

# Mn 对含炭耐火材料抗渣侵蚀性的影响

□ 侯 谨<sup>1,3)</sup> 杜艳华<sup>2)</sup> 赵文广<sup>2)</sup> 宋希文<sup>2)</sup> 赵 亮<sup>3)</sup> 安胜利<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** 以烧结板状刚玉、锆莫来石、天然鳞片状石墨为主原料, 酚醛树脂为结合剂, Al、Si、B<sub>4</sub>C、Mn 粉为添加剂, 经 1450 °C 埋炭烧成后, 制成铝炭和铝锆炭系列试样, 并对各试样的抗渣侵蚀性能进行了对比研究。结果表明: 在铝锆炭材料中, 当 Mn 与 Al、Si 复合加入且 Mn 与 C 的质量比为 1:4 时, 试样的抗侵蚀性和渗透性均较好; 在铝炭材料中, 当 Mn 与 Al、Si、B<sub>4</sub>C 复合加入且 Mn 与 C 的质量比为 1:4 时, 试样的抗渗透性较好。

**关键词** 含炭耐火材料, 添加剂, 抗渣性能, 锰, 抗氧化剂, 碳网络, 铝炭材料, 铝锆炭材料

炭复合耐火材料在高温冶金窑炉中应用非常广泛, 因其引入的石墨具有良好的导热性与韧性, 可阻止炉渣沿砖内气孔渗透, 从而使含炭耐火材料获得良好的抗渣性, 使钢包水口、滑板等连铸用功能耐火材料以及炼钢转炉炉衬、炼铁高炉炉缸、出铁口等的寿命有了显著提高。但炭本身在高温下有易被氧化的弱点, 因此, 常加入 Al、Si 等各种添加剂来提高其抗氧化性, 从而提高其抗渣侵蚀性。本工作主要研究了金属 Mn 添加剂对铝炭和铝锆炭耐火材料抗侵蚀性能的影响。

## 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、≤0.074mm 的金属 Al 粉、Si 粉、B<sub>4</sub>C 粉和 ≤0.040 mm 的金属 Mn 粉, 结合剂选用热固性酚醛树脂。烧结板状刚玉和锆莫来石的化学组成见表 1。天然鳞片状石墨的固定碳含量为 94.9%, 挥发分含量 0.57%, 灰分含量为 5.10%。热固性酚醛树脂的固定碳含量 >80%, 残碳含量 >45%。

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 实验方案

以烧结板状刚玉、锆莫来石、天然鳞片状石墨为原料, 酚醛树脂为结合剂, Al、Si、B<sub>4</sub>C、Mn 粉为添加剂, 经 1450 °C 5 h 埋炭烧成后制成铝炭和铝锆炭试样。实验方案见表 2, 其编号中的 X 依次为 0<sup>#</sup>~5<sup>#</sup>, 即每一系列中又分出 6 种方案, 在每一系列的 6 种方案中, 各原料的加入量是不变的, 变化的只是 Mn 的外加量, 其 Mn 与 C 的质量比依次为: 0(0<sup>#</sup>), 5:95(1<sup>#</sup>), 10:90(2<sup>#</sup>), 15:85(3<sup>#</sup>), 20:80(4<sup>#</sup>) 和 30:70(5<sup>#</sup>)。

表 2 实验配比(w) %

原料	铝锆炭材料			铝炭材料	
	AG1-X	AG2-X	AG3-X	A1-X	A2-X
烧结板状刚玉	57	57.5	60.6	80	86
锆莫来石	25	25.2	26.6	-	-
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	5.1	5.3	6	6.5
石墨	7	7.1	7.5	7	7.5
Si 粉	5	5.1	-	3	-
Al 粉	1	-	-	3	-
B <sub>4</sub> C 粉	-	-	-	1	-
酚醛树脂(外加)	3.8~4.0	3.8~4.0	3.8~4.0	5	5

### 1.3 试样制备及性能检测

先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 后加入石墨再混 5 min, 最后加混好的细粉再混 20~30 min。在万能压力机上压制成 φ80 mm × 100 mm、中间留有 φ44 mm × 55 mm 孔洞的坩埚试样。成型后的试样自然干燥 12 h 后, 放在恒温干燥箱中于 220 °C 干燥 24 h。将干燥后试样装在匣钵中埋炭于 1450 °C 保温 5 h。烧成后的试样进行静态抗渣试验。坩埚内放入 LF 炉精渣 70 g, 放入箱式电炉内于 1550 °C 保温 5 h。将冷却后的试样沿中心轴线纵向切开。用炉渣在试样中的侵蚀深度和渗透深度来评价其抗侵蚀性。侵蚀试验用渣剂的化学组成(w)如下: SiO<sub>2</sub> 21.86%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.22%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7.50%, CaO 56.88%, MgO 3.87%, K<sub>2</sub>O 0.018%, Na<sub>2</sub>O 0.056%。

\* 侯谨: 男, 1960 年生, 博士研究生, 高级工程师。

收稿日期: 2003-11-13

修回日期: 2003-12-18

编辑: 柴剑玲

## 2 结果及分析

### 2.1 抗渣试验结果

图1(a~e)为5个系列试样的抗渣试验结果。

从图1(a)可以看出:在AG1系列中,添加剂Mn和Al、Si复合加入时,试样的侵蚀深度随Mn加入量的增加逐渐增加,达到一定程度后又开始降低;对渗透深度的影响无规律。但综合考虑试样的抗渣侵蚀、渗透能力,则4<sup>#</sup>试样,即Mn与C的质量比为20:80(1:4)时最佳。

从图1(b)可以看出:在AG2系列中,添加剂Mn和Si复合加入时,Mn对试样的侵蚀、渗透性的影响没有规律。综合比较,Mn与C的质量比为1:4和5:95时,即1<sup>#</sup>试样和4<sup>#</sup>试样的抗侵蚀、渗透性均较好,但效果不如AG1中的1<sup>#</sup>和4<sup>#</sup>。这可能是去掉了Al的缘故。因为材料中的Al在高温下易与石墨边缘的活性碳原子反应生成 $Al_4C_3$ ,而 $Al_4C_3$ 能与 $Al_2O_3$ 反应生成氧化铝,使刚玉和石墨能通过 $Al_4C_3$ 和氧化铝桥接,同时, $Al_4C_3$ 在形成氧化物时体积增大,又能充填气孔和包裹碳素,提高材料的抗氧化性,从而能进一步提

高材料的抗侵蚀性<sup>[1]</sup>。

从图1(c)可以看出,在AG2系列中,单独添加Mn时,试样的渗透深度随Mn加入量的增加先逐渐减小,当Mn与C的质量比为15:85时,渗透深度达到最小,然后又逐渐增大;而侵蚀深度除试样1<sup>#</sup>与0<sup>#</sup>(空白样)相同外,其余均增大。

从图1(d)可以看出,在添加有Al、Si、 $B_4C$ 的铝炭耐火材料中,加入Mn会降低抗侵蚀性,而其抗渗透性在Mn与C的质量比为1:4(4<sup>#</sup>试样)时才好一些。

从图1(e)可以看出,在单独加Mn的铝炭材料中,其侵蚀层很薄,但试样的抗渗透性恶化。

综合上述结果可以看出,在铝炭和铝锆炭耐火材料中,单独添加Mn时,试样的侵蚀深度较小,且试样内壁很平整,但在铝炭材料中抗渗透性恶化;而Mn与Al、Si或Mn与Si、Al、 $B_4C$ 复合加入时,试样的侵蚀深度较大,并且在气-固-液三相接触处反应最剧烈,但当Mn与C的质量比为1:4时,铝锆炭试样的抗渣侵蚀性和渗透性均较好,而铝炭试样的抗渗透性相对较好。

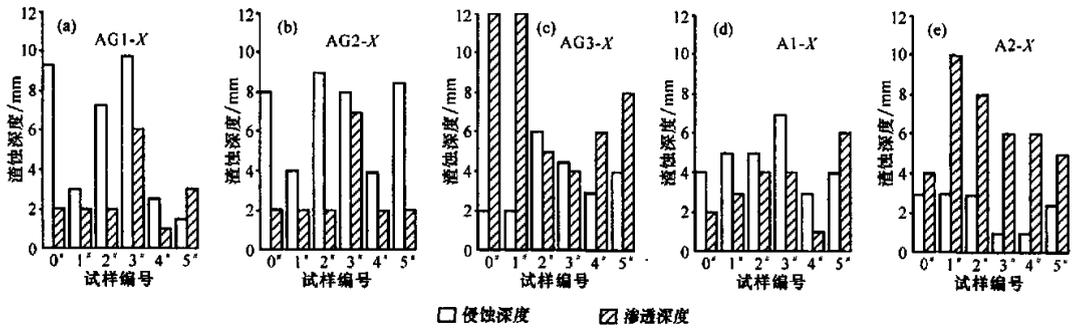


图1 Mn含量对材料抗渣性能的影响

### 2.2 渣蚀机理分析

关于含炭耐火材料的渣蚀过程,认为是分两步进行的:首先是碳的氧化,然后主要是渣的化学侵蚀。铝炭和铝锆炭试样中添加Mn后,一方面,Mn在含炭材料中能使易被氧化的石墨边棱活性碳原子和结合剂中的残碳形成较完整的碳网络结构,而使含Mn试样的抗氧化性提高;另一方面,从氧化物的标准生成自由能与温度的关系图<sup>[2]</sup>可看出,Mn在较低温度下就与氧反应生成MnO,高温下(1200~1600℃)MnO又与 $SiO_2$ 和 $Al_2O_3$ 反应生成硅酸盐熔体,同时,铝炭试样中的 $B_4C$ 氧化后生成 $B_2O_3$ , $B_2O_3$ 也将和MnO、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 反应形成熔体,这些熔体将有效地保护碳,使其不被氧化,而碳不易被渣润湿,可以阻止渣的渗透。不加Mn的铝炭和铝锆炭试样,氧化后生成高温相 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ ,形成熔体的数量很少,不能有效地保护碳,而使试样的脱碳层加厚,增大了熔渣与材料的

接触面积,使侵蚀加剧。

对于同时加Mn及Al、Si或Al、Si、 $B_4C$ 的试样,随着Mn含量的增加,高温下硅酸盐或硼酸盐熔体的数量增加,试样的抗氧化能力增强,但其抗渗透能力也同时降低。因此,对于铝锆炭和铝炭材料,Mn的加入要适量,只有当形成的硅酸盐或硼酸盐熔体既能很好的包裹碳不被氧化,又无多余的液相时,材料的抗渣蚀能力才最好。上述实验结果表明,Mn与C的质量比为1:4时,试样的抗渣蚀和渗透性均较好。这与前一部分研究所得出的结论:“当Mn与C的质量比为1:4时所形成的碳网络化结构的效果最明显”<sup>[3]</sup>相一致。

对于单独添加Mn的铝锆炭试样,由于Mn在较低温度下氧化生成MnO,高温下MnO与试样中的 $SiO_2$ 和 $Al_2O_3$ 反应生成低熔点相,有利于保护碳不被氧化,因而提高了试样的抗渗透能力,但降低了抗侵蚀性。对于单独加Mn的铝炭试样,由于Mn氧化生

成的 MnO 在高温下又与  $Al_2O_3$  反应生成熔点高达 1850 °C 的  $MnO \cdot Al_2O_3$  尖晶石,产生膨胀,有利于填充气孔,使材料致密化,因而提高了试样的抗渣侵蚀能力。但因无任何熔体生成,不能保护碳的氧化,试样的抗渗透能力降低。

### 3 结论

在铝炭材料中,当 Mn 与 Al、Si 复合加入且 Mn

与 C 的质量比为 1:4 时,试样的抗渣侵蚀和渗透性较好;在铝炭材料中,当 Mn 与 Al、Si、 $B_4C$  复合加入且 Mn 与 C 的质量比为 1:4 时,试样的抗渗透效果最好。

### 参考文献

- 1 张文杰,李楠. 碳复合耐火材料. 北京:科学出版社,1990
- 2 蒋明学,李勇. 陈肇友耐火材料论文选. 北京:冶金工业出版社,1998
- 3 候谦,杜艳华,赵文广,等. Mn 对炭材料中碳网络化结构形成的影响. 耐火材料,2003,37(6): 336~338

Influence of manganese on slag resistance of carbon-bearing refractories/Hou Jin, Du Yanhua, Zhao Wenguang, *et al*//Naihuo Cailiao. -2004,38(1):37

$Al_2O_3-C$  and  $Al_2O_3-ZrO_2-C$  specimens were prepared using sintered tabular corundum, zirconia-mullite and natural flaky graphite as major materials, powders of Mn, Al, Si,  $B_4C$  as additives and phenolic resin as cement. The specimens were sintered at 1450 °C. The slag resistances of the  $Al_2O_3-C$  and  $Al_2O_3-ZrO_2-C$  materials were studied. Research results show that slag resistance of  $Al_2O_3-ZrO_2-C$  materials is good when Mn is added with Al, Si, and the mass ratio of manganese to carbon is 1:4. Penetration resistance of  $Al_2O_3-C$  is good when Mn is added with Al, Si,  $B_4C$ , and the mass ratio of manganese to carbon is 1:4.

**Key words:** Carbon-bearing materials, Additive, Slag resistance, Manganese, Antioxidant, Carbon network, Alumina-carbon material, Alumina-zirconia-carbon material

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

(上接 36 页)

从表 3 可以看出,研制的免养护轻质耐火浇注料的物理性能指标远比现行标准的指标值高。常温、110 °C 烘干及 900 °C 烧后耐压强度比现行标准的规定值分别提高了 40%、26% 和 80%。线变化率减小了 40%。

### 3 结语

(1) 当免养护轻质浇注料结合剂的用量为 12%~15%, 促凝剂的用量为结合剂的 4.5%~5.5% 时,

可保证轻质浇注料具有优良的性能。

(2)  $SiO_2$  超微粉的加入,既可以提高轻质浇注料的高温强度,又可以改善轻质浇注料的使用性能。最佳添加量为 5% 左右。

(3) 研制的免养护轻质浇注料具有烧后线变化率小,高温强度高,施工性能好,不需要养护等优点,性能指标完全满足现行标准的要求,是一种较为理想的新型炉用材料。

Development of self-curing lightweight refractory castable/Hu Zhihua, Yan Yun, Zhao Huiying//Naihuo Cailiao. -2004,38(1):35

The self-curing lightweight refractory castable (SLRC) was prepared with expanded lightweight shale grogs, cenospher and expanded perlite as starting materials and sodium silicate in solid state as binder. The effects of additions of binder, accelerator and microsilica on the performances of SLRC were investigated. It is found that SLRC with excellent properties was obtained when the addition of binder ranges from 12% to 15% and that of accelerator 4.5%~5.5%. The microsilica can both increase the high temperature strength and improve the performance of the developed SLRC with the optimum addition of about 5%. The developed SLRC has many good properties, such as low density, low thermal conductivity, high strength, etc. It is an ideal material for the lining of various furnaces with service temperature below 1100 °C.

**Key words:** Lightweight refractory castable, Self-curing, Binder, Accelerator, Microsilica, Heating furnace

**Author's address:** Institute of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621002, China