

NAIHUO CAILIAOXUE

NAIHUO
CAILIAOXUE

耐火材料学

李楠 顾华志 赵惠忠 编著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

耐火材料学

李楠 顾华志 赵惠忠 编著

北 京
冶金工业出版社
2010

内 容 简 介

本书包括两部分内容。一部分阐述有关耐火材料的通用知识,包括耐火材料的性质、显微结构、制造过程的工程学基础以及使用过程中的物理与化学变化;另一部分按类别介绍不同品种耐火材料的组成、性质、结构与生产工艺。

本书可供具备材料科学与有关工程学基础或者物理学与化学基础知识的科技人员阅读,也可以供大学本科学士、硕士与博士学位研究生学习耐火材料用,还可以供从事耐火材料研发、生产与使用的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

耐火材料学 / 李楠, 顾华志, 赵惠忠编著. —北京: 冶金工业出版社, 2010. 7

ISBN 978-7-5024-5287-2

I. ①耐… II. ①李… ②顾… ③赵… III. ①耐火材料 IV. ①TQ175

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 118236 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjchs@cnmip.com.cn

责任编辑 王楠 美术编辑 李新 版式设计 葛新霞

责任校对 王贺兰 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-5287-2

北京兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2010 年 7 月第 1 版, 2010 年 7 月第 1 次印刷

787 mm × 1092 mm 1/16; 31.25 印张; 759 千字; 487 页

65.00 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

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

前言



无论在传统工业,如冶金与建材工业中,或者在现代技术,如航空与航天技术中,许多过程都是在高温下进行的。只要有高温就离不开耐火材料。耐火材料是制造炉衬与高温下使用的器、部件不可或缺的基础材料。随着低碳经济时代的来临,作为炉衬的耐火材料对于工业炉的节能减排起着非常重要的作用。长期以来,耐火材料的研发者、生产者以及使用者是以延长耐火材料的使用寿命、降低消耗作为追求目标。随着人类社会的发展与技术进步,对耐火材料的要求越来越高,耐火材料的功能也在不断扩展。近年来,由于对高品质钢等材料的需求增加,耐火材料对钢等金属的污染及净化作用受到重视。现在,随着人们对气候变化的重视,耐火材料工业的节能减排,特别是它对工业炉节能减排的贡献可能成为耐火材料研发者、生产者与使用者下一个关注的重点。

耐火材料属于陶瓷材料范畴,它是在高温下使用的结构陶瓷材料。人类使用陶瓷材料已有数千年历史,但陶瓷学的形成与发展却只有数十年时间。从 20 世纪 40 年代以来,一些化学与物理学的方法与原理被用来研究陶瓷的制作,在此基础上逐渐形成了以研究陶瓷材料组成、结构与性质以及它们之间关系为主要内容的陶瓷材料学。耐火材料虽属于广义的陶瓷材料,但也具有不同于一般陶瓷材料的特性。首先,耐火材料的显微结构不像陶瓷那样均匀,它是多组成、多粒径的非均质结构;其次,耐火材料是在高温下使用的,在高温下发生一系列的物理与化学过程导致耐火材料的损毁,这些过程又与冶金过程等许多耐火材料用户的生产过程密切相关。在耐火材料的发展过程中逐渐形成了以物理学、化学与材料学为基础的,与冶金学、陶瓷材料学等密切相关的耐火材料学。耐火材料学主要研究内容包括三部分:耐火材料制备过程中的物理、化学以及工程学问题;耐火材料的组成、结构与性质以及它们之间的关系;耐火材料使用过程中的物理与化学过程以及其损毁机理。

本书主要包括两部分内容:一部分阐述有关耐火材料的通用知识,包括耐火材料的性质、显微结构、制造过程的工程学基础以及使用过程中的物理与化学变化;另一部分按类别介绍不同品种耐火材料的组成、性质、结构与生产工艺。本书的目的是让那些具备材料科学与有关工程学基础或者物理学与化学基础知识的科技人员通过阅读本书学到有关耐火材料的基础知识;本书也可以供本科学生、硕士与博士学位研究生学习耐火材料用;还可以供从事耐火材料研发、生产与使用的科技人员参考。本书作为本科生教材使用时,内容偏多,可

以选择性讲授有关内容,留下部分内容供有兴趣的学生自学;本书中的第3章可以作为下厂实习时的辅助教材,不必在课堂上讲授。

本书在撰写过程中得到武汉科技大学同仁的大力帮助,他们为有关章节提供了初稿或资料。他们是顾华志教授(第4、5、6章)、赵惠忠教授(第7、9章)、张美杰副教授(第3章的第4、5节)、王周福教授(第10章的第1节)、祝红喜教授(第8章的第4节)。本研究团队中的韩兵强教授、魏耀武教授、鄢文博士、柯昌明教授、李友胜教授等为本书的撰写提供许多帮助与有价值的资料。本书撰写完成是大家努力的结果。对所有做过贡献的老师、同学表示衷心的感谢。

耐火材料学是一门涉及多个领域知识的学科。由于我们的学识有限,敬请各位读者对书中的不足之处不吝指正。

李 楠

2010年3月

目 录



1 绪论	1
1.1 耐火材料的定义及对耐火材料的要求	1
1.1.1 耐火材料的定义	1
1.1.2 对耐火材料的要求	1
1.2 耐火材料分类	2
1.2.1 按化学性质分类	2
1.2.2 按耐火材料供货形态分类	3
1.2.3 按结合形式分类	3
1.2.4 按烧成与否分类	4
1.2.5 按化学成分分类	4
1.2.6 按生产方式分类	5
2 耐火材料的显微结构与性质	6
2.1 耐火材料的显微结构	6
2.1.1 显微结构定义	6
2.1.2 耐火材料的显微结构	7
2.1.3 显微结构的控制与检测	14
2.2 耐火材料的物理性质	15
2.2.1 耐火材料的密度、气孔率与透气性	15
2.2.2 耐火材料的力学性质	17
2.2.3 耐火材料的热学性质	27
2.3 耐火材料的使用性质	38
2.3.1 耐火度	38
2.3.2 荷重软化温度与高温蠕变	39
2.3.3 耐火材料的高温体积稳定性	42
2.4 耐火材料的热震损毁与抗热震性	43
2.4.1 耐火材料的热应力及热应力损伤	43
2.4.2 耐火材料抗热震性的测定方法	43
2.4.3 抗热震性的评价参数	45
2.4.4 影响耐火材料抗热震性的因素	46
2.5 渣对耐火材料的侵蚀与耐火材料的抗渣性	50

2.5.1 渣对耐火材料的侵蚀过程·····	50
2.5.2 高温下耐火材料向渣中的溶解·····	51
2.5.3 渣向耐火材料中的渗透·····	59
2.5.4 耐火材料的抗渣性及其测定方法·····	62
2.6 耐火材料与熔融钢铁的反应及对钢质量的影响·····	65
2.6.1 耐火材料对钢中氧含量的影响·····	66
2.6.2 碳复合耐火材料中碳向钢中的溶解及对钢水的增碳作用·····	67
2.6.3 碱性耐火材料与钢水中硫、磷的反应及其脱硫、脱磷作用·····	69
参考文献·····	72
3 耐火材料生产过程基础·····	75
3.1 耐火材料配方设计·····	75
3.1.1 泥料的颗粒形状、尺寸及其分布·····	76
3.1.2 粉料的性质·····	79
3.1.3 耐火材料泥料颗粒组成设计原则·····	84
3.2 耐火材料泥料制备·····	85
3.2.1 混合与造粒·····	85
3.2.2 团料·····	88
3.3 成型·····	88
3.3.1 压制成型与设备·····	89
3.3.2 其他成型方法·····	93
3.4 坯体的干燥·····	94
3.4.1 干燥过程·····	94
3.4.2 干燥制度·····	100
3.4.3 干燥设备·····	101
3.5 坯体的烧成过程与设备·····	103
3.5.1 温度制度·····	104
3.5.2 煅烧设备·····	108
参考文献·····	117
4 硅石耐火材料·····	118
4.1 硅砖的组成、显微结构与性质·····	118
4.1.1 硅砖的组成、结构及对性质的影响·····	118
4.1.2 硅砖的性质·····	120
4.2 硅砖生产的物理化学原理·····	122
4.2.1 SiO_2 的同质多晶转变·····	122
4.2.2 矿化剂的作用·····	123
4.2.3 外加物的引入和作用·····	126
4.3 硅砖的生产工艺要点·····	126

4.3.1 原料	126
4.3.2 颗粒组成的选择	127
4.3.3 烧成曲线的制定	128
参考文献	129
5 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系耐火材料	130
5.1 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 耐火材料的相组成与性质	130
5.1.1 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 耐火材料的组成	130
5.1.2 莫来石	132
5.1.3 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 -$ 杂质氧化物相平衡分析及对铝硅系材料组成与性能的影响	135
5.1.4 莫来石 - 高硅氧玻璃复合材料	138
5.2 黏土质耐火材料	139
5.2.1 黏土原料	139
5.2.2 黏土砖的生产工艺要点	142
5.2.3 黏土砖的性质	143
5.3 半硅质耐火材料	144
5.3.1 蜡石原料	144
5.3.2 半硅质砖的生产工艺要点	145
5.3.3 半硅质砖的性能特点与应用	146
5.4 高铝质耐火材料	146
5.4.1 高铝矾土原料	146
5.4.2 高铝质耐火制品的生产工艺	149
5.4.3 高铝质耐火制品的显微结构与性质	149
5.5 硅线石族矿物及其应用	150
5.5.1 硅线石族矿物的特性	151
5.5.2 硅线石族矿物的应用	153
5.6 莫来石及莫来石质复合耐火制品	155
5.6.1 莫来石的制备	155
5.6.2 莫来石制品及相关复合材料的生产与性质	156
参考文献	158
6 碱性耐火材料	159
6.1 镁质耐火材料	159
6.1.1 与镁质耐火材料有关的物系	159
6.1.2 镁质耐火材料的化学组成对性能的影响	165
6.1.3 镁质耐火材料的结合相及其显微结构对性能的影响	166
6.1.4 镁质原料	171
6.1.5 镁砖生产工艺	175

6.1.6 镁砖显微结构与性能	176
6.2 镁铬质耐火材料	177
6.2.1 镁铬质耐火材料的化学矿物组成及对性能的影响	177
6.2.2 镁铬质耐火原料	180
6.2.3 镁铬质耐火制品	180
6.2.4 镁铬砖的六价铬污染及对策	184
6.3 镁铝尖晶石质耐火材料	185
6.3.1 方镁石-尖晶石耐火材料	185
6.3.2 刚玉-尖晶石耐火材料	191
6.3.3 镁铝尖晶石的性能与制造	195
6.4 白云石质耐火材料	197
6.4.1 与镁钙质耐火材料有关物系的相平衡	198
6.4.2 镁钙质耐火材料的抗水化措施	202
6.4.3 白云石耐火原料	205
6.4.4 镁钙质耐火制品	206
6.4.5 镁钙质耐火制品的性能	206
6.5 镁橄榄石质耐火材料	209
6.5.1 原料及其性质	210
6.5.2 镁橄榄石质制品的生产工艺要点	211
6.5.3 改性镁橄榄石质制品	212
参考文献	212
7 氧化物-碳复合耐火材料	214
7.1 概述	214
7.2 碳-氧化物复合耐火材料相关物系热力学	214
7.2.1 碳-氧系化学反应	214
7.2.2 碳-耐火氧化物反应	220
7.2.3 非氧化物-氧的反应	224
7.3 炭材料	225
7.3.1 碳的同素异形体与相图	225
7.3.2 炭素材料的结构及性能	227
7.4 结合剂	230
7.4.1 沥青	231
7.4.2 树脂	234
7.4.3 其他有机结合剂	246
7.5 碳复合耐火材料添加剂	247
7.5.1 添加剂与碳的亲合力(碳势)	248
7.5.2 添加剂与氧的亲合力(氧势)	248
7.5.3 降低碳损失与降低气孔率	249

7.5.4 提高碳复合耐火材料的强度	250
7.5.5 促进无定形炭的结晶	251
7.5.6 形成保护层提高抗氧化及抗侵蚀能力	252
7.6 镁碳质耐火材料	253
7.6.1 镁碳质耐火材料的性能	254
7.6.2 原料选取原则	254
7.6.3 镁碳质耐火材料的生产	257
7.6.4 低碳镁碳质耐火材料	259
7.7 镁钙碳质耐火材料	260
7.7.1 镁钙碳质耐火材料的特性	260
7.7.2 镁钙碳质耐火材料的生产工艺及要点	262
7.8 铝碳质耐火材料	263
7.8.1 铝碳质耐火材料的性能	264
7.8.2 生产铝碳质耐火材料的原料及工艺流程	264
7.9 铝锆碳质耐火材料	266
7.9.1 铝锆碳质耐火材料用原料特征	267
7.9.2 铝锆碳质耐火材料用锆系原料及特性	267
7.10 铝镁碳质耐火材料	268
7.10.1 铝镁碳质耐火材料的性能	268
7.10.2 制备铝镁碳质耐火材料的主要原料	269
7.11 铝碳化硅碳质耐火材料	269
参考文献	270
8 不定形耐火材料	272
8.1 不定形耐火材料的分类	272
8.2 不定形耐火材料的流变学基础与作业性能	273
8.2.1 不定形耐火材料作业性能的流变学基础	273
8.2.2 不定形耐火材料的作业性能	278
8.3 粒度组成与颗粒形状对不定形耐火材料性能的影响	282
8.4 不定形耐火材料的结合剂	287
8.4.1 不定形耐火材料结合剂的分类	287
8.4.2 铝酸钙水泥	288
8.4.3 ρ - Al_2O_3 结合剂	294
8.4.4 磷酸及磷酸盐结合剂	295
8.4.5 水玻璃结合剂	304
8.4.6 硫酸盐和氯化物结合剂	310
8.4.7 软质黏土结合剂	313
8.4.8 硅酸乙酯结合剂	315
8.4.9 氧化硅微粉结合剂	316

8.4.10 硅溶胶结合剂	319
8.4.11 有机结合剂	320
8.5 不定形耐火材料的外加剂	323
8.5.1 减水剂	324
8.5.2 促凝剂与缓凝剂	325
8.6 浇注耐火材料	328
8.6.1 浇注料的生产过程	329
8.6.2 铝-镁质浇注料	333
8.6.3 Al_2O_3 -SiC-C 系浇注料	335
8.6.4 轻骨料浇注料	337
8.6.5 钢纤维增强浇注料	338
8.6.6 耐酸浇注料与耐碱浇注料	339
8.7 喷射耐火材料	339
8.7.1 干式喷射法	340
8.7.2 湿式喷涂法	340
8.7.3 喷射耐火材料	342
8.8 可塑料	344
8.9 捣打料	345
8.10 干式料	345
8.10.1 刚玉、硅酸铝质与铝-镁质干式料	346
8.10.2 碱性干式料	347
8.11 挤压料	348
8.11.1 炮泥	349
8.11.2 压注料	351
8.12 耐火涂料	352
8.12.1 中间包涂料	352
8.12.2 热辐射涂料	353
8.12.3 防氧化涂料	354
8.12.4 其他品种涂料	354
8.13 耐火泥浆	354
8.13.1 硅质泥浆	355
8.13.2 硅酸铝质耐火泥浆	355
8.13.3 碱性耐火泥浆	356
8.13.4 碳化硅泥浆与碳质泥浆	356
参考文献	357
9 特种耐火材料	359
9.1 概论	359
9.1.1 特种耐火材料的概念及分类	359

9.1.2 特种耐火材料的性能	360
9.1.3 特种耐火材料的结构及用途	363
9.2 纯氧化物制品	365
9.2.1 氧化铝耐火材料	365
9.2.2 锆质制品	372
9.2.3 熔融石英制品	380
9.2.4 氧化镁制品	383
9.2.5 氧化钙制品	386
9.3 非氧化物及其复合耐火材料	390
9.3.1 概述	390
9.3.2 碳化硅	392
9.3.3 氮化硅与氮化物结合耐火材料	397
9.3.4 硼化物	413
9.3.5 硅化物	415
9.4 金属陶瓷	417
9.4.1 金属陶瓷的概念与制备方法	417
9.4.2 氧化铝金属陶瓷	418
参考文献	424
10 隔热耐火材料	425
10.1 隔热耐火材料的分类	425
10.1.1 按化学矿物组成分类	425
10.1.2 按使用温度分类	425
10.1.3 按存在形态分类	425
10.1.4 按结构特点分类	426
10.2 隔热耐火材料的隔热原理与影响因素	427
10.3 多孔隔热耐火制品	429
10.3.1 隔热耐火制品的制造方法	429
10.3.2 隔热耐火制品的性质	436
10.4 纤维状隔热材料与制品	448
10.4.1 非晶质硅酸铝质纤维	448
10.4.2 晶质耐火纤维(多晶纤维)	454
10.4.3 隔热耐火纤维制品	456
10.4.4 耐火纤维板	459
10.5 纤维隔热材料存在的问题与发展	461
参考文献	462
11 熔铸耐火材料	463
11.1 熔铸耐火材料的显微结构与性能	463

11.2 熔铸耐火材料生产的工艺过程·····	465
11.2.1 熔铸耐火材料的生产流程简述·····	465
11.2.2 熔炼·····	466
11.2.3 浇铸·····	467
11.2.4 铸件的凝固与退火·····	469
11.3 熔铸耐火材料制品·····	471
11.3.1 铝锆硅系熔铸耐火材料制品·····	471
11.3.2 熔铸 ZrO_2 耐火制品·····	474
11.3.3 熔铸氧化铝耐火材料·····	476
11.3.4 含 Cr_2O_3 的熔铸耐火材料·····	478
参考文献·····	478
12 用后耐火材料的再生利用·····	480
12.1 用后耐火材料的利用途径与方法·····	481
12.2 用后耐火材料的处理与加工·····	482
12.3 用后耐火材料应用实例·····	484
12.4 用后耐火材料的修复利用·····	485
参考文献·····	487

1 绪 论

1.1 耐火材料的定义及对耐火材料的要求

1.1.1 耐火材料的定义

关于耐火材料的定义,各国标准不尽相同。按国际标准,耐火材料定义为:化学与物理性质允许其在高温环境下使用的非金属(并不排除含有一定比例的金属)材料与产品(ISO 836,107)。美国标准定义耐火材料为根据其化学和物理性质可以用它来制作暴露于温度高于 1000 °F (538℃) 环境中的结构与器件的非金属材料 (ASTM C71)。按日本标准,耐火材料规定为能在 1500 °C 以上温度下使用的定形耐火材料以及最高使用温度为 800℃ 以上的不定形耐火材料、耐火泥浆与耐火隔热砖 (JIS R2001)。中国标准则沿用 ISO 标准,定义耐火材料为物理与化学性质适宜于在高温下使用的非金属材料,但不排除某些产品可含有一定量的金属材料 (GB/T 18930—2002)。

从上述各国关于耐火材料的定义中可以看出,各国对于耐火材料的定义是不尽相同的。有些规定了使用温度,有些没有,而且,规定的使用温度相差甚远。但是,它们也有共同的地方,那就是耐火材料必须能承受温度对它的损害。因此,耐火材料是根据其使用环境最基本的要求来定义的。但是,随着科学技术的进步,对现代耐火材料的要求已远远超出基本要求的范围。因此,为了真正懂得什么是耐火材料,了解对耐火材料的要求是必要的。

1.1.2 对耐火材料的要求

耐火材料的使用环境是相当复杂的,不同的使用环境对耐火材料提出了不同的要求。本小节中我们综合分析使用环境对耐火材料一般的要求。通常对应于每一个使用要求都有相应的耐火材料的使用性能与之对应。这将在以后的章节中讨论。

(1) 抵抗温度的损害。在使用过程中耐火材料不会因材料的熔化、软化而导致窑炉结构或耐火材料部件的破坏。与之相对应的性能包括耐火度、荷重软化温度、抗高温下的蠕变性与高温强度等。

(2) 抵抗热应力的损坏。在间歇式生产的工业窑炉中,炉衬或耐火材料部件要反复经历升温与降温过程,即所谓“热震”。即使在非间歇式、温度稳定的窑炉中,耐火材料内部在热面与冷面之间也会存在较大的温度差,这两种情况都会在材料中造成较大的应力。应力的大小与材料的导热系数、膨胀系数、弹性模量、强度等诸多性质有关。与此有关的耐火材料使用性能为抗热震性。

(3) 抵抗环境介质的侵蚀。耐火材料在使用过程中常不可避免地要与有关介质接触,如冶金熔渣、熔融金属、熔融玻璃、水泥熟料、熔融煤渣以及腐蚀性气体等。高温下,耐火材料与这些介质接触时会被腐蚀。另外,这些介质也会沿耐火材料的气孔、裂纹渗入到耐火材

料内部,引起材料内部组成与结构的破坏。影响耐火材料抗侵蚀性的因素有耐火材料的组成、结构。与之相对应的使用性能为抗渣性。

(4) 不污染承载产品。耐火材料作为在高温下承载某些熔融或烧结产品的容器、工业炉衬或是在高温下使用的陶瓷承载体的制作材料,如钢铁工业中的钢包与中间包、玻璃池窑的衬材以及烧制陶瓷与电子材料的承烧板(棚板)与匣钵等。耐火材料如与钢水及玻璃熔液反应就会增加钢水中的杂质元素及夹杂的含量,在玻璃中形成结石或条纹。烧制电子材料的承烧板如与被烧结的电子材料反应就会造成黏结现象,影响电子材料的表面粗糙度等性能。近年来,由于优质钢材的迅速发展,耐火材料对钢水的污染受到重视。研究耐火材料对钢水的污染及可能的净化作用是值得注意的方向。

(5) 不污染环境。耐火材料在生产与使用过程中不对人类生存环境产生危害,不产生污染大气、水源的有害物质,尽量有利于材料的循环再生利用。近年来人们对镁铬质耐火材料替代产品的开发研究就是一个很好的例子。镁铬耐火材料是一种广泛使用的优质耐火材料,但由于六价铬对人体的危害,特别是对水源的污染,镁铬耐火材料已被列入应该淘汰的品种之一,新的替代产品正在积极开发中。在讨论耐火材料生产对环境影响的时候还必须提到能源的消耗以及 CO_2 对气候的影响。大量使用不烧或不定形耐火材料,利用在使用条件下的高温来完成其必要的物理化学过程,达到使用的要求,即所谓的“自适应”,对降低耐火材料生产能耗有重要意义。目前,虽然不定形耐火材料及不烧耐火制品在耐火材料中的份额也不小,但对耐火材料自适应过程应用理论研究仍较薄弱,阻碍不定形耐火材料及不烧制品的发展。另外,耐火材料是在高温窑炉上使用的,耐火材料对工业炉的节能减排应发挥一定的作用。具有高绝热性能的保温耐火材料以及可以直接用于热面或可以直接与熔体接触的保温耐火材料对于各种窑炉及高温容器的节能尤为重要。

在讨论了耐火材料的定义与要求之后,也许我们对耐火材料有了一个较全面与确切的了解。耐火材料是一种能在高温下使用的材料。除了耐高温外,还希望它对熔体等各种介质有较强的抗侵蚀能力、有较好的耐温度急变的能力。同时,应对它服务的产品及环境无污染或少污染。事实上,很好地全面满足上述要求是困难的。实际工作中可根据具体使用条件,选择主要性能以满足使用要求。

1.2 耐火材料分类

耐火材料的分类方法很多,按不同的标准存在不同的划分方式。了解耐火材料的分类方法对认识耐火材料有意义。本节中我们将讨论主要的分类方法。

1.2.1 按化学性质分类

按化学性质耐火材料可分为酸性耐火材料、碱性耐火材料与中性耐火材料。

(1) 酸性耐火材料。通常指以二氧化硅为主要成分的耐火材料。在高温下易与碱性耐火材料、碱性渣、高铝耐火材料或含碱化合物起化学反应。

(2) 碱性耐火材料。在高温下易与酸性耐火材料、酸性渣、酸性熔剂或氧化铝反应的耐火材料。这类耐火材料通常以氧化镁、氧化钙或两者共同作为其主要成分。

(3) 中性耐火材料。在高温下不与酸性耐火材料、碱性耐火材料、酸性或碱性渣或熔剂发生明显化学反应的耐火材料。如刚玉及碳化硅制品等。应该注意的是不发生明显的化学

反应并不等于完全不发生反应。在一定的条件下,反应是可以进行的。

1.2.2 按耐火材料供货形态分类

按供给形态,耐火材料可分为定形耐火材料与不定形耐火材料。

(1) 定形耐火材料。指具有固定形状的耐火制品与保温制品。分为致密定形制品与保温定形制品两类。前者为总气孔率小于45%的制品,后者为总气孔率大于45%的制品。按形状的复杂程度,定形耐火制品又可分为标形砖与异形砖等。前者指形状比较简单的耐火制品,如直形砖(砖形为平行六面体)与楔形砖等,后者则是指形状较为复杂的耐火制品。我国现有标准中没有对异形砖的复杂程度做具体规定。

(2) 不定形耐火材料。由骨料(颗粒)、细粉与结合剂及添加物组成的混合料,以散料为交货状态直接使用,或者加入一种或多种不影响耐火材料使用性能的合适液体后使用。在某些不定形耐火材料中还可以加入少量金属、有机或无机纤维材料。不定形耐火材料的品种很多,主要有浇注料、可塑料、捣打料、干式料、喷射料、接缝料、挤压料、涂料、炮泥、泥浆等。具体内容将在不定形耐火材料一章中进行讨论。

应该说明的是,所谓定形与不定形耐火材料也是相对的。由不定形耐火材料浇注或模塑成一定形状并经预处理而得到的预制块是以定形制品的形式供货的,但它的整个生产工艺与不定形耐火材料相同。因此,也可将它归入不定形耐火材料中。

1.2.3 按结合形式分类

按耐火材料中各组分(颗粒、细粉)之间的结合形式,耐火材料可分为陶瓷结合、化学结合、水化结合、有机结合与树脂结合等多种。

(1) 陶瓷结合。在一定温度下,由于烧结或液相形成而产生的结合称陶瓷结合。这类结合存在于烧成制品中,烧成砖大都属陶瓷结合耐火材料。

在陶瓷结合耐火材料中还应提到所谓直接结合耐火材料。在我国及ISO标准中没有直接结合耐火材料的定义。但在美国标准ASTM及日本标准JIS中仍有规定。前者定义直接结合砖为颗粒主要通过固相扩散机理连结的烧成耐火材料(ASTM C71)。JIS标准则定义直接结合耐火材料为具有高耐火颗粒直接结合结构的耐火材料(JIS R2001)。直接结合一词最早出现在镁铬耐火材料中。认为一种高纯度的镁铬砖的方镁石或尖晶石之间是直接连结的,不存在中间相。但随着近代显微镜技术及材料科学的发展,发现颗粒之间并非真正的直接结合,结合部常存在杂质集中或晶格畸变的区域。但直接结合这一名词还经常出现在耐火材料,主要是碱性耐火材料文献中,这里做一简单介绍。

(2) 化学结合。在室温或更高的温度下通过化学反应(不是水化反应)产生硬化形成的结合,包括无机或无机-有机复合结合。这种结合常见于各种不烧制品中。

(3) 水化结合。在常温下,通过某种细粉与水发生化学反应产生凝固和硬化而形成的结合。这种结合常见于浇注料中。如水泥结合浇注料。

(4) 有机结合。在室温或稍高温度下靠有机物质产生硬化形成的结合。这种结合常见于不烧制品中。

(5) 树脂结合。含有树脂的耐火材料在较低的温度下加热,由于树脂固化、炭化而产生的结合。主要存在于含碳耐火材料中。

(6) 沥青/焦油结合。压制的不烧耐火材料中由沥青/焦油产生的结合。

上述各种分类也不是绝对的。事实上,在水化结合、有机结合、树脂结合与沥青/焦油结合等几种形式中,在结合形成过程中都在一定程度上发生了某种化学反应。树脂结合与沥青/焦油结合也可以并入有机结合中。这种分类方法只是根据各种常用结合剂人为划分罢了。

在耐火材料中各种结合方式可单独存在,也可以同时存在。通常人们把以某种结合方式为主的耐火材料称为某某结合耐火材料。

1.2.4 按烧成与否分类

按耐火材料经过高温烧结与否可将耐火材料分为烧成耐火材料与不烧耐火材料。

(1) 烧成耐火材料。经过高温烧结的耐火材料。烧成耐火材料的相组成与结构相对稳定,使用过程中的体积变化较小。

(2) 不烧耐火材料。没有经过高温烧成的耐火材料。多数化学结合、树脂结合与沥青/焦油结合的耐火材料以及以水化结合为主的不定形耐火材料均属于不烧耐火材料。不烧耐火材料利用在使用过程中的高温进行烧结,完成必要的物理化学过程,在使用中自动适应使用条件的要求。不烧耐火材料节约了能源,减少了对环境的污染,是一种应该大力发展的耐火材料。对在使用条件下不烧耐火材料内部及它与介质之间的反应以及不同使用条件下的自适应能力都应进行仔细的研究。

1.2.5 按化学成分分类

按化学成分分类是耐火材料最常见的分类方式。本书后面各章节就是按这种分类方式来讨论的。

(1) 硅石耐火材料。以二氧化硅为主要成分的耐火材料。通常二氧化硅的含量不小于93%。

(2) 铝硅酸盐耐火材料。常简称为铝硅系耐火材料,是指以氧化铝与二氧化硅为主要成分的耐火材料。按氧化铝含量的不同可分为黏土质耐火材料(氧化铝含量大于或等于30%,小于45%)、高铝质耐火材料(氧化铝含量大于45%)等。此外,在常用的叫法中人们还常根据铝硅系耐火材料的相组成来分类。例如,刚玉-莫来石制品、莫来石制品、硅线石制品、莫来石-石英制品等。

(3) 镁质耐火材料。氧化镁含量大于80%的耐火材料。

(4) 镁尖晶石质耐火材料。主要是由镁砂和氧化镁含量大于或等于20%的尖晶石组成的耐火材料。

(5) 镁铬质耐火材料。由镁砂和铬铁矿制成的且以镁砂为主要组分的耐火材料。

(6) 镁白云石质耐火材料。由镁砂与白云石熟料制成的且以镁砂为主要组分的耐火材料。

(7) 白云石耐火材料。以白云石熟料为主要原料的耐火材料。

(8) 碳复合耐火材料。也称为含碳耐火材料,是由氧化物、非氧化物及石墨等炭素材料构成的复合材料。如氧化物为氧化镁的镁碳耐火材料,氧化物为氧化铝的铝碳耐火材料以及由氧化铝、碳化硅与石墨构成的铝-碳化硅-碳耐火材料等。