

〔苏联〕С.Г.特列斯维亚茨基 А.М.切列帕诺夫 著

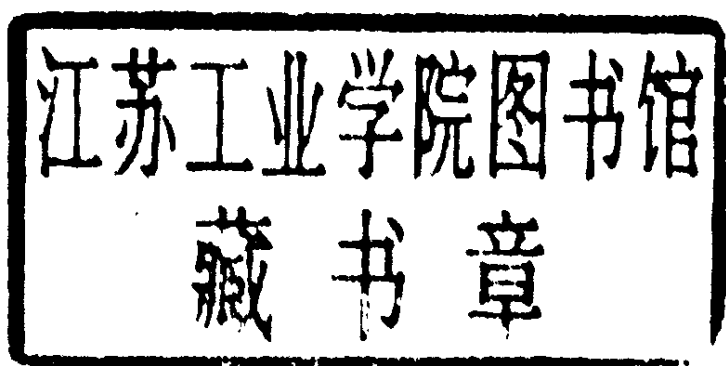
# 高级耐火氧化物材料

中国工业出版社

# 高级耐火氧化物材料

[苏联] C.Г.特列斯維亞茨基 A.M.切列帕諾夫 著

顾民生 宋慎泰 译



中国工业出版社

本书综述了高级耐火氧化物材料的制造和应用，对于氧化铝、二价金属的氧化物、二氧化锆、铜系和钨系氧化物、尖晶石类矿物和氧化物的混合物等的制品进行了分类，探讨了这类制品制造工艺过程的主要阶段。

本书还阐述了上述氧化物制品的性质，指出了它们的应用范围。

本书供耐火材料工业、冶金工业和高温技术部门的工程技术人员和科学研究人员参考。

С. Г. Тресвятский, А. М. Черепанов  
ВЫСОКООГНЕУПОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ  
И ИЗДЕЛИЯ ИЗ ОКИСЛОВ  
МЕТАЛЛУРГИЗДАТ  
МОСКВА-1957

\* \* \*

高级耐火氧化物材料  
顧民生 宋慎泰 译

\*

冶金工业部科学技术情报产品标准研究所书刊编辑室编辑

(北京灯市口71号)

中国工业出版社出版 (北京佟麟阁路丙10号)

北京市书刊出版业营业许可证出字第110号

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

\*

开本 850 × 1168 1/32 · 印张 10 1/2 · 字数 252,000

## 譯者前言

目前，在高級耐火氧化物制品中，研究和用得最广泛的有下列几种： $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{BeO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ThO}_2$ 、 $\text{UO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 。这些氧化物具有突出的物理和化学性能，例如：极高的熔点、优良的高温力学性能和电絕緣性能、較好的抗热震性以及抵抗在真空下金属和腐蝕性气体作用的特別良好的化学稳定性。因此，近年来高級耐火氧化物制品在航空、无綫电、电子学、原子能及有色冶金等領域內获得了空前的发展。在有关文献上发表的論文的比重真是与日俱增，但作为綜合各方面資料加以去蕪存精，整理分类，系統地介紹上述氧化物的制造工艺、性质和应用的著作殊不多見。本书首先概述了有关高級耐火氧化物的一般概念，并按氧化物化学性质分类，着重介紹了制品的制造工艺以及制品的性质及其在冶金領域中的应用，頗有实用价值，有其独到之处。

惜乎本书出版時間較早。自1957年以来，高級耐火氧化物無論在制造工艺以及应用領域等方面均有很大程度的进展，例如靜水压成型方法的普遍采用，火焰熔融噴涂成型技术的掌握，利用塑料成型原理发展了注射成型法，泥浆浇注 $\text{CaO}$ 制品已获成功， $\text{CaO}$ 等制品已成功地用来冶炼高純度核子金属， $\text{BeO}$ 陶瓷用作印刷綫路底盘，所謂“金属改良氧化物”的問世等。为此，譯者对原著中个别陈旧內容加以删节，并适当补充一部份近年来发表的有关文献；为了保持原著面貌，补充材料用小号字体排出，穿插在相应的章节內。同时考虑到，本书还缺乏介紹氧化物在应用中通常可能发生的物理化学变化以及作为选择这些材料的热力学数据和計算，譯者从“高温物理化学测量”(“Physicochemical Measurements at High Temperatures”，J.O'M. Bockris, J.L. White, J.D. Mackenzie)一书中“耐火材料的稳定性”一章內选譯其中氧化物的部分以及該书的附录V，編为第七章，并增編了6个附录，以弥补本书之不足。本书涉及的科学領域极为广泛，但限于譯者水平，謬誤之处实屬难免，希讀者不吝指正。

本书在翻譯过程中曾得到徐忠本同志的贊助，并承校閱全书，謹此致謝。

# 目 录

## 译者前言

<b>第一章 高级耐火氧化物制品的一般概念</b> .....	1
1. 高级耐火氧化物制品的分类.....	1
2. 高级耐火氧化物制品制造工艺过程的基本程序.....	2
3. 高级耐火氧化物制品的性能概述.....	34
4. 高级耐火氧化物制品的使用.....	52
参考文献.....	57
<b>第二章 氧化铝高级耐火制品</b> .....	61
1. 氧化铝的制取和性质.....	61
2. 氧化铝制品的制造工艺.....	81
3. 氧化铝制品的用途.....	95
参考文献.....	100
<b>第三章 二价金属氧化物的高级耐火制品</b> .....	102
1. 氧化铍制品.....	102
2. 氧化镁制品.....	122
3. 氧化钙制品.....	146
参考文献.....	164
<b>第四章 以二氧化锆为基础的高级耐火材料</b> .....	167
1. 二氧化锆制品.....	167
2. 锆石制品.....	203
参考文献.....	210
<b>第五章 铜系和钨系氧化物的高级耐火制品</b> .....	212
1. 铜系氧化物制品.....	212
2. 钨系氧化物制品.....	240
参考文献.....	246
<b>第六章 尖晶石类矿物以及复合氧化物高级耐火材料</b> .....	248

1. 高級耐火尖晶石类矿物的一般特征·····	248
2. 鎂尖晶石制品·····	253
3. 复合氧化物制品·····	256
参考文献·····	262
<b>第七章 耐火氧化物的稳定性</b> ·····	<b>263</b>
1. 不同气氛下的稳定性·····	265
2. 在真空中的稳定性·····	268
3. 氧化物对碳的稳定性·····	273
4. 氧化物对液态金属、熔融盐类和熔渣的稳定性·····	274
5. 表面能·····	278
6. 相平衡和复合氧化物·····	280
7. 高温系統热力学計算·····	281
参考文献·····	285
附录1. 高級耐火氧化物及其制品的某些性能·····	290—293
附录2. 氧化物的热力学和物理性能·····	294—302
附录3. 气态原子的热力学数据·····	303—309
附录4. 某些普通气态分子的热力学数据·····	310—312
附录5. 凝聚元素的热力学数据·····	313—317
附录6. 凝聚二元氧化物的热力学数据·····	318—324
附录7. 凝聚三元氧化物的热力学数据·····	325—327
附录8. 凝聚碳化物、氮氧化物、氮化物和硫化物的 热力学数据·····	328—330

# 第一章

## 高級耐火氧化物制品的一般概念

### 1. 高級耐火氧化物制品的分类

凡經受 $1750^{\circ}\text{C}$ 以上長時間加熱而不熔融的制品，稱做高級耐火制品。

高級耐火制品，既可以用不經任何化學處理的天然原料而制得，也可以用天然原料經化學處理所得的產物而制得。

在本書中研究用足夠純的原料製成高級耐火制品的工藝和性能，但不研究由一般自然界里所遇到的原料（菱鎂礦、白云石、鎂橄欖石、鉻鐵礦等）制成的高級耐火制品的製造工藝。這些制品的性質及其製造工藝已由弗列別爾格和巴布斯在1941年所著的書中作了闡述〔1〕。

高級耐火純氧化物制品按其化學組成來分類是最合理的，可分為如下幾組：

1. 氧化鋁制品及其他三價氧化物制品；
2. 二價金屬氧化物制品；在此組中包括鋁、鎂和鈣的氧化物制品；
3. 以二氧化鋯為主的制品；其中包括穩定二氧化鋯、硅酸鋯（鋯英石）及其他二價金屬鋯酸鹽的制品；
4. 鈾系和釷系及其他稀有金屬氧化物制品，此組中包括鈾、釷、鈾等氧化物制品；
5. 尖晶石類及氧化物混合物類的制品；在此組中包括鎂尖晶石制品以及氧化物的混合物制品〔2〕。

高級耐火純氧化物制品也可按其應用範圍來分類：

1. 供砌築窯爐及其他高溫設備用的制品。對於此組高級耐

火制品，可以根据其使用条件提出不同的要求。这些制品的热稳定性在任何情况下均应是高的，在工作温度下不应有残余收缩。它不应与窑炉中存在的气相、液相和固相物质起作用。在许多场合下且应具有高的致密度和低的透气度。此外，在工作温度下制品在动与静的荷重下不发生变形，也是很重要的。

2. 供制造或精炼金属用的坩埚制品。对于该组制品，重要的是应具有高的热稳定性，高的致密度，而特别是对熔融金属和熔渣腐蚀的高稳定性（高的抗金属和抗渣性）。

3. 供制造现代机器及发动机（如气轮机和喷气航空发动机）的零件用的高级耐火制品〔2〕。

对于此组制品，除了高的热稳定性和高的抗气流腐蚀性外，重要的是在工作温度下高的机械强度、抗蠕变性和长时间承受住较大动荷重的性能。

4. 在高温热核反应堆中作为减速剂和发热元件的制品。对此组制品，重要的是具有特殊的热核性能，例如中子吸收截面〔2〕。

因为不同元素的中子吸收截面变动于广泛的范围，例如铍达0.009靶，硼达700靶，而镉为2500靶，应具有小的中子吸收截面的高级耐火制品，不得含有中子吸收截面大的元素杂质〔2〕。

有一组特别的氧化物制品，严格地说，不能算是高级耐火制品，因为其在低温下使用，是作为金属机械加工用切削工具的氧化铝陶瓷制品。此组制品，可以称为《矿物陶瓷》〔3〕或微晶刚玉〔4〕。

这些制品的制造工艺，原则上类似于氧化铝高级耐火制品的制造工艺。对于此组制品，硬度和在静与动荷重下高的机械强度乃是主要指标。

## 2. 高级耐火氧化物制品制造工艺过程的基本程序

制造高级耐火氧化物制品用的原料、其初步加工与泥料的制备方法

制造氧化铝制品用的原料一般是工业氧化铝。苏联工业生产



的工业氧化铝，根据TY MLIM953-41有五种牌号。

工业氧化铝的组成列表1。

氧化铝主要用化学方法处理铝矾土而制得的。此法得到的产品主要是由 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 组成。

工业氧化铝的组成

表 1

成 份	含 量, %				
	Г0	Г1	Г2	Г3	Г4
氧化铝.....	$\geq 98.29$	$\geq 98.16$	$\geq 97.60$	$\geq 97.34$	$\geq 92.0$
二氧化硅.....	$\leq 0.08$	$\leq 0.2$	$\leq 0.25$	$\leq 0.4$	$\leq 5.0$
氧化铁.....	$\leq 0.03$	$\leq 0.04$	$\leq 0.05$	$\leq 0.06$	$\leq 1.0$
氧化钠.....	$\leq 0.6$	$\leq 0.6$	$\leq 0.7$	$\leq 0.7$	$\leq 0.7$
灼烧减量.....	$\leq 1.0$		$\leq 1.5$		$\leq 2$

苏联工业，按TY MXП2063-49，也生产牌号为《纯》和《分析纯》的氧化铝〔5〕。

此外，纯氧化铝也可以由一些铝盐热分解而制得，这种铝盐是指根据ГОСТ3753-47生产的《纯》和《分析纯》的水溶性硝酸铝盐或根据ГОСТ4238-48生产的《化学纯》与《分析纯》的铝氨矾。

制造氧化镁制品用的原料可以是纯菱镁矿，也可以是菱镁矿或在自然界遇到的含氧化镁的其他原料（白云石、海水等）经化学处理所得的产物。

制造中等纯度的氧化镁制品，可以采用灼烧所谓的《白苦土》而得的产物，按OCT15/1466，白苦土具有下列组成（%）：

氧化镁.....	40—45
氧化钙，不大于.....	0.5
三价氧化物（ $\text{R}_2\text{O}_3$ ），不大于.....	0.3
折算为 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 的结合态硫酸，不大于.....	0.3
氟，不大于.....	0.01
水份，不大于.....	2.5
不溶于盐酸的残渣，不大于.....	0.1

产品应为细颗粒，并完全通过0.15毫米筛孔。

制造更純的和高质量的制品时，采用按ГОСТ4526-48出品的氧化鎂（煨苦土）作为原料。根据上述ГОСТ生产出两种牌号氧化鎂：《分析純》和《純》。

杂质的允許含量列于表2。

按ГОСТ4526-43出品的氧化鎂中杂质含量

表2

氧化鎂 牌 号	杂质的最大允許含量，%								
	不溶于HCl中的残渣	H <sub>2</sub> O中的可溶物	氯化物(Cl <sup>-1</sup> )	硫酸盐(SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> )	用NH <sub>4</sub> OH沉出的SiO <sub>2</sub>	鉄(Fe)	重金屬	鋇(Ba)	灼烧減量
分析純.....	0.03	0.5	0.02	0.02	0.05	0.005	0.005	0.003	10
純.....	0.1	0.75	0.02	0.20	0.10	0.010	0.010	0.005	10

此外，极純的氧化鎂可以用一些鎂盐热分解而制得。

正如庫柯列夫及其同事所指出〔6〕，特別細顆粒和易燒結的氧化鎂可由碱式碳酸鎂热分解而制得。碱式碳酸鎂的組成爲3MgCO<sub>3</sub>·Mg(OH)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O，是按ГОСТ6419-52中的《碱式碳酸鎂》牌号而生产的。

易燒結氧化鎂是在氢氧化鎂分解时制得的，而不易燒結的氧化鎂是由含水氯化鎂及硝酸鎂热分解而制得的〔7〕。

制造氧化鈣制品，既可以用天然原料，也可以用化学处理后的原料。

工业純的氧化鈣可借天然白堊在1100—1200°C下热分解而得。根据ГОСТ1498-42，工业生产的块状白堊有三个品种：A、B和B。主要組份的含量和杂质的最大允許含量列于表3。

更純的氧化鈣可以在1100—1200°下灼烧所謂化学白堊而得；化学白堊是用碳酸飽和的石灰乳經過滤和干燥而得。按ГОСТ НКТП-523，在化学白堊中，鈣和鎂碳酸盐总量不少于98.5%，不溶于盐酸的残渣不大于0.3%，鋁和鉄氧化物总量不大于0.35%和結晶二氧化硅杂质不大于0.01%。产品的水份不应大于1.0%，而在用抹刀擦拭时应完全通过0.15毫米篩孔。

完全純的氧化鈣可以用按ГОСТ4530-48工业出品的《分析

块状白堊中主要組份的含量和杂质的最大允許含量 表 3  
(ГОСТ1498-42)

成份名称	含量, %		
	A	B	B
鈣和鎂的碳酸盐总和	98	不小于 95	90
盐酸不溶物	1	不 大 于 2	5
氧化鉄	不 大 于 0.2	沒 有 規 定	
块状产物的水份	12	不 大 于 12	12

純》和《純》牌号的碳酸鈣在 1000—1100° 溫度下灼烧而得。在該碳酸鈣中杂质的允許含量列于表 4。

碳酸鈣中杂质的允許含量 (ГОСТ4530-48) 表 4

杂 质	不同牌号中的含量, %	
	《分析純》	《純》
盐酸不溶物.....	0.01	0.03
氯化鈣 (Cl-1) .....	0.002	0.01
硫酸盐 (SO <sub>4</sub> -2) .....	0.01	0.05
硫化氢組重金属 (Pb) .....	0.002	0.01
碱金属 (硫酸盐) .....	0.05	沒有規定

制造氧化鈣制品也可以应用根据技术条件 TY MXII2662-51 工业出品的《分析純》和《純》牌号的氧化鈣。

氧化鋁可以由氢氧化鋁、硫酸鋁或硝酸鋁灼烧而得〔8〕。这些盐类本身可以用天然矿物綠柱石經热化学和水解化学处理而得。为了使硫酸鋁分解,可于 1000—1100° 灼烧,結果得到工业氧化鋁,一般含有不超过 0.1% (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ; 0.08% CaO 和 0.2% SiO<sub>2</sub>。

更純的材料可以由《分析純》和《純》牌号的硝酸鋁和硫酸

铍灼烧而得。工业生产的有硝酸铍（按 BTY MXII 3330-52）和硫酸铍（按 BTY MXII 3306-52）。

梅也尔松及其同事曾叙述特别高纯度的氧化铍的制取方法〔109〕。

这个方法的实质在于，用冰醋酸处理刚沉淀出的工业氢氧化铍。将得到的组成为  $\text{BeO} \cdot \text{Be}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6$  的碱式醋酸铍放在连续作用的器皿中，于  $360-400^\circ$  蒸馏。在两次蒸馏之后，使除去杂质的碱式醋酸铍在  $600-700^\circ$  分解，形成细颗粒氧化物。用醋酸盐法得到的氧化铍能满足核子反应堆所用的制品的纯度要求。这种氧化铍含有  $0.001-0.003\% \text{Fe}$ ； $0.003-0.007\% \text{Al}$ ； $0.010-0.020\% \text{Si}$ ；小于  $0.0003\% \text{Mn}$ ；小于  $0.002\% \text{Ni}$  和  $1 \cdot 10^{-4}\% \text{B}$ （以 Be 含量计算）。

二氧化锆在自然界中常见于斜锆矿及矿物锆石之内。

相当纯的二氧化锆可以由含锆矿石经热化学和水解化学处理而得。这样处理的结果，一般或者生成氢氧化锆  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ，或者生成氧锆硫酸  $\text{H}_2[\text{ZrO} \cdot \text{SO}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，或者生成氧氯化锆的结晶水化物  $\text{ZrO} \cdot \text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。所有这些产物在  $800^\circ\text{C}$  灼烧，便分解生成二氧化锆，其纯度决定于原来盐类的纯度。

同时最大纯度的  $\text{ZrO}_2$  可用氧锆硫酸制得〔8〕，因为该产物可溶于水，并且往其水溶液中加入浓硫酸时可以不断沉淀析出，以达提纯目的。但是，必须指出，在用一般提纯方法时，往往不能将锆同杂质钪分离开来。在许多情况下，杂质钪是不希望有的。萨任叙述过除去钪而提纯二氧化锆的方法〔110〕。

纯二氧化钍  $\text{ThO}_2$ ，可由含钍矿物经热化学和水解化学处理而制得。这种处理的结果，可得到氢氧化钍或草酸钍，在近  $700^\circ\text{C}$  温度下灼烧草酸盐和氢氧化物时，即得二氧化钍。

制造复杂成份的高级耐火氧化物制品（如尖晶石）时，所用的原料是具有必要纯度的不同氧化物，用这些氧化物可以合成所需的化合物。

制造高级耐火氧化物制品，可以应用各种方法（用悬浮液在

石膏模中浇注，用可塑泥料由压模挤出，用半干泥料在金属模中压型等）。

通常，用以制造这种或那种高级耐火制品的原料，事先都经过灼烧（煨烧）。原料的煨烧是为了除去其中的挥发性杂质和夹杂物（化结合水或吸附水、 $\text{CO}_2$ 、有机杂质等），也是为了使材料致密，结晶长大，或是为了使物质转化为另一个结晶变态（例如：由 $\gamma$ -型 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 转化为 $\alpha$ -型）。预先煨烧的温度取决于原料的性能及制品的制造工艺。材料预先煨烧的温度越高，则由其制成的泥料随后的收缩就越小。但是，当原料的煨烧温度过高时就发生再结晶作用和晶体尺寸增大，最后使制品的烧结变坏。所以，在各个场合必须选择原料的合适的煨烧温度和煨烧制度（高温下的保温时间）。原料可以呈粉状，装入与其不起反应的耐火材料制的合适形状的器皿中来煨烧，也可以将煨烧材料压成块状来煨烧。在后一种情况下，必须考虑到，在煨烧时压块可以产生巨大的收缩、裂纹以至于粉散。原料可于能达到要求温度的任何适宜结构的炉内进行。为了制取高活化状态耐火氧化物，建议在真空下于 $400-1000^\circ$ 预先煨烧作为原料的盐类。有时，除原料的预先煨烧外还在高温下预先熔融原料（一般在电弧炉中进行）〔9〕。

由电熔原料可以制得具有高热稳定性，小的烧成收缩和在使用时尺寸恒定等特征的制品；但是由于这类原料的活度小，其制品一般在煨烧时烧结不好。为了改善电熔材料的烧结性，必须将它细磨。

在文献中叙述，电熔法适用于制造镁、铝、锆和钽等的氧化物制品。显然，不仅可以制得到电熔状态的纯氧化物，而且可以制得氧化物的混合物并在熔融过程中合成这种或那种化合物（例如尖晶石）。

预先制备原料的下一个操作是原料的破碎和磨细。高级耐火原料的破碎，可以采用具有适当生产能力的任何形式破碎机。当小规模生产时，可将大块料放在淬火钢的圆柱压模内用压机压碎。

高級耐火原料的細磨是十分复杂的工作，可以用各种方法进行。

为此，一般采用仓式球磨或振动磨〔10〕。以干态或加入液体进行細磨。当研究氧化铝的細磨时，不加入液体，就不能达到十分細的磨碎，因为磨細的材料貼于磨壁，在經過一定時間之后（例如 1450° 煅烧的氧化铝經過 10 小时后）就停止磨細〔10〕。

对于与水不起反应或少起反应的氧化物，例如鋁、鉍、銦、鈦等的氧化物，作为磨細时用的液体一般为水。而对于与水起反应的氧化物，例如氧化鈣或氧化鎂，磨細时可用任何一种与这些氧化物不起反应的有机液体，例如輕石油产品、碳氢化合物、酒精等。

为了使磨碎易于进行，加入能降低被磨細材料硬度的表面活性物质是有效的。

若磨細时由磨壁和磨球产生的《磨掉物》不沾污原料或在允許范围内沾污原料，則可在任何结构的和用任何种材料（如金属或陶瓷）制成的磨机中进行磨細。

若磨細时，在規定场合下发生了被磨細材料所不允許的沾污，則采取清除磨細材料内《磨掉物》的办法，或是选择合适的磨机，使其磨衬和磨球产生的《磨掉物》不沾污磨細材料。

难溶于酸的氧化物（ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、高溫煅烧的鉍与鈦的氧化物等）可在鉄球磨中磨碎至必要的細度，随后在酸中溶解磨掉的細粒鉄而分离鉄〔1〕。为此，将磨細的材料在加热状态下用稀盐酸处理，然后用水反复稀释而洗滌，如此操作重复几次。正如在磨細氧化铝的研究中指出〔10〕，磨掉的鉄的数量取决于被磨細材料的研磨性能。在磨电熔氧化铝时在 100 小时内磨掉的鉄为 4.10% 磨碎，而在磨 1550° 烧成的氧化铝时为 1.89%。应指出，磨掉的鉄主要由于磨壁的磨損所致，很少由于磨球的磨損影响。在研究金属仓室和橡皮衬仓室球磨机中用鋼球磨碎氧化鉍的过程中表明，在第一种情况下磨 50 小时后磨掉的鉄达 3—5%，在第二种情况下仅达 0.5—1.0%〔11〕。

对于易溶于酸的氧化物，例如鎂、鈣的氧化物或其它一些高

級耐火化合物，在鉄球磨中磨細，随后用酸使磨掉的鉄溶去的方法是不合适的。这些氧化物一般在有硫化橡皮、塑料或相应氧化物衬里的球磨中用由被磨細氧化物或这种氧化物的金属以陶瓷法制得的球来磨碎。文献〔12〕叙述：磨細氧化鋁，应用以金属鋁作衬里、带有同样金属球的球磨；磨細二氧化鋁，应用带有烧成二氧化鋁球或金属鋁球的橡皮衬里的磨机；磨細氧化鎂，应用橡皮衬里的磨机。

但是必須考虑到，用比重小的氧化物球时磨細效率差，并且在用氧化物球磨細时，为了得到同样的細度，必須要比用金属球的磨細時間为长。这一点曾为波魯包雅利諾夫及其同事在磨細氧化鋁时的經驗所表明〔13〕。

当制造复杂組成的制品时，在配料中加入好几种氧化物，其混合可以用各种方法进行。为了得到均匀的混合物，試驗了共軛沉淀方法。为此将这种或那种盐的溶液按必要的比例混合，然后用共軛沉淀剂同时以氢氧化物或任何一种在加热时分解的不溶盐类的形态沉淀析出。例如按必要比例混合的氯化鋁和氧氯化鋁的水溶液和用氨水同时沉淀出鋁和鋁氢氧化物，可以在氢氧化物灼烧后得到十分均匀的氧化物的混合物。在用氨水沉淀时不必仔細洗滌沉淀，因为鋁盐在灼烧沉淀物时会分解。有时，在配料中必須加入少量的这种或那种加入物。加入物的加入和使加入物在主要氧化物物料中均匀分布是困难的，特别是当主要氧化物的比重不大，而加入物的比重很大时。在这种情况下，推荐以溶于某一种溶剂的盐类作为加入物，这种盐类随后在灼烧时分解并生成相应的氧化物。

氧化物之間的或氧化物同加入物之間的混合也可以在球磨內磨細混合物时进行。若配料的組份在高溫时起固相反应，例如制造氧化鎂和氧化鋁混合物制品时发现的状况，則将混合物預先压成块，并发生固相反应的高溫下煅烧压块。随后将压块磨碎。为了使固相中反应尽可能进行完全，則应将压块、煅烧和磨碎的操作过程反复进行几次。

### 高級耐火氧化物製品的成型方法

高級耐火氧化物是非可塑性的。其中許多氧化物，例如  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{BeO}$  具有很大的硬度，而且是磨料。

因此，高級耐火氧化物的成型是一項困难的工作。已知許多可以由高級耐火氧化物制得所需形状制品的方法。这些方法如下：

1. 由水悬浮液（浇注陶瓷泥浆）在石膏模中浇注制品；
2. 用有机液体悬浮液在石膏模中浇注制品；
3. 由热塑性悬浮液（例如石蜡悬浮液）在金属模中浇注制品；
4. 由熔融高級耐火物料浇鑄制品；
5. 由可塑泥料經压模挤出；可塑泥料系加入无机或有机胶体——增塑剂（糊精、淀粉、面粉浆糊、水玻璃、粘土等）——而制得；
6. 同上，但泥料的可塑性借热塑性加入物（石蜡、蜂蜡、魚油等）而得到的；
7. 在泥料中加入有机或无机增塑剂，然后在金属模中压型；
8. 由其周围带橡皮膜的物料流体靜力压型；
9. 制品在电石墨模中于高溫呈紅热态压型（热压），按此法在成型时制品同时进行成型和煅烧二个工序。

由水悬浮液（浇注陶瓷泥浆）在石膏模中浇注制品的方法〔14〕适合于制造与水不起反应的氧化物制品。用此法可以成型中空的、薄壁制品，也可以成型厚壁大型制品。

波魯包雅利諾夫和麦叶耳研究了用于制造氧化铝制品的水悬浮液浇注法〔15〕，他們指出，浇注泥浆的 pH 值对制品的所有性质有决定性影响。这种影响有如下特性：在一定的 pH 值下产生泥浆的稀释，增大注件的密度和强度，并減低制品的形成速度。在 pH2.5—4.5（酸稀释）和 12—13.5（碱稀释）的范围内呈现出泥浆粘性急剧下降。应指出，在泥浆水份相同时，酸稀释的泥浆



的粘度較碱稀释为小；而用最大稀释的泥浆注成的注件的密度，在酸稀释时較大（2.40—2.42 克/厘米<sup>3</sup>），在碱稀释时較小（2.25 克/厘米<sup>3</sup>）。

图 1 列出了氧化铝泥浆粘度同 pH 值和水份的关系。該泥浆系由先經 1600° 煅烧和在鉄球磨中破碎，随后用盐酸洗去鉄的氧化鋁配成。

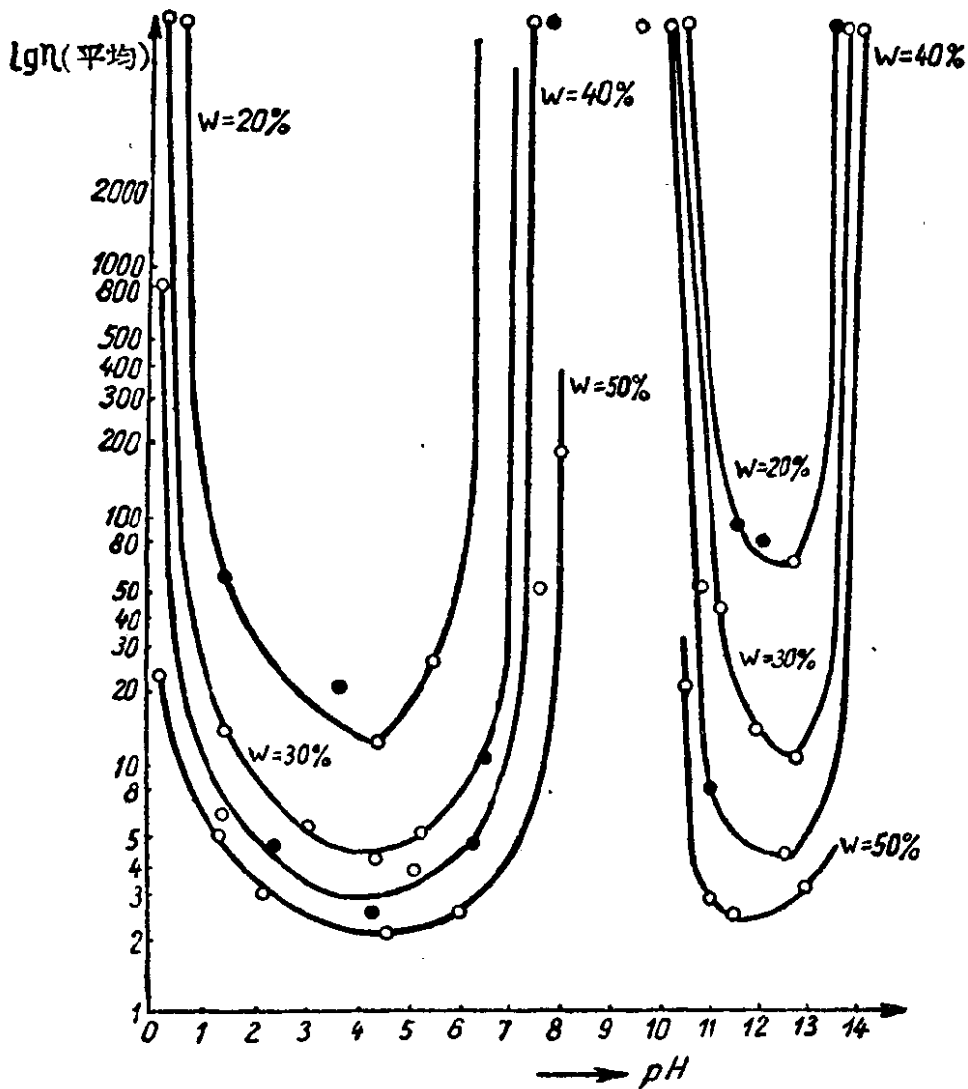


图 1 氧化铝泥浆粘度与其pH值及水份的关系（按麦叶尔和波魯包雅利諾夫）  
W—泥浆水份，%

当研究电熔氧化铝泥浆浇注性质时也得到类似的结果〔16〕。若氧化物悬浮体顆粒与水会起反应，則采用有机液体的氧化物