

青年园地

低碳化镁碳耐火材料的研究进展

朱天彬, 李亚伟, 桑绍柏

(1. 武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉 430081)

(2. 武汉科技大学 高温材料与炉衬技术国家地方联合工程研究中心, 湖北 武汉 430081)

摘 要: 镁碳耐火材料因其中含鳞片石墨等碳组分而具有优异的抗热震性和抗高温熔渣侵蚀能力, 被广泛用作钢铁冶炼用转炉、电炉、钢包等炉衬材料。为满足洁净钢冶炼技术、钢铁冶金节能减排、资源高效利用的需求, 镁碳耐火材料的低碳化具有重要的现实意义。然而, 单纯地降低镁碳耐火材料中鳞片石墨的含量, 势必会造成材料高温使用性能下降, 尤其是抗热震性下降。为此, 近年来国内外研究者主要从碳源的选择、结合剂的改性、抗氧化剂的优化和原位形成陶瓷相的控制等方面开展了大量卓有成效的工作。主要从纳米结构基质的构筑、结合剂碳结构的优化及外加剂的引入与陶瓷相的调控出发, 综述了国内外低碳化镁碳耐火材料的研究进展, 提出了高强韧复合化/轻量化镁质骨料的制备、新型抗氧化剂的研发及不同抗氧化技术的结合使用、复合纳米碳/陶瓷相协同强韧化的调控、含纳米碳复合粉体的制备以及鳞片石墨替代材料的选择等发展方向, 期望为低碳化镁碳耐火材料的研究和工业应用提供参考。

关键词: 镁碳耐火材料; 纳米碳源; 原位陶瓷相; 结合剂; 抗热震性; 力学性能

中图分类号: TQ175 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2020)07-0609-09

Recent Progress on Low-Carbon MgO-C Refractories

ZHU Tianbin, LI Yawei, SANG Shaobai

(1. State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology,
Wuhan 430081, China)

(2. National-Provincial Joint Engineering Research Center of High Temperature Materials and Lining Technology,
Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: MgO-C refractories are widely used as the lining materials in steelmaking industries such as basic oxygen furnace, electric arc furnaces and steel ladles owing to their excellent thermal shock resistance and corrosion resistance originated from the presence of flake graphite and other carbon sources. In order to meet the requirements of clean steel smelting, low carbon society and effective usage of resources, it is greatly important to develop low-carbon MgO-C refractories. Nevertheless, the high temperature performance (especially thermal shock resistance) will be decreased significantly when the content of flake graphite in MgO-C refractories is reduced. Therefore, much effort based on the selection of carbon sources, modification of binders, optimization of antioxidants and control of *in-situ* formed ceramic phases was performed to improve the properties of the refractories in the past 20 years. In this review, the recent progress on low-carbon MgO-C refractories is summarized, and the future investigation work including the fabrication of composite/lightweight magnesia-based aggregates with high strength and toughness, the development of new antioxidants, the combined utilization of different antioxidation techniques, the control of synergistic strengthening and toughening of composite nano-carbon/ceramic phase, the preparation of composite powders containing nano-carbon and the selection of flake graphite substitute materials is also proposed, with the aim to provide the guidance for the development and application of low-carbon MgO-C refractories.

Key words: MgO-C refractories; nano carbon sources; *in-situ* formed ceramic phases; binders; thermal shock resistance; mechanical properties

收稿日期: 2020-05-03 修回日期: 2020-07-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51802230, U1908227, 51872211)

第一作者: 朱天彬, 男, 1985 年生, 副教授, 硕士生导师,
Email: zhutianbin@wust.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202005001

1 前言

镁碳耐火材料是 20 世纪 70 年代末发展起来的一种重要的碳复合耐火材料, 主要用于炼钢用转炉、电炉、RH 炉内衬以及钢包渣线等部位, 对钢铁工业的技术进

步做出了重要贡献^[1-4]。传统镁碳耐火材料具有较高的碳含量,一般为 10%~20% (质量分数,下同),赋予了其优异的抗热震性和抗渣侵蚀性。然而,过高的碳含量可能会引起钢水增碳,制约低碳钢、超低碳钢的冶炼;并且材料热导率高,导致钢水温降过快、热能损失过大;材料中的碳易氧化,不仅消耗大量碳资源,加剧温室效应,而且会降低材料强度,且使炉衬更容易损毁,耐火材料消耗量加大^[5-7]。当前,洁净钢生产及节能降耗已成为钢铁工业核心竞争力的重要组成部分,《国家中长期科学和技术发展规划纲要》将“工业节能”及“高效率、低成本洁净钢生产技术”列为优先发展主题。为此,传统镁碳耐火材料应朝“低碳化”方向发展,即将高碳含量的镁碳耐火材料中的碳含量尽可能降低,同时开发高性能低碳($\leq 8\%$)和超低碳($< 3\%$)含量的镁碳耐火材料。

近 20 年来,对镁碳耐火材料的研究工作在注重长寿化的同时,不断满足洁净钢冶炼技术、钢铁工业节能减排和资源高效利用的需要,主要围绕以下 4 个方面开展:① 碳源从微米尺寸向纳米尺寸发展,优化材料的基质结构;② 改善结合剂的次生碳结构,提高其抗氧化性并增强材料的强度和抗热震性;③ 高效抗氧化剂的优化使用及对碳素原料进行保护处理,提高碳的抗氧化性;④ 原位陶瓷相的形成与调控,改善材料的力学性能及抗热震性。本文主要从纳米结构基质的构筑、结合剂碳结构的优化及外加剂的引入与陶瓷相的调控出发,综述国内外低碳化镁碳耐火材料的研究进展,希望进一步推动低碳化镁碳耐火材料的发展。

2 纳米结构基质的构筑

对于传统高碳镁碳耐火材料来说,鳞片石墨是应用最为普遍的一种碳质原料,这主要是因为其具有层间可滑移性和良好的挠曲性。大量鳞片石墨的添加可以形成碳网络结构而发挥增韧作用,同时显著提高材料的热导

率、降低材料的热膨胀系数,改善材料的抗热震性。此外,鳞片石墨的引入也能促进材料在高温服役过程中原位形成陶瓷相,进而提高材料的力学性能。然而,单纯降低镁碳耐火材料中鳞片石墨的含量,势必会造成材料的抗热震性变差。为此,国内外的研究者通过对低碳镁碳耐火材料纳米结构基质的构筑,开展了大量卓有成效的工作,主要包括不同种类纳米碳的研究,即纳米炭黑、碳纳米管/碳纳米纤维和膨胀石墨/石墨烯纳米片。

2.1 纳米炭黑

“纳米结构基质”的概念最早是由日本纳米技术耐火材料研究所于 2003 年将纳米炭黑颗粒引入到镁碳耐火材料中提出的^[8],随后掀起了对其研究的热潮。如日本九州耐火材料公司开发了炭黑含量为 1%~3% 的低碳镁碳耐火材料^[9],发现纳米炭黑(单球型/聚集型)及部分石墨化炭黑的添加,提高了材料的抗热震性、抗侵蚀性和抗氧化性。同时,该公司还开发了 MgO 镶边低碳镁碳耐火材料^[10],也研究了单球型和聚集型炭黑、杂化树脂和高性能杂化树脂在镁碳滑板上的应用^[11],报道了含 2% 单球型炭黑的材料具有高的常温耐压强度,含 2% 聚集型炭黑的材料具有优异的抗热震性,含聚集型炭黑和高性能杂化树脂的材料具有更好的抗热震性和更高的强度,而 MgO 镶边显著提高了材料的强度、抗热震性和抗氧化性。日本 Yasumitsu 等^[12]利用纳米炭黑开发了碳含量约 4% 的低碳镁碳耐火材料,与鳞片石墨含量为 18% 的镁碳耐火材料相比,其具有相当的抗热震性和更优异的抗侵蚀性。针对纳米炭黑在低碳镁碳耐火材料中表现出的优异性能,日本 Tamura 等^[13]归纳总结了纳米技术应用在耐火材料中的技术理念与演变历程(图 1),并认为研究重点在于纳米颗粒的分散以及粉末加工技术的运用。

印度 Bag 等^[14, 15]将纳米炭黑与鳞片石墨作为镁碳耐火材料的复合碳源,研究了不同纳米炭黑与鳞片石墨添加量对材料性能的影响,发现鳞片石墨和纳米炭黑含量分

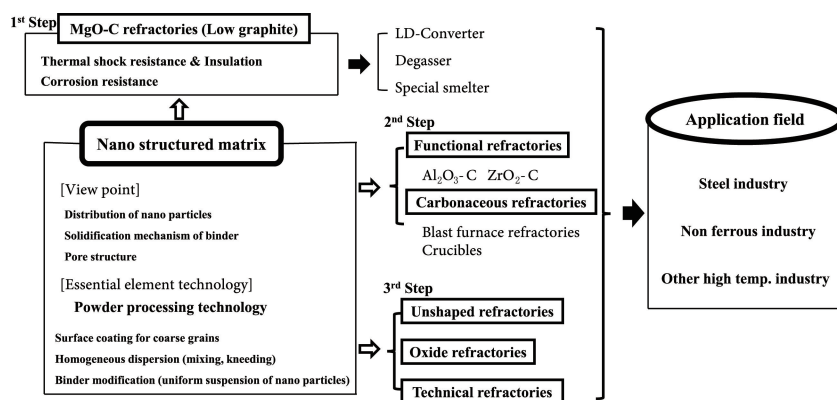


图 1 纳米技术应用在耐火材料中的演变历程^[13]

Fig. 1 The evolution process of nano-technology in refractories^[13]

别为 3% 和 0.9% 时, 低碳镁碳耐火材料的性能最优, 并且优于鳞片石墨含量为 10% 的传统镁碳耐火材料(表 1)。Behera 等^[16]也深入研究了在含纳米炭黑的低碳镁碳耐火材料中引入不同的抗氧化添加剂对材料性能的影响, 结果表明, 不同添加剂与碳源反应形成陶瓷相, 由于纳米炭黑活性更高, 高温下纳米碳协同陶瓷相赋予了材料更好的综合性能。

表 1 含纳米炭黑的低碳镁碳耐火材料与传统镁碳耐火材料的性能比较^[14]

Table 1 Properties comparison of low-carbon MgO-C refractories containing nano carbon black and traditional ones^[14]

Properties	Developed MgO-C refractories (3% flake graphite and 0.9% nano carbon black)	Traditional MgO-C refractories (10% flake graphite)
Apparent porosity/%	4.3	3.8
Bulk density/(g/cm ³)	3.12	3.05
Cold crushing strength/MPa	51	37.5
Hot modulus of rupture/MPa	4.5	3.9
Oxidation loss/%	21.82	36.95
Slag penetration depth/mm	2.01	1.98
Thermal shock resistance/cycle	12	12

在国内, 针对纳米炭黑在低碳镁碳耐火材料中的应用, 也有许多研究报道。如朱伯铨团队^[17]利用纳米炭黑研发的低碳镁碳耐火材料(碳含量 4%~6%)已成功应用在 120 t VOD 精炼钢包的包壁和渣线部位, 并表现出与国外进口镁钙材料相当的使用寿命。孙加林团队^[18, 19]研究了不同炭黑类型及含量对低碳镁碳耐火材料(碳含量 3%)性能的影响, 并与碳含量 16% 的传统镁碳耐火材料进行了比较, 发现低碳镁碳耐火材料的力学性能、抗氧化性和抗热震性随炭黑颗粒尺寸的减小而提高, 含纳米炭黑试样(型号为 N220)的抗热震性能更优, 且达到了高碳镁碳耐火材料的水平。

此外, 由于非晶态的纳米炭黑与晶态的鳞片石墨相比, 其具有更大的比表面积和更高的活性, 因而将其引入镁碳耐火材料中更容易发生氧化。为此, 一些研究工作对纳米炭黑进行预先处理, 即制备复合粉体来提高其抗氧化性。如朱伯铨团队^[20, 21]采用自蔓延燃烧技术分别合成了 B₄C/C 和 TiC/C 复合粉体, 发现复合粉体中的 B₄C 和 TiC 对碳均有保护作用。韦祎等^[22]也采用此技术合成了 B₄C/MgO 粉体, 并将其添加到低碳镁碳耐火材料中, 研究表明此粉体的添加提高了材料的高温强度和抗氧化性能。而颜正国等^[23]以硼酸和炭黑为原料, 利用碳热还原法制备了 B₄C/C 复合粉体, 并将其作为抗氧化剂

和碳源用于低碳镁碳耐火材料中, 发现含有该复合粉体的材料具有更优的抗热震性和抗氧化性。再者, 张少伟团队^[24, 25]采用熔盐法成功制备了 SiC 或 TiC 包覆的纳米炭黑颗粒, 提高了纳米炭黑的抗氧化性。最近, 丁冬海等^[26, 27]以有机酸镁和工业氧化铝为原料, 合成了 MgAl₂O₄/C 复合粉体, 研究发现, 当 MgAl₂O₄/C 复合粉体的添加量为 3% 时, 低碳镁碳耐火材料的抗热震性显著提高。该团队也采用燃烧合成的方法制备了 B₄C/Al₂O₃/C 复合粉体, 发现含该复合粉体的低碳镁碳耐火材料具有更优的抗氧化性、抗渣侵蚀性和抗热震性^[28]。

2.2 碳纳米管/碳纳米纤维

与纳米炭黑相比, 碳纳米管或碳纳米纤维具有优异的力学性能和热学性能, 已在聚合物基、陶瓷基及金属基复合材料领域得到了广泛的研究与应用。其主要的增强增韧机制包括拔出机制、桥连机制以及裂纹偏转机制等^[29]。在耐火材料领域, 碳纳米管或碳纳米纤维也被用作低碳镁碳耐火材料的新型碳源, 国内外对其开展了一些研究。例如, 德国 Aneziris 团队^[30]将碳纳米管直接添加到低碳镁碳耐火材料中, 但结果并未达到预期的目标, 可能是由于添加量过高引起的分散不均匀导致的。作者团队将碳纳米管与鳞片石墨复合作为碳源添加到镁碳耐火材料中^[31], 发现 0.2% 碳纳米管的添加提高了材料的强度和抗热震性(表 2)。过量碳纳米管的添加将导致材料力学性能的下降, 主要是由于碳纳米管比表面积高而引起的分散不均导致的, 因此, 碳纳米管的均匀分散是提高材料使用性能的保障。

表 2 含碳纳米管镁碳耐火材料与仅含鳞片石墨镁碳耐火材料的性能比较^[31]

Table 2 Properties comparison of MgO-C refractories containing carbon nanotubes and only with flake graphite^[31]

Properties	MgO-C refractories (4.8% flake graphite and 0.2% carbon nanotubes)	MgO-C refractories (5% flake graphite)
Apparent porosity/%	11.5±0.2	12.3±0.1
Bulk density/(g/cm ³)	2.98±0.01	2.94±0.01
Cold modulus of rupture/MPa	10.28±0.38	10.02±0.25
Flexural modulus/GPa	2.36±0.05	2.65±0.09
The residual strength ratio after thermal shock/%	47.17	37.43

此外, Matsuo 等^[32]采用化学气相沉积法制备了碳纳米纤维/MgO 复合粉体, 并将其加入到镁碳耐火材料中, 研究其对材料力学性能的影响。结果表明, 碳纳米纤维的添加显著提高了材料的强度, 当碳纳米纤维添加量为

0.4%时,材料的强度为未添加时的 2.2 倍;当碳纳米纤维与金属粉末和沥青结合添加时,试样的强度是无任何添加剂的 5.5 倍。

2.3 膨胀石墨/石墨烯纳米片

膨胀石墨是由天然鳞片石墨经浓硫酸和强氧化剂混合溶液酸化插层得到可膨胀石墨,而后经水洗、过滤、烘干,再经高温瞬间膨化处理而得到。膨胀石墨不仅具有鳞片石墨的优点,而且其体积较鳞片石墨膨胀了几十甚至几百倍,具有独特的蠕虫状结构(图 2)^[33]。同时,膨胀石墨具有良好的导热性、导电性和亲油性,目前被广泛用作密封材料、电池负极材料、电容器材料、吸附

材料以及增强相^[34-36]。

除了上述应用之外,近年来膨胀石墨在低碳镁碳耐火材料中的应用也备受关注。如作者团队^[33, 37, 38]利用膨胀石墨部分替代鳞片石墨作为碳源制备了低碳镁碳耐火材料,发现与仅含鳞片石墨的材料相比,添加膨胀石墨有利于改善材料的强度和韧性,从而提高材料的抗热震性(图 3),这主要归因于高温下形成了更多交错结构的晶须以及膨胀石墨的拔出增韧作用。但是,过高的膨胀石墨含量会导致材料抗氧化性大幅下降,因此,提高膨胀石墨抗氧化性将是其工业应用的关键。

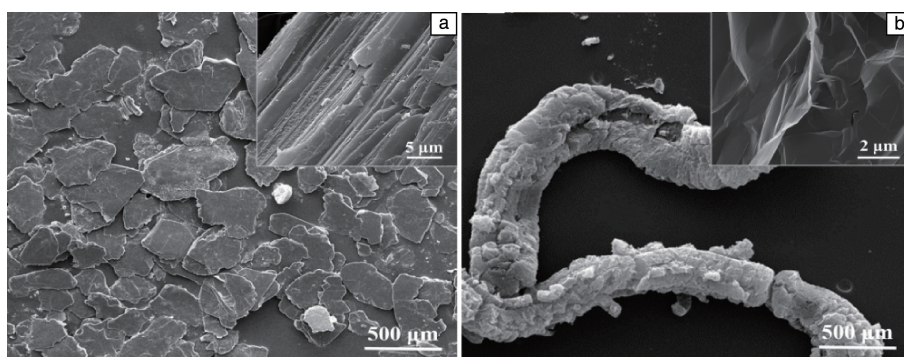


图 2 鳞片石墨(a)与膨胀石墨(b)的 SEM 照片^[33]

Fig. 2 SEM images of flake graphite (a) and expanded graphite (b)^[33]

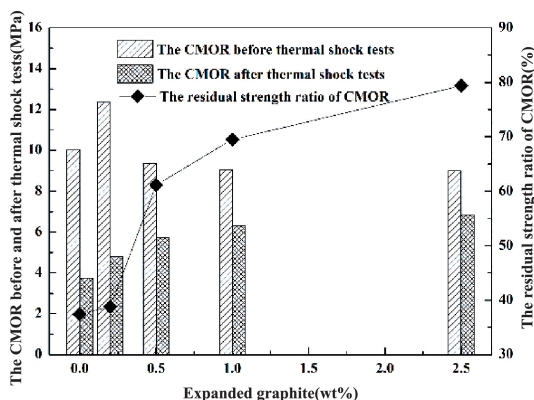


图 3 含膨胀石墨的低碳镁碳耐火材料的抗热震性^[37]

Fig. 3 Thermal shock resistance of low carbon MgO-C refractories containing expanded graphite^[37]

国外研究者 Mahato 等^[39, 40]也研究了不同膨胀石墨含量对低碳镁碳耐火材料(碳含量 5%)性能的影响,结果发现:随着膨胀石墨含量的增加,材料的高温抗折强度呈上升的趋势;当膨胀石墨含量为 0.8%时,试样具有最优的抗热震性,较仅含鳞片石墨的材料有较大改善。

作者团队^[41]将膨胀石墨与镁砂细粉在滚筒磨中预混合后,置于行星式球磨机中湿磨,得到厚度为 10~40 nm 的石墨烯纳米片,研究了该石墨烯纳米片的引入对低碳

镁碳耐火材料显微结构和性能的影响。高温埋碳处理后发现,石墨烯纳米片具有较鳞片石墨更高的反应活性,石墨烯纳米片的引入促进了材料中氮化铝等陶瓷相的形成,填充了气孔,提高了材料的强度和韧性,改善了材料的抗热震性。

3 结合剂碳结构的优化

众所周知,酚醛树脂由于热解后固定碳含量高、对环境和人体无污染以及易于冷态混炼与成型等特点已成为镁碳耐火材料的主流结合剂。但是,酚醛树脂也存在一些缺点,如热解后的碳结构为各向同性的非晶态,抗氧化性差,树脂碳结合的材料呈脆性,不仅对制品的抗热震性不利,而且还存在中温强度低的问题。为此,一些研究者将酚醛树脂与沥青复合作为结合剂使用,发现含这种复合结合剂的材料具有更优的使用性能。如 Kanno 等^[42]、张雪松等^[43]成功研制了镁碳耐火材料用中间沥青/酚醛树脂复合结合剂。德国 Ruegers 公司^[44]也已研发出了环境友好的 Carboresin 系列结合剂产品投放市场,与煤焦油沥青结合剂相比,该新型结合剂中致癌物质苯并芘含量大大降低;Aneziris 等^[45]、柳军等^[46]将这种粉状环保含碳树脂与液态酚醛树脂复合,应用到低碳

镁碳耐火材料中,由于这种环保含碳树脂在服役环境下能炭化为具有流动状或镶嵌状结构的次生炭,同时比煤焦油沥青改性酚醛树脂更环保,在现场使用中已取得满意成效。

针对酚醛树脂存在的问题及低碳镁碳耐火材料的发展趋势,对酚醛树脂的改性研究已成为耐火材料研究者的关注热点之一。一般而言,酚醛树脂在热处理过程中会分解出一些含碳气体,如 $\text{CO}(\text{g})$ 、 $\text{CH}_4(\text{g})$ 和 $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ 等,如将这些气体在镁碳耐火材料中沉积并转变为具有石墨结构的一维纳米碳或洋葱碳,那么材料将具有更优异的力学、热力学及抗氧化性能。因此,掺杂过渡金属元素改性酚醛树脂成为了近几年的研究热点,其原理是在酚醛树脂中掺杂过渡金属元素,使之将树脂催化裂解形成一维纳米碳结构(如碳纳米管、碳纳米纤维等石墨化碳),提高树脂的残碳率和热解次生碳的抗氧化性。例如,作者团队^[47-51]将含过渡金属氧化物、硝酸盐及有机配合物的酚醛树脂引入到镁碳耐火材料中,发现碳纳米颗粒和碳纳米管生长在材料的基质中(图4),提高了材料的力学性能、抗热震性和抗氧化性。朱伯铨团队^[52-56]在这方面也做了大量的研究工作,他们发现催化剂的特征(种类、含量以及颗粒尺寸等)和热处理温度对酚醛树脂热解碳的形貌和抗氧化性具有显著的影响。王玺堂团

队^[57]以水热法合成的草酸镍纳米纤维为模板和催化剂前驱体,对酚醛树脂进行改性,发现这种改性树脂在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始石墨化,且随处理温度的升高,树脂裂解碳的石墨化程度逐渐加强。德国 Aneziris 等^[58, 59]也利用类似的催化树脂替代常规酚醛树脂作为镁碳耐火材料的结合剂,并用于现场生产,既改善了材料的抗氧化性,又提高了材料的强度和韧性。最近,巴西 Pandolfelli 团队^[60-62]、伊朗 Bavand-Vandchali 团队^[63, 64]、国内张海军团队^[65-67]也开展了相关的工作,并取得了很好的效果。

4 外加剂的引入与陶瓷相的调控

为了抑制或减少镁碳耐火材料在服役过程中的氧化,通常会向材料中引入一些抗氧化剂,如金属单质(如 Al、Si 和 Mg)、合金(如 Al-Mg、Si-Al 和 Si-Fe)、碳化物(如 B_4C 、 SiC 、 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 和 Al_4SiC_4)和硼化物(如 ZrB_2 、 LaB_6 和 MgB_2)等^[68, 69]。一方面,这些抗氧化剂会优先同材料周围的含氧介质(氧或一氧化碳)反应,保护材料中的碳;另一方面,其也能同碳素原料、结合剂裂解形成的碳及其周围气氛中的 $\text{CO}(\text{g})$ 、 $\text{N}_2(\text{g})$ 原位形成陶瓷相来增强增韧材料。一般来说,单一抗氧化剂的研究主要是针对不同抗氧化剂之间的比较,从而寻求适合镁碳耐火材料应用的抗氧化剂。为了更好地发挥不同抗氧化剂的作用,复合抗氧化剂的使用已成为国内外低碳镁碳耐火材料研究和生产的主流技术。

除了上述提及的镁碳耐火材料原料和抗氧化剂外,近年来,一些添加剂通常被引入到材料中,通过调控材料内原位形成陶瓷相的数量、形貌和分布,进一步优化低碳镁碳耐火材料的显微结构,提高其综合使用性能。Bavand-Vandchali 等^[70]研究了原位尖晶石的形成对镁碳耐火材料显微结构和力学性能的影响,发现原位镁铝尖晶石的形成提高了材料的陶瓷结合和抗渣侵蚀性。谢朝晖等^[71]也研究了氧化铝微粉加入量对低碳镁碳耐火材料性能的影响,发现含 5% 氧化铝微粉的材料具有最优的常温及高温强度、抗氧化性和抗热震性。Ghasemi-Kahrizsangi 等^[72, 73]、Dehsheikh 等^[74]、Liu 等^[75]分别研究了纳米尺寸的 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrSiO_4 和 Y_2O_3 粉体的添加对低碳镁碳耐火材料性能的影响,发现适量的引入均会提高材料的力学性能和抗渣侵蚀性。邓承继团队^[76, 77]采用高温氮化处理低碳镁碳耐火材料,发现基质中原位形成的长柱状 Si_3N_4 同时增强增韧了材料。此外,作者团队^[78, 79]、朱伯铨团队^[80, 81]将过渡金属前驱体引入到低碳镁碳耐火材料中,通过在高温下促进材料中氧化镁晶须、镁铝尖晶石晶须等物相的原位生长(图5),显著提高了材料的力学性能和抗热震性。

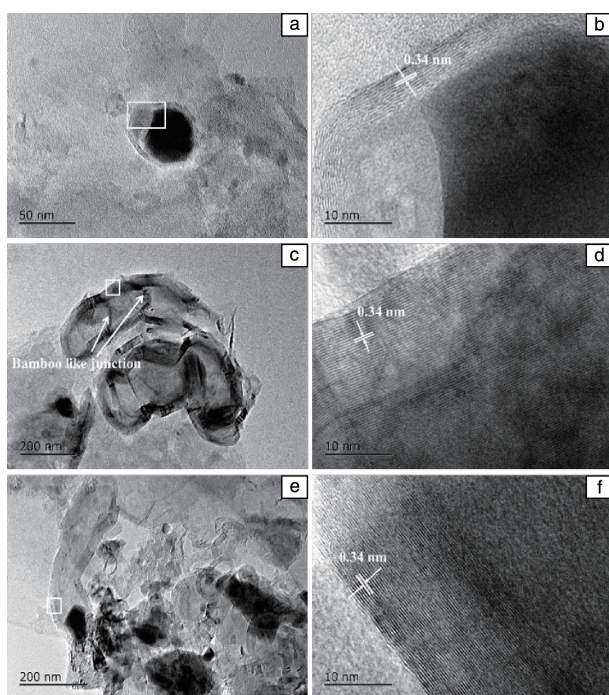


图4 低碳镁碳耐火材料中碳纳米颗粒(a, b)和碳纳米管(c~f)的形成^[51]

Fig. 4 TEM images of carbon nanoparticles (a, b) and carbon nanotubes (c~f) formed in low carbon MgO-C refractories^[51]

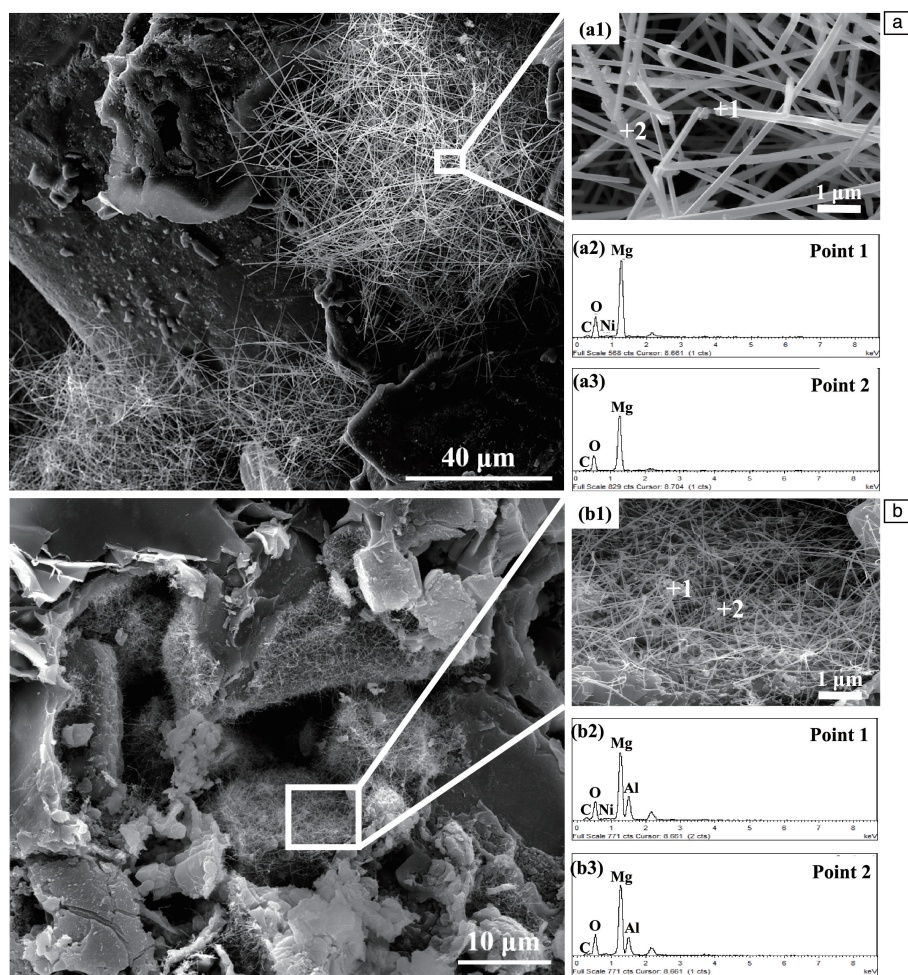


图5 低碳镁碳耐火材料中氧化镁晶须(a)和镁铝尖晶石晶须(b)的SEM照片和EDS图谱^[79]

Fig. 5 SEM images and EDS spectra of MgO (a) and MgAl₂O₄ (b) whiskers formed in low carbon MgO-C refractories^[79]

为了进一步优化材料的高温使用性能,除了上述单一外加剂的引入外,复合粉体也被添加到低碳镁碳耐火材料中。于景坤团队^[82, 83]将碳热还原法合成的 Al₂O₃-SiC 粉体加入到低碳镁碳耐火材料中,发现 Al₂O₃-SiC 复合粉体的引入能显著提高低碳镁碳耐火材料对氧化性熔渣的抗侵蚀和渗透性能,对其抗氧化性能也有一定程度的改善,原因是熔渣黏度的上升和 Mg₂AlO₄ 的形成抑制了熔渣对镁碳材料的侵蚀和渗透。张海军团队^[84]发现采用适量 ZrB₂-SiC 复合粉体替代低碳镁碳耐火材料中的鳞片石墨可以提高材料的高温抗折强度和抗热震性。最近,顾华志团队^[85]采用固相合成法制备了 CaAl₄O₇-Mg₂AlO₄ 复合粉体,并将其用于低碳镁碳耐火材料的制备中,发现该复合粉体的引入在一定程度上提高了材料的常温抗折强度、抗热震性和抗氧化性。

5 结 语

低碳化镁碳耐火材料因洁净钢冶炼技术的要求和钢

铁工业节能减排以及资源高效利用的需要而不断向前发展。近年来,研究人员分别从纳米结构基质的构筑、结合剂碳结构的优化及外加剂的引入与陶瓷相的调控等方面进行了广泛而深入的研究。尽管低碳镁碳耐火材料的高温使用性能在一定程度上得到了提高,但是仍有进一步改进和提升的空间,需要从以下几个方面进一步开展工作:

(1) 高强韧复合化/轻量化镁质骨料的制备。目前的研究工作主要通过强化低碳镁碳耐火材料的基质来提升其高温使用性能,然而骨料占比大,在很大程度上影响着耐火材料的整体性能。此外,现有镁砂骨料固有的晶体结构决定了其热膨胀系数很大。因此,在镁砂骨料制备过程中通过引入热膨胀系数小的物相、相变增韧相等来开发高强韧复合化/轻量化的镁质骨料,将是一种重要的提升低碳镁碳耐火材料抗热震性的有效途径。

(2) 新型抗氧化剂的研发及不同抗氧化技术的结合使用。目前抗氧化剂直接添加技术取得了很好的应用效果,但仍需进一步研发经济实用的新型高效抗氧化剂。

此外, 要想充分保护低碳镁碳耐火材料中的碳不被氧化, 需进一步发展抗氧化技术, 将现有的各种抗氧化技术进行结合, 大幅提高材料的抗氧化性。

(3) 低碳镁碳耐火材料中复合纳米碳/陶瓷相协同强韧化的调控。对于低碳镁碳耐火材料来说, 传统石墨碳源将会被纳米碳取代, 碳含量的降低, 原位形成陶瓷相本身对材料增强增韧作用贡献及其与纳米碳之间的协同效应将变得十分关键。因此, 亟需进一步探明纳米碳与陶瓷相原位形成的作用规律, 揭示纳米碳/陶瓷相协同强韧化低碳镁碳耐火材料的机理, 为制备高性能低碳镁碳耐火材料提供理论依据。

(4) 含纳米碳复合粉体的制备及鳞片石墨替代材料的选择。目前低碳镁碳耐火材料中含纳米碳复合粉体存在原料成本高、合成温度高或制备工艺复杂等问题, 需要寻求一种成本低、合成工艺简单、能大规模工业应用的制备方法; 此外, 为了降低低碳镁碳耐火材料对高品质钢的增碳影响, 寻求具有与碳质原料物理化学性质相似并能达到甚至优于现有低碳镁碳耐火材料的替代原料将是另外一种解决途径。

参考文献 References

- [1] BEHERA S, SARKAR R. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces[J], 2016, 52(3): 467-474.
- [2] ZHU T B, LI Y W, SANG S B, *et al.* Ceramics International[J], 2017, 43(9): 7177-7183.
- [3] ZHU T B, LI Y W, SANG S B, *et al.* Materials & Design[J], 2017, 124: 16-23.
- [4] ZHU T B, LI Y W, SANG S B, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2018, 38(4): 2179-2185.
- [5] WANG Q, QI F S, HE Z, *et al.* International Journal Heat and Mass Transfer[J], 2018, 120: 86-94.
- [6] 姚华柏, 姚苏哲, 骆昶, 等. 工程科学学报[J], 2018, 40(03): 253-268.
YAO H B, YAO S Z, LUO C, *et al.* Journal of Engineering Science[J], 2018, 40(03): 253-268.
- [7] 王恩会, 陈俊红, 侯新梅. 工程科学学报[J], 2019, 41(06): 695-708.
WANG E H, CHEN J H, HOU X M. Journal of Engineering Science[J], 2019, 41(06): 695-708.
- [8] TAMURA S, OCHIAI T, TAKANAGA S, *et al.* Nano-tech. Refractories-1: The Development of the Nano Structural Matrix[C]//Proceedings of UNITECR'03. Osaka: [s. n.], 2003: 517-520.
- [9] TAMURA S, OCHIAI T, TAKANAGA S, *et al.* Nano-tech. Refractories-2: The Application of the Nano Structural Matrix to MgO-C Bricks [C]//Proceedings of UNITECR'03. Osaka: [s. n.], 2003: 521-524.
- [10] TAMURA S, FUJIWARA Y, HATTA M, *et al.* Nano-tech. Refractories-3: Development of "MgO-Rimmed MgO-C Brick" [C]//Proceedings of UNITECR'05. Orlando: [s. n.], 2005.
- [11] SHIRATANI Y, YOTABUN T, CHIHARA K, *et al.* Nano-tech. Refractories-4: The Application of the Nano Structural Matrix to SN Plates [C]//Proceedings of UNITECR'05. Orlando: [s. n.], 2005.
- [12] YASUMITSU H, HIRASHIMA M, MATSUURA O, *et al.* Nano-tech. Refractories-9: The Basic Study on the Formation of the Nano Structured Matrix in MgO-C Bricks [C]//Proceedings of UNITECR'11. Kyoto: [s. n.], 2011.
- [13] TAMURA S, OCHIAI T, TAKANAGA S, *et al.* Nano-Tech. Refractories-8: Technological Philosophy and Evolution of Nano-Tech. Refractories [C]//Proceedings of UNITECR'11. Kyoto: [s. n.], 2011.
- [14] BAG M, ADAK S, SARKAR R. Ceramics International[J], 2012, 38(3): 2339-2346.
- [15] BAG M, ADAK S, SARKAR R. Ceramics International[J], 2012, 38(6): 4909-4914.
- [16] BEHERA S, SARKAR R. Ceramics International[J], 2016, 42(12): 18484-18494.
- [17] 朱伯铨, 张文杰, 姚亚双. 耐火材料[J], 2006, 40: 90-95.
ZHU B Q, ZHANG W J, YAO Y S. Refractories [J], 2006, 40: 90-95.
- [18] LIU B, SUN J L, TANG G S, *et al.* Journal of Iron and Steel Research (International) [J], 2010, 17(10): 75-78.
- [19] LI L, TANG G S, HE Z Y, *et al.* Journal of Iron and Steel Research (International) [J], 2010, 17(12): 75-78.
- [20] 华旭军, 朱伯铨, 李雪冬, 等. 武汉科技大学学报(自然科学版) [J], 2007, 30(2): 145-148.
HUA X J, ZHU B Q, LI X D, *et al.* Journal of Wuhan University of Science and Technology (Natural Science Edition) [J], 2007, 30(2): 145-148.
- [21] 朱伯铨, 姚亚双, 张文杰. 耐火材料[J], 2006, 40(5): 321-323.
ZHU B Q, YAO Y S, ZHANG W J. Refractories [J], 2006, 40(5): 321-323.
- [22] 韦伟, 柳军, 冯海霞, 等. 耐火材料[J], 2010, 44(S): 59-62.
WEI Y, LIU J, FENG H X, *et al.* Refractories [J], 2010, 44(S): 59-62.
- [23] 颜正国, 陈伟, 于景坤. 过程工程学报[J], 2009, 9(5): 1011-1016.
YAN Z G, CHEN W, YU J K. The Chinese Journal of Process Engineering [J], 2009, 9(5): 1011-1016.
- [24] YE J, ZHANG S W, LEE W E. Journal of the European Ceramic Society [J], 2013, 33(10): 2023-2029.
- [25] YE J, THACKRAY R P, LEE W E, *et al.* Journal of Materials Science [J], 2013, 48(18): 6269-6275.
- [26] DING D H, LV L H, XIAO G Q, *et al.* Ceramics International [J], 2019, 45(5): 6209-6215.
- [27] DING D H, LV L H, XIAO G Q, *et al.* International Journal of Applied Ceramic Technology [J], 2020, 17(2): 645-656.
- [28] DING D H, CHONG X C, XIAO G Q, *et al.* Ceramics International [J], 2019, 45: 16433-16441.
- [29] 罗明, 李亚伟, 金胜利, 等. 材料导报[J], 2010, 24(S1): 155-158.

- LUO M, LI Y W, JIN S L, *et al.* Materials Review[J], 2010, 24 (S1): 155–158.
- [30] ROUNGOS V, ANEZIRIS C G, BEREK H, *et al.* Refractories Worldforum[J], 2012, 4(1): 91–104.
- [31] ZHU T B, LI Y W, SANG S B, *et al.* Ceramics International[J], 2014, 40: 4333–4340.
- [32] MATSUO Y, TANAKA M, YOSHITOMI J, *et al.* Effect of the Carbon Nanofiber Addition on the Mechanical Properties of MgO-C Brick [C]//Proceedings of UNITECR'11. Kyoto: [s. n.], 2011.
- [33] ZHU T B, LI Y W, JIN S L, *et al.* Ceramics International[J], 2013, 39: 4529–4537.
- [34] ZHU F L, YANG Z, ZHAO J P, *et al.* New Carbon Materials[J], 2016, 31(2): 199–204.
- [35] YU Y, ZHAO N, SHI C, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2012, 37(7): 5762–5768.
- [36] GANTAYAT S, PRUSTY G, ROUT D R, *et al.* New Carbon Materials [J], 2015, 30(5): 432–437.
- [37] 朱天彬, 李亚伟, 桑绍柏. 硅酸盐通报[J], 2015, 34(9): 2436–2441.
- ZHU T B, LI Y W, SANG S B. Bulletin of the Chinese Ceramic Society[J], 2015, 34(9): 2436–2441.
- [38] ZHU T B, LI Y W, SANG S B, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2017, 37(4): 1789–1797.
- [39] MAHATO S, PRATIHAR S K, BEHERA S K. Ceramics International [J], 2014, 40(10): 16535–16542.
- [40] MAHATO S, BEHERA S K. Ceramics International[J], 2016, 42(6): 7611–7619.
- [41] ZHU T B, LI Y W, LUO M, *et al.* Ceramics International[J], 2013, 39: 3017–3025.
- [42] KANNO K, KOIKE N, KORAI Y, *et al.* Carbon[J], 1999, 37(2): 195–201.
- [43] 张雪松, 程瑛, 水恒福. 耐火材料[J], 2007, 41(4): 271–273.
- ZHANG X S, CHENG Y, SHUI H F. Refractories[J], 2007, 41(4): 271–273.
- [44] ANEZIRIS C G, BORZOV D, ULBRICHT J, *et al.* Low Emission Binders Based on Phenolic Resins with Carbo-Resin Additions for Improved MgO-C Refractories[C]//Proceedings of UNITECR'03. Osaka: [s. n.], 2003: 631–634.
- [45] ANEZIRIS C G, BORZOV D, ULBRICHT J. International Ceramic Review[J], 2003: 22–27.
- [46] 柳军, JACOB C. 耐火材料[J], 2006, 40(4): 256–259.
- LIU J, JACOB C. Refractories[J], 2006, 40(4): 256–259.
- [47] 谢婷. 过渡金属化合物掺杂酚醛树脂/沥青及其在 MgO-C 材料中应用[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2009.
- XIE T. Transition Metal Compound Doped Phenol Formaldehyde Resin/Pitch and Its Application in MgO-C Refractories[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2009.
- [48] 于晓燕. 复合酚醛树脂及其在碳复合耐火材料中的应用[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2012.
- YU X Y. Composite Phenol Formaldehyde Resin and Its Application in Carbon Containing Refractories[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2012.
- [49] 方伟. 木质素改性酚醛树脂的制备及其对镁碳材料结构与性能的影响[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2014.
- FANG W. Preparation of Lignin Modified Phenol Formaldehyde Resin and Its Effect on Structure and Properties of MgO-C Refractories[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2014.
- [50] 朱天彬. 镁碳耐火材料组成、结构及性能研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2015.
- ZHU T B. The Compositions, Structure and Properties of MgO-C Refractories[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2015.
- [51] ZHU T B, LI Y W, SANG S B, *et al.* Ceramics International[J], 2016, 42: 18833–18843.
- [52] ZHU B Q, WEI G P, LI X C, *et al.* Materials Research Innovations [J], 2014, 18(4): 267–272.
- [53] 汪贤, 朱伯铨, 李享成, 等. 耐火材料[J], 2014, 48(2): 94–97.
- WANG X, ZHU B Q, LI X C, *et al.* Refractories[J], 2014, 48(2): 94–97.
- [54] 朱伯铨, 魏国平, 李享成, 等. 硅酸盐学报[J], 2014, 42(6): 773–778.
- ZHU B Q, WEI G P, LI X C, *et al.* Journal of the Chinese Ceramic Society[J], 2014, 42(6): 773–778.
- [55] 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.
- [56] WEI G P, ZHU B Q, LI X C, *et al.* Ceramics International[J], 2015, 41(1): 1553–1566.
- [57] HU Q H, WANG X T, WANG Z F. Ceramics International[J], 2013, 39(7): 8487–8492.
- [58] JANSEN H, ANEZIRIS C G, HAMPEL M, *et al.* Microstructure and Mechanical Behavior of Magnesia-Carbon Bricks Bonded by Catalytically Activated Resins [C]//Proceedings of UNITECR'07. Dresden: [s. n.], 2007: 38–42.
- [59] ANEZIRIS C G, JANSEN H, HAMPEL M, *et al.* Steelmaking[J], 2007, 23(2): 45–49.
- [60] TALABI S I, LUZ A P, LUCAS A A, *et al.* Ceramics International [J], 2018, 44: 3816–3824.
- [61] TALABI S I, LUZ A P, PANDOLFELLI V C, *et al.* Progress in Natural Science: Materials International[J], 2019, 29: 71–80.
- [62] RENDA C G, BERTHOLD R, VENÂNCIO T, *et al.* Ceramics International[J], 2019, 45: 12196–12204.
- [63] RASTEGAR H, BAVAND-VANDCHALI M, NEMAT A, *et al.* Physica E[J], 2018, 101: 50–61.
- [64] RASTEGAR H, BAVAND-VANDCHALI M, NEMAT A, *et al.* Ceramics International[J], 2019, 45: 3390–3406.

- [65] WANG J K, DENG X G, ZHANG H J, *et al.* Interceram-International Ceramic Review[J], 2015, 64(3): 86-89.
- [66] WANG J K, DENG X G, ZHANG H J, *et al.* Interceram-International Ceramic Review[J], 2016, 65(7): 24-27.
- [67] WANG J K, DENG X G, ZHANG H J, *et al.* Physica E[J], 2017, 86: 24-35.
- [68] 朱天彬, 李亚伟, 桑绍柏, 等. 耐火材料[J], 2013, 47(5): 381-387.
ZHU T B, LI Y W, SANG S B, *et al.* Refractories[J], 2013, 47(5): 381-387.
- [69] ZHU T B, LI Y W, SANG S B, *et al.* Journal of Ceramic Science and Technology[J], 2016, 7: 127-134.
- [70] BAVAND-VANDCHALI M, GOLESTANI-FARD F, SARPOOLAKY H, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2008, 28: 563-569.
- [71] 谢朝晖, 叶方保. 耐火材料[J], 2010, 44(2): 89-91.
XIE Z H, YE F B. Refractories[J], 2010, 44(2): 89-91.
- [72] GHASEMI-KAHRZSANGI S, DEHSHEIKH H G, KARAMIAN E. Ceramics International[J], 2017, 43: 15472-15477.
- [73] GHASEMI-KAHRZSANGI S, DEHSHEIKH H G, BOROUJERDNI M. Materials Chemistry and Physics[J], 2017, 189: 230-236.
- [74] DEHSHEIKH H G, GHASEMI-KAHRZSANGI S. Materials Chemistry and Physics[J], 2017, 202: 369-376.
- [75] LIU Z, YUAN L, YU J, *et al.* Advances in Applied Ceramics[J], 2019, 118(5): 249-256.
- [76] YU C, DING J, DENG C J, *et al.* Ceramics International[J], 2018, 44: 1104-1109.
- [77] CHEN Y, DENG C J, WANG X, *et al.* Construction and Building Materials[J], 2020, 240: 117964.
- [78] ZHU T B, LI Y W, JIN S L, *et al.* Ceramics International[J], 2015, 41: 3541-3548.
- [79] ZHU T B, LI Y W, SANG S B. Journal of Alloys and Compounds[J], 2019, 783: 990-1000.
- [80] ZHU B Q, WEI G P, LI X C, *et al.* International Journal of Materials Research[J], 2014, 105(6): 593-598.
- [81] LUO W, ZHU B Q, LI X C, *et al.* International Journal of Materials Research[J], 2016, 107(4): 333-339.
- [82] 朱强, 孙勇, 于景坤, 等. 材料与冶金学报[J], 2008, 7(2): 118-121.
ZHU Q, SUN Y, YU J K, *et al.* Journal of Materials and Metallurgy [J], 2008, 7(2): 118-121.
- [83] MA B Y, ZHU Q, SUN Y, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2010, 26(8): 715-720.
- [84] 葛胜涛, 程峰, 毕玉保, 等. 机械工程材料[J], 2018, 42(10): 67-71.
GE S T, CHENG F, BI Y B, *et al.* Materials for Mechanical Engineering[J], 2018, 42(10): 67-71.
- [85] FU L P, GU H Z, HUANG A, *et al.* Ceramics International[J], 2020, 46: 959-967.

(编辑 吴 锐)



特约撰稿人朱天彬

朱天彬：男，1985年生，武汉科技大学材料与冶金学院副教授、硕士生导师。2015年获武汉科技大学博士学位，2016~2018年在清华大学材料学院从事博士后

研究工作。一直从事耐火材料和先进陶瓷材料的研究工作，重点开展低碳耐火材料的微结构设计及断裂行为研究、先进陶瓷材料振荡压力烧结新技术与烧结理论

研究和高强度高韧性陶瓷材料制备及与材料缺陷的关联性研究，在 *Journal of the American Chemical Society*, *Journal of the European Ceramic Society* 等国内外重要学术

期刊上发表SCI论文50余篇，获中国授权发明专利4项。获湖北省科技进步一等奖1项。入选湖北省“楚天学者计划”、湖北省青年科技晨光计划和武汉市青年科技朝阳计划。