

纳米碳材料在耐火材料上的研究进展

董 丽

中冶武汉冶金建筑研究院有限公司 湖北省武汉市 430010

摘要: 随着科技的发展,不定型耐火材料逐渐丰富,纳米碳材料引起了人们的关注。广泛应用于不定型耐火材料中,以改善材料性能。这是纳米技术的科学表现之一。其适用性主要体现在纳米粉体的添加、不定型耐火材料的细化以及溶胶引入后新技术的应用。本文通过分析纳米碳材料,提出了纳米碳材料在不定型耐火材料应用中存在的问题及对策,希望有助于推进我国科技事业的发展。

关键词: 纳米碳材料;不定型耐火材料;研究;进展

前言:

纳米技术作为一项高新技术,已得到了发展和广泛应用,对经济产生了重大影响,纳米碳材料的性质改变了材料的机械、磁性、热、催化等方面的性能。当微粉的粒径达到纳米级时,由于超细颗粒中存在原子、较高的比表面积、晶界和晶界缺陷中心,微粉的性能存在显著差异。近年来,不定型耐火材料纳米碳材料的应用逐年增加,其应用大大降低了烧结温度,细化和压实耐火结构,提高耐火力。

一、纳米碳材料概述

目前,在不定型耐火材料领域,主要使用的纳米碳材料是碳纳米管。

碳纳米管又被称为巴基管的一维碳材料,本身质量轻,六边形结构链接,碳纳米管独特的造就了其本身的独特性能,碳纳米管具有极高的力能、良好的电学和稳定的化学性能和热稳定性。

早期发现碳纳米管时,将其视为石墨片。从理论上观察了碳纳米管的拉伸性能。在分析碳纳米管的结构力学时,预计碳纳米管的拉伸力在126 GPa范围内。碳纳米管模块与黄金和石头几乎相同,是钢铁的五倍。因此,碳纳米管被应用于材料。它主要提高耐火材料的强度和热稳定性。^[1]

二、纳米碳材料的应用优缺点

纳米碳材料在不定型耐火材料中的应用具有明显的优势。不定型耐火材料耐热性和耐腐蚀性的提高。它还可以反映资源的合理利用。纳米原料具有无污染、绿色环保性强的优点。通过与不定型耐火材料的结合,可以改善材料的内部结构,减少燃烧过程中产生的污染。但是,我们也必须确认,纳米技术的应用不是很广泛,提取成本很高,性价比相对较低。在引入过程中,性能也

受到技术约束,实际应用较为分散。

三、纳米碳材料对多碳不定型耐火材料的影响

石墨是大多数含碳不定型耐火材料的碳源。此外,石墨含量低于8%的碳耐火材料为低碳不定型耐火材料,石墨含量高于8%的不定型碳耐火材料为多碳不定型耐火材料。

研究表明,虽然石墨可以提高不定型耐火制品的耐腐蚀性,但如果石墨含量过高,不定型耐火材料产品的抗氧化性将恶化。不定型耐火材料的耐腐蚀性降低,不定型耐火材料的使用寿命缩短。过多的碳是生产低碳钢和清洁钢的一个不利因素,会增加钢液中的碳含量在钢铁工业中。碳损失过程中的热损失很大,对钢铁生产过程中的节能和减少排放没有任何影响,增加了钢铁生产成本。如果只能降低石墨含量,不定型耐火材料产品的热震稳定性和耐腐蚀性将显著降低。这不利于不定型耐火材料性能的保持。

纳米碳材料中的碳纳米管和石墨烯分别在1991年和2004年首次被发现。由于其独特的性能,受到了很多学者的关注。另外,低碳不定型耐火材料的力学性能和提高耐热冲击性的最佳碳源被期待。例如,采用与制备部分或部分碳纳米管相同的制备工艺,代替鳞状石墨制备碳酸镁不定型耐火材料。研究了镁不定型耐火材料的微观结构,基于碳纳米管作为碳源和鳞状石墨,以碳纳米管为碳源,烧结后可达1000℃和1400℃,显示出比石墨源更高的机械性能。在镁耐火产品中加入碳纳米管作为碳源,而含有镁耐火材料的产品,检测强化和粘度效果。添加了5%碳纳米管的镁耐火材料的耐热冲击性相当于添加了10%鳞石墨的镁耐火材料的耐热冲击性。^[3]

研究了氧化石墨对镁不定型耐火材料微观结构、力学性能和热机械性能的影响,以及对氧化石墨纳米技术

(GONS)的影响,碳纳米管(CNT)和炭黑(CB)与镁耐火材料相比,这与纳米碳的存在和陶瓷相的形成有关400℃,碳纳米管等部件具有较高的冷破坏系数,而纳米碳的加入提高了材料对热震的抵抗力。

采用硝酸镍作为催化酚醛树脂,研究了原合成碳纳米对镁石性能的影响不定型耐火材料。实验表明,在热处理过程中,3%的硝酸镍可以修饰酚醛树脂并重组结构,通过就地合成碳纳米,增强了镁铝耐火制品的力学性能。800℃、1000℃、120℃和140℃的大气压分别上升了10.15%、30.75%、41.09%和25.62%。降低了孔隙率,提高了镁铝不定型耐火材料的抗氧化性能。

作为催化剂,以酚醛树脂为粘合剂,研究了二氧化铁添加剂对铝耐火性能的影响。二氧化铁添加剂在0%~2%之间,特别是在1000℃热处理后,有助于提高产品的机械性能。此外,由于添加了Ferrofen,在热处理过程中对酚醛树脂进行了催化。产品在纳米碳材料形成现场, β -SiC可进一步提高铝耐火材料的强度。但催化剂的加入不会改变抗氧化性铝碳不定型耐火材料。^[1]

在多碳化合物的情况下,通过直接添加纳米碳材料或合成纳米碳材料,可以改善不定型耐火材料的力学性能。经过热处理后,石墨和纳米碳材料改善了不定型耐火材料的机械性能。如果在耐火产品中添加抗氧化剂,纳米碳材料可以略微改善抗氧化剂和陶瓷晶体的性能,通过提高不定型耐火材料的强度,容易发生氧化和结构腐蚀,并且在多边形语境下,纳米碳材料不能代替石墨作为碳源.部分取代石墨作为碳源更有效。

然而,在多碳背景下直接添加纳米碳材料时,对纳米碳材料结构变化机理的研究描述并不清楚,特别是在1400℃以上的温度下,由于氧化气氛和还原气氛对纳米碳材料的影响等不同气氛,上述研究没有作为研究对象进行研究。根据原位生长法,在引发纳米碳材料的过程中,催化剂陶瓷晶须的具体反应机理变得模糊,需要进一步的研究。

四、纳米碳材料对碳化硅不定型耐火材料的影响

碳化硅作为一种硬质合金不定型耐火材料,具有强度高、硬度高、热稳定性好等优良特性。它是一种耐材,引起了研究人员的注意。通过实验研究石墨加入量在一定范围内加入时对SiC力学性能的影响,与SiC无石墨不定型耐火材料相比,其抗弯强度为434.1MPa,抗弯强度为5.65MPa/m²。然而,与SiC无石墨耐火材料相比,其抗弯强度为20%。随着石墨消耗量的增加,石墨与基体中杂质反应的概率明显提高,石墨烯的结构损伤变得严

重.反应结构导致不定型耐火材料孔隙率增加,最终导致断裂强度降低。^[2]

虽然石墨和碳化硅用于制备复合不定型耐火材料,但随着石墨用量的增加,碳化硅不定型耐火材料的断裂性能和强度将首先提高,然后降低。

研究了碳纳米管对碳化硅耐火材料耐磨性的影响。与不含碳纳米管的碳化硅耐火材料相比,碳纳米管的引入不仅限制了微裂纹的传播及其融合,而且限制了碳纳米管的润滑作用,最终提高了碳化硅不定型耐火材料的耐磨性。

研究碳化硅对碳化硅力学和热力学性能的影响,实验表明:碳纳米管的引入实际上提高了抗弯强度。因为碳化硅纤维上的碳网可以改善界面,通过纤维与基体的结合,提高了界面的导热性。

五、直接加入和原位生成纳米碳材料的区别

直接加入纳米碳材料的特点总结如下:1.制备样品过程相对简单、易操作;2.纳米碳材料容易与耐火材料制品中的抗氧化剂进行反应,促使一些高温陶瓷相的晶须出现,进一步增加耐火材料制品的力学性能;3.与鳞片石墨相比,由于市面上销售的纳米碳材料.上存在不同程度上的缺陷,在高温使用过程中容易被氧化,从而已失去原有增加耐火材料韧性的作用;4.若纳米碳材料加入量过多时,在耐火材料制品中容易发生团聚现象,从而对耐火材料性能造成一定程度的不利影响;5.纳米碳材料的价格昂贵,增加了耐火材料制品的生产成本,企业的效益承担一定的风险。

原位生成纳米碳材料的特点总结如下:1.制备样品过程相对直接加入纳米碳材料的工艺来说,比较复杂,要对催化剂或者酚醛树脂进行一定的改性处理;2.加入的催化剂同时催化耐火材料中如MgO晶须的出现,进一步提高耐火材料的力学性能;3.原位合成的纳米碳材料形态受催化剂的种类和用量影响,并不是单一的形态;4.无机催化剂相对于有机催化剂来说,催化粒子的粒度偏高,催化效果不如有机催化剂,并且在耐火材料制品中,分散程度不佳,容易局部团聚;5.有机催化剂相对于无机催化剂来说,催化粒子的粒径较小,催化效果略好,不过有机催化剂在高温过程中,容易挥发,形成一定量的气体,增加了耐火材料的气孔率,不利于耐火材料体积密度的保持;6.原位生成纳米碳材料,不同催化剂的催化机理略有不同;7.原位生长纳米碳材料的催化剂在高温过程中进行分解,最终产物对耐火材料的耐火度有一定的影响。

直接加入法和原位生长法2种不同的引入纳米碳材料的方法对比来看,虽然原位生长纳米碳材料还存在一定的问题没有解决,但是表现出了分散均匀性要比直接加入法好,而且生产成本低,可操作性较高,并且广大学者对原位生长法表现出更多的热情。

六、纳米碳材料在耐火材料中应用时存在的问题与对策

基于纳米技术应用于不定型耐火材料、氧化物制品和碳质耐火材料的研究成果,可以引入纳米技术来改善材料的微观结构和性能,这将有助于开发高性能耐火材料的新方法。然而,纳米技术在耐火材料中的应用研究它涉及纳米技术、纳米技术和纳米管等实际应用。颗粒的总直径比它们的重量大,纳米大小的影响消失了,而不是纳米的范围。团聚使得纳米材料在不定型耐火材料中的均匀分布变得困难。当材料以纳米材料的形式引入时,不仅没有改善,但当地的材料浓缩也降低了其性能。目前纳米材料的分散方法包括机械混合,超声弥散、表面分枝改性、表面化学改性等,而这些研究正处于实验室阶段。如果将这些分散的方法应用于大规模的工业生产,因此,在不定型耐火材料中引入纳米材料是一个重要的技术问题,需要解决。分布均匀。^[6]

制约纳米技术产业化生产的另一个重要因素是纳米技术等纳米材料的高成本。当纳米技术被引入不定型耐火材料中以提高其效率时,提高生产率和提高成本之间存在一定的矛盾。应该研究更经济、更划算的降低温度的方法,与燃烧有关的纳米材料,降低成本,增加准备成本。如果纳米材料被重新引入,生产将变得更加困难(难以分散),对社会效应的影响也将被讨论。^[8]另一个例子:值得研究通过在不定型耐火材料中引入纳米原料和微米原料来改善材料性能之间的差异。当两种原材料对性能的影响较小时,微米材料的引入具有较高的性价比,而纳米材料的使用意义不大。^[3]

将廉价易分散的纳米碳材料引入不定型耐火材料中,可以改善不定型耐火材料的性能、微观结构和耐久性。例如,溶胶和凝胶相对便宜,在实际应用中易于分散,因此它们可以用作具有实用价值的纳米材料。此外,例如,一些纳米驱体(盐类)不仅价格便宜,而且在加热过程中当场分解形成纳米结构。这些由热分解形成的纳米结构均匀地分散在基体中,或与基体材料进一步反应形成新的纳米相,以改善材料的结构和性能。纳米前驱体通常价格低廉,可以同时解决纳米原料价格昂贵和难以分散的问题。因此,溶胶、凝胶、纳米碳材料和纳米

碳材料被用作耐火材料,在不定型耐火材料纳米技术的大规模产业化中显示出较好的前景。^[4]

七、结语

纳米碳材料在不定型耐火材料中的应用可以在一定程度上有助于降低抗震性和腐蚀性。但由于纳米碳的市场价格很高材料,以及由于不定型耐火材料中纳米碳材料的高成本,含有纳米碳材料的材料,直接引入纳米碳材料具有成本低、分散度高等特点,高可操作性等是前进的主要途径,用洋葱在耐火材料中生长纳米碳材料。

以下是这些研究的主要缺点。合适的催化剂主要是过渡金属,如铁、钴和镍,没有新的催化剂;目前介绍的纳米碳材料主要有800-140℃的温度范围研究,以及低温和高温研究不够;这一阶段常用的催化剂没有研究不同碳源的初始生长机理和来自同一碳源的不同催化剂的初始生长机理,因此不能控制纳米碳材料的形状和长度。目前国内外的研究主要集中在碳质耐火材料上,而以粘液物质为碳源制备纳米碳耐火材料的研究很少。

在这些研究的基础上,在其中五种耐火纳米碳材料中加入不定型耐火材料,以提高不定型耐火材料的力学性能和使用寿命,然而,在纳米技术中还没有研究不定型耐火材料的其他性能。

1. 纳米碳材料的引入对耐火制品的高温耐压、高温抗弯、荷重软化温度、蠕变等性能的影响,对不定型耐火制品的实际使用过程具有深远的意义。

2. 在碳质粘结剂改性处理不影响其粘结能力的前提下,在不定型耐火材料烧结或使用过程中,通过在不定型耐火材料产品上催化和分散纳米催化剂,可以解决耐火材料性能降低的问题。^[7]

3. 纳米碳材料生产现场温度一般大于800℃,与纳米碳材料研究无关,如果在不定型耐火材料干燥过程中,纳米碳化材料生长,那么它们在不定型耐火材料中的应用可以得到很大的改进。^[5]

4. 冶金工业的发展必然会增加对不定型耐火材料的需求。在这些研究中,如果温度超过1400℃,即使直接添加,添加到现场生长方法中的纳米碳材料也会受到一定程度的破坏。纳米碳材料的固定将提高纳米碳材料的耐火温度,纳米碳材料在不定型耐火材料中的应用更是如此。

5. 在分子动力学和有限元分析的基础上,进一步研究纳米碳材料与耐火颗粒的相互作用机理,以及对不定型耐火材料制备工艺优化的理论指导。

6. 研究分析1600℃及以上不定型耐火材料的纳米碳

材料, 研究高温下纳米碳材料的发展对耐火材料性能的影响, 研究其机理或研究残留物(微裂纹等)。

总之, 纳米技术在不定型耐火材料的初始应用中取得了较好的效果。在不定型耐火材料中引入纳米技术是制备高效OG的一种新方法然而, 纳米技术在不定型耐火材料中的应用尚处于初级阶段。由于纳米碳材料和纳米技术等纳米材料价格昂贵, 分散我们仍然面临许多挑战, 必须更加重视选择和应用广泛的适合工业应用的纳米碳材料。

参考文献:

[1]孙书情, 卓志宁, 阳范文, 朱盛智, 唐国风, 田秀梅, 魏悦姿, 章喜明.TPU/碳纳米管导电复合材料的制备与性能[J].合成材料老化与应用, 2020, 49(06): 42-44.

[2]杨潘.含AIB₂复合粉的燃烧合成及对低碳耐火材料抗氧化性能的影响[D].西安建筑科技大学, 2019.

[3]王百帅.过渡族催化剂制备及对MgO-C耐火材料力学性能的影响[D].武汉科技大学, 2019.

[4]王军凯.碳纳米管/碳化硅原位催化制备、机理及其在MgO-C耐火材料中的应用[D].武汉科技大学, 2018.

[5]陈洋, 邓承继, 余超, 丁军, 祝洪喜.镁钙碳耐火材料的研究进展[J].中国陶瓷工业, 2018, 25(02): 15-19.

[6]吴姚莎, 张亚民, 王丽荣, 石澎, 张宁, 刘孝青.钛对碳纳米管增强铝基复合材料组织与性能的尺寸效应[J].金属热处理, 2020, 45(08): 64-70.

[7]陈佳.石墨含量对含有纳米碳的铝碳连铸耐火材料性能的影响[J].中小企业管理与科技(下旬刊), 2020(08): 174-175.

[8]闫民杰, 陈莉, 梁振江.碳纳米管基体改性碳纤维增强环氧树脂基复合材料的性能研究[J].产业用纺织品, 2020, 38(08): 34-39.