
國外多品種氧化铝译文集

第 二 集

轻金属情报网氧化铝站

1982年1月

国外多品种氧化铝译文集第二集

目 录

β氧化铝的制备方法	1
新法生产β氧化铝	25
烧结炉气体对β-Al ₂ O ₃ 烧结的影响	32
β-Al ₂ O ₃ 的强度和缓慢破裂的特性	37
多晶的水合氢离子β/β'-Al ₂ O ₃ ；陶瓷快速 质子导体	49
铜β氧化铝的性能和制备	60
β-Al ₂ O ₃ 与β'-Al ₂ O ₃ 的高压和稳定性比较	80
由α-Al ₂ O ₃ 和γ-Al ₂ O ₃ 的固态反应生成β-和 β'-Al ₂ O ₃	14
水含量对γ-Al ₂ O ₃ 吸附性能的影响	106
细分散γ-Al ₂ O ₃ 悬浮物制粒	118
低碱氧化铝的分解	122
某些标号的工业氧化铝研究	127
氧化铝如添加剂的多晶型转化	139
细分散结晶氧化铝和多铝红柱石	142
不同方法制取之活性氧化铝的酸性	145
采用电子顺磁共振法和紫外光谱法研究活性氧化铝	148
有机物对活性氧化铝形成多孔结构的影响	154
有机硅对活性氧化铝多孔结构的影响	157

β -氧化铝的制备方法

美国专利 4193954

[美] Barry K Spenone 等

该发明的背景

1、发明的范围：

该项发明在于所述烧结过的多晶型 β - Al_2O_3 陶瓷制品及高密度原料的制备过程。更重要的是，该项发明在于所述成型上述制品的实际方法。

2、过去的工艺方法：

在十年前就曾研制过熔铸钠型电池，如硫电池和钠-三氯化铝电池；我们可以预料，将来会广泛地用于负载调整（Load-Regulating）能量贮存网络。但是，在销售工业用以铸钠电池之前，必须克服许多技术问题。在最关键的问题中亟待解决的是，发明和研制价格合理的，在技术上适用的电解质薄膜。

为了作为熔铸钠电池的电解质和衬板，曾试验过很多固体电解质。其中有 β - Al_2O_3 （Kur-Me 等人的美国专利 2,353,403、2,353,635）和 β' - Al_2O_3 （Tennehouse 等人的美国专利 2,353,475、2,225）。本文中使用的所谓 β - Al_2O_3 除另有说明外，系包括 β - Al_2O_3 和 β' - Al_2O_3 或其混合物。 β - Al_2O_3 可以用作熔铸钠电池的固体电解质的理由是， β - Al_2O_3 能抗碱腐蚀，而且在其层间平面上存在着许多高速离子导体。以薄膜形式使用的固体电解质必须具有很高的电子电阻率以

及很低的离子电阻率。 $\beta - Al_2O_3$ 和 $\beta'' - Al_2O_3$ 混合物的离子电阻率系随 $\beta'' - Al_2O_3$ 数值的增加而不断减小。因此， $\beta'' - Al_2O_3$ 通常就被当作最佳相。

$\beta - Al_2O_3$ 薄膜也必须坚硬、密致，在反复进行电化循环、机械循环或是热循环的过程中，以及在熔铸钠和多硫化钠或三氟化硼周围含有相当浓的反应剂。除了满足这些技术要求之外， $\beta - Al_2O_3$ 电解质在价格上必须相当于经济电池组。因此，薄膜应该容易大量生产并有适当长的储存期。

过去，在熔铸钠电池的研制中已满足了某些技术要求。根据美国专利说明书 No. 3, 404, 035 (见前)，利用压碎的 $\beta - Al_2O_3$ 耐火砖来生产符合要求的高密度（没有额外的孔隙）的构件。这种构件也具有符合要求的，在 $300^\circ C$ 时小于 30 欧姆—厘米的较低的钠电阻率。在 Teunenhouse 等人（美国专利 No. 3, 475, 225 号）之后不久，生产出一种掺杂镁的 $\beta'' - Al_2O_3$ ， $300^\circ C$ 时，其钠电阻率小于 5 欧姆—厘米。掺杂镁的 $\beta'' - Al_2O_3$ 则可达到较低的电阻率（Kummen 等人的美国专利 No. 3, 488, 271 和 Johnson 等人的美国专利 No. 3, 719, 531）。

制造各晶型 $\beta - Al_2O_3$ 老式工艺方法，一般说来，其特点如下：不同来源的氧化铝和氧化铝的均匀混合物，同任意的氧化锂和氧化镁用于磨或湿磨进行均匀地混合。用湿法混合时，混合物必须是干燥过的。然后焙烧这种混合物时会使原料分解，并使各种反应剂转变为 $\beta - Al_2O_3$ 。焙烧过的 $\beta - Al_2O_3$ 用湿磨或干磨进行磨碎，使其达到要求的细度。把 $\beta - Al_2O_3$ 粉末做成用作各种电池组的薄膜制品，这种粉末必须经过加压、烧结等一系列的处理。通常，在

进行上述任一处理之前，必须把一种或几种有机试剂同粉末 $\beta - \text{Al}_2\text{O}_3$ 混合。在大多数情况下，是把一种有机试剂同予先粉碎的 $\beta - \text{Al}_2\text{O}_3$ 来混合，也就是在能溶解有机试剂的挥发物中把粉末状氧化铝同有机试剂混成浆液，然后排出挥发物。把得到的粉末压成（通常是采用等压加压）要求形状制品，例如薄壁管等。一般说来，为了生产高密度的光洁制品，必须采用 > 40 千磅/英寸² 的压力。其次，加压后的成型品必须加热到排除掉有机物，并使粉末烧结成密致的多晶体 $\beta - \text{Al}_2\text{O}_3$ ，最好使其密度尽可能地接近于 3.26 克/厘米³ 的理论值。

上面介绍的方法有几个缺点。第一，这些方法的成本高而复杂。例如，为了制备适用的均匀粉末，需要两次到三次粉碎作业，至少是一次而常常是两次焙烧处理，以及三次烘干作业。各种有机试剂在焙烧后会产生许多不希望的大孔洞，这也会增加生产成本。第二，正如上述，需要很高的压力（ > 40 千磅/吋²）。但是，为了在 < 30 千磅/吋² 的压力下操作，需要设计最好的自动化工业加压机，因此，这种加压机不能用来生产 $\beta - \text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜。在陶瓷工艺中，这些常识会很容易判断出如果压力较低，加压的成本就会显著减少，例如，可以采用 10 到 20 千磅/吋²。由于许多有关的研究者采用了先进的生产方法和试验设备，尽管在 $\beta - \text{Al}_2\text{O}_3$ 电解质的生产中有了很多改进，然而在已知生产工艺的实践中采用这样低的压力是不可能的。

喷雾干燥已用于陶瓷工业，代替了制粒后压成试件再烧制的旧工艺。通常，在喷雾干燥之前，有机粘合剂同陶瓷浆料混合，这样可以代替常用陶瓷生产工艺实践中所需要的重复处理。已有人建议，利用喷雾干燥作为生产 $\beta - \text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷制品中的一个处理步骤。我们

所建议的生产烧结 β - Al_2O_3 制品的工艺,包括喷雾干燥 α - Al_2O_3 ——是一种称为经济的无水氧化铝的来源。这种生产方法被称为“浆液法”, Weinen 在“福特牌钠—硫电池电极和电解质的研究”(National Science Foundation, NSFC805, Semi-annual report for 6/30/74-12/31/74, January 1975)一文中曾叙述过。在这篇文章中曾提到, α - Al_2O_3 被制成硝酸锂和硝酸钠的浓浆液。这种浆液进行喷雾干燥,生产下一步焙烧用的粉料。焙烧后的粉料在55千磅/吋²压力下进行等压加压,并于1620°C下烧结30分钟,生产出产品密度为96.7%。在生产适合于喷雾干燥的稳定浆液中经历了许多困难。就上文中提到的而言,浆液的总固体含量(以重量计)约为37%或31%的氧化铝固体。在每次失败的试验中采用了不同的悬浮剂来克服喷雾干燥器供给料浆的不稳定性,但作者曾建议需要做进一步的研究。

在以后的研究中,在Eddy等人的美国专利No 4,052,538中已经提到,胶状 α - Al_2O_3 · n 水合物可用作生产各种 β - Al_2O_3 陶瓷制品过程(采用喷雾干燥作业)中的氧化铝的来源。根据Eddy等人的专利,用配制的细分散-水 α - Al_2O_3 的酸性胶态水溶液来制造烧结的含钠 β - Al_2O_3 制品。可任意选择含钠的钠盐、锂盐或镁盐的水溶液,加到胶态溶液中即可形成触变胶体;把触变胶体进行喷雾干燥即可形成松散的粉末。这种粉末加压后,加到使挥发物排出,然后烧结成密致的 β - Al_2O_3 制品。利用我们所发明的工艺,把喷雾干燥的粉末进行焙烧,焙烧的粉末加压后再进行烧结。在焙烧处理之前,用一种最佳的设备来加压粉末。正如本专利中所述,未行焙烧的喷雾干燥粉末用 >25 千磅/吋²的压力进

行加压，加压的试件以每小时约 100°C 的速度缓慢加热到使原料分解，并使挥发物排出。这样，在高温下制品被烧结并导致多晶型的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。因为，在焙烧原始粉末并转变为 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 之前制品已被加压，所以这种最佳设备各同原先的工艺设备就有差异。最佳设备的工艺分析表明：因为必须从生产原始粉末的喷雾干燥的物料中蒸发大量的水，所以设备的消耗量很大的。例如，在专利所列举的例子中提到的，在 1:5 份-水对 $\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体浆液的情况下，从 100 吨喷雾干燥浆液所要蒸发 5 吨水。从这种浆液中除去挥发物之后，只能产出 1 吨 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。此外，根据 Edliff 等人的专利中所提供的资料，可以计算出喷雾干燥后 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 原始粉末应具有较低的体积密度，即体积密度只有 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 理论值的 2-3%。要把体积密度这很低的粉末加压成所要求的高密度的管需很高的压缩比，这样，加压后的试件中会有夹留空气。这种夹留空气能使试件龟裂胀大。用该方法的最佳设备生产的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 原始粉末，将加压到较低的湿密度值（小于理论计算值的 40%）。陶瓷工艺中这些成熟的技术就可判断出湿密度较低会产生很大的收缩，通常，焙烧时可产生很大的龟裂和变形。如 Edliff 等人的专利的其他缺点或局限性就是，原始物中含有氢氧化铝，加热时会放出大量的挥发物。这就需要开始采用较低的增加速度（每小时 100°C 直至试件达到 800°C 为止）。因此，如果焙烧时不需要排出大量挥发物的话，加热速度应小于能达的速度。

发明的一般目的就是提出生产体积密度大的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 原料的经济方法；这种原料具有较好的不着火性（包括较好的湿强度），能生产比 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 更好的高密度的多晶体 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ （焙烧后形成薄膜）。

发 明

已如前地提到，根据该项发明，无水氯化铝粉末在水中不会水化，比 α - Al_2O_3 更稳定，并能成固体含量高的浆液，浆液的水中含有一种或几种在空气中加热时能生成 Al_2O_3 的可溶化合物，因此，也可任意选择含有一种或几种在空气中加热时能产生 Al_2O_3 、 H_2O 或其混合物的可溶化合物；这种浆液比用喷雾干燥法干燥更快，能加速 Al_2O_3 、 Al_2O_3 和 H_2O 的生成，并产生很大的流动性，致密的 β - Al_2O_3 原始粉末含有完全均匀的无水氯化铝混合物，钠的化合物、锂和铷的化合物，都是细小的微粒（微球状），然后，把得到的微球按要求的形状加压成一定形状制品，如片状或圆片状；在成型制品中加入金属化合物作烧结剂，以制成成型品被加热到使原始物的组份分解并发生反应，生成所要求的 β - Al_2O_3 ，再把制品烧结成致密的多晶体 β - Al_2O_3 。

在发明的最佳工艺中， α - Al_2O_3 粉末制成固体含量高的流动性浆液，水中含有予定数量的硝酸钠和碳酸钠，因此，比含有一种或几种可溶性化合物（这种化合物在空气中加热时会产生 Al_2O_3 、 H_2O 或混合物）更好些。这种浆液至少应含有40%的固体，至少含45%的固体较好，含55%的固体更好，不含有机粘剂为更好。浆液进行喷雾干燥，使各种盐类析出，以形成有自由流动的、致密的 β - Al_2O_3 原始粉末——是完全均匀的混合物。采用低于40千磅/吋²压力较好，低于20千磅/吋²最好，把微球状粉末加压成一定形状的制品。这种成型制品加热到使各种组份分解并发生反应，然后进行烧结。

根据所发明的非常好的设备，为了增加溶解度，喷雾干燥原料是

把各种成分加到浆液中去制成的。因此，在采用所发明的非常好的设备时，用可溶性的硝酸盐如硝酸铍和硝酸钠来配制浆液，然后加入碳酸钠并进行搅拌，再加入粉末状的 α - Al_2O_3 。浆液最好要含有55%以上的固体，不含有有机粘剂，湿磨后再进行雾化干燥，便可形成 β - Al_2O_3 原始粉末。

在该发明的实践中，于烧结之前，包括予热在内的焙烧制度就是约在 $1000\sim 1500^\circ\text{C}$ 的范围内，焙烧几小时（如约在 1250°C ，等温予热约2小时）。在予热之前焙烧时，利用快速加热如每分钟约 40°C ，尤其为佳。

应当指出，本发明的主要特点在于，快速干燥含有粉状无水氧化铝和水溶性金属盐的浆液。为了避免干燥时盐类的析出并保证形成均匀而能自由流动的，体积密度高的粉末，采用快速干燥是必要的。如果予先适当地选择加入浆液中的盐类化合物，在加压成湿制品（具有很大的湿强度）时，喷雾干燥的颗粒会发生变形。焙烧后的制品如园片、管类，具有非常均匀的显微结构，这会影晌机械性质的改善，尤其是弯曲强度。

采用该项发明所得到的最初制品是均匀的体积密度高的 β - Al_2O_3 原始粉末，不需要象在最早工艺中所使用的昂贵的焙烧过程。

采用花费最低的粉碎过程来制得原始粉末，这就能大大地减少由于粉碎焙烧粉末所造成的污染问题。在该发明的生产实践中，采用了一种早一的快速予燥过程来烘干固体含盐高的浆液以生产原始粉末。相反，过去的工艺过程，喷雾干燥含有无水氧化铝的浆液，需要两次或两次以上的予燥过程。本发明没有采用昂贵的有机试剂，这些试剂在以后的生产中终会失效。

本发明的唯一而重要的特点在于，所生产的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 原始物是一种体积密度非常高的粉末，其密度比过去工艺所用的原始粉末要大得多。因此，粉末可以制成密度大于55%的未焙烧的制品，在低至5千磅/吋²的压力下，可不用象粘结剂和润滑剂之类的有机加压剂。因为，以无水氯化铝为主的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 原始粉末含有少量的挥发物，和用过去工艺生产的水化液状氧化铝粉末相比，在粉末加压和以后热处理时，由于原料分解而引起的结构损坏的可能性较小。因此，同未用水合氯化铝时所制之粉末相比，对于本发明所用的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 原始粉末，可以而且是最好加速其热处理的进度。

本发明的其他重要特点是， $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是未焙烧原始粉末的主要成分。大家知道，在这类工艺中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是加压成一定形状的不规律排列的晶体。因此，当晶体相互作用生成 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 时， $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体可以无规律地排列。众所周知，焙烧原始粉末的旧工艺，在加压时会产生有害的结晶排列，这就增加了离子的电阻率。

为简述起见，本发明的优点包括：改善了湿密度，尤其是提高了总强度；同旧用工艺过程的情况相比，降低了加压成本；没有产生有害晶相排列的倾向；容易适应瞬间的液相烧结（因为湿制品及相当粗的氧化铝中含有一种细的晶相）；在生产过程中可采用一般的陶瓷设备。由于所有的锂盐或镁盐和大部分钠盐终会溶解在浆液的溶剂中，而且在喷雾干燥所形成的微球粒内的无水氧化铝颗粒间继续均匀地析出（即分散开），为使原料达到均匀分布，本发明提供了一种简单的试验方法。

本发明的其他优点在最佳工艺说明和例举的实例中还会提到。

最佳工艺的说明

以五个阶段为基础来说明本发明的实用情况，即：原料的选择；予选盐类最好是多元盐类水溶液中不溶性粉末浆液的制备；用喷雾干燥来生产很均匀的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 原始粉末；把粉末制成要求的制品，最好是在高压下压实；最后，进行热处理，分解含有反应物的原始粉末，排除挥发物，使分解的混合物中的氯化物分解，生产所要求的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结晶，并把粉状的单个颗粒烧结（或是聚结）成由无数单个结晶组成的致密制品。

原料的选择

采用 $0.3\sim 5\mu$ 中等粒度的高纯度工业无水 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末来生产高密度的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 原始粉末。这种氧化铝是焙烧拜耳法所得的氢氧化铝来制得的。由 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 变成的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 最好，具有较高的真密度（ 3.97 对 3.2 克/厘米³），可以制成固体含量高的浆液，这种浆液具有适合于用一般喷雾干燥器和泵处理的流变特性。现有的经验表明，对喷雾干燥而言，较粗的氧化铝粉末（如美国铝业公司 $A-14\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，具有 $2\sim 5\mu$ 的中等粒度）比很细的氧化铝（如美国铝业公司 $A-16\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的粒度 $< 1.0\mu$ ）好。较粗的氧化铝粉末更容易配制成适合于用一般喷雾器和泵处理的、具有流变性的固体含量高的浆液。但是，细粒 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 所产生的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 原始粉末比粗 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 所产生的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末可烧结到更高的密度。

配制浆液中所用钠盐的数量同粉末状无水氧化铝的克分子比 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ 约在 $5\sim 11$ 的范围内。可按适当数量选用。

盐类，盐液最后经干燥后达到 $0 \sim 1.5\% \text{Li}_2\text{O}$ 和 $0 \sim 2.5\% \text{MgO}$ 。

钠的化合物最好是使用阴离子中含有的氯化物，用这种可以避免同空气中的水反应生成 Na_2O ，喷雾干燥后 Na_2O 又同氧化铝反应生成 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。例如碳酸钠、硝酸钠、硫酸钠、碳酸氢钠的各种盐类所含的氯。初步试验表明，在空气中进行热处理时氯化钠不能同 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 反应生成 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。而且，初步试验表明，热处理时，氯化物似乎能阻碍 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 同碳酸钠或硝酸钠的反应。可以认为，在本发明的实践中可以使用氯化钠。在最初的试验中，曾使用过硝酸钠作为 Na_2O 的唯一来源；喷雾干燥的粉末具有聚集成团和不能流动倾向。使用碳酸钠和硝酸钠的混合物作为 Na_2O 的来源就能解决这个问题。但是，这就有理由要求，可用硝酸钠作为 Na_2O 的唯一来源，由于浆液组成的改变可得到令人满意的结果。

前面已经提到，最好是使用碳酸钠和硝酸钠的混合物作为 Na_2O 的来源。在使用这些混合物时，这些盐类的比例约为1克分子 Na_2CO_3 比2克分子 NaNO_3 。换句话说，每2克分子 NaNO_3 最好是采用1个多克分子的 Na_2CO_3 作为 Na_2O 的来源；每2个克分子的 NaNO_3 约用了3个克分子的 Na_2CO_3 是特别好的。硝酸钠和碳酸钠加入的比例足够时能改善喷雾干燥原始粉末的流动性，而且可以生产具有较大湿密度的各种加压制品。

基于下列假定：(1)当碳酸钠的溶解度很低，在固体含量高的喷雾浆液中仍不溶解而所有的硝酸钠（也可选用镁盐或锂盐）都能溶解时，碳酸钠的使用量减少；(2)只有溶解的盐才能对加压制品起着粘结剂的作用，当使用碳酸钠和硝酸钠的混合物作为 Na_2O 的来源时，能得到非常良好的结果，对此，下面可提出一个合理的解释：可以认为，

喷雾浆液中所溶解的物质量最适宜的，即可得到最大的密度。密度最大是由于两个“竞争机理”(compeiting mechanisms)的结果：一个是增加喷雾干燥微球粒的密度，另一个是妨碍这些微球粒压缩成致密的未焙烧的型坯。第一个机理予示，浆液中盐的数量增加时，微球粒的密度应该直线增加。利用给定的一滴浆液中粉末的数量和浆滴干燥时粉末成团的密集程度的方法，就能测定出松装体积

游离盐、喷雾干燥微球粒。因此，微球粒的密度就是微球粒中粉末的重量被其松装体积去除。当溶解的盐加入浆液中时，可以认为，快速干燥时溶解的盐类析出后，微球粒中不溶颗粒之间就出现了空隙(直到溶解盐类的数量大于微球粒中实际空隙体积之前，微球粒的松装体积不会有明显地增大)。因为微球粒的重量是随盐的重量而增加的，而且它的松装体积不变，微球粒的密度(重量/体积)随喷雾干燥浆液中溶解盐的数量而直线增加。因此，所有其他条件相同时，溶解的物质越多，加压制品的湿密度应该越大。可以认为第二个机理即浆液中溶解的添加物就能限制密度的增大。上述第二个机理予示，当浆液中溶解物质的数量超过一定限值时，由喷雾干燥粉末加压成的未焙烧制品的密度应当增加。在喷雾干燥过程中，当溶解物质在微球粒中不溶解的颗粒间析出时，会使颗粒“粘结”在一起，增加了每个微球粒的强度。微球粒的强度超过加压成型的压力时，微球粒就不会被压碎或压缩。向粉末中加入足够的水溶性粘结剂而加压后，绝大部分微球粒仍不能压缩。由这种粉末制成的型坯内湿密度低于要求值(根据个别微球粒密度)。米用盐的混合物——至少含有一种可溶解的盐如硝酸钠，另一种如果有一定溶解度的硫酸钠——时，就能达到上述竞争机理间的平衡和最大湿密度。

多次试验证明，随着溶解盐量对氧化铝的比例和不溶解盐量的增加，湿密度可降到一个最大值。湿密度最大时，微球粒的配合量为适宜：(1)

和颗粒的，(2)加压时破碎强度非常低。随盐类溶解度的增加（即有更多的溶解“粘剂”）微球粒的强度（直到超过加压时所用压力，而且绝大部分微球粒仍未被压碎之前）增加。因此，由于微球粒不能压缩，所以湿密度减小（尽管微球粒的松密度增大）。

根据这些假定的机理，用改变两种以上钠盐（溶解度不同）比例的办法，可使本发明中陶瓷制品的湿密度达到较大值。

含有粉末状无水氧化铝的最初浆液，可任意选择（但最好是）含有两种以上的水溶性镁盐和/或铝盐（众所周知，这些盐类的氧化物能稳定 β - Al_2O_3 的 β' -结晶型）。另外，为了避免同大气中的氧作用形成氧化镁或氧化铝，最好是选用那些含氧的盐类。最好是选用最易溶解的镁盐或铝盐，以便保证在喷雾干燥前这些盐类仍能均匀地分布于溶液中。硝酸铝就是选用稳定性盐的较好的一个例子。

浆液的制作

原料配成的均匀浆液是越浓越好，但要仍能适应流体的泵送系统。一般说来，浆液应具有—定的粘度，要大大低于喷雾干燥的粘度，最好是低于20,000厘泊。

在本发明中，必须控制加于水中用来配制浆液的粉状氧化铝、钠盐和选用的铁盐或铝盐的数量。这些物料最好是按降低溶解度的次序加入数量已予先确定的水中。换句话说，最易溶解的化合物，如硝酸钠应首先加入。粉状氧化铝应最后加入。这是为保证溶解度大的盐类完全溶解所必须的。

为配制至少含有40%，最好是至少含有55%总固体量的浆液应加入足量的水。固体量的计算如下：

$$\text{固体量}\% = \frac{\text{氧化铝量} + \text{盐量}}{\text{水量} + \text{氧化铝量} + \text{盐量}}$$

配制的浆液要混合或磨碎一定时间，如直到几小时，以保证盐类的溶解，使氧化铝具有最大分散度，如果需要的话，氧化铝应进行粉碎。磨碎时间将随所用设备、氧化铝的粒度和固体含量而有所不同。适于混合或磨碎的设备可包括：高纯度的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ；研磨介质；可使用任一形式的磨机，最好使用高纯度的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 筒、聚乙烯筒或衬有聚氨基甲酸酯的金属筒。

粉末的制备

如上所述，浆液最好是用喷雾干燥器进行干燥。可以使用下列常用的喷雾干燥器，如离心雾化所用的气流燃烧干燥器。利用螺旋泵来供料的N i C h o l s - N i r o干燥器曾获得了良好的结果，这种干燥器的控制条件是，空气进口的温度为 290°C 到 330°C ，空气出口的温度为 125°C 到 150°C ，喷雾器的空气压力为 4.5 到 5.0 公斤/厘米²。喷雾干燥后微球粒的典型粒度范围是 5 到 35 微米。

成 型

可用末端封闭的圆筒来成型，把喷雾干燥的粉末注成B a d d y等人(美国专利， $2,405,253$)已谈过的那种管状模型，当管模振动后，用一个端帽盖好，把密封好的管模放入等压机加压室中的一个空心金属套筒内，在 5 到 40 千磅/吋²的静压下进行加压。

也可以使用其他已知的成型法。例如，采用硬化钢模和水压机按工艺上常用的方法可以把粉末加压成 1 吋直径 $\times 0.125$ 吋高的各

种圆柱试体。

米用常用的压制法是在5到40千磅/吋²压力下来加压粉末，但低于20千磅/吋²较好，而低于10千磅/吋²更好，这样会产生1.92到2.44克/厘米³的特别高的湿密度。

$$\text{湿密度} = \frac{\text{加压制品的重量} \times (1 - \text{灼减})}{\text{加压制品的体积}}$$

这些数值分别相当于β-A1₂O₃理论密度(3.26克/厘米³)的59%和75%。

热 处 理

我们介绍的方法是把加压的湿制品(在一层薄的粉末上来加压成型湿制品)放在两张铂片之间(这种方法在工艺上是众所周知的)，然后置于电炉中并加热到使湿类分解，使原料发生反应生成所需要的β-A1₂O₃结晶相，再把粉末烧结成密致的多晶体。也可以采用工艺上成熟的其他热处理方法。

加热速度，最好是以每分钟5到80°C的速度从室温升到800°C，再升到1500°C；在800到1500°C的不同温度下保温几小时，如从1到8小时；以每分钟6到80°C的速度加热至1550°C，再升到1650°C，在1550到1650°C下保持5到60分钟。然后任意冷却到至少低于焙烧温度50°C，在此温度下保持1到3小时，再冷却到室温。当各种试体以每分钟5.2°C的速度，从室温加热到1100到1400°C并在此温度下保持1到4小时；再以每分钟6.2°C的速度加热到1620°C，在此温度下保持10分钟，然后

冷却到 147.5°C 并保持2小时，再冷却到室温时，即可得到良好的结果。当各种试体以每分钟 4.1°C 的速度从室温加热到 1250°C 并在此温度下保持2小时，再以每分钟 6.2°C 的速度加热到 1620°C 并保持10分钟；然后冷却到 147.5°C 保持2小时，再冷却到室温时，即可得到最好的结果。但是，本发明不受 1250°C 时米用等温予热的限制，因为焙烧速度可使制品在 300 和 1500°C 之间，最好是在 1100 和 1400°C 之间保持几小时，例如2小时；在焙烧之前这种等温予热也许是合适的，也可米用在 1100 或 1400°C 下保持4小时的等温予热。

为了进一步说明本发明的实践细节和某些优点，故举出下面的一些实例。不能认为本发明仅适用于所举实例中使用的特殊反应剂和反应条件。

在下列各实例中所提到的数量，若无其他说明都是以重量为基础的。

实 例 一

这个实例是本发明的一个最好的例子，系把硝酸钠和碳酸钠的混合物配成固体含量高（70%）的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ （美国铝业公司A-14）浆液，然后进行喷雾干燥，在较低的压力下加压成型为湿密度高的湿 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 原始试体。下面只介绍些用硝酸钠和碳酸钠的混合物代替硝酸钠方面的优点。

把1吋直径的 Al_2O_3 球（硬度99.5%）装入1加仑容积的聚乙烯筒中，达筒高的 $\frac{1}{2}$ 处，作为让磨或分散介质。然后按次序向筒中加入下述物质： 2.3 毫升蒸馏水， 0.3 厘米³ Darvan 7
 ④分散剂， 51.2 克 LiNO_3 ， 17.1 克 NaNO_3 ， 104.6