

不定形耐火材料的冬季施工

曹喜营^{1,2)} 王守业²⁾ 张新²⁾

1) 北京科技大学, 材料科学与工程学院, 北京 100083

2) 中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司 河南省特种耐火材料重点实验室, 洛阳 471039

摘 要 本文论述了不定形耐火材料在冬季施工所存在的问题, 材料受冻对衬体造成的影响, 分析了材料受冻的机理, 综述了冬季施工可以采取的措施。冬季施工时, 如完全不采取措施会对不定形耐火材料产生较大的负面影响。可以采取以下措施来改善不定形耐火材料在冬季的施工状况: (1) 避免反复冻融。不定形耐火材料在施工完毕后, 在凝结硬化前如果受冻, 只要不反复冻融, 在第一次融化后恢复正常养护后, 强度可以重新发展, 与未受冻基本相同。(2) 充分养护。不定形耐火材料在产生足够的强度后再受冻后的危害较小, 一般采取加热保温措施, 必要时利用铝热反应, 为施工体提供足够的热量或避免热量损失, 使材料能正常养护硬化。(3) 添加防冻剂来降低水的冰点, 使其在负温下保持足够的液相, 使水泥的水化作用得以继续进行, 促进坯体强度的快速产生, 以防冻伤。防冻剂应优先选用对耐火性能没有影响的有机防冻剂, 且加入量不能太大, 以免影响组织结构和强度。(4) 优化材料组织结构, 通过引气剂来引入微细气孔, 提高衬体抗冻融能力。(5) 选择合适的结合剂, 加快材料的硬化, 避免低温环境对材料的冻害。(6) 添加促凝剂, 促进材料硬化。实际应用中建议以上措施复合采用, 对冬季施工效果的改善会更为明显。

关键词 低温, 冬季, 施工, 不定形耐火材料

1 前言

《中国冶金百科全书》^[1]对不定形耐火材料的定义为“由一定级配的骨料、粉料、结合剂和外加剂组成不定形状的不经烧成可供直接使用的耐火材料”。由于具有工艺简单、生产周期短、节约能源、使用时整体性好、适应性强、便于机械化施工等特点, 不定形耐火材料在整个耐火材料消耗中的比重越来越大。大多数不定形耐火材料需要加入一定量的水或含水的结合剂, 调制成一定的状态来通过浇注、喷涂、涂抹或捣打等方法来施工。由于水在 0℃会结冰, 并且含水的物料对温度也比较敏感, 如结合剂的硬化性能、添加剂的活性等受到环境温度的影响, 这样环境温度就成为影响不定形耐火材料施工的一个关键参数。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。

GB 50211-2004《工业炉砌筑工程及验收规范》第 19 章“冬季施工”中规定:“凡根据当地多年气温资料, 室外昼夜平均温度低于 5℃, 以及最低温度低于-3℃时, 应作为冬季施工”, “炉子砌筑完毕, 但不能随烘炉投产时, 应采取烘干措施, 否则砌体周围的温度不应低于 5℃”。可见, 冬季施工确实和正常施工有所不同。鉴于此, 本文探讨了低温环境对不定形耐火材料性能的影响, 材料受冻机理, 以及采取的

措施来保证不定形耐火材料在冬季的正常施工。

2 低温施工对不定形耐火材料的影响

不定形耐火材料尤其是耐火浇注料和泥浆等与混凝土行业的混凝土材料和砂浆等非常相似。它们都是由颗粒、细粉、结合剂和添加剂等组成的一种多组分材料，通过加入水或其他液体结合剂而具有施工性，并经过一定时间的养护后产生强度。

借鉴混凝土的研究^[2]可以知道，以铝酸钙水泥结合的耐火浇注料为例，低温或负温对浇注料施工十分不利。环境温度低，水泥的水化反应慢，妨碍浇注料强度的增长。当温度低于 0℃的某个范围时，游离水将开始结冰，温度达到-15℃左右时，游离水几乎全部冻结成冰，致使水泥的水化和硬化完全停止。当水转化为固态的冰时，其体积约增大 9%，使浇注料产生内应力和造成骨料与水泥颗粒的相对位移及内部水分向负温表面迁移；在浇注料体内形成冰聚体引起局部结构破坏。水在 4℃时的密度最大，当温度降至 4℃以下时，实际上水的体积已开始膨胀，这对于浇注料新形成的水泥水化物结构会造成损害。

类似于混凝土，不定形耐火材料受冻伤后的表现为^[3]：受冻材料表面有冰纹、螺旋纹、颜色发白、不均匀等现象，材料看上去较湿，边、角颜色较深，很容易碎裂，用肉眼即可看见骨料窝坑的边缘和底面有化石似的冰晶体，易碎，与钢筋（锚固件）几乎没有粘结力，材料内部有较多大孔隙。取芯样检查，材料取样后的断面疏松，粗骨料或砂浆脱落，颜色略发白。

所以，冬季施工对不定形耐火材料有较大影响。从凝结硬化上来说，温度低，凝结硬化速度慢，影响施工速度。当温度为负温时，不仅不能正常硬化，还将对施工体结构产生不利影响。

借鉴混凝土的受冻机理^[3]，不定形耐火材料在负温下硬化并受冻包含 4 种模式：

第一种模式：初龄受冻。新拌不定形耐火材料在浇注后，初凝前或刚刚初凝立即受冻属于这种情况。这种模式的典型情况是结合剂如水泥尚未水化就受冻，没有（或极微）水化热，冻前强度等于零。水泥受冻后，处于“休眠”状态，恢复正温养护后，强度可以重新发展，直到与未受冻时基本相同，没有什么强度损失。

第二种模式：幼龄受冻。新拌不定形耐火材料中结合剂如水泥初凝后，在水化的胶凝期间受冻，属于此种类型，这种受冻可使后期强度损失 20%~40%。与第一种受冻类型的主要区别在于前者的冻结温度低，冻结迅速，材料中的水分在受冻期间基本上没有转移现象；而本类型的特点是冻结温度较高（0~5℃），冻结缓慢，材料中的水分逐渐转移，强度损失的大小主要取决于水分移动程度。

第三种模式：受冻模式可以看作结合剂如水泥水化产生的结构形成作用已经等于或大于由于冰冻作用产生的结构破坏作用。水泥与水化合同时所产生的水化生成物的体积减小，基本上可以与水结冰体积增大相补偿。在这种情况下，材料受冻是可以允许的，其强度可以损失或损失最多不超过 5%，耐久性降低。

第四种模式：已硬化达到设计强度的材料受冻，即材料的抗冻性。这一阶段受冻相当于结合剂如水泥水化的结晶，其中受冻破坏机理与第一、二种模式截然不同。

不同的受冻模式有不同的受冻机制。

第一种模式是由于水化热很小，气温迅速下降到-20℃或更低，冻结过程迅速，新拌不定形耐火材料的冻结特点是没有水分转移或基本上没有水分转移，因此基本上没有强度损失或损失最小。

第二种受冻模式的破坏机制与土的冻胀相似。造成破坏的主要原因并不完全是由于水转变为冰的过

程中体积增大产生的所谓膨胀压力，而是由于在整个材料硬化期间受负温的影响所造成的水分的移动。这种移动的结果引起水分在材料中重新分布，并在材料内部生成大的冰聚体，造成极为严重的物理损害。新成型后的材料中间的水分移动最初是由于材料内部及表面的温度差引起的。耐火衬体的冷却是从材料表面开始的，逐渐扩展至材料的芯部，低温区的蒸汽分压是较低的，因而水分向表面移动。介质的温差为零时，水分转变为冰，冰晶从水泥颗粒移开，并以冰聚体形式，破坏水泥的水化作用所形成的结晶骨架，除此以外，它逐渐减弱材料各组分间的粘结力，先使各组分间的粘结力减弱，然后移动水分以冰膜的形式包围粗骨料及钢筋（锚固件）的表面，由于毛细管现象，使冰膜逐渐加厚。当材料为密实级配时，冰膜的形成更为加速，最终则完全破坏了各组分间，特别是水泥砂浆与粗骨料、钢筋的粘结力。当材料融化时，冰聚体及冰膜也消失，但在其位置上，形成了空隙，同样也影响了材料的密实性及耐久性。因此，这种受冻破坏是水分转移引起的，缓慢受冻是造成水分转移的良好条件，这就是为什么在-5℃下冻结比在-20℃下冻结强度损失还大的原因。

第三种模式的机制是当不定形耐火材料达到了临界强度，此时材料中还有小部分拌和水存在，受一次冻结后对抗压强度没有什么重大影响，对材料的耐久性，特别是抗冻性也不致有破坏作用，多次冻融，其破坏机制同第四种受冻模式。

第四种受冻机制是不定形耐火材料在饱和水状态下经多次冻融降低强度或质量。这种受冻模式，其破坏机制是冰晶的膨胀压力起主要作用。假如材料全部孔隙都充满了水，则在一次冻融循环后应立即破坏。在饱和水状态下，材料经多次冻融循环之所以未破坏，主要是由于材料孔隙容积中没有全被水充满，在冻结过程中，在冰晶生长的压力作用下，水的一部分受到压缩的缘故，即材料的抗冻性，它主要取决于其孔隙结构参数和水在这些结构中的饱和程度以及冰在孔隙中生成的动力学性质。众所周知，在水泥浆硬化的最初阶段生成互相连接的毛细孔隙，其总的容积等于拌和水的容积，当其他条件相同情况下，毛细孔横截面的平均直径正比于水灰比。当材料配合比选择正确，材料拌和方法标准时，这些毛细孔的分布是无秩序的，但却均布于整个材料中。当水泥的水化达到一定程度时，互相连接的毛细孔隙由于被新生成的水化凝胶占据而遭到破坏，使毛细孔隙由连续的变为间断的。当生成上述孔结构时，材料的抗渗透性急剧降低，并可提高抗冻能力。

了解了不定形耐火材料的受冻机理，就可以有针对性地对材料在冬季施工采取一定的预防措施来防止或减小低温对材料性能的影响。

4 不定形耐火材料冬季施工防冻害的预防措施

4.1 避免反复冻融

由材料的受冻机理（1）可知，不定形耐火材料在施工完毕后，在凝结硬化前如果受冻，只要不反复冻融，在第一次融化后恢复正常养护后，强度可以重新发展，与未受冻基本相同。

单联堂^[4]对乙烯裂解炉耐火衬里用矾土水泥浇注料做的防冻试验就验证了此点。试验采用矾土水泥为胶结剂，标准砂为骨料。养护条件和冷冻试验结果见表1。可以看出，冷冻后再转入正常养护的浇注料，其抗压强度虽然低于25℃养护的强度，但仍然高于4℃养护的强度。因此，以矾土水泥为结合剂的浇注料成型后如果不慎受冻，只要不处于反复冻融状态，解冻后在标准温度下养护3天，其各项性能指标（密度、线收缩、强度、热导率）不受影响，并且与冷冻温度无关。

表 1 冷冻试验的养护条件和试验结果

养护条件	体积密度 / (g·cm ⁻³)		耐压强度 / MPa		永久线变化率 / %	
4±2℃养护 72h, 105℃热处理 36h, 750℃热处理 16h	2.156	2.024	43.8	34.6	-0.09	-0.07
(25±2)℃养护 72h, 105℃热处理 36h, 750℃热处理 16h	2.156	2.017	52.9	37.8	-0.14	-0.10
-20±2℃24h 后转入(25±1)℃养护 72h, 105℃热处理 36h, 750℃热处理 16h	2.154	2.015	47.9	37.5	-0.08	-0.12

4.2 充分养护

由上述不定形耐火材料的受冻机理(3)可知, 如果不定形耐火材料在产生足够的强度后再受冻则基本上受冻的危害就较小了。如曹巍等^[5]对混凝土的研究表明, 如果在浇筑后 3~6h 内混凝土凝结前即遭冻结, 其强度损失可达 20% 以上。同时试验证明, 如混凝土冻结前能达到设计强度的 40% 以上, 且不低于 5N·mm⁻¹ 胀力遭受冻结, 则解冻后的强度还能继续增长, 可达到原设计强度标号, 对强度的影响不大, 只不过是增长缓慢而已。抵抗冻胀力的强度, 称为混凝土在冬期施工时的“临界强度”。不定形耐火材料的研究也表明了这一点。例如邸长友等^[6]对致密耐火浇注料(水泥结合矾土质浇注料)和轻质耐火浇注料(水泥结合陶粒轻质浇注料)受冻后的性能影响进行了试验研究。试验方法为: 室温(20℃)成型后的试块首先在室内静置 5h, 然后带模放入温度为(16±0.5)℃, 相对湿度为 93%~97% 的养护箱中养护 19h, 拆模后继续同条件养护 24h, 再转入温度为 16~18℃, 相对湿度为 67%~75% 的环境中自然养护 72h。完成养护的试块, 一组转入-20℃的冰箱中冷冻 7d 后关闭冰箱, 试块在箱内自然升温解冻 2d 后取出, 在自然环境中放置 1d 后进行烘干和热处理; 另一组直接进行烘干和热处理。正常养护和受冻后的性能见充分养护需要采取一定的措施, 一般是采用加热保温的措施使施工衬体保持一定的养护温度。具体包括以下方法^[5-7]。

第一 材料的单独加热

为了使材料在达到规定强度之前不致冻结, 就要求在一定时间内保持温度, 故应有热量储备, 除了水泥的水化热外, 要对除水泥外的所有材料和水加热。在气温不低时, 可以只加热水。加热的水也不宜太热, 以避免破坏水泥的化学成分。单加热水热量不足时, 要将材料一并加热, 一般采用暖棚法, 即在施工现场搭设临时的暖棚, 用暖棚内的热空气使材料蓄热。

从表 2 和表 3 可以看出, 经过充分养护后再受冻的浇注料性能基本没有发生变化。

表 2 耐火浇注料正常养护后的性能

项 目	重质浇注料		轻质浇注料	
	110℃	815	110℃	815
体积密度 / (g·cm ⁻³)	2.35	2.28	1.40	1.29
抗折强度 / MPa	16.2	13.7	7.3	4.3
耐压强度 / MPa	118	104	27	21
永久线变化率 / %	-	-0.14	-	-0.19

表 3 耐火浇注料受冻处理后的性能

项 目	重质浇注料		轻质浇注料	
	110℃	815℃	110℃	815℃
体积密度 / (g·cm ⁻³)	2.35	2.29	1.40	1.28
抗折强度 / MPa	15.2	15.0	6.7	4.1
耐压强度 / MPa	95	104	26	19
永久线变化率 / %	-	-0.17	-	-0.16

第二 浇注前的保温

不定形耐火材料施工前包括搅拌、运输等。材料搅拌时因加热而得到的热量在运输过程中要尽量减少损失。如选用适当的运输工具，减少运转次数，缩短运输距离等。在一些关键部位，如锚固件、孔道和拼缝灌浆处要进行预热，并在不大于 45℃ 的条件下养护。施工缝在继续浇灌时也要对已成部分预热，一般为 7~15℃，预热深度不小于 0.3m。

第三 养护

冬季不定形耐火材料施工完毕后要充分利用材料本身的热量和水泥水化后放出的水化热进行养护，必要时再补充一部分热量。补充热量的方法有：

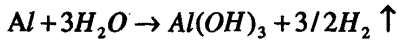
(1) 蓄热法。在养护时所用的保温覆盖材料应以导热性低，密封性好，能防风，防潮，质轻，价格低廉且能多次周转为宜。传统使用的材料有木屑、麦秸、稻草、干草以及制成的草帘子、草袋等，木屑中加入石灰，既能保温又能加热。但这类材料易起火，损耗大，易受潮，淋湿后影响效能，且现场文明施工较差。塑料薄膜也是一种使用方便的覆盖材料，透明玻璃钢罩养护预制构件实际上也是蓄热法的一种。随着现代工业的发展，保温材料也逐步改进，国外有使用泡沫乙烯制成的保温毡，用塑料作面层，内装泡沫材料芯的保温被，以及轻钢作边框的保温板块。这些保温材料在-5℃的气温下三天之内仍可保持+10℃，不但保温性能好，而且重复使用率高，不怕风吹雨打，使用方便，而且还可用于垂直材料的保温。

(2) 暖棚法。将现场围起来，并设热源，使棚内保持所需温度。暖棚造价低，重复使用次数多，密封严实，材料可就地取材，用价廉的材料，如：防水布、塑料薄膜等。

(3) 加热养护法。有火炉加热，蒸汽加热，热空气加热，红外线加热及电加热等。加热法有的和暖棚合并使用，火炉加热较为简单，但消耗燃料多，易引起火灾。红外线加热法是以高温电加热器或红外线发生器对施工衬体进行密封辐射加热，目前尚不普遍。我国北方寒冷地区应用较广的是蒸汽加热和电热法。蒸汽加热法是将蒸汽通入模板内的细孔道，这种模板是特制的，靠施工体的一面有许多细管，叫毛细管模板，这种模板厚度不少于 4cm，管的间距不小于 20~25cm，并有铁皮覆盖。蒸汽由分气箱输入管中，上部有回气口，蒸汽压力大于 0.7kg·cm⁻¹，过大的压力会引起材料裂缝。升温不宜过快，每小时升温高度不能大于 15℃，厚大构件不大于 10℃，配筋密的构件最大不能超过 20℃。电加热法是给电板通电以产生热量。电极为直径 6~12mm 的钢筋，插入施工体或固定在模内，通电后，由于施工体本身的电阻而产生热量，为安全起见，电压应控制在 50~110V，同样要控制电热的升温速度。电加热法效果好，质量稳定，但耗电大，费用较高。

第四 放热反应

除了利用水泥水化产生的水化热外,美国专利 4120734 提出了在黏土质浇注料中添加适当金属铝粉(0.1%~5%),在提高烘烤中的抗爆裂性能的同时,还可以放出热量。发生的反应为:



反应中水被消耗,放出氢气。该反应为放热反应,可提高衬体的温度而促进浇注料的硬化,防止衬体受冻。在养护中,材料的温度迅速上升至 100℃,3~8h 内消耗 60%~70%的游离水,同时促进黏土上的絮凝和材料强度的上升(达到 110℃烘后的水平)。

4.5 添加防冻剂^[7,3]

关于水的结冰,一般认为,在不定形耐火材料的使用时需要加入一定量的调和水,形成由骨料、基质以及可溶性物质的水溶液构成的混合物。水溶液中一般含有 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 等离子构成的盐类,盐类的存在使溶液的结冰点降低。冰点的降低值可以用公式(1)进行计算。

$$\Delta T = T_0 - T = K_f \cdot m \quad (1)$$

式中: T_0 : 水的冰点,℃; T : 溶液的冰点,℃; m : 溶液的质量摩尔浓度; K_f : 水的冰点下降常数, $K_f = 1.86^\circ C \cdot mol^{-1}$ 。

由于不定形耐火材料中盐溶液浓度很低,所以对水的冰点影响很小,只是比纯水的冰点略低。可以采用加入防冻剂的办法降低水的冰点,防止浇注料冻害的发生。混凝土行业常用的防冻剂一般是碱金属或碱土金属的盐类化合物,其溶液具有较低冰点,可以在环境温度较低时,降低混凝土的冰点,使强度得以发展。

需要注意的是冰点也称作最低共熔点,是指防冻剂与水混合在一起变成该物质的水溶液以后,随着温度降低,溶液中不断有冰析出,直到最后溶液中水全部结冰而溶质晶体也一起析出时的温度。例如,亚硝酸钠其析出固相共熔体即最低共熔点为 -19.6℃,而亚硝酸钠的最低使用温度为 -15℃,如果继续加大浓度,则由于水分子数量的减少,而使硬化的速度极大地减慢。

防冻组分在混凝土中形成晶体的过程为:一般情况下,水在负温下,其冰晶为坚硬的块状晶体,气泡均匀分布,并有明显的膨胀纹。但当加入氯化钠、亚硝酸钠等防冻组分时,其冰晶就会有大的改变,大部分呈枝形层状和羽状晶体,每个枝晶(主轴线)是一个小的单晶体,它向液体中推进,并长出侧枝或双侧枝。这样无数晶胞构成了枝形层状晶体,这种层状晶体的生长随着温度的降低,一层一层叠加上去,每增添一层冰,液体的浓度就相应的提高一些,这样又可以保持一定的液态水,这种液态水与冰构成平衡状态,可继续促成水泥水化,提高混凝土的后期强度。因此,掺外加剂的混凝土不是没有冰的析出,而是析出的冰晶体形状有所不同,这种冰晶体改变了原有的块状冰晶体结构,呈鳞片状、树枝状、羽状等结构,层间填充液相,质地疏松、强度很低,这种结构对混凝土的结构不构成威胁。当水泥水化所需要的水随着水化过程的减少,则水化所需水量可由融冰来补充,所以含冰量逐渐减少,直到消失。

混凝土中掺入防冻剂的量存在一个合适值,过高和过低都不好。如果防冻剂含量过低,其对应负温下溶液中的含冰率就高。这使混凝土空隙率增加,增大了局部遭受冻害的危险性,对混凝土质量不利。如果防冻剂含量过大,水泥的化学活性降低,使水泥颗粒不能充分水化而导致混凝土强度降低;另外,外加剂会在混凝土中发生迁移现象,并可能在构件中的某些部位集中,这些部位多为表面、截面变动处,构件内有缺陷处,然后有晶体析出,并可能使体积增大,在构件内造成局部危害。

冰点的降低幅度与防冻剂的种类和掺量或溶液的浓度有关。防冻剂的使用效果在很大程度上取决于溶液（拌合水溶液）的浓度以及混凝土硬化过程中经受的负温值。混凝土内掺入防冻剂的主要目的是使其在负温下保持足够的液相，使水泥的水化作用得以继续进行；转入正温后，混凝土强度能进一步增长，并达到或超过设计标号。表 4 为混凝土常用防冻剂的凝固点与浓度的关系^[2]。

表 4 常用防冻剂的凝固点与浓度的关系

防冻剂种类	浓度/凝固点					
	防冻剂与水的重量比 C					
NaCl	0.05/-3.1	0.07/-4.4	0.10/-6.7	0.15/-11.0	0.20/-16.5	0.33/-21.2
CaCl	0.03/-1.5	0.07/-3.6	0.15/-10.5	0.20/-17.6	0.25/-29.0	0.31/-55.0
NaNO ₂	0.05/-2.3	0.10/-4.7	0.15/-7.5	0.20/-10.8	0.25/-15.7	0.28/-19.6
K ₂ CO ₃	0.08/-2.8	0.10/-3.7	0.14/-5.4	0.16/-6.4	0.19/-8.2	0.21/-9.6
K ₂ CO ₃	0.25/-13.0	0.27/-15.1	0.29/-17.4	0.32/-21.5	0.36/-28.5	0.40/-36.5
尿 素	0.113/-4.1	0.155/-5.0	0.200/-6.6	0.245/-7.3	0.281/-8.0	0.317/-8.5

邱长友等^[6]在对致密耐火浇注料和轻质耐火浇注料进行受冻试验的同时，还对防冻剂对轻质浇注料性能的影响作了研究。作者选用市售 TD-10 型粉状防冻剂（碱金属类）加入到轻质浇注料中，室温（16℃）成型并养护 2h 后在表面覆盖塑料薄膜，移入-15℃的冰柜中养护 3d，拆模后继续常温养护 3d，然后进行烘干和热处理后测定性能，结果见表 5。

表 5 防冻剂加入量对轻质浇注料性能的影响

加入量 (w) / %	热处理温度 / ℃	体积密度 / (g · cm ⁻³)	冷冻后正常养护		
			耐压强度 / MPa	抗折强度 / MPa	永久线变化率 / %
0	110	1.40	27.6	7.2	-
	815	1.30	21.2	4.5	-0.15
2	110	1.39	27.0	7.1	-
	815	1.30	18.3	4.4	-0.18
4	110	1.39	26.5	7.5	-
	815	1.30	16.6	3.5	-0.26

可以看出，加入 4% 的防冻剂后，浇注料 110℃ 烘干后的性能基本没什么变化，但是经过 815℃ 处理后强度下降了 20% 左右；同时，由于防冻剂的加入，形成低共熔点物质，在高温下产生液相，使浇注料的线收缩率大幅增加。试验还发现，在加入防冻剂后，由于盐类饱和，出现了“盐析”现象，试块表面长出大量的“白毛”，热处理后表皮爆裂，对于衬里质量不利。所以，在水泥耐火浇注料中采用加入普通混凝土常用的防冻剂的办法来进行冬期施工是不能满足要求的。

4.6 组织结构中微气孔的引入

除了采用防冻剂使不定形耐火材料中的冰点大幅降低以外，材料中存在的细孔曲面水，也会引起冰

点的大幅度下降^[7]。细孔的曲面水使水内侧压力减少 Δp ，即相当于外部对水增加压力 Δp ，其计算方法见公式(2)。

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r} \quad \text{公式 (2)}$$

式中： σ ，水的表面张力； r ，细孔半径。

压力的变化引起相平衡温度的变化，根据克拉伯隆方程：

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta V}{\Delta H} \quad \text{公式 (3)}$$

应用于水-冰平衡体系中，

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_{\text{冰点}} = \frac{T(V_{\text{水}} - V_{\text{冰}})}{\Delta H_{\text{融化}}} \quad \text{公式 (4)}$$

当压力增加 0.1MPa 时，冰点降低 0.00753℃；当 $r = 15\mu\text{m}$ 时， $\Delta T = -73 \sim -78^\circ\text{C}$ 。因此，浇注料中气孔的尺寸对冰点影响较大。

因此，如能使不定形材料中的气孔微细化，也能大幅降低水的冰点，从而防止冻害的产生。当然，对不定形耐火材料来说目前这还是一种理想情况。

根据受冻机理 (4)，另外一种提高不定形耐火材料抗冻融性能的方法是添加引气剂^[2]。根据对混凝土的研究，当混凝土表面处于冰点以下时，靠近表面孔隙中的非结晶水和渗进的水分冻结，产生约 9% 的体积膨胀，产生膨胀压，使没有冻结的自由水不得不迁移，当迁移受约束时就形成静水压，混凝土的薄弱部分由此造成微裂缝。当遭受反复冻融循环时，裂缝发展，逐步造成剥落。混凝土中掺入引气剂后，由于引入微细气泡均匀分布在混凝土体内，就可以容纳自由水的迁移，从而大大缓和了静水压力，因此显著地提高了混凝土承受反复冻融循环的能力。

4.7 结合剂的选择

环境温度对不定形耐火材料的作用主要体现在对结合体系的作用上，温度的高低直接影响结合体系的初凝和终凝时间、硬化强度等。不定形耐火材料常用的结合剂有铝酸盐水泥、磷酸盐、黏土等。不同的结合体系受温度的影响也不一样。

含铝酸盐水泥体系的耐火浇注料在不定形耐火材料中应用最为广泛，从各种窑炉和高中低档材质都有应用，如刚玉质浇注料、刚玉尖晶石浇注料、黏土质浇注料、高铝质浇注料和轻质浇注料等。铝酸盐水泥的主要分类及其化学成分和矿物组成见表 6^[1]，能发生水化反应生成水硬性水化物的矿物是 CA 、 CA_2 、 C_{12}A_7 和 C_4AF 。其凝结和硬化速度按如下次序递减： $\text{C}_{12}\text{A}_7 > \text{C}_4\text{AF} > \text{CA} > \text{CA}_2$ 。 C_{12}A_7 是一种水化速度很快的瞬凝矿物； CA 的水化速度较快，凝结硬化速度适中； CA_2 水化速度缓慢，凝结硬化时间较长；而 C_2AS 基本不发生水化反应，属非水硬性矿物。不同矿物养护温度与终凝时间的关系见图 1。不同养护条件下铝酸盐水泥的水化反应式见图 2。

铝酸盐水泥的水化是个放热过程，不同矿物的水化热见表 7。在冬季温度较低时，放热反应可以提高衬体温度，从而促进水化反应的进一步进行。

表 7 铝酸钙水泥的水化热

铝酸钙矿物	水化热（一周） / (J·g ⁻¹)
CA	384.7
CA ₂	414.0
C ₁₂ A ₇	752.7
C ₄ AF	543.6

冬季施工所选用的铝酸盐水泥应选择凝固快、水化热大的品种。除品种外，细度也有关系，水泥越细，表面积就越大，水化作用越快，凝固越快。

此外，国内外还开发了对温度不敏感的铝酸盐水泥（Temperature Independent Cement）。如安迈铝业公司的CA-470 TI 纯铝酸盐水泥，郑州长城特种水泥有限公司的AT16矾土基铝酸盐水泥。其共同的特点是：在5~35℃的环境温度里，在不添加外加剂的情况下，都可以在较短的时间段内正常硬化，避免低温时（5~10℃）的较长硬化时间。

黏土和磷酸盐也是较为广泛使用的不定形耐火材料结合体系，尤其是在泥浆、可塑料、捣打料和喷涂料中应用较为广泛。方昌荣等^[9]对普通黏土质耐火泥浆和磷酸盐结合黏土质、高铝质耐火泥浆进行了冻融试验，探讨低温施工对不同结合方式的耐火泥浆性能的影响。试验方法为：将制备好的试样在室温下放置 24h，直接置入-25℃冷冻箱内，48h 后取出在室温融解 48h，进行常规检测试验（110℃、1200℃×3h 冷态抗折粘接强度，1300℃×3h 线变化率等），试验结果见表 8。可以看出：普通黏土质耐火泥浆冻融试验后冷态抗折粘接强度损失率在 60%以上，线收缩率也明显增大；而磷酸盐结合黏土质泥浆和高铝质泥浆冻融试验后冷态抗折粘接强度损失率小于 10%，线收缩率也变化不大。所以，普通黏土质耐火泥浆（黏土结合）抗冻融性较差，而磷酸盐结合黏土质和高铝质泥浆抗冻融性较好。

对于普通黏土质耐火泥浆抗冻融性能较差的原因，笔者认为：普通黏土质耐火泥浆（塑性黏土结合），常使用糊精、纤维素等有机结合剂以及软质黏土，其常温下结合力来自结合剂的粘着结合和黏土的凝聚结合。在未经干燥时，泥浆颗粒主要靠微弱的范德华力结合在一起。当大气处在负温时，未干燥的泥浆中存在着自由水和结合水，自由水冻成冰晶体，并随着温度继续下降，冰晶体逐渐扩大，于是冰晶体周围颗粒的结合水膜变薄，颗粒之间分子引力增强。另外，结合水膜的变薄，使得水膜中的离子浓度增加，渗透压力增大。在这两种引力作用下，附近未冻区水膜较厚处的弱结合水便被吸引到水膜较薄的冻结区，并参与冻结，使冻结区的冰晶体进一步增大。此时，泥浆基质间由冰晶体的冻胀力胶结。所以泥浆冻结，实质体现的是基质之间弱结合水和自由水从液态转变到固态的过程。水在冻结过程中是膨胀的，其自然冻胀率是 9%，而泥浆内弱的结合强度无法抵抗水的冻胀力，这直接导致了在冻结状态下泥浆内部的结构被破坏。温度回暖时，泥浆中的冰晶体在自然温度条件下融解，此时基质间的胶结物由固态转化为液态，冻胀力消失殆尽。随着水分的挥发，留下的是基质间被扩大的孔隙，使破坏的结构无法复原，

泥浆本体气孔孔径明显增加，出现了砌体中砖和泥浆粘接脱面的现象，泥浆的粘结强度也显著降低，同时高的气孔率也导致高温下泥浆的收缩加大。

表 8 耐火泥浆的冻融试验结果

项目		冷态抗折粘接强度 / MPa		强度损失率 / %		线变化率 / %
		110℃	1200℃×3h	110℃	1200℃×3h	1300℃×3h
普通黏土质泥浆	常规试验	2.45	8.34	-	-	-0.13
	冻融试验	0.96(脱面)	1.90(脱面)	60.82	77.22	-0.51
磷酸盐结合黏土质泥浆	常规试验	4.56	9.30	-	-	-0.25
	冻融试验	4.15	8.52	8.99	8.39	-0.32
磷酸盐结合	常规试验	5.32	9.52(1500℃×3h)	-	-	-0.53(1500℃×3h)
高铝质泥浆	冻融试验	4.83	9.26(1500℃×3h)	9.21	2.73(1500℃×3h)	-0.44(1500℃×3h)

对于磷酸盐结合耐火泥浆的抗冻融性能较好的原因，笔者认为：其常温下结合力来自化学结合。磷酸盐与泥浆基质中的材料发生化学反应产生聚合交联而结合，所以，磷酸盐结合泥浆在施工后常温下会获得较高的强度。虽然在-25℃温度下泥浆也同样发生冻结，但其冻结的机理与普通黏土质泥浆有很大的差别。这些因素决定了磷酸盐泥浆在经过冻融后仍能保持较好的性能。首先，磷酸盐降低了水的冰点，使泥浆在负温下内部的化学结合仍能继续进行并获得强度。其次，磷酸盐改变了冰的晶体结构。一般情况下，水在负温下，其冰晶体为坚硬的六方柱状晶体。当加入磷酸盐时，磷酸盐泥浆内部析出的冰晶体形状发生了改变，呈鳞片状、树枝状、羽状等结构，质地疏松，强度很低，并且是层层叠加，构成了枝形层状晶体，因此晶体产生的冻胀力也较低。而磷酸盐泥浆本身在固化过程中由于化学反应(氢气的溢出)导致内部微气孔的产生，部分释放了由冰晶体产生的冻胀力。泥浆在冻结状态下其内部产生的化学结合强度足以抵抗经气孔释放后残存的冰晶体冻胀力，保持泥浆结构的完整性。当温度升高，泥浆中的冰晶体融解，泥浆恢复正常，所以磷酸盐泥浆经冻融后性能基本能得以保持。

因此，可以根据现场环境温度，选择合适的结合体系来防止和降低低温环境对不定形耐火材料的危害。

4.8 添加促凝剂

冬季施工中，添加促凝剂（硬化剂）是一种常用的加快不定形耐火材料硬化的方法。例如铝酸盐水泥结合的耐火浇注料常用锂盐、钠盐等来加快浇注料的硬化；水玻璃结合浇注料常用氟硅酸钠作为硬化剂；磷酸盐结合浇注料或捣打料常用镁砂粉、铝酸盐水泥等作为硬化剂。但需注意这种方法仅对一定的温度范围适合，对更低温度下作用较小甚至根本不起作用。促凝剂仅能从反应动力学上起效果，如果硬化反应在一定温度时从热力学上就不可能发生反应，促凝剂也就谈不到使用效果了。

5 结论

通过上述现状分析认为冬季施工时，如完全不采取措施会对不定形耐火材料产生较大的负面影响。

可以采取以下措施改善不定形耐火材料在冬季下的施工状况。

(1) 避免反复冻融。不定形耐火材料在施工完毕后,在凝结硬化前如果受冻,只要不反复冻融,在第一次融化后恢复正常养护后,强度可以重新发展,与未受冻基本相同。

(2) 充分养护。不定形耐火材料在产生足够的强度后再受冻基本上冻害的危害就较小。一般采取加热保温措施,必要时利用铝热反应,为施工体提供足够的热量或避免热量损失,使材料能正常养护硬化。

(3) 添加防冻剂来降低水的冰点,使其在负温下保持足够的液相,使水泥的水化作用得以继续进行,促进坯体强度的快速产生,以防冻伤。防冻剂应优先选用对耐火性能没有影响的有机防冻剂,且加入量不能太大,以免影响组织结构和强度。

(4) 优化材料组织结构,通过引气剂来引入微细气孔,提高衬体抗冻融能力。

(5) 选择合适的结合剂,加快材料的硬化,避免低温环境对材料的冻害。

(6) 添加促凝剂,促进材料硬化。

实际应用中建议以上措施复合采用,对冬季施工效果的改善会更为明显。

参考文献

-
- [1] 中国冶金百科全书(耐火材料卷).北京:冶金工业出版社,1997年.
 - [2] 陈文豹、田培、李功洲,等.混凝土外加剂及其在工程中的应用.北京:煤炭工业出版社.1998年
 - [3] 李冬梅.冬期施工混凝土受冻模式和防冻剂作用机理初探.吉林建筑工程学院学报.2006年.23(3):75-78
 - [4] 单联堂.乙烯裂解炉耐火衬里施工中防冻保护的探讨.石油工程建设,1994年,(4):32-36
 - [5] 曹巍、崔殿海.混凝土工程冬季施工.天津市政工程,2007年,(2):42-43
 - [6] 郇长友、苏彦彬.耐火浇注料衬里受冻试验研究.耐火材料,2002年,36(6):346-348
 - [7] 重庆建筑工程学院、南京工学院编著.混凝土学.北京:中国建筑工业出版社,1981年
 - [8] John Bensted, P. Barnes. Structure and Performance of Cements. 2 edition. Taylor & Francis, 2001
 - [9] 方昌荣、代洁、侯玮玮.关于耐火泥浆抗冻融性能的探讨.工业炉,2008年,30(3):38-40,49

不定形耐火材料的冬季施工

作者: [曹喜营](#), [王守业](#), [张新](#)

作者单位: [曹喜营\(北京科技大学,材料科学与工程学院,北京 100083 中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司 河南省特种耐火材料重点实验室,洛阳 471039\)](#), [王守业,张新\(中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司 河南省特种耐火材料重点实验室,洛阳 471039\)](#)

本文读者也读过(6条)

1. [周宁生,李纪伟,山国强,贺中央](#) [从UNITECR' 07论文看世界耐火材料动态\(1\)不定形耐火材料](#)[会议论文]-2008
2. [刘学新,李斌,王永亭,李文平](#) [反絮凝浇注料施工性能的研究](#)[会议论文]-2009
3. [仲朝明,孙跃生,邵正明,仲晓林](#) [C60 超早强自密实混凝土的研究及应用](#)[会议论文]-2007
4. [宫波,李拴生,侯再恩](#) [不定形耐火材料颗粒级配的优化](#)[期刊论文]-耐火材料2003, 37(6)
5. [徐国涛,李怀远,孙平安,李安平](#) [大型高炉出铁沟长寿浇注料的研究与应用](#)[会议论文]-2003
6. [赵娟,赵雷,李远兵,李亚伟,李淑静,金胜利,孔霜霜](#) [不定形耐火材料中减水剂的研究及应用](#)[期刊论文]-耐火材料2009, 43(5)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Conference_7178990.aspx