

文章编号:1005-0299(2000)04-0030-05

不烧 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ 质耐火材料在水蒸汽中的抗氧化性能

程乃良¹, 徐桂英², 杜鹤桂³, 崔泽南⁴

(1. 上海梅山集团公司炼钢厂, 江苏 南京 210039; 2. 北京科技大学无机非金属材料系特陶研究室, 北京 100083; 3. 东北大学, 辽宁 沈阳 110006; 4. 衡阳钢管厂, 湖南 衡阳 420001)

摘要: 不烧 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ 质耐火材料是针对高炉炉身下部的工作条件开发的一类新型耐火材料, 水蒸气氧化是该部位内衬材料蚀损的主要原因之一. 对该种耐火材料在水蒸气环境下的抗氧化性能进行了热力学分析, 并进行了一系列的等温氧化性能实验. 实验结果表明: 该种铝碳耐火材料在高温下有保护型氧化的特征, 其氧化后的抗折强度有所提高, 在水蒸气中具有较好的抗氧化性能. 此外, 根据其氧化规律建立了不烧 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ 质耐火材料的氧化动力学模型.

关键词: 高炉; 不烧 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ 砖; 水蒸气; 氧化性能

中图分类号: O614.51; O642.5; O643.13 文献标识码: A

Oxidation character of $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ refractory used in blast furnace in water vapor

CHENG Nai-liang¹, XU Gui-ying², DU He-gui³, CUI Ze-nan⁴

(1. Steel Making Plant, Shanghai Meishan Group Corporation, Nanjing 210039, China; 2. Laboratory of Special Ceramics and Powder Metallurgy, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083, China; 3. Northeastern University, Shenyang 110006, China; 4. Hengyang Steel Pipe Plant, Hengyang 421001, China)

Abstract: Presents the oxidation thermodynamic analysis of unsintered $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ by water vapor performed through a series of isothermal oxidation experiments and concludes that this kind refractory show protecting oxidation character, and their strength after the oxidation experiment is a little improved, and so, they are good at oxidation in water vapor.

Key words: blast furnace; unsintered $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ brick; water vapor; characteristics

随着能源紧张, 高炉容积的扩大, 尤其是采用喷吹天然气、氧气、煤粉及高风温等高炉强化冶炼措施, 高炉内衬尤其是炉身下部内衬的使用条件日益严酷, 高炉寿命严重缩短, 给各钢铁企业带来的不利影响越来越突出. 目前高炉炉体寿命最短

的部位是炉腹至炉身下部, 解决问题的重要途径之一是提高该部位的内衬耐火材料的质量. SiC 材料被认为是较为适用耐火材料. 可该系列材料的主要问题是成本较高, 尤其是对一些中小型企业的中小型高炉难以承受. 为此我国耐火材料的科研工作者推出了一系列用于高炉炉身下部的不烧 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ 质耐火材料.

关于 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ 质耐火材料的抗氧化性能及

其机理已有报导^[1~8] 其中只有文献 [6, 7] 是关于不烧 Al₂O₃-C 砖的. 其所研究的各种 Al₂O₃-C 质耐火材料的原料组成, 制造工艺不尽相同, 并且还没有针对这类材料的氧化性能进行详细研究的报道. 本文只对其中一种不烧 Al₂O₃-C 质耐火材料在水蒸气环境下的抗氧化性能在氧化热力学和动力学两方面进行研究.

1 Al₂O₃-C 质耐火材料的氧化热力学分析

表 1 是该种 Al₂O₃-C 质耐火材料的组成. 在氧化过程中参与反应的组元应该有石墨 C 和 SiC, 在水蒸气环境下可能发生的主要氧化反应和相应的标准自由能-温度关系式如表 2^[4, 8] 所示.

表 2 可能发生的氧化反应式和与其相应的标准自由能(ΔG°)-温度(T)表达式^[4, 8]

Table 2 Oxidation reactions possible to occur and related functions of ΔG°(T)^[4, 8]

反 应	标准自由能-温度式 ΔG°(×4.183kJ)	允许发生的 温度/K	序 号
1/2C _(s) + H ₂ O _(g) = 1/2CO ₂ + H ₂	16225.0 - 17.15 T	T ₁ ≥ 946.06	(1)
C _(s) + CO ₂ = 2CO	39810.0 - 40.87 T	T ₂ ≥ 1000.00	(2)
1/2SiC _(s) + H ₂ O _(g) = 1/2SiO ₂ + 1/2C + H ₂	-40050.0 + 6.60 T	T ₃ ≤ 6068.18	(3)
1/3SiC _(s) + H ₂ O _(g) = 1/3SiO ₂ + 1/3CO + H ₂	-15987.5 - 7.27 T	任何温度	(4)
1/4SiC _(s) + H ₂ O _(g) = 1/4SiO ₂ + 1/4CO ₂ + H ₂	-14072.5 - 3.41 T	任何温度	(5)
SiC _(s) + CO ₂ = 2C + SiO ₂	-103910.0 + 40.03 T	T ₆ ≤ 2595.80	(6)
1/3SiC _(s) + CO ₂ = 4/3CO + 1/3SiO ₂	-7347.5 - 14.74 T	任何温度	(7)

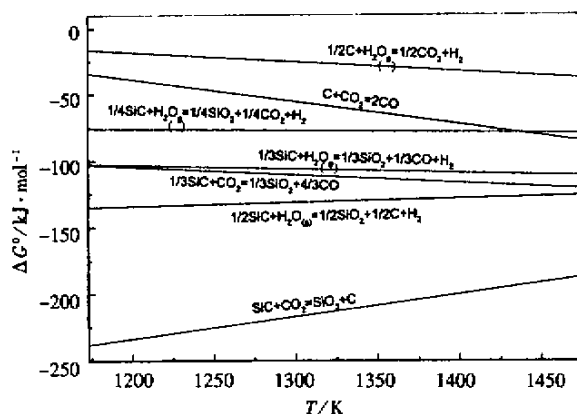


图 1 各 ΔG°_i-T 在 1 173 ~ 1 473 K 的温度范围内关系图
Fig. 1 Relation between ΔG°(T) and T during 1 173 ~ 1 473 K

实际上, SiC 的氧化并不是一步完成的, 一般认为它是通过中间产物 SiQ_(g) 完成的. 在水蒸气环境下可能发生的中间反应及与其相应的 ΔG°-T 关系式和允许发生反应的温度 T 如表 3 所示.

SiC 的氧化过程可分为两类, 即以 SiQ_(g) 或雾状 SiO₂ 分散相为氧化产物的连续型氧化和以致密的

表 1 Al₂O₃-C 质耐火材料的主要物质组成 w(B)/%

Table 1 Main composition of Al₂O₃-C refractory

Al ₂ O ₃	石墨 C	SiC	SiO ₂
56	24	6	10

从上述计算结果可以看出各反应在实验温度范围内都是可能发生的. 将上述关系式在 1 173 ~ 1 473 K 的温度范围内作图, 得到标准自由能 ΔG°(×4.183 kJ)-温度关系图(图 1). 从图 1 可见, 在水蒸气环境下碳化硅较石墨碳更容易氧化, 由于碳的氧化产物为 CO 或 CO₂ 气体, 其飞离原始反应物, 将使材料失重; SiC 的氧化产物为固体 SiO₂ 和 CO, CO₂ 气体, 将使材料增重. 由碳化硅首先氧化生成的 SiO₂ 可能会阻碍氧化气氛对材料基体的扩散, 因此足够多及合理分布的 SiC 在合适的氧化条件下可能会阻碍材料的氧化失重.

SiO₂ 固相为氧化产物的保护型氧化. 具体属于哪一类氧化, 在一定的温度条件下取决气相的氧势. 在一定条件下, 两类氧化过程可以互相转化.

从 T₈, T₉ 的值可知, SiC 要在 1 205.49 ~ 472.95 K 以上才能发生氧化生成 SiQ_(g). 因此, SiC 要在较高的温度下才能起保护性氧化的作用.

将反应 (8)~(14) 的 ΔG° 在 1 173 ~ 1 473 K 的温度范围内对温度 T 作图, 可得图 2. 从图 2 可以看出, 在 1 473 K 以下只有 SiC 在水蒸汽下较碳更易氧化; SiQ_(g) 在任何气氛、温度下都很容易氧化生成 SiO₂. 因此, SiC 一旦氧化生成 SiQ_(g), 会很快进一步氧化成 SiO₂, 故这一过程不会成为限制环节.

上述生成 SiQ_(g) 的化学反应不仅与温度有关, 还与气相的氧分压有关, 可通过各反应的等温方程进行分析研究. 然而, 在高炉炉身下部的强还原气氛条件下, SiQ_(g) 含量极低, 使铁水中的硅含量维持在较稳定的低水平.

在高温下, 材料中 Al₂O₃ 与氧化反应生成的

表 3 可能形成 SiO_g 的氧化反应式与其相应的标准自由能 - 温度表达式^[8]

Table 3 Oxidation reactions possible to occur to form SiO_g and related functions of ΔG°(T)^[8]

反 应	标准自由能 - 温度式 ΔG°(×4.183kJ)	允许发生的 温度/K	序 号
SiC _(s) + H ₂ O _(g) = SiO _(g) + H ₂ + C	49005.0 - 33.270 T	T ₈ ≥ 1472.95	(8)
1/2SiC _(s) + H ₂ O _(g) = 1/2SiO _(g) + 1/2CO + H ₂	40727.5 - 33.785 T	T ₉ ≥ 1205.49	(9)
1/3SiC _(s) + H ₂ O _(g) = 1/3SiO _(g) + 1/3CO ₂ + H ₂	24271.6 - 20.033 T	T ₁₀ ≥ 1211.56	(10)
SiO + H ₂ O = SiO ₂ + H ₂	- 129418 + 45.750 T	T ₁₁ ≤ 2828.81	(11)
SiO + CO ₂ = SiO ₂ + CO	- 121318 + 38.730 T	T ₁₂ ≤ 3132.40	(12)
2SiO + CO ₂ = 2SiO ₂ + C	- 282626.0 + 118.34 T	T ₁₃ ≤ 2388.63	(13)
SiO + CO = SiO ₂ + C	- 161228 + 79.600 T	T ₁₄ ≤ 2024.48	(14)

SiO_{2(s)} 还可能发生如下反应：

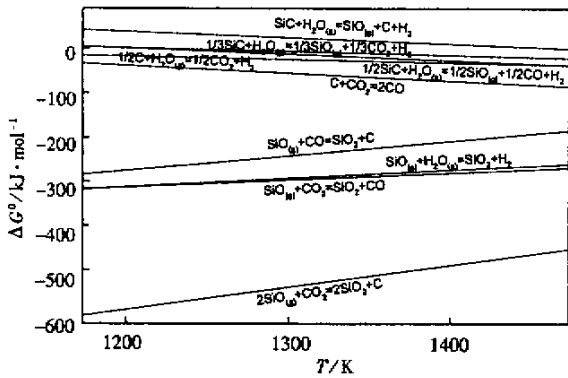
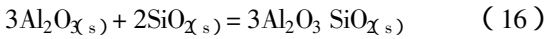
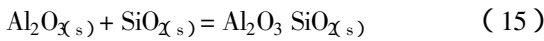


图 2 各 ΔG°i - T 在 1 173 ~ 1 473 K 的温度范围内关系图
Fig.2 Relation between ΔG° - i(T) and T during 1 173 ~ 1 473 K

其相应的标准反应自由能与温度的关系式及 ΔG°i ≤ 0 时其相应的温度 T 为：

$$\Delta G^{\circ 15} = - 8803.08 + 3.89T \text{ (J/mol)} \quad (17)$$

$$T \leq 2264.52 \text{ K}$$

$$\Delta G^{\circ 16} = 8596.07 - 17.40T \text{ (J/mol)} \quad (18)$$

$$T \geq 493.99 \text{ K}$$

由式(17)(18)的温度值可知,在实验温度下,反应(15)(16)是完全可以进行的.实际上,莫来石一般在 1 473 K 开始生成,到 1 923 K 时完成.此时呈微晶状.当温度超过 1 973 K 时,结晶发育良好.其煅烧升温速度,最高烧成温度,在最高温度下的保温时间及冷却速度和烧成气氛都直接影响其形成和晶体发育长大^[9].

2 氧化性能实验

实验是在密封的管式高温电阻炉内完成的.采用恒温失重法测定氧化实验前后试样的质量变化.称重设备采用 TG328A 型电光分析天平,其精度为 0.01 mg.称重后测定试样氧化前后的抗弯强

度及其变化.对氧化试验前后的试样进行 X 射线衍射分析的具体步骤如下：

(1)实验前,先将耐火砖切块并磨,抛光成表面光滑的、尺寸为 10 mm × 10 mm × 50 mm 的长方条形试样,并于 200 °C 下在烘箱内烘 12 h；

(2)将每种砖的一组(四个)试样在室温下放入电阻炉内；

(3)为模拟高炉内衬在 N₂ 保护下烘炉的实际条件,向炉内通入 N₂,以保护试样不被氧化；

(4)以 10 °C/min 的速度升温,分别于 1 173 K, 1 273 K, 1 373 K, 1 473 K 恒温,并通入水蒸汽,具体氧化条件见表 4；

表 4 氧化实验条件

Table 4 Condition for oxidation experiments

氧化介质	温度范围/	介质流量/	反应时间/
	K	ml·min ⁻¹	h
373 K 水蒸汽	1 173 ~ 1 473	400	4, 8, 12

(5)达指定的氧化时间后,停止通入氧化介质,改通 N₂ 保护,并将试样随炉缓慢冷却至室温后,取样,测定其表面尺寸和质量,并计算其单位面积失重率 x

$$x = (W_0 - W_t) / S \quad (19)$$

式中:W₀ 与 W_t 分别为试样的起始和氧化 t(h) 后的质量(g),S 为试样的起始面积.以四个试样的平均值为最后的实验结果；

(6)氧化后的试样在 Astron 微型压力实验机上,采用 3 点弯曲的方式,跨距 30 mm,加载速度为 3 N/min,测定其抗弯强度；

(7)对氧化前后试样的粉末进行 X 射线衍射分析.

3 实验结果及讨论

3.1 经水蒸汽氧化后试样粉末的 X 射线衍射分析

图 3 为经水蒸汽氧化后 12 h 试样粉末的 X 射

线衍射分析结果.

从 X 射线衍射结果可以看到 经 1 473 K 的水蒸汽氧化 12 h 后其组成为: Al₂O₃、3Al₂O₃ · 2SiO₂ 和 SiO₂ · (1 - x) Al₂O₃. 其中的石墨 C 和 SiO₂ 含量都很少, 几乎为零.

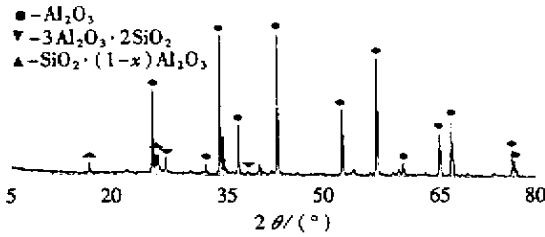


图 3 在水蒸汽中氧化 12 h 后试样粉末的 XRD 图

Fig.3 XRD pattern of sample oxidized in water vapor for 9h among them

3.2 升温过程中试样质量的变化

图 4 是试样的升温特性曲线. 从中可知, 在升温过程中材料的质量发生了一定的变化, 表现为失重, 并且随温度的升高而升高. 其原因可以解释为, 该材料为不烧砖, 因此在升温过程中要产生结晶水等的挥发, 而且氮保护气氛中极微量的氧也会对材料中的碳起氧化作用, 而引起烧损.

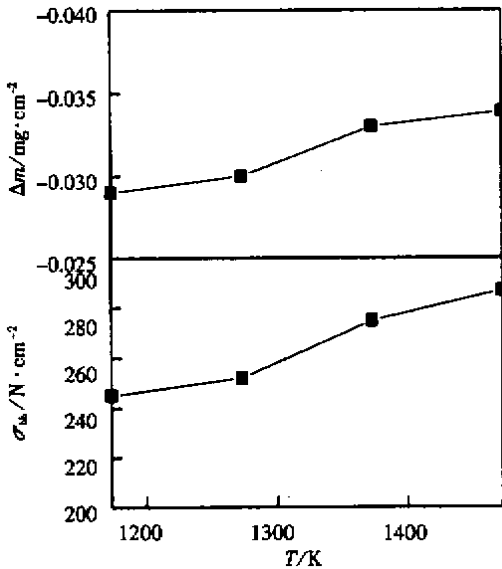


图 4 升温过程中试样失重率(Δm)和残余强度(σ_{sb})的变化

Fig.4 Weight loss and residual strength of samples during temperature rise

3.3 在不同温度下的水蒸汽中的氧化特性

在不同温度下的水蒸汽中氧化后的单位面积失重和残余强度值随时间的变化曲线如图 5 所示.

由图 5 可以看出, 其失重与时间呈曲线规律变化, 为保护型氧化, 但失重随温度的升高而增加较多. 其原因是在含氧量较高的情况下, 材料中的

碳损失较大, 尤其是在二氧化硅保护层还未形成前. 并且, 温度越高碳的氧化损失也越大, 因为碳的氧化自由能随温度的升高而下降.

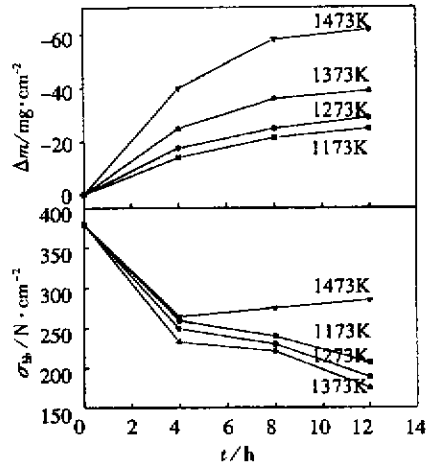


图 5 试样经不同温度水蒸气氧化后的失重率和残余强度随氧化时间的变化

Fig.5 Weight loss and remain strength of samples after being oxidized in water vapor at different temperature versus oxidation time

相应的残余强度仅在 1 473 K 氧化后期由于有较多的二氧化硅生成略有升高. 而在其它较低温度下, 由于温度越高碳的氧化损失越多, 而二氧化硅的生成量很少, 使强度随时间下降, 而且温度越高强度下降越多.

4 氧化动力学分析

气固反应的过程中, 通常有如下步骤: (1) 吸附现象包括吸附和解吸 (2) 在界面上或均相区内原子进行化学反应 (3) 在固体界面上或均相区内形成新物相的核即成核反应 (4) 物质通过界面或均相区的运输, 包括扩散和迁移.

从 Al₂O₃ - C 类耐火材料的氧化动力学来看, 其氧化机理比较复杂, 其中发生的主要反应是碳的氧化损失或碳化硅的氧化增重. 从其氧化实验结果、图 5 可见, 氧化失重随时间的变化, 故以石墨碳的氧化失重为主. 以氧化反应的失重率(x)变化作为氧化反应过程(时间 t 和温度 T)的函数, 应能反映出其氧化反应的动力学过程. 对图 5 在不同温度下获得的氧化结果进行数学回归, 得到回归方程如表 5 所示. 从中可见其为一级氧化反应.

对表 5 中各方程对时间 t 求导数, 得到氧化速率(dx/dt)与时间(t)的数学关系式及相应的

速率常数 k ,如表 6 所示.

表 5 在不同温度下的氧化方程

Table 5 Oxidation functions at different temperatures

氧化温度/K	$x - t$ 方程
1 473	$\ln[66.26 / (66.18 + x)] = t / 3.1256$
1 373	$\ln[41.84 / (41.82 + x)] = t / 3.2181$
1 273	$\ln[31.72 / (31.78 + x)] = t / 3.7834$
1173	$\ln[28.79 / (28.80 + x)] = t / 4.4534$

表 6 在不同温度的氧化速率方程及相应的速率常数 k

Table 6 Oxidation rate functions and related rate constants at different temperatures

氧化温度/ K	$x - t$ 方程	k
1473	$\ln[66.26 / (66.18 + x)] = 1 / 3.1256$	0.3199
1373	$\ln[41.84 / (41.82 + x)] = 1 / 3.2181$	0.3107
1273	$\ln[31.72 / (31.78 + x)] = 1 / 3.7834$	0.2643
1173	$\ln[28.79 / (28.80 + x)] = 1 / 4.4534$	0.2245

根据已求出的不同温度下的反应速率常数 k ,作出 $\ln k - 1/T$ 的关系图(图 6). 从中可见,在不同的温度范围, 1 173 ~ 1 273 K 和 1 273 ~ 1 473 K, 该 $Al_2O_3 - C$ 材料的氧化机制不同. 根据 Arrhenius 公式:

$$k = A \exp[- E / (RT)] \quad (20)$$

或

$$\ln k = A - E / (RT) \quad (21)$$

式中: E 为表观活化能 ($kJ \cdot mol^{-1}$); $R = 8.314 (kJ \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$ 为气体常数; A 为待定常数 (h^{-1}).

分别求出图 6 中两段直线的回归方程

$$\ln k = - 7 365.8 - 593.9 (1 / T), \quad (22)$$

$$\ln k = - 7 210.3 - 2 601.9 (1 / T), \quad (23)$$

因为方程的导数为 $(- E / R)$, 进而求出两段的表观活化能分别 $4 937.68 J/mol$ 和 $21 632.20 J/mol$. 说明在 1 373 K 以上, 反应由扩散控制; 在低于 1 373 K 时, 反应由化学反应所控制^[10].

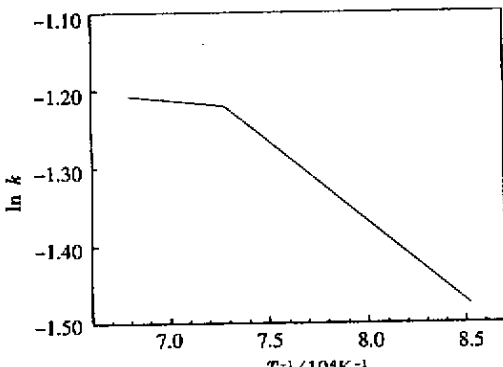


图 6 $\ln k - 1/T$ 关系图

Fig. 6 Relation pattern between $\ln k$ and $1/T$

5 结 论

(1) 根据热力学分析, 在高温的水蒸汽环境中, 在 $Al_2O_3 - C$ 耐火材料中加入的碳化硅可以起到防止碳氧化的作用;

(2) 该种铝碳耐火材料在水蒸汽中具有较好的抗氧化性能, 因为在高温下有保护型氧化的特征;

(3) 在模拟高炉使用环境的水蒸汽条件下, 其氧化在水蒸汽温度高于 1 373 K 时为内扩散控制, 而在 1 373 K 以下时为化学反应控制.

参考文献:

[1] 徐延臻, 焦鸿阁, 沈继耀. 铝碳材料的渣蚀、氧化和工艺控制[J]. 耐火材料, 1987(6): 44-47.

[2] 陈肇友. 含碳耐火材料中添加剂的热力学行为[J]. 耐火材料, 1988(2): 51-54.

[3] 山本宪治, 三宅和信, 大手彰, 等. $\beta - Si_3N_4$ 添加した混铁车用 $Al_2O_3 - SiO_2 - C$ れんが[J]. 耐火物, 1991, 43(8): 400-404.

[4] 山口明良. 含炭素耐火物における金属、炭化物、窒化物および酸化物の安定性に及ぼす酸素分圧と窒素分圧の影響[J]. 耐火物, 1986, 38(4): 232-241.

[5] 山口明良. 含炭素耐火物におはるアルミニウム及びアルミニウム化合物の反応過程の熱力学解析[J]. 耐火物, 1986, 38(8): 506-512.

[6] 董致和. 高炉铝碳砖 - 高炉内衬更新换代的新材料[J]. 炼铁, 1993(增刊), 14-17.

[7] 董致和. 高炉铝碳砖抗氧化性能的理论分析[J]. 炼铁, 1993(增刊), 24-31.

[8] STULL D R. JANAF Thermodynamical Tables[M]. [s. l.]: National Bureau of Standards, 1971.

[9] 任国斌. $Al_2O_3 - SiO_2$ 系实用耐火材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988.

[10] 黄希祐. 钢铁冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1981.

(责任编辑 吕雪梅)

不烧Al2O3-C质耐火材料在水蒸汽中的抗氧化性能

作者: [程乃良](#), [徐桂英](#), [杜鹤桂](#), [崔泽南](#)
 作者单位: [程乃良\(上海梅山集团公司炼钢厂, 江苏南京 210039\)](#), [徐桂英\(北京科技大学无机非金属材料系特陶研究室, 北京 100083\)](#), [杜鹤桂\(东北大学, 辽宁沈阳 110006\)](#), [崔泽南\(衡阳钢管厂, 湖南衡阳 420001\)](#)
 刊名: [材料科学与工艺](#) **ISTIC** **EI** **PKU**
 英文刊名: [MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY](#)
 年, 卷(期): 2000, 8(4)

参考文献(10条)

1. [徐延臻;焦鸿阁;沈继耀](#) 铝碳材料的渣蚀、氧化和工艺控制 1987(06)
2. [陈肇友](#) 含碳耐火材料中添加剂的热力学行为 1988(02)
3. [山本宪治;三宅和信;大手彰](#) β -Si3N4添加した混铁车用Al2O3-SiO2-Cれんが 1991(08)
4. [山口明良](#) 含炭素耐火物における金属、炭化物 窒化物および酸化物の安定性に及ぼす酸素分圧と窒素分圧の影響 1986(04)
5. [山口明良](#) 含炭素耐火物におはるアルミニウム及びアルミニウム化合物の反応过程の熱力学的解析 1986(08)
6. [董致和](#) 高炉铝碳砖-高炉内衬更新换代的新材料 1993(z1)
7. [董致和](#) 高炉铝碳砖抗氧化性能的理论分析 1993(z1)
8. [Stull D R](#) JANAF Thermodynamical Tables 1971
9. [任国斌](#) Al2O3-SiO2系实用耐火材料 1988
10. [黄希祐](#) 钢铁冶金原理 1981

本文读者也读过(10条)

1. [赛音巴特尔](#), [张作泰](#), [李文超](#) AlON-VN耐火材料的研制[会议论文]-2004
2. [李君](#), [王俭](#), [钟香崇](#) MgO-SiC复合材料烧结与显微结构的研究[会议论文]-1999
3. [徐桂英](#), [崔泽南](#), [程乃良](#), [杜鹤桂](#) 不烧Al2O3-C质耐火材料在水蒸气中的抗氧化性能[期刊论文]-[北京科技大学学报](#)2001, 23(4)
4. [张洪雷](#), [徐国涛](#), [王悦](#), [刘国明](#) 高炉硬质压入修补料的研究与应用[会议论文]-2005
5. [黄足兵](#), [马钢](#)2500 m3高炉压入造衬实践[期刊论文]-[炼铁](#)2000, 19(4)
6. [褚富山](#), [Chu Fushan](#) 红外吸收测定铝质耐火材料中碳[期刊论文]-[理化检验-化学分册](#)2000, 36(8)
7. [李远兵](#), [李楠](#), [阮国智](#) 还原性气氛下铝热还原法制备Al2O3-TiB2复合陶瓷的热力学分析[期刊论文]-[武汉科技大学学报\(自然科学版\)](#)2004, 27(3)
8. [陈元峻](#), [姚金甫](#), [田守信](#), [张永明](#), [冯慧俊](#) 宝钢用后高炉主沟浇注料的开发利用研究[会议论文]-2007
9. [姚均迪](#), [徐尔理](#), [许恒](#), [邱福建](#) 宇航员应急溅落海面的医疗救护工作的准备与展开[期刊论文]-[东南国防医药](#)2006, 8(2)
10. [曲殿利](#), [孙加林](#), [洪彦若](#), [钟香崇](#), [祝少军](#), [魏同](#) Al2O3-SiO2质材料抗Al2O3附着的研究[期刊论文]-[耐火材料](#)2003, 37(2)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_clkxygy200004007.aspx