

# 添加硼化钙对镁钙碳耐火材料抗氧化性能的影响

宋玉龙<sup>1</sup>, 陈敏<sup>2</sup>

(1. 宝钢股份, 上海 201941; 2. 东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004)

**摘要:** 以 CaB<sub>6</sub> 作为抗氧化添加剂, 采用 TGA、XRD、显气孔率测定等方法, 研究了 CaB<sub>6</sub> 对 MgO-CaO-C 耐火材料抗氧化性能和其他性能的影响规律, 研究表明: 添加 CaB<sub>6</sub> 能显著提高 MgO-CaO-C 耐火材料的抗氧化性能和结构致密性; CaB<sub>6</sub> 与 O<sub>2</sub> 开始反应温度约为 700 ℃; 并确定 CaB<sub>6</sub> 的合理添加量为 4% 左右; 1500 ℃ 烧后试样的氧化区域和未氧化区域之间有一个致密氧化层存在, 阻止了耐火材料中碳的氧化, 其成分主要是含钙硼酸盐。

**关键词:** 镁钙碳耐火材料; 抗氧化; 抗氧化剂; 硼化钙; 热力学行为

中图分类号: TQ175.71

文献标志码: A

文章编号: 1002-1639(2011)05-0040-03

## Oxidation Protection from MgO-CaO-C Refractories by Addition of CaB<sub>6</sub>

SONG Yu-long<sup>1</sup>, CHEN Min<sup>2</sup>

(1. Baoshan Iron & Steel Co., Shanghai 201941, China;

2. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

**Abstract:** Calcium hexaboride (CaB<sub>6</sub>) was added to MgO-CaO-C refractories as anti-oxidant and its behaviors on improving the oxidation resistance and other properties was investigated with thermal gravimetric (TG) furnace, X-ray diffraction (XRD) and apparent porosity as well as other properties. The results showed that the oxidation resistance of MgO-CaO-C refractories was effectively improved by addition of CaB<sub>6</sub> and the compactness of the refractories was improved. The added CaB<sub>6</sub> began to react with oxygen at ~ 700 ℃. The suitable adding amount of CaB<sub>6</sub> was about 4%. In addition, after heating at 1500 ℃, an obvious oxide layer consisted of vitreous calcium bearing borates were formed between the unoxidized zone and the oxidized zone.

**Key words:** MgO-CaO-C refractories; oxidation Resistance; anti-oxidant; CaB<sub>6</sub>; microstructure

MgO-CaO-C 耐火材料由于具有良好的化学稳定性、较高的耐火度、抗热震性能和抗渣侵等优点, 一直被认为在冶金工业中有着良好的应用前景<sup>[1-2]</sup>。近几年, 随着洁净钢生产的扩大, 高碱度的 MgO-CaO-C 耐火材料更是因其在钢水脱硫、脱磷方面的优势引起人们的广泛重视<sup>[3]</sup>。然而, 它的应用却一直因为其抗氧化性差而受到限制<sup>[4-5]</sup>。

为了改善含碳耐火材料抗氧化性能, 经常加入一些添加剂, 例如金属 (Mg、Al、Si)、合金 (Mg-Al)、碳化物 (B<sub>4</sub>C、SiC) 和硼化物 (CaB<sub>6</sub>、ZrB<sub>2</sub>) 等, 并根据含碳耐火材料基质的不同类型来选择合适的抗氧化添加剂。例如 Mg、Al 经常加入到 MgO-C 耐火材料中, 而 SiC 经常加入到 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C 耐火材料中<sup>[6-7]</sup>。

CaB<sub>6</sub> 被认为是一种良好的耐火材料抗氧化添加剂, 尤其适合于 MgO-CaO-C 耐火材料。虽然前人已开展了很多研究工作<sup>[8-12]</sup>, 但是 CaB<sub>6</sub> 阻止碳被氧化的动力学和热力学行为, 以及反应机理还有待于进一步阐明。因此, 本文着重研究 CaB<sub>6</sub> 在耐火材料中的抗氧化机理, 并进一步确定了 CaB<sub>6</sub> 的合理添加量。

## 1 实验过程

### 1.1 实验原料

本实验中使用的原料有镁钙熟料(表 1 给出了组成), 鳞片石墨 (w(C) > 99%) 和硼化钙粉末。

表 1 镁钙熟料的化学组成 %

w(MgO)	w(CaO)	w(SiO <sub>2</sub> )	w(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	w(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
72.59	23.50	1.26	1.52	0.48

### 1.2 试样的制备

本实验准备了 5 组试样, 将镁钙熟料 (粒度分布见表 2)、石墨和 CaB<sub>6</sub> 粉末进行干混, 配料组成见表 3。混合后的粉末加入 5% 的酚醛树脂作为结合剂, 在 400 MPa 下压制成尺寸为  $\Phi 50$  mm × 30 mm 的柱状试样。氧化实验前, 将柱状试样在 500 ℃ 下埋碳保温 2 h 进行碳化处理。

表 2 镁钙熟料的粒度分布

粒度范围	所占质量分数/%
1 ~ 2.5 mm	50
0 ~ 1 mm	25
140 目以下	25

表 3 试样的质量分数 %

分组	镁钙熟料	石墨	硼化钙	树脂
1	90	10	0	5
2	89	10	1	5
3	88	10	2	5
4	87	10	3	5
5	86	10	4	5

收稿日期: 2011-06-07; 修回日期: 2011-07-15

作者简介: 宋玉龙(1982—), 男, 助理工程师, 硕士, 目前主要从事炼铁工艺及相关方面的工作。

### 1.3 氧化实验

氧化实验在空气气氛中进行。首先将试样在热重炉 (TG) 中以 10 °C/min 的升温速率加热到 1 000 °C, 然后以 4 °C/min 的升温速率加热到最终温度, 并进行保温。

### 1.4 试样评价

试样的显气孔率在煤油中通过排除液相方法来测量。其微观结构通过光学显微镜、扫描电镜 (SEM) 和 X 射线能谱分析 (EDX) 来观察。试样的相组成用 X 射线衍射 (XRD) 进行分析。

## 2 结果与讨论

图 1 为添加不同量  $\text{CaB}_6$  的试样进行氧化实验的结果。在 700 °C 之前, 所有试样的失重曲线基本相同, 但在 700 °C 之后, 所有添加  $\text{CaB}_6$  的试样都有增重现象并且在 800 °C 形成了峰值。 $\text{CaB}_6$  添加量越多峰越高。没有添加  $\text{CaB}_6$  的试样, 在 1 400 °C 保温 2 h 后其质量便趋于稳定, 失重率达 11% 以上。这说明耐火材料中的碳已经完全氧化。而添加  $\text{CaB}_6$  的试样, 在碳被完全氧化前质量不再减小, 并且能够观察到有缓慢的增重趋势。添加 4%w( $\text{CaB}_6$ ) 的试样失重在 1 200 °C 之前就已经停止, 并且在 1 400 °C 保温 4 h 之后总的失重率只有 1.4%。这些结果说明  $\text{CaB}_6$  有效地阻止了碳的氧化。

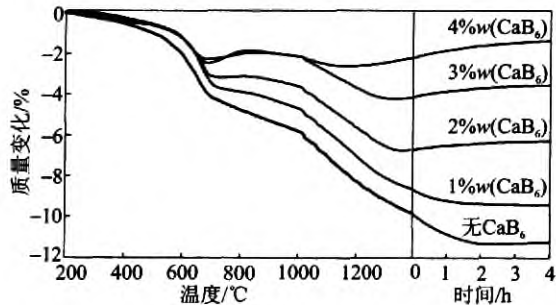


图 1 不同  $\text{CaB}_6$  添加量的 MgO-CaO-C 耐火材料在空气中加热后的质量变化

图 2 为 MgO-CaO-C 耐火材料在 1 400 °C 保温 4 h 后的剖面图。无  $\text{CaB}_6$  的试样其中的碳已经完全氧化。而添加 3%w( $\text{CaB}_6$ ) 的试样, 依然能够观察到大面积的未氧化区域。这个结果也充分说明添加  $\text{CaB}_6$  具有良好的抗氧化效果。

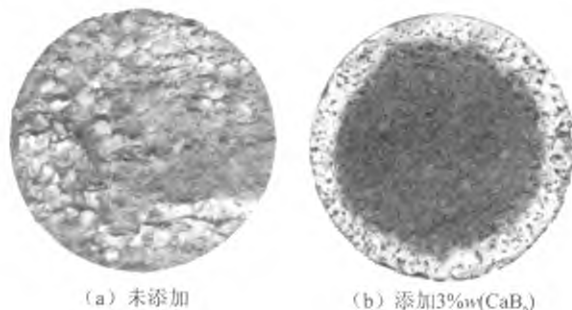


图 2 MgO-CaO-C 耐火材料 1 400 °C 保温 4 h 后的剖面图

图 3 为 MgO-CaO-C 耐火材料 1 400 °C 保温 4 h 后氧化层面积示意图。可以看出, 试样的氧化层面积随着  $\text{CaB}_6$  的添加而明显减小。添加 4%w( $\text{CaB}_6$ ) 的试样在 1 400 °C 保温 4 h 之后, 其最终氧化层面积仍然低于 13%。这个结果也充分说明了添加  $\text{CaB}_6$  能有效地提高耐火材料的抗氧化性。从以上数据还可看出, 当 w( $\text{CaB}_6$ ) 添加量达到 4% 时, 曲线已接近了其渐近线。这说明继续提高  $\text{CaB}_6$  含量时其对提高耐火材料抗氧化性的效果不太显著。故可认为:  $\text{CaB}_6$  的临界添加量大约是 4%。

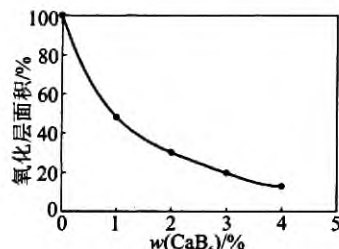


图 3 MgO-CaO-C 耐火材料 1 400 °C 保温 4 h 后氧化层面积

图 4 为 MgO-CaO-C 耐火材料 1 400 °C 保温 4 h 后显气孔率变化图。可以看出添加少量的  $\text{CaB}_6$  即可使耐火材料的致密度得到显著提高。无添加试样的显气孔率是 28.8%, 而添加 2% w( $\text{CaB}_6$ ) 时显气孔率就降到 21.2%。与图 3 相似, 当  $\text{CaB}_6$  添加量继续提高到 4% 时, 其显气孔率并没有明显降低。这个结果也说明添加过量的  $\text{CaB}_6$  并不会显著提高耐火材料的致密性, 应该有一个合理的添加量。

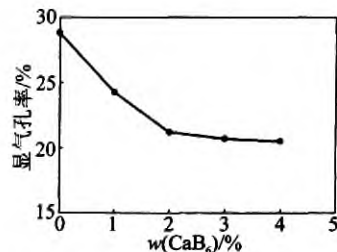
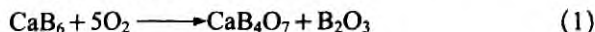


图 4 MgO-CaO-C 耐火材料 1 400 °C 保温 4 h 后的显气孔率

图 5 为添加 3%w( $\text{CaB}_6$ ) 的 MgO-CaO-C 耐火材料加热到不同温度并保温 1 h 的 XRD 图谱。可以看出在 600 °C 时,  $\text{CaB}_6$  仍然存在, 而没有新的相出现。当试样加热到 1 000 °C 时  $\text{CaB}_6$  消失了, 并出现了  $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 。在 1 400 °C 时也得到了同样的结果, 不过  $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$  的衍射峰显著增强, 同时观察到了一个  $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$  的弱峰。对照热重曲线 (图 1) 可知, 耐火材料中的  $\text{CaB}_6$  在 700 °C 时开始与  $\text{O}_2$  反应 (反应 (1)), 其产物进一步与  $\text{CaO}$  作用 (反应 (2) ~ 反应 (4))。反应 (1) 的发生, 固定了环境中的氧, 由于碳的氧化导致的失重被抵消, 因此在大约 800 °C 时可以观察到一个增重峰。这时可以认为,  $\text{CaB}_6$  的氧化反应速率是由化学反应步骤控制。



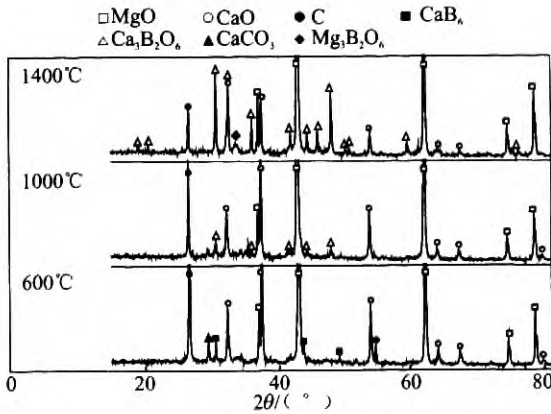
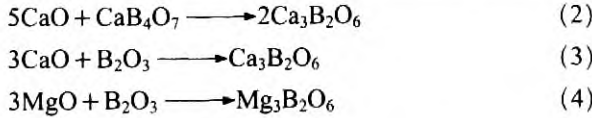


图 5 添加 3% w(CaB<sub>6</sub>) 的 MgO-CaO-C 耐火材料不同温度保温 1 h 后的 XRD 图谱。

据文献 [7] 报道, 当凝聚相中有固定碳存在时, 耐火材料内部的主要气相组成是 CO, 如图 6 所示。因此, 当氧化层形成以后, 可以认为 CaB<sub>6</sub> 的氧化反应主要遵循反应 (5)。所以, 当添加了 CaB<sub>6</sub> 的试样加热到高温时, 由于 CO 的固定和 C 的沉积, 试样会有少量的增重。

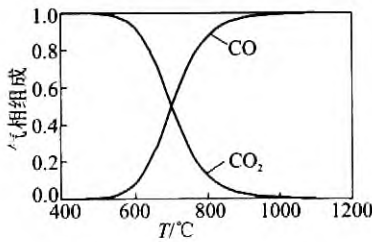


图 6 C-O 体系的气相组成

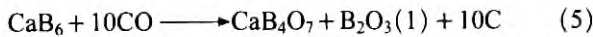
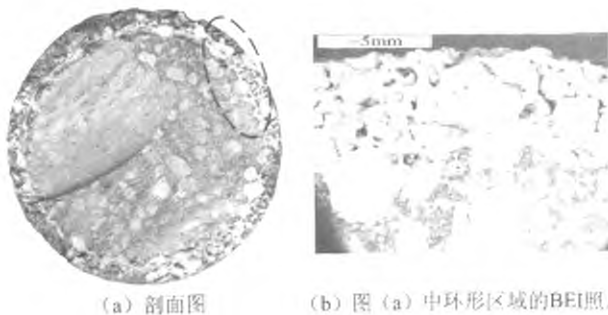


图 7 是添加 3% w(CaB<sub>6</sub>) 的 MgO-CaO-C 耐火材料在 1 500 °C 保温 1 h 后的剖面图。在未氧化区域的边界上可以看到有一层明显的玻璃相物质生成。能谱分析 (EDX) 显示, 这层玻璃相物质主要由硼酸钙组成。分析认为, 这个液相层的生成是由从内部挥发出来的含硼气相 (例如: BO<sub>2</sub>(g), BO(g), B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(g)) 到达边界层时



(a) 剖面图 (b) 图 (a) 中环形区域的 BEI 照片

图 7 添加 3% w(CaB<sub>6</sub>) 的耐火材料 (1 500 °C 保温 1 h 后)

与从环境中来的 O<sub>2</sub> 相遇并被固定下来。玻璃相的出现有助于致密氧化层的生成, 有效地阻止了环境中的氧向耐火材料内部扩散, 从而提高了耐火材料的抗氧化性。对比 1 400 °C 烧成的试样 (如图 2 所示) 可知, 温度是致密氧化层形成的一个重要因素。

### 3 结论

根据以上分析结果, 当 CaB<sub>6</sub> 作为抗氧化剂添加到 MgO-CaO-C 耐火材料中时, 可以得到如下结论:

(1) CaB<sub>6</sub> 与氧在 700 °C 时便开始反应, 其产物 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 进一步与 CaO 和 MgO 反应生成 Mg<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 和 Ca<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>6</sub>。


(2) 致密氧化层的形成阻止了耐火材料中碳的氧化, 而温度是该氧化层形成的重要因素。当加热到 1 500 °C 时, 可以观察到在氧化区域和未氧化区域之间有一个氧化层的出现, 其成分主要是含钙硼酸盐。

(3) 当通过添加 CaB<sub>6</sub> 来提高 MgO-CaO-C 耐火材料的抗氧化性能时, 其合理的添加量应该不超过 4%。

### 参考文献:

- [1] NADACHOWSKI F. Refractories Based on Lime: Development and Perspectives [J]. Ceram. Int., 1976, 2 (2): 55-61.2.
- [2] DEGAWA T. Some Properties and Application of Calcia Ceramics [J]. Seramikkusu, 1988, 23 (11): 1052-1055.
- [3] WEI Y, LI N, KUANG J C, et al. Desulfurization and Dephosphorization of Molten Iron in Basic Refractories [J]. Inter Ceram, 2002, 51 (3): 200-205.
- [4] EWAIS, MEMAD MONHAMED. Carbon Based Refractories [J]. Ceram. Soc. Jpn., 2004, 112 (10): 517-532.
- [5] YAMAGUCHI A. Carbon Containing Complex Refractories [J]. Kizoku, 1994, 64 (11): 52-152.
- [6] YAMAGUCHI A. Behaviors of SiC and Al Added to Carbon Containing Refractories [J]. Taikabutsu Overseas, 1984, 4 (3): 14-18.
- [7] YAMAGUCHI A. Thermalchemical Analysis for Reaction Process of Aluminium and Aluminium-compounds in Carbon-containing Refractories [J]. Taikabutsu Oversea, 1987, 7 (2): 11-16.
- [8] MATSUSHITA J, KIYOTAKA. Oxidation of Calcium Boride at High Temperature [J]. Journal of Materials Synthesis and Processing, 1998, 6 (6): 407-410.
- [9] HANAGIRI S, HARADA T, ASO S, et al. Effects of the Addition of Metal and CaB<sub>6</sub> to Magnesia Carbon Bricks for Converter [J]. Taikabutu, 1992, 44: 490-498.
- [10] 叶方保, RIGAUD M. 含硼添加剂对白云石碳耐火材料抗氧化与抗侵蚀性的影响 [J]. 耐火材料, 1999, 33 (2): 61-66.
- [11] 叶方保, 钟 焰, RIGAUD M. 含碳耐火材料用硼化物添加剂 [J]. 耐火材料, 1997, 31 (5): 297-301.
- [12] SQZHENG, GHMIN, ZDZOU, et al. High Temperature Oxidation of Calcium Hexaboride Powders [J]. Materials Letters, 2004, 58: 2586-2589.

# 添加硼化钙对镁钙碳耐火材料抗氧化性能的影响

作者: [宋玉龙](#), [陈敏](#), [SONG Yu-long](#), [CHEN Min](#)  
作者单位: [宋玉龙, SONG Yu-long\(宝钢股份, 上海, 201941\)](#), [陈敏, CHEN Min\(东北大学材料与冶金学院, 辽宁沈阳, 110004\)](#)  
刊名: [工业加热](#)   
英文刊名: [Industrial Heating](#)  
年, 卷(期): 2011, 40(5)

## 参考文献(12条)

1. [NADACHOWSKI F Refractories Based on Lime:Development and Perspectives](#) 1976(02)
2. [DEGAWA T Some Properties and Application of Calcia Ceramics](#) 1988(11)
3. [WEI Y;LI N;KUANG J C Desulfurization and Dephosphorization of Molten Iron in Basic Refractories](#)[外文期刊] 2002(03)
4. [EWAIS;M EMAD MONHAMED Carbon Based Refractories](#) 2004(10)
5. [YAMAGUCHI A Carbon Containing Complex Refractories](#) 1994(11)
6. [YAMAGUCHI A Behaviors of SiC and Al Added to Carbon Containing Refractories](#) 1984(03)
7. [YAMAGUCHI A Thermalchemical Analysis for Reaction Process of Aluminium and Aluminium-compounds in Carbon-containing Refractories](#) 1987(02)
8. [MATSUSHITA J;KIYOTAKA Oxidation of Calcium Boride at High Temperature](#) 1998(06)
9. [HANAGIRI S;HARADA T;ASO S Effects of the Addition of Metal and CaB<sub>6</sub> to Magnesia Carbon Bricks for Converter](#) 1992
10. [叶方保;RIGAUD M 含硼添加剂对白云石碳耐火材料抗氧化功抗侵蚀性的影响](#) 1999(02)
11. [叶方保;钟焰;RIGAUD M 含碳耐火材料用硼化物添加剂](#) 1997(05)
12. [SQZHENG;GHMIN;ZDZOU High Temperature Oxidation of Calcium Hexaboride Powders](#) 2004

本文链接: [http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_gyjr201105012.aspx](http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_gyjr201105012.aspx)