

刚玉

GANGYU

耐火材料

(第2版)

NAIHUO CAILIAO

徐平坤 编著



冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>

内 容 简 介

全书共十章,内容包括:生产刚玉的原料、刚玉的制备与加工、特种刚玉耐火材料、烧结刚玉耐火材料、熔铸刚玉耐火材料、轻质刚玉耐火材料、不定形刚玉耐火材料、氧化铝基金属陶瓷工艺、刚玉耐火材料的性质等。

本书可供耐火材料专业的技术人员阅读,也可供大专院校有关专业的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

刚玉耐火材料/徐平坤编著. —2 版. —北京:冶金工业出版社,2007. 6

ISBN 978-7-5024-4279-8

I. 刚… II. 徐… III. 刚玉-耐火材料 IV. TQ175.71

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 094816 号

出 版 人 曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

责任编辑 章秀珍 美术编辑 王耀忠 版面设计 张 青

责任校对 王贺兰 李文彦 责任印制 丁小晶

ISBN 978-7-5024-4279-8

北京兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

1999 年 6 月第 1 版;2007 年 6 月第 2 版,2007 年 6 月第 4 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 23.75 印张;578 千字;369 页;1-3000 册

59.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

第2版 前言

地球环境的生态状况要求我们减少碳酸气体排放,节约能源,减少耐火材料消耗。要减少耐火材料消耗,就要延长热工设备的使用期,即提高耐火材料的使用寿命,就要提高耐火材料的高温性能。要减少耐火原料中的杂质,由杂质含量高的天然原料向人工合成高纯原料发展,刚玉材料无疑是属于后者。

刚玉材料属于高性能耐火原料,刚玉制品是优质高效的高级耐火材料。在高温工业发展和技术进步的促动下,刚玉耐火材料的品种,质量水平不断提高。本书第1版从制备刚玉的天然原料开始,比较全面地介绍了各种类型刚玉材料的生产、加工过程及各种类型纯刚玉制品的生产工艺。近年来,具有优良高温强度、抗热震性和抗侵蚀性的氧化物-非氧化物复合耐火材料引人关注。第2版除了补充近年来刚玉材料及制品的工艺技术发展外,还增加了刚玉复相耐火材料的新内容,如特种刚玉耐火材料引入第二相使制品韧性增强;烧结及轻质刚玉制品引入第二相改善制品的抗热震性;拥有第二相的熔铸刚玉制品提高抗侵蚀性等。不定形耐火材料生产和施工可以完全机械化,可以达到内衬无接缝,高的生产效率以及由于没有制品烧成工艺,节省能源,制品的抗热震性好等优点,成为耐火材料的发展方向。在一些工业发达国家,不定形耐火材料产量超过定形耐火材料,有的国家甚至占耐火材料总产量的60%以上。第2版对刚玉质不定形耐火材料的内容做了较大调整,并做了较多补充。众所周知,被称为第二代耐火材料的不定形耐火材料使用范围不断扩大,对性能要求越来越高。因此,高性能的刚玉质不定形耐火材料发展速度更快,品种更多,用途更广,有些场合使用效果达到并超过相应的定形制品。

本书还对各种刚玉耐火材料的用途做了简单介绍,有的产品用实例说明。

本书编写得到洛阳耐火材料研究院郭志凯高级工程师的帮助和支持,在此表示衷心感谢!

由于作者水平所限,不妥之处敬请读者批评指正。

作者

2006年11月

第 1 版 前 言

刚玉材料是人工合成的高性能耐火原料,刚玉制品是高效优质的高级耐火材料。近年来,随着科学技术的进步,刚玉耐火材料获得了迅速发展,特别是不定形刚玉耐火材料、特种刚玉耐火材料及轻质刚玉耐火材料。本书从合成刚玉材料用的原料开始,全面介绍了各种类型的刚玉材料及各种类型刚玉耐火材料的生产工艺过程及性能,同时对各种刚玉耐火材料的用途也做了简要介绍。本书侧重于介绍含 Al_2O_3 大于 90% 的刚玉耐火材料,对于含有一定数量的刚玉成分,或者使用一定数量刚玉材料的耐火材料,如锆刚玉耐火材料、铝碳质制品及不定形耐火材料,一般不做介绍。

本书编写得到洛阳耐火材料研究院郭志凯高级工程师、华南理工大学胡晓力博士、冶金部规划院刘洪权高级工程师、阳泉市耐火材料厂孙庆双高级工程师的帮助和支持。洛阳耐火材料研究院胡宝玉高级工程师审阅了全部书稿,并提出了许多宝贵意见。在此向上述同志表示衷心感谢。

由于作者水平有限,错误和缺点在所难免,请读者批评指正。

徐平坤 董应榜

1998 年 8 月 15 日

目 录

第一章 概述.....	1
第二章 生产刚玉的原料.....	6
第一节 铝土矿.....	6
第二节 氧化铝生产方法概述	10
一、氧化铝及其水合物的性质	10
二、氧化铝生产方法	13
第三节 工业氧化铝	16
一、工业氧化铝的性质	16
二、工业氧化铝的提纯	18
第四节 锆质及铬质原料	21
一、锆质原料	21
二、氧化铬	22
第三章 刚玉的制备与加工	23
第一节 电熔刚玉	23
一、刚玉冶炼设备	23
二、氧化铝熔体	26
三、电熔棕刚玉	28
四、电熔亚白刚玉	34
五、电熔白刚玉	38
六、电熔致密刚玉	41
七、电熔板状刚玉	44
八、电熔锆刚玉	47
九、铬刚玉及 β -刚玉	47
十、其他电熔刚玉	47
第二节 烧结刚玉	48
一、轻烧刚玉	48
二、烧结刚玉	51
三、烧结板状刚玉及博耐特(Bonite)	60
四、烧结矾土刚玉	62
五、烧结锆刚玉	64
六、烧结刚玉显微结构及理化性能	65
第三节 烧结刚玉与电熔刚玉对比的优点	66

一、烧结刚玉的化学成分	66
二、烧结刚玉的组织结构	66
三、烧结刚玉的烧结性能	66
四、烧结刚玉的机械强度	66
五、烧结刚玉的性能	66
六、板状刚玉的优点	67
第四节 刚玉的加工	69
一、破碎	69
二、筛分	73
三、磁选	74
第五节 刚玉的细磨	75
一、球磨粉碎	75
二、振动磨粉碎	78
三、砂磨粉碎	82
第六节 制取 α - Al_2O_3 微粉及超微粉	83
一、机械粉碎法	83
二、化学合成法	85
三、化学-机械粉碎联合法	88
四、刚玉微粉的性能	91
第七节 制备 α - Al_2O_3 纳米粉	96
一、湿化学法合成 α - Al_2O_3 纳米粉	96
二、机械粉碎法	98
第八节 刚玉的物理化学性质	98
一、晶体特征	98
二、力学机械性能	99
三、热学性能	100
四、电学性质	100
五、光学性质	101
六、抗辐射性能	101
七、化学性质	101
第四章 特种刚玉耐火材料	104
第一节 原料净化及泥浆制备	104
一、净化	104
二、泥浆制备	105
第二节 注浆成型	105
一、注浆成型的胶体化学原理	105
二、泥浆的流变和工艺性质	109
三、浇注用模型	111
四、浇注方式	114

第三节 其他成型方法	116
一、粉压法	116
二、热压铸法	119
三、可塑法	122
四、凝冻浇注法	124
五、流延薄膜法	124
六、原位凝固胶态成型法	124
七、扩散焊接法	125
第四节 氧化铝的热压	126
第五节 坯体干燥	128
第六节 制品烧成	130
一、装窑	131
二、烧成制度	132
三、烧成方法	134
第七节 特种刚玉制品的烧结机理	137
一、固相烧结机理	137
二、刚玉坯体烧结变形机理	142
第八节 透明刚玉制品	146
一、制品透明原理	146
二、原料的提纯和分解	147
三、影响 Al_2O_3 透明度的几种因素	147
第五章 烧结刚玉耐火材料	152
第一节 纯刚玉制品用原料的选择	152
一、烧结刚玉	152
二、电熔刚玉	155
三、烧结刚玉与电熔刚玉对制品性能的影响对比	156
四、轻烧刚玉	157
第二节 刚玉复相制品种类及原料	158
一、刚玉莫来石制品	158
二、钛刚玉制品	160
三、锆刚玉制品(烧结 AZS 制品)	162
四、铬刚玉制品	163
五、刚玉尖晶石制品	165
六、含碳刚玉制品(铝炭制品)	167
七、刚玉碳化硅制品	168
八、刚玉氮化硅制品	170
九、Sialon 结合刚玉制品	172
十、Alon 结合刚玉制品	177
十一、 A_3S_2 (莫来石)-Sialon(赛隆)结合刚玉制品	179

十二、 β' -Sialon-TiN 结合刚玉制品	179
十三、 β' -Sialon-刚玉-石墨(或碳化硅)复相耐火材料	180
第三节 配料及泥料混练	182
一、配料	182
二、泥料混练	190
第四节 成型与干燥	191
一、成型	191
二、干燥	194
第五节 刚玉制品的烧成	194
第六节 烧结刚玉制品颗粒料烧结机理	196
第六章 熔铸刚玉耐火材料	201
第一节 概述	201
第二节 原料和配合料	205
第三节 熔炼和制品的浇铸	207
一、熔炼	207
二、制品浇注	209
第四节 铸件冷却	212
一、冷却过程	212
二、退火工艺方法	215
第五节 制品的机械加工	218
第七章 轻质刚玉耐火材料	221
第一节 泡沫法生产轻质刚玉砖	221
第二节 添加物烧熔法生产轻质刚玉耐火材料	224
第三节 气化法生产轻质刚玉耐火材料	228
第四节 透气刚玉制品的生产工艺	229
一、结构	230
二、安装	230
三、应用	233
第五节 刚玉空心球及其制品	234
一、吹球设备	234
二、空心球的吹制	235
三、刚玉空心球的性质	239
第六节 氧化铝纤维及其制品	241
一、胶体法	241
二、多晶氧化铝长纤维生产	242
三、氧化铝晶须	243
四、氧化铝纤维制品	244
第七节 双层结构刚玉质隔热材料	245

第八章 不定形刚玉耐火材料	246
第一节 铝酸钙水泥结合刚玉质浇注料	246
第二节 低水泥、超低水泥及无水泥刚玉质浇注料	253
一、低水泥刚玉质浇注料(LCC)	253
二、超低水泥刚玉质浇注料	267
三、无水泥刚玉质浇注料	271
第三节 化学结合刚玉质浇注料	272
一、磷酸结合刚玉质浇注料	272
二、磷酸盐结合刚玉质浇注料	275
第四节 $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结合的刚玉浇注料	278
一、 $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的制取原理及其水化动力学研究	278
二、 $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的基本性能	280
三、 $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的制取方法	281
四、 $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结合的刚玉浇注料	283
第五节 纤维增强刚玉质浇注料	285
一、不锈钢纤维增强增韧刚玉质浇注料	285
二、氧化铝纤维增强的超低水泥及无水泥刚玉质浇注料	287
第六节 轻质刚玉浇注料	290
第七节 自流刚玉质浇注料(S、F、C)	293
一、自流耐火浇注料的特点	293
二、自流浇注料的硬化机理	293
三、自流浇注料的流变学机理及测定方法	293
四、刚玉质自流浇注料的流动性	294
第八节 刚玉质可塑料和捣打料	297
一、刚玉质可塑料	297
二、纤维增强刚玉质可塑料	300
三、刚玉质捣打料	302
第九节 刚玉质干式振捣料、无搅拌浇注料及自流渗浆浇注料	303
一、干式振捣料	303
二、无搅拌浇注料	305
三、自流渗浆浇注料(Infil Cast®)	306
第十节 刚玉质不烧砖和预制块	306
一、刚玉质不烧砖	306
二、预制块	310
第十一节 刚玉质湿法喷射料、喷涂料和修补料	312
一、刚玉质湿法喷射料	312
二、刚玉质喷涂料	314
三、刚玉质修补料	314
第十二节 刚玉质涂抹料、涂料、火泥及炮泥	317

一、刚玉质涂抹料	317
二、刚玉质涂料	317
三、刚玉质耐火泥(泥浆)	318
四、刚玉质高炉炮泥	321
第九章 氧化铝基金属陶瓷工艺	323
第一节 金属陶瓷概念	323
第二节 氧化铝-铬系金属陶瓷	324
第三节 氧化铝-铁金属陶瓷环	326
第四节 Al_2O_3 -W 金属陶瓷	327
第五节 金属增韧氧化铝陶瓷	328
一、金属铝对刚玉制品的作用	328
二、金属硅对刚玉-氮化硅制品性能的影响	329
第十章 刚玉耐火材料的性质	331
第一节 特种刚玉耐火制品的性质	331
第二节 普通烧结刚玉耐火制品的性质	338
一、刚玉耐火制品的性质	339
二、刚玉制品的应用	347
第三节 轻质刚玉耐火制品的性质	354
一、轻质刚玉制品的性质	354
二、电阻炉用氧化铝制品的性质	357
第四节 熔铸刚玉耐火制品的性质	359
第五节 刚玉质不定形耐火材料综合性能	364
一、CaO 含量对刚玉质浇注料性能的影响	364
二、刚玉质不定形耐火材料结合体系的发展	365
三、原位反应与复相刚玉不定形耐火材料	366
四、刚玉质不定形耐火材料的施工方法	367
参考文献	368

第一章 概 述

刚玉耐火材料是指主晶相为 α - Al_2O_3 (刚玉) 的耐火材料。由于它具有耐高温、硬度大、强度高、抗氧化、耐腐蚀、电绝缘、气密性好等优良性能, 因此随着现代科学技术的发展, 应用范围越来越大。

刚玉是矿物名称, 1798 年将刚玉名称列入矿物学, 以前叫宝石。其化学成分主要是 Al_2O_3 , 为 α - Al_2O_3 晶体, 属于离子晶体。纯净的刚玉晶体是无色透明的, 含有微量铬的刚玉晶体呈淡红色, 俗称红宝石; 含有微量铁和钛的刚玉晶体呈蓝色, 俗称蓝宝石。

真正的 Al_2O_3 同质异晶体有六种, 还有两种固溶体, 把转化过程中的中间物也算进去的话, 就有十来种之多。但不管是什么形态, α - Al_2O_3 是高温稳定型晶体, 其他的在高温下转化为 α 型且是不可逆的。

刚玉系造岩矿物, 天然刚玉与区域岩浆及接触岩浆的作用有关系。在碱性岩浆中, 如果 Al_2O_3 含量过剩, 则可以结晶出刚玉。在伟晶岩浆阶段, 花岗质伟晶岩因去硅作用, 亦可形成刚玉矿床。在热液阶段, Al_2O_3 是不活泼的组分, 某些近地表的酸性、中性火山喷发岩受到岩浆后期的溶液作用, 发生次生石英岩化, 可形成刚玉、高铝矿物。富含铝质的黏土岩、页岩受到区域变质作用后, 可形成刚玉矿床, 在外生条件下, 由于刚玉较稳定, 因此也可形成沉积的刚玉矿床。可见, 各种地质作用都可以形成刚玉矿床。

世界上产刚玉的国家主要有: 哈萨克斯坦、非洲南部诸国、加拿大等。我国的河北、西藏、江苏、江西、山东等省区发现刚玉矿床。

然而, 大多数天然刚玉都含有杂质, 到目前为止, 还没有利用天然刚玉生产耐火材料的报道。工业上使用的刚玉原料都是从含 Al_2O_3 矿物的矿石, 如铝土矿、霞石、明矾石等提取的氧化铝, 再由氧化铝制取。目前, 世界上 95% 以上的氧化铝是用铝土矿生产出来的。主要是用拜耳法, 少数采用烧结法、联合法及其他方法生产氧化铝。我国的氧化铝生产是解放后建立和发展起来的。1954 年山东建设的第一座生产氧化铝的工厂投产以来, 1965 年河南郑州铝厂, 1978 年贵州铝厂, 1987 年山西铝厂, 1993 年中州铝厂, 1995 年广西平果铝厂相继投产, 经过 50 多年的努力, 我国已形成包括矿山在内的氧化铝生产体系。根据我国高硅铝土矿的资源特点, 郑州铝厂在世界上首先采用拜耳烧结混联法生产氧化铝。经过 30 多年的不断发展, 这种方法日臻完善, 生产稳定, Al_2O_3 总回收率达 92.2%, 碱耗(按 Na_2CO_3 计)为 69 kg/t, 与山东铝厂的烧结法相比, 生产成本降低 15% 以上。这样一来, 1989 年贵州铝厂, 1992 年山西铝厂等相继改成拜耳烧结混联法生产氧化铝, 而其他一些铝厂, 如中州铝厂、山东铝厂也都可能由烧结法改为混联法生产氧化铝。随着我国经济的快速发展, 生产氧化铝企业扩建和新建项目增多, 特别是我国首座利用粉煤灰提取氧化铝项目已在内蒙古启动, 利用当地发电厂外排的高铝粉煤灰作为主要原料, 实现了废弃物再资源化。按该项目年产 40 万 t 氧化铝测算, 每年可节约铝土矿资源 120 万 t。

世界上生产的氧化铝约 5% 用于耐火材料, 5% 用于磨料、电子、石油、化工、陶瓷、造纸

等行业,90%以上供电解炼铝用。因此,不少氧化铝厂都很重视特种氧化铝的生产,如活性氧化铝、低钠氧化铝、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、超细 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微粉及高纯 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等。目前,还没有专门为生产耐火材料用的氧化铝工厂。

由于工业氧化铝是松散的结晶粉末,呈多孔疏松结构,不利于 Al_2O_3 晶体彼此接触,因而不利于烧结。工业氧化铝还不能直接生产耐火材料,要经过煅烧或者电熔再结晶,使 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 变成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (刚玉),使其烧结及致密化。因此,按生产方法将刚玉分为轻烧($1350\sim 1550^\circ\text{C}$)刚玉(亦称轻烧 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)、烧结($1750\sim 1950^\circ\text{C}$)刚玉、电熔刚玉。

按晶体形态,将刚玉分为板状或片状刚玉、柱状刚玉、粒状刚玉、单晶刚玉、微晶刚玉、 β -刚玉、 α 、 β -刚玉(前者与生产方法有关, β -刚玉及 α 、 β -刚玉与 Na_2O 含量有关系)。

按外观颜色分为白刚玉、棕刚玉、红刚玉(红宝石)、蓝刚玉(蓝宝石)、青刚玉、黑刚玉、白蓝刚玉(白蓝宝石)、紫刚玉、透明刚玉、黄刚玉。按含有少量其他物质成分分为铬刚玉、锆刚玉、钛刚玉、钒刚玉、镍刚玉、镨钕刚玉、锡刚玉、杂刚玉等。按生产方法分为烧结刚玉,电熔刚玉等。

人们对刚玉晶体的兴趣是源于它的坚硬、纯净、透明、颜色鲜艳及光彩夺目。刚玉被大量用于制作装饰品供人佩戴。1902年,法国科学家维纳尔用氧化铝作原料培育出红宝石大晶体,随后出现大量人造宝石工厂,并且宝石被广泛用做钟表、各种精密仪器、仪表及机械的轴承或耐磨、耐高温元件、激光元件等。

刚玉晶体由于硬度高,耐磨性能好,摩擦系数小,磨损后还能保持光泽,因此被大量用于磨料工业。刚玉磨料约占全部磨料的三分之二以上。我国解放后刚玉磨料工业得到迅速发展,1951年试制成功棕刚玉,1955年又试制成功白刚玉,现在刚玉磨料不但供应国内,还供应国际市场。到目前为止,耐火材料工业用的棕刚玉、白刚玉等原料还大部分依靠磨料工业部门供应。

含 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 超过80%的高铝瓷诞生于1930年中期,随后在火花塞中加入大量 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; 1940年中期,高铝瓷除了火花塞外,其他陶瓷也开始应用,并推广到各类电工陶瓷上。现在,刚玉陶瓷是高温陶瓷、电子陶瓷、生物陶瓷、工具陶瓷等的重要部分。

合成高铝原料、电熔刚玉历史悠久,1909年美国就开始制造,并用于耐火材料。1934年,美国托马斯(Thomas)、S. 柯蒂斯(Curtis)在其发明的竖窑中烧结得到板状氧化铝,1935年进行了中间试验并进入商品化生产烧结刚玉,大量用做耐火材料骨料始于50年代中期。日本1967年前后开始使用电熔刚玉,1970年前后开始使用烧结刚玉,同时开始生产烧结刚玉。除了用工业氧化铝做原料电熔白刚玉外,还用高铝矾土和矾土页岩电熔棕刚玉,这种棕刚玉因价格便宜被广泛用于耐火原料。我国在20世纪50年代就开始了刚玉耐火材料的研制和生产,在发展之初,主要是制作在特殊场合使用的耐高温部件和用于冶炼稀贵金属的坩埚材料,在发展过程中又逐渐发现它的高温性质及机械强度等优良性能,因而被广泛应用到了冶金、机械、化工、电子、航空和国防等许多新的科学技术领域。

由于刚玉材料所使用的原料丰富,供应方便,在制造工艺方面,既可以用传统的耐火材料生产工艺生产刚玉耐火材料,也可以用脱胎于传统陶瓷的方法生产特种耐火材料,即高温陶瓷,因此经过半个世纪的研制和生产,工艺日趋成熟,品种不断增加,成为应用范围最广的耐火材料,其用途如下:

(1) 由于有耐高温、耐腐蚀、高强度等性能,故用做浇钢滑动水口,冶炼稀贵金属、特种合金、高纯金属、玻璃拉丝、制作激光玻璃的坩埚及器皿;各种高温炉窑,如耐火材料、陶瓷、

炼铁高炉的内衬(墙和管);理化器皿、火花塞、耐热抗氧化涂层。 SiO_2 小于 0.5% 的低硅烧结刚玉砖是炭黑、硼化工、化肥、合成氨反应炉和气化炉的专用炉衬。

(2) 由于有硬度大、耐磨性好、强度高的特点,在化工系统中,用做各种反应器皿和管道、化工泵的部件;做机械零部件、各种模具,如拔丝模、挤铅笔芯模嘴等;做刀具、磨具磨料、防弹材料、人体关节、密封磨环等。

(3) 由于有高温绝缘性,故被用做热电偶的套丝管和保护管,原子反应堆中用的绝缘瓷,以及其他各种高温绝缘部件,如铂—铑热电偶即使达到 1720°C 也不透气。

(4) Al_2O_3 属离子型晶体,结构很稳定。在高频、高压和较高的温度下使用,其绝缘性依旧优良,加之损耗不大,介电常数也不大,在电子工业中被广泛用于固体集成电路基板管座、外壳、瓷架、微波窗口、导弹雷达天线保护罩等。

(5) 刚玉制品气密性好,即使在高温下也严密不透气,因此在电真空中得到广泛应用,如用刚玉制作各种大型电子管壳、固体微电路中的双列直插式封装外壳。

(6) 刚玉保温材料,如刚玉轻质砖、刚玉空心球和纤维制品,广泛应用于各种高温炉窑的炉墙及炉顶,既耐高温又保温。

(7) 透明刚玉制品可制作灯管、微波整流罩。另外, $\text{Na}-\beta-\text{Al}_2\text{O}_3$ 型制品是制造钠硫电池的介质材料。

刚玉耐火制品,尤其是特种刚玉耐火制品,也就是高温陶瓷,除了耐火材料行业生产外,建材、电子、化工、机械等行业也生产。刚玉耐火材料属于优质高效产品,国外工业发达国家都谋求高纯度原料,其中高纯刚玉原料是重点开发产品之一。

耐火材料的技术进步,与冶金、建材、化工、环保等高温工业的生产及科技发展密切相关。耐火材料技术进步支撑着各种高温工业的发展,同时这些工业的发展对耐火材料提出新的要求和挑战。而且目前耐火材料工业受经济全球化竞争的影响,对高效能,低成本的产品要求日益增多。刚玉耐火材料的优越性越来越显得重要。同时刚玉复相耐火材料引起关注,并得到迅速发展,应用范围在不断扩大。众所周知,刚玉具有耐高温,化学性质稳定等优点。可是它的线膨胀系数较大($8.1 \times 10^{-6}/\text{K}$),弹性模量较大,抗热震性较差。复相材料,由两个或两个以上线膨胀系数有一定差异的物相,以适当比例构成,较任一个单相构成材料的抗热震性更优良,如刚玉莫来石制品比单一莫来石晶相或单一刚玉晶相构成的制品抗热震性更好。可是莫来石中较高的 SiO_2 含量,往往使耐火材料的抗侵蚀性能变差,特别是对高锰钢,高氧钢等的抗侵蚀性能更差。因此,可在刚玉材料中加入 ZrO_2 代替 SiO_2 ,如浇钢用滑板等。复相材料改性的原因之一为弥散第二相粒子的增韧,其次为异相间线膨胀系数与弹性模量失配产生大量微裂纹,致使材料受热时的应力降低。还有的是组织结构发生变化,基质形成纤维状晶系,穿插在晶架结构之中,提高高温抗剪切能力,使制品的力学性能和抗热震性得到提高。因此刚玉复相耐火材料已成为发展方向之一。无论是特种刚玉耐火材料,普通烧结刚玉耐火材料,电熔铸刚玉制品,轻质刚玉耐火材料,还是不定形刚玉耐火材料,都非常重视复相材料的开发,使品种增多,使用范围扩大。举例说明如下:

(1) 钢铁工业。高炉内衬,炉身有时使用莫来石结合刚玉砖,现在高炉炉底和炉缸用 Sialon 结合刚玉砖, Si_3N_4 结合刚玉砖及浇钢滑板。鱼雷式铁水罐和铁水包使用 Al_2O_3 - SiC -C 砖。连铸三大件(长水口、塞棒、浸入式水口)用 Al_2O_3 -C 砖,即用在刚玉配料中引入石墨等含碳材料制成的。有的钢包使用刚玉-尖晶石制品。吹氩透气砖有的用金属-氮化物结合

刚玉透气砖、铬刚玉透气砖、刚玉尖晶石透气砖。干熄焦炉内衬用刚玉-碳化硅制品。轧钢加热炉用烧结锆刚玉滑轨及刚玉碳化硅砖等。

(2) 建材工业。陶瓷窑用刚玉莫来石棚板、匣钵。玻璃窑用锆刚玉熔铸砖,刚玉熔铸砖,烧结锆刚玉砖等。

(3) 石化行业大量使用铬刚玉砖。据报道:河南某公司以刚玉及 α - Al_2O_3 超细粉为主要原料,采用复分散等技术,经 $1300\sim 1400^\circ\text{C}$ 低温烧成工艺,生产出强度高,抗热震性好的刚玉砖,在石化气化炉和二段转化炉上使用寿命延长。

世界上耐火材料工业的一个重要发展趋势是不定形耐火材料使用量快速增加,如日本的优质高效不定形耐火材料的比例已超过 60%,2003 年曾达到 65%,美国占 53%。欧洲不定形耐火材料占总产量的 45%~50%。我国虽然仅占 30%~35%左右,但在不断发展中。刚玉材料是不定形耐火材料的重要原料,在不定形耐火材料使用的原料中,无论是粗颗粒的骨料,还是基质组分的细粉,除碱性材料以外,主要使用板状刚玉、电熔致密刚玉、棕刚玉、亚白刚玉等刚玉材料。改善和调节不定形耐火材料性能的烧结活性氧化铝、纯铝酸钙水泥和分散氧化铝起重要作用。目前使用量最大的是浇注料,我国一些大型钢包普遍使用 Al_2O_3 含量超过 90%的刚玉-尖晶石浇注料,例如上海宝钢 300 t 钢包使用寿命在 300 次以上。其次是含 Al_2O_3 60%~85%的 Al_2O_3 -SiC-C 质铁沟浇注料,宝钢 4350 m^3 高炉出铁沟通铁量达 65114 t,经二次喷补后通铁量超过 10 万 t。还有水泥回转窑窑口,化工行业各种炉窑都大量使用刚玉质浇注料、捣打料、涂抹料,耐火泥浆等,刚玉材料适用于各种施工方法的原材料。

改革开放以来,我国刚玉耐火材料得到迅速发展,自 20 世纪 80 年代初期建起了专供耐火材料使用的刚玉原料基地——三门峡电熔刚玉厂以来,生产刚玉材料的厂家不断增多,仅河南就有上百家生产电熔刚玉、烧结刚玉的企业,其次山东、河北、江苏、陕西、山西、湖南、贵州等省也有一些生产刚玉的工厂。

不但用国内的高铝矾土电熔棕刚玉,用工业氧化铝电熔白刚玉,还利用我国天然的一等高铝矾土代替工业氧化铝电熔出 Al_2O_3 98.5%的亚白刚玉,用工业氧化铝电熔致密刚玉。不但用烧结法生产板状刚玉,还能用电熔法生产板状刚玉,并能用一步法生产烧结致密刚玉。不但能用机械粉碎法生产刚玉微粉及超微粉,还能用化学合成法生产 α - Al_2O_3 的超微粉。我国生产的刚玉材料不但能满足本国市场需求,还大量出口国外。

在我国自主发展刚玉材料的同时,一些先进国家的刚玉生产企业也来我国落户。例如原属美国铝业公司,现属荷兰的安迈铝业投资 1800 万美元在山东建成了一体化板状刚玉生产厂,同时生产煅烧氧化铝和活性氧化铝,以及分散性氧化铝、纯铝酸钙水泥等产品。生产新型的刚玉材料对耐火材料性能改善和施工技术提高起重要作用。2006 年,陕西汉中市一家公司也采用超高温竖窑,成功的生产出含 Al_2O_3 99.2%的板状刚玉,打破了该产品长期靠国外公司垄断供应的局面。

生产刚玉的耐火材料厂家也由过去东北及上海的几家,现在已发展到近百家,而且刚玉耐火材料的质量和品种也在逐年提高。国内不但能生产普通烧结刚玉制品、电熔刚玉制品、特种刚玉耐火制品,还能生产刚玉空心球及其制品、氧化铝耐火纤维、不定形刚玉耐火材料、高纯致密刚玉砖等。以及 Al_2O_3 -C 砖, Sialon 结合刚玉砖、 Si_3N_4 结合刚玉砖、铬刚玉砖、钛刚玉砖、熔铸 AZS 砖、烧结 AZS 砖、刚玉莫来石砖、刚玉尖晶石砖,刚玉碳化硅砖等。刚玉

制品除了成功地被应用于强还原气氛的化肥、乙烯工程气化炉外,还被大面积推广到炭黑反应炉上使用,并取得满意结果。近年来,又先后研制并应用了高强抗剥落高纯刚玉砖,高纯刚玉不烧砖在渣油气化炉和炭黑反应炉的内衬及燃烧室得到应用,获得了良好的效果。刚玉复相耐火制品在冶金、建材、化工、环保等行业的热工设备上使用效果令人满意。从质量和数量上都能满足国内市场需求。

第二章 生产刚玉的原料

众所周知,刚玉的化学成分为 Al_2O_3 。具备耐火原料条件的原始物质在自然界必须有较大的储存量。地壳(岩石圈)86.5%由硅酸盐和铝酸盐组成。在门捷列夫化学元素周期表109种元素中,O,Si,Al,Fe,Ca,Na,K,Mg,H,Ti,Cu和Cl占99.29%,其中O占46.50%,Si占25.70%,Al占7.65%,三元素排在前三位。地壳中的元素极少以单质存在,绝大多数以化合物形态存在, Al_2O_3 在地壳中储量丰富,约占地壳总质量的25%。可见 Al_2O_3 具备做耐火原料的条件,尤其在我国作为赋存 Al_2O_3 的最多物质——铝土矿,储量丰富,为生产刚玉材料提供了原料保证。

第一节 铝 土 矿

到目前为止,生产刚玉主要采用两种原料:一种是用天然铝土矿直接电熔或烧结成棕刚玉、矾土刚玉、亚白刚玉等;另一种是用工业氧化铝电熔或烧结为白刚玉、致密刚玉、板状刚玉、烧结刚玉等。而工业氧化铝95%以上是用铝土矿提取的。可见铝土矿是生产刚玉的重要原料。用明矾石和霞石也能提取氧化铝。

铝土矿亦称高铝矾土或铝矾土,主要矿物是一水铝石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)和三水铝石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)。根据一水铝石的结构不同,又可分为一水硬铝石(或 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 硬水铝石)和一水软铝石(或 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 勃姆石、波美石)。所谓铝土矿不是矿物名称,而是一水硬铝石、一水软铝石和三水铝石的混合物,其主要化学成分是 Al_2O_3 ,一般含量为40%~80%。天然铝土矿化学成分中的杂质变化也很大,除 Al_2O_3 外,还有 SiO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 等,这些化学成分组成了如下的矿物:三水铝石、一水铝石,还有硅线石系矿物(即硅线石、红柱石、蓝晶石,其化学通式为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)、高岭石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、金红石(TiO_2),以及迪开石和含铁矿物等。铝土矿主要有鲕状、豆状、碎屑和隐晶(泥状)构造,还有土状、致密块状构造。有从白色到赭色之间的一切颜色,一般含铁高的呈红色,含铁低的呈灰白色,由于胶结物质不同,颜色变化很大,有时有红褐色斑点。铝土矿的外观特征比较复杂,但也有规律可循。一般相同级别的,具有类似的特征。

我国的铝土矿主要分布在河南、山西、广西、贵州及山东等省区。主要矿物是一水硬铝石与高岭石,其次有一水软铝石、三水铝石、金红石、迪开石和含铁矿物。其特点是含 Al_2O_3 高,含 SiO_2 亦高,含 Fe_2O_3 低,因此 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 较低,大多数为4~7。除广西平果铝土矿外,含 Fe_2O_3 大多数都在5%以下, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 \geq 10$ 的优质铝土矿也较少。对于矿石类型来说,绝大多数为一水硬铝石—高岭石型,俗称高硅低铁—一水硬铝石型铝土矿,或称高铝高硅低铁—一水硬铝石—高岭石型铝土矿。广西平果地区铝土矿可称为高铁—一水硬铝石—高岭石型铝土矿。一水硬铝石和高岭石这两种矿物按不同比例组成了一系列 Al_2O_3 含量不同的铝土矿。仅福建、广东有少量三水铝石型,但 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 都比较低,广西和山东还有相当数量的高硫铝土矿。

国外多为三水铝石型,但欧洲以一水软铝石型居多,希腊为一水硬铝石—水软铝石型。从化学成分看,国外多数铝土矿的 SiO_2 含量较低, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 较高,而 Fe_2O_3 含量一般都较高。国内外铝土矿的矿石类型及化学成分见表 2-1。

表 2-1 国内外铝土矿的矿石类型及化学成分(%)

矿 区	矿石类型	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$
山 东	一水硬铝石-高岭石型	55.00	16.00	2.50	12.00	3.4
河南 1	一水硬铝石-高岭石型	70.79	7.55	3.30	3.12	9.38
2		60.25	7.81	3.60	9.70	7.71
3		62.00	16.04	3.03	2.00	3.87
山西 1	一水硬铝石-高岭石型	65.28	13.90	3.10	1.50	4.73
2		64.70	12.30	3.00	4.40	5.26
广 西	一水硬铝石-高岭石型	57.45	5.92	3.54	19.05	9.7
贵州 1	一水硬铝石-高岭石型	69.10	9.45	3.18	1.61	7.32
2		70.90	7.59	3.76	2.25	9.35
澳大利亚韦珀	三水铝石-一水软铝石型	58.59	4.50~5.00	—	6.00~8.00	>11
澳大利亚戈弗	三水铝石型	51.50	3.00	—	18.40	17.1
几内亚、菲纳里亚	三水铝石型	42.74	0.80	—	25.58	54
牙买加、罗特斯特	三水铝石型	49.57	2.49	—	18.21	23.72
苏里南	三水铝石型	53.35	3.42	—	9.72	15.6
圭亚那	三水铝石型	59.50	2.00	—	5.50	29.8
印度尼西亚	三水铝石型	52.00	5.00	—	13.00	10.4
加 纳	三水铝石型	53~63.00	0.2~3.70	—	8~14.00	>15
美国、阿肯色州	三水铝石型	50.00	13.00	—	5~6.00	3.85
南斯拉夫	一水软铝石型	50.00	4.80	—	19.60	10.4
匈 牙 利	一水软铝石型	50~52.00	6~7.00	—	18~20.00	约 8
法 国	一水软铝石型	55.00	4.00	—	26.00	13.7
希 腊	一水硬铝石-一水软铝石型	56.00	4.60	—	21.00	12.2

Al_2O_3 是铝土矿中的主要成分,其含量愈高愈好,目前生产工业氧化铝要求铝硅比不低于 3.0~3.5。其他氧化物都视为杂质, SiO_2 是碱法生产氧化铝的有害杂质,铝土矿中的 SiO_2 含量高,将使冶炼棕刚玉,或者生产工业氧化铝的生产效率降低,杂质成分增多。铝土矿中含 Fe_2O_3 高,虽然大部分能被除去,但对产品质量具有一定的影响。如果含 TiO_2 高,对产品质量也不利,含 K_2O 和 Na_2O 高,对产品的质量影响更大。

无论是冶炼棕刚玉,还是生产工业氧化铝,对铝土矿的质量都有严格的要求。我国 GB/T3497—1983 对铝土矿按化学成分、用途分级见表 2-2。