

美国耐火材料



冶金工业出版社

美国耐火材料

G.B. 罗森伯格 著

储 岩 等 译

冶金工业出版社

内 容 提 要

本书汇集了1973~1976年期间 201 个美国耐火材料专利,按耐火材料性质及用途分为九章:硅质耐火材料、氧化物、碱性耐火材料、耐火纤维、特种耐火材料(碳化物、硼化物和氮化物)、金属浇铸用耐火材料、炉衬材料、耐火水泥及通用耐火材料。

书中内容丰富,以专利形式评述了先进的耐火材料生产技术,既提供了详细的耐火材料技术资料(包括民用和军用),又可作为耐火材料领域美国专利文献的指南。

本书不但对硅酸盐工业(尤其是从事耐火材料、陶瓷和水泥)的科学研究人员、工程技术人员和工人有一定的参考价值,而且对使用耐火材料的民用、军事工业部门的技术人员也有一定参考价值。

美 国 耐 火 材 料

G. B. 罗森伯格 著

储 岩 等 译

·*

冶金工业出版社出版

(北京市街口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

·*

850×1168 1/32 印张 10 5/8 字数 276 千字

1981年11月第一版 1981年11月第一次印刷

印数 00,001~2,900 册

统一书号: 15062·3738 定价 1.35 元

译 者 的 话

本书是根据美国诺伊斯资料公司(Noyes Data Corporation)出版的 G.B.罗森伯格 (Rothenberg) 编著的《耐火材料》(Refractory Materials) 1976年版译出的。

本书收集了1973年至1976年期间公布的 201 个美国耐火材料专利,按耐火材料性质及用途分为九章,其内容丰富,以美国专利形式评述了先进的耐火材料生产技术,既提供了详细的耐火材料技术情报,又可作为耐火材料领域美国专利文献的指南。本书对硅酸盐工业的科学研究人员、工程技术人员和技术工人有一定的参考价值。

本书第一、二章由林育炼译,第五、八、九章由刘景林译,其余各章翻译及全书汇总由储岩承担,并请郑安忠审阅。翻译过程中对原书中的一些印刷错误作了纠正。

由于我们水平有限,译文中错误及不妥处,欢迎批评指正。

译 者

1980年9月

目 录

序言	1
第一章 硅质耐火材料	2
第一节 高硅质耐火材料	2
一、轻质蜂窝状硅质制品	2
二、胶结熔融石英用的水硬性结合剂	3
三、耐玻璃液侵蚀作用的砖	6
四、稀土氧化物-石英陶瓷	8
五、鳞石英结构硅砖	9
第二节 硅酸铝质耐火材料	12
一、堇青石陶瓷涂层	12
二、用膨润土和无机氧化物制造的掩饰涂料	13
三、各向异性的堇青石板	15
四、用红泥制造陶瓷	16
五、用 β -锂辉石制造的陶瓷和玻璃-陶瓷	17
六、用氟化物促进莫来石化	19
七、高纯莫来石	20
第二章 氧化铝、氧化锆和氧化铬耐火材料	23
第一节 高铝质耐火材料	23
一、高铝砖	23
二、硼硅酸铝结合的刚玉	24
三、高纯 β -氧化铝	25
四、表面光滑且电气性能好的氧化铝制品	27
五、正磷酸铬结合剂	27
六、磷酸二铵结合剂	29
七、高铝砖用木质素磺酸盐结合剂	31
八、高密度氧化铝	32
九、耐磨多晶氧化铝制品	34
十、用三水铝矿制造高纯致密氧化铝制品	36

十一、细晶氧化铝陶瓷	38
十二、透明烧结氧化铝	39
十三、提高氧化铝和尖晶石制品强度的方法	40
十四、用高剪力滚压成型法制造氧化铝母材	42
十五、用 Al_2O_3 - Ga_2O_3 粘结高密度氧化铝制品	43
十六、用氧化钇-氧化镁促进透明氧化铝的烧结	44
第二节 氧化锆耐火材料	45
一、烧结氧化锆-硅酸锆异型制品	45
二、熔模精密铸造用锆英石涂料	46
三、高强度氧化锆制品	49
四、韧性 ZrO_2 和 CaO/ZrO_2 低共熔物	50
五、氧化钇稳定的含氧化钍的烧结氧化锆	51
六、提纯电泳沉积法用的氧化铝或氧化锆	53
七、用氧化铬和金红石改进的锆英石砖	55
八、氧化锆喷涂材料	57
九、锆英石-蜡石不烧砖	59
第三节 氧化铝-氧化锆系耐火材料	62
一、 Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 系耐腐蚀耐火材料	62
二、 Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 系熔铸耐火材料	64
三、氧化铝-氧化钇稳定的氧化锆的低共熔物	64
第四节 氧化铝-氧化铬系耐火材料	65
一、铝铬质耐火材料	65
二、磷酸盐结合的高强度铝铬质耐火材料	68
三、莫来石-铬铁矿耐火材料	71
四、陶瓷材料的强化处理	72
第三章 碱性耐火材料	73
第一节 镁质耐火材料	73
一、方镁石耐火材料用醇酸树脂结合剂	73
二、镁质耐火材料用木素磺酸锌结合剂	76
三、氧化钙和磷酸盐结合的碱性耐火材料	76
四、多孔镁砂	78
五、用烧结镁砂制造的烧成方镁石砖	80
六、用高硼镁砂制造的高强度镁砖	83

七、碱性耐火材料用铵盐结合剂	84
八、死烧镁砂	86
九、耐热震的熔铸镁砖	87
十、高纯方镁石	90
十一、用 MgO 、 CaO 和 SiO_2 制造的烧成方镁石砖	93
十二、改进高温强度的镁砖	95
十三、用菱镁矿制造的高密度镁砂	97
第二节 镁钙质耐火材料	98
一、镁砂结合的白云石砖	98
二、再结合镁质白云石砖	101
三、抗水化白云石	104
四、用白云石和水化减缓剂制造的耐火材料	105
第三节 镁铬质耐火材料	106
一、直接结合镁铬砖	106
二、磷酸盐结合的烧成碱性耐火材料	109
三、用活性氧化镁和铬矿一步煅烧制造预反应颗粒	110
四、用方镁石、铬矿和预反应颗粒制造的耐火制品	112
五、熔铸铬质耐火材料	117
六、用分级颗粒配料制造的碱性耐火材料	118
七、镁铬质耐火材料	121
第四章 耐火纤维	124
第一节 碳质纤维	124
一、碳纤维增强的炭素体	124
二、低热膨胀的复合材料	126
三、抗氧化的高强复合材料	128
四、用膨胀性石墨和碳纤维制造的碳化材料	130
五、碳纤维复合材料	132
第二节 铝质纤维	133
一、高强度氧化铝纤维	133
二、用氧化铝溶胶和六亚甲基四胺制造纤维	137
三、多晶 $\alpha-Al_2O_3$ 纤维	139
四、透明的硼酸铝和硼硅酸铝纤维	140
第三节 二氧化硅纤维	143

一、透平壳用隔热材料	142
二、有光泽的浅灰色硅氮烷纤维	145
三、透明的氧化钽纤维	147
第四节 硅酸铝纤维	149
一、陶瓷纤维制造的绝热板	149
二、粘结在 Al_2O_3 上的硅酸铝纤维涂料	151
三、无机纤维用结合剂	153
四、矿物纤维-陶瓷纤维隔热材料	154
第五节 锆质纤维	156
一、氧化锆-二氧化硅纤维	156
二、含锆英石涂层的氧化锆纤维	159
三、Ⅲ-B族金属氧化物稳定的四方晶形氧化锆纤维	160
四、纤维质氧化锆-胶结料复合材料	162
第六节 镍质纤维	164
一、氧化镍纤维	164
第五章 碳化物、硼化物和氮化物	167
第一节 碳化物	167
一、火焰喷涂用流动性好的粉料	167
二、含硼化物的热压碳化硅	169
三、用碳化硼-碳化硅渗透碳化硅	171
四、抑制碳化硼晶粒增长的方法	174
五、金属碳化物在碳中的弥散体系	175
六、钨-钛碳化物溶胶或凝胶	177
七、弥散于二硅化钼中的碳化硼	178
八、 $MgO-SiC$ 质有损耗电介质	179
九、石墨-氧化铝-碳化硅	181
十、致密的Ⅳ-B或Ⅴ-B族元素的一碳化物	182
十一、冷压碳化硼	185
十二、用于高温氢气气氛中的碳化物-氧化物绝热体	187
十三、用高温热解聚苯撑和硅制取的碳化硅	187
第二节 氮化物	189
一、氮化硅-金属氧化物陶瓷	189
二、氮化硅-铝化合物陶瓷	192

三、氮化铝-氮化硼材料	192
四、用硬质材料结合的氮化硼	194
五、氮化硅的制备	195
六、六方晶系氧氮化铝硅	196
七、热压氮化硅	197
八、氮化铝和(或)氮化硅复合材料	197
九、含钇化合物的烧结氮化硅	199
十、高密度氮化硅	200
十一、用甲基丙烯酸丁酯和三氯乙烯结合的氮化硅	201
十二、可以机械加工的含氮化硼的耐火材料	203
十三、用二氧化硅和硼酸保护的氮化硅	204
十四、耐热震氮化硼	205
十五、氮化硼的低压烧结	206
十六、金属氮化物的脱碳	208
十七、氮化物涂料	209
第三节 硼化物	211
一、 TiB_2 -BN- TiH_2 导电舟皿	211
二、 TiB_2 - B_4C -SiC-Si系复合材料	213
三、 Ti , Zr、Hf、Nb和Ta的二硼化物	216
第六章 金属浇铸用耐火材料	218
一、绝热板	218
二、水硬性水泥结合的碳硅质大砖	219
三、铁水搅拌器	220
四、耐侵蚀的金属浇注管	221
五、二氧化硅-氧化铝预制型芯	223
六、铸造造型料用烷基硫酸酯起泡剂	224
七、三羟基联苯在铸造湿型砂中的应用	226
八、铸模和型芯的制造	227
九、石墨-磷酸铝复合材料	228
十、放热防缩剂	230
十一、铬铁矿砂-铬铁矿粉铸模或型芯	232
十二、二氧化硅-氧化铝-氧化锆浇注管	233
十三、熔融结合的蛭石模压成型材料	233

十四、用耐火纤维和碎焦炭或飞灰作填料制造隔热耐火材料	234
十五、乙基纤维素结合的喷射成型料	236
十六、用液体冷却金属铸模快速熔铸耐火材料的方法	239
十七、用于与熔融金属接触的碳化硅-氧化铝制品	239
十八、抗熔融铝侵蚀的保护涂料	241
十九、粘土-石墨浸入式水口	242
二十、绝热材料用玻璃抛光残渣	243
二十一、用酸性骨料和(或)氧化铝骨料加粘土和水泥制造 的绝热浇注料	245
第七章 炉衬材料	249
一、盛钢桶、均热炉和其它工业炉内衬用涂料	249
二、氧化铝-碳化硅-碳散状耐火材料	249
三、方镁石和(或)铬矿捣打料	251
四、电炉炉壁用喷补料	254
五、推进式加热炉用刚玉	255
六、含硅高碳耐火材料	257
七、防止盛钢桶内衬结瘤和清除结瘤的方法	258
八、高炉出铁场用修补料	260
九、可烧结钛酸铝粉末的制备方法	262
十、方镁石-油-石蜡捣打料	263
十一、焦炉修补料	265
十二、膨胀珍珠岩和磷酸铝制造的耐火材料	267
十三、炉衬用散状料	268
十四、半硅质可塑捣打料	269
十五、铁水沟用耐火衬	272
十六、抗熔融有色金属侵蚀的耐火材料	272
十七、预混合抗水化的浇注散状耐火材料	273
十八、炉衬用多孔塞	275
十九、轧钢加热炉用硅酸铝质可塑料	277
二十、半刚性绝热材料	279
二十一、捣打料用润滑油-硬脂酸盐复合结合剂	281
二十二、用含磷化合物浸渍的抗碱类侵蚀的炉衬材料	282
第八章 耐火水泥	285

一、浇注耐火制品	285
二、氯化镁泡沫耐火水泥	287
三、常温硬化耐火材料用氧化镁硬化剂	289
四、硅酸钡耐火水泥	291
五、镁铬质耐火水泥	294
六、石膏耐火水泥	296
七、高铝耐火水泥	298
八、水硬性耐火混凝土	299
九、用铝酸钙水泥、炉渣和磷酸硼配制的耐火混凝土	301
十、加气耐火混凝土	303
十一、铝酸钙-尖晶石水泥	305
第九章 通用耐火材料	307
一、改进荷重软化点的耐火材料	307
二、用泵输送的绝热混凝土	307
三、氧化铀-氧化铍核燃料制品	309
四、树脂-淀粉结合的多孔轻质炭素复合材料	311
五、用铬化合物浸渍的多孔耐火材料	313
六、正电荷溶胶-耐火颗粒泥浆的稳定	314
七、整体无机材料构件	315
八、氢氧化铝-硼酸盐络合物硬化剂	316
九、陶瓷换热器用密封圈	316
十、磷酸铝结合的耐火材料	318
附录 美国专利号索引	322

序 言

本书详细叙述的情报资料是以一九七三年以来公布的有关耐火材料的美国专利为依据的。

本书起双重作用，既提供详细的耐火材料技术资料，又可作为耐火材料领域里美国专利文献的指南。书中（删去了原专利上的法律条文）提供了比较重要的情报资料，对美国专利涉及的耐火材料作了最新的技术评述。

美国专利文献搜集的技术情报资料是世界上数量最多、涉及面最广的。比起其它类型的资料来源，它搜集的工艺资料更实际、更具有工业使用价值。取自专利文献的技术资料是极其可靠和全面的，为了避免因说明不透而被驳回，专利中必然有足够多的资料说明。本书实际上包括了这段时期中在美国公布的所有耐火材料专利，而在收入的专利选择上不帶任何偏见。

专利文献包含有从期刊文献中得不到的大量情报资料，专利文献是工业上有用的基本情报资料的主要来源，这种情报资料却往往被那些主要依赖期刊文献的人们所忽视。诚然，一种新工艺的专利申请和专利获准之间有一段时间间隔，但是可以预料，这段时间间隔是与该新工艺投入工业应用所需时间大致相等，甚至更短。

本书中的许多专利正在工业上使用。不管使用与否，这些专利为技术转让提供了机会。因此，本书还有一个重要目的，就是叙述其技术应用的可能性，为技术研究和开拓有益的领域。本书所述情报资料将为读者在进行这方面的研究打下良好的基础。

书中目录是按主题索引编排的，其它一些索引，如公司名称、发明者、专利号（译文中只有专利号索引，其它略去——译者）索引，都有助于查找本书所述的情报资料。

第一章 硅质耐火材料

第一节 高硅质耐火材料

一、轻质蜂窝状硅质制品

泡沫玻璃制品是不能用作高温隔热材料的。因为大多数玻璃的热膨胀系数相当大，玻璃断面上存在的任何温度梯度都会引起玻璃开裂或龟裂。耐热玻璃的热膨胀系数小，一般是能经受得住高温作用的。然而，熔化和加工耐热玻璃需要在非常高的温度下进行，因此，熔制耐热玻璃时消耗能量很大，而且容易使熔炉耐火材料内衬迅速变质而损坏。

美国专利号3945816，J.D.琼森（Johnson），环境控制制品有限公司（Environ Control Products, Inc.），1976年3月23日^①。

本专利叙述轻质蜂窝状硅质制品的制造方法，此法分几步进行，以玻璃为原料，使玻璃的组分转变为可浸出的独立相，其每一道工序的处理温度都不超过850°C。

此法首先熔制具有可浸出的独立相的玻璃，特别是硼硅酸盐玻璃，接着在高温下泡沫化，使它变成含独立相的轻质蜂窝状玻璃。然后把蜂窝状玻璃放在高温下进行相分离处理，使之变成高硅相和低硅相，在采用硼硅酸盐玻璃的情况下，则形成的是高硼相。低硅相最好以基本连续相存在。

之后，用热水或其他浸出液，如稀无机酸，浸出处理含有独立相的玻璃以除去玻璃中的低硅相，使之变成由二氧化硅组成的蜂窝状制品。蜂窝状结构是由泡沫作用形成的孔隙和低硅相被浸

^① J.D.琼森（Johnson）是专利发明人，环境控制制品有限公司（Environ Control Products, Inc.）是专利权拥有公司，1976年3月23日是专利发表时间。下面各专利都按此形式叙述，不再加注。——译者

出形成的内部连通气孔构成。由此制得的这种蜂窝状耐火材料的密度可为 $0.075 \sim 0.5$ 克/厘米³或高一些，其热膨胀系数非常小。

举例 1

制造蜂窝状耐火材料按下列配料（重量比）：40%SiO₂，50%B₂O₃和10%Na₂O。按一般方法熔化配料形成玻璃，急冷并进一步磨成细粉。继而再向玻璃粉料内加入10%CaCO₃（重量），并混匀。

将上述混有CaCO₃的玻璃粉料装到比粉料体积大得多的不锈钢模型内。然后放入窑内用1.5小时加热到温度达750°C，而后在窑内逐渐冷却。

下一道工序是将上述泡沫玻璃制品在500°C下进行热处理4小时，促使硼酸钠相与二氧化硅相分离。这样制得的多孔材料的平均孔径约为0.6厘米。浸出处理后的多孔材料性脆。

举例 2

配料组成与例1相同，按例1方法制备多孔材料，并将由此制得的多孔材料切成两块，按不同工艺进行相分离处理。其中一块试样在500°C下加热处理8小时，另一块试样在500°C下加热处理约2小时。这两块试样都放到90°C的蒸馏水中进行浸出处理。从外观和性质上看，这两块试样没有明显差别。浸出处理后的每一块试样的孔径都为0.16厘米，质脆，热膨胀系数都为 5.0×10^{-7} 米/米/°C。

二、胶结熔融石英用的水硬性结合剂

美国专利号3824105，J.J.坎佩兰（Capellan），J.C.斯塔茨（Stultz）和J.E.库珀（Cooper），PPG工业有限公司（PPG Industries, Inc），1974年7月16日。

本专利叙述由水硬性铝酸钙水泥和霞石正长岩组成的水硬性结合剂。霞石正长岩在铝酸钙水泥和霞石正长岩的配合料中的含量为5~50%（重量）。霞石正长岩能提高水硬性铝酸钙水泥煅烧后的常温抗折强度。这种结合剂可用来胶结耐火骨料，如熔融石英，按下列配料组成制造耐火材料（重量比）：

熔融石英	60~80%
水硬性铝酸钙水泥	15~38%
霞石正长岩	2~15%

上述配料加9~18%水混合配制成可浇注的耐火材料，浇注和硬化后便得到耐火制品，如煤气炉炉底用的预制块。

霞石正长岩是一种硅铝酸钠和硅铝酸钾含量不同的混合物。它主要是由混有钠长石 ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) 和正长石 (KAlSi_3O_8) 的霞石所组成的火成岩。这种天然岩石不含石英。

举例

煤气炉炉底预制块可按下述方法制造。取675公斤熔融石英颗粒料，其粒度组成（美国标准筛）如下：

粒度	% (重量)
大于2.38毫米 (+8目)	3.0
大于2毫米 (+10目)	7.0
大于1.19毫米 (+16目)	4.0
大于0.84毫米 (+20目)	72.0
大于0.59毫米 (+30目)	95.0
大于0.42毫米 (+40目)	99.0

将其分成两份。其中一份约225公斤，放进球磨机中再进一步研磨180~240分钟，使熔融石英粒度组成（美国标准筛）达到下列范围：

粒度	% (重量)
大于0.42毫米 (+40目)	0.2
大于0.150毫米 (+100目)	3.2
大于0.104毫米 (+140目)	10.8
大于0.089毫米 (+170目)	21.9
大于0.074毫米 (+200目)	32.2
大于0.043毫米 (+325目)	79.6
小于0.043毫米 (-325目)	21.6

把上述两份熔融石英合并在一起，然后混入68公斤霞石正长岩，霞石正长岩的粒度组成（美国标准筛）为：

粒度	% (重量)
大于0.42毫米 (+40目)	0.2
大于0.150毫米 (+100目)	1.9
大于0.104毫米 (+140目)	8.4
大于0.089毫米 (+170目)	21.1
大于0.074毫米 (+200目)	33.3
大于0.043毫米 (+325目)	83.2
小于0.043毫米 (-325目)	16.8

在混合机中混合10分钟，再加入157公斤铝酸钙水泥。铝酸钙水泥与熔融石英和霞石正长岩一起混合约10分钟。由熔融石英和霞石正长岩及铝酸钙水泥配制成的混合料的粒度组成(美国标准筛)为：

粒度	% (重量)
大于2毫米 (+10目)	3.0
大于1.19毫米 (+16目)	17.5
大于0.84毫米 (+20目)	30.0
大于0.59毫米 (+30目)	41.0
大于0.42毫米 (+40目)	48
大于0.150毫米 (+100目)	56.2
大于0.104毫米 (+140目)	64.5
大于0.089毫米 (+170目)	71.5
大于0.074毫米 (+200目)	76.0
大于0.043毫米 (+325目)	95.9
小于0.043毫米 (-325目)	4.5

上述配料(重量比)约含75%熔融石英，17.5%铝酸钙水泥和7.5%霞石正长岩。加入113公斤20°C的水(为干混合料总重量的12.5%)，再继续混合5分钟，使水硬性混合料具有适当的流动性，即用震动流动测定仪测定时，30秒钟流动13厘米。

然后把上述搅拌好的料浇注到木模中，震动成型。木模尺寸为100×150×200厘米，内表面涂脱模润滑油，在模型内安放好

预留炉底孔用的铜制部件。浇注料在模型内室温下凝固 2 小时。

用湿布盖好模子，防止表面过快变干，再继续凝固 24 小时，然后脱模，拆除预制件上的构件，这样便制得了适合煤气炉炉底上使用的耐火预制块。

为了提高预制块的耐磨性和常温抗折强度，在使用之前，要经过焙烧。把预制件放入窑内，以 $10^{\circ}\text{C}/\text{小时}$ 的升温速度从室温加热到约 50°C ，加热速度这样慢的目的是确保预制块完全排除过剩的水分而不产生开裂。然后，可按 $40^{\circ}\text{C}/\text{小时}$ 的升温速度升高到 1150°C ，并在此温度下保温 8 小时。在窑内缓慢冷却至室温。

三、耐玻璃液侵蚀作用的砖

美国专利号 3816163，B.E. 约尔戴斯 (Yoldas)，欧文斯-伊利诺斯有限公司 (Owens-Illinois, Inc.)，1974 年 6 月 11 日。

本专利叙述浸渍结构耐火材料，如耐玻璃液侵蚀作用的砖。这种浸渍结构是通过浸渍和致密化处理而获得的。按此法，普通砖、预制件、致密砖和多孔砖先用聚硅化合物溶液浸渍处理，这种聚硅化合物可以热分解成二氧化硅。浸渍处理后，再加热处理，使无定形二氧化硅沉积在砖中气孔内。

由于二氧化硅的沉积和气孔被填充，因而可有效地使砖致密化和降低气孔率，这样便使玻璃液的浸透作用及其对耐火材料内部结构的破坏作用大大减轻。这种浸渍结构也可以用于制备含有很少晶种的玻璃。最适合作浸渍处理的聚硅化合物是水解和缩合的乙基硅酸盐。

举例 1

水解及部分缩合乙基硅酸盐的制备。取 4 克分子 (832 克) 经过蒸馏的乙基正硅酸盐 (四乙基硅酸盐) 放入反应器内，再加 540 克无水异丙醇，搅拌几分钟，然后往此混合物中加入 7.2 克分子 (130 克) 的水。加水时一般应缓慢，最好是将要加的水分多次连续加入。

一次加水量为 10 毫升，每次加完后，搅拌混合物至澄清；这一步操作要重复进行，直至将所有的水加完为止。接着往此乙基