

# SiC对MgO-CaO-C耐火材料抗氧化性能的影响

何龙, 王玺堂, 王周福, 杨承燕, 许欢, 秦梦黎

(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, 武汉 430081)

**摘要:** 以SiC为抗氧化剂添加至MgO-CaO-C耐火材料中,研究了SiC对提高MgO-CaO-C耐火材料抗氧化性能的作用及抗氧化机理。通过TG-DSC、XRD、显气孔率测定以及近似计算氧化层面积等进行分析 and 鉴定。结果表明:加入SiC后MgO-CaO-C耐火材料的抗氧化性能得到显著提高,结构更加致密。材料中SiC大约在1210℃开始与氧气反应,反应后生成的SiO<sub>2</sub>继续和MgO反应生成镁橄榄石,从而填充气孔形成致密氧化层阻止碳的进一步氧化。

**关键词:** MgO-CaO-C耐火材料; 抗氧化; SiC; 镁橄榄石

中图分类号: TQ175.75

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2013)05-0985-05

## Influence of SiC on the Antioxidant Property of MgO-CaO-C Refractories

HE Long, WANG Xi-tang, WANG Zhou-fu, YANG Cheng-yan, XU Huan, QIN Meng-li

(State Key Laboratory Breeding Base of Refractories and Ceramics, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

(Received 5 January 2013, accepted 24 March 2013)

**Abstract:** The SiC added as an antioxidants in the MgO-CaO-C refractories to investigated on the antioxidant properties and antioxidant mechanism of MgO-CaO-C refractory. Apparent porosity, TG-DSC, XRD and approximate calculation of the oxide layer area showed that Antioxidant Property and density of MgO-CaO-C refractories has been significantly improved. The reasonable proportion of SiC is 4% in weight was determined. Moreover, the oxidateion temperature of SiC was 1210℃, and the generation of forsterite prevents further oxidation of carbon by filling stoma.

**Key words:** MgO-CaO-C refractories; antioxidant; SiC; forsterite

## 1 引言

镁钙碳系耐火材料是一种优质的碱性复合耐火材料,对炉渣具有很好的化学稳定性,并具有较高的脱硫率,起着净化钢液的作用<sup>[1-3]</sup>。在VOD精炼钢包受钢部位使用镁钙碳砖与镁铬砖相比较,其耐用性更高<sup>[4]</sup>。并且石墨的引入增强提高了材料的抗热震性能<sup>[5]</sup>。然而石墨的引入也引出了一些问题,如石墨氧化的问题。碳易被空气中的氧直接氧化,还能被一些氧化物如MgO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等间接氧化<sup>[6,7]</sup>。

许多研究者研究了不同抗氧化剂对含碳耐火材料的作用,其中常见的有Al、Si和Mg等,最常见的是Al。但是Al作为抗氧化剂在镁钙碳系耐火材料中不再适用,因为Al的氧化物容易与砖中的CaO反应生成低熔相,从而严重降低其性能。本研究以SiC为抗氧化剂,研究其含量变化对镁钙碳砖抗氧化性能的影响以及研究了SiC于MgO-CaO-C耐火材料中的抗氧化机理。

收稿日期: 2013-01-05; 修订日期: 2013-03-24

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973计划)(2012CB722702); 国家自然科学基金(51004080)

作者简介: 何龙(1988-),男,湖南省人,硕士。E-mail: 28200431@qq.com

通讯作者: 王玺堂,教授。E-mail: wangxitang@wust.edu.cn

## 2 实 验

### 2.1 实验原料

以烧结镁钙砂为骨料(粒度为 5~3 mm, 3~1 mm 和 ≤1 mm), 以烧结镁砂细粉、天然鳞片石墨为基质, SiC 为抗氧化剂, 无水热固型酚醛树脂为结合剂。其主要成分见表 1。

表 1 主要原料化学组成

Table 1 Chemical composition of raw materials

Sample name	Analysis of the project and its content/%								
	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	IL	C	Ad	SiC
-									
MgO-CaO Clinker	64.8	33.1	0.54	0.42	0.88	0.27	-	-	-
MgO Clinker	97.35	1.10	0.44	0.32	0.62	0.24	-	-	-
Flake graphite	-	-	-	-	-	-	93.00	5.81	-
SiC	-	-	-	-	-	-	-	-	98.30

### 2.2 试样的制备

实验以 70% 镁钙砂颗粒为骨料, 25% 镁砂细粉以及 5% 鳞片石墨为基质, 分别加入 0%~5% 的 SiC 抗氧化剂( $S_0$  为无氧化剂试样, SiC 加入量 1%~5% 依次命名为  $S_1 \sim S_5$ ), 并加入 3.5% 无水酚醛树脂结合剂。如图 1 为试样制备的简略流程图, 其中混料在小型轮式混炼机中进行, 将混好的原料在 150 MPa 下压制成  $\phi 36$  mm × 36 mm 圆柱试样, 于 260 °C 固化 12 h, 热处理(氧化)后以待检测分析。

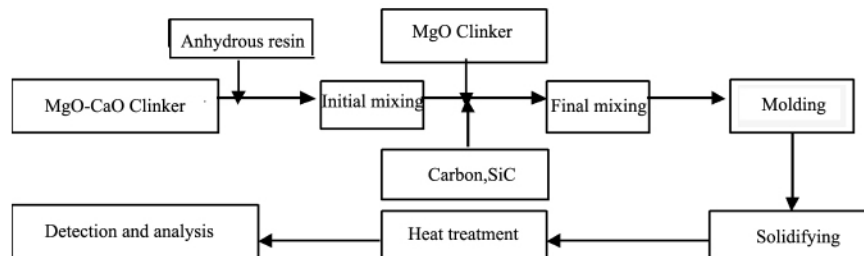


图 1 实验工艺流程图

Fig. 1 Flow chart of experiment process

### 2.3 实验过程

将 260 °C 固化 12 h 的 5 组试样细磨成细粉进行升温速率为 5 °C/min 的 TG-DSC 实验。

氧化实验是将试样放在硅钼棒电炉中以 5 °C/min 的升温速率加热到 1000 °C, 然后以 3 °C/min 的升温速率升温至 1300 °C, 最后以 2 °C/min 升温至最终温度 1400 °C, 于 1400 °C 空气气氛下保温 3 h, 待试样冷却后沿其横截面切开。

### 2.4 表 征

试样的显气孔率是以煤油为介质, 通过排出液相方法来测量。试样的相组成用 X 射线衍射(XRD) 进行分析。试样的氧化面积是以电子数显卡尺延不同方向测量黑色区域直径十次, 求得平均值为黑心直径从而求得为氧化区域面积。

## 3 结果与讨论

### 3.1 抗氧化性能

图 2 为 MgO-CaO-C 耐火材料在 1400 °C 保温 3 h 后沿横截面切开后的光学照片。图 2a 为无 SiC 的试样, 其中的碳已经完全氧化。而添加 4% SiC 的试样(图 2b) 依然能够观察到大块黑色未氧化区域。这说明添加 SiC 后 MgO-CaO-C 耐火材料具有良好的抗氧化性能。

图3为MgO-CaO-C耐火材料在1400℃空气气氛下保温3h后氧化层面积示意图。从图中可以看出,试样的氧化面积随着SiC加入而明显减小。添加4%的SiC的试样在1400℃保温3h后,其氧化层面积为57.5%。这个结果也充分说明添加SiC能有效的提高MgO-CaO-C耐火材料的抗氧化性。从图3可以看出,当SiC添加量达到4%时,曲线已经接近对X轴的渐近线,而添加5%SiC与4%差别不大,这说明继续提高SiC的添加量对提高材料的抗氧化性效果不太显著。故在实验范围内确定SiC的合理添加量为4%。

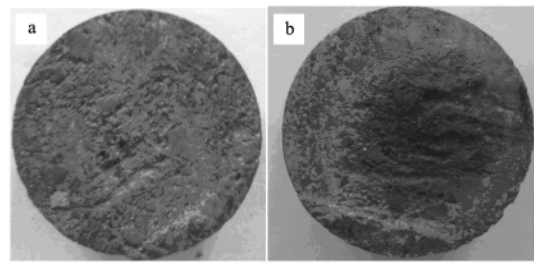


图2 试样抗氧化实验后的截面照片

Fig.2 Section picture of specimen after anti-oxidation test

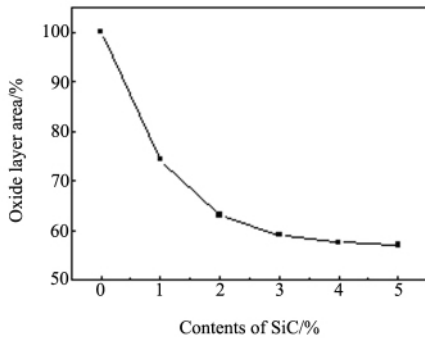


图3 试样抗氧化实验后的氧化层面积

Fig.3 Oxide layer area of specimen after anti-oxidation test

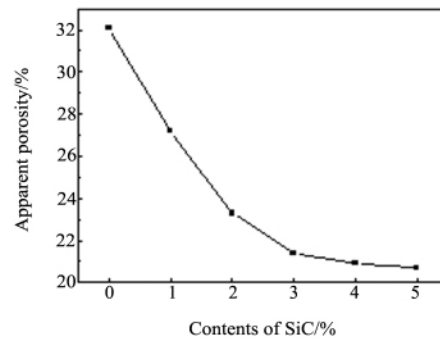


图4 试样抗氧化实验后的显气孔率

Fig.4 Apparent porosity of specimen after anti-oxidation test

图4为MgO-CaO-C耐火材料在1400℃保温3h的显气孔率变化。从图中可以看出,添加少量SiC即可使材料的致密度显著提高。无添加SiC试样的气孔率为32.1%,而仅添加2%SiC的试样显气孔率下降到23.3%。与图3相似,当SiC添加量达到4%时,曲线已经接近曲线对X轴的渐近线。这个结果进一步说明SiC的添加有一个合理的量即4%。

### 3.2 试样抗氧化过程作用机理及物相分析

为了进一步研究试样抗氧化的机理,将固化后试样S<sub>0</sub>、S<sub>4</sub>细磨成粉进行了差热(TG-DSC)分析以及将1400℃氧化3h后各组试样进行X射线衍射(XRD)分析。

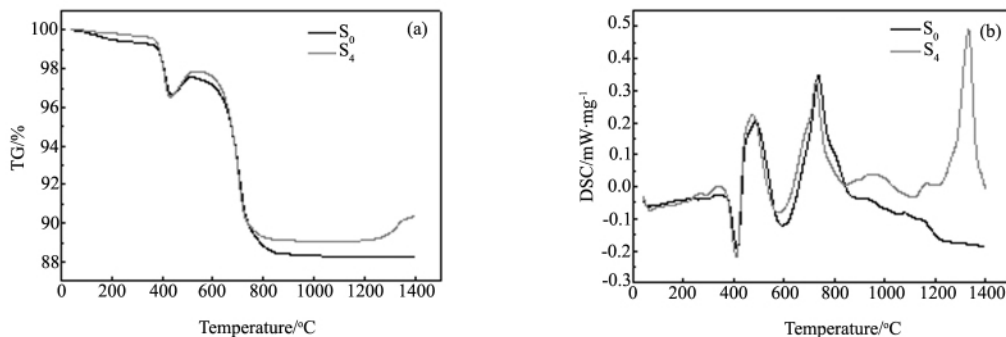


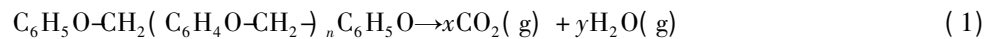
图5 试样S<sub>0</sub>和S<sub>4</sub>的TG(a)、DSC(b)曲线图

Fig.5 TG(a)-DSC(b) curves of sample S<sub>0</sub> and S<sub>4</sub>

图5为未添加(S<sub>0</sub>)和添加4%SiC(S<sub>4</sub>)试样的TG(图5a)、DSC(图5b)曲线。从图中可以看出,温度在362℃之前两组试样没有明显热量变化以及质量损失,当温度上升至362℃左右时,出现第一个TG、DSC曲线拐点,此时是试样内无水树脂的分解所带来的质量损失并吸收热量,且在410℃时出现第一个吸热峰。当

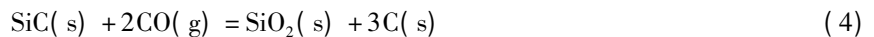
温度上升至 426 °C 附近时,试样发生了增重的现象并伴随着放热,此现象的产生是由于无水酚醛树脂为 C、H、O 的化合物,在加热条件下分解产生二氧化碳气体和水蒸气如(1)式,产生的水蒸气与系统内的 CaO 发生水化反应如(2)式,从而使得系统增重并放出热量,且在 465 °C 时出现第一个放热峰。当温度上升至 520 °C 左右时,试样增重结束转为失重,这是由于由(3)式热力学计算可知当温度大于 781 K(508 °C)时 CaO 与水将不再发生反应,而是转变为 Ca(OH)<sub>2</sub> 的分解,即水解反应向左进行。所以温度在 520 °C 左右时, CaO 已经不再水化,而其水化产物 Ca(OH)<sub>2</sub> 开始分解,所以此时系统出现失重并吸收热量,在 578 °C 出现第二个吸热峰。630 °C 至 800 °C 温度范围时,试样出现了十分明显的失重以及放热现象,这是试样中碳的氧化所引起的失重与放热现象,在 720 °C 出现第二个放热峰。1210 °C 时,试样 S<sub>4</sub> 再次出现增重现象并放热,由 S<sub>0</sub> 及 S<sub>4</sub> 两条 DSC 曲线对比可知这是 SiC 发生氧化反应所引起的,并且在 1326 °C 出现第三个放热峰。SiC 与氧气开始作用的温度是 1210 °C。

由以上分析可知试样中 C 的氧化从 630 °C 左右开始,而 SiC 起到抗氧化效果的温度需要达到 1210 °C,因此在升温过程试样外层的碳会在 SiC 抗氧化剂未起作用时便被氧化,这便是 SiC 添加量达到 4% 其氧化层面积任达到 57.5% 的主要原因,说明在添加 SiC 的基础上需要添加其他的抗氧化剂如 CaB<sub>6</sub> 在 1210 °C 之前保护碳不被氧化。



$$\Delta G^\theta = -109.35 + 0.14T \quad (3)$$

图 6 为添加 0% ~ 5% SiC 的 MgO-CaO-C 耐火材料 1400 °C 保温 3 h 后的 XRD 图谱。从图中可以看出, SiC 添加量在 2% 之前只有 MgO、CaO 存在。当 SiC 添加量上升至 3% 时试样有镁橄榄石相出现; SiC 添加量至 4% 时,镁橄榄石衍射峰增强,同时观察到石墨相;而 SiC 添加量至 5% 时,石墨衍射峰没有增强,而镁橄榄石衍射峰增强,说明 SiC 添加量在增加至 4% 时,试样的抗氧化性能已经达到极限,继续增加 SiC 不仅不能提高抗氧化性能,还会增加系统内镁橄榄石相从而影响试样的高温性能。对照图 5 中 S<sub>4</sub> 的 TG-DSC 曲线, SiC 于 1210 °C 时与 O<sub>2</sub> 作用如反应(4), 基质中 SiO<sub>2</sub> 的析出起到了抑制 C 氧化的作用,同时反应生成的 C 又补充了碳含量。反应生成的 SiO<sub>2</sub> 与基质中 MgO 反应生成镁橄榄石如反应(5)。随着 SiC 含量的增加,氧化后试样会形成大量的镁橄榄石,正因如此, SiC 对试样的抗氧化性产生积极的作用。通过填充开口气孔,镁橄榄石阻止了碳的进一步氧化,同时试样 S<sub>4</sub> 的 XRD 图谱中石墨相的出现也进一步说明 SiC 能较好的提高材料的抗氧化性。



## 4 结 论

(1) SiC 与氧在 1210 °C 开始反应,其产物 SiO<sub>2</sub> 进一步与 MgO 反应生成 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, 即镁橄榄石相的生成填充气孔,阻止了的碳的进一步氧化。

(2) SiC 的添加使得 MgO-CaO-C 耐火材料抗氧性能得到提高,结果更加致密,且在实验范围内确定合理的 SiC 添加量为 4%。

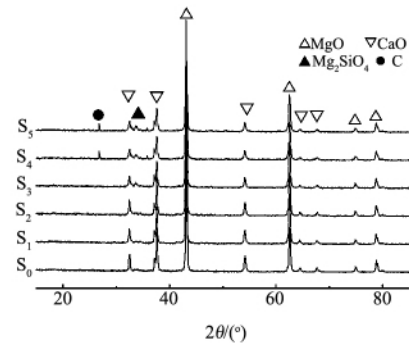


图 6 试样抗氧化实验后的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of specimen after anti-oxidation test

## 参 考 文 献

- [1] Nadachowski F. Refractories Based on Lime: Development and Perspectives[J]. *Ceram. Int*, 1976, 2(2): 55-61.
- [2] Degawa T. Some Properties and Application of Calcia Ceramics[J]. *Seramikkusu*, 1988, 23(11): 1052-1055.
- [3] 陈肇友, 田守信. 耐火材料与洁净钢的关系[J]. *耐火材料*, 2004, 38(4): 219-225.  
Chen Z Y, Tian S X. Relationship between Clean Steel and Refractories[J]. *Refractory materials*, 2004, 38(4): 219-225.
- [4] 魏耀武, 李楠, 等. MgO-CaO 系耐火材料的研究与应用[J]. *武汉科技大学学报*, 2007, 30(2): 141-144.  
Wei Y W, Li N, et al. Research and Application of MgO-CaO Refractories[J]. *Wuhan University of Science and Technology*, 2007, 30(2): 141-144.
- [5] 曾存峰, 田守信, 徐延庆. 国外低碳镁碳耐火材料的研究进展[J]. *河南冶金*, 2006, 14(3): 3-5.  
Zeng C F, Tian S X, Xu Y Q. Research Progress of Low-Carbon MgO-C Refractories at Abroad[J]. *Luoyang Institute of Refractories Research*, 2006, 14(3): 3-5.
- [6] Ewais, M Emad Monhamed. Carbon Based Refractories[J]. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2004, 112(10): 517-532.
- [7] Yamaguchi A. Carbon Containing Complex Refractories[J]. *Kizoku*, 1994, 64(11): 42-452.

## · 信 息 ·

## 陈创天院士获国际晶体生长协会最高奖

中国科学院院士、中科院理化技术研究所研究员陈创天荣获 2013 年度国际晶体生长协会最高奖之一的 Laudise 奖,这是中国科学家获得的国际晶体生长协会首个最高奖。

据了解,国际晶体生长协会每 3 年评奖一次,最高奖有 Frank 奖和 Laudise 奖两个奖项,其中, Frank 奖奖励理论贡献者, Laudise 奖奖励实验和应用贡献者。陈创天院士此次荣膺 Laudise 奖,即奖励他在非线性光学晶体发现方面的贡献。

陈创天院士是国际知名的晶体材料科学家,也是第三世界科学院院士。他提出的“晶体非线性光学效应的阴离子基团理论”获中外学术界很高评价,该理论解释了各种主要类型非线性光学晶体的结构与性能相互关系,已被中外同领域科学家逐渐接受并成功用于指导新型非线性光学材料的探索研究。

陈创天院士领导的研究组和合作者一起还相继发明了被誉为“中国牌晶体”的非线性光学晶体 BBO、LBO。经过 20 多年努力,他和科研团队在国际上首次生长出可直接倍频产生深紫外激光非线性光学晶体,并发明棱镜耦合技术,率先发展出实用化的深紫外固态激光源。

总投资 1.8 亿元人民币的中科院深紫外固态激光源前沿装备研制项目 2008 年启动,陈创天院士担纲该项目首席科学家,到 2011 年 10 月,已成功研制出深紫外激光拉曼光谱仪、深紫外激光发射电子显微镜等 8 台深紫外固态激光源前沿装备,使中国稳居深紫外技术领域国际领先地位。

(来源:人民网)