

分散性 Al₂O₃ 微粉的流变特性及其应用研究

宋雅楠^{1,2)} 赵义^{1,2)} 黄奥³⁾ 程文雍¹⁾ 黄凯^{1,2)} 徐亮¹⁾ 马峰¹⁾

1) 浙江自立股份有限公司 浙江绍兴 312300

2) 浙江自立氧化铝材料科技有限公司 浙江绍兴 312300

3) 武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室 湖北武汉 430081

摘要:以板状刚玉骨料和细粉、双峰活性 α-Al₂O₃ 微粉、纯铝酸钙水泥,少量的硅微粉为原料,使用缓凝型分散性 Al₂O₃ 微粉(ZX1)及促凝型分散性 Al₂O₃ 微粉(ZD1)作为外加剂,制备了刚玉质浇注料和含微量硅微粉的刚玉质浇注料。主要研究了缓凝和促凝型的分散性 Al₂O₃ 微粉复合外加对浇注料性能的影响,并利用黏度计测试分散性 Al₂O₃ 微粉对浇注料基质流变性能的影响。结果表明:(1)流变性测试表明分散性 Al₂O₃ 微粉更有利于基质的均匀分散;(2)分散性 Al₂O₃ 微粉 ZX1 和 ZD1 可以达到国外同类产品水平,且各方面使用性能优异,且分散性 Al₂O₃ 微粉加入总量为 0.8% (w),夏季(温度高于 35 ℃),复合外加 0.6% (w) ZX1 + 0.2% (w) ZD1;夏季(25 ~ 35 ℃),复合外加 0.5% (w) ZX1 + 0.3% (w) ZD1;春秋(15 ~ 25 ℃),复合外加 0.4% (w) ZX1 + 0.4% (w) ZD1;冬季(10 ~ 15 ℃),复合外加 0.3% (w) ZX1 + 0.5% (w) ZD1;冬季(温度低于 10 ℃),复合外加 0.2% (w) ZX1 + 0.6% (w) ZD1。(3)分散性 Al₂O₃ 微粉 ZX1 和 ZD1 可以用于含微量硅微粉的刚玉浇注料中,要求硅微粉含量 < 1.5% (w)。

关键词:分散性 Al₂O₃ 微粉;刚玉质;凝结时间;流变性能

分散性 Al₂O₃ 微粉可以替代传统的减水剂使用,具有掺加量少、减水效果好、调节浇注料凝结时间、提高浇注料强度等作用^[1-2]。分散性 Al₂O₃ 微粉分为促凝型及缓凝型两种,两种分散性 Al₂O₃ 微粉在浇注料中的总加入量一般为 0.8% ~ 1.0% (w)。分散性 Al₂O₃ 微粉的开发即弥补了传统外加剂适应性差且性能单一的问题,又可通过对分散性 Al₂O₃ 微粉加入比例调节使浇注料达到最佳的施工及凝结性能,具有很好的应用前景^[3-6]。目前,国内外成熟稳定的分散性 Al₂O₃ 微粉产品极少,且国内分散性 Al₂O₃ 微粉的研究较少,为此,对促凝型和缓凝型分散性 Al₂O₃ 微粉的流变性能及不同施工条件下的应用情况进行分析,并在不同体系的浇注料中进行应用试验,研究分散性 Al₂O₃ 微粉加入量对浇注料性能的影响。

1 试验

1.1 试验用原料

试验选用主要原料为 $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 99.52\%$ 、 $w(\text{SiO}_2) = 0.01\%$ 、 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0.03\%$ 、 $w(\text{Na}_2\text{O}) = 0.35\%$ 的板状刚玉(粒度为 5 ~ 3、3 ~ 1、1 ~ 0.5、≤ 0.5、0.044 mm), $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 99.6\%$ 、 $w(\text{SiO}_2) =$

0.05%、 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0.05\%$ 、 $w(\text{Na}_2\text{O}) = 0.10\%$ 的双峰活性 α-Al₂O₃ 微粉(粒度为 $d_{50} = 2.70 \mu\text{m}$, $d_{90} = 8.93 \mu\text{m}$),纯铝酸钙水泥,96 硅微粉,分散性 Al₂O₃ 微粉(其化学组成见表 1)。

表 1 分散性 Al₂O₃ 微粉的化学组成

原料编号	产地及作用	化学组成(w)/%			
		Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	酌减
ZX1	自立科技,缓凝剂	88.14	0.42	0.35	10.92
ZD1	自立科技,促凝剂	84.72	0.47	0.03	14.26
A	国外某公司,强缓凝剂	77.00	0.57	0.12	14.26
B	国外某公司,促凝剂	79.98	0.50	0.16	18.68

1.2 试样制备

刚玉质浇注料的基础配比(w)为:板状刚玉骨料 72%,板状刚玉细粉 15%,双峰活性 α-Al₂O₃ 微粉 8%,Secar71 纯铝酸钙水泥 5%,其外加剂的外加量见表 2,研究分散性 Al₂O₃ 微粉的种类及外加量对刚玉质浇注料性能的影响,并对比确定了不同温度下适宜的加入比例。以 10* 配方为基础,在刚玉质浇注料中引入微量硅微粉,其外加量(w)分别为:0.2%、

* 宋雅楠:女,1988 年生,硕士,工程师。

E-mail: yansong@zilibref.com

收稿日期:2015-08-22

编辑:张子英

0.5%、1.0%、1.5%，其配方编号为 S1[#]、S2[#]、S3[#]、S4[#]，研究分散性 Al₂O₃ 微粉(ZX1 + ZD1)对含微量硅微粉的刚玉质浇注料性能的影响。

表2 刚玉质浇注料中分散 Al₂O₃ 微粉的配比

试样编号	外加量(w)/%			
	A	B	ZX1	ZD1
1 [#]	0.70	0.30	0	0
2 [#]	0.50	0.50	0	0
3 [#]	0.30	0.50	0	0
4 [#]	0	0	0.60	0.20
5 [#]	0	0	0.55	0.25
6 [#]	0	0	0.50	0.30
7 [#]	0	0	0.45	0.35
8 [#]	0	0	0.40	0.40
9 [#]	0	0	0.35	0.45
10 [#]	0	0	0.30	0.50
11 [#]	0	0	0.25	0.55
12 [#]	0	0	0.20	0.60

以板状刚玉骨料、细粉及活性 α-Al₂O₃ 微粉作为主要原料,以纯铝酸钙水泥作为结合剂,分别以 ZX1、ZD1、A、B 作为外加剂,按刚玉质浇注料和加入微量硅微粉的刚玉质浇注料的上述试验配比进行配料,搅拌,振动浇注成型为 40 mm × 160 mm × 160 mm 试样,不同的试验条件下(室温 13 ℃,相对湿度 21%;室温 21 ℃,相对湿度 60%;室温 32 ℃,相对湿度 58%)养护 24 h 后脱模,然后置于烘箱中经 110 ℃ 保温 24 h 后待用。

1.3 性能检测

流变性:为研究分散性 Al₂O₃ 微粉的流变性,以 SHP 和三聚氰胺类分散剂作对比。将基质料按相应比例(活性 Al₂O₃ 微粉、纯铝酸钙水泥、分散性 Al₂O₃ 微粉 ZX1、分散性 Al₂O₃ 微粉 ZD1 的质量比为 8:5:0.4:0.4;活性 Al₂O₃ 微粉、纯铝酸钙水泥、分散性 Al₂O₃ 微粉 A、分散性 Al₂O₃ 微粉 B 的质量比为 8:5:0.5:0.5;活性 Al₂O₃ 微粉、纯铝酸钙水泥、SHP 的质量比为 8:5:0.27;活性 Al₂O₃ 微粉、纯铝酸钙水泥、三聚氰胺类的质量比为 8:5:0.25)称取,混合均匀,并按水与及基质料的质量比为 0.3 配制搅拌均匀后,立刻以 NDJ-8S 旋转计进行流变性能测试。

按 GB/T 2419—2005 利用跳桌法测定浇注料流动值,按 GB/T 3001—2007 测定试样的常温抗折强度,按 GB/T 5072—2008 测定试样的常温耐压强度。

2 结果与讨论

2.1 流变性能

对浇注料基质部分的流变特性进行表征,结果如

图 1 所示。由图 1 可以看出,各组试样均呈现剪切变稀现象,分别加入各外加剂后,浇注料基质的黏度均随转速的增大而减小,这是由于在低剪切作用下外加剂未完全分散均匀,随着剪切力的增大,外加剂与原料充分接触,改变基质粉体的表面特性,减小颗粒间阻力,因此黏度逐渐下降。添加不同外加剂测得的黏度存在差异,这在一定程度上反应了外加剂的分散效果,浆料黏度越小,说明颗粒分散均匀,颗粒间阻力较小,此外外加剂的分散效果较好。从流变结果来看,分散性 Al₂O₃ 微粉 ZX1 及 ZD1 的试样黏度均较低,即 ZX1 及 ZD1 的分散效果优异。

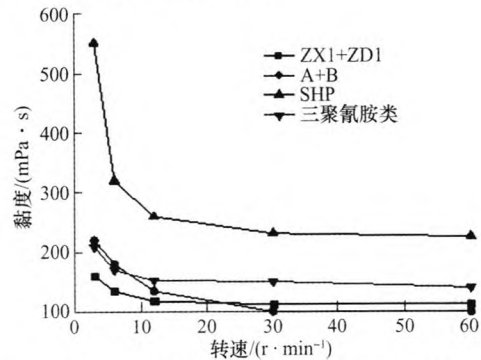


图 1 分散性 Al₂O₃ 微粉对浇注料流变性能的影响

2.2 刚玉质浇注料的性能

当室温 32 ℃,相对湿度 58% 时,刚玉质浇注料的施工性能及早期强度见表 3。可以看出,在室温为 32 ℃ 时,使用 ZX1 及 ZD1 的 4[#]、5[#]、6[#]、8[#] 试样脱模强度及 110 ℃ 烘后强度均较高,且浇注料的和易性较好。在施工温度 30 ℃ 以上,4[#] 试样的施工性能及脱模强度最好,即外加 0.6% (w) ZX1 + 0.2% (w) ZD1 的分散 Al₂O₃ 微粉作为复合外加剂。

表3 当室温 32 ℃,相对湿度 58% 时,刚玉质浇注料的施工性能及早期强度

试样编号	1 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	8 [#]
加水量(w)/%	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4
流动值/mm	190	190	187	185	175
施工时间/min	110	100	90	90	80
脱模后抗折强度/MPa	5.1	5.8	5.8	5.6	5.2
脱模后耐压强度/MPa	32.6	42.3	39.1	40.2	34.6
烘干后抗折强度/MPa	19.3	21.5	19.7	18.5	17.7
烘干后耐压强度/MPa	105	128	106	113	101

当室温 21 ℃,相对湿度 60% 时,刚玉质浇注料的施工性能及早期强度见表 4。在室温为 21 ℃ 时,使用 ZX1 及 ZD1 的 6[#]、7[#]、8[#]、9[#] 试样脱模强度及 110 ℃ 烘后强度均较高,且浇注料的和易性较好。在施工温度约 20 ℃ 时,7[#] 试样的施工性能及脱模强度最好,即外加 0.45% (w) ZX1 + 0.35% (w) ZD1 的分散 Al₂O₃ 微粉作为复合外加剂。

表 4 当室温 21 °C,相对湿度 60% 时,刚玉质浇注料的施工性能及早期强度

试样编号	2 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
加水量(w)/%	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4
流动值/mm	175	189	190	195	185
施工时间/min	130	120	120	117	110
脱模后抗折强度/MPa	4.5	5.2	5.6	5.4	5.0
脱模后耐压强度/MPa	26.0	31.7	36.7	35.5	31.6
烘干后抗折强度/MPa	14.2	17.2	18.3	19.0	18.8
烘干后耐压强度/MPa	91.3	108	103	104	96.5

当室温 13 °C,相对湿度 21% 时,刚玉质浇注料的施工性能及早期强度见表 5。在室温为 21 °C 时,使用 ZX1 及 ZD1 的 9[#]、10[#]、11[#]、12[#] 试样脱模强度及 110 °C 烘后强度均较高,且浇注料的和易性较好。在施工温度在 15 °C 以下时,10[#] 试样的施工性能及脱模强度最好,即外加 0.3% (w) ZX1 + 0.5% (w) ZD1 的分散 Al_2O_3 微粉作为复合外加剂。

表 5 当室温 13 °C,相对湿度 21% 时,刚玉质浇注料的施工性能及早期强度

试样编号	3 [#]	9 [#]	10 [#]	11 [#]	12 [#]
加水量(w)/%	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4
流动值/mm	175	180	180	177	170
施工时间/min	110	110	105	105	90
脱模后抗折强度/MPa	4.7	4.5	4.9	4.7	4.8
脱模后耐压强度/MPa	39.6	38.2	44.5	40.1	43.3
烘干后抗折强度/MPa	17.9	17.5	18.8	18.3	18.5
烘干后耐压强度/MPa	106	97.1	120	101	117

2.3 含微量硅微粉的刚玉质浇注料的性能

以 10[#] 配方为基础,即外加 0.3% (w) ZX1 + 0.5% (w) ZD1 的分散 Al_2O_3 微粉作为复合外加剂。在刚玉质浇注料中引入微量硅微粉,其外加量(w)分别为:0.2%、0.5%、1.0%、1.5%。当室温 13 °C,相对湿度 27% 时,研究了分散 Al_2O_3 微粉(ZX1 + ZD1) 对含微量硅微粉的刚玉质浇注料性能的影响,见表 6。可知,随着硅微粉的加入,浇注料流动性能略有提高,施工时间缩短,同时脱模强度和 110 °C 烘后强度无明显变化。分散性 Al_2O_3 微粉 ZX1 和 ZD1 可以用于含微量硅微粉的刚玉浇注料中,要求硅微粉含量 < 1.5% (w)。当硅微粉含量 > 1.5% (w) 时,不适合使用 ZX1 和 ZD1。

表 6 当室温 13 °C,相对湿度 27% 时,含微量硅微粉的刚玉质浇注料的施工性能及早期强度

试样编号	10 [#]	S1 [#]	S2 [#]	S3 [#]	S4 [#]
加水量(w)/%	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4
流动值/mm	180	190	190	190	190
施工时间/min	105	75	80	80	82
脱模后抗折强度/MPa	4.9	4.8	4.8	5.0	5.4
脱模后耐压强度/MPa	44.5	40.3	45.7	44.7	45.2
烘干后抗折强度/MPa	18.8	16.5	16.1	17.8	16.3
烘干后耐压强度/MPa	120	115	92.4	108	82.6

3 结论

(1) 流变性测试表明分散性 Al_2O_3 微粉更有利于基质的均匀分散;

(2) 分散性 Al_2O_3 微粉 ZX1 和 ZD1 可以达到国外同类产品水平,且各方面使用性能优异。分散性 Al_2O_3 微粉加入总量为 0.8% (w),夏季(温度高于 35 °C),复合外加 0.6% (w) ZX1 + 0.2% (w) ZD1;夏季(25 ~ 35 °C),复合外加 0.5% (w) ZX1 + 0.3% (w) ZD1;春秋(15 ~ 25 °C),复合外加 0.4% (w) ZX1 + 0.4% (w) ZD1;冬季(10 ~ 15 °C),复合外加 0.3% (w) ZX1 + 0.5% (w) ZD1;冬季(温度低于 10 °C),复合外加 0.2% (w) ZX1 + 0.6% (w) ZD1。

(3) 分散性 Al_2O_3 微粉 ZX1 和 ZD1 可以用于含微量硅微粉的刚玉浇注料中,要求硅微粉含量 < 1.5% (w)。

参考文献

- [1] 李再耕. 不定形耐火材料的制备技术及应用技术走向[J]. 洛阳工业高等专科学校学报, 2002, 12(2): 1-2.
- [2] 赵娟, 赵雷, 李远兵, 等. 不定形耐火材料中减水剂的研究及应用[J]. 耐火材料, 2009, 43(5): 397-399.
- [3] 李宁, 朱伯铨, 李享成. 分散剂对刚玉质浇注料基质流变行为的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(增刊 2): 1189-1192.
- [4] 章荣会, 孙加林, 洪彦若, 等. 减水剂对高铝水泥浇注料需水量和强度的影响[J]. 耐火材料, 2005, 39(5): 394-395.
- [5] 刘星宇, 姜建华, 傅乐峰, 等. 减水剂与耐火材料原料相容性研究[J]. 建筑材料学报, 2007, 10(4): 424-429.
- [6] 李文平, 刘学新, 李斌, 等. Al_2O_3 微粉与减水剂对刚玉质浇注料施工性能的影响[J]. 耐火材料, 2009, 43(6): 445-448.