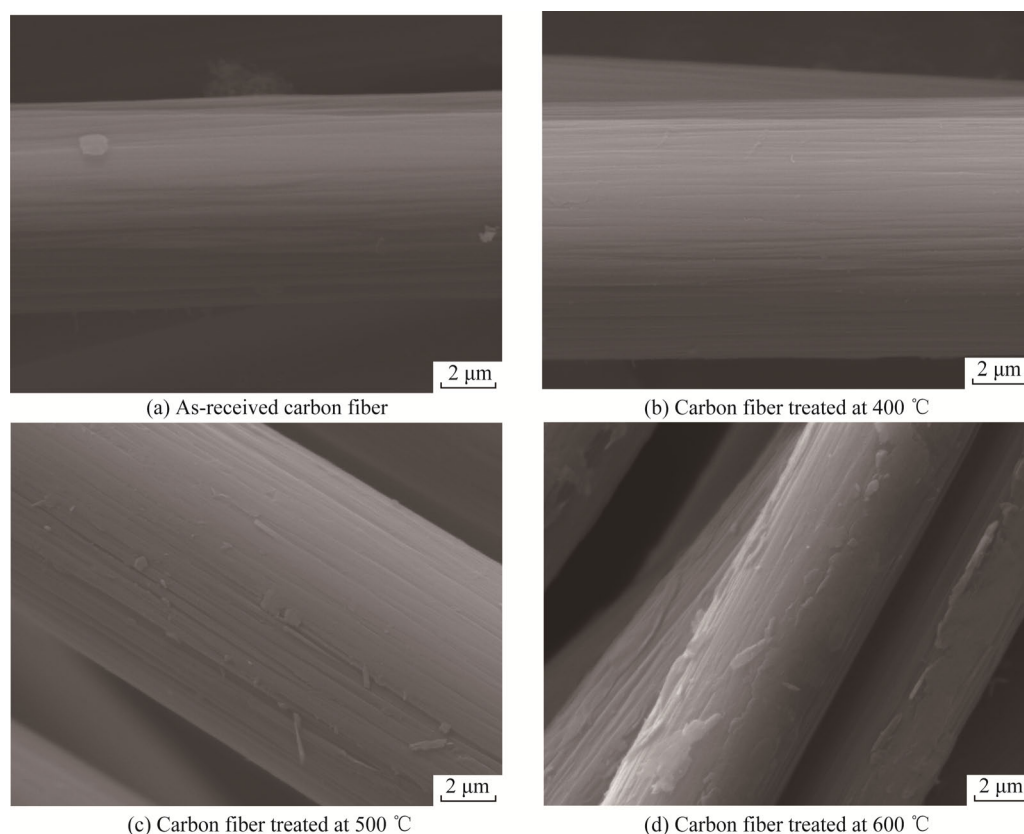


图 1 各碳纤维原始形貌的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of the original morphology of carbon fibers

图 2 为 1 200 °C 热处理后铝碳试样中碳纤维的表面形貌。由图 2 可以看出, 此时碳纤维与 Si 的反应程度不高, 碳纤维的表面形貌与其初始状态近似, 各组试样中的碳纤维形貌没有显著差异。图 3 为 1 300 °C 热处理后铝碳试样中碳纤维的表面形貌。由图 3 可以看出, 与 1 200 °C 热处理时不同, 此时有许多晶须状和颗粒状的新结构生成(结合 EDS 谱与前期研究结果^[18-19]判断, 这些新结构主要成分为 SiC, 还含有部分 SiO₂; 但为了讨论方便, 下面以 SiC 为代表进行分析, SiO₂ 仅视作 SiC 被氧化后产生的杂相), 且经热氧化处理后, 碳纤维表面生成的新结构数量有增多趋势。另外, 对于热氧化处理后的短切碳纤维, 除了与原始碳纤维一样会在外侧附近生长新结构外, 还可能以纤维表面缺陷为起点, 进一步向内部反应生成新结构, 这个反应会使纤维的缺陷尺寸持续增大, 并破坏纤维的结构完整性(图 3c 与图 3d)。

在碳纤维表面外侧及远离纤维的耐火材料基质中生成的碳化硅晶须可能主要是由气-气反应生成——Si/SiO 气体与 CO 气体进行反应形成碳化硅晶核, 继续反应后, 晶核沿着某些特定方向生长形成晶须^[20]; 而在碳纤维原始表面内生成的碳化硅晶须则更可能是由气-固反应生成——碳纤维缺陷中的

活性碳原子与 Si/SiO 气体反应生成碳化硅晶核, 继续反应后, 晶核沿着某些特定方向生长形成晶须^[21]。由于热氧化处理会使碳纤维生成更多缺陷, 同时也产生更多易于反应的活性碳原子, 对于碳化硅晶须的气-气生成机制, 活性碳原子较易与其他含氧物质反应生成 CO, 从而进一步与 Si/SiO 气体反应生成晶核并粘附在碳纤维等表面, 并最终生成晶须; 而对于碳化硅晶须的气-固生成机制, 更多的活性碳原子也促使了更多碳化硅晶核在纤维内部的形成, 并进一步促进了晶须的生成, 因此热氧化处理总能促进碳纤维表面附近晶须状新结构的生成。

但是, 不同的晶须生成机制对周围碳纤维性能的影响也有差异——气-气生成机制中碳化硅中的碳元素可能有多种来源, 不仅可来源于碳纤维, 还可来源于原料中的其他碳源或埋炭气氛, 因此通过该机制生成碳化硅时对碳纤维中碳元素的消耗较少, 对纤维结构的破坏也较小; 气-固生成机制中碳化硅中的碳元素则主要来源于碳纤维, 因此通过此机制生成的碳化硅越多消耗的碳纤维碳元素也越多, 对纤维的结构破坏就越大, 纤维的缺陷尺寸也越大, 因此虽然热氧化处理有利于晶须等新结构的生成, 但要使碳纤维发挥较好的增强效果, 处理条件需要综合考虑而非越强越好。

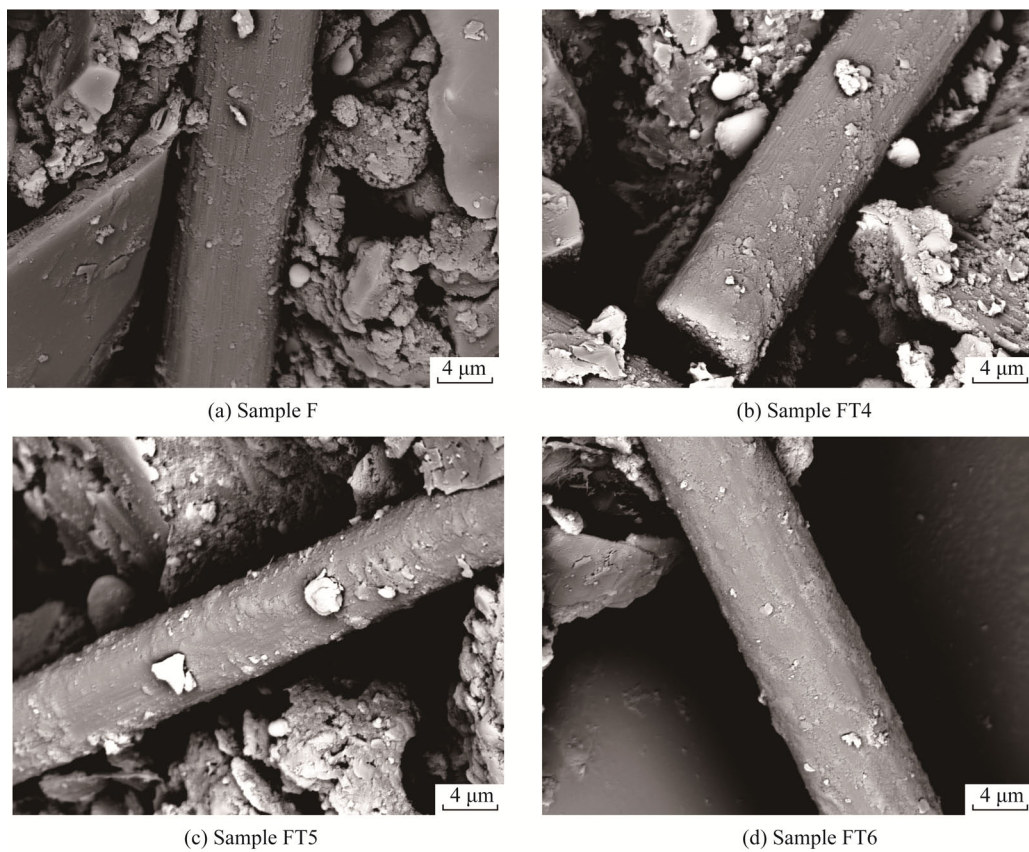


图 2 1 200 °C 处理后的铝碳试样中碳纤维的 SEM 照片

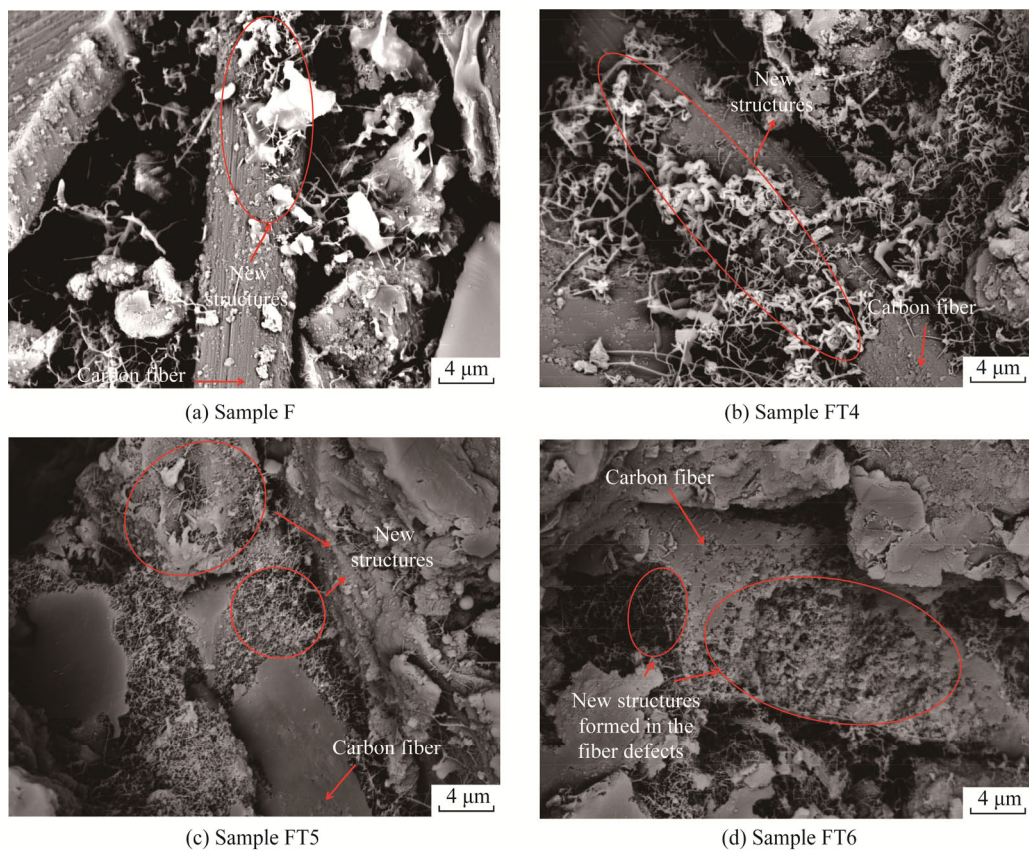
Fig. 2 SEM images of carbon fibers in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ samples treated at 1 200 °C

图 3 1 300 °C 处理后的铝碳试样中碳纤维的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of carbon fibers in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ samples treated at 1 300 °C

图 4 为 1 400 °C 热处理后铝碳试样中碳纤维的表面形貌。由图 4 可以看出, 此时碳纤维与 Si 的反应程度较高, 与之前的热处理温度相比, 此时各组中均有较多的晶须状新结构在纤维表面附近生成, 各组间的不同之处在于, 原始碳纤维在端面缺陷较多而在其他表面缺陷较少, 因此生成的晶须主要集中在纤维的两端; 而热氧化碳纤维由于预先在表面制造了缺陷, 因此不仅生成的晶须数量较多, 而且

晶须在纤维上的分布也更加均匀。

2.2 物理性能分析

表 1 为铝碳耐火材料的常温力学性能——常温抗折强度(CMOR)和常温耐压强度(CCS)。由表 1 可见, 在 200、1 300、1 400 °C 热处理后, 引入碳纤维的铝碳耐火材料通常具有优于不含碳纤维材料的常温力学性能; 而在 1 200 °C 热处理后, 引入碳纤维的铝碳耐火材料普遍具有相对差的常温力学性能。

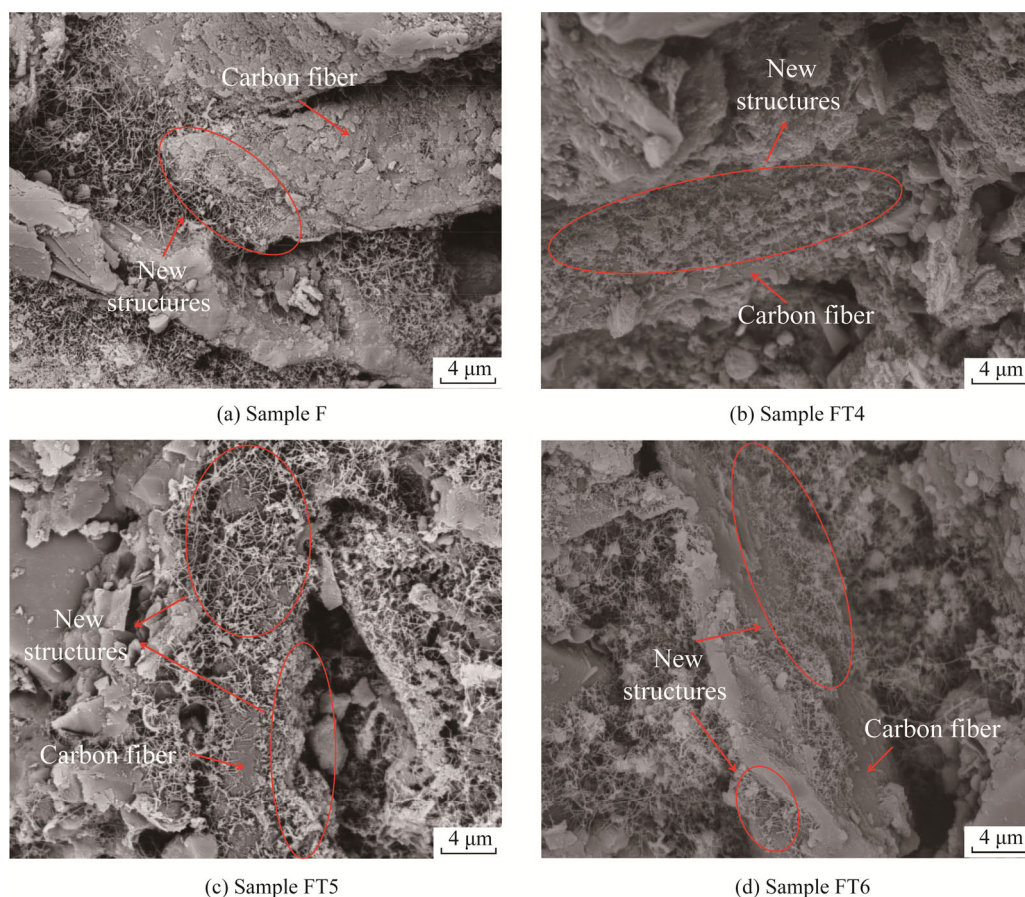


图 4 1 400 °C 处理后的铝碳试样中碳纤维的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of carbon fibers in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ samples treated at 1 400 °C

表 2 为铝碳耐火材料的致密度——显气孔率和体积密度。由表 2 可见, 加入短切碳纤维会显著降低材料的致密度, 即使材料的显气孔率上升而体积密度下降; 另外, 随着热处理温度的升高, 铝碳耐火材料的致密度会先下降再上升。

结合表 1 和表 2 可知, 在 1 200 °C 热处理时, 材料的常温力学性能变化规律与体积密度变化规律基本一致, 而其他温度热处理时则没有类似的规律, 这是因为: 1) 200 °C 热处理时, 铝碳耐火材料的结合方式是树脂结合, 这种结合的强度由树脂本身性质及树脂/其他组分结合性等因素决定, 受材料致密度的影响不大, 由于此时碳纤维自身具有优异的力

学性能, 且碳纤维与树脂的结合较紧密, 含碳纤维的铝碳耐火材料具有优于对照材料的常温力学性能; 2) 1 200 °C 热处理时, 材料的结合方式由树脂结合转变为碳结合, 这是一种较为脆弱的结合方式, 受到致密度的显著影响, 且树脂碳化后碳纤维与其他组分的结合也不强, 难以发挥碳纤维的增强效果, 故而此时材料的常温力学性能与体积密度呈现出一致的变化规律; 3) 1 300 °C 及以上温度热处理时, 材料的结合方式以陶瓷结合为主, 此时材料强度除受到致密度的影响外, 也受到陶瓷相特征(种类、数量、分布等)等因素的影响, 由于存在多种影响因素, 材料的强度不再与致密度具有一致的变化规律, 同时

生成的陶瓷相将碳纤维与材料其他组分紧密结合了起来,因此可以发挥碳纤维自身优异的力学性能,因此含碳纤维的铝碳耐火材料的常温力学性能普遍强于不含碳纤维的。

对比含不同短切碳纤维几个实验组,可以发现,

在碳纤维发挥增强作用的情况下,预先热氧化处理可使增强作用的效果进一步加强,且随着热氧化温度的提高,这种加强效果先变显著而后减弱,其峰值在热处理温度为 500 °C 时。此外,预先热氧化处理也可提高含碳纤维铝碳耐火材料的致密度。

表 1 铝碳耐火材料的常温力学性能

Table 1 Mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractories at room temperature

Sample No.	CMOR/MPa				CCS/MPa			
	200 °C	1 200 °C	1 300 °C	1 400 °C	200 °C	1 200 °C	1 300 °C	1 400 °C
BK	16.0±1.2	15.9±0.2	23.8±3.5	20.6±3.6	71.0±1.0	118.3±18.8	96.5±2.7	120.7±2.8
F	17.6±0.6	10.5±0.7	22.9±2.2	28.9±2.7	90.7±2.2	70.1±1.0	74.3±5.5	106.6±17.8
FT4	18.6±1.9	8.9±0.5	20.2±3.7	25.7±1.5	80.0±9.9	73.0±0.6	130.2±5.7	135.3±0.1
FT5	21.6±2.5	8.8±1.2	20.4±3.2	26.4±0.7	96.5±3.0	69.1±10.6	132.1±14.2	147.7±12.9
FT6	16.4±2.0	8.9±0.7	26.9±0.5	25.1±2.1	74.1±19.6	80.8±11.9	129.5±8.8	123.1±4.3

CMOR is cold modulus of rupture; CCS is cold crushing strength.

表 2 铝碳耐火材料的致密度

Table 2 Compactness of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractories

Sample No.	Apparent porosity/%				Bulk density/(g·cm ⁻³)			
	200 °C	1 200 °C	1 300 °C	1 400 °C	200 °C	1 200 °C	1 300 °C	1 400 °C
BK	4.1±0.4	9.2±1.3	7.8±0.1	8.5±0.2	3.30±0.02	3.26±0.02	3.33±0.02	3.30±0.04
F	10.2±0.9	14.3±0.6	13.1±0.2	13.4±0.1	3.08±0.08	3.08±0.02	3.14±0.02	3.11±0.00
FT4	7.1±1.2	12.7±0.0	13.7±0.1	11.8±0.5	3.15±0.04	3.15±0.02	3.09±0.02	3.17±0.01
FT5	8.3±0.8	14.4±1.1	13.1±1.4	11.8±0.1	3.15±0.03	3.11±0.03	3.14±0.04	3.15±0.00
FT6	7.7±0.1	14.1±1.3	11.9±0.4	11.6±0.2	3.15±0.00	3.09±0.05	3.16±0.01	3.18±0.01

表 3 为铝碳耐火材料的高温使用性能——高温抗折强度(HMOR)和热震后残余抗折强度保持率(CMOR_{rsr})。由表 3 中的高温抗折部分可见,在不同的预处理温度下,含碳纤维的铝碳耐火材料普遍具有相对于对照材料更高的高温抗折强度;而在含不同碳纤维的各实验组中,含热氧化碳纤维实验组的高温抗折强度又普遍高于含未处理碳纤维的;另外,在含热氧化碳纤维的实验组中,随着热氧化处理温度的提高,铝碳耐火材料的高温抗折强度有上升趋势,该趋势在处理温度达到 500 °C 时已经基本停止,继续提高温度,材料的高温抗折强度不会进一步提高;同时,实验结果也表明,热氧化处理温度不超过 600 °C 时,热氧化碳纤维对材料高温抗折强度的增强作用均强于原始商品碳纤维。

由表 3 中的抗折强度保持率(表征抗热震性)部分可见,在预处理温度为 1 200、1 300 °C 时,含碳纤维的铝碳耐火材料普遍具有较高的强度保持率,而在预处理温度为 1 400 °C 时,含碳纤维铝碳耐火材料的强度保持率整体低于不含碳纤维的对照组;另外,对比含有不同碳纤维的数个实验组,可以发现,在预处理温度为 1 200 °C 时,各含碳纤维的实

验组表现相当,而在预处理温度为 1 300 °C 及以上时,含热氧化碳纤维的实验组则不如含未处理碳纤维的。

上述规律的主要产生原因为: 1) 碳纤维的添加使材料内部裂纹扩展时增加了纤维拔出、裂纹偏转等能量耗散机制,从而可以提高材料的抗热震性能^[22]; 2) 碳纤维与氧化铝等其他耐火材料组分的热膨胀系数差异较大(碳纤维的热膨胀系数为 $-0.55 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,氧化铝的热膨胀系数为 $8.6 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$),热处理温度越高,它们之间的膨胀失配就越严重,因此就更容易相互脱离,这不仅减弱了纤维引入的能量耗散机制的效果,还在材料内部产生了新的缺陷; 3) 相比于热氧化碳纤维,未处理碳纤维通常具有更高的结构完整性^[23](即使发生反应,低反应活性的未处理碳纤维也能更好地保持原有结构),因此其也能更好地保持自身力学性能。原因 1 可以解释为什么在预处理温度不超过 1 300 °C 时含碳纤维的铝碳耐火材料普遍表现出较好的抗热震性;结合原因 1 和 2 可以解释为什么在处理温度达到 1 400 °C 时含碳纤维铝碳耐火材料的抗热震性整体弱于对照材料(材料由于低致密度导致的较多内部缺陷可能也有

影响); 而原因 3 则可以解释含不同碳纤维材料的性能差异, 在 1 200 °C 预处理时, 材料的抗折强度普遍较低(表 1), 此时虽然热氧化碳纤维力学性能略差, 但已能满足材料对增强体的性能要求, 因此各实验组表现出相当的性能, 而在 1 300 °C 及更高温

度预处理时, 首先由于材料的抗折强度较高(表 1)对增强体力学性能提出了更高要求, 其次碳纤维由于发生了反应而使自身结构受到了新的破坏(图 3), 因此, 含未处理碳纤维的实验组展现出了最佳的抗热震性。

表 3 铝碳耐火材料的高温使用性能
Table 3 High temperature performance of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractories

Sample No.	HMOR/MPa			CMOR _{rsr} /%		
	1 200 °C	1 300 °C	1 400 °C	1 200 °C	1 300 °C	1 400 °C
BK	6.7±0.4	12.2±1.0	7.8±0.5	78.9	50.5	68.1
F	8.1±0.5	7.9±0.3	9.4±0.7	85.9	73.6	73.0
FT4	9.4±0.8	12.0±0.9	11.7±0.9	88.1	58.1	59.4
FT5	13.2±1.0	13.2±1.1	14.6±1.3	81.6	64.1	52.8
FT6	13.2±1.2	13.2±1.3	14.6±1.4	92.0	55.6	62.0

HMOR is hot modulus of rupture; CMOR_{rsr} is residual strength ratio of the CMOR.

由以上结果可知, 典型数据常常出现热处理温度为 200 °C 或 1 400 °C 时, 因而本工作选择了这 2 个温度处理后的铝碳耐火材料试样作为代表进行了断裂韧性(表征抗断裂性能)检测, 并将结果展示于表 4。在得到的 4 类断裂参数中, 整体上碳纤维的引入对断裂韧性(K_{IC})的提高不利, 但对碳纤维预先进行合适的热氧化处理后, 可以提高材料的断裂韧性至与对照材料相当; 碳纤维的引入会降低材料的断裂功(γ_{wof}), 但对碳纤维预先进行合适的热氧化处理可使断裂功的下降幅度变小; 未处理碳纤维的引入对初始断裂能(γ_{nbt})的提高不利, 但预先进行热氧化处理后, 碳纤维的引入不仅不会降低材料的初始断裂能, 反而可使其提高; 对于韧度比($\gamma_{wof}/\gamma_{nbt}$), 各种碳纤维的引入均不利于其数值的提高, 其中 200 °C 热处理时影响较大, 而 1 400 °C 热处理时影响相对小。

断裂参数之所以呈现出这样的变化规律, 是受到了材料致密度、增强体(碳纤维)、碳纤维与其他组分间结合强度等诸多因素的共同作用。首先,

碳纤维的引入会降低铝碳耐火材料的致密度(表 2), 这也在材料内部形成了更多缺陷, 这对于材料抗断裂性的提高来说是一个不利因素; 其次, 碳纤维是一种具有优异力学性能的增强体, 并在许多状况下均能与其他组分良好结合, 这对于材料抗断裂性的提高来说是一个有利因素。总之, 碳纤维的引入对材料有着以上 2 方面的影响, 但是使用不同碳纤维时具体情况有所不同: 对于未处理碳纤维, 虽然其本身力学性能优异, 但与其他组分结合程度不足, 因此不能充分发挥增强作用, 材料断裂参数普遍偏低; 对于热氧化碳纤维, 预先表面处理使其可以与其他组分结合更加紧密, 纤维能起到的积极作用更为显著, 因此对应材料的断裂参数相对较高。另外, 经 1 400 °C 热处理后, 含未处理碳纤维材料的韧度比与对照材料相当, 而含热氧化碳纤维材料的韧度比低于对照材料, 这与抗热震性的变化规律(表 3)是基本相符的, 也就是说实验结果进一步验证了以往研究者做出的理论推断^[17]。

表 4 代表性铝碳耐火试样的断裂参数
Table 4 Fracture related parameters of representative $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ specimens

Sample No.	$K_{IC}/(\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2})$		$\gamma_{wof}/(\text{J}\cdot\text{m}^{-2})$		$\gamma_{nbt}/(\text{J}\cdot\text{m}^{-2})$		$\gamma_{wof}/\gamma_{nbt}$	
	200 °C	1 400 °C	200 °C	1 400 °C	200 °C	1 400 °C	200 °C	1 400 °C
BK	1.02	1.54	130.31	142.61	8.47	19.44	15.38	7.34
F	0.77	1.30	78.01	107.28	7.33	15.43	10.64	6.95
FT4	0.97	1.40	93.43	100.21	9.93	18.16	9.41	5.52
FT5	1.13	1.54	103.75	117.21	11.86	20.44	8.75	5.73
FT6	0.96	1.37	91.28	103.34	9.41	21.08	9.70	4.90

K_{IC} is fracture toughness; γ_{wof} is work of fracture; γ_{nbt} is fracture surface energy; $\gamma_{wof}/\gamma_{nbt}$ is toughness ratio.

2.3 讨论

碳纤维在铝碳耐火材料中有纤维桥连、脱黏、拔出和裂纹偏转等多种增强机制(图 5),而纤维自身力学性能以及纤维与其他组分的界面结合强度均能影响这些机制,从而影响到纤维的使用效果^[24–25],因此要想纤维发挥理想的增强作用,需要良好的纤维力学性能和合适的纤维/其他组分界面结合强度——作为增强体的纤维需要承载应力,力学性能不足则无法满足需要,因此要求有良好的力学性能;纤维与其他组分的界面结合强度太低则界面传递的载荷有限不能充分发挥纤维性能,结合强度太高则可能会遏制裂纹扩展时的能量耗散过程^[25],因此要求结合强度合适。针对碳纤维增强铝碳耐火材料的具体情况,碳纤维本身具有优异的力学性能,但经过高温的反应后,纤维的结构完整性会被破坏,因此其力学性能也会下降,为使碳纤维表现出优异的增强效果,必须保证其能够在高温下保持较高的结构完整性;而碳纤维与其他组分的界面结合强度与界面结构及结合相有关,后两者均与纤维表面状态密切相关,因此可以通过表面处理直接改变纤维的表面状态来间接调控纤维与其他组分的结合强度

——在高温下,碳纤维周围生成的新结构较少时,界面结合以较光滑界面间的机械咬合为主,结合强度较低;生成的新结构较多时,不仅会由于表面粗糙度的提高而增加纤维与其他组分间的机械咬合力,而且这些新结构也可充当“桥梁”使碳纤维与其他组分进一步结合,因此纤维附近晶须等新结构生成的增多通常有利于界面结合强度的提高。

由实验结果可以发现,预先热氧化处理不仅对碳纤维原料的表面形貌有影响,同时也影响到了碳纤维在耐火材料中经受高温时的结构演变以及材料的力学等性能,为了解释相关变化规律,将碳纤维在铝碳耐火材料中的结构演变示意图绘于图 6(仅考虑纤维侧面的反应)。图 6 上半部分表明热氧化处理可以除去碳纤维表面的纤维膜并在表面制造缺陷(可由图 1 得到佐证),而由于处理条件不同又可分为几种情况:图 6a 表明在处理温度过低时,纤维的结构完整性保持较好,但处理程度不够,纤维与其他组分难以紧密结合,不能充分发挥纤维自身的优异力学性能(与未预氧化时类似);图 6b 表明在处理温度合适时,经过处理的碳纤维与其他组分具有良好的结合性(包括低温下与树脂的直接结合性及高

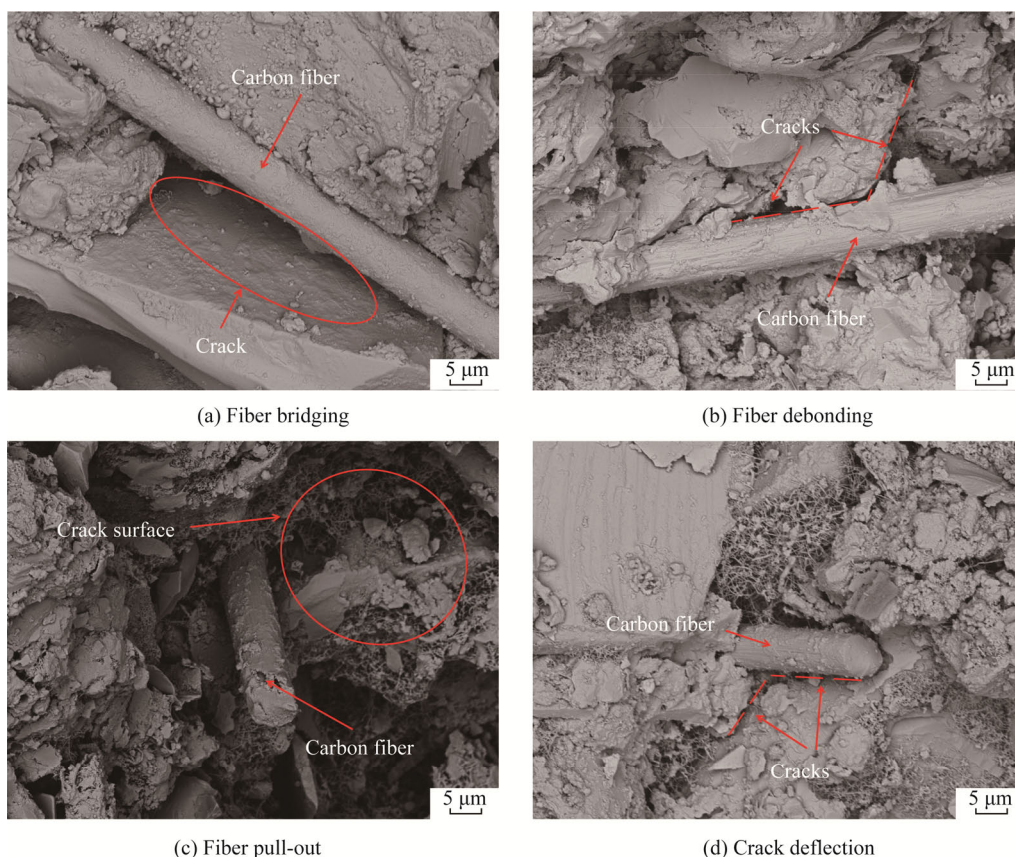


图 5 碳纤维在铝碳耐火材料中的增强机制

Fig. 5 Strengthening mechanisms of carbon fibers in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractories

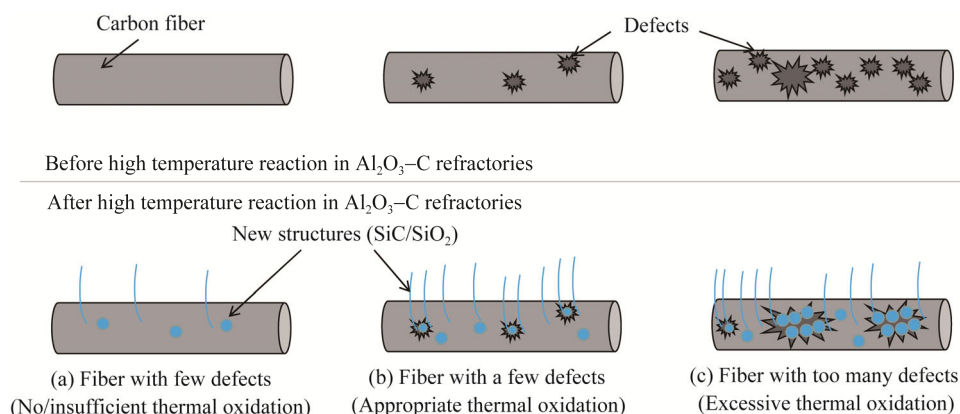


图 6 铝碳耐火材料中不同碳纤维结构演变示意图

Fig. 6 Schematic diagram of the structural evolutions of different carbon fibers in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractories

温下与其他组分的反应结合性)并能基本保持自身的结构完整性及原有的优异力学性能;图 6c 表明在处理温度过高时,纤维的表面处理较为充分,但纤维表面被破坏也较多,结构完整性不高,而高温下发生反应又会进一步破坏纤维结构,因而也不能达到最佳的使用效果。

从表 1、表 3、表 4 中的各项数据来看,各碳纤维在铝碳耐火材料中的使用效果常常具有“500 °C 处理碳纤维>400/600 °C 处理碳纤维>未处理碳纤维”的变化规律,结合示意图中的几种状况,可以得出结论:在设计的热氧化温度中,400 °C 温度太低,未能对纤维进行充分处理;600 °C 温度太高,对纤维结构破坏太大;只有 500 °C 是较合适的处理温度,既可以较充分地处理纤维表面,又不会对纤维结构造成太大破坏。将本工作结果与理论分析对照,可以推断 500 °C 热氧化处理后的碳纤维自身具有良好的力学性能,在铝碳耐火材料中与其他组分的结合又具有合适的强度,因此可通过纤维桥连、脱黏、拔出和裂纹偏转等机制耗散裂纹扩展的能量,从而起到了较为理想的增强效果。

3 结论

1) 热氧化处理可以在碳纤维表面制造缺陷,从而影响纤维的反应性及力学性能;将其加入铝碳耐火材料中,表面缺陷的存在会促进周边原位陶瓷相的生成,从而对材料力学性能的提高产生积极影响,但缺陷过多又会使纤维的力学性能显著下降,从而削弱其增强作用。

2) 热氧化处理的温度要适当,温度过低或过高均不能充分发挥碳纤维的增强作用;对于含适当处理(500 °C)碳纤维的铝碳耐火材料,经 1 400 °C 热处理后,与对照材料相比其常温抗折强度提高了

28.2%、常温耐压强度提高了 22.4%、高温抗折强度提高了 87.2%。

3) 虽然许多情况下热氧化碳纤维的加入对材料的性能提高有积极影响,但仍然存在一些例外,如 1 400 °C 热处理后含碳纤维铝碳耐火材料的抗热震性能和抗断裂性能常不及对照材料——以含 500 °C 热氧化碳纤维的材料为例,与对照材料相比其热震后抗折强度保持率低 22.5%、断裂功低 17.8%。

参考文献:

- [1] 王玉龙,王周福,王玺堂,等. 知识图谱视角下耐火材料的研究发展[J]. 硅酸盐通报, 2022, 41(12): 4444-4457.
WANG Yulong, WANG Zhoufu, WANG Xitang, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2022, 41(12): 4444-4457.
- [2] 王玉龙,王周福,王玺堂,等. 连铸用铝碳耐火材料微结构调控研究进展[J]. 材料导报, 2023, 37(1): 67-76.
WANG Yulong, WANG Zhoufu, WANG Xitang, et al. Mater Rep, 2023, 37(1): 67-76.
- [3] 章阳,李亚伟,廖宁,等. 高温下 Cr_2AlB_2 粉末在铝碳耐火材料中的结构演变及其对性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(3): 579-588.
ZHANG Yang, LI Yawei, LIAO Ning, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(3): 579-588.
- [4] 陈韬,王杏,刘正龙,等. 不同氮化温度下 h-BN 对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 耐火材料显微结构与性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(12): 3305-3313.
CHEN Tao, WANG Xing, LIU Zhenglong, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(12): 3305-3313.
- [5] 李国丹,丁冬海,肖国庆,等. 纳米碳/镁铝尖晶石复合粉对低碳铝碳耐火材料性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(9): 2036-2044.
LI Guodan, DING Donghai, XIAO Guoqing, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(9): 2036-2044.
- [6] 陈兴,任耘,骆吉源,等. 自蔓延高温合成 TiC-SiC 包覆鳞片石墨及其对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 耐火材料性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(4): 799-806.
CHEN Xing, REN Yun, LUO Jiyuan, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(4): 799-806.
- [7] 张红,李楠,鄢文. 加入碳纤维对铝碳耐火材料性能及显微结构的影响[J]. 耐火材料, 2014, 48(2): 106-110.
ZHANG Hong, LI Nan, YAN Wen. Refractories, 2014, 48(2): 106-110.

- 106–110.
- [8] LI J. Interfacial studies on the O₃ modified carbon fiber-reinforced polyamide 6 composites[J]. *Appl Surf Sci*, 2008, 255(5): 2822–2824.
- [9] 郝建秀, 杜凤, 王伟宏. 短切碳纤维表面处理对木粉/高密度聚乙烯复合材料性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(2): 298–303.
HAO Jianxiu, DU Feng, WANG Weihong. *Acta Mater Compos Sin*, 2018, 35(2): 298–303.
- [10] CHUKOV D I, STEPASHKIN A A, MAKSIMKIN A V, et al. Investigation of structure, mechanical and tribological properties of short carbon fiber reinforced UHMWPE-matrix composites[J]. *Compos Part B Eng*, 2015, 76: 79–88.
- [11] LI H Y, LIEBSCHER M, MICHEL A, et al. Oxygen plasma modification of carbon fiber rovings for enhanced interaction toward mineral-based impregnation materials and concrete matrices[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 273: 121950.
- [12] LEE E S, LEE C H, CHUN Y S, et al. Effect of hydrogen plasma-mediated surface modification of carbon fibers on the mechanical properties of carbon-fiber-reinforced polyetherimide composites[J]. *Compos Part B Eng*, 2017, 116: 451–458.
- [13] ZANG Z J, WANG Y S, DENG Q Y, et al. Surface modification of carbon fiber via electron-beam irradiation grafting[J]. *Surf Interface Anal*, 2013, 45(5): 913–918.
- [14] LI J Q, HUANG Y D, FU S Y, et al. Study on the surface performance of carbon fibres irradiated by γ -ray under different irradiation dose[J]. *Appl Surf Sci*, 2010, 256(7): 2000–2004.
- [15] LIANG F, XUE Z L, ZHAO L, et al. Mechanical properties and thermal shock resistance of alumina/hexagonal boron nitride composite refractories[J]. *Metall Mater Trans A*, 2015, 46(9): 4335–4341.
- [16] AKSEL C, WARREN P D. Work of fracture and fracture surface energy of magnesia-spinel composites[J]. *Compos Sci Technol*, 2003, 63(10): 1433–1440.
- [17] NAKAYAMA J, ABE H, BRADT R C. Crack stability in the work-of-fracture test: Refractory applications[J]. *J Am Ceram Soc*, 1981, 64(11): 671–675.
- [18] 姜鹏程, 王周福, 刘浩, 等. 铜催化合成不同形貌一维碳化硅及其机理[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(7): 1994–2004.
JIANG Pengcheng, WANG Zhoufu, LIU Hao, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(7): 1994–2004.
- [19] JIANG P C, WANG Z F, LIU H, et al. Improving the strength and oxidation resistance of phenolic resin derived pyrolytic carbons via Cu-catalyzed *in situ* formation of SiC@SiO₂[J]. *Solid State Sci*, 2021, 118: 106645.
- [20] 廖宁, 李亚伟, 桑绍柏, 等. 炭黑种类对低碳铝碳材料显微结构和力学性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2014, 42(12): 1591–1599.
LIAO Ning, LI Yawei, SANG Shaobai, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2014, 42(12): 1591–1599.
- [21] FAN H B, LI Y W, SANG S B. Microstructures and mechanical properties of Al₂O₃-C refractories with silicon additive using different carbon sources[J]. *Mat Sci Eng A*, 2011, 528(7/8): 3177–3185.
- [22] LIAO N, LI Y W, WANG Q H, et al. Synergic effects of nano carbon sources on thermal shock resistance of Al₂O₃-C refractories[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(16): 14380–14388.
- [23] 王玉果, 吴广顺. 空气氧化处理对三维编织炭复合材料性能的影响[J]. *新型炭材料*, 2007, 22(1): 88–91.
WANG Yuguo, WU Guangshun. *N Carbon Mater*, 2007, 22(1): 88–91.
- [24] WANG M C, ZHANG Z G, SUN Z J, et al. Effect of fiber type on mechanical properties of short carbon fiber reinforced B₄C composites[J]. *Ceram Int*, 2009, 35(4): 1461–1466.
- [25] MEI H, BAI Q L, SUN Y Y, et al. The effect of heat treatment on the strength and toughness of carbon fiber/silicon carbide composites with different pyrolytic carbon interphase thicknesses[J]. *Carbon*, 2013, 57: 288–297.

Effect of Thermal Oxidation of Carbon Fibers on Their Structural Evolution and Using Effects in Al₂O₃-C Refractories

WANG Yulong, WANG Zhoufu, WANG Xitang, LIU Hao, MA Yan, Dong Yunjie

(The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Extended Abstract

Introduction Al₂O₃-C refractories are one of the important categories of refractory materials in steel smelting. Improving their service life has a great application value. The service life of Al₂O₃-C refractories is closely related to their mechanical properties. Therefore, an effective approach to improve the mechanical properties of Al₂O₃-C refractories and further enhance their service life is to introduce a structural reinforcement such as carbon fibers. However, using commercial carbon fibers directly as a structural reinforcement cannot bind with other components of the material tightly at various temperatures due to its smooth surface and low reactivity, thus restricting the reinforcing effect of carbon fibers. Therefore, surface treatment such as thermal oxidation on carbon fibers is an effective way to improve the reinforcement effect of carbon fibers and improve the mechanical properties of carbon fibers reinforced Al₂O₃-C refractories. In this paper, short carbon fibers were treated by a thermal oxidation method, and Al₂O₃-C refractories were then prepared using the treated carbon fibers as a reinforcement. The structural evolution of short carbon fibers with different degrees of oxidation in Al₂O₃-C refractories, as well as the effect of adding thermal oxidation short carbon fibers on the mechanical and thermal shock resistance properties of Al₂O₃-C refractories were investigated.

Methods White corundum, active alumina powder, silicon powder, boron carbide, flake graphite, nano carbon black, and short carbon fiber were used as raw materials, and thermosetting phenolic resin was used as a binder. In addition, some commercial carbon fibers were heated in air at 400, 500 °C, and 600 °C for 0.5 h to prepare thermal oxidation carbon fibers in order to investigate the effect of thermal oxidation treatment of carbon fibers on their structural evolution and service performance in Al₂O₃-C refractories.

The $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ samples without carbon fibers and with untreated carbon fibers, as well as thermal oxidation carbon fibers at different temperatures (*i.e.*, 400, 500 $^{\circ}\text{C}$, and 600 $^{\circ}\text{C}$) were numbered as sample BK, sample F, sample FT4, sample FT5, and sample FT6, respectively. The raw materials were mixed evenly and then shaped into 25 mm $\times$ 25 mm $\times$ 140 mm at 120 MPa. Each sample was cured at 200 $^{\circ}\text{C}$ for 24 h, and then heated in a saggar filled with coke grit at 1 200, 1 300 $^{\circ}\text{C}$, and 1 400 $^{\circ}\text{C}$ for 5 h, respectively.

The micromorphology of samples was determined by a field emission scanning electron microscope (TESEM). The apparent porosity and bulk density of samples were measured based on the Archimedes principle. The CMOR and HMOR of samples were measured by a three-point bending method. The CCS of samples were measured by a uniaxial compression method. The thermal shock resistance of the samples was evaluated according to the residual strength ratio of the CMOR (CMOR_{rsr}). The elastic modulus (E) of samples was analyzed by a resonance frequency and damping analyzer. The fracture-related parameters of samples were detected by a single-edge notched beam (SENB) method.

Results and discussion Based on the TESEM images, the surface of the untreated carbon fibers are relatively smooth without obvious defects. After thermal oxidation at 400 $^{\circ}\text{C}$, the morphology of carbon fibers does not change much and still have a relatively smooth and intact surface. After thermal oxidation at 500 $^{\circ}\text{C}$ and 600 $^{\circ}\text{C}$, however, visible structural changes occur on the surface of carbon fibers, becoming rough in some areas. Also, the reaction between carbon fibers and Si heat-treated at 1200 $^{\circ}\text{C}$ occurs slightly, leading to that the surface morphology of carbon fibers is similar to their initial state. After heat treatment at ≥ 1300 $^{\circ}\text{C}$, some structures in the form of whiskers and particles appear on the surface of carbon fibers. In addition, for carbon fibers after thermal oxidation treatment, in addition to growing the structures outside the surface of fiber like the original carbon fibers, it is also possible to further react in fiber surface defects to generate new structures inside the fibers. This reaction process will continuously increase the defect size of the fibers and damage the structural integrity of the fibers.

Although the addition of short carbon fibers reduces the compactness of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractories, their introduction can still play a positive role in improving the mechanical properties. For instance, for $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractories containing carbon fibers treated at 500 $^{\circ}\text{C}$, after being heat treated at 1 400 $^{\circ}\text{C}$, their CMOR, CCS HMOR are increased by 28.2%, 22.4%, and 87.2%, respectively, compared with the control material. This can be due to the high-temperature chemical reaction between carbon fibers and other components of refractories, as well as the additional energy dissipation mechanism introduced by fibers, which greatly increases the energy required for crack propagation, thereby hindering crack propagation and improving the mechanical properties of refractories.

Conclusions Thermal oxidation treatment could create defects on the surface of carbon fibers, thereby affecting their reactivity and mechanical properties. Adding them to $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractories could promote the formation of *in-situ* ceramic phases due to the surface defects, having positive impacts on the improvement of mechanical properties. However, the temperature of thermal oxidation treatment should be appropriate. If the temperature was too low or too high, it could not fully exert the reinforcing effect of carbon fibers. In addition, although the addition of thermal oxidation carbon fibers had a positive impact on the performance improvement of refractories in some cases, there were still weaknesses in the performance.

Keywords thermal oxidation; short carbon fiber; alumina-carbon refractories; reinforcement effect; thermal shock resistance