

# 含炭耐火材料抗氧化涂料的配制及抗氧化原理

□ 刘开琪

钢铁研究总院 北京 100081

**摘要** 含炭耐火材料在高温下易被氧化,从而造成材料性能急剧下降。靠浸渍溶液或在基质中添加抗氧化剂已不能满足工业发展及某些特殊场合的要求。文章通过对多种氧化物及非氧化物原料的特点进行分析,探讨了研制的自愈合系列高温抗氧化涂料(Refractory Anti-Oxidation Coating, RAOC)的抗氧化机理。

**关键词** 含炭耐火材料, 涂料, 抗氧化性

## 1 前言

含炭耐火材料的防氧化处理方法大致有三种,即浸渍氧化抑制剂法、添加抗氧化剂法和表面涂层法<sup>[1]</sup>。浸渍法抑制氧化反应一般靠隔离炭材料表面活性点或形成玻璃状覆盖层防止氧气扩散,或与杂质形成稳定的盐,从而失去对碳氧化的催化作用,但一般限于1000℃以下的氧化防护。对含炭耐火材料中添加Al、Mg、SiC等细粉来防止碳的氧化研究得很多,但此法只能减缓含炭耐火材料在中、高温下的氧化。涂层法与前两种方法不同,它解决了涂层材料与含炭耐火材料的化学相容性及机械相容性问题,使外界氧与材料中的碳隔离来达到防氧化目的。

## 2 抗氧化涂料原料的选择

在选择涂料用原料时,首先要考虑涂料与含炭耐火材料之间的热膨胀系数相匹配问题。据文献报道<sup>[2]</sup>,陶瓷材料的热膨胀系数均明显高于炭复合材料的热膨胀系数。如不经过特殊配制,陶瓷涂层在使用时由于与含炭材料热膨胀系数不匹配会形成很多微裂纹,当温度骤变时,涂层中裂纹

的扩展极易导致涂层剥离、脱落。碳化硅、氯化硅等硅基陶瓷与碳基体的机械相容性要比其它耐火陶瓷好,但是如不采用一定措施(如多层涂层法),仍难以解决温度骤变时涂层产生裂纹的问题。

透气率是抗氧化涂料的重要指标之一,要求涂层材料的透气性要小。稳定的ZrO<sub>2</sub>和Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及ThO<sub>2</sub>等具有很高的透氧性,而SiO<sub>2</sub>的透氧性较差,因此后者更适宜作氧的屏蔽材料。

为了使涂料能在高温下长期有效地工作,其挥发性一定要小。根据以往的研究,碳化物如ZrC、氧化物如ZrO<sub>2</sub>等在高于2000℃时仍具有较好的热稳定性,而Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相对来说只能在<2000℃的温度下使用。

由于氧化物耐火原料在高温下与碳基体发生碳热还原反应,如配制使用温度高于2000℃的涂料最好采用碳化物、氯化物及硼化物等原料。不过由于涂层材料很薄,这些材料的氧化速度也将直接影响陶瓷涂层的寿命。

由于不同含炭耐火材料的热膨胀系数存在差异,涂料在使用过程中难免会产生一些微裂纹。微裂纹的存在为氧扩散提供快速通道的同时也会随使用时间的延长而扩大,因此涂料自身具有“愈合”功能就显得格外重要。具有自愈合性的耐火原料一方面要在相对较低的温度下出现液相,另一方面液相量不能随温度升高而急剧增多。理想的自愈合剂透气率要低,在相对较高温下可与其它耐火原料生成一种新的相对稳定的耐火材料。当耐火材料的使用温度超过2000℃时最好采用多级自愈

\* 收稿日期:1998-12-03

编辑:徐慧娟

合技术,即在不同温度段有不同的自愈合成分发挥作用。含炭材料沿裂纹处的氧化过程(a)与自愈合涂料的抗氧化过程(b)见图1所示。

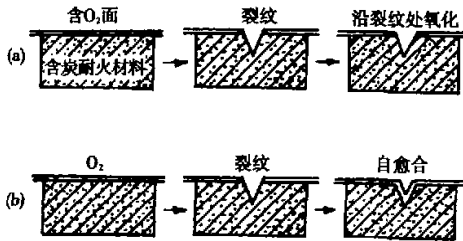


图1 涂料自愈合抗氧化过程示意图

Fig.1 Schematic drawing of self-healing anti-oxidation process for RAOC

采用多层涂料法可以降低微裂纹的生成,文献<sup>[2]</sup>认为,用碳化硅、氮化硅、硅化钨、硅化钼、二氧化锆等制作多层式涂层是很有效的。涂料底料采用碳化物可降低涂层与基体之间的热膨胀系数差异,降低使用时的热应力。 $\text{SiO}_2$ 的使用在高温下可与碳素反应形成致密的碳化硅层,从而提高氧化物涂层与碳素之间的结合强度。这种技术在实施中最好要考虑涂层由内到外热膨胀系数的“梯度”化,同时也要考虑到透气率、耐火度、挥发性等一系列技术问题。当然,要想彻底解决上述矛盾是很困难的,在涂料的实际配制过程中要分析涂料的具体使用环境,综合考虑以下因素<sup>[3]</sup>:

(1) 外涂层必须能抑制氧向内部扩散,因此透气率要低;

(2) 涂层的挥发性要小,防止高温下过多烧蚀;

(3) 内涂层与含炭耐火材料应有良好的化学结合;

(4) 内涂层必须能防止碳向外弥散,至少要防止外层氧化物与碳的碳热还原反应;

(5) 所有的界面和碳基体要有良好的化学相容性和机械相容性。

### 3 抗氧化涂料的配制

单一原料制成的涂料因受其高温性能的限制,往往不能达到良好的抗氧化效果。作者采用碳化物、氮化物、氧化物粉状材料为基体,以复合

酸为溶剂,适量加入施工性能调节剂、分散剂等制成了可在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1800\text{ }^\circ\text{C}$ 下使用的抗氧化涂料系列。经过实验室实验证明,可有效保护含炭耐火材料中的碳。

对在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 以下使用的防氧化涂料,主要采用石英、硼砂、锆英砂、粘土、碳化硅等来配制;对在 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 以下使用的防氧化涂料,主要采用 $\text{MoSi}_2$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{B}_4\text{C}$ 、 $\text{SiO}_2$ 等原料来配制;对在 $1800\text{ }^\circ\text{C}$ 以下使用的防氧化涂料则主要以 $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等原料来配制。所有原料加工成粉状( $<0.076\text{ mm}$ ),具体细度可根据使用条件和溶剂的不同进行调整。为使涂料与含炭耐火材料表面粘附良好并在涂料烧结前有一定的强度,上述涂料均采用了有机和无机复合酸结合溶剂。另外,一些少量的性能调节剂也是必不可少的,如悬浮剂可减缓陶瓷粉料的沉淀,保持涂料化学成分的均匀性。

### 4 抗氧化涂料的抗氧化机理

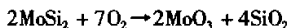
(1) 碳化物 碳化物的加入,如 $\text{SiC}$ 和 $\text{B}_4\text{C}$ 可使涂料与含炭耐火材料具有良好的化学相容性和机械相容性。高温下 $\text{B}_4\text{C}$ 氧化形成 $\text{B}_2\text{O}_3$ (熔点为 $723\text{ }^\circ\text{C}$ ),在更高的温度下不分解,它不仅作为内涂层起到密封胶填充作用、外涂层起密封微裂纹的作用,同时也可调节 $\text{SiC}$ 层 $\text{SiO}_2$ 的粘性和流动性,使涂料具有良好的高温氧化防护作用。混合涂料中 $\text{Si/B}$ 原子比对涂层的抗氧化性具有重要的影响,当涂层中 $\text{Si/B}$ 原子比较高时,涂层表面复合氧化物 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 中 $\text{SiO}_2$ 的含量较高,与 $\text{B}_2\text{O}_3$ 比, $\text{SiO}_2$ 膜的挥发性和氧渗透率低,因此有利于高温抗氧化。

(2)  $\text{SiO}_2$ 与 $\text{B}_2\text{O}_3$   $\text{SiO}_2$ 膜在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时才具有一定的粘性和流动性,因此在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 以下 $\text{SiO}_2$ 膜不能有效弥合裂缝。这就要求涂料在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 前与含炭耐火材料的机械相容性要好,不过可以采用在涂层上再涂以 $\text{B}_2\text{O}_3$ 基的玻璃密封胶来防止微裂纹处碳的氧化。值得说明的是 $\text{B}_2\text{O}_3$ 在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 以下能明显防护碳的氧化,但硼化物在高于 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 时的抗氧化时间有限,这是由于 $\text{B}_2\text{O}_3$

在温度高于 1000℃ 时具有较高的蒸气压, 高温下挥发速度较快的缘故。

涂料在使用过程中产生的部分熔融物向含炭耐火材料内部扩散, 在接触区域耐火材料表面的某些气孔被熔融物充填, 在石墨表面和涂层间也能形成几微米的致密中间层。中间层的产生对缓解热应力极为有利。

(3) MoSi<sub>2</sub> MoSi<sub>2</sub> 在 1800℃ 的高温下稳定, 能够在空气中 1650℃ 下经受 2000 h 以上的氧化, 并具有优良的自愈合性, 是 1600℃ 防氧化涂料的理想原料。不过, 实验证明, 在高温氧气气氛下, MoSi<sub>2</sub> 涂层的保护作用不是由于其化学惰性, 而是由于 MoSi<sub>2</sub> 涂层有在高温下与氧反应形成致密、连续、稳定的 SiO<sub>2</sub> 玻璃质的能力。表层上形成 SiO<sub>2</sub> 层的氧化机理可用下式表示<sup>[4]</sup>:



氧化生成的 MoO<sub>3</sub> 高温下易挥发, 而 SiO<sub>2</sub> 则形成钝化层, 可起阻挡氧的扩散作用, 使 MoSi<sub>2</sub> 涂层表现出极好的防氧化性能。这种涂料要靠 SiO<sub>2</sub> 和 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等成分的玻璃相与含炭耐火材料结合才能有效发挥作用, 因此采用双层涂层法比较适宜, 这样也解决了涂料与基体的热膨胀匹配问题。

## 5 结语

(1) 抗氧化涂料的配制理论要求涂料的外涂层透气率要低, 内涂层要与炭复合耐火材料有良好的化学和机械相容性, 而且涂层的挥发性要小。

(2) 涂料的热膨胀系数应与含炭耐火材料基本相匹配, 另外, 涂料应具有自动“愈合”本身和含炭耐火材料在使用中形成的微裂纹的能力。

(3) 根据抗氧化涂料的配制理论和使用环境, 以氧化物(如石英、硼砂、粘土、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、非氧化物(如 SiC、B<sub>4</sub>C<sub>3</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、MoSi<sub>2</sub>)等原料, 用有机和无机复合酸溶剂配制的涂料, 可满足使用温度分别为 1200℃、1600℃ 和 1800℃ 以下含炭耐火材料的抗氧化需要。

涂层法是含炭耐火材料防氧化的重要方法之一。目前开发的含炭耐火材料抗氧化涂料品种较少, 尚有许多使用条件的限制。相信不久的将来, 会有更多、更好的含炭耐火材料高温抗氧化涂料新品种出现, 为扩大含炭耐火材料的应用领域及节能降耗服务。

## 参考文献

- 1 Lynch R W, Morosin B. Thermal Expansion, Compressibility, and polymorphism in Hafnium and Zirconium Titanates. J Am Ceram Soc, 1972, 55(8):409~413
- 2 崔素芬译. 石墨制品防氧化用自凝性涂层. 国外耐火材料, 1998, 23(4):35~38
- 3 Savage G. Carbon-Carbon Composites. Cambridge: Chapman & Hall, 1993. 193
- 4 金石译. 高温抗氧化涂层. 北京: 科学出版社, 1998. 92

刘开琪: 男, 1969 年生, 工程师, 主要从事耐火材料的研究与开发工作。

Development of anti-oxidation coatings for carbon-containing refractories and its anti-oxidation mechanism / Liu Kaiqi//Naihuo Cailiao. - 2000, 34(1):20

Carbon-containing refractories are easily oxidized at high temperature, resulting in the service properties rapidly dropping. The anti-oxidation methods, such as impregnation and adding anti-oxidation agents, can't meet the requirement of industry development and some special cases. By analyzing the characteristics of several oxides and non-oxides raw materials, the oxidation-resistant mechanism of the anti-oxidation coatings(ROAC), which possess the characteristic of self-healing at high temperatures, is discussed.

Key words: Coating, Carbon-containing refractory, Anti-oxidation, Self-healing

Author's address: Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081

# 含炭耐火材料抗氧化涂料的配制及抗氧化原理

作者: [刘开琪](#), [Liu Kaiqi](#)  
 作者单位: [钢铁研究总院, 北京, 100081](#)  
 刊名: [耐火材料](#) [ISTIC](#) [PKU](#)  
 英文刊名: [REFRACTORIES](#)  
 年, 卷(期): 2000, 34(1)  
 被引用次数: 12次

## 参考文献(4条)

1. Lynch R W;Morosin B [Thermal Expansion, Compressibility, and polymorphism in Hafnium and Zirconium Titanates](#)[外文期刊] 1972(08)
2. 崔素芬 [石墨制品防氧化用自凝性涂层](#) 1998(04)
3. Savage G [Carbon-Carbon Composites](#) 1993
4. 金石 [高温抗氧化涂层](#) 1998

## 本文读者也读过(6条)

1. [欧阳德刚](#). [OUYANG De-gang](#) [含碳耐火材料抗氧化涂料的现状与发展趋势](#)[期刊论文]-[工业加热](#)2005, 34(4)
2. [华建社](#). [周继良](#). [李小明](#). [HUA Jian-she](#). [ZHOU Ji-liang](#). [LI Xiao-ming](#) [碳钢高温抗氧化涂料涂层的研究](#)[期刊论文]-[西安建筑科技大学学报\(自然科学版\)](#) 2005, 37(3)
3. [唐助海](#). [刘兴平](#) [新型抗氧化涂料的研制](#)[会议论文]-2007
4. [邓建国](#). [刘东亮](#). [李新跃](#). [Deng Jianguo](#). [Liu Dongliang](#). [Li Xinyue](#) [车用石墨密封环抗氧化陶瓷涂层的研制](#)[期刊论文]-[陶瓷](#)2009(8)
5. [杨尊社](#). [卢刚认](#). [刘航](#). [YANG Zun-she](#). [LU Gang-ren](#). [LIU Hang](#) [航空刹车用炭/炭复合材料的抗氧化研究](#)[期刊论文]-[新型炭材料](#)1999, 14(3)
6. [李燕红](#). [杨彬](#). [王新福](#). [Li Yanhong](#). [Yang Bin](#). [Wang Xinfu](#) [添加剂对铝碳耐火材料防氧化涂料抗氧化性能的影响](#)[期刊论文]-[耐火材料](#)2009, 43(5)

## 引证文献(12条)

1. [张会兵](#). [刘加善](#). [王红磊](#). [杨宗祥](#). [杜延福](#) [SiC电热元件用高温防氧化涂料的研制](#)[期刊论文]-[工业加热](#) 2004(6)
2. [邓建国](#). [刘东亮](#). [李新跃](#) [车用石墨密封环抗氧化陶瓷涂层的研制](#)[期刊论文]-[陶瓷](#) 2009(8)
3. [苗郁](#). [曹志民](#). [郭晓伟](#). [陈改荣](#) [高温抗氧化涂料的研究](#)[期刊论文]-[广州化工](#) 2011(17)
4. [李秀莲](#). [白守全](#). [董希范](#). [石良](#). [王伟](#) [GCr15钢脱碳保护涂层](#)[期刊论文]-[金属热处理](#) 2002(5)
5. [欧阳德刚](#). [胡铁山](#). [王海青](#). [朱善合](#) [含碳耐火材料防氧化涂料的实验研究](#)[期刊论文]-[武钢技术](#) 2006(3)
6. [杜艳华](#). [赵文广](#). [侯谨](#). [安胜利](#) [Mn对铝碳耐火材料性能的影响](#)[期刊论文]-[包头钢铁学院学报](#) 2004(1)
7. [李新健](#). [柯昌明](#). [李楠](#) [含碳耐火材料的防氧化方法](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2006(2)
8. [侯谨](#). [杜艳华](#). [赵文广](#). [赵亮](#). [安胜利](#). [宋希文](#). [孙加林](#) [Mn对Al2O3-ZrO2-C耐火材料抗氧化性的影响](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2004(4)
9. [张立学](#). [金志浩](#) [碳化硅基材表面涂层方法综述](#)[期刊论文]-[硅酸盐通报](#) 2002(5)
10. [刘广华](#). [姚金甫](#). [田守信](#). [赵斌元](#) [Al2O3-C耐火材料抗氧化性研究进展](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2011(2)
11. [侯谨](#) [金属Mn过渡相在含碳耐火材料中的作用机理与应用研究](#)[学位论文]博士 2005
12. [刘开琪](#) [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO·1.35Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合浆料的流变性和凝胶注模成型研究](#)[学位论文]博士 2004

本文链接: [http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_nhc1200001005.aspx](http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_nhc1200001005.aspx)