

复合不定形

耐火材料

王诚训 侯 谨 张义先 编著

Fuhe Budingxing

Naihuo Cailiao

冶金工业出版社



复合不定形耐火材料

王诚训 侯 谨 张义先 编著

北 京

冶金工业出版社

2005

内 容 提 要

本书内容包括：重要含碳系中各相的稳定关系， $\text{Al}_2\text{O}_3(-\text{SiO}_2)$ -SiC 质不定形耐火材料， $\text{Al}_2\text{O}_3(-\text{SiO}_2)$ -C 质不定形耐火材料， $\text{Al}_2\text{O}_3(-\text{SiO}_2)$ -SiC-C 质不定形耐火材料， $\text{Al}_2\text{O}_3(-\text{SiO}_2)$ -Sp(MgO)-SiC-C 质不定形耐火材料， Al_2O_3 -Sp(MgO)-C 质耐火浇注料和 MgO-Sp-C 质耐火浇注料，MgO-C 质不定形耐火材料，含 Cr_3C_2 (Cr_2O_3) 复合浇注料的概况等。

本书可供从事耐火材料、复合不定形耐火材料研究、开发、设计、生产和应用的工程技术人员阅读，也可供大专院校有关专业的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

复合不定形耐火材料 / 王诚训等编著. —北京：
冶金工业出版社，2005. 4

ISBN 7-5024-3720-7

I. 复… II. 王… III. 复合材料：不定形耐火
材料 IV. TQ175. 73

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 013338 号

出版人 曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号，邮编 100009)

责任编辑 章秀珍 美术编辑 李 心

责任校对 杨 力 李文彦 责任印制 牛晓波

北京兴华印刷厂印刷；冶金工业出版社发行；各地新华书店经销

2005 年 4 月第 1 版，2005 年 4 月第 1 次印刷

850mm × 1168mm 1/32；4.5 印张；119 千字；136 页；1 - 3000 册

15.00 元

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(100711) 电话：(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题，本社发行部负责退换)

前　　言

向氧化物不定形耐火材料中引入非氧化物，以提高耐用性，是不定形耐火材料发展的重大进步。它导致不定形耐火材料发生了重大变化，品种大大增加，质量水平特别是耐用性能大大提高，应用范围迅速扩大。

归纳起来本书讨论的复合不定形耐火材料主要分为以下类型：

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 系；

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ 系；

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}(\text{SiO}_2)\text{-SiC-C}$ 系；

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}(\text{-SiO}_2)\text{-Sp}(\text{MgO})\text{-C}$ 系；

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sp}(\text{MgO})\text{-SiC-C}$ 系；

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_3\text{C}_2\text{-(Cr}_2\text{O}_3)$ -C 系；

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_3\text{C}_2\text{-(Cr}_2\text{O}_3)$ -SiC-C 系；

MgO-C 系；

$\text{MgO-Sp}(\text{MgO})\text{-C}$ 系；

$\text{MgO-Cr}_3\text{C}_2\text{-(Cr}_2\text{O}_3)$ -C 系等等。

在复合不定形耐火材料中，以含碳耐火浇注料的技术难度最大。因为碳特别是天然鳞片状石墨与水的不浸润性（即石墨具有憎水性），碳含量增加会导致用水量显著增加，这会使含碳耐火浇注料的气孔率升高、强度大大下降，耐用性明显劣化。因此，含碳耐火浇注料中的碳含量受到了严格限制，一般局限于 5% 以下的配入量，而且较多地采用沥青、焦炭粉、炭粒、石油焦和炭黑等与水浸润性相对较好的炭素原料。为了进一步提高含碳耐火浇注料的抗渣性和抗氧化性，则应选择天然鳞片状石墨作为碳源，但应预先对天然鳞片状石墨

进行亲水处理。

现在，含碳耐火浇注料技术已日臻成熟，新产品不断出现，其中 Al_2O_3 (- SiO_2) - SiC -C 质耐火浇注料早已获得了广泛的应用。近来， MgO -C 质耐火浇注料又受到了更多的关注，其技术水平正在不断提高。

含碳耐火浇注料的关键工艺因素是各种主原料的选择，抗氧化剂的确定，石墨的亲水处理，合适的组分组合，颗粒大小及其分布，基质相的控制和反絮凝剂的应用。通过对这些因素的仔细平衡，即可获得高性能含碳耐火浇注料，从而使之能应用于炼钢设备中侵蚀严重的部位。

为此，作者汇集了 20 世纪最后 20 年以来，国内外复合不定形耐火材料特别是含碳耐火浇注料的最新科研成果，结合自己近年来的试验研究、产品设计实践，比较详细地介绍了这些复合不定形耐火材料特别是含碳耐火浇注料的配方设计、原料选择、混合料生产、浇注体施工、质量控制和材料应用等诸多方面的实践经验。

全书按复合不定形耐火材料系列分别进行讨论，并扼要地说明了材料性能及其应用实践。

本书如能对复合耐火材料的发展有所作用，对广大读者有所帮助，将是作者的最大欣慰。

本书虽经作者反复修改，不断完善，但限于作者水平，不足之处在所难免，敬请读者批评指正。

作 者

2004 年 5 月 25 日

目 录

1 重要含碳系中各相的稳定关系	1
1.1 C-O 系	1
1.2 Si-C 系	2
1.3 Si-C-O 系	3
1.4 Al-Si-C-O 系	7
1.5 Si-C-N 系	8
1.6 Si-C-N-O 系	10
1.7 Al-C-N-O 系	11
1.8 Mg-C-O 系	13
1.9 Mg-Al-C-O 系	14
2 Al_2O_3 (-SiO_2) -SiC 质不定形耐火材料	17
2.1 SiC 的应用及其主要性质	17
2.1.1 SiC 的应用	17
2.1.2 SiC 的主要性质	18
2.2 Al_2O_3 (- SiO_2) -SiC 质不定形耐火材料的类型	24
2.2.1 Al_2O_3 (- SiO_2) -SiC 质捣打料	25
2.2.2 Al_2O_3 (- SiO_2) -SiC 质耐火浇注料	25
2.2.3 Al_2O_3 (- SiO_2) -SiC 质耐火喷射料和自流/泵送料	39
3 Al_2O_3 (-SiO_2) -C 质不定形耐火材料	43
3.1 Al_2O_3 (- SiO_2) -C 质耐火捣打料	43
3.2 Al_2O_3 (- SiO_2) -C 质耐火浇注料	45
4 Al_2O_3 (-SiO_2) -SiC-C 质不定形耐火材料	49
4.1 概述	49
4.2 Al_2O_3 (- SiO_2) -SiC-C 质耐火浇注料的设计	51
4.2.1 主要原料的选择	51
4.2.2 结合剂的选择	71

4.2.3 添加剂的作用	72
4.3 炮泥及其发展.....	77
4.3.1 炮泥原料和结合剂构成	77
4.3.2 炮泥的发展	87
5 $\text{Al}_2\text{O}_3(-\text{SiO}_2)$-Sp ($\text{MgO}$)-$\text{SiC}$-C 质不定形耐火材料	88
5.1 Al_2O_3 (- SiO_2) -Sp- SiC -C 质不定形耐火材料	91
5.2 Al_2O_3 (- SiO_2) - MgO - SiC -C 质不定形耐火材料	97
6 Al_2O_3-Sp (MgO) -C 质耐火浇注料和 MgO-Sp-C 质耐火浇注料	101
6.1 Al_2O_3 -Sp (MgO) -C 质耐火浇注料	101
6.1.1 C 和抗氧化剂	101
6.1.2 MgO 含量	103
6.1.3 性能和应用	105
6.2 MgO -Sp-C 质耐火浇注料	106
7 MgO-C 质不定形耐火材料.....	108
7.1 MgO -C 质耐火浇注料	108
7.1.1 鳞片状石墨的亲水处理	109
7.1.2 结合剂的选择	118
7.1.3 抗氧化剂的作用	121
7.1.4 镁砂临界颗粒尺寸的影响	126
7.2 MgO -C 质耐火喷补料	127
8 含 Cr_3C_2 (Cr_2O_3) 复合耐火浇注料的概况	129
8.1 Al_2O_3 - Cr_2O_3 - SiC -C 质不定形耐火材料	129
8.2 Al_2O_3 - Cr_2O_3 -C 质不定形耐火材料	130
8.3 MgO - Cr_2O_3 -C 质不定形耐火材料	131
参考文献.....	132

1 重要含碳系中各相的稳定关系

在复合不定形耐火材料中，碳是一种极为重要的组分。因此，首先介绍一些重要的含碳系中各相的稳定关系。

1.1 C-O 系

众所周知，C 在空气中会氧化产生 CO 和 CO₂。图 1-1 示出了 C 的氧化行为与温度的关系。

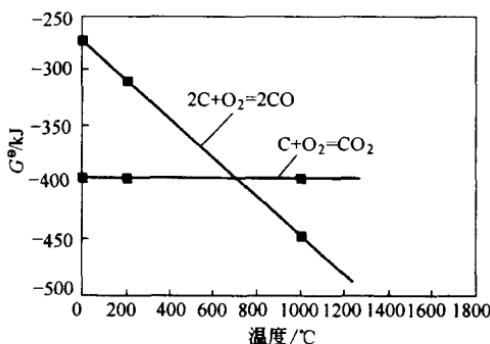
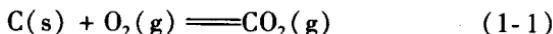


图 1-1 碳的氧化行为与温度关系图

由 C 氧化生成 CO 和 CO₂ 的反应为：



在 1500 ~ 2000K 的温度范围内，反应式 (1-1) 和式 (1-2) 的标准生成自由能 ΔG° 由以下关系表示：

$$\Delta G_1^\ominus = -94755 + 0.02T \quad (1-3)$$

$$\Delta G_2^\ominus = -28200 - 20.16T \quad (1-4)$$

由反应式 (1-1) 和式 (1-2) 可得布杜阿德反应:



相应的标准生成自由能为:

$$\Delta G_5^\ominus = -38355 + 40.34T \quad (1-6)$$

当反应式 (1-5) 达到平衡时, 即 $\Delta G_5^\ominus = 0$ 。求得 $T = 951\text{K}$ (678°C)。这说明, 在温度低于 678°C 时, CO(g) 是更活泼的还原剂, 而当温度高于 678°C 时, C 便成为更为活泼的还原剂, 从而使 $\text{CO}_2\text{(g)}$ 还原为 CO(g) 。

在 678°C 时, 在一个只由 CO 和 CO_2 以及过量 C 组成的系统中, 当总压力为 0.1MPa 时, 反应式 (1-5) 则达到平衡。此时 $\Delta G_5^\ominus = 0$, 也就是 $\lg K_p = 0$, 显然 $K_p = 1$, 但 $p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 0.1\text{MPa}$ (1atm), 由此可得 $p_{\text{CO}} = 0.0618\text{MPa}$, $p_{\text{CO}_2} = 0.0382\text{MPa}$ 。

当温度上升到 1000°C (1273K) 时, 通过类似的计算可得: $p_{\text{CO}} = 0.0994\text{MPa}$, $p_{\text{CO}_2} = 0.0006\text{MPa}$ 。由此看来, 在高温条件下, 在 C-O 系中, 气相为 CO(g) , 而 $\text{CO}_2\text{(g)}$ 含量甚低, 故可忽略不计。

1.2 Si-C 系

Si-C 系平衡相图如图 1-2 所示。该图表明, SiC 是 Si-C 二元系中唯一的二元化合物, 于 $2545^\circ\text{C} \pm 40^\circ\text{C}$ 分解熔融。由图 1-2 看出, 在 SiC-C 子系统中, SiC 与 C 可共存的温度高达 $2545^\circ\text{C} \pm 40^\circ\text{C}$, 表明 SiC-C 质耐火材料属于高温非常稳定的耐火材料。

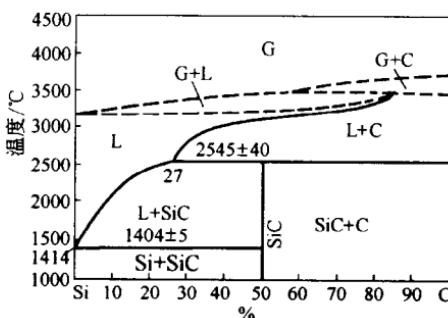


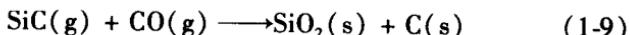
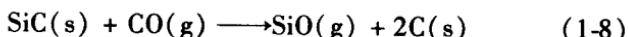
图 1-2 Si-C 系二元相图

1.3 Si-C-O 系

Si-C-O 系几个断面图示于图 1-3 中。由该图看出，当温度低于 1544°C 时，例如 1700K (1427°C)，在 $p = 0.1 \text{ MPa}$ (1atm) 的条件下，由于 SiC 不稳定：



系统则转变为 SiC-C-SiO₂ 系，如图 1-3a 的 C-SiC-SiO₂ 子系统。同时，亦存在一个通过中间形态 SiO(g) 的双重机理：



但是，当气压下降时，例如在 1700K (1427°C)，由 $p = 0.1 \text{ MPa}$ 下降到 $p = 10^{-3} \text{ MPa}$ (0.01atm) 时，系统则转变为 SiC-C-气相 (在有 C 过剩时)，如图 1-3c 所示。

当温度高于 1544°C，例如 1900K (1627°C)， $p = 0.1 \text{ MPa}$ ，在有 C 过剩时，SiC 却为稳定相，系统即为 SiC-C-气相，如图 1-3b 的 C-SiC-CO 子系统，同时存在 SiC-气相和 C-气相的有限相区。

此外，图 1-3 还表明，在无 C 存在的 SiO₂-SiC 系统中，在 p

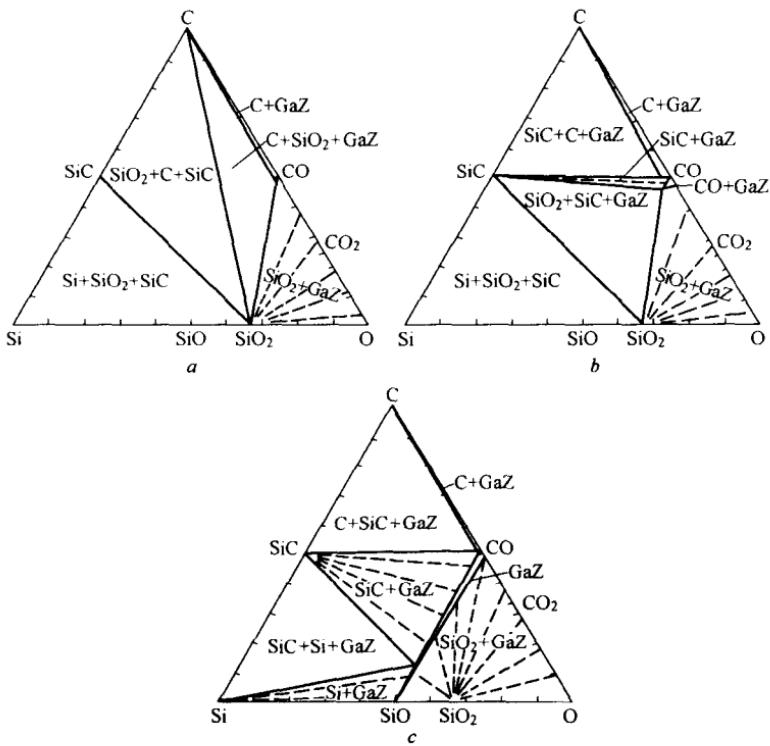


图 1-3 Si-C-O 系相图
(GaZ—气体)

a— $T = 1700\text{K}$, $p = 0.1 \text{ MPa}$ (1 atm); b— $T = 1900\text{K}$, $p = 0.1 \text{ MPa}$ (1 atm);
c— $T = 1700\text{K}$, $p = 0.001 \text{ MPa}$ (0.01 atm)

= 0.1 MPa 的场合, 当温度高于 1544°C 时, 例如 1900K (1627°C), SiO₂-SiC 为稳定系统 (参见图 1-3b)。

根据图 1-3 可以推断, 在 C(s) 共存的 p_{CO} 分压和高温条件下, SiC(s) 和 SiO₂(s) 的稳定关系将由下述反应方程式决定:

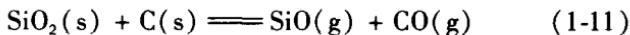


在 $p_{\text{CO}} = 0.1 \text{ MPa}$ ，在温度低于 1544°C 的条件下， SiO_2 是稳定的，而 $\text{SiC}(\text{s})$ 则是不稳定的，所以反应式 (1-10) 向右进行， $\text{SiC}(\text{s})$ 转变为 $\text{SiO}_2(\text{s})$ 。

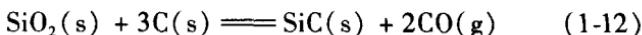
然而，在没有 $\text{SiC}(\text{s})$ 颗粒的地方也存在 Si 成分的转移，因而除了上述反应式 (1-10) 之外，还应考虑通过气相的变化，即存在 SiO_2 同 $\text{CO}(\text{g})$ 反应生成 $\text{SiO}(\text{g})$ 并沉积 $\text{C}(\text{s})$ (式 (1-8)) 的情况，由此抑制了 $\text{C}(\text{s})$ 的减少，并填充气孔 (C 沉积)。反应式 (1-8) 说明，由 $1 \text{ mol } \text{SiC}(\text{s})$ 析出 $2 \text{ mol } \text{C}(\text{s})$ 。根据各自的密度 ($\text{SiC} 3.2 \text{ g/cm}^3$, $\text{C} 1.6 \sim 2.0 \text{ g/cm}^3$) 计算体积变化时，发现稍有膨胀，从而降低了气孔率。此外， $\text{SiO}(\text{g})$ 扩散到周围为 0.1 MPa 气压的 $\text{CO}(\text{g})$ 的领域中时，平衡分压降低，所以通过反应式 (1-10)，冷凝为 $\text{SiO}_2(\text{s})$ 。

反应式 (1-10) 主要发生在 p_{CO} 分压容易升高的耐火材料表面附近。冷凝的 SiO_2 使表面附近达到致密化，或者与炉渣反应，形成保护层，抑制 O_2 和炉渣的侵入，有利于提高抗侵蚀性。另外， SiO_2 一般能够提高熔渣的黏度，也有利于增强材料的抗侵蚀性。

最近陈肇友 (2003 年) 根据 C-O 系平衡在 1000°C 以上的高温条件下气相中的 CO_2 和 O_2 甚微，而 CO 几乎高达 100% 这一事实，认为 Si-C-O 系中可存在的相有 SiO_2 、 SiO 、 Si 、 SiC 、 C 和 CO ，其中 CO 和 SiO 为气相。据此，他通过热力学计算，绘制了 Si-C-O 系在碳过剩存在的条件下， $p_{\text{CO}} = 0.1 \text{ MPa}$ 时各凝聚相稳定存在区域图，如图 1-4 所示。该图的重要性在于它划定了各凝聚相稳定存在的区域以及各相相互转化所要求的 p_{SiO} 和 T 的条件：



$$\Delta G^\ominus = 676720 - 330.69T$$



$$\Delta G^\ominus = 603150 - 331.98T$$

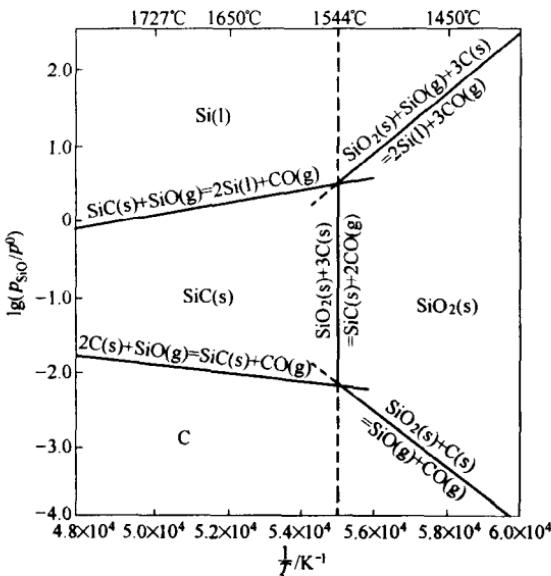
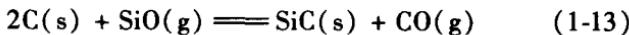
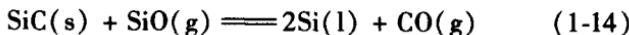


图 1-4 Si-C-O 系在碳过剩存在与 $p_{CO} = p^0$ 时，
凝聚相稳定存在区域图



$$\Delta G^\ominus = -73570 - 1.29T$$



$$\Delta G^\ominus = 155230 - 75.69T$$



$$\Delta G^\ominus = 758380 - 407.69T$$

由反应式(1-12): $SiO_2(s) + 3C(s) \rightleftharpoons SiC(s) + 2CO(g)$, $\Delta G^\ominus = 603150 - 331.98T$, 以及 SiO_2 、 C 和 SiC 都是纯固相(标准态)存在, 而当 $p_{CO} = 0.1$ MPa 时, 令 $\Delta G^\ominus = 0$, 也就是

$$603150 - 331.98T = 0$$

可求得反应式 (1-12) 在标准状态下的开始反应温度：

$$T_k = \frac{60315}{331.98} = 1817\text{K}(1544^\circ\text{C})$$

这就是说，当 $T > T_k$, $p_{\text{CO}} = 0.1\text{ MPa}$ 时， SiO_2 是不稳定的， $\text{SiO}_2(\text{s})$ 与 $\text{C}(\text{s})$ 将反应生成 $\text{SiC}(\text{s})$ (图 1-4 中的垂直线)，表明可以利用 SiC 的稳定性在炼钢条件下作为耐火材料的组分应用。相反，当 $T < T_k$, $p_{\text{CO}} = 0.1\text{ MPa}$ 时，在有 C 过剩存在的条件下， SiC 则是不稳定的， $\text{SiC}(\text{s})$ 与 $\text{CO}(\text{g})$ 反应生成 $\text{SiO}_2(\text{s})$ 并沉积 C ，表明在炼铁条件下可以利用 SiC 的不稳定性作为 C 的防氧化剂。

同时，由图 1-4 也看出，在用 C 还原石英以生产单质硅和 SiC 时，其 SiO 气体分压是在相当高的条件下才有可能。这种含有 SiO 的烟气排出时， SiO 会再氧化，气相沉积为 SiO_2 ，获得所谓硅微粉，俗称硅灰 (以 uf-SiO_2 表示)。

图 1-4 还表明，在有 C 过剩存在的 Si-C-O 系统中，当 $p_{\text{CO}} = 0.1\text{ MPa}$ 时，只要 p_{SiO} 低于 SiO_2 稳定存在的最大 p_{SiO} (在 $T < 1544^\circ\text{C}$ 时)，或者低于 SiC 稳定存在的最大 p_{SiO} ($T > 1544^\circ\text{C}$) 时， Si 均可作为 C 的防氧化剂应用。而 p_{SiO} 这一要求对于含碳耐火材料而言都能满足。

1.4 Al-Si-C-O 系

当将 Al_2O_3 加进 Si-C-O 系中时，或者当 $\text{SiC-Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 同 C 共存时就成了 Al-Si-C-O 系统。该系统中凝聚相的稳定范围如图 1-5 所示。

对于含 C 耐火材料而言，在含 C 层中， $p_{\text{CO}} \approx 0.1\text{ MPa}$ ，当温度低于 1544°C 时， SiC 即会转化为 SiO_2 ，并沉积 C 见反应式 (1-10)，系统随之进入 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{C}$ 相区。在同一温度范围内时，如果 $p_{\text{CO}} < 0.1\text{ MPa}$ ，那么，系统就会处于

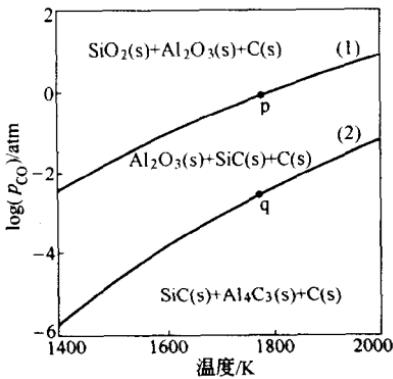


图 1-5 在 Al-Si-C-O 相中凝聚相的稳定范围

($1 \text{ atm} = 10^5 \text{ Pa}$)

$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiC} + \text{C}$ 相区内；如果 p_{CO} 进一步下降，则系统将进入 $\text{SiC}-\text{Al}_4\text{C}_3-\text{C}$ 相区内。

按照图 1-5，在有 C 过剩存在的条件下，当 $p_{\text{CO}} = 0.1 \text{ MPa}$ ，温度低于 1544°C 时， $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 稳定；当 $p_{\text{CO}} = 0.1 \text{ MPa}$ ，温度高于 1544°C 时，则 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiC}$ 稳定，而 Al_4C_3 却只有在更低的 p_{CO} 时才能稳定，表明在 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{SiC}-\text{C}$ 质耐火材料应用中， Al_2O_3 不大可能被 C 还原为 Al_4C_3 。

图 1-5 的重要意义在于： $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{SiC}-\text{C}$ 系耐火材料在炼铁条件下应用，主要是利用 SiC 的不稳定性，而在炼钢条件下应用则是利用 SiC 可稳定存在的特性。

1.5 Si-C-N 系

图 1-6 示出了 Si-C-N 系统中 SiC 和 Si_3N_4 与 C 和 N_2 的平衡共存区域。图 1-7 则示出了该系统的两个等温断面。这两幅图表表明， SiC 、 Si_3N_4 和 C 共存的范围比较窄，它决定于温度，同时也决定于 p_{N_2} 。

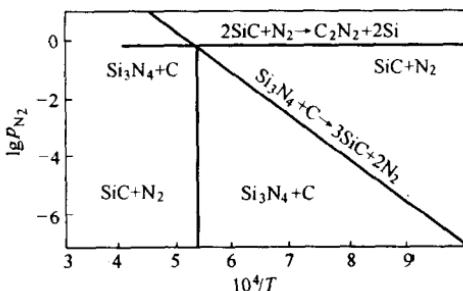


图 1-6 Si-C-N 系统中碳化硅及氮化硅与碳和氮平衡共存区

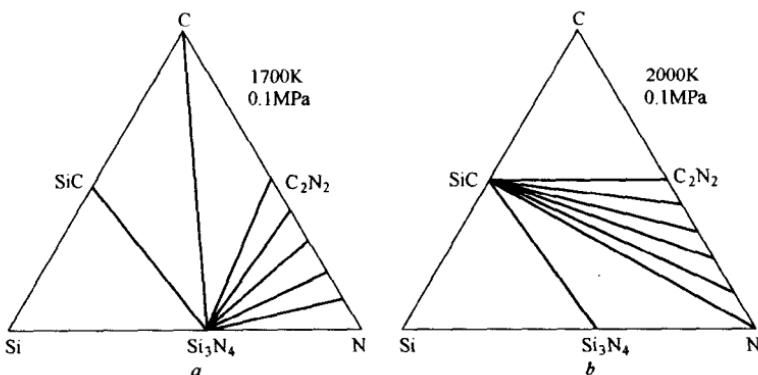


图 1-7 Si-C-N 三元系统的等温断面

由图 1-6 看出, 当 $p_{N_2} = 0.065 \text{ MPa}$, 温度 $T = 1550^\circ\text{C}$ 时,



不过, 此反应随 p_{N_2} 下降而移向更低的温度范围, 如图 1-6 所示。在 $p_{N_2} = 0.1 \text{ MPa}$ 时, 当 $T = 1700 \text{ K}$ (1427°C), $SiC + Si_3N_4 + C$ 即可共存, 也就是反应式 (1-16) 不能向右进行。但是, 当温度 $T = 2000 \text{ K}$ (1727°C) 时, 只有 $SiC + C$ 共存, 而 Si_3N_4 会按反应式 (1-16) 转变为 SiC 并放出 N_2 (图 1-7)。

1.6 Si-C-N-O 系

Si-C-N-O 系在 $p_{N_2} = 0.1 \text{ MPa}$ 或 $p_{N_2} = 0.0661 \text{ MPa}$ 时，SiC、 Si_3N_4 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_2$ 与 SiO_2 和 C 共存的稳定区域如图 1-8 所示，图 1-9 则示出了 Si-N-O 系在不同温度时凝聚相稳定存在区域。由图 1-8 看出，在与 C 共存的条件下，当 $p_{N_2} = 0.0661 \text{ MPa}$ ， $p_{CO} = 0.0351 \text{ MPa}$ 时，温度低于 1270°C ， $\text{SiO}_2(\text{s})$ 稳定；在 $1270 \sim 1675^\circ\text{C}$ 之间， $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 稳定；高于 1675°C ， $\text{SiC}(\text{s})$ 稳定。这说明，在炼钢条件下，在有 C 存在时， $\text{SiC}(\text{s})$ 是稳定相。

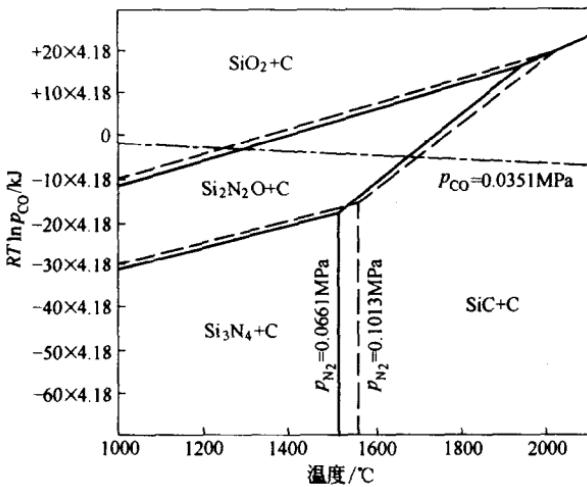


图 1-8 Si-C-N-O 系在 $p_{N_2} = 0.1 \text{ MPa}$ 或 $p_{N_2} = 0.0661 \text{ MPa}$ 时，
SiC、 Si_3N_4 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 与 SiO_2 和碳共存的稳定区域图

因为当 Si_3N_4 -C 材料在空气中被氧化时，反应发生在脱 C 层与非脱 C 层的界面间，在该界面 p_{O_2} 与 p_{CO} 相等，约为 0.035 MPa ，而 $p_{N_2} = 0.065 \text{ MPa}$ 。从热力学上考虑，其反应是：