

## 二茂铁对 MgO-C 耐火材料基质显微结构的影响\*

谢朝晖, 叶方保

(郑州大学高温功能材料河南省重点实验室, 郑州 450052)

**摘要** 将二茂铁加入到含金属 Al 的 MgO-C 材料基质中, 经高温处理后, 研究了二茂铁对基质物相组成和显微结构的影响。结果表明, 从 1300℃ 开始, 基质中原位生成大量的富镁尖晶石纤维, 纤维的数量、长度和直径随处理温度的升高而增大。推测尖晶石纤维是在二茂铁热解产生的纳米铁粒子催化作用下, 通过气-液-固(VLS)机制和气-固(VS)机制形成。同时二茂铁还可能起到催化 MgO 的碳热还原反应和  $Al_4C_3$  的分解反应的作用, 使材料基质在较低温度下开始产生 Mg、Al 气相, 促进纤维的生长。二茂铁的加入还使低碳 MgO-C 材料产品的物理性能得到提高。

**关键词** 二茂铁 MgO-C 耐火材料 原位生成 尖晶石纤维

**中图分类号**: TQ175 **文献标识码**: A

## Effects of Ferrocene on Microstructure of MgO-C Refractories Matrix

XIE Zhaohui, YE Fangbao

(Henan Provincial Key Lab of High Temperature Ceramics, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

**Abstract** The effects of ferrocene on microstructure of MgO-C refractory matrix are investigated by scanning electron microscopy(SEM)/energy-dispersive spectroscopy(EDS) techniques. Results show that the in-situ magnesia-rich spinel fiber starts to form from 1300℃ in the matrix. The amount, length and diameter of the spinel fibers increase with the firing temperature rising. The vapor-liquid-solid(VLS) and vapor-solid(VS) mechanism is proposed to be the dominant mechanism of spinel fiber formation by the catalytic effect of ferrocene. The catalytic effect of ferrocene also plays a vital role in improving high temperature decomposition of  $Al_4C_3$  and carbothermal reduction of MgO. The properties of low-carbon MgO-C refractories are improved by adding ferrocene.

**Key words** ferrocene, MgO-C refractories, in-situ formation, spinel fiber

高温下基质各组分发生的反应和变化会对材料的显微结构产生显著影响, 材料显微结构的变化对耐火材料产品的性能和抗侵蚀行为起决定性作用<sup>[1]</sup>。原位生成的尖晶石改善了 MgO-C 材料的显微结构, 并提高了其力学性能<sup>[2]</sup>。Bavand<sup>[3,4]</sup>的研究表明, 在 MgO-C 材料基质中原位形成的尖晶石能形成内连网络, 锁住鳞片石墨, 增强了材料内部结构的完整性。文献<sup>[6]</sup>报道 MgO-Al 试样经 1500℃  $N_2$  气氛处理后, 在试样表面能生成尖晶石纤维。不过, 报道中提到的原位生成的尖晶石均为粒状形貌, 而对原位形成尖晶石纤维方面还没有报道。

二茂铁( $(C_5H_5)_2Fe$ , 分子量 186, 橙黄色针状或粉末状结晶, 熔点 173~174℃, 沸点 249℃, 400℃热解)是一种具有夹心结构的过渡金属有机化合物。铁与环戊二烯之间特殊的价键在加热条件下可以发生断裂, 形成单质的纳米 Fe 粒子。由于二茂铁的这种特性, 常被作为制备纳米碳管和纳米碳纤维的催化剂<sup>[7,8]</sup>。将二茂铁用于 MgO-C 基质中, 可获得弥散状的纳米 Fe 粒子, 对材料内气相反应产生一定的影响, 并最终影响材料的性能。本实验研究了二茂铁对 MgO-C 材料基质显微结构的影响, 探讨了其在 MgO-C 基质中的作用

机理, 并在此基础上将二茂铁引入到 MgO-C 制品中。

## 1 实验

实验用主要原料有电熔镁砂颗粒(5~0.08mm)及细粉( $\leq 0.074mm$ ,  $w(MgO) = 96.68\%$ ,  $w(SiO_2) = 0.61\%$ ,  $w(CaO) = 1.39\%$ ,  $w(Fe_2O_3) = 0.63\%$ )、金属铝粉( $\leq 0.074mm$ ,  $w(Al) = 98.5\%$ )和分析纯二茂铁。结合剂采用液态热塑性酚醛树脂, 用六亚甲基四胺作为固化剂。2 组 MgO-C 材料基质配比见表 1(表中各成分为质量分数, %)

表 1 试验配比

Table 1 Ratios of samples

原料	试样	
	MO	MF
电熔镁砂( $< 0.074mm$ )	90	90
金属 Al( $< 0.045mm$ )	10	10
六亚甲基四胺(外加)	1	1
热塑性酚醛树脂(外加)	10	10
二茂铁(外加)	0	0.4

\* 河南省杰出人才创新基金资助项目(0621001400)

谢朝晖:男, 1969 年生, 博士研究生 E-mail: xx69@sina.com

按配比将粉体原料预混合后与树脂一起搅拌均匀,以180MPa的压力成型,试样尺寸为 $\Phi 20\text{mm} \times 10\text{mm}$ 。经180℃固化12h后,试样在埋碳条件下分别在1000℃、1300℃和1500℃处理3h。热处理后的试样用XRD确定其物相,用SEM观察显微结构,并进行EDS微区分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 基质试样的XRD分析

图1为不同温度处理后基质试样的XRD图谱。从图1中可以看出,不含二茂铁的M0试样在不同温度烧结后主要物相为方镁石、尖晶石、金属Al、刚玉和 $\text{Al}_4\text{C}_3$ 。随处理温度的升高,尖晶石的衍射峰强度逐渐增强,1300℃烧后 $\text{Al}_4\text{C}_3$ 的衍射峰强度值为最大,Al衍射峰强度逐渐减弱。加入二茂铁的MF试样在1000℃和1300℃烧结后物相组成和变化规律与M0试样一致。与M0试样相比,1500℃烧后 $\text{Al}_4\text{C}_3$ 的衍射峰消失,尖晶石的衍射峰强度增强。

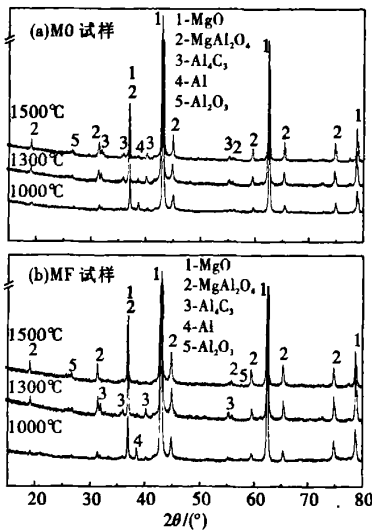


图1 试样XRD分析结果  
Fig. 1 XRD pattern of samples

表2(表中各成分为质量分数,%)

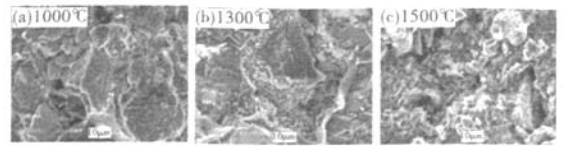


图2 M0试样高温热处理后的显微结构

Fig. 2 Microstructure of sample M0 fired at different temperatures

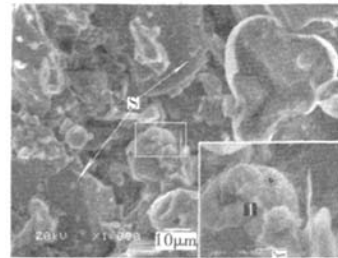


图3 MF试样1000℃×3h热处理后的显微结构

Fig. 3 Microstructure of sample MF fired at 1000℃×3h

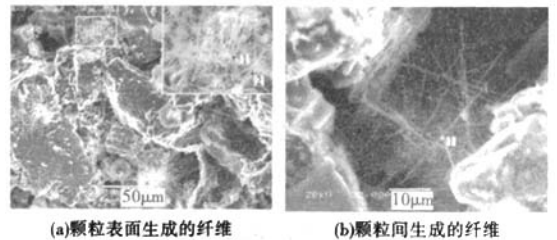


图4 MF试样1300℃×3h热处理后的显微结构

Fig. 4 Microstructure of sample MF fired at 1300℃×3h

1500℃烧结后,试样内生成的纤维数量进一步增加,长度和直径均增大。同样是成簇生长在颗粒间隙中,长度均超过50µm,最长的接近100µm,纤维的直径为0.5~1µm。表3(表中各成分为质量分数,%)为图5中标示点的EDS结果。

表2 图3和图4中各点能谱分析结果

Table 2 EDS results of analysis points shown in Fig. 3 and Fig. 4

	标示点	Mg	Al	O	C
图3	1	13.84	42.06	36.54	7.56
图4(a)	1	48.93	9.95	39.23	—
	2	48.95	7.05	37.11	6.88
图4(b)	1	49.91	15.56	34.53	—

表2和表3的EDS能谱结果表明,这些大量生成的纤维为富镁的尖晶石,但1300℃生成的尖晶石纤维所含的Al元素仅为3%~16%(质量分数),而1500℃生成的尖晶石纤维所含的Al元素达到了27%~39%(质量分数)。许多纤维成分中都含有少量Fe元素,而且还有C、Si等元素。Si应是镁砂原料中所带的杂质,C则为树脂残留或反应沉积下来的。1300℃和1500℃均生成有不包含C等元素的纯尖晶石纤维(图4(a)中点1、图4(b)中点1,图5(b)中点3、点4)。

### 2.2 显微结构分析

图2是M0试样经不同温度处理后的显微结构照片。从图2中可以看出,随处理温度的升高,材料基质中在金属Al周围区域原位生成了粒状尖晶石,且尺寸逐渐增大。1500℃烧结后,尖晶石发育完整,尺寸接近10µm(见图2(c))。

图3—图5为试样MF经不同温度处理后的显微结构。从图3(小图为白色框的放大图,S为尖晶石)可以看出,1000℃烧结后试样中生成的尖晶石颗粒表面有少量细丝状物,长度约为5µm,直径约为0.1µm。1300℃烧结后试样中有大量纤维,有的在颗粒表面成簇生长(见图4(a)),纤维平直针状,表面光滑,长度在10~40µm之间,直径0.4~0.7µm(图4(a)中的小图为白框的放大图);有的在颗粒缝隙间生成,呈枝杈状,许多纤维顶端尖锐(见图4(b))。但每簇纤维的总体数量并不多。图3和图4中各点的能谱分析结果见

表 3 图 5 中各点的能谱分析结果

Table 3 EDS results of analysis points shown in Fig. 5

标示点	Mg	Al	O	C	Fe	Si	
图 5(a)	1	16.72	31.65	47.05	4.21	—	0.36
	2	17.29	34.95	47.76	—	—	—
图 5(b)	1	24.13	27.25	41.91	3.93	1.65	0.64
	2	16.85	30.18	47.46	3.31	0.46	1.09
	3	17.73	34.55	47.72	—	—	—
	4	17.01	34.14	48.88	—	—	—

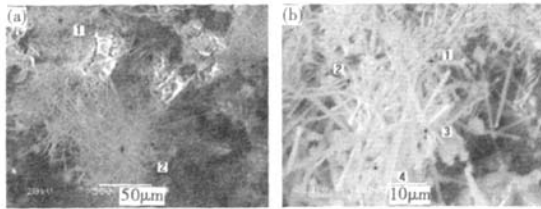
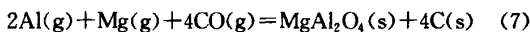
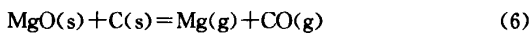
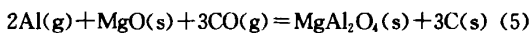
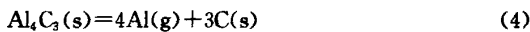
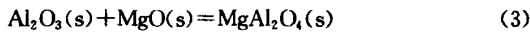
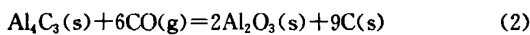


图 5 MF 试样 1500°C×3h 热处理后的显微结构

Fig. 5 Microstructure of sample MF fired at 1500°C×3h

### 2.3 分析

含金属 Al 的 MgO-C 材料中在不同温度下可能发生以下反应<sup>[10]</sup>:



反应(5)和(7)是在 MgO-C 材料中沉积生成尖晶石的主要反应。在不加二茂铁的 M0 试样中, 1400°C 以下, MgO(s) 与 C(s) 的固相反应为速度控制因素, 反应(6)不发生<sup>[11]</sup>。基质气相中几乎没有 Mg(g) 的存在, 基质内主要以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s) 和 MgO(s) 之间的固-固反应(3)、Al(g) 与 MgO(s) 之间的气-固反应(5)生成尖晶石。反应(1)在 850°C 以上即开始反应<sup>[12]</sup>, 到 1300°C 时生成大量 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>。1500°C 后反应(4)和反应(6)加剧<sup>[10]</sup>, 促进了尖晶石的大量生成。由于反应仅在高温下开始加快, 因此反应时间一定时, 部分 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 来不及分解而残留了下来。这与 XRD 分析的结果是一致的。

在添加二茂铁的 MgO-C 试样中同样也发生了上述反应。添加的二茂铁在 400°C 以上热解<sup>[13]</sup>生成纳米级的 Fe 颗粒, 弥散在基质的气相中。Fe 对 MgO 与 C 之间的反应有催化作用, 能加快反应的进行, 同时降低初始反应温度<sup>[14]</sup>。在约 1300°C 时, MgO 和 C 之间的反应(6)已经开始发生(通常条件下该反应在 1400°C 以下不发生<sup>[15]</sup>), 材料气相中 Mg(g) 增加(根据 JANAF 热力学表数据计算, 在 1600K(1327°C), P<sub>CO</sub> 为 0.1MPa 时, 反应(9)产生的镁蒸气分压 P<sub>Mg</sub> 将达到 1.21×10<sup>-4</sup>MPa)。该反应为气-气反应(7)提供气源和有利于晶须或纤维的生长, 因此, 在 1300°C 有少量的尖晶石纤维

生成。温度达到 1500°C 时, 在 Fe 的催化作用下, 反应(6)速度加快。与不加二茂铁的试样相比, 在气相中产生更多的 Mg(g) 参与反应。晶须或纤维得以继续生长, 数量增多, 纤维发育长大。

而从 XRD 结果来看(见图 1), 高温下纳米 Fe 粒子可能对反应(4)也起到催化的作用, 促进了 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 的高温分解, 为纤维或晶须的形成提供反应气相 Al(g), 因而, 使 1500°C Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 的数量大幅度减少。

试样中反应生成的 Al(g), 其中一部分会以反应(5)生成尖晶石颗粒而沉积下来, 使参与尖晶石纤维生成的 Al(g) 减少。尽管高温下 Fe 能催化反应(4), 促进 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 分解, 但 Fe 同时催化反应(6)使 MgO 的碳热反应加速, 因此, 基质气相中 Mg(g) 始终占优势。在 Al(g) 和 Mg(g) 反应形成尖晶石纤维后, 周围 Al(g) 被消耗掉, 而 Mg(g) 却连续供给。因此, 形成的尖晶石中会继续固溶 Mg, 从而最终生成富镁的尖晶石纤维, 这与 EDS 分析的结果相一致(见表 2 和表 3)。而在 1300°C 时 Al 更多地与 C 反应生成 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>(见图 1 的 XRD 结果), 导致气相中的 Al(g) 供应不足, 因而生成的尖晶石纤维中 Al 含量较低。这可以从 1300°C 和 1500°C 纤维中所含 Al 元素的成分差异得到验证(见表 2 和表 3)。

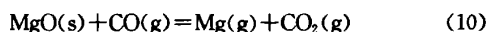
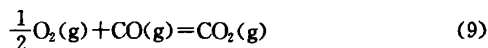
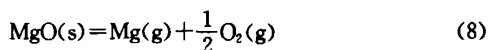
分析生成的纤维形貌, 这些原位尖晶石纤维的形成与生长过程同时存在着气-固-液(Vapor-liquid-solid, VLS)机制和气-固(Vapor-solid, VS)机制<sup>[16]</sup>。由二茂铁热解形成的纳米 Fe 颗粒在一定温度下会以液滴的形式在 MgO 颗粒表面沉积下来, 可能与 MgO 颗粒表面的一些杂质成分(如 Ca, Si 等)发生反应生成低熔点液相, 构成含纳米 Fe 催化剂的小液滴。富含纳米 Fe 的液滴成为低过饱和度和下接纳原子的择优位置, 提供了一个在气相与固相之间结晶的中间阶段。这些液相具有较高的容纳系数, 气相中的反应物(Al(g)、Mg(g)、CO(g))不断地通过这个气-液界面传递到小液滴内, 并在其中反应成核, 按 VLS 机理形成纤维。

原位生成的绝大多数尖晶石纤维直径都均匀, 但也有少数针状粗细不均的产物, 有的不规则(图 4(b)), 这充分说明试验过程中生长条件不够稳定。从生成的纤维顶端尖锐这一现象就能说明纤维生长过程中存在 VS 机制。气相在基质中的分布也因原料的混合均匀程度或材料内局部的温度波动而不均匀。当某处气相的过饱和度降到较低水平时, 部分晶核在没有液相参与的情况下直接沉积在纤维表面的缺陷露头处, 以 VS 机制形核, 按轴向螺旋位错生长机理长成带尖端的纤维<sup>[17]</sup>。

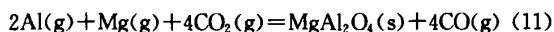
VS 和 VLS 机制并不完全独立。温度较低时后者活化能低, 易于实现, 而在高温下前者作用比较明显。因此原位尖晶石纤维的生长是这 2 种机制共同作用的结果。

从部分纤维的能谱分析可以看到(见图 4(a)中点 1、图 4(b)中点 1, 图 5(b)中点 3、点 4), 生成的尖晶石纤维成分非常纯。而从上述有尖晶石生成的(反应(5)和(7))来看, 都应该有碳的沉积(图 4(a)点 2, 图 5(b)中点 1、点 2 等), 因此可以推断, 这 2 个反应不是 VLS 或 VS 机制中形成纯净尖晶石纤维的主要反应。根据文献<sup>[17]</sup>的研究, 在加热过程中还发生

以下的反应:



虽然 MgO(s) 与 C(s) 可以在固-固界面处发生固-固反应(反应(6)), 但总体来看, 反应(6)不是主反应, MgO 与 C 之间的全部反应是按照固-气反应过程, 即按反应(8)-(10)进行的。因此在反应(10)的基础上可能发生如下反应:



从反应产物看, 纯的尖晶石纤维连续形成, 而 CO 扩散到气相中没有碳的沉积。因此反应(11)应该是在 MgO-C 基质中以 VLS 和 VS 机制生成纯尖晶石纤维的主要反应。

综上所述, 二茂铁加入到材料中后, 对 MgO-C 材料基质的显微结构产生了显著的影响, 其热解生成的纳米 Fe 粒子在基质中可能起到了 3 方面的催化作用: (1) Fe 催化 MgO 的碳热还原反应, 降低其开始反应温度, 在 1300°C 左右即开始反应产生 Mg(g), 为纤维的气相沉积提供气源; (2) 高温下催化 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 的分解反应, 为纤维的形成提供 Al(g); (3) 以 VLS 或 VS 机制原位催化尖晶石纤维的形成。结果是在 MgO-C 基质中原位生成大量尖晶石纤维。

在上述基质研究的基础上, 将二茂铁引入到含碳 5% 的低碳 MgO-C 材料产品中, 对试样常规物理性能进行检测, 结果见表 4。从检测结果可以看出, 二茂铁的加入使材料的性能得到提高。而对 MgO-C 材料全面性能的影响将在今后进行深入研究。

表 4 二茂铁对低碳 MgO-C 材料常规物理性能影响

Table 4 Effects of ferrocene on properties of low-carbon MgO-C refractories

物理性能		不含二茂铁试样	含二茂铁试样
体积	180°C 烘干	2.9	2.95
密度	1000°C × 3h 烧结后	2.81	2.84
g/cm <sup>3</sup>	1600°C × 3h 烧结后	2.83	2.84
常温抗折强度	180°C 烘干	14.63	21.34
MPa	1000°C × 3h 烧结后	1.89	3.21
MPa	1600°C × 3h 烧结后	3.66	4.53
常温耐压强度	180°C 烘干	77.33	93.07
MPa	1000°C × 3h 烧结后	17.81	35.09
MPa	1600°C × 3h 烧结后	30.93	40.69
高温抗折强度/MPa	1400°C × 0.5h	6.77	10.11

### 3 结论

(1) 二茂铁加入到 MgO-C 材料基质中后, 热解产生纳米铁粒子。从 1300°C 起, 在纳米铁粒子的催化作用下, 基质中原位生成大量的富镁尖晶石纤维。并且随处理温度的升高,

纤维的数量增加, 长度和直径增大。(2) 分析原位尖晶石纤维的形成机理为: 在二茂铁热解产生的纳米铁粒子催化作用下, 通过 VLS 机制或 VS 机制形成尖晶石纤维。而纯的尖晶石纤维应该是按  $2\text{Al(g)} + \text{Mg(g)} + 4\text{CO}_2(\text{g}) = \text{MgAl}_2\text{O}_4(\text{s}) + 4\text{CO(g)}$  气-气反应生成。(3) 二茂铁可能起到催化 MgO 的碳热还原反应和 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 的分解反应的作用。促进反应在较低温度下进行, 为纤维的形成提供气相条件, 使原位尖晶石纤维持续生长。(4) 二茂铁的加入使低碳 MgO-C 材料产品的物理性能得到了提高。

### 参考文献

- Lee W E, Zhang S, Li N, et al. Microstructural characterisation of in situ matrix phase formation in refractories[C]// UNITECR'05. FL: Orlando, 2005: 326
- Ganesh I, et al. An efficient MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel additive for improved slag erosion and penetration resistance of high-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO-C refractories[J]. Ceram Int, 2002, 28(3): 245
- Bavand-Vandchali M, et al. The influence of in situ spinel formation on microstructure and phase evolution of MgO-C refractories[J]. J Eur Ceram Soc, 2008, 28(3): 563
- Bavand-Vandchali M, Sarpoolaky H, Golestani-Fard F, et al. Atmosphere and carbon effects on microstructure and phase analysis of in situ spinel formation in MgO-C refractories matrix[J]. Ceram Int, 2009, 35(2): 861
- Aneziris C G, Hubalkova J, Barabas R. Microstructure evaluation of MgO-C refractories with TiO<sub>2</sub>- and Al-additions [J]. J Eur Ceram Soc, 2007, 27(1): 73
- 杨道媛, 贾晓林, 郭新荣, 等. 六方柱状 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纤维的合成机理初探[J]. 材料导报, 2004, 18(专辑 II): 311
- 丁佩, 梁二军, 晁明举, 等. 二茂铁催化制备 CN<sub>x</sub> 纳米管的研究[J]. 化学物理学报, 2005, 8(2): 268
- 石峰军, 程春, 丁晓夏, 等. 用二茂铁催化生长竹节状碳纳米管[J]. 华中师范大学学报: 自然科学版, 2004, 38(1): 40
- 刘景林编译, 李连洲校. 碳结合耐火材料中结合剂与石墨之间的反应特性[J]. 耐火与石灰, 2008, 33(2): 44
- 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
- 山口明良. 实用热力学及其在高温陶瓷中的应用[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 1991: 26
- Guha J P, Smith J D. Reaction chemistry and microstructure development of MgO-C refractories containing metal antioxidants[C]// UNITECR'05. FL: Orlando, 2005: 97
- Bernhauer M, et al. Kinetics of mesophase formation in a stirred tank reactor and properties of the products. V: Catalysis by ferrocene[J]. Carbon, 1994, 32(6): 1073
- Li R, Wei P, Sano M, et al. Catalytic reduction of magnesia by carbon[J]. Thermochim Acta, 2003, 398(1-2): 265
- 郝兆春译. MgO-C 质耐火材料的热过程和机械性能[J]. 国外耐火材料, 1997, 22(3): 18
- Zhang S, Yamaguchi A. Effects of CaO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> added to MgO-C refractories on MgO-C reaction[J]. J Ceram Soc Jpn, 1996, 104(1206): 84

(责任编辑 王 炎)

## 二茂铁对MgO-C耐火材料基质显微结构的影响

作者: 谢朝晖, 叶方保, XIE Zhaohui, YE Fangbao  
作者单位: 郑州大学高温功能材料河南省重点实验室, 郑州, 450052  
刊名: 材料导报 **ISTIC PKU**  
英文刊名: MATERIALS REVIEW  
年, 卷(期): 2009, 23(10)

### 参考文献(16条)

1. Lee W E; Zhang S; Li N Microstructural characterisation of in situ matrix phase formation in refractories 2005
2. Ganesh I An efficient MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel additive for improved slag erosion and penetration resistance of high-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO-C refractories[外文期刊] 2002(03)
3. Bavand-Vandchali M The influence of in situ spinel formation on microstructure and phase evolution of MgO-C refractories[外文期刊] 2008(03)
4. Bavand-Vandchali M; Sarpoolaky H; Golestani-Fard F Atmosphere and carbon effects on microstructure and phase analysis of in situ spinel formation in MgO-C refractories matrix 2009(02)
5. Aneziris C G; Hubalkova J; Barabas R Microstructure evaluation of MgO-C refractories with TiO<sub>2</sub>-and Al-additions[外文期刊] 2007(01)
6. 杨道媛; 贾晓林; 郭新荣 六方柱状MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>纤维的合成机理初探[期刊论文]-材料导报 2004(z II)
7. 丁佩; 梁二军; 晁明举 二茂铁催化制备CN<sub>x</sub>纳米管的研究[期刊论文]-化学物理学报 2005(02)
8. 石峰军; 程春; 丁晓夏 用二茂铁催化生长竹节状碳纳米管[期刊论文]-华中师范大学学报(自然科学版) 2004(01)
9. 刘景林; 李连洲 碳结合耐火材料中结合剂与石墨之间的反应特性 2008(02)
10. Zhang S; Marriott N J; Lee W E Thermochemistry and microstructures of MgO-C refractories containing various antioxidants[外文期刊] 2001(08)
11. 山口明良 实用热力学及其在高温陶瓷中的应用 1991
12. Guha J P; Smith J D Reaction chemistry and microstructure development of MgO-C refractories containing metal antioxidants 2005
13. Bernhauer M Kinetics of mesophase formation in a stirred tank reactor and properties of the products. V: Catalysis by ferrocene[外文期刊] 1994(06)
14. Li R; Wei P; Sano M Catalytic reduction of magnesia by carbor[外文期刊] 2003(1-2)
15. 郝兆春 MgO-C质耐火材料的热过程和机械性能 1997(03)
16. Zhang S; Yamaguchi A Effects of CaO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> added to MgO-C refractories on MgO-C reaction 1996(1206)

### 本文读者也读过(8条)

1. 李志辉 气氛和碳对MgO-C耐火材料基质中原位尖晶石形成的影响[期刊论文]-耐火与石灰2010, 35(1)
2. 李纯 低碳MgO-C砖的耐震性[期刊论文]-国外耐火材料2001, 26(1)
3. 耿国枢; 都平; 张建业 SiO<sub>2</sub>含量对尖晶石耐火材料高温性能的影响[期刊论文]-耐火材料2001, 35(4)
4. 高宏适; 全荣 提高低碳质MgO-C砖抗剥落性的研究[期刊论文]-国外耐火材料2005, 30(1)
5. 许原; 潘元; 刘清才; 陈登福; 白晨光; 刘彻宇; 徐楚韶 含钛熔渣与镁碳质耐火材料的作用机理[期刊论文]-重庆大学学报(自然科学版)2003, 26(1)

6. [彭小艳](#), [李林](#), [贺智勇](#), [Peng Xiaoyan](#), [Li Lin](#), [He Zhiyong](#) 低碳镁碳质耐火材料的抗氧化性研究[期刊论文]-[耐火材料](#)2005, 39(5)
7. [马军强](#), [孙庚辰](#), [石干](#), [Ma Junqiang](#), [Sun Gengchen](#), [Shi Gan](#) 富铝尖晶石对镁质耐火材料抗侵蚀性的影响[期刊论文]-[耐火材料](#)2001, 35(1)
8. [李友胜](#), [张唐文](#), [鲍家兴](#), [李楠](#), [朱万政](#) 加入Si粉对低碳铝镁碳材料性能的影响[期刊论文]-[耐火材料](#)2007, 41(4)

本文链接: [http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_cldb200910034.aspx](http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_cldb200910034.aspx)