

金属铝粉对刚玉尖晶石浇注料抗爆裂性能的影响

王志强^{1,2}, 李享成¹, 雷中兴², 朱伯铨¹, 王玉龙¹, 彭肖仟², 杜爽², 徐炎明²

(1. 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)

(2. 武钢耐火材料有限责任公司, 湖北 武汉 430081)

摘要:以板状刚玉、铝镁尖晶石为主要原料, 纯铝酸钙水泥为结合剂, 外加不同含量的粒度 ≤ 0.15 mm 的金属铝粉, 制备刚玉尖晶石低水泥浇注料。测定各组试样的抗爆裂温度, 并借助于 SEM 进行了显微结构分析, 用压汞法进行孔径分布分析, 用压差法进行透气度分析。研究了金属铝粉对刚玉尖晶石浇注料抗爆裂性能的影响, 探讨了金属铝粉在浇注料中的造孔机理和防爆作用。结果表明, 随着铝粉加入量的增加, 刚玉尖晶石浇注料的抗爆裂温度呈现先升高后降低的趋势, 这与其透气度的变化趋势一致, 说明透气度直接影响了试样的爆裂温度。随着铝粉加入量的增加, 浇注料在硬化过程中的放热峰发生稳步前移, 但当加入量高于 0.075% 时, 放热峰大幅前移, 这样反而不利于排气通道的形成。显微结构分析发现, 添加金属铝粉后浇注料的气孔的数目均显著增多, 且随着铝粉加入量的增加, 气孔孔径也有增大的趋势。

关键词:金属铝粉; 刚玉尖晶石浇注料; 抗爆裂性能

中图分类号: TQ175

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-151-04

随着洁净钢冶炼要求的不断提高, 对耐火材料性能要求也逐渐提高, 高性能刚玉-尖晶石浇注料在精炼钢包内衬上的使用也越来越广泛, 这得益于该浇注料具备纯度高、强度高、耐磨性能好、抗渣性能优异等优点。为了提高该浇注料的上述性能, 耐火材料工作者在其中添加了微粉或者超微粉。然而, 微粉的加入提高了浇注料的致密度, 但气孔通道的填充使得浇注料在升温烘烤过程中水蒸气不易排出, 导致高性能刚玉-尖晶石浇注料在烘烤过程中常出现爆裂现象, 尤其是整体施工的衬体和大型预制件^[1-3]。

高性能浇注料抗爆裂性能较差主要有以下原因: 一是加入的微粉填充较多微小气孔, 浇注料透气性能降低, 水蒸气的排出受阻; 二是微粉引入后并未形成一般水泥水化物, 而形成凝胶或钙铝硅水化物, 其在 300 °C 以下脱水缓慢, 难以形成排气通道, 而在 300 °C 以上急剧脱水, 释放大水蒸气, 造成内部压力急剧增大, 当压力超过水化物所提供的极限强度时, 就会导致浇注料的爆裂破坏^[2-4]。

有研究^[5-8]表明, 金属铝粉加入到水泥结合浇注料中可提高其透气性, 改善其抗爆裂性能, 但其仅从金属铝粉与水反应的发气量、发起速率等角度进行了分析。本实验通过研究添加不同含量金属铝粉试样的显微结构特征、孔径

分布和放热曲线, 探究了金属铝粉在试样中的造孔机理, 对于提高浇注料的抗爆裂性能具有重要的理论意义。

1 实验

按板状刚玉骨料为 56%(质量分数, 下同), 铝镁尖晶石骨料为 15%, 板状刚玉细粉为 17%, 煅烧氧化铝微粉为 6%, SECAR71 水泥为 5% 进行配比, 并外加 1% 的减水剂 ADS1/ADW1、5.5% 的水和不同质量分数 (0.000%、0.025%、0.050%、0.075% 和 0.100%) 粒度 ≤ 0.15 mm 的金属铝粉, 经搅拌、振动并浇注成型(按照金属铝粉添加量增加的顺序, 所制备试样对应的编号分别为 F1、F2、F3、F4 和 F5)。

抗爆裂试验方法:浇注成型标准砖试样尺寸为 230 mm \times 115 mm \times 60 mm, 在 30 °C 条件下养护 24 h 后脱模, 将试样放于设定温度的试验炉内 30 min, 观察试样是否发生爆裂。若未爆裂则将电炉设定温度升高 50 °C, 按以上方法重新试验, 直至爆裂为止。

试样在 110 °C 条件下烘烤 24 h 后, 采用压汞仪 (IV9510, 美国麦克公司生产) 按 YB/T118-1997 测定浇注料试样的气孔孔径分布。

采用 Nova NanoSem 400 型场发射扫描电子显微镜观察试样的显微结构。

收稿日期: 2017-07-08

基金项目: 国家自然科学基金(51374162)

作者简介: 王志强, 男, 1982 年生, 博士生, 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, 电话: 027-68862616, E-mail: fairman888@163.com

2 结果与讨论

2.1 金属铝粉加入量对浇注料抗爆裂性能的影响

按照上述抗爆裂试验方法对含有不同量金属铝粉的浇注料试样进行试验, 结果见表 1。

由表 1 可见, 随着铝粉加入量的增加, 刚玉尖晶石浇注料试样的抗爆裂温度呈现先升高后降低的趋势, 说明金属铝粉可提高刚玉尖晶石浇注料的抗爆裂性能, 但当其加入量大于 0.075% 时, 浇注料的抗爆裂性能反而会降低。

2.2 金属铝粉加入量对试样透气性的影响

试样的透气度与铝粉加入量的关系见图 1。由图 1 看出, 随着金属铝粉加入量的增大, 浇注料透气度呈先显著增大, 后缓慢增大, 最后下降的趋势。金属铝粉加入量超过 0.075% 之后, 试样透气度基本上不再增大, 甚至略有减小; 这一结果与浇注料抗爆裂温度随铝粉加入量的变化趋势具有高度的吻合性。由此说明透气度是抗爆裂性的敏感影响因素, 提高透气性是解决浇注料烘烤爆裂的关键。

2.3 金属铝粉加入量对试样气孔孔径分布的影响

各组试样的气孔孔径分布曲线见图 2, 试样的中位径值见表 2。

由表 2 可知, 浇注料中金属铝粉的引入显著改变了其孔径分布。试样经 110 °C 烘干处理后, 中位径随着金属铝粉含量的增加而稳步增大, 而当铝粉含量高于 0.075% 时, 试样气孔的中位径大幅增大。这是由于试样经 110 °C 烘干处理, 仅仅是铝酸钙水泥水化产物的脱水过程, 各组分尤其是基质部分颗粒之间只是简单的物理堆积, 金属铝粉的引入则与水反应生成 H₂ 造成较多气孔, 从而使得试样的中位径增大; 当铝粉含量高于 0.075% 时, 产生的气体数量很大, 发生气孔聚集, 即部分小气孔集聚成大气孔, 使中位径大幅增大。

由图 2 发现, 试样的孔径分布曲线变化趋势与中位径值变化趋势相似。

有研究^[9]表明, 浇注料中水蒸气的逸散机制可采用湍流模型进行描述。模型认为, 浇注料中大气孔之间是由微气孔连接起来的, 且从气孔连接部的微气孔流出的水蒸气流在大气孔内完全变成无方向的涡流。模型认为, 透气性、微孔半径、蒸气压等因素之间关系的近似公式为:

$$k = 6\sqrt{2}(\eta r^2 / a)(\rho P)^{-0.5} \quad (1)$$

式中: k 为透气性常数; η 为黏度; ρ 和 P 分别为水蒸气的密度和压力; a 为大气孔半径; r 为连接处微气孔的半径。

表 1 各组试样的爆裂试验结果

Temperature/°C	F1	F2	F3	F4	F5
500	◎	◎	◎	◎	◎
550	×	◎	◎	◎	◎
600	×	×	◎	◎	◎
650	×	×	×	◎	◎
700	×	×	×	◎	×
750	×	×	×	×	×

Note: “◎” represents not explosive spalling; “×” represents explosive spalling

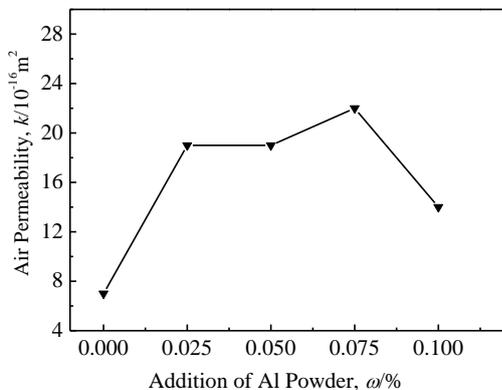


图 1 试样的透气度与铝粉加入量的关系

Fig.1 Air permeability vs the addition of Al powder in castables

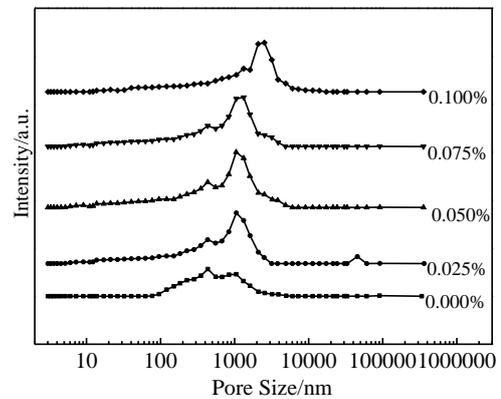


图 2 各组试样的孔径分布

Fig.2 Pore size distribution of each specimen

表 2 不同铝粉加入量试样的中位径值

Table 2 Median pore diameter of samples with different Al powder addition amounts

	F1	F2	F3	F4	F5
Al powder addition, ω/%	0.000	0.025	0.050	0.075	0.100
Median pore diameter, r/μm	0.576	0.783	0.874	0.966	1.457

由图 2 和表 2 可知，与不加金属铝粉相比，当加入量低于 0.075% 时，随金属铝粉加入量的增大，气孔孔径有所增大，但增幅较小，说明生成越来越多的小气孔。由式(1)可知，透气性与气孔连接部的微气孔直径 $2r$ 的平方成正比，可见，微气孔越多，透气性常数越大，因此其透气性常数随金属 Al 粉加入量的增大呈增大趋势。

但是当加入量大于 0.075% 时，气孔孔径显著增大，说明生成大量的大气孔，由式(1)可知，透气性常数与大气孔的直径 $2a$ 成反比。因此其透气性常数呈降低趋势。

2.4 金属铝粉加入量对试样的硬化过程放热曲线的影响

将加入不同量金属铝粉的浇注料加水搅拌后在 20 °C 恒温箱中放置 900 min，采用自动测温仪测量浇注料温度，以衡量金属铝粉对浇注料中水泥水化过程的影响，各组试样在凝固过程中的放热曲线如图 3。

由图 3 可见，与不加金属铝粉相比，添加金属铝粉的试样的放热峰均有所提前，且随着金属铝粉加入量的增大，浇注料的放热峰稳步前移，说明铝粉对水泥水化有促进作用。金属铝粉加入量分别为 0.075% 和 0.100% 的试样，其放热峰的时间相差很大，说明当加入量高于 0.075% 时，铝粉对水泥水化的促进作用显著提高。

铝粉发挥抗爆裂作用的主要机理在于：金属铝粉与水反应生成 H_2 ， H_2 排出时形成贯通气孔，提高了试样的透气度，为试样温度提高时水泥水化产物脱水产生的水蒸气排出提供通道。众所周知，只有当 H_2 排出过程与浇注料硬化过程重合时才有利于形成通道。当

铝粉加入量较少时，反应生成的 H_2 已经排完，浇注料仍然具有良好的流动性，此时形成的通道再次被流动的基质阻塞，无法有效提高试样的透气度，发挥不了抗爆裂作用。当铝粉加入量过大时（如加入量 $\geq 0.100\%$ ），铝粉未完全反应，而浇注料已经硬化，一部分铝粉继续反应生成的 H_2 被封闭在浇注料中，烘烤过程中 H_2 压力迅速上升，致使浇注料可能发生爆裂。因此，铝粉过量，反而会降低浇注料的抗爆裂性能。

2.5 试样的显微结构

图 4 示出了铝粉含量分别为 0.000%、0.025%、0.050%、0.075% 和 0.100% 的试样典型的显微结构照片。

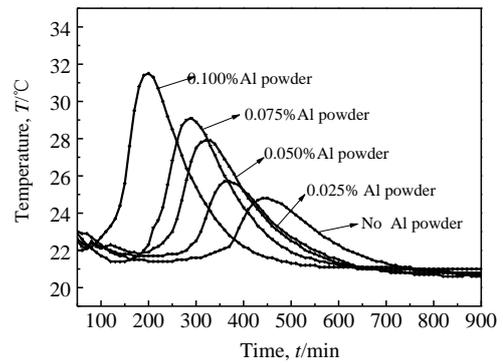


图 3 金属铝粉加入量对试样凝固过程的放热曲线的影响
Fig.3 Influence of the addition of Al powder on heat release curve of specimen in the process of solidification

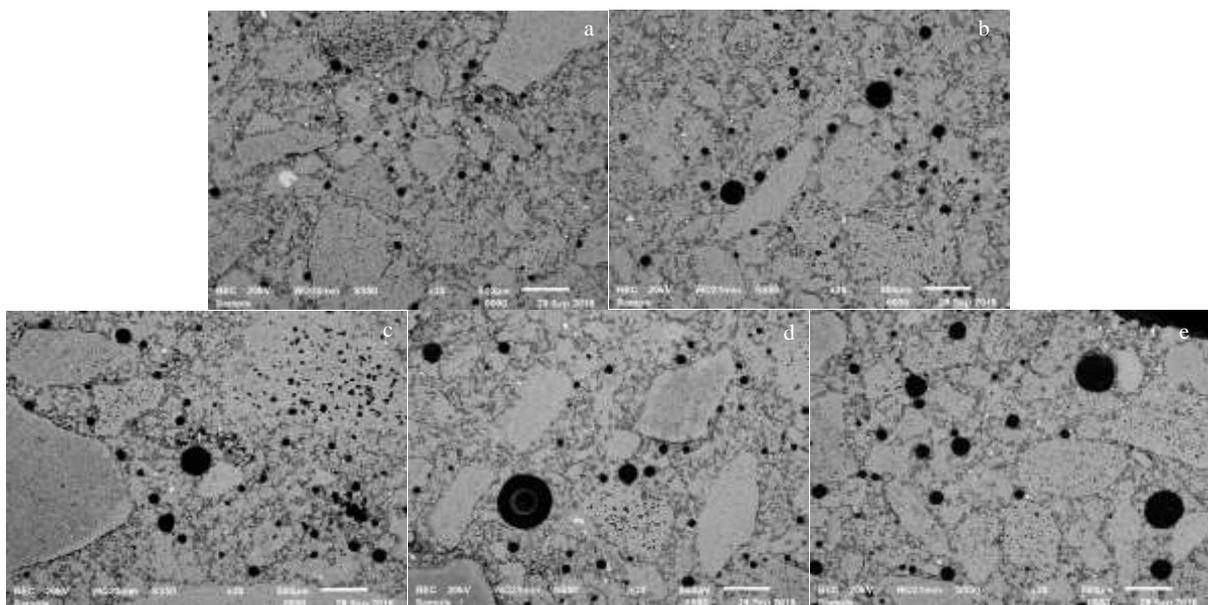


图 4 不同试样的显微结构

Fig.4 Microstructure of different specimens: (a) F1-no Al powder, (b) F2-0.025% Al powder, (c) F3-0.050% Al powder, (d) F4-0.075% Al powder, and (e) F5-0.100% Al powder

由图 4 可见, 与试样 F1 (不含金属铝粉) 相比, 添加金属铝粉后浇注料的气孔的数目均有显著增多。随着铝粉加入量的增加, 气孔的孔径也有增大的趋势。这是由于当铝粉加入量较大时, 较短时间内铝粉与水发生反应生成较多的气体, 这些气体在有浇注料粘性带来阻力作用下缓慢排出, 在排出过程中发生聚集现象而使得气孔孔径增大。

比较图 4 中试样 F4 与 F5 可见, 两者气孔数量基本相当, 但是试样 F5 的气孔孔径偏大, 由湍流模型可知, 大孔径气孔不利于水蒸气的排出, 因此, 添加大量的金属铝粉的试样 F5 的透气度反而不及试样 F4, 进而使得添加 0.100% 金属铝粉试样的抗爆裂性能变差。

3 结 论

1) 随着铝粉加入量的增加, 刚玉尖晶石低水泥浇注料的抗爆裂温度呈现先升高后降低的趋势, 这与其透气度的变化趋势一致, 说明透气度直接影响了试样的爆裂温度。

2) 随着铝粉加入量的增加, 浇注料在硬化过程中的放热峰发生稳步前移, 但当加入量高于 0.075% 时, 放热峰大幅前移, 这样反而不利于排气通道的形成。

3) 显微结构分析发现, 添加金属铝粉后浇注料的气孔数目均显著增多, 且随着铝粉加入量的增加, 气

孔孔径也有增大的趋势。

参考文献 References

- [1] Li Xiaoming(李晓明). *Micro Powder and New Refractory Materials*(微粉与新型耐火材料)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 165
- [2] Xie Changqing(谢长清). *Sichuan Metallurgy* (四川冶金)[J], 2003, 25(2): 26
- [3] Gui Mingxi(桂明玺). *Foreign Refractories*(国外耐火材料)[J], 2005, 30(3): 59
- [4] Zhu Boquan(朱伯铨), Fang Binxiang(方斌祥), Li Xiangcheng(李享成) et al. *Refractories*(耐火材料)[J], 2010, 44(1): 63
- [5] He Jiamei(何家梅). *Foreign Refractories*(国外耐火材料)[J], 2001, 26(5): 3
- [6] Xu Jilong(徐吉龙), Jiang Mingxue(蒋明学), Zhang Ronghui(章荣会) et al. *Refractories*(耐火材料)[J], 2011, 45(6): 407
- [7] Xu Jilong(徐吉龙), Jiang Mingxue(蒋明学), Tang Mingzhu(唐明珠) et al. *Industrial Furnace*(工业炉)[J], 2010, 32(6): 31
- [8] Shen Xiangli(申向利). *Research & Application of Building Materials*(建材技术与应用)[J], 2003, 12(4): 3
- [9] Gao Hongshi(高宏适). *Foreign Refractories*(国外耐火材料)[J], 2005, 30(3): 42

Influence of Al Powder on Explosive Spalling Resistance of Alumina-Spinel Castables

Wang Zhiqiang^{1,2}, Li Xiangcheng¹, Lei Zhongxing², Zhu Boquan¹, Wang Yulong¹, Peng Xiaoqian², Du Shuang², Xu Yanming²

(1. The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

(2. Wugang Refractory CO. LTD, Wuhan 430081, China)

Abstract: The alumina-spinel refractory castables were prepared using tabular alumina and spinel as main raw materials, calcium aluminate cement as binder, metallic Al powder ($\leq 0.15\text{mm}$) as additives. The anti-explosion temperature of castable samples was detected. The characteristics of microstructure, pore size distribution and air permeability were analyzed by SEM, mercury injection apparatus and pressure-difference method, respectively. The influence of Al powder on explosive spalling resistance of alumina-spinel castables were studied, and the pore formation mechanism and explosion-proof of Al powder in castables were investigated. The results show that the anti-explosion temperature of alumina-spinel castables increases and then decreases with the increase of Al powder content, which is consistent with the changing tendency of the air permeability. During the curing of castable samples, the exothermic peak moves forward steadily with the increase of Al content; however, it moves forward significantly when Al powder content exceeds 0.075%. Microstructure analysis shows that the number of pores increases significantly with the Al powder addition, and the pore size of the castables increases with increase of Al powder addition.

Key words: Al powder; alumina-spinel castables; explosive spalling resistance

Corresponding author: Zhu Boquan, Professor, The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, P. R. China, Tel: 0086-27-68862616, E-mail: zbzqref@263.net