

Al₂O₃-MgO 质浇注料用结合系统的水化性能研究

刘学新 李文

湖北斯曼新材料有限公司

摘要本文研究了铝酸盐水泥、水合氧化铝及斯曼邦迪三种结合剂的水化放热性能，并就三种结合剂在 Al₂O₃-MgO 质浇注料中的施工性能和早期强度发展做了研究，结果显示：1) 铝酸盐水泥和水合氧化铝都具有明显的水化结合特征，其水化放热受温度影响很大。斯曼邦迪水化特征不明显，受温度影响不大。2) 水泥结合与水合氧化铝结合浇注料流动性衰减较快，随温度升高，流动性衰减加速；邦迪结合浇注料流动性衰减与温度关系不大。3) 三种浇注料的养护、干燥强度都随温度的升高而升高；水泥结合强度最高，邦迪结合次之，水合氧化铝结合强度最低。

关键词结合剂、水化、浇注料

1 引言

Al₂O₃-MgO 质耐火浇注料和预制块产品在钢包工作层，透气系统中有着广泛的应用。技术人员对 Al₂O₃-MgO 质浇注料的研究也非常广泛^[1-6]。Al₂O₃-MgO 质耐火浇注料中 MgO 的引入形式，以镁砂和预合成铝镁尖晶石为主，在结合方式上常用的有水泥结合、水合氧化铝结合以及凝聚结合等，其中水合氧化铝结合和凝聚结合因为不会引入 CaO 成分，对浇注料的高温性能有益。综合应用研究可知，结合系统对于浇注料的施工性能及早期强度发展有着至关重要的影响；特别是与镁砂细粉同时使用时，施工性能的控制难度更大，而这些都决定了浇注料后期应用性能的发挥。本工作将研究纯铝酸钙水泥、水合氧化铝、斯曼邦迪等几种结合剂的水化性能特点，为 Al₂O₃-MgO 质耐火浇注料结合系统的使用及施工性能优化提供思路。

2 实验

实验所用的原料及规格如下：电熔白刚玉（5-0mm，200 目），97 电熔镁砂（200 目），纯铝酸钙水泥（CA70），水合氧化铝（A500），斯曼邦迪（WSM-Bond），高效减水剂（WSM-R1）。几种结合剂的水化放热性能通过水化放热曲线反映，测试方法如下：称取 120 克结合剂样品，加水搅拌至浆料均匀流动，然后迅速放入 10℃，20℃，30℃，40℃ 的恒温恒湿养护箱中，将连接数据采集仪的热电偶探头浸入料浆中，根据数据采集仪的温度记录数据做出放热曲线。实验所用的浇注料配方如表 1 所示。分别测量浇注料 C1，C2，C3 在 10℃，20℃，35℃ 条件下的振动流动值衰减，并浇注成 40mm×40mm×160mm 样条，在相应温度下养护 24 小时后，测试其脱模强度，及 110℃×24 小时的干燥强度。

3 实验结果及分析

表 1 实验配方表

原料	规格	C1	C2	C3
电熔白刚玉	5-0mm	66%	66%	66%
电熔白刚玉	200 目	20%	18.5%	17%
活性氧化铝微粉	AMA-10	6%	6%	6%
97 电熔镁砂	200 目	5%	5%	5%
纯铝酸钙水泥	CA70	3%		
水合氧化铝	A500		4.5%	
斯曼邦迪	WSM-BOND			6%
高效减水剂	WSM-R1	0.4%	0.4%	
加水量		4.3%	5.0%	4.8%

2.1 三种结合剂在不同温度下的放热曲线如图 1 所示。

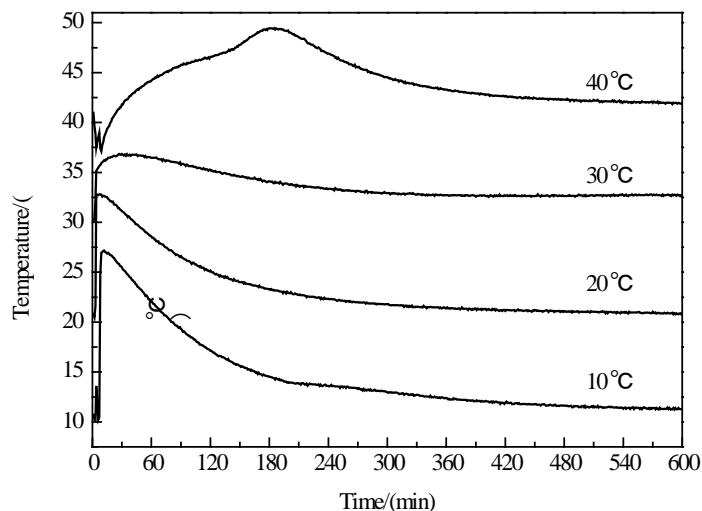


图 1.a 斯曼邦迪结合剂在不同温度下的放热曲线

由图 1.a 可知，邦迪在 10°C、20°C、30°C、40°C 养护时，其水化热峰值对应为 27°C、33°C、37°C、47°C，分别增加了 17°C、13°C、7°C、7°C。峰值出现的时间基本都在半小时，而且变化很小。40°C 条件下，峰值出现的时间有所延长。总体上看，其水化受温度的影响不大。由文献[7]可知，邦迪的结合能力主要来自于快速激发的凝聚结合，水化反应只是辅助作用。图 1.a 中邦迪的水化热较低，而且与温度的相关性不大，是其结合方式的直接体现。

由图 1.b 可知，水泥的水化受温度影响很大。在 10°C、20°C、30°C、40°C 养护时，其水化热峰值温度都接近 100°C，放热量很大。其峰值出现的时间明显不同，随着温度的增加，对应的峰值出现时间

从 4 小时缩短到 3 小时，2 小时，1 小时。温度越高，水化放热越快速，呈现典型的水合结合特征。

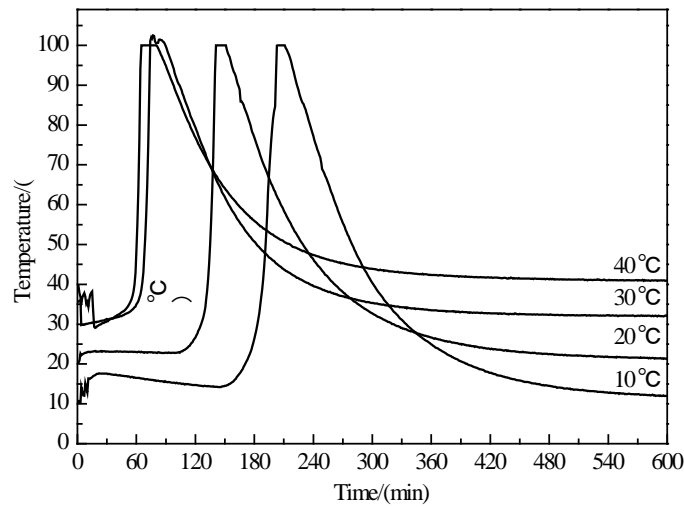


图 1.b CA70 水泥在不同温度下的放热曲线

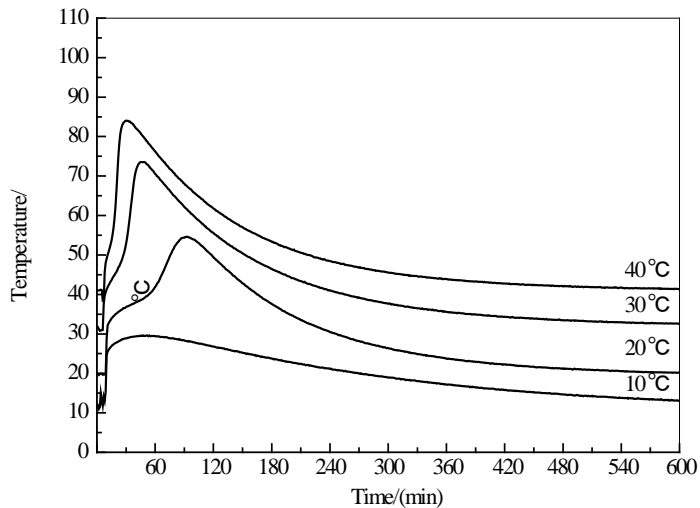


图 1.c 水合氧化铝在不同温度下的放热曲线

由图 1.c 可知，水合氧化铝的水化受温度的影响也很明显。在 10°C、20°C、30°C、40°C 养护时，其水化热峰值对应为 30°C、50°C、75°C、85°C，分别增加了 20°C、30°C、45°C、45°C，水化放热明显。峰值出现的时间也随温度的升高而缩短。文献[5,9]研究了水合氧化铝的水化特性，遇水后迅速水化生成拟薄水铝石，并继续向三水铝石水化，水化环境温度越高反应越剧烈，放热量越大。

由以上实验结果可知，纯铝酸钙水泥和水合氧化铝的结合本质上是水合结合，其受环境温度的影响很大，水化放热剧烈。邦迪的结合性能没有体现出显著的水化结合特征，其受温度的影响明显要小的多，这与凝聚结合的特性一致。

2.2 三种结合剂配制成 C1，C2，C3 浇注料后，其振动流动值衰减随温度变化的结果如图 2 所示。

由图 2.a 可知，水泥结合浇注料的振动流动值衰减随温度升高而迅速增加，当实验温度为 35°C 时，

其施工时间降为半小时。这一结果与前文的水泥水化实验结果一致，环境温度越高，水化越快，流动值衰减也加速。

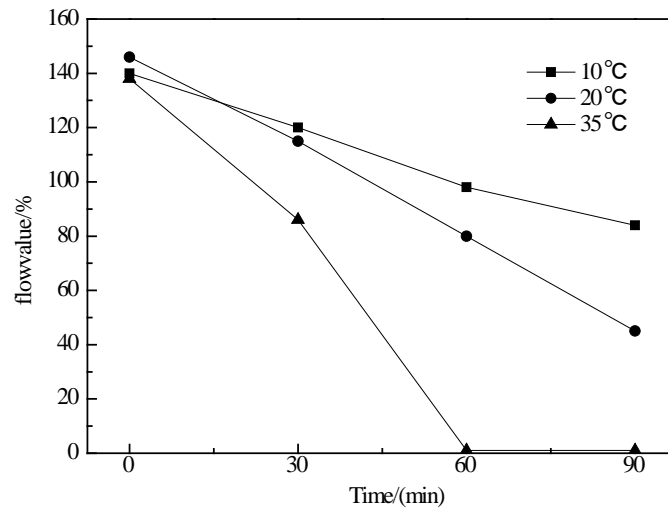


图 2.a 水泥结合浇注料的流动值衰减

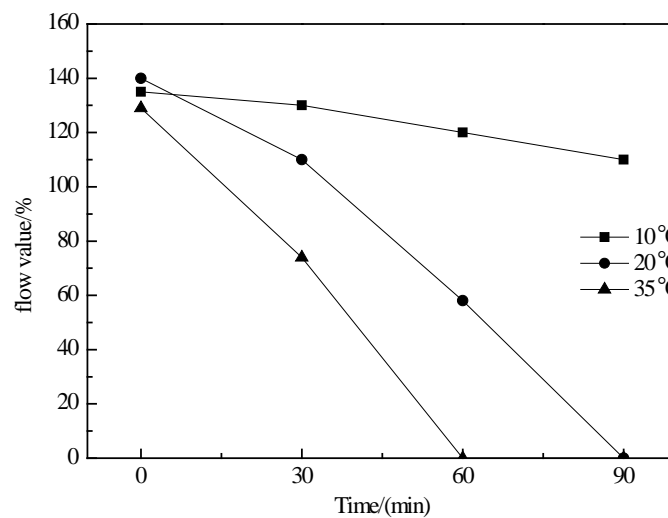


图 2.b 水合氧化铝结合浇注料的流动值衰减

由图 2.b 可知，水合氧化铝结合浇注料的振动流动值也随环境温度的升高而迅速下降，其下降幅度比图 2.a 中水泥结合浇注料的还要大。根据前文水化性能实验结果可知，水合氧化铝的水化峰值在 30°C、40°C 时的出现时间只有半小时左右，而水泥在此温度下的水化峰值出现时间在 1-2 小时范围。因此，浇注料中流动值衰减结果也保持一致。

从图 2.c 可知，邦迪结合的浇注料流动性衰减很慢，即使在 35°C 的环境下，其 90 分钟流动值依然保持在较高的水平。这一点对于浇注料的施工非常有用。结合图 1.a 邦迪的水化放热曲线分析，邦迪的结合方式与水泥和水合氧化铝不同。邦迪的结合强度不是以消耗水形成水化产物得到的方式，因此，浇注料中自由水的消耗更慢，流动性也就能保持更长时间。

2.3 浇注料 C1, C2, C3 在各养护条件下养护 24 小时后脱模，脱模后直接放入干燥箱，经过 110°C×24

小时干燥后的耐压强度如图 3 所示。

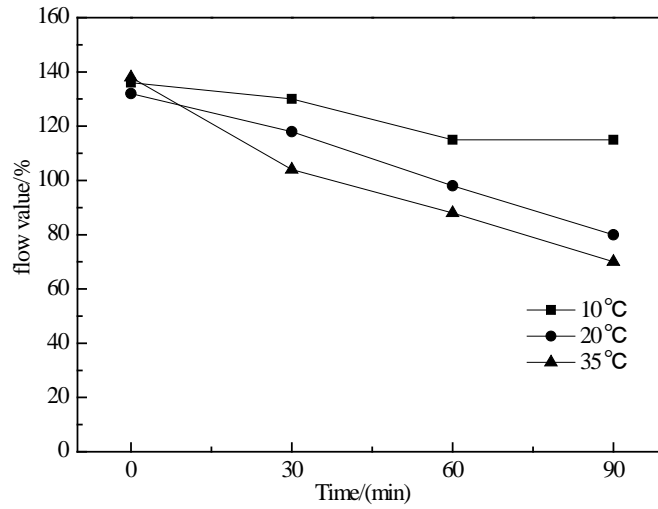


图 2.c 邦迪结合浇注料的流动值衰减

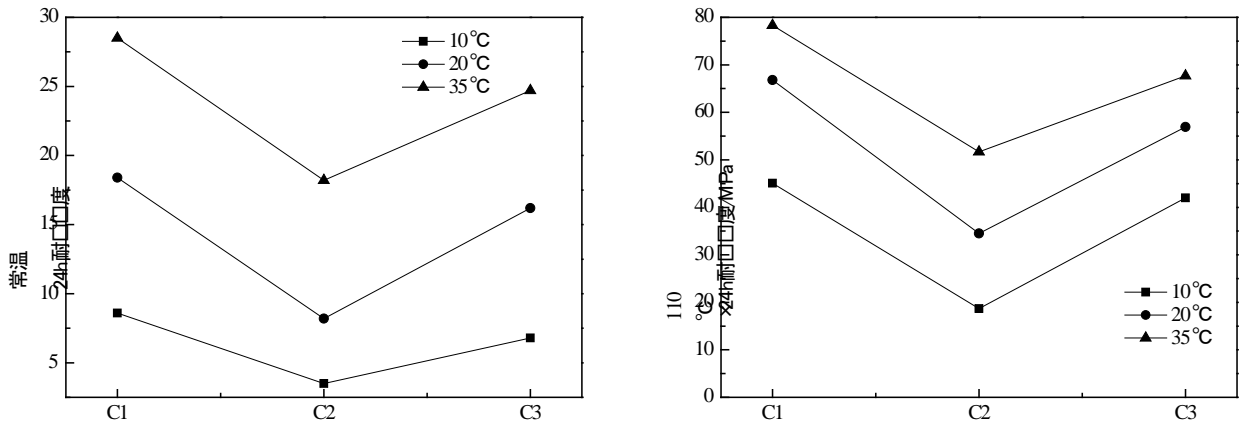


图 3.a 24 小时养护脱模的耐压强度图 3.b 110°C×24 小时干燥后的耐压强度

由图 3.a 可知，在三个养护温度下，浇注料的养护强度发展明显不同，在 10°C 养护，水泥和邦迪的脱模耐压强度都大于 5MPa，而水合氧化铝的脱模强度只有 3MPa 左右。随着养护温度的提高，脱模强度都相应增加，总体而言，水泥结合的强度最高，邦迪次之，水合氧化铝最低。由图 3.b 可知，三种结合系统的浇注料经过不同养护条件后，烘烤强度发展趋势和脱模强度趋势一致，干燥强度随养护温度升高而增加。以水泥结合最高，干燥后的耐压强度达到 80MPa，邦迪结合次之，耐压强度接近 70MPa，水合氧化铝结合强度最低，50MPa 左右。

4 总结

通过实验，可以得到以下结论：

- 1) 水泥、水合氧化铝的结合强度主要取决于水化反应，二者的水化都受温度影响，温度越高，水

化越快。水泥水化反应速度低于水合氧化铝的水化速度。

2) 邦迪的水化放热曲线受温度影响较小, 水化放热量低, 其结合强度不取决于水化反应, 而是由凝聚结合控制。

3) 三种结合系统的浇注料的流动值衰减表现不同, 水合氧化铝结合的浇注料流动值衰减都是最快的, 水泥结合的次之, 邦迪结合衰减最慢。当环境温度升高时, 水合氧化铝及水泥结合的浇注料流动性衰减更快, 而邦迪结合没有太大变化。

4) 在不同的养护条件下, 水泥结合的养护强度和干燥强度都是最高的, 邦迪次之, 水合氧化铝结合最低。随着养护温度的提高, 三者的强度都相应升高, 绝对强度还是水泥结合最高, 邦迪次之, 水合氧化铝最低。

特别致谢：

本文得到了郑州大学叶国田教授的大力协助, 感谢尚学军博士为文章提供了严谨详实的水化实验数据。

参考文献

- [1] 李再耕, 王战民, 叶国田.不定形耐火材料中的原位反应与相组成设计 [J]. 耐火材料, 2002, 36 (6): 311-317.
- [2] 方斌祥, 朱伯铨, 李厚成.结合系统对刚玉质浇注料显微结构及性能的影响 [D].武汉科技大学学报, 2009, 32 (4)
- [3] 彭从华, 梁永和, 雷中兴.水泥和水合氧化铝对铝镁浇注料性能的影响 [J]. 耐火材料, 2006, 40 (2): 123-125.
- [4] 李军希.铝镁浇注料使用过程中出现的问题接解决办法 [J]. 耐火材料, 2001, 35 (4): 238-246.
- [5] 罗玉长.氧化铝多相体系中的 $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及水化特性 [J]. 轻金属, 1990.5: 7-10.
- [6] 富强, 张晖.不同结合系统刚玉-尖晶石质浇注料性能研究 [J]. 耐火材料, 2002, 36 (2): 104-106.
- [7] 刘学新, 陈士华, 祝显超.不定形耐火材料用结合剂及其制备方法 [P]. 2014101022489.
- [8] 李友胜, 胡蔚, 李楠.铝硅凝胶粉结合 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 浇注料的性能研究 [D]. 武汉科技大学学报, 2008, 31 (3): 291-293.
- [9] 陈玮, 姚长江, 尹周澜等. $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的水化特性研究 [J]. 耐火材料, 2008, 42 (4): 271-273.

作者简介：

刘学新, 男, 1976年生, 博士研究生, 湖北斯曼新材料有限公司技术总监

E-mail:wh-sm@163.com

