

[19]中华人民共和国专利局

[51] Int.Cl.⁴

C04B 35 / 10

C22C 29 / 12



[12]发明专利申请公开说明书

[11] CN 88 1 00139 A

[43]公开日 1988年10月26日

[21]申请号 88 1 00139

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利

[22]申请日 88.1.4

代理部

[30]优先权

代理人 段承恩

[32]87.1.12 [33]US [31]002,048

[71]申请人 兰克西敦技术公司

地址 美国德拉华州

[72]发明人 扎克·A·库茨克

克里斯托弗·R·肯尼迪

[54]发明名称 陶瓷复合材料及其制造方法

[57]摘要

一种自支承陶瓷复合材料，包括(1)由铝锌合金氧化形成多晶氧化产物而得到陶瓷基体；(2)由基体埋置的一种或多种填料。该合金与具有至少一个限定界面的可渗透填料互相取向，因而氧化产物在填料内形成，取向限定界面。把金属加热至高于其熔点低于氧化产物熔点的第一温度形成熔融母体金属。熔融金属同氧化剂反应形成氧化产物，渗入填料至限定界面。将得到的渗透体加热至第二温度以除去渗透体内外的非氧化的金属组分，限定界面外无氧化产物形成。

881A006071 / 19-148

(BJ)第1456号

CN 88 1 00139 A

权 利 要 求 书

1. 一种生产自支承陶瓷复合材料的方法，该复合材料包括：(1) 由母金属包括铝合金的氧化形成多晶材料所得到的陶瓷基体，其中多晶材料主要包括母金属同一种或多种氧化剂的氧化反应产物；和(2) 由上述基体埋置的一种或多种填料，该方法包括：

(a) 把母金属，包括具有至少约1%（重量）锌的铝合金，置于至少具有一个限定表面边界的可渗透填料体附近，并使所说的母金属和所说的填料互相相对地取向，以使母金属与氧化剂的氧化反应产物的形成进入所说的填料体内并朝着所说的指定表面边界的方向；

(b) 把所说的母金属加热到第一温度，即高于其熔点但低于所说的氧化反应产物的熔点，以形成一种熔融母金属体，并使熔融母金属同所说的氧化剂在所说的第一温度下反应而形成所说的氧化反应产物，在所说的第一温度下，保持至少一部分所说的氧化反应产物与所说的熔融金属和所说的氧化剂接触并在所说的熔融金属体和所说的氧化剂之间延伸，并经由氧化反应产物把熔融金属向氧化剂抽引并朝着和进入相邻的填料体，以使氧化反应产物就在填料体内在氧化剂和先形成的氧化反应产物的界面上连续形成，并使所说的反应继续一段时间，足以使陶瓷基体渗透所说的填料体，到所说的指定的表面，其中的陶瓷基体还含有所说的母金属的残留未氧化金属成分；以及

(c) 在含氧气氛、惰性气氛、或者真空中，将得到的步骤(b)的渗透的物体加热到第二温度，即高于第一温度但低于氧化反应产物的熔点，以便从所说的渗透的物体中去除或氧化掉至少大部分所说的残留未氧化金属组分，而在所说的指定表面边界以外基本上不形成所说的氧化反应产物，来生产一种自支承陶瓷复合材料。

2. 权利要求1的方法，其中除锌以外至少一种掺杂剂与母金属一起使

用。

3. 权利要求1 或2 的方法，其中所说的填料包含约3 % ~ 10% (重量)的二氧化硅。

4. 权利要求1 或2 的方法，其中所说的氧化剂是一种含氧的气体，而所说的氧化反应产物是一种铝的氧化物。

5. 权利要求4 的方法，其中所说的氧化剂是大气压下的空气。

6. 权利要求1 或2 的方法，其中所说的第一温度是从约850 °C 到约1450 °C。

7. 权利要求1 的方法，其中所说的第一温度是从约950 °C 到约1100 °C

。

8. 权利要求1 的方法，其中所说的第二温度高于约1250 °C。

9. 权利要求1 的方法，其中所说的第二温度至少约1400 °C。

10. 权利要求1 的方法，其中把步骤(c) 加热到所说的第二温度是在大气压下的空气中进行的。

11. 权利要求1 或2 的方法，其中所说的填料包括一种或多种金属的氧化物、硼化物、氮化物或碳化物，该金属选自由铝、铈、铪、镧、硅、钕、镨、钐、钪、钍、铀、钛、钇和锆组成的一组金属中。

12. 权利要求1 或2 的方法，其中所说的填料部件选自细粒、颗粒、粉末、纤维、晶须、凝聚体、小球、管、耐火材料纤维布、细管，或它们的混合物中的一种材料。

13. 权利要求1 或2 的方法，其中所说的填料包括氧化铝或碳化硅。

14. 权利要求1 或2 的方法，其中从所说的加热步骤(c) 得到的所说的陶瓷基体包括互联的孔隙，该孔隙至少一部分从所说的陶瓷复合材料一个或多个表面可以看见。

15. 权利要求14的方法，其中所说的互联的孔隙包括平均直径小于约6 微米的开孔。

16. 用于与熔融金属接触的耐火材料部件，所说的部件的结构包括(1)由母金属包括具有至少约1%（重量）锌的铝合金的氧化成多晶材料而得到的陶瓷基体，该多晶材料主要由母金属和氧化剂的氧化反应产物所组成；以及(2)由基体埋置的一种或多种填料。

17. 权利要求16的一种耐火材料部件，包括具有一种滑门结构的滑门阀耐火材料，该滑门结构确定至少一个滑门嘴，并具有为可滑动地接触一个钢包装置的大体平面的表面，其中的钢包装置具有一个钢包口并盛装熔融金属以便允许和调整熔融金属从钢包装置经钢包口和滑门嘴流出。

18. 权利要求16或17的部件，其中所说的填料含有约3 ~ 10%（重量）的二氧化硅。

19. 权利要求16或17的部件，其中所说的填料包括从约5 ~ 500 目的氧化铝。

20. 权利要求16或17的部件，其中所说的陶瓷基体部分互联的孔隙，该孔隙至少一部分从一个或多个所说的陶瓷基体表面可以看见，所说的互联的孔隙包括具有小于约6 微米平均直径的开孔。

说 明 书

陶瓷复合材料及其制造方法

本发明广泛涉及新型陶瓷复合材料及其制造方法，更具体地说，本发明涉及作为耐火材料特别有用的陶瓷复合材料，如炼钢设备的耐火材料。本发明还涉及制作这种陶瓷复合材料的方法。这种方法是将母金属在高温下直接氧化进入一种可渗透的填充材料体内，然后通过后来的加热工序将残余的未氧化金属组分除去或氧化掉。

本申请主题与1986年1月15日提出的共同未决及共同所有美国专利申请系列号818,943有关，该系列号为1985年9月17日提出的系列号776,964的部分继续申请，而后者为1985年2月26日提出的系列号705,787的部分继续申请，这个系列号又是1984年3月16日提出的系列号591,392的部分继续申请，所有这些都以Marc S. Newkirk等人的名义，并且标题共“新颖陶瓷材料及其制造方法”。这些申请披露生产自支撑陶瓷体的方法，该陶瓷体是从一种母金属前体生长成氧化反应产物的。熔融的母金属与一种气相氧化剂反应形成氧化反应产物，而金属穿过氧化反应产物向氧化剂迁移，因而继续发展一种氧化反应产物的多晶陶瓷体。该陶瓷体能制成具有可能相互联结或不相互联结的金属的成分和/或孔隙。此工艺过程可通过使用一种合金掺杂剂来增强，如铝母金属在真空中氧化的情况。此方法通过施涂于前体金属表面的外部掺杂剂而改善，如在共同所有和未决的美国专利申请系列号822,999中所披露的，该系列号是1986年1月27日提出的，是1985年9月17日提出的系列号776,965的部分继续申请，后者为1985年6月25日提出的系列号747,788的部分继续申请，该后者又是1984年7月20日提出的系列号632,636的部分继续申请，所有这些都以Marc S. Newkirk等人的名义，并题为“制造自支撑陶瓷

材料的方法”。

本申请主题还与共同所有和未决的美国专利申请系列号819,397有关，该系列号于1986年1月17日提出，是1985年2月4日提出的系列号697,876的部分为继续申请，二者都以Marc S. Newkirk等人的名义，并题为“复合陶瓷制品及其制造方法”。这些申请披露一种生产自支承陶瓷复合材料的新方法，该方法是使一种氧化反应产物从母金属生长到一种可渗透的填料体中，因此一种陶瓷基体渗入填料。

上述方法的进一步发展能使陶瓷复合结构形成，该结构(1)包含一个或多个由成型的前体母金属几何形状反型复制的空腔，以及(2)具有反型复制母金属阳模图案的阴膜图案。这些方法分别描述于，(1)在共同所有的美国专利申请系列号823,532中，该系列号于1986年1月27日提出，以Marc S. Newkirk等人的名义，题为“制作陶瓷复合材料制品的反型复制方法及由此所得的制品”，以及(2)在共同所有的美国专利申请系列号896,147中，该系列号于1986年8月13日提出，以Marc S. Newkirk的名义，并题为“制作具有复型表面的陶瓷复合材料制品的方法及由此所得的制品”。

此外，还开发了制作具有预定形状或几何形状的陶瓷复合结构的方法。这些方法包括可渗透填料的成形预成型体的应用，陶瓷基体通过母金属前体的氧化而长入该可渗透的填料，如共同所有的美国专利申请系列号861,025中所描述的，该系列号于1986年5月8日提出，以Marc S. Newkirk等人的名义，题为“成型的陶瓷复合材料及其制作方法”。制作这种成形的陶瓷复合材料的另一方法是利用隔离剂在所选定的边界阻止或抑制氧化反应产物的生长，来确定陶瓷复合结构的外形或几何形状。此项技术描述于共同所有的美国专利申请系列号861,025中，该系列号于1986年5月8日提出，以Marc S. Newkirk等人的名义，题为“使用隔离剂制作成形的陶瓷复合材料”。

所有上述共同所有的专利申请的全部披露以参考文献的形式特列于本文。

每个这些共同所有的专利申请的共同之处是披露一个陶瓷体的具体实施方案，该陶瓷体由一般在三维上互相联结的一种氧化反应产物所组成，有时还可以包含母金属的一种或多种未氧化组分或空隙，或者二者都有。金属相和/或空隙可以或可以不互相联结，主要取决于诸如允许氧化反应进行的温度、母金属的成分、掺杂材料的存在等等因素。例如，如果生长过程继续进行到基本上耗尽（转变）金属组分，就会产生孔隙，取代了整个复合体体积内金属相的部分或全部，同时在复合体表面发展成一个致密的陶瓷皮膜。在这样的情况下，互相联结的孔隙一般可以从陶瓷体表面看到，基体的发展是从该陶瓷体开始的。

陶瓷耐火材料作为要求对热震、接触熔融金属而锈蚀和腐蚀有良好抵抗能力而应用的部件，是很有用的。例如，这样的部件可用于为调节熔融传送系统中熔融金属流动的控制装置，该熔融金属传送系统如钢的生产和加工。这些用途有，例如滑门、冒口和钢包罩。滑门用于控制熔融金属从钢包中的流量。一般，包括某些旋转装置的滑门系统有一个固定喷嘴，该固定的喷嘴与一可移动的板相连接。从钢包流出的熔融金属通过移动可移动的板完全或部分地对准料口而受到控制。在填充钢包而切断期间，料口是不对中的。滑门系统主要优于传统的制动棒系统之处是其对切斷的可靠性的改善、调节熔融金属流动的能力以及不吸入熔融产品流。然而，即使是最好的滑门系统，诸如高氧化铝滑门系统，对某种熔融金属也是不合适的，特别对象低碳高锰品级的钢。这些腐蚀性钢的成分会严重侵蚀用于大多数高氧化铝品级滑门系统的粘结剂。

今天，在美国市场上，主要的滑门耐火材料由焦油浸渍的高氧化铝或者煅烧氧化镁材料所组成。然而，这样的滑门耐火材料不具有经受钢包长时间经受操作和浇铸及预热的耐热震、锈蚀、腐蚀的指标，因此使用寿命

很短。

本发明的陶瓷复合材料提供用作炼钢耐火材料如滑门耐火材料的可能性，没有上述缺点，同时具有经受钢包长时间的操作和浇注及预热的耐热震、锈蚀和腐蚀的指标。此外，它们对要求抗热震和保持高温强度的其它应用方面可能是很有用的。

本发明提供一种生产自支承陶瓷复合材料的方法，该陶瓷复合材料包括(1)由一种含铝- 锌合金的母金属氧化形成一种多晶材料而得到的陶瓷基体，其中多晶材料基本上由一种母金属和一种氧化剂的氧化反应产物所组成，以及(2)由基体埋置的填料。

通常，前体金属和可渗透的填料体互相取向排列，以使如上述共同所有专利申请所描述的，从前体金属(本文以下叫做“母金属”并定义于后的氧化而得到的多晶材料是向着并在可渗透填料体内生长的。(用于本文的名词“填料”和“填充材料”可互换使用)。填料体至少有一个指定的表面边界，并且有多晶材料渗入到指定的表面边界来提供陶瓷复合材料。在本发明的工艺过程条件下，熔融母金属从其原始表面(即，暴露于氧化剂的表面)向外氧化，经由其自身的氧化反应产物朝着氧化剂迁移到填料体中去。氧化反应产物长入可渗透的填料体中。这就产生了一种新型的陶瓷基复合材料，该复合材料包括埋置填料的陶瓷多晶材料基体。

用于陶瓷基体生长工艺过程的母金属包括一种铝合金，该铝合金按重量至少约有1 % 的锌，将此母金属加热至第一温度，该温度高于其熔点但低于氧化反应产物的熔点，因此而形成一个与氧化剂反应，最好是与蒸氧相氧化剂如空气反应的熔融母金属体或池，以形成氧化反应产物。在此第一温度或在第一温度范围以内，熔融金属体至少和一部分氧化反应产物接触，该氧化反应产物在熔融母金属和氧化剂之间延伸。熔融金属经由氧化反应产物被吸向氧化剂并向着和进入填料体内，以维持在氧化剂和先形成的氧化反应产物之间的界面上氧化反应产物的不断形成。此反应继续一段

足够的时间，以便通过氧化反应产物的生长渗入填料到指定的表面边界，其中夹杂着母金属未氧化的金属成分。

所的得到的陶瓷复合材料包括填料和陶瓷基体，该陶瓷基体是一种多晶氧化反应产物并含有母金属残余的未氧化成分，最典型的是铝和锌，也可能含有其它金属。将陶瓷复合材料加热到第二温度（或在此第二温度范围内），即高于第一温度但低于氧化反应产物的熔点，以便从指定的边界以外实质上没有形成氧化反应产物的多晶材料上除掉或氧化掉至少相当一部分残余的未氧化的金属成分，如通过金属成分的挥发或氧化。加热到第二温度的实现或者在真空中、惰性气氛中、或者更好的是在一种含氧气气氛中，或者最好的是空气中。所除去的某些金属相主要由孔隙或空隙所代替。其它金属相就地氧化，将金属转换成一种氧化物。最终的结构由陶瓷基体和填料所组成，而陶瓷基体基本上由氧化反应产物和互相联接的孔隙所组成，该孔隙至少从陶瓷复合材料的一个或多个表面可见。最好，表面孔隙以具有平均直径小于约6微米的开口为特征，这可防止像某些熔融钢这样一类的材料渗入。

本发明的产物主要是陶瓷，即主要是无机的和大量金属的空隙，但还有某些杂质或金属岛状物。此产物适合用来制作耐火材料。所说的耐火材料，如本文所用包括有（不限于此）工业滑动门阀的耐火材料，这种材料与像盛有像钢一类的熔融金属的容器、钢水包的底部可滑动地联接，以便允许和调整熔融金属经过钢水包的孔的流量。

作为用于本说明书和权利要求中，“氧化反应产物”是指金属和氧化剂反应而形成一种氧化反应产物。

作为用于本说明书和权利要求中，“氧化剂”指的是一种或多种适宜的电子受体或电子共用者，在工艺过程条件下可以是一种固体、一种液体或一种气体（蒸气），或者是其某些组合。

用于本说明书和附属权利要求中的名词“母金属”指的是含有按重量

计一般至少1 ~ 10% 锌的铝合金金属，并为多晶氧化反应产物的前体以及包括铝合金金属及市售的铝合金金属，该市售铝合金一般含有按重量计至少1 ~ 10% 的锌，以及其中的杂质和/或熔合的组分。

图1 为一示意的横断面正视图，表示铝合金母金属的组装图，覆盖一层填料和盛在一个耐火坩埚中的支承床。

图2 为一局部的垂直的横断面示意图表示一个滑动门阀，可滑动地装在一个钢水包底部的顶板和一个管托架之间，该托架夹住一个管子，熔融金属离开钢水包后流经此管子。

参见本发明实施图将母金属10成形为锭块、坯条、棒、板等等，该母金属由含有按重量计至少约1 ~ 10% 锌的铝合金组成。该母金属体10和一种可渗透的填料体12的至少一个指定的表面边界互相处于邻近位置。使它们互相取向排列，以便氧化反应产物将长入填料12，并朝着指定表面边界14的方向，以便使生长的氧化反应产物渗透进填料12或其一部分。将母金属10和填料12装入合适的支承材料16中，该支承材料在工艺过程和这样的成分条件下基本上是惰性的，因此氧化反应不在床中进行，填料体上面或暴露表面与床表面平齐（见图1）。合适的床材料有，例如像诺尔顿公司（Norton company）生产的38刚玉这样一类的某种品级的粒状的氧化铝。将上述组合体置于合适的耐火容器或坩埚18中。

填充材料12最好包括陶瓷或耐火材料，并可以颗粒、晶粒、粉末、聚集、耐火纤维布、纤维、管状、细管、小圆球粒或晶须等等的床的网格或阵列或上述的组合的网格或阵列。填料12的阵列或排布可以或者是松散的是粘合的，并具有中空的、敞开的、交错的空间，或其他类似的空隙，使其对氧化剂和氧化反应产物的生长是可渗透的。另外，合适的填料取决于产品特殊的最终用途，可包括，例如，金属的氧化物、硼化物、氮化物或碳化物，该金属可从包括有铝、铈、铪、镧、硅、钕、镨、钐、钪、钍、铀、钛、钇和锆等一组金属中选择。某些填料可要求保护涂层，以防止在

工艺过程条件下反应和/或氧化。在本发明的一个具体实施方案中，填料包括按重量计大约3 ~ 10% 的二氧化硅，例如与氧化铝组合。发现具有约5 ~ 500 目（美国标准筛）的尺寸氧化铝填料特别有用。作为填料的碳化硅可有约500 ~ 1000 目（美国标准筛）的大小。

在任何情况下，组装的安排要使氧化反应产物朝向填料12内发生，于是填料颗粒间的空隙空间就会基本上被生长的氧化反应产物所填充。由氧化反应产物的生长而得到的多晶材料基体简单地生长进和/或围绕填充材料12，以便埋置和渗入后者，最好是到达其限定表面边界14而基本上没有扰乱或移动填料12。因此，不涉及可能破坏或干扰填料排列的外力，并且不要求象已知的传统工艺过程那样不方便的和昂贵的高温、高压过程和装置，以便获得一种致密的复合陶瓷结构。另外，无压烧结形成陶瓷复合材料所需要的化学和物理相容性的严格要求，因本发明而大为减少或消除。

可以采用固体的、液体的或蒸气相的氧化剂，或者这些氧化剂的组合。蒸气相氧化剂包括（无限制地）氧气、氧气-氩气或其它惰性气体混合物以及空气。

固体氧化剂包括可还原的氧化物，如二氧化硅、氧化锡或氧化锌。使用固体氧化剂时，通常分散于填料的整个床或其附近母金属的一部分，以颗粒的形式与填料混合，或作为填料颗粒的涂层。

如果采用液体氧化剂，使整个填料床或其中与熔融金属毗连的部分用氧化剂涂盖或浸泡来浸渍填料。合适的液体氧化剂有低熔点玻璃。

作为掺杂剂材料的锌（下面将更详细地描述）促进或有利于氧化反应产物的生长以及随后未氧化金属成分从先形成的氧化反应产物上的除掉。可将锌掺杂剂熔合进铝母金属，并按重量计含约1 ~ 10%，最好是约4 ~ 7%。另外的掺杂剂材料（如上述共同所有专利申请中所述）可与母金属10一起使用，方法是将掺杂材料与母金属10熔合、在母金属10的表面上施加外部涂层、或将掺杂材料和填料12结合或混合。例如，镁可用于增大锌

的掺杂作用。

将铝母金属体10和可渗透的填料12一起装在一个坩埚或其它耐火材料容器18中，以使母金属的至少一个金属表面暴露于靠近或围绕填料体12。如果使用气相氧化剂，则填料体对存在于氧化气氛（一般是环境大气压力下的空气）中的气体氧化剂是可渗透的。然后把所得到的组装体在一个有氧化剂的合适的炉子中（图中表示出）加热到第一温度范围，以提高此区域的温度，典型地，空气作为氧化剂时，该温度在约850 °C 到约1450 °C 之间，或者最好在约950 ~ 1100 °C 之间，以形成熔融母金属池或熔融母金属体。此温度范围取决于填料12、掺杂剂或掺杂剂浓度、氧化剂、或其任意的结合。在这个温度区域，开始发生母金属穿过氧化皮膜的传递，该氧化皮膜通常是保护铝母金属的。

母金属10连续在高温下暴露于氧化剂使母金属10不断氧化，以形成厚度在增加的多晶氧化反应产物。这个生长着的氧化反应产物逐渐渗入填料体12和互相连接的包含未氧化母金属成分的氧化反应产物基体，因此形成粘聚的复合材料。只要通过使炉内的空气（或氧化气氛）成分的交换，提供氧化剂相对恒定的来源则生长着的多晶基体就会以一种基本上的恒定速度（即厚度随时间基本上恒定速度增长）浸渍或渗入填料12。在空气的情况下，氧化气氛的交换可在炉内由通风口方便地提供。基体的生长持续一段时间，足以使多晶氧化反应产物渗透填料体12到指定的边界14，这最好是在基本上所有母金属10消耗掉，即基本上所有母金属10已经转变成基体的时候发生。

由氧化剂和铝合金母金属的氧化最初形成的陶瓷复合材料包含填料，该填料由母金属和氧化剂的多晶氧化反应产物渗透并埋置，最好达到指定的表面，和母金属的一种或多种未氧化金属组分，包括铝、锌以及其它金属，取决于母金属的成分。残余金属（未氧化金属的组分）的体积百分比可在一个很宽的范围内变化，取决于氧化反应过程是否导致大量消耗铝合

金母金属。仅作为一例，由铝合金金属和50% 体积的填料在空气中约1000 °C下反应形成的陶瓷复合材料，可能含有大约0.5 ~10% 体积的残余金属。

为了生产一种基本上没有金属组分的陶瓷复合材料，如用于滑门阀的耐火材料的复合材料，使第一加热处理后存在的未氧化金属的组分（残余金属）通过第二次或随后的加热阶段，基本上除掉和/或就地氧化掉。初始形成的陶瓷复合材料在比第一次用于形成初始陶瓷复合材料的温度高的温度下加热。此第二次加热阶段可通过升高温度以引起残余金属的大量挥发和/或氧化来完成。此第二次加热可在含氧或惰性的气氛中或真空中进行。含氧气氛较好，因为是通过氧化来除掉残余金属，因此残余金属的除去可以在通过在惰性气氛或真空中的挥发时的较低的温度下进行。由于经济的原因，环境大气压力下的空气是最好的。

把组件在炉子里在有所要求的气氛下加热升高其温度，一般其在约1250 °C 到约2000 °C之间的范围内；最好至少是在约1400 °C，或从约1400 °C 到约1600 °C。此温度高于或超出生产初始形成的陶瓷复合材料而采用的温度。在这种高温下，铝合金母金属的任何残余未氧化金属组分都基本上去除掉或转变成氧化物，而在指定的表面变界以外无任何进一步的生长。相信残余的未氧化金属组分的大部分基本上是通过借助于锌掺杂剂的挥发除掉的。某些残余铝金属会就地氧化而不影响这部分指定的边界。锌掺杂剂不仅促进或有利于氧化反应产物的生长，而且在高温下挥发，产生孔隙和高表面积，然后促进铝合金母金属的残余未氧化金属组分的氧化并使少量残余金属留在复合材料中。

由以上所述，熔合进铝母金属的锌量，按重量计最好为约4 % ~10%（以铝母金属10的重量为基准）。锌可以直接和非合金的商品纯铝熔合，该商品纯铝为纯度如99%、99.5% 或99.7% 的品级。如果需要的话，可用高纯或超纯铝，例如99.9% 或更纯的，作为熔合的基础。在把耐火材料最

终产品用于与连痕量杂质都不能有的特高纯度熔融金属相接触的部位，这可能是所希望的。另一方面，在锌含量超过1.0%，最好超过4% 以及其它熔合的元素对最终用途无害那些地方，可以用某些含锌商品可锻合金，例如铝公司的7000系列的合金或铸造合金。例如合金7021是包括对本发明合适的母金属的一些这样的合金中的一种，该合金7021含有5.0 ~6.0 % 锌、1.2 ~1.8 % 镁、0.08~0.18% 锆，其中下列元素的允许最大量为：硅0.25% 、铁0.40% 、铜0.25% 、锰0.10% 、铬0.05% 、钛0.10% 、其它元素各0.05% 而总量为0.15% （所有百分数以重量计），其余的是铝。在这情况下，存在于合金中的镁增加锌的掺杂作用。

在需要的时候，可将该复合材料冷却并从炉中移出。然后可将该冷却体在一个或多个表面上进行机械加工（如通过铣削、抛光、研磨等等）到所要求的允许公差。

在本发明的一个优选实施方案中，本发明的陶瓷复合材料可以制造成用作滑门阀耐火材料。如图2 中20所示的滑门阀与顶板22或钢水包底部接触，如图中24所示，盛装着熔融金属26（即熔融的钢）。顶板22整体接合于钢水包24上，并有一个直接与装在钢包24底部的钢包口30联通的顶板口28。此滑门阀20具有至少带一个滑门嘴34的滑门结构。把一个驱动装置36，如一个节流汽缸，或类似物，联结在活门20上，沿着顶板22的底表面滑动（或转动）滑门，使顶板口28和钢水包口30对准或不对准滑门嘴34。概括图解成36的一个管夹装置，夹住管子38并支承滑门阀20、顶板22和粘合于顶板22的钢水包24。管子38在在熔融金属通过滑门20离开钢水包24以后，引导熔融金属26的流动。润滑滑门阀耐火材料20由驱动装置36移开使滑门阀耐火材料20的开口34与顶板口28连同钢水包24的钢水包口30完全失去对准，则熔融金属26就不从钢水包24流出。还有，熔融金属26（本文以后要详细说明）也会不贯穿和穿过滑门阀20结构32中的陶瓷基体孔隙。当滑门阀20沿着顶板22和钢水包24底部滑动到一个位置，使滑门嘴34大体与顶板

口28和钢水包24的钢包口对准时，熔融的金属26就会由于重力而从钢水包24经由各自的口流到管子38中。

滑门结构32必须极其平直，即公差在1/2000英寸以内或更小，并且必须抵住顶板22的底部表面装紧，以使熔融的金属不会从接触表面之间漏出。滑门结构32以及顶板22的结构由耐火材料或部件组成，该材料或部件能够机加工（如通过铣削、研磨、抛光等等）成极光滑，使得在与驱动装置36联结的滑门阀20启闭期间，顶板22的结构和滑门阀20的结构32不会把其它的结构拉成粗糙的表面。滑门阀20的结构32应当没有太大的孔，因为熔融金属会贯入孔中而削弱结构32。此外，滑门结构32必须具有较好的抗热震性，而且必须由耐火材料或部件组成，该材料或部件要坚固得足以抵抗来自流动的熔融金属成分的化学腐蚀和侵蚀的作用。为了从具有上述性质和/或指标的陶瓷复合材料制成一个滑门结构32，该陶瓷复合材料应当包含一种基本上由非金属和无机材料所组成的陶瓷基体。在陶瓷复合材料内任何大量的未氧化金属组分，如铝，会由于降低其热强度而有害于材料使用的性质，还可能表现出在滑门范围以外氧化蔓延而造成滑门的部件粘在一起以及影响到热震的性能。从而，滑门阀20在最小限度使用之后就很可能由于剥落、开裂或表面过分生长而失去其功能或不得不更换。

在基本上除掉和/或氧化掉所有铝母金属残余的未氧化金属组分之后，所得到的陶瓷复合结构是一种凝聚的陶瓷复合材料，该复合材料一般具有约占总体积的5 ~ 98% 的复合结构，该复合结构由埋置在多晶陶瓷基体中的一种或多种填料所组成。多晶陶瓷基体由按重量（多晶氧化反应产物的重量的）大约94.5% 或更多的互相联结的 α -氧化铝、约5% 或更少的铝酸锌，以及按重量约0.5% 或更少的铝母金属未氧化的金属组成。

该多晶陶瓷基体呈现出一些孔隙其范围约占多晶陶瓷基体体积的2 ~ 25%，最好是不超过10%。相信有一些孔隙对提供所希望的耐火材料制品抗热震性是必要的。孔隙至少一部分从表面可以看见，一般约5% 这样的

孔隙有开放的孔，其直径大小大约1微米到约8微米。最好，从表面可以看见的开放孔隙具有约6微米或更小的平均直径。这里的6是高斯正态分布曲线上的平均值。在氧化铝其陶瓷复合材料的表面上具有直径约6微米或更小的开放孔，这种氧化铝基陶瓷复合材料，在制作滑门耐火材料方面特别有用，因为熔融的钢不会渗入其结构。

本发明的陶瓷复合结构具有以下性质：在N₂中在2550°F，三点抗弯试验的热断折模量(MOR)从约3500磅/平方英寸到约6500磅/平方英寸，取决于氧化铝填料的尺寸大小；抗热震参数(抵抗裂缝扩展Rst)约为60°F/英寸；体积稳定性(按照ASTM E228.71从室温到1500°C的热膨胀，然后冷却)为0.15%或更小的线性变化，没有造成开裂或挠曲的变化率；以及耐蚀性(以英寸表示的空气/金属线磨耗，用一个主对角线1×1英寸的棒，20分钟旋转试验，铝镇静钢，如下面例子所描述)为0.04英寸或更小。

本发明的陶瓷复合材料显示出基本上清晰的晶粒边界，其中在多晶体的相互连结处的晶粒边界，没有其它的相存在。最值得注意的是晶粒边界没有任何含硅相。这个性质对炼钢耐火材料特别重要。几乎在每一种传统的氧化铝耐火材料中都发现有低熔点的硅酸盐，而这种材料同熔融的铁反应造成溶解于液态钢中，最后导致结构的开裂、剥落和断裂。

此外，本发明的复合材料不要求额外的保护措施来防止粘结相的氧化，因为同目前在滑门市场上的在日本采用的粘结碳的氧化铝耐火材料相比，本发明的复合材料是充分氧化的基体。

实现本发明特别有效的方法是把填料成型为一个预成型件，该预成型件具有相应于最终复合材料制品所要求的几何外形的形状。该预型体可通过任何各种传统陶瓷体成型方法来制备(该成型方法如单轴加压、等静压、石膏注浆、沉淀浇铸、带式浇铸、喷射注模、纤维材料的细丝缠绕，等等)，主要取决于填料的特征。在渗透以前颗粒的初步粘结可通过轻微的烧结

或通过采用各种有机的或无机的粘结剂材料，这些材料不妨碍工艺过程或对最终材料不产生不良的副产品。生产此预成型件要有足够的外形整体性和素坯强度，并对传递氧化反应产物应当是可渗透的，最好按体积计具有约5 ~ 90% 的孔隙，尤其好的是按体积约25% 和50% 之间。此外，还可使用各种填料和各种筛目尺寸的混合物。然后使预成型件和熔融母金属在其一个或多个表面接触一段时间，使其足以完成预成型件向其表面边界的生长和渗透。

如在1986年5月9日提出的并转让给同一所有者的共同未决美国专利申请系列号861,024中所披露的，将一种隔离剂与填料或预成型件一起使用，以抑制在隔离剂以外氧化反应产物的生长或发展。在第一次加热处理阶段以后和第二次加热阶段以前，通过合适的方法把隔离剂除去。合适的隔离剂可以是任何材料、化合物、元素、混合物，等等，在本发明工艺过程条件下，它们保持一定的整体性，不挥发，并且最好是对蒸气相氧化剂可渗透的，同时能局部地抑止、阻挡、停止、干扰、预防氧化反应产物的继续生长。和铝母金属一起用的合适的隔离剂有硫酸钙（石膏）、硅酸钙和波特兰水泥及其混合物，一般以料浆状或灰膏状施涂于填料的表面。优选的隔离剂包括石膏和硅酸钙50/50的掺和料。这些隔离剂材料还可包括一种通过加热可消除掉的可燃的或可挥发的材料，或加热时分解的材料，以便增加孔隙率和隔离剂的可渗透性。隔离剂材料通过喷砂、研磨等等很容易从复合材料上除去。

由于使用预先成型件的结果，特别是与一种隔离剂组合，就得到一种网状外形，因此可减少或消除昂贵的最后机加工或研磨操作。

作为本发明另一实施方案，如共同所有的专利申请中所解释的那样，加入与母金属联合的掺杂剂能有利地影响氧化反应的工艺过程。掺杂剂材料的一种或多种功能取决于掺杂剂材料本身以外的许多因素。这些因素有，例如，特殊的母金属、所要求的最终产品、当使用两种或更多掺杂剂

时掺杂剂的特殊组合、外部施加掺杂剂和熔合的掺杂剂共同使用、氧化环境，以及工艺过程条件。用于工艺过程的掺杂剂应当在第二次加热阶段基本上除掉或氧化掉，使其不对最终产品的性质有不利的影响。

与母金属一起使用的一种或多种掺杂剂(1)可作为母金属的合金组分来提供，(2)可施涂于母金属至少一部分表面上，或(3)可施涂于填料床上或预成型件上或其一部分上，或者可采用两种或两种以上(1)、(2)和(3)技术的任何组合。例如，可将一种熔合的掺杂剂与一种外部施涂的掺杂剂组合使用。在技术(3)的情况，把一种或几种掺杂剂施加于填料床上或预成型件上，施加方法可以任何合适的方式来完成，如通过作为涂层或以颗粒的形式而把掺杂剂分散遍及一部分或整个预成型体上，最好至少包括靠近母金属的预成型件的一部分。例如，与氧化铝床掺和的二氧化硅对铝母金属在空气中的氧化特别有用。任何掺杂剂向预成型件的施加还可以通过向预成型件上和在预成型件内部施涂一层一种或多种掺杂剂材料来完成，该预成型件内部包括其任何的内部开孔、间隙、通道、交错的空间，等等，这使其为可渗透的。

本发明通过下列实例进一步说明。

实例

把尺寸为 $1 \times 2\frac{1}{2} \times 8\frac{1}{2}$ 英寸的铝公司712.2铝合金铸锭水平置于商品8-14粒度纯铝(诺尔顿公司，38铝)和5% (重量)的500目二氧化硅(宾夕法尼亚玻璃和砂公司)的混合料层上，随后用同样材料复盖到约3英寸的深度。按重量百分比计，该712.2合金包含有约5~6.5%的锌、约0.25%或更低的铜、约0.4~0.6%的铬、约0.15%或更低的硅、约0.40%或更低的铁、约0.25%或更低到0.50%的镁、约0.1%或更低的锰、约0.15~0.25%的钛、约0.20%或更低的其他金属，其最小含量约为0.05%或更低，以及其余为铝。

将埋置氧化铝的铸锭装在一个合适的耐火材料坩埚里，而把整个组件置于空气气氛的炉子里。使环境空气通过炉壁中不规则的开孔的自然对流和扩散能进入炉中。使炉子在初始的8 小时期间达到定点温度之后，把组件在1000 °C 的定点温度下处理144 小时。在144 小时加热期间最好，再经8 小时使试件冷却到600 °C 以下，在此之后，把所得到的陶瓷复合材料从炉中取出。此陶瓷复合材料含有残余的锌、铝和硅。

为了除去至少大部分残留的锌、铝和硅，再把陶瓷复合材料装在一个耐火材料坩埚里，置于空气气氛的炉子中，使炉子在最初8 小时期间达到定点温度后，在1400 °C 的定点温度下处理8 小时。在8 小时加热阶段之后，使陶瓷复合体另外经8 小时冷却至600 °C 以下。在此之后，将该陶瓷复合材料从炉内取出。在1400 °C 下的第二次加热阶段之后，氧化铝基体从灰的、金属的颜色变成白色，表明所存在的残留金属很少了。陶瓷复合材料的显微结构是均匀的、多孔的、细粒状的（直径约6 微米）氧化铝基体。在1400 °C 下的第二次加热阶段期间，残留的锌挥发，有效地驱除了任何残留的铝和硅，而为某些铝的就地氧化提供了空间，最后产生更多的孔的、低金属含量的陶瓷复合材料。即使铝、锌和对金属在第二次在1400 °C 下加热前就存在，在1400 °C 下的第二次加热阶段也不会进一步造成显著的氧化反应产物在复合材料原始指定边界以外的生长。抗弯试验表明最终复合材料的M O R（室温）约为4000磅/ 平方英寸，在室温和1200 °C 之间经5 次快速加热和冷却的循环，每一温度保温时间为10分钟，之后的强度保留（M O R）约为2400磅/ 平方英寸。陶瓷制品的X- 射线分析显示为氧化铝和一些少量的铝酸锌。

为了检验熔融的钢对陶瓷制品的作用，把该陶瓷制品切成四块，装在四个试件夹具上，该试件夹具穿在一个旋转试验装置的支撑轴承的轴上，该旋转试验装置由固定一个变速电动机的钢框架组成，该电动机连结在支撑轴承的轴上。这四块陶瓷制品随着试件夹具绕着支撑轴承的中心

轴旋转。当在48转/分钟下旋转时，每个陶瓷制品块的外边缘每分钟运转600 英寸。把一块薄板品级的钢（低碳、硫、磷和氧）加热到 1593°C ，在开始试验前表面除渣。把四块陶瓷制品加热到 1093°C ，然后浸没入该熔融的钢中以48转/分钟由旋转装置旋转20分钟。从试件夹具上取下这四块陶瓷制品，检验测定熔融的钢对陶瓷制品的作用。测定了该陶瓷制品抵抗了钢的大量渗入，与液态钢无任何程度的反应，在试验期间没有由于任何温度梯度而断裂。因此，该陶瓷复合材料制品是一种有用的钢的耐火材料，如用于与熔融钢接触的滑门阀。

说 明 书 附 图

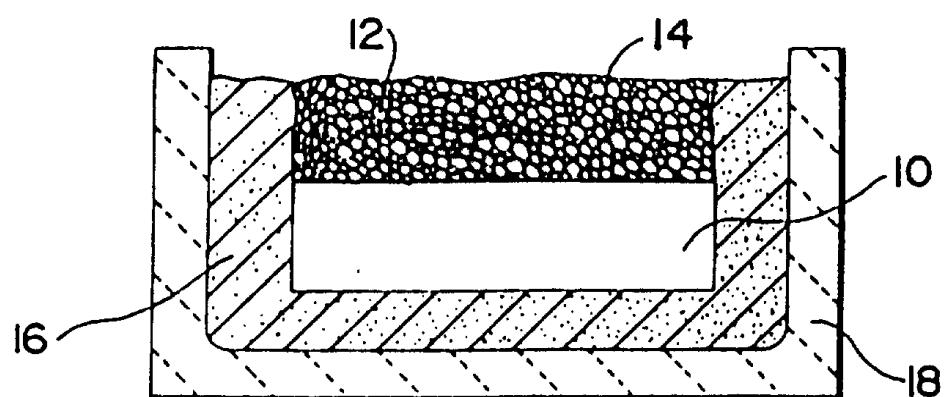


图. 1

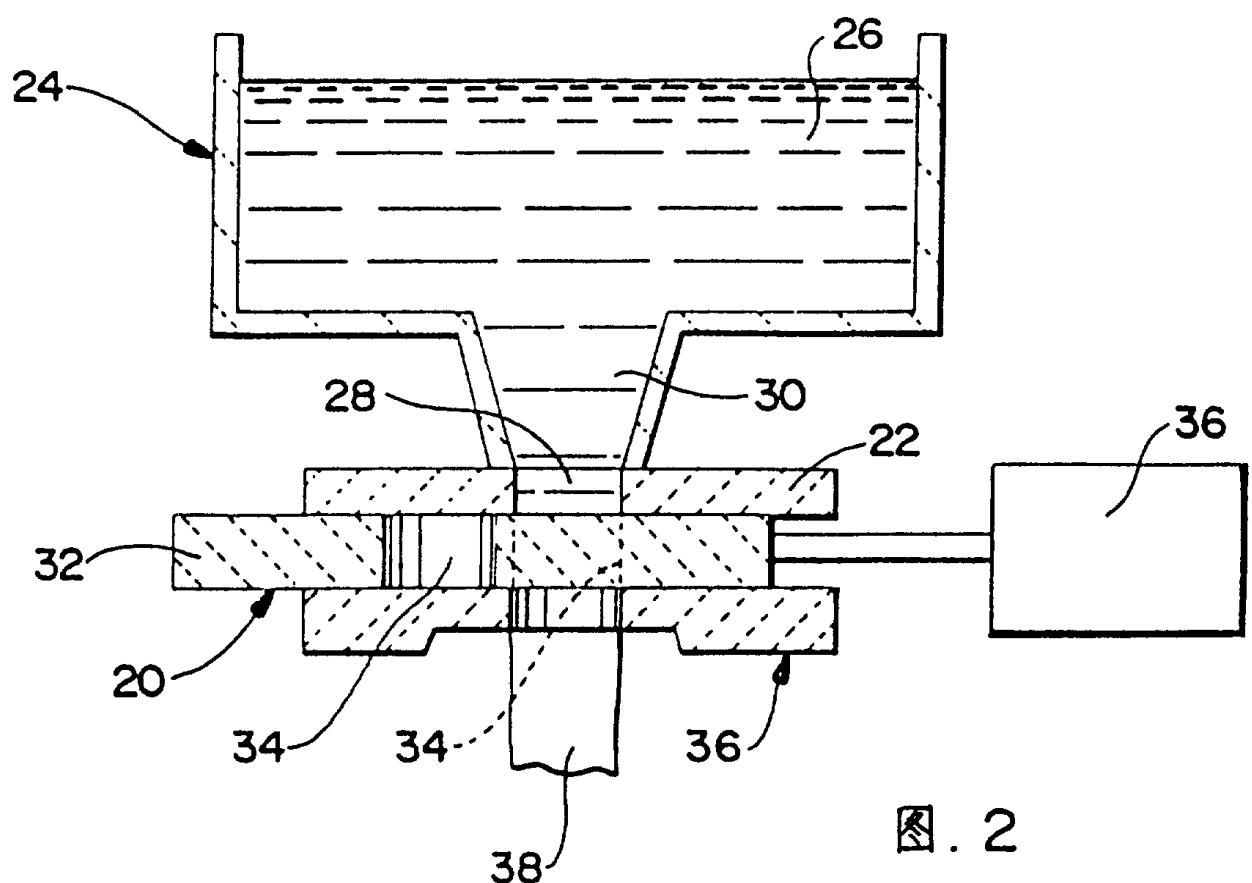


图. 2