

耐火材料生产

冶金生产技术丛书

耐火材料生产

鞍山钢铁学院耐火材料教研室 编

冶金工业出版社

冶金生产技术丛书
耐火材料生产
鞍山钢铁学院耐火材料教研室 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

*

850×1168 1/32 印张 12 7/8 字数 339 千字

1981年2月第一版 1981年2月第一次印刷

印数00,001~4,600册

统一书号: 15062·3631 定价 1.25 元

前 言

为了适应耐火材料工业发展的需要，在总结我国建国三十年来耐火材料生产实践经验的基础上，我们编写了这本《耐火材料生产》。

本书较系统地叙述了冶金工业用耐火材料的生产工艺。着重介绍了耐火材料的主要性质及其检验方法、生产工艺及各工序的操作技术，以及硅酸铝质、硅质、碱性耐火材料和不定形耐火材料的生产工艺要点及其基础理论知识。

本书通俗易懂，可作为青年工人自学读物，也可供从事耐火材料工作的技术人员及高等院校学生学习参考。

本书是由鞍山钢铁学院徐天佑同志主编，其中，绪论、第一、二、三、七章及第五章的镁质耐火材料部分由徐天佑同志执笔；第四、六两章及第五章的白云石质和镁橄榄石质耐火材料由王维邦同志执笔；第八、十两章由窦叔菊同志执笔；第九章由刘亚芝同志执笔。在编写过程中，得到了洛阳耐火材料研究所、鞍钢耐火厂、鞍山焦耐院、鞍钢大石桥镁矿、洛阳耐火材料厂及武汉钢铁学院耐火材料教研室等兄弟单位的大力支持，在此表示感谢。

由于编者对我国耐火材料的生产、科研等发展情况了解得不够全面，书中一定会有错误与不妥之处，诚恳地希望读者提出批评和指正。

编 者

1979年10月

目 录

前言

绪论	1
----	---

第一章 耐火材料的性质和检验方法	5
------------------	---

一、化学矿物组成	5
二、组织结构	7
三、力学性质	15
四、热学性质	20
五、高温性质	26

第二章 耐火材料的生产过程	43
---------------	----

一、原料的煅烧	43
二、原料的加工	48
三、砖料的制备	61
四、成型	70
五、砖坯的干燥	79
六、烧成	81

第三章 硅酸铝质耐火材料	96
--------------	----

一、粘土质耐火材料	98
二、半硅质耐火材料	134
三、高铝质耐火材料	137

第四章 硅质耐火材料	164
------------	-----

一、 SiO_2 的同质多晶转变	164
二、硅石原料	168
三、生产流程及工艺要点	172
四、硅砖的性质	189
五、高密度高导热性硅砖	190

第五章 碱性耐火材料	192
------------	-----

一、镁质耐火材料	192
二、白云石耐火材料	245

三、镁橄榄石质耐火材料	280
第六章 含碳耐火材料	285
一、碳质耐火材料(碳砖)的生产	285
二、石墨粘土制品的生产	292
三、碳化硅制品	293
第七章 熔铸耐火材料	300
一、电熔莫来石制品	301
二、电熔刚玉质制品	306
三、电熔硅铝酸锆质制品	307
四、烧结法生产电熔刚玉砖	309
五、熔融石英质制品	312
第八章 不定形耐火材料	317
一、耐火混凝土	317
二、可塑料	344
三、喷涂料	346
第九章 轻质耐火材料	350
一、概述	350
二、轻质耐火材料的生产工艺	352
三、氧化铝空心球高温保温材料	357
四、耐火纤维和纤维胶合材料	361
第十章 特殊耐火材料	365
一、纯氧化物制品	366
二、其他特殊耐火材料	376
附录	383
一、常用材料容重、导热系数及安息角等性能	383
1. 各种常用物料自然倾斜角及容重	383
2. 常用材料的容重、导热系数和热容量	384
3. 某些破碎过的块状耐火物料性质	384
4. 某些粉碎后耐火物料的性质	386
二、矿物特性表	388

绪 论

所谓耐火材料就是指用于热工设备中能抵抗高温作用的结构材料和用作其它高温容器及部分的无机非金属固体材料。因此，它必须具备以下的基本要求：

1. 为适应高温操作要求，应具有在足够高的温度下而不软化不熔融的性能。目前国内外一般均以耐火度不低于 1580°C 的无机非金属材料为耐火材料（关于耐火度的定义及表示方法见第一章）；

2. 能够承受窑炉的荷重和在操作过程中所作用的应力，并在高温下不丧失结构强度、不发生软化变形和坍塌，通常用荷重软化温度来表示；

3. 在高温下体积稳定，不致产生过大的膨胀或收缩，致使窑炉砌体由于制品的膨胀而崩裂，或由于收缩过大，出现裂缝，降低砌体的使用寿命。通常用热膨胀系数和重烧收缩（或膨胀）来表示；

4. 耐火材料受窑炉的操作条件影响很大，温度急剧变化和受热不均匀，使炉体损坏。因此，要求它具有一定的热震稳定性；

5. 在使用过程中，常受到液态熔液、气态或固态物质的化学作用，使制品被侵蚀损坏。因此，要求制品具有一定的抵抗熔渣耐侵蚀的能力；

6. 机械磨损作用也是一个重要方面，耐火材料在使用过程中常受到高温高速流动的火焰和烟尘的磨蚀、液态金属和熔渣的冲刷侵蚀，以及金属对砌体的撞击磨损等，因此，要求它具有足够的强度和抗磨性。

由此看出，耐火材料不同于普通建筑材料，必须具备在高温作用的条件下能够抵抗各种物理的、化学的以及机械的作用而不

损坏的性能。

耐火材料的品种繁多，形状复杂，大小不一，为了便于对它作系统的研究和合理使用，通常按其化学矿物组成和性能特征作如下的分类：

(一) 硅铝系耐火材料

这一系统中的耐火材料，都含有不同数量的 Al_2O_3 和 SiO_2 ，具体品种有：

1. 硅质制品

硅砖——含 SiO_2 93% 以上；

石英玻璃制品——含 SiO_2 99.0% 以上。

2. 硅酸铝质制品

半硅砖——含 $\text{SiO}_2 > 65\%$ ， Al_2O_3 为 15~30%；

粘土制品——含 Al_2O_3 30~46%；

高铝制品—— Al_2O_3 在 46% 以上。

(二) 含镁系耐火材料

这一系统中的耐火材料，均以 MgO 为其主要成分：

1. 镁质制品

镁砖——含 MgO 87% 以上；

镁铝砖——以镁铝尖晶石为结合相的镁砖；

镁钙砖——以高熔点硅酸盐为结合相的镁砖；

镁硅砖——以镁橄榄石为结合相的镁砖；

镁铬砖及铬镁砖—— MgO 含量在 55~80%， Cr_2O_3 含量为 15~30%。

2. 白云石质制品含 $\text{CaO} > 40\%$ ， $\text{MgO} > 30\%$ ；

3. 镁橄榄石质制品；

4. 铬质制品含 $\text{Cr}_2\text{O}_3 > 30\%$ 。

(三) 含碳系耐火材料

这一系统中的耐火材料，均含有一定数量的碳及碳化物。

1. 碳砖；

2. 石墨-粘土质制品；

3. 石墨-高铝质制品；

4. 碳化硅制品。

(四) 特种耐火材料

这一系统中的耐火材料，包括耐热金属及合金、纯氧化物制品、碳化物、氮化物、硼化物及它们的制品，金属陶瓷、熔铸制品、轻质制品等。

各类耐火材料由于其化学矿物组成不同，根据它们的化学特性，又可分为酸性、中性及碱性三类；按其形状大小可分为：标普型、异型和特异型；若按耐火度高低可分为：

耐火制品 1580~1720°C；

高级耐火制品 1770~2000°C；

特级耐火制品 >2000°C。

耐火材料的使用领域很广，无论是冶金、化工、机械制造、动力、硅酸盐等工业部门都需要大量耐火材料。其中主要是冶金工业，其使用量约占耐火材料总生产量的60~70%。由于科学技术的迅速发展，给耐火材料的使用开辟了新的途径，如原子能工业、火箭、人造卫星以及难熔金属和稀有金属的熔炼等新技术的发展，都需要具有特殊性能的特种耐火材料，这就使耐火材料在尖端科学技术的发展中占有重要地位。

目前，我国不但能生产通用的耐火材料如：硅砖、粘土砖、高铝砖、半硅砖、镁砖、镁铝砖、白云石质制品、含碳耐火材料等，而且在纯氧化物、化合物、高温陶瓷、熔铸耐火材料、轻质及超轻质制品、耐火纤维及其制品的试制方面取得很大成就，它们已相继投入生产。近年来，不定形耐火材料如浇灌料、可塑料、喷补料及喷涂料等有很大的发展。

近年来由于大力采用强化冶炼新技术，广泛应用纯氧吹炼，冶炼温度不断提高，耐火材料受金属熔液及熔渣等的侵蚀反应条件更加恶劣，因此对耐火材料提出了更高的质量要求。优质耐火材料（碱性、高铝质、不定形材料及特殊制品）的生产比重将不断提高，高纯度原料的应用将逐渐扩大，不但采用天然产的高纯

原料,而且将扩大人工合成高纯原料的应用。在工艺上采用高压成型和高温烧成,以便生产直接结合的高密度、高强度和高耐火性能的高级耐火材料,以降低耐火材料的消耗定额,提高使用寿命。为此而需要的全自动化高压液压机及高温烧成窑(小断面高温隧道窑及倒焰窑)相继设计建成并投入生产。

在实现四个现代化的进程中,我国耐火材料工业也将和其他工业一样,在不太长的时间内一定能步入世界先进行列。

第一章 耐火材料的性质和检验方法

耐火材料（包括原料）的基本性质以及在使用时能否经受起高温和各种物理化学作用，其根本因素就在于它内部的各种化学矿物成分和组织结构的综合反应，同时也受到生产工艺和使用条件等外界因素的影响。要搞清楚耐火材料（包括原料）的基本性质，必须首先分析其内在的各种化学的、矿物的、物理的以及机械力学的性能等。还必须分析在使用时耐火材料在高温条件下所出现的各种特殊现象。实质上，耐火材料是以各种天然矿石作原料，经人工方法制成的一种非均质的人造岩石。其化学成分、组织结构以及所形成的各种矿物相的晶形、大小、数量及其分布等都很不均匀，甚至同一块砖的各部位也都呈不均匀状态。这些差别的存在直接影响到耐火材料的基本性质和使用寿命。

耐火材料的基本性质系采用统一检验标准来衡量的。例如国际标准IOS、美国标准ASTM、英国标准BS、日本标准JIS、西德的DIN、苏联的ГОСТ等。我国于一九五五年制定了《重标》检验标准，于一九六三年重新修订并制定了《冶标》(YB) 检验标准方法，一九七五年又作了修订。所有的检验标准，根据科学技术发展的需要，经过一段时间后，必须对其内容、方法和要求进行修订。

耐火材料的基本性质通常用下列指标来表示，即化学矿物组成、密度指标、物理机械性质、使用性质（包括各项高温性质）等。

一、化学矿物组成

耐火材料所用原料和制品是由多种成分组成（主要是氧化物及其由氧化物所形成的矿物），一般用化学分析方法测定其氧化

物的含量。通常主要测定以下几种氧化物： Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 TiO_2 、 Na_2O 及 K_2O 等。不同种类的耐火原料及制品的化学成分不同，如镁质耐火材料中的主要成分是 MgO ，其杂质成分为 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等；粘土质耐火材料中的主要成分是 Al_2O_3 、 SiO_2 ，其杂质成分为碱性氧化物及某些三价氧化物（ Fe_2O_3 ）；硅砖中 SiO_2 为主要成分，而 Al_2O_3 和 R_2O 则为有害杂质。由此可见，我们通过化学分析测得的结果，根据其所含成分的种类和数量，可以判断原料的纯度和制品的性质。

但是，单纯地从化学组成上来分析问题还不够全面，还要进一步分析原料及制品中所形成的矿物相的种类、数量、结晶大小和分布结合情况等（统称为矿物组成），才能比较全面地分析原料及制品的特性。事实上，无论在原料或制品中，各种成分均不是以氧化物状态存在，而是以矿物相存在。例如粘土原料主要由高岭石矿物组成，而粘土砖中则以莫来石矿物和硅酸盐玻璃相组成；普通镁砖中主要由方镁石（ MgO ）并由钙镁橄榄石、镁橄榄石等基质成分胶结；镁质原料菱镁矿是由碳酸镁（ MgCO_3 ）和一些杂质矿物组成。在一些 SiO_2 含量高的菱镁矿中， SiO_2 常以滑石形态存在，而且比较集中。用于菱镁矿选矿提纯的热选法就是根据碳酸镁与滑石（ $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）的特性上的差异和分布集中的特点探索出来的。

化学成分和矿物组成之间是互相联系的，在一般情况下，制品中的主要化学成分量越多，则形成的主要矿物含量也越多。

目前，鉴定耐火材料的矿物组成和显微结构的方法，一般是通过偏光显微镜观察，另外还有电子显微镜、差热分析、X射线分析和衍射鉴定等。

化学矿物组成是分析原料及制品特性的一个主要方面，要改变制品的特性，提高制品的质量，首先应从调整制品的化学矿物组成着手。例如，镁质制品的弱点是基质成分的耐火性低。因此，调整改变其基质成分（同时减少其基质成分量）就能改善制

品的性能。

二、组织结构

耐火制品的特性不单为化学矿物组成所决定，而且在一定程度上取决于其组织结构的特征。组织结构应从两方面来研究，即宏观组织和显微组织。前者为能用肉眼或一般物理方法测定、辨别的组织状况，通常称为组织致密度和结合牢固性。后者则必须借助于科学仪器来鉴别的显微组织状况。

这里所讨论的组织结构，是指宏观组织结构，分析耐火原料及制品的组织致密度以及制品中颗粒间的结合牢固性。通常用密度和强度两个指标来表示。

1. 密度

耐火制品（经成型后的耐火砖）是多种矿物、多种颗粒组成的非均质多孔性物体。致密程度对其性能有很大的影响，通常用气孔率、吸水率、体积密度、假比重、真密度及真比重、透气度等来表示。这些密度指标与制品的某些高温使用性能——抗渣性、热震稳定性、荷重软化温度等有着直接联系。

对于同一原料按照规定的工艺过程和工艺条件生产的制品，它们的上述性质是相对稳定的。因此，这些性质的测定常被用来判断制品的烧结程度、原料的质量以及工艺制度的执行情况。而在试制新产品时，也经常通过这些性质的测定来摸索试制的工艺过程和某些工艺参数。

由于这些性质的测定方法比较简单方便，所以，它们已被广泛地用作鉴定成批制品的质量、检查产品的均一程度和控制生产工艺过程的常测项目。

从宏观组织上看，耐火制品是由固体物质和气孔两部分组成的，制品越致密，气孔量越小；体积密度值增大，气孔率和吸水率就降低。

体积密度，就是物体在 110°C 的温度下干燥后的单位总体积重量（总体积包括实体和全部气孔两部分体积）。

假比重一般指单位体积（实体与闭口气孔的体积和）的重量。

总气孔率（亦称真气孔率），就是指制品中气孔的总体积占试样总体积的百分比。一般在测定时只能测得与外界相连通的气孔，故亦称显气孔率，但它不能反映真气孔率的大小。

制品中的气孔按其存在形态可分为闭口气孔（亦称封闭气孔）、开口气孔和贯通气孔三种。开口气孔与外界相连通被流体充填。贯通气孔不仅与外界相连通，而且贯通制品的两面，能使流体通过。

气孔的特性（气孔直径、气孔与外界连通与否）直接影响到制品在使用过程中的抗渣性，因而一般要求具有直径小的气孔和低的气孔率（轻质制品例外）。显然，气孔直径小、气孔率低，使熔渣对制品的渗透深度减小，减弱了熔渣对制品的侵蚀作用。

吸水率是指试样中孔隙部分所吸收的水的重量与试样重量的百分比。吸水率实质上是反映制品中开口气孔量的一个技术指标。

体积密度、气孔率、假比重及吸水率等的一般表示式为：

$$\text{体积密度 } d_k = \frac{G_1}{V_1 + V_2 + V_3 + V_4} = \frac{G_1}{V} \text{ 克/厘米}^3$$

$$\text{总气孔率 } A = \frac{V_2 + V_3 + V_4}{V} \times 100\%$$

$$\text{显气孔率 } B = \frac{V_3 + V_4}{V} \times 100\%$$

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

$$\text{假比重 } d_g = \frac{G_1}{V_1 + V_2} \text{ 克/厘米}^3$$

式中 V_1 、 V_2 、 V_3 、 V_4 ——分别代表实体、闭口气孔、开口气孔及贯通气孔的体积，厘米³；

G_1 、 G ——分别代表试样干燥重量和开口气孔中充填水的重量，克。

这些指标的大小和生产工艺有着直接的关系。配料、颗粒组成、成型压力和烧成温度等工艺因素都对这些指标有影响。例如，成型压力小，单重不足，会使体积密度降低，显气孔率增大；烧成温度的适当提高，也能降低气孔率。

密度指标的测定是根据阿基米德原理，用物理方法进行检验的。阿基米德原理就是指物体在液体中减轻的重量等于被物体排开的同体积液体的重量。

这些密度指标实际上是一次测定，用不同的计算公式求得。其测定方法通常称为浸液称量法，测定过程简述如下：

(1) 试样准备

从制品的一角切取或磨制成体积为 $50\sim 200$ 厘米³的棱柱体，最大棱长不超过80毫米，应尽量保留表皮；长形制品从中间取样；上下两端大小不等的异型制品则从小端取样；上下不对称的异型制品应从上部取样。

试样外观应平整，不应有层裂、熔洞等。试验前应把试样表面上附着的灰尘和细碎颗粒刷干净，并在 $110\pm 5^{\circ}\text{C}$ 下烘干2小时，然后在干燥器内自然冷却至室温，并称量其干燥重量，准确至0.01克。

(2) 采用方法

1) 抽空法。将试样放入容器并置于抽空装置中，抽真空至剩余压力小于20毫米汞柱。试样在此真空度下保持5分钟后，慢慢地注入供试样吸收的液体（工业用水或工业用纯有机液体），直至试样全部淹没。再保持真空5分钟，然后将容器取出，静置于大气之中。

2) 煮沸法。将与水不起作用的试样，放入煮沸用的器皿中，加入工业用水（或煮沸时不发生沉淀的水）至试样完全淹没，加热至沸腾后继续煮沸2小时，始终保持淹没状态，然后冷却至室温。

(3) 称量

1) 将上述处理后的饱和试样, 迅速移至带有溢流管的容器中, 称量饱和试样在液体中的重量, 准确至0.01克。

2) 把饱和试样自液体中取出, 用湿毛巾将饱和试样表面上的过剩液体擦掉 (不得使孔隙中的液体被吸出), 迅速称量饱和试样在空气中的重量, 准确至0.01克。

3) 测定在试验温度下浸液称量用液体的密度, 要求准确至0.001 克/厘米³, 可采用液体静力称量法、液体比重天平法或比重计法。

4) 按下列公式分别计算显气孔率、总气孔率、吸水率、体积密度、假比重。

$$\text{显气孔率} \quad B = \frac{G_{2\text{液}} - G_1}{G_{2\text{液}} - G_{3\text{液}}} \times 100\%$$

$$\text{吸水率} \quad W = \frac{G_{2\text{水}} - G_1}{G_1} \times 100\%$$

$$\text{体积密度} \quad d_{\text{体}} = \frac{G_1 \times d_{\text{液}}}{G_{2\text{液}} - G_{3\text{液}}} \text{克/厘米}^3$$

$$\text{假比重} \quad d_{\text{假}} = \frac{G_1 \times d_{\text{液}}}{G_1 - G_{3\text{液}}} \text{克/厘米}^3$$

$$\text{总气孔率} \quad A = \frac{d_{\text{真}} - d_{\text{体}}}{d_{\text{真}}} \times 100\%$$

式中 G_1 ——试样的干燥重量, 克;

$G_{2\text{液}}$ ——饱和了液体的试样在空气中的重量, 克;

$G_{2\text{水}}$ ——饱和了水的试样在空气中的重量, 克;

$G_{3\text{液}}$ ——饱和了液体的试样在液体中的重量, 克;

$d_{\text{真}}$ ——试样的真密度, 克/厘米³;

$d_{\text{液}}$ ——在试验温度下液体的密度, 克/厘米³。

显气孔率、吸水率计算至小数点后一位数; 体积密度计算至小数点后二位数。

通常对同一批制品应做2~3个平行测定，测定误差一般要求为：显气孔率 $<0.5\%$ ；吸水率 $<0.3\%$ ；体积密度 <0.02 克/厘米³。

2. 真密度和真比重

耐火材料的真密度，等于耐火材料的干燥重量与其真体积（不包括孔隙的体积）的比值；即单位真体积重量（克/厘米³）。

耐火材料的真比重，等于一定真体积的耐火材料重量与同温度下同体积的水的重量之比。

当水的真密度等于1时，其真密度值与真比重值相等。

真密度、真比重与体积密度的区别主要在于：前者不包括气孔在内的真体积，后者则包括所有气孔的总体积。真密度和真比重不能反映出制品的宏观组织结构特性，但能反映出原料的纯度和烧结程度；也是衡量某些制品质量的重要技术指标。例如，粘土原料的真密度可以反映出粘土的纯度，当煅烧以后，可根据真密度值来判断其烧结程度；硅砖的真密度直接反映出在烧成时的晶型转化程度以及制品的质量。硅砖的真密度越小，说明石英转化为鳞石英和方石英的程度越高，在使用时的残余膨胀就越小；烧结镁石的真密度反映其烧结程度，但是也受到所含杂质成分的种类和数量的影响，含 SiO_2 高的镁石，真密度值一般偏低（每增加1% SiO_2 真密度降低约0.005），而含 Fe_2O_3 高的镁石，则真密度相对提高（增加1% Fe_2O_3 ，真密度增大约0.005）。由此看出，真密度是一项重要的技术指标。

真密度的测定方法有两种，即抽空法和煮沸法。其测定过程简述如下：

1) 对于制品和较硬的大块原料，从其中心部位按比例地切下或敲下几块不带表皮的小块，集成总重量约150克，全部粉碎到2.0毫米以下混合均匀，用四分法或多点取样法缩减至25~50克作为试样，余者保留。对于疏松原料，则从料堆各点按比例集取总量150克，用四分法缩减，取25~50克作试样。然后将试样放在钢臼或玛瑙乳钵内细磨至全部通过0.2毫米的筛孔，并用磁