

石墨化率不同的自焙炭块的热膨胀^①

薛向欣 黄晓煜* 段培宁 张殿有*
(东北大学冶金系, 沈阳 110006)
(* 鞍山钢铁公司炼铁厂, 鞍山 114021)

摘 要 采用精密垂直拉杆膨胀仪在 14~ 1 000 ℃范围内测量了具有不同石墨化率的自焙炭块的相对伸长量, 并由此获得了热线膨胀系数 α 。结果表明: 石墨化率一定时, α 值在较低温度下随温度升高而增加, 在较高温度下, α 值随温度变化不明显; 恒温时, 石墨化率越高, α 值越低。讨论了单位热应力下的弹性模量概念。

关键词 自焙炭块 石墨化率 热膨胀系数 拉杆式膨胀仪 弹性模量

原始的部分石墨化自焙炭块是以低灰分(4%~ 6%) 高温电煅烧(1 750~ 2 200 ℃) 无烟煤为基料, 辅以人造石墨、焦炭粉、煤沥青和掺有添加剂的煤焦油粘结剂, 在一定温度下将诸原料混匀后, 采用高频振动成型工艺制成的具有精度高、公差小且表面光洁的复合炭质材料^[1], 并利用冶金反应器内的高温条件完成自焙过程^[2]。在这一过程中, 炭块受热膨胀, 热膨胀系数发生明显变化。尽管国内外对各种石墨材料及某些焙烧炭砖的热膨胀系数多有研究^[3], 但对自焙炭块这种新型炭素复合材料的热膨胀系数与温度的关系无任何报道。另外, 在自焙过程中, 炭块的石墨化率也随之改变^[4]。石墨化率对自焙炭块热膨胀系数的影响十分重要, 但也无人研究。针对上述问题, 本文在研究自焙炭块石墨化过程的同时, 还研究了石墨化率和温度对自焙炭块热膨胀系数的影响。

1 实验

1.1 具有不同石墨化率自焙炭块样品的制备

将原始自焙炭块切成 10 mm × 10 mm × 30 mm 的方块, 并将其置于一可模拟碳素工业石

墨化炉的坩埚装置^[4]中用 80 目以下的自焙炭粉充填捣实。将盛有炭砖样品的石墨坩埚置于二硅化钼高温炉中, 在 Ar 气氛下实验。达恒温时间后, 将该坩埚由炉中迅速提出并在水中淬冷。然后, 对样品进行 X 射线衍射分析以获得炭块中碳原子层间距 d_{002} 值, 由此值及 Franklin 公式^[5]可计算出不同自焙温度和时间下炭块的石墨化率 G 。不同自焙条件下石墨化率的平均值示于表 1。可见, 自焙温度和时间不同时, 自焙炭块样品具有不同的石墨化率。

表 1 不同自焙条件炭块的平均石墨化率 $\overline{G}$			
温度/℃	1 300	1 400	1 400
时间/h	24	12	24
$\overline{G}$	0. 639 6	0. 678 8	0. 713 7

将实验得到的具有不同石墨化率的炭块样品加工成 $d3.0\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ 的圆柱, 以用于热膨胀率的测量。

1.2 线性热膨胀率的测量

本研究采用精密石英垂直拉杆式热膨胀仪测定不同石墨化率自焙炭块的相对伸长量与温度的关系。炭块的相对伸长量为:

$$\Delta L/L_0 = \frac{L-l}{L_0} \times 10^{-3}$$

(1)

① 冶金工业部科技司资助项目

收稿日期: 1996- 01- 02; 修回日期: 1996- 04- 18

薛向欣, 男, 42 岁, 副教授, 博士

式中 L 为定温下千分表的初值; L_0 为定温下炭块样品的初始长度; l 为不同温度下千分表的变化值。测得 $\Delta L/L_0$ 后, 据公式

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0} \times \frac{L}{\Delta T} \times 10^{-6} \tag{2}$$

可以计算出各温度区间炭砖样品的平均热膨胀系数。

测量前, 先将加工好的炭块样品置于膨胀仪中, 抽空并充入 Ar 气后用千分表测量炭块样品的原始长度。采用 EU-2 热电偶及 PZ-26 型直流数字电压表测温, 手动调压控温, 升温速度为 4 °C/min。平衡时间为 5 min(从基本平衡开始到完全平衡所用的时间), 完全平衡并恒温 2 min 后用千分表测量炭块样品的相对伸长量。

2 结果与讨论

2.1 石墨化率不同的自焙炭块的相对伸长量

在 14~ 1 000 °C 的范围内, 测量的炭砖相对伸长量示于图 1。图中所对应的自焙条件及平均石墨化率与表 1 所示相同。

由图 1 可见, 在不同自焙条件下得到的不同石墨化率的炭块, 其相对伸长量 $\Delta L/L_0 \times 10^{-3}$ 随温度升高而增大; 在温度一定时, 其值随石墨化率增加而减小, 且在较高温区间, 这种减小的幅度愈加明显。

2.2 石墨化率不同的炭块的线膨胀系数

根据(2) 式并利用相对伸长量及相应的温度值, 可得到具有不同石墨化率炭块的线膨胀系数与温度的关系, 其结果示于图 2。

由图 2 可见, 炭块石墨化率一定时, 线膨胀系数基本随温度升高而增大, 但升高趋势在较低温度下明显而在较高温下不明显, 其发生明显变化对应的温度在 100 °C 左右。这说明在室温至 100 °C 之间, 温度对炭块膨胀系数的影响最显著。目前, 对此“突变”现象还不能给出满意的解释。另外, 定温下炭块的石墨化率高, 其线膨胀系数低, 即随石墨化率的升高而减少。

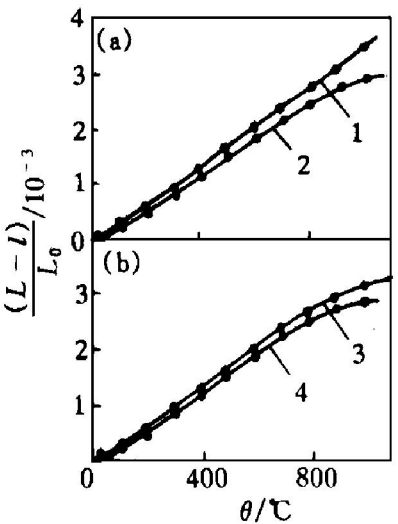


图 1 不同石墨化率炭块的 $\Delta L/L_0$ 与温度的关系
(a) — 自焙温度 1400 °C;
1 — $t = 12$ h, $G = 0.6788$;
2 — $t = 24$ h, $G = 0.7137$;
(b) — 自焙时间 24 h;
3 — $\theta = 1300$ °C, $G = 0.6396$;
4 — $\theta = 1400$ °C, $G = 0.7137$

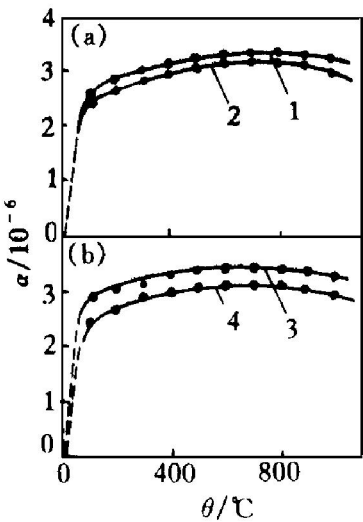


图 2 不同石墨化率炭块的 α 与温度的关系
(a) — 自焙温度 1400 °C;
1 — $t = 12$ h, $G = 0.6788$;
2 — $t = 24$ h, $G = 0.7137$;
(b) — 自焙时间 24 h;
3 — $\theta = 1300$ °C, $G = 0.6396$;
4 — $\theta = 1400$ °C, $G = 0.7137$

一般的炭素材料(不完全石墨化的)在 20~2000℃之间线膨胀系数约为 $4.5 \times 10^{-6} \sim 5.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 而石墨材料在 20~2000℃之间线膨胀系数约为 $2 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ^[5]。可见, 一般炭素材料的线膨胀系数较石墨材料的要大。图中给出的不同自焙条件下自焙炭砖的 α 值也基本与上述一般炭素材料线膨胀系数相符, 而且比石墨材料的 α 值高, 但仍表现出石墨化率越高, 线膨胀系数越低的趋势, 这证明本实测结果合理。

线膨胀系数 α 取决于晶格结构之间的键合力^[6], 同时与各向异性有关, 随温度升高, 线膨胀系数各向异性现象减少(结晶对称性加强)。自焙炭砖同石墨相比各向异性较弱, 但因有一定的石墨化层状结构, 各向异性要强于完全非定形炭素材料。另外, 自焙炭块以颗粒为主, 并有气孔, 故其线膨胀系数也与粒度、颗粒间附着度、气孔大小和结构有关。因此, 在自焙炭块制造时, 考虑挤压方向对各向异性的影响, 并考虑原料粒度比的优化, 设法减少气孔及调整气孔结构, 对降低线膨胀系数、提高自焙炭块的使用质量有益。

耐火材料线膨胀系数大体相当于主体材料的线膨胀系数。对自焙炭块, 其线膨胀系数基本体现了主料——电煅烧无烟煤的线膨胀系数。设法降低主料的线膨胀系数也是最终降低自焙炭砖线膨胀系数的途径之一。

2.3 炭块的单位热弹性模量

在适当的温度和恒温下, 炭块在受热应力后发生形变, 热应力消失后炭块又恢复原形, 这种因炭块受热发生的变形为热弹性变形。炭块所受应力与其应变的关系为:

$$P = E \cdot S \cdot \frac{\Delta L}{L_0} \quad (3)$$

整理(3)式后, 令:

$$e = \frac{E}{P} = \frac{L_0}{S \cdot \Delta L} \quad (4)$$

式中 E 为炭块的热弹性模量; P 为炭块所受的热应力; S 为炭块样品的截面积(样品的 $S = 7.07 \text{ mm}^2$); $\Delta L/L_0$ 为样品相对伸长量; e 为单位热应力下炭块的热弹性模量。因 ΔL 与温

度差成正比, 故 $e = E/P$ 与温度差成反比, 即: 温度越高, 由热应力产生的热弹性模量越小。将所得实验结果代入(4)式后, 可计算出不同自焙条件下的 e 值。图 3(a) 和(b) 给出了 $-\ln e$ 与温度的关系。

由图可见: 单位热应力下, 弹性模量 e 随温度升高而降低; 恒温时, 随石墨化率增加 e 值增加。反之, 结合图 1~2 可知, e 值增加使炭块的弹性变形 $\Delta L/L_0$ 变小, 即刚度增大。因此, 用单位热应力下的弹性模量 e 作为自焙炭块弹性变形能力的一个判据是合理的。事实上, 在加工状态一定时, 一般炭素材料中石墨化率的高低也决定了该材料的刚度高低。石墨化率高, 则 e 高, 而刚度越高, 膨胀系数越小。本实验中具有不同石墨化率自焙炭块的 e 值存在差别, 但不明显, 故可认为在实验条件下, 自焙炭块石墨化率对刚度的影响不明显。

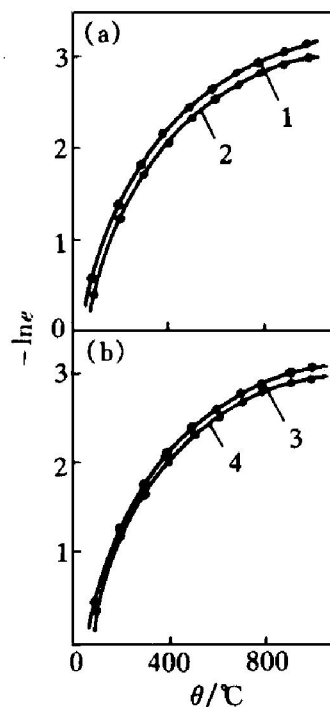


图 3 不同石墨化率炭块的 $-\ln e$ 与温度的关系

(a) —自焙温度 1400℃;

1— $t=12\text{ h}$, $G=0.6788$;

2— $t=24\text{ h}$, $G=0.7137$;

(b) —自焙时间 24h;

3— $\theta=1300\text{ } ^\circ\text{C}$, $G=0.6396$;

4— $\theta=1400\text{ } ^\circ\text{C}$, $G=0.7137$

增加而增加。

3 结论

(1) 在 14~ 1 000 °C 范围内, 石墨化率不同的自焙炭块的相对伸长量 $\Delta L/L_0$ 随温度升高而增加, 在温度一定时, 则随石墨化率增加而降低。

(2) 热膨胀系数 α 在 100 °C 以下随温度升高而明显增加, 其后变化不明显; 在恒温时随石墨化率增加而减小。

(3) 单位热应力下的弹性模量 e 可以作为石墨化率不同的自焙炭块弹性变形的一种判据。 e 值随温度的升高而降低, 随石墨化率的

参考文献

- 1 郝运中, 陈前婉. 炼铁, 1994: 13(增刊): 7.
- 2 Hao Y Z, Chen Q W. China's Refractories, 1994: 9.
- 3 钱之荣, 范广举. 耐火材料实用手册. 北京: 冶金工业出版社, 1992: 21.
- 4 薛向欣, 段培宁, 黄晓煜, 张殿有. 见: 辽宁省科委编, 中国科协第二届青年学术年会卫星会议辽宁省第二届学术会议论文集, 工科分册. 大连: 大连理工大学出版社, 1995: 90.
- 5 姚广春. 冶金炭素材料性能及生产工艺. 北京: 冶金工业出版社, 1992: 25.
- 6 斯特洛夫 K K 著. 马志春译. 耐火材料结构与性能. 北京: 冶金工业出版社, 1992: 114.

THERMAL EXPANSIBILITY OF SELF-BAKING CARBON BLOCKS WITH DIFFERENT GRAPHITIZATION DEGREE

Xue Xiangxin, Huang Xiaoyu^{*}, Duan Peining, Zhang Dianyou^{*}

Department of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110006

** Ironmaking Works, Anshan Iron and Steel Complex, Anshan 114021*

ABSTRACT Relative thermal expansions, $\Delta L/L_0$, of self-baking carbon blocks with different graphitization degree were measured by using a precise vertical push-rod dilatometer within temperature range of 14~ 1 000 °C, based on which the linear thermal expansion coefficients, α , of the carbon blocks were obtained. Results showed that the value of α increased with increasing temperature at a given graphitization degree; the higher the graphitization degree, the lower the value of α at a given temperature. Thermal elastic moduli of the carbon blocks were discussed.

Key words self-baking carbon block graphitization degree thermal expansion coefficient dilatometer modulus of elasticity

(编辑 李 军)