

表 1(b)普通浇注料 T 78/90SF 和 204 SFL 的配比

浇注料	204 SFL	T 78/90 SF
板状氧化铝/%	78	60
尖晶石/%	-	25
活性 Al ₂ O ₃ /% ₃	17	10
水泥/%	5	5
加水量/%	4.0	5.8

2 原料和浇注料

试验所用的全部原料见表 2 (a) ~表 2 (d)。骨料采用了 2 种具有不同化学性质和形状的原料:

- 1) 球形颗粒: 板状刚玉 T 60 CDS、尖晶石 AR 90 CDS(18~22 mm);
- 2) 不规则形状的颗粒: T-60(1/2~1/4 inch)、AR 90(6~12 mm)。

粉料 (<1 mm) 包括新开发的 AFL 氧化铝、CA-270 水泥、氧化铝基结合剂 Alphabond 300 以及分散性氧化铝 ADS1、ADS3 和 ADW1。

表 2 (a) 试验用板状刚玉和尖晶石原料的性能

种类	T-60 CDS	AR 90 CDS	T-60 1/2~1/4 inch	AR 9 6~12 mm	
化学分析结果/%	w(Al ₂ O ₃)	≥99.4	≥88.0	≥99.3	≥88.0
	w(MgO)	-	9~10	-	9~10
	w(Na ₂ O)	<0.4	<0.2	<0.4	<0.2
	w(Fe ₂ O ₃)	<0.05	<0.1	<0.05	<0.1
	w(CaO)	0.08	<0.25	<0.08	<0.25
矿物组成/%	α - Al ₂ O ₃	xxx	x	xxx	x
	尖晶石	-	xxx	-	xxx
粒度分布/%	12~22 mm	>90	>90	<5	<5
	4~12 mm	<10	<10	>95	>95

表 2 (b) 新开发的 AFL 氧化铝的性能

种类	AFL-1	AFL-2	AFL-13	AFL15-	
化学分析结果/%	w(Na ₂ O)	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
	w(Fe ₂ O ₃)	<0.05	<0.07	<0.05	0.07
	w(SiO ₂)	<0.12	<0.12	<0.12	<0.5
	w(MgO)	10~12	13~15	<0.1	14~16
	w(CaO)	<0.3	<0.3	<0.08	<0.3
矿物组成/%	α - Al ₂ O ₃	xxx	xxx	xxx	xxx
	尖晶石	xxx	xxx	-	xx
	方镁石	-	-	-	xx
粒度分布/% (<0.250 mm)	55~60	70~75	80~85	70~75	
比表面积/ (m ² · g ⁻¹)	1.2~2.0	1.5~2.5	1.2~2.0	1.2~2.0	

表 2 (c) 分散性氧化铝的性能

种类	ADS 1	ADS 3	ADW 1
w(Al ₂ O ₃)	80	78	80
w(Na ₂ O)	0.15	0.15	0.15
w(B ₂ O ₃)	0.8	2.5~3	0.03
w(CaO)	1.6	2.0	1.6
LOI(1050 °C)	17	19	17

表 2 (d) 水泥和氧化铝结合剂的性能

结合剂名称	水泥 CA-270	Alphabond 300
w(Al ₂ O ₃)	72~74	90
w(CaO)	25~27	<0.1
w(Fe ₂ O ₃)	0.1	n.d.
w(MgO)	0.09	n.d.
w(Na ₂ O)	0.16	<0.4
SiO ₂	0.14	<0.2
LOI(1050 °C)	<0.3	9

3 物理性能

采用新方法制备的试样的物理性能见表 3 (a) 和表 3(b), 并与具有常规粒度分布, 采用自流工艺制备

的板状刚玉质和板状刚玉-尖晶石质低水泥浇注料进行了比较。试样的制备方法和试验方法参照 E DIN EN 1402-3、E DIN EN 1402-5 和 E DIN EN 1402-6（见表 3(c)）。在判定强度（尤其是热态强度）测试结果时，必须考虑到，相对于 >12.5 mm 的骨料尺寸而言，试样尺寸较小。

表 3 (a) 采用粗粒板状氧化铝骨料 (12.5 mm、4.5~12 mm) 的新型浇注料的性能

浇注料	T-60 CDS 1(7)	T-60 CDS 1(12)	T-60 CDS 2(7)	T-60 1/2~1/4 2(7)	T-60 CDS 15(7)	T-60 CDS 13(7)	T-60 CDS 13(12)	204-SFL (传统的)
水泥含量/%	3	5	3	3	3	3	5	5
加水量/%	3.6	3.6	3.8	4.6	3.8	3.4	3.4	4.00
体积密度/ (g·cm ⁻³)	110 °C 预处理	3.19	3.11	3.10	3.13	3.14	3.19	3.23
	1500 °C 预处理	3.06	3.10	3.06	3.04	2.98	3.14	3.17
	1650 °C 预处理	3.11	3.07	3.10	3.09	3.11	3.17	3.24
显气孔率/%	110 °C 预处理	11.3	12.8	13.1	13.4	12.0	12.2	17.2
	1500 °C 预处理	16.0	14.8	14.8	17.2	18.2	15.1	14.8
	1650 °C 预处理	14.1	15.4	15.1	15.4	14.7	14.6	15.4
常温抗折强度/ (N·mm ⁻²)	110 °C 预处理	3.6	5.5	4.3	4.2	2.5	4.7	6.7
	1000 °C 预处理	2.1	2.2	1.4	3.1	2.6	1.0	2.1
	1500 °C 预处理	14.2	13.4	17.6	22.9	13.1	18.6	10.1
	1650 °C 预处理	18.1	21.5	17.2	15.5	19.8	24.3	16.1
高温抗折强度/ (N·mm ⁻²)	1500 °C 预处理	8.9	7.9	6.0	9.6	1.2	3.2	8.0
常温耐压强度/ (N·mm ⁻²)	110 °C 预处理	70.3	80.9	52.7	60.4	47.0	52.5	75.7
	1000 °C 预处理	53.1	89.2	50.6	46.4	62.8	53.7	80.6
	1500 °C 预处理	168.3	188.0	150.5	152.9	107.5	166.9	182.1
	1650 °C 预处理	177.1	196.2	123.4	129.6	153.8	154.0	214.7
永久线变化率/%	110 °C 预处理	0	0	0	-0.09	0	-0.04	0
	1500 °C 预处理	0	-0.08	-0.09	-0.09	-0.09	-0.04	-0.26
	1650 °C 预处理	-0.15	-0.09	-0.25	-0.3	-0.13	-0.48	0

表 3 (b) 采用粗粒 AR 90 尖晶石骨料 (12.5 mm resp.4.5~12 mm) 的新型浇注料的性能

浇注料	AR90 CDS 1(7)	AR90 CDS 1(12)	AR90 CDS 2(7)	AR90 6~12 2(7)	AR90 CDS 15(7)	T 78/90 SF
水泥含量/%	3	5	3	3	3	5
加水量/%	3.60	3.60	3.80	4.60	3.80	5.80
体积密度/(g·cm ⁻³)	110 °C 预处理	3.10	3.06	3.02	3.04	3.05
	1500 °C 预处理	3.07	3.02	2.96	2.96	2.98
	1650 °C 预处理	3.07	3.04	2.98	3.00	3.01
显气孔率/%	110 °C 预处理	12.1	13.3	14.1	13.1	13.3
	1500 °C 预处理	16.5	17.5	19.0	18.4	18.5
	1650 °C 预处理	16.0	16.4	18.0	17.3	17.2
常温抗折强度/(N·mm ⁻²)	110 °C 预处理	3.7	2.4	4.3	3.9	1.5
	1000 °C 预处理	1.5	2.7	1.4	2.3	2.4
	1500 °C 预处理	13.8	13.8	17.6	14.6	12.2
	1650 °C 预处理	19.8	21.2	17.2	20.5	12.4
高温抗折强度/(N·mm ⁻²)	1500 °C 预处理	6.2	9.9	6.0	5.8	1.1
常温耐压强度/(N·mm ⁻²)	110 °C 预处理	64.9	79.0	52.7	56.8	4.8
	1000 °C 预处理	55.5	69.0	50.6	48.1	59
	1500 °C 预处理	169.9	181.7	150.5	145	136
	1650 °C 预处理	155.8	188.0	123.4	123.6	136.5
永久线变化率/%	110 °C 预处理	-0.04	0	0	-0.04	0
	1500 °C 预处理	0.13	+0.3	+0.09	0	+0.2
	1650 °C 预处理	-0.04	0	0	-0.04	0

表 3 (c) 试样、预处理温度和试验方法

试样尺寸	预处理条件	测定项目	测定方法
230 mm×64 mm×54 mm	110°C 24h 1000°C 5h 1500°C 5h 1650°C 5h	永久先变化率、常温抗折强度、 常温耐压强度、体积密度、显气孔率	E DIN EN 1402-5、 E DIN EN 1402-6
115 mm×64 mm×54 mm	1500°C 5h	抗热震性 (950°C, 空气淬冷)	E DIN ENV 993-11
25 mm×25 mm×150 mm	1500°C 5h	高温抗折强度 (从 230mm×114mm×64mm 试样上切取)	E DIN EN 993-7
12 块; 高 229 mm, 厚 38 mm, 宽 63.5/93 mm	1000°C 5h	抗侵蚀性 (试验 1 和试验 3, 感应炉, 1650°C 3h, 3×0.5 kg 渣)	内部方法
8 块; 高 270 mm, 厚 258 mm, 宽 75/55 mm	1000°C 5h	感应炉抗侵蚀性 (试验 2, 10 000 Hz 感应炉, 1650°C 3h, 15 kg 钢, 2×1.0 kg 渣)	内部方法

3.1 永久线变化

采用了粗粒骨料的新研制浇注料即使在 1650 °C 煅烧后也只有 <0.2% 的永久线收缩率。这可归因于高比例的粗原料形成了由致密的、高耐火性的板状刚玉或 AR 90 尖晶石构成的骨架。具有常规粒度分布的同等密度的浇注料在 1650 °C 煅烧后的永久线收缩率达到 0.6%。

3.2 体积密度、显气孔率和气孔孔径分布

110 °C、1500 °C 和 1650 °C 处理后试样的显气孔率见图 1(a) 和图 1 (b)。含粗粒骨料的新研制浇注料的显气孔率都很低，有些与已知的致密自流浇注料的相当，有些甚至更低。从浇注料中选择出的一小部分 (<1 mm 的孔径分布见图例 2，这是相对于浇注料 (12.5 mm 的骨料占 60%，<1 mm 的基质料占 40% 的体积计算的)。即使在 1500 °C 煅烧后，基质部分的气孔孔径仍然 <3 μm。含粗粒骨料的浇注料的气孔孔径分布不能采用压汞法测量，因为试样尺寸相对于其临界粒度来说太小。浇注料整体的显气孔率比基质部分的显气孔率大约高 3%~5%，这是由于粗粒骨料中存在 2%~4% 的开口气孔，并且粗粒骨料与基质之间存在少量的微裂纹。

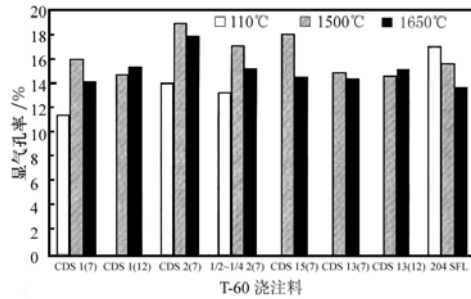


图 1 (a) 含粗粒板状刚玉 T-60 的试样在 110 °C、1500 °C、1650 °C 处理后的显气孔率

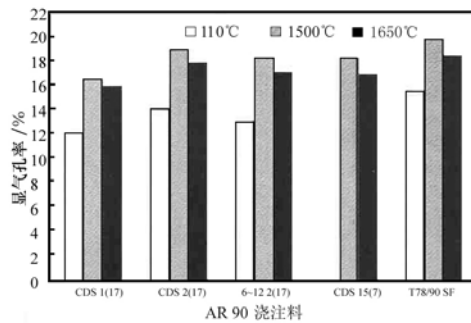


图 1 (b) 含粗粒尖晶石 AR 90 的试样在 110 °C、1500 °C、1650 °C 处理后的显气孔率

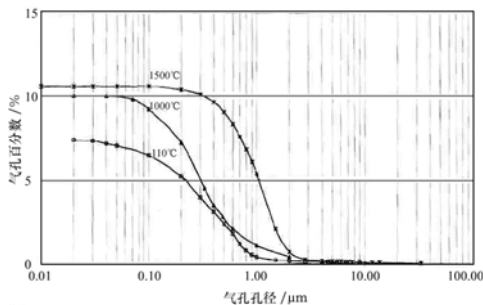


图 2 不同温度处理后试样的一小部分 (<1 mm) 的气孔孔径分布 (例)

3.3 常温抗折强度和常温耐压强度

浇注料的常温抗折强度和常温耐压强度随热处理温度的变化见图 3 (a)、图 3 (b)、图 4 (a) 和图 4 (b)。

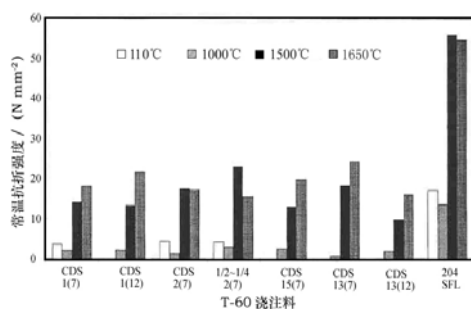


图 3 (a) 含粗粒板状刚玉 T-60 的试样干燥和烧后的常温抗折强度

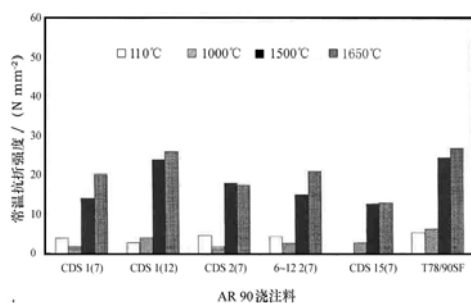


图 3 (b) 含粗粒尖晶石 AR 90 的试样干燥和烧后的常温抗折强度

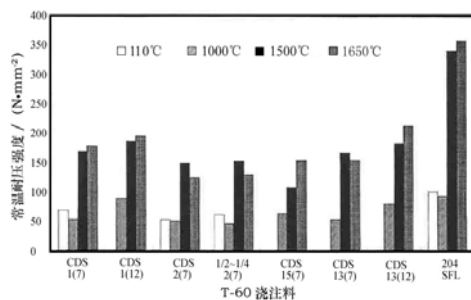


图 4 (a) 含粗粒板状刚玉 T-60 的试样干燥和烧后的常温耐压强度

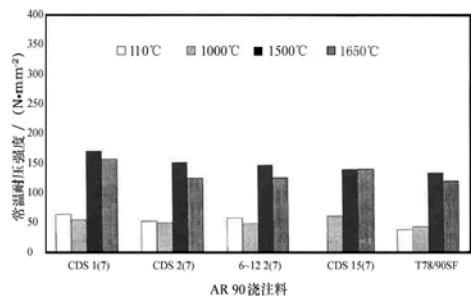


图 4 (b) 含粗粒尖晶石 AR 90 的试样干燥和烧后的常温耐压强度

常温抗折强度表征的是骨料和基质之间的结合情况。试验浇注料的常温抗折强度（尤其在 $<1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处理后的）一般比采用常规粒度分布的具有同等密度的浇注料的低，但与普通浇注料的相当。试验浇注料的常温耐压强度高是因为粗粒骨料的强度高，这些粗粒骨料之间互相支撑。

3.4 高温抗折强度

在 $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 预先处理过的尺寸为 $250\text{ mm}\times 114\text{ mm}\times 65\text{ mm}$ 试验砖上切取的尺寸为 $25\text{ mm}\times 25\text{ mm}\times 150\text{ mm}$ 的样块在 $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温抗折强度见图 5，其值在 $6\text{--}8\text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ 范围内，没有同等密度的普通浇注料的高。虽然试样尺寸与其最大颗粒尺寸之间不成比例，但是试验结果具有可重复性。令人感兴趣的是，

我们注意到浇注料 T-60 CDS 15(7)和 AR 90 CDS 15(7)的高温抗折强度只有大约 $1 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ ，而这种形成原位尖晶石的浇注料中含有少量（0.2%）的 SiO_2 。这一发现再次证实 SiO_2 对低水泥结合的板状刚玉和板状刚玉-尖晶石质浇注料的热态强度具有不利的影响^[2]。

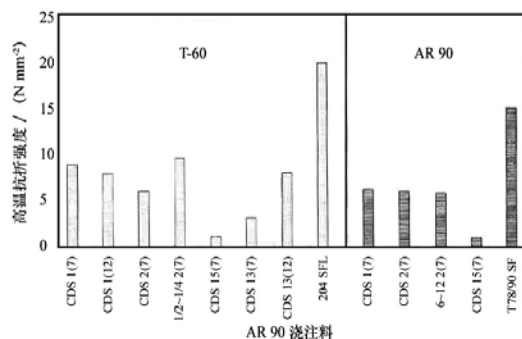


图 5 1500 °C 预处理 5 h 后浇注料在 1500 °C 的高温抗折强度

3.5 载荷下的耐火性

试样在载荷下的膨胀率-温度曲线见图 6 (a) 和图 6 (b)。其中，有 8 个试样是从 1000 °C 处理后样品中钻取的，有 2 个试样是在 1500 °C 处理过的。1000 °C 预处理后试样的膨胀率-温度曲线给出了材料在首次加热到某温度时所发生的变化。T-60 骨料大约从 1200 °C 开始发生烧结，当温度达到 1400 °C 时，由于形成 CA_6 而或多或少地发生二次膨胀。没有掺加尖晶石的试验浇注料 T-60 CDS 13(12)发生了相当强的二次膨胀。含有原位尖晶石及 0.2% 的 SiO_2 微粉的浇注料 AR 90 CDS 15(7)和 T-60 CDS 15(7)在大约 1400 °C 处产生了显著的收缩。

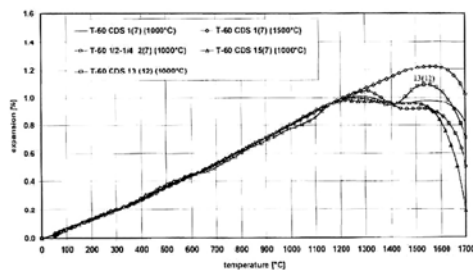


图 6 (a) 粗粒板状氧化铝 T-60 基浇注料在载荷下的膨胀率-温度曲线

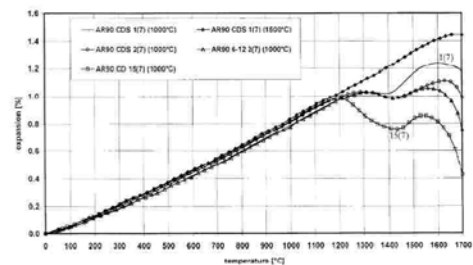


图 6 (b) 粗粒尖晶石 AR 90 基浇注料在载荷下的膨胀率-温度曲线

1500 °C 预烧后的两类不含 SiO_2 微粉的浇注料的膨胀率-温度曲线显示，它们没有发生进一步的反应。（在高温下）充分反应和烧结过的材料在温度高达 1700 °C 时仍然具有极高的载荷下的耐火性，尤其是含有 AR 90 骨料的浇注料。

3.6 抗热震性

采用空气淬冷法进行抗热震性试验。浇注料在 1500 °C 预烧 5 h，以测试处在致密烧结阶段的试样在热应力下的行为。表 4 的试验结果仅能显示新型浇注料的抗热震趋势。含有 $>4.5 \text{ mm}$ 的粗粒骨料和 $<1 \text{ mm}$

的适当基质相的新型浇注料的抗热震性显著增强，能够满足用户提出的“空气淬冷循环次数>25次”的要求。今后必须做进一步的研究，以了解裂纹的扩展并探索评价浇注料抗热震性的更好方法，

表 4 选择的试样（114mm×64mm×54mm，1500℃预处理 5h）的抗热震性（执行 DIN EN 993-11 标准，空气淬冷）

浇注料	热震循环次数
T-60 CDS 1(12)	>25 ¹⁾
T-60 1/2~1/4 2(7)	>25 ¹⁾
对比样：板状刚玉浇注料 204 SFL（普通）	2~4 ²⁾
AR 90 CDS 1(7)	>25 ¹⁾
AR 90 CDS 2(7)	>25 ¹⁾
AR 90 6~12 2(7)	>25 ¹⁾
对比样：板状刚玉-尖晶石浇注料 214 SFL（普通）	2~4 ²⁾

- 1)出现明显裂纹;
- 2)因 1~2 条贯穿裂纹而损坏。

3.7 抗侵蚀性

在感应炉中对不同浇注料进行了 3 组抗侵蚀性试验。试验用渣为高铁高碱度（CaO: SiO₂=6）渣；试验温度为 1650℃；试验时间分别为 3h（试验 1）、3h（试验 2）和 2h（试验 3）。试验结果见表 5。

表 5 在 1650℃ 侵蚀后渣线部位的平均侵蚀深度

试样	试验 1	试验 2	试验 3
AR 90 6~12 mm 2(7)	14	-	-
AR 90 CDS 2(7)	12	-	-
T 78/90 SF	34	-	-
AR 90 CDS 1(7)	12	13	9
AR 90 CDS 1(12)	-	16	10
AR 90 CDS 15(7)	-	14	-
MgO-C 砖	-	10	-
AR 90 CDS 13(12)	-	-	18
T-60 CDS 13(12)	-	-	26

试验 1 的结果（见图 7(a)和图 7(b)）表明，与普通的自流浇注料 T 78/90 SF 相比，尖晶石 AR 90 CDS 基浇注料均表现出出色的抗渣侵蚀性，实际上溶渣没有渗透到骨料和基质中。参考渣线部位的侵蚀深度可以看出，新研制浇注料的抗渣侵蚀性比普通自流浇注料 T 78/90SF 的好大约 2.4 倍。本试验用渣含有 2%的 CaF₂。

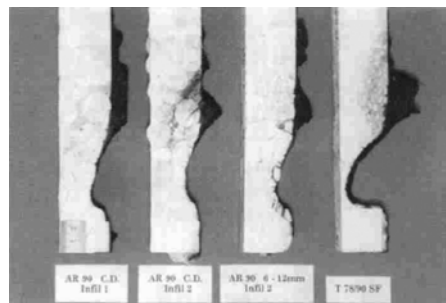


图 7 (a) AR 90 CDS 尖晶石基浇注料和含尖晶石的普通自流浇注料（T 78/90 SF）在 1650℃ 3h 条件下对碱性渣的感应炉抗渣试验的情况（试验 1）

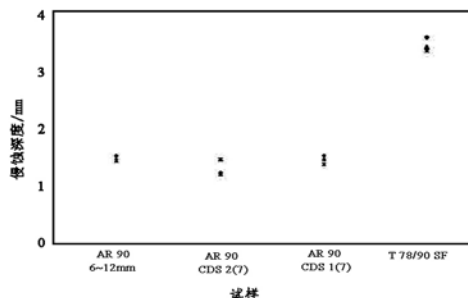


图 7 (b) AR 90 CDS 尖晶石基浇注料和含尖晶石的普通自流浇注料（T 78/90 SF）在渣线部位的侵蚀深度（试验 1）

试验 2 比较了不同的 AR 90 CDS 基浇注料（1500 °C 预烧）与含有 10% 石墨的钢包渣线用 MgO-C 砖的抗渣侵蚀性，结果见图 8。同试验 1 一样，试验 2 采用的也是具有强侵蚀性的高碱度渣，但是试验 2 用渣中含有更高含量的 CaF₂。结果发现，新型浇注料的抗渣侵蚀性与试验用 MgO-C 砖的接近。近年来，对具有不同化学组成的普通粒度的各种板状刚玉质和板状刚玉-尖晶石质浇注料与 MgO-C 砖进行了（许多）对比侵蚀试验^[13]，必须看到，到目前为止，这些浇注料的抗碱性渣侵蚀性能还没有发现有与 MgO-C 砖接近的。

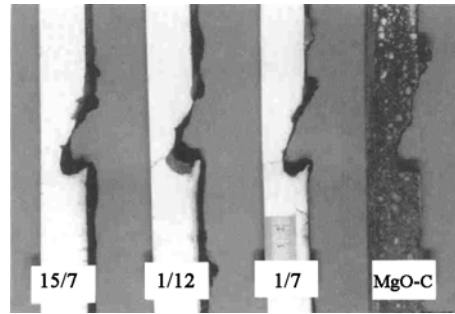


图 8 AR 90 CDS 尖晶石基浇注料（1500 °C 预处理）和 MgO-C 砖（含 10% 石墨）在 1650 °C 3 h 条件下对含 10% 的 CaF₂ 的高碱性渣的感应炉抗渣试验的情况（试验 2）

试验 3（结果见图 9）采用的是具有相同碱度的渣，但渣中不含 CaF₂，并且侵蚀试验只进行了 2 h。基质和粗颗粒部分含有尖晶石且 CaO 含量最低的 AR 90 CDS 浇注料表现出最低的侵蚀速度（AR 90 CDS 1（7）），而具有相似的粗颗粒和基质但 CaO 含量较多的 AR 90 CDS 1（12）浇注料则具有稍高的侵蚀速度（10.3 mm）。仅以 AR 90 为骨料而细粉中不含尖晶石的浇注料 AR 90 CDS 13（12）的侵蚀深度从 10 mm 增加到了 18 mm。若以 T-60 CDS 取代骨料部分的尖晶石 AR 90 CDS，则浇注料的侵蚀深度从 17.9 mm 进一步增加到 26.3 mm（T-60 CDS 13（12））。

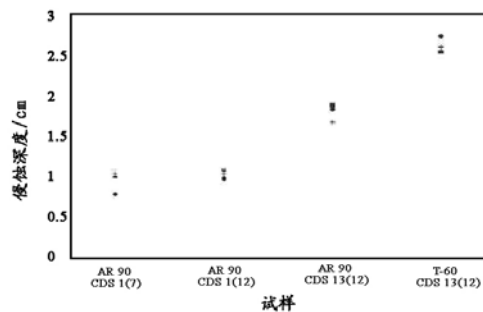


图 9 新研制的浇注料（1500 °C 预处理）在 1650 °C 2 h 条件下对不含 CaF₂ 的高碱性渣的感应炉抗渣试验的情况（试验 3）

虽然 3 组抗渣试验采用了不同的感应炉试验（条件）和不同的试验渣，但它们的试验结果却非常一致（见表 5）。以 AR 90 作骨料（>12 mm），细粉中含有尖晶石，并且 CaO 含量低的浇注料，似乎具有最低的侵蚀速率（与 MgO-C 砖的接近）。增加水泥加入量，降低尖晶石骨料的粒度，或者以刚玉取代尖晶石，则浇注料的侵蚀速率明显增大。为了证实含有粗骨料的新研制浇注料的突出的抗渣侵蚀性，以不同的渣对新研制的浇注料和 MgO-C 砖进行了进一步的抗侵蚀性试验。

3.8 浇注料的干燥

为了研究新研制的粗粒浇注料的干燥行为，进行了下面的试验：将浇注料浇注成 40 mm×40 mm×40 mm 的试样，热电偶端部处于试样中心位置，在室温下干燥 24 h 后，用一根与天平相连的线将试样悬挂于电炉内，以 1 °C·min⁻¹ 的升温速度（这是同样厚度的浇注料衬的适宜干燥速度）对电炉升温，连续测量试样的质量损失。新型浇注料 T-60 CDS 15（7）和 T-60 CDS 15（7）+0.5%Al 粉与具有普通粒度分布的普

通密度的自流浇注料的对比情况见图 10。可以看出：含有较高比例的粗骨料的新研制浇注料中的物理结合水更容易被加热除去；Al 粉的加入确实进一步提高了干燥速度。这意味着，尽管具有大体相似的较低的开口气孔率，但与普通浇注料相比，新型浇注料可以进行更安全的干燥。

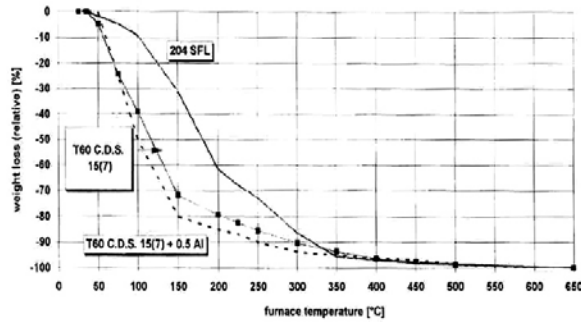


图 10 不同浇注料在加热 ($1^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) 干燥过程中的质量变化曲线

4 结论

试验结果清楚地表明，新的生产工艺比普通浇注料生产工艺具有几个主要的优点，尤其在抗渣侵蚀性、抗热震性和干燥速度方面的提高更明显。同时，低成本原料的使用满足了以低价格使用高性能的板状刚玉质和板状刚玉-尖晶石质浇注料的需求。这是对低成本的原料加工工艺和更高效的施工方法的需求所直接导致的结果。优良的抗碱性渣侵蚀性使钢包衬成为能够从这种新方法中获益的理想的使用场合。开发的这种有前途的新工艺下一步遇到的挑战就是耐火材料生产者应用他们的知识和经验来证明和宣传其潜在的应用机会。