第 48 卷第 9 期
2020 年 9 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 9
September，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190796

自蔓延 TiC 包覆鳞片石墨及其对耐火浇注料性能的影响

张成林，肖国庆，丁冬海，任 耘，臧云飞，陈建军

(西安建筑科技大学材料科学与工程学院，西安 710055)

摘 要：以鳞片石墨(GF)和钛粉(Ti)为原料，通过自蔓延高温合成法(SHS)在 GF 表面制备碳化钛(TiC)包覆层，利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜和能谱仪对产物物相组成和显微结构进行研究，并分别通过 Zeta 电位测试、沉降实验及水滴角测试考察 TiC 包覆 GF[碳化钛包覆鳞片石墨(CT)]的水润湿性。结果表明：GF 表面形成了连续、厚度均匀(约为 763 nm)的 TiC 包覆层，与 GF 和 *n*(GF):*n*(TiC)=1:1(*n* 为摩尔)时的机械混合粉(GT)相比，CT 具有最高的 Zeta 电位绝对值，在水中未出现分层现象，且水润湿角为 26°。并研究以 GF 为碳源的 Al_2O_3–MgO 质耐火浇注料(CGF)、以 GT 为碳源的 Al_2O_3–MgO 质耐火浇注料(CGT)、以 CT 为碳源的 Al_2O_3–MgO 质耐火浇注料(CCT)和未引入碳源的 Al_2O_3–MgO 质耐火浇注料(C0)的物理性能、抗氧化性能和抗渣性能。结果表明：经 110 ℃烘干，CCT 浇注料的显气孔率为 13.4%，比 CGF、CGT 浇注料分别降低 39.37%和 11.26%；CCT 浇注料的脱碳层厚度为 8.0 mm，比 CGF、CGT 浇注料分别降低 14.89%和 8.05%；CCT 浇注料的熔渣侵蚀面积为 29%，比 C0、CGF、CGT 浇注料分别降低 19.44%、6.45%和 3.33%。

关键词：自蔓延高温合成；碳化钛；鳞片石墨；水润湿性；浇注料；显气孔率
中图分类号：TQ175　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)09–1494–11
网络出版时间：2020–07–13



Self-propagating High-temperature Synthesis of TiC Coating on Graphite Flakes and Its Effect on Properties of Refractory Castables

ZHANG Chenglin, *XIAO Guoqing*, *DING Donghai*, *REN Yun*, *ZANG Yunfei*, *CHEN Jianjun*
(College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi´an 710055, China)

Abstract: In order to solve the problem of high porosity of refractory castables due to the poor water wettability, graphite flakes (GF) were coated by TiC using titanium powders (Ti) *via* self-propagating high-temperature synthesis (SHS). The phase composition and microstructure of the products were investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersive spectrometry. The water wettability of TiC-coated GF (CT) was evaluated by Zeta potential measurement, sedimentation test and water contact angle measurement, respectively. The results show that TiC coating with a continuous and uniform thickness of 763 nm is formed on the GF surface. Compared to uncoated GF and the sample with *n*(GF):*n*(TiC)=1:1 (GT) prepared by mechanical mixing, the sample CT has the maximum Zeta potential value, no delamination occurs when the sample CT disperses in water, and the contact angles with water is 26°. In addition, the physical properties, oxidation resistance and slag corrosion resistance of Al_2O_3–MgO refractory castables with GF, GT, and CT as well as castables without graphite (labled as CGF, CGT, CCT, and C0, respectively) were also determined. The apparent porosity of CCT castable is 13.4%, which is 39.37% and 11.26% lower than that of CGF and CGT castables, respectively. The decarbonized depth of CCT castable is 8.0 mm, which is 14.89% and 8.05% lower than that of CGF and CGT castables, respectively. The slag corrosion area of CCT castable is 29% , which is 19.44%、6.45% and 3.33% lower than that of C0, CGF and CGT castables, respectively.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis; titanium carbide; graphite flakes; water wettability; castables; apparent porosity

耐火浇注料具有施工方便、便于修补等优点，受到广泛关注，但其抗渣侵蚀与抗热震性能较差的

收稿日期：2019–12–09。　修订日期：2020–01–10。
基金项目：国家自然科学基金(51572212，51772236)、陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(15JS053)。
第一作者：张成林(1995—)，女，硕士研究生。
通信作者：肖国庆(1967—)，男，教授。

Received date: 2019–12–09.　**Revised date:** 2020–01–10.
First author: ZHANG Chenglin (1995–), female, Master candidate.
E-mail: zcl13519117225@163.com
Correspondent author: XIAO Guoqing (1967–), male, Professor.
E-mail: xiaoguoqing@xauat.edu.cn

缺点也同样受限其发展。石墨与炉渣不润湿，并且具有良好的导热性与韧性，因此在耐火浇注料的制备过程中，适当地加入鳞片石墨、碳黑、碳纳米管等碳材料制备为含碳耐火浇注料，可以降低其热膨胀，并提高耐火材料的抗渣性、抗热震稳定性、热传导率、耐冲击性，可能延长炉衬的使用寿命[1–4]。

然而石墨的亲水性差，在耐火浇注料中易漂浮、团聚，难以分散均匀，从而造成了需水量的增加，在高温氧化气氛下，石墨易被氧化并形成气孔，使耐火材料的气孔率增大，从而降低了耐火材料的抗渣性和力学性能，而这些问题阻碍了鳞片石墨在浇注料中的应用[5–8]。

近年来，国内外众多学者对如何改善石墨在水中的润湿性，提高石墨在耐火浇注料中的分散性和抗氧化性进行了大量研究。研究发现，若利用物理或化学方法对石墨进行表面包覆改性，使石墨表面产生氧化物或碳化物包覆层，可极大地改善石墨的润湿性差和易氧化的问题，从而使含碳耐火材料的使用性能得到改善[9]。

在常见的一元氧化物如 SiO_2[10]、Al_2O_3[11]、TiO_2[12]、ZrO_2[13]等的包覆层基础上，Mukhopadhyay 等[14–15]采用溶胶凝胶法，在鳞片石墨表面分别制备了镁铝尖晶石(Al_2O_3·MgO)、铝酸钙($CaO·Al_2O_3$)及莫来石($Al_2O_3·SiO_2$)等二元氧化物包覆层，与耐火浇注料基质建立较好的相容性，并改善了石墨的水润湿性和抗氧化性。但是氧化物包覆层以分子间作用力与石墨基体结合，结合强度低，易剥落，不连续，且在高温下易与碳发生反应，使基体蚀变。因此，在石墨表面原位形成以共价键结合的附着力强、不易脱落、致密连续的碳化物包覆层[16]。文献[17–22]通过熔盐法，在“模板生长”机制下，在石墨表面形成均匀且无裂纹的碳化物(TiC、SiC、TiC–Ti_3AlC等)包覆层，并对包覆后石墨的润湿性和抗氧化性做出了大量研究。研究发现，TiC、SiC、Cr_3C_2、TiC–SiC 包覆鳞片石墨相比于未包覆鳞片石墨的水润湿角降低了 43°、11°、36°、29°，说明碳化物包覆层能够不同程度地提高石墨的水润湿性能。Wang 等[23]在石墨表面制备纳米级的 ZrC 包覆层，将其作为碳源，提高了 Al_2O_3–C 耐火材料的抗氧化性能和抗渣性能。Zhang 等[24]以 NaCl 和 KCl 为熔盐介质，在石墨表面制备了连续的 WC 包覆层。但是，熔盐法作为制备碳化物包覆层的重要方法，在高温下，盐极易挥发，对设备造成腐蚀，且后续的洗盐过程较复杂，不利于工业化的规模生产。因此，寻找新的制备方法成为了关键。

以钛粉(Ti)、鳞片石墨(GF)为原料，通过自蔓延高温合成法制备 GF 表面 TiC 包覆层，研究了产物物相组成以及显微结构，利用 Zeta 电位分析仪、沉降实验和水滴角测定仪表征了 TiC 包覆 GF 在水中分散性和润湿性，随后将其作为碳源引入到 Al_2O_3–MgO 质耐火浇注料中，研究了其对耐火浇注料的力学性能、抗氧化性能及其抗渣性能的影响。

1　实验

1.1　GF 表面 TiC 包覆层的制备

以 GF(≤150 μm)和 Ti(≤48 μm)为原料，n(C):n(Ti)=2:1(n 为摩尔)，通过自蔓延高温合成法制备 TiC 包覆 GF。首先将原料充分研磨混匀，然后按照堆积密度为 1.1 g/cm^3 装料于黏土坩埚中，将其置于自蔓延高温炉内，密封自蔓延炉抽至真空(p_v=5 kPa)，并充入保护气氩气达到常压，采用钨丝加热点燃样品，自蔓延反应产物为灰黑色层状块体，研磨破碎后得到产物 CT。

1.2　Al_2O_3–MgO 质耐火浇注料的制备

制备 Al_2O_3–MgO 质耐火浇注料选用的原料包括板状刚玉(5–3 mm、3–1 mm、1–0 mm、325 目)、α-Al_2O_3 微粉、镁砂、硅微粉、Secar71 水泥结合剂、聚羧酸减水剂、B_4C 粉抗氧化剂，碳源分别选用 GF、GT、CT。按表 1 称料，在搅拌机中干混 2 min，再加入减水剂和水湿混 3 min 后，采用跳桌法测浇注料的振动流动值，使其达到 140~150 mm 的流动值，其中对应的需水量见表 1。将浇注料振动浇注入 40 mm×40 mm×160 mm 模具中，振动 2 min；试模在室温下养护 24 h 后脱模，室温下放置 24 h，再将试样在 110 ℃干燥 24 h 后，经 1 000 和 1 600 ℃空气条件下保温 3 h。

表 1　Al_2O_3–MgO 质浇注料配方

Table 1　Formulation of the Al_2O_3–MgO based castables　w/%

Raw material	C0*	CGF*	CGT*	CCT*
Tabular alumina	82.5	79.5	79.5	79.5
α-Al_2O_3	6	6	6	6
Magnesia	8	8	8	8
Microsilica	1	1	1	1
Secar71	2	2	2	2
Flake graphite (GF)		3		
Mechanical mixing powder of TiC and flake graphite (GT)			3	
TiC-coated flake graphite (CT)				3
B_4C	0.5	0.5	0.5	0.5
Polycarboxylate superplasticizer	0.6	0.6	0.6	0.6
Water	3.88	6.75	4.88	4.74

w—Mass fraction; *C0—Graphite 0% (mass fraction); CGF—Graphite 3%; CGT—Graphite 0.5%; CCT—Graphite 0.5%.

1.3 样品表征

利用 D/MAX 型 X 射线衍射仪分析产物物相组成，测试条件：Cu 靶，管电压 50 kV，管电流 100 mA。用 SU 6600 型场发射扫描电子显微镜对产物进行显微结构表征。在研究包覆层厚度时，考虑到 GF 趋向于相互自然叠置，通过将样品固化在酚醛树脂中来观察其横截面微观结构。采用 Nano–ZS 90 型 Zeta 电位分析仪，并且需要调节悬浮液的 pH≥7，利用电泳方法，分别测定不同粉体在蒸馏水中的 Zeta 电位。采用沉降实验，对比研究 GF、n(GF):n(TiC)=1:1 时的机械混合粉(GT)、CT 的水分散性，取 0.50 g GF、GT、CT 分别置于装有 20 mL 水的玻璃瓶中，在水中搅拌 1 min 后静置 30 min，分别观察润湿性现象。将样品压制成ϕ20 mm×2 mm 的试样，采用液滴法由水滴角测定仪测量试样与水的润湿角。

按国家有关标准(GB/T 2997—2000，GB/T 5072—2008，GB/T 3001—2007)对耐火浇注料进行显气孔率和体积密度、常温及烧后抗压强度和抗折强度测试。抗氧化性试样为 72 mm×72 mm×72 mm 的立方块，将此试样在 1 200 ℃空气条件下保温 3 h，冷却后，观察浇注料块的断面，采用游标卡尺测量试样的氧化平均深度(mm)，并计算试样的氧化面积率(%)。采用静态坩埚法，对比耐火浇注料的抗渣侵蚀性。抗渣侵蚀性试样为 70 mm×70 mm×70 mm 的立方块，内部坩埚尺寸为ϕ=40 mm，h=40 mm。称取 30 g 钢渣(其化学组成见表 2)放入试样内部坩埚中，再将此试样在 1 600 ℃空气条件下保温 3 h，冷却后，观察渣侵蚀浇注料块的断面，计算试样钢渣侵蚀后的熔渣侵蚀面积率(%)，并通过 SU 6600 型场发射扫描电子显微镜对 CCT 耐火浇注料的抗氧化试样和抗渣试样显微结构进行分析表征。

表 2 钢渣的化学成分

Table 2 Chemical composition of steel slag powders

Composition	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	MnO	P_2O_5	K_2O	Na_2O	Fe_2O_3
w/%	10.10	0.86	40.66	8.25	0.68	2.10	1.68	0.016	0.027	34.88

2 结果与讨论

2.1 C–Ti 体系的绝热温度

绝热温度(T_{ad})是燃烧合成体系能达到的最高理论温度，可用来判断反应能否自维持。计算过程中，假设反应体系中无热量损失，完全按照相应的化学方程式进行，反应转化率为 100%[25]。该 C–Ti 体系的相关热力学数据如表 3 所示。

表 3 C–Ti 体系相关的热力学数据[26]

Table 3 Thermodynamic data of C–Ti system[26]

Material	Phase	C_p					Temperature range/K	$\Delta H^{\theta}_{f,298}$
		A_1	A_2	A_3	A_4	A_5		
Titanium	Solid	22.133	10.251				298~1 155	
Titanium	Solid	19.832	7.908				1 155~1 933	4 142
Graphite	Liquid	35.564					1 933~3 575	18 619
Graphite	Solid	0.084	38.911	–1.464	–17.364		298~1 100	
Graphite	Solid	24.435	0.418	–31.63			1 100~4 073	
Titanium carbide	Solid	49.957	0.962	–14.77	1.883		298~3 290	–184 096
Titanium carbide	Liquid	62.760					3 290~3 500	71 128

在 C–Ti 体系内发生的反应如下(1)：

$$xC+Ti=TiC+(x-1)C \quad (1)$$

式中：x 为摩尔替代系数，x 取 1 或 2。

根据热力学第一定律[式(2)]：

$$C^{R}_{p,m}=dH/dT \quad (2)$$

式中：$C^{R}_{p,m}$ 为物质的恒压摩尔热容，J/(mol·K)。$C^{R}_{p,m}$ 随温度变化的规律如下式(3)：

$$C^{R}_{p,m}=A_1+A_2\times10^{-3}T+A_3\times10^{5}T^{-2}+A_4\times10^{-6}T^{2}+A_5\times10^{8}T^{-3} \quad (3)$$

式中：A_1、A_2、A_3、A_4、A_5 分别为物质恒压摩尔热容计算公式中的各温度项系数。

设该 C–Ti 体系在升温过程中反应物 Ti 会经历固相转变及熔化，利用式(4)计算相对热焓：

$$H_{\mathrm{T}}^{0}-H_{298}^{0}=\int_{298}^{T_{\mathrm{tr}}}C_{\mathrm{p,m}}\mathrm{d}T+\Delta H_{\mathrm{tr}}+\int_{T_{\mathrm{tr}}}^{T_{\mathrm{m}}}C'_{\mathrm{p,m}}\mathrm{d}T+\Delta H_{\mathrm{m}}+\int_{T_{\mathrm{m}}}^{T_{\mathrm{ad}}}C''_{\mathrm{p,m}}\mathrm{d}T \quad (4)$$

式中：$H_{\mathrm{T}}^{0}-H_{298}^{0}$ 为物质摩尔相对热焓，J/mol；$C_{\mathrm{p,m}}$、$C'_{\mathrm{p,m}}$、$C''_{\mathrm{p,m}}$ 分别为生成物的低温固态、高温固态、液态的恒压摩尔热容，J/(mol·K)；T_{tr}、T_{m}、T_{ad} 为反应物在反应过程中经历的固相转变点、熔点、绝热温度，K；ΔH_{tr}、ΔH_{m} 为反应物的固相转变热和熔化热，J/mol。

采用试算法，计算出 T_{ad}(表 4)，均满足在升温过程中 Ti 会经历固相转变及熔化的条件，假设合理，并且 C 起到稀释剂的作用，随着 C 含量的增加，T_{ad} 有所降低。同时满足 Merzhanov 等[27]提出的热力学判据：只有 T_{ad}＞1 800 K 时，燃烧波才能在反应体系中进行，否则需要通过外界对体系补充能量，则该 C–Ti 体系中燃烧波能达到自持。

表 4　C–Ti 体系的 T_{ad}

Table 4　T_{ad} of C–Ti system

x	1	2
T_{ad}/K	3 136	2 468

2.2　GF 表面 TiC 包覆层的微观表征

图 1 为 n(C):n(Ti)=2:1 的 GF 与 Ti 燃烧合成所得到的产物的 XRD 谱。由图 1 可以看出，燃烧合成得到的产物中主要物相为 TiC 和石墨。所得到的产物(图 2c)与 GF(图 2a)的微观形貌对比，发现产物保留了 GF 的基本片状形态；相比于 GF(图 2a 中区域 *A* 的局部放大图 2b)的光滑表面，产物(图 2c 中区域 *B* 的局部放大图 2d)的表面较为粗糙。通过 EDS 分析(图 2e~图 2g)，区域 *C* 的主要成分为 Ti，外层 Ti 原子距 GF 基体远反应程度低，区域 *D* 的主要成分为 n(C):n(Ti)≈1:1 的 TiC，区域 *E* 的主要成分为 C，研磨过程可能存在 TiC 包覆层脱落后裸露出的 GF 基体。这说明 GF 表面原位形成了 TiC 包覆物，使 GF 表面变得粗糙；并结合 EDS 分析可以推测该反应过程为面接触反应，由 GF 表面向内部逐层进行反应。文献[28]表明，石墨晶体属于六方和三方晶系，晶体成六方板状或片状，集合体为鳞片状，石墨同一层的 C 原子间以较强的共价键结合，但层与层之间的分子间作用力较弱。当 GF 与 Ti 燃烧反应时，结合力较弱的 *c* 轴方向在热作用下发生松弛，使得 Ti 与 GF 的反应成为面接触反应。同时由于自蔓延反应时间较短，反应后温度迅速冷却，在 GF 与 Ti 的界面处，发生反应生成的 TiC 颗粒无法快速析出长大，而部分析出的 TiC 也不能充分球化，因此其产物保持了 GF 的片状形貌特征。

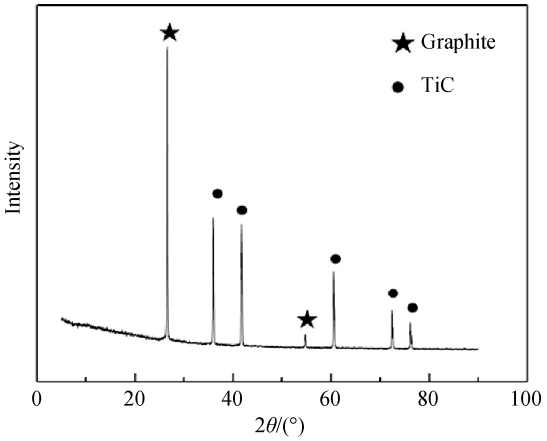


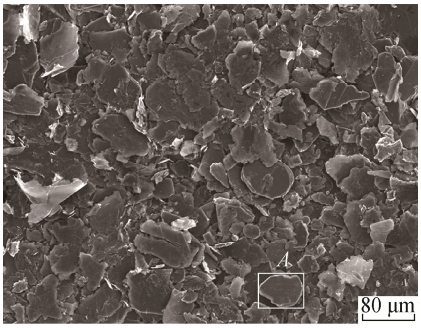
图 1　n(C):n(Ti)=2:1 的 GF 与 Ti 合成产物的 XRD 谱

Fig. 1　XRD pattern of product powders of reaction the mixtures of n(C):n(Ti)=2:1

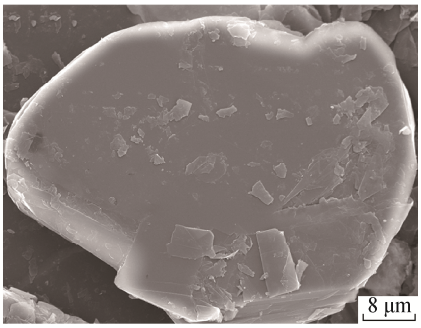
图 3 为得到的 TiC 包覆 GF 的横截面的微观结构。由图 3a 可以看出，TiC 包覆 GF 均匀分散在酚醛树脂中，由于 GF 的分布存在角度偏差，所以尽可能选择一些比较薄的截面 *F* 处进行放大得到图 3(b)进行分析。EDS 分析(图 3c~图 3d)显示区域 *G* 的主要成分为 n(C):n(Ti)≈1:1 的 TiC，区域 *H* 的主要成分为 C，以及相应的 BSE 图像(图 3b 插图中)显示，深色的 GF 表面形成了明亮的连续且均匀的 TiC 包覆层，并未出现裂缝，这进一步揭示了 GF 基体和 TiC 包覆层存在牢固结合力，并估算 TiC 包覆层的平均厚度为 763 nm。这表明 SHS 工艺对于在 GF 表面制备 TiC 包覆层是可行的，是制备碳化物包覆石墨的又一种新方法。

2.3　TiC 包覆 GF 的分散性和水润湿性

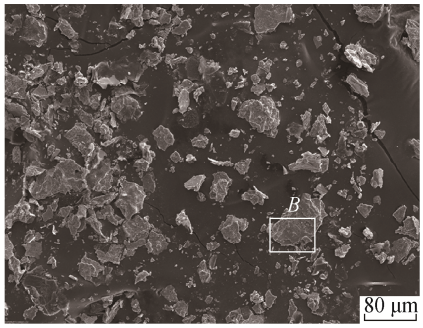
图 4 为 GF、GT 和 CT 的 Zeta 电位–pH 分布曲线。Zeta 电位作为评价或预测微粒分散体系物理稳定性的指标，Zeta 电位绝对值越高，石墨在水中的分散体系越稳定。由图 4 可以看出，在 pH≥7 时，CT 试样的 Zeta 电位绝对值高于 GF 和 GT 试样，并且随 pH 值的增加，Zeta 电位绝对值增加，表明 CT 试样表面具有更多的负电荷，TiC 包覆层使得 GF 在水中表现出良好的分散性。GF 的表面张力小，大面积无缺陷，附着非常有限的–COOH 或–OH 亲水性官能团，因此其具有较差的水润湿性；而 TiC 包覆 GF 中 Ti 端被认为是不饱和的，以≡Ti^{+}的不稳定形式存在，很容易将氧从其周围结合形成 TiO_2 与水配位，水离解吸附产生羟基化表面，羟基集团能接受或给出一个质子成为阳离子或阴离子，Ye 等[29]提出如下方程式[(式(5)–式(6)]：



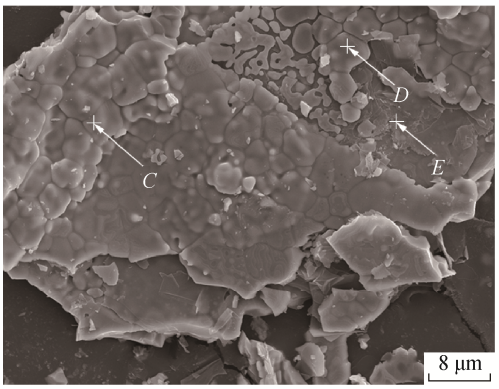
(a) SEM photograph of GF (low magnification)



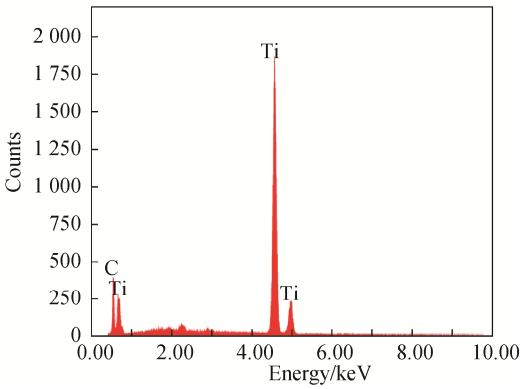
(b) SEM photograph of GF (high magnification)



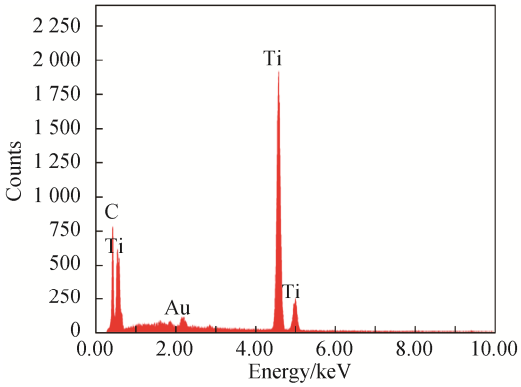
(c) SEM photograph of combustion products (low magnification)



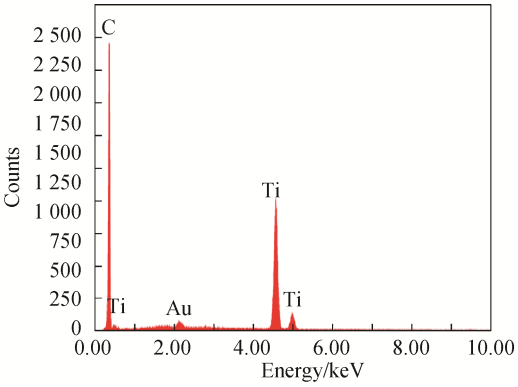
(d) SEM photograph of combustion products (high magnification)



(e) EDS spectrum of point *C* in Fig. 2(d)



(f) EDS spectrum of point *D* in Fig. 2(d)



(g) EDS spectrum of point *E* in Fig. 2(d)

图 2 GF 和 *n*(C):*n*(Ti)=2:1 的燃烧产物的 SEM 图像及 EDS 能谱

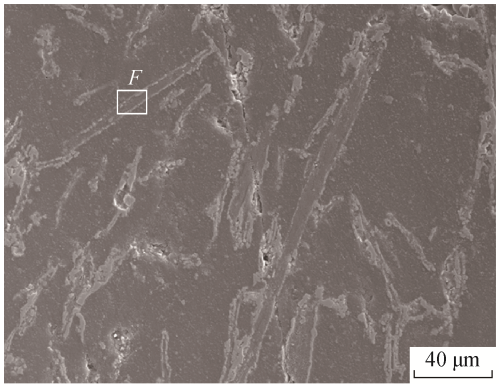
Fig. 2 SEM photographs and EDS spectrums of GF and combustion products of *n*(C):*n*(Ti)=2:1

$$\equiv \mathrm{Ti-OH} + \mathrm{H_2O} \rightarrow \equiv \mathrm{OH_2^+} + \mathrm{OH^-} \quad (5)$$

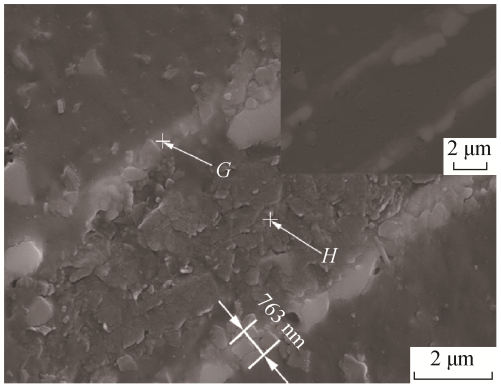
$$\equiv \mathrm{Ti-OH} \rightarrow \equiv \mathrm{Ti-O^-} + \mathrm{H^+} \quad (6)$$

当 pH≥7 时，OH^-占优势，≡Ti–OH_2^+的形成受到抑制，TiC 包覆 GF 表面形成更多的≡Ti–O^-，更有利于 TiC 包覆 GF 在水中的分散。

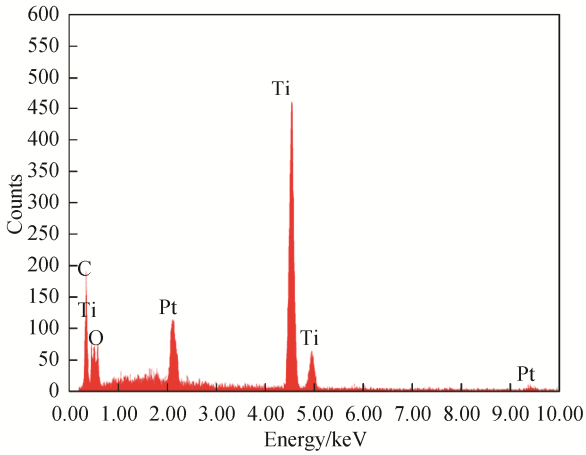
图 5 为 GF，GT 和 CT 在水中的沉降测试照片。由图 5 可以看出，经搅拌 1 min 和静止 30 min，GF 和 GT 在水中存在明显的分层现象，一部分漂浮于水表面呈团聚状态，大部分在重力作用下沉淀聚集在底部；而 CT 均匀地分散在水中，未出现明显的分层现象；结合图 6 可以看出：GF、GT 和 CT 的水润湿角为 76°、55°、26°，CT 比 GF 的水润湿角小 50°，说明 CT 的水润湿性优于 GF 和 GT。界面自由能能够反映固体被液体润湿的难易程度，界面自由能与接触角成反比，固体与液体之间接触角越小，界面自由能越高，更易被液体所润湿。所以 CT 与水之间的界面自由能高于 GF 与水之间的界面自由能，TiC 包覆层能使得 GF 的水润湿性得到改善。



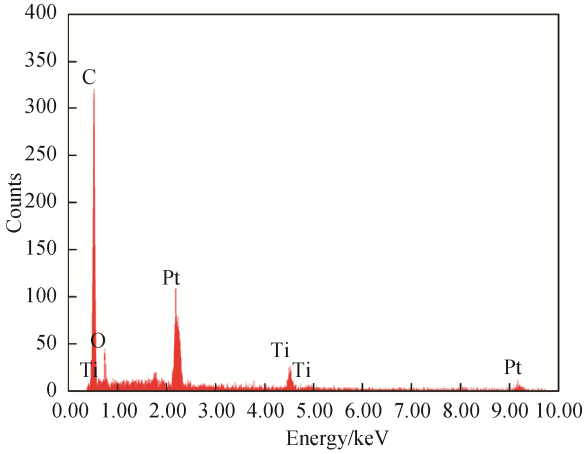
(a) SEM photograph of low magnification



(b) SEM and BSE photographs (in the inset) of high magnification



(c) EDS spectrum of point *G* in Fig. 3(b)



(d) EDS spectrum of point *H* in Fig. 3(b)

图 3　TiC 包覆 GF 横截面微观结构的 SEM 照片和 BSE 图像及 EDS 能谱

Fig. 3　SEM photograph, BSE photographs and EDS spectrums of Cross-sectional of TiC-coated GF

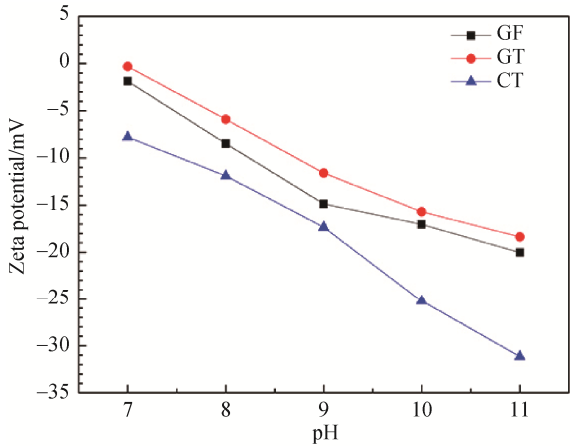
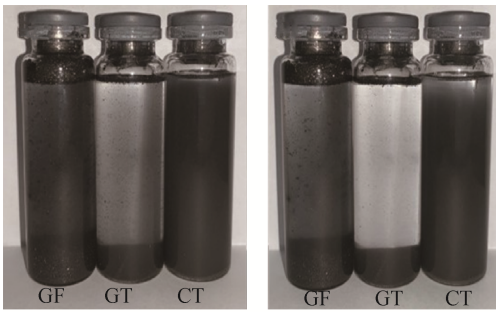


图 4　GF、GT 和 CT 的 Zeta 电位–pH 分布曲线

Fig. 4　Zeta potential–pH profile for GF, GT and CT



(a) After agitating time for 1 min　(b) After setting time for 30 min

图 5　GF、GT 和 CT 的沉降测试结果

Fig. 5　Photographs comparing the dispersivity of GF, GT and CT in water



(a) GF　(b) GT　(c) CT

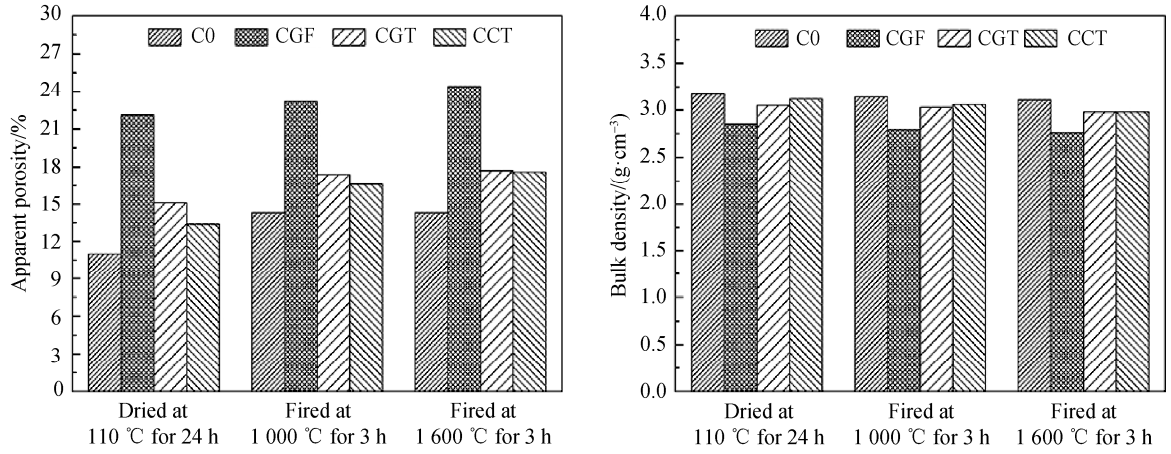
图 6　GF, GT 和 CT 的水润湿角测试照片

Fig. 6　Water contact angles of GF, GT and CT

2.4　Al_2O_3–MgO 质浇注料的性能

2.4.1　Al_2O_3–MgO 质浇注料的物理性能　　图 7 为浇注料经 110 ℃烘干、1 000 和 1 600 ℃烧结后的显气孔率和体积密度。由图 7 可以看出，相比于 C0 浇注料，石墨的引入造成 CGF、CGT 和 CCT 浇注

料气孔率增加和体积密度降低。在含碳耐火浇注料中，CCT 浇注料经 110 ℃烘干后显气孔率最低为 13.4%。这是由于该 Al_2O_3–MgO 质耐火浇注料制样过程中的浆体 pH 值为 10 左右，CT 表面形成的≡Ti–O^- 使颗粒间产生强大排斥力，防止其出现团聚现象，能够均匀地分散在耐火浇注料中，使加水量最低，显气孔率最低。经 1 000 ℃烧结后，少量石墨被氧化，会造成 CGF、CGT 和 CCT 浇注料的显气孔率增加，体积密度降低。经 1 600 ℃烧结后，由于 CGF 浇注料中 GF 易氧化，导致显气孔率最高，体积密度最低，而 CGT 和 CCT 浇注料中，GF 氧化为 CO_2 产生的孔隙和 TiC 氧化为 TiO_2 产生的孔隙填充可以少部分相互抵消，一定程度降低了显气孔率的增幅。相比于 GT，CT 中 GF 和 TiC 包覆层结合紧密，CO_2 产生的孔隙和填充孔隙的 TiO_2 分布更为均匀，因此使 CCT 浇注料具有较低的显气孔率和较高的体积密度。

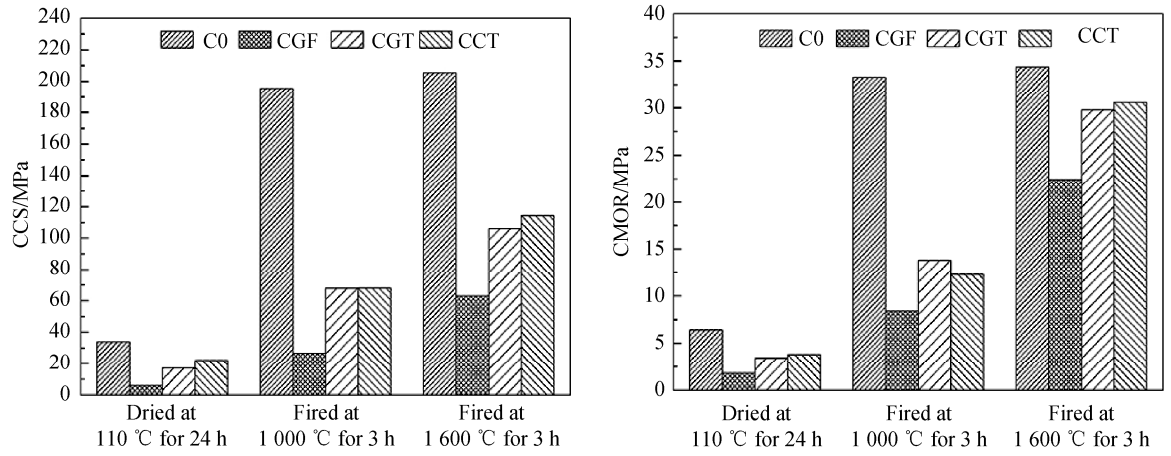


(a) Apparent porosity of the refractory castables (b) Bulk density of the refractory castables

图 7 耐火浇注料的显气孔率和体积密度

Fig. 7 Apparent porosity and bulk density of the refractory castables

图 8 为浇注料经 110 ℃烘干、1 000 和 1 600 ℃烧结后的抗压强度(CCS)和抗折强度(CMOR)。由图 8 可以看出，经 110 ℃烘干、1 000 和 1 600 ℃烧结后，C0 浇注料的 CCS 值和 CMOR 值最高。在含碳耐火材料中，110 ℃烘干后，CCT 浇注料的 CSS 值和 CMOR 值相对最高，分别为 22.2 和 3.8 MPa，这主要是由于 CT 有较好的润湿性，造成 CCT 浇注料显气孔率低，导致其常温强度高于 CGF 和 CGT 浇注料。经 1 600 ℃烧结后，所有浇注料的 CCS 值和 CMOR 值继续增加，这是因为随着烧结温度的增加，提高了试样中各物相的烧结程度，尤其是基质中形成的镁铝尖晶石($MgAl_2O_4$)、六铝酸



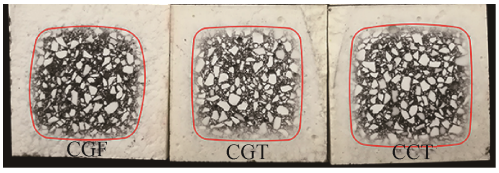
(a) CCS of the refractory castables (b) CMOR of the refractory castables

图 8 耐火浇注料的抗压强度和抗折强度

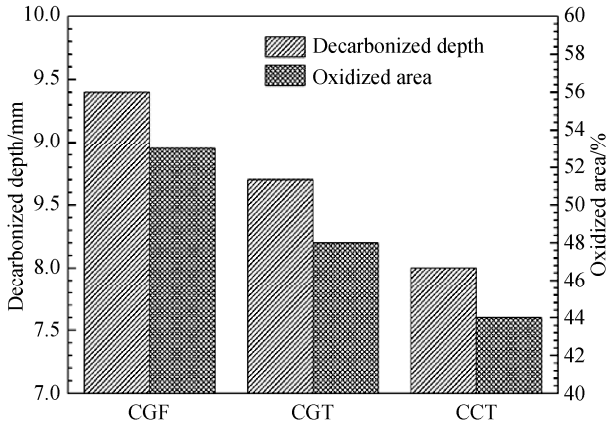
Fig. 8 Cold crushing strength (CCS) and cold modulus of rupture (CMOR) of the refractory castables

钙($CaO·6Al_2O_3$，简写为 CA_6)等陶瓷相，形成互锁结构。GT 和 CT 中，氧化生成的 TiO_2 作为矿化剂，可以促进 $MgAl_2O_4$ 相的形成，使试样的烧结程度及强度逐渐增大[30]。同时 CT 具有良好的分散性和抗氧化性，使得 CCT 浇注料气孔率最低，所以 CCT 浇注料的 CCS 值和 CMOR 值分别为 114.3 和 30.6 MPa 高于 CGF 和 CGT 浇注料。

2.4.2　Al_2O_3–MgO 质浇注料的抗氧化性能　　图 9 为含碳浇注料经 1 200 ℃保温 3 h 的氧化后试样断面照片和脱碳深度及氧化面积率。由图 9 可以看出，CCT 浇注料的脱碳深度和氧化面积率最低为 8.0 mm 和 44%，这表明 CCT 浇注料的抗氧化性能优于 CGF 和 CGT 浇注料。结合 CCT 抗氧化试样的 SEM 图和 EDS 图谱进行分析，未氧化层中 GF 被明亮的 TiC 层包覆，并未出现明显的剥落(图 10a 及图 10d~图 10e)；在界面处，TiC 被优先氧化成短棒状的 TiO_2，周围未出现大量孔隙，结构致密，保护内部 GF 基体，防止其被氧化(图 10b 及图 10f~图 10g)；脱碳层中，TiC 层和 GF 基体已经完全氧化，TiO_2 完全填充因 GF 氧化产生的气孔(图 10c 及图 10h)。CT 作为碳源引入到含碳耐火浇注料中，高温氧化气氛下，TiC 包覆层减少了 GF 与 O_2 的接触，在 O_2 向 GF 扩散的过程中首先与 TiC 反应，减缓 O_2 向 GF 基体的扩散速度。同时经过理论计算，在 CCT 浇注料中，GF 的实际加入量约为 0.5%，远小于 CGF 浇注料中 GF 的加入量 3%。故 TiC 包覆 GF 作为碳源引入耐火浇注料可以降低碳含量的同时，提高了耐火浇注料的抗氧化性能。



(a) Photographs of the castables after be oxidized



(b) Decarbonized depth and oxidation area of the castables

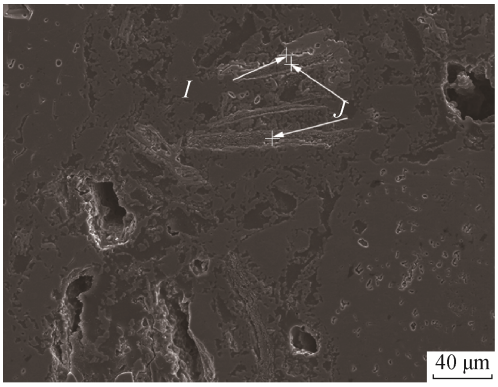
图 9　耐火浇注料的抗氧化试样的断面照片、脱碳深度及氧化面积率

Fig. 9　Photographs of the castables after be oxidized and decarbonized depth and oxidation area of the castables

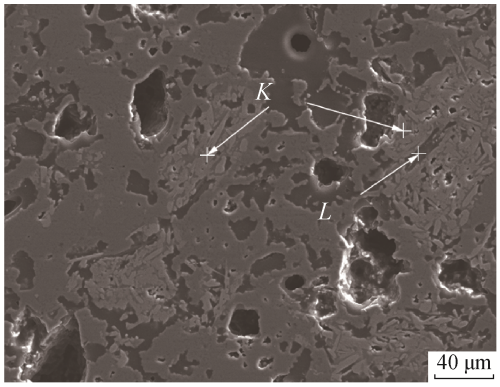
2.4.3　Al_2O_3–MgO 质浇注料的抗渣性能　　图 11 为不同耐火浇注料试样经钢渣侵蚀后试样的断面照片及侵蚀面积率。从图 11a 可以看出，CGF 浇注料的钢渣侵蚀区域边缘极其不规则，并且钢渣对内部坩埚壁的侵蚀已抵达边界处，而 CCT 浇注料被侵蚀后，内部坩埚底部的边缘区域较为平整，并且存在有部分的石墨残余。从图 11b 可以看出，C0、CGF、CGT、CCT 浇注料的侵蚀面积率分别为 36%、31%、30%、29%。

气孔率和气孔尺寸、熔渣黏度、熔渣与耐火材料的润湿角等作为熔渣侵蚀的主要影响因素。含碳耐火浇注料 CGF、CGT、CCT 的侵蚀面积与 C0 相比有不同程度地减小，其原因是熔渣通过渗透和化学溶解侵蚀，进入浇注料中进行侵蚀破坏，石墨与熔渣润湿角小，具有良好的抗渣渗透性，所以减少了一定的侵蚀破坏。但是在 CGF 浇注料中，GF 易氧化产生气孔，反而恶化其浇注料的抗渣侵蚀性。

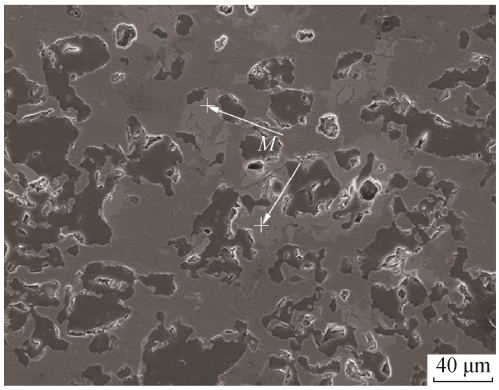
而在 CCT 浇注料中，CT 在基质中分布更均匀，且 TiC 包覆层有效地减缓了 GF 的氧化，使较多的 GF 被保留下来，阻碍了液态钢渣向耐火浇注料内部的进一步渗透。另一方面，结合图 12 可以看出，原砖层(图 12a)中 TiC 氧化后产生的 TiO_2 仍留在 CT 处；而将渗透层(图 12b)和侵蚀层(图 12c)与原砖层进行对比，发现 TiO_2 捕获熔渣中的 CaO 与基质中的 Al_2O_3，促进 CA_6 相的大量形成，抑制 CaO 进一步渗透，与 Chen 等[31]提出的熔渣侵蚀理论一致。随着渗透层中 CaO 含量逐渐降低，导致基质中 $CaO–Al_2O_3–SiO_2$ 和 $Al_2O_3–MgO–SiO_2–CaO$ 等液相的量减少，提高了熔渣黏度，熔渣的渗透能力也随之降低。因此 CCT 浇注料表现出最佳的抗渣侵蚀性能。说明 TiC 包覆 GF 作为碳源引入耐火浇注料中可以改善耐火浇注料的抗渣侵蚀性能。



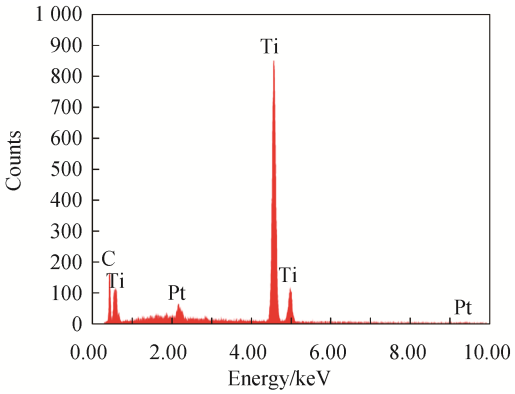
(a) SEM photograph of unoxidised zone



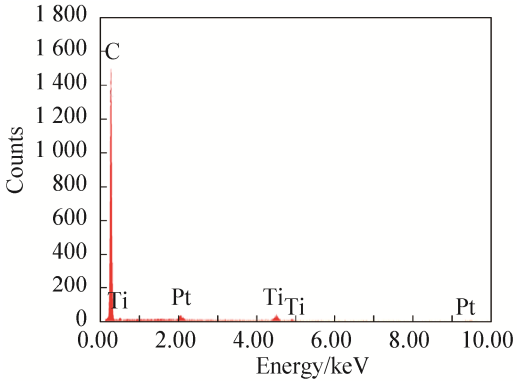
(b) SEM photograph of interface zone



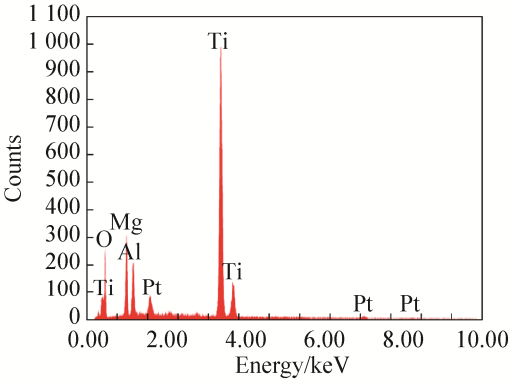
(c) SEM photograph of decarburized zone



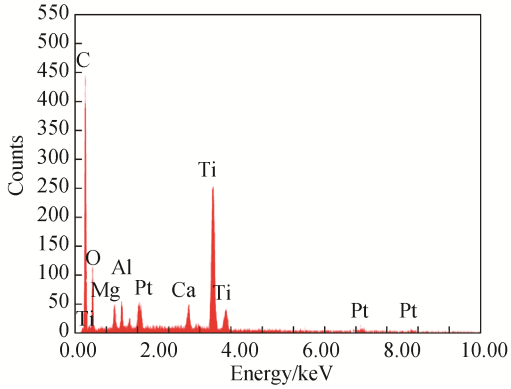
(d) EDS spectrum of point *I* in Fig. 10(a)



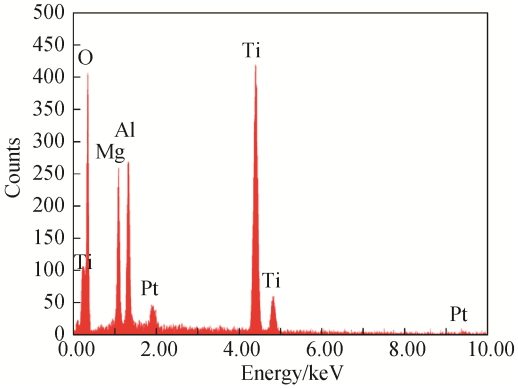
(e) EDS spectrum of point *J* in Fig. 10(a)



(f) EDS spectrum of point *K* in Fig. 10(b)



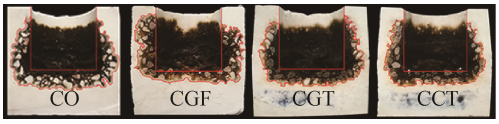
(g) EDS spectrum of point *L* in Fig. 10(b)



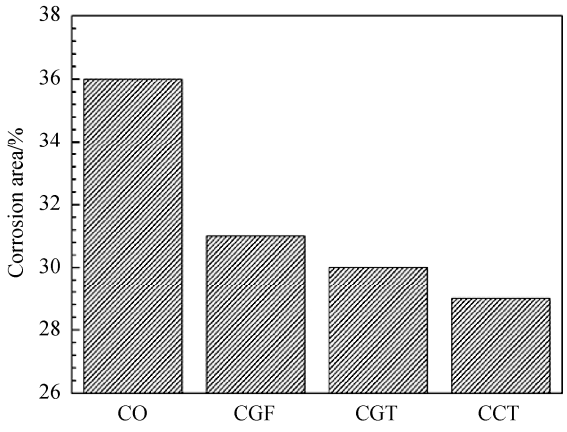
(h) EDS spectrum of point *M* in Fig. 10(c)

图 10 CCT 耐火浇注料的抗氧化试样的未氧化层、未氧化层和脱碳层界面及脱碳层的 SEM 图像及各点 EDS 能谱分析

Fig. 10 SEM photographs and EDS spectrums of the unoxidised zone, the interface between the unoxidised zone and the decarburized zone, and the decarburized zone in CCT refractory castable



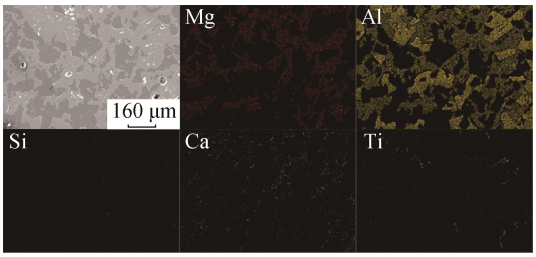
(a) Photographs of the castables after be corroded



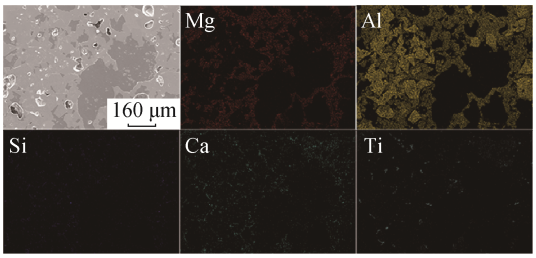
(b) Corrosion area of the castables

图 11　耐火浇注料的抗渣侵蚀试样的断面照片及侵蚀面积率

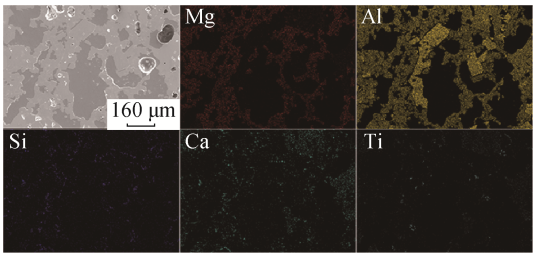
Fig. 11　Photographs of the castables after be corroded and corrosion area　of the castables



(a) Unaffected zone



(b) Penetration zone



(c) Corrosion zone

图 12　CCT 抗渣侵蚀试样原砖层、渗透层及侵蚀层的 SEM 照片和元素分布图

Fig. 12　SEM photographs and element distribution images of the unaffected zone, penetration zone and corrosion zone in CCT refractory castable

3　结论

1) 以 GF 和 Ti 为原料，通过自蔓延高温合成法在 GF 表面制备连续、厚度均匀(平均约 763 nm)的 TiC 包覆层，TiC 包覆 GF 在水中的分散性和润湿性明显改善。

2) CT 作为碳源引入耐火浇注料，经 110 ℃烘干、1 000 和 1 600 ℃烧结后，CCT 浇注料的显气孔率分别为 13.4%、16.6%、17.6%，均低于 CGF 和 CGT 浇注料，表现出较低的显孔隙率。

3) 由于 TiC 包覆层能有效地减缓 GF 的氧化，使 CCT 浇注料表现出良好的抗氧化性能和抗渣侵蚀性能。

参考文献:

[1] EWAIS E M M. Carbon based refractories[J]. J Ceram Soc Jpn, 2004, 112(1310): 517–532.

[2] ZHANG S W. Next generation carbon-containing refractory composites[J]. Adv Sci Technol, 2006, 45(1): 2246–2253.

[3] MUKHERJEE S, PRAMANIK S, MUKHERJEE S. A comprehensive review of recent advances in magnesia carbon refractories[J]. Interceram Int Ceram Rev, 2014, 63(3): 90–98.

[4] MUNOZ V, PENA P, MARTINEZ A G T. Physical, chemical and thermal characterization of alumina–magnesia-carbon refractories[J]. Ceram Int, 2014, 40(7): 9133–9149.

[5] ZOGLMEYR G. Oxidation behavior of carbon containing basic refractories[J]. Radex Rundschau, 1984, 2: 382–390.

[6] LI X M, RIGAUD M, PALCO S. Oxidation kinetics of graphite phase in magnesia–carbon refractories[J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78(4): 965–971.

[7] BAG M, ADAK S, SARKAR R. Study on low carbon containing MgO–C refractory: use of nano carbon[J]. Ceram Int, 2012, 38(3): 2339–2346.

[8] ZHANG S W, LEE W E. Carbon containing castables: current status and future prospects[J]. Br Ceram Trans, 2002, 101(1): 1–8.

[9] 邹伶俐, 吴芸芸, 梁永和. 非均匀成核法在石墨表面改性研究中的应用[J]. 武汉科技大学学报: 自然科学版, 2001, 24(4): 342–344.
ZOU Lingli, WU Yunyun, LIANG Yonghe. J Wuhan Univ Technol (in Chinese), 2001, (4): 342–344.

[10] ZHANG S W, LEE W E. Improving the water-wettability and oxidation resistance of graphite using Al_2O_3/SiO_2, sol–gel coatings[J]. J Eur Ceram Soc, 2003, 23(8): 1215–1221.

[11] YILMAZ S, KUTMEN–KALPAKLI Y, YILMAZ E. Synthesis and characterization of boehmitic alumina coated graphite by sol–gel method[J]. Ceram Int, 2009, 35(5): 2029–2034.

[12] YU J S, UENO S, HIRAGUSHI K. Improvement in flowability, oxidation resistance and water wettability of graphite powders by TiO_2 coating[J]. J Ceram Soc Jpn, 1996, 104(1210): 481–485.

[13] SUNWOO S, KIM J H, LEE K G, et al. Preparation of ZrO_2 coated graphite powders[J]. J Mater Sci, 2000, 35(14): 3677–3680.

[14] MUKHOPADHYAY S. Effect of surface-treated graphites on the properties of carbon-containing monolithic refractory materials—A comprehensive comparison[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2017, 14(4):

719–730.

[15] MUKHOPADHYAY S, ANSAR S A, PAUL D, et al. Characteristics of refractory castables containing mullite and spinel coated graphites[J]. Mater Manuf Process, 2012, 27(2): 177–184.

[16] 毕玉保, 王慧芳, 赵万国, 等. 含碳浇注料用鳞片石墨的表面改性技术综述[J]. 材料导报, 2017, 31(15): 108–114.
BI Yubao, WANG Huifang, ZHAO Wanguo, et al. Mater Rev (in Chinese), 2017, 31(15): 108–114.

[17] LIU X G, WANG Z F, ZHANG S W. Molten salt synthesis and characterization of titanium carbide-coated graphite flakes for refractory castable applications[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2011, 8(4): 911–919.

[18] BI Y B, WANG H F, LIU J H, et al. Preparation and oxidation resistance of SiC-coated graphite powders via microwave–assisted molten salt synthesis[J]. Surf Coat Technol, 2018, 337: 217–222.

[19] BI Y B, WANG H F, HUANG L, et al. In–situ catalytic preparation and characterization of SiC nanofiber coated graphite flake with improved water–wettability[J]. Ceram Int, 2017, 43(17): 15755–15761.

[20] LIU X G, ZHANG S W, LI Y. Green preparation of in situ Cr_3C_2 nano-coatings on graphite surface and their water-wettability and rheological properties[J]. Ceram Int, 2018, 44(8): 9526–9533.

[21] LIU X G, ZHANG S W, LI Y, et al. Preparation of TiC–Ti_3AlC composite coated graphite flakes and their improved oxidation resistance[J]. Ceram Int, 2018, 44(18): 22567–22573.

[22] LIU X G, LI Y, SUN J L, et al. Preparation of TiC–SiC composite coatings on graphite flakes and their effects on hydrophilicity and dispersivity[J]. Surf Coat Technol, 2019, 357: 706–715.

[23] WANG X, CHEN Y, YU C, et al. Preparation and application of ZrC-coated flake graphite for Al_2O_3–C refractories[J]. Journal of Alloys Compd, 2019, 788: 739–747.

[24] ZHANG K, SHI Z Q, ZHANG X Y, et al. Molten salt synthesis of continuous tungsten carbide coatings on graphite flakes[J]. Ceram Int, 2017, 43(11): 8089–8097.

[25] 石建稳, 王引真, 李小龙. 自蔓延高温合成 TiC–Ni 金属陶瓷的热力学编程计算与分析[J]. 材料热处理学报, 2005, 26(1): 93–96.
SHI Jianwen, WANG Yinzhen, LI Xiaolong. J Mater Heat Treat (in Chinese), 2005, 26(1): 93–96.

[26] 叶大伦. 实用无机物热力学数据手册[M]. 冶金工业出版社, 1981.
YE Dalun. Handbook of practical inorganic thermodynamics. Metallurgical Industry Press (in Chinese), 1981.

[27] MERZHANOV A G. History and recent developments in SHS[J]. Ceram Int, 1995, 21(5): 371–379.

[28] 邹正光, 傅正义, 袁润章. Ti–C–Fe 体系的自蔓延高温合成[J]. 桂林工学院学报, 1997(4): 400–405.
ZOU Zhengguang, FU Zhengyi, YUAN Runzheng. J Guilin Inst Technol (in Chinese), 1997(4): 400–405.

[29] YE J K. Preparation and characterisation of novel carbon materials for refractory castable applications[D]. University of Sheffield, 2014.

[30] MAITRA S, DAS S, SEN A. The role of TiO_2 in the densification of low cement Al_2O_3–MgO spinel castable[J]. Ceram Int, 2007, 33(2): 239–243.

[31] CHEN J F, CHEN L G, WEI Y W, et al. Corrosion and penetration behaviors of slag/steel on the corroded interfaces of Al_2O_3–C refractories: Role of Ti_3AlC_2[J]. Corros Sci, 2018, 143: 166–176.