

添加硼化镁对铝碳耐火材料显微结构及性能的影响

吕李华 刘洋 李蕊 王浩 肖国庆

西安建筑科技大学材料科学与工程学院 陕西西安 710055

摘要 以 MgB_2 为抗氧化添加剂, 采用 XRD, DTA/DSC, SEM/EDS 等分析手段, 研究了 MgB_2 对铝碳质耐火材料的抗氧化性能的影响, 研究了添加 MgB_2 的试样高温下物相组成规律和显微结构特征, 探讨了其抗氧化机制。研究发现, MgB_2 先与 CO 气体反应生成 MgO 和 B_2O_3 , 生成的 MgO 与 Al_2O_3 反应生成 $MgAl_2O_4$, B_2O_3 与 Al_2O_3 反应生成 $Al_{18}B_4O_{33}$, 其对铝碳质耐火材料的抗氧化起到至关重要的作用, 原因在于 $MgAl_2O_4$ 强化了骨料与基质的结合, 降低了气孔率, 限制了氧气的侵入; $Al_{18}B_4O_{33}$ 在材料表面形成保护层, 阻止了材料的氧化。

关键词 铝碳质耐火材料, 二硼化镁, 抗氧化性

铝碳质耐火材料具有良好的抗热震性和导热性, 与渣的润湿性低, 且热膨胀系数低等优点, 广泛应用于冶金窑炉中^[1], 如: 连铸用滑动水口滑板、长水口、浸入式水口及上、下水口砖、整体塞棒等^[2]。然而, 碳易氧化是其最大的缺点。碳氧化后, 铝碳质耐火材料的结构遭到破坏, 导致渣的侵蚀, 影响其性能。所以, 在制造铝碳质耐火材料的过程中, 添加各种抗氧化剂来提高材料的抗氧化性。常见的抗氧化剂有金属 (Al、Mg、Si), 合金 (Al-Si、Al-Mg) 以及碳化物 (B_4C 、SiC)^[2]。

由于金属和金属合金抗氧化剂价格低廉并且有效保护了碳的不被氧化, 是目前最主要的抗氧化剂。金属铝粉使用得最为广泛, 但是当其与碳接触后反应生成 Al_4C_3 , 即使在室温下, Al_4C_3 也极易水化。水化后的 Al_4C_3 引起较大的体积膨胀和裂纹^[1], 导致制品性能下降和结构破坏。这就需要考虑一种新的抗氧化剂来改善其性能。

近年来, 一些学者的研究表明, 硼基添加剂对含碳耐火材料抗氧化性能效果明显, 添加剂反应生成的 B_2O_3 可以与镁碳质耐火材料中的 MgO 反应, 生成的 $Mg_3B_2O_6$ 熔化并填充气孔, 阻碍了氧气向镁碳耐火材料内部的扩散, 并且其在氧化区域与未氧化区域交界处形成沉积, 形成 $Mg_3B_2O_6$ 致密层^[2], 从而提高了材料的抗氧化性能; B_2O_3 亦可与铝碳质耐火材料中的 Al_2O_3 反应, 生成高熔点的 $Al_{18}B_2O_{30}$ 和 $Al_{18}B_4O_{33}$, 反应后的体积膨胀使得材料的抗氧化性能和强度提高^[2]。最常见的这类抗氧化剂是 B_4C , 但是 B_4C 在稍低的温度下的抗氧化效果并不明显, 例如: $600\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ ^[2] MgB_2 具有含硼添加剂的优势, 而且 Mg 元素有可能在较低温度下起到抗氧化作用, 目前没有关于 MgB_2 抗氧化应用的具体报道。

在本试验中主要是将 MgB_2 添加到铝碳质耐火材料中, 研究其对铝碳耐火材料抗氧化性能的影响和抗氧化机制。因此, 本次试验以 MgB_2 作为铝碳质耐火材料的添加剂, 采用 XRD (型号 D/MAX-2400)、TG-DSC (型号为 Perkin-Elmer TGA7)、SEM 等手段研究 MgB_2 对铝碳耐火材料抗氧化性的影响, 并探讨抗氧化机制。

1 试验

1.1 原料

主要原料为板状刚玉 ($w(Al_2O_3)\geq 98.5\%$, 粒度为 $3\sim 1$ 、 ≤ 1 、 $\leq 0.074\text{ mm}$), 鳞片石墨 ($\leq 0.074\text{ mm}$),

w (MgB₂) ≥97.5%的二硼化镁, 酚醛树脂。试样配比如表 1 所示。

表 1 抗氧化试样的原料配比(w) %

试样编号	Al ₂ O ₃	C	MgB ₂	树脂
1	90	10	0	5
2	89	10	1	5
3	87	10	3	5
4	85	10	5	5

1.2 试样的制备及检测

按表 1 所示原料配比称量, 将粗颗粒和中颗粒混合均匀后加入 67%的酚醛树脂, 混合 5 min, 加入石墨, 再混合 5 min, 待石墨包裹于颗粒表面, 加入已经干混均匀的细粉和 MgB₂ 以及剩余的 33%的酚醛树脂, 再混合 10 min。混好后, 在 200 MP 压力下压制出 Φ36 mm×20 mm 试样, 最后将试样于 240 °C 下保温 8 h 进行热处理。以 5 °C·min⁻¹ 升温至 600 °C, 再以 2 °C·min⁻¹ 升温至试验温度保温 3 h。

1.2.1 抗氧化性试验

将圆柱试样放入高温电炉中加热至 1400 °C 进行抗氧化试验。待试样冷却后, 将其横向切开, 通过脱碳层面积来考察试样的抗氧化性能。在本次试验中, 主要比较不同 MgB₂ 添加量 (0%, 1%, 3% 和 5%) 对铝碳质试样抗氧化性的影响。另外, 取 MgB₂ 添加量为 5% 的试样采用埋炭法, 分别加热到 1200 和 1400 °C, 用 SEM 来观察其微观结构。

1.2.2 添加 MgB₂ 的铝碳质试样的热重分析

将 MgB₂、石墨以及添加 3% MgB₂ 的铝碳质试样粉末在空气气氛下用热重分析仪进行热重-差热 (TG-DSC) 分析, 以 10 °C·min⁻¹ 的升温速率升温至 1350 °C。

2 结果与讨论

2.1 添加了 MgB₂ 的铝碳耐火材料试样的抗氧化性效果

图 1 为 MgB₂ 添加量不同的铝碳耐火材料试样在空气气氛下加热 1400 °C 保温 1 h 后的横截面照片。可以看出, MgB₂ 添加剂可以明显改善试样的抗氧化性能。未添加添加剂的 1# 试样中, 碳完全被氧化。而且随着 MgB₂ 含量的增加, 脱碳层厚度减小, 抗氧化性能增加。当 MgB₂ 的添加量为 5% 时, 便可达到较好的抗氧化效果。

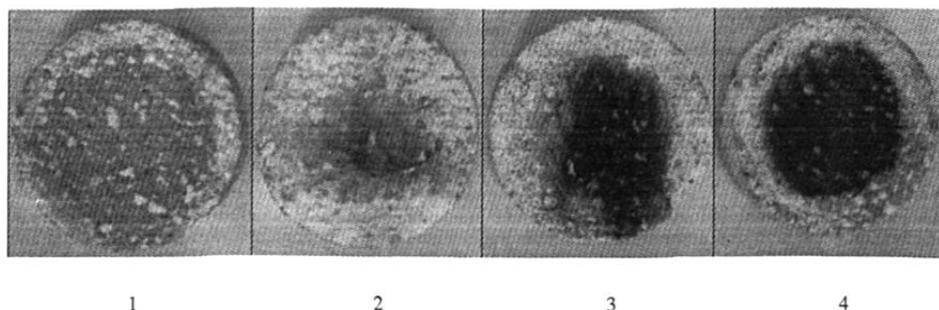


图 1 添加 MgB₂ 的铝碳耐火材料试样氧化试验结果

2.2 铝碳质耐火材料中添加 MgB₂ 的化学反应规律

2.2.1 MgB₂ 的反应行为

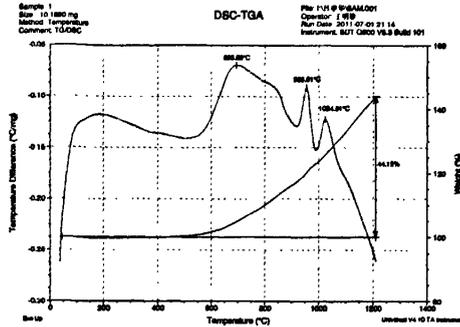
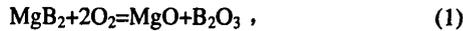
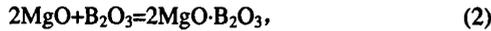


图 2 MgB₂ 的热重曲线

为了更深入分析 MgB₂ 的反应行为，对 MgB₂ 粉体进行 TG-DSC 分析曲线（如图 2 所示），从图中可以看出，随着温度的升高，出现 3 个主要的反应过程：第一个过程出现在 500~900 °C，在 DSC 曲线上表现为一个较宽的放热峰，主要是 MgB₂ 的氧化，这与文献[1]报道的基本一致。



第二个过程是第一个过程中生成的 MgO 和 B₂O₃ 发生反应，起始温度在 900 °C，峰顶温度 956 °C，此时发生了反应（2），峰形尖锐，因为气相反应较剧烈。

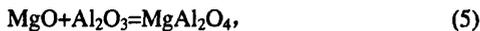
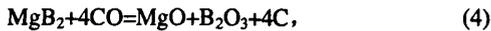


第三个过程发生在 1024.51 °C 处，是一个放热峰。当反应(2)进行一阶段后，会形成一定量的 Mg₂B₂O₅，Mg₂B₂O₅ 与 MgO 进一步发生反应生成 Mg₃B₂O₆（反应（3））。



2.2.2 物相分析

众所周知，埋炭条件，在一定温度下铝碳耐火材料外部环境的气氛主要为 CO 和 N₂。本实验主要考虑 MgB₂ 与 CO 的反应，即反应（4）。反应后的生成物中 MgO 会与原料 Al₂O₃ 发生如下反应：



ΔG_T 与 T 的关系式

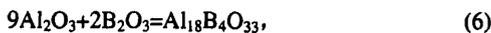
$$\Delta G^\circ_1 = -319.92 - 1.14T \ln T + 1.32 \times 10^{-3}(T)^2 + 0.2 \times 10^5 T^{-1} + 7.08T \quad (T=298 \sim 800 \text{ K})$$

$$\Delta G^\circ_1 = 10359.16 + 15.53T \ln T - 7.23 \times 10^{-3}(T)^2 - 9.45 \times 10^5 T^{-1} - 110.4T \quad (T=800 \sim 1700 \text{ K})$$

计算得

$$\Delta G^\circ(1200^\circ\text{C}) = -1709.28 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta G^\circ(1400^\circ\text{C}) = -2295.34 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$



$$\Delta G^\circ(1200^\circ\text{C}) = -179.9 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta G^\circ(1400^\circ\text{C}) = -184.85 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

由热力学计算可以看出，在两个温度下，MgAl₂O₄ 的反应吉布斯自由能都低于 Al₁₈B₄O₃₃ 的，说明 MgAl₂O₄ 先于 Al₁₈B₄O₃₃ 生成。MgAl₂O₄ 约在 900~1200 °C 开始形成，1400 °C 反应显著，1550 °C 反应基

本完成^[3]。图3为 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系相图，两端元熔点分别为 Al_2O_3 2050 °C， B_2O_3 470 °C，有两个不一致熔化合物， $2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ 是低熔物相在 1035 °C 分解为 $\text{Al}_8\text{B}_4\text{O}_{33}$ 和液相， $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ 是高熔物相，1950 °C 才会分解。所以在本次试验的温度范围内，会有 MgAl_2O_4 和 $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ 的存在。

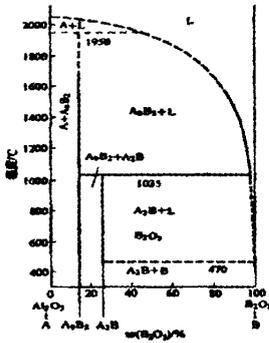


图3 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系相图

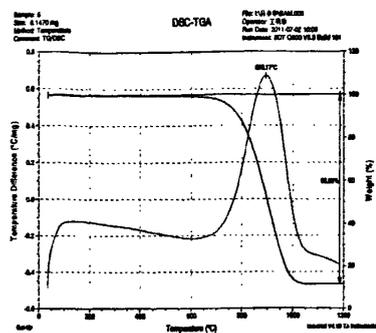


图4 石墨的热重曲线

2.2.3 铝碳质耐火材料中添加 MgB_2 的抗氧化机制

MgB_2 作为抗氧化剂加入到铝碳质耐火材料中，其目的是抑制石墨的氧化。石墨的氧化过程如图4石墨的热重曲线所示，从 500 °C 开始缓慢氧化，700~1050 °C，在 DSC 曲线上表现为一个大的放热峰，该过程质量损失显著 ($\approx 89\%$)，主要是石墨的氧化。当温度高于 1050 °C 时，TG 曲线无明显的质量损失变化，DSC 曲线上也未出现放热峰，表明石墨已氧化完毕。

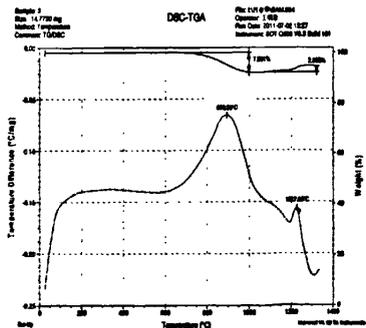


图5 添加了 MgB_2 的铝碳试样热重曲线

结合热重-差热进一步分析 MgB_2 与铝碳质材料的反应，由图5可以看出，在 700~1100 °C 之间出现一个放热峰，峰顶温度约 893 °C，这与图4所示的石墨剧烈氧化时所对应的峰顶温度一致，而且 TG 曲线上显示质量损失台阶。但是，在同一峰顶温度下，与图4相比，图5的峰变宽，且峰高减小，即石墨的氧化速度和程度都降低了。说明在此温度区间内，完全反应的 MgB_2 对铝碳质耐火材料起到了抗氧化作用，石墨的氧化得到有效控制。当温度高于 1100 °C 时，结合图3， $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系相图，当 B_2O_3 量较少时 (Al_2O_3 约占 96%)， Al_2O_3 与 B_2O_3 发生反应生成 $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ ，即在 1227 °C 时，有一个放热峰。

2.3 添加了 MgB_2 的铝碳试样的显微结构

铝碳质试样的微观结构如图6所示。从图6可以看出，基质填充在板状氧化铝颗粒（棱角分明，带有孔状结构）之间，基质主要由石墨、 Al_2O_3 细粉和抗氧化剂 MgB_2 组成。增大放大倍数后，可以观察到石墨的微观形貌，如图7所示。

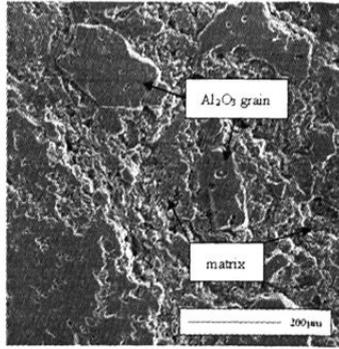


图 6 铝碳试样 SEM 照片

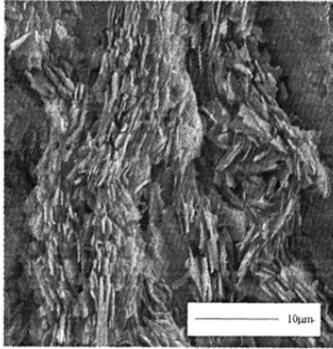


图 7 铝碳试样中的石墨

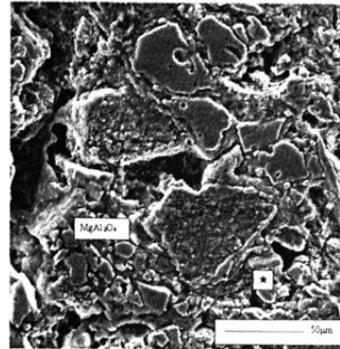


图 8 铝碳试样中 $MgAl_2O_4$ 的形成

继续增加放大倍数，在基质范围内呈现出 $MgAl_2O_4$ 的形态（如图 8 所示）。 $MgAl_2O_4$ 形成一个个闭合的框，大概都位于原始 MgB_2 的位置。在★处打出能谱（见图 9），验证了其其为 $MgAl_2O_4$ 。高温下 MgB_2 会产生气态 Mg ， Mg 向四周扩散，在扩散的过程中逐渐被氧化为 MgO ， MgO 与基质中的 Al_2O_3 进一步反应，形成了如图 8 所示的一系列闭合的 $MgAl_2O_4$ 框，其强化了骨料与基质的结合，增加了材料的强度，降低了气孔率，从而提高了试样的抗氧化性能^[6]。

高温下，试样周围的气氛主要是 CO ， MgB_2 会与其反应生成 MgO 和 B_2O_3 。 B_2O_3 在使用温度下是具有一定黏度的液态，其促进了试样的低温烧结，使其致密化，或者流到材料的裂缝中（如图 10 所示），阻塞气孔和气体扩散的通道，起到自愈合作用^[6]，提高材料的抗氧化。若生成的 B_2O_3 遇到 Al_2O_3 会发生反应（6），生成硼酸铝（如图 11 所示），形成的硼酸铝晶须覆盖在基质表面。硼酸铝覆盖层阻止了氧气的进一步侵入，对石墨的氧化起到了抑制作用。

元素	质量百分比	原子百分比
K	6.00	9.93
O K	38.59	47.92
Mg K	16.63	13.59
Al K	38.78	28.56
总量	100.00	100.00

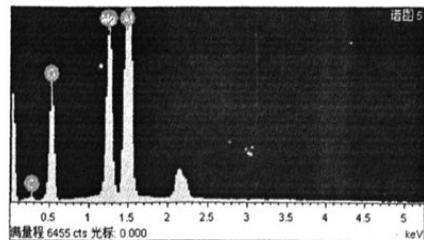


图 9 镁铝尖晶石图谱

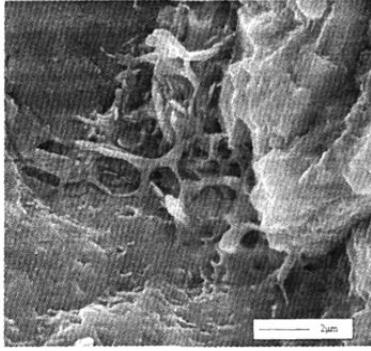


图 10 铝碳试样中含 B_2O_3 的液相

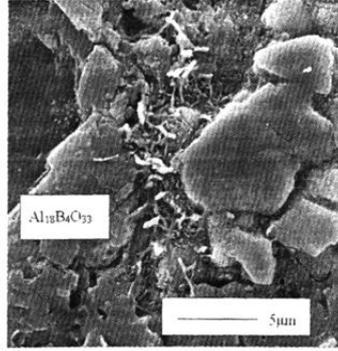


图 11 铝碳试样中形成的 $Al_{18}B_4O_{33}$

3 结论

MgB_2 的添加提高了铝碳质耐火材料的抗氧化性能。其与环境中的 CO 气体反应生成 MgO 和 B_2O_3 , MgO 进一步与 Al_2O_3 反应生成 $MgAl_2O_4$, 强化了骨料与基质的结合, 降低了气孔率, 从而提高了试样的抗氧化性能; B_2O_3 与 Al_2O_3 反应生成 $Al_{18}B_4O_{33}$, 覆盖在基质表面, 降低开口气孔率, 形成致密保护层, 阻止了氧气的侵入。

参考文献

- [1]李亨成, 周芬, 朱伯铨. B_4C /石墨复合粉体的合成及抗氧化性能[J].硅酸盐学报, 2010, 38 (6): 1070-1074.
- [2]张文杰, 李楠.碳复合耐火材料[M].北京: 科学出版社, 1990.
- [3]Tianming Wang, Akira Yamaguchi. Oxidation Protection of MgO-C Refractories by Means of $Al_8B_4C_7$ [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2001, 84(3): 577-82.
- [4]A.S.Gokce, C.Gurcan, S.Ozgen, S.Aydin. The effect of antioxidants on the oxidation behaviour of magnesia-carbon refractory bricks[J]. Ceramics International, 2008, 34: 323-330.
- [5]连进; 肖国庆, 等. 添加 MgB_2 对镁碳耐火材料抗氧化性能的影响[J]. 硅酸盐通报. 2011, 30 (4): 869-874.
- [6]李有奇, 柯昌明, 等. 铝碳质滑板材料抗氧化研究进展[J]. 材料导报. 2005, 19 (10): 77-83.
- [7]A.P.Luz, F.A.O.Valenzuela, V.G.Domiciano. Improved oxidation resistance of high-carbon-containing castables via antioxidant blend. American[J] Ceramic Society Bulletin, 88(3): 1-5.
- [8]Mapiravana J, Argent B.B. and Rand B. Reactions of silicon and aluminium in MgO-graphite composites: 2. Reaction products, in UNITECR'93 Proceedings, 1993, 251-253.
- [9]陈树江, 田凤仁. 相图分析及应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 143-156.

E-mail: hjlh1986@126.com