

添加碳纤维对连铸用铝碳耐火材料性能的影响

宋文文, 朱国本, 赵海峰, 方昭庆, 刘 君, 张宝荣, 宋安康

(青岛正望新材料股份有限公司, 山东 青岛 266000)

摘要:为实现功能耐火制品的增强和增韧,在铝碳耐火材料中通过结合剂直接分散这种新的方式引入碳纤维作为增强体,研究添加不同含量的短切碳纤维对铝碳耐火材料性能的影响,对比分析试样在高温处理后的体积密度、显气孔率、常温抗折强度、耐压强度、抗热震性及高温抗折强度等指标的变化,分析不同热处理温度下试样的物相和形貌变化。结果表明,在 1 100 °C 热处理温度下,添加碳纤维试样的常温抗折强度、耐压强度、残余抗折强度及高温抗折强度与未添加碳纤维材料相比均得到有效提升,其中以碳纤维添加含量为 0.1% 时性能最优。含碳纤维试样经 1 500 °C 热处理后,经扫描电镜观察生成了发育良好的碳化硅晶须,并将基体与碳纤维间桥接起来。这表明适量的碳纤维加入量,在碳纤维和碳化硅晶须的双重增强作用下,可使试样获得优异的高温服役性能。

关键词: 碳纤维; 铝碳耐火材料; 高温抗折强度; 抗热震性; 复合增强

中图分类号: TQ175 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-1807(2025)07-0069-06

铝碳耐火材料因其优异的机械性能、抗热震稳定性和抗渣侵蚀性能被广泛应用于连铸用水口、塞棒及滑板等具有长效控流保护性能的功能耐火制品中^[1]。近年来随着洁净钢、低碳钢和特低碳钢等特殊钢种冶炼要求的不断提高,发展具有适应新钢种和新连铸技术的高性能、多功能、长寿命的新型功能含碳耐火材料成为当务之急。为提升耐火材料的服役性能,研究人员通过对 C 链的优化设计和陶瓷相生成的方式实现耐火材料的增强和增韧。其中碳纤维的加入被认为是一种可行的方案^[2-4]。

碳纤维不仅具有优良的耐热性和耐腐蚀性,同时还具有纤维的柔曲性,可以在 2 000 °C 以上的高温惰性环境中保持强度不下降。因此碳纤维复合材料广泛应用于各种领域,包括用于增强和增韧陶瓷基和金属基复合材料中^[5-6]。例如,邵彬彬等^[7]在 C/SiC 基陶瓷材料中引入碳纤维,并研究其动态力学性能;Yang 等^[8]在二硼化锆基陶瓷中引入碳纤维,断裂韧性明显提高;宋文涛等^[9]将碳纤维增强复合材料编织网应用到混凝土梁中,使其受力性能均有不同程度提高;Nasiri 等^[10]采用无压烧结法制备了 ZrB₂-SiC-C_{sf} 纳米复合材料,结果表明,当碳纤维

添加量 2.5% 时,复合材料的硬度和断裂韧性均有所提高;李春华等^[11]采用碳纤维增强尼龙 6 材料,使复合材料的力学性能得到明显提高;罗三峰^[12]、张红等^[13]在铝碳材料中引入碳纤维,发现碳纤维对铝碳材料具有明显的增韧补强作用。高华和罗明^[14]在低碳镁碳砖中引入碳纤维,材料的抗氧化性、常温和高温强度明显提高,抗热震性明显改善。

但研究发现,碳纤维的分散均匀性影响着其对材料性能的提升。碳纤维横向剪切时极易折断,且由于其具有较高的表面能而极易团聚,因此导致制备复合材料时短切碳纤维与基体的均匀化十分困难。现阶段研究碳纤维功能复合材料中碳纤维的分散方式包括干混、湿混及酒精预分散等,但这几种方式存在碳纤维易团聚、分散效果不佳、分散过程复杂、对碳纤维的长度具有较高的要求等不足。

基于此,本文在材料制备过程中引入一种新的碳纤维分散方式,在将碳纤维直接引入与碳表面具有良好亲和力的结合剂的基础上采用超声的方式简单实现碳纤维的均匀分散,简化了预分散流程,并有效实现短切纤维的单丝分离,且超声分散可有效避免碳纤维损伤。本文研究不同加入量的短切

收稿日期: 2024-10-10

作者简介: 宋文文(1983—),女,山东日照人,硕士,工程师,研究方向为功能耐火材料;朱国本(1990—),男,山东青岛人,硕士,高级工程师,研究方向为功能耐火材料;通信作者赵海峰(1980—),男,山东莱芜人,硕士,高级工程师,研究方向为功能无机非金属材料;方昭庆(1996—),男,山东青岛人,助理工程师,研究方向为功能耐火材料;刘君(1981—),女,山东潍坊人,高级工程师,研究方向为无机非金属材料;张宝荣(1987—),女,山东潍坊人,高级工程师,研究方向为无机非金属材料;宋安康(1986—),男,山东东营人,高级工程师,研究方向为耐火材料。

碳纤维对铝碳耐火材料性能的影响,对比分析试样在高温处理后的体积密度、显气孔率、常温抗折强度、耐压强度及抗热震性等性能的变化。

1 实验部分

1.1 原料及试样制备

实验以电熔棕刚玉(粒度为 30、70、200 目)、鳞片石墨($C > 94\%$, 粒度为 80 目)、短切碳纤维、单质硅粉($Si > 98\%$)和碳化硅($SiC > 98\%$)为主要原料,以热固性酚醛树脂为结合剂。所用短切碳纤维的性能见表 1,碳纤维 SEM(扫描电镜)形貌如图 1 所示。试样按短切碳纤维含量从 0~0.4% 分别命名 CA~CE,具体试样的原料组成见表 2。

按表 2 中的试验配料比分别称好各组分的干粉物料先行预混。按配料表称取各组分短切碳纤维和热固性酚醛树脂,进行超声搅拌混合均匀。将预混料与结合剂高速混合并烘干后得到试验泥料。试验泥料采用等静压方式压制成 $200\text{ mm} \times 150\text{ mm} \times$

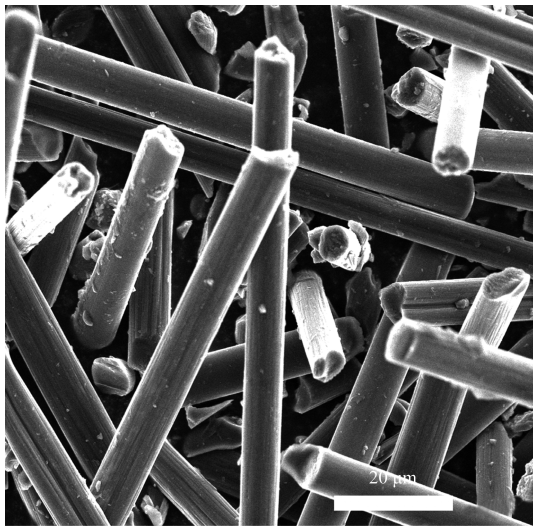


图 1 碳纤维 SEM 形貌

表 1 碳纤维的性能指标

类型	纤维直径/ μm	标准长度/mm	碳含量/%	拉伸强度/ MPa	拉伸模量/ GPa	密度/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$
不含树脂型	7	1	95	3 500	228	1.75

表 2 试样的原料组成

原料	含量/%				
	CA	CB	CC	CD	CE
电熔棕刚玉	79	79	79	79	79
鳞片石墨	15	15	15	15	15
单质硅粉	3	3	3	3	3
碳化硅	3	3	3	3	3
短切碳纤维	0	0.1	0.2	0.3	0.4
热固性酚醛树脂	4	4	4	4	4

50 mm 的样块,于 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 24 h,将干燥后的平行样块分别在 $1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1\ 500\text{ }^\circ\text{C}$ 下在还原气氛下烧成,冷却后取出。

1.2 测试和表征方法

采用阿基米德法测定试样的体积密度和显气孔率[《致密定形耐火制品体积密度、显气孔率和真气孔率试验方法》(GB/T 2997—2015)]。采用压力试验机测定试样的常温耐压强度[《耐火材料 常温耐压强度试验方法》(GB/T 5072—2008)]。采用三点弯曲法测定试样的常温抗折强度[《耐火材料 常温抗折强度试验方法》(GB/T 3001—2017)]和高温抗折强度[《耐火材料高温抗折强度试验方法》(GB/T 3002—2004)]。采用 X 射线衍射仪(DX-2700BH)测定烧成后试样的物相组成。利用扫描电子显微镜(Phenom ProX)观察试样的显微结构。根据《耐火制品 抗热震性试验方法 第 3 部分 水急冷-裂纹判定法》(YB-T 376.3—2004)进行热震试验,并检测试样分别经 $1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$ 埋炭水冷热震 1 次、2 次和 3 次后的常温抗折强度。

2 结果与讨论

2.1 碳纤维引入结合剂后的分散效果

碳纤维引入树脂结合剂后经 $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 固化后的显微形貌如图 2 所示,短切碳纤维通过直接分散在结合剂的方法引入后分散均匀,无团聚现象,且碳纤维与树脂之间结合紧密。

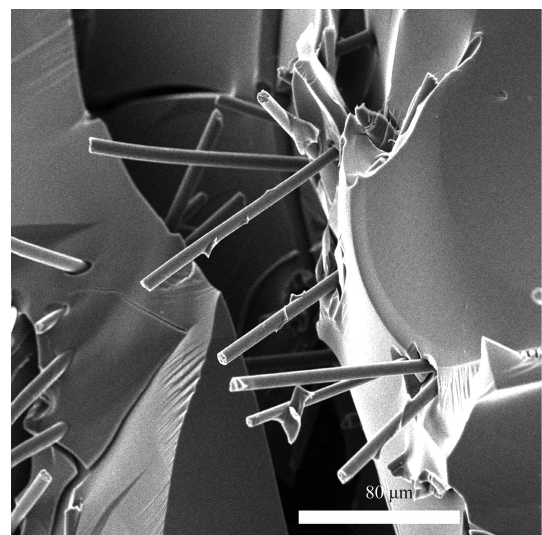


图 2 碳纤维引入树脂结合剂后经 $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 固化后的 SEM 形貌

2.2 $1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后不同含量的碳纤维对材料性能、物相和形貌的影响

$1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后的试样抗折强度和耐压强度

如图3所示。添加碳纤维的试样常温抗折强度和耐压强度与未添加碳纤维的试样相比都有提高,但随着碳纤维含量 $\geq 0.1\%$,试样的常温抗折强度和耐压强度呈现先增加后减小的趋势。

图4为不同碳纤维添加量试样高温抗折强度($1500\text{ }^{\circ}\text{C}$)的变化曲线。添加碳纤维的试样高温抗折强度与未添加碳纤维的试样相比都有提高,但随着碳纤维含量 $\geq 0.1\%$,也呈现先增加后减小的趋势。

各试样热震后常温抗折强度如图5所示。可以看出,经热震处理1~3次后的试样残余抗折强度与原样块强度曲线变化趋势一致。含碳纤维的试样1~3次的热震残余抗折强度高于未添加碳纤维的试样,其中碳纤维含量为 0.1% 时残余抗折强度最优。

$1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理后的各试样体积密度和显气孔率如图6所示。与未添加碳纤维的试样相比,添加 0.1% 碳纤维的试样体积密度升高,显气孔率下降;而添加量 $\geq 0.2\%$ 碳纤维的试样体积密度下降,显气孔率上升。

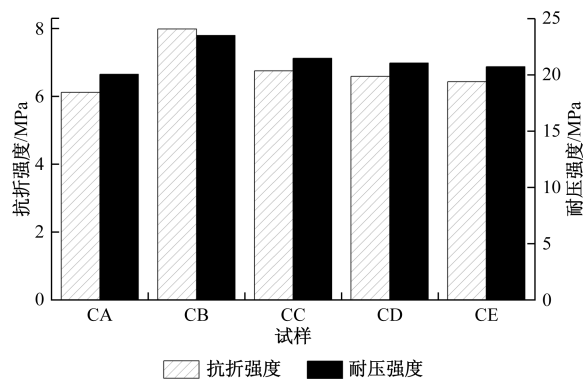


图3 不同碳纤维含量的试样经 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理后的抗折强度和耐压强度

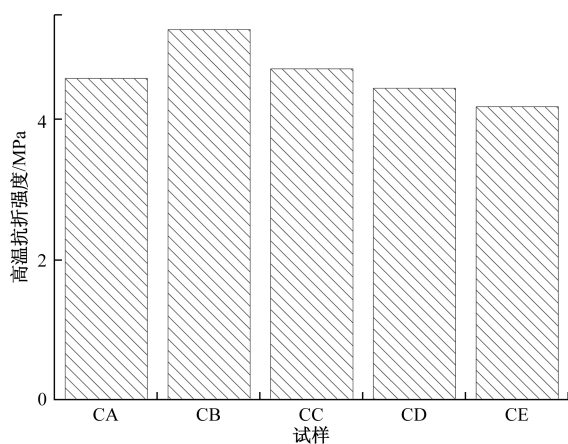


图4 不同碳纤维含量的试样的高温抗折强度($1500\text{ }^{\circ}\text{C}$)

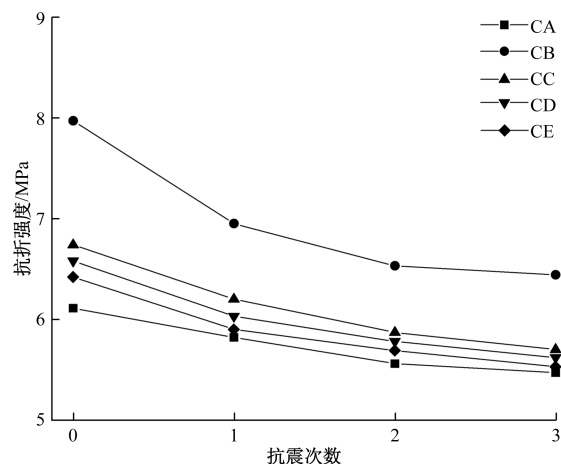


图5 不同碳纤维含量的试样热震后抗折强度

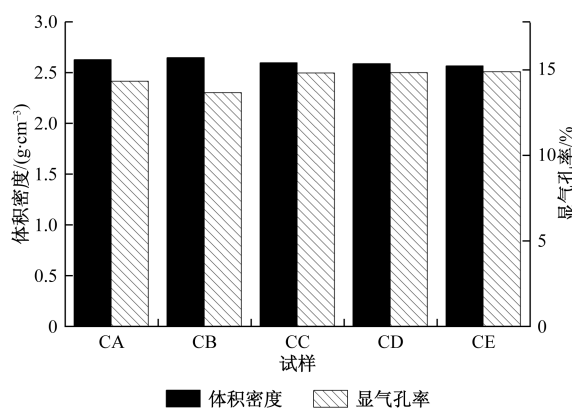
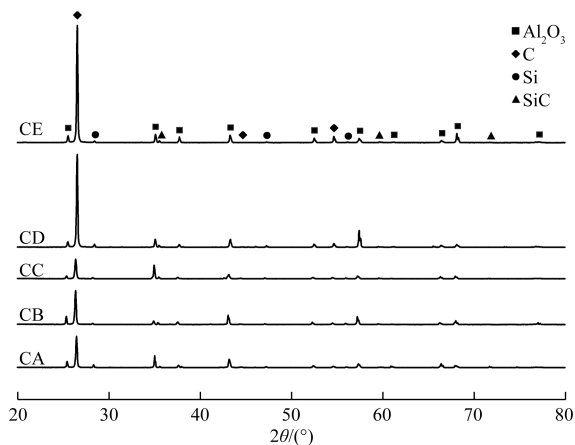


图6 不同碳纤维含量的试样经 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理后的体积密度和显气孔率

从以上内容可以看出,在 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理温度下,与碳纤维含量为0的试样相比,碳纤维加入量为 0.1% 时,材料的抗折强度和耐压强度均能明显提高。而当碳纤维加入量为 0.2% 时,材料的常温抗折强度和耐压强度虽略高于碳纤维含量为0的试样,但与碳纤维加入量为 0.1% 试样相比,有显著下降。各平行试样中,也以碳纤维含量为 0.1% 时抗热震性最优。这表明当碳纤维加入量适量时,可实现材料增韧。而当碳纤维加入量 $\geq 0.2\%$ 时,纤维与基体间的界面积增大,造成材料的体积密度降低,显气孔率增大,进而降低抗折强度和耐压强度。另外由于压制碳纤维与样块坯体时内部聚集了很大内应力,且因塑性变形方向不一造成的内应力分布复杂,当泄压脱模后发生弹性回弹、及因内应力松弛导致的滞弹性回弹等弹性后效过程,降低体积密度,增大气孔率。而这与 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理后的试样体积密度、显气孔率变化趋势一致。

图7给出了各试样经 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理后的XRD图谱。在 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理温度下,各试样中的物相



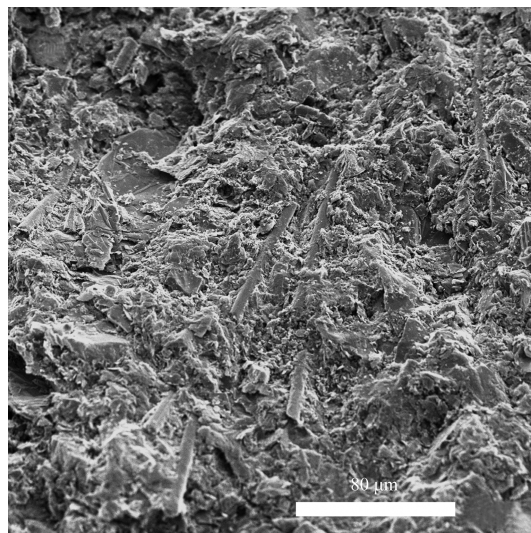
2θ 为 X 射线束与衍射探测器之间的夹角
 图 7 不同碳纤维含量的试样经 1 100 °C 热处理后的 XRD 图谱

基本相同,主要物相均为 C 和 Al₂O₃,同时含有少量的 Si 和 SiC 物相。

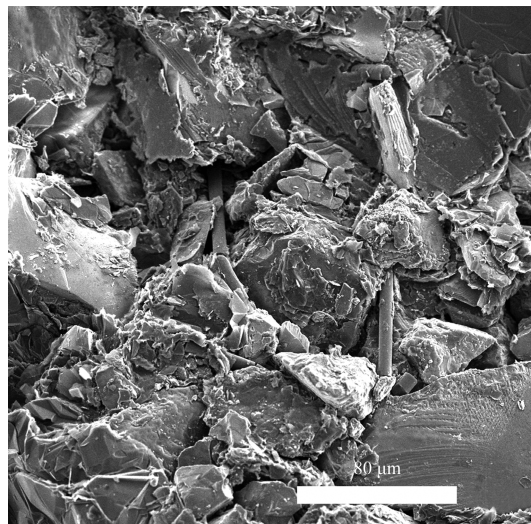
图 8 显示了碳纤维含量为 0.1% 的试样 (1 100 °C 热处理) 断面中碳纤维的扫描电子显微图片,在材料的断裂表面上,观察到碳纤维呈条状分散,部分碳纤维包覆在材料基体中[图 8(a)],部分碳纤维与基体桥接相互作用[图 8(a)、图 8(b)],还有一些碳纤维脱黏和拔出[图 8(b)]。当材料在产生断裂时,一种可能是由于受力增加过程中基体裂纹扩展到达碳纤维,裂纹被阻碍^[15]。另外裂纹沿碳纤维/基体界面的转向和扭转要比裂纹直接扩展消耗更多的能量,进而增加断裂过程中断裂表面能,提高强度和韧性。碳纤维桥接裂纹也是材料增韧的一个重要原因,因为在应力高于基体的断裂强度但低于碳纤维的断裂强度时,碳纤维可以通过裂纹桥接阻止基体材料剥离^[7]。此外碳纤维脱黏和拔出时需克服的脱粘功、拔出功、摩擦功也要消耗一定的能量^[12]。在这几种机理的共同作用下,添加碳纤维的铝碳耐火材料可在 1 100 °C 的使用温度下,实现强度和断裂韧性的提高,达到增韧补强的目的。同时图 8 也显示在 0.1% 的添加量下短碳纤维通过直接分散的方法引入树脂后能均匀地分散在烧结样品中,无团聚现象。

2.3 1 500 °C 热处理后对含碳纤维试样材料结构性能、物相和形貌的影响

图 9 为 1 500 °C 下不同碳纤维添加量试样体积密度和显气孔率的变化曲线。同样可以看出,随碳纤维添加量从 0 增加到 0.4%,体积密度先增加后降低,显气孔率则先降低后增加。



(a) 包覆桥接碳纤维



(b) 脱黏、拔出的碳纤维图片

图 8 碳纤维含量为 0.1% 的试样 (1 100 °C 热处理) 断面中包覆桥接碳纤维和脱黏、拔出的碳纤维 SEM 形貌

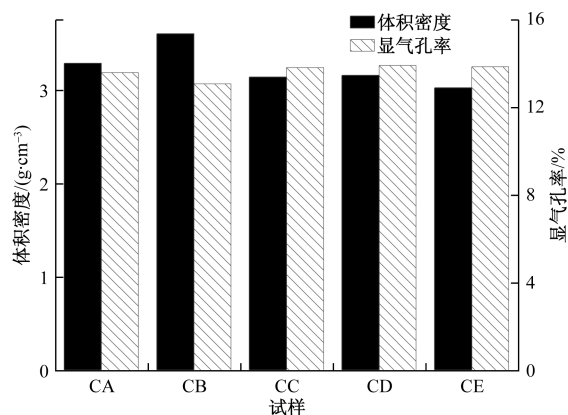
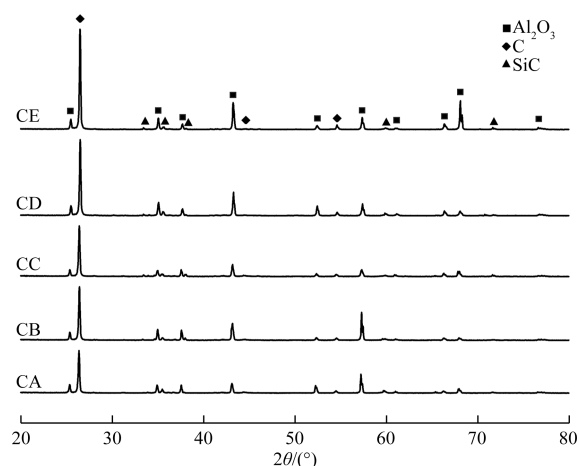


图 9 不同碳纤维含量的试样经 1 500 °C 热处理后的体积密度和显气孔率

图 10 给出了各试样经 1 500 °C 热处理后的 XRD 图谱。在 1 500 °C 热处理温度下,各试样中的

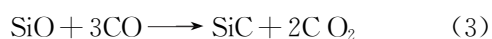
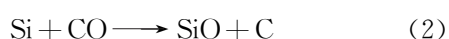


2θ 为 X 射线束与衍射探测器之间的夹角
图 10 不同碳纤维含量的试样经 1 500 °C 热处理后的 XRD 图谱

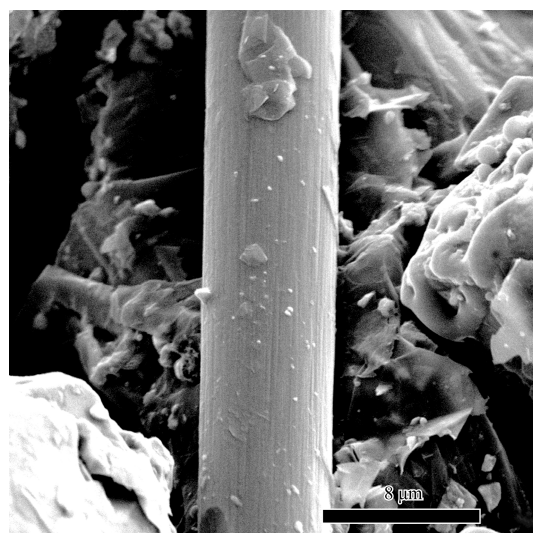
物相基本相同,主要物相均为 C 和 Al_2O_3 ,含有少量的 SiC。而与 1 100 °C(图 6)相比,1 500 °C 埋炭热处理后各试样中的 Si 的衍射峰消失,在 $2\theta=33.4^\circ$ 和 $2\theta=38^\circ$ 位置有新的碳化硅衍射峰出现,对应于 $\alpha\text{-SiC}$ (72-0018)。对比同在 1 500 °C 埋炭热处理后的不同碳纤维含量试样的 XRD 图谱可知,碳化硅物相衍射峰有随碳纤维含量增加而增强的整体趋势。这表明在 1 500 °C 下碳纤维含量的增加有利于碳化硅新相的生成,新相的微观形貌采用 SEM 进行表征。

图 11 给出了碳纤维含量为 0.1% 的试样分别经 1 100 °C[图 11(a)]、1 500 °C[图 11(b)]热处理后断面中单根碳纤维表面的 SEM 结果。从图中可以看出,试样经 1 100 °C 热处理后,碳纤维表面光滑无蚀变,与短切碳纤维处理前状态(图 1)下的形态相比无差别。而与 1 100 °C 热处理后的碳纤维光滑形貌相比[图 11(a)],1 500 °C 处理后的试样断面中的碳纤维表面和内部已经变得粗糙,表面生成了发育良好的碳化硅晶须。

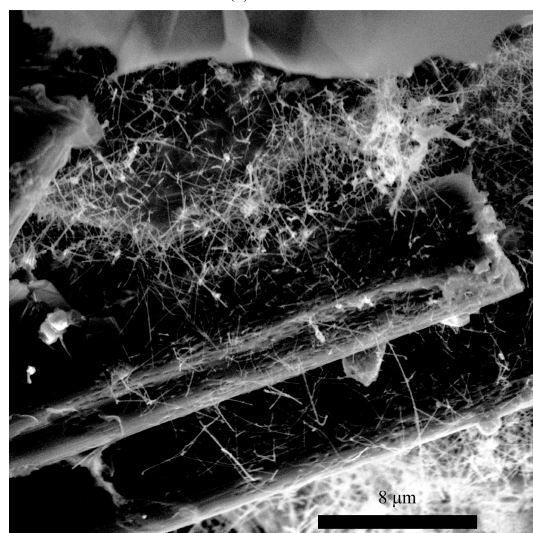
在碳纤维表面生成碳化硅晶须的反应过程如下:在材料烧结过程中,先根据反应(1)和反应(2)生成相应的 SiO 和 CO。当反应发生到 SiO 和 CO 压力相当时,根据反应(3),SiC 晶须形成^[16]。



因此,含碳纤维试样在经 1 500 °C 热处理后,生成的碳化硅晶须起到桥梁作用,将基体与碳纤维桥接起来,形成弱界面结合,诱导裂纹扩展,可以增强



(a) 1 100 °C



(b) 1 500 °C

图 11 碳纤维含量为 0.1% 的试样经 1 100 °C 和 1 500 °C 热处理后的 SEM 形貌

材料的力学性能和抗热震性能。得益于碳纤维和碳化硅晶须的双重增强作用,连铸用铝碳耐火材料在高温环境下的服役性能可得到有效改善。

3 结论

(1)通过结合剂直接分散添加的短碳纤维分散均匀,无团聚现象。表明碳纤维直接引入结合剂进行超声分散的效果良好,在避免了碳纤维损伤基础上有效实现短切纤维单丝分离。

(2)在 1 100 °C 及 1 500 °C 热处理条件下,添加碳纤维试样的常温抗折强度、耐压强度、残余抗折强度及高温抗折强度与未添加碳纤维材料相比均得到有效提升,其中以碳纤维添加含量为 0.1% 时性能最优。同时随碳纤维添加量从 0 增加到 0.4%,体积密度先增加后降低,显气孔率则先降低

后增加。这表明适量的碳纤维加入量,在起到增韧作用的同时会优化材料的体积密度和显气孔率,提升抗折强度、耐压强度及抗热震性能,进而实现铝碳耐火材料在中高温使用环境下的增韧补强。

(3)含碳纤维的试样经 1 500 °C 热处理后,原本在 1 100 °C 热处理下光滑的碳纤维表面和内部已经发生蚀变,硅含量减少的同时表面生成了发育良好的碳化硅晶须。生成的碳化硅晶须将基体与碳纤维间桥接起来,增强材料的力学性能和抗热震性能。得益于碳纤维和碳化硅晶须的双重增强作用,连铸用铝碳耐火材料在 1 500 °C 高温浸润环境下的服役性能可得到有效改善。

参考文献

- [1] 郭巍,安胜利. 二茂铁的加入对铝碳耐火材料性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2007, 26(5): 1011-1015.
- [2] 朱伯铨,李享成. 含碳耐火材料中碳源的结构特征与演化及其对材料性能的影响[C]//耐火原料发展战略研讨会论文集. 太原: 中国耐火材料行业协会, 2014: 148-162.
- [3] 马世春,韩俊华. 低碳 Al_2O_3-C 耐火材料研究的新进展[J]. 耐火材料, 2017, 51(3): 235-240.
- [4] 陈洋,邓承继,娄晓明,等. 低碳 $MgO-C$ 耐火材料结构和性能优化的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2022, 41(6): 2153-2159.
- [5] 王淑红,金政,汪成,等. 先进聚合物基复合材料及应用[M]. 哈尔滨: 哈尔滨地图出版社, 2009: 1-12.
- [6] 西鹏,王雅珍,丁长坤,等. 高技术纤维概论[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2012: 27-42.
- [7] 邵彬彬,徐颖,许维伟,等. 短切碳纤维 C/SiC 陶瓷基复合材料的动态力学性能研究[J]. 科学技术与工程, 2015, 15(33): 98-102.
- [8] YANG F Y, ZHANG X H, HAN J C, et al. Processing and mechanical properties of short carbon fibers toughened zirconium diboride-based ceramics[J]. Materials and Design, 2008, 29: 1817-1820.
- [9] 宋文涛,曹宝珠,董金爽,等. 碳纤维增强复合材料编织网混凝土梁的试验研究[J]. 科学技术与工程, 2019, 19(26): 304-309.
- [10] NASIRI Z, MASHHADI M, ABDOLLAHI A. Effect of short carbon fiber addition on pressureless densification and mechanical properties of $ZrB_2-SiC-Csf$ nanocomposite[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2015, 51: 216-223.
- [11] 李春华,宋国君,杨淑静,等. 短碳纤维增强尼龙 6 复合材料的制备与研究(英文)[J]. 科学技术与工程, 2010, 10(2): 546-548, 554.
- [12] 罗三峰. 稀土氧化物与碳纤维对铝碳耐火材料性能的影响[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2007.
- [13] 张红,李楠,鄢文. 加入碳纤维对铝碳耐火材料性能及显微结构的影响[J]. 耐火材料, 2014, 48(2): 106-110.
- [14] 高华,罗明. 引入碳纤维对低碳镁碳砖性能的影响[J]. 耐火材料, 2018, 52(4): 296-299.
- [15] ABDOLLAHIN A, MASHHADI M. Effect of B_4C , $MoSi_2$, nano SiC and micro-sized SiC on pressureless sintering behavior, room-temperature mechanical properties and fracture behavior of $Zr(Hf)B_2$ -based composites[J]. Ceramics International, 2014, 40: 10767-10776.
- [16] CHRYSANTHOU A, GRIEVESON P. Formation of silicon carbide whiskers and their microstructure[J]. Journal of Materials Science, 1991, 26: 3463-3476.

Effect of Carbon Fiber on Properties of Alumina-carbon Refractories for Continuous Casting

SONG Wenwen, ZHU Guoben, ZHAO Haifeng, FANG Zhaoqing, LIU Jun,
ZHANG Baorong, SONG Ankang

(Qingdao Hiworld New Materials Co., Ltd., Qingdao 266000, Shandong, China)

Abstract: In order to strengthen and toughen the functional refractory, carbon fibres were introduced as reinforcement in aluminium-carbon refractories in a new way using direct dispersion of the binding agent. The effects of different carbon fiber contents on the properties of aluminum-carbon refractories were studied. The changes of bulk density, apparent porosity, flexural strength at room temperature, compressive strength, thermal shock resistance and high-temperature flexural strength of the samples after high temperature treatment were compared and analyzed. Changes in the physical phase and morphology of the samples at different heat treatment temperatures were analyzed. The results show that after heat treatment at 1 100 °C, the flexural strength at room temperature, compressive strength, residual flexural strength and high temperature flexural strength of the samples with carbon fiber were effectively improved compared with those without carbon fiber. Among them, the performance is optimal when the carbon fiber content is 0.1%. Well-developed silicon carbide whiskers were obtained from the carbon fiber samples heat-treated at 1 500 °C and bridged carbon fibres with the matrix as observed by SEM. This suggests that suitable carbon fibre-doped can make the sample obtain excellent high-temperature service performance will Under the dual reinforcement of carbon fiber and silicon carbide whiskers.

Keywords: carbon fiber; aluminum-carbon refractories; high-temperature flexural strength; thermal shock resistance; composite enhancement