



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 88108616.9

[51]Int.Cl⁵

F27D 1/16

[45]授权公告日 1994 年 2 月 2 日

[24]颁证日 93.11.21

[21]申请号 88108616.9

[22]申请日 88.12.16

[30]优先权

[32]87.12.17[33]GB[31]8729418

[73]专利权人 格拉沃贝尔公司

地址 比利时布鲁塞尔

[72]发明人 皮尔·罗宾

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利代

B05D 1/08

理部

代理人 吴大建

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 耐火结构涂装方法及组合物

[57]摘要

在耐火结构涂装方法中, 向待涂装部位喷射带颗粒混合物的可燃气流。颗粒混合物包括一种或多种可氧化形成一种或多种耐火氧化物的元素颗粒(“燃料颗粒”)和耐火氧化物颗粒并让燃料颗粒在喷射过程中燃烧。混合物还包括助熔剂, 其助熔作用能在燃料颗粒燃烧释放的热量作用下使耐火结构变软, 其软化程度能使该结构在清扫气流的机械作用下通过其材料的清除或替代而达到涂装目的。适宜燃料包括极细铝和/或硅颗粒。适宜助熔剂包括氟化物和其氧化物加入混合物中进行喷射的金属以外的金属化合物如碱金属化合物特别是选自基硼酸盐, 硫酸盐, 碳酸盐和磷酸盐。

权利要求书

1.耐火结构涂装方法,其特征是将带有包括一种或多种可氧化形成一种或多种耐火氧化物的元素的燃料颗粒和耐火氧化物颗粒的颗粒混合物的可燃气流喷向待涂装点并让燃料颗粒燃烧,所说混合物还包括助熔剂,其助熔作用能在燃料颗粒燃烧释放的热量作用下而使耐火结构变软,其软化程度能使该结构在清扫气流的机械作用下通过其材料的清除或替代而达到涂装目的。

2.根据权利要求1所述的方法,其中从耐火结构上去除材料的熔融或软化温度比用来涂装该结构的耐火材料低至少 200℃。

3.根据权利要求1所述的方法,其中所说助熔剂在喷射混合物中的重量比例为不多于所说燃料颗粒的一半。

4.根据权利要求3所述的方法,其中所说助熔剂在喷射混合物中的重量比例为不多于所说燃料颗粒的三分之一。

5.根据权利要求1所述的方法,其中所说助熔剂是氟化物。

6.根据权利要求1所述的方法,其中所说助熔剂为所说耐火氧化物颗粒所含金属以外的金属化合物。

7.根据权利要求6所述的方法,其中助熔剂包括至少一种碱金属盐。

8.根据权利要求7所述的方法,其中助熔剂包括至少一种钠盐。

9.根据权利要求1所述的方法,其中助熔剂包括至少一种选自硼酸盐,硫酸盐,碳酸盐和磷酸盐的碱金属盐。

10.根据权利要求1所述的方法,其中助熔剂颗粒平均粒径在所说耐火氧化物颗粒平均粒径的一半和两倍之间。

11.根据权利要求1所述的方法,其中至少 50% (重) 的助熔剂颗粒粒径小于 200 μm 。

12.根据权利要求11所述的方法,其中至少 50% (重) 的所说燃料颗粒粒径小于 50 μm 。

13.根据权利要求12所述的方法,其中至少 80% (重) 的所说燃料颗粒粒径小于 50 μm 。

14.根据权利要求1所述的方法,其中所说燃料颗粒包括铝和/或硅颗粒。

15.根据权利要求1所述的方法,其中所说燃料颗粒比例不超过颗粒混合物的 30% (重) 且不少于颗粒混合物的 8% (重)。

16.根据权利要求1所述的方法,其中所说耐火氧化物颗粒比例不少于颗粒混合物的 75% (重) 且不超过颗粒混合物的 81% (重)。

17.根据权利要求1所述的方法,其中所说耐火氧化物颗粒选自铝,铬,镁,硅和锆中至少一种的氧化物。

18.根据权利要求1-17所述的耐火结构涂装方法,其特征是耐火结构涂装之后紧接该耐火结构形成粘结耐火层,其中采用陶瓷熔接方法,这是向熔接部位喷射带混合颗粒的可燃气流来完成的,混合颗粒中包括一种或多种可氧化形成一种或多种耐火氧化物的元素的燃料颗粒和耐火氧化物颗粒并让燃料颗粒燃烧而至少使耐火氧化物颗粒表面软化或熔融以便紧接所说结构形成所说粘结耐火层。

19.根据权利要求18所述的方法,其中陶瓷熔接步骤中喷射的颗粒混合物具有以下一种或多种特征,即至少 50% 或 80% (重) 的所说燃料颗粒粒径小于 50 μm ,该燃料颗粒包括铝和/或硅颗粒,其比例不超过颗粒混合物的 30% (重) 且不少于颗粒混合物的 8% (重),而耐火氧化物颗粒比例不少于颗粒混合物的 75% (重) 且不超过颗粒混合物的 81% (重),该氧化物颗粒选自铝,铬,镁,硅和锆中至少一种的氧化物。

20.根据权利要求18所述的方法,其中陶瓷熔接步骤中喷射的颗粒混合物包括与耐火结构涂装步骤中喷射混合物相同的耐火氧化物颗粒和燃料颗粒。

21.适于用来进行权利要求1~20中任一项所述耐火结构涂装方法的粒状组合物,其特征是其中包括至少一种可氧化形成耐火氧化物的元素的燃料颗粒和耐火氧化物颗粒,而所说混合物还掺入碱金属盐作助熔剂,其助熔作用可在混合物在可燃气流中进行喷射和燃料颗粒燃烧时使耐火结构变软,其软化程度可使结构在喷射气流的机械作用下通过其材料去除或代换而进行涂装。

22.根据权利要求21所述的组合物,其中至少 50% (重) 的所说燃料颗粒粒径小于 50 μm 。

23.根据权利要求22所述的组合物,其中至少 80% (重) 的所说燃料颗粒粒径小于 50 μm 。

24.根据权利要求 21 所述的组合物,其中所说燃料颗粒包括铝和/或硅颗粒。

25.根据权利要求 21 所述的组合物,其中所说燃料颗粒比例不超过颗粒混合物 30% (重) 且不少于颗粒混合物的 8% 重。

26.根据权利要求 21 所述的组合物,其中所说耐火氧化物颗粒比例不少于喷射颗粒混合物的 75% (重) 且不超过颗粒混合物的 81% (重)。

27.根据权利要求 21 所述的组合物,其中所说耐火氧化物颗粒选自铝, 铬, 镁, 硅和锆中至少一种的氧化物。

28.根据权利要求 21 所述的组合物,其中所说助熔剂在喷射混合物中的重量比例为不多于所说燃料颗粒的一半。

29.根据权利要求 28 所述的组合物,其中所说助熔剂在喷射混合物中的重量比例为不多于所说燃料颗粒的三分之一。

30.根据权利要求 21 所述的组合物,其中助熔剂包括至少一种钠盐。

31.根据权利要求 21 所述的组合物,其中所说助熔剂包括氟化物。

32.根据权利要求 21 所述的组合物,其中助熔剂包括至少一种选自硼酸盐, 硫酸盐, 碳酸盐和磷酸盐的碱金属盐。

33.根据权利要求 21 所述的组合物,其中助熔剂颗粒平均粒径在所说耐火氧化物颗粒平均粒径的一半和两倍之间。

34.根据权利要求 21 所述的组合物,其中至少 50% (重) 的助熔剂颗粒粒径小于 200 μ m。

本发明涉及耐火结构涂装方法。本发明还涉及适用于耐火结构涂装方法的粒状组合物。

尽管本发明方法可有各种用途,但特别适于损坏耐火材料修复过程中的步骤。

各种耐火结构如冶金炉, 焦碳炉和玻璃熔炉在其工作寿命期间可能损坏。

这种损坏可表现为例如主体结构中一块或多块耐火砖的滑移, 这可导致表面构型不规则, 或耐火结构破裂。一般要求重新恢复耐火结构所设计的外观, 并且还要求防止砖的进一步滑动以及填充因其脱落或破裂而出现的任何间隙。为了达到这些目

的, 还必须或要求切掉耐火结构的任何凸出部分。此外或换句话说, 还必须或要求滑砖和或邻砖中切出一条楔形沟以在其中形成楔形砖或将楔形砖插入楔形沟中, 从而防止进一步滑动。此外或换句话说, 还必须或要求放大或形成这种滑动或破裂而出现的任何间隙以形成或插进适宜的塞子。

另一方面, 这种损坏还可能因耐火结构材料的腐蚀而造成。这种腐蚀试图使结构外观不规则并常常要求在对结构进行修复之前装修该表面构型。

还必须或要求打一洞或为其它目的而涂装耐火结构。

当然, 耐火结构可采用机械办法涂装, 例如用滚切轮, 钻具或其它工具进行, 但这对于耐火结构修复来说还有其某些缺点。为了留下适于修复的表面并进行耐火结构涂装, 操作人员一般需紧紧靠近涂装地点, 而这意味着涂装地点必须处于操作人员进行涂装所需时间内能够忍受的温度。这一点又意味着耐火结构须从其常规工作温度或从其常规工作循环内的温度冷却下来。并且涂装和维修后又要重新加热。在各种工业用炉情况下, 为了避免炉的耐火材料收缩或膨胀时损坏, 这样的冷却和重新加热可能要安排几天, 甚至几个星期, 而这又意味着该炉的产量要受到重大损失。

本发明目的是提出耐火结构的涂装方法, 其中的操作不需要采取任何有效步骤来将该结果从其常规操作温度大规模以及精确冷却下来, 从而不需要这种长时间的冷却和重新加热。

本发明提出的耐火结构涂装方法的特征是将带有包括一种或多种可氧化形成一种或多种耐火氧化物的元素颗粒(下称“燃料颗粒”)的耐火氧化物颗粒的粒料混合物的可燃气流喷向待涂装点并让燃料颗粒燃烧, 所说混合物还包括助熔剂, 其助熔作用能在燃料颗粒燃烧释放的热量作用下而使耐火结构变软, 其软化程度能使该结构在清扫气流的机械作用下通过其材料的清除或替代而达到涂装目的。

因此本发明提出耐火结构的涂装方法, 其中不要求采用任何有效步骤来将该结构从其常规操作温度大规模以及精确冷却下来, 从而不需要长时间的冷却和重新加热, 因而免除或减少了因耐火材料收缩或膨胀带来的问题。例如一般可这样进行操作, 即耐火结构不需要经过其形成材料的膨胀测定曲线的任何过渡点而冷却和重新加热。的确, 耐火结构

温度越高, 本发明方法就越有效。本发明方法可容易地用来涂装相当高品位耐火材料形成的结构和/或处于高温但相对于其形成耐火材料的最大允许操作温度来说又相当低的结构而特别有效。

该涂装方法可根据各种用途而仅用于清除部分耐火结构。有时耐火结构可能被磨蚀, 从而仅需替换被磨蚀材料即可进行修复, 这时更为经济的办法是或者要求清除多余的耐火材料以留下空间补充新耐火砖。有时须在耐火砖内切下孔, 例如为了填入楔形砖。有时拱形耐火结构砖从其设计位置下垂使砖从耐火结构上凸出来了, 这就要求清除这块砖的一部分以修复该结构的外观。这些过程可按本发明涂装方法进行, 因为助熔剂可使该材料从处于软化或流态的耐火结构中去除, 从而使其能在清扫气流作用下清除, 其中可使该结构的常规操作因不必要的冷却带来的干扰达到最小。

我们已发现, 在按本发明涂装耐火结构时, 该结构的被涂装表面处于改性组成范围。这是因为不是所有的软化材料都从表面上清除了, 并且该软化材料中包括涂装操作中喷入的材料, 包括助熔剂。由于存在助熔剂, 该软化材料更易于流入并填充该结构表面存在的任何裂缝。这带来的优点是改善了涂装表面的完整性: 将这些裂缝之间的结构部分连接到位以使其不易脱落, 并且填入的裂缝不再暴露在例如该结构内的气氛中, 而这是极具腐蚀性的。

在本发明的最优选实施方案中, 喷射混合物中助熔剂的性质和用量比例确定为, 使从耐火结构上清除的材料的熔化或软化温度比被涂装耐火结构材料的该温度低至少 200℃。这样带来的优点是能使本发明方法更易于用来涂装相当高品位耐火材料形成的结构和/或处于高温但相对于其形成耐火材料的最大允许操作温度来说又相当低的结构。特别有效的是让清除材料的软化温度和清除材料的砖芯部材料的软化温度之间达到更大的温度差以便在涂装过程中保持砖的内部结构。这使操作实际上更易于进行, 特别是在耐火结构砖外表面进行操作时更是这样。从砖外表面到内表面一般会出现递增的温度差, 而如果软化温度之间没有这样大的温度差, 就可能使这类砖外部在保持其芯部结构的同时难于进行涂装。

更有效的是, 助熔剂采用所说耐火氧化物颗粒的至少一部分构成的耐火材料助熔剂。这有助于将

源于这类颗粒的材料和源于耐火结构的材料保持在软化或流态以进行清楚或替代。

不必采用大量的助熔剂。已发现助熔剂的最优量像燃料最优量一样取决于涂装结构的耐火性及其温度。还要求使用的助熔剂量决不多于必须量以达到所需要的结构。因此我们发现优选的是使喷射混合物中存在的助熔剂重量比例不大于所说燃料颗粒的一半并且更优选的是三分之一。

可采用各种助熔剂, 某些取决于涂装耐火材料的组成和喷射耐火氧化物颗粒的组成。在本发明的某些优选实施方案中, 所说助熔剂包括氟化物。举例来说, 二氟化铵和氟化镁可作为许多耐火氧化物组合物的有效助熔剂。另一方面, 或除此而外, 优选的是所说助熔剂为除了所说耐火氧化物颗粒中存在的氧化物中金属而外的金属化合物。例如碳酸钙可作为助熔剂而用在以某些硅铝酸盐耐火材料进行的操作中, 而碳酸镁又可用作为助熔剂而用在以不含氧化镁的许多耐火组合物进行的操作中。对于一般用途, 优选的是所说助熔剂包括至少一种碱金属盐。碱金属盐为考虑的几乎所有耐火材料的良好助熔剂。钠盐因其价廉而为优选品。作为最有效助熔剂的碱金属盐选自硼酸盐, 硫酸盐, 碳酸盐和磷酸盐, 因此其应用是优选的。

为使粒状混合物更易于喷射并且优化所达到的结果, 有效的是使助熔剂颗粒的平均粒径处于所说耐火材料颗粒粒径的一半和两倍之间, 而优选的是至少 50% (重) 的助熔剂颗粒粒径小于 200 μm 。

如上所述, 本发明涂装方法可仅用于耐火结构镶边或在结构中切口。但应注意到该涂装法在某些耐火结构修复工艺中作为初步操作步骤加以应用时特别有效, 特别是进行其本身能在耐火结构的常规操作温度或其附近进行的修复工艺。

这类修复工艺之一称之为陶瓷熔接。这种工艺已见于英国专利 № 133089 和英国专利申请 № GB2170191A (均属 Glaverbel)。在这种陶瓷熔接这程中, 对着表面与氧一起喷射耐火材料颗粒和燃料颗粒混合物而在该表面上形成粘接耐火层。所用燃料颗粒的组成和粒度能使其与氧一起发生放热反应而形成耐火氧化物并释放出至少使喷射的耐火材料颗粒表面熔融所需的热量。

本发明还提出陶瓷熔接方法, 其中在熔接部位邻近耐火结构形成粘结耐火层, 这是向熔接部位喷

射带混合颗粒的可燃气流来完成的,混合颗粒中包括一种或多种可氧化形成一种或多种耐火氧化物的元素的颗粒(下面称为“燃料颗粒”)和耐火氧化物颗粒并让燃料颗粒燃烧而至少使耐火氧化物颗粒表面软化或熔融以便邻近所说结构形成所说粘结耐火层,其特征是在初步处理步骤中,采用本申请所述耐火材料涂装方法对熔接部位进行涂装。

一般来说建议在存在高浓度的氧如商品级氧作为载体的条件下喷射颗粒。由于陶瓷熔接反应区温度很高,所以可使耐火材料颗粒达到足够程度的熔融或软化,因此可形成具有良好耐火性的强粘结耐火材料层。

陶瓷熔接方法的特殊优点在于,这些方法可在耐火结构上进行,而同时又能保持耐火结构的正常操作温度。这样带来的好处是显而易见的,待修复结构的“down time”如因耐火结构的热收缩和膨胀带来的问题可降低到最低限度。在耐火结构操作温度附近的温度下进行熔接还有控制形成熔块质量的优选性。这种熔接反应似乎能够使结构表面软化或熔融,从而使处理表面和新形成耐火熔接层之间达到良好的联结。

我们已发现,尽管在基体耐火结构和熔接层之间能形成良好的联结,但仍会出现一些问题,而这在采用本发明陶瓷熔接方法时均能基本上被克服掉。出现这些问题的基本原因有两种:一是耐火结构上熔接部位的温度,二是形成粘结耐火熔接层并将其联结到基体结构上的温度。

熔接部位的正常温度可能太低而没有能使该部位的耐火结构加热到足以转化的程度(正如达到良好联结所要求的那样),从而不可能在其上面进行相当长时间的陶瓷熔接喷射。在这段时间内,许多喷射的材料将从该结构上脱落下来并废弃。

熔接部位出现低温可能有各种原因,应当记住,在许多耐火结构的不同部分采用不同组成和质量的耐火材料,这一般取决于各部位的操作温度。但有时在仅从温度角度考虑可能期望适当地采用低品位耐火材料的部位采用高品位耐火材料。尽管有效温度可能足以在这种低品位耐火材料上形成强粘性熔接层,但这一温度不可能高到足以在高品位耐火材料上形成良好熔接层。作为这种情况的特殊例子,我们可举出玻璃熔炉中的 dog-house 拱为例。因为操作玻璃熔炉内 dog-house 拱一般出现

的温度相对于炉内其它地方出现的温度来说不可能非常高,所以可考虑采用相当低品位的耐火材料。但是由于在该区域中的气氛富含从玻璃形成材料熔融配料中引入的钠蒸汽并因此而极具腐蚀性,通常是采用称之为“Zac”的高品位耐火材料作成 dog-house 拱。

熔接部位出现低温的另一原因可能是该部位在结构外侧而不是在其内侧。

形成熔接层所要求的温度也可能带来问题,特别是就形成极高品位组成的耐火材料而言。该问题是在许多情况下为了保证耐火结构的软化而在结构和熔接层之间达到良好的联结,必须让耐火结构表面达到极高的温度,而该温度可能高于耐火材料膨胀曲线上的过渡点,当然耐火结构的操作温度低于该过渡点。正因为如此,随着熔接层从其形成温度冷却到其操作温度,沿新形成的耐火材料层和基体耐火材料之间的联结层就会出现不同的收缩情形,即使在基体耐火材料和新形成耐火材料层的化学组成基本相同的情况下也是如此。从而建立起应力,致使新形成的熔接层趋于破裂并从基体耐火材料上脱落。

按本发明涂装的耐火结构表面处于改善的组成范围内,因为不是所有的软化材料均从涂装表面上去除了。存在薄层含助熔剂而可良好地粘结在基体结构上的耐火材料特别有利,因为后续工艺要求进行陶瓷熔接方法以在该部位进一步沉积耐火材料。因为基体耐火材料的新表面层含助熔剂,所以为了达到软化而无须对其强烈加热,结果是已被陶瓷熔接反应软化并喷向该表面的耐火材料更易于与该表面上的材料混合,从而促进耐火材料和基体结构之间的联结。还有我们已发现助熔剂倾向于分散在所沉积出的熔接层中,因而达到一般较低的浓度并对所形成结构的耐火性有不致于太不利的影响。结果是在表面/熔接层界面上的助熔剂含量低于期望值,并且可达到原始结构和熔接层之间的过渡区,这可保证良好的联结,而且同时不会使其耐火性降低到因采用助熔剂而期望达到的水平。的确过渡区相当薄以致于结构和熔接层之间的联结质量可得以改善,而同时又不会明显降低新结构的耐火性。

当然尽管可在陶瓷熔接混合物中掺入一定量的助熔剂,但如果后续降低熔接层耐火性是不能允许的,这就不是优选作法了。除此而外,还发现方便

并有效的是让在陶瓷熔接步骤中喷射的颗粒混合物具有一种或多种下面有关耐火材料涂装混合物中燃料颗粒和/或耐火材料颗粒所述的优选特征。

的确特别方便的是让陶瓷熔接步骤中喷射的颗粒混合物具有基本上与耐火材料涂装步骤中喷射材料相同的组成,除了在陶瓷熔接步骤中省去助熔剂而外。因此例如,耐火材料涂装步骤中喷射的粒状材料即可仅将适当量的助熔剂加入一定量的陶瓷熔接步骤所用混合物中即可制成。

燃料颗粒的粒度对耐火材料涂装过程中或陶瓷熔接工艺中发生的燃烧反应的方式均有极为重要的影响。我们已发现,采用极细分散的燃料颗粒是符合要求的。优选的是,至少 50% (重) 的燃料颗粒具有 $50\mu\text{m}$ 以下的粒径。更优选是至少 50% (重) 的燃料颗粒粒径低于 $30\mu\text{m}$, 最好结果是用至少 80% (重) 燃料颗粒粒径小于 $30\mu\text{m}$ 的材料得到的。

可用各种元素作为燃料,包括镁和锆,但优选的是材料颗粒包括铝和/或硅颗粒,因为这些元素可在效益,使用难度和安全以及价格方面达到良好的平衡。特别优选的是采用铝和硅颗粒混合物,更优选是硅多于铝的混合物。更易于点燃的铝用于维持硅燃烧的反应区并且产生的总热能足以达到目的。

掺入粒状混合物中的燃料颗粒的最佳量取决于操作条件。对于给定的耐火材料操作温度,一般要求在耐火材料品位越高时掺入更多的燃料。同样,对于给定的耐火材料,要求在熔接或涂装部位的操作温度更低时掺入更多的燃料。根据不同情况,还可让用于涂装的混合物具有比用于陶瓷熔接的混合物稍为高的燃料含量。一般来说,我们已发现为了达到满意的涂装或陶瓷熔接操作,向喷射混合物中以高达 30% (重) 掺入燃料就已足够了。有效的是,所说燃料颗粒以不超过喷射颗粒混合物的 30% (重) 存在。这在经济上有其优点,因为燃料颗粒是喷射混合物中最昂贵的部分。还有我们已发现掺入过量的燃料颗粒可能不合算地增加了危险,因为进行的反应可能沿喷射装置反向扩散,从而在最好情况下只是使涂装或熔接操作停业,而在最坏的情况下是对操作人员来说会有爆炸的危险。

有利的是,所说燃料颗粒以不少于喷射颗粒混合物的 8% (重) 存在。这代表了掺入的燃料量和

反应区在涂装或熔接部位维持时间之间的满意折衷方案。当然在低温高品位耐火材料情况下要求更多的燃料,而在高温低品位耐火材料情况下要求更少的燃料。

喷射混合物中耐火氧化物颗粒的选择对熔接期间形成的表面沉淀质量和粘结性以及涂装耐火结构表面的改善有作用。为了减少因耐火结构表层或其与熔接积淀界面的热膨胀或收缩差而引起的问题,一般要求结构表面组成不应作太大的改变并且熔接积淀还应达到大为相似的化学组成。这使积淀和结构之间达到化学相容。表面和其下面的耐火结构组成之间明显有利的对应因在表面上掺入了助熔剂而不可能达到。不过,为了更有利于粘结和相容,优选是让所说耐火氧化物颗粒包括由耐火结构中至少是主要的成分构成的颗粒。

在本发明每一方面方法的优选实施方案中,所说耐火材料颗粒选自铝,铬,镁,硅和锆中至少一种的氧化物。

有利的是,所说耐火氧化物颗粒以不少于喷射颗粒混合物的 75% (重) 的量存在。出人意料的是,在一方面用于实际上是从耐火结构上除去耐火材料的方法以及在另一方面用于向同一耐火结构上沉积耐火材料的方法的混合物中均应掺入相同大量的氧化物颗粒。然而实际就是这种情况。掺入这种量的耐火氧化物颗粒有利于降低涂装或熔接反应反向护散的危险,因为对于使用给定量的燃料来说,倾向于降低反应扩散的速度。

本发明还涉及适于用来进行本申请所述耐火结构涂装方法的粒状组合物,因此本发明包括适用于耐火结构涂装方法的粒状组合物,其中组合物包括至少一种可氧化形成耐火氧化物的元素的颗粒(下称“燃料颗粒”)和耐火氧化物颗粒,而所说混合物还掺入碱金属盐作助熔剂,其助熔作用可在混合物在可燃气流中进行喷射和燃料颗粒燃烧时使耐火结构变软,其软化程度可使结构在喷射气流的机械作用下通过其材料去除或代换而进行涂装。

这样的组合物用于耐火结构涂装方法如上述方法时极为有用和有效。

如上所述,燃料颗粒的粒度对燃烧反应进行的方式有极重要的作用。优选的是,至少 50% (重) 的所说燃料颗粒粒径小于的是,至少 80% (重) 的所说燃料颗粒粒径小于

50 μm ，而有利的是，至少 80%（重）的所说燃料颗粒粒径小于 50 μm 。优选的是至少 50%（重）的所说燃料颗粒粒径小于 30 μm ，而要达到最佳结构，至少 80%（重）的所说燃料颗粒粒径小于 30 μm 。

可用各种元素作为燃料，包括镁和锆，但优选的是燃料颗粒包括铝和/或硅颗粒，因为这些元素可在效益，使用难度和安全以及价格方面达到良好的平衡。特别优选的是采用铝和硅颗粒混合物，更优选的是硅多于铝的混合物。更易于点燃的铝用于维持硅燃烧的反应区并且产生的总热能足以达到目的。

掺入粒状混合物中的燃料颗粒的最佳量取决于操作条件。一般来说，我们已发现为了达到满意的涂装或陶瓷熔接操作，向喷射混合物中以高达 30%（重）掺入燃料就已足够了。有效的是，所说燃料颗粒以不超过喷射颗粒混合物的 30%（重）存在。这在经济上有其优点，因为燃料颗粒是喷射混合物中最昂贵的部分。还有我们已发现掺入过量的燃料颗粒可能不合算地增加了危险，因为进行的反应可能沿喷射装置反向扩散。

有利的是，所说燃料颗粒以不少于喷射颗粒混合物的 8%（重）存在。这代表了掺入的燃料量和反应区在涂装或熔接部位维持时间之间的满意折衷方案。当然在低温高品位耐火材料情况下要求更多的燃料，而在高温低品位耐火材料情况下要求的燃料。

有利的是，所说耐火氧化物颗粒以不少于喷射颗粒混合物的 75%（重）的量存在。出人意料的是，在一方面用于实际上是从耐火结构上除去耐火材料的方法的混合物中应掺入相同大量的氧化物颗粒。然而实际上就是这种情况。所用耐火材料颗粒似乎对涂装部位具有某种磨蚀作用，从而加快了涂装方法。当然喷射的某些耐火氧化物颗粒的确会变软或熔融以致使其与从耐火结构表面脱下的材料一起集聚，并且还不能完全去除而在涂装耐火结构上形成表层积淀层。

喷射混合物中耐火氧化物颗粒的选择对熔接期间已涂装耐火结构上的表面层的质量和粘结性有作用。为了减少因耐火结构表层或其沉积层和耐火结构的热膨胀或收缩差而引起的问题，一般要求沉积层和结构应达到大为相似的化学组成。这使积淀和结构之间达到化学相容。表面沉积层和耐火结构组成之间明显有利的对应因在沉积层中掺入了助熔剂

而不可能达到。本发明的粒状组合物可用于涂装各种组成的耐火结构，并且优选的是所说耐火材料颗粒选自铝，铬，镁，硅和锆中至少一种的氧化物。

不必采用大量的助熔剂。象燃料最佳量一样，助熔剂的量佳量已发现取决于涂装结构的耐火性和其温度。还要求采用尽可能少的助熔剂。因此我们已发现喷射混合物中优选的助熔剂存在量为不多于所说燃料颗粒的一半，并且更优选的是不多于其三分之一。

有各种助熔剂可供采用。在本发明的某些优选实施方案中，所说助熔剂包括氟化物。另一方面，或另外，这种助熔剂又可包括碱金属盐。碱金属盐中，钠盐因价廉而为优选。作为助熔剂最有效的碱金属盐选自硼酸盐，硫酸盐，碳酸盐和磷酸盐，因此其应用为优选。

为便于喷射粒状混合物，并为了促使达到所要求的结果，有利的是助熔剂颗粒的平均粒径为所说耐火氧化物平均粒径的一半和两倍之间，优选的是至少 50%（重）的助熔剂颗粒粒径小于 200 μm 。

现以下述实例详述本发明优选实施方案。

以下叙述中，喷射颗粒混合物所用装置均为英国专利 No.1330894 所述装置。

实例 1

在玻璃熔炉中，‘Zac’耐火材料砖松动了并有掉入熔炉的危险。该‘Zac’耐火材料大致组成为 10–15% 硅石，40–55% 氧化铝和 30–45% 氧化锆。要求将该砖固定在邻近由富铝红柱石形成的砖上。这部分熔炉壁的正常操作温度稍低于 800 $^{\circ}\text{C}$ 。为了固定 Zac 砖，决定在富铝红柱石砖上切一楔形口，并用陶瓷熔接形成的耐火材料填入该楔形口中。由于 Zac 砖具有特殊形状，所以不必在其中切出楔形口。

陶瓷熔接组合物为颗粒混合物，其组成如下（重量份）：

Si	11
Al	9
稳定氧化锆	30
α -氧化铝（金钢砂）	45（共 95）

硅和铝燃料颗粒的公称最大粒径小于 45 μm 。硅的平均粒径为 6 μm 。我们采用“平均粒径”术语表示这样一种粒径，即 50%（质量）的颗粒粒径小于平均粒径。铝的平均粒径为 5 μm 。氧化锆的

平均粒径为 $150\mu\text{m}$ ，并且氧化铝的平均粒径为 $100\mu\text{m}$ 。

将该陶瓷熔接粉状组合物分成两份，并向其一份中加入碳酸钠作为助熔剂，其加入量为使该部分中含 5%（重）的碳酸钠。这样做的目的是为了形成涂装粉末组合物。碳酸钠平均粒径类似于氧化锆的平均粒径。

将该涂装粉末组合物对着砖块喷射以便在商品级氧气流中用英国专利 No.1330894 所述喷枪进行涂装。由于存在助熔剂，并且尽管富铝红柱石耐火材料的操作温度相当低，但已发现仍可从富铝红柱石砖上相当快地去除耐火材料而形成楔形口。

当达到符合要求的深度时，将提供给喷枪的粉状混合物改为上述的陶瓷熔接粉状组合物。其组成当然与涂装时相同，但助熔剂减少了。在不存在助熔剂时，已发现极难从耐火结构上去除更多的材料。相反，要沉积出粘性熔接材料，该材料粘性极高并且形成楔形道，这会阻止进一步代换 Zac 砖。考虑到该熔接材料中耐火组合物的品位相当高并且操作部位的环境温度又相当低，这样容易形成如此粘的熔接材料是惊人的。这种强粘性一部分是因为存在富铝红柱石砖和熔接材料之间的薄层，熔接材料中含有早期涂装操作留下来的助熔剂并且在熔接操作中又转化成砖和熔接材料之间的过渡层并有利于粘结。

在一种变化实施方案中，熔接材料楔形道和 Zac 砖之间的粘结是在该砖上进行初步涂装操作而在其上形成含助熔剂的表层来达到的。

整个涂装和修复操作易于操作并相当迅速，而且基本上不损失熔炉产量。

在另一变化实施方案中，用于陶瓷熔接操作的那部分粉末组合物中再加入 5 份(重)金钢砂。

实例 2

形成玻璃熔炉中 dog house 拱外表面倒摆 ac 砖出现了裂缝和断层，并且部分 Zac 砖掉了。为了进行修复，拱的其余表面先用实例 1 所述涂装组合物进行涂装。该涂装方法致使松散材料软化并主要在喷射耐火材料颗粒的机械作用下而从拱中脱除，而且还导致含助熔剂表层的形成并因其流动性而可穿入并基本上填满剩余的裂缝。该表层极有利于促进涂装拱结构和后续沉积的陶瓷熔接材料之间的粘结。

陶瓷熔接材料是通过喷射下述组成的粉末组合物而形成的。

第一混合物，“混合物 A”中含 87%（重）硅石，12%（重）硅和 1%（重）铝。硅和铝的粒度如实例 1 所述，并且硅石平均粒径为约 $450\mu\text{m}$ ；

第二混合物，“混合物 B”中含 45（重）金钢砂，43% 稳定氧化锆，8%（重）硅和 4%（重）铝。这此材料的粒度如实例 1。

这两种混合物“A”和“B”以相同重量比例混合形成陶瓷熔接粉末组合物，该组合物喷射而在涂装 dog house 拱上形成修复熔接层。

已发现形成的熔接层与已涂装倒摆 ac 砖的粘结性极好。

试验中注意到实例 1 的陶瓷熔接混合物，即等同于该实例中所用涂装混合物但无助熔剂的组合物初步涂装 dog house 拱结构中 Zac 砖的效果极差，而且极难直接在用无助熔剂混合物处理的砖的部位形成修复熔接层。这是由于这些砖的操作温度相当低并且其耐火材料品位又极高。这两种因素综合起来不利于达到基体耐火结构和沉积熔接层之间的最好粘结所必须的砖表面软化。熔接层和涂装砖之间优异的粘结性另一方面至少部分是因为存在由于涂装操作而富含助熔剂的表层造成的，所以该表面易于软化。出乎意料的是，由于存在该层而出现的中间层不象所期望的那样对所形成的修复层的耐火性有害。据信该层的组成在熔接层沉积过程中得到改善，其结果是助熔剂在耐火结构中分布更为广泛，因而在完成的修复层中助熔剂浓度降低了而不致于对掺入助熔剂的耐火材料的软化点产生明显不利的作用。

实例 3

正常壁温为约 450°C 的炉外层上硅石砖内产生了裂缝，并且部分结构脱落了。

这种缺陷极难通过先前已知的方法修复。该部位对于任何已知的湿法粘合技术来说都太热，但对于先前已知的陶瓷熔接技术来说又太冷。

为了进行修复，修复部位周围的壁区域进行保温，从而将修复部位加热到约 750°C 。修复部位用喷枪喷射耐火涂装粉末而进行涂装，而且修复可通过陶瓷熔接法完成。

由于助熔剂的性质和在喷射混合物中的比例，从修复部位去除的材料的软化温度高于 200°C 而又

低于形成耐火砖的硅石的软化温度。这促使从砖上去除材料，而同时又不扰乱其内部芯结构。

为了形成陶瓷熔接粉末，实例 2 的混合物“A”补加 3 份铝，而这又补加 5 份碳酸钠作为助熔剂以形成耐火涂装粉末。

之所以要加额外的燃料是因为修复部位的温度太低。

实例 4

以下为本发明适用的粉末混合物，适于用本发明方法涂装含铝耐火结构。

Si	11
Al	9
碳酸钠	5
α -氧化铝（金钢砂）	75

给出的比例为重量比并且各成分粒径见实例

1.

没有助熔剂并且按情况还可少用金属燃料的相同混合物适于按本发明用在后续的陶瓷熔接方法中。

在本发明的变化涂装方法中，用碳酸钙或碳酸镁代替碳酸钠作助熔剂。

在另一本发明变化方法和组合物中，碳酸钠助熔剂用硼酸钠，硫酸钠或磷酸钠代替。

在又一本发明变化方法和组合物中，粉末混合物得到改性而又考虑到处理耐火结构的组成。