

⑩
54-61

几种碳素材料的特性 及在模铸保护渣中的作用

TF775

THE CHARACTERISTICS OF SOME CARBONACEOUS MATERIALS AND THEIR FUNCTIONS IN THE MOLD FLUXES

魏庆成 韩刚 甘永年
Wei Qingcheng Han Gang Gan Yongnian
(重庆大学)

史怀言 潘国平 张求剑
She Huanyan Pan Guoping Zhang Qiujiang
(马鞍山钢铁公司)

摘要 本文首先研究了保护渣常用的碳素材料—石墨、酸化石墨、炭化稻壳、炭黑的显微结构及燃烧、膨胀等特性。然后研究了配入不同碳素材料的模铸保护渣在膨胀、保温、熔化速度、对钢液增碳等性质上的差异。研究发现,模铸保护渣的上述性质与碳素材料的结构有密切的关系;采用酸化石墨和炭化稻壳或酸化石墨和石墨的复合配炭的模铸保护渣,具有较好的铺展性及膨胀保温性,液渣层形成快,可获得表面质量良好的钢锭。

关键词 模铸保护渣;酸化石墨;复合配炭, **碳素材料, 保护渣**
中国图书资料分类法分类号 TF775

ABSTRACT The microstructure and characteristics such as combustion and expansion of the carbonaceous materials-graphite ,acid graphite,carbon rice shell ,carbon black ,which are usually used in mold fluxes,are studied and the differences among the four kinds of carbonaceous materials on expansion ,thermal insulation ,melting rate ,carbon increase in liquid steel ,are discussed . The study shows that the characteristics of the mold fluxes have close relationship to the structure of carbonaceous materials ,that the mold fluxes ,which are made by carbon addition in compound of acid graphite and carbon rice shell or graphite,have good sprawl and thermal insulation , that the melting layer is formed rapidly ,and that the steel ingot with good surface quality can be made .

KEY WORDS mold fluxes;acid graphite; combined carbon addition

0 前言

除特殊的保护渣外,一般保护渣均配入一定数量的碳素材料。碳在保护渣中的作用早已引起冶金工作者的高度重视[1-7]。本文研究了石墨、酸化石墨、炭化稻壳、炭黑等保护渣常用的碳素材料的结构及高温下的燃烧、膨胀等特性,以及采用不同碳素材料的模铸保护渣在

性质上的差异,得到了酸化石墨是模铸保护渣较理想的碳素材料及复合配碳可获得最佳模铸保护渣的结论,为今后模铸保护渣研制提供了一些实验及理论的根据。

1 几种碳素材料的结构及特性

1.1 石墨、酸化石墨、炭化稻壳、炭黑的化学组成及显微结构。

本文所研究的石墨、酸化石墨、炭化稻壳、炭黑的产地及化学组成见表1。

宣城石墨属土状石墨,即十分细小的石墨晶粒。在5万倍电子显微镜下为煤块状(图1),其衍射花样证明它仍是六方晶系(图2)。宣城石墨的含碳量不高,灰份中的主要成分是 SiO_2 和 Al_2O_3 (表1)。



图1 一粒宣城石墨外貌×50000

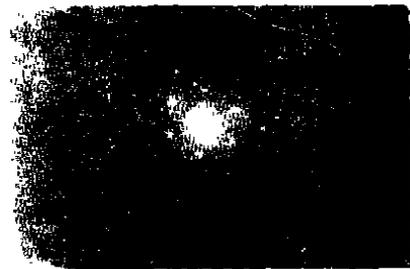


图2 电子衍射花样

表1 四种碳素材料的产地及化学成分

碳素材料	产地	$C_{\text{M}}\%$	$C_{\text{A}}\%$	灰分中的化学成分, %						
				SiO_2	CaO	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O
石墨	宣城	28.32	31.00	60.09	<1.0	26.04	0.75	3.71	0.03	2.25
酸化石墨	浙川	52.06		63.96	2.5	15.69	2.00	9.20	0.385	0.785
炭化稻壳	北碚	49.55	51.73	93.81	0.70	0.25		0.15	1.71	
炭黑	马鞍山	>98								

C_{M} —碳素材料中以单质存在的含碳量。

C_{A} —碳素材料中以单质及化合物存在的总的含碳量。

酸化石墨是用强酸处理后的鳞片石墨,肉眼就能观察到闪光的鳞片晶体。在40倍显微镜下能清楚地看到厚薄不均、大小不一的鳞片结晶(图3)。在1000倍显微镜下能够观察到一片鳞片的边沿,它呈半透明状,边沿与中心厚度不一样(图4)。在高温下酸化石墨有很强的膨胀性能。膨胀后的酸化石墨呈层状空洞,象玉米爆花一样,体积长大。图5是在显微镜下观察的800℃膨胀后的酸化石墨的外貌。

酸化石墨的膨胀性与石墨夹层间生成的氧化石墨的量有关。氧化石墨的组成随氧化程度不同而异,范围为 $\text{C}_7\text{O}_4\text{H}_2$ 到 $\text{C}_{21}\text{O}_{13}\text{H}_9$ [8]。由于石墨层间加入了氧及氢,使层间距由600pm增至1100pm[8],层间联系脆弱。氧化石墨在高温下又具爆炸性,爆炸时使石墨层间分离、体积膨胀。

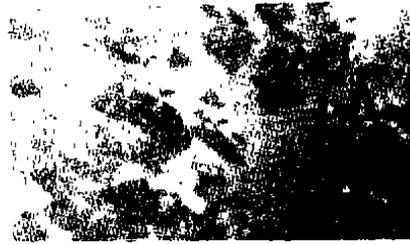


图3 酸化石墨外貌×40



图4 一片酸化石墨边沿×1000

酸化石墨较宣城石墨含有较高的碳,灰分中的主要成份仍是 SiO_2 和 Al_2O_3 (表1)。

炭化稻壳稻壳是不完全燃烧的产物,疏松多孔,在显微镜下像玉米棒子一样(图6)。保护渣中配用的是炭化稻壳粉末,它仍有疏松的结构(图7)。炭化稻壳的含碳量一般在35~55%,灰份中的主要成分是 SiO_2 (表1)。

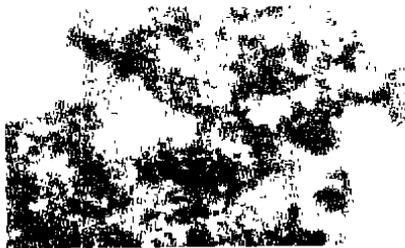


图5 膨胀后的酸化石墨外貌×40

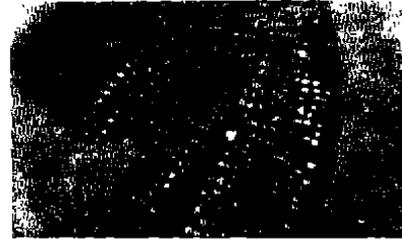


图6 炭化稻壳外貌×40

炭黑是煤焦油或天然气裂解的产物,粒度很细,只有20~30nm[8],它是碳的不定形结晶,在5万倍电子显微镜下它的外貌像小球(图8)。它含碳达98%以上。根据生产方式的不同分为中超炭黑、槽法炭黑、高耐磨炭黑、半补墙炭黑等。



图7 炭化稻壳粉末外貌×40

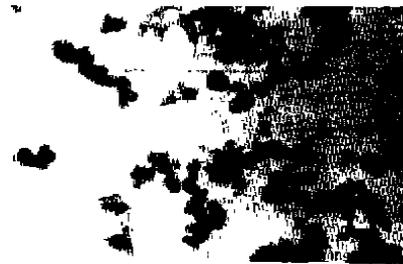


图8 马鞍山中超炭黑外貌×50000

1.2 碳素材料的燃烧性能

在浇注过程中,当保护渣与钢水接触后,保护渣中的碳将逐渐燃烧,使原来被碳粒子隔开的基料粒子与熔剂粒子相互接触而熔化,形成液渣层。由于各种碳素材料燃烧性能不一样,因而影响保护渣的熔化速度也不一样。

实验测定碳素材料在一定高温下的燃烧性能的方法是燃烧率法。其方法是将一定质量

的试样放入刚玉坩锅中,然后将坩锅放入恒定在一定温度的高温炉中,保温10分钟后,随炉冷却至常温,再称量试样的质量,计算质量减少的百分率,实验测定的600及800℃的燃烧率列入表2。

表2 四种碳素材料的燃烧性能

试样名称	10分钟的燃烧率, %	
	600 C	800 C
宣城石墨	10.7	18.3
酸化石墨	12.0	22.8
炭化稻壳	30.0	42.1
炭黑	11.6	20.0

由表2的数据可以看出,炭化稻壳最易燃烧,它的燃烧率比其它三种碳素材料的燃烧率高得多,这是与它疏松的结构分不开的,酸化石墨及炭黑的燃烧率都比石墨高,这是由于酸化石墨在高温膨胀后层与层分离,活化中心增多,炭黑也由于比表面积大而使燃烧性能高于宣城石墨。

1.3 碳素材料的膨胀性能

膨胀性能的测试方法是:首先测试各种碳素材料在常温下的容重,然后称取一定量的试样,盛入刚玉坩锅中,试样在常温下的体积可根据容重及质量计算得出。将坩锅放入800℃高温炉中,保温2分钟后取出,冷至常温后用填充代换法测定膨胀后的体积。实验结果表明,石墨、炭化稻壳、炭黑在高温下均无膨胀性能,酸化石墨的膨胀性能与粒度有关(表3),大于80目的膨胀倍数为12.32倍,而小于120目的仅0.86倍,两者相差甚大。保护渣中加入的酸化石墨是未经筛分的,它的膨胀倍数为8.62倍。

酸化石墨的膨胀倍数随粒度而变化的原因与其层状结构有关,粒度大的酸化石墨不仅鳞片大,而且厚,即结晶层数多,在高温下由于层与层间分离使其体积剧烈膨胀。

表3 酸化石墨的膨胀倍数

试样名称	常温下容重	试样质量	常温下体积, V_1 ; 800℃体积, V_2		膨胀倍数
	$g \cdot cm^{-3}$		cm^3	cm^3	
未筛分酸化石墨	0.4928	0.3983	0.8082	7.7784	8.62
>80目酸化石墨	0.5710	0.3610	0.6322	8.4203	12.32
<80目酸化石墨	0.3560	1.0023	2.8154	7.4497	1.65
<120目酸化石墨	0.3110	1.0035	3.2267	6.0047	0.86

V_2 为试样加热至800℃保温2分钟冷却至常温下测量的体积。

2 各种碳素材料对保护渣性能的影响

为了比较各种碳素材料对保护渣性能的影响,在实验室配制了六种含有相同基料的保

护渣。基料采用未配炭的 MC15 模铸保护渣,它的主要理化性质见表 4。配制的六种保护渣仅是碳素材料不同,前四种配有一种碳素材料,后两种是复合配炭(表 5)。

表 4 MC15 模铸保护渣的主要理化性质

主要化学成分%						物理性质	
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaF ₂	熔点℃	粘度,泊
10.2	47.4	13.2	1.3	3.3	5.7	1166	183(1300℃)

表 5 六种实验渣配方及膨胀性能

渣号	保 护 渣 组 成 %					高温下体积变化率%
	MC15基料	宣城石墨	酸化石墨	炭化稻壳	炭黑	
1	88	12				-1.21
2	88		12			84.42
3	88			12		-1.45
4	88				12	-1.87
5	88	8	4			27.85
6	88		7	5		48.90

2.1 含不同碳素材料保护渣的膨胀性能

实验方法与测定碳素材料膨胀性能的方法相同,测试结果见表 5。由表 5 可以看出,含有酸化石墨的 2、5、6 号保护渣在 800℃ 时分别膨胀 84.42%、27.85%、48.90%,膨胀的大小与保护渣含酸化石墨的量有关;用其它碳素材料配制的保护渣在高温下体积均要稍稍收缩。因此含有酸化石墨的保护渣具有很好的保温性及铺展性。

2.2 含不同碳素材料保护渣的保温性能

实验方法:把盛有 80 克渣样的坩埚放入底部单向加热的电阻炉内,炉内底部温度 1500℃,将热电偶沿坩埚轴心插入至距坩埚底 40mm 处,10 分钟后用长图记录仪记录温度随时间的变化,得到图 9 的曲线。由图 9 可以看出,含酸化石墨的 3 号渣保温性能最好,含炭黑的次之,含炭化稻壳的保护渣由于易燃烧保温性能最差,复合配炭的 5、6 号渣由于含有酸化石墨均有较好的保温性能。

2.3 含不同碳素材料保护渣的熔化速度

由于酸化石墨有较强的膨胀性,测定保护渣熔化速度的方法不能采用在恒定高温下测定试样变形为半球时间的方法,试样会因膨胀过早地垮塌。为了比较含不同碳素材料保护渣的熔化速度,采用测定一定量保护渣在 1500℃ 高温炉中保温 5 分钟后液渣生成率的方法。

由图 10 的曲线可以看出,随着碳素材料量的增加,熔化率降低;对于含碳素材料量相同但原料种类不同的保护渣,其熔化速度也不相同,其中含炭化稻壳的保护渣熔化速度最快,然后是含石墨及含酸化石墨的保护渣,含炭黑的保护渣的熔化速度最慢。

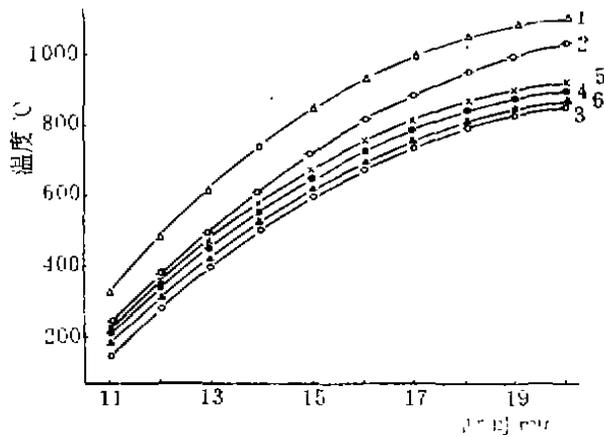


图9 不同碳质材料的保护渣的保温曲线

1. 含炭化稻壳12% 2. 含宣城石墨12%
3. 含酸化石墨12% 4. 含炭黑12%
5. 含宣城石墨8%、酸化石墨4%
6. 含炭化稻壳5%酸化石墨7%

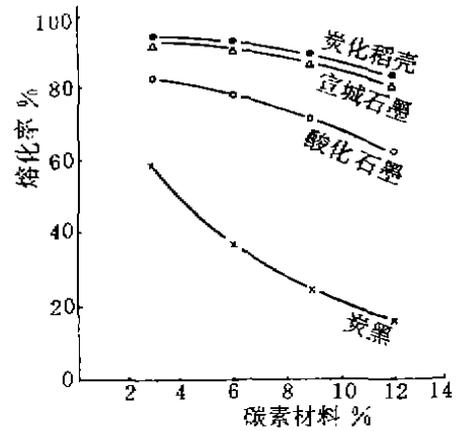


图10 含不同碳素材料1500℃5分钟的熔化率

1. 炭化稻壳 2. 宣城石墨 3. 酸化石墨 4. 炭黑

2.4 含不同碳素材料保护渣对钢液增碳的影响

实验测定了不同保护渣对含碳0.24%的钢液的增碳情况,方法是将含有相同碳量但碳素材料不同的保护渣置于1500℃钢液面上,保温10分钟,然后随炉冷却,冷却后测定钢样表面增碳的量。此实验方法是模拟现场浇注的温度在1500℃以上,浇注时间大约10分钟,浇注后保护渣覆盖于钢液面上随钢液冷却。实验结果列入表6。

从表6可以看出,虽然各渣样中含有相同的碳量,但由于碳素材料不同,使钢液表面增碳也不相同,其中含炭黑的保护渣增碳较多,含酸化石墨的保护渣次之,而含炭化稻壳和含石墨的保护渣使钢液表面增碳较少。由于此实验中保护渣的用量很大,是钢液量的10%,而实际浇注时仅为0.15—0.30%,因此实验的钢样表面增碳较多,而实际钢锭头部增碳很少或不增碳,具体情况取决于保护渣中的含碳量及碳质材料的种类,以及所浇钢种的含碳量。此夸大的增碳实验仅在比较含不同碳素材料保护渣对钢液增碳的强弱。

表6 含不同碳素材料保护渣对钢液表面增碳实验结果

渣号	渣 样		钢 样			实验后钢样表面 含碳量%
	组成	C%	质量	质量	C%	
7	MC15基料+宣城石墨	3.40	5	50	0.24	1.19
8	MC15基料+酸化石墨	3.40	5	50	0.24	1.31
9	MC15基料+炭化稻壳	3.40	5	50	0.24	1.13
10	MC15基料+炭黑	3.40	5	50	0.24	1.51

3 分析讨论

模铸保护渣的膨胀性能、保温性能、熔化速度及是否对钢液增碳是模铸保护渣的四个重要性质,它们不仅受保护渣的含碳量的影响,而且与碳素材料结构与特性有关。炭化稻壳由于疏松多孔,燃烧速度快,因此隔离作用及骨架作用都差,含炭化稻壳的保护渣具有较差的保温性、较快的熔化速度,对钢液增碳也较少。石墨由于含碳量低,含粘土(SiO_2 、 Al_2O_3)高,其隔离和骨架作用都差,因此含石墨的保护渣熔化速度快、保温性能差、对钢液的增碳也较少。炭黑由于粒度极其细小,仅20—30nm,它们紧紧地包裹住基料粒子,隔离作用及骨架作用最好,因此含炭黑的保护渣熔化速度最慢、液渣生成量少、粉渣层较厚、保温性能较好,但由于化学活性好,对钢液增碳也较强。

酸化石墨具有很强的膨胀性,这对于模铸保护渣是极其可贵的性质。膨胀至少带来以下有利的作用:

1) 由于酸化石墨的膨胀,使基料粒子相互推挤,从而均匀地向钢液面铺展,使保护渣具有很好的铺展性,迅速生成的液渣层隔离了钢液与空气的接触,防止了钢液的氧化;

2) 由于膨胀而使体积密度降低,使保护渣有较好的保温绝热的能力,对于改善钢锭表面的质量有重要的影响。Roderic Hugg Hammerton 等认为[5],浇注时当钢液进入锭模与保护渣接触时,使钢液降低的温度为:

$$\Delta T = \frac{T \sqrt{\lambda_m \rho_m c_m}}{\sqrt{\lambda_m \rho_m c_m} + \sqrt{\lambda_n \rho_n c_n}} \quad (1)$$

式中: ΔT —钢液的温度降低值,K;

T —钢液的温度,K;

λ_n 及 λ_m —钢液及保护渣的导热系数, $\text{kJ}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{K}$

ρ_n 及 ρ_m —钢液及保护渣的密度, kg/m^3 ;

c_n 及 c_m —钢液及保护渣的比热, $\text{kJ}/\text{kg} \cdot \text{K}$

如果 ΔT 比钢液的过热温度大,那么弯月面上的钢液就会过早凝固,引起浇口堵塞或卷入保护渣。当覆盖的保护渣体积膨胀使其密度 ρ_m 减小后,导热系数 λ_m 也相应减少,(1) 式中 $\sqrt{\lambda_m \rho_m c_m}$ 值降低,致使钢液的温度降 ΔT 值减少,就可避免钢液在弯月面上过早凝固;

3) 保护渣膨胀也使保护渣的熔化速度降低,因此可以采用加入较少的酸化石墨达到相同的控制保护渣熔速的目的,这样的保护渣含碳量低,可避免保护渣对钢液增碳。

由于酸化石墨有以上特殊作用,因此酸化石墨是模铸保护渣较理想的碳素材料。但酸化石墨价格昂贵,用酸化石墨和炭化稻壳或酸化石墨和石墨复合配炭的保护渣,不仅价廉,还具有综合的优点。由于保护渣中含有炭化稻壳或石墨,这两者的隔离作用及骨架作用很差,在锭模的下部,保护渣与钢液刚一接触,就能迅速形成液渣层,避免钢液表面被空气氧化,可使钢锭尾部的表面质量得到显著的提高。而液渣层形成后,由于粉渣层中酸化石墨的膨胀,延缓了炭化稻壳及石墨的燃烧,因此保护渣又具有很好的保温绝热及控制熔化速度的作用。例如重庆大学和马鞍山钢铁公司共同研制的 MC15 及 MC12E 两种模铸保护渣分别是酸化石墨与炭化稻壳和酸化石墨与石墨复合配炭的保护渣,所浇的钢锭表面质量均很好,获得了较大经济效益。

4 结 论

保护渣的膨胀性能、保温性能、熔化速度及是否对钢液增碳等性质,不仅受渣中含碳量的影响,也与渣中碳素材料的结构及特性有密切的关系。不能认为含碳量相同,保护渣的保温、熔化速度,对钢液增碳等性质也相同。由于保护渣中碳素材料的不同,使其性质有较大的差异:

(2)含酸化石墨的保护渣在高温下体积要膨胀,有很好的铺展性及保温性,因此酸化石墨是模铸保护渣最理想的碳素材料,尤其是对于浇注2吨以上大锭的保护渣,配入酸化石墨均有较好的效果;

(3)用炭化稻壳与酸化石墨或石墨与酸化石墨复合配炭的保护渣,具有铺展及保温性好、锭模下部液渣层形成快等优点,可显著改善大锭尾部的表面质量,获得表面质量良好的钢锭。

参 考 文 献

- 1 甘永年. 炭在保护渣熔融过程中的作用. 重庆大学科技, 1986, 1
- 2 吴居福. 炭在连铸结晶器保护渣熔融过程中的作用. 重庆大学硕士论文, 1988
- 3 谢兵, 甘永年, 吴居福. 连铸结晶保护渣配炭量及配炭方式的研究. 钢铁研究学报, 1990, (1)
- 4 左腾良吉. 铸锭或连铸用的粉渣. 重庆大学保护渣文集, 1978
- 5 R. H. Hammerton 模铸保护渣的理论与实践. 重庆大学铸钢用保护渣译文集, 1986
- 6 Н. Н. Кузькина 模铸保护渣成分的改进. 重庆大学铸钢用保护渣译文集, 1986
- 7 A. Mitchell 连铸及模铸用保护渣的性能的评定. 重庆大学铸钢用保护渣译文集, 1986
- 8 郝润蓉等. 无机化学丛书第三卷. 北京. 科学出版社, 1988