

引文格式: 王斌, 王恒, 曹越, 等. 碳微球/硼酸镁晶须混杂增强碳泡沫复合材料的性能研究[J]. 航空制造技术, 2023, 66(15): 118–124.

WANG Bin, WANG Heng, CAO Yue, et al. Properties of carbon microsphere/ $Mg_2B_2O_5$ w hybrid reinforced carbon foam composites[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2023, 66(15): 118–124.

碳微球/硼酸镁晶须混杂增强碳泡沫复合材料的性能研究*

王斌^{1,2}, 王恒^{1,2}, 曹越^{1,2}, 苏秉尧^{1,2}, 侯林伟^{1,2}, 赵建伟^{1,2}

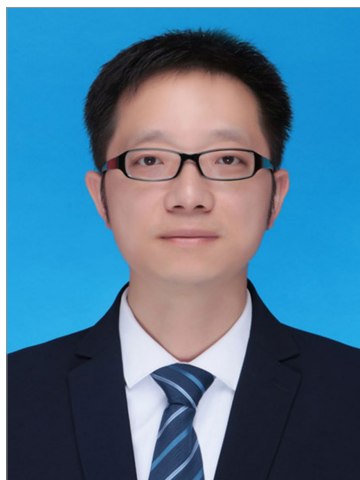
(1. 西安工程大学, 西安 710048;

2. 中国纺织工业联合会功能感知纤维及异型织造技术重点实验室, 西安 710048)

[摘要] 碳泡沫存在力学性能较差等问题, 为改善其综合性能, 以航空领域的应用需求为导向, 以改性酚醛树脂为碳源, 空心碳质微球为分散相, 硼酸镁晶须($Mg_2B_2O_5$ w)为增强相, 通过压塑成型-碳化工艺制备了碳微球/ $Mg_2B_2O_5$ w混杂增强碳泡沫复合材料。采用扫描电子显微镜、万能试验机等研究了碳质微球与不同质量分数的 $Mg_2B_2O_5$ w混杂增强下碳泡沫的力学性能、热氧化性能和电磁屏蔽特性。结果表明, 受压过程中, $Mg_2B_2O_5$ w起到裂纹偏转作用和弯弓效应, 增加了裂纹扩展路径, $Mg_2B_2O_5$ w与空心碳微球协同作用, 提高了碳泡沫复合材料的抗压缩性能; 当 $Mg_2B_2O_5$ w质量分数为2%时, 复合材料的压缩强度达11.8 MPa, 较纯碳泡沫提高了157%。碳泡沫复合材料在X波段的电磁屏蔽性能随 $Mg_2B_2O_5$ w含量的增加, 亦提升明显。 $Mg_2B_2O_5$ w分散在基体及微球相表面, 增加了复合材料内部的孔结构, 延长了电磁波的传播路径, 增大了复合材料对电磁波的吸收; 当其质量分数8%时, 复合材料的电磁屏蔽效能高达53.8 dB, 较改性前提高了68%。 $Mg_2B_2O_5$ w具有优异的抗氧化性能, 其分散在基体及微球相表面上, 阻止了热氧与基体和微球相的接触, 使复合材料的抗氧化性能提高; 当其质量分数5%时, 质量损失率为24%, 复合材料的耐高温氧化性能最优, 较纯碳泡沫提高了12.1%。

关键词: 碳泡沫; 晶须; 碳微球; 电磁屏蔽; 力学性能

DOI: 10.16080/j.issn1671-833x.2023.15.118



王斌

副教授, 博士, 研究方向为空天用功能性树脂基碳泡沫材料。

碳泡沫是一种轻质、多孔结构的功能复合材料^[1], 具有良好的结构/功能可设计性。其优异的耐腐蚀^[2-3]、耐高温^[4-5]、导电导热可控^[6]等特性, 为碳泡沫在空天领域替代固体发动机喷管材料提供了可能。传统的碳泡沫可通过前驱体衍生获得, 由树脂衍生的碳泡沫热导率低, 可应用于航空航天热防护系统^[7]。但是碳泡沫的力学性能较差, 一直是影响其应用的关键因素。为提高其力学性能, 有研究人员将碳

纳米管(CNTs)^[8-11]、蒙脱土^[12-13]、纤维^[14]、空心陶瓷微球^[15]、 $K_2Ti_6O_{13}$ 晶须^[16]和铝硅酸盐^[17]等添加相引入碳泡沫中, 均使碳泡沫的力学性能得到了一定程度的提高。

考虑到航空航天领域对所用材料力学、耐高温氧化和电磁辐射等性能的要求^[18], 碳泡沫在航空航天领域的应用范围有限, 期望寻求合适的增强相物质, 可以提高碳泡沫的力学性能、耐高温氧化性能和电磁屏蔽性能等, 进一步改善碳泡沫在航空航天

* 基金项目: 陕西省留学人员科技活动择优资助项目(2021014); 陕西省教育厅重点科学研究计划协同创新中心项目(20JY027); 陕西省科技厅重点研发计划项目(2020NY-154)。

领域的应用范围。

硼酸镁晶须 ($Mg_2B_2O_5w$) 是一类成本低廉^[19-21]、抗氧化性优良的无机晶须。优异的力学性能^[22-23]和低热膨胀系数^[24]使其在金属、聚合物基体中均表现出良好的增强作用。Zhang等^[25]合成了 $Mg_2B_2O_5w$ 改性铝基复合材料,当晶须质量分数为 30%时,复合材料的力学性能最优,其拉伸强度为 244 MPa,弹性模量高达 107.6 GPa。Gao等^[26]将 $Mg_2B_2O_5w$ 引入水泥基材料,改性后的水泥基材料拉伸强度较改性前提高了 235%。柳青^[27]制备了 SiC 晶须改性 ZrC 基陶瓷材料,由于 SiC 晶须的加入,在高温下材料表面生成了 SiO_2 富玻璃相,抑制了氧气向材料内部的扩散,大大提高了陶瓷基复合材料的抗氧化烧蚀性能;当晶须含量为 20%时,抗氧化烧蚀性能最优。

本团队前期研究表明,空心碳质微球不仅降低了复合材料密度,其独特的闭孔结构亦可延缓受压过程中复合材料内部裂纹的扩张,起到良好的增塑作用^[28]。复合材料中大量闭孔空心结构的出现,还可增加电磁波的传播路径,形成多重损耗,改善复合材料的电磁屏蔽效能^[29],因而对复合材料起到良好的可设计性。因此,本文以改性酚醛树脂为碳源,闭孔空心微球为分散相, $Mg_2B_2O_5w$ 为增强相,通过压塑成型-碳化工艺制

备 $Mg_2B_2O_5w$ /碳泡沫复合材料。研究了不同质量分数含量的 $Mg_2B_2O_5w$ 对碳泡沫复合材料的力学性能、耐高温氧化性能和电磁屏蔽效能的影响。

1 试验

1.1 试验原料

多聚甲醛、氢氧化钠 (NaOH)、 $Mg_2B_2O_5w$ 均为分析纯,购置于上海凯射丰实业有限公司;苯酚、十二烷基硫酸钠 (SDS) 均为分析纯,分别购置于天津市天力化学试剂有限公司和郑州品优化工有限公司;CNTs,新乡市和略利达电源材料有限公司;BJO-0930 型酚醛空心微球(密度 $0.25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、平均粒径 $71.5 \mu\text{m}$ 、平均壁厚 $1.84 \mu\text{m}$),购置于 Asian Pacific 公司。

1.2 试验仪器

Quanta-450-FEG 型扫描电子显微镜(美国 FEI 公司)、UTM5504 型万能试验机(深圳三思纵横科技股份有限公司)、TL-1200 管式热处理炉(南京博蕴通仪器科技有限公司)、N5232 型矢量网络分析仪(美国 Agilent 公司)。

1.3 试样制备

1.3.1 $Mg_2B_2O_5w$ 的表面改性

按 5 : 18 : 2 的比例称取硅烷偶联剂 KH550、无水乙醇和去离子水,并在磁力搅拌器上搅拌 30 min 制备 KH550 水解液。将等物质量的

$Mg_2B_2O_5w$ 和无水乙醇加入三颈烧瓶中,加入适量去离子水,升温至 $80 \text{ }^\circ\text{C}$,加入上述 5% KH550 水解液,搅拌反应 40~50 min,离心干燥后得到改性 $Mg_2B_2O_5w$ 。

1.3.2 CNTs 改性树脂的制备

将质量分数为 2% 的 CNTs 和微量 SDS 加入去离子水中,超声 30 min,配置成 CNTs 悬浊液。同时称取适量的甲醛溶液和苯酚,加入带有搅拌器和冷凝管的三颈烧瓶中;再加入质量分数为 5% 的 NaOH 溶液碱催化,在 $70\sim 75 \text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌 1~2 h,待反应达到稳定状态。随后分次加入 CNTs 悬浊液,升温至 $90 \text{ }^\circ\text{C}$,反应 1~1.5 h,停止反应,即得到 CNTs 改性树脂。

1.3.3 碳泡沫复合材料的制备

按 40 : 60 的体积比称取冷却后的 CNTs 改性树脂和空心微球,并加入改性 $Mg_2B_2O_5w$,混合均匀后注入模具;随后在 $110\sim 120 \text{ }^\circ\text{C}$ 下固化 8~10 h,冷却,脱模,即得到前驱体—— $Mg_2B_2O_5w$ 改性酚醛泡沫。将前驱体置入管式炉中,在 N_2 氛围下,于 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 6~8 h,得到碳泡沫复合材料。根据 $Mg_2B_2O_5w$ 在前驱体中质量分数 (0%、2%、5%、8%、10%) 的不同,将得到的碳泡沫复合材料依次记为 MCF0、MCF2、MCF5、MCF8 和 MCF10。空心碳微球/ $Mg_2B_2O_5w$ 混杂增强碳泡沫复合材料的制备工艺如图 1 所示。

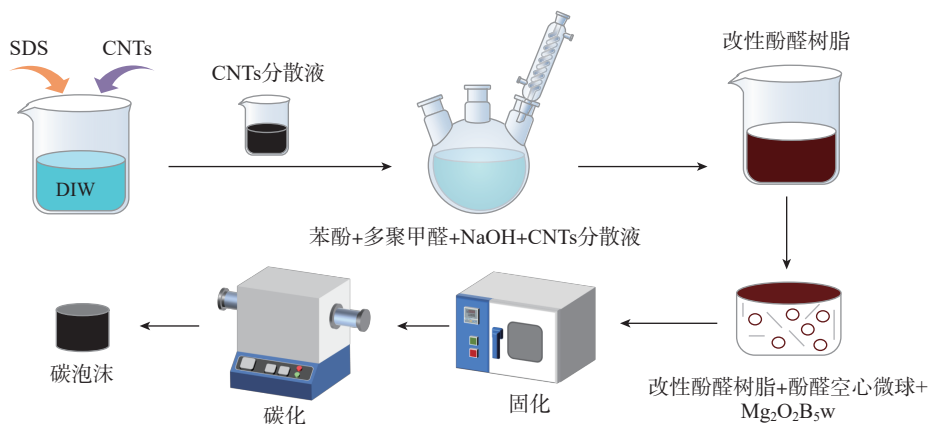


图 1 碳泡沫复合材料的制备工艺流程图

Fig.1 Process flow chart of carbon foam composites

1.4 结构与性能测试

采用 Quanta-450-FEG 型扫描电子显微镜分析复合材料的微观结构,并结合自带的能谱分析仪进行元素分析。采用 Nano Measure 1.2 对 SEM 照片进行大量选区分析,统计样品的微观尺寸大小。

采用 UTM5504 型万能试验机测试复合材料的压缩性能,加载速率为 $0.5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$,样品尺寸为 $\Phi 10 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$,压缩强度为

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (1)$$

式中, σ 为压缩强度, MPa; F 为样品所受最大载荷, N; A 为样品的横截面积, mm^2 。

采用分析天平称量复合材料氧化前后的质量,表征其在 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 管式热处理炉中恒温氧化 25 min 后的氧化失重率,热氧失重率为

$$x = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中, x 为氧化失重率, %; m_1 、 m_2 为氧化前、后的质量, g。

采用 N5232 型矢量网络分析仪测试复合材料的电磁屏蔽效能,测试样品厚度为 10 mm,测试频率为 X 波段,即 8~12.4 GHz。

2 结果与讨论

2.1 微观结构

图 2 为碳微球/ $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ w 增强碳泡沫复合材料的 SEM 照片。从图 2 (a) 中可以看到碳泡沫材料中均匀分布着大量空心微球相,其孔径主要在 20~60 μm 之间,所统计的微球孔径平均值为 $35.9 \mu\text{m} \pm 15.5 \mu\text{m}$ (图 2 (b)),还有部分孔洞存在。随着 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ w 质量分数的增加,微球表面及碳基体上出现白色束状分布的 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ w (图 2 (c) 和 (d))。对区域 A、B 进一步放大发现 (图 2 (e) 和 (f)),空心微球的表面出现大量晶须状物质,部分晶须已形成团聚体。结合 Nano Measure 软件分析可知,

晶须直径约为 0.1~0.5 μm ,长度约为 0.6~5.5 μm 。对区域 C 进行能谱分析发现(图 2 (g)),主要含 C、Mg、B 和 Na 元素。C、B 和 Mg 主要源于碳基体和 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ w; Na 元素来自于合成酚醛树脂过程中的催化剂 NaOH。

2.2 力学性能

图 3 为碳微球/ $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ w 增强碳泡沫复合材料的应力-应变曲线。

可以看到,随着载荷的增加,压缩应力呈梯度上升趋势;当达到最大载荷时,应力发生骤降,材料断裂。随着 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ w 质量分数的增加,复合材料的最大压缩强度先增大后减小。当 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ w 的质量分数为 2% 时,复合材料的压缩强度达 11.8 MPa,较纯碳泡沫提高了 157%。这是因为 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ w 经偶联改性后与基体

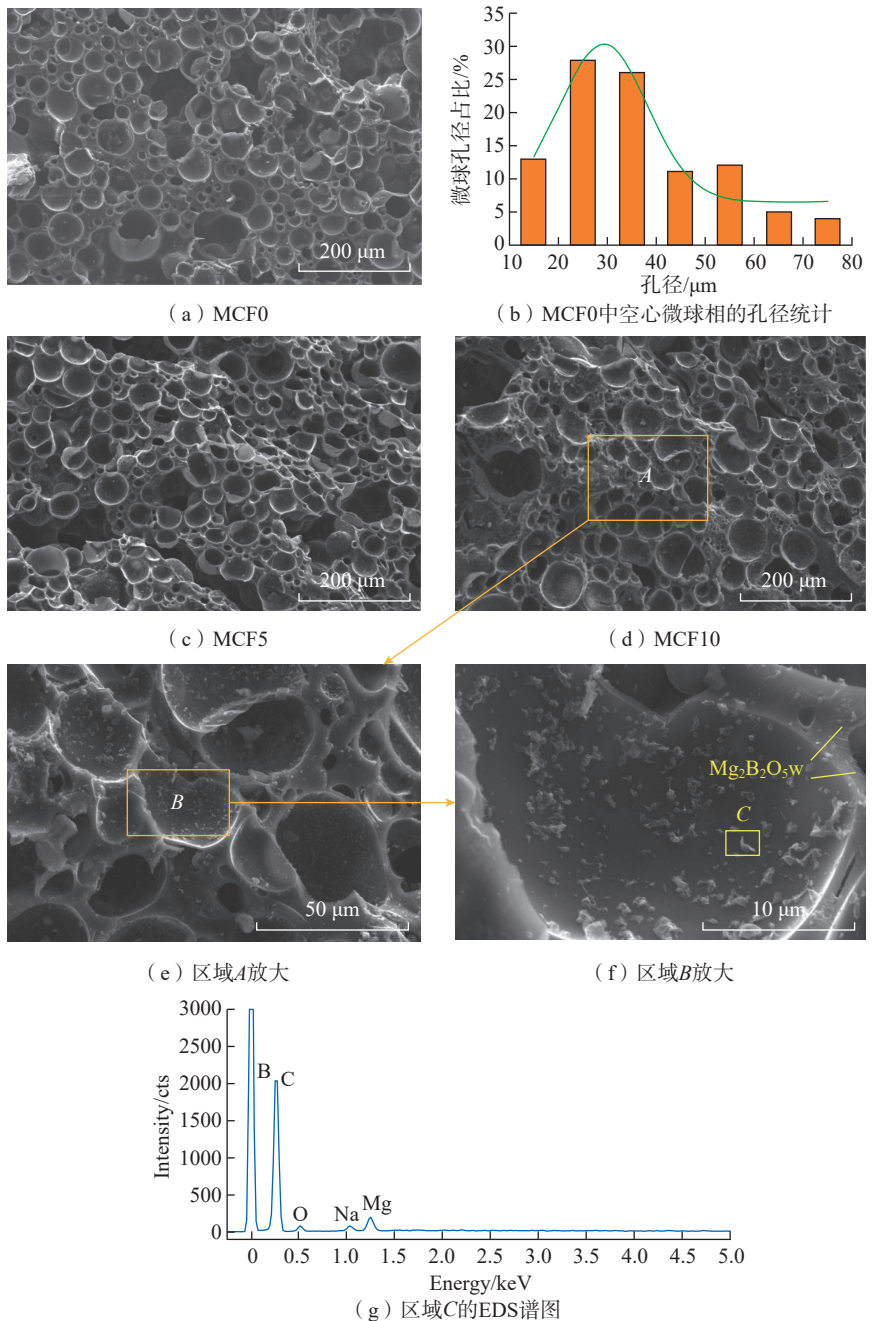


图 2 碳泡沫复合材料 SEM
Fig.2 SEM image of carbon foam composites

结合较好,当其质量分数较低时,均匀弥散分布在微球相与碳基体的表面。复合材料受外界载荷时,应力从材料表面向内部传递, $Mg_2B_2O_5w$ 和微球相会承受部分载荷;施加载荷后,容易在气孔等缺陷处形成较大裂纹并进一步传递;当裂纹

传递至 $Mg_2B_2O_5w$ 处,将难以穿越 $Mg_2B_2O_5w$,致使裂纹发生偏转^[30-31];当裂纹遇到微球相,由于裂纹偏转和弯弓效应,增加了裂纹扩展路径,同时吸收了裂纹扩展功。上述作用下,基体不再继续破裂(图4),使碳泡沫复合材料可以承受更高的载荷,实现

$Mg_2B_2O_5w$ 和碳微球相对复合材料的协同增强作用。

当 $Mg_2B_2O_5w$ 含量过高时,易在复合材料内部发生团聚,使得增强相对基体的增强作用不再明显,宏观表现为材料的最大压缩强度降低^[32-33]。

2.3 电磁屏蔽效能

碳微球/ $Mg_2B_2O_5w$ 增强碳泡沫复合材料在 8~12.4 GHz 的电磁屏蔽效能曲线如图 5 所示。其总电磁屏蔽效能曲线见图 5 (a),由于大量微球分散在碳泡沫内部形成封闭的网络空间单元,阻碍了电磁波传导路径,产生更强的电磁波传导损耗,部分电磁波衰减,因而 MCF0 呈现一定的电磁屏蔽效能(32 dB)。

根据电磁屏蔽机制,入射电磁波的衰减可分为 3 部分:反射(SE_R)、吸收(SE_A)和多次反射(SE_M)。总电磁屏蔽效能(SE_T)为

$$SE_T = SE_A + SE_R + SE_M \quad (3)$$

SE_R 与空气和碳泡沫之间的阻抗不匹配有关; SE_A 与电磁波以热形式的耗散有关; SE_M 与碳泡沫内部的散射效应有关。当 $SE_T > 10$ dB 时, SE_M 可以忽略,在这种情况下, SE_T 可简化为^[34-35]

$$SE_T = SE_A + SE_R \quad (4)$$

引入 $Mg_2B_2O_5w$ 后,复合材料的电磁屏蔽效能进一步提高。其对应的 SE_R 、 SE_A 和 SE_T 的变化如图 5 (b) 所示。可以看出,碳泡沫的电磁屏蔽机制以吸收屏蔽为主。随着

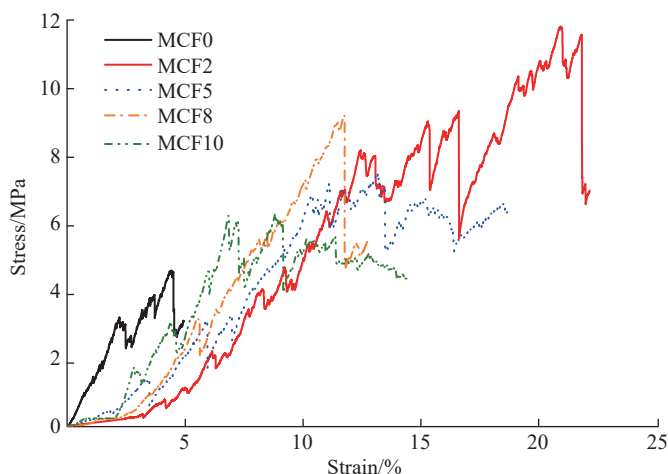
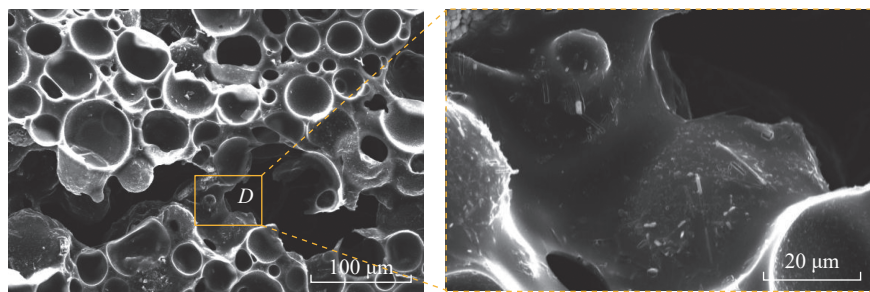


图3 碳泡沫复合材料的应力-应变曲线

Fig.3 Stress-strain curves of carbon foam composites

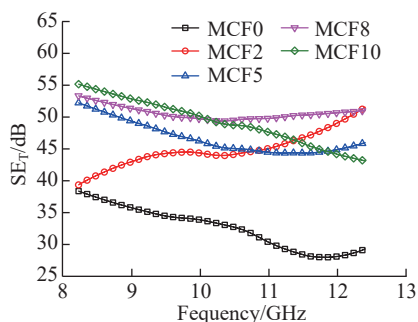


(a) 断口形貌

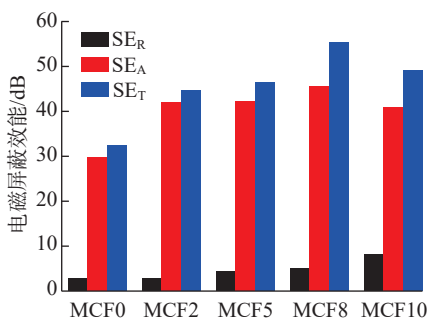
(b) 区域D放大

图4 MCF2的压缩断口形貌

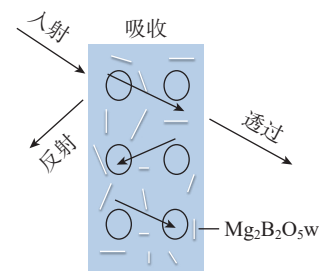
Fig.4 Compressive fracture morphology of MCF2



(a) 总电磁屏蔽效能



(b) SE_R 、 SE_A 和 SE_T 对电磁屏蔽效能的贡献



(c) 碳泡沫复合材料的电磁屏蔽

图5 碳泡沫复合材料的电磁屏蔽效能

Fig.5 Electromagnetic shielding effectiveness of carbon foam composites

Mg₂B₂O₅w 含量的增加,复合材料的电磁屏蔽效能呈先增大后减小的趋势。当 Mg₂B₂O₅w 质量分数为 8% 时,电磁屏蔽效能最优(53.8 dB),较改性前提高了 68%。这是由于分布在基体相、微球相及两者连接处的 Mg₂B₂O₅w 增加了电磁波在复合材料内部的传播路径,增大了对电磁波的传导损耗^[36],因而增加了复合材料的电磁屏蔽效能,并形成以吸收屏蔽为主的电磁屏蔽机制(图 5(c))。

随着 Mg₂B₂O₅w 含量进一步增加,复合材料的电磁屏蔽效能的增加不再明显。这是由于含量过高的 Mg₂B₂O₅w 易形成团聚体,电磁波传播路径受限,致使复合材料内部电磁波的传导损耗降低,电磁屏蔽总效能略有下降。

2.4 热氧化性能

图 6 为碳微球/Mg₂B₂O₅w 增强碳泡沫复合材料在空气中 600 °C 下热氧失重率的变化。大量空心闭孔微球相的存在减少了碳质材料固相传热效应。因其孔径远小于 3 mm,因此孔隙中气体的自然对流传热作用较小^[37],使得碳泡沫复合材料的热传导率较小,热氧化速度减缓。

随着 Mg₂B₂O₅w 含量的增加,复合材料的热氧失重率先降低后增加。当 Mg₂B₂O₅w 质量分数为 5% 时,复合材料的热氧失重率为 24%,耐高温氧化性能最优,比纯碳泡沫提高了 12.1%。这是因为 Mg₂B₂O₅w 为陶瓷

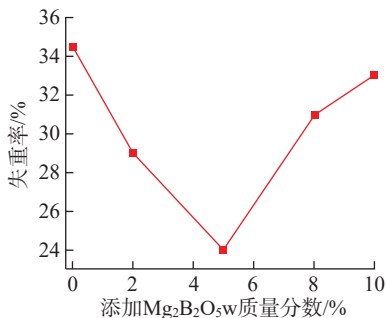


图 6 碳泡沫复合材料的抗热氧化性能
Fig.6 Thermal oxidation resistance of carbon foam composites

相,耐高温氧化性能稳定,在 600 °C 热氧环境中不易被氧化;引入少量的 Mg₂B₂O₅w,其弥散分布在微球表面及孔隙中,有效减少了热氧与微球和碳基体的接触,阻止了热氧对碳泡沫复合材料的进一步氧化(图 7 区域 E、F)。当 Mg₂B₂O₅w 的质量分数继续增大时,复合材料的热氧失重率不降反增。当 Mg₂B₂O₅w 的质量分数过高时,易在复合材料内部形成团聚体,造成 Mg₂B₂O₅w 分布不均匀,使得材料内部微小孔隙的生成,从而增加了热氧与微球相、碳基体相接触的效率。总体而言,不同质量分数的 Mg₂B₂O₅w 碳泡沫复合材料,其热氧失重率较纯碳泡沫均有一定程度的降低。

3 结论

本文制备了空心碳微球/Mg₂B₂O₅w 混杂增强碳泡沫复合材料,碳微球相与 Mg₂B₂O₅w 相均匀分布在碳基体表面;二者协同作用使得碳泡沫复合材料的综合性能有所提高。得到的主要结论如下。

(1) 随着 Mg₂B₂O₅w 质量分数的增加,复合材料的力学强度有一定程度的提高。当 Mg₂B₂O₅w 的质量分数为 2% 时,复合材料的压缩强度达 11.8 MPa,较纯碳泡沫提高了 157%, Mg₂B₂O₅w 均匀分散在基体及微球相表面,载荷传递和裂纹偏转效应,提高了复合材料的力学性能; Mg₂B₂O₅w

质量分数过高时,易形成团聚体,致使复合材料的力学强度降低。

(2) 复合材料的电磁屏蔽质量分数为 8% 时,复合材料的电磁屏蔽效能为 53.8 dB,较改性前提高了 68%。这是由于适量的 Mg₂B₂O₅w 增加了电磁波在复合材料内部的传播路径,增大了对电磁波的传导损耗,使得复合材料的电磁屏蔽效能增加。但过多的 Mg₂B₂O₅w 易出现团聚,电磁波在复合材料内部的传导损耗降低,导致电磁屏蔽效能增加不再明显。

(3) Mg₂B₂O₅w 的引入有效改善了复合材料的耐高温氧化性能。当其质量分数为 5% 时,复合材料的耐高温氧化性能最优,较纯碳泡沫提高了 12.1%。这是由于 Mg₂B₂O₅w 的引入,有效隔绝了热氧与微球相和碳基体的接触,阻止了热氧对复合材料的进一步氧化。

参考文献

[1] LIU H G, WU S Q, TIAN N, et al. Carbon foams: 3D porous carbon materials holding immense potential[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(45): 23699–23723.

[2] ZIMMERMANN M V G, PERONDI D, LAZZARI L K, et al. Carbon foam production by biomass pyrolysis[J]. Journal of Porous Materials, 2020, 27(4): 1119–1125.

[3] ZHOU P, CHEN Q L. Preparation and characterization of carbon foam derived from coal pitch[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2016, 122: 370–376.

[4] WANG B, LUO X Y, KANG Y P, et al. Preparation and properties of glass fiber reinforced carbon foam composites[J]. Applied Composite Materials, 2022, 29(2): 845–853.

[5] LIU X S, FU Q G, ZHANG J P, et al. Design of a novel all-carbon multi-layer structure with excellent thermal protection performance based on carbon/carbon composites and carbon foam[J]. Ceramics International, 2020, 46(18): 28887–28893.

[6] CHITHRA A, WILSON P, VIJAYAN S, et al. Carbon foams with low thermal conductivity and high EMI shielding effectiveness from sawdust[J]. Industrial Crops and Products, 2020,

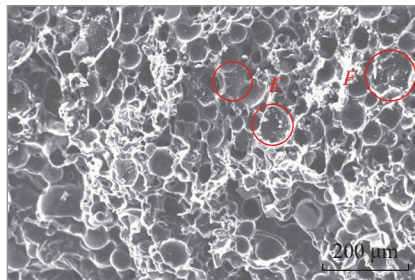


图 7 MCF5 在空气中 600 °C 等温氧化后的 SEM 照片
Fig.7 SEM image of MCF5 after isothermal oxidation at 600 °C in air

145: 112076.

[7] WANG B, LI H J, ZHANG Y L, et al. Preparation and oxidation resistance of B₂O₃-coated boron-modified carbon foams[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(7): 2123–2128.

[8] SONG S A, LEE Y, KIM Y S, et al. Mechanical and thermal properties of carbon foam derived from phenolic foam reinforced with composite particles[J]. Composite Structures, 2017, 173: 1–8.

[9] KHAN M, LI T H, ZHAO T K, et al. Effect of multi walled carbon nanotubes and diamond nanoparticles on the structure and properties of carbon foams[J]. Diamond and Related Materials, 2017, 79: 119–126.

[10] LIN Q L, QU L J, LUO B, et al. Preparation and properties of multiwall carbon nanotubes/carbon foam composites[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014, 105: 177–182.

[11] LI X Y, ZHANG W J, ZHAI S W, et al. Investigation into the toughening mechanism of epoxy reinforced with multi-wall carbon nanotubes[J]. e-Polymers, 2015, 15(5): 335–343.

[12] WANG Y M, LIU Y L, LIN Q L, et al. Preparation and properties of montmorillonite/carbon foam nanocomposites[J]. Applied Clay Science, 2017, 140: 31–37.

[13] WANG X Y, ZHONG J M, WANG Y M, et al. A study of the properties of carbon foam reinforced by clay[J]. Carbon, 2006, 44(8): 1560–1564.

[14] WU X W, LUO R Y, NI Y F, et al. Microstructure and mechanical properties of carbon foams and fibers reinforced carbon composites densified by CLVI and pitch impregnation[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009, 40(2): 225–231.

[15] WANG S B, LUO R Y, NI Y F. Preparation and characterization of resin-derived carbon foams reinforced by hollow ceramic microspheres[J]. Materials Science and Engineering: A, 2010, 527(15): 3392–3395.

[16] LUO R Y, NI Y F, LI J S, et al. The mechanical and thermal insulating properties of resin-derived carbon foams reinforced by K₂Ti₆O₁₃ whiskers[J]. Materials Science and Engineering: A, 2011, 528(4–5): 2023–2027.

[17] WU X W, FANG M H, MEI L F, et

al. Effect of final pyrolysis temperature on the mechanical and thermal properties of carbon foams reinforced by aluminosilicate[J]. Materials Science and Engineering: A, 2012, 558: 446–450.

[18] WANG D G, ZHUANG Q K, LI K, et al. Study on correlation of mechanical and thermal properties of coal-based carbon foam with the weight loss rate after oxidation[J]. Materials, 2022, 15(14): 4887.

[19] GAO X L, CHEN Y C, CHEN P, et al. Supercritical CO₂ foaming and shrinkage resistance of thermoplastic polyurethane/modified magnesium borate whisker composite[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2022, 57: 101887.

[20] ZOU S, DANG L, LI Y W, et al. Inorganic-organic dual modification of magnesium borate whisker by magnesium hydrate and dodecyl dihydrogen phosphate and its effect on the fire safety and mechanical properties of epoxy resin[J]. Applied Surface Science, 2022, 589: 153064.

[21] ZHANG L, ZHANG M M, CHEN Z W. Study on mechanical and thermal expansion properties of oxide coated magnesium borate whiskers reinforced aluminum-based composite[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2021, 634(1): 012097.

[22] LI J G, WANG F F, ZHANG Y J, et al. Microstructure and mechanical properties of magnesium matrix composite reinforced with magnesium borate whisker[J]. Journal of Composite Materials, 2012, 46(24): 3011–3016.

[23] 杨彩云, 李增苗, 朱云鹏, 等. 硼酸镁晶须增强镁基复合材料挤压过程数值模拟[J]. 特种铸造及有色合金, 2016, 36(8): 811–814.

YANG Caiyun, LI Zengmiao, ZHU Yunpeng, et al. Numerical simulation of extrusion casting magnesium borate whisker reinforced magnesium matrix composite[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2016, 36(8): 811–814.

[24] LUO J H, HAN S H, WANG J A, et al. Effects of boric acid ester modified magnesium borate whisker on the mechanical properties and crystallization kinetics of polypropylene composites[J]. Materials, 2020, 13(7): 1698.

[25] ZHANG L, QIU P, LI B. Effect of volume fraction whiskers on tensile and thermal expansion properties of Mg₂B₂O₅ whisker-reinforced aluminum composite[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2021, 1820(1): 012116.

[26] GAO X S, ZHOU P, QIN X L, et al.

The effects of magnesium borate whiskers on the mechanical performance of oil well cement[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2022, 2022: 1–10.

[27] 柳青. SiC 晶须增强增韧 ZrC 基超高温陶瓷材料的制备与性能表征[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.

LIU Qing. Fabrication and properties of SiC whisker enhancing and toughening ZrC-based ultra high temperature ceramics composites[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011.

[28] 王斌, 罗晓宇, 赵益君, 等. SiO₂ 气凝胶增强碳泡沫复合材料的制备工艺及性能[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(5): 1316–1324.

WANG Bin, LUO Xiaoyu, ZHAO Yijun, et al. Preparation and properties of silica aerogels reinforced carbon foam composites[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2022, 50(5): 1316–1324.

[29] LIANG S F, QIN Y X, GAO W, et al. A lightweight polyurethane-carbon microsphere composite foam for electromagnetic shielding[J]. e-Polymers, 2022, 22(1): 223–233.

[30] 方一航. 晶须和高熵合金协同强韧化 Ti(C, N) 基金属陶瓷研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2020.

FANG Yihang. Study on synergistic strengthening and toughening of Ti(C, N)-based cermets by whiskers and ionization alloys[D]. Nanchang: Nanchang University, 2020.

[31] 王玉, 胡永宝, 柳琪, 等. 晶须增韧等离子喷涂陶瓷涂层的可控制备与热力学性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2022, 51(5): 1741–1751.

WANG Yu, HU Yongbao, LIU Qi, et al. Study on the controlled preparation and thermal-mechanical properties of plasma sprayed ceramic coatings with whiskers toughness[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2022, 51(5): 1741–1751.

[32] 朱贵星. ZnO 纳米晶须增强镁基复合材料组织、力学及耐蚀性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2021.

ZHU Guixing. Study on microstructure, mechanics and corrosion resistance of ZnO nano-whisker reinforced magnesium matrix composites[D]. Chongqing: Chongqing University, 2021.

[33] 陈彦辉. 硼酸镁晶须/聚碳酸酯复合材料的制备及性能研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2017.

CHEN Yanhui. Preparation and properties of magnesium borate whisker/polycarbonate

composites[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2017.

[34] SHARMA A, KUMAR R, GUPTA A, et al. Enhanced electromagnetic interference shielding properties of phenolic resin derived lightweight carbon foam decorated with electrospun zinc oxide nanofibers[J]. *Materials Today Communications*, 2022, 30: 103055.

[35] LI J W, DING Y Q, YU N, et al. Lightweight and stiff carbon foams derived from rigid thermosetting polyimide foam with superior electromagnetic interference shielding performance[J]. *Carbon*, 2020, 158: 45–54.

[36] WANG L, SHI X T, ZHANG J L, et al. Lightweight and robust rGO/sugarcane derived hybrid carbon foams with outstanding EMI

shielding performance[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 52: 119–126.

[37] REGLERO RUIZ J A, SAIZ-ARROYO C, DUMON M, et al. Production, cellular structure and thermal conductivity of microcellular (methyl methacrylate)–(butyl acrylate)–(methyl methacrylate) triblock copolymers[J]. *Polymer International*, 2011, 60(1): 146–152.

Properties of Carbon Microsphere/ $Mg_2B_2O_7$ Hybrid Reinforced Carbon Foam Composites

WANG Bin^{1,2}, WANG Heng^{1,2}, CAO Yue^{1,2}, SU Bingyao^{1,2}, HOU Linwei^{1,2}, ZHAO Jianwei^{1,2}

(1. Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China;

2. Key Laboratory of Functional Textile Sensing Fiber and Irregular Shape Weaving Technology, China National Textile and Apparel Council, Xi'an 710048, China)

[ABSTRACT] Carbon foams always show the poor mechanical properties. For application demand-oriented in the field of aerospace, carbon microspheres/ $Mg_2B_2O_7$ hybrid reinforced carbon foam composites, were prepared by the process of compression molding and carbonization, using modified phenolic resin as carbon source, hollow microspheres as dispersed phase, and magnesium borate whisker ($Mg_2B_2O_7$) as reinforcement, respectively, to improve their comprehensive performance. The mechanical properties, electromagnetic shielding effectiveness and oxidation resistance properties of carbon foam composites reinforced by carbon microspheres and different mass fractions of $Mg_2B_2O_7$, were investigated by SEM, and universal testing machine, respectively. The results showed that $Mg_2B_2O_7$ played the role of crack deflection and bending bow, and increased the crack propagation path during compression, leading to $Mg_2B_2O_7$ and hollow carbon microspheres improving the compressive properties of carbon foam composites synergistically. When the mass fraction of $Mg_2B_2O_7$ is 2%, the compressive strength of the composites reached 11.8 MPa, 157% higher than that of pure carbon foam. The electromagnetic shielding effectiveness of carbon foam composites in the X-band increased significantly, with the increase of $Mg_2B_2O_7$ content. $Mg_2B_2O_7$ dispersed on the surface of the matrix and microsphere phases, that increased the pore structure inside the composite material, prolonged the propagation path of electromagnetic waves, and increased the absorption of electromagnetic waves. When the mass fraction of $Mg_2B_2O_7$ is 8%, the electromagnetic shielding performance reached 53.8 dB, 68% higher than that of pure carbon foam. $Mg_2B_2O_7$ presented excellent antioxidant performance. They dispersed on the surface of the matrix and microsphere phase, preventing the contact of hot oxygen with the matrix and microsphere phase, and thus improving the oxidation resistance. When the mass fraction of $Mg_2B_2O_7$ is 5%, the mass loss rate of carbon foam composites is 24%, and the high-temperature oxidation resistance is the best, which is 12.1% higher than that of pure carbon foam.

Keywords: Carbon foam; Whisker; Carbon microsphere; Electromagnetic shielding; Mechanical properties

(责编 七七)