

SiO₂和尖晶石对高铝低水泥浇注料高温性能的影响

KRIECHBAUM.G.W.;GNAUCK.V.—Alcoa Industrial Chemicals, Bad Homburg
ROUTSCHKA.G.—DIFK Deutsches Institute für Feuerfest und Keramik GmbH, Bonn

摘要

本文讨论了选择不同物质对改善低水泥振动或板状刚玉自流浇注料的高温强度的影响。主要检测含 1.5%CaO 的浇注料。采用了一种含 70%Al₂O₃ 的水泥。同样的,也检测了一种新型的含 95%Al₂O₃ 的水泥。本文研究了硅微粉(0.2-2%)和尖晶石添加剂对气孔、低温和高温强度、荷重软化和抗热震性能的影响。当硅含量为 2%时,热强度和荷重软化温度稳步降低。加入的尖晶石则显著地提高了热强度。作为水泥结合的一种代替物,本文对氧化铝结合体系做出了评价。只有纯水泥结合板状刚玉尖晶石浇注料表现出了较高的热强度,其受热温度高达 1650℃。

1 概述

Al₂O₃-SiO₂-CaO 体系中存在的低熔相使得减少水泥加入量成为最近 25 年来提高浇注料热性能的关键的技术趋势。当采用含硅原料(例如矾土、红柱石、粘土和莫来石)时,研发 LCC, ULCC 和 NCC 是企图减少在较低温度(1300℃-1400℃)液相生成量的合理步骤。

令人吃惊的是,当采用几乎不含硅的合成氧化铝原料,例如板状刚玉或者白刚玉,得出了类似的结果。可以把在合成 Al₂O₃ 浇注料中使用硅微粉作为流动增强剂的做法,看作是一种有意不让 Al₂O₃-CaO 体系发挥出其全部优点的决定。到近期为止^[1-3],为了使加入的硅微粉对水泥结合浇注料的热强度的负面影响降到最低,人们做了大量的工作。毋庸置疑,降低水泥含量是提高含硅原料的热性能最有效的方法。如果对纯氧化铝原料采用同样的方法,当水泥含量已经非常低时,尤其是考虑到用户面临着严峻的浇注稠度问题和较低的生坯强度,这一问题十分关键。

本文研究了不同的材料对于提高水泥结合板状刚玉浇注料的热性能的影响。主要采用的是含 1.5%CaO 的浇注料。所选择的 CaO 含量确保了适当的浇注稠度和足够的生坯强度。基质的成分中除去了在 1800℃ 以下熔融的相^[4-6]。采用了含 70%Al₂O₃(CA-14M)的水泥和新型的含 95%Al₂O₃ 的水泥(XAC-95)。

对振动和自流浇注料均进行了试验。研究了加入硅微粉(在 0.2%—2%之间)、MA 尖晶石和浇注用水对气孔、低温和高温强度、荷重软化和抗热震性能的影响。本文对作为水泥结合代替物的一种新型的纯氧化铝质结合剂体系(Alphabond)做了评价。

2 原料与浇注料

研究了板状刚玉质低水泥浇注料的 30 多种组分。

使用的原料见表 1,表 2 所示为所选浇注料的成分。对于两种含 5%水泥的基本组分,通过改变硅微粉、尖晶石和其它结合系统,一种适合振动浇注料,一种适合自流浇注料,一种以新型 95%氧化铝水泥(XAC-95)为基础,另一种以纯氧化铝结合(Alphabond)为基础。

两种混合物的化学成分和颗粒尺寸分布见表 3 和图 1。

表 1 使用原料的化学成分

%	板状刚玉 T 60	尖晶石 AR 90	尖晶石 AR 90	活性氧化铝 CL 370 C	活性氧化铝 CL 3000 SG	Alphabond 100	70%氧化铝水泥 CA-14M	95%氧化铝水泥 XAC-95
Al ₂ O ₃	99.4	89-90	76-77	99.8	99.8	90	72.7	94-95
N ₂ O	0.36	<0.17	<0.15	0.06	0.08	0.5	0.19	0.4-0.5
CaO	0.05	<0.25	<0.3	0.02	0.02	<0.1	26.5	4.7-5.0
MgO	<0.10	9-10	22-23	0.02	<0.12	n.d.	0.09	0.04
SiO ₂	0.02	<0.05	<0.06	0.02	0.02	0.2	0.2	0.05

Fe ₂ O ₃	<0.10	<0.10	<0.10	0.02	0.02	n.d.	0.11	0.03
L.O.I	÷	÷	÷	÷	÷	9	÷	0.7-0.8
添加剂								
硅微粉 971 D:	最小 96%SiO ₂ ,最大 0.9%碱。			Elkem 耐火材料。				
Darvan 7 S:	聚电解质羧酸钠盐。			R.T. Vanderbilt Copmany, Inc.				
Tecnos 95 PWD CAS/AC 1:	polynaftalene sulphonic acid 的碱土盐			Technochem Italiana S.r.l.				

Table 2 所选浇注料的成分

浇注料编号	1	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	15	18	19	20	21	23	24	25	26	27	
板状刚玉 T-60 >1mm																						
0.045-1.0mm																						
0-0.045mm																						
0-0.020mm																						
尖晶石 AR 90 >1mm																						
0.045-1.0mm																						
0-0.045mm																						
0-0.020mm																						
尖晶石 AR 78 >1mm																						
0.045-1.0mm																						
0-0.045mm																						
0-0.020mm																						
活性氧化铝 CL 370 C																						
CT 3000 SG																						
70%氧化铝水泥 CA-14M																						
硅微粉																						
Alphabond 100																						
95%氧化铝水泥 XAC-95																						

表 3 板状氧化铝质浇注料的成分 (详细信息见表 1)

	振动类型 No.11 /%	自流类型 No.3 /%
板状刚玉 1/4"-8 目		35
3-6 目	26	
6-10 目	5	
8-14 目	9	10
14-28 目	14	10
28-48 目	11	5
48-200 目	8	5
-20 μm	10	20
活性氧化铝 CL 370 C	12	10
水泥 CA-14M	5	5
分散剂 Darvan 7 S	0.24	0.05
Tecn. 95 AC 1	0.07	
柠檬酸		0.03
H ₂ O	5	5.7

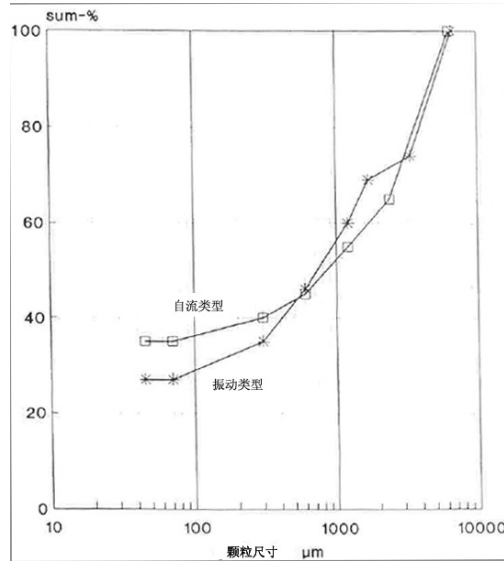


图1 板状刚玉质浇注料颗粒尺寸分布（见表3）

3 振动及自流浇注试样的制备及试验条件

按照 DIN 51010 的 26-28 页制备试样。推荐标准。

将料在强混合机（120rpm）中预混约 1 分钟。然后缓慢的加入必要量的软化水，混合四（振动浇注料）或五分钟（自流浇注料）。

将金属铸模填满后，以振幅 0.6mm，50Hz 振动 30 秒。

将试块在 32℃/24h 条件下（最小的湿度为 90%）快速固化。脱模后在 110℃/24h 干燥，然后测量试块的尺寸。将固化后的试样以 6℃/min、1000℃/5h 或 1500℃/5h 的升温速率煅烧。

表 4 是浇注料试样尺寸、预处理和试验方法的情况。

表 4 试验用试样的尺寸、预处理和试验方法

试样尺寸	预处理	检测的性能	试验方法
40mm×40mm×160mm	固化 32℃/24h 110℃/24h 1000℃/5h 1500℃/5h	永久线变化 常温抗折强度 常温耐压强度 体积密度，显气孔率	DIN 51010, 26-28 页, 推荐标准
25mm×25mm×150mm	1500℃/5h	高温抗折强度	DIN 51048, 第一部分第 18 页, 推荐标准
54mm×64mm×230mm	110℃/24h 1500℃/5h	荷重软化温度 热震稳定性（水或空气淬冷） 1650℃ 的高温耐压强度（所选浇注料）	DIN 51053, 第一部分, 相当于 ISO 1893。 DIN 51068, 第一、二部分。推荐标准 圆柱直径 35mm, 高 35mm

根据下列程序测定振动浇注料的需水量：

将混合物装入维卡氏模具中（下部直径 7.5cm，上部直径 6.6cm）。30 分钟后脱模，振动 30 秒，振幅为 0.60mm。测量延展开后的混合物的平均直径。在直径为 14.7±0.7mm 时得到合适的稠度。

根据下列程序测定自流浇注料的需水量：

将一升浇注料混合物倒入图 2 所描述的试验设备中。将挡板提高 50mm，当混合物在 30 秒后在对面的墙上达到 10mm 高时，这时的加水量就是最合适的需水量。

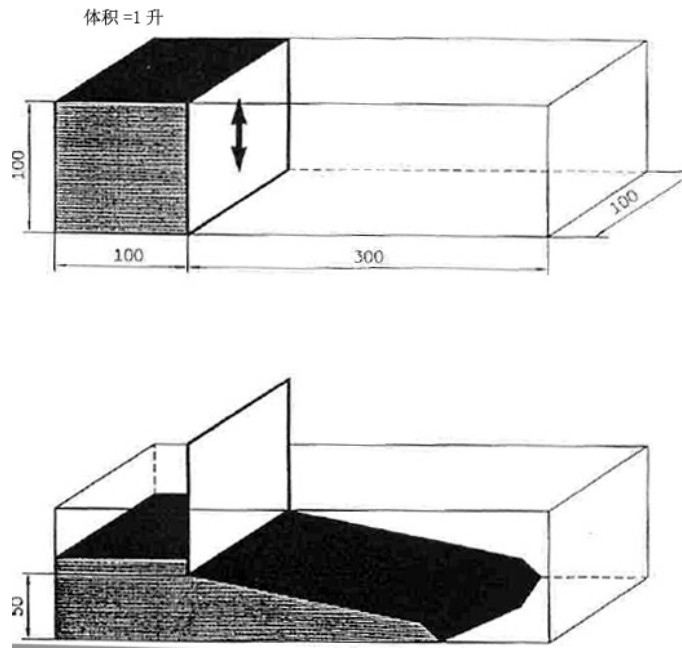


图 2 测量自流浇注料流动性的仪器

4 结果

所选的浇注料的性能汇总于表 5 a-c。

表 5 a 低水泥板状刚玉和尖晶石振动浇注料的性能（主要成分见表 2）

浇注料编号			11	18	10	9	15
颗粒			板状刚玉	板状刚玉	+ AR 90 + AR 78 尖晶石	+ AR 78 尖晶石	AR 90 尖晶石
水泥结合			CA-14M (5%)	XAC-95 (40%)	CA-14M (5%)	CA-14M (5%)	CA-14M (5%)
混合水 %			5	5.25	4.7	5.6	5.5
体积密度	g/cm ³	110°C	3.12	—	3.11	2.90	2.93
		1500°C	3.01	3.0	3.07	2.84	2.86
显气孔率	Vol.%	110°C	14.0	—	13.2	14.6	16.3
		1500°C	19.3	19	17.4	19.3	22.4
常温抗折强度	N/mm ²	110°C	14	19	9	8	9
		1000°C	15	13	8	6	9
		1500°C	40	46	39	37	34
常温耐压强度	N/mm ²	110°C	80	110	78	58	54
		1000°C	90	89	78	55	43
		1500°C	184	185	235	207	97
高温抗折强度 1500°C	N/mm ²	1500°C	16	21	21	14	12
荷重软化温度 _{0.5}	°C	1500°C	1690	>1700	>1700	1620	>1700
永久线变化	%	1500°C	0	0.1	-0.1	-0.2	-0.1
* 预处理温度							

表 5 b 低水泥板状刚玉和尖晶石振动和自流浇注料的性能（主要成分见表 2）

浇注料编号			1	3	7	24
颗粒			板状刚玉	板状刚玉	+ 尖晶石 (20%) AR 78	+ AR 90 + AR 78尖晶石
水泥结合			CA-14M (5%)	CA-14M (5%)	CA-14M (5%)	CA-14M (5%)
混合水 %			5	5.7	5.7	5.7
体积密度	g/cm ³	110°C	3.16	3.13	3.07	3.09
		1500°C	3.10	2.98	2.97	3.04
显气孔率	Vol. %	110°C	13.4	14.5	14.4	13.2
		1500°C	17.4	20.5	20.1	17.7
常温抗折强度 ^{MGB}	N/mm ²	110°C	12	10	9	16
		1000°C	9	8	6	11
		1500°C	49	42	30	42
常温耐压强度	N/mm ²	110°C	81	52	67	82
		1000°C	59	47	63	59
		1500°C	227	187	153	210
高温抗折强度 ^{1500°C}	N/mm ²	1500°C	13	8	17	22
荷重软化温度 ^{0.5}	°C	1500°C		1660	1680	
永久线变化	%	1500°C	0	-0.1	-0.2	0

* 预处理温度 temperature

表 5 c 低水泥板状刚玉和尖晶石振动浇注料加入硅微粉后的性能（主要成分见表 2）

浇注料编号			12	6	5	4	8	25	26	27
颗粒			板状刚玉	板状刚玉			+ AR 78 尖晶石	板状刚玉	板状刚玉	板状刚玉
结合			CA-14M (5%) + 0.5 SiO ₂	CA-14M (5%) + 0.2% SiO ₂ + 0.5% SiO ₂ + 2% SiO ₂			CA-14M (5%) + 0.5% SiO ₂	Alphabond (3%) SiO ₂ (3%)	Alphabond (3%) SiO ₂ (3%)	Alphabond (6%) SiO ₂ (6%)
混合水 %			5.0	5.7			5.7	4.3	5.6	5.6
体积密度	g/cm ³	110°C	3.13	3.12	3.0	3.09	3.04	3.07	3.08	-
		1500°C	3.06	3.07	3.08	3.13	2.90	3.11	3.19	2.96
显气孔率	Vol. %	110°C	13.7	14.5	15.2	13.6	15.1	10.2	15.9	-
		1500°C	17.7	18.3	17.6	15.7	20.7	15.9	13.8	18.5
常温抗折强度	N/mm ²	110°C	19	10	10	9	11	19	9	14
		1000°C	19	12	12	25	13	30	13	15
		1500°C	47	42	42	40	31	46	36	16
常温耐压强度	N/mm ²	110°C	96	55	56	52	67	85	66	95
		1000°C	101	57	79	155	87	143	100	131
		1500°C	162	154	142	126	135	246	177	156
高温抗折强度 ^{1500°C}	N/mm ²	1500°C	1	1	1	0.4	2	3	2	3
荷重软化温度 ^{0.5}	°C	1500°C		1575		1480	1535	1655		1640
永久线变化	%	1500°C	-0.4	-0.4	-0.5	-0.8	-1.4	-0.6	-0.7	-0.4

* 预处理温度

4.1 尺寸的永久线变化 (PLC)

所有试验用浇注料在 1000°C 下干燥或烧制后的 PLC 值应在 ±0.1% 的范围内。

当在 1500°C 下烧制时，含硅微粉的浇注料（试验加入量为 2%）收缩了 1.4%。由于形成莫来石无水水泥 Alphabond 结合浇注料的收缩有点低。

含 2% 硅微粉的试样在 1500°C 下产生微裂和轻微的变形。

4.2 体积密度，显气孔率

采用干燥的（不烧）和 1500°C/5h 烧制的试样，用水浸法测体积密度和显气孔率。

结果表明，振动和自流浇注料在含水 4.3-5.7% 范围内，不加硅微粉时的稠度很高。无水水泥浇注料也导致在混合水量低（4.3-5.6%）时体积密度大。

不含硅微粉的浇注料在 1500°C 烧制时，其显气孔率约为 17.4-22.4%，而当硅微粉含量增加到 2% 时，气孔率则下降到了 15.7%。含 3% Alphabond 的浇注料表现除了类似的比含 2% SiO₂ 的水泥结合浇注料更低的显气孔率。当含 6% Alphabond 时显气孔率则增加到了 18.5%。

不含硅微粉的浇注料在 1500℃烧制时，其混合水量和显气孔率存在一定的关系（图 3）。

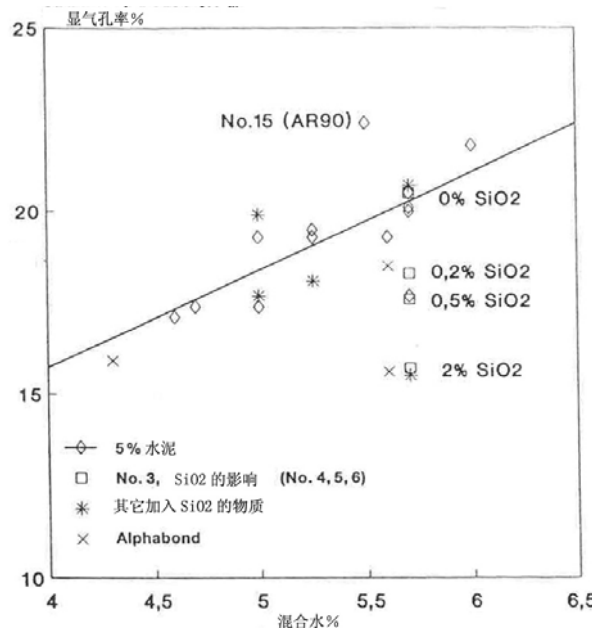


图 3 在 1500℃/5h 预烧后的试验浇注料中混合水量与显气孔率之间的关系

加水量减少 1%，显气孔率降低约 3%。在含 SiO₂ 的浇注料的加水量与收缩过程部分一致。

4.3 常温抗折强度和常温耐压强度

表 5a 和 b 证明了不含硅微粉的振动或自流浇注料强度很好。而表 5c 则是加入硅微粉的浇注料的性能。

图 4 所示为加入硅微粉（0.2-2%）对水泥结合自流浇注料常温抗折强度和常温耐压强度的影响。对于这种浇注料的其它品种，甚至包括其振动浇注料都有类似的结果。

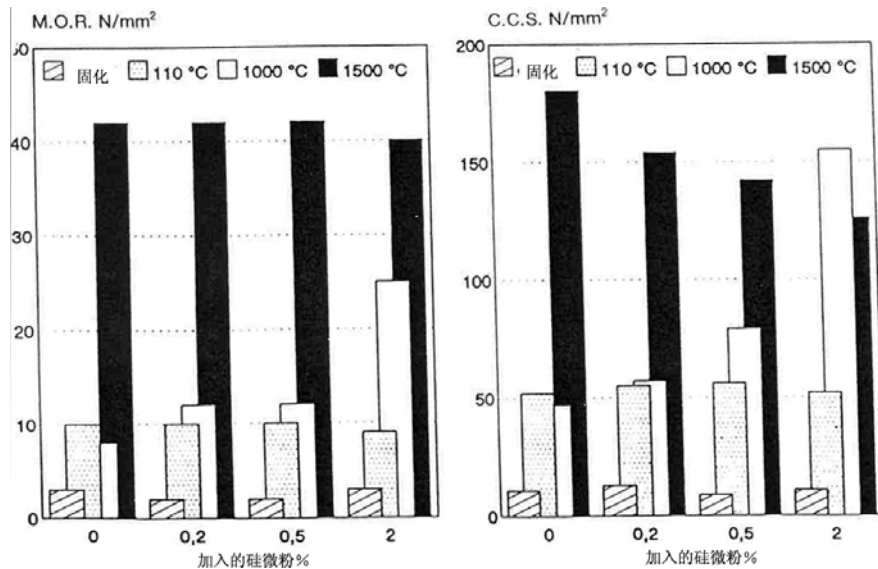


图 4 加入硅微粉对自流板状刚玉（5%水泥，5.7%混合水）在 1500℃/5h 预烧后的常温抗折强度和常温耐压强度的影响

固化和干燥后的浇注料的强度不受 SiO₂ 的影响。在 1000℃烧制时，由于加入了 2% 的硅微粉，浇注料的强度有了显著提高。在 1500℃烧制时，强度仍然很高，但是浇注料的强度出现了下降的趋势，尤其是常温抗折强度，尽管浇注料中 SiO₂ 的增加导致了显气孔率降低。很明显，这是由于收缩和微裂纹的形成

而造成的。

4.4 高温耐压强度

试验前，先将试样在 1500℃/5h 烧制，保温 1h 后测其高温耐压强度。结果如图 5 所示。一种典型的低水泥（5%）结合板状刚玉振动浇注料（No.11）的高温抗折强度为 16N/mm²。而一种颗粒尺寸分布和含水量都合适的自流浇注料的高温抗折强度只有 816N/mm²（No.3）。对同一种自流浇注料，改变含水量使其的稠度达到振动浇注料的稠度，其高温抗折强度达到了 1316N/mm²（No.1）。

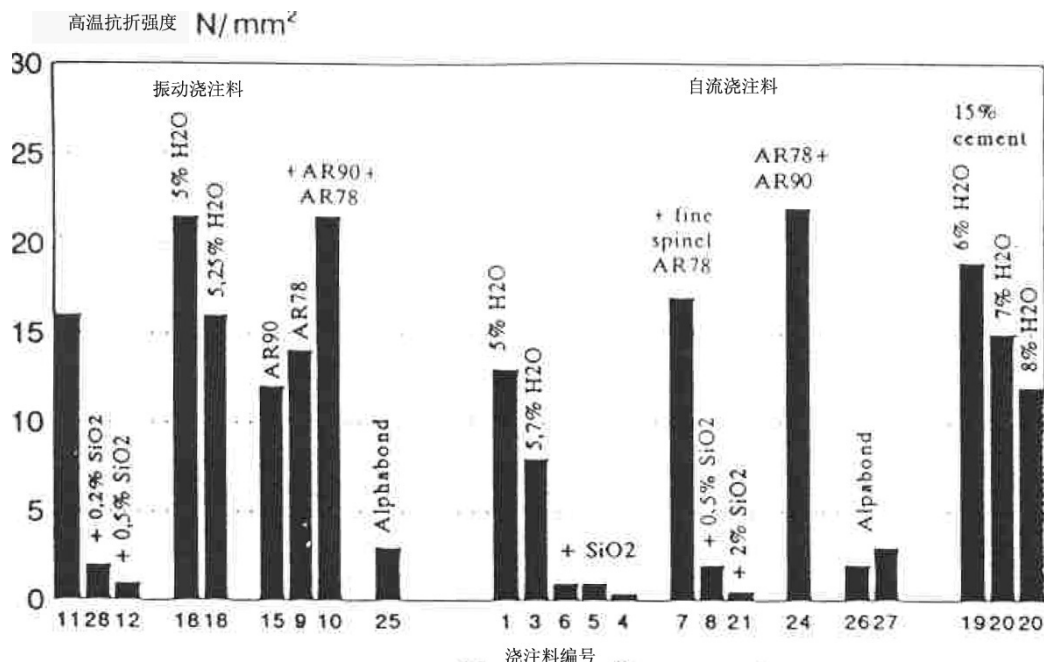


图 5 所选浇注料在 1500℃时的高温抗折强度。试样经 1500℃/5h 预烧，保温一小时后在 1500℃下试验

加入硅微粉的影响：在两种浇注料中加入 SiO₂ 的效果十分显著。当硅微粉的含量为 0.2% 时，高温抗折强度分别降为 2N/mm²（No.28）和 1N/mm²（No.6）。加入 2% 的 SiO₂，高温抗折强度更低。

加入尖晶石的影响：在不含硅的自流浇注料中加入 AR 78 尖晶石使高温抗折强度从 8 提高到了 17N/mm²（No.7）。当同时使用 AR 90 和 AR 78 这两种尖晶石时，高温抗折强度可高达 22 N/mm²（No.24）。但是，加入硅微粉则完全破坏了尖晶石的这一优点。在 No.7 中加入 0.5% 的 SiO₂，其高温抗折强度从 17 N/mm² 下降到了 2N/mm²（No.8）。加入 2% 的 SiO₂ 则使高温抗折强度从 22 N/mm² 下降到了 0.5 N/mm²。用尖晶石代替板状刚玉不能提高高温抗折强度。No.9 浇注料含 85% AR 78，5% 的水泥和 10% 的活性氧化铝，其高温抗折强度为 14 N/mm²。在同样的成分中使用 AR 90，其高温抗折强度没有明显变化（12 N/mm²）。

加入水泥的影响：在 No.18 浇注料中加入板状刚玉质新型高铝水泥，其高温抗折强度为 21 N/mm²。

加入 Alphabond 结合剂的影响：新型的 Alphabond 结合系统与硅微粉一同加入 No.25-27 浇注料，其高温抗折强度低于不含 SiO₂ 的水泥结合浇注料。

加水量的影响：No.19 和 20 号浇注料再次清楚地证明了在自流传统水泥浇注料中浇注用水对高温抗折强度的影响。在自流浇注条件下，当加水从 6%（振动稠度）变为 7% 时，高温抗折强度为则从 19 N/mm² 降为 15 N/mm²。再多加入 1% 的水，高温抗折强度则变为了 12 N/mm²。

图 6 所示为 No.11, 12 和 25 号浇注料的温度与高温抗折强度之间的关系。No.11 浇注料是一种纯水泥结合浇注料，当温度在 1000℃ 到 1400℃ 之间时，其高温抗折强度提高，而当温度为 1500℃ 时，其高温抗折强度稍微有所下降。将该种耐火材料中加入 0.5% 的硅微粉，当温度为 1100℃ 时，其高温抗折强度略有提高。但是在 1200℃ 时，无 SiO₂ 的浇注料的高温抗折强度更高。在 1300℃ 时，可以观察到含 SiO₂ 的浇注料的强度有明显下降。

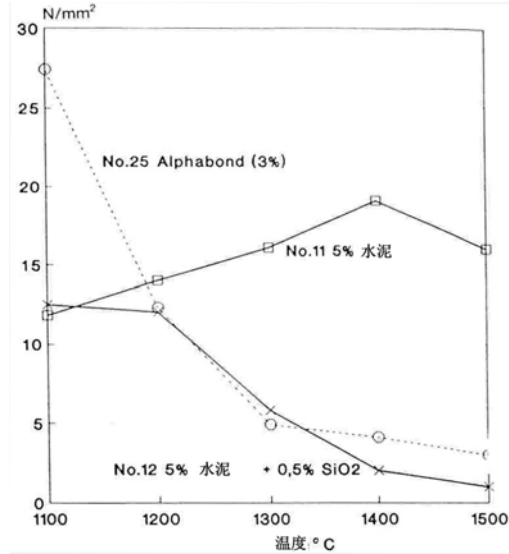


图 6 纯水泥结合板状刚玉浇注料加入和不加 0.5% 硅微粉，以及 Alphasbond 结合板状刚玉浇注料温度与高温抗折强度的关系。按照试验温度将试样预热 5 小时。

在 No.25 号浇注料中加入 3% 的 Alphasbond 和 3% 的 SiO₂，在 1100°C 时，其高温抗折强度令人吃惊，达到了 30 N/mm²，是类似水泥结合试样强度的 2 倍。在 1200°C 时，其高温抗折强度更优异。值得一提的是，在 1500°C 时，当含 SiO₂ 的水泥结合浇注料的高温抗折强度接近 0 时，含 Alphasbond 的浇注料仍保持较高的强度。

当温度高于 1500°C 时，无法测量高温抗折强度。

4.5 高温耐压强度

为了得到有关 1500°C 以上浇注料性能的更多信息，同时为了比较浇注料与砖的不同，M.Koltermann 和 M.Buhr 对所选浇注料在 1650°C 时的高温耐压强度进行了测量。他们的目的是为了找出能在 1650°C 的使用条件下应用与钢包或者其它高温环境的耐火材料。图 7 为砖和浇注料的结果比较。试验采用的设备相同。所有的无 SiO₂ 水泥结合浇注料都远远超过了砖。纯刚玉砖在 1650°C 时的高温耐压强度为 4-5 N/mm²。同等条件下，水泥结合浇注料的高温耐压强度为 43 N/mm²。当加入 0.5% 的 SiO₂，结果同样引人注目，其高温耐压强度降为 2 N/mm²。加入尖晶石不改变浇注料的高温耐压强度。如果用尖晶石替换板状刚玉，甚至会降低高温耐压强度。由于含水量较高，自流浇注料表现出类似的但稍低的高温耐压强度。

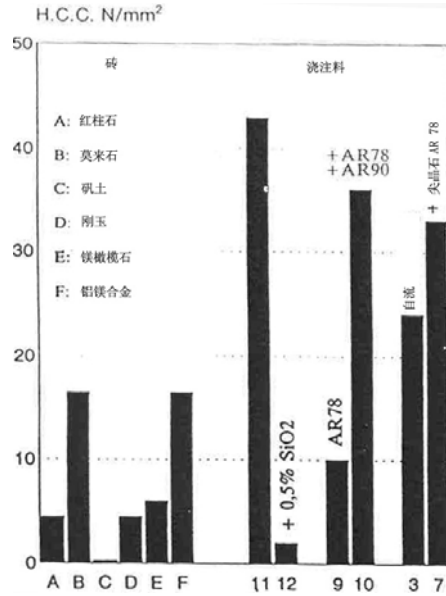


图 7 1650°C时砖和浇注料的高温耐压强度

4.6 荷重软化温度

根据 DIN 51053 第 1 部分，将不烧的（干燥的）和在 1500°C 预烧的圆柱试样以 0.2 N/mm² 的荷重测量荷重软化温度。不烧的材料在第一次加热时有变化的迹象。而对预烧后试样的表现出了“陶瓷稳定”材料的软化行为。

表 6 为实验用浇注料的高温耐压强度范围。图 8a-g 是所选浇注料的热膨胀和沉降性能。

表 6 板状刚玉和尖晶石浇注料荷重软化温度范围

结合		T ₀₅ °C	T ₁ °C	T ₂ °C
水泥 (5%)	不烧	>1615	<1680	>1700
	烧制 1500°C	>1650	>1700	>1700
水泥 (5%) + 硅微粉 (0.2-2%)	不烧	1330 - 1390	1370 - 1390	1430 - 1590
	烧制	1480 - 1575	1510 - 1620	1540 - 1675
Alphabond (3-6% SiO ₂)	不烧	ca. 1370	1470 - 1580	ca. 1690
	烧制	~ 1490	~ 1650	~ 1700

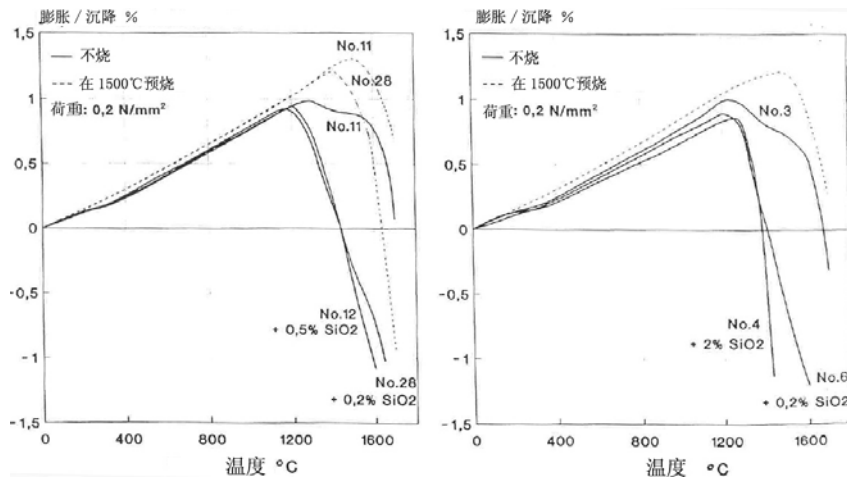


图 8a 振动板状刚玉浇注料的荷重软化温度曲线

图 8b 自流板状刚玉浇注料的荷重软化温度曲线

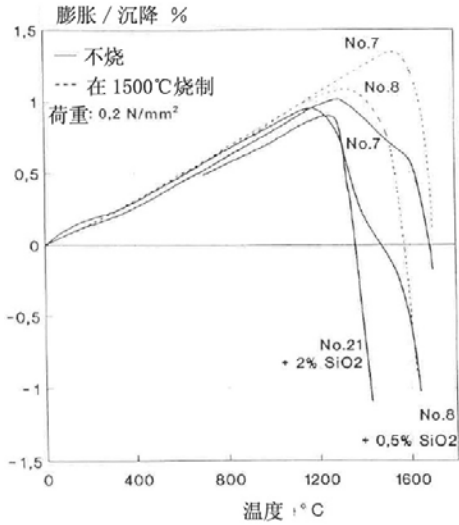


图 8c 自流板状刚玉浇注料加入 20% 尖晶石 (AR 78) 的荷重软化温度

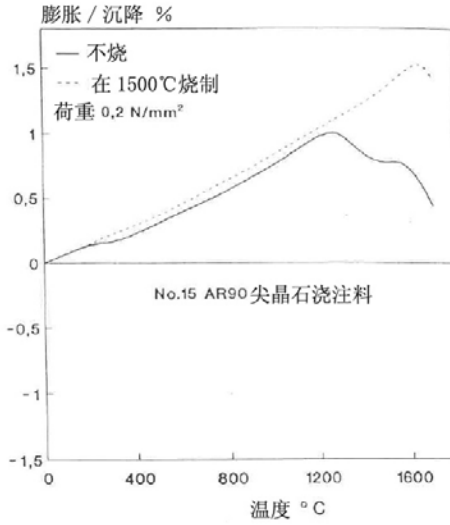


图 8d 振动 AR 90 尖晶石浇注料 No15 的荷重软化温度曲线

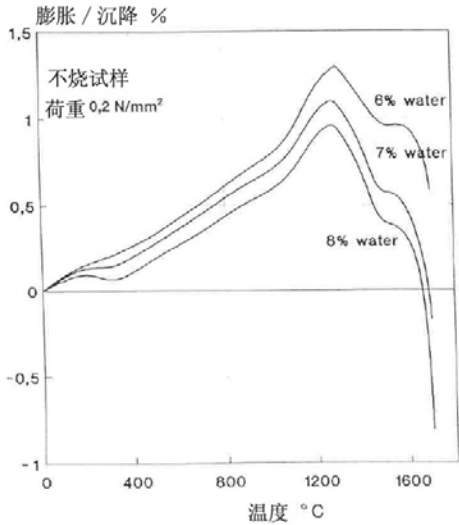


图 8e 混合水量对 15% 水泥结合板状刚玉浇注料的影响

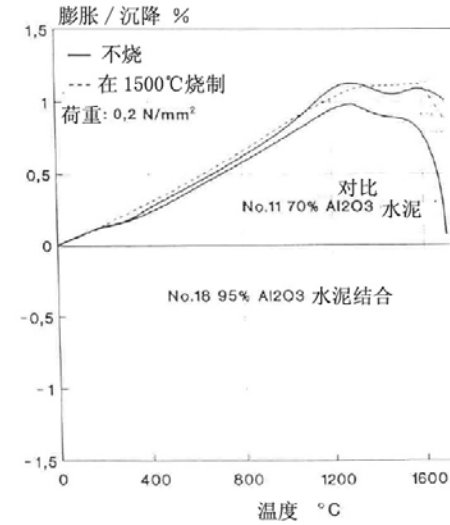


图 8f 振动 95% Al₂O₃ 水泥结合板状刚玉浇注料 No. 18 的荷重软化温度曲线

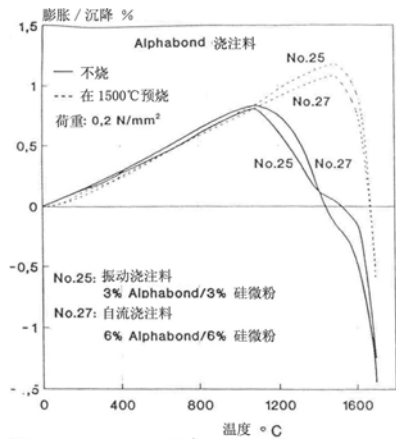


图 8 Alphasbond 体系结合浇注料的荷重软化温度曲线

对不含 SiO₂ 的浇注料首次加热导致从 1250℃ 开始产生了波状曲线，这可以归因于 CA6 的质地开始发生了变化。而预烧样的“稳定的”质地使其没有产生结构变化。和预期一样，起始沉降明显更高。

硅微粉的影响：加入 0.2% 的硅微粉使得沉降起始温度和荷重软化起始温度在首次加入时显著下降。已经观察不到在不含 SiO₂ 浇注料中所观察到的波状曲线。在 1500℃/5h 预热后，加硅微粉的浇注料的荷重软化开始温度明显低于不含 SiO₂ 的浇注料。见表 7。

表 7 碱性自流浇注料加入硅微粉对荷重软化温度的影响

浇注料编号	不烧 °C			在 1500°C 预烧 5 小时 °C		
	T ₀₅	T ₁	T ₂	T ₀₅	T ₁	T ₂
3	1615	1680	>1700	1660	>1770	
6 (+0.2% SiO ₂)	1340	1425	1585	1575	1620	1675
4 (+2% SiO ₂)	1365	1390	1430	1480	1510	1540

加入尖晶石的影响：加入尖晶石 AR 78，不烧材料的荷重软化曲线没有明显变化。对比不含硅微粉的浇注料加与不加尖晶石，可以发现加入尖晶石能够稳定基质的相，从而使得软化起始温度升高。(见图 8c)。

用 AR 90 尖晶石完全替换板状刚玉 (图 8d)，在首次加热时，浇注料的软化特性没有发生明显变化，但是如果预热，则荷重软化起始温度十分高。在沉降开始之前会稍微产生膨胀。

加水量的影响：自流浇注料的荷重软化起始温度明显较低，这是因为其含水量多约 0.7%。图 8e 举例说明了含 15% 水泥的振动浇注料由于加水量的变化而导致的荷重软化起始温度的变更。含水量高会降低基质的稳定性。

水泥种类的影响：采用 95% Al₂O₃ 代替 70% 的 Al₂O₃ 在首次加热时，与预烧过的浇注料的膨胀相比，该浇注料产生了相对膨胀 (图 8f)。采用 95% 的 Al₂O₃ 水泥明显有利于高温下的体积稳定性。

加入 Alphasbond 结合的影响：在无水水泥浇注料中分别加入 3% 和 6% 的 Alphasbond 以及 3% 和 6% 的硅微粉，浇注料在首次加热时表现出了或多或少的稳定沉降 (图 8g)。在 1400℃ 范围沉降率较低是由于莫来石结构。表 6 所示为荷重软化温度比较，证明了 Alphasbond 结合浇注料比含 SiO₂ 的水泥结合浇注料在高温下稳定性更好。但仍没有达到无 SiO₂ 水泥结合浇注料的高温稳定性。

4.7 热震稳定性

实际定量测定热震稳定性很难。但是采用两个标准 DIN 51068 对在 950℃ 加热的试样采用水或空气淬的方法，可以得到测试浇注料的一个粗略的热震稳定值。采用在 1500℃/5h 的试样进行该试验。结果见表 8。

表 8 板状刚玉和尖晶石浇注料的热震稳定性

浇注料类型	周期	
	水淬	空气淬
水泥 (15%) 自流	2	2
水泥 (5%) 振动	3-6	>9
自流	2-6	3-7
水泥 (5%) AR 90 尖晶石	>7	>10*
水泥 (5%) + 硅微粉 (0.2-2%)	>8	>10*
Alphasbond (3-6% SiO ₂)	>10*	>10*
* 不作进一步试验		

采用两种方法在 Alphasbond 结合浇注料中找到了最优的抗热震性能。很明显，莫来石结合刚玉砖中产生的莫来石提高了热震稳定性。尽管含 SiO₂ 的水泥结合浇注料的热性能不佳，但是其热震稳定性试验结果与 Alphasbond 体系不相上下。令人吃惊的是，AR 90 水泥结合浇注料的热震稳定性十分优异。

由于加水量少，细颗粒含量低，振动浇注料的热震稳定性优于自流浇注料。

硅微粉对浇注料的裂纹和断裂影响很大。不含硅微粉的浇注料通常或多或少会形成直的裂纹，这会导致试样破裂（较大的断裂）。含硅微粉的浇注料会有许多微裂纹（类似稳定裂纹分布）。这种不同分别是由显微结构和基质相组成导致的。纯水泥结合浇注料的基质多孔致密，加入少量的硅微粉使其形成更多孔更粘结且含有微裂的结合相，这可以阻止裂缝的产生。纯水泥结合 AR 90 浇注料的这一特殊情况是由于在加热高铝尖晶石时发生了结构变化，在大的颗粒周围形成了裂纹。

铝—尖晶石体系具有优良的热性能，在高温下，可以应用其良好的热震稳定性。需要对更高的预热和淬火温度的影响进行研究。

5 讨论与结论

由于最合适的高性能浇注料是由高纯合成氧化铝骨料为原料的，因此对高铝低水泥浇注料的高温性能的研究结果可以作为参考。采用富铝尖晶石可以显著提高抗渣性能。为了满足不同使用需求，根据下列内容设计不同的浇注料：

使用要求：	A, E
优良的热强度，不受渣的侵蚀	B, C
优良的热强度强度，受到渣的侵蚀	C
优良的热震稳定性和热强度	D
优良的热震稳定性，中等高温抗折强度，受到渣侵蚀	
受渣侵蚀，优良的热震稳定性和热强度	D
使用温度 > 1700°C	C
优良的热震稳定性，使用温度 < 1300°C	E(A)
推荐浇注料：	F

A:低水泥结合板状刚玉浇注料

B:低水泥结合板状刚玉尖晶石（AR 78/AR 90）浇注料

C: 低水泥结合板状刚玉尖晶石（AR 90）浇注料

D: Alphasbond/硅微粉板状刚玉浇注料

E:高铝水泥结合板状刚玉浇注料

F:含硅微粉的低水泥浇注料

高温抗折强度、高温耐压强度和荷重软化起始温度的试验结果表明，在 1300°C 以上，在低水泥浇注料基质中加入硅微粉会导致热性能急剧降低。降低水泥含量，使 CaO 量 ≤ 5%，可以提高上述试验结果[1]。但是如果使用超低水泥浇注料，推荐加入高纯骨料，应考虑不含硅的低水泥浇注料的试验所得出的数据。同时还要考虑超低水泥浇注料的凝结再现性、生坯强度和流动的稠度。上述结果表明硅含量为 0.2% 对低水泥板状刚玉浇注料的热性能有害。这就产生了这样一个问题：由于硅杂质而导致在使用中产生的耐火材料缺陷产生的频率是多少？杂质可能是由于在生产过程中使用不合适的原料或者交叉污染所带入的。

可以通过加入尖晶石来大幅提高纯水泥结合板状刚玉浇注料的热性能。有一种含 90% 氧化铝的尖晶石和另外一种含 76-77% 氧化铝的尖晶石最为合适。如果同时要求热性能和抗渣性能，加入尖晶石是最好的选择。

试验结果还表明了加水量和热性能之间联系密切。应该精确控制加水量。为了达到合适的结果，还要注意颗粒尺寸分布和适当的工艺（充分混合均匀）。

使用过程中如果仅要求中温强度，但要求优异的抗渣性能，则应采用纯氧化铝 Alphasbond 结合加入硅微粉。

如果要求优异的热震稳定性和热性能以及良好的抗渣性能，最好采用板状刚玉无水泥结合 AR 90 尖晶石浇注料。

新型高铝水泥的氧化铝含量为 95%，可应用于非常高的温度条件下。

如果在使用过程中温度条件不高于 1300°C，同时要求有优良的热震稳定性，可以采用低水泥板状刚玉浇注料加硅微粉。但是有一个问题，要确定是否是最合适的方法。

试验证明在 1650°C 时，浇注料的高温耐压强度优于砖。自流浇注料在高温下同样有用。

参考文献：

- [1] *Myhre, B.*: Hot strength and bond-phase reactions in low and ultra-low-cement castables. In: Proceedings UNITECR '93 Congress, São Paulo 1993, p. 583–594
- [2] *Myrhe, B.*: Strength development of bauxite – based ultra low cement castable. Am. Ceram. Soc. Bull. 73 (1994), 5, 68–73
- [3] *Krönert, W.; Schumacher, U.*: New developments on low- and ultra-low cement castables. Spec. Issue Interceram, Aachen Proceedings 1988, p. 12–18
- [4] *MacZura, G. et al.*: Development technical refractory materials – Part I. Presented at the 2nd. Intern. Conference on Refractories, Tokyo, Japan (1987)
- [5] *MacZura, G. et al.*: Development technical refractory materials – Part III. UNITECR '91 Congress, Second Edition. Verlag Stahleisen, Düsseldorf (1992), p. 392–396
- [6] *Eto, S. u. a.*: Effect of CaO content on the properties of alumina spinel castable for steel ladle. In: Proceedings UNITECR '93 Congress, Sao Paulo 1993, p. 1289–1300
- [7] *Koltermann, M.; Buhr, A.; Siggelkow, K.*: Erhöhung der Haltbarkeit von Stahlgießpfannen durch Einsatz von neuem und verbessertem Feuerfestmaterial. Abschlußbericht 72010-CE/102 (C5.1/88) der Europäischen Gemeinschaft für Kohle und Stahl (1992)
- [8] *Kriechbaum, G.W.; Wöhrmeyer, Ch.; Routschka, G.*: Neue Spinell-Rohstoffe für Feuerfestauskleidungen im Stahlbereich. Vortrag auf dem XXXV. Internationalen Feuerfestkolloquium Aachen, 1992 (Sonderdruck der Fa. Alcoa Industrial Chemicals Europe, Bad Homburg)