

镁橄榄石和炭黑为原料合成 MgO-SiC-C 系复合粉体

卫迎锋, 邓承继, 祝洪喜, 张美杰, 顾华志

(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, 430081, 武汉)

摘要: 以湖北宜昌镁橄榄石细粉与炭黑为原料, 分别以 4 种质量比混合均匀, 以热固性酚醛树脂作为结合剂, 在 200 MPa 压力下压制成 $\varnothing 20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 试样, 置于 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥箱中干燥 24 h, 然后在高温管式气氛炉中通入氩气作为保护气氛, 分别在 $1\ 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $1\ 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $1\ 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $1\ 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 3 h 烧成. 对烧成的试样分别进行 X 射线衍射和扫描电镜检测, 结果表明: 原料中 Fe_2O_3 杂质经高温烧成后转变为 FeSi ; 不同试样经不同温度烧成后都含有少量的 MgAl_2O_4 和 SiO_2 ; 烧成温度与炭黑含量是影响 MgO-SiC-C 复合粉体合成的重要控制因素, 当烧成温度为 $1\ 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 镁橄榄石细粉与炭黑原料的质量分数分别为 79.5%、20.5% 和 74.5%、25.5% 时, 能够比较好地合成 MgO-SiC-C 系复合粉体.

关键词: 镁橄榄石; MgO-SiC-C; 碳化硅; 炭黑

中图分类号: TF065.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2010)12-0105-05

Synthesizing MgO-SiC-C Refractory Composite Powder from Forsterite and Carbon Black

WEI Yingfeng, DENG Chengji, ZHU Hongxi, ZHANG Meijie, GU Huazhi

(The State Key Laboratory Breeding Base of Refractories and Ceramics, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: The MgO-SiC-C composite powders are prepared using forsterite (Yichang, Hubei province) and carbon black powders as raw materials. Forsterite and carbon black are uniformly mixed in 4 mass ratios with phenolic resin as the binder, and then cold pressed into the specimens with the size of $\varnothing 20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$. The samples are dried at $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 24 hours, and sintered at $1\ 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1\ 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1\ 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $1\ 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectively, by holding 3 hours in argon atmosphere. Test results for the sintered samples using XRD and SEM show that after high temperature sintering, Fe_2O_3 is transformed into FeSi , a few MgAl_2O_4 and SiO_2 phases exist in samples, and that the sintering temperature and the carbon black content are the key factors to affect synthesizing of MgO-SiC-C composite powders. The MgO-SiC-C composite powders are synthesized well when the mass fractions of forsterite and carbon black are 79.5% and 20.5% or 74.5% and 25.5% at $1\ 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ or $1\ 650\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Keywords: forsterite; MgO-SiC-C; silicon carbide; carbon black

MgO-C 质耐火材料具有良好的抗热震性能和抗熔渣侵蚀性能, 但是随着人们对钢水洁净度关注程度的提高, 含碳耐火材料中的碳对钢水的增碳作用也引起了人们广泛的关注^[1-4]. 碳化硅具有许多优

良的性能, 如热导率高、热膨胀系数低、熔点高(高于 $2\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$)、对熔融金属不润湿等, 而且对钢水的增碳作用比碳小得多^[5-6]. MgO-SiC-C 质复合耐火材料具有非常好的机械性能和抗热震性能^[7], 所以

MgO-SiC-C 质复合耐火材料可以作为 MgO-C 质耐火材料的替代材料^[8]. 但是, 目前 MgO-SiC-C 质复合耐火材料主要是通过采用镁砂作为骨料, 加入 SiC 与 C 制备而成, 这样制备的复合耐火材料存在相分布不均匀、质量不稳定、价格偏高等问题. 本文采用天然原料(宜昌镁橄榄石细粉)和炭黑, 通过原位反应直接合成 MgO-SiC-C 复合粉体, 不仅可以节约成本, 而且可以开发镁橄榄石的新用途, 解决镁砂资源紧张带来的问题.

1 实 验

实验所用原料: 工业炭黑(800 目, 碳的质量分数为 96.62%); 湖北宜昌镁橄榄石细粉, 其化学组成见表 1; 结合剂热固性酚醛树脂(技术参数见表 2).

表 1 镁橄榄石的化学组成

主要成分	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
w/%	45.01	38.27	8.68	2.57

表 2 PFn 热固型酚醛树脂的主要参数

参数	数值
液体的黏度(25 ℃)/Pa·s	0.15
固态物的质量分数/%	58.41
残余碳的质量分数/%	31.42
水的质量分数/%	3.2
pH 值	6.0
游离酚的质量分数/%	7.0

试样的配料组成见表 3. 按表 3 所示比例配料, 在研钵中混合均匀(30 min 左右), 然后加入结合剂酚醛树脂(质量分数为 13%), 再次混合均匀, 在 200 MPa 下压制成 $\varnothing 20\text{ mm}\times 20\text{ mm}$ 的坯体, 于 110 ℃干燥箱中干燥 24 h, 然后在高温管式气氛炉中分别在 1 550 ℃、1 600 ℃、1 650 ℃和 1 700 ℃保温 3 h, 通入流动氩气作为保护气氛. 对烧成试样分别进行 X 射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)检测.

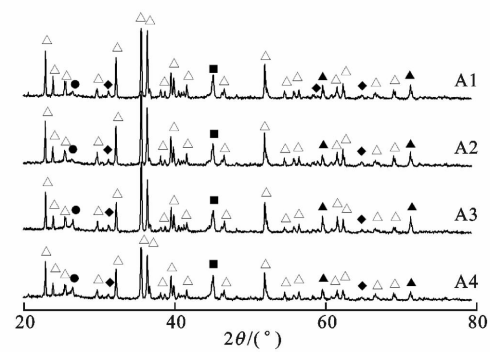
表 3 试样的配料组成

试样编号	w/%	
	镁橄榄石细粉	炭黑
A1	79.5	20.5
A2	74.5	25.5
A3	70	30
A4	66	34

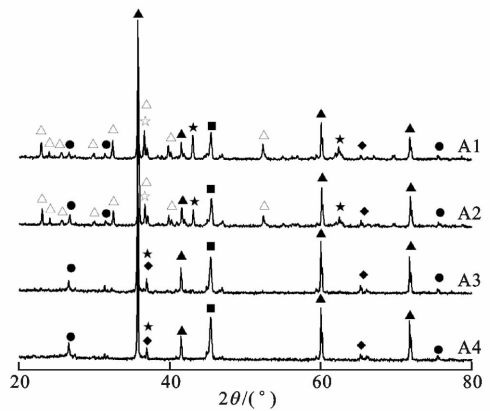
2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

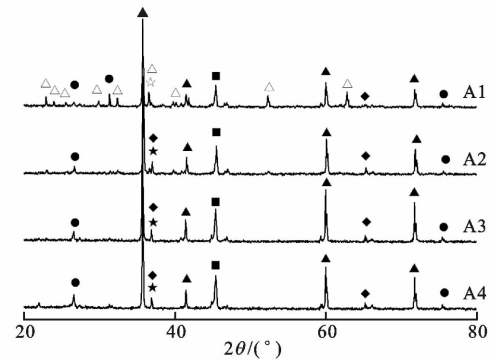
图 1 为不同温度下各配比试样烧后的 XRD



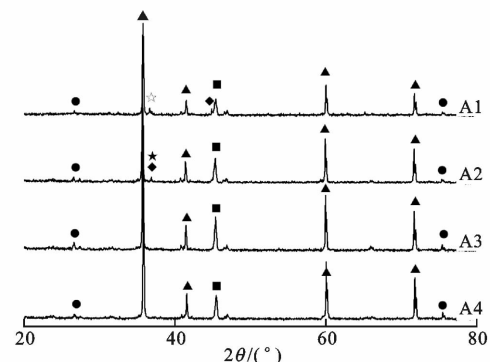
(a) 1 550 ℃×3 h



(b) 1 600 ℃×3 h



(c) 1 650 ℃×3 h



(d) 1 700 ℃×3 h

▲: SiC; ●: SiO₂; ■: FeSi-Mg; ★: MgO; ◆: MgAl₂O₄; △: M₂S

图 1 不同温度下各配比试样烧后的衍射对比图

对比图.当烧成温度为 1 550 ℃时,A1~A4 试样的主要物相成分为 Mg_2SiO_4 (简称为 M_2S)、 FeSi 和 MgAl_2O_4 ,同时有少量的 SiC 和 SiO_2 .当烧成温度达到 1 600 ℃时,A1~A4 的主要物相成分为 M_2S 、 SiC 、 FeSi 、 MgO 、 MgAl_2O_4 以及少量的 SiO_2 , FeSi 相的衍射强度随炭黑含量增加而增强.在 1 600 ℃烧成时,随碳含量增加, M_2S 相迅速减少,但同时 MgO 衍射峰的强度也随之降低,因此碳含量不能过高.当烧成温度继续增加至 1 650 ℃时,A1~A4 的主要物相成分为 M_2S 、 SiC 、 FeSi 、 MgO 、 MgAl_2O_4 以及少量的 SiO_2 ,与 1 600 ℃烧成时的物相成分基本相同,但 M_2S 物相明显减少, SiC 与 MgO 衍射峰的强度也略微有所降低.继续增加烧成温度至 1 700 ℃时, M_2S 相完全消失,其他物相成分与 1 650 ℃时基本一致,但是 MgO 衍射峰的强度继续降低,A3、A4 中 MgO 甚至消失. MgO 物相主要在 1 600 ℃和 1 650 ℃时出现,主要是因为当反应温度为 1 550 ℃时,因温度偏低 M_2S 仍然没有分解,但是当温度达到 1 700 ℃时,碳黑不仅能够还原 SiO_2 生成 SiC ,同时 M_2S 分解产生的 MgO 也被炭黑还原为镁蒸气挥发掉了.

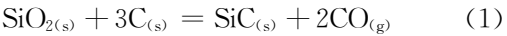
2.2 SEM 分析

图 2 为部分试样的 SEM 图.从图 2a 和 2b 可以看出,经过 1 600 ℃、1 650 ℃高温烧成后,存在大量的长条状 SiC 及球状的 FeSi ,球状的 FeSi 应该为液相烧结而成.图 2b 中 1 表示 MgO ,图 2c 为图 2b 的局部放大图,图中主要为块状 MgO 及少许条状 SiC .对比图 2a 和 2b 可以得出:当温度升高至 1 650 ℃时,球状 FeSi 的平均尺寸明显增大.图 2d 为试样 A3 经 1 650 ℃×3 h 高温烧成后的 SEM 图,主要为 SiC 和葫芦状 FeSi .这种葫芦状 FeSi 应该是 2 个球形 FeSi 在长大的过程中相互接触、彼此间的界面消失而形成的一个共同结晶体.

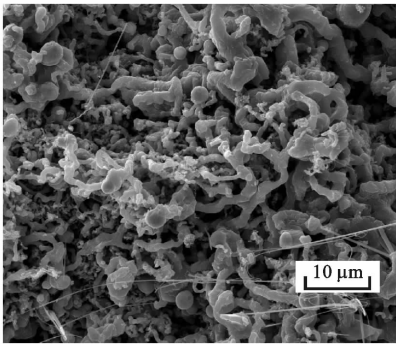
3 反应过程分析

本实验在制备 MgO-SiC-C 系复合粉体的过程中以纯氩(体积分数为 99.995%)作为流动保护气氛,所以在反应过程中反应生成的 CO 所占最大分压为 5 Pa.

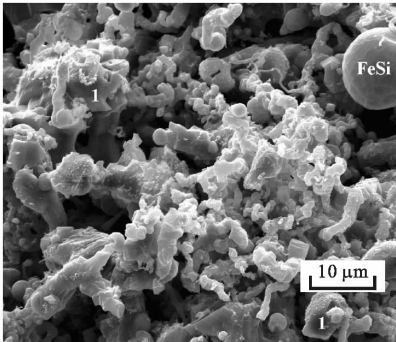
宜昌镁橄榄石细粉的主要物相组成为 M_2S 和 SiO_2 ,通过以上分析得知在 1 550 ℃烧成时有 SiC 和 FeSi 生成,反应按下式进行



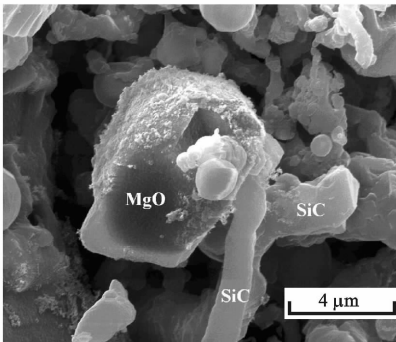
式中:下标 s、g 分别代表物质是固态或气态.



(a) A2(1 600 ℃×3 h)



(b) A1(1 650 ℃×3 h)



(c) A1(1 650 ℃×3 h)



(d) A3(1 650 ℃×3h)

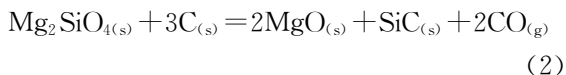
图 2 部分试样的 SEM 图

根据热力学的相关理论可知,反应式(1)的标准吉布斯自由能可以用反应温度 T 的函数来表示: G

$=603\ 150-331.98T$ 。当反应温度高于 $1\ 817\ \text{K}$,即在 $1\ 544\ ^\circ\text{C}$ 以上时,反应式(1)的标准吉布斯自由能小于 0。

根据前面的介绍,在合成反应时,气体中 CO 的分压最高是 $5\ \text{Pa}$,由此可获得反应式(1)在实际反应条件下的吉布斯自由能为 $603\ 150-496.66T$ 。这样,当反应温度高于 $1\ 215\ \text{K}$,即 $942\ ^\circ\text{C}$ 时,反应式(1)的吉布斯自由能小于 0。所以仅从热力学考虑,当温度达到 $942\ ^\circ\text{C}$ 时,原料中游离的 SiO_2 就会与炭黑发生反应,生成 SiC 。

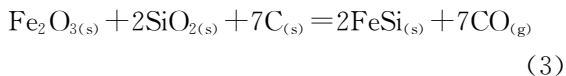
如果碳化硅是由碳与镁橄榄石按下面的反应式生成



式(2)的标准吉布斯自由能按 $680\ 600-350.7T$ 计算,在 $1\ 940\ \text{K}$,即 $1\ 667\ ^\circ\text{C}$ 以上时,反应的标准吉布斯自由能小于 0。

同样,反应式(2)的吉布斯自由能在反应气氛条件下,可以用 $680\ 600-515.38T$ 进行计算。计算知道:当反应温度高于 $1\ 321\ \text{K}$,即 $1\ 048\ ^\circ\text{C}$ 时,反应式(2)的吉布斯自由能小于 0。所以仅从热力学考虑,当温度达到 $1\ 048\ ^\circ\text{C}$ 时, M_2S 就会发生分解并与炭黑反应,生成 MgO 和 SiC 。但是,通过实验我们发现,只有当温度达到 $1\ 600\ ^\circ\text{C}$ 时 M_2S 才完全分解产生 MgO ,这主要是因为在实际反应发生过程中,还必须考虑动力学因素的影响,所以反应温度存在滞后的现象。反应式(2)实际上包括 2 个反应过程,首先是在还原条件下发生 $\text{Mg}_2\text{SiO}_{4(\text{s})} = 2\text{MgO}_{(\text{s})} + \text{SiO}_{2(\text{s})}$ 的反应,与此同时分解产生的 SiO_2 与炭黑按照反应式(1)发生反应,生成 SiC 。因此,可以得出最后合成的复合粉体中的 SiC 由 2 部分组成:一是由原料本身所含的 SiO_2 反应所得;二是由 M_2S 中的 SiO_2 反应所得。

由上面的衍射图和电镜图可以看出,复合粉体中还含有一定量的 FeSi ,由于原料中含有少量的 Fe_2O_3 ,所以应该是按下面的反应式反应生成的



4 结 论

(1)原料中的 Fe_2O_3 杂质经高温烧成后转变为 FeSi 。

(2)当温度为 $1\ 550\ ^\circ\text{C}$ 时,主要物相为 M_2S , SiC 物相主要由炭黑和游离 SiO_2 反应生成;当温度继续

升高至 $1\ 600\ ^\circ\text{C}$ 和 $1\ 650\ ^\circ\text{C}$ 时,主要物相为 MgO 和 SiC 以及未反应的 M_2S 。

(3) MgO 物相主要在 $1\ 600\ ^\circ\text{C}$ 和 $1\ 650\ ^\circ\text{C}$ 烧成时出现,当镁橄榄石细粉与炭黑原料配比分别为 79.5% 、 20.5% 和 74.5% 、 25.5% 时, MgO 物相合成效果较好。

(4)不同试样经不同温度烧成后都含有一定量的 MgAl_2O_4 和少量的 SiO_2 。

(5)当镁橄榄石细粉与炭黑原料配比分别为 79.5% 、 20.5% 和 74.5% 、 25.5% 时,在 $1\ 600\ ^\circ\text{C}$ 和 $1\ 650\ ^\circ\text{C}$ 这两个温度下能较好地合成 MgO-SiC-C 系复合粉体。

参考文献:

- [1] 李楠. 耐火材料与钢铁的反应及对钢质量的影响 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 98.
- [2] RUAN Guozhi, LI Nan. Carbon pickup of interstitial free steel from $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractories [J]. Ironmaking and Steelmaking, 2004, 31(4): 342-344.
- [3] 阮国智, 李楠. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 耐火材料对超低碳钢的增碳作用 [J]. 耐火材料, 2004, 38(6): 399-401.
RUAN Guozhi, LI Nan. Research on carbon pick-up of ultra low carbon liquid steel by $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractories [J]. Refractories, 2004, 38 (6): 399-401.
- [4] 何平显, 陈荣荣, 甘菲芳, 等. 几种钢包用含碳耐火材料对 IF 钢增碳的比较 [J]. 耐火材料, 2005, 39(4): 280-282.
HE Pingxian, CHEN Rongrong, GAN Feifang, et al. Study of carbon pick up of IF steel caused by carbon containing refractories [J]. Refractories, 2005, 39 (4): 280-282.
- [5] 李宁, 迟景灏. 关于碳化硅作为超低碳钢连铸结晶器保护渣熔速调节剂的研究 [J]. 韶关大学学报: 自然科学版, 1998, 19(3): 112-120.
LI Ning, CHI Jinghao. Study on SiC as the substitute of the mold fluxes in continuous casting of ULC Steel [J]. Journal of Shaoguan University: Natural Science Edition, 1998, 19(3): 112-120.
- [6] Wang Qibao, Guo Mengxiong. Synthesis of SiC whisker and its application in composite materials [J]. Journal of Coal Science & Engineering, 1997, 3(1): 49-53.
- [7] 李君, 王俭, 钟香崇. MgO-SiC-C 复合材料力学性能和热震稳定性研究 [J]. 耐火材料, 2000, 34(2): 86-89.
LI Jun, WANG Jian, ZHONG Xiangchong. Mechanical properties and thermal shock resistance of MgO-

SiC-C composites [J]. Refractories , 2000, 34(2): 86-89.

[8] 魏耀武,李楠,伍书军,等. 含铝粉的 MgO-SiC 材料对钢水的增碳行为 [J]. 耐火材料, 2006, 40(5): 346-348.

WEI Yaowu, LI Nan, WU Shujun, et al. Carburization of Al-bearing MgO-SiC composite to molten steel [J]. Refractories, 2006, 40(5): 346-348.

(编辑 刘杨 赵大良)

【优秀博士论文摘登】

超支化硼酸酯改性酚醛树脂的高性能化研究

作者:刘育红; 导师:井新利
单位:西安交通大学能源与动力工程学院

高性能热固性树脂的开发是近年来的一个研究热点. 热固性树脂高度的交联结构赋予其许多优异的性能,但是较高的交联密度也使得热固性树脂的韧性较差. 目前,已经有许多增韧热固性树脂的方法,其难点在于如何保证在提高韧性的同时不损失其他的性能,如模量或玻璃化转变温度. 在此,以酚醛树脂为研究对象,通过在酚醛树脂体系中引入一种新型结构的聚合物——超支化硼酸酯(HB),来提高酚醛树脂的耐热性能和韧性. 超支化聚合物是一类高度支化具有三维椭球状立体构造的大分子,由于其具有低黏度、高流变性、良好的溶解性以及大量的末端官能团等一系列独特的物理化学性质,自 1980 年代以来受到了广泛的关注. 关于超支化聚合物的研究还存在以下 3 个问题:①单体获得困难,难以大规模制备,由此限制了超支化聚合物的功能化研究和商业化应用;②超支化分子量分布较宽,结构可控性差;③超支化末端官能团的功能化研究尚处在起步阶段,其具有的优势还远远没有开发. 根据上述研究背景,我们设计并制备了端基为酚羟基的超支化硼酸酯(HBp)和硼酸羟基的超支化硼酸酯(HBb),用以改性酚醛树脂. 这类 HB 的单体容易获得,制备过程易于放大,同时 HB 还具有较高的耐热性能. 在此基础上,对 HB 的制备过程、结构性能以及 HB 改性酚醛树脂的固化过程和相态结构进行了研究,取得以下创新性成果.

(1)通过 A2+B3 的方法,以商品化的单体间苯二酚和硼酸为原料,可以制备新型骨架的 HB. 研究发现,以 FeCl₃ 为催化剂,采用分阶段加入带水剂的方法,即在 90 ℃采用苯为带水剂,在 165 ℃采用二甲苯为带水剂,可以促进聚合反应的进行. 同时,研究发现三阶段升温模式,即 90 ℃、165 ℃及 202 ℃下各反应 8 h,然后在 220~230 ℃下熔融聚合 2 h,对抑制环化物的形成以及控制 HB 的分子量及其分布是有效的. HB 具有良好的溶解性能,能够溶于常见的有机溶剂. HBp 和 HBb 的 T_g 分别为 232 ℃和 221 ℃;T_{5%}所对应的温度分别为 428 ℃和 445 ℃,在 800 ℃下的氮气气氛中,它们的质量保持率分别为 74.2% 和 71.3%,表现出较高的耐热性能.

(2)采用溶液共混法制备 HB 改性酚醛树脂. 傅里叶转换红外光谱(FTIR)和热差示扫描量热仪(DSC)分析表明:HB 与酚醛树脂具有良好的相容性. 通过对 HB 改性酚醛树脂的固化过程的研究发现,HB 的羟基能够对酚醛树脂的固化反应起到催化作用,使得酚醛树脂在较低的温度下聚合,但是 HB 的加入对酚醛树脂起到稀释作用,使得改性树脂的固化速率降低. 在酚醛树脂中加入质量分数为 10% 的 HBp 和 HBb,酚醛树脂的 T_{5%} 分别提高了 38 ℃和 59 ℃,而改性树脂在 800 ℃的质量保持率分别提高了 9.4% 和 11.1%. 通过对 HB 改性酚醛树脂碳化物的组成以及结构的研究发现,改性酚醛树脂耐热性能的提高不仅仅归结于硼促石墨化程度的提高,而且还因为产生了 B4C. HB 改性树脂的断面形貌分析表明,改性酚醛树脂主要是通过裂纹锚定、“瞬间原位大取向”和“多重裂延”的协调作用来实现增韧的. 同时,HB 改性酚醛树脂/碳布复合材料的断面研究发现,纤维和树脂之间形成了良好的界面结合. 破坏不仅仅发生在界面,而且也有树脂基体身的破坏,破坏形式表现为界面和树脂两种破坏方式的综合作用.

(3)HB 改性苯并噁嗪树脂的固化过程和固化机理的研究发现:HB 中的酚羟基能够引发噁嗪环在较低的温度下开环,而开环反应产生的酚羟基促进了噁嗪环进一步的开环,使得改性苯并噁嗪树脂能够在较低的温度下开环固化,有利于降低能耗,而且固化过程表现为自催化机理. 在苯并噁嗪树脂中加入 5% 的 HB,固化产物的 T_{5%} 和 T_{10%} 有所降低(约为 15 ℃),这主要是由于树脂结构中酚-氧键的裂解导致的. 而改性树脂在 800 ℃下的重量保持率的提高是由于树脂交联密度的增加阻止了固化物中胺的分解挥发,同时改性树脂中的硼元素在热解过程中在碳化物表面形成隔热防护层,也对热解起到了抑制作用,这都赋予了固化物较高的耐热性能. 改性苯并噁嗪树脂的力学性能研究发现,HB 的加入不仅没有降低苯并噁嗪树脂的模量和玻璃化转变温度,而且有助于树脂韧性的提高. 在苯并噁嗪树脂中加入 HBb 后,改性树脂从均相结构变为非均相结构. 同时,HB 的支化结构对裂纹起到了约束作用,有助于外力传递,从而避免外力对局部造成的破坏,树脂的韧性得到提高.

(4)通过“场”、“流”分析法,建立“温度场”与“浓度流”的关系,可以获得改性树脂固化程度与时间的关系以及某时刻的固化速率常数. 同时,研究发现,在等温固化条件下适宜的初始固化温度为 160 ℃,而在非等温条件下三阶段升温固化模式(120 ℃/4 h+160 ℃/2h+220 ℃/4 h)对控制改性树脂的相态结构和提高改性树脂的韧性有较大的贡献. 再次,通过对改性树脂增韧机理的研究发现:超支化聚合物的活性端基、核壳结构和众多的支链结构对改性苯并噁嗪树脂起到桥联约束和裂纹钉锚作用,这是超支化结构对改性树脂韧性提高的主要原因.