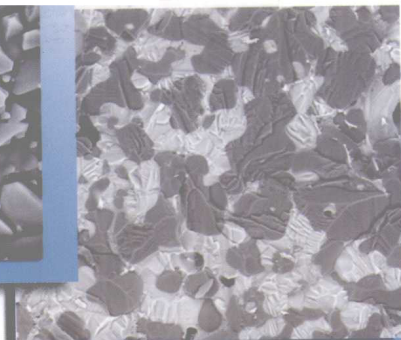


镁质和镁基复相 耐火材料

孙宇飞 王雪梅 王成训 孙培秋 编著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

镁质和镁基复相耐火材料

孙宇飞 王雪梅 编著
王成训 孙培秋

北 京
冶金工业出版社
2010

内 容 提 要

本书首先概述了镁质耐火材料的技术现状,然后介绍了 MgO 和其他耐火氧化物组成的各类镁基复相耐火材料的分类、物相组合、显微结构、主要性能以及组方设计、生产工艺和应用理论。内容编排按镁基二元复相耐火材料、镁基三元复相耐火材料和镁基四元复相耐火材料的顺序,分章节进行叙述,力求简明、实用。

本书可供从事镁质和镁基复相耐火材料研究、开发、设计、生产和应用的工程技术人员使用,也可供大专院校有关专业的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

镁质和镁基复相耐火材料/孙宇飞等编著. —北京:
冶金工业出版社, 2010. 7

ISBN 978-7-5024-5284-1

I. ①镁… II. ①孙… III. ①镁质耐火材料 ②镁基
合金—复相—耐火材料 IV. ①TQ175. 71

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 101464 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 yjcbbs@cnmip.com.cn

责任编辑 王之光 美术编辑 张媛媛 版式设计 孙跃红

责任校对 侯 璐 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-5284-1

北京百善印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

2010 年 7 月第 1 版, 2010 年 7 月第 1 次印刷

148mm×210mm; 8 印张; 233 千字; 242 页

28.00 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

镁质耐火材料是碱性耐火材料中最重要、应用最广泛的耐火材料。传统的镁质耐火制品存在的问题是对温度急变十分敏感，因而容易产生剥落，导致过快损坏。其解决的办法有：

(1) 通过控制组成以避免形成低熔点共熔物，减少在使用前和使用时形成的液相量。

(2) 通过控制液相的几何分布以减轻其危害，从而开发出抗热震性高、高温强度大、抗渣性强的优质镁质耐火材料。

现在，镁质耐火材料的研究已很透彻，其技术已达到很高的水平，基础理论已经较完善，高性能镁质耐火材料的应用也很广泛，镁基复相耐火材料的发展也很迅速。

早期的镁基复相耐火材料包括在采用碱性炼钢方法后使用的白云石砖和在 20 世纪 30 年代才开始使用的 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 砖，以及广泛应用于平炉炉顶的 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 砖三大类型。

以白云石为中心的 MgO-CaO 质耐火材料已使用了一个半世纪。其中 20 世纪 50 年代到 70 年代转炉用白云石砖是 MgO-CaO 质耐火材料使用的全盛时期。在这一时期， MgO-CaO 系统的各种基础理论也都积累了起来。只是到了 1978 年， MgO-C 砖在转炉上试用成功之后，由于它们具有比 MgO-CaO 质耐火材料高得多的使用寿命，导致 MgO-CaO 质耐火材料退出了在转炉上的应用阵地，而限于在钢包、二次精炼炉和水泥回转窑烧成带使用。这是因为钢包特别是二次精炼炉里衬往往是在钢水强烈搅拌和高温下经受金

属氧化物以及熔渣碱度变动（如冶炼不锈钢等）的条件下使用， MgO-CaO 质耐火材料能与这样的操作条件相适应。不过，它们的性能已有很大的改进。

铬砖同镁砖的历史一样长。铬砖的应用是由于它们对钢渣的惰性和与其他耐火材料不起反应，但它们与镁砖一样，对温度急变很敏感，而且高温荷重性能也很差。于是，曾有人将二者搭配起来制成了 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 砖。当时（20 世纪 30 年代初）生产的 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 砖，主要是 50 : 50 的镁砂-铬矿混合材料，并于平炉上应用获得成功。在全碱性平炉炉顶上应用成功之后，便极大地推动了 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 砖的发展。不过，在 1935 年到 1960 年一个相当长的时期， $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 质耐火材料的性能和使用效果却无实际的变化，原因是在 1960 年以后， $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 砖的烧成温度很少超过 1600°C （往往低于 1500°C ）。 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 砖的破坏，都是由于工作面剥落的结果。

1960 年以后，直接结合（B·D） $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 砖被研制出来了，其特点是高温强度大，抗渣性好，在高达 1800°C 的温度下尺寸稳定。因而可大大提高使用寿命，从而推动了 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 质耐火材料的发展和应用领域。

不过，自 20 世纪 80 年代以后， $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 质耐火材料的使用开始下降。目前，除了一些特殊应用之外，都取消了 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 砖筑衬。产生这一现象的直接原因是生态上有害 CrO_3 形成于耐火材料的相界，在铬矿与碱、 CaO 、 BaO 、 SiO_2 等氧化物接触时， $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ 的转变在空气中加快，它对人们的健康有危害。因此，各国都主张限制甚至取消 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 质耐火材料的生产和应用。

$\text{MgO-Spinel}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 质耐火材料是另一类重要的镁基复相氧化

物耐火材料。这类耐火材料的研制和开发始于 1939 年。当时采用工业 Al_2O_3 和活性 MgO 合成 Spinel 砂，然后制砖，主要用于水泥窑。后来，除了白水泥之外，都被 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 砖取代了。

$\text{MgO-Spinel}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 质耐火材料的发展则始于（我国）20 世纪 50 年代在平炉上的应用。当时是采用镁砂和天然烧结矾土熟料搭配生产的 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 砖。由于这种耐火材料替代硅砖大幅度提高了平炉炉顶的寿命，而促进了 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 砖的快速增加。然而，随着平炉的退役， $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 砖便失去了巨大的服务市场。不过，随着 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 砖被取消，人们又想起了 MgO-Spinel 砖在水泥窑上应用的往事。随之掀起了 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 系统的深入研究，推动了 $\text{MgO-Spinel}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 质耐火材料技术的深入发展，许多 $\text{MgO-Spinel}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 质新产品也被开发出来。

1980 年，开发了烧结 Spinel，推动了 $\text{MgO-Spinel}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 质耐火材料的巨大发展，它不仅价格低，比电熔 Spinel 更经济，而且由于其质能较佳，使 $\text{MgO-Spinel}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 质耐火材料性能得到提高。这类 $\text{MgO-Spinel}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 质耐火砖用于水泥窑即可获得高寿命。

用于水泥窑的 $\text{MgO-Spinel}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 砖中，Spinel 是以粗颗粒的形式配入的。因而 Spinel 受到镁砂的保护以避免 Spinel 被 CaO 所侵蚀，同时给予材料较佳的非线性性以适应回转窑的操作条件。为了克服 $\text{MgO-Spinel}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 质耐火砖挂层性差的缺点，研究了添加 SiO_2 、 FeO_n 、 TiO_2 和 ZrO_2 微粉的效果。为了适应使用废油不断增加的燃料条件，采用 Spinel 结合的加强技术生产的优质 $\text{MgO-Spinel}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 砖，因为这种 $\text{MgO-Spinel}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 砖的基质中细结晶 Spinel 具有较强的保护易损基质不受酸性物质（硫和氯的化合物）

侵蚀的能力，解决了水泥回转窑内衬侵蚀加快的问题。使用大部分或全部电熔镁砂和电熔 Spinel 所获得的特殊 $\text{MgO-Spinel}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 砖，由于这类特种 $\text{MgO-Spinel}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 砖可提高内衬由于过热部位所引起的液相侵蚀，即可延长由于废油燃烧值波动时水泥窑（下部）过渡带上边沿的局部蚀损部位的寿命。

特种 $\text{MgO-Spinel}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 砖的另一个重要应用领域是取代特种 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 砖作为二次精炼用耐火材料。

现在，镁基碱性耐火材料的新发展主要是围绕填充 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 砖退役领域而进行镁基耐火材料的研究、开发工作。本书较系统地介绍了替代不同应用环境的 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 砖的各种镁基氧化物复相耐火材料。

在本书编写过程中，参阅了全国历届耐火材料学术资料和相关耐火材料的报刊，特向有关作者致谢。同时，在本书的编写过程中也曾得到薛庆君、姚普杰、郭大宏、曹克新、李伟、杨晓峰、佟晓军等以及海城市飞池耐火材料有限公司等朋友的热情支持和帮助，借本书出版之际谨向他们表示最诚挚的感谢。

限于作者水平，书中不足之处，敬请读者不吝赐教。

作 者
2010 年 4 月

目 录

1 镁质及镁基耐火材料的起源和发展	1
2 镁质耐火材料的技术现状	4
2.1 镁质耐火材料的相组成	4
2.2 镁质耐火材料的显微结构	12
2.3 镁质耐火材料的高温强度	14
2.4 镁质耐火材料的发展	18
3 镁基二元复相耐火材料	19
3.1 MgO-SiO ₂ 质耐火材料	19
3.2 MgO-CaO 质耐火材料	22
3.2.1 MgO-CaO 质耐火材料的相平衡	23
3.2.2 MgO-CaO 质原料的水化倾向及其抑制	30
3.2.3 MgO-CaO 质耐火浇注料的设计	35
3.3 MgO-FeO _n 质耐火材料	40
3.3.1 MgO-FeO _n 质耐火材料的相组成	40
3.3.2 MgO-FeO _n 质耐火材料的应用	47
3.4 MgO-Spinel(Al ₂ O ₃) 质耐火材料	50
3.4.1 概述	50
3.4.2 相关相图	52
3.4.3 MgO-Spinel(Al ₂ O ₃) 质耐火材料的分类	63
3.4.4 MgO-Spinel(Al ₂ O ₃) 质耐火材料的结构和性能	64
3.4.5 MgO-Spinel(Al ₂ O ₃) 质耐火材料的应用	71
3.5 MgO-ZrO ₂ 质耐火材料	81
3.5.1 概述	81
3.5.2 MgO-ZrO ₂ 质耐火材料的相平衡	82

3.5.3	MgO-ZrO ₂ 质耐火材料的相组合	87
3.5.4	MgO-ZrO ₂ 质耐火材料的组成和性能	87
3.5.5	MgO-ZrO ₂ 砂的合成	91
3.6	MgO-TiO ₂ 质耐火材料	98
3.6.1	概述	98
3.6.2	MgO-TiO ₂ 质耐火材料中的固相关系	99
3.6.3	关于 TiO ₂ 促进 MgO 的烧结	101
3.6.4	MgO-Spinel (TiO ₂) 质耐火材料的结构和性能	108
3.6.5	MgO-Spinel (TiO ₂) 质耐火材料的应用	113
4	镁基三元复相耐火材料	115
4.1	MgO-ZrO ₂ -SiO ₂ 质耐火材料	115
4.2	MgO-CaO-Fe ₂ O ₃ 质耐火材料	124
4.2.1	氧化铁和 C ₂ F 的稳定性	124
4.2.2	MgO-CaO-2CaO · Fe ₂ O ₃ 质耐火材料组成	132
4.2.3	电炉炉底用碱性混合料	133
4.3	MgO-CaO-Al ₂ O ₃ 质耐火材料	145
4.3.1	MgO-CaO-Al ₂ O ₃ 质耐火材料的分类	145
4.3.2	MgO-CaO-C ₃ A 质耐火材料	146
4.3.3	MgO-CaO-Spinel 质耐火材料	147
4.3.4	MgO-Spinel-CA ₆ 质耐火材料	148
4.4	MgO-CaO-ZrO ₂ 质耐火材料	152
4.4.1	MgO-CaO-ZrO ₂ 质耐火材料的分类	153
4.4.2	相关相图	153
4.4.3	MgO-CaO-ZrO ₂ 质耐火材料的结构和性能	156
4.4.4	MgO-CaO-ZrO ₂ 质耐火材料的应用	160
4.5	MgO-CaO-TiO ₂ 质耐火材料	166
4.5.1	相关相图	167
4.5.2	TiO ₂ 改进 MgO-CaO 质耐火材料抗水化性的效果 及其途径	168
4.5.3	高抗水化性的 MgO-CaO(TiO ₂) 质耐火材料	171

4.5.4	MgO-CaO(TiO_2)质耐火浇注料	172
4.5.5	TiO_2 稳定的 MgO-CaO 质耐火材料	173
4.6	MgO-Spinel (Al_2O_3) - ZrO_2 质耐火材料	175
4.6.1	相关相图	175
4.6.2	MgO-Spinel(Al_2O_3) - ZrO_2 质耐火材料的配方构思 ...	177
4.6.3	MgO-Spinel (Al_2O_3) - ZrO_2 质耐火材料的应用	179
4.7	MgO- Al_2O_3 - TiO_2 质耐火材料	192
4.7.1	相关相图	193
4.7.2	TiO_2 对 MgO-Spinel (Al_2O_3) 质耐火材料性能 的改进	196
4.7.3	MgO- Al_2O_3 - TiO_2 质耐火材料的组成、结构和应用 ...	205
4.8	MgO- Al_2O_3 - Cr_2O_3 质耐火材料简介	216
4.8.1	相关相图	217
4.8.2	MgO- Al_2O_3 - Cr_2O_3 质耐火材料分类	218
4.8.3	MgO 基 MgO- Al_2O_3 - Cr_2O_3 质耐火材料	219
5	镁基四元复相耐火材料	221
5.1	MgO-CaO- ZrO_2 - SiO_2 质耐火材料	221
5.1.1	相关相图	221
5.1.2	MgO-CaO · ZrO_2 -2CaO · SiO_2 -3CaO · SiO_2 质耐火 材料的设计和制造	224
5.1.3	(MgO-CaO)-(ZrO_2 · SiO_2)质耐火材料结构和 应用	225
5.2	MgO- Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 质耐火材料	226
后 记		236
参考文献		239

1 镁质及镁基耐火材料的起源和发展

早在 1868 年，卡伦（Caron）就对镁质耐火砖的制造方法作了介绍，1880 ~ 1882 年，奥地利则采用斯蒂尔（Styrian）菱镁矿制成了世界上第一块镁砖。从此以后，镁砖的应用便迅速增加。1900 ~ 1930 年，镁砖已广泛应用于转炉、平炉、混铁炉和水泥窑上。20 世纪 30 年代后期从海水、盐湖等人工提取 MgO 制造镁砖也开始实施了。那时，镁质耐火材料虽然解决了当时冶金业的迫切问题，但由于它们对温度急变十分敏感，因而不能在突出的部位使用。否则易于产生剥落，导致过快损坏。此外，那时镁砖存在的另一个问题，是长时间在高温下收缩大，往往导致事故发生。

从 20 世纪 60 年代初开始，由于需要提高氧气转炉炉衬寿命（当时转炉炼钢已占较大比例），研制镁砖的改良品种便成为一个迫切的课题。此外，由于冶炼条件的强化，操作温度达到 $1800 \sim 1900^\circ\text{C}$ ，认为只有镁质或者镁基耐火材料才能与之相适应。

虽然认为提高耐火材料抗侵蚀性的一个十分普遍的方法是降低耐火材料的气孔率，特别是显气孔率，以便阻止熔渣向耐火材料内部的气孔中渗透。正是基于这一点，所以耐火材料生产工艺过程历来总是将注意力放在谋取材料最大密度上。为了达到这一目标，可通过选用最理想的颗粒组成、提高成型压力和烧成温度（对于烧成耐火制品）或通过优化颗粒分布（PSD），正确选用结合系统以及超细粉的应用等（对于耐火浇注料），以便能使材料获得更好的综合性能，从而达到限制熔渣向耐火材料内部的气孔中渗透和减少有害介质与耐火材料表面反应之目的。

然而， MgO 质耐火材料是由镁砂颗粒构成的，因而存在较高的气孔率，即使选用最好级别的镁砂原料并按上述工艺进行生产，其显气孔率也仍然在 $10\% \sim 20\%$ 之间。显然，在操作温度下，熔渣和有害气体都将渗透进入其内部的气孔中。何况，组成镁质耐火材

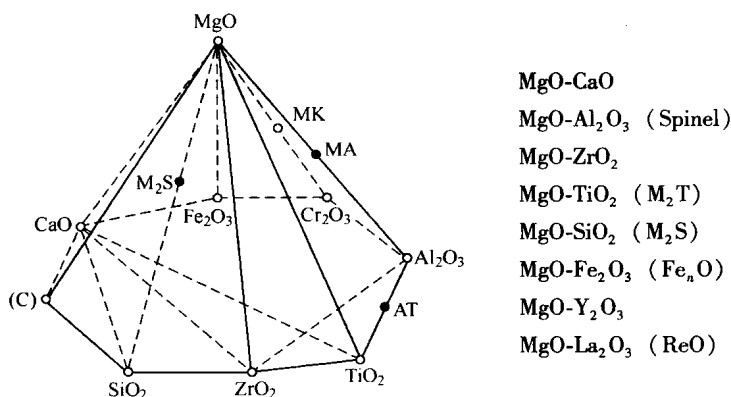
料的主晶相，往往被硅酸盐相或铁铝酸盐（例如 CMS、 C_3MS_2 或 C_2F 、CA 或 C_3A 、 C_4AF ）等所包覆着，由于它们都是低熔点物相，在高温条件下，它们往往成为熔渣入侵的通道，结果则加速了材料的蚀损。

由此可见，镁质耐火材料的改良，首先是尽可能使用纯净原料，但这与成本有关。因而其研究的重点是如何减少低熔点成分的有害程度。在 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 的含量相当低的情况下，则应将高纯镁砂中的 CaO/SiO_2 调整到 3:1，因为 $MgO-CaO-C_3S$ 的分解熔融温度为 $1800^\circ C$ ，可减少低于此温度的液相含量。其次，假定有液相存在，为了减少其影响，就应当控制其分布状态。在这种情况下，就是使液相孤立存在，不润湿方镁石晶体。

现在，镁质耐火材料的技术水平已经达到了很高的程度，镁基复相碱性耐火材料也由过去的 MgO 质、 $MgO-CaO$ 质、 $MgO-Cr_2O_3$ 质和 $MgO-Al_2O_3$ 质四大系列，发展到许多品种系列。如表 1-1 和图 1-1 所示。

表 1-1 镁质和镁基耐火材料系列

单元耐火材料	二元耐火材料	三元耐火材料	四元耐火材料
MgO	$MgO-Cr_2O_3$ (CP)	$MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3$	$MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3-SiO_2$
	$MgO-CaO$	$MgO-CaO-Al_2O_3$	
	$MgO-Al_2O_3$ (Spinel)	$MgO-Al_2O_3-ZrO_2$	
	$MgO-ZrO_2$	$MgO-Cr_2O_3-ZrO_2$	
	$MgO-TiO_2$ (M_2T)	$MgO-Al_2O_3-TiO_2$	
	$MgO-SiO_2$ (M_2S)	$MgO-ZrO_2-SiO_2$	
	$MgO-Fe_2O_3$ (Fe_nO)	$MgO-CaO-Fe_2O_3$	
	$MgO-Y_2O_3$	$MgO-Al_2O_3-AlN$	
	$MgO-La_2O_3$ (REO)	$MgO-CaO-ZrO_2$	

图 1-1 MgO-CaO-Fe₂O₃-Cr₂O₃-Al₂O₃-TiO₂-ZrO₂-C 系

不过，在 20 世纪 80 年代后期，MgO-Cr₂O₃ 砖的使用开始下降。目前，除了一些特殊高温炉窑采用 MgO-Cr₂O₃ 砖筑衬外，都不采用 MgO-Cr₂O₃ 砖筑衬了。产生这种现象的直接原因是在生态学上有害的 CrO₃ 形成于耐火材料的相界，在铬矿与碱、CaO、BaO 和 SiO₂ 等氧化物接触时 $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ 的转变在空气中加快，它对人们的健康有害。因此，各国都主张限制甚至取消 MgO-Cr₂O₃ 质耐火材料的生产和应用。

镁基耐火材料重大发展是非氧化物（碳、碳化物、氮化物、硅化物、硼化物等）与 MgO 复合构成的非氧化物同 MgO 复合的碱性复合耐火材料（简称碱性复合耐火材料）。如 MgO-C，MgO-CaO-C，MgO-Al₂O₃-C，MgO-SiC-C 和 MgO-Sialon，MgO-ALON，MgO-MgALON 以及 MgO-C-Sialon 等。其中，MgO-C 砖为钢铁工业作出了重大贡献，是划时代的耐火材料。可以说，没有 MgO-C 砖就没有今天的钢铁工业的兴旺。

虽然，碱性复合耐火材料是今后耐火材料的重要方向，但限于篇幅，本书只讨论镁质和镁基复相耐火材料。

2 镁质耐火材料的技术现状

一般认为， MgO 含量大于 78%（即 78% ~ 100%）的 MgO -氧化物组成的材料属于镁质耐火材料的组成范围（图 2-1）。镁质耐火材料是碱性耐火材料的支柱，其应用范围非常广泛，理论研究已非常系统全面，资料、文献非常多，专著也不少。因此，下面仅对其技术现状进行一些归纳和说明。

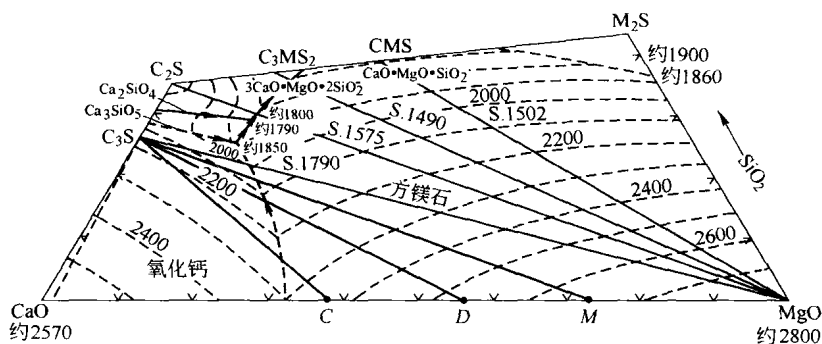


图 2-1 MgO - CaO - SiO_2 系的贫硅部分

2.1 镁质耐火材料的相组成

鉴于 CaO 和 SiO_2 是镁质耐火材料中普遍存在的杂质成分，而且 CaO/SiO_2 （本书采用摩尔比）不同的镁质耐火材料必有不同的相组合，因而会导致不同的熔融关系，如表 2-1 所示。

由此看出，CMS（ $T_f = 1498^\circ\text{C}$ ）的耐火性能最差， C_3MS_2 （ $T_f = 1575^\circ\text{C}$ ）次之， M_2S （ $T_f = 1890^\circ\text{C}$ ）、 C_2S （ $T_f = 2130^\circ\text{C}$ ）是高温固相。这说明 CaO/SiO_2 比值是决定镁质耐火材料中的物相和高温性能的关键参数。

表 2-1 MgO-CaO-SiO₂ 系统中与方镁石 (MgO) 共存的矿物相

CaO/SiO ₂ (摩尔比)	存在的矿物	化学组成	近似的熔点/℃
<0.93	镁橄榄石	2MgO · SiO ₂	1890 或约 1900
	钙镁橄榄石	CaO · MgO · SiO ₂	1498 ^①
0.93	钙镁橄榄石	CaO · MgO · SiO ₂	1498 ^①
0.93 ~ 1.4	钙镁橄榄石	CaO · MgO · SiO ₂	1498 ^①
	镁硅钙石 ^③	3CaO · MgO · 2SiO ₂	1575 ^①
1.4	镁硅钙石	3CaO · MgO · 2SiO ₂	1575 ^①
1.40 ~ 1.86	镁硅钙石	3CaO · MgO · 2SiO ₂	1575 ^①
	硅酸二钙	2CaO · SiO ₂	2130
1.86	硅酸二钙	2CaO · SiO ₂	2130
1.86 ~ 2.80	硅酸二钙	2CaO · SiO ₂	2130
	硅酸三钙	3CaO · SiO ₂	1900 ^②
2.80	硅酸三钙	3CaO · SiO ₂	1900 ^②
>2.80	硅酸三钙	3CaO · SiO ₂	1900 ^②
	氧化钙	CaO	2572

①不一致熔融。

②只在 1249℃ 和 1900℃ 间稳定，低于或高于这些温度时分解为 2CaO · SiO₂ 和 CaO。

③镁硅钙石，旧译为镁蔷薇辉石。

正如图 2-1 所示，MgO 质物系在加热时产生液相的温度和物相组成，可以从适用于物系组成所在的共溶性三角形的亚三元系不变点直接读出。例如，当 CaO/SiO₂ 比值使全部组成都处于 M-CMS-C₃MS₂ 三角形内时，液相最初出现的温度为 1490℃；然后改变 CaO/SiO₂ 比值，使组成处于 M-C₃MS₂-C₂S 三角形内，液相最初出现的温度就上升到 1575℃；组成处于 M-C₂S-C₃S 三角形内，液相最初出现的温度也随之上升到 1790℃；见图 2-2。所有这些情况都说明，对于镁质耐火材料的耐火性能来说，CaO/SiO₂ 的比值也是重要的参数。

在图 2-1 中的 2MgO · SiO₂-2CaO · SiO₂ 连线上还有两个三元化合物：CaO · MgO · SiO₂ 和 3CaO · MgO · 2SiO₂。Gutt (1965) 认为，在 2CaO · SiO₂ 和 3CaO · MgO · 2SiO₂ 之间有一化合物 T[(2CaO · SiO₂)_{5.6}(3CaO · MgO · 2SiO₂)_{4.4}](CaO/SiO₂ = 1.69 ≈ 1.7)，见图 2-3。

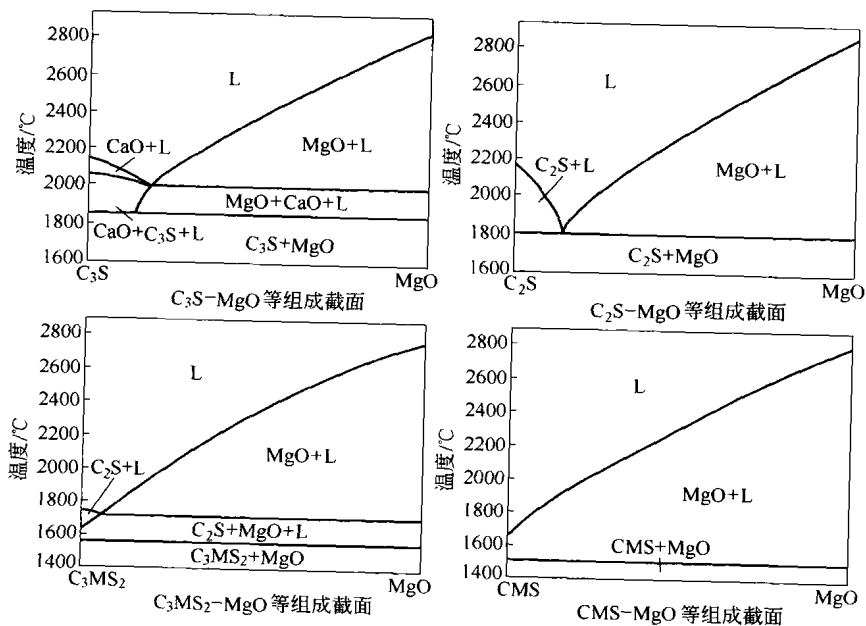


图 2-2 MgO-硅酸盐系截面图

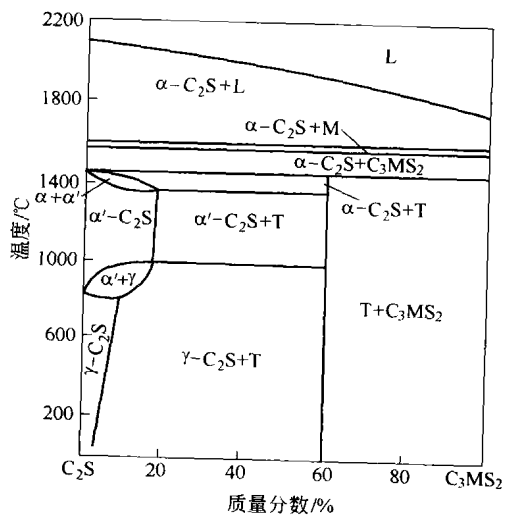


图 2-3 C_2S - C_3MS_2 系

$T-(C_2S)_{5.6}(C_3MS_2)_{4.4}$

Osborn 和 Muan 曾制作了 $\text{MgO-SiO}_2\text{-CaO}$ 三元系平衡相图中 $\text{CaO/SiO}_2 = 0 \sim 2$ 的 $w(\text{MgO} + \text{CaO})95\%$ 和 $w(\text{SiO}_2)5\%$ 等组成截面如图 2-4 所示。图 2-4 有助于帮助人们了解 CaO/SiO_2 比值不同的镁质耐火材料由高温冷却或由低温加热时的相变过程。图 2-4 中表明, CaO/SiO_2 比值为 0 或 2 时二固相能共存的亚液化温度最高, 而在 CaO/SiO_2 比值约等于 1 时, 二固相能共存的温度最低。

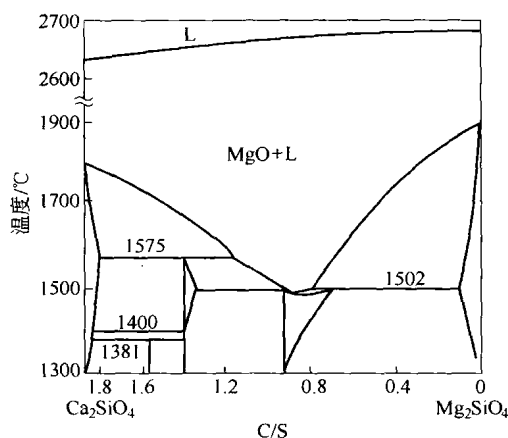


图 2-4 MgO-CaO-SiO_2 相图中 CaO/SiO_2 (摩尔比) 为 0 ~ 1.87 的 5% SiO_2 等组成截面图

由图 2-4 还可以看出, 在低温下, 所有的混合物都含有方镁石 (MgO) 和少量的硅酸盐相。后者的特性决定 CaO/SiO_2 比值, 而前者则存在液相线以下所有各相区之中。

图 2-4 另一个特征是在广阔的温度范围内混合物只有两相, 即方镁石 (MgO) 和液相, 这对于具有 $\text{CaO/SiO}_2 = 1$ 的混合物来说就更是如此。

由于有一定数量 CaO 要溶入 MgO 中, 因而导致了相图变形, 使 $\text{MgO} + 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 相区移向更高的 CaO/SiO_2 比值之处, 如图 2-5 所示。图中表明, 当 $w(\text{SiO}_2) = 5\%$ 时, 此效应就已经可以觉察到 (图 2-5), 随着 SiO_2 含量的降低, 这一效应变得越来越重要。虽然在 SiO_2 含量较低时, 相图的外形没有什么实质性变化, 但液相线则上