

NAIHUO CAILIAO GAILUN

耐火材料概论

第2版

宋希文 安胜利 等编著



化学工业出版社

耐火材料概论

第2版

宋希文 安胜利 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

该书主要介绍了耐火材料的原料、生产工艺、性能与应用。具体包括耐火材料的组成、结构与性能,耐火材料的生产工艺过程, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系耐火材料,碱性耐火材料,含碳耐火材料,非氧化物耐火材料,隔热耐火材料,不定形耐火材料、耐火材料的应用以及用后可再生利用耐火材料等。

本书内容简明、系统,可作为冶金专业师生的教学用书,也可作为冶金及耐火材料技术及管理人士的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

耐火材料概论/宋希文等编著. —2 版. —北京:
化学工业出版社, 2015. 7
ISBN 978-7-122-23966-2

I. ①耐… II. ①宋… III. ①耐火材料-概论
IV. ①TQ175

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 101926 号

责任编辑: 赵卫娟 韩霄翠
责任校对: 王素芹

装帧设计: 孙远博

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装: 北京云浩印刷有限责任公司
787mm×1092mm 1/16 印张 16½ 字数 436 千字 2015 年 9 月北京第 2 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究

前 言

耐火材料是为高温工业服务的，它是高温窑炉重要的筑炉材料，也是高温下使用的部件不可缺少的基础材料。近几年来，随着高温工业技术的进步，以及低碳经济时代的来临，对耐火材料的性能提出了越来越高的要求，对耐火材料提出了新挑战，同时也为耐火材料的发展提供了机遇。为了满足高温工业的要求，近年来耐火材料不断进行改进，一些新型的耐火材料不断涌现；同时由于近年来对高品质钢等材料需求的增加，耐火材料对钢等金属的污染及净化作用日益受到重视；另外，耐火材料在工业窑炉节能减排方面的贡献也成为关注的重点。故此本书在编写过程中，注重吸收了该领域近年来的新知识、新技术，努力做到使本书能反映耐火材料领域的全貌，以使初学者能够在较短的时间内了解和掌握更多本领域的知识和信息。

本书在第一版的基础上对部分内容进行了调整及补充，增加了耐火材料显微结构、耐火材料生产工艺过程及用后可再生利用耐火材料等内容，删除了含锆耐火材料一章，将其中的有关内容并入在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系耐火材料中介绍，同时对耐火材料的组成、结构与性能的内容重新梳理，力求在内容和逻辑性上更加清晰。调整后内容共分 10 章，主要内容包括耐火材料的组成、结构与性能，耐火材料的生产工艺过程， $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系耐火材料，碱性耐火材料，含碳耐火材料，非氧化物及其复合耐火材料，隔热耐火材料，不定形耐火材料，耐火材料的应用及用后耐火材料的再生利用等内容。各章内容依然延续第一版的安排，先从耐火材料的基础理论着手，然后详细地介绍耐火原料、生产工艺、耐火材料种类、性能与应用，以便使读者能在较短的时间内获得各种耐火材料较全面的信息。

全书由内蒙古科技大学宋希文教授，安胜利教授组织编写。参加各章节编写的人员分别为：第 1、2 章 宋希文教授，郭巍讲师；第 3 章 郭巍讲师；第 4 章 安胜利教授；第 5 章 郭贵宝副教授；第 6 章 首钢总公司环保产业事业部设计技术中心赛音·巴特尔博士，宋希文教授；第 7 章 安胜利教授，周芬副教授；第 8 章 宋希文教授，周芬副教授；第 9 章 宋希文教授，张芳讲师；第 10 章 郭巍讲师。全书由宋希文教授统稿，在统稿过程中内蒙古科技大学郭巍老师参加了大量的编辑、整理和校对工作，在此表示衷心的感谢！

本书编写时间比较紧迫，加之作者水平所限，书中势必存在不当之处，恳请专家和读者给予批评和指正！

编 者

2015 年 5 月

第一版前言

本教材是为了满足冶金工程、无机非金属材料工程本科专业的教学要求而编写的。在内容上力求做到“全、精、新、深”，既继承了本领域一些优秀教材和书籍的相关内容，又兼顾了近几年来国内外耐火材料领域最新研究进展和发展现状。

近几年来，随着高温工业技术的进步，如高炉长寿、高风温热风炉、铁水预处理、转炉复吹、炉外精炼及连续铸钢等一系列新工艺新技术的广泛应用和不断发展，对耐火材料的性能提出了越来越高的要求，对耐火材料来说提出了挑战，同时也为耐火材料的发展提供了机遇。为了满足高温工业的要求，一方面要对传统耐火材料进行改进，另一方面又要不断研发新型耐火材料。因此，耐火材料的品种日益丰富、质量不断提高，出现了具有众多特定性能的新型耐火材料。如 Sialon 被认为是一种优秀的高炉内衬材料，而 MgAlON 则表现出极佳的抗铁水侵蚀、抗渣侵蚀性能。

本书在编写过程中，注重吸收了该领域近年来的新知识、新技术，努力做到使本书能反映耐火材料领域的全貌，以使初学者能够在较短的时间内了解和掌握更多本领域的知识和信息。本书共分 9 章，主要内容包括耐火材料的组成、结构与性能， $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系耐火材料，碱性耐火材料，含锆耐火材料，含碳耐火材料，非氧化物耐火材料，隔热耐火材料，不定形耐火材料和耐火材料的应用等内容。在各章内容安排上从耐火材料的基础理论着手，以为更好地理解 and 掌握各种耐火材料奠定初步理论基础；较详细地介绍了耐火原料、生产工艺、耐火材料种类、性能与应用，以便使读者能在较短的时间内获得各种耐火材料较全面的信息。

全书由内蒙古科技大学宋希文教授、安胜利教授担任主编。参加各章节编写的人员分别为：第 1、2 章，宋希文教授；第 3 章，郭贵宝副教授；第 4 章，安胜利教授；第 5 章，郭贵宝副教授；第 6 章，首钢总公司环保产业事业部设计技术中心赛音·巴特尔博士、宋希文教授；第 7 章，安胜利教授、周芬讲师；第 8 章，宋希文教授、郭巍讲师；第 9 章，宋希文教授、张芳讲师。全书由宋希文教授统稿，在统稿过程中内蒙古科技大学郭巍、周芬、谢敏老师参加了大量的整理工作，在此表示衷心的感谢！本书编写时间比较紧迫，加之编者水平所限，书中不当之处，恳请专家和读者给予批评和指正！

编 者

2009 年 1 月

目 录

第 1 章 耐火材料的组成、结构与性能	1
1.1 耐火材料的组成、结构	1
1.1.1 化学、矿物组成	1
1.1.2 显微结构	3
1.2 耐火材料的性能	3
1.2.1 结构性能	3
1.2.2 力学性能	6
1.2.3 热学性能	7
1.2.4 使用性能	9
第 2 章 耐火材料的生产工艺过程	13
2.1 原料的选取和制备	13
2.1.1 选矿	13
2.1.2 原料煅烧与预合成	14
2.2 配合料的制备	15
2.2.1 配料的基本原则	15
2.2.2 配料的基本方法	16
2.3 耐火材料泥料的制备	16
2.3.1 混炼	16
2.3.2 困料	16
2.4 耐火材料的成型	17
2.4.1 机压成型法	17
2.4.2 其他成型法	18
2.5 耐火材料的干燥	22
2.5.1 干燥过程	22
2.5.2 干燥的方法	22
2.5.3 干燥制度的确定	23
2.6 耐火材料的烧成	23
2.6.1 烧成过程及影响因素	23
2.6.2 烧成制度及工艺工程	24
第 3 章 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系耐火材料	26
3.1 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 二元体系相图	26
3.2 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系耐火原料	27
3.2.1 硅质和半硅质耐火原料	27
3.2.2 黏土质耐火原料	29
3.2.3 高铝质耐火原料	31
3.2.4 合成莫来石	35
3.2.5 氧化铝质耐火原料	38
3.3 硅质耐火材料	42
3.3.1 硅质耐火材料生产的物理 化学原理	42
3.3.2 硅砖的生产工艺要点	44
3.3.3 硅砖的种类、特性及应用	44
3.4 半硅质耐火材料	47
3.4.1 半硅质耐火材料的生产工艺 特点	47
3.4.2 半硅质耐火材料的品种、 性能与应用	48
3.5 黏土质耐火材料	49
3.5.1 黏土制品的生产工艺要点	49
3.5.2 黏土制品的种类、性能与 应用	49
3.6 高铝质耐火材料	52
3.6.1 高铝制品的生产工艺要点	53
3.6.2 高铝制品的种类、性能与 应用	54
3.7 刚玉质耐火材料	59
3.7.1 刚玉质耐火材料的生产 方法	60

3.7.2 刚玉质耐火材料的种类·····	60	应用·····	62
3.7.3 刚玉制品的性能·····	61	3.8.2 锆莫来石质耐火材料的性能 与应用·····	64
3.7.4 刚玉制品的应用·····	61	3.8.3 锆刚玉质耐火材料性能与 应用·····	65
3.8 铝硅锆质耐火材料·····	62		
3.8.1 锆英石质耐火材料的性能与			

第4章 碱性耐火材料 ····· 67

4.1 碱性耐火材料的相平衡关系·····	67	与应用·····	84
4.2 碱性耐火原料·····	72	4.4 镁橄榄石质耐火材料·····	86
4.2.1 镁质耐火原料·····	72	4.4.1 镁橄榄石砖的生产要点·····	86
4.2.2 白云石质耐火原料·····	75	4.4.2 镁橄榄石砖的品种、性能与 应用·····	86
4.2.3 钙质耐火原料·····	76	4.5 镁尖晶石质耐火材料·····	87
4.2.4 镁硅质耐火原料·····	77	4.5.1 镁铝尖晶石制品·····	87
4.2.5 尖晶石质耐火原料·····	78	4.5.2 镁铬尖晶石制品·····	88
4.3 镁质耐火材料·····	80	4.6 白云石质耐火材料·····	89
4.3.1 镁质耐火材料的组织结构 特点·····	80	4.6.1 白云石砖·····	90
4.3.2 镁砖的生产工艺要点·····	82	4.6.2 冶金白云石砂·····	92
4.3.3 镁质耐火材料的品种、性能		4.7 钙质耐火材料·····	93

第5章 含碳耐火材料 ····· 95

5.1 含碳耐火材料理论基础·····	95	5.2.2 焦炭和无烟煤 ·····	102
5.1.1 含碳耐火材料损耗的基本 机理·····	95	5.3 含碳耐火材料用结合剂 ·····	103
5.1.2 防止碳氧化的途径·····	96	5.4 含碳耐火材料的品种、性能及 应用 ·····	104
5.2 碳质耐火原料 ·····	100	5.4.1 碳质耐火材料 ·····	104
5.2.1 石墨 ·····	100	5.4.2 碳复合耐火材料 ·····	107

第6章 非氧化物耐火材料 ····· 114

6.1 非氧化物耐火原料 ·····	114	6.3.1 氮化硅制品 ·····	128
6.1.1 碳化物 ·····	114	6.3.2 氮化硼制品 ·····	130
6.1.2 氮化物 ·····	118	6.3.3 氮化铝制品 ·····	132
6.2 碳化硅质耐火材料的种类、性能 及应用 ·····	121	6.3.4 氮化钛制品 ·····	133
6.2.1 氧化物结合碳化硅制品 ·····	122	6.4 氮氧化物材料的种类、性能及 应用 ·····	134
6.2.2 氮化物结合碳化硅制品 ·····	123	6.4.1 赛隆 (Sialon) 材料·····	134
6.2.3 自结合 SiC 制品 (RBSC) ···	125	6.4.2 阿隆 (AlON) 材料·····	137
6.2.4 渗硅碳化硅 (SiSiC) ·····	126	6.4.3 镁阿隆 (MgAlON) 材料 ···	139
6.2.5 半碳化硅质制品 ·····	127	6.5 硼化物与硅化物材料的性能及 应用 ·····	140
6.2.6 碳化硅制品的用途 ·····	128	6.5.1 硼化物 ·····	140
6.3 氮化物耐火材料的种类、性能及 应用 ·····	128	6.5.2 硅化物制品 ·····	141

6.6 金属陶瓷	143	6.6.3 金属陶瓷制品的生产工艺 ..	143
6.6.1 金属陶瓷及其分类	143	6.6.4 金属陶瓷制品的性能及	
6.6.2 金属陶瓷用原料	143	应用	144

第7章 隔热耐火材料..... 148

7.1 隔热耐火材料基本理论	149	制品	157
7.1.1 隔热耐火材料的组织结构		7.3 定形保温隔热耐火材料	158
特点	149	7.3.1 轻质隔热耐火砖	158
7.1.2 隔热耐火材料的性能	149	7.3.2 泡沫玻璃	158
7.2 粉粒状保温隔热耐火材料	154	7.4 纤维状隔热材料	159
7.2.1 硅藻土制品	154	7.5 复合隔热保温材料	162
7.2.2 膨胀蛭石制品	155	7.5.1 绝热板	162
7.2.3 膨胀珍珠岩制品	155	7.5.2 硅酸钙绝热材料	162
7.2.4 粉煤灰漂珠及其制品	155	7.5.3 超细 SiO ₂ 微粉复合隔热	
7.2.5 耐火氧化物空心球及其		材料	164

第8章 不定形耐火材料

8.1 不定形耐火材料的分类	165	8.7 黏土结合耐火浇注料	192
8.2 原材料及其要求	166	8.7.1 黏土的胶结原理	192
8.2.1 耐火骨料和粉料	166	8.7.2 黏土结合浇注料	194
8.2.2 结合剂	167	8.7.3 影响性能的因素	194
8.2.3 外加剂	169	8.8 镁质耐火浇注料	195
8.3 水泥结合耐火浇注料	170	8.8.1 胶结原理	195
8.3.1 耐火水泥的物理化学性能		8.8.2 镁质耐火浇注料	196
及胶结原理	171	8.9 轻质耐火浇注料	197
8.3.2 铝酸盐水泥结合浇注料	173	8.9.1 轻骨料耐火浇注料	198
8.3.3 影响性能的因素	175	8.9.2 影响轻骨料耐火浇注料性	
8.4 水玻璃结合耐火浇注料	176	能的因素	198
8.4.1 水玻璃的胶结原理	176	8.9.3 泡沫轻质耐火浇注料	199
8.4.2 水玻璃结合浇注料	177	8.9.4 加气轻质耐火浇注料	199
8.4.3 影响性能的因素	178	8.10 其他耐火浇注料	199
8.5 磷酸和磷酸盐结合耐火浇注料 ..	178	8.10.1 纤维增强耐火浇注料	199
8.5.1 磷酸和磷酸盐的胶结原理 ..	178	8.10.2 自流浇注料	200
8.5.2 磷酸和磷酸盐结合浇注料 ..	183	8.11 其他不定形耐火材料	202
8.5.3 影响性能的因素	184	8.11.1 可塑料	202
8.6 低水泥系列耐火浇注料	186	8.11.2 捣打料	202
8.6.1 低水泥耐火浇注料	186	8.11.3 干式振动料	203
8.6.2 超细粉结合耐火浇注料	190	8.11.4 喷补料	204
8.6.3 ρ -Al ₂ O ₃ 结合耐火浇注料 ..	191	8.11.5 投射料	205

8.11.6 涂抹料.....	205	8.11.8 耐火泥浆.....	206
8.11.7 压入料.....	206		

第 9 章 耐火材料的应用 209

9.1 选用耐火材料的基本原则	209	9.2.8 连续铸钢用耐火材料	229
9.1.1 耐火材料在使用中损毁的 机理	209	9.3 耐火材料在有色冶金中的应用 ...	233
9.1.2 选用耐火材料的基本原则 ...	210	9.3.1 铝冶炼用耐火材料	233
9.2 耐火材料在钢铁冶金中的应用 ...	210	9.3.2 铜、镍冶炼用耐火材料	235
9.2.1 高炉炼铁用耐火材料	210	9.3.3 铅、锌火法冶炼用耐火 材料	236
9.2.2 热风炉用耐火材料	214	9.4 耐火材料在其他窑炉中的 应用	237
9.2.3 铁水预处理用耐火材料	216	9.4.1 矿热电炉用耐火材料	237
9.2.4 转炉炼钢用耐火材料	217	9.4.2 加热炉用耐火材料	237
9.2.5 电弧炉炼钢用耐火材料	220	9.4.3 焦炉用耐火材料	241
9.2.6 感应炉用耐火材料	223	9.4.4 水泥工业用耐火材料	242
9.2.7 炉外精炼用耐火材料	224		

第 10 章 用后可再生利用耐火材料 244

10.1 用后耐火材料的回收.....	244	10.2.1 直接使用法.....	247
10.1.1 用后耐火材料的拆除.....	244	10.2.2 初级使用法或降级使 用法.....	247
10.1.2 用后耐火材料的分类、拣选 及处理方法.....	244	10.2.3 中级使用法.....	247
10.2 用后耐火材料再生产品的制备 方法.....	247	10.2.4 高级使用法.....	249

参考文献 252

第 1 章

耐火材料的组成、结构与性能

一般来说,耐火材料是指耐火度不低于 1580°C 的无机非金属材料。耐火材料在使用的过程中,会受到多种作用而破坏,如:高温下承受炉体及物料的荷重,操作过程中的外界应力,由于温度的急剧变化、受热不均而出现的极大温差以及由此而产生的热应力,各种高温流体及炉渣、烟气的冲刷,液体金属、炉渣及杂质的侵蚀,环境气氛的转变及作用等等。这些作用导致了耐火材料的熔融软化、熔蚀磨损和崩裂损坏。为保证热工设备的正常运行,必须要求耐火材料具备抵抗高温条件下发生物理、化学、机械等作用的能力,要求耐火材料能适应各种操作条件。也就是要求耐火材料具有良好的耐高温性能、一定的高温力学性能、良好的体积稳定性和抗各种气体及熔渣侵蚀的性能等。

本章将介绍耐火材料的化学矿物组成、结构性能、力学性能、热学性能和使用性能等基础知识,重点阐述所涉及的一些基本概念,简单讨论影响各性能的因素,以便为今后的学习奠定基础。

1.1 耐火材料的组成、结构

耐火材料一般是由多种不同的化学成分和矿物组成构成的非均质体。它的各种性质不仅取决于它的化学成分,而且更依赖于其中的物相组成、分布及各相的特性,即取决于制品的化学、矿物组成。因此,需要首先对耐火材料的化学成分、矿物组成及显微结构进行描述。

1.1.1 化学、矿物组成

1.1.1.1 化学组成

化学组成即化学成分,是耐火材料最基本的特征之一。耐火材料的主要功能是抵抗高温作用,因此它主要由熔点较高的化合物组成,实际应用较多的是硼、碳、氮、氧的化合物,据此可把耐火材料分为氧化物耐火材料和非氧化物耐火材料两大类。常见的氧化物与复合氧化物及其熔点示于图 1-1 和表 1-1 中。常见的非氧化物及其熔点见图 1-2 和表 1-2。

表 1-1 常见氧化物及其复合氧化物的熔点

名称	化学成分	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	名称	化学成分	熔点/ $^{\circ}\text{C}$
氧化铝	Al_2O_3	2050	莫来石	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	1810
氧化硅	SiO_2	1725	镁铝尖晶石	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	2135
氧化镁	MgO	2800	镁铬尖晶石	$\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	2180
氧化钙	CaO	2570	锆英石	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$	2500
氧化锆	ZrO_2	2690	正硅酸钙	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	2130
氧化铬	Cr_2O_3	2435	镁橄榄石	$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	1890

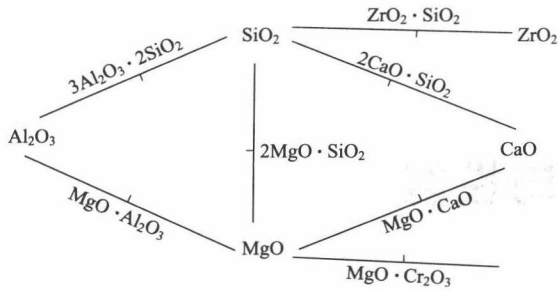


图 1-1 常见氧化物及其复合氧化物示意图

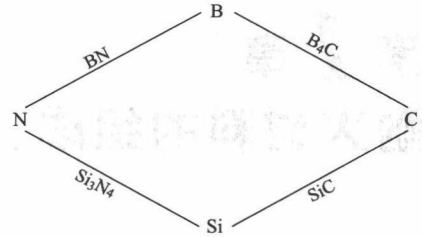


图 1-2 常见非氧化物组合示意图

表 1-2 常见非氧化物及其熔点

名称	化学成分	熔点/℃
氮化硼	BN	3000
碳化硼	B ₄ C	2350
碳化硅	SiC	2700
氮化硅	Si ₃ N ₄	2170
石墨	C	3700

耐火材料往往是非均质体，有主副成分之分。通常将其基本成分称为主成分，而其他部分称为副成分。副成分又分为添加成分和杂质成分，添加成分是有意识添加以提高制品某方面性能的成分，而杂质成分则是无意或不得已带入的无益或有害成分。

主成分通常是高熔点耐火氧化物及其复合氧化物或非氧化物的一种或几种。它是耐火制品的主体，是直接决定耐火制品性能的基础条件。它的性质和数量对耐火材料的性能起决定作用。

添加成分则往往是为弥补主成分在使用性能、生产性能或作业性能等某方面的不足而使用的，通常有结合剂、矿化剂、稳定剂、烧结剂、减水剂、抗水化剂、抗氧化剂、促凝剂和膨胀剂等。它们可能为氧化物，也可能是非氧化物；可能是有机物，也可能是无机物。总之，品种繁多，是当前耐火材料研究的重点之一。它们的特点是：加入量很少，甚至是极微；能明显改善耐火制品的某种功能或特性；对该制品的主性能无严重影响。

杂质成分则是指由于原料纯度有限而被带入或生产过程中混入的对耐火制品性能具有不良影响的部分。一般来说，K₂O、Na₂O 及 FeO、Fe₂O₃ 都是有害杂质。另外，酸性耐火材料中的碱性成分及碱性耐火材料中的酸性成分均是有害杂质。它们在高温下具有强烈的熔剂作用，使得共熔液相的生成温度降低，生成量增多，而且随着温度的升高液相生成量的增加速度加快，从而严重影响耐火制品的高温性能。

1.1.1.2 矿物组成

耐火材料在化学成分固定的前提条件下，由于成分分布的均匀性和加工工艺的不同，使制品中的矿物种类、数量、晶粒大小和结合状态不同，这种微观结构的不同，造成制品性能的差异。例如，SiO₂ 含量相同的硅质制品，因 SiO₂ 在不同工艺条件下可形成结构和性质不同的两种矿物——鳞石英和方石英，使其制品的某些性能会有差异。即使制品的矿物组成一定，随晶粒大小、形状和分布情况的不同，亦会对制品的性能有着显著影响。因此，耐火材料的矿物组成也是决定其性能的主要因素。

耐火材料的矿物组成一般分为主晶相和基质两大类。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、数量和结合状态直接决定着耐火材料的性能。除要选择熔点较高的化合物或单质外，还希望它们的晶体发育充分、完好，真正发挥主晶相的耐火性能。基质是在耐火制品主晶相之间填充的结晶矿物或玻璃相，其数量不大，但成分、结构复

杂，作用明显，往往对制品的某些性能有着决定性的影响。在使用的过程中，基质往往首先破坏，调整和改变基质可以改善材料的使用性能。

硅酸铝系耐火材料中基质多以玻璃相形式胶结主晶相的晶体颗粒，碱性耐火材料的基质多以细微晶体的形式连接主晶相晶体。最近发展起来的直接结合砖，其基质已经不再作为高温结合相，它们存在于互相连接的主晶相的小孔隙中，只是在烧结前发挥它们的熔剂作用。

1.1.2 显微结构

耐火材料的组织结构分为宏观组织结构和微观组织结构。耐火材料的宏观组织结构是指肉眼所能看到的形貌特征。微观组织结构是指在显微镜下能观察到的结构，主要包括耐火材料中相的数量、形状、大小、分布及它们之间的相互关系。耐火材料的显微结构与多晶陶瓷相似，但要比多晶陶瓷复杂。最大的区别在于耐火材料结构中除了含有不同的物相外，还有粒度不同的颗粒以及气孔存在，不像多晶陶瓷那样比较均匀。因此耐火材料显微结构组成单元包括颗粒、气孔和结合相，如图 1-3 所示。其中颗粒在耐火材料的制造过程中以颗粒料的形式加入，并且有不同的尺寸。颗粒料通常是原料经过高温煅烧后破粉碎得到的，在耐火材料的制备中已经很稳定，形状和尺寸保持不变。但其也是由一种以上的晶相、气相与玻璃相组成。

结合相是存在于颗粒之间的各物相的总称，它是由配料中加入的多种细粉、结合剂与添加剂通过烧成或者其他处理后得到的。它的里面既有微小的晶粒，又有玻璃相和气孔。结合相或胶结在颗粒相的周围，或处于直接结合的颗粒形成的气孔中。其组成与存在形式影响着耐火材料的各项性能。

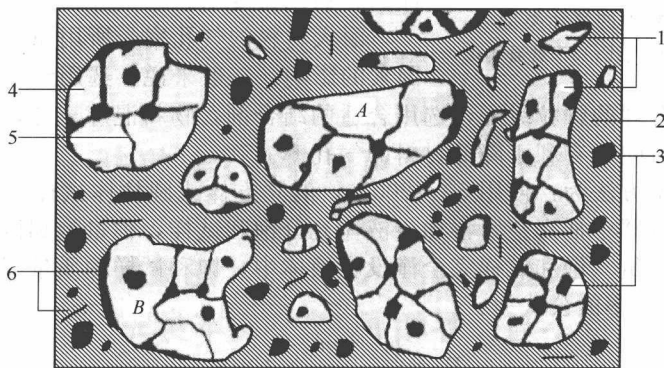


图 1-3 耐火材料的显微结构

1—颗粒（骨料）；2—基质；3—气孔；4—晶粒；5—晶界；6—裂纹

除颗粒和结合相外，耐火材料中还存在许多气孔，这些气孔既存在于颗粒中，也存在于结合相中。分为开口气孔和闭口气孔。气孔的存在是耐火材料不同于其他结构陶瓷的另一个特征，一定量气孔的存在有利于耐火材料热震性的提高，同时气孔的数量和存在形式对耐火材料的力学、热学以及高温使用性能均有影响。

1.2 耐火材料的性能

1.2.1 结构性能

本书只表述耐火材料的宏观结构性能，它包括气孔率、吸水率、体积密度和透气度等，

是影响耐火材料使用性能的重要因素。这些性能之间是相互关联的,耐火材料中的气孔率直接决定它的吸水率、体积密度和透气度等性能指标。

1.2.1.1 气孔率

气孔是影响耐火制品常温与高温性能的重要因素,特别是在高温条件下,它会使制品对外界侵蚀的抵抗能力大大降低。形成气孔的原因有:制品成型时物料中的空气未完全排出;物料水分排出后留下的空间;原料煅烧不充分,有些应分解的盐类未完全分解,应灼烧的成分未完全灼烧;物料成分不均匀,高温烧成时收缩不均匀等。但在有些轻质隔热制品中,还需特意引入一些分布较均匀的气孔。

耐火材料中的气孔大致分为三类(见图1-4):(1)闭口气孔,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,能被流体填充;(3)贯通气孔,贯通制品的两面,流体能通过。



图1-4 耐火材料中的气孔类型

1—闭口气孔; 2—开口气孔; 3—贯通气孔

由于开口气孔和贯通气孔占总气孔体积的绝大部分,而且对制品的使用性能影响最大,又较易测定,因此在耐火制品的检测标准中,以显气孔率 P_a ,即开口气孔和贯通气孔的体积之和占制品总体积的百分率来表示气孔率指标。

气孔率是耐火材料的基本技术指标,它几乎影响耐火制品的所有性能,尤其是强度、热导率、抗侵蚀性、抗热震性等。一般来说,气孔率增加,强度降低,热导率降低,抗侵蚀性降低。但气孔率对抗热震性的影响比较复杂。

耐火材料的气孔率受所用原料、工艺条件等多种因素的影响。一般来说,选用致密的原料,按照最紧密堆积原理来采用合理的颗粒级配,选用合适的结合剂,物料混炼充分,高压成型,提高烧成温度和延长保温时间均有利于降低材料的气孔率。

显气孔率的测定方法为:使用 $50 \sim 200 \text{ cm}^3$ 的立方体或圆柱体试样,先称干燥试样的质量,然后让试样在容器中抽真空,再加入液体充分饱和试样,称量饱和试样在空气中的质量和饱和试样的表观质量(饱和试样完全淹没在液体中,饱和试样的质量减去完全被排出液体的质量)。计算显气孔率的公式为:

$$P_a = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \times 100\% \quad (1-1)$$

式中, P_a 为耐火制品的显气孔率,%; m_1 为干燥试样的质量, g; m_2 为饱和试样的表观质量, g; m_3 为饱和试样在空气中的质量, g。

1.2.1.2 吸水率

吸水率是制品中全部开口气孔所吸收的水的质量与其干燥试样的质量之比。它实质上反映了耐火材料中开口气孔的数量。由于吸水率测定方法简便,在耐火材料生产实际中常常用来鉴定原料煅烧的质量。原料煅烧的越好,吸水率越低。

吸水率的测定方法与显气孔率的测定方法相同,计算公式为:

$$W_a = \frac{m_3 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (1-2)$$

式中, W_a 为吸水率,%; m_1 为干燥试样的质量, g; m_3 为饱和试样在空气中的质量, g。

1.2.1.3 体积密度

体积密度是指耐火材料的干燥质量与其总体积之比,单位为 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。体积密度直观地

反映了耐火制品的致密程度，它是耐火原料、致密耐火制品质量水平的重要衡量指标。但在轻质隔热制品的生产中，为降低热容和热导率，常采用各种手段降低制品的体积密度。

耐火材料的体积密度对其他许多性质都有显著的影响，如气孔率、强度、抗侵蚀性、荷重软化温度、耐磨性和抗热震性等。对于轻质隔热耐火材料，如隔热砖、轻质浇注料等，体积密度与其导热性和热容量也有密切的关系。一般来说，体积密度越高，对耐火材料的强度、抗侵蚀性、耐磨性、荷重软化温度越有利。

耐火材料的体积密度受所用原料、生产工艺等因素的影响，控制所用原料的体积密度、压制砖坯的压力和烧成制度，均能有效地控制最终制品的体积密度。

对于致密定形耐火制品来说，体积密度和显气孔率是同时测定的，计算公式为：

$$\rho_b = \frac{m_1 \rho_L}{m_3 - m_2} \quad (1-3)$$

式中， ρ_b 为耐火材料的体积密度， $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ； ρ_L 为在试验温度下，浸渍液体的密度， $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ； m_1 为干燥试样的质量，g； m_2 为饱和试样的表观质量，g； m_3 为饱和试样在空气中的质量，g。

对于定形隔热耐火制品来说，直接测量试样的质量和尺寸，体积密度按下式计算：

$$\rho_b = \frac{m}{V_b} \quad (1-4)$$

式中， ρ_b 为定形隔热耐火制品的体积密度， $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ； m 为干燥试样的质量，g； V_b 为试样的总体积， cm^3 。

1.2.1.4 真密度

真密度是指多孔体材料的质量与其真体积之比。真体积是指多孔体中固体材料的体积。它可以反映材质成分的纯度以及晶型转变的程度、比例等，由此可以推知在使用中可能发生的变化。

真密度的测定方法为：将试样磨细到尽可能无封闭气孔存在的粉末试样，称量比重瓶的质量和装有试样的比重瓶的质量，两者之差即为干燥试样的质量。选用蒸馏水或已知密度的液体装满装有试样的比重瓶，称量其质量。选用同一液体装满已倒空试样和洗净的同一比重瓶，称量质量。真密度的计算公式为：

$$\rho = \frac{m_1}{m_1 + m_3 - m_2} \times \rho_L \quad (1-5)$$

式中， ρ 为试样的真密度， $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ； ρ_L 为所选用液体在试验温度下的密度， $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ； m_1 为干燥试样的质量，g； m_2 为装有试样和比重瓶的质量，g； m_3 为装有选用液体的比重瓶的质量，g。

1.2.1.5 透气度

透气度是指耐火制品允许气体在压差下通过的性能。透气度与贯通气孔的数量、大小、结构和状态有关，并随着制品成型时的加压方向而异。

制品的透气度高，提高了具有侵蚀性流体的通过能力，极大地加快了砌体的侵蚀速率，缩短了砌体的使用寿命。另外，透气度高也使热工窑炉的热损失增大，因此在一般情况下，希望制品的透气度越小越好。

耐火材料的透气度直接受生产工艺的影响，通过控制颗粒级配、成型压力和烧成制度可控制材料的透气度。

对于致密定形耐火制品的透气度的测定方法为：检测在三个不同的压差下，干燥空气或氮气流过规定尺寸试样两端面的流量，计算公式为：

$$\mu = 2.16 \times 10^9 \eta \times \frac{h}{d^2} \times \frac{Q}{\Delta p} \times \frac{2p_1}{p_1 + p_2} \quad (1-6)$$

式中, μ 为试样的透气度, m^2 ; η 为试验温度下气体的动力黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; h 为试样的高度, mm ; d 为试样的直径, mm ; Q 为气体的体积流量, $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$; Δp 为试样两端气体的压差, Pa , $\Delta p = p_1 - p_2$; p_1 , p_2 分别为气体进入试样端和逸出试样端的绝对压力, Pa 。

1.2.2 力学性能

耐火材料的力学性能是指制品在多种条件作用下的强度等力学性能指标, 该指标表征制品抵抗因外力作用而产生的各种应力变形而不被破坏的能力。无论是在常温或是在使用条件下, 耐火材料都会因受到各种外界作用力如压缩力、拉伸力、弯曲力、剪切力、摩擦力或撞击力的作用而变形乃至破坏, 因此检验不同温度条件下的耐火材料的力学性质, 对于了解它抵抗破坏的能力, 探讨它的损坏机理, 寻求提高制品质量的途径、办法具有极其重要的意义。

1.2.2.1 耐压强度

耐压强度是指耐火材料在一定的温度下单位面积所能承受而不被破坏的极限载荷。耐火材料的耐压强度分为常温耐压强度和高温耐压强度。它是衡量耐火材料质量的重要性能指标之一, 间接地反映出制品的组织结构, 如致密度、均匀性和烧结性等。

耐火材料的常温耐压强度是指在室温下, 耐火制品试样单位面积上所能承受而不被破坏的极限载荷。耐火材料的常温耐压强度对于该制品的生产、运输、使用性能均有极大的影响, 而且在多数情况下, 也直接影响到使用寿命, 由此我们希望制品达到较高的耐压强度值。

耐火材料的高温耐压强度是指耐火材料在指定的高温条件下, 规定尺寸的立方体试样单位面积上所能承受而不被破坏的极限载荷。耐火材料的高温耐压强度决定了该制品的使用范围, 它是耐火材料选择的重要依据之一。对于不烧耐火制品和不定形耐火材料来说, 由于在材料中加入了一定数量的结合剂或外加剂, 其结合方式和强度会随着温度的升高而产生变化, 因此其高温耐压强度具有更为重要的意义。

在室温下测得的耐压强度为材料的常温耐压强度。将试样按规定的速率升温到指定的温度, 保温一定时间后测定的耐压强度为该温度下的高温耐压强度。耐压强度的计算公式为:

$$S = \frac{P}{A} \quad (1-7)$$

式中, S 为耐火制品试样的耐压强度, MPa ; P 为试样破碎时的最大载荷, N ; A 为试样的面积, mm^2 。

1.2.2.2 抗折强度

抗折强度是指具有一定尺寸的耐火材料条形试样, 在三点弯曲装置上所能承受的最大弯曲应力, 又称抗弯强度。耐火材料的抗折强度亦分为常温抗折强度和高温抗折强度。常温抗折强度是指在室温下, 规定尺寸的长方体试样在三点弯曲装置上受弯时所能承受的最大应力。一般说来, 常温耐压强度较高的样品其常温抗折强度也较好。其计算公式为:

$$R_r = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (1-8)$$

式中, R_r 为耐火材料的常温抗折强度, MPa ; F 为试样断裂时的最大载荷, N ; L 为下刀口间的距离, mm ; b 为试样中部的宽度, mm ; h 为试样中部的高度, mm 。

耐火材料高温抗折强度 (R_e) 是指耐火制品在规定的高温条件下, 规定尺寸的长方体试样在三点弯曲装置上受弯时所能承受的最大应力。计算公式同式 (1-8)。

高温抗折强度高的制品, 在高温使用条件下, 对于物料的冲击、磨损、液态渣的冲刷等, 均具有较好的抵抗能力。

1.2.2.3 耐磨性

耐磨性是指耐火材料抵抗坚硬的物体或气流的摩擦、磨损、冲刷的能力。耐火材料的耐磨性取决于其矿物组成、组织结构和颗粒结合的牢固性以及材料本身的密度、强度等。

常温耐磨性用磨损体积来表示, 其测试方法为: 将磨损介质垂直喷吹到试样表面上, 测量试样的磨损体积。按下式计算磨损量:

$$A = \frac{m_1 - m_2}{\rho_b} \quad (1-9)$$

式中, A 为磨损量, cm^3 ; ρ_b 为试样的体积密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; m_1, m_2 分别为试验前后试样的质量, g 。

1.2.3 热学性能

由于耐火材料经常在加热情况下使用, 因此耐火材料的热学性能也是其性能的重要方面。耐火材料的热学性能主要包括热容、热膨胀性和导热性。

1.2.3.1 热容

热容是指温度升高 1K 时材料所吸收的热量, 比热容是单位质量的材料温度升高 1K 所吸收的热量。在不同的温度下, 材料的热容是不同的, 在温度 T 时材料的恒压热容 C_p 可以表示为:

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_T \quad (1-10)$$

工程上通常使用平均热容, 它是指将材料从 T_0 温度加热到 T_1 温度所吸收热量的平均值 $\overline{C_p}$:

$$\overline{C_p} = \frac{Q}{m(T_1 - T_0)} \quad (1-11)$$

式中, Q 为试样温度由 T_0 加热到 T_1 所吸收的热量, J ; m 为试样的质量, g ; T_0, T_1 为试样加热前后的温度, K 。

耐火材料的热容指标, 在设计和控制炉体升温、冷却, 特别是计算蓄热能力时具有重要意义。

1.2.3.2 热膨胀性

耐火材料的热膨胀性是指制品在加热过程中长度或体积随温度的升高而增大的现象。耐火材料在使用的过程中常伴有巨大的温度变化, 随之而来的长度和体积的变化, 会严重影响热工设备砌体的尺寸, 甚至导致砌体破坏。此外, 耐火材料的热膨胀情况还能反映出受热后的热应力分布和大小, 晶型转变及相变, 微裂纹的产生及抗热震稳定性等。

热膨胀的表示方法有线膨胀率和线膨胀系数两种, 也可以用体积膨胀率和体积膨胀系数来表示。线膨胀率 ρ 是指由室温到试验温度之间试样长度的相对变化率 (%)。线膨胀系数 α 是指由室温到试验温度之间, 每升高 1K, 试样长度的相对变化率, 单位为 $1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 。相应地, 体积膨胀用体积膨胀率 ($\Delta V/V_0$) 和体积膨胀系数 β 来表示, $\beta = \Delta V/(V_0 \times \Delta T)$ 。若线膨胀系数很小, 则体积膨胀系数约等于线膨胀系数的 3 倍, 即 $\beta = 3\alpha$ 。

热膨胀系数实际上并不是一个恒定值,它随着温度的变化而变化,通常所说的热膨胀系数都是指在一定的温度范围内的平均值。

耐火材料热膨胀性的测试方法有两种,顶杆法和望远镜法。其基本原理是以规定的升温速率将试样加热到指定试验温度,测量随温度的升高试样温度的变化值,计算出随温度升高试样的线膨胀率和指定温度范围内的平均线膨胀系数。

(1) 顶杆法。试样由室温至试验温度各温度间隔的线膨胀率按下式计算:

$$\rho = \frac{(L_T - L_0) + A_k}{L_0} \times 100\% \quad (1-12)$$

式中, L_0 为试样在室温时的长度, mm; L_T 为试样在试验温度 T 时的长度, mm; A_k 为在试验温度 T 时仪器的校正值, mm。

试样由室温至试验温度线膨胀系数的计算公式为:

$$\alpha = \frac{\rho}{(T - T_0) \times 100} \quad (1-13)$$

式中, ρ 为试样的线膨胀率; T_0 为室温; T 为试验温度。

(2) 望远镜法。望远镜直读法是用望远镜直接观察炉内高温下试样的膨胀值。试样由室温至试验温度的线膨胀率按下式计算:

$$\rho = \frac{(L_T - L_0)}{L_0} \times 100\% \quad (1-14)$$

$$L_T - L_0 = \Delta L_1 + \Delta L_2$$

式中, L_0 为试样在室温时的长度, mm; L_T 为试样在试验温度 T 时刻时的长度, mm; ΔL_1 , ΔL_2 分别为试验温度 T 时, 左右镜筒中观测点的长度变化, mm。

1.2.3.3 导热性

导热性的衡量指标为材料的热导率。热导率(或导热系数)是指在单位温度梯度下,通过材料单位面积的热流速率。它是表征材料导热特性的一个物理量,它与材料的种类、组织结构及使用温度等因素有关,可以表示为:

$$\lambda = q / (-\partial T / \partial x) \quad (1-15)$$

式中, λ 为热导率, $W \cdot (m \cdot K)^{-1}$; q 为单位时间内的热流密度, $W \cdot m^{-2}$; $\partial T / \partial x$ 为温度梯度, $K \cdot m^{-1}$ 。

材料热导率的测定方法分为稳态法和非稳态法两种。在稳态法测试中,待测试样处于一个稳定的温度场中,测定试样通过单位面积上的热流密度、试样在热流方向上的温度梯度及试样的几何尺寸,然后根据式(1-16)来计算材料的热导率。最常用的为平板热导法,平板法测定耐火材料热导率的计算公式为:

$$\lambda = \frac{Q\delta}{F(T_1 - T_2)t} \quad (1-16)$$

式中, λ 为热导率, $W \cdot (m \cdot K)^{-1}$; Q 为通过的热量, J; δ 为试样的厚度, m; F 为有效面积, m^2 ; T_1 为试样冷表面的温度, K; T_2 为试样热表面的温度, K; t 为传热时间, min。

稳态法是经典方法,但它的缺点是测试时间长、影响因素多。非稳态法的优点是测量简便、快速。耐火材料热导率测定中采用非稳态法中的十字热线法。利用热线法(非稳态法)测定耐火材料的热导率的表达式为:

$$\lambda = \frac{IV}{4\pi L} \times \frac{\ln(t_2/t_1)}{T_2 - T_1} \quad (1-17)$$