

硅酸铝质 耐火材料

苏云海 编著

硅酸铝质耐火材料

苏云卿 编著

冶金工业出版社

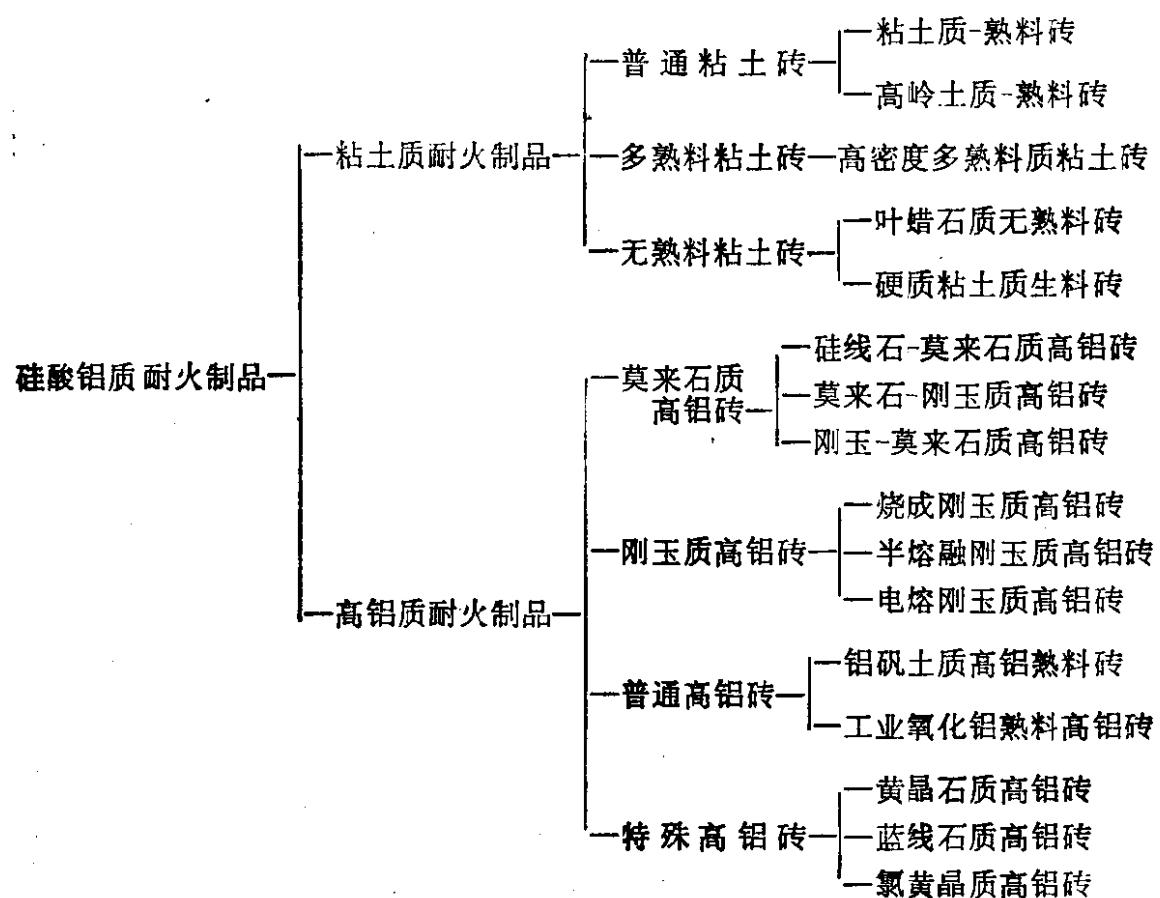
目 录

1 硅酸铝质耐火材料概述	1
1.1 国外硅酸铝质耐火材料现状	1
1.2 我国硅酸铝质耐火材料发展水平	9
2 硅酸铝质耐火材料基础理论	13
2.1 物理-化学基础	13
2.2 物系类型与相平衡	18
3 硅酸铝质耐火材料基本性能	31
3.1 化学-矿物组成	31
3.2 常温物理性质	31
3.3 高温物理性质	33
4 硅酸铝质耐火原料	41
4.1 粘土质原料	41
4.2 高铝原料	62
4.3 原料性能测定	89
5 硅酸铝质耐火制品生产工艺	97
5.1 原料准备	97
5.2 原料粉碎	100
5.3 泥料制备	114
5.4 成型	123
5.5 干燥	128
5.6 烧成	131
6 硅酸铝质耐火制品	141
6.1 粘土质耐火制品	141
6.2 高铝质耐火制品	148
附录	169
参考文献	179

1 硅酸铝质耐火材料概述

硅酸铝质耐火材料是耐火材料中的主要品种之一，在耐火材料工业中占有相当重要的位置。近二十年来，从全世界耐火材料的发展趋势看，硅酸铝质耐火制品与其他品种一样，向着高效优质的方向发展。

硅酸铝质耐火材料所包括的内容很广。作者根据原料的矿物组成、化学成分以及生产工艺，对其进行了以下分类。



1.1 国外硅酸铝质耐火材料现状

硅酸铝质耐火材料的技术进步与科学技术的发展是息息相关的。近二十年来，国外高温工业部门新技术、新设备不断涌现，促进了硅酸铝质耐火材料科研与生产的变革，推动了硅酸铝质耐

火材料品种的改善和质量的提高。总的的趋势是，硅酸铝质耐火材料向优质高效方向迈进。表1-1列出了世界各国硅酸铝质耐火材料的品质构成。从表中可见，粘土砖逐年下降、高铝制品逐年上升。

表 1-1 各国硅酸铝耐火材料生产状况

国 名	年 度	粘 土 砖 (占耐火制品总产量, %)	高 铝 砖 (占耐火制品总产量, %)
美 国	1965	52.1	4.1
	1970	42.6	6.8
	1975	37.7	7.6
日 本	1965	62.5	4.2
	1970	50.0	5.4
	1975	36.4	6.3
	1980	32.2	6.4
西 德	1965	51.4	—
	1970	44.9	—
	1975	29.0	5.4
苏 联	1965	71.6	1.1
	1970	73.9	—
	1975	46.0	2.6

由于工业炉窑和热工设备向高温或超高温、大型化、自动化发展，凡是使用硅酸铝质耐火制品的部位，对质量要求均比较苛刻。高铝制品主要有刚玉质、刚玉—莫来石质、合成莫来石以及其他材质混合制成的高铝石墨质、锆莫来石、锆刚玉等新品种。由于节能的要求，硅酸铝原料又广泛用作各种不定形耐火材料的骨料和结合料。总之，硅酸铝质耐火材料仍然是耐火材料工业中举足轻重的品种。

普通粘土砖的总产量虽有逐年下降的趋势，但它在各种不同工业炉窑及热工设备上的作用并没有降低。以钢铁工业来说，高炉的主要部位炉身上部一般仍用普通粘土砖或高铝砖。炉缸、炉腹、炉腰等部位，也大量使用莫来石或刚玉砖。日本高炉用粘土砖，其 Al_2O_3 含量已由38%提高到42%以上，增大体积密度，显

气孔率从20%左右下降到10%，耐压强度提高一倍以上，使高炉寿命得到保证。苏联高炉炉身、炉腰等部位主要采用高密度粘土砖或高岭石砖，使用寿命均达10年以上（包括容积为5000m³的高炉）。美国高炉大型化起步较早，但进展迟缓，到目前为止，中型高炉炉壁仍用致密粘土砖或高铝砖。西德、法国、英国和意大利等国高炉炉身等部位，一般都是使用粘土砖和高铝砖。

各主要产钢国高炉用硅酸铝质耐火材料的理化性能如表1-2所示。

表 1-2 各国硅酸铝质耐火材料质量比较

国名	砖种	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	R ₂ O %	体积 密度 g/cm ³	显气 孔率 %	耐压 强度 kg/ cm ²	线变化 1500°C %	荷重软 化点 (T _z) °C
日本	粘土砖	40~45	≤1.5	≤0.7	2.3 ~2.4	10~13	>750	+0.1	>1500
	高铝砖	55~70	≤1.5	≤0.8	2.5 ~2.6	12~15	>800	-0.1	>1530
苏联	粘土砖	42.4	1.3	1.0	2.21	14.8	>600	-0.17	>1450
	高岭土砖	42~44	≤1.5	—	2.3 ~2.36	7.5 ~11.5	600 ~1000	-0.1	1550
	高铝砖	64.9	1.12	0.74	2.47	13.4	745	-0.17	>1500
西德	粘土砖	44.5	—	0.7	2.5	9	—	0.4 (1,600°C)	—
	高铝砖	65.0	≤1.0	—	2.55	<18	>500	—	>1700
美国	粘土砖	44~45	≤1.1	—	2.4 ~2.5	8~10	850	1.3 (1,600°C)	—
	粘土熟料砖	41~42	—	1.2 ~1.4	2.3 ~2.4	11~12	116 ~175	—	—
	高纯粘土砖	45.7	—	0.2	2.44	11	175	—	—
	高铝砖	59.0	—	0.2	2.52	14.5	139	—	—
	浸油高铝砖	59.0	—	0.2	2.66	3	224	—	—

各国热风炉绝大部分用硅酸铝质耐火材料，风温低于900°C时，一般用普通粘土砖；风温在900~1100°C时，炉衬和格子砖则用高铝砖、莫来石砖或硅线石砖；风温高于1100°C时，一般采用高铝砖、莫来石砖作炉衬和格子砖。美国热风炉砖有半硅质、

粘土质、高铝质及莫来石质砖等。根据砖种不同，其理化指标如表1-3所示。

表 1-3 美国热风炉砖质量情况

项 目	半 硅 砖	粘 土 砖	高 铝 砖	莫 来 石 砖	
化学成分, %	Al_2O_3 SiO_2 $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$	19.5 75.5 0.4	39.5~46.5 48.7~53.3 0.08~1.5	58.5 37.3 0.15	75.0 21.0 0.3
体积密度, g/cm^3	1.87~1.95	2.13~2.47	2.5~2.56	2.56~2.66	
显气孔率, %	26~28	9~18	13~16	12~16	
耐压强度, kg/cm^2	84~141	211~1055	422~703	422~703	
抗折强度, kg/cm^2	21~32	63~211	113~161	211~253	
高温蠕变, %	0.8	2.4~3.4	—	0.3	
荷重1.75kg加热1290°C					
耐火度, °C	1650	1730~1790	—	1820	

铁水罐是盛装和运送铁水的专用设备。由于罐衬经常承受高温、热冲击、机械磨损和化学侵蚀，罐衬易于损毁。硅酸铝质耐火制品能够适应这种苛刻作业条件。国外，敞开式或鱼雷式铁水罐，大都采用粘土砖、高铝砖、红柱石砖砌筑。苏联某钢厂100t和140t敞开式罐用A级粘土砖砌筑，平均使用寿命分别为290次和160次。美国则采用粘土砖罐衬，局部损毁时用耐火喷补料修补。日本一直采用蜡石砖罐衬，使用寿命高达700~1000次。西德鱼雷式罐衬用轻质粘土砖和 Al_2O_3 含量为70~80%的高铝砖，一般能输送铁水1000次以上。美国在罐的渣线部位用含 Al_2O_3 为60~70%的油浸高铝砖砌筑，效果也很好。日本容量为600t的大型鱼雷式罐，也是采用粘土砖和高铝砖砌筑，最高使用寿命也超过2000次。日本采用的铁水罐衬砖性能如表1-4所示。

混铁炉内不接触铁水的部位，在日本均用高铝砖砌筑。如筒壁上部炉顶所用高铝砖的化学成分为 Al_2O_3 50.3%、 SiO_2 44.7%，体积密度2.34 g/cm^3 ，显气孔率18.0%，耐压强度664 kg/cm^2 。英国某钢厂，因熔渣硬度较低，侵蚀不严重，已全部用高铝砖砌

表 1-4 日本铁水罐用硅酸铝质耐火材料质量指标

砖种	Al_2O_3 %	体积密度 g/cm^3	SiO_2 %	显气孔率 %	耐压强度 kg/cm^2	荷重软化温度 $^\circ\text{C}$	耐火度 $^\circ\text{C}$	线膨胀 1000°C %	重烧线变化 1500°C %
高铝砖	50~80	2.44 ~2.62	8~47	12.1 ~20.5	446 ~1320	1620 ~1700	>1825	0.53 ~0.60	<+0.1
粘土砖	43	2.34	54	13.3	880	1570	1750	0.65	-0.1

筑，效果比较突出。

硅酸铝质耐火制品，在焦炉上也有一定使用价值，蓄热室格子砖大部分用普通粘土砖。焦炉顶部也有用粘土砖砌筑的。最近还报道苏联正在进行刚玉砖炭化室的半工业性试验。据介绍，用刚玉砖砌筑炭化室，结焦时间从用硅砖的14h缩短到8h，生产效率提高1.5~2倍。

团矿烧结炉的炉顶烧嘴周围，普遍用高铝砖砌筑。日本、美国和西德的烧结机点火器，普遍采用 Al_2O_3 含量为73%的高铝浇注料。

电炉炉顶采用硅酸铝质耐火材料制品最多的国家是美国和英国。电炉炼钢发展趋势是大型化、高功率、冶炼特殊钢。近年来由于电力的发展，电炉炼钢比例也在逐年增加。尤其意大利、西班牙、墨西哥等国，已分别占钢总产量的53.1%、49.2%、42.2%。美国和日本分别占27.2%、24.5%。预计到本世纪末，全世界电炉炼钢比例将增加到30~40%。传统的硅砖电炉顶最高使用次数仅为70~80次。采用高铝砖后，寿命普遍提高。法国在80tUHP电炉炉顶上砌筑高铝砖，使用寿命也达141炉次。然而也不能否认，碱性电炉顶砖，也有取代高铝砖的趋向。日本钢管公司30t电炉采用高铝砖与碱性砖砌筑，寿命高达200~300炉次。意大利某钢厂25t电炉炉顶用铝铬砖、刚玉质浇注料，寿命比高铝砖提高50%。

一些国家电炉顶高铝砖的主要理化性能如表1-5所示。

炉外精炼用耐火材料中，也有一部分采用硅酸铝质耐火制

表 1-5 各国电炉顶高铝砖质量比较

国别	Al_2O_3 %	SiO_2 %	体积密度 g/cm^3	显气孔率 %	耐压强度 kg/cm^2	荷重软化温 度 $^{\circ}\text{C}$	重烧线变化 (1400°C) %
日本	84.5	12.8	2.7	19	800	1550	-0.01
美国	69.2	26.2	2.5~2.6	15~19	420~630	—	-0.2~+1.0
英国	80.5	13.0	2.82	16	569	—	+2.52
苏联	84.8	—	—	19.8	613	1623	-0.3
西德	75.0	—	2.7	<21	408	—	—
法国	79.0	—	2.8	20.5	510	1450	+2.5

品。日本、美国在RH处理装置上的吸嘴内外壁、插入管等，仍然大批使用高铝砖或刚玉质捣打料。国外RH装置用硅酸铝质耐火材料的性能和使用部位情况大体如表1-6所示。

一些国家炉外精炼钢包用透气砖，几乎全部用硅酸铝质耐火制品。碱性透气砖在苏联虽然有，但不普遍。国外透气砖的性能如表1-7所示。

日本VOD钢包渣线以下工作衬，也采用高铝砖，寿命可达30~40次。永久层多用粘土砖、轻质高铝砖，也有用普通镁铬砖的。英国的经验，在VAD法钢包的侧壁用高铝砖砌筑，使用寿命为18次，蚀损率为6mm/次。用碱性砖为8~35次，蚀损率为3~9mm/次。瑞典某钢厂ASEA-SKF钢包，采用 Al_2O_3 含量为85%的高铝砖砌筑，在中性渣操作时，渣线部位寿命为8次，其余部位为35次。

对于钢包喷粉精炼装置，硅酸铝质与碱性制品同样重要。日本CAB、TN钢包的包底用蜡石砖砌筑，水口则是刚玉或含铬刚玉的，使用效果较好。日本的喷枪头、袖砖也是用叶蜡石原料制造的。

迄今为止在日本和西德等国家，盛钢桶内衬仍然采用蜡石或半硅砖，苏联、美国则以粘土砖为主。日本蜡石砖内衬，不仅成本低，质量也较佳，以前寿命普遍为30~50次。近二十年由于改善工艺，寿命已提到160次。其技术措施是降低碱含量到0.3%以

表 1-6 美国炉外精炼用高铝耐火材料质量指标

材 质	Al_2O_3 , %	SiO_2 , %	耐 火 度 ℃	假 重 g/cm^3	体 积 密 度 g/cm^3	显 气 孔 率 %	耐 压 强 度 kg/cm^2	荷 重 软 化 温 度 ℃	使 用 部 位
高 铝 砖	82.1	10.5	1880	3.7	3.08	17.4	1150	>1500	吸嘴内外壁及电极孔周围
高铝浇注料	65.0	11.0	>1770	—	2.24	—	435	—	—

表 1-7 国产透气砖与国外产透气砖的比较

国 别	中 国			美 国			西 德			日 本		
	材 质	高 铝 质	铝 质	高 铝 质	刚 玉 质	刚 玉 质	刚 玉 质	刚 玉 质	熔 融 莫 来 石 质	熔 融 莫 来 石 质	烧 结 刚 玉 质	烧 结 刚 玉 质
体积密度, g/cm^3	2.3~2.4	2.4~2.5	2.2~2.3	2.95	2.3~2.4	2.95	2.3~2.4	2.95	2.3~2.4	2.3~2.4	2.7~3.0	2.7~3.0
显气孔率, %	29~31	27~30	23~25	—	—	—	16~21	16~22	—	16~22	20~25	20~25
吸水率, %	6~7	—	—	—	—	—	4~9	—	6~9	6~9	6~10	6~10
耐压强度, kg/cm^2	400~480	450~1000	—	—	—	—	400~700	400~700	600~800	600~800	—	—
常温 1400°C	—	—	—	—	—	—	190~270	190~270	200~300	200~300	200~300	200~300
荷重软化温度(0.6%), °C	1470~1490	—	—	—	1420~1450	—	>1700	>1700	>1700	>1700	>1700	>1700
Al_2O_3 , %	75~85	85~90	70	88.0	88.0	73.6	73.6	73.6	73.6	73.6	92.5	92.5
SiO_2 , %	10~12	—	27.0	8.0	8.0	—	—	—	—	23.8	4.6	4.6
Fe_2O_3 , %	1.0~1.4	—	1.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cr_2O_3 , %	—	—	—	—	—	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2.4	2.4

下, SiO_2 增加到 75~85 %, 并在砖料中适当掺入铝矾土、蓝晶石或硅线石等矿物, 高压成型和高温烧成, 降低气孔率, 提高抗渣性, 荷重软化温度(变形4%)为1400℃以上。美国则用膨胀粘土作为桶衬砖, 使用寿命为15~30次。苏联用高密度粘土砖砌筑盛钢桶内衬, 最高寿命为30次。各国硅酸铝质盛钢桶衬砖性能比较的情况如表1-8所示。

表 1-8 各国产桶衬砖理化性能比较

项 目	体 积 密 度 g/cm^3	显 气 孔 率 %	耐 压 强 度 kg/cm^2	抗 折 强 度 kg/cm^2	重烧线变化		化 学 成 分				使 用 寿 命 次	
					重烧 温 度 $^{\circ}\text{C}$	变 形 率 %	Al_2O_3 %	SiO_2 %	Fe_2O_3 %	碱类 %		
英 国	高铝砖	2.48	11~15	—	—	1500	< +0.5	56.2	41.5	1.2	0.6	—
美 国	粘土砖	2.20	15.3	—	106	1693	+0.3	39.5	55.3	1.5	1.4	15
	膨 胀											
	高铝砖	2.53	15.0	—	88	1499	+8.7	52.1	42.7	2.3	1.7	35
苏 联	高铝砖	2.54	21.1	—	78	1593	+4.6	73.7	24.0	1.8	0.3	45
	粘土砖	2.07 ~2.08	14.9 ~18.0	330 ~419	—	1400	-0.22 ~42.0	35.4	—	—	—	12 ~18
	高铝砖	—	15.1	539	—	1400	-0.11	47.4	—	2.36	—	20

不少国家连铸中间包除用锆英石和镁铬砖外, 也用蜡石、粘土或高铝砖砌筑。美国包衬采用普通粘土砖或高铝砖, 渣线则采用高铝砖或不烧高铝砖, 一般寿命为50~60次, 经过维修可提高100~200次, 耐火材料单耗为0.98~1.43kg/t钢。日本、苏联、西德等国中间包也大部分用粘土或高铝砖。

塞棒系统用耐火材料, 包括袖砖、塞头砖、座砖、水口砖等, 也大部分用粘土、蜡石或高铝质的。

至于轧钢用耐火材料, 均热炉炉顶主要采用粘土或高铝砖, 也有用电熔莫来石砖的。日本的加热炉除用普通粘土砖外, 也采用了电熔莫来石与电熔刚玉砖。电熔制品的最大优点是耐压强度可达2000~3600 kg/cm^2 。西德在斜底式加热炉上采用电熔刚玉—莫来石砖或电熔锆刚玉砖, 使用寿命为2~3年, 后者为前者的三

倍多。

以上是国外钢铁工业用硅酸铝质耐火材料的基本情况，至于其他工业部门，使用的部位就更多了。

1.2 我国硅酸铝质耐火材料发展水平

我国生产硅酸铝质耐火材料，有着悠久的历史。大约在公元前1700多年的青铜器发展时期，为了适应炼铜工业的需要，人们就开始用天然硅酸铝质耐火原料，夯捣冶铜炉炉衬。后来由于冶铁工业和陶瓷工业的兴起，硅酸铝质耐火材料又从利用天然原料夯捣，开始向定型化演变，相继出现了坩埚、匣钵、砌块等硅酸铝质定型制品。到了十九世纪以后，直到第二次世界大战为止，全世界钢铁工业的飞跃发展，使硅酸铝质耐火材料成为各类炉衬的主要筑炉材料。

二十世纪六十年代以来，硅酸铝质耐火材料又有了新的发展，质量向高纯化、品种向不定形化方向发展。目前除了用天然硅酸铝原料制砖外，还开始用工业合成和电熔方法，生产高纯高铝原料——莫来石、刚玉等。并采用这些高纯原料制造优质高效的不定形耐火材料——捣打料、可塑料、浇灌料、喷补料、涂料等，以及电熔与轻质硅酸铝质耐火材料。

我国有得天独厚的高铝矾土矿、叶蜡石、高岭土、软质粘土资源，为发展硅酸铝质耐火材料创造了十分有利的条件。建国以来，经过科学的研究和生产实践，又取得了相当丰富的硅酸铝质耐火材料的生产经验，创造了不少具有世界先进水平的优质产品。由于工业发展的需要，除了开发新材质、新品种外，提高现有硅酸铝质耐火材料的质量，也是不容忽视的。从历年来硅酸铝质耐火制品的产量看（表1-9），我们也确实在这方面有很大进展。

从上表看出，硅酸铝质耐火材料在我国耐火材料总产量中，仍占举足轻重的地位。以1985年为例，它仍占总产量的80%以上，而且高铝制品和不定形耐火材料有逐年上升趋势。

我国生产的各种硅酸铝质耐火材料，在钢铁工业中发挥了积

表 1-9 硅酸铝质耐火材料历年产量(单位:万t)

年 度	全国耐火材料总产量	高铝制品产量	粘土砖产量	不定形耐火材料①
1950	18.4	—	12.8	—
1955	50.2	0.5	40.4	—
1960	792.2	27.5	585.4	—
1965	184.9	13.4	133.5	—
1970	285.9	24.8	199.0	—
1975	371.3	37.2	251.3	4.0
1980	414.6	35.1	293.1	31.8
1985	614.2	64.0	375.8	64.8

① 不定形耐火材料约有80%以上为高铝原料。

积极作用。我国试制成功了不少有水平的新产品，特别是八十年代以来，新兴品种不断涌现。在炼钢方面，到现在为止，大部分钢厂的盛钢桶衬仍然使用硅酸铝质耐火制品。鞍钢100t盛钢桶用 Al_2O_3 大于45%的粘土砖内衬，上海各钢厂也大部分用粘土砖或高铝砖。国外用高铝砖的也不少见，如美国某厂用 Al_2O_3 大于80%的高铝砖砌1500t桶衬，寿命达120次；日本用 Al_2O_3 大于84%的不烧高铝砖作桶衬，寿命已达107次。大连耐火材料厂生产的一级轻烧高铝砖，在7~10t盛钢桶上试用，寿命达31~47次。砖的理化指标：耐压强度 499kg/cm^2 ，体积密度 2.57g/cm^3 ，气孔率22%，荷重软化点 1470°C ，耐火度 1790°C ，线膨胀系数 5.68×10^{-6} ，含 Al_2O_3 75~78%， SiO_2 17.27~19.52%， Fe_2O_3 2.14~2.88%， CaO 0.82~1.64%， MgO 0.2%。所用原料为阳泉一级高铝熟料90%， $<0.5\text{mm}$ 的粘土细粉10%，外加纸浆废液2%为结合剂。唐钢采用含 Al_2O_3 70~79%的高铝料生产的滑动水口，能提高抗侵蚀性能，减少滑板关闭不严的弊端。理化指标： Al_2O_3 72.83%，荷重软化点 $1470\sim 1540^\circ\text{C}$ ，显气孔率为19~23%，体积密度 $2.49\sim 2.63\text{g/cm}^3$ ，耐火度 $\geq 1790^\circ\text{C}$ 。唐钢耐火材料厂在六十年代研制成功的高铝高炉砖，在武钢一、二号高炉上使用寿命已达十年以上。1969年洛阳耐火材料厂为武钢四号高

炉生产的高铝砖，到目前为止仍在正常生产。

我国在第一个五年计划期间，用高铝砖作电炉顶，取得了可喜成就。唐钢耐火材料厂曾生产了使用寿命173次的高效优质高铝电炉顶砖， Al_2O_3 为90%， SiO_2 为6.8%， Fe_2O_3 为1.4%，气孔率13.6%，耐压强度 1223kg/cm^2 ，荷重软化温度 1540°C ，重烧收缩 $(1600^\circ\text{C})+1.8\%$ ，抗热震性（ 850°C 水冷）大于60次。实践证明，我国高铝电炉顶砖已创出了名牌产品，1965年大冶钢厂在公称容量10t的电炉上（实际为18t）用高铝砖砌筑，寿命均为306次，重庆钢厂在5t电炉上使用，已取得了使用寿命1062炉的最高纪录。上海宝钢焦炉用粘土质十六孔砖与日本同类产品质量相似（表1-10）。

表 1-10 国产焦炉粘土砖与国外比较

项目	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	容 重 g/cm^3	显气 孔率 %	耐压强度 kg/cm^2	耐 火 度 $^\circ\text{C}$	荷重软 化温度 $^\circ\text{C}$	重烧线 变 化 %
日方产品	35.20	2.86	>2.02	23	283	1670~1690	1370	-0.2
国 产 品	45.16	1.61	2.10	21.8	319	1770	1390	-0.1

我国自制的莫来石滑板，可连续使用4次以上，使用后观察侵蚀量很小，无裂纹，铸孔周围光滑、不粘渣，大大优于不烧高铝砖。用作盛钢桶衬，其使用效果仅次于铝镁砖。上海耐火材料厂试制的莫来石质塞头砖，在上钢三厂试用，寿命可稳定在4h以上。试砖外型完整光滑，耐侵蚀耐冲刷程度均优于二等高铝塞头砖。

武钢耐火材料厂研制的高铝质吹氩喷头透气砖，使用效果十分明显。吹氩后，普碳钢夹杂总量可减少50.4%，低碳铝镇静钢可减少13.1%。在开吹后4~5min内，非金属夹杂明显减少，几乎看不到 $100\mu\text{m}$ 大的夹杂物。

我国研制的鱼雷包用莫来石砖已经超过了日本黑崎MX-118标准规定的理化指标（表1-11）。

表 1-11 国产鱼雷包莫来石砖质量情况

项 目	气 孔 率 %	体 积 密 度 g/cm ³	耐 压 强 度 kg/cm ²	荷 重 软 化 点 °C	Al ₂ O ₃ %
黑崎MX-118	≤23	≥2.55	≥600	≥1700	>70
山东耐火厂	15.3~16.8	2.56~2.61	1068~1733	>1700	74.03

总之，我国在发展硅酸铝质耐火材料方面已经创出了一条新路。根据使用效果和资源特点，我们应努力发展硅酸铝质耐火材料新品种，使之形成产销对路的系列化产品结构。

2 硅酸铝质耐火材料基础理论

2.1 物理-化学基础

硅酸铝质耐火材料的物理-化学变化主要是新晶体的形成和长大，以及部分液相和熔融液，向颗粒间隙流动，使晶体最终达到烧结。

2.1.1 固相反应与烧结机理

在高温下，硅酸铝质耐火材料结构内部的固态晶体相互反应。氧化铝(Al_2O_3)和氧化硅(SiO_2)在高温下合成为莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)。这种反应一直处在不停顿的振动状态，而且随着温度的提高振动加剧。当某些质点获得足够能量之后，即形成了晶体的缺陷或空位。根据晶体质点活化能的强弱，使质点逐渐向晶体表面扩散，生成反应产物。开始反应形成的反应产物分散性很强，而且晶体结构上有不少缺陷。晶体的质点活化能很高，再经过晶体质点的位移，使晶格缺陷得到校正后成为稳定的晶体，也就是所谓再结晶过程。

影响固相反应的因素很多，而主要的有晶格结构、温度、颗粒度以及杂质介入等因素。凡晶格结构疏松的晶体，容易进行固相反应。以氧化铝来说， $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶格结构致密，与 MgO 合成为镁铝尖晶石($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)时，需要在920℃的温度下，才发生合成反应；而晶格疏松的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，在700℃时即开始合成反应。颗粒越细，比表面积越大，有利于加速反应。限量的杂质起着熔剂作用，对活化晶格有利，也可促进固相反应。

固态物质的烧结机理取决于液相的存在，当没有液相时，只依靠固相反应而烧结的，属于固相烧结范畴；如果有少量液相进行烧结时，是属于液相烧结范畴。硅酸铝质矿物（原料或成品），多数属于离子晶体，质点的扩散，常以离子的形式相互扩散。

2.1.2 固溶体

固溶体是指某一晶体的质点溶入另一晶体结构中而不影响固有晶格的变化所形成的固态物质，也可称固体溶液。固溶体有不同类型，根据晶体质点相互溶解的能力不同，可分为连续固溶体和有限固溶体两种类型。连续固溶体是由两种以上结晶构造相似的固态物质，其晶体质点能互相置换而形成的新物质。有限固溶体是由两种类质同晶物质，进行晶体质点置换而形成的新物质。固溶体又可按形成方式不同，分为置换固溶体、侵入固溶体和缺位固溶体三种。当硅酸铝质矿物中的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 Al^{3+} 离子被 TiO_2 中的 Ti^{4+} 离子取代时，为了保持平衡，必须进入3个 Ti^{4+} ，以取代4个 Al^{3+} ，这时进入 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶格的质点，出现一个空位，形成缺位固溶体。

活化晶格与稳定晶格，有助于晶体物质固溶体的形成。在硅酸铝质耐火材料生产中，人为地赋予限量的（1~2%） TiO_2 ，使之与 Al_2O_3 形成空位，将有助于活化 Al_2O_3 晶格。由于 Al_2O_3 有高达2050℃的熔点，很难烧结，但加入限量 TiO_2 后，可以降低其烧结温度。

2.1.3 晶体与熔体

组成硅酸铝质耐火材料的物质，大多数为晶体，如刚玉（ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ）、莫来石（ $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot2\text{SiO}_2$ ）、水铝石（ $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ）、高岭石（ $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot2\text{SiO}_2\cdot2\text{H}_2\text{O}$ ）、叶蜡石（ $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot4\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ）、硅线石矿物（ $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ）等。它们属于离子晶体，其结晶形状是由组成晶体物质的带电质点（离子），由不同电荷离子的静电引力与相同电荷离子间的斥力相平衡时造成的。

硅酸铝质耐火材料视其组分不同，熔点区域很广， $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统的最低熔点为1545℃， Al_2O_3 熔点为2050℃， SiO_2 为1713℃。当硅酸铝纯物质加热至其熔点温度时，便成为熔体。而多组分的硅酸铝物质的混合晶体，生成熔体时，通常存在着熔融和溶解两个过程。多组分硅酸铝物质的混合晶体生成熔体的过程，较之单一组分更为复杂。多组分物质在加热过程中，低熔点