

高等学校材料类专业新编教材

无机非金属材料工学

WUJIFEIJINSHUCAILIAO GONGXUE

主 编 林宗寿

副主编 李凝芳 赵修建 刘顺妮

武汉工业大学出版社

高等学校材料类专业新编教材

无机非金属材料工学

主 编 林宗寿

副主编 李凝芳 赵修建 刘顺妮

武汉工业大学出版社

· 武汉 ·

内 容 提 要

无机非金属材料种类繁多、内容庞杂,本教材着重介绍其生产和制造过程中的共性规律,以单元操作为重点,系统介绍了无机非金属材料的生产过程、性能及其应用。书中尽量反映了新工艺、新技术和新产品研究方面的进展,内容全面、概念清晰、系统性强、图表丰富、文字简练。

本书可作为高等学校材料类专业的本科生教学用书,也可供科研、设计、生产等单位的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

无机非金属材料工学/林宗寿主编. --武汉:武汉工业大学出版社,1999.7

ISBN 7-5629-1497-4

I. 无…

II. 林…

III. 无机材料-工艺学

IV. TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 05113 号

武汉工业大学出版社出版发行

(武汉市武昌珞狮路122号 邮政编码 430070)

荆州市翔舜印刷有限公司印刷

开本: 787×1092 1/16 印张:27.25 字数:686千字

1999年7月第1版 2003年1月第2次印刷

印数:3001~4500册

定价:32.50元

前 言

本教材适应教育部面向 21 世纪材料类专业课程体系改革要求,旨在加强学生的基础理论知识,调整知识结构,拓宽知识面,提高社会适应能力,以培养高质量的智能型、复合型人才为目标。以无机非金属材料二级学科为专业方向,促进传统的三级学科间的联系、交叉和专业知识的相互利用。通过该课程的学习,要使学生掌握无机非金属材料的制备原理和生产过程,工艺流程的共性和特点,使学生对无机非金属材料的性能、生产过程和应用有较全面的了解。

本教材摒弃传统三级学科中各专业工艺原理及工艺学中关于操作的大篇幅叙述部分,力图以单元操作的形式着重介绍无机非金属材料生产和制造的共性规律和特点。本教材分为三篇:第一篇生产过程原理与设备;第二篇主要品种各论;第三篇环境保护。简明扼要地介绍了无机非金属材料各主要操作单元的原理及设备、无机非金属材料主要品种:水泥、玻璃、陶瓷、混凝土、耐火材料、气硬性胶凝材料的基本概念、生产工艺、产品性能以及无机非金属材料工业的环境保护。密切联系当前工厂生产实际和技术发展水平,尽量反映新工艺、新技术、新产品。

本教材由林宗寿任主编,李凝芳、赵修建、刘顺妮任副主编。林宗寿编写绪论、第一篇第八章第二节、第二篇第二章;李凝芳编写第一篇第一章、第八章第一节;赵修建编写第二篇第四章第七节;刘顺妮编写第一篇第二章一至五节;刘书君编写第一篇第五章、第二篇第四章一至六节;李凝芳和刘书君共同编写第一篇第六章;吴建锋编写第一篇第八章第三节、第二篇第五章;余海湖编写第三篇;崔崇编写第二篇第一章、第三章,并为第一篇第六章第三节提供了部分资料;周立秋编写第一篇第三章;崔亚伟编写第一篇第四章;姜洪舟编写第一篇第二章第六节、第一篇第七章;徐晓虹编写第一篇第六章。李凝芳负责第一篇第六章、第八章第三节、第二篇第五章、第六章的统稿,赵修建负责第一篇第五章、第二篇第四章、第七章的统稿,刘顺妮负责第一篇第二章、第三篇的统稿,其余章节由林宗寿统稿。

本教材由武汉工业大学曹文聪、中国工程院院士吴中伟、上海同济大学陆厚根分别主审。在此,对各位主审人为提高本教材的质量付出的艰辛劳动,致以诚挚的谢意。

本教材在编写过程中,得到国家建材局原人事教育司、无机非金属材料教学指导委员会和武汉工业大学出版社的领导和同仁们的大力支持,谨此一并致谢。

由于本教材内容广泛,没有类似教材可供参考,再加上编者水平所限,不完善之处在所难免,希望同行和读者批评指正。

林宗寿

1998.8

目 录

绪 论	1
第一篇 生产过程原理与设备	7
第一章 概论	7
第一节 无机非金属材料生产过程的共性与个性	7
第二节 无机非金属材料的几种典型生产工艺流程	11
第二章 原料与燃料	15
第一节 钙质原料	15
第二节 粘土类原料	16
第三节 石英类原料	20
第四节 长石类原料	22
第五节 其他原料	23
第六节 燃料	28
第三章 粉体制备	33
第一节 破碎	33
第二节 粉磨	39
第三节 分级	46
第四节 超微粉合成	52
第四章 物料输送及混合	55
第一节 气力输送	55
第二节 连续输送机械	59
第三节 供料	65
第四节 混合	68
第五章 熔化与相变	72
第一节 熔化	72
第二节 玻璃的熔化	82
第三节 熔体和玻璃体的相变(晶化与分相)	89
第六章 成形	97
第一节 概述	97
第二节 流变模型与成形	97
第三节 浆料的成形	102
第四节 玻璃熔体的成形与退火	110
第五节 可塑成形	121
第六节 粉料压制成形	124
第七节 粒化	128
第七章 脱水与干燥	132

第一节	概述	132
第二节	干燥的物理过程	133
第三节	脱水设备	135
第四节	干燥设备	136
第八章	煨烧与烧成	141
第一节	概述	141
第二节	水泥熟料的煨烧	142
第三节	陶瓷的烧成	158
第二篇	主要品种各论	177
第一章	气硬性无机胶凝材料	177
第一节	石膏	177
第二节	石灰	180
第三节	水玻璃	182
第二章	水泥	184
第一节	硅酸盐水泥熟料的组成	184
第二节	硅酸盐水泥生料的配合	193
第三节	硅酸盐水泥熟料的煨烧	198
第四节	硅酸盐水泥的水化和硬化	205
第五节	硅酸盐水泥的化学侵蚀	211
第六节	掺混合材的硅酸盐水泥	214
第七节	特性水泥和专用水泥	218
第三章	混凝土	225
第一节	普通混凝土的组成材料	225
第二节	普通混凝土的主要技术性质	230
第三节	混凝土的质量控制	237
第四节	普通混凝土的配合比设计	239
第五节	混凝土外加剂	244
第六节	其他品种混凝土	249
第四章	玻璃	255
第一节	玻璃的定义与通性	255
第二节	硅酸盐玻璃的组成、结构与性质	256
第三节	普通玻璃配合料的制备	274
第四节	玻璃体的缺陷	280
第五节	普通玻璃制品的生产	282
第六节	玻璃的深加工	297
第七节	特种玻璃	300
第五章	陶瓷	316
第一节	陶瓷的定义与分类	316
第二节	陶瓷的组成、结构与性能	318
第三节	陶瓷坯料的配制	320

第四节	成形方式的选择	330
第五节	釉料及色料	333
第六节	烧成方式的选择和陶瓷产品的缺陷分析	344
第七节	特种陶瓷	348
第六章	耐火材料	356
第一节	概述	356
第二节	硅酸铝质耐火材料	359
第三节	硅质耐火材料	362
第四节	镁质耐火材料	364
第五节	熔铸耐火材料	369
第六节	轻质耐火材料	372
第七节	不定形耐火材料	378
第八节	含碳质耐火材料	381
第三篇	环境保护	385
第一章	大气污染及其防治	386
第一节	烟尘和粉尘的污染及其防治	387
第二节	收尘设备	392
第三节	废气的污染及其防治	398
第二章	废水污染及其处理	404
第一节	概述	404
第二节	含固体悬浮物废水的危害及其处理	405
第三节	含酚废水的危害及其处理	406
第四节	含氟废水的处理	408
第五节	含砷废水的处理	408
第六节	含汞废水的危害及其处理	409
第七节	含铬废水的危害及其处理	410
第三章	噪声及其防治	412
第一节	噪声的危害	412
第二节	噪声控制标准	413
第三节	无机非金属材料工业噪声概述	414
第四节	噪声的防治	415
附录 1	我国陶瓷工业常用粘土的化学组成	419
附录 2	利用煤的工业分析结果进行发热量计算的方法	422
附录 3	国际原子量表	423
参考文献		425

绪 论

一、无机非金属材料的定义与分类

无机非金属材料(inorganic nonmetallic materials)是以某些元素的氧化物、碳化物、氮化物、卤素化合物、硼化物以及硅酸盐、铝酸盐、磷酸盐、硼酸盐等物质组成的材料。是除有机高分子材料和金属材料以外的所有材料的统称。无机非金属材料的提法是 20 世纪 40 年代以后,随着现代科学技术的发展从传统的硅酸盐材料演变而来的。无机非金属材料是与有机高分子材料和金属材料并列的三大材料之一。

在晶体结构上,无机非金属材料的元素结合力主要为离子键、共价键或离子-共价混合键。这些化学键所特有的高键能、高键强赋予这一大类材料以高熔点、高硬度、耐腐蚀、耐磨损、高强度和良好的抗氧化性等基本属性,以及宽广的导电性、隔热性、透光性及良好的铁电性、铁磁性和压电性。

无机非金属材料品种和名目极其繁多,用途各异,因此,还没有一个统一而完善的分类方法。通常把它们分为普通的(传统的)和先进的(新型的)无机非金属材料两大类。传统的无机非金属材料是工业和基本建设所必需的基础材料。如水泥是一种重要的建筑材料;耐火材料与高温技术,尤其与钢铁工业的发展关系密切;各种规格的平板玻璃、仪器玻璃和普通的光学玻璃以及日用陶瓷、卫生陶瓷、建筑陶瓷、化工陶瓷和电瓷等与人们的生产、生活休戚相关。它们产量大,用途广。其他产品,如搪瓷、磨料(碳化硅、氧化铝)、铸石(辉绿岩、玄武岩等)、碳素材料、非金属矿(石棉、云母、大理石等)也都属于传统的无机非金属材料。

新型无机非金属材料是 20 世纪中期以后发展起来的,具有特殊性能和用途的材料。它们是现代新技术、新产业、传统工业技术改造、现代国防和生物医学所不可缺少的物质基础。主要有先进陶瓷(advanced ceramics)、非晶态材料(noncrystal material)、人工晶体(artificial crystal)、无机涂层(inorganic coating)、无机纤维(inorganic fibre)等。

二、无机非金属材料的发展简史

传统的硅酸盐材料一般是指以天然的硅酸盐矿物(粘土、石英、长石等)为主要原料,经高温窑炉烧制而成的一大类材料,故又称窑业材料。包括日用陶瓷、一般工业用陶瓷、普通玻璃、水泥、耐火材料等。这类材料具有非常悠久的历史。从远古旧石器时代的石器工具,原始部落所制作的粗陶器,中国商代开始出现的原始瓷器和上釉的彩陶,东汉时期的青瓷,经过唐、宋、元、明、清各历史时期的不断发展,已达到相当高的技术和艺术水平,并成为中华民族的瑰宝。与此并行发展的耐火材料(粘土质和硅质材料),从青铜器时代、铁器时代到近代钢铁工业的兴起,都起过关键的作用。在距今五六千年前的古埃及文物中即发现有绿色玻璃珠饰品,中国白色玻璃珠亦有近 3 000 年的历史。17 世纪以来,由于用工业纯碱代替天然草木灰与硅石、石灰石等矿物原料,生产钠钙硅酸盐玻璃,各种日用玻璃和技术玻璃迅速进入普通家庭、建筑物和工业领域。

在距今五六千年的史前和古代建筑中,已大量使用石灰和石膏等气硬性胶凝材料。公元初

期有了水硬性石灰和火山灰胶凝材料。但是用人工方法合成硅酸盐水泥制品还只有 100 多年的历史。19 世纪初,英国人 J·阿斯普丁(Aspdin)发明用硅酸盐矿物和石灰原料,经高温煅烧制成波特兰水泥(Portland cement)(又称硅酸盐水泥),从而开始了高强度水硬性胶凝材料的新纪元。

上述陶瓷、耐火材料、玻璃、水泥等的主要成分均为硅酸盐,因而长期以来,在学术界和工业生产部门中将其称为硅酸盐材料。20 世纪中期以后,随着微电子、航天、能源、计算机、激光、通信、光电子、传感、红外、生物医学和环境保护等新技术的兴起,对材料提出了愈来愈高的要求,促进了性能更为优良以及有特殊功能的新型陶瓷、玻璃、耐火材料、水泥、涂层、磨料等制品的飞速发展。它们在化学组成上远远超出了硅酸盐化合物的范围,而是扩展到了其他氧化物、氮化物、硼化物、碳化物、硫系化合物和钛酸盐、铝酸盐、磷酸盐等,以至几乎一切无机化合物。已有相当一些在其组成中完全不含氧化硅的产品,如刚玉瓷、镁质耐火材料、磷酸盐和硼酸盐光学玻璃等,已形成大规模的工业生产并广泛使用。在不少制品(如氧化锆陶瓷)的组成中,氧化硅反倒成为最有害的杂质而必须严格禁止。这样再用硅酸盐材料来概括这些材料已显得过时,因此,无机非金属材料这一名称在学术界逐渐形成并获得使用。在国际上因陶瓷历史最悠久,且应用广泛,故常沿用广义的陶瓷(Ceramics)来表示无机非金属材料。

三、无机非金属材料地位和作用

无机非金属材料是国家建设和人民生活中不可缺少的重要物质基础。人类发展的历史证明:材料是社会进步的物质基础和先导,是人类进步的里程碑。纵观人类利用材料的历史,可以清楚地看到,每一种重要材料的发现和利用,都会把人类支配和改造自然的能力提高到一个新的水平,给社会生产力和人类生活带来巨大的变化,把人类物质文明和精神文明向前推进一步。例如,半导体材料的出现,对电子工业的发展具有巨大的推动作用。计算机小型化和功能的提高,与锗、硅等半导体材料密切相关。钢铁冶炼发展过程中的每一次重大演变,都有赖于耐火材料新品种的开发。碱性空气转炉成功的关键之一是由于开发了白云石耐火材料;平炉成功的一个重要因素是生产了具有高荷重软化温度的硅砖;耐急冷急热的镁铬砖的发明促进了全碱性平炉的发展。近年来,钢铁冶炼新技术,如大型高炉高风温热风炉、复吹氧气转炉、铁水预处理和炉外精炼、连续铸钢等,都无例外地有赖于优质高效耐火材料的开发。

玻璃瓶罐、器皿、保温瓶、工艺美术品等,已成为人们生活用品的一部分。窗玻璃、平板玻璃、空心玻璃砖、饰面板和隔声、隔热的泡沫玻璃,在现代建筑中得到了普遍的采用;钢化玻璃、磨光玻璃、夹层玻璃、高质量的平板玻璃,装配着各种运输工具的风挡和门窗;各种颜色信号玻璃在海、陆、空交通中起着“指挥员”的作用;电真空玻璃和照明玻璃,充分利用了玻璃的气密、透明、绝缘、易于密封和容易抽真空等特性,是制造电子管、电视机、电灯等不可取代的材料;光学玻璃用于制造光学仪器的核心部件,广泛地应用于科研、国防、工业生产、测量等各方面;显微镜、望远镜、照相机、光谱仪和各种复杂的光学仪器,大大地改变了科学研究的条件和方法;玻璃化学仪器、温度计,是化学、生物学、医学、物理学工作者必备的实验用具;玻璃大型设备及管道,是化学工业上耐蚀、耐温的优良器材;光导纤维的出现,改变了整个通信体系,使“信息高速公路”的设想成为现实;玻璃纤维、玻璃棉及其纺织品,是电器绝缘、化工过滤和隔声、隔热、耐蚀的优良材料,它们与各种树脂制成的玻璃钢,质量轻、强度高、耐蚀、耐热,用于制造绝缘器件和各种壳体。

新型结构陶瓷、功能陶瓷,由于其高温下的高强度、高硬度、抗氧化、耐磨损、耐烧蚀等特

性,为先进热机的耐热、耐磨部件的应用开辟了良好的前景。超导陶瓷的出现,成为现代物理学和材料科学的重大突破。生物陶瓷,由于其优良的生物相容和生物活性等特殊性能,已广泛应用于生物医学工程中,人工晶体、无机涂层、无机纤维等先进材料已逐渐成为近代尖端科学技术的重要组成部分。

无机非金属材料工业在国民经济中占有重要的先行地位,具有超前特性,其发展速度通常高于国民经济总的发展速度。以水泥为例,50~60年代,水泥增长的先行弹性系数(水泥产值递增率/国民生产总值递增率)是:美国1.60;原苏联:1.48~1.74;日本:1.38~2.02;原联邦德国:1.18~1.38;法国:1.17~1.27。我国在“一五”期间,以水泥、玻璃、陶瓷为主的传统无机非金属材料工业先行弹性系数为1.83。三年调整时期,传统无机非金属材料工业的先行弹性系数为1.91。1980~1995年我国国民经济生产总值基本上翻了两翻,但水泥的总产量却从1980年的7986万t增加到了1995年的44560万t,增加了5.58倍。可以说无机非金属材料工业是整个国民经济兴衰的“晴雨表”,与人类的文明生活和国民经济的发展息息相关。

四、无机非金属材料工业的进展

随着人类文明和科学技术的飞速发展,无机非金属材料工业产生了巨大的飞跃,取得了重大的进展。在第一次产业革命中问世的水泥工业,一个半世纪以来,工艺和设备不断改进,间歇式的土窑烧制水泥熟料成为历史。以冶炼技术为突破口的第二次产业革命的兴起,进一步推动了水泥生产设备的更新。1877年发明了用回转窑(rotary kiln)烧制水泥熟料的新技术,从而导致了单筒冷却机(rotary cooler)、立式磨以及单仓钢球磨等新设备的问世,有效地提高了产量和质量。到19世纪末与20世纪初,其他工业的发展带动了水泥工艺技术和生产设备的不断改造与更新。1910年立窑(shaft kiln)首次实现了机械化连续生产,1928年出现了较大幅度降低水泥热耗、提高窑产量的立波尔窑(Lepol kiln)。特别是在第二次世界大战后,以原子能、合成化工为标志的第三次产业革命引起了水泥工业的深刻变化。50~60年代,悬浮预热器窑(dry process kiln with suspension preheater)的出现和电子计算机在水泥工业中的应用,使水泥热耗大幅度降低,水泥制造设备也不断更新换代。特别是1971年日本引进联邦德国的悬浮预热器技术以后开发的水泥窑外分解技术(precalcining technology),实现了水泥工业的重大突破,使干法生产的熟料质量显著提高,到70年代中期,先进的水泥厂通过电子计算机和自动化的控制仪表等设备,采用全厂集中控制、巡回检查的方式,在生料、烧成车间以及包装发运、矿山开采等环节分别实现了自动控制。近20年来,水泥生产规模进一步扩大,新型干法生产取得了决定性的主导地位,生产效率显著提高,单机能力达到了日产8000~10000t熟料的水平,熟料热耗(heat consumption of clinker)降低到3000kJ/kg_{熟料}以下。同时,由于新型粉磨技术的发展,使水泥生产电耗降低到100kW·h/t以下。此外,为配合干法生产的需要,在均化、环保、自动化以及余热发电等项技术的应用方面取得了新的成就,使水泥生产条件发生了显著变化。

我国是制造陶器最早的国家之一,也是发明瓷器最早的国家。远在5000年前我国就建造了烧陶器的竖穴窑、横穴窑。随后又建造了升焰式圆窑和方窑。在2500年前的战国时代,我国南方建造了烧陶瓷的倾斜式龙窑,北方建造了半倒焰的馒头窑。龙窑可以利用烟气来预热制品,又利用冷却产品之热来预热空气。龙窑和馒头窑最高烧成温度可达1300℃,并可控制还原气氛。自宋代(距今约1000年)起山东淄博、陕西耀州等地,部分馒头窑已用煤作燃料来焙烧瓷器。明代(距今约600年)在福建德化创建了阶级窑,明末清初(距今约400年)在江西景德镇

创建了蛋形窑(又称景德镇窑),在这些窑中烧出了著名的中国瓷器。这些窑对西欧有很大的影响,英国的纽卡斯特尔窑(Newcastle kiln)及德国的卡塞勒窑(Kasseler ofen),就是仿照景德镇窑设计的。半倒焰的馒头窑是倒焰窑炉的前身,龙窑是隧道窑(tunnel kiln)的前身。机械化的隧道窑是1899年才由法国的福基罗(Faugeron)创建成功,用于烧成陶器,其后德国用于烧成瓷器,经过逐渐改进发展成为现代化的隧道窑,并且正在向快速烧成和自动化方向发展。近代发展起来的辊道窑使建筑砖生产的热效率显著提高,窑内温度更加均匀,生产自动化水平进一步提高。

机制平板玻璃自20世纪问世以来,有诸多的生产方法,如:有槽法、无槽法、平拉法、对辊法和格拉威伯尔法,总称为传统工艺。1957年,英国人匹尔金顿(Pilkington)发明了浮法工艺(PB法),并获得了专利权。匹尔金顿公司于1959年建厂,生产出质量可与磨光玻璃相媲美的浮法玻璃,拉制速度数倍乃至十数倍于传统工艺。1963年美国、日本等玻璃工业发达的国家,争先恐后地向英国购买PB法专利,纷纷建立了浮法玻璃生产线,在极短的时间内,浮法玻璃取代了昂贵的磨光玻璃,占领了市场,满足了汽车制造工业的需求,使连续磨光玻璃生产线淘汰殆尽。随着浮法玻璃生产成本的降低,可生产品种的扩大(0.5~50mm厚度),又逐步取代了平板玻璃的传统工艺,成为世界上生产平板玻璃最先进的工艺方法。随着浮法工艺的发展,玻璃熔窑规模趋于大型化,目前平板玻璃熔窑的日熔化能力已普遍采用400t至700t级,有的已达900t级。浮法玻璃生产线生产管理的自动化程度也不断提高,许多浮法线不同程度地实现了以计算机和监视装置控制的自动化生产,有的实现了全部自动化。

总之,无机非金属材料工业的发展经历了漫长的历史时期。生产工艺和设备已由手工操作发展为机械化程度高的自动控制;工人已从繁重和恶劣的劳动环境中解放出来,生产品种日益丰富,质量不断提高,正在进一步努力实现优质、高产、低消耗;先进的、自动化程度高的生产工艺、设备及新技术的成功应用,大大减轻了无机非金属材料工业对生态环境的污染。可以预言,随着科学技术的发展,无机非金属材料工业将不断改善其环境协调性,并且利用其对工业废弃物的巨大消化能力,成为环境保护中不可或缺的重要工业。

五、无机非金属材料工学的研究对象和任务

未来科学技术,尤其是高技术的发展,对各种无机非金属材料提出了更多、更高和更新的要求。先进陶瓷从原来的多相结构到趋向于单相结构,又趋向于更复杂的多相复合结构;纳米陶瓷的研究正向纵深发展,有望得到性能更好的纳米陶瓷制品;陶瓷强化与增韧的研究取得了明显的成就。新发展的纳米陶瓷和陶瓷的晶界应力设计,可望成为解决陶瓷脆性问题的有效途径;先进功能陶瓷的精细复合原理及其工艺的研究为人们所瞩目;无机非金属材料逐步向多功能和良好的环境协调性方向发展;兼具感知和驱动功能于一身的机敏陶瓷研究正在启动。多功能和机敏无机涂层的研究具有极大的发展前景;生物陶瓷和仿生研究将为人类自身造福。

非晶态材料的制备逐步摆脱传统工艺,向氧化物以外的化合物方向发展;溶胶-凝胶法在不需高温的条件下制备玻璃的技术正日益受到重视。这种工艺的应用对于平板玻璃表面进行处理加工,非晶功能薄膜传感器元件的制造,以及各种非晶态涂层、多孔膜的制备都具有潜在的价值。采用新的工艺设备,高效地生产优质的传统的玻璃产品,或对它们作深度加工、表面处理、施加变色涂层以求达到具有智能化的节能效果等,也是玻璃未来的发展目标。玻璃超导体、玻璃快离子和质子导体、热释电微晶玻璃、非线性光学玻璃的进一步开发,将成为玻璃研究的重要任务。

仿生技术和材料复合新技术的不断发展,使材料科学家正在试图用新的眼光去寻觅水硬性胶凝材料的配方,以期开发出能替代钢材和塑料的制品。而由水泥和超细材料以及一些高强纤维组成的高强胶凝材料,即 DSP 材料的开发成功,使水泥基材料的韧性、拉伸强度和断裂柔度提高到了一个崭新的高度。DSP 材料基本上可以很好地替代铸石、橡胶和钢材用作衬里材料,甚至已成功地用于生产工程零部件,如螺丝刀、水泥磨的勺式喂料装置和生产车床的冲压模具等。而与此相类似的 MDF 水泥,由于其强度和刚度可与铝合金媲美,且具有有机玻璃的韧性,因此,可作为某些特殊领域的功能性材料。水泥混凝土不断向高性能方向发展,超高性能混凝土(UHPC)的出现,将创造新的结构和构件,使土木工程面貌一新。此外,采用碱激发方法生产的混合水泥,可大量利用工业废渣,降低水泥成本和保护环境;活性贝利特水泥、CSA-贝利特水泥和阿利尼特水泥的研究成功,将大幅度降低水泥工业的能耗;磷酸钙水泥的研究和开发有望用于生物硬组织的修补。

总之,材料科学的发展前景是从宏观到微观,从定性研究进入定量描述,为新材料的探索和最大限度地使用现有材料提供科学依据。无机非金属材料工学的任务就是不断利用材料科学及其他相邻学科的发展成就,实现按使用性能要求来设计和制造材料的目标。如各种精密测试分析技术的不断发展,将有助于按预定性能来设计材料的组成和结构形态。无机非金属材料的跨学科发展,特别是与有机高分子材料的跨学科结合已日渐明显。无机非金属材料的制备正处于从经验积累向材料科学型转变阶段,必将从工艺学逐步向制备科学的方向发展。

无机非金属材料生产工艺也将向节能化、大型化、自动化和环境协调化方向迅速迈进,同时,将带动原料预均化技术、粉料均化技术、高功能破碎、高效粉磨技术以及为之服务的自动化技术和环境保护技术的全面配套发展,一个崭新的无机非金属材料工业即将展现在人们的面前。



第一篇 生产过程原理与设备

第一章 概 论

第一节 无机非金属材料生产过程的共性与个性

无机非金属材料是三大材料之一,它不同于金属材料和有机高分子材料,而具有自身的特性:①耐高温;②化学稳定性高;③高强度、高硬度;④电绝缘性好;⑤韧性差。材料工学的任务就是要研究如何选择合适的原料,通过各种工艺过程,生产出符合各种要求的材料,并能达到低投入高产出。无机非金属材料生产过程具有其共性与个性,可分别介绍如下。

一、无机非金属材料生产过程的共性

(一)原料(raw material)

无机非金属材料的大宗产品,如水泥、玻璃、砖瓦、陶瓷、耐火材料的原料大多来自储量丰富的非金属矿物(non-metallic mineral),如石英砂(SiO_2)、粘土($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、长石($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ 等)、铝钒土($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、石灰石(CaCO_3)、白云石($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$)、硅灰石($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)、硅线石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)等。

据统计,氧、硅、铝三者的总量,占地壳中元素总量的90%。其中除天然砂和软质粘土外,都是比较坚硬的岩石。

(二)粉料的制备与运输(preparation and transfer of powder)

因原料大多来自天然的硬质矿物,要使其重新化合(combination)、造型,必须进行矿物的破粉碎,再利用粉料配料,然后才能进行各种热处理或成形。粉体颗粒的大小、级配、形状及其均匀性往往直接影响产品的质量 and 产量,也决定了采用设备的性质,随着机械化和自动化水平的提高,对产品质量要求和原料的均匀性要求愈来愈高。而天然矿物往往均匀性差,当前水泥工业采取种种措施进行原料的均化,陶瓷工业则成立了许多原料公司,通过对原料进行加工,成分检验、掺和,提供标准化、系列化的粉料。因此,粉体的制备和运输在无机非金属材料的生产过程中占有重要的地位。在粉体的制备和运输过程中容易产生粉尘和噪音污染,如何防治也是无机非金属材料工业着重要解决的问题。

近代发展起来的特种陶瓷和玻璃,要求很高的原料纯度,因此,大多采用化工原料来人工合成粉体,因而成长出一个新的学科分支——粉体的合成。由于其需要很高的投入,增加了粉

体的成本,所以,只用于少数生产高性能的功能材料(functional material)方面。

(三)高温加热(热处理)(heat treatment)

由于无机非金属材料工业所用原料的稳定性和耐高温性,要使它们相互反应生成新的高度稳定的物质或使其形成熔融体,必须要在较高的温度下进行(一般都在1 000℃以上),因此,大部分无机非金属材料生产都有加热过程,而且是整个生产的核心过程,一般都在用耐火材料砌筑的窑炉中进行。尽管不同产品的加热方式和目的有所不同:如石灰石(CaCO_3)的煅烧是为了使其分解,得到活性的CaO;水泥的煅烧是使石灰石和粘土等反应,合成硅酸钙类水泥矿物;玻璃工业中的加热是为了获得无气泡结石的均一熔体,而晶化又是为了使熔体变成晶体;陶瓷的烧结是让粘土分解、长石熔化,然后和其他组分生成新矿物和液相,最后形成坚硬的烧结体,但是,加热过程中所遵循的基本原理是相同的:如热的传递;气体的流动;物质的传递;熔体、气体对炉体的侵蚀;气氛的影响等等。

在此过程中,加热所需的热量通常来自燃料的燃烧,因此,燃料的品种、质量、燃烧的条件等,直接影响到温度及其均匀性,以及燃料的消耗量。能否合理地组织燃料燃烧过程是决定产品质量、产量和成本的主要因素。水泥生产中的燃料灰分还直接进入产品中,所以,其组成对产品的性能有直接影响。此外,燃料燃烧产生的废气和烟尘对环境将产生较大的污染,也应给予充分的重视。

(四)成形(formation)

由粉体变成产品都有一个成形过程。尽管成形的方法很多,所基于的原理各不相同,但其任务是相同的,都是要使粉体又快又好的形成某种形状,使其具有高强度和准确尺寸的制品。尽管水泥生产只有两磨一烧,没有成形工序,但水泥要真正投入使用,也一定要经过成形。水泥只是个中间胶凝材料,使用时要加上水和其他一些材料浇注成堤坝、管道、梁柱、预制板或作为防水涂层、砌筑胶泥涂抹于其他制品的表面。其成形的机理是水泥的水化,生成各种水化产物而变成坚硬的水泥石。因此,水泥生产中配方、煅烧、粉磨、产品检验都要充分考虑今后成形的需要。

(五)干燥(drying)

由于有些天然原料如粘土、砂等常含有水分而不好加工,需要烘干。有时为了粉碎、均化、混合又常常要往原料中加水制成浆体,各种浆体都要脱水烘干。有些成形方法要在粉料中加水方能完成(如陶瓷中的可塑成形和注浆成形),成形后的制品必须经过干燥,才能进入烧成。虽然干燥的对象和水分高低不一定相同,但都是要从物料和制品中除去水,所以,就有共同的作用原理,如热量的传递,水分的蒸发,加热方式、空气温度和流速对水分蒸发的影响,干燥过程中坯体的收缩等。

二、无机非金属材料生产过程的个性

无机非金属材料的生产过程具有许多共同点,但是,由于无机非金属材料品种多,门类杂,因此,生产工艺过程往往是五花八门,同一生产过程中的作用机理也往往不同,所采用的设备差别很大,要求也不同,再加上近年又发展了很多新品种和新工艺,使本来就复杂的生产工艺更加复杂。为了分析其不同点,可以将复杂的工艺过程分解为几个简单生产过程的组合。如将粉体的制备过程以P(Powder)来表示,热处理过程用H(Heating)来表示,成形以F(Formation)来表示,则生产工艺过程可以有P-H-P, H-P-F, P-H-F, P-F-H等组合,现分别简述之。

(一)胶凝材料类(binding material)

这类产品首先要经过热处理,合成能水化的矿物,如水泥矿物($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 等),然后磨成细粉,最后成形。因此,它的生产过程组合应是H-P-F。而水泥是由各种原料粉磨配料而来的,所以,也可将此类过程写成P-H-P-F,就水泥粉的制备而言,也可写成P-H-P。

石灰是由石灰石煅烧而来,石灰石的煅烧一般在竖窑中进行。为了便于煅烧,一般选用石灰石大块,所以,没有预先粉磨过程。

天然石膏的化学分子式为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。要使其变成半水石膏,只要用炒锅在 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 下进行炒制即可,故原料开始要磨细。但炒后维持粉末状,不用再粉磨。

碳化硅(SiC)磨料的生产 and 水泥粉生产过程很相似,是将石英砂与石油焦碳粉经混合在电阻炉中加热至 2500°C 以上,由固相、气固相反应生成SiC,放出CO,然后将大块的SiC晶体破碎,并经分级处理,制成各种细度的磨料。

(二)玻璃、玻璃纤维、铸石、人工晶体类

玻璃(glass),由于它的透明性、整体性和化学稳定性,大都被用作建筑、各种交通工具的采光材料和各种密封容器,它是利用硅酸盐高粘度的熔融体急冷而成。它要先将各种原料粉碎成粉体,经配料、熔化,最后冷却固化而成形。因此它是属P-H-F系列。

如果将熔融体直接拉成丝,可制得各种玻璃纤维(glass fibre)。由于玻璃纤维的高强度、高绝缘性和优良的保温性能,使它成为一个独立的工业分支,而特种光导玻璃纤维则是近代光通信的基础。

玻璃作为采光材料、日用器件、艺术品、化学仪器和各种特殊容器,还有一个很重要的工序是后加工,也称深加工。后加工分热加工和冷加工两大类。热加工主要有热应力钢化、夹层、灯工、热喷涂、烤花等等。冷加工包括碾磨抛光、雕刻、喷花、蚀刻、制镜等等。

如果将熔融体冷却到一定的温度,或将玻璃块重新加热到一定温度,使其晶化,则能形成微晶玻璃和各种多晶体、单晶体。这些材料具有比玻璃更优秀的品质,如微晶玻璃的高强度、高韧性,熔铸耐火材料的高致密度和优良的抗高温侵蚀性能,人造宝石的高硬度和优良的光学性能,铸石(cast stone)的高耐磨性等等。铸石是由辉绿岩、玄武岩,高炉渣等熔融、浇铸成形,再晶化而成。有些人工晶体(synthetic crystal),如人造氟云母、锂云母、多晶 CaF_2 等都是先制成熔体,然后形成晶体。因此,这类材料的特点是在玻璃工艺的基础上,再加一晶化过程,可写成P-H-F-H。

(三)砖瓦、陶瓷、耐火材料类

砖瓦(brick and tile)、陶瓷(ceramic)工业是最古老的工业,它是利用天然微细矿物粘土的可塑性、易烧结性,经各种成形方法制成坯体,再经高温烧成。此类产品的工艺过程的组合应为P-F-H。这里的热处理过程称烧成或烧结,它是通过粉体间的固相反应,或形成液相产生固液反应、气固反应,使粉体间产生牢固的连接而具有强度。它不要求完全合成某种矿物,主要是通过各种反应把原来的粉末烧结在一起,所以,制品常有各种原料的残余相,有反应物、析出物,有固相、液相、气相,是一个结构复杂的烧结体。根据烧结体致密度的不同,可分陶器、半瓷器(炻器)、瓷器等。

为了防渗漏,易于清洗、美化制品,陶瓷表面常上一层釉——称施釉工序,釉坯的匹配、施釉技术的好坏对产品质量影响很大,釉可以施在坯上一次烧成,也可以施在已烧好的素坯上,二次烧成。这层釉实际上是玻璃体,所以,这类陶瓷可以说是烧结体和玻璃体所组成的复合材料。

搪瓷(vitreous enamel)和各种涂层技术与陶瓷的上釉很类似,只是它们是将无机非金属材料的釉层施在金属基体上,是无机非金属材料 and 金属的复合。

耐火材料(refractory)的工艺过程和陶瓷基本上没有什么差别,主要是化学成分的不同。它大多是由耐温很高的晶相组成,如 Al_2O_3 、莫来石(mullite)、死烧 MgO 等,只有很少一点液相起粘接作用。耐高温的耐火材料甚至完全没有液相,而是由固相烧结而成,如刚玉砖(corundum brick)、重结晶 SiC ,或反应烧结 Si_3N_4 、 Si_3N_4 结合 SiC 等。

二次世界大战后发展起来的特种陶瓷,它们用量不大,但对性能的要求很高,特别强调某种功能。如装置瓷、集成电路的基片,要求高的电绝缘性;高温结构陶瓷的高强度、高韧性和耐高温性;磁性瓷的高导磁率和其他一些磁性参数;铁电、压电和半导体陶瓷则必须满足各种敏感参量和电参量之间的稳定关系。因此,虽然它们的生产工艺过程和普通陶瓷基本相同,但在原料的制备、成形方法和烧成手段上却引进了很多新内容,除所用原料大多是人工合成的纯度

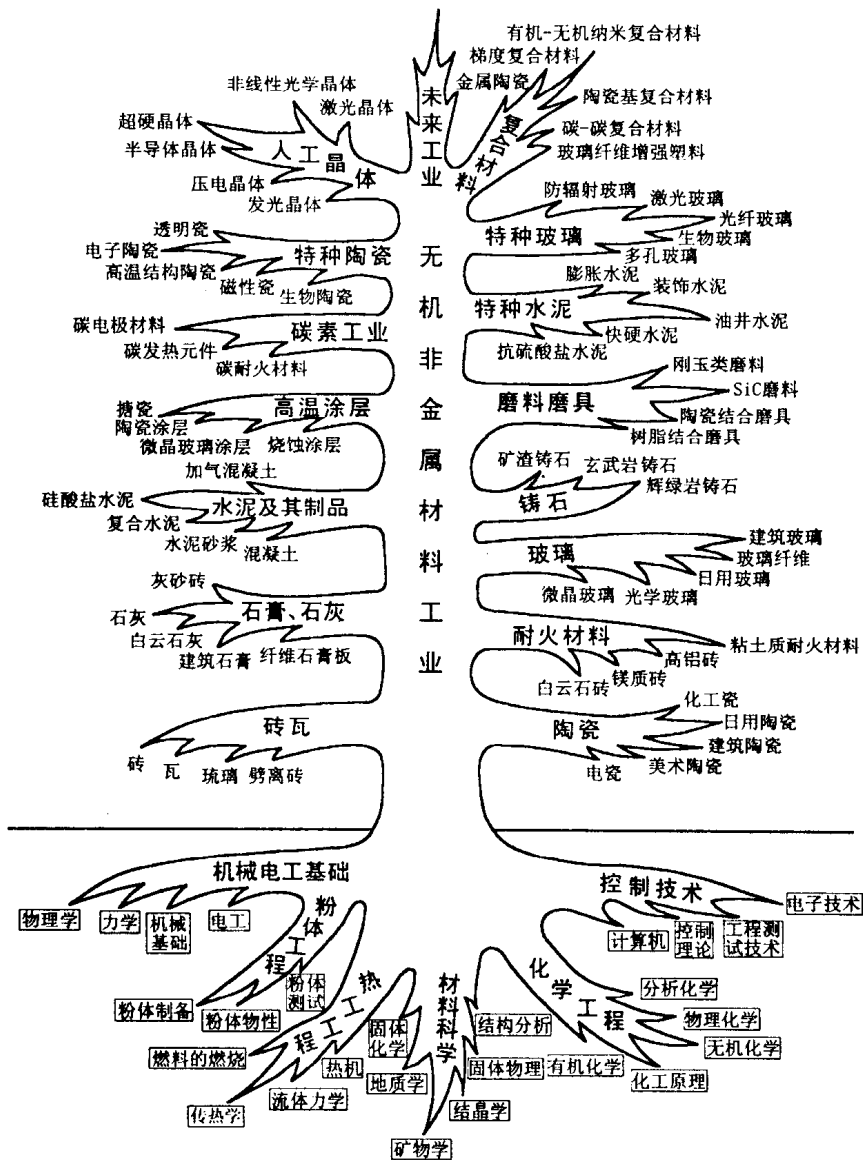


图 1-1-1 无机非金属材料工业所基于的基础学科与主要产品的关系