

耐火材料工艺原理

譚丙煜

科学出版社

前　　言

近十余年来，我国在耐火材料的生产技术和科学的研究方面，获得了许多重大的成就，改变了原来的落后面貌，已经在祖国的社会主义建設事业中发展成为具有相当規模和水平的組成部分。尤其是从国家的資源特点出发，創造出鎂鋁砖和高鋁砖等一系列的新产品，总结出系統的生产經驗，培养出大批的科学技术人員，不論对当前和今后滿足工业和国防建設的需要，或是对提高有关科学技术的水平，均起着重要作用。

著者根据以前为初级研究人員講授基础課和在東北大学院和金属学院兼任耐火材料专业課教席的講稿，加以重新整理和充实修改，编写成本书。希望除叙述耐火材料性質和检验方法，以及各种耐火材料的原料、生产工艺和使用損耗等方面物理化学原理以外，特別介紹国内与耐火材料有关的科学的研究和生产技术的重大成就，同时也編入国外现状和发展动向，以資比較。由于純氧化物特殊耐火材料最近在国外有新的迅速进展，而且在与其他特种陶瓷材料共同研究有关結構、脆性、強度、物理性質、燒結机理等許多問題中，漸已带动形成陶瓷物理的新学科。本书乃对純氧化物特殊耐火材料的工艺、性質和燒結問題等方面，提出一些探討。

有关耐火材料的工艺理論，范围較广，內容較多。本书取材只希望就一些主要問題用簡明的詞句，作必要的深入闡明。至于涉及工艺过程中的設備构造和技术操作等純工艺性的知識，國內譯著較多，而且各厂參差不一，本书只作扼要的記述。

书中引用的外国人名，未予翻譯，均用原名，以免造成譯音不統一之弊。

在本书编写过程中，承中国科学院金属研究所曹子訥同志、硅

內 容 簡 介

本书比較全面地闡述了耐火材料的性質和檢驗方法、以及粘土砖、高鋁砖、硅砖、鎂砖、鎂鋁砖、鎂鉻砖、炭砖、碳化硅砖、輕質砖、耐火混凝土、純氧化物特殊制品等各种主要耐火材料有关原料、生产工艺和使用損毀的物理化学原理，并特別編入了我国重要的科学的研究和生产技术的成就，討論了产品质量改进的方向和国外的发展趋势。

本书可供从事研究、設計、生产、使用耐火材料的科学的研究人員和工程技术人员的参考，也可供高等工业院校的硅酸盐或冶金等专业讲授学习这門专业課程的师生选用。

耐 火 材 料 工 艺 原 理

譚 丙 煙

*

科 學 出 版 社 出 版 (北京朝陽門大街 117 号)

北京市书刊出版业营业許可證出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店總經售

*

1963 年 12 月第 一 版 书名：2824 字数：163,000

1963 年 12 月第一次印刷 开本：850 × 1168 1/32

(京) 0001—3,500 印张：6.5/16 插页：2

定价：1.10 元

酸盐化学与工学研究所陈显求等同志、鞍山钢铁公司雷天壮同志等审阅全稿，并提供许多宝贵的意见，谨致谢忱。

由于著者学识浅薄，重要文献资料搜集不全，内容取材未必妥善，书中定多疏漏甚至错误之处，衷心地希望读者指教，并不吝赐函，以便改正。

著者 一九六三年四月

目 录

前言.....	iii
第一章 緒論.....	1
第二章 耐火材料的性質和檢驗方法.....	9
(一) 化學-矿物組成	10
1. 显微鏡觀察	11
2. X射綫分析	11
3. 差热分析和脫水曲綫	11
4. 电子显微鏡觀察或电子衍射鑑定	11
5. 染色法、測定比重等	11
(二) 組織結構.....	11
(三) 力學性質.....	15
1. 常溫耐压強度	15
2. 裂断模量	16
3. 高溫扭轉彈性	16
4. 楊氏彈性模量	17
(四) 热學性質.....	18
1. 热膨胀系数	18
2. 导热率	21
(五) 高溫使用性質.....	24
1. 耐火度	24
2. 高溫結構強度	27
3. 高溫体积稳定性——残存收縮或膨胀	31
4. 热稳定性	32
5. 抗渣性	34
第三章 硅酸鋁質耐火材料.....	37
(一) $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系平衡图	37
(二) 粘土耐火材料.....	40
1. 原料——耐火粘土	40

(i) 粘土的定义 (ii) 粘土的加热变化 (iii) 粘土的烧结性能 (iv) 粘土的可塑性 (v) 我国东北华北地区耐火粘土的特性	
2. 粘土制品的生产过程	45
(i) 粘土砖的生产工艺流程 (ii) 结合粘土的准备 (iii) 熟料的制备 (iv) 砖坯成型 (v) 砖坯的干燥 (vi) 砖的烧成	
3. 全生料砖	55
4. 轻烧熟料砖	56
5. 不烧砖	56
6. 我国在粘土砖生产工艺中取得的經驗	56
7. 粘土制品的一般性质	57
(三) 高鋁質耐火材料	58
1. 高鋁矿物的特性和加热变化	59
2. 我国高鋁耐火原料	59
3. 高鋁砖的生产工艺	63
4. 高鋁砖的性质	63
(四) 半酸性制品——半硅砖	65
(五) 硅酸鋁質耐火材料的使用	65
1. 高炉用粘土耐火材料	65
2. 热风炉用粘土耐火材料	68
3. 鑄錠用耐火材料	68
4. 高鋁砖在电炉炉頂使用的結果	71
第四章 硅砖	73
(一) 二氧化硅的多型轉变	75
(二) 原料	76
1. 按轉变速度分类	77
2. 按致密程度分类	78
3. 按机械性质分类	78
4. 按剧烈膨胀开始溫度分类	78
(三) 生产工艺	80
1. 矿化剂的选择和矿化作用	81
2. 颗粒組成的选择	82
3. 烧成曲綫的制訂	83
4. 硅砖在烧成过程中主要的物理化学变化	84
(四) 性質	85
(五) 高密度高硅質硅砖	86

(六) 使用情况	87
1. 在平炉炉頂使用	87
2. 在电炉炉頂使用	89
3. 在焦炉中使用	90
第五章 碱性耐火材料	92
(一) 镁质耐火材料	92
1. 原料	92
2. 冶金镁砂	98
3. 镁砖	101
(二) 镁铝砖	106
(三) 镁铬砖、铬镁砖、铬砖	109
1. 铬铁矿原料	110
2. 铬砖	110
3. 镁铬砖和铬镁砖	111
(四) 镁橄榄石结合的镁砖	116
(五) 炼钢平炉镁质炉頂砖的使用情况	117
炼钢平炉碱性砖炉頂使用损毁机理	119
(六) 镁橄榄石质耐火材料	123
(七) 白云石质耐火材料	126
1. 煅烧白云石	127
2. 抗水性白云石砖	129
3. 含游离石灰的白云石质制品	131
4. 使用损毁情况	133
第六章 含碳耐火材料	134
(一) 炭砖	134
1. 生产过程	135
2. 性质	135
3. 在高炉中的应用	136
(二) 石墨耐火制品	137
1. 石墨坩埚	138
2. 石墨-粘土塞头砖	138
(三) 碳化硅耐火材料	139
第七章 轻质耐火材料	144
(一) 分类	145

(二) 使用情况	147
(三) 制造方法	148
1. 可燃或可升华的添加物法	148
2. 泡沫法	150
3. 化学法	150
4. 泡沫熟料法	151
(四) 硅藻土絕热材料	151
(五) 蚊石砖	151
(六) 特殊輕質耐火材料	152
1. 輕質硅砖	152
2. 輕質高鋁砖	153
3. 輕質鎂砖和輕質鉻鎂砖	154
4. 純氧化物輕質制品	154
(七) 性質和檢驗方法的討論	156
1. 导热率	156
2. 最高使用溫度	157
3. 耐火度	158
4. 化学組成	158
5. 容积比重	158
6. 气孔率	158
7. 透气率	158
8. 耐压強度	159
9. 荷重变形溫度	159
10. 热稳定性	159
(八) 耐火涂层	160
第八章 耐火混凝土、搗打料、火泥	161
(一) 耐火混凝土	161
(二) 搗打料	165
(三) 火泥	165
第九章 純氧化物特殊耐火材料	167
(一) 用途	167
1. 高溫容器	167
2. 高溫設備的結構材料	167
3. 噴气发动机和火箭等的高溫部件	167

4. 原子反应堆的中子减速材料和燃料体等	168
(二) 一般工艺过程	168
1. 原料准备	168
2. 成型	169
3. 烧结	171
4. 烧成设备	173
(三) 一般的重要性质	174
1. 高温化学稳定性	174
2. 强度和脆性	177
3. 高温热学性质	180
4. 抗热震性	182
(四) 烧结问题	183
1. 添加物的影响	185
2. 低温煅烧制备活性料粉	188
3. 非化学式金属与氧原子比的原料	190
4. 氧化锆的晶型稳定化	192

第一章 緒論

耐火材料是主要用于热工设备中抵抗高温作用的结构材料和用作其他高温容器或部件的无机非金属固体材料。在冶金（包括钢、铁或有色金属及其合金的冶炼、加工和炼焦等）、硅酸盐（陶瓷、玻璃、搪瓷、水泥等）、化工、动力、机械制造等工业中，均有高温操作过程，其窑炉、燃烧室、熔池、火道、坩埚等热工设备的受热部分，在使用、操作时，受到高温（一般为1000—1800℃）下发生的物理、化学、机械等作用，使结构材料容易熔化软化，或被熔蚀磨蚀，或发生崩裂损坏等现象，不但可能使操作中断，而且沾污物料。因此需要一种具有特殊性能的建筑结构材料，即耐火材料。近二十年来，由于原子能工业和喷气火箭等尖端技术飞速进步提出的需要，以及熔炼难熔金属和特种合金或超纯金属对于容器的严格要求，发展许多耐高温的无机非金属材料，通常称为特殊耐火材料。

工业炉窑等热工设备对耐火材料的性能要求，可以概括为以下几方面：

适应使用条件下的高温作用，不软化不熔融，也就是要求耐火度高。这种不软化不熔融的温度，各国均规定为1580℃（即SK26）以上。因此一般视耐火度不低于1580℃的无机非金属材料为耐火材料。

承受炉窑结构的建筑荷重和操作过程所作用的应力，并在高温下不丧失结构强度，不发生蠕变和不坍塌。即要求常温耐压强度和高温荷重变形温度（或称荷重软化点）高。一般炉窑建筑荷重不超过0.5—1公斤/厘米²，为了使用安全，对耐火材料的要求，则超过此指标。

有均匀的热膨胀和收缩率，且其量不大。在高温下体积稳定，不致产生过大的膨胀应力和收缩裂缝。即要求热膨胀系数和重烧

收縮或膨胀(或称殘存收縮或膨胀)小。

温度急剧变化或受热不均匀时不致破坏崩裂，即耐崩裂性或抗热震性好。

化学性稳定，不受熔融金属、熔渣或炉内气氛的侵蝕，即抗渣性好。

抵抗火焰的冲刷和炉尘炉料的磨蝕，即耐磨性好。

外形整齐，尺寸准确，保証一定的公差，減少砌縫，有合格的缺边掉角、熔洞熔疤、毛縫裂紋等缺陷。

承受可能有的机械振动而不破裂损坏。

此外为了特殊需要，有时还考慮其导热、导电等性质。

以上各点也可以看作評价耐火材料的标准。但是應該理解到很少耐火材料能够完全滿足所有上述的要求，而且由于同一耐火材料在不同使用条件下表現的性能有所不同。如硅砖在淨气氛中甚至可以在其熔点的温度下使用，但与碱性渣相遇，于約 1000°C 即遭損毀。又如炭砖在強还原气氛下可以耐温 3000°C 以上，但在氧化气氛中于 500—600°C 即行燃烧。因此，在选择或評价耐火材料时，必須注意与使用条件相适应，同时又考慮到經濟核算，既不應該不必要地追求过高过全的性能指标，也不應該在某种耐火材料对某一具体使用条件不适应时，而全盘否定这种耐火材料的其他方面的用途。

一般工业国家的耐火材料总产量約有 60—70% 用于冶金工业，而 55—65% 用于鋼鐵工业。因此，冶金工业的发展促进了耐火材料工业的发展。另一方面，耐火材料的新成就，也为冶金技术的进步創造条件。

耐火材料绝大部分是以天然矿石为原料，如耐火粘土、硅石、镁石、白云石等。原料的选择对于耐火材料制品的質量有十分重要的关系，但在原料选定后，使用情况却取决于生产工艺、热工設備的結構和砌砖方法、以及操作制度。

用于純金属或特殊合金熔炼、原子能工业和噴气火箭等尖端技术方面的特殊耐火材料，有純氧化物、碳或石墨和其他人工合成

的难熔化合物(如碳化物、硼化物、氮化物、硅化物……等),以及金属-陶瓷复合材料等。其用量与一般大宗耐火材料相比较,后者以吨计,而特殊耐火材料往往只以公斤或更小额为单位。但由于使用要求严格,制造技术困难,近二十年来各国均极为重视,大量进行研究。现在除制造工艺技术方面有飞速的发展外,特别是为陶瓷学这一学科增添了极端丰富的新内容,已形成了如陶瓷物理化学和陶瓷物理等新学科。

耐火材料可以根据不同角度进行不同的分类:

一、按耐火度可以分为:

普通耐火材料(耐火度由 1580° 至 1770°C);

高级耐火材料(耐火度由 1770° 至 2000°C);

特级耐火材料(耐火度在 2000°C 以上)。

二、按形状和尺寸可以分为标准型砖(有“直形”和“楔形”)和异型砖(包括简单异形、复杂异形、大块异形和实验室或工业用坩埚、炉管等特殊制品)。

三、按制造工艺方法可以分天然岩石锯成、泥浆浇注、可塑成型、半干压型、干压型、捣打、熔铸等制品。

四、按烧制方法可以分不烧砖、烧制砖和熔铸砖等。

五、按耐火基体的化学-矿物组成可以分为以下七大类:

1. 硅质制品(酸性)

硅砖——含 SiO_2 不少于93%;

石英玻璃——含 SiO_2 99%以上。

2. 硅酸铝质制品——以 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ 含量为分类的基准

半硅砖——含 SiO_2 大于65%, Al_2O_3 小于30%;

粘土砖——含 SiO_2 小于65%, Al_2O_3 30—48%;“0”级——

耐火度 $>>1730^{\circ}\text{C}$;“A”级——耐火度 $\geq 1730^{\circ}\text{C}$;

“B”级——耐火度 $\geq 1670^{\circ}\text{C}$;“B”级——耐火度 $\geq 1580^{\circ}\text{C}$ 。

高铝砖——含 Al_2O_3 48%以上,分为48—60%、60—75%、 $>75\%$ 三级,有莫来石砖、刚玉砖等一系列品种。

3. 镁质制品(碱性)

鎂砖(方鎂石砖)——含 MgO 85% 以上。

鎂鋁砖——以鎂鋁尖晶石 ($MgO \cdot Al_2O_3$) 結合的鎂砖。

鎂鉻砖——加鉻鐵矿入燒結鎂砂使其中含 MgO 約 55—80% 和 Cr_2O_3 約 10—30% 的制品。

鉻鎂砖——含 MgO 約 25—55% 和較多量鉻鐵矿的制品。

鎂橄欖石 ($MgO \cdot SiO_2$) 砖——含 MgO 約 35—55%。

白云石制品——含 $MgO > 35\%$, $CaO > 40\%$ 。

还有燒結鎂砂、電熔鎂砂以及以 MgO 为主要組成的其他品种。

4. 鉻砖(中性)——含 $Cr_2O_3 > 30\%$ 。

5. 炭質制品(中性)

炭砖——含碳 70—90%；

石墨制品——含石墨 30% 以上，有粘土結合的制品如石墨-粘土砖和石墨坩埚；以及有机物結合燒制的石墨制品等。

碳化硅制品——有再結晶和无机物結合的两种。

6. 鋯質制品

鋯氧制品；

鋯英石 ($ZrO_2 \cdot SiO_2$) 制品。

7. 特殊純氧化物制品

包括 Al_2O_3 、 BeO 、 CaO 、 CeO_2 、 MgO 、 ThO_2 、 ZrO_2 、 UO_2 等。

其他如碳化物、硅化物、硼化物、氮化物等难熔化合物和金属-陶瓷复合材料也有人列入特殊耐火材料之内。

我国古代耐火材料制造技艺方面，从許多高温操作工艺如冶铁、炼钢、鑄铜、陶瓷、玻璃……等的史实来推断，必然有很好的成就。五千多年以前我国即有陶器，二千多年前即有瓷器，其烧制用的窑炉衬砖和匣钵，均不可缺少耐火材料。明宋应星著“天工开物”(1637)一书中冶鑄第八卷載有炼铜的炭素坩埚含碳 30%，以粉状土混合制成，容量可熔铜十斤，其它炼金、銀、鐵、錫等的熔炼炉則

以粘土制成。所有这些都是說明我国古代在耐火材料方面有杰出成就的明証。

作为我国現代耐火材料工业，據說最早是 1650 年在唐山設厂，供应北京炼制銅币用。解放前我国内地全部冶金等工业甚至一般鍋炉用耐火材料，均由国外輸入。日本帝国主义占领东北期间，曾利用我国东北丰富的耐火原料資源和廉价劳动力，在鞍山、本溪、撫順、大連、沈阳等地設立不少人工操作和劳动条件恶劣的工厂，生产粘土砖、硅砖、鎂砖等。当时最高年产量为 30 万吨，除供应本地需要外，还大量掠夺我国資源，运回日本，并傾銷东南亚各地。至于我国内地仅有少数手工生产的小厂，只能制造一般用于化铁炉和鍋炉等的普通粘土砖，产量极少。

新中国成立后，耐火材料工业蓬勃发展，新建改建和扩建的现代化工厂，根据使用需要和原料情况，合理布署，遍及全国各地，技术創造和新产品不断出現。已經发展成为一个具有相当規模和技术水平的整体体系。目前拥有现代化設備的工厂有鞍鋼耐火材料厂（生产粘土砖、高鋁砖、硅砖和鎂砖等，1955—1956 年投入生产）、大石桥鎂矿（生产鎂質耐火材料，1957 年投入生产）和太鋼、武鋼、包鋼、唐鋼（古冶）、本鋼、撫鋼、大鋼、重鋼以及上海、阳泉、天津、博山等地的耐火材料厂。1958 年大跃进以后兴建的新厂，更如雨后春笋。現在制砖用大型机械設備完全可以自制，现代化工厂可以自行設計，生产技术已步入先进水平的行列，正向全盘机械化自动化迈进。

我国耐火材料的年产量，解放后十余年来增长了数十倍。以 1958 年为例，产量比 1952 年約增长 11 倍，高級制品增长 20 倍以上。机械化程度，以成型为例，1953 年机械成型只有全部产量的 1.7%，至 1956 年即已增长至 50% 以上，目前远远超过此数字。几年来已大规模生产并在使用中卓著成效的新产品有高鋁砖、鎂鋁砖、焦炉硅砖、高密度高硅質硅砖、碳化硅砖、輕質粘土砖和輕質硅砖等。快速烧成也是一項重大的技术革新。各品种的生产工艺均总结出完整的技术操作規程。

国外耐火材料生产約始于 15 世紀，最初均作为某企业的附属部分。专门生产粘土砖的工厂約在 1810 年于德国开始。硅砖于 1822 年在英国南威尔士首先制成，1858 年用于轉炉，1864 年用于平炉。碱性耐火材料大約至本世紀才大量生产。目前各国的耐火材料年产量，以美国最多，超过 1000 万吨，苏联次之。若以一个国家每年的鋼产量和耐火材料总产量折算成每产一吨鋼消耗若干公斤耐火材料相比，则以西德为最低，約为 80—85 公斤。我国較高。由此可以看出我国耐火材料工业尚有必要提高产品質量，进行深入的研究試驗工作。

在耐火材料大規模生产过程中，其主要工序有原料处理、配料、混練、成型、干燥、烧成等。

用于制造耐火材料的各种天然矿石原料由矿山运至耐火材料工厂以后，經過风干粗碎，用人工挑选或其他机械方法冲洗和精选，使原料純淨均匀，不含或少含夹杂物和有害杂质。然后按配料的要求，細粉碎成为各种不同大小顆粒的料粉。原料粉碎設備有顎式破碎机、輶式破碎机、干碾机、球磨机、筒磨机和籠形粉碎机等等。根据不同特性的原料和粗碎細碎的不同要求，分別选用适合的设备。这些机器生产效率較低，电能消耗多，而且机体笨重，工作面积大，飞揚灰尘，运料困难，因此如何改进耐火材料工厂中粉碎設備的生产效率，創造卫生无尘的劳动条件，是值得研究的重要課題。目前有中碎用的錐式破碎机和錘式破碎机，以及細碎用的振动球磨等，外形不大，产量較高，可以試驗采用。

耐火粘土、高矾土、鎂砂和白云石砂等类原料在粉碎之前，还有煅烧成熟料一个重要工序。一般采用堅窯或迴轉窯煅烧。熟料质量严重影响成品性能。国外正在研究沸騰床煅烧熟料。

每批原料还应分析其化学和矿物成分，檢驗各項物理窑业性質，以便調整和控制生产实施。新原料更应系統研究，由实验室以至半工业試驗，制訂新的生产工艺技术操作規程。

配料工序是按原料和添加物（如結合剂、矿化剂等）的要求分量，称量調配；和按原料的粒度要求，調配不同大小的料粉。一般

采用容量配料器（量斗）和重量配料器，前者不十分准确。我国各厂多用磅秤称料配合。

准确配合后的物料进入混練（或称混捏）工序，达到不同大小顆粒的原料以及原料与添加物均匀混合；料粉各部分所含水分均相同；而且工作性能良好的塑性泥料。我們絕大部分工厂均用湿碾机混料，但有产量不高，电量消耗大，并起再度粉碎作用多少破坏原粒度的缺点。苏联多用双輶混料机，虽然可以免除湿碾机的缺点，可是混料质量不如湿碾机可靠，不能完全保証获得均匀致密的塑性泥料。

成型工序的目的是将泥料制成符合一定形状尺寸要求、組織均匀致密、边稜和表面完整平滑而有相当强度的砖坯。一般用人工或机压等方法。人工成型用塑性泥料，我国創造的“三翻四打”的經驗，可以提高成型质量。此方法生产效率低，劳动强度大，只适宜于生产少量而外形复杂或大块制品。机械压型可以按泥料含水多少而分为可塑成型、半干成型和多熟料干压成型等。成型机械有摩擦压砖机、橫杆式压砖机和再压机（如压制流鋼砖、中心砖、漏斗砖、袖砖等）适合可塑成型；水压机、高压（可达 400—450 公斤/厘米²）橫杆压砖机、轉盘压砖机、摩擦压砖机等适合半干成型。外形复杂的异型砖多用可塑成型。为改善制品质量，提高成型压力，用半干成型和多熟料干压成型方法是目前的发展趋势。成型压力一般高达 750—1000 公斤/厘米²。苏联还正在研究压力高至 1500 至 2000 公斤/厘米²的压砖机。但是，應該指出，成型压力增大固然可使砖坯密实，却有一定限度，过大反而有害。除此以外，其他成型方法有搗打等方法。

砖坯在烧制前必須进行干燥至一定含水量。一般采用隧道干燥设备。操作时应根据水分由砖坯中心往外扩散和由表面蒸发的速率加以控制，使之平稳地进行。

烧成是耐火材料生产的最后一道工序，也是关系制品质量最重要的工序。此过程中砖坯在高温下烧結，发生一系列的物理化学变化，成为具备各种要求性能的制品。烧成设备一般用隧道窑、

环窑、倒焰窑等。若就各种类型烧成窑的单位容积产量、燃料消耗和废品率三項指标相互比較，当以隧道窑最好，倒焰窑落后。因此，尽可能改用隧道窑烧成并适当提高烧成温度，已成为改进烧成工序的方向。

总的看来，在生产工艺方面要达到提高耐火材料質量的目的，必須挑选优质原料，仔細加工，細粉碎，均匀混合，高压成型和高温烧成等。

为了不断提高劳动生产率，改进制品质量，并使工人摆脱繁重的体力劳动，还应在現在生产工艺大部分已經机械化的基础上实现单机自动化和逐步达到全盘自动化。在这方面，我們可以大量吸取国外已使用的有效先进經驗和研究成果，充分根据国产原料的特点，力求能适应于各相关工业技术可能提供的条件，在本专业生产技术和研究設計人員力量日益壮大、水平日益提高的情况下，充分发挥我們勤劳智慧和創造精神，一定能够取得更輝煌的成就。