

[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 200410060515.7

[51] Int. Cl.

C04B 35/10 (2006.01)

C04B 35/66 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)

C04B 35/63 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1303036C

[22] 申请日 2004.9.15

[21] 申请号 200410060515.7

[73] 专利权人 郑州大学

地址 450052 河南省郑州市大学路 75 号

[72] 发明人 杨道媛 关少康 贾晓林 封鉴秋
张海军

[56] 参考文献

JP57-123860A 1982.8.2

US5589426A 1996.12.31

CN1398823A 2003.2.26

JP11-171657A 1999.6.29

CN1313261A 2001.9.19

审查员 李 渤

[74] 专利代理机构 郑州科维专利代理有限公司

代理人 王 锋 马 忠

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

低温烧结高强度刚玉耐火材料制备方法

[57] 摘要

本发明提供了一种低温烧结高强度刚玉耐火材料的制备方法。该方法以刚玉原料特别是电熔白刚玉骨料和粉料为主要原料，在刚玉多级颗粒配料的基础上，加入粒度小、活性大、货源丰富、价格低的硅灰(铁合金厂烟尘废气回收物)作为烧结助剂，经混合、成型后在较低温度下(1300-1550℃)烧结制备高强度刚玉耐火材料。该方法不仅可生产优质刚玉耐火材料产品，而且可以大大节约能源，降低生产成本。该材料烧成温度低、强度大、耐高温和抗腐蚀，可作为冶金、建材、化工和陶瓷等行业高温窑炉用的高级耐火材料及陶瓷制品。

1、一种低温烧结高强度刚玉耐火材料的制备方法，主要包括原料混合、加入结合剂、成型、干燥、烧成工艺过程，其特征在于：

a.将电熔或烧结刚玉原料破碎或粉碎成 3-1mm、1-0.088mm、0.088mm 以下三种粒度的颗粒，其混合比为 40-50%：10-20%：30-40%；

b.以硅灰或氧化硅纳米粉作烧结助剂，按质量分数 1-9%比例与 0.088mm 以下的刚玉颗粒料混合均匀，作为基质料；

c.将 3-1mm、1-0.088mm 的刚玉颗粒料混合均匀；

d.在 c 的混合料中加入结合剂混合均匀，再加入 b 的基质料，混合均匀，制成泥料；

e.将 d 制得的泥料放入压力机中，在 70-200MPa 压力下压制成坯体，干燥，然后在 1300-1550℃温度下烧成 2-8 小时，冷却，出炉，即制得产物。

2、依照权利要求 1 所述低温烧结高强度刚玉耐火材料的制备方法，其特征在于：3-1mm、1-0.088mm、0.088mm 以下三种不同刚玉原料的混合比为 45%：15%：40%。

3、依照权利要求 1 所述低温烧结高强度刚玉耐火材料的制备方法，其特征在于：结合剂的加入量为刚玉原料的 3-15%。

4、依照权利要求 1 所述低温烧结高强度刚玉耐火材料的制备方法，其特征在于：所说的刚玉原料为电熔白刚玉、板状刚玉、棕刚玉、灰刚玉、矾土刚玉、烧结刚玉中的一种。

5、依照权利要求 1 所述低温烧结高强度刚玉耐火材料的制备方法，其特征在于：所说的结合剂为亚硫酸纸浆废液、聚乙烯醇、糊精、木质素中的一种或几种。

低温烧结高强度刚玉耐火材料制备方法

技术领域:

本发明属于陶瓷、耐火材料制备技术领域，具体涉及一种由电熔白刚玉骨料和粉料为主要原料的低温烧结高强度刚玉耐火材料的制备方法。

背景技术:

刚玉耐火材料具有优良的力学性能，而且耐高温、耐腐蚀、耐磨损，是发展最早、目前生产量较大的一种高级耐火材料，主要应用于钢铁、化工、陶瓷、机械等领域高温窑炉关键部位内衬，然而刚玉质耐火材料的烧结温度高，通常在 1600℃ 以上，生产成本居高不下，在一定程度上影响了该材料的广泛应用。

为了降低刚玉耐火材料的烧成温度，通常采用的方法主要有：

(1) 加入硼酸或 B_2O_3 法：在 1550℃ 煅烧后，使 Na_2O 生成硼酸钠而挥发，添加 B_2O_3 对 SiO_2 含量高和组织结构完善的氧化铝提纯效果很有效，但由于氧化铝形成粗晶结构，因此使特种耐火材料的密度、机械性能和介电性能都有所降低；

(2) $MgCl_2$ 不但可以除去氧化铝中的 Na_2O ，它还是烧成刚玉陶瓷制品所要求的晶型转化调节剂，而且不需要采用辅助工艺措施。这种方法广泛用于生产化学纯的、在真空下致密的特种刚玉陶瓷制品，用这种方法生产的刚玉熟料，可以生产化学成分、机械性能和密度特别高的刚玉制品，烧结温度为 1500-1620℃。加入适量 MgO 也可以促进刚玉质耐火材料的烧结，并提高烧成后材料的强度。

(3) 如果添加 TiO_2 或 $MnCO_3$ 虽然可以将刚玉耐火材料煅烧温度降低到 1600℃，但这两种添加剂都能够使晶粒发育长大，显著降低材料的机械强度，同时使材料着色。

(4) 加入 Cr_2O_3 或 ZrO_2 的刚玉质耐火材料 1600℃ 烧成后，具有优良的高温强度和热震稳定性。

根据中国科技成果数据库中记载，1993 年新乡市耐火材料厂鉴定的重油加

压气化炉用刚玉制品项目，其特点是在配料中加入适量氧化铝微粉，并采用磷酸盐结合剂，在 1550-1610℃烧成。1992 年洛阳耐火材料研究院鉴定的高纯刚玉砖，其特点是采用两种高温下显示不同烧成收缩的电熔和烧结刚玉为主要原料，并加入部分活性氧化铝粉，多级配料，双面加压成型，高温烧成制得。

申请号为 00123761.6 的专利，公开了一种高纯低硅低铁刚玉制品，其特点是在配料中除电熔刚玉、烧结氧化铝细粉和结合剂外加入微量含钙物质作为烧结助剂，改善了砖的烧结状况，使砖能在较低烧成温度下实现良好的烧结，制成的高纯刚玉砖常温耐压强度为 110MPa 左右。

申请号为 99123977.6 的专利，在基质中较大量地加入高岭土细粉，从而制备出刚玉莫来石制品。

申请号为 88104671.X 的专利，其特点是由众多都具有解理面的烧结片状刚玉结晶颗粒在预制模型中成型，然后经 1500℃烧结，使得颗粒之间相互聚集并结合在一起，其结合方式使得这些聚集的片状结晶颗粒的解理面基本互相平行，从而制备高挠曲强度烧结氧化铝制品。

上述文献中记载的制备刚玉耐火材料的方法存在的问题是，烧成温度较高，能耗大，成本高，在一定程度上影响了刚玉耐火材料的生产及其在高温工业中的广泛使用。

发明内容：

本发明的目的是提供一种利用廉价的硅灰作为烧结助剂，在较低温度下制备高强度刚玉耐火材料的方法，以降低烧成温度，降低能耗和制备成本，利于工业制造。

本发明的原理是在刚玉原料中加入适量硅灰，利用高温下烧结活性较高的硅灰的促烧结作用，使刚玉材料快速烧结，从而获得低温烧结的高强度刚玉材料。若硅灰加入量太少，在本发明温度内，材料达不到良好的烧结状态，强度较低。但如果硅灰加入量过大，烧成过程中材料内合成莫来石相过多，体积膨胀较大，影响产品的性能。因此，硅灰的加入量应适当。

实现本发明目的技术方案是：

低温烧结高强度刚玉耐火材料的制备方法，主要包括原料混合、加入结合剂、混合、成型干燥、烧成等工艺过程，其特征在于：

a.将电熔或烧结刚玉原料破碎或粉碎成 3-1mm、1-0.088mm、0.088mm 以下三种粒度的颗粒；

b.以硅灰或氧化硅纳米粉作烧结助剂，按质量分数 1-9%（外加）比例与 0.088mm 以下的刚玉颗粒料混合均匀，作为基质料；

c.将 3-1mm、1-0.088mm 的刚玉颗粒料混合均匀；

d.在 c 混合料中加入结合剂，混合均匀后，加入 b 得到的基质料，再混合均匀，制成泥料

e. 将 d 制得的泥料放入压力机中，在 70-200MPa 压力下压制成坯体，干燥，然后在 1300-1550℃温度下烧成 2-8 小时，冷却，出炉，即制得产物。

上述制备方法中，3-1mm、1-0.088mm、0.088mm 以下三种不同的刚玉原料混合比为 40-50%：10-20%：30-40%，优选为 45：15：40；结合剂的加入量为刚玉原料的 3-15%。

上述制备方法中，所用刚玉原料为电熔白刚玉、板状刚玉、棕刚玉、灰刚玉、矾土刚玉、烧结刚玉中的一种；结合剂为亚硫酸纸浆废液、聚乙烯醇、糊精、木质素中的一种或几种。

用本发明方法制得的刚玉材料，物相组成：刚玉 \geq 98%，物理化学性能： $\text{Al}_2\text{O}_3\geq$ 90%，体积密度 2.8-3.2g/cm³，显气孔率 \leq 25%，常温抗折强度 \geq 20MPa，常温耐压强度 \geq 80MPa。

与现有技术相比，本发明的优点在于：

- 1、采用硅灰做为烧结助剂，降低了材料的烧成温度，降低了制备成本。
- 2、制备的材料强度高，有利于提高材料的使用寿命。
- 3、硅灰来源丰富，价格低廉，促烧结作用明显。

具体实施方式

实施例 1：

本实施例所使用的主要原料为：

(1) 电熔白刚玉：化学成分（质量分数）为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 98\%$ ，粒度为 3-1mm、1-0.088mm、0.088mm 以下三种；

(2) 硅灰：选用 $\text{SiO}_2 \geq 91\%$ 。

本发明原料与硅灰配比如下表所示：

原料	电熔白刚玉			硅灰
粒度	3-1mm	1-0.088mm	<0.088mm	0.1 μm
配比（重量分数%）	45	15	40	4

按上表中所示比例称取各种电熔白刚玉原料，其中外加硅灰为 4%。先将 0.088mm 以下电熔白刚玉颗粒料与硅灰混合均匀得基质料；再将 3-1mm、1-0.088mm 颗粒的预混料，并加入 3% 聚乙烯醇结合剂放入混料机中混合均匀，最后加入基质料在混料机中混合 5 分钟至均匀即制成泥料；将泥料放入压力机中在 80MPa 压力下成型出 25×25×125mm 坯体；坯体在 110℃ 干燥 4 小时；然后在电炉中 1350℃×6h 烧成，降温，出炉，制得刚玉材料。

制得的刚玉材料性能如下： $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 90\%$ ，体积密度 2.9g/cm³，显气孔率 25%，常温抗折强度 33.4 MPa，常温耐压强度 105MPa。

实施例 2：

采用电熔棕刚玉为颗粒料，原料配比和制备工艺同实施例 1，在 120MPa 压力下成型出 25×25×125mm 坯体；坯体在 110℃ 干燥 4 小时；在电炉中烧成 1550℃×6h。制得的刚玉材料性能如下：主晶相为刚玉相， $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 90\%$ ，体积密度 3.0g/cm³，显气孔率 23%，常温抗折强度 35MPa，材料矿物相组成为较纯净的刚玉相。

实施例 3：

在配料中加入 9% 硅灰，结合剂采用亚硫酸纸浆废液，其他原料及配比和制备工艺同实施例 1，在 120MPa 压力下成型出 25×25×125mm 坯体；坯体在 110℃ 干燥 4 小时；在电炉中烧成 1350℃×6h。制得的刚玉材料性能如下：主晶相

为刚玉相， $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 90\%$ ，体积密度 3.1g/cm^3 ，显气孔率 19%，常温抗折强度 45MPa，材料矿物相组成为刚玉相和痕量莫来石相。