

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

章 阳, 李亚伟, 廖 宁, 刘耕夫, 纪子旭

(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, 高温材料与炉衬技术国家地方联合工程研究中心, 武汉 430081)

摘 要: 铝碳耐火材料是连铸滑动水口用关键材料, 提高其强度和抗氧化性等服役性能, 对于保障炼钢过程安全高效生产具有重要的意义。近年来, 一种新型的 MAB 型层状化合物 Cr_2AlB_2 受到广泛关注, 其具有高断裂韧性、高损伤容限和优异的抗氧化性。本工作在铝碳耐火材料中引入合成的 Cr_2AlB_2 , 借助 X 射线衍射仪、场发射扫描电子显微镜、透射电子显微镜等测试手段, 研究了高温下 Cr_2AlB_2 在铝碳材料中的结构演变及其对材料性能影响。结果表明: Cr_2AlB_2 在 800~1 200 °C 热处理后逐步分解生成 Al_2O_3 包覆 CrB 的核壳结构, 并在核壳结构表面催化生成碳纳米管、碳纤维; 在 1 200~1 600 °C 热处理后, 核壳结构内部进一步演变, 生成了 Cr_3C_2 和 BN。因此, Cr_2AlB_2 在铝碳耐火材料中发生的上述结构演变, 促进了材料的致密化程度, 提高了材料常温抗折强度以及抗氧化性。当 Cr_2AlB_2 引入量为 1% 时, 材料性能最佳, 经 1 400、1 600 °C 热处理后的铝碳材料常温抗折强度提升约 9%, 经 1 400 °C 空气中处理后氧化指数从 44% 降低至 31%。

关键词: 铬硼化铝; 铝碳耐火材料; 结构演变; 力学性能; 抗氧化性

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)03-0579-10

网络出版时间: 2023-02-08



Structural Evolution of Cr_2AlB_2 Powder and Its Effect on Properties in Al_2O_3 -C Refractories at High Temperature

ZHANG Yang, LI Yawei, LIAO Ning, LIU Gengfu, JI Zixu

(The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, China; National-Provincial Joint Engineering Research Center of High Temperature Materials and Lining Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: Al_2O_3 -C refractories are important for the continuous casting process. It is essential for safe and effective steel making processes to enhance the strength and oxidation resistance of Al_2O_3 -C refractories. A compound MAB phase Cr_2AlB_2 has attracted recent attention due to its high fracture toughness, high damage tolerance and excellent oxidation resistance. In this work, a ternary layered compound Cr_2AlB_2 was introduced into the Al_2O_3 -C refractories. The structural evolution of Cr_2AlB_2 in Al_2O_3 -C refractories after treated at different temperatures and its effect on the comprehensive properties of Al_2O_3 -C refractories were analyzed by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. The results show that a gradual decomposition of Cr_2AlB_2 in Al_2O_3 -C refractories generates a core-shell structure of CrB and Al_2O_3 covered with Al_2O_3 , and catalyses the formation of carbon nanotubes and carbon fibers on the surface of the core-shell structure after thermal treatment at 800–1 200 °C. Cr_3C_2 covered by BN structure is formed inside the core-shell structure after thermal treatment at 1 200–1 600 °C. As a result, the densification of Al_2O_3 -C refractories is facilitated, and the cold modulus of rupture and oxidation resistance is enhanced. The cold modulus of rupture after coking at 1 400–1 600 °C is increased by approximately 9%, and the oxide index after treated in air at 1 400 °C is reduced from 44% to 31%.

Keywords: chromium aluminium boride; alumina-carbon refractories; structural evolution; mechanical properties; oxidation resistance

收稿日期: 2022-11-23。 修订日期: 2022-12-18。

基金项目: 国家自然科学基金(51872211)。

第一作者: 章 阳(1999—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 李亚伟(1966—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-11-23. Revised date: 2022-12-18.

First author: ZHANG Yang (1999—), male, Master candidate.

E-mail: yangzhang9924@foxmail.com

Correspondent author: LI Yawei (1966—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: liyawei@wust.edu.cn

铝碳质材料作为连铸滑动水口用关键耐火材料,在钢铁冶炼连铸工艺中发挥着重要作用,不断改善其强度和抗氧化等高温服役性能一直是研究的重点^[1]。近年来,有学者提出利用碳纳米管^[2–5]、纳米碳纤维^[6–7]等高弹性模量、高强度的特点以及高温下蚀变生成陶瓷相如 SiC 晶须等^[8–9]对材料进行增韧强化,但也存在易团聚、难以分散^[7, 10]的不足。针对这一问题,人们采用过渡金属元素 Fe、Co、Ni 等催化裂解结合剂树脂形成碳纳米管^[11–13]。也有学者在铝碳材料中引入 B₄C,发现硼元素也可以催化生成碳纳米管^[14–15],这些原位生成的碳纳米管在基质中分散性好,且在高温下有助于形成更多 SiC 晶须,提高了材料力学性能。此外,人们利用层状化合物(BN^[16]、Ti₃AlC₂^[17])等具有与类石墨的层状结构,发挥其在材料中的滑移变形等能量耗散作用,增强增韧铝碳质材料,并利用其氧化自愈合作用,提高材料的抗氧化性。

三元层状化合物 MAB 相材料(M 为过渡金属元素, A 为铝元素, B 为硼元素)因有类似 MAX 相独特的层状结构和选择性氧化特性受到广泛关注^[18],如 Cr₂AlB₂^[19–21]、Fe₂AlB₂^[22]、Mn₂AlB₂^[23]、MoAlB^[24–26]等,这些 MAB 相特有的层状和类金属键合特征以及微纳米层片分层、裂纹偏转和桥连机制,使该类材料具有高断裂韧性和损伤容限^[27]。Cr₂AlB₂ 作为重要的 MAB 相材料,在高温下(900~1 200 °C)结构中弱的 Cr—Al、Al—B 键将发生断裂,Al 元素扩散至晶粒表面生成致密的氧化铝保护层,Cr₂AlB₂ 也逐步脱铝生成 CrB^[19–20]。

本研究拟在高温下采用单质粉直接合成 Cr₂AlB₂ 粉体,后在铝碳耐火材料中引入 Cr₂AlB₂ 部分或全部取代鳞片石墨制备低碳铝碳耐火材料,发挥层状化合

物中过渡金属 Cr 元素催化^[28],Al、B 元素氧化产物堵塞气孔等作用^[15, 29–31],以提高铝碳材料的力学性能和抗氧化性。

1 实验

1.1 样品制备

Cr₂AlB₂ 合成与铝碳耐火材料样品的制备:以单质铬(粒径为 10 μm, Cr 质量分数为 99.9%)、铝(粒径为 10 μm, Al 质量分数为 99.99%)、硼(粒径为 1 μm, B 质量分数为 99%)为原料,按照标准化学计量摩尔比 $n(\text{Cr}):n(\text{Al}):n(\text{B})=2:1.2:2$ (MAB1.2)设计配方,以氧化锆球为球磨介质、无水乙醇为分散介质,在行星式球磨仪(QM-3SP)上以 300 r/min 球磨 6 h,干燥过筛后得到混合均匀的原料粉体。将上述原料粉体在 100 MPa 压力下压制成 $\phi 20 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的坯体,在 Ar 气氛下以 5 °C/min 升温至 900 °C 合成 Cr₂AlB₂。在此基础上,采用上述方案合成的 Cr₂AlB₂ 引入到低碳铝碳耐火材料,各样品配方如表 1 所示。具体步骤如下:先将配方中细粉倒入 EIRICH 搅拌机中以 2 500 r/min 转速预混 15 min,预混结束之后将搅拌锅清空,再将板状刚玉骨料放入预混 5 min,加入结合剂酚醛树脂,混合 5 min,再加入之前预混细粉混碾 20 min,将混合好的物料取出,在常温条件下困料 24 h。接着用自动压砖机将配料压制规格为 25 mm×25 mm×140 mm 的长条样品以及 $\phi 50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 圆柱样品。随后将压制好的样品,在烘箱 100 °C 条件下干燥 24 h。最后将干燥好的样品在埋碳条件下于 800、1 000、1 200、1 400 °C 和 1 600 °C 分别进行热处理 3 h。

为了更好地探究 Cr₂AlB₂ 在低碳铝碳样品内的反应过程,将 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (粒径小于 2 μm, Al₂O₃ 质量

表 1 铝碳样品的实验配方

Table 1 Experimental formulation of Al₂O₃-C samples

w/%

Raw materials	Index	R	M1	M2
Tabular alumina	3.0–1.0 mm	25	25	25
Tabular alumina	1.0–0.5 mm	20	20	20
Tabular alumina	0.5–0 mm	20	20	20
Tabular alumina	78 μm	10	10	10
Tabular alumina	45 μm	8	8	8
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	<2 μm	10	10	10
Silicon powder	45 μm	4	4	4
Carbon black	N220	1	1	1
Graphite flake	78 μm	2	1	
Cr ₂ AlB ₂	<154 μm		1	2
B ₄ C	<45 μm	+0.5	+0.5	+0.5
Phenolic resin(liquid)		+4	+4	+4

w—Mass fraction; R, M1, M2 is sample No.

分数为 98%)、单质硅(粒径为 $45\text{ }\mu\text{m}$, Si 质量分数为 98%)、鳞片石墨(粒径为 $78\text{ }\mu\text{m}$, 质量分数为 97.5%)、炭黑(N220, 固定碳质量分数为 99.5%)、 Cr_2AlB_2 (粒径小于 $154\text{ }\mu\text{m}$), 外加树脂粉(固定碳质量分数大于 60%)以 2:8:1:1:8:1 的质量分数比例均匀混合制备基质样, 在 100 MPa 压力下压制成 $\phi 20\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的圆片样, 并在上述 5 个温度点进行埋碳热处理。

1.2 样品表征

用 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪检测处理后试样的物相组成。用配有 IE 350 PentaFET X-3 型能谱仪的 Nova Nano 400 型场发射扫描电子显微镜观察处理后试样的显微结构。用配有 Ultim Max Tle 型能谱仪的 JEM-F200 型透射电子显微镜观察铝碳样品的显

微形貌。用 Archimedes 排水法测量样品的体积密度和显气孔率。用奥豪斯 STX123ZH 电子天平以及游标卡尺测量热处理前后样品的质量以及线长度。用 Auto Pore IV9 510 型孔径分析仪测试不同温度处理后样品的孔径分布并测定其平均孔径。用 XD-117A 型三点弯曲抗折仪测试样品的常温抗折强度; 将 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 埋碳热处理后的圆柱样品在 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 空气气氛下保温 3 h 氧化处理, 用 Gimp 2 软件计算氧化层像素点数与剖面图总像素点数之比得出氧化指数。

2 结果与讨论

2.1 Cr_2AlB_2 在铝碳耐火材料中的结构演变

2.1.1 SEM 分析 图 1 为铝碳样品不同温度热处

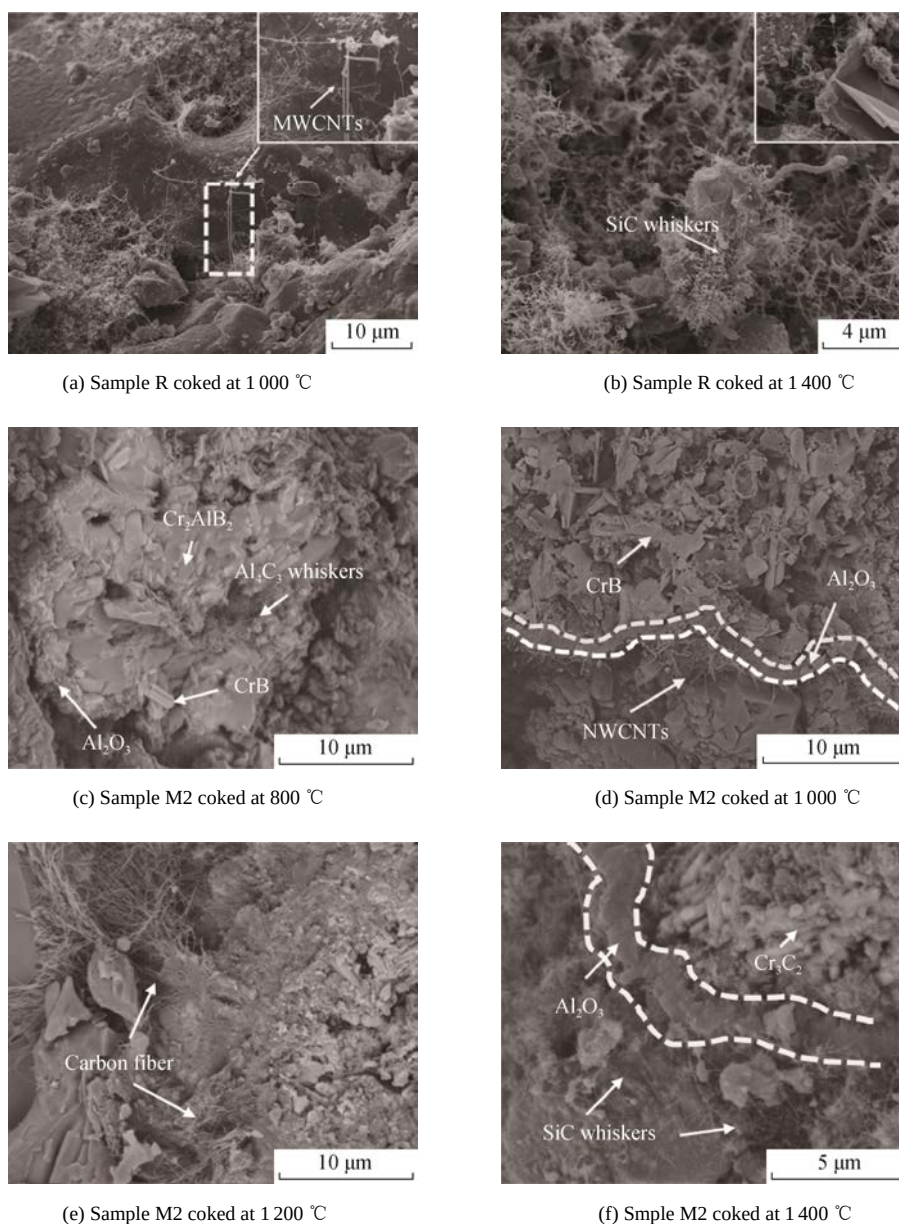


图 1 铝碳样品不同温度埋碳热处理后的 SEM 照片

Fig. 1 SEM photographs of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ samples coked at different temperatures

理后的 SEM 照片。由图 1a 可见, 在 1 000 °C 热处理后发现碳纳米管生成, 系碳化硼催化结合剂树脂裂解 $C_2H_2(g)$, $CH_4(g)$ 而形成^[14]; 随着热处理温度进一步升高至 1 200~1 400 °C, 基质内发现大量的 SiC 晶须形成(图 1b), 在 1 600 °C 热处理后样品内 SiC 晶须的长径比增大但数量有所减少, 这与高温下材料内 $SiO(g)$ 、碳纳米管、鳞片石墨等碳源参与气固反应有关^[4-5]。相比于对照样品, 含 Cr_2AlB_2 样品(以样品 M2 为例)在 800 °C 热处理后, 可以观察到 Cr_2AlB_2 颗粒开始分解, 形成 Al_2O_3 包覆 CrB 的核壳结构, 并且核壳结构内部形成了气孔, 这与 Cr_2AlB_2 分解产生的膨胀效应有关^[21], 气孔内发现了晶须状物质的生成, 结合能谱分析其为 Al_4C_3 晶须(图 1c); 1 000 °C 热处理后, Cr_2AlB_2 进一步分解, 核壳结构表面生成了较多碳纳米管(图 1d), 这些碳纳米管可能为碳化硼或 Cr 元素催化生成; 1 200 °C 热处理后核壳结构表面生成了较多放射状纤维物质, 结合能谱分析推测为碳纤维(图 1e)。随着热处理温度的升高, Cr_2AlB_2 完全分解, CrB 完全反应, 在 1 400 °C 热处理后, 可以观察到 Al_2O_3 包覆 Cr_3C_2 的核壳结构, 核壳结构表面生成了较多 SiC 晶须(图 1f), 在 1 600 °C 热处理后核壳结构成分无明显变化, 但晶须数量显著降低。对比 3 组样品, 当热处理温度在 1 400 °C 到 1 600 °C 时, 样品 M1 内 SiC 晶须数量较多, 样品 M2 内 SiC 晶须的数量最少, 这些 SiC 晶须都是以原料中的单质硅为硅源, 以材料内的鳞片石墨、碳纳米管等为碳源通过气固反应生成的。

图 2 为经过不同温度热处理后的显微结构照片。由图 2 可以看出, 当热处理为 800 °C 时样品中原有 Cr_2AlB_2 颗粒呈核壳结构(图 2a), 经能谱分析(表 2)白色部分为 CrB(点 A), 边缘灰色部分为

Al_2O_3 (点 B); 当热处理从 800 °C 提高至 1 200 °C 时(图 2b), 核壳结构内部的 Cr_2AlB_2 进一步转变成 CrB、 Cr_3C_2 (点 C), 其周边形成大量的 Al_2O_3 (点 D); 当热处理温度提高至 1 600 °C 时(图 2c), CrB 颗粒周边形成片状结构的 BN 颗粒(点 E)并与 Cr_3C_2 颗粒(点 F)相临。

2.1.2 TEM 分析 图 3 为样品 M2 热处理后的 TEM 照片。当热处理温度为 1 000 °C 时, 样品内可以发现大量由纳米 Cr、 Cr_2O_3 催化生成的碳纳米管(图 3a); 而在经 1 200 °C 埋碳热处理后的样品内, 除了发现纳米 Cr_2O_3 催化生成的碳纳米管(图 3b)外, 还发现了直径约为 30 nm 的碳纤维的生成(图 3c); 随着热处理温度进一步提高至 1 600 °C, 样品内可以发现 B、N 2 种元素富集区域发生了重叠(图 3d), 因此, 可以确定样品内生成了 BN, 高分辨图像可以观察到有序的晶格条纹, 其晶面间距为 0.345 nm (计算所得晶面间距为 0.333 nm), 该区域通过 Fourier 变换可以得到同心圆状的衍射光斑(图 3e)。

2.2 物理性能与抗氧化性分析

铝碳样品在上述温度热处理前后的线变化和质量变化如表 3 和表 4 所示。由表 3 和表 4 可见, 800 °C 热处理以后样品都产生一定的线收缩和质量损失, 其中, 添加 Cr_2AlB_2 样品的质量损失较小, 可能是由于 Cr_2AlB_2 氧化质量增加所致。随着温度的升高, 样品都开始由收缩转变成微膨胀, 而添加 Cr_2AlB_2 样品的膨胀更加明显, 且添加量越高膨胀越明显, 主要是因为 Cr_2AlB_2 的分解反应会产生膨胀^[21]。1 000 °C 到 1 400 °C 热处理后样品质量出现明显增加, 主要是 Cr_2AlB_2 氧化及分解产物 CrB 被还原生成 Cr_3C_2 以及碳化硅晶须生成所致。1 600 °C 热处理后, Si 和 SiO 气相的逸出使得样品质量出现显著下降。

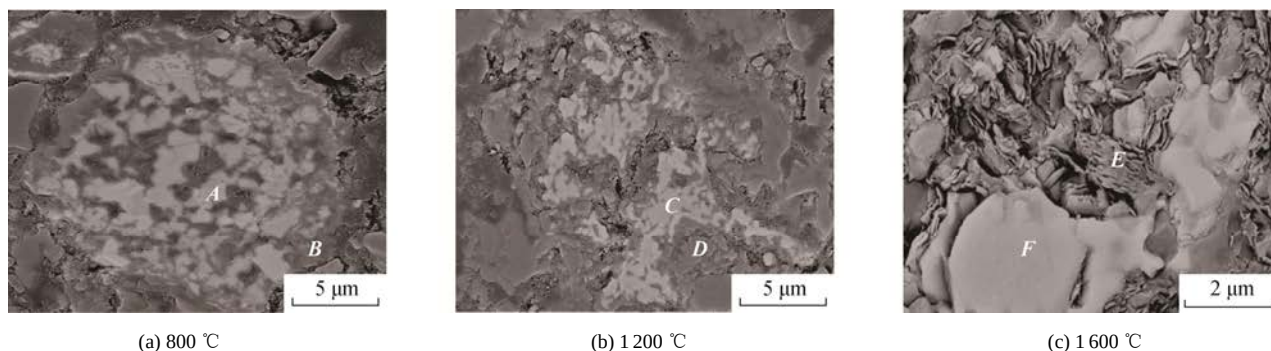
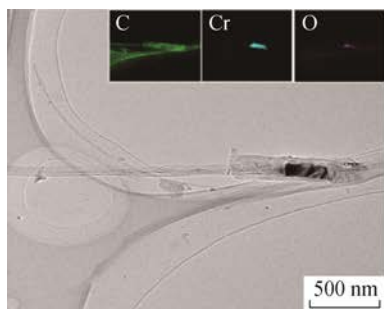


图 2 样品 M2 不同温度埋碳热处理后的 SEM 照片

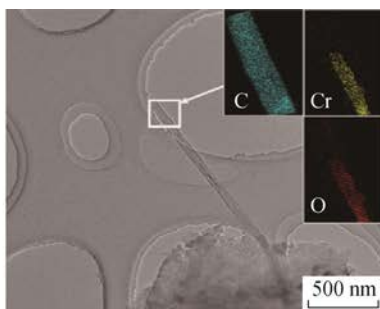
Fig. 2 SEM photographs of sample M2 coked at different temperatures

表 2 图 2 中各点的 EDS 定量分析结果
Table 2 Quantitative analysis results of points in Fig.2

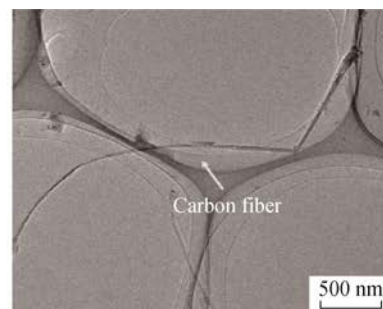
Points	w/%							Potential substance
	B	C	N	O	Al	Si	Cr	
A	12.51	5.96	0.09	0.67	0.85	0.00	79.92	CrB
B	0.00	15.78	0.00	26.77	52.97	0.24	4.24	Al_2O_3
C	6.08	11.37	0.00	0.14	0.77	0.18	81.45	$\text{CrB}, \text{Cr}_3\text{C}_2$
D	0.00	27.27	0.00	28.24	40.79	1.52	2.18	Al_2O_3
E	31.54	16.14	29.35	4.63	1.41	10.13	6.83	BN, C
F	0.00	11.75	0.59	0.66	0.00	0.16	86.84	Cr_3C_2



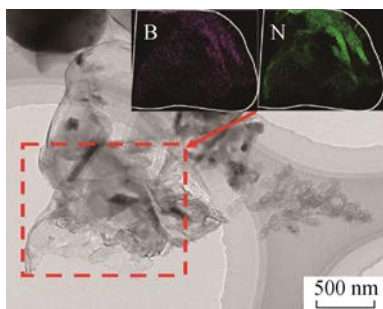
(a) TEM photograph of sample M2 coked at 1000 °C



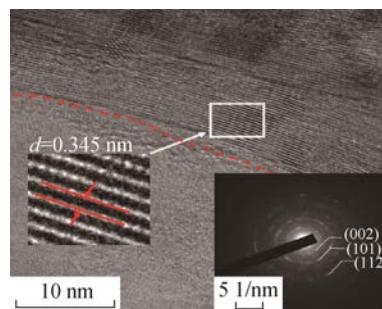
(b) TEM photograph of sample M2 coked at 1200 °C



(c) TEM photograph of sample M2 coked at 1200 °C



(d) TEM photograph of sample M2 coked at 1600 °C



(e) High-resolution photograph of selected areas in Fig. 3(d)

图 3 样品 M2 埋碳热处理后的 TEM 照片

Fig. 3 TEM photographs of sample M2 coked at different temperatures

表 3 铝碳样品不同温度的线变化
Table 3 Line change of Al_2O_3 -C samples

Samples No.	Line change/%				
	800 °C	1000 °C	1200 °C	1400 °C	1600 °C
R	-0.07±0.00	-0.05±0.01	0.02±0.00	0.09±0.03	0.07±0.03
M1	-0.05±0.00	-0.04±0.01	0.14±0.01	0.20±0.02	0.14±0.01
M2	-0.08±0.04	0.00±0.00	0.24±0.00	0.26±0.01	0.26±0.00

表 4 铝碳样品热处理前后的质量变化
Table 4 Mass change of Al_2O_3 -C samples

Samples No.	Mass change/%				
	800 °C	1000 °C	1200 °C	1400 °C	1600 °C
R	-0.64±0.03	-0.70±0.02	-0.12±0.08	0.84±0.01	-0.36±0.17
M1	-0.39±0.07	-0.35±0.05	0.44±0.12	1.46±0.09	0.63±0.03
M2	-0.18±0.01	-0.10±0.01	0.65±0.01	1.73±0.03	0.47±0.13

图 4 铝碳样品不同温度热处理后的孔径分布。

由图 4 可见,随着热处理温度的升高,3 组样品的孔径均趋向于向更小的孔分布;对比所有热处理温度后的孔径分布均可以发现,样品 M1、样品 M2 中小于 200 nm、2~20 μm 的孔径分布增多,200 nm~2 μm 、大于 20 μm 的孔径分布减少,而通过对比铝碳样品热处理后的显气孔率与平均孔径可以发现, Cr_2AlB_2 的引入可以有效降低材料平均孔径(表 5),这说明 Cr_2AlB_2 的结构演变可以填充样品内的大孔,增加纳米级以及微米级孔数量,使材料整体更加致密。但 Cr_2AlB_2 全部取代石墨会导致晶须数量减少,对进一步微孔化作用有所限制。

表 6 为铝碳样品经不同温度热处理后的常温抗折强度。由表 6 可知,当热处理温度为 800~1200 °C 时,样品常温抗折强度无明显差别;当热处理温度为

1 400 ℃和 1 600 ℃时, 样品 M1 的常温抗折强度相对于参照组样品 R 力学性能得到提高, 主要是因为 Cr_2AlB_2 的引入使得材料更加致密的原因; 但样品 M2 的常温抗折强度比参照组要低, 这与材料显微结构中

晶须的数量多少有着直接关系, 在 1 400、1 600 ℃处理后样品 M2 由于 Cr_2AlB_2 结构演变产生的体积膨胀效应更大, 导致样品微纳米孔更多, 且 Cr_2AlB_2 过度降低样品内的氧分压, 反而不利于 SiC 晶须的生成。

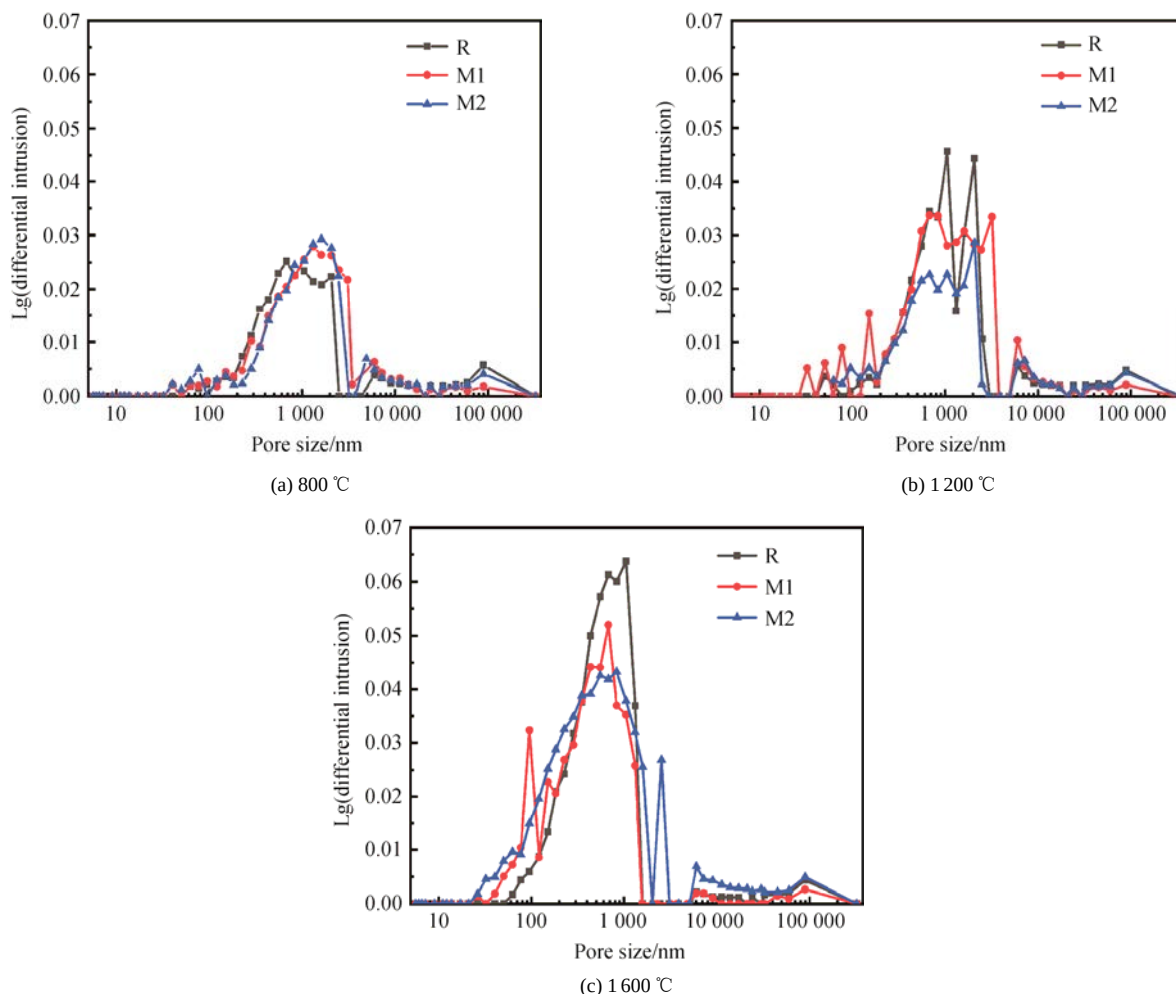


图4 铝碳样品不同温度热处理后的孔径分布

Fig. 4 Pore size distribution of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ samples fired at different temperatures

表5 铝碳样品热处理后的显气孔率与平均孔径

Table 5 Apparent porosity and average pore size of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ samples after thermal treatment

Samples No.	Average pore size/nm		
	800 ℃	1 200 ℃	1 600 ℃
R	659.8	708.0	475.6
M1	671.5	497.0	290.0
M2	629.6	412.4	305.8

表6 铝碳样品热处理后的常温抗折强度

Table 6 CMOR of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ samples after thermal treatment

Samples No.	$\sigma_{\text{CMOR}}/\text{MPa}$				
	800 ℃	1 000 ℃	1 200 ℃	1 400 ℃	1 600 ℃
R	11.13±0.11	11.36±0.69	12.64±0.07	27.03±0.35	26.87±0.77
M1	11.42±0.21	11.20±0.55	12.81±0.31	29.43±0.57	28.23±0.45
M2	11.08±0.20	11.75±0.23	12.86±0.11	26.33±2.12	19.57±1.77

σ_{CMOR} —Cold cold modulus of rupture.

图5为样品经 1 600 ℃热处理后在 1 400 ℃空气气氛氧化 3 h 的样品横截面照片。由图5可见, 在样品 R 中可以明显发现氧化后形成了 3 层结构, 由里到外分别为原质层、脱碳层和氧化层, 而样品 M1、样品 M2 中则只有原质层和氧化层。通过计算氧化层相对面积比例, 样品 R 仅为 44%, 而样品 M1 为 31%, 样品 M2 为 34%。由此可见, 添加 Cr_2AlB_2 可以显著提高铝碳样品的高温抗氧化性能。对比不同样品氧化后的横截面显微结构照片(图6)可知, 样品 R 的氧化层要明显厚于样品 M1、样品 M2, 而且在外层的致密氧化层和原质层之间形成的脱碳层结构较为疏松, 而当样品中引入 Cr_2AlB_2 时, 可以使铝碳材料更加致密, 能有效阻止空气的进一步扩散。

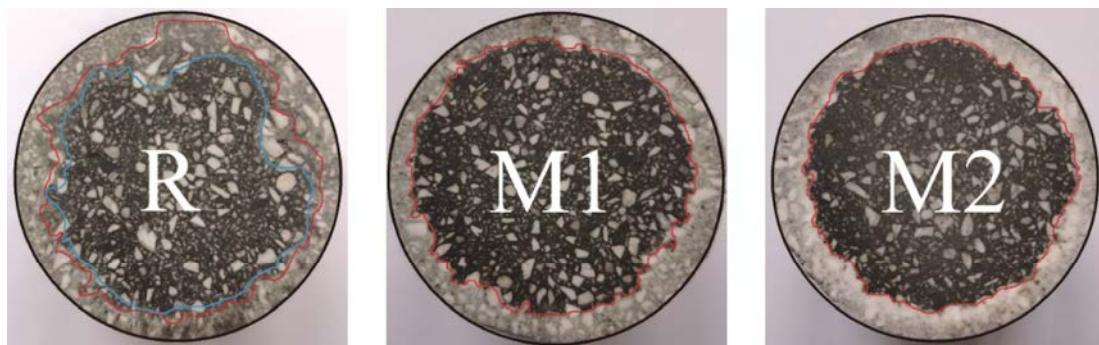
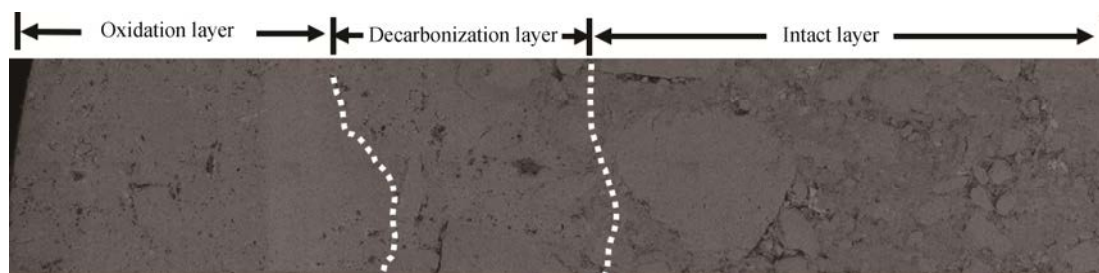
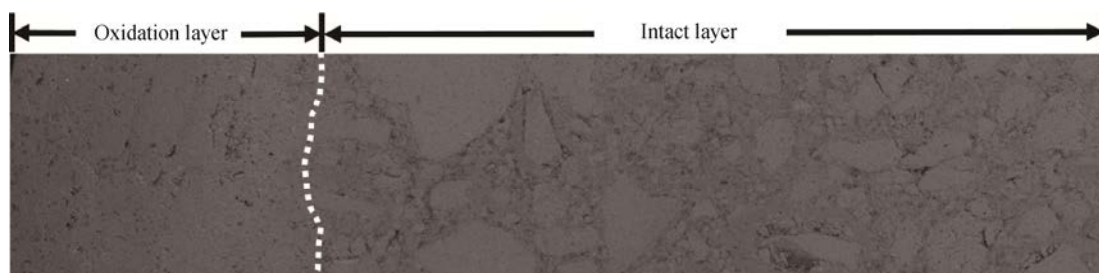


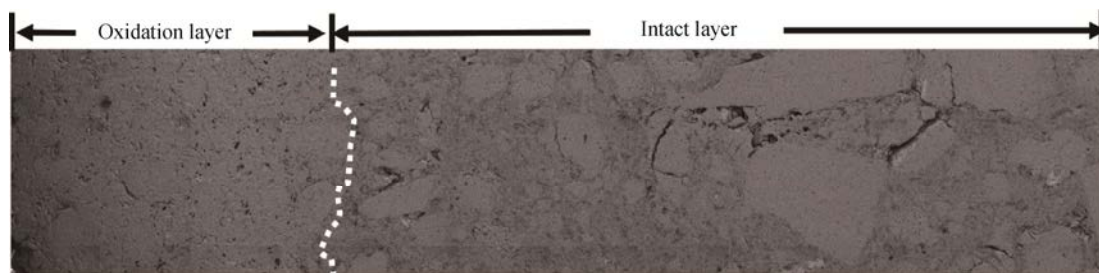
图 5 1600 °C 热处理后铝碳样品在 1400 °C 空气中氧化 3 h 后的样品横截面照片
Fig. 5 Optical photos of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ samples after the oxidation test at 1400 °C for 3 h in air.



(a) Sample R



(b) Sample M1



(c) Sample M2

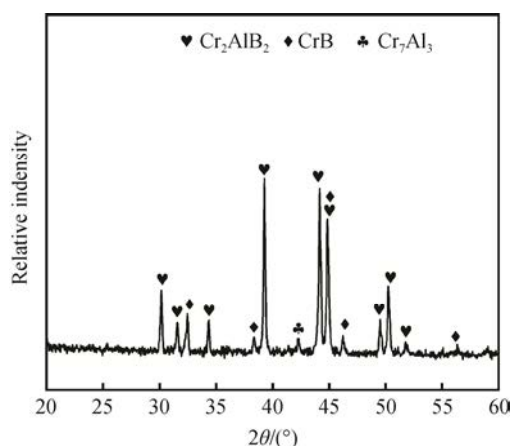
图 6 氧化后铝碳样品横截面显微结构
Fig. 6 SEM photographs of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ samples after oxidation

2.3 讨论

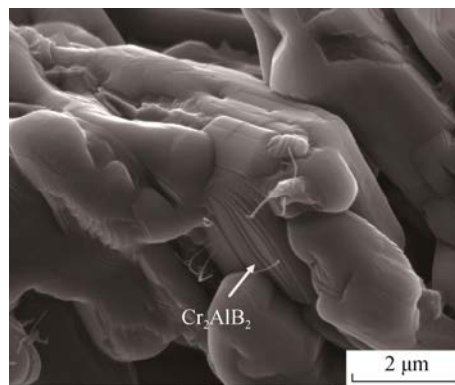
在铝碳耐火材料中引入 Cr_2AlB_2 后, 高温下其物相组成和显微结构发生了明显的变化, 影响着材料的力学性能、抗氧化性能。为进一步研究热化学反应过程, 将样品基质部分按初始原料 Al_2O_3 微粉、单质硅粉、鳞片石墨、炭黑和 Cr_2AlB_2 混合后压制

成型, 在 800~1600 °C 埋碳条件下处理。

图 7 为 Cr、Al、B 混合粉体在 Ar 气氛下 900 °C 热处理 3 h 后的 XRD 谱以及二次电子图像。由图 7 可见, 合成的粉末主晶相为 Cr_2AlB_2 , 次晶相为 CrB, 此外也能发现衍射峰强度低铝铬合金相, SEM 照片中也可观察到 Cr_2AlB_2 具有层状结构。



(a) XRD pattern



(b) SEM photograph

图7 Cr、Al、B混合粉体热处理后的XRD谱以及二次电子图像

Fig. 7 XRD pattern and SEM photograph of Cr, Al and B mixed powder after thermal treatment

图8为基质样品埋碳热处理后的XRD谱。由图8可见,在800℃热处理后,样品内仍存在衍射强度较低的 Cr_2AlB_2 , CrB 衍射峰强度升高;在热处理温度升高至1200℃时, Cr_2AlB_2 的衍射峰消失,且 CrB 的衍射强度降低,此时也出现 $\alpha\text{-SiO}_2$ 的衍射峰,这是因为基质样配方内单质Si粉含量较高被轻微氧化导致;进一步提高热处理温度至1400℃以上时,样品内 CrB 衍射峰消失,并检测到 Cr_3C_2 、BN的衍射峰,其中 Cr_2AlB_2 及其结构演变产物的JCPDS卡片为 Cr_2AlB_2 (01-072-1847)、 CrB (01-089-3587)、 Cr_3C_2 (01-071-2287)、 B_2O_3 (00-024-0160)、BN(01-073-2095)。

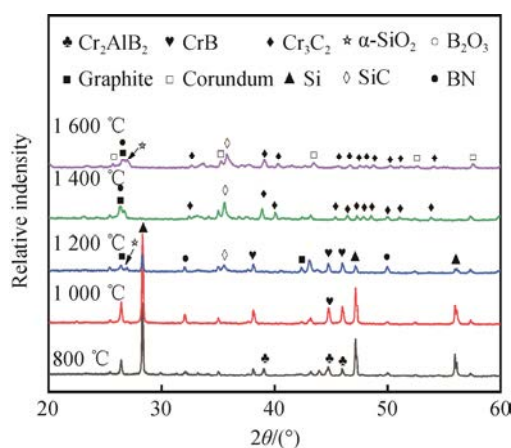


图8 基质样品埋碳热处理后的XRD谱

Fig. 8 XRD patterns of matrix samples after thermal treatment

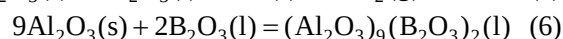
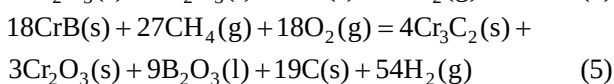
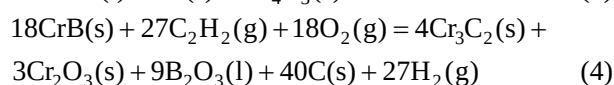
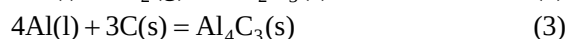
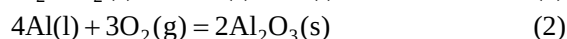
结合铝碳质材料内 Cr_2AlB_2 的显微结构变化,得出 Cr_2AlB_2 在铝碳材料内的结构演变分为:

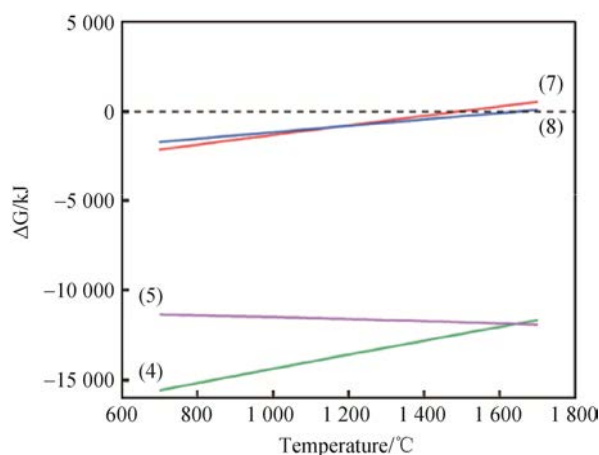
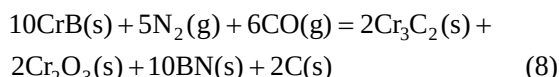
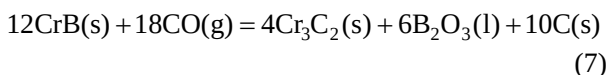
第1个阶段(800~1200℃)为 Cr_2AlB_2 发生氧化以及脱铝反应, Cr_2AlB_2 分解生成 CrB (反应1),部分Al扩散至 Cr_2AlB_2 表面生成 Al_2O_3 包覆层(反应2,

反应3),部分在颗粒内部的孔中生成 Al_4C_3 晶须(反应3),微米级 CrB 也与树脂裂解产生的 $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{CH}_4(\text{g})$ 等气体反应生成纳米 Cr 、 Cr_2O_3 (反应4,5),在核壳结构表面催化生成了碳纳米管,同时生成的 B_2O_3 也会和 Al_2O_3 反应生成硼酸铝填充气孔(反应6),随着热处理温度的升高, Cr_2AlB_2 逐步分解,直至1200℃热处理后完全消失。

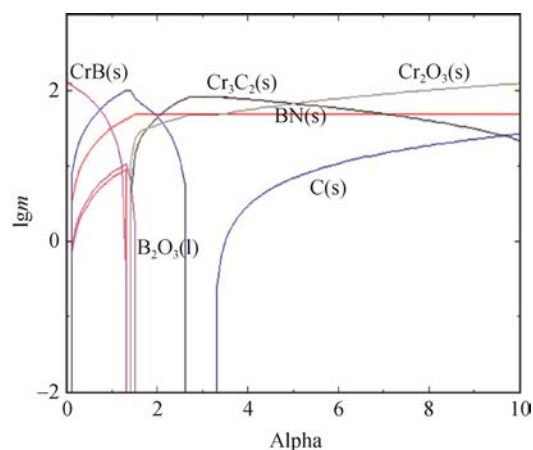
第2个阶段(1200~1600℃)为BN生成阶段,此时 CrB 与 CO 、 N_2 完全反应生成 Cr_3C_2 (反应7,反应8),随着热处理温度的升高,样品内BN逐渐反应生成(反应6),在1600℃热处理后BN大量生成于 Cr_3C_2 颗粒周围。

图9为含 Cr_2AlB_2 的铝碳样品的热力学计算结果。由图9可见,由于 Cr_2AlB_2 最终反应产物为 CrB ,且FactSage数据库无 Cr_2AlB_2 ,实验中仅对 CrB 的一系列反应进行计算,证实了在 CrB 被埋碳气氛的 CO 、 N_2 还原的可行性。采用FactSage对1400℃埋碳气氛下 CrB 反应可能产生的物相进行了模拟计算,埋碳条件下主要为 CO 、 N_2 混合气氛且分压比 $P(\text{CO}):P(\text{N}_2)$ 为0.35:0.65,最终发现Alpha值低时可以生成单质 Cr 以及 B_2O_3 ,在Alpha值高时生成 Cr_3C_2 、 Cr_2O_3 ,并且Alpha值的提高逐步伴随着碳的析出,而且在计算条件下可以生成BN(图9b)。





(a) Gibbs free energy of reaction



(b) Thermal treatment at 1400 °C

图 9 铝碳样品热力学计算结果

Fig. 9 Thermodynamic calculations of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ samples

3 结论

1) Cr_2AlB_2 在铝碳材料中的组成与结构演变随处理温度由低到高明显示分成 2 个阶段: 低中温下 (800~1 200 °C) 形成 Al_2O_3 包覆 CrB 的核壳结构, 表面长出碳纳米管以及碳纤维; 中高温下 (1 200~1 600 °C) 核壳结构内部生成层状 BN 包裹 Cr_3C_2 结构, 表面长有较多 SiC 晶须。这一系列的结构演变可以使得材料内部原位生长出更多 SiC 晶须, 并且可以促使材料结构整体更加致密。

2) Cr_2AlB_2 在高温下发生结构变化影响着材料的力学性能以及抗氧化性能。 Cr_2AlB_2 引入铝碳耐火材料可以发挥其降低氧分压, 促使材料致密化等作用, 使铝碳材料的常温抗折强度在 1 400 °C 埋碳热处理后从 27.07 MPa 提升至 29.43 MPa, 在 1 600 °C 埋碳热处理后从 26.87 MPa 提升至 28.23 MPa, 但是 Cr_2AlB_2 完全取代鳞片石墨会过度降低样品内的氧分压且填充更多气孔, 不利于 SiC 晶须的生长。此外, Cr_2AlB_2 的引入使得铝碳材料在 1 400 °C 空气中处理后氧化层面积从 44% 降低至 31%, 进一步提升了材料的抗氧化性能。

参考文献:

[1] 贺中央. 连铸用功能耐火材料的研究现状和发展趋势[J]. 耐火材料, 2011, 45(6): 462-465.
HE Zhongyang. Refractories (in Chinese), 2011, 45(6): 462-465.
[2] ROUNGOS V, Aneziris C G. Improved thermal shock performance of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractories due to nanoscaled additives[J]. Ceram Inter, 2012 38(2): 919-927.

[3] LI Y W, CHEN X L, LI Y B, et al. Effect of multiwalled carbon nanotubes on the thermal conductivity and porosity characteristics of blast furnace carbon refractories[J]. Metall Mater Trans A, 2010, 41(9): 2383-2388.
[4] LUO M, LI Y W, JIN S L, et al. Microstructures and mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractories with addition of multi-walled carbon nanotubes[J]. Mater Sci Eng A, 2012, 548: 134-141.
[5] LUO M, LI Y W, JIN S L, et al. Microstructural evolution and oxidation resistance of multi-walled carbon nanotubes in the presence of silicon powder at high temperatures[J]. J Mater Sci Technol, 2012, 28(7): 599-605.
[6] 冯志海, 李同起, 杨云华, 等. 碳纤维在高温下的结构、性能演变研究[J]. 中国材料进展, 2012, 31(8): 7-14.
FENG Zhihai, LI Tongqi, YANG Yunhua, et al. China Mater Progr (in Chinese), 2012, 31(8): 7-14.
[7] 张红, 李楠, 鄢文, 等. 碳纤维的引入方式对铝碳耐火材料显微结构和力学性能的影响[J]. 当代化工, 2022, 51(7): 1527-1554.
ZHANG Hong, LI Nan, YAN Wen, et al. Contemp Chem (in Chinese), 2022, 51(7): 1527-1554.
[8] 韩伟强, 范守善, 李庆群, 等. 采用碳纳米管制备的碳化硅纳米晶须研究[J]. 无机材料学报, 1997, 12(6): 774-777.
HAN Weiqiang, FAN Shoushan, LI Qingqun, et al. J Inorg Mater (in Chinese), 1997, 12(6): 774-777.
[9] 韩伟强, 范守善, 李庆群, 等. 碳化硅纳米晶须生长和显微结构[J]. 材料研究学报, 1998, 12(3): 335-336.
HAN Weiqiang, FAN Shoushan, LI Qingqun, et al. Chin J Mater Res (in Chinese), 1998, 12(3): 335-336.
[10] ZHENG C S, YAN Q Z, XIA M, et al. In situ preparation of $\text{SiC/Si}_3\text{N}_4\text{-NW}$ composite powders by combustion synthesis[J]. Ceram Inter, 2012, 38(1): 487-93.
[11] 李亚伟, 王国飞, 赵雷, 等. 一种耐火材料用改性酚醛树脂及其制备方法, CN Patent, 101245128. 2008-08-20.
LI Yawei, WANG Guofei, ZHAO Lei, et al. CN Patent, 101245128. 2008-08-20.
[12] 赵雷, 谢婷, 李亚伟, 等. 一种耐火材料用活化改性酚醛树脂及其制备方法, CN Patent, 101270218. 2008-09-24.

- ZHAO Lei, XIE Ting, LI Yawei, et al. CN Patent, 101270218. 2008–09–24.
- [13] 李亚伟, 谢婷, 赵雷. 氧化镍掺杂酚醛树脂热解炭的结构及抗氧化性研究[J]. 武汉科技大学学报, 2011, 34(1): 18–22.
- LI Yawei, XIE Ting, ZHAO Lei. Wuhan Univ Sci Technol (in Chinese), 2011, 34(1): 18–22.
- [14] LIAO N, LI Y W, JIN S L, et al. Reduced brittleness of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) containing Al_2O_3 -C refractories with boron carbide[J]. Mater Sci Eng, 2017, 698: 80–87.
- [15] 刘耕夫, 李亚伟, 廖宁, 等. 添加碳化硼对低碳铝碳耐火材料显微结构和性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(9): 1340–1346.
- LIU Gengfu, LI Yawei, LIAO Ning, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(9): 1340–1346.
- [16] JI Z X, LIAO N, LI Y W, et al. Effect of BN on the microstructure and fracture behavior of low carbon Al_2O_3 -C refractories[J]. Ceram Int, 2021, 47(21): 29900–29907.
- [17] LIU G F, LIAO N, MITHUN N, et al. Optimized mechanical properties and oxidation resistance of low carbon Al_2O_3 -C refractories through Ti_3AlC_2 addition[J]. J Eur Ceram Soc. 2021, 41(4): 2948–2957.
- [18] 陈勇强, 李红霞, 刘国齐. 层状陶瓷及层状耐火材料研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(17): 2847–2853.
- CHEN Yongqiang, LI Hongxia, LIU Guoqi. Mater Rep (in Chinese), 2019, 33(17): 2847–2853.
- [19] ZHOU Y C, XIANG H M, DAI F Z, et al. Electrical conductive and damage-tolerant nanolaminated MAB phases Cr_2AlB_2 , Cr_3AlB_4 and Cr_4AlB_6 [J]. Mater Res Lett, 2017, 5(6): 440–448.
- [20] ZHANG H M, XIANG H M, DAI F Z, et al. Oxidation behavior and thermal stability of Cr_2AlB_2 powders[J]. Corros Sci, 2020, 176: 108941.
- [21] ZHANG H M, ZHAO B, XIANG H M, et al. Electromagnetic wave absorbing properties of Cr_2AlB_2 powders and the effect of high-temperature oxidation[J]. J Am Ceram Soc, 2021, 104(5): 2213–2224.
- [22] LI N, BAI Y L, WANG S, et al. Rapid synthesis, electrical, and mechanical properties of polycrystalline Fe_2AlB_2 bulk from elemental powders[J]. J Am Ceram Soc, 2017, 100: 4407–4411.
- [23] KOTA S, CHEN Y X, WANG J Y, et al. Synthesis and characterization of the atomic laminate Mn_2AlB_2 [J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38: 5333–5340.
- [24] LU X G, LI S B, ZHANG W W, et al. Crack healing behavior of a MAB phase: MoAlB [J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39: 4023–4028.
- [25] KOTA S, ZAPATA-SOLVAS E, LY A, et al. Synthesis and characterization of an alumina forming nanolaminated boride: MoAlB [J]. Sci Rep, 2016(6): 9.
- [26] BEI G P, ZWAAG S, KOTA S, et al. Ultra-high temperature ablation behavior of MoAlB ceramics under an oxyacetylene flame[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39: 2010–2017.
- [27] 柏跃磊, 齐欣欣, 李宁, 等. 高韧性和高损伤容限的三元层状化合物陶瓷: 从 MAX 相到 MAB 相[C]//第九届国际稀土开发与应用研讨会暨 2019 中国稀土学会学术年会, 北京: 3–29.
- BAI Yuelei, QI Xinxin, LI Ning, et al. High-fracture-toughness Ternary Layered Ceramics: from the MAX to MAB phases[C]//The 9th International Conference on Rare Earth Development and Application & Annual Meeting of the Chinese Society of Rare Earths 2019, Beijing, 2019: 3–29.
- [28] YUAN D N, DING L, CHU H B, et al. Horizontally aligned single-walled carbon nanotube on quartz from a large variety of metal catalysts[J]. Nano lett, 2008, 8(8): 2576–2579.
- [29] 宋玉龙, 陈敏. 添加硼化钙对镁钙碳耐火材料抗氧化性能的影响[J]. 工业加热, 2011, 40(5): 40–42.
- SONG Yulong, CHEN Min. Ind Heat (in Chinese), 2011, 40(5): 40–42.
- [30] 贺智勇, 彭小艳, 李林, 等. ZrB_2 对低碳镁碳材料抗氧化性能的影响[J]. 耐火材料, 2006, 40 (4): 280–282.
- HE Zhiyong, PENG Xiaoyan, LI Lin, et al. Refractories (in Chinese), 2006, 40 (4): 280–282.
- [31] 遇龙, 罗旭东, 张国栋, 等. BN 对镁基含碳耐火材料性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2015, 44(1): 227–232.
- YU Long, LUO Xudong, ZHANG Guodong, et al. J Synth Cryst (in Chinese), 2015, 44(1): 227–232.