

高等学校教学用书

耐火材料

陈鸿复等编

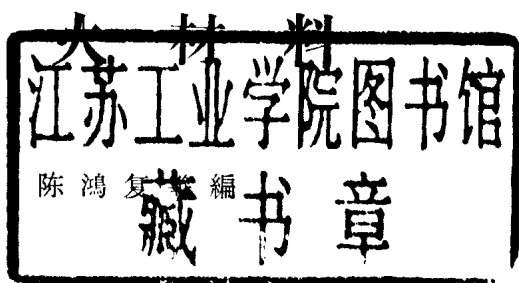


中国工业出版社

高等学校教学大纲



耐



中国工业出版社

本书是在东北工学院和北京钢铁学院合编的耐火材料讲义基础上，由北京钢铁学院陈鸿复、管志安编写的。由东北工学院陆伯之校对。

本书从使用角度出发分析了耐火材料的性能，叙述了耐火材料的选用原则、破损机理及提高使用期限的途径。对于在黑色冶金工业上常用的耐火材料作了专门的介绍。

本书可作为高等冶金学校冶金炉专业的教学用书，也可供钢铁冶金专业学生以及工程技术人员参考。

耐火材料

陈鸿复等编

*

冶金工业部工业教育司编辑（北京猪市大街78号）

中国工业出版社出版（北京佟麟阁路西10号）

北京市书刊出版业营业许可证出字第110号

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ ·印张 $5 \frac{11}{16}$ ·字数144,000

1965年11月北京第一版·1965年11月北京第一次印刷

印数001—890·定价（科五）0.75元

*

统一书号：K15165·4211（冶金-652）

目 录

绪 论	1
第一章 概 述	4
§ 1. 对耐火材料的要求	4
§ 2. 耐火材料的分类	4
§ 3. 耐火材料一般生产过程	6
第二章 耐火材料的性质	12
§ 1. 耐火材料的物理性质	13
§ 2. 耐火材料的工作性质	18
§ 3. 耐火制品的外观检查	28
第三章 氧化硅质耐火材料	30
§ 1. 二氧化硅的多晶转变	30
§ 2. 原料	34
§ 3. 硅砖的生产特点	35
§ 4. 硅砖的性质	37
§ 5. 高硅质高密度硅砖	41
§ 6. 硅砖的使用	41
第四章 硅酸铝质耐火材料	42
§ 1. 粘土质耐火材料	43
§ 2. 半硅砖	56
§ 3. 高铝质耐火材料	56
第五章 镁石质耐火材料	66
§ 1. 氧化镁及 MgO-FeO 、 $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ 、 MgO-CaO-SiO_2 系统	66
§ 2. 原料	69
§ 3. 冶金镁砂的生产及使用	70
§ 4. 镁砖的制造	72
§ 5. 镁砖的性质	75
§ 6. 特殊镁石质制品	80

IV

§ 7. 鎂石质耐火材料及热稳定性鎂鋁磚的应用	83
第六章 白云石质、鎂橄欖石质、鉻鎂质及鋇质耐火材料	87
§ 1. 白云石质耐火材料	87
§ 2. 鎂橄欖石质耐火材料	94
§ 3. 鉻鎂质制品	97
§ 4. 鋇质耐火材料	98
第七章 碳质耐火材料	100
§ 1. 碳质制品	100
§ 2. 石墨-粘土质耐火材料	102
§ 3. 碳化硅质制品	104
§ 4. 渗碳粘土制品	108
第八章 火泥、涂料和耐热混凝土	110
§ 1. 火泥	110
§ 2. 涂料	115
§ 3. 耐热混凝土	117
第九章 絕热材料	125
§ 1. 絕热材料的分类	125
§ 2. 輕质粘土磚	126
§ 3. 其他輕质耐火材料	128
§ 4. 中低温絕热材料	130
§ 5. 絕热材料的性质	132
§ 6. 絕热材料的应用	133
第十章 特种耐火材料	135
§ 1. 高温陶瓷材料	136
§ 2. 金属陶瓷材料	144
第十一章 耐火材料在黑色冶金工业中的应用	147
§ 1. 耐火材料的选用原則	148
§ 2. 提高冶金炉炉衬寿命的措施	149
§ 3. 冶金工厂耐火材料的使用情况	149
§ 4. 耐火材料的保管	160
附 录	
I. 耐火制品的性质	161

II. 絕热材料的性质	168
III. 某些特种耐火材料的性能	170
IV. $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系統中含有方鎂石的平衡 相及平衡相中矿物組成的計算公式	171
V. $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系統中某些矿物熔点和某些 矿物共存时开始出現液相的溫度	173
VI. 氧化气氛中各种耐火材料之間的反应	174

緒 論

冶金炉是冶金生产的重要設備之一。用来建筑炉子的材料統称筑炉材料，它包括耐火材料、絕热材料、建筑材料和金属构件等。因为冶金炉的工作溫度一般都在 1000°C 以上，所以在筑炉材料中以耐火材料为主要部分。

耐火材料对冶金工业极为重要，其重要性主要体现在：

1. 影响炉子生产率。耐火材料质量对炉子生产率影响很大。例如，平炉炉頂采用鎂鋁砖或鎂鉻砖砌筑比采用硅砖炉頂能耐更大的热負荷，炉子生产率可提高 $12\sim 20\%$ 。

2. 影响金属质量。冶炼金属时，耐火材料要和金属直接接触，提高耐火材料质量可以减少金属中的非金属夹杂物的含量。例如，采用高鋁砖代替粘土砖砌筑盛鋼桶后，显著地减少由于耐火材料被侵蝕而进入鋼中的非金属夹杂物，从而提高鋼质量。

3. 影响炉子寿命。例如用碱性耐火材料代替硅砖砌筑平炉炉頂后，炉子寿命显著提高。

4. 影响产品成本。耐火材料质量好，則炉体寿命长，炉子生产率高，单位产品耐火材料消耗量降低，产品成本也就降低。

冶金工业是耐火材料的最大消費者。耐火材料的产量和质量直接影响到冶金工业，特别是鋼鐵工业的发展速度。

耐火材料工业的发展和冶金工业的发展有着密切的关系，解放前由于帝国主义、封建主义和官僚資本主义在中国的統治，我国几乎没有自己的鋼鐵工业，耐火材料工业的产量和規模都很小，設備陈旧落后，技术水平低，劳动条件差，即使很普通的耐火材料都依靠外国进口。解放后，在党的英明领导下，我国耐火材料工业有了巨大的发展，已从残缺不全的极端落后状态，改变并发展成为一个具有相当規模和技术水平的专业部門。在第一个

五年計劃期間，我國耐火材料的產量有了大幅度的增加，並且試制成功了許多新產品，其中大部分已投入了工業生產。1958年以來，在高級耐火材料製造上有了飛躍的發展，普通耐火材料的質量也顯著提高。目前我國已經成功地掌握了鎂鋁磚、高鋁磚、鎂鉻磚、鎂硅磚、碳磚、碳化硅磚、輕質和超輕質磚等許多優質耐火材料的生產。還制成了高純度高密度鎂鋁磚、高密度高爐磚、高密度硅磚、高密度盛鋼桶磚以及氧化物特殊耐火制品等多種耐火材料，可以更好地滿足冶金工業的需要。

隨着生產的發展，在耐火材料製造方面出現了很多先進操作方法。例如粘土磚、硅磚、鎂磚等推廣了快速燒成的新技術，燒成時間大大縮短，提高了窯的生產率，降低了產品成本。在耐火材料使用方面也取得了很大的成就，如在平爐上採用鎂鋁磚作爐頂，以及改進了使用維護技術，我國平爐爐頂壽命有了大幅度上升，許多平爐爐頂壽命都超過一年以上。鞍鋼大型平爐創造了連續煉鋼1210爐；中小型平爐達到2289爐的紀錄。這在世界煉鋼史上也是少有的〔2〕。平爐採用厚層快速燒結爐底後，不但縮短了燒結時間，同時提高了燒結爐底的質量。

我國耐火材料工業的科學技術力量也逐漸強大起來，並得到了很大的發展。在全國範圍內，為了研究耐火材料的生產、使用與新技術已建立起專業的科學研究和設計機構，在高等和中等技術學校中設置了相應的專業。

我國在耐火材料生產和使用方面雖然都取得了巨大的成就，但隨着鋼鐵工業生產技術的進一步發展，尚有很多問題急待解決。例如，強化冶煉及用氧後的爐襯材料問題；真空冶煉和特种合金冶煉所需要的特种耐火材料等。又如爐體壽命較以前有了很大提高，但是耐火材料消耗還比較大，而且各爐子的差距很大。冶金爐的壽命不但決定於耐火材料的質量，並且還與使用、維護有着密切的關係，所以在解決提高爐子壽命的問題上，需要耐火材料生產製造部門和冶金工廠使用部門密切合作，從使用過程中研究耐火制品損壞情況，以便從根本上改進制品的質量；亦需要

认真地研究改进制品的使用方法，采取其他提高炉子寿命的新措施，加强炉体的维修工作等。

对于冶金工作者来说，更重要的是要具备有关耐火材料性能、检验和使用方面的知识，这样有助于在生产实践中分析制品的使用条件，选用合适的耐火材料，研究新的使用方法来提高其使用寿命。本书就是为适应上述需要而编写的。

第一章 概 述

§ 1. 对耐火材料的要求

耐火度不低于 1580°C 的材料称为耐火材料。与其他建筑材料不同，冶金炉及其他热工设备的使用条件对耐火材料提出了一系列特别的要求。

冶金炉和其他热工设备都是在高温下工作的，所以，耐火材料应该在高温时不易熔化；但是，在高温下的耐火材料还要担负一定的压力，所以，要求耐火材料在高温受压的条件下不软化；

在热工设备加热和冷却过程中，温度的变化使耐火材料受热不均匀，从而引起开裂而损坏。因此，耐火材料应具有良好的热稳定性，

在冶金炉中，都有炉渣或燃料灰分生成，它们与耐火材料发生化学反应，从而加剧耐火材料的损坏。耐火材料必须具有良好的抵抗炉渣作用的性能；

大部分耐火材料在高温作用下，会进行再烧结和再致密作用而使体积收缩。少数材料，如硅砖却是体积膨胀。这种体积变化也会损坏热工设备砌体，因此，耐火材料在工作温度下应该体积稳定；

为了提高砌筑质量，必须外形和尺寸准确。

此外，耐火材料应该价格低廉，便于貯放。

但是，至今尚未发现一种耐火材料具有上述的全部要求，能够适用于任何设备。因此在使用耐火材料时，只能根据设备的工作条件和耐火材料的性能进行合理的选择。

§ 2. 耐火材料的分类

除了轻质耐火材料（绝热材料）外，所有耐火材料都可按以

下方法进行分类:

1. 按耐火制品的化学-矿物组成的不同, 可将耐火材料分为以下几类(表 1-1)。

耐火材料按化学-矿物组成分类

表 1-1

硅质制品	硅质 ($>93\% \text{SiO}_2$)
	石英玻璃制品 ($>99\% \text{SiO}_2$)
硅酸铝质制品	半硅质制品 ($>65\% \text{SiO}_2$, $15 \sim 30\% \text{Al}_2\text{O}_3$)
	粘土质制品 ($>65\% \text{SiO}_2$, $30 \sim 46\% \text{Al}_2\text{O}_3$)
	高铝质制品 ($\leq 46\% \text{Al}_2\text{O}_3$)
镁质制品	镁石质(方镁石质)制品 ($\leq 80\% \text{MgO}$)
	白云石制品 ($\leq 40\% \text{CaO}$, $\leq 35\% \text{MgO}$)
	镁橄榄石制品 ($35 \sim 55\% \text{MgO}$)
	铬镁制品 ($10 \sim 30\% \text{Cr}_2\text{O}_3$, $30 \sim 70\% \text{MgO}$)
碳质制品	石墨制品 ($20 \sim 70\% \text{C}$)
	焦炭制品 ($70 \sim 90\% \text{C}$)
	碳化硅制品 ($30 \sim 90\% \text{SiC}$)
锆质制品	锆英石制品 ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$)
	氧化锆制品 (ZrO_2)
氧化物	氧化铍、氧化钍、氧化铈等
其 他	钨、硼、钽、钼的氮化物、碳化物; 钼、锆的硼化物等

2. 按耐火度不同,耐火制品可分为:普通耐火制品 ($1580 \sim 1770^\circ\text{C}$)、高级耐火制品 ($1770 \sim 2000^\circ\text{C}$) 和特级耐火制品 ($> 2000^\circ\text{C}$)。

3. 按形状和尺寸不同,耐火制品可以分为:普型制品、异型制品和特型制品。

4. 按加工方式不同,耐火制品可分为:不烧制品、烧成制品和熔铸制品。

§ 3. 耐火材料一般生产过程

耐火材料一般生产流程如图 1-1 所示。

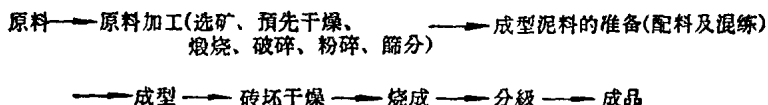


图 1-1 耐火材料一般生产流程

一、原料

制造不同耐火制品，需要采用具有不同化学-矿物组成的原料。耐火材料的原料对制品的产量、质量具有决定性的意义，只有优质的原料加上合理的制造工艺才能制造出优质的耐火制品。

对耐火材料原料的要求，首先要有适宜的化学-矿物组成，杂质含量应少，而且杂质分布愈均匀愈好；此外，应该资源丰富，开采方便，成本低廉，因为耐火制品生产成本很大程度上决定于原料的价格。

二、原料加工

1. 原料的煅烧 生产粘土制品时先将粘土煅烧成熟料，生产镁质制品时，需将菱镁矿经高温煅烧成死烧镁石，生产其他耐火制品时，原料的煅烧也是很重要的工序。

2. 破碎、粉碎和筛分 有些耐火原料可以直接锯切加工成规定尺寸的制品使用，如叶蜡石、滑石、泡砂石等。但是，大部分耐火材料却很难这样做。为了制得合乎规定性能和尺寸的制品，必须将原料破碎、粉碎至一定颗粒大小，为以后配料，成型作准备。原料颗粒大小按各种耐火制品的工艺要求确定。为了制得一定致密度的制品，可将粉碎粒度分为大、中、小三种。生产时采用的最大颗粒称为极限粒度或临界粒度，其大小取决于制品的外形尺寸及其他性能，对不同制品有不同的大小。将不同组分的大、中、小颗粒按要求配合在一起，才能制造出符合规定致密

度的制品，生产上称为颗粒配比。若采用相同粒度的颗粒，成型后制成的耐火制品不会具有高的致密度，只有大颗粒间的空隙为中小颗粒填充时才能得到致密的组织结构，只有合适的颗粒配比才能在較低的成型压力下，获得致密的砖坯。确定某种耐火制品应采用何种颗粒配比时，做不同粒度的堆积密度試驗是很有意义的。

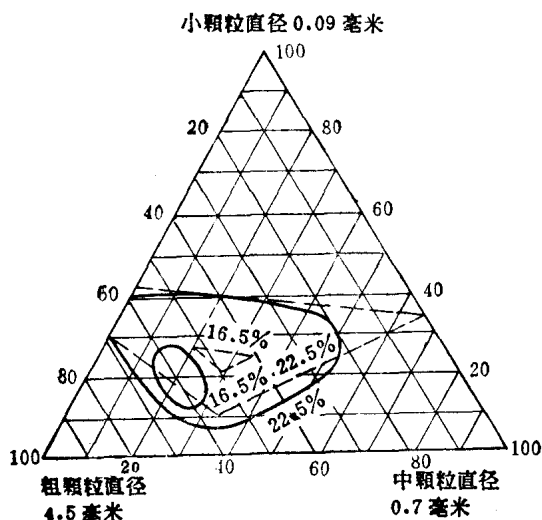


图 1-2 熟料的堆积气孔率

虚线为计算值，实线为实验结果

为了将粒度分级，使用不同规格的筛子进行筛分。筛子的规格是以每平方厘米面积上的筛孔数目或筛号表示。

三、成型泥料的准备

按不同制品性能及成型要求进行配料。配料包括各种粉料、结合剂、水分的定量配合，然后加以均匀混合，为保证坯料混合均匀需用专用设备对坯料进行一定时间的混练。经过混练后，坯料有时需放置一定时间后再成型，这项操作称为闷料或困泥。其目的是使水分均匀化，增加泥料的可塑性。

四、成型

成型的目的是获得規定致密度、外形尺寸准确、具有一定强度、沒有缺陷的砖坯。成型可分机械成型和手工成型二类，后者用于生产不宜采用机械化操作的异型和特型制品。成型工艺决定于制品的形状、性能要求和坯料性质。成型方法有：可塑法、半干法、搗打法、浇鑄法、熔鑄法及鋸切法等。

五、干燥

为使砖坯具有一定的机械强度，便于运输和装窑，并保证在烧成过程中不致引起裂紋造成废品，成型后的砖坯需經一定时间的干燥，使砖坯中的水分降低到规定的要求。

六、烧成

烧成的意义是：耐火制品經過烧成后具有新的性能，它們就轉变为整体而又坚硬的人造石块。

虽然制品的性质除与烧成有关外，还与原料性质、制造工艺有关；但只有在烧成过程中，制品内部才进行深刻的化学和物理轉变，使制品具备必要的耐火性能和石块般的强度，故烧成是耐火材料生产中极重要的生产工序。

在烧成过程中，随着温度的逐渐提高，制品进行烧結，制品密度和强度逐渐增加。砖坯的这种变化是由于它們内部顆粒质点在固相或部分液相状态下迁移和产生物理化学轉变从而形成新的物质的結果。

按烧成时进行烧結过程的特点可分为两种情况，即在沒有液相存在时进行的烧結和有液相存在时进行的烧結。

1. 在沒有液相存在时的烧結——固相反应和烧結

固态物质的反应

物质晶格上的固体质点随着温度的增加，在原来位置的振动加剧，破坏了它和周围质点間力的平衡。当振动至一定大小后，质点就能在点陣中发生移动，此时物质虽仍处在固体状态；但已发生了物质的迁移現象，这种現象称为扩散。扩散系数为：

$$D = A e^{-\frac{U}{RT}},$$

式中 D——扩散系数，
 A——常数；
 U——活化能；
 K——波尔茨曼常数；
 T——绝对温度。

过去一直认为，物质只有在液相或气相情况下才能进行反应，后来，很多事实证明并非如此。1920年泰曼首先提出了晶体物质间进行固相反应的理論，确定固相反应开始进行的温度与反应物开始烧結的温度相当。对于硅酸盐来说，

$$T_{\text{燒結}} \approx (0.8 \sim 0.9) T_{\text{熔融}}$$

现以 CaO 和 SiO₂ 进行固相反应为例。

若用沉淀的 CaCO₃ 与磨細后的石英，按 CaO/SiO₂=1 混合加热，于 600°C 即开始进行固相反应。在反应过程中，首先在接触处生成化合物，然后是 CaO 和 SiO₂ 先后分别向该处扩散，逐渐改变其成分。图 1-3 表示这反应的进行过程。

固态物质的烧結

为什么原来是分散的物料能在缺乏液相的条件下烧結成一整块呢？首要的原因是质点在固体状态下即能发生迁移。在烧結中起主要作用的是物质表面张力的作用。从物理学得知，处于物质表面的质点具有較大的能量。物质顆粒愈細，其比表面积就愈大；物质顆粒愈大，比表面积就愈小。从分散度高的細顆粒烧結成分散度小的大顆粒，是减小表面能的过程，从热力学上看，是自发进行的。在固态的烧結过程中，物质迁移可以以多种方式进行，包括表面扩散、体积扩散、粘性流动或塑性流动等过程。

由于质点的迁移弥补了晶格的缺陷，或有同素异晶的转变，这个过程叫再結晶过程。

晶体的弥合及长大为聚合再結晶过程。由于顆粒的烧結，使物料中的气孔消除，制品便致密化。

2. 有液相参加的烧結 耐火材料原料中都含有一些杂质，当温度超过该系统的共晶点后即有低熔物生成，生成的液相包围

在固体质点的表面，成为很小的毛细管。借毛细管的作用使颗粒靠近，引起制品的致密化。

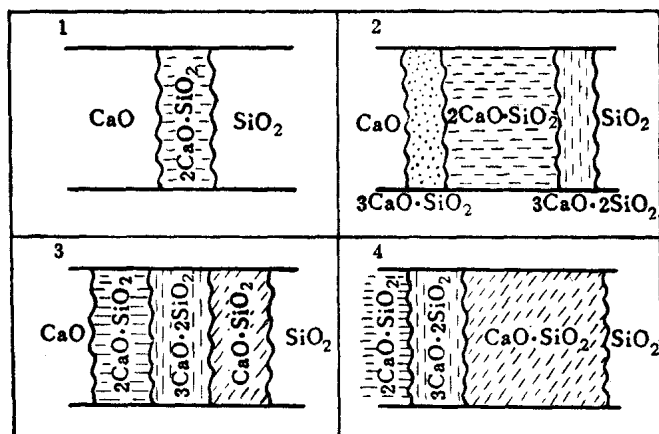


图 1-3 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1$ 固相反应过程

有液相存在时，小质点会溶解，大质点则从溶液中析出。这是因为小质点的比表面能大，溶液对它来说是不饱和的，而大质点的比表面能小，溶液对它来说是饱和的。

以上这个过程也促使物料烧结起来。

3. 影响烧结过程进行的因素 影响烧结过程进行的因素很多，主要有温度、颗粒大小、矿化剂的种类等。

对固相反应及烧结来说，凡能提高质点表面能的物质都能促进烧结，如 Fe_2O_3 对 MgO 就是很好的促进晶体长大的加入物。有液相存在时，能促使生成与晶体结构相似的液相的加入物，能改善烧结；反之，则恶化烧结。有液相存在时，耐火制品的烧结速度比固相烧结快得多。一般来说，耐火制品在低温下进行固相反应及烧结，在高温下进行有液相存在下的反应及烧结。

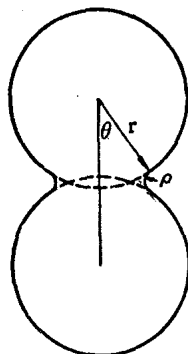


图 1-4 固相烧结模型（箭头表示扩散进行的方向）

控制以上因素可以設法改进制品的燒結，以提高制品性能。

4. 燒成制度 燒成制度包括升溫速度、燒成最終溫度、在最終溫度下的保溫時間、冷卻降溫速度以及燒成時氣體介質的性質。

按燒成時耐火材料中的變化，整個燒成過程可分三個時期，即加熱期、保溫期和冷卻期。

加熱期 這時制品被加熱，有液相生成，發生化學反應及物理變化，制品進行收縮（或膨脹）。從熱工觀點出發，有時還將這時期分為預熱期和煅燒期。

在最終溫度下的保溫的目的是使制品受熱均勻，物理變化趨於完全。

冷卻期 使高溫煅燒時發生的化學變化和結構變化鞏固下來。冷卻初期制品內部尚進行一些物理化學過程；但這些反應極弱可以不考慮。

加熱過程中允許的升溫速度，冷卻過程中的降溫速度以及必要的保溫時間要根據具體情況決定，主要考慮制品內部進行的物理化學變化、產生應力的大小和窯的構造等因素。制訂的燒成制度是否合理，必須通過實踐的檢驗，往往需要經過多次反復才能確定良好的燒成制度。

窯內氣氛的性質有氧化性和還原性之別。氣氛會影響制品內部的物理化學變化。鎂質制品需要在氧化氣氛中進行燒成，而硅磚則應在弱還原性氣氛中燒成。

常用的耐火材料燒成設備有倒焰窯和隧道窯。目前在較大的企業中隧道窯已得到廣泛的應用。

參 考 文 獻

1. П.П.布德尼柯夫，陶瓷與耐火材料工藝學（第二冊），建筑工程出版社，1959。
2. 人民日報 1965 年 5 月 28 日鞍鋼一座大型平爐創造爐體綜合長壽新紀錄。