

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96194825.6

[45] 授权公告日 2002 年 3 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1080246C

[22] 申请日 1996.4.26 [24] 颁证日 2002.3.6

[21] 申请号 96194825.6

[30] 优先权

[32] 1995.5.2 [33] US [31] 08/432,708

[86] 国际申请 PCT/US96/05654 1996.4.26

[87] 国际公布 WO96/34838 英 1996.11.7

[85] 进入国家阶段日期 1997.12.17

[73] 专利权人 贝克耐火材料公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 D·B·霍维尔

[56] 参考文献

US4407972 1983.10.4

US4730754 1988.3.15

US5369066 1994.11.29

审查员 阎 娜

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

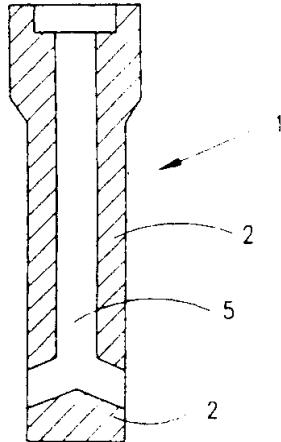
代理人 魏金玺 张元忠

权利要求书 3 页 说明书 17 页 附图页数 2 页

[54] 发明名称 在铸造装置中卸出熔化金属的设备和使用方法

[57] 摘要

水口或注管(1)常用于浇注熔化金属,特别是铝镇静熔化钢。水口(1)是由煅烧白云石和石墨的拌合物制成的,煅烧白云石和石墨在碳化铸模中结合在一起。根据本发明制造的水口或注管(1)增强了耐热冲击性。此外,当使用本发明的水口或注管(1)浇注铝镇静钢时,本发明的水口或注管(1)将防止氧化铝在水口中的形成。因此在连续铸造过程中,可以长期地使用这些水口或注管(1),而不需要定期地中止生产过程和更换注管(1),因为有氧化铝时注管会被堵塞。由于具有耐热冲击性,在水口(1)与熔化金属接触前通常的预热步骤也大大地减少了。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 浇注熔化金属的水口；该水口具有内区，内区形成在其中延伸贯通的孔道，以使熔化金属通过该水口，其中：

5 所述水口的内区的至少一部分是由含有固体拌合物的耐火材料制成的，固体拌合物包含煅烧白云石和石墨，和所述固体拌合物的固体是在一碳化基体中进行结合的。

2. 权利要求 1 的水口，其中固体拌合物以拌合物重量为基包含有 30 - 70 % (重量) 的煅烧白云石和至少 25 % (重量) 的石墨。

10 3. 权利要求 2 的水口，其中固体拌合物以拌合物重量为基包含 37 - 66 % (重量) 的煅烧白云石。

4. 权利要求 3 的水口，其中固体拌合物以拌合物重量为基包含至少 33 % (重量) 的石墨，和煅烧白云石的密度至少为 3.25 克/厘米³。

5. 权利要求 4 的水口，其中固体拌合物以拌合物重量为基包含至少 35 % (重量) 的石墨。

15 6. 权利要求 4 的水口，其中固体拌合物以拌合物重量为基包含 33 - 45 % (重量) 的石墨。

7. 权利要求 6 的水口，其中石墨是片状石墨。

8. 权利要求 6 的水口，其中固体拌合物以拌合物重量为基包含 35 - 45 % (重量) 的石墨。

20 9. 权利要求 8 的水口，其中石墨是片状石墨。

10. 权利要求 8 的水口，其中固体拌合物以拌合物重量为基包含 35 - 43 % (重量) 的石墨。

11. 权利要求 10 的水口，其中石墨是片状石墨。

12. 权利要求 7 的水口，其中固体拌合物以拌合物重量为基包含约 33 % (重量) 的石墨和约 62 % (重量) 的煅烧白云石。

25 13. 权利要求 11 的水口，其中固体拌合物以拌合物重量为基包含约 38 % (重量) 的石墨。

14. 权利要求 13 的水口，其中石墨直径是 0.044 毫米 - 0.3 毫米，煅烧白云石包括具有表面积/重量的比为 2300 厘米²/克 - 2800 厘米²/克的球磨机细料部分和具有粒径 0.15 毫米 - 1.4 毫米的粗料部分；所述粗料部分以固体拌合料重量为基在 32 - 43 % (重量) 的范围内，所述球磨机细料部分以固体拌合料重量为基在 20 - 25 % (重量) 的范围内。

15. 权利要求 14 的水口，其中所述固体拌合物中的煅烧白云石总含量约是 62 % (重量)。

16. 权利要求 15 的水口，其中煅烧白云石的球磨机细料的量占固体拌合物重量的约 25 %，煅烧白云石的粗料的量占固体拌合物重量的约 37 %，所述粗料部分包括具有直径 0.15 毫米 - 1.4 毫米的第一亚份和具有直径 0.15 毫米 - 0.42 毫米的第二亚份；所述粗料第一亚份以固体拌合物重量为基是以约 30 % (重量) 的量存在的，所述第二亚份以固体拌合物的重量为基是以约 7 % (重量) 的量存在的。

17. 权利要求 16 的水口，其中石墨的直径为 0.15 毫米 - 0.3 毫米。

18. 权利要求 9 的水口，其中固体拌合物还包括选自由 SiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , CeO_2 , TiO_2 和 MgO 所组成一组氧化物中的氧化物；所述氧化物以固体拌合物重量为基是以低于 25 % (重量) 的量存在的。

19. 权利要求 9 的水口，其中所述固体拌合物还包括选自由铝，硅，硼，钙，镁，碳化硅，碳化钙，碳化锆，碳化硼，碳化钽和碳化钛所组成的一组物质中的抗氧剂。

20. 权利要求 9 的水口，该水口还包括能防止氧进入碳化铸模的氧化阻挡层；该氧化阻挡层包括选自氧化硼和硼酸钠的低熔点氧化物和选自氧化铝，氧化硅，氧化硼，氧化磷，氧化锆，碳化铝，碳化硅，碳化硼，碳化磷和碳化锆的形成玻璃的化合物。

21. 权利要求 6 的水口，其中所述水口的整个内区是由含有固体拌合物的耐火材料制成的，固体拌合物包含煅烧白云石和石墨，该固体拌合物的固体是在碳化基体中结合的。

22. 权利要求 11 的水口，其中所述水口的整体是由含固体拌合物的耐火材料制成的，固体拌合物包含煅烧白云石和石墨，该固体拌合物的固体是在碳化基体中结合的。

23. 权利要求 1 的水口在铸造熔化铝镇静铁类金属中的应用。

24. 权利要求 1 的水口在浇注熔化铝镇静铁类金属中的应用。

25. 浇注熔化金属的水口；该水口具有内区，内区形成在其中延伸贯通的孔道，以使熔化金属通过该水口，其中：所述水口的内区的至少一部分是由含有固体拌合物的耐火材料制成的，固体拌合物包含有煅烧白云石和石墨，和所述固体拌合物的固体是在一碳化基体中结合的；

所述碳化基体是通过将液体树脂和所述树脂的硬化剂加入所述固体拌合物中以形成固体拌合物 - 硬化树脂混合物，加热所述混合物以硬化

所述树脂，然后在碳化条件下烘焙所述混合物以使所述树脂碳化而形成的；所述液体树脂是溶解在糠醛或糠醇与糠醛的溶液中的酚-甲醛树脂。

26. 制造具有浇注熔化金属通道的水口的方法；所述方法包括下列步骤：

使固体拌合物与液体树脂和该树脂的硬化剂混合，以形成团块；所述固体拌合物至少含有 33%（重量）的石墨和具有密度至少为 3.25 克/厘米³ 的 37 - 66%（重量）的煅烧白云石；所述液体树脂是溶解在糠醛或糠醇和糠醛的溶液中的酚-甲醛树脂；

在压模中模压所述的团块以形成导管形状，该导管具有延伸贯通的孔道；

烘焙所述的导管以硬化所述树脂，然后在碳化的条件下烘焙所述的导管，以碳化所述树脂，从而形成了碳化基体，碳化基体使所述的固体拌合物结合在一起。

27. 权利要求 26 的方法，其中所述的团块在 8500 磅/英寸² - 25000 磅/英寸² 的压力下在所述的模中进行等压模压，使所述的导管具有在 2.35 - 2.45 克/厘米³ 范围内的堆积密度，所述的导管在无氧和温度为 975 °C - 1375 °C 的碳化条件下进行烘焙。

28. 权利要求 27 的方法，其中所述固体拌合物包含至少 35%（重量）的石墨。

29. 权利要求 28 的方法，其中所述固体拌合物包含 35 - 45%（重量）的石墨。

30. 权利要求 29 的方法，其中所述石墨是片状石墨。

31. 权利要求 30 的方法，其中所述固体拌合物包含约 38%（重量）的石墨。

说 明 书

在铸造装置中卸出 熔化金属的设备和使用方法

5

发明背景

1. 发明领域

本发明涉及铝镇静 (aluminum killed) 熔化钢和相关的铁类合金的铸造工艺。本发明是具体指向在连续铸造过程中熔化金属通过的管件例如铸造护套 (shrouds)、水口 (nozzle) 等(包括浸入式引入 (submerged entry) 水口和浸入式引入护套)。这些管件在连续铸造过程中，典型地用于将铁水包的熔化金属注入中间罐中或者将中间罐的熔化金属注入铸模中。本发明的管件是由一种组合物制造的，这种组合物对于防止非金属夹杂物特别是氧化铝 (Al_2O_3) 在金属通过的管件内表面上的沉积是很有效的。此外，由这种材料制造的管件也具有惊人的耐热冲击性。本发明尤其针对着浸入式引入水口和浸入式引入护套，这些水口和护套能够防止氧化铝在其中的沉积而造成的堵塞，同时还具有惊人的耐热冲击性。

2. 背景技术

大家都知道，为了除去溶解的氧，可以将金属铝或铝合金加入熔化钢中。铝利用它与氧产生固体 Al_2O_3 的反应将氧从钢中除去，绝大多数固体 Al_2O_3 漂浮在熔化钢的顶部，因此氧化铝可以很容易除去。可是，少量的 Al_2O_3 仍旧留在钢中。众所周知，留在钢中的 Al_2O_3 将不断积累并沉积在熔化金属通过的铸造护套和水口的内表面上。虽然这种现象的原因还不完全明了，但是据信由于在构成水口的难熔材料中氧化铝的存在，因而，当此水口与含有铝镇静工艺中残留的氧化铝的熔化钢接触时就发生了这种沉积。

氧化铝在与连续浇铸过程中使用的中间罐相连的水口和护套中发生沉积是特别麻烦的。在此类过程中，熔化钢由铁水包通过水口或护套而浇入中间罐中。中间罐底部有许多孔道，这些孔道与熔化钢流入铸机的水口相连。为了完成浇铸任务，水口能够向铸机提供正常的熔化金属流，这一点是很重要的。典型情况下，这样的铸机将以特定的铸造速度进行运转。显然重要的是，在铸造程序期间经水口流向铸机的熔化金属的供应必须尽可能的保持恒定。因此，在铸造程序中，由于氧化铝在水口腔

内的沉积而部分地或全部阻塞的水口将产生严重的问题。

已知在现有技术中有各种各样的避免出现上述阻塞问题的技术。可是，由于各种原因，这些技术中，迄今没有一个令人完全满意。例如，本领域已知，当金属流入管腔时可提供在内表面有许多供惰性气体进入管腔的孔道的水口。在运行时，气体通过这些孔道注入管腔，这种气体使熔化金属和水口表面之间的接触减至最少，因此，阻止了金属和水口之间的作用，反过来又防止了阻塞作用的发生。典型情况下，孔道构成了高度孔隙的表面，这种多孔隙的表面可以以多孔套筒的形式存在于水口的内腔中。为使惰性气体到达水口内的孔道或孔隙中，这种类型的水口必须具有复杂而昂贵的内部结构。因此，与这样的水口相关连的制造步骤和费用使得这种类型的水口不受欢迎。此外，可以知道由于为避免阻塞问题而需要大量惰性气体，使用这样的喷管在钢制品中将产生象针眼那样的缺陷。

解决这种阻塞问题的另一方法包括由一种本来就不会与熔化金属作用而形成氧化铝沉积物的材料制造水口。可是，仅有有限数量的材料具有这种功能，而且还要具有在熔化金属铸造设备的环境中所需要的难熔特性。尤其是，寻找当熔化金属流过的水口要具备所需的耐热冲击性的材料，就更加困难。

美国专利 5,244,130；5,046,647；5,060,831 和 5,083,687 公开了用于制造铸造熔化金属用的水口类管件的各种类型的材料。上述专利的每一说明书均列入本发明作为参考文献。

美国专利 5,244,130 号 (Ozeki 等人) 提出了改进的水口，声称这种水口克服了与其它现有技术的水口有关的问题。Ozeki 等人提到了两类现有的水口，他们的发明对这两类现有水口作出了改进。第一类现有的水口是由石墨和含有 23 - 36 % CaO 的锆酸钙 (锆砖) 制造的。Ozeki 等人提到，锆酸钙所含的氧化铝不足以迁移到钢水流过的水口内腔的表面，因此氧化钙就不足以与非金属夹杂物例如 α 氧化铝进行接触，由于这个原因，该现有技术水口在防止氧化铝在水口内的积累和沉积是没有效果的。

美国专利 5,244,130 所讨论的第二类现有水口类同于第一类现有的水口，但是还附加地包括偏硅酸钙 ($CaO \cdot SiO_2$)。认为由于锆酸钙和偏硅酸钙的联合效应，第二类现有注口中偏硅酸钙的存在克服了对于第

一类现有水口提到的问题，偏硅酸钙使锆砖每个颗粒中的氧化钙向着表面迁移。可是，Ozeki 等人对第二类现有水口提到，偏硅酸钙具有低含量的氧化钙，这种低含量氧化钙不足以适当地补充能与熔化钢中氧化铝反应的氧化钙；因此使得长期防止水口阻塞成为不可能。为了克服这个问题，Ozeki 等人使用了结晶稳定的硅酸钙（ $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ）。

Ozeki 等人公开的水口包括数量为 10 - 35 % 的石墨，加入这么多数量的石墨，为的是对熔化钢改进其抗氧化物的性能、抗湿性和增加导热性。要避免石墨数量超过 35 %，因为这样大量的石墨会降低抗腐蚀作用。没有人提出过加入片状石墨以改进耐热冲击性的建议，这并不使人感到惊奇，因为据说 Ozeki 等人使用的锆砖具有低的热膨胀系数。

美国专利 5,083,687 (Saito 等人) 提供了能克服上述阻塞问题的改进水口。Saito 等人提到，有一类为避免阻塞问题而设计的现有技术的水口是使用由含有 90 - 50 % (重量) 的 MgO 和 10 - 50 % (重量) 的碳的一种材料制造的内衬。可是，该说明书中指出，与由氧化铝和石墨制造的常规水口相比，含有石墨 (C) 和 MgO 的这样的材料由于很大的热膨胀系数而发生开裂。Saito 等人还注意到，含有 MgO 和 C 的水口显示出很差的抗碎裂作用。鉴于与含有 MgO 和 C 的耐火材料有联系的这些不符合需要的特点，特别是与组合物中 MgO 的存在有关的很差的耐热冲击性，Saito 等人断定，包含这些组分的水口是不受欢迎的。因此，Saito 等人回避了使用任何含有作为制造水口材料的 MgO 的材料。相反，他们使用了一种含氮化硼、氧化锆和含 SiC 和 B_4C 的烧结助剂的组合物。

美国专利 5,046,647 (Kawai 等人) 公开了两类改进的处理阻塞问题的水口。一类水口是由 ZrO_2 、C 和 SiO_2 制造的。Kawai 等人强调指出应该避开 CaO 和 MgO ，或者只能允许少量的 CaO 和 MgO ，因此 CaO 和 MgO 的总量要小于 1 %。Kawai 等人也叙述了第二类含 CaO 和 SiO_2 的水口，在这种喷管中， CaO/SiO_2 的比值限制为 0.18 - 1.86。未公开在这种第二类水口中使用 MgO 的情况，如果水口的组合物中包含 MgO 时鉴于现有技术所注意到的会缺失耐热冲击性，因而上述这种情况也并不令人感到惊奇。

美国专利 5,060,831 (Fishler 等人) 公开了一种涂复铸造护套例如用于铸造钢水的中间罐水口的材料。这种组合物包含 CaO 和氧化锆的载

体。但没有组合物中包含有 MgO 的建议。

发明概述

本发明的一个目的是提供一种铸造元件例如水口之类的元件，在铸造铝镇静铁类金属合金特别是铝镇静钢的工艺中使用时，它不会被氧化铝所阻塞。
5

本发明的另一个目的是提供一种铸造元件，例如水口之类的元件，它可以将上述抗阻塞性能与增强耐热冲击性相结合。

本发明的又一个目的是提供一种铸造铝镇静铁类金属特别是铝镇静钢的方法，该方法使用了本发明的铸造元件。
10

这些目的和其它的目的的实现是通过提供含有在碳的基体或网络中的煅烧白云石(即 doloma 或 $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$)和片状石墨的管状铸造元件，该碳的基体或网络是在碳化的条件下加热粘结剂树脂由树脂衍生而成的。已经发现，由上述材料制造的例如水口的管状铸造元件可避免阻塞问题。另外还发现，选择煅烧白云石与片状石墨相结合作为这样的铸造元件的难熔材料，导致获得具有非常合乎需要的耐热冲击性的铸造元件，因而熔化金属流过铸造元件不会开裂，同时铸造元件只需要最低限度的预热或不需要预热。使用煅烧白云石难熔材料所获得的耐热冲击性从现有技术角度来观察是令人惊奇的，因为现有技术认为包含 MgO 的水口的耐热冲击性是不能接受的，在铸造过程中使用这种水口时，就会引起喷管开裂。
15
20

虽然本发明是特别指向连续铸造程序中使用的水口，但是本发明不局限于这样的水口，但更广义地则适用于熔化金属通过它并易于发生如上所述的阻塞问题的任何导管或管件。因此，当如下所述的材料是涉及铸造程序所使用的水口时，应当理解这种描述也同样适用于易于发生上述阻塞问题的有关装置。
25

附图的简要说明

图 1 是说明本发明水口的一个实施方案的剖面图。

图 2 是说明根据本发明的水口的另一个实施方案的剖面图。

图 3 是说明参数 R_{st} 和断裂概率 (the probability of failure) 之间关系的曲线图。
30

发明详述和优选的实施方案

本发明提供浇注熔化金属的水口；该水口具有内区，内区形成在其中延伸贯通的孔道，以使熔化金属通过该水口，其中所述水口的内区的至少一部分是由含有固体拌合物的耐火材料制成的，固体拌合物包含煅烧白云石和石墨，和所述固体拌合物的固体是在一碳化基体中进行结合的。
5

在本发明的一种实施方案中，水口中的固体拌合物以拌合物重量为基包含 37 - 66 重量% 的煅烧白云石。

在本发明的一种实施方案中，水口中的固体拌合物以拌合物重量为基包含至少 33 重量% 的石墨，煅烧白云石的密度至少为 3.25 克/10 厘米³。

在本发明的一种实施方案中，水口中的固体拌合物以拌合物重量为基包含至少 35 重量% 的石墨。

在本发明的一种实施方案中，水口中的固体拌合物以拌合物重量为基包含 33 - 45 重量% 的石墨。
15

在本发明的一种实施方案中，水口中的固体拌合物以拌合物重量为基包含 35 - 43 重量% 的石墨。

在本发明的一种实施方案中，水口中的固体拌合物以拌合物重量为基包含约 33 重量% 的石墨和约 62 重量% 的煅烧白云石。

在本发明的一种实施方案中，水口中的固体拌合物以拌合物重量为基包含约 38 重量% 的石墨。
20

在本发明的一种实施方案中，水口中的所述固体拌合物中的煅烧白云石总含量为 62 重量%。

在本发明的一种实施方案中，水口中的煅烧白云石的球磨机细料的量占固体拌合物重量的约 25%，煅烧白云石的粗料的量占固体
25

拌合物重量的约 37%，所述粗料部分包含具有直径 0.15 毫米 - 1.4 毫米的第一亚份和具有直径 0.15 毫米 - 0.42 毫米的第二亚份；所述粗料第一亚份以固体拌合物重量为基是以约 30 重量% 的量存在的，所述第二亚份以固体拌合物的重量为基是以约 7 重量% 的量存在的。

5 在本发明的一种实施方案中，水口中的石墨的直径为 0.15 毫米 - 0.3 毫米。

在本发明的一种实施方案中，水口中的所述固体拌合物还包括选自由铝，硅，硼，钙，镁，碳化硅，碳化钙，碳化锆，碳化硼，碳化钽和碳化钛所组成的一组物质中的抗氧剂。

10 在本发明的一种实施方案中，水口还包括能防止氧进入碳化铸模的氧化阻挡层；该氧化阻挡层包括选自氧化硼和硼酸钠的低熔点氧化物和选自氧化铝，氧化硅，氧化硼，氧化磷，氧化锆，碳化铝，碳化硅，碳化硼，碳化磷和碳化锆的形成玻璃的化合物。

15 在本发明的一种实施方案中，水口的整个内区是由含有固体拌合物的耐火材料制成的，固体拌合物包含煅烧白云石和石墨，该固体拌合物的固体是在碳化基体中结合的。

在本发明的一种实施方案中，水口的整体是由含固体拌合物的耐火材料制成的，固体拌合物包含煅烧白云石和石墨，该固体拌合物的固体是在碳化基体中结合的。

20 本发明还涉及前述水口在铸造熔化铝镇静铁类金属中的应用。

本发明还涉及前述水口在浇注熔化铝镇静铁类金属中的应用。

本发明还涉及浇注熔化金属的水口；该水口具有内区，内区形成在其中延伸贯通的孔道，以使熔化金属通过该水口，其中：所述水口的内区的至少一部分是由含有固体拌合物的耐火材料制成的，固体拌合物包含有煅烧白云石和石墨，和所述固体拌合物的固体是在一碳化基体中结合的；所述碳化基体是通过将液体树脂和所述树脂的硬化剂加入所述固体拌合物中以形成固体拌合物 - 硬化树脂混

合物，加热所述混合物以硬化所述树脂，然后在碳化条件下烘焙所述混合物以使所述树脂碳化而形成的；所述液体树脂是溶解在糠醛或糠醇与糠醛的溶液中的酚-甲醛树脂。

本发明还提供制造具有浇注熔化金属通道的水口的方法；所述方法包括下列步骤：

使固体拌合物与液体树脂和该树脂的硬化剂混合，以形成团块；所述固体拌合物至少含有 33 重量% 的石墨和具有密度至少为 3.25 克/厘米³ 的 37 - 66 重量% 的煅烧白云石；所述液体树脂是溶解在糠醛或糠醇和糠醛的溶液中的酚-甲醛树脂；

在压模中模压所述的团块以形成导管形状，该导管具有延伸贯通的孔道；

烘焙所述的导管以硬化所述树脂，然后在碳化的条件下烘焙所述的导管，以碳化所述树脂，从而形成了碳化基体，碳化基体使所述的固体拌合物结合在一起。

在本发明的一种实施方案中，在制造具有浇注熔化金属通道的水口的方法中，所述的团块在 8500 磅/英寸² - 25000 磅/英寸² 的压力下在所述的模中进行等压模压，使所述的导管具有在 2.35 - 2.45 克/厘米³ 范围内的堆积密度，所述的导管在无氧和温度为 975°C - 1375 °C 的碳化条件下进行烘焙。

在本发明的一种实施方案中，在制造具有浇注熔化金属通道的水口的方法中，所述固体拌合物包含至少 35 重量% 的石墨。

在本发明的一种实施方案中，在制造具有浇注熔化金属通道的水口的方法中，所述固体拌合物包含至少 35 重量% - 45 重量% 的石墨。

在本发明的一种实施方案中，在制造具有浇注熔化金属通道的水口的方法中，所述石墨是片状石墨。

在本发明的一种实施方案中，在制造具有浇注熔化金属通道的水口的方法中，所述固体拌合物包含至少 38 重量% 的石墨。

本发明的水口是这样制成的：用煅烧白云石/石墨来代替现有技术

水口所使用的 Al_2O_3 /石墨。已经发现，煅烧白云石避免了与 Al_2O_3 /石墨有关的阻塞问题，因为煅烧白云石引起了不会阻塞水口的可溶反应产物的产生。煅烧白云石是众所周知的，商业上可买到的耐火材料，由于其耐热能力，目前用于各种各样的耐火材料的应用中。制造这种耐火材料的方法是对白云石进行煅烧，以使 MgCO_3 转化为 MgO ，和使 CaCO_3 转化为 CaO 。为了使颗粒致密，然后要对煅烧过的白云石进行烧结。典型情况下，煅烧白云石是以粉状的形式出售的，这种粉状形式可以加工成各种各样的构件。

是用下述方法制造本发明的水口的，用足够的液体树脂粘结剂使煅烧白云石粉与石墨优选地与片状石墨混合，以形成团块。通常，9 - 13 % (重量) 优选地约 9 1/2 - 10 1/2 % (重量) 的液体树脂粘结剂 (以固体拌合物的重量为基) 在混合过程中足以形成团状。

为了使这种材料加工成形为所需要的形状，所述团块在环境的温度下，在模具中进行等压冲压。加工成形的物料在养护炉中进行烘烤，在养护炉中，温度逐渐增加以硬化 (养护) 树脂。为了使树脂完全碳化并形成使煅烧白云石和石墨结合在一起的碳的网络或基体，接着在惰性气氛下，在高于 850 °C (例如 1800 - 2400°F) 的碳化温度下，在炉中使已成形的物料碳化 (焦化)，该惰性气体 (例如氮或氩) 与树脂不发生反应。

具有足够的使耐火材料结合的生坯强度 (green strength) 并能碳化而形成碳的网络的树脂对于本领域技术人员来说是众所周知的。已知许多合成树脂对于使耐火材料成形例如水口是有用的，并能为本发明所使用。一般说来，也已知在碳化即焦化步骤之后，这些树脂将形成碳的网络。碳的网络使制品结合在一起，因此它能抵抗破裂。因此，为了实现这一明显的目的，树脂的量应足以提供足量的碳的网络。但过量的碳的网络也应避免。因此优选的是，碳的网络的量应不多于使成品结合在一起所需要的量，以使它能抵抗破裂。通常碳的网络占成品水口重量的 4 - 7 %，优选地约 5 - 6 % (例如 6 %)。

如果使用固体树脂，那末它应该溶解在一种溶剂中，以形成液体粘结树脂组合物。典型情况下，已知用于形成水口的树脂具有约在 45 % ~ 50 % 范围内的高焦化值，从而在碳化后产生充足的碳网络。另外，固化树脂应该避免缩合反应，因为这样的反应产生的水预计会与白云石中的

氧化钙反应而产生相应的氢氧化物，这种氢氧化物将占去较大的体积，由此造成结构松散。因此，已知与其它含有氧化钙的耐火材料一同使用的树脂本发明也可以使用。在碳化或焦化步骤后，粘结树脂将产生碳的网络，这种网络是充分的，因而水口能抗破裂。也已知在碳化步骤发生了树脂的某些失重。这种失重导致某些多孔的孔隙的产生。理论上，伴随热处理的重量损失不会导致大于 16 % 的多孔孔隙的产生。

优选的树脂是酚醛树脂。这样的树脂是众所周知的，它是由苯酚和甲醛的反应产生的。优选的情况下，树脂体系含有，甲醛对苯酚的比为 0.85 的甲醛和苯酚。苯酚和甲醛之间的反应正常情况下是酸催化的，因此所得到的树脂必须进行缓冲、脱水并调节游离苯酚。优选地 pH 值约为 10 7.0，水量低于 0.1 %，游离苯酚在 0.2 - 0.9 % 之间。然后树脂用溶剂配成溶液。合适的溶剂包含一级醇例如甲醇，乙醇，异丙醇和糠醇；二元醇例如乙二醇；酮例如甲乙酮和甲基异丁基酮；醛例如糠醛和乙醛；辉绿酯和二甲基甲酰胺。优选的情况下，溶剂是呋喃化合物，最好是糠醛 15 或者糠醇和糠醛的溶液。实际上树脂溶液包含碱性共反应剂例如三亚乙基四胺，二亚乙基四胺，乙二胺或四亚乙基戊胺。其它的合适的共反应剂包括具有胺值为 1000 ± 100 和等价分子量为 30 ± 2 的二胺。

作为 B 分级苯酚的可溶可熔酚醛树脂 - 糠醛溶液的替代物，本发明可以使用溶解在乙二醇和甲醛中的苯酚的可溶可熔酚醛树脂，但是这种 20 树脂不大令人满意。

另一种可替换的粘结剂体系包括使用糠醛和一种粉状酚醛树脂，糠醛和粉状的酚醛树脂相混合，直到糠醛粘着了固态的粉状树脂为止，然后所得到的塑化树脂使得原料聚集成团块。随后使用转筒式干燥机来增稠团块。该过程导致得到了具有优良特性的团块。

25 所使用的石墨优选地是天然片状石墨，碳含量不少于约 94 %。优选的情况下，石墨片的尺寸应该由集中在 250 微米左右的正态分布曲线描述。虽然在石墨中允许有少量的杂质存在，但是使这样的杂质含量减低到最少是优选的。石墨优选地应该显著地不含污染物和残留的浮选化合物，水含量应该小于 0.5 %。表 1 列出了优选的片状石墨的分析结果。

表 1

物类	重量 %
碳	95±1
CaO	0.15
MgO	0.06
Al ₂ O ₃	0.87
SiO ₂	2.7
Fe ₂ O ₃	1.0
其它	0.22

石墨呈粉末形式，以便它能够与煅烧白云石粉和树脂形成团块，和这些团块然后能够模压成固定的形状供碳化用。颗粒的直径优选地是 0.044 - 0.3 毫米。

5 煅烧白云石也呈粉末形式，它能够与石墨和树脂形成团块。优选地煅烧白云石要小到足以穿过 14 目网筛（美国标准筛），和大到足以留在 100 目的网筛上。但是，当过筛煅烧白云石以获得本发明合适粒度范围时，绝对不必将所有穿过 100 目网筛的物质除去。例如，如果过筛过程持续很长时间，包括约达 10 %（重量）的最终能通过 100 目网筛的细粒料是 10 容许的。此外，也可以包括煅烧白云石的球磨细粒料。球磨细粒料小到足以穿过 325 号美国标准筛网，球磨细粒料可以定义为具有表面积对重量比为 2300 厘米²/克 - 2800 厘米²/克的颗粒。合适的煅烧白云石是具有直径 0.15 毫米 - 1.4 毫米粒度的粉末，还可以包含白云石球磨机细粒料。白云石可以允许有少量的杂质。可是，使这样的杂质量减少到最低限度 15 是优选的。煅烧白云石优选地应该含有最低量 56.5 % 的 CaO，41.5 % MgO 和最高量 2 % 的其它杂质，以及含有最高量 1 % 的 Fe₂O₃。下表 2 列出了优选的煅烧白云石的分析结果。

表 2

物类	重量 %
CaO	56.7
MgO	41.2
Al ₂ O ₃	0.5
SiO ₂	0.4
Fe ₂ O ₃	1.2

煅烧白云石的密度优选地是 3.25 - 3.28 克/厘米³。因此，煅烧白云石应该烧结到颗粒的堆密度最少是 3.25 克/厘米³。优选地总孔隙率，开口的和封闭的，不应超过 5 %。水口所含的煅烧白云石级分的优选粒度分布是 150 微米 - 1300 微米，而球磨机细粒料具有 7.2 微米的统计平均粒径。在另一个优选的实施方案中，煅烧白云石包括具有直径 0.15 毫米 - 1.4 毫米的粒度范围的级分（粗级分）和球磨机细粒料级分。在该优选的实施方案中 1 对于该固体拌合物，煅烧白云石的粗级分应该在约 32 % (重量) - 约 43 % (重量) 的范围内。固体拌合物包括所有的固体材料（例如石墨和煅烧白云石），但不包括树脂、溶剂和树脂共反应剂。在该优选实施方案中，球磨机细粒料级分可以占固体拌合物的 20 % (重量) 至 25 % (重量)。

本发明所使用的固体拌合物可以进一步包括其它的氧化物，这些氧化物与 CaO 和 MgO 是相容的。这样的氧化物包括二氧化硅 (SiO₂)，二氧化锆 (ZrO₂)，二氧化铪 (HfO₂)，二氧化铈 (CeO₂)，二氧化钛 (TiO₂) 和氧化镁 (MgO)。这些氧化物含量应该低于固体拌合物重量的 25 %，优选地不多于 10 % 重量，最优选地不多于 5 % 重量。氧化镁的含量可以超过 1 % (例如多于 1 % 到 10 % 或者多于 1 % 到 5 %)。此外，在固体拌合物中也可以包含耐火水口所使用的有效量的已知抗氧剂。合适的抗氧剂可以包括铝，硅，硼，钙和镁的金属粉末或者硅，钙，锆，硼，钽和钛的碳化物。为了在表面形成保护层防止氧气进入主体，可以向该主体加入某些低熔点氧化物例如氧化硼、硼酸钠或玻璃形成体 - 氧化铝，氧化硅，氧化硼，氧化磷和氧化锆的任何组合物。这些氧将破坏碳键，因此必须利用某些阻挡层来防止氧来破坏碳键。加入金属或形成玻璃氧化物或碳化物就能实现这一点。以有效量的抗氧化剂加入这

些材料，以保护水口不发生氧化，特别是当水口受热时。

本发明的水口和有关制品都是由常规的模压技术制造的。首先，含有白云石、石墨和任选的金属氧化物添加剂和任选的抗氧剂添加剂的固体拌合物相混合。其次，向固体干燥的拌合物中加入树脂，在聚集混合器中使各种组分混合以形成团块。团块优选地具有集中在 400 微米左右的正态粒度分布，团块不大于约 2000 微米，和不小于约 150 微米。当固体拌合物是湿掺树脂时，混合操作形成了团块。例如，在优选的实施方案中，利用树脂溶液与共反应剂一道湿法混合固体拌合物就形成团块。在混合操作期间，通过树脂粘度的增强发生了团块的致密，在挥发性液体蒸发和树脂与共反应剂彼此反应时，就发生了树脂粘度的增强。团块的堆密度优选地不小于 1.65 克/厘米³，较优选地为 1.9 - 2.1 克/厘米³。当以 10000 磅/英寸² 的压力模压时，这样的团块就形成具有堆密度为 2.37 - 2.45 克/厘米³ 的制品。

形成团块最好是在环境的温度下进行，仅有逐渐增加的有限量温热即可，而这种温热是由于混合和树脂硬化时轻微的放热反应而产生的。成团块材料优选地将不允许超过大于约 140°F 的温度，温度增加的速率也不应该高于约 3°F/分。

团块放在模子中（例如橡胶模），和在高压下例如 8500 磅/英寸²（580 巴）到 25000 磅/英寸²（1700 巴）的压力下成形，以得到具有堆积密度在 2.35 - 2.45 克/厘米³ 范围内的一定形状的结构，这种堆积密度对于金属铸造程序是一种优选的操作密度。可以使用等压带橡胶压型的压力机来进行模压操作。在模压后，成形结构在无氧的条件下（例如在氮气或氩气的气氛中）在高温下（例如 975 - 1375 °C）加热，直到树脂键转化为碳键为止。这种焦化状态的制品将具有所需要的物理特性，可以成功的用作水口和铸造熔化金属之类的管件。

在用于形成本发明的水口和类似制品的团体材料的量和比例方面可以有广泛的变化。一般说来，煅烧白云石（包括球磨机细粒料）以固体拌合物重量为基可以从 30 % 变化到 70 %。如果不另作说明，这里给出的所有百分数都是重量百分数。

这种固体拌合物中应该至少约有 25 %（重量）的石墨。为了避免阻塞问题，只要有足量的白云石，对于石墨量就不存在上限。但是，为了避免与含有大量石墨的水口有联系的过度烧蚀问题，限制石墨的量不高

于 45 % 是优选的。因此，本发明的一个优选实施方案，以固体拌合物的重量为基，石墨量可以从约 25 % (重量) 变化到约 45 % (重量)，更优选地从约 30 % (重量) 到 45 % (重量)。但是，为了使抗阻塞的优点与得到合适性能所需的耐热冲击性相结合，石墨的含量应大于 33 % (例如，大于 35 %) 至约 43 %，优选地约为 37 - 43 %，最优选约 38 %，而煅烧白云石应该在 37 - 63 % (重量) 的范围内，以上均以固体拌合物重量为基。

本发明水口的耐热冲击性是很有意义的，因为它可以迳直使用注口，而无需进行大范围的而且耗时的预热程序。

视品位不同而定温度可由 2850° 变化到 3100°F 的熔化钢碰到较冷的管件时，管件内部开始膨胀，内部膨胀速度比管件外部的膨胀速度快。这将在管件的外层部位产生抗张“环箍应力”。如果这种应力超过了材料的抗张断裂强度，那末管件将破裂。当管件破裂时，空气将进入钢水流中，这将导致不需要的氧化。

下式列出了用于评估耐热冲击性的参数：

$$R_{st} = \sqrt{\frac{G}{\alpha^2 E}}$$

在上述的公式中， G 是表面断裂能； α 是热膨胀线性系数， E 是杨氏模量，杨氏模量是在应力对应变曲线弹性区域内应力对应变的比。

当断裂（即破裂）概率（probability of failure）低于容许值时，对于本发明的目的来说，可获得合适的耐热冲击性。图 4 是表示纵轴的断裂概率和横轴的 R_{st} 值之间关系的曲线图。从实用上，由于这样的 R_{st} 值是与小于 10^{-2} 的断裂概率相关联的，所以当 R_{st} 值约为 25 或更高值时，即可获得容许的耐热冲击性。由于已观察到，当石墨含量为 33 % 而煅烧白云石含量为 62 % 时， R_{st} 值是 24.6，所以当石墨含量高于 33 % 时，就会开始获得这样的值。当石墨的量大于固体拌合物重量的 35 % 时，则耐热冲击性将有明显的改进。

本发明的水口可以完全由上述象图 1 所示的实施方案那样的组合物形成。图 1 表明了一般由标号为 1 所表示的水口。整个的水口是由本发明标号 2 所表示耐火材料制造的。

图 2 表示 3 另一实施方案，其中，只有水口的内部才是由本发明的

耐火材料制造的。因此，图 2 包括了由本发明的耐火材料制造的内衬 3，而外部材料 4 可以是较便宜的材料，因为外部材料不与熔化金属接触。图 1 和图 2 也表明了熔化金属通过的水口内的内腔 5。

下列的实例例示说明了本发明的优选实施方案，它们都具有可接受的耐热冲击值。

	表 3					
	例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6
石墨直径 0.3 - 0.15 毫米	38	30	38	30	45	38
石墨直径 0.15 - 0.044 毫米	0	8	0	8	0	7
煅烧白云石直径 0.42 - 0.15 毫米	7	7	37	37	0	12
煅烧白云石直径 1.4 - 0.15 毫米	30	30	0	0	37	25
煅烧白云石	25	25	25	25	25	25
球磨机细粒料						
液体树脂	10	10	10	10	10	10
碱性共反应剂	1	1	1	1	1	1

例 1 - 6 是由表 3 所列的组合物制造的，表 3 给出了其中所使用的每个成分的重量百分数。在例 1 - 6 中，这些成分（石墨、煅烧白云石和球磨机细粒料）是干混的，以形成 拌合物，拌合物然后与树脂和共反应剂进行湿混。混合是连续进行的，以便形成硬化的树脂和固体颗粒的团块。这些团块放在橡胶模中，在高压（例如 8500 ~ 25000 磅/英寸² 的压力）下成形。接着，这些部件在无氧的情况下加热，直到树脂转化为碳键为止。这种焦化状态的部件具有所需要的物理特性，可成功地用作浇注管件。表 4 列出了这些特性。

表 4

	例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6
堆积密度	2.28±0.05	2.29±0.05	2.26±0.06	2.26±0.06	2.23±0.05	2.20±0.05
表观孔隙率	15.4±2%	15.1±2%	16.1±2%	16.0±2.0%	16.3±2.0%	16.7±2.0%
室温下 MOR (psi)	700±200	700±200	600±200	660±200	600±200	550±200
R _{st}	38.1	36.4	36.4	35	41	40

上面所有的实例都很好地具有超过 25 的 R_{st} 值。可是，与石墨含量为 38 % 时的 R_{st} 值为 38.5 相比较，石墨含量从占固体拌合物的 38 % 降低到 33 % 时将导致 R_{st} 值仅为 24.6。由表 5 所示的组合物经模压和碳化而形成的复合体 A 和 B 之间进行比较，例示说明了这种明显差别，表 5 给出了每个成份的重量百分数。

表 5

	例 A	例 B
石墨 0.3 - 0.15 毫米	38	33
直径		
煅烧白云石 1.4 - 0.59 毫米	30	30
煅烧白云石 0.42 毫米 - 0.15 毫米	7	12
煅烧白云石 (球磨细粒料)	25	25
树脂	10	10
共反应剂	1	1

下表 6 列出了复合体 A 和 B 的物理特性。

	表 6	
	例 A	例 B
热膨胀系数	$6.8 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$	$8.7 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$
杨氏模量 GPA	1.65	2.33
$1/2\sigma_f \epsilon_f$	119	107
R _{st}	38.5	24.6

由表 6 的 R_{st} 值和图 3 的曲线图可以看到，复合体 A 的断裂概率很 5 低，1428 个管件中仅约 1 个管件断裂，而复合体 B 的断裂概率高得多，100 个管件就有约 1 个管件断裂。

当根据某些优选实施方案叙述本发明的时候，本领域技术人员将很容易意识到，在不违背本发明精神的前提下，可以作出各种变更、改变、删改和替换。因此，应当理解本发明仅由下列权利要求书的范围所限定。

10

15

-

说 明 书 附 图

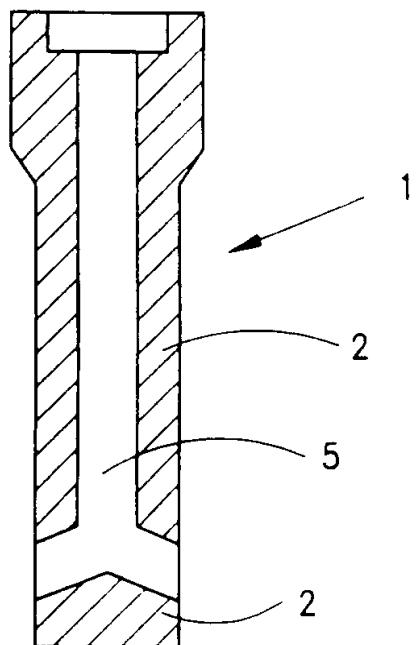


图 1

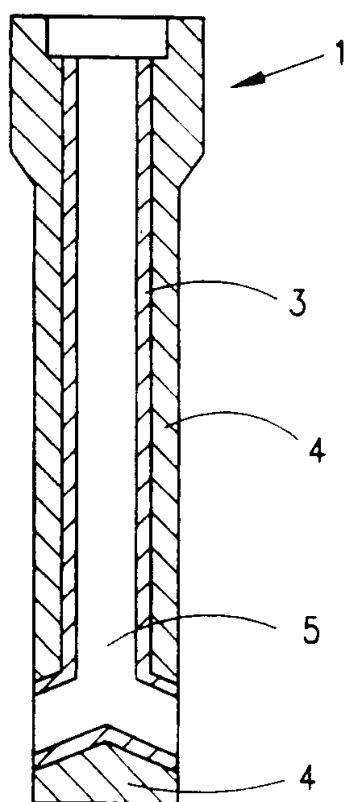


图 2

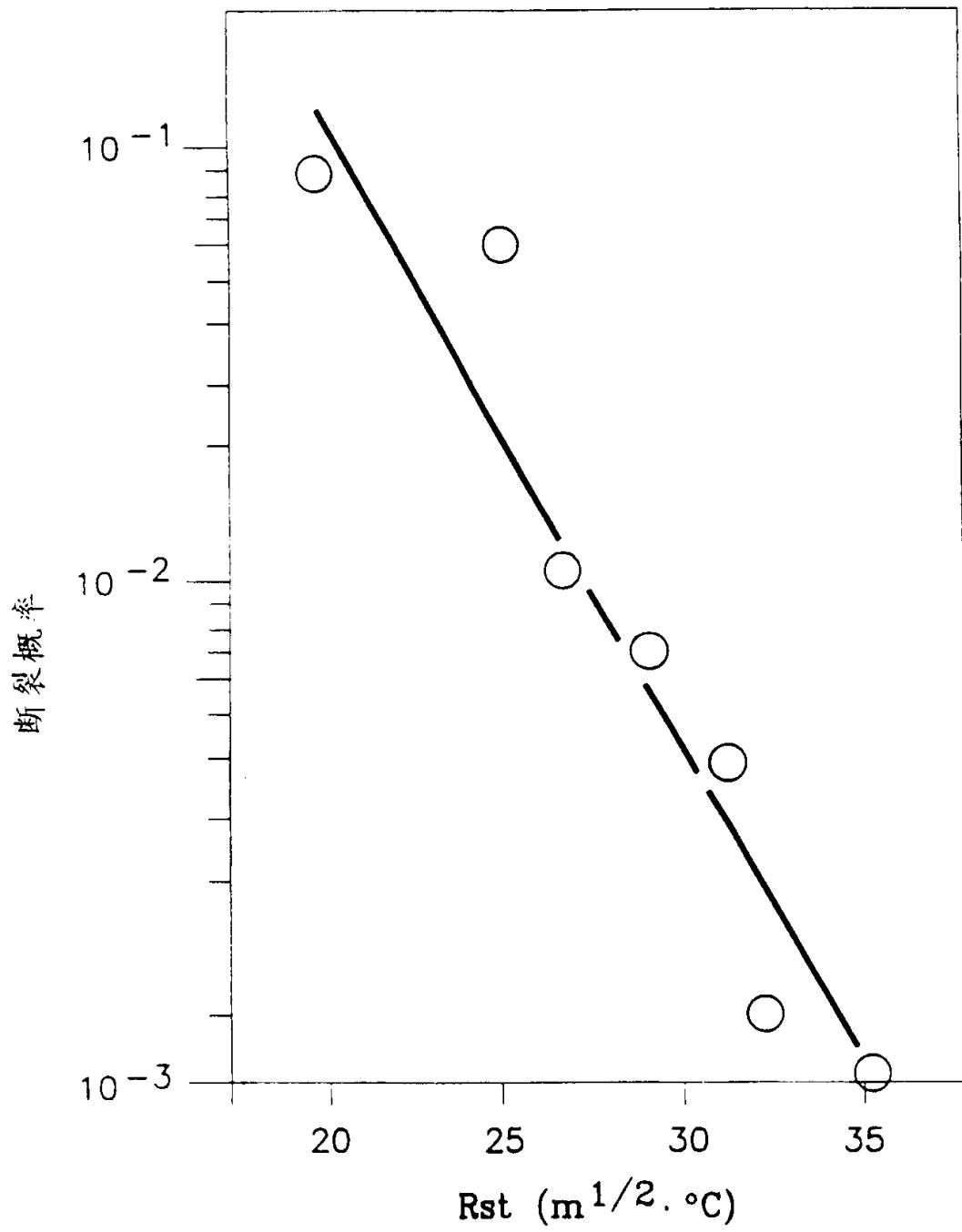


図 3