

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710051717.9

[51] Int. Cl.

C04B 35/63 (2006.01)

C04B 35/64 (2006.01)

C04B 35/66 (2006.01)

C04B 35/10 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 10 月 3 日

[11] 公开号 CN 101045635A

[22] 申请日 2007.3.22

[21] 申请号 200710051717.9

[71] 申请人 武汉科技大学

地址 430081 湖北省武汉市青山区建设一路

[72] 发明人 祝洪喜 邓承继 白 晨 刘奎然

白中兴 白周义 钟喜庆

[74] 专利代理机构 武汉开元专利代理有限公司

代理人 樊 戎

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称

一种陶瓷化 Al_2O_3 —SiC 质耐火砖及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种陶瓷化 Al_2O_3 —SiC 质耐火砖及其制备方法。其技术方案是：按重量百分含量先将 50~80% 的高铝矾土熟料、0~30% 的白刚玉、5~30% 的棕刚玉、5~25% 的工业碳化硅、0~20% 的红柱石、1~5% 的陶瓷化添加剂混合，再外加 1~3% 的结合剂和 3~5% 的水，搅拌或混碾 10~25 分钟后压制成型；然后在 60~110℃ 条件下干燥 12~24h 或在室内自然干燥 24~48h，最后在 1400~1470℃ 条件下 4~8h 烧成。本发明所制备的陶瓷化 Al_2O_3 —SiC 质耐火砖不仅具有强度大、气孔率低、孔径小、微结构好的特点，且具有环境友好、耐铁水冲刷能力强、抗高温渣的渗透和侵蚀性好、抗氧化、使用寿命长等优点。适于炼铁高炉、出铁沟、混铁车罐、混铁炉等冶金设备内衬使用。

1、一种陶瓷化 Al_2O_3 —SiC 质耐火砖的制备方法，其特征在于按重量百分含量先将 50~80%的高铝矾土熟料、0~30%的白刚玉、5~30%的棕刚玉，5~25%的工业碳化硅、0~20%的红柱石、1~5%的陶瓷化添加剂混合，再外加 1~3%的结合剂和 3~5%的水，搅拌或混碾 10~25 分钟后压制成型，然后在 60~110℃条件下干燥 12~24h 或在室内自然干燥 16~48h，最后在 1400~1470℃条件下经 4~8h 烧成。

2、根据权利要求 1 所述的陶瓷化 Al_2O_3 —SiC 质耐火砖的制备方法，其特征在于所述组分的颗粒级配是：高铝矾土熟料为 5~0mm、白刚玉为 1~0 mm、棕刚玉为 3~0 mm、工业碳化硅为 1~0 mm、红柱石为 1~0 mm、陶瓷化添加剂为 8~0 μm 。

3、根据权利要求 1 所述的陶瓷化 Al_2O_3 —SiC 质耐火砖的制备方法，其特征在于所述的高铝矾土熟料的 Al_2O_3 含量 $\geq 85\%$ 、红柱石的 Al_2O_3 含量 $\geq 52\%$ 、工业碳化硅的 SiC 含量 $\geq 95\%$ 、白刚玉的 Al_2O_3 含量 $\geq 97\%$ 、棕刚玉的 Al_2O_3 含量 $\geq 92.5\%$ 。

4、根据权利要求 1 所述的陶瓷化 Al_2O_3 —SiC 质耐火砖的制备方法，其特征在于所述的陶瓷化添加剂为活性氧化铝、一水软铝石、蒙托石的均匀混合物；其重量百分含量是，活性氧化铝为 20~50%、一水软铝石为 20~50%、蒙托石为 15~40%。

5、根据权利要求 1 所述的陶瓷化 Al_2O_3 —SiC 质耐火砖的制备方法，其特征在于所述的结合剂为木质素磺酸钙、木质素磺酸钠、亚硫酸纸浆废液、工业糊精粉、聚乙烯醇中的一种或一种以上。

6、根据权利要求 1~5 项中任一项所述的陶瓷化 Al_2O_3 —SiC 质耐火砖的制备方法所制备的陶瓷化 Al_2O_3 —SiC 质耐火砖。

一种陶瓷化 Al_2O_3 — SiC 质耐火砖及其制备方法

技术领域

本发明属于以高铝矾土、白刚玉、棕刚玉、碳化硅和红柱石为基料的耐火材料领域。尤其涉及一种陶瓷化 Al_2O_3 — SiC 质耐火砖及其制备方法。

背景技术

冶炼、储存和运输高温铁水的设备包括炼铁高炉、出铁沟、混铁车罐（鱼雷罐）和铁水罐、混铁炉及化铁炉等，这些设备的内衬以前都是用黏土砖、高铝砖砌筑。随着强化冶炼和以脱硫为主的铁水预处理等冶金新技术的应用，加剧了铁水对衬砖的冲刷，衬砖使用条件显著苛刻。造成这类粘土砖、高铝砖在使用过程中不单是逐渐熔蚀，更重要的是加剧了熔渣对衬砖的破坏作用，其原因是熔渣向砖内渗透→砖内反应产生变质层→砖层性质劣化引起结构性分层剥落破坏。因此，防止渣的渗透就成了主要问题。

在耐火砖中引入石墨和 SiC 可有效防止渣的渗透。于是， Al_2O_3 — SiC — C 砖专利技术（如 JP 平 1~320265、JP 平 2~51474、JP 平 1~528246）便随之产生和应用。这种砖在还原气氛条件下虽具有很好的使用效果，但在高温空气条件下石墨（C）容易氧化。石墨（C）被氧化后造成砖体疏松、砖的表层性质变坏等原因造成砖在中、后期使用效果不好。人们采取了很多措施防止石墨氧化，不仅增加了成本，而且没有解决根本问题。

国内外也有厂家生产和应用 Al_2O_3 — SiC 耐火砖，但生产方法都是按照传统砖的生产工艺制作的，气孔率较大，抗渣的渗透性和侵蚀性不够好。例如“鱼雷车炉口用耐火材料”（CN98111216.1）虽然在一定程度上降低了鱼雷罐车的耐火材料消耗，但没有解决石墨（C）的氧化问题，砖的强度也偏低。“铝铬碳化硅耐火砖”（CN200410032058.0）虽抗氧化性好，抗铁、渣侵蚀性强，适于在铁水罐、混铁车罐、混铁炉上使用，但该砖中的 Cr_2O_3 在高温下易挥发，对人体和环境有害。

总之，在材质选择上，国内外普遍采用的是高铝矾土熟料、白刚玉、棕刚玉、亚白刚玉、石墨（C）、工业碳化硅等材料；从耐高温的角度看，这些材料

都能够满足使用要求，问题在于按照上述制砖方法所制备的耐火砖的气孔率较大容易渗渣、或是石墨（C）的氧化等原因造成砖的品质劣化，降低使用性能。

发明内容

本发明的任务是提供一种强度高、环境友好、气孔率低、孔径小、微结构好、有优良的耐侵蚀性和抗渣渗透性、抗高温铁水冲刷性能好、使用寿命长的陶瓷化 Al_2O_3 -SiC 质耐火砖及其制备方法。该耐火砖能广泛用于炼铁高炉的中上部、出铁沟、混铁炉、铁水包、混铁车罐（鱼雷罐）、化铁炉等冶金设备上。

为实现上述任务，本发明所采用的技术方案是：按重量百分含量先将 50~80%的高铝矾土熟料、0~30%的白刚玉、5~30%的棕刚玉，5~25% 的工业碳化硅、0~20%的红柱石、1~5%的陶瓷化添加剂混合，再外加 1~3%的结合剂和 3~5%的水，搅拌或混碾 10~25 分钟后压制成型，然后在 60~110℃条件下干燥 12~24h 或在室内自然干燥 16~48h，最后在 1400~1470℃条件下经 4~8h 烧成。其中：

所述组分的颗粒级配是：高铝矾土熟料为 5~0mm、白刚玉为 1~0 mm、棕刚玉为 3~0 mm、工业碳化硅为 1~0 mm、红柱石为 1~0 mm、陶瓷化添加剂为 8~0 μm 。所述的高铝矾土熟料的 Al_2O_3 含量 $\geq 85\%$ 、红柱石的 Al_2O_3 含量 $\geq 52\%$ 、工业碳化硅的 SiC 含量 $\geq 95\%$ 、白刚玉的 Al_2O_3 含量 $\geq 97\%$ 、棕刚玉的 Al_2O_3 含量 $\geq 92.5\%$ 。

所述的陶瓷化添加剂为活性氧化铝、一水软铝石、蒙托石的均匀混合物；其重量百分含量是，活性氧化铝为 20~50%、一水软铝石为 20~50%、蒙托石为 15~40%。所述的结合剂为木质素磺酸钙、木质素磺酸钠、亚硫酸纸浆废液、工业糊精粉、聚乙烯醇中的一种或一种以上。

由于采用上述技术方案，在混合料中不加石墨（C），便不存在石墨（C）的氧化问题。而适量加入工业碳化硅，可提高砖的性能，由于工业碳化硅不仅是非常耐高温的材料，且热膨胀率很低，能防止在使用中由于反复加热冷却产生内应力过大而引起衬砖的脆化和剥落；另外，在高温下部分 SiC 氧化变成气态 SiO 迁移到砖的表层，然后又与高温空气反应氧化变成固态的 SiO_2 ，可填塞衬砖的表面孔隙，使衬砖表层致密化，阻止渣的渗透；同时，表层 SiC 的氧化物和 Al_2O_3 还会形成一层保护膜，可阻止空气的渗入，减缓砖的蚀损，延长使用寿命。

因此,本发明所制备的陶瓷化 Al_2O_3 -SiC质耐火砖不仅具有强度大、气孔率低、孔径小、微结构好的特点,且具有环境友好、耐铁水冲刷能力强、抗高温渣的渗透和侵蚀性好、抗氧化、使用寿命长等优点。故本发明制备的 Al_2O_3 -SiC质耐火砖是一种适用于高温铁水系统相关设备的高强度致密耐火衬砖,广泛用于砌筑铁水包、混铁车罐(鱼雷罐)、混铁炉、炼铁高炉内衬及高炉出铁沟等。

具体实施方式

下面结合实施例,对本发明作进一步的描述:

实施例1 一种陶瓷化 Al_2O_3 -SiC质耐火砖及其制备方法,其组分的重量百分含量是: Al_2O_3 含量 $\geq 85\%$ 的高铝矾土熟料为55~70%、 Al_2O_3 含量 $\geq 52\%$ 的红柱石为5~10%、SiC含量 $\geq 95\%$ 的工业碳化硅为10~17%、 Al_2O_3 含量 $\geq 97\%$ 的白刚玉为3~10%、 Al_2O_3 含量 $\geq 92.5\%$ 的棕刚玉为0~8%、陶瓷化添加剂3~5%,外加1.0~2.5%的结合剂和3.5~4.5%的水,搅拌或混碾10~25分钟后压制成型;再在60~110℃条件下干燥20~24h,然后在1430~1450℃条件下经4~6h烧成。

在本实施例中,各组分的颗粒级配是:高铝矾土熟料为5~0mm,白刚玉为1~0mm,棕刚玉3~0mm,工业碳化硅为1~0mm,红柱石为1~0mm,陶瓷化添加剂为8~0 μm 。

本实施例中的陶瓷化添加剂为活性氧化铝、一水软铝石、蒙托石的均匀混合物;其重量百分含量是,活性氧化铝为30~40%、一水软铝石为30~40%、蒙托石为25~35%;结合剂为木质素磺酸钙。

按照本实施例1所制备的陶瓷化 Al_2O_3 -SiC质耐火砖,其实测理化指标是:显气孔率为5.0%(110℃×24h)、5.2%(1450℃×6h);体积密度为2.93g/cm³(110℃×24h)、2.92g/cm³(1450℃×6h);耐压强度为256.0MPa(1450℃×6h);用静态坍塌抗渣法经1450℃×3h试验后,基本无渗透和侵蚀。

实施例2 一种陶瓷化 Al_2O_3 -SiC质耐火砖及其制备方法,其组分的重量百分含量是: Al_2O_3 含量 $\geq 85\%$ 的高铝矾土熟料为55~75%、 Al_2O_3 含量 $\geq 52\%$ 的红柱石为5~10%、SiC含量 $\geq 95\%$ 的工业碳化硅为10~17%、 Al_2O_3 含量 $\geq 92.5\%$ 的棕刚玉为5~10%、陶瓷化添加剂3~5%,外加1.5~2.5%的结合剂和3.5~5.0%的水,搅拌或混碾10~25分钟后压制成型,再在60~110℃条件下干燥20~24h,

然后在 1430~1450℃条件下经 4~6h 烧成。

在本实施例中各组分的颗粒级配是：高铝矾土熟料为 5~0mm、棕刚玉 3~0 mm、工业碳化硅为 1~0 mm、红柱石为 1~0 mm、陶瓷化添加剂为 8~0 μ m。

本实施例 2 的陶瓷化添加剂为活性氧化铝、一水软铝石、蒙托石的均匀混合物；其重量百分含量是，活性氧化铝为 30~40%、一水软铝石为 30~40%、蒙托石为 25~35%；结合剂为木质素磺酸钠和工业糊精粉的混合物。

按照本实施例所述方法制备的陶瓷化 Al_2O_3 -SiC 质耐火砖，其实测理化指标：显气孔率为 4.9% (110℃×24h)、5.1% (1450℃×6h)；体积密度为 2.93g/cm³ (110℃×24h)、2.94 g/cm³ (1450℃×6h)；耐压强度为 260.0MPa (1450℃×6h)；用静态坩埚抗渣法经 1450℃×3h 试验后，基本无渗透和侵蚀。

实施例 3 一种陶瓷化 Al_2O_3 -SiC 质耐火砖的制备方法是，其组分的重量百分含量是： Al_2O_3 含量≥85%的高铝矾土熟料为 50~65%、SiC 含量 ≥95%的工业碳化硅为 10~17%、 Al_2O_3 含量≥97%的白刚玉为 5~15%、 Al_2O_3 含量≥92.5%的棕刚玉为 3~15%、陶瓷化添加剂 3~5%进行混合，外加 1.5~2.5%的结合剂和 3.5~4.5%的水，搅拌或混碾 10~25 分钟后压制成型，再在 60~110℃条件下干燥 20~24h，然后在 1430~1450℃条件下经 4~6h 烧成。

本实施例中各组分的颗粒级配是：高铝矾土熟料为 5~0mm、白刚玉为 1~0 mm、棕刚玉 3~0 mm、SiC 为 1~0 mm、陶瓷化添加剂为 8~0 μ m。

陶瓷化添加剂为活性氧化铝、一水软铝石、蒙托石的均匀混合物；其重量百分含量是，活性氧化铝为 30~40%、一水软铝石为 30~40%、蒙托石为 25~35%。结合剂为亚硫酸纸浆废液和工业糊精粉的混合物。

按照本实施例 3 所制备的陶瓷化 Al_2O_3 -SiC 质耐火砖，实测理化指标：显气孔率为 5.1% (110℃×24h)、5.3% (1450℃×6h)；体积密度为 2.93g/cm³ (110℃×24h)、2.94 g/cm³ (1450℃×6h)；耐压强度为 265.5MPa (1450℃×6h)；用静态坩埚抗渣法经 1450℃×3h 试验后，基本无渗透和侵蚀。

因此，本具体实施方式所制备的陶瓷化 Al_2O_3 -SiC 质耐火砖不仅具有强度大、气孔率低、孔径小、微结构好的特点，且具有环境友好、耐铁水冲刷能力强、抗高温渣的渗透和侵蚀性好、抗氧化、使用寿命长等优点。可广泛用于铁水包、混铁车罐（鱼雷罐）、混铁炉、炼铁高炉内衬及高炉出铁沟等部位。