

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01801475.5

[51] Int. Cl.

C04B 35/657 (2006.01)

C04B 35/653 (2006.01)

C04B 35/10 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 3 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 1247486C

[22] 申请日 2001.5.30 [21] 申请号 01801475.5

[30] 优先权

[32] 2000.5.31 [33] JP [31] 162417/00

[86] 国际申请 PCT/JP2001/004522 2001.5.30

[87] 国际公布 WO2001/092183 日 2001.12.6

[85] 进入国家阶段日期 2002.1.28

[71] 专利权人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 石野利弘

审查员 徐东勇

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 章鸣玉

权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

多孔高氧化铝熔融铸造耐火物及其制造方法

[57] 摘要

本发明的目的是提供对碱性蒸气等具有充分的耐腐蚀性和良好的耐热冲击性、且质量较轻的适合玻璃熔解窑用的耐火物。本发明的高氧化铝熔融铸造耐火物分别含有作为化学组分的 94 ~ 98% 的 Al_2O_3 和合计含量为 1 ~ 6% 的 Na_2O 及/或 K_2O ，结晶相主要由 α - Al_2O_3 结晶和 β - Al_2O_3 结晶形成，其内部形成了分散的气孔，该气孔的气孔率为 5 ~ 30%。

1. 多孔高氧化铝熔融铸造耐火物, 所述耐火物分别含有作为化学组分的 94~98 质量%的 Al_2O_3 和合计含量为 1~6 质量%的 Na_2O 及/或 K_2O , 主要结晶由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 5 结晶和 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结晶形成, 其中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结晶相对于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结晶和 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结晶的合计量的比例为 30~70 质量%, 其特征在于, 内部形成了分散的气孔, 所述气孔的气孔率为 5~30%, 并且分散在内部形成的气孔中的 80%以上的气孔的直径为 $1\mu\text{m}$ ~3mm。

2. 如权利要求 1 所述的多孔高氧化铝熔融铸造耐火物, 其中, Al_2O_3 的含量为 10 94.5~96.5 质量%, Na_2O 及/或 K_2O 的合计含量为 2.5~4.5 质量%, SiO_2 的含量为 0.3~1.5 质量%。

3. 如权利要求 2 所述的多孔高氧化铝熔融铸造耐火物, 其中, 包含 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结晶、 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结晶、以及以 SiO_2 、 R_2O 及 CaO 为主组分的基体玻璃相和空孔, 具有 15 所述结晶的间隙填入了前述基体玻璃相、在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结晶、 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结晶和基体玻璃相的间隙内分散有大量气孔的结构, 其中 R 为 Na 或 K。

4. 多孔高氧化铝熔融铸造耐火物的制造方法, 所述耐火物分别含有作为化学组分的 94~98 质量%的 Al_2O_3 和合计含量为 1~6 质量%的 Na_2O 及/或 K_2O , 主要结晶由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结晶和 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结晶形成, 且内部形成了分散的气孔, 所述气孔的气孔率为 5~30%, 其特征在于, 在耐火物原料的熔液中吹入气体后, 通过铸造和慢慢 20 冷却, 在内部形成分散的气孔。

5. 如权利要求 4 所述的多孔高氧化铝熔融铸造耐火物的制造方法, 其特征还在于, 所述气体为含氧气体。

6. 如权利要求 4 或 5 所述的多孔高氧化铝熔融铸造耐火物的制造方法, 其特征还在于, 在耐火物原料熔融后到注入铸型前的这段时间内以耐火物原料呈完全熔 25 融的状态吹入所述气体。

7. 如权利要求 4 所述的多孔高氧化铝熔融铸造耐火物的制造方法, 其特征还在于, 在吹入所述气体时使用陶瓷制或金属制中空管。

多孔高氧化铝熔融铸造耐火物及其制造方法

5 技术领域

本发明涉及玻璃熔解窑用耐火物，特别涉及适用于玻璃熔解窑的上部结构的多孔高氧化铝熔融铸造耐火物及其制造方法。

背景技术

10 将调和的耐火物原料装入电弧炉中，加热熔融后，将完全加热熔融的熔液注入具有规定形状的铸型中（铸造），大多数情况下是一面保温一面冷却至常温使熔融物固化就可制得熔融铸造耐火物。熔融铸造耐火物与经过烧结或未经过烧结而获得的粘结耐火物相比，具有良好的致密性和耐腐蚀性，从而被广泛使用。

这种熔融铸造耐火物中，含有大量 Al_2O_3 组分的熔融铸造耐火物主要适合作
15 为玻璃熔解窑用耐火物使用。例如，主要由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结晶和 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结晶组成的高氧化铝熔融铸造耐火物，大多用于玻璃熔解窑中与熔融的玻璃接触的部位，铸造后除了在冷却过程中不可避免地形成的被称为缩孔的空孔部分以外，其气孔率一般在 4%以下，具有致密的组织。

因此，作为改进含有大量 Al_2O_3 组分的熔融铸造耐火物的目标，是以提高对
20 玻璃的耐腐蚀性为目的，尽可能减小气孔率以形成致密组织。

近年来，玻璃熔解窑正采用氧燃烧技术，但随之对玻璃熔解窑用耐火物也有新的要求。即，以往的玻璃熔解窑的顶棚等上部结构（例如大拱顶通常使用体积比重约为 2 的硅砖，但采用了氧燃烧技术的玻璃熔解窑中，存在因碱性蒸气浓度的增加等而对硅砖的侵蚀更严重的问题。为了解决这一问题，尝试在上部结构中
25 使用对碱性蒸气的耐腐蚀性较好的高氧化铝熔融铸造耐火物。

以往的高氧化铝熔融铸造耐火物有两种，一种是切断除去了缩孔的作为致密体的被称为无孔物的材料，另一种是包含部分缩孔的被称为常规铸件的材料。

但是，如果在玻璃熔解窑的上部结构中使用被称为无孔物的高氧化铝熔融铸造耐火物，则气孔率较低，其体积比重大于硅砖，所以质量较大，必须提高支撑
30 上部结构部位的机械强度，因此并非上策。此外，由于组织致密，所以存在耐热冲击性也较弱的缺点。

另一方面，被称为常规铸件的高氧化铝熔融铸造耐火物由于包含缩孔，所以体积比重较小，但以缩孔部分为界，强度等物理特性有很大不同，所以在使用中存在该部位会发生龟裂的问题。

即，以往的高氧化铝熔融铸造耐火物由于气孔率较低，为致密体，所以对玻璃的耐腐蚀性较理想，但用于上部结构等对腐蚀性无太大要求的部位时，体积比重较大，从结构的强度和价格考虑都不理想。

针对上述情况，尝试提高铸造耐火物的气孔率。例如，日本专利公开公报昭59-88360号揭示了气孔率在20%以上的多孔高氧化铝熔融铸造耐火物。由于该公报揭示的耐火物中的碱金属氧化物含量极少、在0.25%以下，所以该多孔高氧化铝熔融铸造耐火物主要仅由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结晶形成。但是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结晶容易与碱性蒸气反应而形成 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结晶。这一过程中，发生体积膨胀，形成脆弱的组织。因此，揭示的多孔高氧化铝熔融铸造耐火物作为玻璃熔解窑的上部结构不能够维持足够的耐腐蚀性。

此外，日本专利公开公报平3-208869号揭示了使用作为泡材料的金属、碳和碳化物等形成多孔材料的方法。在使用这种发泡材料的方法中，由于发泡材料会与熔液发生剧烈的反应生成二氧化碳等而发泡，所以很难控制溶解，在制造上存在一定问题。

本发明的目的是提供对碱性蒸气等具有充分的耐腐蚀性、质量轻、且耐热冲击性较好的多孔高氧化铝熔融铸造耐火物及其制造方法。

发明的揭示

本发明提供了多孔高氧化铝熔融铸造耐火物，所述耐火物分别含有作为化学组分的94~98质量%的 Al_2O_3 和合计含量为1~6质量%的 Na_2O 及/或 K_2O ，主要结晶由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结晶和 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结晶形成，该耐火物的特征是，内部形成了分散的气孔，该气孔的气孔率为5~30%。

此外，本发明还提供了前述多孔高氧化铝熔融铸造耐火物的制造方法，该方法的特征是，在耐火物原料的熔液中吹入气体、特别是含氧气体后，通过铸造和慢慢冷却，在内部形成分散的气孔。

实施发明的最佳方式

本发明的多孔高氧化铝熔融铸造耐火物（以下称为本铸造耐火物）分别含有

作为化学组分的 94~98 质量% (以下简单地用%表示) 的 Al_2O_3 , 合计含量为 1~6 质量% 的 Na_2O 及/或 K_2O (以下称为碱金属氧化物)。

如果 Al_2O_3 的含量超过 98% 或碱金属氧化物含量不足 1%, 则仅由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结晶 (刚玉型结晶, 以下称为 α 结晶) 作为主结晶, 本铸造耐火物用于玻璃熔解窑的上部结构时, 碱性蒸气容易使 α 结晶转化为 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结晶 ($\text{R}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$, R 为 Na 或 K, n 为 11 左右的实数, 以下, 称为 β 结晶), 此时的体积膨胀使组织脆弱, 并使耐腐蚀性下降。

如果 Al_2O_3 的含量不足 94% 或碱金属氧化物含量超过 6%, 则仅由 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结晶作为主结晶, 由于其压缩强度非常小、在 30MPa 以下, 所以将本铸造耐火物用于玻璃熔解窑的上部结构时, 在机械强度上存在问题。 Al_2O_3 和碱金属氧化物的含量最好分别为 94.5~96.5% 和 2.5~4.5%。

本铸造耐火物中最好还含有作为其他组分的可形成基体玻璃相的 SiO_2 , 该基体玻璃相能够缓解慢慢冷却时产生的变形应力, 所以能够获得无龟裂的耐火物。 SiO_2 的含量比较理想的为 0.3~1.5%, 更好为 0.5~1.0%。

本铸造耐火物的结晶主要包括 α 结晶和 β 结晶。本铸造耐火物的结构中除了 α 结晶和 β 结晶之处, 还包含主要以少量的 SiO_2 、 R_2O 和 CaO 为主组分的基体玻璃相 (以下称为本基体玻璃相) 和空孔, 具有结晶间隙填入了本基体玻璃相, 在 α 结晶、 β 结晶和本基体玻璃相的间隙内分散有大量气孔的结构。气孔的分散程度越均匀, 其作为耐火物的耐久性就越好。

本发明中, α 结晶和 β 结晶的较理想的质量比是 α 结晶 / (α 结晶 + β 结晶) = 30~70%。前述质量比如果超过 70%, 则碱性蒸气容易与 α 结晶反应而生成 β 结晶, 因体积膨胀而导致组织脆弱, 所以不太理想。如果前述质量比不足 30%, 则在碱性蒸气较少的情况下使用时, 出现 β 结晶会反过来转变为 α 结晶的现象, 因体积缩小而导致组织脆弱, 所以也不理想。此外, 通过调整 R_2O 的含量可控制 α 结晶和 β 结晶的比例。

本铸造耐火物的内部形成了分散的气孔, 该气孔的气孔率为 5~30%。本说明书中的气孔率是在除去了缩孔的部位测得的值。气孔率如果不足 5%, 则不能够获得质量较轻、且耐热冲击性良好的多孔高氧化铝熔融铸造耐火物。如果超过 30%, 则对碱性蒸气和悬浮原料的耐腐蚀性下降, 强度不够。气孔率的更好范围为 7~25%。气孔率 (%) 由纯比重 d_1 和体积比重 d_2 按照气孔率 = $(1 - (d_2/d_1) \times 100)$ 的计算式算出。

如果本发明的在内部形成的分散气孔中的 80%以上、特别是 90%以上的气孔的直径为 $1\mu\text{m}\sim 3\text{mm}$ ，则即使形成多孔材料也不会导致严重的强度劣化，耐腐蚀性也很理想。此外气孔形状可以是多种多样的，由于其中大多数为长孔形状，所以本说明书中的气孔大小是指孔的长径和短径的平均值。

5 本铸造耐火物的特征是，按照常规的熔融铸造耐火物的制造方法，将调和为规定比例的耐火物原料装入电炉中，在 2000°C 以上的高温下使原料完全加热熔融，将获得的熔液注入规定形状的铸型进行铸造后，慢慢冷却后制得上述耐火物，但在将前述熔液注入铸型前在其中吹入大量气体。在熔液中吹入气体，不仅可在耐火物中形成所希望的气孔，还可大幅度减少缩孔的量，获得理想的铸造耐火物。

10 本发明中，吹入气体的时间最好在耐火物原料熔融后到注入铸型前之间，此时的耐火物原料呈完全熔融状态。吹入的方法最好采用从插入熔液中的陶瓷制或金属制中空管吹入大量高温气体的方法等。通过适当调整气体的种类、吹入时间、吹入量等，可在铸造物中形成规定量的所希望的气孔。

 对本发明中形成气孔的机理还不甚清楚，一般认为是高温下吹入气体以过饱和状态溶解在熔液中，冷却时随着溶解度的下降而释放的缘故。因此，吹入的气体若为氧或空气等氧含量在 20 体积%以上的含氧气体等，则由于低温下的溶解度较小，所以和吹入的气体量相比，形成多孔的效果好，比较理想。

 含氧气体的吹入量为 $0.5\sim 2.0$ (L/熔液 1kg)，吹入时间最好为注入铸型前的几分钟左右。如果吹入气体的含氧量较少，则最好适当延长吹入时间。

20

实施例

 以下所述为本发明的实施例（例 1～例 8）及比较例（例 9～例 12）。

 在作为 Al_2O_3 原料的市售氧化铝（纯度 99%以上）和作为 SiO_2 原料的硅砂（纯度 99%以上）中混合 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaCO_3 等原料粉末，获得规定组成的混合原料，
25 将该混合原料装入具备石墨电极的 500kVA 的单相交流电弧炉中，在 $2000\sim 2200^{\circ}\text{C}$ 的温度下使其完全熔融。

 然后，插入熔融二氧化硅制中空管（内径 10mm），按照表 1 及表 2 所示吹入量（L/熔液 1kg）和吹入时间（分钟）吹入各种气体（纯度都在 99%以上）。接着，将该熔液注入内尺寸为 $130\text{mm}\times 160\text{mm}\times 350\text{mm}$ 的石墨铸型中，铸造后，脱去石墨
30 铸型，埋在市售氧化铝粉末中，在慢冷槽内冷却至室温附近。

 [评价结果]

所得各种熔融铸造耐火物的化学组成(%)、 α 结晶的比例(%) (即, α 结晶/(α 结晶+ β 结晶))及评估结果示于表1及表2。

体积比重: 通过阿基米德法测定。

压缩强度(MPa): 根据 JIS R2206 进行测定。

- 5 耐热冲击性(次): 从各熔融铸造耐火物中切出 50mm×50mm×50mm 的试验片, 将它们放入炉内温度为 1500℃的电炉中, 保持 15 分钟后, 取出放置在大气中冷却 15 分钟, 以上述操作为 1 个循环, 目视观察表面出现裂缝时的循环次数。

- 10 腐蚀量(mm): 从各熔融等铸造耐火物中切出 50mm×50mm×50mm 的试验片作为坩埚的盖子, 用于耐腐蚀性的评估。在坩埚内放入 Na_2CO_3 , 将坩埚和盖子一起放入电炉中, 于 1550℃保持 24 小时后取出, 测定试验片的腐蚀量。以往用于玻璃窑顶棚的标准耐火物的硅砖的腐蚀量为 20mm。

腐蚀表面外观: 目视观察测定了腐蚀量的试样是否发生了膨胀等。如果发生了膨胀, 则记录发生膨胀, 如果没有, 则记录良好。

- 15 气孔的形成情况: 沿铸造时的高度方向切断铸造而得的耐火物, 目视观察气孔的分布均匀性等。例 1~例 8 的耐火物中的气孔约 95%为 1 μm ~3mm, 且气孔均匀分散。

表 1

	例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6
化学组成						
Al_2O_3	95	95	95	95	95	95
Na_2O	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
K_2O	0	0	0	0	0.5	0
SiO_2	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
CaO 及其他	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
α 结晶的比例	40	40	40	40	50	40
吹入量						
氧气	0.7	1.3	1.7	0	1.7	7.0
氮气	0	0	0	0	0	0
空气	0	0	0	1.7	0	0

吹入时间	1	1	2	2	2	4
气孔率	5.2	11.5	18.1	5.5	15.0	28.4
体积比重	3.31	3.09	2.86	3.30	2.90	2.50
压缩强度	167	142	122	170	130	75
腐蚀量	0	0	0	0	0	2
腐蚀表面外观	良	良	良	良	良	膨胀
耐热冲击性	8	10	10	6	10	10

表 2

	例 7	例 8	例 9	例 10	例 11	例 12
化学组成						
Al ₂ O ₃	97	94.2	95	93	98.5	95
Na ₂ O	2.0	4.5	3.5	6.5	0.3	3.5
K ₂ O	0	0	0	0	0	0
SiO ₂	0.5	0.8	0.8	0.2	0.25	0.8
CaO 及其他	0.5	0.5	0.7	0.3	0.25	0.7
α结晶的比例	70	30	40	0	100	40
吹入量						
氧气	1.7	1.7	0	0	0	10
氮气	0	0	0	0	0	0
空气	0	0	0	0	0	0
吹入时间	2	2	0	0	0	2
气孔率	25.0	17.0	3.4	8.0	5.2	34.1
体积比重	2.80	2.75	3.37	3.00	3.70	2.30
压缩强度	90	70	180	30	250	60
腐蚀量	0	0	0	0	5	5
腐蚀表面外观	膨胀	良	良	良	膨胀	膨胀
耐热冲击性	6	10	2	20	1	10

产业上利用的可能性

5 由于本铸造耐火物对碱性蒸气等具有足够的耐腐蚀性，且耐热冲击性良好，所以适合作为玻璃熔解窑的耐火物使用。此外，由于该耐火物为内部均匀地形成了分散的微小气孔的多孔体，所以与致密性较高的高氧化铝熔融铸造耐火物相比，体积比重较小、质量较轻、且价格较低。

因此，该耐火物最适用于玻璃熔解窑的上部结构等结构体部位。特别适合作为氧燃烧用玻璃熔解窑的上部结构用耐火物使用。

此外，本发明的制造方法由于未使用发泡材料，所以容易对溶解进行控制。因此，通过本发明能够以较低的成本简单制得内部均匀地分散有气孔的多孔高氧化铝熔融铸造耐火物。

10