

# 在耐火砖、浇注料和炮泥中应用炭黑的综述

由Dr. Ibeh (Gancarb Limited)整理

## 1. 简介

耐火材料是一种非金属材料，其可以在高温的环境中保持表面的物理性能和化学性能的稳定，在制造业中有广泛应用。虽然耐火材料总是处于高温环境中，但所处的环境因素也可以极大的影响耐火材料的总体性能。这些环境影响因素通常包括机械应力、热震等相关应力，高温气体及炉渣铁水等的侵蚀和腐蚀。耐火材料基本上是根据他们的组成和使用的形式来分类。尽管在工业上使用的耐火材料种类繁多，但他们的成份中都只含有少数几种化学元素。大多数的耐火材料都由含硅、铝、镁、钙、铬和锆等元素的材料制成。在多数情况下，这些元素的氧化物可以单独或复合使用作为耐火材料。这些元素也会与碳元素复合来制造耐火材料，并且碳或者石墨块（砖）也可以当作只含碳的耐火材料来使用。

表 1、常见耐火材料的熔点

名称	熔点（摄氏度）
Graphite 石墨	3482
CB 炭黑	3827
Thoria 二氧化钍	2998
Magnesia 氧化镁	2798
Zirconia 氧化锆	2698
lime 氧化钙(石灰)	2571
Beryllia 氧化铍	2548
Pure Silicon carbide 纯碳化硅	2248
Chromate 铬酸盐	2182
Chromium Oxide 氧化铬	2137
Alumina 铝	2048
Chromite 铬	1971
Alumina fused bauxite 氧化铝 熔融铝土矿	1871
Silicon carbide 80- 90% 碳化硅（含量80%—90%）	1871
Fireclay 耐火土	1871

Titania	二氧化钛	1848
Silica	二氧化硅	1715

### 1.1 耐火材料应用举例

耐火材料应用的主要领域有：

#### 1) 钢铁行业

高炉、碱性吹氧炉、电弧炉、感应炉、双底炉、精炼或连铸的气体吹扫用耐火材料等。

#### 2) 水泥

水泥窑内衬耐火材料，例如白云石和氧化镁—铬酸盐等。

#### 3) 铜

结合氧化镁—铬通常作为铜熔炼过程的耐火材料，因为其可以很好的抵抗酸性炉渣的侵蚀。

#### 4) 铝

常见的高炉，如烘烤炉，熔融炉和感应电炉都要依靠铝来提供优异的性能。

必需能抵抗炭/铝的浸透

高的抗腐蚀性

高强度

### 1.2 耐火材料的基本性能要求

耐火材料应该具有以下的基本性能：

- 1) 可以在高温下使用，并且可以在有限区域保温或吸热；
- 2) 可以抵抗熔融金属、炉渣和炙热气体的腐蚀和侵蚀；
- 3) 耐火材料的成份不会污染熔炼的金属；
- 4) 在热震时可以保持形状和尺寸的完整和稳定；
- 5) 保温性能

优秀的耐火材料还应满足如下要求：

- 1) 合适的化学组成
- 2) 体积密度
- 3) 显气孔率
- 4) 表观密度 砖（定型材料），浇铸料（非定型材料）

## 5) 常温强度

当体积密度、显气孔率和比重都可以被其他的因素影响时，化学成份就是区分耐火材料的主要因素。

### 1.3 耐火材料的分类

耐火材料可以根据化学成份，加工方法或是物理状态来分类。根据化学成份来分类如下：

1) 碱性耐火材料，如氧化镁，白云石（氧化钙—氧化镁）或是氧化锆。这种耐火材料主要应用于碱性的高炉环境。

2) 酸性耐火材料，例如含氧化硅，氧化铬的耐火材料。主要用于酸性高炉环境，通常会与碱性的炉渣反应。

3) 中性耐火材料，例如含炭，石墨，氧化锆和铝的耐火材料。在这些中性的耐火材料中，炭和石墨是最具惰性的。

根据加工成型方法分类主要包括：

- 1) 熔融法
- 2) 手工模具法
- 3) 定型法（烘烤，自粘合或化学粘合）
- 4) 无定型（浇铸料，喷涂料和捣打料等）

也可以根据物理形态来分类，一般上可以分为定型料和非定型料。表二为分类举例。

表 2 耐火材料的分类

定型	非定型
铝—硅酸盐	混凝土
高铝 低铝	浇铸料
二氧化硅	低水泥
碱性	超低水泥
菱镁矿	无水泥
氧化镁—炭	自流动
镁—铬	喷补料

白云石	捣打料
镁橄榄石	填充料
炭	喷涂复合料
氧化锆	修补料
酸性氧化锆	
碱性氧化锆	
碳化物/氮化物	
碳化硅 氮化硅	
碳化硼 氮化硼	
氧化物	
铁氧体	
钎氧化物	

#### 1.4 耐火材料的结构

一般来说，耐火材料由以下 4 部分组成：（如图 1）

- 1) 骨料 (AGGREGATE)
- 2) 接合剂 (BONDING MATRIX)
- 3) 微孔 (PORE)
- 4) 接合物与微孔的界面

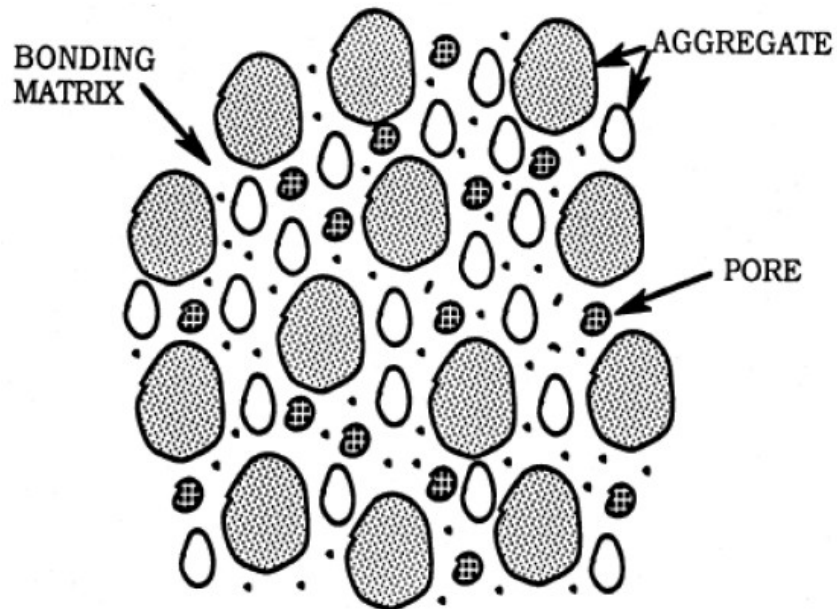


图 1 耐火材料的组成

## 2. 碳基耐火材料

因为碳和熔融材料间的界面张力低，所以碳不能被熔融金属润湿。所以在耐火材料中加入碳会改善耐火材料的以下性质。

1. 高耐磨性（通过减少渗透深度，碳对 MgO 的影响见图 2 与图 3）
2. 抗热震性（源于其优异的导热能力以及减少热膨胀）

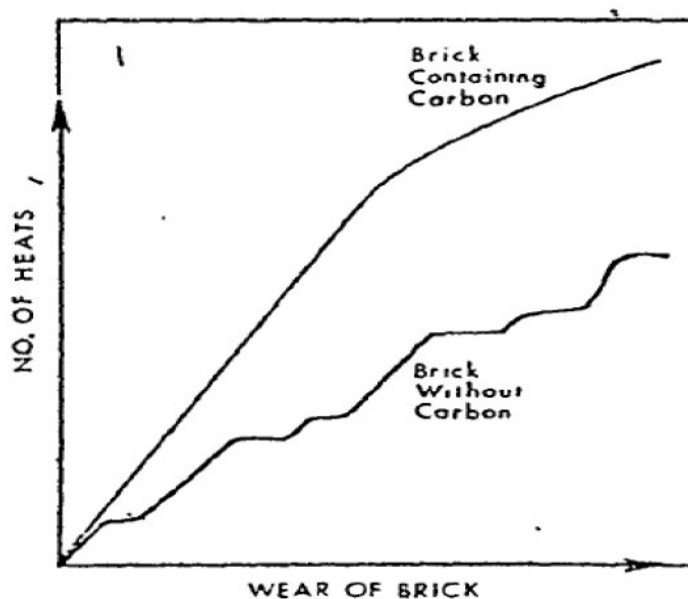


图 2. MgO-C 和 MgO 砖的理想耐磨性

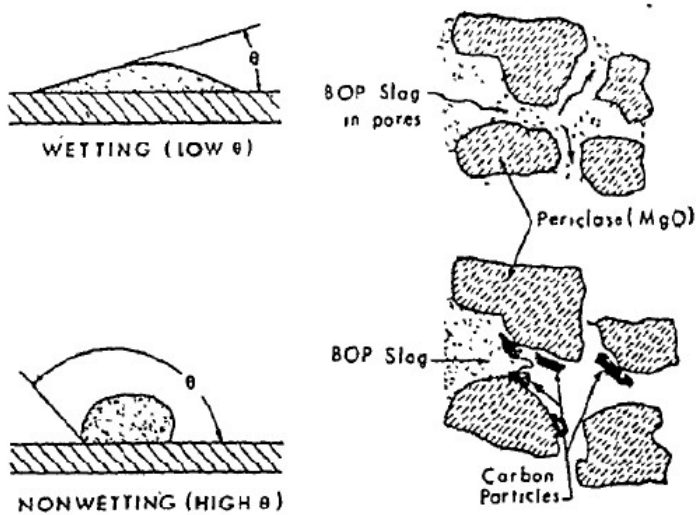


图 3 含碳和不含碳的耐火材料的毛孔的润湿

## 2.1 含碳耐火砖制品流程

首先，磨碎+筛选+原料分类，第二步，将原材料根据设计的性质入炉，第三步，加热至 100 度到 200 度，加热程度取决于沾粘剂与连接剂(合成树脂会冷凝或热混小于 100 度，成液状或固状)。第四步，成型。第五步，在 1200℃煅烧(用浸渍剂致密化和压实)。

## 2.2 结合剂

碳基耐火材料的结合剂应当有极低的灰分和高含碳量。常用的结合剂含有焦油和煤焦油沥青。用煤焦油沥青的主要好处是包含大量有各向异性结构的焦化物，低温塑性变形，对颗粒型耐火材料好的粘附力以及低成本。主要的缺点是它含有浓度 10000-13000ppm 的多环芳烃尤其是苯并芘。由于处理这些相关材料(特别是多环芳烃)以及危险热裂解产物的演变存在健康隐患，生产耐火材料的时候用聚合物来代替焦油和煤焦油沥青。酚醛树脂如 Novolak (Novolak 结构为图 4) 和 Resols 用来代替煤焦油，主要是因为酚醛树脂在焦化过程中热解并有很高的碳残余量。酚醛树脂可用多种形式诸如溶液，粉末树脂，固体材料以及熔融状态。酚醛树脂还有良好的成型性能，混炼性能以及经济效益。

它的主要缺点包括：

1) 碳化过程会生成气体(如水蒸气，氢气，乙烯，苯酚，甲酚和二甲酚等等)从而导致空气污染和异味。(酚醛树脂热裂解详情见表 5)

2) 酚醛树脂用作结合剂的会导致结构致密、缺乏开孔。因此在加热过程中由于分解气体的变化导致结构容易被破坏。要了解这点，请参考图 5 耐火砖的制造方法。从图 5 可以看出在典型的酚醛树脂分解过程中大部分气体在温度超过 450℃的时候会散发。然而，耐火砖制造方案表明加热到 200℃后树脂中混入颗粒型耐火材料在加热到 1200℃之前会形成耐火砖。在如此高的温度下烧制(焦化)成型“未熟”的耐火材料，更多的气体挥发并留下了无数只有在显微镜下才能看到的小孔。这降低了砖的密度。因此这些砖在实际使用时，这些微孔会为接触的废渣、矿渣甚至高温气体会提供侵蚀通道使耐火材料最终被腐蚀损坏。

3) 尽管酚醛树脂产生的碳含量较高( $\approx 73\%$ )但它是玻璃态且抵抗力较差。原因之一可能是聚合物在热解过程中进行大量的体积收缩，有时候收缩会超过 50%。这样的碳具有各向同性致使其更容易被氧化、腐蚀和受热机械应力影响。

很多改性方法被提出来用于克服这些缺点。例如，铝、硅、镁以及一些硬质合

金 (SiC, B4C) 等抗氧化剂用来检查砖的氧化性但结果并没有什么明显的改善。

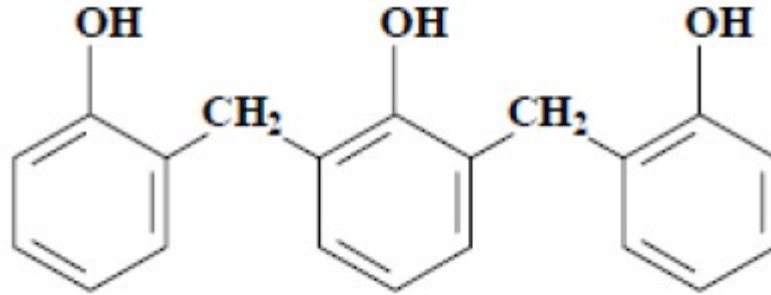


图 4 酚醛树脂 (Novolak) 的结构

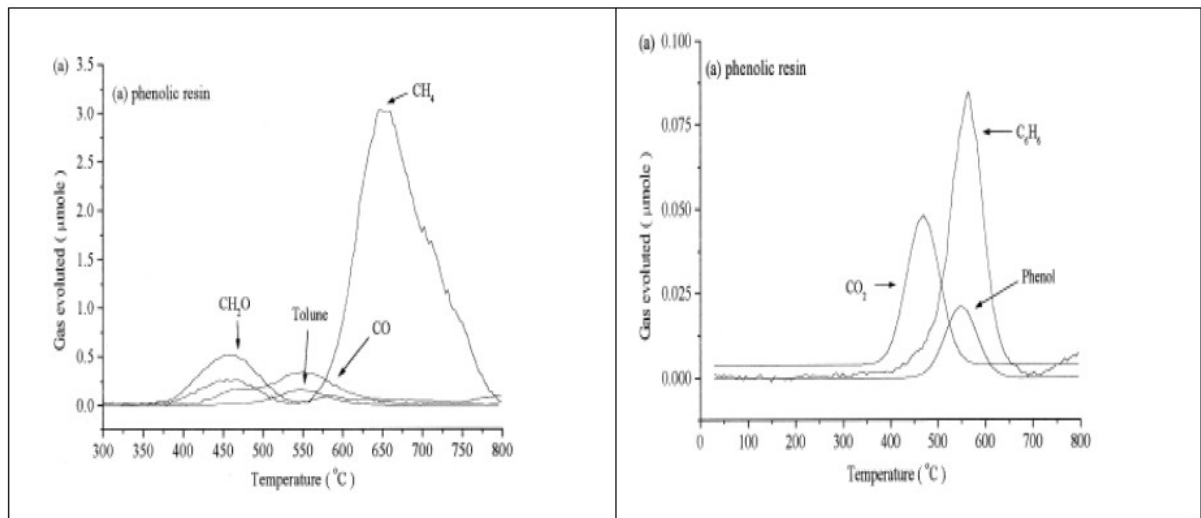


图 5. 酚醛树脂在热分解过程中的不同气体成份

### 2.3 通过添加炭黑减少酚醛树脂/煤焦油的使用

使用酚醛树脂和煤焦油作为结合剂广泛应用于耐火砖的制造上。在对砖的性能产生不利效果之前有一个最佳的添加比例 (见图 6)。当超过最佳份量后, 由于碳化过程的体积收缩导致孔隙度增加、粘合力的减少。

即使在最佳范围内, 炭黑也可谨慎使用并发挥其优良的特性。例如, 表 3 中 Thermax® N990 炭黑含有极少量灰分、多环芳烃, 含碳量 98% 以上等, 只需和少量树脂混合, 就可以获得所需的粘接强度。使用高纯度的碳有以下直接优势:

- 与酚醛树脂相比它既不会分解也不会释放气体, 因此可以减少砖在加热后的重量损失。通过减少酚醛树脂热解产生的气孔从而增加砖的密度。煅烧过程不会产

生新的孔。

- 极低的灰分含量。
- 大量减少气体排放量因此减少了空气污染。
- 高含碳量 (>98%)
- 可以形成原位碳化物如 SiC、MgC，赋予耐火砖高导热性和抗氧化性。

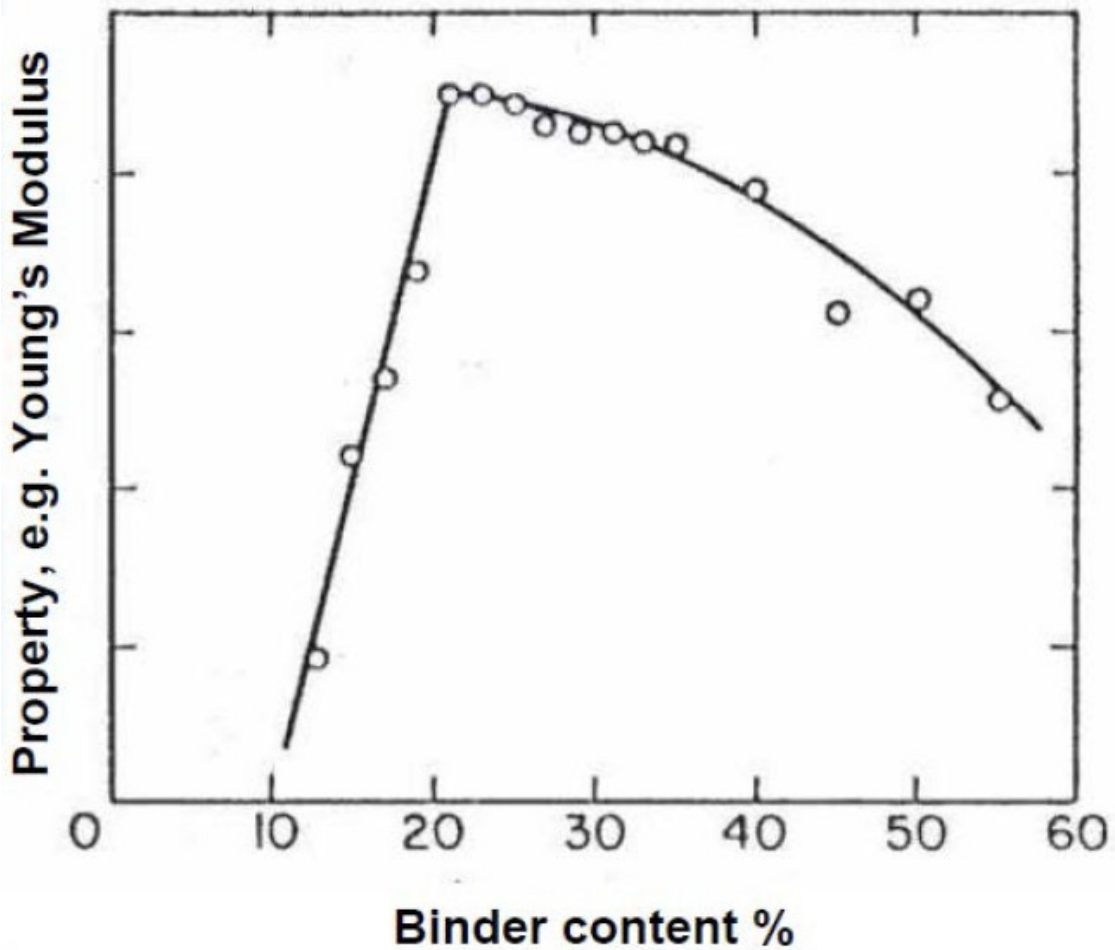


图 6. 结合剂含量对碳性能的影响

THERMAX 主要性能指标		
ASTM 测试方法	项目测试	N990 floform
D1506-85	灰分, %	0.1
D1509-83	加热减量, %	0.0
	甲苯萃取量, %	0.2
	硫含量, ppm	170



D3037-71	氮表面积, m <sup>2</sup> /g	9.8
D1513	倾注密度, g/cm <sup>3</sup>	0.64
D1508-84	粉末含量, %	4.0
D1512-84	pH	10
	平均粒径, nm	280
	比重	1.8-1.9

表 3. THEMRAX®炭黑的性能

## 2.4 需要做什么？

- 对炭黑、酚醛树脂及炭黑酚醛树脂不同比率混合样进行 TGA 分析
- 对 TGA 分析所剩残余物进行 SEM 和 XRD 分析
- 树脂和炭黑的成本曲线
- 用 TGA SEM XRD 曲线来分析树脂形成的碳的结构
- 另外，检验树脂热裂解过程中的孔隙变化来确定最终影响密度的孔隙。

## 3. 炭黑与石墨

石墨被广泛应用于耐火材料产品。一些关于石墨在耐火材料上及炮泥上的用途已经被申为专利。然而，石墨的一些缺陷可以直接影响耐火砖和炮泥在应用上的全部特性，如表 4。

	水分, %	灰分, %
天然石墨（鳞片, C<98%）	0.50	2-10
天然石墨（无定形, C<90%）	1.00	10-20

表 4. 石墨的性质

水分和灰分的存在不仅会影响耐火砖的密度，也会影响一些石墨结合物的性能和强度。可以通过对石墨改性来降低杂质，但这些处理过程可能带来其他环境问题（酸、碱和干燥处理等）。中粒子热裂解碳黑是用天然气加热到高温热裂解而成，含有极低的水分和含灰量（见表 3）。

●因为杂质会影响材料的不均匀性、增加孔隙率，这两个性能都会增加腐蚀，所以石墨耐火材料的抗腐蚀性受到杂质含量的影响。

●除了灰分和水分，大部分石墨还含有某些挥发成份，有时超过 4%。由于挥发物的存在，燃烧时会产生较弱的结合力。

●中粒子热裂解炭黑的碳含量高于天然石墨。

### 3.1 炭黑在耐火材料中的其他优势

一些实验，研究了不同原料对耐火材料的性能影响，其中关于炭黑，研究显示随着炭黑的加入耐火材料的抗热性增加（见表 7）。因为耐火材料和炭黑的密度有较大差距，所以炭黑颗粒容易填满孔隙，使其结构更加紧密。炭黑容易压缩因此能够吸收耐火材料（如镁、铝）的热膨胀，这样能提高材料的抗热性。由于陶瓷和炭黑的结合不稳定使得耐火材料的裂隙扩展很弱。

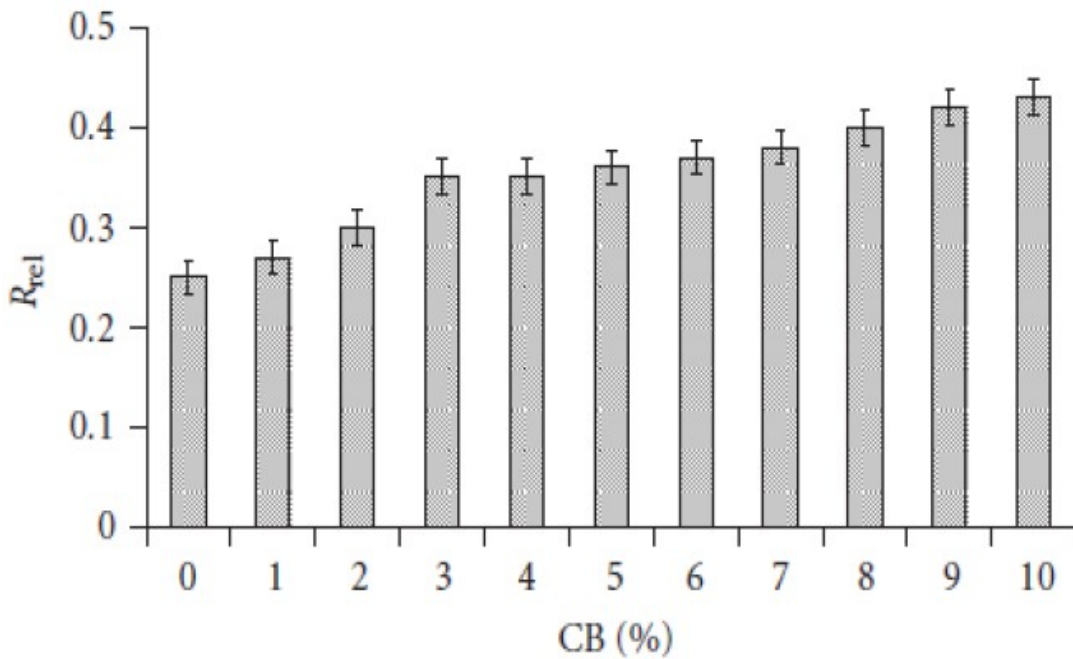


图 7. 不同含量的炭黑对耐火材料的抗热性影响

炭黑的增加使得体积密度略微降低（如图 8）。然而，石墨和树脂的应用使得体积密度更明显的下降。同样如图 8 所示，更大量的炭黑 (>2wt%) 减少了孔隙率因此可以提高堆积密度。当炭黑量少的时候，氧化后从体系中逸出的一氧化碳和二氧化碳增加了孔隙度。然而在某一点上（炭黑>2%），一氧化碳的压力防止碳进一步氧化从而稳定了孔隙率。

图 9 所示质量分数和被氧化的碳质量分数根据总炭黑含量的变化。当炭黑氧化成一氧化碳和二氧化碳时，相比于氧气他们会更加密集并优先填充孔隙，从而限制氧气接触到没反应的炭黑，这在一定程度上阻止了炭黑的继续氧化。因此炭黑能够

增强耐火材料的抗氧化性。

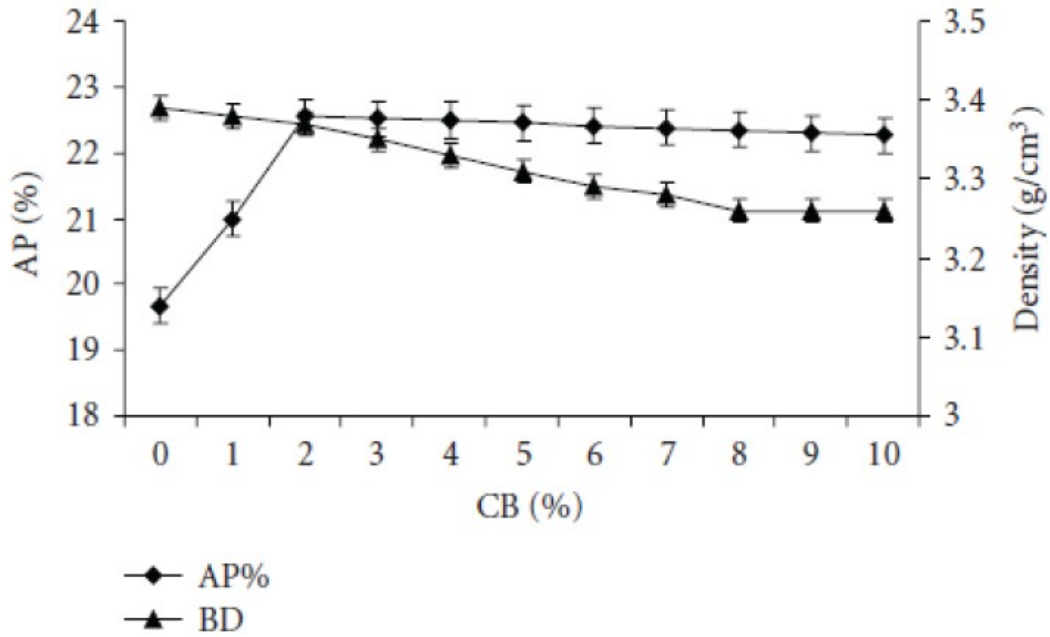


图 8. 炭黑含量影响材料的显气孔率和密度  
(AP: apparent porosity, 显气孔率; Bulk density 密度)

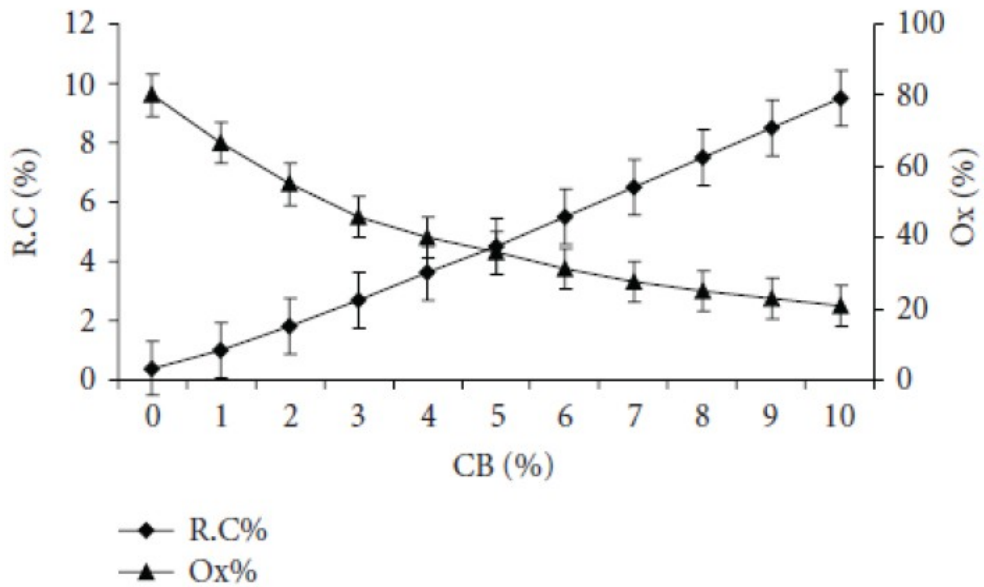


图 9. 炭黑含量影响残余碳含量和被氧化的碳含量  
(RC: residual carbon, 残余碳含量; Ox:被氧化碳含量)

由于高炉出铁时，耐火浇注料要经常受到铁水和炉渣的高冲击，因此预测耐材的破碎度性能显得至关重要。图 10 显示的是炭黑数量与冷抗压强度（CCS）的变化关系。不论烧成温度，增加炭黑数量（>3%）加大了冷抗压强度。比较图 8 和图 10 可以发现增加炭黑的量超过 3% 导致孔隙度减少和相应冷抗压强度的增高。由于孔隙的存在可以集中压力，这些存在对给出的耐火材料有破坏影响。孔隙和耐火材料强度的关系如下：

$$\delta_p = \delta_o \times e^{-BP}$$

$\delta_p$ ,  $\delta_o$ , B, P 分别代表材料的有孔隙强度，无孔隙强度，常数和体积分数气孔率。

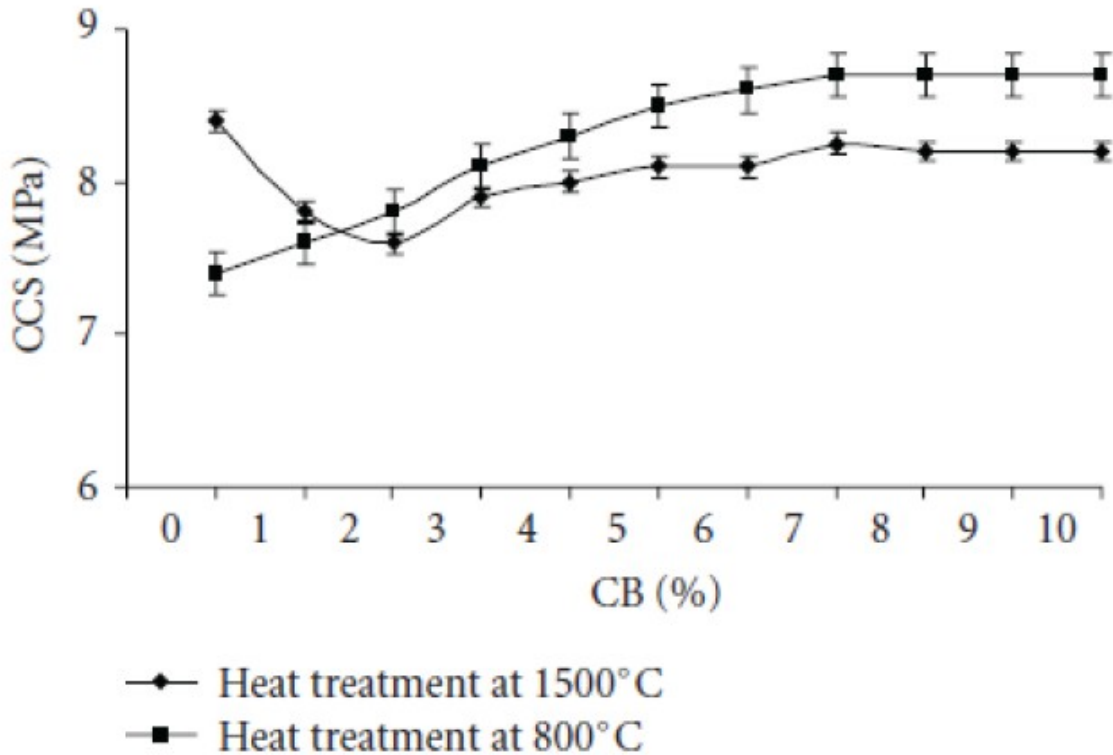


图 10. 炭黑数量与冷抗压强度（CCS）的变化关系

### 3.2 碳和钢纤维增强浇注料与耐火材料

耐火材料的裂缝越早被抑制或其增长被阻止，那么裂缝就越不会发展成可见的裂缝，裂缝对耐火材料的损害就不会很大。纤维强化复合材料法和孔隙扩散法是两种最主要的通过减少裂缝增长长度来加强浇注料韧性的方法。金属在压力下的力学

性能有别于陶瓷。图 11 通过对比金属与陶瓷在拉伸应力下的力学性能，解释了为何强化复合材料会加强浇注料的韧性。Cancarb 公司对把炭黑加入钢纤维增强耐火材料中的优势做了一个研究。结果如下：

1. 含碳的钢纤维增强浇注料的破碎性能在升高温度的情况下得到延缓（图 12 的 A 与 B）。
2. 钢纤维在升温过程中的氧化是因为失去了添加的抗氧化剂。
3. 炭黑的存在显著地减少了钢纤维浇注料在升温过程中被氧化的程度，从而有助于保持浇注料的性能。

图 11. 耐火材料中添加金属纤维后的拉伸强度影响

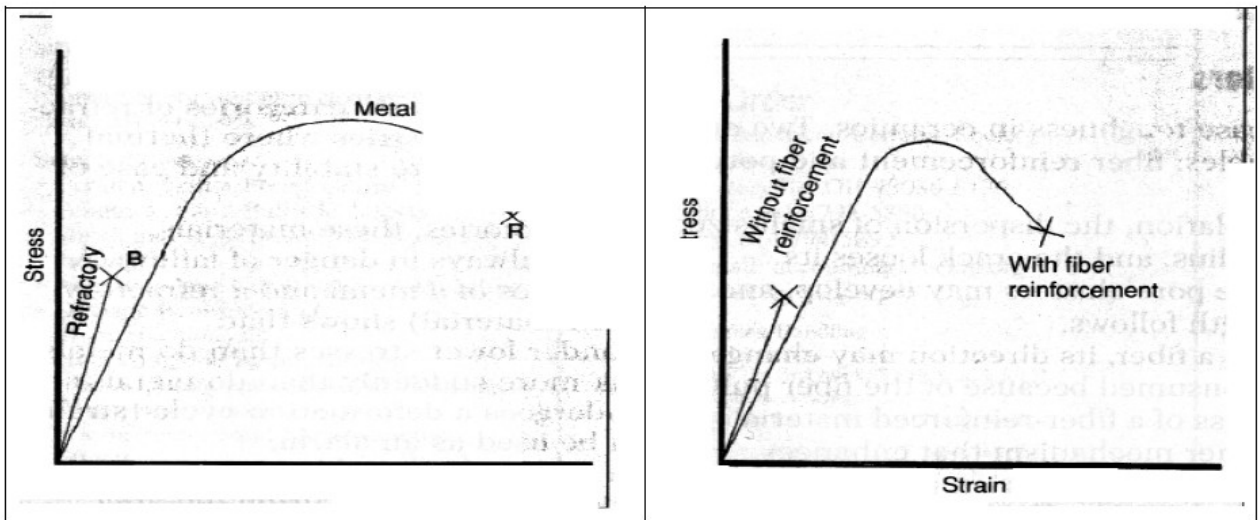
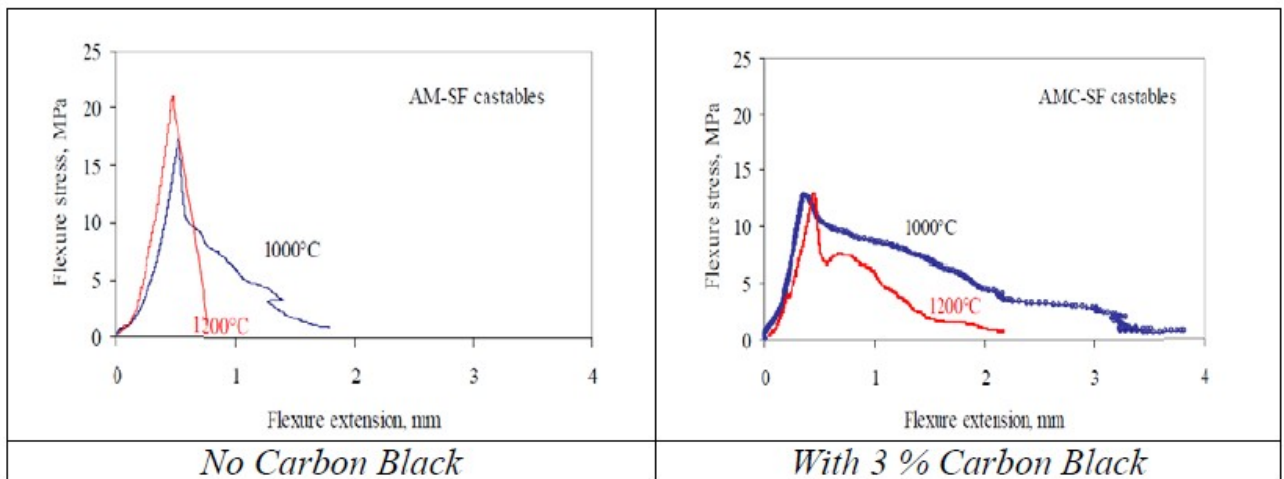


图 12 A. 添加炭黑对钢纤维增强浇注料的影响



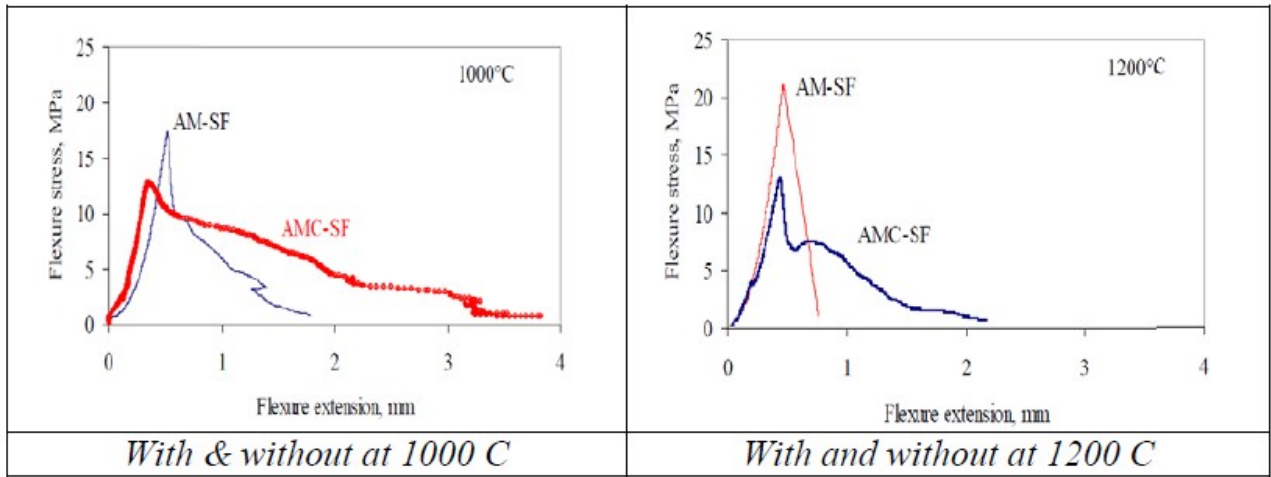


图 12 B 添加炭黑对钢纤维增强浇注料的影响

通过检测高碳钢在多组分气体中高温氧化的动力学过程，可以找到一个较有说服力的解释。表 5 给出了 A 与 B 两种不同钢材在不同温度下的速率常数，速率常数是随着温度以及钢的碳含量的增加而增加的。有趣的是，A 与 B 两种钢材的活化能分别得被记录为 238KJ 和 242KJ, 而碳氧化的活化能记录出只有 145KJ。

当游离碳跟钢材接触的时候，碳的氧化要比钢的氧化容易的多，当将炭黑加入钢纤维浇注料时，炭黑优先被氧化从而浇注料的机械性质就会被保存下来，这是在浇注料里加入炭黑点的一个很主要的好处，它不但可以延长浇注料的使用寿命还可以保存它的机械性能。

	速度常数 ( $\text{g}^2/\text{cm}^4 \text{ s}$ )		
	1000°C	1100°C	1200°C
钢纤维 A (0.18wt%炭)	$4.2 \times 10^{-8}$	$2.38 \times 10^{-7}$	$8.87 \times 10^{-7}$
钢纤维 B (0.32wt%炭)	$5.1 \times 10^{-8}$	$3.75 \times 10^{-7}$	$1.12 \times 10^{-6}$

表 5. 不同碳含量的两种钢的氧化速率常数

### 3.3 碳基炮泥混合物

炮泥用于塞住高炉的出铁口。炮泥不光要能堵住炉口，还要有可钻性，能间歇性的打开，由铁水流出。塞住出铁口后，炮泥需要有机机械性能、耐热和耐化学性能保护出铁口不被侵蚀、腐蚀或热震损坏。

以下是影响炮泥选择的几个因素：

1. 经济因素，每吨铁水生产的最优单位成本
2. 环保问题及社会责任
3. 高炉的有效运转条件

高炉炮泥的复合材料包括：

1. 耐火粘土（70%-80%）
2. 含碳量高的结合剂（碳氢化合物），如煤焦油、沥青以及酚醛树脂。

实例说明在炮泥中应用 THERMAX 炭黑可以达前面所说的效果，详见 2.2-3.4 节。

### 3.4 结论

1. 实验数据显示在耐火砖，浇注料以及炮泥中增加使用炭黑具有优势。
2. 高纯度碳的优秀物理性质使 N990 成为一个极具吸引力的选择。
3. 炭黑可以广泛应用于各种耐火材料产品中。炭黑可以减少结合剂的使用(因环境问题原因)，而且可以氧化自身，来保护钢纤维不被氧化，从而加强浇注料的强度。

参考文献：(略)

本文由中联橡胶有限责任公司组织翻译。中联橡胶有限责任公司是 THERMAX®中粒子热裂解炭黑在中国大陆的总经销和代理商。THERMAX®是加拿大 CANCARB LIMITED 公司的注册商标。