

磷酸盐耐火混凝土

(内部发行)

冶金工业部洛阳耐火材料研究所

04797

81.5569
248

磷酸盐耐火混凝土

(内部发行)

冶金工业部洛阳耐火材料研究所

耐火材料

1972增刊—2 (总第60期)

编辑者：冶金工业部洛阳耐火材料研究所情报组
出版者：冶金工业部洛阳耐火材料研究所情报组
印刷者：洛 阳 印 刷 厂

一九七二年十二月出版

第1.0

毛主席语录

路线是个纲，纲举目张。

思想上政治上的路线正确与否是决定一切的。

认真看书学习，弄通马克思主义。

人类的历史，就是一个不断地从必然王国向自由王国发展的历史。这个历史永远不会完结。

打破洋框框，走自己工业发展道路。

目 录

前 言

磷酸盐耐火混凝土的形成过程

一、形成过程的基本原理	(2)
I、耐火混凝土的硬化过程	(3)
II、磷酸盐胶结剂在耐火混凝土中的作用	(6)
二、磷的化合物的性能及相图	(8)
I、磷的化合物的性能	(8)
II、磷酸盐系的相图及熔融相图	(11)
三、磷酸盐胶结剂的胶凝性质	(34)
I、磷酸盐胶结剂的制备及性能	(34)
II、在元素周期表中正磷酸胶结性能的变化规律	(39)
III、耐火混凝土的硬化机理	(43)
四、纯磷酸盐胶结剂和磷酸盐——耐火材料混合物加热时的 结构变化	(46)
I、加热时磷酸盐胶结剂的相变化	(46)
II、加热时耐火掺合料和磷酸盐胶结剂混合物的 结构变化	(55)
五、磷酸盐耐火混凝土形成过程的一般规律	(77)

磷酸盐耐火混凝土的生产工艺及其性能

一、磷酸盐耐火混凝土生产工艺原理	(83)
二、磷酸盐耐火混凝土的品种	(88)

43471

1

I、硅质耐火混凝土·····	(88)
Ⅱ、硅酸铝质耐火混凝土·····	(93)
Ⅲ、镁质耐火混凝土·····	(116)
Ⅳ、锆质耐火混凝土·····	(132)
V、碳化硅耐火混凝土·····	(135)
VI、其它材质耐火混凝土·····	(137)

磷酸盐耐火混凝土的应用

一、高炉及热风炉·····	(140)
二、平炉·····	(141)
三、盛钢桶·····	(142)
四、电炉·····	(143)
五、有色冶炼·····	(143)
六、均热炉、加热炉、热处理炉等·····	(145)
七、竖窑·····	(147)
八、回转窑·····	(147)
九、玻璃熔窑·····	(148)
十、焦炉·····	(148)
十一、锅炉燃烧室·····	(149)
十二、隧道窑窑车台面·····	(149)
十三、石油加工等设备·····	(149)
十四、耐火泥浆·····	(151)
十五、其他用途·····	(151)

前 言

耐火混凝土的出现是耐火材料工业的重要发展，而且引起现代筑炉技术的巨大改革〔1〕。

耐火混凝土的主要优点是：生产工艺简单，取消了烧成工序；使用方便；可以实现筑炉机械化，加速施工进度。据资料报导〔2.3〕，筑炉工期可缩短 $1/2 \sim 3/4$ ，劳动效率提高一倍，工程成本降低20~40%。

此外，应用耐火混凝土可以构筑结构复杂的炉衬，这种炉衬用耐火砖砌筑是很困难的，需耗用大量劳力。用耐火混凝土构筑的窑炉内衬砌缝少，甚至没有砌缝，因而可以形成不漏气的结构。加之它对温度急变具有良好的热稳定性，所以在许多情况下能够提高炉衬寿命。

采用磷酸盐胶结剂可以制得优质的耐火混凝土。它不仅耐火度高，耐磨性和高温韧性强，而且在低、中、高温下都具有很好的机械强度。然而，目前对磷酸盐耐火混凝土的研究工作做得还很不充分，对其形成机理了解得不多。为此，我们以1971年出版的，由П.Будников等编写的“Огнеупорные бетоны на фосфатных связках”一书为主，并补充了近两年国内外最新资料编译了这份材料，供耐火混凝土生产和使用者参考。因水平所限，其中必然存在许多错误与不妥之处，望同志们批评指正。

所谓磷酸盐耐火混凝土，系由各种耐火骨料和掺合料用磷酸盐溶液加以调制，经硬化作用而形成的耐火材料。为叙述方便，本资料中把粒度大于0.5毫米的各种耐火材料称为骨料，小于0.5毫米的耐火粉料称为掺合料。磷酸盐胶结剂包括正磷酸水溶液和取代程度不同的各种磷酸盐溶液。

磷酸盐耐火混凝土的形成过程

一、形成过程的基本原理

对于普通建筑水泥和混凝土来讲，主要是要求它在常温下应具有高的机械强度。用水或各种盐溶液调制的混凝土均能满足这个基本要求。

如果说，对于普通水泥和混凝土仅需要对其硬化过程进行详细研究〔5~11〕，那末，对于耐火混凝土就必须了解它在加热到高温时发生的全部过程。

资料〔12〕提出了一些有关耐火掺合料和耐火混凝土形成过程的理论。

耐火掺合料和耐火混凝土应当满足下列要求：在低温下能够硬化，中温下强度不下降，高温下能够烧结并且体积稳定。

因此，耐火混凝土的形成过程可以视为三个连续的互相依赖的过程：

第一，硬化——在低温下（300°C以前）所发生的变化过程；

第二，强度下降（或上升）——在中温下（300~1000°C）发生的变化过程；

第三，烧结——在高温下（1000°C以上）发生的变化过程。

为了确保耐火混凝土在各种使用温度下都具有良好的耐火性能，就必须综合研究上述三个过程，以便选择出成分适当的胶结剂和生产工艺。

耐压强度是耐火混凝土形成过程的主要指标。耐火混凝土在加热时的耐压强度（ $\sigma_{\text{耐压}}$ ）是温度 T 的函数：

$$\sigma_{\text{耐压}} = f(T)$$

如果在加热时混凝土的强度不下降，则为：

$$\sigma_{\text{耐压}}^{T_{\text{高}}} = \sigma_{\text{耐压}}^{T_{\text{干}}} + a(T_{\text{高}} - T_{\text{干}})\text{tg}\alpha$$

式中 a ——系数；

$\sigma_{\text{耐压}}^{T_{\text{高}}}$ ——在 $T_{\text{高}}$ 温度下混凝土的耐压强度；

$\sigma_{\text{耐压}}^{T_{\text{干}}}$ ——烘干后的耐压强度；

α —— $f(T)$ 曲线的倾角。

按此公式可以求出耐火混凝土的硬化，强度下降（或上升）和烧结过程的互相关系，并表示出它们的形成过程。

I. 耐火混凝土的硬化过程

掺合料和混凝土的硬化过程是由于各种成分的化学作用，化合物或水化物的重结晶造成的[13]。

化学硬化： $\text{MeO} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Me}(\text{HPO}_4) + \text{H}_2\text{O}$

重结晶硬化： $n[\text{Si}(\text{OH})_4] \rightarrow [\text{SiO}(\text{OH})_2]_n + n\text{H}_2\text{O}$

水化硬化： $3(\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3) + \text{水} \rightarrow 3\text{CaOAl}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 5\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{水}。$

对于耐火混凝土而言，应以各种成分在中温下强度不下降的化学作用硬化或重结晶硬化为主。为此必须正确地选择化学胶结剂。

建筑水泥和混凝土所使用的化学胶结剂是某些电解质：水和各种盐溶液。而以化学硬化或重结晶硬化为主的耐火混凝土，不仅要利用各种盐溶液，而且还要利用其他电解质——酸和碱溶液。

每一种耐火掺合料都有一种对其硬化最为有利的电解质。所以选择适当的化学胶结剂是生产耐火混凝土中最重要的问题之一。

耐火混凝土的胶结剂，在低温下应能与耐火掺合料发生反应，使混凝土具有适当的硬化速度，在中温范围内，逐步形成陶瓷结合以取代化学结合，使其强度保持稳定或有所提高。而胶结剂所生成的

化合物，在高温下应能保持混凝土的体积稳定，并且不增加液相数量。

混凝土适当的硬化速度取决于胶结剂与掺合料的化学反应速度和结构形成速度的比例是否合适。这些过程的进行速度应该相当缓慢，以便能够使物料搅拌均匀并进行浇捣。

胶结剂与掺合料的化学反应，首先决定于反应物的基本规律，尤其是各组成的碱度。例如，据W. D. Kingery[15]报导，正磷酸与弱碱性化合物可以牢固的结合；正磷酸与碱性较强的化合物的反应速度很快；与强碱性化合物的反应几乎是瞬间完结。

因此，了解耐火掺合料和胶结剂的化合物的碱度是选择成分适当的化学胶结剂的重要条件。

在掺合料与电解质溶液发生作用时，形成新的化合物的原因在于盐、酸、碱等电解质发生离解的缘故。电解质溶液由离解程度不同的离解产物组成，它们与耐火掺合料作用形成溶剂化物。在形成溶剂化物的过程中，掺合料——电解质物系中的等温等压位随之下降。因此，在等温等压位下降最大的系统中，在溶剂化过程中形成的溶剂化物也最多，而且掺合料的硬化程度也最好。考虑到溶剂化物和水化物的许多共性，与水硬性的建筑水泥相似，耐火掺合料的硬化通常是因为形成溶剂化物和它们的结晶所造成的。

在耐火混凝土中，骨料的粒度和成分，以及颗粒表面的自由能和它们的结构都与掺合料不同。如二者的化学组成相同，骨料和掺合料的主要差别是表面自由能的数值不同。表面自由能则决定于等压等温位 (ΔZ) 和晶体结构的不规整程度，而后者又取决于熵 (ΔS) [14,16]。

粗骨料与掺合料相比，前者比表面小，晶体结构较为规整，因此粗骨料 ΔZ 和 ΔS 的数值较小。与此相反，掺合料的比表面很大，且晶体结构很不规整，所以 ΔZ 和 ΔS 值较大。掺合料是一种亚稳定性的物质，具有选择活性，不仅仅与水作用才能显示出其本身的反应能力。掺合料具有活化晶格，其中如存在任何配位畸变和不规

则性，都不可避免地会降低结构的远近次序，并促使物质产生活化性能〔9〕。

因此，为了提高耐火掺合料的胶凝性质，必须增加其结晶的等压等温位和熵值：1，使 ΔZ 达到最大值；2，使 ΔS 达到最大值。对于耐火掺合料的具体使用条件来说，这些数值应当是适当的。根据这些数值，可以得出采用任何一种耐火材料制备耐火掺合料和耐火混凝土的原则。为此，必须最大限度地提高掺合料晶体的 ΔZ 和 ΔS 值，选择适合的电解质及其溶液浓度。

文献〔17〕肯定地指出，任何一种耐火材料都可以制成化学结合的耐火混凝土。文献〔18~20〕提出可用高温烧结的镁砂制造方镁石掺合料。也可用在 $600\sim 700^{\circ}\text{C}$ 下煅烧的蛇纹石生产蛇纹石掺合料〔21〕。有些文章〔12, 253〕报导，用不同温度煅烧的纯橄榄岩制造的掺合料加入磷酸盐制成的料块，干燥后的强度高达 1200公斤/厘米^2 。

对掺合料——胶结剂物系的硬化过程研究表明，掺合料和胶结剂的活性之间的比例必须适当，其硬化速度才能适宜。可以采取两种方法来调节硬化过程：第一，改变掺合料的活性，如改变其研磨细度，煅烧温度，用超声波处理等；第二，改变胶结剂的活性，如改变其浓度，加入量，温度，加入促凝剂或缓凝剂等。

必须指出，在许多情况下，非但不需要提高掺合料和胶结剂的活性，反而要求降低其活性。例如，方镁石与磷酸发生的反应很快，以致难于制造大型耐火混凝土预制件〔22〕。

耐火混凝土加热时的强度损失和烧结过程如下：

耐火混凝土在加热过程所产生的强度损失，将会破坏混凝土的结构，并在使用中形成疏松层。因此，在加热过程中混凝土的耐压强度最好能有所增加。各种耐火混凝土的强度变化是各不相同的：碱性耐火混凝土的耐压强度的变化曲线对温度座标轴呈凸形曲线变化；硅酸铝质的则呈凹形曲线变化；而硅质的介于二者之间。

为了判定耐火混凝土的强度损失（或增加）的程度，特规定了

一个强度损失系数R。对于加热过程中强度增加的混凝土，此系数称之为强度增长系数。系数R是加热到800°C后的掺合料或混凝土试样的耐压强度和其干燥后的强度差与干燥后的试样耐压强度之间的比值，其计算公式为：

$$R = \frac{\sigma_{\text{耐压}}^{800^{\circ}\text{C}} - \sigma_{\text{耐压}}^{\text{干}}}{\sigma_{\text{耐压}}^{\text{干}}}$$

式中 R——强度损失（或增加）系数；

$\sigma_{\text{耐压}}^{\text{干}}$ ——干燥后的试样的耐压强度；

$\sigma_{\text{耐压}}^{800^{\circ}\text{C}}$ ——在800°C煅烧后的试样耐压强度。

对于在加热过程中有强度损失的掺合料和混凝土，R值波动于0到-1之间，而对于强度增加的试样，则 $R \geq 0$ 。

碱性掺合料和混凝土因金属氢氧化物的脱水或某些溶剂化物的分解而造成的强度损失，应当由这些物质的固相和液相烧结过程所补偿。

通常，耐火混凝土在烧结以后的强度都很高，但体积稳定性却有所降低。为了提高碱性耐火混凝土的体积稳定性，建议在配料中加入粗颗粒的尖晶石化的物料[23]。增大骨料中大颗粒的粒度，提高骨料的煅烧温度也可以提高体积稳定性。采用粗颗粒骨料（10~70毫米）不仅能够提高耐火混凝土的体积稳定性，同时在使用过程中它起着所谓“陶瓷加固”作用，减少剥落掉片。

剥落掉片是耐火混凝土的主要损坏方式。采用钢筋加固并不能减轻剥落掉片。大颗粒骨料所以能起陶瓷加固作用，这是因为它可使混凝土在使用过程中形成的疏松层不均匀，从而对剥落掉片部分起到支撑作用。

II. 磷酸盐胶结剂在耐火混凝土中的作用

采用磷酸盐胶结剂的主要目的，是为了取消耐火材料的烧成工

序，保证耐火混凝土在达到烧结温度之前具有优良的性能，在高温下保持耐火混凝土的体积稳定，并且不增加液相，从而提高耐火混凝土的使用寿命。

磷酸盐胶结剂的性质对耐火混凝土的质量具有很大影响，其性质稍有变化就会严重改变耐火混凝土的质量。

对于磷酸盐胶结剂也应当一分为二。其优点是，对耐火混凝土的性质可以广泛加以调节和控制，所以可按照具体的使用条件选择适当的耐火混凝土的组成。其缺点是，生产耐火混凝土时必须严格遵守工艺条件。例如骨料和掺合料的纯度，磷酸盐胶结剂的制备条件，磷酸的中和程度和聚合程度，以及其他种种因素对耐火混凝土的性质都有极大影响。

磷酸盐胶结剂通常是采用正磷酸或取代程度不同的各种磷酸盐，其阳离子在高温下则转变成难熔氧化物。

在高温下耐火混凝土中液相太多会降低使用寿命。据称〔24〕，气孔率为20%的耐火混凝土，其液相量不应超过8~9%。磷酸盐在加热时发生分解，如果生成难熔氧化物，那末，它与耐火骨料反应所生成的液相就会很少，或不产生液相。

常用的，简单的胶结剂有： Mg^{2+} ， Ca^{2+} ， Sr^{2+} ， Ba^{2+} ， Fe^{2+} ， Al^{3+} ， Cr^{3+} ， Ti^{4+} ， Zr^{4+} 等等单一金属阳离子的磷酸盐。也可以采用Al—Ti，Al—Fe，Al—Si，Mg—Cr，Mg—Al，Mg—Si，Mg—Ti，Mg—Ca等复杂的磷酸盐，但是对这些胶结剂还几乎没有加以研究。凡是往正磷酸中加入一些工业原料，如烧结镁砂，白云石，纯橄榄岩，铬矿，耐火粉料，建筑水泥，炉渣，粘土，铁鳞，废磨料，放热性混合物，各种有机化合物等制成的胶结剂都属于这一类复杂的磷酸盐。

耐火混凝土中磷酸盐胶结剂的性状决定于干燥和使用过程中的加热温度。磷酸盐混凝土在干燥过程中，由于吸附水的排除，磷酸盐的聚合及多缩聚作用，与耐火材料反应生成新的化合物，致使混凝土的强度增加。随着温度的逐步上升，生成新化合物的反应也

逐步加剧。当温度升到300°C以上时，氧化磷开始升华。磷酸盐胶结剂的化学结合水在100~800°C范围内被排除。化学结合水因为是逐渐排除的，所以不致使混凝土的强度遭受损失，而且使混凝土逐步由磷酸盐结合过渡到陶瓷结合。

磷酸盐耐火混凝土在高温下使用， P_2O_5 很快被升华。经过长期使用后，实际上 P_2O_5 已被完全升华排除。 P_2O_5 的升华程度与许多因素有关，例如磷与耐火材料的结合强度，耐火混凝土的使用温度与时间长短，以及气氛条件等。

因此，耐火混凝土的高温性能取决于磷酸盐胶结剂对混凝土烧结的影响程度，改变磷酸盐胶结剂的成分和用量，就可以调整耐火混凝土的组织结构，降低或提高耐火混凝土的烧结性能。

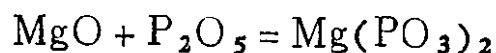
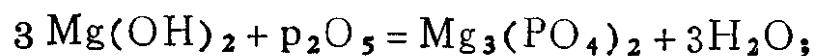
二、磷的化合物的性能及相图

I. 磷的化合物的性能

磷的氧化物 磷与氧可化合成许多种氧化物〔26~30〕。五氧化二磷（ P_2O_5 ）即磷酐是其中最稳定的氧化物，而且是最重要和最容易形成的氧化物。在空气或氧气介质中，所有的磷的低价氧化物都将转变为 P_2O_5 。

磷酐 P_2O_5 是白色结晶体，其比重为2.387，具有吸湿性和夺取其他许多物质的化学结合水的能力。

P_2O_5 是一种氧化剂，它容易与碱和碱性氧化物发生反应生成磷酸盐：



游离 P_2O_5 的升华温度较低，即315°C〔34〕，359°C〔36〕。

磷酸 磷可以形成各种磷酸。表1列出了各种磷酸的组成和性质〔35~38〕。

各种磷酸的熔点都很低（低于100°C），在加热时发生分解。

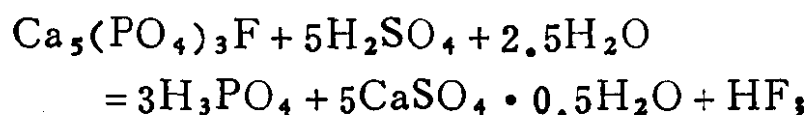
表1 各种磷酸的热力学性质

名称	分子式	分子量	比重 克/厘米 ³	熔点 °C	沸点 °C	$-\Delta H^{\circ}_{298}$ 千卡/克分子	S°_{298} 千卡/克分子度	$-\Delta H_{\text{熔}}$ 千卡/克分子
正磷酸	H_3PO_4	98.00	1.87	42.35	213 (升华)	306.2~ 308.2	42.1	2.5
焦磷酸	$H_4P_2O_7$	177.97	—	61.0	—	538.0	—	2.2
偏磷酸	HPO_3	79.99	2.20~ 2.50	40.0 569	800 (升华)	228.2~ 234.8	36	—
五氧化二磷	P_2O_5	141.96	2.39	315 (升华)	591	360	33.5	8.8

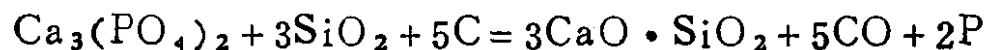
磷酸的工业产品主要是正磷酸，通常是以浓度为85%的水溶液出厂，其成分大致为 $H_3PO_4 \cdot 0.5H_2O$ 。此外工业上也生产浓缩正磷酸，含100% H_3PO_4 〔34~43〕。正磷酸是各种磷酸中最稳定的一种。

工业上一般采用如下两种方法生产正磷酸〔27，36〕：

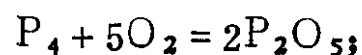
1，萃取法（硫酸法）：磷灰石与硫酸反应制取之，其反应式如下：



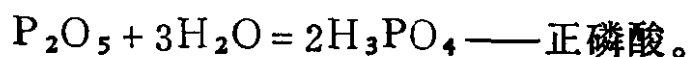
2，热法：将磷灰石或磷钙土与石英砂和焦炭的混合物放在电炉中，加热到1300~1530°C左右，使之热反应来制取。反应式如下：



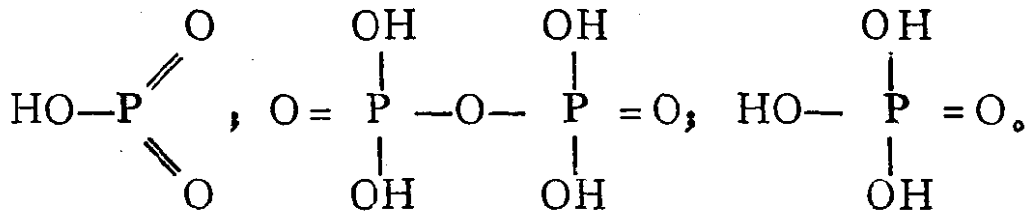
再将磷在空气中燃烧制得 P_2O_5 ，并使 P_2O_5 水化而获得正磷酸，



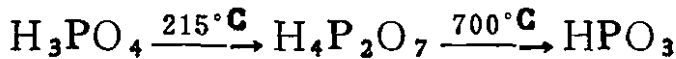
在 P_2O_5 水化过程中，产生的磷酸种类与水分子的数量有关：



它们的结构式如下:

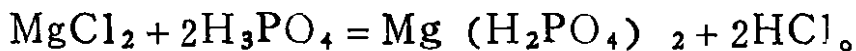
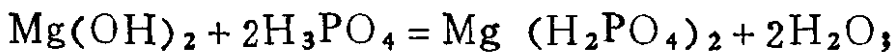
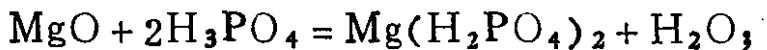


正磷酸加热时失去水分子, 逐步形成焦磷酸和偏磷酸:



偏磷酸与水发生反应时, 先转化成焦磷酸, 然后变为正磷酸。但在低温条件下, 这个转化过程进行得很慢。

正磷酸没有氧化性能, 与大多数金属易于迅速反应, 析出氢气和生成相应的磷酸盐。正磷酸也很容易与碱性氧化物、碱和盐类反应:



正磷酸的重要用途之一, 是作为高级耐火混凝土和建筑混凝土的胶结材料。因为萃取法正磷酸比热法正磷酸便宜得多, 因此采用前者较为合适。

磷酸盐 正磷酸在反应中由于氢被取代的程度不同, 可以形成三种盐类: 第一种是一代磷酸盐(磷酸二氢盐), 如 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$; 第二种是二代磷酸盐(磷酸一氢盐), 如 MgHPO_4 ; 第三种是三代磷酸盐(磷酸盐), 如 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 。

所有的磷酸二氢盐都易溶于水, 随着磷酸中氢被取代程度的提高, 盐类的溶解度将大大降低。大多数的第三种磷酸盐都不溶于水。在各种磷酸盐的溶液中都含有高电荷的阴离子, 这是属于典型的多级电离的电解质。

正磷酸盐在加热时发生变化的特点是, 磷酸二氢盐和磷酸一氢盐因受热失去化学结合水, 首先转变成焦磷酸盐, 然后变成偏磷酸盐。三代磷酸盐即便加热到高温仍不发生变化。

各种磷酸盐的物理化学性质列于表2。文献[38,142,143,149,163,168,236~252]报导它们的光谱特征。

大多数的磷酸盐是低熔点化合物，在加热过程中分解出 P_2O_5 。但也有很多磷酸盐的熔点在 $1580^{\circ}C$ 以上[47,48]。这一类磷酸盐对耐火混凝土的生产具有特殊意义。而大多数磷酸盐因熔点较低，只能作为耐火混凝土的胶凝化合物[49,50]。

磷酸盐胶结剂的应用范围很广，可胶结各种材料。例如耐热和耐火混凝土，防火胶合板，泡沫制品，磷酸盐涂料，铸型，磷酸盐泥浆，不烧砖，喷补料，复合胶结材（磷酸盐——水泥和磷酸盐——有机物胶结材）等。

II. 磷酸盐系的相图及熔融相图

现对下述磷酸盐系加以探讨：

a、磷酸盐——水系 这是耐火混凝土中的普通胶结剂，对混凝土的硬化过程起着决定作用。

b、无水磷酸盐系 它决定着耐火混凝土在中、高温下的性能。

c、耐火氧化物——磷酸盐系（熔融相图）

混凝土在干燥和加热过程中不断地排出水分，含水磷酸盐系逐步转变为无水磷酸盐系，直至磷酸盐发生熔融。因此上述磷酸盐系是耐火混凝土形成过程的基础。

磷酸盐——水系

1. P_2O_5 —— H_2O 和 H_3PO_4 —— H_2O （图1~3）。在磷酐浓度低的情况下，此系就是正磷酸——水系的混和体。当 P_2O_5 浓度高时，则不存在单一的 H_3PO_4 ，而是各种聚磷酸的混合物[32,36]。在浓度为100%的液体 H_3PO_4 中，有12.7% P_2O_5 结合成焦磷酸。

2. MgO —— P_2O_5 —— H_2O 系（图4）。在此系统中存在一种无水化合物 $Mg(H_2PO_4)_2$ 和三种含水化合物 $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ， $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ ， $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ [51~53]。最后一种化合物在温度低于 $58^{\circ}C$ 以下时才存在。镁的脱水磷酸盐在 $10 \sim 130^{\circ}C$ 范围内与溶液呈稳定平衡状态，而无水镁盐在 $0 \sim 130^{\circ}C$ 范