

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
C04B 35/10
C04B 35/04



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99100292. X

[45] 授权公告日 2004 年 3 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1142115C

[22] 申请日 1999.1.28 [21] 申请号 99100292. X

[71] 专利权人 北京科技大学

地址 100083 北京市学院路 30 号

[72] 发明人 孙加林 洪彦若 邓承继 钟香崇

审查员 李家刚

[74] 专利代理机构 北京科大华谊专利代理事务所

代理人 刘建民

权利要求书 1 页 说明书 3 页

[54] 发明名称 由天然矿物原料制备铝镁氧陶瓷复合耐火材料

[57] 摘要

新近发展起来的含氧化镁的氧氮化铝固溶体高级耐火材料虽能满足超级钢材料的高质量要求，但因其生产原料 AlN 昂贵、生产效率较低而难以在冶金工业中广泛应用。本发明利用廉价天然矿物原料及工业窑炉制备镁阿隆可使生产成本显著降低，生产效率大大提高。本发明所采用的天然矿物为铝矾土矿，利用其中的氧化铝在工业窑炉中直接还原并立即氮化和固溶成镁阿隆，从而避免了现有技术中以昂贵的 AlN 为原料进行合成的方式。

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

1. 一种含氧化镁的氧氮化铝固溶体 化学式为 $Al_{23}O_{27}N_5(2.5\sim 40MgO)$ 的镁铝氧氮陶瓷复合耐火材料的制备方法，它包括原料细磨→按要求配料→混合→加入结合剂混合→机压成型→干燥→在还原氮化气氛下烧结合成→冷却→出炉系列工艺过程，其特征在于：

a. 所说的原料为天然铝矾土矿、镁砂和金属铝粉；

b. 天然铝矾土，其化学成分为氧化铝 ≥ 90 质量%，二氧化硅 ≤ 5 质量%，二氧化钛 ≤ 5 质量%，主要岩相同为刚玉相；镁砂中的氧化镁 ≥ 97 质量%；金属铝粉纯度 ≥ 98 质量%；

c. 所说的 原料配比为：铝矾土80~89质量%、金属铝粉3~10质量%、镁砂5~15质量%；

d. 所说的还原是采用碳还原，并用氮气氮化，即将按要求配好的原料埋于20~40质量%焦碳粉+20~40质量%石墨粉+30~50质量%特级矾土粉中通氮；

e. 所说的烧结合成是在工业窑炉中进行的，烧结温度为 $1550^{\circ}\text{C}\sim 1650^{\circ}\text{C}$ ，烧结时间为72~110小时；

f. 所说的细磨是磨至粒度为 $\leq 0.08\text{mm}$ 。

由天然矿物原料制备镁铝氮氧陶瓷复合耐火材料

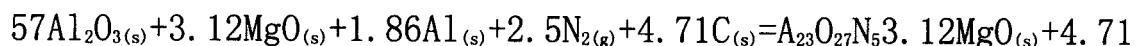
本发明属高温耐火材料制备技术。

目前国内外冶金工业普遍使用的含碳耐火材料,因其在使用过程中存在的渗碳、渗氧问题,很难满足对钢材提出的十分纯净且在冶炼中不存在污染的超级钢要求。含铬耐火材料虽然因其抗侵蚀性能极好,但因它 6 价的毒副作用将迟早被禁止使用。新近发展起来的含氧化镁的氧氮化铝固溶体、其化学式为 $\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5\text{XMgO}$ ($\text{X}=2.5\sim 40$)、以 MgAlon 来表示、通常被称为镁阿隆的优良的镁铝氮氧陶瓷复合耐火材料因其具有很好的抗渣侵蚀、抗钢液冲刷性能,又因其十分稳定及不含碳,不会造成渗碳、渗氧,从而可满足冶炼高质量超级钢要求并能避免因使用过程中所造成的污染。但是,由于这种高技术陶瓷是由纯 AlN 、 Al_2O_3 及 MgO 在高温下中性气氛中合成的,生产成本很高,生产效率很低,难以在冶金工业生产使用。

本发明的目的是寻求一种生产成本低、生产效率高的合成镁阿隆的原料及方法。

发明人利用廉价的天然矿物原料及工业窑炉制备镁阿隆可实现本发明的目的。

本发明的合成原理是采用碳还原氮化合成工艺,即改用氧化铝直接还原氮化,并立即化合和固溶成镁阿隆,以取代现有技术中利用昂贵的 AlN 合成。本发明的反应式为:



$\text{CO}_{(g)}$ 式中(g)表示气态,(s)表示固态, Al_2O_3 为天然铝矾土矿, $\text{A}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5 3.12\text{MgO}$ 为氧化镁 溶解于氧氮化铝的固溶体即镁阿隆。反应式的原料及成分为:

(1) 天然铝矾土矿。化学成分(质量%,下同):

氧化铝 $\geq 90\%$; 二氧化硅 $\leq 5\%$; 二氧化钛 $\leq 5\%$; 主要岩相为刚玉相。

(2) 镁砂。其中氧化镁 $\geq 97\%$ 。

(3) 金属铝粉Al的纯度 $\geq 97\%$

其原料配比为: 铝矾土80~89%+金属铝粉3~10%+镁砂5~15%。利用工业窑炉制备镁阿隆可通过以下工艺完成,即:原料细磨→按要求配料→混合→加入结合剂混合→机压成型→干燥→在还原氮化气氛下烧结合成→冷却→出炉。

所有原料均应细磨至粒度 $\leq 0.08\text{mm}$;结合剂为糖浆;合成时烧结气氛为在氮气下埋于20~40%、焦炭粉20~40%石墨粉、30~50%特级矾土粉的混合物中;烧结温度为 $1550^\circ\text{C} \sim 1650^\circ\text{C}$;烧结时间为72~110小时。其合成率为95.07% 3%及残余刚玉相4.93%+ 3%(按氧化铝加氧化镁为总量计算);另有原料中杂质形成的铁、硅及钛的玻璃相及碳氮化物。合成物相主要为镁阿隆尖晶石相(90%~96%),夹有少量(4%~10%)的刚玉相和玻璃相。(N)含量为1.5~5.8%,MgO含量为1.1~2.5%

(2.5mol~40mol%)。(N)、MgO含量可依应用要求予以调整。合成密度为3.10~3.20克/厘米³,气孔率为 $\leq 10\%$,吸水率为 $\leq 3\%$ 。

实施例:见表:

炉号	原料配比 (质量%)			还原气氛用料 (质量%)			烧结温度 (°C)	烧结时间 h	合成率 (%)	镁阿隆尖晶石相 (%)	密度 g/cm ³
	铝矾土	金属铝粉	镁砂	焦炭粉	石墨粉	特级矾土粉					氧孔率 (%)
1	80	10	10	20	30	30	1550	75	92.1	95.0	3.118
2	86	3	11	25	35	40	1558	80	94.5	93.4	3.105
3	84	5	11	30	20	50	1570	72	93.0	95.5	3.155
4	80	5	15	40	30	30	1600	100	96.7	90.0	3.189
5	89	6	5	25	40	35	1590	93	95.3	96.0	3.204
6	83	9	8	35	20	45	1630	105	98.0	94.7	3.1910
7	82	5	13	22	40	38	1650	110	97.0	91.1	3.146