

---

## 耐火材料行业对全研磨基质氧化铝需求的反响

罗伯特 W. 康纳尔

F. 安德鲁 福林顿

美铝世界化学

美铝世界化学

4701 美铝路/PO 信箱 300

4701 美铝路/PO 信箱 300

阿肯色州，美国 72011

阿肯色州，美国 72011

### 摘要

近几年来随着耐火材料行业一直致力于发展不定性耐火材料以满足越来越苛刻的应用，对全研磨基质氧化铝的需求不断扩大。低碳酸钠含量的高级全研磨氧化铝，如美铝公司的 A-16SG 和 A-17 在市场销售多年。这些材料性能优异，成本合理。多年以前，A-3000FL 开发出来作为 A-17 替代产品，它的使用也急剧增长。近几年来，一系列多峰颗粒分布的全研磨氧化铝以及一些含有镁铝尖晶石产品也已问世。

本文对市场上销售的各种研磨氧化铝，尖晶石，板状氧化铝作了回顾，并介绍一种新的耐火级基质氧化铝。新的氧化铝的问世得益于早在 2001 年美国宾夕法尼亚州 Leetsdale 一批新的高效球磨设施在美铝公司装备完成。新的全研磨基质氧化铝的粒度使知识渊博的耐火材料设计者能够为今天专业施工方法提供必要的流变学理论，如当与氧化硅微粉结合使用时就产生了低水分，自流以及泵送系统的技术。本文给出的数据说明了在低水泥浇注料中莫来石或板状氧化铝骨料的使用，使上述技术可在很宽的使用温度范围内显示其效果。

### 绪论

全研磨基质氧化铝的需求伴随着低水泥，超低和无水泥浇注料的发展而发

---

展。这些氧化铝是用于实现专门设计的粒度分布，这种粒度分布能实现理想的物理性能和施工流变性能。已有许多论文发表(1, 2, 3)论述了在耐火骨料(细至约75微米/200目)和耐火细粉基质材料中可控制粒度分布的必要性，也就是通过控制粒度分布的技术和对添加剂的明智选择来实现各种施工流变性能。否则可能需要加更多的水，且不能泵送，有可能某些物理性能不理想以及浇注后水或骨料分离。

与-325目研磨级煅烧氧化铝相比，采用全研磨煅烧氧化铝和研磨级板状氧化铝在减少加水量和获得陶瓷烧结方面具有明显优势，耐火材料工程师也从中受益匪浅。部分研磨-325目煅烧氧化铝主要由具有单氧化铝晶体的部分烧结块组成。这种烧结块的显气孔率很高，在搅拌和浇注的过程中吸收水分。并且煅烧的时候，气孔限制了在陶瓷煅烧温度下的晶体生长。

高性能耐火系统(从高温强度，抗蠕变，抗炉渣侵蚀方面评估)应该是以不含硅微粉板状氧化铝和镁铝尖晶石为基的材料。硅微粉添加到这些高纯度耐火材料系统，能够提高中温强度(到 $1000^{\circ}\text{C}$ )，但低粘度玻璃相开始大量形成，到 $1250^{\circ}\text{C}$ 造成软化。不过，由于许多的耐火材料应用不要求高纯度耐材超过 $1500^{\circ}\text{C}$ 的性能，所以每年仍有成千上万吨的硅微粉在不定形耐火材料中使用。

## 全研磨基质氧化铝的历史

耐火材料设计者开发系列细度的全研磨氧化铝已有许多年，这些材料长期以来是为了满足技术陶瓷和电子陶瓷工业的颗粒尺寸，化学纯度，可控陶瓷的烧结要求而开发的。例如美铝公司的高活性氧化铝A-16SG，A-15SG和A-17。这时期全研磨氧化铝中的氧化钠含量低于0.10%。

随后开发的新产品是完全令人满意但应用也是最苛刻的。这些产品成本较

低，质量稳定，性能优越，因此在许多耐火材料中得到应用。例如美铝公司的 Realox 氧化铝，A-1000SG，A-152SG，A-3000 FL 和 A-3500SG。最近这个系列组又增加了一个 RG1000。

这段时间里，全研磨煅烧氧化铝系列正在应用，耐火材料设计者也开始更广泛地应用研磨板状氧化铝。研磨板状氧化铝具有热稳定和非多孔粒子，可以填充超过 5 微米的部分粒度分布。其中的例子是美铝公司的 T-64/60 的 -20 微米，-325 目和 -100 目。

最近开发的全研磨基质氧化铝是颗粒尺寸范围极宽的，多峰高纯度氧化铝。其颗粒尺寸在一个很宽的粒度范围进行了优化，以尽量减少所需基质组分数。这些材料的使用减少了配方设计时间和要达到极佳的物理性能和流变性能所需要的工作量。镁铝尖晶石用在一些多峰基质氧化铝中，可提高材质的高温强度（大于 1200<sup>0</sup>C）和抵抗炼钢炉渣的侵蚀能力。这些例子有美铝的 CTC-30，CTC-50 和 CTC-55（含尖晶石）。

表 I 提供了这些材料的简要说明，图 1 和图 2 示出了上述这些材料典型的粒度分布。

表 I. 全研磨基质氧化铝—典型数据

产品	粒度分布类型	最大尺寸 (微米)	d90*	d50*	d10*	% Na <sub>2</sub> O
A-1000SG	单峰	7.7	1.6	0.49	0.2	< 0.10
RG-1000	单峰	31	7.5	0.7	0.2	< 0.10.
A-152SG	单峰	5.5	2.7	1.2	0.5	< 0.10
A-20SG	单峰	13	6.0	3.5	1.5	< 0.30

A-3000FL	双峰	13	6.5	3.1	0.4	< 0.10
CTC-30	多峰	13	5.0	1.34	0.3	< 0.10
CTC-40	双峰	26	7.0	0.9	0.3	< 0.10
CTC-50	多峰	44	17	1.8	0.3	< 0.20
CTC-55	多峰	44	18	1.9	0.3	< 0.10

其他典型研磨基质氧化铝和尖晶石

T-64-20 微米	宽	52	22	5	0.7	< 0.30
T-64-325 目	宽	74	35	12	1.6	< 0.30
T-64-100 目	宽	350	145	60	16.5	< 0.30
AR-78 0-0.020mm	宽	52	22	5	0.7	< 0.15
AR-78 0-0.045mm	宽	74	36	15	1.7	< 0.15
AR-78 0-0.090mm	宽	250	86	30	6.3	< 0.15

通过 Microtrac X100 激光衍射：微米

Figure 1: New Fully Ground Reactive Alumina & Tabular Matrix Alumina

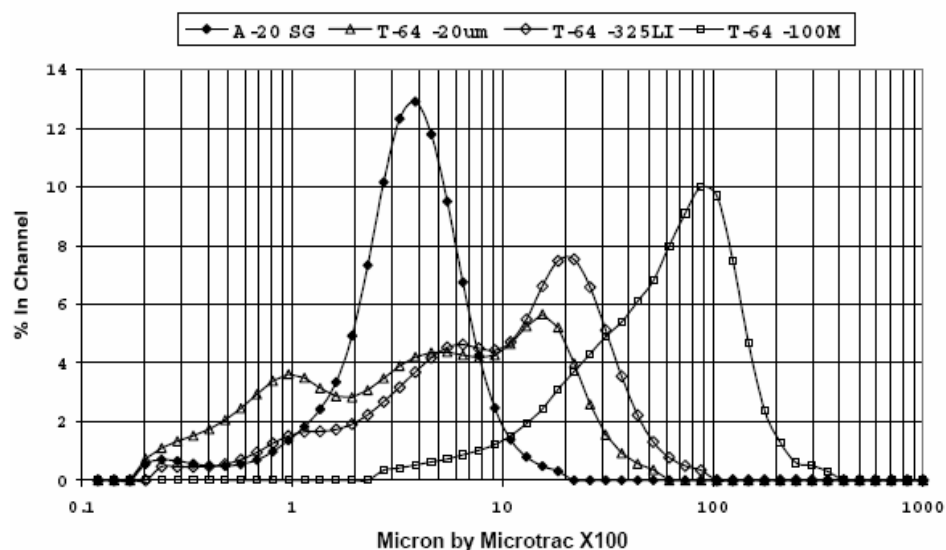


图 1 新型全研磨活性氧化铝和板状氧化铝基质

Figure 2: Typical Multi-modal Alumina

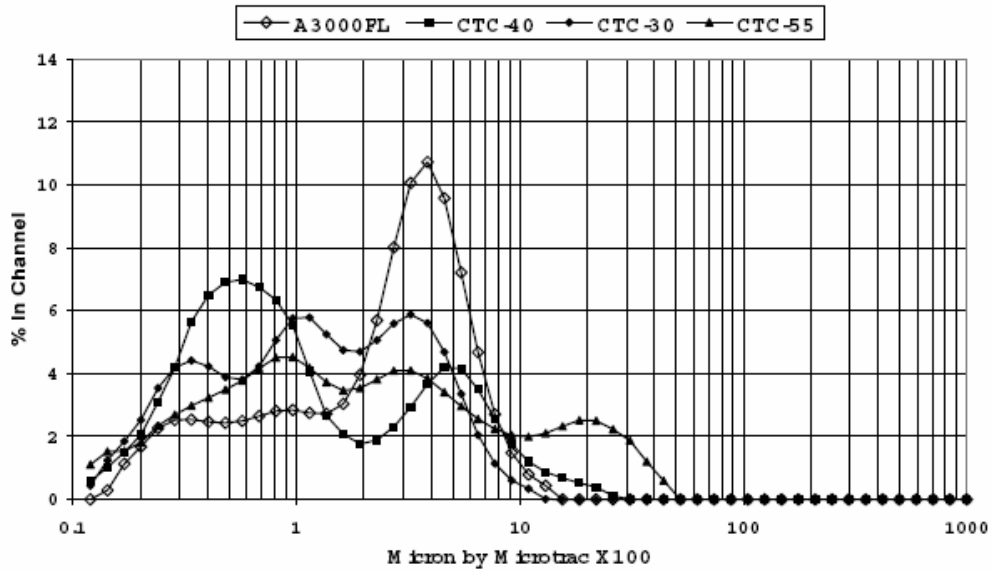


图 2 典型的多峰基质氧化铝

### 新型全研磨基质氧化铝

为什么目前的粒度分布的已经很宽，还要选择另一基质氧化铝？初期缺失的产品类型是 3.5 微米的全研磨氧化铝，设计用来互补耐火材料基质中硅微粉的应用。直到今年，美铝世界化学对研磨产能提供什么样的产品仍然无能为力。但是在美国宾州，Leetsdale 装备的研磨设备之后，这一问题得到解决。其提供的一个新产品是 A-20SG。A-20SG 的化学成分和物理特性列在表 II。

表 II.A-20SG-产品典型数据

化学成分 %	粒度分布, Microtrac X100	微米
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 99.6	d90	6.0
Na <sub>2</sub> O 0.25	d50	3.5
SiO <sub>2</sub> 0.01	d10	1.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.01		

CaO	0.02		
		粒度分布, Sedigraph 5100	微米
表面积, m <sup>2</sup> /gm	1.6	d90	6.0
粉体需水量	17.5%	d50	3.3
坯体密度	2.34	d10	1.4

A-20SG 是单峰氧化铝，具有低表面积和低用水量。它是和硅微粉，低用水量研磨板状氧化铝，铝酸钙水泥粘合剂，或其他低用水基质细粉结合使用的，以达到理想颗粒堆积密度和良好的流动性能所要求的整体粒度分布。具有低开口气孔的材料和优化的颗粒堆积密度相结合使浇注料加水量<5%而具有自流性能，加水<4.5%而具有振动流性能。A-20SG 对于用莫来石和煅烧铝矾土作骨料的浇注料是个很好的选择。

但为什么 3.5 微米颗粒尺寸很重要？见图 3 Elkem 971 硅微粉和 -325 目板状氧化铝的粒度分布。这些产品都是典型的基质细粉，多年来已被广泛应用于低水泥浇注料。该硅微粉小于 1 微米的占 80%，-325 目板状氧化铝<4.5 微米仅占 25%。为了实现低加水量，需要尽量减少基质中的空隙。只有这两种材料，需要更多硅微粉，这是浇注料设计人员所不希望的，如果要维持基质的耐火度，往往需充填基质空隙。也可以用 80% 小于 5 微米的 A-20SG 填补低于 -325 目产品基质颗粒尺寸分布（PSD），需要少量的硅微粉即可使空隙减少到最低。

但是 A-20SG 只局限于这些简单的基质配方吗？简单添加 A-20SG 的确改善耐火材料基质的性能，但是它无法提供最佳性能。加入粒度分布宽的 T-64-20 微米板状氧化铝则能更多地优化基质粒度分布，见图 4。将 -325 目氧化铝，-20 微米氧化铝，3.5 中位微米氧化铝，0.3 中位微米硅微粉结合使用，就可以得到

最佳的需水量和流动性能的产品。

Figure 3: A20 SG with Conventional Matrix Fines Materials

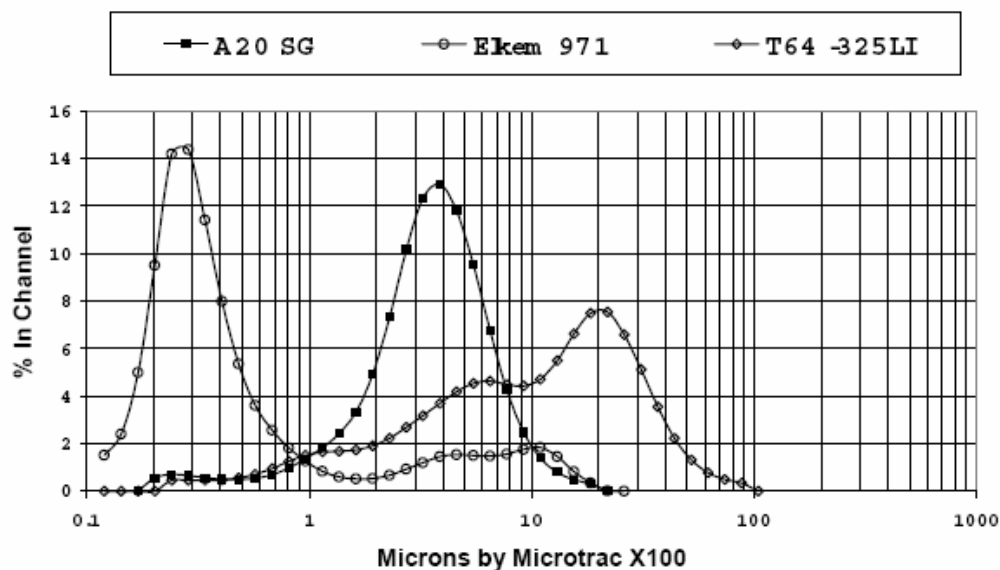


图 3 A-20SG 与传统的基质细粉材料

Figure 4: Matrix Fines - CA-14 and T64 -325LI Added

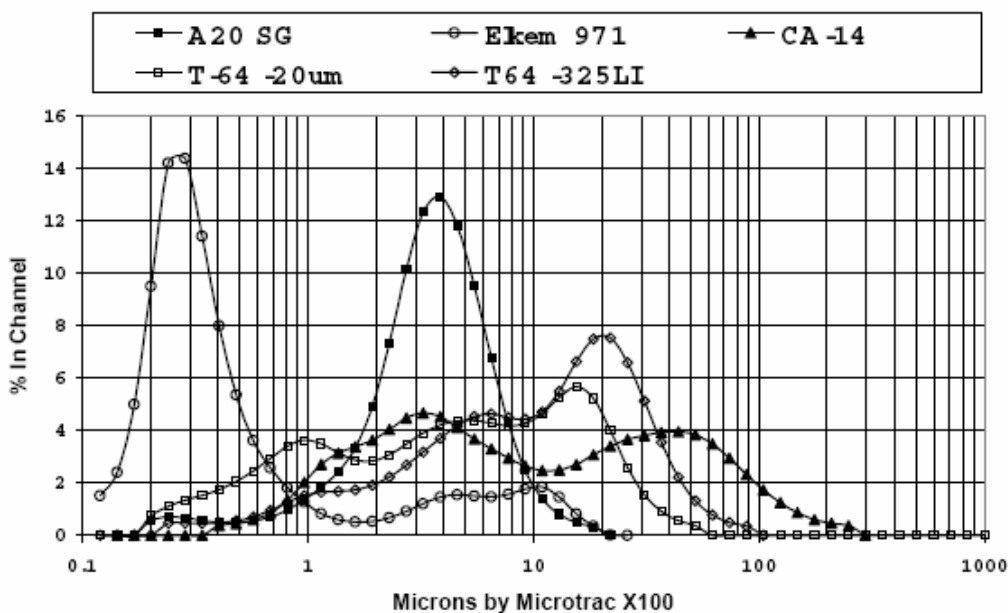


图 4 基质细粉加入 CA-14 和 T64-325LI

---

## 用 A-20SG 做浇注料试验

为了演示 A-20SG 的效力，开发了 3 种试验浇注料。两种是自流超低水泥浇注料含 3% 硅微粉。第一种是用 Mulcoa 60 作骨料和骨料细粉，采用 A-20SG 和 T-64-20 并加入 3% 硅微粉和 2% CA-14M 一起使用，只加 4.8% 的水就能获得良好的自流性能和高强度。

第二种含硅微粉浇注料以板状氧化铝骨料为基。还是采用 A-20SG 和 T-64-20 并加入 3% 硅微粉和 2% CA-14M 一起使用。在自流浇注料中，加入了天然蓝晶石使高温收缩降到最低。只加 4.3% 水即可达到良好的自流性和强度。

最后试验的浇注料的设计是振动成型体系，属不含硅微粉低水泥类。它是用板状氧化铝作骨料，仅使用 3 个尺寸：3 到 6 目，-6 目，-14 目。A-20SG 和 5% CA-14 和少量 T-64-20 一起使用，只加 4.5% 的水即可达到良好的振动流动性和高温热态强度以及抗蠕变性。

在 3 种浇注料中均采用美铝公司的分散氧化铝，以达到控制最佳凝结时间和最大限度降低基质浇注时的加水量。缓凝剂“S”分散氧化铝与促凝剂“W”的比例可以调整以达到控制凝结时间，两者的总量取决于所需的分散剂。分散氧化铝的典型用量是 0.7% 到 1.2%。

浇注料的描述和测试结果列在表 III 中。

## 浇注性能

每个配方的需水量都是经过调整达到最佳流动性。在这样的用水量下，Mulcoa 作骨料的配方和板状氧化铝作骨料的配方可制成柔软，易流动，容易搅拌的浇注料。在搅拌过程中没有膨胀问题发生，也没有任何水或骨料的分离。总

---

体上来说，振动浇注料和自流浇注料需水量都是典型的能利用硅微粉的高性能商业配方。

对每个试验浇注料的评估是在加水后流动 10 分钟和 40 分钟。对于自流浇注料，用欧洲流动锥，移走锥后，等 2 分钟，材料的平均流动直径作为结果打印报告。流动锥高 80 毫米，顶部直径 70 毫米，底部直径 100 毫米。2 分钟后目标流动值为 200 到 250 毫米。

对于 Mulcoa 骨料配方，在用 4.8% 的水就能达到良好的自流性，在 10 分钟达到 240 毫米的流动，40 分钟 236 毫米流动。该配方脱气性很好，选择分散氧化铝 3 小时达到拆模强度。

对板状氧化铝骨料自流配方，在用 4.3% 的浇注水，在 10 分钟达到 249 毫米流动值，40 分钟完成 255 毫米流动，用 4.2% 的浇注水就可达到自流目标值。该配方脱气性也很好。选择分散氧化铝 4 小时达到拆模强度。

振动成形浇注料是用 ASTM 流动模测试的，模子移开后样品振动 30 秒。振动流值是按直径增加百分比报出结果。目标流流动值在 10 分钟从 120% 到 140%。对板状氧化铝骨料配方，在用 4.5% 的水可达到良好的振动流动，10 分钟达到 135%，40 分钟达到 140% 的流动。该配方脱气性很好。选择分散氧化铝，2 小时达到拆模强度。该配方的分散氧化铝比率选择是典型的预制件车间要求的性能，能迅速倒出胚体，一天 8 小时模子可用 2 次。

**表 III A-20SG 浇注料数据**

一般类别	莫来石/硅微粉	板状氧化铝/硅粉/蓝晶石	板状氧化铝/无硅粉
以水泥含量分类	超低水泥浇注料	超低水泥浇注料	低水泥浇注料
成形类型	自流	自流	微振动

板状骨料含量 (%)		62.0	65.0
莫来石骨料含量 (%)	59.0		
板状基质细粉含量 (%)	15.0	18.0	15.0
(%<20 微米 T-64 在基质细粉) (15)		(15)	(5)
莫来石基质细粉含量 (%)	11.0		
A-20SG 含量 (%)	10.0	10.0	15.0
硅微粉含量 (%)	3.0	3.0	
天然蓝晶石含量 (%)		5.0	
CA14 含量 (%)	2.0	2.0	5.0
	0.7%M-ADS1	0.6%M-ADS1	0.5%ADS3
分散氧化铝含量	0.1%M-ADW1	0.2%M-ADW1	0.5% ADW1
浇注水量	4.8%	4.3%	4.5%
浇注料流动	自流	自流	振动流
加水后 10 分钟	240mm	249mm	135%
加水后 40 分钟	236mm	255mm	4%
抗折强度 (Mpa)			
在 20℃ 养护	3.0	3.7	6.1
在 110℃ 干燥	10.0	13.8	19.3
在 800℃ 的热态抗折强度	13.1	17.8	8.1
在 1000℃ 的热态抗折强度	34.4	36.7	5.9
在 1250℃ 的热态抗折强度	10.2	8.7	14.8
在 1500℃ 的热态抗折强度	6.7	2.5	12.9

---

### ASTM C-832 荷重膨胀和蠕变

(每个浇注料 1 个试样, 在 110°C 干燥, 荷重 172KPa)

最大膨胀, %	0.51	0.82	1.22
最大膨胀, °C	1450	1231	1468
从 20 小时到 50 小时的蠕变, % 破坏		-0.88	-0.12
长度的永久线变化, % 破坏		-3.29	-0.46

### ASTM C-20 (密度 (gm/cc) & % 显气孔率) 及无荷重永久线变化

体积密度/气孔率/永久线变化 (800 °C 煅烧) 2.66/11.4%/-0.11% 3.17/12.3%/-0.06%

3.17/11.5%/-0.01%

体积密度/气孔率/永久线变化 (1000 °C 煅烧) 2.67/11.5%/-0.19% 3.18/12.0%/-0.05%

3.19/8.5%/+0.01%

体积密度/气孔率/永久线变化 (1250 °C 煅烧) 2.68/11.9%/-0.31% 3.17/12.9%/-0.11%

3.17/10.5%/+0.01%

体积密度/气孔率/永久线变化 (1500 °C 煅烧) 2.63/11.3%/+0.36% 3.20/11.0%/-0.29%

3.08/15.8%/+0.37%

### 抗折强度

Figure 5 : Modulus of Rupture

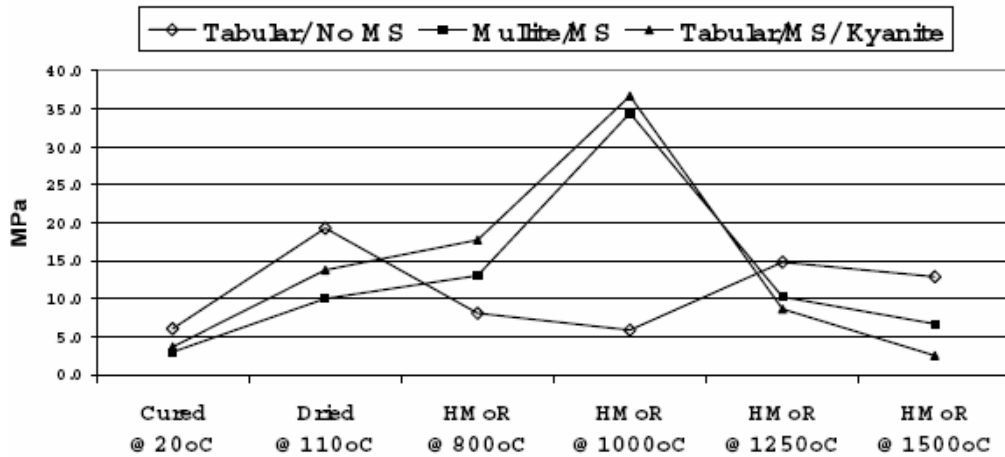


图 5 抗折强度

采用 ASTM C-133 来确定在环境温度（20℃）下在密封塑料袋子里养护 24 小时后的抗折强度以及在 110℃干燥 24 小时后的抗折强度。热态抗折强度可以用 ASTM C-583 在 800，1000，1250，和 1500℃进行评估。结果示于图 5。

仅用 2%的 CA-14 和 3%的硅微粉，超低水泥，浇注料的自流性能和干燥强度都是很高的；而不含硅微粉的低水泥的干燥强度超过 19Mpa。很显然，试验浇注料的热态抗折强度的最大的区别是在 1000℃。对于两个含硅微粉配方来说，在 1000℃的热态抗折强度大约是干燥强度的 3 倍，是不含硅微粉成分在 1000℃热态抗折强度的 6 倍。硅微粉强度的增强在 800℃开始明显起来，这是由于克服了与水泥水化结合分解相关的强度损失，这一点可以从不含硅微粉配方当温度在 800 和 1000℃时看到。

关于 1250 和 1500℃的热态抗折强度，很显然硅微粉开始生成玻璃相，热态强度从 1000℃的 35Mpa 降到 <10 Mpa，硅微粉开始形成玻璃晶相。而在这些温度下，不含硅微粉的配方其热态强度已经增加到 13-15 Mpa 的范围。然而此时的热态抗折强度对于许多应用还是足够的，远低于高纯高性能耐火材料的强度。但

是添加亚微米活性氧化铝例如 A-1000SG 或 RG-100 以及 AR-78，这种浇注料在 1250 到 1500℃ 的热态强度就可明显增加。当然用双峰或多峰活性氧化铝例如 A-3000FL 或 CTC-30 也可以起到同样的效果。

## ASTM-C832 荷重膨胀和蠕变

Figure 6: C-832 Expansion Under Load - Dried Samples

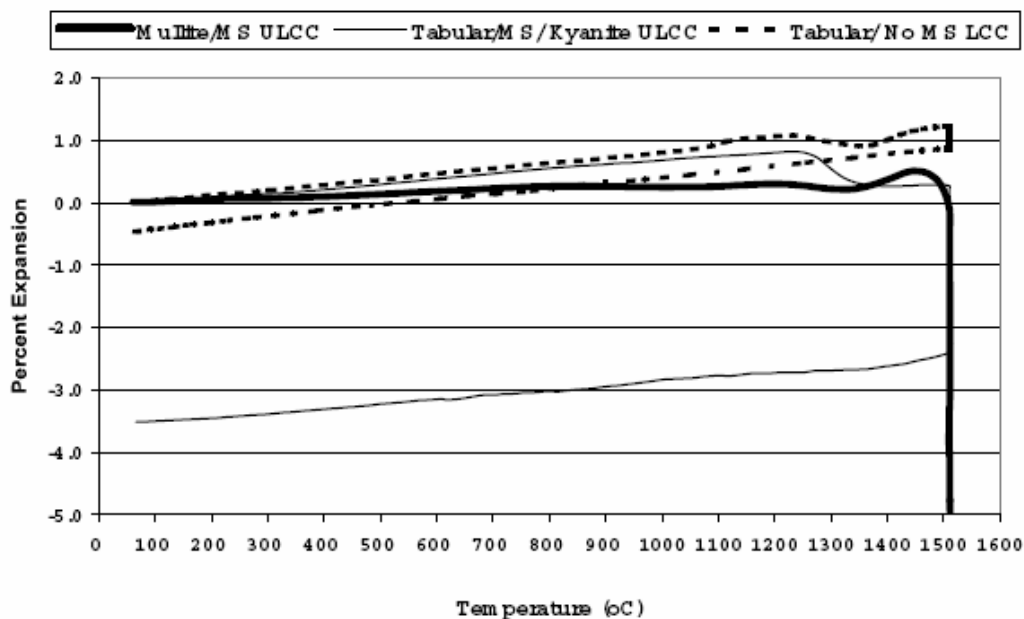


图 6 ASTM-C832 负荷膨胀—干试样

ASTM-C832 是用来确定每一个试验浇注料的荷重膨胀和荷重蠕变的。这项测试是在奥顿基础实验室用干燥样品做的，图 6 和 7 绘制了荷重膨胀的结果。

正如预料的那样，用两种板状氧化铝骨料试验的浇注料，其升温膨胀率在温度达到 1000℃ 之前非常相似。在 1250℃，硅微粉的荷重膨胀和含天然蓝晶石的板状氧化铝骨料浇注料因有玻璃相形成而收缩，但是在 1370℃ 天然蓝晶石发生晶形转变引起收缩停止，直到温度达到 1450℃。荷重下显著收缩是在 1500℃ 50 小时，此时发生荷重蠕变。含硅微粉的浇注料温度再次达到 1450℃ 后，在冷却的过程中，收缩率呈线性变化。在 1231℃ 的最大膨胀为 0.82%，蠕变在 1500℃

保温从 20—50 小时为 -0.88%，总的收缩率从试验的开始到结束为 3.29%。

对于不含硅微粉的，板状氧化铝试验浇注料从 1250℃到 1350℃有较小的收缩，并且在 50 小时的负荷蠕变过程中也会发生一些收缩。最大膨胀是在 1468℃度为 1.22%，在 1500℃的保温 20 小时到 50 小时蠕变率为 -0.12%，总的收缩率从开始到试验结束为 0.46%。

对于莫来石为骨料含硅微粉的浇注料试样，当硅微粉活度产生时膨胀率在温度达到 750℃以前呈直线变化。当大量形成玻璃相引起显著收缩时，膨胀率在 1450℃之前相对稳定。对这种浇注料的性能回顾后，很显然蠕变试验应在 1400℃或 1450℃做而不是在 1500℃做。这些温度能很好证明两种含硅微粉试验浇注料配方的性能。对于莫来石骨料试验浇注料，最大膨胀是在 1450℃时为 0.51%。

Figure 7: C-832 Creep Under Load at 1500°C for 50 Hours

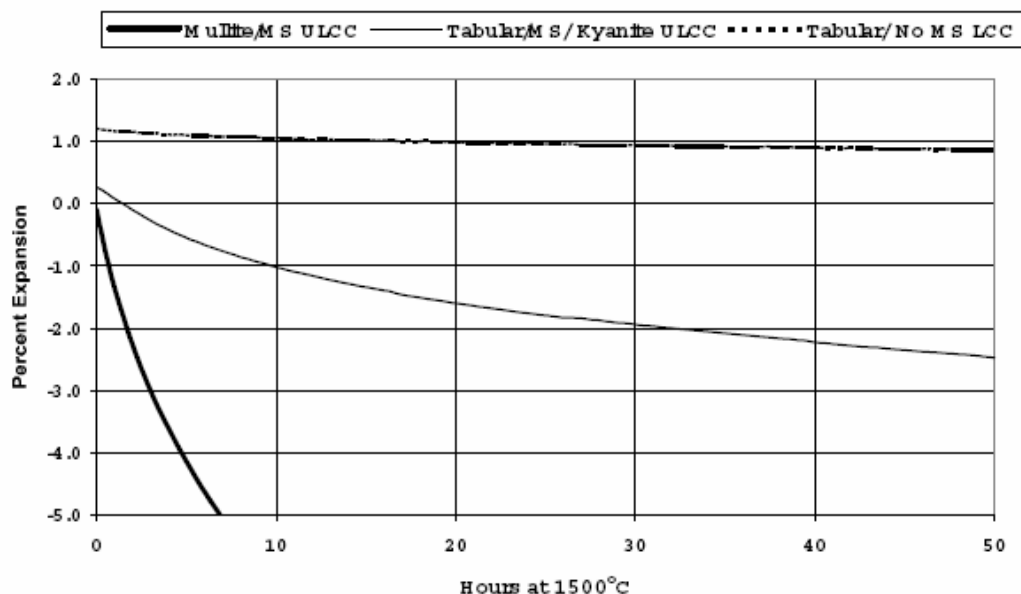


图 7 1500℃ 50 小时的荷重蠕变

图 7 是试验浇注料样品在 1500℃保温 50 小时膨胀(收缩)的绘图。据 ASTM

---

标准荷重蠕变记录是从 20 小时到 50 小时这一过程开始。蠕变结果是为两个板状氧化铝骨料测试浇注料做的。莫来石骨料浇注料的蠕变无法计算，因为在 50 小时的结束之前样品收缩超过了设备的测量范围。硅微粉系统在 1500℃的蠕变率是-0.88%，而无硅微粉系统的蠕变率是-0.12%。

## 物理性能

ASTM C-113 标准是用来测定从干燥条件到无负荷煅烧后的永久线变化率。

ASTM C-20 是用来测定体积密度和显气孔率。对三个配方浇注料测试都是在温度 800℃，1000℃，1250℃ 和 1500℃煅烧 5 小时进行的。

对含硅微粉的试样作 C-20 密度和显气孔率测量具有代表性，在所有条件下，莫来石骨料密度接近 2.66g/cm<sup>3</sup> 而显气孔率不到 12%。在 800，1000 和 1250℃煅烧后试样收缩，而在 1500℃煅烧后有膨胀 0.36%。对于含有硅微粉和天然蓝晶石的板状氧化铝骨料配方来说，在所有条件下密度为 3.18g/cm<sup>3</sup> 而显气孔率低于 13%，收缩率 0.10%；但是在 1500℃煅烧后，收缩率达到 0.29%。在 1500℃时由于天然蓝晶石莫来石化，收缩受到抑制。对于不含硅微粉的板状氧化铝骨料试样，密度 3.18g/cm<sup>3</sup>，但在 1500℃煅烧后降到 3.08 g/cm<sup>3</sup>，气孔率小于 12%。但在 1500℃煅烧后达到 15.8%。这种不含硅微粉的配方在 800，1000，1250℃煅烧时几乎没有变化，而在 1500℃煅烧后膨胀 0.37%。

## 结论

对全研磨基质氧化铝的广泛性认识已有多多年，包括单峰，双峰和多峰粒度分布。这让耐火材料工作者可以设计任何理想的粒度分布，在美国缺乏为含硅微粉设计的全研磨基质氧化铝的了解。

---

美铝世界化学公司现在正在生产 A-20SG，单峰，3.5 中值微米，粒度分布集中，全研磨氧化铝。使用 A-20SG 作浇注料试验，测试表明：

- 用 4.8% 的水，使用莫来石骨料和用 4.3% 的水，用优化骨料粒度分布的板状氧化铝骨料都可以达到极好自流成形流变性能。

- 用 4.5% 的水，总共使用 7 个组分：3 个 T-64 骨料尺寸，T-64-20 微米，A-20SG, CA-14, 和分散氧化铝，都可以达到良好的振动流变成形。

- 用 3% 硅微粉和 2% CA-14，在 1000℃ 前具有良好的热抗折强度；干燥后 >10Mpa，800℃ >13 Mpa，而在 1000℃ >34 Mpa。

- 热力试验表明，含硅微粉试验浇注料在温度略高于 1200℃ 时开始软化。莫来石骨料浇注料在 1500℃ 时不到 10 小时开始负荷蠕变以至破坏；但板状氧化铝骨料显示较强的抗蠕变性能。

- 从不含硅微粉配方看到所有含 A-20SG 浇注料都具有最高的抗蠕变能力，但是在 1000℃ 到 1500℃，强度和抗蠕变性能只有通过使用烧结活性亚微米氧化铝或双峰和多峰活性氧化铝，才可大大提高。

整体上，每个含 A-20SG 的浇注料试验都证明 A-20SG 能使浇注性能改善。A-20SG 还减少了用水量，对自流浇注料来说还减少了硅微粉加入量。

## 展望

除了全研磨基质氧化铝，单峰或多峰，美铝世界化学公司已经研发出结合浇注料基质的配方。举例来说，有针对 INFILCAST 技术的 AFL 氧化铝或最近研发的 AIM 系列产品。这些系列产品给耐火材料生产者提供了制造高性能浇注料的有用工具。