

## 铬铁矿掺杂对压裂支撑剂结构与性能的影响

高 峰<sup>1,2</sup>, 吴尧鹏<sup>1,2</sup>, 刘 军<sup>1,2</sup>, 何宏伟<sup>1,2</sup>, 康利涛<sup>1,2</sup>, 梁 伟<sup>1,2</sup>

(太原理工大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 教育部新材料界面与工程重点实验室; 太原 030024)

**摘 要:** 以低品位 CLK6-62 型铝矾土为主要原料, 采用无压煅烧技术制备了铬铁矿掺杂的铝矾土基石油压裂支撑剂, 并系统考察了铬铁矿添加量对试样物相、微结构及性能的影响。分析表明, 铬铁矿掺杂有效促进了铬刚玉相和棒状莫来石相的发育, 从而获得了具有双重增强机制的高强度试样。其中, 铬铁矿添加量为 2wt% 时, 试样烧结温度可降低 60 °C (从 1480 °C 到 1420 °C), 并且其在 69 MPa 闭合压力下的破碎率仅为 1.8% (未掺杂试样: 5.1%)。该工艺采用低品位矿物原料及现有设备, 所制备支撑剂性能高于相应标准要求, 具有较好的推广前景。

**关 键 词:** 铝矾土; 铬铁矿; 石油压裂支撑剂; 破碎率

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

## Effects of Chromite Additive on the Microstructure and Performance of Bauxite-based Fracturing Proppant

GAO Feng<sup>1,2</sup>, WU Yao-Peng<sup>1,2</sup>, LIU Jun<sup>1,2</sup>, HE Hong-Wei<sup>1,2</sup>, KANG Li-Tao<sup>1,2</sup>, LIANG Wei<sup>1,2</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advance Materials, Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** High-strength fracturing proppant was prepared by pressureless sintering process using bauxite (67wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) and chromite as raw materials. The influence of chromite content (0–5wt%) on phase composition, microstructure and breakage ratio were studied by XRD, SEM, EDS and the column compression method, respectively. The results indicate that the additive of chromite promotes the formation of solid solution of chrome-corundum ( $\text{Al}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_3, 0 < x < 1$ ) and rod-shape mullite phases, both of which are believed to strengthen the fracturing proppant. Additionally, liquid phase is formed by excessive ferrum located between the ceramic grains at relatively high sintering temperatures, which is important for accelerating the sintering densification. The sintering temperature decreases with the addition of chromite. The optimized proppant sample with 2wt% chromite doped, sintered at 1420 °C for 2 h shows a breakage ratio of only 1.8% under the pressure of 69 MPa. Furthermore, 2 wt% chromite doping decreases the sintering temperature by 60 °C (from 1480 °C to 1420 °C). This process enables the production of high-strength fracturing proppant from low-rank mineral materials and demonstrates a promising practical application.

**Key words:** bauxite; chromite; fracturing proppant; breakage ratio

压裂支撑剂用于支撑油井中水力压裂操作所形成的裂缝, 提供高渗透性原油流动通道, 从而最大限度地挖掘油井产能<sup>[1-3]</sup>。研究表明, 利用支撑剂增产技术可使单井平均年增产 30%~50%, 所获效益

为投入费用的 3~7 倍<sup>[4-7]</sup>。并且, 我国近年来石油新探明储量的 82% 为低渗透储藏, 存在储层低孔、低渗、非均质等缺点, 必须实施支撑剂增产后才能开发利用<sup>[7]</sup>。

收稿日期: 2012-11-14; 收到修改稿日期: 2012-12-26

基金项目: 煤转化国家重点实验室开放基金(09-102); 全国博士后基金(2012M52060); 太原理工大学 2012 年校专项/青年基金(2012L052)

State Key Laboratory of Coal Conversion(09-102); China Postdoctoral Science Foundation(2012M52060); Special/Youth Foundation of Taiyuan University of Technology (2012L052)

作者简介: 高峰(1965-), 男, 副教授. E-mail: sxgaof@163.com

目前,国内压裂支撑剂多通过无压煅烧技术制备,所采用主要原料为铝矾土,通过添加烧结助剂来调控试样微观形貌及抗压性能,所得试样在 69 MPa 闭合压力下破碎率一般在 3%以上。例如,马雪等<sup>[8]</sup>以铝矾土和粘土为主要原料,通过掺入锰矿制备了 69 MPa 下最低破碎率为 4.1%的支撑剂;而丁书强<sup>[9]</sup>以高铁铝矾土为主要原料,辅以锰粉、氧化铁粉和粘结剂等助剂制备出 69 MPa 下破碎率为 3.4%的高强度支撑剂试样。而市场上现有产品中,以美国 Carbo 公司生产的 CARBOProp 支撑剂系列产品最为典型,其 69 MPa 下破碎率在 4.4%~6.3%之间<sup>[10]</sup>。

对铝矾土生料进行预轻烧处理除去烧蚀组分(结合水、有机物及碳酸盐等),或采用高纯化工原料(如工业氧化铝)可以显著提升试样抗压强度;如高海利等<sup>[11]</sup>采用原料预轻烧处理工艺获得了 69 MPa 下最低破碎率 1.61%的支撑剂试样;而赵艳荣等<sup>[12]</sup>利用工业氧化铝制备了 86 MPa 下破碎率<2.5%的实验试样;Duenckel 等<sup>[13]</sup>利用氧化铝细粉和高铝矾土(或粘土)烧结处理制备出体积密度 1.84 g/cm<sup>3</sup>, 69 MPa 下破碎率为 2.9%的支撑剂样品。但是,上述三种处理方式都会显著增加材料生产成本和生产能耗。如何廉价高效地制备低破碎率压裂支撑剂(69 MPa 下破碎率<3%)依然是一个有待解决的技术难题。

研究表明,铬铁矿是良好的陶瓷烧结助剂。氧化铬与刚玉具有相同的晶格类型,可以形成连续固溶体。将氧化铬掺入刚玉中可起到细化晶粒,提高晶界迁移率的作用<sup>[14-16]</sup>。因而,铬掺杂可显著提高

氧化铝陶瓷的机械强度,例如在 95 瓷中加入适量 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可使样品磨损率降低 15%<sup>[17]</sup>;而 9.5%~12.5%的铬掺杂可将高纯刚玉砖的常温耐压强度由 70~100 MPa 提升到 150 MPa 以上<sup>[18]</sup>。另一方面,氧化铁在高温下形成液相组分,可加速传质过程促进试样致密化,降低煅烧温度<sup>[19-21]</sup>。

本工作系统研究了铬铁矿添加剂对铝矾土基石油压裂支撑剂物相、微结构和性能的影响,并采用 CLK6-62 型铝矾土成功制备了适用于深井作业的高强度支撑剂材料。

1 实验

1.1 实验原料

以山西孝义 CLK6-62 型铝矾土粉体(37 μm 筛余小于 5%)作为主要原料,以南非铬铁矿(44 μm 筛余小于 5%)为添加剂。由图 1(a)所示 XRD 图谱可知,实验用铝矾土为典型的水铝石-高岭石型(DK)铝土矿,其主要晶相为硬水铝矿 AlOOH(标准卡片号: 75-0639, Diaspore)和高岭石 Al<sub>4</sub>(OH)<sub>8</sub>(Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)(标准卡片号: 78-2109, Kaolinite)。图 1(b)为所用铬铁矿的 XRD 图谱,其结晶相为 FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(标准卡片号: 34-0104, Chromite)。原料化学组成如(表 1)所示。

1.2 实验仪器

EIRICH-R02 型强力混合机, EX115 型体积密度测试仪, SXL-1700 型箱式电炉, SZX7 型体视显微镜系统, WHY-300 型压力试验机, D8-Advance 型 X 射线衍射仪, JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜。

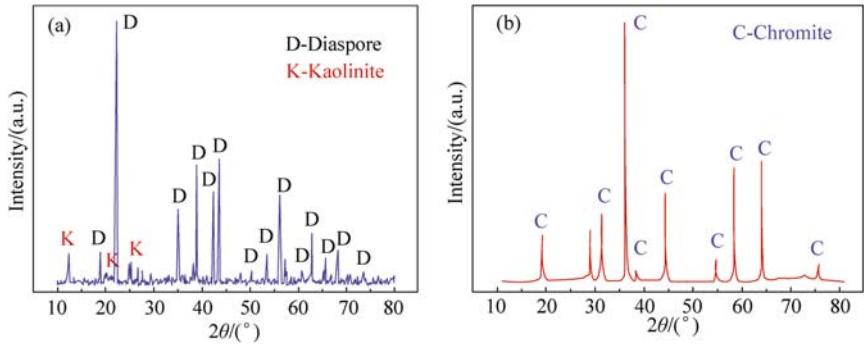


图 1 原料(a)铝矾土和(b)铬铁矿的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of the raw materials (a) bauxite and (b) chromite

表 1 实验原料的化学组成/wt%  
Table 1 Chemical composition of raw materials /wt%

Raw materials	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Ignition loss
Bauxite	66.80	10.4	2.40	2.32	1.21	0.21	0.04	—	15.31
Chromite	14.20	1.28	7.23	—	0.06	7.89	46.21	22.37	0.23

### 1.3 实验方法

本研究中支撑剂制备具体实验步骤如下: 按配比称取原料加入 EIRICH-R02 型混合机中机械混合 8~10 min; 取原料质量 10%~12% 的水加入混合机中使配合料成球, 随球坯逐渐增大, 筛取  $\phi 710\sim 1000\ \mu\text{m}$  的半成品球坯; 将之在  $105\ ^\circ\text{C}$  条件下烘干至水分  $<5\text{wt}\%$ ; 然后  $5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$  升温到一定温度后保温 2 h 煅烧处理, 然后筛取  $\phi 425\sim 850\ \mu\text{m}$  的煅烧试样保存备用。编号为  $G_0$ 、 $G_1$ 、 $G_2$ 、 $G_3$ 、 $G_4$ 、 $G_5$  的试样分别表示试样原料中铬铁矿所占质量百分比为 0、1wt%、2wt%、3wt%、4wt%、5wt%。试样性能按中国石油天然气行业标准 SY/T 5108-2006 进行测试<sup>[22]</sup>。试样制备流程图如图 2 所示。

## 2 结果分析与讨论

### 2.1 铬铁矿掺量对支撑剂烧结温度的影响

图 3 给出了试样体积密度-煅烧温度的关系曲

线。由图 3 可知, 试样出现最大体积密度值的烧结温度点随铬铁矿添加量的增加而降低(烧结温度:  $T_{G0}=1480\ ^\circ\text{C}>T_{G1}=1450\ ^\circ\text{C}>T_{G2}, T_{G3}, T_{G4}=1420\ ^\circ\text{C}>T_{G5}=1390\ ^\circ\text{C}$ )。同时, 高掺杂试样  $G_4$ 、 $G_5$  经  $1480\ ^\circ\text{C}$  热处理后球坯结块严重(未能获得相应体积密度数据), 表明铬铁矿促进样品高温下液相的生成, 从而降低了烧结温度; 而结合铬铁矿成分分析认为, 液相的形成可能是由铬铁矿当中的铁氧化物高温熔融引起的<sup>[19-21]</sup>。

从图 3 还可以发现, 除试样  $G_0$  外, 掺杂试样的体积密度随煅烧温度升高均经历先升高后降低的过程, 这一变化趋势与传统陶瓷从轻烧到过烧的密度变化过程一致。在较低温度下试样体积密度随烧结温度的升高而增大, 是由于球坯中脱除游离水和结构水而产生的气孔随烧结温度的进一步升高而缩小甚至消失致使坯体逐渐致密化; 以及烧结过程颗粒收缩引起自然堆积形成的空隙减少造成的。而当煅烧温度升高时, 试样中液相含量增高, 内包气孔气

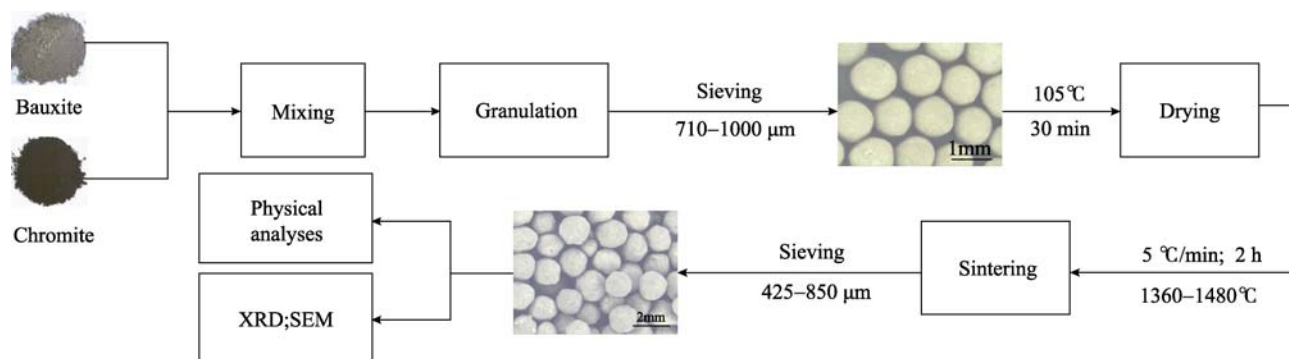


图 2 实验流程图

Fig. 2 A schematic illustration of the experimental processes

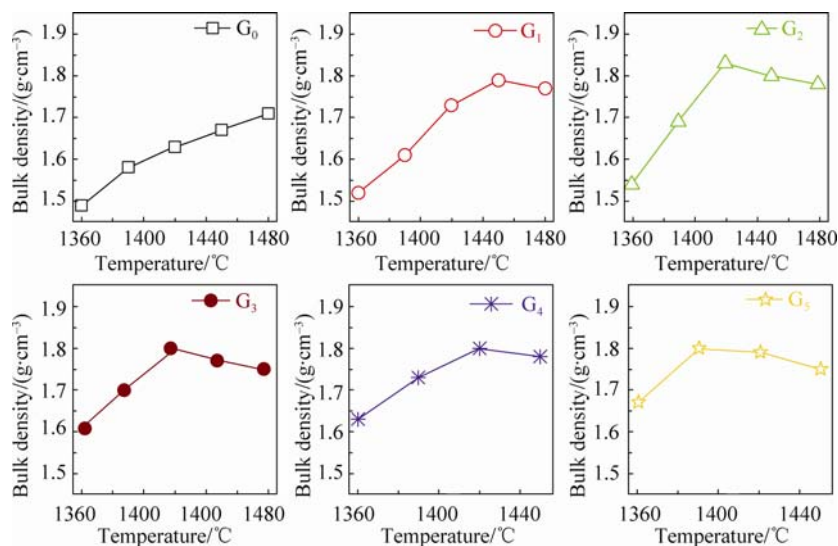


图 3 支撑剂体积密度与煅烧温度的关系

Fig. 3 Variation of bulk density with the sintering temperature

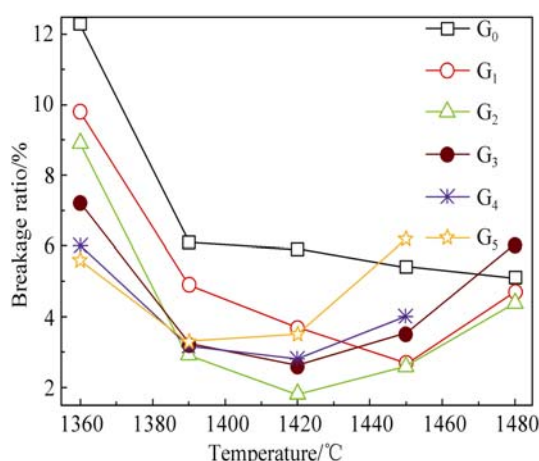


图 4 支撑剂在 69 MPa 条件下破碎率与煅烧温度的关系

Fig. 4 Variation of breakage ratio with sintering temperature at 69 MPa

压增大造成体积膨胀, 从而引起体积密度降低。

图 4 为各试样在 69 MPa 闭合压力下的破碎率与煅烧温度的关系。图中掺杂试样破碎率随着煅烧温度升高出现先降后升的变化趋势, 这一趋势与试样体积密度的变化趋势相反。进一步对比未掺杂与掺杂试样发现, 铬铁矿掺杂可同步降低试样破碎率最低值及出现最低破碎率的温度点(破碎率最低对应的温度点:  $T_{G0}=1480\text{ }^{\circ}\text{C} > T_{G1}=1450\text{ }^{\circ}\text{C} > T_{G2}, T_{G3}, T_{G4}=1420\text{ }^{\circ}\text{C} > T_{G5}=1390\text{ }^{\circ}\text{C}$ )。实验中所有试样出现最高体积密度的烧结温度点与出现最低破碎率的温度点相同, 表明试样抗压强度与试样煅烧制度、致密化程度密切相关: 低温煅烧获得的样品致密化程度低、玻璃相含量少, 试样抗压强度小; 适当的煅烧制度可获得致密、相组成合理的高强度试样; 而过高的煅烧温度会造成试样的过烧从而影响材料强度的进一步提升。由此表明铬铁矿掺杂具有降低烧结温度、提升抗压强度的双重作用。实验中  $1420\text{ }^{\circ}\text{C}$  处理的  $G_2$  试样的破碎率最小(仅为 1.8%), 比未掺杂试样降低 64.7%(5.1%), 也明显优于文献中同类产品的破碎率指标(3%~6%)<sup>[8-10]</sup>。

## 2.2 铬铁矿掺杂增强机理初探

图 5 为典型试样经最佳煅烧温度处理后的 XRD 图谱, 分析发现所有试样中物相组成基本相同(主晶相: 刚玉相; 次晶相: 莫来相; 微晶相: 铁铝钛氧化物相)。而试样中刚玉相的三强峰随着铬铁矿添加量增加而向低角度偏移(211)峰:  $37.82^{\circ} \rightarrow 37.76^{\circ} \rightarrow 37.74^{\circ} \rightarrow 37.68^{\circ}$ , (210)峰:  $43.38^{\circ} \rightarrow 43.34^{\circ} \rightarrow 43.32^{\circ} \rightarrow 43.24^{\circ}$ , (321)峰:  $57.50^{\circ} \rightarrow 57.46^{\circ} \rightarrow 57.42^{\circ} \rightarrow 57.34^{\circ}$ ), 表明铬铁矿中的半径较大的铬离子( $\text{Cr}^{3+}$ : 0.069 nm)取代了刚玉相中半径较小的铝离子( $\text{Al}^{3+}$ : 0.053 nm)

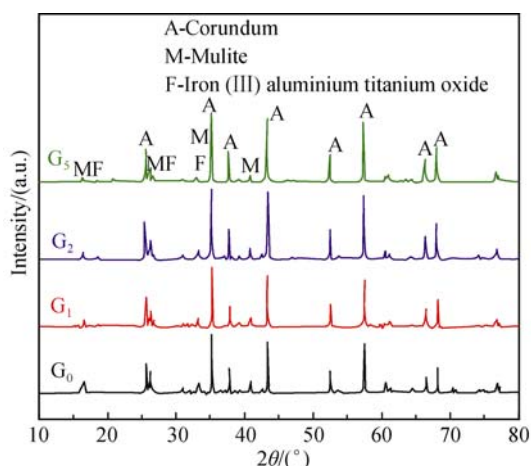


图 5 典型试样在最佳煅烧温度下的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of typical specimens sintered at the optimized temperatures

形成了晶胞参数更大的铬刚玉相。文献研究表明, 氧化铬在  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  时开始向刚玉相中固溶形成铬刚玉相<sup>[23-24]</sup>, 氧化铬与刚玉发生如下固溶反应:  $x\text{Cr}_2\text{O}_3 + (1-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_3$  ( $0 < x < 1$ ), 以上文献结果与 XRD 测试结果相符。通过铬掺杂是提升氧化铝基陶瓷材料机械强度通用的手段之一<sup>[13-16]</sup>, 因而认为铬铁矿掺杂引入的铬刚玉相提高了支撑剂强度。

图 6 为典型试样的断口 SEM 照片。由图 6(a)~(c)可知, 煅烧温度对试样微结构影响显著:  $1360\text{ }^{\circ}\text{C}$  处理的  $G_2$  试样(图 6(a))断口粗糙, 表明断裂沿粒界进行, 此样品 69 MPa 下破碎率高达 8.9%; 当煅烧温度为  $1420\text{ }^{\circ}\text{C}$  时(图 6(b)), 试样中出现大量交错棒状晶, 破碎率骤降至 1.8%。若将煅烧温度进一步提升至  $1480\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 则试样中粒子尺寸明显增大, 同时试样的体积密度明显降低(图 3), 表明试样出现了过烧现象, 该试样的破碎率增高到 4.4%。进一步对比相同处理温度下的未掺杂和掺杂试样(图 6(c),(d))可知, 加入铬铁矿的试样中棒状晶密度明显大于未掺杂样品。对  $G_2$  样品的微区能谱分析表明, 铬元素主要分布在颗粒状粒子区域(含量 6at%~8at%), 而棒状粒子区域基本不含铬, 因而可以断定颗粒状粒子为铬刚玉相, 棒状粒子为莫来石相。棒状莫来石生成的必要条件是烧成时存在适量的液相组份和  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  比<sup>[25]</sup>。本实验所采用铝矾土为 D-K 型, 高岭石在  $980\sim 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  时分解为一次莫来石与  $\text{SiO}_2$ <sup>[26]</sup>(反应方程式:  $3(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 4\text{SiO}_2$ ); 当温度高于  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 脱羟基铝石开始转化形成刚玉相<sup>[27]</sup>。FeO- $\text{SiO}_2$  系共晶体的融化温度为  $1170\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>[28-29]</sup>, 铬铁矿的加入促进了液相在较低温度下形成。随着温度的升高, 液相粘度降低, 生成的液相与刚玉相接触后会从表面溶解  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 在接触面上形成适合



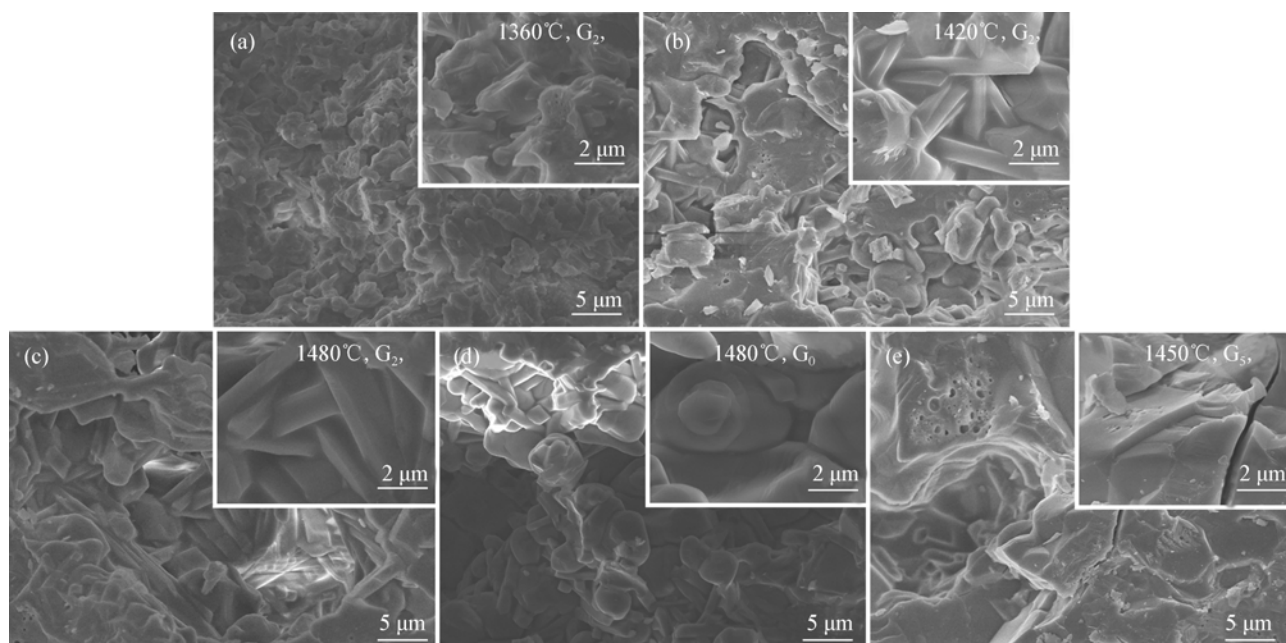


图6 典型试样的断口 SEM 照片

Fig. 6 Fracture surface SEM images of typical specimens

(a) 1360 °C, G<sub>2</sub>; (b) 1420 °C, G<sub>2</sub>; (c) 1480 °C, G<sub>2</sub>; (d) 1480 °C, G<sub>0</sub>; (e) 1450 °C, G<sub>5</sub>

莫来石形成的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  比, 从而在刚玉与液相界面上析出棒状二次莫来石晶体<sup>[30]</sup>。图 6(e) 为高掺杂量  $G_5$  试样的断口 SEM 照片, 该样品中已经观测不到棒状和颗粒状颗粒结构, 同时样品断口处观测到较大的圆形内包气孔, 表明试样已出现严重的过烧现象, 此试样在压裂过程中裂纹基本呈直线形扩展, 试样破碎率为 6.2%。

以上分析结果表明, 铬铁矿可以通过双重机制提升铝矾土基压裂支撑剂的抗压强度: 1) 铬铁矿中的铬组分可在较低温度下与刚玉形成机械性能更好的铬刚玉相; 2) 适量的铬铁矿掺杂利于样品中液相的生成和棒状莫来石相的发育, 交错的棒状莫来石相可起到增强作用。利用上述机制并辅以合适的烧结制度, 便可以形成适量玻璃相粘结的、棒状晶增强的高强度复合体, 充分发挥各组分的优势, 共同抵抗荷载作用下的变形和破坏。

### 3 结论

以低品位 CLK6-62 型铝矾土为主要原料, 铬铁矿为烧结助剂制备出适用于深井作业的压裂支撑剂材料。研究表明, 加入铬铁矿可以促进高强度铬刚玉相形成及交错莫来石棒状晶的发育, 从而共同抵抗荷载作用下的变形和破坏。试样中添加铬铁矿有利于降低烧结温度。烧结试样体积密度最大时, 破碎率最低。在煅烧温度为 1420 °C, 铬铁矿添加量为 2wt%

时, 制备出体积密度为  $1.83 \text{ g/cm}^3$ , 69 MPa 闭合压力下的破碎率仅为 1.8% 的烧结试样, 比未掺杂试样最优破碎率降低 64.7%, 且煅烧温度降低了 60 °C。

### 参考文献:

- [1] Lee D S, Elsworth D, Yasuhara, *et al.* Experiment and modeling to evaluate the effects of proppant-pack diagenesis on fracture treatments. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2010, **74(1/2)**: 67-76.
- [2] Wen Q Z, Zhang S, Wang L, *et al.* The effect of proppant embedment upon the long-term conductivity of fractures. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2007, **55(3/4)**: 221-227.
- [3] Hammond P S. Setting and slumping in a Newtonian slurry, and implications for proppant placement. *Chemical Engineering Science*, 1995, **50(20)**: 3247-3260.
- [4] Rickards A R, Brannon H D, Wood W D, *et al.* High Strength, Ultra-lightweight Proppant Lends New Dimensions to Hydraulic Fracturing Applications. Society of Petroleum Engineers, 2003: 1-4.
- [5] Qi Z L, Jiao G Y. Method to predict proppant flowback in fractured gas well. *Procedia Environmental Sciences* 2011: 325-332.
- [6] WANG Cheng-Wang, MA Hong-Xing, LU Hong-Jun. Results analysis for ceramic proppant application in xifeng oilfield. *Well Testing*, 2005, **14(6)**: 31-33.
- [7] LIU Yan-Yan, LIU Da-Wei, LIU Yong-Liang, *et al.* Study progresses of hydraulic fracturing technology. *Drilling Fluid and Completion Fluid*, 2010, **28(3)**: 75-78.
- [8] MA Xue, YAO Xiao. Preparation and mechanisms of light-weight high-strength ceramsite proppant. *Journal of Ceramics*, 2008,

- 29(2):** 91–95.
- [9] 丁书强. 一种高密度高强度油气井压裂支撑剂及其制备方法. 中国: 102061159, 2011.05.18.
- [10] Palamara Thomas C, Wilson Brett Allen. Methods for Producing Sintered Particles from a Slurry of an Alumina-containing Raw Material. US 2006/0219600 A1, 2006.10.05.
- [11] GAO Hai-Li, YOU Tian-Cai, WU Hong-Xiang, *et al.* The development of high-strength oil hydraulic fracturing. *Ceramics*, 2006**(10)**: 43–46.
- [12] ZHAO Yan-Rong, WU BO-Lin, WU Ting-Ting. The development of high-alumina ceramic proppants. *China Ceramics*, 2010, **46(2)**: 46–49.
- [13] Duenckel Robert, Edmunds Mark, Eldred Benjamin, *et al.* Sintered Spherical Pellets. USA: US 20100126728 A1, 2010.05.27.
- [14] Han S C, Yoon D Y, Brun M K. Migration of grain boundaries in alumina induced by chromia addition. *Acta Metall. Mater.*, 1995, **43(3)**: 977–984.
- [15] Marcin C, Katarzyna P. Processing, microstructure and mechanical properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Cr nanocomposites. *Journal of European Ceramic Society*, 2007, **27(2/3)**: 1273–1279.
- [16] Hirata T, Akiyama K, Yamamoto h, *et al.* Sintering behavior of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, **20(2)**: 195–199.
- [17] LIU E. The influence of the addition of chromium on wear resistance of the 95 chromium alumina ceramics. *Ceramics*, 2008**(2)**: 37–40.
- [18] WU Ai-Jun, Wang Hong-Xia, LI Huan-Niu, *et al.* Property and application of chrome-corundum brick. *Refractories*, 2001, **35(3)**: 165–166.
- [19] Tartaj J, Messing G L. Anisotropic grain growth in  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -doped alumina. *Journal of the European Ceramic Society*, 1997, **17(5)**: 719–725.
- [20] Tzing W H, Tuan W H. Exaggerated grain growth in Fe-doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Journal of Materials Science Letters*, 1999, **18(14)**: 1115–1117.
- [21] Tartaj J, Messing G L. Effect of the addition of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  on the microstructural development of boehmite-derived alumina. *Journal of Materials Science Letters*, 1997, **16(2)**: 168–170.
- [22] 中华人民共和国石油天然气行业标准 SY/T 5108–2006. 压裂支撑剂性能及测试推荐方法.
- [23] LI Zhi-Gang, YE Fang-Bao. Effects of chrome oxide on phase composition, microstructure and strength of zero cement corundum castables. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2008, **27(1)**: 147–150.
- [24] Partyka Janusz J. Wear resistance of crystals of corundum doped with  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , and  $\text{CoO}$ . *Journal of the European Ceramic Society*, 1997, **17(13)**: 1592–1612.
- [25] CAI-Shu, MENG JIA-Hong, YANG Zheng-Fang, *et al.* Fabrication and microstructure of cylindrical particles growing insitu in mullite ceramics. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 1998, **26(2)**: 1–7.
- [26] YANG Zhong-Zheng, YANG Dao-Yuan, ZHAO Shun-BO, *et al.* Phase transition of prepairing mullite materials with bauxite in heating process. *Materials Review*, 2010, **24(15)**: 502–505.
- [27] 李家驹, 廖松兰, 马铁成, 等. 陶瓷工艺学. 北京: 中国轻工业出版社, 2005: 71–73.
- [28] CUI Shu-Fen. Effect on iron oxide on mullite-corundum composites at redox atmosphere. *Foreign Refractories*, 1996, **(2)**: 56–58.
- [29] YAO Shu-Yu, CHEN Yun-Bo, CUI Hong-Zhi, *et al.* Influence of third component on preparing mullite fibers. *Journal of Inorganic Materials*, 2007, **22(3)**: 423–426.
- [30] ZHAO Shi-Ke, HUANG Yong, Huang Xiao-Xian. Mullite formation mechanisms in reaction sintering of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  containing mixed powders. *Journal of Ceramics*, 2002, **23(3)**: 149–155.