

# MgO-C 材料在氮气气氛下的物相演化及其力学性能研究

伊竟广<sup>1</sup>,朱伯铨<sup>1</sup>,李享成<sup>1</sup>,马 铮<sup>2</sup>,魏 莹<sup>3</sup>

(1. 武汉科技大学耐火材料与高温陶瓷国家重点实验室培育基地,湖北 武汉,430081;

2. 浙江自立股份有限公司,浙江 上虞,312300;3. 山东圣泉化工股份有限公司,山东 章丘,250204)

**摘要:**以电熔镁砂、天然鳞片石墨、煤沥青、Al 粉及 Si 粉为主要原料,以热固性酚醛树脂为结合剂,混匀后压制 MgO-C 材料试样。将试样在氮气气氛下分别经 1000 °C×3 h、1200 °C×3 h、1400 °C×3 h 热处理,研究热处理温度对材料物相组成、显微结构及力学性能的影响。结果表明,1000 °C 热处理后,试样中 Al 消失,反应生成了柱状 AlN 和八面体状 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,此温度下 Si 尚未参与反应;1200 °C 热处理后, Si 开始反应生成六边形板状的 SiC,镶嵌在镁砂基体中,提高了试样的高温抗折强度和热震后残余抗折强度;1400 °C 热处理后,试样中除有柱状 AlN 和八面体状 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 生成外,还有较多晶须状 SiC 和针状 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 生成,形成了良好的非氧化物结合,使得材料具有优良的高温力学性能和抗热震性能。

**关键词:**镁碳砖;原位生成非氧化物相;显微结构;优势区相图;高温抗折强度

**中图分类号:**TQ175.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-3644(2014)02-0130-05

镁碳砖是钢铁冶金领域目前使用最为广泛的耐火材料之一,它具有优异的抗炉渣侵蚀性和抗热震性,普遍应用于转炉、钢包等的炉衬部位。近年来,由于冶炼洁净钢和超低碳钢以及节能降耗的需要,镁碳砖低碳化发展成为必然趋势。但镁碳砖碳含量的降低会使砖的导热性能和热震稳定性性能劣化,在一定程度上影响了其使用效果。针对以上问题,研究人员尝试通过改善结合剂炭化物的结构、优化镁碳材料的基质结构、采用高效抗氧化剂等方法来改善低碳镁碳砖的性能<sup>[1-2]</sup>。研究表明,在 MgO-C 材料中加入或原位生成非氧化物相可有效提高材料的高温力学性能和抗热震性能<sup>[3-5]</sup>。为此,笔者将 MgO-C 材料在氮气气氛下进行不同温度的热处理,研究 Al 粉和 Si 粉在镁碳砖使用条件下原位生成非氧化物相的演化进程,并对镁碳砖的力学性能进行检测,以期改善低碳 MgO-C 材料的强度和抗热震性提供参考。

## 1 试验

### 1.1 原料及试样制备

试验原料主要有  $w(\text{MgO}) \geq 98\%$  的电熔镁

砂颗粒(粒度分别为 3~1 mm、1~0 mm)及细粉(粒度为-0.074 mm)、 $w(\text{Al}) \geq 99.5\%$  的 Al 粉(粒度为-0.080 mm)、 $w(\text{Si}) \geq 98.5\%$  的 Si 粉(粒度为-0.080 mm)、 $w(\text{C}) \geq 95\%$  的天然鳞片石墨(粒度为-0.154 mm)以及高温煤沥青,结合剂为热固性酚醛树脂。

按表 1 所示配比将原料混匀,在 180 MPa 的压力下成型为 25 mm×25 mm×140 mm 的长条试样,经过 200 °C×24 h 固化,然后置于高温碳管炉中在流动氮气(纯度为 99.99%)气氛下分别经 1000 °C×3 h、1200 °C×3 h 及 1400 °C×3 h 热处理。

### 1.2 试样表征与性能检测

采用 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪对试样进行物相分析,采用 Nova 400 Nano 型场发射扫描电镜观察试样断面的显微结构。按照 GB/T 3002—2004 检测试样的高温强度及冷态抗折强度。用急冷法测定试样的抗热震性能,具体方法是:在埋炭条件下,将试样在 1100 °C 保温 0.5 h,然后取出迅速放入室温的水中急冷 5 min,取出

收稿日期:2013-10-28

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51174152);国家 973 计划资助项目(2012CB722702);武汉市晨光计划资助项目(201271031379)。

作者简介:伊竟广(1986-),男,武汉科技大学硕士生。E-mail: wuzy114@163.com

通讯作者:朱伯铨(1955-),男,武汉科技大学教授,博士生导师。E-mail: zbqref@263.net

表1 镁碳砖的原料配比( $w_b/\%$ )

Table 1 Raw material ratio of MgO-C brick

电熔镁砂颗粒		电熔镁砂细粉	Al粉	Si粉	鳞片石墨	煤沥青	酚醛树脂 (外加)
3~1 mm	1~0 mm						
38	35	12.5	4	2	8	0.5	4

试样置于烘箱中  $110\text{ }^\circ\text{C} \times 24\text{ h}$  烘干,再采用三点弯曲法测定试样的残余抗折强度。

## 2 结果与分析

### 2.1 物相组成

试样经不同温度热处理后的 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 可见,3 个试样中的主晶相都为 MgO 和石墨;经过  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  热处理后,试样中 Al 粉已经参与反应,并有  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  和 AlN 物相生成,而 Si 粉尚未参与反应,仍以单质形式存在;经过  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  热处理后,Al 的衍射峰消失,Si 的衍射峰减弱,且出现了 SiC 衍射峰,表明 Al 粉已完全反应,部分 Si 粉与 C 发生反应,原位生成  $\text{SiC}^{[6]}$ ;经过  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  热处理后,Si 的衍射峰消失,表明 Si 粉已完全反应,SiC 和  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  的衍射峰依然存在,同时出现了  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  的衍射峰,其生成原因可能是一部分 Si 粉发生氮化,转化为  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  物相。

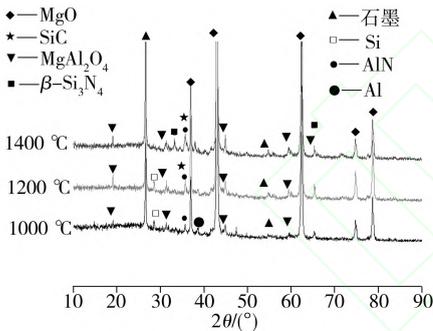


图1 不同温度热处理后试样的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of specimens after heat-treatment at different temperatures

由于在热处理过程中,试样内部存在有气体参加的化学反应,所以可采用优势区相图以确定凝聚相与气相及温度的关系。在 Mg-Al-Si-C-N-O 系统中,对相组成影响较大的气体主要有 CO 和  $\text{N}_2$ 。在  $\text{N}_2$  保护热处理时, $\text{N}_2$  的分压大致为  $1.01 \times 10^5\text{ Pa}$ 。 $\text{N}_2$  中含有微量  $\text{O}_2$ , $\text{O}_2$  与材料中的碳发生反应: $\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{C}(\text{s}) \longrightarrow 2\text{CO}(\text{g})$ ,生成 CO。由于  $\text{N}_2$  中  $\text{O}_2$  分压不超过  $0.05\text{ Pa}$ ,因此 CO 分压应小于  $0.1\text{ Pa}$ 。为了分析镁碳材料中的添加剂 Si 粉和 Al 粉在  $\text{N}_2$  保护热处理时发生的变化,按照文献[7-11]提供的优势区相图原理和计算方法,并利用相应的热力学数据对上述条件下 Si-C-N-O 和 Al-C-N-O 系统的优势区相图进

行计算,结果如图 2 和图 3 所示。

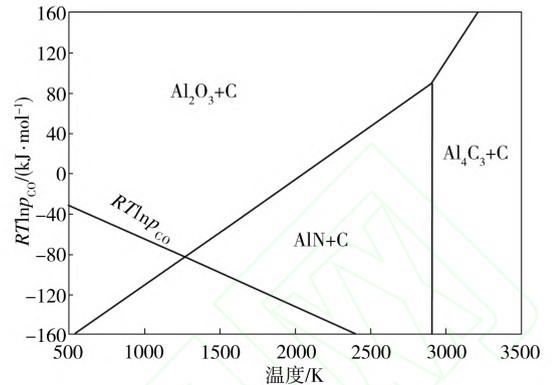


图2 Al-C-N-O 系统优势区相图

Fig. 2 Predominance area phase diagram of Al-C-N-O system

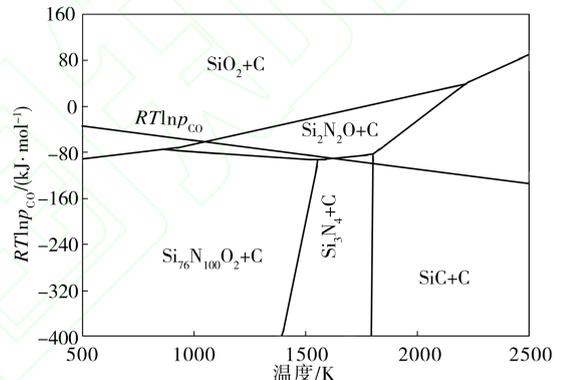
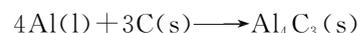


图3 Si-C-N-O 系统优势区相图

Fig. 3 Predominance area phase diagram of Si-C-N-O system

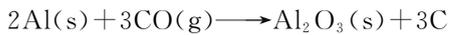
由图 2 和图 3 可见,在  $\text{N}_2$  保护下经过前述 3 个温度点热处理后,试样中氮化物是最稳定的物相,所以  $\text{N}_2$  保护热处理有利于氮化物的生成。原料中加入 Al 粉后生成的氮化物主要为 AlN,加入 Si 粉后生成的氮化物主要为  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  或  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 。在热处理过程中,试样中发生的化学反应如式(1)~式(9)所示。由于少量 CO 的存在,Al 在反应过程中可能会生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,进而与 MgO 反应生成  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 。热处理温度为  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  时,部分 Si 与周围的 C 发生反应,原位生成 SiC,反应过程中未出现  $\text{Si}_3\text{N}_4$  物相,可能是因为在金属 Si 参与反应的过程中固相反应占主导地位。当热处理温度为  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  时,由于满足了氮化反应的动力学条件,这时扩散对氮化反应起主导作用<sup>[12]</sup>,部分 Si 可能发生氮化反应生成  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,这与 XRD 衍射分析结果也是一致的(见图 1)。



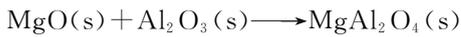
$$\Delta G^0 = -269\,319 + 99.081T \quad (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (1)$$



$$\Delta G^\theta = -2\,434\,807 + 1079.92T \quad (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (2)$$



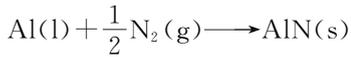
$$\Delta G^\theta = -73\,043 + 7.65T \quad (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (3)$$



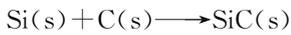
$$\Delta G^\theta = -33\,890 - 12.58T \quad (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (4)$$



$$\Delta G^\theta = -1\,039\,388 + 369.37T \quad (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (5)$$



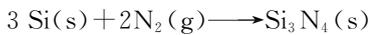
$$\Delta G^\theta = -328\,946 + 117.05T \quad (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (6)$$



$$\Delta G^\theta = -73\,043 + 7.65T \quad (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (7)$$



$$\Delta G^\theta = -821\,247 + 359.85T \quad (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (8)$$



$$\Delta G^\theta = -745\,271 + 330.72T \quad (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (9)$$

## 2.2 显微结构

试样经不同温度热处理后的 SEM 照片见图 4, 图中各点的能谱分析结果见表 2。由图 4 可见, 1000 °C 热处理后, 在镁砂颗粒表面有呈八面体状的  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  生成(点 1); 试样中有柱状物生成, 结合能谱分析可以确定其为  $\text{AlN}$ (点 2)。经 1200 °C 热处理的试样中同样发现柱状  $\text{AlN}$ (点 4) 与八面体状  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (点 5), 两者镶嵌在镁砂颗粒表面, 部分 Si 粉开始参与反应, 在反应过程中生成的  $\text{SiC}$  物相(点 3)呈六边形片层板状结构重叠在一起。当热处理温度升至 1400 °C 时, 试样中除了有柱状  $\text{AlN}$ (点 6) 和呈颗粒状的  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (点 7) 生成外, Si 也发生反应并在反应过程中有针状的  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶须(点 8) 和  $\text{SiC}$  晶须(点 9) 生

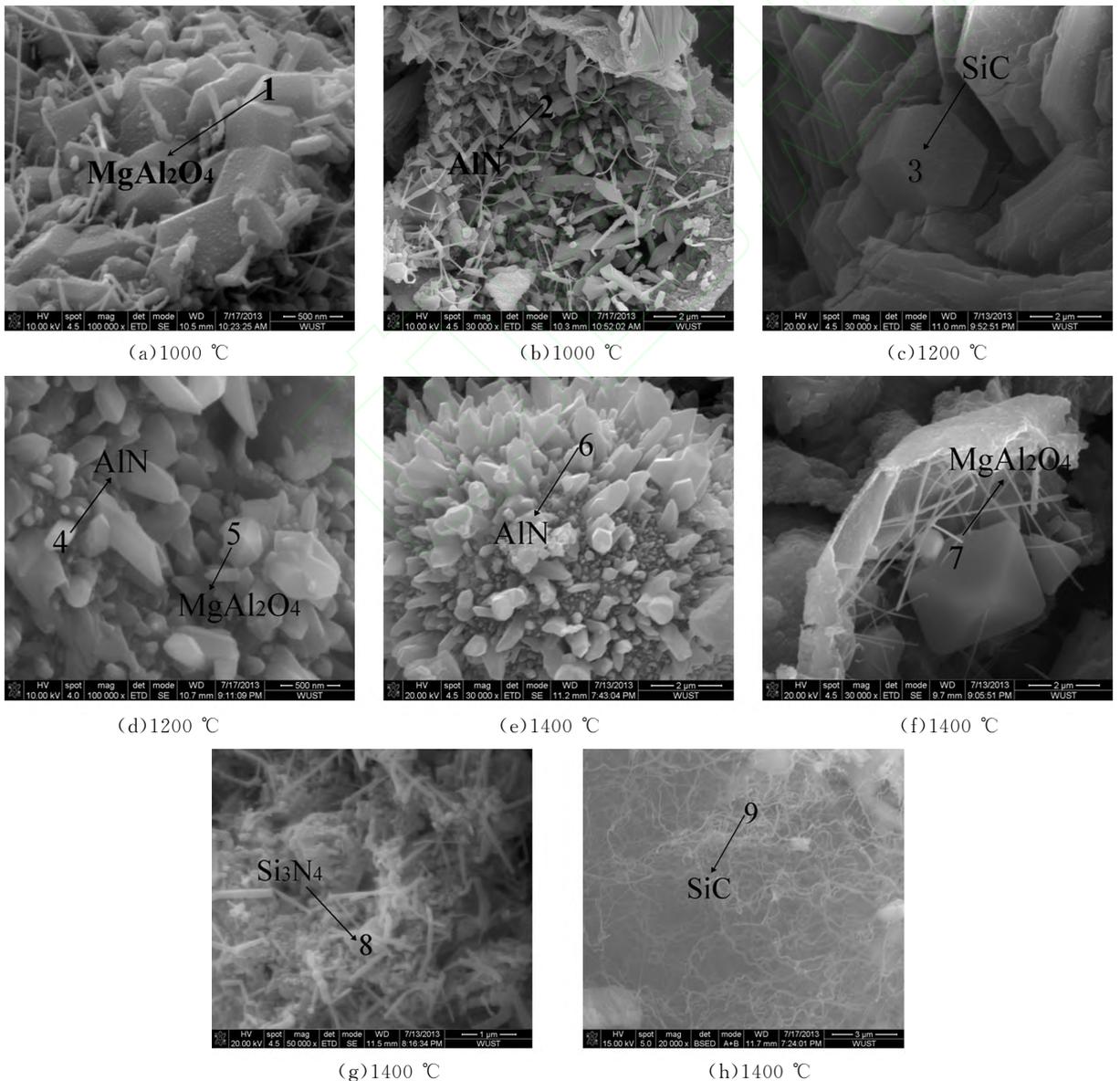


图 4 不同温度热处理后试样的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of specimens after heat-treatment at different temperatures

表2 能谱分析结果  
Table 2 EDS analysis results

区域编号	$x_B/\%$					
	Mg	Al	O	Si	N	C
1	12.54	27.33	49.23	0.87	2.00	8.03
2	5.09	37.40	13.07	2.72	34.86	6.86
3	20.22	5.06	23.07	24.70	0.55	26.40
4	4.50	32.55	18.54	2.43	22.00	19.98
5	4.10	33.23	16.94	4.81	23.01	17.91
6	2.55	25.19	4.72	0	36.33	31.21
7	10.36	21.54	43.68	0.36	1.22	22.84
8	7.12	5.70	10.77	24.99	25.69	25.73
9	30.50	1.55	25.60	17.52	5.17	19.66

成,且 SiC 晶须的长径比较大。

### 2.3 力学性能

试样经过不同温度热处理后的高温抗折强度及热震试验后的残余抗折强度如图 5 所示。由图 5 可见,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,且 1400 °C 热处理试样残余抗折强度的提高更加明显。

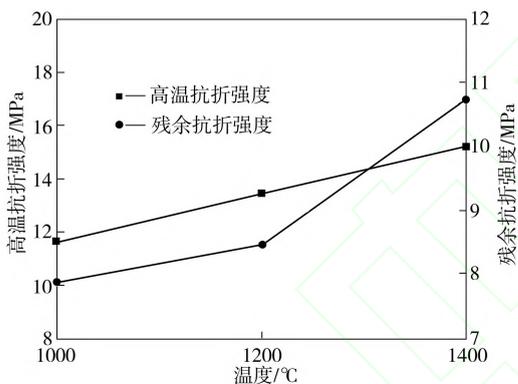


图5 不同温度热处理后试样的高温抗折强度和残余抗折强度

Fig. 5 HMOR and residual strength of specimens after heat-treatment at different temperatures

试样力学性能的变化应与其中原位生成的非氧化物相有关。由前述分析可知,在材料中复合加入 Al 粉和 Si 粉,当热处理温度为 1000 °C 时,Al 参与反应,有柱状 AlN 和八面体状  $MgAl_2O_4$  生成,生成的  $MgAl_2O_4$  镶嵌在镁砂基体中,而 Si 粉未参与反应,只是以一种金属塑性相存在,可阻止裂纹的继续扩展,从而提高了材料的断裂韧性和断裂能。热处理温度为 1200 °C 时,试样中的  $MgAl_2O_4$  与 AlN 附着在镁砂表面且相互交错在一起从而提高材料的强度, Si 粉逐渐参与反应并与 C 原位生成板状的 SiC,这种板状结构有利于应力的传递,对应力起到分散作用,由于其接触面积大,有利于将骨料与基体连接起来,从而起到桥

连作用使材料的强度增加。热处理温度为 1400 °C 时,AlN 的生成量增加且镶嵌在镁砂颗粒表面呈针刺状,同时有  $MgAl_2O_4$  生成; Si 完全参与反应并伴有大量的 SiC 晶须和针状的  $\beta-Si_3N_4$  晶须生成。根据复合材料的强度复合法则<sup>[13]</sup>,试样结构内部生成的  $MgAl_2O_4$ 、AlN、SiC 和针状的  $\beta-Si_3N_4$  紧密交织在一起,填充于镁砂颗粒的间隙中,形成良好的非氧化物结合而有利于提高材料强度。当复合材料受到外力时,应力可以通过界面层由基体传递给晶须,晶须承受部分应力,使基体所受应力得以分散<sup>[14]</sup>。当试样受热应力的作用而产生的裂纹尺寸比较微小时,桥连起主要作用,即晶须将裂纹桥连起来,在裂纹上施加闭合应力,减小裂纹尖端所承受的力,从而抑制裂纹的继续扩张。随着裂纹的增大,裂纹尖端处的晶须进一步被破坏,晶须和八面体  $MgAl_2O_4$  从基体中被拔出来而消耗能量,此时拔出效应起主导作用,从而使试样具有更好的高温力学性能和抗热震性能。

### 3 结论

(1) MgO-C 材料在氮气气氛下经不同温度热处理时的物相演化为: 1000 °C 热处理后,有柱状 AlN 和八面体状  $MgAl_2O_4$  生成; 1200 °C 热处理后,在生成柱状 AlN 和八面体状  $MgAl_2O_4$  的同时,还有呈板状的 SiC 生成; 1400 °C 热处理后,除有柱状 AlN 和颗粒状  $MgAl_2O_4$  生成外,还有较多晶须状 SiC 和针状  $\beta-Si_3N_4$  生成,形成了良好的非氧化物结合。

(2) 随着热处理温度的升高, MgO-C 材料的高温抗折强度和热震后残余抗折强度逐渐提高,且经 1400 °C 热处理后其残余抗折强度增加趋势更加明显。

## 参 考 文 献

- [1] Shigeyuki Takanaga, Yoji Fujiwara, Manabu Hatta. Nano-tech. Refractories—3: development of “MgO rimmed MgO-C brick”[C]//Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories. Osaka, Japan, 2005: 148-151.
- [2] 谢朝晖, 叶方保. 二茂铁对 MgO-C 耐火材料基质显微结构的影响[J]. 材料导报, 2009, 23(10): 115-118.
- [3] 任楨, 马成良, 钟香崇. 加入 Al 粉和 Si 粉对低碳 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C 材料性能的影响[J]. 耐火材料, 2010, 44(1): 38-40.
- [4] 夏忠锋, 王周福, 王玺堂, 等. 复合添加 Al 和 TiO<sub>2</sub> 对低碳镁碳砖基质物相组成及性能的影响[J]. 武汉科技大学学报, 2013, 36(1): 45-48.
- [5] 武建芳, 顾华志, 赵继增, 等. 添加剂对低碳镁碳砖抗热震性的影响[C]//第十三届全国耐火材料青年学术报告会暨 2012 年六省市金属(冶金)学会耐火材料学术交流会论文集. 郑州, 2012: 81-84.
- [6] 谭清华, 王玺堂. 不同气氛下合成 SiAlON 结合刚玉碳化硅材料的研究[J]. 耐火材料, 2009, 43(3): 164-169.
- [7] 山口明良. 实用热力学及其在高温陶瓷中的应用[M]. 张文杰, 译. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1993.
- [8] 罗星源. 优势区相图[J]. 耐火材料, 1987, 21(5): 39-47.
- [9] 罗星源. Al-C-N-O 四元系优势区相图的研究[J]. 耐火材料, 1997, 31(6): 361-364.
- [10] Akira Yamgllch. 氧气和氮气分压对含碳耐火材料中金属、碳化物、氮化物和氧化物稳定性的影响[J]. 国外耐火材料, 1988, 13(1): 61-69.
- [11] Harue Wada, Ming-Jong Wang, Tseng-Ying Tien. Stability of phases in the Si-C-N-O system[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1988, 71(10): 837-840.
- [12] Joo-Sin Lee, Ji-Hun Mun, Byung-Dong Han, et al. Effect of raw-Si particle size on the properties of sintered reaction-bonded silicon nitride[J]. Ceramics International, 2004, 30(6): 965-976.
- [13] 赵渠森. 复合材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 1979: 127.
- [14] 陈尔凡, 陈东. 晶须增强增韧聚合物基复合材料机理研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(2): 26-30.

## Phase evolution and mechanical properties of MgO-C material under nitrogen atmosphere

Yi Jingguang<sup>1</sup>, Zhu Boquan<sup>1</sup>, Li Xiangcheng<sup>1</sup>, Ma Zheng<sup>2</sup>, Wei Ying<sup>3</sup>

(1. State Key Laboratory Breeding Base of Refractories and Ceramics, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 2. Zhejiang Zili Co., Ltd., Shangyu 312300, China; 3. Shandong Shengquan Chemical Co., Ltd., Zhangqiu 250204, China)

**Abstract:** With fused magnesia, flake graphite and coal tar pitch as main raw materials, metallic Al and Si powders as additives, and phenolic resin as binder, MgO-C refractory specimens were prepared and then heat-treated at 1000 °C, 1200 °C, 1400 °C × 3h respectively under nitrogen atmosphere to study the characteristics of the specimens in phase composition, microstructure and mechanical strength. The results show that after 1000 °C heating treatment, the metallic Al has reacted with C (CO) or N<sub>2</sub>, resulting in the formation of strip-like AlN and octahedral MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. It is also found that the metallic Si has not taken part in any reaction at this stage. After 1200 °C heating treatment, the reaction between Si and C or CO leads to the formation of platelike SiC which is then interlocked into magnesia matrix, raising the specimen's modulus of rupture and residual strength after thermal shock test. After 1400 °C heating treatment, besides strip-like AlN and octahedral MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, a large amount of SiC whiskers and needlelike β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> are formed within the skeleton structure, giving the specimen excellent hot modulus of rupture and thermal shock resistance.

**Key words:** magnesia carbon brick; non-oxide of in-situ reaction; microstructure; predominant phase diagram; hot modulus of rupture