

# 二氧化锰加入量对含铝 MgO-C 砖高温抗折强度和显微结构的影响

魏军从<sup>1,2</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. 河北联合大学材料科学与工程学院, 河北省无机非金属材料重点实验室, 唐山 063009)

**摘要:**以 97 电熔镁砂和 95 鳞片状石墨为主要原料, 添加金属铝粉和硅粉, 以酚醛树脂为结合剂, 制备了含铝镁碳砖, 研究了二氧化锰加入量对试样高温抗折强度的影响, 并借助 X-射线衍射仪、扫描电镜等对试样物相和显微结构进行检测。结果表明: 试样高温抗折强度在  $\text{MnO}_2$  加入量 0.5% 时和未加入时相等, 随着二氧化锰加入量的增大, 试样高温抗折强度减小; 在试样中加入二氧化锰, 由于二氧化锰分解释放出氧气, 抑制了铝粉的碳化和氮化, 而直接氧化为氧化铝, 部分转化为镁铝(锰铝)复合尖晶石, 体积膨胀, 结构致密; 部分和基质中氧化钙、二氧化硅等杂质生成了低熔物, 也促进了结构的致密化; 但是随着二氧化锰量的增大, 释放氧气过多, 部分石墨被氧化, 气孔率增大, 并且生成的液相量增加, 又使得试样高温抗折强度减小。

**关键词:**含铝 MgO-C 砖; 二氧化锰; 高温抗折强度; 显微结构

中图分类号: TQ175

文献标识码: A

文章编号: 1001-4625(2014)07-4614-05

## Effect of $\text{MnO}_2$ Additions on the Hot Modulus of Rupture and Microstructure of MgO-Al-C Bricks

WEI Jun-cong<sup>1,2</sup>, SUN Jia-lin<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Hebei Province Key Laboratory of Inorganic Nonmetallic Materials, Hebei United University, Tangshan 063009, China)

**Abstract:** MgO-C refractories containing  $\text{MnO}_2$  and Al, Si additives were prepared using 97% fused magnesia, 95% graphite flake as main starting materials and phenolic resin as a binder. The hot modulus of rupture (HMOR) of MgO-C refractories was determined at 1400 °C for 0.5 h at carbon embedded conditions. The phase composition and microstructure were investigated by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The results show addition of 0.5%  $\text{MnO}_2$  had little influence on the HMOR of MgO-C refractories. Further increasing  $\text{MnO}_2$  amount, the HMOR decreased. This is because the added  $\text{MnO}_2$  would decompose to release oxygen, which inhibited the carbonization and nitridation of aluminum powder. Thus some aluminium powder was directly oxidized to form alumina or transform to complex spinel accompanying volume expansion and structure compactness. Some would react with impurities such as calcium oxide or silica to generate low melting substances, which also contributed to the compactness of the structure. However, with further increasing  $\text{MnO}_2$  amount, much oxygen would be released to lead to the oxidation of partial graphite. The porosity and liquid amount increased. So the HMOR inclined.

**Key words:** MgO-Al-C bricks;  $\text{MnO}_2$ ; hot modulus of rupture (HMOR); microstructure

作者简介: 魏军从(1970-)女, 博士研究生, 副教授, 主要从事耐火材料的研究与应用。

## 1 引言

镁碳砖保持了碱性耐火材料耐火度高、抗渣性强的优点,碳素材料的引入又彻底改变了以往碱性材料耐剥落性差等缺点,成为一种划时代的耐火材料。在转炉炉衬和底部供气元件、炉外精炼钢包等部位得到广泛的应用。但是,高温下由于碳素材料的氧化会使材料结构疏松,强度、热震稳定性及抗渣侵蚀等性能急剧降低。为解决碳氧化的问题,常用的方法是加入金属铝粉等抗氧化剂。铝粉在碳复合耐火材料中一般会生成碳化铝、氮化铝<sup>[1]</sup>,然后转化为氧化铝或镁铝尖晶石<sup>[2]</sup>,提高了材料的强度和氧化性,但另一方面,添加金属铝粉的碳复合耐火材料,一旦加热生成碳化铝或氮化铝时,存在着即使放在大气中也会吸湿发生水化,直至损坏的问题<sup>[3-5]</sup>。作者等系统研究了添加剂对 MgO-Al-C 材料性能和结构的影响<sup>[5]</sup>,并报道了<sup>[6]</sup>二氧化锰对 C-Al 体系物相和显微结构的影响规律:在 C-Al 材料中加入 MnO<sub>2</sub>,在埋碳气氛下热处理,由于 MnO<sub>2</sub> 分段逐渐释放出氧气,铝粉直接被氧化成氧化铝,继而生成锰铝尖晶石,抑制了易于水化的 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 和 AlN 形成,从而提高了材料的抗水化性能。而碳复合耐火材料在使用过程中,会受到钢水的直接冲刷、甚至废钢等的撞击,要求材料具备较高的热态强度。本文主要报道二氧化锰加入量对 MgO-Al-C 材料高温抗折强度的影响规律。

## 2 实验

### 2.1 主要原料

采用的原料有:天然鳞片状石墨(-195, C:94.67%;挥发分:1.62%;Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.41%;SiO<sub>2</sub>:1.53%;Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.6%;CaO:0.21%)、铝粉(<0.074 mm, Al:98.44%;Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.87%;SiO<sub>2</sub>:0.53%, MnO<sub>2</sub>(<0.074 mm, MnO<sub>2</sub>>93%) 和电熔镁砂(MgO:97.56%;SiO<sub>2</sub>:0.63%;Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.79%;CaO:0.89%;Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.13%)。

### 2.2 试样制备

按表1配比,外加4%酚醛树脂混碾均匀,在320 MPa压力下成型,切割成40 mm×40 mm×160 mm试样,经250℃干燥12 h,按GB/T2997-2004测定高温抗折后试样体积密度和显气孔率,按GB/T3002-2004在1400℃埋炭条件下保温0.5 h,测定试样的高温抗折强度,用日本理学株式会社制造的D/MAX2500PC X射线衍射仪进行物相分析,用日本日立S-4800扫描电镜观察形貌,并进行能谱分析。

表1 试样组成

Tab.1 Composition of specimens

No.	Composition/wt%							
	Fused magnesia 5-3 mm	Fused magnesia 3-1 mm	Fused magnesia 1-0 mm	Fused magnesia <0.088 mm	Graphite flake	Additional Al powder	Additional Si powder	Additional MnO <sub>2</sub>
M <sub>0</sub>	25	30	15	15	15	3	1	-
M <sub>0.5</sub>	25	30	15	15	15	3	1	0.5
M <sub>1</sub>	25	30	15	15	15	3	1	1
M <sub>3</sub>	25	30	15	15	15	3	1	3

## 3 结果与讨论

### 3.1 二氧化锰加入量与试样高温抗折强度的关系

由图1可见,不加二氧化锰时试样M<sub>0</sub>的高温抗折强度试样为18.6 MPa,在二氧化锰加入量为0.5%时试样M<sub>0.5</sub>的高温抗折强度保持18.6 MPa不变,加入量为1%时缓慢降低至17.8 MPa,在3%时降低到13.1 MPa。可见,随二氧化锰的加入, MgO-Al-C 材料的高温抗折强度降低。二氧化锰加入量较小时,对试样的高温抗折强度影响不大。

由表2可见,随着二氧化锰加入量的增大,试样体积密度变大,显气孔率先减小而后增大。这是由于二氧化锰的体积密度约5.02 g/cm<sup>3</sup>,镁砂的体积密度约3.45 g/cm<sup>3</sup>,二氧化锰体积密度远大于镁砂,故随着二

氧化锰加入量的增大,试样体密增大,但由于二氧化锰在埋碳气氛下释放出氧气。二氧化锰加入量为 0.5% 时,释放出的氧气将铝粉氧化,进而生成尖晶石,体积膨胀有助于试样结构致密化;加入量继续增加,使得部分石墨被氧化,结构变得疏松,显气孔率又增大。

不加二氧化锰的试样  $M_0$  高温抗折后基质的 XRD 图谱见图 2。由图可知,经 1400 °C 埋炭 0.5 h 后,除了氧化镁和石墨以外,还有氮化铝、碳化铝、镁橄榄石、镁铝尖晶石和碳化硅等物相生成。当加入 3% 二氧化锰后,试样  $M_3$  高温抗折后基质物相中没有氮化铝和碳化铝,而是生成了镁铝(锰铝)复合尖晶石(见图 3),其变化形成机理笔者在先前的研究<sup>[6]</sup>中有过报道。

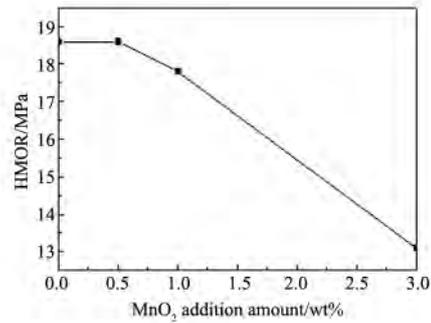


图 1  $MnO_2$  加入量与试样高温抗折强度的关系

Fig. 1 HMOR of specimens vs  $MnO_2$  additions

表 2 试样埋炭气氛 1400 °C 0.5 h 高温抗折后体积密度和显气孔率

Tab. 2 BD and AP of specimens after HMOR test 1400 °C for 0.5 h in carbon embedded atmosphere

No.	Bulk density/ $g \cdot cm^{-3}$	Apparent porosity/%
$M_0$	2.68	12.2
$M_{0.5}$	2.70	10.1
$M_1$	2.72	12.7
$M_3$	2.72	14.5

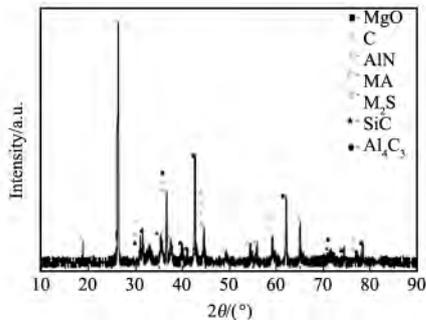


图 2 试样  $M_0$  高温抗折后基质的 XRD 图

Fig. 2 XRD pattern of specimen  $M_0$  after HMOR test 1400 °C for 0.5 h

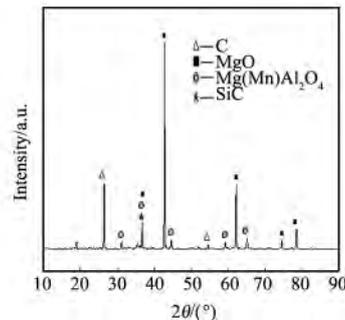


图 3 试样  $M_3$  高温抗折后基质的 XRD 图

Fig. 3 XRD pattern of specimen  $M_3$  after HMOR test 1400 °C for 0.5 h

### 3.2 试样显微结构

试样  $M_0$  高温抗折断面 SEM 照片如图 4 所示。由图 4a 可见,镁砂颗粒存在裂隙,呈现出穿晶断裂的明显特征,颗粒表面和空隙处有纤维状物质生成,结构比较致密。由图 4b 可见,镁砂表面形成的弥散状  $\beta$ -碳化硅粒子。由图 4c 可见空隙中形成纤维状的氮化铝和粒状的镁铝尖晶石。正是由于它们的形成,赋予了试样较高的高温抗折强度。

试样  $M_{0.5}$  高温抗折断面 SEM 照片如图 5 所示。由图 5a 可见,试样  $M_{0.5}$  断面镁砂颗粒断裂,结构变得致密,基质部位有大量圆球状或短纤维状物生成。由图 5b 可见,在基质处生成了一些圆球状和短纤维状的物质,能谱分析结果表明:圆球状物质为玻璃相,纤维状物质可能是氧化铝或氮化铝的无定形相。玻璃相形成促进烧结,有利于致密化。在烧结过程中,二氧化锰分解释放出  $O_2(g)$  将部分铝粉或硅粉氧化成氧化铝或二氧化硅,进而和氧化镁或氧化钙生成液相,促进烧结,使得气孔率降低,结构致密。无定形纤维的生成保证了试样具备较大的高温强度。显微结构变得疏松,空隙增多,基质中生成大量圆弧状次生物和纤维状物质。

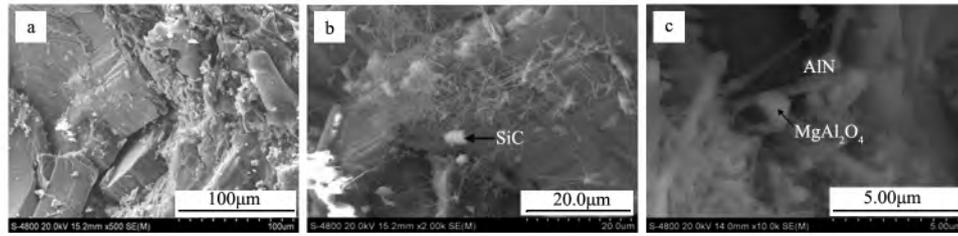


图 4 试样 M<sub>0</sub> 高温抗折断口 SEM 照片

Fig.4 SEM images of specimens M<sub>0</sub> after HMOR testing

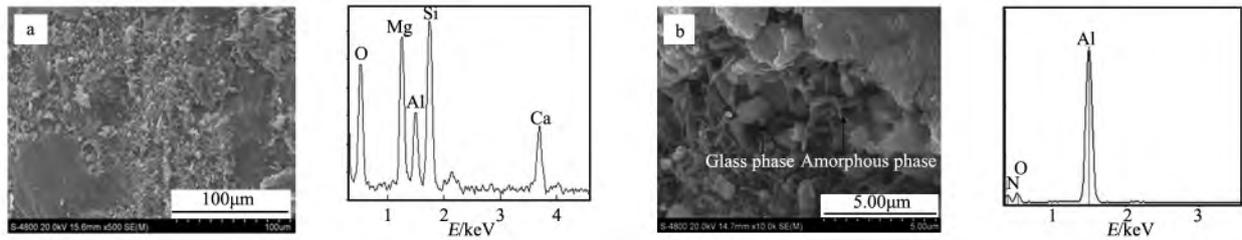


图 5 试样 M<sub>0.5</sub> 高温抗折断口显微结构照片和相应物质能谱

Fig.5 SEM images of specimens M<sub>0.5</sub> after HMOR testing

试样 M<sub>1</sub> 高温抗折断口 SEM 照片如图 6 所示。从图 6a、b 可见,基质中圆球状物质形貌,结合能谱分析图 6c 可能是液相,有粒状物质从中析出,可能是尖晶石,纤维状物质明显发育,长径比变大。结合能谱分析图 6d 可能是氧化铝纤维。尽管在基质中有较多液相形成,但是也形成了较多的氧化铝纤维相互交织,还是赋予试样较高的抗折强度。

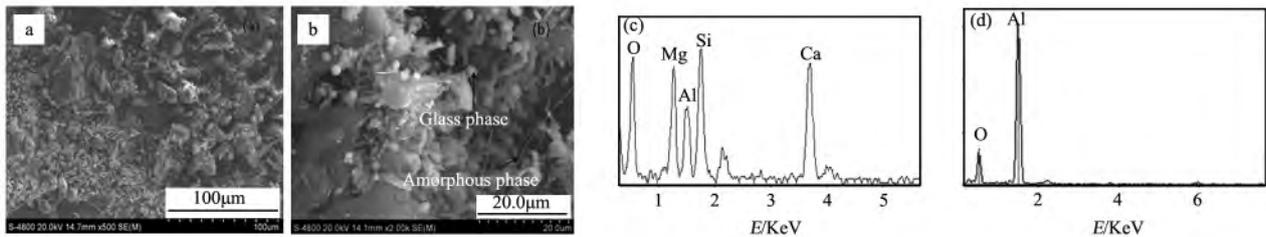


图 6 试样 M<sub>1</sub> 高温抗折断口显微结构照片 (a、b) 和相应物质能谱 (c、d)

Fig.6 SEM images of specimens M<sub>1</sub> after HMOR testing

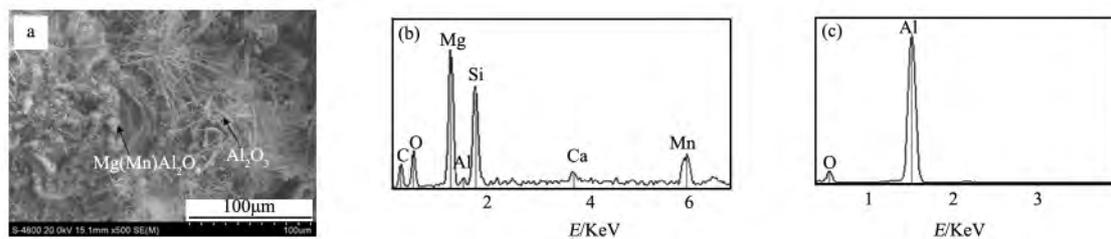


图 7 试样 M<sub>3</sub> 高温抗折断口显微结构照片 (a) 和相应能谱 (b、c)

Fig.7 SEM images of specimens M<sub>3</sub> after HMOR testing

试样 M<sub>3</sub> 高温抗折断口 SEM 照片如图 7 所示。从图 7 可见,试样 M<sub>3</sub> 结构变得更疏松,在试样中形成了

大量次生物,镁砂边沿形成的花瓣状物质形貌,在基质出生成了长径比很大的放射纤维状物质。

镁砂颗粒表面形成花瓣状物质,经能谱分析并结合物相,可以确定为镁铝、锰铝复合尖晶石;其呈花瓣状,可能是二氧化锰在分解过程中无序释放氧气,将铝粉氧化为氧化铝,和镁砂表面细粉反应,生成镁锰、锰铝复合尖晶石;在基质处让铝粉或氮化铝氧化成纤维状的氧化铝,发育更完全,纤维粗化。但由于二氧化锰加入量较大,释放氧气较多,使得部分碳素被氧化,从而造成试样显气孔率变大,结构疏松,高温强度下降。

## 4 结 论

(1)在 MgO-Al-C 砖中引入二氧化锰,加入量 0.5% 时高温抗折强度和未加入相当,随着二氧化锰加入量的增大,试样高温抗折强度减小;

(2)二氧化锰在埋炭气氛下释放出氧气,使铝粉直接氧化,部分生成复合尖晶石,部分和基质中杂质生成液相,促进结构致密化;当二氧化锰加入量增多时,释放出的多余氧气将部分碳素氧化,造成试样显气孔率变大,结构疏松,并且玻璃相含量增多,使得高温抗折强度减小。

## 参 考 文 献

- [1] Aneziris C G, Hub'alkov'a J, Barab'as R. Microstructure evaluation of MgO-C refractories with TiO<sub>2</sub>-and Al-additions[J]. *Journal of the European Ceramic Society* 2007, (27):73-78.
- [2] Bavand-Vandchali M, Golestani-Fard F, Sarpoolaky H, et al. The influence of in situ spinel formation on microstructure and phase evolution of MgO-C refractories[J]. *Journal of the European Ceramic Society* 2008, 28:563-569.
- [3] Gokce A S, Gurcan C, Ozgens, et al. The effect of antioxidants on the oxidation behavior of magnesia-carbon refractory bricks[J]. *Ceramics international* 2008, 34:323-330.
- [4] Dudczig S, Klippel U, Aneziris C G. Improved hydration resistance of carbon bonded refractories containing metallic additions//Proceedings of UNITER'09, Salvador, Brazil 2009.
- [5] 魏军从, 吉秀梅, 高春辉, 等. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 对含铝 MgO-C 砖抗水化性能的影响[J]. *硅酸盐通报* 2013, 32(3):482-485.
- [6] 魏军从, 孙加林. 二氧化锰对 C-Al 材料物相和显微结构的影响[J]. *北京科技大学学报* 2013, 35(8):1046-1052.