

中国金属学会学术论文集

• 1962 •

耐火材料文集

内部资料 · 注意保存

中国工业出版社

144
C.3

中国金属学会学术论文集

• 1962 •

耐火材料文集

中国金属学会 主編
冶金工业部钢铁司

31.161

中国工业出版社

中国金属学会于1962年1月在鞍山召开了耐火材料专业学术讨论会。会议对提高镁质耐火材料和高铝耐火材料质量的途径、延长平炉炉体寿命的方法、高密度硅砖的生产工艺以及其他问题进行了详细的讨论并提出了今后几年内我国耐火材料生产技术的发展方向。本论文集就是根据这次会议上的报告选编整理而成的。

本书可供耐火材料厂、炼钢厂工程技术人员阅读参考。

中国金属学会学术论文集

1962

耐火材料文集

中国金属学会 主編
冶金工业部钢铁司

*

冶金工业部科学技术情报产品标准研究所书刊编辑室编辑（北京灯市口71号）

中国工业出版社出版（北京佟麟阁路丙10号）

（北京市书刊出版事业许可证出字第110号）

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{16}$ · 印张 $6 \frac{1}{8}$ · 字数 130,000

1963年12月北京第一版·1963年12月北京第一次印刷

印数 0001—1,510 · 定价（10—6）0.85元

*

统一书号：15165·2678（冶金-454）

目 录

耐火材料工业的技术发展·····	钟香崇 (1)
MgO、CaO、SiO ₂ 、Al ₂ O ₃ 、Fe ₂ O ₃ 在平炉顶镁铝砖中的作用	
兼论平炉顶碱性砖的指标问题·····	郁国城 (3)
提高镁质耐火材料质量途径的探讨·····	鞍山钢铁公司中央试验室 (22)
大型平炉炉体耐火材料·····	鞍山钢铁公司中央试验室、包头钢铁公司钢铁研究所 (26)
论平炉碱性炉顶砖·····	鞍山焦化耐火材料设计院 (41)
高镁高密度镁铝砖的试制·····	鞍山焦化耐火材料设计院 (51)
使用天然矾土制造炉顶镁铝砖·····	鞍山钢铁公司耐火材料厂 (60)
关于提高高铝砖质量途径的探讨·····	赵仁川 (68)
高密度硅砖生产工艺·····	本溪钢铁公司耐火材料厂 (77)
铸锭用砖·····	鞍山钢铁公司中央试验室 (84)
镁砖高铝砖及粘土砖烧成用简易隧道窑·····	上海耐火材料厂 (90)
煅烧焦炉硅砖的隧道窑·····	武汉钢铁公司耐火材料厂 (92)

耐火材料工业的技术发展

钟 香 崇

在党的总路线的光辉照耀下，随着钢铁工业的迅速发展，几年来耐火材料生产取得了很大的成绩。生产能力发展得很快，保证了钢铁生产增长的需要。耐火材料的品种显著增加了，产品的质量大大提高了。回顾一下，解放前我国只能生产普通形状的一般粘土砖，复杂异型制品和重要用途的制品都要依靠国外进口。解放以来，耐火制品的品种增加很快：1952年为42种；1957年增加到81种，已能自给；而自大跃进以来，又增加到100种，其中包括我国独创的镁铝砖、镁硅砖和高铝砖等优质制品，此外，还初步试制成功镁钙砖和一些特殊耐火制品。

几年来，我国耐火材料工业水平提高的主要标志之一，是高级耐火材料生产的迅速发展。高级耐火材料（镁质砖、高铝砖等）的生产比例，1952年仅为3.5%，而1961年就提高到10%以上（苏联约为14%；美国约为13%；英国约为5%）。这就为冶金工业强化冶炼过程提供了有利的条件。例如，用镁铝砖砌造平炉炉顶，目前使90%以上的平炉采用了碱性炉顶（苏联达90%以上；英国为20—30%；美国约30%）。在强化冶炼的条件下，平炉炉顶的寿命一般为300—400炉，最高达到500炉以上。

在耐火材料生产技术操作上，出现了很多革新和创造。突出的革新是快速烧成。革新者打破了旧的烧成曲线的束缚，创造了先进的操作方法，使倒焰窑的每月周转次数增加一倍，使隧道窑的推車时间缩短30—50%。此外，由于新厂建设、旧厂改造以及群众性技术革新运动的开展，装备水平和生产机械化程度有很大提高。重点企业的机械成型率在85%以上（1957年仅为68%），隧道窑的生产比例占总生产的30%（1957年仅为8%）。干燥设备和竖窑的机械化水平都有不同程度的提高。

在肯定成绩的同时，还应当指出，当前耐火材料生产的主要矛盾是产品的质量和品种还不能适应高冶炼强度和优质钢生产的发展要求；还没有掌握高密度制品的生产；平炉和电炉用砖的消耗定额高。主要原因有三：一是原料不精，优质原料供应不足；一是生产管理不善，技术操作不稳；一是科学技术研究工作跟不上形势的发展。因此，今后在耐火材料工业上，必须以质量品种为中心，以原料为基础，集中力量，提高质量，扩大品种，以满足不断强化冶炼过程、采用冶炼新技术和发展优质合金钢的需要。通过耐火材料质量的提高和品种的扩大，并结合使用方法的改进和使用条件的改善，降低耐火材料消耗定额。

对今后的生产和科学技术研究工作的发展提出以下几点商榷意见：

（一）以精料为中心，实现原料的分级、高温煅烧和综合利用。

耐火原料的质量是提高耐火材料质量的基础，因此必须首先解决耐火原料问题。

除了加速建设耐火原料基地并逐步实现合理定点供应以外，当前的首要任务是狠抓精料工作，大力提高原料的质量。要实现这一点，必须实行“四分级”制度（分级开采，分级煅烧，分级贮存，分级运输）。这是一项细致复杂的生产组织工作和技术工作，它要求耐火材料厂和原料矿山密切合作。只有这样，才能全面贯彻执行“四分级”制度。在这个基础上，还要大力改进熟料煅烧工艺和选料工作。在煅烧熟料方面，根本问题是实现高温煅烧工艺，彻底改变欠烧料多的情况。为此，要在粘土、高铝矾土矿山改造竖窑结构，改进操作，建立一套完整的操作方法和规程制度。在镁矿，要强化竖窑操作，全面推广“分级细布大风高温”的先进经验；同时，要彻底过好迴转窑技术关，掌握正常的操作制度，迅速解决迴转窑镁砂的质量不合格的问题和粉尘飞损问题。

原料工作方面的另一个重要任务是积极研究原料的综合利用问题，例如利用高钙镁矿生产镁钙砂和合成炉底砂；利用粉矿成球烧熟料；利用滑石化镁矿和白云石化镁矿制成各种碱性补炉材料、合成材料等。

此外，还应当在全盘调查研究重点矿山资源情况的基础上，制订我国原料分类和技术标准以及合理综合利用方案；研究原料的基本性能、工艺要点以及物理化学矿物变化的理论基础。

（二）根据我国资源特点，继续大力发展以镁质和高铝质耐火材料为中心的优质耐火材料生产。

当前首先要加强技术管理，改善砖的外形，提高一级品率，并进一步提高质量，使重要制品（平炉用镁质砖、高炉砖、电炉用高铝砖、盛钢桶衬砖等）普遍达到高密度水平（气孔率小于15%）；同时，根据需要，发展各种轻质砖和耐火粉料的生产。

为适应合金钢生产的发展，必须加强特殊钢用耐火材料的使用和质量改进的研究工作，并为冶炼新技术（例如顶吹转炉炼钢、真空熔炼、真空浇铸、连续铸锭等）探索创造新型耐火制品。

为满足不断强化冶炼的需要，镁质和高铝质耐火材料的生产技术发展的方向是高密度和高纯度。因此，要组织力量试制和试用高密度高纯度制品，并研究解决液体或气体燃料高温煅烧熟料和制品以及有关的科学理论问题。

（三）根据精料精配高压高温的操作方针，采用新技术，改革耐火材料生产工艺和设备，为提高产品质量、扩大品种提供条件。

为此，必须采取以下几个方面的措施：

（1）研究提高现有压砖机的利用率、利用杠杆压砖机压制异型砖的方法，试制和试用压力更大（1500—2000公斤/厘米²）的压砖机。

（2）总结现有隧道窑和倒焰窑的结构和操作技术，特别是有关快速烧成的热工制度和理论，并研究设计烧成温度达到1750—1800°以上的高温隧道窑。

（3）总结和改进行迴转窑和竖窑的结构、操作技术和热工制度。

（4）进一步发展机械化自动化，以提高劳动生产率，改善劳动条件。

MgO、CaO、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃在平炉頂鎂鋁磚中的作用

兼論平炉頂鹼性磚的指标問題

郁 国 城

(鋼 鉄 研 究 院)

前 言

1956年, 重庆和鞍山先后制造鎂鋁磚, 用来砌建平炉爐頂。1956—1957年使用时, 重庆爐頂鎂鋁磚的损坏主要是崩裂和掉片, 其次是熔滴; 鞍山磚的损坏主要是熔滴, 其次是掉片。这两处的磚的掉片都有周期性。它們在距工作面2厘米左右处有裂紋, 裂紋內有藕断絲連的現象; 在2厘米以后处有粗細不等的裂紋。重庆磚在CMS (C代表CaO, M代表MgO, S代表SiO₂) 含量最多之处有大裂紋。新爐頂使用几爐后, 在磚的断面上都曾发现裂紋, 甚至在新爐頂砌好后, 未經加热便已出現裂紋。在重庆Venturi式平炉小爐頂馬鞍处(图1), 磚的凸出部分最易崩裂和掉片。

在重庆和鞍山, 都會用鎂鋁磚作蓄热室格子磚, 結果第一层磚上有很多严重的裂紋。此外, 重庆鎂鋁磚曾用于上升道, 也有严重的崩裂和掉片。

平炉爐頂磚损坏原因甚多, 本文研究鎂鋁磚中MgO、CaO、SiO₂、Fe₂O₃、Al₂O₃在使用期間发生的主要作用, 从化学方面探討鎂鋁磚损坏的原因, 并在此基础上略論目前平炉頂鹼性磚的指标問題。

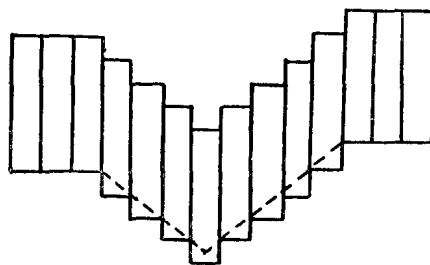


图1 Venturi式平炉小爐頂砌磚崩裂掉片示意图 (虛綫表示最易掉片之处)

试 验

1. 化学成分

对1956年重庆、鞍山生产和使用后的爐頂鎂鋁磚作分层化学分析, 所得結果列于表1和2。

由表1和2可見:

(1) 使用后, 磚的化学成分在很长的段带內发生变化。例如, 重庆磚在距工作面100毫米以內, 鞍山磚在距工作面110毫米以內, 化学成分都与原磚不同。在这些段带以后的地方, 未作化学分析, 不能判断化学成分是否发生变化。

(2) 各层CaO/SiO₂的值都已改变: 重庆磚由使用前的0.5变为0.7~1.2; 鞍山磚由

重庆镁铝砖使用前后的化学成分

表 1

	层次	厚度 毫米	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	TiO ₂	$\frac{CaO}{SiO_2}$	CaO+SiO ₂
使用前的镁铝砖	—	—	3.70	11.48	2.42	1.83	81.54	0.17	0.47	0.5	5.53
使用后的镁铝砖炉顶砖	1	5	1.39	7.63	36.88	1.55	52.13	0.17	0.36	1.2	2.94
	2	3	3.33	11.26	5.70	3.03	76.35	0.23	0.27	1.0	6.36
	3	5	4.36	11.73	1.93	3.28	79.18	0.41	0.29	0.8	7.64
	4	10	6.09	11.62	1.63	3.70	77.03	0.25	0.53	0.7	9.79
	5	10	6.84	11.13	1.53	4.46	75.91	0.16	0.71	0.7	11.30
	6	10	7.20	11.39	1.67	5.13	74.55	0.16	1.08	0.8	12.38
	7	57	6.13	12.25	1.42	5.20	74.54	0.15	1.18	0.9	11.33
使用后的空气上升道镁铝砖（与炉顶砖不属用一炉役）	1	—	3.17	2.86	19.56	5.47	63.15	6.10	1.9	1.7	8.64
	2	—	5.02	4.66	10.19	9.40	69.32	1.39	2.10	1.9	14.42
	3	—	5.50	8.14	5.88	9.90	71.26	0.40	2.00	1.8	15.30
	4	—	9.98	10.03	1.66	7.71	69.63	0.10	0.90	0.8	17.69
	5	—	6.72	10.00	1.27	5.20	77.07	0.10	0.90	0.8	11.92
使用后的蓄热室第一层镁铝砖	1	—	15.76	10.36	12.66	1.28	60.32	—	—	—	—
	2	—	18.02	12.65	15.27	1.50	52.30	—	—	—	—
	3	—	12.80	12.76	5.70	2.60	65.30	—	—	—	—
	4	—	6.84	7.77	2.29	5.59	77.04	—	—	—	—
	5	—	8.90	8.13	3.19	7.32	72.03	—	—	—	—
	6	—	3.16	6.40	1.80	2.91	85.68	—	—	—	—
	7	—	4.04	7.34	1.66	3.15	83.54	—	—	—	—
	8	—	3.28	7.67	1.89	3.25	83.54	—	—	—	—

鞍山镁铝砖使用前后的化学成分

表 2

	层次	厚度 毫米	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	$\frac{CaO}{SiO_2}$	CaO+SiO ₂
使用前的镁铝砖	—	—	3.85	8.26	1.16	1.60	84.57	—	0.5	5.45
使用后的镁铝砖炉顶砖	1	15	1.39	1.81	53.41	2.29	41.05	0.08	1.8	3.68
	2	15	0.86	3.01	48.10	1.51	45.78	0.08	1.9	2.37
	3	20	1.72	5.73	29.95	2.03	59.82	0.08	1.2	3.80
	4	10	2.54	0.34	17.37	3.21	67.43	0.09	1.3	5.75
	5	10	3.98	9.51	12.52	4.53	69.36	0.08	1.2	8.51
	6	10	6.24	10.25	4.12	6.09	73.44	0.09	1.1	12.33
	7	10	6.16	6.98	0.69	7.62	79.11	0.15	1.2	13.18
	8	10	3.54	7.51	0.54	4.68	83.50	0.09	1.4	8.22
	9	10	4.52	6.44	0.55	3.90	84.67	0.05	0.9	8.42
使用后镁铝砖的滴点	—	—	0.36	6.47	77.21	1.34	14.63	0.59	3.4	1.70

使用前的0.5变为1.1~1.9。使用后，重庆砖各层的CaO/SiO₂的值小于鞍山砖。

(3) 重庆砖中Fe₂O₃的含量较鞍山砖为小。在重庆砖中，Fe₂O₃侵入最深的层次与工作面的距离为13毫米，亦较鞍山砖为小，后者为80毫米。

(4) 重庆砖中CaO+SiO₂的含量最大的层次与工作面的距离为43毫米，较鞍山砖为小，后者为90毫米。

2. 物相成分

对上述試样进行了X射綫衍射和显微鏡检查。 C_2S 和 C_4AF (A代表 Al_2O_3 , F代表 Fe_2O_3) 虽含量太小, 但根据显微鏡检查結果, 可以肯定, 它們是存在的。

尖晶石固溶体主要由F'F (F'代表FeO)、MF、MA等物組成。它們的折光率和晶格常数如下:

	MF	F'F	MA
折光率	2.34	—	1.74
晶格常数	8.359	8.36	8.08

由于MF、F'F的晶格常数太接近, 且F'F不透明, 不能用折光率及晶格常数来判断某尖晶石是MF或F'F, 还是二者合成的固溶体。

介于MF、F'F、MA等的折光率和晶格常数之間, 还有折光率为1.80和晶格常数为8.12的尖晶石F'A。当发现晶格常数为8.12和折光率为1.80的物质时, 很难判断它是F'A, 还是某种成分的固溶体(MF, MA)。

这些問題, 可以用間接方法来解决。

甲、F'F存在的問題: F'F与MF可以根据反射率来判別。有人却怀疑, 并认为F'F与MF的反射率很接近。但是Trojer^[1]认为二者的反射率有悬殊的差異, 其值如下:

	$R_{Na}, \%$	
	在空气中	在油中
MF	15.2	4.5
F'F	21.0	8.5

我們在使用后的砖試样中发现有深色的、反射率不同的尖晶石, 应认为有F'F的存在。

此外, 用計算方法也可以推测F'F是否存在。

鎂鋁砖滴点含 Fe_2O_3 77.21%, MgO 14.63%。极少量方鎂石与FeO合成为固溶体(M, F')^①, 大部分 MgO 与 Fe_2O_3 合成为MF。若全部 MgO 与 Fe_2O_3 合成为MF, 則77.21% Fe_2O_3 需要19.31% MgO 。現仅有14.63% MgO , 故只有58.52% Fe_2O_3 合成为MF, 尚多18.69% Fe_2O_3 。在固溶体(M, F')中不可能占有太多的FeO, 因为我們測得的固溶体(M, F')的晶格常数只有4.22。因此, 多余的 Fe_2O_3 必成为在高溫可以稳定的 Fe_3O_4 , 而且此F'F与MF合成为固溶体。

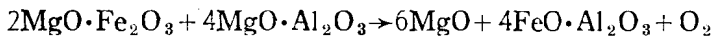
在工作面上, 由于 Fe_2O_3/MgO 的值小于MF中的理論比例值, 无从用計算方法推测出F'F是否存在。但是, 我們知道, 平炉空間有F'F存在, 而且F'F的熔点在冶炼溫度之下。当F'F溶液与鎂鋁砖接触时, F'F就与 MgO 反应, 生成尖晶石MF和固溶体(M, F')。它們的熔点和液限溫度都在冶炼溫度之上。于是F'F由液相变为固相的化合物。繼續来的F'F中的 Fe^{+3} 和 Fe^{+2} , 必須扩散穿过MF和(M, F')固相后方可与 MgO 接触,

① 用酒精漂洗滴点的細粉, 取出黄色粉末。X射綫检查, 发现是固溶体(M, F'), 但数量极少。

发生反应。扩散需要时间，因而在MF和(M,F')的外层多少总要遗留一些F'F。由此可见，工作面可能有一些F'F存在。

在第二层以及以后的层次，进来的 Fe^{+2} 和 Fe^{+3} 有更多机会与MgO接触，故F'F不能存在。

乙、F'A存在的问题：MF中的 Fe_2O_3 在高温要分解生成FeO及 O_2 。FeO很可能与MA中的 Al_2O_3 反应生成F'A。其反应如下：



若这个推测是正确的，则MF与MA共存时放出的 O_2 及生成的FeO的数量应有增加。为了证实这点，我们做了以下的试验。

试样的配比 (%)

表 3

试样编号	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	$\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3)$
530	65	30	5	7
557	38	57	5	11.6
1530①	55	30	15	21.4
1557①	28	57	15	36.9

① 这两种配料中， Al_2O_3 与 $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ 的比例与镁铝砖细粉相同。

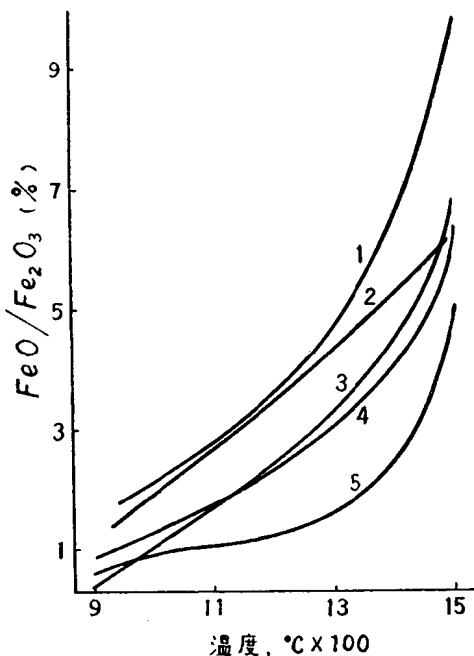


图 2 试样 $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 之值同温度的关系
1—530试样；2—1557试样；3—1530试样；
4—557试样；5— $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

用化学纯的 MgO 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 配成表3所列成分的试样，混匀。用热天平测定这些试样在不同温度下的失重（温度准确度为 $\pm 5^\circ\text{C}$ ，按常规将热电偶作了校对），以计算氧的放出量和FeO的生成量，结果列于图2。在每一试验完毕，试样由试验温度冷却至室温后，它又恢复了原来的重量。这说明FeO重新氧化为 Fe_2O_3 。

由图2可见，由于加入 Al_2O_3 ，FeO的生成量的确比MF单独时为大。可以认为上述反应的确存在。从此亦可以确定，在高温时有F'A存在，并溶于残余的(MF, MA)中，生成(MF, MA, F'A)，而到低温后F'A又逐渐变为MF及MA。

丙、尖晶石固溶体成分：在显微镜下可以看到红、黄、灰、白等色的尖晶石，其折光率在1.722~1.75之间。这些尖晶石都应该是固溶体。为了证明这一点，我们作了下列试验。

MA不溶于20% HCl，MF则溶于20% HCl。因而，固溶体中MA的含量愈大，该固溶体就愈不易溶。根据这个原理，将重庆砖各层试样溶于20% HCl中，然后测定溶液中各

氧化物的含量和残渣中尖晶石的晶格常数，结果列于表 4。

溶液中各氧化物的含量和残渣中尖晶石的晶格常数

表 4

镁 铝 砖	层 次	溶液中各氧化物的含量, %						残渣中尖晶石 的晶格常数
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	
使用 前	—	3.35	0.30	1.09	1.47	76.96	0.12	8.09
使用 后	1	1.38	5.97	35.76	1.42	50.68	0.27	8.16
	2	3.10	1.46	4.24	2.84	72.50	0.13	8.11
	3	3.92	0.78	1.36	3.09	74.26	0.13	8.11
	4	5.10	1.01	0.71	3.39	72.20	0.23	8.11
	5	5.17	0.89	0.52	4.25	70.55	0.24	8.11
	6	5.10	0.91	0.44	4.60	68.43	0.23	8.11
	7	4.14	1.11	0.93	4.50	69.15	0.17	8.11

第一层试样溶液，含 Al₂O₃ 5.97%，Fe₂O₃ 35.76%；这是含 MF 较多的(MA, MF)固溶体的溶液。这层在未经 HCl 处理前，它的晶格常数为 8.36，经 HCl 处理后，晶格常数为 8.16。晶格常数介于 8.36 与 8.16 之间的尖晶石固溶体都已溶于 HCl。第二和第三层试样溶液中，Al₂O₃ 的含量分别为 1.46 和 0.78%，Fe₂O₃ 的含量分别为 4.24 和 1.36%，残渣中尖晶石的晶格常数皆为 8.11。这说明在第二和第三两层内都曾有 MF 较多的尖晶石固溶体。

由此可见，在第一、二、三层内，MA 和 MF 生成成分不同的一系列固溶体，由 MF 含量很大到 MA 含量很大；晶格常数由 8.11 到 8.36。若按固溶体中尖晶石的多寡为顺序排列，则尖晶石中含有 (MF, MA)、(MA, MF)、(MF, MA, F'F) 及滴点中的 (MF, F'F, MA) 等等。

已知 (M, MF) 和 (MF, MA) 及在一定成分范围内的 (M₂S, CMS) 和 (CMS, M₂S) [2] 可以生成固溶体。所不知者，乃是在 M、MF、MA 共同存在时固溶体的形态。这个问题有待解决，它涉及到在高温时存在的固相数目，从而决定所有固相共同结晶的条件。

我们从 M-M₂S-CMS-(MF, MA) 系统 M=5% 的切面和 M-C₂S-C₄AF-(MF, MA) 系统 M=3% 的切面上各取几点的成分（参看图 4 C 中 4、5、6、8、9、10 和图 10 中 3I、3Ia-f 等点），配料，熔化，在 1200°C 保温 5 小时，使它完全结晶，再用 X 射线衍射法检查晶相，以了解有哪些晶体共同存在。

X 射线衍射检查的结果列于表 5—6 中。

M-M₂S-CMS-(MF, MA) 系统 X 射线衍射结果

表 5

检查的成分点	M	M ₂ S	CMS	(MF, MA)
图 4 C, 4	无	无	有	有
" 5	无	无	有	有
" 6	无	无	有	有
" 8	无	无	有	有
" 9	无	有	有	有
" 10	无	无	有	有

M-C₂S-C₄AF-(MF, MA)系統X 射綫衍射結果

表 6

检查的成分点	M	C ₂ S	C ₄ AF	(MF, MA)
图10, 31	有	有	有	有
" 31a	有	有	有	有
" 31b	有	有	有	有
" 31c	有	有	有	有
" 31d	有	有	有	有
" 31e	有	有	有	有
" 31f	有	有	有	有

由表 5—6 可見，在 M-M₂S-CMS-(MF, MA) 系統中沒有获得 M 的綫条；在 M₂S 含量为 19% 以下时也沒有获得 M₂S 綫条。在 M-C₂S-C₄AF-(MF, MA) 系統中获得了 M 綫条。在这两个系統內，方鎂石含量都超过了方鎂石在 X 射綫衍射可見度之上。

在第一个系統內之所以沒有获得 M 綫条，是因为 M 已經溶入 (MF, MA) 固溶体内，而形成 (MF, MA, M)。固溶体 (MF, MA) 中 MF : MA = 1 : 1，但綫条接近 MA 的一側，点陣常数为 8.18，小于 MF : MA = 1 : 1 的固溶体的点陣常数 (8.20)。这說明 M 的确溶于 (MF, MA) 中。至于在第二个系統中所以能发现 M 綫条，是因为 (MF, MA) 中 MA 太多，M 无法溶入。在第一个系統內，在大多数試样中沒有获得 M₂S 綫条，是因为 M₂S 太少，已經溶入 CMS 中了〔5〕。

根据以上結果，可以认为：在 M-M₂S-CMS-(MF, MA) 系統混合物內，在高溫时应 有 F'A 生成，并溶入尖晶石固溶体中，所以这个系統在高溫时只有 (MF, MA, F'A, M)、(CMS, M₂S) 等两个固相共同存在。在 M-C₂S-C₄AF-(MF, MA) 系統混合物內，在高溫时有 M、(MF, MA, F'A)、C₂S 和 C₄AF 四个固相共同存在。

根据 X 射綫衍射、显微鏡检查及其他方法所得的結果，可将使用后的鎂鋁砖在高溫时各层的相組成綜合列出，如表 7 所示。

3. 熔融关系

根据晶相的检查，若将 C₃MS₂ 和 F'A 暫置而不論，則可知鞍山砖表面层属于 M-C₂S-C₄AF-MF-MA 系統；鞍山砖表面层之后的各层、重庆砖的所有层次 和原 砖，都属于 M-M₂S-CMS-MF-MA 系統。

对于这两个系統的熔融关系，过去研究得較少。Booth〔3〕假定在鎂砖所含溶液中熔化的方鎂石数量极少，可以不計。因此，Booth 只研究了 M₂S-CMS-MF-MA 系統的 熔融关系，以解释鎂砖的种种現象。这一假定是不可靠的。

Rait〔4〕曾研究 M-C₂S-C₄AF-MA 系統的熔融关系。但是，Rait 的結果不能用来解释鎂鋁砖使用后的現象，因为在使用期間不可避免地有大量 MF 在砖中生成。不能将 MF 忽略而不論。因此，我們研究了 M-M₂S-CMS-MF-MA 及 M-C₂S-C₄AF-MF-MA 两个系統中与我們的工作有关的熔融关系，来解释鎂鋁砖在使用期間發生的現象。

取化学純的 MgCO₃、Ca(OH)₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、SiO₂ 混合，配成成分不同的試样。取 1 克試样，置于瑪瑙乳鉢中，加酒精并混研 1 小时。分別用急冷法及用高溫显微鏡測定液

使用后的镁铝砖在高温时各层的相组成

表 7

砖 别	层 次	(MF, F'F, MA, F'A, M)	(MF, MA, F'A, M)	(MA, MF, F'A, M)	C ₄ AF	(M ₂ S, CMS)	(CMS, M ₂ S)	C ₃ MS ₂	C ₂ S	C ₃ S	玻 璃
重 庆 炉 顶 砖	1	有	有	有	—	—	—	—	—	—	有
	2	有	—	有	—	有	—	—	—	—	有
	3	有	—	有	—	有	—	—	—	—	—
	4	有	—	有	—	有	—	—	—	—	—
	5	有	—	有	—	有	—	—	—	—	—
	6	有	—	有	—	有	—	—	—	—	—
	7	有	—	有	—	有	—	—	—	—	—
鞍 山 炉 顶 砖	1	有	—	有	有	—	—	有	有	—	有
	2	有	—	有	有	—	—	有	有	—	有
	3	有	—	有	—	有	有	—	—	—	—
	4	有	—	有	—	有	有	—	—	—	—
	5	有	—	有	—	有	有	—	—	—	—
	6	有	—	有	—	有	有	—	—	—	—
	7	有	—	有	—	有	有	—	—	—	—
	8	有	—	有	—	有	有	—	—	—	—
	9	有	—	有	—	有	有	—	—	—	—
滴 点		有	有	—	有	—	—	—	—	有	—

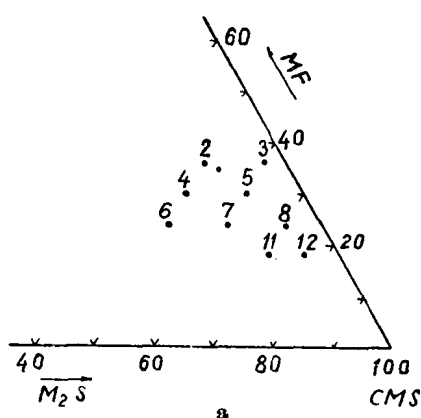
限温度。试验时温度准确度为 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ；热电偶按常规校对。

当试样温度达到 1300°C 时，保温半小时，使化学反应进行完毕，然后继续升温。试样的急冷，按常规进行。用高温显微镜测定液限温度时，在温度达到液限温度前 50°C 以后，控制升温速度为每5分钟 10°C ，在其他温度下不控制升温速度。由于试样没有先经熔化和结晶，而后测定液限温度，虽然在 1300°C 保温半小时以使化学反应进行完毕，但所得结果可能仍稍偏高。

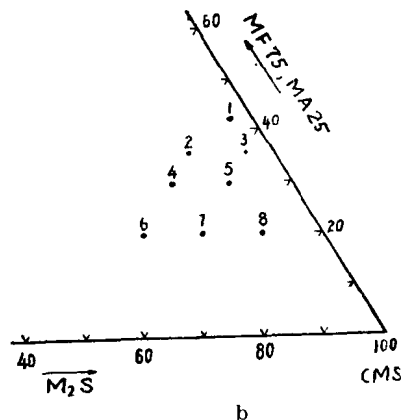
在拟定成分时，把MF与MA合作固溶体，使成为一个固相，使M-M₂S-CMS-(MF, MA)四个固相组成一个四面体。在MgO为5%的切面上测定各有关点的液限温度(图4)。为便于寻得最低液限温度，又在MgO为3、6.5、8、11、13%等切面上测定少量液限温度(图3和图5—8)。但是，在M-C₂S-C₄FA-(MF, MA)系统中仅测定了最低液限温度。以Rait结果为基础，由M-C₂S-C₄FA-MA系统的最低的液限温度的成分出发，逐渐用一部分MF代替MA，直至MA完全为MF所代替。寻出此四面体最低液限温度所在的MgO切面后，再在此切面上测定有关液限温度，以肯定所得的最低液限温度确实是最底的(图9—10)。

用急冷法和高温显微镜法测定的液限温度并不相符，前法所得结果比后法为高，甚至达 30°C 以上。由于试样溶液在急冷期间太易结晶，故用急冷法所得物相不能反映高温时的真实情况。因而，我们选用高温显微镜所测得的液限温度。

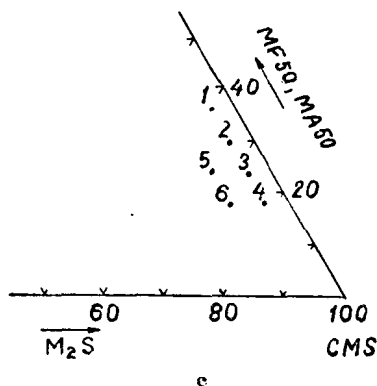
由诸熔融图可知：



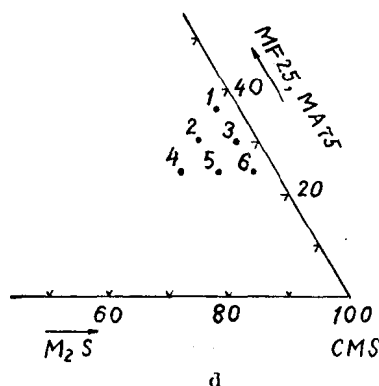
2—1475°C; 3, 4, 5—1473°C; 6, 7—1472°C; 8—1469°C; 11—1462°C; 12—1458°C



1—1453°C; 2—1448°C; 3—1444°C; 4—1449°C; 5—1445°C; 6—1455°C; 7—1448°C; 8—1447°C



1—1447°C; 2—1446°C; 3—1443°C; 4—1444°C; 5—1452°C; 6—1453°C



1—1457°C; 2—1457°C; 3—1445°C; 4—1451°C; 5—1451°C; 6—1450°C

图 3 M-M₂S-CMS-(MF, MA)系统在 M=3%时的熔融图

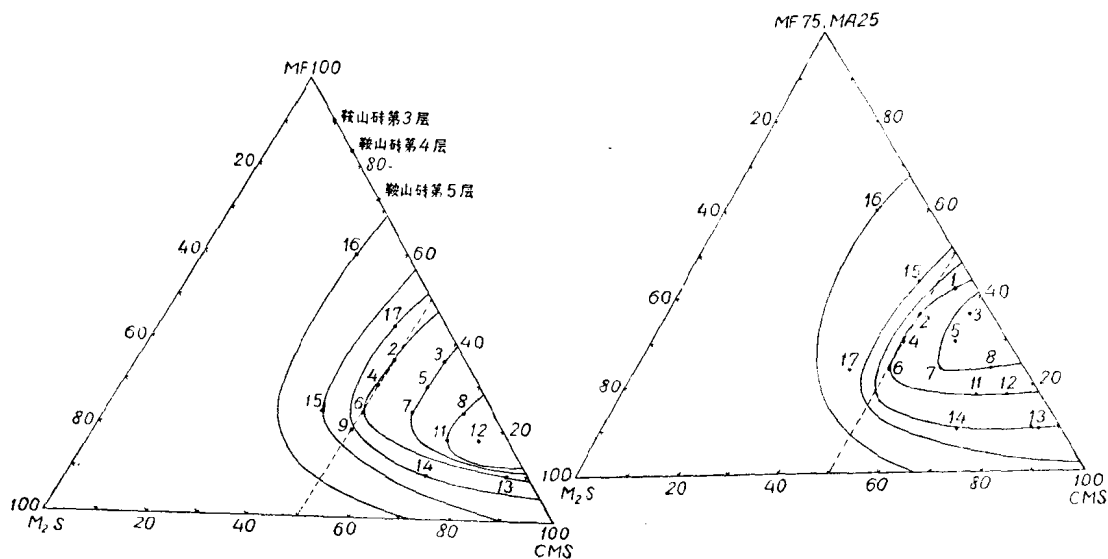
1. 在M-M₂S-CMS-(MF, MA)系统中, 最低液限温度为 1437°C^① (图4C), 它的成分(%)是: M5, M₂S3.8, CMS68.4, MF11.4, MA11.4 或 M30.32, C24.48, S27.87, F9.10, A8.18。

2. 在M-C₂S-C₄AF-(MF, MA)系统中, 最低液限温度为 1298°C^② (图10), 它的成分(%)是: M3, C₂S19.4, C₄AF58.2, MF1.94, MA17.46 或 M8.33, C39.42, S6.77, F20.67, A24.70。

3. 由M-M₂S-CMS-(MF, MA)系统各熔融图可见, 在1500°C以下, 溶液中方镁石

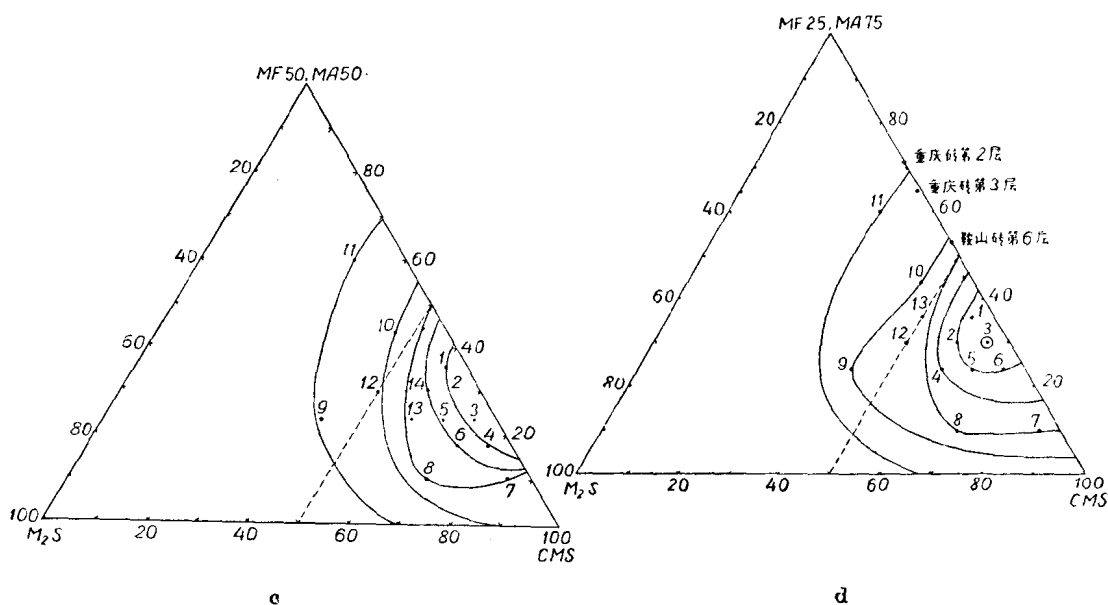
① 1437°C暂定为液相与 (MF, MA, F'A, M)、(CMS, M₂S) 两个固相共存的最低温度。较详细的讨论将发表于“硅酸盐学报”, 1963年, 第一期。

② 液相同 (MF, MA, F'A)、M、C₂S、C₄AF四个固相共存时的最低温度可能为 1289°C或 1289°C以下, 有待进一步工作来确定。现暂以1298°C为五相共存的最低温度。



2—1473°C; 3—1471°C; 4, 5—1470°C; 6—1475°C; 7—1471°C; 8—1468°C; 9—1514°C; 11—1469°C; 12—1461°C; 13—1479°C; 14—1497°C; 15—1527°C; 16—>1550°C; 17—1499°C;

1—1452°C; 2—1453°C; 3—1441°C; 4—1455°C; 5—1447°C; 6—1454°C; 7—1448°C; 8—1446°C; 11—1456°C; 12—1457°C; 13—1474°C; 14—1484°C; 15—1509°C; 16—>1550°C; 17—1531°C



1—1440°C; 2—1440°C; 3—1437°C; 4—1439°C; 5—1448°C; 6—1444°C; 7—1471°C; 8—1471°C; 9—1530°C; 10—1501°C; 11—>1550°C; 12—1501°C; 13—1465°C; 14—1447°C

1—1446°C; 2—1450°C; 3—1443°C; 4—1456°C; 5—1451°C; 6—1450°C; 7—1460°C; 8—1460°C; 9—1550°C; 10—1557°C; 11—>1550°C; 12—1545°C; 13—1550°C

图 4 M-M₂S-CMS- (MF, MA) 系统在 M=5% 时的熔融图

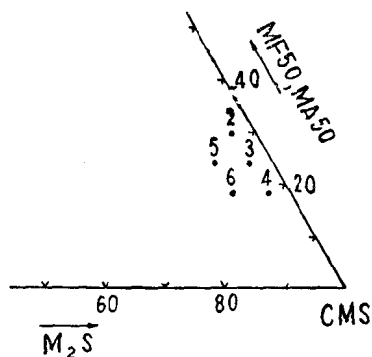
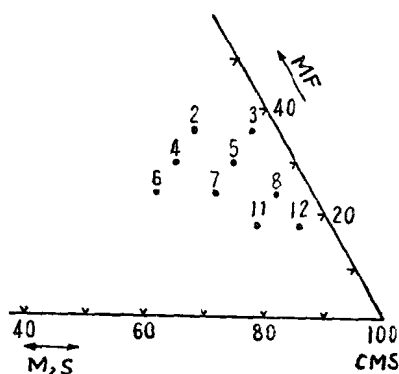
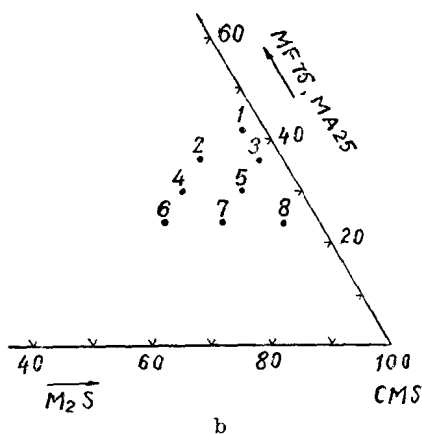


图 5 M-M₂S-CMS- (MF, MA) 系统在 M=6.5% 时的熔融图

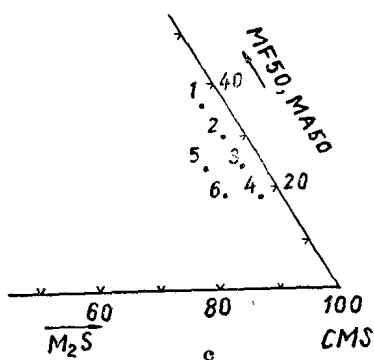
2—1442°C; 3—1438°C; 4—1443°C; 5—1445°C; 6—1446°C



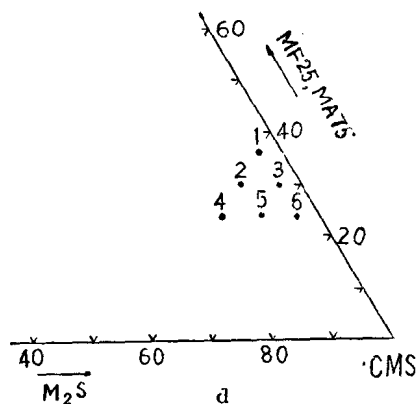
2—>1550°C; 3—1482°C; 4—1496°C; 5—1463°C; 6—1474°C; 7—1466°C; 8—1460°C; 11—1472°C; 12—1463°C



1—1461°C; 2—1450°C; 3—1442°C; 4—1451°C; 5—1449°C; 6—1450°C; 7—1450°C; 8—1449°C



1—1445°C; 2—1442°C; 3—1438°C; 4—1440°C; 5—1443°C; 6—1443°C



1—1459°C; 2—1459°C; 3—1448°C; 4—1454°C; 5—1453°C; 6—1449°C

图 6 M-M₂S-CMS- (MF, MA) 系统在 M=8% 时的熔融图

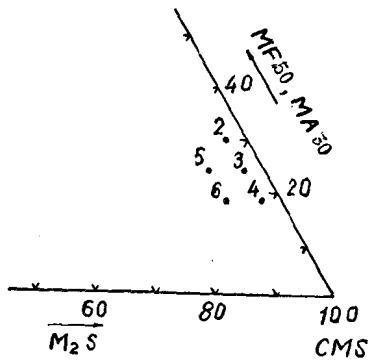


图 7 M-M₂S-CMS- (MF, MA) 系
統在M=11%时的熔融图
2—1498°C; 3—1448°C; 4—1452°C; 5—1451°C;
6—1484°C

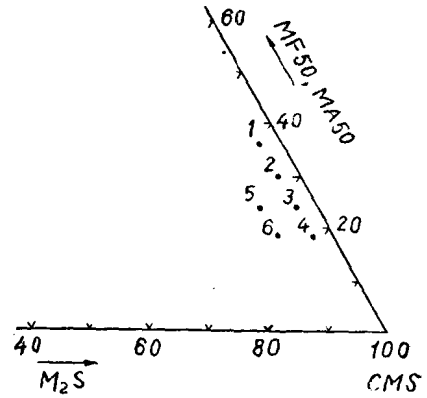
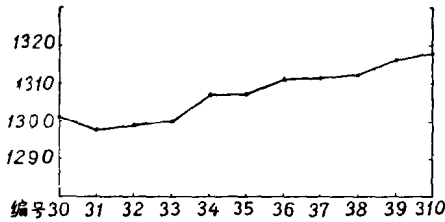
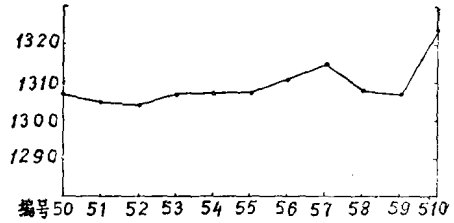


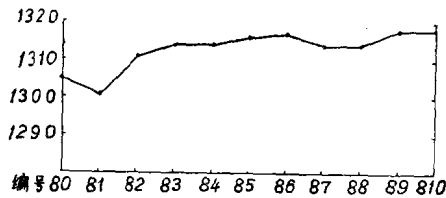
图 8 M-M₂S-CMS- (MF, MA) 系
統在M=13%时的熔融图
1—1465°C; 2—1462°C; 3—1459°C; 4—1463°C;
5—1469°C; 6—1468°C; 7—1469°C



a



b



c

編 号	M, %	C ₄ AF, %	C ₂ S, %	(MF, MA), %
30	3	58.2	19.4	MA 19.4
310	3	58.2	19.4	MF 19.4
50	5	57	19	MA 19
510	5	57	19	MF 19
80	8	55.2	9.2	MA 27.6
810	8	55.2	9.2	MF 27.6

图 9 M-C₂S-C₄AF- (MF, MA) 系統熔化試驗結果