BN 对镁基含碳耐火材料性能的影响

遇 龙¹,罗旭东^{1,2} 张国栋¹,谢志鹏²,金会刚¹,刘非凡¹

(1. 辽宁科技大学高温材料与镁资源工程学院, 鞍山 114051; 2. 清华大学材料科学与工程系,新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室,北京 100084)

摘要:以电熔镁砂细粉、用后镁碳砖细粉、α→l₂O₃ 微粉和石墨为主要原料,以酚醛树脂为结合剂,以 BN 微粉为添加 剂 经混炼、成型、热处理后制成镁基含碳耐火材料,重点研究了添加剂 BN 加入量(质量分数分别为 0、0.5%、1. 0%、1.5%、2.0%和 2.5%)及煅烧温度(分别为 1250 ℃、1375 ℃和 1500 ℃)对烧后试样体积密度、显气孔率、常温 耐压强度、烧后线变化率、抗氧化性、显微结构和矿物相组成的影响。结果表明:加入 BN 以及提高煅烧温度有利于 提高烧后镁基含碳耐火材料的烧结性能。BN 在高温条件下优先与环境中氧发生反应生成三氧化二硼,并与基质 中电熔镁砂及用后镁碳砖中的氧化镁反应生成低熔点相硼酸镁,硼酸镁液相的生成是镁基含碳材料烧结性以及抗 氧化性增强的主要原因。烧后试样主晶相为方镁石,次晶相为镁铝尖晶石。 关键词: BN;镁基含碳耐火材料;抗氧化性;硼酸镁

中图分类号: TQ175 文献标识码: A

文章编号:1000-985X(2015)01-0227-06

Effect of BN on Property of Magnesium-based Carbon-containing Refractories

YU Long¹, LUO Xu-dong¹², ZHANG Guo-dong¹, XIE Zhi-peng², JIN Hui-gang¹, LIU Fei-fan¹
 (1. School of High Temperature Materials and Magnesium Resource Engineering, Liaoning University of Science and Technology, Anshan 114051, China;
 2. State Key Lab of New Ceramics and Fine Processing, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)
 (*Received 4 October 2014, accepted 24 November 2014*)

Abstract: Magnesium-based Carbon-containing refractory was prepared from fused magnesia powder , using magnesia-carbon brick powder , $a-Al_2O_3$ micro powder and graphite as raw materials , phenolic resin as bonding , through the process of mixing , forming and heat treatment. The effects of BN addition (0, 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0% and 2.5%) and sintering temperature (1250 °C , 1375 °C and 1500 °C) on bulk density , apparent porosity , cold crushing strength , linear change rate after burning , oxidation resistance , microstructure and mineral composition were studied. The results indicate that the sintering property of Magnesium-based Carbon-containing refractory can be promoted by adding BN and increasing sintering temperature. At the high temperature , BN preferentially reacts with the oxygen in the environment to B_2O_3 . Next , B_2O_3 reacts with MgO from fused magnesia and used Magnesia-Carbon brick to $Mg_3B_2O_6$ with low melting point in the matrix. The sintering property and oxidation resistance of Magnesium-based Carbon-containing refractory are enhanced by the liquid $Mg_3B_2O_6$ generation. The mineral composition includes periclase as main phase and spinel as second phase.

Key words: BN; magnesium-based carbon-containing refractory; oxidation resistance; Mg₃B₂O₆

收稿日期: 2014-10-04;修订日期: 2014-11-24

基金项目: 国家自然科学基金(51402143); 辽宁省大学生创新创业训练计划项目(201310146033)

作者简介: 遇 龙(1993-) 男 辽宁省人。E-mail: 842092100@ qq. com

通讯作者: 罗旭东 博士 副教授。E-mail: luoxudongs@ aliyun. com

1 引 言

镁基含碳耐火材料的优良性能依赖于材料中碳的作用,但是在使用过程中碳往往易被氧化,使制品组织 恶化,熔融金属或炉渣沿着缝隙渗透到材料中,侵蚀耐火材料基质和颗粒,从而影响镁基含碳耐火材料的使 用寿命^[1-3]。为了提高镁基含碳耐火材料的抗氧化性,通常加入少量添加剂,常见添加剂一般包括 Si、Al、 Mg、SiC、B₄C、TiN、BN、Al-Mg、Al-Mg-Ca 和 Si-Mg-Ca 等^[4-7]。

众所周知 ,BN 具有良好的抗氧化性 高温条件下生成 B₂O₃ 液相保护层 ,降低氧的扩散而阻止氧化的进 一步进行^[8]。尽管 BN 烧结性能较差 ,但其具有优良的热力学性能及抗钢水性能 ,使其在复相耐火材料领域 具有巨大的应用空间 ,尤其在还原性气氛下其性能会得到更好地发挥。用后镁碳砖作为目前冶金行业和耐 火材料材料行业的用后资源 ,最直接和有效的再利用方式就是作为原料用于制备再生镁基含碳耐火材 料^[9]。镁基含碳耐火材料中氧化铝的引入 ,会促进材料中原位尖晶石的生产 ,提高耐火材料的抗侵蚀性^[10]。

重点针对 BN 的抗氧化机理以及 BN 对镁基含碳耐火材料基质性能的影响进行分析和讨论 通过在基质 中加入用后镁碳砖细粉和 α -Al₂O₃ 微粉 ,探究 BN 添加剂对此种类型镁基含碳耐火材料烧结性能、抗氧化 性、显微结构和矿物组成的影响。

2 实 验

2.1 原料

以电熔镁砂细粉、用后镁碳砖细粉和 $\alpha -Al_2O_3$ 微粉为主要原料 ,其化学组成见表 1。以酚醛树脂为结合剂 ,以 BN 微粉为添加剂。BN 微粉为分析纯 ,石墨为市售-195 鳞片石墨。

表1 主要原料的化学组成

Table 1		/wt%				
Materials	MgO	CaO	SiO_2	$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$	Al_2O_3	Lost of ignition
Fused magnesia powder(<0.074mm)	97.07	1.3	10.71	0.75	-	0.2
Used magnesia-carbon brick powder(<0.074mm)	79.67	1.15	2.23	1.64	1.35	10.78
α -Al ₂ O ₃ micro powder(<0.044mm)	-	0.12	0.15	-	99.10	-

2.2 试样制备

按表 2 所示电熔镁砂细粉、用后镁碳砖细粉、α-Al₂O₃ 微粉、石墨和添加剂 BN 微粉混合,在行星式球磨 机中以 1200 r/min 的转速共磨 10 min。将结合剂酚醛树脂加入到共磨粉中混炼均匀后,半干法机压成型,压 制成 ϕ 50mm × 30 mm 的试样,成型压力 150 MPa。成型后试样在 200 ℃干燥箱中热处理 24 h,然后在 1250 ℃、1375 ℃和 1500 ℃箱式电炉中保温 2 h 煅烧。

表 2 试验配方										
Table 2Formula of experiment/w										
	0#	1#	2#	3#	4#	5#				
Fused magnesia powder(<0.074mm)	60	59.5	59	58.5	58	57.5				
Used magnesia-carbon brick powder(<0.074mm)	20	20	20	20	20	20				
α -Al ₂ O ₃ micro powder(<0.044 mm)	10	10	10	10	10	10				
Graphite	5	5	5	5	5	5				
BN micro powder	0	0.5	1	1.5	2	2.5				
Phenolic resin	5	5	5	5	5	5				

2.3 表 征

按标准检测烧后试样的体积密度、显气孔率、常温耐压强度及烧后线收缩率。将烧后试样沿着垂直于压制方向的中间切开,观察试样内部抗氧化性情况。采用 Philips X Pert-MPD 型 X 射线衍射仪分析烧后试样的相组成(CuK_{at}辐射,管压40 kV,管流100 mA,步长0.02°扫描速度4°•min⁻¹,扫描范围10°~90°)。利用

JSM6480 LV 型扫描电镜观察烧后试样的断口形貌。

3 结果与讨论

3.1 烧后试样常温性能分析

图 1 所示为 BN 加入量及煅烧温度对烧后试样体积密度、显气孔率、常温耐压强度和烧后线变化率的影响。从图中(a) 和(c) 可以看出:随着 BN 加入量的增加以及煅烧温度的升高,烧后试样的体积密度逐渐增大和常温耐压强度呈逐渐增大趋势。从图中(b) 和(d) 图可以看出,随着随着 BN 加入量的增加以及煅烧温度的升高,烧后试样的显气孔率和烧后线变化率呈逐渐减小趋势。烧后试样体积密度增大说明材料致密性提高,说明加入 BN 和提高煅烧温度有利于提高烧后试样致密性,常温耐压强度的增大也恰恰说明加入 BN 有利于提高镁基含碳材料的烧结性能,加之提高煅烧温度,更有利于固相反应过程中离子交换速度。从烧后镁基含碳材料随 BN 加入量增大显气孔率降低也可以说明烧后试样表面部分显气孔由于液相作用发生闭合效应。从图(d) 可以看出烧后试样线变化率小于零,烧后试样出现不同程度收缩,进一步从宏观层面说明加入 BN 可以促进镁基含碳材料的烧结性,从 1500 ℃ 保温 2 h 烧后试样线变化率的变化趋势也可以看出随着 煅烧温度从 1250 ℃升高到 1500 ℃, BN 对材料的促烧结性逐渐增强。





为进一步分析 BN 及煅烧温度对镁基含碳材料性能作用的机理,现将材料中各组分在高温条件下可能 发生的化学反应列于图 2 中,并对各反应生成吉布斯自由能与煅烧温度关系进行了梳理。图 2 所示有镁基 含碳材料中主成分电熔镁砂和用后镁碳砖中氧化镁的还原反应方程和 α-Al₂O₃ 中氧化铝的还原反应方程, 以及石墨主要成分碳和添加剂 BN 的氧化反应方程。从图中可以看出,在最高煅烧温度 1500 ℃ 以下,氧化 镁和氧化铝的还原反应生成吉布斯自由能大于零,说明二者发生还原反应的可能性较小。而在试验反应温 度 1250 ℃、1375 ℃和 1500 ℃ 碳和 BN 的氧化反应生成吉布斯自由能均小于零,并且从图中可以看出,BN 氧化反应远小于石墨中碳的氧化反应生成吉布斯自由能,说明 BN 材料在高温条件下优先与环境中氧发生 反应生成三氧化二硼(熔点450 ℃)。根据相关文献介绍^[11],三氧化二硼会与基质中电熔镁砂及用后镁碳砖 中的氧化镁反应生成低熔点相硼酸镁(3MgO・ B₂O₃),当试验温度超过1350 ℃时,硼酸镁会形成液 相,并进一步吸收来自于原料中的杂质形成更多液相。 分析认为硼酸镁液相的生成是镁基含碳材料烧结性增 强的主要原因,液相可以阻塞由于碳的消耗所形成的 气孔以及结构中固有的显气孔,并避免石墨的进一步 氧化;同时液相生成也会加速镁离子和铝离子的离子 交换速度,促进材料结构中镁铝尖晶石的生成。然而 从反应动力学角度分析,低温条件下在镁基含碳材料 中加入 BN,形成的液相数量相对较少,液相层相对较 薄,基质中不同位置的液相粘度不一致或液相结构不

连续。然而随着煅烧温度的升高,硼酸镁剂液相数量



图 2 镁基含碳材料组分反应生成吉布斯自由能与温度的关系 Fig. 2 Gibbs free energy of reaction as temperature of component in magnesium-based carbonaceous material

增多 随着液相粘度降低 ,液相与基质材料的润湿性增强 ,防氧化效果进一步凸显。然而从煅烧温度升高、石 墨中碳的活性增大角度分析 ,氮化硼的防氧化难度也相应增大。

3.2 烧后试样断面形貌

图 3 所示为 BN 加入量及煅烧温度对试样抗氧化 性影响。图中所示经 1250 ℃保温 2 h 烧后的 0#和 4# 试样断面图、经 1375 ℃保温 2 h 烧后的 0#、2#和 4#试 样断面图及经 1500 ℃保温 2 h 烧后的 0#和 4#试样断 面图。从图中可以看出 随着煅烧温度的升高 烧后试 样断面上氧化区域面积/未氧化区域面积的比值逐渐 增大 其中煅烧制度为 1500 ℃保温 2 h 的 0#试样已完 全氧化。然而可以看出 ,在试验的三个恒定煅烧温度 条件下 ,普遍存在着随 BN 加入量增大 ,烧后试样氧化 区域面积逐渐减小而未氧化区域面积逐渐增大的现



图 3 BN 加入量及煅烧温度对试样抗氧化性影响

Fig. 3 Effect of BN addition and burning temperature on oxidation resistance of specimens

象。总体上讲,在一定的 BN 加入量和煅烧温度范围内,煅烧温度低以及 BN 加入量大,烧后试样的氧化现象不显著;反之,氧化现象尤其显著。

3.3 烧后试样显微结构分析

图 4 所示为镁基含碳耐火材料 1250 °C 和 1500 °C 烧后 0#、2#和 4#试样氧化区域显微结构图。图中 1250 °C 烧后 0#试样微观结构可以看出 结构明显疏松 ,大量气孔均匀分布 ,结构中颗粒间直接结合程度低; 而随着 BN 加入量增大 ,1250 °C 烧后的 2#和 4#试样结构中 ,显气孔数量明显减少 ,结构变得致密 ,颗粒与基质间结合性强。这也从微观结构变化角度说明了加入 BN 后 ,烧后试样显气孔降低、常温耐压强度增大的必然性 ,再次证明了 BN 对镁基含碳耐火材料具有显著的促烧结性。对比 1500 °C 烧后 0#、2#和 4#试样显微结构 ,同样发现相同的结构变化趋势 ,从图中 1500 °C 烧后的 4#试样中可以明显看出有发育良好的大颗粒矿物相生成 ,说明烧后试样氧化层中液相量的增大 ,促进了化学组成为氧化镁的方镁石以及化学组成为氧化镁和氧化铝的镁铝尖晶石晶粒的发育。镁铝尖晶石主要是由原料中的 α -Al₂O₃ 与电熔镁砂中的氧化镁原位反应 生成的 ,加入 α -Al₂O₃ 微粉的主要目的也在于利用原位生成镁铝尖晶石所伴有的 5% ~7% 的体积膨胀来抵 消制品煅烧过程中的体积收缩^[12,13]。相关文献介绍^[14] ,镁基含碳耐火材料中原位生成镁铝尖晶石可以提高制品的抗渣侵蚀性能。

3.4 试样的矿物相组成分析

图 5 所示为镁基含碳耐火材料 1250 ℃、1375 ℃和 1500 ℃烧后 0#~5#试样氧化区域矿物相组成分析 XRD 图谱。从各温度制度烧后试样的 XRD 图谱可以看出,各配方试样主晶相为方镁石,次晶相为镁铝尖晶

石。经1250 ℃烧后各配方试样矿物组成几乎不随 BN 加入量增大而发生显著变化。分析认为 BN 发生氧化 反应 形成的氧化硼在高于450 ℃即形成液相 ,而在1250 ℃煅烧条件下 ,理论上可以与氧化镁反应生成硼酸 镁。当试验温度超过1350 ℃时 ,硼酸镁以液相形式存在 ,试验煅烧温度1375 ℃和1500 ℃条件下 ,硼酸镁理 论上均以液相形式存在。从图中1375 ℃和1500 ℃烧后各试样矿相组成上看 随着煅烧温度升高 ,主晶相方 镁石及次晶相镁铝尖晶石相的衍射特征峰变得更为尖锐 ,说明方镁石和镁铝尖晶石的结晶特征更为明显 ,这 与上节提到的试样微观结构分析中结晶相发育良好相符合。









由于添加剂 BN 加入量较少,并且在煅烧过程中理论上已经演变成硼酸镁液相,因此在大角度 XRD 分

析图谱中不容易发现硼酸镁结晶相的衍射峰。但是为进一步说明试样煅烧过程中硼酸镁存在的必然性,试验针对5#配方试样进行再次煅烧,并采取缓慢方式冷却,促进高温液相中硼酸镁结晶。并且针对硼酸镁三强峰位置 33.49°、40.34°和 31.37°进行 30°~45°范围的小角度 XRD 分析,硼酸镁三强峰位置对应特征晶面为(121)、(211)和(131)。图6所示为1250℃、1375℃和1500℃烧后缓慢冷却的5#试样在 30°~45°范围内 XRD 图谱。从1500℃烧后试样 XRD 图谱中可以较为清晰看出硼酸镁相在 33.49°、40.34°和 31.37°位置出现了特征峰,随着试验煅烧温度降低到1375℃和1250℃时,硼酸镁相的特征峰强度减小。



图 6 1250 ℃、1375 ℃和 1500 ℃烧后 5#试样 30°~45°范围内 XRD 图谱 Fig. 6 XRD patterns of 5# specimens in 30°-45° burned at 1250 ℃, 1375 ℃ and 1500 ℃

4 结 论

(1)随着 BN 加入量的增加以及煅烧温度的升高,烧后试样的体积密度和常温耐压强度逐渐增大,显气 孔率和烧后线变化率逐渐减小。

(2) 添加剂 BN 在高温条件下优先与环境中氧发生反应生成三氧化二硼,并与基质中电熔镁砂及用后镁 碳砖中的氧化镁反应生成低熔点相硼酸镁,硼酸镁液相的生成是镁基含碳材料烧结性以及抗氧化性增强的 主要原因。

(3) 在一定的 BN 加入量和煅烧温度范围内,煅烧温度低以及 BN 加入量大,烧后试样的抗氧化性增强。 烧后试样主晶相为方镁石,次晶相为镁铝尖晶石,随着煅烧温度升高,主晶相方镁石及次晶相镁铝尖晶石相 的结晶特征更为显著。

参考文献

- Bag M, Adak S, Sarkar R. Nano Carbon Containing MgO-C Refractory: Effect of Graphite Content [J]. Ceramics International 2012 38(6): 4909-4914.
- [2] Zhu T, Li Y, Sang S, et al. Effect of Nanocarbon Sources on Microstructure and Mechanical Properties of MgO-C Refractories [J]. Ceramics International 2014 40(3):4333-4340.
- [3] Li X, Zhu B, Wang T. Effect of Electromagnetic Field on Slag Corrosion Resistance of Low Carbon MgO-C Refractoies [J]. Ceramics International 2012 38(3): 2105-2109.
- [4] Zhu T, Li Y, Jin S, et al. Microstructure and Mechanical Properties of MgO-C Refractories Containing Expanded Graphite [J]. Ceramics Internationa 2013 39(4):4529-4537.
- [5] Bag M, Adak S, Sarkar R. Study on Low Carbon Containing MgO-C Refractory: Use of Nano Carbon [J]. Ceramics International 2012 38(3): 2339-2346.
- [6] 张 晋,朱伯铨. Al + Mg-Al、Al + Si 复合添加剂对低碳镁碳材料抗氧化性能的影响[J]. 耐火材料 2010 44(2):92-95. Zhang J, Zhu B Q. Influence of Al + Mg-Al alloy and Al + Si Composite Additives on Oxidation Resistance of Low Carbon MgO-C brick [J]. *Refractories* 2010 44(2):92-95(in Chinese).

(下转第242页)

4 结 论

利用简单的水热法,成功的合成出尺寸均一、分散性好、形貌规整的 Sb₂Se₃ 纳米线,同时通过 XRD、 TEM、SEM 和 XPS 等一系列手段对其进行了形貌和结构的探讨和研究。最后利用反应时间的对产物形貌的 影响,我们合理的推测了它的形成机制。本实验路线思路新颖、方法简单相信该方法会广泛应用到其它纳米 材料合成领域。

- 参考文献
- Goriunova N A, Kolomiets B T, Mal'kova A A. Optical and Photoelectric Properties of HgTe and Its Alloys with CdTe [J]. So. Phys. Tech. Phys. ,1956 ,1:1583.
- [2] 戈 磊 准立山.新型可见光活性氧化钯/钒酸铋复合光催化剂的制备及其光催化性能[J].硅酸盐学报 2008 36(3):322-324.
 Ge L, Cui L S. Preparation and Photocatalytic Performance of Novel Palladium Oxide/bismuth Vanadate Visible Light Induced Composite Photocatalysts[J]. J. Chin. Ceram. Soc. 2008 36(3):322-324(in Chinese).
- [3] Case T W. Notes on the Change of Resistance of Certain Substrates in Light [J]. Phys. Rev. 1917 9:305.
- [4] Huang Y , Duan X , Cui Y , et al. Logic Gates and Computation from Assembled Nanowire Building Blocks [J]. Science 2001 294: 1313.
- [5] Huang X M, Zorman C A, Mehregany M, et al. Nanoelectromechanical Systems: Nanodevice Motionat Microwave Frequencies [J]. Nature 2003, 421: 496.
- [6] Huang H M , Mao S , Feick H , et al. Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers [J]. Science 2001 292: 1897.

(上接第232页)

- [7] 徐 娜 李志坚 吴 锋 等. TiN 提高镁碳砖抗渣侵蚀机理的研究[J]. 硅酸盐通报 2008 27(5): 1044-1047.
 Xu N, Li Z J, Wu F, et al. Research on Mechanism of Improving of Slag Corrosion-Resistance of MgO-C Brick with TiN[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society 2008 27(5): 1044-1047(in Chinese).
- [8] Aneziris C G, Hubalkova J, Barabas R. Microstruture Evaluation of MgO-C Refractories with TiO₂-and Al-addition [J]. Journal of the European Ceramic Society 2007 27(1):73-78.
- [9] Luz A P, Vivaldini D O, Lopez F, et al. Recycling MgO-C Refractories and Dolomite Fines as Slag Foaming Conditioners: Experimental and Thermodynamic Evaluations [J]. Ceramics International 2013 39(7): 8079-8085.
- [10] 谢朝晖 叶方保. 氧化铝微粉加入量对低碳镁碳砖性能的影响 [J]. 耐火材料 2010 A4(2):89-91 99. Xie Z H, Ye F B. Influence of Alumina Micropowder on Properties of Low Carbon MgO-C brick [J]. Refractories 2010 A4(2):89-91 99(in Chinese).
- [11] Zhang S, Marriott N J, Lee W E. Thermochemistry and Microstructures of MgO-C brick Refractories Containing Various Antioxidants [J]. Journal of the European Ceramic Society 2001 21(8):1037-1047.
- [12] 刘俊秀 佟 钰 夏 枫 等. 水热条件下 Mg(OH) 2-石英-水系统反应固化性质研究[J]. 硅酸盐通报 2013 32(8):1490-1495. Liu J X, Tong Y, Xia F, et al. Hydrothermal Solidification and Mechanical Properties of Mg(OH) 2-Quartz-Water System [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society 2013 32(8):1490-1495(in Chinese).
- [13] 白 晨 种光珊 李丹丹 等. SiO₂ 粒径对 MgO-SiO₂ 系统反应生成镁橄榄石的影响[J]. 硅酸盐通报 2013 32(6):1048-1051.
 Bai C, Zhong G S, Li D D, et al. Influence of SiO₂ Particle Size on Formation of Forsterite in MgO-SiO₂ System [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society 2013 32(6):1048-1051(in Chinese).
- [14] Emmel M, Aneziris C G, Sponza F, et al. In Situ Spinel Formation in Al₂O₃-MgO-C Filter Materials for Steel Melt Filtration [J]. Ceramics International 2014 40(8):13507-13513.