

美国耐火材料

——专利技术

J.I.达菲 著 储岩等 译



冶金工业出版社

81.55
2.28

美国耐火材料

——专利技术

J.I.达 菲 著
储 岩 等译

冶金工业出版社

本书是根据美国诺伊斯资料公司 (Noyes Data Corporation) 出版的J.I.达菲 (Duffy) 编写的《Refractory Materials—Developments Since 1977》译出的。

书中收集了1977年至1980年期间公布的227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,碳化物、硼化物和氮化物,铝、锆和铬质耐火材料,碱性耐火材料,耐火纤维,炉衬材料,耐火密封料和耐火泥,金属浇注用耐火材料,其它类型耐火材料。内容以专利形式阐述了美国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。

本书可供硅酸盐工业的科学研究人员、工程技术人员、技术工人以及有关高等院校的师生使用。

本书第一、二章由黄梅瑛译,林育炼校;第四、八章由潘尚心译,储岩校;第三、五、六、七、九章由储岩译,袁公权校;最后由储岩汇总定稿。

美国耐火材料

——专利技术

J.I.达菲著

储岩等译

*

冶金工业出版社出版

(北京北海沿大街嵩祝院北巷39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12 1/2 字数323千字

1988年7月第一版 1988年7月第一次印刷

印数00,001~1,900册

ISBN 7-5024-0061-3

TF·16 定价3.65元

目 录

序言	1
第一章 硅质耐火材料	3
第一节 单质硅	3
一、含硅金刚石制品	3
二、熔融硅渗透制品	5
第二节 二氧化硅	7
一、高热传导率硅砖	7
二、硅砂-粘土砖	9
三、硅酸钙建筑材料	10
四、浇注耐火材料	12
五、粘土物料用飞灰膨胀剂	13
六、纸浆废液添加剂	15
七、整体内衬	16
第三节 硅酸盐	19
一、轻质骨料	19
二、防火涂料	22
三、合成硅灰石材料	23
四、硬硅钙石隔热材料	25
五、叶蜡石粘土陶瓷	27
第四节 其它硅质耐火材料	28
一、有机硅化合物	28
第二章 碳化物、硼化物和氮化物	31
第一节 碳化硅	31
一、高强 α -碳化硅	31
二、具有等轴显微结构的 α -碳化硅	33
三、无压烧结碳化硅陶瓷	35
四、用含硼气氛烧结碳化硅陶瓷	37
五、用含铍气氛烧结碳化硅陶瓷	38

六、耐热震碳化硅陶瓷·····	39
七、热压耐热震碳化硅陶瓷·····	41
八、硅基碳化硅复合材料·····	41
九、碳化硅-碳化硼陶瓷·····	44
十、渗透二硅化钼合金的碳化硅陶瓷·····	47
十一、碳化硅陶瓷用有机硅化合物-有机金属化合物 结合剂·····	50
十二、碳化硅陶瓷用有机硅化合物结合剂·····	53
十三、用聚碳硅烷生产的高密度高强度碳化硅陶瓷·····	55
十四、用二氧化硅生产 β -碳化硅陶瓷·····	58
十五、用金属硅粉生产的 β -碳化硅材料·····	59
十六、含硼 β -碳化硅材料·····	60
十七、氧化铝-碳化硅耐火材料·····	62
十八、碳化硅浇注泥浆·····	63
十九、碳化硅陶瓷的喷射成型工艺·····	65
二十、碳化硅半导体·····	67
二十一、反应结合的碳化硅密封环·····	67
二十二、燃料引燃电极材料·····	70
二十三、热交换器用气密性材料·····	73
第二节 碳化硼·····	75
一、多晶烧结碳化硼制品·····	75
二、碳化硼吸热材料·····	76
第三节 碳化钨·····	78
一、用聚偏二氯乙烯生产的碳化钨材料·····	78
二、烧结碳化物废料的回收利用·····	81
第四节 其它碳化物·····	82
一、碳化钽陶瓷·····	82
二、预合金化碳化物添加剂·····	83
三、用氩等离子体生产的碳化物·····	85
第五节 硼化物·····	87

二硼化钛·····	87
第六节 氮化硅·····	88
一、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ 系陶瓷·····	88
二、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系陶瓷·····	88
三、氮化硅陶瓷用锆质添加剂·····	90
四、由无定形-结晶质粉料无压烧结的氮化硅陶瓷·····	91
五、氮化硅陶瓷用镁质和铍质添加剂·····	93
六、氮化硅陶瓷用铍质添加剂·····	96
七、控制 SiO_2/MgO 比例制造致密氮化硅高温结构材料·····	96
八、致密多晶氮化硅陶瓷用硅化镁添加剂·····	97
九、用于使高纯无定形氮化硅转变成结晶的钛质添加剂·····	99
十、氮化硅铁陶瓷·····	101
十一、多孔性反应烧结氮化硅用有机硅化合物添加剂·····	102
十二、氮化硅陶瓷烧成期间预防氧化的工艺·····	103
十三、多孔耐火材料用氮化硅或氮氧化硅涂料·····	104
第七节 氮化硼·····	105
一、纤锌矿型结构氮化硼·····	105
二、多晶氮化硼超硬材料·····	107
三、超纯氮化硼·····	108
四、金属部件接触面用的氮化硼隔离材料·····	110
第八节 其它氮化物·····	111
一、氮化铝用氧化铝涂料·····	111
二、金属氮化物陶瓷用有机硅结合剂·····	112
第九节 铝氧氮化硅·····	114
一、无压烧结高强陶瓷·····	114
二、用氨基硅烷和聚铝环氧乙烷生产的铝氧氮化硅·····	115
三、改性氮化硅用一氧化硅添加剂·····	117

四、用铝氧氮化硅中间体生产的陶瓷材料·····	120
五、生产铝氧氮化硅陶瓷用Ⅲ类B族和铜系添加 剂·····	123
六、金属陶瓷用钼或钨添加剂·····	124
第十节 其它氧氮化合物·····	129
一、氧氮化硅·····	129
二、硅碳铝氧氮化合物·····	130
第十一节 其它材料·····	132
一、TiN-SiC-AlO ₂ 系耐火材料·····	132
二、氮化硅-碳化硅复合材料·····	134
三、金属碳化物-二硼化钛磨料·····	135
四、用各种聚合物生产的陶瓷·····	136
五、复合陶瓷制品·····	138
第三章 铝、锆和铬质耐火材料 ·····	141
第一节 铝质耐火材料·····	141
一、改良铝质耐火混合料·····	141
二、提高耐蚀性的硅酸锌硼玻璃添加剂·····	142
√三、钛酸铝耐火材料·····	142
四、用废催化剂生产的研磨材料·····	143
五、轻质高铝耐火材料·····	146
六、改良耐火可塑料·····	147
七、改良铝质耐火材料·····	150
八、K-氧化铝涂料·····	152
九、碱性β-氧化铝制品·····	156
十、低密度氧化铝催化剂材料·····	157
十一、刚玉晶种的取向·····	161
十二、介电表面涂层·····	163
十三、高导离子陶瓷·····	164
十四、控制气孔率的隔热耐火材料·····	167
十五、硅酸铝隔热材料·····	169

十六、泡沫隔热材料.....	170
十七、陶瓷植入物.....	173
第二节 铬质耐火材料.....	174
一、高炉铁水沟用耐火材料.....	174
二、铬矿石可塑料.....	175
三、不烧铬砖.....	176
四、用氧化铬控制耐火材料的导电率.....	178
五、热喷粉.....	179
六、从工业废液中回收铬.....	180
第三节 锆质耐火材料.....	182
一、氧化钙稳定的氧化锆陶瓷.....	182
二、陶瓷球.....	184
三、多孔陶瓷.....	185
四、用等离子体离解的锆英石和金属氧化物生产的 陶瓷.....	186
五、等离子体离解的锆英石涂料.....	187
第四节 混合耐火材料.....	189
一、铝锆镁磨料.....	189
二、铝锆硅颗粒耐火材料.....	190
三、熔融铝铬耐火材料.....	192
四、铝铬质可塑料.....	193
五、铝铬质耐火材料用二氧化硅添加剂.....	194
六、氧化铝耐火材料用含铬结合剂.....	195
七、纤维增强的 $\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 低共熔物材料.....	197
第四章 碱性耐火材料.....	200
第一节 镁铬质耐火材料.....	200
一、烧成镁铬砖.....	200
二、不烧的化学结合砖.....	201
三、滑板耐火材料.....	201
第二节 镁碳质耐火材料.....	203

一、沥青结合耐火材料用速凝剂·····	203
二、复合不烧碱性耐火砖·····	205
三、热塑性树脂结合剂·····	206
第三节 其它碱性耐火材料·····	208
一、碱性熔铸耐火材料用无机氧化物添加剂·····	208
二、铝酸镁尖晶石结合的耐火材料·····	210
三、镁铝锆质烧成砖·····	211
四、镁橄榄石结合的方镁石·····	212
五、低热膨胀陶瓷·····	215
六、颗粒状镁质耐火材料用 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 三元 化合物添加剂·····	215
七、高频绝缘子·····	216
第五章 耐火纤维 ·····	220
第一节 氧化铝、二氧化硅和氧化铬纤维·····	220
一、具有微晶相的氧化铝-氧化铬-四价金属氧化物 纤维·····	220
二、铝酸钙水泥结合的氧化铝-二氧化硅纤维制品·····	221
三、用聚铝环氧乙烷生产的氧化铝-二氧化硅纤维·····	223
四、用双浸出法生产的抗反玻璃化的二氧化硅纤维·····	227
五、含铬石英玻璃纤维·····	234
六、连续纤维的生产·····	236
七、管式反应器用模制陶瓷纤维·····	240
第二节 碳化物和氮化物纤维·····	241
一、用丙烯腈聚合物生产的金属碳化物纤维·····	241
二、碳化物涂层的多丝碳纤维绳·····	242
三、金属碳化物纤维织物·····	245
四、碳化钽-石墨纤维增强复合材料·····	247
五、用氮化物或碳化物和稀土金属氧化物生产的纤 维复合材料·····	250
六、碳化硅纤维增强的钼基复合材料·····	251

七、碳化硅纤维增强的复合材料	252
八、氮化硼纤维制品	256
第三节 含钛材料	257
一、无定形钛酸钾	257
二、多晶二氧化钛	258
第四节 通用耐火纤维制品	260
一、厚壁隔热制品	260
二、增强的隔热件	263
三、磷质涂料	265
第六章 炉衬材料	267
第一节 炉衬材料	267
一、新型的粘土结合浇注料	267
二、碳化硅-氧化锆材料	269
三、树脂结合剂	270
四、硫酸钡添加剂	272
五、合成镁质白云石烧结块	273
六、磷酸盐结合的含碳铝质耐火材料	274
七、推钢式加热炉炉衬材料	276
第二节 补炉材料	278
一、硅镁质喷补料	278
二、含糖酸钠- MgSO_4 - B_2O_3 的耐火材料	280
三、含硼砂的硅质耐火材料	280
四、含沥青和液态油的耐火材料	281
五、发热耐火材料	282
第三节 其它炉衬材料	283
第七章 耐火密封料和耐火泥	286
第一节 耐火泥和耐火混凝土	286
一、镁砂-磷酸盐-聚磷酸盐结合料	286
二、钇质或铜系混凝土	287
三、莫来石、陶瓷纤维和氧化铝粘结料	288

四、氧化铝-二氧化硅-氟石浇注混凝土·····	290
五、可成型的隔热材料·····	291
六、铝酸钙质水硬性结合剂·····	293
七、水硬性混凝土·····	294
八、高炉出铁口用炮泥·····	295
第二节 密封材料·····	299
一、旋转密封材料·····	299
二、磷酸铝-二氧化硅密封材料·····	301
三、金属铸锭用封填材料·····	303
四、泡沫密封胶泥·····	305
五、水口引流料·····	307
六、堵缝料·····	308
第八章 金属浇铸用耐火材料·····	310
第一节 超级合金浇铸用耐火材料·····	310
✓ 一、氧化钇-氧化铝质型芯材料·····	310
✓ 二、铝酸镁-氧化铝或氧化铜-氧化铝质型芯材料·····	312
✓ 三、掺入氧化镁的氧化铝型芯材料·····	313
✓ 四、钠、钙、锶或钡的氧化铝质型芯材料·····	314
五、短效充填材料·····	315
六、铝质原浆混合料·····	317
七、型砂坯用锂或镁盐添加剂·····	320
第二节 其它金属浇铸用耐火材料·····	321
一、球状耐火颗粒与二氧化硅陶瓷型芯·····	321
二、乙烯基醋酸盐树脂结合剂·····	322
三、叶蜡石熔模材料·····	324
四、连续铸钢用熔剂粉·····	326
五、糖化物、乙二醛和碱金属卤化物混合结合剂·····	327
六、模型和型芯涂浆添加剂·····	328
七、金属锭模防护涂料·····	330
八、铜模内衬·····	332

九、一次性模型成型技术	334
十、压模铸造机用泵	335
第九章 其它类型耐火材料	338
第一节 石墨	338
一、高强度柔性石墨薄膜	338
二、膨胀石墨-氧化石墨复合材料	339
三、滑动隔板砖	341
四、压缩性得到改进的石墨材料	343
五、真空炉用石墨加热元件	344
六、电导垫片	345
第二节 钇和钪质耐火材料	346
一、氧化钇-氧化钪耐火材料	346
二、氧化钪-氧化钇陶瓷	347
三、钪钇电极	348
四、氟化物添加剂	350
第三节 其它耐火材料	350
一、不烧制品的硬化工艺	350
二、耐剥落的致密结构耐火材料	352
三、硫和飞灰材料	353
四、钠皂土添加剂	354
五、用氟化物废料改进粘土砖	355
六、用有机硅酸盐和醚化的水合金属氧化物的水解 产物作结合剂的耐火制品	356
七、高导能干磨的复合陶瓷粉	359
八、泥土用热稳定剂	360
九、非线性导电陶瓷制品	361
十、晶体羟基磷灰石和白磷钙矿骨质移植物	363
十一、催化转换器用耐热蜂窝状陶瓷结构件	364
十二、吸气器和吸气剂	366
十三、热电偶套管	371

十四、下侧焊接用垫板.....	373
十五、新型表壳材料.....	375
十六、路面凹坑修补材料.....	377
附录 美国专利号索引.....	378

序 言

本书详细叙述的情报资料是以一九七七年一月以来公布的有关耐火材料方面的美国专利为依据的，包括了我们于一九七六年出版的《Refractory Materials》^①以后的所有新发展的耐火材料。

本书是一部资料性出版物，所提供的情报取自美国专利文献，同样也可以从美国专利文献中查到。因此，本书起双重作用，既提供详细的技术资料，又可作为耐火材料领域里应用美国专利文献的指南。书中删去了原专利中的法律条文，通过叙述所有的重要技术资料以评述耐火材料工业的新的进步和发展方向。

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。比起任何其它类型的资料来源，它搜集的工艺资料更适时、更实际、更具有工业使用价值。取自专利的技术资料是极可靠而全面的，为了避免因说明不透而被驳回，专利中必然有充分的资料说明。本书实际上包括了这段时期美国公布的所有耐火材料专利，而在选编专利时不带任何偏见。

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，就是叙述在各种技术中应用这些专利的可能性，从而为技术的研究和

^①该书已译成中文，于一九八一年由冶金工业出版社出版，书名改为《美国耐火材料》（统一书号：15062·3738）。——译注

发展开拓有益的领域。本书所述的情报资料将为读者在开始进行这方面的研究工作之前打下良好的基础。

书中目录是按主题索引编排的，为了便于查找本书所述的情报资料，书末还附有其它索引，如公司名称、发明者、专利号索引（译文中只保留专利号索引，其它均略去了——译者）。

第一章 硅质耐火材料

第一节 单 质 硅

一、含硅金刚石制品

美国专利号4167399, M.李(Lee)、L.E.萨拉(Szala)和R.C.德夫里斯(Devries), 通用电气公司(General Electric Company), 1979年9月11日^①。

本专利叙述在远低于金刚石稳定区要求的压力下制备多晶金刚石制品的工艺。该工艺包括热压工序, 分下列各步工序。

(1) 用传递压力的粉末介质对模腔进行加压。此种粉末介质传递施加的压力时, 压力几乎不降, 热压期间基本上保持不烧结;

(2) 向模腔中放入一定数量的硅和金刚石晶体, 两者相互接触;

(3) 另用一定数量的传递压力的粉末介质填满模腔并覆盖住加入的物料, 使传递压力的粉末介质包封模腔;

(4) 通过粉末介质向模腔及其加入物料施加足够大的等静压, 使模腔及其加入物料的外形达到基本上稳定, 基本上形成由粉末包封模腔及其加入物料的均匀的定型等静压系统, 其中金刚石晶体的密度应比最终金刚石晶体压制坯件的密度高65% (体积), 使用的硅量应足以填满金刚石晶体压制坯件的孔隙;

(5) 向模腔及其加入物料的等静压系统提供一种在热压期间对金刚石晶体和硅无显著有害影响的气氛;

(6) 对上面形成的等静压系统进行热压, 使硅变成流态,

^①M.李(Lee)、L.E.萨拉(Szala)和R.C.德夫里斯(Devries)是专利发明人, 通用电气公司(General Electric Company)是专利权拥有公司, 1979年9月11日是专利发表日期。下面各专利都按此形式叙述, 不再一一加注。——译者

并渗入金刚石晶体压制坯件的孔隙中。热压温度范围为从硅变成流态的温度到约1600°C，热压压力应足以使流态硅渗入金刚石晶体压制坯件的孔隙。热压使不到5%（体积）的金刚石晶体转变成非金刚石单质碳，渗入的硅包封金刚石晶体压制坯件的表面，并与金刚石表面或非金刚石单质碳反应，在金刚石晶体表面上生成碳化硅；

（7）冷却期间，以足够的压力维持上面热态等静压系统，确保外形尺寸基本上稳定；

（8）取出多晶金刚石成品。制品中金刚石晶体通过含硅原子介质（由碳化硅和硅组成）结合在一起。金刚石晶体含量从至少为整个多晶金刚石制品的65%（体积）到约小于80%（体积）。制品基本上无气孔，没有非金刚石单质碳物相，其量用X-衍射分析都测不到。

美国专利号4168957，1979年9月25日；4124401，1978年11月7日。两专利都由M.李、L.E.萨拉和R.C.德夫里斯发明，均属通用电气公司。

两专利类似于4167399，只是用固态共晶富硅合金代替硅。

共晶富硅合金是由硅和从下列金属中选取的一种金属组成的：钴、铬、铁、钎、锰、钼、铌、镍、钽、铂、铯、铈、钕、钽、钼、铀、钒、钨、钇、锆及其混合物。

共晶富硅合金在室温下是固态，硅的原子百分数含量大于50%，通常硅原子百分数最高为99.5%，这主要取决于合金化金属对最终富硅合金的具体影响。

固态富硅合金原料与渗透进入的富硅合金成分可以相同，也可以不相同。如果所有的固态富硅合金原料在热压温度下变成流态，那么它将与渗透进入的富硅合金具有相同成分，但是，如果富硅合金原料，即亚共晶的或过共晶的，在热压温度下只有部分变成流态，那么合金原料与以流态渗透进入的富硅合金的成分不相同，在这种情况下，渗透进入的富硅合金将比亚共晶合金原料含有更多的硅，但要比过共晶富硅合金原料中的少。