

镁碳砖的研究现状与发展趋势

姚华柏¹⁾, 姚苏哲²⁾, 骆昶²⁾, 陈俊红¹⁾, 侯新梅²⁾✉, 孙加林¹⁾

1) 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083 2) 北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室, 北京 100083
✉通信作者, E-mail: houxinmei01@126.com

摘要 综述了近年来国内外镁碳质耐火材料的发展和研究现状, 尤其对镁碳砖抗氧化剂和镁碳砖低碳化等方面的研究与发展状况进行了分析和汇总. 在此基础上提出了镁碳砖未来的研究方向, 即通过成分优化和结构设计, 提升和发挥传统材料的性能; 研究开发高性能抗氧化剂; 镁碳砖低碳化方法的改进及性能评估.

关键词 镁碳砖; 发展趋势; 低碳化; 微观结构; 抗氧化剂

分类号 TQ175.7

Current research and developing trend of MgO-C bricks

YAO Hua-bai¹⁾, YAO Su-zhe²⁾, LUO Chang²⁾, CHEN Jun-hong¹⁾, HOU Xin-mei²⁾✉, SUN Jia-lin¹⁾

1) School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China
2) State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China
✉Corresponding author, E-mail: houxinmei01@126.com

ABSTRACT This paper summarizes current developments and ongoing research of MgO-C bricks, both at home and abroad, and especially analyzes antioxidant and low-carbon aspects. A future research direction regarding MgO-C bricks was proposed based on the discussion. Specifically, the property improvement of traditional MgO-C bricks through component optimization and structural design, the development of a new antioxidant, improvement of MgO-C bricks in low-carbon methods, and evaluation of corresponding properties, were proposed.

KEY WORDS MgO-C bricks; developing trend; low-carbon treatment; microstructure; antioxidant

作为耐火材料的主要下游产业之一, 钢铁工业的每次重大技术进步都离不开耐火材料的支撑. 在19世纪后期, 硅质耐火材料的出现促进了以酸性渣为基础的平炉炼钢, 而基于碱性渣系的转炉炼钢技术的出现也促进了白云石和氧化镁等碱性耐火材料的发展^[1-2]. 随着冶炼强度提高及一些炉外精炼的应用, 传统耐火材料难以满足生产工艺; 20世纪70年代镁碳砖(方镁石-碳砖)出现使得一系列精炼技术得以实现和推广. 到目前为止, 在转炉、电炉、钢包渣线等部位仍然是镁碳砖, 还未出现替代镁碳

砖的耐火材料; 在以后相当长时间内, 镁碳砖仍将不断发展、完善, 并持续担当重任^[1].

为使镁碳砖的研究更趋深入, 本文将从镁碳砖演变历程、设计原则、研究现状以及发展方向等方面进行文献总结和提炼, 以便为镁碳砖的创新提供参考.

1 镁碳砖的演变历程及设计原则

1.1 演变历程

氧化镁质耐火材料具有很好的高温性能, 但是

收稿日期: 2017-08-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51572019, U1460201); 国家优秀青年基金资助项目(51522402); 中央高校基本科研业务费资助项目(FRF-TP-15-006C1)

抵抗高温熔渣的渗透性和热震稳定性却较差^[3-4]。如何抑制熔渣渗入,改善热震性能,这对镁质耐火材料是非常重要的,也是致力改进的重要方向。

碳的熔点高、导热系数大且热膨胀系数很小,最重要的是碳对熔渣的润湿性较低,这些正是镁质耐火材料改善抗熔渣渗透和热震稳定性所需要的,因此,碳与氧化镁的复合很早就成了耐火材料的研究方向^[5]。

碳分为晶质碳和非晶质碳。晶质碳主要是指鳞片石墨,而非晶质碳主要指炭黑及由沥青、煤焦油等炭化的产物等。相比非晶质碳,石墨具有更为出色的抵抗熔融金属和熔渣浸润的性能,但由于没有合适的结合剂作为桥梁,MgO和石墨的复合一直未能实现。而以沥青、煤焦油等作为结合剂、借助于其炭化所形成的氧化镁,碳质材料则得到了很快的发展,像早期在转炉炼钢中扮演重要角色的煤焦油结合镁砖、煤焦油结合白云石砖等。但是由于煤焦油中含有大量挥发性组分,且固化缓慢,导致煤焦油结合砖存在结构不致密、污染环境和使用寿命低等弱点。

20世纪70年代热硬性酚醛树脂结合剂的出现解决了镁砂和石墨的复合问题,自此,镁碳砖在转炉、钢包、电炉、水口、滑板等诸多炼钢领域全面铺开,并在耐火材料和炼钢领域持续了几十年的黑色革命^[6]。

1.2 设计原则

镁碳砖是由镁砂、石墨、酚醛树脂结合剂和抗氧化剂等组成的复合材料;为使镁碳砖发挥其最大性能,其在设计时需要考虑结构匹配和原料的属性等。

在结构方面遵循的主要原则为:①按照最紧密堆积原理设计颗粒配比,以使镁碳砖较为致密;②石墨除包覆在镁砂颗粒表面外,还要部分存在于基质中,这样可以减弱熔渣沿方镁石晶界的侵蚀和在基质中的渗透,降低镁碳砖的损毁;③借助石墨等在镁砂骨料表面的包覆缓解镁砂骨料的膨胀应力;④抗氧化剂的分布要尽量与石墨和酚醛树脂的分布相匹配。

对于低碳镁碳砖(碳总质量分数不超过8%)或超低碳镁碳砖(总碳质量分数不超过3%),因碳含量较低,不足以形成连续的碳网络,此时镁碳砖的组织结构的设计就显得尤为重要^[7-8];而对于质量分数为10%~20%的传统镁碳砖,其结构设计相对简单。

用于镁碳砖的镁砂主要有电熔镁砂和烧结镁砂。普通电熔镁砂的方镁石结晶粒度一般大于80 μm ,大结晶镁砂的结晶粒度一般在2000~15000

μm ,而烧结镁砂的结晶粒度相对较小,一般大于40~60 μm ^[9]。由于熔渣侵入镁砂一般沿晶界进行,因此,在要求抗熔渣侵蚀性较好的镁碳砖中,镁砂尽量选择结晶粒度较大、晶界少的电熔镁砂,甚至大结晶电熔镁砂。

鳞片石墨一般选用-197、-196等,即粒度大于100目、纯度高于97%或96%(质量分数)。结合剂为热硬性酚醛树脂,其通过固化过程中自身链段发生交联反应形成的网状结构来构建镁砂颗粒与石墨等之间的机械互锁力^[10]。

为防止因石墨和树脂碳氧化而导致镁碳砖结构破坏,在镁碳砖中要加入与氧亲和力较强的一些组分,使其在石墨或树脂碳氧化前先行与氧结合,从而达到防止石墨氧化的目的,这种组分就叫作抗氧化剂,像金属Al、Si、Al-Mg合金等以及 B_4C 、ZrB等^[11-12]。抗氧化剂是非常重要的,这也是在镁碳砖方面研究最多的方向。

2 镁碳砖的研究现状

镁碳砖主要用于与冶金熔体接触的部位,且为碳质复合材料,因此,镁碳砖损毁的因素主要有熔渣侵蚀和氧化,这两个方向也是镁碳砖研究中最深入的方向。在强度方面,高温抗折强度作为衡量镁碳砖高温强度的基本指标,也是镁碳砖中的重要研究方向之一。另外,近年来随着对钢材品质要求的提升,在镁碳砖低碳化方面也进行了较多的研究。下面,将从这4个方面对镁碳砖近些年来的研究状况进行回顾和汇总。

2.1 抗熔渣侵蚀性

镁碳砖最主要的应用是转炉炉衬和钢包渣线,但是,由于转炉渣和钢包精炼渣的化学成分、氧化性以及操作条件等不同,其对镁碳砖的损毁机制也是不一样的,由此在镁碳砖的研究过程中所采取的技术路线也是有所区别的。因此,关于镁碳砖抗熔渣侵蚀性方面的研究将主要从转炉镁碳砖和钢包渣线镁碳砖两个方面展开。

2.1.1 转炉用镁碳砖

转炉渣的典型成分(质量分数)为:CaO 50%, Al_2O_3 18%, SiO_2 24%, ΣFe 25%;该种渣的碱度大、黏度也较高,最重要的是该渣中的 $\Sigma\text{Fe}_x\text{O}$ 含量较高,对镁碳砖的氧化作用比较强。转炉炉衬使用寿命一般要求为几千炉甚至一、二万炉,因此,对转炉镁碳砖抵抗熔渣渗透和侵蚀性能的要求还是非常高的。

转炉镁碳砖的骨料一般采用电熔镁砂97(MgO

质量分数 $\geq 97\%$)或电熔镁砂98(MgO质量分数 $\geq 98\%$)。碳质量分数一般为 $12\% \sim 16\%$ 。抗氧化剂一般为金属铝粉、金属硅粉等。转炉镁碳砖的碳含量相对较高,主要着眼于提高抗渗透性和耐剥落性。

由于转炉渣黏度较高,镁碳砖在使用过程中一般会在工作端形成炉渣层、反应层、脱碳层和原砖层等结构^[13],如图1。转炉镁碳砖在使用中除承受钢水搅拌和冲击所带来的机械损毁外,主要是熔渣的渗透和侵蚀。由于转炉为吹氧操作,且渣中含有较多的 $\Sigma\text{Fe}_x\text{O}$,因此,镁碳砖工作端的碳很容易被氧化而形成脱碳层,结构疏松的脱碳层很容易被熔渣渗透,形成反应层。而 Fe_xO 的存在使熔渣与镁碳砖表面形成 $\text{Mg}(\text{Fe})\text{O}$ 或 MgFe_2O_3 等的黏接层,由此形成了层带结构。

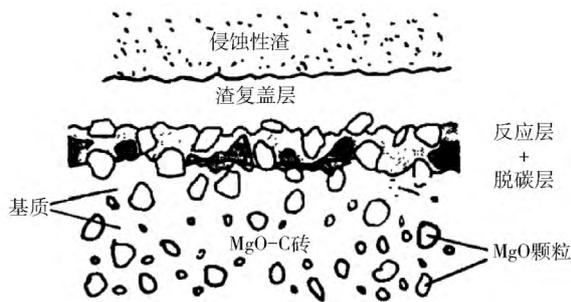


图1 转炉镁碳砖工作端示意图^[13]

Fig. 1 Diagrammatic sketch of MgO-C bricks in converter^[13]

转炉渣除沿着气孔和脱碳层渗入、损毁镁碳砖外,还沿着方镁石的晶界渗入而解离镁砂颗粒,如图2。熔渣层中主要存在 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 和 $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 两相,即C和D相;侵蚀区域主要矿物为A、B和E,其中B为固溶了FeO的 $(\text{Mg},\text{Fe})\text{O}$ 相,A、E分别与熔

渣层的D、C相性质相近,相比之下,他们都多了一些MgO,尤其是A相还固溶了一些Si、Al元素。从A相在侵蚀区域的分布数量可以看出,低熔点 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 溶入于MgO晶界并与MgO层微量杂质元素的化学反应,对镁质耐火材料的溶蚀起到了主要作用。综上所述,对转炉镁碳砖性能改进的研究主要集中在镁砂、抗氧化剂和微观结构等方面^[14]。

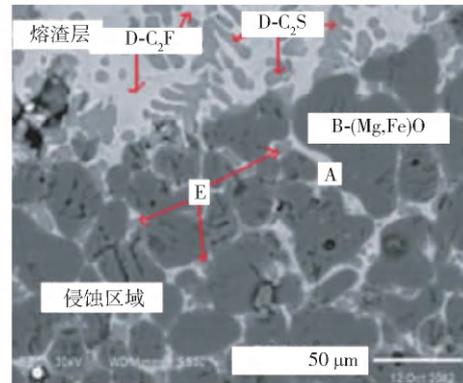


图2 转炉渣渗入到方镁石晶界处^[14]

Fig. 2 SEM image of periclase crystal boundary with permeated converter slag^[14]

方镁石结晶尺度和镁砂品位是影响镁碳砖抵抗侵蚀性的关键因素之一。尹明强等^[15]选用四种不同的镁砂研究了种类及其临界粒度对低碳镁碳砖性能的影响,镁砂的理化性能见表1。结果表明:电熔镁砂纯度高、方镁石结晶尺度大,则试样的体积稳定性和抗渣性能就越好,如图3。镁砂中的杂质成分 CaO 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 和 SiO_2 等一般存在于方镁石的晶界处,而熔渣主要沿晶界渗入,这也就是为什么镁砂品位低的镁碳砖的抗侵蚀性能相对较差的原因。

表1 镁砂理化性能指标^[15]

Table 1 Physicochemical property of magnesite clinker^[15]

镁砂种类	质量分数/%					体积密度/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	显气孔率/ %
	MgO	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	灼减量		
98 大结晶电熔	98.01	0.83	0.38	0.32	0.16	3.50	1.4
97 电熔	97.08	1.50	0.77	0.35	0.20	3.52	1.5
97 烧结	97.23	1.02	0.41	0.50	0.16	3.32	2.8
96 电熔	96.51	1.24	1.39	0.41	0.25	3.49	1.5

另外,镁砂中杂质 CaO/SiO_2 (C/S)比值也很关键。当 $C/S \leq 2$ 且含量较高时,低熔点的硅酸盐包裹在方镁石晶体周围;当 $C/S \geq 2$ 时,硅酸盐呈孤立状存在于方镁石晶粒晶界,方镁石晶体则彼此直接结合,高温性能较好;以该镁砂制备的镁碳砖的抗熔渣侵蚀性也较好^[16]。因此,转炉镁碳砖一般选用C/S大于2的电熔镁砂。在转炉兑铁侧、耳轴或渣线镁

碳砖大都采用质量分数98%的电熔镁砂,而像熔池、炉帽等部位的原料可以相对降低一些。一般讲,在熔渣侵蚀严重,要求苛刻的部位通常选择品位较高,结晶尺度较大的镁砂,像杭文明与王远林^[17]在其发明的一种新型转炉自动挡渣滑动水口中就选用了98%电熔镁砂。另外,电熔镁砂的临界粒度增加也可以改善镁碳砖的抗渣性能,但要颗粒级配合适。

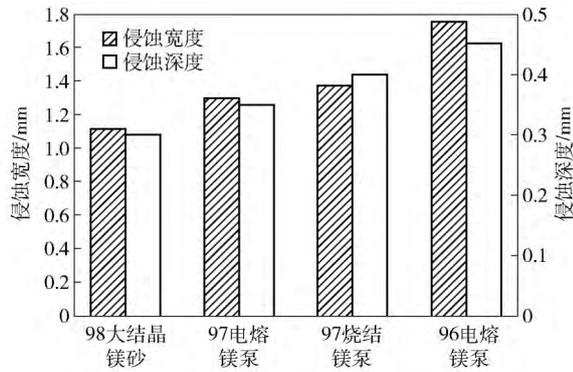


图 3 不同镁砂种类试样经 1600 °C 3 h 热处理后的抗渣侵蚀宽度和深度^[15]

Fig. 3 Slag penetration width and depth of different magnesite clinkers after treatment at 1600 °C for 3 h^[15]

镁碳砖抵抗熔渣渗透、侵蚀等除与镁砂品位和结晶尺度相关外,还与镁碳砖的结构有关,即颗粒级配、颗粒间的界面结构等。王长明等^[18]基于 Andreassen 公式计算了颗粒级配,并研究了 3 种镁砂临界粒度和粒度分布系数对低碳镁碳砖常温物理性能、抗氧化性及抗侵蚀性的影响。结果表明:适当的镁砂临界粒度和颗粒级配可增大石墨与镁砂的接触表面,减缓镁砂高温条件下的热膨胀应力,提高抗侵蚀性能;并得出临界粒度为 3 mm 时较好。对于临界颗粒、石墨含量或抗氧化剂不同时,则镁碳砖的结构设计也有所不同。

为强化镁碳砖的抗渗透性,近几年在纳米碳强化基质方面进行了较多的研究工作。相比常用的石墨等,纳米碳粒度小、比表面积大、反应活性高,其在引入镁碳砖后可以起到如下强化机制:(1)有助于形成晶须、纤维或者化合物等,如棒状碳化铝;(2)可以更均匀分散在耐火材料的基体中,更好地填充空隙而强化材料的性能;(3)原位生成相的分布更为均匀,较常规的仅添加石墨的材料表现出更高的抗渣性和高温抗折强度等。Behera 等^[19]采用 N220 和添加金属 Al 粉等使低碳镁碳砖表现出很好的抗氧化性和高温强度。如图 4~5,镁碳砖试样按照抗氧化剂添加种类的不同分为了 3 组,Al 粉: Al0、Al1; Si 粉: Si0、Si1; Mg 粉: Mg0、Mg1,每组内的 0、1 分别表示未添加和添加了 1% 质量分数的纳米炭黑。结果表明:不论添加何种金属抗氧化剂,与常规的含 16% 质量分数的石墨的试样相比,含有纳米碳的低碳镁碳砖在防氧化性和强度等方面具有更优良的性能。

2.1.2 精炼钢包渣线用镁碳砖

钢包渣线镁碳砖的骨料一般采用电熔 97.5 (MgO 质量分数 ≥ 97.5%)、98 (MgO 质量分数 ≥ 98%) 的普通电熔镁砂,而在使用条件苛刻的精炼

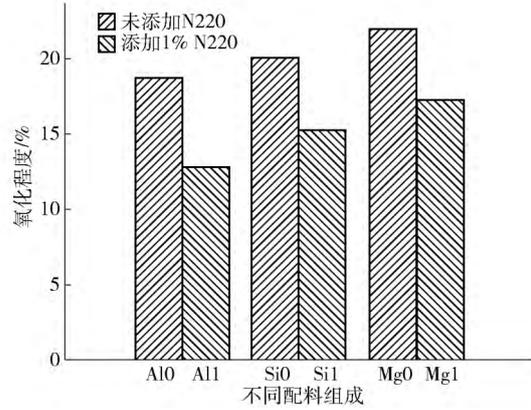


图 4 不同配料组成的熔渣渗透深度图^[19]

Fig. 4 Slag penetration depth of different batches^[19]

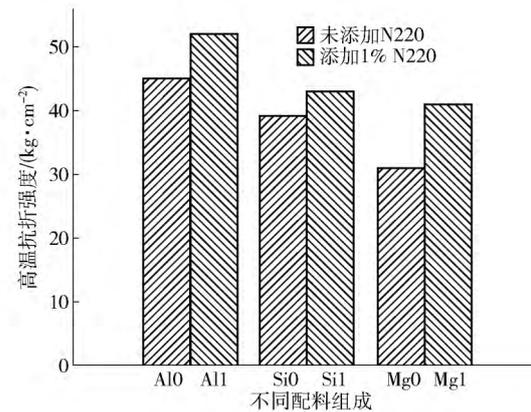


图 5 不同配料组成的高温抗折强度^[19]

Fig. 5 Hot rupture of different batches^[19]

中常采用大结晶电熔镁砂;碳质量分数一般为 10%~12%,抗氧化剂一般为金属铝粉、B₄C 等。相比转炉用镁碳砖,精炼钢包渣线镁碳砖的镁砂品位、结晶尺寸要相对好些。

在目前使用的精炼方式中,使用寿命较短,条件最为苛刻、损毁最为严重的是 LF 精炼。一般来讲,LF 精炼钢包渣线镁碳砖的使用寿命在 15~35 次,具体情况视具体操作有所不同。

图 6 即为镁碳砖在 LF 渣线上使用的微观结构。从中看出,LF 渣线砖使用中也为反应层、脱碳层和原砖层,但是相比较转炉镁碳砖而言,LF 渣线镁碳砖具有以下特点:①LF 渣线镁碳砖表面的黏渣量很少,基本上是裸露状态,或仅仅是薄薄一层;②工作面强度很低,镁砂颗粒近似是无黏结;③LF 渣在砖中的渗透深度很深。

镁碳砖的上述使用状况是与 LF 精炼渣及操作工艺相联系的。LF 精炼渣的主要成分(典型值,质量分数)为 CaO 58.24%, Al₂O₃ 33.42%, SiO₂ 15.28%, FeO 1.75% 等;这种成分的 LF 渣在常温下为粉状,无法在镁碳砖工作面形成封闭保护层,镁碳

砖处于无保护状态,因此,镁碳砖氧化、脱碳比较严重。LF渣高温下黏度比较低,在脱碳层中的渗透能力很强,而且对氧化镁具有较高的溶解性,同时,熔渣容易渗入到方镁石的晶界处离解镁砂颗粒^[21],如图7(图中 S_A 为渣; T_A 为三块交汇处)因此,LF渣线镁碳砖的使用寿命都是比较低的。

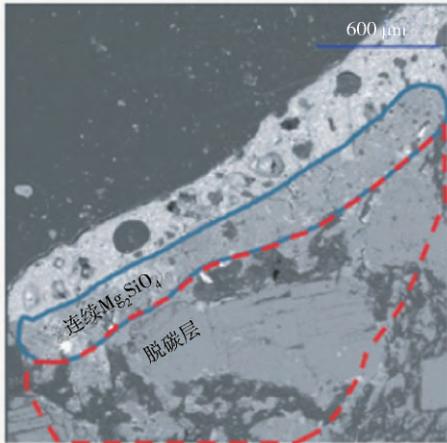


图6 LF精炼钢渣线镁碳砖的微观结构^[20]

Fig. 6 Interface microstructure between MgO-C bricks and LF refined slag line^[20]

为强化抵抗熔渣的侵蚀性能,镁砂的性能非常关键。沈平等^[20]系统地研究了镁碳砖在LF精炼钢包渣线服役时的损毁机理,结果表明熔渣易对MgO晶粒尺寸较小的骨料进行侵蚀,并沿着方镁石晶界渗入MgO骨料内部并造成骨料的解理。因此,渣线镁碳砖一般选用97%以上的电熔镁砂;该镁砂的方镁石结晶一般比较大。此外,一般要求CaO/SiO₂摩

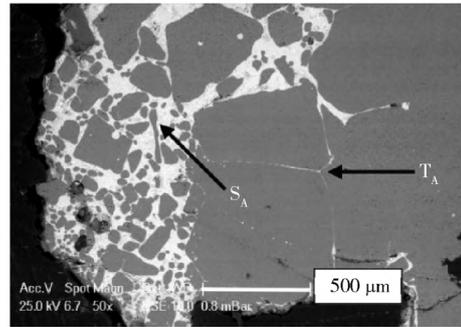


图7 熔渣沿着方镁石晶界渗入^[21]

Fig. 7 Penetration of molten slags along the periclase crystal boundary^[21]

尔比尽量大于2,这样处于方镁石晶界的物相为 $2CaO \cdot SiO_2$ 、 $3CaO \cdot SiO_2$ 等,可尽量避免 $CaMg(SiO_4)$ 、 $(Mn, Ca)(SiO_3)$ 等低熔点组分形成,也可有效抑制熔渣沿方镁石晶界的侵蚀^[22]。王爱明等^[23]选用了低硅高钙电熔镁砂(MgO质量分数97.70%)研究其对钢包渣线镁碳砖性能的影响,其高温强度明显优于原镁碳砖,对增强其抵抗熔渣的机械冲刷性能非常重要,其改进前后的性能指标对比见表2。目前,在使用条件比较苛刻的LF精炼中,尤其后续进行VD处理的钢包渣线,其镁砂一般都用大结晶电熔镁砂。另外,在LF操作苛刻的钢包渣线中也常用大结晶电熔镁砂;该镁砂的方镁石结晶尺寸都很大,一般都大于镁碳砖中的镁砂颗粒尺寸,因此,在镁碳砖中的镁砂颗粒基本上没有方镁石晶界,这样就达到了减少熔渣沿方镁石晶界的蚀损的结果,但是成本要高较多^[24]。

表2 改进后镁碳砖与原来镁碳砖性能指标对比^[23]

Table 2 Property comparison of modified and original MgO-C bricks^[23]

镁碳砖	显气孔率/ %	体积密度/ ($g \cdot cm^{-3}$)	耐压强度/ MPa	高温抗折强度/MPa (1400℃ 3h)	脱碳层厚度/mm (1600℃ 3h)
改进前	3.21	2.98	41.3	9.8	5~6
改进后	2.82	3.02	42.6	14.2	2~4

镁碳砖抵抗熔渣的侵蚀,除与镁砂性能有关外,还与镁碳砖的组织结构密切相关;致密而具有很好应力匹配的结构则会具有相对较好的抗侵蚀性能。而这除与颗粒的最紧密堆积有关外,最主要的就是石墨的特性、含量和分布等。

由于方镁石热膨胀系数比较大(在0~1500℃,线膨胀系数 $\alpha = 14 \sim 15 \times 10^{-6} K^{-1}$)^[25],则镁砂颗粒在冷热循环过程中会产生很大的膨胀应力和体积效应,因此,如何通过控制石墨粒度、分布等来形成抑制熔渣渗入的组织结构等,这对镁碳砖的性能提升

是非常关键的。欧阳军华等^[26]研究了石墨粒度对低碳镁碳砖性能影响时发现,用细石墨取代粗石墨则明显提高了镁碳砖的物理性能、抗氧化性和热震稳定性等;这主要是因为颗粒较小的石墨氧化后留下的孔洞较小,减缓了氧化速度,另外细石墨比表面积较大,容易形成改善材料性能的网络结构。Zhu等^[27]利用膨胀石墨的特性并将其引入到镁碳砖中,在基质中生成了较多的网状 Al_4C_3 和层状AlN结构,使得材料的强度和韧性得以提高,如图8。

为强化钢包渣线镁碳砖的使用性能,目前在碳

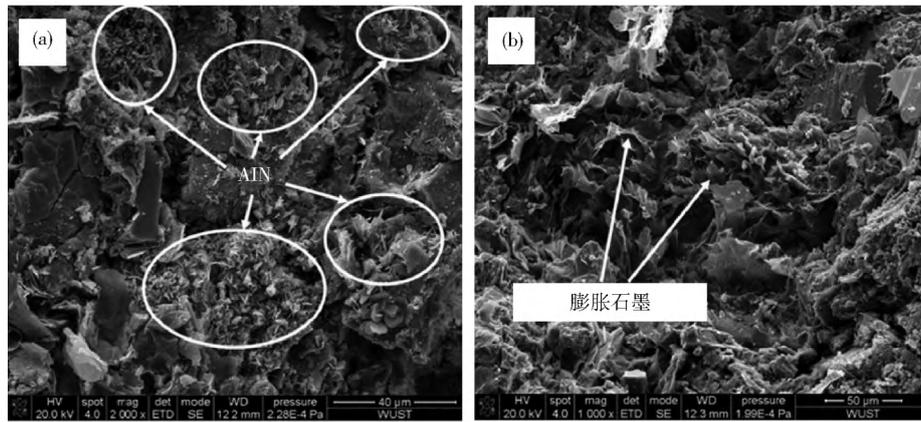


图 8 AlN (a) 及膨胀石墨 (b) 在镁碳砖中显微组织^[27]

Fig. 8 Microstructure of AlN (a) and expanded graphite (b) in MgO-C bricks^[27]

组分纳米化及石墨改性等方面的研究比较多,这也成为比较有活力的研究方向. Zhu 等^[28]对比了 3 种不同形态的纳米碳源(纳米炭黑、碳纳米管、氧化石墨烯)对镁碳砖显微组织、力学性能、抗热震性等影响,同时,将这些结果与在相同条件下制备的含有 10% 质量分数的片状石墨的常规镁碳砖进行比较. 纳米碳的加入在 1000 和 1400 °C 时对不同数量和形态的陶瓷相的原位形成产生了积极的影响,从而影响了其力学性能和抗热震性能,其中,添加了碳纳米管和炭黑的镁碳砖具有较高的残余强度保持率,使得其在添加质量分数为 5% 时就具有和常规镁碳砖相同的抗热震性,图 9 分别为 1400 °C 时添加了 3 种不同碳源的镁碳砖的断面形貌图.

碳含量对镁碳砖的抗渣性能比较有利,但是在冶炼像石油工业用的管线钢 X60 ~ 80、汽车轮胎用的帘线钢等时,则要求镁碳砖的碳含量要尽量低些,这就是镁碳砖低碳化.

2.2 抗氧化性

镁碳砖是镁砂和碳的复合材料,其中,石墨是抑制熔渣渗透和抗侵蚀性的关键,而树脂碳构筑了镁

碳砖的结构强度;但无论树脂碳还是石墨,其最大的弱点都是容易氧化. 因此,抗氧化剂在镁碳砖出现以后一直都是研究的热点和重点.

镁碳砖中的碳氧化的途径主要有两种,其一是气相组分对碳的氧化,其二是熔渣或钢中的氧化组分的氧化. 熔渣或钢中的氧化组分主要是(Fe_xO)和 [O]等;这种氧化是在伴随着相应液相向镁碳砖中的渗入而发生的,如式(1)和式(2):



抗氧化剂就是阻止气相和液相相对石墨的氧化. 目前用于镁碳砖的抗氧化剂主要有金属类和非金属类. 金属类抗氧化剂主要有 Al、Si、Al-Mg 等,而非金属类主要有 B₄C、ZrB₂、SiC 等.

金属类抗氧化剂中应用最多的是金属 Al 粉,其在高温下首先与碳反应生成 Al₄C₃,而 Al₄C₃ 又同 CO(g) 等反应,具体的作用机理如下:

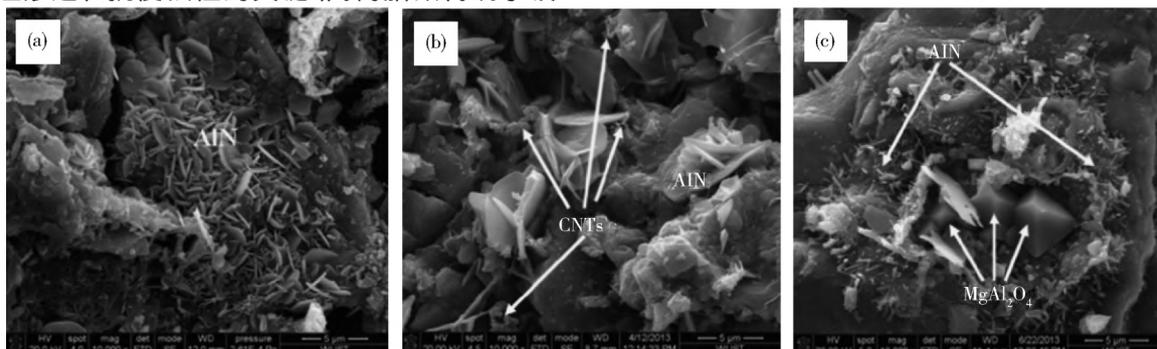
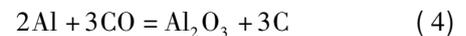
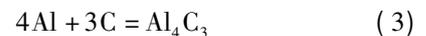


图 9 1400 °C 时添加不同纳米碳源的镁碳砖断面形貌图^[28]. (a) 氧化石墨烯; (b) 碳纳米管; (c) 炭黑

Fig. 9 SEM micrographs of fracture surfaces of different MgO-C bricks cooked at 1400 °C^[28]: (a) graphite oxide nanosheets; (b) carbon nanotubes; (c) carbon black



随着金属 Al 或 Al_4C_3 参与反应, 砖中的氧分压降低, 石墨等得以获得保护. 金属 Si 的防氧化机理近似.

金属 Al 的防氧化效果是较好的, 这主要来源两点: 其一, 式(3)~(4)对镁碳砖中氧分压的降低; 其二, 式(6)反应的体积膨胀效应, 使镁碳砖结构致密化. 而同时, 式(3)和式(6)也成就了镁碳砖较高的高温抗折强度, 这也是镁碳砖大多采用金属 Al 粉作为防氧化剂的原因; 但是, 由于反应式(3)伴随着较大的体积效应, 因此在镁碳砖中金属 Al 的加入量一般在 3% 以下. 金属 Si 在防氧化过程中的体积效应相对较小, 但金属 Si 由于氧化生成的 SiO_2 而生成 M_2S ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) 等而降低材料高温

性能.

金属 Si 粉除与碳反应生成 SiC 外, 还可以形成晶须状 SiC 纤维, 从而增强强度, 因此, 作为镁碳砖的防氧化剂, 一般都是金属 Al 粉和 Si 粉复合. 石永午等^[29]在设计新型渣线镁碳砖时分别加入金属 Al 粉和 Si 粉作为防氧化剂, 其使用寿命比原来传统的渣线镁碳砖高. Zhang 等^[30]研究的更进一步, 从微观结构角度对添加 Al、Si 等镁碳砖进行观察讨论, 并配合热力学分析防氧化机制. 1200 和 1500 °C 各反应 3 h 后, 添加 Al 的镁碳砖中存在 Al_4C_3 、AlN、 Al_2O_3 和镁铝尖晶石 MA 等结构, 如图 10 (FM 为电熔氧化镁; SM 为烧结氧化镁; G 为石墨); 添加 Si 的镁碳砖中存在 SiC、 Si_3N_4 、 SiO_2 和镁橄榄石 M_2S 等结构, 如图 11.

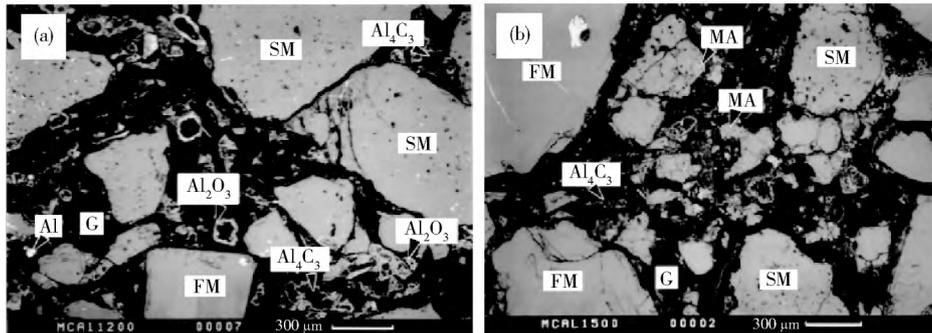


图 10 1200 °C (a) 和 1500 °C (b) 反应 3 h 添加 Al 的试样电镜图^[30]

Fig. 10 Black-scattered electron image of Al added samples after 3 h at 1200 °C (a) and 1500 °C (b) ^[30]

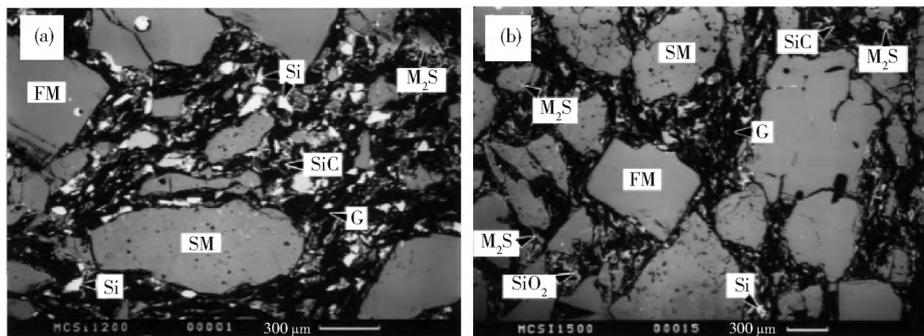


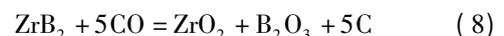
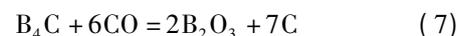
图 11 1200 °C (a) 和 1500 °C (b) 反应 3 h 添加 Si 的试样电镜图^[30]

Fig. 11 Black-scattered electron image of Si added samples after 3 h at 1200 °C (a) and 1500 °C (b) ^[30]

关于其他金属类防氧化剂, 常用的是 Mg-Al 合金等. 张晋与朱伯铨^[31]在低碳镁碳砖中加入了 Mg-Al 合金粉作为防氧化剂, Mg-Al 合金的作用机制与 Al 相似, 而 Mg 同时还加速了次级方镁石层的形成, 显著改善了镁碳砖的抗氧化性.

相对于金属防氧化剂, 近年来的非金属类防氧化剂的研究比较多, 也显示出非常好的防氧化性能. 非金属类防氧化剂主要有 B_4C 、 ZrB_2 、 MgB_2 、TiN、SiC 等, 但相对于其他防氧化剂, SiC 的效果要相对差一

些^[32]. 非金属防氧化剂(以 B_4C 和 ZrB_2 为例)在镁碳砖中将发生如下反应:



反应生成的 B_2O_3 将同 MgO 等反应生成封堵层, 进而阻止了镁碳砖的继续氧化.

叶小叶^[33]通过测定碳质量损失与温度(1300 和 1500 °C) 和时间(2, 4 和 6 h) 的函数关系, 比较了添加质量分数为 0.1% 和 3% 的防氧化剂(Al、Si、

SiC 和 B_4C 的 MgO-C 耐火材料试样的抗氧化性 (如图 12 和图 13) ,认为在 1300 °C 和 1500 °C B_4C 是最有效的抗氧化剂 ,尤其在 1500 °C 时效果远好于其他 3 种 ,这是因为在砖表面形成了不可渗透的致密的 $Mg_3B_2O_6$ 层. SiC 虽然也能改善镁碳砖的抗氧化性能 ,但相比之下效果要差一些. Rymon-Lipinski 等^[34] 也用热重分析和 X 射线衍射等实验手段证实了 B_4C 在低于 1000 °C 的烧成过程中发生氧化 ,得到在高温下稳定的 $3MgO \cdot B_2O_3$.

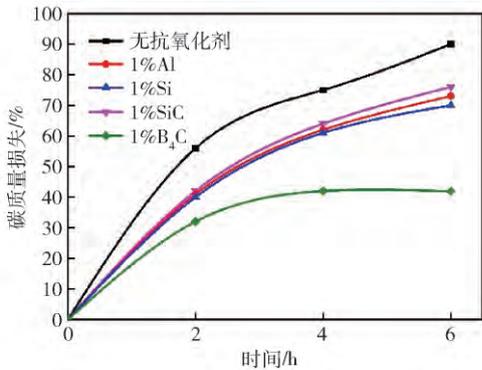


图 12 未添加和添加 1% 抗氧化剂的 MgO-C 耐火材料在 1500 °C 碳的损失^[33]

Fig. 12 Carbon loss in MgO-C bricks with and without 1% antioxidant addition at 1500 °C^[33]

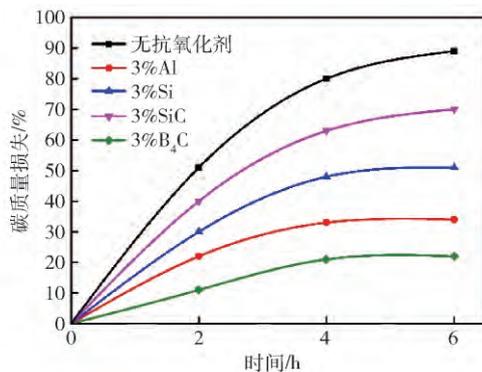


图 13 未添加和添加 3% 抗氧化剂的 MgO-C 耐火材料在 1500 °C 碳的损失^[33]

Fig. 13 Carbon loss in MgO-C bricks with and without 3% antioxidant addition at 1500 °C^[33]

连进等^[35] 以 MgB_2 等作为抗氧化剂应用于镁碳耐火材料 ,分别在埋碳和空气气氛下煅烧 .结果显示抗氧化效果次于 B_4C ,优于 Al 粉和 Si 粉 .并且指出 ,镁碳耐火材料中 MgB_2 的合理添加质量分数约为 3% .徐娜等^[36] 制备了无添加剂和加入 2% 含碳 TiN 的两种镁碳砖试样 .抗渣侵蚀试验结果表明 :添加 TiN 的试样的抗渣侵蚀性明显好于无添加剂的试样 .TiN 提高镁碳砖抗渣侵蚀性的主要原因是 :反应层中 TiN 的氧化产物 TiO_2 与渣中的 CaO 反应生

成熔点 1970 °C 的 $CaTiO_3$;脱碳层中 TiN 氧化后形成的 TiO_2 与 C、CaO、MgO 反应生成 $CaTiO_3$ 、 $2MgO \cdot TiO_2$ 、TiC、Ti(C,N) 固溶体等均为高熔点矿物相 ,增加了渣的黏度 ,减轻了渣的渗透 ,从而提高了镁碳砖的抗渣侵蚀性 .而且采用 TiN (质量分数 2%)、铝粉 (质量分数 1%) 和 B_4C (质量分数 0.5%) 等复合时 ,镁碳砖的高温抗折强度、抗氧化性和抗渣侵蚀性等均得到明显提高与改善^[37] .贺智勇等^[38] 在以大结晶镁砂、天然鳞片石墨为主原料的低碳镁碳材料中加入质量分数 2%、4%、6% 的 ZrB_2 ,检测了试样在氧气中经 950、1150 和 1350 °C 氧化 30 min 后的质量损失和脱碳层厚度 ,研究了氧化试验后试样的显微结构和相组成 .结果表明 :适量的 ZrB_2 可以显著提高低碳镁碳材料的抗氧化性能 ,如图 14 和图 15 .其机理是 ZrB_2 氧化后生成的 B_2O_3 与 MgO 反应生成液相包裹在石墨周围 ,阻止了石墨的氧化 .

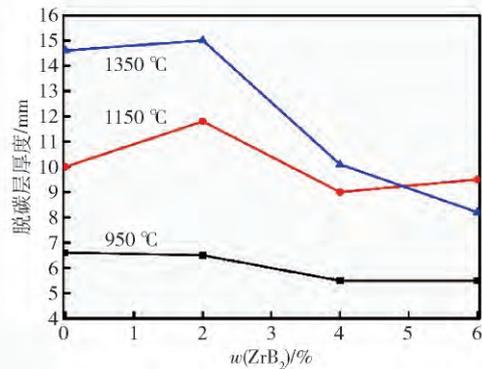


图 14 试样脱碳层厚度与 ZrB_2 加入量的关系^[38]

Fig. 14 Relationship between thickness of decarburized layer and mass fraction of ZrB_2 addition^[38]

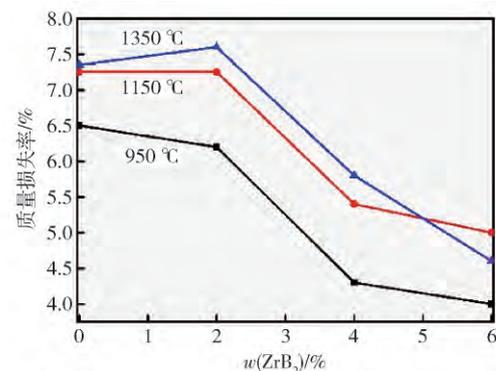


图 15 试样氧化后的质量损失率与 ZrB_2 加入量的关系^[38]

Fig. 15 Relationship between mass loss rate after oxidation and mass fraction of ZrB_2 addition^[38]

近年来的镁碳砖的抗氧化剂更倾向于金属和非金属类的复合 ,解决单一抗氧化剂在某一温度段抗氧化性能不佳的问题 ,以发挥各自抗氧化剂的性能

优势^[39]. Campos 等^[40] 得出金属抗氧化剂和 B_4C 或 MgB_2 的复合, 使抗氧化性和抗熔渣侵蚀性等均得到提高.

白晨等^[41] 将金属 Al、金属 Si、SiC 和 B_4C 作为抗氧化剂进行不同组合, 将试样在 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 2 h. 结果分析认为 Al-Si 复合抗氧化剂的使用效果最好. 高温下, SiC 是后于 C 被氧化的, 而 B_4C 虽然先于 C 氧化, 且氧化产物 B_2O_3 是液相, 有利于堵塞材料气孔, 但是 B_2O_3 的熔点只有 $450\text{ }^\circ\text{C}$, 使得其蒸发速度逐渐加快, 最终降低了含 B_4C 材料的抗氧化性能. 夏忠锋等^[42] 在低碳镁碳砖中引入 3% 的 Al 和 1% 的 TiO_2 作为添加剂, 在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 及 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 下埋炭热处理, 分为不加抗氧化剂、单独添加 3% 的 Al、单独添加 1% 的 TiO_2 、复合添加 3% 的 Al 和 1% 的 TiO_2 4 组做对比. 结果显示, 复合引入 Al、 TiO_2 添加剂避免了 Al_4C_3 的生成, 有利于改善镁碳砖中单独引入 Al 粉埋炭处理后易水化的问题, 其耐压强度为 4 组中最高, 氧化层厚度最小. Aneziris 等^[43] 也将 TiO_2 和 Al 复合使用作为抗氧化剂进行试验, 结果发现试样中有 TiCN 和 TiC 的生成, 同时, 两种抗氧化剂复合使用有助于结晶生成 Al_4C_3 、 Al_2OC 、 Al_4O_4C 等哑铃状晶须, 这些晶须同无定形状晶须相比, 具有更高的抗氧化性.

在抗氧化剂方面, 尽管已经研究多年, 但抗氧化剂仍然是当前镁碳砖的主要研究方向.

2.3 高温抗折强度

镁碳砖在使用中除经受高温、氧化和熔渣侵蚀外, 还需承受钢水的冲击和冲刷作用, 这就需要镁碳砖具有较高的高温强度. 高温抗折强度即成为了衡量镁碳砖高温强度的指标, 也是镁碳砖中的重要研究方向之一.

影响其高温抗折强度的因素有很多, 其中最主要的是镁碳砖的原料纯度、碳含量、结合剂、基质组成及组织结构等. 原料纯度相对简单, 镁砂的纯度高, 结晶尺度大, 则分布于方镁石晶界的低熔点物相含量较低, 直接结合程度高, 高温抗折强度要好些; 石墨的纯度和含量的影响也一样. 而关于基质组成、组织结构等方面的研究相对复杂, 也是提升镁碳砖高温抗折强度最为集中的研究领域, 其大致分为下面 3 个方向.

2.3.1 添加金属粉

在提升高温抗折强度方面, 添加的金属粉主要有金属 Al、Si 等. 其作用机制主要包括: ①金属 Al、Si 等与镁碳砖中的石墨、树脂碳等反应生成 Al_4C_3 、SiC 等, 强化碳碳之间的结合, 提升强度; ②金属 Al、

Si 等在镁碳砖中生成晶须、纤维等, 强化材料基质; ③生成镁铝尖晶石等物相, 改善陶瓷结合等.

王玉龙等^[44] 发现随着金属 Al 的增加, 低碳镁碳砖的高温抗折强度增加, 并在添加质量分数为 6% 的金属 Al 的镁碳砖结构中发现了较多的 $MgAl_2O_4$ 和晶须, 如图 16.

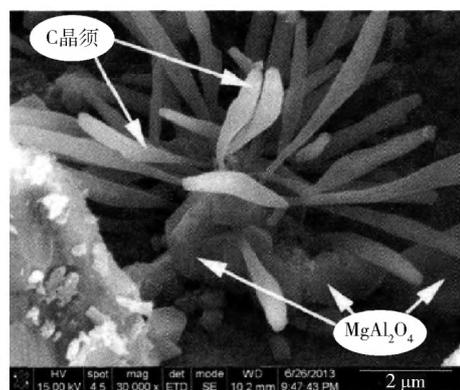


图 16 添加质量分数为 6% 的 Al 粉经 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 处理后的扫描电镜图片^[44]

Fig. 16 SEM image of samples with a mass fraction of 6% Al powder after $1200\text{ }^\circ\text{C}$ treatment^[44]

冯旭^[45] 通过引入性质不同的金属 Zn 粉、Al 粉, 发现当金属添加质量比 Al/Zn 为 1, 且添加质量分数均为 1% 时, 经 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 处理的试样的高温抗折强度最大. 此时, 伴随着金属炭化反应的膨胀量适中, 基质骨料结合紧密且应力较小. 在镁碳砖中, 柱状或板状 Al_4C_3 相互交错存在于骨料之间或堵塞试样内部的气孔中^[46], 增大了颗粒间滑移的阻力. 因此, 添加金属 Al, 生成了 Al_4C_3 , 增强了镁碳砖的高温抗折强度. 添加金属 Si 也同样可以增加镁碳砖的高温强度, 但效果没有金属 Al 的显著.

2.3.2 原位生成碳化物、氮化物等晶须

镁碳砖高温抗折强度的提高常通过原位生成碳化物、氮化物晶须等实现. 晶须一般是纳米或亚微米级的一维结晶材料, 内部缺陷很少, 强度和模量也接近晶体材料的理论值^[47]. 同时, 晶须在砖中的网状分布或在镁碳砖组织结构中的钉扎和锁固作用等也赋予了材料较好的强度. 像伊竟广等^[48] 发现添加金属 Si 粉和 Al 粉的镁碳砖随着热处理温度的升高, 试样的高温抗折强度和热震后残余抗折强度都在增加, 而 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后的试样抗折强度较大. 通过对微观结构分析发现, 在 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 时砖内不但有针刺状 AlN 生成, 且镶嵌在镁砂颗粒表面(如图 17) 还同时伴有大量的 SiC 晶须和针状的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶须生成(如图 18). 如此微观结构, 当材料受到外力作用时, 应力可以通过界面层由基体传递给晶须,

晶须使基体所受应力得以分散,降低了破坏作用.而当试样受热应力的作用而产生的裂纹尺寸比较小时,晶须则起到了桥连作用,抑制裂纹的继续扩张;当随着裂纹的增大,裂纹尖端处的晶须进一步被破坏,晶须从基体中被拔出来而消耗能量,此时的拔出效应将赋予镁碳砖较高的高温力学性能.

2.3.3 在镁碳砖内生成或加入纳米碳

碳纳米管是近年来出现的新材料,力学性能非常突出,所以在镁碳砖高温抗折强度提升和微结构改善方面,一些学者通过引入催化剂等方式在材料中形成碳纳米管,得到了较好的效果.像 Wei 等^[49]通过引入 Fe 纳米片来改性酚醛树脂和制备低碳镁碳砖.研究发现,掺杂 0.5% 质量分数的镁碳砖在

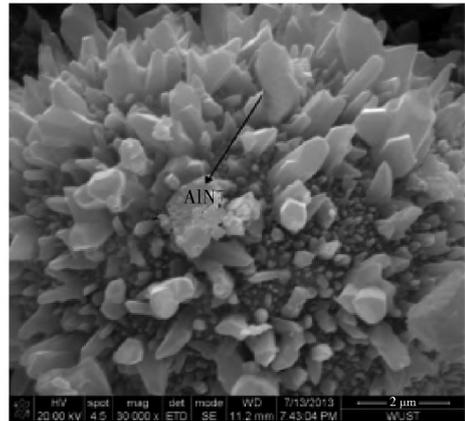


图 17 1400 °C 热处理后试样的 AlN 电镜照片^[48]

Fig. 17 SEM image of AlN after heat treatment at 1400 °C^[48]

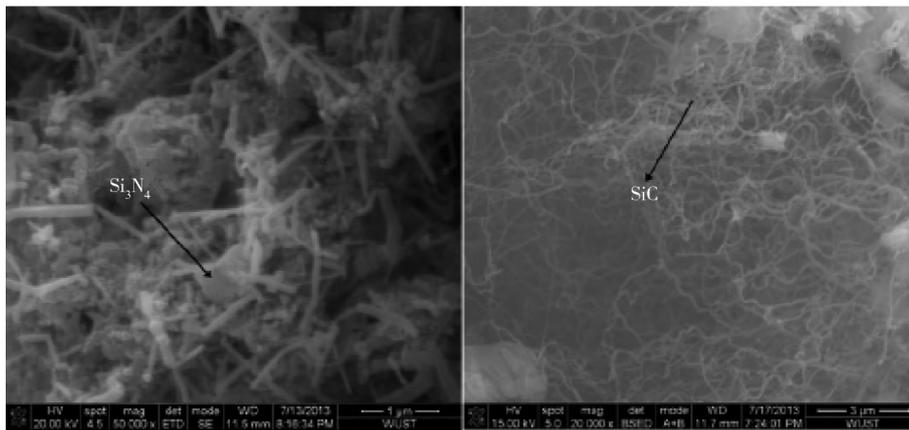


图 18 1400 °C 热处理后试样的 Si₃N₄ (a) 和 SiC (b) 电镜照片^[48]

Fig. 18 SEM images of Si₃N₄ (a) and SiC (b) after heat treatment at 1400 °C^[48]

1000 °C 下产生大量直径为 50 ~ 100 nm,长度为微米级的碳纳米管.相较于未掺杂 Fe 纳米片的试样,高温抗折强度从 8.29 MPa 增加至 10.29 MPa,幅度约为 24%,达到了最高值.

大量碳纳米管的存在将 MgO 颗粒牢固地联锁住,如图 19 所示.当应力在空白试样上施加时,裂纹开始出现在指定的试样的表面,并随后沿 MgO 晶粒边界在基质传播,直到试样完全被破坏(如图 20 (a)).对于掺杂 0.5% 的试样来说,当裂纹通过 MgO 颗粒时,碳纳米管由于其强度高,韧性好,可以通过桥接和裂纹偏转机制吸收和释放裂纹尖端处的应力(如图 20 (b)).

除在镁碳砖中形成碳纳米管外,还有引入纳米碳来改善镁碳砖的微观结构、提升材料的高温抗折强度,像 Bag 等^[50]在质量分数 3% 石墨添加量的基础上,通过引入不同比例的纳米碳与石墨组合使用,发现高温抗折强度(HMOR)随着纳米碳含量的增加而增加,其值从 2.5 MPa 增加到 4.5 MPa(0.9% 质量

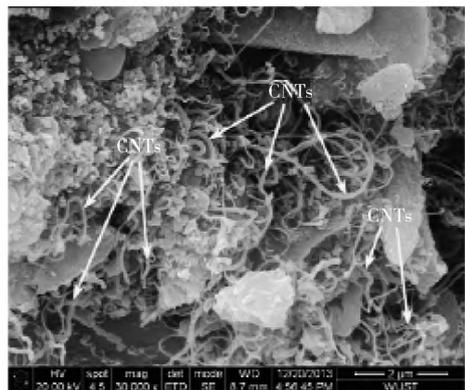


图 19 1000 °C 烧成后的低碳镁碳砖的扫描电镜图^[49]

Fig. 19 SEM images of low-carbon MgO-C refractories (SAFO.5) cooked at 1000 °C^[49]

分数添加量时),且在纳米碳进一步增加时保持恒定,如图 21.通过进一步分析发现,随着纳米碳的含量增加,填充和压实效果更好些.同时,纳米碳具有非常高的反应性,在与金属添加剂接触时能以更高的速率形成碳化物,结合力更强,强度更高.

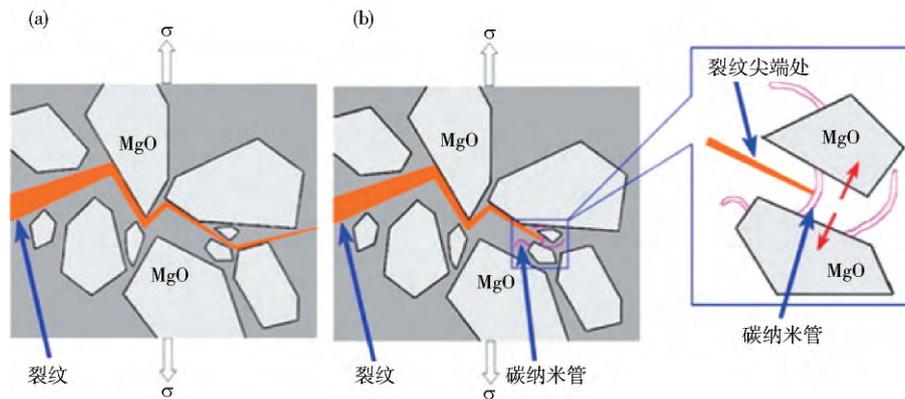


图 20 试样强度和韧性的改善机理模型。(a) 镁碳耐火材料(未掺杂 Fe 纳米片);(b) 低碳镁碳耐火材料中碳纳米管原位形成(掺杂 0.5% 质量分数 Fe 纳米片)^[49]

Fig. 20 Strength and toughness improvement model of specimens: (a) MgO-C refractories (SAF0); (b) *in-situ* formation of CNTs in low-carbon MgO-C refractories (SAF0.5)^[49]

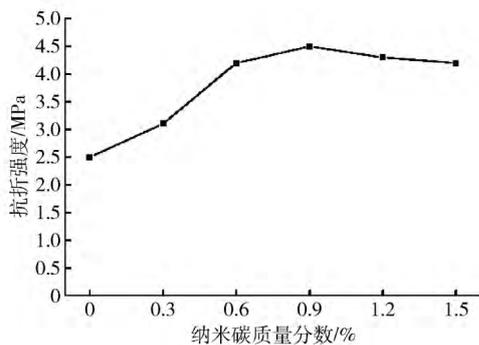


图 21 不同纳米碳含量试样的高温抗折强度^[50]

Fig. 21 Plot of hot rupture with variation of nano-carbon contents^[50]

2.4 镁碳砖低碳化

传统镁碳砖的碳质量分数一般在 10% ~ 20%。由于其中的碳可以进入钢水而影响一些钢材的品质,因此,低碳化已经成为近些年来精炼钢包渣线镁碳砖的主要发展趋势之一^[51]。随着碳含量的降低,镁碳砖的抗熔渣渗透性、热震稳定性等都将出现很大程度的劣化,为解决低碳化所带来的问题,目前国内外的研究主要集中在以下几个方面。

2.4.1 碳质原料细化以改进基质结构

当镁碳砖碳含量减少,且仍以传统镁碳砖所用的 -100 目石墨来引入,则一并会存在因石墨量较少而无法连续的问题,这对抵抗熔渣渗透和缓解膨胀应力来讲都是非常不利的。为实现碳组分在镁碳砖中的连续分布,国内外的主要研究方向基本上都是碳组分的微细化。

日本在 2003 年提出“纳米结构基质(nano structured matrix)”的概念,就是通过高比表面积纳米炭黑的加入,使材料在受到热膨胀和收缩时所发生的变形通过纳米颗粒间的挠性以及纳米气孔等来吸收^[52]。唐光盛等^[53]采用不同种类的炭黑制备

了碳质量分数为 3% 的低碳镁碳试样,通过评价试样的抗热震性,与含 16% 质量分数的石墨的传统镁碳试样进行了对比,结果发现,经过 5 次热循环后,添加纳米炭黑 N220 的低碳镁碳试样具有与其传统试样相当的抗热震性。史晓强等^[54]研究了纳米炭黑的加入量对镁碳砖的力学性能和热震性的影响,结果表明,添加纳米炭黑能提高镁碳砖力学性能以及抗热震性;当纳米炭黑质量分数为 5% (占酚醛树脂)时,镁碳砖的综合力学性能最优。纳米炭黑基于强大的比表面积,使镁碳砖的性能得到很大的改进和提高^[55-57]。

由于纳米炭黑为非晶态,且具有较大的比表面积,炭黑比鳞片状石墨更容易被氧化。为此,有学者提出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。如颜正国等^[58]以硼酸和炭黑为原料,利用碳热还原法制备了 B_4C-C 复合粉体,明显增强了镁碳砖的抗热震性和抗氧化性。华旭军等^[59]采用自蔓延燃烧技术合成的 $TiC-C$ 复合粉体也对碳的氧化起到了较好地保护作用。

另外,碳的引入形式还有碳纳米管和碳纳米纤维等。与各向同性的纳米炭黑相比,碳纳米管或碳纳米纤维在力学性能和热学性能等方面具有更优异的表现。Fuchimoto 等^[60]最先向材料中引入了纳米级碳纤维,由于纤维的引入改变了基质结构、减轻了热应力裂纹的扩展,有效改善了镁碳砖的抗热震性。Zhu 等^[28]通过引入纳米碳管,使低碳镁碳具有比传统镁碳材料更高的强度保持率和抗热震性。

尽管引入碳纳米管等对低碳镁碳砖性能改进起到一定的作用,但由于成本较高、分散困难以及高温下容易导致结构蚀变等原因,碳纳米管或碳纳米纤维在镁碳砖中的应用并未获得持续研究^[61]。

2.4.2 结合剂改性以改善碳的分布

结合剂对泥料混练、材料成型、服役过程中显微结构的演变以及使用性能等都起着至关重要的作用^[62]。目前低碳镁碳砖仍然是使用酚醛树脂,尽管其结合能力强、残碳率高,但其炭化会形成的各向同性的玻璃碳使得镁碳砖的脆性较大。这样既不利于低碳镁碳砖的热震稳定性,又降低了高温强度,同时由于其非晶态的结构导致其抗氧化性不足,因此,国内外在低碳砖结合剂方面进行了较多的研究改进^[63-64]。Behera 与 Sarkar^[57]将能石墨化的炭素前躯体引入酚醛树脂中进行改性,这种复合结合剂在镁碳砖使用时能炭化成具有流动状或镶嵌状结构的次生炭,或原位形成纳米碳纤维,通过改善的炭结构及纳米碳纤维的增强作用来提高低碳镁碳砖的热震稳定性及高温强度。Matsuo 等^[65]将纳米碳纤维添加到镁碳砖中,结果表明,砖的强度随着其浓度的增加而增大,尤其是当其添加量为 0.4% 质量分数时,强度较未添加的试样高约 2.2 倍。通过扫描电镜图表明,纳米碳纤维在镁碳砖的基质中形成网络结构,而强度的提高,正是由于这种网络结构所具有的抗裂性起到的作用。另外,通过在结合剂中引入纳米尺度的复合石墨化炭黑,也有可能使结合剂炭化后形成具有纳米尺度且部分石墨化的次生炭,这种次生炭有可能提升镁碳砖的结合强度和弹性率。Li 等^[66]试验了添加不同含量纳米炭黑对低碳镁碳砖力学性能的影响,结果表明,纳米炭黑含量的增加使得镁碳砖多方面力学性能得到提升,但是这也使得复合结合剂的黏度迅速增加,带来不易分散的问题。除此之外,有学者考虑从酚醛树脂石墨化角度来解决结合剂的改性问题。Jansen^[67]利用一种 refrallex 催化活化技术,在砖中加入催化活性物质和特殊的制造和固化过程,将酚醛树脂石墨化温度降低到 1000 °C 以下,从而达到了钢包、转炉预热加热过程区域的温度条件,最终结果是镁碳砖具有优异的强度和韧性。

纳米改性结合剂的使用,可以提高低碳镁碳砖的性能,但纳米改性剂在结合剂中分散均匀不佳、界面相容性不好以及成本较高等问题限制了大规模实际生产,还有待继续研究。

廖庆玲等^[68]采用先将纳米炭黑粒子经混酸表面氧化,使其表面富含有机官能团,然后利用共混法原位生成改性酚醛树脂。改性的酚醛树脂热分解温度比普通酚醛树脂提高了约 170 °C,碳氧化温度提高了约 178 °C。唐光盛等^[69]采用加 KH-550 偶联剂和高速搅拌的方法,将纳米炭黑 N220 均匀分散在

酚醛树脂中,制成纳米炭黑-酚醛树脂复合结合剂,制备了 $w(\text{C}) = 3\%$ 的低碳镁碳试样。表明,纳米炭黑-酚醛树脂复合物经 1500 °C 炭化后的石墨化程度提高;随着纳米炭黑加入量的增加,低碳镁碳试样的常温抗折强度、高温抗折强度和常温耐压强度逐渐增大。

2.4.3 抗氧化剂复合化

相比传统镁碳砖,低碳镁碳砖中的碳更容易氧化,结构也更脆弱,因此,低碳镁碳砖对防氧化性能的要求更高。抗氧化剂除金属 Al 粉、Si 粉以及 B_4C 、 ZrB_2 等外并没有新的抗氧化剂出现,只不过大多采用复合型抗氧化剂,以希望达到最佳的效果。像 Aneziris 等^[43]通过添加 TiO_2 -Al 复合粉体,借助于 TiO_2 促进 Al 形成哑铃状的 Al_4C_3 、 Al_2OC 和 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 晶体等,使镁碳砖的抗氧化性能、抗侵蚀性能和机械强度都有所提高;其中 Al_4C_3 、 Al_2OC 和 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 晶体不但具有优异的抗氧化性,同时这些晶体在颗粒间充当了黏接介质,提高了材料的热震稳定性。曹亚平等^[70]通过向低碳镁碳砖中引入多晶硅切削料 SiC-Si 复合粉,不但使镁碳砖的抗氧化性有所提高,而且大大降低了试样的显气孔率,提高了常温耐压强度;研究发现,该复合粉与砖中组分反应生成新相,促进了烧结,填充基质中的气孔,同时, SiC-Si 复合粉体中的单质 Si 优先于碳被氧化,而 SiC 在较高的氧分压下惰性氧化产生较大的体积膨胀,阻止了气体进入材料内部进行氧化。王志强等^[71]研究了 B_4C 和 Si 组合抗氧化剂对低碳镁碳砖抗氧化性能的影响,认为含质量分数 0.5% B_4C 和 3% Si 组合抗氧化剂的低碳镁碳材料的抗氧化性能最好。

3 镁碳砖的发展方向

结合本课题组在镁碳砖方面的研究和国内外的研究现状,镁碳砖未来的研究方向如下。

(1) 传统镁碳砖的精细化研究。

镁碳砖的发展尽管已经 30 余年,而且也在不断地研究完善中,但是镁碳砖在使用过程中所表现出来的损毁状况、工作面结构等显示镁碳砖并没有充分发挥其各自组分的性能,并没有达到最大的使用效果;LF 精炼渣线镁碳砖工作面裸露的镁砂颗粒、极低的强度和疏松的结构即说明了这点。

通过多年跟踪研究发现,同样是用于 LF 精炼钢包渣线的镁碳砖,镁砂结晶状况、杂质分布、品级以及整体结构匹配不同,则镁碳砖的使用寿命是完全不同的,工作面结构也相差很大。因此,如何在原料、晶体间及颗粒间的界面结构、颗粒级配等方面进

行精细化研究,使镁碳砖在结构、成分和应力等多维度很好地匹配,这对传统镁碳砖更新换代和大跨度创新是非常重要的,也将是镁碳砖大幅度提升性能的关键研究方向之一。

(2) 高性能及多功能抗氧化剂。

抗氧化剂是碳复合材料非常重要的组分,其性能的好坏直接关系到镁碳砖的性能;高性能抗氧化剂的出现,将大幅度提升镁碳砖的性能或促进镁碳砖的更新换代,因此,如何通过成分、结构控制以及新工艺、新技术制备出具有较高抗氧化性能和高温强度的抗氧化剂,将是未来镁碳砖的主要发展方向之一。

对低碳镁碳砖而言,鉴于其碳含量较低和结构的特殊性,其抗氧化剂除要具有普通镁碳砖抗氧化剂的功能外,还应具有其在高温下的体积稳定性、氧化产物与基质反应过程的体积稳定性等,而这正是目前很多常规抗氧化剂所欠缺的。

本课题组曾在 Al_4SiC_4 、AlOC、AlCN 等碳化物的抗氧化性能方面进行了研究,发现该类材料不但具有较好的抗氧化剂功能,而且其在氧化过程中能够促进镁碳砖结构致密化,同时其自身还具有一定的抵抗钢水和熔渣润湿的性能,这对低碳镁碳砖是非常重要的。因此,对低碳镁碳砖而言,如何通过结构、组分设计等制备出新型非金属类抗氧化剂,在抗氧化性的同时实现具有抵抗熔渣渗透性的类石墨功能,这将是新一代抗氧化剂的最有前景的研究方向。

(3) 低碳镁碳砖结合剂研究。

传统镁碳砖的碳含量较高,能够形成连续的碳网络,对结合剂的要求不高;而低碳镁碳砖的碳含量较低,很难形成联系网络,这也是低碳镁碳砖性能较传统镁碳砖相对较差的原因。因此,用于低碳镁碳砖的结合剂除应具有传统结合剂的特性外,还应具有其特殊的性质。

用于低碳镁碳砖的理想结合剂应该容易均匀分布、炭化后的碳组分要具有一定的稳定性。因此,在结合剂的分子结构、支链结构、黏度、石墨化能力以及炭化结构与抗氧化组分的有机结合等方面还有进一步研究的空间,以实现其作为镁碳砖成型和强度来源的同时,增强碳结合网络的抗氧化能力,或者赋予碳结合网络一定的应力缓冲能力等。

(4) 低碳镁碳砖的应力分解及结构优化。

传统镁碳砖因石墨含量较高,其结构应力可以忽略;而对于低碳镁碳砖则是不能忽略的,而这在目前的低碳镁碳砖研究中却未引起关注。镁砂颗粒的膨胀系数相对于石墨是很大的,这也是导致低碳镁

碳砖结构应力较大的根本原因。因此,如何通过颗粒级配、颗粒界面结构、基质结构等匹配设计来缓解颗粒的膨胀应力,进而实现低碳镁碳砖在结构、成分和应力等多尺度的匹配,这将是低碳镁碳砖在应力分解方面所要深入研究的方向。

其中,基质承担着抵抗熔渣的渗透、侵蚀以及缓冲颗粒膨胀的应力的作用,对低碳镁碳砖的性能影响的权重较大,是缓解应力和结构优化的主要方向之一。基质优化可以从基质的物相分布、细粉粒度、界面反应以及孔结构等方面进行精细化匹配,使基质充分发挥其性能,这也是目前低碳镁碳砖研究中忽略和未认识的领域。

4 结论

镁碳砖由于其出色的性质还将在钢铁冶金领域继续发展,为此,通过对其研究现状的汇总、分析,提炼出镁碳砖下一步发展的方向和重点:

(1) 传统镁碳砖通过颗粒级配、镁砂微结构及镁碳砖总体的结构设计、优化,可以继续提升或充分发挥其性能。

(2) 高性能抗氧化剂的研究,尤其是高氧亲和力和低膨胀、低应力的非金属抗氧化剂的研究和合成将是未来镁碳砖性能提升的重要途径。

(3) 在镁碳砖低碳化过程中,碳质组分的微细化、结晶化作为有效改善其结构应力和抵抗熔渣渗透性的关键途径将继续得到关注和发展。

(4) 在镁碳砖低碳化过程中,基质的结构优化,尤其是抵抗熔渣渗透性方面需要进行进一步的研究,像利用氧化物之间的反应所带来的体积效应和结合性来强化其强度和微结构等。

参 考 文 献

- [1] Zhong X C, Fu Z W. Developing trend of refractory technology in metallurgical industry. *Iron Steel*, 1964(8): 1
(钟香崇,傅征蔚. 冶金工业耐火材料技术发展趋向. 钢铁, 1964(8): 1)
- [2] Zhong X C. Discussion on the problems of basic refractories for open hearth furnace. *Iron Steel*, 1957(3): 80
(钟香崇. 平炉炉顶碱性耐火材料问题的商榷. 钢铁, 1957(3): 80)
- [3] Shen G M, Zhang Q M. Development of magnesium carbon brick and its application in electric furnace. *Shanghai Met*, 1983, 5(4): 14
(沈光明,张企明. 镁碳砖的研制和在电炉中的应用. 上海金属, 1983, 5(4): 14)
- [4] Chen M, Yu J K, Wang N. *Refractory Materials and Fuel Combustion*. Shenyang: Northeastern University Press, 2005

- (陈敏,于景坤,王楠. 耐火材料与燃料燃烧. 沈阳: 东北大学出版社, 2005)
- [5] Zhao H M, He F X, Wang X Y. Advanced refractory material magnesium carbon brick. *Foreign Refract*, 2004, 29(4): 28
(赵会敏,贺粉霞,王晓阳. 高级耐火材料 镁碳砖. 国外耐火材料, 2004, 29(4): 28)
- [6] Bai B Z. The application of MgO-C bricks in steel-making process. *Angang Technol*, 1985(4): 1
(白丙中. 镁碳砖在炼钢生产中的应用. 鞍钢技术, 1985(4): 1)
- [7] Song X W, An S L, Hou J. *Refractory Products*. Beijing: Chemical Industry Press, 2010
(宋希文,安胜利,侯谨. 耐火制品. 北京: 化学工业出版社, 2010)
- [8] Zhu T B, Li Y W, Jin S L, et al. Catalytic formation of one-dimensional nanocarbon and MgO whiskers in low carbon MgO-C refractories. *Ceram Int*, 2015, 41(3): 3541
- [9] Guo H Z, Yu S. *Handbook of Practical Refractory Raw Materials*. Beijing: China Building Material Press, 2000
(郭海珠,余森. 实用耐火原料手册. 北京: 中国建材工业出版社, 2000)
- [10] Fang W, Zhao L, Yu X Y, et al. Applications and research status of phenolic resin in refractories. *Refractories*, 2013, 47(4): 303
(方伟,赵雷,于晓燕,等. 酚醛树脂在耐火材料中的应用及其研究现状. 耐火材料, 2013, 47(4): 303)
- [11] Zhang W J, Li N. *Carbon Composite Refractory*. Beijing: Science Press, 1990
(张文杰,李楠. 碳复合耐火材料. 北京: 科学出版社, 1990)
- [12] Liu F X. The development of magnesium carbon refractory. *Foreign Refract*, 1995, 20(9): 17
(刘凤霞. 镁碳耐火材料的发展. 国外耐火材料, 1995, 20(9): 17)
- [13] San B H Z, Yang X W. Refractory for converter. *WISCO Technol*, 1997(8): 7
(杉本弘之,杨熹文. 转炉用耐火材料. 武钢技术, 1997(8): 7)
- [14] Deng Z H, Dong Y C, Li X H, et al. Erosion process of magnesia refractory by converter steel slag. *Steelmaking*, 2013, 29(6): 60
(邓志豪,董元麓,李小虎,等. 转炉钢渣对镁质耐火材料的侵蚀过程. 炼钢, 2013, 29(6): 60)
- [15] Yin M Q, Ma Z, Fang B X, et al. Effect of magnesia type and critical particle size on properties of low carbon magnesium carbon brick // *Proceedings of Annual Conference on Refractory Materials and National Conference on Unshaped Refractories and Symposium on Refractory Materials in 2015*. Qingdao, 2015
(尹明强,马铮,方斌祥,等. 镁砂种类及临界粒度对低碳镁碳砖性能的影响 // 2015 耐火材料综合学术年会暨全国不定形耐火材料学术会议. 2015 耐火原料学术交流会议论文集. 青岛, 2015)
- [16] Xin M. The damage mechanism of magnesium carbon brick for oxygen converter. *Foreign Refract*, 2002, 27(6): 53
(新民. 吹氧转炉用镁碳砖的损毁机理. 国外耐火材料, 2002, 27(6): 53)
- [17] Hang W M, Wang Y L. *A New Type of Nozzle Brick Used for Converter Automatic Slag Sliding Nozzle and Its Preparation Method*: China Patent, CN201410091959.0. 2014-6-18
(杭文明,王远林. 一种新型转炉自动挡渣滑动水口用水口砖及其制备方法: 中国专利, CN201410091959.0. 2014-6-18)
- [18] Wang C M, He J L, Gu H Z, et al. Effect of grain composition on properties of low carbon magnesia-carbon brick. *Res Iron Steel*, 2010, 38(1): 4
(王长明,何见林,顾华志,等. 颗粒级配对低碳镁碳砖性能的影响. 钢铁研究, 2010, 38(1): 4)
- [19] Behera S, Sarkar R. Effect of different metal powder anti-oxidants on N220 nano carbon containing low carbon MgO-C refractory: an in-depth investigation. *Ceram Int*, 2016, 42(16): 18484
- [20] Shen P, Zhang L F, Wang Y, et al. Erosion analysis of MgO-C refractory brick at the slag line of ladle. *Steelmaking*, 2016, 32(5): 54
(沈平,张立峰,王祎,等. 钢包渣线镁碳砖的侵蚀机理分析. 炼钢, 2016, 32(5): 54)
- [21] Benavidez E, Brandaleze E, Musante L, et al. Corrosion study of MgO-C bricks in contact with a steelmaking slag. *Proc Mater Sci*, 2015, 8: 228
- [22] Sun M M. *Study on the Interaction of Slag and Magnesia Spinel Materials* [Dissertation]. Wuhan: Wuhan University of Science & Technology, 2011
(孙姗姗. 渣和方镁石-尖晶石材料的相互作用研究[学位论文]. 武汉: 武汉科技大学, 2011)
- [23] Wang A M, Yu X P, Liu J X, et al. Measures to improve the life of refined steel ladle slag brick. *Refractories*, 2011, 45(5): 393
(王爱明,余西平,刘静轩,等. 提高精炼钢包渣线砖寿命的措施. 耐火材料, 2011, 45(5): 393)
- [24] White H E. Electrically fused magnesia. *J Am Ceram Soc*, 1938, 21(6): 216
- [25] Xue Q H, Xu W Z. *Refractories*. 2nd Ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009
(薛群虎,徐维忠. 耐火材料. 2版. 北京: 冶金工业出版社, 2009)
- [26] Ouyang J H, Liu K Q, Wang B J. Effect of graphite particle size on properties of low carbon MgO-C brick. *Refractories*, 2004, 38(6): 383
(欧阳军华,刘开琪,王秉军. 石墨粒度对低碳镁碳砖性能的影响. 耐火材料, 2004, 38(6): 383)
- [27] Zhu T B, Li Y W, Jin S L, et al. Microstructure and mechanical properties of MgO-C refractories containing expanded graphite. *Ceram Int*, 2013, 39(4): 4529
- [28] Zhu T B, Li Y W, Sang S B, et al. Effect of nanocarbon sources on microstructure and mechanical properties of MgO-C refractories. *Ceram Int*, 2014, 40(3): 4333
- [29] Shi Y W, Jia X J, Wei P C. Development and applications of

- low-carbon magnesia carbon bricks. *Sci Technol Baotou Steel*, 2012, 38(1): 17
(石永午, 贾新军, 魏鹏程. 低碳镁碳砖的研制和应用. 包钢科技, 2012, 38(1): 17)
- [30] Zhang S, Marriott N J, Lee W E. Thermochemistry and microstructures of MgO-C refractories containing various antioxidants. *J Eur Ceram Soc*, 2001, 21(8): 1037
- [31] Zhang J, Zhu B Q. Influence of Al + Mg-Al alloy and Al + Si composite additives on oxidation resistance of low carbon MgO-C brick. *Refractories*, 2010, 44(2): 92
(张晋, 朱伯铨. Al + Mg-Al, Al + Si 复合添加剂对低碳镁碳砖抗氧化性的影响. 耐火材料, 2010, 44(2): 92)
- [32] Gokce A S, Gurcan C, Ozgen S, et al. The effect of antioxidants on the oxidation behaviour of magnesia-carbon refractory bricks. *Ceram Int*, 2008, 34(2): 323
- [33] Ye X Y. Effects of antioxidants on oxidation resistance of MgO-C refractory brick. *Refract Lime*, 2008, 33(5): 36
(叶小叶. 抗氧化剂对镁碳耐火砖抗氧化性的影响. 耐火与石灰, 2008, 33(5): 36)
- [34] Rymon-Lipinski T, Fichtner R, Benecke T. Study of the oxidation protection of MgO-C refractories by means of boron carbide. *Steel Res Int*, 1992, 63(11): 493
- [35] Lian J, Xiao G Q, Lü L H, et al. Effect of adding MgB₂ on the oxidation resistance of MgO-C refractories. *Bull Chin Ceram Soc*, 2011, 30(4): 869
(连进, 肖国庆, 吕李华, 等. 添加 MgB₂ 对镁碳耐火材料抗氧化性能的影响. 硅酸盐通报, 2011, 30(4): 869)
- [36] Xu N, Li Z J, Wu F, et al. Research on mechanism of improving of slag corrosion-resistance of MgO-C brick with TiN. *Bull Chin Ceram Soc*, 2008, 27(5): 1044
(徐娜, 李志坚, 吴锋, 等. TiN 提高镁碳砖抗渣侵蚀机理的研究. 硅酸盐通报, 2008, 27(5): 1044)
- [37] Xu N, Li Z J, Wu F, et al. Effect of combined additives on high-temperature properties of MgO-C brick. *Inorg Chem Ind*, 2015, 47(8): 45
(徐娜, 李志坚, 吴锋, 等. 复合添加剂对镁碳砖高温性能的影响. 无机盐工业, 2015, 47(8): 45)
- [38] He Z Y, Peng X Y, Li L, et al. Effect of ZrB₂ on oxidation resistance of low-carbon MgO-C materials. *Refractories*, 2006, 40(4): 280
(贺智勇, 彭小艳, 李林, 等. ZrB₂ 对低碳镁碳材料抗氧化性能的影响. 耐火材料, 2006, 40(4): 280)
- [39] Cheng F, Wang K J, Li F L, et al. Recent progress in low-carbon MgO-C refractories. *Refractories*, 2015, 49(5): 394
(程峰, 王军凯, 李发亮, 等. 低碳镁碳耐火材料的研究进展. 耐火材料, 2015, 49(5): 394)
- [40] Campos K S, Silva G F B L E, Nunes E H M, et al. The influence of B₄C and MgB₂, additions on the behavior of MgO-C bricks. *Ceram Int*, 2012, 38(7): 5661
- [41] Bai C, Wei Y W, Han B Q. Effects of anti-oxidant on anti-oxidation property of MgO-C tapping hole. *WISCO Technol*, 2006, 44(3): 21
(白晨, 魏耀武, 韩兵强. 抗氧化剂对镁碳质出钢口管砖抗氧化性能影响. 武钢技术, 2006, 44(3): 21)
- [42] Xia Z F, Wang Z F, Wang X T, et al. Effect of additives Al and TiO₂ on the matrix phase composition and properties of low carbon MgO-C bricks. *J Wuhan Univ Sci Technol*, 2013, 36(1): 45
(夏忠锋, 王周福, 王玺堂, 等. 复合添加 Al 和 TiO₂ 对低碳镁碳砖基质物相组成及性能的影响. 武汉科技大学学报, 2013, 36(1): 45)
- [43] Aneziris C G, Hubalkova J, Barabas R. Microstructure evaluation of MgO-C refractories with TiO₂-and Al-additions. *J Eur Ceram Soc*, 2007, 27(1): 73
- [44] Wang Y L, Zhu B Q, Li X C, et al. Effects of Al powder content on microstructure evolution and properties of MgO-C refractories // *Proceedings of 2013 Research Conference on Refractory Materials*. Luoyang, 2013
(王玉龙, 朱伯铨, 李享成, 等. Al 粉含量对 MgO-C 耐火材料显微结构演变及性能的影响 // 2013 耐火材料综合学术会议. 洛阳, 2013)
- [45] Feng X. Effect of Zn powder and Al powder and anti-oxidation of MgO-C. *Bengang Technol*, 2015(1): 33
(冯旭. Zn 粉和 Al 粉对 MgO-C 砖防氧化性的影响. 本钢技术, 2015(1): 33)
- [46] Wu F, Li J, Li Z J, et al. Effect of Al powder and α -Al₂O₃ micropowder on high temperature flexural strength of MgO-C brick // *12th National Academic Seminar on Refractories*. Dalian, 2010
(吴锋, 李晶, 李志坚, 等. Al 粉和 α -Al₂O₃ 微粉对 MgO-C 砖高温抗折强度的影响 // 第十二届全国耐火材料青年学术报告会. 大连, 2010)
- [47] Chen E F, Tian Y J, Cheng Y J, et al. A study of preparing and morphology of tetrapod-like ZnO whiskers. *Chem J Chin Univ*, 2000, 21(2): 172
(陈尔凡, 田雅娟, 程远杰, 等. 四脚状氧化锌晶须的制备及微观形态研究. 高等学校化学学报, 2000, 21(2): 172)
- [48] Yi J G, Zhu B Q, Li X C, et al. Phase evolution and mechanical properties of MgO-C material under nitrogen atmosphere. *J Wuhan Univ Sci Technol*, 2014, 37(2): 130
(伊竟广, 朱伯铨, 李享成, 等. MgO-C 材料在氮气气氛下的物相演化及其力学性能研究. 武汉科技大学学报, 2014, 37(2): 130)
- [49] Wei G P, Zhu B Q, Li X C, et al. Microstructure and mechanical properties of low-carbon MgO-C refractories bonded by an Fe nanosheet-modified phenol resin. *Ceram Int*, 2015, 41(1): 1553
- [50] Bag M, Adak S, Sarkar R. Study on low carbon containing MgO-C refractory: use of nano carbon. *Ceram Int*, 2012, 38(3): 2339
- [51] Zhu B Q, Zhang W J. Research of low-carbon magnesia carbon bricks: present situation and development. *J Wuhan Univ Sci Technol*, 2008, 31(3): 233
(朱伯铨, 张文杰. 低碳镁碳砖的研究现状与发展. 武汉科技大学学报, 2008, 31(3): 233)
- [52] Tamura S, Ochiai T, Takanaga S, et al. Nano-tech refractories—1. The development of the nano structural matrix // *Proceedings of UNITECR*. Osaka, 2003, 3: 517

- [53] Tang G S, Li L, Liu B, et al. Effects of nanometer carbon black on thermal shock resistance of low carbon MgO-C refractories. *China Metall*, 2008, 18(8): 10
(唐光盛, 李林, 刘波, 等. 纳米炭黑对低碳镁碳耐火材料抗热震性的影响. 中国冶金, 2008, 18(8): 10)
- [54] Shi X Q, Li L, Peng X Y. Effects of nanometer carbon black on mechanical properties and thermal shock resistance of MgO-C bricks. *China Metall*, 2015, 25(6): 17
(史晓强, 李林, 彭小艳. 纳米炭黑对镁碳砖力学性能和热震性的影响. 中国冶金, 2015, 25(6): 17)
- [55] Bag M, Adak S, Sarkar R. Nano carbon containing MgO-C refractory: effect of graphite content. *Ceram Int*, 2012, 38(6): 4909
- [56] Behera S, Sarkar R. Low-carbon magnesia-carbon refractory: use of N220 nanocarbon black. *Int J Appl Ceram Technol*, 2014, 11(6): 968
- [57] Behera S, Sarkar R. Study on variation of graphite content in N220 nanocarbon containing low carbon MgO-C refractory. *Iron-making Steelmaking*, 2016, 43(2): 130
- [58] Yan Z G, Chen W, Yu J K. Synthesis of B₄C composite powder and its application in low carbon MgO-C bricks. *Chin J Process Eng*, 2009, 9(5): 1011
(颜正国, 陈伟, 于景坤. B₄C复合粉体的合成及其在低碳镁碳砖中的应用. 过程工程学报, 2009, 9(5): 1011)
- [59] Hua X J, Zhu B Q, Li X D, et al. TiC-C compound powder: synthesis and its influence on oxidation resistance of low-carbon MgO-C bricks. *J Wuhan Univ Sci Technol Nat Sci Ed*, 2007, 30(2): 145
(华旭军, 朱伯铨, 李雪冬, 等. TiC-C复合粉体的制备及其对低碳镁碳砖抗氧化性能的影响. 武汉科技大学学报(自然科学版), 2007, 30(2): 145)
- [60] Fuchimoto H, Hokki T, Asano K. Evaluation of ultra low carbon magnesia-carbon bricks // *47th International Colloquium on Refractories*. Aachen, 2004: 59
- [61] Luo M, Li Y W, Jin S L, et al. Research and outlook of carbon nanotubes reinforced ceramic matrix composites. *Mater Rev*, 2010, 24(Suppl 1): 155
(罗明, 李亚伟, 金胜利, 等. 碳纳米管增强陶瓷基复合材料的研究与展望. 材料导报, 2010, 24(增刊1): 155)
- [62] Zhu T B. *Compositions, Structure and Mechanical Properties of MgO-C Refractories* [Dissertation]. Wuhan: Wuhan University of Science & Technology, 2015
(朱天彬. 镁碳耐火材料组成、结构与力学性能研究[学位论文]. 武汉: 武汉科技大学, 2015)
- [63] Hashemi B, Nematizadeh A, Faghihi-Sani M A. Effects of resin and graphite content on density and oxidation behavior of MgO-C refractory bricks. *Ceram Int*, 2006, 32(3): 313
- [64] Wang S J, Jing X L, Wang Y, et al. High char yield of aryl boron-containing phenolic resins: the effect of phenylboronic acid on the thermal stability and carbonization of phenolic resins. *Polym Degrad Stab*, 2014, 99: 1
- [65] Matsuo Y, Tanaka M, Yoshitomi J, et al. Effect of the carbon nanofiber addition on the mechanical properties of MgO-C brick // *Proceedings of UNITECR*. Kyoto, 2011: 11
- [66] Li L, Tang G S, He Z Y, et al. Influences of black carbon addition on mechanical performance of low-carbon MgO-C composite. *J Iron Steel Res Int*, 2010, 17(12): 75
- [67] Jansen H. Bonding of MgO-C bricks by catalytically activated resin. *Millennium Steel Int*, 2007: 95
- [68] Liao Q L, Li X K, Lei Z X, et al. Study on nano-carbon black modified phenolic resin used as magnesite-carbon brick binder. *Adhes China*, 2011(5): 50
(廖庆玲, 李轩科, 雷中兴, 等. 用于镁碳砖粘合剂的纳米炭黑改性酚醛树脂的研究. 粘接, 2011(5): 50)
- [69] Tang G S, Li L, He Z Y, et al. Effects of dispersion method and content of nanometer carbon black on mechanical properties of low carbon MgO-C materials. *Refractories*, 2008, 42(3): 165
(唐光盛, 李林, 贺智勇, 等. 纳米炭黑分散方法和含量对低碳镁碳材料力学性能的影响. 耐火材料, 2008, 42(3): 165)
- [70] Cao Y P, Yan W, Li N. Effect of Si-SiC composite powder addition on properties of low-carbon MgO-C refractories. *Refractories*, 2016, 50(3): 170
(曹亚平, 鄢文, 李楠. Si-SiC复合粉添加量对低碳镁碳耐火材料性能的影响. 耐火材料, 2016, 50(3): 170)
- [71] Wang Z Q, Zhu B Q, Fang B X, et al. Effects of B₄C and Si antioxidant on oxidation resistance of low-carbon MgO-C bricks. *Refractories*, 2008, 42(3): 161
(王志强, 朱伯铨, 方斌祥, 等. B₄C和Si组合抗氧化剂对低碳MgO-C砖抗氧化性能的影响. 耐火材料, 2008, 42(3): 161)