

高铝质低水泥和超低水泥浇注料

余亚锋 张志成 余凤娅

长兴明天炉料有限公司

[摘要]近年,耐火浇注料取代耐火砖的趋势持续增加,特别是低水泥浇注料,在钢铁行业得到广泛应用。最初的耐火浇注料仅由水泥和骨料组成,随后又以优化浇注料的性能,如施工性能和可施工时间等为目的,又加入了反絮凝剂和细骨料。为了配制自流浇注料,其组成和骨料系统的颗粒级配必须仔细的选择,以便确定低水泥浇注料和超低水泥浇注料工艺,以不同水泥做结合剂的高铝质低水泥浇注料在不同温度下的可施工时间进行实验研究,探讨温度、水泥品种及外加剂对高铝质低水泥浇注料可施工时间的影响,以及调整物料可施工时间的方法。

[关键词]高铝质;低水泥;浇注料

【DOI】10.12252/j.issn.2096-6288.2020.03.551

一、低水泥浇注料的定义及分类

低水泥浇注料一般指以高铝矾土或刚玉为骨料,用与浇注料主材质化学成分相同或相近的超微粉取代部分或者大部分水泥,同时加入微量的减水剂配制而成,水泥用量在3-8%,CaO含量一般在1%-3%之间的耐火浇注料。1969年法国首先提出低水泥浇注料,并于1977年用超微粉技术和高效外加剂,配制成功了实用的低水泥浇注料。低水泥浇注料的技术路线是超微粉和高效外加剂的巧妙使用,粒度组成的精细配伍,使用水量降至4%-7%,组织结构更致密,气孔率低,强度高,耐磨损,抗侵蚀,其性能可与烧成耐火砖相媲美,在炼铁、炼钢、轧钢、电力和建材等各个领域应用并获得良好的使用效果。耐火浇注料按CaO的含量可进行如下分类:

- (1) 传统水泥浇注料(CC), CaO含量>2.5%;
- (2) 低水泥浇注料(LCC), CaO含量 1.0%~2.5%;
- (3) 超低水泥浇注料(ULCC), CaO含量 0.2%~1.0%;
- (4) 无水泥或超微粉浇注料(NCC), CaO含量 <0.2%。

二、低水泥浇注料的原料

从低水泥浇注料的品种来看,低水泥浇注料有Al₂O₃系和Al₂O₃-MgO系。采用优质原料,按科学合理的配合比进行配料,以满足低水泥浇注料的优良性能及使用要求。用做低水泥浇注料的原料可以分为以下四类。

1、低水泥浇注料的骨料及细粉。低水泥浇注料以回转窑煅烧的优质高铝矾土以及电炉高温冶炼的刚玉为骨料和细粉,采用合理的级配组成,确保低水泥浇注料形成紧密堆积,提高密实度。

2、低水泥浇注料的微粉。超微粉技术是低水泥浇注料的关键技术,其主要作用是优化基质以提高浇注料的性能。超微粉和微粉的主要品种有活性SiO₂微粉、 α -Al₂O₃微粉、白刚玉粉、棕刚玉粉、莫来石粉、镁铝尖晶石粉等。由于微粉及超微粉的比表面积、表面原子数及表面能等急剧增大,化学反应速率显著提高,使制品的烧成温度降低,烧结时间缩短,由于配料的堆积性、吸附性、流变性、熔融性都发生

了变化,因此制品的强度、韧性、密度、电性、磁性等均发生变化。低水泥浇注料中所用的微粉主要是 α -Al₂O₃微粉、活性SiO₂微粉,以及作为水硬性粘结剂使用的铝酸钙水泥(CAC)等,三者构成低水泥浇注料的基质部分,其组成比例的调整影响浇注料的流变性能和使用性能^[1]。SiO₂超微粉是一种非晶态SiO₂,平均直径约为0.15 μ m,表面活性好。SiO₂超微粉在浇注料中具有多重作用:一是可减少水泥用量约1%;二是减少用水量,从而获得低用水量、高密度浇注料,并在基质设计合理情况下改善其施工流变性及高温使用性能;同时还能起到低温结合作用。但在水系统中SiO₂超微粉通常具有负表面电荷,另一方面, α -Al₂O₃微粉却显示出带正电荷,导致结合系统颗粒间相互吸引,产生絮凝现象,从而增加用水量,这就要求必须采用合适的减水剂改变颗粒荷电状况,使颗粒相互排斥,降低用水量。 α -Al₂O₃微粉平均粒径约为1~5 μ m,一般认为在常温条件或110℃烘干过程中不发生水化作用,表现出惰性质,在高技术浇注料中主要用于改善浇注料烧结性能。

3、低水泥浇注料的结合剂。低水泥浇注料采用的结合剂种类很多,从早期的水玻璃,软质黏土到目前的树脂,微粉溶胶等,其结合系统发生了很大的变化,但铝酸盐水泥仍然是使用最安全,质量最稳定,同时也是使用最广泛的结合剂。按照GB201《铝酸盐水泥》规定,铝酸钙水泥有CA-50、CA-60、CA-70、CA-80四个品种,其主要矿物组成为铝酸一钙(CA)、二铝酸一钙(CA₂)、七铝酸十二钙(C₁₂A₇)。铝酸钙水泥一般均含有CA、CA₂、C₁₂A₇,矿物组成不同,水化温度不同,其水化产物也不同。研究证实:铝酸钙水泥水化生成CAH₁₀和C₂AH₈,二者是一种介稳态水化物,它会转变为稳定水化物C₃AH₆。由于这个特性,使铝酸盐水泥制作的浇注料,随着时间的推移和温度的变化将发生强度下降。但在活性SiO₂微粉的作用下,铝酸钙水泥的水化过程可以避免生成C₂AH₈,而直接生成钙黄长石C₂ASH₈,提高浇注料的常温强度。

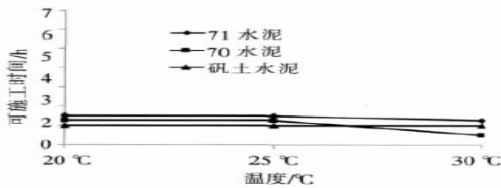
三、实验

以骨料:粉料=70:30的比例配制基料,30%细粉中固

定水泥与硅微粉的质量分数均为5%，所使用的水泥品种分别为71水泥、70水泥、矾土水泥。实验仪器包括高低温恒温恒湿箱、振动台等。实验的环境湿度为50%，实验温度为5℃、10℃、15℃、20℃、25℃、30℃、35℃、40℃、45℃、50℃。将恒温恒湿箱调至预设温度与湿度，物料在其中放置1~2h后，加水搅拌3min，测量物料振动30s 的出锅流动值（控制在240mm），将剩余物料装入密封袋中置于恒温恒湿箱，每隔15min 测量物料的30s流动值，直至物料30s流动值≤160mm，记录每次测量的流动值，物料出锅至流动值≤160mm的时间，即为可施工时间。

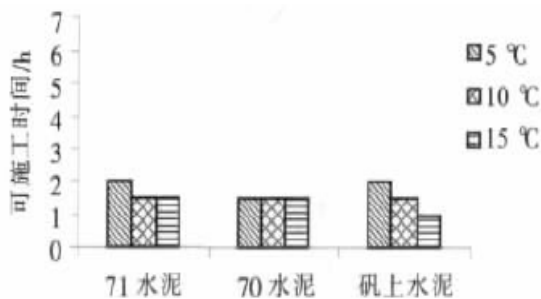
四、结果与分析

1、采用不同水泥结合的高铝质低水泥浇注料在20~30℃时的可施工时间，采用铝酸盐水泥结合的高铝质浇注料在20~30℃的可施工时间如图所示。



由图可见以铝酸盐水泥为结合剂的高铝质浇注料，在20~30℃下的可施工时间在0.5~1.5h，添加70水泥和71水泥浇注料的可施工时间随着温度的升高略有降低，在外加剂、温度相同的条件下，加入71 水泥的浇注料可施工时间略大于加入70 水泥。由于71 水泥中CA 的含量（约75%）小于70 水泥（75%~80%），CA2 的含量（20%~25%）大于70 水泥（约20%）。而CA2 矿物与CA 相比，常温下的水化速度较慢。因此，添加70 水泥的物料的可施工时间略短于添加71 水泥的物料。

2、碱性促凝剂的引入对高铝质低水泥浇注料在5~15℃可施工时间的调整冬季施工时，环境温度低（低于15℃），水泥的水化反应慢，凝结硬化速度降低，不仅会影响施工速度，而且妨碍浇注料强度的增长。施工性能的好坏又直接影响到材料的组织结构，表现在材料的致密性、气孔的大小及其分布等，从而影响到材料的其他性能，如力学性能、热学性能、抗侵蚀渗透性能等。本实验在高铝质低水泥浇注料中添加0.2%的碱性促凝剂，测量物料在5~15℃下的可施工时间，结果如图所示。



由图可以看出，在材料内引入适量的碱性促凝剂，物料在5~15℃下的可施工时间最短可以达到1h，当需要延长物料的可施工时间时，降低碱性促凝剂的加入量，可将物料调整至合适的施工时间。

3、碱性促凝剂的引入对高铝质低水泥浇注料常温抗折强度的影响，以不同水泥做结合剂的高铝质浇注料，添加0.2%的碱性促凝剂，经振动成型后分别在5~15℃下养护24 h，测量试样110℃×16h烘干后常温抗折强度，在高铝质低水泥浇注料中添加0.2%的碱性促凝剂，试样各温度点的常温抗折强度变化不大（12.5~15.2MPa）。与未加的试样相比，其常温抗折强度变化不大。

4、缓凝剂对高铝质低水泥浇注料在30~50℃间可施工时间的影响，高铝质低水泥浇注料在30℃时的可施工时间最短仅有0.5 h，当温度高于30℃时，物料会迅速凝结。为了适应不同地区的施工环境，保证物料具有一定的可施工时间，本实验在材料内分别添加0.2%、0.4%、0.6%的酸性缓凝剂，测试其在30~50℃的可施工时间，以71 水泥做结合剂的高铝质浇注料，随着缓凝剂加入量的增加，物料的可施工时间延长。添加0.2%~0.6%的缓凝剂可将物料在30℃时的可施工时间由1.25h 延长至3.5~5h，当温度超过40℃时，物料的可施工时间也能控制在2~3h，使物料具有充分的施工时间，对于以70水泥做结合剂的高铝质浇注料，加入缓凝剂后，可将物料30℃时的可施工时间由0.5h 延长至2.5~3.5 h。当温度超过35℃时，改变缓凝剂的加入量对物料的可施工时间影响变小，但可将物料的可施工时间控制在1.5~2.5 h。对于以矾土水泥做结合剂的高铝质低水泥浇注料，加入缓凝剂后物料的可施工时间明显延长，在30℃时的可施工时间由1h 延长至3.5~6.5h。加入0.4%与0.6%缓凝剂的物料，其可施工时间相差不大，但明显高于添加0.2%的物料。在施工温度高于35℃时，引入适量的缓凝剂可将物料可施工时间控制在1.5~5h之间。

结论

(1) 以铝酸盐水泥做结合剂的高铝质低水泥浇注料可施工时间随温度的升高而逐渐缩短，在20~30℃可施工时间在0.5~1.5h。

(2) 在高铝质低水泥浇注料中引入0.2%的碱性促凝剂，物料在5~15℃的可施工时间最短可达到1~2h。

(3) 当环境温度高于35℃时，在浇注料中添加适量的酸性缓凝剂，可以延长物料可施工时间，且随着缓凝剂加入量的增加，物料可施工时间延长。

参考文献

[1]赵娟, 赵雷, 李远兵, 李亚伟. 不定型耐火材料中减水剂的研究与应用[J]. 耐火材料. 2018 (5): 397-399.
 [2]刘星宇, 姜建华, 傅乐峰. 减水剂与耐火材料原料相容性研究[J]. 建筑材料学报. 2017, 10 (4): 424-429.