

特种

TEZHONG
NAIHUO CAILIAO

耐火材料

(第3版)

顾立德 编著

冶金工业出版社

特种耐火材料

(第3版)

顾立德 编著

北 京

冶金工业出版社

2006

内 容 简 介

本书内容包括:绪论,原料,特种耐火材料的制造工艺,氧化铝制品的制造工艺,其他氧化物制品的制造工艺,难熔化合物制品的制造工艺,金属陶瓷,高温无机涂层,纤维及纤维增强材料,特种耐火材料发展动态等。

本书可供从事耐火材料专业及热工专业的工程技术人员、科研工作者和大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. —3 版. —北京:冶金工业出版社, 2006. 3

ISBN 7-5024-3905-6

I. 特… II. 顾… III. 耐火材料 IV. TQ175

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 156946 号

出版人 曹胜利(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 李 心

责任校对 王永欣 李文彦 责任印制 牛晓波

北京百善印刷厂印刷; 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;

2006 年 3 月第 3 版, 2006 年 3 月第 4 次印刷

850mm × 1168mm 1/32; 10.375 印张; 276 千字; 317 页; 9501-12500 册

29.00 元

冶金工业出版社发行部 电话: (010)64044283 传真: (010)64027893

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)

第3版前言

高新技术的高速发展促进了材料科学的发展,作为材料领域的三大支柱——金属材料、有机材料、无机非金属材料的发展更是日新月异。特种耐火材料是在传统陶瓷和普通耐火材料基础上发展起来的一组新型无机非金属材料,近80年的科学实验和生产实践不断促进制造技术和应用技术的发展,本次对《特种耐火材料》的修订就是力图反映技术的进步,比较系统地、完整地介绍这组材料的基本面貌。

《特种耐火材料》自1982年第1版和2000年第2版出版以后,得到广大读者的关心和支持,本次修订,参考了国内外有关文献资料,对原书做了适当删节和补充,改正了一些不妥之处,并增补了原料和特种耐火材料发展动态等两章内容。

全书分十章,前三章介绍特种耐火材料基本面貌和工艺基础,后六章介绍单一材料和复合材料的基本制造工艺技术。其中第三、四、五、六章重点介绍了特种耐火材料的基本工艺技术、工艺原理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纯氧化物和难熔化合物材料;第七、八、九章对金属陶瓷、高温无机涂层、纤维及其增强材料进行了介绍;第十章介

绍特种耐火材料的发展概况。

由于编者水平有限，书中不妥之处恳请广大读者不吝批评指正。

顾立德

2006 年 3 月

第2版前言

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，并参考了国内外有关的文献资料，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、第五章做了适当的增删修改，对有关章节做重新安排，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，第三章、第四章介绍单一材料，第五章、第六章、第七章、第八章介绍复合材料。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做了一定的介绍。

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

第1版前言

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30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，我们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，并参考了清华大学的《高温材料讲义》、上海科技大学编著的《电子陶瓷工艺基础》，以及有关的国内外文献资料，编写了这本《特种耐火材料》。

全书分七章。前两章叙述工艺基础，第三章、第四章介绍单一材料，第五章、第六章、第七章介绍复合材料。在第二章、第三章、第四章中，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，因此在第五章、第六章、第七章中，对金属陶瓷、高温无机涂层、纤维及其增强材料也做了一定的介绍。

在编写本书过程中，得到洛阳耐火材料研究所、北京钢铁研究院、清华大学、洛阳耐火材料厂、牡丹江磨料磨具工业公司等单位的大力支持，借此向他们表示谢意。

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
1981 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	19
第四节 特种耐火材料的主要用途	26
第二章 原料	31
第一节 天然原料	34
第二节 合成原料	41
第三节 辅助原料	50
第三章 特种耐火材料的基本工艺	55
第一节 坯料的制备	55
第二节 成型	61
第三节 烧成	63
第四节 质量控制和检测	74
第五节 冷加工	76
第四章 氧化铝制品的制造工艺	81
第一节 氧化铝的性质和原料制备	81
第二节 氧化铝薄壁制品的制造工艺	88
第三节 氧化铝砖类制品的制造工艺	108
第四节 氧化铝异型和细长制品的制造工艺	119
第五节 氧化铝隔热制品的制造工艺	125
第六节 氧化铝水泥及混凝土的制造工艺	132
第七节 氧化铝熔铸砖的制造工艺	139

第五章 其他氧化物制品的制造工艺	149
第一节 氧化锆制品的制造工艺.....	149
第二节 氧化锆固体电解质制品的制造工艺.....	154
第三节 氧化锆发热体.....	163
第四节 石英玻璃陶瓷的制造工艺.....	168
第五节 熔融石英浸入式水口砖的制造工艺.....	176
第六节 氧化镁制品的制造工艺.....	180
第六章 难熔化合物制品的制造工艺	190
第一节 概述.....	190
第二节 碳化硅制品的制造工艺.....	195
第三节 碳化硅发热体.....	203
第四节 碳化硼制品和磨料的制造工艺.....	207
第五节 四氮化三硅的制造工艺.....	210
第六节 氮化硼的制造工艺.....	221
第七节 氮化铝的制造工艺.....	235
第八节 二硅化钼及其发热体.....	239
第九节 硼化锆的制造工艺.....	244
第七章 金属陶瓷	248
第一节 金属陶瓷的概念.....	248
第二节 氧化铝金属陶瓷.....	251
第三节 氧化镁金属陶瓷.....	255
第四节 碳化钛金属陶瓷.....	258
第五节 碳化铬金属陶瓷.....	260
第八章 高温无机涂层	261
第一节 高温熔烧涂层.....	261
第二节 火焰喷涂涂层.....	265
第三节 等离子体喷涂涂层.....	266
第四节 低温烘烤补强涂层.....	270
第五节 气相沉积涂层.....	272

第九章 纤维及纤维增强材料	275
第一节 纤维发展概况.....	275
第二节 几种无机纤维的制造方法.....	279
第三节 纤维增强材料的成型工艺.....	288
第十章 特种耐火材料发展动态	296
第一节 概述.....	296
第二节 工艺技术发展动态.....	298
第三节 应用技术发展动态.....	304

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）和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。主要是黏土制品、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，凡是用黏土或黏土的矿物为原料，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为陶瓷，制造和应用固体制品的技艺和科学则称为陶瓷学。这一含义不仅包括陶器、瓷器、耐火材料、搪瓷、水泥、玻璃、磨料、黏土构筑制品，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。但这些材料在冶炼制取时，往往在熔化温度下会与普通的耐火材料起反应而被侵蚀；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、抗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得到发展和应用的是高熔点氧化物材料,它在20世纪初已开始研制,到20世纪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,经过大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	Cu	Al ₂ O ₃ 、MgO
Al	ZrO ₂ 、BeO	Hf	ThO ₂
Au	MgO、Al ₂ O ₃	Fe	MgO、BeO、Al ₂ O ₃
Be	BeO	Pb	MgO、Al ₂ O ₃
Bi	Al ₂ O ₃	Mg	Al ₂ O ₃
Ca	CaO、BeO	Mn	Al ₂ O ₃ 、ThO ₂
Ce	BeO	Ni	MgO、BeO
Cr	Al ₂ O ₃	Pt	ThO ₂ 、ZrO ₂ 、MgO

续表 1-1

金 属	氧化物材料	金 属	氧化物材料
Rh	ZrO ₂	U	UO ₂ 、BeO、CaO
Si	SiO ₂ 、BeO	V	BeO、Al ₂ O ₃
Ti	ThO ₂	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 11 种高熔点氧化物可以用来制造制品和使用, 它们是: 氧化铝 (Al₂O₃)、氧化镁 (MgO)、氧化铍 (BeO)、氧化锆 (ZrO₂)、氧化钙 (CaO)、熔融石英 (SiO₂)、氧化钍 (ThO₂)、氧化铀 (UO₂)、莫来石 (3Al₂O₃ · 2SiO₂)、锆英石 (ZrO₂ · SiO₂)、尖晶石 (MgO · Al₂O₃) 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℃ 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℃。用难熔化合物研制特种耐火材料制品, 大约是从 20 世纪 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，但致使的弱点是脆性，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°C 以上高温条件下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阶段。第一阶段从 20 世