

低碳镁碳砖的国内外研究现状及展望

韦祎 柳军 冯海霞

(中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司 河南省特种耐火材料重点实验室,河南洛阳,471039)

摘要:近年来,低碳镁碳质耐火材料的研究开发得到了国内外研究人员的普遍重视。本文从结合剂、基质结构和抗氧化剂等方面总结了近年来的研究与发展状况,并提出了今后在低碳镁碳质耐火材料的研究开发过程中应重视的几点建议。

关键词:低碳镁碳砖 结合剂 基质结构 抗氧化剂

镁碳砖是 20 世纪 70 年代开发的耐火材料,具有优异的抗热震性能和抗侵蚀抗渗透性能,广泛应用于钢水的精炼连铸流程。随着市场对特殊钢种的需求和炉外精炼工艺的发展,传统的镁碳砖由于存在钢水增碳等问题而不能满足某些冶炼的需要。因此,开发碳含量 $\leq 8\%$ 的低碳镁碳砖成为近年来国内外研究的热点方向之一。

众所周知,随着碳含量的降低,镁碳砖的抗渣渗透性、热震稳定性和耐剥落性都受到了最直接的影响,其碳组分易于被氧化的矛盾也更加突出。针对这些使用性能的要求,近年来研究的热点方向也集中在以下几个方面:①改善结合剂中碳的微观结构以提高热震稳定性;②开发性能优良的防氧化添加剂保证低碳镁碳砖在使用过程中碳质不被氧化;③选择合适的碳质原料控制低碳镁碳砖的基质结构,提高热震稳定性和抗渣渗透性。本文主要总结了国内外在低碳镁碳砖方面的研究进展和相关成果。

1 低碳镁碳砖中结合剂的研究进展

低碳镁碳砖通常是以镁砂、碳素材料和防氧化组分等为原料按特定生产工艺要求制得的不烧制品。由于碳素材料很难与镁砂直接复合,所以结合剂直接影响了低碳镁碳砖的坯体强度、组织结构等基础性能。一般来说,结合剂需要符合下列要求:①具有对低碳镁碳砖中各种原料的亲合力,尤其需要很好地润湿镁砂和石墨;②结合剂固化过程可控,且在热处理过程中不产生过大的体积膨胀和收缩;③结合剂在升温焦化过程中有较高的残碳量,不会造成明显的组织结构缺陷。

目前含碳耐火材料的结合剂主要分为两种类型。

第一作者简介:韦祎,洛阳耐火材料研究院研发中心,工程师,,Tel:0379-64206308,Email:weiy@lirr.com

①酚醛树脂类。树脂结合能力强,制品强度大,炭化后残碳率高,是当前生产镁碳砖用主要结合剂;但它炭化后形成的玻璃态网络结构,直接影响了耐火制品的中温强度、抗热震稳定性和抗氧化性。②沥青类。沥青是一种热塑性材料,具有成本低、炭化后残碳率高,热震稳定性好的特点;但是焦油沥青中含有致癌的芳香烃物质,对其使用推广造成了很大的制约。

为了综合沥青类和树脂类结合剂各自的优点,科学家在此基础上进行了大量改性研究,以期得到性能优良的新型结合剂。G.Buchebner^[1]等开发了一种新型的含碳结合剂(Carbores)。它是一种软化点大于 200℃的高熔点煤焦油沥青,残碳率高达 80%左右。G.Buchebner 分别采用和普通酚醛树脂作为结合剂,并比较了其所制备镁碳砖的应力。经分析,炭化后形成和沥青一样的镶嵌结构,明显异于酚醛树脂形成的玻璃态结构。如图 1 所示,Carbores 结合的镁碳砖的应变约为酚醛树脂结合镁碳砖的 1/4,说明酚醛树脂结合的镁碳砖脆性大,而含 Carbores 结合剂的镁碳砖抗热震稳定性好。尤其需要指出的是,Carbores 的苯并芘含量不到传统的煤焦油沥青的 3%,能够满足目前各国对环保提出的要求。

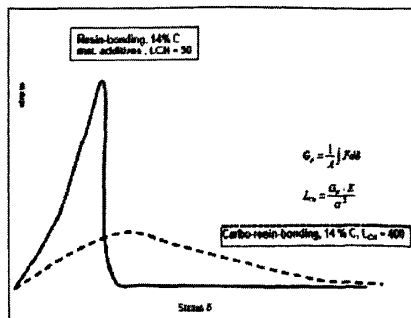


图 1 树脂结合和树脂/Carbores 结合镁碳砖的应力-应变曲线

张雪松^[2]等采用不同软化点的中间相沥青与酚醛树脂进行耦合,制备出了一系列复合结合剂。研究表明,中间相沥青的残碳率明显高于酚醛树脂,随着中间相沥青配入量的增加,样品的残碳率提高,且中间相沥青结合剂与酚醛树脂结合剂二者存在协同作用,复合结合剂的实际残碳率高于其按二者比例计算得到的理论残碳率,这对提高镁碳砖的抗氧化性和高温抗折强度有利,因而有望成为镁碳砖用新型结合剂。

S Takanaga^[3]等采用合成的纳米石墨化炭黑/B4C改性酚醛树脂,形成高性能杂化树脂(High Performance Hybrid Binder)。同时在基质组成中引入石墨化炭黑混合物制成 $w(C) < 5\%$ 的低碳镁碳砖,并与 $w(C) = 18\%$ 的镁碳砖相比较。研究表明,所研制的低碳镁碳砖在抗热震性、抗氧化性、抗渣性以及导热性等方面与传统镁碳砖相比都有基本相当的性能。图2为各试样热震后断面情况,其中1~4为低碳镁碳砖,5为传统镁碳砖。该技术应用与RH炉和转炉,取得了较好的使用效果。

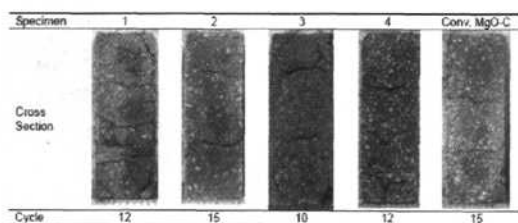


图2 各试样热震后断面情况对比

Carlos Pagliosa^[4]等人研究出一种树脂-沥青混合物(HTM结合剂)结合的镁碳砖,并把它与常规树脂结合、沥青结合作了各项性能的对比。其基本指标如表1。

表1 不同结合剂制备镁碳砖的基本性能

牌号	结合剂	处理温度/℃	体积密度/ $g \cdot cm^{-3}$	显气孔率/%	耐压强度/MPa	抗折强度/MPa	高温抗折强度/MPa	弹性模量/GPa
A	HTM	200	3.02	1.93	41.93	17.41	12.43	73.58
B	树脂	200	3.04	2.39	54.96	18.98	16.23	60.82
C	沥青	200	3.03	2.64	32.77	10.93	6.63	58.62
A	HTM	1400	2.97	7.84	33.65	7.6	12.33	18.38
B	树脂	1400	2.97	7.96	42.45	11.97	15.20	30.61
C	沥青	1400	2.98	9.81	28.94	6.68	8.05	15.41

将试样浸入1700℃的钢水中90s后取出在水中冷却15s,在空气中冷却,反复5次,考察试样的弹性模量,并观察试样的裂纹情况。如图3所示,HTM试

样的弹性模量保持率一直高于树脂结合或沥青结合的试样,尤其经历5次热震后,HTM试样表现出最好的热震稳定性能,沥青结合次之,树脂结合最差。从热震后残余试样的断面(图4)来看,裂纹情况也与弹性模量数据保持着很强的对应关系,再次证明HTM试样具有最好的热震稳定性能。

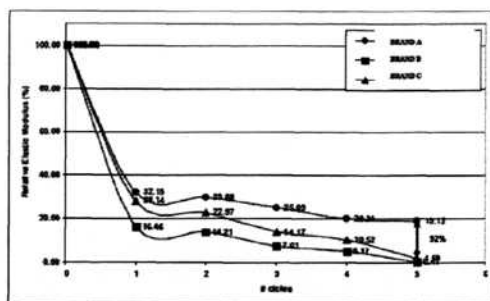


图3 热震后的弹性模量保持率

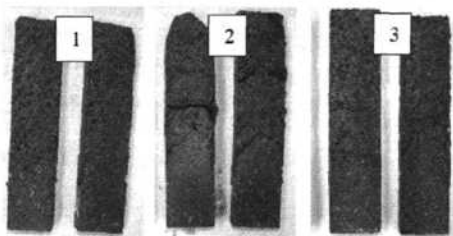


图4 各试样5次热震后断面情况

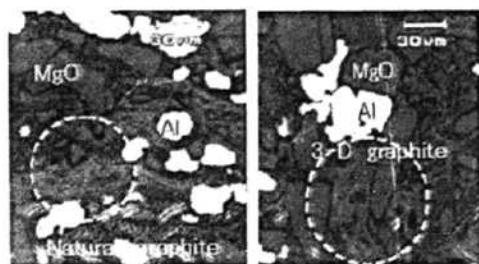
NAOFUMI KIDO^[5]等开发出一种炭化后可以形成纤维状结构碳的树脂-沥青复合结合剂,并应用于低碳镁碳砖中。该低碳镁碳砖(MC1)的性能指标为:T.C.<5%,显气孔率为4.6%,体积密度为3.13 g/cm^3 ,耐压强度为84 MPa,1400℃高温抗折强度为28 MPa,热导率为3.2 $W/m \cdot k$ 。将该低碳镁碳砖(MC1)与镁白云石砖(MD1, $w(CaO) 37\%$)、镁铬砖(MR1和MR2,分别 $w(Cr_2O_3) 25\%$ 和21%)进行抗渣侵蚀的比较。渣的化学成分为: $w(CaO) 38.4\%$, $w(SiO_2) 42.6\%$, $w(Cr_2O_3) 9.5\%$, $w(CaF_2) 9.5\%$;实验条件为:1650℃保温40 min,重复做5次。抗渣侵蚀性能依次为 $MR2 > MR1 > MC1 > MD1$,即该低碳镁碳砖的抗渣侵蚀性能强于镁白云石砖,而不如镁铬砖。

2 低碳镁碳砖中基质结构的研究进展

碳素材料决定了低碳镁碳砖的基质结构、热导率、热膨胀系数、弹性模量等因素,因此,选择特殊结构的碳素材料来提高低碳镁碳砖的热震稳定性和抗渣渗透性,已经引起了各国学者的重视。Tsuboi^[6]等

人研究了采用微细化的特殊石墨来代替通常所用的鳞片石墨对镁碳砖抗热剥落性能的影响。在含碳量不超过4%时,两种试样的抗热剥落性能没有差别;而当石墨含量在6%以上时,含微细化石墨的镁碳砖的抗热剥落性能明显优于含鳞片石墨。造成这种差异主要是由于石墨细粉相对于大鳞片石墨更易于分散,结构更趋于均匀。

Fuchimoto^[7]认为可以通过两种方法解决超低碳镁碳砖的热应力问题:采用“三维结构石墨”和纳米纤维技术。图5示出了具有天然石墨和三维结构石墨超低碳镁碳砖的显微结构。结果认为碳含量3%的引入三维结构石墨和纳米纤维技术的超低碳镁碳砖与碳含量10%~15%镁碳砖具有基本相同的弹性模量,而抗铁-氧渣的性能得到提高,与镁铬砖相同,结构剥落性能比镁铬砖好。



(a)天然石墨 (b)三维结构石墨

图5 含不同石墨的低碳镁碳砖显微结构

Li Lin^[8]等研究了纳米碳黑的加入对低碳镁碳砖性能的影响。通过比较,将纳米碳黑预分散在树脂中得到的低碳镁碳砖的常温强度和热态强度均高于碳黑直接加入低碳镁碳体系。随着纳米碳黑在树脂中加入量的增大,树脂的常温黏度迅速上升;同时实验证明,当温度在50℃以上时,添加纳米碳黑的树脂具有较低的黏度,具备可施工性。随着树脂中纳米碳黑加入量的增大,试样的常温抗折强度、耐压强度以及高温抗折强度都逐渐提高。当纳米碳黑的加入量达到0.6%时,其常温强度和热态强度要比不加纳米碳黑的试样高40%左右。

V. Stein^[9]等人研究了纳米TiO₂的加入对低碳镁碳砖基质性能的影响。实验以石墨和炭黑为碳源,金属铝为抗氧化剂,采用固体树脂和液体树脂共同结合,原料组成如图6。经过5次热震后(图7),1、3、5、7、9号样品有着不同程度的强度损失,含TiO₂的样品均有相对较好的强度保持率和最终强度,而同时含有TiO₂和金属铝的样品具有相对较好的强度

Batch	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	wt %								
MgO	97.8								
Graphite	1.1								
Carbon Black	1.1								
Resin	2.4 (fluid) + 0.8 (powder)								
Hexa	0.3								
Al	-	-	-	1.0	1.0	1.0	2.5	2.5	2.5
TiO ₂	-	0.4	0.8	-	0.4	0.8	-	0.4	0.8

图6 各试样的原料配比

	CMOR			Loss	
	-	1 st TS	5 th TS	1 st TS	5 th TS
	[N/mm ²]	[N/mm ²]	[N/mm ²]	[%]	[%]
1	2.0 ± 0.3	1.9 ± 0.1	1.4 ± 0.3	5	30
3	1.7 ± 0.1	1.5 ± 0.1	1.4 ± 0.2	12	18
5	2.4 ± 0.0	2.2 ± 0.3	1.8 ± 0.2	8	25
7	7.4 ± 0.5	5.2 ± 0.3	3.4 ± 0.2	30	54
9	4.9 ± 0.5	4.5 ± 0.6	3.7 ± 0.4	8	24

图7 各试样热震后的强度损失率

保持率和最终强度。

XRD和SEM结果表明,TiO₂和Al共同存在的情况下,1500℃处理后基质中出现Ti(C,N)、原位合成尖晶石、AlN等生成相,而均匀地分布于基质之中的Ti(C,N)晶须是其热震稳定性良好的原因(图8);若只有TiO₂而没有Al的存在,最终会形成Mg₂TiO₄;若只有金属铝而无TiO₂,则会形成细小而透明的AlN、Al₃C₄晶须。另外,TiO₂的加入能明显改善制品受热处理后遇湿粉化的问题,显著提高了其抗水化性能。因此,添加纳米TiO₂和金属铝的低碳镁碳制品具有良好的热震稳定性和抗水化性能,能够应用于滑板等领域。

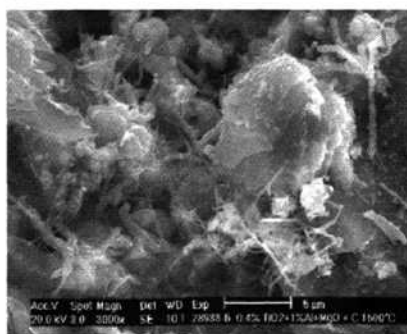


图8 基质结构中的Ti(C,N)晶须

朱强^[10]等人以蜡石和天然石墨为原料,通过碳热还原法合成了SiC-Al₂O₃复合粉体,并将该复合粉体作为添加剂加入到低碳镁碳砖中。研究表明,加热温度对于复合粉体的合成具有重要的影响:通

过在蜡石中添加适量的天然石墨,并将蜡石和石墨的混合物在惰性气氛下加热到 1 650 ℃时,可以很容易地合成 SiC-Al₂O₃ 复合粉体。在低碳镁碳砖中添加 SiC-Al₂O₃ 复合粉体能明显提高其对氧化性炉渣的抗侵蚀和渗透性能,但对其抗氧化性能无明显影响。这是由于与炉渣接触时, SiC-Al₂O₃ 复合粉体易于进入渣中,使接触界面的炉渣部分的炉渣黏度大幅度增加,阻碍了炉渣向耐火材料的进一步侵蚀和渗透。

3 低碳镁碳砖中抗氧化剂的研究进展

在低碳镁碳砖的使用过程中,如何防止碳素材料被氧化已成为研发的最重要方向之一。N.R.Ha^[11]采用纳米碳为碳源制备低碳镁碳砖,并研究了金属铝和 B₄C 的抗氧化性能。TG 结果表明,纳米碳的起始氧化温度(约 550 ℃)要明显低于鳞片石墨(约 800 ℃)。在 1 000 ℃以上的氧化气氛处理后,含金属铝的低碳镁碳样品几乎被完全氧化(图 9),这是由于在尖晶石形成前纳米碳已经过早的被氧化。与金属铝相比, B₄C 表现出良好的抗氧化性能,在各温度下随着碳化硼含量的增大,抗氧化性能越好。但是, B₄C 氧化后形成的 Mg₃B₂O₆ 具有较大的热膨胀系数,其在基质中产生大量裂纹,可能会导致基质结构

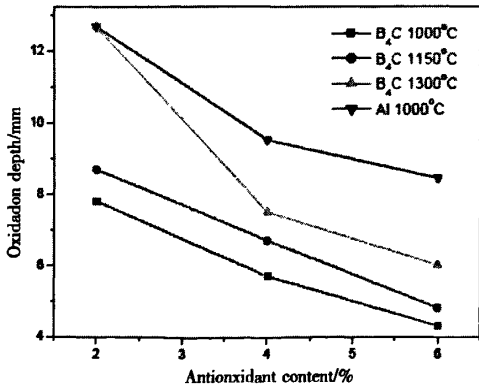


图 9 各试样的氧化深度

的疏松。

王志强、朱伯铨^[12]研究了 B₄C 和 Si 组合抗氧化剂对低碳 MgO-C 砖抗氧化性能的影响。试样中的抗氧化剂由 B₄C (0.3%、0.5%、0.7%) 和 Si (1%、3%、5%) 组合而成。实验结果表明:①硅粉加入量为 3% 时,在 600 ℃和 1 000 ℃加入量为 0.5% 的试样的抗氧化性能较好;在 1 400 ℃时,试样的抗氧化性能随碳化硼加入量的增大而提高,即碳化硼加入量为

0.7% 的试样抗氧化性能最好。②碳化硼加入量为 0.5% 时,在 600 ℃和 1 000 ℃时,硅粉加入量为 3% 与 5% 的试样的抗氧化性能相差不大,均优于硅粉加入量为 1% 的试样;而在 1 400 ℃,试样的抗氧化性能随硅粉加入量的增大有明显改善,即硅粉加入量为 5% 的试样抗氧化性能最好。③综合在不同温度下的氧化试验结果,作者认为含 0.5% B₄C 和 3% Si 组合抗氧化剂的低碳镁碳材料的抗氧化性能最好。

在金属铝、金属硅、碳化硼等常规镁碳砖用抗氧化剂外,研究者们还在积极开发新材料来改善低碳镁碳砖的抗氧化性能。贺智勇等^[13]研究了 ZrB₂ 对低碳镁碳材料抗氧化性能的影响。在 1 350 ℃的氧化温度下,添加 2% ZrB₂ 与添加 2% 金属 Al 粉的试样几乎脱碳完全;当 ZrB₂ 加入量增加到 4% 时,试样的脱碳层厚度明显下降,氧化后质量损失率显著降低;而当 ZrB₂ 加入量继续增加到 6%, 抗氧化效果并没有随之增强。

Tamura 等^[14]用炭黑和 Ti、Si、B 等金属为原料,采用自蔓燃法合成了纳米尺度的石墨化炭黑和金属炭化物混合物。图 10 为这种合成石墨化炭黑/B₄C 混合物和市售 B₄C+ 炭黑混合粉的 TG 曲线。结果表明,合成的纳米混合物在 600 ℃以上迅速增重,在 1 200 ℃增重量是市售混合粉的 8 倍以上。这一结果表明,在 B₄C 重量一样的情况下,通过调整其晶粒尺寸和分散性,可以获得异常优异的抗氧化效果。图 11 表明,通过添加约 0.1% 的 B₄C 合成超微粉, No.12 试样的抗氧化性能要明显优于普通的低碳镁碳砖 No.11。

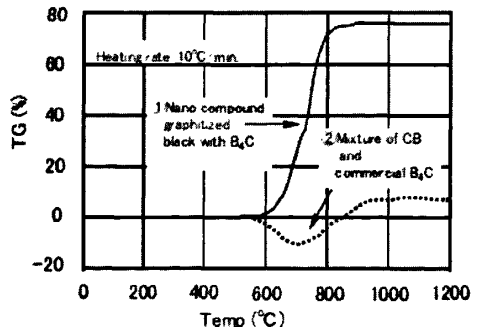


图 10 两种混合物的 TG 曲线

4 低碳镁碳砖的应用前景展望

近年来,低碳镁碳砖的研发受到国内外的重视,大量的新思路、新技术、新工艺不断涌现。然而,现仅有低碳镁碳砖成功试用于不锈钢冶炼钢包的渣线部

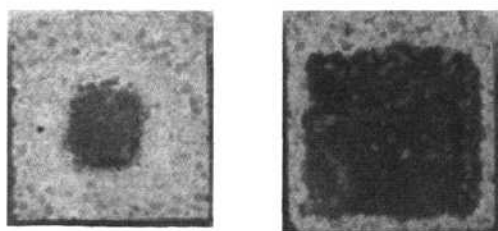


图 11 抗氧化试验(横剖面)

位和 RH 炉的相关报导,而在钢铁冶炼过程中其他高温部位的应用实例较少;另外,目前研究的大多研究方案存在经济成本较高与制备工艺难度增大的特点,其工业应用推广的进展较慢。基于以上分析,笔者认为今后在开发低碳镁碳耐火材料时要重视以下几个方面。

(1) 高性能结合剂的研究,包括现有树脂类结合剂的改性和新型结合剂的开发应用。

(2) 改善低碳镁碳砖的基质结构,合理匹配其抗侵蚀性、热震稳定性、抗氧化性、耐剥落性等各项性能。

(3) 将低碳镁碳砖的应用于高温现场,在实践中总结其各项性能的优劣,从而调整研发思路。

参考文献

[1] G. Buchebner. Carbon - Bonding - a New Milestone on low Emission Magnesia - Carbon Bricks. Proc of the UNITECR, Japan, 2003. 517 ~ 520.
[2] 张雪松,程瑛,水恒福. 镁碳砖用中间相沥青-酚醛树脂结合剂的研制.耐火材料,2007,41(4):271~273.

[3] S. Takanaga, T. Ochiai, et al. Nano-tech refractories—2. The application of the nano structural matrix to MgO-C brick. Proc of the UNITECR, Japan, 2003. 521-524.
[4] C. Pagliosa, A. Veiga. High thermomechanical resistance MgO-C bricks for critical areas of BOF converters, Proc of the UNITECR, Brazil, 2009.
[5] N. Kido, Y. Kamiide. Carbon nanofiber- a new trial for magnesia based brick. Proc of the UNITECR, Japan, 2003. 264 ~ 267.
[6] Tsuboi S., Hayashio S., Nonob K. Spalling resistance of low carbon MgO - C bricks. Taikabutsu 1999, 51 (12): 638 ~ 643.
[7] H. Fuchimoto, T. Hokki, et al. Evaluation of ultra Low carbon MgO-C bricks, 47th International Colloquium on Refractories, Aachen, 2004:59 ~ 61.
[8] Li Lin, Tang Guangsheng, et al. Effects of dispersion and content of nanometer carbon on mechanical performance of low carbon MgO-C materials. Proc of the UNITECR, Brazil, 2009.
[9] V. Steinl, C.G. Anezirisl, et al. Reinforcement of carbon bonded MgO refractories due to nanometer additions, Proc of the UNITECR, Brazil, 2009.
[10] 朱强,孙勇,等.SiC-Al₂O₃复合粉体的合成以及在低碳镁碳砖中的应用.材料与冶金学报.2008,7(2):118-121.
[11] Z. X. Yang, N. R. Ha, K. H. Hwang. The anti-oxidation research on nano-sized carbon contained MgO-C refractory. Proc of the UNITECR, Brazil, 2009.
[12] 王志强,朱伯铨等.B4C和Si组合抗氧化剂对低碳MgO-C砖抗氧化性能的影响.耐火材料.2008,42(3):161~164.
[13] 贺智勇,彭小艳等.ZrB₂对低碳镁碳材料抗氧化性能的影响.耐火材料.2006,40(4):280~282.
[14] S. Tamura, T. Ochiai, et al. Nano-tech refractories—1. The development of the nano structural matrix. Proc of the UNITECR, Japan, 2003. 517-520.

Research Progress and Prospects of Low Carbon MgO - C Refractories in China and Abroad

WEI Yi LIU Jun FENG Haixia

(Sinosteel Corporation Luoyang Institute of Refractories Research Co. Ltd
Henan Key Laboratory of Advanced Refractories, Henan 471039)

Abstract: Low carbon MgO-C refractories have received a great deal of attention by many researchers recently. This paper summarizes the existing research works via binding agent, the structure of matrix and the anti-oxidant agent, and then provides some suggestions to develop the low carbon MgO-C refractories.

Key words: Low carbon MgO-C brick, binding agent, the structure of matrix, anti-oxidant agent

低碳镁碳砖的国内外研究现状及展望

作者: 韦祎, 柳军, 冯海霞

作者单位: 中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司 河南省特种耐火材料重点实验室, 河南 洛阳, 471039

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Conference_7492646.aspx