

B₄C-MgO 复合粉体的自蔓延燃烧合成及其在低碳镁碳砖中的应用

韦 祎 柳 军 冯海霞 王 刚 王来稳 李代兵

中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司 河南省特种耐火材料重点实验室 河南洛阳 471039

摘 要 以工业级 B₂O₃、金属镁、炭黑或超细石墨为原料,采用自蔓延方式合成了 B₄C-MgO 复合粉体,并将其作为添加剂应用于低碳镁碳砖中。结果表明:(1)以炭黑为碳源,能合成出 B₄C-MgO 复合粉体,粉体中 B₄C 的晶粒尺寸为 0.5~2 μm,方镁石晶粒的为 5~10 μm,同时还有副产物 3MgO·B₂O₃ 和过量炭黑生成的石墨化炭黑存在;而以超细石墨为碳源则未能合成出 B₄C-MgO 复合粉体。(2)添加 B₄C-MgO 复合粉体的低碳镁碳试样具有良好的常温性能和热态强度,其抗氧化性能要优于添加市售碳化硼(*d*₅₀ = 36 μm)和添加金属 Al 的低碳镁碳试样的。

关键词 自蔓延燃烧合成, B₄C-MgO 复合粉体, 低碳镁碳砖, 抗氧化性

随着市场对特殊钢种的需求和炉外精炼工艺的发展,近年来低碳镁碳砖成为国内外耐火材料研究的热点之一^[1]。随着碳含量的降低,镁碳砖的抗渣渗透性、抗热震性和耐剥落性都受到了最直接的影响,其碳组分易于被氧化的矛盾也更加突出。Takanaga 等^[2]以单质硼和炭黑为原料,采用自蔓延燃烧法合成了 B₄C-部分石墨化炭黑复合粉体,并将其作为碳源和抗氧化剂应用于低碳镁碳砖中,改善了制品的结构,提高了其抗氧化性,取得了很好的效果;颜正国等^[3]以炭黑和硼酸为原料,采用碳热还原法合成了部分石墨化 B₄C-C 复合粉体,并添加到低碳镁碳砖中,表明添加复合粉体的低碳镁碳砖具有良好的常温物理性能、抗氧化性和抗热震性;朱伯铨等^[4]以硼粉和炭黑为原料,分别在真空和非真空条件下,采用自蔓延法进行了 B₄C-部分石墨化炭黑复合粉体的合成研究。这些研究都表明,与工业 B₄C 相比,复合粉体中的 B₄C 具有更好的保护碳不被氧化的特性。

在本工作中,拟以工业级 B₂O₃、金属镁、炭黑或超细石墨为原料,采用自蔓延燃烧法合成 B₄C-MgO 复合粉体,考察其理化性能,并将其添加到低碳镁碳砖中,希望改善低碳镁碳砖的组织结构,并提高其抗氧化性能。

1 试验

1.1 原料

合成复合粉体采用的主要原料为: *w*(B₂O₃) > 98% 的工业级 B₂O₃, *w*(Mg) > 98% 的金属镁, 炭黑,

*d*₅₀ = 14 μm 的超细石墨;制备低碳镁碳砖采用的原料为: *w*(MgO) > 98% 的大结晶电熔镁砂, *d*₅₀ = 14 μm 的超细石墨,预合成的 B₄C-MgO 复合粉体, *w*(B₄C) = 99%、*d*₅₀ = 36 μm 的市售 B₄C, *w*(Al) = 99%、粒度 ≤ 0.088 mm (180 目) 的金属 Al,黏度为 8~10 Pa·s 的热固性酚醛树脂。

1.2 试验方案

1.2.1 B₄C-MgO 复合粉体的合成试验

以工业级 B₂O₃、金属镁、炭黑或超细石墨为原料,采用自蔓延方式制备 B₄C-MgO 复合粉体。考虑到炭黑或超细石墨在反应组分中的比例较小,难于分散,特将其质量分数过量 20%,表 1 示出了各原料的配比。将各原料按比例称量后在球磨罐中混合 24 h,用 100 MPa 的压力压成 φ50 mm × 50 mm 的圆柱坯体,置于自蔓延反应炉中。反应结束后,得到粉体试样 TH-1 和 SM-1。

表 1 合成 B₄C-MgO 复合粉体的试验配比(*w*) %

试样	镁粉	B ₂ O ₃	炭黑	超细石墨
TH-1	48.0	46.6	5.4	0
SM-1	48.0	46.6	0	5.4

1.2.2 B₄C-MgO 复合粉体在低碳镁碳砖中的应用试验

将自蔓延法合成的 B₄C-MgO 复合粉体 TH-1 作为抗氧化剂添加到 *w*(C) ≈ 5% 的低碳镁碳砖中,并与

* 韦祎:男,1983 年生,硕士,工程师。
E-mail: wyustb@163.com
收稿日期:2010-07-10

编辑:柴剑玲

传统的金属 Al、市售 B₄C (*d*₅₀ = 36 μm) 等抗氧化剂进行常温和高温性能以及中高温下的抗氧化性比较。其试验配比如表 2 所示。

试样编号	A5	B5	C5	D5
电熔镁砂	93	94.5	95	92
超细石墨	5	5	5	5
抗氧化剂 (金属 Al)	2	0.5	0	3
树脂(外加)	3.5	3.5	3.5	3.5

1.3 性能检测

采用 X 射线衍射仪 (Cu, Ka 辐射) 鉴定合成粉体的物相, 并利用系统软件对其组成进行半定量分析; 采用扫描电镜对合成粉体的物相、粒度和形貌进行了研究。

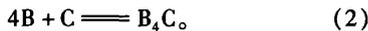
按国标 GB/T 2997—2000、GB/T 5072—2008 和 GB/T 3002—2004 分别测定低碳镁碳砖试样于 200 °C 24 h 处理后的显气孔率和体积密度、常温耐压强度、高温抗折强度 (1 400 °C 0.5 h, 埋炭)。在空气气氛中进行低碳镁碳试样的抗氧化试验, 试验条件为 1 000 °C 2 h 和 1 400 °C 2 h, 氧化后试样沿其轴线垂直从中间切开, 观察脱碳层形貌, 测量脱碳层厚度, 并计算脱碳率 (即脱碳面积与试样截面面积之比)。

2 结果与讨论

2.1 B₄C-MgO 复合粉体的合成

2.1.1 热力学条件计算

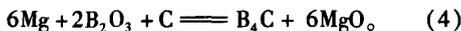
以工业级 B₂O₃、金属镁、炭黑或超细石墨为原料, 采用自蔓延方式制备 B₄C 粉体时, 体系的化学反应按以下方程式分步进行:



此过程中可能还存在副反应:



因此, 自蔓延反应的最终方程式为:



绝热温度 *T*_{ad} 是描述自蔓延反应热力学可行的重要参数。Merzhanov 等^[5]认为 *T*_{ad} > 1 800 K 时, 自蔓延反应即可满足热力学反应条件。公式(5)中:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \int_{298}^{T_{\text{mp}}} \Delta C_{p1} dT + \Delta H_m + \int_{T_{\text{mp}}}^{T_{\text{ad}}} \Delta C_{p2} dT, \quad (5)$$

式中: Δ*H*₂₉₈^o 为产物在 298 K 时的标准生成焓; Δ*C*_p 为产物比定压热容; *T*_{mp} 为各物质的熔点。根据无机热力学数据手册中的标准数据计算出反应(4)的绝热燃烧温度 *T*_{ad} = 2 749.5 K > 1 800 K。因此, 该反应满足

自蔓延进行的热力学条件。

2.1.2 反应产物的 XRD 结果分析

图 1 示出了反应产物 TH-1 和 SM-1 的 XRD 图谱。以炭黑为碳源的反应产物 TH-1 中主成分为 MgO, 并有 10% ~ 20% 质量分数的 B₄C 产生, 另外还有部分 3MgO · B₂O₃ 副产物生成。以石墨为碳源的反应产物 SM-1 中主成分为 3MgO · B₂O₃、MgO, 另外还有少量的 Mg₂B₂O₅ 和未反应的石墨, 而未见到 B₄C 生成, 这可能是由于石墨的反应活性较低, 再者反应体系中碳源的量很小, 故导致在该反应条件下未能满足动力学条件。

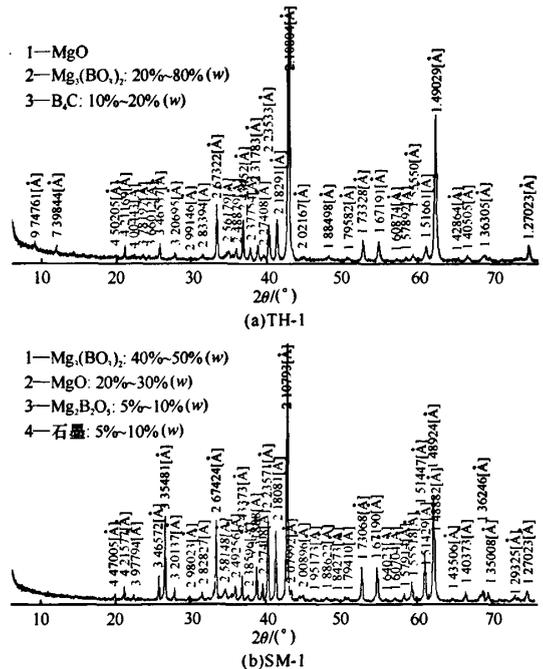


图 1 反应产物 TH-1 和 SM-1 的 XRD 图谱

将 B₄C-MgO 复合粉体 TH-1 进行反复酸洗, 干燥后的粉体的残余质量约为产物 TH-1 的 17%, 接近理论产量的 18.7%。

图 2 示出了酸洗后 TH-1 粉体的 XRD 图谱, 可见其成分为 B₄C 和石墨化炭黑。根据式(6)和(7)可计算出炭黑的石墨化度 *G* 及 B₄C 含量 *w*^[6]:

$$G = \frac{0.3440 - d_{002}}{0.3440 - 0.3354} \times 100\%, \quad (6)$$

$$w = \frac{I_{\text{B}_4\text{C}}}{I_{\text{C}} + I_{\text{B}_4\text{C}}} \times 100\%. \quad (7)$$

式中: 0.3440 为完全未石墨化碳素材料的层间距, nm; 0.3354 是理想石墨晶体的层间距, nm; *d*₀₀₂ 是被测碳素材料 (002) 面的层间距, nm; *I*_{B₄C} 是 B₄C 的 (021) 面的衍射强度; *I*_C 是 C 的 (002) 面的衍射强度。

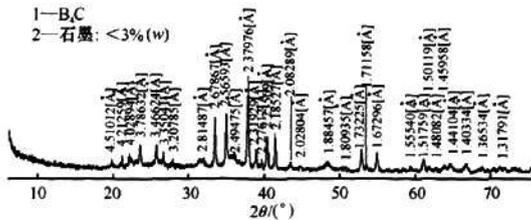


图2 反应产物 TH-1 酸洗后的 XRD 图谱

由于自蔓延反应进行得很快,且内部温度非常高,因此炭黑在该条件下容易被瞬间石墨化。经计算得出,该炭黑的石墨化程度为 75.28%。合成产物中 B_4C 的质量分数约为 97%,石墨化炭黑的质量分数约为 3%。

2.1.3 B_4C-MgO 复合粉体的 SEM 分析

图3是合成产物 TH-1 粉体的 SEM 照片。因为该体系的反应是分步反应,当 Mg 与 B_2O_3 反应还原出单质硼之后才会生成 B_4C ,由于自蔓延的引爆温度低于硼的熔点 2 300 °C,因此中间产物硼以固态存在,固态的硼与碳通过扩散反应生成 B_4C ,反应速度取决于硼与碳的物理距离以及相互扩散速度。由于炭黑粉体堆积密度小,比表面积大且易分散,因此在球磨过程中炭黑能与 B_2O_3 以及金属 Mg 粉充分混合;又由于燃烧波的移动速度既快又稳定,故而生成的 B_4C 晶粒难以长大,且粒度较小,均为 0.5 ~ 2 μm ,远低于

市售破碎 B_4C 产品的粒度(一般为 $d_{50} > 30 \mu m$)。方镁石晶粒在分步反应初期即出现,但由于燃烧波移动较快,其晶粒亦难以充分发育长大,晶粒尺寸为 5 ~ 10 μm 。随着燃烧波的推进,体系内产生较大温度梯度, MgO 蒸气在燃烧波离开后二次沉积于方镁石晶粒表面,形成典型的方镁石台阶生长结构,阶高 < 0.2 μm ^[7],见图 3(a)。另外,体系中 MgO 和 B_2O_3 易于挥发而发生反应生成 $3MgO \cdot B_2O_3$,分布于形成的 B_4C 周围,见图 3(b)。

图4是合成产物 TH-1 经酸洗、干燥后的 SEM 照片。从中可看出, B_4C 颗粒大小均匀,尺寸分布在 0.5 ~ 2 μm ,酸洗去除 B_4C 表面的 $3MgO \cdot B_2O_3$ 等包覆物后,呈现出棱角分明的 B_4C 显微结构,但由于高温持续时间较短以及界面生长被限制等原因,产物中的 B_4C 并未发育成其特有的菱形六面体。

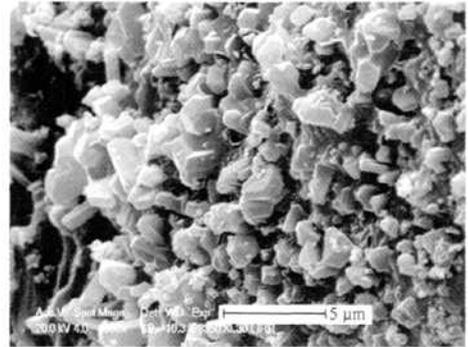
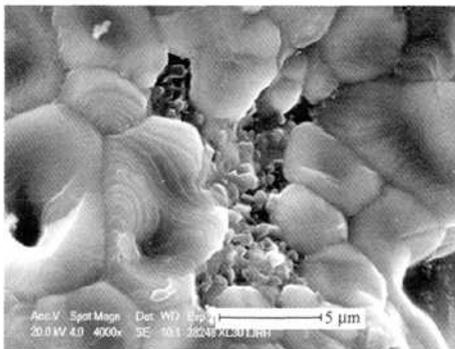
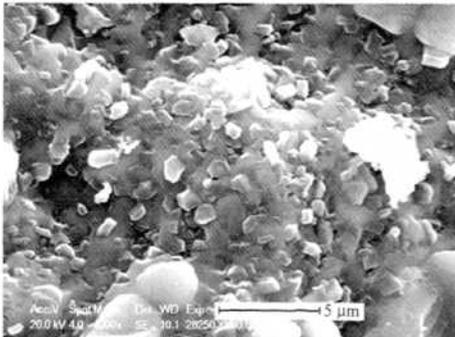


图4 TH-1 粉体酸洗后的 SEM 照片



(a) MgO 与 B_4C 和 $3MgO \cdot B_2O_3$ 的聚集体



(b) B_4C 和 $3MgO \cdot B_2O_3$ 的聚集体

图3 合成产物 TH-1 粉体的 SEM 照片

2.2 B_4C-MgO 复合粉体在低碳镁碳砖中的应用

表3示出了加入不同抗氧化剂的低碳镁碳砖试样的性能指标。

表3 低碳镁碳砖试样的性能指标

项目	A5	B5	C5	D5
耐压强度/MPa	56.4	60.8	57.5	64.7
显气孔率/%	200 °C 24 h 5.4	8.8	9.3	5.2
体积密度/($g \cdot cm^{-3}$)	2.96	2.94	2.97	2.95
高温抗折强度/MPa	1 400 °C 0.5 h 7.56	5.64	4.55	6.09
脱碳层厚度/mm	1 000 °C 2 h 4.63	4.03	13.42	3.51
	1 400 °C 2 h 10.12	8.46	15.33	8.20
脱碳率/%	1 000 °C 2 h 33.6	29.6	80.0	25.7
	1 400 °C 2 h 64.0	56.1	86.0	54.8

各试样在 200 °C 24 h 的条件下,树脂的固化结合决定了试样的强度,配料的粒度分布等因素决定了组织结构的致密度,因此这几个试样在该处理温度下的耐压强度、显气孔率、体积密度指标差异较小。其中,由于添加的 B_4C-MgO 复合粉体 TM-1 的粒度较小,对低碳镁碳试样的组织结构致密有积极作用,使得该试样的耐压强度较高,气孔率较低。

未加抗氧化剂的空白样 C5 在 1 400 ℃ 0.5 h 的热态抗折强度要明显低于添加抗氧化剂的试样 A5、B5、D5,这是由于金属 Al 在热态下形成 Al_2O_3 和 AlN 而提高高温强度, B_4C 能与树脂炭化过程中释放出的 CO、 H_2O 等充分反应,并能对树脂炭化产生的次生碳骨架的石墨化有催化作用,可以显著增强树脂碳骨架与石墨间的物理、化学相容性,使之成为结构性相近的整体,从而稳定提高材料的高温性能^[8]。而添加 B_4C -MgO 复合粉体的试样 D5 的热态抗折强度优于添加市售 B_4C 的试样 B5,这是由于其中的 B_4C 粒度更细,分散性更好,活性更高。

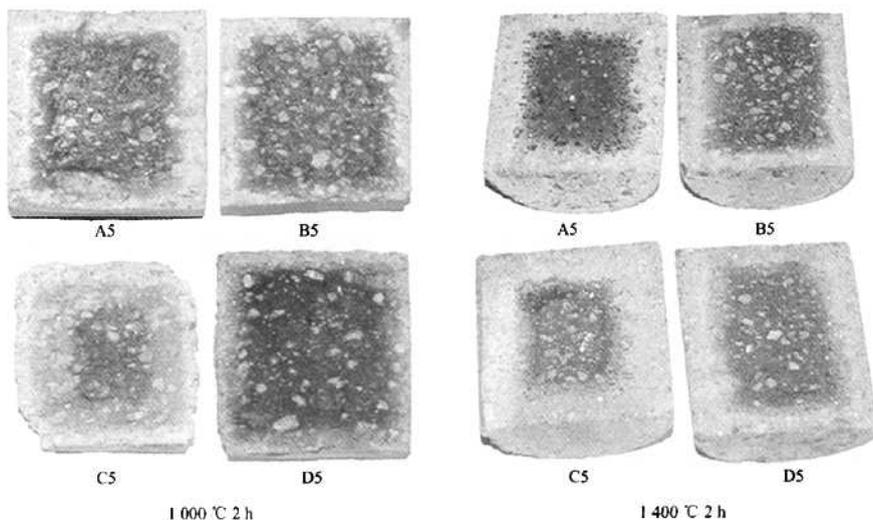


图5 各低碳镁碳试样在空气气氛中经不同温度氧化后的剖面照片

3 结论

(1)以工业级 B_2O_3 、金属镁、炭黑为原料,采用自蔓延方式可制备出 B_4C -MgO 复合粉体,复合粉体中 B_4C 的粒度约为 0.5 ~ 2 μm ,方镁石晶粒为 5 ~ 10 μm ,同时还有副产物 $3MgO \cdot B_2O_3$ 和过量炭黑生成的石墨化炭黑存在。而以工业级 B_2O_3 、金属镁、超细石墨为原料,采用自蔓延方式未能生成 B_4C -MgO 复合粉体。

(2)添加 B_4C -MgO 复合粉体的低碳镁碳试样具有良好的常温性能和热态强度,其抗氧化性能要优于添加市售碳化硼($d_{50} = 36 \mu m$)和添加金属 Al 的低碳镁碳试样。

参考文献

[1] 曾存峰,田守信,徐延庆. 国外低碳镁碳耐火材料的研究进展

图5示出了空气气氛中各低碳镁碳试样在 1 000、1 400 ℃ 下的抗氧化情况。不添加抗氧化剂的试样 C5 脱碳现象严重,而相比于添加金属 Al 的试样 A5,含 B_4C 的试样 B5、D5 的抗氧化能力更佳。试样 D5 中加入 3% 质量分数的自蔓延产物(根据物相组成折算其中含有约 0.5% 质量分数的 B_4C),其抗氧化性能要优于试样 B5。这是由于试样 D5 中自蔓延生成的 B_4C 较市售 B_4C 的晶粒更为细小,分散性较好,比表面积更大,具有更高的反应活性,且高温下复合粉体中的液态 $Mg_3(BO_3)_2$ 能够起到填充气孔,防止氧化的作用。

[J]. 河南冶金,2006,14(3):3-5.

- [2] Tamura S, Ochiai T. Nano-tech refractories—I: The development of the nano structural matrix[C]//Proc of the UNITECR'03, Osaka, Japan,2003:517-520.
- [3] 颜正国,陈伟,于景坤,等. B_4C -C 复合粉体的合成及其在低碳镁碳砖中的应用[J]. 过程工程学报,2009,9(5):1 011-1 016.
- [4] 朱伯铨,姚亚双,张文杰,等. B_4C -部分石墨化炭黑复合粉体的合成及其抗氧化性[J]. 耐火材料,2006,40(5):321-323.
- [5] Merzhanov A G, IN; Z. A Munir, et al. Combustion and plasma synthesis of high temperature materials[M]. New York Vch Publishers, 1990:204-251.
- [6] 李崇俊,马伯信,霍肖旭,等. 硼在碳/碳复合材料中的状态及其催化石墨化作用[J]. 材料工程,1998(12):3-7.
- [7] 高振昕,平增福,张战营,等. 耐火材料显微结构[M]. 北京:冶金工业出版社,2002:242-243.
- [8] 王继刚,郭金贵,刘朗,等. B_4C 在石墨高温粘接过程中的组成和结构变化及改性机制[J]. 新型炭材料,2000,15(2):16-20.

B4C-MgO复合粉体的自蔓延燃烧合成及其在低碳镁碳砖中的应用

作者: 韦祎, 柳军, 冯海霞, 王刚, 王来稳, 李代兵

作者单位: 中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司 河南省特种耐火材料重点实验室 河南洛阳 471039

本文读者也读过(10条)

1. 叶国田, 贾全利, 李素平, 刘新红, 黄亚冬, 陈留刚, 许大燕 耐火材料研究中的几个问题和体会[会议论文]-2010
2. 樊海兵, 李亚伟, 桑绍柏, 罗焰, 卫忠贤 刚玉含量对镁铝碳质材料性能的影响[会议论文]-2010
3. 李纪伟, 赵辉, 高光辉, 周安宏 添加陶粒支撑剂及支撑剂坯体料对高铝浇注料性能的影响[会议论文]-2010
4. 涂军波 连铸中间包内衬材料的研究进展[会议论文]-2010
5. 苏新祿, 周宁生, 张三华, 钟香崇, 叶方保 A1ON的氧化行为及其与MgO和MgAl₂O₄的作用[期刊论文]-耐火材料 2002, 36(3)
6. 胡鹏, 侯峰, 段斌文, 徐跃华 陶瓷纤维材料在出口集合管中的应用[会议论文]-2008
7. 李心慰, 李志坚, 吴锋, 徐娜 矾土基浇注料基质浆体ζ电位和流变特性的研究[会议论文]-2010
8. 王海梅, 王刚, 王来稳, 王龙庆, 周继伟, 姜欣 Mo₃Al₈的自蔓延燃烧合成[会议论文]-2010
9. 熊继全, 蒋明学, 彭云涛, 代洁, 黄刚 添加物对Al₂O₃-TiN复合材料强韧性的影响[会议论文]-2010
10. 丁玉龙, 邓华容 金属锯、砂轮锯的结构特点及优缺点分析和比较[会议论文]-2010

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Conference_7353087.aspx