

B₄C 增强 SiC 基复合陶瓷力学性能和抗氧化性能

陈家鑫¹, 曾启航¹, 王 峰², 陈平安¹, 李享成¹, 朱颖丽¹, 朱伯铨¹

(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. 安迈铝业青岛有限公司, 山东 青岛 266510)

摘 要: 为改善 SiC 基复合陶瓷的抗氧化性能, 以 SiC 基复合陶瓷为对象, 研究了 B₄C 的添加量对 SiC 基复合陶瓷显微结构、力学性能和抗氧化性能的影响。结果表明, 添加 B₄C 可提高材料中 SiC 的结晶性和石墨化程度; 经 1450 °C 处理后, 当 B₄C 添加量为 6%(质量分数)时, SiC 基复合陶瓷的线变化率由 1.39% 降至 0.58%; 抗折强度和抗压强度分别由 28.06 MPa 和 48.03 MPa 提高到 50.25 MPa 和 98.58 MPa(分别提高 1.8 倍和 2 倍); 当 B₄C 添加量由 0 增加到 6% 时, SiC 基复合陶瓷经 1400 °C 烧结(氧化气氛)的氧化指数由 30.33% 降低至 18.35%, 氧化层厚度由 3.52 mm 降至 0.23 mm。添加 B₄C 可提高 SiC 晶须的生成量, 显著增强 SiC 基复合陶瓷的强度和抗氧化性。

关键词: 碳化硅基复合陶瓷; 碳化硼; 力学性能; 抗氧化性

中图分类号: TQ174.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)03-0730-08

网络出版时间: 2023-02-07



Mechanical and Oxidation Resistance of SiC Based Composite Ceramics Reinforced with B₄C

CHEN Jiaxin¹, ZENG Qihang¹, WANG Feng², CHEN Ping'an¹, LI Xiangcheng¹, ZHU Yingli¹, ZHU Boquan¹

(1. The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;
2. Qingdao Almatiss Co., Ltd., Qingdao 266510, Shandong, China)

Abstract: The effects of B₄C addition and heat treatment temperature on the microstructure, mechanical properties and oxide resistance of SiC-based composite ceramics were investigated. The results show that the addition of B₄C can improve the crystallinity and graphitization of SiC. The linear change rate of SiC-based composite ceramics decreases from 1.39% to 0.58%. The flexural strength and compressive strength are increased by 1.8 times and 2 times (i.e., from 28.06 MPa to 50.25 MPa and from 48.03 Pa to 98.58 MPa), respectively, after heat treatment at 1450 °C at B₄C addition of 6% (in mass fraction). The oxidation index of SiC-based composite ceramics decreases from 30.33% to 18.35% after oxidation at 1400 °C, and the thickness of the oxide layer decreases substantially from 3.52 mm to 0.23 mm with the increase of B₄C addition from 0 to 6%. Therefore, adding B₄C can enhance the amount of SiC whiskers and the strength and oxidation resistance of SiC-based composite ceramics as well.

Keywords: silicon carbide-based composite ceramics; boron carbide; mechanical properties; oxidation resistance

SiC 作为重要的非氧化物材料之一, 具有优异的高温稳定性、良好的热传导率、低热膨胀系数、良好的耐磨性以及 1300~1500 °C 之间的自保护作用^[1-2], 使其可以作为特种复合陶瓷用于钢铁冶炼中高炉冲刷、腐蚀严重的部位^[3-7]。但由于

Si—C 键为强共价键, 使 SiC 具有较低自扩散系数, 导致烧结性较差; 当氧化温度达到 1200 °C 以上时, 氧化生成的 SiO₂ 在高温下发生晶型转变, 并伴随体积膨胀, 导致裂纹产生, 降低材料的抗氧化性。

收稿日期: 2022-08-08。 修订日期: 2022-08-26。

基金项目: 湖北省重点研发计划(2020BAA028); 湖北省自然科学基金创新群体项目(2020CFA038); 国家自然科学基金(51972242 和 51774218)。

第一作者: 陈家鑫(1998—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 陈平安(1986—), 男, 博士, 副教授。

李享成(1978—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-08-08. Revised date: 2022-08-26.

First author: CHEN Jiaxin (1998—), male, Master candidate.

E-mail: 2671269618@qq.com

Correspondent author: CHEN Ping'an (1986—), male, Ph.D., Associate Professor;
LI Xiangcheng (1978—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: pinganchen@wust.edu.cn;

lixiangcheng@wust.edu.cn

为提高 SiC 基复合陶瓷的强度和抗氧化性, 通常需要加入金属氧化物(如 Al_2O_3 等)、碳化物、硼化物以及金属合金(Al—Si 合金等)等作为抗氧化剂^[8-10]; 非氧化物抗氧化剂可以优先与氧反应, 生成致密的氧化层, 阻止氧向材料内部的扩散; 同时也可以与材料中的碳在一定条件下发生反应, 生成陶瓷相, 提高材料的致密度, 改善材料的力学性能。Shan 等^[11]研究添加 Al_2O_3 的反应烧结 SiC 陶瓷在 1 300 °C 湿氧环境中的氧化行为, Al_2O_3 可以氧化表面富集, 减少了氧化层挥发, 同时可以降低铝硅酸盐熔体与水蒸气的反应活性, 阻止 SiC 陶瓷宏观尺寸的减小。Lao 等^[12]Al—Si 合金对 Al_2O_3 —SiC 复合材料强度的影响时, 发现 Al—Si 合金减小复合材料的孔隙数量, 同时促进 SiC 晶须的原位生成, 提高复合材料的弯曲强度。Li 等^[10]通过在 Al_2O_3 —SiC 基复合陶瓷中引入 Al_2O_3 — B_2O_3 复合泡沫提高了材料的粉末堆积密度, 适当的体积膨胀效应和高温液相流动性有利于阻止 O_2 的进入。

B_4C 是目前应用最广泛的非氧化物材料之一, 具有良好的耐磨性以及优异的热稳定性^[13-14], 同时 B_4C 在 600 °C 以上会被氧化生成致密的 B_2O_3 层; 在高温下 B_2O_3 转变为液相, 可以修复裂纹, 提高材料的力学性能^[15-16]。Bahaaddini 等^[17]在研究添加 B_4C 对无压烧结 LPS—SiC 复合材料影响的同时, 发现 B_4C 可以阻止 SiC 晶粒过渡生长, 同时通过裂纹偏转机制可以提高材料的断裂韧性。Li 等^[18]研究了 B_4C 辅助等离子烧结对 SiC 结构和力学性能的影响, 表明 B_4C 作为烧结助剂可以取代 SiC 中的 Si 形成固溶体, 促进烧结致密化。Cho 等^[19]发现 B_4C 相可以抑制 SiC 晶粒的表面扩散, 阻碍 SiC 晶粒的生长, 同时可以阻碍裂纹的扩展。

本工作为进一步提高 SiC 基复合陶瓷的强度和抗氧化性能, 研究了 B_4C 的添加量对 SiC 基复合陶瓷显微结构、常温力学性能以及抗氧化性的影响。

1 实验

1.1 样品制备

以 63%(质量分数)~72% 的 SiC 粉(粒径小于 1 mm 的占 50%, 粒径 80 μm 的为 13%~22%)、9% 的 Al—Si 合金粉(粒度为 48 μm)、8% 的煅烧 Al_2O_3 微粉(Al_2O_3 质量分数为 99.3%, 粒度为 5 μm 左右)、5% 的鳞片石墨、0~9% 的 B_4C 粉(粒度为 20 μm 左右)为原料, 以 6% 的热固性酚醛树脂为结合剂、六水硝

酸镍 $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ 的含量为 98%]为外加剂。各原料混合均匀后, 利用数字液压机将粉料在 180 MPa 的压力下压制成 $\phi 36$ mm 的圆柱样和 140 mm×25 mm×25 mm 的条形样。将压制后的样品经 200 °C 固化 24 h, 然后在埋碳(焦炭)条件下, 将固化后的样品分别经 1 100 °C 和 1 450 °C 热处理 3 h(1 000 °C 以下为 5 °C/min, 1 000 °C 以上为 2 °C/min)样品分别标记为样品 X-1, 样品 X-2[X 代表 B_4C 的含量(质量分数); 1 代表热处理温度为 1 100 °C; 2 代表热处理温度为 1 450 °C]。

1.2 样品表征

利用 X'pert pro 型 X 射线衍射仪, 在 10°~90° 的扫描范围内, 用 Cu K_α 测试 SiC 基复合陶瓷以及氧化后样品的物相组成。用 Nova NanoSEM 400 型扫描电子显微镜真空环境表征复合陶瓷的形貌以及氧化后的形貌。用激光波长为 532 nm 的 Renishaw in Via Qontor 型 Raman 光谱仪分析热处理后样品的石墨化程度与缺陷密度物。根据 GB/T 2 997—2 000 《致密定行耐火制品体积密度、显气孔率和真气孔率试验方法》测定样品的显气孔率和体积密度, 测定介质为煤油。根据 GB/T 3 001—2 007 《耐火材料常温抗折强度试验方法》借助 TIRAest 2 820 型常温抗折试验机测试样品的常温抗折强度, 样品跨度为 125 mm, 加载速率为 0.15 MPa/min。根据 GB/T 5072—2 008 《耐火材料常温耐压强度试验方法》利用 YES-2 000 数显压力试验机测试样品的常温耐压强度。根据 GB/T 13 244—1 991 《含碳耐火材料抗氧化性试验方法》测定复合陶瓷的抗氧化性, 测定温度为 1 400 °C, 保温时间为 1 h。

2 结果与讨论

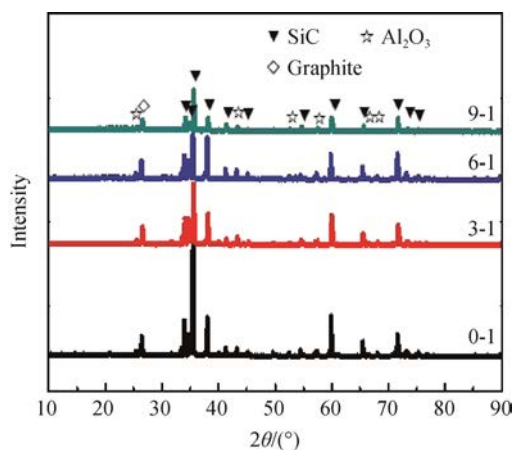
2.1 SiC 基复合陶瓷物相组成和显微结构

图 1 为不同 B_4C 添加量时 SiC 基复合陶瓷分别经 1 100 °C 和 1 450 °C 热处理后的 XRD 谱。由图 1 可以看出, 各样品的主晶相均为 SiC 相, 同时存在少量的石墨和 Al_2O_3 相。在图 1a 和图 1b 中, 随着 B_4C 掺杂量的增加, SiC 主衍射峰($2\theta=35.65^\circ$)和石墨的主衍射峰($2\theta=26.5^\circ$)强度下降, 同时 SiC 的衍射峰向右偏移, 表明晶面间距减小, 晶胞参数减小。根据六方晶系的晶面间距计算公式(见式 1), 得出 4 组样品的晶胞参数分别为 1.263 6、1.259 7、1.264 2 Å 和 1.258 8 Å。当热处理温度升高至 1 450 °C 时, 如图 1c 和图 1d 所示, 随着 B_4C 添加量增加, SiC 衍射峰强增加, 且主衍射峰的偏移规律与 1 100 °C 保持

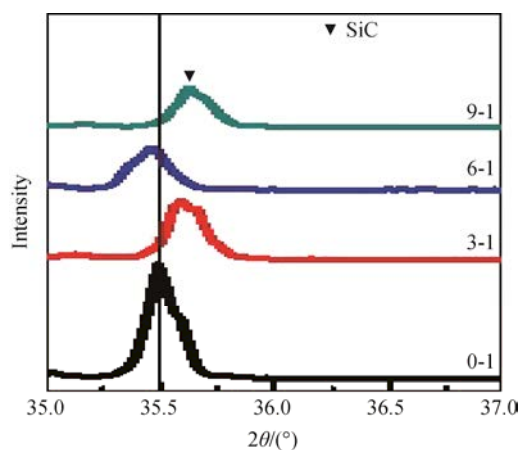
一致。计算 1450 °C 热处理时, 4 组样品的 SiC 的相对结晶度分别为 70.24%、81.41%、83.02% 和 78.51%; 同时, 4 组样品的晶胞参数分别为 1.263 7、1.258 8、1.264 2 Å 和 1.258 9 Å。由于石墨与 Al-Si 合金反应生成的 SiC 含量增加, SiC 结晶度提高。

结果表明, 热处理温度为 1450 °C 时, 添加 B₄C 有助于提高 SiC 基复合陶瓷中 SiC 的结晶性和生成量, 且当 B₄C 添加量为 6% 时, SiC 的结晶性最好, 晶胞参数最大。

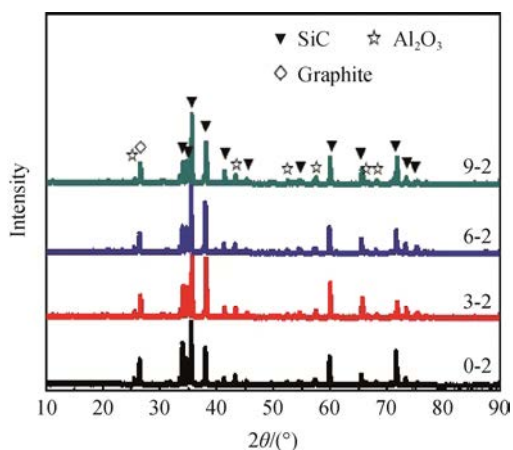
$$d = a/(h^2 + k^2 + l^2) \quad (1)$$



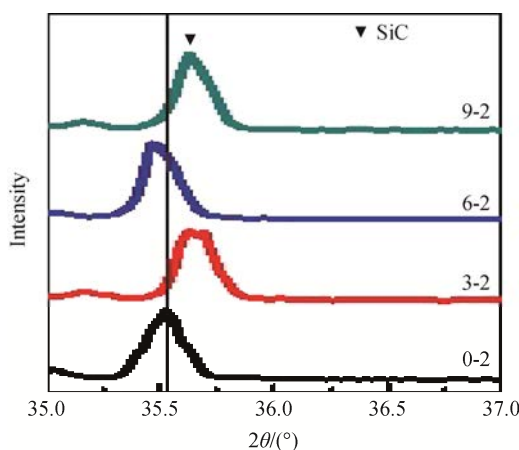
(a) 1100 °C, 10°–90°



(b) 1100 °C, 35.0°–37.0°



(c) 1450 °C, 10°–90°



(d) 1450 °C, 35.0°–37.0°

图1 不同 B₄C 添加量(质量分数)时 SiC 基复合陶瓷的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of SiC-based composite ceramics with different B₄C conten (mass fraction)

图2为 B₄C 添加量为 0 和 6% 时 SiC 基复合陶瓷经 1450 °C 热处理后的 Raman 光谱。由图2可以看出, 在 1350 cm⁻¹ 和 1580 cm⁻¹ 位置可以观察到 2 个宽峰, 且又可以拟合成 4 个褶皱峰, 其中: D 峰代表石墨中碳原子的晶格缺陷; G 峰代表碳原子 sp² 杂化的面内伸缩振动^[20]; I 峰代表 sp²–sp³ 的 A_{1g} 对称拉伸振动或多烯结构的 C—C 和 C=C 键^[21]; A 峰代表有机分子基团的贡献^[22–23]。I_D/I_G 是衡量材料石墨化程度的重要指标, 不同 B₄C 添加量的 SiC 基复合陶瓷的 I_D/I_G 如表1所示, 其中 B₄C 添加量为 0 和 6% 时的 I_D/I_G 分别为 1.10 和 0.75。随着 B₄C 的添

加增加, 石墨化程度明显增加。同时, I_D/I_G 与晶体碳平面微晶尺寸 L_d^[24] 和缺陷密度 N_d^[25–26] 的关系如式(2)和式(3)所示:

$$L_d = \sqrt{(1.8 \pm 0.5) \times 10^{-9} \lambda_L^4 \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1}} \quad (2)$$

$$N_d = \frac{2.4 \times 10^{22}}{\lambda_L^4} \left(\frac{I_D}{I_G}\right) \quad (3)$$

其中: λ_L 为激发光源的波长为 532 nm; N_d 为材料中石墨的点缺陷密度。通过式(2)计算 B₄C 添加量为 0 和 6% 时样品的 L_d 分别为 12.94 nm 和 15.67 nm, 点

缺陷密度 N_d 分别为 3.16×10^{11} 和 2.15×10^{11} , 微晶尺寸增大, 点缺陷密度减小, 表明 B₄C 添加量可以明显提高 SiC 复合陶瓷中晶体碳的尺寸, 降低材料的体积膨胀。SiC 基复合陶瓷的石墨化程度提高, 石墨微晶结构中点缺陷密度降低, 晶体结构发育完善, 有助于减少氧化活性位点, 提高复合陶瓷的高温抗氧化性能。

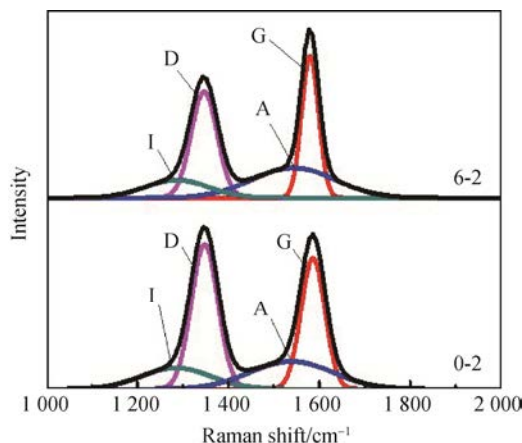


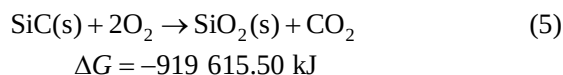
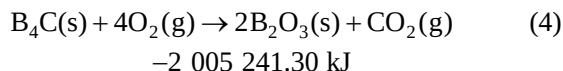
图 2 不同 B₄C 添加量时 SiC 基复合陶瓷的 Raman 光谱
Fig. 2 Raman patterns of SiC-based composite ceramics with different B₄C content

表 1 不同 B₄C 添加量的 SiC 基复合陶瓷的 Raman 光谱计算数据

Table 1 Raman spectral calculation data of SiC matrix composites with different B₄C content

Component	D	G	I_D/I_G	L_d/nm	$N_d \times 10^{-11}$
0-2	497	450	1.10	12.94	3.16
6-2	417	557	0.75	15.67	2.15

在高温埋碳条件下, CO 体积分数可近似为 35%^[27] [$p(\text{CO}) = 3.50 \times 10^4 \text{ Pa}$], 即 $\lg[p(\text{CO})/p^0] = -0.46$, 在 1450 °C 对应的 $\lg[p(\text{O}_2)/p^0]$ 为 -16.91。根据《实用无机热力学数据手册》^[28] 和《实用热力学及其在高温陶瓷中的应用》^[29] 计算 1450 °C 时, 添加 B₄C 对 SiC 基陶瓷优势区域相图的影响, 结果如图 3 所示。由图 3 可以看出, 当 CO 分压为 $3.50 \times 10^4 \text{ Pa}$ 时, O₂ 分压大于 $1.20 \times 10^{-21} \{ \lg[p(\text{O}_2)/p^0] > -16.91 \}$, 体系中开始出现液相 B₂O₃ 和 SiC 共存。埋碳条件下的气氛主要为 CO, 但仍存在少量的 O₂, 且氧分压远大于液相 B₂O₃ 生成的最低氧分压, 表明 B₄C 在埋碳条件下可以优先转化为液相 B₂O₃。同时, B₄C 和 SiC 与 O₂ 的反应以及 Gibbs 自由能如式(4)和式(5)所示, B₄C 氧化的 Gibbs 自由能为 -2 005 241.30 kJ 远小于 SiC 氧化的 Gibbs 自由能 (-919 615.50 kJ), 进一步说明 B₄C 可以优先被氧化。



式(4)和式(5)的 ΔG 分别为 -2 005 241.30 kJ 和 -919 615.50 kJ。

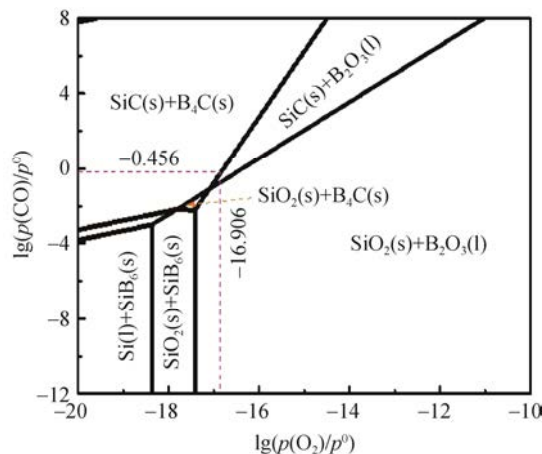


图 3 SiC-B₄C 复合陶瓷 1450 °C 埋碳气氛优势区域相图
Fig. 3 Dominant region phase diagram of SiC-B₄C composite ceramics under 1450 °C carbon atmosphere

图 4 为不同 B₄C 添加量时 SiC 基复合陶瓷的 SEM 照片。由图 4a 可见, 未添加 B₄C 的 SiC 基复合陶瓷经 1100 °C 热处理后, 断口存在大量空隙, 且表面存在大量网状石墨; 由图 4b 可见, 当热处理温度升高至 1450 °C 时, 样品的气孔增多, 孔径减小, 同时还存在大量针状结构; 由图 4c 可见, 当 B₄C 添加量为 6% 时, 样品出现明显的烧结现象, 同时出现少量 SiC 晶须出现, 表明 B₄C 不仅可以促进 SiC 基复合陶瓷的烧结, 且由于 Al-Si 合金的加入还可以促进 SiC 晶须的生长, 促进陶瓷致密化; 由图 4d 可见, 样品中可以观察到片状 B₄C, B₄C 促进 SiC 基复合陶瓷烧结。由上述热力学计算结果, B₄C 在 CO 气氛下转变为液相的 B₂O₃, 填充于固相颗粒之间, 能够促进固相 SiC 颗粒的运动和传质作用, 降低烧结温度, 提高烧结体的致密化程度。

2.2 B₄C 对 SiC 基复合陶瓷性能的影响

图 5 为 B₄C 不同添加量时 SiC 基复合陶瓷经 1100 °C 和 1450 °C 热处理后的体积密度、显气孔率和线变化率。由图 5a 可见, 当 B₄C 添加量为 6% 时, 1100 °C 热处理后样品的气孔率由 17.10% 降至 10.97%, 对应的体积密度由 2.50 g/cm³ 升高至 2.57 g/cm³。经 1450 °C 热处理后样品的气孔率由 16.63% 降至 15.20%, 体积密度由 2.51 g/cm³ 升高至 2.54 g/cm³。热处理温度为 1100 °C 时, 液相 B₂O₃ 可

填充固体颗粒间的孔隙,降低材料的显气孔率;但当热处理温度升高至 1 450 °C,由于部分 B_2O_3 挥发以及 SiC 的生成,产生较大的体积膨胀,导致气孔率增加,当 B_4C 掺杂量大于 6%后,由于过量的 B_4C 难以烧结,片状 B_4C 颗粒不均匀堆积导致材料的显气

孔率增加。由图 5b 可知,未添加 B_4C 时,经 1 100 °C 和 1 450 °C 热处理后 SiC 基复合陶瓷体积膨胀分别为 1.28%和 1.39%;当 B_4C 添加量增加到 9%时,线变化率分别将至 0.19%和 0.47%。此外, SiC 基复合陶瓷的体积密度增加有助于降低材料的线变化率。

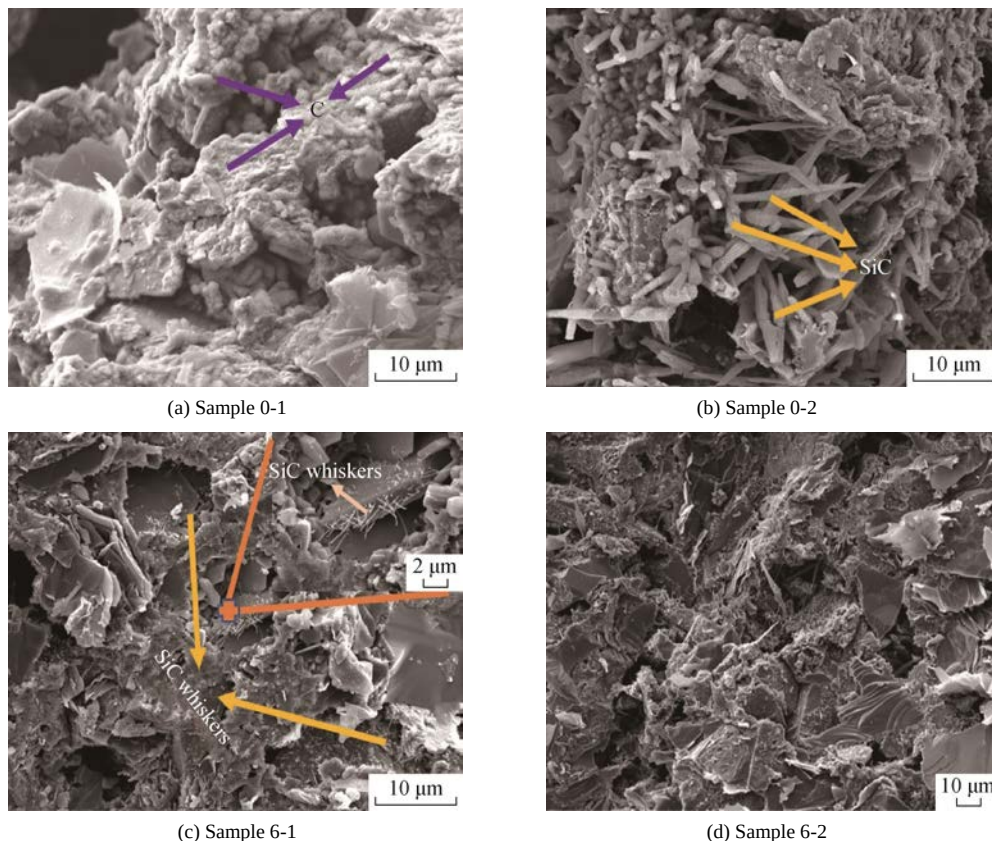
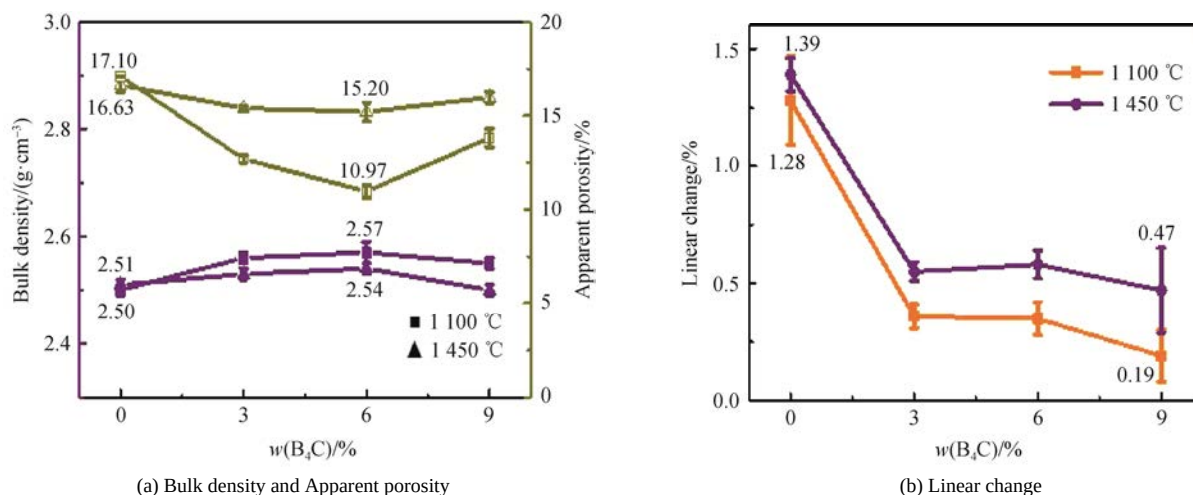


图 4 不同 B_4C 添加量时 SiC 基复合陶瓷的显微结构 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of SiC-based composite ceramics with different B_4C content



w is mass fraction.

图 5 不同 B_4C 添加量时 SiC 基复合陶瓷的显气孔率、体积密度和线变化率

Fig. 5 Apparent porosity, bulk density and linear change rate of SiC-based composite ceramics with different B_4C content

图 6 为 B_4C 不同添加量时 SiC 基复合陶瓷分别经 1 100 °C 和 1 450 °C 热处理后的常温抗折强度和耐

压强度。由图 6 可见,随 B_4C 添加量的增加,复合陶瓷的抗折强度和耐压强度变化规律一致;当 B_4C

添加量小于 6% 时, $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 和 $1\ 450\ ^\circ\text{C}$ 热处理后的 SiC 基复合陶瓷的抗折强度分别由 $18.88\ \text{MPa}$ 升高到 $39.67\ \text{MPa}$ 和由 $28.06\ \text{MPa}$ 升高到 $50.25\ \text{MPa}$, 耐压强度分别由 $40.25\ \text{MPa}$ 升高到 $58.20\ \text{MPa}$ 和由 $48.03\ \text{MPa}$ 升高到 $98.58\ \text{MPa}$; 热处理温度为 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 时, 添加片状 B_4C 颗粒可以提高材料的断裂韧性, 同时热处理过程中产生的液相 B_2O_3 可以填充颗粒间的气孔; 热处理温度升高至 $1\ 450\ ^\circ\text{C}$ 时, 添加 B_4C 不仅可以加速复合陶瓷的烧结致密化, 而且可以促进 SiC 晶须的生长, 有助于减少复合陶瓷的裂纹扩展。此外, 添加 B_4C 后材料的体积膨胀明显减小(线变化率由 1.39% 降至 0.47%), 也可以有效提高材料的常温力学性能。

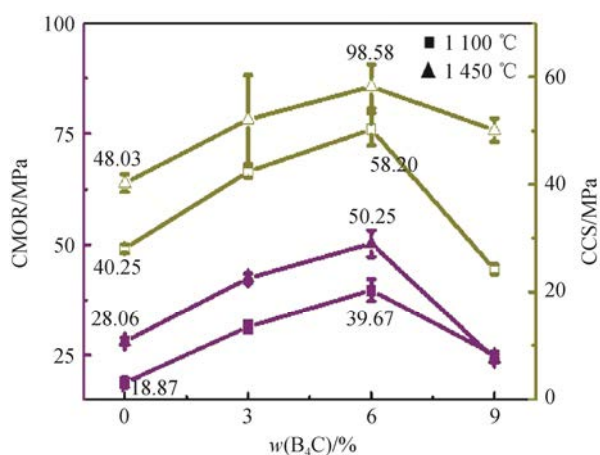


图 6 不同 B_4C 添加量时 SiC 基复合陶瓷的常温抗折强度和耐压强度

Fig. 6 Cold modulus of rupture (CMOR) and cold crushing strength (CCS) of SiC -based composite ceramics with different B_4C content

图 7 为 B_4C 不同添加量时 SiC 基复合陶瓷经 $1\ 450\ ^\circ\text{C}$ 热处理后在 $1\ 400\ ^\circ\text{C}$ 空气气氛中氧化后的氧化指数和宏观图片。由图 7 可以看出, 随着 B_4C 添加量增加, SiC 基复合陶瓷的氧化层和过渡层逐渐减小, 氧化指数降低。未添加 B_4C 的复合陶瓷的氧化指数为 30.33% , 复合陶瓷界面存在大量白色氧化物; 当 B_4C 添加量为 6% 时, 复合陶瓷的氧化指数降至 18.35% , 氧化层厚度明显减小。添加 B_4C 可以降低复合陶瓷的气孔率, 提高复合陶瓷的体积密度, 阻止空气的进入; 且 B_4C 在高温条件下被氧化为液态的 B_2O_3 , 填充孔隙, 阻止 SiC 和碳与 O 的接触; SiC 晶须的生成量和长径比增加, 可以抑制裂纹扩展, 提高复合陶瓷的抗氧化。

为研究 B_4C 对 SiC 复合陶瓷 $1\ 400\ ^\circ\text{C}$ 氧化后物

相和显微结构的影响, 分别对未添加 B_4C 和 $6\%B_4C$ 经 $1\ 400\ ^\circ\text{C}$ 氧化后的样品进行 XRD 谱和 SEM 照片。从图 8a 可以看出, 2 组样品高的主衍射峰均为 SiC 峰($2\theta=35.65^\circ$), 同时还有 SiO_2 峰和 Al_2O_3 峰; 但添加 B_4C 后 SiC 和 SiO_2 的衍射峰明显降低, 同时在 $2\theta=16.48^\circ$ 处出现 $Al_4B_2O_9$ 。 SiO_2 衍射峰降低表明添加 B_4C 可以阻止 SiC 被氧化。图 8b 为未添加 B_4C 的 SiC 复合陶瓷 $1\ 400\ ^\circ\text{C}$ 氧化后的 SEM 照片。由图 8b 可以看出, 随着氧化层的深入 SiO_2 含量降低, 且氧化层存在较多孔隙, 氧化层的厚度为 $3.52\ \text{mm}$; 线扫描结果如图 8d 所示, 氧化层主要为 SiO_2 和 Al_2O_3 。 B_4C 添加量为 6% 时 SiC 复合陶瓷 SEM 照片如图 8c 所示。由图 8c 可以看出, 添加 B_4C 后, 材料外部的氧化层明显减小至 $0.23\ \text{mm}$, 且致密度较高, 这是由于高温氧化过程中产生的液相 B_2O_3 , 可以填充颗粒间的空隙, 提高材料的致密度, 抑制 O_2 向材料内部的扩散。

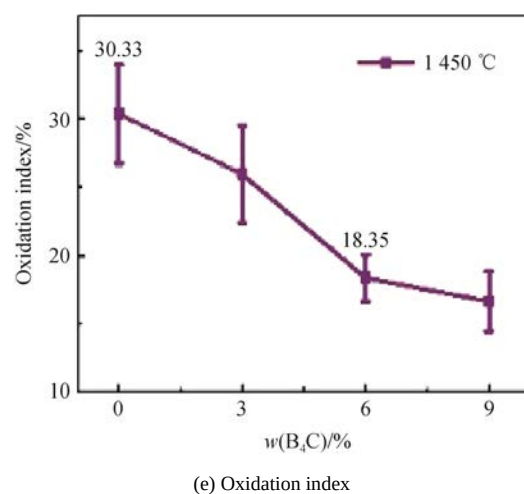
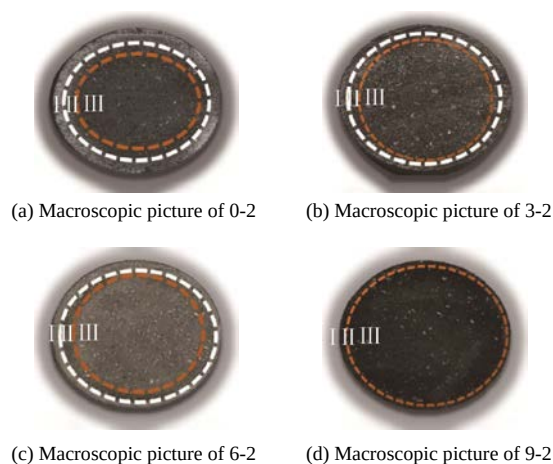
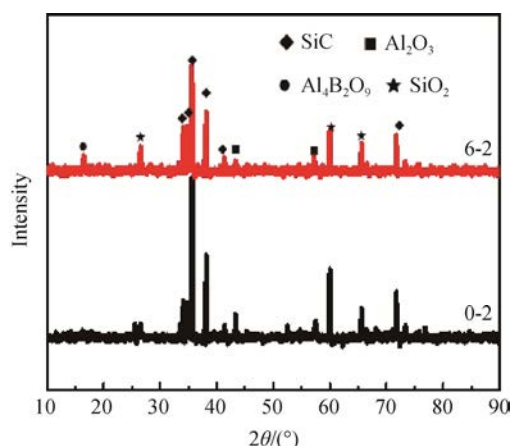
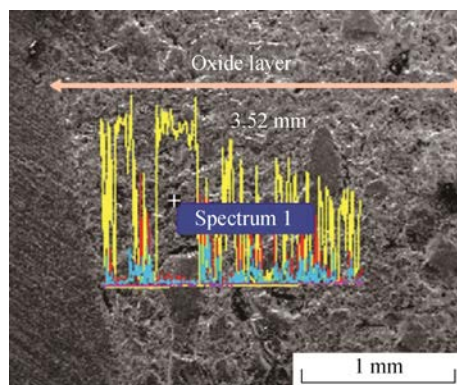


图 7 不同 B_4C 添加量时 SiC 基复合陶瓷的氧化指数和宏观图片

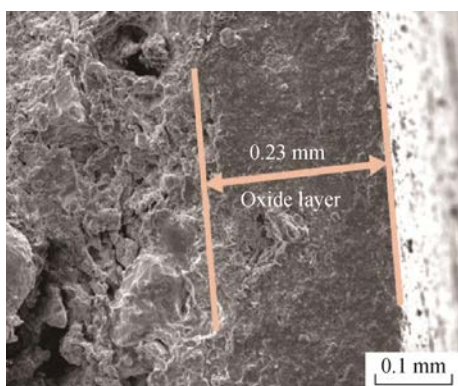
Fig. 7 Oxidation index and macroscopic picture of SiC -based composite ceramics with different B_4C contents



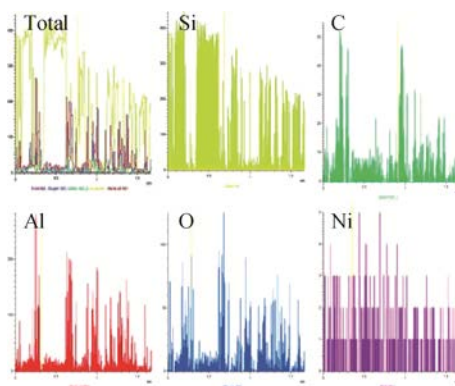
(a) XRD after oxidation at 1 400 °C



(b) SEM of sample 0-2 oxidized at 1 400 °C



(c) SEM of sample 6-2 oxidized at 1 400 °C



(d) Line scan electron spectrum of Fig. 8(b)

图 8 不同 B_4C 添加量时 SiC 基复合陶瓷经 1 400 °C 氧化后的 XRD 谱和 SEM 照片Fig. 8 XRD patterns and SEM images of SiC-based composite ceramics oxidized at 1 400 °C with different B_4C content

3 结论

1) B_4C 在 CO 环境下生成液相 B_2O_3 可以促进颗粒间烧结和 SiC 晶须的生长在 CO 环境下 B_4C 生成的液相 B_2O_3 可以促进颗粒间烧结和 SiC 晶须的生长, 提高耐火材料的抗折强度和耐压强度。热处理温度为 1 450 °C 时, B_4C 添加量为 6% 时的耐火材料的抗折强度和耐压强度分别达到极大值 50.25 MPa 和 98.58 MPa。

2) 添加 B_4C 可以提高 SiC 和石墨的结晶性, 降低石墨中的点缺陷密度, 减少氧化活性位点; 同时, B_4C 与 O 的亲合力大于石墨与 O 的亲合力, 在高温下优先氧化生成液相 B_2O_3 , 抑制 SiC 和碳与 O 的接触; 同时气孔率的降低以及 SiC 晶须的生长也可以提高复合陶瓷的抗氧化性。因此, 添加 B_4C 后 SiC 基复合陶瓷的氧化指数由 30.33% 降低至 18.35%, 氧化层厚度由 3.52 mm 降低至 0.23 mm, 为提高 SiC 基复合陶瓷的抗氧化性提供了新思路。

参考文献:

[1] ZHANG N L, DENG Y C, HOU B Q, et al. Preparation and

characterization of lightweight SiC frameworks by connecting SiC fibers with SiC joints[J]. Ceram Int, 2022, 48(6): 8751–8760.

[2] TANG M, LIU Y, ZHANG H, et al. Preparation and microstructure characterization of SiC/SiC joints reinforced by *in-situ* SiC nanowires[J]. Ceram Int, 2020, 46(8): 12559–12565.

[3] LIAN J, ZHU B, LI X, et al. Effect of *in situ* synthesized SiC whiskers and mullite phases on the thermo-mechanical properties of Al_2O_3 -SiC-C refractories[J]. Ceram Int, 2016, 42(14): 16266–16273.

[4] LIAN J, ZHU B, LI X, et al. Growth mechanism of *in situ* diamond-shaped mullite platelets and their effect on the properties of Al_2O_3 -SiC-C refractories[J]. Ceram Int, 2017, 43(15): 12427–12434.

[5] CHENG S, YANG T, XUE Q, et al. Optimum design and layout of the cooling apparatus for long campaignship blast furnace[J]. Int J Miner Metall Mater, 2003, 10(4): 24–28.

[6] YEH C P, HO C K, YANG R J. Conjugate heat transfer analysis of copper staves and sensor bars in a blast furnace for various refractory lining thickness[J]. Int Commun Heat Mass Transf, 2012, 39(1): 58–65.

[7] WU R, ZHOU K, YUE C Y, et al. Recent progress in synthesis, properties and potential applications of SiC nanomaterials[J]. Prog Mater Sci, 2015, 72: 1–60.

[8] CHEN A, FU Y, MU Y, et al. Oxidation resistance of andalusite-bearing Al_2O_3 -SiC-C castables containing reduced anti-oxidant[J]. Ceram Int, 2021, 47(10): 14579–14586.

[9] DING D, TIAN X, YE G, et al. Effect of andalusite aggregates on

- oxidation resistance of Al_2O_3 -SiC-C castables[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(15): 19237–19241.
- [10] LI M, TONG S, LUO H, et al. Dual-functional application of Al_2O_3 - B_2O_3 composite bubble in Al_2O_3 -SiC-C castables as antioxidant and mechanical reinforcement agents[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(16): 23686–23690.
- [11] SHAN Q, HU J, YANG J, et al. Oxidation behavior of Al_2O_3 added reaction-sintered SiC ceramics in wet oxygen environment at 1 300 °C[J]. *J Asian Ceram Soc*, 2018, 6(3): 254–261.
- [12] LAO X, XU X, JIANG W, et al. Influences of Al metal and Al-Si alloys on *in-situ* synthesis of SiC nanowhiskers in porous Al_2O_3 -SiC composites obtained by carbothermal reduction[J]. *J Alloy Compd*, 2021, 854: 157182.
- [13] CAI Y, FAN S, YIN X, et al. Microstructures and mechanical properties of three-dimensional ceramic filler modified carbon/carbon composites[J]. *Ceram Int*, 2014, 40(1): 399–408.
- [14] CAI Y, YIN X, FAN S, et al. Effects of particle sizes and contents of ceramic fillers on tribological behavior of 3D C/C composites[J]. *Ceram Int*, 2014, 40(9): 14029–14037.
- [15] GOGOTSI Y G, YAROSHENKO V P, PORZ F. Oxidation resistance of boron carbide-based ceramics[J]. *J Mater Sci Lett*, 1992, 11(5): 308–310.
- [16] CAMPOS K S, E SILVA G F B L, NUNES E H M, et al. The influence of B_4C and MgB_2 additions on the behavior of MgO -C bricks[J]. *Ceram Int*, 2012, 38(7): 5661–5667.
- [17] BAHAAADDINI M, BAHARVANDI H R, EHSANI N, et al. Pressureless sintering of LPS-SiC (SiC - Al_2O_3 - Y_2O_3) composite in presence of the B_4C additive[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(10): 13536–13545.
- [18] LI C, LI S, AN D, et al. Microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered SiC ceramics aided by B_4C [J]. *Ceram Int*, 2020, 46(8): 10142–10146.
- [19] CHO J Y, AN T, JI S, et al. The effects of B_4C addition on the microstructure and mechanical properties of SiC prepared using powders recovered from kerf loss sludge[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(17): 15332–15338.
- [20] CHEN F, LUO H, CHENG Y, et al. Nickel/Nickel phosphide composite embedded in N-doped carbon with tunable electromagnetic properties toward high-efficiency microwave absorption[J]. *Compos Part A Appl Sci Manuf*, 2021, 140: 106141.
- [21] SADEZKY A, MUCKENHUBER H, GROTHE H, et al. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information[J]. *Carbon N Y*, 2005, 43(8): 1731–1742.
- [22] CHEN F, ZHANG S, GUO R, et al. 1D magnetic nitrogen doped carbon-based fibers derived from NiFe Prussian blue analogues embedded polyacrylonitrile via electrospinning with tunable microwave absorption[J]. *Compos Part B Eng*, 2021, 224: 109161.
- [23] CHEN F, ZHANG S, MA B, et al. Bimetallic CoFe-MOF@ $Ti_3C_2T_x$ MXene derived composites for broadband microwave absorption[J]. *Chem Eng J*, 2022, 431: 134007.
- [24] CANÇADO L G, TAKAI K, ENOKI T, et al. General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(16): 163106.
- [25] SAINI P, SHARMA R, CHADHA N. Determination of defect density, crystallite size and number of graphene layers in graphene analogues using X-ray diffraction and Raman spectroscopy[J]. *Indian J Pure Appl Phys*, 2017, 55(9): 625–629.
- [26] YANG N, LU K. Effects of transition metals on the evolution of polymer-derived SiOC ceramics[J]. *Carbon N Y*, 2021, 171: 88–95.
- [27] ZHANG S, MARRIOTT N J, LEE W E. Thermochemistry and microstructures of MgO -C refractories containing various antioxidants[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2001, 21(8): 1037–1047.
- [28] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002: 28–42.
- [29] 山口明良. 实用热力学及其在高温陶瓷中的应用[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1993: 22–46.