

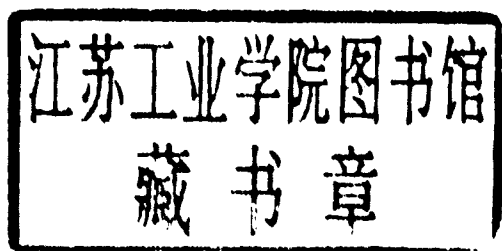
特种陶瓷与 耐火材料

宋慎泰 刘开琪 等著

冶金工业出版社

特种陶瓷与耐火材料

宋慎泰 刘开琪 等著



内 容 简 介

本书从宋慎泰教授(和合作者)的论文中,选出了有关特种陶瓷和耐火材料方面,特别是高级耐火氧化物材料、复合氧化物材料、晶须补强陶瓷等方面的论文 39 篇,其内容涉及材料的制备方法、性能、结构和应用,并相应地探讨了机理。

该书可供冶金、陶瓷、耐火材料等专业技术人员阅读,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

特种陶瓷与耐火材料/宋慎泰等著. —北京:

冶金工业出版社, 2004. 11

ISBN 7-5024-3632-4

I. 特… II. 宋… III. ①特种陶瓷—文集

②耐火材料—文集 IV. ①TQ174.75—53

②TQ175—53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 096408 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 李 心

责任校对 侯 珊 李文彦 责任印制 李玉山

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

2004 年 11 月第 1 版,2004 年 11 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32,12.625 印张;338 千字;394 页;1-1500 册

38.00 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)

序 言

宋慎泰同志是新中国成立后不久选送苏联的科技留学生之一，回国后主要在钢铁研究总院工作了近半个世纪。这是我国经济、技术从微不足道转变到举世瞩目的半个世纪，尤其是钢铁生产从早期的摸索可行工艺、解决有无问题发展到位于今天世界前茅的地位，这些变化都是与耐火材料和特种陶瓷的改进和创新分不开的。慎泰同志在不同时期应国家急需承担了许多研究开发课题和项目，他以最大努力和认真的科学态度做出了出色成果，解决了国家生产建设中面临的一些关键问题，并在共同工作中培养了一批优秀年轻人才。他在20世纪60年代两项用于原子能工业的成果和80年代一项代替铂铑合金做成发热元件用“引线体”均获国家发明奖；“863高技术计划”中的“自补强陶瓷基复合材料”获国家发明专利。

为祝贺慎泰同志七十寿辰和半个世纪来成果累累的研发成就而出版的《特种陶瓷与耐火材料》，汇集了他(和合作者)的代表性文献，这对本专业和相关领域的人员都有宝贵的参考价值。我衷心祝愿他青山不老，再创辉煌。

中国科学院院士
中国工程院院士

刘象华

2004年国庆日

前 言

材料是人类进化史的里程碑,现代文明的重要支柱,发展高新技术的基础和先导。特种陶瓷与耐火材料是无机非金属学科中的两个重要领域。特种陶瓷在高温、机械、化工、电子、通讯、计算机、宇航和医学工程等领域呈现出空前活跃的发展前景。耐火材料应用对象主要是冶金、建材、化工,百余年来,冶金工艺的每一次突破都有赖于新型耐火材料。

本书主要由宋慎泰教授(及其合作者)的部分已发表文章汇编而成。宋慎泰教授从事特种陶瓷与耐火材料工作近50年,他先后负责完成了20多个科研项目。20世纪60年代初,宋教授两项研究为1964年核实验成功及核工业发展做出了贡献,两项成果均于1965年获国家首批发明奖。为此,聂荣臻副总理曾亲临宋教授所在的实验室视察。70年代宋教授顶住“左”的思潮影响和压力,研制的“引线体”获得国家发明奖。80年代他访问日本,与日本教授合作成果受到日方奖励。归国后他负责的“863高技术计划”项目获国家发明专利。他1993年获“冶金军工贡献奖”奖章及“在冶金军工创业和发展中做出突出贡献”的奖励证书。

宋慎泰教授是我的博士研究生导师,他知识渊博,在耐火材料和特种陶瓷界享有很高威望,是国内著名的材料学专家之一。他培养了一批高科技人才,为我国冶金新工艺、新技术的

发展做出了贡献。除科技贡献外,他具有很强的组织领导能力,他所领导的研究室曾连续多年获部级、市级先进单位称号。他仍用“老骥征程千万里,新元美景犹奋蹄”来不断勉励与鞭策自己,是我们中青年科技工作者的楷模。时值宋先生 70 寿辰,谨以此书的出版表示祝贺。

著者对所选部分文章做了少量修改,但由于时间仓促,书中有不妥之处,希望广大读者批评指正。

钢铁研究总院特种陶瓷与耐火材料

研究室主任刘开琪

2004 年 10 月 1 日

目 录

1	晶格常数和高纯度氧化镁烧结的关系	1
2	铬酸锶镧的结构和代铂铈用铬酸锶镧“引线体”	8
3	LaCrO ₃ 基材料的组成和显微结构对电导性的影响	19
4	铬酸钙镧材料导电机理的探讨	33
5	磁流体发电用(La, Ca)(Cr, Al)O ₃ 电极材料的研究	45
6	磁流体发电用材料的现状	51
7	氧化镁部分稳定氧化锆的制备及其某些性能	56
8	ZrO ₂ -MgO 和 ZrO ₂ -MgO-Al ₂ O ₃ 热塑坯体的相变化	64
9	测定金属熔液氧含量用 ZrO ₂ -MgO-Al ₂ O ₃ 材料	71
10	氩气雾化法制备高温合金粉末用陶瓷喷嘴的研究	83
11	纳米陶瓷复合材料	91
12	氧化锆发热元件及超高温电炉的研究	99
13	纤维补强陶瓷基复合材料的现状	109
14	超细原料的制备及 SiC 晶须的合成	116
15	自生长 SiC 晶须补强 Al ₂ O ₃ 复合材料	122
16	陶瓷多孔体	132
17	多孔功能陶瓷的制备方法与应用	136
18	Al ₂ O ₃ -(30vol%)MgO · 1.35Al ₂ O ₃ 复合浆料的流变 特性研究	146
19	凝胶成型 Al ₂ O ₃ -(30vol%)MgO · 1.35Al ₂ O ₃ 泡沫 陶瓷的研制	155
20	O'-Sialon/ZrO ₂ 复合材料氧化界面分形的研究	164
21	连续耐火陶瓷纤维的研究和应用	170
22	特种耐火材料在冶金领域的应用	182

23	冶炼特殊钢用电炉炉顶砖的使用研究·····	195
24	喷射冶金用组装喷枪的研制·····	208
25	降低电炉炼钢用石墨电极消耗的措施·····	218
26	连铸中间包内衬·····	223
27	钢铁工业用特种耐火材料的发展趋势·····	244
28	钢铁冶金工艺新进展及其耐火材料问题·····	256
29	转炉溅渣护炉技术及其在我国的应用·····	267
30	凝胶注模成型制备高纯刚玉-尖晶石耐火材料·····	275
31	钢铁研究总院特种陶瓷与耐火材料研究室的 回顾和展望·····	285
32	$(La_{1-x}Ca_x)CrO_3$ の水熱合成とその特性·····	293
33	$(La_{1-x}Ca_x)CrO_3$ セラミックスのHIP焼結とその 特性·····	307
34	水熱反応を利用する複合酸化物の焼結 に関する研究·····	314
35	SYNTHESIS, PROPERTIES AND APPLICATION OF HIGH CONDUCTIVE $LaCrO_3$ -BASED CERAMIC MATERIALS·····	333
36	A STUDY ON THE PREPARATION AND PROPERTIES OF SELF-REINFORCED Si_3N_4 MATRIX COMPOSITES·····	345
37	FRactal GEOMETRY-A NEW METHOD OF MICROSTRUCTURE RESEARCH ON REFRACTORIES·····	358
38	CURRENT SITUATION AND PROSPECT OF HIGH PERFORMANCE REFRACTORIES FOR IRON AND STEEL INDUSTRY IN CHINA·····	378
39	奋斗·坚持·收获·喜悦·····	392

1 晶格常数和高纯度氧化镁烧结的关系

宋慎泰 雷晋欧 高宣铤 刘纯彦

多快好省地制取高纯度和致密的氧化镁熟料,对于高纯氧化镁制品的生产很有实际意义。资料[1]介绍了 $Mg(OH)_2$ 热分解后的 MgO 具有最大活性,最易烧结,碱性碳酸镁次之。对镁盐的合理预烧温度有许多研究^[1~3],并由 Quirk^[4] 归纳出一个显然过宽的范围(600~1000℃)。Oel^[5] 认为,结晶粉末的烧结决定于其晶粒度和坯体气孔大小的分布。Тресвятский^[6] 等则提出,坯体密度应当不小于材料理论密度的 50%~60%,才有利于烧结。

本工作初步试验结果证明,除碱性碳酸镁较易烧结外,上述其他观点并不能得出一个合理的 MgO 烧结制度。在研究 MgO 烧结时,我们却观察到 MgO 的晶格常数对烧结有决定性的影响。

1 试验方法及结果

结合我国当前的具体条件,我们选择了二级纯碱性碳酸镁(可由 $xMg(OH)_2 \cdot yMgCO_3 \cdot zH_2O$ 表示)为原料,编号为 A、B、C 3 种。原料经灼烧后的杂质分析见表 1,差热曲线及失重曲线参见图 1、图 2。

表 1 原料的杂质分析(%)

编号	分析方法	Fe_2O_3	Fe	Al_2O_3	Al	SiO_2	Si	MnO	MO
A	化学分析	$6 \times 10^{-3} \sim 1.4 \times 10^{-2}$	—	$(5 \sim 8) \times 10^{-3}$	—	$(2 \sim 5) \times 10^{-2}$	—	3.1×10^{-2}	—
	光谱分析	—	$(3 \sim 5) \times 10^{-3}$	—	$6 \times 10^{-3} \sim 1.5 \times 10^{-2}$	—	$(1 \sim 3) \times 10^{-3}$	—	$(1 \sim 8) \times 10^{-3}$
B	化学分析	$6 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$	—	$(4 \sim 9) \times 10^{-3}$	—	$(3 \sim 7) \times 10^{-2}$	—	$(2 \sim 3) \times 10^{-2}$	—
	光谱分析	—	$(4 \sim 6) \times 10^{-3}$	—	$6 \times 10^{-3} \sim 1.5 \times 10^{-2}$	—	$(1 \sim 4) \times 10^{-3}$	—	$(1 \sim 8) \times 10^{-3}$

续表 1

编号	分析方法	Fe ₂ O ₃	Fe	Al ₂ O ₃	Al	SiO ₂	Si	MnO	MO
C	化学分析	$6 \times 10^{-3} \sim 1.4 \times 10^{-1}$	—	$9 \times 10^{-3} \sim 8.1 \times 10^{-2}$	—	$(6 \sim 7) \times 10^{-2}$	—	1×10^{-2}	—
	光谱分析	—	$(4 \sim 8) \times 10^{-3}$	—	$6 \times 10^{-3} \sim 1.5 \times 10^{-2}$	—	$(2 \sim 6) \times 10^{-3}$	—	$< 1 \times 10^{-3}$

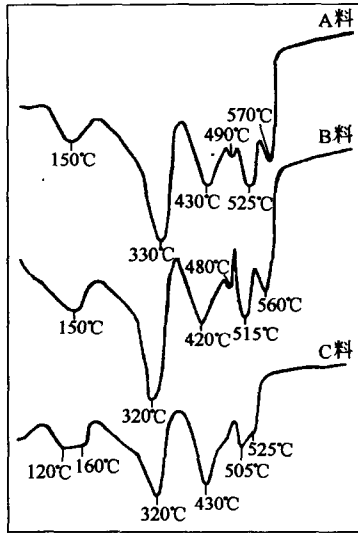
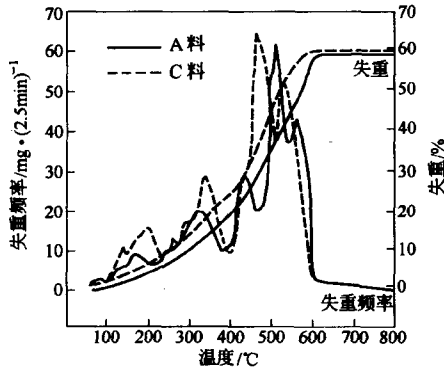


图 1 原料 A、B、C 的差热曲线

图 2 原料 A、B、C 的失重曲线
(B 料与 A 料的曲线几乎重合, 图略)

由表 1 可知,原料经灼烧后的 MgO 含量均大于 99.7%。在图 1 中,120~160℃的吸热峰是为原料中吸附水和部分结晶水的溢出,320~330℃则为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的分解吸热峰,在 420~570℃范围内的许多峰是为 MgCO_3 的连续分解,并形成一系列的中间产物,3种原料约于 600℃均全部分解。曲线证明,原料的热性质是相似的。此外,由失重试验结果(图 2)计算得出:A、B、C 料的 x/y 值依次为 0.68、0.75 和 1.05,显示出化学组分是有一定差异的。

在原料中加入 10%~15% (质量分数) 的蒸馏水,均匀混合后,以 25.0~30.0MPa 的压力压制成直径为 120mm、高约 25mm 的坯体。然后,将坯体分别在各种温度下(600~1200℃)空气中预烧,并在终点温度下保温 2h。冷却后,将坯体粉碎过 0.1mm 筛网,并取样研细用衍射仪鉴定其晶格常数和晶粒度,其结果见图 3。由此表明,3 种原料存在差别,即经过同一温度预烧后,生成 MgO 的晶格常数和晶粒度并不相同。此外,以 A 料为例,将经预烧后的电子显微镜照片示于图 4 及图 5。

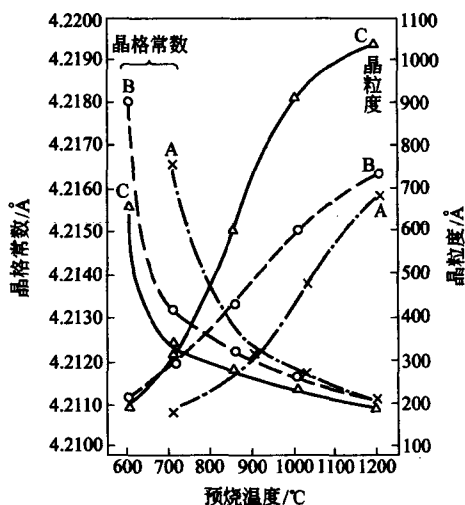


图 3 A、B、C 原料的预烧温度与生成 MgO 的晶格常数和晶粒度的关系
(1Å=0.1nm)

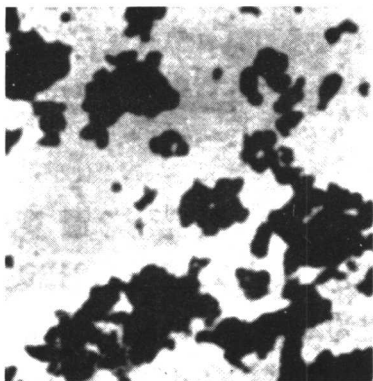


图4 A料经900℃预烧后生成MgO的电子显微镜照片(×10000)

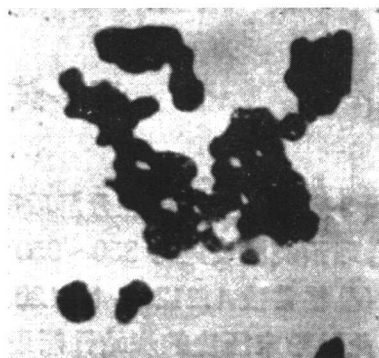


图5 A料经1100℃预烧后生成MgO的电子显微镜照片(×10000)

在热处理后的A、B、C各种粉末中,加入10%~15%的油酸酒精溶液(油酸和酒精的体积比为1:5),混合均匀后,以100MPa的压力压制成直径为30mm、高约15mm的圆柱。成型后,试样的外观和断面均良好。所有试样均经800℃空气中煅烧,以脱去结合剂中的碳。坯体密度最低为1.41g/cm³,最高达1.72g/cm³,一般均大于1.60g/cm³。

试样在具有石墨作感应发热体的国产炼钢用真空感应炉中于1700~1750℃煅烧,升温速度为1500℃/h,并在终点温度下保温半小时,真空度为 10^{-1} ~ 10^{-2} mmHg^①。温度用钨钼热电偶测定之。煅烧后试样的体积收缩波动于46.7%~58.5%,平均晶粒度波动于6~20μm。烧成试样的体积密度和预烧温度的关系如图6所示。达理论密度94%的烧结试样的显微结构如图7所示。熟料的光谱杂质分析结果是(%):Fe(5~8)×10⁻³,Al(1.3~1.5)×10⁻²,Si(5~6)×10⁻³,Mn(1~8)×10⁻³。为试验熟料的抗水化性能,取具有体积密度为3.28g/cm³及3.36g/cm³的两种熟料块,置于盛有BaCl₂饱和水溶液的容器内,试验温度为19~21℃,

① 1mmHg=133.322Pa。

相对湿度 93%~94%。结果表明,存放 7 昼夜后,体积密度为 $3.28\text{g}/\text{cm}^3$ 者增重小于 0.01%,而 $3.36\text{g}/\text{cm}^3$ 者增重为零。

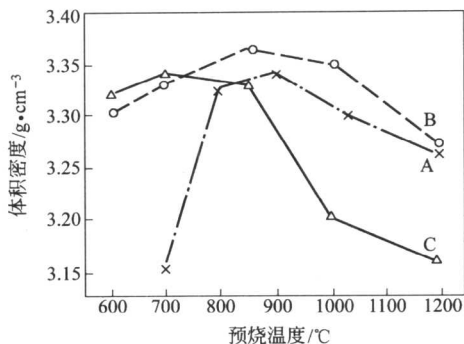


图 6 预烧温度和烧后试样体积密度的关系
A 料—1700°C 烧成; B 料—1750°C 烧成; C 料—1750°C 烧成

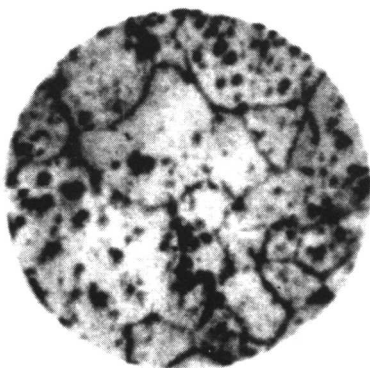


图 7 达理论密度 94% 的烧结试样的显微结构
(20% HCl 腐蚀, 反光 × 200)

2 试验结果的讨论

(1) 由图 3 表明,原料经热分解后所得 MgO 的晶格常数随预烧温度的提高而减小。A 料的合理预烧温度应为 $850\sim 950^\circ\text{C}$ (晶

格常数●相应是 $4.2129 \sim 4.2120 \text{ \AA}$), B 料为 $800 \sim 900^\circ\text{C}$ (晶格常数 $4.2126 \sim 4.2120 \text{ \AA}$), 而 C 料则为 $650 \sim 750^\circ\text{C}$ (晶格常数 $4.2130 \sim 4.2120 \text{ \AA}$), 此时粉末压块的烧结性能最佳(见图 6): A 试样在 1700°C 煅烧后, 体积密度达 3.34 g/cm^3 , B、C 试样在 1750°C 煅烧后分别为 3.36 g/cm^3 和 3.34 g/cm^3 。可见, 如果各原料的化学组分及物理情况有所差异, 即使属于同一类型镁盐, 其合理的预烧温度范围并不相同; 当碱性碳酸镁中的 x/y 值愈高, 即 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的相对含量愈高, 合理预烧温度愈低。而当 3 种料预烧后所得到 MgO 粉末的晶格常数在 $4.2120 \sim 4.2130 \text{ \AA}$ 范围内时, 坯体烧结性都最好。可以认为, 这是由于不同的热处理条件使 MgO 点阵有不同的畸变程度及不同的空位浓度, 并以晶格常数的大小表现出来。在过低的预烧温度下, MgO 可能还保留 MgCO_3 的结构外形, 晶格常数也大, 多显微气孔, 不利于烧结; 过高的预烧温度, 使结晶趋向于完整和壮大(图 5), 晶格常数也小, 活性小, 也不利于烧结; 合适的温度下处理时(如 A 料为 900°C , 见图 4), 可得到形状较规则的细小 MgO 质点, 气孔小, 具有一定活性, 既利于成型, 又利于烧结。此外, 由图 3 可以看出, 随着热处理温度的提高, MgO 晶粒度也有增长的趋势, 但对烧结的影响缺乏明显的规律。

(2) 试验结果表明, 当坯体密度大于 1.52 g/cm^3 (占理论密度的 42.5%) 时, 坯体密度对试样烧结已没有影响, 如结合剂均为 10% 的 B 料 700°C 和 C 料 850°C 预烧的两种坯体密度为 1.52 g/cm^3 和 1.67 g/cm^3 , 但经 1750°C 煅烧后的体积密度均为 3.33 g/cm^3 , 这也证明, 坯体密度对 MgO 的烧结, 不是决定性的。其次, 由图 7 表明, 当试样体积密度达理论密度的 94% 时, 在试样中呈现了大量在晶粒内部的闭口气孔(约 6%), 这与 MgO 的强烈再结晶化及其结晶化学结构有关。这种气孔的排除是一个极缓慢的体积扩散过程。因此, 进一步提高煅烧温度、降低升温速度和延长保

● $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ 。

温时间等措施,都很难使熟料体积密度有明显的提高,而且相应会增加 MgO 的高温挥发,对生产也会不经济。

3 结论

(1) 确定了碱性碳酸镁预烧后所得 MgO 的晶格常数在 4.2120~4.2130Å 范围内时,粉末的烧结性能最好。

(2) 在上述粉末内加入 10%~15% 油酸酒精溶液结合剂,以 100MPa 的压力压成坯体,并在真空感应炉中 1750°C 保温半小时,升温速度 1500°C/h 和真空度 $10^{-1} \sim 10^{-2}$ mmHg 下烧成,可以获得高纯度(大于 99.7%)、体积密度大于 3.34g/cm³ 和抗水化性能良好的 MgO 熟料。整个工艺的其他优点是:操作较简便,制备周期短和损耗少。

参加本工作的还有刘纯彦、庞继芳、王隆平等同志。

本工作于 1964 年 3 月完成。

参 考 文 献

- 1 Тресвятский С. Г., Черепанов А. М.: “Высокоогнеупорные материалы и изделия из окислов”, 1957
- 2 Livey D. T., Wanklyn B. M., Hewitt M., Murray P. Trans, Brit. Cer. Soc., 1957, 56, No. 5
- 3 Тресвятский С. Г.: Огнеупоры, 1960, No. 3
- 4 Quirk J. F.: J. Amer. Cer. Soc., 1959, 42, No. 4
- 5 Oel H. J.: Ber. Deut. Ker. Gesell., 1962, 39, No. 2
- 6 Тресвятский С. Г.: Огнеупоры, 1958, No. 5

本文于 1965 年发表于《北京钢铁研究院论文集》。

2 铬酸锶镧的结构和代铂铑 用铬酸锶镧“引线体”[●]

宋慎泰 潘慧英 冯嘉荣 王 征[●]

(钢铁研究总院)

摘 要 在研究 $(La_{1-x}Sr_x)CrO_3$ 系的基础上,着重探讨了铬酸锶镧($La_{0.84}Sr_{0.16}CrO_3$)的结构。采用 La_2O_3 、 $SrCO_3$ 和 Cr_2O_3 ,在 $1400^\circ C$ 合成以制取试样。 $(La_{1-x}Sr_x)CrO_3$ 的结构属于立方或近似立方晶系,且随 x 值之不同,结构变化有一定规律。 $La_{0.84}Sr_{0.16}CrO_3$ 为四方晶系($a=3.866\text{\AA}$, $c=3.921\text{\AA}$, $c/a=1.014$)。作者首先将这种材料代替贵重的铂铑做成氧化锆质发热元件的“引线体”,元件在氧化介质中的使用温度高达 $2000\sim 2100^\circ C$,并成功地用于各种类型的高温炉。文中还介绍了铬酸锶镧“引线体”的电学等若干物理性质和配制成氧化锆质发热元件的使用特性。

THE STRUCTURE OF $La_{0.84}Sr_{0.16}CrO_3$ AND ITS USE FOR “CONDUCTING LEADS” AS SUBSTITUTION OF Pt-Rh WIRE

Song Shentai Pan Huiying Feng Jiarong Wang Zheng

(Iron and Steel Research Institute, Ministry of Metallurgical Industry)

Abstract On the basis of investigation on the

● 本文曾于1978年11月在中国硅酸盐学会和上海硅酸盐学会联合召开的年会上宣读。

● 参加本工作的还有王玉莲、胡桂香、王寿增等同志。

$(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CrO}_3$ system, the authors had paid attention mainly to study the structure of $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CrO}_3$. The samples used were synthesized from La_2O_3 , SrCO_3 and Cr_2O_3 at 1400°C . It was found that the structures of $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CrO}_3$ belong to the cubic or pseudocubic crystal system. Moreover, the change in structures has definite regularity and depends upon the value of x . The structure of $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CrO}_3$ belongs to the tetragonal system (with $a = 3.866\text{\AA}$, $c = 3.921\text{\AA}$, $c/a = 1.014$). First of all, the authors utilized this material as “conducting leads” for ZrO_2 -based heating elements to substitute the expensive Pt-Rh wire. The working temperature of these elements can reach $2000 \sim 2100^\circ\text{C}$ in oxidizing atmosphere. These elements were successfully used in various kinds of high temperature furnaces. A number of physical properties, such as electrical properties of the “conducting leads” and some features of utilization of ZrO_2 -based heating elements are also described.

1 引言

铬酸锶镧($\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CrO}_3$), 是一种新型的复合氧化物高温材料。在磁流体发电领域中, 它被认为是一种有希望的耐火陶瓷电极, 甚至优于铬酸镧(LaCrO_3)^[1,2]。近几年来, 我们首先将铬酸锶镧代替贵重和稀缺的铂铑做成氧化锆质发热元件的“引线体”, 获得良好效果。这种元件在氧化介质中的使用温度高达 $2000 \sim 2100^\circ\text{C}$, 用 6 支元件装配的高温炉, 炉温在 $1850 \sim 1900^\circ\text{C}$, 曾连续使用 350h 以上; 用 8 支元件装配成检验耐火材料荷重软化温度用的电炉, 其中一台在 $1600 \sim 1780^\circ\text{C}$ 使用达 166 炉, 另一台在 1800°C 使用 100 炉以上。以氧化锆加热器组装的石英光导纤维拉