

添加物对低碳镁碳砖抗水化性能的影响

胡开艳 顾华志 鲁慧峰

武汉科技大学 耐火材料与高温陶瓷国家重点实验室培育基地 湖北武汉 430081

摘要 为了避免金属Al粉在高温下与C、N₂的反应产物AlN和Al₄C₃的水化导致砖的开裂,研究了外加单质Si粉1%(w)和含铁物质分别为0.5%、1%、1.5%、2%(w)时对低碳镁碳砖抗水化性能的影响,并采用XRD及扫描电镜进行了研究。结果表明:分别添加Si粉和含铁物质时,均能促使试样致密化,有效地提高试样的抗水化性能,其中以外加1%(w)含铁物质的试样水化质量增加率最低,抗水化性能最好;当Si粉和含铁物质复合添加时,可更显著地降低试样的水化质量增加率,试样抗水化性能更优异。

关键词 低碳镁碳砖,铝粉,添加物,抗水化性

随着钢铁工业的发展及洁净钢生产工艺的要求,具有低热导率且不使钢液增碳的低碳镁碳砖成为耐火材料领域研究的热点之一。C在镁碳砖中的作用主要是提高其抗渣侵蚀性能^[1],添加抗氧化剂金属Al能阻止C的氧化并提高低碳镁碳砖的高温强度^[2]。然而,金属Al在高温下会与C、N₂反应,生成的Al₄C₃、AlN易水化,该过程有较大的体积膨胀,且伴随有气体产生,导致砖产生开裂而损坏。例如,在潮湿条件下,Al₄C₃会与水蒸气发生反应,产生大的体积膨胀,引起砖的开裂,从而影响其使用寿命。更有研究表明:含Al₄C₃的耐火材料在较低温度或常温下,会与水反应生成Al(OH)₃和CH₄而造成砖的损坏^[3]。

为此,在本工作中,固定低碳镁碳砖中Al粉质量分数为3%,通过添加单质Si粉、含铁物质以及Si粉与含铁物质的复合物,测定不同添加物对试样水化质量增加率的影响,研究低碳镁碳砖抗水化性能的变化规律,并采用XRD分析试样的物相组成,采用扫描电镜观察试样的显微结构。

1 试验

1.1 试验过程

采用粒度为3~1、≤1和≤0.088 mm的电熔镁砂(w(MgO)=96.65%)为主要原料,金属铝粉为抗氧化剂,酚醛树脂为结合剂,添加剂为单质Si粉和含铁物质。试样的配料组成见表1。

根据表1分别进行配料,将配合料混匀,用TYE-500B型手动压力试验机以成型压力为60 kN将

试样成型为φ20 mm×20 mm的圆柱体试样。试样经200℃热处理6 h后,分别于800℃3 h、1000℃3 h、1200℃3 h埋炭烧成。

表1 试样组成(w)
Table 1 Compositions of specimens %

原料	试样编号									
	A1	A2	B1	B2	B3	B4	C1	C2	C3	C4
镁砂	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92
石墨+沥青	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
金属Al粉	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
单质Si粉(外加)	0	1	0	0	0	0	1	1	1	1
含铁物质(外加)	0	0	0.5	1	1.5	2	0.5	1	1.5	2

1.2 性能测试

(1)将试样置于高压釜中,升温至127℃后,保持压力为0.15 MPa,保压时间为3 h。当保压结束后,立即将高压釜内的压力降到常压,待高压釜冷却后将试样取出,观察试样外形尺寸变化、产生龟裂和剥落的情况;通过测量水化试验前后耐火材料试样的质量变化,计算出试样的质量增加率,进而对耐火材料的抗水化性能进行评价。

(2)采用Philips X'pert pro MPD型X-射线衍射仪对抗水化试验前后粉碎试样的物相组成的变化进行分析。

(3)采用PHILIPSLX30 TMP型扫描电子显微镜观察埋炭处理后试样的断面形貌,配以能谱仪分析物相组成。

* 湖北省自然科学基金重点项目资助(ZR20321)。

胡开艳:女,1985年生,硕士研究生。

E-mail: kaiyanhu@163.com

收稿日期:2009-09-24

编辑:周丽红

2 结果与分析

2.1 添加 Si 粉的影响

为避免 Si 粉过量带来的负面影响,将单质 Si 粉添加量定为 1% (w)^[4]。图 1 示出了不同温度处理后试样的水化质量增加率。

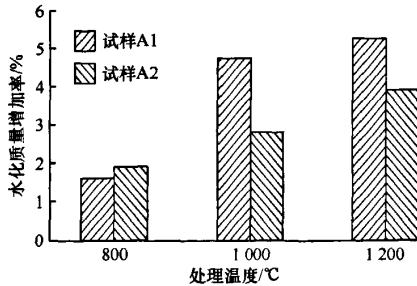
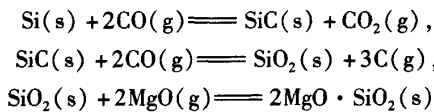


图 1 添加 Si 粉对试样水化质量增加率的影响
Fig. 1 Effect of Si powder additions on hydration mass increasing rate of specimens

从图 1 可以看出,外加 1% (w) 的 Si 粉后,不同温度处理后试样的水化质量增加率均比未加的试样要小。这说明单质 Si 粉对提高试样的抗水化性能有积极作用,在 1000 和 1200 °C 处理后,这种作用更加明显。原因在于 Si 粉加入后,与 Al 粉在 577 °C 时即可形成共熔体,且由于 Al 的存在,使得 SiC 的生成温度由 1100 °C 降至 700 °C, SiC 的生成不仅降低了试样的气孔率,而且还能进一步发生反应,最终与 MgO 反应生成高熔点的 2MgO · SiO₂, 反应式如下:



一方面,由于上述反应伴随有体积膨胀,生成的反应产物常常堵塞通道或者充填到气孔内,使材料的表面层结构致密化,从而降低了水蒸气与材料的有效接触面积,提高其抗水化性能;另一方面,上述反应形成了新的高温物相,既提高了砖的密度和强度,又筑起了抗水化的新的保护层,提高了砖的抗水化能力。

2.2 添加含铁物质的影响

图 2 示出了添加含铁物质的试样分别在 800、1000 以及 1200 °C 处理后水化质量增加率的变化。

由图 2 可以看出,试样中含铁物质的外加量为 1% (w) 时,其在 800、1000 以及 1200 °C 处理后的水化质量增加率较空白样均显著降低,其抗水化性能有明显提高。然而,过少或过量含铁物质的加入反而使试样的抗水化性能恶劣。

含铁物质在高温下会与 C 发生反应,其生成物 CO 进一步与 AlN 反应,抑制了 AlN 在砖中生成,从而

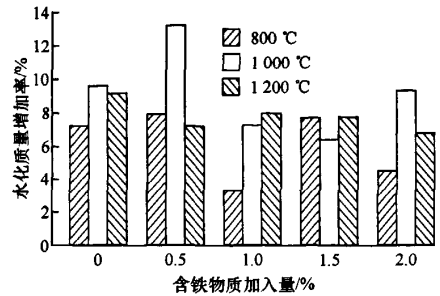


图 2 添加含铁物质对试样水化质量增加率的影响
Fig. 2 Effect of iron-containing material additions on hydration mass increasing rate of specimens

可提高试样抗水化性能。此外,含铁物质高温分解可提高试样内部氧分压,加速金属 Al 的氧化,阻止其与 C、N₂ 反应形成 Al₄C₃、AlN,且含铁物质在高温下供氧,氧元素可部分固溶到 AlN 中而改变其晶体结构。这种在结构上的变化可能有助于控制 Al 与 H₂O 的反应,阻碍水分子的进一步向内扩散^[5],提高材料的抗水化性能。

2.3 复合添加 Si 粉和含铁物质的影响

图 3 示出了添加 1% Si 粉和不同量含铁物质的试样分别在 800、1000 以及 1200 °C 处理后的水化质量增加率的变化。

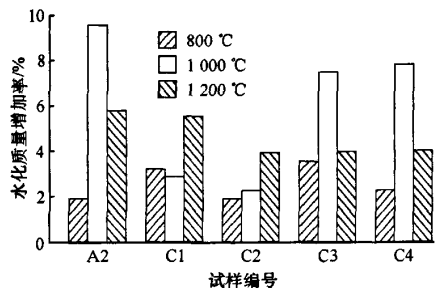


图 3 复合添加 Si 粉和含铁物质对试样水化质量增加率的影响
Fig. 3 Effect of Si powder and iron-containing material on hydration mass increasing rate of specimens

由图 3 可知,经 800 °C 3 h 埋炭处理后,只有外加 1% (w) 含铁物质的试样 C2 的水化质量增加率比未添加含铁物质的试样 A2 的略低,而试样 C1、C3、C4 水化质量增加率均高于试样 A2 的。从而看出,在 800 °C 3 h 埋炭烧成后,外加 1% (w) 含铁物质的试样的抗水化性能稍强。

由图 3 还可知,经 1000 °C 3 h、1200 °C 3 h 埋炭处理后,添加含铁物质的各试样水化质量增加率均小于未加入含铁物质试样的,且外加量为 1% (w) 的试样 C2 水化质量增加率更小。由此说明,添加含铁物质可以改善镁碳砖的抗水化性能,其中,外加 1% (w) 时试样抗水化性能最好。

综上所述,在单质 Si 粉添加量相同的情况下,适量加入含铁物质可以提高低碳镁碳砖的抗水化性能,尤其在 1 000 ℃ 时,这种作用最为显著。其中,含铁物质外加量为 1% (w) 的试样抗水化性能最为优越,而过量含铁物质的加入会使试样的抗水化性能有所

下降。

2.4 试样的显微结构及物相分析

图 4 为空白样与外加 1% (w) 含铁物质的试样 C2 在 1 200 ℃ 3 h 埋炭处理后断口的 SEM 照片及相关区域的能谱图。

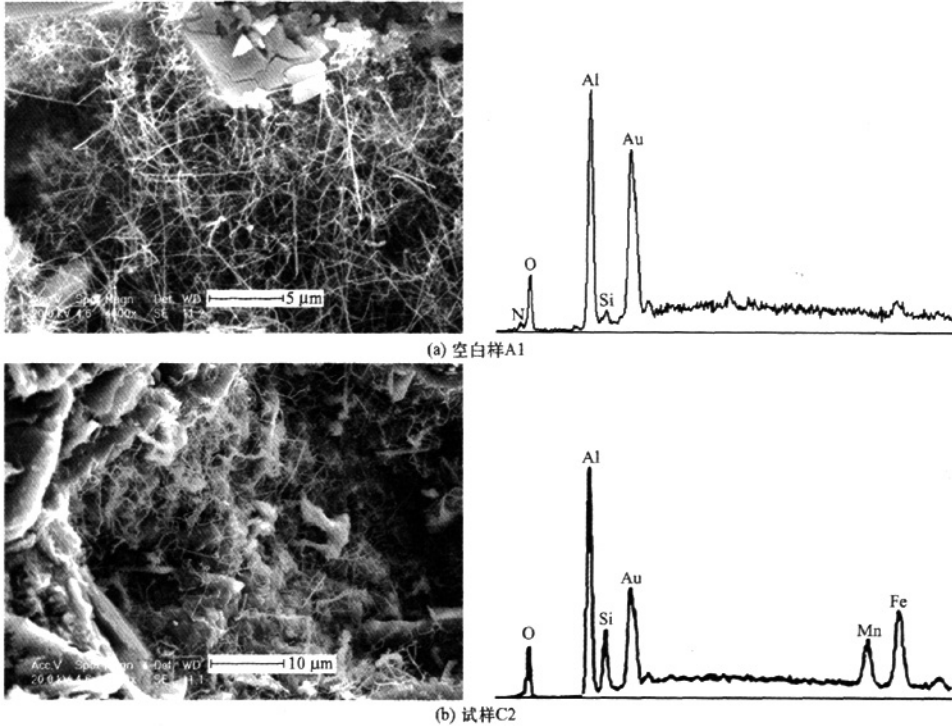


图 4 试样在 1 200 ℃ 3 h 埋炭处理后的 SEM 照片及能谱分析
Fig.4 SEM images and spectrum analysis of specimens A1 and C2 carbon-embedded at 1 200 ℃ for 3 h

由图 4 (a) 可以看出,在空白样气孔内有大量纤维状物质生成,且纤维状物质生成量大,细长,生长发育较好;而图 4 (b) 添加含铁物质试样中生成的纤维量少,长度短,且弯曲呈絮状。由能谱分析知:图 4 (a) 中纤维状物质所含元素主要有 Al、O、N;图 4 (b) 中纤维状物质所含元素为 Al、O、Si、Fe。由此推测,空白样中有 AlN 生成,而添加 1% 含铁物质的试样 C2 中主要生成 Al₂O₃、Fe 或其氧化物的复合物相;由此说明添加含铁物质可阻止 AlN 形成,从而提高低碳镁碳砖的抗水化性能。

图 5 为空白样 A1 及添加 1% (w) 含铁物质的试样 C2 的 XRD 图谱。

由图 5 可以看出,未加含铁物质空白样 A1 中 AlN 的特征峰十分明显,而适量添加含铁物质后,试样 C2 中 AlN 的生成量明显减少,接近消失。由此说明,适量添加硅粉及含铁物质可有效地提高低碳镁碳砖的抗水化性能。

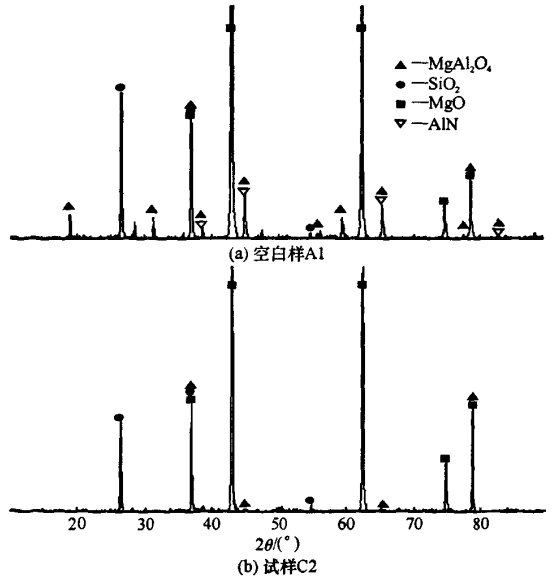


图 5 试样 A1 和 C2 经 1 200 ℃ 3 h 埋炭处理后的 XRD 图谱
Fig.5 XRD patterns of specimens A1 and C2 carbon-embedded at 1 200 ℃ for 3 h

3 结论

(1) 添加 Si 粉, 反应产物填充气孔, 并伴随体积膨胀, 促使试样更加致密化; 高熔点物相 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 的形成筑起了抗水化的新的保护层, 从而抑制了 Al_4C_3 和 AlN 的生成, 有效地提高了试样的抗水化性能。

(2) 添加含铁物质后, 其在高温下的反应产物能与 AlN 反应, 最终促使 AlN 转化成 Al_2O_3 ; 含铁物质高温分解供氧, 加速金属 Al 的氧化, 阻止其与 C 反应形成 Al_4C_3 , 氧元素可部分固溶到 AlN 中而改变其晶体结构, 因而阻止了 Al_4C_3 和 AlN 的生成, 提高了试样的抗水化性能。

(3) Si 粉和含铁物质的复合添加能在更大程度

上降低试样的水化质量增加率, 试样抗水化性能更优异; 其中, 以 Si 粉和含铁物质外加量均为 1% (w) 的试样抗水化性最好。

参考文献

- [1] 彭小艳, 李林, 彭达岩, 等. 低碳镁炭砖及其研究进展[J]. 耐火材料, 2003, 37(6): 355-357, 363.
- [2] 柏平舟, 译. 金属粉末在含碳耐火材料中应用的进一步研究[J]. 国外耐火材料, 1990(6): 57-61.
- [3] Nandy S K, Ghosh N K, Ghosh D, et al. Hydration of coked MgO-C-Al refractories[J]. Ceramics International, 2006, 32: 163-172.
- [4] 刘素健, 译. 抗水化性 MgO-C 砖的开发[J]. 国外耐火材料, 2003, 28(5): 53-54.
- [5] 朱伯铨, 方斌祥. 原位反应合成 Al/AlN 结合刚玉基耐火材料[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(A01): 785-788.

Effects of additives on hydration resistance of low carbon magnesia-carbon brick/Hu Kaiyan, Gu Huazhi, Lu Hui Feng//Naihuo Cailiao. -2010, 44(3): 213

To avoid the brick cracking caused by the hydration of AlN and Al_4C_3 which are formed by the reactions of metal Al with C and N_2 at high temperature, effects of Si powder (1 wt%) and iron-containing material additions (0.5 wt%, 1 wt%, 1.5 wt%, 2 wt%) on the hydration resistance of the brick were investigated, and the bricks were characterized by XRD and SEM. The results show that the densification progress and the hydration resistance can be greatly improved by adding Si powder or iron-containing material; the specimen with 1 wt% iron-containing material has the lowest hydration mass increasing rate and the best hydration resistance; when adding Si powder and iron-containing material together, the hydration mass increasing rate decreases significantly, and the bricks show quite excellent hydration resistance.

Key words: Low carbon magnesia-carbon brick, Aluminium powder, Additives, Hydration resistance

Author's address: The Key State Laboratory Breeding Base of Refractories and Ceramics, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, Hubei, China

· 研究动态 ·

利用沥青包覆刚玉骨料开发铁沟浇注料

SiC 材料不易被渣浸润, 且具有较高的热导率, 常被用于高炉出铁沟浇注料来改善浇注料抗高炉渣侵蚀性和抗剥落性。但近年来, 随着高炉冶炼温度的不断提高, 由于 SiC 氧化导致铁沟浇注料抗剥落性下降的问题比较突出。日本黑崎播磨公司的技术人员在浇注料中引进沥青包覆的刚玉骨料, 提高了铁沟用浇注料的抗热震性。

将粉状沥青与刚玉骨料干混, 按一定的软化温度进行热处理, 制成沥青包覆的刚玉骨料。通过研究干混时骨料和沥青的质量比对沥青包覆率的影响发现, 骨料和沥青质量比与沥青包覆率成典型的线性函数关系(相关系数 $R^2 = 0.994$)。虽然沥青包覆层较难形成均质, 但通过控制干混时骨料和沥青质量比可保证沥青包覆率。

选用粒度在 3~5 mm 的沥青包覆刚玉骨料, 然后按 $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 78\%$ 、 $w(\text{SiC}) = 17\%$ 、 $w(\text{SiO}_2) = 1\%$ 、 $w(\text{C}_f) = 3\%$ 的配比制成 40 mm × 40 mm × 160 mm 的试样, 再将试样放入电炉中于 1450 °C 保温 0.5 h 热处理后, 在空气中急冷进行抗热震试验, 循环 5 次后, 测定试样的常温抗折强度。

抗热震试验结果显示, 与未使用沥青包覆刚玉骨料的试样相比, 使用沥青包覆刚玉骨料的浇注料试样抗折强度保持率较高, 抗热震性提高了 1 倍。这是因为包覆在刚玉骨料上的沥青受热后氧化消失, 在刚玉骨料的周围形成了微裂纹, 从而提高了材料的抗热震性。

(宋玉海编译自《耐火物》2010, No3)

添加物对低碳镁碳砖抗水化性能的影响

作者: [胡开艳](#), [顾华志](#), [鲁慧峰](#), [Hu Kaiyan](#), [Gu Huazhi](#), [Lu Huifeng](#)
 作者单位: [武汉科技大学耐火材料与高温陶瓷国家重点实验室培育基地, 湖北武汉, 430081](#)
 刊名: [耐火材料](#) **ISTIC** **PKU**
 英文刊名: [REFRACTORIES](#)
 年, 卷(期): 2010, 44(3)
 被引用次数: 1次

参考文献(5条)

1. [彭小艳](#); [李林](#); [彭达岩](#) [低碳镁碳砖及其研究进展](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2003(06)
2. [柏平舟](#) [金属粉末在含碳耐火材料中应用的进一步研究](#) 1990(06)
3. [Nandy S K](#); [Ghosh N K](#); [Ghosh D](#) [Hydration of coked Mgo-C-Al refractories](#)[外文期刊] 2006
4. [刘素健](#) [抗水化性MgO-C砖的开发](#)[期刊论文]-[国外耐火材料](#) 2003(05)
5. [朱伯铨](#); [方斌祥](#) [原位反应合成Al/AlN结合刚玉基耐火材料](#)[期刊论文]-[稀有金属材料与工程](#) 2008(A01)

本文读者也读过(10条)

1. [谢朝晖](#); [叶方保](#); [Xie Zhaohui](#); [Ye Fangbao](#) [氧化铝微粉加入量对低碳镁碳砖性能的影响](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2010, 44(2)
2. [包扬](#); [赵云松](#); [王炎平](#); [华旭军](#); [张场](#) [低碳镁碳砖的结构与性能研究进展](#)[会议论文]-2008
3. [张晋](#); [朱伯铨](#); [Zhang Jin](#); [Zhu Boquan](#) [Al+Mg-Al、Al+Si复合添加剂对低碳镁碳砖抗氧化性的影响](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2010, 44(2)
4. [覃显鹏](#); [李远兵](#); [洪学勤](#); [吴勇来](#); [李亚伟](#); [Qin Xianpeng](#); [Li Yuanbing](#); [Hong Xueqin](#); [Wu Yonglai](#); [Li Yawei](#) [碳氮化钛的加入量对低碳镁碳砖性能的影响](#)[期刊论文]-[武汉科技大学学报\(自然科学版\)](#) 2008, 31(2)
5. [王长明](#); [何见林](#); [顾华志](#); [杨强](#); [李冬梅](#); [汪厚植](#); [WANG Chang-ming](#); [HE Jian-lin](#); [GU Hua-zhi](#); [YANG Qiang](#); [LI Dong-mei](#); [WANG Hou-zhi](#) [颗粒级配对低碳镁碳砖性能的影响](#)[期刊论文]-[钢铁研究](#) 2010, 38(1)
6. [张雪松](#); [俞晓东](#); [朱光永](#) [单斜氧化锆对低碳镁碳砖物理性能的影响](#)[期刊论文]-[现代冶金](#) 2010, 38(3)
7. [覃显鹏](#); [李远兵](#); [李亚伟](#); [洪学勤](#); [雷中兴](#); [邵义树](#) [碳氮化钛对低碳镁碳砖性能的影响](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2007, 41(3)
8. [颜正国](#); [陈伟](#); [于景坤](#); [YAN Zheng-guo](#); [CHEN Wei](#); [YU Jing-kun](#) [B4C-C复合粉体的合成及其在低碳镁碳砖中的应用](#)[期刊论文]-[过程工程学报](#) 2009, 9(5)
9. [欧阳军华](#); [李林](#); [贺志勇](#); [于力](#); [孟宪平](#) [石墨粒度对低碳镁碳砖性能的影响](#)[会议论文]-2004
10. [朱伯铨](#); [张文杰](#); [Zhu Boquan](#); [Zhang Wenjie](#) [低碳镁碳砖的研究现状与发展](#)[期刊论文]-[武汉科技大学学报\(自然科学版\)](#) 2008, 31(3)

引证文献(1条)

1. [呼伟](#); [尹洪峰](#); [史绪波](#); [刘小团](#) [不同基质结合镁碳砖对炉渣的抗侵蚀性研究](#)[期刊论文]-[硅酸盐通报](#) 2011(1)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_nhc1201003013.aspx