

从热力学计算分析给高铬耐火材料烧结的一些建议

钱跃进¹⁾ 蒋明学²⁾ 李柳生¹⁾

1) 洛阳理工学院 材料科学与工程系 河南洛阳 471023

2) 西安建筑科技大学 材料科学与工程学院 陕西西安 710055

摘要 在埋碳、1 500 ℃时 Cr₂O₃ 可致密烧结,研究表明在该温度的 H₂ 气氛中 Cr₂O₃ 也可致密烧结。而高铬耐火材料则在 1 700 ℃左右、在燃料燃烧形成的弱还原气氛中烧结 10 h 仍难以致密烧结,其显气孔率约 18%。高铬耐火材料主要应用于水煤气气化炉,炉内温度约 1 500 ℃,环境气氛是 CO、H₂,这也正是致密铬耐火材料的烧结条件。致密铬耐火材料的显气孔率小于 10%,在水煤气气化炉中使用,高铬耐火材料可能会产生二次烧结引起炉体耐火材料产生结构破坏。从热力学计算分析表明,高铬耐火材料在水煤气气化炉内使用是安全的,这从另一个侧面说明,在由燃气燃烧形成的弱还原气氛中,高铬耐火材料难以烧结致密,采用新的烧结工艺可提高高铬耐火材料的体积密度。

关键词 高铬耐火材料,烧结,还原气氛,体积密度,热力学计算

高铬耐火材料是在氧化气氛下难以烧结致密^[1],现多采用在燃料燃烧形成的弱还原气氛于 1 650 ~ 1 750 ℃超高温烧结的方法,但材料的显气孔率仍高达 18% 或更高。

Willim C^[2] 和 P D Ownby 等^[3] 研究认为:当炉内氧分压处于 Cr-Cr₂O₃ 平衡氧分压时,氧化铬材料能在较低温度致密烧结。山口明良^[4] 研究发现,在埋碳、1 500 ℃时 Cr₂O₃ 可致密烧结。埋碳方法在工业上更容易实现,工业化生产的致密铬耐火材料就是在埋碳条件下烧结的,烧结过程中碳及反应产生的碳化物因仅限于试样表面,对试样内部的烧结不起作用,对试样内部烧结产生影响的实际是 CO 气体。梁永和采用复合埋层烧结得到致密 Cr₂O₃ 烧结骨料就是这个原因^[5];耿可明^[6] 采用 H₂ 保护在 1 550 ℃烧结得到致密 Cr₂O₃ 烧结体也说明,在 Cr₂O₃ 烧结过程中,还原气体是促进 Cr₂O₃ 烧结的根本原因。钱跃进^[7] 讨论了气氛对高铬耐火材料烧结的影响,从热力学计算分析 CO 可还原 Cr₂O₃,促进 Cr₂O₃ 致密烧结,并在纯 Cr₂O₃ 致密骨料的烧结中得到验证。推测:致密铬耐火材料和高铬耐火材料也都可采用 CO 还原气氛低温致密烧结。

N₂。图 1 是在埋碳条件下根据表 1 中 CO 还原 Cr₂O₃ 的各反应式计算出的 ΔG_T⁰-T 图。从图 1 看出,当温度大于 1 500 K 时,在埋碳或碳维持的 CO 还原气氛中,CO 可以还原 Cr₂O₃ 生成碳化物或金属 Cr。

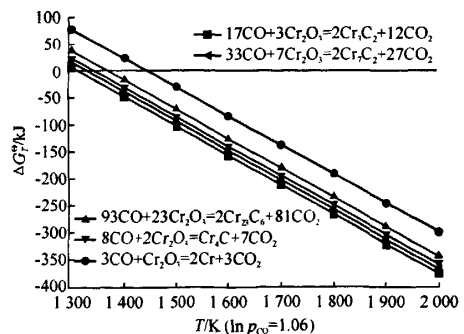


图 1 在埋碳条件下,CO 还原 Cr₂O₃ 各反应的 ΔG_T⁰-T 曲线
1.2 CO 气氛中 Cr₂O₃ 的烧结

当系统内的氧分压大于 Cr-Cr₂O₃ 平衡氧分压时,难以得到致密烧结试样^[4];埋碳对 Cr₂O₃ 具有非常强的还原烧结作用,这远大于同温度时因气相中富氧产生的缺陷扩散产生的烧结作用^[4-5];在碳维持的 CO 强还原气氛中,Cr₂O₃ 同样也可在较低的温度下致密烧结,其烧结效果与埋碳烧结相同^[9]。由此可判

1 CO 对 Cr₂O₃ 的还原及助烧结作用

1.1 CO 对 Cr₂O₃ 的还原

埋碳烧结时,试样周围空气的主要成分变为 CO、

* 钱跃进:男,1969 年生,博士,讲师。
E-mail: qianyuejin166@126.com
收稿日期:2010-07-18

编辑:黄卫国

表1 Cr-Cr₂O₃系统可能发生的化学反应及其ΔG_T⁰-T关系

编号	反应式	标准吉布斯自由能	适用温度范围/K
1	$\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$	$-281\ 884.55 + 85.918T$	298 ~ 2 500
2	$\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$	$172\ 961.45 - 177.728T$ $168\ 298.79 - 172.334T$	298 ~ 1 100 > 1 100
3	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 33/7\text{CO} \rightleftharpoons 2/7\text{Cr}_7\text{C}_3 + 27/7\text{CO}_2$	$75\ 894.3 + 145.442T$	298 ~ 1 600
4	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 17/3\text{CO} \rightleftharpoons 2/3\text{Cr}_3\text{C}_2 + 13/3\text{CO}_2$	$-15\ 271.88 + 228.742T$	298 ~ 1 500
5	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 93/23\text{CO} \rightleftharpoons 2/23\text{Cr}_{23}\text{C}_6 + 81/23\text{CO}_2$	$150\ 283.1 + 90.378T$	298 ~ 1 800
6	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{CO} \rightleftharpoons 1/2\text{Cr}_4\text{C} + 7/2\text{CO}_2$	$139\ 213.6 + 86.61T$	298 ~ 1 600
7	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} \rightleftharpoons 2\text{Cr}(\text{s}) + 3\text{CO}_2$	$274\ 506.89 + 2.049T$ $272\ 654.04 + 5.022T$	298 ~ 1 000 1 000 ~ 1 800
8*	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} \rightleftharpoons 2\text{Cr}(\text{g}) + 3\text{CO}_2$	$1\ 051\ 700 - 271.47$	298 ~ 2 000
9*	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3/2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CrO}_3(\text{g})$	$520\ 460 - 101.67$	1 000 ~ 2 000
10*	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CrO}_3(\text{g}) + 3\text{CO}$	$1\ 362\ 400 - 357.57$	1 000 ~ 2 000

*热力学数据来自文献^[8]。

断,现有的高铬和致密铬耐火材料在燃料形成的弱还原气氛中难以烧结致密,而在碳维持的CO气氛或埋碳条件下烧结是合理的选择。

按照这种烧结方法,在碳管炉中采用CO还原气氛烧结纯Cr₂O₃试样,在1 500℃烧结2 h即可达到同温度下埋碳烧结的效果。现有致密铬耐火材料也是采用埋碳调节炉内气氛烧结,根据该试验结果,也可以采用碳维持的CO还原气氛烧结。采用这种烧结方法得到的高铬耐火材料的体积密度应该比燃气燃烧产生的弱还原气氛、1 700℃ 10 h烧结试样的高,且与现有高铬耐火材料烧结方法相比降低了烧结温度,缩短了烧结时间,有利于降低烧结能耗;与埋碳烧结致密铬耐火材料相比较,减少烧结时碳的消耗,又可以提高炉内有效烧结空间;且根据尹洪基等人的研究^[10],还原气氛烧结得到的高铬试样抗熔渣渗透性能高于1 700℃空气中烧成的试样。因此,这种烧结方法具有较好的经济效益。

2 H₂对Cr₂O₃的还原及助烧结作用

耿可明^[6]采用流动H₂气氛在电炉中烧结Cr₂O₃,得到高体积密度的烧结体。同样,根据热力学计算,H₂可还原Cr₂O₃生成金属Cr^[11]。H₂与CO一样都是强还原气体,都可促使Cr₂O₃致密烧结。

采用H₂还原Cr₂O₃时,系统很快就达到平衡,这是因为生成极少量的H₂O会使反应条件变化,反应不能持续。在流动的H₂中,反应产生的H₂O随排空气流放出,整个烧结体系满足H₂还原Cr₂O₃的条件,可促进试样致密烧结;若在封闭体系中,则H₂还原Cr₂O₃受到反应生成H₂O的影响达到平衡状态,该平衡相当于Cr-Cr₂O₃的平衡,可促进Cr₂O₃致密烧结。

但当系统中的H₂O存在使H₂O/H₂大于H₂还原Cr₂O₃的H₂O/H₂,H₂不能还原Cr₂O₃,则促烧作用就会受到影响,可能不会促进Cr₂O₃致密烧结。

但若系统中有固定碳存在,高温时碳与H₂O发生C + H₂O = H₂ + CO的反应,减少反应系统中H₂O的含量,可降低体系中H₂O的分压,使H₂还原Cr₂O₃的反应正向进行。

当然,在试样内部也因反应生成气体不能及时扩散而处于反应平衡状态,可促进Cr₂O₃致密烧结。

3 高铬耐火材料生产烧结方法分析

现有高铬耐火材料都采用高温(或超高温)、长时间烧结,其主要原理是:在烧结初期,Cr₂O₃的烧结是受离子的体积扩散影响,受氧离子扩散控制;烧结温度越高,对扩散传质有利。只要有足够高的温度和长的保温时间,在氧化气氛下,Cr₂O₃同样也可以烧结致密,这是目前高铬耐火材料工业化生产的唯一方法^[12]。

当然,现有采用燃料燃烧形成的弱还原气氛中CO/CO₂或H₂/H₂O都不能满足CO或H₂还原Cr₂O₃的条件,难以还原Cr₂O₃,也不能促使Cr₂O₃的致密烧结。

但通过梁永和^[13]与山口明良^[14]分别在不同烧结气氛烧结试样对比,发现氧化气氛烧结的试样与烧结前相比尺寸变化很小;而还原气氛烧结试样则变化很大。图2是作者在模拟工业生产的弱还原气氛烧结高铬耐火材料试样基质的SEM照片:基质原始组成为纯的未预烧Cr₂O₃细粉,试样中的大晶粒是采用强还原气氛预烧的骨料,细小颗粒是试样中的基质部分。与图3的试验用Cr₂O₃原料SEM相比,在弱还原气氛烧结时,试样中基质小颗粒产生了长大,但颗粒之间结合不致密,与接触颗粒间产生离子扩散传质引

起颈部长大的烧结机制相吻合。烧结后,颗粒之间中心距并未发生明显变化,这与梁永和研究一致。

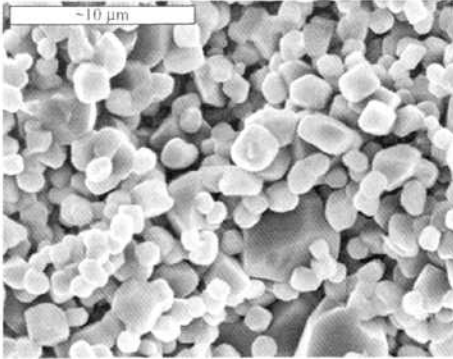


图2 在1650 °C 2 h 弱还原气氛烧结试样基质的SEM照片

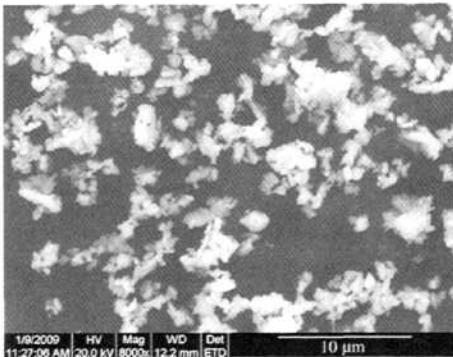


图3 试验用Cr₂O₃原料的SEM照片

图4是在CO强还原气氛1600 °C 2 h 烧结得到致密Cr₂O₃骨料的SEM图,与1650 °C 2 h 弱还原气氛烧结试样的基质相比较,可以看出:在强还原气氛中烧结试样致密得多,颗粒之间结合紧密,且颗粒粒度比弱还原气氛烧结试样大得多。

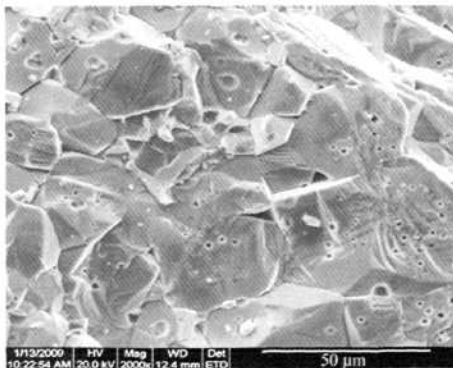


图4 在强还原气氛1600 °C 2 h 烧结试样的SEM照片(2000 ×)

同样的,根据试样成型最紧密堆积原理,试样中的颗粒约占65%左右,基质细粉约占35%左右。现在高铬耐火材料颗粒都选用电熔骨料,体积密度约为 $5.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,显气孔率几乎为0,烧结后试样的显气

孔率约18%;以此反推,试样基质部分的气孔率大于50%。按照纯 Cr_2O_3 细粉压制成型时体积密度约 $2.65 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 计算,高铬试样成型后,试样的体积密度是 $4.24 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$;而经历了1700 °C 10 h 弱还原气氛烧结后,试样的体积密度约 $4.26 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ^[15-16],基质部分几乎没有烧结。因此,现有工业化的高铬耐火材料烧结方法是不科学的,除了使制品具有一定的力学性能外,并不促进制品烧结。

若按照烧结骨料的方法烧结高铬耐火材料,则可显著促进试样基质的烧结。以烧结后基质的相对密度达到80%、电熔骨料体积密度 $5.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 计算,则试样体积密度可达 $4.797 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,这比现有致密铬耐火材料的密度还略高^[12]。

4 高铬耐火材料使用安全性分析

从上述热力学计算分析看:高铬耐火材料在水煤浆气化炉内使用时可能产生二次烧结,从而导致气化炉结构破坏。但从实际使用效果看,并未发生这种因炉内 CO 、 H_2 气氛引起的炉体结构破坏的现象。这是不是热力学计算有问题呢?

这还要从水煤浆煤气化炉的生产条件说起:

水煤浆气化炉是生产煤气和 H_2 的设备,主要原料是煤和 H_2O 。水煤浆气化炉在正常工作时,原料水煤浆和气化剂纯氧在工艺烧嘴内混合,雾化后高速进入气化炉瞬间点火^[17-18]。为了更好地提高燃料利用率,一般水煤浆中 H_2O 和通过喷嘴送入炉内的 O_2 所带的氧大于煤完全气化为 CO 所需要的氧,即 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 、 CO_2/CO 不能分别满足 H_2 、 CO 还原 Cr_2O_3 的条件,不会在炉内形成碳维持的强还原气氛,不能通过这种方式促进高铬耐火材料的二次烧结。

作者也对在氧化气氛或弱还原气氛中烧结过的氧化铬试样,在碳管炉的强 CO 还原气氛中再烧结,发现二次烧结并不能提高试样的体积密度。这可能是:在初次烧结时,依靠扩散传质或蒸发凝聚传质,虽然不能减小颗粒之间的中心距使试样产生烧结收缩,但可改变颗粒之间气孔的形状,提高颗粒之间的结合力和试样的强度,颗粒之间是离子键结合;二次烧结时,碳维持的 CO 还原气氛可还原 Cr_2O_3 产生蒸发凝聚传质改善孔结构,但不能破坏颗粒间的结合键,不能二次烧结致密化。高铬耐火材料的生产和应用与该现象吻合,即使炉内气氛达到碳维持的还原气氛(不正常操作),也不会使高铬砖再次烧结发生设备耐火内衬坍塌的严重事故。

因此,在水煤浆气化炉内使用的高铬耐火材料是安全的。

5 建议

(1)埋碳致密烧结 Cr_2O_3 的实质是 CO 对其还原作用产生的,从理论上分析:在碳维持的 CO 、 H_2 还原气氛中都可致密烧结 Cr_2O_3 骨料及其制品,并在 Cr_2O_3 骨料的烧结中已经证实。这种烧结方法可应用于高铬和致密铬耐火材料的烧结,且烧结试样的性能较优越。因此,现有工业化生产高铬耐火材料的烧结方法是不合理的,应该采用新的烧结方法;致密铬的埋碳烧结方法也可改进为新烧结方法。

(2)从热力学分析看,在正常操作条件下,高铬耐火材料在水煤浆气化炉中使用是安全的。当水煤浆气化炉不正常操作时,使用未烧结的高铬耐火材料是不安全的;使用高温烧结的高铬耐火材料是安全的,不会出现二次烧结收缩的现象。

参考文献

- [1] 齐晓青,王玉范,张宏达. 烧成温度对高铬砖显微结构的影响[J]. 耐火材料,2003,37(2):66-68.
- [2] Willim C Hagel, Jorgensen P J, Tomalin D S. Initial sintering of $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ [J]. J Amer Ceram Soc,1966,49(1):23-26.
- [3] Ownby P D, Jungquist G E. Final Sintering of Cr_2O_3 [J]. J Amer Ceram Soc,1972,55(9):433-436.
- [4] 山口明良. の炭素粉末中における烧结[J]. 窑业协会誌,1980,88(4):184-190.
- [5] 梁永和,孙承绪,李楠,等. 一种氧化铬材料的烧结方法:中国, CN 1191210C[P]. 2005-03-02.
- [6] 耿可明. 氧化铬制品的一种烧结方法:中国, ZL200510107260. X [P]. 2007-07-04.
- [7] 钱跃进,蒋明学,李柳生. 从热力学计算分析气氛对高铬耐火材料烧结的影响[J]. 硅酸盐学报,2009,37(9):1526-1530.
- [8] Malcolm W. Chase. NIST-JANAF Thermochemical Tables [M]. Fourth Edition. Maryland, NIST, 1998, 968.
- [9] 钱跃进,蒋明学,冯秀梅. 一种氧化铬骨料致密烧结方法:中国, 200910023744. 4 [P]. 2010-02-10.
- [10] 尹洪基,耿可明,石鹏坤,等. 还原气氛对高铬砖性能的影响[J]. 耐火材料,2010,44(2):119-122.
- [11] 钱跃进,蒋明学. 从热力学计算分析 H_2 气氛下 Cr_2O_3 (高铬材料)的烧结机制[J]. 武汉理工大学学报,2009,10.
- [12] 梁永和. Cr_2O_3 及其复合材料的烧结、显微结构和性能研究[D]. 上海:华东理工大学,2002.
- [13] 梁永和,李楠,钱新伟,等. 低温合成高铬烧结料[J]. 耐火材料,2001,35(4):199-201.
- [14] Akira Yamaguchi. Densification of $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ceramics by sintering[J]. J Amer Ceram Soc,1981,4:C-67.
- [15] 段勤国,刘会林,王丽萍. 水煤浆加压气化炉用高铬耐火材料[J]. 耐火材料,2007,41(5):391-393.
- [16] 朱冬梅,聂成元. 国产耐火砖在德士古水煤浆气化炉的使用[J]. 大氮肥,2002,25(2):88-90.
- [17] 吕运江,潘荣,吕传磊,等. 德士古煤气化工艺运行方式总结[J]. 化肥工业,2008,35(1):42-45.
- [18] 黄剑平. 德士古水煤浆气化装置气化炉过氧问题的探讨[J]. 大氮肥,2009,32(2):88-90.

从热力学计算分析给高铬耐火材料烧结的一些建议

作者: [钱跃进](#), [蒋明学](#), [李柳生](#)

作者单位: [钱跃进, 李柳生 \(洛阳理工学院材料科学与工程系 河南洛阳 471023\)](#), [蒋明学 \(西安建筑科技大学 材料科学与工程学院 陕西西安 710055\)](#)

本文读者也读过(10条)

1. [幸伟](#), [马春武](#), [徐永斌](#), [卢志文](#) [连铸结晶器内钢液流动控制技术及应用现状](#)[会议论文]-2010
2. [李心慰](#), [李志坚](#), [吴锋](#), [徐娜](#) [矾土基浇注料基质浆体 \$\zeta\$ 电位和流变特性的研究](#)[会议论文]-2010
3. [王海梅](#), [王刚](#), [王来稳](#), [王龙庆](#), [周继伟](#), [姜欣](#) [Mo3Al8的自蔓延燃烧合成](#)[会议论文]-2010
4. [熊继全](#), [蒋明学](#), [彭云涛](#), [代洁](#), [黄刚](#) [添加物对Al2O3-TiN复合材料强韧性的影响](#)[会议论文]-2010
5. [金鹏](#), [姜泽毅](#), [张欣欣](#) [钢铁制造系统的热力学分析](#)[会议论文]-2010
6. [崔晓军](#), [马卫兵](#), [徐跃华](#) [耐火纤维防护涂层](#)[会议论文]-2008
7. [胡鹏](#), [侯峰](#), [段斌文](#), [徐跃华](#) [陶瓷纤维材料在出口集合管中的应用](#)[会议论文]-2008
8. [罗明](#), [李亚伟](#), [桑绍柏](#), [赵雷](#) [高温下埋碳床中多壁碳纳米管的结构演变及抗氧化性研究](#)[会议论文]-2010
9. [叶国田](#), [贾全利](#), [李素平](#), [刘新红](#), [黄亚冬](#), [陈留刚](#), [许大燕](#) [耐火材料研究中的几个问题和体会](#)[会议论文]-2010
10. [刘新](#), [曲殿利](#), [李志坚](#) [尖晶石粒度分布对镁质制品热震后强度的影响](#)[会议论文]-2010

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Conference_7353079.aspx