

# 碳及其复合耐火材料

TAN JIQI FUHE NAIHUO CAILIAO

陈 龙 陈树江 王诚训 编著



冶金工业出版社  
Metallurgical Industry Press

# 碳及其复合耐火材料

陈 龙 陈树江 王诚训 编著

北 京  
冶金工业出版社  
2014

## 内 容 简 介

本书介绍了碳（石墨）的相关知识，回顾了碳/石墨砖（炭块）的制造、应用情况，详细阐述了含碳复合耐火材料的组方设计、原料选择、产品制造、材料性能和应用技术等问题，并对高炉用碳/石墨砖的损毁作了简单分析，对SiC相关问题、SiC及其复合耐火材料进行了较全面的阐述。

本书可供广大从事碳/石墨耐火材料和SiC及复合耐火材料研究、开发、制造和应用的科技工作者及相关大专院校师生参考使用。

## 图书在版编目(CIP)数据

碳及其复合耐火材料/陈龙, 陈树江, 王诚训编著. —北京: 冶金工业出版社, 2014. 6

ISBN 978-7-5024-6548-3

I. ①碳… II. ①陈… ②陈… ③王… III. ①碳质耐火材料 IV. ①TQ175. 71

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 107292 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjcb@cnmip.com.cn

责 任 编 辑 于昕蕾 美术编辑 吕欣童 版式设计 孙跃红

责 任 校 对 李 娜 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-6548-3

冶金工业出版社出版发行 各地新华书店经销; 三河市双峰印刷装订有限公司印刷  
2014 年 6 月第 1 版, 2014 年 6 月第 1 次印刷

148mm×210mm; 6.75 印张; 198 千字; 205 页

29.00 元

冶金工业出版社投稿电话: (010)64027932 投稿信箱: tougao@cnmip.com.cn

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

## 前　　言

碳元素（单质碳）有三种晶型（金刚石、石墨和呋宾）以及一种无定形碳（微晶碳）。其中，石墨和无定形碳是制造碳/石墨耐火材料的原料。

林彬荫等人指出，推荐石墨作为耐火材料原料的理由是：(1) 耐热性好（不熔融）；(2) 不易与其他无机材料和熔融金属反应，而且难以润湿；(3) 热导率大；(4) 线膨胀系数小，抗热冲击性强。

然而，石墨结构的各向异性导致其许多性质也具有各向异性，这会对碳/石墨耐火材料性能带来不利影响，但石墨微晶随意阵列的石墨化合物的各向异性会降低。这样，含有无定形碳和具有良好晶体结构石墨化合物就能用于制造碳/石墨砖（炭块）。

大量使用的碳/石墨砖有三种类型：无定形碳砖，部分石墨或半石墨砖，石墨砖。后来又发展了在前两种类型碳或者石墨砖的基础上加入添加剂来提高性能的被命名为“微孔炭砖”和“超微孔炭砖”，它们都属于高技术水平的碳/石墨砖（炭块）范畴。

为了某种应用，碳/石墨也被与其他耐火材料（单一或复合耐火材料）混合使用以形成一种合适的碳复合耐火材料。碳复合耐火材料包括氧化物-碳系耐火材料（碱性氧化物含碳耐火材料和非碱性氧化物含碳耐火材料）、非氧化物-碳系耐火材料、氧化物-非氧化物-碳质耐火材料等许多类型的复合耐火材料。可以说，碳几乎能同所有的耐火材料复合构成性能各异、能满足不同使用条件的复合耐火材料系列。可见，碳/石墨耐火材料和所有的含碳复合耐火材料是实用耐火材料大家族中一种非常重要类型的耐火材料。

第一次使用氧化物和碳的复合耐火材料是在 15 世纪初所制造的碳-氧化物坩埚。炼钢工业用碳-氧化物系复合耐火材料的例

子则是很早作为铸锭用耐火材料的石墨塞头砖。后来，随着连铸的应用，广泛使用的滑板、水口砖、浸入式水口砖等也都是由氧化物（主要是 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）和碳复合而成的耐火材料。炼钢炉大量使用碳复合耐火材料是1970年 $\text{MgO}-\text{C}$ 砖在转炉上试验成功之后，随之便迅速普及。它们是从先前焦油沥青结合白云石砖和焦油沥青结合 $\text{MgO}-\text{CaO}$ 砖发展起来的。其特征是熔渣难以渗入砖的结构中，而且还具有抗渣性强、耐热震性好的优点，从而大大提高炉子的寿命。随之，许多氧化物-C质复合耐火材料便被开发出来，并被迅速推广应用。

在单一或复合耐火材料中配置碳组分的重要性是使熔渣向耐火材料内部的渗透深度减小，从而使耐火材料的损坏减轻。另外，向耐火材料中配置碳组分所构成的复合耐火材料还可提高其热导率并降低热膨胀，从而改善它们的抗热震性能。

含碳复合耐火材料有效应用和利用的决定性因素是碳的烧毁速度。因为碳烧毁后会导致材料结合变弱，组织破坏，因此碳/石墨耐火材料和含碳复合耐火材料能够并且应该应用于还原气氛中，也就是 $\text{O}_2$ 分压低的高温窑炉中，如高炉、转炉、电炉、化铁炉以及有色金属熔炼炉等使用。为了降低碳的烧毁速度，需要向含碳复合耐火材料的配料中添加抗氧化剂（金属、合金或者非金属等），以提高它们的抗氧化性能。

上述耐火材料（碳复合耐火材料）的原料组成特征是：不管其碳含量多少都是采用单质碳（石墨、无定形碳）作为碳源。不过，含碳耐火材料也可以用碳化物作为碳源。

现阶段，已有 $\text{SiC}$ 、 $\text{B}_4\text{C}$ 、 $\text{TiC}$ 、 $\text{ZrC}$ 、 $\text{Cr}_3\text{C}_2$ 、 $\text{W}_2\text{C}$ 、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ 、 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 等碳化物用于耐火材料。但是，除了 $\text{SiC}$ 之外，由于廉价碳化物的合成工艺尚未开发出来，因而它们都难以成为耐火材料的重要组分。

1891年E. G. Acheson发现用电炉可以生产 $\text{SiC}$ ，从而为生产耐火材料提供了优质、廉价的 $\text{SiC}$ 原料，随之， $\text{SiC}$ 耐火材料的生产工艺也就被确立了。

全由单一 SiC 构成的非氧化物耐火材料仅有三类：再结晶 SiC 耐火材料 (RSiC)、 $\beta$ -SiC 结合的 SiC 耐火材料和  $\alpha$ -SiC 结合的 SiC 耐火材料 (SSiC)。这三类 SiC 耐火材料的共同点是其结合相都是 SiC，因此它们又称自结合 SiC 耐火材料。

大量的 SiC 耐火材料的结合相则采用非 SiC 材料（即氧化物、非氧化物和氮化物等）。因此，SiC 耐火材料按 SiC 颗粒之间结合相的不同又分为：(1) 氧化物（包括  $\text{SiO}_2$ 、黏土、莫来石、氧化铝等）结合的 SiC 耐火材料；(2) 氮化硅 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 结合的 SiC 耐火材料 ( $\text{N}-\text{SiC}$ )；(3) 氧氮化硅 ( $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ) 结合的 SiC 耐火材料；(4) Sialon 结合的 SiC 耐火材料；(5)  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  结合的 SiC 耐火材料等。其中，以  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  结合的 SiC 耐火材料的使用温度最高，可达  $1600 \sim 1700^\circ\text{C}$  以上。

除了碱性氧化物之外，SiC 也能同其他所有耐火氧化物材料混合生产含 SiC 的复合耐火材料。如果确实需要 SiC 同碱性氧化物搭配制造复合碱性耐火材料时，则需要同时配入 C，并添加抗氧化剂（以确保 C 在高温使用的环境中不被烧掉），制成碱性氧化物-SiC-C 耐火材料。

本书以碳 (C) 为主线，依次介绍碳/石墨砖（炭块）及其应用，硅碳 (SiC) 的特性和用途，SiC 耐火材料以及含 SiC 复合耐火材料的配料原则、制造技术、材料性能，并简要说明了应用情况。

在本书编写过程中，参阅了全国有关耐火材料学术会议资料和耐火材料方面的报刊，特向有关作者致谢。张义先为本书做了大量的整理工作，同时承蒙孙宇飞、王雪梅、孙菊、孙纬明、吴东明、吴东锋等同行至交的支持和鼓励。在此，谨向他们表示诚挚的感谢。

本书力求简明实用。但倘有不足之处，敬请读者不吝赐教。

作 者

2014 年 2 月

# 目 录

1 碳的结构和性能 .....	1
1.1 碳的种类和碳系相图 .....	1
1.2 石墨结构及其特性 .....	4
1.3 石墨的用途 .....	8
1.4 天然石墨的生产 .....	9
2 碳质和石墨耐火材料 .....	11
2.1 碳和石墨耐火材料的发展及应用 .....	11
2.2 碳和石墨耐火材料的种类及特征 .....	14
2.3 高炉用碳/石墨砖（炭块） .....	15
2.3.1 高炉用炭砖的类型 .....	15
2.3.2 高炉碳/石墨砖的性能 .....	20
2.3.3 高炉碳/石墨砖的损毁 .....	22
2.3.4 高炉用碳/石墨耐火材料的选择 .....	23
2.4 高炉用碳/石墨耐火材料的损毁 .....	26
3 碳/石墨 - 氧化物耐火材料 .....	33
3.1 概况 .....	33
3.2 碳/石墨 - 氧化物耐火材料的构成 .....	35
3.2.1 碳/石墨 - 氧化物耐火材料组合和分类 .....	35
3.2.2 C - 氧化物复合耐火材料 .....	36
3.3 氧化物 - C 质耐火材料及其应用 .....	40
3.3.1 MgO - C 质复合耐火材料 .....	40
3.3.2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - C 质耐火材料 .....	42
3.4 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - C 耐火浇注料 .....	58
3.5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - C 耐火材料性能评价 .....	62

3.5.1 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ 耐火材料的抗氧化性	62
3.5.2 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ 耐火材料的抗热震性	62
3.5.3 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ 耐火材料的抗侵蚀性	64
<b>4 碳-非氧化物系耐火材料</b>	68
4.1 C-SiC 耐火材料	68
4.2 C-Si 耐火材料	69
4.3 碳复合 $\text{ZrB}_2$ 和 $\text{TiB}_2$ 质耐火材料	70
<b>5 碳-氧化物-非氧化物系耐火材料</b>	72
5.1 A-S-C 砖	72
5.1.1 高炉本体用 A-S-C 砖	72
5.1.2 运送铁水设备用 A-S-C 砖	75
5.2 A-S-C 不定形耐火材料	81
5.2.1 概述	81
5.2.2 A-S-C 不定形耐火材料的设计	83
<b>6 硅碳及其硅碳复合耐火材料</b>	109
6.1 SiC 的合成、结构和性质	109
6.1.1 SiC 的工业制备及 SiC 的结构	109
6.1.2 SiC 的性质	112
6.1.3 SiC 的用途	118
6.2 相关相图	120
6.2.1 Si-C 系	120
6.2.2 Si-C-O 系	121
6.2.3 Al-Si-C-O 系	124
6.2.4 Si-C-N 系	125
6.2.5 Si-C-N-O 系	127
6.3 SiC 质耐火材料的起源和发展	128
6.4 SiC 耐火材料的类型及其制造	129
6.4.1 SiC 结合 SiC 耐火材料	130

6.4.2 氧化物结合 SiC 耐火材料 .....	134
6.4.3 非氧化物结合 SiC 耐火材料 .....	137
6.5 SiC 质耐火浇注料 .....	150
6.6 含 SiC 复合耐火材料 .....	157
6.6.1 含 SiC 的硅铝质耐火材料 .....	157
6.6.2 O' - Sialon - ZrO <sub>2</sub> - SiC 耐火材料 .....	166
6.6.3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( - SiO <sub>2</sub> ) - ZrO <sub>2</sub> - SiC 质耐火材料 .....	167
 7 氧化物 - SiC - C 质耐火材料 .....	171
7.1 MgO - SiC - C 质耐火材料 .....	171
7.1.1 热力学分析 .....	172
7.1.2 MgO - SiC - C 砖的设计 .....	174
7.1.3 MgO - SiC - C 砖的性能 .....	175
7.1.4 影响 MgO - C 反应的因素 .....	178
7.1.5 高温减压下用 MgO - SiC - C 砖 .....	187
7.2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ( MgO/MA ) - SiC - C 不定形耐火材料 .....	188
7.2.1 开发含尖晶石 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiC - C 材料的理由 .....	188
7.2.2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - MA - SiC - C 质不定形耐火材料 .....	191
7.2.3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - MgO - SiC - C 质不定形耐火材料 .....	197
7.2.4 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ( MgO/MA ) - SiC - C 材料中 SiC 的 氧化行为 .....	201
 参考文献 .....	203

# 1 碳的结构和性能

在热工设备应用的实用耐火材料家族中，全由单一元素组成的耐火材料只有碳元素（单质碳）。而且，碳/石墨几乎能与所有的耐火氧化物和耐火非氧化物搭配使用形成合适的复合耐火材料以适应某种应用。因此，按化学成分分类，碳/石墨质耐火材料及其复合耐火材料是一种重要类型的耐火材料。下面将就碳/石墨及其相关问题、碳/石墨质耐火材料和含碳/石墨的复合耐火材料以及有关的问题进行讨论和说明。

## 1.1 碳的种类和碳系相图

碳的原子序数为 6，相对原子质量为 12.011。在自然界中，碳的组成中含 98.89%  $^{12}\text{C}$  和 1.1%  $^{13}\text{C}$ 。在自然界中，碳元素以钻石、石墨的形式被发现。元素碳（单质碳）的种类不多，有晶型碳〔金刚石、石墨和咔宾（Carbin）〕、过渡态碳和一种无定形碳（表 1-1）。碳有四种同素异形体，如图 1-1 所示。

表 1-1 碳的种类

种 类	键 型	晶 系	密度/g·cm <sup>-3</sup>	晶格常数/nm
晶型碳	金刚石	sp <sup>3</sup> 4 个 $\sigma$ 键	立方	$a_0 = 0.35667$
	石墨	sp <sup>2</sup> 3 个 $\sigma$ 键	六方	$a_0 = 0.24612$ $c_0 = 0.6708$
		1 个 $\pi$ 键	菱面	$a_0 = 0.24612$ $c_0 = 0.10062$
	咔宾	sp 2 个 $\sigma$ 键	六方 ( $\alpha$ )	$a_0 = 0.872$ $c_0 = 1.536$
		2 个 $\pi$ 键	六方 ( $\beta$ )	$a_0 = 0.872$ $c_0 = 0.768$

续表 1-1

种    类	键    型	晶    系	密度/g·cm <sup>-3</sup>	晶格常数/nm
过渡 态碳	易石墨化碳	煤、石油沥青、聚氯乙烯、蒽等		
	难石墨化碳	酚醛和呋喃树脂、玻璃碳		
无定形碳	微晶小，无取向，各向同性，如炭黑、木炭、活性炭等			

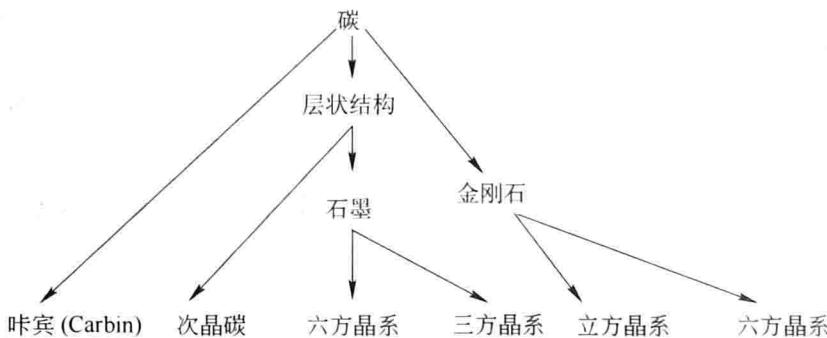


图 1-1 碳元素的同素异形体

无定形碳一般多指炭黑、木炭和活性炭等。其实，无定形碳属于微晶碳，其微晶非常小，排列杂乱无章，呈现出各向同性。

在无定形碳和晶形碳之间存在大量的过渡态碳。它们是由无定形碳向晶形碳过渡的中间产物，其结构属于乱层石墨结构，微晶不超过60nm，随着温度逐渐升高，乱层结构逐渐向石墨结构转化。这个转化过程是使原子排列有序化的过程，称为石墨化。晶形碳中咔宾呈白色或银灰色的针状晶体，属六方晶系。

图 1-2 示出了碳的一部分相图，它表明三相共存点  $T_2$  为  $1.2 \times 10^{10}$  Pa， $T_1$  为  $(126 \pm 15)$  atm<sup>①</sup>，熔点为  $(4020 \pm 50)$  K。通常认为金刚石是高压稳定相，石墨是低压稳定相。咔宾在自然界中与陨石似乎是与熔融形态的石墨共存，它的稳定相是图中的液相。石墨达到高温时，在常压下不能熔融而只能升华，其蒸气压在 4100℃ 时达到

① 1 atm = 101325 Pa。

760mmHg<sup>①</sup> (见表1-2)。因此,虽然在常压下热处理含碳物质的最终产物是石墨,但最终能否是石墨,则取决于母体有机物的炭化过程。

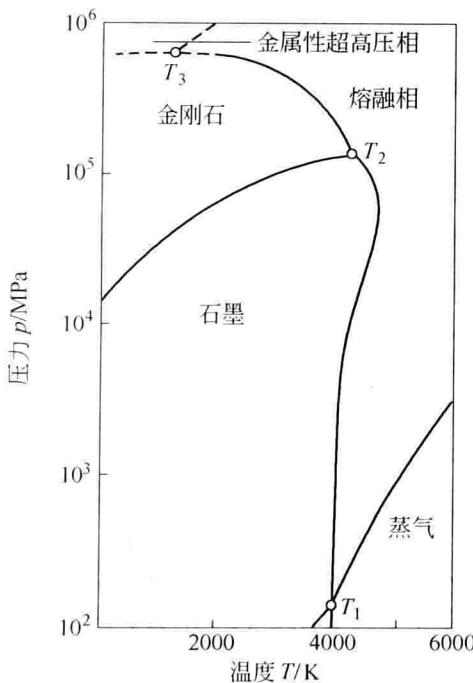


图 1-2 碳的部分相图

表 1-2 碳的蒸气压

温度/℃	蒸气压/mmHg
2000	$6.0 \times 10^{-6}$
2250	$2.1 \times 10^{-4}$
2500	$3.8 \times 10^{-3}$
2750	$5.2 \times 10^{-2}$
4100	760

① 1 mmHg = 133.3224 Pa<sub>0</sub>

## 1.2 石墨结构及其特性

石墨（C）是三种晶型碳之一，它在自然界有2H和3R两种晶型，2H型属于六方晶系，3R型属于三方晶系。无论是天然石墨还是人造石墨，2H型高达80%以上，而3R型仅占10%以上。当加热温度达到2000~3000℃时，3R型石墨向2H型石墨转化，使体系处于稳定状态。

石墨结构是大家所熟知的，图1-3显示的是一种平面结构。这种平面结构是一种无限大的二维碳原子排列，上述碳原子位于一个巨大的、类似苯环分子结构的六边形网络之中。

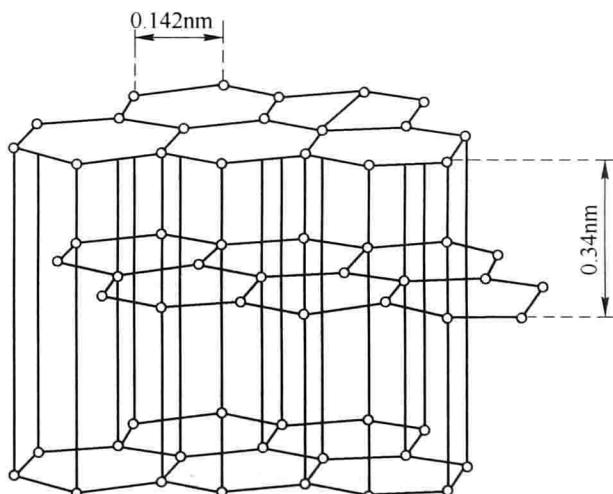


图1-3 石墨晶体结构

石墨是多键型晶体，层内碳原子之间的距离为0.142nm，主要以共价键结合，层平面内的平均键强为627.6kJ/mol；而层间距离较大（0.405nm），以弱的范德华力相连，其结合较弱，层间的平均键强仅为54.4kJ/mol，两者相差很大。

未完全转化的石墨在一定的温度条件下会转化为接近理想的石墨。通常，用G（石墨化度）来表示其晶体结构接近理想石墨晶格尺寸的程度。根据富兰克林确定的完全未石墨化碳的晶格间距为0.344nm，理想石墨晶格间距为0.3354nm，则：

$$G = (0.344 - d_{002}) / (0.344 - 0.3354) \quad (1-1)$$

式中,  $d_{002}$  为被测样品的层面间距。

表 1-3 列出了一些石墨样品的晶格常数和石墨化度。表中数据表明: 石墨样品的  $G$  都低于 100%, 说明它们或多或少存在着缺陷。事实上, 石墨化度越低, 石墨晶体结构中的缺陷就越多。这些缺陷可分为层面堆积缺陷、六角环形网格上的缺陷和晶格位错等。六角环形网格上的缺陷又分为: 一是在六角环形网格的边缘上有些碳原子有空着的原子价可能与 H、OH、O 等原子团结合 (图 1-4); 二是空位缺陷 (图 1-4 斜线部位), 它们 (缺陷区域的碳原子) 具有比其他有序排列的碳原子更高的化学活性。

表 1-3 若干种石墨试样的晶格常数和石墨化度

试样类别		$d_{002}/\text{nm}$	$G/\%$
天然石墨 制品	1	0.3360	93
	2	0.3360	93
	3	0.3360	93
	4	0.3382	67
人造石墨 制品	1	0.3375	76
	2	0.3382	76
	3	0.3389	58
	4	0.3389	58

石墨具有一系列极为重要的性质:

(1) 石墨的熔点极高, 在真空中为 3850°C, 是目前已知的最耐高温的耐火材料之一。在 7000°C 的超高温电弧下加热 10s, 其质量损失仅为 0.8%, 在一般的耐高温材料中, 石墨的损失量是最小的。石墨在 2100°C 以下不产生塑性流变, 但在低压条件下升华, 其升华温度为 2200°C。

(2) 石墨是那些强度随温度升高而增大的少数材料之一, 如图 1-5 所示。

图 1-5 表明: 当温度上升到 2400 ~ 2500°C, 其抗拉强度增大非常明显。石墨 (C) 在常温下的抗拉强度为 5 ~ 10MPa, 弯曲强度为

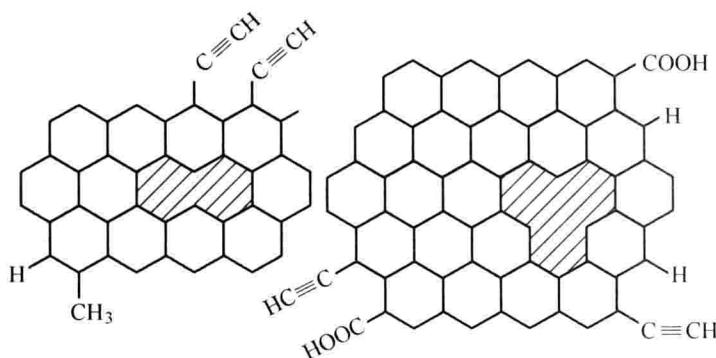


图 1-4 六角环形网格中的边缘缺陷和空位缺陷

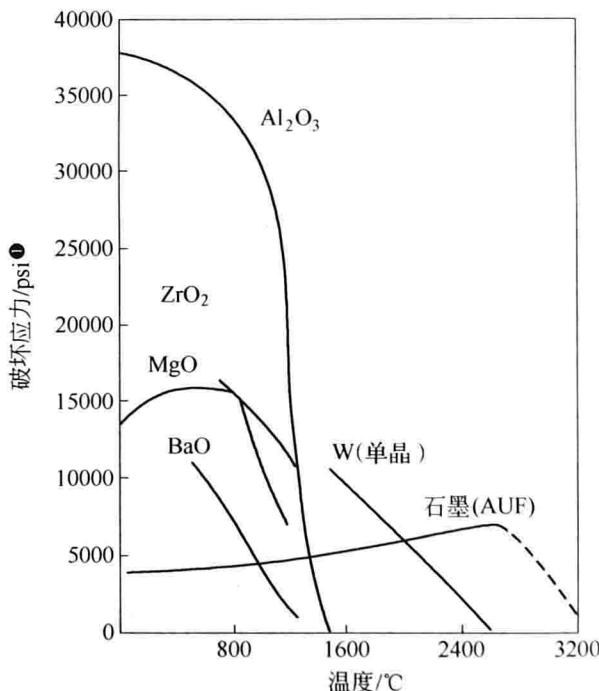


图 1-5 高温材料抗拉强度和温度的关系

10~40MPa，耐压强度为20~60MPa。在约2400°C时，其强度值与常温相比增加50%~100%，超过这一温度时，石墨的强度便急剧下降。

① 1 psi = 0.006895 MPa。

与耐火氧化物比较，在1600~1700℃以上时，石墨是强度最高的材料。石墨的弹性模量较小，仅为 $88259.85 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。

(3) 石墨是导热和导电性都良好的材料，但其导热系数却随温度升高而降低，在1000℃时导热系数为 $230 \text{ kJ/(m} \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C)}$ 。石墨的线膨胀系数较小：0~400℃时为 $1 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ，20~400℃时为 $1.4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ，25~1600℃时也只有 $3.34 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。

(4) 由于在石墨结构中，平面中的C—C结合（共价键结合）作用很强，而平面间的结合力（范德华力）微弱，所以石墨为层状结构，并且石墨化时微晶排列导致石墨会出现鳞片剥落或微晶择优取向，从而导致其平面结构产生各向异性。结果则导致其许多性质也具有各向异性，如表1-4所示。表中数据表明：垂直于平面方向的线膨胀是平行于平面方向线膨胀的200倍，垂直于平面方向的热导率是平行于平面方向热导率的200倍，垂直于平面方向的耐压性比平行于平面方向的耐压性大 $10^4 \sim 10^5$ 倍。

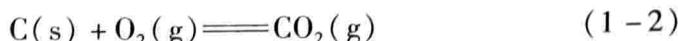
表1-4 石墨的各向异性

项 目	<i>a</i> 方向	<i>c</i> 方向
<i>E</i> 模数/MPa	1.035	0.036
导热系数/ $\text{kJ} \cdot (\text{m} \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C})^{-1}$	585.7~1464.4	3.3~251
线膨胀系数/ $^\circ\text{C}^{-1}$	$-1.5 \times 10^{-6}$	$+28.6 \times 10^{-6}$
电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	$4 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6}$	$500 \times 10^{-6}$

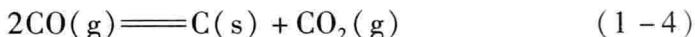
(5) 石墨是多键型晶体，其结构中的平面层内碳原子的配位数仅为3，尚多一个自由电子（碳的最外层有4个电子 $k^2l^4$ ）能比较自由地平行于层内运动，赋予石墨导电性，其导电性比一般非金属材料高100倍。

(6) 石墨具有氧化性，易被氧化成 $\text{CO}_2$ 和 $\text{CO}$ 。因此，在高氧环境中使用时，会导致石墨材料烧损。

如众所周知，在一个仅有氧和过量碳组成的系统里（由碳氧化为 $\text{CO}_2$ 和 $\text{CO}$ ）的反应为：



由式 (1 - 2) 和式 (1 - 3) 可得到布杜阿德 (Boudouard) 反应:



在 1500 ~ 2000K 的温度范围内, CO<sub>2</sub> 和 CO 的标准生成自由能可用以下关系表示:

$$\Delta G_{(1-2)}^\ominus = -94.755 + 0.02T \quad (1 - 5)$$

$$\Delta G_{(1-3)}^\ominus = -28.200 - 20.25T \quad (1 - 6)$$

$$\Delta G_{(1-4)}^\ominus = -38.355 + 40.34T \quad (1 - 7)$$

将式 (1 - 7) 对温度求解得:

$$T = 680^\circ\text{C} \quad (1 - 8)$$

可知在 680°C 时 (每一摩尔氧的) CO<sub>2</sub> 和 CO 的标准生成自由能相等。这说明: 在低温下, 与固体碳平衡的气体里, CO<sub>2</sub> 是主要组分, 而在较高的温度下, CO 是主要组分。

此外, 石墨在常温下化学性能稳定, 不易与其他无机材料 (包括强酸和强碱) 和有机溶剂以及熔融金属产生反应侵蚀, 而且其表面张力很小, 润湿性也小; 与耐火氧化物 (如 MgO 和 CaO) 无共熔关系, 在高温中的耐火性方面是很好的成分系统; 同时还具有高度润滑性和可塑性; 在 50psi 荷重下, 至少到 1600°C 时没有观察到蠕变和塑性变形, 只有在 2300°C 以上, 在 50psi 荷重下才开始显示出少许塑性流动以及具有天然的疏水性等特点, 从而为其应用提供了更多的空间。

### 1.3 石墨的用途

正如上面所述, 由于石墨兼具多种优异性能, 所以其应用范围非常广泛。石墨及其制品是冶金、机械、石化、核工业和尖端技术部门不可缺少的耐火、导电、耐蚀、润滑、密封和结构材料。现简述如下:

(1) 耐火材料。碳/石墨由于具有对熔渣不润湿等一系列特性, 故可构成单一碳/石墨质耐火材料、熔炉衬砖、石墨坩埚用具、舟皿等以及同氧化物和非氧化物构成数量众多的碳复合耐火材料等。石墨作为耐火材料原料的理由是: