

基于纳米碳的低碳耐火材料研究现状

丁冬海¹, 肖国庆¹, 吕李华²

(1. 西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710055)

(2. 山西工程技术学院, 山西 阳泉 045000)

摘 要: 含碳耐火材料具有优良的热震稳定性和抗渣侵蚀性, 广泛应用于碱性氧气转炉、电弧炉、钢包、滑板、连铸“三大件”等钢铁冶金设备。为满足钢铁冶金节能环保、洁净钢冶炼等新生产技术的要求, 低碳耐火材料甚至超低碳耐火材料的发展具有重要意义。然而, 直接减少鳞片石墨在传统含碳耐火材料中的添加量, 会导致材料韧性降低、恶化其抗热震性及抗渣侵蚀性能。近年来国内外研究人员已经开始将纳米碳源引入到低碳耐火材料中, 在降低耐火材料中碳含量的同时, 优化材料的性能。但是, 纳米碳存在制备工艺复杂、成本高、易团聚、易氧化等问题, 限制了其在含碳耐火材料中的工业应用。概述了国内外研究人员关于不同类型的纳米碳对低碳耐火材料各方面性能的影响研究, 各类型纳米碳引入低碳耐火材料需要解决的问题, 以及在降低碳含量、提高低碳耐火材料使用性能方面的进展情况。

关键词: 纳米碳; 低碳耐火材料; 抗热震性能; 抗侵蚀性能

中图分类号: TQ175.1; TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2020)12-0911-07

Research Status on Nano Carbon Containing Low-Carbon Refractories

DING Donghai¹, XIAO Guoqing¹, LV Lihua²

(1. College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

(2. Shanxi Institute of Technology, Yangquan 045000, China)

Abstract: Carbon containing refractories have been widely used in steel ladles, arc furnaces, basic converters, slide plates, and functional refractories for con-casting, benefiting from their high resistance to corrosion, slag penetration, and thermal shock. It is urgent to develop low-carbon refractories and ultra-low-carbon refractories in response to “low carbon economy” environment all over the world and the requirement to develop clean steel. However, decreasing the content of graphite flake in the traditional carbon containing refractories can decrease the toughness and deteriorate the thermal shock and slag corrosion resistance. Researchers have pointed out that nano carbons have shown their capability in decreasing the total carbon content while improving or maintaining the comprehensive properties. However, the application of nano carbons as carbon source is limited because of their high cost, poor dispersibility and vulnerable to oxidation. In the present work, the research progress of the influence of different types of nano carbons on the performance and potential problems of low carbon refractories is overviewed.

Key words: nano carbon; low carbon refractories; thermal shock resistance; corrosion resistance

1 前 言

20 世纪 70 年代, 随着钢铁冶炼工艺的发展, 氧化物

基耐火材料开始无法满足炉外精炼技术、转炉顶底复吹技术以及连铸技术等新生产工艺的需求, 因此人们发展了含碳耐火材料^[1, 2]。因为具有优异的抗热震性能和抗渣侵蚀性能, 含碳耐火材料被广泛应用于碱性氧气转炉、电弧炉、钢包、滑板、连铸“三大件”等钢铁冶金设备^[3-5], 如图 1 所示。然而, 传统的含碳耐火材料中添加了大量的石墨(质量分数 8%~30%), 过高的碳含量一方面使得材料的热导率提高, 导致炉壳的温度升高、变形、寿命缩短、热能浪费; 另一方面容易污染钢水, 不利于低碳钢、超低

收稿日期: 2020-03-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51772236); 陕西省重点研发计划项目(2018ZDXM-GY-128)

第一作者: 丁冬海, 男, 1983 年生, 副教授, 硕士生导师,

Email: dingdongxauat@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202003007

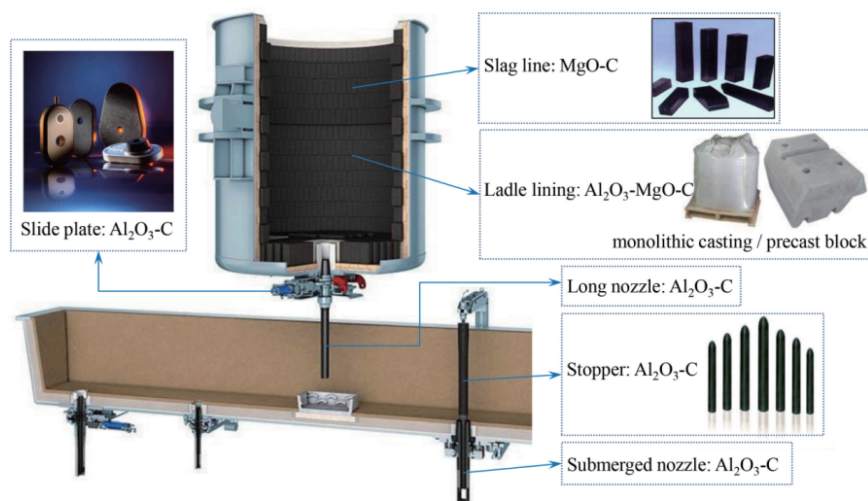


图 1 含碳耐火材料在钢铁冶金设备中的应用

Fig. 1 Application of carbon containing refractories in steel metallurgical equipment

碳钢的冶炼;此外,高碳含量不仅消耗大量石墨资源、增加 CO_2 和 CO 的排放量,还导致被氧化部位孔隙率增大,更容易被钢渣渗透和侵蚀^[6]。因此,在保证抗热震性和抗渣性的基础上,发展低碳耐火材料势在必行^[7]。

2 低维碳种类及存在问题

鳞片石墨作为目前在含碳耐火材料中应用最广的碳素材料,具有出色的力学性能、热学性能及化学性能。在传统含碳耐火材料中,一方面,因为鳞片石墨含量高,在材料内部能够形成连续碳网络结构,从而缓解热应力;另一方面,鳞片石墨能够发生滑移或挠曲变形,吸收应力,阻止材料内部裂纹的扩展。所以,传统含碳耐火材料具有优良的断裂韧性和抗热震性。当碳含量降低时,无法建立连续的碳网络结构,使材料的断裂韧性和热震稳定性下降;同时,碳含量降低后,熔渣和钢水与材料的润湿性增强,使材料的抗熔渣侵蚀性和渗透性下降。针对鳞片石墨含量降低导致的含碳耐火材料使用性能下降这一问题,低维碳的使用是一种常见的解决方法。与相同含量的鳞片石墨相比,当低维碳均匀分散于材料基质中时,低维碳与骨料颗粒的接触概率更大,其应力传递机制仍会发挥作用,从而保证材料的使用性能。常用的低维碳^[8-10]主要包括零维纳米炭黑(CB)、一维碳纳米管(MWCNTs)或碳纤维、二维纳米石墨烯或氧化石墨烯纳米片(GONs),以及含有大量准纳米碳结构的膨胀石墨(EGs)等。各低维碳的微观结构如图 2 所示。

诸多学者研究了不同种类低维碳在耐火材料中的应用。Zhu 等^[11]通过劈裂实验和断口显微分析,探讨了石墨、炭黑、CNTs、EGs、GONs 等不同种类碳源对低碳镁

碳耐火材料热震性能的影响。结果表明,与以片状石墨制备的 MgO-C 试样相比,纳米碳源的添加使得镁碳试样在断裂过程中裂纹扩展路径更加曲折,进一步增加了试样的比断裂能和抗热震参数,从而提高了 MgO-C 试样的抗热震性能。Luo 等^[12]发现碳纳米管的添加有利于 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 耐火材料基质中 SiC 晶须的形成,从而提高材料的力学性能。Zhu 等^[13]的研究还发现,在含有 0.2% (质量分数,下同)的碳纳米管或纳米炭黑的 MgO-C 耐火材料中,虽然其总碳含量仅为 5%,却有着含 10% 鳞片石墨的 MgO-C 耐火材料同等的抗热震性能。Sarkar 等^[14]系统地探索了膨胀石墨的掺量对含有 5% 鳞片石墨的 MgO-C 耐火材料力学性能和使用性能的影响。实验结果表明,当膨胀石墨在 MgO-C 耐火材料中的添加量为 0.8% 时,其耐压强度、高温抗折强度比不含膨胀石墨的基准 MgO-C 耐火试样分别提高了 20% 和 120%。此外,其具有良好的热震稳定性,可经受 12 次热震循环,而基准试样仅可经受 9 次。

以上诸多研究表明,纳米炭黑、碳纳米管、纳米膨胀石墨等纳米碳的应用,可以在降低碳含量的同时改善含碳耐火材料部分使用性能,但与纳米碳在其他材料中的应用相比,其远没有发挥出纳米碳材料的优势。图 3 为 SiOC-CNTs 复合材料的扫描电镜照片^[15],从图 3a 可以看出,材料内部生成裂纹后,碳纳米管在复合材料中发生桥连作用,从而起到增韧作用。图 3b 中在断裂表面有 30~80 nm 的不规则孔洞,为碳纳米管脱粘、拔出后留下。碳纳米管脱粘过程会消耗一定的能量,同样,碳纳米管的拔出也会因为碳纳米管与孔洞内壁的摩擦而消耗能量,因此有助于提高材料的韧性。所以,碳纳米管要达到优异的增韧效果,必须要考虑以下关键因素:首先,必须优化单个碳纳米管的性能;其次,碳纳米管与基体必须

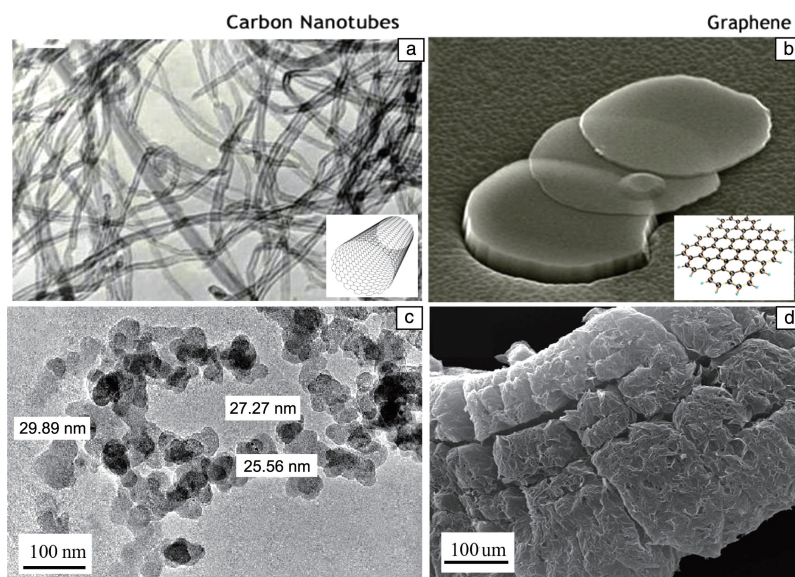


图 2 低维碳的微观结构：(a) 碳纳米管^[8]，(b) 石墨烯，(c) 炭黑^[9]，(d) 膨胀石墨^[10]

Fig. 2 Microstructure of nano carbons: (a) carbon nanotubes^[8], (b) grapheme, (c) carbon black^[9], (d) expanded graphite^[10]

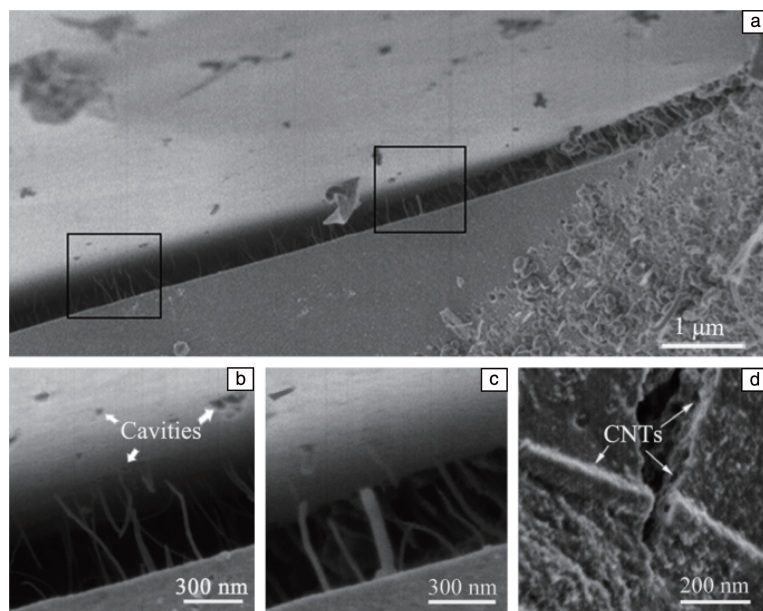


图 3 陶瓷中裂纹的扫描电镜照片(a~c)；材料内部断裂表面照片(d)^[15]

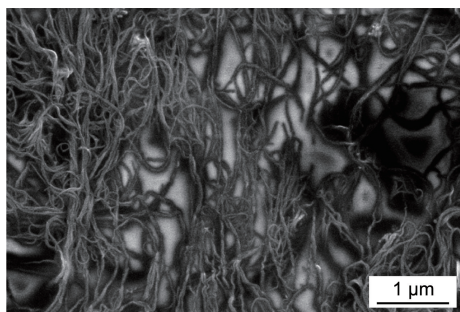
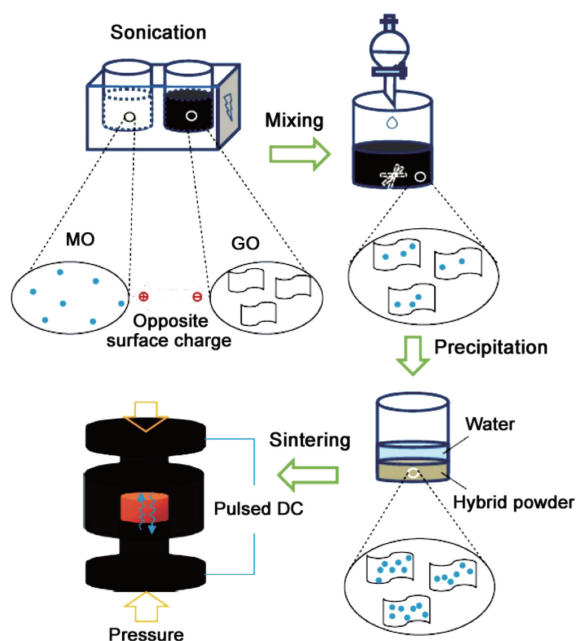
Fig. 3 SEM images of cracks formed on a piece of ceramic during mechanical processing (polishing) (a~c) and a fracture surface in material interior (d)^[15]

充分结合，这样它们才能真正承担载荷；第三，载荷应分布在整个纳米管中，以确保碳纳米管外层不被剪切。

碳纳米管弯曲强度为 14.2 GPa，弹性模量可达到 1.8 TPa，直径为 0.7~2 nm(通常约为 1 nm)，长度一般是直径的数百倍。碳纳米管极高的长径比造成其具有“绳索”的结构特征，如图 4 所示^[16]，“绳索”由 10~100 根碳纳米管组成，在长度方向上碳纳米管之间由范德华力结合。从一条“绳索”中分叉开的碳纳米管又会缠入另一

条“绳索”中，使得“绳索”无穷无尽，很难被打开。碳纳米管的“绳索”结构导致其在复合材料中难于分散，难以达到最佳性能。另一种纳米碳材料——石墨烯，因为具有优异的力学性能(断裂强度 125 GPa，杨氏模量 1 TPa)，为材料的发展提供了新的契机。虽然石墨烯不会发生碳纳米管的缠绕现象，但由于其具有更高的比表面积，添加到基体材料后也不可避免地存在团聚现象。

研究者们为了使纳米碳在基体中均匀分散，比较成

图 4 碳纳米管的“绳索”结构^[16]Fig. 4 Rope structures of carbon nanotubes^[16]图 5 利用异相沉积法和放电等离子烧结法制备石墨烯/氧化物陶瓷复合材料一般过程示意图^[17]Fig. 5 Illustration of preparing graphene/metal oxides ceramic composite via heteroaggregation and spark plasma sintering (SPS) method^[17]

功的方法是采用异相沉积法和放电等离子烧结法制备纳米碳/氧化物陶瓷复合材料，其过程示意图如图 5 所示^[17]。首先用超声波浴将载有纳米碳的“纸”分散到乙醇中，将氧化锆和氧化铝粉体也分散到溶剂中；然后将两种浆体混合、沉积；最后通过放电等离子烧结真空环境高温烧结来制备纳米碳/氧化物复合材料。Zhan 等^[18]的研究表明，采用此方法制备的 SWCNTs/ Al_2O_3 复合材料可以将材料的断裂韧性提高将近 3 倍。但是，异相沉积法难以应用于非均质体的耐火材料中，因为该方法的核心是需要制备带有相反表面电荷的稳定胶体，再将两种胶体混合，两种胶体粒子因带有相反的表面电荷而相互吸引，自动组装，并沉积形成均匀的混合粉体。而耐火

材料具有多组分、多粒度，无法采用异相沉积法来实现纳米碳的均匀分散^[19]，所以纳米碳在含碳耐火材料中的应用主要面临以下问题：① 纳米碳制备工艺复杂，增加使用成本；② 纳米碳表面能高，在与氧化物混合过程中容易团聚，使其在耐火材料中分散困难，限制了优势性能的发挥；③ 纳米碳活性较高，容易氧化。鉴于以上情况，廉价、宏量地制备纳米碳/氧化物复合粉，并将其应用于含碳耐火材料的研究工作中，将具有重要的理论与实际意义。

3 纳米碳抗氧化性研究现状

碳在含碳耐火材料中起到了关键性作用，但是由于耐火材料的使用温度和气氛的影响，其存在严重的脱碳问题，因而影响了耐火材料性能的发挥。通过添加纳米碳等途径可以改善其综合性能，但由于低维纳米碳更高的反应活性使其更易被氧化而失效。为了更好地改善耐火材料的抗氧化性，国内外的研究者提出了添加抗氧化剂法、浸渍氧化抑制剂法、表面涂层法以及添加复合粉体法，其中抗氧化剂粉体的与纳米碳的复合以及对碳材料进行抗氧化剂涂层的涂覆能更好地改善纳米碳的抗氧化性。抗氧化剂与纳米碳复合粉体的作用机理主要从两个方面考虑：① 抗氧化剂粉体或涂层能在更低温度或更短时间内先于碳与氧反应，从而消耗氧而保护碳；② 抗氧化剂粉体或涂层与氧的反应产物能够填充气孔，阻碍氧的扩散。

常用的抗氧化剂有 Al, Mg, Si 等金属粉体， B_4C 、 SiC 、 ZrB_2 、 CaB_6 等碳化合物或硼化合物^[20, 21]，其中 B_4C 的抗氧化性能较优异。如 Takanaga 等^[22]以炭黑与硼为原料，采用感应场辅助自蔓延高温合成方法 (SHS，又称燃烧合成法) 制备了石墨化炭黑 (GCB)/ B_4C 复合粉，引入 MgO-C 砖基质中，可使气孔结构细化，减少熔渣渗透，还能降低 MgO-C 砖弹性模量，提高热震稳定性能，同时发挥 B_4C 对石墨化炭黑的保护作用。Li 等^[23]以聚乙烯醇、硼酸为原料在 Ar 气氛中于 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 5 h，合成 B_4C /石墨复合粉体，添加这种复合粉体的氧化铝基耐火材料在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h 后，其氧化层厚度仅为 4.09 mm ，氧化铝基耐火材料的原始层面积保持在 60% 以上，显示出优异的抗氧化性能。这是由于 B_4C 比碳具有更好的氧吸收能力；且其氧化后会生成玻璃态的氧化硼填充气孔，并会进一步与氧化镁反应生成硼酸盐致密层；同时 B_4C 为含碳化合物，氧化过程中不会消耗耐火材料中的碳。这些含有 B_4C 的复合粉体抗氧化剂，大部分都为纳米碳与抗氧化剂的结合，充分发挥了它们的优异性能。

关于对纳米碳进行涂层涂覆或者通过原位的复合来

提高其抗氧化性方面, 也有研究者做了一些工作。Liao 等^[24]以碳化硼、酚醛树脂为原料, 研究碳化硼对酚醛树脂的催化效果, 将碳化硼加入铝碳耐火材料中原位生成了尖端含有碳化硼的多壁碳纳米管, 且碳化硼的添加抑制了高温下碳纳米管向碳化硅晶须的转变。研究表明, 原位生成的尖端含有碳化硼的多壁碳纳米管以及试样中残余的碳纳米管有助于提高铝碳耐火材料的抗氧化性和抗热震性。Aly 等^[25]以无水氯化铁为催化剂, 乙炔为碳前驱体, 氩气、氯气、硅烷等为流动气体, 采用气相沉积法制备了低密度核壳结构的 CNT/SiC 复合粉体, 在氧气气氛下通过丙炔火焰灼烧法研究了其抗氧化性, 结果表明, 制备的核壳结构的 CNT/SiC 复合粉体表现出优异的抗氧化性和高温稳定性。

以上研究内容表明, 使用抗氧化剂是提高低维碳纳米材料抗氧化性能的主要途径, 抗氧化剂的添加方式, 可以是与纳米碳复合, 也可以是在纳米碳表面制备涂层。其中碳化硼在抗氧化方面有更好的表现, 但是如何低成本、高效且大规模地制备纳米碳和碳化硼的复合粉体或复合结构的粉体将是未来的主要研究方向。

4 纳米碳分散性研究现状

纳米碳的添加可以改善低碳含碳耐火材料的使用性能, 但是纳米碳比鳞片石墨更容易氧化, 而且其比表面积高, 容易团聚, 在基质中难于分散均匀。大量研究者们致力于解决这些问题, 探寻更好的解决方法。学者们在制备碳/氧化物复合粉及耐火材料内部原位催化纳米碳等方面进行了诸多研究。

4.1 物理混合法制备碳/氧化物复合粉

李亚伟等^[26]将多壁碳纳米管与聚碳硅烷、氧化铝微粉混合, 聚碳硅烷吸附在多壁碳纳米管表面, 球磨制备复合粉, 添加到 Al_2O_3 -C 耐火材料中, 与没有添加聚碳硅烷的试样相比, 复合粉末分散良好, 可改善耐火材料室温抗折强度与弯曲模量, 聚碳硅烷热解在多壁碳纳米管表面生成 Si-O-C 陶瓷相, 可改善耐火材料的抗氧化性能。李亚伟等^[12]还可膨胀石墨为原料, 微波炉加热 20 s, 制成膨胀石墨, 然后与 MgO 粉混合后球磨, 得到 GONs/MgO 复合粉, 含鳞片石墨 1% MgO-C 砖添加 11% 复合粉 (GONs 10%) 1400 °C 烧结后室温抗压强度最高, 由 9.76 MPa 提高到 11.76 MPa, 添加 GONs 含量 5% 复合粉的抗热冲击性能最优, 剩余强度由 37% 提高到 45.37%, 力学性能提高的原因是 GONs 容易与 Si 粉反应生成纳米陶瓷相, 同时指出 GONs 的添加不利于耐火材料抗氧化性能的改善。朱天彬等^[27]按照质量比 10 : 10 : 1 将电熔镁砂细粉、鳞片石墨及液态酚醛树脂于混砂机中均匀混

合后, 压制成 $\Phi 50 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 的圆柱形试样, 热处理后破碎为 0~0.5 mm 的造粒石墨颗粒, 将其引入 MgO-C 耐火材料中, 结果表明, 造粒石墨颗粒的添加对材料力学性能无明显影响, 但是材料抗热震性能得到了明显的改善。

4.2 化学合成法制备碳/氧化物复合粉

与物理混合法相比, 化学合成法制备的碳/氧化物复合粉的结构更稳定, 更有利于其优势性能的发挥。Liang 等^[28]用 Fe-Ni/ Al_2O_3 催化剂, 通过流化床分解甲烷化学气相沉积的方法制备了 CNTs/ Al_2O_3 复合粉, 且研究了添加 CNTs/ Al_2O_3 复合粉对 Al_2O_3 -C 耐火材料微观结构及使用性能的影响, 并与商业 CNTs 作了比较。结果表明, 纳米复合粉的加入明显改善了 CNTs 在耐火材料中的分布, 热冲击后强度剩余率由 37% 提高到 76%, 而添加等量商用 CNTs 的 Al_2O_3 -C 耐火材料强度剩余率为 35%; 未加碳纳米管的耐火材料抗侵蚀指数约为 28%, 添加复合粉与商用 CNTs 后耐火材料侵蚀指数分别降到约 13% 和约 22%。CNTs/ Al_2O_3 复合粉对提高耐火材料抗侵蚀性能效果更好, 原因是均匀分散的 CNTs 不仅降低了耐火材料的气孔率, 而且使耐火材料在 1400 °C 生成量更多、更均匀的 SiC 纳米晶须, 使耐火材料致密度提高, 且 SiC 纳米晶须及 CNTs 都与熔渣不润湿, 可以阻止耐火材料渗透, 改善耐火材料抗渣侵蚀性能。柯昌明等^[29]以碱式碳酸镁和金属铝粉为原料、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 为添加剂, 采用机械合金法制备了 MgAl_2O_4 -C 复合粉体。研磨 15 h 后, 制备的纳米镁铝尖晶石-碳复合粉高度分散; 增加研磨时间后, 镁铝尖晶石和碳的生成量也随之增加, 且碳的石墨化程度得到改善; 当研磨 50 h 后, 碱式碳酸镁和金属铝粉之间的反应基本完成。加入催化剂 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 后, 体系的反应进程得到加速, 促进了镁铝尖晶石的生成, 且催化剂的加入对反应体系中产物碳的石墨化程度具有明显的提高作用。肖国庆等^[30-33]分别通过燃烧合成法、埋碳烧结法制备含原位碳铝酸钙水泥。结果表明, 以含原位碳铝酸钙水泥为结合剂的 Al_2O_3 -MgO 质浇注料, 其渣侵蚀面积比对比样减小了 18.5%, 此外, 原位碳铝酸钙水泥结合耐火浇注料还具有好的抗氧化性能和高温抗折强度。作者团队^[34-36]以有机酸镁和工业氧化铝为原料, 原位合成 C/ MgAl_2O_4 复合粉, 当 C/ MgAl_2O_4 复合粉的添加量为 3% 时, MgO-C 耐火试样的残余强度保持率为 47.47%, 比不添加复合粉的试样提高了 28.5%, 比添加 3% 炭黑/尖晶石粉体的试样提高了 8.08%, 表明 C/ MgAl_2O_4 复合粉的添加有利于 MgO-C 试样抗热震性能的提高。

目前在含碳复合粉合成方面的研究存在以下问题:

① 采用物理混合法时, 氧化物与碳结合效果不理想;

② 现有化学法制备碳/氧化物复合粉的反应温度较高或者使用原料成本较高。需要探索新的原料容易获取、合成工艺简单、周期短、能源消耗少、适用于耐火材料的碳/氧化物复合粉。

4.3 酚醛树脂催化原位 CNTs 在低碳耐火材料中的应用

酚醛树脂具有与石墨及氧化物骨料结合性能好、烘后强度高、烧后残碳率高等优点,是目前含碳耐火材料最常用的结合剂。经高温煅烧后,酚醛树脂的碳化产物为各向同性的玻璃状结构的无定型碳,其为脆性。相比于石墨化碳,酚醛树脂碳化后的碳抗氧化性差,且不利于含碳耐火材料的热震稳定性。为使酚醛树脂碳化后在高温下形成石墨化碳结构,以提高结合相的高温性能,近年来,研究者们引入了各种过渡金属元素掺杂改性处理酚醛树脂,即使用 Fe, Co, Ni 等元素有机物、无机物或单质为催化剂,在酚醛树脂裂解过程中,催化剂能将碳氢气体沉积为碳纤维、碳纳米管等石墨化碳。

胡庆华等^[37]以硝酸镍为催化剂前驱体,通过控制硝酸镍的加入量来实现酚醛树脂催化裂解生成原位低维纳米碳,包括:碳纳米管、竹节碳、碳洋葱以及 Ni@C 核壳结构,使得酚醛树脂的碳结构得到改变,提高了酚醛树脂的残碳率及低温石墨化程度。李亚伟等^[38]的研究结果表明,氧化镍催化剂改性酚醛树脂,其热解碳结构和氧化反应温度受氧化镍添加量及实验碳化温度影响显著,在埋碳条件下,其催化热解碳形成了晶须、片状或者块状结构,且热解碳的石墨化程度随着炭化温度和氧化镍掺入量的增加而提高,氧化温度高于未掺杂催化剂的酚醛树脂的氧化温度。Aneziris 等^[39]开发了一种催化活化的酚醛树脂作为含碳耐火材料用结合剂,其在 MgO-C 耐火材料中可形成类鳞片石墨结构的碳,赋予 MgO-C 耐火材料更优异的热学、力学和化学性能,同时从环保角度来看,这种结合剂也具有很强大的生命力。Luo 等^[40]研究了硝酸镍掺杂酚醛树脂对 Al₂O₃-C 耐火材料力学性能的影响。结果表明,硝酸镍的催化作用使得酚醛树脂可以在 Al₂O₃-C 耐火材料中原位形成多壁碳纳米管,且在温度高于 1000 °C 时催化形成较多的陶瓷晶须,原位形成的多壁碳纳米管和陶瓷晶须协同增韧,赋予 Al₂O₃-C 耐火材料更加优异的力学性能。朱伯铨团队^[41]研究了 Fe 改性酚醛树脂对低碳 MgO-C 耐火材料性能的影响,结果显示,以 Fe 改性酚醛树脂为结合剂的 MgO-C 耐火材料在 1000 °C 下埋碳烧结 3 h 后,在材料内部可形成大量直径为 50~100 nm、长度为几个微米的结晶度良好的碳纳米管,原位碳纳米管的形成显著提高了 MgO-C 耐火材料的力学性能及抗热震性能。当纳米 Fe 片催化剂的添加量为 0.5% 时,材料的常温抗折强度、常温耐压强度、高温抗

折强度及其热震实验后残余抗折强度分别提高了 44%, 25%, 24% 和 30%。同样, Rastegar 等^[42]以硝酸铁为催化剂,对结合剂酚醛树脂进行改性,结果表明,Fe 催化改性酚醛树脂的添加,促进了 MgO-C 耐火材料基质中 CNTs 和陶瓷晶须的形成,从而提高了材料的力学性能。

从上述学者们的研究结果可以看到,酚醛树脂的角色已经从最初的单纯作为结合剂,向多功能化发展,通过对结合剂酚醛树脂的优化,改善其在高温热处理后的碳网络结构的取向性和韧性,从而提高含碳耐火材料的力学性能、抗氧化性能以及热震稳定性。

5 结 语

随着炉外精炼技术的发展,为了解决炼钢过程中钢包温度降低过快及二次增碳等问题,钢包内衬被要求使用低碳耐火材料。但是,碳含量的降低导致耐火材料抗渣侵蚀性能和抗热震性能降低。近年来,纳米碳在低碳耐火材料中的应用已得到认可,但是纳米碳制备成本高、易氧化、难分散,限制了其优势性能的发挥。因此,低成本合成纳米碳/氧化物复合粉,并将复合粉应用到低碳耐火材料中,成为了未来发展的一个重要方向。制备纳米碳/氧化物复合粉不仅可以改善纳米碳的抗氧化性与分散性,还能够综合纳米碳与高熔点氧化物的优势,赋予耐火材料更优越的性能,对耐火材料“低碳化”与“长寿命化”具有重要意义。

参考文献 References

- [1] 李楠, 顾华志. 耐火材料学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012.
LI N, GU H Z. Refractory Science[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012.
- [2] 魏国平. 低碳 MgO-C 耐火材料基质显微结构的演化及其对材料力学性能的影响[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2014.
WEI G P. The Matrix Microstructure Evolution of Low Carbon MgO-C Refractories and Its Impact on Materials' Mechanical Properties[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2014.
- [3] WANG Q, QI F S, HE Z, *et al.* International Journal of Heat and Mass Transfer[J], 2018, 120: 86-94.
- [4] CALVO W A, ORTEGA P, VELASCO M J, *et al.* Ceramics International[J], 2018, 44(8): 8842-8855.
- [5] MUKHOPADHYAY S, DAS S, MOITRA S. Ceramics International[J], 2018, 44(9): 10061-10068.
- [6] ZHU T B, LI Y W, SANG S B, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2018, 38(4): 2179-2185.
- [7] ZHANG S W. Advances in Science and Technology Research Journal[J], 2006, 45(1): 2246-2253.
- [8] ROUNGOS V, ANEZIRIS C G. Ceramics International[J], 2012, 38(2): 919-927.

- [9] 廖宁. 纳米碳源制备低碳铝碳耐火材料微结构和力学性能研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2016.
- LIAO N. The Microstructures and Mechanical Properties of Nano Carbon Sources Containing Low-Carbon Al_2O_3 -C refractories[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2016.
- [10] ZHU T B, LI Y W, LUO M, *et al.* *Ceramics International*[J], 2013, 39(3): 3017–3025.
- [11] ZHU T B, LI Y W, SANG S B, *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2017, 37(4): 1789–1797.
- [12] LUO M, LI Y W, JIN S L, *et al.* *Material Science and Engineering A* [J], 2012, 548: 134–141.
- [13] ZHU T B, LI Y W, SANG S B, *et al.* *Ceramics International*[J], 2014, 40(3): 4333–4340.
- [14] BEHERA S, SARKAR R. *International Journal of Applied Ceramic Technology*[J], 2014, 11(6): 968–976.
- [15] DU H B, LI Y L, ZHOU F Q, *et al.* *Journal of American Ceramic Society*[J], 2010, 93(5): 1290–1296.
- [16] MERTKE A, ANEZIRIS C G. *Ceramics International*[J], 2015, 41(1): 1541–1552.
- [17] FAN Y C, KANG L J, ZHOU W W, *et al.* *Carbon*[J], 2015, 81: 83–90.
- [18] ZHAN G D, KUNTZ J D, WAN J, *et al.* *Nature Materials*[J], 2003, 2(1): 38–42.
- [19] BAHTLI T, HOPA D Y, BOSTANCI V M, *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2018, 213: 14–22.
- [20] BEHERA S, SARKAR R. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*[J], 2016, 52(3): 467–474.
- [21] MERTKE A, ANEZIRIS C G. *Ceramics International*[J], 2015, 41(1): 1541–1552.
- [22] LIAO N, LI Y, SHAN J, *et al.* *Ceramics International*[J], 2018, 44(3): 3319–3325.
- [23] CHEN J, LI N, HUBÁLKOVÁ J, *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2018, 38(9): 3387–3394.
- [24] LIAO N, LI Y W, JIN S L, *et al.* *Materials Science & Engineering A* [J], 2017, 698: 80–87.
- [25] ALY K, LUBNA M, BRADFORD P. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2021, 41(1): 233–243.
- [26] LUO M, LI Y W, JIN S L, *et al.* *Ceramics International*[J], 2013, 39(5): 4831–4838.
- [27] ZHU T B, LI Y W, SANG S B, *et al.* *Materials & Design*[J], 2017, 124: 16–23.
- [28] LIANG F, LI N, LIU B K, *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 2016, 47(3): 1661–1668.
- [29] 倪月娥, 柯昌明, 韩兵强, 等. *硅酸盐学报*[J], 2012, 40(1): 138–144.
- NI Y E, KE C M, HAN B Q, *et al.* *Journal of the Chinese Ceramic Society*[J], 2012, 40(1): 138–144.
- [30] YANG S L, XIAO G Q, DING D H, *et al.* *Ceramics International*[J], 2017, 43(17): 15918–15926.
- [31] 杨守磊, 肖国庆, 丁冬海, 等. *硅酸盐学报*[J], 2016, 44(6): 908–913.
- YANG S L, XIAO G Q, DING D H, *et al.* *Journal of Chinese Ceramic Society*[J], 2016, 44(6): 908–913.
- [32] DING D H, YANG S L, XIAO G Q, *et al.* *Materials Research Express* [J], 2018, 5(9): 095205.
- [33] XIAO G Q, YANG S L, DING D H, *et al.* *Ceramics International*[J], 2018, 44(13): 15378–15384.
- [34] LV L H, XIAO G Q, DING D H, *et al.* *International Journal of Applied Ceramic Technology*[J], 2019, 16: 1253–1263.
- [35] DING D H, LV L H, XIAO G Q, *et al.* *Ceramics International*[J], 2019, 45(5): 6209–6215.
- [36] DING D H, LV L H, XIAO G Q, *et al.* *International Journal of Applied Ceramic Technology*[J], 2019, 17(2): 645–656.
- [37] 胡庆华, 王玺堂, 王周福, 等. *材料研究学报*[J], 2012, 26(3): 302–308.
- HU Q H, WANG X T, WANG Z F, *et al.* *Chinese Journal of Materials Research*[J], 2012, 26(3): 302–308.
- [38] 李亚伟, 王国飞, 赵雷, 等. 一种耐火材料用改性酚醛树脂及其制备方法: CN101245128A[P]. 2008–03–13.
- LI Y W, WANG G F, ZHAO L, *et al.* *Modified Phenolic Resin for Fire Resistive Material and Preparation Method*: CN101245128A[P]. 2008–03–13.
- [39] ANEZIRIS C G, JANSEN H, HAMPE M, 等. *炼钢*[J], 2007, 23(2): 45–49.
- ANEZIRIS C G, JANSEN H, HAMPE M, *et al.* *Steelmaking*[J], 2007, 23(2): 45–49.
- [40] LUO M, LI Y W, SANG S B, *et al.* *Material Science & Engineering A* [J], 2012, 558(24): 533–542.
- [41] WEI G P, ZHU B Q, LI X C, *et al.* *Ceramics International*[J], 2015, 41(1): 1553–1566.
- [42] RASTEGAR H, BAVAND-VANDCHALI M, NEMATI A, *et al.* *Ceramics International*[J], 2019, 45(3): 3390–3406.

(编辑 张雨明)