

一种自焙炭块的导热系数^①

薛向欣 段培宁

(东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110006)

黄晓煜

(鞍山钢铁公司炼铁厂, 鞍山 114021)

杜英敏

(中科院沈阳金属研究所, 沈阳 110015)

摘 要 利用激光脉冲法、铜卡量热计法和浸渍法分别测定了不同石墨化度的自焙炭块的热扩散系数 α 、恒压比热容 c_p 和体积密度 D_b , 并据 $\lambda = D_b c_p \alpha$ 求出 200~1100 °C 该炭块的导热系数 λ 。结果表明: 原始自焙炭块的 λ 值随温度升高而增大, 这可能是由于测试过程中石墨化度随温度升高而明显增加, 且 λ 值与石墨化度成正比所致; 恒温下, λ 值随石墨化度增加而增大; 在石墨化度较高时, λ 值随温度升高而稍有降低。当石墨化度在 0.7 以上时, 国产自焙炭块的 λ 值接近美国 UCAR 炭砖的值。

关键词 自焙炭块 导热系数 石墨化度 比热容 热扩散率

中图法分类号 TB321

我国已有多座大中型高炉采用自焙炭块陶瓷砌体复合炉缸^[1-3]。其中陶瓷砌体直接与渣铁接触, 而自焙炭块则在 1150 °C (铁水凝固等温线) 下随冶炼过程的进行完成自焙过程。随着自焙过程的进行, 自焙炭块石墨化度不断提高, 故可推测随石墨化度的提高, 自焙炭块导热系数 λ 值将随之增加。但本文之前这仅是一种推测, 未见有关报道。本文采用激光脉冲法 (瞬态法) 测定了不同石墨化度的自焙炭块的热扩散系数 α , 并结合该炭块的体积密度 D_b 和恒压比热容 c_p 值, 求算了该炭块的导热系数。

1 λ 的求算

据无热源导热微分方程^[4], 热扩散系数 α 与导热系数 λ 成正比, 与恒压比热容 c_p 和真密度 ρ 成反比, 其表达式为

$$\alpha = \frac{\lambda}{c_p \rho} \quad (1)$$

若通过实验分别测出不同石墨化度的自焙炭块的 c_p , ρ 和 α 值, 便可求算出 λ 。另外, 对

质密固体材料, 真密度 ρ 与体积密度 D_b 相差较小, 故可用 D_b 替代 ρ 以求算导热系数 λ 而不会带来较大误差。

2 实验

2.1 不同石墨化度的自焙炭块的制备

将原始自焙炭块切割后放入一石墨坩埚中再用该炭块细粉充填密闭后, 将样品随坩埚装入炉内, 并在 Ar 气氛下焙烧, 焙烧条件分别为: (1) 在 1300, 1400 和 1500 °C 温度下分别恒温 24 h; (2) 在 1400 °C 温度下分别恒温 12, 24 和 36 h。淬冷后磨粉样送 X 射线衍射分析。采用半高宽中点法^[5], 由衍射图像测出 θ 值并利用布拉格方程和 Franklin 公式求出各条件下自焙炭块的石墨化度 G , 同时得到不同石墨化度的自焙炭块样品, 以备测定体积密度 D_b 、恒压比热容 c_p 和热扩散率 α 之用。结果表明: 石墨化度 G 分别随温度和时间增加而增大^[6]。

2.2 热扩散系数 α

将石墨化度不同的各种自焙炭块样品制成

① 收稿日期: 1997-09-24; 修回日期: 1998-02-16 薛向欣, 男, 43 岁, 博士

$d 10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的圆片并置于热扩散系数测定装置中、抽真空后以每 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为温度间隔测定样品任意时刻的后表面温度。因高温炉足以使样品无热损失, 故据样品后表面温度随时间的关系及温度升高的最大值, 并利用文献[7, 8] 的方法可获得不同石墨化度的自焙炭块的热扩散系数 α 与温度的关系, 如图 1(a), (b) 所示。可见, 除原始自焙炭块外, 各条件下的热扩散系数 α 均随温度升高而降低, 随石墨化度的增加而增加。

2.3 恒压比热容 c_p

将不同石墨化度的各种自焙炭块样品制成 $d 8\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ 的圆柱并置于绝热铜卡量热计中, 抽真空后将样品加热到温度 θ 后将其放入已知热量的铜卡量热计中。再由样品放出的热

量、样品的质量及温度求得 $\Delta\theta$ 内的焓变。如果在实验温度范围内建立焓变与温度的关系并对其求微分, 便可获得恒压比热容与温度的关系。图 2, 3 结果表明: 焓变和恒压比热容只与温度有关而与石墨化度无关。

2.4 体积密度 D_b

采用浸渍法测定了石墨化度不同的各种自焙炭块的体积密度 D_b 并示于图 4(a), (b) 。结果表明: 自焙炭块的体积密度 D_b 在恒温 $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下不随时间而变; 恒定 24 h 时, 不随温度而变。

将求算导热系数 λ 所需的自焙炭块的热扩散率 α 、恒压比热容 c_p 和体积密度 D_b 列入表 1, 并将各值代入公式(1) 求出 λ 值, 再将其按量纲 W/mK 换算后绘于图 5(a), (b) 。

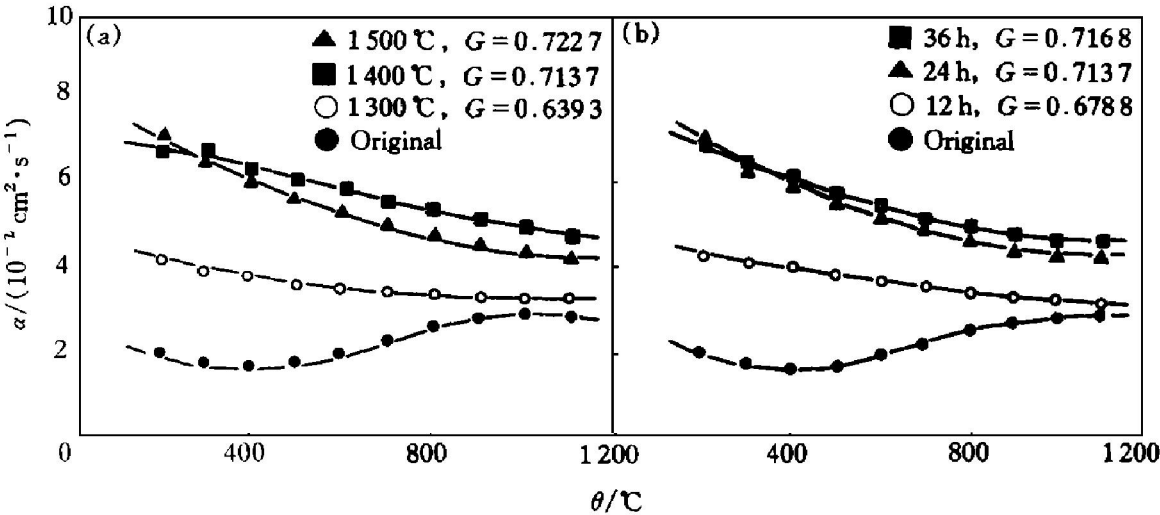


图 1 炭块的热扩散系数 α 与温度的关系

Fig. 1 Temperature dependence of thermal diffusivity α for carbon block

(a) —Self-baking for 24 h; (b) —Self-baking at $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$

表 1 求算导热系数 λ 所需的 α , c_p 和 D_b 的数据

Table 1 Required data (α , c_p and D_b) for calculating heat conductivity λ

No.	$D_b/$ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	$\alpha/(\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$										G
		200 $^{\circ}\text{C}$	300 $^{\circ}\text{C}$	400 $^{\circ}\text{C}$	500 $^{\circ}\text{C}$	600 $^{\circ}\text{C}$	700 $^{\circ}\text{C}$	800 $^{\circ}\text{C}$	900 $^{\circ}\text{C}$	1000 $^{\circ}\text{C}$	1100 $^{\circ}\text{C}$	
HCD6	1.53	0.0428	0.0413	0.0398	0.0383	0.0369	0.0356	0.0343	0.0331	0.0319	0.0308	0.6788
HCD7	1.53	0.0693	0.0643	0.0598	0.0559	0.0525	0.0496	0.0472	0.0453	0.0440	0.0432	0.7137
HCD8	1.56	0.0691	0.0642	0.0599	0.0562	0.0530	0.0504	0.0484	0.0470	0.0461	0.0458	0.7188
HCD9	1.54	0.0413	0.0394	0.0377	0.0363	0.0351	0.0341	0.0333	0.0328	0.0326	0.0325	0.6393
HCD10	1.56	0.0673	0.0647	0.0622	0.0598	0.0575	0.0553	0.0532	0.0512	0.0493	0.0476	0.7227
HCD11	1.62	0.0210	0.0174	0.0165	0.0175	0.0199	0.0229	0.0259	0.0283	0.0295	0.0286	0.32 (Original)
$c_p/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1})$		1.129	1.296	1.396	1.446	1.467	1.484	1.509	1.563	1.672	1.852	

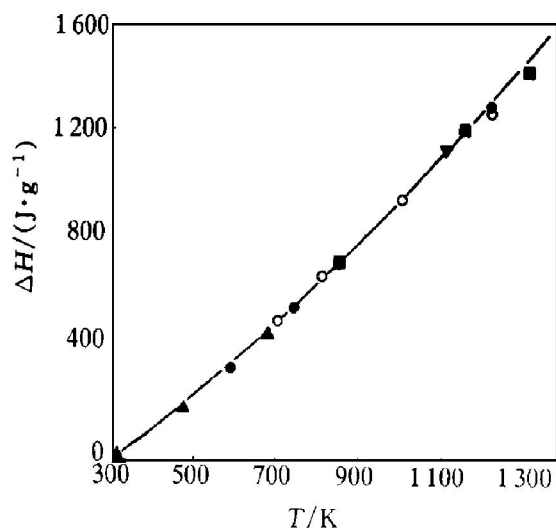
图2 ΔH 与温度的关系

Fig. 2 Relationship between enthalpy change and temperature

- ▲ —1 673 K, 12 h, $G = 0.6788$;
- —1 673 K, 24 h, $G = 0.7137$;
- ▼ —1 673 K, 36 h, $G = 0.7168$;
- —1 573 K, 24 h, $G = 0.6393$;
- —1 773 K, 24 h, $G = 0.7227$

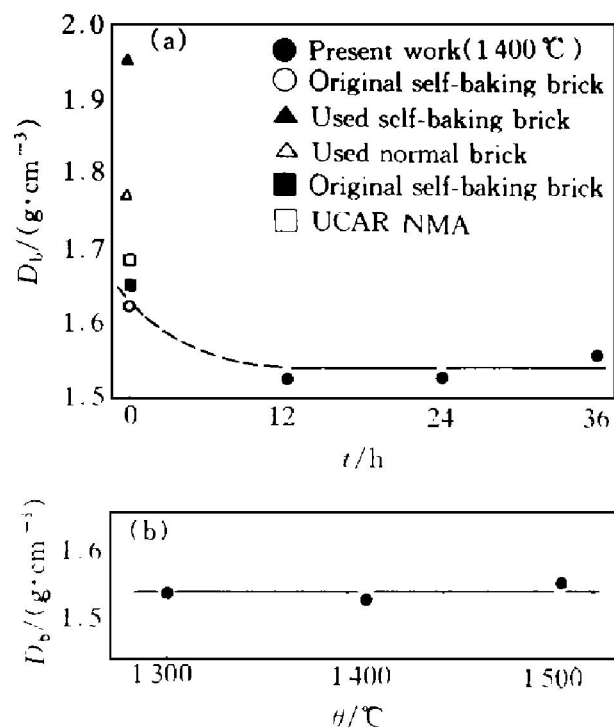


图4 不同石墨化度自焙炭块的体积密度

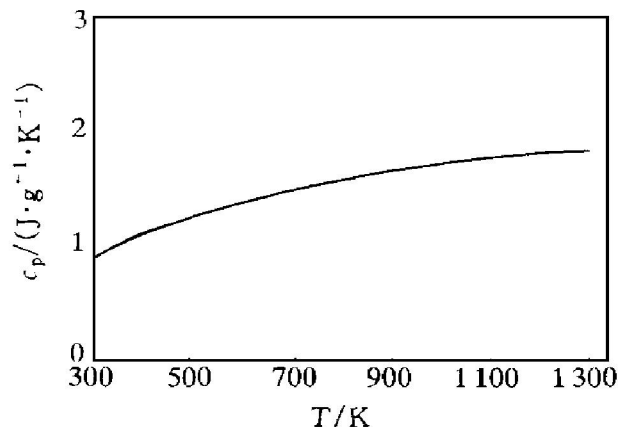
Fig. 4 Dependence of D_b on self-baking time at 1 400 °C (a) and self-baking temperature for 24 h (b)图3 c_p 与温度的关系

Fig. 3 Relationship between massic heat capacity and temperature

3 结果与讨论

将石墨化度不同的各种自焙炭块的 α , c_p 和 D_b 代入式(1), 便可求得各炭块的导热系数 λ 与温度的关系, 结果示于图 5(a), (b)。

由图5可见, 原始自焙炭块的导热系数 λ

值因石墨化度最低而处于最低位置, 且在 400 °C 以后随测试温度升高而升高。通常, λ 值应随温度的升高而降低(如图中上部 3 条 $\lambda-\theta$ 线), 而原始自焙炭块的 λ 值随温度升高而升高的主要原因是: 原始自焙炭块的初始石墨化度较低($G = 0.32$), 即其中有大量的非石墨碳未转化成石墨结构, 加之 400 °C 以后粘结剂和挥发份分解, 故温度升高的最显著作用便是使炭块的石墨化度不断升高。而石墨化度又是影响炭块导热系数的主要因素, 故其导热系数 λ 值不断升高。另外, 经验证明, 无定形炭素制品的导热系数均随温度升高而升高, 原因亦如此。图中石墨化度为 0.6788 的炭块 λ 值介于原始炭块及高石墨化度炭块之间, 且 400 °C 以后基本不随温度而变化。当石墨化度大于 0.7137 时, λ 值随温度增加缓慢降低。可以认为, 此时自焙炭块内粘结剂与挥发份等已完成分解过程, 石墨化度亦很高, 若再较大幅度提高石墨化已较难; 相反, 导热系数 λ 值与温度成反比, 故因温度升高使炭块热阻增加的

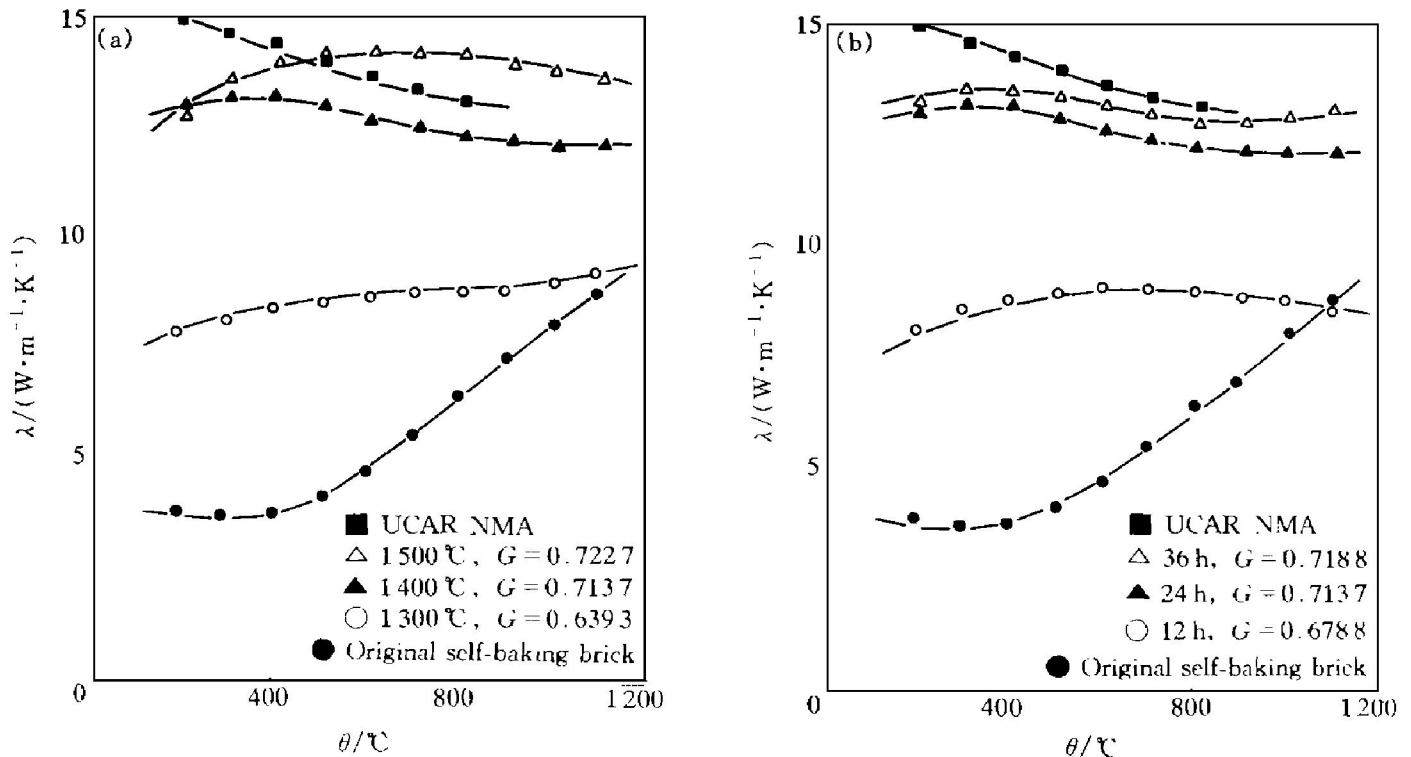


图5 石墨化度不同的自焙炭块的 λ 值与温度的关系

Fig. 5 Dependence of λ on temperature of the SBCB with different graphitization degrees

(a) —Self-baking for 24 h; (b) —Self-baking at 1400 $^{\circ}\text{C}$

速度势必超过石墨化度增加而导致的导热能力增加的速度,二者相互作用的结果导致石墨化度较高的自焙炭块的导热系数 λ 值随温度升高而降低。

炭素材料(包括自焙炭块)的导热主要是靠晶格上原子的热振动和自由电子流动来实现的。对于无定形炭素材料,其导热系数是靠晶格原子的热振动来实现的。随着石墨化度的提高,自由电子流动对导热的贡献增大,故石墨化材料和无定形炭素材料的导热系数相差很大,少则几倍,多则几十倍,本实验结果证实了这一点。由图5可见,在定温条件下,随着石墨化度由0.32左右增加到0.7227,自焙炭块的导热系数 λ 也由原始的3.60左右增加到14 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 以上,提高了将近4倍;还可见,由我国独创的高炉用自焙炭块的导热能力已接近和达到美联碳(UCAR)优质NMA系列热模压小块炭砖的水平,不失为一种实现炉缸长寿的新型炭砖。

4 结论

(1) 在200~1100 $^{\circ}\text{C}$ 及石墨化度 G 为0.3~0.71的范围内,原始自焙炭块的导热系数 λ 随温度的上升而增大。

(2) 当石墨化度超过0.71后,导热系数随温度上升而缓慢下降。

(3) 当温度恒定时,导热系数 λ 值随石墨化度增加而增大。当石墨化度达0.7227时, λ 值可达14 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 以上,故认为国产自焙炭块的石墨化度接近0.7时,其导热系数接近美联碳(UCAR)优质NMA系列炭砖的值。

REFERENCES

- Hao Yunzhong (郝运中) and Chen Qianwan (陈前婉). Ironmaking (炼铁), 1994, 13: 7.
- Huang Xiaoyu (黄晓煜) and Liu Zhiwu (刘志武). Ironmaking (炼铁), 1994, 13: 40.
- Yang Zizhu (杨子柱). Ironmaking (炼铁), 1994, 13: 46.

- 4 Carslow H S and Jeager J C. Conduction of Heat in Solids, 2nd ed. Oxford, London, 1959: 101.
- 5 Xue Xiangxin (薛向欣), Duan Peining (段培宁), Huang Xiaoyu (黄晓煜) *et al.* Iron & Steel (钢铁), 1996, 10: 69.
- 6 Alexandar L E ed. Haerbin Factory of Electrode Carbon transl(哈尔滨电碳厂译). Analysis of X-ray Diffraction (X 光衍射方法). 297.
- 7 He Guanhu (何冠虎), Ye Qinghe (叶庆和), Di Zhongqi(邸忠起) *et al.* J of Engineering Thermal Physics (工程热物理学报), 1981, 2: 283.
- 8 He Guanhu (何冠虎), Ye Qinghe (叶庆和), Dong Shuqing (董淑清) *et al.* J of Engineering Thermal Physics (工程热物理学报), 1983, 4: 168.

HEAT CONDUCTIVITY OF SELF-BAKING CARBON BRICK

Xue Xiangxin and Duan Peining

School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110006, P. R. China

Huang Xiaoyu

Ironmaking Work, Anshan Iron and Steel Complex, Anshan 114021, P. R. China

Du Yingmin

Institute of Metal Research, Chinese Academy of Science, Shenyang, 110015, P. R. China

ABSTRACT Temperature dependence of heat conductivity λ of self-baking carbon brick (SBCB) in temperature range of 200~1100 °C has been estimated by using a formula $\lambda = \alpha_p D_b$ combining with the measured data of thermal diffusivity α (laser pulse), heat capacity c_p (calorimetry) and bulk density D_b (retting method) of the SBCB with different graphitization degrees. The results showed that the heat conductivity λ of the original SBCB is increased with the increment of temperature, and that of the SBCB is increased with the increment of graphitization degrees at a given temperature, while that of the SBCB with higher graphitization degrees is decreased slowly with the increment of temperature. For the SBCB with graphitization degree of 0.7227, its λ is more than 14 W/mK. It is true to think that the heat conductivity of the SBCB made in domestic technique is closed to that of the NMA brick of the UCAR.

Key words self-baking carbon brick heat conductivity graphitization degree bulk density special heat capacity thermal diffusivity

(编辑 袁赛前)