

铝酸钙水泥和含硅微粉浇注料用分散性氧化铝新进展

Doris van Garsel¹, Jeroen v/d Heijden², Rainer Kockegey-Lorenz¹, Gangolf W. Kriechbaum¹

¹ Alcoa Industrial Chemicals Europe, Germany; ² Alcoa Nederland B.V., The Netherlands

摘要:

为了实现当今对耐火浇注料密切控制和耐火浇注料的高性能要求,对 Alcoa's 的 70% 铝酸钙水泥生产线 CA-14 进行了改进。这些改进以一种新研发的水泥 (CA-270) 的信息为基础,提高了生产的稳定性,降低了熟料的需水量,通过严格控制水泥的相组成从而精确地控制水泥的凝结。一个新的生产系统的建立充分提高了生产的柔性,从而可以生产三种完全不同的、凝结时间范围较窄的 CA-14 水泥: CA-14 W (冬天,凝结时间短), CA-14 M (适中), CA-14 S (夏天,凝结时间最长)。NORTAB 试验中,为了维持类似的流动性能,需水量从 12% 下降到了 10%。强度被提高了。

新型 CA-14 水泥像活性氧化铝和分散氧化铝一样与其它浇注料基质配合良好。含硅微粉的浇注料(M-ADS 1, M-ADW 1)与新型分散氧化铝的结合显示于板状刚玉 T-60 和 Mulcoa 60 熟料浇注料中。这些浇注料在含水量低的情况下分散,可根据各种温度(5-20-28℃)把它们的凝结时间调至最合适。M-ADS/W 表现出优越的老化稳定性。揭示了不同硅微粉类型对流动性和放热反应的影响。采用的硅微粉的质量对浇注料的性能影响很大。硅微粉杂质含量增加会导致放热反应推迟。

1. 引文

用于低水分自流、振动、干式或湿式喷补安装的新浇注料技术需要日益增加的复杂的配方,这些配方通常包含多种成分。为了保证浇注料系统具有最优的性能,挑选凝结时间范围窄的最合适的水泥是很重要的。Alcoa 生产了 3 种具有可控凝结时间范围的 CA-14 水泥来满足这一需求。采用这 3 种水泥可以降低内在性能的变异性。该产品对有机添加剂无限制,因此用户可以根据自身需要添加分散剂。本文给出了新型 CA-14 水泥的数据。

高性能铝酸钙水泥 (CAC) 是用于自流、振动、干式和湿式喷涂的 Alcoa 基质细粉体系 (优化基质体系, MAS) 中的关键成分。MAS 包括水泥,自流、振动及喷涂所用的活性氧化铝,以及振动和自流用分散氧化铝。MAS 的相关内容已在以前的文章讨论过^[1, 2]。分散氧化铝有两种功能:优化浇注料的分散性;控制水泥的凝结时间。它们有助于预知铝质细粉 (ASD/W) 浇注料凝结,新研究出的种类有助于预知含硅微粉体系 (M- ASD/W) 的浇注料的凝结。二者配制和均化简单,作为预混料使用。以前曾经给出了 M- ASD/W 1 的实验数据。本文旨在研究不同硅微粉对浇注料性能的影响。

2. 实验

实验用浇注料的成分如表 1 所示。实验采用了两种振动混合料 (Nortab 和 M-60) 和一种自流平浇注料 (SMS-46) 来检验水泥、分散氧化铝和硅微粉原料的性能。表 2 为 Alcoa 公司以外的其它公司提供的原材料。所有的试验均在实验室进行,温度为 20±1℃。除非另外说明,所有的组分 (包括水) 都控制在这一温度下。所有的浇注料在霍巴特混合器中干混 1 分钟,然后加入水并开始计时。再湿混 4 分钟。

表 1 试验用混合料 (VIB=振动, SFL=自流)

试验用浇注料			SMS-46	M-60
板状氧化铝	T-60 0.08-2mm	%	80	

0.02-6mm	%		85	
水泥熟料	%			88
活性氧化铝	CTC 20	%	7	
硅微粉		%	3	5
水泥	CA-14 W/M/S	%	20	5
总量		%	100	100
分散氧化铝	M-ADS 1	%	0-1	0-1
	M-ADW 1	%	0-1	0-1
混合水		%	10	4.5
稠度			VIB	SFL
				VIB

表 2 试验用粘土熟料和硅微粉类型

原料	类型	生产商
粘土熟料	Mulcoa 60	CE Minerals, U.S.A.
硅微粉	971 D, 983 U RW Füller	Elkem, Norway RW Silicium, Germany

对 Nortab 水泥的检测根据 Alcoa 的测试方法进行，该方法与 EN 196 对水泥的测试方法相近^[3]。

使用流动锥测试 SMS-46 和 M-60 的流动性，流动锥的尺寸为：底部直径 100mm，顶部直径 70mm，振动混合料用流动锥高 50mm（ASTM 锥），自流混合料用流动锥高 80mm。在 10，30，60 或 90 分钟后（F10, F30……）做流动性实验。在振幅 0.5mm，频率为 50Hz 条件下振动 30 秒。自流试验不需振动。两分钟后测量流程，以两个对角线长度的平均值为准。

将热电偶（J 型）插入一个装有 1.5kg 浇注料的封闭的桶内，用其记录由于水泥水化放热反应导致浇注料的热变化。使用 Intab Benelux, NL 提供的数据记录器系统记录热发展与时间的关系。测量到温度曲线（EXO-curve）的两个典型点，从而可以对 CC 和 LCC 浇注料进行简单省时的性能检测。^[1, 3]

-EXO 起点-温度第一次上升所对应的时间点，此时浇注料停止流动和可施工性能结束。

-EXO 最大值-温度上升至最高所对应的时间点，此时浇注料有足够的脱模强度。

3. 新型 CA-14

为了实现对浇注料性能的紧密控制和满足浇注料性能持续改进的要求，对含 70%Al₂O₃ 传统 CA-14 产品进行改良。主要采取下列三个步骤：

把 CA-270（一种含 70%Al₂O₃ 的 CAC）发展的知识用于实践，从而提高生产的稳定性并降低熟料需水量。

通过严格控制熟料的相从而精确控制水泥的凝结时间。

执行“Alcoa 生产体系（APS）”，从而彻底缩短反应时间，提高水泥生产柔性。

这就产生了图 1 所示为 3 种具有特定凝结时间范围的水泥。以前的 CA-14 M 被分为 2 种产品，一种凝结时间短(CA-14 W)，另一种的凝结时间适中（CA-14 M）。具有较长凝结时间的 CA-14 S 保持不变。CA-14 水泥对有机添加剂无限制，因此用户可以根据自身需要添加分散剂。表 3 给出了 Nortab 质浇注料的维卡氏凝结时间和振动流动直径的详细信息。由于水泥熟料的需水量降低，在改良 CA-14 水泥的 Nortab 试验中，加水量由 12%变为 10%，其流动值相似，强度提高。

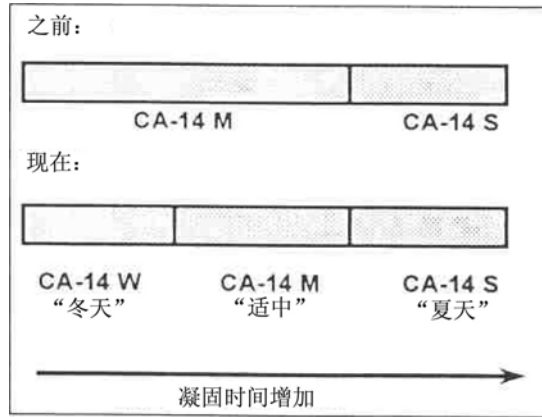


图 1 改良前后 CA-14 水泥凝结时间范围对比

表 3 Nortab 试验中，CA-14 水泥改良前后的维卡氏凝结时间、振动流动值的数据对比

产品			CA-14 W		CA-14 M		CA-14 S		old CA-14 M		old CA-14 S	
			最小	最大	最小	最大	最小	最大	最小	最大	最小	最大
			10% H ₂ O						12% H ₂ O			
Vicat 凝结时间	初凝时间	min	150	230	320	150	290					
	终凝时间	min	170 250	250 350	350 480	350	450					
振动流动	F10	cm	15	15	15	15	16					
	F30	cm	>13	14	14	12	14					
	F60	cm	>12	13	13	11	12					
挠曲强度 (CMOR)	20°C/24h	MPa	> 6				> 5					
	105°C/24h	MPa	> 8				> 5.5					
	1000°C/5h	MPa	> 3				> 1.2					
破碎强度 (CCS)	20°C/24h	MPa	> 35				> 23					
	105°C/24h	MPa	> 55				> 25					
	1000°C/5h	MPa	> 25				> 15					

4. 含硅微粉体系用分散氧化铝

两年以前，曾经针对不含硅微粉、低水分氧化铝和铝尖晶石自流平浇注料，介绍过一种适当控制分散和凝结的新方法^[1, 2]。Alcoa 分散氧化铝 ADS 1, ADS 3 和 ADW 1。W 代表冬天，水泥凝结加速；S 代表夏天，凝结延迟。氧化铝可以和其中的一种混合。产品在很宽的温度范围内为浇注料提供适当的分散、快速润湿和凝结时间控制。可根据浇注方式或者周围温度调整 ADS/W 的比例从而控制凝结。他们可以以各种剂量使用，例如，在低水泥浇注料中使用 1%。含硅微粉的混合料中硅微粉添加量超过 0.5% 时不宜使用 ADS/W。

用于含硅微粉浇注料的分散氧化铝已经被成功开发了：M-ADS 1 和 M-ADW 1。含硅微粉的浇注料的沉降机制很敏感，受气候条件的影响很强烈。很少量添加剂的不当的加入会对浇注料的施工性能和使用性能产生很大的影响。

M-ADS 1 分散和延迟

M-ADW 1 分散和加速

表 4 是含水 4.5% 的自流浇注料 SMS-46 在低 (7°C)、中 (20°C)、高 (28°C) 三种温度下 M-ADS/W-1 比例与 EXO 数据的相关性。在低的施工温度下，M-ADW 1 非常适用，在温度适中的条件下，可以采用 M-ADS 1 与 M-ADW 1 的多种组合。在较高的温度下，M-ADS 1 比较合适。在所有的试验温度下，均保证材料的工作时间和强度。

表 4 各种温度下，在含水 4.5% 的 SMS-46 中，通过调控 M-ADS/W 1 的比例从而控制 EXO 时间

温度	°C	5	20	20	20	20	20	28
M-ADS 1	%	0	1	0.75	0.5	0.25	0	1
M-ADW 1	%	1	0	0.25	0.5	0.75	1	0
EXO 起点	min	131	160	115	94	48	22	61
EXO 最大值	min	335	722	398	253	154	105	377

图 3 所示为 20°C 条件下，根据表 4 得出的采用不同 M-ADS 1 和 M-ADW 1 的结合的 EXO 曲线。分散氧化铝的比例决定了流动停止、可工作结束（EXO 起点）和达到脱模强度的时间（EXO 最大值）。这可以用于很多方面，例如生产预制件时可缩短凝结和脱模时间以便提高模具使用率；或者在浇注大批的浇注料时，需要较长的凝结时间来避免浇注的各批料之间形成层裂。

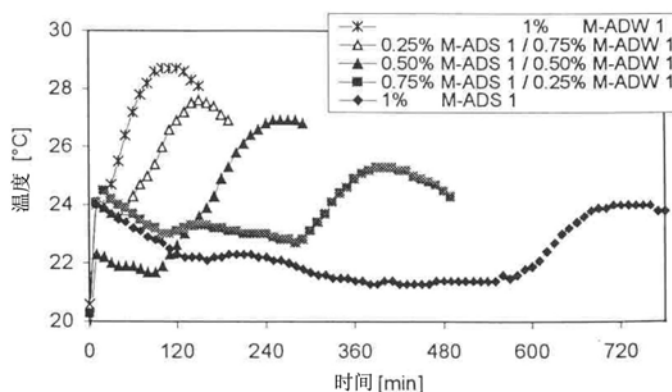


图 3 在 SMS-46 (20°C) 中采用不同 M-ADS/W 1 比例的 EXO 曲线

M-ADS 1 和 M-ADW 1 的另外一个性能就是在长时间储存后仍然很稳定。因此这种添加剂可单独在密闭容器内存放超过 11 个月的时间。曾经在间隔 2-3 个月，将其用于检测 SFL 混合物 SMS-46 的流动性和 EXO 时间，使用比例为 0.5/0.5% M-ADS/W 1。试验数据表明无明显的老化迹象。优异的分散剂须经过整个时间段的观察。从开始流动到 EXO 开始的时间从 60 分钟变为 30-40 分钟，凝结时间稍微缩短了。EXO 最大值一向在 190 分钟范围。

同样的，在干燥的 M-60 浇注料与 M-ADS/W 1 的预混料以及 -60 与另外两种确定的磷酸盐质分散剂的预混料中进行老化试验。将这两种混合料在密闭容器中存储 4 周。4 周后，两种磷酸盐质分散剂都表现出凝结和 EXO 时间的延长和流动性的降低。而 M-ADS/W 则表现出相反的趋势，老化行为具有优势，凝结时间和 EXO 开始时间稍微缩短了，EXO 最大值的出现时间保持类似。

5. 不同硅微粉等级对浇注料流动性和凝结时间（EXO）的影响

随着硅微粉分散氧化铝 M-ADS 1 和 M-ADW 1 的发展，应考虑典型的商用硅微粉等级对 M-ADS/W 1 分散混合物性能的影响。测试了含 5% 的各种硅微粉的浇注料 M-60 的振动流动性能和放热反应。

所采用的硅微粉产品是 986U 和 971D (Elkem, 挪威)，以及 RW-Füller (RW 硅, 德国)，与 CA-14 W 或者 CA-14 S、M-ADS 1 和 M-ADW 1 混合。三种硅微粉的化学成分如表 5 所示。983U 是 3 种硅微粉中最纯的，其次是 971D，RW-Füller 的杂质含量最高。pH 值按照 983U→971D→RW-Füller 的方向从酸性到中性过渡。表 6 是当含有 CA-14 W 和 CA-14 S 的 M-60 中，加入恒量的不同添加剂（即 M-ADS/W 1 的总量为 1%），与 6% 的水混合时的试

验结果。

表 5 试验用硅微粉的典型化学分析和 pH 值

生产商	Elkem, Norway		RW Silicium, Germany
类型	983 U ¹⁾ typ.	971 D ¹⁾ typ.	RW-Füller ²⁾ typ.
SiO ₂ (amorph)	98.3	97.5	95
C	0.4	0.5	1.0
Fe ₂ O ₃	0.05	0.1	0.1
Al ₂ O ₃	0.2	0.4	0.3
CaO	0.2	0.2	0.25
MgO	0.07	0.1	0.4
K ₂ O	0.25	0.3	1.2
Na ₂ O	0.04	0.1	0.15
SO ₃	0.01	0.1	
SO ₄ ²⁻			0.3
总量	1.2	1.8	3.7
pH	5.3	6	7.3

表 6 不同硅微粉在 M-60 中的试验 (20°C)

M-60 试验料 (VIB)			A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
硅微粉	983 U	%	5			5			5			5		
	971 D	%		5			5			5			5	
	RW-Füller	%			5			5			5			5
水泥	CA-14 W	%	7	7	7	7	7	7						
	CA-14 S	%							7	7	7	7	7	7
分散氧化铝	M-ADS 1	%				0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1	1	1
	M-ADW 1	%	1	1	1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5			
混合水		%				6	6	6	6	6	6	6	6	6
EXO-反应	EXO 起点	min	17	35	115	49	77	187	77	199	254	163	362	578
	EXO 最大值	min	131	151	270	216	244	435	261	382	1354	555	739	1725
振动流动 (ASTM mould)	F 10	mm	140	186	168	193	186	169	194	186	180	189	187	178
	F 30	mm	-	102	161	134	169	165	185	181	177	182	178	172
	F 60	mm	-	-	146	-	100	160	183	180	172	180	182	172

含 CA-14 W 或 CA-14 S 的浇注料，在所有的 M-ADS/W 1 添加剂的情况下 F10 流动值按 983U→971D→RW-Füller 的方向轻微衰退。EXO 起点和最大值按该方向逐渐提高。所有情况下 RW-Füller 的 EXO 最大值最长。与 CA-14 S 和 1%M-ADS 1 的混合（混合物 J-K-L）时，含 RW-Füller 的混合物 L 的 EXO 最大值为 25.5 小时，达到了极限，而使用 Elkem 的两种硅微粉测试，983U (J) 的 EXO 最大值为 9 小时，971D (K) 为 10.5 小时。

图 4 所示为试验混合物 D-E-F (CA-14 W, 0.5/0.5% ADW/S 1) 相应的 EXO 曲线。图 5 是试验混合物 J-K-L (CA-14 S, 1% ADS 1) 在 M-60 中反应得出的相应的 EXO 曲线。可以明显观察到两种混合物由于加入 RW-Füller，其 EXO 最大值出现时间明显延迟。而 983U 和 971D 的 EXO 曲线在两种情况下反应时间较短，曲线形状相似，具有较高纯度的 983U 的沉降时间更短。

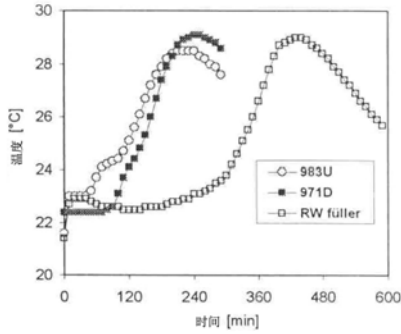


图 4 混合物 D-E-F 在 M-60 中的 EXO 曲线 (20°C)

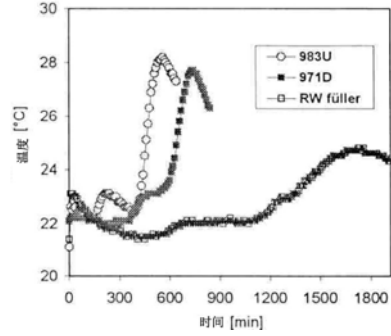


图 5 混合物 D-E-F 在 M-60 中的 EXO 曲线 (20°C)

基于上述内容,假设硅微粉的纯度与混合物的流动性能和放热反应的关系为:对于水泥结合浇注料,较高的硅微粉杂质含量导致较低的流动性,并且延长了放热反应时间。 pH 值的提高可能也起到了一定作用。

因此,为了维持浇注料的流动性、可工作时间和 EXO 最大值等性能而改变硅微粉的等级时,应特殊关注浇注料的使用性能。因为 EXO 最大值与强度变化直接相关,我们也许能够得到不同的强度变化。

然而,表 6 中 M-60 测试数据清晰的表明,对三种试验用硅微粉来说,为了达到合适的凝结时间和 EXO 最大值,可以采用合适的水泥与适当的 M-ADS/W 1 的混合物。

6. 总结

新型 CA-14 理念提供了改良的,严格控制的且凝结时间范围较窄的 CA-14 水泥。从而生产了 3 种不同的 CA-14 水泥: CA-14 W(冬天)、CA-14 M(适中)和 CA-14 S(夏天),达到了快、中、慢 3 中凝结时间。在 Nortab 试验中,加水量从以前的 12%下降到了现在的 10%,保持了相似的流动性,并且提高了强度。

M-ADS 1 和 M-ADW 1,用于含硅微粉浇注料的新型分散剂,能够进一步分散浇注料 ADN 并且调节凝结时间。该体系在含水量低的情况下可以安全地用于含硅微粉地自流浇注料和振动浇注料。在 5°C、20°C 和 28°C 试验证明,该体系十分健全,可根据不同使用需求和气候条件调节工作时间。该体系可以在各种条件下提供具有优良流动性和凝结性的浇注料。剂量可控,例如在 LCC 中使用 1%。使用该体系可以使分散氧化铝均匀分布于浇注料中。

在单独储存 11 个月后,或者在预混后储存 4 周之后, M-ADS/W 1 表现除了有利的抗老化性能和凝结性能。该混合物缩短了凝结时间,代替了凝结时间较长的传统磷酸盐硅微粉分散剂。M-ADS/W 1 在浇注料上的应用范围比较宽,例如,含不同的硅微粉的板状-,水泥熟料-,钒土骨料。

使用的硅微粉类型对浇注料的性能有很强的影响。浇注料放热反应可朝着更长的时间发展,而流动性稍微降低。硅微粉杂质含量的增加和 pH 值于浇注料性能之间存在必然的联系。与增加杂质含量比较, pH 值同样也降低了流动性,并且延长放热反应时间。

但是,可以采用适当的 CA-14 水泥与 M-ADS/W 1 的混合物来弥补硅微粉改变带来的影响。

以后的研究应致力于研究硅微粉的全面影响,例如,混合物的水化发展和强度发展与原料的杂质含量和 pH 值的关系。

参考文献

- 1) Kriechbaum, G.W.; Gnauck, V.; Laurich, J.; Stinnessen, I.; Routschka, G.; v/d Heijden, J.: The Matrix Advantage System, a New Approach to Low Moisture LC Self-levelling Alumina and Alumina Spinel Castables, Proc. 39. International Colloquium on Refractories, Aachen, 1996, 211-218
- 2) van Garsel, D.; Kriechbaum, G.W.; Laurich, J.; Gnauck, V.; v/d Heijden, J.: Progress in Refractory Raw Materials for Monolithics, KERMETAL, Kosice/Slovakia, 8.-9.10.1997
- 3) ALCOA calcium aluminate cement test methods brochure, revision 5, 08/99, available through Alcoa Industrial Chemicals Frankfurt