

耐火材料原料

王鴻藻編著

中國科學書儀器公司
出版

耐火材料原料

王鴻藻編著

中國科學圖書儀器公司

出版

內 容 提 要

本書敘述耐火材料原料的化學及物理性質，詳細介紹每種原料的成分、熱效應、高溫變化、晶型轉變、雜質的影響、礦物組成、可塑性及脹縮等，使讀者能獲得有系統的概念。

本書可供耐火材料工業及有關窯業工業的技術人員在研究及進行生產過程中作為參考之用，亦可供中等技術學校及大專矽酸鹽工業系科作為教學參考資料。

耐 火 材 料 原 料

編著者 王 鴻 藻

中國科學出版社出版

(上海延國西路386弄1號)

上海市書刊出版業營業許可證出○二七號

中國科學公司印刷 新華書店上海發行所總經售

編號(書)31

開本 787×1092 紙 1/32·6 3/16 印張·116,000 字

一九五六年三月第一版

一九五六年三月第一次印刷·印數 1—2,035

定價：(8)七角九分

序 言

我國發展國民經濟的第一個五年計劃，它的宏大規模和光明遠景，使我國人民感到極大鼓舞，我國的建設事業將有更大的成就。特別是國家在優先發展重工業，耐火材料工業有着廣闊的前途。但觀察我國現有耐火材料工業水平，解放後雖已有很大的進步和成就，可是仍不能滿足國家建設事業的需要。為此，耐火材料科學技術人員，應積極從事研究與生產革新工作。除積極向蘇聯學習先進經驗外，尚需有充足的書籍作為參考。查國內現有耐火材料方面的中文書籍，實在太缺乏。解放後雖已有些新書出版，但據作者所知，國內關於專門敘述耐火材料原料之書籍，至今還沒有過。為此，深感編寫一本專書敘述耐火材料原料，實為必要，以期對讀者在研究與生產製造方面有所幫助。

本書特點，在於專門敘述耐火材料原料之化學物理性質。詳細地討論了每種原料的成分、熱效應、高溫變化、晶型轉變、雜質的影響、礦物組成、可塑性、膨脹與收縮以及其他一般性質。使讀者對於耐火材料原料之化學物理性質，能獲得一系統的概念，或有助讀者之研究與生產製造。

本書在編寫過程中，蒙益豐耐火材料廠王允文技師、陳春成先生，始終鼎力相助，得使此書告成。限於作者能力學識淺薄，

書中難免有遺漏或錯誤之處，極盼國內學者隨時指正，以便再版時更正。

最後，本書蒙華東化工學院矽酸鹽教研室周祖訓教授校閱指正，特此誌謝！

王鴻藻寫於上海 一九五五年十月

目次

序言

第一章	緒論	1
-----	----	---

第二章	耐火材料原料的分類	4
-----	-----------	---

第三章	粘土的成因及定義	7
-----	----------	---

第一節	粘土的成因	7
-----	-------	---

第二節	粘土的定義	9
-----	-------	---

第四章	粘土礦物的分類	12
-----	---------	----

第一節	高嶺石類	14
-----	------	----

第二節	蒙脫石類	18
-----	------	----

1. 多水高嶺石	15
----------	----

1. 蒙脫石	20
--------	----

2. 變水高嶺石	15
----------	----

2. 葉臘石	21
--------	----

3. 高嶺石	16
--------	----

3. 貝得石	22
--------	----

4. 地開石	16
--------	----

4. 漿土	22
-------	----

5. 珍珠陶土	16
---------	----

5. 綠高嶺石	24
---------	----

6. 單斜多水高嶺石	16
------------	----

第三節	水雲母和水鋁英石	24
-----	----------	----

7. 晶蛭石	16
--------	----

第四節	粘土礦物的檢別	25
-----	---------	----

8. 蛭石	17
-------	----

第五節	合成粘土	27
-----	------	----

第五章	高嶺土	29
-----	-----	----

第一節	高嶺土的一般性質	30
-----	----------	----

第三節	雜質對高嶺土的影響	35
-----	-----------	----

第二節	高嶺土的熱效應	33
-----	---------	----

第四節	球粘土	41
-----	-----	----

第六章	雜質對耐火粘土的影響	43
-----	------------	----

第一節	砂石	43
-----	----	----

1. 碳酸亞鐵	49
---------	----

第二節	氧化鋁	47
-----	-----	----

2. 硫酸亞鐵	50
---------	----

第三節	鐵化合物	48
-----	------	----

3. 氧化亞鐵	50
---------	----

4. 氧化鐵.....	50	2. 硫酸鈣.....	56
5. 氫氧化鐵或水合氧化鐵.....	51	3. 磷酸鈣.....	56
6. 褐鐵礦.....	51	4. 鈣矽酸鹽類和鋁矽酸鹽類.....	56
7. 磁鐵礦.....	51	第五節 矽化合物.....	61
8. 藍鐵礦.....	52	第六節 鹼類.....	64
9. 硫化鐵.....	52	第七節 鈦化合物.....	68
10. 綠高嶺石.....	53	第八節 錳化合物及其他.....	69
11. 海綠石.....	53	第九節 硫化物.....	69
第四節 鈣化合物.....	55	第十節 有機物質.....	70
1. 碳酸鈣.....	56	第十一節 水.....	72
第七章 耐火粘土的性質.....	74		
第一節 化學成分.....	74	4. 吸水性.....	78
第二節 礦物組成.....	75	5. 膨脹.....	79
第三節 一般性質.....	77	6. 收縮.....	80
1. 顏色.....	77	第四節 膠體性質.....	81
2. 比重.....	78	第五節 可塑性.....	83
3. 硬度.....	78	第六節 熱效應.....	85
第八章 矽線石組原料.....	88		
第一節 矽線石.....	89	第三節 藍線石.....	91
第二節 紅柱石.....	90	第四節 藍晶石.....	92
第九章 高鋁氧原料.....	93		
第一節 結晶氧化鋁.....	93	3. 鋁土礦.....	96
第二節 含水鋁氧礦物.....	95	第三節 熱效應及其他性質.....	98
1. 水鋁石.....	95	第四節 熔融氧化鋁.....	100
2. 三水鋁礦.....	96	第五節 人造剛玉.....	102
第十章 矽石原料.....	103		
第一節 無定形矽石.....	104	1. 石英.....	107
第二節 結晶形矽石及其熱作用.....	107	2. 磷石英.....	112

3. 方石英·····	113	第四節 化學藥劑對砂石的作用	117
4. 細胞狀砂石·····	114	第五節 夾雜物·····	118
第三節 體積變化及各型砂石的 鑑別·····	115	第六節 砂石混合物的熱效應··	119

第十一章 鎂質原料····· 125

第一節 菱鎂礦的類別及成分··	126	第五節 橄欖石·····	134
第二節 死燒菱鎂礦·····	128	第六節 蛇紋石·····	136
第三節 死燒苦土的性質·····	130	第七節 尖晶石·····	137
第四節 雜質·····	133		

第十二章 白雲石····· 139

第一節 煅燒白雲石·····	140	第四節 消解和散離·····	144
第二節 熱效應·····	141	第五節 雜質·····	144
第三節 性質·····	142		

第十三章 鉻鐵礦····· 147

第十四章 石墨····· 151

第一節 人造石墨·····	151	第二節 性質·····	152
---------------	-----	-------------	-----

第十五章 碳化物····· 155

第一節 碳化物的製造·····	156	第四節 碳化物性質·····	161
第二節 碳化矽·····	157	第五節 各種金屬碳化物、氮化 物及硼化物·····	161
第三節 含氧碳化矽·····	159	1. 碳化物·····	161
1. 矽拉斯抗·····	159	2. 氮化物·····	162
2. 忽勃路斯·····	160	3. 硼化物·····	163
3. 矽浪達·····	160		

第十六章 氧化鋯····· 165

第一節 鋯礦的提製·····	166	第四節 膠體和熔融氧化鋯····	170
第二節 氧化鋯的性質·····	167	第五節 鋯英石·····	171
第三節 氧化鋯的用途·····	170		

第十七章 稀土耐火物..... 172

第一節 氧化鈦..... 172	第四節 氧化鈦..... 177
第二節 氧化鉍..... 175	第五節 氧化鉍..... 178
第三節 氧化鈾..... 177	

第十八章 雜質原料..... 179

第一節 石灰..... 179	1. 溫石棉..... 183
第二節 堇青石..... 180	2. 透閃石..... 183
第三節 輝石..... 181	3. 直閃石..... 183
第四節 滑石..... 182	4. 青石棉..... 184
第五節 石棉..... 182	第六節 雲母..... 184

附錄	1. 摩氏硬度標準..... 187
	2. 標準三角錐溫度計..... 187

第一章

緒論

鋼鐵冶金工業對人類生活的重要，毋須贅言。煉製這些鋼鐵、有色金屬、合金等的製造過程非常複雜。除龐大而複雜的機械設備外，還需要各種能耐溫度 $1,000^{\circ}\text{C}$ 以上的高溫熔爐，如高爐、馬丁爐、電爐及轉爐等。它們都必須用耐火材料砌建。因此可以想到，如果沒有耐火材料，高溫設備就不能解決，也將不可能得到種類繁多、性質各異的鋼鐵、有色金屬及合金等。所以耐火材料工業與鋼鐵冶金工業有着異常緊密關係。不僅如此，就是其他各種工業用高溫爐，如鍋爐、玻璃熔爐、搪瓷爐灶、化學反應爐、煤氣爐、煉焦爐、水泥迴轉窯以及窯業工業用窯，也都是用耐火材料砌建而成的。由此可知，耐火材料工業是重工業，是一切高溫工業的一個大支柱，已成為國民經濟中的一大獨立部門。

第一屆全國人民代表大會第二次會議已經通過了我國發展國民經濟的第一個五年計劃，不僅對於我國具有偉大的歷史意義，對於世界來說，也具有偉大的作用。我國第一個五年計劃的中心任務，就是集中力量首先發展重工業，因而，耐火材料工業更顯示它在國民經濟中的重要地位，更顯示它在第一個五年計劃中的重要支柱作用。隨着重工業的高速發展，對各種各樣的

高級耐火材料的需要，更是迫切了。這一偉大而光榮的任務就落在耐火材料科學技術工作者的身上。對耐火材料的研究與製造，應立刻重視起來，以便能及時地供應重工業及其他高溫工業的需要。

回顧解放前，我國耐火材料工業是很落後的。就以上海地區的耐火材料工業來說，規模最大的耐火材料廠職工人數尚未滿百人，而且又是手工成型，產量不大，質量又低。主要產品只有粘土質耐火磚、粘土坩堝、石墨坩堝、玻璃爐灶、搪瓷爐灶。供應對象大部分是輕工業。在製造過程中，最主要工序如配料和燒窯，也都是墨守成規。許多耐火材料及其原料還依靠國外輸入，資金外流，實是痛心。難道遼闊的祖國河山沒有耐火材料原料嗎？作者敢肯定地說，不僅是有，並且儲量豐富而且質佳，可謂取之不盡，用之不竭。

解放後，在中國共產黨和毛主席的英明領導下，不但粉碎了美帝國主義和其他與中國人民為敵的人的狂妄想法（他們以為新中國將因經濟方面沒有辦法而垮台），還使我國工業從恢復到發展。就以耐火材料工業來說，自解放後，陸續試製成功了鋼鐵冶金工業所必用的矽磚、鎂磚、鉻鐵磚、鉻鎂磚、高鋁磚及隔熱磚等。這些耐火材料，在解放前都依靠國外輸入，解放後，不僅試製成功許多新產品，即原有生產的耐火材料，在質量方面也大有提高。這與學習蘇聯先進經驗是分不開的。

例如上海益豐耐火材料廠所產石墨坩堝，在解放前質量甚低，熔煉次數只有16~18次，而所用的主要原料却是購自國外。

最上等的石墨(純度在 96% 以上)。解放後,在中國共產黨和毛主席的正確領導下,並在蘇聯大公無私的幫助下,中國的工業迅速地發展起來,祖國的石墨礦開採了,產量日增,質純耐火。上海益豐耐火材料廠即刻採用國產石墨和耐火粘土製造石墨坩堝。經該廠技師王允文同志長期研究,並學習了蘇聯先進經驗,於一九五四年底,使質量提高達原來的 3 倍左右,即熔煉次數平均在 50 次以上,可與英產石墨坩堝媲美。這僅是耐火材料工業界中一個小例子,也可說明新中國的耐火材料工業正隨着國家工業化而前進。

積極地從事耐火材料的研究與製造工作,不可缺少的主要條件之一就是向蘇聯學習。學習他們的先進理論與先進工作經驗,這是非常重要的。這樣可以使我們少走彎路。蘇聯的科學技術是世界上最先進的。蘇聯的科學家和生產革新者們,對耐火材料工業曾作出巨大的貢獻和成就。例如蘇聯的超級砂磚,是用電爐把純淨砂石熔融,在模型中澆鑄而成。對中性耐火材料的研究,是極有價值的貢獻和成就。因此,在蘇聯各鋼鐵冶金工業已廣泛使用具有經濟價值的鉻鐵磚、鉻鎂磚。革新者們在高溫工業的保溫工作方面的成功,對節省燃料、加速金屬熔解有着重大的意義。因此,蘇聯許多耐火材料先進工作者們曾屢次光榮地獲得了斯大林獎金。

第二章

耐火材料原料的分類

耐火材料原料的種類很多，在工業上必須按照原料的特徵加以分類。然而耐火材料原料，在常溫時將無法觀察它們的特性。但如果加熱到高溫，則每種原料皆表現不同的化學動態。原料的分類，即依此為據。在過去各書中，普通都是把耐火材料的原料分為三大類，即酸性原料、中性原料、鹼性原料。這種分類法，以現代科學的進步而言，實已陳舊。按照作者之意，耐火材料的原料，應該分為五大類，即：酸性原料、半酸性原料、中性原料、鹼性原料、特殊原料。

第一類酸性原料，主要是矽質原料，如石英、磷石英、方石英、玉髓、燧石、蛋白石、石英岩、白矽砂、矽藻土。這些矽質原料，其中所含氧化矽 (SiO_2) 至少在 90% 以上，純淨者也有高達 99% 以上的。

矽質原料，在高溫的化學動態呈顯著的酸性性質。當有金屬氧化物存在時，或與其接觸，即起化學作用，結合而成易熔的矽酸鹽類，所以很快地就被熔融。因此，如果矽質原料中含有少量的金屬氧化物時，影響它的抗熱性頗為嚴重。所以酸性原料就不能用在抵抗鹼性礦渣的高溫爐牆之處。但頗能抗禦酸性礦渣的侵蝕。

第二類半酸性原料，主要是耐火粘土。在過去的分類中，都是把耐火粘土列入酸性原料中，實際上是不妥當的。耐火材料的原料的酸性根據，皆以游離矽石(SiO_2)為主體。因此，按照耐火粘土與矽質原料的化學成分而論，耐火粘土中的游離矽石，與矽質原料比較，要少得多。因為在耐火粘土中，一般有30~40%的氧化鋁，而氧化鋁很少有游離狀態的，必與矽石結合而成高嶺石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。即使有多餘的矽石，為量已很少，作用也必小。因此，它的酸性性質較矽質原料要弱得多。雖曾有些學者認為耐火粘土在高溫分解而成為游離矽酸、游離氧化鋁；可是並不就此不變，在繼續受熱時，游離矽酸與游離氧化鋁，復結合成謨萊石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)。謨萊石對鹼性礦渣有良好的抗禦性。同時由於耐火粘土中的氧化鋁成分增高，則其酸性性質漸漸變弱，並將趨於呈現鹼性或中性性質。當氧化鋁達到50%，便呈現顯著的鹼性或中性性質。特別是在超高壓力下製成的粘土質耐火磚，密度大，結構細緻緊密，氣孔率低。在高溫對鹼性礦渣之抵抗性較矽磚強得多，就其侵蝕作用而言也是非常遲緩的。因此，作者認為把耐火粘土列為半酸性原料，比較妥當。同時耐火粘土是耐火材料工業最基本而用途最廣的一種原料，把它獨立地列成一類，實屬必要。此外還有一種半矽磚料（即矽石配合少量耐火粘土為結合劑所製成的一種半矽磚）也可以列入半酸性原料。

第三類中性原料，主要是鉻鐵礦、石墨、碳化矽。理想的中性原料，應該在任何溫度都不與酸性或鹼性礦渣發生化學作用。

在自然界中，有兩種這樣的原料，即鉻鐵礦和石墨。碳化矽係人工產物。石墨除天然產外，尚有人造石墨。這些中性原料，對各種礦渣均有顯著的抵抗性。因此，它們最適合用來作為鹼性耐火材料與酸性耐火材料的隔層。

第四類鹼性原料，主要是菱鎂礦（菱苦土）、白雲石、石灰、橄欖石、蛇紋石、高鋁氧原料（有時呈中性）。這些原料對鹼性礦渣的抵抗力特強。大量用於砌建鹼性熔爐。但容易與酸性礦渣起化學作用，結合而成鹽類。

第五類特殊原料，主要是氧化鋯、氧化鈦、氧化鉍、氧化鈾、氧化鈷、氧化釷。這些原料對各種礦渣雖有不同程度的抵抗性，但由於原料來源有限，不能在工業上大量應用，只能在特殊情況下加以利用。例如製造實驗室研究工作用的高溫坩堝或其他高溫器皿。所以不再加以分類，而把它們歸納為一類，通稱為特殊原料。

由上述可知，耐火材料的原料，各具有不同的特性。在決定它的用途上，正確地選擇原料，事前明白那種原料能抵抗某種礦渣的侵蝕，是有重大的意義。正因為如此，對耐火材料原料的化學物理性質，更需要通曉。只有這樣，才能正確地掌握原料的性質、配料以及決定成品的燒成溫度。這是非常重要的。

第三章

粘土的成因及定義

第一節 粘土的成因

在地殼表面的岩石和礦物，必與大氣接觸而受到空氣和水的化學作用及機械作用，經年累月，漸漸變化而被破壞。這種由空氣和水同時作用而決定的破壞現象，稱為風化。粘土是由各種火成矽酸鹽類岩石，或與沉積的碳酸鹽類岩石，或與沉積的硫酸鹽類岩石，或有時三者共存，處於同一環境而受到大自然力的風化作用生成。例如花崗石中的主體成分是長石，經熱壓風化作用，則變易而成雲母和石英；或經空氣和水的同時風化作用而成為粘土。長石、石英以及其他有關矽酸鹽礦物，經多年大自然力的風化作用，即逐漸崩潰解離，由大塊岩石變成碎屑，或變成粉狀土質。其中比較容易溶解的鉀鹽和鈉鹽，由於久受雨水或水流的沖洗，漸漸被溶解而去，最後所有易溶鹽類均將消失。殘留物質為水化狀態的氧化鋁和矽石。這種物質即係高嶺土或粘土的主體成分。也可稱這種物質為真粘土或純粹粘土。

母岩解離所生成的粘土物質，若留於原處，稱為殘留粘土。這種粘土純度波動很大。如母岩受風化作用完全，並受充分的

雨水沖洗，其中所有易溶鹽類可完全溶解而去，殘留物可為純淨潔白色的高嶺土。但常由於風化作用不完全，常夾雜一些母岩的碎屑，而造成礦質粗糙，並含有多量的鹼類物質，可塑性也很弱。因此，常由於風化程度不同，母岩解離所生成的粘土物質的化學成分和耐火度的波動範圍很廣。有的可用於製造高級耐火磚，有的只能用於製造普通磚瓦和粗陶器。殘留粘土礦床經熱壓或受水流及風力的攜帶，而重新沉積於其他的地方，則稱為沉積粘土。這種粘土常含有大量有機物體遺骸，為呈現灰暗色或深灰色的主要原因。一般礦質很是細膩，可塑性甚強，為窯業工業上的重要結合原料。

大自然力的風化作用，有化學性和機械性，這兩種作用不是各各獨立而是同時進行的。機械性的風化作用包括地面水、海洋水、冰河沖積、大氣溫度劇變、日晒雨淋、冰凍和熱壓等，都能使大塊岩石崩潰，經年累月而變成細小的顆粒。化學性的風化作用包括大氣中的碳酸氣、或碳酸鹽類分解而生成的碳酸氣、硫酸、氫氟酸、腐植酸或其他有機酸及比較不常見的熱水蒸汽，經長年的侵蝕，可分解各種矽酸鹽類火成岩，而生成粘土物質。

自然界中，以長石的分解最為典型，並具有特殊的意義。大氣中的碳酸氣和水與長石接觸，日久而發生風化作用。其中比較易溶的鹼類物質被分離，並與二氧化碳化合而成為碳酸鹽。部分矽石也被分離而成為游離矽石。殘留部分則與水化合，生成水化狀態的鋁矽酸，即高嶺土。

長石的分解，可用下面方程式表示：