

低碳 MgO-C 耐火材料抗热震性的改进研究

王志强 田先明 雷中兴 郑吉红 刘毅 姚亚双

武钢耐火材料有限责任公司 湖北武汉 430081

摘要 研究了碳含量、石墨粒度、Al-Si 复合添加剂、Si-B₄C 复合添加剂和纳米 TiC 对低碳 MgO-C 材料抗热震性的影响。结果表明:1) 碳含量越低,低碳 MgO-C 材料的抗热震性越差。2) 粗、细粒度的石墨配合使用作为碳源能改善低碳 MgO-C 材料的抗热震性。3) 在提高低碳 MgO-C 材料抗热震性方面,添加 Si 粉比添加 Al 粉更为有效,而且单独使用 Si 粉较选用 Al、Si 复合粉更为有效。4) B₄C 可以有效改善低碳 MgO-C 材料的抗热震性。5) 添加纳米 TiC 能改善低碳 MgO-C 材料的抗热震性,但其加入量不宜过多。

关键词 MgO-C 耐火材料,抗热震性,添加剂,碳源

MgO-C 耐火材料的优势在于其优良的抗热震性和抗渣侵蚀性,而这些性能均得益于其中的石墨,这也是 MgO-C 砖被广泛地应用于转炉、电炉和精炼炉内衬以及钢包渣线的部位的原因所在。但是,随着钢铁工业的发展,炼制低碳钢、洁净钢的比例越来越大。同时,大多数钢铁企业对降低能耗及资源消耗关注程度日益增大,导致冶炼技术对耐火材料的要求日渐苛刻。然而,普通 MgO-C 材料暴露出高热损耗、对钢水增碳以及消耗大量宝贵的石墨资源等问题。MgO-C 材料的低碳化可望部分地解决这些问题。但是,随着碳含量的降低,镁碳砖的抗热震性能势必会下降。目前,改进低碳化后 MgO-C 材料的抗热震性的途径主要有以下三个方面^[1]:1) 通过改善结合炭的炭结构提高 MgO-C 材料的抗热震性;2) 优化 MgO-C 材料的基质结构,包括碳源的改进;3) 采用高效抗氧化剂。

本工作研究了碳含量、石墨粒度以及加入 Al-Si 复合添加剂、Si-B₄C 复合添加剂和纳米 TiC 对低碳 MgO-C 材料抗热震性的影响。

1 试验

1.1 原料

试验用原料为:电熔镁砂;粒度分别为 100 目(0.147 mm)和 1 000 目(0.01 mm)、 $w(C)$ 分别为 94.98% 和 97.55% 的鳞片石墨;炭黑;Al 粉,工业纯。粒度 < 200 目(0.074 mm);Si 粉,工业纯,粒度 < 200 目(0.074 mm);B₄C, $d(0.9) = 36.5 \mu\text{m}$;纳米 TiC, $w(\text{TiC}) > 99\%$,比表面积 $18.20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。结合剂采用热塑性酚醛树脂,固化剂为六次甲基四胺。

1.2 试样制备

试验设计了 $w(C)$ 分别为 3%、6%、14% 的试样(对应的试样编号为 A1、A2、A3),并在固定 $w(C)$ 为 6% 的情况下设计了石墨粒度不同及加入不同复合添加剂的试样。不同粒度石墨及不同复合添加剂的相对添加量配方见表 1。

按照先加粗颗粒、再加酚醛树脂、最后加细颗粒的顺序将料混合均匀,在 200 MPa 压力下制成 25 mm × 25 mm × 125 mm 试样,在 200 °C 下烘烤 24 h。

表 1 不同粒度石墨及不同复合添加剂的相对添加量配方

项目	C1	C2	C3	AS1	AS2	AS3	AS4	AS5	SB1	SB2	SB3	SB4	SB5	AST1	AST 2	AST 3	AST 4
100 目石墨	2a	0	a														
1 000 目石墨	0	2a	a														
B ₄ C									m	k	m	n	m				
Si 粉				d	c	b	a	0	e	f	f	f	g	a	a	a	a
Al 粉				0	a	b	c	d						a	a	a	a
纳米 TiC														0	b	3b	6b

1.3 性能检测

热震试验按照标准 YB/T 4018—91 进行:将试样放入电炉内埋碳,以规定的升温速率加热到 1 400 °C,

* E-mail: lyx86533455@163.com
收稿日期:2010-08-03

编辑:黄卫国

保温 30 min 后迅速取出,于水中急冷,烘干后用三点弯曲法测定其残余抗折强度,以此为试样热震后的抗折强度。另外,将试样在同样条件下热到 1 400 ℃,保温 30 min 后使其自然冷却,然后测定其抗折强度,以此为试样热震前的抗折强度。以试样热震后抗折强度保持率(热震后试样的抗折强度/热震前试样的抗折强度×100%)来评价其抗热震性。为了降低试验误差,每个配方的试样用进行 3 组平行试验。

2 结果与讨论

2.1 碳含量对抗热震性的影响

不同碳含量试样热震后的抗折强度保持率示于图 1。可以看出,经过一次急热急冷循环后, $w(C) = 3\%$ 的试样 A1 的抗折强度保持率最低,A2 次之,而碳含量(w)为 14% 的传统 MgO-C 砖试样 A3 的最高,即降低含碳量对 MgO-C 材料的抗热震性不利。

鳞片状石墨具有较大的弹性,在试样成型应力释放过程中,在石墨-镁砂接触面处容易形成微裂纹。随着石墨加入量的增加,这种微裂纹的密度增大,阻碍主裂纹扩展的能力增大,抵抗热震损伤的能力也增大。同时,石墨具有韧性,能够缓冲、释放材料中的应力。此外,石墨加入量减少,石墨具有的热导率大、热膨胀系数小、弹性模量小等对提高 MgO-C 材料抗热震性的作用减小,其抗热震性能自然会明显下降。

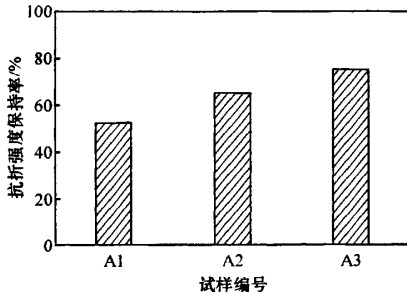


图 1 不同碳含量试样热震后抗折强度保持率

2.2 石墨粒度对抗热震性的影响

加入不同粒度石墨的试样热震后抗折强度保持率示于图 2。可以看出:试样 C3 热震后抗折强度的保持率最高,C1 次之,C2 最低。由此可见,粗、细粒度的石墨配合使用能有效提高低碳 MgO-C 材料的抗热震性。

细粒度石墨有利于 MgO-C 材料中石墨-镁砂接触面处微裂纹数量的增多及尺寸的减小,对主裂纹扩散的阻碍作用增大,从而有利于低碳 MgO-C 材料的抗热震性。但是,细粒度石墨对材料强度和热导率的提高不利,从而不利于低碳 MgO-C 材料的抗热震性,

而粗粒度石墨却可以做到这一点。所以,加入粗、细粒度不同石墨的试样 C3 的抗折强度的保持率最高。

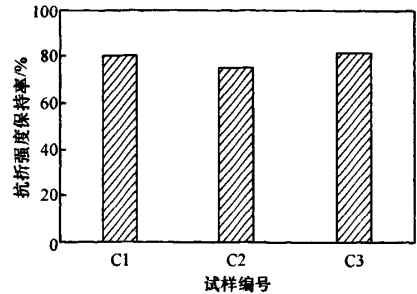


图 2 加入不同粒度石墨的试样热震后抗折强度保持率

2.3 Al-Si 复合添加剂对抗热震性的影响

加入不同配比的 Al-Si 复合添加剂对试样抗热震性的影响示于图 3。可以看出,随着 Al-Si 复合添加剂中 Al、Si 比的增大,试样热震后抗折强度保持率呈减小趋势,说明添加 Si 粉比添加 Al 粉更为有效。

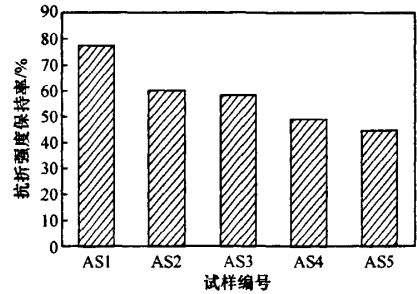


图 3 添加 Al-Si 复合添加剂的试样热震后抗折强度保持率

MgO-C 复合材料中的 Si 粉和 Al 粉被氧化后的热膨胀系数与镁砂存在差异,在经受较大的温度变化时,材料的内部特别是在不同物相的界面上就会产生大量的微小裂纹,而这些微小裂纹有利于提高材料的抗热震性。同时,添加剂被氧化时产生的体积膨胀在一定程度上可以隔开骨料之间的接触,使骨料之间的烧结受到抑制,降低材料的弹性模量,从而提高材料的抗热震性能。在 1 400 ℃ 时,Al 粉已经提前被氧化,而 Si 粉此时正被氧化,可以发挥出上述作用,所以 Al 粉的效果较差。

2.4 Si-B₄C 复合添加剂对抗热震性的影响

加入不同配比的 Si-B₄C 复合添加剂对试样抗热震性的影响示于图 4。比较试样 SB1、SB3 和 SB5 不难发现,可以看出,在 B₄C 加入量一定的条件下,试样 SB3 的抗折强度保持率最大,试样 SB1 的抗折强度保持率最小,表明 Si 粉可以有效改善低碳 MgO-C 材料的抗热震性,但是效果不明显。这是由于 Si 粉在高于 1 400 ℃ 才被充分氧化,在 1 400 ℃ 不能产生所期望的体积膨胀,即不能抑制裂纹扩展,抗热震作用有

限。比较试样 SB2、SB3 和 SB4 不难发现,在 Si 粉加入量一定的条件下,试样热震后抗折强度保持率随着 B_4C 加入量的增加而增大。可见 B_4C 是一种可以有效改善低碳 $MgO-C$ 材料的抗热震性能的添加剂。这是由于 B_4C 被氧化生成液相 B_2O_3 ,易于扩散到骨料颗粒之间,使骨料之间的烧结受到抑制,降低弹性模量,从而提高抗热震性能。

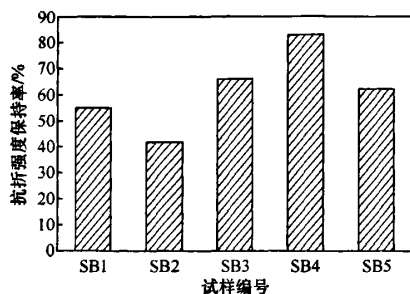


图4 添加 Si- B_4C 复合添加剂的试样热震后抗折强度保持率

2.5 纳米 TiC 对抗热震性的影响

在 Al 粉和 Si 粉加入量一定的条件下,加入不同量纳米 TiC 对试样抗热震性的影响示于图 5。可以看出,随着纳米 TiC 加入量的增加,试样热震后抗折强度保持率呈先增大后减小的变化趋势,并且减小后的试样 AST4 的抗折强度保持率仍然大于未加纳米 TiC 的试样 AST1。可见,添加纳米 TiC 可以明显提高低碳 $MgO-C$ 材料的抗热震性能,但是其加入量不宜过多。

由于均匀添加在结合剂中的纳米 TiC 致使材料的组织结构发生改变,使得材料内部产生许多的微细气孔,使试样的抗热震性能增强。但是,如果这种纳米级 TiC 粉体加入量太大,由于其活性非常高,经氧

化之后生成 TiO_2 而发生的体积膨胀越大,从而堵塞了材料中微细气孔,以至于产生微裂纹就会受到抑制,从而不能有效地改善材料的抗热震性能。

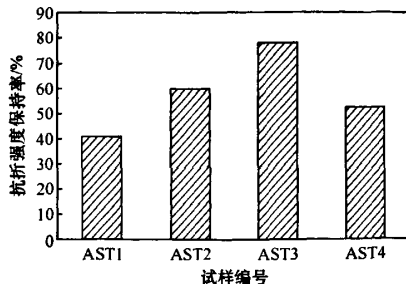


图5 添加不同量纳米 TiC 的试样热震后抗折强度保持率

3 结论

- (1) 含碳量越低,低碳 $MgO-C$ 材料的抗热震性越差。
- (2) 粗、细粒度的石墨配合使用作为碳源能改善低碳 $MgO-C$ 材料的抗热震性。
- (3) 在提高低碳 $MgO-C$ 材料抗热震性能方面,添加 Si 粉比添加 Al 粉更为有效,而且单独使用 Si 粉较选用 Al-Si 复合粉更为有效。
- (4) B_4C 可以有效改善低碳 $MgO-C$ 材料的抗热震性。
- (5) 添加纳米 TiC 能改善低碳 $MgO-C$ 材料的抗热震性,但其加入量不宜过多。

参考文献

- [1] 朱伯铨,张文杰,姚亚双. 低碳镁碳耐火材料的研究现状与发展[J]. 耐火材料,2006,40(2):90-95.

低碳MgO-C耐火材料抗热震性的改进研究

作者: 王志强, 田先明, 雷中兴, 郑吉红, 刘毅, 姚亚双

作者单位: 武钢耐火材料有限责任公司 湖北武汉 430081

本文读者也读过(10条)

1. 曾存峰, 田守信, 徐延庆 碳微球对低碳镁炭耐火材料的抗热震性影响[会议论文]-2006
2. 程智, 马卫兵, 柳军, 曾存峰 炭素原料对低碳镁碳耐火材料抗热震性的影响[会议论文]-2008
3. 韩宇, 龚金保, 黄玉兰 天然石墨实用化研究[会议论文]-2006
4. 褚富山, Chu Fushan 红外吸收测定铝质耐火材料中碳[期刊论文]-理化检验-化学分册2000, 36(8)
5. 丁贺玮, 黄朝晖, 李林 反应烧结Si₃N₄-SiC复合材料的固液两相流冲刷磨损行为[会议论文]-2010
6. HE Zhiyong, PENG Xiaoyan, LIU Kaiqi, LI Lin Effect of B₄ C on Oxidation Resistance of Low-Carbon MgO-C Materials[期刊论文]-中国耐火材料(英文版) 2007, 16(4)
7. 郭贵宝, 宋希文, 赵文广, 安胜利 添加锰粉对铝碳耐火材料抗侵蚀性的影响[期刊论文]-包头钢铁学院学报 2003, 22(3)
8. 王南野, 张正义, 张永生, 姜靓, 孟佳宏 粒度调整及混炼、造粒工艺对粘结NdFeB磁体性能的影响[会议论文]-2002
9. 闫光辉, 魏军, 李天清, 李君霞, 王鹏飞, 李明智 中频无芯感应炉炉底吹氩精炼的应用[会议论文]-2010
10. 胡莉敏, 金鹏, 王征想, 段桂芳, 李翠霞 COREX C3000熔融气化炉关键部位用刚玉预制块的性能研究[会议论文]-2010

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Conference_7353068.aspx