

耐火物的 化学及試驗法

永井彰一郎著

地質出版社

耐火物的 化学及試驗法

永井彰一郎著

地質出版社

1955·北京

本書係按照“耐火物の化學と試驗法”1941年第四版翻譯的，原作者永井彰一郎。本書主要敘述冶金、煉焦等高溫操作工業所用之耐火物及保溫材料的原料、製造方法及各種性質的試驗方法，最後還有日本耐火物規格改正案，可供我國從事耐火材料工業者參考。校對譯稿時，將書中個別不重要的及反動的地方刪去。

本書由錢端仁翻譯，郭承基校訂。

耐火物的化學 及試驗法

書號0208

210千字

著者 永井彰一郎

譯者 錢端仁

出版者 地質出版社

北京宣武門外永光寺西街3號

北京市書刊出版業營業許可證出字第零伍零號

發行者 新華書店

印刷者 地質印刷廠

北京廣安門內教子胡同甲32號

印數(京)1—1400册 一九五五年十二月北京第一版

定價(8)1.37元 一九五五年十二月第一次印刷

開本31"×43" $\frac{1}{32}$ 印張9 $\frac{1}{2}$ 插頁2

緒 言

耐火物是陶器，鋼鐵，玻璃，煤氣等使用窯爐進行高溫作業的各製造工業在窯爐上所必不可缺的。建築上爲了耐高溫，不受火熱的損害，各種耐熱材料也是必不可缺的。進而以防止熱的傳播發散，防止高溫蒸氣的冷卻，防止熱的逸散損失，或爲了防止由於高溫的傳導，反射而生的對人對物的損害等目的，保溫及防溫材料也是極重要的。本書的目的在於概述這些耐火物、保溫材料的化學及試驗法。

高熱操作不限於窯業，即陶瓷，磚瓦，玻璃，搪瓷，耐火物，水泥等矽酸鹽工業，鋼鐵，煉銅，其他各種冶金工業、煤氣工業以至各種化學工業，機械工業，金屬工業，蒸氣鍋爐等都使用窯爐，在這些高溫窯爐的建築上，耐高熱高溫的所謂耐火物是必不可缺的重要材料。耐火物對於鋼鐵工業以及其他的冶金工業、金屬工業、煤氣和煉焦工業以至百般製造工業的需要量比較陶瓷，磚瓦，玻璃，水泥等等所謂窯業本身的需要量要更大。耐火物的優劣和用窯爐的各種工業的能否發達有着重大的關係。尤其是這些高溫工業都以長期繼續保持高熱高溫的窯爐作業爲其主體，所以建築窯爐的耐火物如果不好，作業中途因窯爐損壞而不得不中斷作業時，這顯然不僅僅是修繕窯爐的損失而已。耐火物的良否，對於用到它的百般製造工業，以及國家產業的能否健全發達有極其重大的關係。

製造耐火物的工業，即耐火物工業也還是窯業或矽酸鹽工業的一部門，和其他陶瓷、磚瓦、玻璃、搪瓷、水泥等一樣，在以矽酸鹽化學爲基礎的矽酸鹽工業中也是最困難的工業之一，而且這種工業產品的耐火物和陶瓷器等多爲食與住的必需品，與水泥、磚瓦、玻璃等多爲土木建築材料的情況大不相同，而是上面所說的各種製造工業的窯爐的必要材料，一般連它的存在都不一定知道，而這種耐火工業有着許多別的窯業部門所沒有的困難，而且具有關聯於其他工業的重要性，

本書打算主要地討論這種耐火物及保溫材料，從工業原料本論出發，逐步談到製造方法，性質、試驗研究等等。最後講天然石材以及近來漸被人注目的岩石熔融製品。

本書最初是作為實驗工學講座的一部分而編寫的，因為日本國內尚無耐火物的專門書籍，特加訂正增補作為單行本出版。但本書篇幅太小，不夠詳盡。著者還要進一步鑽研，也希望讀者加以批評指導，以便將來再行增補改訂。

永井彰一郎 1936年4月

於東京大學工學部應用化學系
矽酸鹽工業化學研究室

增訂第四版序

本書在1936年刊行初版當時，耐火物也稱為耐火材料；把它和土木建築方面的防火，耐火災的材料混為一談的人都有，在這樣認識程度的情況下，本書為了避免和這些建築用耐火材料相混淆，用耐火物的題名刊行，敘述耐火物的化學及試驗方法的概念，並說明耐火物作為各種高溫窯爐的建造材料是何等重要。

在本書刊行第四版時，本應按照第一版以來耐火物界的進步發展，作全面改訂，而因目前印刷用各種資材不足，另一方面這三、四年來著者參加了日本窯業協會的耐火物特別委員會，日本學術振興會學術部的第34小組委員會，日本耐火物協會等；為了適合日本耐火物界的現狀，改正補充關於耐火物只有現存唯一的日本標準規格第10號耐火磚普通型的尺寸和耐火度的試驗法等缺點，需要擴充耐火物的規格和試驗法，制定多數樣品說明書，而這項工作還在審議研究中，僅完成了一部分草案，尚須廣泛徵求一般意見。根據以上的兩種理由，作全面的改訂，還要稍待時機。

因此，將日本窯業協會的耐火物特別委員會在這三、四年來和日本鋼鐵協會，日本煤氣協會聯合審議所得的原案整理成幾十種耐火物的規格，試驗法及樣品說明書的成案，作為第九章附於卷末，將來規格化時，當與此相等，希望能供耐火物製造者和使用者各方面的參考。

永井彰一郎 1941年7月

於東京大學工學部應用化學系
矽酸鹽工學化學研究室

目 次

第一章 耐火及耐熱的意義	11
第二章 耐火物的原料	13
第一節 酸性耐火原料	13
(1) 黏土的成因	13
(A) 原生黏土	14
(B) 次生黏土	15
(2) 黏土的紅土化	16
(3) 黏土的分類	16
(4) 各種耐火黏土的性質	18
(A) 瓷土及其加熱變化	18
(B) 不純物的影響	23
(C) 蛙目黏土和木節黏土	28
(D) 礫石質黏土	29
(E) 高鋁質的耐火原料	31
(F) 熟料	33
(5) 矽石及其類似材料	33
(A) 矽酸或石英的諸性狀	34
(B) 石英和石英岩	39
(C) 其他矽酸質原料	43
第二節 鹼性耐火原料	43
(1) 石灰、石灰岩和白雲岩	43
(A) 石灰和石灰岩	43
(B) 白雲岩	44
(2) 氧化鎂	45
(A) 菱鎂礦	45
(B) 氧化鎂的種類和用途	47
(3) 矽酸鎂質原料	50

第三節	中性耐火原料	50
第四節	其他特殊耐火原料	52
第五節	人造耐火原料	55
第三章	耐火物各論	58
第六節	黏土質耐火物	58
(1)	熟料質耐火物	59
(2)	蠟石質耐火物	62
(3)	普通熟料質耐火物	63
(4)	矽石熟料質耐火物	64
第七節	矽石質耐火物	64
(1)	半矽石質耐火物	64
(2)	矽石質耐火物	64
第八節	特殊耐火物	67
(1)	鎂質耐火物	67
(2)	白雲岩質耐火物	69
(3)	礞質耐火物	69
(4)	鋁土礦耐火磚	70
(5)	鎢磚	71
(6)	礞化矽耐火磚	73
第九節	特殊形耐火物製品	73
(1)	玻璃熔罐	73
(2)	大型耐火磚及平板狀製品	74
(3)	煤乾餾窯爐用耐火物	74
(4)	曲頸甕，馬弗爐和坩堝類	76
(5)	煅燒水泥用迴轉爐的耐火物	77
(6)	耐火膠泥類	80
第十節	兩、三種新耐火物	84
(1)	西門賽特 (Siemensit)	84
(2)	科哈特 (Corhart)	86
(3)	尖晶石 (Spinel)	90
(4)	塊滑石 (Steatitè)	91
(5)	半熔剛玉 (Sinterkorund)	94

(6) 矽綫石 (Sillimanit)	100
✓ 第四章 耐火物的耐火度及其測定法	107
第十一節 矽酸鹽工業中高溫測定法的分類	107
第十二節 測溫錐以前的高溫計	109
(1) 帕魯依舍帕氏的合金高溫計	109
(2) 哈英茨氏的釉藥調合物高溫計	110
(3) 霍耳德克洛夫特氏檢溫計	111
(4) 溫加氏的熱量計	112
(5) 瓦特金氏的測熱計	112
第十三節 測溫錐的起源及其改良	112
第十四節 測溫錐的使用法	121
✓ 第五章 耐火物的各種性質及其試驗法	125
第十五節 各國耐火物的工業規格	125
(1) 日本標準規格中的耐火物規格	125
(2) 德國耐火物的工業規格	127
(3) 美國耐火物的工業規格	130
(4) 耐火物的檢查規定	131
第十六節 耐火物的強度及其試驗法	135
(1) 常溫耐壓強度或冷間耐壓強度	135
(2) 高溫耐壓強度或熱間耐壓強度	136
(3) 美國式載重軟化試驗	138
(4) 德國式熱間載重軟化試驗	140
(5) 彎曲強度	143
(6) 牽引強度, 扭轉強度等	144
(7) 磨損試驗, 噴砂試驗等	145
(8) 硬度	146
第十七節 關於耐火物的化學侵蝕試驗	146
(1) 氣體及蒸氣的侵蝕試驗	146
(2) 熔渣侵蝕試驗	147
第十八節 熱對於耐火物的影響及其試驗法	150
(1) 耐火物的熱傳導性, 比熱等	152

(2) 耐火物的熱膨脹係數.....	153
(3) 耐火物的急熱急冷試驗.....	154
(4) 耐火物的耐火度試驗.....	155
第十九節 耐火物的各種物理性質的比較.....	159
第二十節 耐火物的化學成分.....	161
第二十一節 耐火物各種性質的比較表.....	161
第二十二節 耐火原料的試驗規定.....	169
第六章 保溫耐火物	172
第二十三節 保溫的意義和熱傳導率.....	172
第二十四節 矽藻土質的保溫磚類.....	174
第二十五節 保溫磚類的性質.....	176
第七章 石材和岩石熔融製品	183
第二十六節 各種岩石的成分.....	183
第二十七節 作為耐火及保溫材料的抗火石.....	185
第二十八節 岩石熔融製品.....	189
(1) 岩石熔融物的試驗研究.....	189
(2) 岩石熔融物的鋪路材料.....	192
第八章 耐火原料的化學分析法	196
第二十九節 耐火原料的普通化學分析法.....	196
(A) 窯業原料分析法草案.....	196
(B) 黏土類的化學分析法.....	201
(I) 物相分析 (Rational analysis).....	201
(II) 全分析.....	204
(a) 可溶性鹽類.....	204
(b) 高鋁質原料的分析.....	205
(c) 氧化铁的定量.....	205
(d) 氧化錳的定量.....	205
(III) 鉻鐵礦及鉻質耐火物的分析法.....	206
第九章 耐火物規格的改正案	208

(I) 普通耐火磚的尺寸	209
(II) 耐火物試驗的試料採取法(草案)	210
(III) 耐火物試驗法的說明及規格(草案)	210
(IV) 耐火物(燒成品)的近似氣孔率、吸水率, 近似比重及體積 比重的試驗法(草案)	215
(V) 耐火物及其原料的化學分析法(草案)	216
(VI) 矽石磚的規格(草案)	224
(VII) 電煉鋼爐用矽石磚的規格(草案)	224
(VIII) 高鋁質耐火物的規格(草案)	226
(IX) 鉻、鎂質耐火物的規格(草案)	227
(X) 水泥迴轉爐用耐火物的規格(草案)	228
(XI) 玻璃工業用耐火物的規格(草案)	230
(XII) 煤氣工業用耐火物的規格(草案)	233
(XIII) 耐火物的載重軟化試驗法(草案)	236
(XIV) 德、美兩國的耐火物工業規格比較	237
附錄(1) 參考圖書及雜誌	239
附錄(2) 原子量表	242

第一章 耐火及耐熱的意義

要豐富地取得絕對不熔的工業原料，本來就等於不可能，能耐得住怎樣程度的火熱便稱為耐火或耐熱，這完全是一種方便而且是相對的說法，土木建築方面常用耐火材料這個名詞，其意義是耐火災或其他耐火熱的建築材料，其耐火溫度普通為 $900\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 左右，據近藤鐵郎氏的報告（參照復興局材料試驗所報告第2部第4編第1頁，第5編第5頁，等），火災溫度最高約為 1100°C ，又據田中正義氏（現代土木建築材料學第64頁），濱田稔氏（建築雜誌1933年47，1657，1935年49，412）等的報告，木造房屋的火災溫度為 $800\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ，磚瓦，水泥建築，內部可燃物相當多時，常超過 1100°C ，有時達 1200°C 。但這種溫度比耐火物工業的所謂耐火程度低得多。各國制定的耐火物規格，後章所載日本工業規格所規定的耐火磚的限度是窯業方面高溫測定用的測溫錐（Seger cone, *Seger Kegel*, 略作SK）第26號（略作SK26），即能耐 1580°C 以上的火熱，實際所製耐火物至

第1表 耐火物耐火度的區別

耐火度		等級	耐火度		等級
SK	溫度		SK	溫度	
26	1580°C	} 低級耐火物	34	1750°C	} 高等耐火物
27	1610		35	1770	
28	1630		36	1790	
29	1650		37	1825	
30	1670	} 普通耐火物	38	1850	
31	1690		39	1880	
32	1710		40	1920	
33	1730		41	1960	
			42	2000	

少能耐 SK 33~34 (1790~1810°C) 以上的高溫，如第 1 表所示。

上述土木建築方面的耐火材料和本編所謂耐火物的意義相差很遠，這一點需要注意。建築土木上的耐火的意義是指能耐 1000~1200°C 的溫度，本編的所謂耐火物當然是充分而有餘，除砌在牆裡的暖爐，溫度最高部分要用耐 SK 19~20 (1510~1530°C) 的材料外，一般用石材就足够了。而本編所謂耐火物，即各種製造工業建造高熱窯爐所用的材料，須耐比上記的溫度 SK 26 (1580°C) 高得多，所以必須是矽酸，氧化鋁，氧化鎂以及由其他所謂矽酸鹽化學的研究試驗，方能得到的耐極高溫度的原料所製成的耐火物。

耐火物這個名稱因為在建築土木方面的耐火材料和本編的耐火物工業上的耐火物有很大的差別，所以希望分別使用。一般所謂耐火材料 (Fire proofing material) 的耐火 (Fire proof, Fire resisting, *Feuersicher, Feuerbeständig*) 和窯業方面的耐火物 (Refractories, Refractory material) 的耐火 (Refractory, *Feuerfest*) 有刻然的區別，所以在日本語中也希望截然分別使用。耐火這個名稱在日本標準規格 (耐火磚規格 JES 10) 中已經作為耐 SK 26 以上的意義使用，故本編也用耐火物這個名稱而土木建築方面則稱為耐火材料。

第二章 耐火物的原料

製造耐火物所用的原料即耐火原料是產量豐富的自然原料，或是就這樣使用，或是多少加工，配合成適當的性質而使用。目前耐火原料按其化學性質可分為下列三類：

(a) 酸性耐火原料

(b) 鹼性耐火原料

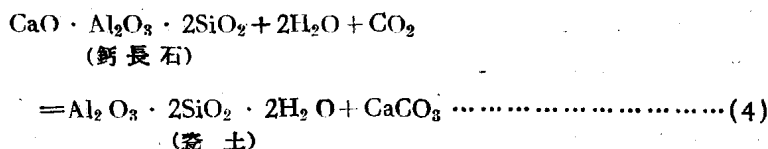
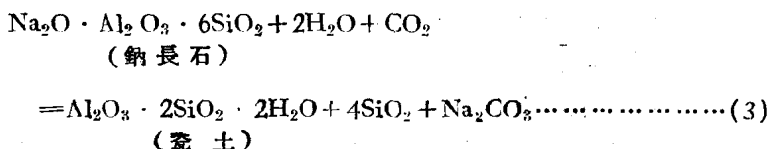
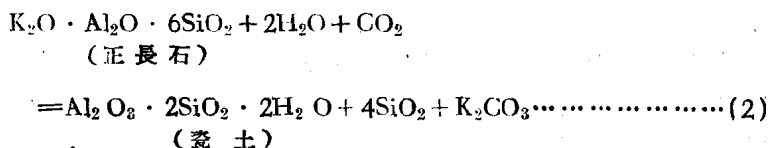
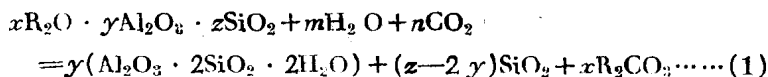
(c) 中性耐火原料

酸性、鹼性、中性的分類也適用於製品。這裡所謂酸性、鹼性、中性的意義並不是說它的水溶液能使石蕊試紙或指示藥清楚地變色。以矽酸，氧化鋁為主要成分，在高溫時能和氧化鈣，氧化鎂等鹼性物，結合成矽酸鹽，鋁酸鹽的是酸性。含石灰，氧化鎂等物時是鹼性（含鉀、鈉時，雖然視其含量情況有所不同，而一般在 $1200\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 時已熔融所以不能成為耐火物）。石墨、焦煤等是中性。這些耐火原料詳見卷末各參考書或拙著“矽酸鹽工業”（1935年再版，第62頁以下），本書僅述其大要。

第一節 酸性耐火原料

(1) 黏土的成因 酸性耐火原料主要指黏土質及石英質的原料而言，由各種耐火度高的耐火黏土及石英岩所成。所謂耐火黏土是耐火性黏土（Refractory clay）中的一種，耐火黏土（Fire clay）是狹義的名稱。黏土的主體是稱為高嶺石（Kaolinite）的含水矽酸鋁（Hydro-alumino-silicate, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ），這是長石質的鉀、鈉的鋁矽酸鹽（Alkali alumino-silicate, $x\text{R}_2\text{O} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2$ ）受到高嶺土化，按下式（1）、（2）、（3）、（4）的變化生成的，就是由大氣中或地下的水份，二氧化碳，亞硫酸酐等的作用，鋁矽酸受到風化

(一種水解作用)而成瓷土, 矽酸, 還有鹼金屬及鹼土類金屬的碳酸鹽, 亞硫酸鹽, 硫酸鹽等。



將以上(1)的一般式, 以各種長石表示時就成為(2)~(4)。其中鉀、鈉及鹼土類的鹽類漸溶於水, 以後只剩瓷土和矽酸。所以由長石類風化崩壞而成的黏土可分為下記兩類。

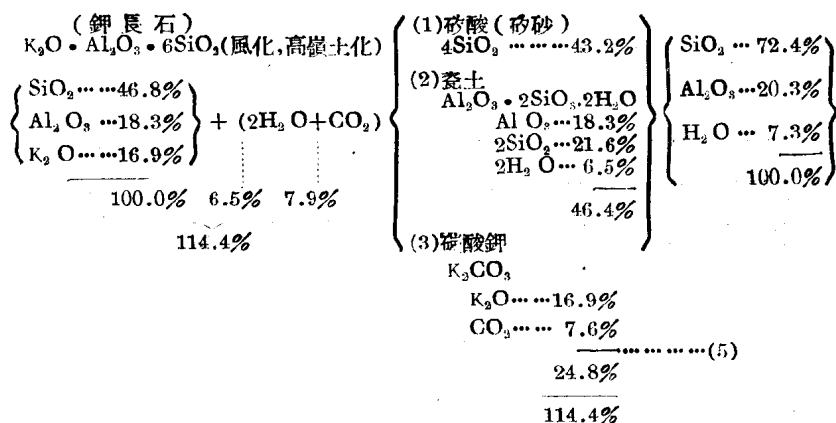
(A) 原生的黏土 (Primary clay) 是長石質的岩石就在風化崩壞的地方, 鉀、鈉的碳酸鹽等被水溶去後殘留下來的, 所以也稱為殘積黏土 (Residual clay) 或原位黏土。這種黏土中剩着還未完全分解的原來岩石的顆粒, 所以化學成分中多少都含有鉀和鈉。從原來花崗岩等剩下來的, 豆粒大的石英顆粒, 一顆一顆地夾在黏土裡, 由雨水濕潤時, 這些石英粒就像青蛙眼睛那樣引人注目, 所以稱為蛙目黏土。日本產的主要耐火黏土即屬於此。

從上式看來, 即使經過風化與崩壞只不過失去了鉀、鈉的碳酸鹽而瓷土 ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) 以外還有多量遊離狀態的矽酸, 所以這種黏土的分析結果如下面第2表或第(5)式所示, 矽酸份多, 這是當然的。因此採掘這種原生黏土而將其粉碎, 水選, 收集瓷土時, 能獲

得多量矽酸粉末，作為富於矽酸的石粉，用於玻璃工業等方面。

第2表 原生黏土（殘積黏土）的化學成分

成 分	1	2	3	4
SiO ₂	71.13%	53.09%	49.13%	55.42%
Al ₂ O ₃	12.50	21.43	20.08	22.17
Fe ₂ O ₃	5.52	8.53	11.04	8.30
FeO	0.45	0.86	0.93	—
CaO	0.85	0.95	1.22	0.15
MgO	0.38	1.43	1.92	1.45
Na ₂ O	2.19	1.45	1.33	0.17
K ₂ O	1.61	0.83	1.60	2.32
CO ₂	0.43	0.29	1.39	—
H ₂ O, 等	4.63	10.79	11.72	9.86



(B) 次生黏土 (Secondary clay) 如上所述，因為是長石質岩石從風化崩壞的原來位置被雨水河水冲刷到另一地方，在水的流速緩慢的部分沉積下來的黏土，所以也稱為沉積黏土 (Sedimentary clay) 或漂流黏土。這種黏土受到水的冲刷恰如受了自然的水選，把瓷土的微粒和石英粒分離開，所以次生黏土中的矽酸份比較少，而氧化鋁比較多。又因每當發大水時，黏土從原位置被水沖來，漸次重疊成層

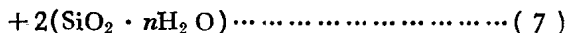
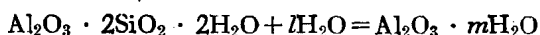
狀，在長時間由於地壓和地熱的作用而被壓緊，一部分成為板岩或頁岩狀，稱為板岩狀黏土或頁岩狀黏土。也有在沖流時，由河岸等處把草木帶來一同沉積，挾在層間，因地壓和地熱而微微碳化成為含碳質有機物的黏土。日本的重要黏土中的所謂木節黏土即屬於此。這種黏土一般含鉀、鈉較少。

(2) 黏土的紅土化 前記(1)~(5)式已指出，像長石質岩石那樣複雜的矽酸鹽受到風化或其他的分解作用而發生堯土化或高嶺土化其生成物即為原生黏土，這種黏土中含有矽酸份，耐火度不十分高。次生黏土雖然把矽酸和堯土已經充分的分離開，但堯土，高嶺土的理想成分中如(6)式所示，也還有將近一半的矽酸，耐火度不會太高，作為耐火原料來說也還是不夠的。但天然還產比這高得多的高鋁質黏

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (堯土，高嶺土)

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{SiO}_2 \cdots \cdots \cdots 46.5\% \\ \text{Al}_2\text{O}_3 \cdots \cdots \cdots 39.5\% \cdots \cdots \cdots (6) \\ \text{H}_2\text{O} \cdots \cdots \cdots 14.0\% \end{array} \right.$$

土，因為黏土埋沒在地下，在地熱和地壓下受地下水的的作用，在熱帶或亞熱帶的地方還受微生物的作用，堯土按下記(7)式的水解而成為含水氧化鋁和含水矽酸，而含水矽酸能溶於含鉀或鈉的水中，含水矽



酸被溶解以後成為富於含水氧化鋁的黏土。此時黏土中也有氫氧化鐵一起殘留下來，所以紅土化的黏土因鐵份而帶紅色。這種變化稱為紅土化(Laterisation)或高礬土化作用。作為煉鋁，鋁質水泥的原料或耐火原料，產於法國、印度、美國、匈牙利等的鋁土礦(Bauxite)即其一例。

(3) 黏土的分類 黏土按照其成因分為上述的(a)原生黏土(或殘積黏土，原位黏土)和(b)次生黏土(沉積黏土，漂流黏土)，再由上記的高嶺土化和紅土化的作用，以及多少考慮到化學成分而分