

相图与耐火材料

Phase Diagrams of Refractories

陈肇友 著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

相图与耐火材料

Phase Diagrams of Refractories

陈肇友



北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2014

内 容 简 介

相图在耐火材料生产、使用、研究、开发中都十分有用。书中介绍了相图的识图与用途。单元系有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO 、 SiC 、 Si_3N_4 ；二元系有： MgO-FeO 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 MgO-CaO 、 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 、 CaO-ZrO_2 、 Fe-O 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}_n$ 、 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 、 MgO-SiO_2 、 Fe-C 等；三元系有： $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 MgO-CaO-SiO_2 、 MgO-CaO-ZrO_2 、 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 等，四元系如 $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 等；热力学参数图；三元交换体系如 SiAlON ；含碳耐火材料；水盐系如铝酸钙与水玻璃等。

本书对广大从事耐火材料及无机非金属材料与相关专业如冶金、水泥、玻璃、陶瓷、化工等方面的科技工作者与大专院校学生、研究生、教师在教学、理论结合实际上很有参考价值与实际用处。

图书在版编目(CIP)数据

相图与耐火材料/陈肇友著. —北京: 冶金工业出版社, 2014. 10

ISBN 978-7-5024-6707-4

I. ①相… II. ①陈… III. ①相图 ②耐火材料
IV. ①TG113.14 ②TQ175

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 217650 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcs@cnmp.com.cn

责任编辑 卢 敏 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 李 娜 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-6707-4

冶金工业出版社出版发行；各地新华书店经销；三河市双峰印刷装订有限公司印刷

2014 年 10 月第 1 版，2014 年 10 月第 1 次印刷

148mm×210mm；4.25 印张；1 彩页；126 千字；128 页

38.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号 (100010) 电话 (010)65289081 (兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgy.tmall.com

(本书如有印装质量问题，本社营销中心负责退换)

作者简介



陈肇友：教授，博士生导师，四川人，1951年毕业于北京清华大学，毕业后在东北工学院（现东北大学）从事冶金物理化学教学与研究工作，1965年后在冶金工业部洛阳耐火材料研究院从事研究、开发与指导研究生工作；享受国务院政府特殊津贴。已出版的著作有：《冶金原理》、《陈肇友耐火材料论文选》、《化学热力学与耐火材料》等。



前 言

多相体系的平衡状态随温度、压力、组成（浓度）变化的几何图形称为状态图或相图。相图在耐火材料开发、研究、生产与使用中都十分有用。作为耐火材料组成的主要化合物是耐火氧化物与耐火非氧化物，其熔点都甚高；但其蒸气压都很小，而且变化不大，因此可以忽略其气相，只注意其中固、液相之间的平衡以及它们的变化，所以称为凝聚体系。在凝聚体系中，由于气相的量极小，压力的影响可以忽略，因此其相图都是在大气压下进行试验制作的。但在不定形耐火材料中，则要遇到一些盐类的水溶液即水盐体系，由于水有相当大的蒸气压，此时压力的影响就不能忽略不计了。对于这类体系，最重要的是要知道盐在水中的溶解度。

“耐火材料”杂志在2013年第1至6期连载了“相图与耐火材料”；所载内容是作者应中钢集团洛阳耐火材料公司薄均、章道运、张建芳、王玉霞同志的邀请与要求，在公司进行的报告。由于相图是耐火材料工业的重要基础，对广大耐火材料工作者十分有用，现在在原报告基础上，进一步增加了一些内容，编成了本书。在完成该书时得到了我院李红霞、王守业、王战民、柴俊兰、柴剑玲等同志以及夫人

薛庆都、子女陈拓林、陈拓平、陈拓莉、孙子陈川的大力支持与帮助；在出版本书时又得到了洛阳耐火材料研究院、洛阳耐火材料公司、锦州与昆明长城耐火材料公司赵文厚与刘晓燕经理的大力支持。在此向他们表示衷心的感谢！

陈肇友

2014年5月22日

目 录

1 相律	1
2 单元系耐火材料	3
2.1 二氧化硅 (SiO_2)	3
2.2 氧化铝 (Al_2O_3)	6
2.3 氧化锆 (ZrO_2)	7
2.4 碳化硅 (SiC)	8
2.5 氮化硅 (Si_3N_4)	11
2.6 二硼化钛 (TiB_2)	12
2.7 硅酸二钙 ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 简写为 C_2S)	13
2.8 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (红柱石、硅线石、蓝晶石)	14
3 二元系相图与耐火材料	17
3.1 二元共晶状态图——液态完全互溶, 固态完全不互溶	17
3.1.1 二元共晶状态 (即二元低共熔点状态图)	17
3.1.2 杠杆原理	18
3.1.3 具有二元共晶的相图及其应用	18
3.2 二组元的液态与固态完全互溶	20
3.2.1 二组元的液态与固态完全互溶状态图	20
3.2.2 能形成连续固溶体的 MgO - FeO 系与 Al_2O_3 - Cr_2O_3 系二元相图 (铬刚玉质耐火材料)	21
3.3 二组元液态时互溶, 固态时部分互溶	22
3.3.1 二组元液态时互溶, 固态时部分互溶状态图	22
3.3.2 液态时互溶, 固态时部分互溶的 MgO - CaO 系相图 (镁钙砖)	23

3.4 生成化合物的二元系相图	24
3.4.1 生成同分熔融化合物的二元系相图	24
3.4.2 生成异分熔融化合物的二元系相图	25
3.4.3 有同分熔融化合物与异分熔融化合物的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系相图及其应用	26
3.5 有液相分层的二元系相图	27
3.6 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系相图	30
3.7 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系相图	32
3.8 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系相图	33
3.9 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 系相图	35
3.10 CaO-ZrO_2 系相图	35
3.11 Fe-O 系相图	36
3.12 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}_n$ 系相图 (铁铝尖晶石耐火材料)	38
3.13 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 系相图 (镁铝尖晶石耐火材料)	39
3.14 MgO-SiO_2 系相图 (镁橄榄石质耐火材料)	41
3.15 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 系相图 (镁铬耐火材料)	41
3.16 MgO-TiO_2 系相图	42
3.17 CaO-TiO_2 系相图	43
3.18 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系相图 (钛酸铝耐火材料)	43
3.19 $\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3$ 系相图	43
3.20 Fe-C 相图	44
3.21 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_4\text{C}_3$ 相图	45
4 三元系相图与耐火材料	47
4.1 三元系相图的表示方法及浓度等边三角形	47
4.2 不生成化合物与固溶体的三元低共熔点状态图	49
4.2.1 熔度图	49
4.2.2 投影图	49
4.2.3 等温截面图	50
4.2.4 析晶过程	51
4.3 生成化合物的三元系状态图	52

4.3.1 生成一个同分熔融二元化合物	52
4.3.2 生成一个同分熔融三元化合物	53
4.3.3 生成一个异分熔融二元化合物	53
4.3.4 生成二元化合物的三元系状态图的其他类型	55
4.4 生成连续固溶体的三元系相图	58
4.5 一个二元系生成连续固溶体, 其他两个二元系具有低共熔点的三元系状态图	59
4.6 一个二元系生成化合物, 且此化合物与第三组元形成连续固溶体	61
4.7 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系相图	61
4.8 MgO-CaO-SiO_2 系相图	63
4.9 MgO-CaO-ZrO_2 系相图	68
4.10 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 系相图	69
4.11 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系相图	70
4.12 $\text{ZrO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系相图	71
4.13 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 系相图	71
4.14 在不同氧压下 MgO-CaO -氧化铁系相图	72
4.15 从相图剖析炉渣对 MgO-CaO 材料的侵蚀	74
4.16 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系	76
4.16.1 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系相图	77
4.16.2 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系在 1450°C 的等温截面图	80
4.16.3 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系在 1600°C 的等温截面图	81
4.17 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ 系与 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系相图	81
4.18 MnO 对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 质耐火材料的熔蚀	83
4.19 MgO 、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{MA})$ 、 $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{MK})$ 在 CaO-SiO_2 渣中的溶解度图	85
4.20 MgO 、 Al_2O_3 、 CaO 、 Cr_2O_3 、 ZrO_2 在有色冶炼的铁硅渣中的溶解度图	86
5 四元系相图与耐火材料	88
5.1 $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 四元系相图与耐火材料	88

5.2	MgO-CaO-SiO ₂ -FeO _n 四元系相图	98
5.3	MgO-CaO-SiO ₂ -ZrO ₂ 四元系相图	100
5.4	MgO-CaO-CaF ₂ -Al ₂ O ₃ 四元系相图	100
6	Si-Al-O-N 系四面体图	102
7	凝聚相稳定存在区域图——优势区相图或热力学参数图	103
7.1	Si-N-O 系热力学参数图	103
7.2	Al-N-O 系热力学参数图	104
7.3	Si-N-O 系与 Al-N-O 系热力学参数叠加图	106
7.4	碳过剩时 Si-C-N-O 系凝聚相稳定存在区域图	107
7.5	碳过剩时 Al-C-N-O 系凝聚相稳定存在区域图	109
7.6	碳过剩存在下 B-C-N-O 系与 Ti-C-N-O 系凝聚相稳定 存在区域图	110
7.7	Si-C-N-O 系与 B-C-N-O 系叠加图	111
7.8	Si-O-C 系相图	112
8	三元交互（交换）体系	114
8.1	三元交互体系的组成表示方法	114
8.2	SiAlON 及其相图	116
8.3	AlON 与 MgAlON	118
9	含碳耐火材料	122
9.1	镁碳材料（MgO-C）	122
9.2	铝碳材料（Al ₂ O ₃ -C）	123
10	水盐系	124
10.1	Na ₂ O-SiO ₂ -H ₂ O 三元系相图，水玻璃	124
10.2	铝酸钙水泥	125
	参考文献	128

1 相 律

吉布斯导出了决定一个平衡体系热力学状态，至少需要知道的条件或变数。这一规律称为相律，又称相平衡定律。相律是多相平衡的基本规律。

相律 (Phase rule) 推导:

设一多相平衡体系中有 C 个组元，并分布在 P 个相中。由于在每一个相中各组元的摩尔分数之和等于 1，所以要确定一个相的组成需要知道 $C-1$ 个组元的浓度。体系共有 P 个相，总共需要知道 $P(C-1)$ 个浓度变量。在平衡体系中所有各相的温度、压力都相同，因此只需知道整个体系的温度与压力 2 个变量。要确定该体系的状态，总共需要知道 $P(C-1)+2$ 个变量的数值。

要求解出 $P(C-1)+2$ 个变量，需要有 $P(C-1)+2$ 个方程式。

既然给定了体系是处于平衡状态，根据多相系平衡条件，任何一组元在各相（以 α 、 β 、 γ 、 $\cdots$ 表示不同相）中的化学势应相等。这就等于给出了下列许多关联变量方程：

$$\begin{aligned}\mu_1^\alpha &= \mu_1^\beta = \mu_1^\gamma = \cdots \\ \mu_2^\alpha &= \mu_2^\beta = \mu_2^\gamma = \cdots \\ &\vdots \quad \quad \quad \vdots \\ \mu_i^\alpha &= \mu_i^\beta = \mu_i^\gamma = \cdots \\ &\vdots \quad \quad \quad \vdots\end{aligned}$$

对于每一个组元有 $P-1$ 个化学势相等的方程式， C 个组元共有 $C(P-1)$ 个方程式。总变量数为 $P(C-1)+2$ ，已有 $C(P-1)$ 个方程式，要确定该平衡体系的状态，还需要知道的方程式或条件数 f 为：

$$\begin{aligned}f &= P(C-1) + 2 - C(P-1) \\ f &= C - P + 2\end{aligned}\tag{1-1}$$

式中 f ——自由度数 (number of degrees of freedom), 简称自由度;

C ——组元数;

P ——相数。

式 (1-1) 就是相律的数学表达式。

对于没有气相存在, 只由液相和固相构成的凝聚体系的耐火材料来说, 由于压力对平衡的影响很小, 且通常是在大气压力的恒压下进行, 因此可不考虑压力对平衡的影响, 体系的自由度则为:

$$f = C - P + 1 \quad (1-2)$$

例如, 对于二元系, $C = 2$, 在恒压下, 最多只能有 3 个相平衡共存:

$$0 = 2 - P + 1$$

$$P = 3$$

以下主要按组元数 C 来探讨不同体系的相图及其在耐火材料中的应用情况。

2 单元系耐火材料

在单元系 $C=1$ 中, 当压力固定时, 例如在常压下, 由公式 $f=C-P+1$ 得 $f=1-P+1=2-P$ 。当 $f=0$ 时, $P=2$, 即在单元系中最多只能有 2 个相平衡共存; 一般是以单一的相即一种晶型存在。常见的单元系耐火材料主要有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiC 、炭素、 MgO 、 TiB_2 、 ZrB_2 、硅酸二钙、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 等。

2.1 二氧化硅 (SiO_2)

SiO_2 存在较多的晶型, 在常压下纯 SiO_2 与含有杂质离子的 SiO_2 , 其相关系见图 2-1。图 2-1 表明: 在纯 SiO_2 的相关系中, 只有石英、方石英两种晶型, 其转变温度为 1050°C , 没有鳞石英相; 在有杂质离子 (K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 等) 存在时, 才有鳞石英相出现。

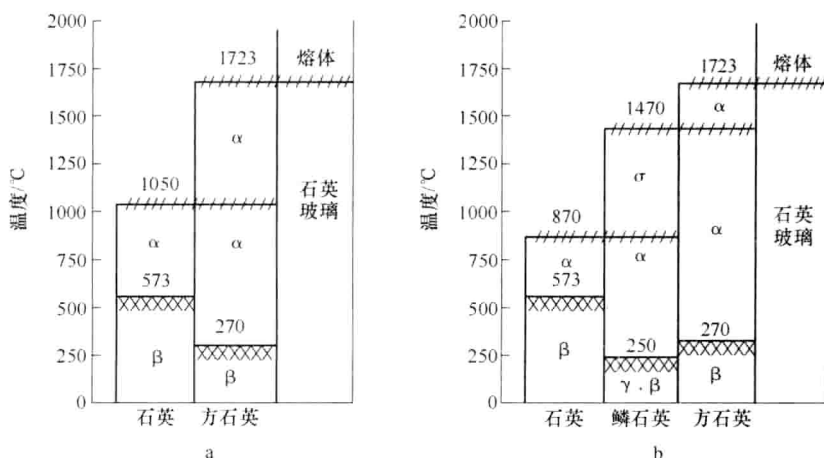


图 2-1 SiO_2 相关系图

a—纯 SiO_2 ; b—含有杂质离子的 SiO_2

石英存在高、低温型石英两种, 即 α -石英与 β -石英。方石英也

存在高、低温型方石英两种，即 α -方石英与 β -方石英。鳞石英有 α 、 β 、 γ 三种晶型。

SiO_2 晶型转变可分为两类。一类是位移型转变，另一类是重建型转变。位移型转变时不必打开结合键，只是原子的位置发生位移和 Si—O—Si 键角的稍微变化，转变时体积效应不大，但转变速度快，到了一定温度突然发生，而且是整个结晶体同时发生骤然转变；但转变是可逆的。石英及方石英的高、低温型之间的转变，鳞石英的 α 、 β 、 γ 晶型之间的转变都属于这一类。重建型转变时要建立新结构，势垒高，转变速度慢，往往是从晶体表面开始逐渐向内部推进，转变时伴随有较大的体积效应。石英、鳞石英与方石英之间的相互转变就属于这一类型。

常压下 SiO_2 晶型转变及转变温度如图 2-2 所示。图中双箭头表示的转变为位移型转变，是可逆的；单箭头表示的转变为重建型转变。不同晶型 SiO_2 的密度如表 2-1 所示。根据 SiO_2 各相的密度可以计算出各相间转变时的体积效应如表 2-2 所示。

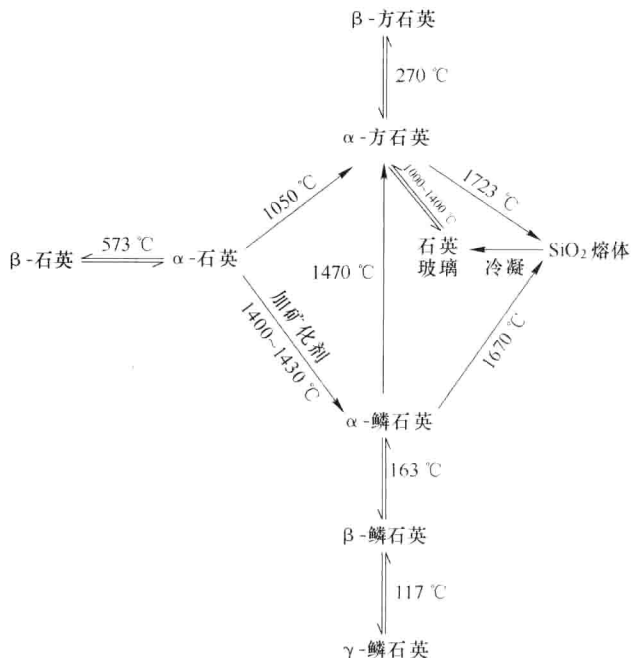


图 2-2 常压下 SiO_2 的相变关系及相变温度

表 2-1 不同晶型 SiO_2 的密度

晶 型	α -石英	β -石英	α -鳞石英	β -鳞石英	α -方石英	β -方石英	石英玻璃
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2.533	2.544	2.228	2.242	2.29	2.30~2.34	2.203

表 2-2 SiO_2 变体间转化伴随的体积效应

项目	转化类型	温度/ $^{\circ}\text{C}$	体积变化率/%
位移型 转化	β -石英 $\rightarrow\alpha$ -石英	573	+0.82
	γ -鳞石英 $\rightarrow\beta$ -鳞石英	117	+0.2
	β -鳞石英 $\rightarrow\alpha$ -鳞石英	163	+0.2
	β -方石英 $\rightarrow\alpha$ -方石英	270	+2.18
重建型 转化	α -石英 $\rightarrow\beta$ -鳞石英	1000	+16.0
		870	+12.0
	α -石英 $\rightarrow\alpha$ -方石英	1000	+15.4
		1200~1350	+17.4
	α -鳞石英 $\rightarrow\alpha$ -方石英	1470	+4.7
	石英玻璃 $\rightarrow\alpha$ -方石英	1000	-0.9

从表 2-2 可知, 重建型晶型转变的体积效应比位移型转变大得多。但因重建型晶型转变速度慢, 时间长, 因此体积效应产生的影响不突出。而位移转变虽然体积效应小, 但由于转变速度快, 易造成开裂, 影响产品质量与使用寿命。在各种 SiO_2 变体的高低温型转变中, 鳞石英之间晶型转变的体积效应比方石英之间的要小得多, 前者为 0.2%, 后者为 2.18%。此外, 鳞石英具有矛头双晶相互交错的网络结构, 对提高硅砖的强度有好处。因此, 在硅砖生产中要加入矿化剂 (如 FeO 、 CaO) 来促进鳞石英的生成, 而硅砖的烧成温度也应选在鳞石英稳定存在的温度区间 1400~1430 $^{\circ}\text{C}$ 。

SiO_2 除在常压下存在上述变体 (晶型) 外, 在高压下还存在一些结构紧密的晶型, 例如柯石英、超石英以及杰石英等。

SiO_2 在高温下熔融, 其熔体的黏度很大: 1700 $^{\circ}\text{C}$ 时为 3MPa $\cdot$ s, 1550 $^{\circ}\text{C}$ 时为 50MPa $\cdot$ s; 因此其在高温下的抗侵蚀冲刷性很好。可以将石英玻璃粉碎后作为原料, 经成型与烧成制成各种石英玻璃烧成制

品，一般称之为熔融石英陶瓷或称石英玻璃陶瓷。熔融石英陶瓷的线膨胀系数很小，为 $0.54 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ，抗热震性很好；而且由于熔融石英陶瓷不透明，其导热性差。因此，熔融石英陶瓷可用来做连续铸钢的浸入式水口等。

一些耐火无机材料的线膨胀系数如表 2-3 所示。

表 2-3 一些无机材料的线膨胀系数 (K^{-1})

材 料	线膨胀系数		平均线膨胀系数
	垂直于 C 轴	平行于 C 轴	
刚玉	8.3×10^{-6}	9.0×10^{-6}	8.8×10^{-6}
MgO	—	—	13.5×10^{-6}
莫来石	4.5×10^{-6}	5.7×10^{-6}	5.3×10^{-6}
石英	14×10^{-6}	9×10^{-6}	—
石墨	1×10^{-6}	27×10^{-6}	—
Al_2TiO_5	-2.6×10^{-6}	11.5×10^{-6}	—
SiC	—	—	4.7×10^{-6}
ZrO_2	—	—	10×10^{-6}
B_4C	—	—	4.5×10^{-6}
TiC	—	—	7.4×10^{-6}
石英玻璃	—	—	0.5×10^{-6}

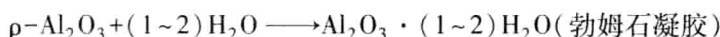
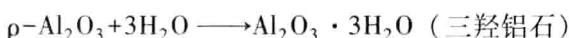
2.2 氧化铝 (Al_2O_3)

Al_2O_3 有 α 、 γ 、 η 、 δ 、 θ 、 κ 、 ρ 、 χ 等晶型。外界条件改变时，其晶型会发生转变。在 Al_2O_3 的这些变体中，只有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ （刚玉）是稳定的，其他晶型都是不稳定的，加热时都将转变成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体中，氧离子呈六方最紧密排列，铝离子规则地填充在氧离子空隙中，质点间距小，结构牢固，不易被破坏。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的密度为 3.99 g/cm^3 。

除刚玉外，常见的 Al_2O_3 晶型还有 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 具有面心立方晶格，属于有缺陷的尖晶石结构，即某些四面体的空隙没有被充

填, 因而 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的密度较刚玉小, 为 3.65g/cm^3 。各种 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 加热脱水时, 在 450°C 左右形成 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 加热到较高温度时转变为刚玉, 但这种转变要在 1000°C 以上温度时转化速度才比较大。

氧化铝的其他一些不稳定晶型也都是 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在不同条件下加热脱水时形成的。 $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是 Al_2O_3 变体中结晶最差的, 应为无定形态, 但也有人认为它是介于无定形与晶态之间的过渡态。 $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是 Al_2O_3 各种形态中唯一在常温下能自发水化的形态, 其比表面积大, 表面能高, 活性大, 与水发生反应:



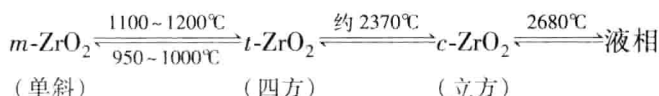
从而产生结合作用。但用单一 $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结合的浇注料, 因在中温阶段水化物脱水而使原结合结构被破坏, 强度会下降。因此, 采用 $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 做结合剂时, 最好同时加入能提高中温强度的辅助结合剂。

$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (密度为 3.31g/cm^3) 不是纯的 Al_2O_3 , 其化学式为 $\text{R}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ (R 代表 K^+ 、 Na^+ 等离子), 不属于 Al_2O_3 一元系; 但由于 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 开始发现时忽视了 Na_2O 、 K_2O 等的存在, 被误认为是 Al_2O_3 的一种变体, 因此采用了 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 这一名称, 并沿用至今。当刚玉处于高温和碱金属氧化物条件下, 刚玉即可转变成 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, 而 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在高温下也会逸出碱金属氧化物而转化为刚玉。

Al_2O_3 熔点较高 (2045°C), 化学稳定性很好。由 Al_2O_3 制作的氧化铝陶瓷制品具有很好的高温性能, 使用温度可达 1800°C 。 Al_2O_3 可制作成坩埚、高温炉管、高温金属液体输送管以及绝缘材料等。

2.3 氧化锆 (ZrO_2)

ZrO_2 有单斜、四方和立方三种晶型, 其晶型转变温度如下:



加热时, $m\text{-ZrO}_2$ 向 $t\text{-ZrO}_2$ 转变的温度通常在 $1100\sim 1200^\circ\text{C}$ 之间。冷却时, 四方相 ($t\text{-ZrO}_2$) 转变为单斜相 ($m\text{-ZrO}_2$), 由于新相晶核形成困难, 因此转变温度有滞后现象, 为 $950\sim 1000^\circ\text{C}$ 。四方 ZrO_2 与单