

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C04B 35/185

C04B 35/10

C04B 35/583

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 93106942.4

[45]授权公告日 2000 年 1 月 5 日

[11]授权公告号 CN 1048007C

[22]申请日 1993.6.15 [24]颁证日 1999.12.3
[21]申请号 93106942.4
[73]专利权人 北京科技大学
地址 100088 北京市学院路 30 号
[72]发明人 赵海雷 钟香崇 王 俭 李文超
[56]参考文献
US4885264 1989.12.5 CO4B35/52
<<陶瓷工艺学>> 1981.7.1 中国建筑工业出版社
<<硅酸盐学报>> 1991.10.1 “铁刚玉来石基碳化硅陶瓷的研究”
审查员 阎 娜

[74]专利代理机构 北京科技大学专利代理事务所
代理人 刘建民

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 一种锆刚玉莫来石氮化硼复合耐火材料

[57]摘要

本发明属无机非金属材料。冶金生产要求耐火材料具有优良的综合性能,其中尤以抗热震性及高温力学性能俱佳最为重要。然而,目前恰恰缺少这方面的材料。为寻求一种抗热震性及高温力学性能俱佳并有良好的高温抗侵蚀性能的复合耐火材料,发明人将锆刚玉莫来石与氮化硼复合,并在复合时适当引入助烧剂,使其通过综合韧化和强化,各方面性能得以互补,从而获得以锆刚玉莫来石为基料与氮化硼复合和以氮化硼为基料与锆刚玉莫来石复合而成的两种复合耐火材料。前者适用于滑板、热挤压模具等所需材料,后者则适用于水平连铸分离环、熔炼金属坩埚等所需材料。

ISSN 1000-8427 4

权 利 要 求 书

1. 一种以锆刚玉莫来石为基料复合的耐火材料, 其特征在于:
 - (1) 所说基料锆刚玉莫来石为 70-90wt%, 其中刚玉与莫来石之比为 2:1-5:1, ZrO_2 为 15wt%,
 - (2) 添加氮化硼 10-30wt%,
 - (3) 将基料+氮化硼作为 100wt%, 另加助烧剂 CaCO_3 或 TiO_2 2-8wt%。
2. 一种以氮化硼为基料复合的耐火材料, 其特征在于:
 - (1) 所说基料氮化硼为 70-90wt%,
 - (2) 添加锆刚玉莫来石 10-30wt%, 其中刚玉与莫来石之比为 2:1-5:1, ZrO_2 为 15wt%,
 - (3) 将基料+锆刚玉莫来石作为 100wt%, 另加助烧剂 CaCO_3 或 TiO_2 2-8wt%。
3. 如权利要求 1 所述的复合耐火材料, 其特征在于刚玉与莫来石的最佳配比为 3: 1, 助烧剂加入量为 5wt%。
4. 如权利要求 2 所述的复合耐火材料, 其特征在于刚玉与莫来石的最佳配比为 3: 1, 助烧剂加入量为 5wt%。

说 明 书

一种锆刚玉莫来石氮化硼复合耐火材料

本发明属无机非金属材料。

现代冶金工业生产要求耐火材料具有优良的综合性能，其中尤以抗热震性及高温力学性能俱佳最为重要。如作为水平连铸关键装置的分离环，由于它位于中间包和结晶器之间，经常承受钢液所产生的1500°C左右的热冲击及钢液不断冲刷和侵蚀，故需采用既具优良抗热震性能又需具备一定高温强度和抗侵蚀性能的材料。对于滑板及金属热挤压模具所需材料而言，则应具备优良的高温强度和韧性，同时具有一定的抗热震性。

然而，目前研制的以锆刚玉莫来石（即单斜 ZrO_2 、 Al_2O_3 ，人工合成莫来石 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ）为基料与碳化硅 SiC 复合的耐火材料（见李庭寿、孙庚辰、钟香紫，硅酸盐学报，19(3)241, 1991）。虽有良好的高温强度，但抗热震性及机加工性能较差；以氮化硼（六方BN）为基料与 ZrO_2+SiC 复合的耐火材料（见Peter Sindlhauser, et al, u. s. Patent, NO. 4885264）抗热震性能优良，但高温强度及抗氧化性能较差。

为改善氮化硼基材料的高温力学性能和抗氧化性，提高锆刚玉莫来石基材料的抗热震性及机加工性能，发明人利用前者具有良好的抗热震性及后者具有良好的高温强度等特点，将两者进行复合，并在复合时分别加入助烧剂 $CaCO_3$ 或 TiO_2 （加入 B_2O_3 或 $AlCl_3$ 亦可，但性能较差），通过综合韧化和强化，使它们在各方面的性能得以互补，从而获得两种耐火材料，即以锆刚玉莫来石为基料与氮化硼复合的耐火材料和以氮化硼为基料与锆刚玉莫来石复合的耐火材料。前者

能保持良好的高温强度(室温抗折强度 $\sigma_f \geq 150\text{MPa}$, 可保持温度在 1000°C 以上), 而机加工性能和抗热震性获得显著提高(抗热震性为 $\Delta T_c \geq 700^\circ\text{C}$, 现有技术为 $\Delta T_c = 400^\circ\text{C}$), 适用于对高温强度要求很高、要求抗热震性良好的滑板、热挤压模具等所需材料。后者能保持良好的抗热震性能($\Delta T_c \geq 1000^\circ\text{C}$), 而抗氧化性、抗热疲劳及高温强度和韧性获得显著改善(室温抗折强度 $\sigma_f = 150\text{MPa}$, 可保持温度 1000°C 以上), 适用于对抗热震性能要求很高、要求高温力学性能良好的水平连铸分离环、熔炼金属坩埚等所需材料。

以锆刚玉莫来石为基料适量加入氮化硼及助烧剂所制成的复合耐火材料, 基料为 $70 \sim 90\text{wt}\%$, 氮化硼为 $10 \sim 30\text{wt}\%$ 。随后将基料+氮化硼作为 $100\text{wt}\%$, 另加助烧剂 $2 \sim 8\text{wt}\%$ (wt表示重量)。

以氮化硼为基料适量加入锆刚玉莫来石及助烧剂制成的复合耐火材料, 基料氮化硼为 $70 \sim 90\text{wt}\%$, 锆刚玉莫来石为 $10 \sim 30\text{wt}\%$ 。随后将基料+锆刚玉莫来石作为 $100\text{wt}\%$, 另加助烧剂 $2 \sim 8\text{wt}\%$ 。

在以上两种不同基料的复合耐火材料中, 锆刚玉莫来石三者的配比是: 刚玉与莫来石之比为 $2:1 \sim 5:1$, 氧化锆为 $15\text{wt}\%$ 。刚玉与莫来石的最佳配比为 $3:1$, 助烧剂为 $5\text{wt}\%$ 。

以锆刚玉莫来石为基的复合材料的制备工艺是: (1)将所需原料按设计要求配比后加入 $2 \sim 5\text{wt}\%$ 的粘接剂聚乙二醇或聚乙稀醇, 以乙醇或丙酮为分散介质, 在尼龙罐中以玛瑙球混磨 $8 \sim 15$ 小时后, 烘干研细, 作为复合材料的原始粉料。(2)将原始粉料置于金属模具中, 在 $100 \sim 200\text{MPa}$ 压力下干压成型, 随后将其封入橡胶套内实行 $300 \sim 350\text{MPa}$ 致密化等静压。(3)将压制好的样品置于钼丝炉中在保护气氛下实施 $1700 \sim 1800^\circ\text{C}$ 保温 $2 \sim 4$ 小时烧结, 随即获得锆刚玉莫

来石-氮化硼复合耐火材料。

以氮化硼为基的复合材料的制备工艺是：(1)将所需原料按设计要求配比后，以乙醇或丙酮为分散介质，在尼龙罐中以玛瑙球混磨8~15小时后，烘干研细，作为复合材料的原始粉料。(2)将原始粉料封装于橡胶套内进行50~100 MPa等静压造粒，随后过40目筛孔筛取。(3)将具有一定粒度的粉料装入石墨模具内在保护气氛下实行温度为1800~1850°C、压力为20~30 MPa、保温时间为10~30分钟的热压烧结，随即可得氮化硼-锆刚玉莫来石复合耐火材料。

本发明的实施例见下表。

实施例

成分、 工艺、 性能 编号	成 分 (wt%)						
	ZrO ₂	刚 玉	莫 来 石	氮 化 硼	CaCO ₃	TiO ₂	刚 玉 莫来石
1	10.5	44.63	14.87	30	8	-	3:1
2	12	45.3	22.7	20	5	-	2:1
3	13.5	57.38	19.12	10	8	-	3:1
4	10.5	39.7	19.8	30	-	8	2:1
5	12	51	17	20	-	5	3:1
6	13.5	63.65	12.75	10	-	2	5:1
7	1.5	6.38	2.12	90	8	-	3:1
8	1.5	7.1	1.4	90	5	-	5:1
9	3	11.3	5.7	80	2	-	2:1
10	3	12.75	4.25	80	8	-	3:1
11	4.5	19.13	6.37	70	8	-	3:1
12	4.5	19.13	6.37	70	5	-	3:1

工 艺							性 能			
编 号	分散 介质	粘 接 剂	干型 压 力 MPa	等压 静 力 MPa	烧 温 结 度 °C	烧压 结 力 MPa	保时 温 间 hr	室折 温 强 抗 度 MPa	高 强 温 温 度 保 抗 折 持 度 °C	临 震 界 温 热 差 ΔT_c °C
1	乙醇	聚乙二醇 4wt%	100	350	1750	-	2	130.0	1000	750
2	乙醇	聚乙稀醇 3wt%	150	300	1800	-	3	143.7	1000	700
3	丙酮	聚乙二醇 2wt%	100	300	1700	-	2	170.0	1000	700
4	丙酮	聚乙稀醇 4wt%	150	350	1850	-	4	110.0	1000	800
5	丙酮	聚乙稀醇 4wt%	150	300	1850	-	4	163.0	1000	700
6	乙醇	聚乙稀醇 2wt%	100	300	1750	-	2	142.0	1000	700
7	乙醇	-	-	100	1850	30	1/2	162.0	1250	1000
8	丙酮	-	-	100	°	30	1/2	140.0	1200	1000
9	丙酮	-	-	80	°	25	1/2	150.0	1200	950
10	丙酮	-	-	80	°	25	1/3	168.2	1200	1000
11	乙醇	-	-	50	1800	20	1/6	186.0	1200	950
12	乙醇	-	-	50	°	20	1/6	200.0	1200	950