

中等专业学校教学用书

# 耐火材料工艺学

鞍山冶金专科学校耐火材料教研组编



中国工业出版社

中等专业学校教学用书



# 耐火材料工艺学

鞍山冶金专科学校耐火材料教研组编

中国工业出版社

## 耐火材料工艺学

\*

中国工业出版社出版(北京佟麟阁路丙10号)

(北京市书刊出版事业许可证出字第110号)

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店科技发行所发行·各地新华书店经售

\*

开本 $787 \times 1092^{1/16}$ ·印张 $16^{3/4}$ ·字数399,000

1961年6月北京第一版·1961年6月北京第一次印刷

印数0001—1030·定价(9—3)1.58元

统一书号: 15165·239(冶金—76)

## 序

在党中央和毛主席的正确领导下，由于全面贯彻执行了党的建设社会主义的总路线和一整套“两条腿走路”的方针，我国钢铁工业取得了惊人的成就。随着钢铁工业的高速度发展，耐火材料工业生产也得到了很大的增长。在这种新的形势下，为了适应冶金工业系统耐火材料工艺专业培养中等技术人员的需要，我们编写了这部“耐火材料工艺学”。

在编写此教材时，我们根据中等专科学校所用教学大纲的要求和内容，力求把耐火材料工艺的理论知识和生产实际密切结合起来，同时也注意到了向苏联先进技术经验学习。但是，由于编者水平较低，书中难免存在很多缺点和错误。因此，期望使用此书的同志们能提出宝贵的意见，以便改进。

本书第一、二、三章由周祖扬同志负责编写，其余各章由徐天佑同志编写。原稿由鞍山焦化耐火材料设计院周征祥同志、鞍钢耐火材料厂朱毓生、黄德成同志协助审阅，提出很多宝贵意见，我们在此谨向他们致谢。

此书供中等专业学校学生学习之用，同时也可供具有中等文化程度的同志们自学和工作的参考。

鞍山冶金专科学校耐火材料教研组

## 目 录

|                              |    |
|------------------------------|----|
| 绪论 .....                     | 1  |
| § 1. 耐火材料的定义 .....           | 1  |
| § 2. 耐火材料工业在国民经济中的作用 .....   | 2  |
| § 3. 我国的耐火材料工业 .....         | 2  |
| 第一章 制造耐火材料的物理-化学基础 .....     | 4  |
| 一、高熔点物质 .....                | 4  |
| 二、硅酸盐晶体和玻璃状态 .....           | 6  |
| § 1. 硅酸盐晶体 .....             | 6  |
| § 2. 玻璃状态 .....              | 8  |
| 三、分散体系 .....                 | 8  |
| § 1. 分散体系的一般概念 .....         | 8  |
| § 2. 分散体系理论在耐火材料制造中的应用 ..... | 10 |
| 四、硅酸盐形成与熔融反应的动力学 .....       | 10 |
| § 1. 化学反应动力学的一般概念 .....      | 10 |
| § 2. 硅酸盐形成与熔融反应的动力学 .....    | 12 |
| 五、硅酸盐系统的多相平衡 .....           | 15 |
| § 1. 平衡, 相律 .....            | 15 |
| § 2. 单元系统 .....              | 16 |
| § 3. 二元系统 .....              | 19 |
| 第二章 耐火材料的分类和性质 .....         | 34 |
| 一、耐火制品的分类 .....              | 34 |
| 二、耐火材料的性质 .....              | 35 |
| § 1. 化学-矿物组成 .....           | 35 |
| § 2. 密度和强度 .....             | 36 |
| § 3. 一般物理性质 .....            | 42 |
| § 4. 耐火度 .....               | 46 |
| § 5. 高温结构强度 .....            | 48 |
| § 6. 抗渣性 .....               | 51 |
| § 7. 热稳定性 .....              | 54 |
| § 8. 高温体积稳定性 .....           | 56 |
| § 9. 形状正确性和尺寸准确性 .....       | 57 |
| 第三章 粘土制品 .....               | 59 |
| 一、概述 .....                   | 59 |
| § 1. 粘土制品的用途 .....           | 59 |
| § 2. 粘土制品的平衡相和耐火性 .....      | 59 |

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| §3. 粘土制品的分类 .....          | 61  |
| 二、粘土原料 .....               | 62  |
| §1. 粘土的形成和分类 .....         | 62  |
| §2. 粘土的化学-矿物组成 .....       | 64  |
| §3. 粘土的工艺性质 .....          | 67  |
| §4. 耐火粘土的一般技术要求 .....      | 71  |
| §5. 粘土原料的开采、分级、选矿和貯放 ..... | 76  |
| 三、制造方法和工艺流程 .....          | 77  |
| 四、結合粘土及其它結合剂的制备 .....      | 80  |
| §1. 結合粘土的技术要求 .....        | 80  |
| §2. 結合粘土的制备 .....          | 81  |
| §3. 泥浆的制备 .....            | 82  |
| §4. 亚硫酸紙浆废液 .....          | 83  |
| 五、熟料的制备 .....              | 85  |
| §1. 熟料及其在砖料中的作用 .....      | 85  |
| §2. 熟料用量在砖料中的作用 .....      | 85  |
| §3. 熟料的质量 .....            | 86  |
| §4. 熟料的颗粒组成 .....          | 86  |
| §5. 熟料的制备 .....            | 90  |
| §6. 废砖的应用 .....            | 91  |
| 六、砖料的制备 .....              | 91  |
| §1. 砖料的组成 .....            | 91  |
| §2. 配料和混合方法 .....          | 93  |
| §3. 晒料 .....               | 94  |
| 七、成型 .....                 | 94  |
| §1. 可塑压制法 .....            | 94  |
| §2. 半干成型法 .....            | 94  |
| §3. 異型制品的成型 .....          | 96  |
| 八、干燥 .....                 | 96  |
| §1. 砖坯的水分 .....            | 96  |
| §2. 粘土砖坯的干燥特性 .....        | 97  |
| §3. 干燥方法 .....             | 98  |
| 九、烧成 .....                 | 99  |
| §1. 烧成的意义 .....            | 99  |
| §2. 砖坯的加热变化和一般的烧成制度 .....  | 100 |
| §3. 烧成方法 .....             | 102 |
| §4. 烧成废品 .....             | 103 |
| 十、无熟料制品、輕烧熟料制品和不烧制品 .....  | 103 |

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| § 1. 无熟料制品 .....           | 103 |
| § 2. 轻烧熟料制品 .....          | 103 |
| § 3. 不烧制品 .....            | 104 |
| 十一、粘土制品的性质 .....           | 104 |
| 第四章 半硅质耐火材料 .....          | 107 |
| 第五章 高铝质耐火材料 .....          | 109 |
| 一、高铝耐火材料的相平衡、基本特性和分級 ..... | 109 |
| 二、高铝制品用原料 .....            | 110 |
| § 1. 高铝矾土 .....            | 110 |
| § 2. 其它高铝原料 .....          | 112 |
| 三、生产技术要点 .....             | 118 |
| § 1. 用高铝矾土制造高铝制品 .....     | 118 |
| § 2. 刚玉制品 .....            | 120 |
| § 3. 电熔高铝制品 .....          | 121 |
| 第六章 硅质耐火材料 .....           | 123 |
| 一、硅砖生产的物理-化学原理 .....       | 123 |
| § 1. 氧化硅的各种变体及其性质 .....    | 123 |
| § 2. 石英转化的动力学 .....        | 127 |
| § 3. 矿化剂的作用 .....          | 128 |
| § 4. 氧化硅同其它氧化物的作用 .....    | 130 |
| 二、硅砖生产用原料 .....            | 130 |
| § 1. 硅质原料的种类 .....         | 130 |
| § 2. 硅砖生产用硅石工艺性质 .....     | 133 |
| 三、硅砖制造工艺过程 .....           | 135 |
| § 1. 生产流程 .....            | 138 |
| § 2. 硅石的破碎、粉碎与筛分 .....     | 139 |
| § 3. 制造硅砖用的石灰和其它的加入物 ..... | 140 |
| § 4. 砖料的制备 .....           | 144 |
| § 5. 砖坯的成型 .....           | 149 |
| § 6. 砖坯的干燥 .....           | 151 |
| § 7. 制品的烧成 .....           | 152 |
| 四、硅质耐火材料的性质 .....          | 153 |
| § 1. 化学成分和耐火度 .....        | 158 |
| § 2. 高温荷重软化温度 .....        | 158 |
| § 3. 热稳定性 .....            | 159 |
| § 4. 抗渣性 .....             | 159 |
| § 5. 体积稳定性 .....           | 160 |
| § 6. 气孔率、体积密度和真比重 .....    | 161 |

|                                 |     |
|---------------------------------|-----|
| § 7. 机械强度 .....                 | 162 |
| § 8. 气体透过性 .....                | 162 |
| § 9. 导热性、热容量和导电性 .....          | 162 |
| § 10. 硅质制品的技术条件 .....           | 163 |
| 五、高致密高硅质耐火材料的制造 .....           | 163 |
| <b>第七章 镁石耐火材料</b> .....         | 165 |
| 一、原料 .....                      | 165 |
| § 1. 菱镁矿 .....                  | 165 |
| § 2. 其它镁质原料 .....               | 167 |
| § 3. 原料的开采和拣选 .....             | 168 |
| 二、菱镁矿的煅烧 .....                  | 168 |
| § 1. 菱镁矿在煅烧过程中的物理-化学变化 .....    | 168 |
| § 2. 菱镁矿煅烧用窑及其技术操作 .....        | 171 |
| § 3. 冶金镁砂 .....                 | 174 |
| § 4. 烧结镁石的貯放 .....              | 176 |
| 三、镁砖的制造 .....                   | 176 |
| § 1. 镁砖的生产流程 .....              | 176 |
| § 2. 制造镁砖用镁石及其它物料的质量要求 .....    | 177 |
| § 3. 砖料的制备 .....                | 177 |
| § 4. 成型 .....                   | 181 |
| § 5. 干燥 .....                   | 183 |
| § 6. 烧成 .....                   | 185 |
| § 7. 不烧镁砖 .....                 | 187 |
| § 8. 高致密镁质制品的生产 .....           | 188 |
| 四、熔融镁石 .....                    | 188 |
| 五、镁质制品的性质 .....                 | 189 |
| § 1. 抗渣性 .....                  | 189 |
| § 2. 荷重软化温度 .....               | 189 |
| § 3. 热稳定性 .....                 | 190 |
| § 4. 热传导性 .....                 | 190 |
| § 5. 体积密度 .....                 | 190 |
| <b>第八章 尖晶石耐火材料及铬镁耐火材料</b> ..... | 191 |
| 一、尖晶石耐火材料 .....                 | 191 |
| 二、铬镁质耐火材料 .....                 | 193 |
| § 1. 原料-铬铁矿和镁砂 .....            | 193 |
| § 2. 普通铬镁砖的制造过程 .....           | 196 |
| § 3. 热稳定性铬镁耐火制品 .....           | 198 |
| § 4. 铬镁砖的性质 .....               | 201 |

|                                  |     |
|----------------------------------|-----|
| §5. 不烧鎂磚 .....                   | 202 |
| <b>第九章 鎂橄欖石耐火材料</b> .....        | 203 |
| §1. 生产鎂橄欖石耐火材料的物理-化学基础 .....     | 203 |
| §2. 鎂橄欖石耐火材料用原料 .....            | 206 |
| §3. 鎂橄欖石耐火材料的制造工艺 .....          | 203 |
| §4. 不烧鎂橄欖石制品 .....               | 210 |
| §5. 鎂橄欖石制品的性质 .....              | 211 |
| <b>第十章 白云石耐火材料</b> .....         | 212 |
| §1. 白云石原料 .....                  | 212 |
| §2. 白云石的煅烧 .....                 | 215 |
| §3. 冶金白云石的制造和性质 .....            | 218 |
| §4. 用有机物結合的含游离CaO的白云石制品和粉料 ..... | 221 |
| §5. 耐水白云石磚 .....                 | 223 |
| <b>第十一章 含碳耐火材料</b> .....         | 226 |
| §1. 粘土-石墨质耐火材料 .....             | 226 |
| §2. 碳质耐火材料 .....                 | 228 |
| §3. 碳化硅质耐火材料 .....               | 230 |
| <b>第十二章 輕质耐火材料</b> .....         | 233 |
| §1. 工业窑炉的热損失和輕质耐火材料的作用 .....     | 233 |
| §2. 輕质耐火材料的制造方法 .....            | 234 |
| §3. 輕质制品的应用 .....                | 240 |
| <b>第十三章 特高耐火材料</b> .....         | 242 |
| §1. 含鎢耐火材料 .....                 | 242 |
| §2. 高耐火度的特种耐火材料 .....            | 243 |
| <b>第十四章 耐火胶泥、粉料和耐火混凝土</b> .....  | 247 |
| §1. 耐火粉料的分类 .....                | 247 |
| §2. 結合用耐火胶泥(火泥) .....            | 247 |
| §3. 耐火混凝土 .....                  | 252 |
| §4. 搗筑料 .....                    | 256 |
| §5. 耐火涂料 .....                   | 257 |
| §6. 耐火补炉料 .....                  | 258 |
| <b>参考文献</b> .....                | 259 |

## 緒 論

### § 1 耐火材料的定义

耐火材料就是指具有耐火度不低于 $1580^{\circ}\text{C}$ ，能在一定程度上抵抗温度骤变作用和炉渣侵蚀作用，能在高温下承受荷重的材料。

绝大部分耐火材料是用硅酸盐系统的矿物和岩石作为主要原料的，它的生产过程和某些基本特点，与硅酸盐系统的其他产品相类似。因此，长期以来，耐火材料均列为硅酸盐系统中的一种产品。耐火材料工业也就成为硅酸盐工业系统中的一个重要部分。它和硅酸盐系统中的其他工业，如陶瓷、水泥、玻璃以及搪瓷等工业部门一样，在国民经济中有着相当重要的作用。

耐火材料主要应用于钢铁工业用的各种高温炉（如高炉、平炉、电炉、炼焦炉、加热炉等）以及有色冶金炉，其他各工业部门（硅酸盐工业、化学工业、机械工业、动力工业等）用的窑炉，以及某些特殊高温设备用的材料零件。由此也看出它在国民经济中的重要地位了。

由于耐火材料长期使用于各式各样的不同加热条件下的高温设备中，它受着高温以及其他各种不同条件的作用，受着复杂的反应而被损坏，因此，它应符合以下几个要求：

1. **高温时不易熔化** 现代工业窑炉的加热温度一般介于 $1000\sim 1800^{\circ}$ 之间，因此，耐火材料首先要具有在此高温下不易熔化的性能；
2. **在高温受压的条件下不软化** 大多数耐火材料的熔化温度都超过 $1650\sim 1700^{\circ}$ ，但是，它们在达到熔化温度前就开始软化，并失去其结构强度。因此，耐火材料不仅应有高的熔化温度，且应具有在受到炉窑砌体的荷重下，在高温时不发生软化的性能；
3. **高温时体积稳定** 在受高温的作用下，耐火材料内部能起物理化学的反应，而使体积发生变化，大部分耐火材料的这种变化是收缩，少数耐火材料则发生膨胀。不论收缩或膨胀，均能引起炉体的损坏。因此，要求耐火材料具有良好的高温体积稳定特性；
4. **能抵抗温度骤变而不致因不均匀受热而引起炉体损坏** 当温度骤变或材料各部受热不均匀时，砖体内部会产生应力而使材料开裂。耐火材料应具有抵抗这种开裂的能力；
5. **高温时能抵抗炉渣的侵蚀作用** 耐火材料在使用过程中，常常因受相接触的燃料灰、熔融炉渣以及熔融金属等的作用而被侵蚀。因此，耐火材料必须具有强的抵抗这种侵蚀的能力。

但是，直到现在为止，尚未发现一种耐火材料具有上述的全部性能，能适用于任何场合。因此，在使用耐火材料时，只能根据使用场合最主要的要求，以及各种耐火材料所具有的特性来合理地选择。

## § 2. 耐火材料工业在国民经济中的作用

耐火材料工业，随着我国各项工业，特别是钢铁工业的飞速发展，日益显示出它在国民经济中的重要作用。由于耐火材料是所有工业用的炉窑不可缺少的内衬材料，因此，各项工业的迅速发展，必然要求耐火材料也相应地迅速发展，以保证各工业所需炉窑的砌筑和修建。同时，耐火材料的质量也必须不断提高来适应当前科学技术水平的不断提高，以满足强化冶炼过程和各类加热过程的要求。

近代科学的发展（如原子能工业和火箭技术等），也要求生产特殊的高级耐火材料和增加更多的耐火材料品种。

总之，在国民经济的许多方面，如冶金工业、机械制造业、炼焦工业、化学工业、硅酸盐工业、运输工业以及国防工业等都与耐火材料有着密切的关系，随着

科学技术不断的发展，对耐火材料工业也提出了更艰巨而光荣的任务。耐火材料在各工业部门中使用量的比例如右表所示。

从表中数据可以看出，耐火材料约有 50% 左右用于黑色冶金工业和约有 25% 用于机械制造业。

耐火材料在各部門中的消耗百分数

（根据苏联资料）

| 工业名称   | 耐火材料消耗量，% |
|--------|-----------|
| 黑色冶金   | 47.6      |
| 机械制造   | 24.9      |
| 铁路运输   | 5.4       |
| 化学工业   | 2.8       |
| 耐火材料工业 | 2.5       |
| 动力工程   | 2.4       |
| 燃料工业   | 2.2       |
| 有色金属   | 2.1       |
| 炼焦工业   | 1.6       |
| 其他部門   | 8.5       |

## § 3. 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。远在公元前我们的祖先就掌握了制造瓷器的方法，制造成许许多多质量和艺术水平很高的制品，对人类文化作出了极为重要的贡献。耐火材料实际上在那时也已经制造而首先应用于陶瓷工业，当时烧制瓷器用的匣钵就是一种粘土质耐火材料。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，和其他工业部门一样，中国的硅酸盐工业（包括耐火材料在内）长期停滞于落后状态，在解放前有许多耐火材料产品还须依靠外国进口。

在中华人民共和国开国以来的短短十年间，在党中央和毛主席的英明正确的领导下，通过耐火材料工作者的艰苦努力以及在苏联的支援下，我国的耐火材料工业得到飞跃的发展并取得了伟大的成就。在大跃进的1958年，由于贯彻执行了党的鼓足干劲、力争上游、多快好省地建设社会主义的总路线和一整套两条腿走路的方针，耐火材料工业的发展尤其迅速，1958年全年的产量达到1952年的10倍左右，为1957年的两倍以上，保证了钢产量翻一番和各项工业的高速度发展的需要。

在持续跃进的1959年，由于继续贯彻执行了党的总路线和一整套“两条腿走路”的方针，一方面充分挖掘大中型耐火材料厂的潜力，积极地新建一些骨干的大型耐火材料

厂，同时大搞简易耐火材料厂，大搞“小土群”。在全国各地已经建成许多土洋结合的耐火材料生产单位，对钢铁工业的发展起了巨大的作用。

我国耐火材料的生产技术水平，比解放前大大提高了，普遍采用了各种现代化、机械化的设备，如采用球磨机或管磨机来粉碎原料，保证了砖料的颗粒组成；在成型方面普遍采用了摩擦压砖机和高压（总压力 400 吨以上的）杠杆压砖机。近年来，在一些大型工厂中已采用总压力 1000 吨的水压机；在烧成方面已广泛地推广烧成隧道化，用隧道窑来烧成制品；制品的干燥已采用隧道干燥器。在最近期间的技术革命和技术革新的群众运动中，耐火材料工业的某些繁重劳动已可以用机械来代替，笨重的手工敲打成型方法将逐步地为各种简易机械所代替，从而大大改善工人的劳动条件。

在这短短的十年中，我国耐火材料工业不但在产量上突增，在生产条件上有了迅速改变，工人劳动条件得以改善，同时我国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硷性耐火材料、硅质耐火材料和高铝质制品等，也已制造成功，取得了很大的成就。高级耐火材料制品的新品种也不断地出现，彻底改变了长期以来一直依靠进口高级耐火材料的落后局面。在已掌握的新品种中具有重大意义的应当指出的是：

首先是利用高纯度脉石英（ $\text{SiO}_2 > 99\%$ ， $\text{Al}_2\text{O}_3 < 0.3\%$ ），制成全生料高硅质硅砖，应用于平炉炉顶。利用我国各地富产的高铝矾土原料，发展了一系列高铝砖的生产，并且这些品种的高铝砖应用在冶金炉上时，一般均收得很好的效果。如电炉炉顶使用一等高铝砖后，寿命比用硅砖提高了 2~5 倍；在中型电炉上已达到 855 炉，并且能成功地应用于大型高炉炉衬、盛钢桶衬砖、塞头铸口砖、水泥迴转窑窑衬，以及高温隧道窑窑衬等。适应我国资源特点，创造性地成功地制成了以镁铝尖晶石矿物为主要基质结合的方镁石砖——铝镁砖，它代替硅砖和铬镁砖而应用和平炉炉顶上时，表现出极为优良的使用效果。在固定式中型平炉炉顶上使用寿命达 623 次，在倾动式大平炉上使用时，寿命也达 520 次，大大地超过硅砖的使用寿命，同时也比铬镁砖炉顶优良得多。铝镁砖的制造成功和在使用中取得的效果，对进一步强化炼钢是具有重大的意义的。电熔莫来石砖的试制成功并投入生产，使得我国彻底地改变了玻璃熔窑用的重要耐火材料依靠进口的局面。最后在特高耐火材料的研究和生产方面也取得了很大的进展。

十年来，耐火材料工业的科学技术力量也逐渐强大起来，并得到了很大的发展。在全国范围内，为了研究耐火材料的生产、使用与新技术，已建立起现代化的科学研究机关，并且和各大中型工厂中设立的中心实验室（或研究室），培养了自己的很大的一批研究力量。在一些高等学校和中等专业技术学校设立了耐火材料专业，培养出耐火材料专业的中级和高级技术人员。我国第一个设计单位——鞍山焦化耐火材料设计院——已能自行设计大型耐火材料工厂，担当起全国的主要厂矿的设计任务。

几年来，由于地质部门的努力和全体耐火材料工作者的积极支持，已经在东北、华北、中南和西南等地区发现和查明耐火原料矿山多处，并且开展了矿山设计和矿山建设；有的已投入生产，有的正在建设和设计。

在钢铁工业飞跃发展和向科学技术高峰迈进的新形势下，摆在耐火材料工作者面前的任务是很繁重而光荣的。在今后的年代里，在党中央和毛主席的领导下，耐火材料工业将会取得更为光荣、灿烂的新成就。

# 第一章 制造耐火材料的物理化学基础

## 一、高熔点物质

耐火材料的生产与硅酸盐及其它高熔点物质的性质有关，特别是同它们在高温过程中所进行的反应、熔融、溶解及结晶等物理化学过程有关。

组成耐火材料的物质，可以是元素（如C）、简单化合物（如MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）或复杂化合物（如2MgO·SiO<sub>2</sub>、3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>），但不论属何种类，都必须是高熔点物质。

元素（除镧系的NO.58~59和锕系中的NO.93~101元素外）的熔融温度列举在表1-1中。

其中，熔融温度低于1000°的有44个，1000~1500°的——9个，1500~2000°的——15个，以及高于2000°的——10个。熔融温度最高的是碳（石墨）——3500°，钨——3440°，铀——3170°，钼——3060°，钨——2700°，以及钽——2620°。

从表1-1中可以看出，位置在周期表双数列（除第二列以外）的金属元素有高的熔融温度；元素熔融温度在上述各列自左至右升高，至Ⅵa族达到最高，此后逐渐降低至Ⅷa并达最低。

应该注意到，具有高熔融温度（>2000°）的元素是不多的，同时其中除掉碳以外，它们都属稀有元素类。

研究结果指出，门德列夫元素周期表中第Ⅰa、Ⅱa和Ⅳa族金属元素的氧化物和氮化物以及第Ⅳa、Ⅴa和Ⅵa族金属元素的碳化物，它们有很高的熔融温度。这些简单化合物很多是制造高级耐火材料的材料。表1-2列举了一些金属氧化物的熔融温度。

表 1-2

某些高熔融温度的金属氧化物在门德列夫元素周期表中的位置

| 周 期 列 | 周 期 族        |                                         |                           |                                         |
|-------|--------------|-----------------------------------------|---------------------------|-----------------------------------------|
|       | Ⅰ a          | Ⅱ a                                     | Ⅳ a                       | Ⅵ a                                     |
| 6     | ErO<br>2430° | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>>2400° | ZrO <sub>2</sub><br>2700° | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>1520° |
| 8     | BaO<br>1923° | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>2320° | HfO <sub>2</sub><br>2770° | Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>1470° |

上表数据指出，金属氧化物熔融温度的升降规律同金属元素相类似：在周期列中，自第Ⅰa族起升高，至Ⅳa族达最高，以后又逐渐降低。

一般说来，酸性氧化物（如SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>等）的熔融温度较碱性氧化物（如BeO、MgO、CaO、SrO等）为高，而两性氧化物的熔融温度，则介于酸性氧化物和碱性氧化物之间。

熔融温度很高的这类简单化合物（氧化物、碳化物、氮化物和硼化物等）有：

表 1-1

标记着熔融温度 (°C) 的門捷列夫元素周期表

| 周期 | 族<br>列 | I <sub>a</sub>                                                                                                                                                                                                     | II <sub>a</sub> | III <sub>a</sub> | IV <sub>a</sub> | V <sub>a</sub> | VI <sub>a</sub> | VII <sub>a</sub> |    |     | I <sub>b</sub> | II <sub>b</sub>                                                           | III <sub>b</sub> | IV <sub>b</sub> | V <sub>b</sub> | VI <sub>b</sub> | O                              | 族<br>列 | 周期 |
|----|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|------------------|-----------------|----------------|-----------------|------------------|----|-----|----------------|---------------------------------------------------------------------------|------------------|-----------------|----------------|-----------------|--------------------------------|--------|----|
|    |        |                                                                                                                                                                                                                    |                 |                  |                 |                |                 | a                | a' | a'' |                |                                                                           |                  |                 |                |                 |                                |        |    |
| 1  | 1      |                                                                                                                                                                                                                    |                 |                  |                 |                |                 |                  |    |     |                |                                                                           |                  |                 |                |                 | H 1He 2<br>氢 氦<br>-259.4-272.2 | 1      | 1  |
| 2  | 2      | Li 3Be 4<br>锂 铍<br>186 1290                                                                                                                                                                                        |                 |                  |                 |                |                 |                  |    |     |                | B 5C 6N 7O 8F 9Ne 10<br>硼 碳 氮 氧 氟 氖<br>2300* 3500* -219 -218 -249         |                  |                 |                |                 |                                | 2      | 2  |
| 3  | 3      | Na 11Mg 12<br>钠 镁<br>98 651                                                                                                                                                                                        |                 |                  |                 |                |                 |                  |    |     |                | Al 13Si 14P 15S 16Cl 17Ar 18<br>铝 硅 磷 硫 氯 氩<br>640 1440 440 113 -101 -189 |                  |                 |                |                 |                                | 3      | 3  |
| 4  | 4      | K 19Ca 20Sc 21Ti 22V 23Cr 24Mn 25Fe 26Co 27Ni 28Cu 29Zn 30Ga 31Ge 32As 33Se 34Br 35Kr 36<br>钾 钙 钪 钛 钒 铬 锰 铁 钴 镍 铜 锌 镓 锗 砷 硒 溴 氪<br>63 851 1400 1725 1735 1800 1250 1539 1495 1455 1083 410 29.8 939 610* 220 6 157 |                 |                  |                 |                |                 |                  |    |     |                |                                                                           |                  |                 |                |                 |                                | 5      | 4  |
| 5  | 6      | Rb 37Sr 38Y 39Zr 40Nb 41Mo 42Tc 43Ru 44Rh 45Pd 46Ag 47Cd 48In 49Sn 50Sb 51Te 52I 53Xe 54<br>铷 锶 钇 锆 铌 钼 锝 钌 铑 钯 银 镉 铟 锡 锑 碲 碘 氙<br>39 770 1400 1900 2415 2620 2500 1966 1555 961 321 156 232 630 452 113 111       |                 |                  |                 |                |                 |                  |    |     |                |                                                                           |                  |                 |                |                 |                                | 7      | 5  |
| 6  | 8      | Cs 55Ba 56La 57Hf 72Ta 73W 74Re 75Os 76Ir 77Pt 78Au 79Hg 80Tl 81Pb 82Bi 83Po 84At 85Rn 86<br>铯 钡 镧 铪 钽 钨 铼 锇 铱 铂 金 汞 铊 铅 铋 钋 砹 氡<br>28 704 860 2230 3060 3440 3170 2700 2450 1774 1063 39 303 327 271 71           |                 |                  |                 |                |                 |                  |    |     |                |                                                                           |                  |                 |                |                 |                                | 9      | 6  |
| 7  | 10     | Fr 87Ra 88Ac 89Th 90Pa 91V 92<br>钫 镭 锕 钍 镤 铀<br>— 1800 — 2230                                                                                                                                                      |                 |                  |                 |                |                 |                  |    |     |                |                                                                           |                  |                 |                |                 |                                |        | 7  |

\* 升华温度。

$\text{ZrO}_2$ —— $2700^\circ$ ,  $\text{ThO}_2 > 3000^\circ$ ,  $\text{ZrC}$ —— $3800^\circ$ ,  $\text{HfC}$ —— $4160^\circ$ 和 $\text{TaC}$ —— $3900^\circ$ 等。这类化合物虽然有很高的熔融温度，但多半是稀有金属的人工合成产物。即使是氧化物，在自然界中也常以微量掺杂物的形式存在在岩石中，缺少单一的矿床，这就限制了被广泛制造和使用。

在自然中分布最广的耐火材料原料是 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 等以及它们相互的化合物，用这些化合物来制造耐火材料和高級耐火材料有着很大的实际意义。这是因为原料较普遍，制造也较容易。含有化学成份数较多的这类化合物原料，虽然熔融温度较简单化合物为低，但易被烧结。对于这类化合物和原料的熔融温度的变化特性，至今还没有简单的规律可运用，需要依赖系统状态图等的知识来确定。

## 二、硅酸盐晶体和玻璃状态

硅酸盐化合物在耐火材料制造中占有最大的比重，它的晶体的结构特征决定了这类化合物具有高的热稳定性。在耐火材料制品中同晶体共存着的还有玻璃相。玻璃相物质有着与晶体截然不同的特性，它与共存的晶体相互存在着一定的关系。

### §1. 硅酸盐晶体

在硅酸盐晶体中，主要是离子型晶格，所以晶格的稳定性是由不同电荷离子间的静电引力与相同电荷电子间的斥力达到了平衡而造成的。

离子是带有阳电荷或阴电荷的质点，它有单离子和络离子之分。在硅酸盐晶体中，除单离子外，络离子——主要是络阴离子——极为普遍，例如 $(\text{SiO}_4)^{4-}$ 、 $(\text{AlO}_4)^{5-}$ 、 $(\text{FeO}_4)^{6-}$ 等。

在硅酸盐晶体中，硅原子总是被4个氧原子包围着。因此， $(\text{SiO}_4)$ 四面体是硅酸盐的基本结构单元。 $\text{Si}^{4+}$ 离子与 $\text{O}^{2-}$ 离子之间的结合键非常坚实，这使得大部分硅酸盐有很大的硬性和高度的难熔性等特征。

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，是通过公用氧离子来实现的。而络合物之间则通过金属离子 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Be}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 或 $(\text{OH})^{1-}$ 等来实现的。

根据硅氧四面体相互结合形式的不同，硅酸盐晶体结构分如下几个基本类型。

1. 独立硅氧四面体的结构（图1-1）在这种结构类型的硅酸盐中，硅氧四面体由其他离子将它们连结起来。属于这个结构类型的有正硅酸盐（如镁橄榄石、钙镁橄榄石）及硅铝酸盐（如硅线石、莫来石）等。

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1-2a、b、c）属于这类结构形式的通用矿物不多。绿宝石（ $3\text{BeO} \cdot \text{AlO}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ）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 $\text{Be}^{2+}$ 和 $\text{Al}^{3+}$ 离子来连结。



图 1-1 独立的  
(SiO<sub>4</sub>)<sup>-4</sup>

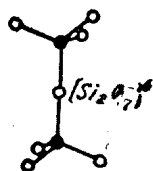


图 1-2a (Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sup>-6</sup>  
的独立基团

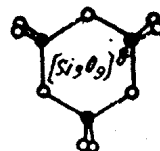


图 1-2b (Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sup>-9</sup>  
的独立基团

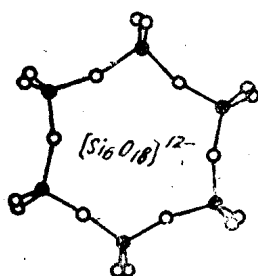


图 1-2c (Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>)<sup>-12</sup>  
的独立基团

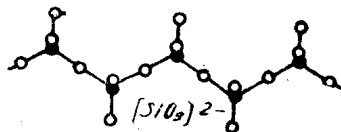


图 1-3a (SiO<sub>3</sub>)<sup>-2</sup>  
链状结构

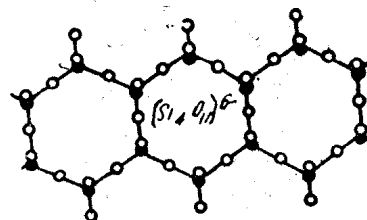


图 1-3b 带状结构

3. 无尽止的链状结构 (图 1-3 a) 和带状结构 (图 1-3 b) 属于链状结构的有如偏硅酸盐的辉石; 属于带状结构的有如角闪石。

4. 层状结构 (图 1-4) 属于这类结构的硅酸盐有高岭石、云母和滑石等。

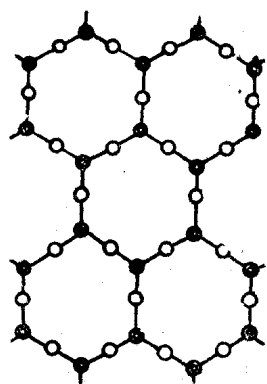


图 1-4 层状结构

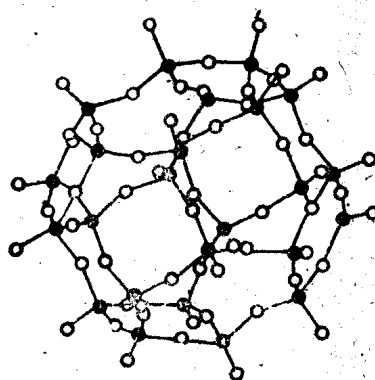


图 1-5 架状结构

5. 架状结构 (图 1-5) 属于这类结构的硅酸盐有 SiO<sub>2</sub> 晶体 (石英、鳞石英和方石英) 及许多铝硅酸盐, 如长石。

## § 2. 玻璃状态

玻璃状态同硅晶状态之间的基本区别在于它的空间质点成无序排列。物质的玻璃状态有如下的通性。

1. 異向同性，即从玻璃的内部任何方向量得的物性是同值的。晶体的许多性质随量度方向的不同有不同值。

2. 同一物质的玻璃状态同结晶状态比较时，它有多余的内能储量。因此，玻璃的结晶过程总是带有放热的性质。

3. 玻璃由熔融状态转变为硬固状态的过程中，不出现新相。随着温度的降低，它逐渐粘稠以至成为机械上的固体状态。它的硬固过程有一定的温度间隔（随玻璃化学本质的不同，可由几十度至几百度）。结晶作用则不然，此时在熔液转变为固体状态的过程中，有新相出现，熔液骤然硬固和粘度急剧增加。

4. 玻璃由熔融状态转变为硬固状态的过程中，物理-化学性质的变化是连续的。

形成玻璃状态的有利条件，可分为物理的和结晶化学的两类。常用的物理条件是将熔液迅速冷却。从结晶化学条件看，氧化物 $B_2O_3$ 、 $P_2O_5$ 、 $SiO_2$ 、 $P_2O_5$ 等都可以制成玻璃状态，而 $R_2O$ 和 $RO$ 类氧化物则不趋向成玻璃状态；对于化学组成较为复杂的 $K_nA_nO_m$ 型玻璃（式中 $O$ 表示氧， $A$ 表示构成玻璃的阳离子， $K$ 表示玻璃的其他阳离子），阳离子 $K$ 合乎要求的有 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 和 $Pb^{2+}$ 等；硅酸盐趋向于形成玻璃的能力，随 $O:Si$ 比值由4到2的减小而增大，因此在正硅酸盐、偏硅酸盐、长石、石英这一系列硅酸盐中，正硅酸盐最难形成玻璃。

## 三、分散体系

### § 1. 分散体系的一般概念

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且是单一的物质称为分散介质。

随着分散程度的不同，分散体系可以分为粗分散体系（颗粒大小大于100毫微米\*）和胶体分散体系（颗粒大小介于100~1毫微米之间）。当分散物质的颗粒大小，小于1毫微米时，它已经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，它属于真溶液类。

#### 1. 胶体体系

胶体体系有特别发达的比表面，有很大的表面能储量。这个特点决定它的某些极为

\* 1毫微米 ( $m\mu$ ) =  $10^{-7}$ 厘米 =  $10^{-9}$ 米。