

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C04B 35/66 (2006.01)

C04B 35/10 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200710054708.5

[45] 授权公告日 2009年5月13日

[11] 授权公告号 CN 100486932C

[22] 申请日 2007.6.30

[21] 申请号 200710054708.5

[73] 专利权人 郑州大学

地址 450052 河南省郑州市大学路75号

[72] 发明人 叶方保 李志刚 钟香崇 张厚兴
张宇

[56] 参考文献

CN1458124A 2003.11.26

JP2175645A 1990.7.6

CN1631838A 2005.6.29

审查员 赵爽

[74] 专利代理机构 郑州中民专利代理有限公司
代理人 姜振东

权利要求书2页 说明书6页

[54] 发明名称

含纳米碳酸钙的高纯刚玉质浇注料及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种含纳米碳酸钙的高纯刚玉质浇注料及其制备方法。本发明以目前常用的刚玉质浇注料为基础，通过加入纳米碳酸钙粉体，采用高效分散剂和合适的混料工艺制备出了含纳米碳酸钙的刚玉质浇注料。它解决了目前高纯刚玉质浇注料中温强度低的缺点，尤其是800℃左右的强度。而且这种含纳米碳酸钙的刚玉质浇注料从800℃到1600℃烧后的冷态强度变化较小，其冷、热态强度均高于相同CaO含量的含水泥刚玉质浇注料。本发明所制备的含纳米碳酸钙的刚玉质浇注料可广泛应用于钢铁、有色、陶瓷和石化等高温工业领域。也可应用于透气砖等浇注成型后烧成的耐火材料产品，可以大幅度降低其烧成温度，节约能源。

1、一种含纳米碳酸钙的高纯刚玉质浇注料，其特征在于：它包括电熔白刚玉和/或烧结板状刚玉的骨料和细粉、纳米碳酸钙粉、活性氧化铝微粉、水合氧化铝粉和/或纯铝酸钙水泥、减水剂，各原料重量百分比如下：

电熔白刚玉和/或烧结板状刚玉的骨料和细粉	80~90%
纳米碳酸钙粉	0.5~4%
活性氧化铝微粉	5~14%
水合氧化铝粉和/或纯铝酸钙水泥	1~8%
减水剂	0.05~0.3%。

2、根据权利要求1所述的含纳米碳酸钙的高纯刚玉质浇注料，其特征在于：浇注料中骨料与细粉的质量比例为（58%~72%）/（42%~28%）。

3、根据权利要求1所述的含纳米碳酸钙的高纯刚玉质浇注料，其特征在于：电熔白刚玉的化学成分要求为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 98.5\%$ ，烧结板状刚玉的化学成分要求为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 99.0\%$ 。

4、根据权利要求1所述的含纳米碳酸钙的高纯刚玉质浇注料，其特征在于：纳米碳酸钙粉指得是粒度小于100nm的亲水性碳酸钙粉体，化学成份要求 $\text{CaCO}_3 \geq 95.0\%$ 。

5、根据权利要求1所述的含纳米碳酸钙的高纯刚玉质浇注料，其特征在于：活性氧化铝微粉化学成分要求 $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 98.5\%$ ，平均粒径要求 $\leq 5\mu\text{m}$ 。

6、根据权利要求1所述的含纳米碳酸钙的高纯刚玉质浇注料，其特征在于：水合氧化铝粉为一种无定形的氧化铝，常温下能够水化产生结合强度。

7、根据权利要求1所述的含纳米碳酸钙的高纯刚玉质浇注料，其特征在于：纯铝酸钙水泥指的是 Al_2O_3 含量为65%~82%的铝酸钙水泥。

8、根据权利要求1所述的含纳米碳酸钙的高纯刚玉质浇注料，其特征在于：减水剂指的是聚乙二醇类减水剂。

9、一种按照权利要求 1 所述的含纳米碳酸钙的高纯刚玉质浇注料的制备方法，其特征在于：将纳米碳酸钙粉、活性氧化铝微粉、水合氧化铝粉和/或纯铝酸钙水泥以及减水剂充分混合均匀后，加入电熔白刚玉和/或烧结板状刚玉的骨料和细粉，进一步充分混合，即制得含纳米碳酸钙的高纯刚玉质浇注料。

含纳米碳酸钙的高纯刚玉质浇注料及其制备方法

技术领域

本发明属于无机非金属材料技术领域。具体涉及一种含纳米碳酸钙的高纯刚玉质浇注料及其制备方法。

背景技术

与定形耐火制品相比，不定形耐火材料作为耐火材料的一大类，因其在生产、劳动生产率、施工效率、材料消耗、节能等方面的优点，在世界各国都得到了迅速的发展。近年来，由于优质、高性能原料的出现，超微粉和高效分散技术的引入，新施工方法的采用以及基础研究的加强等，使不定形耐火材料的主要品种之一浇注料在材质、品种、性能、施工和应用等方面得到了迅速发展，越来越多的耐火浇注料替代定形制品用于高温部位，因而对浇注料性能的要求也越来越高。特别是二氧化硅微粉和氧化铝微粉的应用，使得浇注料由传统的水泥结合向低水泥、超低水泥和无水泥方向发展，对应的结合方式由水合结合 → 化学结合 → (水合结合+凝聚结合) → 凝聚结合发展。传统浇注料利用水泥在常温下水化形成水化物而产生结合，因而具有较高的常温强度。但随温度的升高，中温阶段水化物脱去大量的结合水(其水化产物 $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的含水量分别为 53.3%，40.2%，28.6%和 34.6%)，产生大量的气孔，而此时陶瓷结合尚未形成，导致强度降低。高温烧后，虽然形成了陶瓷结合，但由于水化物脱水产生的气孔及缺陷的影响，强度仍然较低，这些缺点极大地限制了传统浇注料在高温部位的应用。克服以上缺点的主要途径是降低浇注料中水泥的含量，为此人们用氧化铝微粉或/和二氧化硅微粉部分取代铝酸钙水泥，得到低水泥和超低水泥浇注料。同传统浇注料相比，低水泥和超低水泥浇注料由于降低了水泥加入量和施工加水量，各项性能均得到提高，尤其在中温区(900~1200℃)，使其力学性能得到

改善。为进一步降低水泥的影响,人们开发了无水泥浇注料,由于没有引入 CaO ,完全采用凝聚结合,靠加入与主材料化学成分相似的微粉或凝胶的凝聚作用而产生结合,因而具有高温性能好等优点。

高纯刚玉质浇注料具有优良的高温性能,已在冶金、建材、石油化工等行业得到了广泛应用。目前的高纯刚玉质浇注料按所用结合剂可分为三类:一类是不含水泥的浇注料,其结合剂主要是二氧化硅微粉、无定形氧化铝、铝硅溶胶和镁铝溶胶等;第二类是铝酸钙水泥、氧化铝微粉和二氧化硅微粉结合的刚玉质浇注料;第三类是铝酸钙水泥和氧化铝微粉结合的刚玉质浇注料。

第一类刚玉质浇注料(无水泥结合)中采用二氧化硅微粉结合时,虽然能在较低的温度下生成莫来石使其中温强度得到改善,但是烘干强度较低,而且由于二氧化硅的引入,使材料在与渣接触时反应生成低熔点矿相,降低了高温性能,进而使其应用受到限制,尤其在强还原气氛下,二氧化硅被还原而导致材料结构的破坏,因此应尽量减少甚至完全避免使用二氧化硅。水合氧化铝结合的刚玉质浇注料虽然具有较好的烘干性能,但中温时其水化物分解,此时尚无新的矿相生成,所以中温强度很低,同时水合氧化铝性能不稳定也限制了其应用。

第二类刚玉基浇注料(低水泥和超低水泥结合)属 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ 三元系统,当基质组成点处在子三角形 $\triangle\text{A-A}_3\text{S}_2\text{-CAS}_2$ 中时,出现液相的温度为 1512°C ;当基质组成点处在子三角形 $\triangle\text{A-CA}_6\text{-CAS}_2$ 中时,出现液相的温度为 1495°C ;因此,当铝酸钙水泥与二氧化硅微粉同时使用时,浇注料出现液相的温度较低,大大降低了材料的高温性能。

第三类刚玉质浇注料目前最常见,其组成为 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 二元系,以刚玉为主晶相,其出现液相的温度高达 1900°C 。随着温度的升高,约在 1350°C 水泥中的 CaO 开始与氧化铝反应,生成六方板状六铝酸钙晶体,这种六方状晶体交叉分布于刚玉骨架中,提高了材料的高温性能。由于浇注料中没有引入二氧化硅,因而浇注料具有优良的抗渣性和抗还原气氛性能。氧化铝微粉的加入,使中温强度略有改善,但由于其结合剂主要是水泥,因而与常温和高温烧后相比,中温强度仍然较低,而且铝酸钙水泥与氧化铝反应生成新矿相的温度较高,不

易烧结。因而有必要在降低烧结温度的同时进一步提高其中温性能，进而提高其使用效果和寿命。

发明内容

本发明的目的正是针对上述现有技术中所存在的问题而研制的一种含纳米碳酸钙的高纯刚玉质浇注料及其制备方法。

本发明目的在于利用纳米碳酸钙粉体粒度细小、容易分解、分解后生成高活性的氧化钙等优点，来改善目前刚玉浇注料中温强度低、不易烧结的缺点，制备出一种中温性能优异的含纳米碳酸钙的高纯刚玉质浇注料。

本发明的目的是通过以下技术发案来实现的：本发明的含纳米碳酸钙的高纯刚玉质浇注料包括电熔白刚玉和/或烧结板状刚玉的骨料和细粉、纳米碳酸钙粉、活性氧化铝微粉、水合氧化铝粉和/或纯铝酸钙水泥、减水剂组成，各原料重量百分比如下：

电熔白刚玉和/或烧结板状刚玉的骨料和细粉	80~90%
纳米碳酸钙粉	0.5~4%
活性氧化铝微粉	5~14%
水合氧化铝粉和/或纯铝酸钙水泥	1~8%
减水剂	0.05~0.3%。

在本发明中，浇注料中骨料与细粉的质量比例为（58%~72%）/（42%~28%）。电熔白刚玉的化学成分要求为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 98.5\%$ ，烧结板状刚玉的化学成分要求为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 99.0\%$ 。

所述纳米碳酸钙粉指得是粒度小于 100nm 的亲水性碳酸钙粉体，化学成份要求 $\text{CaCO}_3 \geq 95.0\%$ 。所述活性氧化铝微粉的化学成分要求 $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 98.5\%$ ，平均粒径要求 $\leq 5\mu\text{m}$ 。

本发明采用的结合剂为水合氧化铝粉或纯铝酸钙水泥，所述的水合氧化铝粉为一种无定形的氧化铝，常温下能够水化产生结合强度，当仅使用水合氧化铝粉时，其添加量为整个原料的 1~6%。所述纯铝酸钙水泥指的是 Al_2O_3 含量为 65~82% 的铝酸钙水泥，当仅使用纯铝酸钙水泥时，其添加量为整个原料的

1~8%。水合氧化铝粉、纯铝酸钙水泥也可两者一起添加，加入总量为整个原料的1~8%。

所述减水剂指的是聚乙二醇类减水剂。

含纳米碳酸钙的高纯刚玉质浇注料的制备方法是：将纳米碳酸钙粉、活性氧化铝微粉、水合氧化铝粉和/或纯铝酸钙水泥以及减水剂充分混合均匀后，加入电熔白刚玉和/或烧结板状刚玉的骨料和细粉，进一步充分混合，即制得本发明产品。

本发明具有以下优点：

1、由于纳米碳酸钙粒度小，在较低的温度（约690℃）下开始分解，800℃时已基本分解完全。分解生成纳米级氧化钙微粒，具有很高的比表面积和反应活性，与浇注料中的氧化铝反应生成铝酸钙系矿物，产生原位反应结合，使浇注料在800℃时就具有很高的冷态和热态强度。从800℃到1400℃，其强度维持高水平且基本保持不变。因而与不含纳米碳酸钙的浇注料相比，其800℃~1400℃之间的强度得到极大提高，随温度以及纳米碳酸钙加入量的变化，强度提高幅度达100%~500%。

2、高温烧后，含纳米碳酸钙的刚玉质浇注料与纯铝酸钙水泥结合的刚玉质浇注料具有相同的矿物相。与水泥结合的刚玉浇注料相比，含纳米碳酸钙的刚玉质浇注料由于纳米碳酸钙具有粒度细小、分布更均匀的特点，其高温下与氧化铝反应生成的六铝酸钙也很均匀的分布，使浇注料具有更均匀的组织结构，因而具有较高的强度和更好的抗热震性能。

3、随温度升高，含纳米碳酸钙的刚玉浇注料中生成铝酸钙系矿物，而产生原位反应结合，反应过程中伴随体积膨胀，填充了气孔，生成了均匀分布的六铝酸钙，因而与水泥结合的刚玉浇注料相比具有更好的抗渣性能。

4、含纳米碳酸钙的刚玉浇注料生产工艺简单，整个工艺过程不需复杂昂贵的设备，保持了现有浇注料的生产工艺，适宜于大规模工业化生产。

5、本发明所用的纳米碳酸钙来源容易，相对其它氧化物纳米粉而言价格较低，可以应用于工业生产。

具体实施方式

本发明的特点在于通过引入纳米碳酸钙，使刚玉浇注料的强度尤其是中温强度、抗热震性以及抗渣性等得到极大的改善。含纳米碳酸钙刚玉浇注料的生产工艺与目前浇注料的工艺相同。主要原料（包括骨料和细粉）为烧结板状刚玉或电熔白刚玉以及两者配合使用。下面以电熔白刚玉为例来说明本发明的实施及特点，但本发明不局限于下述实施例。为充分说明本发明的特点，对每一实施例给出了相应的对比样，对比样中通过加入水泥引入 CaO，其 CaO 含量与实施例相当，二者进行对比。

实施例 1：各组份配比为（质量百分数）电熔白刚玉 88.5%、活性氧化铝微粉 8%、纯铝酸钙水泥 2%、纳米碳酸钙粉体 1.5%、减水剂 0.2%（外加）。

对比例 1：各组份配比为（质量百分数）电熔白刚玉 87.2%、活性氧化铝微粉 8%、纯铝酸钙水泥 4.8%、减水剂 0.2%（外加）。

实施例 2：各组份配比为（质量百分数）烧结板状刚玉 84%、活性氧化铝微粉 11%、水合氧化铝粉 2%、纳米碳酸钙粉体 3%、减水剂 0.1%（外加）。

对比例 2：各组份配比为（质量百分数）烧结板状刚玉 81.4%、活性氧化铝微粉 11%、水合氧化铝粉 2%、纯铝酸钙水泥 5.6%、减水剂 0.1%（外加）。

实施例 3：各组份配比为（质量百分数）烧结板状刚玉 44%、电熔白刚玉 40%、活性氧化铝微粉 14%、水合氧化铝粉 1%、纳米碳酸钙粉体 1%、减水剂 0.3%（外加）。

对比例 3：各组份配比为（质量百分数）烧结板状刚玉 43.1%、电熔白刚玉 40%、活性氧化铝微粉 14%、水合氧化铝粉 1%、纯铝酸钙水泥 1.9%、减水剂 0.3%（外加）。

将上述比例的活性氧化铝微粉、水合氧化铝粉、纯铝酸钙水泥、纳米碳酸钙粉以及减水剂充分混合均匀后，按比例加入刚玉骨料和细粉二次混合，再加入 4.2%（质量百分数）的水，混合均匀后将其浇注成条形试样，放置 24 小时后脱模，经 110℃烘烤 24 小时以及不同温度处理后测试其性能，结果见下附表。

附表:

性能		实施例 1	对比例 1	实施例 2	对比例 2	实施例 3	对比例 3
抗折强度 /MPa	110℃, 3h	12.0	22.0	10.2	25.1	6.5	11.1
	800℃, 3h	24.4	5.6	25.7	6.2	21.0	3.6
	1100℃, 3h	21.7	15.6	24.7	17.0	17.3	10.6
	1400℃, 3h	22.2	15.2	24.8	16.3	19.4	11.2
	1600℃, 3h	22.4	21.6	23.4	22.6	22.4	18.0
热态抗折强度 /MPa	800℃ (800℃ 3h 预烧)	23.2	6.2	24.5	6.9	17.1	3.6
	1100℃ (1100℃ 3h 预烧)	28.2	17.4	32.8	19.5	19.2	9.9
	1400℃ (1400℃ 3h 预烧)	14.4	8.5	17.2	9.7	9.7	3.9
	1400℃ (1400℃ 3h 预烧)	14.3	13.6	16.2	15.4	9.4	7.1
残余抗折强度 (1100℃水冷 1 次) / MPa		8.3	7.1	8.7	7.4	8.1	5.9

注：在上述实施例中烧结板状刚玉和电熔白刚玉互相之间可以完全或部分替换，其所得产品的各项指标性能基本相同。