

关于發展耐火材料研究的一些意見

嚴 东 生

(中國科学院冶金陶瓷研究所)

耐火材料是鋼鐵、水泥、玻璃、动力以及許多其他高温操作工業的重要材料；其中以鋼鐵工業所使用的量为最大，一般約占全部耐火材料產量的 60—70% 以上。随着國家工業建設的發展，鋼鐵及其他各种工業產品的產量均將大大增加，因此耐火材料的產量也必須相应的增長，以滿足这些工業的需要。不僅如此，鋼鐵及其他工業產量的上升，一方面固然依靠新厂、新設備的建立，而同样重要的一面是依靠操作温度的提高，即所謂強化生產过程。这个方向已經成了現代工業的主要發展趨勢之一。这样，就还将对耐火材料不断提出更高的要求。所以，耐火材料在今后的年代里，不但要大大地增加產量，而更重要的是必須提高產品質量，陸續創造許多優質耐火材料的新品种，才能滿足这种要求。

在我國，發展耐火材料工業的条件是完全具备的，在祖國的大地上拥有丰富的耐火原料的資源；已知山东、河北、河南、遼东半島以及陝西、內蒙等廣大地区蘊藏着大量的耐火粘土，一般質量較好。更可貴的是高鋁礬土的資源也非常丰富，地区的分布也很廣，这为高鋁氧耐火材料的發展提供了优厚的条件。此外，我國的菱鎂礦是世界著名的，不但儲量大，而且質量好。但是發展碱性耐火材料的重要原料之一——鉻鉄礦——却还没有大量發現；因此，如何充分了解与發揮我國原料性能的特長，創造新的品种，是擺在我國耐火材料工作者面前的一項光荣而艰巨的任务。

耐火材料除去服务于鋼鐵、水泥等大量使用它的工業以外，近十数年來又出現了一个新的發展途徑。由于近代工業技術总的趋势是朝着更高的温度、更大的速度和更大的压力等三个方向前進，这就在許多方面要求能耐更高的温度同时具有更好的物理-机械性能及化学穩定性的材料；特殊耐火材料和陶瓷金屬制品作为耐火材料新的一支在这方面顯示了重要的作用。随着燃气輪机、噴气飛機、原子能工業，以及高熔点和稀有金屬的熔煉等新技術的發展，特殊耐火材料和陶瓷金屬制品还将得到不断的發展。就举近代飛機發动机系統的例子來說明這個問題。現代的耐热合金材料限制着飛機的渦輪發动机的运行温度在 850°C 左右，如果能創造出可以承受更高温度的耐热材料，使渦輪前的燃气温度能提高到 1,000—1,200°C，那么燃气渦輪的效率就可大大提高。特殊耐火材料尤其是陶瓷金屬的使用在这方面具有極大的可能性；更不用說在發动机系統的許多其他部分已使用了以純金屬氧化物为基础的制品、陶瓷金屬制品、石墨和以石墨为基础的制品，以及特殊耐高温塗層等。

耐火材料是硅酸鹽工業的一个重要組成部分。硅酸鹽化学与工学作为一門学科是比

較年輕的，在近几十年來得到了巨大的發展。由于耐火材料要在高溫下燒成，也要在高溫條件下使用，世界各國的研究工作者對於固體物質混合物間的燒結、再結晶及在高溫下的反應機理等方面進行了大量的工作，形成了重要的學派。發展這方面的研究不僅對於推進耐火材料工藝將起一定的作用，對於高溫物理化學的發展也將具有巨大的意義。此外，為了獲得高質量的耐火材料制品與了解耐火材料在使用中的變化過程，有關體系的相平衡的研究工作是十分重要的，並可為科學積累資料，各國均在大量進行。我國在這方面的研究基礎則非常薄弱，還沒有進行系統的研究工作，或僅在開始。為了硅酸鹽工業生產技術的提高與本門學科的發展，必須在今後幾年內大力培養幹部，迅速展開研究，希望在今後十二年內，大大地得到充實。

我國耐火材料的發展方向

結合國外的發展趨勢和我國資源的特點，為了使耐火材料工業的發展符合於國家建設的需要，我們認為應當注意下列的發展方向：

（一）我國擁有豐富的高鋁礬土資源，是發展高鋁氧耐火材料的有利基礎。高鋁氧耐火材料包括的範圍甚廣， Al_2O_3 含量自 46% 以上一直到 99% 左右。由於各類高鋁氧磚的 Al_2O_3 含量不同，它們的礦物組成也不同，因此各類磚的抗渣性、物理-機械性能，以及適當的使用溫度範圍等也是不同的。應當結合各地高鋁礬土原料的特性研究各級高鋁磚最適當的使用範圍，建立起一個完整的高鋁氧耐火材料的生產和使用系統是可能的，而且具有重要的實際意義。這可以成為優質耐火材料的一個主要發展方向。

（二）鎂磚、鉻鎂磚、鎂橄欖石磚以及白云石磚等類耐火材料統稱為鹼性耐火材料。由於它們對鹼性爐渣的抵抗性能好，也可能在更高的溫度下使用，因此，近年來在國外得到巨大的發展。我國擁有雄厚的菱鎂礦資源，但是，卻還沒有找到足夠的鉻鐵礦；同時，鉻的用途甚多，特別在合金鋼的製造上，需要大量的鉻；所以即或找到鉻礦，也還應考慮它的適當使用。這樣，結合我國鹼性耐火原料的實際情況，發展新品種鹼性耐火材料，譬如以鋁鎂尖晶石結合的熱穩定性鎂磚等，就成為一項十分重要的工作，特別是為了冶金過程的強化，以及水泥窯爐壽命的延長等。因此，這方面也應考慮為今後發展的一個主流。

（三）為了我國玻璃工業的發展，建立電熔耐火材料工業是必要的。在這一發展方向內，不僅應注意電熔莫來石磚及含鋁莫來石磚的製造，也應研究電熔石英、電熔鋼玉及電熔方鎂石耐火材料等的製造工藝。

（四）研究輕質耐火材料的製造與性能並擴大其使用範圍，應當給與足夠的注意。輕質耐火材料的使用可以提高窯爐的熱效率，減輕窯爐結構的重量，改善周圍的操作環境，好處是很多的。因此是一個值得注意的發展方向。

（五）耐火混凝土、耐火塗料與不燒耐火材料也是耐火材料的一個新的發展方向。這些產品簡化了一般的製造工藝過程，因此可以降低成本。此外，如耐火混凝土可以製成各種需要的形狀；適當的耐火塗料可以大大地提高窯爐磚襯的使用壽命；而且都可能發展出許多新的用途。我國在今後的十二年內也應該不忽視這一方向。

此外在耐火材料領域中的其他各個方面，也應適當地給予注意，特別值得提出的有：

充分利用各地区耐火粘土的特性，提高粘土耐火材料的質量，以及發展高嶺土耐火材料等問題。

(六) 前面已經約略談到特殊耐火材料及陶瓷金屬制品对于國家建設与新技術的建立的重要性。这方面的工作在我國应迅速地投入適當的力量予以加强。在这方面应当包括的内容是：(1) 純金屬氧化物及耐火氧化物体系的特殊耐火材料——例如 Al_2O_3 、 MgO 、 BeO 、 ZrO_2 、 CaO 等；(2) 若干第四族、第五族、第六族元素的碳化物、氮化物等的特殊耐火材料；(3) 耐高溫塗層及具有其他特殊性能的金屬表面塗層——例如氧化物、碳化物、硅化物等在耐热金屬上的表面塗層；(4) 氧化物基、碳化物基及氮化物基的陶瓷金屬制品等。

國內外發展概況

近二、三十年來，关于耐火材料的生產技術和科学研究工作在苏联、美、英等國都有巨大的發展。在苏联設有專門的研究機構并出版專門的刊物。总的說來，耐火材料的發展和冶金工業要求的提高是密切相关的。根据各國的情况來看，碱性耐火材料在近年來的發展是特別迅速的；煉鋼平爐已朝着全碱性爐襯的方向發展，高質量鉻鎂磚爐頂的寿命可以比最好的硅磚爐頂高一倍或者更多。根据苏联的經驗，使用全碱性爐襯，鋼的產量可以增加 10—12%。苏联的碱性耐火材料產量已占世界第一位，在 1955 年有超过一半的鋼由全碱性平爐煉出，并提出在最近几年內將絕大部分平爐改为全碱性爐襯。英、德、美等國对于碱性耐火材料的發展也有值得称道的貢獻。因此現代碱性耐火材料的面貌是在日益改觀，不但品种增多，而更主要的是性能在不断改善，特別是热穩定性和高溫物理-机械性能等方面。

國際上在高鋁氧耐火材料方面的發展并不顯得那末突出，主要原因之一是適于制造耐火材料的水鋁石原料比較貧乏，或者是原料的品位很低；但是在苏联第六个五年計劃中已作出發展高鋁氧耐火材料的決定。一方面要尋找、探勘新的原料基地，另一方面要加强对原料的富集和加工工作。而我國拥有丰富的高鋁礬土資源，是發展高鋁氧耐火材料的有利条件，可以制造成本較廉而应用範圍甚廣的優質耐火材料。

近二十年來在硅質耐火材料的領域內發展了高硅硅磚，使平爐爐頂溫度可以提高 40—50°C，对強化煉鋼过程已經起了一定的作用。

在輕質耐火材料和耐火混凝土等方面的發展則趋向于擴大它們的使用範圍，特別是使用溫度的提高。例如輕質耐火材料除用粘土或硅石为原料外，高鋁氧輕質耐火材料的使用溫度可达 1,500°C 以上。改善耐火混凝土的集料，例如使用鉻鎂質或高鋁氧集料，即可大大提高耐火混凝土的使用溫度。

在耐火材料生產工藝方面，主要沿着下列几个方向發展。首先，注意了原料的选礦和加工。前面已經提到高鋁氧原料的富集，最近苏联又提出鎂礦石的选礦問題，使鎂砂中的氧化鎂含量提高到 95% 以上，降低其中的有害雜質，特別是 CaO 。其次是原料的細粉碎与制品的高压成形，例如在苏联碱性耐火材料的成型压力希望提高到 1,500—2,000 千克/厘米²，超高密度鎂磚与硅磚是苏联的新型產品。最后則趋向于制品的高溫燒成，尤其在原料的純度提高以后，高溫燒成更顯得重要。苏联正在設計 1,700—1,800°C 的高溫

隧道窑，为了镁磚的燒成；镁橄欖石磚的燒成温度也拟提高到 $1,700^{\circ}\text{C}$ 。

近十几年来，关于特殊耐火材料和陶瓷金屬的研究工作顯得十分活躍。下面可以举一两个例子。純氧化铝作为燃气渦輪叶片是一个最早的企圖，二次大战期間在德國及以后在英國都曾進行过試驗，但由于它的热穩定性很差而沒有獲得成功。美國标准局根据若干高耐火氧化物体系的研究，在 $\text{BeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ 系統中找到一种組成的材料，具有优异的高温机械性能，及很好的热穩定性，并曾進行了叶片試驗，但尚未發展为实际的燃气輪叶片。

最可能作为燃气輪叶片并使燃气温度得到某种程度的提高的要算是陶瓷金屬材料了。在这方面以碳化鈦基系統的研究工作为最多，發展了兩組最有希望的材料。第一組以碳化鈦加少量碳化鋁、碳化鈮为基础，以鈷或鎳为結合剂；第二組以碳化鈦加少量碳化鉻为基础，也以鎳和鈷为結合剂。这两組材料的耐氧化与热穩定性能均較好，只是耐冲击强度較差。如果用它們作为燃气輪机叶片約可將使用温度提到 $1,000^{\circ}\text{C}$ 。在氧化物基的陶瓷金屬方面，美國的研究机构对 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}$ 体系進行了系統的工作，根据 1955 年的文献报导， $34\text{Al}_2\text{O}_3-66\text{Cr}-\text{Mo}$ 陶瓷金屬材料具有很好的性能，包括高温强度与热穩定性，但其耐冲击强度还是不高。

此外，特殊窑業材料在原子能工業中各方面的应用，以及关于特殊耐火塗層等方面的工作均有不少文献或报导性的資料發表。

应当指出，基礎理論研究工作对上述的成就起了重要作用。近年來在相平衡的研究上顯得十分活躍，僅在 1950—1954 的五年里，有关氧化物体系的相圖就發表了 166 个。例如，研究关于 MgO 、 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 FeO 、 Fe_2O_3 等多元体系的相平衡与高温相变关系就大大帮助了碱性耐火材料的發展。但是由于高温試驗技術的改進，以及为了指導新型耐火材料的發現，相平衡的研究工作，特別是高温与多元体系的相圖，各國仍在大量進行。其次在研究耐火材料的組成、結構和性能方面也有相当数量的文献發表，特別是研究耐火材料在高温下性能的变化和在使用条件下的損毀机理，对于指導耐火材料質量的改善有重大意义。应当說尖晶石的结构和性能的研究对鎂磚質量的提高是起了主導作用的。但是关于这方面的資料还較少而不系統，仍是一个主要研究对象。此外，关于固体物質混合物間的反应与礦化作用机理，目前苏联 П. П. 布德尼科夫通訊院士等与以塔曼 (Tammann)、海特瓦尔 (Hedvall) 为首的欧洲学派尚各抱有不同見解；至于有关固体物質粉末（耐火化合物粉末）的燒結与再結晶問題，各方面進行的研究工作甚多，尚处于建立理論的階段。这些問題的進一步研究对于强化耐火材料和特殊耐火材料的工藝过程有很大的实际意义。

解放以來，我國在耐火材料方面曾進行了一些工作，初步研究了硬燒鎂砂的組成和水化性能、唐山高鋁礬土的燒結性能，以及利用本國原料研究高鋁氧磚、高爐磚、高硅質硅磚和尖晶石結合鎂磚的制造工藝等，并且在相当程度上擴大了高鋁磚的使用範圍，例如用于电爐爐頂可以比硅磚爐頂寿命提高 5—6 倍。但是，总的說來，耐火材料的研究力量是十分薄弱的，几年来所做的工作还远远不能適應國家建設發展的需要。必須在今后的年代里迅速地得到充实。

主要研究内容

結合上述我國耐火材料的發展方向和國外的，特別是蘇聯的發展趨勢，我們認為下列几方面的科學問題是應該系統地加以研究的。

(一) 首先是關於耐火原料資源的了解。整個耐火材料工業既然以天然礦物為主要原料，對資源的徹底了解就成為十分必要的了。過去對耐火原料沒有給予應有的注意，在今後二三年內必須對高鋁礬土、菱鎂礦及主要耐火粘土等礦區作詳盡的評價，提出合理使用方案，並考慮必要的加工處理問題。對尚未大量發現的重要原料如鉻鐵礦，應加緊普查、勘探；同時並應根據國家工業布局尋找新的原料基地。為了上述任務的完成，應當進行下列研究工作：(1) 重要礦區的礦床類型、工業類型及成礦規律的研究；(2) 原料的化學、礦物學與工藝的研究；(3) 原料的化學、礦物組成的快速分析方法的 research；(4) 重要礦物選礦方法的研究。以便使耐火材料工業得到所需要的原料，並保證原料的合理利用。

(二) 結合我國資源特點及工業發展的需要進行新品種耐火材料的工藝的研究。首先應當着重研究新品種鹼性和高鋁氧耐火材料的製造工藝，這是發展優質耐火材料的主流。在進行這項工作時，應充分掌握國外已有的成就，研究不同添加物與各種工藝因素對制品性能的影響，從而創造新的品種。其次是高質量輕質耐火材料、耐火混凝土及耐火塗料等的工藝流程的研究，重點是要提高它們的高溫性能，例如高溫機械強度、高溫體積穩定性等，並研究能適應不同使用環境的品種，擴大其使用範圍。再次是電熔耐火材料技術的建立，同樣地應注意吸取國外已有的成就，研究各種因素對熔融硅酸鹽凝固過程的影響，試制各種電熔耐火材料以主要服務於玻璃工業發展的需要。

另外一部分工作包括特殊耐火材料和陶瓷金屬製造技術的掌握與建立，以及耐高溫表面塗層的研究。這方面在國外正在蓬勃發展，對我國若干新技術的建立也是十分重要的；必須在短時間內建立起必要的設備，特別是高溫設備與若干成型和性能試驗設備；逐步掌握與解決粉末製造及若干品種的特殊耐火材料和陶瓷金屬的製造技術，準備開展進一步的研究工作。

(三) 新型設備及窯爐的工藝設計與新生產流程的研究。這方面最重要的問題是窯爐及其他熱工設備的改進。應當研究窯爐的熱工理論，應用現代氣體動力學及燃燒理論的成就以改進現有的並創立新的窯爐設計，特別是高溫與高熱效率的窯爐的設計。各種新型成型設備的設計也是重要的。此外，還應當研究生產流程全面革新的可能性，以求顯著地提高生產效率，降低成本。

為了耐火材料工業進一步的發展，應同時進行下列几方面的基礎理論問題的研究。

(四) 含耐火氧化物的體系及非氧化物體系相圖的研究。雖然在蘇聯和美、英、德等國對相圖的研究已有很多成績，但是為了獲得高性能指標的新品種耐火材料和特殊耐火材料，與了解耐火材料在不同侵蝕條件下的變化過程，還需要擴大研究範圍，特別是高溫、多元體系與含非氧化物體系的研究。應注意改進相平衡的研究方法與使用特殊的試驗技術。

(五) 研究耐火材料的組成、結構與其物理-化學性能的關係及耐火材料在使用中的

損毀机理。这也是为了改進耐火材料的性質与發展新品种的一項基礎工作。应根据系統的工作，在一定程度上建立組成、結構和性能之間的关系，以及工藝过程与少量添加物等因素对于結構和性質的影响。对于探索新品种特殊耐火材料和陶瓷金屬材料來說，這項工作更具有其重要性。希望通过系統的研究能够改善特殊耐火材料和陶瓷金屬制品在性能上的弱点，特别是热穩定性和耐冲击强度較差的弱点，發展更为滿意的高温材料以及非金屬切削材料等。此外，也应研究不同耐火材料在各种气氛、熔渣、玻璃物質、水泥熔塊及熔融金屬的作用下的損毀机理。

(六) 固体物質混合物間反应的研究。前面已經談到，研究固体物質混合物間的反应对于强化耐火材料的工藝过程有很大的实际意义。而且目前各家的見解不一，尚無定論。應該研究在各种不同条件下固态物質間的反应动力学与反应機構，闡明各种礦化剂对于加速固相反应和再結晶过程的影响，以及对制品的礦物組成和結構的影响等。同时，应研究陶瓷-金屬在高温下的相互作用及中間層的形成理論，以及特殊耐火材料与陶瓷金屬粉末的燒結理論，作为發展有希望的陶瓷金屬体系的一項基本研究工作。

以上是对于發展耐火材料研究工作的一些粗淺意見，供國內各有关科学工作者的参考并希予以指正。同时应当說明，由于作者参加了拟制全國長远科学规划工作，在本文內吸取了許多科学家的意見，并应特別向南京工学院时鈞教授、科学院金屬研究所譚丙煜同志致謝。