

矾土集料耐火混凝土 $t-R$ 关系试验研究*

曾 家 民

(华侨大学土木工程系, 泉州 362011)

摘要 通过对炼油厂耐火材料的检测和试验研究, 提出矾土集料耐火混凝土成型后养护温度的高低主要影响常温强度, 对烘干强度 R_h 和高温后性能影响较小, 且 R_h/R_s 的比值与养护温度的关系呈“ \int ”形变化. 研究结果对矾土集料耐火混凝土施工有实际指导意义.

关键词 耐火浇注料, 矾土水泥, 骨料, 养护温度

分类号 TU 528.340.7

矾土水泥硬化快、强度高、耐火性能好, 但它的养护温度对其水化产物的形成和晶型转变影响很大. 因此, 在各种有关建材科技书刊中特别提出矾土水泥的养护温度问题^[1,2]. 炼化建 703-77^[3]中提出: 矾土水泥耐火混凝土养护时的温度应为 20~30℃. YB2209-77 耐火混凝土制样规定^[4]也作了类似的要求. 两年来, 笔者承担了福建炼油厂大部分耐火材料的检测工作. 在矾土水泥耐火混凝土的质量检测中发现: 一年四季, 不论是夏天高温或冬天低温施工, 尽管 3 d 抗压强度 R_s 有较大波动, 但经 105℃ 烘干后抗压强度 R_h 和高温热处理后的性能却较为稳定. 这就给人们提出了这样一个问题: 常温下使用的矾土混凝土需对其施工养护温度加以控制, 对矾土水泥耐火混凝土是否有此必要? 它们之间存在怎样的关系? 为了弄清这些问题, 笔者采用工程中用量较大的矾土集料耐火混凝土进行试验研究. 选用的原材料和配制工艺参考福建炼油厂的工程条件确定.

1 试验条件和结果

1.1 原材料

矾土水泥 625*, 实测抗压强度 68.1 MPa, 抗折强度 6.9 MPa, 河南郑州铝厂矾土水泥分厂生产. 矾土集料, 工程上也称矾土熟料, 浙江张泽耐火材料厂生产. 取样烘干后称取 500 g 进行筛分析, 颗粒级配和细度模数见表 1.

1.2 试块配合比及制作方法

试块尺寸采用 40 mm × 40 mm × 160 mm, 每一种养护温度的试块制作 3 组, 每组 3 块, 配合比全部相同. 每组试块用水泥 400 g, 矾土集料 1600 g, 水 240 mL. 用无锡建材仪器机械厂生产的 NRJ-411 型水泥胶砂搅拌机搅拌, 然后在 GZ-85 型水泥胶砂振动台振动并辅以人工挤压

* 本文 1993-12-31 收到

成型. 试块成型后全部带模套上3层塑料袋扎紧, 利用冰箱做10℃养护; 20℃在标准养护室养护; 40℃和60℃在热水中养护.

表1 矾土集料颗粒级配

筛孔尺寸/mm	筛余/g	分计筛余/(%)	累计筛余/(%)
5	2.5	0.5	0.5
2.5	146.5	29.3	29.8
1.25	51.5	10.3	40.1
0.63	74.5	14.9	55.0
0.31	42.5	8.4	63.4
0.15	25.0	5.0	68.4
0.08	94.8	19.0	87.4
<0.08	62.2	12.4	99.8

通过表1, 可得细度模数 $M=2.56$.

1.3 养护温度对抗压强度的影响

试块养护三天后, 每种温度的3组试块, 一组测 R_3 , 另两组在105℃条件下烘干. 然后一组测 R_h , 另一组在马弗炉中经750℃热处理, 随炉冷却后测抗压强度 R_t 和线变化率 ϵ . 烘干制度为: 在常温下放入试块, 升温速度 $20^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$, 至105℃时, 恒温32h. 热处理制度为: 常温~320℃, $50^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$, 恒温3h; 320~540℃, $100^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$, 恒温3h; 540~750℃, $100^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$, 恒温4h. 试验结果见表2.

表2 不同养护温度(t)对矾土集料耐火混凝土性能的影响

$t/^{\circ}\text{C}$	R_3/MPa	R_h/MPa	R_h/R_3	R_t/MPa	$\epsilon/(\%)$
10	59.3	42.1	0.71	33.1	-0.091
20	53.9	44.2	0.82	31.3	-0.086
40	32.0	43.8	1.37	32.8	-0.089
60	28.1	44.1	1.57	32.2	-0.081

由表2的试验结果可看出: (1) 不同的养护温度使矾土集料混凝土的 R_3 产生很大差异. 随着养护温度的提高, R_3 降低; 如养护温度由10℃升至60℃, R_3 降低了53%; (2) R_3 悬殊虽大, 但经105℃烘干后, R_h 值便趋接近. 10℃和20℃养护后 R_3 虽较高, 但 $R_h/R_3 < 1$; 40℃和60℃养护后 R_3 虽较低, 但 $R_h/R_3 > 1$; (3) 不论养护制度如何变化, 对矾土集料耐火混凝土热处理后的冷却抗压强度 R_t 和线变化率 ϵ 均无明显影响.

1.4 成型后24h 养护温度对 R_3 和 R_h 的影响

为了进一步研究矾土集料耐火混凝土成型后第一天静置环境温度对其性能的影响, 仍采用本文节1.2的方法制作8组试块. 这些试块成型后分别在10℃, 20℃, 35℃和50℃条件下养护24h, 然后拆模移入20℃标准养护室养护2d, 并分别测出 R_3 和 R_h . 试验结果见图1.

从图2可看出 R_3 数据仍有较大波动. 这说明第一天养护温度不同, 也可影响后两天标准

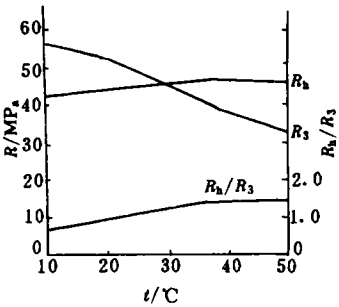


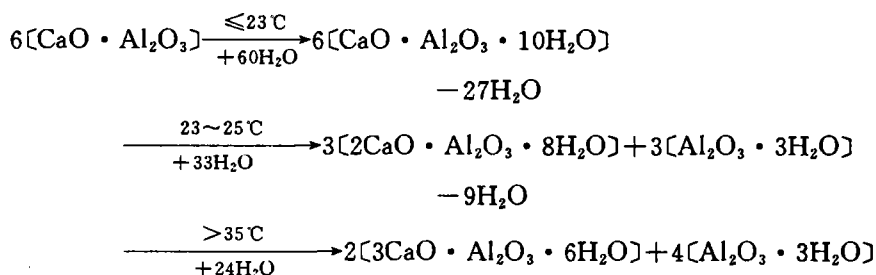
图1 成型后24h 养护温度+48h 标准养护对 R_3 , R_h 的影响

养护的抗压强度. 它们经烘干后, R_h 仍趋接近. 当静置环境温度在 30°C 左右时, $R_h/R_3 \approx 1$. 试验结果与表 2 的规律基本类似.

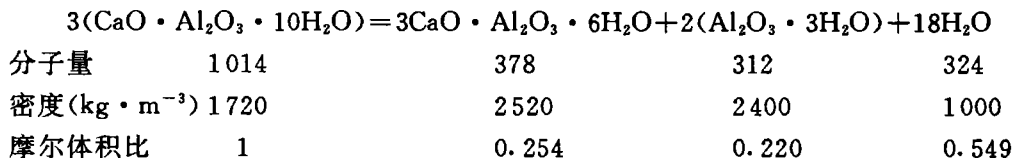
2 讨论

2.1 水化反应产物与环境温度的关系

矾土水泥混凝土经不同温度养护后的强度波动较大, 这是由于矾土水泥的主要矿物成分铝酸一钙($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)水化反应的产物与环境温度有关, 即



从以上可以看出, 在低温时, 主要生成针状或片状的水化铝酸一钙 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (缩写为 CAH_{10})、水化铝酸二钙 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (C_2AH_8) 和氧化铝胶 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (AH_3); 当温度较高时, 则生成立方体的水化铝酸三钙 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C_3AH_6) 和 AH_3 . CAH_{10} 和 C_2AH_8 的晶体可形成坚固的结晶联生体, 获得较高强度, 但它们是亚稳相, 会逐渐转化成比较稳定的 C_3AH_6 , 这是一个自发的过程, 并且将由于温度的升高而加速. 其分解过程为



由此可见, 体积为 1mL 的 CAH_{10} 经晶型转化后, 仅形成 0.254mL C_3AH_6 和 0.220mL AH_3 , 总的固相体积只有 0.474mL , 析出水 0.549mL , 浆体孔隙率达 53.7% , C_2AH_8 转化成 C_3AH_6 的结果也与此相似. 晶体转化的结果使水泥石内的孔隙率大大增加, 从而降低了其后期强度.

2.2 R_h/R_3 与养护温度的关系

矾土集料耐火混凝土不同的养护温度使 R_3 波动较大, 但烘干后 R_h 却趋向一个比较稳定的值. 这是由于养护温度较低时, R_3 虽高, 但烘干时发生晶型转变, 使强度降低; 而养护温度较高时它直接形成立方晶系 C_3AH_6 , 虽 R_3 较低, 但烘干时不再发生晶型转变, 并且由于混凝土内部自由水的散失使结构更加紧密, 因此强度反而有所提高. 图 2 是经不同温度养护后矾土水泥石的差热分析曲线.

从图中可看出, 在 10°C 和 20°C 较低温度养护未经烘干的试样在 90°C 左右有一吸热峰, 这是由 CAH_{10} 或 C_2AH_8 分解产生的, 而烘干的水化产物为 C_3AH_6 , 因此, 它没有吸热峰. 经 50°C 养护未经烘干的曲线与烘干曲线较相似, 这是因为经较高温度养护后, 它已直接形成 C_3AH_6 的缘故.

尽管 R_3 与 R_h 的数值变化不同,但它们的比值 R_h/R_3 的变化是有一定规律的. 对不同养护制度测试的结果表明: R_h/R_3 的比值与养护温度的关系大体呈“ \int ”形曲线变化,见图 3. 当养护温度低于 25°C 时, $R_h/R_3 < 1$;当养护温度 $> 30^\circ\text{C}$ 时, $R_h/R_3 > 1$;养护温度介于 $25 \sim 30^\circ\text{C}$ 时, $R_h \approx R_3$. 该曲线在一定范围内波动,故呈带状.

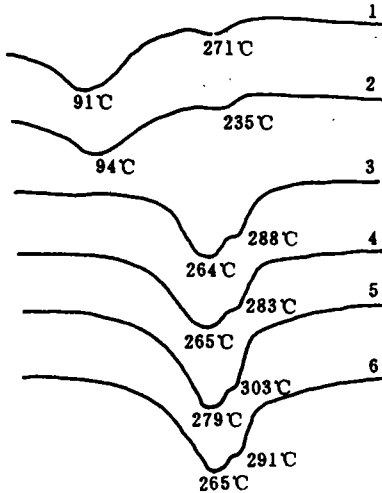


图 2 矾土水泥石差热分析曲线

- 1. 养护温度 10°C 未烘干; 2. 养护温度 20°C 未烘干;
- 3. 养护温度 50°C 未烘干; 4. 养护温度 10°C 烘干;
- 5. 养护温度 20°C 烘干; 6. 养护温度 50°C 烘干

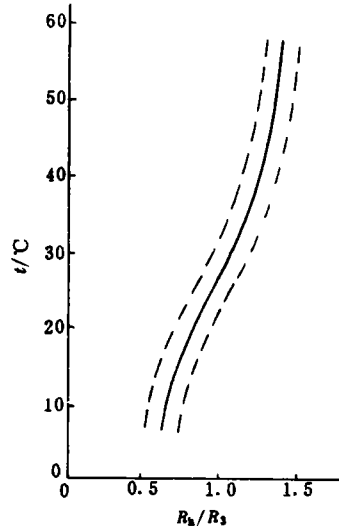
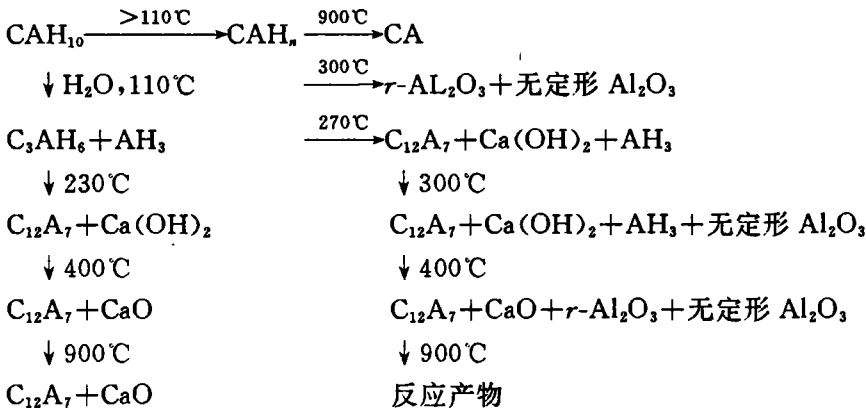


图 3 R_h/R_3 与养护温度 t 的关系

2.3 热处理对矿物组成变化的影响

由于养护温度的高低,只影响矾土水泥水化产物由介稳晶型向稳定晶型的转化度. 转化速度不论快慢,烘干后均形成稳定的 C_3AH_6 和 AH_3 . 故此后的热处理是 C_3AH_6 和 AH_3 的分解过程,与养护温度无关. 从图 2 中的曲线 4,5,6 可清楚地看出, C_3AH_6 和 AH_3 在 900°C 以下加热过程中,其矿物组成均按下式变化.



在热处理过程中,各种水化产物的结晶水不断脱出,使混凝土内有一定的湿热条件,因此,反应过程一般都是按右下部的过程变化的. 900°C 以上时,脱水后的产物开始与混凝土中的集料发生固相反应生成新矿物. 这种新矿物的种类,主要取决于粉料和骨料中原有矿物的种类,

而与养护温度无关. 因此, 养护温度对矾土集料耐火混凝土的高温性能影响很小.

3 结束语

通过福建炼油厂耐火材料的检测和试验研究, 可得出如下结论:

(1) 养护温度的高低主要影响矾土集料混凝土的常温性能, 对 R_h 和高温性能影响不大;

(2) 矾土集料混凝土的 R_h/R_3 与养护温度的关系呈“ \int ”形变化. 即当养护温度 $t < 25^\circ\text{C}$ 时, $R_h/R_3 < 1$; $t = 25 \sim 30^\circ\text{C}$ 时, $R_h/R_3 \approx 1$; $t > 30^\circ\text{C}$ 时, $R_h/R_3 > 1$.

因此, 对常温使用的矾土混凝土需要控制其养护温度; 若高温使用, 则无需严格控制它的养护温度. 这为矾土耐火混凝土的施工提供了方便. 但仍需注意的是: 矾土水泥 80% 的水化热是在成型后 10h 内释放出来的. 因此, 放宽养护温度并不能忽视它过于集中放热而导致的温差应力, 严重时甚至会造成裂纹. 这与防止晶型转化是完全不同的.

参 考 文 献

- 1 袁润章. 胶凝材料学. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1993. 169~174
- 2 李 F M 著. 水泥和混凝土化学. 唐明述等译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1980. 609~653
- 3 石化部炼油设计院. 炼化建 703-77 隔热耐磨衬里施工及验收规范. 北京: 石油化学工业出版社, 1980
- 4 冶金部情报总所. 耐火制品及其检验方法. 北京: 中国标准出版社, 1985. 169~170

Study of the t - R Relation of Refractory Alumina Clinker Concrete

Zeng Jiamin

(Dept. of Civil Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract By detecting and testing the refractory material from oil refinery, the author obtains the following results. The curing temperature exerts influence on its strength at ordinary temperature but very little influence on its strength after oven-drying and its performance after high temperature treatment; the relation between R_h/R_3 and curing temperature shows a “ \int ” shaped change. These results are of practical significance to the construction of refractory alumina clinker concrete.

Keywords castable refractories, aluminous cements, aggregates, curing temperature