

表 117

轻质耐火材料的物理性能

轻 质 砖	平均热膨胀系数		热 传 导 系 数		1公斤/厘米 ² 荷重开始变 形温度, ℃	(300℃, 水冷) 热交替换次数	热 稳 定 性 推 延 的 使用 温 度 ℃
	从20℃至 下列温度	$\alpha \times 10^6$	温 度, ℃	热 面 冷 面	λ 千卡/ 米·小时·℃		
高岭土质(烧毁加入剂)	1000	7.3	800~900	500~550	0.62	1330	—
粘土质与半硅质 (烧毁加入剂)	1000	5.5	800~900	500~550	0.45~0.61	1210~1340	—
泡沫熟料质	1000	7.2	800~900	380~400	0.3~0.4	1150~1220	4
超级轻质砖	1000	5.7	800~900	250~300	0.2	1200	—
硅质(烧毁加入剂)	700	15.5	800~900	500~550	0.55~0.68	1620~1640	2~4
碳化硅质(烧毁加入剂)：							
比较致密的	1200	6.0	800	—	1.40	1600	9
低密度的	1200	6.0	800	—	0.80	1590	10
泡沫碳化硅质：							
比较致密的	1350	5.2	之 间	425~1040	1.49	—	—
低密度的	1350	5.2	之 间	425~1040	0.87	—	—

① 无荷重;

② 在中性及还原性气氛中，当荷重小于1公斤/厘米²时，至1700~1800℃以上。

仍能有效地使用，当荷重小于1公斤/厘米²时，在中性或还原性气氛中可使用至1700~1800°C，同样于真空中也可使用于远低于碳化硅蒸发的温度。

在表118中，根据文献列出了某些特殊碳化硅耐火材料的特性。

特殊碳化硅质耐火材料的特性

表 118

耐火材料	SiC %	Si %	C %	体积密度 克/厘米 ³	强度	渗透性	热稳定性	抗氧化能力
致密自结合的	98~96	2~4	—	3.05~3.15	大	没有	一	—
碳化硅石墨质的	75~50	0.7~1.5	25~50	2.3~2.8	介于 SiC 及 C 之间	没有	高	—
硅结合的	85~50	15~50	—	2.7~3.0	高	没有	高	1400°C 前有抵抗能力
再结晶的	98~96	—	—	2.4~2.6 (气孔率 20~25%)	—	有	高	比较小
氮化硅结合的	80~50	Si ₃ N ₄ 20~50	—	2.4~2.7	高	中等	高	强
泡沫轻质的	98~97	0.5	0.5	0.25~0.30 或 0.50~0.60	低	—	大	中等的

7. 散状耐火材料

属于散状耐火材料的有：火泥、涂料、捣打料以及混凝土。

以二氧化硅及硅酸铝为结合剂的碳化硅质耐火材料的砌体，用碳化硅质火泥来砌筑。为此目的，采用粒度小于0.15毫米并加入不同数量的可塑性低烧结耐火粘土的碳化硅粉料。粘土加入量介于5~15%至30~40%之间，并应当大体上相当于制品中粘土的含量。必须考虑到，火泥中粘土的含量超过20~25%以上，尤其是其粒度细小时会产生显著的总收缩（包括干燥收缩与烧成收缩），并由此而使砖缝开裂及透气。

当制品的使用温度介于900~1100°C之间的低温时，火泥用

水玻璃溶液来调制。

很多年以来，碳化硅粉料已应用于与其不直接反应的耐火材料砌体上作为涂料。最简单的涂料是由75%细颗粒碳化硅与25%可塑性耐火粘土或25%的水玻璃溶液组成的。糖浆状的泥料呈薄层状涂于干燥而洁净的耐火材料砌体上。

也生产出成分更复杂的供硅酸铝砌体用的含碳化硅的涂料。根据B.Д.采格列尔及E.E.宾德利克的研究资料，应用在900~1650°C下操作的砌体上的工业碳化硅质涂料的粒度如下：大于0.5毫米的5%；0.5~0.2毫米的53%；0.2~0.088毫米的9%以及小于0.088毫米的为33%。碳化硅颗粒主要为粗颗粒（大于0.088毫米），而细颗粒（小于0.088毫米）部分仅有25~30%的碳化硅，其余的为粘土物质、硅酸钠与硼酸。

涂料的化学成分如下：SiC70.9%；SiO₂12.1%；Al₂O₃4.5%；Fe₂O₃1.0%；R₂O1.3%；B₂O₃1.2%；灼热减量4.4%以及其他杂质CaO、MgO、MnO与SO₃。这种涂料的耐火度大于1900°C，且能良好地粘附于粘土砖砌体上。

用90%碳化硅（其中小于0.088毫米的颗粒为45%）与10%的低温烧结耐火粘土并以100%以外的水（12%）、重油（9%）以及水玻璃溶液（12%）所调成的碳化硅质保护涂料能很好地粘附于硅酸铝质耐火材料上。此种涂料涂于粘土质耐火材料上经900°C烧成后，它同耐火材料之间的抗剪强度为11~15公斤/厘米²，在1400°C烧成以后则为50~150公斤/厘米²。其耐火度在1800°C以上（B.Д.采格列尔）。

碳化硅可用来制备捣打炉衬。按照文献介绍，供坩埚炉用的捣打炉衬是用碳化硅渗半硅质耐火粘土制备的；这种炉衬不宜用于与铁及青铜接触的部位。

按照文献介绍，可用90%碳化硅（颗粒2~0.5毫米的为40%及小于0.5毫米的为60%）与10%高铝质水泥来制成高级耐火混凝土。

以碳化硅为骨料及用高铝质水泥调制的混凝土可使用于温度

很高的部位。根据文献介绍，将有关数据介绍如下：

用高铝质水泥调制的混凝土的骨料	熔点，°C	使用温度，°C
含Al ₂ O ₃ 为40~42%的熟料	1640	1350
铬矿	1760	1500
镁砂	1770	1500
褐色刚玉	1800	1600
白色刚玉	1860	1800
碳化硅	1940	1800

曾对用含有氟化铵的磷酸铝来结合碳化硅质粉料进行了试验。这种结合剂可以保证形成牢固的制品，但是在凝固过程中易于膨胀。在加入结合剂以前将碳化硅颗粒预烧可减少膨胀，但是此一结果是不稳定的，还必须进一步研究。

第九章 碳化硅耐火材料的性能

1. 化学成分

按化学成分论，碳化硅质耐火材料首先以含有碳化硅为其特征，碳化硅的含量取决于耐火材料的类型。

根据苏联耐火材料的分类，按化学成分的特征，碳化硅质耐火材料属于碳化物制品类。

碳化硅质耐火材料中的碳化硅是制品承担耐火与特殊性能的主要物质，它决定着在一定使用条件下制品的用途。因此在碳化硅耐火材料中碳化硅的含量是其主要指标之一。

除了SiC以外，碳化硅质耐火材料中还含有各种氧化物，其中最重要的有SiO₂、Al₂O₃及Fe₂O₃。这些氧化物均来自碳化硅的杂质，而SiO₂则为制品在烧成过程中SiC氧化后的产物。大量Al₂O₃及SiO₂主要是来自加入碳化硅质以及含有碳化硅的制品配料中的粘土与熟料。和它们一起加入的还有TiO₂、MgO、CaO、R₂O、Fe₂O₃。

用特殊方法制造的或者掺有特殊加入剂的碳化硅质制品中含有上述成分中的某些化合物，同时还有BaO、Fe_nSi_m、Si₃N₄、Si、C、B及其他。

当用100%工业碳化硅而不加入矿物加入剂制造碳化硅质耐火材料时，砖坯中SiC的含量达96~97%，这取决于原料中碳化硅的含量及其中含有少量的杂质。

砖坯中含有SiO₂(1~2%)、Al₂O₃(1~2%)、Fe₂O₃(1~4%)以及少量CaO(0.5~0.6%)、MgO(0.2~0.5%)和R₂O(0.02~0.15%)。

当掺加入剂或者采用多组份配料制造碳化硅质制品时，砖坯中SiC含量降低，其降低值取决于加入剂的数量。此时由于加入剂中含有杂质化合物，致使后者的数量有所增加。

最广泛使用的加入剂(组份)是粘土与熟料，因此这种碳化硅质耐火材料的砖坯中含有大量的 SiO_2 及 Al_2O_3 。

在用火焰烧成过程中，部分的碳化硅(尤其是制品表面层的)被氧化后生成 SiO_2 ，因此成品 SiC 的含量与砖坯相比，或多或少地要低些。用100%工业碳化硅制成的烧成制品中， SiC 的数量介于75~90%之间。当向配料中掺加入剂，尤其是掺大量的粘土、熟料及其它加入剂时， SiC 的含量有所降低。

在烧成中因 SiC 氧化而使其含量降低，其值取决于制品的大小与形状，以及密度与透气率，还取决于烧成的温度制度与气氛。减薄砖坯的厚度以及因形状复杂而增大其单位表面积、降低密度尤其是提高透气性、延长烧成时间、提高保温温度以及强氧化条件等均将导致制品中 SiC 含量的降低(见表119)。同时制品中的二氧化硅的含量有所提高。

以二氧化硅为结合剂烧成制品中 SiC 含量
及其气孔率、透气率、形状和烧成温度的关系 表 119

决定 SiC 含量改变的因素 ^①	碳化硅质制品中 SiC 的含量，%	决定 SiC 含量改变的因素 ^①	碳化硅质制品中 SiC 的含量，%
气孔率，%：		制品形状：	
25	73.8	管子	77.3
16	77.3	砖	88.5
透气率，升·米/ 米^2 ·小时·毫米水柱：		烧成温度，℃：	
0.005	73.8	1450	83.2
0.0013	77.6	1430	88.0

①仅仅改变其中一个因素。

加入能降低碳化硅质制品氧化度的加入剂，可提高烧成后其中 SiC 的含量(见表120)。

烧成时所生成的二氧化硅有双重的作用。它是碳化硅颗粒的结合剂，保证形成具有强度相当高的与致密的碳化硅坯体，用以制成所谓以二氧化硅为结合剂的优质制品。同时，在烧成时碳化硅的氧化，会降低成品中 SiC 的含量，并使其膨胀。

在同一条件下烧成的试样中SiC含量与其中
能降低氯化度的加入剂之间的关系

表 120

加入剂及其数量	烧成制品中SiC的含量, %
无	73.8
10% $Fe_n Si_m$	83.2
3% $Ba(OH)_2$	86.2

通常在碳化硅质制品中的游离二氧化硅呈方石英形态存在，它在低温时($218 \pm 2^{\circ}C$)具有 $\alpha \leftarrow \beta$ 形态的转化，使体积的变化达3.7%。因此，碳化硅质制品中不宜有大量的方石英存在，因为它将降低制品的热稳定性。

在高温下(1400~1600°C)使用时，碳化硅质耐火材料中存在粘土(由于加入的)的烧成产物是有害的，因其能与碳化硅反应并使之分解。但是，在低温(900~1300°C)使用时，烧后的粘土仍然不与碳化硅起作用，或者这种作用的速度很慢，它存在于碳化硅质制品中是有益的，可以延缓碳化硅的氧化。因此，粘土必须加入到供较低温度使用的制品中。图74中示出碳化硅粘土质制品表面层中SiC与SiO₂含量的变化与在敞开砖垛中烧成时配料中粘土含量的关系。

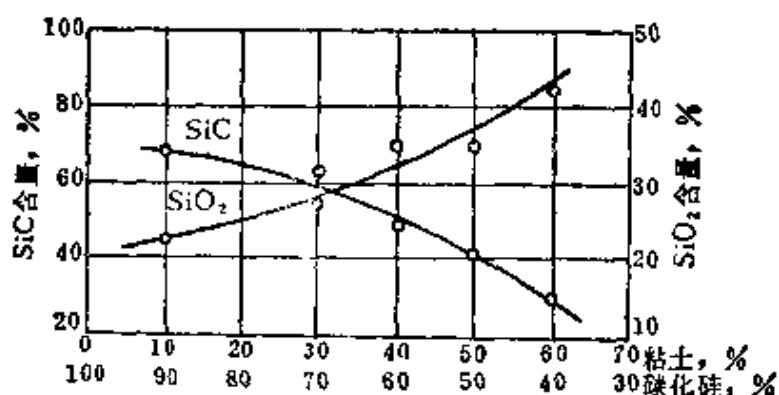


图 74 以粘土为结合剂的碳化硅质制品中碳化硅与二氧化硅的含量同粘土加入量的关系

大量的 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 及 R_2O 杂质，在高温时对碳化硅

质耐火材料起熔剂作用，这是由于在制品中存在着二氧化硅，以及碳化硅氧化与分解的缘故。但是如果原料中这些杂质不多的话，那么它们对碳化硅杂质耐火材料在使用时的作用就不明显。

如果制造碳化硅质制品时加入大量的粘土与熟料，则杂质的数量就会增加。但是以粘土为结合剂的制品通常是在低温下使用的，因而消除了这些杂质的可能的有害影响。

表121中列举出各种类型碳化硅质耐火材料的化学成分。

上述类型碳化硅质耐火材料的化学成分在很大程度上取决于制造制品时所采用的碳化硅中杂质的数量与成分，以及它在烧成时的氧化程度。

表121的数据表明，碳化硅质耐火材料中SiC含量的波动范围可能很广，因而制品的性能也有明显的不同。

2. 相组成与真比重

真比重是表示碳化硅质耐火材料特征的重要指标，因为它能反映出其相组成，是一种加成指标。

以100%碳化硅制成的碳化硅质烧成制品，基本上有两个相。它主要由真比重为3.21的碳化硅以及某些数量真比重为2.32的一氧化硅（通常是方石英）所构成的，其中二氧化硅是碳化硅被氧化而形成的。

因此，用100%碳化硅制成的烧成碳化硅质耐火材料的真比重是碳化硅制品在烧成过程中氧化程度的间接指标。因为在使用时同样也发生氧化，因此，使用后的真比重是这种制品抗蚀损性能的指标。鉴于真比重表征着碳化硅质制品的氧化程度，即其中呈方石英形态存在的二氧化硅的含量，则可以间接地表示制品的热稳定性，因为，方石英能降低此种性能。

用100%碳化硅制成的碳化硅质制品的真比重与其中的碳化硅含量之间存在着下列关系：

$$d = 0.89\text{SiC} + 2.32$$

式中 d ——碳化硅质耐火材料的真比重，克/厘米³；

SiC——其中碳化硅的含量，以小数表示。

表 121
碳化硅质耐火材料的化学成分, %

碳化硅耐火材料种类	SiC	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	其 它
再结晶的	97.2	1.85	0.21	0.31	—	—
自结合的	94.7~98.3	—	—	—	—	—
二氧化硅结合的	83.9~88.5	5.8~11.3	1.0~2.1	1.3~4.6	0.5~0.6	MgO 0.2~0.6
二氧化硅结合的	85.2	7.0	0.9	3.0	—	BaO 2.0
热压的	79.1	5.6	1.2	2.0	—	B 9.3
含有硅铁加入剂的	78.9	12.4	1.2	4.5	—	—
碳化硅粘土质的	68.0	22.2	6.4	2.1	—	Si ₃ N ₄ 22.5~23.0
氮化硅结合的	67.7~70.7	0~5.2	3.0	1.4	—	Si 0.5
熟料碳化硅质的	33.4~35.9	38.2~43.7	18.6~22.9	0.9~1.2	0.5~0.7	MgO 0.3~0.9
高铝碳化硅质的	22.7	19.6	56.5	0.77	0.38	MgO 0.27
硅石碳化硅质的	19~22	72~76	1.5~2.0	0.9~1.7	0.7~2.5	MgO 0.1~0.2
轻质的	70.0	21.8	1.8	3.9	—	—

从上述方程式得知，当制品中含有100% SiC时，其真比重等于3.21，即等于纯碳化硅的真比重。当碳化硅全部被氧化成二氧化硅时，制品的真比重等于2.32，即等于方石英的真比重。

图75中表示出按上述方程式绘成的直线上点的位置（根据试验数据），证明上述关系的正确性。并可改写成下列形式：

$$SiC = \frac{d - 2.32}{0.89} 100\%$$

利用上述公式，可以根据所测定的以二氧化硅为结合剂的碳化硅质耐火材料的真比重来计算出其中碳化硅的含量。

以粘土为结合剂的碳化硅质耐火材料与熟料碳化硅质耐火材料的特征是其真比重较之用100%碳化硅所制成的制品要小些，这是因为煅烧后粘土的真比重比碳化硅的真比重小的缘故。在这种碳化硅质耐火制品中，随着配料中粘土与熟料含量的增加，其真比重有所降低。

假如在烧成时碳化硅不氧化，那么制品真比重的变化就取决于配料中碳化硅的含量，并以下列方程式求得：

$$d_{\text{算}} = 0.53SiC + 2.68$$

式中 $d_{\text{算}}$ ——碳化硅质耐火材料的真比重，克/厘米³；

SiC——碳化硅含量，以小数表示。

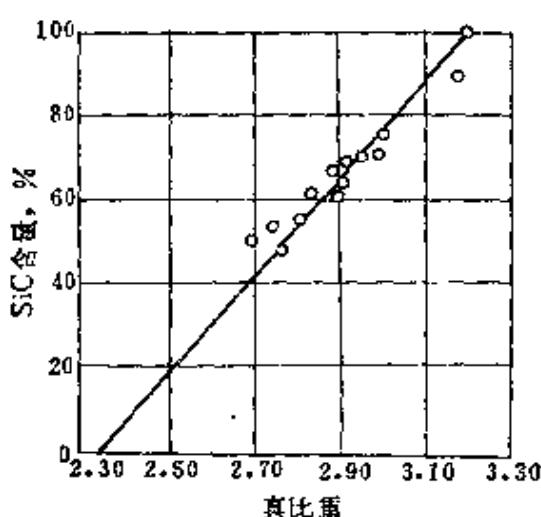


图 75 以二氧化硅为结合剂的碳化硅质耐火材料中碳化硅的含量
与其真比重的关系

2.68是煅烧的粘土与高岭土真比重的平均值,根据文献介绍,该值波动范围介于2.57至2.72之间。但是在烧成时碳化硅氧化,降低着制品实际的真比重(见图76)。

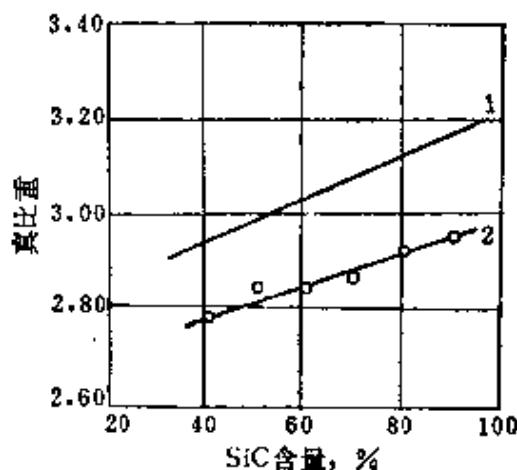


图 76 以粘土为结合剂的碳化硅质制品真比重
与其中碳化硅含量的关系
1—计算的, 2—实际的

用按上述公式计算出制品的真比重 $d_{\text{计算}}$ 与测量出制品实际的真比重 $d_{\text{实际}}$, 可以求出氧化的碳化硅数量(以小数表示):

$$\text{SiC}_{\text{氧化}} = \frac{d_{\text{计算}} - d_{\text{实际}}}{0.89}$$

因为当SiC氧化成SiO₂时, 重量增加50%, 则所生成方石英的数量为1.5SiC_{氧化}。

计算的烧成碳化硅质耐火材料的真比重 $d'_{\text{计算}}$, 系为构成该材料的各相的真比重之和。

对于烧成制品说来, 采用下列符号表示各相:

K ——碳化硅的含量, 等于SiC——SiC_配, 其中SiC——配料中碳化硅的含量, 其真比重为3.21;

K_p ——方石英的含量, 等于1.5SiC_{氧化}, 其真比重为2.32;

Γ ——煅烧的粘土的含量(其中包括熟料含量), 等于它在配料中的数量(Γ_n), 其真比重为2.68。

当用这些符号时，制品的计算真比重为：

$$d'_{\text{算}} = \frac{3.21K + 2.32K_p + 2.68\Gamma}{K + K_p + \Gamma}$$

表122中列举了相应的计算与试验的数据。从表中可以明显看出，它们彼此是吻合的。计算的真比重 $d'_{\text{算}}$ 均小于实际测得的真比重 $d_{\text{实}}$ ，这是由于没有考虑到在制品中存在硅酸盐杂质具有较大真比重的缘故。

碳化硅粘土质耐火材料计算的与实测的真比重 表 122

制品配料组成, %		真 比 重			计算的相组成, % (重量)		
碳化硅	粘 土	$d_{\text{算}}$	$d'_{\text{计算}}$	$d_{\text{实测}}$	碳化硅	方石英	煅烧的粘土
80	20	3.10	2.90	2.94	56.9	24.8	18.3
70	30	3.05	2.81	2.87	45.5	27.2	27.3
60	40	3.00	2.82	2.85	39.6	23.4	37.0
50	50	2.91	2.84	2.85	38.1	14.3	47.6
40	60	2.89	2.76	2.78	26.4	17.0	56.6

碳化硅粘土质或熟料碳化硅质耐火材料的相组成，可以按下列方程式来计算：

$$K = \frac{\text{SiC} - \text{SiC}_{\text{氧化}}}{1 + 0.5\text{SiC}_{\text{氧化}}} 100\%$$

$$K_p = \frac{1.5\text{SiC}_{\text{氧化}}}{1 + 0.5\text{SiC}_{\text{氧化}}} 100\%$$

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\pi}}{1 + 0.5\text{SiC}_{\text{氧化}}} 100\%$$

按上述方程式计算出的相组成列于表122。计算结果指出，在烧成过程中加入制品配料中的碳化硅有20~30%被氧化，它在制品中的百分数含量与配料的含量相比，由于氧化过程中增重，仍然约小5%。

再结晶碳化硅质制品的真比重很接近于碳化硅的真比重（实际上碳化硅是这种耐火材料的唯一相），其值为3.19~3.20，这

相当于工业碳化硅的真比重。

氮化硅真比重为3.15~3.18，即比碳化硅的低些。因而以氮化硅为结合剂的碳化硅质制品的真比重略为降低至3.18~3.19。如果考虑到工业碳化硅的真比重为3.18~3.20，那么可以断定，这种制品的结合剂中含有约20~30%氮化硅。这种制品基本上有两个相，即碳化硅与氮化硅。

含硼加入剂的热压碳化硅质制品的真比重为3.18~3.20。

3. 密度与透气性

碳化硅质制品在某种程度上说来是多孔的，这是由其制造工艺所决定的。

与其他的耐火材料一样，其中大部分气孔是彼此连通的，这就构成了贯穿砖体所有方向的开口气孔率。还有封闭的气孔，并形成了封闭气孔率。

气孔率的实际意义是很大的。碳化硅耐火材料滤清气体、抵抗机械作用、抗氧化与熔渣侵蚀剂的作用以及导热与导电等能力均取决于气孔率的发展程度与气孔的大小。

当烧成碳化硅制品时没有或有少量的液相是在碳化硅制品中形成开口气孔的基本前提（特别是以二氧化硅结合的以及再结晶的制品更是这样）。粘土结合剂的加入导致形成某些数量的封闭气孔，配料中加入的粘土量愈大，则封闭气孔亦愈多。这可从碳化硅质制品的开口气孔率与封闭气孔率的数值中明显看出（见表123）。

对于加入能降低碳化硅氧化程度的加入剂（BaSO₄、硅铁及其他）制成的制品来说，其特征是具有开口气孔，其中的封闭气孔通常是不大的（小于1%）。

碳化硅质耐火材料的开口气孔率在实践中具有重要的意义，因为它在很大程度上决定着该耐火材料由于氧化以及熔渣侵蚀作用而损坏的倾向。随着气孔率的增大，碳化硅制品的氧化度急剧地增长，此外还强化了被熔渣饱和的过程。后者也常常促进强烈的氧化及进一步损坏。

粘土含量不同的碳化硅质耐火材料的气孔率

表 123

组成, %		气孔率, %			真气孔率中各种气孔率的分布, %	
碳化硅	粘土	开口的	封闭的	真的	开口的	封闭的
100	0	17.8	0.2	18.0	99	1
90	10	16.7	0.5	17.2	97	2
80	20	13.3	1.0	14.3	93	6
70	30	10.5	4.3	14.8	71	29
60	40	11.7	4.1	15.8	74	26
50	50	10.1	4.0	14.1	72	28
40	60	10.2	4.6	14.8	70	30

泥料中的细颗粒含量与砖坯的成型压力对碳化硅质耐火材料的气孔率有着决定性的影响。各种加入剂、决定制品烧结程度的烧成条件、或者当制备再结晶制品时其再结晶的程度等也均有影响。

以二氧化硅为结合剂用陶瓷法制造的烧成碳化硅质制品的气孔率，主要取决于砖坯原有的气孔率，并且在很大程度上还取决于泥料中碳化硅的细颗粒含量（见表124）。

气孔率与细颗粒含量的关系

表 124

<0.06毫米颗粒的含量 %	以500公斤/厘米 ² 压力成型时的气孔率, %	
	砖 坯	制 品
20	26~28	21~24
40	20~22	14~19
50	19~20	12~17
60	21~22	16~19
70	23~24	17~20

将泥料中小于0.06毫米颗粒的含量增大至50%，可促进其致密化，但是进一步增加其含量时又会使气孔率升高。

提高成型压力使碳化硅砖坯及其烧成制品的气孔率均降低。如上所述，碳化硅砖坯与制品的气孔率，可按下列方程式求得：

$$n = a - b \lg P$$

式中 n ——气孔率，%；

P ——成型压力，公斤/厘米²。

在烧成时，碳化硅质制品的气孔率较之砖坯的有所降低，这是由于碳化硅被氧化以及二氧化硅充填一部分气孔的缘故，因此其降低并不取决于砖坯的气孔率。

向配料中加入30%粘土，有规律地降低着制品的气孔率，但进一步提高其数量无助于砖坯的致密化（见表123）。硅铁或钡盐加入剂也不能使气孔率改变。

借助于特殊的工艺方法，可以制出密度极高的碳化硅耐火材料（例如热压的及自结合的），反之，也可制成气孔率极高的制品（如轻质砖）。

由于采用各种不同的组份以及不同的制造方法，碳化硅质耐火材料的气孔率的波动范围极广。

制品的体积密度同真气孔率与真比重有直接的联系：

$$\sigma = d \left(1 - \frac{n}{100}\right) \text{克/厘米}^3,$$

式中 σ ——体积密度，克/厘米³；

d ——真比重，克/厘米³；

n ——真气孔率，%。

关于各种碳化硅质耐火材料气孔率与体积密度的数据列于表125。

透气率表征着当制品的两面存在着压力差的情况下过滤气体（或液体）的能力。这一能力用固体的绝对透过系数 K 来鉴定，系数 K 考虑到了过滤气体的粘滞性。 K 值的大小取决于坯体的气孔率 n （%）以及毛细管（气孔）的直径 D （米），并按下列方程式计算：

$$K = 3.1 \times 10^{-3} D^2 n$$

因此，坯体的透气率随着气孔率的提高，特别是随着气孔尺寸的扩大而增大。

耐火材料的透气率按其对空气的比值（透气率系数值）来鉴

定，即以在1小时内经面积为1米²，厚度为1米，当两面压力差为1毫米水柱的压力时所通过的空气数量（升）来表示。透气率系数的单位为升·米/米²·小时·毫米水柱。

碳化硅质耐火材料的气孔率与体积密度

表 125

碳化硅质耐火材料的类型	气孔率，%	体积密度，克/厘米 ³
热压的	1~5	3.04~3.08
自结合的	1~5	3.00~3.15
氮化硅结合的	15~20	2.50~2.80
二氧化硅结合的		
半干法制造的	15~19	2.50~2.65
可塑法制造的	17~25	2.30~2.55
碳化硅粘土质的		
半干法的（10%粘土）	12~22	2.40~2.69
半干法的（20~60%粘土）	10~13	2.36~2.46
可塑法的	20~32	
再结晶的	22~40	2.00~2.50
燃料碳化硅质的	20~25	1.92~2.08
高铝碳化硅质的	16~19	2.52~2.58
按烧毁加入剂方法制的轻质的	50~60	1.16~1.43
泡沫轻质的	80~90	0.27~0.53

碳化硅质耐火材料的透气率对其在使用过程中的稳定性有很大的意义。除了气孔率以外，透气率决定着坯体的结构（其作用大于气孔率）及其加热时的氧化能力。

透气率的降低，尤其当降至极低的数值时，显著地降低着碳化硅质制品在高温（1500~1600°C）时的氧化度。于较低的温度时，透气率值的影响较小。这是由于温度的提高会增大气体的粘滞性，并且由于毛细管的阻力急剧增加，使其向细微的毛细孔（通常在透气率低的坯体中）内的渗透发生困难。同时，在高温时气体的体积密度降低，因而这种渗入坯体的气体体积的氧化能力也降低。

透气率间接地表征着碳化硅制品的抗渣性。透气率的降低会

减少制品被炉渣熔融物的浸渗。

通常熔融物向多孔物体的浸透与气体向其中的浸透是有区别的，当温度提高时由于粘滞性的降低浸透亦有所增加。

因为透气率取决于气孔的数量、尤其是气孔的大小，因此它决定于一系列工艺因素：首先是泥料的颗粒组成尤其是细颗粒的含量，从下列数据可以明显看出：

泥料中<0.088毫米 颗粒的含量，%	坯体的透气率，升·米/米 ² 小时·毫米水柱
20	14~3
30~40	0.9~0.2
50	0.5~0.07
60~70	0.07~0.01

加入能降低碳化硅质耐火材料氧化程度的加入剂（硅铁与钡盐），并采用达1000公斤/厘米²的成型压力时，将导致以二氧化硅为结合剂的制品的透气率降低4~9倍，而在个别情况下，当在普通窑炉装置中采用较小的压力下，甚至可导致完全不透气。

对于制品透气率说来，烧成制度具有巨大的意义。提高烧成温度并延长保温时间，可降低碳化硅制品的透气率，这是由于碳化硅被氧化而生成的二氧化硅大量充填气孔的缘故。但是不能认为这种方法是合理的。

由于在再结晶的过程中有部分碳化硅蒸发，而在极高的温度下分解，再结晶的碳化硅质耐火材料可能拥有比较高的气孔率，且气孔亦较大，这就决定着在这种情况下具有比较高的透气率。但是当采用适宜的工艺时，这种制品的透气率可以降低，由于上述原因，各种碳化硅质耐火材料的透气率系数波动于很大的范围内（见表126）。

4. 强度与弹性

碳化硅质耐火材料在使用时经受着各种类型的负荷——压力、拉力、弯曲、剪力以及磨损等。

碳化硅质耐火材料使用时的特征是经常受到较大的负荷或磨

损(烧成陶瓷制品用的架子砖、除尘器内衬、铁鳞还原炉用衬板、旋风燃烧室的内衬、锌凝结装置的桨叶式喷雾器、输送金属用的泵以及窑炉的牵引部件等)。

碳化硅质耐火材料的透气率

表 126

碳化硅质耐火材料的类型	透气率系数, 升·米/米 ² ·小时·毫米水柱
热压的 以二氧化硅为结合剂的: 含钡盐或硅铁加入剂或用可塑法制成的 以半干法制造的	不透气 至0.05 至0.5
以可塑法制成熟料碳化硅质的 碳化硅粘土质的(粗颗粒的)	0.8~1 1~6
再结晶的: 按作者的工艺(见第八章) 高气孔率的 用烧毁加入剂方法制成的轻质的	0.4~1 15~50 55~65

因此, 碳化硅质耐火材料的强度在某些情况下是极为重要的。同时, 耐火制品的热稳定性还决定于其机械性能, 对于耐火材料的使用说来, 热稳定性经常具有决定性的意义。

碳化硅质耐火材料的强度取决于一系列的工艺因素——泥料的颗粒组成、加入剂、成型方法, 特别是砖坯的成型压力, 以及烧成温度与烧成条件。

以二氧化硅为结合剂制造的碳化硅质制品, 由各种粒度碳化硅颗粒以及胶结它的二氧化硅物质构成。在这种情况下, 其结构与机械强度由泥料的颗粒组成以及在烧成时碳化硅氧化过程发展程度来决定。

采用同一粒度粗颗粒(0.4~0.6毫米)以及最小粒度(磨碎至小于0.6毫米)的碳化硅, 有助于在烧成过程中由于颗粒的部分氧化而形成具有一定耐压强度的坯体。随着颗粒度的降低, 砖坯耐压强度急剧地增长(见图77)。以不同压力成型的试样经过各种温度烧成之后, 观察到同样的关系。

根据И.С.凯那尔斯基与И.Г.奥尔洛娃的资料，以二氧化硅为结合剂的碳化硅质制品的抗拉强度同样也取决于泥料的颗粒组成。但是与耐压强度不同，当增加泥料中碳化硅粗颗粒与中间颗粒的含量并略为降低细颗粒的含量，就可使抗拉强度提高（见表127）。细粒度的极限含量不超过30%。

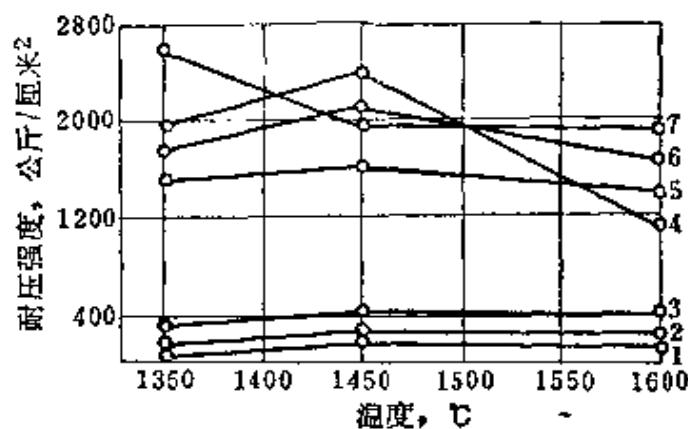


图 77 以二氧化硅为结合剂的碳化硅质制品的耐压强度与
泥料颗粒组成的关系

1—由0.4~0.6毫米颗粒组成；2、3—由0.2~0.3毫米颗粒组成；
4~7—由小于0.06毫米颗粒组成

以二氧化硅为结合剂的碳化硅质坯体抗拉强度
与泥料颗粒度成的关系（成型压力30公斤/厘米²） 表 127

泥料的颗粒组成, %			抗 拉 强 度
0.9~0.7毫米	0.3~0.2毫米	<0.06毫米	公斤/厘米 ²
60	20	30	109
40	30	30	107
30	40	30	108
30	30	40	80
30	20	50	51
50	10	40	74
60	10	30	80
70	10	20	90
60	20	20	100
50	30	20	98
40	40	20	95
30	50	20	94

对于采用同一种颗粒泥料制成，并于不同温度烧成的以二氧化硅为结合剂的碳化硅质坯体说来，提高砖坯的成型压力将导致耐压强度显著地提高（见表128）。

碳化硅坯体的耐压强度同成型压力及烧成温度的关系 表 128

绿色碳化硅颗粒的粒度 毫 米	成型压力 公斤/厘米 ²	于下列温度(℃)烧成时的耐压强度 公斤/厘米 ²		
		1350	1450	1600
0.4~0.6	600	50	110	110
	1200	250	290	270
0.2~0.3	600	100	125	—
	1200	210	345	330
<0.06	600	1570	1670	1400
	1200	1770	2060	1640
<0.06, 其中<1微米 30~50%	600	2070	2450	1120
	1200	2700	2950	1900

以二氧化硅为结合剂的碳化硅质制品的抗拉强度，在增大成型压力的情况下，也将有所提高（见表129）。

以二氧化硅为结合剂的碳化硅质制品的抗拉强度

与成型压力的关系

表 129

泥料的颗粒组成, %			于下列成型压力(公斤/厘米 ²) 时的抗拉强度, 公斤/厘米 ²		
0.9~0.7毫米	0.3~0.2毫米	<0.06毫米	300	600	1000
40	30	30	89	103	126
40	20	40	114	118	153
40	10	50	75	186	190

再结晶碳化硅质制品的强度与泥料的颗粒组成的关系较之以二氧化硅为结合剂的制品更为密切。含有30~20%细颗粒（小于0.088毫米）的制品，当再结晶时其强度未提高，仅为20公斤/厘米²左右。而仅含有10%细颗粒的制品，当再结晶时遭受破坏。

加入40~50%小于0.088毫米颗粒，可保证再结晶的碳化硅

质制品的耐压强度达到250~400公斤/厘米²。

这种制品的强度同样还取决于砖坯的成型压力，但是仅仅当压力提高至500公斤/厘米²时才观察到强度有所增大，再高的压力对于再结晶制品的强度实际上不起作用（见表130）。

鉴于成型压力影响到碳化硅质制品的强度，成型方法不同时，所制成制品的强度也不同。例如，用面粉浆糊增塑的以二氧化硅为结合剂的碳化硅泥料所制成的管坯，在挤泥机中拉伸时不能保证管坯有较大的密度，因而使制品具有比较低的耐压强度（300~350公斤/厘米²）。甚至用手工捣打时，还能保证类似的碳化硅质制品的耐压强度有某些提高（达500~600公斤/厘米²）。采用高压成型时，可以使以二氧化硅为结合剂的制品获得高达1000~1200公斤/厘米²的耐压强度。

往碳化硅质耐火材料中加入粘土、硅铁及钡的化合物时，制品的强度或者是无变化，或者在某些情况下有所提高（见表130）。

以可塑法制造的碳化硅质热电偶套管的强度

与加入剂的关系

表 130

加入剂及其数量	耐压强度，公斤/厘米 ²
无	347
10%恰索夫雅尔粘土	345
10%硅铁	555
3%氢氧化钡	445

烧成温度与烧成条件对碳化硅质制品的强度有很大的影响。

如上所述，由100%碳化硅制成的坯体，在烧成时由于碳化硅氧化的结果，生成二氧化硅与硅酸盐薄膜使碳化硅颗粒胶结，因而强度有所提高。因此，烧成温度从1200提高到1450°C，将导致颗粒有较大程度的氧化，并可提高坯体的强度，从下列数据可明显看出：

烧成温度, °C	试样的耐压强度,			公斤/厘米 ²
	No.1	No.2	No.3	
1200	210	1070	872	
1350	250	1230	1040	
1450	290	1610	1720	

进一步提高以二氧化硅为结合剂的制品烧成温度，导致碳化硅将二氧化硅薄膜还原以及使某些结合剂损坏，致使强度有所降低。例如，于1600°C烧成的制品，其强度较之以1450°C烧成的制品要低15~20%。

在焦炭填料中烧成时也会使制品的强度降低。

对于再结晶的碳化硅制品来说，再结晶的温度显著地影响着强度。当该温度提高至2200°C时，耐压强度有所提高。进一步提高其温度，导致SiC显著地蒸发与分解，因而强度急剧地降低。

各种碳化硅质以及含碳化硅的耐火材料的常温强度波动于很大的范围内（见表131），但绝对值仍很大。

常温时，碳化硅质制品的抗拉强度比耐压强度低75~87%，抗弯强度比耐压强度低50~84%，抗剪强度比耐压强度低66~

在不同温度下碳化

碳化硅耐火材料的类型	配的 料含 量 中 碳 化 硅 %	下列温度(°C)时的耐压强度							下列温度(°C)		
		公斤/厘米 ²							公斤/		
		20	400	600	800	1000	1200	1400	20	400	600
二氧化硅结合的	100	1060	1125	1115	945	1000	410	355	195	—	195
二氧化硅结合的含有 3.5% BaSO ₄ 加入剂 (100%以外)	100	790	735	765	710	520	200	185	205	—	205
碳化硅粘土质(粘土10%)	90	1000	1060	1180	1075	1000	355	85	255	265	285
氮化硅结合的	70	2380	2150	1560	1550	1610	>430	>515	310	—	305
高铝碳化硅质	30	1600	1360	1265	1325	1515	430	170	235	151	145

86%。其绝对值由于工艺因素的不同而有显著的变化。在同一温度下，碳化硅粘土质制品具有与二氧化硅结合的制品相同的耐压、抗弯以及抗剪的强度，但是后者抗拉强度略为低些。

以氮化硅为结合剂的碳化硅质制品的常温耐压强度最高。同时，研究工作与实践证明，所有类型碳化硅质耐火材料的强度随着制造条件不同而有显著的变化。

对于应用于除尘器以及其他机组中的碳化硅质制品说来，其砌体经受着磨损，其抵抗磨损的强度具有实际的意义。材料的耐磨损性能取决于其硬度，而碳化硅的硬度是极高的。耐火坯体的耐磨损性能则取决于粗颗粒的以及泥料的基本结合剂的硬度。因此，碳化硅质耐火材料以高的耐磨损性能为其特征，这在很大程度上取决于硬度与结合剂的数量。

对于以二氧化硅结合的制品说来，磨损性取决于在烧成时所形成结合剂的数量，即取决于氧化的程度。这种制品的磨损在很大的程度上取决于其颗粒组成，并且随着泥料中细颗粒含量的增加，即随着坯体中结合剂数量的提高，其磨损性显著增加（见表132）。

硅制品的强度

表 131

时的抗拉强度 厘米 ²				下列温度(℃)时的抗弯强度 公斤/厘米 ²						下列温度(℃)时的最大抗剪强度 公斤/厘米 ²							
800	1000	1200	1400	20	400	600	800	1000	1200	1400	20	400	600	800	1000	1200	1400
—	175	60	35	310	465	535	445	495	420	400	255	385	390	485	405	465	255
175	140	50	25	350	470	580	625	365	285	85	250	320	425	500	280	185	95
190	170	70	30	300	480	475	555	430	225	170	270	380	445	465	470	195	70
290	275	295	305	375	420	365	320	380	745	875	510	—	455	425	530	540	270
130	135	115	20	290	290	270	300	350	295	200	225	170	255	395	395	315	80

碳化硅质耐火材料的磨损性与颗粒组成的关系 表 132

泥料中碳化硅的含量, %			转鼓磨损试验
0.9~0.7毫米	0.3~0.2毫米	<0.06毫米	%
60	20	30	13.7
60	10	30	15.8
50	10	40	17.5
40	10	50	19.2

向配料中加入粘土可增加坯体中的结合剂含量, 而结合剂的硬度比碳化硅颗粒为低, 因而泥料颗粒组成即使相同, 制品的耐磨性也有所降低(见表133)。

碳化硅质耐火材料的磨损性与粘土含量的关系 表 133

泥料中碳化硅的含量, %			粘土含量 (100%以外) %	转鼓磨损试验 %
0.9~0.7毫米	0.3~0.2毫米	<0.06毫米		
50	20	30	—	13.7
50	20	30	3	13.9
50	20	30	10	19.2
40	10	50	—	19.2
40	10	50	3	19.9
40	10	50	10	21.3

在含有粘土加入剂的泥料中, 增加碳化硅细颗粒含量也会加剧磨损性。

往泥料中加入高硬度的刚玉细颗粒对坯体的耐磨性有影响。当加入量少时, 碳化硅质制品的磨损性无变化, 但增加加入剂数量则略有降低:

含量, %	转鼓磨损试验, %
碳化硅 刚玉	
100 无	13.9
89 11	13.8
85 15	12.6
70 30	11.5

高铝碳化硅质制品（配料中含有30%碳化硅）具有极高的耐磨性（转鼓磨损试验值8~9%），比二氧化硅结合的碳化硅质制品要高些。

硅石碳化硅质制品在转鼓中的磨损性比硅砖低40%。

以氯化硅结合的碳化硅质耐火材料的磨损性极低，这是由于两种相的硬度均高的缘故。

在装有石英砂的振动磨机中进行磨损试验时，在一小时期间内磨损性的单位数值（克/厘米²）为：

以二氧化硅为结合剂的碳化硅	0.09
加入有BaO的碳化硅	0.07
以氯化硅结合的碳化硅	0.04

每种碳化硅质耐火材料的强度在很大程度上均取决于其加热的温度并且随着温度的升高而改变着（见表131）。

对于各种类型的碳化硅质耐火材料来说，最大的特征是加热至1000°C，其耐压强度值不改变，或者改变的不显著。当进一步将温度提高到1400°C时，仅仅只有碳化硅粘土质制品的耐压强度显著降低，而以二氧化硅为结合剂的、以氯化硅为结合剂的以及高铝碳化硅质制品均保持着高的或极高的耐压强度。

加热至1000°C时，抗拉强度的变化也很小，超过该温度时，对于以陶瓷法制备的制品说来，则显著地降低。而以氯化硅为结合剂的碳化硅质制品，在20~1400°C的范围内的抗拉强度没有变化。

根据有关文献资料，兹将以氯化硅结合的制品的抗拉强度值，列举如下：

温度，°C	25	700	1000	1500
抗拉强度，公斤/厘米 ²	385	385	280	210

碳化硅质耐火材料的抗弯强度极高，1000°C时的抗弯强度值与常温时相同，或者甚至还要高些。进一步将温度提高至1200°C时，含有粘土与含有硅酸钡结合剂的制品的强度有所降低，而其余制品的抗拉强度值仍然较高。于1400°C时，含BaO加入剂的碳

化硅制品具有最低的抗弯强度，反之，而以氯化硅为结合剂的制品则具有最高的强度，并且其绝对值非常大。这些制品于1200~1400°C时的强度（高于该温度时未测量）比常温强度大约大一倍。以二氧化硅为结合剂的制品的抗弯强度极高。

根据文献介绍，自结合的碳化硅质制品的特征是抗弯强度高，直至1500°C时才略有降低：

温度，°C	25	1500
抗弯强度，公斤/厘米 ²	1050~1680	910~1260

达1000°C时，抗剪强度值不比常温时低，而且有时还要高些；在1200°C时，以粘土及以硅酸钡为结合剂的制品的抗剪强度有所降低，但以二氧化硅为结合剂的、以氯化硅为结合剂的以及高铝碳化硅质制品的抗剪强度则无改变。温度升高至1400°C时，导致含有粘土的、含有硅酸钡的与高铝碳化硅质制品的抗剪强度值显著降低。于1400°C时，以二氧化硅为结合剂的以及以氯化硅为结合剂的制品的抗剪强度有所降低，但按其绝对值论，仍然是极高的，彼此相同。

因此，碳化硅质耐火材料可以制成具有极高的强度，加热至1000°C，实际上仍保持不变。进一步提高温度，视碳化硅质制品种类不同，对强度有各种不同的影响。

加热到1400°C时，以二氧化硅为结合剂的碳化硅质制品仍保持着耐压、抗弯以及抗剪强度，但于1200°C或更高时，其抗拉强度则有所降低。

向配料中加入钡化合物的情况下，由于在烧成时形成了硅酸钡结合剂，于1200至1400°C时制品的各种强度均有所降低，但是对这些制品说来，于1200°C时的耐压强度、抗弯强度以及抗剪强度值均高。

甚至含有少量粘土（10%）的碳化硅质耐火材料，在1200°C时各种强度均急剧降低。但是制品的耐压强度、抗弯强度以及抗剪强度的绝对值仍然较大。于1400°C时，其强度小。

碳化硅粘土质制品的强度，由于采取了工艺措施，可以显著

地提高，从表134中可以明显地看出：从配料中取消0.15~0.125毫米的颗粒，减少0.9~0.7毫米颗粒的数量，并将小于0.06毫米颗粒增加26%，并保持粘土含量为10%，于1200°C时可保证抗拉强度，特别是抗弯与抗剪强度的显著提高。此种碳化硅粘土质制品于1400°C时仍然以高强度为其特征。

含有10%粘土的碳化硅质制品的强度 表 134

配 料①	强 度	下列温度(℃)时的极限强度, 公斤/厘米 ²						
		20	400	600	800	1000	1200	1400
1	耐压强度	1000	1060	1180	1075	1000	355	85
2	耐压强度	1200	1115	1120	1110	1085	385	85
1	抗拉强度	255	265	285	190	170	70	30
2	抗拉强度	270	—	>290	>230	290	120	50
1	抗弯强度	300	480	475	555	430	225	170
2	抗弯强度	350	495	500	580	580	505	205
1	抗剪强度	270	380	445	465	470	195	—
2	抗剪强度	295	405	450	480	475	460	—

①配料 1: 57%0.9~0.7毫米, 6%0.3~0.2毫米, 13%0.15~0.125毫米以及
14%<0.06毫米;

配料 2: 40%0.9~0.7毫米, 20%0.3~0.2毫米, 0%0.15~0.125毫米以及 40%
<0.06毫米。

于1000~1200°C时, 高铝碳化硅质制品的各种强度均极高, 至1400°C时, 其耐压强度与抗弯强度的绝对值也均高, 但抗拉强度与抗剪强度均低。

以氮化硅为结合剂的碳化硅质制品在很广的温度范围内(20~1200°C)具有极高的强度, 于1400°C时其强度值仍相当高。

含有10%磷酸的碳化硅粘土质制品具有实际的意义。当用80%碳化硅与20%高铝熟料制造的制品经过1350°C烧成以后, 于20~1000°C范围内其强度高且稳定(见表135)。

含有磷酸加入剂的碳化硅高铝制品的耐压、抗弯以及抗剪强度与高铝碳化硅质制品的相似(见表131), 但是600°C以前的抗

拉强度略为低些。

因此，碳化硅质耐火材料具有极高的强度，可以在机械荷重大且在高温条件下使用。同时，制品的每种强度在很大程度上取决于制造的条件。

含有磷酸加入剂的碳化硅质制品的强度

表 135

强 度	下列温度(℃)时的极限强度, 公斤/厘米 ²				
	20	400	600	800	1000
耐压强度	975	1245	1025	1270	1210
抗拉强度	185	—	155	—	155
抗弯强度	255	540	415	580	505
抗剪强度	170	305	365	420	330

碳化硅质耐火材料的弹性性能影响制品的热稳定性。

用静力学方法测量的各种碳化硅质耐火材料的抗剪弹性模数值，以及随温度而改变的情况列于表136。

碳化硅质耐火材料的抗剪弹性模数

表 136

碳化硅耐火材料的类型	下列温度(℃)时的抗剪弹性模数 $G \times 10^{-4}$ 公斤/厘米 ²						
	20	400	600	800	1000	1200	1400
以二氧化硅结合的	15.1	21.7	26.5	28.7	27.9	23.1	20.1
含3.5% BaSO ₄ 加入剂的(100%以外)以二氧化硅结合的	19.1	25.0	31.8	20.2	11.1	4.1	(2.0)
碳化硅粘土质(10%粘土):							
粗粒的	22.1	33.9	38.6	35.8	18.3	10.4	(3.4)
细粒的	23.2	35.6	39.7	38.4	19.8	13.9	(4.6)
氮化硅结合的	32.1	—	32.9	32.1	31.2	24.0	18.4
高铝碳化硅质	15.2	15.8	16.8	17.6	5.8	5.1	(3.2)
含10% H ₃ PO ₄ 加入剂的(100%以外)碳化硅高铝质	15.7	21.0	20.6	22.5	22.5	—	—

碳化硅质耐火材料的抗剪弹性模数较高。对于以二氧化硅结合的以及以氯化硅结合的碳化硅质耐火材料说来，其G值高，一直保持至1200°C；该值至1400°C时开始略有减少。

含有粘土或者硅酸钡的制品的抗剪弹性模数，于1000°C，尤其是1200°C时急剧地降低。1400°C所列举的G值是相对的，因为在这一温度时，正如测定的结果所表明，负荷与扭转角之间不存在正比例关系，这证实了含有粘土的碳化硅质坯体会发生塑性变形。

含有磷酸加入剂（不含粘土）碳化硅高铝质耐火材料的G值在1000°C以下不发生变化。

自结合的碳化硅具有极高的弹性模数值：

温度, °C	25	1200	1500
$E \times 10^{-5}$, 公斤/厘米 ²	48.0	43.0	34.5

按照文献介绍，体积密度为3.08克/厘米³自结合的碳化硅的弹性模数略为低些：

温度, °C	20	600	1000	1100	1200	1300	1350
$E \times 10^{-5}$, 公斤/厘米 ²	39.2	38.2	37.0	36.6	36.1	35.0	33.0

以氮化硅为结合剂的碳化硅质耐火材料的弹性模数值较低，且随着温度的升高而剧烈地降低：

温度, °C	25	700	1000
$E \times 10^{-5}$, 公斤/厘米 ²	12.0	11.0	6.6

按照文献介绍，以碳化硅构成的多晶坯体，于20~1400°C的温度范围内的E值比刚玉、方镁石、莫来石、氧化锆以及镁尖晶石的要高些。

根据在不同温度下对弹性模数、强度以及硬度的测定结果，可以认为，碳化硅于1200~1300°C软化，于表137中将碳化硅与其他耐火材料的软化温度作了对比，从表中可明显地看出，碳化硅具有极高的软化温度。

SiC含量高的优质碳化硅耐火材料，由于坯体致密与坚固，而主要是在受热状态下不存在或含有极少量的液相（碳化硅粘土质的则例外），因此具有较高的荷重（2公斤/厘米²）变形温度。例如向以二氧化硅结合的制品施加2公斤/厘米²的荷重时，当温度高达到1700°C时仍然不变形。

碳化硅及其他耐火化合物的熔融温度与软化温度之间的关系 表 137

化 合 物	成 分	温 度, °C	
		熔 融	软 化
石 墨	C	3670	2500~2800
氧化镁	MgO	2800	1200~1300
碳化硅	SiC	2700 ^①	1200~1300
氧化锆	ZrO ₂	2700	1100~1200
氧化铍	BeO	2570	950~1100
尖晶石	MgAl ₂ O ₄	2150	1000~1100
刚 玉	Al ₂ O ₃	2070	1000~1100
莫来石	Al ₆ Si ₂ O ₁₃	1900	600~800
方石英	SiO ₂	1700	600~800
锆英石	ZrSiO ₄	2570	850~950

①根据文献介绍35大气压以上时为2830±40°C。

加入3%的氢氧化钡或者相等数量的钡的其他化合物，与加入10%的硅铁一样，并不降低以二氧化硅结合的优质制品所固有的变形温度，即2公斤/厘米²荷重变形温度在1700°C以上。

向碳化硅配料中加入莫来石质、莫来石刚玉质以及刚玉质加入剂（达15%）可以制造出于1700°C施加2公斤/厘米²荷重仍然不开始变形的制品。

加入粘土赋予制品高温荷重变形性能以不同的影响。如果向配料中加入细粉碎的碳化硅，则制品的气孔率低，施加2公斤/厘米²荷重时于1700°C也不开始变形，甚至其中加入15%的粘土时也是如此。反之，如不加入细粉碎的碳化硅，制品的气孔率也高，即使只加入3%的粘土，施加2公斤/厘米²荷重时制品于较低的温度下（1530°C）便开始变形。

对于碳化硅粘土质制品来说，其中的粘土加入量愈多，则2公斤/厘米²荷重变形温度愈低（见图78）。制品中含有25~30%粘土时，其变形开始温度降低至一般优质粘土制品的水平。

同时，此种制品的变形开始温度还取决于一系列的工艺因素，其中包括烧成温度的因素。因此，这类制品的变形温度可

波动于很广的范围内。

熟料碳化硅质制品的高温荷重变形取决于粘土组分的性能、碳化硅数量以及制造条件。用碳化硅来代替一部分熟料，通常稍能提高变形的温度。

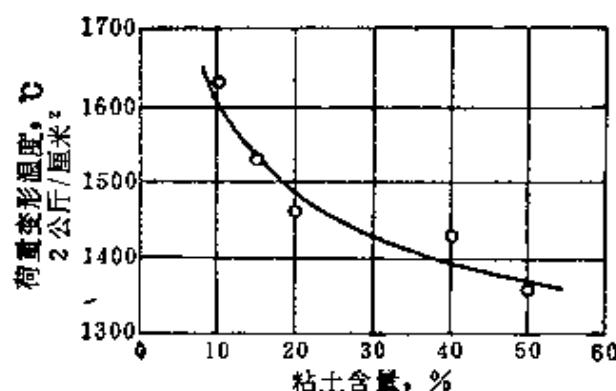


图 78 以粘土为结合剂的碳化硅制品2公斤/厘米²荷重
变形开始温度与粘土含量的关系

硅石碳化硅质耐火材料的2公斤/厘米²荷重变形开始温度为1580°C，而高铝碳化硅质的则为1730°C。

在向耐火材料施加一定的荷重时，于恒定温度下由于荷重的作用，耐火材料随着时间的进展而发生变形，这种现象称为蠕变。当荷重小时，变形主要是由于坯体加热时所生成的液相而引起的，蠕变值取决于测定蠕变温度时液相的数量与粘度。如果荷重增加以及施加荷重的时间延长，则蠕变增加。于一定温度与荷重的条件下，制品气孔率的增高也会使蠕变值增加。

由于以二氧化硅为结合剂的碳化硅质耐火材料内几乎完全不存在液相，因此施加2公斤/厘米²荷重时，于1600~1650°C历时5小时而不呈现蠕变现象。

含有10%粘土的优质碳化硅粘土质制品，施加2公斤/厘米²荷重时于1600°C历时5小时具有0.5%的蠕变。

5. 热膨胀及体积的非可逆变化

碳化硅质耐火材料的热膨胀在很广的温度范围内均匀地进

行。同时，热膨胀的绝对值不大，对于各种类型的碳化硅质制品来说，波动得很小（见表138）。

各种碳化硅质耐火材料的热膨胀，%

表 138

温 度 ℃	以二氧化硅为结合剂的制品	碳化硅粘土质 品	以氮化硅为结合剂的制品	高铝碳化硅质 制品	硅石碳化硅质 制品
200	0.12	0.07	0.03	0.07	0.24
300	0.21	0.12	0.10	0.11	0.48
400	0.29	0.14	0.12	0.16	0.57
500	0.32	0.19	0.17	0.21	0.65
600	0.37	0.23	0.22	0.25	0.74
700	0.39	0.27	0.34	0.28	0.79
900	0.45	0.30	0.42	0.34	0.86
1000	0.49	0.45	0.50	0.46	0.91
1100	0.49	0.50	0.54	0.55	—
1200	0.60	0.50	0.61	0.58	—
1300	0.60	0.54	0.63	0.62	—
1400	0.72	0.66	0.65	0.64	—

加入粘土（见表139）与氧化铝（见表140）时，碳化硅质耐火材料的热膨胀变化很少，并且没有规律性。

配料中粘土数量对碳化硅粘土质耐火材料热膨胀的影响

表 139

	粘 土 含 量， %			
	无	10	30	60
热膨胀(<1300℃)， %	0.60	0.61	0.68	0.54
$\alpha_{20 \sim 1300} \times 10^6$	4.7	4.8	5.3	4.2

碳化硅质耐火材料的热膨胀系数随着其中碳化硅含量以及其他组分组成的不同而改变。对于同一种类型的制品说来，由于其相组成难免有不稳定的现象，因而也有波动（见表141）。

上述数据表明，碳化硅质以及含有碳化硅的耐火材料（硅石

碳化硅质者例外) 的热膨胀系数不大; 最大为 6×10^{-6} , 最小为 4.0×10^{-6} (以碳素为结合剂的碳化硅石墨质者除外)。它接近于碳化硅的膨胀系数 ($5.57 \sim 5.79 \times 10^{-6}$)，但是在大多数的情况下，小于此一数值。这是由于有其他的相存在以及膨胀被气孔所补偿的缘故。

与粘土同时加入配料中的氧化铝的含量对以硅酸铝为结合剂

的碳化硅质耐火材料热膨胀的影响

表 140

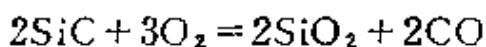
	氧化铝含量, %								
	85% 碳化硅				70% 碳化硅				
	无	8	11	15	无	17	23	30	
热膨胀 (<1300℃), %	0.62	0.65	0.61	0.74	0.66	0.70	0.66	0.62	
$\alpha_{20 \sim 1300} \times 10^6$	4.9	5.1	4.8	5.8	5.2	5.5	5.2	4.9	

碳化硅质耐火材料的热膨胀

表 141

碳化硅质耐火材料的类型	温度范围, ℃	$\alpha \times 10^6$
以二氧化硅为结合剂的	20~1400	4.0~5.2
碳化硅粘土质的	20~1300	4.8~5.3
以高铝为结合剂的	20~1300	4.8~5.8
熟料碳化硅质的	20~700	4.8~6.0
高铝碳化硅质的	20~1400	4.6
硅石碳化硅质的	20~1000	8.1~9.1
以碳素为结合剂的碳化硅石墨质的	—	2.7
以氮化硅为结合剂的	20~1200	3.8~4.9
自结合的	35~1200	4.1~5.3
泡沫轻质的	20~1350	5.2

碳化硅质耐火材料在使用过程中的氧化对其膨胀有显著的影响, 氧化时使体积发生显著的非可逆增大, 其反应如下:



SiC变成SiO₂导致体积非可逆增大约1.1倍。

此外, 由于碳化硅氧化而生成的二氧化硅通常于碳化硅质制

品中呈方石英的形态存在。当温度为 218°C 左右时，方石英发生 $\alpha\rightleftharpoons\beta$ 形态转化，使体积的可逆变化达 $\pm 3.7\%$ 。在该温度范围内，碳化硅质耐火材料热膨胀的相应变化过程中发生上述现象。同时，碳化硅氧化的程度愈大，则膨胀时的突变也愈大（见图79）。

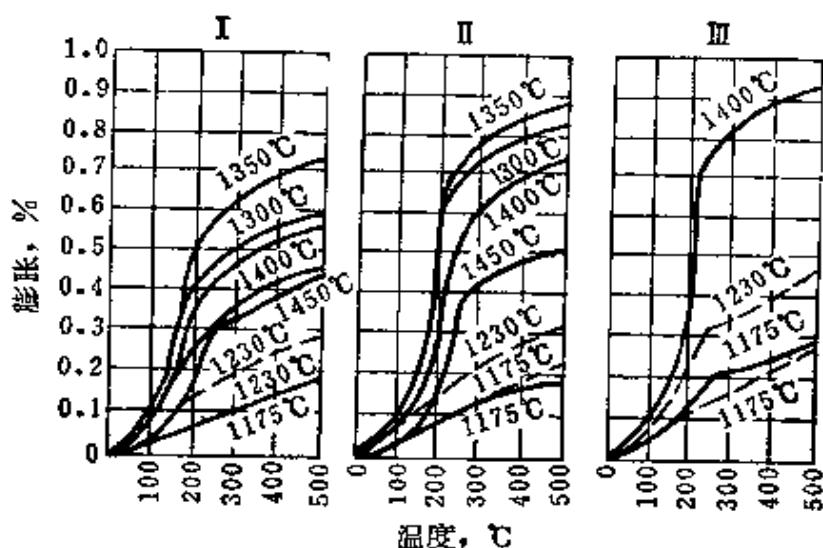


图 79 碳化硅质耐火材料的膨胀与其氧化程度的关系

保温：I—25小时；II—50小时；III—100小时；

氧化：——用氧气氧化的；---用空气氧化的

碳化硅质耐火材料应用的实践证明，由于氧化，碳化硅质耐火材料在使用过程中膨胀并损毁。

6. 导热性

碳化硅质耐火材料的导热性高，主要是与碳化硅的这些特殊性能有关。但是坯体的气孔率对碳化硅耐火材料的导热系数有很大的影响（见表142）。

从上表可以明显看出，致密的碳化硅质耐火材料的导热性随着温度的升高而有所降低，而轻质碳化硅则与此相反，而有所提高。后者与下列情况有关：随着温度的升高，轻质制品气孔中的辐射热传导量显著增加。

加入钡盐加入剂或硅铁来制造以二氧化硅为结合剂的碳化硅

质耐火材料时，当坯体的气孔率相同时，其导热性并不改变。

碳化硅粘土质制品的导热性取决于其中粘土的含量：随着粘土含量的增加，其导热系数显著地降低（见表143）。

加入工业氧化铝来代替一部分粘土时，可明显提高导热性（见表144）。当用更多的氧化铝来代替粘土时，由于此时气孔率增高，因而导热性急剧地降低。

气孔率对以二氧化硅为结合剂的碳化硅质

耐火材料导热性的影响

表 142

气孔率，%	当下列平均温度(℃)时的导热系数，千卡/米·小时·℃					
	200	400	600	800	1000	1200
12.5	16.5	14.5	13.1	11.7	9.8	8.9
18.0	7.3	6.8	6.5	6.4	6.2	6.0
55.0	1.20	1.25	1.30	1.35	1.45	1.75

粘土加入量对碳化硅质耐火材料导热性的影响

表 143

配料中的粘土含量 %	真气孔率 %	当下列平均温度(℃)时的导热系数，千卡/米·小时·℃					
		200	400	600	800	1000	1200
10	17.2	11.7	9.8	8.5	7.9	6.9	6.7
20	14.3	10.2	9.2	8.3	7.5	6.9	6.6
30	14.8	9.3	8.0	7.0	6.3	5.8	5.2
50	14.1	6.2	5.7	5.2	4.8	4.6	4.3
60	14.8	5.2	5.1	4.9	4.8	4.6	4.3

粘土与氧化铝加入剂对碳化硅质耐火材料导热性的影响

表 144

配料中含量，%	开口气孔率 %	当下列平均温度(℃)的导热系数，千卡/米·小时·℃					
		200	400	600	800	1000	1200
粘土	氧化铝						
30	—	10.5	9.3	8.0	7.0	6.3	5.8
13	17	14.1	12.3	10.0	9.1	8.5	7.9
7	23	16.4	8.0	7.1	6.3	5.9	5.5
—	30	20.6	5.5	5.3	5.2	5.0	4.9

因此，坯体的以及碳化硅质耐火材料的气孔率对导热性的高低有影响。

以氮化硅为结合剂的碳化硅质耐火材料（气孔率21%）的导热性高：

温度(平均), °C	300	400	600	800	1000	1200
导热系数, 千卡/米·小时·°C	14.2	10.8	8.7	8.0	7.3	6.6

随着温度的升高，象所有含碳化硅的耐火材料一样，导热性有所降低。

这种耐火材料在较低温度时的导热性比碳化硅含量相同的碳化硅粘土质的要高些，但是随着温度的升高，该差有所降低，并且于600°C或更高的温度时，碳化硅粘土质耐火材料（含10~20%粘土）的导热系数与以氮化硅为结合剂的碳化硅质耐火材料的相等。同时，低气孔率的以二氧化硅为结合剂的优质碳化硅质制品的导热性可能比以氮化硅为结合剂的制品要高些。

由于在坯体中不存在杂质相，再结晶碳化硅质耐火材料的导热性特别高。但是当温度升高时，其导热系数的降低仍然要比烧成的碳化硅质制品要剧烈得多（见表145）。

再结晶碳化硅质耐火材料的导热性 表 145

气孔率 %	当下列平均温度(°C)时的导热系数, 千卡/米·小时·°C							
	200	400	600	800	1000	1200	1400	1500
35.3	—	—	15.8	13.7	11.9	10.4	9.4	8.8
34.4	24.2	21.8	17.2	—	12.5	—	—	—
21.7	26.8	21.2	17.0	13.2	11.3	—	—	—

但是尽管如此，再结晶碳化硅质耐火材料于高温时的导热性仍然比各种结合剂结合的碳化硅质制品要高些。

因为再结晶碳化硅质制品的导热系数的波动，主要是取决于气孔率，所以，气孔率为零的制品的导热系数仍然分布在一条曲线上（见图80）。

碳化硅的辐射能力较大。设绝对黑体的辐射能力为1时，则碳化硅的为：

温度, °C	580	800	1100
黑度, ϵ	0.95	0.88	0.91

导热性高是碳化硅质耐火材料的重要性能。

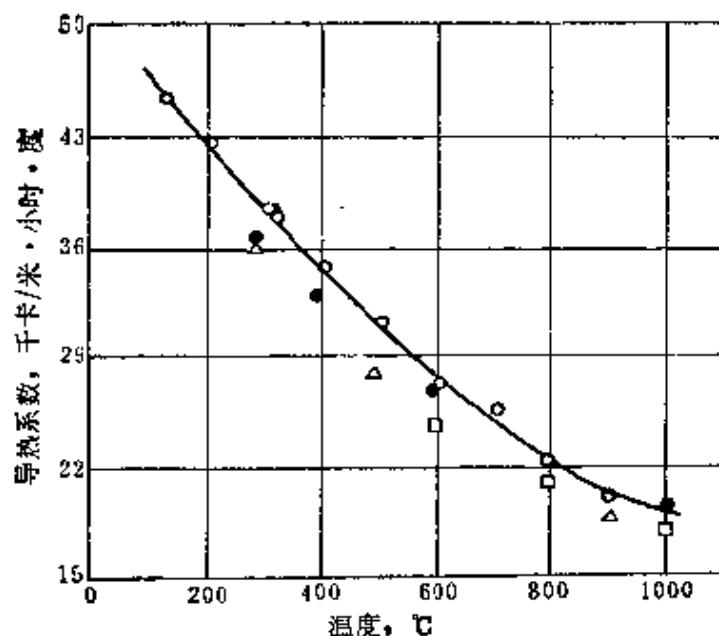


图 80 气孔率为零的再结晶碳化硅制品的导热系数与温度的关系

通常耐火材料是热的不良导体，并且或多或少地起着窑炉炉膛的隔热层的作用。因此在大多数使用耐火材料的部位，均力求耐火材料的导热性低。

大量生产的工业用耐火材料（非轻质的）的导热系数波动于1~3千卡/米·小时·°C的范围内。

碳化硅质耐火材料与其它耐火材料不同，其导热系数比其它耐火材料大若干倍。烧成的碳化硅质制品的导热系数达6~15千卡/米·小时·°C，而再结晶制品的甚至达19~25千卡/米·小时·°C。

碳化硅质耐火材料的导热性高，是决定其使用在特殊范围的

一个因素，即它可用来作为剧烈传递热量的窑炉结构的元件或部件（马弗炉、加热用炉底、匣钵、换热管、热电偶套管、一端封闭式测温管等等）。

导热性也对耐火材料在使用过程中的其他性能有着间接的影响，它在很大的程度上决定着碳化硅质制品的热稳定性是否高。

7. 热容量

以二氧化硅为结合剂的碳化硅质耐火材料的热容量取决于温度范围：

温度t, °C	635	800	1025	1230
$C_{p20 \sim t}$, 卡/克·°C	0.240	0.244	0.246	0.254

碳化硅粘土质耐火材料（10%粘土）的热容量极接近于以二氧化硅为结合剂的制品的热容量：

温度t, °C	630	845	995	1205
$C_{p20 \sim t}$, 卡/克·°C	0.228	0.236	0.239	0.255

熟料碳化硅质耐火材料的热容量与SiC含量相同的碳化硅粘土质耐火材料的热容量没有差别。

以硅酸铝结合的碳化硅质耐火材料的热容量，由于成分不同而引起的变化很小：

含量, %:

粘 土	6.5	3.5	0.0	13.0	7.0	0.0
氧化铝	8.5	11.5	15.0	17.0	23.0	30.0
$C_{p20 \sim 1200^{\circ}\text{C}}$	0.269	0.264	0.262	0.255	0.258	0.256
卡/克·°C						

再结晶的、自结合的以及热压的碳化硅质耐火材料的热容量相当于碳化硅的热容量。

因此，视成分的不同，各种碳化硅质耐火材料的热容量变化不大，并且随着温度的升高，其值有所增大。

8. 导电性

耐火制品的导电性具有实际的意义，因为在许多情况下要求耐火材料具有电气绝缘性能。通常耐火材料具有较高的电阻，其数值随着温度升高而有所减少。液相的生成对上述情况有显著的促进作用，由于电离作用，液相的特点是导电性高。

尤其当温度高于1000°C时，导电性开始显著地提高，除了铬质及碳化硅质制品于1000~1500°C时其电阻极低以外，大多数工业耐火材料于1000°C时的电阻为 $10^4 \sim 10^5$ 欧姆·厘米。

用普通陶瓷法制造的碳化硅质耐火材料中，电阻最小的是以二氧化硅为结合剂的制品。

向碳化硅质耐火材料的成分中加入粘土会急剧地提高其电阻，尤其在低温时（约1000°C以下）更是如此（见图81）。例如，配料中加入10%粘土时所提高的电阻与以二氧化硅为结合剂的碳化硅质耐火材料相比，在温度为600°C时，前者较后者大约高一倍，而加入40%粘土时则高6倍。提高制品的加热温度至1000°C或更高时，则这种差值显著缩小，而且加入10~20%的粘土在这一温度下对于电阻实际上已经不发生影响。

向配料中同时加入粘土和工业氧化铝时，与仅仅加入粘土时相比，碳化硅质制品的电阻有所提高（见图82）。加入氧化铝的影响，如同加入粘土一样，在较低的温度下的作用更为显著，当温度提高至1000°C时，碳化硅质制品的电阻值互相接近。

再结晶碳化硅质耐火材料具有最高的导电性。

9. 热稳定性

有人曾探讨过耐火材料的热稳定性准数。制品承受温度急剧变化而不损毁的能力可以用物体与介质之间最大的温度差 $\Delta t^{\circ}_{\text{最大}}$ 来鉴定，这种温度差引起热振，其结果使制品招致损毁。

一般说来， $\Delta t^{\circ}_{\text{最大}}$ 可用下列关系来表示：

$$\Delta t^{\circ}_{\text{最大}} = AR + \frac{B}{C} R' \cdot \frac{1}{h}$$

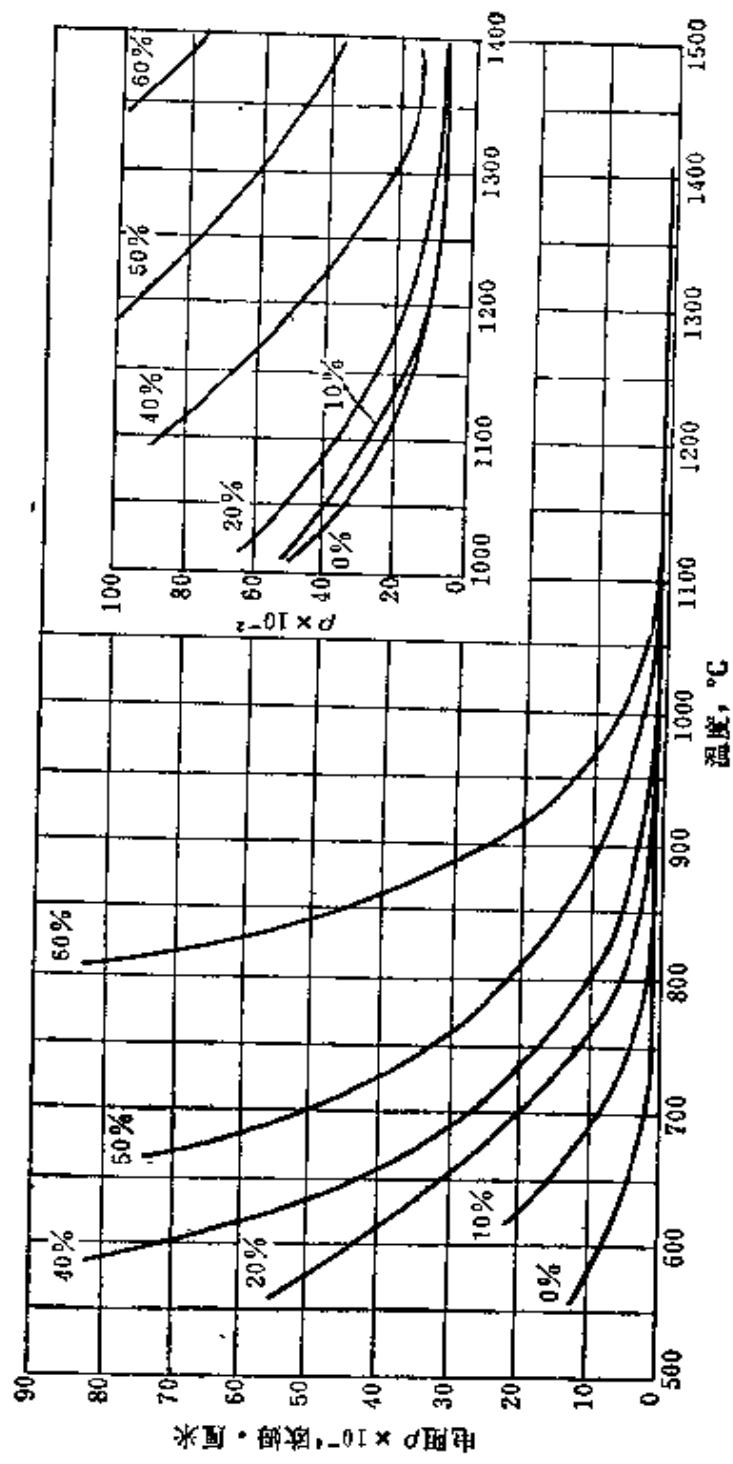


图 81 碳化硅质耐火材料的电阻与其粘土含量的关系

R 及 R' 是抵抗因热振而引起的热应力的系数，其具体数值为：

$$R = \frac{S(1-\mu)}{E_\alpha}$$

$$R' = \frac{S(1-\mu)\lambda}{E_\alpha}$$

式中 S —— 材料的强度；

μ —— 泊松比；

E —— 弹性模数；

α —— 热膨胀系数；

λ —— 导热系数。

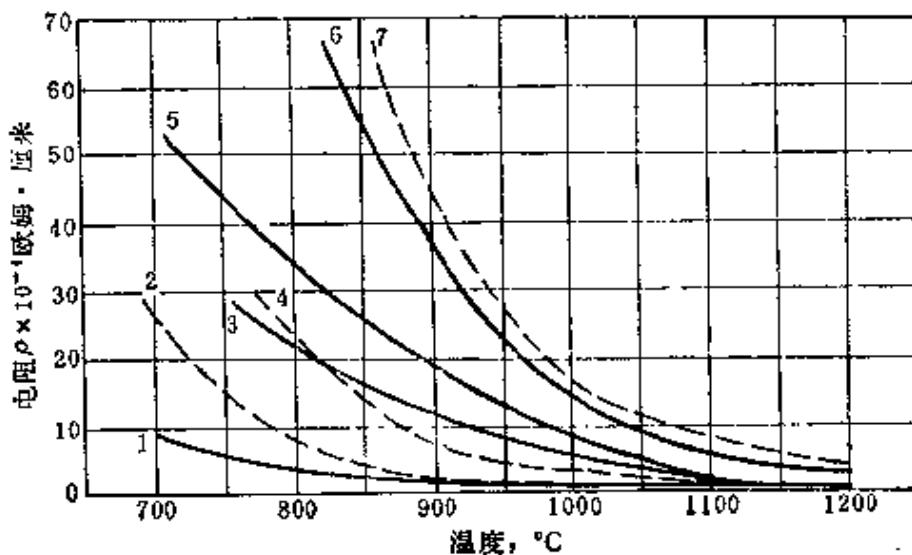


图 82 碳化硅质耐火材料电阻同粘土及氧化铝含量的关系

1、2—以粘土为结合剂者；3、4—以莫来石为结合剂者；

5—以莫来石刚玉为结合剂者，6、7—以刚玉为结合剂者；

——15%为结合剂，--- 30%结合剂

在基础方程式中， h 为制品与周围介质间的传热系数， A 及 B 值取决于制品的形状，而 C 值等于制品厚度 b 的一半或等于制品的半径 r 。

如果传热系数 h 以及制品的尺寸 b （或者 r ） 数值小，而 λ

值大，则热稳定性取决于系数 R' 。在中间情况下，制品的热稳定性主要是取决于系数 R 及 R' 。

基础方程式的第二项可以下列形式表示：

$$\frac{B}{C}R' - \frac{1}{h} = \frac{B_s(1-\mu)}{E_a Bi}$$

式中 $Bi = \frac{rh}{\lambda}$ —— 毕奥准数。

毕奥准数的增加将使应力增加，因此可以借助于 Bi 值的减小来提高热稳定性，即要降低传热系数 h 、提高物料导热性以及减少制品厚度 b 或者半径 r 。

至于谈到制品的形状，则热稳定性按下列顺序依次提高：板状体<圆柱体<球状体；最不好的形状是立方体。

将按物理性能计算出的制品的热稳定性与直接试验的结果加以对照时，为了评定物料的弹性，可以利用抗剪弹性模数，并考虑到下列关系：

$$G = \frac{E}{2(1+\mu)}$$

如果试样的热稳定性试验遵循着完全相同的条件时，则传热系数 h 可取为常数，对于试样的形状与尺寸说来亦如此。按文献介绍，此时热稳定性的特征可用下列形式表示：

$$\left[A \frac{1-\mu}{2(1+\mu)} \right] \frac{S}{G\alpha} + \left[\frac{B(1-\mu)}{C2(1+\mu)h} \right] \frac{S\lambda}{G\alpha}$$

对于相同的物体来说，泊松比可当作常数看待，人所共知，它的波动范围不大。

当所有的常数合并时，热稳定性可用下式来求得：

$$M \frac{S}{G\alpha} + N \frac{S\lambda}{G\alpha}$$

或者 $\left[\frac{M}{\lambda} + N \right] \frac{S\lambda}{G\alpha}$

方程式中方括号内的数值可当作常数看待时误差不大，因为

对以同一物料构成的同一试样来说， λ 值之差是不大的；此外，常数M值小，因此 $\frac{M}{\lambda}$ 值也小，当 λ 变化不大时，则 $\frac{M}{\lambda} + N$ 的和完全可以视为常数。因为有效膨胀值与平均的热膨胀系数与温度差成正比，考虑到当测定热稳定性时后者系为常数，计算时可取 α' 值作为物料有效的膨胀（以%表示）。因此，热稳定性可用与 $\frac{S\lambda}{G\alpha'}$ 成正比的数值来表示。

直接测定的结果指出，按这一公式计算的数值与试验测定出的热交替次数之间有着正比例的关系。

根据所引证的测量数据，可按碳化硅质制品的物理性能来对照计算其热稳定性指标。

鉴于制品在加热时其外表层承受着压缩应力，而冷却时却承受拉应力，并且后者的应力比前者要小若干倍。因此最危险的是制品急剧地冷却。

图83上示出三种碳化硅质耐火材料热稳定性指标与冷却开始温度之间变化的曲线，这三种耐火材料是：以氮化硅为结合剂的、以二氧化硅为结合剂的以及碳化硅粘土质的（含10%粘土）。该曲线按下列公式计算：

$$\frac{\sigma_{st}\lambda}{G\alpha'}$$

曲线表明，随着产生热振的温度的提高，制品的热稳定性有所降低。以氮化硅为结合剂的制品的热稳定性较用普通陶瓷法制造的制品为高，而以二氧化硅为结合剂的以及含粘土的制品具有大致相等的热稳定性。

按绝对数值来说，碳化硅质及含碳化硅的耐火材料具有较高的热稳定性。这是由于碳化硅质耐火材料具有较高的导热性能并且小而均匀的膨胀系数的缘故。此外，它还以高的强度，其中也包括热态时的强度著称。但是其弹性模数大，致使热稳定性降低。

含碳化硅的制品，其中包括熟料碳化硅质的，硅石碳化硅质

的以及高铝碳化硅质的，通常都具有较高的热稳定性。

根据文献介绍，这些制品的热稳定性系借助于微观裂纹结构的形成而得到保证，虽然这种结构导致导热性的降低，但是同时亦使其弹性模数降低，因而 $\frac{S\lambda}{G}$ 比值增大，这也就是热稳定性提高的先决条件。含碳化硅的坯体中存在有热膨胀系数不同的两种或多种相时会出现上述情况。当制品于烧成后按相应的制度冷却时，热膨胀系数不同将导致受应力状态，其结果势必产生断裂，即在坯体结构中形成微观裂纹。

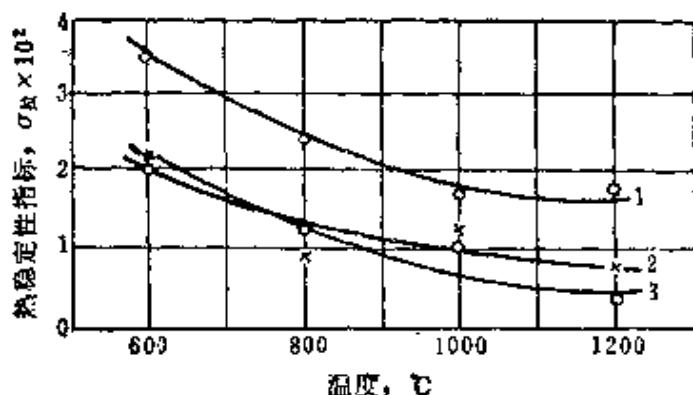


图 83 碳化硅质耐火材料的热稳定性指标与冷却开始温度的关系

1—氮化硅结合的，2—粘土结合的，3—二氧化硅结合的

如果一些相具有大致相同的泊松比时，则含有这些相的物体的平均膨胀系数就可用经实验证实其正确的方程式来求得：

$$\alpha_{平均} = \frac{\frac{\alpha_1 P_1 E_1}{d_1} + \frac{\alpha_2 P_2 E_2}{d_2} + \dots + \frac{\alpha_n P_n E_n}{d_n}}{\frac{P_1 E_1}{d_1} + \frac{P_2 E_2}{d_2} + \dots + \frac{P_n E_n}{d_n}}$$

式中

$\alpha_{平均}$ ——物体的平均膨胀系数；

$\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ ——相的膨胀系数；

P_1, P_2, \dots, P_n ——相的重量；

d_1, d_2, \dots, d_n ——相的真比重；

E_1, E_2, \dots, E_n ——相的弹性模数。

相 $1, 2 \dots n$ 中的任何一个相的平均应力 σ_n 可由下列方程式求得：

$$\sigma_n = (\alpha_{\text{平均}} - \alpha_n)(t_0 - t)K_n$$

式中 t_0 —— 零值应力的温度，即在上述情况下烧成时的极限温度；

t —— 在已知相中测定平均应力的温度；

K_n —— 已知相的耐压强度（体积压力）。

从方程式可明显看出，当烧成后冷却时，膨胀系数较小的相处于压缩状态，这种相愈少，则其压缩程度愈大。反之，膨胀系数较大的相经受着拉应力的作用，混合物中该相愈少，则其所受拉应力愈大。随着相的体积压力的增加，应力值有所提高。

由于产生应力的结果，在受拉力的相中可能发生断裂现象，以及在受拉与受压相的界面上颗粒与颗粒之间有局部部分开的现象。所生成的微观裂纹结构具有较低的导热性与较高的热稳定性。

表146中列出在可比条件下从 1600°C 冷却时，各种碳化硅耐火材料的热稳定性的数据。这些数据表明，随着制品中碳化硅含量的降低，其热稳定性也有所降低。

从 1600°C 冷却时碳化碳质耐火材料的热稳定性 表 146
(边长为3厘米的立方体)

耐火材料的种类	加入剂	连续的热交 次数	
		空 气 冷 却	水 冷 却
以二氧化硅结合的	无	5	4
	$\text{Ba}(\text{OH})_2$, 3%	5	4
	硅铁 10%	5	4
碳化硅粘土质的	粘土10或20%	5	3
	粘土30、40、50或60%	5	2
以刚玉结合的	氧化铝 15%	5	2
	氧化铝 30%	5	1

按ГОСТ8023—56检验各种耐火材料的热稳定性时，以二氧

化硅为结合剂的碳化硅质耐火材料显示出极高的热稳定性——冷热交替50次以上。

高铝碳化硅质耐火材料也具有极高的热稳定性，标准型砖可经受1000°C的31次水冷热交替，然后再经受1300°C的20次水冷热交替。对硅石碳化硅来说，其特征也是热稳定性高，标准砖可经受800°C空气冷热交替50次或水冷热交替25次。

由于碳化硅及含碳化硅耐火材料具有较高的热稳定性，在细陶瓷工业中用它来做窑车的架子砖与匣钵。

10. 氧化度

碳化硅质及含碳化硅制品的特殊与极重要的特征是其中的碳化硅能氧化成 SiO_2 ，这一过程发展降低砌体或制品的使用寿命。

虽然碳化硅的抗氧化能力比碳化钛与碳化硼为高，但氧化度仍然是其主要的缺陷，妨碍了碳化硅质及含碳化硅制品的广泛应用。

在较低的温度下（900~1000°C），碳化硅质制品氧化并生成二氧化硅，随着温度的升高，氧化进行得极剧烈，此时在碳化硅颗粒上生成了二氧化硅薄膜，从而缓和了氧化的进行。

碳化硅质制品在空气中氧化缓慢，而在氧与水蒸气气氛中于900~1000°C已经显著地氧化着，并且，当氧气或含有水蒸气的空气作用于制品时，氧化最剧烈。

根据文献介绍，碳化硅质电加热器于1300°C下，在不含有水蒸气的空气介质中的使用寿命长1.6倍。

碱性硅酸盐的存在加速着碳化硅质耐火材料的氧化。

碳化硅氧化时所生成的二氧化硅主要呈方石英形态存在。此时在以二氧化硅为结合剂的制品中，当 SiC 的含量降低时，观察到 SiO_2 含量有规律地增加（见图84）。

根据上述关系可以推测，一部分 SiC 氧化成 SiO ，此时后者挥发。实际上图84上所引证的方程式是直线的，其形式为 $\text{SiO}_2 = 86 - 0.9\text{SiC}$ 。由此可见，在完全不氧化制品中原有碳化硅的含量应为95.6%，这与砖坯的化学分析相符合。当完全氧化

时，根据方程式，制品中 SiO_2 的含量仅为86%。可见，当碳化硅氧化时有部分硅损失掉。

碳化硅质制品的氧化能力取决于其成分、气孔率、尤其是透
气率以及氧化的条件：如温度、保持的时间以及炉内气氛的成分
等。

以二氧化硅为结合剂的碳化硅质试样被氧气以及火焰气体的氧化，于1500及1600°C时随着气孔率的增加而加剧（见表147）而与氧化的条件无关（见图85）。

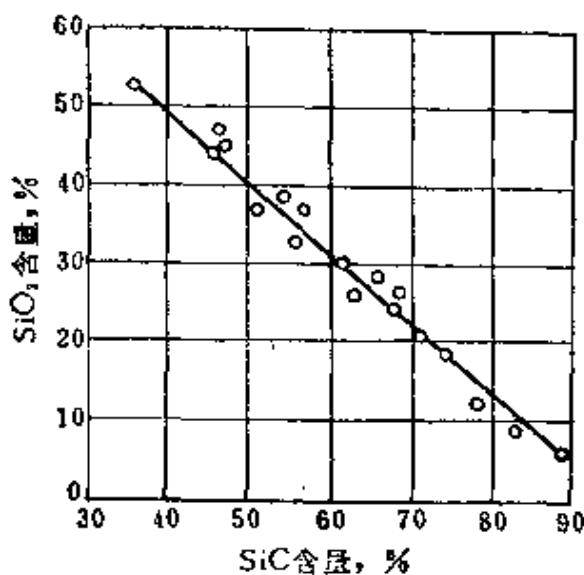


图 84 碳化硅质耐火材料中 SiO_2 含量与其 SiC 含量的关系

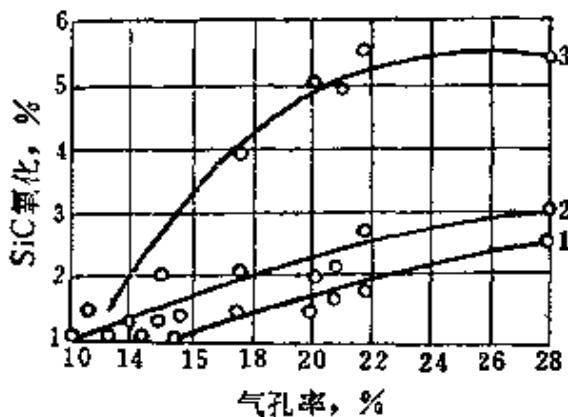


图 85 以二氧化硅为结合剂的碳化硅质试样氧化度与气孔率的关系

1—1500°C 在氧气流中的氧化；2—1500°C 在石油窑的火焰中的氧化；

3—1600°C 在石油窑的火焰中的氧化

于1500°C时在相同的时间内，碳化硅质试样被氧气氧化的程度比火焰气体要剧烈得多。将温度提高至1600°C，试样氧化的程度要增大1~1.5倍。

具有不同气孔率与透气率的以二氧化硅为结合剂
的碳化硅质试样的氧化

表 147

气孔率 %	透气率 升·米/米 ² ·小时· 毫米水柱	SiC 氧化, %		
		于1500°C 被氧气氧化2小时	于下列温度时被火焰 气体氧化12小时	
			1300°C	1600°C
12.0	0.085	—	0.20	—
12.8	—	—	0.20	1.30
12.8	—	—	0.30	—
14.6	—	—	0.36	—
12.6	—	—	0.40	—
15.0	0.062	—	0.60	—
15.3	—	—	—	1.90
14.1	0.200	—	0.72	—
15.6	—	0.96	0.88	—
18.0	—	0.98	1.84	4.10
20.4	—	0.87	1.92	4.90
21.1	3.210	1.07	1.97	5.00
22.1	4.420	1.45	2.50	5.90
27.9	—	2.20	2.90	5.70

透气率的增加同样也会提高其氧化程度，尤其是从低值向高过渡时更是如此（见图86）。

随着泥料颗粒组成变粗，试样的氧化程度于1250~1450°C有所减低，而当1600°C则有所增加（见表148）。

当配料内中间颗粒的含量（20%）相同时，由于提高细颗粒的含量降低了透气率，而使试样的氧化度显著地降低（见图87）。当泥料中细颗粒的含量相等时，减少其中间颗粒的含量有助于降低氧化度，这是因为此时增加泥料中的粗颗粒可导致气孔率降低的缘故。

各种颗粒组成的以二氧化硅为结合剂的碳化硅质试样

被火焰气体的氧化

表 148

泥料颗粒组成, %			SiC 含量, %						于下列温度SiC被氧化的数量, %		
0.9~0.7 毫米	0.3~0.2 毫米	<0.06 毫米	原 始 含 量	于下列温度下烧成并氧化后			1250℃ 48小时	1450℃ 24小时	1600℃ 12小时		
				1250℃ 48小时	1450℃ 24小时	1600℃ 12小时					
—	—	100	96.06	66.32	70.36	79.16	29.74	25.70	16.90		
10	20	70	96.34	73.90	75.88	76.48	22.44	20.46	19.86		
40	10	50	96.51	76.58	77.52	76.26	19.93	18.99	20.25		

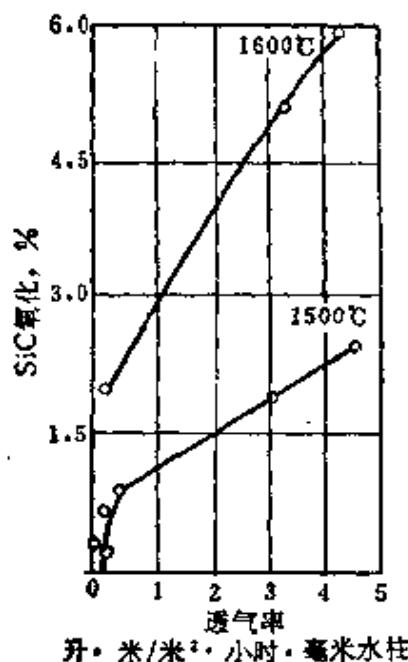


图 86 以二氧化硅为结合剂的碳化硅质试样的氧化度与其透气率的关系

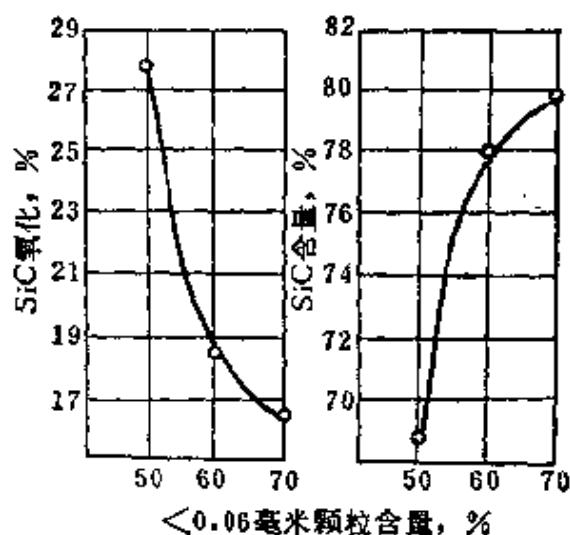


图 87 以二氧化硅为结合剂的碳化硅质试样的氧化度与其泥料中细颗粒含量的关系

提高成型压力可使试样的气孔率降低，因而也可以降低其氧化度。

透气率低的试样（见表149）被火焰气体氧化的程度最小。例如，用100%或70%细磨碎碳化硅制成的试样，虽然其气孔率高，但其氧化程度最低。

以二氧化硅为结合剂的同一种碳化硅质套管，在均热炉炉顶使用后氧化程度的比较，其详细测定结果（如表150所示）证实，降低套管的透气率可减少在高温使用时的氧化度。

透气率对以二氧化硅为结合剂的碳化硅质试样被

火焰气体氧化的影响

表 149

气孔率 %	真比重	耐压强度 公斤/厘米 ²	透 气 率 升·米 ² ·小 时·毫米水柱	于 1600℃ 时 烧成的试样的氧化	
				绝对, %	相对, %
25.4	2.96	600	不透气	2.7	3.3
22.6	3.10	710	0.016	3.3	3.9
19.4	3.18	700	0.016	6.0	6.7
17.2	3.19	675	0.029	8.4	10.2

以二氧化硅为结合剂的碳化硅质热电偶套管在均热炉

炉顶使用后的氧化度

表 150

配料的颗粒组成, %			透 气 率 升·米 ² · 小时·毫米水柱	氧化了的碳化硅 数量, %
0.9~0.7毫米	0.3~0.2毫米	<0.06毫米		
—	—	100	0.0013	12~43
10	20	70	0.0050	12~45
40	10	50	0.0066	25~47

含有粘土加入剂的碳化硅质耐火材料的氧化稍有不同。当干燥的氧气作用于含有15~30%耐火粘土加入剂的碳化硅质细颗粒（主要小于20微米）试样数小时之久时，试样被剧烈地氧化。当温度从1175°C提高至1350°C时，氧化程度提高，但是仅当温度达1300°C时氧化最剧烈，而在1350°C，尤其是在1400°C时，氧化程度比在较低温度时的同样时间内为低。因此，将含粘土15%的试样氧化40小时以上及含粘土30%的试样氧化70小时以上时，它在1175°C时的氧化程度比在1400°C时要大些，并且随着时间的进展，氧化程度之差有规律地增加。

氧化会引起试样伸长：1230°C时伸长值最大；于1175及

1300°C时伸长值较小；于1350~1450°C时伸长值再次缩小。

氧化时，开始阶段试样的气孔率有所降低，经过一最小值以后，然后又重新提高，但仍较原来的值小些。

将配料中粘土的数量从15%增加至30%时，其氧化程度于1175°C时略为降低，但于1400°C时则又开始增加。

上述氧化特征适用于以极细的碳化硅颗粒制成的试样。

关于用较粗泥料制成试样的研究工作表明，当温度从1250°C提高到1600°C时，含有粘土加入剂的碳化硅质试样的氧化度有所提高，即使缩短其作用的时间也是如此。此时，碳化硅颗粒组成的变细，导致在所研究的整个温度范围内以及加入不同数量粘土的试样的氧化程度提高（见图88）。

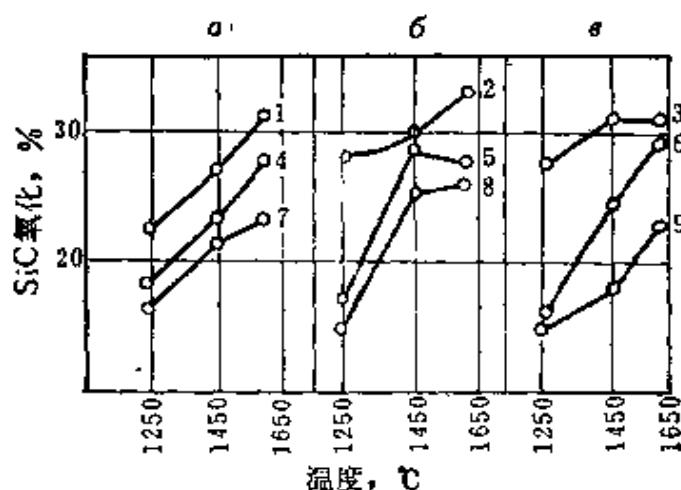


图 88 碳化硅质试样的氧化度同粘土加入量以及碳化硅颗粒组成的关系

a—3%粘土；b—5%粘土；c—8%粘土

颗粒组成：1、2、3—细颗粒的；4、5、6—中等颗粒的；
7、8、9—粗颗粒的

但是，用含粘土与不含粘土的碳化硅质试样的氧化能力的比较结果表明，当高温（1450~1600°C）时粘土加入剂会使氧化度提高，反之，在较低温度（1250°C）时，则会降低其氧化度（见图89）。

粘土加入剂的此种作用可解释如下：粘土颗粒包裹着碳化

硅，在比较低的温度下可保护它不受氧化。当温度高于1300°C以上时，粘土与碳化硅按下式进行化学反应： $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{SiC} \rightarrow 3\text{SiO} + \text{CO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ ，致使其分解。当碳化硅磨碎到极细时，这一化学反应进行得最剧烈。因此，向粗颗粒碳化硅质泥料中加入粘土的效果特别显著。

曾研究过含Si75%的硅铁、含Si60%的硅钙合金以及氢氧化钡等加入剂量细粉状加入至碳化硅质泥料中对碳化硅质耐火材料氧化度的影响。

加入硅铁（见表151）可显著地降低其氧化度，同时，最适宜的加入量为10%，加入硅钙合金时没有效果：氧化以后试样略有膨胀与暴涨。加入3%氢氧化钡可显著地降低其氧化度，但进一步增加这种加入剂的数量则也是无效的。同时加入硅铁与氢氧化钡是不适宜的。

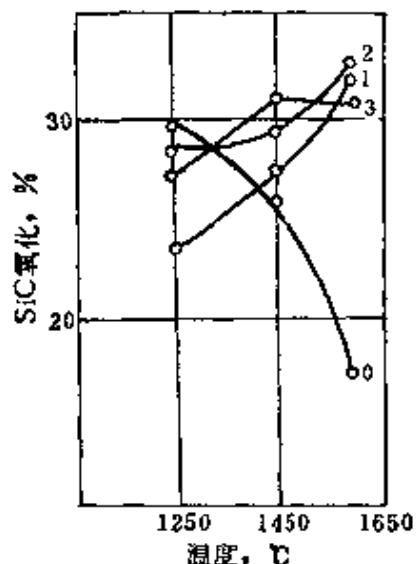


图 89 粘土加入剂对细颗粒
碳化硅质试样氧化度的影响
0—不加入粘土的；1—3%粘土，
2—5%粘土；3—8%粘土

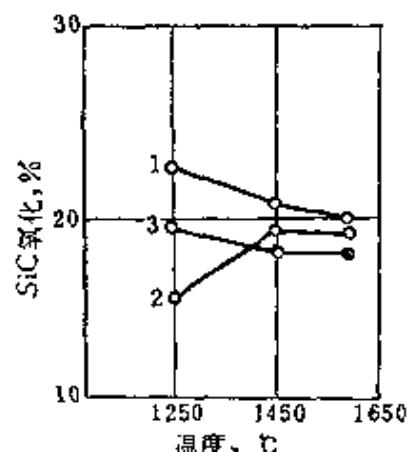


图 90 碳化硅质试样的氧化度与加入剂的关系
1—无加入剂；2—加入10%硅铁；3—加入3%Ba(OH)₂

加入10%硅铁或3%氢氧化钡，不但在高温(1500~1600°C)，而且在低温(1250~1350°C)也是有效的(见图90)。

含不同加入剂的碳化硅质试样于1600°C时

12小时被火焰气体的氧化

表 151

加入剂	数量 %	SiC 含量, %		氧化的 SiC 数量	
		原始含量	烧成与 氧化以后	绝对, %	相对, %
未加入 硅 铁	—	96.34	60.21	36.13	37.5
	5	91.31	65.20	26.14	28.5
	10	86.34	69.26	17.08	19.7
	20	76.34	52.44	23.90	31.4
	30	66.34	49.99	16.35	24.7
硅钙合金	5	91.34	63.60	27.74	30.0
	10	86.34	53.48	32.86	38.0
氢氧化钡	3	93.64	76.20	17.44	18.6
	5	91.84	62.56	29.28	31.9
	8	89.06	66.80	22.26	25.0
硅铁与氢氧化钡 10% 3%	10}	83.64	60.22	23.42	28.0
	3}				

有加入剂时，制品的窑业性能并未改变（见表152）。当加入10%硅铁时，其透气率降低四分之三，而当加入3%氢氧化钡时，试样变成不透气的。

含有加入剂时碳化硅质制品的窑业性能

表 152

加入剂	数量, %	气孔率, %	耐压强度 公斤/厘米 ²	透气率, 升·米/米 ² · 小时·毫米水柱
未加入 硅 铁	—	22.6	710	0.016
	5	18.3	871	0.006
	10	19.9	670	0.004
氢氧化钡	3	24.4	675	不透气
	5	23.0	456	0.008
	8	23.0	525	0.009

就有效范围之广说来，硅铁或氧化钡加入剂是通用的，它在极为广泛的温度范围内，即从1250°C（见图90）至1680°C（见表153）均有效。

以二氧化硅为结合剂的碳化硅砖于 1670~1680°C 历时

50小时直接被火焰作用时的氧化

表 153

砖的特征	气孔率 %	SiC 含量, %		氧化的 SiC 数量	
		原始含量	烧成与 氧化以后	绝对, %	相对, %
无加入剂	23.2	96.34	63.44	32.90	34.2
加入 10% Fe ₂ Si _m	22.4	86.34	68.62	17.72	20.5
加入 3% Ba(OH) ₂	22.3	93.34	73.24	20.10	21.4

碳化硅的氧化导致在其颗粒表面上生成二氧化硅薄膜。氧化使体积显著地增大，因此所形成的二氧化硅薄膜是完整的，从而防止颗粒进一步迅速地氧化，因为氧气必须通过这一薄膜来扩散。

薄膜可能是纯二氧化硅质的，在这种情况下它是方石英的，在显微镜下观察不到，但是用膨胀计可以测出来。如果在耐火材料内存在各种氧化物，则薄膜是硅酸盐的。

硅酸盐薄膜的保护作用取决于很多因素，其中包括结晶能力，碳化硅与薄膜的膨胀系数的接近程度，以及润湿角等因素。

根据文献介绍，对于保护作用来说，宜采用 K₂O-Al₂O₃-SiO₂ 系结合剂。随着结合剂中 K₂O 及 Al₂O₃ 含量的增加，氧化有所延缓，低温时（1200°C）K₂O 的影响很大，而在较高的温度（1400°C）时，则 Al₂O₃ 的影响增强。

正如前面所指出的那样，当碳化硅氧化时，若硅酸盐薄膜将碳化硅颗粒表面很好地覆盖起来，则其保护作用在很大程度上取决于其载运氧气的能力。

向坯体气孔中充填某些在干燥后能在气孔壁形成薄膜的溶液，可以赋予防止氧化的保护作用。

在某些文献中曾研究过应用正磷酸的 Mg₃(PO₄)₂ 与 Ca₃(PO₄)₂ 溶液（其浓度应保证 RO : PO₄ = 0.3）以及水解溶液的硅乙醚 Si(OC₂H₅)₄，乙醚应当呈硅酸盐玻璃薄膜覆盖于碳化硅颗粒上。

在真空下浸渍干燥物质的数量占试样重量的百分比为：当以

饱和 $Mg_3(PO_4)_2$ 时占10%；以 $Ca(PO_4)_2$ 饱和时占7~8%；以硅乙醚饱和时占2.5~3%。

于1600°C历时12小时以后，饱和的试样比未饱和的少氧化5~10%（绝对值），而且当以磷酸盐饱和时的氧化度比以硅乙醚饱和时降低得多些，后者的效果较小。

用磷酸铝溶液饱和制品时，其保护作用最大（见表154）。

用磷酸盐饱和的以二氧化硅为结合剂的碳化硅砖的氧化

（于1670~1680°C历时50小时用火焰直接作用） 表 154

浸渍用的溶液	SiC 含量, %		氧化的 SiC 数量	
	原始含量	烧成与 氧化以后	绝对, %	相对, %
未采用	96.34	66.44	32.90	34.2
$Mg_3(PO_4)_2$	95.44	72.02	23.42	24.6
$Ca_3(PO_4)_2$	96.24	73.18	23.06	23.9
$AlPO_4$	96.64	76.94	17.70	18.8

SiC氧化成 SiO_2 的过程中引起两次体积膨胀，操作实践证明，当强烈氧化时，碳化硅质制品在使用过程中显著膨胀并开裂。

在结合剂仍然未丧失其刚性的温度下，由于氧化，碳化硅质耐火材料遭受到很大的膨胀，在这种情况下结构减弱并发生开裂，而且氧化速度增加。如果加热至结合剂软化的温度时，则膨胀降低，因为结构变得易于致密；此外，透气率降低，因而氧化强烈程度也降低。

可采用下列工艺方法来降低碳化硅质耐火材料在使用时的氧化程度。

如果耐火材料使用于1250~1350°C以下时，则必须用粗颗粒泥料来制造，并向其中加入10%以下的可塑的低温烧结粘土。如果耐火材料使用于1300~1350°C以上时，则必须用含有足够数量细颗粒的泥料来制造，并向泥料中加入2.5%氧化钡或10%硅铁，并于高压下成型。

制品各部位密度的一致性对于碳化硅质耐火材料的抗氧化能力以及抗开裂损毁的能力具有很大的意义。制品各部位的密度不均匀时，其特征是具有不同的强度、热膨胀及氧化速度。氧化时由于体积显著地增大，使制品密度大小不同的各部位之间的强度值的差扩大，致使薄弱部位受到机械损伤。

在真空中用磷酸盐溶液（尤其是 AlPO_4 ）将制品饱和的方法可以降低其使用时的氧化。

采用某些涂料也是适宜的。推荐酸性的（72.3% SiO_2 ；15.4% Al_2O_3 ；10.9% CaO ）以及碳化硅-钡质的[90%细粉碎碳化硅与 Ba(OH)_2 或者当量的 BaCO_3 或 BaSO_4]等涂料。

以钒合金构成的涂料特别能降低与各种物质反应及氧化的程度。钒合金的组成： $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ 34%； V_2O_5 64%； SiO_2 1.4%； R_2O 0.4%。在显微镜下观察到的软化温度为 670°C ，熔融温度高达 1750°C 。钒合金的特点是表面张力低，用它覆盖的耐火材料同硅酸盐及其他熔融物之间的润湿角增大，将钒合金涂料覆盖着碳化硅时对铅釉来说起着有益的保护作用。

钒合金能保护碳化硅耐火材料不受氧化。例如马弗式隧道窑中碳化硅质燃烧室只使用12~18个月，此后则由于氧化而使其导热性急剧降低而需更换。但覆盖有钒合金层的此种碳化硅燃烧室使用24个月并未有损毁，还可继续使用1~2年。

11. 抗渣性以及与各种耐火材料的反应

抗渣性通常理解为耐火材料抵抗各种介质破坏作用的能力，耐火材料受到这种破坏作用后使其本身变为液相。

对耐火材料的抗渣性说来，直接与之起反应的熔融物或者与接触相作用后所形成的熔融物间润湿能力具有重大的意义。

液相润湿固相的能力是表面张力对于三相界面的作用结果

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{固气} - \sigma_{固液}}{\sigma_{液气}}$$

式中 θ ——润湿接触角；

$\sigma_{固气}$ ——作用于固相—气相界面的表面张力；

$\sigma_{固液}$ ——作用于固相—液相界面的表面张力；

$\sigma_{液气}$ ——作用于液相—气相界面的表面张力。

当润湿不好时，即当润湿角 θ 增大，因而 $\sigma_{液气}$ 与 $\sigma_{固液}$ 增加，而 $\sigma_{固气}$ 降低，浸入耐火材料中的液相减少。

多孔耐火材料被液相的润湿，造成了将其吸收至具有开口气孔的固体内的可能性。此时，随着液相 $\sigma_{液气}$ 表面张力的增加与润湿接触角的降低，吸收力 $f = 2\pi r \sigma_{液气} \cos\theta$ 有所增加。随着毛细管半径 r 的减小，单位毛细管压力 $f' = \frac{2\sigma_{液气} \cos\theta}{r}$ 有所增大。如果 $\theta > 90^\circ$ ，则 f' 为负值，因此液相从气孔中被排挤出来。

一定液相吸收的速度与深度取决于气孔的大小：

$$\frac{dl}{d\tau} = \frac{r^2 \gamma}{8\eta} \left(\frac{2\sigma_{液气} \cos\theta}{r \gamma l} - g \sin\vartheta \right)$$

式中 $\frac{dl}{d\tau}$ ——液相吸收的速度；

r ——毛细管半径；

γ ——液相的比重；

η ——液相的粘性；

$\sigma_{液气}$ ——液相的表面张力；

θ ——润湿接触角；

ϑ ——毛细管与水平面间的倾斜角；

g ——重力加速度；

l ——毛细管内液相柱体的长度。

在一定温度的条件下，液相的性能 γ 、 η 、 $\sigma_{液气}$ 及 θ 都为常数，因此吸收的速度取决于毛细管的半径，并且随其减小而急剧地降低。

在平衡情况下，即当熔融物达到极限高度 $h_{最大}$ 的条件下， $\frac{dl}{d\tau} = 0$, $l = l_{最大}$ ，因此：

$$h_{\max} = l_{\max} \sin \theta = \frac{2 \sigma_{\text{sp}} \cos \theta}{r \gamma g}$$

因此，当液相表面张力 σ_{sp} 减小以及润湿接触角 θ 与毛细管半径 r 增大时，液相在毛细孔管内升起的最大高度有所降低。在实际条件下，温度降低时液相被耐火材料的吸收也要受到限制，因为温度的降低可导致液相凝固。

由于耐火材料中吸收了液相，其反应表面显著增大，这对溶解的速度有着决定性的意义，并按非克定律来计算：

$$\frac{dV}{d\tau} = -DF \frac{dC}{dx}$$

式中 D ——扩散系数；

C ——溶解于反应层中的耐火材料的浓度；

F ——反应的表面；

V ——进入溶液中的耐火材料的体积；

τ ——时间；

x ——反应层的厚度。

经过适当的换算以后，在温度 T 及时间 τ 内溶解的耐火材料的厚度 d 可用下列公式计算：

$$d = AC \sqrt{\frac{T}{\eta}} \sqrt{\tau}$$

式中 A ——常数。

由上述可见，溶解的耐火材料的厚度的平方与吸收于其中液相深度的平方的比值，在同一时间 τ 内等于：

$$\frac{d^2}{l^2} = M \frac{T}{\tau}$$

式中 M ——在一定的条件下为常数。

因此，随着温度的提高，耐火材料溶解的速度比其吸收能将其溶解的液相速度要大些。在该温度下，气孔较大的耐火材料能增加吸收液相的速度，其程度远比此时溶解速度的增长为大。

文献所引证的材料表明，液相对耐火材料的反应是液相与耐

火材料的物理化学性能的综合体现，也是耐火材料成为多孔物体的特征。

当液相的表面张力增高，润湿情况改善，液相的粘度降低，气孔的数量与尺寸的增加，温度升高及反应时间延长，则耐火材料与液相的相互反应有所加剧。

因此，为了提高碳化硅耐火材料的抗渣性能，必须制成立气孔率低及气孔小的制品。坯体的这种结构同时还能提高其抗氧化能力。

碳化硅质耐火材料对炉渣与其他介质作用的关系取决于以下的事实，即碳化硅是还原剂，其氧化产物为二氧化硅，系化学酸性物质。此外，对抗渣性说来，结合碳化硅颗粒的物料组分（二氧化硅、耐火粘土、硅酸盐、氮化硅等）具有一定的意义。

在第一章里已经介绍过碳化硅与各种金属、化合物与气体的相互作用。在本章中探讨关于碳化硅质耐火材料的氧化问题。因此，下面研究某些氧化物与炉渣，以及氯化、还原性使用条件对碳化硅耐火材料的作用。

有人曾研究过铁鳞与氧化钙对以二氧化硅为结合剂的，以及含硅铁或氧化钡加入物的碳化硅质耐火材料于1600°C历时12小时的作用，曾证明铁与钙的氧化物对具有微小气孔的碳化硅质耐火材料的作用程度最小。

于1600°C时，在氧化气氛中，氧化钙严重地损坏着碳化硅质耐火材料，而氧化铁的作用则极不剧烈。当氧化钙与氧化铁同时作用时，碳化硅质耐火材料损毁的程度加剧。碳化硅氧化以及与接触的氧化钙作用同时进行的结果是：生成硅酸盐玻璃物质、方石英与假硅灰石；并不存在游离的氧化钙。在同一条件下氧化铁在基质内呈游离状态，这证明在氧化条件下它与碳化硅质耐火材料的作用不显著。

向制品的配料中加入硅铁或氧化钡加入剂能提高其抗氧化铁的能力与降低其对氧化钙作用的抵抗力。硅铁加入剂防止氧化铁浸蚀的保护作用，正如前面所指出的，基于SiC在FeO或Fe的作

用下损毁，并生成一硅化铁 FeSi 。因此，在制品中存在有硅含量高的硅铁时，可以生成 FeSi ，以减少 SiC 的损毁。

在加热炉及均热炉使用时，以二氧化硅为结合剂的，以及掺有硅铁或氧化钡加入剂的碳化硅质耐火材料，于 $1400\sim1450^\circ\text{C}$ 下与从火焰气体中沉积出来的氧化铁起轻微地反应。氧化铁在制品表面上形成瘤状物，与氧化的碳化硅接触处，它同二氧化硅作用并生成硅酸铁。

曾研究过具有如下化学成分的炉渣对碳化硅质耐火材料的作用： SiO_2 27.1%； Al_2O_3 7.8%； FeO 19.2%； CaO 28.1%； MgO 6.5%； MnO 0.3%； CuO 0.3%； ZnO 3.0%； PbO 4.0%； R_2O 0.9%及 SO_3 2.8%。

曾对以二氧化硅为结合剂的碳化硅质耐火材料(SiC 83.9%)及碳化硅粘土质耐火材料(SiC 69.5%)、同粘土质(Al_2O_3 39.9%)、高铝质(Al_2O_3 79.5%)、镁质(MgO 93.3%)、铬镁质(MgO 47.6%及 Cr_2O_3 27.0%)、镁铬质(MgO 71.0%及 Cr_2O_3 14.5%)以及镁橄榄石质(MgO 59.4%)等耐火材料做了对比试验。

于 1350°C 历时5小时，粘土质与高铝质耐火材料被上述炉渣严重损毁，这些耐火材料的收缩较大，并且变形。

于 1500°C 历时20小时，在大量炉渣的作用下，所有碱性耐火材料都被它浸润。此时镁质与镁橄榄石质耐火材料膨胀、开裂且变形；镁铬质耐火材料变形，而铬镁质者仍然保持原形。在此种条件下，碳化硅粘土质耐火材料被炉渣浸润，后者与结合粘土发生反应。以二氧化硅为结合剂的碳化硅质耐火材料(含 BaO 加入剂)则不被炉渣浸润，且无任何变化。

用含 SiO_2 96.1%； Al_2O_3 0.62%； Fe_2O_3 1.84%； CaO 0.83%及 MgO 0.36%的硅石与10%、30%及50%的碳化硅的混合料并于其中相应地加入1.8%、1.4%及1%石灰制成的硅石碳化硅砖来试验其抗渣性。将其于 1475°C 烧成，并具有高的气孔率，向其中加入的碳化硅量愈多，则气孔率愈小；分别为33.9%、33.2%及

29.5%。

试样于1550°C经受成分为SiO₂23.0%；Al₂O₃2.6%；FeO+Fe₂O₃2.0%；CaO58.5%；MgO10.0%及CaF₂1.6%的炉渣的作用。

硅石碳化硅砖的抗渣性比用同样硅石制成的普通硅砖要强得多；当加入50%的碳化硅时，其抗渣性比硅砖高4倍。配料中含有50%碳化硅的硅石碳化硅砖被高钙炉渣侵蚀的程度，比以抗侵蚀著称的典型的粘土砖要小三分之二。因而认为硅石碳化硅砖可以用来砌筑具有高钙渣的电炉炼钢用盛钢桶及电炉。

按文献介绍用MgO-SiC系泥料制成的耐火材料，几乎不被含有CaF₂的炉渣侵蚀。

碳化硅质耐火材料对于还原与氯化气体在高温时的交替作用具有足够的稳定性，气孔率为17~28%的普通碳化硅质制品，以及用硅化电气烧成法制成的气孔率为17~18%的碳化硅质制品，在不大的试验装置中作为砌体进行过试验。在第一阶段（2分钟）用甲烷于氧化条件下来加热砌体至1750~1800°C，而第二阶段（2分钟）用甲烷、氢气、离析出的碳等的混合物来作用于砌体，因而温度降低至1500~1600°C。

在这种条件下，碳化硅的表面逐渐氧化，但并未导致松散。碳化硅质耐火材料的操作效果良好，而用氧化铝（Al₂O₃99.5%）、刚玉、二氧化锆以及氧化铍所制成的制品则完全不适用。

按照文献介绍，以陶瓷或氮化硅为结合剂的碳化硅质耐火材料对于熔融Al、Pb及Zn的化学侵蚀具有高的抵抗性能，并且在某些情况下还能抵抗Mg的侵蚀。它还能抵抗气态的HCl（约800°C）、NH₃、SO₂、S₂（1100°C）以及碳氢化合物的侵蚀。但它能被熔融的Fe、Na、碱以及气态的F₂与Cl₂损坏。

碳化硅质耐火材料可与其他类型的耐火材料合砌在一起。因此，为了正确地设计砌体，重要的是碳化硅质耐火材料与其他耐火材料的允许接触温度。

碳化硅质耐火材料与硅酸铝质耐火材料之间仅当温度达

1580~1600°C时，才开始某种程度的反应。此时，它与含有最少量的氧化铝的致密的及轻质的粘土质耐火材料发生最剧烈的作用。其作用表现在：接触的表面粘在一起，以及粘土质制品接触表面呈现熔融现象。

高岭土质耐火材料与碳化硅质耐火材料的作用与粘土质的相似，不过，略为轻微。

在上述温度下，碳化硅质耐火材料与高铝质耐火材料作用时，不粘在一起，在接触的表面上仅形成斑点。

与硅质耐火材料接触时，无论是致密的或者是轻质的，直到1680~1700°C以前，甚至当硅砖熔融时，碳化硅质制品亦不与其反应。

碳化硅质耐火材料与碱性耐火材料的反应最为剧烈。在文献中叙述了以二氧化硅为结合剂的碳化硅质耐火材料与典型的碱性耐火材料反应的研究成果。碳化硅质耐火材料成分如下：SiC 89.2%；SiO₂ 8.16%；Al₂O₃ 0.95%；FeO 0.95%；CaO 0.53%；MgO 0.20%；R₂O 0.17%。

将圆柱状的碱性耐火材料放置在碳化硅质试样上而不加载重。在碳粒电阻炉内进行试验，于2~3小时内升温，并在最终温度保温5小时。

于1500°C时，以二氧化硅为结合剂的碳化硅对试验的所有碱性耐火材料开始有微弱的反应，当1600°C时，两者接触的表面损坏严重。

放置在碳化硅质耐火材料上的碱性耐火材料的接触部位呈现着剧烈的侵蚀与熔融现象。碳化硅质制品与其他耐火材料接触时，后者按损毁剧烈程度可排成下列的次序：镁质的(方镁石的) < 镁微榄石质的 < 镁铬质的 < 铬镁质的。碳化硅质耐火材料与碱性耐火材料作用的结果，形成易熔的硅酸盐、玻璃状物质、二氧化硅及金属。

在碳化硅质试样上出现反应带层，其中饱和着呈极薄的金属薄层和细微的金层珠(<0.5毫米)形态的金属新生成物。当与

铬镁质试样反应时，金属生成物的数量增多，且其大小达到1~3毫米，特别是直接靠近接触表面处尤其。

与碳化硅分解的同时，其最小颗粒发生氧化，随着温度的提高将加速该氧化过程。

当碳化硅与镁铬质及铬镁质耐火材料反应时，显然有大量铬进入熔融物中。

以二氧化硅为结合剂的碳化硅质耐火材料与工

业耐火材料反应的温度

表 155

耐 火 材 料	于 下 列 温 度 (℃) 下 反 应			
	1450	1500	1550	1600
泡沫熟料质的	无	无	很轻微	一
半硅质的	无	无	很轻微	轻微
高岭土质的	无	无	无	轻微
高铝质的	无	无	无	很轻微
铬镁质的	无	轻微	很剧烈	很剧烈
镁铬质的	无	轻微	剧烈	很剧烈
镁橄榄石质的	无	很轻微	轻微	很剧烈
镁质的	无	很轻微	很轻微	很剧烈
硅质的：				
致密的	无	无	无	无
轻质的	无	无	无	无

形成的铁合金具有比试验温度低的熔化温度，在熔融状态时在重力及毛细管吸力的作用下浸透着位于其下面的碳化硅质耐火材料，当冷却时在后者中离析出金属夹杂物。

如表155所示，碳化硅质耐火材料与下列耐火材料的直接接触的温度范围如下：与硅酸铝耐火材料接触时不超过1500~1550°C；与镁质及镁橄榄石质耐火材料接触时不超过1450~1500°C；与铝镁质及镁铝质耐火材料接触时不超过1450°C；与硅质耐火材料接触时为1600°C以上。

第十章 碳化硅耐火材料的使用

碳化硅质耐火材料拥有特殊性能，这决定着它可以在不同使用条件和不同工业领域内使用。

由于导热性高，碳化硅质耐火材料广泛用于制造马弗炉、加热式炉底及换热器、匣钵、渗碳箱、热电偶套管、一端封闭式测温管及大砖。

碳化硅制品还应用在许多非直接加热式窑炉结构内，如锌蒸馏塔、立式及卧式蒸馏罐等。

在较广的温度范围内，碳化硅质的耐火材料的机械强度及耐磨性均高，因此可以用它制造耐机械磨损的部件，其中包括低温用的导轨及拉杆，以及受强烈磨损的旋分器、集尘器、管道、溜槽、炉底等的内衬、隧道窑窑车的格子板、滤气用多孔制品等等。

碳化硅质耐火材料的特殊化学性能，使得它在有色冶金及化学工业的各种窑炉和装置中的使用效果极好。

碳化硅质耐火材料还在蒸汽锅炉中使用。

在工业中，碳化硅质耐火材料的使用规模还远远不够。近年来此种耐火材料生产规模的增长，而在工业中，特别是在陶瓷工业、有色及黑色冶金中的广泛使用提供了可能性。

1. 黑色冶金及粉末冶金

由于大型高炉的采用，高炉炉衬的迅速蚀损，越来越引起冶金工作者的注意。六十年代采用致密的碳砖解决了炉底和炉缸的蚀损问题。而炉腹和炉身由于碱及石灰的侵蚀与炉料的磨损，耐火材料的损毁比较严重。为了探讨在炉身处采用化学惰性和耐磨的材料，荷兰霍戈文钢铁公司用粘土砖、刚玉砖与SiC砖(C型)及自结合碳化硅砖作了一系列的对比试验。虽然粘土砖和刚玉砖的气孔率较碳化硅砖低得很多，但自结合碳化硅砖在高温下的抗

折强度非常高，因而能够经得住由于炉料移动而产生的磨蚀。此外，在抗渣和碱的性能方面，自结合的碳化硅砖比碳化硅砖（C型）、粘土砖和刚玉砖更好些。有关砖的物理性能示于表156。

不同类型砖的物理性能

表 156

砖 性 能	粘 土 砖	刚 玉 砖	碳化硅砖 (C型)	自 结 合 碳化硅砖
真比重，克/厘米 ³	2.76	3.82	3.21	3.18
体积密度，克/厘米 ³	2.26	3.29	2.53	2.52
真气孔率，%	17.0	14.0	21.0	20.0
开口气孔率，%	13.0	13.0	20.0	18.0
荷重软化温度，℃：				
T _{0.5}	1420	>1600	>1600	>1600
T ₂	1525			
T ₅	1565			
耐压强度，公斤/厘米 ²	660	2660	1680	1120
抗折强度，公斤/厘米 ² ：				
20℃	160	440	540	390
400℃	200	480	560	390
800℃	150	470	540	360
1000℃	130	480	440	390
1200℃	80	280	260	450
1400℃	40	180	180	420

基于试验的结果，1975年霍戈文公司将自结合的碳化硅砖用于6号高炉（炉缸直径11米）炉身（与板式冷却器联合使用）。并将碳化硅砖（C型）和一块2米²自结合碳化硅试验镶板用于4号高炉（炉缸直径9米）。操作九个月后，通过温度测量和钻芯样，发现在炉身的同一水平上有20毫米蚀损。通过试用对比，认为碳化硅砖是用于高炉炉身的一种有价值的材料，如与适合的板式冷却系统联合使用，此种砖可望在炉身保持很长的寿命。

为了研究耐火材料在生产高炉中的使用情况，日本新日铁公司室兰钢铁厂于1974年5月用6种砖砌了3号高炉炉身下部，操作历时一年半。其结果表明，与粘土砖相比，高铝砖的损毁速度是它的五分之三，碳化硅砖的损毁速度是它的五分之一（见表

157)。

为了探索提高高炉寿命，日本在高炉炉身下部试验了合成莫来石砖、刚玉砖、电熔莫来石砖、电熔高铝砖、碳化硅石墨砖及半石墨砖。碳化硅石墨砖的性能如下：体积密度1.69，假比重1.94，显气孔率12.88%，耐压强度462公斤/厘米²，荷重软化点>1700°C；化学成分：SiC90.1%，C8.8%，灰分8.8%，导热率23千卡/米·时·°C。试验结果有待进一步观察。

若干种耐火砖在高炉中使用时的损毁速度比较 表 157

砖 别	损毁速度比 (粘土砖为1)	毫米/日
氮化硅结合的碳化硅砖	0.19	0.10
石墨碳化硅砖	0.46	0.24
高铝砖	0.70	0.36
中等铝含量的砖	0.80	0.41
粘土结合的碳化硅砖	0.97	0.50
粘土砖	1.00	0.51

由于高炉大型化，采用高温高压操作，导致铁水温度提高，出铁(和渣)量增大，出铁时间延长，铁水流速提高，致使出铁沟及出铁口使用条件更加严酷，寿命缩短。因此，各国开始大量采用高级耐火材料。

对出铁沟用耐火材料的要求是：耐侵蚀性好，高温耐磨性好，抗氧化性高及容易施工。日本大型高炉较多，出铁沟的施工方法大致分为三种，即捣打法、振动成型法及浇注法。出铁沟料的性能见表158。

法国在一专利中提出的出铁沟用料的配料组成如下：叶蜡石20~60%，碳化硅5~30%，可塑粘土6~20%，石英5~25%，固体沥青5~15%，加水量7%。

大型高炉用炮泥，除了具有足够的耐火度之外，它应具有一定的塑性，容易充填出铁口及出渣口；能够迅速硬化和烧结；有足够的气孔率，以便干燥时排出水分；高温体积收缩小；有一定

的抗渣性和耐磨性；出铁口及出渣口容易打开，保证均速流出。

日本出铁沟料的性能

表 158

施工方法	捣打法	振动法	浇注法
化学成分, %:			
SiO ₂	2~4	3.1	3~4
Al ₂ O ₃	73~75	76.7	67~68
SiC	11~13	13.0	17~18
C	3~5	4.2	5~6
加水量, %	3~4	5.0	9.0
显气孔率, %	17.6	17.2	21.8
体积密度	2.74	2.92	2.63
耐压强度, 公斤/厘米 ²	165	183	150
抗折强度, 公斤/厘米 ²	—	51.3	12.7

日本川崎筑炉材料公司用莫来石、碳化硅、碳及粘土制造高炉用炮泥，用焦油作结合剂，每七公斤料用乙烯塑料袋包装。该炮泥的性能见表159。

高炉用炮泥的性能

表 159

	C3A	C3C	C3F	C3R
化学成分, %:				
SiO ₂	16~17	28~29	28~29	45~46
Al ₂ O ₃	29~30	10~11	10~11	9~10
SiC	12~13	16~17	16~17	13~14
C	25~26	43~44	43~44	26~27
焦油加入量, %	19~20	24~25	24~25	18~20
生坯充填密度, 吨/米 ³	2.10	1.86	1.87	1.91
体积密度(1300℃)	1.77	1.46	1.48	1.62
线变化率, % (1300℃)	-0.5	-0.6	-0.8	-0.5
抗折强度, 公斤/厘米 ² (1300℃)	30	20	30	20
颗粒组成, 毫米, %:				
最大颗粒	2.3	2.3	2.3	3.0
>1.0	11~13	29~31	29~31	46~48
<0.074	40~44	48~51	48~51	45~47

在冶金工业中，广泛采用加热炉及热处理炉。为了利用废气中的热量，将一部分炉子（连续式加热炉、均热炉、灶式炉等）建筑成带有陶瓷换热器的。

采用陶瓷换热器来预热空气，例如在连续式加热炉内，将炉子末端的废气温度提高到 $900\sim1000^{\circ}\text{C}$ ，因而可以将空气加热到 $550\sim600^{\circ}\text{C}$ 。这样就有可能利用低发热值煤气（ $1500\sim1600$ 千卡/标准米³）来做炉子的燃料。

设计陶瓷换热器的基本原理在于保证每个部件的连接处拥有较高的气密性。采用使气体通过时受到很大阻力的曲折式封严装置（如做成凸棱与沟槽咬合式的或其它形式的装置）可以达到此种目的。

陶瓷换热器分为两种：砖块式及管式。在砖块式换热器内，每块砖有若干个孔，形成连续通道。在该通道内被加热的空气从下向上流动；燃烧产物在砖块之间沿着水平方向流动。

管式换热器系由六角形管子装配的，管子与管子之间用星形件连接。燃烧产物沿着管子从上向下流动，而被预热的空气则沿着管子横向的多孔通道流动。为了保证高度的气密性，用气硬性火泥来砌筑换热器。

当需要空气的预热温度最大限度地提高到 t_1 时，采用陶瓷换热器；优质耐火换热器可以保证将空气预热到 $t_1 \approx 0.6\sim0.7t_2$ ，即将其预热到约为废气温度 t_2 的 $60\sim70\%$ 。例如，当 $t_2=1000\sim1400^{\circ}\text{C}$ ，空气预热温度约达到 $800\sim900^{\circ}\text{C}$ ，有时达到 1150°C 。

为了保证换热器的工作效果优异，用来制造换热器构件的耐火材料应当具有较高的导热性、较小的热膨胀系数及热态时较高的强度。

换热器管材之所以需要导热性高，是为了更好地传递热量，从而保证空气最大限度地被加热。例如，当换热器管热面的温度固定为 980°C 时，空气的预热温度为：用硅线石管时 500°C ，用含SiC70%的碳化硅管时 570°C ，用含SiC100%的碳化硅管时 650°C 。

由于换热器构件壁的厚度方向的温差较大，要求其热膨胀系

数小。仅当热膨胀系数小时，才能避免管子及砖开裂。为此，材料应具有较高的强度。

对于换热器来说，最好的材料是碳化硅质耐火材料。基于此种材料的耐火性能高，碳化硅管式换热器内空气的预热温度有可能提高到1000°C。

换热器的构件用碳化硅质及熟料碳化硅质耐火材料制造，还常常与粘土质及高铝质耐火材料联合使用。

在立式换热器中，熟料碳化硅管放在上部（该处废气的温度最高）及下部（该处废气及空气之间的温差最大）。在碳化硅管之间放置粘土管。

换热器管壁的厚度应采用最低限度，以便提高传热效果。但另一方面，管壁厚度应保证在温度梯度影响下对开裂有足够的抵抗能力。根据文献介绍，粘土管壁的热强度可以根据下列关系来验证：

$$Q \cdot \Delta t \cdot S \leq 8200$$

式中 Q —— 经过管壁传递的热量，千卡/米²·小时；

Δt —— 管壁内外侧介质的温差，°C；

S —— 管壁厚度，厘米。

上述方程式表明，管壁厚度越小， Q 及 Δt 值越大。对于碳化硅管壁来说， $Q = 12 \sim 44$ 千卡/米²·小时·°C；管壁厚度通常为14~22毫米。管壁加厚时将降低其热强度。

陶瓷换热器的缺点是管子及砖的开裂，这样会显著地降低其操作效果。

熟料碳化硅管加热时，在650~675°C间，当管壁厚度方向的温差为210°C时，在管子里面生成裂纹；当温差降低到180°C时，即使温度升高到850°C也不发生开裂现象。

由于碳化硅质及含碳化硅的耐火材料具有较高的导热性、热稳定性及强度，因此，用它来制造换热器的管子和大砖。

表160中列出了苏联及美国制造的换热器用熟料碳化硅质管子的性能。

换热器用熟料碳化硅质管子的性換 表 160

管子 类别	化 学 成 分, %						真 比 重	体 积 密 度	气 孔 率, %	2公斤/厘米 ² 荷重变形温度 °C		耐火 度 °C		
	SiC	SiO ₂	Al ₂ O ₃ + TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO				开始	4 %			
苏联制	36.0	37.4	19.7	0.8	0.6	0.6	—	—	2.02	23.3	1370	1470	1560	1690
苏联制	33.4	38.2	22.9	1.2	0.5	0.4	—	2.61	1.92	23.4	1360	1430	1600	1690
美国制	35.9	43.7	18.6	0.9	0.7	0.9	0.9	2.78	2.06	25.0	1390	1440	1600	1670

在使用过程中，烟气对换热器管及大砖有影响。如果在炉子内加热黑色金属，则烟气中带有氧化铁粉尘，后者与碳化硅质耐火材料相互反应，在其表面形成结瘤。

文献中叙述了在连续式加热炉换热器内使用过的碳化硅粘土管上形成的结瘤。该耐火材料中含有：SiC85.00%，SiO₂10.35%，Al₂O₃2.23%，Fe₂O₃1.03%，CaO0.63%及MgO0.70%。在耐火材料上形成了耐火度低（1440°C）的结瘤，其成分为：SiC0.75%，SiO₂53.58%，Al₂O₃2.92%，Fe₂O₃10.54%，FeO29.50%，CaO1.00%，MgO0.40%，MnO0.62%及R₂O1.09%。如此，结瘤基本上是氧化铁与氧化了的碳化硅之间的反应产物。

在另一种情况下，在操作2年期间内，在均热炉换热器的熟料碳化硅管上形成了如下成分的结瘤：SiO₂46~50%，Al₂O₃21~28%，Fe₂O₃15~19%，FeO1~2%，CaO1.3~2.0%，MgO0.8~1.0%，MnO0.5%及R₂O2.1~3.5%。结瘤的基体是折射率为1.481~1.550的玻璃物质。

在10吨再循环直流式炼钢试验炉的换热器内，熟料碳化硅管使用效果良好。换热器上部三层管为高铝质的（1.26米），下部六层管为含SiC39%的熟料碳化硅质的（2.52米）。该换热器保证了空气的预热温度达到950~1000°C，换热器顶盖的温度约1400°C。对在炼钢炉上采用陶瓷换热器说来，上述结果应当认为是可靠的。

根据文献介绍，均热炉内用碳化硅管制造的烧嘴孔使用了七

年。还报道了用碳化硅质耐火材料砌筑加热炉炉底的情况。

对一系列制品进行热处理时，在一些情况下需要在保护性气氛中进行非氧化性加热；在另一些情况下，需要在特殊气氛中加热，以便进行化学热处理，如气体渗碳、渗氮、气体渗氯。为此，可用马弗罩将制品罩起来或隔焰加热。

当所处理的金属量不大时，用马弗罩将制品罩起来；为此，采用带有炉底燃烧室的室式炉，炉底用碳化硅板砌筑，在该板上安装金属马弗罩。当处理大量制品时，采用隔焰加热：煤气在碳化硅管内燃烧，后者向待加热制品辐射传热。在隔焰加热的炉子内进行板材加热，板叠退火，金属带材、线材卷及其它类似制品的退火。

在带有喷射式短焰喷嘴的罩式炉内，为了保护炉内加热制品不受金属罩外火焰的直接冲击，在烧嘴前设置碳化硅挡板。

由于碳化硅质耐火材料在热态时的机械强度高，可用它做承载负荷量大的炉子结构的构件。

根据“碳化硅”公司的报道，在各种炉子内可用碳化硅轨道代替水冷却管或不冷却的金属合金；碳化硅轨道的寿命比不冷却的合金轨道长数倍。在板坯加热炉的均热带内采用碳化硅轨道。文献还报道了用碳化硅质耐火材料代替水冷却管。

近年来，苏联和日本正在研究碳化硅制品及含碳化硅的耐火材料在铸造中的应用。

根据文献报道，用碳化硅砖做盛钢桶内衬时，其寿命较之以前使用的半硅砖高1.5倍，每浇注一吨钢的耗量也低57%。浇注高锰钢时，碳化硅砖的寿命较高铝砖约高1倍，也比近年来使用的致密半硅砖多浇1.56次钢。

还试验了用叶蜡石掺20%碳化硅制造的盛钢桶砖。叶蜡石碳化硅试验砖的耐火度 1580°C ，体积密度2.11克/厘米³，吸水率9.8%，耐压强度450公斤/厘米²，2公斤/厘米²荷重变形温度1380°C。试验盛钢桶内衬用阶梯法砌筑，下部壁厚150毫米，上部壁厚100毫米，平均容量8.48吨，出钢平均温度1645°C，浇注

温度1550°C。盛钢桶使用64次，其中特殊钢54次。每浇注一次，试验砖的蚀损为0.8毫米（普通耐火材料为1.2毫米）。内衬的使用寿命延长42%，耐火材料单位消耗几乎降低50%。

叶蜡石碳化硅砖含有 SiO_2 51.6%， Al_2O_3 16.6%， SiC 30.5%，耐火度1650°C，气孔率14~14.7%。曾在3吨盛钢桶内衬的第三层及第四层砖内试用了此种砖。浇注普通钢及电炉冶炼的高锰钢（Mn13%）时，出钢温度1600~1630°C，浇铸温度1430~1540°C，试验砖蚀损较轻微。根据蚀损量来鉴定，内衬寿命可以提高5~7倍。蚀损均匀，在盛钢桶内未观察到沸腾现象。根据文献介绍，叶蜡石碳化硅砖的耐火度较低(1610°C)，气孔率较高（20.7%），在盛钢桶中仅使用5次，认为该砖不宜采用。

根据文献介绍，含 $\text{SiC}15.6\%$ 的砖在10吨盛钢桶内使用了18次，较美国盛钢桶衬砖的寿命长1.5倍。另一文献报道，含 $\text{SiC}15\%$ 的砖在10~13吨盛钢桶内的使用效果不好。

在两个小型盛钢桶内试验了不烧的碳化硅石墨质砖，其成分为： SiO_2 55%， Al_2O_3 3%， Fe_2O_3 2%， SiC 30%，C 10%。砖的体积密度2.0克/厘米³，气孔率17.6%。盛钢桶使用11次和17次，其蚀损量较烧成蜡石砖和粘土砖少30%。

日本富士钢铁公司广畠钢铁厂及大阪窑业耐火材料公司均采用了不烧碳化硅作为盛钢桶衬砖的试验，其性能如下：耐火度1610°C，显气孔率12~15%，体积密度2.30~2.38，耐压强度200~400公斤/厘米²，加热膨胀率（1500°C 2小时）3~7%，荷重软化点 T_2 1300~1435°C，线性膨胀率（1000°C）1.9%，灼减2~4%， SiO_2 69~51%， Al_2O_3 20~15%， Fe_2O_3 0.9~1.0%， $\text{RO} + \text{R}_2\text{O}_3$ ~2%， SiC 15~30%。试验是在10吨及15吨的盛钢桶中进行的。试验结果表明，碳化硅质不烧砖的主要优点是砖的接缝处无蚀损，无剥落倾向，因此其使用寿命为烧成碳化硅砖的1.2~1.3倍，单位消耗量低10~20%，与烧成蜡石砖相比，寿命为其2.5~3倍，单位消耗低55~60%。根据试验结果推荐，在设计盛钢桶内衬时，钢水冲击部位每次蚀损按1.2毫米，其它部位

则可按0.45~0.7毫米来考虑。

就砖的表面状况及断面情况观察，不烧砖使用后的状况与烧成砖截然不同，反应层极薄，蚀损平滑，有玻璃状薄膜形成，故有助于防止因钢水或炉渣侵入而造成的崩裂。此外，由于不烧砖的膨胀性高，砖缝熔接得几乎辨别不出来，桶壁形成一个整体，此种由于受高温膨胀而致密化，有助于防止炉渣及钢水的侵入。

日本神户钢铁公司高砂工厂曾以不烧碳化硅砖在20吨的真空处理盛钢桶内与粘土砖一起进行对比试验，所采用的不烧碳化硅砖的性能如下，化学成分： SiO_2 60~62%， Al_2O_3 18~20%， Fe_2O_3 2.0~2.5%， SiC 12~15%；气孔率12~13%，体积密度2.35~2.38克/厘米³，耐火度1580°C，耐压强度250~300公斤/厘米²，荷重软化温度 T_1 1050~1080°C， T_2 1230~1260°C， T_3 1400~1430°C，线性热膨胀1000°C时1.40~1.45%，残存膨胀（1350°C、2小时）10~12%；砖的使用次数和损耗量，碳化硅砖分别为36次和1.1公斤/吨钢，粘土砖为20次和2.2公斤/吨钢，侵蚀最严重部位每浇注一次的平均侵蚀量为2.8毫米，而粘土砖则为3.8毫米。试验结果说明了不烧碳化硅砖的抗侵蚀性比粘土砖好，其表面蚀损均匀，蚀损量也相应地少，因而减少了非金属物的夹杂。

浇注沸腾钢时，在60和150吨盛钢桶上部相当于2~3层砖的高度内，在塞棒上试验了三层式袖砖。袖砖的两层内分别含有 SiC 8%及21%。这些袖砖的使用效果良好，蚀损小，但其价格昂贵，因此只能在冶炼特殊纯净及高级钢时使用。

在66~72吨盛钢桶浇注镇静钢及沸腾钢时，对熟料碳化硅铸口砖及石墨粘土塞头砖作了比较试验。此种铸口砖的耐火度1650~1710°C，体积密度2.09~2.11克/厘米³，气孔率16.8~17.6%，耐压强度450~480公斤/厘米²，2公斤/厘米²荷重软化开始温度1210~1220°C，每浇一次钢的平均蚀损率为9毫米（半砖的蚀损率为14毫米），开裂较少，钢水渗透现象亦较少，蚀损均匀。

根据文献介绍，用下注法浇注镇静钢时，最好采用预先在焦

油中浸渍17小时的熟料碳化硅铸口砖。

然而根据另一文献介绍，在同粘土质及粘土石墨质（石墨10%）铸口砖进行比较试验时，熟料碳化硅质铸口砖（SiC10, 15及20%）蚀损较严重，而且其中碳化硅含量越高，蚀损越严重。

在半连续及连续浇注镇静碳素钢时，试验了高铝碳化硅嵌层，在半连续铸钢时，嵌层装置在单塞棒式中间盛钢桶内，每吨钢用0.3公斤铝脱氧。在正常铸钢过程中，没有观察到嵌层铸口孔内凝钢及堵塞现象；在嵌层的端部也没有金属结瘤。铸口孔需要烧穿，其原因不在于嵌层的材质。浇注达65吨镇静碳素钢时，嵌层实际上几乎未蚀损。

连续铸造时，每吨钢用0.8公斤铝脱氧。铸钢系利用装有高铝碳化硅嵌层的双塞棒式中间盛钢桶进行的。与高铝质嵌层作了比较，在各次浇注过程中，高铝碳化硅质及高铝质嵌层均发生堵塞现象，不得不烧穿铸口孔。这些试验表明，高铝碳化硅质嵌层比高铝质嵌层优越（前者在高温下每小时平均蚀损率为3.04毫米，后者为4.27毫米），在从嵌层铸口孔流出金属的一端没有金属结瘤。因此，金属没有发生飞溅现象，而与其同时操作的采用高铝质嵌层的金属流则因经常出现金属结瘤而遭到破坏。高铝碳化硅质嵌层较之高铝质嵌层能更好地满足连续浇注镇静碳素钢的要求，其被钢水润湿的程度也极小。

日本在连续铸钢过程中成功地使用着碳化硅塞头砖。在浇注镇静钢及沸腾钢时，钢水温度1530~1550°C，在盛钢桶内停留的时间为50分钟至1小时20分钟，熟料碳化硅塞头砖和粘土塞头砖一样，有剥落和掉片现象发生。

在还原性及氧化性气氛中烧成的含SiC20%及25%的熟料碳化硅塞头砖的试验表明，SiC含量波动在上述范围内时，对使用寿命没有影响，然而烧成条件则具有决定性意义。烧成必须在氧化性气氛中进行，因为在还原性气氛中烧成的塞头砖在使用过程中发生严重开裂现象。

在用下注法于 $1560\sim1580^{\circ}\text{C}$ 铸锭时，试验了叶蜡石碳化硅质(SiC15%)及碳化硅叶蜡石质(SiC70%)流钢砖。此类流钢砖较之粘土质流钢砖蚀损严重。

根据抗渣性试验可以推断，硅石碳化硅砖可以在具有高钙电炉渣的盛钢桶内使用。

日本用石墨-碳化硅底板作为钢锭模用的底板，其型号为Morex-A型，其性能如下：耐火度 $>1790^{\circ}\text{C}$ ，假比重2.4~2.6，体积密度 $1.9\sim1.98\text{克/厘米}^3$ ，显气孔率20~28%，耐压强度200~280公斤/厘米 2 ，线膨胀 $0.3\sim0.5\%$ (1000°C)；化学成分：C 35~40%，SiC30~35%， SiO_2 8~12%， Al_2O_3 8~12%。

在许多冶金炉内使用尺寸为 $150\times150\times200\times250$ 毫米的碳化硅大砖，该大砖内留有直径为25~30毫米的纵向孔，用于出钢和出渣。在此种条件下，粘土质大砖只能使用1昼夜，而碳化硅大砖则能使用若干昼夜。

在炼铁车间内采用碳化硅质耐火材料做下列设备的耐磨性内衬：焦炭料车、炉顶煤气下降管的转弯处(此处碳化硅质耐火材料在高炉整个六年炉役期间可以不必更换而连续操作)、高温聚灰器、高炉煤气洗涤器、焦炭及铁矿石流槽、料槽口除渣器等，以及热风总管。

为了提高劳动生产率及改善炼焦的经济效果，目前世界工业发达国家正广泛采用大容积焦炉炼焦，焦炉炭化室的高度已增加至7米，长度已增至17米，这些发展相继使炭化室的容积增至46米 3 ，在设计大容积焦炉时必须考虑较高的炼焦温度，以及耐火材料的热传导性能与耐久性。瓦格勒指出选用耐火材料的性能对焦炉的使用性能有很大影响，兹将有关耐火材料的特性列于表161。

试验证明，当耐火材料的热传导系数从1.08提高到1.21时，炭化室的产量可增加10%，如采用碳化硅砖作为筑炉耐火材料时，焦炉的产量可望成倍地提高。此外，碳化硅砖的膨胀是稳定的，大约不及优质硅砖的一半，因此碳化硅砖是有希望的建筑焦

炉的材料。

焦炉炉头砖由于出焦和装煤时的骤冷以及炼焦时受热，苏联曾在该部位试用高铝碳化硅制品，以提高其使用寿命。

耐火材料的特性

表 161

砖 别	成 分 %	平均热传导 系数 千卡/ 米·时·℃	体积密度 克/厘米 ³	比 重 克/厘米 ³	气 孔 率 %	耐压强度 公斤/厘米 ²
KO 硅砖	SiO ₂ 95	5.42	1.78	2.33	23.5	249
HD 硅砖	SiO ₂ 95	5.86	1.85	2.34	20	299
SD 硅砖	SiO ₂ 95	6.05	1.87	2.34	19	348
粘土砖	Al ₂ O ₃ 22	—	2.10	—	<19	>249
镁 砖	MgO92	9.86	2.80~2.99	—	14~19	>398
70碳化硅砖	SiC72	23.97	2.50	—	<15	>697
50碳化硅砖	SiC50	14.13	2.50	—	<17	547

高铝碳化硅炉头砖的组成: SiC 22.7%， Al₂O₃ 56.5%， SiO₂ 19.6%， 2公斤/厘米² 荷重软化温度为 1730°C，耐火度高于 2000°C，以普通型砖测定其热稳定性为 51 次（其中 1000°C 水冷 31 次，1300°C 水冷 20 次）。气孔率 17~18%。烧结良好，因而常温耐压强度高达 930 公斤/厘米²。此种制品加热至 1000°C 时仍能保持其强度，加热至 1300°C 其强度仍能维持常温的 40~50%。因此，高铝碳化硅制品在使用条件下具有热稳定性和强度均高的特点。

以高铝碳化硅砖作为第一块炉头砖砌在 22 个炭化室中，其余炭化室的相应部位则使用多熟料高岭土砖。经过两年使用后的观察，看到多熟料砖上不仅有裂缝和网状裂纹，同时还发现 25% 的砖有掉片现象，而高铝碳化硅砖则无掉片现象，在所检查的炉头砖中 85% 的多熟料高岭土砖有缺陷，而高铝碳化硅砖有缺陷的仅 18%。

由于耐磨性高，在焦化厂也使用碳化硅质耐火材料。用它衬砌炽热焦炭用流槽。其寿命不经检修即可使用 4 年以上。由于焦炭和碳化硅内衬之间的摩擦系数较大，因此流槽的倾斜角不得小于 30°。还采用碳化硅质耐火材料砌筑炭化室炉底。

在平炉顶内也试用过碳化硅质耐火材料，其蚀损率仅为硅砖的一半。平炉硅砖炉顶中心测温用碳化硅夹持器可以使用两个炉役。

测量钢水温度时也可以采用碳化硅质耐火材料。根据文献提供的方法制造的浸入式热电偶端头（用碳化硅质）可以用来测量电炉内钢水的温度。当长时间浸入钢水及碱性渣内时，必须用镁质层来保护碳化硅。此种双层式夹持器，在5吨电弧炉内历时30分钟，钢水温度为1500°C的冶炼还原期在电石渣下面可以保持完整，不开裂、不损坏。用氯化硅结合的单层式碳化硅夹持器在5吨炉子内可以浸入15次，时间为30~60秒。

在20吨电弧炉内的初步试验表明，根据文献的介绍，以二氧化硅为结合剂的掺有氧化钡制造的碳化硅质夹持器，可浸入钢水9~13次，历时15~40秒，钢水温度1600°C，浸入金属内的深度300~400毫米。夹持器浸入13次后，其蚀损率为8.5%。

根据文献介绍，以氯化硅掺粘土作结合剂制造的碳化硅质热电偶端头可用来按瞬时多次浸入法测量钢水的温度。

在粉末冶金的铁鳞还原炉内采用碳化硅制耐火材料。此种炉子系带推料机的马弗式直通炉，炉膛用粘土砖或硅砖砌筑。炉膛内设一或两个碳化硅质马弗罩，罩长6~13个段节。当炉子的外形尺寸不大时，每一段节为一未切斷的碳化硅质马弗罩；在大炉子内，马弗罩由若干块碳化硅板组合而成（与烧搪瓷用的马弗罩相似）。

马弗罩从外侧用低发热值煤气（如高炉煤气）及高发热值煤气（天然气）烧嘴来加热。

在马弗罩内，在工艺还原性气体气氛中进行着铁鳞还原成粉末铁的过程。

采用天然气时，由于铁鳞还原过程中氯被氧化而产生的水蒸气使变换气体饱和。

还原用炉料由91%铁鳞和9%碳黑组成；炉料放在金属底板上，通过马弗罩用推料机沿金属导轨推入。

此种炉子的加热空间内的温度为1180~1250°C，马弗罩内的温度1050~1150°C。

为了获得工艺还原性气体，采用使气体变换的炉子。此种炉子为圆筒式炉膛，用粘土砖砌筑。炉膛内设置圆筒式马弗罩，该罩由若干段节组成，每个段节长0.5~1米。

马弗罩从外侧用天然气或低发热值煤气加热；因此火焰空间内的烟气组成及气氛与铁鳞还原炉的相同。

在马弗罩内设有多孔式耐火材料芯子；马弗罩和芯子之间的空间用轻质碎块充填。在芯子和碎块的气孔壁上，预先敷撒镍催化剂。

通过芯子向马弗罩内送入蒸气、煤气混合物；利用天然气时，该混合物由50%甲烷及50%水蒸气组成。根据反应式 $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ ，混合物变为变换气体，含CO20~22%及H₂75%。变换的高炉煤气含CO36~40%及N₂55~60%，它在铁鳞还原炉内使用后不生成水蒸气，这对延长碳化硅质马弗罩的寿命说来极为重要。

炉子加热空间的温度为1220~1250°C，马弗罩内的温度为1100~1150°C。

对上述炉子用马弗罩的主要要求是：罩壁的导热性高、足够的抗氧化能力及不透气性。这些都是在此类炉子内成功地使用碳化硅质马弗罩的先决条件。

在铁鳞还原炉内，优质碳化硅粘土质马弗罩的使用寿命为8~9个月，在变换气体的炉子（采用天然气时）内可使用3年。采用工业气体时，用碳化硅板组合的马弗罩可使用一年。

在这些炉子内使用时，碳化硅制品逐渐发生膨胀，因而在其上形成裂纹；坯体朝向马弗罩内侧的部分稍有疏松，呈褐色；坯体靠近火焰空间的部分在较高温度下操作，其外侧较致密，呈黑色或暗色，间有浅褐色阴影。

在使用过程中，碳化硅制品氧化（表162），而且在一些情况下其朝向火焰空间的氧化层稍厚。氧化后生成二氧化硅，致使制

品的气孔率及真比重均降低。

在以天然气作燃料的炉子内，由于天然气燃烧产物中的水蒸气多，所以碳化硅质耐火材料较之在使用高炉煤气的炉子内氧化的为多。

碳化硅质耐火材料在铁鳞还原炉及变换气体

炉内使用时性能的变化

表 162

所研究的试样	气孔率 %	真比重	含 量, %	
			SiC	SiO ₂
使用天然气的炉子				
(1) 变换气体炉:				
使用前的马弗罩	18.6	3.00	74.15	19.84
使用后的马弗罩	13.7	2.85	59.18	34.48
(2) 铁鳞还原炉:				
使用前的马弗罩	18.0	3.06	77.54	—
使用后的马弗罩:				
朝向马弗罩内腔的拱顶部分	15.1	2.86	53.04	—
朝向火焰空间的拱顶部分	13.5	2.85	57.80	—
朝向马弗罩内腔的侧壁部分	17.1	2.94	61.84	—
朝向火焰空间的侧壁部分	14.2	2.86	60.22	—
使用高炉煤气的炉子				
(3) 铁鳞还原炉:				
使用前的碳化硅板	26.2	3.10	89.20	8.16
使用后的碳化硅板:				
朝向马弗罩内腔的侧板	20.4	3.00	76.40	21.00
朝向火焰空间的侧板	18.1	3.00	76.64	19.80
朝向马弗罩内腔的拱顶板 1	24.4	2.98	74.10	22.96
朝向火焰空间的拱顶板 1	19.7	2.94	71.64	25.06
朝向马弗罩内腔的拱顶板 2	25.6	3.20	80.20	15.22
朝向火焰空间的拱顶板 2	18.4	2.99	64.50	26.84

在铁鳞还原炉及变换天然气的炉子内对各种碳化硅质耐火材料的研究表明，当以二氧化硅为结合剂的制品中碳化硅的颗粒组成变细时，氧化程度有所增高，而向其中加入 10% 硅铁或 3% Ba(OH)₂，则氧化程度有所降低。用粗颗粒泥料掺 10% 粘土制造的制品，其氧化程度极小；在铁鳞还原炉及变换天然气的炉子

内使用此种制品时，可以显著提高马弗罩的寿命。

在粉末冶金中，采用自结合碳化硅质冲模和模盘。

这样，碳化硅质耐火材料在黑色冶金中有着各种不同的及特殊的用途。扩大此种耐火材料的生产会促进各黑色冶金工厂广泛地利用它。

苏联用粘土砖作衬砌煅烧镁砂回转窑的冷却筒时，使用寿命一般不超过一年，将35吨碳化硅砖砌在磨损最严重的距热端0.8~2和12.5~22.1米区域（冷却筒 ϕ 2.8×36米），寿命提高了2~3倍，约1034天，每天的蚀损率从粘土砖的0.1毫米降低到0.029毫米。兹将碳化硅砖和粘土砖的性能列于表163。

碳化硅砖和粘土砖性能的比较

表 163

性 能 指 标	碳 化 硅 砖	粘 土 砖
耐压强度，公斤/厘米 ²	440	280
显气孔率，%	20.9	15.6
假比重，克/厘米 ³	2.15	2.17
热稳定性（1300℃~水冷），次	7~8	8
荷重软化开始点（2公斤/厘米 ² ），℃	1450	
导热率，千卡/米·小时·℃：		
热面 600℃时	3.75	1.64
热面 800℃时	3.40	1.48
磨损性，毫米	3.20	5.45
残余线收缩，%	0.1	—
化学成分，%：		
SiC	56.04	—
Al ₂ O ₃	28.38	34

2. 有色冶金

由于碳化硅质耐火材料不被许多有色金属润湿，也不与其反应，并具有较高的热稳定性和导热性，在有色冶金中生产锌、铝、钴和镍等的某些设备中采用碳化硅质耐火材料。

在有色冶金中，硫化矿在多膛式机械炉内焙烧，该炉为立式圆筒，有6~16个炉床，在每个炉床上均有刮板在旋转。炉料从

上部装入炉内，用刮板从一个炉床刮到另一个炉床上。焙烧好的料从下部炉床的孔卸出。在操作过程中，料沿着Z形路程从上部向下移动，而炉内气体则与其相迎，由下向上移动。

由于碳化硅质耐火材料具有化学稳定性，热稳定性和耐磨性，在上述炉子内采用它作马弗罩与刮板。在大多数情况下，采用无加入剂的碳化硅质耐火材料。碳化硅质刮板的寿命远较金属刮板为高，因为后者磨损较为严重（图91）。

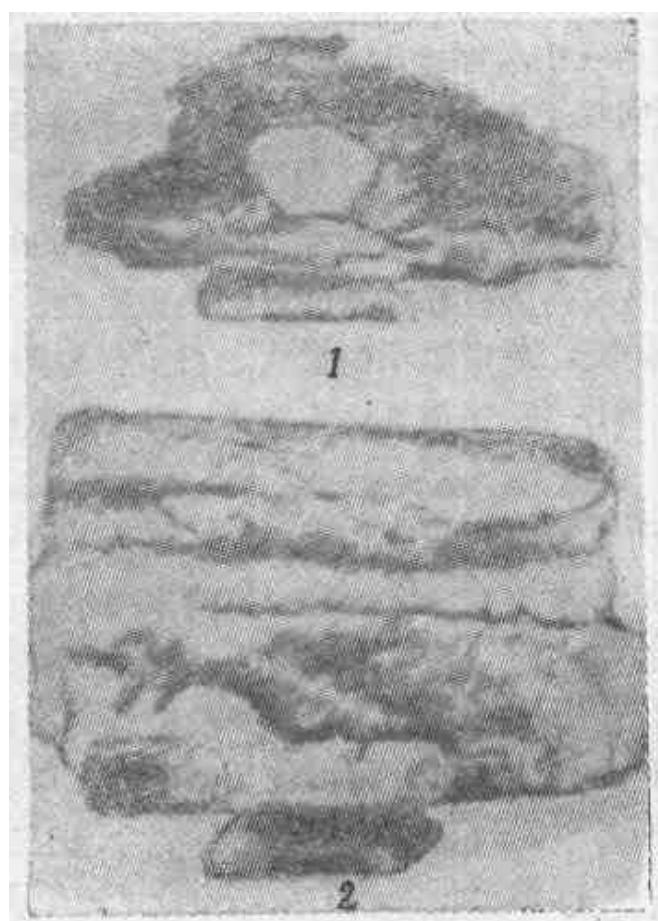


图 91 在多膛炉内使用 6 个月后，金属刮板 1 及 碳化硅刮板 2 的蚀损情况

用火法炼锌时，广泛采用碳化硅质耐火材料来还原、蒸馏和精炼。

由锌精矿还原锌及锌的蒸馏系在同一炉子内进行——卧式或立式蒸馏罐，或者用电治法。上述过程在于将精矿中的氧化锌还

原成锌蒸气，然后达到最大限度的冷凝；部分锌及其氧化物变为微粉。

锌还原及蒸馏炉的结构特点在于，炉料在其中不能直接加热，因为锌蒸气易于被氧、二氧化碳及水蒸气氧化。因此，上述过程是在隔焰式蒸馏炉内进行，要求采用导热性高的耐火材料。所以，生产锌时广泛采用碳化硅质耐火材料。

卧式蒸馏炉的结构是最陈旧的结构。在此种隔焰式炉子的蒸馏罐内，炉料（由35~40%还原剂及60~65%锌精矿构成）被还原成金属。锌蒸气由蒸馏罐出来后进入冷凝器。部分未冷凝成液态金属的蒸气回收于延伸器，呈粉状锌。由于需要将炉料加热到1200°C，蒸馏罐做成小截面的（如170~250×370~700毫米）。为了提高产量，在炉子内装置大量蒸馏罐——达1000个。

蒸馏罐应具有高的导热性及良好的热稳定性，因为每昼夜都向其中加入冷炉料，蒸馏罐用的耐火材料不得与炉料或锌蒸气起反应，而蒸馏罐体应不透气、不变形，并具有较高的机械强度。

蒸馏罐之所以需要高强度和不变形，是因为它象一根受炉料荷重，仅两端被支承着的梁一样。对冷凝器的要求基本上也是这些。碳化硅质耐火材料能最大限度地满足上述要求。

由于最高使用温度不太高，所以在蒸馏罐内可以采用碳化硅粘土质耐火材料。根据文献介绍，优质粘土蒸馏罐的使用寿命为25~30昼夜；而含SiC~65%的蒸馏罐的寿命为175~180昼夜。根据另一文献介绍，粘土蒸馏罐的最高寿命为40昼夜，若砖料加入碳化硅，则使用寿命最少可延长2倍。因此尽管成本较高，但碳化硅质和碳化硅熟料质蒸馏罐仍被广泛应用。支承蒸馏罐的凸肩也用碳化硅砖砌筑。

锌的比较新而完善的还原和蒸馏工艺过程是在连续操作的立式蒸馏罐内进行。将成块的炉料加入隔焰式（用燃烧气体加热）矩形立式马弗炉内。当炉料压块通过后，氧化锌被还原成锌蒸气，它沿着气道上升进入炉内，然后进入冷凝器冷凝。

蒸馏罐的水平截面是矩形的，宽300~330毫米，长1500~2000毫米；蒸馏罐的总高为10~12米。

立式蒸馏罐的壁，特别是其被加热部分，应具有良好的导热性、热稳定性（因为装入的是冷料），以及良好的耐磨性（因为料沿着罐壁移动，对其磨损严重）。因此，立式蒸馏罐的马弗罩须用碳化硅板和碳化硅火泥砌筑。此种碳化硅板的厚度介于40~250毫米之间，在大多数情况下其厚度为113~115毫米。使用碳化硅耐火材料时，不用加入剂，因为马弗罩内的温度为1100°C，而加热用气体的温度也较高。使用碳化硅耐火材料时，可保证蒸馏罐的使用寿命达到3~5年。

制取锌的最现代化的方法是电热法。预先加热的烧结矿与焦粉混合物放在电阻炉内熔炼，同时用配料作电阻，气态反应产物送入冷凝器，锌蒸气在该处冷凝。电热过程在不同结构的炉子内进行，在这些炉子中也使用碳化硅耐火材料。

使用碳化硅砖来砌筑还原锌用的竖式电炉炉顶，单位耗量为2.1公斤/吨锌，使用寿命在3个半月以上。

根据笔者的研究结果，碳化硅耐火材料对锌还原电炉的炉渣具有极高的抵抗性。

用含锌废料制造金属锌或氧化锌是在马弗炉内进行，用碳化硅作炉衬。

为了冷却来自立式蒸馏罐和电炉的锌蒸气，采用各种形式的冷凝器。为了保证液体锌的最大产率，应尽快地将锌蒸气冷却到约550°C。因此，冷凝器表面应散热迅速，所以必须采用导热性高的内衬，基于此种原因，用碳化硅砖来衬砌。

采用两种冷凝器：鼓泡式冷凝器，其中的蒸气气体混合物经过熔融锌的熔池抽吸；喷溅式冷凝器，其中的蒸气气体混合物通过锌滴幕。

鼓泡式冷凝器是U形容器，其一翼与炉子相连，另一翼与真空泵连接，后者使两翼内的锌面造成压差。冷凝器外壳呈波纹状（旨在增大冷却面），用水喷洒。冷凝器用碳化硅砖作内衬，厚50

毫米。

上述冷凝器中，最大者的长度为9.5米，净空直径810毫米，冷凝面积23米²。

喷溅式冷凝器可以保证锌得到更有效的冷凝。现代化喷溅式冷凝器为矩形格室，其1/3高度内装有液体锌。为了更好地散热，某些结构的冷凝器表面用水冷却。冷凝器的内部冷却空间的表面积约为0.8米²。为了最大限度地散热，用碳化硅作冷凝器的内衬。根据Л.М.拉比切娃、Б.И.斯罗尼木斯基和И.Д.谢尔林的资料，采用碳化硅粘土砖代替粘土砖做冷凝器内衬，提高了散热效率，因而也提高了冷凝器的生产能力（表164）。

锌 的 分 布, %

表 164

冷凝器内衬	液 体 锌	冷 凝 渣	旋流器锌粉	锌 蓝 粉
粘 土 质	22.4	32.0	33.6	12.0
碳 化 硅 质	29.6	31.0	24.8	14.6

为了喷溅冷凝锌蒸气用液体锌，在喷溅式冷凝器内采用反射式碳化硅板或者采用碳化硅或石墨叶片，它们以较大速度旋转（750~1000转/分）。

叶片成一定角度或垂直地安装在拱顶上，伸入液体锌内的深度为80~120毫米，旋转时造成的喷溅要能使冷凝器的整个空间都溅有细小的锌珠。根据Л.М.拉比切娃等人的资料，垂直安装叶片时，喷溅扇形面比较均匀，占有较大空间。

制造叶片用的材料应具有较高的热稳定性和高温（小于1000°C）机械强度，并对液体锌和送来冷凝的蒸气气体混合物Zn+CO呈惰性状态。

石墨的使用情况表明，由于其机械强度低，在其与金属轴连接处发生断裂。此外，由于石墨的导热性极高而导致发生表面冷凝现象，叶片迅速沾满冷凝渣并损坏。

也可以采用碳化硅叶片，由于其强度和热稳定性均高，可以多次将叶片取下进行清理。因此其效果较石墨质者优异。采用碳化硅叶片时，要求传动装置的金属结构具有更强的刚性。

在锌的生产中，在精馏塔内以再蒸馏法精制锌时，碳化硅耐火材料的应用更广。

精馏塔由上下两部分构成：加热的下部：锌、铁、铝和镉的熔融物在此沸腾；不加热的上部：用于冷凝高度沸腾组分的蒸气。

精馏塔（图92）由异型碳化硅塔板堆叠而构成，塔板之间为金属蒸气留有自由空间。

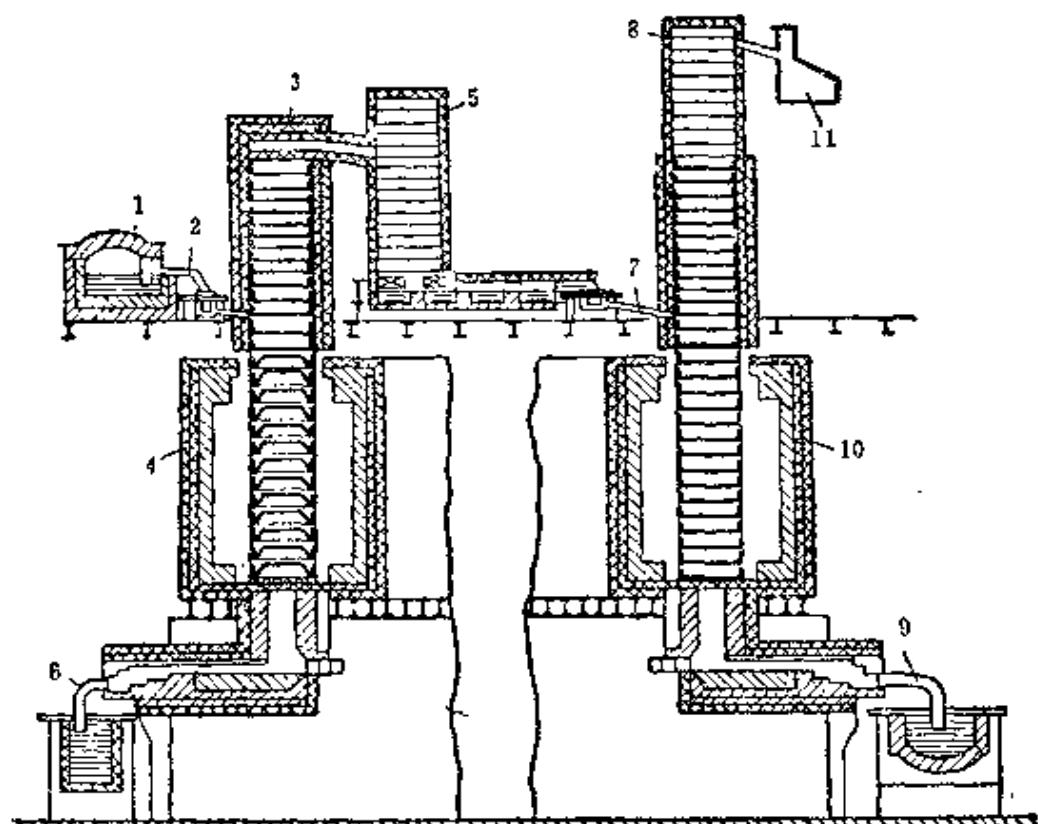


图 92 锌精馏装置

1—熔池；2—液体锌的逸流；3—铅塔；4—炉子；5—铅塔的冷凝器；6—污锌的逸流；7—液体锌的逸流；8—铜塔；9—精馏锌的逸流；10—炉子；11—锅集管

为了扩大加热面积，塔的汽化部分内的塔板为W状的；在塔

的上部精馏部分内，塔板为平底盘状的，以便创造足够的冷凝面积。塔的汽化部分设在用粘土砌筑的燃烧室内，而塔的精馏部分的塔板则设在用粘土砌筑的竖筒内。

碳化硅塔板处于熔融金属的压力下。在塔的加热部分内，塔板受到高温作用——铅塔内为1200°C，镉塔内为900°C。

在锌精制过程中碳化硅塔板壁内侧（工作侧）被金属（主要是锌）所饱和，而精制含铁的锌时，则被铁所饱和。塔板的受热侧受到强烈氧化，致使其中的硅含量增加（表165）。

使用前后碳化硅板化学成分，% 表 165

塔板的带层	SiC	SiO ₂	Zn	Fe ₂ O ₃	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃
使用前(气孔率31%)	70.95	19.30	0.99	0.50	—	6.67	0.45	0.66	—
使用后，工作带	46.09	8.09	23.86	1.92	—	5.93	0.85	8.42	2.45
使用前(气孔率27%)	79.59	15.37	—	0.02	0.01	3.25	—	—	—
使用后：									
工作带	70.65	15.77	2.30	1.83	5.62	3.49	—	—	—
中心部分	78.37	15.53	0.87	0.09	1.44	2.85	—	—	—
受热带	69.84	23.57	0.85	0.19	1.30	3.29	—	—	—

当碳化硅塔板的粘土结合剂及硅（碳化硅氧化时生成的）与金属相互反应时，出现易熔熔融物，后者呈渣子状由砖体上流下。由于这些过程，以及倾注液体金属的机械作用，砖的结构遭到破坏，其上生成裂纹，荷重变形温度显著降低（表166），碳化硅含量也显著减少（表165）。

使用前后碳化硅塔板的物理窑业性能，% 表 166

碳化硅粘土塔板	气孔率 %	比 重	2公斤/厘米 ² 荷重变形温度 ℃	
			开始软化	破 裂
使 用 前	30.9	3.04	1340	1480
使 用 后	17.7	2.90	1170	1310

上述碳化硅塔板的使用寿命为3~4个月。根据第三章所述工艺，掺入细颗粒制造的碳化硅塔板具有较高的密度（气孔率18~20%），由于烧成时氧化最少，碳化硅含量较高（75~80%），使用寿命达6个月，或者说高0.5~1倍。

精制镉时也采用碳化硅塔板。

在炼铝工业中大量地使用着碳化硅耐火材料。例如，近几年来，有三个国家在12个炼铝工厂内采用此种耐火材料冶炼原铝；在不同国家有73个工厂采用它铸造和精制铝合金。用碳化硅代替碳砖来砌筑电解槽，因为氮化硅结合的碳化硅耐火材料在无含氧气体存在的情况下对熔融铝显示惰性，对熔融冰晶石有高度抵抗性。冰晶石氧化铝熔融物的侵蚀程度较只有冰晶石存在时为严重。

试验室试验时，氮化硅结合的碳化硅试样在完全浸泡在冰晶石熔融物内700小时未破坏，仅在历时一个月之后才观察到它与冰晶石稍有反应。

在铝电解槽内，用碳化硅砖衬砌槽壁（其位置是从槽底水平以下150毫米到从该水平以上300毫米处），壁厚约85毫米（图93）。仅电解槽底仍保留碳质内衬。目前正在试用碳化硅大砖砌槽底。

在冰晶石氧化铝混合物区域内，槽壁用氮化硅结合的碳化硅砖砌筑，而其上部和下部则用不加结合剂或陶瓷结合的碳化硅制品来砌筑。

用碳化硅作铝电解槽内衬，可以显著提高其生产能力。这是由于耐火材料的强度高而缩小了壁厚，因而增大了阳极的截面，而槽壁的散热能力较高，这就有可能提高电负荷，而且不会使槽内发生过热现象。

当电解槽容积增大时，金属及电解质的重量均有所增加，散热情况有所改进，从而有助于电解槽温度制度的稳定。

由于槽壁的散热效率高，电解槽内衬的使用寿命有所延长，因为冷凝的电解质在槽壁上形成渣皮，对内衬起了保护作用。

由于碳化硅的导电性比碳低，电解槽侧壁内衬的电阻增大，

使电流损失相应减少。

电解槽侧壁的碳化硅内衬的蚀损程度较低，并且随着壁厚的减薄，冷却较强烈，距阳极的距离增大，其蚀损程度还将有所降低。主要蚀损发生在操作的头几个月内，继之蚀损显著变缓。在电解槽操作的四年半期间，蚀损约60毫米；原壁厚为113毫米，仅在操作的头几个月里蚀损就达到25毫米。

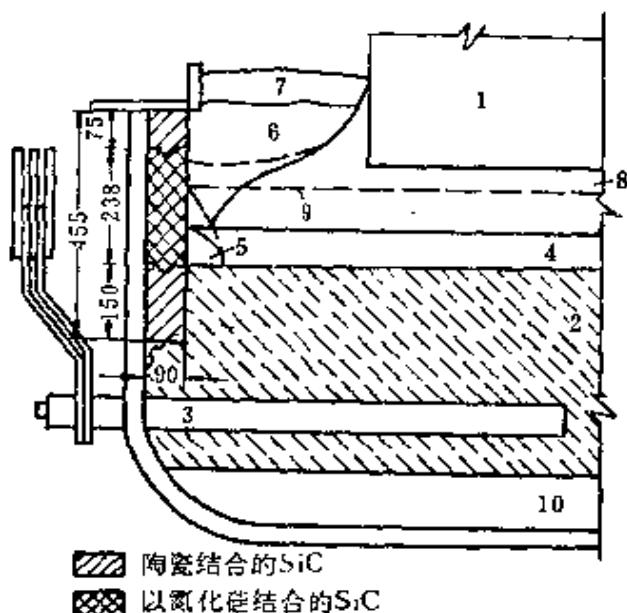


图 93 用碳化硅砖衬砌槽壁的电解槽断面示意图

1—阳极；2—碳质阴极；3—集管；4—液体铝；5— Al_2O_3 颗粒；
6—冷凝的冰晶石氧化铝混合物；7— Al_2O_3 壳；8—冰晶石氧化铝
混合物；9—铝的最高液面；10—隔热层

在铝电解槽内，由于碳化硅与液体铝长期接触而生成碳化铝，致使碳化硅蚀损。在停炉期间，碳化铝与空气的水蒸气起反应，生成氢氧化铝和甲烷，致使碳化硅耐火材料发生疏松现象。

根据热力学资料， $3\text{SiC} + 4\text{Al} = \text{Al}_4\text{C}_3 + 3\text{Si}$ 的反应，即碳化硅被铝直接分解的反应是不大可能的。据推断，碳化铝是在分解阶段形成的：碳化硅首先与氧、一氧化碳及二氧化碳反应，生成游离碳，后者与铝反应，生成碳化铝。当熔融铝作用于陶瓷结合的碳化硅时，也生成碳化铝。使用氮化硅结合的碳化硅时，则完全消除了生成碳化铝的可能性。

目前使用的是由炉子和混合装置构成的冶炼机组。它用于冶炼铝和铝的连续压力铸造，以及铝废料的再熔炼。在该机组中利用碳化硅耐火材料砌筑炉子和作泵的构件（图94）。

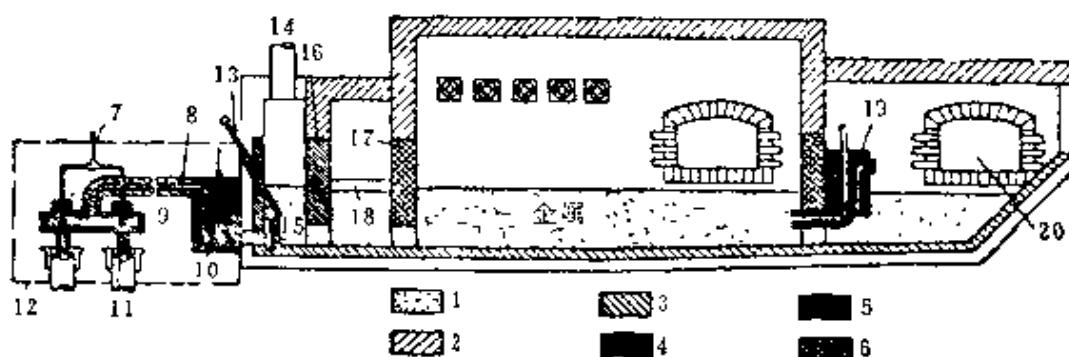


图 94 铝再熔炼机组

1—硅酸铝纤维质填料；2—泡沫氧化铝隔热砖；3—陶瓷结合的碳化硅；4—石墨；5—熔铸或压制的氮化硅结合的碳化硅；6—氮化硅结合的碳化硅砖；7—压刀铸造的控制；8—带有耐火内衬的钢件；9—环状主管；10—活塞泵；11—浮球；12—铸造装置的放大横截面图；13—氯化用石墨嘴；14—烟道；15—硅或石墨滤器；16、17—火墙；18—熔剂；19—金属循环用泵；20—加料口

炉子的倾斜炉底和混合装置的底用陶瓷结合的碳化硅耐火材料砌筑，炉墙的金属液面以上部位用氮化硅结合的碳化硅大砖砌筑。

因为碳化硅与氯剧烈反应，铝氯化室的墙壁用石墨砌筑。

为了防止浇注时熔融铝氧化或吸收能使铝锭质量恶化的气体，采用封闭式供给器和浇注装置；采用特殊的泵（离心泵及活塞泵）从炉子向混合装置和从氯化室向浇注装置输送铝。在浇注装置和泵（图95）内采用氮化硅结合的碳化硅部件。

因为氮化硅结合的碳化硅耐火材料在烧成时不发生体积变化，在氮化处理过程中也不氧化，泵的部件具有平滑的表面和相当准确的尺寸（精度±0.03~0.05毫米/厘米）。表面也无翘曲和破裂现象。

离心泵的叶轮和轴是一个整体，其截面无显著变化。胴体、泵腔和唧出筒也是一个整体部件。

虽然氮化硅结合的碳化硅耐火材料拥有较高的热稳定性和高温机械强度，在使用前仍须将泵预热。

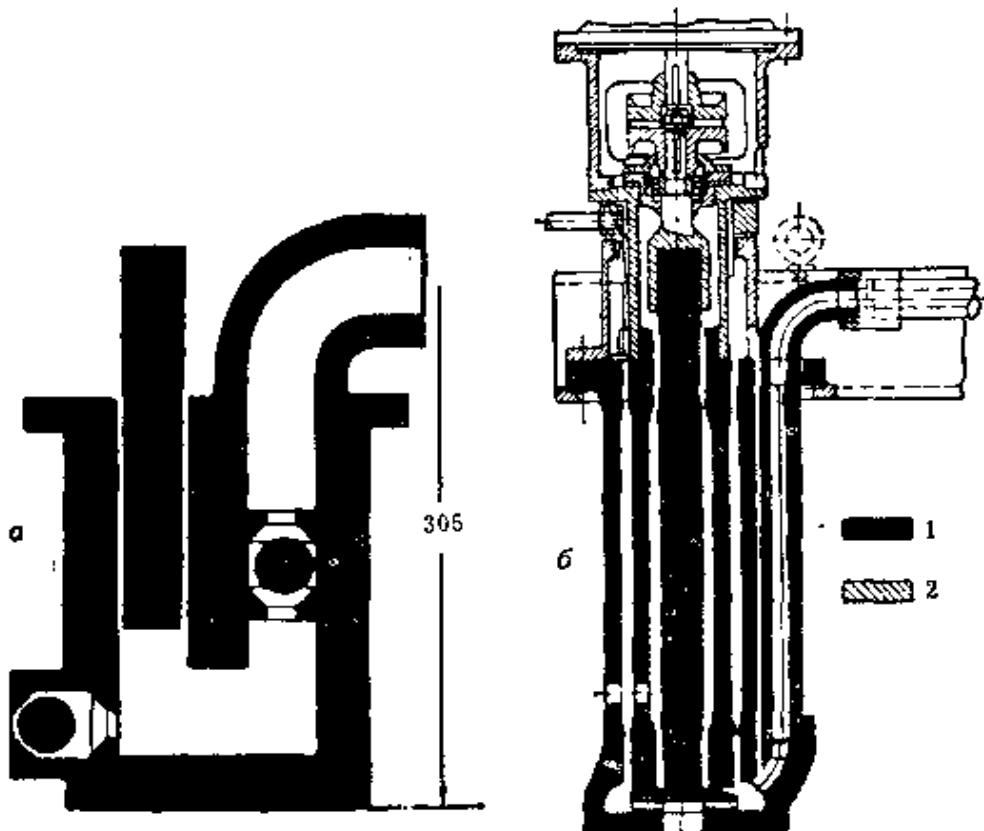


图 95 带球阀的活塞泵(a)和带叶轮的离心泵(b)

1—氮化硅结合的碳化硅；2—金属

冶炼铝时，槽、带式装置、虹吸装置、浮漂、舟皿、金属液流调节及测量装置，以及热电偶套管均用氮化硅结合的碳化硅耐火材料制造。还利用此种耐火材料砌筑冶炼铝用感应炉和反射炉。由于碳化硅耐火材料的耐磨性能优异，可用来砌筑冶炼加固体废料的反射炉炉底。由于导热性高，还可以用以砌筑将炉膛和液体金属前床分离的隔墙。

在冶炼铝的反射炉内，炉底和金属液面以下的侧墙利用氮化硅结合的碳化硅耐火材料砌筑，而炉顶和金属液面以上的侧墙则用高铝轻质砖砌筑。浇注铝用的模型也是用碳化硅制造的。

冶炼镁时也可以使用氯化硅结合的碳化硅耐火材料。

由于导热性高，还采用碳化硅耐火材料作坩埚。

用碳结合的石墨碳化硅坩埚具有极高的热稳定性，对于烈性熔剂及侵蚀性炉渣也有较高的抵抗性。必要时，不经预热亦可将其放入已加热的炉内。在这类坩埚内也可以冶炼有色合金，但下述合金——镍含量高的、浇注温度超过 $1300\sim 1350^{\circ}\text{C}$ 的、含铁的合金例外。

与粘土坩埚相比较，这类坩埚的优点如下：导热性较高、热膨胀率小、热稳定性较高和高温强度高。

无加入剂的碳化硅制品可用以钴和煤的混合物来制造钴（操作温度约 1315°C ）。还原钴的立式蒸馏罐是用各种尺寸的碳化硅板来砌筑的，最常用的尺寸为 $300\times 230\times 50$ 毫米。

生产钼铁时，也采用此种碳化硅耐火材料。为此，将无底的钢压缸内衬以厚113毫米的碳化硅砖。压缸放在撒有砂子的底板上；向压缸内装入反应混合物，然后用过氧化钠与金属铝的混合物来灼烧它。在冶炼期间，温度可达约 1920°C ；反应在15~20分钟内结束。

压缸的碳化硅内衬可以使用数百次，而粘土内衬则只能用2~3次。图96示出了衬有粘土砖（冶炼2次钼铁后）和碳化硅砖（冶炼60次钼铁后）的压缸外壳。

在加热黄铜坯的炉子内，碳化硅槽的使用也很成功，其使用寿命达3年。

在铝青铜加热炉内，碳化硅砖炉底的使用寿命在3年以上，而在相同条件下，粘土砖炉底的使用寿命不超过一年。

文献中叙述了碳化硅大砖和各种碳化硅粘土混凝土在有色金属冶炼炉内的使用情况。

在连续浇注无氧铜线锭时，在混合装置唧出阀装置内使用碳化硅芯棒。

由于热稳定性高，铸造铜坯时利用碳化硅制造连接管和塞子（图97）。

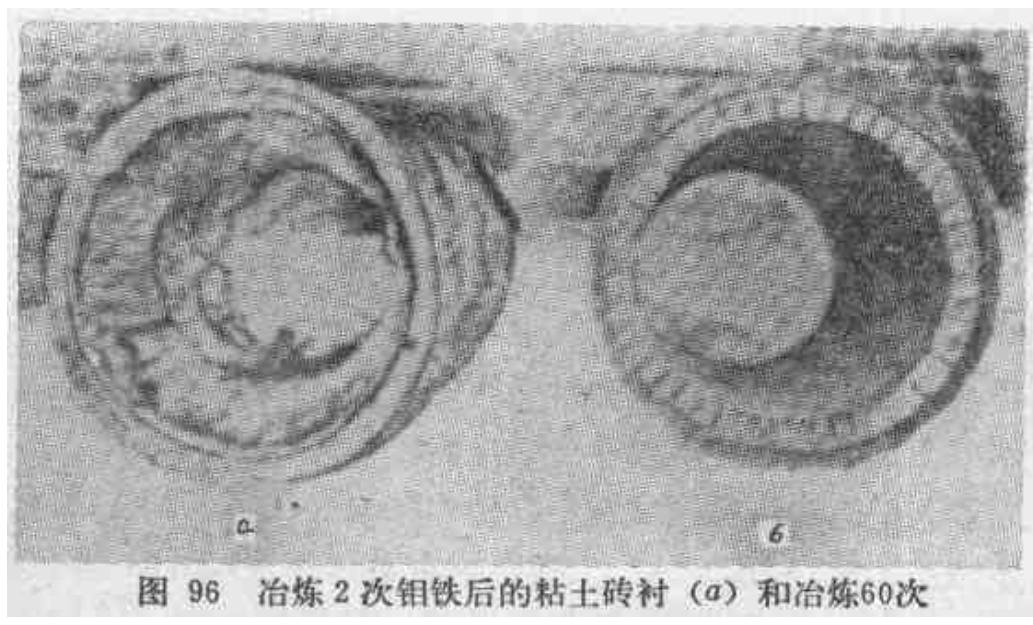


图 96 治炼 2 次钼铁后的粘土砖衬 (a) 和冶炼60次
钼铁后的碳化硅砖衬 (b)

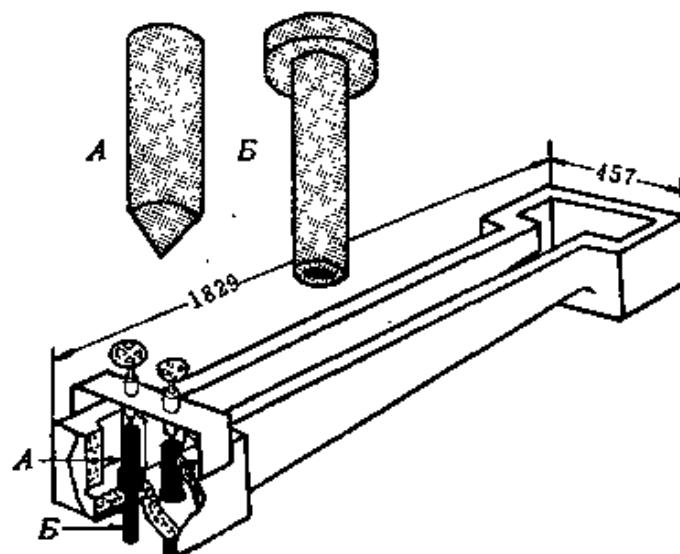


图 97 利用碳化硅部件 (A及B) 浇铸铜坯

证明，在采用金属钠电解的条件下，除镁质制品外，碳化硅质制品最稳定。

碳化硅捣打料和制品用于砌筑碳粒电阻炉——精制硅的前床。

泡沫碳化硅轻质砖还用来做熔融有色金属的滤器和浮漂。

碳化硅耐火材料的特有性能，使其在有色冶金中的应用日益广泛。

3. 陶瓷和珐琅工业

碳化硅耐火材料的特有性能，诸如热稳定性高，高温强度高及导热性高等，保证了它在陶瓷和细瓷工业中的有效应用。

根据文献介绍，美国细瓷工业是碳化硅耐火材料的主要用户。用它制造隧道窑窑车棚架的支柱和平板，衬砌顶部以及制造匣钵和马弗罩。

平板和支柱的厚度和尺寸不同，取决于车的尺寸和烧制品的品种。合理地改变棚架部件的尺寸，可以提高窑车的装载量。

焙烧空心瓷器制品用碳化硅板的厚度为25~30毫米。在棚架上焙烧小型磨料制品时，所使用的碳化硅板尺寸为 450×240 毫米，厚22毫米；焙烧重型磨料制品时，板厚为40毫米。

由于碳化硅耐火材料比粘土砖昂贵得多，只有当其寿命（焙烧次数）高于粘土砖时，其使用效果才能在经济上合理。使用寿命在极大程度上取决于碳化硅耐火材料生产工艺的合理性、棚架部件结构和尺寸选择得是否适宜，以及其性能是否与在棚架上焙烧制品时的条件和极限温度相适应。

例如，焙烧卫生陶瓷、高压电瓷及磨料制品时，窑车上的棚架承担极大的荷重。因此，碳化硅制品的强度具有重要意义。鉴于焙烧制品时热应力不大，因而可以采用抗氧化性强的致密碳化硅耐火材料。

焙烧美术细瓷制品、日用瓷器、低压电瓷和高频陶瓷时，首先要求碳化硅耐火材料具有较高的热稳定性。

根据文献的计算，当碳化硅板的周转率比粘土板高2.6~3倍时，前者的费用回收较快。因为实际上碳化硅板的周转率远远超过上述数值，其使用效果极好。其支出费用比粘土板低 $3/5 \sim 5/7$ 倍。

由于碳化硅耐火材料的热稳定性和极高的高温强度，因而保证了获得上述使用效果。实际上，在陶瓷工厂中，视质量的不同，某一耐火材料厂生产的粘土板周转8~10次，而另一厂生产的这种板周转16~20次。焙烧瓷器时，碳化硅板在周转20次后毫

无变化。在磨料工厂内，碳化硅板可以周转近70次，而在瓷器工厂内，碳化硅板在具有一般工作性能的情况下可以周转120次以上。

为了保证周转率高，碳化硅制品质量具有重大意义。例如，当SiC含量为60~65%时，磨料的焙烧温度为1200°C，碳化硅板可平均周转15.1次。在此种操作条件下，向该板的配料中加入15%石英粉和5%膨润土，可以改进其质量，使周转率提高0.5~1倍。

向粘土配料中加入50~70%SiC，可将烧墙面砖用的耐火材料（板子及匣钵等）的使用寿命提高4倍；若其中含有90%SiC，则其寿命可提高9倍。

用含SiC85~95%，并以金属粉作结合剂的泥料制造的隧道窑窑车格板，可以完好地使用6个月，而普通粘土格板使用3个月时便发生扭曲和开裂。

上述数据表明，碳化硅板的使用寿命远较粘土板为高，同时也显示出制品质量和使用条件对其寿命的意义。

根据文献资料，优质碳化硅板的周转率可以达到200~300次。只有在耐火制品生产工艺合理而稳定、操作时对棚架仔细维护，才能保证达到如此高的使用寿命。

用碳化硅泥料制造棚架的部件之所以合理，乃在于其高温强度高，使部件截面小，因而其重量和体积也较小。因此，窑车的有效容量有所增加，燃料耗量有所减少。根据文献介绍，改用碳化硅作棚架时，窑车上的耐火材料重量由54.4%降低到36.0%（即减少了30%），有效荷重的重量从45.6%增加到64.0%（即增加40%）。因此，燃料耗量减少49%（与窑车采用粘土棚架板时相比较）。

还采用碳化硅泥料制造焙烧细瓷制品用的匣钵。这可使匣钵的周转率有所提高。

制造碳化硅粘土质（70%SiC和30%粘土）及掺氧化铝的碳化硅粘土质（57%SiC，30%粘土和13%氧化铝）的匣钵，并加

以预烧（例如掺氧化铝的碳化硅粘土匣钵于1410°C预烧）。

根据文献介绍，含氧化铝的匣钵泥料中碳化硅的适宜含量约为50%。岩相研究表明，碳化硅与结合剂之间不发生反应。对于此类匣钵来说，推荐用80%氧化铝和20%工业高岭土的混合物作保护釉。

鉴于碳化硅的成本较高，采用碳化硅生产中的废料（砂洛克西康、非晶形料）制造匣钵。然而证明，加入细粉的结晶碳化硅比使用废料可以更显著地提高匣钵的使用寿命。

匣钵中的碳化硅含量对其寿命的影响更大，表167中的数据可以说明此种情况。

焙烧瓷器用匣钵中的碳化硅含量对其寿命的影响 表 167

配料中碳化硅含量，%	碳化硅的粒度，毫米	寿 命 指 数 (取粘土匣钵的寿命为1)
20~30	0~2	1.5~2.0
50~55	0~5	3~6
65~80	0~2	10~13

掺入细粉碎碳化硅(<0.06毫米)时，含熟料的制品的热稳定性较含粗粒碳化硅者高很多，由此看来，加入碳化硅的效果还有可能提高。

粘土匣钵的周转率不高。在建筑陶瓷厂内，其周转率为2.5~5次，在生产墙面砖厂内为4~6次；用隧道窑焙烧时，匣钵受到的机械荷重较小，烧建筑陶瓷和墙面砖时，其周转率可提高到7~10次。在绝缘瓷厂内，优质匣钵的周转率为7次。

用碳化硅泥料制造的匣钵较之粘土匣钵具有更高的周转率，因为它的热稳定性及强度均高。烧绝缘瓷时，粘土匣钵的周转率为4~7次；向泥料中加入20%碳化硅时，其周转率超过20次。对于焙烧瓷器来说，碳化硅匣钵的周转率约为102次，对于烧墙面砖来说，平均为40次（粘土匣钵仅为6次）。

在瓷器厂内使用碳化硅匣钵时，可能因方石英产生白色薄膜

和因硅而产生黑斑，或者因硅或氧化硅而产生黑斑。为了防止此种现象发生，可以用特殊泥料来涂抹碳化硅匣体，这样做还会因降低其氧化程度而使寿命有所提高。

上述情况表明，在细瓷和陶瓷工业中采用碳化硅耐火材料制造匣钵和窑车用棚架部件，毫无疑问是有效的。

由于使用条件不同，为达到最大效果，在每种情况下都必须选用最适宜的碳化硅耐火材料的品种。充分供应细瓷和陶瓷工业以碳化硅耐火材料，是改进窑炉操作和降低焙烧费用的最重要的条件。

由于导热性高，广泛采用碳化硅耐火材料做各种制品（器皿、管子、化学器械、上釉炉用的马弗罩）。

马弗炉的基本组成部分是马弗罩和容纳该罩的炉膛。在炉膛内火焰从各侧冲刷由薄板装配在一起的马弗罩，使其加热。马弗罩上留有装、出制品用的门。

对马弗罩的主要要求是：罩壁的导热性高、热稳定性高、不透气性良好；马弗罩可以用碳化硅板做成装配式或者做成整体的。

马弗罩的尺寸和结构取决于所烧制品的种类和尺寸。

以发生炉煤气作燃料的器皿上釉炉的马弗罩由厚30~40毫米的碳化硅板装配，4节的马弗罩，每节沿长度方向由4块侧板和三块盖板组成。板子的形状和尺寸不同，盖板为拱弧状，具有较大半径。在大多数情况下，罩壁采用边缘加厚的平板。

在此类炉子内，马弗罩用发热量为1250~1280千卡/标米³的发生炉煤气加热，煤气在具有空气喷射装置的烧嘴内燃烧。

新砌好的炉子，烘烤40~50小时。马弗罩内的温度应保持相当稳定（介于850~950°C之间），而炉堂拱顶下的温度达1000~1100°C。装出炉时，加料侧的边板受到冷却，因而制造它用的材料应具有较高的热稳定性。

采用碳化硅代替粘土来制造马弗罩板，可获得巨大的技术与经济效果：节省燃料约25%，提高了炉子的生产率。

器皿上釉炉内碳化硅板的使用寿命为8~12个月。在使用过程中SiC氧化；同时碳化硅的绝对含量有所降低（约降低20~30%），而氧化硅含量显著增加（表168）。

在上釉炉内使用的碳化硅板的变化

表 168

试 样	气 孔 率 %	比 重	含 量, %	
			SiC	SiO ₂
使用前的罩板	20.2	3.19	89.40	6.17
盖 板:				
朝向马弗罩内的部分	27.0	2.93	68.50	25.16
朝向火焰的部分	10.3	2.89	67.96	28.56
下部侧板:				
朝向马弗罩内的部分	12.1	—	65.20	29.83
朝向火焰的部分	8.6	2.91	61.62	32.12

罩板朝向火焰的部分被强烈氧化，气孔率显著降低。

罩板朝向马弗罩内的部分在较低温度下工作，板体较疏松，呈褐色；在断面内可以很好地分辨出碳化硅的黑色光泽颗粒。罩板朝向火焰的部分在较高温度下工作，比较致密，呈暗色，带有暗褐色阴影；其中也可辨别出碳化硅的有光泽颗粒。

由于氧化，碳化硅罩板发生显著膨胀和形成裂纹，在靠近加料口处尤为严重。因为膨胀，砌筑时必须留出相当宽的膨胀缝。例如，按照设计，马弗罩内每两排罩板间的膨胀缝宽5毫米，仅使用3个月。马弗罩砌筑后，若各排壁板间的膨胀缝为10毫米，马弗罩砌体和前端壁间的缝为40毫米，使用了7个月，延长一倍多。

在马弗炉内还对大型制品上釉。文献中叙述了化学工业和酿酒工业用大型金属蒸压釜的上釉炉。此类炉子的马弗罩是用肋状碳化硅板制造，其寿命达20年。由于导热性高，上釉的燃料耗量显著降低，因而提高了寿命。

根据各公司的数据，由于碳化硅具有高的强度和极高的热稳定性，所以采用碳化硅制品做气体、液体和固体燃料的烧嘴和喷嘴。在1620°C焙烧火花塞用刚玉绝缘器的隧道窑内，烧嘴的碳化硅端头使用效果良好。

各个工业部门在德列斯列尔型、罗别尔逊型和格洛普型马弗式隧道窑内广泛使用碳化硅马弗罩。

苏联在陶瓷和珐琅工业中碳化硅耐火材料的使用规模，远不能与提高炉子的生产率及降低生产费用的情况相适应。

4. 化学工业

某些化学的高温过程，要求采用耐火材料并限制金属和合金的使用（尽管金属和合金的强度和抗侵蚀性极强）。由于碳化硅耐火材料的机械强度、热稳定性和导热性均高，以及对大多数酸类和某些碱类呈惰性，所以，近来在化学工业中多采用各种碳化硅耐火材料。

当在工作条件下粘土或硅质结合剂呈化学惰性时，采用陶瓷结合的碳化硅耐火材料；否则，使用以氮化硅结合的或特致密的碳化硅耐火材料。

在以硫酸分解食盐法生产氯化氢和硫酸钠时，使用碳化硅制品。该过程是在马弗式机械硫酸盐炉内进行。其中的燃烧气体不直接与反应物质接触，因而热量可以经过马弗壁传递，壁内的温度为500~550°C。在现代化的炉子内，马弗罩的直径为5.5米。由于碳化硅耐火材料的导热性高和它对氯化氢的侵蚀有抵抗作用，所以用此种耐火材料制造马弗罩。当燃料耗量相同时，采用碳化硅耐火材料较之用粘土砖时可使炉子产量提高一倍；根据“碳化硅”公司的资料，当炉子产量相同时，燃料耗量可减少一半。这是由于在设有碳化硅马弗罩的炉子内，燃烧室的温度远比设有粘土马弗罩的炉子低的缘故。碳化硅制品的透气率低，可防止氯化氢被烟气污染。

在以氯气氛中燃烧氯的方法合成氯化氢的装置里，也采用碳化硅耐火材料。合成在立式圆筒接触炉内进行，炉子直径0.6米，

高6米，在圆筒下部装有特殊烧嘴。干燥的氯经外管送入烧嘴，干燥氯由下部送入内管。燃烧时，氯和氢形成较大的火焰。在这种装置中，局部采用碳化硅内衬代替耐酸耐火内衬，可以改进排热效果及缩小气态HCl的体积，从而提高产量。

用碳化硅制造氯化碳氢化合物和氯化氢用的镍管内衬（温度<600°C）时，可以显著地延长其使用寿命。

在制取硫酸的装置内，气态SO₂和SO₃在高温下均为强侵蚀性物质。以陶瓷结合的碳化硅雾化嘴及管道用闸阀的耐蚀性强。这些装置还采用碳化硅作腔槽的内衬。

用碳化硅雾化嘴向温度为925°C的格室内喷射温度为65°C的SO₂水溶液时，使用5年后仍未发现损坏现象；在这种条件下金属喷嘴则使用不到两个月便损坏了。

在含硫酸15~20%的酸洗槽内，用陶瓷结合的碳化硅耐火材料作逸流槽砖。

用氯化硅结合的碳化硅，制造唧送酸渣用的泵的零件。由于在氯化焙烧时体积变化极小，可以利用氯化硅结合的碳化硅制造泵的零件，焙烧后可以用它装配成极复杂的部件。

在化学工业的其它领域内，也使用碳化硅耐火材料。

在催化裂解装置中，用氯化硅结合的碳化硅制造的高温蒸汽喷嘴使用一年后，其侵蚀程度远较使用2~4个月后的不锈钢喷嘴为低。此类喷嘴应具有高的耐磨性。

在生产纸浆用的亚硫酸盐蒸压釜的分离器中，用氯化硅结合的碳化硅代替合金钢，使分离器的寿命提高3倍。

由于对以硫酸浸出钴矿时矿浆的侵蚀有较高的抵抗性，在沉淀池正在试用碳化硅板。

用碳化硅制品衬砌侵蚀性气体的冷却器、制造酸类的雾化器、唧送酸渣的喷嘴端头、混合器的叶片、渗滤浸出器等。

生产锌钡白（ZnS + BaSO₄）时，将预先沉淀和干燥的混合物于700~750°C灼烧45分钟（所谓中间过程）。灼烧是在长14米及直径约1.5米的回转炉内进行。该炉子的特点是用马弗罩加热锌

钡白。为此将炉子的金属筒先衬以粘土砖，然后用特殊形状的空心大砖在粘土砖衬上砌筑碳化硅马弗罩。这样，顺着炉子筒体形成8个互不连通的纵向空腔（图98）。在这些空腔内燃烧煤气，而锌钡白则逆着火焰气体的方向在马弗罩碳化硅壁所形成的炉子空腔内移动。

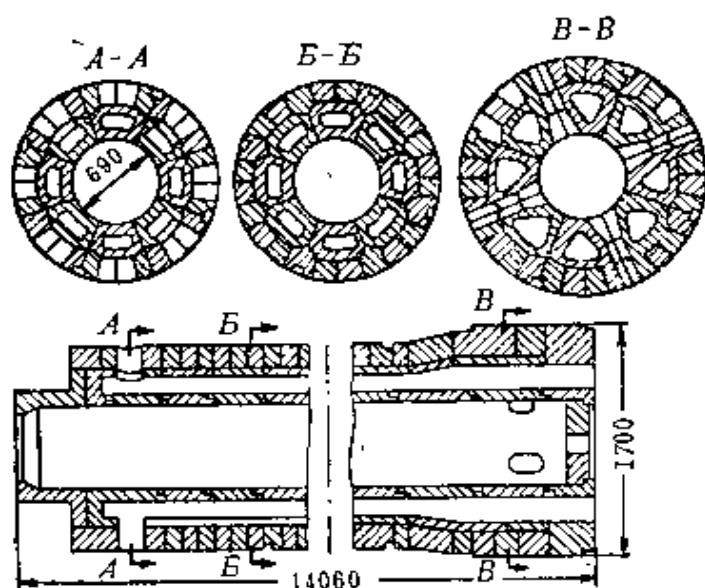


图 98 灼烧锌钡白用马弗式回转炉

采用碳化硅作马弗罩，是由于其导热性高耐磨性强，其寿命为1~1.5年。

用马弗炉法生产锌白（ZnO）时，用金属锌作原料。为使锌蒸气随后氧化成氧化物，其气化在粘土马弗罩内进行。为了提高加热时的导热性和强度，推荐用碳化硅制造马弗罩。

5. 其它使用领域

由于导热性及热稳定性高，在各种炉子内测量高温时，广泛采用碳化硅热电偶套管保护铂-铂铑热电偶。热电偶预先插入瓷

管内，然后连同瓷管放入碳化硅套管内；热电偶端距碳化硅套管底的距离为75~85毫米。

如果装有热电偶的碳化硅套管是固定放置，则它长时间处在固定的温度下（各种连续式加热炉、隧道窑及其它连续式窑炉）。

在其它结构的窑炉（如顶盖开启式的）内，装有热电偶的碳化硅套管放在炉顶内（如均热炉），每昼夜要间断地遭受数次温度骤变——由1400~1500°C到常温。

碳化硅套管的寿命在极大程度上取决于使用条件。例如，同一种碳化硅套管，固定地放置在连续式加热炉和隧道窑内，其寿命约为一年；而安置在开盖式均热炉内，其寿命仅为2~2.5个月。

在钢锭加热炉及均热炉内，碳化硅套管和一端封闭式测温管要经受落于其上的铁鳞的侵蚀。因此，在使用过程中，套管和测温管的工作部分稍有疏松，并覆盖有渣瘤。研究证明，使用后形成若干带层。

直接处于均热炉炉膛内的热电偶套管底部及靠近底部的长150~250毫米的段落内覆盖有几乎是纯的铁渣（表169），后者含SiO₂58~68%，FeO+Fe₂O₃24~37%，少量SiC，不太大的碱类氧化物。套管底部及靠近底部的段落比较致密；在不透明的烧结坯体内观察到有光泽的碳化硅粗颗粒，有时可看到白色的物质层。套管内腔无外观改变。

渣瘤下一带层的断面组织与前一段带相同；其表面平滑，并且釉化了。

第三个带层为褐色带，距套管底部400~500毫米。其工作部分附近的断面组织是褐色的，而靠近非工作部分的断面组织为橙黄色，疏松，有时呈层状；坯体内可观察到黑色有光泽的碳化硅颗粒。

靠近褐色带的为未变带，其表面稍有釉化，断面组织为灰色不透明的；在基体内可以看到有光泽的碳化硅颗粒。

在均热炉及连续式加热炉内使用过程中，碳化硅被剧烈氧

表 169

使用后碳化硅蓄管的性能

冶金工厂	炉子及蓄管放置处	取样处	距管底而外的距离毫米	气孔率%	比重	含 量，%					
						SiC	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃ +FeO	FeO/Fe ₂ O ₃
A	蓄热式均热炉，炉盖	结瘤底管子——结瘤下面管子——褐色带管子——未变带	—	—	—	3.44	68.48	17.58	6.15	23.73	0.35
	热炉，炉盖	—	9.7	2.88	37.70	50.68	0.93	3.36	4.29	3.61	0.14
		150	10.5	2.96	36.36	53.22	—	—	—	—	—
		390	27.0	3.11	71.96	22.30	4.23	1.17	5.40	0.27	—
		680	27.7	3.17	83.68	10.43	—	—	—	—	—
A	换热式均热炉，炉墙	结瘤底管子——结瘤下面管子——褐色带管子——未变带	—	—	—	—	34.50	55.96	1.52	3.22	4.74
	热炉，炉墙	—	8.3	2.89	36.66	54.50	—	—	—	—	2.12
		300	11.7	2.91	70.72	22.88	3.65	1.17	4.82	0.32	0.15
		500	23.3	3.00	63.38	27.74	—	—	—	—	—
		910	17.7	2.91	—	—	—	—	—	—	—
B	蓄热式均热炉，炉盖	结瘤底管子——结瘤下面管子——褐色带管子——未变带	—	—	—	66.96	24.30	4.10	28.4	0.17	0.80
	热炉，炉盖	—	13.4	2.88	37.68	56.66	0.40	3.95	4.35	9.89	0.15
		260	14.8	2.76	45.92	46.16	—	—	—	—	—
		420	28.5	3.02	74.56	19.16	4.28	1.02	5.30	0.24	—
		560	24.3	3.14	78.30	11.00	—	—	—	—	—
B	连续式加热炉，高炉段炉顶	管底管子——工作带管子——褐色带	—	14.0	2.76	46.34	48.15	0.70	3.65	4.35	5.20
	高炉，高炉段炉顶	—	12.0	16.0	2.84	53.64	40.06	—	—	—	0.04
		270	25.0	3.19	82.34	9.60	—	—	—	—	—

化，致使管体内二氧化硅有所富集，管底及靠近管底部分内硅含量达40~56%；在大多数情况下，管底氧化得最剧烈。

同时，坯体还吸收了大量氧化铁。通常，管底内的氧化亚铁的量多于三氧化二铁，而远离管底400~500毫米处带层内的三氧化二铁量则多于氧化亚铁；管底内的 $\text{FeO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$ 之比值为2.12~9.89，而褐色带内该比值为0.24~0.32。各种管体内氧化铁的总含量相等；管底内铁含量介于4.3~4.7之间，而褐色带内铁含量则稍多（4.8~5.4%）。这些数据表明，熔融物从工作端顺着管子向纵深内部迁移，这是由于铁硅酸盐熔融物的冷却温度低和碳化硅耐火材料导热性高的缘故。

热电偶用碳化硅套管底部在使用过程中的氧化程度 表 170

氧化硅结合的碳化硅制品	使用后SiC含量，%		使用后制品中 SiC : SiO ₂ 之比值		在使用和烧成时氧化了的SiC总量，%	
	工 厂					
	A	B	A	B	A	B
氧化硅结合的碳化硅制品：						
工业用颗粒组成	49.14	49.81	1.16	1.14	47.34	46.70
缩小的颗粒组成	52.60	58.64	1.46	1.77	43.46	37.42
同 上	50.88	48.94	1.19	1.12	45.46	47.40
采用细颗粒配料的以氧化硅结合的碳化硅制品：						
加入10%硅铁	48.96	57.20	1.09	1.81	37.38	29.14
加入3% Ba(OH) ₂	59.40	57.68	1.92	1.72	33.94	35.46

加入10%硅铁或3% Ba(OH)₂（后者也可用同量的 BaSO₄来代替）也能显著降低碳化硅制品在使用过程中的氧化程度。

加入BaO有优越性：当氧化程度相同时，掺有该加入剂的制品中SiC的绝对含量总是较高的，因为加入3% BaO可代替10% 硅铁。

在均热炉温度间歇变化的条件下使用时，热电偶用碳化硅套管的损坏是由于瓷管熔融，致使其变形并与碳化硅套管管体粘结在一起。如果取出热电偶时，碳化硅套管未损坏，则重复使用，

从而保证其总使用寿命达到4~6个月。

由于抗氧化性高的碳化硅热电偶套管的热稳定性高和强度高，在大多数情况下，还可以在第二个炉役内使用。

当用空气冷却燃烧室壁和燃烧含沥青的高灰分煤时，在蒸汽锅炉燃烧室内使用碳化硅耐火材料。

于1350°C历时48小时，粘土砖可被烟煤渣侵蚀深达2.5毫米，硅砖则深达1.9毫米；碳化硅的被侵蚀程度较低。

在设有机械添煤燃烧室、升温速度快及高灰分煤（此种煤对粘土砖的侵蚀剧烈）燃烧后灰渣多的锅炉及使用液体燃料的锅炉内，使用碳化硅耐火材料。证明，在液态除灰的锅炉内，用碳化硅作衬砖的效果最好。

根据狄迪尔公司的资料，在高压锅炉的燃烧室内使用碳化硅耐火材料作衬砖是可行的。

根据文献介绍，推荐用碳化硅砖衬砌液态除灰的旋涡燃烧室。该燃烧室内煤气流以近似100米/秒的速度呈涡流运动，温度达1600~1800°C。

美国民用垃圾烧毁站的高压燃烧室使用碳化硅耐火材料作衬砖。

在玻璃工业中，采用碳化硅耐火材料砌筑罐式窑和槽窑的蓄热室的高温部位，以及砌筑间歇加热的连续式退火炉。又如，在广泛使用的带式窑内碳化硅板砌马弗罩，以及砌筑大型玻璃制品熔接前预热时的加热炉马弗罩的上端和下端。

文献中叙述了用碳化硅衬砌输送含磨损性灰尘的气体的管道，不经检修即可使用20年。

富选磁铁矿用旋分器的圆盘用碳化硅制造，其使用情况良好。使用13周后并未发现磨损现象；而使用硬质合金制造该圆盘时，则6周后便已磨损。

在HCN发生炉内，用氯化硅结合的碳化硅作立柱。尽管金属的强度及热稳定性均高，但由于气体的温度高且富有侵蚀性，用它作立柱不适宜。

文献指出，用碳化硅耐火材料砌化铁炉的使用效果良好，空气冷却时由于导热性高，在碳化硅衬砖上由冷凝金属和熔渣形成一层保护层。

碳化硅制品（特别是以氮化硅结合者），由于其机械性能良好，试验耐火材料的高温机械性能时，可用它来制造设备部件，也可用来制造热压或其它类似装置的受荷重部件。

利用自结合碳化硅制造下列设备：矿石运输设备用套筒、轴瓦和衬垫；模型内衬、坩埚、烧嘴、化工设备；在严苛条件下，特别是与酸及熔渣接触的条件下使用的泵、管道、阀及配件；传热用部件，如加热酸用的换热管。

用碳化硅砖衬砌烧结机旋涡集尘器的锥体部分，不经检修即可使用7年；而在这些部位使用厚113毫米的粘土砖时，在8~14周后需要检修，2~8个月后需要全部换掉。在出料端和流槽使用碳化硅砖时，生产50万吨烧结矿后，其磨损率仅为50毫米。

由于碳化硅制品的耐磨性高并可制成尺寸精确的制品，所以可用碳化硅代替金属来制造唧送各种渣用的泵的叶片和面层。在唧送含砂20%的水时，碳化硅部件的使用寿命较铬镍合金高4倍。

使用碳化硅耐火材料的技术经济效果决定于其成本和寿命。

含碳化硅的制品较粘土制品昂贵，但较高铝制品低廉。其相对成本大致如下：

粘土结合的碳化硅制品的价格为高铝制品的0.8~0.9倍；

二氧化硅结合的碳化硅制品的价格为高铝制品的0.95倍；

高铝碳化硅制品的价格为高铝制品的1.1倍；

熟料碳化硅制品的价格为粘土制品的2.1倍。

在某些情况下，碳化硅耐火材料的使用决定于其固有的性能，这些性能可以保证工艺过程的实现或者提高其技术指标。