

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C04B 35/19
C04B 41/85



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99813590.9

[45] 授权公告日 2004 年 12 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1179909C

[22] 申请日 1999.9.17 [21] 申请号 99813590.9
[30] 优先权
[32] 1998.9.18 [33] ZA [31] 98/8560
[32] 1999.2.23 [33] ZA [31] 99/1435
[86] 国际申请 PCT/ZA1999/000095 1999.9.17
[87] 国际公布 WO2000/017127 英 2000.3.30
[85] 进入国家阶段日期 2001.3.16
[71] 专利权人 达科特公司
地址 南非夸祖卢
[72] 发明人 德克·艾伯塔斯·科茨
审查员 卫 军

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司
代理人 武玉琴 朱登河

权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 以硅酸铝锂为基料的陶瓷制品
[57] 摘要

本发明涉及一种陶瓷制品，尤其是一种用于处理熔融铝的陶瓷制品，该制品包含质量百分比至少为 70% 的硅酸铝锂，还涉及一种改善该制品的不可润湿性的方法。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种陶瓷制品，其特征在于，它含有质量百分比至少为 70% 的硅酸铝锂及一种不润湿剂。

5

2. 权利要求 1 的陶瓷制品，其特征在于，所述硅酸铝锂包含有细碎的透锂长石，该透锂长石经过 1150℃ 和 1210℃ 之间的一个温度的烧制。

10

3. 权利要求 1 的陶瓷制品，其特征在于，它包含质量百分比基本上为 100% 的硅酸铝锂。

4. 权利要求 1 的陶瓷制品，其特征在于，所述不润湿剂是在烧制后加入所述硅酸铝锂陶瓷制品中的。

15

5. 权利要求 4 的陶瓷制品，其特征在于，所述不润湿剂包括硫酸钡。

20

6. 权利要求 1 的陶瓷制品，其特征在于，它含有 60—70% 的理论密度。

7. 一种改进权利要求 1 至 3 任一的陶瓷制品的不可润湿性的方法，其特征在于，它包括在烧制的硅酸铝锂陶瓷制品中加入不润湿剂硫酸钡的步骤。

25

8. 权利要求 7 的方法，其特征在于，通过用饱和硫化钡水溶液浸透半孔隙的烧制的硅酸铝锂陶瓷制品，然后烘干，使硫化钡就地氧化成硫酸钡，从而在所述烧制的硅酸铝锂陶瓷制品中加入硫酸钡。

30

9. 权利要求 8 的方法，其特征在于，通过将所述烘干过的制品在

一种氧化性气氛中焙烧到 500℃-800℃来进行氧化作用。

10. 权利要求 7 的方法，其特征在于，通过用 BaCl_2 溶液浸透半孔隙的烧制的硅酸铝锂-陶瓷制品，然后用硫酸处理该制品以使得 BaSO_4 沉淀在陶瓷制品的孔隙内部，从而加入所述 BaSO_4 。

11. 权利要求 10 的方法，其特征在于，所述 BaCl_2 溶液是一种基本上饱和的溶液，并且所述硫酸包括稀释的硫酸。

12. 一种形成权利要求 1 至 6 任一所述的陶瓷制品的方法，其特征在于，它包括在 1150℃和 1210℃之间的温度下烧制细碎的透锂长石的步骤及在烧制的产品中加入不润湿剂的步骤。

13. 权利要求 12 的方法，其特征在于，通过下列方法之一来形成该制品：粉浆浇铸；挤压成形或注射模塑法；湿压或干压。

14. 权利要求 12 的方法，其特征在于，所述细碎的透锂长石包含一种由两部分构成的混合物：

第一部分其平均颗粒尺寸在 1 微米的数量级上，其质量百分比含量为 50%到 100%；以及

第二部分其平均颗粒尺寸小于 75 微米，其质量百分比含量为 0-50%。

以硅酸铝锂为基料的陶瓷制品

5 技术领域

本发明涉及一种陶瓷制品，特别涉及一种用于处理熔融铝的陶瓷制品。

10 在本说明书中，术语“陶瓷制品”指的是通过把陶瓷原料烧制到一个适当的温度而形成的制品。

背景技术

15 熔融铝，由于其熔点相对较低大约为 $\pm 700^{\circ}\text{C}$ ，所以它难以处理，并且因此所采用的设备通常包括具有高抗热冲击阻力、高耐润湿阻力、低导热性/热容量以及高强度的制品。

迄今为止用于上述目的的制品没有一种在这点上具有理想的性能，其中包括钛酸铝；熔凝硅石；铸铁以及纤维陶瓷板。

20 发明内容

本发明的目的在于提供一种陶瓷制品，申请人认为该制品具有优于已知装置的优点。

25 根据本发明，提供一种陶瓷制品，该制品含有质量百分比至少为70%的硅酸铝锂。

30 硅酸铝锂（下面被称为 LAS）天然地以透锂长石矿石出现，并且代替长石被少量地用在陶瓷配方中，以便降低这种组分的热膨胀，并因此改善它们的抗热冲击阻力。它也用在玻璃成分中，用于制作炉顶和烘烤器皿。

申请人现在已经发现根据本发明的 LAS 陶瓷制品具有非常低的热膨胀性，因此可以被用在受到任何形式的热作用的任意设备中，例如在处理熔融铝中出现的热作用。

5

通过用任一普通的方法形成合适量的细碎的透锂长石，例如：粉浆浇铸；挤压成形或注射模塑法；以及湿压或干压法，然后在 1150℃ 和 1210℃ 之间的一个温度下对它进行烧制，从而可以制成这种 LAS 陶瓷制品。

10

对于在铝工业中的应用而言，这种 LAS 陶瓷制品不必被烧制至真密度。已经发现当在 1150℃ 和 1210℃ 之间烧制时理论上能获得 60-70% 的烧制密度。在这些密度下，该制品显示出没有尺寸变化、没有热膨胀、有足够的强度、低导热性和热容量，并且在用保护性材料例如氮化硼涂敷的时候还能获得优良的涂层，涂层是铝工业中的正常作业。它还能够用液体物质来浸透，以提高该制品的冶金性能。

15

如果需要的话，可以通过加入飞灰微球体和/或一种合适的易燃材料来降低 LAS 陶瓷制品的密度。

20

另外根据本发明，LAS 陶瓷制品包括一种结合进所述烧制的 LAS 陶瓷制品中的不润湿剂。

25

这种结合的原因在于熔融铝对 LAS 的内在可润湿性在把通常涂布在 LAS 陶瓷制品上的保护性涂层除去的时候会产生严重的问题，例如在使用该陶瓷制品的时候可能出现的问题。

30

还发现这种可润湿性不能通过在根据本发明的陶瓷配方中加入已知的不润湿剂来降低，因为这种试剂易于在烧制程中和 LAS 反应，从而使得它们丧失了它们作为不润湿剂的能力。

另外，通过在烧制的 LAS 陶瓷制品中加入不润湿剂，陶瓷制品的热膨胀性能不会受到负面影响。

5 另外根据本发明所述不润湿剂包括硫酸钡 (BaSO_4)，它是陶瓷工业中公知的不润湿剂。

10 另外根据本发明，提供一种用于改善 LAS 陶瓷制品的不可润湿性的方法，该方法包括在烧制的 LAS 陶瓷制品中加入一种合适的润湿剂例如 BaSO_4 的步骤。

15 在本发明的一个实施方式中，通过用硫化钡 (BaS) 饱和水溶液把半孔隙的烧制的 LAS 陶瓷制品浸透，该硫化钡在干燥之后就地被氧化成 BaSO_4 ，从而可以在该烧制的 LAS 陶瓷制品中加入 BaSO_4 。

20 这种氧化作用可以通过在一种氧化性气氛中把该干燥过的制品焙烧到 500-800°C 来进行。

25 可以采用买来的 BaS ，或者可以通过在 1190°C 用碳或在 1000°C 下用氨还原 BaSO_4 来制备出 BaS 。

30 在本发明的另一个实施方式中，通过用 BaCl_2 溶液把半孔隙的烧制的 LAS 陶瓷制品浸透，然后用硫酸处理该制品以使 BaSO_4 在陶瓷制品的孔隙内部沉淀，从而加入 BaSO_4 。

35 所述 BaCl_2 溶液优选是一种饱和溶液，并且所述硫酸包括稀释的硫酸。

40 可以通过把 BaCl_2 溶解在水中或者通过用盐酸处理 BaCO_3 来制备出 BaCl_2 溶液。

在本发明的一个优选实施方式中，根据本发明的陶瓷制品包括基本上 100% 的 LAS（质量百分比）。

5 具体实施方式

通过采用任何一种普通的方法例如粉浆浇铸；注射模塑法挤出；或者湿压或干压来形成合适量的细碎的透锂长石，并且将所形成的制品在 1150°C 和 1210°C 之间的一个温度下烧制，从而制备出根据本发明的含有 100% LAS（质量百分比）的半孔隙 LAS 陶瓷制品。

10

细碎的透锂长石优选包括一种由两个部分组成的混合物：

第一部分其平均颗粒尺寸在 1 微米的数量级上，其含量为 50% 到 100%（质量百分比含量）；以及

15

第二部分其平均颗粒尺寸小于 75 微米，其含量为 0-50%（质量百分比含量）。

根据本发明通过以下面两种方法中的任意一种在该制品中加入 BaSO₄ 作为不润湿剂，从而改善了所述 LAS 陶瓷制品的不可润湿性：

1. BaS 注入法

20

(i) 通过最初将一份质量的 BaSO₄ 和半份质量的碳混合来制备出 BaS 溶液，并且在 1190°C 下烧制该混合物 2 小时；

(ii) 把步骤(i)的一份质量产品加入到四份质量的水中；煮沸 12 个小时；并且把固体过滤掉；

25

(iii) 将从步骤(ii)得到的溶液保持在沸点，并且把该半孔隙 LAS 陶瓷制品浸入该沸腾溶液中 15 分钟；

(iv) 使被浸透的制品进行空气干燥，然后在 500°C-800°C 下焙烧 3 个小时。

2. BaCl₂ 注入法

30

(i) 通过在 100°C 下把 59 克 BaCl₂ 溶解在 100 毫升 H₂O 中来制备

出 BaCl_2 饱和溶液。（或者用 1.11kg 的盐酸（体积百分比浓度为 33%）来处理在 0.95kg H_2O 中的 1kg BaCO_3 以形成 BaCl_2 饱和溶液）；

(ii) 制备出稀释的 H_2SO_4 溶液（其浓度并不严格限制，假定为 50%（体积比））；

5 (iii) 用沸腾的 BaCl_2 溶液浸透冷却下来的半孔隙的烧制的 LAS 陶瓷制品；

(iv) 冷却该陶瓷制品以使 BaCl_2 在陶瓷制品的孔隙中沉淀出；

(v) 在真空条件下从该陶瓷制品中把多余的水除去；

10 (vi) 用稀释的 H_2SO_4 浸透该陶瓷体，该 H_2SO_4 会与 BaCl_2 反应以使 BaSO_4 沉淀在该陶瓷制品的孔隙内部；

(vii) 把该陶瓷制品烘干并焙烧到 700°C 以除去所有挥发物。

在两个实施例中都能形成一种基本上与熔融铝是不可润湿的 LAS 陶瓷制品。

15

可以理解的是，本发明在其范围内还包括这样一种陶瓷制品，其不可润湿性已经通过采用上述两种方法中任意一种加入 BaSO_4 从而被改善了。

20 根据本发明的制品所获得的结果

下面的结果是在处理熔融铝中用一种根据本发明的 LAS 制品和通常所用的制品相比较得到的。

25 在汇集这些结果中，相关耐火性的对于该方法的重要性被分成 1-10 级，然后把该重要等级乘以特定陶瓷材料在性能方面的等级 (1-10)，从而产生出一个不同材料在它们总体性能方面的标准化等级。

1. 比较制品

钛酸铝 (AT)

30 熔凝硅石 (FS)

	铸铁	(CI)
	纤维陶瓷板	(CB)
	陶瓷 LAS 制品	(LAS)
5	2. 加权性质	
	抗热冲击阻力	(10)
	耐润湿性	(8)
	导热性/热容量	(5)
	强度	(5)
10	3. 材料等级	
	3.1 <u>热冲击性 (×10)</u>	
	AT	10 (100)
	FS	10 (100)
15	CI	10 (100)
	CB	6 (60)
	LAS	10 (100)
	3.2 <u>润湿性 (×8)</u>	
20	AT	10 (80)
	FS	4 (32)
	CI	0 (0)
	CB	10 (80)
	LAS	10 (80)
25	3.3 <u>导热性/热容量 (×5)</u>	
	AT	3 (15)
	FS	8 (40)
	CI	0 (0)
30	CB	10 (50)

	LAS	10	(50)
	<u>3.4 强度 (×5)</u>		
	AT	10	(50)
5	FS	6	(30)
	CI	10	(50)
	CB	2	(10)
	LAS	10	(50)
10	总体等级		
	钛酸铝	(AT)	(245) = ±9
	熔凝硅石	(FS)	(207) = ±7
	铸铁	(CI)	(150) = ±5
	纤维陶瓷板	(CB)	(200) = ±7
15	陶瓷 LAS 制品	(LAS)	(280) = ±10

从上述结果可以明显看出，当用于处理熔融铝的时候，根据本发明的 LAS 陶瓷制品其整体性能比上述那些已知的制品要好得多。

20 可以理解的是，毫无疑问，在不脱离本发明的范围的情况下，根据本发明的陶瓷制品在细节上可以有很多变化。