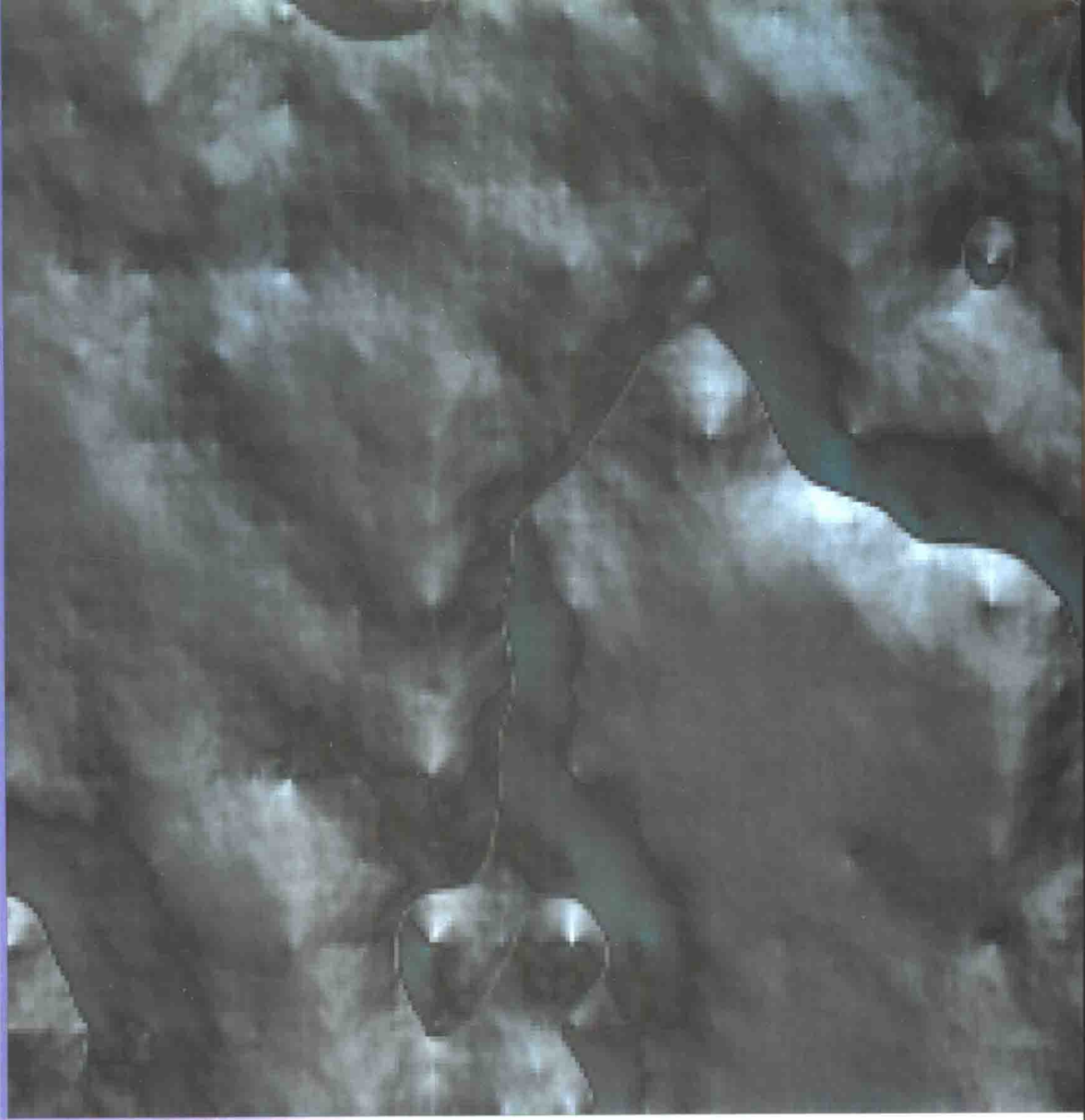




矿物材料科学导论

倪文 李建平 陈德平 编著
方兴 陈娜娜

科学出版社

矿物材料学导论

倪文 李建平
方兴 陈娜娜 陈德平 编著

科学出版社

1998

内 容 简 介

本书是作者在多年从事矿物材料学研究及教学的基础上撰写而成的。本书从矿物岩石学的角度出发,系统地介绍了各种无机非金属材料研究中的基本概念、理论及研究方法,并详细阐述了玻璃、釉料、耐火材料、陶瓷材料、保温材料、无机胶凝材料及天然矿物材料的生产机理、制造工艺及其应用。

本书可供从事材料科学、建筑、地矿等领域研究的科技人员及相关高等院校有关专业的师生参考,亦可作为地矿类教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

矿物材料学导论/倪文等编著. -北京:科学出版社, 1998. 3

ISBN 7-03-006258-2

I. 矿... II. 倪... III. 工程材料:无机材料-概论 IV. TB321

中国版本图书馆CIP数据核字(97)第21304号

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

北京双青印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1998年4月第一版 开本:787×1092 1/16

1998年4月第一次印刷 印张:22

印数:1-2 000 字数:508 000

定价:30.00元

前 言

矿物材料学的概念在地矿学术界已使用多年,由于从事矿物材料研究、教学与生产的人员的背景不同,对这一概念的理解也存在差异。中国硅酸盐学会工艺岩石学分会的一些学者认为:矿物材料学应该是从矿物岩石学的角度来研究无机非金属材料的一门学科。它要解决的问题是矿物与材料的关系,而不限于某些材料的种类。最早提出这一观点的有北京科技大学的赵万智教授、曹贞源教授,中国科学院地质研究所的郭竟雄研究员、叶大年研究员等。本书即是这一观点长期发展、系统化和具体化的产物。本书部分章节的内容直接反应了编著者所在课题组的长期和最新研究成果。

鉴于目前我国地矿行业的投资急剧减少,以及市场经济的发展,我国许多高等院校的地矿类学生急需扩展知识面,以适应市场的需求,而已经进入工作岗位的地矿工作者由于行业的萎缩也需要不断更新知识和扩展知识面,由此我们适时地编写了这本书。本书在编写过程中充分地考虑了地矿类专业的学生和工程技术人员在矿物岩石学方面的基础较强而在材料学方面的基础较弱这一特点,因此本书编写的内容由浅入深,具有较强的系统性。本书共八章,分别介绍了各种无机非金属材料研究中的基本概念、理论及研究方法,详细阐述了玻璃、釉料、耐火材料、陶瓷材料、保温材料、无机胶凝材料及天然矿物材料的生产机理、制造工艺及其应用,并以相当篇幅介绍了国内外矿物材料学研究的最新成果。

在本书的编写过程中得到了北京科技大学地质系、地质教研室和教材科的大力支持;承蒙北京科技大学的赵万智教授、曹贞源教授、任允芙教授、陈兆喜教授、宋存义副教授、刘凤梅老师,以及中国科学院地质研究所的曾荣树研究员、中山大学的彭明生教授的咨询和帮助,在这里一并向他们表示感谢。

目 录

前言	
绪论	(1)
第一节 概述	(1)
第二节 矿物材料的分类、理论基础与研究方法	(1)
第一章 熔融结晶材料	(5)
第一节 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系统	(5)
第二节 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统	(14)
第三节 铸石	(16)
第二章 玻璃	(36)
第一节 概述	(36)
第二节 传统玻璃的特征	(37)
第三节 玻璃的转变	(38)
第四节 玻璃的结构	(40)
第五节 玻璃的形成	(45)
第六节 玻璃分相	(51)
第七节 传统玻璃的生产工艺	(55)
第八节 玻璃的缺陷	(68)
第九节 实用玻璃与新型玻璃简介	(70)
第三章 釉料	(75)
第一节 釉的作用与分类	(75)
第二节 釉的性质	(77)
第三节 坯釉适应性	(86)
第四节 釉料配制原则、方法及其计算	(93)
第五节 釉浆制备及施釉工艺	(100)
第六节 釉的形成	(103)
第七节 乳浊釉	(105)
第四章 耐火材料	(111)
第一节 概述	(111)
第二节 耐火材料的生产过程	(120)
第三节 氧化硅质耐火材料	(124)
第四节 硅酸铝质耐火材料	(127)
第五节 碱性及尖晶石质耐火材料	(134)
第六节 碳质耐火材料	(143)
第七节 含锆质耐火材料	(145)

第八节	不定形耐火材料	(148)
第九节	特种耐火材料	(160)
第十节	耐火材料的应用	(167)
第五章	陶瓷材料	(180)
第一节	概述	(180)
第二节	传统陶瓷的生产过程	(182)
第三节	传统陶瓷的应用	(190)
第四节	精细陶瓷的生产过程	(199)
第五节	精细陶瓷的应用	(204)
第六章	保温材料	(216)
第一节	概述	(216)
第二节	多孔质保温材料	(216)
第三节	纤维质保温材料	(232)
第四节	硅酸钙保温材料	(240)
第七章	无机胶凝材料	(245)
第一节	硅酸盐水泥	(245)
第二节	掺混合材料的硅酸盐水泥	(252)
第三节	其它品种的水泥	(256)
第四节	石膏	(260)
第五节	石灰	(262)
第六节	镁质胶凝材料	(266)
第七节	水玻璃	(268)
第八章	天然矿物材料	(271)
第一节	天然石材	(271)
第二节	天然粉体功能材料	(290)
第三节	其它天然矿物材料	(319)
主要参考文献		(343)

绪 论

第一节 概 述

一、广义矿物材料学

材料通常分为三类,即金属材料、有机材料(或高分子材料)和无机非金属材料。近些年来发展起来的包括上面两种以上的复合体也可以划为第四类材料,即复合材料。

矿物(Mineral)这一概念最早仅是指产于自然界的、具有一定晶体结构和化学成分的固体物质。随着现代无机非金属材料的迅速发展,材料工作者逐渐认识到人工合成材料中的结晶体与天然产出的矿物有许多相似之处,因而也称这些结晶体为“矿物”,尽管许多材料中的“矿物”在自然界并不存在。

一方面,“矿物”是构成许多无机非金属材料的基本单元。另一方面,绝大多数无机非金属材料都是由含有各种天然矿物的原料经过一系列加工得到的。因此,所有的无机非金属材料都可以叫作矿物材料,即从广义上讲,矿物材料等同于无机非金属材料。因此,广义的矿物材料学可以定义为:是研究利用各种天然的或合成物质通过一定的加工工艺而制作出能为工农业生产、国防建设和人民生活所必须的无机非金属材料的一门学科。

二、狭义矿物材料学

狭义矿物材料学,即是指从矿物岩石学的角度来研究无机非金属物质在各种环境中被加工改造和被制作成各种材料的科学。这里的“从矿物岩石学角度”包含了三个方面的含义。其一,是指本学科的研究重点放在天然非金属矿物岩石,即为生产出价格低廉、性能优异的无机非金属材料而不断发现、开发和可利用的自然资源的利用上。其二,是指本学科所研究的无机非金属材料是那些以天然矿物岩石为主要原料,经过较简单的加工就能被利用的材料。其三,是指本学科运用矿物岩石学的研究方法和借鉴自然界地质作用的各种原理来研究和生产各种无机非金属材料。

三、本书所涉及的内容

本书以狭义矿物材料学为基础,兼顾广义矿物材料学所涉及的内容,并充分利用地矿专业学生所学的基础课程,详细阐述了在无机非金属材料研究和生产中常用的一些基本概念、理论和方法,相应介绍了在该领域所取得的最新研究成果。本书既可以作为地质专业学生向材料领域拓宽知识面的参考书,又可以作为硅酸盐专业学生的入门教材。

第二节 矿物材料的分类、理论基础与研究方法

一、分类

对矿物材料(如耐火材料、保温材料、玻璃、陶瓷、搪瓷、水泥、混凝土制品、磨料、超硬

材料、非金属矿等)分类最传统的方法是按照材料的用途分类,同时考虑到加工工艺因素。这种分类往往与行业有关,因此也可以叫行业分类。随着材料工业的发展,每一类材料都有很多种类,因此又可以分为许多亚类。如陶瓷又可分为普通陶瓷和精细陶瓷,而普通陶瓷又可分为日用瓷、建筑陶瓷、卫生陶瓷、电瓷、工艺瓷、包装瓷等;精细陶瓷又可分为刀具陶瓷、高温结构陶瓷、功能陶瓷、生物陶瓷、电子陶瓷等。又如耐火材料可按成分及物理状态分为硅质耐火材料、硅酸铝质耐火材料、高铝质耐火材料、含碳耐火材料、含锆质耐火材料、不定形耐火材料、绝热耐火材料及特种耐火材料等亚类;也可按应用场合不同分为冶金用耐火材料、电厂锅炉用耐火材料、陶瓷工业用耐火材料、玻璃工业用耐火材料、水泥工业用耐火材料等。

玻璃按成分也可分为元素玻璃、氧化物玻璃、磷酸盐玻璃、硼酸盐玻璃、硅酸盐玻璃、锆酸盐玻璃、碲酸盐玻璃、铝酸盐玻璃、铈酸盐玻璃、砷酸盐玻璃、铋酸盐玻璃、钒酸盐玻璃、钼酸盐玻璃、钨酸盐玻璃、卤化物玻璃、硫属元素化合物玻璃、混合型化合物玻璃等;按用途及物理性能可分为平板玻璃(窗玻璃)、钢化玻璃、瓶罐玻璃、光学玻璃、特种玻璃等。

但这种分类往往不能反应材料之间的内在联系,不能体现材料的本质,如在耐火材料与陶瓷之间往往没有一个明显的界线。粘土的烧制品既可以制成耐火材料,又可以制成陶瓷。又如在耐火材料与保温材料之间也往往有很大的相互包含性,如泡沫刚玉制品既是很好的保温材料,又是好的耐火材料。即使是水泥制品与耐火材料,也有很多相同之处。例如,硅酸钙保温材料中的大部分矿物都是水泥制品中的主要矿物;耐火混凝土既是水泥制品,又是耐火材料。

总之,按行业进行分类,主要的局限在于这种分类不能反应材料之间的内在联系,同时又阻碍了行业之间的相互渗透和交流。

第二种分类是从化学成分的角度进行分类,如单元系(SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , ZrO_2 , SiC , Si_3N_4 , AlN , BN , C 等),二元系(CaO-SiO_2 , MgO-SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, CaO-MgO , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 等),三元系($\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, MgO-CaO-SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 等)和多元系。这种分类虽然能在一定程度上反应材料之间在化学成分、矿物成分上的内在规律,然而却十分繁杂,并且难以说明生产工艺和研究方法上的共同规律。

近年来,以赵万智教授为首的中国硅酸盐学会工艺岩石学分会提出,矿物材料的分类要充分考虑到材料的生产过程和在生产过程中材料所发生的一系列本质性的物理化学变化。材料的生产过程就是物质成分的一个运动过程。各种矿物材料的生产过程,可以概括为三种方式。

(1) 熔融固化过程:是将原料经过高温熔融、然后冷凝成结晶态或非结晶态的材料,如电熔刚玉、电熔莫来石、电熔尖晶石、电熔镁石、碳化钙、硅铁合金、铸石、仿微晶炉渣铸石、玻璃、釉料、矿棉、矿珠等的过程。

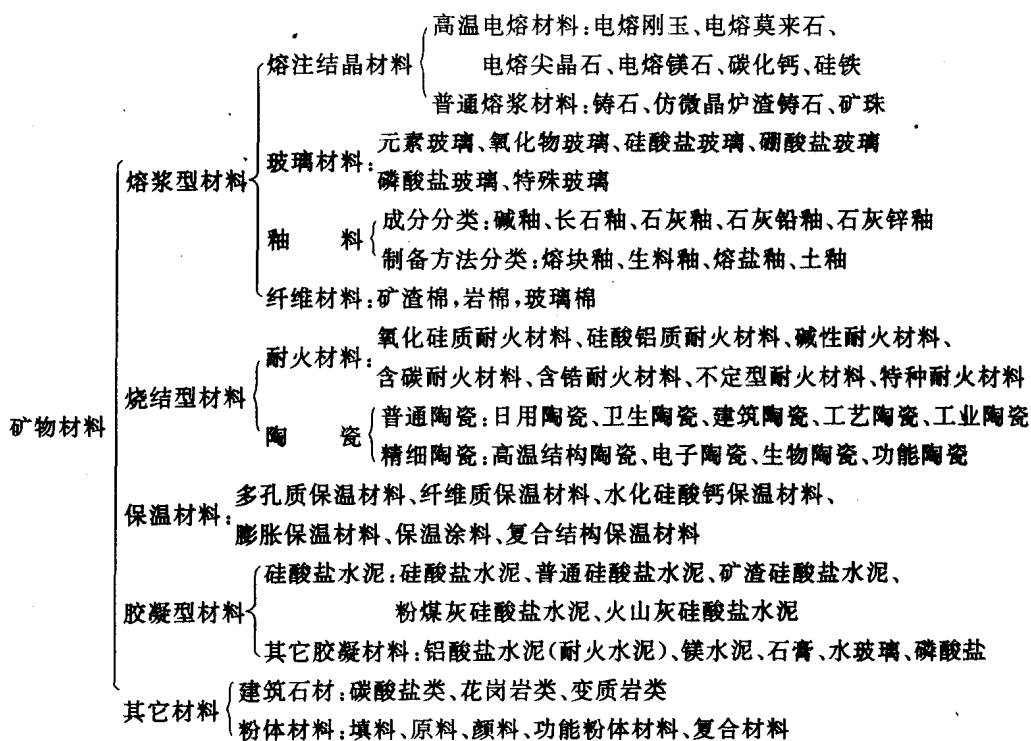
(2) 高温固相反应过程:是将原料经过磨细、配料、加工、成型等工艺然后在高温窑炉中煅烧,发生固相反应而形成烧结型的材料,如陶瓷、耐火材料等的过程。

(3) 凝结硬化过程:是指配合料在接近室温或不太高的温度条件下,通过水化作用或蒸发固化,或与空气中的成分反应固化而形成高强度的硬化体的过程,如水泥制品、混凝土制品、微孔硅酸钙制品、镁水泥制品、石膏制品、水玻璃粘土制品、石灰制品、磷酸粘结制品等的形成过程。

以上这三种过程与地质作用中的岩浆作用、变质作用、沉积作用非常相似。因此赵万智等提出,可以从地质作用的观点出发,用矿物岩石学的理论及研究方法来研究这些矿物材料,甚至有人提出“仿地学”。相对于以上三种过程,大部分无机非金属材料可以归为三大类:熔浆型材料、烧结型材料、胶凝型材料。另外还有两类材料难以归于以上三种材料。其中之一就是天然矿物岩石经过简单的物理加工或化学处理而基本不改变其矿物组成和化学成分的材料,如粉体材料、石材、天然功能材料等。这类材料在狭义矿物材料中占有重要地位。另一类是复合材料,这类材料不但是以上三大类无机非金属材料的复合体,而且可以是有机-无机材料或与金属之间的复合体。随着材料科学日新月异的发展,复合材料在价格和性能上越来越显示出其特有的优势,因而受到极大的重视。目前复合材料已成为材料领域的一个最有活力的重要的组成部分。

用与地质作用中的岩浆作用、变质作用和沉积作用作类比,来对矿物材料进行分类,虽然具有许多优点,但也不是尽善尽美。如水泥与水泥制品在传统的分类中本来属于同一类材料,但在这种分类方案中却要分别归属于烧结型材料和胶凝型材料。这样就给生产使用这一完整体系的研究带来一定的困难。另外,有些材料像玻化砖、玻璃陶瓷等的生产既包含了熔融固化过程也包含了固相反应过程,因此也给其分类造成困难。

结合以上三种分类方法,以工艺岩石学委员会的分类方法为主线,兼顾行业分类和成分分类,将矿物材料分类为:

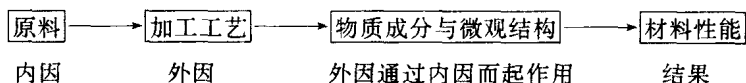


分类问题在科学技术研究中至关重要,许多新的发现、发明和新的理论都是在分类有了新的突破的基础上产生的。然而分类也往往是一个学科最难解决的问题之一。对于一个学科的科学分类往往需要经过几代人,甚至数十代人的努力。

二、矿物材料的理论基础与研究方法

矿物材料学的专业基础是硅酸盐物理化学、晶体化学、固体物理等,而矿物相图、晶界理论、固溶体理论及材料力学等则是矿物材料学的理论基础。

材料的研究包括原料及其物理性能、微观结构、矿物成分与化学成分、生产过程与加工工艺等方面的研究,从而构成材料研究的完整系统,可如下表示:



对矿物材料的研究方法包括许多方面。从大的方面说,研究矿物材料要运用内因-外因辩证关系的哲学方法。首先要在原料上下功夫,即不断改进原料的质量和开发新的原料,并不断发现新的、有利用价值的自然资源;然后再根据原料的特点和对材料性能的要求设计合理的加工工艺;最终对得到的材料进行物质成分、结构构造分析和各种物理性能的测试,经反复分析测试、实验、比较,制作出性能优异的材料。

人们对材料的物质成分、结构构造最常用的分析方法有普通化学分析、X 射线分析、电子探针分析、扫描与透射电镜分析、光学显微镜分析、差热分析、热重分析等。其它较先进的方法还有光谱法、红外光谱法、X 射线荧光法、激光拉曼光谱法、质谱法、核磁共振法、能散射 X 射线法等。

对材料的物理性能,人们主要测试其力学性能、热学性能和使用稳定性,有些材料还要测其电学性能、光学性能、声学性能、生物活性和对外部条件的敏感性。对矿物材料的研究还可以借鉴岩石学的研究方法,以扩展思路、不断地改进材料的性能和开发出新的材料。

第一章 熔融结晶材料

熔浆型材料按内部结构通常可以分为结晶质材料和玻璃态材料两大类。但这两类材料的划分界线有时并不明确,而且还受着传统观念的制约。实际上,大部分熔浆型材料内部或多或少都含有一定数量的玻璃质,它们大都是玻璃态物质与结晶态物质的混合体。因此当我们把某一种熔浆型材料进行归类时,既要考虑到材料内玻璃体或晶体所占的比例,又要考虑到传统的观念。一般的原则是,如果材料中晶体含量占绝对优势,并且这种材料的使用性质主要是由其所含的晶体决定的,则该材料可认为是一种熔融结晶材料,如大部分熔注型耐火材料、熔融结晶磨料、铸石等。如果熔浆型材料中的玻璃相含量很大,并且其使用性质是通常玻璃态材料才具有的性质,如透光性、表面光滑性、密封性或是其结构的远程无序性等,这样的材料通常可称为玻璃类材料。按照这样的原则,釉料、搪瓷、珐琅等都可以归为玻璃类材料,而日用玻璃、工业玻璃、以及大部分特种玻璃都理所当然应归为玻璃类材料。本章主要讨论熔融结晶质材料。

第一节 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系统

这一系统内常见的熔融结晶材料主要有电熔白刚玉、电熔斜锆石、电熔莫来石等,以及它们的混合物如锆刚玉、锆莫来石等。另外,当电熔刚玉所使用的原料为特级高铝矾土矿,其产品内因含有 Fe_2O_3 、 TiO_2 等杂质,常带有一定的棕色,因此又称电熔棕刚玉。因这种棕刚玉以天然矾土为原料,因此也常含有少量的 SiO_2 。故棕刚玉中常含有莫来石晶体,最多可达 10% 以上。除了棕刚玉之外还有青刚玉。青刚玉采用与棕刚玉同样的原料,另外再加一定数量的金属铁屑。金属铁在电熔过程中大部分被氧化成为氧化亚铁,同时矾土中的 Fe_2O_3 也被还原成亚铁。这些亚铁与 Al_2O_3 作用生成铁铝尖晶石。因此,青刚玉中除了刚玉晶体之外,还含有较多的铁尖晶石。青刚玉为黑色,这种黑色可能是由微小的金属铁或氧化亚铁包体而引起,也可能是由富含铁的玻璃相而引起。青刚玉一般可以含有百分之几的玻璃相,矾土中的 SiO_2 及其它杂质大部分都进入玻璃相。

一、有关相图

1. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统

1909 年,舍浮尔德、劳金和赖特首次研究了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统。他们发现,一个稳定的化合物成分为 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 。后来地质学家在苏格兰的马尔岛也发现了同样成分的天然矿物,命名为 Mullite,即莫来石。图 1-1 是由托罗波夫给出的 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 二元系统的状态图。

由图 1-1 可见:

(1) 氧化铝和氧化硅在高温稳定的唯一化合物是莫来石。

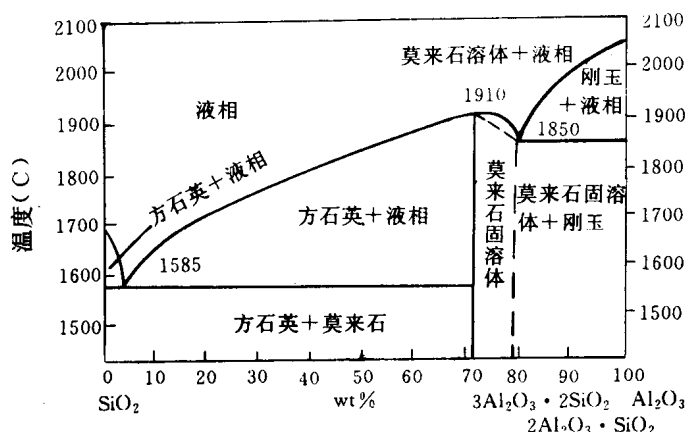


图 1-1 Al_2O_3 - SiO_2 系统

相对数量取决于 Al_2O_3 与 SiO_2 的比。

实际应用 Al_2O_3 - SiO_2 二元系统状态图来生产熔融结晶型材料时, 必须注意以下几点:

(1) 该图的适用性受原材料纯度的影响。在很多情况下, 加入第三种组分能移动莫来石-刚玉结晶范围间的界面, 扩大刚玉的结晶范围。根据经验, 当 Al_2O_3 : SiO_2 相当于莫来石成分, 但 $\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}$ 杂质在 3%~4% 时, 这时得到的材料实际上是刚玉+玻璃相。

(2) 为了在材料中得到尽可能多的结晶相和尽可能少的玻璃相。当制取莫来石质熔融结晶材料时, 必须使材料中氧化铝的含量稍大于 78% 和氧化硅小于 22%。因为在结晶初期会有多余的 Al_2O_3 进入莫来石固溶体, 因而后期必有石英玻璃生成(在较快的降温条件下)。

(3) 为了使材料中得到最细小的均匀的莫来石结晶(对于高温结构材料来说, 结晶越细小, 越均匀, 其性能越好), 使缩孔集中, 同时使注件的气孔率最小, 采用低共熔组成, 即 79%~80% Al_2O_3 是合理的。

2. SiO_2 - ZrO_2 系统

寇尔梯思和萨乌曼对该体系进行了详细的研究, 认为锆石(ZrSiO_4 , 又称锆英石)是该系统内唯一的稳定化合物。锆英石在 1540°C 就开始分解, 在 1675°C 时离解程度可达到 100%。托罗波夫等也认为在高温(1800°C 以上)范围内不存在 ZrSiO_4 的化合物但存在 ZrO_2 与 SiO_2 的固溶体。根据研究结果他们给出如图 1-2 所示的 ZrO_2 - SiO_2 二元系统状态图。

3. Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 系统

对于 Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 系统中的各相研究得最早的是贝格和多尼于 1940 年进行的。里阿研究了用锆英石、氧化铝和氧化硅制作的锥的熔点。根据锥在高温下由于熔化而发生弯倒的情况绘制了熔度图(图 1-3)。这种方法不能保证所得结果的准确性。因此李特瓦柯夫斯基等又对 Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 体系内高铝部分的相平衡进行了进一步的研究。他们根

(2) 依析出莫来石的熔液的化学组成而定, 莫来石固熔体中的 Al_2O_3 含量变化可达 6%。随可溶解的 Al_2O_3 的含量的增加, 固熔体的熔点由 1900°C 降低到 1850°C。

(3) 加热含有 78% 以上 Al_2O_3 的混合物时, 在 1850°C 出现液相; 其数量随着混合物中氧化铝含量的增加而减少。

(4) Al_2O_3 含量小于 72% 的 Al_2O_3 - SiO_2 混合物在加热至 1585°C 时生成液相。液相的

据研究结果绘出了如图 1-4 所示的体系状态图。

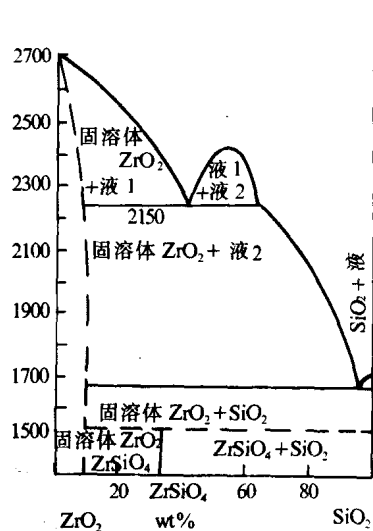


图 1-2 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系统

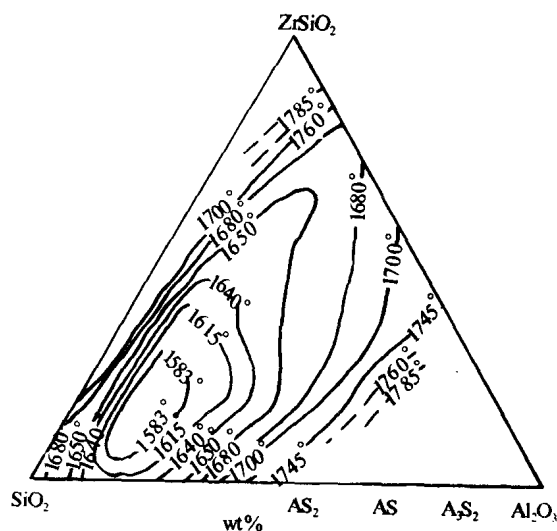


图 1-3 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系统的熔度图

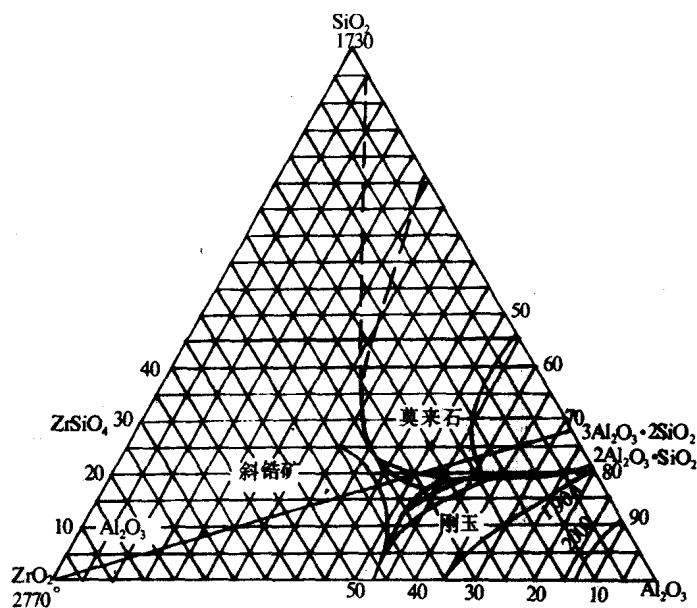


图 1-4 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系统状态图(高铝部分)

从图 1-4 可以看出,刚玉是 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ (重量比) 超过 4 : 1 的系统中的第一结晶相。当物料中 ZrO_2 含量超过 30% 时,斜锆石是分隔莫来石范围的第一结晶相。

二、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 熔融结晶材料的生产

1. 原料及其制备加工

(1) 原料。

用于生产这类材料的主要原料包括铝土矿和硬水铝矿,因为它们含铝高而含硅量很低,因此常被称为特级高铝矾土。其它原料还有工业氧化铝和天然刚玉。高铝矾土是生产棕刚玉的主要原料,也用于生产青刚玉。而工业氧化铝和天然刚玉则是生产白刚玉的主要原料。

用来生产电熔莫来石的主要原料除上述各种原料外还使用蓝晶石、红柱石和硅线石,并用石英及高岭土来调整硅的含量。

用于生产锆刚玉及锆莫来石的锆主要是用锆英石引入的,有时也采用工业氧化锆粉,又称脱硅锆。锆英石在地壳中的分布很普遍,但却很少形成大矿、富矿,因而资源紧张,价格较高。将锆英石制成氧化锆,工艺复杂、成本高,因而氧化锆价格昂贵。

(2) 原料的加工制备。

送入工厂的原料,应按车箱分别卸下,并且严格分开,以便分别取样作化学分析。根据原料中的氧化铁含量计算还原这些氧化铁所需加入的焦碳量,以便使氧化铁变成硅铁并沉淀在炉底以便除去。

称量后,将配料的各组分同 5%~8% 亚硫酸纸浆废液混合,并在压球机上用 $300\text{kg}/\text{cm}^2$ 单位压力制成球团。将配料制成球团可以充分利用细分散的材料,并使熔液得到比较高的均匀度。

2. 熔融

(1) 熔化设备。

目前使用最多的是电弧炉,它既能保证得到必须的温度,也能保护炉衬和熔融的经济性,也有使用感应式高频电炉的。

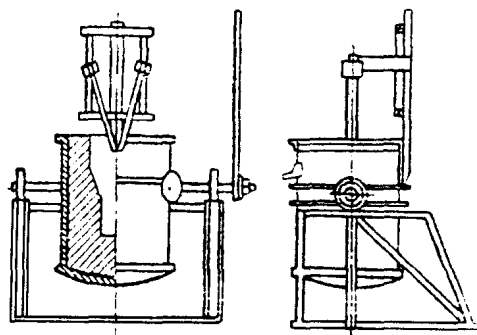


图 1-5 实验室用倾动式三相电弧炉

电弧炉可以分为固定式和倾动式。图 1-5 是一个实验室用倾动式三相电弧炉,它使用 25~35kW 变压器。这是一个圆筒状铁壳,支放在两个支柱上,可绕两个轴颈倾动。在炉壳上用螺栓固定有一个支柱,用以支承两个炭素电极,两个电极彼此成一定的角度排列。电极的固定系统要使得电极可以沿垂直线来回移动。在炉壳的前上部有一个缺口-流嘴,供熔液从炉中注出用。

熔融制度的改变,是借电极在垂直面上的移动以及用自耦变压器或镇流器调整电压来实现的。

图 1-6 是一种在前苏联广泛采用的倾动式工业电炉。这是一种具有活动上电极和固定电极的炉子。全炉体靠近钢壳的部分砌以石棉板,而后才是炉衬本身。炉底用一层粘土砖砌成,其中留有放电极的孔。在粘土砖层之上,炉底上砌一层用电极料制成的砖,构成盘状。在熔融过程中是用一层不熔融的原料作为炉壁的附加内衬的。

在前墙靠近炉底处有一孔,用来排出硅铁。排出浇注用熔体的流嘴在此孔之上。

我国及欧美国家多采用三相电弧炉(图 1-7),有固定式的,也有倾动式的。其基本工作原理与单相电弧炉是一致的。

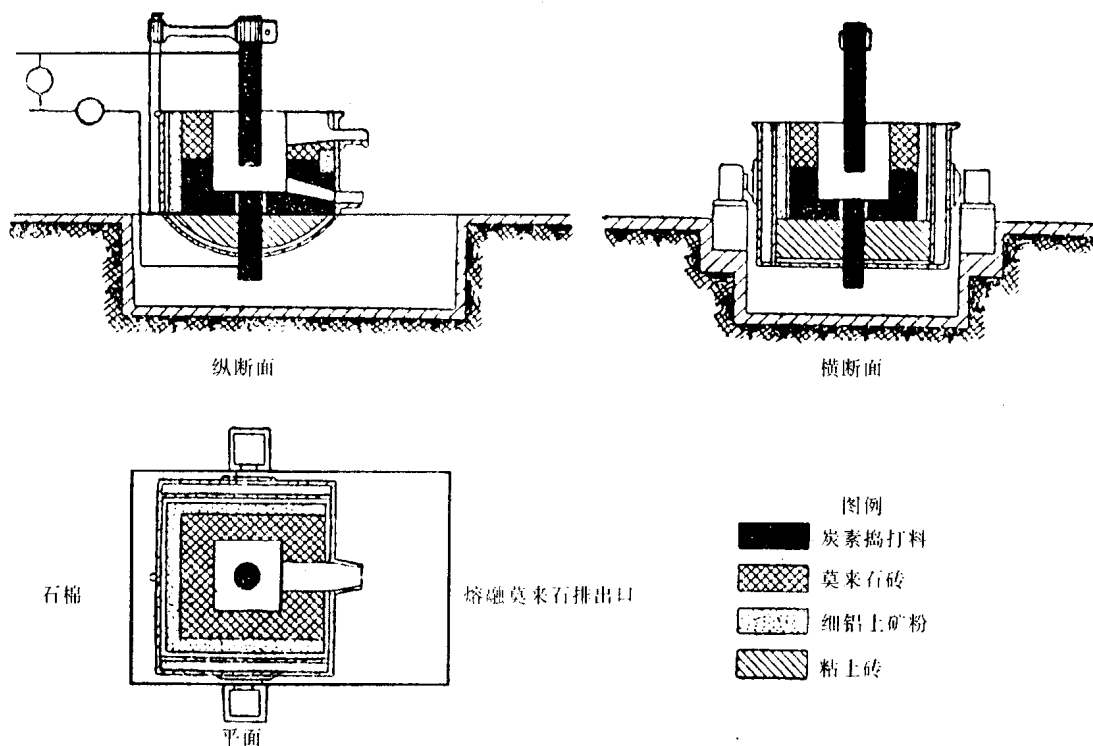


图 1-6 工业用倾动式单相电弧炉

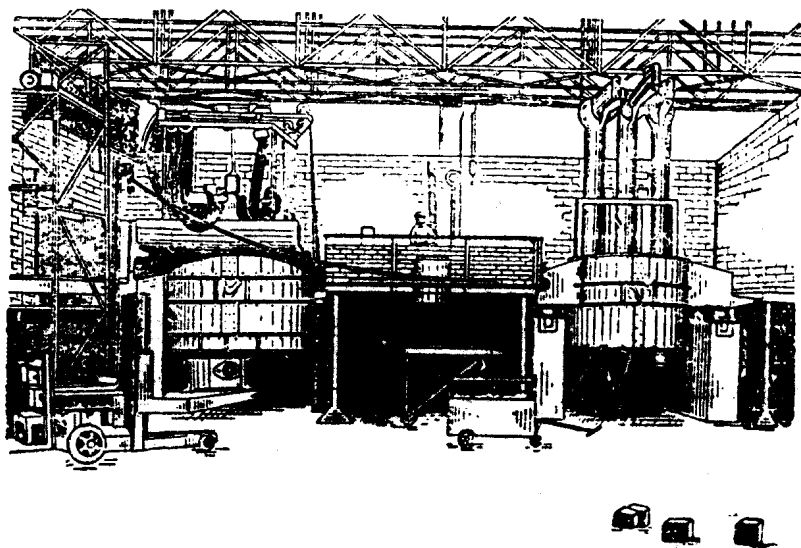


图 1-7 工业用倾动式三相电弧炉

(2) 熔融制度。

使用三相电弧炉熔融 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 材料时,配料装入高度稍低于流嘴位置线,并在其上撒一层细碎焦炭粉,以作起弧之用。然后在其上放下电极。通电后电弧使焦炭白热,

这时在其上撒入配料,于是配料熔融,并生成液态料水。由此可见,炉子是由电弧发热逐渐转变为熔液的电阻发热。

对于连续作业的电炉来说,在电炉的操作过程中,适时地排出积聚在炉底的硅铁是很重要的。熔融过程中,熔液层的深度可用杆来测量,积聚了需要数量后就必须放料。在出料时需炉中留下少量熔液,使得熔融作用得以在液态闭电弧上重新开始。

电极和炉底炭砖的损耗是一个重要指标。当利用直径约 250mm 的炭素电极时,如果保证电流密度每 1cm^2 不大于 3.5A,这时电极的使用期是 3~4 天,即每 1t 产品需 0.03t 电极。炉衬电极料砖的消耗量大约是每吨产品需 0.03t。

用电弧炉生产莫来石或锆莫来石时,其熔液温度应该是 $2100\sim 2200^\circ\text{C}$,生产刚玉或锆刚玉则需要稍高一些的温度。一般以不超过晶体熔点 $100\sim 150^\circ\text{C}$ 为宜。温度过高会加速物质的挥发。

2. 浇注

浇注就是由熔液制得具有给定尺寸和形状,构造致密、结构均一的制品。

铸件应该尽可能地具有比较准确的尺寸,以使机械加工量达到最小值,因为材料本身硬度很大,极难加工。

铝硅酸盐的浇注比大部分金属的浇注更复杂,因为它是在较高温度下进行的,这会导致熔液更为强烈的冷却和硬化。同时,这些熔液的流动性较小,而由液态变为固态的收缩又超过大部分金属的收缩,例如浇注莫来石时收缩达 13%。由此可见,铝硅酸盐熔液比金属更难注入模子中,并且产生更大的缩孔。当纯氧化铝熔液中加入少量(2%~5%)外加剂时,它的流动性就增大。当加入大量氧化硅时,熔液的粘度就开始增大。温度因素也能很剧烈的改变粘度大小。

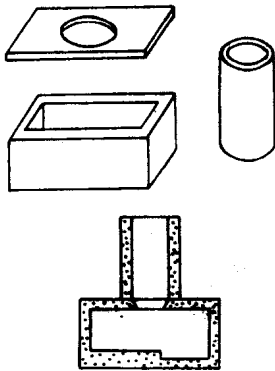


图 1-8 带有“收缩头”的注模
(随同增加铸件保温帽)

生成缩孔是因为注入模中的熔液冷却结晶时体积减小了。因为铸件的外表比它的内部硬化得更快,在最后结晶的内部区域就形成空洞,即缩孔。缩孔的大小大概相当于液态熔液和固态的体积差。实际上缩孔并不是在铸件的正中心生成,而是在接近最后加入的热熔液的地方生成。这是因为,最初在铸件正中心生成的缩孔被位于浇口的过剩的液态熔液所填满。在原则上是可以得到无缩孔的铸件的,如果在硬化过程中给铸件以足够数量的液态熔液的话。所以,在浇注技术中规定加大浇口尺寸,以便保持铸件硬化过程结束前填满缩孔所必需的熔液储量。这样的浇口保温帽称为“收缩头”。带有“收缩头”的注模如图 1-8 所示。

浇注模的简单制造工艺如下:

主要原材料是石英砂,石英砂要预先干燥并筛分,以便除去外来的粗颗粒。用亚硫酸盐纸浆废液作为结合物质,以砂的重量的 5%~7% 加在砂中。混合好的料放在模子箱中,用木槌捣打,然后除去木模,并将砂模送入干燥箱中,以 170°C 干燥 6~12h。

3. 热处理

热处理的目的是制得含有最大量给定的结晶相和最少量玻璃相的铸件,以及使铸件有较好的机械强度和较小的内应力。

对于磨料和散状耐火材料的熔融结晶材料来说,不需要有浇注操作,因此所用的炉子也相对简单。最简单的炉体就是一直径为几米的圆形钢壳桶,不需要任何衬里。按前述的步骤起弧后逐渐加入配料。中心靠近电极的部分充分熔化,而边部的配料不发生熔化,并做为临时炉衬为熔化的部分保温。当中心部分的熔体达到一定温度后,取出电极,将整个炉体移至保温坑内,再使用一个空的钢壳桶重复上述操作。

由于炉内整个熔融部分物质较多,因而含有大量的热量,再加上边部较厚的未熔配料起保温作用以及使用保温坑,使熔体降温缓慢,因此在熔体的中心部分可以得到很粗大的和完好的结晶。这正是制作磨料和散状耐火材料所需要的。待熔体逐渐冷却之后将其从钢壳桶中取出,将边部未熔的和未结晶好的配料重新熔融,结晶完好的核心部位破碎后作为磨料或散状耐火材料的原料。

对于浇注模具内的熔体,在开始变成固态之前,其冷却速度是很大的。但是应该考虑控制其冷却速度,否则会残留太多的玻璃相,并不使制品内产生过大的内应力。热处理可分为两个阶段:结晶和退火。

(1) 结晶原理。

我们知道,促使物质由液相变为固相(在恒定压力下)的因素是在这种转变时的热力学势。在液相和固相之间的这种热能差,只有温度低于熔点时才产生,也就是说在液体过冷时才开始结晶。李特瓦柯夫斯基等通过研究发现,在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 体系内,在结晶温度范围内,当冷却了几度时,晶粒的生成速度就急剧增大,而晶核产生速度则只有过冷了几十度和几百度才大大增加。由此可知,要想得到细晶粒的铸件必须在熔液的过冷温度下。在临界温度所允许的范围内,过冷得越多,所得铸件的晶粒就越细小、越均匀。所谓临界温度这里是指熔体由于过于冷却,粘度增大,而失去了结晶性能,向固体玻璃转化的温度。如果某种熔体晶核大量晶出的温度远远高于其临界温度,那么就比较容易控制其结晶而得到晶粒细小的制品。反之,如果熔体中晶核大量晶出温度接近于临界温度,就很难控制其结晶而得到晶粒细小的制品。

加入少量能减少相间张力的杂质,实际上可以起到类似于熔液过冷作用的效应。当加入可以溶解在液体中的外加物时,表面张力就降低,结果产生结晶中心所需的过冷值减小,具有这样作用的外加物就是“矿化剂”。不溶解在液体中的外加物本身可以直接在低于自发结晶时的过冷作用下开始产生结晶中心,因为在这种情况下,晶核生成所需要的能量较小。

不溶于固相的外加物和表面活化物会沉降在已生成的晶粒的某一界面上,阻止这个界面长大,改变晶粒的形状。这些外加物有时称为“抑制剂”,即结晶缓和剂。

在铸件生成某种粒度的作用方面,浇注前熔液的最初过热值有很大作用。熔液过热能减少它在冷却时单位时间内产生的结晶中心数。因此,在炉中熔液的温度不应该超过保证炉子出空和砂模被注满的最低温度。

由上述情况可见,决定铸件粒度的最重要的因素是冷却速度和熔液的物理化学性质。