
国外多品种氧化铝译文集

第十二集

轻金属情报网氧化铝站

1982年5月

国外多品种氧化铝译文集第十二集目录

1、 α 氧化铝烧结体生产方法	1
2、细颗粒氧化铝焙凝工艺	7
3、氧化铝水泥的生产方法	12
4、关于结晶质氧化铝纤维的施工技术	15
5、多晶氧化铝管制品的生产方法	29
6、聚合涂层的制取方法	36
7、无机粘结剂	38
8、Duralfrax 抗磨陶瓷材料	41
9、陶瓷成型用粘合剂	50
10、钢用瓷漆	58
11、发光石英玻璃	61
12、制取轻质材料的成份	64
13、用于聚酯树脂的无机填充料上的磷酸酯涂层	66
14、合成树脂填充剂	81
15、减轻氧化铝变色现象的处理方法	87
16、一水软铝石型粘结高氧化铝耐火材料	92
17、氧化铝耐火材料	112
18、阻燃剂在不饱和聚酯树脂中的应用	119
19、抗酸片剂	144

α -氧化铝烧结体生产方法

微粒多晶的 α 氧化铝烧结体用于车刀，电子材料，高压钠灯放电管，过去做为原料使用了高纯 α 氧化铝，做为结晶成长防止剂添加微量 MgO ，做加热挤压边防止结晶成长边除掉气泡，使它致密，并提高透光度。然而在另一方面添加这种结晶成长防止剂则生成 $MgO \cdot Al_2O_3$ ——尖晶石，其光浅屈折率与 α 氧化铝不同，所以影响烧结体的透光度和传热性能。而不添加结晶成长进行烧结的话，则成长结晶，产生结晶之后的应变，使机械性能变坏，所以不得已还要添加防止剂，若能不添加其防止剂也可制出 α 氧化铝烧结体的话，其工业价值是无与伦比的，也是梦寐以求的。

我们研究中发现：将 η 氧化铝在特定的条件下进行加热挤压的话，则直接相变，制得优质的 α 烧结体。

将 η 氧化铝粉末在 $350^\circ C \sim 1200^\circ C$ 以下，以大于15千巴的压力热压制取 α 氧化铝烧结体。

本工艺必须采用 η 氧化铝粉末。

氧化铝有 α 、 γ 、 θ 等，实例中可以看出只有 η 型氧化铝才显出最好的特性。

据本实验来看以图1所示的各种温度及压力下在五分钟内热压了 η 氧化铝粉末，其结果，只有图1斜线部分才相变为致密的 α 氧化铝；但在双重斜线部分未能获得透光度好的烧结体。为了获得质优的 α 氧化铝烧结体，正如图1所示，温度必须大于 $350^\circ C$ ，还小于 $1200^\circ C$ ，热压必须大于15千巴。

上限温度定于 1200°C 的原因就在于：若大于 1200°C 时，晶粒直径变大，使机械性能变坏。

压力定为大于 15 千巴，是由于小于这一压力时，

η 氧化铝会转变为 θ 氧化铝， θ 氧化铝再成长结晶，才能转变为 α 氧化铝。反之，若大于 15 千巴时， η 氧化铝即可直接相变为 α 氧化铝成为良好的微结构。压力上限，只要设备允许，没有什么限制。热压机也没有什么限制，传统的活塞汽缸式高压机械或正六面体式高压机均可。

在上述条件下热压 η 氧化铝粉末时，直接相变，尽管不添加结晶成长防止剂也可制取性能良好的 α 烧结体。即其机械强度与传统工艺的烧结体相比，几乎相等或者略高些，透光度在紫外线领域与兰宝石相同，比传统产品还优越，既使是在可视领域也比传统产品好。另外，传热系数也比传统产品遥遥领先。

本 α 氧化铝烧结体可用于高速透光度及传热性、机械强度同时要求的用途上。今后会有新用途。

下面以结晶学角度进行说明

2 克高纯 η 氧化铝用活塞汽缸高压机最初加 20 公斤压力，在这个压力条件下保持 15 分钟，温度升到 1100°C ，该温度下保持 60 分钟。这时 η 氧化铝的变化以电子显微镜观察情况如图2模式。

图2中刚加 20 公斤压状态(A)时还仍为 η 氧化铝，保持压力下升温时，如(B)直接相变为 α 氧化铝，随后结晶一直成长到 1100°C 之前(C)。

1为晶粒界，仍以该压力该温保持时，变得致密(D)，过六十分钟后气泡3全部消失(E)。

这时在 (B) 和 (C) 过程中所看到的结晶移动 2 在 D 上几乎全部消失。

为了对比, 将 α 氧化铝和 θ 氧化铝粉末以相同压力, 温度的结果, 示于图 3, 图 4。

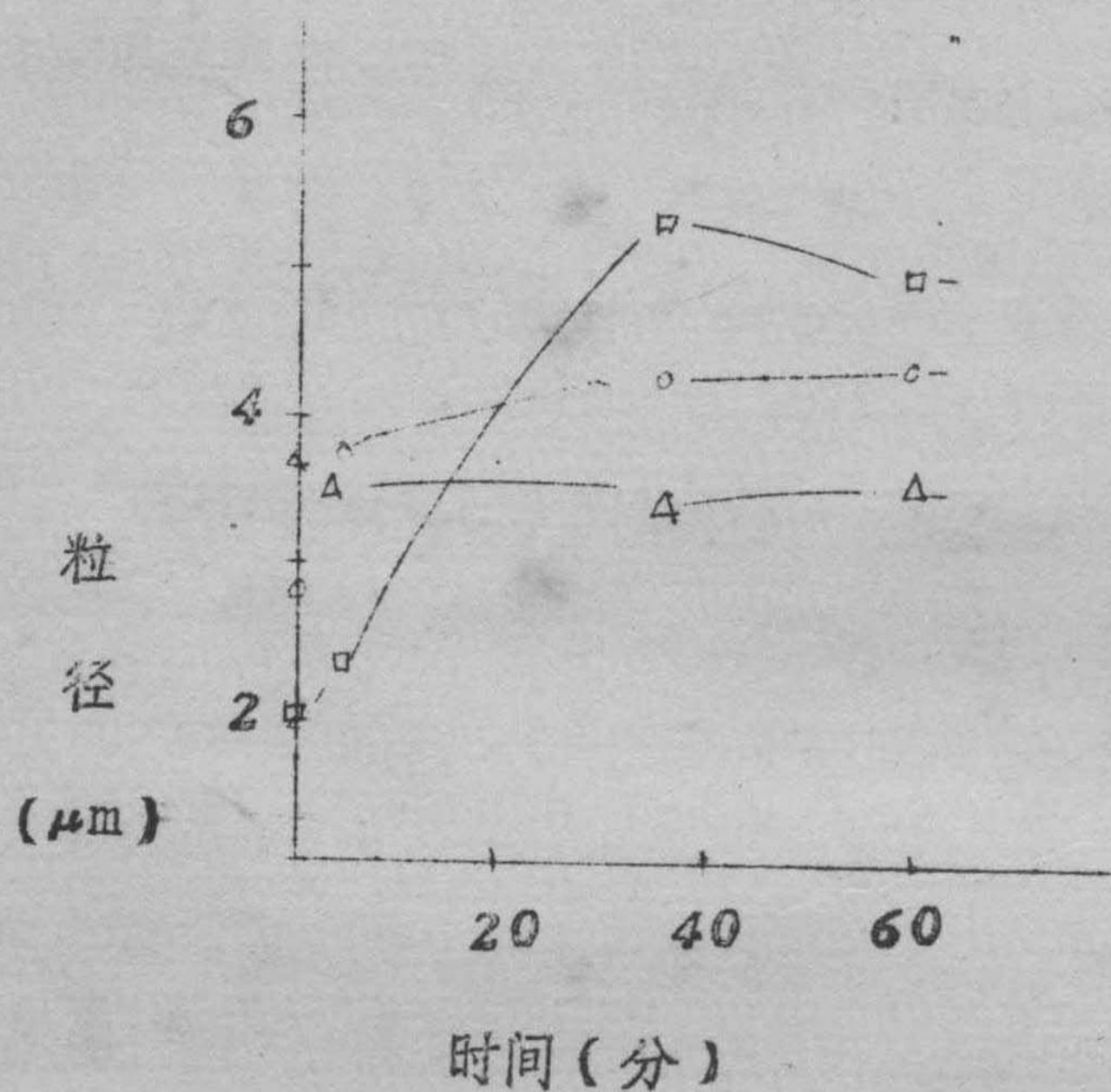
如图 3, α 氧化铝刚加 20 公斤压的状态 (A), 保持该压继续升温, 则结晶一直成长到 1100°C (C)。一直还保持同压, 同温时, 使它变致密之外, 还同时继续成长结晶 (D) 60 分钟后成为 E 状态, 一部分结晶移动 2 气泡 3 并没消失。

如图 4, θ 氧化铝粉末刚加 20 公斤压力的状态 (A) 保持该压力继续升温, 虽成长结晶, 还是 θ 氧化铝状态不变 (B), 再升温就进行相变, 到 1100°C 时, 变为 α 氧化铝 (C) 保持该压, 该温度时, 变致密的同时继续成长结晶 (D) 60 分钟后变为 (E), 部分结晶移动 2 及气泡 3 并未消失。

下面以实例进行说明:

两克 η 氧化铝粉末用活塞汽缸高压机或以类以高压机加压 20 公斤巴, 以 1100°C 下挤压, 把它分别保持 0.5, 5, 30, 60 分钟, 并测定其结晶粒径及相对密度。其结果列于表 1, 图 5。

为了对比将 α 氧化铝粉末及 θ 氧化铝以相同条件下加压的结果列于图 5, 表 1 上。图 5 中 $\triangle$ 符号为 η 氧化铝粉末晶径, $\circ$ 符号为 α 氧化铝粉末晶径, $\square$ 符号为 θ 氧化铝粉末晶径



原 料	烧结时间	相对密度	结 晶 粒 径	烧结体色泽 透 明 度
α - Al_2O_3	0.5(分钟)	% ± 0.3 %	微米 ± 0.1 微米	白 色
	5	99.0	2.8	白 色
	30	99.5	3.7	白 色
	60	99.8	4.4	淡灰色
	60	100.0	4.9	
η - Al_2O_3	0.5	98.8	3.6	白 色
	5	99.3	3.5	略透明
	30	99.3	3.6	透 明
	60	99.3	3.7	"
	60	99.3	3.7	"
θ - Al_2O_3	0.5	96.5	2.0	白 色
	5	97.2	2.6	白 色
	30	97.7	5.6	白 色
	60	97.9	5.4	白 色
	60	97.9	5.4	白 色

从上述结果清楚地看出： η 氧化铝粉末，经过了时间，结晶粒径几乎没变化。因此热压后，没必要急聚冷却，即使生产大块烧结体时，中心部位结晶在冷却也不会成长。与此相反，用 α 氧化铝粉末及 θ 氧化铝粉末的继续成长结晶；热压后不注意冷却的话，结晶成长完，无法制取优良机械性质的烧结体。这件事在生产大块烧结体时要更加注意。

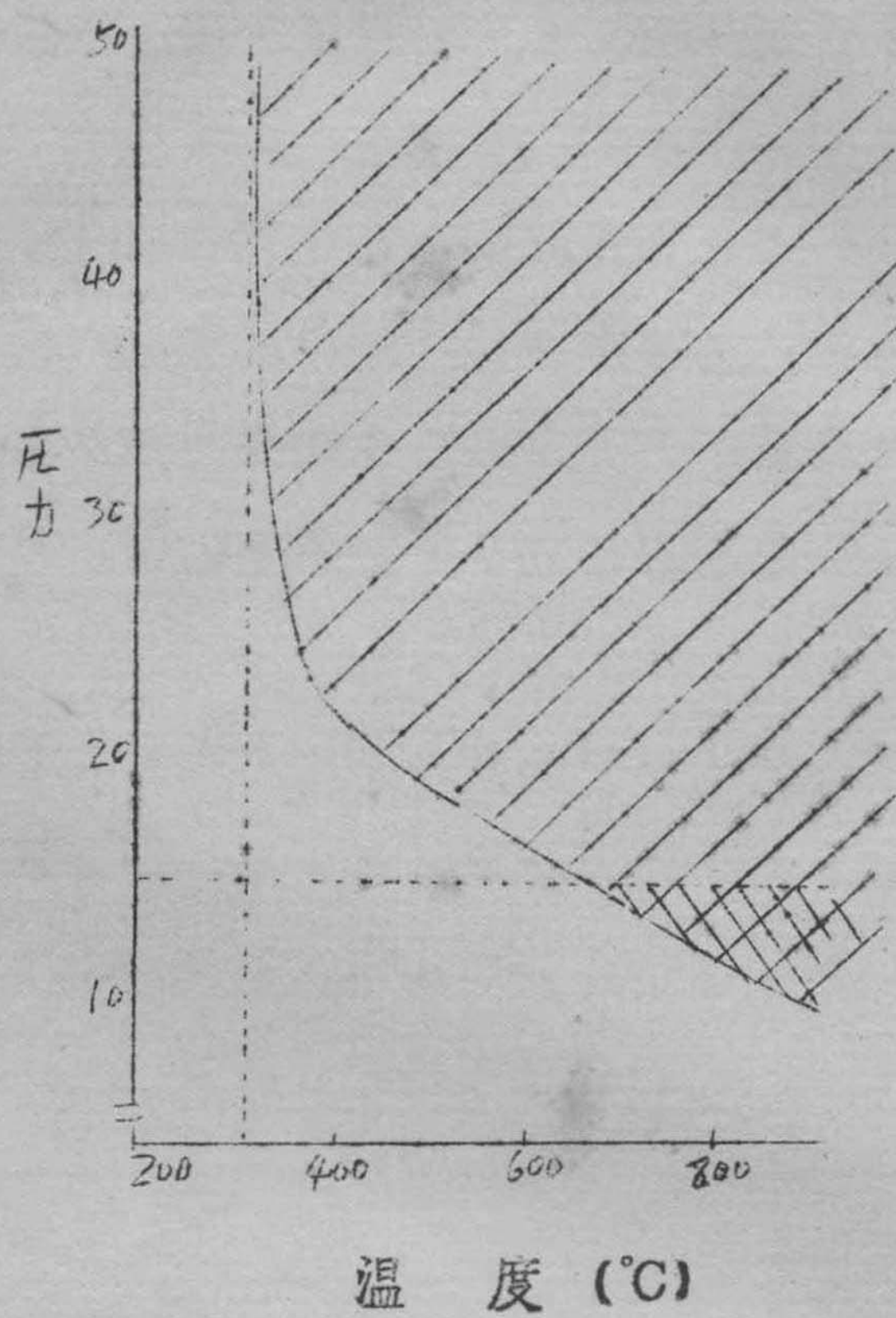
另外也可以看出，用 η 氧化铝粉末烧结5分钟以上的的话，可制取透光度好的烧结体。

紫外线的波长与透光系数的关系如表2，紫外线透射系数显著优良。

本烧结体的传热系数为 0.08 卡/厘米·秒· $^{\circ}\text{C}$ ，而 α 氧化铝或 θ 氧化铝为原料的对比产品，最大的达 0.06 卡/厘米秒 $^{\circ}\text{C}$ ；其传热系数显著高。

这一特性提高了集成件散热作用，防止车刀刀尖过热，对热冲击破坏也具有强大防御力。

图解（略）



日本专利 特开昭 54-154413, 1979.12

沈阳铝镁院 李相洽 译

细颗粒氧化铝焙凝工艺

(美) Alfred Lippman

至今适用于霍耳电解槽的氧化铝，拜耳法是唯一经济的方法，拜耳——霍耳生产工艺已过3100年了，而且需要质量好的铝土矿，这种矿石，世界上的储量是有限的，而其价格又很快的连续上升，多半由于氢氧化铝析出的缓慢，而且料浆要停留长达45—72小时，其所需投资也是很繁重的，铝土矿要求的高，以及投资费用昂贵，合起来就导致了氧化铝的成本高，铝工业相应地可靠以及其经久不变的局面，特别是金属铝在民用方面竞争地位的保持，势必要求新工艺的研究，使其能够经济地采用其他矿石，特别是国内的矿石。

从高岭土中制取氧化铝的方法，已做了大量的研究工作，高岭土实际上在美国或世界各地有着无限的储量，这些方法，以不同的工艺从矿石中提取氧化铝，大抵上采用液体酸提取氧化铝，正象加拿大铝业公司与法国彼施捏(Alcanpechine)H+盐酸和硫酸的方法，这个方法现在已成为典型的试验，以及其他象硝酸或盐酸的方法，在这方面，美国矿业局正在做试验工厂设计，这些方法，以氢氧化铝盐的水解及水合作用，生产很细的氧化铝，然而最有前途的方法是多斯(Toth)法，他是以无水氯化铝的形式从粘土以及其他铝土矿用氧化——还原法提取氧化铝，氯化铝提纯后再把它氧化，以制成细粒级氧化铝，然而前面列举的酸法，用于生产氧化铝有个障碍，因为细的料粉太轻，体积太大，运输它很不经济，装卸以及输入热的霍耳电解槽中去时，它们将被废气带走。

另外，氧化铝必须具有从霍耳电解槽的废气中吸收氟化氢的能力，这对今天的氧化铝，是一项必不可少的性能。

霍耳电解槽的废气被通过一个装有喂入氧化铝的流态化层，在这里氟化氢被吸收在氧化铝内，这不仅除去了强烈腐蚀性的有毒污染物 HF 而且还回收了非常有价值的在氧化铝喂料中可用的氟化物，从前，为了添加冰晶石和氟化铝要付出很大的开支，后来，以另外控制污染的方法就用不着把可利用的 HF 污染物清除出去了，用于 HF 的清除方法，在美国专利第3760565中有阐述。

目前本发明乃使其生产的氧化铝能如前述，在流态化层内从霍耳电解槽的废气中吸收 HF 是主要目标。

直到本发明问世之际，只有拜耳法氧化铝能以这种方式满意的运行，于是用另一种生产方法生产细粒级氧化铝，比把拜耳法氧化铝变成有着大致相同的假比重、粒度大小，以及装卸特点，像拜耳法氧化铝也将容易的溶解在冰晶石内，象拜耳法氧化铝在流态化层中也将吸收 HF ，也象拜耳法没有过多的质量劣化的廉价方法的迫切需要就很明显了。这对由于霍耳电解槽要求氧化铝喂料纯度高以及水份最大含量1、5%的技术指标，都没有妨碍，这都已经由该最新发明在低成本下达到了目的。

广泛的更重要的技术研究表明，本发明没有就近的参考资料，大概因为用这种方法生产的其细无比的氧化铝，以及在最终砂状产品中要有许多特殊性质，要求发明所用的方法其产品要有独特而新颖的附聚作用。法国专利第190094号好象是最接近的参照，但他用的是从通常的拜耳法氢氧化铝颗粒制成活性氧化铝。本发明者，不制取或应用氢氧化铝：即不由氢氧化铝制取活性氧化铝，也不仿照这一参照专利的生产程序。

以多斯 (T o t h) 法生产氧化铝为例：其颗粒构成包括有：a 型和某些非晶形的氧化铝以及具有任意型的如 δ 、 κ 、 γ 或其他过渡晶象的氧化铝也可能有，其粒度大小变化范围，大约从 1 到 20 微米，具有代表性的平均粒径，约为 1.0 微米，这种物料的表面积可以被控制在从 8 到 50 m^2/g ，每克物料通常平均为 8~20 m^2/g ，其假比重只有 1.5~2.0 磅/英尺³，在 50℃ 的温度下，在冰晶石内 10 分钟内的溶解度为冰晶石重量的 7%。

在发明中，细颗粒氧化铝首先用苛性碱溶液混合，苛性碱溶液的数量要按氧化铝冶金指标限制在 0.7% 之内，苛性碱以 NaOH 表示时最好在 0.2~0.7% 的范围内。该溶液的浓度最好有足够力量使其均匀分布的令人满意，然而最好不要含水，而是在物料颗粒的表面通常只涂有重量的 2~8% 的 NaOH 即可，因为含有 0.7% 的 Na_2O 的溶液 22.6 克左右，物料就需要 100 克，然而大约这个数值的 $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{1}{3}$ 也能够生产出良好的结果，然后将氧化铝和苛性碱溶液的混合物成团、加压、制成丸状、使成为平片体、成球，不然就在至少约 5 T/吋² 或差不多的压力下压缩，压成具有压挤形状的致密物体，密度约为 0.9~1.1 $\text{g}/\text{c.c.}$ ，在 1 个 1" 的钢筒中压缩，冲模在 5~100 T/吋² 压力下能得到良好的效果。然后将坯物放入压煮器内，加热到 150~250℃，约历 3~12 小时，在规定的压力下，便于溶液渗透，少量的水也可以盛在容器中引入压煮器内，以保持高浓度的水份与在压煮过程中的氧化铝接触，然后温度降到 100℃ 左右，装进的物料由压煮器内取出，先放进约为 110~130℃ 的干燥器内，除去附着水，然后在 400~900℃ 约焙烧 $\frac{1}{3}$ ~1 小时，然后氧化铝颗粒就坚固的凝结在一起了，在产品坚实而冷却后，使用对辊破碎机破碎

筛分制成最后的市場产品，约为100目，而且-325目的不要超过10%，这种粒度仅符合常规的拜耳法氧化铝冶炼规范，粗料再循环通过破碎，同时任何超过-325目的细料，返回到送来加工的氧化铝中。

上面所提的情况已经有了了解，而下面的举例中，当说到本发明时，将不局限在其范围内，其中有相当大的活动余地，例如：添加苛性碱后压挤粉料的方法，可以通过通常的制片或柱塞型压挤方式，通过筒式或盘式迴转成球机、压块厚板辊动机等其他通用的方法，就可达到压买粉料的目的。可溶性碱金属的氢氧化物以及碱性物质，实际和 NaOH 相同，是可以应用的，它们具备了适应电解槽降低电流的技术要求。本发明的工艺也可以适用于象上边提到的酸法生产出来的细粒氧化铝。

实现这一工艺的典型例子是以20克 Al_2O_3 用4%的 NaOH 溶液5:1，把这些混合物在研钵内揉混约两分钟过后，再在25T/吋²的球粒挤压机中压30秒钟，压成的小球再在密封的压煮器中以150℃的温度处理6个小时，溶出过后，再把小球粒在恒温器中以130℃经过1小时，然后在500℃的温度下焙烧30分钟，进行焙烧是将这些小球放在冷的马弗炉内，再把温度升到500℃，经30~40分钟的过程，焙烧过的物料冷却过后，再用研钵和杵慢慢地磨碎。

特性：

水的吸收率是氧化铝在20℃时重量的1.5%，相对湿度为70%。

在冰晶石中的溶解率：冰晶石重量的7%。

H₂F吸收率：氧化铝重量的5%。

硬度——与拜耳法氧化铝相似。

筛分——100×250目

假比重——62.5磅/呎³。

这样处理过的物料所得到的结果是非常满意的，加了苛性碱后，无意中起到了几种作用，它起到的润滑剂作用，使颗粒之间更为致密，在压煮下，无意中改变了颗粒的大小，于是单个的颗粒变大了，通常约增大一倍，这在其自身引起了压制作用，使其更紧密而增加了强度。因为水份蒸发，苛性碱在颗粒之间起到了固体联结作用，大概也由于生成了一种很好的粘合剂铝酸钠的缘故。此外，强碱性的铝酸钠或氢氧化钠在颗粒的表面上，将起到非常有效的除去 HF 酸气体的作用，远比在拜耳法氧化铝中所起到的作用大的多。拜耳法氧化铝中的碱，当最初制取氧化铝时带进去的数量与所加碱的百分数相同时，而它是在三水铝石晶体内的，而并不在拜耳法氧化铝颗粒的表面，因此就不那么象本发明的苏打那么容易吸收 HF 气体。

压煮所需时间与温度有关，提高温度所需时间就少，时间和温度限制的标准，是要达到这样一种程度，即保持使物料结合起来，在结合过程中，压挤块将仍然强有力的互相密合着，而有着压缩、压煮、焙烧以及等步骤所需有的其他性质。不容接受的情况将引起不利的变化，造成产品吸收 HF 减弱或少了点，甚或不适宜的溶于冰晶石内，当然了，提高温度和压力，设备和能源的费用，也必须对每一种产品处理的特定型式选择最适宜的条件。干燥进行的不能太快，以致破坏了物料的紧密度，焙烧温度和时间的上限和下限，还得由避免对上述所需性质有损害的任何相的生成来决定，而且不能超过 900°C ，为了揭示稍微超过上面的温度，在时间上基本不变而引起了 HF 的吸收率和溶于冰晶石的性能降低。时间和温度以及 NaOH 的量的最低限度是这样，亦即刚刚容许其产品氧化铝像拜耳法氧化铝的性质和效用。这一说明，解释了本发明的本来面目，它并不是不适当地被事先给定的实例所限制住的，更高的压

力。甚至高到 $100\text{ T}/\text{吋}^2$ 也可以。在溶液中以更强烈的混合，更高的 NaOH 浓度也可以用。压煮过的物料的干燥也可以在高于 130°C 的温度下进行，而不致使压紧的物料发生破裂。

美国专利 4203962, 1980.5,

贵州铝厂 袁 著 道 译

氧化铝水泥的生产方法

本发明主要是为制取氧化铝水泥建筑材料的工业生产方法。

已知制取氧化铝水泥方法是采用磨碎铝土矿和石灰石，制备原料混合物，然后进行焙烧〔1〕。铝土矿和含石灰的成份混合、焙烧、磨细生产氧化铝水泥的方法最接近工艺性质和可达到的效果上最接近本发明方法。

这些法缺点是必须利用固定化学成份的铝土矿和石灰石，氧化铝水泥质量低，因为铝土矿中含有高铁氧化物及二氧化硅。

本发明的目的是提高耐热性、强度以及利用低品位铝土矿。

达到此目的的方法如下，铝土矿及含有石灰的成份混合，焙烧并将产品磨细法，铝土矿在 $105\sim 300^\circ\text{C}$ 下用浓度 $20\sim 600\text{ 克}/\text{升}$ Na_2O 碱溶液水热处理 $1\sim 5$ 小时，过滤析出重量 $50\sim 80\%$ 氢氧

化铝，在滤液中加入石灰，将在 $50\sim 100^{\circ}\text{C}$ 时沉淀出来的产品与予先析出的氢氧化铝混合，洗出碱并进行焙烧。

本法实施如下。

铝土矿经予磨碎，与碱液混合，配比是1升溶液：400克铝土矿。制取的悬浮体在 20°C 下于旋转的压煮器中放置2小时。溶出后把悬浮体冷却到 95°C 并用热水稀释到溶液中含100克/升 Al_2O_3 以下。料浆静置5小时，而后用沉淀法分离铝酸盐溶液及赤泥，赤泥从流程中排出。

用加晶种搅拌法从铝酸钠溶液中析出三分之二氢氧化铝状态的铝。在铝酸盐溶液中加入 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比等于3的石灰使其余三分之一的铝成 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 状态。将制得的三钙含水铝酸盐与先析出的氢氧化物混合，重量比%为55：45（干料计）。用热水洗涤到除去可溶碱，然后在 1350°C 下焙烧4小时。

焙烧制得的产品用试验室磨矿机磨碎到在No 008筛上残留10%残余。用1：3的溶液制水泥试样，其尺寸为 $1.41\times 1.41\times 1.41$ 厘米并在正常条件下固化1.3和2.8昼夜，测定水泥的强度性质。用小型标准浓度试验仪Baka仪测定水泥的凝固期限。用圆锥法测定耐火度。为了比较也测定了一般方法生产的氧化铝水泥的上述指标（水泥2）。

按本法制取的水泥1和用同样原料按一般法制取的水泥2按岩相分析结果的矿物组成（%）如下：

	1	2
$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$	—	8-2
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	90-95	40-45
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	1-3	40-45
CaOC_2	0.5	—
玻 璃	1-1.5	—

按本法和已知方法生产的水泥的物理—机械特性见表。

水 泥	耐 火 强 度 ℃	凝 固 期 限 小时一分		抗压强度范围 公斤力/厘米 ² 试验期限, 昼夜		
		开 始	结 束	1	2	3
2	1500	1-15	2-30	165	310	265
1	1700	0-45	1-55	355	520	705

经初步的技术经济核算证明, 利用本法可使处理铝土矿的氧化铝厂在每年生产5万吨氧化铝水泥的情况下取得10万卢布的经济效果。

苏联专利 662518, 1979.5.15

沈阳铝镁院 白淑纯 译 候桂林 校

关于结晶质氧化铝纤维的施工技术

(日) 原喜久男 等

1、前言

陶瓷纤维用于各种工业炉以来，已经有好多年了，但是一般所用的陶瓷纤维，由于是 $Al_2O_3 - SiO_2$ 系玻璃纤维在高温下加热时则有结晶析出，纤维强度下降并呈现出异常收缩，因而认为实际可能使用的最高温度约为 $1 \cdot 100^\circ C$ 左右。

为了提高这种陶瓷纤维的耐热性能，曾利用氧化铝系的混纺纤维来改良品质或开创出使用各种砌块成形品进行胶合施工法等来改善过去的耐热性能。但是，从材质上看，具有高度耐热性的结晶质氧化铝纤维 (Polycrystalline Alumina Fibers; 简称PAF) 的实用化还没有多大进展。

但是，最近随着石油价格的高涨，强化节省能源的呼声高昂起来，以致对高温用纤维的迫切要求有所强化了。

为了回答这种消息，这次拟就所开发的结晶质氧化铝纤维的性质和施工方法进行报导。

2、结晶质氧化铝纤维的性质和形状

2.1 整体结晶质氧化铝纤维

这是通过加热处理在微小的 α -氧化铝或莫来石上，使其结晶化的多结晶质纤维，因而看不到由于高温加热而有结晶析出或因结晶结构变化而招致的劣化和异常收缩等等。

该整体结晶化纤维的一般性质示于表1。