

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2019 年 10 月 17 日 (17.10.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/196180 A1

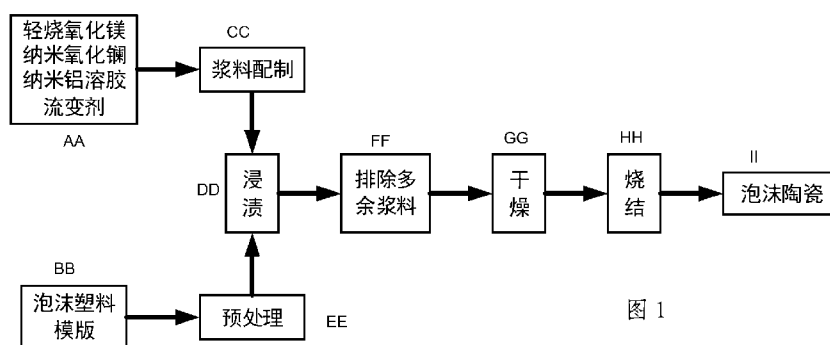
- (51) 国际专利分类号:
C04B 35/04 (2006.01) *C04B 38/06* (2006.01)
C04B 35/66 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2018/089569
- (22) 国际申请日: 2018 年 6 月 1 日 (01.06.2018)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201810307618.0 2018 年 4 月 8 日 (08.04.2018) CN
- (71) 申请人: 江苏中翼汽车新材料科技有限公司 (JIANGSU ZHONGYI AUTOMOBILE NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国江苏省常熟市常昆工业园研发部, Jiangsu 215500 (CN)。 南京航空航天

大学 (NANJING UNIVERSITY OF AERONAUTICS AND ASTRONAUTICS) [CN/CN]; 中国江苏省南京市秦淮区御道街 29 号材料学院, Jiangsu 210016 (CN)。

- (72) 发明人: 刘希琴 (LIU, Xiqin); 中国江苏省南京市秦淮区御道街 29 号材料学院, Jiangsu 210016 (CN)。 刘子利 (LIU, Zili); 中国江苏省南京市秦淮区御道街 29 号材料学院, Jiangsu 210016 (CN)。 刘思雨 (LIU, Siyu); 中国江苏省南京市秦淮区御道街 29 号材料学院, Jiangsu 210016 (CN)。 李健 (LI, Jian); 中国江苏省常熟市常昆工业园研发部, Jiangsu 215500 (CN)。
- (74) 代理人: 江苏圣典律师事务所 (JIANGSU SUNDY LAW FIRM); 中国江苏省南京市南湖路 58 号 10 楼专利部, Jiangsu 210017 (CN)。

(54) Title: SPINEL-REINFORCED MAGNESIUM OXIDE-BASED FOAM CERAMIC FILTER AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种尖晶石增强氧化镁基泡沫陶瓷过滤器及其制备方法



AA LIGHT-BURNED MAGNESIUM OXIDE, NANO LANTHANUM OXIDE, NANO ALUMINA SOL, RHEOLOGICAL AGENT
BB FOAMED PLASTIC TEMPLATE
CC SLURRY PREPARATION
DD IMPREGNATION

EE PRETREATMENT
FF REMOVAL OF EXCESS SLURRY
GG DRYING
HH SINTERING
II FOAM CERAMIC

图 1

(57) Abstract: A spinel-reinforced magnesium oxide-based foam ceramic filter, which is obtained by coating a light-burned magnesium oxide-based ceramic slurry containing a nano lanthanum oxide sintering aid on a polyurethane foam carrier, then drying and sintering same. The preparation method for the foam ceramic filter comprises the following steps: (1) according to mass percentage, mixing 15%-25% of nano alumina sol and 0.8%-1.5% of a rheological agent, the rest being magnesium oxide ceramic powder containing a nano lanthanum oxide sintering aid, adding anhydrous ethanol, mixing well by means of ball milling, and obtaining a ceramic slurry having a solid content of 60%-70%; (2) immersing a polyurethane foamed plastic template in the ceramic slurry, pressing the polyurethane foamed plastic template by means of a rolling machine to remove excess immersion slurry, then forming a biscuit, and removing the ethanol solvent in a ventilation chamber at 40 °C-50 °C to dry the biscuit; (3) placing the dried biscuit in a sintering furnace, raising the temperature to 1350 °C-1550 °C for high-temperature sintering, and cooling to room temperature in the furnace to obtain a magnesium oxide-based foam ceramic filter.

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

- 关于发明人身份(细则4.17(i))
- 关于申请人有权申请并被授予专利(细则4.17(ii))
- 关于申请人有权要求在先申请的优先权(细则4.17(iii))
- 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 一种尖晶石增强氧化镁基泡沫陶瓷过滤器, 将含纳米氧化镧烧结助剂的轻烧氧化镁基陶瓷浆料涂覆在聚氨酯泡沫载体上, 经干燥、烧结得到。该泡沫陶瓷过滤器的制备方法包括以下步骤: (1) 按照质量百分比将15%~25%纳米铝溶胶, 0.8%~1.5%流变剂, 其余为含纳米氧化镧烧结助剂的氧化镁陶瓷粉料进行配料, 添加无水乙醇球磨混合均匀后制成固含量为60%~70%的陶瓷浆料; (2) 将聚氨酯泡沫塑料模版浸入到陶瓷浆料中, 通过辊压机挤压聚氨酯泡沫塑料模版去除多余的浸挂浆料后制成素坯, 然后在40℃~50℃通风室去除乙醇溶剂使素坯干燥; (3) 将干燥的素坯放入烧结炉内, 升温至1350℃~1550℃温度下进行高温烧结, 随炉冷却至室温得到氧化镁基泡沫陶瓷过滤器。

一种尖晶石增强氧化镁基泡沫陶瓷过滤器及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种氧化镁基泡沫陶瓷过滤器及其制备方法，具体是一种尖晶石增强氧化镁基泡沫陶瓷过滤器及其制备方法，属于金属材料与冶金领域。本发明所制备的过滤器特别适用于镁及其合金熔体的过滤净化，亦可以用于铝及其合金熔体的过滤净化。

背景技术

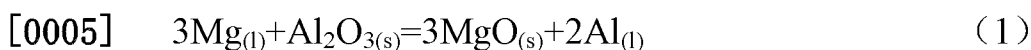
[0002] 镁的化学性质活泼，在铸造及加工过程中，极易与氧、氮及水蒸气发生化学反应，生成的产物残留在镁中，影响制品的内部质量，恶化制品性能。根据镁合金中夹杂物的种类和性质，一般将夹杂物分为金属夹杂和非金属夹杂两大类：（1）金属夹杂物：镁合金在原镁生产和后期加工过程中，会不可避免的引入一些金属单质或者金属化合物夹杂，它们以粒子状、簇状等形态残留在镁合金的基体或者晶界上，主要包括金属单质 α -Fe 粒子、锰-铁的金属化合物如 $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Si}$ ， $(\text{Fe}, \text{Mn})_5\text{Si}_3$ 等；（2）非金属夹杂物：镁合金中的非金属夹杂物主要以镁的氮氧化物为主，如 MgO ， Mg_3N_2 等；镁合金在熔炼过程中添加以氯化物（ KCl 、 NaCl 、 MgCl_2 等）为主的精炼剂，精炼过程中熔剂不能完全去除，会有少量的熔剂残留在镁熔体中，造成镁金属熔剂夹杂。悬浮的氧化夹杂在结晶时由结晶前沿被推向晶界，夹杂物一般以薄膜状、粒子状、簇状的形态残留在镁合金晶界处。有统计资料表明， MgO 占镁合金的所有夹杂物的 80% 以上，分布形态为薄膜状、粒子状及簇状。镁合金熔铸过程中产生的夹杂物不仅严重恶化合金的力学性能和耐蚀性能，而且降低了其机加工和阳极氧化处理的表面质量。对于压铸镁合金而言，其合金内部的薄膜状和粒子状氧化物的含量需要控制在 $100\text{cm}^2/\text{kg}$ 和 $100\text{mm}^3/\text{kg}$ 以下才能满足正常的使用要求。因此，在熔铸过程中去除镁熔体中的夹杂物以提高熔体的纯净度的净化工艺成为镁合金生产的关键。

[0003] 熔体净化工艺可分为熔剂净化与非熔剂净化两大类。熔剂净化工艺因

除杂效率高、成本低、操作方便而成为镁合金生产中普遍采用的净化工艺，但是熔剂净化也存在着金属损耗增加、熔剂夹杂、不能除气等不足，尤其是在熔炼稀土镁合金时，熔剂还会大量消耗合金中的稀土元素。非熔剂净化工艺不但能弥补熔剂净化工艺的不足而且具有优异的净化效果，成为目前应用发展的重要熔体净化工艺并相继开发了过滤净化、旋转喷吹净化、电磁净化、超声波处理等多种非熔剂净化技术。相比简单的金属网熔体过滤，具有特殊的三维多孔陶瓷结构泡沫陶瓷过滤器，因其孔隙率高(70%~90%)、吸附能力强、耐化学腐蚀等特点，能够通过滤饼效应、吸附效应及整流效应对合金熔体中的夹杂物颗粒具有很好的过滤效果。泡沫陶瓷过滤法不但可以滤掉合金熔体中小至 $10\ \mu\text{m}$ ~ $20\ \mu\text{m}$ 的微细夹杂物颗粒，而且能过滤掉一般过滤介质难以滤除的液态熔剂夹杂。

[0004] 美国专利文献 US3962081A (Ceramic foam filter)，US4024212A

(Ceramic foam and method of preparation)，中国专利文献 CN103787691A (一种氧化铝泡沫陶瓷的制备方法) 等都公开了一些用于铝合金、钢铁熔体过滤夹杂物的 Al_2O_3 ， ZrO_2 ， SiC 、 SiO_2 基泡沫陶瓷的方法，然而， MgO 的标准生成自由焓很低，活性很高的镁熔体非常容易与泡沫陶瓷基体材料发生 (1)~(4) 式反应而迅速溶解，从而堵塞其过滤孔隙或熔蚀进入镁及其合金熔体内成为有害成分，因此，这些现有材质的泡沫过滤器并不适合于镁和镁合金熔体的过滤。



[0009] MgO 为立方晶系 NaCl 型结构，晶格常数为 0.411nm ，属于离子键化合物，其熔点为 2852°C ，远高于常用的 Al_2O_3 (2054°C) 和 SiO_2 ($1650 \pm 50^\circ\text{C}$)，因此，氧化镁制品具有良好的化学稳定性、高的电阻率以及对金属、熔渣和碱性溶液有较强的抗侵蚀能力等特性。与常用的陶瓷材料相比， MgO 与镁及其合金熔体具有很好的高温化学稳定性，与熔融的氯盐和氟酸盐组成的熔剂夹渣不

发生反应，并且与熔剂夹杂润湿角较小而容易吸附镁熔体中的熔剂夹杂，因此，MgO 材质泡沫陶瓷是镁合金液熔炼净化的理想材料。

[0010] 在低于氧化物组成的熔点温度之下进行烧成是制备陶瓷材料所必须的、最关键的步骤，而在高温下所发生的烧结、晶粒长大等过程决定着陶瓷材料的显微组织和性能。中国专利文献 CN1011306B（纯氧化镁泡沫陶瓷过滤器及其制取工艺）、CN101138691A（铸造用镁质泡沫陶瓷过滤器的制备方法）等以纯氧化镁为原料制备泡沫陶瓷，因 MgO 具有很高的熔点和热膨胀系数（ $13.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ）高，因此，导致其烧结困难（烧结温度不低于其熔点的 0.8 倍）和抗热震性较差，限制了 MgO 泡沫陶瓷的应用与发展。

[0011] 研究表明：在烧结陶瓷过程中烧成温度每降低 100°C ，单位产品热耗会降低 10% 以上，通过添加烧结助剂是降低 MgO 泡沫陶瓷烧结温度的重要技术手段。添加 V_2O_5 粉体时，MgO 在 1190°C 时会与 V_2O_5 形成近似组成为 $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 的液相，促进烧结，能够显著降低 MgO 泡沫陶瓷的烧结温度，但是 V_2O_5 在使用过程中对呼吸系统和皮肤有损害作用，对操作有严格的限制。与 V_2O_5 相同，氧化钴也是良好的低温烧结助剂，但作为高毒物质和稀有资源也限制了应用。氟化物是陶瓷工业烧结中常用的强助溶剂和矿化剂，中国专利文献

CN100536986C（氧化镁质泡沫陶瓷过滤器）、CN1473947A（镁和镁合金熔体净化用泡沫陶瓷）、CN101785944B（用于镁和镁熔体过滤用氧化镁泡沫陶瓷过滤器的制备方法）中添加萤石（熔点 1423°C ）及氟化镁（熔点 1248°C ），在烧结过程中氟化物的固溶不仅增大了基体氧化镁的晶格畸变，而且本身易形成低熔点液相，从而降低氧化镁陶瓷的烧结温度；然而，在烧结过程中氟化物中的 F 与 Si、Al、Fe、Ca 结合，大部分（在瓷砖生产中约占 70%）以气态形式挥发不仅本身侵蚀坯体而损害烧结陶瓷的质量，更为严重的是排放到大气中会造成氟化物污染，氟化物可经呼吸道、消化道及皮肤进入人体，对中枢神经系统、心肌有毒性作用，低浓度氟污染会导致牙齿和骨骼脆钙化，《陶瓷工业污染物排放标准》（GB25464-2010）中规定氟化物的排放标准必须低于 $5.0\text{mg}/\text{m}^3$ ，以氟化物作为氧化镁陶瓷的低温烧结助剂必然增加气态氟化物的排放并加重环保投

入负担；另外，陶瓷中残留的固溶氟化物中氟离子是以取代氧离子的形式存在，造成晶粒间结合的化学稳定性降低，难以抵抗镁熔体中熔剂夹杂的长时间侵蚀。中国专利文献 CN101138691A 等公开的泡沫陶瓷过滤器的制备浆料中采用水玻璃、硅溶胶及硅酸乙酯作为粘接剂，烧结的泡沫陶瓷颗粒间 SiO_2 成分的存在，使其易与镁及其合金熔体按 (4) 式反应，同样降低了泡沫陶瓷的化学稳定性。中国专利文献 CN100536986C (氧化镁质泡沫陶瓷过滤器)、CN103553686A (一种镁铝尖晶石质泡沫陶瓷过滤器及其制备方法) 等专利文献中，三氧化二硼及硼砂作为氧化镁陶瓷的低温烧结助剂，三氧化二硼高于 450°C 时即形成液相，在烧结温度超过 1350°C 时，与氧化镁反应生成硼酸镁以液相形式存在而降低了烧结温度。然而，三氧化二硼易与镁、铝反应，在镁、铝合金熔体中并不稳定；同时，由于三氧化二硼溶于水和乙醇等溶剂，在空气中可强烈地吸水生成硼酸，在泡沫陶瓷的制备过程中添加的三氧化二硼溶于水形成硼酸水溶液，易与氧化镁反应形成硼酸镁沉淀而降低其作用。氧化镓是三氧化二硼的同族氧化物，在较低的温度下与氧化镁形成尖晶石型的 MgGa_2O_4 而起到降低烧结温度的作用，但镓资源量很少 (镓是战略储备金属)，氧化镓较高的价格限制了其在普通陶瓷中的应用。

发明内容

[0012] 本发明的目的是提供一种能在低温下实现烧结的、化学稳定性和抗热震性优异的尖晶石增强氧化镁基泡沫陶瓷过滤器及其制备方法。

[0013] 为了达到上述技术目的，本发明的技术方案是：

[0014] 一种尖晶石增强氧化镁基泡沫陶瓷过滤器，其将含纳米氧化镧烧结助剂的轻烧氧化镁基陶瓷浆料涂覆在聚氨酯泡沫载体上，经干燥、烧结得到。

[0015] 尖晶石增强氧化镁基泡沫陶瓷过滤器的制备方法，包括以下步骤：

[0016] (1) 按照质量百分比将 15%~25% 纳米铝溶胶，0.8%~1.5% 流变剂，其余为含纳米氧化镧烧结助剂的氧化镁陶瓷粉料进行配料，添加无水乙醇球磨混合均匀后制成固含量为 60%~70% 的陶瓷浆料。加入的纳米铝溶胶不仅会在轻烧氧化镁颗粒及高度均匀分散的纳米 La_2O_3 粉体表面形成 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 包覆膜而起到

粘结剂的作用，在烧结过程中 Al_2O_3 与 La_2O_3 一起和 MgO 原位反应分别生成对镁及其合金熔体具有化学稳定性的 MgAl_2O_4 和 MgLa_2O_4 尖晶石相（La 的电负性值比 Mg 及铝小， MgLa_2O_4 尖晶石相的化学稳定性比 MgAl_2O_4 更高），因此，本发明所制备的泡沫过滤器中原位合成尖晶石相将方晶石 MgO 晶粒直接熔接在一起，该组织在镁熔体中具有良好的化学稳定性，避免了现有产品加入硅溶胶、硅酸乙酯等粘结剂对泡沫陶瓷化学稳定性的损害。

[0017] 所述流变剂为聚乙烯醇缩丁醛和纤维素醚的混合物，其中，聚乙烯醇缩丁醛占流变剂质量的 50%，所述纤维素醚为工业用羟丙基甲基纤维素、羟乙基纤维素中的一种或其混合物。纤维素醚和聚乙烯醇缩丁醛不但是纳米氧化镧粉体的良好分散剂，能够防止浆料产生团聚现象，而且在制备素坯时能起到粘接剂的作用，浸渍后浆料能比较地牢固附着在聚氨酯泡沫模板上使素坯具有很大的强度，同时在烧结过程中极易逸出而不污染制品；流变剂中不采用羧甲基纤维素钠等含钠的盐类，避免了残留的离子半径较大的 Na^+ 对陶瓷烧结的阻碍。

[0018] 作为优选，所述的纳米铝溶胶的固含量为 20%~25%，其 PH 值 ≥ 4 。

[0019] 所述含纳米氧化镧烧结助剂的氧化镁陶瓷粉料为轻烧氧化镁和纳米氧化镧的混合物。所述轻烧氧化镁粉体的粒径为 250 目~500 目，所述纳米氧化镧占陶瓷粉料质量的 1%~3%，纳米氧化镧的粒径为 30~60nm（中径 d_{50} 为 $58 \mu\text{m}$ ）。添加的纳米氧化镧与高活性轻烧 MgO 反应生成具有优异高温稳定性的 MgLa_2O_4 尖晶石相（熔点 2030°C ）。虽然原料铝溶胶组分中含有与镁熔体反应的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，但在烧结过程中纳米铝溶胶中的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 MgO 原位反应生成具有面心立方晶格的高熔点 MgAl_2O_4 相（熔点 2135°C ），将方晶石 MgO 晶粒直接熔接在一起。采用的轻烧氧化镁细粉的晶格常数较大，结构缺陷较多，本身具有很高的烧结活性，纳米铝溶胶和纳米氧化镧在烧结过程中能够固溶到 MgO 的晶格中使 MgO 晶体发生晶格畸变，活化晶格，同时通过与 MgO 颗粒间反应烧结生成新的化合物 MgAl_2O_4 和 MgLa_2O_4 尖晶石相，从而促进了烧结和颗粒相间的结合。高烧结活性的轻烧氧化镁颗粒被纳米铝溶胶膜包围在烧结过程中原位反应生成镁铝尖晶石(MgAl_2O_4)相，将方晶石 MgO 晶粒直接熔接在一起。

[0020] 采用上述陶瓷粉料制备陶瓷浆料的方法为：按照配比将轻烧氧化镁粉料加入球磨罐中，将纳米铝溶胶、纳米氧化镧、流变剂及无水乙醇混合并超声处理 30min~60min，使纳米氧化镧粉体充分分散后加入到球磨罐内，再按照球料比 2:1 的比例加入刚玉球，以 60~120 rpm 转速球磨 2h~4h 使其混合均匀。

[0021] (2) 将聚氨酯泡沫塑料模版浸入到陶瓷浆料中，通过辊压机挤压聚氨酯泡沫塑料模版去除多余的浸挂浆料后制成素坯，然后在 40℃~50℃通风室去除乙醇溶剂使素坯干燥。

[0022] 所述聚氨酯泡沫塑料模版规格为 10PPI~20PPI，所述聚氨酯泡沫塑料模版首先在 40℃~50℃的 15%~20%NaOH 水溶液中浸泡表面刻蚀 40min~60min 后用清水洗涤自然晾干，然后浸入到 2%~4%十二烷基苯磺酸润湿剂的水溶液中后取出干燥后使用。通过 NaOH 刻蚀使其表面粗糙化，再通过十二烷基苯磺酸盐润湿剂的水溶液处理后，陶瓷浆料易于均匀涂挂到聚氨酯泡沫模板上。

[0023] (3) 将干燥的素坯放入烧结炉内，升温至 1350℃~1550℃温度下进行高温烧结，随炉冷却至室温得到氧化镁基泡沫陶瓷过滤器。

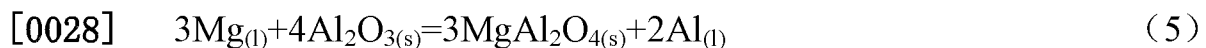
[0024] 所述烧结工艺是以 30℃/h 的升温速度加热至 550℃使泡沫陶瓷过滤器素坯内的有机物（聚氨酯泡沫及流变剂等）分解气化排出，然后以 200℃/h 的升温速度加热至 1100℃温度，在低温烧结阶段，较低的升温速度可以防止聚氨酯泡沫及流变剂分解速度过快导致素坯塌陷或变形损坏。最后以 50℃/h 的升温速度加热至 1350℃~1550℃温度并在该温度下保温 2~3h。在高温烧结阶段，烧结温度超过 1100℃后，较低的升温速度可以保证烧结体内的温度一致，同时避免生成尖晶石的生成速度均匀并且避免过快产生的相变应力造成烧结体变形和开裂。

[0025] 本发明所提供的氧化镁基泡沫陶瓷过滤器的制备方法具有工艺简单、成本低、效率高、适合规模化生产等优点，所制备的氧化镁基泡沫陶瓷过滤器不含任何降低其化学稳定性的组分，所加入的纳米铝溶胶和纳米氧化镧不仅能够起到降低烧结温度的作用，而且其高度均匀分散到氧化镁陶瓷粉体颗粒中并与之反应生成对镁及其合金熔体具有化学稳定性的 MgAl_2O_4 和 MgLa_2O_4 尖晶石

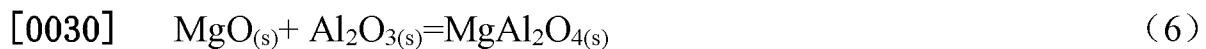
相将氧化镁颗粒熔接在一起，因此，泡沫陶瓷过滤器具有良好的强度、化学稳定性和抗热震性，特别适用于过滤净化镁及其合金熔体中的夹杂物，亦可用于铝及其合金熔体过滤净化。与现有的技术方案相比，本发明的技术效果：

[0026] 一、本发明的尖晶石增强氧化镁泡沫陶瓷过滤器具有优异的化学稳定性。添加的纳米氧化镧与高活性轻烧 MgO 反应生成具有优异高温稳定性的 MgLa_2O_4 尖晶石相（熔点 2030°C ）。虽然原料铝溶胶组分中含有与镁熔体反应的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，但在烧结过程中纳米铝溶胶中的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 MgO 原位反应生成具有面心立方晶格的高熔点 MgAl_2O_4 相（熔点 2135°C ），将方晶石 MgO 晶粒直接熔接在一起。

[0027] 在镁熔体与添加氧化铝的 MgO- Al_2O_3 烧结陶瓷的反应体系中，除存在反应式（1）外，还可能存在如下反应：



[0029] 氧化铝与氧化镁生成镁铝尖晶石 MgAl_2O_4 的反应为：



[0031] 镁熔体与镁铝尖晶石 MgAl_2O_4 发生的反应为：



[0033] 根据《纯物质热化学数据手册》（伊赫桑·巴伦主编，程乃良等译，北京：科学出版社，2003 年），在 $900 \sim 1200 \text{ K}$ 时镁熔体与镁铝尖晶石反应体系的物质 Gibbs 自由能数据和反应（1）、5）、（6）和（7）的 Gibbs 自由能变化 ΔG_1 、 ΔG_5 、 ΔG_6 、 ΔG_7 的计算结果如表 1 所示。

[0034]

表 1 在 $900 \sim 1200 \text{ K}$ 镁熔体与镁铝尖晶石反应体系中各个反应的吉布斯自由能变化 ΔG 计算结果

温度 (K)	物质的吉布斯自由能 G (kJ/mol)					反应的吉布斯自由能 ΔG (kJ/mol)			
	Mg	Al	MgO	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	MgAl_2O_4	ΔG_1	ΔG_5	ΔG_6	ΔG_7
900	-39.937	-35.835	-642.540	-1744.794	-2428.590	-134.685	-258.453	-41.256	-93.429
1000	-47.208	-42.645	-650.503	-1762.887	-2454.192	-132.288	-254.694	-40.802	-91.486

1100	-55.019	-50.158	-658.978	-1782.290	-2481.564	-129.903	-250.791	-40.296	-89.607
1200	-63.127	-57.960	-667.925	-1802.900	-2510.578	-127.414	-246.673	-39.753	-87.661

[0035] 反应式镁熔体与氧化铝生成镁铝尖晶石的(5)式的 Gibbs 自由能 ΔG_5 在不同温度下均最小,说明在镁合金的常用熔炼温度下该反应会优先发生。镁液与镁铝尖晶石的反应式(7)尽管从热力学上是可以进行的,但该反应本质上为镁液与镁铝尖晶石的分解产物氧化铝间反应,但由表1可知,在镁合金的熔炼温度下,镁铝尖晶石分解为氧化铝和氧化镁的反应难以进行(反应式(6)的逆反应),同时烧结的陶瓷中残留的氧化铝也会与镁液优先按反应式(5)生成镁铝尖晶石;另一方面,MgO-Al₂O₃相图中MgO一侧为方镁石固溶体和MA尖晶石固溶体共晶相图,在原位反应生成MA过程中几乎没有O²⁻扩散,只有Mg²⁺和Al³⁺通过固定的氧晶格相互扩散,其生成速度由扩散较慢的Al³⁺所决定,MA相主要在Al₂O₃一侧通过内延生长方式生成,导致在MA相与MgO间形成有限固溶体,同时与MgO颗粒接触的MA外层中MgO含量远高于其平均值,而MgO并不与镁熔体反应,因此,烧结陶瓷组织中将氧化镁颗粒熔接在一起的镁铝尖晶石相在镁熔体中是能够稳定存在。

[0036] 本发明的尖晶石增强氧化镁泡沫陶瓷过滤器中不含任何降低其化学稳定性的组分,加入的纳米铝溶胶不仅会在轻烧氧化镁颗粒及高度均匀分散的纳米La₂O₃粉体表面形成 γ -Al₂O₃包覆膜而起到粘结剂的作用,在烧结过程中Al₂O₃与La₂O₃一起和MgO原位反应分别生成对镁及其合金熔体具有化学稳定性的MgAl₂O₄和MgL₂O₄尖晶石相(La的电负性值比Mg及铝小,MgL₂O₄尖晶石相的化学稳定性比MgAl₂O₄更高),因此,本发明所制备的泡沫过滤器中原位合成尖晶石相将方晶石MgO晶粒直接熔接在一起,该组织在镁熔体中具有良好的化学稳定性,避免了现有产品加入硅溶胶、硅酸乙酯等粘结剂对泡沫陶瓷化学稳定性的损害;同时,陶瓷组分中亦不含钠盐(如流变剂中不采用羧甲基纤维素钠),避免了残留的离子半径较大的Na⁺对陶瓷烧结的阻碍。

[0037] 因反应式(1)、(5)在镁合金的常用熔炼温度下能够自发进行,而铝及其合金的熔炼温度与镁及其合金熔炼温度相同,MgO和MA尖晶石相与铝

及其合金熔体不会发生反应式(1)、(5)的逆反应；与用于镁及其合金熔体相同，避免了加入硅溶胶、硅酸乙酯等粘结剂对泡沫陶瓷在铝及其合金熔体中化学稳定性的损害（即使材质中含有1%的 SiO_2 ，铝及其合金熔体在高温下也会和陶瓷中 SiO_2 发生 $\text{Al}+\text{SiO}_2\rightarrow\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Si}$ 的反应）；因此，所制备的尖晶石增强氧化镁泡沫陶瓷过滤器亦可以用于铝及其合金的熔炼净化。

[0038] 二、本发明的尖晶石增强氧化镁泡沫陶瓷过滤器具有良好的低温烧结性能。本发明所采用的轻烧氧化镁细粉的晶格常数较大，结构缺陷较多，本身具有很高的烧结活性，纳米铝溶胶和纳米氧化镧在烧结过程中能够固溶到 MgO 的晶格中使 MgO 晶体发生晶格畸变，活化晶格，同时通过与 MgO 颗粒间反应烧结生成新的化合物 MgAl_2O_4 和 MgLa_2O_4 尖晶石相，从而促进了烧结和颗粒相间的结合。另一方面，纳米粉体具有比表面积大、表面能高、高活性等特点，以纳米铝溶胶和纳米氧化镧的形式加入低温烧结助剂，优化陶瓷颗粒级配和混合均匀性，烧结助剂与 MgO 颗粒间的充分接触使生成尖晶石相的反应速度迅速提高，从而进一步降低了烧结温度，而烧结温度的降低有利于降低能耗和泡沫陶瓷过滤器的生产成本。试验结果表明，烧结温度低于 1350°C 时氧化镁颗粒间烧结组织结合不够充分致使其强度偏低，组织结合良好的尖晶石增强氧化镁泡沫陶瓷过滤器的烧结温度为 $1350^\circ\text{C}\sim 1550^\circ\text{C}$ 。

[0039] 三、本发明的尖晶石增强氧化镁泡沫陶瓷过滤器具有良好的抗热震性。铝溶胶中固相成分为高活性的多孔 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，与镁铝尖晶石(MgAl_2O_4)晶体结构相同。在本发明所提供的方案中，高烧结活性的轻烧氧化镁颗粒被纳米铝溶胶膜包围在烧结过程中原位反应生成镁铝尖晶石(MgAl_2O_4)相，将方晶石 MgO 晶粒直接熔接在一起；另一方面，稀土La的原子离子远大于Al及Mg的离子半径($r_{\text{La}^{3+}}$ 为 $1.06\text{\AA}$ ， $r_{\text{Al}^{3+}}$ 为 $0.50\text{\AA}$ ， $r_{\text{Mg}^{2+}}$ 为 $0.65\text{\AA}$ ， $\text{\AA}$ 为埃米)，高稳定性的 MgLa_2O_4 尖晶石相在结构中自身迁移阻力大，且还阻碍 Al^{3+} 和 Mg^{2+} 离子迁移，从而降低晶界迁移速率，抑制方镁石晶粒生长，因此，包裹方镁石 MgO 晶粒的镁铝尖晶石(MgAl_2O_4)相和晶界处 MgLa_2O_4 尖晶石相使烧结的陶瓷晶粒间具有紧密结合的组织，同时尖晶石相的钉扎作用抑制了氧化镁颗粒的生长从而细化

了泡沫陶瓷的组织并提高了陶瓷晶粒间的致密度，所制备的尖晶石增强氧化镁泡沫陶瓷过滤器具有更高的力学性能，耐高温冲击和抗热震性。

[0040] 此外，本发明制备方法中聚氨酯泡沫塑料模板通过 NaOH 刻蚀使其表面粗糙化，再通过十二烷基苯磺酸盐润湿剂的水溶液处理后，陶瓷浆料易于均匀涂挂到聚氨酯泡沫模板上；同时作为流变剂的纤维素醚和聚乙烯醇缩丁醛不但是纳米氧化镧粉体的良好分散剂，能够防止浆料产生团聚现象，而且在制备素坯时能起到粘接剂的作用，浸渍后浆料能比较地牢固附着在聚氨酯泡沫模板上使素坯具有很大的强度，同时在烧结过程中极易逸出而不污染制品，因而保证了泡沫陶瓷过滤器的质量。

附图说明

[0041] 图 1 为尖晶石增强氧化镁基泡沫陶瓷过滤器的制备工艺流程图。

具体实施方式

[0042] 下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步详细的说明。

[0043] 尖晶石增强氧化镁基泡沫陶瓷过滤器，将含纳米氧化镧烧结助剂的轻烧氧化镁基陶瓷浆料涂覆在聚氨酯泡沫载体上，经干燥、烧结得到。具体的制备工艺如图 1 所示。

[0044] 实施例 1

[0045] 按照纳米氧化镧占陶瓷粉料质量的 1% 的配比，称取粒径为 30 nm 的纳米氧化镧和粒径为 250 目（中径 d_{50} 为 58 μm ）的轻烧氧化镁粉体配制陶瓷粉料；按照聚乙烯醇缩丁醛和羟丙基甲基纤维素的质量比为 1:1 的比例混合配制流变剂。

[0046] 按照质量百分比将固含量为 20% 的纳米铝溶胶 15%（选择 PH 值近中性的商业化纳米铝溶胶，下同），流变剂 0.8%，其余为陶瓷粉料进行配料。首先按照配比将轻烧氧化镁粉料加入球磨罐中，将纳米铝溶胶、纳米氧化镧、流变剂及适量的无水乙醇（根据陶瓷浆料的固含量确定其加入量，下同）混合并超声处理 30min，使纳米氧化镧粉体充分分散后加入到球磨罐内，再按照球料比 2:1 的比例加入刚玉球，以 60rpm 转速球磨 4h 使其混合均匀得到固含量为 60%

的陶瓷浆料。

[0047] 选用 10PPI 聚氨酯泡沫塑料模版，在 40℃ 的 15%NaOH 水溶液中浸泡表面刻蚀 60min 后用清水洗涤自然晾干，然后浸入到 2%十二烷基苯磺酸润湿剂的水溶液中，取出干燥。然后将聚氨酯泡沫塑料模版浸入到陶瓷浆料中，通过辊压机挤压聚氨酯泡沫塑料模版去除多余的浸挂浆料后制成素坯，然后在 40℃ 通风室去除乙醇溶剂使素坯干燥，乙醇溶剂可通过回收装置回收。

[0048] 将干燥的素坯放入烧结炉内，以 30℃/h 的升温速度加热至 550℃使泡沫陶瓷过滤器素坯内的聚氨酯泡沫及流变剂等有机物分解气化排出，然后以 200℃/h 的升温速度加热至 1100℃温度，最后以 50℃/h 的升温速度加热至 1550℃温度并在该温度下保温 2.5h，随炉冷却至室温得到氧化镁基泡沫陶瓷过滤器。

[0049] 实施例 2

[0050] 按照纳米氧化镧占陶瓷粉料质量的 3%的配比，称取粒径为 60 nm 的纳米氧化镧和粒径为 500 目（中径 d_{50} 为 25 μm ）的轻烧氧化镁粉体配制陶瓷粉料；按照聚乙烯醇缩丁醛和羟丙基甲基纤维素的质量比为 1:1 的比例混合配制流变剂。

[0051] 按照质量百分比将固含量为 25%的纳米铝溶胶 20%，流变剂 1.5%，其余为陶瓷粉料进行配料。首先按照配比将轻烧氧化镁粉料加入球磨罐中，将纳米铝溶胶、纳米氧化镧、流变剂及适量的无水乙醇混合并超声处理 60min，使纳米氧化镧粉体充分分散后加入到球磨罐内，再按照球料比 2:1 的比例加入刚玉球，以 120 rpm 转速球磨 2h 使其混合均匀得到固含量为 65%的陶瓷浆料。

[0052] 选用 20PPI 聚氨酯泡沫塑料模版，在 50℃ 的 20%NaOH 水溶液中浸泡表面刻蚀 40min 后用清水洗涤自然晾干，然后浸入到 4%十二烷基苯磺酸润湿剂的水溶液中，取出干燥。然后将聚氨酯泡沫塑料模版浸入到陶瓷浆料中，通过辊压机挤压聚氨酯泡沫塑料模版去除多余的浸挂浆料后制成素坯，然后在 50℃ 通风室去除乙醇溶剂使素坯干燥。

[0053] 将干燥的素坯放入烧结炉内，以 30℃/h 的升温速度加热至 550℃使泡沫陶瓷过滤器素坯内的聚氨酯泡沫及流变剂等有机物分解气化排出，然后以

200℃/h 的升温速度加热至 1100℃ 温度,最后以 50℃/h 的升温速度加热至 1350℃ 温度并在该温度下保温 3h, 随炉冷却至室温得到氧化镁基泡沫陶瓷过滤器。

[0054] 实施例 3

[0055] 按照纳米氧化镧占陶瓷粉料质量的 2% 的配比,称取粒径为 50nm 的纳米氧化镧和粒径为 325 目(中径 d_{50} 为 45 μm)的轻烧氧化镁粉体制配陶瓷粉料;按照聚乙烯醇缩丁醛和羟乙基纤维素的质量比为 1:1 的比例混合配制流变剂。

[0056] 按照质量百分比将固含量为 22% 的纳米铝溶胶 25%, 流变剂 1.0%, 其余为陶瓷粉料进行配料。首先按照配比将轻烧氧化镁粉料加入球磨罐中, 将纳米铝溶胶、纳米氧化镧、流变剂及适量的无水乙醇混合并超声处理 45min, 使纳米氧化镧粉体充分分散后加入到球磨罐内,再按照球料比 2:1 的比例加入刚玉球, 以 90 rpm 转速球磨 3h 使其混合均匀得到固含量为 70% 的陶瓷浆料。

[0057] 选用 15PPI 聚氨酯泡沫塑料模版,在 45℃ 的 18%NaOH 水溶液中浸泡表面刻蚀 50min 后用清水洗涤自然晾干,然后浸入到 3% 十二烷基苯磺酸润湿剂的水溶液中,取出干燥。然后将聚氨酯泡沫塑料模版浸入到陶瓷浆料中,通过辊压机挤压聚氨酯泡沫塑料模版去除多余的浸挂浆料后制成素坯,然后在 45℃ 通风室去除乙醇溶剂使素坯干燥。

[0058] 将干燥的素坯放入烧结炉内,以 30℃/h 的升温速度加热至 550℃ 使泡沫陶瓷过滤器素坯内的聚氨酯泡沫及流变剂等有机物分解气化排出,然后以 200℃/h 的升温速度加热至 1100℃ 温度,最后以 50℃/h 的升温速度加热至 1450℃ 温度并在该温度下保温 2h, 随炉冷却至室温得到氧化镁基泡沫陶瓷过滤器。

[0059] 实施例 4

[0060] 按照纳米氧化镧占陶瓷粉料质量的 2% 的配比,称取粒径为 60 nm 的纳米氧化镧和粒径为 300 目(中径 d_{50} 为 48 μm)的轻烧氧化镁粉体制配陶瓷粉料;按照聚乙烯醇缩丁醛:羟丙基甲基纤维素:羟乙基纤维素的质量比为 5:2:3 的比例混合配制流变剂。

[0061] 按照质量百分比将固含量为 20% 的纳米铝溶胶 20%, 流变剂 1.0%, 其余为陶瓷粉料进行配料。首先按照配比将轻烧氧化镁粉料加入球磨罐中, 将

纳米铝溶胶、纳米氧化铜、流变剂及适量的无水乙醇混合并超声处理 45min，使纳米氧化铜粉体充分分散后加入到球磨罐内，再按照球料比 2:1 的比例加入刚玉球，以 100 rpm 转速球磨 3h 使其混合均匀得到固含量为 65%的陶瓷浆料。

[0062] 选用 15PPI 聚氨酯泡沫塑料模版，在 45℃的 15%NaOH 水溶液中浸泡表面刻蚀 50min 后用清水洗涤自然晾干，然后浸入到 4%十二烷基苯磺酸润湿剂的水溶液中，取出干燥。然后将聚氨酯泡沫塑料模版浸入到陶瓷浆料中，通过辊压机挤压聚氨酯泡沫塑料模版去除多余的浸挂浆料后制成素坯，然后在 45℃通风室去除乙醇溶剂使素坯干燥。

[0063] 将干燥的素坯放入烧结炉内，以 30℃/h 的升温速度加热至 550℃使泡沫陶瓷过滤器素坯内的聚氨酯泡沫及流变剂等有机物分解气化排出，然后以 200℃/h 的升温速度加热至 1100℃温度，最后以 50℃/h 的升温速度加热至 1400℃温度并在该温度下保温 2h，随炉冷却至室温得到氧化镁基泡沫陶瓷过滤器。

[0064] 上述实施例中，实验表明所制备的泡沫陶瓷具有优异的抗热震性和强度，在 900℃空气中冷却 50 次均未见开裂；75mm×75mm×25mm，10PPI 的泡沫陶瓷过滤器的常温强度不低于 2MPa。

[0065] 上述实施例不以任何方式限制本发明，凡是采用等同替换或等效变换的方式获得的技术方案均落在本发明的保护范围内。

权利要求书

1、一种尖晶石增强氧化镁基泡沫陶瓷过滤器，其特征在于将含纳米氧化镧烧结助剂的轻烧氧化镁基陶瓷浆料涂覆在聚氨酯泡沫载体上，经干燥、烧结得到。

2、一种尖晶石增强氧化镁基泡沫陶瓷过滤器的制备方法，其特征在于包括以下步骤：

(1) 按照质量百分比将 15%~25%纳米铝溶胶，0.8%~1.5%流变剂，其余为含纳米氧化镧烧结助剂的氧化镁陶瓷粉料进行配料，添加无水乙醇球磨混合均匀后制成固含量为 60%~70%的陶瓷浆料；所述流变剂为聚乙烯醇缩丁醛和纤维素醚的混合物，其中聚乙烯醇缩丁醛占流变剂质量的 50%，所述纤维素醚为工业用羟丙基甲基纤维素、羟乙基纤维素中的一种或其混合物；所述含纳米氧化镧烧结助剂的氧化镁陶瓷粉料为轻烧氧化镁和纳米氧化镧的混合物；

(2) 将聚氨酯泡沫塑料模版浸入到陶瓷浆料中，通过辊压机挤压聚氨酯泡沫塑料模版去除多余的浸挂浆料后制成素坯，然后在 40℃~50℃通风室去除乙醇溶剂使素坯干燥；

(3) 将干燥的素坯放入烧结炉内，升温至 1350℃~1550℃温度下进行高温烧结，随炉冷却至室温得到氧化镁基泡沫陶瓷过滤器。

3、根据权利要求 2 所述的一种尖晶石增强氧化镁基泡沫陶瓷过滤器的制备方法，其特征在于：所述的纳米铝溶胶的固含量为 20%~25%，其 PH 值 $\geq$ 4。

4、根据权利要求 2 所述的一种尖晶石增强氧化镁基泡沫陶瓷过滤器的制备方法，其特征在于：所述纳米氧化镧占陶瓷粉料质量的 1%~3%。

5、根据权利要求 2 所述的一种尖晶石增强氧化镁基泡沫陶瓷过滤器的制备方法，其特征在于：所述轻烧氧化镁粉体的粒径为 250 目~500 目。

6、根据权利要求 2 所述的一种尖晶石增强氧化镁基泡沫陶瓷过滤器的制备方法，其特征在于：所述纳米氧化镧的粒径为 30~60nm。

7、根据权利要求 2 所述的一种尖晶石增强氧化镁基泡沫陶瓷过滤器的制备方法，其特征在于陶瓷浆料的制备方法为：按照配比将轻烧氧化镁粉料加入球

磨罐中，将纳米铝溶胶、纳米氧化镧、流变剂及无水乙醇混合并超声处理 30min~60min，使纳米氧化镧粉体充分分散后加入到球磨罐内，再按照球料比 2:1 的比例加入刚玉球，以 60~120 rpm 转速球磨 2h~4h 使其混合均匀。

8、根据权利要求 2 所述的一种尖晶石增强氧化镁基泡沫陶瓷过滤器的制备方法，其特征在于：所述聚氨酯泡沫塑料模版规格为 10PPI~20PPI，所述聚氨酯泡沫塑料模版首先在 40℃~50℃的 15%~20%NaOH 水溶液中浸泡表面刻蚀 40min~60min 后用清水洗涤自然晾干，然后浸入到 2%~4%十二烷基苯磺酸润湿剂的水溶液中后取出干燥后使用。

9、根据权利要求 2 所述的一种尖晶石增强氧化镁基泡沫陶瓷过滤器的制备方法，其特征在于在所述步骤（3）中，所述烧结工艺为：以 30℃/h 的升温速度加热至 550℃使泡沫陶瓷过滤器素坯内的有机物分解气化排出，然后以 200℃/h 的升温速度加热至 1100℃温度，最后以 50℃/h 的升温速度加热至 1350℃~1550℃温度并在该温度下保温 2~3h。

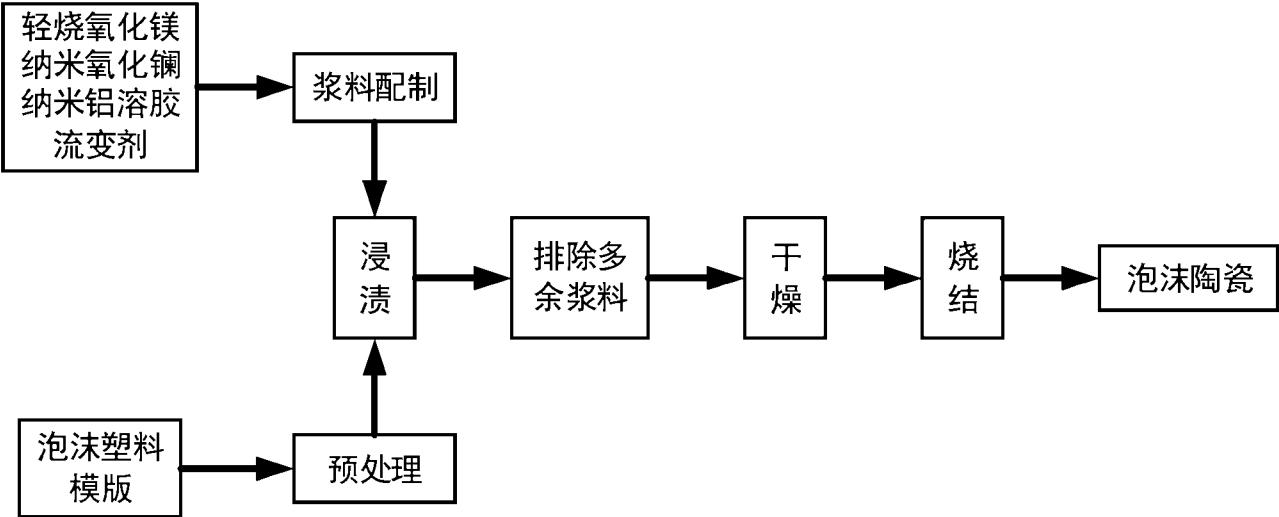


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/089569

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 35/04(2006.01)i; C04B 35/66(2006.01)i; C04B 38/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, CNKI, VEN: 氧化镁, 发泡, 泡沫, 陶瓷, 过滤, 纳米, 尖晶石, 钨, 稀土, MgO, magnesi+, foam+, ceramic+, filt+, nano+, spinel+, lanthan+, rare, earth

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 103553686 A (SINOSTEEL LUOYANG INSTITUTE OF REFRACTORIES RESEARCH CO., LTD.) 05 February 2014 (2014-02-05) description, paragraphs [0005]-[0006] and [0023]-[0026]	1-9
Y	王蒙蒙等 (WANG, Mengmeng et al.). "Al ₂ O ₃ 对MgO陶瓷微观结构和性能的影响 (Effect of Al ₂ O ₃ on Microstructure and Performance of MgO Ceramic)" <i>中国陶瓷 (China Ceramics)</i> , Vol. 53, No. (3), 31 March 2017 (2017-03-31), page 46, left column, paragraph 2	1-9
A	CN 102000458 A (BEIHANG UNIVERSITY) 06 April 2011 (2011-04-06) entire document	1-9
A	CN 101259347 A (JINAN SHENGQUAN GROUP SHARE-HOLDING CO., LTD.) 10 September 2008 (2008-09-10) entire document	1-9
A	CN 1410393 A (SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY) 16 April 2003 (2003-04-16) entire document	1-9
A	US 2003146151 A1 (CHI, F. ET AL.) 07 August 2003 (2003-08-07) entire document	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 November 2018

Date of mailing of the international search report

09 January 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/089569

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	103553686	A	05 February 2014	CN	103553686	B	29 April 2015
CN	102000458	A	06 April 2011	CN	102000458	B	21 March 2012
CN	101259347	A	10 September 2008	None			
CN	1410393	A	16 April 2003	CN	1199913	C	04 May 2005
US	2003146151	A1	07 August 2003	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/089569

A. 主题的分类 C04B 35/04(2006.01)i; C04B 35/66(2006.01)i; C04B 38/06(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C04B 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS、CNTXT、CNKI、VEN:氧化镁、发泡、泡沫、陶瓷、过滤、纳米、尖晶石、镧、稀土、MgO、magnesi+、foam+、ceramic+、filt+、nano+、spinel+、lanthan+、rare、earth		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 103553686 A (中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司) 2014年 2月 5日 (2014 - 02 - 05) 说明书第[0005]-[0006]、[0023]-[0026]段	1-9
Y	王蒙蒙等. "Al ₂ O ₃ 对MgO陶瓷微观结构和性能的影响" 中国陶瓷, 第53卷, 第3期, 2017年 3月 31日 (2017 - 03 - 31), 第46页左栏第2段	1-9
A	CN 102000458 A (北京航空航天大学) 2011年 4月 6日 (2011 - 04 - 06) 全文	1-9
A	CN 101259347 A (济南圣泉集团股份有限公司) 2008年 9月 10日 (2008 - 09 - 10) 全文	1-9
A	CN 1410393 A (上海交通大学) 2003年 4月 16日 (2003 - 04 - 16) 全文	1-9
A	US 2003146151 A1 (CHI F等) 2003年 8月 7日 (2003 - 08 - 07) 全文	1-9
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 "T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期		国际检索报告邮寄日期
2018年 11月 30日		2019年 1月 9日
ISA/CN的名称和邮寄地址		受权官员
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		王辉 电话号码 62085049

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/089569

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	103553686	A	2014年 2月 5日	CN 103553686 B	2015年 4月 29日
CN	102000458	A	2011年 4月 6日	CN 102000458 B	2012年 3月 21日
CN	101259347	A	2008年 9月 10日	无	
CN	1410393	A	2003年 4月 16日	CN 1199913 C	2005年 5月 4日
US	2003146151	A1	2003年 8月 7日	无	