

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。

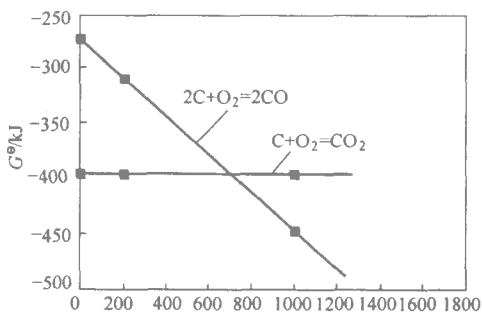
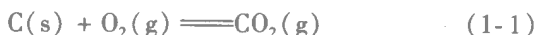


图 1-1 碳的氧化行为与温度关系图

由 C 氧化生成 CO 和 CO₂ 的反应为：

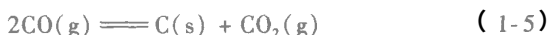


在 1500 ~ 2000K 的温度范围内，反应式 (1-1) 和式 (1-2) 的标准生成自由能 ΔG° 由以下关系表示：

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

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

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：

$$\Delta G_3^\ominus = -38355 + 40.34T \quad (1-6)$$

当反应式 (1-5) 达到平衡时，即 $\Delta G_3^\ominus = 0$ 。求得 $T = 951\text{K}$ (678°C)。这说明，在温度低于 678°C 时， $\text{CO}(\text{g})$ 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 $\text{CO}(\text{g})$ 。

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 $\Delta G_3^\ominus = 0$ ，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 $\text{CO}(\text{g})$ ，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。

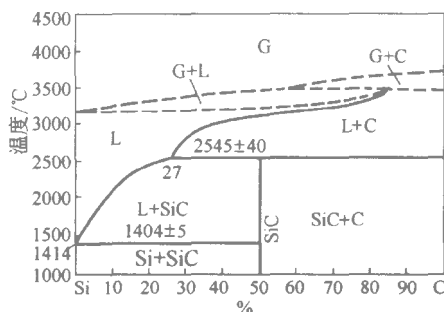


图 1-2 Si-C 系二元相图

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 $p = 0.1 \text{ MPa}$ (1 atm) 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 $p = 10^{-3} \text{ MPa}$ (0.01 atm) 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

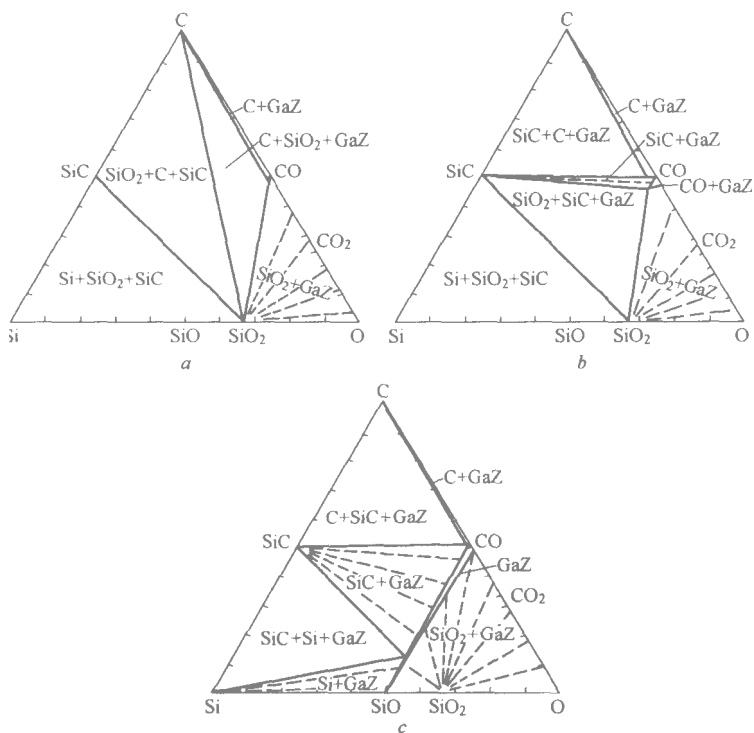
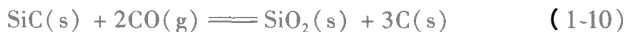


图 1-3 Si-C-O 系相图
(GaZ—气体)

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

= 0.1MPa 的场合，当温度高于 1544°C 时，例如 1900K (1627°C)， SiO_2 - SiC 为稳定系统 (参见图 1-3b)。

根据图 1-3 可以推断，在 $\text{C}(\text{s})$ 共存的 p_{CO} 分压和高温条件下， $\text{SiC}(\text{s})$ 和 $\text{SiO}_2(\text{s})$ 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 $\text{SiO}_2(\text{s})$ 。

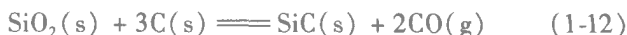
然而, 在没有 $\text{SiC}(\text{s})$ 颗粒的地方也存在 Si 成分的转移, 因而除了上述反应式 (1-10) 之外, 还应考虑通过气相的变化, 即存在 SiO_2 同 $\text{CO}(\text{g})$ 反应生成 $\text{SiO}(\text{g})$ 并沉积 $\text{C}(\text{s})$ (式 (1-8)) 的情况, 由此抑制了 $\text{C}(\text{s})$ 的减少, 并填充气孔 (C 沉积)。反应式 (1-8) 说明, 由 $1 \text{ mol SiC}(\text{s})$ 析出 $2 \text{ mol C}(\text{s})$ 。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:



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



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

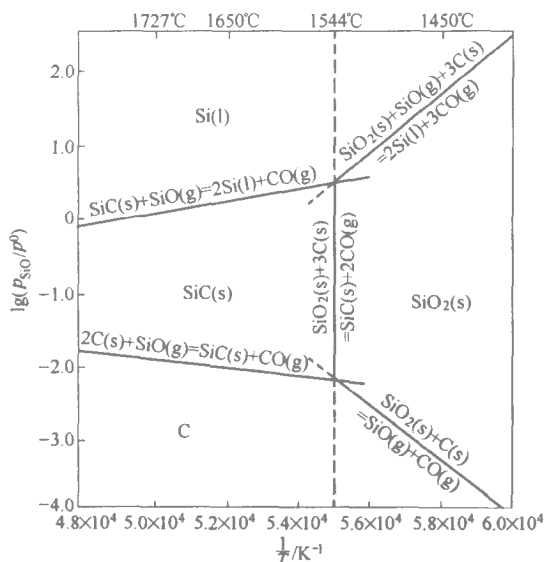
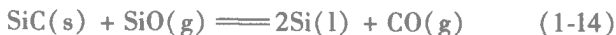


图 1-4 Si-C-O 系在碳过剩存在与 $p_{\text{CO}} = p^0$ 时，
凝聚相稳定存在区域图



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



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



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

由反应式(1-12): $\text{SiO}_2(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{SiC}(\text{s}) + 2\text{CO}(\text{g})$, $\Delta G^\ominus = 603150 - 331.98T$, 以及 SiO_2 、C 和 SiC 都是纯固相(标准态)存在, 而当 $p_{\text{CO}} = 0.1 \text{ MPa}$ 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 气体分压应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

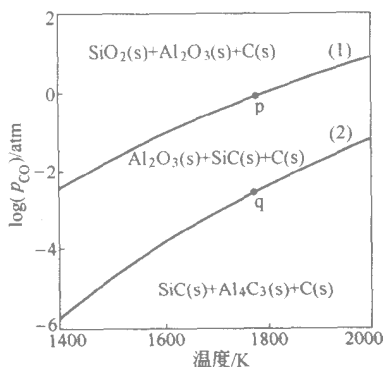


图 1-5 在 Al-Si-C-O 相中凝聚相的稳定范围

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

$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiC} + \text{C}$ 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} 。

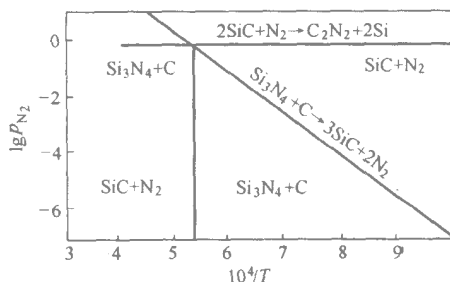


图 1-6 Si-C-N 系统中碳化硅及氮化硅
与碳和氮平衡共存区

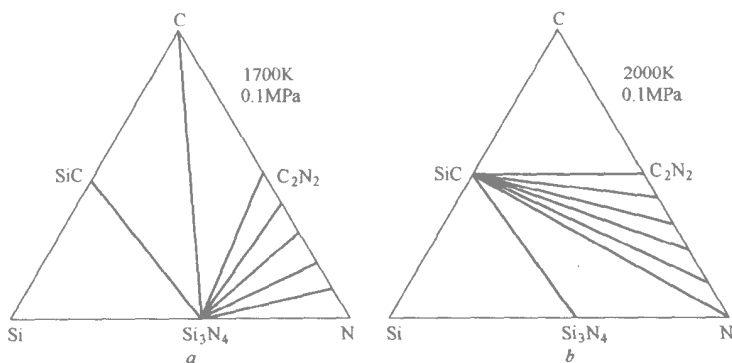
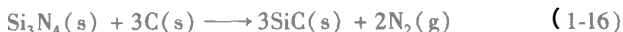


图 1-7 Si-C-N 三元系统的等温断面

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), $\text{SiC} + \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{C}$ 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 $\text{SiC} + \text{C}$ 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 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 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 $p_{N_2} = 0.0661\text{MPa}$, $p_{\text{CO}} = 0.0351\text{MPa}$ 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。

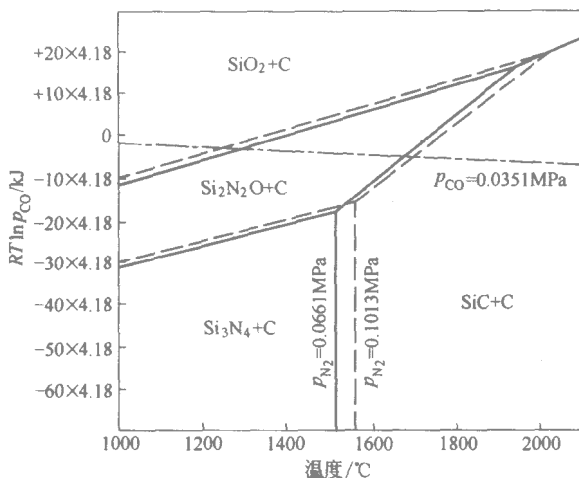


图 1-8 Si-C-N-O 系在 $p_{N_2} = 0.1\text{MPa}$ 或 $p_{N_2} = 0.0661\text{MPa}$ 时, SiC 、 Si_3N_4 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 与 SiO_2 和碳共存的稳定区域图

因为当 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ 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 0.035MPa , 而 $p_{N_2} = 0.065\text{MPa}$ 。从热力学上考虑, 其反应是:

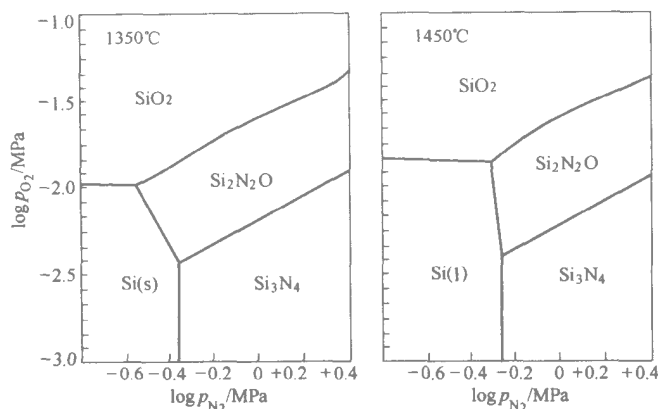
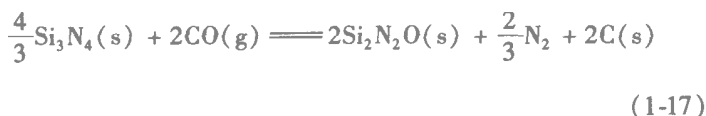


图 1-9 Si-N-O 系在不同温度时，凝聚相稳定存在区域图



这一反应从左到右仅发生在 1550℃ 以下，超过这一温度即与 C 作用，发生以下反应：



由于炼铁操作的温度一般不会高于 1550℃，因而 SiC-Si₃N₄-C 系非氧化物与 Al₂O₃-SiO₂ 系氧化物复合的耐火材料，可作为重要的耐火材料在炼铁工业中应用。

1.7 Al-C-N-O 系

Al-C-N-O 系在 $p_{\text{N}_2} = 0.065\text{MPa}$ 、 0.01MPa 和 0.001MPa 时，Al₂O₃、AlN 和 Al₄C₃ 的稳定存在区域如图 1-10 所示，而在 1600K (1327℃) 时，Al-C-N-O 系的稳定相图如图 1-11 所示。

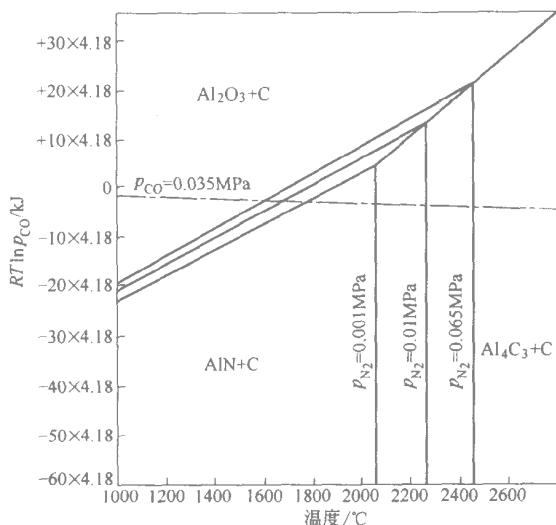


图 1-10 Al-C-N-O 系在 $p_{N_2} = 0.065$ 、 0.01 与 0.001 MPa 时，
 Al_4C_3 、 AlN 与 Al_2O_3 的稳定存在区域

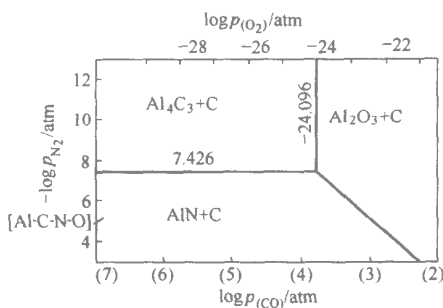


图 1-11 在 1600K 时，Al-C-N-O 系的稳定相图
(1 atm = 0.1 MPa)

由图 1-10 看出，在 $p_{CO} = 0.035$ MPa， $p_{N_2} = 0.065$ MPa 的条件下，当温度低于 1550°C ， Al_2O_3 稳定；当温度在 $1550 \sim 2470^\circ\text{C}$ 之

间时, AlN 稳定; 当温度大于 2470°C 时, Al_4C_3 稳定。

图 1-11 则表明, 在 1327°C 时, $p_{\text{CO}} = 0.035\text{MPa}$, $p_{\text{N}_2} = 0.065\text{MPa}$, CO 不可能还原 Al_2O_3 生成 $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$ 和 $\text{AlN}(\text{s})$ 。但却会发生反应:



成为 Al 防止 C 氧化的主要机理。同时, 也可能发生反应:



可见, 这两幅图对于设计 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C-Al}$ 系耐火材料具有重要意义。

由图 1-11 看出, 在 1327°C (1600K) 时, 在脱 C 层: $p_{\text{N}_2} = 0.065\text{MPa}$, $p_{\text{CO}} = 0.035\text{MPa}$, 由于发生了上述反应, 生成 Al_2O_3 并沉积 C , 在材料内基质中的颗粒之间形成以 Al_2O_3 填充孔隙, 从而降低透气性, 并改善了抗渣性, 同时也提高了强度。

1.8 Mg-C-O 系

MgO-C 之间的共存关系, 主要取决于温度和系统的氧分压 (p_{O_2}), 如图 1-12 所示。当 $p_{\text{CO}} \approx 0.1\text{MPa}$ 时, 在 1600°C 的温度条件下, 例如像转炉 MgO-C 质里衬那样, 计算 MgO-C 层内各气体分压为:

$$p_{\text{CO}} = 0.1\text{MPa}$$

$$p_{\text{Mg}} = 6.6 \times 10^{-4}\text{MPa}$$

$$p_{\text{O}_2} = 5.6 \times 10^{-17}\text{MPa}$$

由图 1-12 看出, 在炼钢条件下, MgO-C 则可共存。然而,

当 $p_{O_2} = 5.6 \times 10^{-17} \text{ MPa}$, 在温度高于 1750°C 时, 二者将不能共存。这就解释了 MgO-C 质 VOD 钢包衬应控制操作温度不超过 1750°C 的原因。

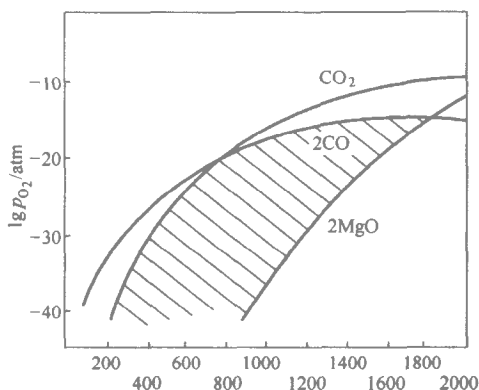


图 1-12 MgO 与 C 的稳定关系
(斜线区域为 MgO-C 稳定范围)
($1 \text{ atm} = 0.1 \text{ MPa}$)

1.9 Mg-Al-C-O 系

向 MgO-C 系中加入 Al (相当于 MgO-C 质耐火材料中添加了抗氧化剂金属 Al 粉) 的凝缩相和 CO(g) 分压与温度的关系如图 1-13 所示。该图表明, 在炼钢温度下, ($p_{\text{CO}} = 0.1 \text{ MPa}$) , MgO-C-Al 系将转化为稳定的 MgO-Sp-C 或者 $\text{MgO-Al}_4\text{C}_3\text{-C}$ 系 (在有 C 过剩时)。

而以 Mg 代替 Al 作为 MgO-C 质耐火材料抗氧化剂时, Mg(g) 平衡蒸气压如图 1-14 所示。图中表明, 当 MgO-C 材料中存在 Mg 时, 在炼钢条件下 ($p_{\text{CO}} = 0.1 \text{ MPa}$, $T \geq 1600^\circ\text{C}$) 就不会发生 $\text{MgO(s)} + \text{C(s)} \longrightarrow \text{Mg(g)} + \text{CO(g)}$ 反应, 也就是说, MgO-C 反应由于添加 Mg 而得到抑制。

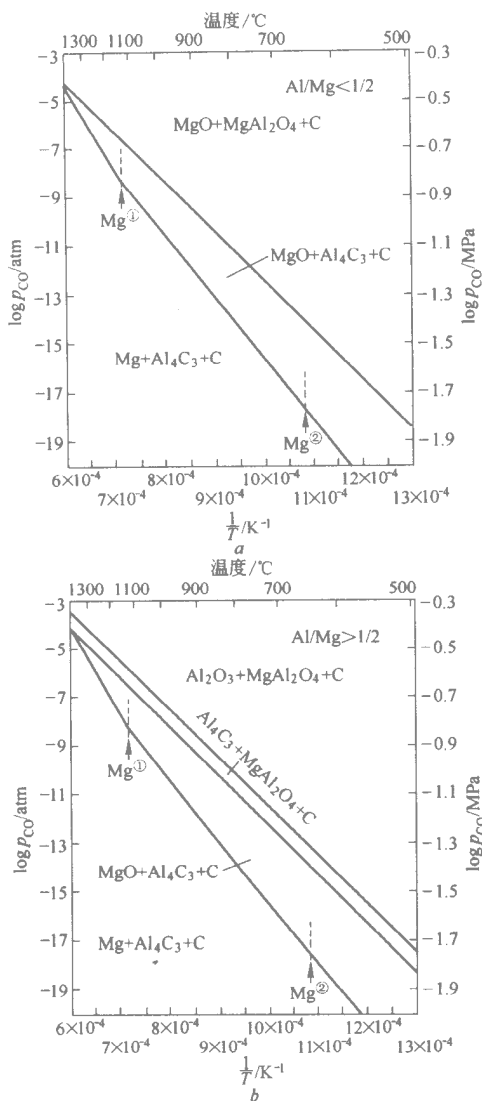


图 1-13 Mg-Al-C-O 系统中凝缩相和 CO 分压与温度的关系

(1 atm = 0.1 MPa)

①—D. p. of Mg; ②—m. p. of Mg

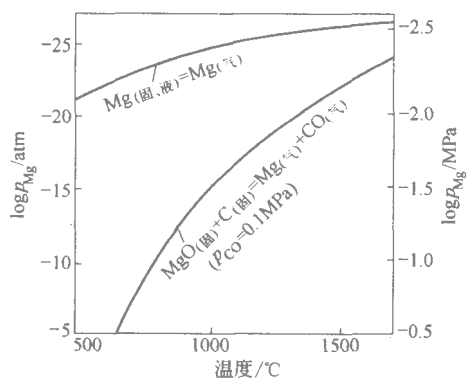


图 1-14 $\text{Mg}_{(\text{固}\cdot\text{液})}$ 及来自 MgO 和 C 共存的 $\text{Mg}_{(\text{气})}$ 平衡蒸气压
($1 \text{ atm} = 0.1 \text{ MPa}$)

2 Al_2O_3 ($-\text{SiO}_2$)-SiC 质不定形耐火材料

SiC 同 Al_2O_3 - SiO_2 物系进行复合所获得 Al_2O_3 - SiO_2 -SiC 系列不定形耐火材料,是氧化物与非氧化物复合不定形耐火材料中一类重要的不定形耐火材料,其用途非常广泛。鉴于 SiC 在其中的重要作用,首先介绍 SiC 的有关情况。

2.1 SiC 的应用及其主要性质

2.1.1 SiC 的应用

SiC 具有优良的物理化学性能,作为重要的工业原料得到广泛的应用。它的主要用途有三方面:

- (1) 用于制造磨料磨具;
- (2) 用于制造电阻发热元件-硅炭棒、硅炭管等;
- (3) 用于制造耐火材料。

作为特种耐火材料,它在钢铁冶炼中用作高炉、化铁炉等冲压、腐蚀、磨损严重部位的耐火里衬材料 在有色金属(锌、铝、铜)冶炼中作冶炼炉炉衬、熔融金属的输送管道、过滤器、坩埚等 在空间技术上用作火箭发动机尾喷管、高温燃气透平叶片;在硅酸盐工业中,大量用作各种窑炉的棚板、马弗炉炉衬、匣钵;在化学工业中,用作油气发生、石油气化器、脱硫炉炉衬等。

当 SiC 同其他耐火原料复合时,又可以制造许多类型的复合耐火材料,而且有广泛的用途。在不定形耐火材料中,由于含 SiC 的不定形耐火材料的热导率高,线膨胀系数小,而且具有高耐磨损性和几乎不同高炉炉渣等低碱度熔渣反应等特性,因而,含 SiC 不定形耐火材料已经广泛应用于钢铁工业、垃圾焚烧炉、