

文章编号: 1004- 0609(2000) 01- 0123- 04

碳热法生产稀土硅化物合金的物料性质(II)^①

——气孔率与抗压强度

邢鹏飞, 涂赣峰, 任存治, 李春材, 孙利娟, 张成祥

(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110006)

摘 要: 测定了稀土矿加两种不同碳质还原剂的团块在常温下、773 K 焙烧后、1 573~ 1 773 K 分别焙烧后的气孔率与压制压力的关系, 也测定了这两种团块在焙烧前、773 K 及 1 273~ 1 673 K 分别焙烧后的抗压强度与焙烧温度和时间关系。

关键词: 碳热法; 稀土硅化物合金; 气孔率; 抗压强度

中图分类号: TF111. 13

文献标识码: A

在稀土硅化物合金生产中^[1~ 4], 通常要求稀土精矿与碳质还原剂所制团块具有一定的气孔率, 这样才能有良好的透气性。而且团块气孔率对其比电阻和导热系数有着直接的影响, 团块的比电阻和导热系数又会对炉内温度分布产生影响。另外, 团块还必须具有一定的抗压强度, 才能经得住运输、入炉时的碰撞和料层的压力作用, 以保证炉内的透气性^[5~ 7]。团块的抗压强度会直接影响炉料的透气性和气孔率, 炉料的透气性和气孔率又会对炉内温度产生影响, 所以团块的抗压强度也是影响炉内温度分布的一个因素。本文研究了影响炉内温度分布的物料气孔率和抗压强度, 为下一步模拟炉内温场作准备。

1 团块气孔率的测定

1. 1 气孔率的测量方法^[8]

团块的气孔率可通过真密度、假密度的测量, 并根据下式求得:

$$H = (\rho - d) / \rho \quad (1)$$

式中 H —气孔率; ρ —真密度, kg/m^3 ; d —假密度, kg/m^3 。

1. 1. 1 假密度的测定

团块假密度常通过置换法用汞来测定。本试验所用团块为规则圆柱体, 因此可以直接用下式来求得:

$$d = m / V \quad (2)$$

式中 m —团块质量, kg ; V —团块的体积, m^3 。

1. 1. 2 真密度的测定

(1) 比重法

将团块放入装有已知密度的有机液体(如苯甲醇、煤油、苯等有机溶剂)的真空瓶中, 抽真空至团块完全为已知密度的液体浸透, 再把浸透的试样放在水中称量。这样团块的真密度可以根据下式计算:

$$\rho = (m_2 - m_1) / [V - (m_3 - m_2) / \rho_k] \quad (3)$$

式中 m_1 —未浸液体的试样质量, kg ; m_2 —已浸液体的试样质量, kg ; m_3 —已浸液体的试样在水中的质量, kg ; ρ_k —液体密度, kg/m^3 。

这种方法简单易行, 系统误差小, 精确度高(均方根误差为 0. 015 ~ 0. 02)。但对于本文中未经焙烧自然干燥的团块来说是不适用的, 因为团块中含有大量溶于有机液体的物质, 影响测量结果, 因此, 在测量自然干燥团块的真密度时, 本试验采用了下述方法测量。

(2) 阿基米德水法

制团时加入过量的水, 使团块中的开气孔完全被水饱和。测量其被水饱和后的质量和干燥后的质量, 则可求出其真密度。

$$\rho = m_2 / [V - (m_1 - m_2) / \rho_{\text{H}_2\text{O}}] \quad (4)$$

式中 m_1 —被水饱和后团块的质量, kg ; m_2 —干燥后团块的质量, kg ; $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ —水的密度, kg/m^3 。

1. 2 团块焙烧前(原始状态)的气孔率

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 59804003

收稿日期: 1999- 06- 02; 修订日期: 1999- 09- 20

作者简介: 邢鹏飞(1966-), 男, 博士, 副教授

以下实验所用团块都是用文献[9]中方法制备出来的。用阿基米德水法测定了稀土矿加碳质还原剂 A_0 的团块 A 和稀土矿加碳质还原剂 B_0 的团块 B 在焙烧前的气孔率, 在每个压力下制备 3 个平行样, 测定 3 个平行样的真密度、假密度和气孔率, 取其平均值作为该压力下的气孔率。实验结果见图 1。

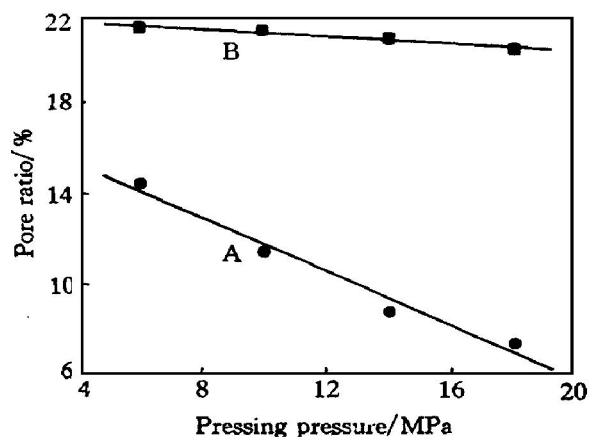


图 1 团块的气孔率与压制压力的关系

Fig. 1 Relation between pore ratio of compacts and pressing pressure

如图 1 所示, 在压制压力为 6~18 MPa 内, A 团块的气孔率(H)随压制压力(p)呈直线下降的关系: $H_A/\% = 17.68 - 0.59p$, 其相关系数为 0.988; B 团块的气孔率也与压制压力呈直线关系: $H_B/\% = 21.95 - 7.5 \times 10^{-3}p$, 相关系数为 0.978。A 团块的气孔率明显小于 B 团块, 且压力对 A 团块气孔率的影响较 B 团块大。由于碳质还原剂 A_0 中含有大量的有机物质, 含碳量较低, 而 B_0 中有机物含量少, 含碳量高, 故压制压力对 A 团块气孔率的影响较大。

1.3 团块经 773 K 焙烧后的气孔率

用比重法测定了 A 和 B 团块在 773 K 焙烧后的气孔率, 每个压力下制备 3 个平行样, 测定 3 个平行样焙烧后的真密度、假密度和气孔率, 取其平均值作为该压力下的气孔率。实验结果如图 2 所示。

由图 2 看出, 经 773 K 处理后, 在相同压力下, A 和 B 团块的气孔率比焙烧前平均增加 9.9%~11.4%, 两者的气孔率都随压制压力的增加而减少, A 团块的气孔率明显小于 B 团块, 压力对 B 团块的影响要较 A 团块的小, 这个变化规律与焙烧前相类似, 这是由于在 773 K 焙烧时, A_0 和 B_0 中的部分有机物分解, 挥发分挥发而造成的。对 A 和 B 团块来讲, 气孔率与压力的关系可分别线性拟合

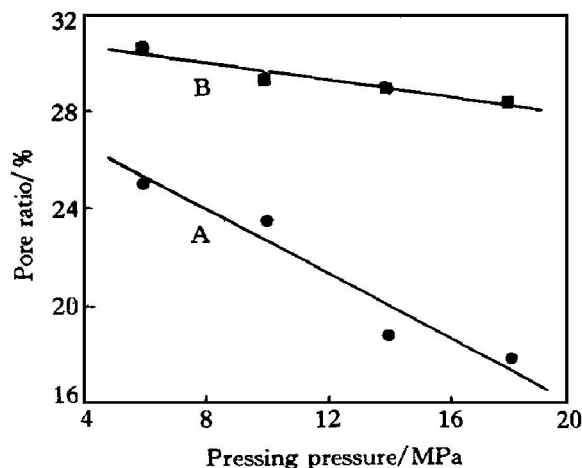


图 2 773 K 焙烧后团块气孔率与压制压力的关系

Fig. 2 Relation between pore ratio of compacts roasted at 773 K and pressing pressure

为: $H_A/\% = 29.28 - 0.67p$, $H_B/\% = 31.47 - 0.18p$, 相关系数分别为 0.968 和 0.976。

1.4 团块经 1573~1773 K 高温焙烧后的气孔率

用比重法测定了 A 和 B 两种团块在高温焙烧后的气孔率, 这里制团压力为 18 MPa, 结果见表 1。

表 1 配碳团块经高温焙烧后的气孔率

Table 1 Pore ratio of compacts adding carbon roasted at high temperature

	1573 K		1623 K		1673 K		1773 K	
	A	B	A	B	A	B	A	B
$H/\%$	55.1	52.3	55.8	50.2	54.5	52.3	52.7	55.1

经 1573~1773 K 高温焙烧后, 团块的气孔率总体来讲比 773 K 焙烧后变得更高了, 且不同温度焙烧后的气孔率相差并不大, 这主要是因为碳质还原剂 A_0 和 B_0 中的有机物在高于 1573 K 的高温中已经全部分解, 挥发分几乎全部挥发, 同时与部分稀土精矿相互作用, 使部分碳质还原剂被氧化放出 CO 和 CO_2 的缘故。

2 团块抗压强度的测定

本部分试验是在液压式万能压力机上进行的, 所用的团块是在 18 MPa 压力下制得的。主要测定了团块在焙烧前、773 K 和 1273~1673 K 焙烧后的抗压强度。

A 和 B 团块焙烧前的抗压强度分别为 7.36 和 7.03 MPa; 经 773 K 焙烧后, A 和 B 团块的抗压强度分别为 19.39 和 12.51 MPa。A 团块与 B 团块焙

烧前的抗压强度很接近, 但经过 773 K 焙烧后两者的抗压强度显著增大, 且前者抗压强度要比后者约大 7 MPa。这主要是因为加热到 773 K 后, 碳质还原剂 A_0 析出的焦油量要比 B_0 析出的多, 而使得配 A_0 的团块强度较大。

在 1273~1673 K 焙烧 1, 1.5, 2 h 后的 A 和 B 团块的抗压强度与焙烧温度和时间的关系曲线分别见图 3 和 4。

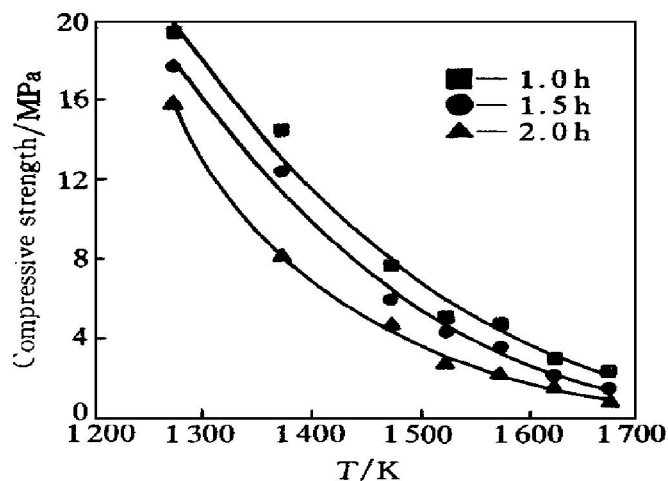


图3 A 团块抗压强度与焙烧温度的关系

Fig. 3 Relation between compressive strength of compact A roasted and roasting temperature

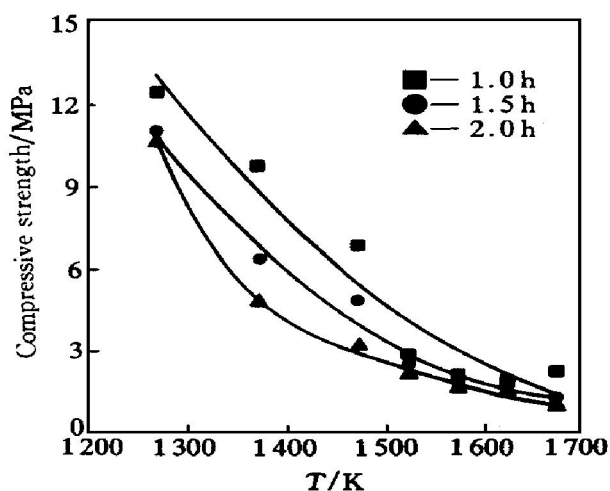


图4 B 团块抗压强度与焙烧温度的关系

Fig. 4 Relation between compressive strength of compact B roasted and roasting temperature

由图 3 和图 4 看出, A 和 B 团块的抗压强度随温度的升高而都呈抛物线型下降, 两者有着相似的变化规律; 在同一焙烧温度下, 它们的抗压强度随着焙烧时间的延长都略有下降。几乎在所有相应的温度点, A 团块的抗压强度都要比 B 团块的抗压强度大。这主要是在焙烧时, A_0 中的有机物和析

出的焦油量比 B_0 多, 且在高温下 A 中残留的未分解焦油和有机物比 B 多的缘故。当温度上升到 1673 K 时, 不同焙烧时间下两种团块的抗压强度基本上相同。这主要是因为随着焙烧时间的延长、焙烧温度的升高, 起粘结作用的焦油、有机物几乎完全分解, 失去了粘结作用。当温度升高时, 反应体系中碳不断地被氧化生成 CO 气体, 使抗压强度不断下降; 更为重要的是焙烧温度越高, 焙烧时间越长, 稀土精矿与碳质还原剂反应越深入, 释放出的 CO 气体越多, 致使团块变得疏松, 孔隙率增大, 从而团块抗压强度相应地下降且相互接近。

3 结论

1) 在常温下, 在 6~18 MPa 范围内, 稀土加不同碳质还原剂的团块 A 和 B 的气孔率($H/\%$)与压制压力(p/MPa)的线性关系可分别表示为: $H_A = 17.68 - 0.59p$, $H_B = 21.95 - 7.5 \times 10^{-3}p$ 。

2) 经 773 K 焙烧后, 在 6~18 MPa 范围内, A 和 B 团块的气孔率与压力的关系可分别表示为: $H_A = 29.28 - 0.67p$, $H_B = 31.47 - 0.18p$, A 团块的气孔率普遍高于 B 团块。1573~1773 K 焙烧后, A 和 B 团块的气孔率都为 50%~55%。

3) A 和 B 团块焙烧前抗压强度相同。773 K 焙烧后两者的抗压强度显著增大, 1273~1673 K 焙烧后, 二者抗压强度都随着焙烧温度的升高和时间的延长而下降; 在 773 K 和 1273~1673 K 的相应焙烧温度下, A 团块的抗压强度普遍高于 B 团块。

REFERENCES

- [1] ZHANG Cheng-xiang (张成祥), REN Cun-zhi (任存治), LI Chun-cai (李春材), *et al.* 碳热还原氟碳铈矿生产稀土硅铁合金 [P]. CN1071205A. 1993.
- [2] Staggers J O. Rare earth metal silicide alloy [P]. US4018597. 1977.
- [3] Vickery K C, Sedlacek R, *et al.* Rare earth carbides [J]. J Chem Soc, 1959, 2: 498.
- [4] LIU Xing-shan (刘兴山). 浅议我国稀土中间合金生产工艺 [J]. China Rare Earth (稀土), 1986, 7(3): 15~19.
- [5] XIANG Jun, ZHANG Cheng-xiang, TU Gar-feng, *et al.* Thermal decomposition behavior of natural bastnasite crystal in calcination [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 1994, 4(4): 34~38.
- [6] Rare Earth Cast Iron Group of Tsinghua University(清华

- 大学稀土铸铁课题组) transl. Rare Earth Iron Alloy and Alkaline Earth Iron Alloy(稀土铁合金和碱土铁合金) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1991: 91.
- [7] XU Guang-xian(徐光宪). Rare Earth, Part 2(稀土, 中册) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995: 297.
- [8] Division of Powder Metallurgy of Beijing Iron and Steel Institute(北京钢铁学院粉末冶金教研室) transl. Theory of Powder Metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1974: 23.
- [9] XING Peng-fei(邢鹏飞), REN Cun-zhi(任存治), TU Gar-feng(涂赣峰), *et al.* 碳热法生产稀土硅化物合金的物料性质(I) [J]. The Chinese Journal of Non-ferrous Metals(中国有色金属学报), 2000, 10(1): 120 ~ 122.

Physical properties of raw materials used in producing rare earth silicide alloy by carbon thermal reduction method(II)

——Pore ratio and compressive strength

XING Peng-fei, REN Cun-zhi, TU Gar-feng, LI Chun-cai, SUN Li-juan, ZHANG Cheng-xiang
School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110006, P. R. China

Abstract: This study was focussed upon the porosity (pore ratio) and compressive strength of the raw material, which was mixed the rare earth concentrates with two kinds of carbon reductants, A_0 and B_0 , and pressed into compacts. After the compacts were roasted at 773 K, 1573~ 1773 K respectively, their porosity and compressive strength were measured, and were compared with those of the compacts un-roasted. The results show that, the porosity of all compacts decreases with increasing pressing pressure linearly, and the porosities of the compacts roasted at 1573~ 1773 K reach to 50% ~ 55%; the compressive strength of the compacts roasted at 773 K increases remarkably, but those of the compacts roasted at 1273~ 1673 K decrease with the increase of roasting temperature and time.

Key words: carbon thermal reduction; rare earth silicide alloys; porosity; compressive strength

(编辑 袁赛前)