

改性石墨对镁碳砖性能的影响

毕万利 张玲 田琳 魏宇希

辽宁科技大学 高温材料与镁资源工程学院 辽宁鞍山 114051

摘要 为了提高钢包渣线镁碳砖的使用寿命,将 0~1% 质量分数的改性石墨引入到钢包渣线用镁碳砖中,研究了其加入量对镁碳砖体积密度、显气孔率、常温耐压强度、热膨胀率和抗渣性的影响,并采用偏光显微镜分析了试样的显微结构。结果表明:引入少量改性石墨对镁碳砖的致密度略有负面影响,但改性石墨在高温下产生的体积膨胀能弥补砖的基质收缩和砖与砖之间的缝隙,从而提高镁碳砖的抗渣性;当改性石墨加入质量分数为 0.8% 时,镁碳砖中骨料与基质的缝隙最小,抗渣性最好。

关键词 改性石墨, 镁碳砖, 热膨胀, 抗渣性

MgO-C 砖是具有良好抗热震性和抗渣性的碱性复合材料,广泛应用于转炉炉衬、电炉炉墙、钢包内衬和渣线部位以及一些精炼炉炉衬,取得了显著的成效^[1]。然而,结构剥落造成的钢包内衬的“馒头状”侵蚀,在很大程度上影响了钢包渣线用镁碳砖的使用寿命^[2]。为了提高钢包渣线镁碳砖的抗渣侵蚀能力,尝试添加一种改性石墨来制备镁碳砖。这种改性石墨是将插入剂等分子插入石墨层内形成石墨层间化合物,高温下石墨层内的插入物分解,可以推开石墨层而使石墨产生体积膨胀^[3~4]。基于这一原理,将改性后的石墨加入到镁碳砖中,高温下可使镁碳砖的基质产生微小的膨胀,砖中的炭素材料与镁砂紧密结合而使砖体变得致密,从而提高镁碳砖的抗渣性。

在本工作中,考察了添加不同量改性石墨的镁碳砖的性能尤其是抗渣性,以期使镁碳砖的抗渣性得到改善,从而提高使用寿命。

1 试验

采用高纯镁砂(5~3、3~1、≤1 mm 的颗粒和≤0.088 mm 的细粉)和-196 鳞片石墨为主要原料,热固性酚醛树脂为结合剂,金属铝粉(工业级,≤0.074 mm)为抗氧化剂,并加入部分改性石墨(≤0.074 mm)。所用原料的化学组成见表 1,配料组成见表 2。

将按表 2 配比称量好的各种细粉物料预先混合,然后按镁砂骨料、树脂和混合细粉的顺序加入混练机中,总混合时间为 20 min。然后在液压机上成型为 φ50 mm × 50 mm 的试样,于 200 °C 热处理 24 h 后,按国标测试样的体积密度、显气孔率、常温耐压强度以

及 1 000、1 500 °C 下的线膨胀率(在高温膨胀仪中氮气保护条件下测量)。

表 1 原料的化学组成(w)

| 原料 | MgO | CaO | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | C | 灼减 |
|-----------|-------|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------|------|
| 镁砂 | 97.45 | 1.01 | 0.72 | 0.66 | 0.16 | | 0.21 |
| -196 鳞片石墨 | | 0.65 | 0.45 | | 0.23 | 95.61 | |
| 改性石墨 | | 0.63 | 0.42 | | 0.22 | 95.57 | |
| 金属铝 | | | | | | >98(AI) | |

表 2 镁碳砖试样的配料组成(w)

| 试样号 | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|------|----|------|------|------|------|------|
| 镁砂颗粒 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 |
| 镁砂粉 | 26 | 26 | 26 | 26 | 26 | 26 |
| 鳞片石墨 | 14 | 13.8 | 13.6 | 13.4 | 13.2 | 13.0 |
| 改性石墨 | 0 | 0.2 | 0.4 | 0.6 | 0.8 | 1.0 |

采用静态坩埚法进行抗渣试验:将 φ50 mm × 50 mm 的镁碳砖试样一端钻 φ20 mm × 20 mm 的圆孔,装入钢渣(各成分的质量分数为:CaO 47.56%, SiO₂ 22.09%, FeO 16.16%, MgO 7.10%, Al₂O₃ 1.17%, MnO 3.27%)后,置于高温电炉中升温至 1 600 °C 保温 3 h,冷却后取出,从中间剖开,观察渣侵蚀情况,然后将其制成光片,利用偏光显微镜进行岩相分析。

2 结果与分析

2.1 加入改性石墨对镁碳砖致密度的影响

表 3 示出了改性石墨加入量对镁碳砖的体积密

* 毕万利:男,1963 年生,硕士,副教授。

E-mail: asbwl@126.com

收稿日期:2011-02-02

编辑:柴剑玲

度、显气孔率和常温耐压强度的影响。

表3 加入不同量改性石墨的镁碳砖试样的性能指标
Table 3 Properties of specimens with different additions of modified graphite

| w(改性石墨)/% | 0 | 0.2 | 0.4 | 0.6 | 0.8 | 1.0 |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 体积密度/(g·cm ⁻³) | 2.882 | 2.882 | 2.879 | 2.877 | 2.870 | 2.867 |
| 显气孔率/% | 4.17 | 4.66 | 4.83 | 5.43 | 5.08 | 5.72 |
| 常温耐压强度/MPa | 61.04 | 59.38 | 57.60 | 50.10 | 50.52 | 51.35 |

由表3可以看出:在镁碳砖中加入改性石墨后,试样的体积密度和强度均有略微的降低,显气孔率均略有提高。与鳞片石墨相比,改性石墨比较疏松,所以加入改性石墨对镁碳砖试样的致密度稍有负面影响,但并没有很大的影响;随着改性石墨加入量的增加,由于改性石墨的膨胀效应越来越大,所以试样的体积密度和强度略有减小,显气孔率略有增加。

2.2 改性石墨加入量与镁碳砖的热膨胀率的关系

图1示出了加入不同量改性石墨的镁碳砖在1 000、1 500 °C时的热膨胀试验结果。从中可以看出,随着改性石墨加入量的增加,试样的线膨胀率逐渐增大,且在1 500 °C的线膨胀率大于1 000 °C的,这是改性石墨在高温下产生膨胀所致。

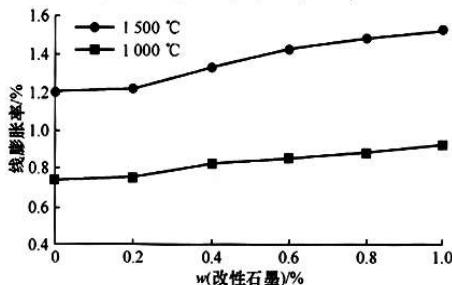


图1 镁碳砖线膨胀率(1 000、1 500 °C下)与改性石墨加入量的关系

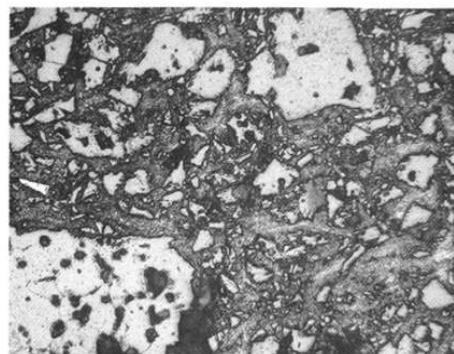
Fig. 1 Relationship between linear expansion of MgO-C brick and modified graphite addition

对加入不同量改性石墨的镁碳砖原砖试样进行显微结构观察发现:没有添加改性石墨的试样0号的基质结构不致密,基质与骨料结合不紧密,见图2(a);随着改性石墨加入量的增加,基质结构越来越致密,基质与骨料之间的缝隙由大变小,其中4号试样基质与骨料之间结合最紧密,见图2(b);而将改性石墨质量分数继续增加到1.0% (w)时,基质与骨料之间的缝隙反而增大,甚至由于石墨的膨胀作用将骨料拉开形成裂缝,见图2(c)。

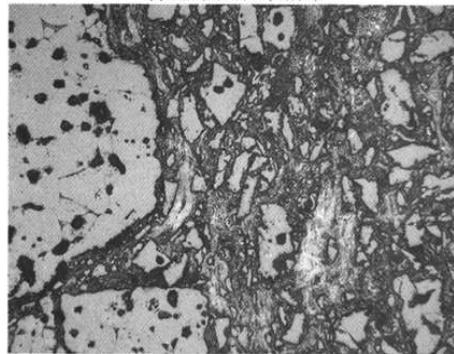
2.3 改性石墨加入量与镁碳砖抗渣性的关系

从显微镜下观察,加入不同量改性石墨的镁碳砖于1 600 °C 3 h侵蚀后的侵蚀深度见表4。从表中可以看出:随着改性石墨的加入质量分数从0增加到

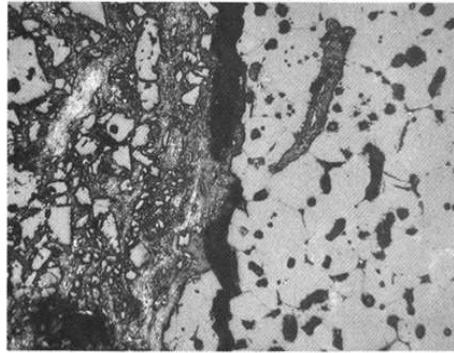
0.8%,试样的侵蚀深度逐渐减小,抗渣侵蚀性提高;但增加到1.0%时,试样的侵蚀深度又有所增大。可见,加入0.8%质量分数改性石墨的4号试样侵蚀深度最小,抗渣侵蚀性最好。



(a)未加改性石墨(试样0)



(b) w(改性石墨)=0.8%(试样4)



(c) w(改性石墨)=1.0%(试样5)

图2 加入不同量改性石墨的镁碳砖原砖的显微结构照片(反光,200×)

Fig. 2 Microstructure of original MgO-C bricks with different modified graphite additions (ref 200×)

表4 加入不同量改性石墨的镁碳砖试样于1 600 °C 3 h 蚀后的侵蚀深度

Table 4 Corrosion depth of specimens with different modified graphite additions corroded at 1 600 °C for 3 h

| w(改性石墨)/% | 0 | 0.2 | 0.4 | 0.6 | 0.8 | 1.0 |
|-----------|-------|-------|-------|------|-------|-------|
| 侵蚀深度/mm | 0.672 | 0.504 | 0.336 | 0.14 | 0.084 | 0.168 |

对加入不同量改性石墨的镁碳砖于1 600 °C 3 h

侵蚀后试样进行显微结构观察发现:不加和加入少量改性石墨的试样中均出现了熔渣和砖反应的致密层,而随着改性石墨的加入量增加,致密层逐渐消失;不加改性石墨的试样 0,在其致密层附近出现了脱碳层,且可以看见较多的由 C 氧化后留下的不规则状气孔。

见图 3(a),而加入较少量改性石墨的试样 1 中也有少量气孔,见图 3(b);但随着改性石墨加入量的增加,脱碳层逐渐消失,砖的结构逐渐显示出与原砖一样的形貌,见图 3(c)。因此可以认为,加入改性石墨且增加到一定数量时,可以提高镁碳砖的抗渣性。

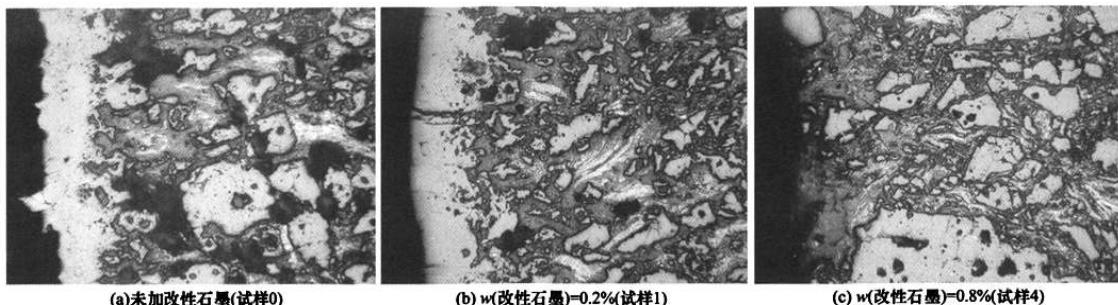


图 3 加入不同量改性石墨的镁碳砖试样侵蚀层的显微结构照片(反光,200 \times)

Fig. 3 Microstructure of corrosion layers of specimens with different modified graphite additions (ref 200 \times)

3 结论

将具有层间化合物的改性石墨少量引入到钢包渣线用镁碳砖中,虽然对砖的致密度稍有负面影响,但这种改性石墨在高温下的体积膨胀能弥补砖的基质收缩和砖与砖之间的缝隙,从而提高镁碳砖的抗渣性。在本试验条件下,当改性石墨加入质量分数为 0.8% 时,镁碳砖中骨料与基质的缝隙最小,抗渣性最好。

参考文献

- [1] 张文杰,李楠. 碳复合耐火材料 [M]. 北京:科学出版社,1991:19–21.
- [2] 张刚. 镁碳砖的损毁机制及其防损对策 [J]. 钢铁技术,2000(9):10–13.
- [3] 张洪波. 添加剂——磷酸盐及其盐类对柔性石墨材料的影响 [J]. 碳素,1991(3):21–25.
- [4] 徐晋芳. 炭纤维多孔材料的制造方法 [J]. 电碳,1999(1):36–38.

Influence of modified graphite on properties of MgO-C brick/Bi Wanli, Zhang Ling, Tian Lin, et al // Naihuo Cailiao. –2011, 45(3):184

In order to prolong the life of magnesia carbon brick used in the slag line of ladle, 0–1 wt% modified graphite was introduced. The influence of modified graphite addition on bulk density, apparent porosity, cold crushing strength, thermal expansion, and slag resistance of the magnesia carbon brick was studied, and microstructure of the specimens was investigated using polarization microscope. The results show that a small amount of modified graphite has slightly negative effect on density of the magnesia carbon brick. However, the modified graphite introduces volume dilatancy at high temperatures which makes up the matrix shrinkage and the gaps among the bricks, improving the slag resistance of magnesia carbon brick. When adding 0.8 wt% modified graphite, the slag resistance is the best and meanwhile the gaps between the aggregate and the matrix are the narrowest.

Key words: Modified graphite, Magnesia–carbon brick, Thermal expansion, Slag resistance

Author's address: School of High Temperature Materials and Magnesium Resource Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, Liaoning, China

改性石墨对镁碳砖性能的影响

作者: 毕万利, 张玲, 田琳, 魏宇希
作者单位: 辽宁科技大学, 高温材料与镁资源工程学院, 辽宁鞍山114051
刊名: 耐火材料 [ISTIC PKU]
英文刊名: REFRACTORIES
年, 卷(期): 2011, 45(3)

参考文献(4条)

1. 张文杰;李楠 碳复合耐火材料 1991
2. 张刚 镁碳砖的损毁机制及其防损对策 2000(09)
3. 张洪波 添加剂—磷酸盐及其盐类对柔性石墨材料的影响 1991(03)
4. 徐晋芳 炭纤维多孔材料的制造方法 1999(01)

本文读者也读过(10条)

1. 满斯林, 张国栋, 刘海啸, 罗旭东, 吕楠 用后镁碳砖回收料加入量和粒度对镁碳砖性能的影响 [期刊论文]-耐火材料 2011, 45(2)
2. 呼伟, 尹洪峰, 史绪波, 刘小团, HU Wei, YIN Hong-feng, SHI Xu-bo, LIU Xiao-tuan 不同基质结合镁碳砖对炉渣的抗侵蚀性研究 [期刊论文]-硅酸盐通报 2011, 30(1)
3. 朱英雄 炉渣氧化性和镁碳砖含碳量影响炉渣与砖之间结合 [期刊论文]-炼钢 2004, 20(2)
4. 廖庆玲, 李轩科, 雷中兴, 左小华, 袁观明, LIAO Qing-ling, LI Xuan-ke, LEI Zhong-xing, ZUO Xiao-hua, YUAN Guan-ming 用于镁碳砖粘合剂的纳米炭黑改性酚醛树脂的研究 [期刊论文]-粘接 2011(5)
5. 李亮, 王世峰, 陈士冰, LI Liang, WANG Shi-feng, CHEN Shi-bing Al₄SiC₄的制备及其对镁碳砖抗氧化性能的影响 [期刊论文]-硅酸盐通报 2010, 29(6)
6. 甄洪香, ZHEN Hong-xiang 红外吸收法测定镁碳砖中碳 [期刊论文]-冶金分析 2004, 24(z1)
7. 刘纯星, 郭达, 李振, 王尖锐, 赵圣功 连铸中间包稳流器的改进与应用 [期刊论文]-耐火材料 2011, 45(3)
8. 刘景林 改进碳结合MgO-C质耐火材料结合剂用纳米级颗粒 [期刊论文]-耐火与石灰 2007, 32(4)
9. 刘春红 活性催化树脂结合镁碳砖的微观结构与力学行为研究 [期刊论文]-耐火与石灰 2010, 35(1)
10. 廖庆玲, 李轩科, 雷中兴, 左小华, 袁观明, LIAO Qing-ling, LI Xuan-ke, LEI Zhong-xing, ZUO Xiao-hua, YUAN Guan-ming 镁碳砖用纳米SiO₂改性酚醛树脂的研究 [期刊论文]-化工技术与开发 2009, 38(9)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_nhc1201103007.aspx