



普通高等教育“十三五”规划教材

PUTONG GAODENG JIAOYU “13·5” GUIHUA JIAOCAI

耐火材料工艺学

武志红 丁冬海 主编



冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn

TQ175.1
4



普

” 规划教材

耐火材料工艺学

武志红 丁冬海 主编



北京

冶金工业出版社

2017

2017年1月

内 容 提 要

本书详细阐述了耐火材料的组成、性质、结构、工艺、检测方法及应用,重点对铝硅系耐火材料、碱性耐火材料、含锆耐火材料、含碳耐火材料、特种耐火材料、不定形耐火材料、隔热耐火材料进行了介绍。本书强化了对耐火材料基础理论知识的介绍,增加了近年来新兴的主要耐火材料品种,以及耐火材料工程应用方面的最新内容。

本书为高等学校无机非金属材料工程、冶金工程、热能工程等专业的教材,也可供从事耐火材料生产的工程技术人员及管理人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

耐火材料工艺学 / 武志红, 丁冬海主编. —北京:
冶金工业出版社, 2017. 7
普通高等教育“十三五”规划教材
ISBN 978-7-5024-7520-8

I. ①耐… II. ①武… ②丁… III. ①耐火材料—
工艺学—高等学校—教材 IV. ①TQ175. 1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 105370 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcbbs@cnmp.com.cn

责任编辑 杨 敏 美术编辑 吕欣童 版式设计 孙跃红

责任校对 卿文春 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-7520-8

冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销; 三河市双峰印刷装订有限公司印刷
2017 年 7 月第 1 版, 2017 年 7 月第 1 次印刷

787mm × 1092mm 1/16; 22.5 印张; 542 千字; 346 页

49.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题, 本社营销中心负责退换)

前 言

耐火材料是冶金、建材、石化及电力等行业中不可缺少的基础材料,随着社会发展和科技进步,耐火材料的应用范围越来越大,功能也越来越多,对耐火材料的要求也越来越高。相应的,高校对耐火材料有关知识的教学也越来越重视。鉴于现有教材在内容上已不能充分体现当前行业的发展现状和趋势,为了使无机非金属材料及相关领域的读者对耐火材料的组成、性质、结构、工艺、应用及发展等有系统全面的了解,我们特地编写了本书。

本书共10章,先对耐火材料的组成、性质、生产工艺原理、检测方法进行了介绍,然后按类别对不同品种耐火材料(包括传统耐火材料、特种耐火材料、不定形耐火材料及隔热耐火材料等)进行了详细阐述。为了使读者能快速了解各章的主要内容,在每章开头都列有“本章主要内容及学习要点”;为了利于读者理解、掌握基本概念与相关知识,每章结尾部分安排有“复习思考题”。

本书由西安建筑科技大学材料与矿资学院的专业教师编写,武志红与丁冬海担任主编。各编写人员分工如下:第1章、第5章由武志红编写;第2章、第4章由李延军编写;第3章、第8章由张电编写;第6章、第7章由丁冬海编写;第9章、第10章由马昱昭编写。

西安建筑科技大学薛群虎教授与肖国庆教授、安徽理工大学刘振英副教授对本书初稿进行了审阅,提出了许多宝贵意见,特此致以诚挚的谢意。

在本书的编写过程中,得到了北京科技大学、中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司、中钢集团耐火材料有限公司、营口青花集团等国内有关企业技术人员和同行专家的指导和帮助,英国埃克塞特大学(University of Exeter)博士生刘诚为本书的编写提供了资料,西安建筑科技大学研究生张聪、李好婕给予了热心帮助;同时参阅了国内外有关专家学者的文献资料,从中获得了许多最新前沿知识,在此一并对他们表示谢意。

由于编者水平有限,同时耐火材料的研究与应用领域发展迅速,书中不足之处,诚恳希望读者提出宝贵意见。

编 者

2017年3月

目 录

1 耐火材料的组成与性质	1
1.1 耐火材料分类	1
1.1.1 按化学性质分类	1
1.1.2 按化学组成分类	2
1.1.3 其他分类方法	4
1.2 耐火材料的化学与矿物组成	4
1.2.1 耐火材料的化学组成	4
1.2.2 耐火材料的矿物组成	6
1.2.3 耐火材料应具有的性质及其依赖关系	10
1.3 耐火材料的宏观组织结构	11
1.3.1 气孔率	11
1.3.2 吸水率	12
1.3.3 体积密度	13
1.3.4 真密度	14
1.3.5 透气度	14
1.3.6 热膨胀率	15
1.3.7 热膨胀系数	15
1.3.8 热导率	17
1.3.9 比热容	19
1.3.10 温度传导性	20
1.3.11 热辐射性	20
1.4 耐火材料的力学性质	21
1.4.1 常温力学性质	21
1.4.2 高温力学性质	24
1.5 耐火材料导电性	30
1.6 耐火材料高温使用性质	31
1.6.1 耐火度	31
1.6.2 高温荷重软化温度	34
1.6.3 高温体积稳定性	35
1.6.4 热震稳定性	36
1.6.5 抗渣性	37
1.6.6 耐真空性	41

1.7 耐火材料形状的正确性及尺寸的准确性	42
复习思考题	42
2 耐火材料基本生产工艺原理	43
2.1 耐火原料	43
2.1.1 耐火原料分类	43
2.1.2 选矿提纯	45
2.1.3 耐火原料的煅烧	46
2.1.4 耐火原料的合成	47
2.1.5 原料的加工	48
2.2 坯料制备	50
2.2.1 配料	50
2.2.2 混练	53
2.2.3 困料	55
2.3 成型	56
2.3.1 成型方法	56
2.3.2 机压成型法	56
2.3.3 其他成型方法	59
2.4 干燥	64
2.4.1 物料与水分的结合方式	64
2.4.2 物料与结合水分的平衡关系	65
2.4.3 干燥过程	65
2.4.4 干燥收缩及制品变形	66
2.4.5 干燥制度	67
2.5 烧成	68
2.5.1 烧成过程中的物理化学变化	68
2.5.2 烧成的工艺过程	68
2.5.3 烧成制度的确定	69
2.6 加工与成品拣选	71
2.6.1 机械加工	71
2.6.2 成品拣选	71
复习思考题	73
3 耐火材料检测方法	74
3.1 概述	74
3.2 成分检测	74
3.2.1 常规湿法分析	74
3.2.2 能谱分析	75
3.2.3 光谱分析	76

3.2.4 质谱分析	76
3.3 物相检测	77
3.3.1 粉末 X 射线衍射	77
3.3.2 选区电子衍射	78
3.4 显微形貌测试	79
3.4.1 扫描电子显微镜	79
3.4.2 透射电子显微镜	80
3.5 密度、气孔率和吸水率的测试方法	80
3.5.1 体积密度、显气孔率和吸水率的测试方法	81
3.5.2 真密度的测试方法	81
3.5.3 气体孔径分布测试方法	81
3.5.4 透气度测试方法	82
3.6 物理性质	82
3.6.1 力学性质	82
3.6.2 热学性质	84
3.6.3 电学性质	87
3.7 使用性能	88
3.7.1 耐火度的测试方法	88
3.7.2 荷重软化温度的测试方法	88
3.7.3 高温蠕变的测试方法	89
3.7.4 高温体积稳定性的表征和测试方法	89
3.7.5 抗热震性的测试方法	90
3.7.6 抗渣性的测试方法	91
复习思考题	94
4 铝硅系耐火材料	95
4.1 铝硅系耐火材料的相组成与性质	95
4.2 硅质耐火材料	97
4.2.1 硅砖的组成对性质的影响	97
4.2.2 硅砖的性质	98
4.2.3 硅砖生产的物理化学原理	99
4.2.4 硅砖的生产工艺要点	101
4.3 半硅质耐火材料	106
4.4 黏土质耐火材料	107
4.4.1 黏土原料	107
4.4.2 黏土砖的生产工艺要点	107
4.4.3 黏土砖的性质	108
4.5 高铝质耐火材料	109
4.5.1 高铝矾土原料	109

4.5.2	高铝砖的生产工艺特点	111
4.5.3	硅线石族制品	114
4.5.4	莫来石质耐火材料	116
4.6	刚玉质耐火材料	118
4.6.1	烧结再结合刚玉制品	118
4.6.2	电熔再结合刚玉制品	119
	复习思考题	120
5	碱性耐火材料	121
5.1	镁质耐火材料	121
5.1.1	与镁质耐火材料相关的物系	121
5.1.2	镁质耐火材料性能的影响因素	128
5.1.3	生产工艺	136
5.2	镁铝(尖晶石)质耐火材料	145
5.2.1	镁铝质耐火材料	145
5.2.2	镁铝尖晶石质耐火材料	147
5.2.3	镁铝尖晶石质耐火材料的应用	150
5.3	镁铬质耐火材料	151
5.3.1	镁铬质耐火原料	151
5.3.2	镁铬质耐火制品	152
5.3.3	镁铬尖晶石质耐火材料	156
5.4	镁钙质耐火材料	164
5.4.1	焦油白云石砖	165
5.4.2	镁白云石砖	167
5.4.3	直接结合镁钙砖	171
5.5	镁硅质耐火材料	171
5.6	橄榄石质耐火材料	172
5.6.1	原料	172
5.6.2	镁橄榄石质耐火材料的生产要点	175
5.6.3	配料计算	176
5.6.4	镁橄榄石质制品的使用	177
	复习思考题	177
6	含锆耐火材料	178
6.1	氧化锆基本特性	178
6.2	含锆耐火原料	179
6.2.1	锆英石矿	180
6.2.2	斜锆石	184
6.2.3	电熔锆刚玉	184

6.3 烧结锆英石耐火制品	186
6.3.1 锆英石制品的性能与应用	186
6.3.2 锆英石制品的生产工艺	187
6.4 熔铸锆刚玉耐火砖	189
6.4.1 熔铸锆刚玉的结构、性能及应用	189
6.4.2 熔铸锆刚玉的生产工艺	194
6.5 烧结 AZS 砖	199
复习思考题	200
7 含碳耐火材料	201
7.1 含碳耐火材料基础	201
7.1.1 引言	201
7.1.2 碳材料结构与性能	202
7.1.3 碳的氧化及抗氧化剂的作用原理	205
7.1.4 含碳耐火材料结合剂	211
7.2 镁碳质耐火材料	218
7.2.1 镁碳质的性能及应用	218
7.2.2 镁碳质耐火材料的原料	220
7.2.3 镁碳质耐火材料生产工艺	224
7.3 镁钙碳质耐火材料	227
7.3.1 镁钙碳质耐火材料的性能与应用	227
7.3.2 镁钙碳质耐火材料的生产工艺	228
7.4 铝碳质耐火材料	229
7.4.1 铝碳质耐火材料的性能及应用	229
7.4.2 铝碳质滑板的生产工艺	232
7.4.3 铝碳质“连铸三大件”的生产工艺	235
7.5 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 质耐火材料	237
7.6 铝镁碳质耐火材料	239
7.6.1 铝镁碳质耐火材料性能及应用	239
7.6.2 铝镁碳质耐火材料生产工艺	240
复习思考题	240
8 特种耐火材料	242
8.1 概述	242
8.1.1 特种耐火材料的性质	242
8.1.2 特种耐火材料的应用	245
8.2 纯氧化物制品	246
8.2.1 氧化铝	246
8.2.2 氧化锆	249

8.2.3 氧化铍	253
8.3 碳化物耐火材料	254
8.3.1 碳化硅	255
8.3.2 碳化硼	258
8.4 氮化物耐火材料	259
8.4.1 氮化硅	260
8.4.2 氮化硼	264
8.4.3 氮化铝	266
8.4.4 赛隆(SiAlON)	268
8.5 硅化物和硼化物耐火材料	271
8.5.1 硅化物耐火材料	271
8.5.2 硼化物耐火材料	273
复习思考题	274
9 不定形耐火材料	276
9.1 不定形耐火材料概述	276
9.1.1 不定形耐火材料的组成	276
9.1.2 不定形耐火材料分类	277
9.1.3 不定形耐火材料的应用	278
9.1.4 不定形耐火材料的施工性质	280
9.2 主要原材料及其要求	281
9.2.1 耐火骨料和粉料	281
9.2.2 不定形耐火材料用的结合剂	290
9.3 耐火浇注料	298
9.3.1 浇注料用的瘠性耐火原料	298
9.3.2 浇注料用结合剂	299
9.3.3 浇注料的配制与施工	301
9.3.4 浇注料的性质及应用	303
9.4 耐火可塑料	303
9.4.1 耐火可塑料的分类	304
9.4.2 耐火可塑料的应用	307
9.5 耐火捣打料	308
9.5.1 耐火捣打料的组成	308
9.5.2 耐火捣打料的性能	308
9.5.3 耐火捣打料的应用	309
9.6 耐火喷涂料	309
9.6.1 耐火喷涂料的工艺特性	309
9.6.2 耐火喷涂料的喷补施工	310
9.6.3 耐火喷涂料的技术性能	311

9.7 耐火涂抹料	312
复习思考题	313
10 隔热耐火材料	314
10.1 隔热耐火材料概述	314
10.1.1 隔热耐火材料分类	314
10.1.2 影响耐火材料热导率的因素	317
10.1.3 隔热材料的选择与设计原则	319
10.2 多孔隔热耐火制品主要制造方法	320
10.2.1 烧尽物加入法	320
10.2.2 泡沫法	321
10.2.3 挤压法	324
10.2.4 颗粒堆积法	324
10.2.5 原位分解合成技术	324
10.2.6 多孔材料法	324
10.3 耐火纤维	325
10.3.1 工业耐火纤维及纤维制品的制备工艺及应用	325
10.3.2 耐火纤维的分类	325
10.3.3 耐火纤维生产工艺与理化性能	326
10.3.4 耐火纤维的应用	330
10.3.5 耐火纤维制品的制备	332
10.4 氧化物空心球及其制品	332
10.4.1 Al_2O_3 空心球及其制品	334
10.4.2 氧化锆空心球及其制品	340
复习思考题	344
参考文献	345

1.1 耐火材料分类

1.1.1 按化学性质分类

耐火材料在使用过程中除要承受高温作用外,还往往要接触熔体(液态)及气体的化学侵蚀。为了保证耐火材料在使用过程中有足够的抗侵蚀能力,按熔体的化学性质应与耐火材料的化学性质相同或接近。按化学性质分类对于了解耐火材料的化学性质,判断耐火材料在实际使用过程中与接触物之间的化学作用具有重要意义。

耐火材料按化学性质分为酸性耐火材料、中性耐火材料及碱性耐火材料。

1.1.1.1 酸性耐火材料

通常是指以 SiO_2 为主成分的耐火材料,有高温电熔与酸性耐火材料、酸性渣、含碱

【本章主要内容及学习要点】 本章主要介绍耐火材料的定义和分类、耐火材料的化学与矿物组成及宏观组织结构、耐火材料的高温使用性质等。重点掌握耐火材料的组成、常温及高温力学性能、耐火材料高温使用性质及基本性能参数。

耐火材料指的是物理和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）。一般是指耐火度不低于 1580℃ 的无机非金属材料或制品。耐火材料有一个标志性指标——耐火度，指的是耐火材料在无荷重的条件下抵抗高温而不熔化的特性。也可以理解为在高温作用下，耐火材料达到特定软化程度时的温度。它是一种材料抵抗高温作用的指标，可以作为窑炉在高温下使用的基本保证。耐火材料在使用过程中，除了受到高温（一般为 1000 ~ 1800℃）作用外，还要受到物理、化学、机械等方面的作用，如：高温下承受炉体及物料的荷重；操作过程中的外界应力；由于温度的急剧变化、受热不均而出现的极大温差以及由此而产生的内应力；各种高温流体及炉渣、烟尘的冲刷；液态金属、炉渣及杂质元素的侵蚀；环境气氛的转变及作用等。因此，选用耐火材料除了考虑耐火度以外，还需要考虑耐火材料全面抵抗上述作用的性质，使耐火材料能够尽可能在各种操作条件下适用。

耐火材料因材质、外形、制造方法及使用对象复杂，如不进行合理的划分将不利于（或不便于）进行研究、生产和选用，因此，有必要对耐火材料进行科学分类。通常按耐火材料的共性和特性进行划分，也可以按照材料的化学、矿物组成进行分类，还可以按照材料的制备方法、材料的形状尺寸及材料的应用等来分类。我们仅介绍耐火材料的主要分类方法。

1.1 耐火材料分类

1.1.1 按化学性质分类

耐火材料在使用过程中除承受高温作用外，往往伴随着熔渣（液态）及气体的化学侵蚀。为了保证耐火材料在使用中有足够的抗侵蚀能力，选用的耐火材料的化学属性应与侵蚀介质的化学属性相同或接近。按化学属性分类对于了解耐火材料的化学性质，判断耐火材料在实际使用过程中与接触物之间的化学作用具有重要意义。

耐火材料按化学属性可分为酸性耐火材料、中性耐火材料及碱性耐火材料。

1.1.1.1 酸性耐火材料

通常是指以 SiO_2 为主成分的耐火材料。在高温下易与碱性耐火材料、碱性渣、含碱

化合物或高铝质耐火材料起化学反应。一般为硅质耐火材料（酸性最大）、黏土质耐火材料（弱酸性）及半硅质耐火材料（酸性居于以上两者之间）。也有将锆英石质耐火材料和碳化硅质耐火材料归入酸性耐火材料的，因为此类材料中含有较高的 SiO_2 或在高温状态下能转变为 SiO_2 。酸性耐火材料对酸性介质的侵蚀具有较强的抵抗能力。

1.1.1.2 中性耐火材料

在高温下与酸性耐火材料、碱性耐火材料、酸性或碱性渣或熔剂不发生明显化学反应的耐火材料称为中性耐火材料。按严格意义讲是指碳质耐火材料。通常也将以三价氧化物为主体的高铝质、刚玉质、锆刚玉质、铬质耐火材料归入中性耐火材料。因为此类材料含有较多的两性氧化物如 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 等。此类耐火材料在高温状况下对酸、碱性介质的化学侵蚀都具有一定的稳定性，尤其对弱酸、弱碱的侵蚀具有较好的抵抗能力。

1.1.1.3 碱性耐火材料

碱性耐火材料是指在高温下易与酸性耐火材料、酸性渣、酸性熔剂或高铝质耐火材料起化学反应的耐火材料。一般是指以 MgO 、 CaO 或以 $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ 为主要成分的耐火材料，如镁质、石灰质、镁铬质、镁硅质、白云石质耐火材料。镁质、石灰质、白云石质耐火材料为强碱性耐火材料；镁铬质、镁硅质及尖晶石质耐火材料为弱碱性耐火材料。这类耐火材料的耐火度都比较高，对碱性介质的化学侵蚀具有较强的抵抗能力。

1.1.2 按化学组成分类

此种分类法能够很直接地表征各种耐火材料的基本组成和特性，在生产、使用、科研上是常见的分类法，具有较强的实际应用意义。

1.1.2.1 硅质耐火材料

以 SiO_2 为主要成分的耐火材料通常称为硅质耐火材料，主要包括硅砖及熔融石英制品。二氧化硅含量（质量分数）不小于 93%，以天然石英岩为主要原料的耐火材料为硅石耐火材料。硅砖以硅石为主要原料生产，其 SiO_2 含量（质量分数）一般不小于 85% 而小于 93%，主要矿物组成为鳞石英和方石英，主要用于焦炉和玻璃窑炉等热工设备的构筑。熔融石英制品以熔融石英为主要原料生产，其主要矿物组成为石英玻璃，由于石英玻璃的膨胀系数很小，因此熔融石英制品具有优良的抗热冲击能力。如熔融石英质浸入式水口用于炼钢连铸中，具有较好的使用效果。

1.1.2.2 硅酸铝质耐火材料

以 SiO_2 - Al_2O_3 系矿物为主要原料的耐火材料，为硅酸铝质耐火材料。依据 Al_2O_3 含量的不同，可将硅酸铝质耐火材料划分为不同的种类，如表 1-1 所示。

表 1-1 SiO_2 - Al_2O_3 系耐火材料

化学组成	耐火材料名称	主体原料	主要物相
$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1\% \sim 1.55\%$, $w(\text{SiO}_2) > 85\%$	硅质	硅石	鳞石英、方石英、残留石英、玻璃相
$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 10\% \sim 30\%$	半硅质	半硅质黏土、叶蜡石、黏土 加石英	莫来石(约 50%)和玻璃相

续表 1-1

化学组成	耐火材料名称	主体原料	主要物相
$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 30\% \sim 45\%$	黏土质	耐火黏土	莫来石(约 50%)和玻璃相
$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 45\% \sim 95\%$	高铝质	高铝矾土加黏土	莫来石(70% ~ 85%)和玻璃相(4% ~ 25%)
$w(\text{Al}_2\text{O}_3) > 95\%$	高铝质	高铝矾土加工业氧化铝, 电熔刚玉加工业氧化铝	刚玉和少量玻璃相

1.1.2.3 镁质耐火材料

镁质耐火材料是指以镁砂为主要原料,以方镁石为主晶相, MgO 含量(质量分数)大于 80% 的碱性耐火材料。通常依其化学组成不同分为:

(1) 镁质制品。 $w(\text{MgO}) \geq 87\%$, 主要矿物为方镁石。

(2) 镁铝质制品。 $w(\text{MgO}) > 75\%$, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 一般为 7% ~ 8%, 主要矿物成分为方镁石和镁铝尖晶石 ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)。

(3) 镁铬质制品。 $w(\text{MgO}) > 60\%$, $w(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ 一般在 20% 以下, 主要矿物成分为方镁石和铬尖晶石。

(4) 橄榄石质及镁硅质制品。此种镁质材料中除含有主成分 MgO 外, 第二化学成分为 SiO_2 。镁橄榄石砖比镁硅砖含有更多的 SiO_2 , 前者的主要矿物成分为镁橄榄石和方镁石, 后者的主要矿物为方镁石和镁橄榄石。

(5) 镁钙质制品。此种镁质材料中含有一定量的 CaO , 主要矿物成分除方镁石外还含有一定量的硅酸二钙 ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)。

1.1.2.4 白云石质耐火材料

以天然白云石为主要原料生产的碱性耐火材料称为白云石质耐火材料。主要化学成分为 30% ~ 42% 的 MgO 和 40% ~ 60% 的 CaO , 二者之和一般应大于 90%。其主要矿物成分为方镁石和方钙石(氧化钙)。

1.1.2.5 含碳耐火材料

含碳耐火材料, 又称碳复合耐火材料, 是指以不同形态的炭素材料与耐火氧化物复合生产的耐火材料。含碳耐火材料主要包括镁碳材料、镁铝碳材料、铝碳材料、铝碳化硅碳材料等。

1.1.2.6 含锆耐火材料

含锆耐火材料是指以氧化锆 (ZrO_2)、锆英石等含锆材料为原料生产的耐火材料。含锆耐火材料制品通常包括锆英石制品、锆莫来石制品、锆刚玉制品等。

1.1.2.7 特种耐火材料

上述分类所不能包括的材料, 此类材料除其化学组成比较特殊, 不宜归类到上述类别中外, 通常它们还具有各自的较为突出的特点, 如优良的热震稳定性、抗渣性等, 这些特点往往用于特定的使用条件。特种耐火材料制品又可分为如下品种:

(1) 碳质制品。碳质制品包括碳砖和石墨制品。

(2) 纯氧化物制品。纯氧化物制品包括氧化铝制品、氧化锆制品、氧化钙制品等。

(3) 非氧化物制品。非氧化物制品包括碳化硅、碳化硼、氮化硅、氮化硼、硼化锆、硼化钛、赛隆 (SiAlON)、阿隆 (AlON)、镁阿隆 (MgAlON) 制品等。

1.1.3 其他分类方法

(1) 按耐火材料供给形态可分为定形耐火材料 and 不定形耐火材料。定形耐火材料指具有固定形状的耐火制品, 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。包括标型砖、异型砖、特异型砖, 以及实验室和工业用坩埚、管、器皿及其他形状复杂的制品等。不定形耐火材料是指由骨料 (颗粒)、细粉与结合剂及添加物组成的混合料, 以散状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的耐火材料。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。

(2) 按耐火度, 可分为普通耐火制品 ($1580 \sim 1770^{\circ}\text{C}$)、高级耐火制品 ($1770 \sim 2000^{\circ}\text{C}$)、特级耐火制品 ($>2000^{\circ}\text{C}$)、超级耐火制品 ($>3000^{\circ}\text{C}$)。

(3) 按生产工艺, 可分为烧成制品、熔铸制品及不烧制品。

(4) 依据形状及尺寸的不同, 可分为标普型: $230\text{mm} \times 113\text{mm} \times 65\text{mm}$, 不多于 4 个量尺, $\text{Max} : \text{Min} < 4 : 1$ (尺寸比); 异型: 不多于 2 个凹角, $\text{Max} : \text{Min} < 6 : 1$ (尺寸比), 或有一个 $50^{\circ} \sim 70^{\circ}$ 的锐角; 特异型 $\text{Max} : \text{Min} < 8 : 1$ (尺寸比), 或不多于 4 个凹角, 或有一个 $30^{\circ} \sim 50^{\circ}$ 的锐角等。

对耐火材料而言, 其使用条件比较复杂, 与金属材料、高分子材料及其他陶瓷材料相比, 其组成也相对复杂, 是一种多相非均质材料, 给研究工作带来许多困难。近年来, 由于材料科学以及研究方法与设备的进步, 对耐火材料的显微结构、组成以及其与耐火材料的性质的关系有了更多的认识。本章将讨论耐火材料的组成、性质以及它们之间的关系。

1.2 耐火材料的化学与矿物组成

选用耐火材料的依据是其性质, 而耐火材料的性质取决于其化学组成和生产工艺条件。耐火材料的化学组成可由原料的种类来确定, 但其物相组成、组织结构 (宏观结构和显微结构等) 还有赖于“生产工艺”条件这一外界因素。耐火材料是由多种不同化学成分及不同结构矿物组成的非均质体, 随着耐火材料使用条件的进一步特殊及特定化, 其组成将进一步复杂。但是总体上可以用两种方式来分析及描述它们, 即耐火材料的化学组成及矿物组成。

1.2.1 耐火材料的化学组成

化学组成即化学成分。耐火材料的化学组成, 即是耐火材料中所包含的各种不同化学

成分及其百分含量。它是耐火材料制品的最基本特性之一。耐火材料的化学组成决定了耐火材料的许多性质。耐火材料是非均质体,有主、副成分之别,主成分是耐火材料化学组成的主体成分,含量高;副成分为原料中的杂质成分、工艺中混入或添加剂成分等,含量低,为从属成分。耐火材料的主要功能是抵抗高温作用,因此它主要由熔点较高的化合物组成,如硼、碳、氮、氧的化合物等。耐火制品及原料的化学组成应按国家标准进行化学分析来获得。

1.2.1.1 主成分

主成分是耐火制品的主体,是耐火材料的属性根源、特性基础。耐火材料的主要性质更多地取决于主成分,其通常由高熔点耐火氧化物、非氧化物或复合矿物的一种或几种组成。主成分可以是元素(如C),也可以是化合物(如 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiC 、 Si_3N_4),或者可以是一种或一种以上的成分。耐火材料的主成分按化学性质可分为酸性、中性、碱性三类,但是由于人们认识上的不同,有些耐火材料的酸碱性问题很难达到统一的共识。

1.2.1.2 副成分

副成分可以分为添加成分及杂质成分。添加成分是为了提高制品某方面性能而有意添加的成分;杂质成分是无意或不得已而带入的无益或有害成分。杂质成分的来源为天然耐火原料中的伴生夹杂矿物,或耐火材料生产中混入的物质(如破碎机工作部件的磨蚀物)。杂质成分一般降低耐火材料的高温性能,为有害成分。

A 添加成分

添加成分是为弥补主成分在使用性能、生产性能或作业性能某方面的不足而使用的。常被称为添加剂或结合剂,它们可能是氧化物,也可能是非氧化物;可能是有机物,也可能是无机物。总之,种类非常繁多,是当前耐火材料行业研究的重点对象。它们添加在耐火制品的生产或使用现场的施工中,或者是为了促进某些高温物理化学反应、降低烧成温度;或者是因生产工艺(注浆成型的减水剂)及施工的需要(浇注料流动性和致密性);或者是为了得到有益的物相组成(硅砖生产中的矿化剂、氧化锆材料中的稳定剂等)。其无机成分进入配合料的化学组成中。

这些添加剂按其目的和用途可以称为矿化剂、稳定剂、烧结剂、减水剂、抗水化剂、抗氧化剂、促凝剂、膨胀剂、润滑剂、助磨剂等。其共同特点是:(1)加入量很少,甚至是极微量的;(2)能明显地改变耐火制品的某种功能或特性;(3)对该制品的其他性能无太大影响。有些添加剂成分作用会类似于杂质成分,需要认真对待。

B 杂质成分

杂质成分是指由于原料纯度有限而被带入或生产过程中混入的对耐火制品性能具有不良影响的成分。一般来说, K_2O 、 Na_2O 、 FeO 或 Fe_2O_3 等都是耐火材料中的有害杂质成分。另外,碱性耐火材料(RO为主成分)中的酸性氧化物(RO_2)及酸性耐火材料中的碱性氧化物都被视为有害杂质。

一般杂质成分或含杂质成分的化合物,其危害性表现在:(1)自身的熔点低;(2)与主成分相互作用,可在很低温度下形成共熔液相;(3)即使与主成分相互作用的共熔液相温度不算低,但在此温度下的液相量多;(4)与主成分相互作用形成的共溶液相,液相量会随温度升高而急剧增加,并且液相黏度减小,对主成分物相的润湿性更强。

例如，表 1-2 列出了一些氧化物对 SiO₂ 的熔剂作用。由表中可见，Al₂O₃ 和 MgO 对 SiO₂ 的熔剂作用差别较大：虽然 Al₂O₃-SiO₂ 和 MgO-SiO₂ 两个二元系的共熔温度分别为 1545℃ 和 1543℃，温度相差非常小，但是二者含量均为 1% 时的液相量却相差近六倍（液相量分别为 18.2% 和 2.9%），因而 Al₂O₃ 对 SiO₂ 的熔剂作用比 MgO 强。由表 1-2 中分析可见，对 SiO₂ 的熔剂作用强的氧化物有：K₂O、Na₂O、Li₂O、Al₂O₃ 等，因此硅质耐火材料中应严格控制它们的含量。

表 1-2 某些氧化物对 SiO₂ 的溶剂作用

氧化物	共 熔 点		液相内 SiO ₂ 含量/%					
	平衡相	温度 /℃	系统内每 1% 杂质生成液相量/%	氧化物含量/%	共熔点 /℃	1400℃	1600℃	1850℃
K ₂ O	石英(SiO ₂)—K ₂ O·4SiO ₂	769	3.6	27.5	72.5	87	96.2	98
Na ₂ O	石英(SiO ₂)—Na ₂ O·2SiO ₂	782	3.9	25.4	74.6	88	95.8	97.8
Li ₂ O	鳞石英(SiO ₂)—Li ₂ O·2SiO ₂	1028	5.6	17.8	88.2	88.8	96.5	98.5
Al ₂ O ₃	方石英(SiO ₂)—Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	1545	18.2	5.5	94.5	—	96.9	98.1
TiO ₂	方石英(SiO ₂)—TiO ₂	1550	9.5	10.5	89.2	—	92	95.4
CaO	鳞石英(SiO ₂)—CaO·SiO ₂	1436	2.7	37	63	—	67.8	69.5
MgO	方石英(SiO ₂)—MgO·SiO ₂	1543	2.9	35	65	—	65.5	67.8
BaO	鳞石英(SiO ₂)—BaO·SiO ₂	1374	2.1	47	53	53.5	61.2	67
ZnO	鳞石英(SiO ₂)—2ZnO·SiO ₂	1432	2.1	48	52	—	60	64
MnO	鳞石英(SiO ₂)—MnO·SiO ₂	1291	1.8	55.8	44.2	45	50.4	52.5
FeO	鳞石英(SiO ₂)—2FeO·4SiO ₂	1178	1.6	62	38	41.2	47.5	51.7
Cu ₂ O	鳞石英(SiO ₂)—Cu ₂ O	1060	1.1	92	8	19.2	29.6	32.7

杂质成分的危害性所带来的熔剂作用，使耐火材料的高温性能降低。杂质成分对高温性质的影响大致为：

- (1) 当共熔液相生成温度低、液相量大时，高温荷重软化温度、耐火度、高温蠕变、高温强度、抗渣性等性质指标就差；反之，这些指标就高。
- (2) 材料组成点处的液相线（二元系）或共熔线的曲线的平缓程度，影响耐火材料的高温荷重软化温度范围（见图 4-1 Al₂O₃-SiO₂ 系统相图）。
- (3) 具有一定液相量的耐火材料，在共熔温度以上的热震稳定性好，而在共熔温度以下则热震稳定性差，液相的存在可以缓冲热震过程产生的热应力。

分析杂质成分对耐火材料的影响时，还需要考虑以下几方面：（1）杂质成分的熔剂作用、种类数目、含量及其相互作用对耐火材料的影响；（2）杂质成分的熔剂作用分析结果是平衡状态时的情况，而耐火材料在烧成和使用过程中为非平衡状态，特别是配合料中杂质成分与主成分的颗粒度较大或分布不均匀时，要特别注意作用结果会不同；（3）杂质成分的熔剂作用除了危害作用外，也有降低烧成温度、促进配合料烧结的有利作用。

1.2.2 耐火材料的矿物组成

矿物是指由相对固定的化学组分构成的有确定的内部结构和一定物理性质的单质或化