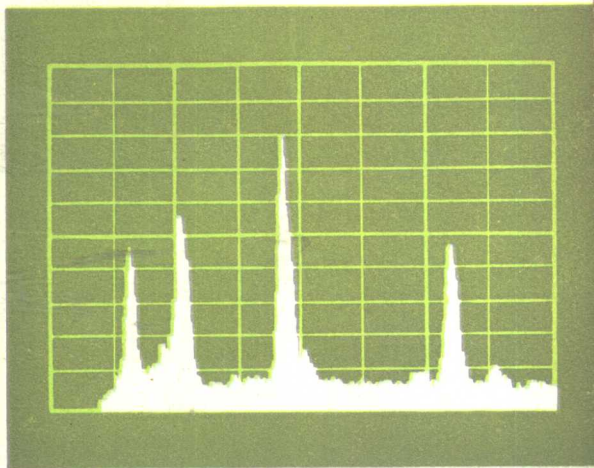
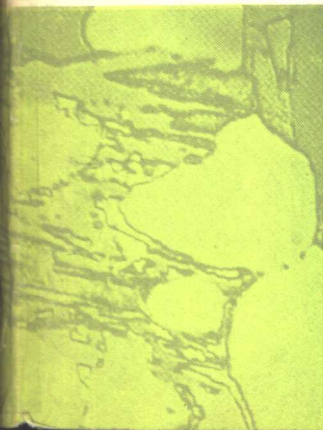
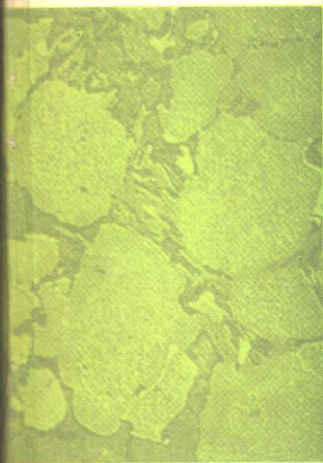


耐火材料 显微结构文集



W. 特列夫耐尔

W. 克略耐尔特

W. 才德尼谢克

高 振 昕

著

译

冶金工业出版社

耐火材料显微结构文集

W. 特列夫耐尔

W. 克略耐尔特 著

W. 才德尼谢克

高 振 昕 译

冶金工业出版社

内 容 提 要

本书汇集了著名耐火材料显微学家W.特列夫耐尔、W.克略耐尔和W.才德尼谢克1974~1977年发表的五篇著作。以光学和扫描电子显微镜深入地研究了碱性耐火材料的显微结构。其中光学—扫描电子显微镜两种手段相结合的图象对比研究法，是国际文献上首次发表的反映七十年代科技水平的一种方法。

书中附有530张图，绝大部分是镁铬砖的显微结构图谱。为便于读者查阅，书中列有200余篇参考文献。本书可供从事材料显微学工作者、冶金、耐火材料和其他硅酸盐领域的科技人员参考。

耐火材料显微结构文集

W.特列夫耐尔

W.克略耐尔 著

W.才德尼谢克

高 振 昕 译

*

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 1/32 印张 12 1/4 字数 269 千字

1980年5月第一版 1980年5月第一次印刷

印数00,001~4,000册

统一书号: 15062·3524 定价1.40元

前 言

本书汇集了五篇论文，作者W.特列夫耐尔、W.克略耐尔特和W.才德尼谢克都是知名的耐火材料显微学家。他们的许多论著，特别是关于碱性耐火材料显微结构的研究成果是颇为著称的，这里选译的便是他们的近期代表作。

特列夫耐尔应日本品川白耐火材料公司的邀请，在该公司建厂百年纪念会上作了题为“论耐火材料的显微结构”的讲演，他全面系统地介绍了耐火材料显微结构研究的现状。讲述的内容不只对显微镜工作者是重要的，而且对工艺技术人员和管理人员都有参考价值。

克略耐尔特和才德尼谢克所写的“碱性耐火材料的反光—扫描电子显微镜对比研究”和“用后化学结合碱性平炉炉顶砖的反光—扫描电子显微镜对比研究”是目前应用这两种方法联合研究耐火材料的唯一论述。他们的研究结果极大地丰富了有关碱性耐火材料显微结构的内容和知识。

“共同烧结镁铬砖抗蚀机理”一文可以被认为是奥地利首创的共同烧结砖过去二十五年研究和实践的概括性总结。早在四十年代，奥美镁石公司便从钢厂回收废砖以再利用。实践中发现用这种废料做的砖性能更好，通过研究揭示了镁铬砖经长时间高温作用形成大量二次尖晶石和直接结合的奥密。在1951~1952年间进行了合成预反应研究，直到1963年才宣告共同烧结砖研制成功，随即在欧洲和美国得到了推广和普及。今天，这种砖在国际市场上颇享盛名，在重要的热工设备上，尤其在特殊冶炼炉子上显示了优越的性能。

W.才德尼谢克的另一篇论文，通过岩相学研究提出了一个重要发现——含铁方镁石晶体中长条状尖晶石脱溶相的形成同 Al_2O_3 含量有关，它不仅对显微镜工作者，而且对工艺研究人员也是非常有用的。

全书附图530张，其中311张是光学和扫描电子显微镜照片，绝大部分是镁铬砖的显微结构图谱。通过对这些照片的观察和分析，也可以使非显微镜工作人员能够形象地、生动地了解镁铬耐火材料显微结构。

书中引用了二百余篇参考文献，对于读者查阅有关镁铬耐火材料生产和研究资料颇有帮助。

本书虽然文字不多，但涉及知识面较广，其中有些新内容和概念，由于译者外文和专业水平有限，虽经多次译校，仍不免有误，敬希读者指正。

W.特列夫耐尔的文章承臧润林参照英、日两种文本做了校改；其余德文文章蒙何林朴和郁国城校阅，一并致谢。

译者

1980.1.

矿物名称缩写符号

C_2Cr	$2CaO \cdot Cr_2O_3$	铬酸二钙
C_2F	$2CaO \cdot Fe_2O_3$	铁酸二钙
C_4AF	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	铁铝酸四钙
CMS	$CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$	钙镁橄榄石
C_5PS	$5CaO \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2$	硅磷酸钙
C_2S	$2CaO \cdot SiO_2$	硅酸二钙
C_3S	$3CaO \cdot SiO_2$	硅酸三钙
FF	$FeO \cdot Fe_2O_3$	磁铁矿
F_2S	$2FeO \cdot SiO_2$	铁橄榄石
MA	$MgO \cdot Al_2O_3$	镁铝尖晶石
MF	$MgO \cdot Fe_2O_3$	镁铁尖晶石
MK	$MgO \cdot Cr_2O_3$	镁铬尖晶石
M_2S	$2MgO \cdot SiO_2$	镁橄榄石
$M(A, F)$	$MgO \cdot (Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3)$	镁铝铁尖晶石
$M(F, Cr)$	$MgO \cdot (Fe_2O_3 \cdot Cr_2O_3)$	镁铁铬尖晶石
MR	$MgO \cdot (Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3 \cdot Cr_2O_3)$	泛指尖晶石
Nagelschmidtit	$\beta-Ca_2(SiO_4) \cdot Ca_{1.5}(PO_4)$	纳格尔施密特
R_2O_3	$(Al, Fe, Cr)_2 \cdot O_3$	倍半氧化物

目 录

矿物名称缩写符号	V
一、论耐火材料的显微结构	1
(一) 耐火材料显微结构分析	2
(二) 显微结构的评价	18
(三) 显微结构的控制	34
二、碱性耐火材料的反光—扫描电子显微镜	
对比研究	40
(一) 文献概述	41
(二) 试样制备和工作方法	43
(三) 试样材料	48
(四) 反光显微照片和附装 X—射线微区分析 的扫描电子显微照片的对比观察	51
(五) 研究结果的讨论	60
三、用后化学结合碱性平炉炉顶砖的	
反光—扫描电子显微镜对比研究	78
(一) 研究的试样	80
(二) 用后镁铬平炉炉顶砖典型显微结构的 反光显微镜同装置 X—射线微区分析的 扫描电子显微镜的对比观察	84
(三) 研究结果的讨论和对两种图象法研究的结论	99
四、共同烧结镁铬砖抗蚀机理	107
(一) 共同烧结料的结构	108
(二) 共同烧结镁铬砖的使用性状	111
五、方镁石中条状脱溶相的形成做为碱性 耐火材料 Al_2O_3 含量的标志	118

(一) 试验用材料和研究步骤	119
(二) 研究结果	120
(三) 研究结果的讨论	122

一、论耐火材料的显微结构^①

W.特列夫耐尔

这篇讲演论述和评价了耐火原料、制品和在各种设备上用后的耐火制品的显微结构和分析技术现状。

在简要地介绍了过去的研究成果之后，又讨论了反光显微镜的多方面鉴定技术。对抛光硬度、反射率、双折射率（非均性）、蚀像技术和粒内一粒间结构鉴定矿物的功用，以实例做了详尽说明。做了组成和结构的定量评价。还提到了透光检验的辅助岩相技术和电子光学方法的应用。

对选择的几组耐火制品显微结构做了讨论，并以大量的照片做了详细的说明。尤其着重地论述了从玻璃窑蓄热室格子砖到碱性氧气炉各种用场的镁石—白云石—(碳)砖的组份。以铸造、电炉和岩石产品的应用为例，阐述了 Al_2O_3 — SiO_2 系耐火材料的显微结构性状，实验室渣蚀试样证明，渣蚀性状与之相似。以实例讲述了复杂的镁铬系材料的显微结构，并提供了其承受酸性和碱性渣侵蚀后变化的资料。

控制了显微结构取得了抗渣性最好的镁铬组份。简要地介绍了“有加入物”和“无加入物”的某些性质：例如，耐崩裂性是否靠铬矿最低限度地保持间断相。指出了断裂力学分析新技术及其对显微结构的关系。最后还指出了，未来耐火材料的发展要通过科学和技术的全面配合才能实现。

① 本文有英、日两种文本，以英文为蓝本，参考日文本校阅。——译者

关于耐火材料的基本重要性及工业化国家的能源重要性在本讲演中就不加赘述了。众所周知，没有耐火材料工业，便没有冶金、玻璃和水泥工业。耐火砖生产最早的记载是在公元前1200年左右，此后不久，玻璃也成了商业制品。在1300~1600年间，炼金术士们建立了第一座小焦炉和3米高的小高炉，但一直没有多大进展，直到十八世纪初产业革命才建立了西门氏马丁炉、贝斯麦和托马斯转炉，随后玻璃和水泥工业也得到了蓬勃发展。在美国，1820年使用了硅砖，1880年以后利用了铬矿，1890年后制造了镁砖，1910年后有了白云石砖和高铝砖。三十年代开始，耐火制品的需要量增加，用途日趋扩大，研究活动十分活跃，资料文献也急剧增多。

在本讲演的论述范围内，不可能全部提到每个作者和每篇文章。这里讨论的大部分材料是我们自己研究的结果，但也适当援引了其他作者的一些文献。

(一) 耐火材料显微结构分析

1. 历史的发展

所有耐火材料都含有：1) 结晶物质，其定义为在化学上是均匀的固体，具有一定内部结构的几何面，这些面是同其原子排列有联系的任一组花样；2) 玻璃质，常描绘为无几何学外部和内部原子结构的具有无限高粘度的液体。X-射线衍射分析是区分晶体和玻璃质的一种得力的科学手段。就大众科学而言，晶体是些具有发光面（解理）的美丽的物体（图1-1），当发育完全时或沿增强其显露面（蓝宝石或宝石或美玉）的方向切开是很美丽的。众所周知，玻璃呈各种形态可制成各种容器（图1-2）。所列举的组成和基本结构只

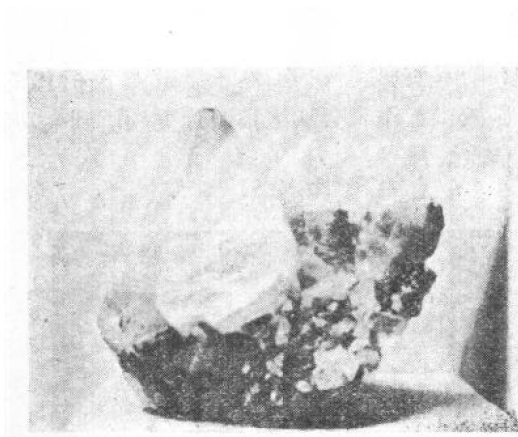


图 1-1

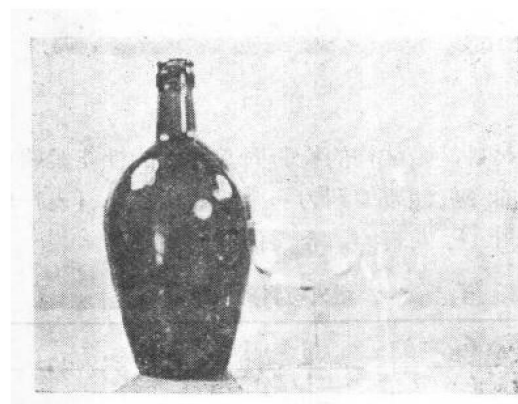


图 1-2

是同在耐火材料中产生的组份类似性的一个准则。最重要的区别是结构相的大小不同。假设平均晶体尺寸按50微米和含有约15~20%气孔计，则一块耐火砖（图1-3）可能含有约70~100 亿个晶体。显而易见，肉眼看到的大晶体和矿物遗迹般的美丽一定对观察耐火材料的结晶结构有帮助。图 1-4

是镁砖断裂的基质在现代扫描电子显微镜下拍摄的照片，有造诣的显微镜工作者会从这张照片上领悟到生动和丰富的科学技术信息。

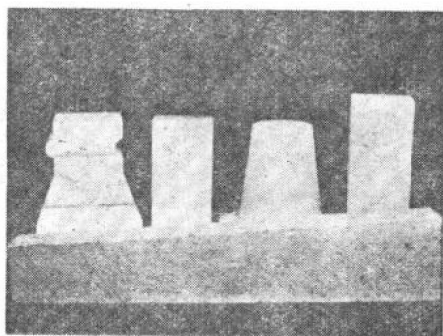


图 1-3

耐火材料显微结构的检验同其预计的性能紧密相关。把耐火材料的一般性质编列为一个“效用表”（表1-1），该表是1928年由ARI发表的，今天仍然适用。

耐火材料的效用

表 1-1

热的限制	热容，传导	
强 度	刚化，破碎	
抗 破 裂	磨蚀，渣蚀熔化	
	剥 裂	机械的、结构的、热的

麦狄克（1974）编列了耐火材料特性的比较现代化的概念和术语（表1-2）。我打算在这次讲演中，竭力对显微结构和耐火材料性能之间关系的重要性和正确性进行充分的论证（本讲演对炉子设计和安装的有关问题未作讨论）。

耐火材料的特性

表 1-2

热	耐火度
腐蚀	气氛、蒸气、粉尘、炉渣、液体
静力学—动力学	热强度—蠕变稳定性
热力学	热应力—剥裂、裂纹—断裂
磨蚀—撞击	

早在1933年，特罗斯泰尔便认识到应用岩相学方法研究耐火材料的价值，提出了一个关于耐火材料中各种矿物组元的结构和相之间关系的概念。可获得的资料是十分宝贵的，不仅能知道使一个给定化学组成的耐火材料如何达到要求的物理性能的方法，而且知道其原因：例如，在烧成时通常没有发生化学变化，而矿物相却起了显著的变化。成品岩相学检验的价值是使研制高质量产品的观念更具体化了。但是他们的试验仅局限于薄片（图1-5），只能做出粗浅的矿物学的和显微结构的评价（利格比—格林，1948年出版了耐火材料薄片和粉末试样矿物结果汇编）。

特罗耶尔（1952）和其他人在耐火材料鉴定方面起了重要的推进作用。这些技术主要是建立在施耐德霍恩和拉姆赛尔对元素、金属间化合物和合金类化合物、硫化物和硫酸盐矿物、氧化物矿物的矿相学方面工作的基础上（拉姆赛尔，1969，英文）。在很多情况下，这些技术是需要改进的，因为在耐火材料中生成的晶体尺寸（微米范畴）对比天然矿物（毫米到厘米范畴）是很小的，塔瓦希和其他人对较细颗粒的工业产品，诸如波特兰水泥熟料的鉴定，为这种改进打下了基础。

矿物组份存在很大范围的硬度差，所以对片子要特别注

意进行充分抛光，并进行预处理。抛光不足的光片（图1-6）只能提供有限的信息，例如，硅酸盐和氧化的铬尖晶石组合，当片子抛光好时（图1-7），不只观察到硬的倍半氧化物脱溶相发育的细节，还看出某些间隙硅酸盐（玻璃同大多数钙铁辉石）的微小细节。结构强度弱的试样需要特别小心制备（罗贝特松—特列夫耐尔，1965），最近十年来这类技术有了很大的进步，目前能以极高的效率，近于全自动化地制备优秀的薄片和光片（光薄片技术比之薄片或光片具有某些优点，但由于这类片子制做困难，还没有被广泛接受和应用）。

2. 反光显微学

为了在反光下鉴定矿物相，可以应用其下列性质和鉴定方法（表1-3）。

反光下的矿物性质

表 1-3

抛光硬度	反射率和颜色
反射多色性（重曲折）	非均质效应
回转性质	暗场照明
内反射	腐蚀（蚀像，结构）
晶内和晶间组织	相关系

抛光硬度 它在水或乙醇溶液介质中抛光有轻微的差别，当矿物相彼此直接接触时它是一个很有用的鉴定参数，采用施耐德霍恩法，当降低镜筒（物镜）时，亮光带移向较硬的矿物，很容易区别鉴定出硬的橄榄石和较软的钙镁橄榄石；硬的铁酸镁型尖晶石固溶体和较软的二钙铁；硬的刚玉和较软的莫来石。这对区别反射率相似的矿物特别有效（研究者利用显微硬度试验鉴定细颗粒集合体的强度及其相关的组成变化）。

反射率 它不仅对矿物相的定性有价值，而且对定量也是很重要的，特别对鉴定金属，硫化物和不透明相固溶体，例如，对方镁石—乌氏体系，铬尖晶石—磁铁矿系以及所有在显微尺度发生组成变化的所有场合都有效。在空气或浸油中测定反射率的仪器当中，有从目测比较式显微光度计（图 1-8）到比较贵重的直接读数光电池装置等多种。应用实例，如图 1-9 为平炉顶用后的一个毗邻于氧化铁皮的镁砂颗粒（镁铬砖）。氧化铁从右边扩散入镁砂颗粒，形成固溶体组成变化的镁乌氏体，引起双重带状结构；一面涉及到粗粒镁砂，另一面涉及到单个的方镁石晶体。在不同部位（表 1-4）用钠光测定反射率清楚地表明固溶体组成沿氧化铁—方镁石梯度变化，即从纯磁铁矿和镁乌氏体固溶体到几乎纯方镁石。

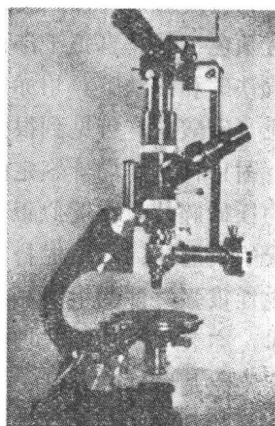


图 1-8 显微光度仪

用后平炉顶砖各相的反射率，%

表 1-4

磁铁矿（纯）	21.0
磁铁矿—乌氏体固溶体（50：50）	20.0
镁乌氏体固溶体（30：70）	15.1
镁乌氏体固溶体（60：40）	12.0
镁乌氏体固溶体（90：10）	8.5
镁乌氏体固溶体（95：5）	7.8
方镁石（纯，计算值）	7.2

反射多色性（表 1-3） 在空气中，特别在浸油中它是另一

个特征参数；回转试样时（不正交偏光）主要矿物相的高双折射率引起亮度和颜色变化，例如石墨就很强；许多硫化物矿物如磁黄铁矿和白铁矿变化也强，而黄铁矿则无；铜铁矿 CuFeO_2 和 CuAlO_2 较强，黑铜矿弱但赤铜矿 Cu_2O 无；赤铁矿 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 弱，而磁赤铁矿 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 或磁铁矿无变化。

非均质效应 在正交偏光下回转试样，它或强或弱并伴随有颜色（并非真正干涉色而是“混合”色）变化，例如：磁黄铁矿和钛铁矿。用赤铁矿，铜铁矿、金红石、黑铜矿和其他（碳酸盐）可见到很强的效应（可做定量测定但较复杂）。图1-10是非均性鉴定的突出例子。试样是取自铜丝炉用后的镁砂碎片。在近似正交偏光下，主要相呈白和灰的不同形状的大晶体；回转尼科尔棱镜时，黑白色激烈变化，表明非均性很强，证明主要相是铜镁矿 CuMgO_2 ；少量的长条状晶体，亦表现激烈的非均性（同多色性结合和一致的关系），经鉴定它是铜铁矿 CuFeO_2 。

光片在锥光照明下测定回转性质，象矿物相的光性特征和光轴角需要高度纯熟的技术，而且冗长无味，不过通常是在鉴定用后耐火材料的新矿物时有用，象回转窑耐火衬砖中的 KFeS_2 （特罗耶尔，1961、1966）。在斜射或环状（暗场）照明下观察，经常用在观测间隙结构细节（颗粒边界，解理，双晶）。相衬技术在反光显微学中是必须注意的，不过它的应用场合取决于试样控制粗糙面的充分抛光。在此技术中，影像的增强是借助颗粒边界上相差的光学增强而完成的。

内反射 内反射及其颜色是反光下光片试验的另一个有价值的定性鉴别特征，在正交偏光下和浸油中更好一些。例如：尖晶石为绿色，金红石为黄色，铬矿、钛铁矿和金红石

为褐色，赤铁矿为红色。透明物质（硅酸盐和玻璃相）也显示内反射，不过不做为鉴定特征。

蚀像技术 蚀像技术是矿物鉴定的一种良好方法。各种耐火氧化物用的一系列特殊腐蚀剂有了发展，最出名的是碱性组成中硅酸盐相腐蚀剂。图1-11所示为一连续腐蚀过程示例，它是取自用后的焦油结合碱性氧气转炉白云石砖的受热面后约12毫米段的一个面积。左边照片表示没有腐蚀，在酒精抛光面上灰色的 C_3S 和 C_2S 呈现光滑的抛光面^①，彼此不能有力的鉴别（或同方镁石）。用水暂短的腐蚀后， C_3S 呈现黑色（中间照片的上部），用稀 HNO_3 腐蚀后，如右边照片所示 C_2S 也腐蚀了，残存的浑圆状方镁石未腐蚀（基质是白色的，为低共熔的 C_2F ）。蚀像法也常用以分辨单个晶体的结构特征，诸如带状结构及双晶。

耐火材料显微结构的许多组织（“纤维状”，“结构状”）以及晶内和晶间结构，可以看做是同岩石和矿物试样相似的（事实上耐火材料生产和使用时发生的反应酷似地质学上的岩浆岩和变质岩的成因）。因此可用矿石结构术语，诸如几何形状（形状、共生、排列和集合体）以及发生学观点（转变、脱溶、分解和交代）来描述耐火材料显微结构。图1-12为几个矿石显微学图解实例。左上图是白色自形颗粒和在无定形基质中的黑色半自形颗粒的共生。右上图示出一长条状脱溶结构。在左下图是侵入初相（横×线）和脉石（黑色）之间的白色粒间膜（接触或反应边）。右下图表示典型的交代结构（白色相被黑色相）。耐火材料的许多颗粒、集合体和反应“组织”是特殊组成的典型，因此有利于用以鉴定。

① 在酒精中抛光 C_3S 和 C_2S 是不显形的，但照片上却清晰显像，可能有误。——译者