工業礦物信息網
www.sz-sinoma.com

红柱石基材料中氧化铝原料的应用研究

廖桂华　贺可音　李柳生　　蒋明学
洛阳工业高等专科学校材料工程系，洛阳　471003)(西安建筑科技大学材料学院，西安　710055)

摘　要　实验研究了几种氧化铝原料的加入对高纯红柱石基耐火材料性能的影响，采用 XRD，SEM 等手段分析了氧化铝原料种类及加入量对试样相组成和显微结构的影响。实验结果表明，纯红柱石制品的烧结性能比添加氧化铝细粉的红柱石制品的好，而不同氧化铝细粉对红柱石制品烧结性能的影响与其纯度及活性有关；红柱石颗粒分解产生的 SiO_2 玻璃相难以全部与氧化铝反应形成二次莫来石；在本试验条件下，当氧化铝细粉加入量达到 15% 左右时，在试样中引起的二次莫来石化效应和烧成膨胀最大。

关键词　红柱石　氧化铝原料　莫来石化　相组成　显微结构　性能

红柱石（$Al_2O_3 \cdot SiO_2$）属典型的硅酸铝类矿物，由它制成的耐火材料具有良好的体积稳定性、高温机械强度、抗热震性和抗蠕变性，因而被广泛应用于冶金、建材等许多工业领域[1~5]。关于红柱石精矿粉的莫来石化行为和烧结性能，曾有学者作过研究[6~8]，但针对高纯红柱石基制品生产的有关氧化铝原料的应用研究未见报道。本文针对优质红柱石制品的开发，探讨了几种氧化铝原料的加入对高纯红柱石基耐火材料的矿物组成、显微结构及性能的影响。

1　实验

实验采用的主要原料及其化学组成见表 1。其中高纯度南非红柱石的粗颗粒料为熟料（煅烧条件为 1500℃，3h）。所加氧化铝原料中，除活性氧化铝小于 5μm 的微粉外，其余均为小于 0.044mm 的细粉。

表 1　试验用主要原料的化学组成　　w/%

原料	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
红柱石	38.60	59.39	1.01	0.03	0.22	0.23	0.15	0.06
烧结氧化铝	0.18	99.41	0.12	—	0.15	0.13	0.05	0.09
熔融棕刚玉	0.63	95.42	0.37	2.23	0.13	0.08	0.31	0.31
亚白刚玉	0.29	98.59	0.16	0.42	0.10	—	0.07	—
活性氧化铝	0.12	99.52	0.08	—	0.06	0.05	—	0.03

实验首先采用等量（15%）的烧结氧化铝、棕刚玉、亚白刚玉和活性氧化铝分别添加于试样基质中，研究了不同氧化铝原料对材料性能的影响。试样配比设计的骨料和粉料各占 60% 与 40%，另外在各试样的基质部分中，氧化铝细粉和结合剂配比均分别为 15% 与 2%，其余为小于 0.088mm 的红柱石细粉。在研究不同氧化铝原料对材料性能的影响之后，再确定一种氧化铝原料加入，进一步研究了氧化铝原料加入量对材料性能的影响。

试样采用油压机在 200MPa 压力下成型，成型试样经干燥后采用电炉于 1500℃ 下保温 3h 烧成。待烧成试样冷却后，检测其体积密度、气孔率、耐压强度、烧成膨胀及重烧线变化等物理性能，对部分试样进行了蠕变率测定和 SEM 结构分析，并采用日本理学 D/max－3c 型衍射仪分析了试样矿物组成，其工作电压为 35 kV，工作电流 40mA，采用 CuKα 线扫描，步长为 0.02°。

2　结果与讨论

2.1　基质中加入不同氧化铝原料对材料性能的影响

基质中加入不同氧化铝原料对试样体积密度、气孔率、耐压强度、烧成膨胀及重烧线变化的影响如表 2 所示，各烧成试样的矿物组成情况见表 3。

作者简介：廖桂华（1961～），男，博士研究生，副教授．主要从事陶瓷耐火材料方面的教学与科研工作．

工業礦物信息網
www.sz-sinoma.com

表 2　基质中加入不同氧化铝原料对试样物理性能的影响

试样	物理性能					加入氧化铝粉的种类
	密度/g·cm^{-3}	气孔率/%	耐压强度/MPa	烧结膨胀/%	重烧膨胀/%	
J_0	2.49	16.0	158.3	-0.02	-0.03	—
J_1	2.55	17.1	124.5	0.42	0.18	烧结氧化铝
J_2	2.55	16.4	127.5	0.40	0.14	熔融棕刚玉
J_3	2.54	17.1	130.8	0.49	0.17	亚白刚玉
J_4	2.52	18.6	119.3	0.53	0.12	活性氧化铝

表 3　加入不同氧化铝时烧后试样的矿物组成

试样	矿物组成/%			
	红柱石	莫来石	刚玉	玻璃
J_0	16	64	—	20
J_1	18	67	1	13
J_2	29	56	—	15
J_3	15	66	4	12
J_4	19	70	—	11

由表 2 可见，基质中加入不同氧化铝细粉对材料的烧结性能具有不同的影响。未加氧化铝原料的试样 J_0 具有较好的烧结性能，而添加各种氧化铝原料的试样的烧结性能较差。另外，添加烧结氧化铝的试样 J_1 和添加亚白刚玉的试样 J_3 烧结性几乎相同，而添加棕刚玉的试样 J_2 的烧结性比 J_1，J_3 较好，添加活性氧化铝的试样 J_4 的烧结性比 J_1，J_3 较差。

造成上述结果的原因，应在于所加氧化铝原料的纯度、活性及由此而引起的二次莫来石化效应大小的程度不同。未加氧化铝原料的红柱石试样 J_0 之所以具有较好的烧结性，是因为红柱石在 1300～1500℃之间不可逆地转化为莫来石时，将产生约 15%～19% 的 SiO_2 玻璃相[9]；产生的 SiO_2 进而与试样中的其它杂质成分相互作用，在高温下形成液相，从而促进了试样的烧结。而配加氧化铝原料的试样，由于引入的 Al_2O_3 将与红柱石莫来石化时产生的富余 SiO_2 结合形成二次莫来石，该反应伴随有 7%～8% 的体积膨胀[10]，阻碍了试样的烧结，因此这些试样的烧结性能都要比 J_0 的差。表 2 所示的试样烧成膨胀情况恰好说明了这一点：除 J_0 外，其余各试样的烧成线变化都表现为膨胀，只有 J_0 表现为收缩。J_1，J_3 的烧结性相当是因为烧结氧化铝和亚白刚玉 2 种原料杂质含量相近、细度一样，因此反应活性相当。J_4 的烧结性能较差则是由于其中添加的活性氧化铝微粉在高温下所引起的二次莫来石化效应更大些，试样更难烧结。这可由表 2 所示的烧成膨胀及表 3 所示的莫来石含量情况得到印证。J_2 的烧结性能较 J_1，J_3 的好，但其中莫来石含量较低，这可能与棕刚玉中碱金属氧化物杂质含量较高有关。王金相等[11]曾研究了 K_2O 对烧结矾土质高铝材料物相组成的影响，研究结果表明，K_2O 杂质含量的增加不但会导致玻璃相生成量的增加，同时也会引起莫来石的分解。图 1 示出了试样 J_0，J_1，J_2，J_3 和 J_4 中红柱石最强峰（110）其 d 值为 0.5549nm）的衍射强度。由图 1 及表 3 可以看出，与其它试样相比，J_2 中含有较多的红柱石矿物，这与其他学者[7, 8]关于杂质的存在将促进红柱石分解的研究结果是矛盾的，其中原因有待进一步探讨。

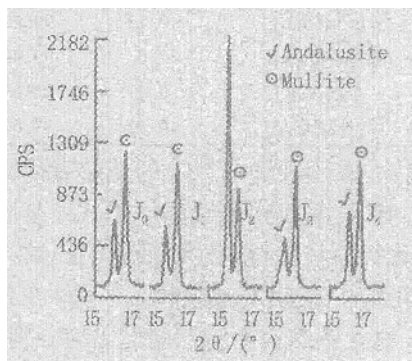


图 1　J_0～J_4 中红柱石最强峰的衍射强度比较

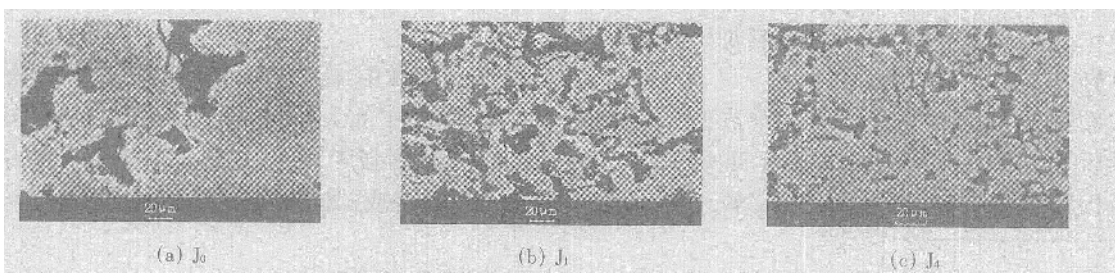


图 2　试样 J_0，J_1，J_4 基质部分的 SEM 照片（1000×）

工業礦物信息網
www.sz-sinoma.com

图 2 为试样 J_0,J_1 和 J_4 基质部分的 SEM 照片。对比分析，可以看到 J_0 基质部分的晶粒之间全为玻璃相所充填,相当于晶粒分散埋置于玻璃相基质中,而 J_1 和 J_4 的基质部分 SEM 图则显示：由于所加 Al_2O_3 和红柱石分解产生的 SiO_2 反应生成二次莫来石，使得基质中的颗粒界限较为模糊不清。可以说,在 J_1 和 J_4 的基质中，晶粒之间由莫来石晶体形成了桥联，尤其是在 J_4 基质中莫来石桥联晶粒形成的网络似乎更紧密。

2.2 氧化铝原料加入量对材料性能的影响

2.2.1 基质中氧化铝原料加入量的确定

根据以上试验结果，遂确定采用活性氧化铝作进一步研究。为了促使因红柱石莫来石化而产生的 SiO_2 玻璃转变为二次莫来石，必须保证试样中有适量的 Al_2O_3 存在。如前所述，红柱石晶体完全莫来石化后将产生约 15% ~19% 质量分数)的 SiO_2 玻璃相,但其中大部分将被莫来石晶体中的毛细管状裂隙所容纳，而只有 3.5% 左右的 SiO_2 玻璃相被排挤到晶体表面[9]。显然,只有被排挤到晶体表面的 SiO_2 玻璃相才容易与添加的 Al_2O_3 反应形成二次莫来石 。因此，如果只考虑红柱石细粉莫来石化后产生 18% 的 SiO_2 玻璃相，以及红柱石骨料排挤出约 3.5% 的 SiO_2 玻璃相能参与反应形成二次莫来石，则添加的氧化铝量可根据红柱石骨料和细粉总量确定。为此，设计各试样的原料配比如表 4 所示, 其中，试样 J_6 所加活性氧化铝量基本上等于红柱石细粉和骨料莫来石化后所排挤出的 SiO_2 玻璃相进行二次莫来石化所需要的氧化铝量 约 16%)。

表 4 氧化铝细粉加入量不同的试样配比

试样	原 料/%			
	红柱石骨料	红柱石粉料	活性氧化铝	结合剂
J_5	60	28	10	2
J_6	60	23	15	2
J_7	60	18	20	2
J_8	60	13	25	2

2.2.2 氧化铝加入量对材料性能的影响

基质中活性氧化铝微粉加入量对试样体积密度、气孔率及耐压强度的影响分别见图 3,图 4。 各试样的烧成膨胀及重烧线变化示于图 5 中。

由图 3 可见，各试样的体积密度随着氧化铝微粉的加入量增加而增大。除 J_6 外,其它各试样的气孔率相差不大,只有 J_6 试样稍大一些。耐压强度的变化是先降低后增大,试样 J_6 较低些 图 4)。这一点与该试样的烧成膨胀情况也是吻合的 图 5)。与 J_7,J_8 相比,试样 J_6 的气孔率较大、耐压强度较低，可能是因为其中活性氧化铝的加入量恰好，既导致了最大的二次莫来石化效应，又无多余的氧化铝微粉来进一步促进试样的烧结。而试样 J_5则由于其中氧化铝微粉的加入量较少，故其中二次莫来石化效应没有 J_6 的大。这样,试样 J_5 表现出的烧成膨胀就较小，同时有较多的玻璃相分布于晶粒间，将莫来石晶粒牢固地胶结在一起，从而表现出较高的耐压强度。表 5 列出了由 XRD 分析得到的各试样矿物组成 (XRD 图谱略)。从中可见,J_7,J_8 试样中存在一定量的刚玉相，且存在的刚玉相数量基本上等于添加的活性 Al_2O_3 量减去二次莫来石化过程所反应掉的 Al_2O_3 量 约 16%)。

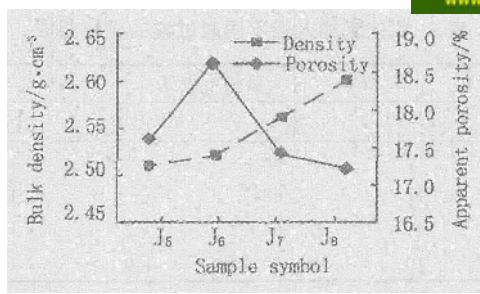


图 3 氧化铝细粉加入量对试样体积密度和气孔率的影响

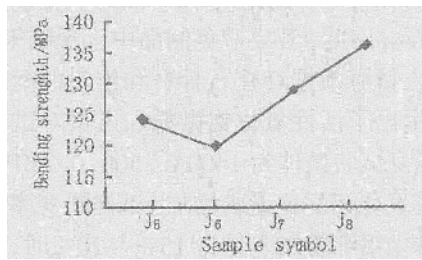


图 4 氧化铝细粉加入量对试样耐压强度的影响

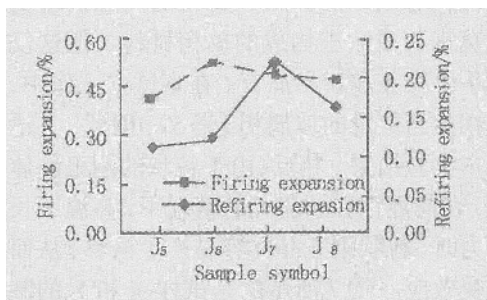


图 5 氧化铝细粉加入量对试样烧成膨胀及重烧线变化的影响

上述试验结果说明了上文中的推论是正确的，即在红柱石制品烧成过程中，只有红柱石细粉莫来石化后产生的几乎全部 SiO_2 玻璃相 约 18%)和红柱石颗粒莫来石化后排挤到表面的少量 SiO_2 玻璃相 约 3.5%)，

工業礦物信息網
www.sz-sinoma.com

表 5　氧化铝加入量不同时试样的矿物组成

试样	矿物组成			
	红柱石	莫来石	刚玉	玻璃
J_5	16	65	—	18
J_6	17	68	—	13
J_7	19	67	2	11
J_8	10	69	9	11

能够参与二次莫来石化反应，而存在于一次莫来石晶体裂隙中的 SiO_2 玻璃相很难和添加的氧化铝反应形成二次莫来石。因此，若要避免制品中出现刚玉相，则氧化铝的加入量可根据红柱石骨料和细粉的配比量来确定。图 6 示出了活性氧化铝微粉加入量对试样蠕变率的影响（蠕变试验条件为 1400℃，50h，0.2MPa）。由图可见，随着氧化铝配比量的增加，试样蠕变率先减小后增大。当氧化铝细粉加入量为 15% ~20% 时，试样具有较低的蠕变率。虽然有研究指出[12]，当材料中同时存在莫来石晶体和刚玉晶体时，材料的高温抗蠕变性要好于仅由莫来石或刚玉构成的单相材料，但这仅是对材料中几乎不存在玻璃相而言。在本试验工作中，所制试样中存在相当数量的玻璃相（表 5），因此，上述结论不适用于本实验结果。相反，由于粒状的刚玉晶体抗蠕变性较差，在晶界存在玻璃相的情况下，高温下长时间承受压应力时，粒状刚玉晶体容易产生滑移，从而导致较大的蠕变效应。图 7 所示的是试样 J_5 和 J_8 的基质部分 SEM 照片。很明显，试样 J_8 的基质中散布着许多粒状刚玉，而在试样 J_5 基质中，粒状刚玉很少，其中二次莫来石化的结果使晶粒之间的结合程度较高。

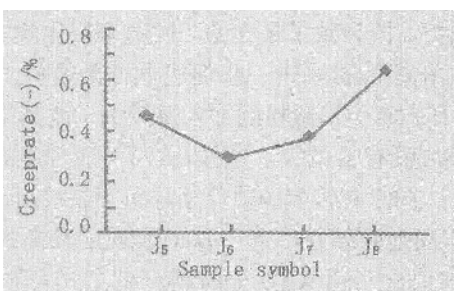


图 6　氧化铝加入量对试样蠕变率的影响

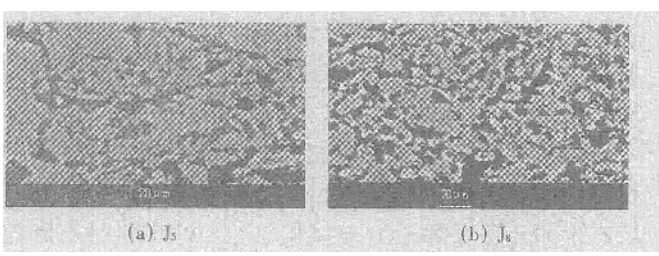


图 7　试样 J_5，J_8 基质部分的 SEM 照片（1000 ×）

3　结论

（1）各种氧化铝粉料对红柱石基材料烧结性能的影响与其纯度及活性有关。添加活性氧化铝微粉的试样烧结性能较差，添加棕刚玉细粉的试样烧结性能较好，而添加烧结氧化铝和亚白刚玉细粉的试样的烧结性能则介于上述二者之间。

（2）在红柱石基材料烧成过程中，只有红柱石细粉莫来石化产生的 SiO_2 玻璃相和红柱石颗粒莫来石化后排挤到颗粒表面的 SiO_2 玻璃相，能够完全参与二次莫来石化过程。

（3）就本实验而言，当氧化铝细粉加入量为 15% 左右时，在试样中引起的二次莫来石化效应和烧成膨胀最大，烧后试样的气孔率较大，耐压强度较低。

（4）综合考虑材料各方面的性能要求，红柱石基材料中氧化铝细粉的加入量以 10% ~20% 为宜。

参考文献

1　Boer J A，Niemeijer F T，Steen A. New refractories for torpedo ladles. Steel Times International，1999，14（6）：38

2　Rebouillat L，Rigaud M. Andalusite-based high-alumina castables. J Am Ceram Soc，2002，85（2）：373 ~ 378

3　Koltermann M. Andalusite bricks for torpedo ladles. Steelmaking Conference Proceedings，1979，62：241 ~ 245

4　杨直夫译. 红柱石——生产优质耐火材料用最有前途的材料. 国外耐火材料，2001（3）：32 ~ 37

5　McCracken W H. Annual minerals review — andalusite. Am Ceram Soc Bul，1997，77（6）：85 ~ 86

6　文洪杰，苗圃，李文超. 红柱石粉精矿及合成莫来石的烧结性能. 耐火材料，1995，29（5）：247 ~ 250

7　李博文，翁润生. 河南西峡红柱石的高温性状和莫来石化行为. 矿物岩石，1993，13（3）：36 ~ 41

8　林彬荫，录向阳，王洪顺. 红柱石精矿与粗晶体烧结性能的研究. 耐火材料，1990（2）：28 ~ 32

9　Ildefonse J P，Gabis V，Rigaud M，et al. Mullitization of andalusite in bricks and castables. In：Stett M A，ed. Proc. Unified Int. Tech. Conf. on Refractories. USA：New Orleans，1997. 899 ~ 908

10　Zhou H J，Li Zaigen. The study on Al_2O_3 – SiO_2 based castables containing andalusite. China's Refractories，1994，3（2）：14 ~ 18

11　王金相，钟香崇. 氧化钾和氧化铁对烧结矾土（DK）型相组成的影响. 硅酸盐学报，1984，12（1）：75 ~ 82

12　李庭寿，孙庚辰，钟香崇. 莫来石—刚玉系材料的高温蠕变性能研究. 耐火材料，1986（3）：1 ~ 8