

# Mn 对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZrO<sub>2</sub> - C 耐火材料抗氧化性的影响

□ 侯 谨<sup>1)</sup> 杜艳华<sup>2)</sup> 赵文广<sup>2)</sup> 赵 亮<sup>3)</sup> 安胜利<sup>2)</sup> 宋希文<sup>2)</sup> 孙加林<sup>1)</sup>

1) 北京科技大学材料科学与工程学院 北京 100083

2) 内蒙古科技大学材料工程学院

3) 内蒙古包钢新型耐火材料股份有限公司

**摘 要** 固定主要原料烧结板状刚玉、锆莫来石、石墨, 添加剂 Al 粉、Si 粉以及结合剂热固性酚醛树脂等的加入量, 加入不同量的 Mn 配制成 Mn、C 质量比不同的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZrO<sub>2</sub> - C 试样, 埋炭烧成后检测各试样的抗氧化性。结果表明: 试样的氧化层厚度先随 Mn 加入量的增加 (即 Mn 与 C 质量比的增大) 而减小, 即抗氧化性提高; 至 Mn 与 C 质量比为 1:4 时, 氧化层厚度最小, 即抗氧化性最佳; 当 Mn 含量继续增加时, 氧化层厚度又开始增加, 即抗氧化性降低。

**关键词** Mn, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZrO<sub>2</sub> - C, 耐火材料, 抗氧化性

由于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZrO<sub>2</sub> - C 耐火材料具有高强度及良好的抗渣侵蚀性等高温性能, 已成为连铸必不可少的耐火材料。但是, 由于其中的石墨存在易被氧化的缺点, 限制了该材料使用寿命的进一步提高。目前, 防止 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZrO<sub>2</sub> - C 耐火材料中石墨氧化的途径是在材料中添加少量 Al、Si、SiC 等物质。实践证明, 这些物质的加入能够较好地阻止石墨的氧化, 提高材料的强度, 从而提高材料的使用寿命<sup>[1-5]</sup>。

若能使 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZrO<sub>2</sub> - C 材料中石墨和酚醛树脂残碳边楞处的活性碳形成 C - C 键, 使材料中的 C - C 网络结构更加完善, 则会进一步提高材料的抗氧化性。有研究表明<sup>[6]</sup>, Mn 可以促进炭材料中碳网络结构的形成, 因此, 本工作研究了添加 Mn 对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZrO<sub>2</sub> - C 耐火材料抗氧化行为的影响。

## 1 实验

### 1.1 原料

实验用原料有: 烧结板状刚玉 (骨料和细粉), 锆莫来石, ≤0.074 mm 的 Al 粉、Si 粉, ≤0.040 mm 的 Mn 粉, 天然鳞片状石墨 (固定碳 94.9%, 挥发分 0.57%, 灰分 5.10%), 热固性酚醛树脂 (固含量 > 80%, 残碳含量 > 45%)。烧结板状刚玉和锆莫来石

的化学组成见表 1。

表 1 原料的化学组成(w)

原 料	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
烧结板状刚玉	0.74	98.39	0.011	0.201	-	-
锆莫来石	0.72	47.24	-	-	34.44	16.10

### 1.2 试样制备及性能检测

各试样的配比见表 2。

表 2 试样配比(w)

试样	板状刚玉	锆莫来石	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	石墨	Si	Al	Mn:C <sup>1)</sup> (外加)	酚醛树脂 (外加)
0*	57	25	5	7	5	1	0	3.8~4.0
1*	57	25	5	7	5	1	5:95	3.8~4.0
2*	57	25	5	7	5	1	10:90	3.8~4.0
3*	57	25	5	7	5	1	15:85	3.8~4.0
4*	57	25	5	7	5	1	20:80	3.8~4.0
5*	57	25	5	7	5	1	30:70	3.8~4.0

1) 质量比。

将刚玉细粉与金属添加剂预混匀。在粗、中颗粒的刚玉中加入酚醛树脂混 5 min, 再加入石墨混 5 min, 最后加预混好的细粉混 20 ~ 30 min。在万能压力机上压制成 φ50 mm × 50 mm 的试样。成型后的试样自然干燥 12 h, 然后放入恒温干燥箱中于 220 °C 干燥 24 h。将干燥后的试样装在匣钵中埋炭, 于 1450 °C 保温 5 h 烧成。

按 GB/T 13244 - 91《含碳耐火材料抗氧化性实验方法》检测烧成后试样的抗氧化性。

## 2 结果与分析

### 2.1 氧化层厚度随 Mn 含量的变化

试样氧化层厚度随 Mn 含量的变化情况见图 1。可以看出, 随 Mn 含量的增加, 试样的氧化层厚度逐渐减小, 至 Mn:C = 1:4 时, 试样的氧化层厚度最小。

\* 侯谨: 男, 1960 年生, 博士研究生, 高级工程师。

收稿日期: 2004 - 03 - 05

编辑: 黄卫国

然后,随着 Mn 含量的增加,试样的氧化层厚度又开始增大。

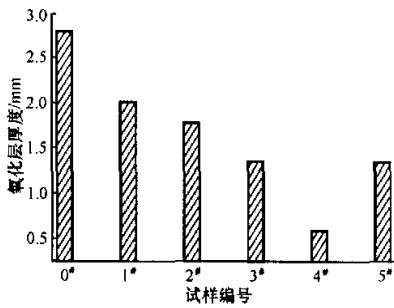


图1 不同试样的氧化层厚度

Fig. 1 Thickness of oxidation layer of different specimens

## 2.2 XRD 分析

为了确定试样氧化层的物相组成,对其进行 XRD 分析。以 2# 试样为例,结果如图 2 所示。可以看出: 2# 试样的氧化层以  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  和  $\text{ZrO}_2$  为主晶相,同时生成少量的  $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  和  $\text{Mn}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ 。同时也对其他试样进行了分析,发现随

Mn 含量的增加, $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  和  $\text{Mn}_2\text{Al}_2\text{O}_5$  的量也随着增加。

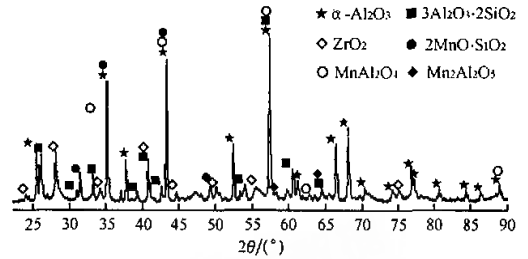


图2 2#试样氧化层的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of oxidation layer of specimen 2#

## 2.3 显微结构和能谱分析

图 3 是各试样氧化层的显微结构照片。可以看出:抗氧化性越好的试样,氧化层结构越致密;抗氧化性不好的试样,氧化层结构变得疏松。

为了进一步了解氧化层的物相组成,对 2# 试样的氧化层进行了能谱分析,结果如图 4 所示。根据 2# 试样的能谱分析,结合所做的 XRD,可知在试样的氧化层中有大量的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  存在,并组成氧化层的骨架结构。

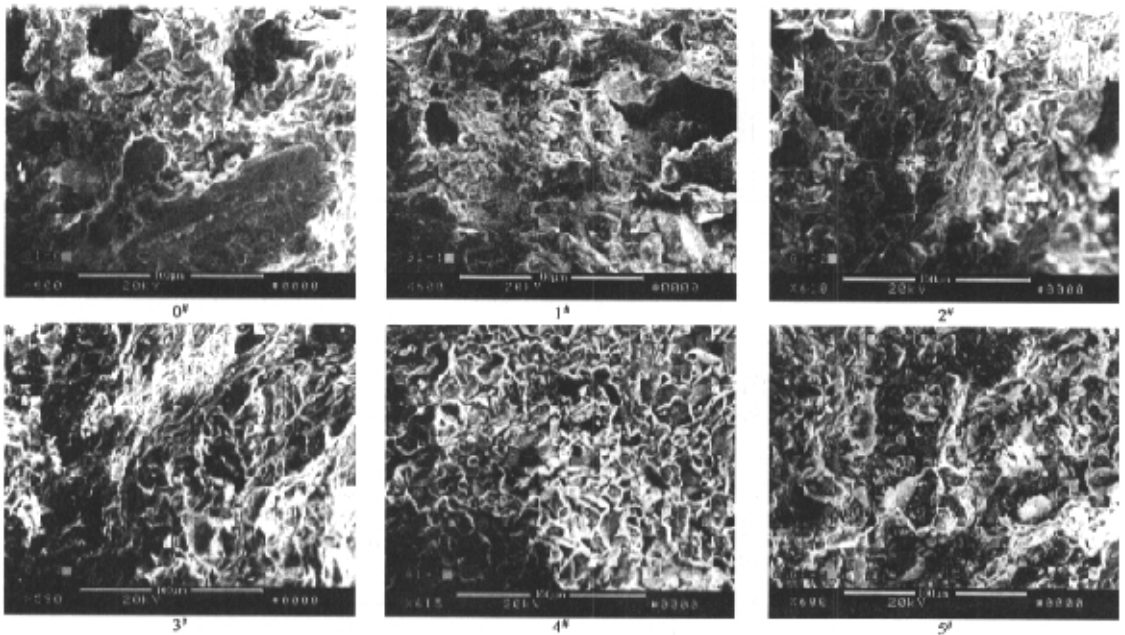


图3 不同试样氧化层的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photographs of different specimens' oxidation layer

## 2.4 机理分析

将 Mn、Al 和 Si 引入  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$  材料中并在还原气氛下烧成,Al、Si 会与  $\text{CO}$ 、 $\text{N}_2$  发生反应生成  $\text{Al}_4\text{C}_3$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{SiC}$  和  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,从而增强材料的抗氧化性能<sup>[7]</sup>。

虽然目前缺乏 Mn 与 C 反应的热力学数据,但从 Mn-C 相图<sup>[8]</sup>(图 5)可以看出,Mn 在高温下与 C 反

应形成过渡相化合物。这些化合物在分解的过程中能使易被氧化的石墨和结合剂残碳的边楞处活性碳形成较完整的碳网络结构,从而使含碳试样的抗氧化性能提高<sup>[6]</sup>。碳的网络化结构越明显,抗氧化效果越好。当  $\text{Mn}:\text{C} = 1:4$  时,碳网络化最好<sup>[6]</sup>,因而试样的抗氧化性能最好。

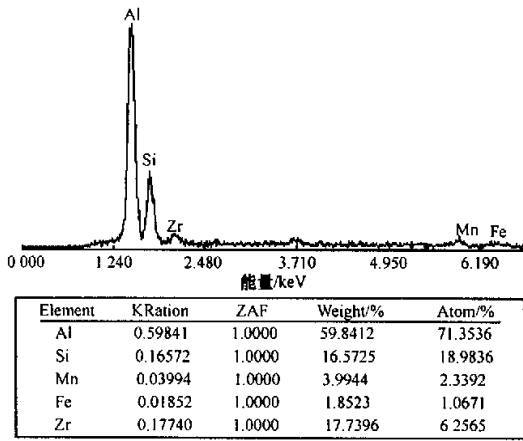


图4 2<sup>#</sup>试样氧化层的能谱分析  
Fig. 4 EDS analysis of oxidation layer of specimen 2<sup>#</sup>

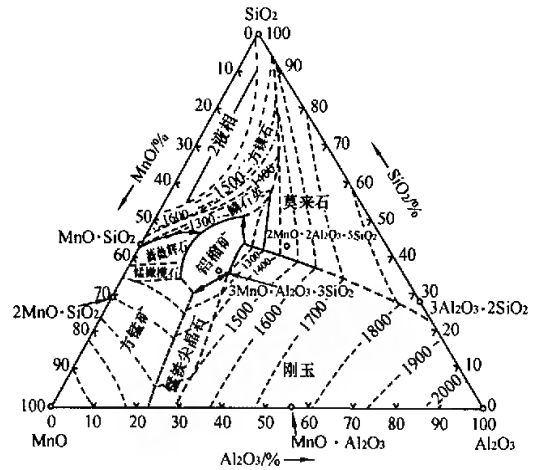


图6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MnO系相平衡图  
Fig. 6 Equilibrium phase diagram of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MnO system

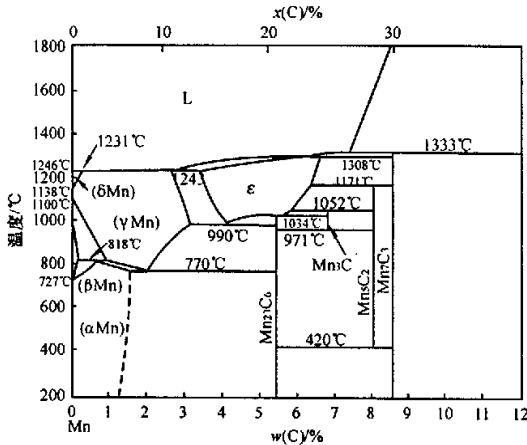


图5 Mn-C相图  
Fig. 5 Phase diagram of Mn-C

同时, Mn 的过渡相化合物分解出的单质 Mn 在低温被氧化成 MnO。从 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MnO 三元相图<sup>[9]</sup>(见图 6)可以看出: MnO 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 形成低熔点硅酸盐熔体, 这些熔体包裹石墨, 从而提高试样的抗氧化性。但是, MnO 除与 SiO<sub>2</sub> 形成低熔物 MnO·SiO<sub>2</sub> 外, 还显著地降低 SiO<sub>2</sub> 熔体的粘度。这是因为碱性氧化物 MnO 能破坏 (SiO<sub>2</sub>) 或 (Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>n</sub> 的网状结构, 使之分裂为较小的结构单元, 从而使 SiO<sub>2</sub> 熔体粘度显著下降。随着硅酸盐熔体粘度的降低, 氧化性气体的扩散速度加快, 相应的氧化度增大<sup>[10]</sup>。只有当熔体的粘度和数量适中, 才能有效地包裹、润湿碳, 提高材料的抗氧化性能。在本实验条件下, Mn:C=1:4 时, 材料的抗氧化性最好。

### 3 结论

Mn、Al、Si 复合加入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-C 材料中时, 随 Mn 含量的增加, 试样的氧化层厚度逐渐减小, 抗氧化逐渐提高; 至 Mn:C=1:4 时, 氧化层厚度最小, 抗氧化性最好; 当 Mn 含量继续增加时, 试样的氧化层厚度又开始增加, 抗氧化性降低。

### 参考文献

- 1 钟香崇, 李庭寿等编. 耐火材料科技进展. 北京: 冶金工业出版社, 1997
- 2 汪荣绥译. 钢铁工业用含碳和非氧化物耐火材料生产使用现状及发展趋势. 国外耐火材料, 1992, 17(1): 1-6
- 3 苏天森. 当代炼钢生产发展态势对耐火材料的新要求. 耐火材料, 1994, 28(1): 11-14
- 4 Zhong Xiangchong, Sun Gengchen, Liu Xinyu, et al. High temperature properties of carbon-bonded corundum-mullite-zirconia materials. Proceedings of UNITECR'89, Anaheim, USA, 1989: 1803-1813
- 5 张文杰, 李楠. 碳复合耐火材料. 北京: 科学出版社, 1990
- 6 侯谨, 杜艳华, 赵文广, 等. Mn 对炭材料中碳网络结构形成的影响. 耐火材料, 2003, 37(6): 336-338
- 7 金从进, 邱文冬, 孙加林. 铝碳耐火材料的抗氧化性研究. 99' 全国连铸与电炉用耐火材料学术年会论文集, 武汉, 1999
- 8 Thaddeus B. Massalak BINARY ALLOY PHASE DIAGRAMS Materials Park, Ohio: American Society for Metals, 1990: 859-861
- 9 蒋明学, 李勇主编. 陈肇友耐火材料论文选. 北京: 冶金工业出版社, 1998
- 10 刘开琪. 含碳耐火材料抗氧化涂层的配制及抗氧化原理. 耐火材料, 2000, 34(1): 20-22

(下转 257 页)

### 3 结论

(1) 采用电熔镁砂和氯化镁溶液制备的氯氧镁水泥胶凝材料主要由氯氧镁凝胶体和少量的 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 晶相组成。

(2) 氯氧镁水泥加热后发生脱水反应和分解反应, 高于 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时氯氧镁水泥分解反应完成。

(3) 氯氧镁水泥生成量的增加会显著提高镁质浇注料的常温结合强度; $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的加入量为2% (质量

分数)时, 浇注料于 $1600\text{ }^\circ\text{C}$  3 h 烧后的抗折强度最大。

### 参考文献

- 1 Sorrel C A, Armstrong C R. Reaction and equilibria in magnesium oxychloride cement. *J Am Ceram Soc*, 1976, 59(1~2): 51~54
- 2 王英姿, 邱振新. 浅谈氯氧镁水泥制品的性能及发展状况. *山东建材*, 2000(4): 38~40
- 3 余红发. 氯氧镁水泥及其应用. 北京: 中国建材工业出版社, 1993: 192~193

Magnesium oxychloride cement and its effect on mechanical properties of magnesia based castable/Li Yousheng, Cao Renfeng, Li Nan//*Naihuo Cailiao*. -2004, 38(4): 255

The phase compositions and heating changes of magnesium oxychloride cement were studied by XRD and TG-DSC analysis and effect of magnesium oxychloride cement on mechanical properties of magnesia based castable was investigated. The experimental results show that magnesium oxychloride cement prepared with fused magnesia and  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  consists of magnesium oxychloride gel and  $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(5 \cdot 1 \cdot 8)$  crystal phase; Magnesium oxychloride cement decomposes fully by dehydration and decomposition reaction at  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Magnesium oxychloride cement can improve the MOR( $110\text{ }^\circ\text{C}$  24 h) of magnesia based castable apparently, whereas decrease the MOR( $1600\text{ }^\circ\text{C}$  3 h) due to decomposition reaction when magnesium oxychloride cement is excessive. The optimum content of  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in magnesia based castable is 2wt%.

Key words: Magnesium oxychloride cement, Binder, Phase compositions, Magnesia based castable, Mechanical properties

Author's address: The Hubei Province Key Laboratory of Ceramics and Refractories, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China

(上接 251 页)

Flash combustion synthesis of ferro silicon nitride with ferrosilicon/Zhu Shaojun, Sun Jialin, Chen Junhong, et al//*Naihuo Cailiao*. -2004, 38(4): 249

Cellular ferro silicon nitride was prepared from ferro silicon powder of  $\leq 0.088\text{ mm}$  in nitrogen gas at  $0.2\text{ MPa}$  pressure and at  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  by process of Flash Combustion Synthesis (FCS). The XRD analysis and SEM observation results reveal that the main phases in ferro silicon nitride are  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  and  $\text{Si}_2\text{Fe}$ , and the  $\text{Si}_2\text{Fe}$  is distributed in the inside aggregation of silicon nitride. Meanwhile, the process parameters for synthesizing ferro silicon nitride, the states of the formed product, semi finished product as well as remnant metal were also studied from thermodynamics. The thermodynamic analysis conclusions are in agreement with the experimental results. The theoretical analysis and experimental investigation demonstrate that FCS is an ideal process for synthesizing ferro silicon nitride.

Key words: Ferro silicon nitride, Flash combustion synthesis(FCS), Ferrosilicon, Thermodynamics

Author's address: College of Materials Science and Engineering, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083, China

(上接 254 页)

Influence of manganese on oxidation resistance of alumina-zirconia-carbon refractories/Hou Jin, Du Yanhua, Zhao Wenguang, et al//*Naihuo Cailiao*. -2004, 38(4): 252

The  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$  materials with different mass ratios of Mn to C were prepared using sintered tabular corundum, zirconia-mullite and natural flaky graphite as raw materials, Al and Si as additives and phenolic resin as binder, which contents were fixed. The effect of manganese content on the oxidation resistance of the materials was studied. The results show that the thickness of the oxidation layer decreases initially with increasing the manganese content, and the oxidized thickness increases with the further increase of manganese content. When the mass ratio of manganese to carbon is 1:4, the oxidation resistance of the material is the best.

Key words: Manganese, Alumina-zirconia-carbon, Refractories, Oxidation resistance

Author's address: School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

# Mn对Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-C耐火材料抗氧化性的影响

作者: [侯谨](#), [杜艳华](#), [赵文广](#), [赵亮](#), [安胜利](#), [宋希文](#), [孙加林](#)  
 作者单位: [侯谨, 孙加林\(北京科技大学材料科学与工程学院, 北京, 100083\)](#), [杜艳华, 赵文广, 安胜利, 宋希文\(内蒙古科技大学材料工程学院\)](#), [赵亮\(内蒙古包钢新型耐火材料股份有限公司\)](#)  
 刊名: [耐火材料](#) **ISTIC** **PKU**  
 英文刊名: [REFRACTORIES](#)  
 年, 卷(期): 2004, 38(4)  
 被引用次数: 1次

## 参考文献(10条)

1. [钟香崇;李庭寿](#) [耐火材料科技进展](#) 1997
2. [汪荣绥](#) [钢铁工业用含碳和非氧化物耐火材料生产使用现状及发展趋势](#) 1992(01)
3. [苏天森](#) [当代炼钢生产发展态势对耐火材料的新要求](#) 1994(01)
4. [Zhong Xiangchong;Sun Gengchen;Liu Xinyu](#) [High temperature properties of carbon-bonded corundum - mullite - zirconia materials](#) 1989
5. [张文杰;李楠](#) [碳复合耐火材料](#) 1990
6. [侯谨;杜艳华;赵文广](#) [Mn对炭材料中碳网络结构形成的影响](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2003(06)
7. [金从进;邱文冬;孙加林;洪彦若;王天仇;施岳明](#) [铝碳锆材料的抗氧化性研究](#)[会议论文] 1999
8. [Thaddeus B Massalak](#) [BINARY ALLOY PHASE DIAGRAMS](#) [Materials Park](#) 1990
9. [蒋明学;李勇](#) [陈肇友耐火材料论文选](#) 1998
10. [刘开琪](#) [含碳耐火材料抗氧化涂料的配制及抗氧化原理](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2000(01)

## 本文读者也读过(10条)

1. [FANG Lei;LI Yawei;YANG Guangjun;YANG Kaibao;YU Shuzhong](#) [Effects of Particle Size and Content of Silicon Powder on Strength and Microstructure of Coked Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-C Refractories](#)[期刊论文]-[中国耐火材料\(英文版\)](#) 2008, 17(2)
2. [贺中央;郑小平;王廷立](#) [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-C系滑板侵蚀反应](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2007, 41(5)
3. [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, 23(1)
4. [巴春秋](#) [刚玉-石墨耐火材料的组成对抗侵蚀性的影响](#)[期刊论文]-[耐火与石灰](#) 2009, 34(2)
5. [刘帅;侯庆东;刘森起](#) [碳素渣渣用于耐火材料的探讨](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2010, 44(4)
6. [石雄](#) [哑铃形β-SiC晶须在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-C复合耐火材料中的形成](#)[期刊论文]-[国外耐火材料](#) 2006, 31(2)
7. [魏庆敏;王瑞生](#) [ZrO<sub>2</sub>基Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-C质高温陶瓷材料抗渣性能研究](#)[期刊论文]-[山东陶瓷](#) 2005, 28(1)
8. [李香平;马非;Li Xiangping;Ma Fei](#) [碳化硅粘土质耐火制品气孔率的探讨](#)[期刊论文]-[太原理工大学学报](#) 2000, 31(3)
9. [王瑞生;卜景龙;杨晓春](#) [纳米ZrO<sub>2</sub>对Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-C质材料性能的影响](#)[会议论文]-2006
10. [王少立](#) [抗热震性高的莫来石-石墨耐火材料](#)[期刊论文]-[耐火与石灰](#) 2010, 35(3)

## 引证文献(1条)

1. [孙勇](#) [添加剂对铝碳质耐火材料性能的影响](#)[学位论文]硕士 2006