

冶金技工学校教学用书

耐火材料生产工艺

冶金工业出版社

175 市
55

冶金技工学校教学用书

耐火材料生产工艺

上海耐火材料厂技工学校 汤长根 编

冶金工业出版社

内 容 提 要

本书共分十一章。主要介绍了耐火材料生产的物理—化学基础、耐火材料的物理—化学性质以及各种耐火材料的生产工艺要点、耐火制品的用途；还介绍了纯氧化物特殊耐火材料、钢铁工业用耐火材料的发展趋向等方面的内容。本书除供教学用书外，还可供耐火材料生产工人、干部阅读。

冶金技工学校教学用书
耐火材料生产工艺
上海耐火材料厂技工学校 汤长根 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 11 1/4 字数 262 千字

1982年2月第一版 1982年2月第一次印刷

印数00,001~8,500册

统一书号：15062·3792 定价0.82元

前 言

本书是根据一九七九年冶金部技工学校教材编写会议制订“技工学校冶金类教学计划”和耐火材料专业的“耐火材料生产工艺课程教学大纲”编写的。

本书内容结合我国耐火材料生产实际，主要叙述耐火材料生产的基本知识、基本工艺；同时，考虑到当前各耐火材料厂技术培训和人员学习的需要，书中增加了大纲以外的“耐火材料生产的物理—化学基础”和“纯氧化物特殊耐火材料”这两部分内容。

本书在编写过程中，西安冶金建筑学院、武汉钢铁学院、洛阳耐火材料厂、武钢耐火材料厂、上海第二耐火材料厂、上海炭素厂等单位提供了许多教学资料和生产技术资料；承蒙冯昆豪、杨元芬等同志审阅初稿。在此，仅向这些单位和同志们表示衷心的感谢。

由于编者水平有限，书中错误和不当之处诚恳地希望广大读者批评指正。

编 者
一九八〇年三月

目 录

绪论	1
第一章 耐火材料生产的物理—化学基础	4
第一节 晶体与非晶体	4
第二节 硅酸盐晶体和熔体	5
第三节 固溶体	8
第四节 分散体系	10
第五节 固相反应与烧结	11
第六节 相律与相图	13
第二章 耐火材料的性质	26
第一节 化学—矿物组成	26
第二节 常温物理性质	27
第三节 高温使用性质	30
第四节 耐火制品外形尺寸的准确性	38
第三章 耐火材料的生产过程	39
第一节 原料加工	39
第二节 泥料的制备	42
第三节 成型	45
第四节 砖坯的干燥	48
第五节 烧成	50
第六节 成品拣选与堆放方法	54
第七节 耐火制品的取样、保管和运输	60
第八节 防尘与除尘	61
第四章 粘土质耐火材料	65
第一节 粘土质制品的分类	65
第二节 制造粘土质制品的物理—化学基础	66
第三节 粘土原料	67
第四节 耐火粘土的工艺性质	68
第五节 粘土质制品的生产工艺	71
第六节 粘土质制品的使用	83
第七节 粘土—石墨制品	87
第五章 高铝质耐火材料	90
第一节 高铝质耐火材料的基本特性	90
第二节 高铝原料	91
第三节 高铝质制品的生产工艺	94
第四节 高铝质制品的用途	98
第五节 不烧高铝质滑动水口制品的制造	98
第六章 硅质耐火材料	103
第一节 硅砖生产的物理—化学原理	103

第二节	硅石原料	106
第三节	硅砖的生产工艺	108
第四节	硅砖的使用	115
第七章	镁质耐火材料	117
第一节	镁质原料	117
第二节	镁砖的制造及应用	120
第三节	镁铝砖的制造及应用	123
第四节	冶金镁砂	125
第八章	半硅质、炭质和轻质耐火材料	127
第一节	半硅质耐火材料	127
第二节	炭质耐火材料	128
第三节	轻质耐火材料	131
第九章	不定形耐火材料	136
第一节	耐火混凝土	136
第二节	可塑料	146
第三节	捣打料、喷涂料和投射料	148
第四节	耐火泥	149
第十章	纯氧化物特殊耐火材料	153
第一节	一般工艺过程	153
第二节	氧化铝制品	155
第三节	石英玻璃烧结制品	158
第四节	氧化锆制品	159
第十一章	钢铁工业用耐火材料的发展趋向	161
第一节	炼铁用耐火材料	161
第二节	炼钢用耐火材料	162
第三节	盛钢桶和连续铸钢用耐火材料	164
第四节	轧钢和热处理用耐火材料	169

绪 论

一、耐火材料的定义

耐火材料是指耐火度不低于 1580°C 的材料。一般指无机非金属材料制品，也包括天然矿物和岩石。

耐火材料主要应用于冶金工业(炼铁、炼钢、轧钢、有色金属冶炼、炼焦)，以及硅酸盐、化工、机械、动力等工业部门用的炉窑等热工设备；也是某些高温容器或设备，以及近代尖端工业(火箭、热核反应堆等)不可缺少的耐高温材料或零件。

由于耐火材料长期使用于各种不同加热条件的高温设备，因此耐火材料必须具有以下主要性能：

1) 高的耐火度。现代工业窑炉的工作温度一般介于 $1000\sim 1800^{\circ}\text{C}$ 之间，因此，耐火材料首先要具有在此温度下不易熔化的性能。

2) 良好的荷重软化温度。大多数耐火材料的熔化温度都超过 $1650\sim 1700^{\circ}\text{C}$ ，但是它们在达到熔化温度前就开始变形(软化)，失去其结构强度。因此，耐火材料不仅要有高的熔化温度，而且还应具有在受到高温荷重的条件下而不发生变形的性能。

3) 高温时体积稳定性。耐火材料在高温条件下使用时，由于材料内部的物理化学反应，体积发生变化。大部分耐火材料的体积变化是收缩，但也有少数耐火材料发生膨胀。如果这种体积变化超出一定范围，就会引起炉体结构的损坏。因此，要求耐火材料在使用温度范围内具有良好的高温体积稳定性。

4) 热稳定性。在间断式作业的窑炉中，当温度急剧变化或各部位砌砖体受热不均匀时，砌砖体内部会产生应力而使材料开裂、剥落，造成炉体损坏。耐火材料应具有能承受炉温的急剧变化和波动而不致开裂的性能——热稳定性。

5) 良好的抗渣性。耐火材料在使用过程中，常常因受与其接触的燃料灰、炉尘、熔融炉渣及熔融金属等的侵蚀作用而被损坏。因此，耐火材料必须具有强的抵抗这种蚀损的性能。

此外，还要求耐火材料具有一定的耐磨性，以及外形和尺寸准确。在某些特殊使用条件下，还要求耐火材料具有一定的透气性、导热性、导电性和硬度等。

但是，直到现在为止，尚未发现一种能同时满足上述所有的性能要求和能适用于任何场合的耐火材料。因此，在使用耐火材料时，只能根据使用场合最主要的使用要求，以及各种耐火材料所具有的特性来合理选择。

二、耐火材料工业在国民经济中的作用

耐火材料工业，随着我国工业，特别是冶金工业的发展，日益显示出它在国民经济中的重要作用。对于一般工业国家，用于冶金工业(焦炉、高炉、热风炉、平炉、转炉、电炉以及轧钢、锻造和热处理用的加热炉、均热炉等)的耐火材料，约占其总产量的 $60\sim 70\%$ 。因此，冶金工业的发展促进了耐火材料工业的发展。同时，耐火材料工业中的新成就，又为冶金工业的技术发展提供了条件。

另外，近代科学技术的发展(如原子能工业和宇航技术等)，又要求发展特殊的高级

耐火材料和不断扩大耐火材料的新品种。

总之，国民经济的许多部门，如冶金、机械、化学、硅酸盐、交通运输，以及国防工业等都与耐火材料有着密切的关系。今后，随着我国现代化科学技术的发展，对耐火材料工业必将提出更高的要求。

三、我国的耐火材料工业

我国素以发明和制造瓷器而闻名于世界，被誉为陶瓷的祖国。从考古发掘出来的殷商陶俑表明，远在三千多年前我们的祖先就掌握了陶器的制造方法，而在公元前就会制造瓷器。当时烧制陶瓷用的匣钵和窑炉衬砖就是一种粘土质耐火材料。可见在那时已会制造耐火材料并首先应用于陶瓷工业了。然而，由于长期的封建统治，特别是近百年来帝国主义的侵入和反动统治者的腐败无能，我国耐火材料工业和其他工业部门一样长期处于落后状态。因此，解放前我国冶金工业，甚至连一般锅炉用耐火材料也靠从国外进口。

新中国成立后，随着冶金工业的发展，耐火材料工业也得到了很大的发展，新建、改建和扩建了很多耐火材料厂，根据使用需要和原料情况，进行了合理布署。耐火材料的生产技术水平也有了很大提高，普遍采用了各种机械化生产设备，如球磨机、筒磨机、摩擦压砖机、杠杆压砖机和液压机等；在烧成方面已广泛地应用隧道窑；砖坯的干燥也已普遍实现隧道化。

解放以来，我国耐火材料工业不但在产量上增长很快，而且掌握和生产了过去所不能制造的许多品种，特别是对于钢铁工业具有很大意义的碱性耐火材料、硅质耐火材料和高铝质制品等。高级耐火制品的新品种（如熔铸耐火材料和特殊耐火材料等）也不断出现，彻底改变了耐火材料从国外进口的落后局面。

近年来，为了进一步提高耐火材料质量，不断改善生产条件，耐火材料工业中的新工艺，新技术获得了广泛应用，如根据不同耐火材料的生产和使用特点，推广使用熔铸、振动、投射、机械捣打和复合成型等新工艺。在耐火材料生产过程中，物料的风动输送、电子秤自动配料、等静压成型和大型制品及特殊制品的远红外线干燥等新技术也已得到应用。

但是，目前我国耐火材料工业与工业发达的国家相比，还存在着很大差距，这一差距突出地表现为我国耐火材料的综合消耗大，耐火材料的质量、品种不能满足近代工业技术发展的需要。因此，我国耐火材料工业必须进一步提高产品质量和不断扩大耐火材料品种，以适应工业技术，特别是冶金技术发展的需要。此外，为了不断提高劳动生产率和稳定耐火材料生产工艺，还将在目前生产工艺大部分已经机械化的基础上实现单机自动化和逐步达到全自动化。

四、耐火材料的分类

耐火材料的种类繁多，在耐火材料生产和使用中，鉴于某种需要，而采取了与此相应的分类方法。目前耐火材料的分类方法大致有以下几种：

1) 按耐火度可分为1580~1770°C普通耐火材料；1770~2000°C高级耐火材料；2000~3000°C特级耐火材料；大于3000°C超级耐火材料。

2) 按形状和尺寸可分为标型、普型、异型、特型和超特型制品。

3) 按成型工艺可分为天然岩石切锯、泥浆浇注、可塑成型、半干成型和振动、捣打、熔铸成型等制品。

4) 按烧成工艺可分为烧成制品、不烧制品和熔铸制品等。

5) 按化学—矿物组成可分为硅酸铝制品(粘土砖、高铝砖、半硅砖); 硅质制品(硅砖、熔融石英烧结制品); 镁质制品(镁砖、镁铝砖、镁铬砖等); 炭质制品(炭砖、石墨砖等); 白云石制品; 锆英石制品; 特殊耐火材料制品(高纯氧化物制品、难熔化合物制品和高温复合材料)等。

耐火材料除上述几种分类方法外, 还可以用其他方法进行分类。例如: 按用途可以分为高炉砖、焦炉砖和铸锭用砖等; 按生产工艺和使用时施工特点又可分为定形制品和不定形耐火材料。

在耐火材料的全部分类方法中, 以化学—矿物组成为基础的分类方法为最重要, 因为这种分类方法反映了各种耐火材料的本质和特性。

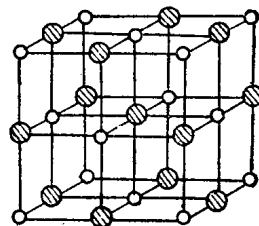
为了便于对耐火材料进行系统的研究、生产和合理选用, 对耐火材料进行科学的分类是必要的。今后, 随着耐火材料工业科学理论和生产技术的不断发展, 以及耐火材料新品种的不断出现, 将使目前采用的耐火材料分类方法进一步得到补充和完善。

第一章 耐火材料生产的物理—化学基础

第一节 晶体与非晶体

固体物质可以分为两类：晶体与非晶体。常见的物质中，如食盐、明矾等是晶体，而玻璃、橡胶，沥青等则通常都为非晶体。晶体与非晶体间的区别，主要表现在如下几方面：

1) 晶体具有规则的几何外形。组成晶体的质点有规则地排列在空间的一定点上，形成空间格子（晶格），如食盐（NaCl）是晶体，其中钠离子和氯离子按一定规则排列成具有规则的立方体形，如图 1-1 所示。而非晶体则没有规则的外形。因为在非晶体内质点的排列是不整齐的和无规则的。



● = Cl ○ = Na

图 1-1 NaCl 的晶体结构

2) 晶体具有固定的熔点。晶体在加热过程中，当达到某一温度（熔点）时开始熔化，但在晶体物质没有全部熔化以前，继续加热，温度不再上升，这时所供给的热量都用于使晶体从固体变为液体；当晶体全部熔化后，温度才继续上升。晶体从溶液凝固成固体的过程中，也同样有一定的凝固温度（凝固点）。而非晶体物质在加热或冷却时则并不如此。当加热时，它们随着温度的升高逐渐变软，开始流动，最后完全变成液体。非晶体溶液也是逐渐由冷却过渡到固体的。上述现象具体表现为晶体的熔融或冷却曲线呈阶梯状，而非晶体则是均匀的，如图 1-2 所示。

3) 晶体具有各向异性现象。晶体在各个方向上的性质，如硬度、导热性、光的折射率等随晶体方向的不同而不同。例如，云母晶体的形状呈薄片状，沿着薄片方向的面极易分开，而其他方向就困难得多了；又如在云母片上涂一层石蜡，用一根炽热针的尖端接触蜡层，其熔化结果呈椭圆形（图 1-3 a）。这说明云母片在不同方向上的导热性能是不一样的。若改用玻璃片做上述熔蜡试验时，蜡的熔化结果呈圆形（图 1-3 b）。这说明玻璃片在不同方向上的导热性能是一致的。

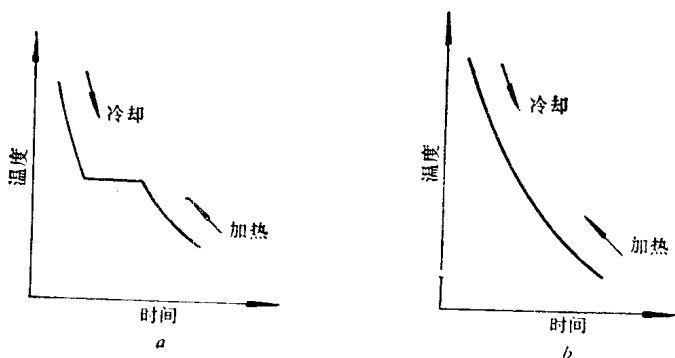


图 1-2 晶体和非晶体物质的熔融或冷却曲线
a—晶体物质；b—非晶体物质

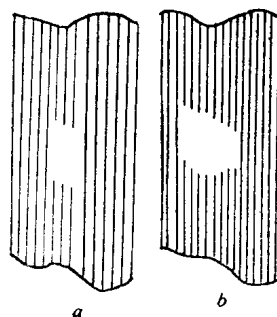
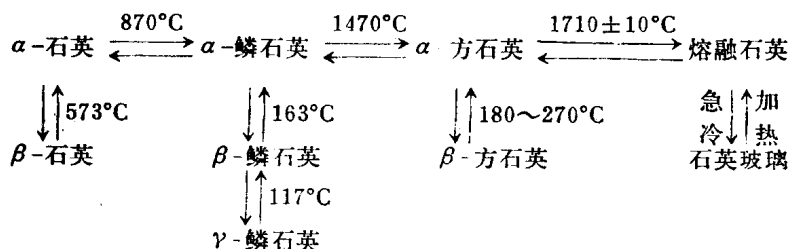


图 1-3 云母片和玻璃片的导热特性
a—云母片；b—玻璃片

晶体不但具有区别于非晶体的上述特性，而且还具有一些其他重要性质，例如，晶体具有同质多晶和类质同晶现象，以及晶体中质点存在着热振动现象等。

所谓同质多晶就是指化学成分相同的物质，由于条件不同，可以形成几种不同构造和性能的晶体。例如，生产硅质耐火材料用的原料硅石，尽管它的化学成分不变，均为 SiO_2 ，但在不同温度条件下，可以转变为不同结构和性能的石英晶体。



在上述石英转化过程中，横向箭头表示缓慢地、仅在一定条件下进行可逆地转化的方向，实际上可以认为是不可逆的。纵向箭头表示加热和冷却时的快速转化方向，其转化是可逆的。石英的实际转化情况远比上述表示的要复杂得多。

晶体的类质同晶现象在自然界也普遍存在着，如氯化钾（ KCl ）和溴化钾（ KBr ），虽然它们是两种不同物质，但它们却具有相同的晶体结构类型——氯化钠结构类型。

晶体中的热振动现象就是指构成晶体的质点，在晶体中总是处于运动状态。产生这种现象的原因前面已经讲过，晶体中的质点是有规则地排列成为空间格子形式。格子结构上的质点之间存在着相互作用力，晶体之所以具有一定的结构形状，是因为组成晶体的质点之间的引力和斥力达到平衡的缘故。但是，通常晶体总是处于绝对温度不等于零的情况下，同时，也可能受到一些外力的作用，这些都将使组成晶体的质点不能稳定在平衡位置上静止不动，而总是在其平衡位置附近作不停的热振动。这种现象说明了晶体具有一定的内能。但对于某一种物质而言，其处于晶体状态时比处于非晶体状态时的内能要小，即晶体状态具有最小的内能。

晶体中质点的热振动剧烈程度与温度有关，在较低温度下，晶体质点只在平衡位置附近作微振动，但当温度升高时，质点的运动就加剧，并使其中少数质点获得较大的能量，可以摆脱周围质点作用力的束缚而离开原来有规则排列的平衡位置，而在晶格中运动。这就使晶格中出现由于质点热运动所造成的缺陷。当温度更高时，质点的运动更剧烈，以致质点之间有规则的排列被破坏，这时晶体便发生熔融而转变为液体。

晶体中质点的热振动，是运动着的物质所固有的本性，也是晶体物质所具有的其他一系列性质的基础，如缺陷形式、质点的扩散、热膨胀、热传导，以及物态的变化。

第二节 硅酸盐晶体和熔体

硅酸盐化合物在耐火材料生产中占有很大的比重，组成耐火材料的原料和制品的物质多数是硅酸盐晶体，如高岭石（ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、叶蜡石（ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）、石英（ SiO_2 ）、莫来石（ $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ）和镁橄榄石（ $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ）等。

一、硅酸盐晶体

硅酸盐晶体属于离子晶体，其结晶形状是由组成晶体物质的带电质点（离子）依靠不同电荷离子间的静电引力与相同电荷离子间的斥力达到平衡而造成的。

在硅酸盐晶体中，硅原子总是被四个氧原子包围着。因此，硅氧四面体是硅酸盐晶体的基本结构单元。由于 Si^{4+} 离子与 O^{2-} 离子之间的结合非常牢固，因此使大部分硅酸盐物质具有很大的硬性和难熔性等特征。

硅氧四面体的存在形式，可以是单个独立的或是由 2 个、3 个、4 个以及 6 个组成基团，或是无尽止的连结。络合物中各个硅氧四面体之间的键，是通过共用氧离子形成的，而络合物之间则通过金属离子 Na^{1+} 、 K^{1+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 或 $(\text{OH})^{1-}$ 等来形成的。



图 1-4 $(\text{SiO}_4)^{4-}$ 的独立结构
●硅；○氧

根据硅氧四面体相互结合的形式不同，硅酸盐晶体结构可分为如下几个基本类型。

1) 独立硅氧四面体的结构 (图1-4)。在这种结构类型的硅酸盐晶体中，硅氧四面体由其他离子将它们连结起来。属于这类结构的有正硅酸盐，如镁橄榄石、钙镁橄榄石，以及铝硅酸盐，如硅线石、莫来石等。

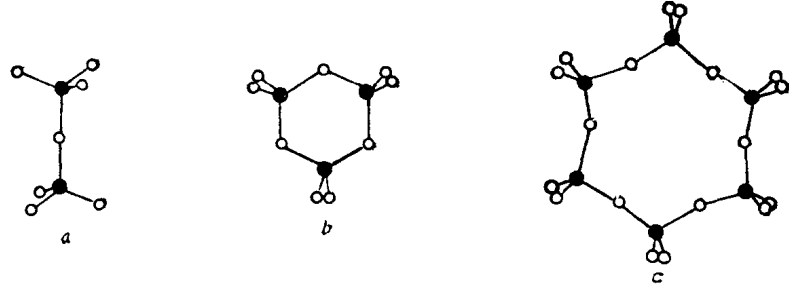


图 1-5 硅氧四面体连成为独立基团的结构
a— $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ 的独立基团； b— $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$ 的独立基团； c— $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$ 的独立基团

2) 由 2 个、3 个、4 个或 6 个硅氧四面体连成为独立基团的结构 (图1-5)。属于这种结构形式的通用矿物不多。绿宝石 ($3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) 是基本单元为 $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$ 基团的典型例子。在这里，各个基团之间靠 Be^{2+} 和 Al^{3+} 离子来连结。

3) 无尽止的链状结构 (图1-6) 和带状结构 (图 1-7)。属于链状结构的 如偏硅酸盐的辉石；属于带状结构的如角闪石等。

4) 层状结构 (图1-8)。属于这类结构的硅酸盐有高岭石、云母和滑石等。

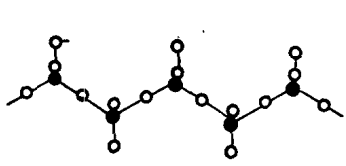


图 1-6 $(\text{SiO}_3)^{2-}$ 的链状结构

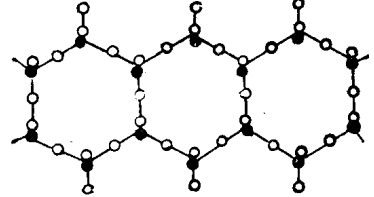


图 1-7 $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}$ 的带状结构

5) 架状结构 (图1-9)。属于这类结构的硅酸盐有 SiO_2 晶体 (石英、磷石英和方石英) 及许多铝硅酸盐，如长石等。

二、硅酸盐熔体

硅酸盐物质的熔体，是由一种硅酸盐晶体物质加热至它的熔点或有几种硅酸盐晶体物质加热至它们的低共熔点温度以上时熔融而成，或者由硅酸盐玻璃体加热熔化而成。

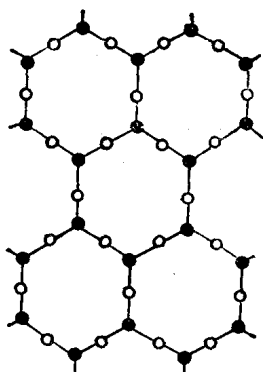


图 1-8 层状结构

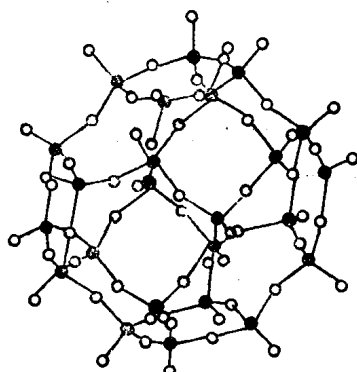


图 1-9 架状结构

硅酸盐纯物质的熔点比较高，如 SiO_2 的熔点 1713°C ， $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ 的熔点 1890°C ；但由几种物质也能形成熔点较低的熔体，如 Al_2O_3 、 SiO_2 系统的低共熔点则为 1545°C 。

1. 硅酸盐熔体的生成

对硅酸盐纯物质晶体来说，当加热至它们的熔点温度时，便发生熔融而变为熔体；但多组分硅酸盐物质的晶体混合物在生成硅酸盐熔体时，通常存在着熔融和溶解两个过程。耐火材料多属于多组分物料，它在高温下生成硅酸盐熔体时，多数属于后者情况。

晶体物质熔融的实质是晶体质点在高温下获得了足够的能量，克服周围质点作用力的束缚而脱离晶格，从而使晶体物质由固体变为液体状态。

晶体的熔融总是从表面开始，先形成的熔体包围在晶体颗粒的周围，随着温度的升高和加热时间的延长，热量通过包围在晶体周围的熔体层传给晶体，熔化层不断增厚，最后使晶体全部变为熔体。

在硅酸盐晶体熔融过程中，由于硅酸盐物质熔化层的粘度很大，流动性差，熔体质点的热运动和扩散受到限制，所以要使硅酸盐物质完全被熔融，通常须加热至超过硅酸盐物质的熔点或低共熔点温度，即所谓“过热”现象。

晶体物质的熔融速度除了与物质性质和加热温度有关外，还与物料的颗粒大小有关系。一般说，细颗粒物料的熔融速度较同材质粗颗粒物料快些。

多组分硅酸盐物质的晶体混合物生成熔体的过程较单一组分晶体物质为复杂。多组分物料在加热过程中，某些低熔物在较低温度下首先熔融，或者是达到某几种组分的低共熔点温度后就开始出现熔体。这时，熔点较高的晶体，就会一方面进行熔融，另一方面又进行溶解。

溶解是指溶质溶解于溶剂之中形成溶液的过程。当溶液达到饱和状态后，溶质就不能再溶解了。所以，对于单一组分的晶体来说，部分熔融所形成的溶液可以看成是该晶体的饱和溶液。因此说，单一晶体只存在熔融过程，而不存在溶解过程。但对于多组分晶体混合物来说，则可以同时存在着熔融和溶解两个过程。例如，硅砖在烧成过程中出现熔体以后，熔点较高的石英颗粒就会溶解于熔体之中。

晶体的溶解过程也是从晶体表面开始的，然后在晶体和溶液之间的接触面上不断进

行。晶体溶解过程的实质是质点的扩散，在溶解过程中，晶体表面的质点不断被熔体溶解而扩散到熔体中去，而熔体的质点也向晶体内部扩散。晶体在熔体中的溶解速度与晶体同熔体的接触面积大小直接有关，物料越细，接触面积就越大，晶体在熔体中的溶解速度也就越快。此外，晶体在熔体中的溶解速度也与熔体粘度、加热温度及熔体的饱和程度等因素有关。

硅酸盐熔体是一种在高温下的液体，并具有液体的某些特殊性质，如表面张力、湿润现象和粘性等。

2. 硅酸盐熔体的冷却结晶及玻璃体的形成

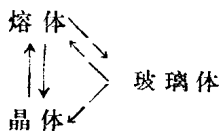
将高温硅酸盐熔体缓慢冷却时，就会转变为硅酸盐晶体。硅酸盐晶体的结晶过程中，首先在缓慢冷却的熔体中形成结晶中心（称作晶核），然后质点按一定规则在晶核周围排列长大成为晶体。

但是，当熔体快速冷却时，很快通过晶核形成和晶体长大的温度区域（即过冷），则熔体可以部分或完全失去结晶能力。这是因为“过冷”使熔体的粘度大大增加，阻碍了质点在熔体内运动，也就是说阻碍了质点进行有规则的排列。当温度继续下降时，熔体便变成机械固体，即形成玻璃体。玻璃体具有非晶体物质的一般性质。

从能量观点来看，晶体较玻璃体具有较低的内能。当熔体温度降低至结晶温度时，熔体进行结晶，使原来热运动比较剧烈的质点被束缚在一定位置上作不大的热振动，也就是由原来具有较高能量（内能）的状态变为最低能量的状态，熔体在结晶过程中释放出全部多余的能量（称之为结晶热，在数值上等于熔融热）而成为结晶状态。因此，晶体是最稳定的状态（即内能最低）。

然而，当硅酸盐熔体快速冷却时，由于部分或全部不能结晶而变为玻璃体状态，所以不能全部放出多余的能量。因而，玻璃体较晶体具有较高的内能。

物质总存在着由高能量状态向低能量状态转化的自然趋势，因为玻璃体在一定条件下还可能结晶，使内能下降，所以玻璃体是一种不稳定的或称介稳定状态的物质。玻璃体、晶体和熔体三者之间的转变关系可以表示如下：熔体与晶体、熔体与玻璃体之间的转变是可逆的，而晶体与玻璃体之间的转变是不可逆的。



第三节 固 溶 体

固溶体是一种晶体的质点溶入另一种晶体的结构中，而不影响其晶格类型的变化，这种新形成的固态物质称为固溶体（固体溶液）。它与普通液态的溶液或熔体相类似，只不过溶剂是固态物质而已，而其中被溶解的物质（溶质）则可以是固体、液体或气体。例如，方镁石（ MgO ）与方铁矿（ FeO ），正离子 Mg^{2+} 与 Fe^{2+} 可以互相置换，形成新的化合物（ $\text{Mg}\cdot\text{Fe}$ ） O 或（ $\text{Fe}\cdot\text{Mg}$ ） O 。新化合物分子式中，通常将正离子含量高的元素写在前面。按晶体质点相互溶解的能力以及固溶体的形成方式，固溶体可分为如下几种类型。

1) 按晶体质点相互溶解的能力不同，可以分为连续固溶体和有限固溶体。

连续固溶体——由两种或两种以上结晶构造相似的固态物质，其晶体质点可以以任何比例替换而形成的新物质，称为连续固溶体。例如，方镁石 (MgO) 与方铁矿 (FeO)，菱镁矿 (MgCO_3) 与菱铁矿 (FeCO_3) 和镁橄榄石 $\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)$ 与铁橄榄石 $\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)$ 等，这些矿物晶体中的 Mg 与 Fe 可以以任意比例相互替换而形成连续固溶体。

有限固溶体——这种固溶体是由两种类质同晶物质，只能在有限范围内进行晶体质点替换而形成的新物质。例如，方解石 (CaCO_3) 与菱锰矿 (MnCO_3)，其中 Mn 仅能有限地替换 Ca ，故仅能形成锰方解石 $(\text{Ca} \cdot \text{Mn})\text{CO}_3$ 。

2) 按固溶体的形成方式，可以分为置换固溶体、侵入固溶体和缺位固溶体。

置换固溶体——这种固溶体是由类质同晶物质的晶体质点替换所形成的固溶体。连续固溶体和有限固溶体都属于置换固溶体。

侵入固溶体——这类固溶体是一种晶体质点（溶质）侵入至另一种晶体（溶剂）晶格的原子或离子的间隙之中所形成的固溶体，这种固溶体又被称为嵌入固溶体或间隙固溶体。侵入固溶体的形成，只有当两种晶体的原子或离子的大小相差很大时，才有可能。

缺位固溶体——晶体间的质点相互替代时，如果进入晶格的质点数比取代出来的质点少，则此时形成的固溶体称为缺位固溶体。例如， $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中的 Al^{3+} 离子被 TiO_2 的 Ti^{4+} 离子取代时，为了维持电价平衡，必须进入 3 个 Ti^{4+} 而取代出 4 个 Al^{3+} ，这时进入 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶格的质点就少了一个，使 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶格出现一个空位，形成缺位固溶体。

在耐火材料生产中加入一定量添加物，使晶体物质形成固溶体主要有两方面作用：一方面是活化晶格。当晶体的空间晶格构造中溶入其他质点形成各种固溶体时，往往会引起晶格的扭曲、变形以及产生缺陷，破坏原来晶体稳定的平衡结构，使晶体质点具有较大的可以活动的能量，也就是说，晶格内的质点就容易发生移动，这一现象就称为晶格被活化。晶格的活化有利于固态物质之间进行反应，有利于烧结过程的进行，对耐火材料的生产具有重要的意义。例如， Al_2O_3 的熔点很高（达 2050°C ）， Al_2O_3 含量很高的矾土原料或高铝制品、刚玉制品的烧结很困难，如果在配料时加入少量（1~2%）的 TiO_2 与 Al_2O_3 形成缺位固溶体，活化 Al_2O_3 晶格，就可以大大降低高铝制品或刚玉制品的烧结温度。又如在硅砖生产中一般都加入矿化剂——铁鳞。加入硅砖泥料内的铁鳞，除了能使砖坯在较低温度下形成低粘度适量的熔体溶解石英外，铁鳞中的 Fe^{2+} 离子还能置换 SiO_2 中的 Si^{4+} 离子而形成固溶体活化 SiO_2 晶格，有利于 SiO_2 的溶解，以便加速形成硅氧饱和溶液的过程，促进硅砖烧成过程中石英的转化，另一方面是稳定晶格。固溶体的形成总的来说都起着活化晶格的作用，但对于一些容易发生多晶转变的晶体来说，在某一个温度下它就要从一种晶型转变为另一种晶型，这时，如果使某种外加物质和它形成固溶体，就可以阻碍或抑制它的多晶转变的进行。因为这时晶体需要有很大的能量来排除外来物质的质点，才能实现其本身晶型的转变。所以说，由于固溶体的形成使晶型转变难以进行，也就是稳定了原来晶体的晶格。当然，这种稳定是针对晶体不易发生晶型转变而言的，而相对于原来完整的晶格来说，生成固溶体仍将对晶体晶格起了活化的作用。例如，制造稳定性白云石耐火材料时，为了防止游离 CaO 水化，通常在配料时加入一定数量的橄榄石，蛇纹石或硅石，使在高温下与游离 CaO 形成化合物，但在这些化合物中有的会发生多晶转化，如 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 有 α 、 β 、 γ 三种晶型，当 $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 自高温状态冷却时，通常将转变为 $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 而发生很大的体积膨胀（约 10%），以致使砖坯粉化。为了防止 $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 的晶型转变，一

般还在砖料内加入1~1.5% P_2O_5 (以磷灰石的形式加入) 作为稳定剂, 在高温下使 $\beta-2CaO \cdot SiO_2$ 与 P_2O_5 形成固溶体, 从而阻止 $\beta-2CaO \cdot SiO_2$ 冷却时的晶型转变。

第四节 分散体系

分散体系是物质以微粒分散在另一种物质中的通称。其中, 分散物质称为分散相; 包围在分散相颗粒周围的而且是单一的物质称为分散介质。

由于物质分散程度的不同, 分散体系可以分为胶体分散体系 (颗粒介于 100~1 毫微米^①之间) 和粗分散体系 (颗粒大于100毫微米)。当分散物质的颗粒小于1毫微米时, 分散体系已处于分子或离子的分散状态, 这样的分散体系是完全单一的, 属于真溶液类。

一、胶体体系

胶体体系中物质的微粒很小, 它有特别发达的比表面和很大的比表面能储量。这个特点决定了胶体体系具有某些极为重要的性质。例如, 高度的吸附能力以及聚结不稳定性, 即在外界条件影响下, 它的颗粒能合并, 以至发生聚沉现象。

由固体分散相和液体分散介质组成的胶体溶液 (统称溶胶), 根据它的分散相和分散介质之间的关系, 可以分为两类:

1) 憎液胶体。在分散相颗粒的周围不形成分散介质的溶合薄膜, 如金、银等的溶胶。

2) 亲液胶体。分散介质在胶体颗粒的周围形成溶合薄膜, 如硅酸溶胶。

溶胶颗粒的表面吸附有离子, 所吸离子的种类同分散介质的性质有关。胶体颗粒吸附离子后, 它的表面就带有电荷, 带着同号电荷的各个胶体颗粒, 由电荷产生的排斥力阻碍着颗粒相互粘结, 使得憎液溶胶稳定。将电解质加入溶胶中, 能使胶体颗粒失去电荷, 互相粘结并聚沉。聚沉后的憎液胶体是紧密结构的粘合颗粒, 它不能恢复为溶胶状态。

亲液溶胶中的胶体颗粒, 它的表面有溶剂分子组成的薄膜, 聚沉后形成的沉淀物较为松软, 能使它恢复为溶胶状态。它的稳定性是依靠溶合薄膜的存在以及颗粒表面电荷的作用。电解质对它的作用不如对憎液溶胶那样敏感, 但当电解质在溶液中的浓度相当大时, 也将引起聚沉现象。它含有大量分散介质, 但仍保持固体状态 (称为凝胶或冻) 的性质。

二、粗分散体系

在耐火材料生产中, 常见的粗分散体系有:

1) 由固体分散相和液体分散介质组成的体系称悬浮体, 例如泥浆。

2) 由几种分散固体所组成的混合物。

悬浮体的颗粒能够吸附溶液中电解质的离子、物质的分子和胶体颗粒形成保护层, 使得体系具有稳定性。当吸附能够水化的分子时, 悬浮体的稳定性是由颗粒周围形成的溶合薄膜所造成。所以, 悬浮体和溶胶之间有着许多共同特征, 悬浮体的颗粒越细, 则它越接近胶体。悬浮体与溶胶之间的不同特征主要是悬浮体有分层和分离的能力。悬浮体在静置时, 比重较介质为大的分散相颗粒就要下沉, 它的沉降速度同分散介质的粘度和密度、分散相颗粒的大小和密度之间有着一定的关系。分散介质的粘度和密度越小 (或分散相的颗粒和密度越大), 分散相颗粒在悬浮体中的沉降速度就越快, 反之, 则就越慢。

^① 1 毫微米等于 10^{-7} 厘米。

由几种分散固体小颗粒组成的混合物，其中每一组分是完全独立的，并保持它原有的性质，而且都可以用某种机械方法，如筛分法、空气分离法和沉淀淘洗法等与其他组分分开。

在耐火材料生产中，常见的粗分散体系还有：

- 1) 由液体和气体组成的泡沫。
- 2) 由固体、液体和气体组成的可塑软泥。
- 3) 由固体、熔体和气体组成的受热制品。

三、分散体系理论在耐火材料生产中的应用

制造耐火制品用的各种粉料，主要由大于胶体颗粒的颗粒所组成，其中只有一小部分属于胶体颗粒。在耐火材料工业中，使用得最多最广的粘土原料，就是由粗分散颗粒和胶体分散颗粒所组成。粘土矿物本身，则是胶体分散颗粒与水及其他某些液体混合时能在表面形成溶合薄膜，并有比较敏感的电解质效应。

实验证明，物质的性质会随分散度的改变而逐渐改变。如果分散度的改变使得分散体系由一类转为另一类时，物质的性质将发生剧变。例如，许多耐火材料原料，如硅石、硬质粘土、金刚砂和高铝原料等，在粗分散状态是没有可塑性的，但当粉碎到细分散状态时，则能与水形成可塑性泥团。又如在耐火材料生产中，砖料中尘粉状细物料的烧结能力，远较粗颗粒的同类物料强得多。其他如同一种物料，当其分散程度不同时，它们的耐火度相差可达 100°C 或更高。由此可知，耐火制品砖料的分散度改变时，砖料的可塑性、结合性、烧结性以及耐火度等也将发生改变。

分散介质也是影响物料性质的重要因素。在耐火材料制造中，砖料和砖坯的分散介质通常是水和空气。水和空气两者以不同的作用影响着砖料的粉碎性能、可塑性、结合性以及成型和干燥性能。砖坯加热到高温时，分散介质是溶液和气相。气相使砖坯难于烧结，但能促使砖坯中的有机物等进行氧化和分解；溶液则促使砖坯进行烧结。在耐火制品中，分散介质是玻璃相和气相，它们对制品的物理—化学性质也起着全然不同的作用。

第五节 固相反应与烧结

固相反应是指在加热状态下，不同固态物质之间的相互反应。最简单的固相反应是 $A + B \rightarrow AB$ 的合成反应。A和B可以是元素，也可以是化合物（如各种氧化物）。在耐火材料生产中，固相反应是很普遍的。例如，氧化铝（ Al_2O_3 ）和二氧化硅（ SiO_2 ）在高温下生成莫来石的合成反应，以及氧化镁（ MgO ）和氧化铝（ Al_2O_3 ）在高温下合成镁铝尖晶石的合成反应等。

一、固相反应的原理

前面已经讲过，组成晶体物质的质点总是处于不停顿的热振动状态，而且随着温度升高振动加剧。当其中某些质点在获得了足够的能量之后，就可以克服周围质点对它的束缚而产生移动，即形成晶体的缺陷（或空位）。

既然晶体内部存在着缺陷，晶体中的质点又是可以移动的，而且这种移动又随着温度的提高而加快，则不难理解，当晶体的质点取得了进行位移所必须的能量（称活化能）之后，就可以克服周围质点的作用，在晶体内部质点之间进行位置交换，即进行内扩散。根据晶体质点活化能大小不同，质点可以扩散到晶体表面，也可以扩散到相互间接触的另一