

陈肇友
耐火材料

论文选

(增订版)

蒋明学 李 勇 陈开献 主编



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

陈肇友耐火材料论文选

Selected Papers on Refractories by Chen Zhaoyou

(增订版)

蒋明学 李 勇 陈开献 主编

Edited by Jiang Mingxue Li Yong Chen Kaixian

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2011

内 容 简 介

本书从陈肇友教授发表的一些论文中,精选出有关钢铁、有色冶金和水泥回转窑烧成带用耐火材料的文章。特别是 MgO-CaO 系材料、含 Cr_2O_3 耐火材料、镁铬材料、镁质铁铝尖晶石材料、六铝酸钙材料、熔融石英陶瓷、含碳耐火材料、碳化硅、氮化硅质耐火材料等方面的论文。这些论文介绍了耐火材料的一些基础研究与应用,从化学热力学、相图、化学动力学、抗腐蚀介质侵蚀与渗透、抗热剥落与结构剥落、高温强度、化学组成与组织结构等方面深入浅出、理论结合实际进行了分析与阐述。

该书对广大从事耐火材料、金属火法冶炼及水泥回转窑衬研究、生产与使用的科技工作者及大专院校学生、研究生、教师很有实际用处与参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

陈肇友耐火材料论文选/蒋明学,李勇,陈开献主编.
—增订本. —北京:冶金工业出版社, 2011. 1
ISBN 978-7-5024-5379-4

I. ①陈… II. ①蒋… ②李… ③陈… III. ①耐火材料—文集 IV. ①TQ175-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 223934 号

出 版 人 曹胜利

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 yjchs@cnimip.com.cn

责任编辑 王 楠 美术编辑 李 新 版式设计 孙跃红

责任校对 王贺兰 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-5379-4

北京百善印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

1998 年 6 月第 1 版, 2011 年 1 月增订版, 2011 年 1 月第 1 次印刷

148mm×210mm; 23.375 印张; 1 彩页; 691 千字; 735 页

80.00 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(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)

作者简介



陈肇友：教授，四川人，1951年毕业于北京清华大学，毕业后在东北工学院（现东北大学）从事冶金物理化学教学与研究工作，1965年后在冶金工业部洛阳耐火材料研究院从事研究、开发与指导研究生工作；享受国务院政府特殊津贴。已出版的著作有《冶金原理》、《化学热力学与耐火材料》等。



增订版前言

《陈肇友耐火材料论文选》出版后，由于论文理论联系实际，内容新颖，逻辑性强，并且能深入浅出地论述，清晰易懂，深受高等院校师生、研究院所研究人员以及企业技术工作者的欢迎，销售甚快。一些希望得到该论文选的读者纷纷提出重印要求。考虑到陈肇友教授近年来又相继发表了一些新论文，涉及钢的炉外精炼用耐火材料、耐火材料与洁净钢、有色金属冶炼新技术如澳斯麦特炉用耐火材料，以及水泥回转窑烧成带用无铬耐火材料和如何制取铁铝尖晶石（ $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ）等方面；有的论述内容已在实践中得到了证实，在论文思路指导下，炉衬寿命显著提高，效果很好，在国内外产生了一定影响。因此确定了原书不重印，而采取在原来论文选基础上，将新发表的一些主要论文，原来漏编的有理论意义的论文增选进来，以增订版形式出版，以飨读者。

西安建筑科技大学教授

蒋明学 博士

北京科技大学教授

李 勇 博士

北京禅联大成贸易有限公司总经理 陈开献 博士

2010年6月8日

原版前言

陈肇友教授 1951 年毕业于北京清华大学，是我国著名的耐火材料专家，在耐火材料界享有崇高的威望。

1951 年后，他在东北工学院（现东北大学）从事冶金物理化学教学与研究，并与同事合作编著了冶金类高等院校用《物理化学》，主编了《冶金原理》。1965 年后，他在冶金部洛阳耐火材料研究所（现冶金部洛阳耐火材料研究院）从事耐火材料的研究、开发工作。在该院工作期间，他成功地研制了我国浇钢用滑动水口、板坯连铸用熔融石英陶瓷浸入式水口以及铝碳质浸入式水口，为我国浇钢系统的重大改革与连续铸钢的发展做出了卓越贡献。70 年代末至今，陈肇友教授在高温腐蚀介质对耐火材料的侵蚀、炉外精炼用耐火材料（镁钙、镁铬、镁碳与镁钙碳材料）、有色金属用耐火材料等领域进行了一系列深入探索，有专利三项，并卓有成效地将热力学和相图等应用于耐火材料的研究、开发与使用，为我国耐火材料基础科学的研究和发展做出了积极贡献。

陈肇友教授在取得科研成果的同时，也非常重视培养人才，他是我国四所高等院校的兼职教授。他的学生、硕士生与博士生在我国钢铁、有色金属与耐火材料等行业发挥着骨干作用。

现从陈肇友教授发表的一些论文中精选出有关钢铁工业与有色金属火法冶炼（铜、镍、铅、锌、铝）用耐火材料，如含碳耐火材料、含 Cr_2O_3 耐火材料、 MgO-CaO 系材料、镁铬材料、AZS

材料、熔融石英陶瓷、碳化硅质耐火材料等方面的论文汇集成册，以飨读者。这些论文介绍了耐火材料基础理论的一些应用与研究；从化学热力学、相图、动力学、抗腐蚀介质侵蚀与渗透、抗热剥落与结构剥落、高温强度、化学组成与组织结构等方面对耐火材料的研制、开发与使用进行了分析和阐述。

本书在编辑过程中，陈肇友教授对所有论文都亲自审阅，对个别论文进行了适当增删。

我们认为，这本书对广大从事耐火材料和金属火法冶炼研究、生产与使用的工作者及大中专学生、研究生、教师，是具有实用与参考价值的书。

蒋明学 李 勇

1997 年 10 月

目 录

氧化物酸碱性强弱与复合氧化物的生成自由能	1
含碳耐火材料中添加剂的热力学行为	14
热力学在耐火材料新近开发中的应用	22
Si-C-O 复杂体系中的化学反应	32
在炼钢炉内镁质含碳层氧压的计算	43
含碳耐火材料在炼铜、炼镍转炉中使用效果不理想的原因 分析	47
氧气转炉炼钢中炉衬的电化学侵蚀	49
含碳耐火材料的电化学侵蚀	67
耐火材料抗热震性的预测与评定	77
固体溶解动力学及其在耐火材料中的应用	95
熔融石英陶瓷	110
连铸锰钢用浸入式水口材质的探讨 ——锰钢与耐火材料的相互作用	126
炉渣对氧气转炉炉衬的侵蚀	149
氧气转炉渣对 MgO-CaO 系材料的侵蚀	173
转炉渣中钒、钛、铝氧化物对 MgO-CaO 材料的侵蚀影响	190
从相图剖析炉渣对 MgO-CaO 系材料的侵蚀	200
从相图剖析炉外精炼渣对 MgO-CaO 系材料的侵蚀	213
MgO-CaO 和镁铬耐火材料在炉外精炼渣中的溶解动力学	224
炉渣在耐火材料中的等温渗透	245
含 Al_2O_3 和 CaF_2 炉外精炼渣在镁白云石耐火材料中的渗透	252
镁铬材料与炉外精炼渣的相互作用	260
Cr_2O_3 含量不同的镁铬耐火材料在炉外精炼渣中的溶蚀	268
Al_2O_3 含量不同的镁铬耐火材料在炉外精炼渣中的溶蚀	281
镁铬耐火材料在不同 CaF_2 含量的炉外精炼渣中的溶蚀	288

提高 AOD、VOD 镁铬或镁白云石炉衬寿命的途径	295
MgO-CaO-C 系材料在高温真空下的行为	309
添加剂对高温真空下镁碳材料内反应的影响	316
高温真空下镁碳材料内的反应动力学	329
Al 与 Si 添加剂对 Al_2O_3 -C 材料抗保护渣侵蚀的影响	336
含碳制品中 β -SiC 与 Al_4C_3 的形成反应	344
Al 和 Si 添加剂提高含碳材料强度机理的研究	353
添加剂在 Al_2O_3 -C 制品氧化过程中堵塞气孔的机理	360
Cr_2O_3 在耐火材料中的行为	369
Cr_2O_3 对耐火材料性能的影响	386
抑制含 Cr_2O_3 耐火材料中六价铬化合物形成与其危害的途径 ...	400
炼铜、炼镍炉用耐火材料的选择与发展	406
炼镍转炉风口用耐火材料的研制与使用	423
混合稀土氧化物与 Fe_2O_3 对白云石烧结性能和抗水化性能的 影响	441
稀土氧化物对白云石烧结与抗水化性的影响	451
用特级矾土与锆英石砂制烧结 AZS 熟料及烧成试样的研究	462
稀土氧化物和 SiO_2 对 AZS-40 烧结及显微结构的影响	470
从相图解析干式捣打料	480
从相图讨论 MgO-CaO- ZrO_2 耐火材料抗炉外精炼渣与水泥的 侵蚀	492
氧化亚铁与铁铝尖晶石的形成	501
水泥回转窑烧成带用无铬耐火材料	510
TiN 陶瓷	521
ZrB_2 质与 TiB_2 质耐火材料	526
铅锌火法冶炼用耐火材料 ——碳化硅质耐火材料	541
炼铝工业用耐火材料及其发展动向	552
六铝酸钙材料及其在铝工业炉中的应用	560
澳斯麦特铜熔炼炉用耐火材料与保护层形成问题	571
有色金属火法冶炼用耐火材料及其发展动向	577

钢铁工业用耐火材料的发展动向	605
耐火材料与洁净钢的关系	622
炉外精炼用耐火材料提高寿命的途径及其发展动向	641
RH 精炼炉用耐火材料及提高其寿命的途径	672
镁资源的综合利用及镁质耐火材料的发展	709

氧化物酸碱性强弱与复合氧化物的生成自由能

陈肇友

(冶金工业部洛阳耐火材料研究院)

1 引言

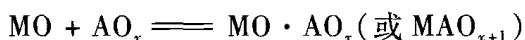
在耐火材料、冶金炉渣与玻璃陶瓷工业中，人们早就使用了“酸性氧化物”与“碱性氧化物”这些术语，并用氧化物的酸碱性来解释所观察到的现象和反应。由于酸碱性这一概念甚为有用，又易理解，也就引起了人们的注意与兴趣。

A. 迪茨尔 (Dietzel)^[1]、孙观汉^[2,3] 以及 H. 弗勒德 (Flood) 等^[4] 曾分别从阳离子与氧离子的静电引力、氧化物供给电子对与接受电子对、碳酸盐或硫酸盐分解反应的自由能来研究讨论过氧化物的酸碱性。迪茨尔把各种氧化物都看成是纯粹的离子键化合物，这与实际不甚相符。弗勒德等提出的氧化物酸碱性强弱次序中，缺少常用的 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等许多两性氧化物，也缺少碱性强的 Na_2O 与 K_2O 等氧化物。

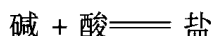
本文从氧化物形成二元复合氧化物 (含氧酸盐) 时的生成自由能大小，来探讨氧化物酸碱性的强弱，绘制出了由氧化物生成硅酸盐、钙盐的生成自由能与温度关系图，根据自由能图排列了常用氧化物的酸碱性强弱次序，并尝试将这些图与次序应用于耐火材料以及炉渣的反应中。

2 由氧化物生成复合氧化物的标准生成自由能图与氧化物酸碱性强弱次序

由氧化物生成复合氧化物 (含氧酸盐) 的反应：



可视为碱性氧化物 (MO) 与酸性氧化物 (AO_x) 生成盐 (MAO_{x+1}) 的反应, 即:



碱可以是固体或液体, 酸可以是固体、液体或气体。

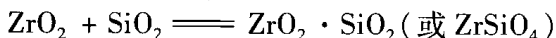
在标准条件下, 上述反应进行的热力学条件为标准自由能变化 ($\Delta G^\ominus$) 小于零。 $\Delta G^\ominus$ 负值越大, 由氧化物生成复合氧化物的趋势越大。我们知道, 两个氧化物的酸碱性相差越大, 其生成盐的趋势也越大。对于同一种酸性氧化物来说, 碱性越强的氧化物, 越容易与其形成复合氧化物, 其反应自由能 $\Delta G^\ominus$ 负值应越大。反之, 对于同一种碱性氧化物来说, 酸性越强的氧化物, 越容易与其形成复合氧化物, 其 $\Delta G^\ominus$ 负值也应越大。因此, 若以某一氧化物为参比标准, 根据它与各种氧化物生成复合氧化物 (含氧酸盐) 的自由能 $\Delta G^\ominus$ 的大小, 我们可以确定出各种氧化物的碱性或酸性强弱次序。

对于高温下的耐火材料、冶金炉渣与玻璃熔体来说, 自然以 SiO_2 或 CaO 作为参比标准较为合适。为此, 作者根据已有数据或经过计算, 绘制出了由各种氧化物生成硅酸盐和钙盐时的生成自由能 $\Delta G^\ominus$ 与温度的关系图, 如图 1、图 2 所示。

由于有些氧化物如 V_2O_3 尚缺生成钙盐或硅酸盐的热力学数据, 为了大致确定这些氧化物在酸碱性强弱次序中的位置, 还绘制出了对耐火材料有用的镁盐、铁盐与铬酸盐的生成自由能与温度的关系图, 如图 3、图 4 所示。

一些复合氧化物的生成自由能与温度关系线的来源如下:

(1) 锆英石生成反应:



其 $\Delta G_{298}^\ominus = -21.6 \text{ kJ/mol}$ (-5155 cal/mol), 是根据文献 [5] 所列数据计算出的。由 ZrO_2 - SiO_2 系相图^[6] 知, ZrSiO_4 高于 1677°C (1950K) 时要分解为 ZrO_2 与 SiO_2 。因此上述反应在 1677°C 时的 $\Delta G^\ominus$ 应为零。由 $\Delta G_{298}^\ominus$ 与 $\Delta G_{1950}^\ominus$ 值即可绘制出由氧化物生成锆英石的生成自由能与温度的关系。

(2) 反应:

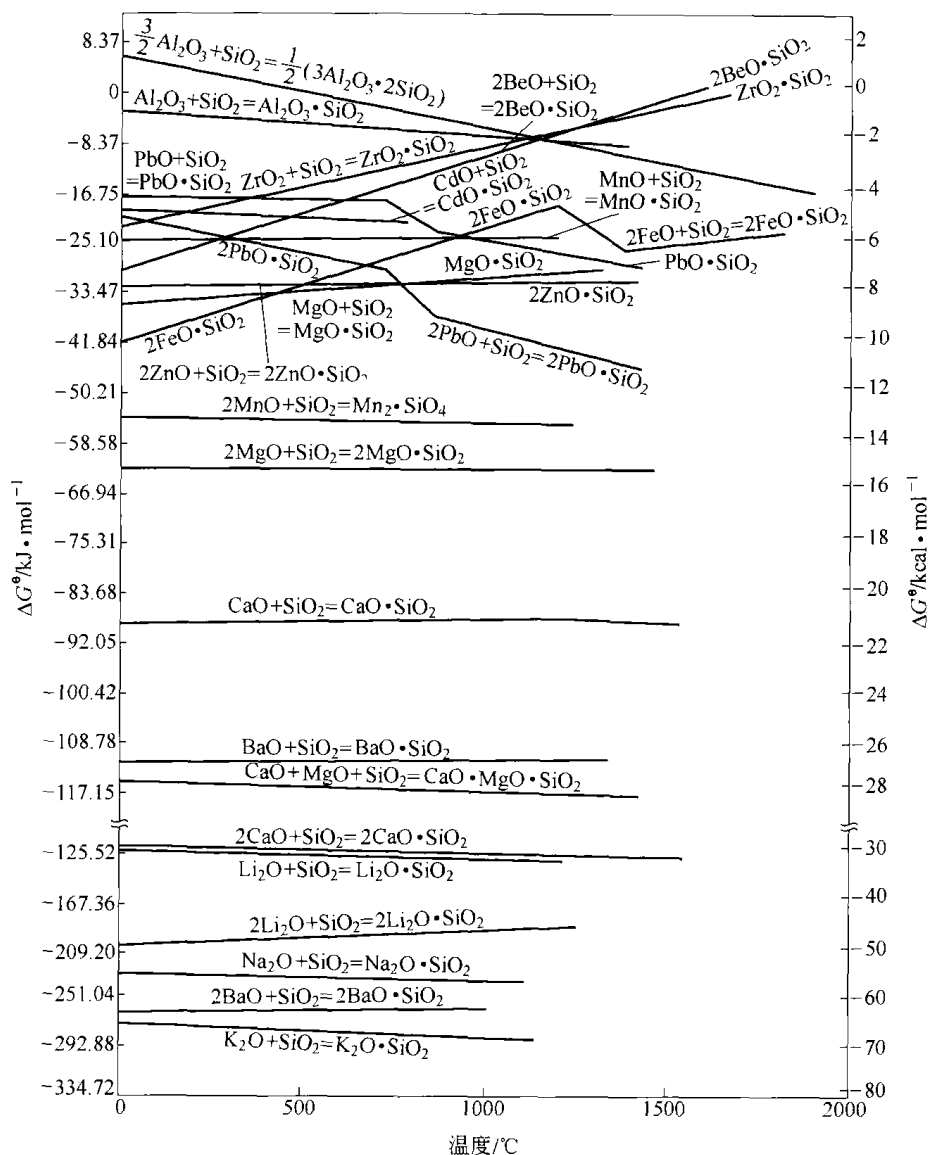
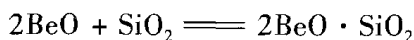


图1 由氧化物生成硅酸盐的标准自由能与温度的关系



其 $\Delta G_{298}^\ominus = -29.9 \text{ kJ/mol}$ (-7154 cal/mol) 是由文献 [7] 所列数据算出的。由 $\text{BeO}-\text{SiO}_2$ 系相图^[8] 知, $2\text{BeO} \cdot \text{SiO}_2$ 高于 1560°C 时要分解为 BeO 与 SiO_2 。因此在 1560°C 时, 其 $\Delta G^\ominus$ 应等于零。

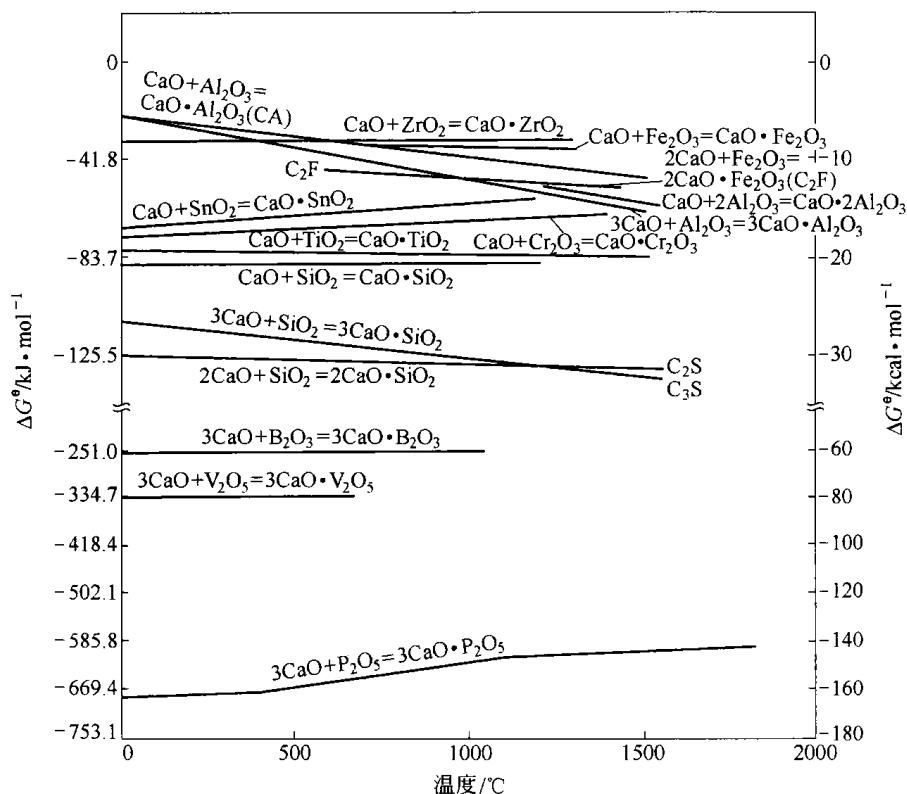
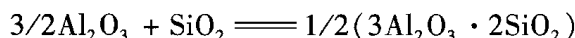


图2 由氧化物生成钙盐的标准自由能与温度的关系

(3) 莫来石生成反应:



该反应的 $\Delta G_{298}^{\ominus} = 5.9 \text{ kJ/mol}$ (1420 cal/mol), 是根据 $\Delta H_{298}^{\ominus} = 8.6 \text{ kJ/mol}$ (2050 cal/mol)^[5] 以及莫来石、 SiO_2 与 Al_2O_3 的绝对熵值 354.40 、 41.46 与 $50.99 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ [60.8 、 9.91 、 $12.2 \text{ cal/(mol} \cdot \text{K)}$] 计算出的。而 1550°C 时的 $\Delta G^{\ominus} = -11.7 \text{ kJ/mol}$ (-2800 cal/mol), 用的是 R. H. 赖因 (Rein) 与 J. 奇普曼 (Chipman)^[9] 的数据。由此得到的 $\Delta G^{\ominus}$ 与温度关系线与 T. 罗森维斯特 (Rosenqvist)^[10] 所得出的十分一致。

(4) 反应:

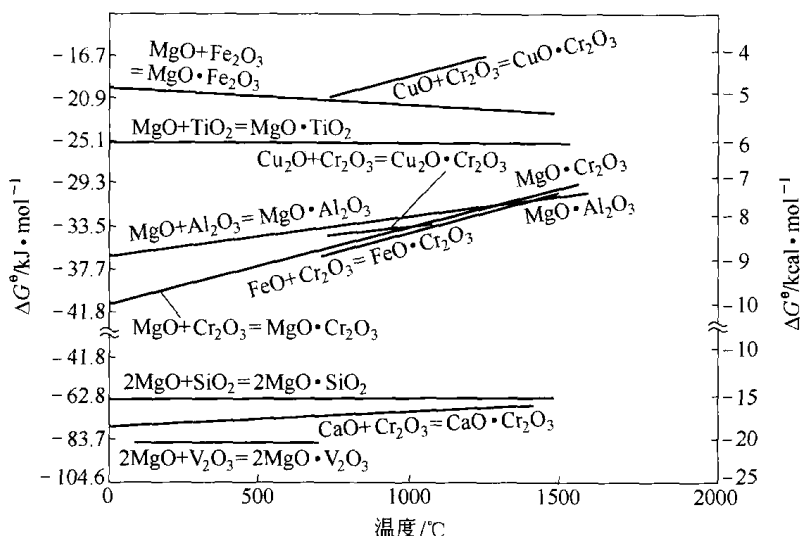


图3 由氧化物生成镁盐或铬酸盐的标准自由能与温度的关系

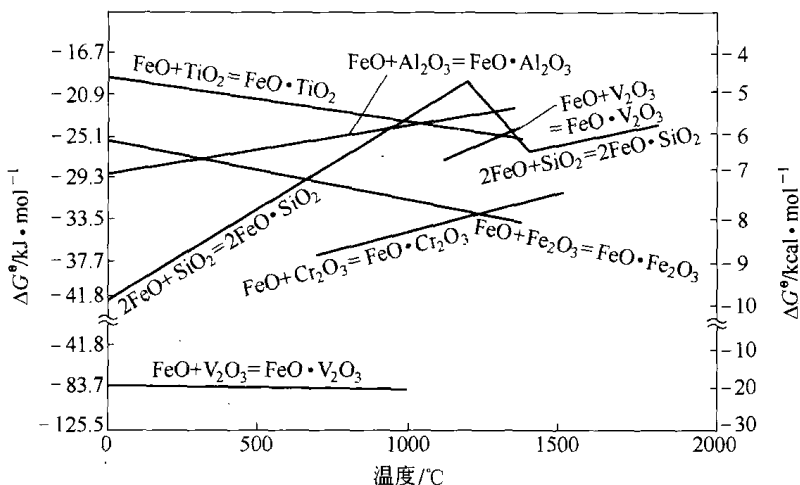
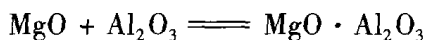


图4 由氧化物生成铁盐的标准自由能与温度的关系



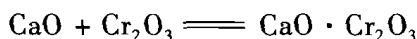
其 $\Delta G_{298}^{\ominus} = -36.3 \text{ kJ/mol}$ (-8680 cal/mol)，是由文献 [5] 所列数据算出的。1000℃时的 $\Delta G^{\ominus} = -35.1 \text{ kJ/mol}$ (-8400 cal/mol)，来自文献 [11]。而 1600℃时的 $\Delta G^{\ominus} = -30.6 \text{ kJ/mol}$ (-7310 cal/mol)，是

用文献 [9] 中的数据算出的。

(5) 由氧化物生成 $K_2O \cdot SiO_2$ 、 $Li_2O \cdot SiO_2$ 、 $2Li_2O \cdot SiO_2$ 与 $2BaO \cdot SiO_2$ 的 $\Delta G^\ominus$ 与温度的关系线, 是根据文献 [7] 所列生成热、绝对熵值与热容等数据算出。

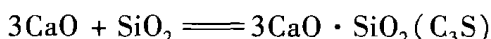
由氧化物生成 $CaO \cdot ZrO_2$ 的 $\Delta G^\ominus$ 与温度关系线, 则是按文献 [12] 所列数据算出。

(6) 反应:



现在尚无生成热数据。作者采用了陈念贻^[13]改进过的近似计算方法, 计算结果为: $\Delta H_{298}^\ominus = -76.4 \text{ kJ/mol}$ (-18250 cal/mol)。然后采用最近 И. А. Кантеева^[14]提出的铬酸钙绝对熵值以及热容与温度关系式, 即 $S_{298}^\ominus = 118.6 \text{ kJ/(mol} \cdot \text{K)}$ [$28.35 \text{ cal/(mol} \cdot \text{K)}$], $c_p = 32.39 + 11.0 \times 10^{-3}$ 等, 算出上面反应在 298 与 1273K 时的 $\Delta G^\ominus$ 分别为: -75.5 kJ/mol (-18050 cal/mol) 与 -69.0 kJ/mol (-16510 cal/mol)。

(7) 反应:



其 $\Delta G_{298}^\ominus = -115.3 \text{ kJ}$ (-27560 cal), 是由文献 [5] 所列数据算出。从 $CaO-SiO_2$ 系相图^[8]知, $3CaO \cdot SiO_2$ 在低于 1250°C 时将分解为 $2CaO \cdot SiO_2$ 和 CaO 。因此, 由氧化物生成 $3CaO \cdot SiO_2$ 的生成自由能与温度关系线在 1250°C 时应与生成 $2CaO \cdot SiO_2$ 的关系线相交。由此即可得到如图 2 中所示的关系线。

(8) 反应:

$CaO + MgO + SiO_2 \rightleftharpoons CaO \cdot MgO \cdot SiO_2 (CMS)$ 是用文献 [5] 所列数据算出的: $\Delta H_{298}^\ominus = -115.4 \text{ kJ/mol}$ (-27600 cal/mol), $\Delta S_{298}^\ominus = 2.3 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ [$0.55 \text{ cal/(mol} \cdot \text{K)}$], $\Delta G_{298}^\ominus = -116.1 \text{ kJ/mol}$ (-27760 cal/mol)。然后用文献 [12] 所列热容关系式, 算出 1273K 时 $\Delta G^\ominus = -116.8 \text{ kJ/mol}$ (-27910 cal/mol)。

其他一些复合氧化物的生成自由能与温度关系线的来源或计算

也依据有关资料^①。

从图 1、图 2、图 3 与图 4 可以看出, 温度对氧化物生成复合氧化物的自由能是有影响的, 特别是对有 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 ZrO_2 、 BeO 与 FeO 参加的反应影响较大。

从图 1 所示各种由氧化物生成硅酸盐的标准自由能变化的大小, 可以排列出在不同温度时氧化物的酸碱性强弱次序。例如在 1000°C 时, 从偏硅酸盐可排列出:

Al_2O_3 、 ZrO_2 、 CdO 、 PbO 、 MnO 、 CaO 、 BaO 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O

从正硅酸盐可排列出:

BeO 、 FeO 、 ZnO 、 PbO 、 MnO 、 MgO 、 CaO 、 Li_2O

综合以上次序得:

Al_2O_3 、 ZrO_2 、 BeO 、 FeO 、 ZnO 、 CdO 、 PbO 、 MnO 、 MgO 、 CaO 、 BaO 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O

类似的, 从图 2 可以排列出下列氧化物酸碱性强弱次序, 在 1000°C 时为:

P_2O_5 、 V_2O_5 、 B_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 Cr_2O_3 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 ZrO_2

从图 1 ~ 图 4 可以看出, 以不同氧化物作为衡量酸碱性强弱的参比标准时, 氧化物酸碱性强弱次序也将有所不同。其中特别是两性氧化物的次序改变较大。

由于目前从实验测定氧化物生成复合氧化物的生成热或自由能时, 一般误差较大, 约在 $\pm 6.28\text{kJ}$ ($\pm 1500\text{cal}$)。而两性氧化物与

① $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2^{[5]}$, $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2^{[5]}$, $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2^{[5]}$, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2^{[5]}$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2^{[5]}$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2^{[5]}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2^{[10]}$, $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2^{[10]}$, $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2^{[10]}$, $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5^{[10]}$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3^{[9,10]}$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3^{[9,10]}$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3^{[9,10]}$, $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2^{[15]}$, $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2^{[15]}$, $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2^{[15]}$, $\text{CdO} \cdot \text{SiO}_2^{[15]}$, $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2^{[15]}$, $3\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5^{[16]}$, $2\text{MgO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5^{[16]}$, $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2^{[16]}$, $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3^{[16]}$, $\text{FeO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5^{[16]}$, $\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3^{[16]}$, $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3^{[16]}$, $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3^{[16]}$, $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3^{[17]}$, $\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2^{[17]}$, $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2^{[16,17]}$, $3\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3^{[5,10]}$, $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3^{[11,16]}$, $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3^{[11,16]}$, $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3^{[5,11]}$, $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3^{[11]}$, $\text{FeO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3^{[18]}$, $\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2^{[19]}$ 。