

# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102942375 A

(43) 申请公布日 2013. 02. 27

(21) 申请号 201210481016. X

(22) 申请日 2012. 11. 23

(71) 申请人 景德镇陶瓷学院

地址 333001 江西省景德镇市陶阳路 27 号

(72) 发明人 顾幸勇 李萍 罗婷 胡克艳

董伟霞

(51) Int. Cl.

C04B 35/66 (2006. 01)

C04B 35/185 (2006. 01)

C04B 35/101 (2006. 01)

C04B 35/622 (2006. 01)

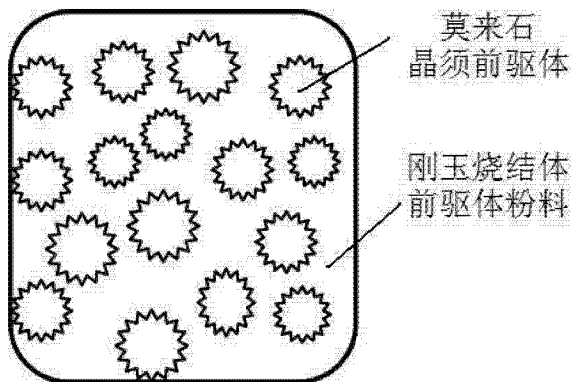
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 3 页

## (54) 发明名称

莫来石晶须前驱体定量原位制备刚玉-莫来石(晶须)质耐火材料的方法

## (57) 摘要

本发明公开一种莫来石晶须前驱体定量原位制备刚玉-莫来石(晶须)质耐火材料的方法,将莫来石晶须前驱体颗粒和刚玉烧结体前驱体粉料,按重量百分比 40~60:40~60 称重后,经干法混合、半干压成型、烧制获得刚玉-莫来石(晶须)质耐火材料。本发明创新地通过向烧结体前驱体粉料中加入控制一定造粒粒径的莫来石晶须前驱体颗粒,让其定位定量原位合成针状莫来石来制备刚玉-莫来石(晶须)质耐火材料,利用均匀分布、原位生成的莫来石晶须网络结构的高强度和低膨胀性特性,从而大幅提高材料的强度和抗热震性,因此具有广阔的市场空间。



1. 一种莫来石晶须前驱体定量原位制备刚玉-莫来石<sub>(晶须)</sub>质耐火材料的方法,其特征在于:将莫来石晶须前驱体颗粒和刚玉烧结体前驱体粉料,按重量百分比40~60:40~60称重后,经干法混合、半干压成型、烧制获得刚玉-莫来石<sub>(晶须)</sub>质耐火材料。

2. 根据权利要求1所述的制备刚玉-莫来石<sub>(晶须)</sub>质耐火材料的方法,其特征在于:所述半干压成型的压力为8Mpa。

3. 根据权利要求1所述的制备刚玉-莫来石<sub>(晶须)</sub>质耐火材料的方法,其特征在于:所述烧制的工艺步骤为:将经半干压成型后的样品以2~2.5℃/min的升温速率从室温升到1000℃,保温1h,再以4℃/min的升温速率升到1300℃,保温2h,再以3℃/min的升温速率升到1450℃后,保温1h之后随炉冷却至室温。

4. 根据权利要求1或2或3所述的制备刚玉-莫来石<sub>(晶须)</sub>质耐火材料的方法,其特征在于:所述莫来石晶须前驱体颗粒的制备方法为:采用苏州高岭土作为硅源,氢氧化铝为铝源,并外加氟化铝和五氧化二钒作为催化剂和矿化剂,经称料、干法球磨、过筛、喷水造粒、陈腐获得莫来石晶须前驱体颗粒备用。

5. 根据权利要求4所述的制备刚玉-莫来石<sub>(晶须)</sub>质耐火材料的方法,其特征在于:所述苏州高岭土、氢氧化铝、氟化铝、五氧化二钒的重量百分比组成为:苏州高岭土45%、氢氧化铝55%、氟化铝3%、五氧化二钒4%。

6. 根据权利要求4所述的制备刚玉-莫来石<sub>(晶须)</sub>质耐火材料的方法,其特征在于:所述喷水造粒获得的颗粒粒径为20-60目、60-80目、80-120目。

7. 根据权利要求1或2或3所述的制备刚玉-莫来石<sub>(晶须)</sub>质耐火材料的方法,其特征在于:所述刚玉烧结体前驱体粉料的制备方法为:以工业 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、苏州高岭土、方解石、BaCO<sub>3</sub>、滑石为原料,经称料、湿法球磨、烘干、制粉、过筛获得刚玉烧结体前驱体粉料备用。

8. 根据权利要求7所述的制备刚玉-莫来石<sub>(晶须)</sub>质耐火材料的方法,其特征在于:所述刚玉烧结体前驱体原料的重量百分比组成为:工业 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>75%、苏州高岭土15%、方解石2%、BaCO<sub>3</sub>4%、滑石4%。

9. 根据权利要求1或2或3所述的制备刚玉-莫来石<sub>(晶须)</sub>质耐火材料的方法,其特征在于:所述刚玉-莫来石<sub>(晶须)</sub>质耐火材料的吸水率为12~18%、抗折强度为49~56MPa。

10. 根据权利要求1或2或3所述的制备刚玉-莫来石<sub>(晶须)</sub>质耐火材料的方法,其特征在于:所述刚玉-莫来石<sub>(晶须)</sub>质耐火材料的热膨胀系数为 $4.5 \times 10^{-6} \sim 5.5 \times 10^{-6}$ 。

## 莫来石晶须前驱体定量原位制备刚玉-莫来石<sub>(晶须)</sub>质耐火材料的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于高温耐火材料领域,具体为采用一种莫来石晶须前驱体定量原位新工艺合成制备刚玉-莫来石<sub>(晶须)</sub>耐火材料的方法。

### 背景技术

[0002] 耐火材料是一种结构材料,一般用作高温窑炉等热工设备以及工业用高温容器和部件,同时也需承受相应的物理化学变化及机械作用。伴随着科学技术和工业水平的提高,同时为了适应陶瓷、金属和其他高温技术工业及热能工程的需要,一直以来对于优质耐火材料的需求量越来越大,正是出于对这一产业巨大的需求量,促进了耐火材料的迅猛发展。在发展的过程中,通过各种手段来提高耐火材料的使用寿命,可以更好地顺应国家提出来的可持续发展和节能降耗的政策,为国民经济的稳步发展做出贡献。

[0003] 当今市面上的耐火材料在提高抗折强度的同时也降低了材料的热学性能,不能够很好地兼顾力学和热学性能,从而限制了耐火材料的应用范围和使用性能。现今市面上耐火材料的抗折强度普遍较低,这使得现今市面上的耐火材料越来越不能够适应高温行业的要求,因而需要将具有不同优点的耐火材料进行复合进而开发出性能优异的复合组分耐火材料。目前最有发展潜力的耐火材料体系为刚玉-莫来石基耐火材料,它同时兼具刚玉和莫来石两者的优良性能,是一种耐高温、耐侵蚀、耐冲刷、机械强度高的优质耐火材料,但该耐火材料存在的最大问题就是在严重的热冲击作用下容易出现开裂破坏、抗热震性差、使用寿命短。因此,采用适当的措施来提高耐火材料的抗热震性和抵御热冲击的能量成为目前解决刚玉-莫来石基耐火材料使用的关键问题。

[0004] 理论上讲,材料的强韧化机制,如相变强韧化、颗粒强韧化、显微结构组织强韧化、外加纤维或晶须强韧化等,均可用于对刚玉-莫来石基进行强韧化处理。在这众多的机制中,晶须由于具有优良的耐腐蚀性能、良好的机械强度、高强度、高弹性模量等特性,在作为陶瓷、塑料、金属等的改性增强材料时显示出极佳的物理化学性能和优异的力学性能。因此利用晶须来对刚玉-莫来石基进行韧化处理是大势所趋。

[0005] 目前,晶须强韧化大多是采用外加晶须法,这种方法由于晶须难以在基体中分散均匀,进而不易达到晶须的强韧效果,存在较大局限;还有是原位合成莫来石晶须增韧刚玉-莫来石的方法,这种方法是将所有的原料一次性配料、湿法球磨、成型及烧结,原位制备成耐火材料,但是该方法莫来石晶须的生成数量、晶须长径比等影响材料性能的显微结构状态不能控制,所以对材料性能提高有限。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种利用莫来石晶须前驱体定量原位新工艺合成制备高强度和高抗热震性刚玉-莫来石<sub>(晶须)</sub>耐火材料的方法。

[0007] 本发明通过以下技术方案予以实现:一种莫来石晶须前驱体定量原位制备刚

玉-莫来石(晶须)质耐火材料的方法,其特征在于:将莫来石晶须前驱体颗粒和刚玉烧结体前驱体粉料,按重量百分比40~60:40~60称重后,经干法混合、半干压成型、烧制获得刚玉-莫来石(晶须)质耐火材料。

[0008] 所述半干压成型的压力为8Mpa。

[0009] 所述烧制的工艺步骤为:将经半干压成型后的样品以2~2.5℃/min的升温速率从室温升到1000℃,保温1h,再以4℃/min的升温速率升到1300℃,保温2h,再以3℃/min的升温速率升到1450℃后,保温1h之后随炉冷却至室温。

[0010] 上述莫来石晶须前驱体颗粒的制备方法为:采用苏州高岭土作为硅源,氢氧化铝为铝源,并外加氟化铝和五氧化二钒作为催化剂和矿化剂,经称料、干法球磨、过筛、喷水造粒、陈腐获得莫来石晶须前驱体颗粒备用。

[0011] 所述苏州高岭土、氢氧化铝、氟化铝、五氧化二钒的重量百分比组成为:苏州高岭土45%、氢氧化铝55%、氟化铝3%、五氧化二钒4%。

[0012] 所述喷水造粒获得的颗粒粒径为20-60目、60-80目、80-120目。

[0013] 上述刚玉烧结体前驱体粉料的制备方法为:以工业 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、苏州高岭土、方解石、 $\text{BaCO}_3$ 、滑石为原料,经称料、湿法球磨、烘干、制粉、过筛获得刚玉烧结体前驱体粉料备用。

[0014] 所述刚玉烧结体前驱体原料的重量百分比组成为:工业 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 75%、苏州高岭土15%、方解石2%、 $\text{BaCO}_3$ 4%、滑石4%。

[0015] 所述刚玉-莫来石(晶须)质耐火材料的吸水率为12~18%、抗折强度为49~56MPa。

[0016] 所述刚玉-莫来石(晶须)质耐火材料的热膨胀系数为 $4.5 \times 10^{-6} \sim 5.5 \times 10^{-6}$ 。

[0017] 本发明创新的通过向刚玉烧结体前驱体粉料中加入控制粒径的莫来石晶须前驱体颗粒,让其定位定量原位合成针状莫来石来制备刚玉-莫来石(晶须)质耐火材料,利用均匀分布、原位生成的莫来石晶须网络结构所具有的高强度和低膨胀的特性,显著提高了耐火材料的强度和抗热震性,因此具有广阔的市场前景。

## 附图说明

[0018] 图1为本发明粒径为20-60目莫来石晶须前驱体颗粒在刚玉烧结体前驱体粉料中的分布示意图。

[0019] 图2为本发明粒径为60-80目莫来石晶须前驱体颗粒在刚玉烧结体前驱体粉料中的分布示意图。

[0020] 图3为本发明粒径为80-120目莫来石晶须前驱体颗粒在刚玉烧结体前驱体粉料中的分布示意图。

[0021] 图4是实施例1样品的XRD衍射图谱。

[0022] 图5是实施例1样品的SEM图谱。

## 具体实施方式

[0023] 实施例1:

第一步:莫来石晶须前驱体颗粒制备,按55%氢氧化铝、45%苏州土、3%氟化铝、4%五氧化二钒称料后,经过法球磨、过筛后喷水造粒,将粒子粒径控制在20-60目,陈腐备用;

第二步:刚玉烧结体前驱体粉料制备,按 75% 工业  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、15% 苏州高岭土、2% 方解石、4% $\text{BaCO}_3$ 、4% 滑石称料后,经湿法球磨、烘干、制粉、过筛备用;

第三步:将已造粒的莫来石晶须前驱体颗粒和刚玉烧结体前驱体粉料按照重量比=60:40 称重后,经干法混合后,莫来石晶须前驱体颗粒在刚玉烧结体前驱体粉料中的分布情况如图 1 所示,然后在 8Mpa 压力下进行半干压成型,最后将压好的样品以 2-2.5 $^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率从室温升到 1000 $^\circ\text{C}$ ,保温 1h 后,再以 4 $^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率升到 1300 $^\circ\text{C}$ ,保温 2h 后,再以 3 $^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率升到 1450 $^\circ\text{C}$ 后,保温 1h 之后随炉冷却,即得到所需刚玉-莫来石(晶须)质耐火材料。

#### [0024] 实施例 2:

第一步:莫来石晶须前驱体颗粒制备,按 55% 氢氧化铝、45% 苏州土、3% 氟化铝、4% 五氧化二钒称料后,经过法球磨、过筛后喷水造粒,将粒子粒径控制在 20-60 目,陈腐备用;

第二步:刚玉烧结体前驱体粉料制备,按 75% 工业  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、15% 苏州高岭土、2% 方解石、4% $\text{BaCO}_3$ 、4% 滑石称料后,经湿法球磨、烘干、制粉、过筛备用;

第三步:将已造粒的莫来石晶须前驱体颗粒和刚玉烧结体前驱体粉料按照重量比=50:50 称重后,经干法混合后,莫来石晶须前驱体颗粒在刚玉烧结体前驱体粉料中的分布情况如图 1 所示,然后在 8Mpa 压力下进行半干压成型,最后将压好的样品以 2-2.5 $^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率从室温升到 1000 $^\circ\text{C}$ ,保温 1h 后,再以 4 $^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率升到 1300 $^\circ\text{C}$ ,保温 2h 后,再以 3 $^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率升到 1450 $^\circ\text{C}$ 后,保温 1h 之后随炉冷却,即得到所需刚玉-莫来石(晶须)质耐火材料。

#### [0025] 实施例 3:

第一步:莫来石晶须前驱体颗粒制备,按 55% 氢氧化铝、45% 苏州土、3% 氟化铝、4% 五氧化二钒称料后,经过法球磨、过筛后喷水造粒,将粒子粒径控制在 20-60 目,陈腐备用;

第二步:刚玉烧结体前驱体粉料制备,按 75% 工业  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、15% 苏州高岭土、2% 方解石、4% $\text{BaCO}_3$ 、4% 滑石称料后,经湿法球磨、烘干、制粉、过筛备用;

第三步:将已造粒的莫来石晶须前驱体颗粒和刚玉烧结体前驱体粉料按照重量比=40:60 称重后,经干法混合后,莫来石晶须前驱体在刚玉烧结体前驱体粉料中的分布情况如图 1 所示,然后在 8Mpa 压力下进行半干压成型,最后将压好的样品以 2-2.5 $^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率从室温升到 1000 $^\circ\text{C}$ ,保温 1h 后,再以 4 $^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率升到 1300 $^\circ\text{C}$ ,保温 2h 后,再以 3 $^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率升到 1450 $^\circ\text{C}$ 后,保温 1h 之后随炉冷却,即得到所需刚玉-莫来石(晶须)质耐火材料。

#### [0026] 实施例 4:

第一步:莫来石晶须前驱体颗粒制备,按 55% 氢氧化铝、45% 苏州土、3% 氟化铝、4% 五氧化二钒称料后,经过法球磨、过筛后喷水造粒,将粒子粒径控制在 60-80 目,陈腐备用;

第二步:刚玉烧结体前驱体粉料制备,按 75% 工业  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、15% 苏州高岭土、2% 方解石、4% $\text{BaCO}_3$ 、4% 滑石称料后,经湿法球磨、烘干、制粉、过筛备用;

第三步:将已造粒的莫来石晶须前驱体颗粒和刚玉烧结体前驱体粉料按照重量比=50:50 称重后,经干法混合后,莫来石晶须前驱体颗粒在刚玉烧结体前驱体粉料中的分布情况如图 2 所示,然后在 8Mpa 压力下进行半干压成型,最后将压好的样品以 2-2.5 $^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率从室温升到 1000 $^\circ\text{C}$ ,保温 1h 后,再以 4 $^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率升到 1300 $^\circ\text{C}$ ,保温 2h

后,再以 3°C /min 的升温速率升到 1450°C 后,保温 1h 之后随炉冷却,即得到所需刚玉-莫来石(晶须)质耐火材料。

[0027] 实施例 5:

第一步:莫来石晶须前驱体颗粒制备,按 55% 氢氧化铝、45% 苏州土、3% 氟化铝、4% 五氧化二钒称料后,经过法球磨、过筛后喷水造粒,将粒子粒径控制在 80-120 目,陈腐备用;

第二步:刚玉烧结体前驱体粉料制备,按 75% 工业  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、15% 苏州高岭土、2% 方解石、4% $\text{BaCO}_3$ 、4% 滑石称料后,经湿法球磨、烘干、制粉、过筛备用;

第三步:将已造粒的莫来石晶须前驱体颗粒和刚玉烧结体前驱体粉料按照重量比=50:50 称重后,经干法混合后,莫来石晶须前驱体颗粒在刚玉烧结体前驱体粉料中的分布情况如图 3 所示,然后在 8Mpa 压力下进行半干压成型,最后将压好的样品以 2-2.5°C /min 的升温速率从室温升到 1000°C,保温 1h 后,再以 4°C /min 的升温速率升到 1300°C,保温 2h 后,再以 3°C /min 的升温速率升到 1450°C 后,保温 1h 之后随炉冷却,即得到所需刚玉-莫来石(晶须)质耐火材料。

[0028] 实施例 1-5 所制得样品的吸水率、抗折强度、热膨胀系数、第一热应力断裂抵抗因子的检测结果见下表:

实施例 编号	吸水率 (%)	抗折强度 (MPa)	热膨胀系数 ( $10^{-6}$ )	第一热应力断 裂抵抗因子
实例 1	12.7	49.5	5.3	44.7
实例 2	14.9	55.9	4.9	54.4
实例 3	17.1	51.5	4.8	50.6
实例 4	14.6	52.0	5.1	48.6
实例 5	14.0	51.6	5.2	47.1

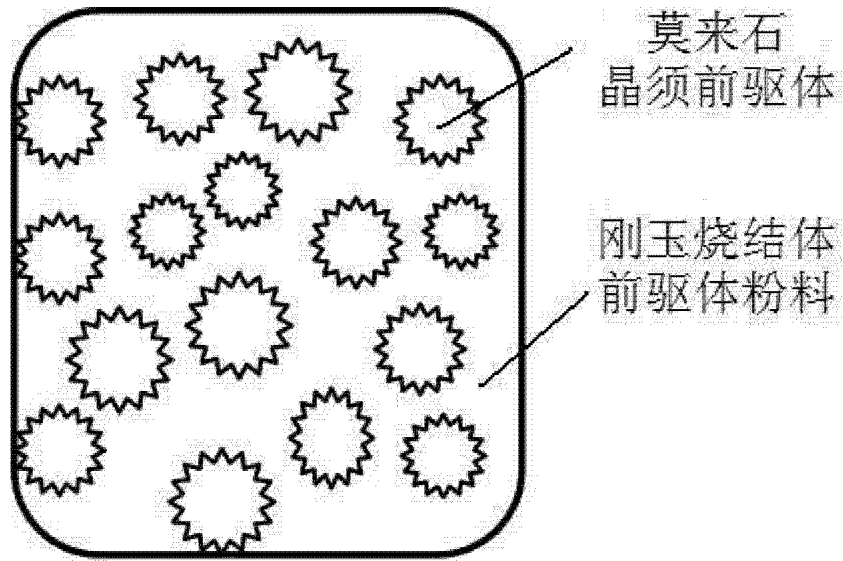


图 1

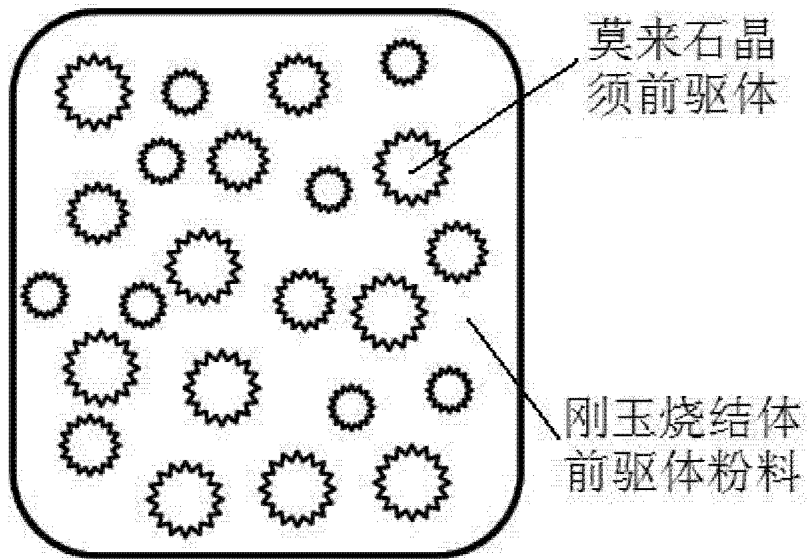


图 2

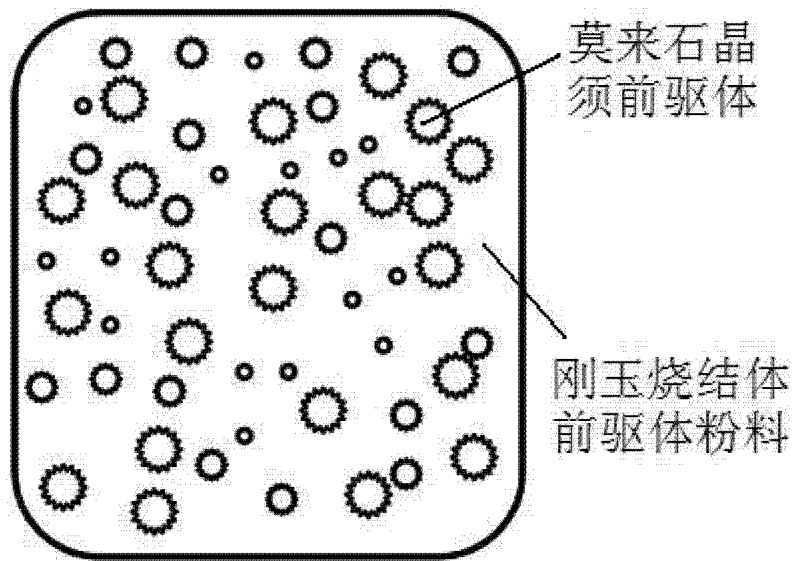


图 3

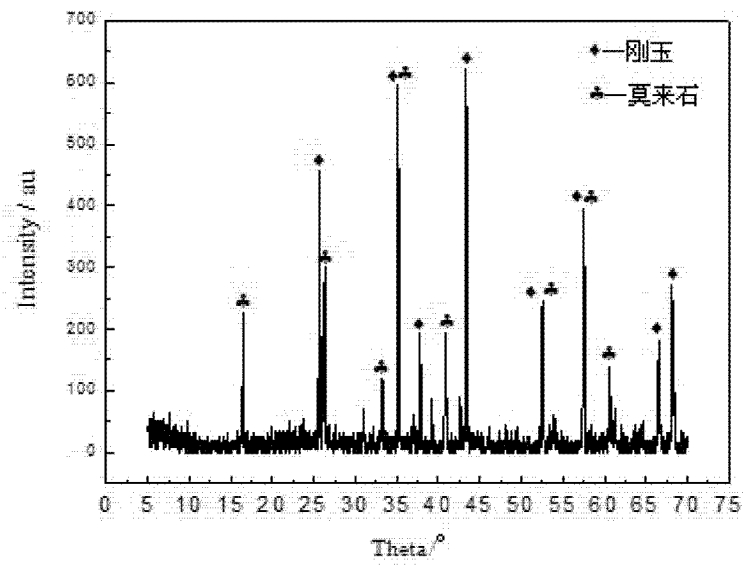


图 4



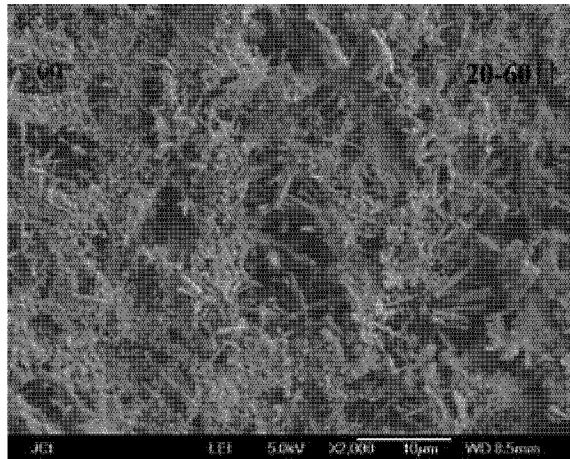


图 5