



纳米技术在镁质耐火材料中应用的研究进展

赵嘉亮 罗旭东 陈俊红 谢志鹏

Progress in the application of nanotechnology to magnesia refractories

ZHAO Jia-liang, LUO Xu-dong, CHEN Jun-hong, XIE Zhi-peng

引用本文:

赵嘉亮, 罗旭东, 陈俊红, 谢志鹏. 纳米技术在镁质耐火材料中应用的研究进展[J]. *工程科学学报*, 2021, 43(1): 76–84. doi: 10.13374/j.issn2095-9389.2020.05.09.001

ZHAO Jia-liang, LUO Xu-dong, CHEN Jun-hong, XIE Zhi-peng. Progress in the application of nanotechnology to magnesia refractories[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2021, 43(1): 76–84. doi: 10.13374/j.issn2095-9389.2020.05.09.001

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2020.05.09.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

功能化新型耐火材料的设计、制备及应用

Design, preparation, and application of new functional refractories

工程科学学报. 2019, 41(12): 1520 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2019.07.04.033>

钢包工作衬用耐火材料的研究现状及最新进展

Current research and latest developments on refractories used as ladle linings

工程科学学报. 2019, 41(6): 695 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2019.06.001>

镁碳砖的研究现状与发展趋势

Current research and developing trend of MgO–C bricks

工程科学学报. 2018, 40(3): 253 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2018.03.001>

核壳结构复合吸波材料研究进展

Research progress of core–shell composite absorbing materials

工程科学学报. 2019, 41(5): 547 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2019.05.001>

镁锂合金表面含碳陶瓷层的摩擦性能

Friction properties of C-containing ceramic coatings on an Mg–Li alloy

工程科学学报. 2018, 40(5): 605 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2018.05.011>

粉末冶金在高熵材料中的应用

Applications of powder metallurgy technology in high-entropy materials

工程科学学报. 2019, 41(12): 1501 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2019.07.04.035>

纳米技术在镁质耐火材料中应用的研究进展

赵嘉亮¹⁾, 罗旭东^{1)✉}, 陈俊红²⁾, 谢志鹏³⁾

1) 辽宁科技大学材料与冶金学院, 鞍山 114051 2) 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083 3) 清华大学材料科学与工程学院, 北京 100084

✉通信作者, E-mail: luoxudongs@aliyun.com

摘要 利用纳米技术制备复相镁质耐火材料, 不仅可以缓解高温工业对高性能镁质材料的需求, 而且又能实现镁质耐火材料的轻质化和多功能化, 进而达到提高产品附加值的目的。因此, 利用纳米技术制备复相镁质耐火材料具有较高的研究意义。从镁质耐火材料损毁机制的角度, 综述了近年来国内外纳米技术在低碳镁碳质、镁钙质、镁铝质耐火材料中的研究现状和进展, 并且分析了纳米技术在镁质耐火材料中的作用机理, 最后指出了纳米技术在镁质耐火材料中应用所面临的挑战和发展方向。

关键词 纳米技术; 低碳镁碳质耐火材料; 镁钙质耐火材料; 镁铝质耐火材料; 性能

分类号 TQ175.7

Progress in the application of nanotechnology to magnesia refractories

ZHAO Jia-liang¹⁾, LUO Xu-dong^{1)✉}, CHEN Jun-hong²⁾, XIE Zhi-peng³⁾

1) School of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China

2) School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

3) School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

✉ Corresponding author, E-mail: luoxudongs@aliyun.com

ABSTRACT Magnesia refractories are promising high-temperature structural materials known for their high melting point, excellent high-temperature stability, and promising mechanical properties, which make them suitable for numerous high-temperature applications in steel manufacturing, metallurgy, building materials, and ceramics. However, traditional magnesia refractories do not meet the requirements established for advanced refractories. Low-carbon magnesia carbon refractories have several disadvantages, including poor slag and thermal shock resistances, owing to their reduced carbon content. Magnesia calcia refractories have poor hydration resistance due to the presence of free calcium oxide. Moreover, magnesia alumina refractories have poor sintering and mechanical properties owing to their volumes and thermal expansion mismatch. Therefore, the techniques used to prepare high-performance magnesia refractories have attracted widespread attention. Recently, nanotechnology has emerged as a promising new technology that is widely used to improve refractory yield and in many other applications because of its excellent surface properties, small size, quantum dimensions, and macro quantum effects. The preparation of magnesia composite refractories using nanotechnology relieves the demand for high-performance magnesia refractories by high-temperature industries and also contributes to the development of lightweight and functional value-added products. Therefore, the use of nanotechnology in the preparation of magnesia composite refractories has great significance for the enhancement of their properties. In this paper, the research status and progress of nanotechnology in recent years with respect to the damage mechanisms in low-carbon magnesia-carbon refractories, magnesia calcia refractories, and magnesia alumina refractories in China and overseas were reviewed. In addition, the interaction mechanisms were analyzed, the challenges and developments in the

收稿日期: 2020-05-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51772139); 菱镁矿特色资源高效利用制备高性能耐火材料相关基础研究(U1908227)

application of nanotechnology were discussed.

KEY WORDS nanotechnology; low-carbon magnesia carbon refractories; magnesia calcia refractories; magnesia alumina refractories; performance

镁质耐火材料的主要原料是菱镁矿、白云石和水镁石,其原料矿物在我国自然界中资源储备丰富,主要分布于辽宁、山东、河北等沿海地区,为我国镁质耐火材料的发展提供了有利的资源基础,这也使中国成为世界上镁质耐火材料产量和出口量最大的国家^[1-2]。镁质耐火材料具有高熔点、优异的高温体积稳定性、良好的力学性能等众多优点,已被广泛用于钢铁、冶金、建材、陶瓷等高温工业领域^[3-4]。不同的高温工业领域对镁质耐火材料的种类选择要求也不尽相同。一般而言,镁质耐火材料按化学组成划分为镁碳质耐火材料、镁钙质耐火材料和镁铝质耐火材料等不同性质和用途的耐火材料。同时,不同种类镁质耐火材料的性能优劣是衡量高温工业窑炉能否保持长期正常稳定生产的决定性因素。

为适应高温工业的迅速发展,高温工业对窑炉炉衬材料的要求越来越高,传统的镁质耐火材料已经无法达到高性能耐火材料的使用标准。利用纳米技术制备高性能复相材料以改善材料的性能具有较高的研究价值。目前,纳米技术因其具有表面效应、小尺寸效应、量子尺寸和宏观量子隧道效应的特点,已经被广泛应用于耐火材料领域,并成功制备轻质化和多功能化的复相耐火材料^[5]。利用纳米技术制备复相镁质耐火材料,既可以缓解高温工业对高性能镁质材料的需求,又能实现镁质耐火材料的轻质化和多功能化,进而达到提高产品附加值的目的。毋庸置疑,纳米技术的出现为高端镁质耐火材料的制备和改性提供了有利条件。

基于此,对目前国内外纳米技术在不同化学组成的镁质耐火材料中的研究现状进行了评述,阐述了纳米技术在镁质耐火材料中的作用机理,同时总结了关于纳米技术在镁质耐火材料中应用所存在的问题,并对其未来发展方向进行了展望,为致力于研究镁质耐火材料的学者们给予一定启发。

1 纳米技术在低碳镁碳质耐火材料中的应用

镁碳质耐火材料是一种主要用于转炉、电炉和钢包的炉衬材料^[6],其中碳在高温下冶炼钢水时起着非常关键的作用,这是由于碳具有热导率高、热膨胀系数低和对熔渣的润湿性低等特点,从而提高了抗熔渣侵蚀性,改善了抗热震性^[7]。传统的

镁碳质耐火材料由于碳含量较高,导致其在使用过程中热量损耗大,易氧化,不利于洁净钢、特种钢等高品质钢材的生产,进而无法满足其使用要求。因此,低碳化是镁碳耐火材料主要的发展趋势。然而,对低碳镁碳质耐火材料而言,鉴于碳含量较低,使其抗渣性和抗热震性变差,进而导致其毁坏形式主要是熔渣侵蚀和材料表面的开裂或剥落^[8-9]。因此,关于利用纳米技术制备高性能低碳镁碳质耐火材料的研究将主要从抗渣性和抗热震性两个方面开展。

1.1 抗渣性

低碳镁碳质耐火材料主要是由镁砂、石墨、碳质结合剂、抗氧化剂等成分组成复合材料,其中,对利用纳米技术强化低碳镁碳砖抗渣性的研究主要集中在纳米碳强化基质结构和纳米催化剂改性碳质结合剂的两方面。

在镁碳质耐火材料低碳化过程中,纳米碳常作为原料引入,改善制品的抗渣性和抗热震性,其原因是纳米碳具有比表面积大、反应活性高和颗粒尺寸小的特点,增强了颗粒间的直接结合强度。纳米碳的引入可以起到以下的强化基质结构机制:(1)纳米碳颗粒的形状更加接近于球形,具有良好的流动性,更好地促进烧结和填充空隙而提高制品强度,进而达到提高制品抗渣性的目的。(2)纳米碳与材料成分之间原位生成晶须、纤维或者陶瓷相,显著地增加了制品的强度,改善了熔渣对制品的侵蚀性。Bag等^[10]以高纯电熔镁砂、天然石墨、纳米炭黑等为原料,采用传统耐火材料烧结工艺制备低碳镁碳质耐火材料,并比较纳米炭黑与天然石墨复合粉体制备的镁碳制品和传统镁碳制品之间的性能优劣。结果表明,与传统镁碳制品相比,加入的纳米炭黑(质量分数为0.9%)和天然石墨(质量分数为0.3%)复合粉体的低碳镁碳制品具有相对较窄的粒度分布和更好的流动性,因此其具有更好的致密度和更高的力学强度,进而提高制品的抵抗熔渣侵蚀能力,其原因可归结于纳米炭黑填充于大颗粒的堆积间隙,形成更紧密的堆积。Ding等^[11]以纳米炭黑、碳化硼和氧化铝为原料制备纳米炭黑复合粉体使低碳镁碳质耐火材料表现出良好的抗渣性能。如图1所示,试样编号按照制备纳米炭黑复合粉体方式不同分为3组:

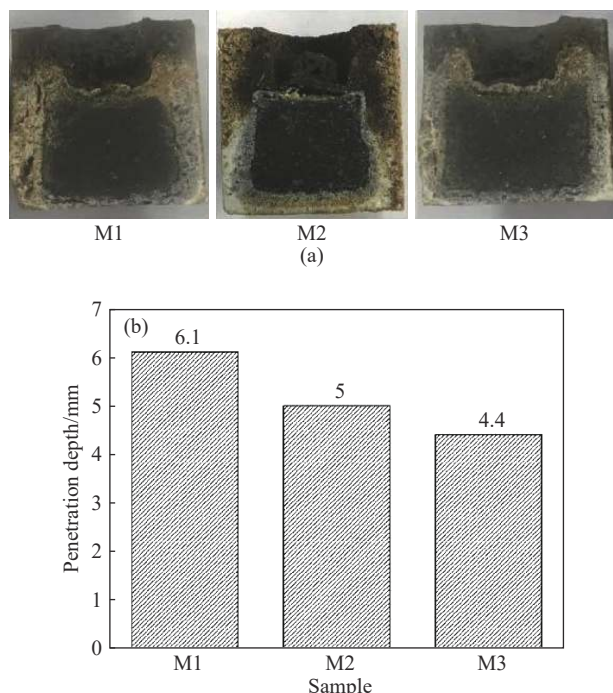


图 1 低碳镁碳耐火材料的抗渣性. (a) 抗侵蚀后试样的横截面; (b) 抗侵蚀后试样的渗透深度^[11]

Fig.1 Slag resistance of low-carbon MgO-C refractories: (a) cross sections of the specimens after corrosion; (b) penetration depths of the specimens after corrosion^[11]

M1 是无复合粉体, M2 是机械方法制备的复合粉体, M3 是燃烧方法制备的复合粉体. 结果表明, 与无复合粉体的试样相比, 含纳米炭黑复合粉体的试样在抵抗熔渣侵蚀方面具有更强的性能, 其原因是纳米炭黑复合粉体比表面积大, 促进烧结致密化, 提高试样的结合强度, 从而抵抗高温熔渣的渗透. Zhu 等^[12] 选用两种不同的纳米炭(碳纳米管和纳米炭黑)研究了其种类对低碳镁碳质耐火材料性能的影响. 图 2 所示为经 1400 °C 炭化处理, 引入碳纳米管(CNTs)和纳米炭黑(CB)试样断面的 SEM 照片. 在 SEM 照片中观察到其内部原位形成的片状(在 CNTs 中)或针刺状(在 CB 中) AlN 和八面体形状 MgAl₂O₄ 的陶瓷相间相互穿插缠绕, 使材料更加致密, 改善了试样的微观结构, 能有效阻止侵蚀反应的进一步进行.

在传统碳镁质耐火材料中, 不同颗粒间的结合是借助煤焦油、沥青、酚醛树脂等碳质结合剂的化学交联反应, 而形成交联的网络结构充当桥梁的作用使颗粒间彼此相互交联, 形成一定互锁的网状结构. 然而, 低碳镁碳质耐火材料由于碳含量低, 难于实现连续分布的网状结构, 使颗粒间的直接结合强度降低, 因此, 碳质结合剂改性是影响低碳镁碳质耐火材料性能的关键因素之一. 目前,

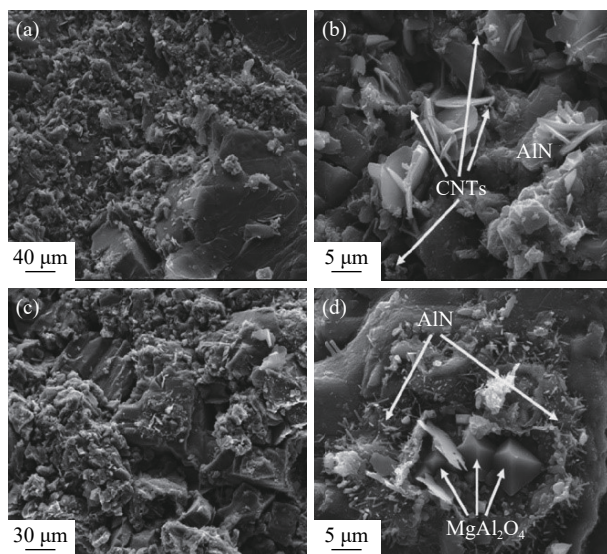


图 2 经 1400 °C 炭化处理后的基质试样的 SEM 照片. (a), (b) CNTs; (c), (d) CB^[12]

Fig.2 SEM micrographs of fracture surfaces of MgO-C compositions coked at 1400 °C: (a) and (b) CNTs; (c) and (d) CB^[12]

采用催化剂改性碳质结合剂原位合成碳纳米管、碳纳米纤维和陶瓷相的方法, 可有效提高低碳镁碳质耐火材料的性能. 武汉科技大学王军凯^[13] 采用原位合成法结合 Fe、Co 纳米颗粒催化酚醛树脂裂解工艺制备了强度大、缺陷少的碳纳米管. 图 3 所示为在 1000 °C 下保温 3 h, 添加 Fe(质量分数为 1%)、Co(质量分数为 1%) 催化剂的产物的 SEM 照片. 从微观结构上看出, 碳纳米管呈现簇状分布, 以相互交错形式包裹 MgO 颗粒, 堵塞颗粒内

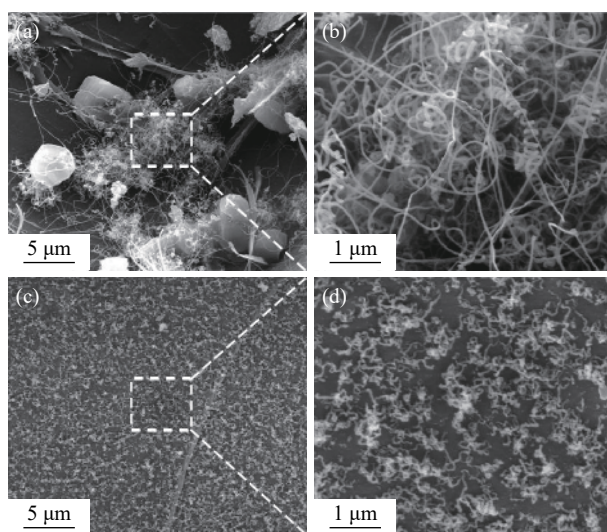


图 3 在 1000 °C 下保温 3 h, 催化剂的产物 SEM 照片. (a), (b) 添加 Fe(质量分数为 1%); (c), (d) 添加 Co(质量分数为 1%)^[13]

Fig.3 SEM images of final products obtained after 3 h at 1000 °C using different catalysts: (a) and (b) mass fraction of Fe is 1%; (c) and (d) mass fraction of Co is 1%^[13]

部气孔, 导致材料强度增加, 进而改善制品的抗熔渣侵蚀. Rastegar 等^[14] 研究采用纳米 Fe 改性的酚醛树脂作为结合剂, 制备低碳镁碳质耐火材料, 通过 SEM 照片发现 (图 4), 用纳米 Fe (质量分数为 7%) 改性酚醛树脂的试样 (MC3), 在 1000 ~ 1400 °C 下原位生成大量的碳纳米管 (CNTs)、MgO 晶须、MgAl₂O₄ 晶须和 Al₄C₃ 陶瓷相, 增强了网状结构的结合强度, 正是这个原因提高了低碳镁碳质耐火材料的抗熔渣侵蚀能力. 图 5 所示为原位形成 Al₄C₃ 陶瓷相、MgAl₂O₄ 晶须和 MgO 晶须反应机理的示意图.

1.2 抗热震性能

低碳镁碳质耐火材料除要求具有良好的抗渣性外, 还需要制品具有一定良好的抗热震性, 这是由于降低碳含量使抗热震性能剧烈下降. 抗热震性能既是衡量耐火材料的一个重要的指标, 也是镁碳砖在低碳使用过程中一个关键的研究方向. 纳米粉体颗粒由于具有尺寸小、表面能大和弥散度大的特点, 有利于颗粒间相对滑移, 可改善其抗热震性能. 因此利用纳米技术改善低碳镁碳质耐火材料的抗热震性能而备受关注.

利用纳米技术提高低碳镁碳质耐火材料的抗热震性能, 实质就是增加材料的断裂韧性, 可通过调整材料的显微结构, 以进一步提高材料的裂

扩展阻力^[15]. 低碳镁碳质耐火材料的增韧方式主要有两种: (1) 裂纹偏转增韧, 纳米粉体以原料或添加剂形式引入, 其引入的纳米粉体弥散分布于颗粒内或颗粒间, 会形成大量的次界面, 并且起到钉扎位错作用, 使裂纹扩展路径变得更加曲折, 延长裂纹扩展的途径, 导致裂纹在扩展过程中消耗的能力增多, 材料的断裂韧性增加. (2) 裂纹桥接增韧, 向耐火材料的骨料中引入纳米颗粒, 可原位形成纤维、晶须和陶瓷相的桥接组元, 当裂纹扩展过程中遇到较大的桥接组元时, 其存在较大桥接组元相当于两个相对的裂纹面之间架起了一座桥梁, 增加了裂纹扩展的阻力. 若裂纹继续进一步扩展, 桥接组元的破坏是以从基体中拔出的方式, 此拔出过程中会消耗大量的能量, 提高制品的断裂韧性, 从而其改善抗热震性能.

Ding 等^[16] 发现采用多层纳米石墨-镁铝尖晶石复合添加剂制备试样, 具有较高的常温抗折强度和残余强度, 该复合添加剂的引入可抑制晶粒长大, 缓解由于自身结构不均匀而产生的热应力, 同时镁铝尖晶石作为第二相, 起到裂纹偏转增韧的作用 (图 6). Zhu 等^[17] 利用含 Al 和 Ni 催化剂改性的酚醛树脂作为结合剂, 在低碳镁碳质耐火材料中原位形成具有较高强度和弹性模量的碳纳米管和陶瓷相, 在碳纳米管和陶瓷相的钉扎和互锁

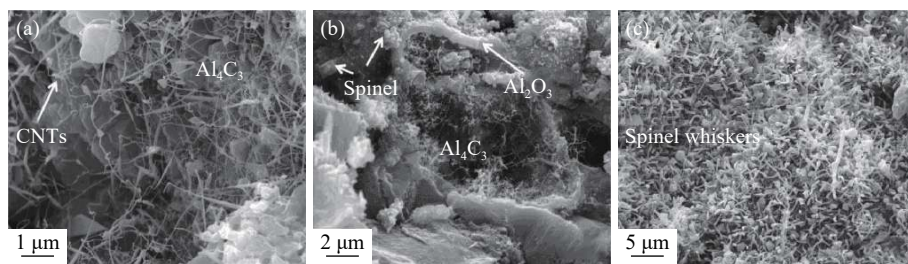


图 4 MC3 试样在不同温度下的 FESEM 照片. (a) 1000 °C; (b) 1200 °C; (c) 1400 °C^[14]

Fig.4 FESEM images of MC3 samples coked at: (a) 1000 °C; (b) 1200 °C; (c) 1400 °C^[14]

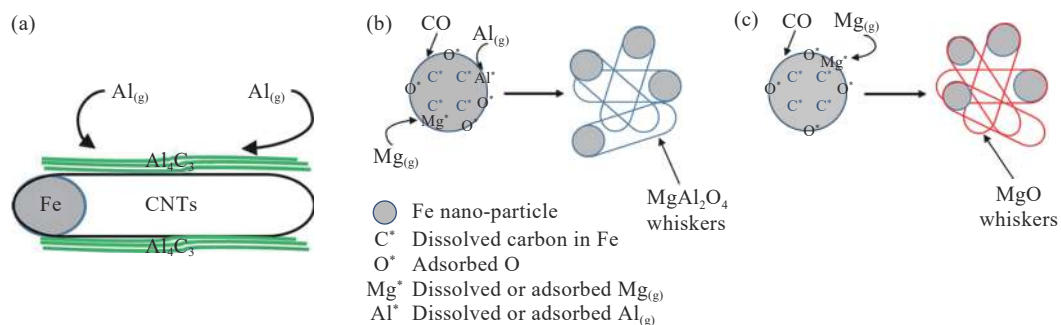
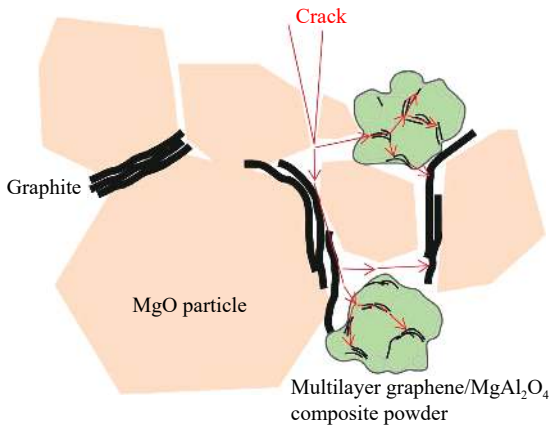
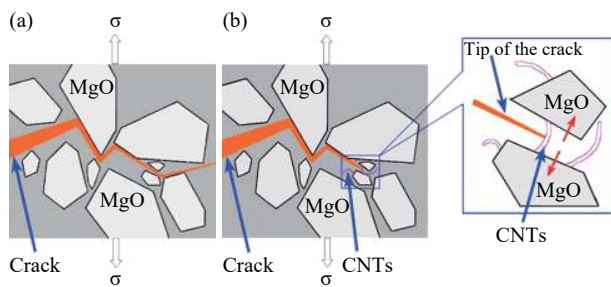


图 5 反应机理示意图. (a) 碳纳米管表面形成 Al₄C₃ 涂层; (b) 通过气-液-固机制形成 MgAl₂O₄ 晶须; (c) 通过气-液-固机制形成 MgO 晶须^[14]

Fig.5 Schematics of reaction mechanisms: (a) Al₄C₃ coating on the CNTs; (b) MgAl₂O₄ whiskers by the V-L-S mechanism; (c) MgO whiskers by the V-L-S mechanism^[14]

图 6 在基质中裂纹扩展示意图^[16]Fig.6 Schematic of crack propagation in the matrix^[16]

结构的协同作用下,很好地改善了制品的力学性能和抗热震性能。Wei 等^[18]以纳米 Fe 改性的酚醛树脂为结合剂,采用原位合成法制备的镁碳质耐火材料具有优异的综合性能。从图 7 所示的试样强度和韧性模型中可以发现,镁碳质耐火材料强度和韧性的提高机制可归因于原位形成碳纳米管的桥接和裂纹偏转。

图 7 试样强度和增韧模型。(a)未掺杂 Fe; (b)掺杂 Fe^[18]Fig.7 Models of strength and toughness improvements in specimens: (a) undoped Fe; (b) doped Fe^[18]

2 纳米技术在镁钙质耐火材料中的应用

镁钙质耐火材料是一种以 MgO 为主要成分并含有部分 CaO 的碱性耐火材料,具有耐火度高、抗渣性强以及良好的净化钢水等性能^[19]。镁钙质耐火材料因其优良的特性而越来越受到青睐,尤其广泛应用于冶炼洁净钢、不锈钢、特种钢等高性能钢的精炼设备的关键区域,以保证精炼设备能够实现长期稳定运转和提高其炉衬的使用寿命。然而,在镁钙质耐火材料中,游离 CaO 由于发生水化反应而体积膨胀,导致其在工作面产生龟裂以及局部的剥落,最终促使材料不能进一步使用^[20-21]。抗水化性差是制约镁钙质耐火材料安全运行和效能发挥的因素。因此,该领域技术人员尝试利用纳米技术改善抗水化性能来实现镁钙质耐

火材料寿命,进而使性能大幅度提升。

在镁钙质耐火材料中,纳米粉体作为添加剂引入,来提高其抗水化性能。该作用机理主要有两种途径,其一是引入纳米颗粒与游离 CaO 反应形成低熔点相,促进烧结致密化,使晶粒长大,减少粒界的接触概率,消耗基体中的游离 CaO,从而起到防水化作用。Shahraki 等^[22]研究不同粒级的 Al₂O₃ 添加剂对镁钙质耐火材料性能的影响。结果表明,添加纳米级 Al₂O₃ 的试样的抗水化性能明显好于添加微米级 Al₂O₃ 的试样。纳米级 Al₂O₃ 可以提高镁钙质耐火材料抗水化性的主要原因是,纳米级 Al₂O₃ 能堵住气孔,提高试样的致密性,并与游离 CaO 反应生成铝酸三钙(C₃A)液相包裹在颗粒周围,也能与 MgO 反应形成 MgAl₂O₄(MA),防止在高温下异常晶粒的长大,从而更加优化抗水化性能(图 8)。Dehsheish^[23]以菱镁矿、白云石为研究对象,以纳米 Fe₂O₃ 为添加剂制备镁钙质耐火材料,并经 XRD 和 SEM 检测发现,CF(CaO·Fe₂O₃)和 C₂F(2CaO·Fe₂O₃)液相存在于 MgO 和 CaO 颗粒间,增强了烧结性能和抗水化性能,其原因是形成的 CF 和 C₂F 液相消耗了基体中的游离 CaO,促进致密化,改善微观结构,阻止其进一步水化。

其二是引入纳米颗粒在耐火材料的表面形成一层次界面,阻断了外界环境与镁钙质耐火材料的表面直接接触,以提高抗水化性能。Ghasemi-Kahrizsangi 等^[24]发现在镁钙质耐火材料中引入纳米 ZrO₂,在较低温度下与 CaO 反应而形成 CaZrO₃ 的次界面,能够有效地阻止大气与耐火材料表面的直接接触,达到抗水化的效果。与此同时,Ghasemi-Kahrizsangi 的课题组^[25]又研究了不同含量的纳米 MgAl₂O₄ 对镁钙质纳米材料的烧结性能和抗水化性能的影响。结果表明,在高温下基体内出现 C₃A(3CaO·Al₂O₃)和 CA(CaO·Al₂O₃)液相,加快了物质传递,促进了试样的烧结,消耗了游离 CaO,抑制其水化。另外,在薄弱的三相点交界处,形成具有一定厚度的纳米 MgAl₂O₄ 覆盖层,以阻止其材料表面与大气直接接触。

综上所述,引入纳米 Al₂O₃、纳米 Fe₂O₃ 等纳米颗粒可与游离 CaO 反应形成低熔点相,促进晶粒长大,减少颗粒表面与大气接触机率,而提高抗水化性能,但是需要通过调整纳米颗粒的含量,进而控制液相含量,避免由于大量的液相存在而降低耐火材料的耐火度,使材料无法达到工作使用的要求。引入纳米 ZrO₂、纳米 MgAl₂O₄ 等纳米颗粒形成一个保护层,以隔绝与空气的直接接触,从

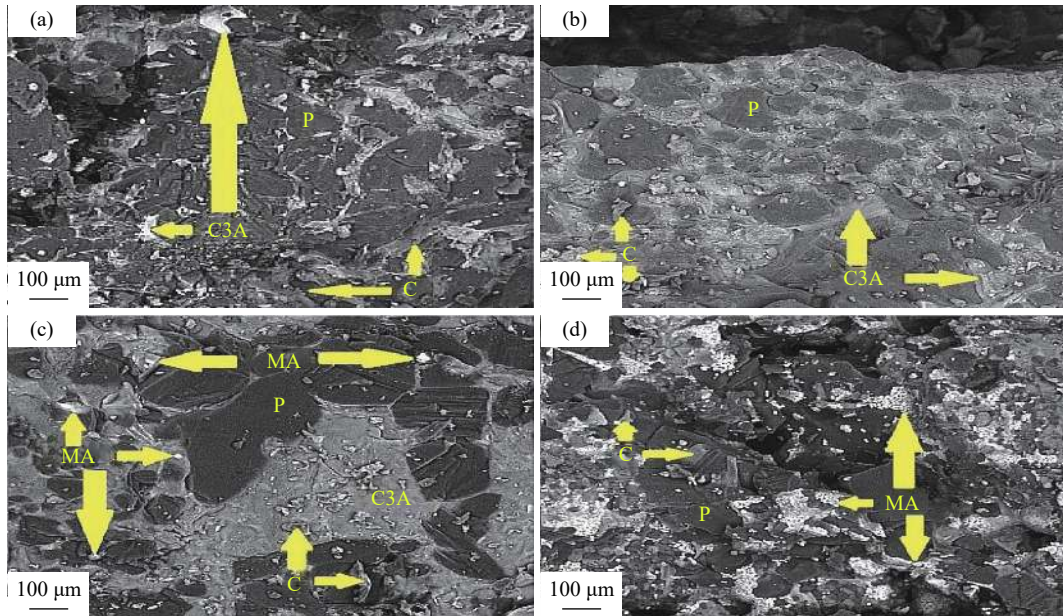


图8 试样 SEM 的照片。(a)nano-MA(质量分数为 2%);(b)nano-MA(质量分数为 4%);(c)nano-MA(质量分数为 6%);(d)nano-MA(质量分数为 8%)^[22]

Fig.8 SEM images of samples containing (a) mass fraction of nano-MA is 2%; (b) mass fraction of nano-MA is 4%; (c) mass fraction of nano-MA is 6%; (d) mass fraction of nano-MA is 8%^[22]

而起到防水化作用,但是由于这些纳米颗粒与基体颗粒之间热膨胀系数不匹配,易形成热应力,从而更容易产生裂纹、分层、脱离等现象,导致不能进一步使用。因此,在利用纳米技术改善镁钙质耐火材料方面,尽管科研学者已经进行了大量的研究,但仍然处于探索阶段,工艺参数还需要进一步优化。

3 纳米技术在镁铝质耐火材料中的应用

如图9所示为MgO-Al₂O₃二元相图^[26]。该二元相图是制备不同应用类型镁铝质耐火材料的重要依据。在此相图中,MgAl₂O₄相是镁铝质耐火材料的核心物相,也是MgOAl₂O₃二元相图中唯一的二元化合物。它属于典型的尖晶石结构,其Mg—O或Al—O以离子键方式相互键合,且静电键强度相等而结构稳定,使其具有高熔点、低热膨胀系数、良好的机械强度和耐熔渣侵蚀性等优良的性能^[27-29]。然而,采用传统工艺(即大颗粒的MgO和Al₂O₃经过高温烧结而制备MgAl₂O₄)存在大量的缺陷,导致镁铝质耐火材料尚存在以下难点:一方面是烧结性能差,由于尖晶石形成过程会伴随5%~8%的体积膨胀效应,微观结构存在大量初始裂纹与微气孔,很难制备致密的制品^[30];另一方面是力学性能较差,由于方镁石和尖晶石热膨胀系数相差较大而产生微裂纹,在一定程度上可提高其抗热震性能,但是随着大颗粒尖晶石含

量增加,微裂纹缺陷和强度损失增加,难以满足高温行业发展^[31]。因此,纳米技术是获得具有优异烧结性能、力学性能和抗热震性能镁铝质耐火材料的有效解决途径。

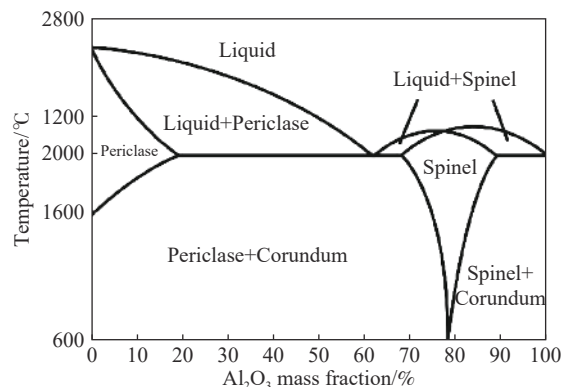


图9 MgO-Al₂O₃二元相图^[26]

Fig.9 Binary phase diagram of MgO-Al₂O₃^[26]

利用纳米技术协同提升镁铝质耐火材料的烧结性能、力学性能和抗热震性能,主要在于两方面:其一,纳米颗粒具有表面效应和小尺寸效应,可以降低MgO和Al₂O₃之间的接触点,缩短颗粒间扩散距离,促进制品烧结,提高力学强度。Gu等^[32]以轻烧镁粉为原料,纳米Al₂O₃为添加剂,在1200~1500℃的烧结温度下,原位反应制备了MgAl₂O₄-MgO复合耐火材料。图10所示为纳米Al₂O₃与微米MgO原位形成纳米MgAl₂O₄(MA)的过程。纳米Al₂O₃不仅具有较高的比表面积,而且其填充性

和压实效果更佳,因此,与 MgO 接触时具有较高的速率,可形成均匀分布的纳米 MA,降低其合成温度,颗粒间结合力更强,改善了其烧结性能和力学性能。图 11 所示为纳米 MA 裂纹扩展机理。在裂纹扩展过程中,纳米 MA 颗粒的存在会导致扩展方向发生变化,使得裂纹扩展路径延长,消耗裂纹扩展过程所需的能量增多,从而提高抗热震性能。Sako 等^[33]提出使用纳米 Al₂O₃ 和纳米 MgO 为原料制备镁铝质耐火材料,该试样中由于存在原位合成 MgAl₂O₄,显著降低了由于体积膨胀产生的应力,而且使烧结性能和力学性能均得到明显提高。

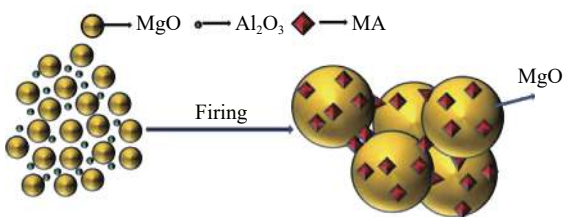


图 10 在氧化镁骨料中原位形成纳米 MA 过程^[32]

Fig.10 Schematic of the *in-situ* formation of nano-sized MA in magnesia aggregates^[32]

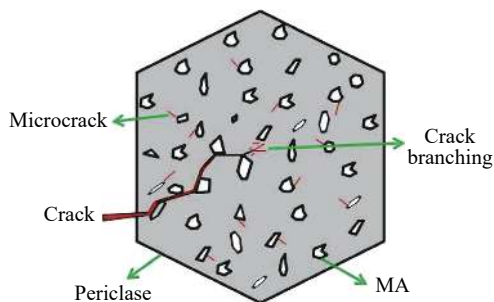


图 11 裂纹扩展机理^[32]

Fig.11 Schematic of the mechanism of crack propagation^[32]

其二,调控微裂纹长度与晶粒尺寸的关系是控制镁铝质耐火材料烧结性能、力学性能和抗热震性能三者之间关系的关键。当晶粒尺寸大于临界晶粒尺寸时,材料内部就会出现裂纹,裂纹长度随着晶粒尺寸增加而增加,晶粒尺寸达到一定程度,裂纹相互贯通形成网状结构,使材料在服役条件下的强度几乎丧失,对于使用纳米级原料,可以减少材料内部的微裂纹长度和数量,纳米级颗粒更容易缓冲热应力,提高材料的强度和韧性。Aksel 等^[34]发现使用纳米级原料制备方镁石-尖晶石复相耐火材料能够表现出更加优良的综合性能,这可归因于纳米原料可有效抑制由方镁石相和 MA 相热膨胀不匹配而产生的裂纹尺寸。Shafiee 等^[35]以 Mg(NO₃)₂·6H₂O 和 Al(NO₃)₃·9H₂O 为原料,采用液相法制备高性能的 MgO-MgAl₂O₄ 复相耐火材

料。结果表明,通过液相法制备的纳米 MgO-MgAl₂O₄ 复相耐火材料晶粒尺寸小、粒径分布窄、热膨胀系数小、力学强度较高,并在微观结构中存在少量的初始微裂纹。

4 总结与展望

纳米技术在镁质耐火材料中的应用,给镁质耐火材料的制备带来了革命性的变化。利用纳米技术在改善低碳镁碳质耐火材料的抗渣性和抗热震性、镁钙质耐火材料的抗水化性以及镁铝质耐火材料的烧结性能和力学性能等方面已经取得了进一步的提高和延伸,使镁质耐火材料的发展进入了一个新的时期。但仍处于不完全成熟的阶段,面临着许多亟需解决的关键问题,这些关键问题的好坏将直接影响纳米技术在镁质耐火材料中的发展空间和发展速度,主要表现在以下方面:

(1) 纳米材料的分散性。在球磨混料过程中,当粒子尺寸达到纳米尺度时,纳米颗粒的表面上正负电荷集聚,且其比表面积和表面能增大而处于能量不稳定状态,在颗粒间普遍存在的范德华力和库仑力的共同作用下,纳米粉体颗粒间容易凝聚并团聚形成二次大颗粒。如果不加以分散而直接混料,存在的团聚二次颗粒将导致晶粒异常长大,造成性能的劣化,同时团聚纳米粉体颗粒间彼此间形成微孔结构,降低烧结致密度。

(2) 纳米材料与镁质耐火材料基体的相容性。制备高性能的镁质耐火材料必须要考虑的关键问题是纳米材料与镁质耐火材料基体之间的界面相互作用,即分散相与基体相的相容性,以及热学性能的匹配。通过控制两种材料的相容性和热性能匹配优化镁质耐火材料的结构和功能,以实现一种性能优异的结构-功能一体化镁质复相耐火材料。

(3) 纳米材料对镁质耐火材料的经济适用性。纳米材料制备工艺复杂,且价格比较昂贵,并对纳米材料制品纯度要求较高,导致镁质耐火材料的生产成本增加。对于大规模耐火材料制造商来说,成本效应也是企业的主要要求之一,纳米技术在镁质耐火材料中的应用必须事先仔细分析。

总之,随着钢铁、水泥、石油和化工等高温工业的高速发展,纳米技术在镁质耐火材料中的应用有巨大的发展空间,市场迫切需要更为洁净和高性能的镁质耐火材料来保障高温行业的发展,这就要求镁质耐火材料除了高熔点、高密度和低气孔率外,还需要有良好的抗侵蚀性能、抗热性能和一定的机械强度,同时要兼顾经济的适用性。因

此, 纳米技术在镁质耐火材料中的应用是开发结构-功能一体化的长寿命镁质耐火材料的重要途径。

参 考 文 献

- [1] Norhasri M S M, Hamidah M S, Fadzil A M. Applications of using nano material in concrete: a review. *Constr Build Mater*, 2017, 133: 91
- [2] Dai Y J, Li Y W, Xu X F, et al. Fracture behaviour of magnesia refractory materials in tension with the Brazilian test. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(16): 5433
- [3] Wang E H, Chen J H, Hou X M. Design, preparation, and application of new function refractories. *Chin J Eng*, 2019, 41(12): 1520
(王恩会, 陈俊红, 侯新梅. 功能化新型耐火材料的设计、制备及应用. 工程科学学报, 2019, 41(12): 1520)
- [4] Dai Y J, Li Y W, Jin S L, et al. Mechanical and fracture investigation of magnesia refractories with acoustic emission-based method. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(1): 181
- [5] Roy J, Chandra S, Maitra S. Nanotechnology in castable refractory. *Ceram Int*, 2019, 45(1): 19
- [6] Yao H B, Yao S Z, Luo C, et al. Current research and developing trend of MgO-C bricks. *Chin J Eng*, 2018, 40(3): 253
(姚华柏, 姚苏哲, 骆昶, 等. 镁碳砖的研究现状与发展趋势. 工程科学学报, 2018, 40(3): 253)
- [7] Bag M, Adak S, Sarkar R. Study on low carbon containing MgO-C refractory: use of nano carbon. *Ceram Int*, 2012, 38(3): 2339
- [8] Luz A P, Souza T M, Pagliosa C, et al. In situ hot elastic modulus evolution of MgO-C refractories containing Al, Si or Al-Mg anti-oxidants. *Ceram Int*, 2016, 42(8): 9836
- [9] Xiao J L, Chen J F, Wei Y W, et al. Oxidation behaviors of MgO-C refractories with different Si/SiC ratio in the 1100-1500 °C range. *Ceram Int*, 2019, 45(17): 21099
- [10] Bag M, Adak S, Sarkar R. Nano carbon containing MgO-C refractory: effect of graphite content. *Ceram Int*, 2012, 38(6): 4909
- [11] Ding D H, Chong X C, Xiao G Q, et al. Combustion synthesis of B₄C/Al₂O₃/C composite powders and their effects on properties of low carbon MgO-C refractories. *Ceram Int*, 2019, 45(13): 16433
- [12] 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
- [13] Wang J K. *In-situ Catalytic Preparation Mechanism of Carbon Nanotube/SiC and Their Application in MgO-C Refractory* [Dissertation]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2018
(王军凯. 碳纳米管/碳化硅原位催化制备、机理及其在MgO-C耐火材料中的应用[学位论文]. 武汉: 武汉科技大学, 2018)
- [14] Rastegar H, Bavand-vandchali M, Nemati A, et al. Phase and microstructural evolution of low carbon MgO-C refractories with addition of Fe-catalyzed phenolic resin. *Ceram Int*, 2019, 45(3): 3390
- [15] Liu Z Y, Yuan L, Yu J K. Improvements in the mechanical properties and oxidation resistance of MgO-C refractories with the addition of nano-Y₂O₃ powder. *Adv Appl Ceram*, 2019, 118(5): 249
- [16] Ding D H, Lv L H, Xiao G Q, et al. Improved properties of low-carbon MgO-C refractories with the addition of multilayer graphene/MgAl₂O₄ composite powders. *Int J Appl Ceram Technol*, 2020, 17(2): 645
- [17] Zhu T B, Li Y W, Sang S B, et al. Improved thermal shock resistance of magnesia-graphite refractories by the addition of MgO-C pellets. *Mater Des*, 2017, 124: 16
- [18] 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
- [19] Yeprem H A. Effect of iron oxide addition on the hydration resistance and bulk density of doloma. *J Eur Ceram Soc*, 2007, 27(2-3): 1651
- [20] Ghosh A, Tripathi H S. Sintering behaviour and hydration resistance of reactive dolomite. *Ceram Int*, 2012, 38(2): 1315
- [21] Lee J K, Choi H S, Lee S J. Effect of Fe₂O₃ additions on the hydration resistance of CaO. *J Ceram Process Res*, 2012, 13(5): 646
- [22] Shahraki A, Ghasemi-Kahrizangi S, Nemati A. Performance improvement of MgO-CaO refractories by the addition of nano-sized Al₂O₃. *Mater Chem Phys*, 2017, 198: 354
- [23] Dehsheish H G, Karamian E, Owsalou R G, et al. Improvement in performance of MgO-CaO refractory composites by addition of Iron (III) oxide nanoparticles. *Ceram Int*, 2018, 44(13): 15880
- [24] Ghasemi-Kahrizangi S, Sedeh M B, Dehsheikh H G, et al. Densification and properties of ZrO₂ nanoparticles added magnesia-doloma refractories. *Ceram Int*, 2016, 42(14): 15658
- [25] Ghasemi-Kahrizangi S, Dehsheikh H G, Karamian E, et al. Effect of MgAl₂O₄ nanoparticles addition on the densification and properties of MgO-CaO refractories. *Ceram Int*, 2017, 43(6): 5014
- [26] Mao H H, Selleby M, Sundman B. A re-evaluation of the liquid phases in the CaO-Al₂O₃ and MgO-Al₂O₃ systems. *Calphad*, 2004, 28(3): 307
- [27] Beketov I V, Medvedev A I, Samatov O M, et al. Synthesis and luminescent properties of MgAl₂O₄:Eu nanopowders. *J Alloys Compd*, 2014, 586(Suppl 1): S472
- [28] Yang L, Meng Q, Lu N, et al. Combustion synthesis and spark plasma sintering of MgAl₂O₄-graphene composites. *Ceram Int*, 2019, 45(6): 7635
- [29] Tong S H, Zhao J Z, Zhang Y C, et al. Corrosion mechanism of Al-MgO-MgAl₂O₄ refractories in RH refining furnace during production of rail steel. *Ceram Int*, 2020, 46(8): 10089
- [30] Hashimoto S, Honda S, Hiramatsu T, et al. Fabrication of porous spinel (MgAl₂O₄) from porous alumina using a template method. *Ceram Int*, 2013, 39(2): 2077

- [31] Aksel C, Rand B, Riley F L, et al. Thermal shock behaviour of magnesia–spinel composites. *J Eur Ceram Soc*, 2004, 24(9): 2839
- [32] Gu Q, Zhao F, Liu X H, et al. Preparation and thermal shock behavior of nanoscale MgAl_2O_4 spinel-toughened MgO-based refractory aggregates. *Ceram Int*, 2019, 45(9): 12093
- [33] Sako E Y, Braulio M A L, Pandolfelli V C. How effective is the addition of nanoscaled particles to alumina–magnesia refractory castables? *Ceram Int*, 2012, 38(6): 5157
- [34] Aksel C, Warren P D, Riley F L. Fracture behaviour of magnesia and magnesia–spinel composites before and after thermal shock. *J Eur Ceram Soc*, 2004, 24(8): 2407
- [35] Shafiee H, Salehirad A, Samimi A. Effect of synthesis method on structural and physical properties of MgO/ MgAl_2O_4 nanocomposite as a refractory ceramic. *Appl Phys A*, 2020, 126(3): 198