

耐火材料 结构与性能

K.K. 斯特列洛夫 著

马志春 译

刘景林 校

冶金工业出版社

81.55
616

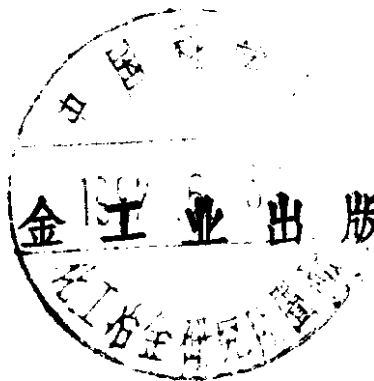
耐火材料结构与性能

K.K. 斯特列洛夫 著

马志春 译

刘景林 校

冶金工业出版社



(京) 新登字036号

内 容 简 介

本书概括了前苏联及其他国家关于耐火材料结构与性能的研究成果；论述了耐火材料的宏观结构、热机械性质和热物理性质，以及在高温下抗固体、液体、气体侵蚀的化学稳定性。

本书供从事耐火材料工业和冶金工业的工程技术人员、科学研究人员使用，也可供高等院校有关专业的师生参考。

耐火材料结构与性能

K.K.斯特列洛夫 著

马志春 译

刘景林 校

*

冶金工业出版社出版发行

(北京北河沿大街嵩祝院北巷39号)

新华书店总店科技发行所经销

河北香河县第二印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张 7 1/2 字数 197 千字

1992年5月第一版 1992年5月第一次印刷

印数 00,001~3,000 册

ISBN 7-5024-0986-6

TQ·42 定价 6.40 元

译者说明

本书是前苏联著名耐火材料专家 K. K. 斯特列洛夫的专著，第一版由苏联冶金出版社于 1972 年出版，1975 年世界出版社又以西班牙文出版。本中译本是译自 1982 年出版的第二版。

第一版，论述了耐火材料结构的研究方法、结构特征、结构对热机械性质及对耐火制品被熔体渗透的影响。

第二版删去了结构的研究方法，扩大了性质的分析研究，同时还介绍了一些关于氧化物表面性质的参考资料，因此，在某种意义上来说，第二版是第一版的续集。

本书所涉及的知识领域较广、专业范围较

宽。在翻译过程中虽曾得到许多专家的帮助与启发，但由于译者水平所限，书中难免存在缺点或错误，欢迎读者批评指正。

目 录

绪论	1
第一章 耐火制品的宏观结构	9
第一节 气孔率	9
1. 气孔的种类	9
2. 气孔的大小及其分布、透气率和比表面	13
第二节 结构的各向异性	24
第三节 耐火制品结构的类型及模型试验	25
第四节 凝聚相的分布	30
第五节 耐火制品的结构特征	35
1. 概述	35
2. 镁质耐火制品的结构	37
3. 硅质耐火制品的结构	40
4. 粘土质耐火制品的结构	42
5. 耐火混凝土的结构	43
6. 纤维耐火材料的结构	46
7. 弹性耐火材料的结构	47
第六节 高温下耐火材料结构的变化	47
1. 带层状结构	47
2. 气孔的合并及迁移	50
第七节 气孔对结晶体中缺位浓度的影响及气孔壁化学势的影响	51

第二章 热机械（强度）性能	54
第一节 常温强度	54
1. 强度和弹性模量的意义.....	54
2. 强度及弹性模量与气孔率的关系.....	58
第二节 脆性度	63
第三节 耐火材料的高温瞬时强度	66
第四节 耐火材料的冲击韧性	69
第五节 荷重变形温度	69
第六节 蠕变性	70
第七节 应力的松弛	78
第八节 持久强度	80
1. 持久强度是蠕变的函数.....	80
2. 持久强度是疲劳强度的函数.....	81
3. 持久强度是残余变形的函数.....	82
第九节 耐火混凝土的强度	84
第十节 用难熔氧化物小球制成的多孔制品的强度	86
第十一节 高温体积稳定性的标定	87
第十二节 抗热震性	88
第十三节 砌体中耐火材料的应力	105
1. 耐火砌体中的砌缝.....	106

2. 温度梯度的影响	110
3. 曲线砌体的预应力状态	111
第十四节 热老化	112
第三章 耐火材料的热物理性能	113
第一节 比热	113
第二节 线性热膨胀系数	114
第三节 有效导热率	118
第四节 温度传导性	128
第五节 电物理性能	129
1. 难熔氧化物的导电率	129
2. 耐火材料的导电率	130
第四章 抗化学侵蚀性	132
第一节 引言	132
第二节 化学反应的理论指数	134
1. 热动力学指数	135
2. 能量指数	139
3. 电化学指数	140
4. 表面能量指数	141
5. 电子结构指数	142
第三节 耐火材料与氧化物熔体之间的反应	142

1. 冶金渣简要特征	142
2. 润湿及流淌	149
3. 毛细管渗透	153
4. 溶解与化学反应	162
第四节 耐火材料与金属熔体之间的反应	170
第五节 含碳耐火材料的侵蚀	181
第六节 耐火材料与气体的反应	187
1. 反应特点	187
2. 耐火材料与碳氧化物及炭黑发生的反应	190
3. 在加热炉中耐火材料与气体介质之间的反应	194
第七节 在真空中及空气中耐火材料的蒸发	195
第八节 氧化还原的稳定性	205
第九节 根据制品结构参数从热动力学角度来 为某些工艺过程选择耐火材料	208
第五章 冲刷侵蚀	215
附 录	221
1. 难熔氧化物及氧化物熔体的表面张力的值	221
2. 透气度单位	225
参考文献	226

绪 论

耐火材料在国民经济中的作用是十分重要的，不使用耐火材料实际上不可能在经济上合理地维持工业炉中高的工作温度。

在发达国家的工业企业中，耐火材料的产值约占国民经济总产值的0.1%。在钢铁、有色金属、建材、能源及新技术部门的生产中，耐火材料是必需的材料。

目前，耐火材料工业根据科学技术进步的主要方向，正沿着不断提高耐火材料质量与使用寿命的途径发展，因此，耐火材料的单耗和在所有使用耐火材料的生产中耐火材料的消耗量不断地减少^[1]。

提高耐火材料使用效率，需从两个方面着手。首先，创立以新原理研制的制品，例如利用纤维材料制造的耐火材料（高岭土棉、板、织物及玻璃纤维制品等），利用小球和空心球制造的结构材料和粉状材料，Si-Al-O-N型复合（Композиционный）^①材料，Si-C-O-N系统的制品，由纯氧化物制成的耐火材料，含有机矿物成分的弹性耐火材料，由无机聚合物和含硅有机聚合物制成的耐火材料，由硼化物、硅化物等制成的耐火材料。其次是扩大品种，通过改变成分和结构的途径提高普通耐火材料的质量。上述新材料中的某些材料，其价格极为昂贵，这就决定了它们只能用于特殊的方面。因此，第二个途径是不断提高普通耐火材料的使用寿命，目前主要是提高它们的效率。为此，实际应用上所采取的方法有：制造低的和最适宜的气孔率及最佳结构的制品；保证结晶的直接结合；用有机的和矿物的液体浸渍多孔材料；采

^① “Композиционный”一词出于拉丁语 Compositio, 是“并列结合”、“联合起来”、“组成”、“联系”之意。阅读文献（多半在力学书中）还会遇到 “Композитный”一词。该词出于意大利语 Composito, 表示“混合”、“复杂”的意思。这些术语是同义词。

用富选的合格原料，改变某些组分的含量；根据具体使用条件创造出关键组分有最佳比例关系的新材料等。

为了显著地降低生产时特别是使用耐火材料时的手工劳动强度，一方面力图制造出耐火混凝土形式的（15~20吨的预制块、成型料、喷射混凝土、粉状料等）耐火材料，而不是制成小块的耐火材料；另一方面，根据构件砌体的具体使用条件，制成适用于各种热工设备的耐火砌体的各个部位。

耐火材料主要用于钢铁、有色金属和机械制造工业。随着动力工业的发展，耐火材料在现代动力设备中作为低导热率的高温绝热材料和高导热率的高温余热利用材料具有特殊的现实意义。

一般用途的耐火制品是多相的材料，其中各种组分的化学性质、机械性质及热工性质，有时是完全不同的。

耐火制品的这些性质，如耐火度、烧失、化学稳定性（无气孔状态下）及某些其他性质，取决于它们的化学矿物组成。因此，在耐火材料工业中采用按化学矿物组成对耐火材料进行分类是完全有根据的。各类耐火材料的这些性质则取决于制品的结构。由于耐火材料的多相性，导致它们的化学性质（如与炉渣的相互作用）都不取决于其平均化学成分，而取决于其化学矿物组成。

耐火材料的结构是由固体部分和气孔组成的。固体部分中，又有粗颗粒或细小颗粒，这些颗粒通常由结晶相（有时称为填充料）组成，还有尺寸较小的颗粒（称为结合剂），由玻璃、非结晶颗粒和结晶颗粒组成。含氧化物和玻璃构成物（ SiO_2 、 P_2O_5 等）的结合剂，具有聚合结构的特点，在超过玻璃化温度的温度下，具有弹性，对制品的整体性质有影响。

气孔是耐火材料不可分割的部分，它们分布在粗颗粒、结合剂中及粗颗粒与结合剂之间，在使用的条件下，它们对耐火材料的寿命既有不良影响，又有有益的影响。例如，已查明：当硅酸铝耐火材料化学成分相同时，它们在高温下的变形在很大程度上取决于结合剂的成分与结构，同时，蚀损与总气孔率没有直接关

系，而取决于结合剂的气孔率^①。

对耐火材料的某些要求是相互矛盾的，如：一方面为了提高耐火材料的隔热性能，要求提高耐火材料的气孔率；另一方面，为了提高耐火材料的抗侵蚀性，又要求降低其气孔率。这种情况促使人们寻求建立适宜的结构，以便将上述两种性质结合起来。建立特殊结构，还可用来解决在保持耐火材料强度的条件下提高耐火材料变形性的问题。因此，为了创立新型耐火材料、增加品种和提高所有耐火材料使用寿命，需要对耐火材料的结构及结构对性能的影响进行详细的研究。

耐火材料的结构与性质的问题，早就被认为是迫切的问题。早在30年代，И.Ф.波诺马廖夫（Пономарев）就曾指出必须建立一门与金相学相似的新学科——硅相学（Сидикография）。Л.海因（Гейн）描绘了相分布及多相特性研究的轮廓，称这种科学为拓扑陶瓷学。关于结构学科，海夫坚（Хэфтен）给出了“拓扑学”的术语。Е.雷什凯维奇（Рышкевиц）特别注意陶瓷材料结构的研究，称这种特殊的学科为“陶瓷相学”。Л.扎加尔（Жагар）把陶瓷材料中的晶粒与气孔在数量上的对比关系及其相互分布归纳到“结构”术语中，并有成效地发展了这些概念。П.П.雷宾德尔（Ребиндер）奠定了思想并打下了这门新边缘科学学科——物理化学力学的理论基础，其目的在于能够生产出具有规定机械性质、化学性质及结构的材料。

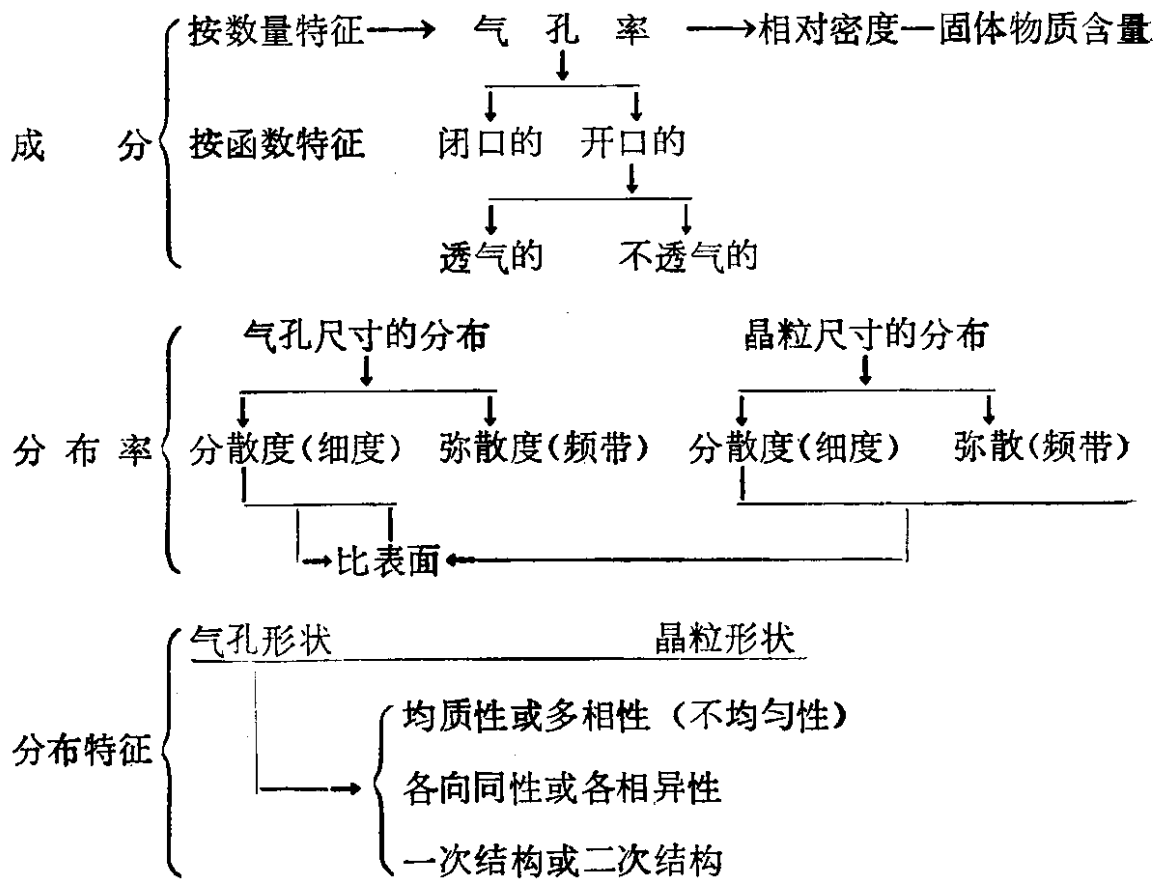
将诸如分散度等结构参数引入结构参数的理化分析，完全是崭新的内容（И.В.塔那那也夫）。所谓分散度，可理解为某系统的相对宏观结构状态，此时能构成和影响性能的颗粒的尺寸截然不同：从胶态颗粒到单晶^[2]。

为了表示气孔及相的空间分布，可采用不同的术语：结构、宏观结构、显微结构、构造、气孔结构、构成等。根据1961年在英国牛津召开的“国际陶瓷工业会议”上采纳的Л.扎加尔提案，

^①К.К.斯特列洛夫，耐火材料结构研究。作者博士论文摘要，1966年，斯维尔德洛夫斯克。

陶瓷制品（其中包括耐火材料）中的颗粒及气孔在数量上的对比关系，及其分布率和分布特征，通常称为构造（Текстура）。

构造是组成的原始概念。某些从属的概念按扎加尔的建议列举如下：



随着耐火材料（陶瓷材料）结构研究的进展，出现了一些新的性质：气孔的贯通性、凝聚相（存在或不存在晶体的直接结合）的空间分布、气孔的方位^[3]、由扩散过程引起的结构的变化（再结晶和气孔的聚结）^[4]、在个别种类里个别晶粒的破裂^[5]等。上述性质中的某些性质早已不属于“构造”概念了。但是，“构造”这个概念仍保留用来表征受气孔率制约的结构。无论是从能说明材料某种结构的范围的观点来看，还是从能说明其结构的原因来看，采用“宏观结构”及“显微结构”这些术语都是正确的。

生产的工艺参数（颗粒组成和物质成分、分散度、颗粒形状、均匀度和致密度等），主要用于确定常温和不太高的温度下

的宏观结构。在这种条件下生成的结构也称为一次结构。

显微结构（或称之为二次结构）的生成，主要取决于高温下扩散过程及毛细作用的进行状况。

高温下结构的均匀化过程和自由能极小化过程，伴随有动力学效应，产生新的不平衡特性〔扩散气孔的形成、弗伦克尔（Френкель）效应、应力、断层结构等〕引起的动力效应的发生，造成系统的动力学和热力学性质的相互抵触。利用这些新的不平衡特性的松弛，在很大程度上可以解释固态物体的实际结构（二次结构）〔6〕。因此，描述多相固态物体的各种术语的应用，看起来是合理的。

叙述耐火材料（陶瓷材料）构造的最普通的术语是“结构”。

因为结构的组分在尺寸方面是不同的，所以它们结合的图象依显微镜放大倍数的不同也有差别。鉴于上述情况，将结构按照一些最大特征的序列（尺寸）来划分是非常合理的〔7〕。下面叙述结构序列的分类。

描述耐火制品的宏观结构，不需要对所研究的对象进行放大（或者放大5倍左右）。用肉眼观察时，可看到制品使用前后因气孔、颜色、成分及其他性能均不同所呈现出的带层和宏观区，以及较大的缺陷（空洞、熔洞、宏观裂纹、毛裂、渣皮、结瘤等）。带层结构通常是耐火材料在热工设备中使用后所固有的特征，它们在设备中单面受高温作用，特别是同时受炉渣侵蚀时尤甚。未使用的耐火材料的带层结构是在制造过程中由于烧结不均匀或受变化着的气体介质局部作用而形成的。

把能够看得见颗粒、结合剂及气孔的宏观结构，称为第一序列结构。为了说明受颗粒、结合剂、气孔相互制约的结构，在显微镜视野中看到有将近10~15个大颗粒（集合体）就足够了。放大25~40倍时就出现这种情况。第一序列结构的特点可用下列指标表示：矿物集合体及气孔的大小、形状、它们的数量以及颗粒、结合剂、气孔的相互分布。有时宏观结构和显微结构用主导方向性来表示，与在金相学和矿物学中习惯上称之为构造的定向

结构相似。第一序列结构必定与成型加压方向、温度梯度方向和用后耐火材料的砌体受压方向有直接联系。

内部结构的指标——单个晶粒及单个结合剂的指标是显微结构的特征。这些特征是在放大70~400倍条件下确定的。第二序列结构的特征，包括由颗粒、结合剂和气孔的内部显微结构组成的耐火材料结构性能的总和。它用下列指标来表示：耐火材料基料结晶及玻璃相在颗粒（集合体）内彼此相对的分布、晶粒内气孔的分布（均匀分布、沿边缘分布、中心分布）、晶体的形状和尺寸、晶面及气孔边缘弯曲特征、扩散孔率的种类（气孔的球化、有棱角的气孔——不良结晶的生成等）、断层结构的特征及其他指标。

为了显示出第二序列结构，在一些情况下最好对磨片预先进行化学腐蚀或热腐蚀^[8]、荧光探伤以及表面缀蚀^[9]。

从工艺观点出发，研究第二序列结构的特殊意义在于研究由主要结晶体凝结的晶体（耐火材料的基础）的粘结特征。可用立体平画法在数量上评价结构单元的尺寸、形态、面积和边界周长，这些对制品的物理—陶瓷性质有巨大影响^[10]。根据电子显微镜照片及其他研究方法的研究成果^[11]来论述位移。耐火材料古典岩相学的论述^[8,12]，就属于第二序列结构。

在显微镜放大500~1000倍的情况下，直接显示出晶体本身及玻璃物质的内部结构，它们构成了颗粒和分散组分。晶体与非晶相内部结构各部分的总和，看作是第三序列结构（亚显微结构）。第三序列结构主要指标如下：内部的闭口气孔、解理裂纹及其他方向的裂纹、晶体方位散乱程度、位移及其他一些晶体内部结构的缺陷、在粗大晶粒中晶体之间的空间填充的玻璃相成分的微观不均匀性。

在耐火材料制造和使用过程中发生的主要的理化过程，对晶体和矿物内部结构——第三序列结构上不同程度地留下了痕迹。在放大倍数很大时，在晶体中常常看到这种理化过程显示出来的结果，如固溶体的生成与分解、氧化与还原、离解、熔化、化学

反应、侵蚀等等。

结构序列的分类列于表1。

表1 多相耐火制品结构的分类

结构种类 (放大倍数)	结构单元	结构指标
宏观论述 ($\times 6$)	整个制品	形状的准确性、裂纹、毛裂、熔洞、断口形状、带层、渣皮、结瘤等
第一序列结构 ($\times 25 \sim 40$)	颗粒、结合剂及共有的气孔	颗粒和结合剂的几何分布、颗粒和结合剂相互连接区段的尺寸、形状及特征
第二序列结构 ($\times 70 \sim 400$)	单个颗粒、单个结合剂、晶体与气孔的分界线	在颗粒和分散组分内凝聚相的尺寸、形状和分布；晶体的直接与间接结合、扩散气孔率、位移
第三序列结构 (亚显微结构) ($\times 500$)	晶体和非结晶物质 (玻璃相)	晶体和玻璃相的内部结构和方位散乱程度；缺陷（裂纹、气孔、夹杂物）、位移、固溶体的分解物、离解、氧化、还原、化学变化等

为了更准确地评述亚显微结构，文献[13]的作者建议引入在放大5000倍时可以看得见的第四序列结构的概念，这就是在多晶体物体中大角度晶界和小角度晶界。

对结构序列分类提出的重要要求是使高序列结构的几何单元处在较低序列的结构单元内，这样就可使耐火材料成为连续介质。

晶体内部结构的最细小状况，其形状、形态，可在电子显微镜下放大1~2万倍（或更高）研究复型时确定下来。

在分子和原子的水平上（化学键的类型、配价、晶格缺陷等），用X射线计、红外线光谱计（ИКС）、核磁共振（ЯМР）、电子顺磁共振（ЭПР）和其他方法确定的超细结构（СТС），超出了耐火制品结构的概念范围，本书不作详细研究。

在耐火材料结构的各种特性中，最有意义的是气孔率这个指标。在鉴定制品的诸多性能及进行基础研究时，气孔可以作为珍贵信息的来源。气孔可决定总的缺位浓度、化学势、结构应力的

程度、变形性、阻尼(消振)性及固体不平衡状态下的其他特性。结合耐火材料的实际情况,与致密状态下相比较,把气孔看作能够降低物体全部性能的因素的看法,是完全不能被接受的。气孔可以提高固体的自由能,一般来说它会使物体弱化,但是作为晶格缺位,它又带来了“有序所需要的无序性”(Я.Е.格古津),因而从气孔大小及构造的这些意义上来说,耐火材料又需要气孔。在耐火材料使用的许多具体条件下,气孔的最佳参数尚未确定下来,这将是最近时期内的研究任务。