

高等学校教学用书

耐火材料 工艺学 (第2版)

王维邦 主编

冶金工业出版社

高等学校教学用书

耐火材料工艺学

(第2版)

鞍山科技大学 王维邦 主编

北 京

冶金工业出版社

2003

图书在版编目 (CIP) 数据

耐火材料工艺学/王维邦主编. —2 版. —北京:冶金工业出版社,1994.5 (2003 重印)

高等学校教学用书

ISBN 7-5024-1391-X

I. 耐… II. 王… III. 耐火材料-生产工艺-工艺学-高等学校-教材 IV. TQ175.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (96) 第 07067 号

出版人 曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

北京百善印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

1984 年 6 月第 1 版, 1994 年 5 月第 2 版, 2003 年 7 月第 9 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 16 印张; 382 千字; 249 页; 29301~32300 册

28.00 元

冶金工业出版社发行部 电话: (010) 64044283 传真: (010) 64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号(100711) 电话: (010) 65289081

(本社图书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

第2版 前言

自1984年本书第1版出版以来,经有关院校历届使用,积累了许多经验,各方面提出了许多建设性的意见。本次修订,精选了内容,缩小了篇幅,做了必要的修改和补充,并注意吸收80年代以来国内外的最新科学技术成就。

参加本次修订工作的有窦叔菊(绪论、1、7、8章),孙钦英(2、10章),徐天佑(3章),陈加庚(5、6章),徐维忠(9章),王维邦(4、11章)。本书由王维邦任主编。窦叔菊统稿、校订,并协助王维邦主编全书。

在修订过程中,得到各方面人士的大力支持,武汉工业大学刘毓嘉副教授参与了本书的审查。他们提出了许多宝贵意见,在此谨致谢意。

限于编者的水平,书中难免有不妥之处,诚请读者批评指正。

编者

前 言

本书是根据冶金部所属高等院校耐火材料专业耐火材料工艺学课程教学大纲编写的。书中系统地阐述了耐火材料的性质、测试方法和基本工艺原理，较全面地介绍了各种耐火材料的制造工艺，并阐明了化学矿物组成和工艺因素与制品性能的关系以及提高制品质量的途径；还重点介绍了耐火材料在冶金工业中的应用以及其工作条件、损毁机理和对制品的要求。本书可作为高等院校耐火材料专业的试用教材，也可供耐火材料工作者参考。

本书由鞍山钢铁学院王维邦主编。其中第十五章和第十九章由西安冶金建筑学院徐维忠编写；第二、三、四、五、六及十六章由武汉钢铁学院孙钦英编写；第九、十、十一、十二章由河北矿冶学院陈加庚编写；第七、十七章由鞍山钢铁学院徐天佑编写；第一、八、十三、十四、十八章由鞍山钢铁学院王维邦编写。

本书初稿经两次修改后，于1980年印成教学讲义，供上述四院校的耐火材料专业作为试用教材。经过试用，又进行了审查，并作了较大的删改，最后定稿。

鞍山焦化耐火材料设计研究院梁训裕同志和鞍钢耐火材料厂研究室严行健同志对本书初稿进行了审阅，提出了许多宝贵意见，特在此致以深切谢意。

由于编者水平有限，书中错误和不当之处在所难免，诚恳希望读者批评指正。

编 者

1983年7月

目 录

绪论	1
第一章 耐火材料的组成和性质	4
第一节 耐火材料的化学矿物组成	4
第二节 耐火材料的组成结构	7
第三节 耐火材料的热学性质和导电性	10
第四节 耐火材料的力学性质	14
第五节 耐火材料的高温使用性质	19
第六节 耐火材料形状的正确性和尺寸的准确性	36
第二章 耐火材料生产基本原理	37
第一节 耐火原料的加工	37
第二节 坯料的制备	43
第三节 耐火材料成型工艺	55
第四节 耐火材料的干燥	63
第五节 耐火材料的烧成	67
第三章 硅酸铝及刚玉质耐火材料	74
第一节 与硅酸铝质耐火材料有关的物系	74
第二节 粘土质耐火材料	78
第三节 半硅质耐火材料	83
第四节 用高铝矾土生产的高铝质耐火材料	84
第五节 硅线石质耐火材料	91
第六节 莫来石质耐火材料	92
第七节 刚玉质耐火材料	96
第八节 铝碳质制品	100
第四章 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 原料及其性质	109
第三节 硅砖的生产工艺要点	111
第四节 特种硅砖	114
第五节 石英玻璃及其制品	114
第五章 氧化镁—氧化钙系耐火材料	116
第一节 镁质耐火材料	116
第二节 白云石质耐火材料	133
第三节 $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{C}$ 系耐火材料	147
第四节 镁橄榄石质耐火材料	151

第六章 尖晶石耐火材料	157
第一节 铬尖晶石质耐火材料.....	157
第二节 镁铝尖晶石质耐火材料.....	163
第七章 含锆耐火材料	167
第一节 锆英石质耐火材料.....	167
第二节 氧化锆制品.....	173
第三节 铝硅锆质制品.....	178
第八章 含碳耐火材料	181
第一节 碳质制品.....	181
第二节 石墨粘土制品.....	184
第三节 碳化硅质制品.....	185
第九章 不定形耐火材料	194
第一节 不定形耐火材料用的结合剂和外加剂.....	195
第二节 浇注耐火材料.....	213
第三节 可塑耐火材料.....	217
第四节 其他不定形耐火材料.....	219
第十章 隔热耐火材料	224
第一节 概述.....	224
第二节 轻质耐火材料的生产工艺.....	229
第三节 耐火纤维.....	233
第四节 氧化铝空心球、氧化锆空心球及其制品.....	237
第五节 绝热板.....	239
第十一章 特殊耐火材料	240
第一节 氧化物制品.....	240
第二节 碳化物、氮化物、硅化物、硼化物、硫化物及其制品.....	241
第三节 金属陶瓷.....	244
第四节 高温无机涂层.....	245
附录	247
主要参考文献	249

绪 论

耐火材料是耐火度不低于1580℃的无机非金属材料。尽管各国规定的定义不同,例如,国际标准化组织(ISO)正式出版的国际标准中规定,“耐火材料是耐火度至少为1500℃的非金属材料或制品(但不排除那些含有一定比例的金属)”,但基本概念是相同的,即耐火材料是用作高温窑、炉等热工设备的结构材料,以及工业用高温容器和部件的材料,并能承受相应的物理化学变化及机械作用。

大部分耐火材料是以天然矿石(如耐火粘土、硅石、菱镁矿、白云石等)为原料制造的。现在,采用某些工业原料和人工合成原料(如工业氧化铝、碳化硅、合成莫来石、合成尖晶石等)也日益增多。用于纯金属或特殊合金的熔炼以及高温技术方面的耐火材料有各种纯氧化物、人工合成的难熔化合物以及金属陶瓷的复合材料等。耐火材料的种类很多,为了便于研究和合理使用,有必要进行科学分类。耐火材料的分类方法有多种,其中有按耐火材料的化学矿物组成进行的分类法,它能表征各种耐火材料的基本组成和特性,在生产、使用和科学研究上均有实际意义(见表1)。

根据耐火度,可分为普通耐火制品(1580~1770℃)、高级耐火制品(1770~2000℃)和特级耐火制品(2000℃以上)。

按照形状和尺寸,可分为标准型砖、异型砖、特异型砖、大异型砖,以及实验室和工业用坩埚、皿、管等特殊制品。

按制造工艺方法可分为泥浆浇注制品、可塑成型制品、半干压型制品、由粉状非可塑泥料捣固成型制品,由熔融料浇注的制品以及由岩石锯成的制品。

此外,耐火材料又按下列指标分类(见表2)。

在冶金、硅酸盐、化工、动力、石油、机械制造等工业中,耐火材料得到广泛应用。冶金工业消耗的耐火材料约占耐火材料总量的50~60%。随着冶金工业和其它工业的发展,迫切要求提高耐火材料的质量、产量,增加新品种。

近几十年来,高温技术迅速发展,由于熔炼难熔金属和特种合金或超纯金属的需要,发展了特殊耐火材料。耐火材料的应用领域不断扩大,占有重要地位。

我国在古代就掌握了耐火材料的制造技艺,用于金属冶炼、陶瓷和玻璃生产等方面。五千多年前,我国制出了陶器。二千多年前制造的瓷器,其烧制用的窑炉和匣钵,均不可缺少耐火材料。

解放前,我国全部冶金工业用的、甚至一般锅炉用的耐火材料都要从国外进口。当时国内仅有少数手工生产的小厂,只能制造普通粘土砖,而且产量很低。

新中国成立后,耐火材料工业得到迅速发展,新建、扩建和改建的现代化工厂,遍及全国各地,已经形成具有相当规模和较高技术水平的完整体系。目前已有一大批现代化设备的工厂,可以自制制砖用大型机械设备,自行设计现代化工厂;耐火材料的科学研究工作也得到迅速发展。

我国有丰富的耐火材料原料资源。菱镁矿、高铝矾土蕴藏量大,质量优良;耐火粘

表 1 耐火材料的化学矿物组成分类

分 类	类 别	主要化学成分	主 要 矿 物 成 分
硅质制品	硅砖 石英玻璃	SiO_2 SiO_2	磷石英、方石英 石英玻璃
硅酸铝质制品	半硅砖 粘土砖 高铝砖	$\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$	莫来石、方石英 莫来石、方石英 莫来石、刚玉
镁质制品	镁砖(方镁石砖) 镁铝砖 镁铬砖 镁橄榄石砖 镁硅砖 镁钙砖 镁白云石砖 镁碳砖	MgO $\text{MgO}, \text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{MgO}, \text{Cr}_2\text{O}_3$ MgO, SiO_2 MgO, SiO_2 MgO, CaO MgO, CaO MgO, C	方镁石、 方镁石、镁铝尖晶石 方镁石、铬尖晶石 镁橄榄石、方镁石 方镁石、镁橄榄石 方镁石、硅酸二钙 方镁石、氧化钙 方镁石、无定形碳(或石墨)
白云石质制品	白云石砖	CaO, MgO	氧化钙、方镁石
铬质制品	铬砖 铬镁砖	$\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{FeO}$ $\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{MgO}$	铬铁矿 铬尖晶石、方镁石
碳质制品	炭砖 石墨制品 碳化硅制品	C C SiC	无定形碳(石墨) 石墨 碳化硅
锆质制品	锆英石砖	$\text{ZrO}_2, \text{SiO}_2$	锆英石
特殊制品	纯氧化物制品 其它：碳化物 氮化物 硅化物 硼化物 金属陶瓷等	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{ZrO}_2,$ CaO, MgO 	刚玉、高温型 ZrO_2 氧化钙、方镁石

表 2 耐火材料的外观分类

分 类	种 类
耐火砖(具有一定形状)	烧成砖、不烧砖、电熔砖(熔铸砖)、耐火隔热砖
不定形耐火材料(简称散状料,无一定形状,按所要求形状施工用材料)	浇注料、捣打料、喷射料、喷射料、可塑料、耐火泥

土、硅石、白云石原料分布很广；蛇纹石、橄榄石、叶蜡石和锆英石等耐火原料贮量也很丰富。另外，我国漫长的海岸线和内陆湖泊，均蕴藏有大量的镁质原料资源。

我国许多工厂和有关科研单位建立了特殊耐火材料的生产基地。各种纯氧化铝制品的生产已相当普遍。其它如 ZrO_2 、 MgO 、 BeO ，以及氮化物、碳化物、硅化物和硼化物等也有较快的发展，例如，氮化硅结合的碳化硅砖在高炉上使用成功，无水冷却陶瓷发动机试

车成功等等，都说明我国特殊耐火材料有了迅速发展。

近年来，随着钢铁冶炼新技术（如炉外脱硫，复吹转炉，高功率电炉，炉外精炼，连铸等）的推广使用，大型、连续、高效率的先进设备投产，使耐火材料的工作条件更加恶化，促使耐火材料工业发展到生产用于消除钢水杂质、扩大钢的品种、提高冶炼效果的“功能耐火材料”阶段。这些耐火材料本身已成为冶炼工艺的组成部件之一。对这类耐火材料性能的要求更高（高温下足够的机械强度，耐侵蚀性及抗热震性等），外形尺寸公差要求非常严格。制造这类耐火材料，从原料到设备，从生产工艺到检测手段，都已突破了传统耐火材料生产方式，有的已进入精密陶瓷的高技术领域。因此，必须更新人们对耐火材料的传统观念。

国外耐火材料以节能、省人、多品种、高质量、低产量、高利润为特点，加速了耐火材料从量到质、从劳动密集型向技术密集型的转变。

改革开放十余年来，我国耐火材料工业发生了巨大的变化，耐火材料产品结构正在逐步改善，向优质高效、多品种、系列化发展，在提高质量、发展品种方面取得一定成绩。如研究开发了烧成油浸砖、镁碳砖、直接结合镁铬砖、氮化硅结合碳化硅砖、连铸用铝碳滑板、浸入式长水口和定径水口、耐火纤维制品、优质浇注料等。然而，目前我国吨钢耐火材料消耗仍比发达工业国家高很多；在耐火材料品种结构方面，普通耐火制品所占比例仍然较大；由于缺乏精料，加上某些工艺技术和装备比较落后，与国际水平相比，与钢铁冶炼技术发展要求相比，制品性能尚存在较大的差距。

今后，我国耐火材料工业要由数量型向品种质量型转变，立足于我国的资源条件和使用需要，研究发展优质高效高铝质和碱性制品，发展优质不定形耐火材料和绝热耐火材料。要抓紧解决精料和装备两个薄弱环节；在生产工艺上要坚持精料、精配、精混、高压、高温、精整及采取复合技术的方针，继续坚持基础理论的研究，从而开发出有我国特点的优质耐火材料，满足国民经济发展的需要。

第一章 耐火材料的组成和性质

耐火材料在使用过程中,受到高温(一般为1000~1800℃)下发生的物理、化学、机械等作用,容易熔融软化,或被熔蚀磨蚀,或产生崩裂损坏等现象,使操作中断,而且玷污物料。因此,要求耐火材料必须具有能适应各种操作条件的性质。

耐火材料的一般性质,包括化学矿物组成、组织结构、力学性质、热学性质和高温使用性质。其中有些是在常温下测定的性质,例如气孔率、体积密度、真密度和耐压强度等。根据这些性质,可以预知耐火材料在高温下的使用情况;另一些是在高温下测定的性质,例如耐火度、荷重软化点、热震稳定性、抗渣性、高温体积稳定性等,这些性质反映在一定温度下耐火材料所处的状态,或者反映在该温度下它与外界作用的关系。

耐火材料的质量取决于其性质,它是评价制品质量的标准,在生产中是制定和改进生产工艺,检查生产过程是否正确稳定的依据。正确合理地选用耐火材料,也是以其性质作为主要依据的。

近年来,在耐火材料原料和制品的检验方法和技术方面,虽经不断改进提高,由于实验室的实验条件与实际使用条件不完全符合(实验室实验为了缩短操作时间,求得操作方便,常采用加剧损坏的办法,恶化蚀损条件,将耐火材料本来在较低温度、一端受热和长时间工作的使用条件,改为实验室内高温、短期、整个试样受热的条件,有的甚至过分简化影响因素),致使在实验室特定条件下的测试结果,不能预示耐火材料实际应用时的工作性能和推知其使用寿命。但是,现行的测试方法(除应不断研究改进外)仍可以作为鉴定耐火材料质量的有效手段。通过测试,可以检验出厂产品质量和核对入厂材料是否符合要求的规格,鉴定原料品质,控制生产过程,研究使用后的制品性质,寻求提高和改进质量的途径。在发展某一新型材料或试用一种新的原料时,也可按性能测试结果加以判断,然后经使用考验作出最终结论。

各国都有测试耐火材料性质的标准方法,如前苏联的ГОСТ,美国的ASTM标准,英国的BSI方法,以及西德的DIN和日本的JIS等等。随着科学技术的发展和对耐火材料本身及其损坏机理认识的深化,检验项目不断增加,不断革新技术和改进方法,每隔一定时期对标准方法要加以修订。我国从1959年制定〈重标〉检验标准,到〈冶标〉(YB)标准,再到〈国标〉(GB)检验标准,至今已经多次修订。这些检验标准方法,虽然是在实验室特定的实验条件下进行的,与实际使用条件不完全符合,但仍可作为鉴定耐火材料质量的有效手段。

第一节 耐火材料的化学矿物组成

耐火材料的若干性质,取决于其中的物相组成、分布及各相的特性,即取决于制品的化学矿物组成。对于既定的原料,即化学矿物组成一定时,可以采取适当的工艺方法,获得具有某种特性的物相组成(如晶型、晶粒大小、分布以及形成固溶体和玻璃相等),在一定限度内提高制品的工作性质。

一、化学组成

化学组成是耐火材料制品的基本特性。通常将耐火材料的化学组成按各成分含量和作用分为两部分,即占绝对多量的基本成分—主成分和占少量的从属的副成分。副成分是原料中伴随的夹杂成分和工艺过程中特别加入的添加成分(加入物)。

1. 主成分 它是耐火制品中构成耐火基体的成分,是耐火材料的特性基础。它的性质和数量直接决定制品的性质。其主要成分可以是氧化物,也可以是元素或非氧化物的化合物。耐火材料按其主成分的化学性质又可分为三类。

酸性耐火材料含有相当数量的游离二氧化硅(SiO_2)。酸性最强的耐火材料是硅质耐火材料,几乎由94~97%的游离硅氧(SiO_2)构成。粘土质耐火材料与硅质相比,游离硅氧(SiO_2)的量较少,是弱酸性的。半硅质耐火材料居于其间。

中性耐火材料按其严密含意来说是碳质耐火材料,高铝质耐火材料(Al_2O_3 45%以上)是偏酸而趋于中性的耐火材料,铬质耐火材料是偏碱而趋于中性的耐火材料。

碱性耐火材料含有相当数量的 MgO 和 CaO 等,镁质和白云石质耐火材料是强碱性的,铬镁系和镁橄榄石质耐火材料以及尖晶石耐火材料属于弱碱性耐火材料。

此种分类对了解耐火材料的化学性质,判断在使用中它们之间及耐火材料与接触物间化学作用情况有着重要意义。

2. 杂质成分 耐火材料的原料绝大多数是天然矿物,在耐火材料(或原料)中含有一定量的杂质。这些杂质是某些能与耐火基体作用而使其耐火性能降低的氧化物或化合物,即通常称为熔剂的杂质。例如镁质耐火材料化学成分中的主成分是 MgO ,其它氧化物成分均属于杂质成分。因杂质成分的熔剂作用使系统的共熔液相生成温度愈低,单位熔剂生成的液相量愈多,且随温度升高液相量增长速度愈快,粘度愈小,润湿性愈好,则杂质熔剂作用愈强。从表1-1中的数据可以看出,这些氧化物对 SiO_2 的熔剂作用强度按如下顺序增强。

表 1-1 某些氧化物对 SiO_2 的熔剂作用

氧化物	共 熔 点				液相内 SiO_2 含量, %			
	平 衡 相	温度(°C)	系统内每1%杂质生成液相量(%)	氧化物含量(%)	共熔点(°C)	1400°C	1600°C	1650°C
K_2O	石英(SiO_2)— $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$	769	3.6	27.5	72.5	87.0	96.2	98.0
Na_2O	石英(SiO_2)— $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	782	3.9	25.4	74.6	86.0	95.8	97.8
Li_2O	磷石英(SiO_2)— $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	1028	5.6	17.8	88.2	88.8	96.5	98.5
Al_2O_3	方石英(SiO_2)— $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	1545	18.2	5.5	94.5	—	96.9	98.1
TiO_2	方石英(SiO_2)— TiO_2	1550	9.5	10.5	89.2	—	92.0	95.4
CaO	磷石英(SiO_2)— $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1436	2.7	37.0	63.0	—	67.8	69.5
MgO	方石英(SiO_2)— $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	1543	2.9	35.0	65.0	—	65.5	67.8
BaO	磷石英(SiO_2)— $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$	1374	2.1	47.0	53.0	53.5	61.2	67.0
ZnO	磷石英(SiO_2)— $2\text{ZnO} \cdot \text{S}$	1432	2.1	48.0	52.0	—	60.0	64.0
MnO	磷石英(SiO_2)— $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$	1291	1.8	55.8	44.2	45.0	50.4	52.5
FeO	磷石英(SiO_2)— $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	1178	1.6	62.0	38.0	41.2	47.5	51.7
Cu_2O	磷石英(SiO_2)— Cu_2O	1060	1.1	92.0	8.0	19.2	29.6	32.7

$\text{CaO} \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{MnO} \rightarrow \text{ZnO} \rightarrow \text{BaO}$ 、 $\text{MgO} \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{O}$ 。
例如 Al_2O_3 和 TiO_2 对 SiO_2 的熔剂作用比较,可用相应的相平衡图定量进行分析比较。 Al_2O_3

和 TiO_2 都与 SiO_2 有共熔关系，其熔融温度相应为 1545°C 和 1550°C （仅差 5°C ），差别不大。但在 1600°C 时，若 Al_2O_3 和 TiO_2 含量均为 0.7% ，所产生的液相量却相差较大， SiO_2 - Al_2O_3 系为 19% ， SiO_2 - TiO_2 系为 8% ，因而 Al_2O_3 对 SiO_2 的熔剂作用比 TiO_2 强。

以上仅是从共熔液相的产生、液相的数量和随温度的变化情况等方面来分析对制品耐火性能的影响，实际上液相的性质，如粘度大小等也有很大的影响。应用制品的化学组成可判断与熔液量变化直接有关的制品的高温性质，如耐火度、荷重变形温度、抗渣性等，它们之间存在下述关系：

（1）开始生成液相量减少，荷重开始变形温度越高；

（2）生成液相量的温度曲线越平缓，荷重变形温度范围越宽；

（3）耐火度与开始生成的液相量有关；

（4）原料和制造方法相同而配料比不同时，开始生成液相量多的制品，其热震稳定性和抗渣性低而常温耐压强度大。

耐火制品（耐火材料）中杂质成分除有上述作用外，还具有降低制品（原料）的烧成温度，促进其烧结的有利作用。但同时也会使制品的某些耐火性能降低。

3. 添加成分 在耐火制品生产中，为了促进其高温变化和降低烧结温度，有时加入少量的添加成分。按其目的和作用不同分为矿化剂、稳定剂和烧结剂等。除可烧掉成分外，它们都包含在制品的化学组成中。

通常分析耐火制品和原料的灼烧减量、各种氧化物含量和其它主要成分含量。将干燥的材料在规定温度条件下加热时质量减少百分率称为灼减。其测定在进行耐火原料分析时有特殊意义，它表征原料加热分解的气态产物（如 H_2O 、 CO_2 等）和有机物含量的多少，从而可以判断原料在加热过程中是否需要预先对其进行煅烧，使原料体积稳定。

通过化学成分分析，按所含成分的种类和数量，可以判断制品或原料的纯度，制品的化学特性。借助于有关相图可大致估计制品的矿物组成和其耐火性能，也可作为选取原料、检查和调整工艺过程的依据。

耐火材料的化学成分分析是按专门的方法进行的，有些方法已在相应的标准中作了规定。

二、矿物组成

耐火制品是矿物组成体。制品的性质是其组成矿物和微观结构的综合反映。因此，在分析制品的组成对其性质的影响时，单纯从化学组成出发分析考察问题是不够全面的，应进一步观察其化学矿物组成。耐火制品的矿物组成取决于它的化学组成和工艺条件。化学组成相同的制品，由于工艺条件的不同，所形成矿物相的种类、数量、晶粒大小和结合情况的差异，使其性能可能有较大差别。例如 SiO_2 含量相同的硅质制品，因 SiO_2 在不同工艺条件下可能形成结构和性质不同的两类矿物—鳞石英和方石英，使制品的某些性质会有差别。即使制品的矿物组成一定，但随矿相的晶粒大小、形状和分布情况的不同，亦会对制品性质有显著的影响（如熔铸制品）。

必须从原料的加热相变化、制造中配料间相互反应产生的相变化和耐火材料在使用中的相变化等三方面来研究与考察耐火材料的矿物组成，其结果可作为确定耐火制品的生产工艺、制品质量的鉴定以及判断是否适用于使用条件等方面的重要依据。

耐火材料一般是多相组成体，其中的矿物相可分为两类，即结晶相和玻璃相。

主晶相是指构成制品结构的主体且熔点较高的晶相。主晶相的性质、数量和其间结合状态直接决定着制品的性质。

基质是指耐火材料中大晶体或骨料间隙中存在的物质。也有人将耐火制品中主晶相以外的，填充于主晶体间隙中的物质，统称为基质。基质对制品的性质（如高温特性和耐侵蚀性）起着决定性的影响。在使用时制品往往首先从基质部分开始损坏，采用调整和改变制品的基质成分是改善制品性能的有效工艺措施。

绝大多数耐火制品（除少数特高耐火制品外），按其主晶相和基质的成分可以分为两类：一类是含有晶相和玻璃相的多成分耐火制品，如粘土砖、硅砖等；另一类是仅含晶相的多成分制品，基质多为细微的结晶体，如镁砖、铬镁砖等碱性耐火材料。这些制品在高温烧成时，产生一定数量的液相，但是液相在冷却时并不形成玻璃，而是形成结晶性基质，将主晶相胶结在一起，基质晶体的成分不同于主晶相。

耐火制品的显微组织结构有两种类型（见图1-1）。一种是由硅酸盐（硅酸盐晶体矿物或玻璃体）结合物胶结晶体颗粒的结构类型（图1-1a），另一种是由晶体颗粒直接交错结合成结晶网（图1-1b），例如高纯镁砖。这种显微结构上的差别取决于各相间的界面能和液相对固相的润湿情况。已知属于直接结合结构类型的制品的高温性能（高温力学强度、抗渣性和热震稳定性）要优越得多。因此，近些年来，国内外都在致力于研究和制造直接结合砖，即采用高纯原料，减少砖中低熔硅酸盐结合物。并在高温下使少量液相移向颗粒间隙中，而不包围在固体颗粒周围，使固体颗粒构成连续的结晶网，形成直接结合的特征结构，从而显著提高制品的高温性能指标，延长其使用寿命。

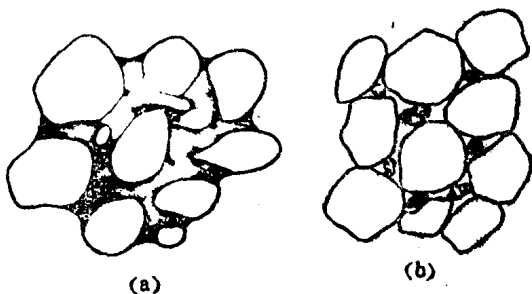


图 1-1 耐火制品的显微组织结构

鉴定并研究耐火材料的原料、制品以及使用后砖块的矿物组成和显微结构，有非常重要的意义，能提供改进质量的方向。

第二节 耐火材料的组织结构

耐火材料是由固相（包括结晶相和玻璃相）和气孔两部分构成的非均质体，其中各种形状和大小的气孔与固相之间的宏观关系（包括它们的数量和分布结合情况等）构成耐火材料的宏观组织结构。制品的宏观组织结构特征，是影响其高温使用性质的主要因素。例如为了提高耐火制品对外来介质的侵蚀抵抗性，其致密程度具有特别重要的意义。

一、气孔率、体积密度、真密度

气孔率、体积密度和真密度等是评价耐火材料质量的重要指标。这些指标除直接表征它们本身的意义外，还与耐火材料的其它性质如热震稳定性、抗渣性、气体透过性以及导热性等有着密切关系，其中除真密度外，气孔率和体积密度等相互间都有着密切关系。

1. 气孔率 耐火材料内的气孔是由原料中气孔和成型后颗粒间的气孔所构成。大致可分为三类：1）闭口气孔，它封闭在制品中不与外界相通；2）开口气孔，一端封闭，另一端与外界相通，能为流体填充；3）贯通气孔，贯通制品的两面，能为流体通过（见图1-2）。气孔的容积、形状以及大小的分布对耐火材料性质有很大影响，而与原料的种类无

关，耐火材料的主要性质和气孔率之间关系如图1-3所示。



图 1-2 耐火制品中气孔类型
1—封闭气孔；2—开口气孔；3—贯通气孔

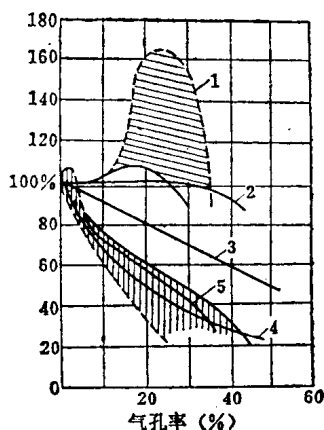


图 1-3 耐火材料性质和气孔率的关系
1—热震稳定性；2—热膨胀系数；3—体积密度；
4—热传导率；5—强度

在研究气孔对耐火制品使用过程中被外界介质（如液体、熔渣、气体等物质）侵入而加速其损坏的影响时，通常认为贯通气孔起着主要作用；开口气孔也为介质侵入，但因其中空气被压缩，会对流体的侵入起抑制的作用，闭口气孔影响较小。

为简便起见，通常将上述三类气孔合并为两类，即开口气孔（包括贯通气孔）和闭口气孔。在一般耐火制品中（除熔铸制品和轻质隔热制品外）开口气孔体积占总气孔体积的绝对多数，闭口气孔体积则很少。另外，闭口气孔体积难于直接测定，因此，制品的气孔率指标，常用开口气孔率（亦称显气孔率）表示。

真气孔率（总气孔率） $A = \frac{V_1 + V_2}{V_0} \times 100\%$ ，开口气孔率（显气孔率） $B = \frac{V_1}{V_0} \times 100\%$

式中： V_0 、 V_1 、 V_2 分别代表总体积、开口气孔和闭口气孔体积（ cm^3 ）。

生产工艺对气孔率的影响较其它性质大。耐火制品的开口气孔率可以小到零或大到75~80%。用窑业法生产的一般致密制品波动于10~28%之间。闭口气孔率与坯体的特征有关，也与坯体在烧成时所形成的液相数量有关。硅砖、镁砖和铬镁砖的闭口气孔率接近于零，但粘土砖则较大，波动于0.7~4.0之间。

2. 吸水率 它是制品中全部开口气孔吸满水的质量与其干燥质量之比，以百分率表示，它实质上是反映制品中开口气孔量的一个技术指标，由于其测定简便，在生产中多直接用来鉴定原料煅烧质量。烧结良好的原料，其吸水率数值应较低。

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

式中 G ——干燥试样质量，g；

G_1 ——试样开口气孔中吸满的水的质量，g；

W ——吸水率。

上述物理性质只表征制品内气孔体积的多少，但不能反映气孔的大小、形状和分布状态。试验研究结果证明，即使是同类制品，虽然它具有同样数量的显气孔率和真气孔率，

但由于气孔大小和分布的不同造成制品结构上和性质上的差别。目前它已成为对耐火材料性质，特别是对制品在使用过程中阻止熔渣侵蚀影响的研究对象。

3. 体积密度 表示干燥制品的质量与其总体积之比，即制品单位体积（表观体积）的质量，用 g/cm^3 表示。

$$d_k = \frac{G}{V_0}$$

式中 G ——干燥试样质量， g ；

V_0 ——试样的总体积， cm^3 。

体积密度也是表征制品致密程度的主要指标，密度较高时，可减少外部侵入介质（液相或气相）对耐火材料作用的总面积，从而提高其使用寿命，所以致密化是提高耐火材料质量的重要途径，通常在生产中应控制原料煅烧后的体积密度，砖坯的体积密度和制品的烧结程度。

对于耐火隔热砖、轻质浇注料、体积密度指标与其导热性和热容量也有密切关系。

制品的体积密度指标是制品中气孔体积量和矿物组成的综合反映、由于比较容易测定，在生产中通常作为判断制品烧结程度的手段。此外在筑炉时也可作为计算砌体荷重的重要数据，但应注意，只有当制品的化学矿物组成一定时，此时体积密度才是衡量制品中气孔体积多少的指标。

4. 真密度 是指不包括气孔在内的单位体积耐火材料的质量，可用下式表示。

$$d_z = \frac{G}{V_0 - (V_1 + V_2)} \text{g}/\text{cm}^3$$

式中 G ——干燥试样质量， g ；

V_0 、 V_1 、 V_2 ——分别为试样的总体积，开口气孔体积，闭口气孔体积， cm^3 。

上述密度指标采用浸液称量法测定，部分耐火材料的体积密度和显气孔率值如表1-2所示。

表 1-2

制 品 名 称	体积密度(g/cm^3)	气孔率(%)
普通粘土砖	1.8~2.0	30.0~24.0
致密粘土砖	2.05~2.20	20.0~16.0
高致密粘土砖	2.25~2.30	15.0~10.0
硅砖	1.80~1.95	22.0~19.0
镁砖	2.60~2.70	24.0~22.0

二、透气度

透气度是表示气体通过耐火制品难易程度的特性值。耐火材料的透气度是在一定时间内，由一定压力的气体，透过一定断面和厚度的试样的数量来表示。

$$K = \frac{Qd}{(P_1 - P_2) \cdot A \cdot t}$$

式中 Q ——气体透过的数量， l ；

d ——试样的厚度，m；
 A ——试样的横截面积， m^2 ；
 t ——气体透过时间，h；
 $P_1 - P_2$ ——试样两端的压力差， N/m^2 ；
 K ——透气度系数，也称透气率 $l \cdot m/N \cdot h$ 。

透气度系数（透气率） K 是表征耐火材料透气性能的指标。

透气度系数的测定通常用干燥的空气在常温下测定。在研究工作中有时采用各种气体或在高温下测定。气体的透过量与气体的粘度成反比。由于气体的粘度随温度升高而增大，因此，通过的气体将随温度升高而减小。对于通过与任何气体无关的绝对透气度系数（绝对透气率） K' 有如下式：

$$K' = \eta \frac{Q \cdot d}{(P_1 - P_2) A t}$$

式中 η ——气体粘度， $Pa \cdot s$ ，其他符号同前式。如将透气度系数（空气的）乘以空气的粘度值，再除以某种气体的粘度值，可求得对该气体的透气度系数。

透气度是表示气体通过耐火制品难易程度的特性值。耐火材料的组织结构对其具有决定性的意义，即透气度与气孔的构造和状态有关，并随耐火制品成型时加压方向而异。显然，它和气孔率既有一定关系，又无规律性，并且又和气孔率不同，即使同一制品的透气度，也随气体透过方向不同而异，所以测定时必须注意它与制品成型时加压方向的关系，当制品的组织结构改变时，气体透过性的变动范围要比气孔率大得多。实验结果表明气体通过量与孔道半径的四次方成正比，由此可推知细小而贯通性差的气孔透气度也将降低。相反如果在制品中存在粗大贯通气孔，特别是裂纹时将会显著增大透气度。部分制品的透气度如表1-3所示。

表 1-3

制 品	$K \times 0.0075$ (在下列温度 $^{\circ}C$ 下)			
	17	250	500	800
硅质制品	1.3~3.2	1.3~2.2	1.1~1.8	0.77~1.5
粘土质制品	1.9~3.7	1.7~3.0	1.3~2.3	1.0~2.0
镁质制品	1.8	1.5	1.3	1.0
铬镁质制品	1.6~4.5	1.5~3.1	1.1~2.8	0.89~2.9

通常认为，制品的透气度愈小愈好，但随着技术的发展，为满足特殊的使用条件，有时则要求制品有良好的透气性，例如，为了提高钢的质量，用氩气通过透气砖对钢液净化处理。这种透气制品的透气度被视为一种重要的性能指标。对透气性制品，既要求有良好的透气性，又要求有足够的强度。

第三节 耐火材料的热学性质和导电性

一、热膨胀

耐火材料的热膨胀是指其体积或长度随着温度升高而增大的物理性质。其原因是原子