

TEZHONG

NAIHUO
CAILIAO



耐火 材料

(第2版)

顾立德 编著

冶金工业出版社

特种耐火材料

(第2版)

顾立德 编著

冶金工业出版社

2000

内 容 提 要

本书比较系统地介绍了有关高熔点氧化物、难熔化合物、金属陶瓷、高温无机涂层、纤维及其增强材料等特种耐火材料的基本制造工艺、性能和应用。对几种工业生产的高熔点化合物耐火材料作了重点介绍。

本书可供从事耐火材料专业的工程技术人员、科研工作者和大专院校有关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

特种耐火材料/顾立德编著. —2版. —北京:冶金工业出版社, 2000. 1

ISBN 7-5024-2443-1

I. 特… II. 顾… III. 特种耐火材料-生产工艺 IV. TQ
175.75

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 41955 号

出版人 卿启云(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

责任编辑 章秀珍 美术编辑 王耀忠 责任校对 栾雅谦 责任印制 李玉山
北京兴华印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

1982 年 8 月第 1 版; 2000 年 1 月第 2 版, 2000 年 1 月第 2 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 8.125 印张; 218 千字; 254 页; 4501-7500 册

18.00 元

冶金工业出版社发行部 电话: (010)64044283 传真: (010)64013877

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号(100711) 电话: (010)65289081

(本社图书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

前 言

现代新技术的发展促进了材料科学的发展。在传统的陶瓷和耐火材料的基础上发展起来的特种耐火材料是一组新型的无机材料。在国内,对特种耐火材料的研制、生产已有近 50 年的历史,在科学实验和生产实践中,生产技术和应用技术不断发展。为了系统地反映这组材料的面貌,编者从各单位积累的宝贵经验和资料中吸收了比较成熟的、带有先进性和代表性的工艺技术,并参考了有关的国内外文献资料,编写了这本《特种耐火材料》。

《特种耐火材料》自 1982 年第 1 版出版以来,很受读者欢迎。现在,特种耐火材料无论是制造技术、生产工艺、装备还是生产品种、数量、规模等又有了较大的提高和发展,因此对该书进行修订再版。这次修订对原版第三章、第四章、第五章作了适当的增删修改,对有关章节作重新安排,全书调整为八章,以求能较完整地反映特种耐火材料的新面貌。

全书分八章。前两章叙述工艺基础,第三、四章介绍单一材料,第五、六、七、八章介绍复合材料。在第二章、第三章、第四章、第五章中,重点介绍了特种耐火材料的基本工艺和具有工业生产意义、工艺技术成熟、应用比较广泛的几种高熔点氧化物和难熔化合物耐火材料。考虑到特种耐火材料系统的完整性、科学性和先进性,因此在第六章、第七章、第八章中,对金属陶瓷、高温无机涂层、纤维及其增强材料也作了一定的介绍。

上海第二耐火材料厂的朱凤翔同志协助编写本书。

由于编者水平有限,恳请广大读者对书中的错误不吝批评指正。

编 者
1999 年

目 录

第一章 绪论	1
第一节 特种耐火材料的基本概念.....	1
第二节 特种耐火材料的一般性能	10
第三节 特种耐火材料的组织结构	18
第四节 特种耐火材料的主要用途	24
第二章 特种耐火材料的基本工艺	29
第一节 原料的选择	29
第二节 原料的制备	32
第三节 成型	37
第四节 烧成	39
第五节 质量控制和检测	49
第六节 冷加工	52
第三章 氧化铝制品的制造工艺	56
第一节 氧化铝的性质和原料制备	56
第二节 氧化铝薄壁制品的制造工艺	62
第三节 氧化铝砖类制品的制造工艺	81
第四节 氧化铝异型和细长制品的制造工艺	92
第五节 氧化铝隔热制品的制造工艺	97
第六节 氧化铝水泥及混凝土的制造工艺.....	104
第七节 氧化铝熔铸砖的制造工艺.....	112
第四章 其他氧化物制品的制造工艺	121
第一节 氧化锆制品的制造工艺.....	121
第二节 氧化锆固体电解质制品的制造工艺.....	125
第三节 氧化锆发热体.....	134
第四节 石英玻璃陶瓷的制造工艺.....	139
第五节 熔融石英浸入式水口砖的制造工艺.....	146
第六节 氧化镁制品的制造工艺.....	150

第五章 难熔化合物制品的制造工艺	159
第一节 概述.....	159
第二节 碳化硅制品的制造工艺.....	164
第三节 碳化硅发热体.....	171
第四节 碳化硼制品和磨料的制造工艺.....	175
第五节 四氮化三硅的制造工艺.....	178
第六节 氮化硼的制造工艺.....	188
第七节 氮化铝的制造工艺.....	201
第八节 二硅化钼及其发热体.....	205
第九节 硼化锆的制造工艺.....	210
第六章 金属陶瓷	213
第一节 金属陶瓷的概念.....	213
第二节 氧化铝金属陶瓷.....	216
第三节 氧化镁金属陶瓷.....	219
第四节 碳化钛金属陶瓷.....	222
第五节 碳化铬金属陶瓷.....	224
第七章 高温无机涂层	225
第一节 高温熔烧涂层.....	225
第二节 火焰喷涂涂层.....	228
第三节 等离子体喷涂涂层.....	230
第四节 低温烘烤补强涂层.....	234
第五节 气相沉积涂层.....	236
第八章 纤维及其增强材料	238
第一节 纤维发展概况.....	238
第二节 几种无机纤维的制造方法.....	242
第三节 纤维增强材料的成型工艺.....	250

第一章 绪 论

第一节 特种耐火材料的基本概念

世界是由物质组成的。物质有千千万万,性能千变万化。然而,并非所有的物质都能作为材料。作为材料,应该具有某种使用上的性能,同时还应具备可制造的条件。所以,如何用各种各样的物质制成各种各样的材料,这里边就大有学问,这个学问就是一门科学,叫材料科学。现代新技术的发展,对材料不断地提出更高的要求,因而促进了材料科学的发展。近数十年来,在材料这一广泛的领域内出现了许多新材料,特种耐火材料就是其中的一个分支。

要给特种耐火材料下一个比较确切的定义是很困难的。以往的概念称特种耐火材料为:在传统陶瓷和普通耐火材料的基础上发展起来的一组新型材料。有时也称高温陶瓷或高温材料。但当今由于材料科学这一门学科的迅速发展,形成了学科之间的交叉、各种材料之间的相贯,因此,对某种材料下一个狭隘的或笼统的定义已经不能适应。为此,科学家们提出了各种见解:有的把在传统硅酸盐材料(包括玻璃、水泥、搪瓷、陶瓷耐火材料)中发展出来的各种新型材料称为新型无机非金属材料;有的把以矿物为原料的制品(大多数是硅酸盐组成物)跟非直接用矿物作原料的制品(大多数是非硅酸盐组成物)区分为传统陶瓷和新型陶瓷。传统陶瓷是指组成硅酸盐工业的那些陶瓷制品。主要是粘土制品、水泥及硅酸盐玻璃;新型陶瓷包括纯氧化物陶瓷、碳化物陶瓷、氮化物陶瓷、硼化物陶瓷、金属陶瓷、玻璃陶瓷、铁电陶瓷、核燃料陶瓷、电光陶瓷、单晶、非硅酸盐玻璃、分子筛、无气孔多晶氧化物等。把传统硅酸盐材料和新型无机材料又统称为陶瓷。因为,传统陶瓷的经典定义——加热土质原料而制成固体物件的技艺和科学,凡是用粘土或粘土的矿物为原料,经成型、烧成工艺加工所得的制品称“陶瓷”太

狭窄了。所以,陶瓷的最新含义应该是这样的:由无机非金属材料作为基本组分组成的,具有独特性能的固体制品称之陶瓷,制造和应用固体制品的技艺和科学则称之为陶瓷学。这一含义不仅包括陶器、瓷器、耐火材料、搪瓷、水泥、玻璃、磨料、粘土构筑制品,而且包括新型陶瓷等。

至此,我们可以得出这样的概念:我们所称的特种耐火材料是属于陶瓷范畴的,它服从于陶瓷的最新含义。

作为耐火材料而言,特种耐火材料的发展当然是与高温技术、特别是冶金工业的发展紧密相关的。各种新兴技术的飞速发展都迫切需要耐高温的高强度的结构材料和具有各种优良性能的功能材料。为此,需要发展各种新金属,特殊合金和半导体材料,而且对这些新金属和半导体材料的纯度要求是很高的。但是在冶炼制取这些材料时,往往在熔化温度下会与普通的耐火材料起反应而侵蚀,而金属质的容器又不适合作为这些材料的熔化、蒸馏、浇铸、合金化过程的盛器或单晶生长用盛器,因为这些金属容器会污染冶炼材料,所以,必须发展一种新型的耐高温、耐腐蚀的耐火材料;另一方面,随着近代钢铁生产向着电子化、连续化、大型化的先进炼钢技术发展,传统使用的普通耐火材料已远远不能满足比过去更为苛刻的冶炼要求:如耐更高温度、耐高温下的化学腐蚀、耐高温冲刷、耐热震及在这些苛刻环境中延长使用寿命等,因此也迫切需要提高耐火材料性能,发展新的耐火材料品种;还有,航天技术的发展,要求所用的材料能经受一定的机械应力与机械冲击、瞬时几千度的热震、高速气流与尘埃的冲刷、氧化、还原和各种化学腐蚀、高能辐射和中子轰击等,原有的金属材料已经受到极大限制,因此必须设法寻找更好的材料用在金属不能胜任的地方。总之,由于钢铁工业、高温技术、电子技术的发展,从使用上对材料提出了更高的要求,迫使人们不得不在传统耐火材料和传统陶瓷的制造工艺基础上,参考这些材料中所选用的高熔点物质类型与制造工艺,从材质、工艺、性能、品种诸方面加以改进并创新,从而发展出一支具有化学纯度、1700~4000℃熔点、良好的抗热震性、高温强度和致密

度特性的特种耐火材料。它们包括：高熔点氧化物材料、碳化物材料、氮化物材料、硼化物材料、硅化物材料、硫化物材料、金属陶瓷材料、玻璃陶瓷材料、陶瓷涂层材料、陶瓷纤维及纤维增强材料等。

在普通耐火材料基础上最先得到发展和应用的是高熔点氧化物材料，它在本世纪初已开始研制，到 30 年代开始有产品并在市场上有商品出售。氧化物材料在发展之初，主要是制作在特殊场合使用的耐高温部件和冶炼稀贵金属的坩埚材料。在后来的发展过程中，逐渐发现它们除了耐高温的性质外，还具有许多在高温下的其他优良性能：如优良的机械强度、耐磨、耐冲刷、耐化学腐蚀、耐熔融金属侵蚀、抗氧化、电绝缘等。表 1-1 列出了用于冶炼金属的氧化物耐火材料。因此，氧化物耐火材料逐渐被更广泛地应用到新的科学技术领域中。由于氧化物材料所使用的原料丰富，供应方便，制造工艺又基本上是脱胎于传统陶瓷和耐火材料，因此，经过半个世纪的研制和生产，工艺日趋成熟，品种不断增加，成为特种耐火材料中被研究得最早、最深入、最全面、工艺技术最成熟、商品生产数量最多和应用最广的材料。

表 1-1 用于冶炼金属的氧化物耐火材料

金 属	氧 化 物 材 料	金 属	氧 化 物 材 料
Ag	MgO、Al ₂ O ₃	Pb	MgO、Al ₂ O ₃
Al	ZrO ₂ 、BeO	Mg	Al ₂ O ₃
Au	MgO、Al ₂ O ₃	Mn	Al ₂ O ₃ 、ThO ₂
Be	BeO	Ni	MgO、BeO
Bi	Al ₂ O ₃	Pt	ThO ₂ 、ZrO ₂ 、MgO
Ca	CaO、BeO	Rh	ZrO ₂
Ce	BeO	Si	SiO ₂ 、BeO
Cr	Al ₂ O ₃	Ti	ThO ₂
Cu	Al ₂ O ₃ 、MgO	U	UO ₂ 、BeO、CaO
Hf	ThO ₂	V	BeO、Al ₂ O ₃
Fe	MgO、BeO、Al ₂ O ₃	Zr	ZrO ₂ 、ThO ₂

高熔点氧化物材料一般是从超过二氧化硅的熔点(1728℃)的金属氧化物中选取。高熔点氧化物约有 60 多种，但作为特种耐火

材料,除了具有高熔点外,还必须具备多种高温性能和比较成熟的制造工艺。所以到目前为止,约有十一种高熔点氧化物可以用来制造制品和使用,它们是:氧化铝(Al_2O_3)、氧化镁(MgO)、氧化铍(BeO)、二氧化锆(ZrO_2)、氧化钙(CaO)、熔融石英(SiO_2)、氧化钍(ThO_2)、氧化铀(UO_2)、莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、锆英石($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$)、尖晶石($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)等。其中,目前具有工业生产规模的是氧化铝、氧化锆、氧化镁、熔融石英、尖晶石等几种。

除了高熔点氧化物以外,熔点在 2000°C 以上的高熔点碳化物、氮化物、硼化物、硅化物、硫化物等,统称为难熔化合物。熔点最高的是碳化钨, 3887°C 。用难熔化合物研制特种耐火材料制品,大约是从 30 年代开始的。几十年来,对这部分材料的制造工艺和基本性能做了大量的研究。开始二三十年,由于难熔化合物材料的制造存在着不少技术上的困难,如熔点高、不易纯化、不易成型和烧结以及受到设备方面的限制等,因此对这部分材料的研制处于比较零散不系统的状态,其中大部分在原料合成或在制造工艺上没有达到完全成熟的地步。难熔化合物材料所用的原料大多是用人工合成的,而不像高熔点氧化物那样可从矿物原料中经过机械的、物理的、化学的方法纯化处理而获得。但由于难熔化合物材料具有特殊的高温特性和其他优良的性能,因此,人们对其仍然非常重视,投入了大量的人力物力。以后,在这方面的研制工作进展很快,在制造工艺、制造设备和产品应用方面有较大的突破,突出的例子如“赛隆”(Sialon)、“热压碳化硅”“立方氮化硼”等产品的出现。

可以用来制造特种耐火材料制品的难熔化合物有:碳化硅(SiC)、碳化钛(TiC)、碳化硼(B_4C)、碳化钨(HfC)、碳化铬(Cr_3C_2)、氮化硅(Si_3N_4)、氮化硼(BN)、氮化铝(AlN)、硼化钛(TiB_2)、硼化锆(ZrB_2)、硼化镧(LaB_6)、硅化钼(MoSi_2)、硅化钽(TaSi_2)、硫化钽(TaS)、硫化铈(CeS)等。其中制造工艺比较成熟,具有工业生产意义的有碳化硅、碳化硼、氮化硅、氮化硼、氮化铝、硼化锆、硼化镧、硅化钼等。

现有的金属材料、有机材料、陶瓷材料,这三大材料中的任何

一种单一材料,尽管都各自具有特点和优点,但均存在有不可克服的缺点和弱点。例如,金属材料具有良好的延展性、高的机械强度和冲击韧性,但这种强度在高温时急剧下降。金属材料的最大缺点是极容易被氧化;有机材料的性能千变万化、应用五花八门,但它存在容易老化、强度低、不耐高温等弱点;陶瓷材料虽然具有耐高温、高强度、耐冲刷、抗腐蚀、耐辐射等优良性能,但致命的弱点是脆性,经不起冲击和碰撞。能否设想把两种或几种不同性质的材料通过一定的方式复合在一起,让各自发挥所长、克服所短而组成一种具有综合性能的新的材料呢?几十年来,材料科学工作者带着这个问题展开了复合材料的广泛深入的研究。尤其对于能在1000℃以上高温条件下能长时间稳定有效地工作的复合材料的研制更为重视,并且取得了较大的进展。这种由两种或两种以上的不同性质的材料重新组合成具有综合性能的新的整体材料称复合材料。复合材料在组合上的特点往往是:一种材料涂覆在另一种材料的表面上;或者一种材料以较小尺寸分散到另一种材料中,其中的分散材料称分散相,其形状可以是粉末、粒子或纤维。按照组成材料的类型,复合材料可分为金属基复合材料、陶瓷基复合材料和塑料基复合材料三类。金属陶瓷、陶瓷涂层、纤维增强材料等均属于高温复合材料。

复合材料的发展过程大致可分为三个阶段。第一阶段从40年代至60年代;第二阶段从60年代到70年代;第三阶段从70年代初至今。

在60年代以前的20多年时间中,金属陶瓷的研究和试制一度成为国际上材料研制领域中研究兴趣最大的材料之一。金属陶瓷是由陶瓷和金属复合而成。对它的研制是在第二次世界大战期间从德国首先开始。当时的研制目的是想用高温陶瓷材料来改善单纯金属的高温机械性能,制造出一种金属陶瓷材料来代替镍基高温合金制造喷气飞机的涡轮叶片,以提高燃汽温度,增加发动机的效率,从而提高战斗力。经过一二十年的努力,尝试了许多种金属与陶瓷的复合材料,材料性能不断得到提高,尤其在抗冲击韧性

方面。然而,要把这种金属陶瓷材料正式用在喷气飞机或地面燃气轮机的叶片上,则由于使用条件太苛刻,材料本身又没有从根本上解决脆性问题而未能达到目的。但是,金属陶瓷材料确是既有一定的像金属那样的韧性,能经受陶瓷所不能经受的冲击和热震,又具有像陶瓷那样的高温机械强度,能承受金属所不能经受的高温,所以既改进了陶瓷的部分脆性,又改进了金属的部分高温性能,这种性能上的独特之处,被陆续应用到其他方面。在金属陶瓷的组成中,金属相是某些过渡族金属和它们的合金,陶瓷相主要是高熔点氧化物和难熔化合物。目前比较成熟的有氧化铝-铬系($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$)、氧化铝-铁系($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}$)、氧化镁-钼系(MgO-Mo)、碳化钛-镍系(TiC-Ni)、碳化钛-镍钼合金系(TiC-Ni-Mo)、碳化铬-镍铬合金系($\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni-Cr}$)等金属陶瓷。但作为工业规模性生产的尚不多。

几乎与金属陶瓷研制的同时,对高温陶瓷涂层也展开了研究。现代超音速飞机、火箭、人造卫星、原子能等尖端技术的发展,要求所用的材料具有耐高温、耐腐蚀、抗冲击、抗热震、耐冲刷等性能。这样,许多原来可以使用的合金钢、高温合金等金属材料就显得不够满意了,一则使用温度受到限制;二则在高温下这些高温合金会发生过量的蠕变和被腐蚀。钼、铌、钽、钨及石墨等材料的熔点很高,甚至在较低温度下就会被氧化而破坏。如果用氧化物材料或金属陶瓷材料来代替金属而单独使用,则由于本身的脆性而不能胜任。为了提高金属材料的高温使用性能,延长其使用寿命,高温陶瓷涂层技术就得到了发展。

高温陶瓷涂层,是一种加涂在金属或其他结构材料表面上的耐热保护层或表面膜的总称,它起着改变底材外表面的化学组成、结构及形貌,从而赋予新的或改善底材性能的作用,如提高金属底材的耐温、耐磨、抗氧化、耐腐蚀等性能,从而延长金属的使用寿命,扩大使用范围,节省贵重的金属材料。简单的比喻就像搪瓷釉或油漆涂在金属底坯上那样起到保护金属的作用。最初在航空上用的高温涂层主要有两种:一种是在原来使用的金属材料表面加

涂一层耐高温的涂层,对金属底材起隔热作用,使金属的使用温度相对提高;另一种是在高温耐热合金或石墨材料的表面加涂一层抗氧化、耐化学腐蚀的涂层。当初只使用于一般军用飞机的排气管上,后来应用范围不断扩大,如普通飞机的高温部位、火箭喷嘴、燃烧室、涡轮机叶片、导弹发动机内衬、大型发电机的排气管、原子反应堆中的结构部件、电子器件、热电偶套管、化学物品的储存器上等等。

随着科学技术及涂层工艺的发展,对金属以外的结构材料如塑料、石墨、陶瓷、耐火材料等也应用了表面涂层技术。同时,涂层的功能也不断扩大,除高温抗氧化、耐腐蚀涂层外,还开发了高温电绝缘涂层、耐磨涂层、防原子辐射涂层、高温润滑涂层、热处理保护涂层、示温涂层、红外辐射涂层、光谱选择吸收涂层等。高温涂层使用的材质有玻璃珐琅、氧化物、难熔化合物、金属陶瓷、矿物等。涂层方式有高温熔烧,即把细粉状材料与粘结剂及稀释剂制成浆料,加涂在底材表面,经高温熔烧形成涂层;火焰喷涂和等离子喷涂,即使氧化物材料或难熔物料经过一个很强烈的热源(在火焰中)而被熔融,再喷涂到冷的底材表面即固化形成涂层;底温烘烤补强,即利用无机粘结剂与低导热的耐火材料和补强材料相结合,加涂在工件表面,经低温烘烤而成涂层;气相沉积,即通过气相反应,使反应物在底材表面上沉积成涂层等方法。

氧化物材料、难熔化合物材料、金属陶瓷材料,虽然具有熔点高、弹性模量大、高温强度大等优点,但由于抗拉强度和抗冲击强度低,因此还不能作为轻型高强度结构材料。高温陶瓷纤维及纤维增强材料的出现,使特种耐火材料的使用价值进一步提高。60年代以来,对高温陶瓷纤维进行了广泛的研究,各种高温纤维相继问世,如硼纤维、碳纤维、氧化物纤维、碳化物纤维、氮化物纤维。各种纤维具有很高的韧性,它把脆性的材料变成既高强度又非常柔软。在此之前,最早获得成功的是玻璃纤维及其二次制品,如玻璃纤维布、玻璃纤维带、玻璃纤维毡,进而用玻璃纤维二次制品增强塑料和树脂,制成了俗称“玻璃钢”的复合材料。这种复合材料具有优良

的性能,它不仅在强度上达到钢、钛、铝等金属的抗拉强度,更重要的是它的密度特别低,因而其比强度(强度与密度之比)比金属高。这一特点作为在航空、火箭、导弹上应用的材料来说是十分可贵的,因为,如果能使宇宙飞船减轻 1kg,就可使推送它的火箭减轻 500kg;如果能使飞机重量减轻 15%,则可使飞行距离和上升速度各增加 10%。可惜玻璃钢有两大弱点:一是弹性模量低,作为结构材料常会出现较大的形变;二是使用温度低,一般在 300℃ 以下,在较高温度下其强度会陡然下降。以后就逐渐研制出各种高温纤维,如硅酸铝纤维、碳纤维、硼纤维、碳化硼纤维、氮化硼纤维、硼化钛纤维、氧化铝纤维、氧化锆纤维等。其中硅酸铝纤维和氧化铝纤维及其制品已有商品生产,但目前主要是用作中、高温隔热材料。硼纤维和碳纤维作为增强材料,目前处于领先地位,用它们增强的复合材料作为发动机风扇叶片、直升飞机转动桨、尾翼、机翼等某些部件,效果很好。

当前,人们感兴趣的是对纤维复合材料的研究。研究的主要力量还是集中在以树脂为基相的复合材料上。但由于树脂为基相的复合材料不适用于高温,因此,许多金属和非金属系统就显示出了它们的生命力。然而,金属为基相的复合材料也仍然受到使用温度的限制,例如,以铝为基相的材料可用到约 300℃;以钛为基相的材料可在 300~600℃ 范围使用。为了获得具有较好增强效果并能在 1000℃ 以上高温下应用的复合材料,已经开始研制用高温陶瓷纤维、难熔金属及其合金纤维(如 Al_2O_3 、 B_4C 、 SiC 、 W 、 Mo 、 Nb 、 Ta 、 Re 等)来增强铁、镍、钴基的高温合金、难熔金属、以及陶瓷材料。对于用陶瓷材料作为基相,用陶瓷纤维增强的复合材料的研究也做了不少探索工作,需继续进行大量的实践,才能充分利用这类材料的特性,从而发展出崭新的、具有高效能的复合材料。

当前,对高温纤维的制造工艺、性能、增强材料的复合成型工艺,以及纤维复合材料的应用试验,国内外都投入了相当的力量开展全面的研究,其发展速度十分迅速。

从以上的介绍中知道,特种耐火材料是从传统陶瓷和普通耐

火材料的基础上发展出来的。它与普通耐火材料有相同之处,但也有很大的不同。所谓普通耐火材料,通常是指那些直接用矿物作原料,采用干压法为主的成型工艺,大部分制品在 1600°C 以下温度烧结的一类耐火材料,如粘土质、高铝质、硅质、镁质、叶蜡石质、白云石质等耐火材料。相对于这些普通耐火材料而言,特种耐火材料具有如下特点:

(1)特种耐火材料的大多数材质的组成已经超出了硅酸盐的范围,而且品位高,纯度高,一般的纯度均在 95% 以上,特殊要求的在 99% 以上。所用的原料几乎都是人工合成或是将矿物经过机械、物理、化学方法提纯的化工料,而极少直接引用矿物原料。这些材质的熔点都在 1728°C 以上;

(2)特种耐火材料的制造工艺有了很大的发展,已经不局限于干压法。除了应用传统陶瓷的注浆法、可塑法等成型工艺外,还采用了大量的新工艺,诸如等静压、热压注、气相沉积、化学蒸镀、热压、熔铸、等离子喷涂、轧膜、爆炸等成型工艺,并且成型用的原料大多采用微米级的细粉料;

(3)特种耐火材料成型以后的各种坯体需要在很高温度下和在各种气氛环境中烧成,烧成温度一般均在 $1600\sim 2000^{\circ}\text{C}$,甚至更高。烧成设备也是多种多样,除了像烧成普通耐火材料用的高温倒焰窑和高温隧道窑外,还经常使用各种各样的电炉,如电阻炉、电弧炉、感应炉等。这些烧成设备可以提供不同坯体烧成所需的气氛环境和温度,如氧化性气氛、还原性气氛、中性气氛、惰性气氛、真空等。某些特殊电炉的温度可高达 3000°C 以上;

(4)特种耐火材料的制品更加丰富。它不仅可以制成像普通耐火材料那样的砖、棒、罐等厚实制品,也可以制成像传统陶瓷那样的管、板、片、坩埚等薄形制品,还可以制成中空的球状制品、高度分散的不定形制品、透明或半透明制品、柔软如丝的纤维及纤维制品、各种宝石般的单晶、以及硬度仅次于金刚石的超硬制品;

(5)特种耐火材料比普通耐火材料具有更优良的热性能、电性能、机械性能、化学性能。因此使用范围更加广泛,除了在冶金工业

广泛应用外,在国防、军工、科学研究、新兴技术、轻工、化工、电力、电子、医学、农业,几乎国民经济的各个部门都有用武之地。

第二节 特种耐火材料的一般性能

特种耐火材料的各种制品,由于其化学组成和显微结构上的差异,其性能也有差异。从总体来说,特种耐火材料具有耐高温、高强度、抗腐蚀、抗冲刷、耐辐射等多种优良的热、电、机械、化学性能。诚然,这类材料的主要弱点是脆性,经不起冲击,易断裂。

一、热学性能

(一)耐温性

特种耐火材料的熔点都在 1728℃ 以上,最高的如碳化铪(HfC)和碳化钽(TaC),分别为 3887℃ 和 3877℃(见表 1-2)。各种制品的耐火度都很高,而且都具有很高的使用温度,甚至可使用到接近熔点。不过这样高的使用温度需要相应的气氛条件。氧化物可以在氧化气氛中稳定地使用,而难熔化合物通常在中性或还原性气氛中可使用到比氧化物更高的温度。例如,TaC 在 N₂ 气氛中可用到 3000℃,BN 在 Ar 气氛中可使用到 2800℃。

表 1-2 特种耐火材料的熔点(℃)

氧 化 物		碳 化 物		氮 化 物		硼 化 物		硅 化 物	
ThO ₂	3220	HfC	3887	NfN	3310	HfB ₂	3250	Ta ₅ Si ₃	2500
MgO	2820	TaC	3877	TaN	3100	TaB ₂	3100	Zr ₅ Si ₃	2250
HfO ₂	2810	ZrC	3530	BN	3000	ZrB ₂	3060	TiSi ₂	2200
UO ₂	2800	NbC	3500	ZrN	2980	WB	2920	WSi ₂	2150
ZrO ₂	2710	VC	2830	TiN	2950	TiB ₂	2850	ThSi ₃	2120
CaO	2620	WC	2730	UN	2650	ThB ₄	2500	MoSi ₂	2030
BeO	2550	SiC	2700	ThN	2630	MoB	2180		
Y ₂ O ₃	2450	MoC	2692	AlN	2400	LaB ₆	2530		
Cr ₂ O ₃	2310	ThC	2625	Be ₃ N ₂	2200				
La ₂ O ₃	2300	B ₄ C	2450	NbN	2050				
Al ₂ O ₃	2050	UC	2350	Si ₃ N ₄	1900				

(二)热膨胀

大多数特种耐火材料的线膨胀系数都较大,其中熔融石英(SiO_2)、氮化硼(BN)、氮化硅(Si_3N_4)等却是例外,如表 1-3 所示。所谓热膨胀是指物体随温度变化而发生膨胀、收缩的特性。固体的热膨胀通常用线膨胀系数来表示,其意义是指在温度升高 1°C 时,固体物质在一个指定方向上所发生的相对长度的变化,或固体相对体积的变化,用公式表示为:

$$\alpha_L = \frac{\Delta L}{L \Delta T}; \alpha_v = \frac{\Delta V}{V \Delta T}$$

式中 α_L ——线膨胀系数;

α_v ——体膨胀系数;

ΔL ——长度为 L 的物体,在温度变化 ΔT 时,其长度的变化值;

ΔV ——体积为 V 的物体,在温度变化 ΔT 时,其体积的变化值。

体膨胀系数和线膨胀系数在数值上有如下关系:

$$\alpha_v = 3\alpha_L$$

表 1-3 几种材料的线膨胀系数

材 料	线膨胀系数/ $^\circ\text{C}^{-1}$	材 料	线膨胀系数/ $^\circ\text{C}^{-1}$
Al_2O_3	8.6×10^{-6} (20~1000 $^\circ\text{C}$)	TiC	10.2×10^{-6} (20~2000 $^\circ\text{C}$)
BeO	8.9×10^{-6} (20~1000 $^\circ\text{C}$)	SiC	5.9×10^{-6} (20~2000 $^\circ\text{C}$)
MgO	13.5×10^{-6} (20~1000 $^\circ\text{C}$)	B_4C	4.5×10^{-6} (20~1000 $^\circ\text{C}$)
稳定 ZrO_2	10.0×10^{-6} (20~1000 $^\circ\text{C}$)	TiN	9.3×10^{-6} (20~1000 $^\circ\text{C}$)
熔融 SiO_2	0.5×10^{-6} (20~1000 $^\circ\text{C}$)	BN	$\begin{cases} 0.7 \times 10^{-6} (\perp)^\text{①} \\ 7.5 \times 10^{-6} (\parallel)^\text{②} \end{cases}$ (20~1000 $^\circ\text{C}$)
ThO_2	9.2×10^{-6}	Si_3N_4	2.5×10^{-6} (20~1000 $^\circ\text{C}$)
UO_2	10.0×10^{-6}	AlN	5.6×10^{-6} (20~1000 $^\circ\text{C}$)
莫来石	5.3×10^{-6}	ZrB_2	7.5×10^{-6} (20~1350 $^\circ\text{C}$)
尖晶石	7.6×10^{-6}	TiB_2	6.4×10^{-6} (20~1350 $^\circ\text{C}$)

① $\perp$ 表示垂直于热压方向;② $\parallel$ 表示平行于热压方向(下同)。

(三)热传导

当一物体的两端存在温度差时,热量就会从温度高的一端自动地流向温度低的一端,直至两端平衡,这种现象就称热传导。图