

高等学校教学用书

耐火材料工艺学

冶金工业出版社

TQ.175
W41

193231

高等学校教学用书

耐火材料工艺学

鞍山钢铁学院 王维邦 主编

江苏工业学院图书馆
藏书章

冶金工业出版社

DL45.53

高等学校教学用书

耐火材料工艺学

鞍山钢铁学院 王维邦 主编

*

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

787×1092 1/16 印张20 1/2 字数 485 千字

1984年6月第一版 1984年6月第一次印刷

印数00,001~4,500册

统一书号: 15062·4125 定价2.15元

前 言

本书是根据冶金部所属高等院校耐火材料专业耐火材料工艺学课程教学大纲编写的。书中系统地阐述了耐火材料的性质、测试方法和基本工艺原理，较全面地介绍了各种耐火材料的制造工艺，并阐明了化学矿物组成和工艺因素与制品性能的关系以及提高制品质量的途径。还重点介绍了耐火材料在冶金工业中的应用、工作条件、损毁机理及对制品的要求。本书可作为高等院校耐火材料专业的试用教材，也可供耐火材料工作者参考。

本书由鞍山钢铁学院王维邦主编。其中第十五章和第十九章由西安冶金建筑学院徐维忠编写；第二、三、四、五、六及十六章由武汉钢铁学院孙钦英编写；第九、十、十一、十二章由河北矿冶学院陈加庚编写；第七、十七章由鞍山钢铁学院徐天佑编写；第一、八、十三、十四、十八章由鞍山钢铁学院王维邦编写。

本书初稿经两次修改后，于1980年印成教学讲义，供上述四院校的耐火材料专业作为试用教材。经过试用，又进行了审查，并作了较大的删改，最后定稿。

鞍山焦化耐火材料设计研究院梁训裕同志和鞍钢耐火材料厂研究室严行健同志对本书初稿进行了审阅，提出了许多宝贵意见，特在此致以深切谢意。

由于编者水平有限，书中错误和不当之处在所难免，诚恳希望读者批评指正。

编 者

1983年7月

目 录

绪论	1
第一章 耐火材料的组成和性质	4
第一节 耐火材料的化学矿物组成	4
第二节 耐火材料的组织结构	8
第三节 耐火材料的热学性质和导电性	14
第四节 耐火材料的力学性质	19
第五节 耐火材料的高温使用性质	27
第六节 耐火材料形状的正确性和尺寸的准确性	43
第二章 耐火原料的选择与加工	44
第一节 耐火原料的选择	44
第二节 选矿与提纯	45
第三节 原料的煅烧	47
第四节 原料的破粉碎	49
第三章 耐火材料坯料的混练	52
第一节 粉料的性质	52
第二节 坯料的制备	55
第三节 混练	61
第四章 耐火材料成型工艺	64
第一节 半干法压制的理论基础	64
第二节 注浆成型法	70
第三节 可塑成型法	71
第四节 振动成型	72
第五节 热压成型	73
第六节 热压铸成型(热压注浆)	74
第七节 电熔铸法	75
第八节 等静压成型	75
第五章 耐火材料的干燥	76
第六章 耐火材料的烧成	80
第七章 硅酸铝质耐火材料	86
第一节 硅酸铝质耐火材料的范围、品种、制品的基本特性和使用领域	86
第二节 与硅酸铝质耐火材料有关的物系	87
第三节 粘土质耐火材料	90
第四节 半硅质耐火材料	100
第五节 高铝质耐火材料	102
第八章 硅砖	119
第一节 硅砖生产的物理化学原理	119
第二节 原料及其性质	127

第三节	硅砖的生产工艺要点	131
第四节	高密度高导热性硅砖	135
第九章	镁质耐火材料	137
第一节	与镁质耐火材料有关的物系	137
第二节	镁质制品的化学组成对性能的影响	143
第三节	镁质制品的组织结构特点及其结合物	145
第四节	菱镁矿	148
第五节	海水镁砂	149
第六节	冶金镁砂	152
第七节	镁质制品的生产工艺	154
第八节	提高镁质耐火材料质量的途径	159
第十章	白云石质耐火材料	168
第一节	与白云石质耐火材料有关的物系	168
第二节	天然白云石原料和人工合成白云石	171
第三节	碳的作用	175
第四节	焦油白云石砖的生产工艺	178
第五节	焦油白云石砖的水化及防水化措施	185
第六节	镁质白云石烧成砖	186
第十一章	铬质耐火材料	188
第十二章	镁橄榄石质耐火材料	194
第十三章	锆英石质耐火材料	201
第十四章	含碳耐火材料	208
第一节	碳质制品	208
第二节	石墨粘土质制品	211
第三节	碳化硅质制品	213
第十五章	不定形耐火材料	221
第一节	不定形耐火材料用的结合剂	222
第二节	浇灌耐火材料	240
第三节	可塑耐火材料	244
第四节	其它不定形耐火材料	246
第十六章	轻质(隔热)耐火材料	251
第一节	概述	251
第二节	轻质耐火材料的生产工艺	253
第三节	耐火纤维	258
第四节	氧化铝空心球、氧化锆空心球及其制品	263
第十七章	熔融耐火材料	266
第一节	电熔刚玉及其制品	266
第二节	熔铸莫来石制品	271
第三节	熔铸铝硅锆质制品	274
第四节	电熔镁石、镁橄榄石及镁尖晶石质制品	275
第五节	熔融石英制品	276
第十八章	特殊耐火材料	279

第一节	特殊耐火材料的基本生产工艺	279
第二节	氧化物制品	281
第三节	碳化物、氮化物、硅化物、硼化物、硫化物及其制品	287
第四节	金属陶瓷	292
第五节	高温无机涂层	293
第十九章	耐火材料在钢铁工业中的应用	296
第一节	焦炉用耐火材料	296
第二节	炼铁用耐火材料	297
第三节	炼钢转炉用耐火材料	303
第四节	电弧炉用耐火材料	307
第五节	炉外精炼用耐火材料	309
第六节	铸锭和连铸用耐火材料	312
附表		317
参考书目		318

绪 论

耐火材料是耐火度不低于1580℃的无机非金属材料。耐火材料在无荷重时抵抗高温作用的稳定性，即在高温无荷重条件下不熔融软化的性能称为耐火度，它表示耐火材料的基本性能。耐火材料可用作高温窑、炉等热工设备的结构材料以及工业用的高温容器和部件，能承受在其中进行的各种物理化学变化及机械的作用。

耐火材料大部分是以天然矿石（如耐火粘土、硅石、菱镁矿、白云石等）为原料制造的。现在，采用某些工业原料和人工合成原料（如工业氧化铝、碳化硅、合成莫来石等）也日益增多。用于纯金属或特殊合金的熔炼以及高温技术方面的耐火材料有各种纯氧化物、人工合成的难熔化合物以及金属-陶瓷的复合材料等。耐火材料的种类很多，为便于研究和合理使用，有进行科学分类的必要。耐火材料的分类方法有多种，其中有按耐火材

耐火材料的化学矿物组成分类

表 1-1

分 类	类 别	主要化学成分	主 要 矿 物 成 分
硅质制品	硅砖 石英玻璃	SiO ₂ SiO ₂	鳞石英、方石英 石英玻璃
硅酸铝质制品	半硅砖 粘土砖 高铝砖	SiO ₂ 、Al ₂ O ₃ SiO ₂ 、Al ₂ O ₃ SiO ₂ 、Al ₂ O ₃	莫来石、方石英 莫来石、方石英 莫来石、刚玉
镁质制品	镁砖（方镁石砖） 镁铝砖 镁铬砖 镁橄榄石砖 镁硅砖 镁钙砖 镁白云石砖 镁碳砖	MgO MgO、Al ₂ O ₃ MgO、Cr ₂ O ₃ MgO、SiO ₂ MgO、SiO ₂ MgO、CaO MgO、CaO MgO、C	方镁石 方镁石、镁铝尖晶石 方镁石、铬尖晶石 镁橄榄石、方镁石 方镁石、镁橄榄石 方镁石、硅酸二钙 方镁石、氧化钙 方镁石、无定形碳（或石墨）
白云石质制品	白云石砖	CaO、MgO	氧化钙、方镁石
铬质制品	铬砖 铬镁砖	Cr ₂ O ₃ 、FeO Cr ₂ O ₃ 、MgO	铬铁矿 铬尖晶石、方镁石
碳质制品	炭砖 石墨制品 碳化硅制品	C C SiC	无定形碳（石墨） 石墨 碳化硅
锆质制品	锆英石制品	ZrO ₂ 、SiO ₂	锆英石
特殊制品	纯氧化物制品	Al ₂ O ₃ 、ZrO ₂ CaO、MgO	刚玉、高温型ZrO ₂ 氧化钙、方镁石
	其它：碳化物 氮化物 硅化物 金属-陶瓷等		

料的化学矿物组成进行的分类法，它能表征各种耐火材料的基本组成和特性，在生产、使用 and 科学研究上均具有实际意义。

按化学矿物组成的不同，耐火材料可分为以下几类（见表1-1）：

此外，耐火材料又按下列指标分类（见表1-2）。

耐火材料的外观分类

表 1-2

分 类	种 类
耐火砖（具有一定形状）	烧成砖、不烧砖、电熔砖（熔铸砖）、耐火隔热砖
不定形耐火材料（简称散状料，无一定形状，按所要求形状施工用材料）	浇注料（耐火混凝土）、捣打（固）料、喷射料、喷射料、可塑料
耐火泥（砌砖缝用材料）	热硬性火泥、气硬性火泥、水硬性火泥

根据耐火度，可分为普通耐火制品（1580~1770℃），高级耐火制品（1770~2000℃）和特级耐火制品（2000℃以上）。

按照形状和尺寸，可分为标准形砖、异型砖、特异形砖、大异形砖，以及实验室或工业用坩埚、皿、管等特殊制品。

按制造工艺方法可分为泥浆浇注制品、可塑成型制品、半干压型制品、由粉状非可塑泥料捣固成型制品、由熔融料浇铸的制品以及由岩石锯成的制品。

耐火材料在冶金、硅酸盐、化工、动力、石油、机械制造等工业中得到广泛应用。其中冶金工业消耗的耐火材料约占耐火材料总量的50~60%。随着钢铁工业和其它工业的发展，迫切要求提高耐火材料的质量、产量和增加新品种。

近三十多年来，由于高温技术的迅速发展，以及熔炼难熔金属和特种合金或超纯金属的需要，发展了特殊耐火材料。耐火材料的应用领域不断扩大，并日益占有重要地位。

我国远在古代就有耐火材料的制造技艺，用于冶铁、炼钢、铸铜、陶瓷和玻璃生产等方面。五千多年前我国制造了陶器。二千多年前制造的瓷器，其烧制用的窑炉和匣钵，均不可缺少耐火材料。

解放前我国全部冶金工业用的，甚至一般锅炉用的耐火材料都要从国外输入。当时仅有少数手工生产的小厂，只能制造普通粘土砖，而且产量也很低。

新中国成立后，耐火材料工业得到迅速发展，新建、扩建和改造的现代化工厂，遍及全国各地。已经形成具有相当规模和较高技术水平的完整体系。目前已有一大批拥有现代化设备的工厂。可以自制制砖用大型机械设备，自行设计现代化工厂，耐火材料的科学研究工作也得到迅速发展。

我国有丰富的耐火原料资源。菱镁矿、高铝矾土蕴藏量大，质量优良，耐火粘土、硅石、白云石原料分布很广，蛇纹石、橄榄石、叶蜡石和锆英石等耐火原料贮量也很丰富。另外，我国漫长的海岸线和内陆湖泊均蕴藏有取之不尽的镁质原料资源。

在许多工厂和有关科研单位建立了特殊耐火材料的生产基地。各种纯氧化铝制品的生产已相当普遍。其它如 ZrO_2 、 MgO 、 BeO ，以及氮化物、碳化物、硅化物和硼化物等也有较快的发展。

近年来随着钢铁冶炼技术的迅速发展,耐火材料的工作条件更加恶化。如高炉的大型化,采用高风温鼓风,转炉扩大炉子容积,增加冶炼钢种,采用真空脱气处理、连续铸锭,炼钢温度提高。由于高温出钢和钢水在盛钢桶内停留时间延长以及采用炉外精炼技术等等,都使其内衬蚀损严重,使用寿命急剧缩短。此外,在铁水罐、混铁炉内进行脱硫,为使铁水与脱硫剂充分接触,要进行强烈搅拌,使炉衬材受到强烈的侵蚀作用。这些都迫切需要提高耐火材料的质量,发展新的品种。

当前耐火材料品种发展的趋向是一部分传统的烧成砖向高温、超高温的直接结合砖和再结合砖发展,另一部分正在逐步为完全不需烧成、能耗小的不定形耐火材料和耐火纤维材料所代替。

为使直接结合和再结合砖向更高纯度、更高密度和更好的组织结构发展,在生产上采取了选矿提纯、二步煅烧、高压成球、人工合成以及高压成型和高温烧成等新工艺。不定形耐火材料除已有材质、品种外,目前正向高温领域发展,使用范围从轧钢系统扩大到炼铁炼钢系统。耐火纤维也在向扩大品种并向高温使用领域(在1600℃以上工业窑炉使用的)的方向发展。

发展优质耐火材料的基础是优质耐火原料。近年来国外对耐火原料质量要求精益求精,在选矿、提纯、合成工艺、煅烧技术等方面做了大量的研究。原料纯度提高,烧结程度改善,成分结构均匀,性能稳定,为发展优质高纯高效制品提供了基础。今后发展的趋势是天然耐火原料使用比例逐渐下降,而经过选矿与合成的高纯度、高密度和质量均匀的耐火原料比例不断提高。

耐火材料综合消耗(耐火材料产量与钢产量的比值)的不断降低,是耐火材料发展的重要标志。近年来,国外耐火材料发展的一个重要特征就是综合消耗大幅度下降。如日本、西德在五十年代前期,耐火材料综合消耗为120~130公斤/吨钢,到七十年代后期分别降到20到30多公斤。预测八十年代还要继续下降。

我国近几年来,在耐火材料品种上试制成烧成油浸白云石砖、电熔再结合镁铬砖、高铝石墨长水口以及耐火纤维等,但在品种构成上普通制品比例大,高级制品和不定形材料比例小,如粘土砖仍占70%(国外仅30~40%),不定形材料仅占7%(国外30~40%),虽然优质新品种有了不少的增长,但多数仍处在试制或小批量生产的阶段。耐火材料的综合消耗几年来在不断下降,1980年为111公斤/吨钢,重点钢铁企业的消耗为39公斤/吨钢,但与国外相比仍有一定差距。今后应充分利用我国耐火原料资源,在选矿、提纯、合成工艺、煅烧技术方面加速进行研究,以提供优质耐火原料;结合我国资源特点,研究发展优质高效碱性和高铝制品,以适应冶炼新技术发展的要求。这主要是发展MgO-CaO-C系统(烧成油浸镁白云石砖、镁碳砖等)和MgO-Cr₂O₃-Al₂O₃系统(直接结合、电熔再结合和熔铸砖等)的高效高纯制品,以及Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂系统的高纯高效新品种。研究发展新型轻质耐火材料 and 不定形耐火材料。近十几年来,不定形耐火材料的迅速发展及其使用范围的扩大是耐火材料生产上一大突破。这种材料的特点是生产流程简化,不须成型烧成工序,节省能源,便于施工,能适应各种复杂的炉体结构要求。当前我国应进一步巩固和发展多品种不定形耐火材料,扩大使用范围和提高使用效果。为大幅度降低能耗,给发展新型结构的工业窑炉开辟途径,应在现有基础上,发展新型耐高温的耐火纤维,如莫来石纤维、氧化铝纤维和氧化锆纤维等。

第一章 耐火材料的组成和性质

耐火材料在使用过程中,受到高温(一般为 $1000\sim 1800^{\circ}\text{C}$)下发生的物理、化学、机械等作用,使材料容易熔融软化,或被熔蚀磨蚀,或发生崩裂损坏等现象,使操作中断,而且沾污物料。因此要求耐火材料必须具有能适应于各种操作条件的性质。

耐火材料的一般性质包括化学-矿物组成、组织结构、力学性质、热学性质和高温使用性质。其中有些是在常温下测定的性质,例如气孔率、体积密度、真比重和耐压强度等,根据这些性质可以预知耐火材料在高温下的使用情况;另一些是在高温下测定的性质,例如耐火度、荷重软化点、热震稳定性、抗渣性、高温体积稳定性等,这些性质反应在一定温度下耐火材料所处的状态,或者反映在该温度下它与外界作用的关系。

耐火材料的质量取决于其性质,它是评价制品质量的标准。在生产中是制定和改进生产工艺,检查生产过程是否正确稳定的依据。耐火材料正确合理地选用,也是以其性质作为重要依据的。

近年来在耐火材料原料和制品的检验方法和技术方面,虽经不断改进提高,由于实验室的实验条件与实际使用条件不完全符合(实验室实验为了缩短操作时间,求得操作方便,常采用加剧损坏的办法,恶化蚀损条件,将耐火材料本来在较低温度、一端受热和长时间工作的使用条件,改为实验室内高温、短期、整个试样受热的条件,有的甚至过分简化影响因素),致使用在实验室特定条件下的测试结果,不能预示耐火材料实际应用时的工作性能和推知其使用寿命。但是,现行的测试方法除应不断研究改进外,仍可作为鉴定耐火材料质量的有效手段。通过测试可以检验出厂产品质量和核对入厂材料是否合乎要求的规格,鉴定原料,控制生产过程,研究使用后的制品性质,寻求提高和改进质量的途径,在发展某一新型材料或试用一种新的原料时也可按性能的测试结果,加以判断,然后经使用考验作出最终结论。

各国都有测试耐火材料性质的标准方法,如苏联的ГОСТ,美国的ASTM标准,英国的BSI方法,以及西德的DIN和日本的JIS等等。我国于1955年制定〈重标〉检验标准,1963年重新修订并制定了〈冶标〉(YB)检验标准方法。随着科学技术的发展和对耐火材料本身及其使用损坏机理认识的深化,检验项目不断增加,方法和技术不断革新改进,每隔一定时期对标准方法要加以修订。

第一节 耐火材料的化学矿物组成

耐火材料的若干性质,取决于其中的物相组成、分布及各相的特性,即取决于制品的化学矿物组成。对于既定的原料,即化学组成一定时,可以采取适当的工艺方法,获得具有某种特性的物相组织(如晶型、晶粒大小、分布、以及形成固溶体和玻璃相等)和某种组织结构(如致密程度、物料的颗粒大小和分布等),在一定限度内提高制品的工作性质。

一、化学组成

化学组成是耐火制品的基本特征。通常将耐火材料的化学组成按各个成分含量多少和

其作用分为两部分，即占绝对多量的基本成分——主成分和占少量的从属的副成分。副成分是原料中伴随的夹杂成分和工艺过程中特别加入的添加成分（加入物）。

1. 主成分 它是耐火制品中构成耐火基体的成分，是耐火材料的特性基础。它的性质和数量直接决定着制品的性质。主成分可以是氧化物，也可以是元素或某元素与另一元素的化合物，如各种形态的碳（石墨、无定形碳）和碳化硅（SiC）等。耐火材料按其主成分的化学性质可分为三类（如表1-3）。

耐火材料的化学分类

表 1-3

类 别	高温耐侵蚀性能	主 成 分	所属耐火材料
酸性耐火材料	对酸性物质侵蚀抵抗性强	SiO ₂ 、ZrO等四价氧化物(RO ₂)	硅石质、粘土质耐火材料
中性耐火材料	对酸性、碱性物质有相近的抗侵蚀性	Al ₂ O ₃ 、Cr ₂ O ₃ 等三价氧化物(R ₂ O ₃), SiC、C等原子键结晶矿物	高铝质耐火材料、铬质耐火材料 碳质耐火材料
碱性耐火材料	对碱性物质侵蚀抵抗性强	MgO、CaO等二价氧化物(RO)	镁质、白云石质耐火材料

酸性耐火材料含有相当数量的游离二氧化硅（SiO₂）。酸性最强的耐火材料是硅石质耐火材料，几乎由94~97%的游离硅氧（SiO₂）构成。粘土质耐火材料与硅石质相比，游离硅氧（SiO₂）的量较少，是弱酸性的。半硅质耐火材料居于其中间。

中性耐火材料按其严密含意来说是碳质耐火材料，高铝质耐火材料（Al₂O₃45%以上的）是偏酸而趋于中性的耐火材料，铬质耐火材料是偏碱而趋于中性的耐火材料。

碱性耐火材料含有相当数量的MgO和CaO等。镁质和白云石质耐火材料是强碱性的，铬镁系和镁橄榄石质耐火材料以及尖晶石耐火材料属于弱碱性耐火材料。

此种分类对了解耐火材料的化学性质，判断在使用中它们之间及耐火材料与接触物间化学作用情况有着重要意义。

2. 杂质成分 用化学成分分析可以从耐火材料（或原料）中分离出其中所含的通常称为熔剂的杂质。这些杂质是某些能与耐火基体作用而使其耐火性能降低的氧化物或化合物。例如镁质耐火材料化学成分中的主成分是MgO，其它氧化物成分均属杂质成分。对于耐火材料（耐火原料）中杂质成分的熔剂作用曾有两种看法：（1）由于化学反应生成低熔性的液相；（2）虽不一定是低熔性的，但在相同温度下生成的液相量较多。

分析表1-4中的数据可以看出，这些氧化物对SiO₂的熔剂作用强弱可以排成如下顺序：Na₂O>Al₂O₃>TiO₂>FeO

全面来看，可从下述三方面衡量杂质成分熔剂作用的强弱：

- （1）系统中开始生成共熔液相温度高低；
- （2）单位熔剂（杂质）作用生成的液相量；
- （3）随温度升高，液相量的增长速度。

共熔液相生成温度愈低，液相生成量愈多，且随温度升高的增长速度愈快，则杂质的熔剂作用愈强，因而对制品的耐火性能影响也愈大。

表1-4中Al₂O₃和TiO₂的熔剂作用的比较，也可以用相应的相平衡图定量地进行分析

比较（图1-1）。

某些氧化物对SiO₂的熔剂作用

表 1-4

氧化物	共 熔 点				熔液内SiO ₂ 的含量(%)			
	平 衡 相	温度 (℃)	系统内每1%氧化物生成的 液相量 (%)	氧化物 含量%	共熔点 (℃)	1400℃	1600℃	1650℃
Na ₂ O	SiO ₂ -Na ₂ O·2SiO ₂	782	8.9	25.4	74.6	86.0	95.3	97.8
Al ₂ O ₃	SiO ₂ -3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	1545	18.2	5.5	94.5	—	96.9	98.1
TiO ₂	SiO ₂ -TiO ₂	1550	9.5	10.5	89.2	—	92.0	95.4
CaO	SiO ₂ -CaO·SiO ₂	1436	2.7	37.0	63.0	—	67.8	69.5
FeO	SiO ₂ -2FeO·SiO ₂	1178	1.61	62.0	38.0	41.2	47.5	51.7

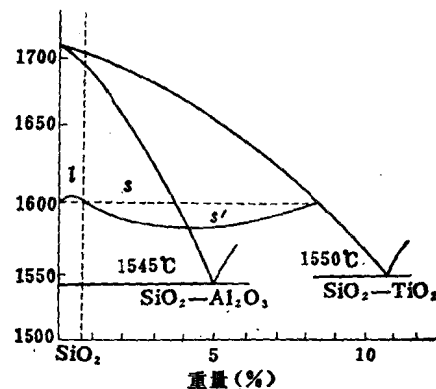


图 1-1 Al₂O₃和TiO₂对SiO₂熔剂作用的比较

从图1-1中可以看出，Al₂O₃和TiO₂都与SiO₂有共熔关系，其共熔温度差别不大。在SiO₂-Al₂O₃系统中 t_E 为1545℃；SiO₂-TiO₂系统中 t_E 为1550℃。但在1600℃时，若Al₂O₃和TiO₂含量均为0.7%，所产生的液相量却相差较大。这可从 $l:s$ 和 $l:s'$ 的比例求出：SiO-Al₂O₃系时为19%，SiO-TiO₂系时为8%，因而Al₂O₃对SiO₂的熔剂作用比TiO₂强。以上仅是从共熔液相的产生、液相的数量和随温度的变化情况三方面来分析对制品耐火性能的影响，实际上液相的性质，如粘度大小等也有很大的影响（应该指出，杂质的熔剂作用只是相对的，这种作用取决于基体的性质和杂质的组成及其比例）。另外利用相图分析杂质的熔剂作用，是基于反应处于平衡状态，而制品在制造和使用中的反应，一般是不平衡的。不过，应用制品的化学组成，在相应的相图上分析其在高温下熔液量的变化，仍然有较大的实际意义。特别是对判断与熔液量变化直接有关的制品的高温性质，如耐火度、荷重变形温度、抗渣性等。它们之间存在下述关系：

- (1) 开始生成液相量越少，荷重变形开始温度越高；
- (2) 生成液相量的温度曲线越平缓，荷重变形温度范围越宽；
- (3) 耐火度与开始生成的液相量有关；

(4) 原料和制造方法相同而配料比不同时，开始生成液相量多的制品，其热震稳定性和抗渣性低而常温耐压强度大。

耐火制品（耐火原料）中杂质成分除有上述作用外，还具有降低制品（原料）的烧成温度，促进其烧结的有利作用。但同时也会使制品的某些耐火性能降低。

3. 添加成分 在耐火制品生产中，为了促进其高温变化和降低烧结温度，有时加入少量的添加成分。按其目的和作用不同可分为矿化剂、稳定剂和烧结剂等。除可烧掉成分外，它们都包含在制品的化学组成中。

通常分析耐火制品和原料的灼烧减量、各种氧化物含量和其它主要成分含量。灼烧减量的测定在进行耐火原料分析时有特殊意义。它表征原料加热分解的气态产物（如 H_2O 、 CO_2 等）和有机物含量的多少，从而可以判断原料在加热过程中是否需要预先对其进行煅烧，使原料体积稳定。

通过化学成分分析的测定数据，按所含成分的种类和数量，可以判断制品或原料的纯度，制品的化学特性。借助有关相图可大致估计制品的矿物组成和其耐火性能。也可作为选取原料，检查和调整工艺过程的依据。

耐火材料的化学成分分析是按专门的方法进行的，有些方法已在相应的标准中作了规定。近年来耐火材料的化学分析方法也在不断的发展，力求加速分析过程和提高精确度。如应用比色法、应用有机试剂，络合物滴定，火焰光度法，光谱分析和X射线荧光分析等。

二、矿物组成

耐火制品是矿物组成体。制品的性质是其组成矿物和微观结构的综合反映。因此，在分析制品的组成对其性质的影响时，单纯从化学组成出发分析考察问题是不够全面的，应进一步观察其化学矿物组成。耐火制品的矿物组成取决于它的化学组成和工艺条件。化学组成相同的制品，由于工艺条件的不同，所形成矿物相的种类、数量、晶粒大小和结合情况的差异，其性能可能有较大差别。例如 SiO_2 含量相同的硅质制品，因 SiO_2 在不同工艺条件下可形成结构和性质不同的两种矿物——鳞石英和方石英，使制品的某些性质会有差别。即使制品的矿物组成一定，但随矿相的晶粒大小、形状和分布情况的不同，亦会对制品性质有显著的影响（如熔铸制品）。在使用过程中，耐火制品受到高温作用和熔渣侵蚀，会使其化学矿物组成发生变化。

研究耐火材料的矿物组成必须从原料的加热相变化、制造中配料间相互反应产生的相变化和耐火材料在使用中的相变化等三方面来考察，其结果可做为确定耐火制品的生产工艺，制品质量的鉴定以及判断是否适用于使用条件等方面的重要依据。

耐火材料一般是多相组成体，其中的矿物相可分为两类，即结晶相和玻璃相。

主晶相是指构成制品结构的主体且熔点较高的晶相。耐火制品中的主晶相依其平衡体系的组分和其相对含量而异。主晶相的性质、数量和其间结合状态直接决定着制品的性质。

基质是指填充在主晶相间其它不同成分的结晶矿物和玻璃相，也称为结合相。在耐火制品的相组成中，虽然它们的含量并不多，但对制品的性质（如高温特性和耐侵蚀性）起着决定性的影响。制品在使用时也往往首先从基质部分开始损坏，因而在耐火制品的生产工艺中，为了改善制品的性质，采用调整和改变制品的基质成分是有有效的工艺措施。

绝大多数耐火制品（除少数特高耐火制品外），按其主晶相和基质的成分可以分为两类：

1. 含有晶相和玻璃相的多成分耐火制品，它的基质为玻璃相，如粘土砖、硅砖等属

于此类；

2. 仅含晶相的多成分制品，基质多为细微的结晶体。镁砖、铬镁砖等碱性耐火材料属于这一类。这些制品在高温烧成时，产生一定数量的液相，其数量和形成速度决定于原料种类和共熔体成分，但是液相在冷却时并不形成玻璃，而是形成结晶性基质，结果主晶相为次生晶体的基质所胶结着，基质晶体的成分不同于主晶相。

耐火制品的显微组织结构有两种类型（见图1-2）。一种是由硅酸盐（硅酸盐晶体矿物或玻璃体）结合物胶结晶体颗粒的结构类型（图1-2中a），另一种是由晶体颗粒直接交错结合成结晶网（图1-2中b）。这种显微结构上的差别取决于各相间的界面能和液相对固相的润湿情况。当固-固相界面能比固-液相界面能小，液相对固相润湿不良时，有利

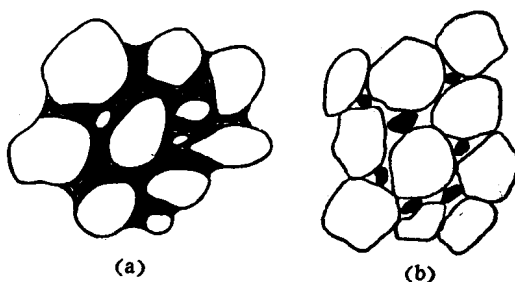


图 1-2 耐火制品的显微组织结构

于形成固体颗粒结合。高纯镁砖的显微组织结构即属于此类。相反在普通镁砖中，硅酸盐液相对主晶相（方镁石晶体）润湿良好，固-液相界面能小于固-固相界面能，有利于形成固液结合。已知制品属于第一种结构类型的高温性能（高温力学强度、抗渣性和热震稳定性）要比第二种结构类型的优越得多。因此，近些年来，国内外都在致力于研究和制造直接结合砖，即采用高纯原料，减少砖中低熔硅酸盐结合物，并在高温下使少量液相移向颗粒间隙中，而不包围在固体颗粒周围，使固体颗粒构成连续的结晶网，形成直接结合的特征结构，从而显著提高制品的高温性能指标，延长其使用寿命。

鉴定并研究耐火材料的原料、制品以及使用后砖块的矿物组成和显微结构，有非常重要的意义，特别是对于硅砖中鳞石英和方石英的转变，高铝砖中莫来石晶粒的发育，镁砖中方镁石晶粒大小、形状、分布特征等等。使用过程中受熔渣侵蚀的砖块进行显微鉴定更能提供改进质量的方向。

鉴定耐火材料的矿物组成和显微结构的方法有：

- (1) 显微镜法：它是在显微镜下观察。有折射率法、薄片法和反射光岩相法。
- (2) X射线分析法。
- (3) 电子显微镜法。
- (4) 差热分析和脱水曲线。

第二节 耐火材料的组织结构

耐火材料是由固相（包括结晶相和玻璃相）和气孔两部分构成的非均质体。其中各种形状和大小的气孔与固相之间的宏观关系（包括它们的数量和分布结合情况等）构成耐火

材料的宏观组织结构。制品的宏观组织结构特征，是影响其高温使用性质的重要因素。例如为了提高耐火制品对外来介质的侵蚀抵抗性，其致密程度具有特别重要的意义。表示耐火材料宏观组织结构的致密程度，有如下一系列指标。

一、气孔率、体积密度、真密度和比重

气孔率、体积密度和真密度等是评价耐火材料质量的重要指标。这些指标除直接表征它们本身的意义外，还与耐火材料的其它性质如热震稳定性、抗渣性、气体透过性以及导热性等有着密切关系，并起着一定影响。这些指标中除真密度外，气孔率和体积密度等相互间都有着密切关系。

1. 气孔率 耐火材料内的气孔是由原料中气孔和成型后颗粒间的气孔所构成。气孔的容积、形状以及大小的分布对耐火材料性质有很大影响，而与原料的种类无关，它们对其性质的影响有着相同的倾向。耐火材料的主要性质和气孔率之间关系如图1-3所示。

(1) 耐火材料中气孔存在的形态呈网状并非常复杂，大致可分为以下三类：1) 闭口气孔，它封闭在制品中不与外界相通；2) 开口气孔，一端封闭，另一端与外界相通，能为流体填充；3) 贯通气孔，它不仅与外界相通，且贯通制品的两面，能为流体通过(见图1-4)。

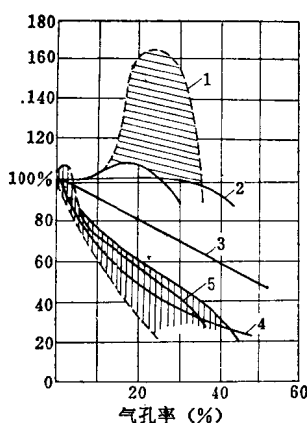


图 1-3 耐火材料性质和气孔率的关系

1—热震稳定性；2—热膨胀系数；
3—体积密度；4—热传导率；5—强度



图 1-4 耐火制品中气孔类型

1—封闭气孔；2—开口气孔；3—贯通气孔

(2) 如按气孔的分布状态分类，可分为如下三类：1) 骨料（粗颗粒）中的气孔；2) 粗颗粒和基质间的气孔；3) 基质中的气孔。

在研究气孔对耐火制品在使用过程中被外界介质（如液体、熔渣、气体等物质）侵入而加速其损坏的影响时，通常认为贯通气孔起着主要作用，开口气孔虽也为介质侵入，但因其中空气被压缩，会对流体的侵入起着抑制作用，闭口气孔影响较小。若从气孔的分布状态的影响而论，主要是基质中的气孔和颗粒与基质间的气孔。

为简便起见，通常将上述三类气孔合并为两类，即开口气孔（包括贯通气孔）和闭口气孔。在一般耐火制品中（除熔铸制品和轻质隔热制品外）开口气孔体积占总气孔体积的绝对多数，闭口气孔体积则很少。另外，闭口气孔体积难于直接测定，因此，制品的气孔率指标，常用开口气孔率（亦称显气孔率）表示。

真气孔率(总气孔率) $A = \frac{V_1 + V_2}{V_0} \times 100\%$ 开口气孔率(显气孔率) $B = \frac{V_1}{V_0} \times 100\%$

式中: V_0 、 V_1 、 V_2 分别代表总体积、开口气孔和闭口气孔体积(厘米³)。

生产工艺对气孔率的影响较其它性质大。耐火制品的开口气孔率可以小到零或大到75~80%。用窑业法生产的一般致密制品波动于10~28%之间。闭口气孔率与坯体的特征有关,也与坯体在烧成时所形成的液相数量有关。硅砖、镁砖和铬镁砖的闭口气孔率接近于零,但粘土砖则较大,波动于0.7~4.0之间。

2. 吸水率 它是制品中全部开口气孔吸满水的重量与其干重之比,以百分率表示。它实质上是反映制品中开口气孔量的一个技术指标。

$$W = \frac{G_1}{G} \times 100\%$$

式中 G ——干燥试样重量;

G_1 ——试样开口气孔中吸满水后的重量。

在实际生产中所以采用这种表示方法,主要是由于其测定简便,同时在生产中多直接用来鉴定原料煅烧质量。烧结良好的原料,其吸水率数值应较低。

上述物理性质只表征制品内气孔体积的多少,但不能反映气孔的大小、形状和分布状态。

为了说明耐火材料的使用情况,必须进一步建立包括气孔大小和分布状况在内的气孔概念。测定气孔大小和分布状况(有称气孔结构),目前正成为对耐火材料性质特别是对制品在使用过程中阻止熔渣侵蚀影响如何的研究对象。已知对于转炉炼钢用的焦油浸渍烧成镁砖,细气孔结构有利于发展大量的均匀分布的细小炭素晶体,从而有较好的使用效果。又如根据对铸钢滑动水口内铸口砖热震稳定性与其气孔大小分布的试验研究结果证明,即使是同类制品,虽然它具有同样数量级的显气孔率和真气孔率,但由于其气孔大小和分布的不同造成制品结构上的差别,使其热震稳定性有较大差异(见图1-5)。

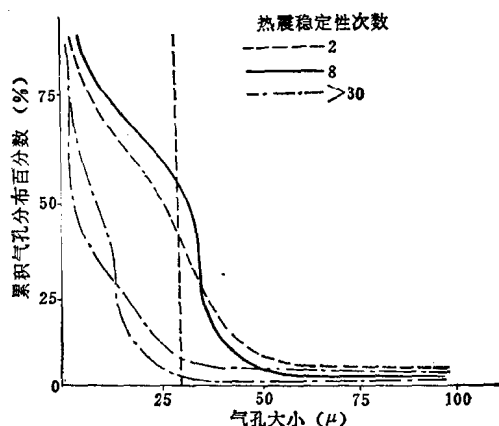


图 1-5 滑动水口内铸口砖热震稳定性与其气孔大小分布之间关系

3. 体积密度(亦称容积重量) 表示制品干重与其总体积之比,即制品单位体积(表观体积)的重量,用克/厘米³表示。