

# 低碳镁碳砖抗氧化剂的研究

王洪章<sup>1</sup>, 刘诗薇<sup>2</sup>

(1. 沈阳东北大学冶金技术研究所有限公司, 沈阳 110819; 2. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110819)

**摘要:** 研究了 Al、Si 和  $B_4C$  几种抗氧化添加剂对低碳镁碳砖抗氧化性能的影响。利用热重法分析了加热过程中耐火材料试样的失重率; 测定耐火材料的脱碳层厚度; 探讨了抗氧化添加剂的作用机理; 并明确了适合于低碳镁碳砖用抗氧化添加剂的种类。研究表明, 与添加 Al 和 Si 相比, 添加  $B_4C$  能更好地提高低碳镁碳砖的抗氧化性能。通过在低碳镁碳砖中添加  $B_4C$ , 可明显提高低碳镁碳砖的抗氧化性, 有望提高其抗渣侵及抗热震性能, 满足使用要求

**关键词:** 抗氧化添加剂; 低碳镁碳砖; 热重法;  $B_4C$

**中图分类号:** TF 065.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-6620(2012)01-0018-03

## Development of antioxidant additives in low carbon MgO – C brick

WANG Hong-zhang<sup>1</sup>, LIU Shi-wei<sup>2</sup>

(1. Northeastern University Institute of Metallurgical Technology Co., Ltd, Shenyang 110819, China;

2. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**Abstract:** In order to improve the oxidation resistance of low carbon MgO – C brick, the effect of the addition of Al, Si and  $B_4C$  on the oxidation behavior was investigated in the present work. The weight losses of samples during heating were determined by thermogravimeter and the thicknesses of samples after oxidation test were measured. Moreover, the operational mechanism of the additives was discussed and an additive proposal for low carbon MgO – C brick was proposed. The results show that compared with Al and Si, the addition of  $B_4C$  can improve the oxidation resistance of low carbon MgO – C brick efficiently. The low carbon MgO – C brick with  $B_4C$  addition has excellent oxidation resistance. It is expected that this kind of brick has good slag resistance and thermal shock resistance, and it can meet the industrial requirement.

**Key words:** antioxidant additive; low carbon MgO – C brick; thermogravimetric analysis;  $B_4C$

在低碳或超低碳钢的冶炼过程中, 一般要求耐火材料, 特别是钢包包衬为低碳或无碳耐火材料<sup>[1]</sup>。使用无碳耐火材料时, 由于熔渣容易渗透进入耐火材料内部, 使耐火材料的抗渣侵性能明显降低。同时, 由于熔渣渗入耐火材料内部并同其中的氧化物耐火组分反应, 使耐火材料表层极易产生烧结, 导致其抗热震性能下降。因此, 为了提高耐火材料的抗渣侵性能和抗热震性能, 一般向耐火材料中添加少量的碳素材料。同时, 为了降低耐火材料中的碳素材料的氧化速度, 通常要添加 Al 和 Si 等抗氧化剂<sup>[2, 3]</sup>。但是, 添加的 Al 或 Si 抗氧化剂在加热过程中, 与碳反应生成  $Al_4C_3$  和 SiC。上述反应消耗了耐火材料中的大部分、甚至全部碳素, 与碳素材料相比, 生成

的  $Al_4C_3$  和 SiC 的抗热震性能和抗渣侵能力明显降低<sup>[4, 5]</sup>。

由于低碳耐火材料的碳含量较低, 一般只有 3% ~ 4% 左右, 因此, 在耐火材料的使用过程中其表面很容易氧化脱碳。耐火材料表面一旦脱碳, 由于熔渣的渗入, 耐火材料组分之间很容易产生烧结, 使其在热传导和热膨胀性能等方面与耐火材料内部产生较大的区别, 抗热震性能明显下降<sup>[5]</sup>。

本文以开发优质低碳镁碳砖为目的, 通过使用新型抗氧化剂提高镁碳砖的抗氧化性能和抗热震性能, 以满足迅速发展的低碳和超低碳钢等高级优质钢种的冶炼需求。

收稿日期: 2011-11-05.

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 75102432).

作者简介: 王洪章 (1959—), 男, 高级工程师, E-mail: dywhz-59@sohu.com.

## 1 实验过程

### 1.1 实验用原料

原料主要为电熔氧化镁(其化学成分见表 1),天然鳞片状石墨(其化学成分见表 2),工业用原料 Al、Si 和 B<sub>4</sub>C,以及酚醛树脂。

表 1 氧化镁化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical compositions of magnesia (mass fraction) %

MgO	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
96.41	1.17	1.01	0.86	0.22

表 2 石墨化学成分(质量分数)

Table 2 Chemical compositions of natural graphite (mass fraction) %

C	灰分	挥发分
93.50	3.13	3.17

### 1.2 试样制备

将氧化镁和天然石墨按 96/4 的质量比称量,然后分别外加 1% 的 Al、Si 和 B<sub>4</sub>C 以及 4% 的酚醛树脂。将上述原料经充分混合后以 200 MPa 的压力压制成  $\Phi 50$  mm  $\times$  36 mm 的圆柱形试样。将成型试样在 250  $^{\circ}$ C 下干燥 10 h 后备用。

### 1.3 抗氧化实验及检测方法

抗氧化实验利用大型热重天平测定试样质量,炉内气氛为空气。将试样置于热重天平的托盘上,然后以 10  $^{\circ}$ C/min 的升温速率加热试样,并利用计算机采集加热过程中试样的质量变化。氧化实验后,将试样沿平行于直径方向在试样高度的中间横断切开,观察并测量试样的脱碳层厚度。

## 2 实验结果与讨论

图 1 示出了试样在加热过程中试样质量的变化曲线。

由图可见,当加热温度超过 170  $^{\circ}$ C 时,各试样开始出现失重,表明试样中的碳素材料(石墨以及由树脂碳化生产的碳)已经开始氧化。与未添加抗氧化剂的试样相比,添加了抗氧化剂(Al、Si、B<sub>4</sub>C)的试样的失重率均明显降低,表明其抗氧化性能显著提高。在添加抗氧化剂的试样当中,以添加 B<sub>4</sub>C 试样的抗氧化性能最好,而添加 Al 和 Si 试样间的差别很小。

图 2、图 3 分别示出了抗氧化实验后试样横截面脱碳形貌及脱碳层厚度。由图可见,其脱碳层厚度与图 1 所示的失重结果具有很好的对应关系。

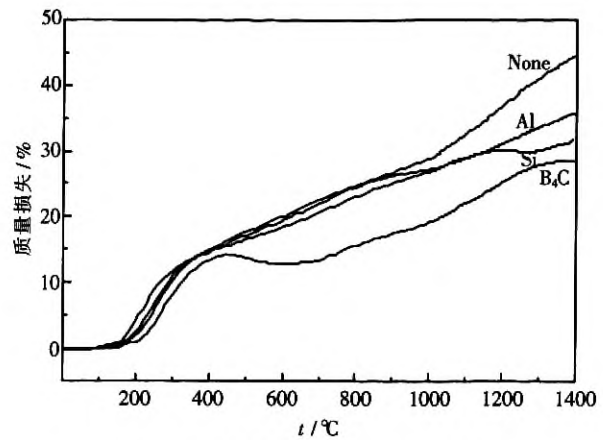


图 1 氧化过程中的质量变化曲线

Fig. 1 Weight-loss curves of samples during oxidation test

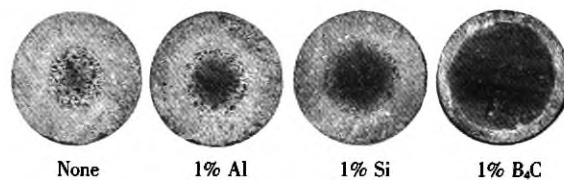


图 2 氧化后试样的横截面

Fig. 2 Cross-sections structure of samples after oxidation test

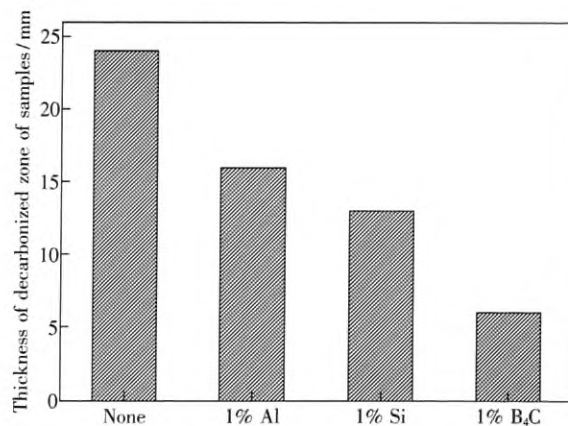
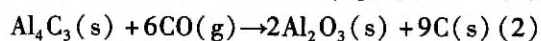
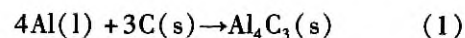


图 3 各试样的脱碳层厚度

Fig. 3 Thickness of the oxidized layer of samples

对于以上抗氧化添加剂的作用机理,可分析如下。

添加 Al 时,在加热过程中,主要发生如下反应。

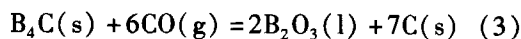


由于加入的 Al 优先于 C 氧化,并在氧化过程中生成了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 C,使试样的体积产生膨胀,进而抑制了氧向耐火材料内部的进一步扩散。

Si 与 Al 的作用原理相似,只是 Si 与 C 反应

生成的 SiC 的开始氧化温度与  $\text{Al}_4\text{C}_3$  有所区别,也就是两者抗氧化的作用温度有所不同。

对于  $\text{B}_4\text{C}$  来说,其在耐火材料中的主要反应如下。



生成的  $\text{B}_2\text{O}_3$  液相堵塞了耐火材料的气孔,抑制了氧向耐火材料内部的扩散,从而降低了碳的氧化程度。此外,液态  $\text{B}_2\text{O}_3$  与  $\text{MgO}$  具有很好的润湿性,它们之间很容易反应生成熔点较低的硼酸三镁致密层(参见图 4)<sup>[6]</sup>。该致密保护层的形成能进一步封闭低碳镁碳砖的气孔,阻碍氧的侵入,从而进一步提高材料的抗氧化性能。

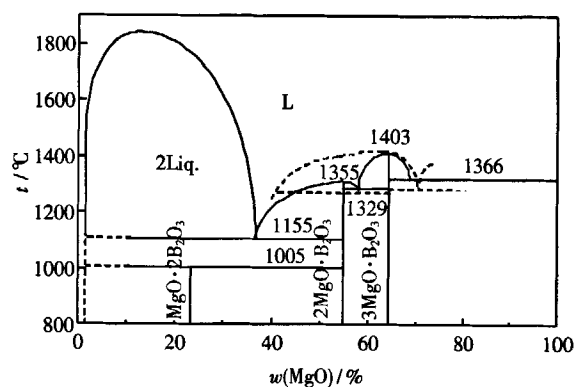


图 4  $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$  相图

Fig. 4 The phase diagram of  $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$  system

由上述实验结果及分析可见,对于低碳镁碳砖来说,通过添加  $\text{B}_4\text{C}$  可以有效地抑制耐火材料中碳素的氧化。另外,由于在耐火材料的使用过程中,添加的  $\text{B}_4\text{C}$  不会与耐火材料中的碳素组分反应,因此,也不会消耗耐火材料中的碳素材料。由

于低碳镁碳砖中的碳素材料得到了有效的保护,因而,可有效提高耐火材料的抗渣侵性能和抗热震性能,进而保证了低碳镁碳砖的使用。

### 3 结 论

在低碳镁碳砖中添加 Al、Si 和  $\text{B}_4\text{C}$  均能起到不同程度的抗氧化效果,其中添加  $\text{B}_4\text{C}$  的低碳镁碳砖的抗氧化性能明显提高,因而有望提高低碳镁碳砖抗渣侵性能和抗热震性能,满足其使用要求。

### 参考文献:

- [1] 李楠, 张用宾, 李红霞. 中国材料工程大典耐火材料篇 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 190.  
(Li Nan, Zhang Yong-bin, Li Hong-xia. Grand ceremony of Chinese engineering materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 190.)
- [2] 张文杰, 李楠. 碳复合耐火材料 [M]. 北京: 科学出版社, 1990, 145.  
(Zhang Wen-jie, Li Nan. Carbon composite refractory [M]. Beijing: Science Press, 1990, 145.)
- [3] 刘凤霞译. 镁碳耐火材料的发展 [J]. 国外耐火材料, 1995, 20(9): 17-20.  
(Liu Feng-xia. Development of  $\text{MgO}-\text{C}$  refractory. Foreign Refractory [J]. 1995, 20(9): 17-20.)
- [4] Torigoe A, Inoue K, Hoshiyama Y. Improvement of spalling resistance of low carbon  $\text{MgO}-\text{C}$  bricks [J]. Taikabutsu, 2004, 56(6): 278-281.
- [5] Tsuboi S, Hayashi S, Nonobe K. Spalling resistance of low carbon  $\text{MgO}-\text{C}$  bricks [J]. Taikabutsu, 1999, 51(12): 638-643.
- [6] Mutluer T, Timucin M. Phase equilibria in the system  $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$  [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1975, 58(5-6): 196-197.

# 低碳镁碳砖抗氧化剂的研究

作者: [王洪章](#), [刘诗薇](#), [WANG Hong-zhang](#), [LIU Shi-wei](#)  
作者单位: [王洪章, WANG Hong-zhang \(沈阳东北大学冶金技术研究所有限公司, 沈阳, 110819\)](#), [刘诗薇, LIU Shi-wei \(东北大学材料与冶金学院, 沈阳, 110819\)](#)  
刊名: [材料与冶金学报](#)  
英文刊名: [Journal of Materials and Metallurgy](#)  
年, 卷(期): 2012, 11(1)

## 本文读者也读过(5条)

1. [刘新](#). [曲殿利](#). [李志坚](#). [LIU Xin](#). [QU Dian-li](#). [LI Zhi-jian](#) 微粉对抗铝浇注料性能的影响[期刊论文]-[硅酸盐通报](#)2012, 31(3)
2. [石永午](#). [贾新军](#). [魏鹏程](#). [SHI Yong-wu](#). [JIA Xin-jun](#). [WEI Peng-cheng](#) 低碳镁碳砖的研制和应用[期刊论文]-[包钢科技](#)2012, 38(1)
3. [M. Hengsberger](#). [A. Roth](#). [G. Hardtke](#) 玻纤网碱稳定性的研究[期刊论文]-[国际纺织导报](#)2005, 33(2)
4. [刘景林](#) 碳化硼的热压、组织结构的形成及性能[期刊论文]-[国外耐火材料](#)2005, 30(5)
5. [李肇毅](#). [郁庆瑶](#). [LI Zhaoyi](#). [YU Qingyao](#) 适应高Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>炉渣冶炼的高炉炉渣结构调整[期刊论文]-[宝钢技术](#)2012(3)

本文链接: [http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_clyyxj201201005.aspx](http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_clyyxj201201005.aspx)