

碳复合耐火材料

中国金属学会

冶金继续教育丛书

科学出版社

张文杰 李楠 主编

冶金继续工程教育丛书

碳复合耐火材料

张文杰 李楠 主编

冶金工业出版社

内 容 简 介

本书为“冶金继续工程教育丛书”之一。本书较系统地阐述了碳复合耐火材料的基本原理、生产工艺及应用。全书共6章。第1章主要叙述碳的反应机理；第2—3章阐述碳素原料和结合剂的结构、性能及碳化过程；第4—6章介绍镁碳砖、镁白云石碳砖和铝碳砖的生产工艺、性能及应用。

本书可作为冶金、耐火材料专业科技人员和专业管理干部继续工程教育用书，也可供相关专业科技人员及高等院校师生参考。

冶金继续工程教育丛书

碳复合耐火材料

张文杰 李楠 主编

责任编辑 童文花

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码 100707

北京昌平百善印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1990年6月第一版 开本：787×1092 1/32

1990年6月第一次印刷 印张：11 5/8

印数：0001—4 500 字数：265 000

ISBN 7-03-001896-6/TB·60

定价：6.00元

序

中国金属学会组织编写了“冶金继续工程教育丛书”，为大家办了一件好事。积极开展继续教育，对于提高冶金科技人员水平，促进冶金工业的发展具有重要意义。希望冶金战线各级领导重视这项工作，努力创造条件，为科技人员在职学习提供方便，同时也殷切希望广大冶金科技工作者坚持学习，不断吸收新知识，学习新技术，为实现四化、振兴中华做出更大贡献。

中国继续工程教育协会理事
冶金工业部副部长

徐大铨

一九八八年十二月

前 言

随着钢铁冶炼生产技术的不断发展，人们研制出一种新型耐火材料——碳复合耐火材料。由于碳复合耐火材料具有优良的耐高温性能，尤其是抗侵蚀和抗热震性能，因此已广泛用于钢铁冶炼等领域，如复吹氧气转炉所采用的镁碳砖和镁白云石碳砖，连铸机采用的铝碳砖及其复合制品等。近几年，国内外在碳复合耐火材料的研究和应用方面旨在改进工艺、提高质量和使用效果，并取得了较快的进展。我国有丰富的菱镁矿和石墨等资源，如何利用这类资源，开发出优质碳复合耐火材料，乃是当前的一项重要任务。

为适应我国耐火材料的发展，进一步提高广大耐火材料专业技术人员的水平，中国金属学会耐火材料学会组织编写了本书。本书较系统地论述了碳复合耐火材料的基本原理、生产工艺及应用，并介绍了国外在碳复合耐火材料方面所取得的最新研究成果及发展趋势。

参加本书编写的有李楠（第1章），张文杰（第2，3，5章），张平宣（第4章），汪厚植（第6章）。陈肇友高级工程师审阅了全书，在此致以谢意。

中国金属学会耐火材料学会

1989年10月

41547

• iii •

目 录

序

前言

1 碳复合耐火材料的理论基础	(1)
1.1 引言	(1)
1.2 碳-氧反应	(3)
1.3 碳-耐火氧化物之间的反应以及碳-耐火氧化物- 炉渣之间的反应	(24)
1.4 碳复合耐火材料中抗氧化添加剂的作用原理	(51)
参考文献	(66)
2 碳素原料	(68)
2.1 碳素材料结构及性能	(68)
2.2 碳素原料	(83)
参考文献	(103)
3 结合剂与结合碳	(104)
3.1 引言	(104)
3.2 沥青类结合剂	(106)
3.3 酚醛树脂结合剂	(122)
3.4 特殊改性酚醛树脂简介	(136)
3.5 沥青-树脂系结合剂	(139)
参考文献	(144)
4 镁碳砖的生产及应用	(145)
4.1 镁碳砖原料对镁碳砖性能的影响	(146)
4.2 镁碳砖的生产要点	(171)
4.3 镁碳砖在转炉炼钢上的应用	(180)
4.4 镁碳砖的损毁机理	(211)

参考文献.....	(222)
5 镁钙碳质耐火材料	(224)
5.1 含游离CaO的碱性耐火原料.....	(226)
5.2 MgO-CaO-C质砖的组成和性能.....	(232)
5.3 MgO-CaO-C质砖的生产工艺.....	(246)
5.4 MgO-CaO-C砖的应用.....	(249)
参考文献.....	(262)
6 铝碳质耐火材料	(264)
6.1 引言	(264)
6.2 连续铸钢用铝碳质耐火材料	(265)
6.3 铁水预处理用铝碳质耐火材料	(322)
6.4 高炉铁沟料	(342)
参考文献.....	(362)

碳复合耐火材料的理论基础

1.1 引言

80年代以前,焦油结合砖和烧成油浸砖是国内外转炉用的主要耐火材料。在这类耐火材料中,碳由焦油或沥青碳化而成,属无定形碳,且由于其含量不高,主要起填充气孔的作用,因此不能大幅度提高耐火材料的使用性能。随着顶吹转炉(包括顶底复吹转炉)、超高功率电炉、炉外精炼、连续铸锭及铁水预处理等的出现,原有的耐火材料的某些性能已不能满足要求。这些新设备、新技术除了要求耐火材料具有足够的强度外,还要求它们具有良好的抗渣性及抗热震稳定性,而传统的耐火材料是难以满足上述要求的。为了提高耐火材料的抗渣性,就要提高其体积密度,降低气孔率,但随气孔率的下降和体积密度的提高,耐火制品的抗热震稳定性却下降了。而把石墨引入到耐火材料中来,就能使上述要求得以实现。由于石墨很难被炉渣浸润,具有良好的导热性和韧性,因此就能提高耐火材料的抗渣性和抗热震稳定性。这种由耐火材料和碳素材料组合而成的材料称为碳复合耐火材料,其主要成分为耐火氧化物、碳化物及鳞片状石墨等。

按显微结构来分，碳复合耐火材料可分为陶瓷结合型与碳结合型两大类。典型的陶瓷结合制品有烧成油浸砖、粘土或高铝石墨制品等。其结构特点是通过高温烧成在耐火材料组分之间形成某种陶瓷结合，碳素材料填充在耐火材料颗粒之间或者气孔内。虽然烧成铝碳滑板及浸入式水口等类耐火制品中也存在一些结合碳膜，但其主要结合形式为陶瓷结合，仍属于陶瓷结合型碳复合耐火材料。碳结合耐火材料和陶瓷结合耐火材料有本质的差别。前者属于不烧耐火材料，其生产工艺一般是先将结合剂和粗颗粒混合均匀，使结合剂在粗颗粒表面形成一层薄膜，然后加入耐火材料细粉及石墨，混合均匀后成型。经热处理后，作为结合剂的树脂固化形成一个固化树脂框架把耐火材料组分和石墨结合起来。制品经碳化后，树脂框架被碳化而成为碳框架。显然，碳框架的连续性 & 强度对制品的性质有很大影响。对耐火材料及石墨的浸润性能好且残碳高的结合剂，会形成完整性好、强度高的碳框架。这种把耐火材料及石墨颗粒结合起来的碳被称为结合碳，以区别于作为材料主要成分的石墨碳。结合碳的结构及性质与石墨碳的不同，这一点我们将在下面各章中讨论。理想的碳结合耐火材料的显微结构如图1-1所示。由图可见，结合碳在颗粒周围形成一层结合碳膜，此膜构成一空间碳网络将颗粒结合起来，石墨和陶瓷细粉位于粗颗粒之间。结合剂对耐火材料及石墨的浸润性愈好，结合碳框架的连续性愈好，深入耐火材料及石墨基质中的框架分支愈多，耐火材料的强度也愈高。为了得到合理的显微结构，应对耐火材料及石墨的粒度有一定要求。这一点和一般的耐火材料生产没有原则差别。但是，由于石墨呈片状结构，有较强的取向性，在成型过程中会沿垂直压制方向取向，甚至造成层裂，这一点应予以注意。

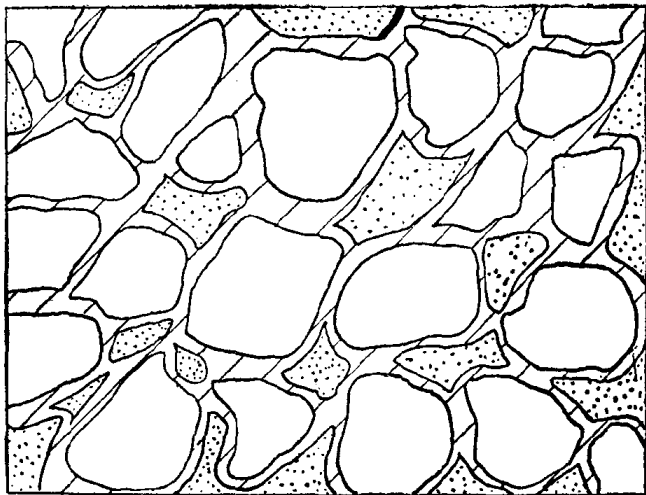


图1-1 碳结合耐火材料结构示意图

如前所述，石墨由于具有良好的导热性与韧性，不易为炉渣所浸润，因而可阻止炉渣沿砖内气孔渗透，从而使碳复合耐火材料获得良好的抗渣性和抗热震稳定性。但是，碳本身有易被氧化的弱点，容易和空气中的氧以及组分中的氧化物反应而丧失其优势。因此，为提高其抗氧化性，常加入Al, Si, Mg及碳化物等各种添加剂，使碳复合耐火材料成为多组分的复杂体系。本章主要是研究碳-耐火氧化物-添加剂-炉渣-气氛这一复杂系统在耐火材料的生产及使用过程中可能发生的反应的物理化学原理及碳复合耐火材料的抗氧化性。

1.2 碳-氧反应

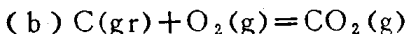
碳在碳复合耐火材料中的有效作用是以不过早地被氧化为前提的，为阻止碳氧化，有必要研究碳-氧反应。

1.2.1 碳-氧反应热力学

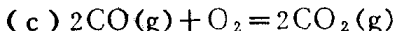
碳的主要氧化反应如下[1]:



$$\Delta G^\circ = -235977 - 168.7T \text{ (kJ/mol)} \quad (1-1)$$



$$\Delta G^\circ = -396455 - 0.084T \text{ (kJ/mol)} \quad (1-2)$$



$$\Delta G^\circ = -556932 - 168.9T \text{ (kJ/mol)} \quad (1-3)$$



$$\Delta G^\circ = 160477 - 168.8T \text{ (kJ/mol)} \quad (1-4)$$

上述各式中C(gr)表示石墨碳。根据物理化学原理,反应达到平衡时有

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad (1-5)$$

式中 R ——气体常数;

T ——绝对温度;

K_p ——用压力项表示的平衡常数,它是一个仅与温度有关的常数。

根据式(1-1)至(1-4)所给出的平衡常数及式(1-5),可计算得到在各温度下上述各反应的平衡常数,结果列于表1-1中。

根据平衡常数的定义及固体纯碳的活度 $[a_c]=1$,上述各反应的平衡常数可表示为

$$K_{p(a)} = \frac{[CO]}{[a_c][O_2]^{1/2}} = \frac{[CO]}{[O_2]^{1/2}} \quad (1-6)$$

$$K_{p(b)} = \frac{[CO_2]}{[a_c][O_2]} = \frac{[CO_2]}{[O_2]} \quad (1-7)$$

$$K_{p(c)} = \frac{[CO_2]}{[CO][O_2]^{1/2}} \quad (1-8)$$

$$K_{r(d)} = \frac{[\text{CO}_2]^2}{[a_c][\text{CO}_2]} \quad (1-9)$$

表1-1 碳-氧反应的平衡常数($\lg K_P$) [2]

温度 (℃)	反		应	
	$\text{C(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO(g)}$	$\text{C(s)} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$	$\text{CO(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$	$\text{C(s)} + \text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{CO(g)}$
1127	8.771	14.785	6.014	2.757
1227	8.485	13.801	5.316	3.169
1327	8.234	12.940	4.706	3.528
1427	8.011	12.180	4.169	3.842
1527	7.811	11.504	3.693	4.118
1627	7.631	10.898	3.267	4.364
1727	7.469	10.353	2.884	4.585
1827	7.321	9.860	2.539	4.782

假定一氧化碳的分压 $P_{\text{CO}} = 1 \text{ atm}$ ，则根据表1-1中的平衡常数数值及式(1-6)至(1-9)可计算出在平衡状态下二氧化碳及氧的分压，其在各温度下的计算结果列于表1-2中。由表中

表1-2 在与碳共存、 $P_{\text{CO}} = 1 \text{ atm}$ 时 CO_2 和 O_2 的平衡压力

温度(℃)	1127	1227	1327	1427
$P_{\text{CO}_2}(\text{atm})$	1.75×10^{-8}	6.78×10^{-4}	2.96×10^{-4}	1.44×10^{-4}
$P_{\text{O}_2}(\text{atm})$	2.87×10^{-18}	1.07×10^{-17}	3.40×10^{-17}	9.51×10^{-17}
温度(℃)	1527	1627	1727	
$P_{\text{CO}_2}(\text{atm})$	7.62×10^{-8}	4.33×10^{-8}	2.60×10^{-8}	
$P_{\text{O}_2}(\text{atm})$	2.39×10^{-18}	5.47×10^{-18}	1.15×10^{-18}	

可以看出,与 $P_{\text{CO}}=1\text{atm}$ 相比, P_{CO_2} 和 P_{C_2} 可以忽略不计。这表明在碳复合耐火材料的通常使用范围内,耐火材料中的气氛几乎全是CO。

如果用 $\lg P_{\text{O}_2}$ 对 $\lg P_{\text{CO}}$ 及 $\lg P_{\text{CO}_2}$ 作图,可得到不同温度和氧压条件下CO₂和CO的分压(图1-2)。由图可见,随 P_{O_2} 增加, P_{CO} 增大。在很小的 P_{O_2} 下; P_{CO} 即可达到和超过一个大气压。砖内气压增加可以起到阻止炉渣渗透以及外界氧进入的作用。

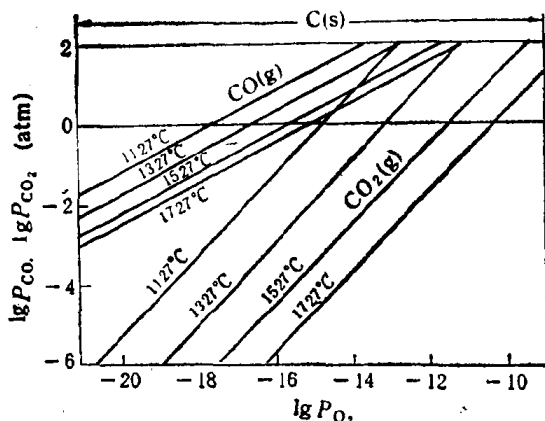


图1-2 与C共存时, CO, CO₂和O₂各气体的平衡压力及温度间的相互关系

1.2.2 碳复合耐火材料中碳-氧反应动力学

许多碳材料工作者对碳-氧反应动力学进行过许多研究。通常认为,多相氧化反应是在表面活性位上,即氧化活性中心上进行。常见的活性中心有空位、位错、其他结构缺陷及端点原子等等。因此,氧化反应的速度主要取决于碳材料的结构。然而在碳复合耐火材料中,碳的氧化要比纯碳氧化复杂得多。在碳复合耐火材料中,除了易被氧化的碳以外,还有不被氧化的氧化物及气孔,碳复合耐火材料的氧化过程模

型如图1-3所示。由图可见耐火材料右边部分已被氧化成为脱

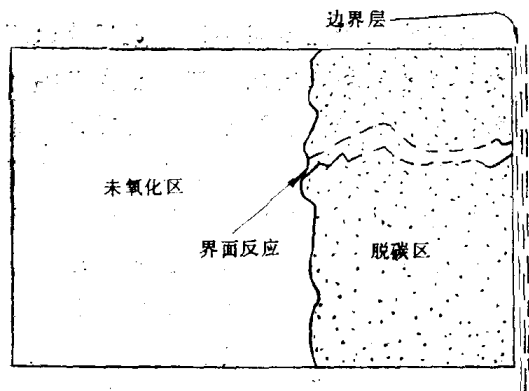


图1-3 碳复合耐火材料氧化反应模型

碳区。在脱碳区内，碳已被氧化，所形成的孔隙和原气孔构成许多扩散通道（图中用虚线示出一条）。在这种情况下，碳氧化过程可描述为：氧气穿过试样表面的边界层，通过扩散通道进入砖内，到达气-固界面，在界面和碳进行反应，反应产物通过扩散通道扩散出去。Wicke[3]给出多孔碳材料氧化过程的Arrhenius图，如图1-4所示。由图可见，反应过程随温度的变化可分为三个阶段：在低温下，气-固界面反应速

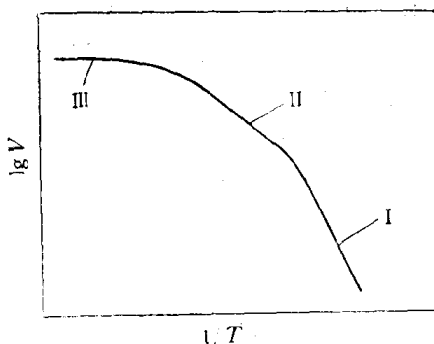


图1-4 多孔碳材料氧化的Arrhenius图

很慢，相当于图 1-4 中第 I 段。在这种情况下，由于扩散速度大于反应速度，在气孔通道内几乎不存在氧浓度梯度，因此，试样内的氧化反应是均匀的。这种情况发生在氧化的早期，这时并未形成明显的脱碳带。随反应温度的升高，气-固反应速度加快，变得可以和扩散速度相比，直至超过扩散速度。在这种情况下，整个过程由通过气孔的扩散所控制，相当于图 1-4 中第 II 段，这种现象发生在氧化已进行到一定程度，已形成脱碳层的情况下。如果温度再进一步提高，界面反应速度和扩散速度变得足够大，则反应变为由反应物和产物通过多孔体外表面的边界层的扩散所控制，相当于图 1-4 中第 III 段。

碳复合耐火材料中碳的氧化和多孔碳材料中碳的氧化的情形相似。Özgen 和 Rand[4,5] 曾研究了 Al_2O_3 -石墨制品的氧化动力学。第一种试样为 50% Al_2O_3 ，30% 石墨和 20% 粘土，经混合成型、干燥后埋在焦炭中在 1400°C 下烧成，保温 3h。试样中的石墨采用鳞片状石墨，其灰分 10%，粒径大小在 $50-150\mu\text{m}$ 之间；氧化铝采用 75% 电熔氧化铝和 25% 活性氧化铝细粉的混合物。第二种试样以残碳为 60% 的沥青为结合剂，其配料为 10wt% 细磨沥青，34% 石墨细粉，56% Al_2O_3 ，经混合后在室温下成型，在 1400°C 惰性气氛中碳化。第三种试样为树脂结合试样，其制造过程为先把 Al_2O_3 和石墨成型，再将它放在酸化聚糠醇中进行真空浸渍处理；然后在 85°C 下聚合 20h，再进一步在 140°C 下处理 20h，最后在 1400°C 的惰性气氛下碳化，所得试样的最终组成为 60% Al_2O_3 ，36% 的石墨及 4% 的树脂碳。上述各试样的性能如表 1-3 所示。在等温氧化试验以前，先在圆柱形试样的两端或侧面涂上一层易熔玻璃，在还原气氛下重新加热到 1100°C ，使其形成保护层，以造成只从端头或者只从侧面氧化的条件。然后

表1-3 Al_2O_3 -石墨试样的性能与动力学参数

试样	石墨粒度与重量(%)	体积密度(g/cm ³)	总气孔率(%)	孔径<1μm的气孔率(%)	孔径>1μm的气孔率(%)	碳的总容积分数θ _g	脱碳层的ε(%)	K(×10 ⁵ cm ² /s)	径向表面有效扩散系数(cm ² /s)	径向有效扩散系数(cm ² /s)
粘土结合 (熔融 Al_2O_3 加活性 Al_2O_3 , 成型压力850 kgf/cm ² 1)	细10	2.64	0.22	0.05	0.17	0.12	0.33	3.20	0.150	0.20
	细30	2.41	0.19	0.08	0.11	0.33	0.49	2.25	0.280	0.40
	细50	2.15	0.19	0.12	0.07	0.49	0.63	2.25	0.420	0.58
	粗10	2.61	0.21	0.03	0.18	0.12	0.32	2.95	0.135	0.20
	粗30	2.38	0.20	0.07	0.13	0.33	0.49	2.10	0.260	0.36
沥青结合	细35	2.12	0.28	0.05—0.20	0.08—0.23	0.40	0.66	2.70	0.420	0.60
树脂结合	细36	2.53	0.16	0.10	0.06	0.44	0.58	2.00	0.350	0.50
粘土结合 (熔融 Al_2O_3 , 活性 Al_2O_3 , 熔融 Al_2O_3 加 活性 Al_2O_3 , 成型压力为 150kgf/cm ²)	细30	2.55	0.16	0.06	0.10	0.35	0.48	2.25	0.300	0.43
	细30	2.32	0.20	0.20	0.00	0.32	0.49	1.73	0.210	—
	细30	2.19	0.26	0.06	0.20	0.30	0.53	3.10	0.350	0.48

1) 1kgf=9.80665N,下同。

在700—1200℃的温度范围内，将试样在空气中进行等温氧化，测定不同时间的氧化百分数。

图1-5给出粘土结合氧化铝-石墨（30wt%）试样的氧化率 α 和时间的关系。由图可见，在高温（>950℃）下，各温度下的 α - t 曲线非常接近，而与低温（753℃）下的曲线相去甚远。这说明两者是为不同机理所控制的，前者为扩散所

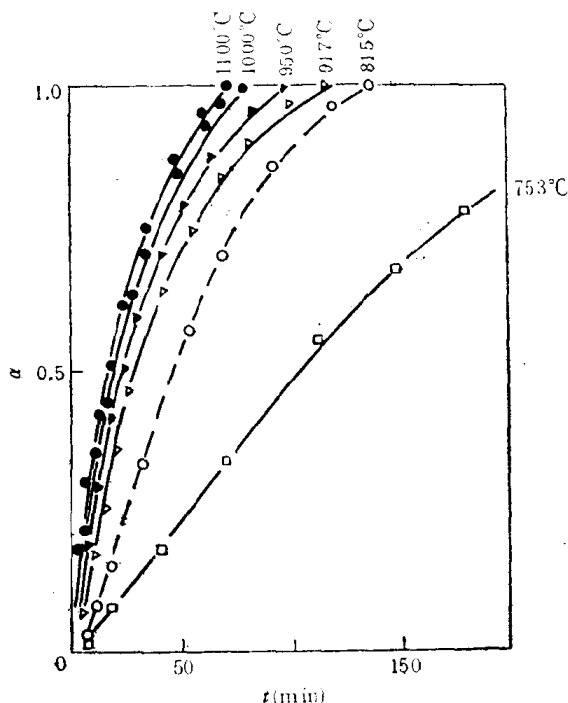


图1-5 端头封闭的粘土结合 Al_2O_3 -C试样中石墨氧化率和反应温度与时间的关系

控制，后者为界面反应速度所控制。图1-6给出未经氧化的试样A、经700℃氧化后（氧化率为 $\alpha=70\%$ ）的试样B及经1000℃氧化后（氧化率 $\alpha=70\%$ ）的试样C的横断面图。由