

E-SY氧化铝-改善无氧化硅高性能板状刚玉和尖晶石浇注料 泵送能力的新方法

R.W. McConnell: Almatis, 4701 Alcoa Road, Bauxite, Arkansas 72011, USA,

G. Büchel: Almatis GmbH, Olof-Palme-Straße 37, 60439 Frankfurt/Main, Germany

A. Buhr: Almatis GmbH, Olof-Palme-Straße 37, 60439 Frankfurt/Main,
Germany

R. Kockegey-Lorenz: Almatis GmbH, Giulinistraße 2, 67065 Ludwigshafen, Germany

D. Gierisch: Almatis GmbH, Giulinistraße 2, 67065 Ludwigshafen, Germany

摘要

板状刚玉和尖晶石基高性能高纯浇注料的关键技术问题是在低加水量的情况下具有可泵送能力。硅微粉的加入可使浇注料获得理想的流变性，浇注料可以在泵送浇注和湿式喷射的活塞泵的正常压力下被泵送。但这不是一个很好的选择，因为它将降低高温下的热机性能和抗侵蚀性。

我们的目标是开发氧化铝基质，它使得浇注料即使在双活塞泵的极大压力下也表现出低的胀性流动行为。E-SY1000和2000解决了这一问题。试验证明使用E-SY1000和E-SY2000作为基质氧化铝的板状刚玉浇注料具有这些泵所要求的流变性。

E-SY1000和E-SY2000的区别在于化学组成的不同。E-SY1000是纯氧化铝基的，E-SY2000含有氧化铝和富铝尖晶石相。在工业上众所周知，细的富铝AR78尖晶石加入到浇注料中大大的增加了抗渣侵蚀性和热态强度。E-SY2000综合了优异的泵送能力和富铝尖晶石的优点。E-SY2000的使用引起了很大的兴趣，例如在钢包上的应用。

本文基于实验室测试和现场实验，讨论新型氧化铝的性能和应用结果。

1 简介

人工合成的氧化铝基原料越来越广泛地应用于众多工业产品，例如耐火材料、陶瓷、抛光材料等。整体内衬代替耐火砖是耐火材料工业的发展趋势。欧洲和北美泵送施工耐火浇注料的技术不同。在欧洲常使用搅拌机-泵送，混合后的浇注料在压缩空气的压力下通过软管被泵送。这种技术不太要求浇注料的流变性，常用于振动或自流浇注料。北美常使用批量混合。然而常使用双活塞泵来泵送浇注料，它会在浇注料内部产生高剪切力。高的剪切力要求浇注料具有低的胀性流动行为，

这要求我们特别关注浇注料的组成和流变性。浇注料的可泵送能力是湿式喷射施工的必要条件，而较低的胀性流动行为一般能使施工变得容易。甚至使用小的低功率灰浆泵实现长距离的泵送对于小面积修补是很重要的。除了泵送，低胀性流动行为浇注料对于其它的施工方式也具有优越性，例如自流施工。

浇注料流变性取决于小于 $100\ \mu\text{m}$ 的基质组分，尤其是小于 $45\ \mu\text{m}$ ，例如自流浇注料比振动浇注料需要更多的细粉含量^[1,2]。因为泵送能力需要非常低的胀性流动行为，所以对于高纯板状刚玉和尖晶石浇注料实现泵送是困难的。最初使用硅灰作为超细基质组分，但耐火度和热态机械稳定性降低了，因此局限了它在高性能应用中的使用^[3]。

2 什么构成了可泵送料？

高性能浇注料的配方原则上由粗颗粒和基质细粉组成^[1]。粗颗粒包含有 $45\ \mu\text{m}$ 到几个毫米的板状刚玉，镁铝尖晶石耐火骨料，大约占整个配方重量的65%-75%。因为骨料属于刚性组分，在流动过程中，浇注料的流变行为主要由粘性变形所决定。虽然仅占浇注料的25%-35%，基质细粉，尤其是小于 $45\ \mu\text{m}$ 的部分，也足以阻止在流动过程中粗颗粒的碰撞。它们对最终产品的流变性，施工性能和强度发展有很重要的影响。实验结果显示振动浇注料需要大约25%的基质细粉，而自流浇注料则在30%的以上。

首先使用自流浇注料来做泵送实验。然而经验告诉我们它们的流变性属胀性流动行为，它们根本不能被泵送。详细的实验观察表明振动或自流浇注料都不具有获得稳定性和泵送能力的流变性。浇注料的胀性流动行为必需足够小使它能够具有泵送能力。然而在流动性和胀性流动行为之间没有直接的联系。

文献^[4,5]也证实了这一实验观察。用一种特殊的流变仪验证了泵送行为需要低的混合能^[6]。用流变仪的一个特殊盖子模拟泵送条件，这样对于泵送的体积限制就较小了。Pileggi表明自流不是判断浇注料泵送能力的标准。与此相反，提到的容易混合浇注料表现出自流或振动流变性。为了保证浇注料的泵送能力，在体积限制和高剪切速率的条件下必须具有低混合能和转矩值。

基于大量实验室经验，E-SY系列已经作为给高纯（不含氧化硅）板状刚玉和尖晶石混合料提供低胀性流动行为的解决办法而被研制。配方中加入20%-30%的E-

SY可使浇注料获得泵送施工所需的流变性。

为定性的评估浇注料的可泵送性，开发了被称为落球试验的方法。进行落球试验时，一个钢球(重110克，直径30mm)从距浇注料表面一米高的地方下落，测量钢球自接触料面到被完全淹没所需要的时间。盛浇注料所用的容器的深度不能小于钢球直径的三倍。实验结果用钢球自接触料面到完全被淹没的时间（以秒计）表示。根据经验，钢球落球时间少于3秒的浇注料被认为适合泵送。

3 E-SY氧化铝的特性

有两种不同的E-SY产品，它们的差别在于矿物组成。E-SY1000是纯氧化铝基的，而E-SY2000含有氧化铝和富铝尖晶石。E-SY1000的典型中位径和比表面积分别为1.9 μm 和3.3 m^2/g ，E-SY 2000的分别为1.9 μm 和3.5 m^2/g 。表1是它们的理化指标。E-SY2000的典型颗粒尺寸分布见图1，E-SY1000的见图2。

表1 E-SY1000和E-SY2000的典型指标

化学成分		E-SY1000	E-SY2000
Na ₂ O	%	0.3	0.1
MgO	%		12.0
SiO ₂	%	0.10	0.10
Fe ₂ O ₃	%	0.04	0.04
物理性能			
比表面积, BET	m ² /g	3.3	3.5
Cilas D50	Am	1.9	1.9
Cilas D90	Am	16	16
粒度组成		双峰	双峰

图1 E-SY 2000

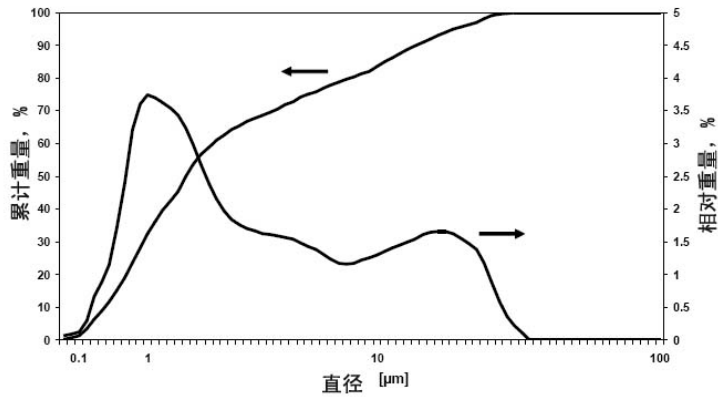


图2 E-SY 1000

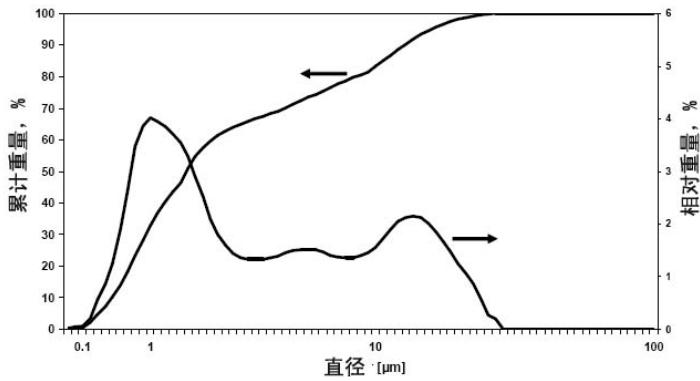


表2 具有不同最大颗粒的可泵送浇注料的组分和性能

浇注料组分			Top 2 LPP	Top 1 LPP	Top 6 DPP	Top 2 DPP
			低功率泵		双活塞泵	
粗颗粒(0.5-6mm)质量百分数	T-60/T-64	%	45	40	38	45
细粉(0-0.5 mm)质量百分数	T-60/T-64	%	30	30	30	25
活性氧化铝	E-SY 2000	%	20	25	27	25
水泥	CA-270	%	5	5	5	5
分散氧化铝	ADS 3	%	0.7	0.7	0.7	0.7
	ADW 1	%	0.5	0.5	0.5	0.5
有机纤维	17 DTEC	%	0.1	0.1	0.1	0.1
水		%	6.6	7.0	5.6	5.8
落球时间		sec	1	2	2	1
最大压力	低功率泵	Bar	2	2	--	--

	双活塞泵	Bar	--	--	170	170
--	------	-----	----	----	-----	-----

E-SY氧化铝象其它的多峰活性氧化铝一样，通过共磨来制备，与单组分配方相比，具有更高的均匀性和更好的流变行为。共磨的优点在落球实验的结果中也能看到，E-SY的淹没时间为1秒，但具有相似组成的混杂单活性氧化铝的淹没时间为3秒。

4 含E-SY 2000的浇注料的性能

四种基于E-SY2000的低水泥浇注料，使用低功率灰浆泵或双活塞泵进行泵送实验。低水泥浇注料含有一定比例的粗颗粒骨料(T-60/T-64)，达到27%的E-SY2000和分散添加剂(ADS 3,ADW 1)。对这些浇注料的描述见表2。

基于浇注料的组分，加入5.6%到7.0%的水可获得低胀性，这反映在落球时间为1-2秒。用一个锥（下部直径100mm，上部直径70mm，高80mm）测定了所有浇注料的流动性能。使用EXO法测定了浇注料沉降时间，记录沉降过程中温度的变化。根据欧洲标准ENV1402“不定形耐火制品”的第5和第6部分制备测试试样和进行测试。热态强度(HMOR)、体积密度、吸水率和显气孔率的检测是由德国的波恩耐火材料研究所（DIFK, Bonn）完成的。样品的制备已在先前的一篇文章中^[1]有更详细的描述。低功率灰浆泵的试验使用了Top2 LPP和 Top1 LPP浇注料。Top2 LPP的粗骨料达到2mm，含有20%E-SY2000，加水量为6.6%时，具有低胀性。TOP 1 LPP浇注料的粗骨料达到1mm，含有25%E-SY2000，加水量为7%时，流变性比较接近。两种浇注料流动30分钟时，流动值(F30)大于280mm，落球时间为1-2秒。调节EXO的开始到4小时，为了避免试验过程中浇注料在软管中沉降和堵塞。然而通过改变ADS3/ADW1比值可以调节沉降时间。尽管浇注料的加水量相对较高，试样在所有温度范围都表现出足够高的机械强度，例如，CCS>30MPa (1000℃)和>165 MPa (1500℃)，并且1500℃的HMOR在12和16MPa之间。体密大约为3g/cm³，在1500℃有轻微的收缩（永久线变化率：最大值-0.33 %）。

5 泵送试验-灰浆泵

基于试验结果，使用简单的低功率灰浆泵(5EVTM泵，Putzmeister Mörtelmaschinen GmbH)测试两种LPP浇注料)。用70公斤浇注料（板状刚玉粗颗

粒和细粉，活性氧化铝，铝酸钙水泥，纤维何分散氧化铝）进行泵试验。E-SY 2000和分散氧化铝的混合物加入到搅拌机中，加入计算的加水量，搅拌3分钟。然后，加入板状刚玉和水泥，再搅拌6分钟。再次搅拌的原因是搅拌机的电机的功率不足以使浇注料在第一步就被混匀。一旦浇注料被混匀，它们能容易的通过直径为50mm的软管被泵送3米。在泵送期间，压力从未超过2bar。因为灰浆泵的螺丝和外壳之间的距离有限，选择浇注料的最大颗粒为2mm来避免粗颗粒的堵塞。

表3 可泵送浇注料的特征

	浇注料	Top 2 LPM	Top 1 LPM	Top 6 DPP	Top 2 DPP
	预处理	低功率泵		双活塞泵	
流动值 [mm]	10 min	281	307	247	239
	30 min	279	308	249	232
	60 min	258	299	247	235
EXO	Start 1 / min	578	281	254	413
	Start 2 / h	13.3	7.2	7.3	10.6
	Exo Max / h	16.9	9.9	9.5	13.0
常温抗折强度 [MPa]	20°C / 24h	3	2	3	3
	110°C / 24h	12	10	13	14
	400°C / 5h	8	8	12	12
	1000°C / 5h	12	9	12	14
	1500°C / 5h	48	56	59	25
常温耐压强度 [MPa]	20°C / 24h	10	11	13	14
	110°C / 24h	54	47	59	55
	400°C / 5h	44	37	63	67
	1000°C / 5h	39	29	52	51
	1500°C / 5h	168	165	309	238
永久线变化 [%]	110°C / 24h	0	0	0	0
	400°C / 5h	-0.08	-0.09	-0.06	-0.06
	1000°C / 5h	-0.03	-0.06	-0.03	-0.04
	1500°C / 5h	-0.03	-0.33	-0.32	-0.37
高温抗折强度	1500°C / 5h	16	12	22	22
体积密度 [g/cm ³]	110°C / 24h	3.06	3.00	3.01	3.02
	1000°C / 5h	3.00	2.88	3.04	3.03
	1500°C / 5h	3.01	2.98	3.02	3.04
	110°C / 24h	16.1	17.7	13.7	15.3

	1000°C / 5h	19.0	22.9	18.1	18.3
	1500°C / 5h	19.5	20.6	18.9	18.5
吸水率[wt-%]	110°C / 24h	5.3	5.9	4.4	5.1
	1000°C / 5h	6.3	7.9	5.9	6.1
	1500°C / 5h	6.5	6.9	6.2	6.1

6 泵送试验-双活塞泵

对于使用双活塞泵的泵送试验，选择最大颗粒为6mm的Top6 DPP 浇注料来进行试验。含有27%的E-SY2000，仅需5.6%的水，就可获得可泵送能力。另外含有25 % E-SY的Top 2 LPP，仅需5.8%的水，稍加调节就可获得低胀性。两种浇注料的流动值F30都大于240mm，落球时间为1-2秒。泵送试验使用双活塞泵MBS 70/80 (Montanbuero GmbH)。浇注料的所有组分在泵送试验之前先干混。浇注料一批为500kg，用水混合，转移到泵的容器内，再混合250-500kg达到所需的量。尽管双活塞泵的剪切力很高，两种浇注料都可轻松实现泵送，泵送距离为50米，分别采用直径为50mm和38mm的橡胶管和钢管。在整个泵送试验过程中，泵送压力不超过170 bar。两种浇注料的胀性足够低，甚至能泵送到更远的距离，这被认为是有经验的操作员能达到的正常范围。

由于双活塞泵配套的是更好的混合设备，用于试验的浇注料比用于低功率灰浆泵的浇注料需要的水更少，仅需5.6%的水就能轻松实现泵送。加水量比灰浆泵试验的少，浇注料的强度就比它的高。例如1500℃的CCS从165MPa(Top1 LPP)上升到300MPa(Top6 DPP)，HMOR上升到22MPa。

所有浇注料和泵送试验都使用了含尖晶石的E-SY 2000。然而，如果使用E-SY 2000和E-SY 1000时，浇注料的流变性相当时，也可以使用高铝基E-SY 1000来配置浇注料和进行泵送试验。

7 总结和展望

整体衬的发展需要先进的施工技术和合适的浇注料配方。高纯的振动和自流浇注料的胀性限制了泵送技术的使用，尤其是使用双活塞泵。早期的可泵送浇注料配方中使用硅灰作为基质超细粉来降低胀性，但是它也对耐火度和热态机械性能造成了消极影响。E-SY1000 (纯氧化铝)和E-S2000 (含尖晶石)两种高纯活性氧化铝使得降低浇注料胀性成为可能。与先前的自流浇注料对比，几种基于E-SY2000的浇注料的胀性就比较低了。现场试验表明E-SY浇注料用简单低功率灰浆泵和双活塞泵都可实现泵送，这对浇注料的流变性要求非常苛刻。浇注料很容易的被泵送了50米，通过了直径为38mm和50mm的钢管和橡胶管。尽管在文章发表之时所有的

工作并未完成，但进一步改善湿式喷射配方的流变性的其它工作正在进行。在其它工作中，E-SY1000和E-SY2000表现出很好的作为亚微米氧化铝的振动和自流浇注料的性能。E-SY材料的流变性比传统的用来优化颗粒堆积的活性氧化铝材料更加柔软。

参考文献

- 1 Kriechbaum, G.W.; Gnauck V.; Laurich, J.O.; Stinnessen, I.; Routschka, G.; Van der Heijden, J.: The Matrix Advantage System, a new approach to low moisture LC selfleveling and alumina rich spinel castables, Proc. 39. International Colloquium on Refractories, Aachen, Germany, 1996, 211-218.
- 2 Laurich, J.O.; Buhr, A.: Synthetic Alumina Raw Materials– Key Elements for Refractory Innovations, Unitecr'99, Berlin, Germany, 348-355.
- 3 Kriechbaum, G.W.; Gnauck, V.; Routschka, G.: The influence of SiO₂ and on the Hot properties of High Alumina Low Cement, Proc. 37. International Colloquium on Refractories, Aachen, Germany, 1994, 150-159.
- 4 Peleggi, R.G.; Marques, Y.A.; Vasques Filho, D.; Pandofelli, V.C.: Shotcrete Performance of Refractory Castables, Refractories Applications and News Vol. 8, 2003, No. 3, 15-20.
- 5 Pileggi, R.G.; Pandofelli, V.C.: Rheology and Particle Size Distribution of Pumpable Refractory Castables, Am. Ceram. Soc. Bull. Vol. 80, 2001, No.10, 52.
- 6 Pileggi, R.G.; Paiva, A.E.; Gallo, J.; Pandofelli, V.C.: Novel Rheometer for Refractory Castables, Am. Ceram. Soc. Bull, Vol. 79, 2000, No. 1, 54-58.