

加入 ZnO 对含 Al 低碳 MgO-C 耐火材料抗氧化性的影响

谢朝晖¹⁾ 陈留刚²⁾ 翟鹏涛²⁾ 张 阳²⁾

1) 中钢集团工程设计研究院有限公司 武汉设计院 湖北武汉 430080

2) 郑州大学 河南郑州 450001

摘 要:以质量分数为 70% 的粒度 ≤ 3 mm 和 24% 的粒度 < 0.074 mm 的电熔镁砂, 3% 的粒度 < 0.15 mm 的鳞片石墨, 3% 的粒度 < 0.045 mm 的金属铝粉为原料, 外加 4% 的酚醛树脂制备了含 Al 低碳 MgO-C 耐火材料。加入 1% (w) 的 < 0.045 mm 的 ZnO 替代电熔镁砂粉, 研究了加入 ZnO 对含 Al 低碳 MgO-C 材料抗氧化性的影响。通过对比这两种材料的显气孔率、常温耐压强度, 试样基质的物相变化来探讨原位尖晶石的生成与基质中加入 ZnO 之间的关系, 并通过对比试样中脱碳层与原始层之间出现的致密 MgO 层来讨论两种低碳 MgO-C 材料抗氧化性的差异。研究表明: 加入 ZnO 能够在 MgO-C 材料基质中形成 $ZnAl_2O_4$, 并加速尖晶石的原位生成, 使得材料中能够更快更多地形成致密的 MgO 层, 最终提高低碳 MgO-C 耐火材料的抗氧化性。

关键词: ZnO; MgO-C 耐火材料; 原位尖晶石; 抗氧化性

中图分类号: TQ175.7

文献标识码: A

文章编号: 1001-1935(2013)04-0241-04

DOI: 10.3969/j.issn.1001-1935.2013.04.001

在 MgO-C 材料中加入 TiO_2 后, 部分 TiO_2 可以在 MgO-C 材料中原位生成含钛的非氧化物化合物, 从而改善 MgO-C 耐火材料的抗氧化性^[1]。同样, ZnO 也可被加入到含金属 Al 的 MgO-C 材料中用作抗氧化剂, 这是由于加入的 ZnO 可以促进 MgO-C 材料中镁铝尖晶石的生成和材料的致密化^[2-3], 因此也可以提高材料的抗侵蚀性和抗热震性^[4]。目前, 关于加入 ZnO 对含金属 Al 的 MgO-C 材料中原位生成镁铝尖晶石影响的研究很少。在本工作中, 通过向含金属 Al 的低碳 ($w(C) < 5\%$) MgO-C 材料中加入 ZnO 来研究 ZnO 对 MgO-C 材料中原位生成镁铝尖晶石以及材料抗氧化性的影响。

1 试验

试验用原料为粒度 ≤ 3 、 < 0.074 mm 的 $w(MgO) = 97.2\%$ 的电熔镁砂, 粒度 < 0.15 mm 的 $w(C) > 98\%$ 的鳞片石墨, 粒度 < 0.045 mm 的金属铝粉作为抗氧化剂, 酚醛树脂作为结合剂。

试验配比见表 1。用 1% (w) 的 ZnO 替代电熔镁砂粉制成含 ZnO 的试样(编号为 MZ), 与不含 ZnO 的试样(编号为 MC)作对比。

按表 1 将原料在室温下混练均匀后, 在 180 MPa 下成型为 $\phi 50$ mm \times 50 mm 圆柱试样, 在 200 $^{\circ}C$ 下进

行固化。将两种试样分别在 1 000 和 1 500 $^{\circ}C$ 埋焦炭的条件下进行热处理。

表 1 试验配比
Table 1 Formulations of specimens

项 目	$w/\%$		
	MC	MZ	
电熔镁砂	≤ 3 mm	70	70
	< 0.074 mm	24	23
鳞片石墨	< 0.15 mm	3	3
金属 Al 粉	< 0.045 mm	3	3
ZnO	< 0.045 mm	0	1
酚醛树脂(外加)		4	4

测试烧后试样的显气孔率(YB/T 5200—93)和常温耐压强度(YB/T 5201—93)。并测其抗氧化性: 在空气气氛下, 将试样置于电炉中并在 1 500 $^{\circ}C$ 保温 2 h, 然后选取横截面上 10 个不同位置测量氧化层厚度, 并计算其平均值。

将 < 74 μm 的基质粉末混合物用手工混合后压制成 $\phi 20$ mm \times 10 mm 圆柱试样, 放在 Al_2O_3 坩埚中, 坩埚中填满焦炭粉。将坩埚置于电炉中进行 1 000、1 300 和 1 500 $^{\circ}C$ 热处理, 然后通过 XRD (Philips X'Pert Pro) 分析基质试样的物相组成。

* 谢朝晖: 男, 1969 年生, 博士, 高级工程师。

E-mail: xx69@sina.com

收稿日期: 2012-11-19

编辑: 张子英

通过 SEM (Jeol JSM5160LV) 对埋炭处理及抗氧化试验后试样及基质进行显微结构和 EDS 分析。

2 结果与讨论

2.1 含 Al 的低碳 MgO-C 材料的性能

MgO-C 材料的显气孔率和常温耐压强度见表 2。可以看出, 经 1 000 和 1 500 °C 烧后的试样 MZ 相对于试样 MC 来说, 具有较高的常温耐压强度和较低的显气孔率。

表 2 MgO-C 耐火材料的显气孔率和常温耐压强度
Table 2 AP and CCS of MgO-C refractories

项 目		MC	MZ
显气孔率 / %	1 000 °C	10.0	9.4
	1 500 °C	12.4	11.3
常温耐压强度 / MPa	1 000 °C	52.1	58.5
	1 500 °C	53.1	56.6

图 1 示出了经 1 500 °C 烧后试样的显微结构。从图 1 可看出, 在试样 MZ 中, 尖晶石在 MgO-MgO 晶粒与 MgO-石墨之间原位形成, 并且原位生成尖晶石的交织结构增强了基质结构的整体性。相比之下, 试样 MC 中的原位生成尖晶石的粘结并不完全, MgO 晶粒之间的粘结较弱, 基质结构较为松散。这些结果表

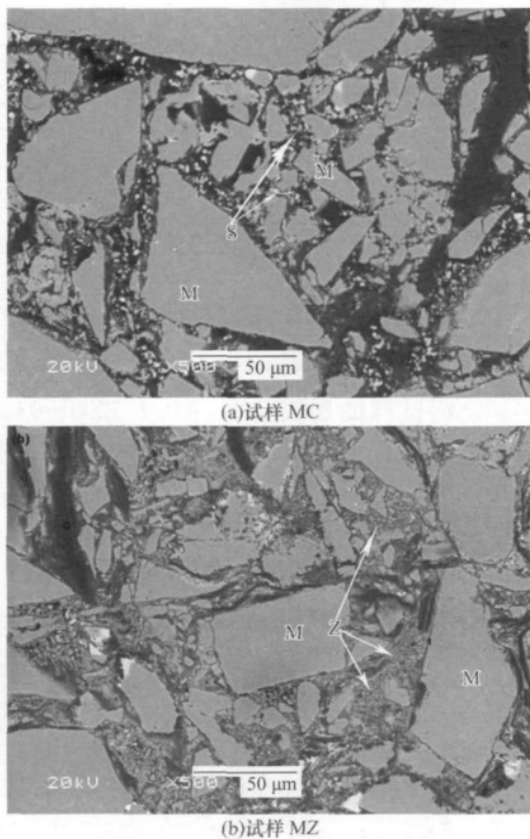


图 1 经 1 500 °C 烧后试样的 SEM 照片 (M—电熔镁砂; S—镁铝尖晶石; Z—含锌镁铝尖晶石; G—石墨)
Fig. 1 SEM photographs of specimens fired at 1 500 °C

明, 在 MgO-C 耐火材料中加入 ZnO, 会促进含 ZnO 基质中原位尖晶石的生成。原位尖晶石的形成伴随体积膨胀, 填充试样中的空隙, 从而降低了材料基质的显气孔率。所以, 含有 ZnO 的试样 MZ 中形成了更多的原位尖晶石, 而不含 ZnO 的试样 MC 中形成了相对较少的原位尖晶石, 前者的显气孔率明显低于后者。除此之外, 原位尖晶石的形成会在颗粒间产生粘结, 使材料的强度增加, 所以试样 MZ 的耐压强度稍高于试样 MC 的。

2.2 试样基质的 XRD 分析

图 2 为试样 MC 与 MZ 的基质料分别在 1 000、1 300 和 1 500 °C 下埋炭处理后的 XRD 图谱。从图 2 可以看出, 试样基质 MC 中对应于 Al₄C₃ 的衍射峰可以在 1 000 ~ 1 500 °C 处理后观察到, 而对于试样基质 MZ, 属于 Al₄C₃ 的衍射峰在高于 1 300 °C 处理后就不能被观察到了。在 1 000 和 1 300 °C 处理后, 试样 MZ 的 Al₂O₃ 峰值比试样 MC 的高, 表明 ZnO 的加入可以

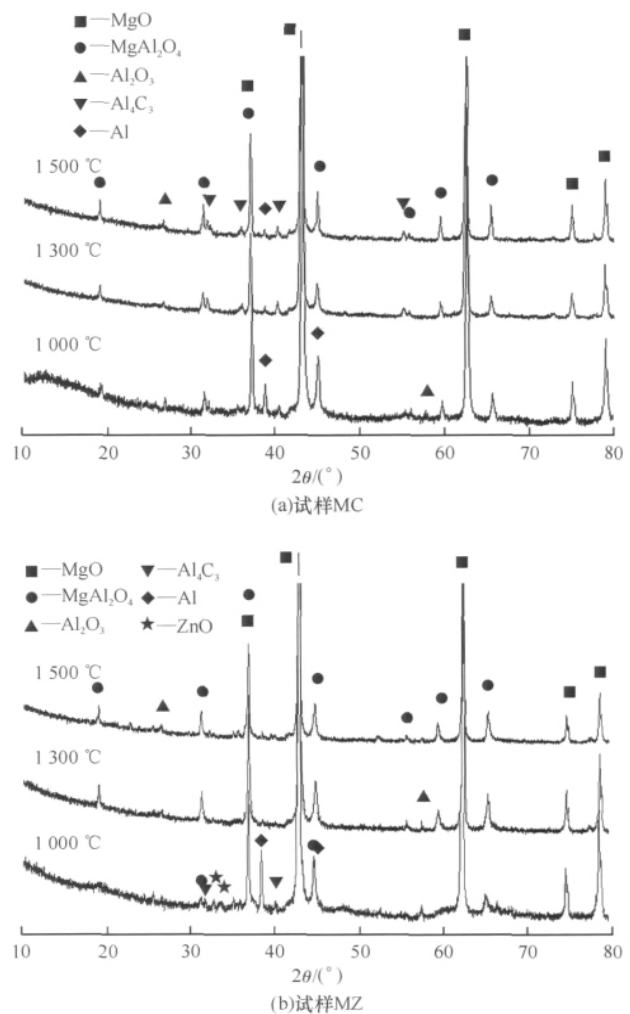
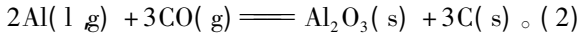
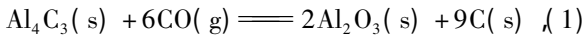


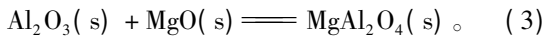
图 2 不同温度烧后基质试样的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of matrix of specimens fired at different temperatures

促进 Al_4C_3 转变为 Al_2O_3 。由 Al_4C_3 生成的 Al_2O_3 可以与 MgO 反应形成镁铝尖晶石,即 ZnO 的加入可以间接促进镁铝尖晶石的形成。

$MgO-C$ 材料基质中的 $Al(lg)$ 和 $C(s)$ 在大约 $850^\circ C$ 时会形成 Al_4C_3 ^[5],而 Al_4C_3 在氩气气氛下,在 $1500^\circ C$ 时仍能保持稳态^[1]。经 $1500^\circ C$ 烧后的试样 MC 中存在 Al_4C_3 的情况也是如此。 Al_2O_3 可以通过 Al_4C_3 的氧化反应或 $Al(lg)$ 与 $CO(g)$ 的直接反应生成:

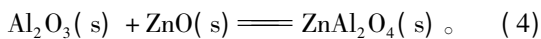


而镁铝尖晶石可以通过所生成的 Al_2O_3 与 $MgO-C$ 材料基质中的 MgO 按以下反应生成^[6]:



也就是说, Al_4C_3 的减少和 Al_2O_3 的增加会在基质内产生更多的原位镁铝尖晶石。试样 MZ 的 XRD 图谱表明,加入 ZnO 可以促进反应式(1)的进行,从而促进 Al_4C_3 转变成 Al_2O_3 。由于加入的大部分抗氧化剂金属 Al 参与这一过程,因此增加了试样 MZ 原位尖晶石的形成。

由图 2(b) 还可以看出,当温度达到 $1000^\circ C$ 时,试样 MZ 中能够检测到少量的 ZnO 。当温度继续升高时这些少量的 ZnO 消失。当 ZnO 与 Al_2O_3 共存且温度超过 $800^\circ C$ 时,伴随着反应的进行能够生成 $ZnAl_2O_4$ ^[7]:



而 $ZnAl_2O_4$ 和 $MgAl_2O_4$ 的 XRD 图谱峰位置几乎完全相同。

图 3 示出了 $1500^\circ C$ 烧后试样 MC 和 MZ 中尖晶石(311)晶面的 XRD 图谱变化情况。尖晶石谱线所发生的偏移表明,随着 ZnO 的加入,晶格常数从 0.08046 nm 变为 0.80900 nm ,这种变化是由分布在 MA 试样结构中的 Zn^{2+} 形成了 $ZnAl_2O_4$ 引起的。

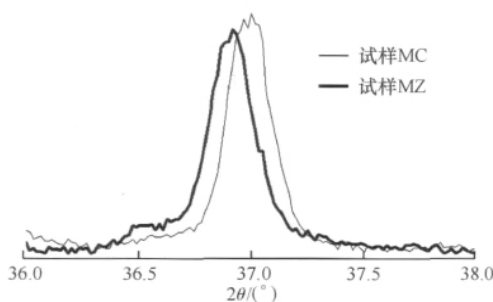


图 3 $1500^\circ C$ 烧后试样 MC 和 MZ 中尖晶石(311)晶面的 XRD 图谱变化情况
Fig.3 Displacement of basic spinel peak (311) of specimens MC and MZ fired at $1500^\circ C$

另外,根据图 1(b) 的 EDS 分析结果并通过计算得到了组成为 $Zn_{0.03}Mg_{0.97}Al_2O_4$ 的含锌的镁铝尖晶石

固溶体,从而证实了试样 MZ 中形成了 $ZnAl_2O_4$ 。 ZnO 进入到尖晶石的结构中(Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 在尖晶石的晶格中同构替代^[8])并形成了离子空位,引起了离子扩散,从而促进了尖晶石的生成和尖晶石的致密化^[2-3]。因此,添加物 ZnO 加速了原位尖晶石的形成。这个过程能够消耗 Al_2O_3 并在基质中形成更多的尖晶石,消耗掉更多的 Al_2O_3 ,促使反应式(1)和(2)向右进行,导致了 Al_4C_3 和 Al 的氧化,为原位生成尖晶石的形成过程提供了更多的 Al_2O_3 。而大量尖晶石的形成能够填充气孔,提高致密度,从而使试样 MZ 的显气孔率低于试样 MC 的。所以,加入 ZnO 能够促进尖晶石在含 Al 的 $MgO-C$ 耐火材料基质中的原位形成。

2.3 含 Al 的低碳 $MgO-C$ 材料的抗氧化性

试样 MC 和 MZ 的氧化层平均厚度分别为 5.2 和 2.7 mm 。氧化试验后试样 MC 和 MZ 的 SEM 照片见图 4。在两种试样的脱碳层和原砖层之间均形成了连续的致密层(EDS 分析表明主要由 MgO 组成)。而试样 MZ 和 MC 中这种致密的 MgO 层的连续性和厚度是不同的,与试样 MC 相比,试样 MZ 中具有更多、更厚的致密 MgO 层。EDS 分析结果表明,与试样 MC 相比,试样 MZ 致密层中的 Al 元素含量更高。

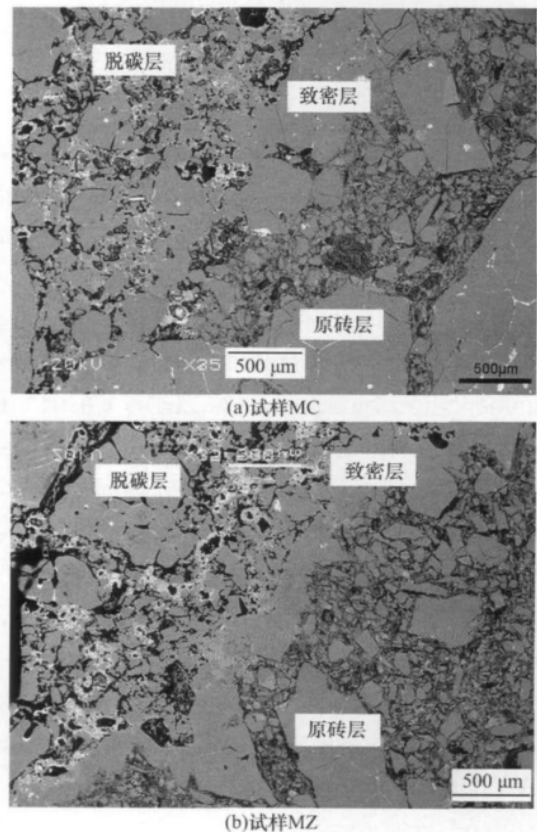


图 4 氧化试验后试样的显微结构
Fig.4 SEM photographs of specimens after oxidation test

两种试样的抗氧化性的不同是由于以上所提到的致密 MgO 层的不同所导致的。Mg(g) 由分布在基质当中的 MgO 在高温状态下经碳热还原反应所形成,并向材料的表面进行扩散,当 Mg(g) 到达原位层和脱碳层的接触面(接触面为氧化气氛)时,Mg(g) 被重新氧化成 MgO 并沉淀形成了致密的 MgO 层^[9]。在形成致密 MgO 层之后 C 的氧化被抑制,因为这种致密 MgO 层将材料从氧化气氛中隔离出来。

EDS 分析结果表明,在试样 MZ 的致密层中检测到大量 Al 元素的存在,而在试样 MC 的致密层中却基本上没有发现 Al 元素的存在。即 ZnO 的加入使得 MgO 致密层中有 Al₂O₃ 存在,而 Al₂O₃ 会与 MgO 反应生成镁铝尖晶石,从而促进了试样 MZ 中致密层更厚、更连续。形成的致密层能够抑制氧向试样深层扩散,能够迅速阻塞氧的扩散途径,所以能够抑制碳的直接氧化。因此,含 ZnO 的试样 MZ 的抗氧化性明显要强于不含 ZnO 的试样 MC。

3 结论

在含 Al 低碳 MgO-C 耐火材料中,与不含 ZnO 的试样相比加入 ZnO 能够明显改善材料的抗氧化性能。加入 ZnO 能够在材料基质中形成 ZnAl₂O₄,并加速尖晶石的原位生成,使得 MgO-C 耐火材料中能够更快地形成致密的 MgO 层,最终提高低碳 MgO-C 耐

火材料的抗氧化性。

参考文献

- [1] Aneziris C G, Hubalkova J, Barabús R. Microstructure evaluation of MgO-C refractories with TiO₂- and Al-additions [J]. J Eur Ceram Soc 2007 27(1): 73-78.
- [2] Yu Y, Ruan Y Z, Wu R P *et al.* Influence of ZnO addition on magnesium aluminate spinel synthesized by solid state reaction [J]. Trans Mater Heat Treat 2008 29(4): 48-51.
- [3] Ghosh A, Das S K, Biswas J R *et al.* The effect of ZnO addition on the densification and properties of magnesium aluminate spinel [J]. Ceram Int 2000 26(6): 605-608.
- [4] Aksel C, Warren P D. Thermal shock parameters (R_{R'} and R_{R''}) of magnesia-spinel composites [J]. J Eur Ceram Soc 2003 23(2): 301-308.
- [5] Guha J P, Smith J D. Reaction chemistry and microstructure development of MgO-C refractories containing metal antioxidants [C]//Proc of UNITECR'05, Orlando, United States 2005: 97-99.
- [6] Zhang S, Marriott N J, Lee W E. Thermochemistry and microstructures of MgO-C refractories containing various antioxidants [J]. J Eur Ceram Soc 2001 21(8): 1037-1047.
- [7] Hong W S, Jonghe de L C, Yang X *et al.* Reaction sintering of ZnO-Al₂O₃ [J]. J Am Ceram Soc 1995 78(12): 3217-3224.
- [8] Vesely D, Kalendova A. Anticorrosion efficiency of Zn_xMg_yAl₂O₄ core-shell spinels in organic coatings [J]. Prog Org Coat 2008 62(1): 5-20.
- [9] 陈肇友. 炉渣对氧气转炉炉衬的侵蚀 [J]. 硅酸盐学报, 1980, 8(4): 397-408.

Effect of ZnO on oxidation resistance of Al-containing low carbon MgO-C refractories/Xie Zhaohui, Chen Liugang, Zhai Pengtao, Zhang Yang//Naihuo Cailiao. -2013, 47(4): 241

Abstract: Al-containing low carbon MgO-C refractories were prepared using 70% (in mass, the same hereinafter) fused magnesia (≤ 3 mm, $w(\text{MgO}) = 97.2\%$), 24% fused magnesia (≤ 0.074 mm, $w(\text{MgO}) = 97.2\%$), 3% flake graphite (< 0.15 mm, $w(\text{C}) > 98\%$), 3% Al powder (< 0.045 mm) and 4% phenolic resin (extra added) as starting materials. Influence of ZnO addition on oxidation resistance of the materials was investigated by adding 1% ZnO (< 0.045 mm) to substitute fused magnesia powder. The relationship between *in-situ* spinel formation and ZnO in the matrix was discussed by comparing apparent porosity, cold crushing strength, phase evolution of the materials matrix. The oxidation resistances of the two materials were compared by observing the formed dense MgO layer between the decarburized layer and the original layer. The result shows that adding ZnO in MgO-C refractories accelerates the *in-situ* formation of spinel ZnAl₂O₄ and the formation of dense MgO layer, thus improves the oxidation resistance of the low-carbon MgO-C refractories.

Key words: zinc oxide; magnesia-carbon refractories; *in-situ* spinel; oxidation resistance

First author's address: Wuhan Designing Institute, Sinosteel Engineering Design & Research Institute Co., Ltd., Wuhan 430080, Hubei, China