

# 石墨加入量对低碳镁碳砖性能的影响

李心慰,李志坚,曲殿利,吴 锋,徐 娜  
(辽宁科技大学高温材料与镁资源工程学院,鞍山 114044)

**摘要:**通过检测含有2%~14%石墨镁碳砖1400℃的高温抗折强度、1500℃的热膨胀系数、1000℃×2h煅烧后的抗氧化性,比较低碳镁碳砖与传统镁碳砖的性能差异,研究了石墨加入量对低碳镁碳砖性能的影响。结果表明:在有2%Al存在的情况下,低碳镁碳砖高温抗折强度与石墨加入量无关;石墨加入量为6%时,可保证低碳镁碳砖具有较优良的抗剥落性及抗氧化性。

**关键词:**低碳镁碳砖;石墨;高温抗折强度;抗剥落性;抗氧化性

中图分类号:O647

文献标识码:A

文章编号:1001-1625(2012)04-0961-03

## Effect of Graphite Addition on Performance of Low-carbon MgO-C Brick

LI Xin-wei, LI Zhi-jian, QU Dian-li, WU Feng, XU Na  
(School of High temperature Materials and Magnesite Resources Engineering,  
University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114044, China)

**Abstract:** 2%~14% graphite added in MgO-C brick, across inspecting HMOR at 1400℃, coefficient of thermal expansion at 1500℃, antioxidant after calcined at 1000℃×2h, compare different performance between Low-carbon MgO-C brick and tradition MgO-C brick, study the effect of graphite addition on Low-carbon MgO-C brick's performance. It showed that: Al is 2%, HMOR of MgO-C brick has no relation on addition of graphite, graphite is 6%, low-carbon MgO-C brick has fine spalling resistance and antioxidant.

**Key words:** low-carbon MgO-C brick; graphite; HMOR; spalling resistance; antioxidant

## 1 引 言

镁碳砖由于其优异的抗侵蚀性及热震稳定性,广泛应用做炼钢炉衬材料。传统镁碳砖的碳含量一般在10%~20%,随着冶炼技术的进步,传统镁碳砖在冶炼过程中热损耗增加,侵蚀严重,尤其是冶炼低碳钢、超低碳钢时对钢水增碳使钢水受到污染的问题变得越来越严重。低碳镁碳砖由于热导率低和总碳含量少,成为镁碳耐火材料新的发展焦点<sup>[1,2]</sup>。但碳含量降低势必造成耐火材料抗渣侵蚀性及热震稳定性降低。目前,研究者主要通过改善结合碳的碳结构(含碳树脂、改性树脂等)、优化镁碳材料的基质结构(纳米碳源)、采用高效抗氧化剂等方法来改善低碳镁碳砖的性能<sup>[3,4]</sup>。而改善结合碳的碳结构工艺复杂;纳米碳源粒度极细微、活性大,混练不均或制样时压力小,使用过程中反而更容易氧化;高效抗氧化剂虽然使用效果好,但价格昂贵,成本高;因此在传统镁碳砖工艺基础上降低碳含量而又不使其性能明显降低,一直是耐火材料工

**基金项目:**国家科技支撑计划项目(2012BAB06B00);辽宁省镁资源与镁质材料工程研究中心资助项目(2011)

**作者简介:**李心慰(1980-),女,博士研究生,讲师。主要从事冶金新技术用耐火材料方面的研究。

**通讯作者:**李志坚。E-mail:askj5212086@163.com

作者追求的目标。本工作主要研究向镁碳砖中加入不同量石墨,通过检测各种性能,研究低碳镁碳砖与传统镁碳砖性能差异,确定低碳镁碳砖的最佳石墨加入量。

## 2 实验

### 2.1 原料

实验用原料为电熔镁砂(粒度分别为5~3 mm,3~1 mm,≤1 mm和≤0.088 mm,化学成分见表1)、鳞片石墨(粒度<0.15 mm,C含量为97.12%)、热固性酚醛树脂、金属Al粉。

表1 电熔镁砂化学成分  
Tab.1 Chemical compositions of fused magnesite

MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	IL	/%
13.30	43.88	11.51	26.40	4.65	0.12	

### 2.2 试样制备

本工作主要是比较石墨加入量为2%~14%时镁碳砖性能,因此各试样中只有镁砂细粉与石墨加入量不同,其中Al粉加入量为2%,酚醛树脂加入量为4%,制定试验方案如表2所示。准确称取物料、混练均匀后,用液压压力机于250 MPa压制成型,试样经200℃热处理12 h后备用。

表2 试验方案  
Tab.2 Experimental formulations

	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	/wt%
Fused magnesite/(≤0.088 mm)	28	26	24	22	20	18	16	
Graphite	2	4	6	8	10	12	14	

### 2.3 性能检测

根据GB/T13243-1991测定试样高温抗折强度(1400℃×30 min,埋碳),根据GB/T 7320.1-2000测定试样从室温到1500℃的线膨胀系数。

抗氧化性试验:将试样放在电炉中,在空气中以8℃/min的升温速率升至1000℃保温3 h后冷却取出,横向切开,观察断面脱碳情况并测量其脱碳层厚度。

## 3 结果与讨论

检测各试样高温抗折强度结果如表3所示。从表3可以看出石墨加入量从2%增加到10%时,镁碳砖的高温抗折强度变化不明显,而加入量增加到12%时,镁碳砖的高温抗折强度有所降低,但随加入量的增加降低不明显。

表3 高温抗折强度检测结果  
Tab.3 Result of HMOR

Addition of graphite/%	2	4	6	8	10	12	14
HMOR/MPa	15.3	15.2	14.2	15.6	15.2	12.4	11.8

石墨加入到MgO-C砖中填充气孔,高温下又能阻止熔渣进入砖体内部,使其具有良好的抗侵蚀性及高温强度。当MgO-C砖中C含量大于5%时,C就不只充填气孔而成为其重要的配入组分,因此要求C具有较高的抗氧化能力<sup>[5]</sup>。MgO-C砖通常加入一定量的抗氧化剂抑制C的氧化,本试验中添加Al作为抗氧化剂,加入量为2%。石墨加入量少时,Al在1400℃生成Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>和MA,Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>和MA分别将大量镁砂和石墨紧紧相连,Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>和MA的生成(伴随体积膨胀率为9%和8%)堵塞MgO-C砖中Al粉融化后形成的气孔,致使其显气孔率显著下降,因而使MgO-C砖具有较高的高温抗折强度<sup>[6]</sup>。石墨加入量增加到12%时,C跟Al反应

生成  $Al_4C_3$  外,还有一部分 C 剩余,高温下这部分 C 被氧化,  $MgO-C$  砖内部生成大量气孔,造成结构疏松,使高温抗折强度下降。这说明在有 Al 存在的情况下,  $MgO-C$  砖的高温抗折强度与石墨加入量无关。检测各试样在  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  线膨胀系数结果如图 1 所示。

石墨加入到  $MgO-C$  砖中可以抑制或隔开镁砂颗粒之间的结合,降低砖的弹性模量,从而使  $MgO-C$  砖具有优良的耐剥落性能。研究表明石墨加入量小于 10% 时,  $MgO-C$  砖的热震稳定性将明显降低<sup>[5]</sup>。从图 1 可以看出,石墨加入 2%,  $MgO-C$  砖的线膨胀系数 ( $\alpha$ ) 最大;加入 4% ~ 10%, 各试样  $\alpha$  接近,但都小于加入量为 2% 时;加入量超过 10%,  $\alpha$  又明显降低,说明  $MgO-C$  砖热膨胀系数与石墨加入量有关。而低碳镁碳砖一般指  $MgO-C$  砖中总 C 含量不超过 8%, 根据热膨胀系数的变化规律确定在低碳镁碳砖中石墨加入量可以介于 4% ~ 6% 之间。

各试样经  $1000\text{ }^\circ\text{C} \times 3\text{ h}$  氧化后的形貌如图 2 所示,脱碳层厚度如表 4 所示。

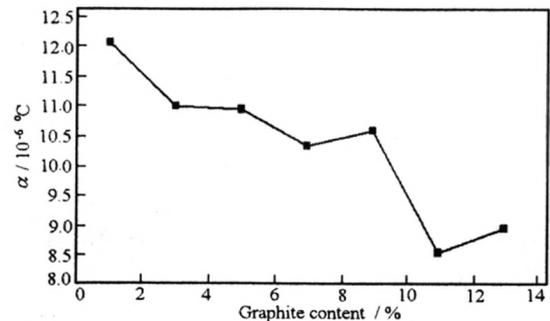


图 1 1500 °C 时各试样线膨胀系数  
Fig. 1 Coefficient of thermal expansion at 1500 °C

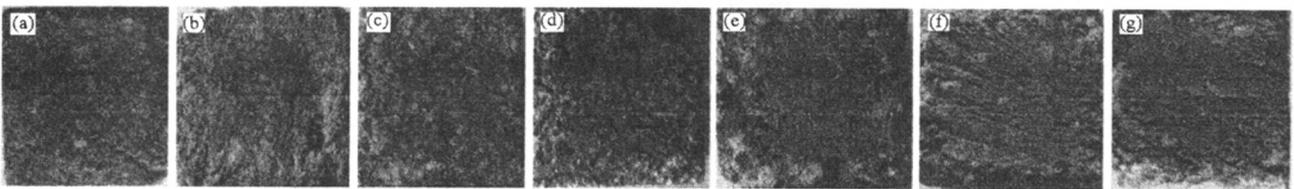


图 2 各试样氧化后形貌(a)2%;(b)4%;(c)6%;(d)8%;(e)10%;(f)12%;(g)14%

Fig. 2 Appearance of oxidant samples

表 4 镁碳砖脱碳层厚度

Tab. 4 Decarbonization zone thickness of  $MgO-C$  bricks

Addition of graphite/%	2	4	6	8	10	12	14
Decarbonization zone thickness/mm	8.5	8.0	7.4	6.7	4.9	3	3.5

从图 2 可明显看出  $MgO-C$  砖的抗氧化性随石墨加入量增加而增强,由表 4 的测量结果也可以看出脱碳层厚度随石墨加入量增加而逐渐变薄。 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , 氧化气氛时,在  $MgO-C$  中会发生以下反应:



$$\Delta G = -266520 + 96.23T$$



$$\Delta G = -395350 - 0.54T$$

(2) 式的自由能明显比(1)式低,所以此时  $MgO-C$  砖内主要以 C 的氧化反应为主。在石墨耗尽带和未氧化反应的石墨带之间的边界上,脱碳层厚度与石墨面积百分率成反比,石墨加入量多,石墨的总面积大,因此造成氧化层厚度随石墨加入量增加而减小。根据脱碳层厚度确定在低碳镁碳砖中石墨的适宜加入量为 6%。

## 4 结 论

- (1) 在有抗氧化剂(Al)存在的情况下,镁碳砖高温抗折强度与石墨加入量无关;
- (2) 石墨加入量为 6% 时,可保证镁碳砖具有较优良的抗剥落性及抗氧化性;
- (3) 石墨加入量为 6%, Al 加入量为 2% 的低碳镁碳砖具有优良的高温性能。

(下转第 978 页)

表4 Langmuir 和 Freundlich 模型的相关系数  
Tab.4 The correlation coefficient of the Langmuir and Freundlich

Models	Fitting equation	Correlation coefficient
Langmuir	$Ca^{2+}: y = 0.4114x + 56.9290$	$R^2 = 0.8869, q_m = 2.43, b = 0.007$
	$Mg^{2+}: y = 0.3816x + 42.2430$	$R^2 = 0.9322, q_m = 2.62, b = 0.009$
Freundlich	$Ca^{2+}: y = 0.5489x - 2.5273$	$R^2 = 0.9633, K_F = 0.080, n = 1.822$
	$Mg^{2+}: y = 0.5313x - 2.2519$	$R^2 = 0.9719, K_F = 0.105, n = 1.882$

## 5 结论

- (1) 当 pH = 4.0, 吸附时间为 15 min, 吸附剂用量为 3 g 时, 介孔纳米  $\gamma-Al_2O_3$  对  $Ca^{2+}$  吸附效率为 33%;  
 (2) 当 pH = 6.0, 吸附时间为 30 min, 吸附剂用量为 3 g 时, 介孔纳米  $\gamma-Al_2O_3$  对  $Mg^{2+}$  吸附效率为 34%。

## 参 考 文 献

- [1] 张雪峰, 南文海. 介孔纳米  $\gamma-Al_2O_3$  处理包钢总排回用水的动态试验[J]. 钢铁, 2010, 9(45): 91-93.  
 [2] 李坤权, 张继彪. 互花草草基活性炭对水中对硝基苯胺的等温吸附[J]. 环境化学, 2010, 29(4): 589-591.  
 [3] 董文斌, 于 桦. 酸性铬蓝 K 分光光度法测定水的硬度[J]. 工业水处理, 1999, 19(6): 37-38.  
 [4] 张 玮, 刘雪琴. 改性橙皮对废水中  $Cr^{6+}$  的吸附效果[J]. 湖北农业科学, 2011, 50(12): 2430-2431.  
 [5] 李慧琳, 韩 勇. 不同反应条件下太湖地区水稻土对  $NH_4^+$  的等温吸附特性[J]. 土壤通报, 2009, 40(1): 89-94.  
 [6] 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002, 249-258.  
 [7] 陈 燕, 延克军, 田 颖. 包钢尾矿坝渗漏水回用预处理试验分析[J]. 包钢科技, 2010, 36(2): 76-77.

(上接第 963 页)

## 参 考 文 献

- [1] 朱伯铨, 张文杰. 低碳镁碳耐火材料研究现状与发展[J]. 武汉科技大学学报, 2008, 31(3): 233-236.  
 [2] 曾存峰, 田守信, 徐延庆. 国外低碳镁碳耐火材料的研究进展[J]. 河南冶金, 2006, 14(3): 3-5.  
 [3] Shigeyuki T, Yoji F, Manabu H. Nanotech. refractories 3-development of MgO-rimmed MgO-C brick[C]. Proc of the Uniter. USA, 2005: 148-151.  
 [4] Takashi Y. Lower carbon containing MgO-C bricks with high spalling resistance[J]. Shinagawa Technical Report, 1996, 39, 57-65.  
 [5] 王诚训. MgO-C 质耐火材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995: 26.  
 [6] 吴 锋, 李 晶, 李志坚, 等. Al 粉和  $\alpha-Al_2O_3$  微粉对 MgO-C 砖高温抗折强度的影响[J]. 耐火材料, 2010, 44(增刊): 114-116.

# 石墨加入量对低碳镁碳砖性能的影响

作者: [李心慰](#), [李志坚](#), [曲殿利](#), [吴锋](#), [徐娜](#), [LI Xin-wei](#), [LI Zhi-jian](#), [QU Dian-li](#), [WU Feng](#), [XU Na](#)  
作者单位: [辽宁科技大学高温材料与镁资源工程学院, 鞍山, 114044](#)  
刊名: [硅酸盐通报](#)   
英文刊名: [Bulletin of the Chinese Ceramic Society](#)  
年, 卷(期): 2012, 31 (4)

## 参考文献(6条)

1. [朱伯铨;张文杰](#) [低碳镁碳耐火材料研究现状与发展](#) 2008 (03)
2. [曾存峰;田守信;徐延庆](#) [国外低碳镁碳耐火材料的研究进展](#) 2006 (03)
3. [Shigeyuki T;Yoji F;Manabu H](#) [Nanotech.refractories 3-development of MgO-rimmed MgO-C brick](#) 2005
4. [Takashi Y](#) [Lower carbon containing MgO-C bricks with high spalling resistance](#) 1996
5. [王诚训](#) [MgO-C质耐火材料](#) 1995
6. [吴锋;李晶;李志坚](#) [Al粉和  \$\alpha\$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>微粉对MgO-C砖高温抗折强度的影响](#) 2010 (增刊)

本文链接: [http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_gsytb201204044.aspx](http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_gsytb201204044.aspx)