

# 尖晶石加入量、水泥种类对刚玉-尖晶石浇注料高温抗折强度的影响

张智慧<sup>1)</sup> 徐海森<sup>1)</sup> 阮国智<sup>1)</sup> 朱其良<sup>2)</sup> 韩海东<sup>3)</sup>

1) 山东科技大学 材料学院 山东青岛 266590

2) 浙江锦诚耐火材料有限公司 浙江长兴 313100

3) 潍坊华美精细技术陶瓷有限公司 山东潍坊 261200

**摘要:**以板状刚玉、烧结尖晶石、氧化铝微粉和铝酸钙水泥为主要原料制备了铝酸钙水泥结合刚玉-尖晶石浇注料,研究了镁铝尖晶石加入量(质量分数分别为4%、7%、9%、11%、13%和15%)、铝酸钙水泥的类型(CA-270、CA-25R、CA-14M和Secar 71)对刚玉-尖晶石浇注料高温抗折强度的影响。结果表明:刚玉-尖晶石浇注料具有良好的高温抗折强度,试样的高温抗折强度受 $CA_6$ 高温结合相生成量、 $Al_2O_3$ 固溶尖晶石的作用和原料带入的杂质高温下产生玻璃相共同作用的影响。在1500~1600℃范围内试样的高温抗折强度随着温度的升高而降低;在相同温度条件下,试样的高温抗折强度在尖晶石加入量为15%(w)时表现最好;不同种类水泥对试样高温抗折强度的影响主要表现为对高温结合物相 $CA_6$ 生成量的影响,同时水泥的细度和杂质含量对强度有明显影响,水泥越细,杂质越少,高温抗折强度越大。

**关键词:**镁铝尖晶石;铝酸钙水泥;刚玉-尖晶石浇注料;高温抗折强度

中图分类号:TQ175

文献标识码:A

文章编号:1001-1935(2013)06-0423-04

DOI: 10.3969/j.issn.1001-1935.2013.06.006

镁铝尖晶石是 $MgO-Al_2O_3$ 二元系中唯一的二元化合物,它与 $MgO$ 或 $Al_2O_3$ 能形成有限固溶体,具有熔点高、强度大、热膨胀率低、耐侵蚀等特点,是一种优良的耐火原料。由于刚玉浇注料具有高温性能好、强度高等性能,在钢包内衬等领域得到广泛的应用;但由于其弹性模量过大,造成其具有抗热震性较差、易剥落等缺点。而尖晶石引入刚玉浇注料后,可以显著提高刚玉浇注料的抗热震性和高温性能<sup>[1-3]</sup>,改善刚玉浇注料的应用性能。刚玉-尖晶石浇注料以其优异的高温性能被广泛用于耐火材料的各种关键部位,近年来世界各国学者对刚玉-尖晶石浇注料的性能进行了深入研究<sup>[4-6]</sup>。作为高温结构材料,刚玉-尖晶石浇注料在高温下使用时高温强度是其性能的关键所在。因此,在本工作中,研究镁铝尖晶石加入量、水泥种类对刚玉-尖晶石浇注料高温抗折强度的影响。

## 1 试验

### 1.1 原料

试验所用主要原料采用板状刚玉颗粒(T60)和细粉(T64)、镁铝尖晶石(AR78)细粉、氧化铝微粉CL370(沉降法测定 $d_{50}=2.9\mu m$ , $d_{90}=6.4\mu m$ )、铝酸钙水泥(有CA-270、CA-14M、Secar 71和CA-25R

四种水泥,其中前三种为70水泥,最后为80水泥)、添加剂(ADS3、ADW1)等。主要原料的理化性能见表1。

### 1.2 试样制备及性能检测

研究尖晶石加入量对试样高温抗折强度的影响时采用的试验配比如表2所示;再以A6为基础,其余不变,只改变其中的水泥种类,研究水泥种类对试样高温抗折强度的影响。按设计配方配料,加水搅拌均匀后,振动浇注成型为40mm×40mm×160mm的试样,自然养护24h后脱模,经110℃保温24h烘干。部分试样分别于1100和1600℃保温5h热处理,然后自然冷却至室温,按照相关标准测定烧后试样的常温抗折强度和常温耐压强度,并用D/max2500Pc型X射线粉末衍射仪分析1600℃保温5h烧后试样的物相组成;部分烘干后试样分别经1500、1550和1600℃保温0.5h测定其高温抗折强度。

\* 国家自然科学基金项目(51202133);山东省中青年科学家科研奖励基金(BS2011CL030);山东省高等学校科技计划项目(J10LD21)。

张智慧:女,1977年生,博士,副教授。

E-mail: zhangref@163.com

收稿日期:2013-02-26

编辑:张子英

表 1 试验用主要原料的理化性能  
Table 1 Chemical compositions and physical properties of main starting materials

原料	化学组成( w ) / %						体积密度 / ( g · cm <sup>-3</sup> )	显气孔率 / %	吸水率 / %	粒度分析	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				φ( ≤45 μm ) / %	d <sub>50</sub> / μm
T60/T64	99.5			0.3	0.06	0.02	3.52	4.0	1.0		
AR78	76.2	22.5	0.25	0.15	0.13	0.20	3.20	2.6	0.8		
CL370	99.8	0.01	0.02	0.10	0.03	0.03					
CA-14M	71	0.30	28	0.21	0.18	0.16				82	13
CA-270	72	0.24	27	0.23	0.21	0.17				88	6
CA-25R	81	0.20	18	0.40	0.20	0.15				83	6
Secar 71	69	0.39	29	0.38	0.45	0.22				94	12

表 2 试样的配比  
Table 2 Formulations of specimens

试样编号	w / %								
	T60	T64	AR78		CL370	CA-14M	添加剂(外加)		水(外加)
	3 ~ 0.5 mm	≤45 μm	≤0.5 mm	≤45 μm			ADS3	ADWI	
A1	67	11	4	0	13	5	0.5	0.5	4.4
A2	67	8	4	3	13	5	0.5	0.5	4.4
A3	67	6	4	5	13	5	0.5	0.5	4.4
A4	67	4	4	7	13	5	0.5	0.5	4.4
A5	67	2	4	9	13	5	0.5	0.5	4.4
A6	67	0	4	11	13	5	0.5	0.5	4.4

## 2 结果与讨论

### 2.1 尖晶石加入量对浇注料常温性能的影响

图 1 示出了镁铝尖晶石加入量对 1 100 和 1 600 °C 热处理后试样常温抗折强度的影响,图 2 示出了不同镁铝尖晶石加入量的试样 1 600 °C 保温 5 h 处理后的物相组成。从图 1 可看出: 1 600 °C 热处理后试样的常温抗折强度明显高于 1 100 °C 热处理后的, 因为 1 100 °C 热处理后试样内部水泥产生的水化结合基本丧失, 且没有与周围的物质充分反应结合, 所以材料的强度较低。而在 1 600 °C 热处理后试样内部水泥中的 CaO 以 CA<sub>6</sub>( 见图 2 ) 的形式存在, 在材料内部形成完整的陶瓷结合。随着尖晶石加入量的增加, 热处理后试样的强度没有明显的变化。因为经高温处理后, 由于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固溶尖晶石中形成富铝尖晶石并伴随少量膨胀, 当尖晶石细粉的含量较少时, 这种膨胀会促进材料内部结合的紧密; 但随着加入量的增加,

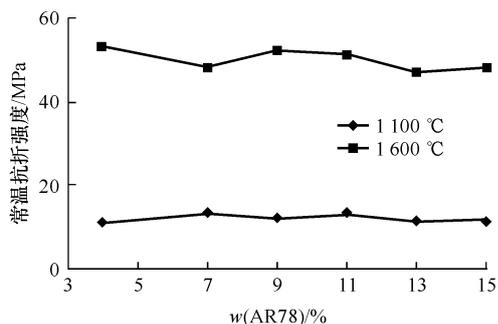


图 1 尖晶石加入量对浇注料烧后常温抗折强度的影响  
Fig. 1 Effect of MA addition on CMOR of fired specimens

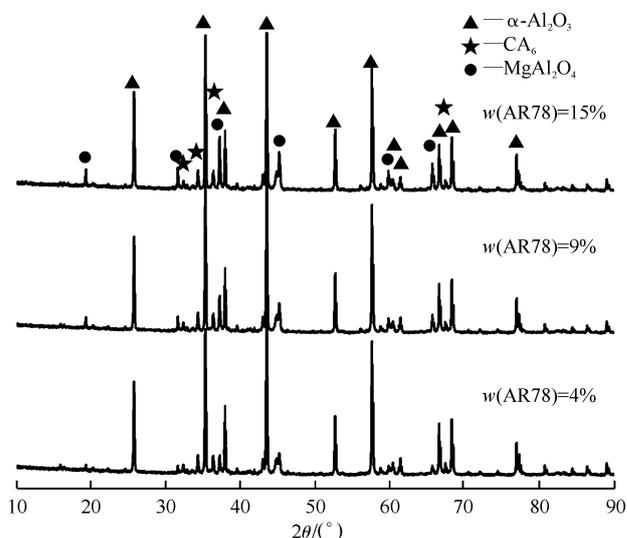


图 2 不同尖晶石加入量试样 1 600 °C 热处理后的 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD patterns of specimens with different MA additions fired at 1 600 °C

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固溶产生的膨胀量增加, 使组织结构劣化, 同时影响了 CA<sub>6</sub> 的形成, 弱化了试样的内部结合<sup>[7]</sup>。

### 2.2 尖晶石加入量对浇注料高温抗折强度的影响

图 3 示出了尖晶石加入量对试样高温抗折强度的影响。可以看出, 铝酸钙水泥结合的刚玉-尖晶石浇注料具有较高的高温抗折强度, 这主要是由于在高温下铝酸钙水泥与氧化铝反应生成 CA<sub>6</sub>( 如图 2 给出的 XRD 图谱所示), CA<sub>6</sub> 为高温物相, 材料内部的结合方式为直接结合。尖晶石加入量相同的试样随着温度升高, 高温抗折强度随之减少, 产生这种现象的原因主要有: 其一是原料带入的少量杂质产生了微量

的玻璃相 随着温度的升高玻璃相的生成量增加,黏度降低;其二是各种原料热膨胀性能不一致而使内部结构弱化,温度越高,由原料膨胀造成的弱化越大。随着尖晶石加入量的增加,试样的高温抗折强度在加入量为 15% (w) 时出现最大值,这主要是因为一方面尖晶石和刚玉间的固溶作用促进烧结,增强了基质结合作用,同时尖晶石的加入使基质高温下生成的  $CA_6$  晶体粒度减小,改善了基质间的结合状态,从而提高了浇注料的高温抗折强度<sup>[8]</sup>;但另一方面,尖晶石加入量的增加,原料热膨胀性能不一致而使内部结构弱化增加,同时会相应减少基质中  $Al_2O_3$  的量,不利于  $CA_6$  的生成,结合紧密性下降<sup>[9]</sup>。两个方面的共同作用造成了试样的高温抗折强度在图 3 中的变化趋势。

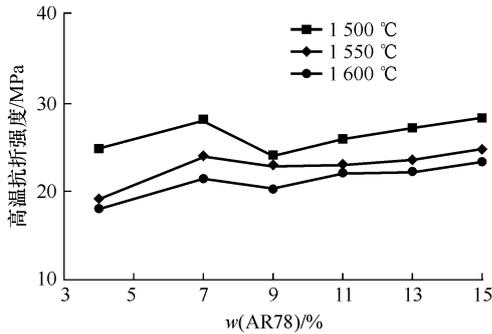


图 3 尖晶石加入量对浇注料高温抗折强度的影响  
Fig. 3 Effect of MA addition on HMOR of fired specimens

### 2.3 水泥种类对浇注料高温抗折强度的影响

采用尖晶石加入量 (w) 为 15% 的 A6 配比组成,在水泥加入量 (w) 均为 5% 的情况下,不同种类水泥结合的试样经 1 600 °C 热处理后的 XRD 图谱见图 4。

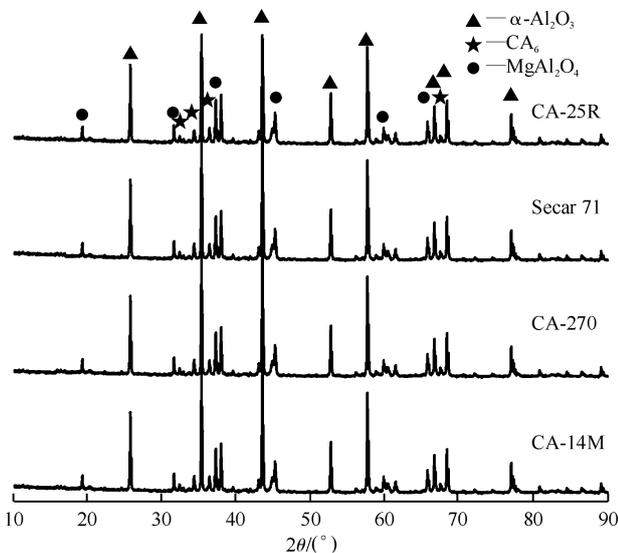


图 4 不同种类水泥结合试样 1 600 °C 热处理后的 XRD 图谱  
Fig. 4 XRD patterns of specimens bonded with different cements fired at 1 600 °C

由图 4 看出 80 水泥结合试样 1 600 °C 热处理后生成的  $CA_6$  物相量明显低于 70 水泥结合的,三种 70 水泥结合的试样中  $CA_6$  物相量没有明显差别,但 Secar 71 水泥结合试样高温烧成后生成的玻璃相含量要高于其他试样的。

图 5 示出了试样在 1 500、1 550 °C 下的高温抗折强度。由图 5 看出,在刚玉-尖晶石浇注料体系中,采用 70 水泥作为结合剂的试样的高温力学性能要优于 80 水泥结合的,这主要是由于 70 水泥中 CaO 含量高,在材料体系内部形成更多的  $CA_6$  高温结合相(见图 4)。在三种 70 水泥结合体系中,CA-270 结合的试样高温抗折强度最高,CA-14M 结合的次之,Secar 71 结合的最差,这主要是因为三种水泥中,CA-270 相比其他种类的水泥更细,在高温抗折试验过程中,由低温升至试验温度并保温 0.5 h,水泥粒度越细越容易与周围的活性  $Al_2O_3$  反应生成  $CA_6$ ,材料的高温强度也就越大;Secar 71 水泥虽然细度稍微优于 CA-14M 水泥,但其杂质含量高,在高温下产生更多的玻璃相,玻璃相在高温状态下对材料的高温强度有害,所以三种 70 水泥中其结合的试样高温抗折强度最差。

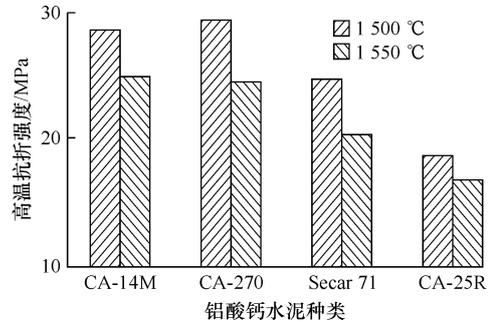


图 5 不同种类水泥对浇注料高温抗折强度的影响  
Fig. 5 Effect of cement variety on HMOR of fired specimens

### 3 结论

- (1) 铝酸钙水泥结合刚玉-尖晶石浇注料具有良好的高温抗折强度。
- (2) 刚玉-尖晶石浇注料的高温抗折强度受  $CA_6$  高温结合相生成、氧化铝固溶尖晶石作用和原料带入杂质产生玻璃相的共同作用影响。材料的高温抗折强度变化趋势不明显,在尖晶石加入量 (w) 在 4% ~ 21% 范围内具有大于 20 MPa 的高温抗折强度。
- (3) 水泥的种类对刚玉-尖晶石浇注料高温抗折强度的影响受  $CA_6$  生成量的影响,相同水泥加入量的 70 水泥要优于 80 水泥,水泥的细度和杂质含量对强度有明显影响,细度越细,杂质越少,高温抗折强度越大。

## 参考文献

- [1] Sako E Y ,Braulio M A L ,Pandolfelli V C. The corrosion and micro-structure relationship for cement-bonded spinel refractory castables [J]. *Ceram Int* 2012 38(3):2177-2185.
- [2] 李洪波,张建超,刘雷,等. 尖晶石加入量对刚玉-尖晶石浇注料性能的影响[J]. *耐火材料* 2010 44(4):298-301.
- [3] Otroj S ,Daghighi A. Microstructure and phase evolution of alumina-spinel self-flowing refractory castables containing nano-alumina particles [J]. *Ceram Int* 2011 37(3):1003-1009.
- [4] 方说明,李楠,娜文. 尖晶石性质对刚玉-尖晶石不烧砖抗渣性的影响[J]. *耐火材料* 2011 45(1):14-17.
- [5] 任俊辉,任耘,张军战,等. 尖晶石对刚玉-尖晶石浇注料性能的影响[J]. *硅酸盐通报* 2009 26(1):90-93.
- [6] Ko Y C ,Chan C F. Effect of spinel content on hot strength of alumina-spinel castables in the temperature range 1 000 - 1 500 °C [J]. *J Eur Ceram Soc* 1999 19(15):2633-2639.
- [7] 贾全利,叶方保,钟香崇. 纯铝酸钙水泥对刚玉尖晶石浇注料性能的影响[J]. *硅酸盐通报* 2008 27(6):1104-1108.
- [8] Sako E Y ,Braulio M A L ,Zinngrebe E *et al.* In-depth microstructural evolution analyses of cement-bonded spinel refractory castables: novel insights regarding spinel and CA<sub>6</sub> formation [J]. *J Am Ceram Soc* 2012 95(5):1732-1740.
- [9] Ko Y ,Lay J. Thermal expansion characteristics of alumina-magnesia and alumina-spinel castables in the temperature range 800 - 1 650 °C [J]. *J Am Ceram Soc* 2000 83(11):2872-2874.

Effects of spinel addition and cement variety on hot modulus of rupture of corundum-spinel castables/  
Zhang Zhihui ,Xu Haisen ,Ruan Guozhi ,Zhu Qiliang ,Han Haidong//*Naihuo Cailiao*. -2013 47(6):423

Abstract: Calcium aluminate cement bonded corundum-spinel castables were prepared using tabular corundum ,sintered spinel ,alumina micropowder and calcium aluminate cement as main starting materials. Effects of spinel addition (4% ,7% ,9% ,11% ,13% ,and 15% ,in mass ,the same hereinafter) and cement variety (CA-270 ,CA-25R ,CA-14M ,and Secar 71) on hot modulus of rupture (HMOR) of corundum-spinel castables were investigated. The results show that the prepared corundum-spinel castables have high hot modulus of rupture; the HMOR is influenced by three factors: CA<sub>6</sub> phase generation amount at high temperatures ,solid solution between alumina and spinel ,and the glass phase formed at high temperatures from the impurities introduced by starting materials; at 1 500 - 1 600 °C ,the HMOR decreases with temperature rising; and at the same temperature ,the HMOR is the highest when spinel addition is 15%; the effect of cement variety on HMOR of corundum-spinel castables is mainly caused by the CA<sub>6</sub> generation amount; meanwhile ,the fineness and impurity content have obvious influence on strength; the finer the cement ,the fewer the impurity ,and the higher the HMOR of corundum-spinel castable specimens.

Key words: magnesium aluminate spinel; corundum-spinel castables; hot modulus of rupture; calcium aluminate cement

First author's address: College of Materials Science and Engineering ,Shandong University of Science and Technology ,Qingdao 266590 ,Shandong ,China

## 《河南冶金》杂志 2014 年征订启事

《河南冶金》于 1993 年创刊 ,是冶金行业的综合性科技期刊 ,刊登冶金工业方面的综述评论、试验研究、问题探讨、技术创新、新工艺、新设备、新技术应用等技术论文 ,同时也报道有关学术动态、冶金技术信息以及省内外冶金行业的科技成果和管理经验。为冶金行业的决策、规划、设计、科研、生产、使用和教学服务。读者对象为冶金行业从事管理、研发、生产、使用、销售、教学等工作的工程技术人员及教师、学生。期刊主要发往全国冶金企事业单位、科研院所、大专院校、政府有关部门和信息单位。

《河南冶金》杂志是经国家批准、国内外公开发行的冶金科技期刊 ,由河南省金属学会、安阳钢铁集团有限责任公司联合

主办 国际标准连续出版物号:ISSN1006-3129 国内统一连续出版物号:CN41-1199/TF ,双月刊 ,国际开本(A4)。每册定价 10.00 元 全年定价 72.00 元(含邮资费)。欢迎单位和个人订阅。

本刊辟有广告业务 ,愿竭诚为您提供服务。

联系电话:0372-3121484

传 真:0372-3120177

邮 箱:hnyjbjb@163.com

通信地址:河南省安阳市殷都区梅元庄 安阳钢铁集团有限责任公司 《河南冶金》编辑部

邮政编码:455004

欢迎订阅 欢迎赐稿 欢迎刊登广告