

熔注耐火材料

A·A·李特瓦柯夫斯基 著
徐 忠 本 译



中国工业出版社

熔 注 耐 火 材 料

A·A·李特瓦柯夫斯基 著

徐 忠 本 譯



中 国 工 业 出 版 社

本书作者根据苏联的和其他国家的丰富文献资料以及自己的试验研究，探讨了熔注耐火材料，尤其是铝硅酸盐耐火材料的物理化学、结晶理论和生产工艺。

本书共有八章。第一章阐述了铝硅酸盐耐火材料工艺的发展，第二至第五章分别讨论了难熔金属氧化物、耐火材料的腐蚀、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系统和浇注耐火材料中晶粒形状和大小的作用。第六章阐述了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系统耐火材料适合组成的实验研究。第七章和第八章分别讨论了熔注耐火材料生产工艺的基础和技术经济问题。

本书可供玻璃工业和冶金工业的耐火材料工作者参考。

А. А. Литваковский

ПЛАВЛЕННЫЕ ЛИТЫЕ ОГНЕУПОРЫ

Госстройиздат • 1959 •

熔 注 耐 火 材 料

徐 忠 本 译

建筑工程部编辑部编辑(北京西郊百万庄)

中国工业出版社出版(北京佟麟阁路10号)

(北京市书刊出版事业许可证出字第110号)

北京市印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{25}$ ·印张 $11 \frac{28}{25}$ ·字数270,000

1963年11月北京第一版·1963年11月北京第一次印刷

印数0001—1450·定价(10-7)1.70元

统一书号: 15165·2615(建工-334)

61530

“……我們当代是硅酸盐学說，而我們的未来則是同冶金学者的金相学相平行的石相学。”^①

Д. С. 別良金

序 言

耐火材料在玻璃制造业中的作用是不可能夸大的，因为耐火材料的性质决定着玻璃产品的数量和质量。

关于耐火材料在冶金工业中的意义，И. П. 巴尔金 (Бардин) 曾作过生动的描述。他說，冶金工业需要耐火材料如同金属加工需要刀具一样。

最近二十年来，粘土砖和硅砖既不能滿足玻璃工业的要求，也不能滿足冶金工业的要求。这两种耐火材料已經开始被新型的更稳定的耐火材料所代替。在新型耐火材料中，具有各种化学和矿物組成的电熔浇注砖占有显著的地位。最值得注意的是鎂橄欖石材料、鋁鎂材料 (алюмоциркониевые материалы) 和鉻尖晶石材料，其中熔注鋁鎂耐火材料用于熔制玻璃的池窑的熔池和窑墙上以及电弧炉炉頂上特別合适，鎂橄欖石耐火材料用于池窑和平炉的蓄热室中特別合适。

在玻璃生产中，耐火材料的作用是比较大的，这是因为对玻璃純度的要求比对普通黑色金属的质量的要求更高。

在熔制玻璃和冶炼金属的两种情况下，窑炉的单位生产能力取决于給予窑炉面积的热量和过程的温度。

根据图納 (Turner) 的資料，玻璃熔化温度提高 1°C ，就可能使池

① “硅化学与硅酸盐物理化学” (К. С. Евстропьев и Н. А. Торопов, Химия кремния и физическая химия силикатов, Промстройиздат, М., 1950.) 一书的初版序言。譯者按：此书已有中文本 (汪仲鈞譯，高等教育出版社，1957 年)。

窑单位面积的玻璃料产量增加2%。根据其他研究资料,例如根据斯切潘年柯(Степаненко)的资料,这个关系是另一种情形:在1450—1550°C范围内,温度升高1°C,产品产量就增加0.6%。若取温度升高1°C时产品产量增加1%为平均值,则采用允许玻璃熔化温度增加50°C的耐火材料,就可以使池窑的单位生产能力增加50%。

为了拟定玻璃制造工业用的耐火材料的生产工艺,在苏联,П. П. 布德尼柯夫(Будников)、Н. Н. 卡恰洛夫(Качалов)、М. А. 别兹保罗多夫(Безбородов)、А. С. 别列日诺(Бережной)、Г. Ю. 茹柯夫斯基(Жуковский)、И. И. 基泰戈罗茨基(Китайгородский)、Г. В. 库柯列夫(Куколев)、Д. Н. 波鲁保雅利诺夫(Полубояринов)、Н. Н. 索洛明(Соломин)等学者作了许多研究。

在第四届国际玻璃会议上(1956年7月于巴黎)Н. А. 托罗波夫(Торопов)教授作了一个报告,首次阐述了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{—ZrO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ 系统的相平衡问题,因为这些问题对于熔制玻璃的池窑砌体所用的耐火材料的生产工艺很重要;这个情况表明了广大学者和工业工作者赋予改进耐火材料性质的问题的意义。

俄国的卓越的冶金学者和岩相学者确切地阐明了耐火材料生产工艺的主要原则。

В. Е. 格鲁姆-格尔日迈洛(Грум-Гржимайло)写道(1925年):“……耐火材料的高温结构强度是所得到的结晶连生体的强度的函数”,“材料的耐火度是材料在焙烧时给予结晶连生体不溶解于杂质的能力”。

А. А. 巴依柯夫(Байков)写道(1931年):“耐火制品的制造过程是使不粘结的粉料变成结晶连生体的整体的石状结晶物料的过程”。

Д. С. 别良金(Белянкин)、А. С. 金兹别尔格(Гинзберг)和他们的同事们在用熔化法制取耐火结晶连生体方面首次进行了研究,而且头一批浇注的耐火石就是电熔莫来石。В. В. 拉平(Лавин)和Б. В. 伊凡诺夫(Иванов)所作的冶石^①产品的岩相分析,特别是在反射光中对磨光片所作的成功的研究,对于研究合成石的实用矿物学和工艺学

① 我们提出的这个术语——“冶石”(Петрургия),具有与“冶金”(Металлургия)同样的意义,用来代替“石质熔液的浇注”。

81700

的科学基础是有幫助的。上面提到的学者在发展对玻璃和炉渣的熔液具有高稳定性的新型耐火材料的生产方面所作的工作起了特别重要的作用。

1927年, 根据 Д. С. 別良金的建議, А. Г. 叶利謝耶夫 (Елисеев) 首先在專門的研究用窖中制得了莫来石砖。

1935—1938年, 在 А. С. 金茲別尔格的领导下, М. В. 奥西波夫 (Осипов)、Н. М. 涅莎季莫娃 (Нещадимова) 等进行了大規模的实驗工作, 作者也参加了这些工作。在这些工作的基础上, 在苏联組織了莫来石类型的电熔浇注高鋁耐火材料的工业生产。对于玻璃工业的池窖砌体, 这类耐火材料要比过去所用的粘土砖稳定得多 (寿命延长 0.5—1 倍)。

1947—1948年, 作者对于氧化鋨对莫来石熔液結晶过程的影响进行了实驗研究。1950年, Д. С. 別良金和 В. В. 拉平研究了这个类型耐火材料的工业品試样, 并且确証氧化鋨在耐火材料玻璃相中析出, 具有同硅砖中鳞石英骨架相似的作用。

Н. В. 索洛明和 Н. М. 加尔吉娜 (Галдина) 为了确定氧化鋨对于熔注耐火材料鋁硅酸盐基体的最适合的加入量, 进行了許多研究 (1950—1953年) 并且寻得, 就稳定性而言, 最好的組成是 15—20% ZrO_2 和 $Al_2O_3:SiO_2$ 等于 4—4.5。就矿物組成而言, 由于这类耐火材料是由刚玉和斜鋨矿 (单斜 ZrO_2) 的晶体組成, 作者称它为“含鋨刚玉砖” (巴科尔“бакор”)。

在同一时期, 自五十年代的初期开始, 国外在玻璃生产中广泛地采用了耐火材料“柯尔哈特-ZAC (Corhart-ZAC)”和“莫諾弗拉克斯 (Monofrax)”。前者的組成 (零数未計) 为 Al_2O_3 —50%, SiO_2 —14%, ZrO_2 —36%, 熔剂的总量約 2.5%; 后者是由 98—99% Al_2O_3 組成的。这些耐火材料在冶金工业中也获得了应用。

本著作的任务, 在于討論难熔氧化物的性质, 以便探寻耐火材料的最好的組成, 确定利用单組分和多組分組成的合理性并从其中选择最好的組成 (考虑到技术經济的意义), 比較煅烧和熔融等主要工艺方法的优点。在这个基础上, 应该制定高稳定性耐火材料, 特别是大型砖的生产工艺基础, 以供砌筑生产多品种玻璃的池窖用。

根据这些研究，可以得出結論，采用由氧化鋯和氧化鋁組成的混合物是合适的，但是由于技术經濟原因，必須加入第三种組分——氧化硅，即采用鋯石(ZrSiO_4)而不是氧化鋯，因为氧化鋯稀缺，而且由鋯石分离出氧化鋯的过程的成本是很高的。

从比較对窗玻璃熔液作用的稳定性可見，由上述三組分按一定比例組成的耐火材料，比只由氧化鋁組成的单組分耐火材料更好。

熔融耐火材料的試样的稳定性，比現在工业生产的、高溫（約 1600°C ）烧成的耐火材料更好。

研究 Al_2O_3 — SiO_2 — ZrO_2 系統，可以拟定矿物組成最好的混合物。这种混合物在 1700°C 以前，即在我們发现的这系統高鋁范围内的三元共熔点之前不生成液相，而生成細晶致密結構。

根据对掺有許多外加物的結晶形成作用的实验研究，可以得出結論，应用某些外加物是合理的，而且为要制得最好結構的注件，必須除去其他杂质。这样一来，如同金属鑄件結構的“变性处理”一样，就为調整硅酸盐注件的結構找到了根据。

对許多耐火材料的腐蝕性进行試驗，就有可能可靠地寻得耐火材料的最好品种和研究腐蝕机理，也有助于确立任一用途的耐火材料設計参数的理論依据，特別是耐火材料受硅酸盐熔液腐蝕的电化学原理。結果，选择了砌筑池窖所用的耐火材料的組成（ Al_2O_3 52—54%、 SiO_2 15—16%、 ZrO_2 32%）并制定了按熔融和浇注法用这种材料生产大型砖的工艺过程。

这类耐火材料，我們称为“鋁鋯砖 (циралит)”（因它的主要組分是鋯和鋁的氧化物），其寿命比苏联工业生产的砌筑玻璃池窖用的其他材料更高，更接近于国外工业生产的最好的耐火材料的寿命。

計算表明，采用鋁鋯耐火材料，是一个經濟有效的措施，可以使池窖中玻璃熔化溫度提高至 1500°C ，因而提高了池窖的单位生产能力，改进了玻璃的质量和延长了窖的无需检修的使用寿命。

在进行研究工作的过程中，揭示了一些規律，并对此作了綜合，（其中有难熔金属和氧化物的构造規律，它們对硅酸盐熔液的腐蝕稳定性）；繪制了 Al_2O_3 — SiO_2 — ZrO_2 三元系統的高鋁部分状态图；指出了調整硅酸盐注件結構的途径。

目 录

序言

第一章 鋁硅酸盐耐火材料工艺基础的发展	1
I、莫来石耐火材料	1
II、刚玉耐火材料	22
III、鋁硅鋯耐火材料	27
IV、熔融鎂石和鎂橄欖石	40
V、熔融尖晶石	43
参考文献	45
第二章 现代耐火材料的基础——难熔金屬氧化物	48
I、固体的熔化	48
II、以 Д. И. 門捷列夫周期律为基础的关于难熔金属和氧化物的 性质的概念	50
III、难熔氧化物結晶化学的基本概念	65
IV、难熔金属氧化物的稳定性	83
参考文献	102
第三章 耐火材料的腐蝕	104
I、腐蝕理論	104
II、耐火材料在池窑中的使用条件	114
III、决定耐火材料稳定性的因素	117
参考文献	129
第四章 Al_2O_3 — SiO_2 — ZrO_2 系統	131
I、系統的組分	131
II、 Al_2O_3 — SiO_2 系統	133
III、 SiO_2 — ZrO_2 系統	140
IV、 Al_2O_3 — ZrO_2 系統	141
V、 Al_2O_3 — SiO_2 — ZrO_2 系統	142
VI、 Al_2O_3 — SiO_2 — ZrO_2 系統高鋁范围内的相平衡的實驗研究	147
参考文献	163
第五章 組成浇注耐火材料的晶粒的形状和大小的調整	164

I、文献综述.....	164
II、实验研究.....	173
参考文献.....	184
第六章 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—ZrO}_2$ 系统耐火材料最适合组成的	
实验研究	185
I、试验室研究.....	185
II、锆铝砖类耐火材料的制造和研究.....	195
III、新型耐火材料（锆铝砖类）工业试样腐蚀研究.....	210
IV、耐火材料腐蚀的某些规律.....	223
V、电熔锆铝砖的工业试用.....	227
参考文献.....	230
第七章 熔注耐火材料的生产工艺基础.....	231
I、一般原则.....	231
II、熔注耐火材料生产过程的某些物理化学特点.....	235
III、原料及其加工.....	240
IV、熔融.....	244
V、浇注.....	260
VI、热处理.....	263
参考文献.....	286
第八章 技术经济问题	287
I、新型耐火材料的使用效果.....	287
II、组织生产新型耐火材料的可能性.....	288

第一章 鋁硅酸盐耐火材料工艺基礎的发展

I、莫来石耐火材料

由氧化鋁和氧化硅組成的耐火材料，是最大的一类耐火材料，值得詳細闡述。

1. 莫来石——主要物相

研究鋁硅酸盐和瓷器的結晶生成作用时，維尔納茨基 (Вернадский, 1890年) 注意了硅綫石类的晶体，这类晶体是最重要的結構組分 [1]。这类晶体的化学組成如下：70.3% Al_2O_3 和 29.7% SiO_2 ，是 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (硅綫石) 和 $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ (莫来石) 的平均組成。

当高溫作用于粘土和其他天然鋁硅酸盐材料，特別是氧化鋁含量高、組成接近于莫来石的材料时，就生成莫来石。

但是，用这种方式来生成莫来石，只是不久以前才发现的。对 Al_2O_3 — SiO_2 系統的初期研究，只是发现其中有同元熔化的化合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (舍浮尔德 [Shepherd]、劳金 [Raukin] 和賴特 [Wright]，1909 年)。1922 年，希列尔 (Shairer) 发表了在窑烧过程中莫来石存在及其生成的假說 [2]。研究 X-射綫譜时，他发现：在加热时，在排出結合水之后，高岭土就失去它本身所固有的結晶結構，但是，在这时生成的物质的性质还是不完全清楚的。

塞米亚特欽斯基 (Земятченский, 1923 年) 在研究瓷器的組成时，分析了他所发现的“硅綫石”晶体，并且确定，这种晶体含有 Al_2O_3 72.9% 和 SiO_2 27.04%，这相当符合莫来石的化学式 $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ [3]。

1924 年，包文 (Bowen) 和格列克 (Greig) [4] 研究了 Al_2O_3 — SiO_2 系統的平衡条件，繪成了这个系統的状态图。这时，他們确定，在 Al_2O_3 — SiO_2 系統內有莫来石生成。

由于 $[\text{AlO}_4]$ 基团和 $[\text{SiO}_4]$ 基团的反射間距和反射值几乎相等，莫

来石和硅綫石的 X-射綫譜几乎相同。但是，在 1926 年証明，硅綫石和莫来石的 X-射綫譜虽很相近，但彼此毕竟是有差別的[5]。

要想在显微镜下确定莫来石和硅綫石的差別，是很困难的，因为这两种矿物的折射率彼此很相近，此外，少量鉄或鈦的氧化物杂质能提高莫来石的折射率，因而完全近似于硅綫石的折光率。因此，有些作者常常把莫来石和硅綫石混为一談，而且把莫来石理解为硅綫石。所以，三十年来文献上常常闡述的“硅綫石”材料，在大多数情况下实际上是含大量莫来石的材料。

1928 年，別良金认为，莫来石是 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 矿物，并且記錄了莫来石的光学特性[85]。

在发现 Al_2O_3 — SiO_2 系統中有莫来石生成并确定了它的高熔点之后，开始研究了它的生成条件，并且确定，長時間加热粘土和矾土的混合物或含有分子比为 3:2 的氧化鋁和氧化硅的高鋁材料时，可以人工制得莫来石。在硬质瓷中以及在長時間使用于玻璃窑高溫下的耐火材料中也发现了莫来石。

別茲保 罗多夫 (1930 年) 研究了熔制玻璃的粘土坩堝壁的结构，探索了它与玻璃接触的部位在使用过程中化学組成的变化[6]，而別良金 (1932 年) 确定，这带“是极薄的莫来石結晶网，中間充滿了玻璃状材料”[7]。

根据布德尼柯夫和在 1930—1935 年間研究窑烧过程的其他許多作者的資料[8]，高岭石^①是粘土和高岭土的主要組分，在 950—1100°C 发生如下变化：进行莫来石化过程，而且氧化硅呈方石英形态游离出来。随溫度的升高，莫来石的析出量和它的晶体的长大就很显著，但任何时候也不会达到理論上可能的数量。这是因为有部分氧化鋁和粘土或高岭土中所含的熔剂会生成某种粘度的氧化硅玻璃；这种玻璃的粘度取决于玻璃的化学組成和溫度。

在煅烧的粘土中，莫来石是很容易发现的，因为它几乎不溶解于氢氟酸中，从交織的晶体中生成残渣。

根据魯克斯比 (Rooksby) 和帕特威吉 (Partridge) 的資料，X-射綫

① 別良金正确地指出： $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 矿物称为高岭土，而含有高岭土的岩石称为高岭石。

研究表明，有三种結晶格子不同的莫来石存在。这三种变体是 α -莫来石、 β -莫来石和 γ -莫来石。 α -莫来石由符合化学式 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 和含28.2% SiO_2 及71.8% Al_2O_3 的純材料制得的； β -莫来石含有呈固溶体状态的残余氧化鋁； γ -莫来石則含有呈固溶体状态的少量氧化鉄和氧化鈦。这三种变体全都可以用人工方法制得，但是，根据魯克斯比和帕特威吉的資料，只有 β -莫来石和 γ -莫来石才会呈天然矿物状态存在。 β -莫来石可能含有近78%氧化鋁，而随着氧化鋁含量增加并超过72%，結果格子由 α -变体逐漸轉变为 β -变体。

对于組成的改变，光学指标比化学分析数据更为灵敏，由于Al的电荷較少，若折射率增大，就表明 $[\text{SiO}_4]$ 被 $[\text{AlO}_4]$ 所代替，因而可以区分 β -变体和 α -变体。

魯克比和帕特威吉利用泰勒(Taylor)的見解[10]来解释含78% Al_2O_3 的 β -莫来石的生成作用。他們指出，在上述两列置換物之間是有差別的：在硅綫石和莫来石之間沒有中間变体，可是在 α -和 β -莫来石之間却可能有各种組成的固溶体。不久(1956年)，P. 巴尔达(Барта)和Ч. 巴尔达提出，他們分离出了 $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 矿物——“普拉基石”(прагит)[11]。

柯諾皮茨基(Конопицкий)提出[12]，根据他二十年的研究，“在 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 到 $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (77.3% Al_2O_3)之間熔液的均质性應該允許有很大的范围”。

由此可見，在莫来石分子組成的观点上是有矛盾的[6,10,11]。

为了制得烧成的优质莫来石耐火材料，由布德尼柯夫发现的煅烧时的催化莫来石化具有很大的意义。他确定，在耐火材料中若沒有熔剂存在，在低于1300°C的溫度下莫来石是不会生成的。有熔剂存在，例如有氧化鉄、矿渣以及烟灰存在，在較低的溫度下，莫来石化就容易进行[8]。

从布德尼柯夫的这个发现开始，人們不止一次地研究了煅烧时莫来石生成作用的强化和催化加速作用的問題。帕特威吉[13]发现，高岭土和矾土的混合物，在有长石存在时，在1450°C就能生成莫来石；若沒有长石，則为此需要1600°C以上的高溫。

帕麦利(Parmelee)和劳德利盖茨(Rodriguez)詳細研究了各种金属

氧化物对高岭石催化莫来石作用，并因此記述了莫来石的測定方法，即氢氟酸溶解法和皮涅斯 (Пинес) 測定耐火材料中莫来石所用的 X-射綫法[15]。对測定莫来石用的化学法和 X-射綫法所作的比較表明，化学法只能得到相对数值，即莫来石的工业含量，可是 X-射綫法却能得到較准确的绝对数值。至于各种氧化物在煅烧时的催化作用，可以发现，鋅、鋰、鎂、鉄、錳、鈾和鉬的氧化物是莫来石生成作用的良好催化剂，鈉、鉀、鈦和錫的氧化物是不良的催化剂，氧化硼和氧化鈣的催化作用居于中間地位。有少量的外加物——氧化物存在，能够大大加速莫来石的生成，而增加外加物的量，則影响就很小（或有不好的影响）。各种氧化物的相对效力随溫度改变；氧化鋰和氧化鎂無論在高溫或在低溫都是特別好的莫来石生成剂，而氧化鋅只在較高溫度才有好的作用。

克拉弗特 (Крафт) 和古尔維奇 (Гурвич) 确定[16]，煅烧时所得到的莫来石，其数量同泥料中氧化铝的含量有直接关系；对于莫来石化程度，煅烧溫度具有决定性的意义；而对于莫来石晶体的长大，煅烧時間具有决定的作用。

哈威 (Harvey) 和別尔契 (Burch)[17]研究了煅烧約含 45% Al_2O_3 的粘土砖时溫度对莫来石生成作用的影响。試样在 1300, 1350 和 1490°C 进行煅烧，并且用岩相法和 X-射綫法确定了所得試样中莫来石晶体的含量。与含 40、50 和 60% 莫来石的标准試样的 X-射綫譜相比，在这三种不同溫度下烧成的試样的 X-射綫譜表明，全部实验試样均含有約 50% 莫来石。但是，与此相反，岩相研究明显地发现，只有在 1490°C 煅烧的試样中才有莫来石，而在 1300°C 煅烧的試样中用这种方法沒有发现莫来石的任何标志。作者得出一个結論：只有将煅烧溫度提高至 1300°C 以上，才能使莫来石晶体长大，但不能增加莫来石的总含量，因为莫来石的总含量早在 1300°C 煅烧后已达到了最大值。但是，作者沒有指出被研究的試样的煅烧時間，也沒有考虑熔剂的影响。在試样中含有熔剂的数量如下：氧化鉄 1.3%，氧化鈣 0.5%，氧化鎂 0.3%，碱 1.1%。这些熔剂可以是莫来石生成作用的催化剂。

弗列別尔格 (Фреберг)[18]研究了拉特納雅粘土和恰索夫雅尔粘

土在煅烧时的莫来石化过程。試驗表明，在一定溫度(1200°C)以前，发生的反应是由高岭石的分解产物 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 SiO_2 生成莫来石，而当溫度提高到 1350°C 时，莫来石的含量增加得就很緩慢。在 1350°C 时，荷重軟化点指标和莫来石化指标就达到最大值，而后实际上不再发生变化（莫来石的含量是按氢氟酸法測得的）。

索洛明[19]也得到了类似的結論。他指出，早在 1100—1200°C 时，在粘土砖坯体中莫来石含量就已經达到了最大值。

在布德尼柯夫的领导下，別茲諾西柯娃(Безносикова) [20] 对煅烧时粘土相組成的变化过程进行了很多研究，她說明了莫来石在煅烧过程中生成的溫度条件。

在确定 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ 系統中最稳定的高溫化合物是莫来石和莫来石含于烧成良好的耐火材料中之后，就开始試图确定莫来石含量和池窖砖的寿命之間的直接关系。

克拉弗特和古尔維奇制定了用氢氟酸处理試样測定耐火材料中莫来石含量的方法。

在研究陶瓷材料时，也应用了測定莫来石的 X-射綫法，但在莫来石含量比較大时这个方法的准确度不超过 5%。在測定耐火材料中莫来石含量时确定，在 1300°C 煅烧时，在高岭土和可塑粘土中能够得到最大可能数量的莫来石。在探查池窖砖的最好組成时，帕特威吉确定[21]，最好的池窖砖实际上完全不含游离 α -石英，最好的砖含有大量的莫来石。

在莫来石耐火材料的玻璃态組成方面，很多研究确定，交織的莫来石晶体之間所含的玻璃态材料最易被腐蝕。

研究和試驗莫来石耐火材料，特別是玻璃工业所用的这种耐火材料，証明这种耐火材料比莫来石含量較小的普通粘土耐火材料有优点。所以，在工业上对于莫来石耐火材料的发展已愈来愈发生兴趣了。在这方面可能有两个途径：1) 用長時間和高溫度煅烧的方法，其中包括采用促使莫来石在煅烧时生成的外加物来制造富含莫来石的高鋁耐火材料；2) 用电熔法制造莫来石耐火材料，因为这种方法能够得到的溫度比在普通工业用火焰窖中所得的溫度高很多，而且保証有可能用适当組成的配料熔液制得特別致密和均匀的莫来石耐火材料。

2. 莫来石耐火材料的煅烧制造

制造烧成的莫来石耐火材料所用的原料，乃是无水硅酸铝：红柱石、蓝晶石和硅线石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)或粘土与工业氧化铝的混合物。

在煅烧时体积增大是红柱石、蓝晶石和硅线石的工艺特点。膨胀的原因，在于煅烧时由于这些矿物分解为莫来石和 SiO_2 而引起了比重减小。由蓝晶石和红柱石生成的莫来石晶体，其特点是尺寸很大而且膨胀小，而由硅线石结晶的莫来石针则很小。

与莫来石生成的同时，在煅烧蓝晶石、红柱石和硅线石时还生成方石英晶体和液相——氧化硅玻璃。

决定制品中莫来石含量的主要因素是原料中 Al_2O_3 的数量和形式以及煅烧温度。当原料中有 SiO_2 存在时，随 Al_2O_3 含量增加到 71.8% 而相当于化学式 $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ，制品中莫来石含量就增大。随原料中无定形 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量的增加，制品中莫来石的含量也增加，因为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 比 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 具有更大的活性，从而 Al_2O_3 和 SiO_2 结合得较完全并生成莫来石。

由于蓝晶石在加热时有大的膨胀，所以用蓝晶石制造耐火材料时，要预先将部分蓝晶石原料煅烧成为熟料。蓝晶石熟料的煅烧是在 $1460\text{—}1500^\circ\text{C}$ 进行的。制备蓝晶石团块时，在粉碎的蓝晶石中加入约 25—30% 耐火粘土。近来已开始只采用不烧蓝晶石。这时，是用将蓝晶石在球磨机中细粉碎的方法来减小制品煅烧时的膨胀的。所用的结合剂是可塑耐火粘土，其用量为 10—35%，视原料的性质而定。为了降低蓝晶石制品的煅烧温度和制得烧结的坯体，乃采用低温烧结的粘土作结合剂。为了使莫来石化作用达到最大限度，蓝晶石制品的煅烧要在不低于 1380°C 的温度下结束，而且在 $1230\text{—}1380^\circ\text{C}$ 的区间，当蓝晶石分解为莫来石和氧化硅时，制品的烧成应该小心地进行。

当利用红柱石时，是不必预先煅烧成为熟料的，因为加热时它的膨胀不大，也因为用不烧红柱石作为泥料的组分能提高制品的软化点和密度，显然这是由于坯体的莫来石化较完全的缘故。增加红柱石中碱的含量，也能促使坯体烧结和增加制品的机械强度。煅烧红柱石制品，应该在不低于 1400°C 的温度下进行。制造红柱石制品时，用可

塑耐火粘土作为結合剂。紅柱石的煅烧溫度和時間應該比煅烧藍晶石耐火材料更高和更长，因为紅柱石分解为莫来石和氧化硅的溫度更高。

克留恰罗夫(Ключаров)、沃罗宁(Воронин)和列文什欽(Левенштейн)[22]研究了以紅柱石和藍晶石制造烧成剛玉莫来石耐火材料的工艺。在試驗室的条件下，他們发现了所得試样的良好性质，但是試样的气孔率和結構均一性不及电熔莫来石試样。

雷布尼柯夫(Рыбников)和阿利莫娃(Алимова)[23]在試驗室中制得了含莫来石結合剂的多熟料粘土耐火材料，他們导出一个結論：用莫来石組成的結合剂和 在 1650°C 煅烧德魯日科夫卡熟料泥料时可以制得致密的多熟料玻璃窑砖，它的显气孔率为 7.6—16%，高溫荷重(2 公斤/厘米²)变形点达 $1675\text{—}1590^{\circ}\text{C}$ ，耐火度也較高。

1940 年，雷布尼柯夫和阿利莫娃[24]按莫来石比例組成耐火粘土和氧化鋁的混合物，預先在 1620°C 煅烧部分混合物为熟料，用 75% 熟料和 25% 相同組成的細粉結合剂成型生坯，然后在 1650°C 煅烧生坯——用这个方法研究了用耐火粘土和氧化鋁的混合物制取莫来石的方法。用风錘搗打成型制得的莫来石砖具有下列性质：吸水率 15.9%；真气孔率 18%；在 2 公斤/厘米² 荷重下：压縮开始点 1610°C ，40% 压縮点 1760°C ；耐硷性 93%；耐火度 1810°C 。

1945 年，布德尼柯夫[25]用高岭土和氧化鋁的混合物制得了莫来石耐火材料。他指出：用去除玻璃相的有害影响的方法可以提高粘土耐火材料的高溫荷重变形开始点以及热稳定性和化学稳定性；在配料中加入高鋁材料，在一定程度上可以消除玻璃相的有害影响。最好的加入物是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，它的高溫下会同高岭石的游离氧化硅化合物生成莫来石。按莫来石比例用細碎高岭土和氧化鋁的混合物制成团块，然后在近 1670°C 煅烧团块并保溫 2 小时。煅烧后莫来石的数量可达 83%。除莫来石外，在产品中还有近 10% 剛玉和少量氧化硅玻璃。加入 2—4% 水晶石、长石、氯化鎂、五氧化二磷、氧化硼或其他加入物，可以降低煅烧溫度，而且减少玻璃的粘度和加速莫来石的結晶。用这个方法制得的熟料与 12% 恰索夫雅尔粘土結合，用制得的泥料成型为試样，然后在 1500°C 煅烧。烧成的試样的 2 公斤/厘米² 荷重軟化点数

值如下：开始变形点 1520°C ，40%变形点 1590°C 。

波魯保雅利諾夫和他的同伴們[26]研究了用工业氧化鋁（以粘土結合剂制成团块并經煅烧而得）和可塑耐火料的細碎混合物搗打成型并在 1600°C 煅烧成砖的莫来石耐火材料的工艺。

这种砖通常称为高鋁砖，就化学組成而言，它含有 70% Al_2O_3 和約 30% SiO_2 。这种砖能有效地用于池窖熔池砌体上。

基泰戈罗茨基和克希祥(Кешишян)1937 年在 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系統中提出了 72% Al_2O_3 、25% SiO_2 和 3% MgO 的組成[27]，煅烧时由这种組成可以得到多莫来石耐火材料。所用的原料是高岭土、純 SiO_2 和氧化鎂。試样是用搗打法制成的。煅烧按两步进行：起先在火焰窖中煅烧至 1500°C 并在此溫度保溫 5—6 小时，然后在炭阻炉中煅烧至 $1700-1725^{\circ}\text{C}$ 并在此溫度保溫 30 分钟。在試驗室中所得的耐火材料具有如下性质：莫来石和剛玉的含量为 81.7%；耐火度为 1800°C ；体积密度 2.69；吸水率 0.5—3.4%；显气孔率 1.2—9%；比重 3.186—3.189；真气孔率 16%；玻璃稳定性（重量損失）0.008 克/厘米²·小时；热稳定性 11—36 次热交換。至今只是在試驗室条件下才可制得这种耐火材料，因为在工厂条件下进行 $1700-1725^{\circ}\text{C}$ 的煅烧是有困难的。

雷布尼柯夫和阿利莫娃[28]用齐赫文高鋁 α -岩 (алит) 制造了玻璃稳定性高的莫来石化烧成耐火材料。在試驗室条件下，制取优质耐火材料的决定性的因素是煅烧的高溫 (1550°C 左右或 1550°C 以上) 和应用极細粒的 α -岩。但是，在 1550°C 煅烧后显气孔率約为 38%，即使在 1770°C 煅烧后，显气孔率也为 11%，且热稳定性低 (損毀前 9 次热交換)。在荷重 2 公斤/厘米² 下，軟化开始点为 1500°C ，40% 压缩点为 1600°C 。

用煅烧法制得的莫来石耐火材料的腐蝕过程已有部分的研究。

在最完全地揭露接触层上相变化图景的研究中，有一研究是別良金和拉平(Лавин)[29]所作的。在取自熔炼电灯泡玻璃的池窖加料器的耐火材料磨片中，他們发现一系列矿物的結晶作用：“在直接与熟料相邻处，析出的有 β -氧化鋁，較少有莫来石，而在它們之后在玻璃的深处則有如下鋁硅酸盐結晶出来：霞石、三斜霞石（在 β -氧化