

收稿日期: 2010-11-22

作者简介: 廖庆玲(1980-), 女, 讲师, 博士在读, 研究方向: 复合材料。E-mail: linlingliao00@163.com。

用于镁碳砖粘合剂的纳米炭黑改性酚醛树脂的研究

廖庆玲¹, 李轩科², 雷中兴³, 左小华⁴, 袁观明⁴

(1. 中南民族大学工商学院, 湖北 武汉 430071; 2. 武汉科技大学高温陶瓷与耐火材料湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430081; 3. 武钢耐火材料有限责任公司, 湖北 武汉 430082; 4. 黄石理工学院化学与材料工程学院, 湖北 黄石 435003)

摘要: 利用纳米炭黑对镁碳砖生产用酚醛树脂进行了改性。改性的酚醛树脂常温黏度不超过100 Pa·s, 热分解温度比普通酚醛树脂提高了约170℃, 碳氧化温度提高了约178℃。FESEM照片显示, 改性酚醛树脂中炭黑粒子呈近球形, 粒径为20~50 nm, 分散均匀基本无团聚。

关键词: 纳米炭黑; 改性; 酚醛树脂

中图分类号: TQ433.4*31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-5922(2011)05-0050-05



镁碳砖是以电熔镁砂、石墨、粘合剂和金属添加物为原料经粉碎、配料、混炼、成型和干燥等工序而制得的碱性耐火材料。因兼具镁砖和碳砖的优点, 广泛地应用于转炉、电炉和户外精炼炉上。镁碳砖的粘合剂是影响镁碳砖质量的关键原料^[1]。酚醛树脂于1975年开始作为耐火不熔制品的粘合剂^[2]。目前含碳耐火材料仍广泛采用酚醛树脂作为粘合剂。该树脂与焦油沥青粘合剂相比, 具有热硬性、强度高、残碳率较高、环境污染小等优点; 但其热分解温度和抗氧化能力较差。因此对现有酚醛树脂粘合剂进行耐热改性是目前耐火制品生产企业和相关科研院所研究的重点。

纳米粒子具有许多特殊的性能^[3], 用它改性聚合物, 可使聚合物的耐热性能和力学性能得到提高^[4-6]。目前制备纳米粒子改性酚醛树脂的方法^[7-10]主要是纳米粒子直接分散法, 这种方法很难避免纳米粒子在树脂中的团聚, 常常达不到预期的目的。为此, 本文采用先将纳米炭黑粒子经混酸表面氧化, 使其表面富含有机官能团, 然后利用共混法原位生成改性酚醛树脂。利用TG-DTA、IR和FESEM对改性树脂进行了热分析和结构分析。

1 实验部分

1.1 实验药品

苯酚、甲醛、氢氧化钠、硫代硫酸钠、溴化钾、溴

酸钾、碘化钾、浓硝酸、浓盐酸、苯、炭黑、乙酸(冰醋酸)和乙二醇。

1.2 实验装置及过程

使用常规实验室合成仪器。按n(苯酚):n(甲醛)=1:1.25, 称取苯酚150 g和161.5 g浓度为37%的甲醛溶液于500 mL的三口烧瓶中, 边搅拌边加入在30 mL无水乙醇溶液中超声振荡1 h的氧化炭黑3.11~5.55 g, 然后滴加含0.048 mol/L的NaOH溶液, 用油浴加热。反应液加热搅拌至50℃后控制升温速度在5 min内不超过3℃。反应到达90℃时开始计时, 并恒温反应2.5 h后加醋酸中和至pH=6.5~7.0, 最后真空脱水, 再配入20 mL乙二醇搅拌均匀后装样备用。

1.3 酚醛树脂的表征

将少量改性炭黑放入装有少量无水乙醇的小试管中, 用超声波振荡30 min后形成混合较均匀的悬浮液, 将1~2滴悬浮液滴在微栅网上, 待乙醇完全挥发后, 采用日本电子JEOL的JEM-2000FX型透射电子显微镜(TEM)观察。

分别取少许普通酚醛树脂和纳米炭黑改性酚醛树脂经205℃固化1 h后用玛瑙研钵研磨成粉状后进行IR和TG-DTA分析。

红外光谱分析在NICOLET170SX型FT-IR红外光谱仪上用KBr与样品混合压片后室温下进行扫描, 扫描范围400~4 000 cm⁻¹。

采用TAS-100X型TG-DTA热分析仪测试, 将待测样

品装在Al₂O₃坩埚内,在空气气氛下,从室温升到800℃,升温速率为10℃/min。

将待检测酚醛树脂样品经800℃碳化后,利用LEO 1530 FESEM型场发射扫描电镜对产物的形貌进行观察。

2 结果与讨论

2.1 表面改性纳米炭黑的形貌分析

用本实验室已有的炭黑,制备了混酸改性后的炭黑。改性炭黑的透射电子显微镜照片见图1。



图1 改性纳米炭黑的TEM
Fig.1 TEM image of modified nano-carbon black

从图1可看到有大量炭黑呈颗粒状,有的呈中空状,有的成核状,且分布比较均匀,粒径为20~30 nm,并且基本无团聚。文献^[11]报道炭黑粒子是以石墨层面微晶结构组成的,在炭黑表面的石墨层面上存在许多缺陷、错位或翘曲,这些就构成炭黑表面的活性点或活性区域。这些表面活性点容易和聚合物分子起相互作用,表面活性点越多,则表面活性愈高。从而有效减小纳米粒子与酚醛树脂基体之间的极性差异,改善2相之间的湿润性,使纳米粒子均匀分散在酚醛树脂中。

2.2 表面改性纳米炭黑的IR分析

为了研究改性后炭黑的表面官能团状况,对未用混酸

表1 普通酚醛树脂和炭黑改性酚醛树脂的性能指标
Tab.1 Performance indexes of phenolic resins

酚醛树脂	25℃黏度/Pa·s	固含量/%	残碳率/%	游离酚/%	pH值(25℃)	水分质量分数/%
普通树脂	2.4	73.69	40.80	10.15	6.67	4.6
炭黑树脂	5.6	82.07	47.21	8.43	6.86	4.3

由表1可以很清楚地看到,纳米炭黑改性的酚醛树脂残碳率可以达到47.21%,比普通酚醛树脂的残碳率提高了近7个百分点。这有利于镁碳砖制品在升温焦化过程中具有较高的残碳量,焦化以后的碳素聚合体有良好的高温强度,从而可提高镁碳砖的高温强度。

2.4 表面改性纳米炭黑改性酚醛树脂的IR分析

炭黑改性酚醛树脂的红外图谱见图3。

处理的炭黑样品和经混酸处理的样品分别做红外光谱分析,如图2所示。

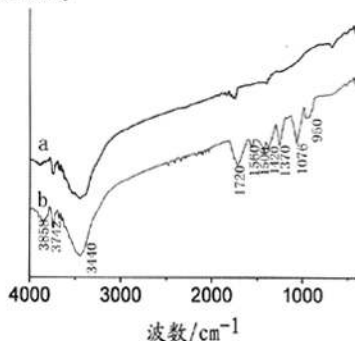


图2 纳米炭黑IR谱图
Fig.2 IR spectra of nano-carbon blacks
(a.纯纳米炭黑; b.混酸改性纳米炭黑)

从图2可以看到改性后的炭黑表面的官能团明显多于未经表面改性的炭黑。图2中3440 cm⁻¹附近为醇羟基的吸收峰,1050 cm⁻¹附近为醇中C—O键或者碳酸基的吸收峰,因为2者的吸收峰位置相近,可能重叠。950 cm⁻¹出现一较宽的吸收峰是醇类—OH面外弯曲振动。1500 cm⁻¹附近为硝基的吸收峰。1560 cm⁻¹和1370 cm⁻¹的强吸收是C—NO₂的伸缩振动。2500~2000 cm⁻¹间出现的一系列小峰为羧基的特征吸收带。1720 cm⁻¹附近出现的吸收峰为羧基的吸收峰。1420 cm⁻¹为羧基中的—OH变形振动。1076 cm⁻¹附近为羟基与碳氧的偶合强吸收。

从IR谱图分析不难看出:混酸处理后的炭黑样品表面富含一定量的有机官能团,说明纳米炭黑经过化学改性处理,改变了其表面形态、表面能、极性以及表面化学组成,从而达到使无机纳米炭黑粒子与酚醛树脂的表面性能相匹配,提高2者的相容性、湿润性、反应性和粘接性。

2.3 表面改性纳米炭黑改性酚醛树脂的性能

对普通酚醛树脂和改性酚醛树脂做常规性能检测,结果见表1。

将图3中a和b对比分析,发现2者的图谱没有很大的改变,只是在3330 cm⁻¹附近的氢键结合的酚羟基峰稍微减弱,以及在1770 cm⁻¹附近多了一个比较弱的羧基的吸收峰^[12]。这可能是改性炭黑表面的含氧官能团与酚醛树脂中的酚羟基发生了酯化作用,导致酚羟基的相对含量减少,提高了酚醛树脂的耐热性能和热稳定性能。

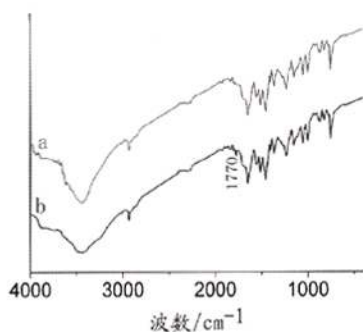


图3 酚醛树脂IR谱图：
Fig.3 IR spectra of phenolic resins
(a.纯酚醛树脂；b.纳米炭黑改性酚醛树脂)

根据2者IR谱图的比较可以得出：表面改性纳米炭黑与酚醛树脂之间的作用有物理结合和化学结合，炭黑和酚醛树脂高分子之间由范德华力形成的物理吸附，虽然很弱，但由于炭黑的比表面积大，且因为表面改性后与酚醛树脂之间的相容性得到了很大的改善，所以这种物

表2 酚醛树脂热性能对比表
Tab.2 Comparison of thermal properties of phenolic resins

酚醛树脂	烧蚀失重率/%			热分解温度/℃		碳氧化温度/℃	
	350℃	500℃	650℃	起始温度	峰值温度	起始温度	峰值温度
普通酚醛树脂	8.2	43.6	97.5	344.2	424.7	468.3	527.2
炭黑改性树脂	3.8	7.9	20.9	448.0	593.7	668.1	705.5

理吸附是炭黑与酚醛树脂作用的重要部分；另一方面，酚醛树脂与表面改性后炭黑的表面活性点和官能团的化学结合点虽然不多，但更牢固，因此也起到重要作用。

小分子氧化放出大量的热会进一步加速聚合物分子链的热降解，而纳米炭黑粒子导热性能较好，使聚合物分子链的热降解加快，热失重加快。但是尽管如此，炭黑改性酚醛树脂在800℃时仍有15%的残碳率。(2)热分解温度，与普通酚醛树脂相比，炭黑改性酚醛树脂大大提高了起始热解温度及峰值温度，特别是热分解峰值温度提高了约170℃。这是因为，纳米炭黑分散于酚醛树脂中具有吸热作用，另一方面也起到传热作用。当酚醛树脂开始受热时，纳米炭黑不仅吸收一部分热量还向外传出一部分热量，使得改性酚醛树脂起始分解温度和放热峰

值温度都有较大幅度提高。这对于保证以酚醛树脂为粘合剂耐火砖的热稳定性具有很大意义。(3)酚醛树脂碳氧化温度，纳米炭黑改性酚醛树脂的碳氧化起始温度及峰值温度都较普通酚醛树脂大幅度提高，其出现剧烈氧化的温度要高于普通酚醛树脂，因此在650℃下纳米炭黑改性酚醛树脂的质量残留率远远大于普通酚醛树脂，保证了制品在高温下仍有足够的碳以形成碳质结合，避免了制品各组份间相互脱落，从而导致整体强度下降的现象。

2.5 表面改性纳米炭黑改性酚醛树脂的TG-DTA分析

炭黑改性酚醛树脂的TG-DTA图谱见图4。

由图4中a和b及表2可以看出，炭黑改性酚醛树脂的耐热性能较普通酚醛树脂有很大提高，表现在：(1)烧蚀失重率，在所取3个温区，炭黑改性酚醛树脂的失重率较普通酚醛树脂有显著降低，特别是500℃的中温区域和650℃的高温区效果更为显著。但是炭黑改性酚醛树脂从668.1℃左右开始急剧失重，说明酚醛树脂在此温度分解很快。产生此现象是由于纳米炭黑粒子的比表面积大，表面自由能高，纳米级的微粒和酚醛树脂之间存在着强的相互作用，从而提高了酚醛树脂分子链在加热过程中断裂所需要的能量，使其初始失重减小。随着温度进一步提高，酚醛树脂在热降解时产生大量小分子，

2.6 纳米炭黑改性酚醛树脂的微观形貌分析

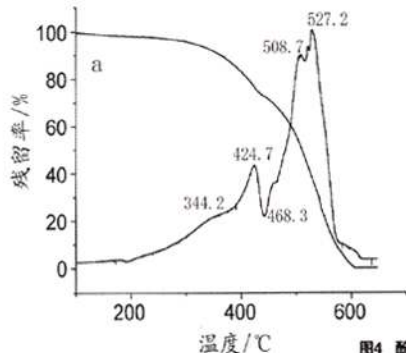
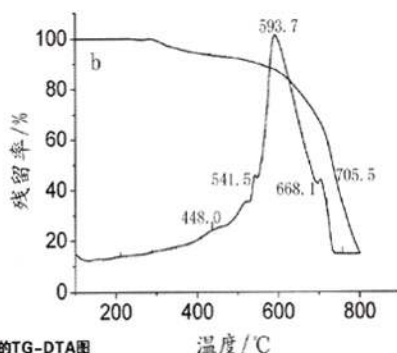


图4 酚醛树脂的TG-DTA图
Fig.4 TG-DTA curves of phenolic resins
(a.纯酚醛树脂；b.纳米炭黑改性酚醛树脂)



利用场发射扫描电镜(FESEM)观察炭黑改性酚醛树脂经800℃热处理后的表面形貌，见图5。

图5中a和a'为炭黑改性酚醛树脂的FESEM照片及放大

照片。从图5观察发现，炭黑改性酚醛树脂炭化后出现许多较小的孔洞，看不到明显的大孔洞。这是因为酚醛树脂受热过程中，炭黑改性酚醛树脂的热稳定性有一定的提

高,从而小分子的释放量相对减少,炭化过程比较平稳,产生的孔洞也较小,使酚醛树脂基体的整体性较好,对材料起到很好的增强作用。从高倍放大图片来看,炭黑改性酚醛树脂表面粗糙度较大,凹凸不平,出现了大量沟槽状裂纹。

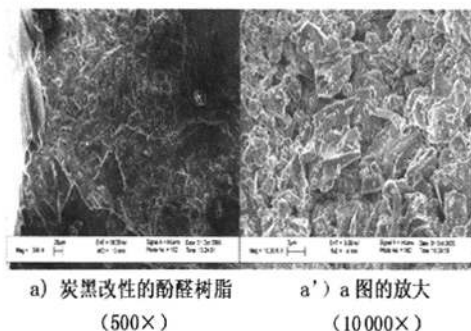


图5 炭黑改性酚醛树脂炭化产物表面的FESEM照片
Fig.5 FESEM images of carbonized product surface of phenolic resin modified with nano-carbon black

图6是炭黑改性酚醛树脂切面的FESEM照片,放大倍数为100 000倍,图中的白色颗粒为纳米炭黑粒子。从图6可以看出,在酚醛树脂内,纳米炭黑粒子分散较均匀,呈近球形,粒径为20~50 nm,基本无团聚。本研究工作中,纳米炭黑粒子是先经过表面氧化使表面富含一定量的含氧官能团后再经超声波振荡,最后在酚醛树脂预聚体中原位复合的。炭黑表面的有机官能团能够与酚醛树脂分子之间形成较紧密的吸附层,致使纳米炭黑粒径增大;随着聚合程度的加深,酚醛树脂高分子链伸向四周,从而形成立体屏障,阻止了纳米炭黑粒子之间的团聚。

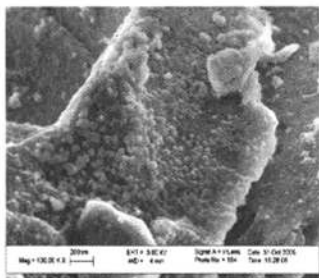


图6 炭黑改性酚醛树脂切面的FESEM照片
Fig.6 FESEM images of section of phenolic resin modified with nano-carbon black

3 结论

1) 表面改性的炭黑大多呈颗粒状,且分布比较均匀,粒径为20~30 nm,基本无团聚。经过改性的纳米炭黑表面富含有机官能团,从而达到使无机纳米炭黑粒子与酚醛树脂的表面性能相匹配,提高2者的相容性、湿润

性、反应性和粘接性;

2) 表面改性纳米炭黑的加入量为3%时,酚醛树脂的残碳率达到最大,比普通酚醛树脂高出近7个百分点,保证了在升温焦化过程中具有较高的残碳量;

3) 从IR分析来看,表面改性纳米炭黑粒子与酚醛树脂分子链以物理吸附和化学结合2种方式相连接;

4) 通过TG-DTA分析,表面改性纳米炭黑改性的酚醛树脂从烧蚀失重率、热解温度、酚醛树脂碳化温度等都比普通酚醛树脂有很大改善,热分解温度提高了约170℃,碳化温度提高了约178.3℃;

5) FESEM照片显示炭黑改性酚醛树脂炭化过程平稳,表面粗糙度较大。

参考文献

- [1]Reghunadhan Nair C P.Advance in addition-cure phenolic resins[J].Progress in Polymer Science,2004,29(5):403,406.
- [2]Ambika Devin K,Reghunadhan Nair C P,Ninan K N.Dual cure phenol-epoxy resins,characterisation and properties[J]. Polym Polym Compos,2003,11(7):1-8.
- [3]Reghunadhan Nair C P,Bindu R L,Ninan K N.Addition curable phenolic resins based on ethynyl phenyl azo functional novolac[J].Polymer,2002,43(9):2609-2617.
- [4]Reghunadhan Nair C P,Bindu R L,Ninan K N.Phenolic resins bearing maleimide functions:synthesis and characterisation[J].J Polym Sci Part A Poly Chem,2000,38:641-652.
- [5]Bindu R L,Reghunadhan Nair C P,Ninan K N.Addition-cure phenolic resins based on alder-ene reaction[J]. J Appl Polym Sci,2001,80(5):737-749.
- [6]Reghunadhan Nair C P,Bindu R L,Ninan K N.Condensation-addition-type phenolic resins with phenyl ethynyl functions:Synthesis,characterisation and thermal properties[J]. J Appl Polym Sci,2002,88:3371-3377.
- [7]Reghunadhan Nair C P,Bindu R L,Ninan K N.Thermal characteristics of addition-cure phenolic resins[J]Polymer Degradation and Stability,2001,73(2):251-253.
- [8]Mohamed O Abdalla,Adriane Ludwick,Temisha Mitchell.Boron-modified phenolic resins for high performance applications[J].Polymer,2003,44(24):7353-7359.
- [9]Bijwe Nidhi,Majumdar N,Satapathy B K.Influence of modified phenolic resins on the fade and recovery behavior of friction materials[J].Wear,2005,259(7-12):1068-1078.
- [10]Jungang Gao,Yanfang Liu,Liting Yang.Thermal stability of boron-containing phenol formaldehyde resin[J].Polymer Degradation and Stability,1999,63(1):19-22.
- [11]李炳炎,范汝新.炭黑在聚合物中的应用[J].精细与专用化学品,2001(9):36-40.
- [12]谭晓明,黄乃瑜,尚永华,等.高羟甲基含量硼酚醛树脂的合成与表征[J].塑料工业,2001,29(4):6-8.

Study on nano-carbon black modified phenolic resin used as magnesite-carbon brick binder

LIAO Qing-ling¹, LI Xuan-ke², LEI Zhong-xing³, ZUO Xiao-hua⁴, YUAN Guan-ming².

(1. Business College of South-central University for Nationalities, Wuhan, Hubei 430071, China;

2. The Hubei Province Key Laboratory of Ceramics and Refractories, Wuhan University of Sci. & Tech., Wuhan, Hubei 430081, China; 3. Wugang Refractory Co., Ltd., WISCO, Wuhan, Hubei 430082, China; 4. School of Chemistry & Materials Engineering, Huangshi Institute of Technology, Huangshi, Hubei 435003, China)

Abstract: The nano-carbon black was used to modify the phenolic resin binder for magnesite-carbon brick. The modified phenolic resin with higher solid content and residual carbon and room temperature viscosity below 100 Pa.s was synthesized and characterized by IR and TG-DTA analyses. The results showed that the first thermal decomposition temperature and the carbonization temperature were raised about 170 °C and that the nano-carbon blacks with diameter in 20~50 nm were uniformly dispersed without agglomeration almost.

Key words: nano-carbon black; modified; phenolic resin

拯救未来水资源 交联聚烯烃泡沫体横空出世

2010年4月20日,位于美国路易斯安那州威尼斯东南约82公里处海域的“深海地平线”(Deepwater Horizon)钻井平台发生爆炸并引发大火。火势持续约36小时后,平台沉入墨西哥湾,其底部油井自4月24日起漏油不止,造成大面积海域受到原油污染。事隔三月,在2010年7月16日晚18时50分许,大连市大连新港附近输油管道因一艘30万吨级的外籍油轮在泄油附加添加剂时引起了陆地输油管线发生爆炸,数万吨原油泄漏造成周边数百平方公里海域被原油污染。

“深海地平线”钻井平台发生爆炸并引发大火

在这两起严重的漏油事件里,后期的清理都应用了一种新型的交联聚烯烃泡沫体,它也被称为“绿色泡沫”。这种绿色泡沫是全球首款低并可重复使用泡沫,能够吸收油脂并排出污水。

这种可重复使用的泡沫是由Opflex Solutions LLC制造的,其CEO Scott Smith在2010年墨西哥湾沿岸新奥尔良领袖峰会上发表关于英国石油公司的泄漏事件的演讲表示,该产品已被成功应用于清理墨西哥海湾和中国大连两起漏油事件。英国石油公司(BP)已订购了可用于200多万平方英尺海面清理的交联聚烯烃泡沫体。

交联聚烯烃泡沫体

Opflex Solutions LLC公司目前生产的BOOMS、MOPS和Snare BOOMS系列的吸附功能较之前墨西哥湾所使用的白色吸附泡沫超出500%,可以更高效的捕集表层石油油脂。Opflex(TM)的潜入式POMPOMS系列还能同等程度捕集并吸收水下石油,经过数月证明,POMPOMS泡沫体可以在当时受到石油污染的地区使用。这让Opflex Solutions LLC在石油污染清除(Gulf Cleanup)方面取得了巨大的进展。

鉴于交联聚烯烃泡沫体在墨西哥海湾和大连附近海域的原油泄漏事件里发挥的巨大作用,以及未来将涉及的广阔市场,Opflex Solutions LLC正在考虑在美国马萨诸塞州第二大城市伍斯特市建立新的工厂。

Scott Smith曾在2010年4月6日接受电话采访时表示暂时很难透露太多细节,但Opflex Solutions LLC已经与州长办公室和伍斯特市很多方面进行了沟通。

“目前的市场让我们有一种紧迫感,但马萨诸塞州和伍斯特市一直非常支持我们的工作,Opflex现在需要做的就是未来24-36个月加大生产力度。” Scott Smith说。

“目前我们正在对新项目进行全新的评估。该产品制造过程不是非常复杂,但是市场需求却如此庞大。” Scott Smith没有具体透露销售情况,他表示,除了BP的订单之外,Opflex Solutions LLC未来将会接到更多的订单。

交联聚烯烃泡沫体的特殊性质也吸引了来自全球其他行业的兴趣和关注。Scott Smith说,Opflex Solutions LLC的新项目就是针对废水处理的应用程序来进行的。

Opflex Solutions LLC为我们提供了一种先进的环保解决方案,相比之前将收集的有毒物质混合一起在垃圾场进行填埋的方法,这种新的产品不仅保持了填埋区的干净,还拯救了许多动植物的生命。

AES(美国能源服务公司)CEO William Picard说,“这种特殊的产品在应急情况下能创造一个相对安全的水资源环境。交联聚烯烃泡沫体不仅节省了人力也节约了成本。”

作者: 廖庆玲, 李轩科, 雷中兴, 左小华, 袁观明, LIAO Qing-ling, LI Xuan-ke, LEI Zhong-xing, ZUO Xiao-hua, YUAN Guan-ming
作者单位: 廖庆玲, LIAO Qing-ling(中南民族大学工商学院, 湖北, 武汉, 430071), 李轩科, 袁观明, LI Xuan-ke, YUAN Guan-ming(武汉科技大学高温陶瓷与耐火材料湖北省重点实验室, 湖北, 武汉 430081), 雷中兴, LEI Zhong-xing(武钢耐火材料有限责任公司, 湖北, 武汉, 430082), 左小华, ZUO Xiao-hua(黄石理工学院化学与材料工程学院, 湖北, 黄石, 435003)
刊名: 粘接 **ISTIC**
英文刊名: ADHESION IN CHINA
年, 卷(期): 2011(5)

参考文献(12条)

1. Reghunadhan Nair C P Advance in addition-cure phenolic resins[外文期刊] 2004(05)
2. Ambika Devin K;Reghunadhan Nair C P;Ninan K N Dual cure phenol-epoxy resins,characteris-Ation and properties 2003(07)
3. Reghunadhan Nair C P;Bindu R L;Ninan K N Addition curable phenolic resins based on ethynyl phenyl azo functional novolac[外文期刊] 2002(09)
4. Reghunadhan Nair C P;Bindu R L;Ninan K N Phenolic resins bearing maleimide functions;synthesis and characterisation 2000
5. Bindu R L;Reghunadhan Nair C P;Ninan K N Addition -cure phenolic resins based on alder-ene reaction [外文期刊] 2001(05)
6. Reghunadhan Nair C P;Bindu R L;Ninan K N Condensation-addition-type phenolic resins with phenyl ethynyl functions:Synthesis,characterisation and thermal properties 2002
7. Reghunadation Nair C P;Bindu R L;Ninan K N Thermal characteristics of addition-cure phenolic resins 2001(02)
8. Mohamed O Abdalla;Adriane Ludwick;Temisha Mitchell Boron-modified phenolic resins for high performance appli-cations[外文期刊] 2003(24)
9. J. Bijwe Nidhi;Majumdar N;Satapathy B K Influence of modified phenolic resins on the fade and recovery behavior of friction materials 2005(7-12)
10. Jungang Gao;Yanfang Liu;Liting Yaug Thermal stability of boron-containing phenol formalde-hyde resin[外文期刊] 1999(01)
11. 李炳炎;范汝新 炭黑在聚合物中的应用[期刊论文]-精细与专用化学品 2001(09)
12. 谭晓明;黄乃瑜;尚永华 高羟甲基含量硼酚醛树脂的合成与表征[期刊论文]-塑料工业 2001(04)

本文读者也读过(10条)

1. 君轩 炭黑改性[期刊论文]-世界橡胶工业2011, 38(3)
2. 甄洪香. ZHEN Hong-xiang 红外吸收法测定镁碳砖中碳[期刊论文]-冶金分析2004, 24(z1)
3. 水恒福. 冯映桐. 周华. Shui Hengfu. Feng Yingtong. Zhou Hua 中间相沥青高温炭的氧化动力学研究[期刊论文]-燃料与化工2000, 31(6)
4. 陈建新 转炉 MgO—C 砖粘渣试验[期刊论文]-湖南冶金2000(6)
5. 张会兵. 王红磊. 鲍中诚. 李宝国 浸液对镁碳砖显气孔率和体积密度测定的影响[期刊论文]-耐火材料2007, 41(5)
6. 李海燕. LI Hai-yan 多元线性回归分析在镁碳砖生产中的应用[期刊论文]-鞍山钢铁学院学报1999, 22(2)

7. [刘春红](#) [活性催化树脂结合镁碳砖的微观结构与力学行为研究](#)[期刊论文]-[耐火与石灰](#)2010, 35(1)
8. [毕万利](#), [张玲](#), [田琳](#), [魏宇希](#) [改性石墨对镁碳砖性能的影响](#)[期刊论文]-[耐火材料](#)2011, 45(3)
9. [桂明玺](#), [王守权](#) [采用纳米技术开发耐火材料](#)[期刊论文]-[国外耐火材料](#)2005, 30(1)
10. [王志刚](#), [李楠](#), [孔建益](#), [李友荣](#) [用细观力学模型估算镁碳耐火材料基质的力学性能](#)[期刊论文]-[耐火材料](#)2008, 42(5)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_nianj201105009.aspx