

六铝酸钙骨料对刚玉-六铝酸钙质浇注料力学性能与断裂行为的影响

陈怡琛, 潘丽萍, 李亚伟, 廖 宁, 戴亚洁

(武汉科技大学, 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 武汉科技大学高温材料与炉衬技术国家地方联合工程研究中心, 武汉 430081)

摘 要: 高温下刚玉质浇注料中铝酸钙水泥结合剂与基体发生反应生成片状六铝酸钙相, 可以有效改善材料的抗热震性, 但引入过多水泥会产生较大的体积膨胀, 从而影响材料性能。为此, 采用六铝酸钙骨料部分或全部取代板状刚玉骨料制备浇注料, 在确保体积稳定性的同时发挥了六铝酸钙的增韧效应, 研究了骨料气孔特性对浇注料养护后和高温处理后材料力学性能的影响, 并借助楔形劈裂实验, 研究其断裂行为。结果表明, 25 °C 养护下, 相比于板状刚玉, 六铝酸钙骨料中气孔产生的吸释水效应, 促进了在骨料周围生成更多水化产物, 加快了水泥水化反应, 使骨料与基质间的界面结合更好。经 1 600 °C 热处理后水化产物转变成为 CA_6 相, 使材料中骨料与基质界面强度提高, 且材料断裂过程中裂纹在骨料内扩展的比例增加, 结合样品的断裂能和特征长度等参数, 浇注料中加入 30% CA_6 骨料时具备最好的抗裂纹扩展能力。

关键词: 刚玉质浇注料; 六铝酸钙骨料; 骨料气孔特性; 吸释水效应; 楔形劈裂实验

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)12-3293-12

网络出版时间: 2022-11-14



Effect of Calcium Hexaluminate Aggregate Content on Mechanical Properties and Fracture Behavior of Corundum-Calcium Hexaluminate Castables

CHEN Yichen, PAN Liping, LI Yawei, LIAO Ning, DAI Yajie

(Wuhan University of Science and Technology, The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, National-provincial Joint Engineering Research Center of High Temperature Materials and Lining Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: Calcium aluminate cement bond reacts with matrix to form flake calcium hexaluminate phase at a high temperature, thus effectively improving the thermal shock resistance of the material. However, too much cement will produce a large volume expansion that affects the properties of the material. In this paper, calcium hexaluminate aggregate was used to partially or completely replace the tabular corundum aggregate to prepare castable, and the effect of aggregate porosity on the mechanical properties of castable after curing and high-temperature treatment was investigated, and the fracture behavior of castable was analyzed *via* wedge splitting experiment. The results show that at 25 °C, compared with tabular corundum, water absorption and release effect of pores in calcium hexaluminate aggregate promote the formation of more hydration products around the aggregate, accelerate the hydration reaction of cement, and favor the interface meshing between aggregate and matrix. After heat-treatment at 1 600 °C, the hydration product is transformed into a secondary phase CA_6 , which improves the interface strength of aggregate and matrix, and increases the proportion of crack propagation in aggregate during material fracture. The castable with 30% CA_6 aggregate has an optimum crack propagation resistance.

Keywords: corundum castables; calcium hexaluminate aggregate; porosity characteristics of aggregate; water absorption and release effect; wedge splitting experiment

收稿日期: 2022-06-15。 修订日期: 2022-07-12。

基金项目: 国家自然科学基金-湖北区域创新发展联合基金(U20A20270)。

第一作者: 陈怡琛(1995—), 男, 博士研究生。

通信作者: 潘丽萍(1983—), 女, 博士, 讲师。

Received date: 2022-06-15. Revised date: 2022-07-12.

First author: CHEN Yichen (1995—), male, Doctoral candidate.

E-mail: 15926367169@163.com

Correspondent author: PAN Liping (1983—), female, Ph.D., Lecturer.

E-mail: panliping@wust.edu.cn

刚玉-尖晶石质浇注料因兼具优异的抗热震性、抗冲刷性和抗渣性,被广泛用作钢包炉衬和透气砖材料^[1-4]。刚玉-尖晶石质浇注料通常采用铝酸钙水泥(CAC)作为结合剂:一是CAC水化生成的水化产物(如 $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, C_2AH_8)可以提高浇注料样品的脱模和干燥后强度;二是这些水化产物脱水分解后可以与基质中的刚玉细粉反应生成片状六铝酸钙相($\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, CA_6),一定程度上可以提高浇注料的抗热震性^[5-7],但 CA_6 在 $1\,300\text{ }^\circ\text{C}$ 以上形成时,其相对体积膨胀率也仅为3%^[8-10]。若加入高含量的CAC水泥可以在骨料-基质界面处生成大量的 CA_6 相而形成更好的界面结合^[11-12],提高材料的强度,但会引起浇注料过度的体积膨胀^[10]。

近年来,有研究者将 CA_6 作为骨料引入刚玉-尖晶石质浇注料中,在控制体积稳定性的同时,充分发挥 CA_6 相的增韧效应,提高刚玉-尖晶石质浇注料的抗热震性^[10, 13]。如在刚玉-尖晶石质浇注料中用 CA_6 骨料分别替代不同粒度的板状刚玉(TC)骨料^[14],可提高刚玉-尖晶石质浇注料热震后的残余抗折强度和强度保持率,其原因被认为是 CA_6 骨料较低的热膨胀系数。事实上, CA_6 骨料与TC骨料除在组成上存在差异外,其骨料的气孔结构特性也有不同。在混凝土领域,研究者采用多孔轻集料代替普通混凝土中的普通集料,强化了骨料与水泥石的界面过渡区的结合,进而改善混凝土的强度、耐久性及其体积稳定性^[15-17]。因此,骨料气孔特性的不同会影响浇注料中水泥的水化行为,并最终影响材料的高温服役性能。但到目前为止, CA_6 骨料调控刚玉-尖晶石质浇注料相关性能方面的研究,并未考虑 CA_6 骨料气孔特性的影响。

本工作研究了 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 养护条件下 CA_6 骨料气孔特性对刚玉-六铝酸钙浇注料水化行为的影响,并采用楔形劈裂实验^[18]探讨引入 CA_6 骨料对经养护及 $1\,600\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后的浇注料力学性能和断裂行为的影响规律,旨在为六铝酸钙骨料改善刚玉-尖晶石质浇注料的抗热震性提供理论依据。

1 实验

1.1 样品制备

主要原料包括板状刚玉骨料[$5\sim 3\text{ mm}$, $3\sim 1\text{ mm}$, $1\sim 0\text{ mm}$, 98.60%(质量分数) Al_2O_3 , 0.28% Na_2O]、六铝酸钙(CA_6)骨料($5\sim 3\text{ mm}$, $3\sim 1\text{ mm}$, $1\sim 0\text{ mm}$, 88.02% Al_2O_3 , 8.41% CaO , 2.05% MgO)、刚玉细粉($\leq 0.088\text{ mm}$, 98.60% Al_2O_3)和活性氧化铝粉

($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\leq 2\text{ }\mu\text{m}$, 99.02% Al_2O_3 , 0.28% SiO_2),以Secar71 纯铝酸钙水泥($\leq 50\text{ }\mu\text{m}$, 70.47% Al_2O_3 , 28.08% CaO , 0.40% SiO_2)作为结合剂,FS60 作为减水剂。

按照表1所示,根据Andreassen连续颗粒级配理论,用六铝酸钙骨料逐步取代板状刚玉骨料形成4组浇注料配方,按表1配比进行称料以及预混,倒入水泥胶砂搅拌机(NRJ-411)中干混3 min,随后按一定比例缓慢加入水,持续搅拌3 min。为保持各样品流动值相近($109\sim 120\text{ mm}$),加水量控制在4.0%~5.0%。待使用水泥胶砂流动度测定仪(NLD-3)测完其流动性后,分别倒入 $40\text{ mm}\times 40\text{ mm}\times 160\text{ mm}$ 和 $100\text{ mm}\times 75\text{ mm}\times 100\text{ mm}$ 模具中振动成型,并在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、75%相对湿度的恒温恒湿箱中养护24 h。部分样品养护后经 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干24 h,烘干后的样品在 $1\,600\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下保温3 h(升温制度: $0\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 为 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $1\,000\sim 1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ 为 $3\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $1\,400\sim 1\,600\text{ }^\circ\text{C}$ 为 $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$),保温结束后自然冷却。将引入不同含量(30%、50%、70%) CA_6 骨料的样品分别命名为样品R30、样品R50、样品R70,取未添加 CA_6 骨料的样品为参考样,命名为样品R0。

为探究不同骨料对结合剂CAC水化程度的影响,首先对上述养护后的部分样品进行48 h冷冻干燥处理,考虑到加水量不同对CAC水化行为的影响程度不同,额外制备除表1外,加水量为5.0%的样品R0和样品R30,分析上述样品的物相和质量变化。此外,为排除浇注料中基质对CAC水化的影响,按照水灰质量比1.0($w/c=1.0$)分别称取 CA_6 骨料或TC骨料、CAC和去离子水,按照骨料:CAC为1:1的质量比,将 CA_6 骨料或TC骨料和CAC置于 $\phi 60\text{ mm}$ 的培养皿中,加入去离子水并搅拌至均匀,随后在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、75%的相对湿度下养护24 h,再经48 h冷冻干燥处理,分析其物相变化。

表1 刚玉-六铝酸钙质浇注料样品的配方表

Table 1 Formula table of corundum-calcium hexaluminate castables

	w/%			
Raw materials	R0	R30	R50	R70
Tabular corundum($\leq 5\text{ mm}$)	70	40	20	0
Calcium hexaluminate($\leq 5\text{ mm}$)	0	30	50	70
Alumina powder($\leq 0.088\text{ mm}$)	19	19	19	19
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\leq 2\text{ }\mu\text{m}$)	6	6	6	6
Secar71	5	5	5	5
FS60	+0.1	+0.1	+0.1	+0.1
Water	+4.0	+4.6	+5.0	+5.0

w—Mass fraction.

1.2 样品表征

根据 YB/T 5 200—1 993《致密耐火浇注料显气孔率和体积密度试验方法》，以水为介质测定样品的体积密度和显气孔率。根据 GB/T 3 001—2 007《耐火材料常温抗折强度试验方法》，用 ETM 10 501 型万能试验机进行三点弯曲实验，检测样品的冷态抗折强度 (CMOR)，加载速率 0.15 MPa/s。用 AutoPore IV9500 型压汞仪测定板状刚玉骨料和 CA_6 骨料的孔径分布。用 JW-BK132F 型比表面及孔径分析仪测定板状刚玉骨料和 CA_6 骨料的比表面积。用 LGJ-12 型真空冷冻干燥机分析样品中水化前后自由水的含量。用 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪检测其物相组成，检测条件：Cu 靶， $K_{\alpha 1}$ 射线，管电流为 40 mA，管电压为 40 KV。用配有 IE 350 PentaFET X-3 型能谱仪的 Nova Nano 400 型场发射扫描电子显微镜及 EVO18 型扫描电子显微镜分析和观察样品的成分和显微结构。

采用图 1a 装置进行 WST(楔形劈裂测试)实验，装置主要包括 ETM 10 501 型万能试验机、楔形压头、辊轴、传输垫片和垫片。采用位移控制方式施

加载荷，加载速率为 0.5 mm/min。为了保证设备安全，加载载荷达到 $15\%F_{V, \max}$ (最大垂直载荷)时停止实验，记录相应的力-位移曲线(图 1b)。由于楔形压头的作用，通过测试设备加载的垂直载荷 F_V 获得样品受到的水平拉伸载荷 F_H ，根据力-位移曲线获得材料比断裂能 G_f' (式 2)，并进一步计算得到表观拉伸强度 σ_{NT} (式 3)和特征长度 l_{ch} (式 4)。

$$F_H = F_V / (2 \times \tan(\alpha / 2)) \quad (1)$$

$$G_f' = \frac{1}{A} \int_0^{\delta_{ult}} F d\delta \quad (2)$$

$$\sigma_{NT} = \frac{F_{H, \max}}{b \cdot h} \left(1 + \frac{6y}{h}\right) \quad (3)$$

$$l_{ch} = \frac{G_f' \cdot E}{\sigma_{NT}^2} \quad (4)$$

式中： α 为楔形压头的角度，本实验中采用 $\alpha=10^\circ$ 的楔形压头； δ_{ult} 和 A 分别为极限位移和断裂面的投影面积； $F_{H, \max}$ 为最大水平载荷； b 、 h 分别为样品断裂面的宽度和高度； y 为样品上水平力作用点与断裂面重心间的垂直距离； E 为材料的弹性模量。采用 Image-Pro Plus 软件统计 SEM 照片采集图片中裂纹的长度和比例，沿骨料与基质的界面裂纹、基质内部裂纹及骨料内部裂纹分别表示为 $l_{C, MM}$ 、 $l_{C, GM}$ 和 $l_{C, GG}$ 。

2 结果与讨论

2.1 骨料气孔特性

表 2 为板状刚玉和 CA_6 骨料的物理性能指标。由表 2 可以看出， CA_6 和 TC 骨料的体积密度分别为 $3.14 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 和 $3.59 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，相对密度为 88% 和 92%。比较样品的显气孔率可知， CA_6 骨料中大部分为显气孔，有少量的闭气孔，造成 CA_6 骨料样品的吸水率高于 TC 骨料。样品气孔分布范围在 $0.2 \sim 1.1 \mu\text{m}$ ， CA_6 和 TC 骨料的平均孔径为 $0.73 \mu\text{m}$ 和 $1.31 \mu\text{m}$ ，前者孔径小且多。进一步采用吸附法测定骨料比表面积发现， CA_6 骨料的比表面积大于 TC 骨料，且含有丰富的纳米孔(图 2)，上述孔结构特性将会影响浇注料中水泥结合剂 CAC 的水化行为和浇注料的力学性能。

2.2 物理性能

表 3 为各样品经不同温度处理后的物理性能。由表 3 可知，经 25°C 养护的样品随着 CA_6 骨料引入量的增加，浇注料显气孔率增加，而体积密度有下降趋势，这是因为 CA_6 骨料的体积密度低于 TC 骨料，而显气孔率高于后者，但是样品抗折强度却变化不大。经 $1\ 600^\circ\text{C}$ 热处理后样品的显气孔率和体积密度随 CA_6 骨料引入呈现与 25°C 养护样品相似规律，但样

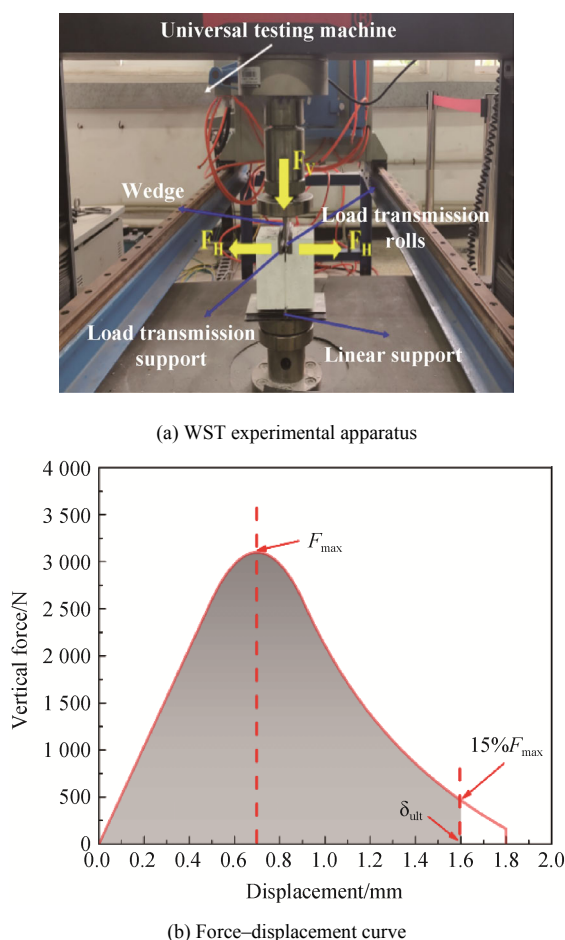


图 1 楔形劈裂实验装置和力-位移曲线示意图

Fig. 1 WST experimental apparatus and schematic diagram of force-displacement curve

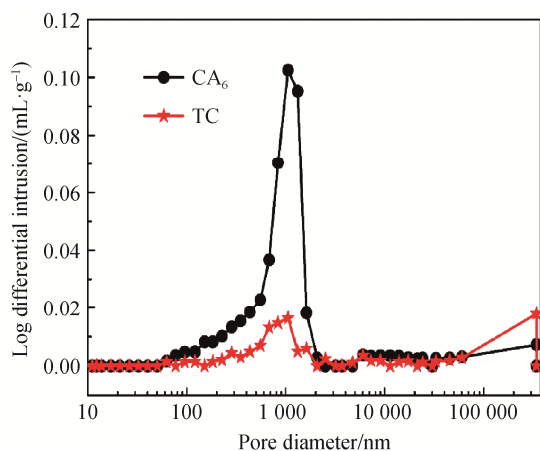
品显气孔率从3%~5%升高至15%以上, 体积密度也大大降低, 这除了水化产物脱水分解留下气孔外, 与高温条件下浇注料内形成 CA_6 相, 产生体积膨胀有关^[19]。所有样品经1 600 °C热处理后, 线变化均在0.14%~0.17%。1 600 °C烧后样品的强度从25 °C养护的样品不到10 MPa, 提高至37 MPa以上, 但 CA_6 骨

料引入量对烧成样品的抗折强度影响与25 °C养护样品相似, 受加入量的影响不大, 据此可以推测, CA_6 骨料的引入在25 °C养护条件下促进了水泥水化过程和高温处理后骨料-界面处 CA_6 相的形成, 提高了骨料与界面结合强度, 消除了 CA_6 骨料因多孔、低强度给浇注料带来的负面影响。

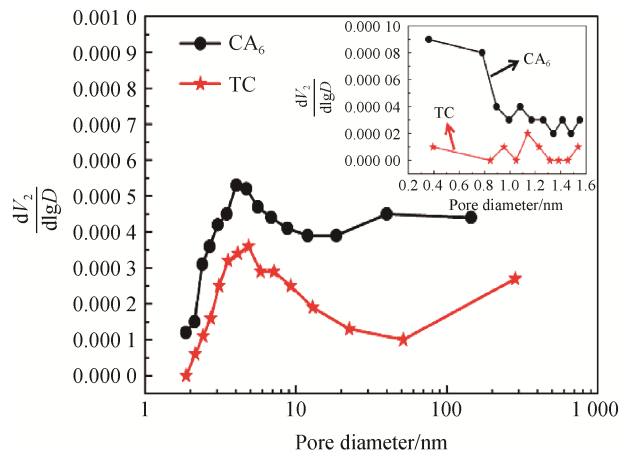
表2 板状刚玉和 CA_6 骨料的物理性能指标

Table 2 Physical properties of tabular corundum and calcium hexaluminate aggregate

Raw materials	Bulk density/(g·cm ⁻³)	Relative density/%	Apparent porosity/%	w(Water absorption)/%	Average pore size/ μm	Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)
Tabular corundum	3.59	92	3.36	0.93	1.31	0.03
Calcium hexaluminate	3.14	88	11.27	3.51	0.73	0.24



(a) Mercury injection test



(b) Specific surface area test

图2 骨料孔径分布

Fig. 2 Pore size distribution of aggregates

表3 各样品经不同温度处理后的物理性能

Table 3 Physical properties of samples cured at 25 °C and treated at 1 600 °C

Sample No.	Apparent porosity/%		Bulk density/(g·cm ⁻³)		Cold modulus of rupture/MPa		Permanent linear Change/%
	25 °C	1 600 °C	25 °C	1 600 °C	25 °C	1 600 °C	
R0	3.2±0.1	15.4±0.1	3.34±0.01	3.20±0.01	8.53±0.11	39.35±4.14	0.14±0.06
R30	3.5±0.7	17.4±0.3	3.24±0.01	3.10±0.01	8.47±0.49	39.37±0.15	0.16±0.06
R50	4.0±0.5	19.1±0.1	3.18±0.01	3.02±0.01	7.91±0.08	38.57±0.39	0.16±0.03
R70	4.8±0.8	19.8±1.1	3.09±0.01	2.95±0.01	8.46±0.01	37.26±0.71	0.17±0.04

2.3 物相组成与显微结构

图3为浇注料样品和骨料和水泥经25 °C养护后的XRD谱。由图3a可见, 随着 CA_6 骨料引入量的增加, 来自CAC中一铝酸钙相($CaO \cdot Al_2O_3$, CA)的衍射峰强度逐渐降低, 而当 CA_6 骨料全部取代TC骨料时, 样品中CA相衍射峰消失, 这说明 CA_6 骨料的引入加快了浇注料中CA相的水化反应。

表4为25 °C养护样品经冷冻干燥处理后水质量变化。由表4可以看出, 随着 CA_6 骨料引入比例的增加, 冷冻干燥后样品内的水化相中结构水也随之增加。如当加水量为5.00%时, 样品R30水化相中水含

量为3.73%, 而样品R70水化相中水含量高达3.97%。同样, 提高浇注料的加水量也可以促进水泥的水化。而骨料与水泥水化实验发现, 相对于TC骨料, 使用 CA_6 骨料与CAC养护后的样品, 其XRD在 2θ 约为30°时, CA相的特征峰明显降低(图3b), 这也进一步证明使用 CA_6 骨料会促进CAC中更多CA相与自由水反应生成更多的水化产物。

由图4的X射线衍射谱可知, 经1 600 °C热处理后各样品内 CA_6 相衍射峰强度比25 °C养护后的强度高, 说明高温下材料内水化相和未水化的一铝酸钙相和二铝酸钙相转变形成了更多的 CA_6 相。

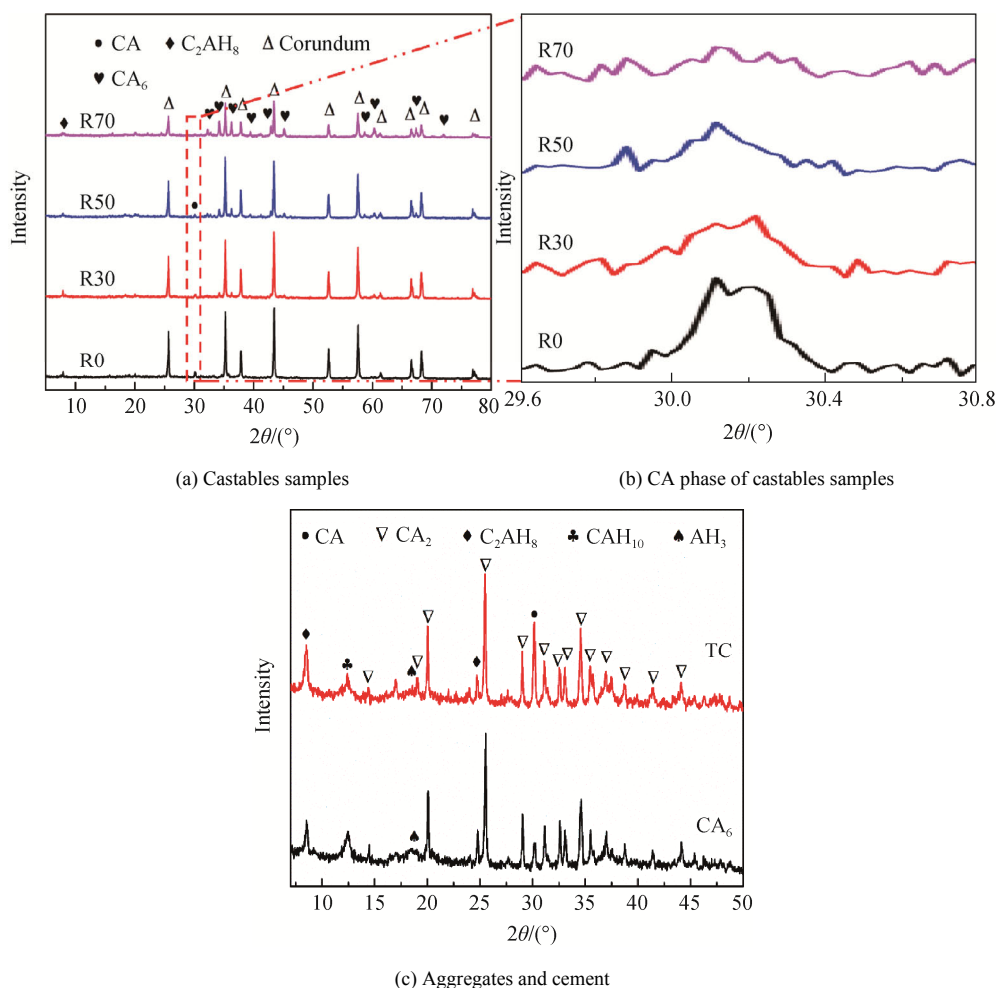


图3 浇注料样品和骨料和水泥经25 °C养护后的XRD谱

Fig. 3 XRD patterns of castables samples and aggregates and cement cured at 25 °C

表 4 25 °C 养护样品经冷冻干燥处理后水质量变化
Table 4 Water quality of samples after curing at 25 °C by freeze-drying test w/%

Sample No.	Adding water	Freeze-drying water	Structural water
R0	4.0	0.54	3.46
R0	5.0	1.41	3.59
R30	4.6	0.94	3.66
R30	5.0	1.27	3.73
R50	5.0	1.17	3.83
R70	5.0	1.03	3.97

图5为样品经25 °C养护后的SEM照片。由图5a可见,25 °C养护后空白样品中TC骨料周围的Ca元素较少,随着CA₆骨料引入量的增加,样品R30和样品R50中CA₆骨料周围的Ca元素分布要多于TC骨料(图5b~图5c),而样品R70中CA₆骨料周围则有较多的Ca元素富集(图5d),这反映出随着CA₆骨料含量的增加,水泥水化产物相向CA₆骨料附近富集,导致样品R70骨料与基质界面不如样品R0明显。

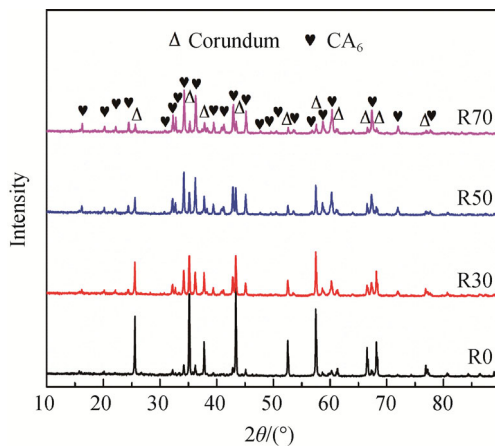


图4 样品经1600 °C热处理后的XRD谱

Fig. 4 XRD patterns of samples after 1600 °C heat treatment

图 6 为样品经 1600 °C 热处理后的 SEM 照片。由图 6 可见,水化相的分布状态直接影响着高温下六铝酸钙相生成,相比于 TC 骨料,CA₆ 骨料周围富集更多 CA₆ 相,且随着 CA₆ 骨料含量增加,片状 CA₆ 在界面上分布得越多、在基质内分布地越少,界面结合更紧密。

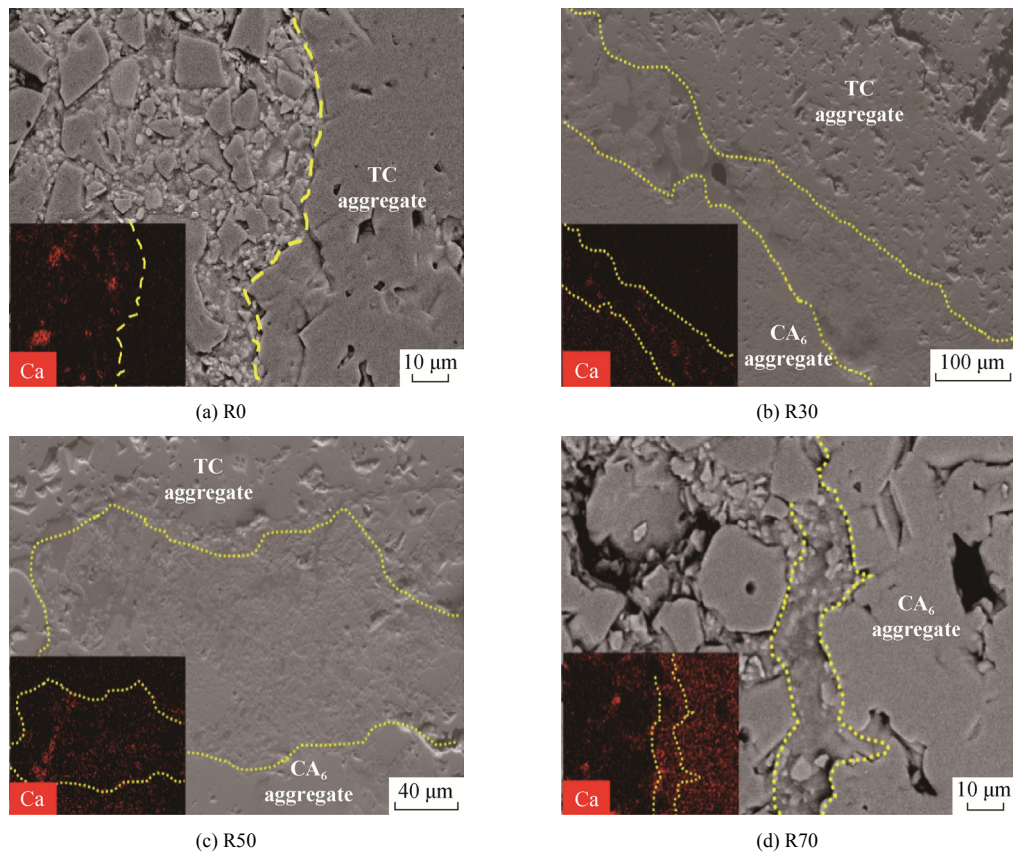


图5 样品经25 °C养护后的SEM照片

Fig. 5 SEM photographs of samples after curing at 25 °C

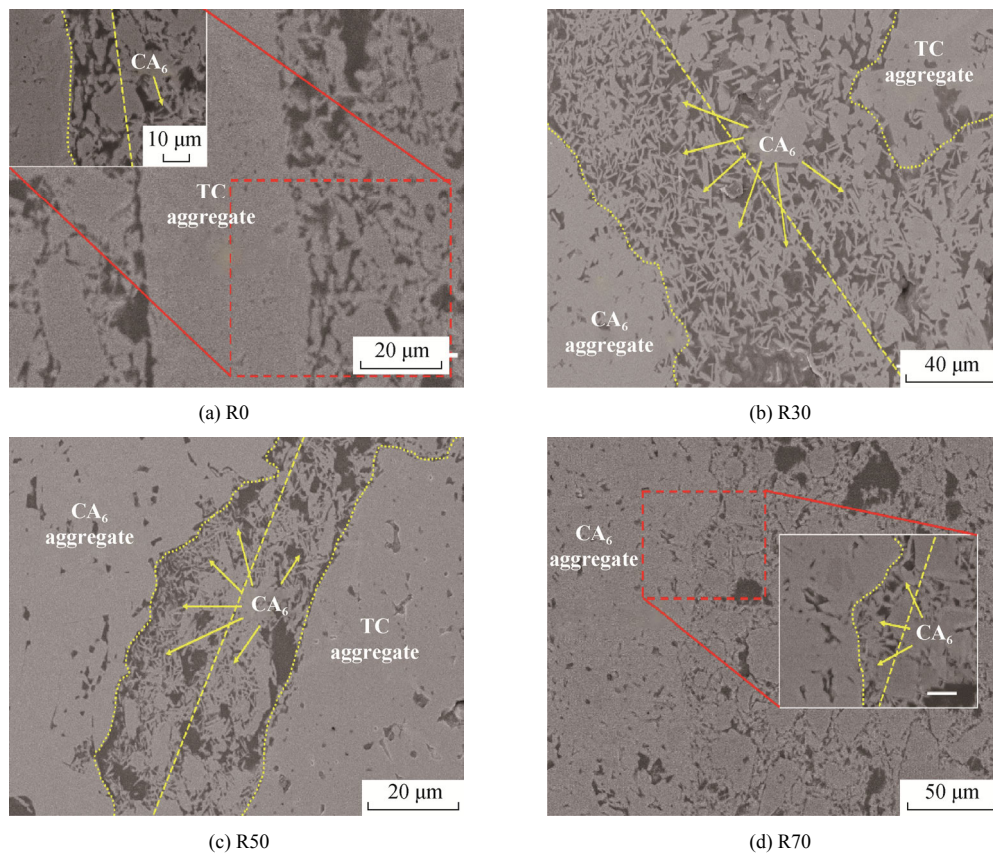


图6 样品经1 600 °C热处理后的SEM照片

Fig. 6 SEM photographs of samples after 1 600 °C heat treatment

图 7 为 25 °C 养护和 1 600 °C 热处理后的样品断口 SEM 照片。由图 7a~图 7b 可见, 25 °C 养护后, CA_6 骨料周围可以观察到大量水化产物, 而在 TC 骨料周围观察到的水化产物较少, 水化产物填充了 CA_6 骨料与基质之间的空隙, 导致其界面结合更紧密。由图 7c~图 7d 可见, 1 600 °C 热处理后, 水化产物经脱水分解等一系列反应, CA_6

骨料周围生成大量 CA_6 相, 与基质之间的界面结合紧密, 没有明显的裂纹, 而 TC 骨料与基质之间存在较为明显的裂纹, 界面结合相对较差。综上所述, 对比相同温度处理后样品, CA_6 骨料与基质之间的界面结合明显优于 TC 骨料。因此, 引入 CA_6 骨料能增强浇注料骨料与基质间的界面结合。

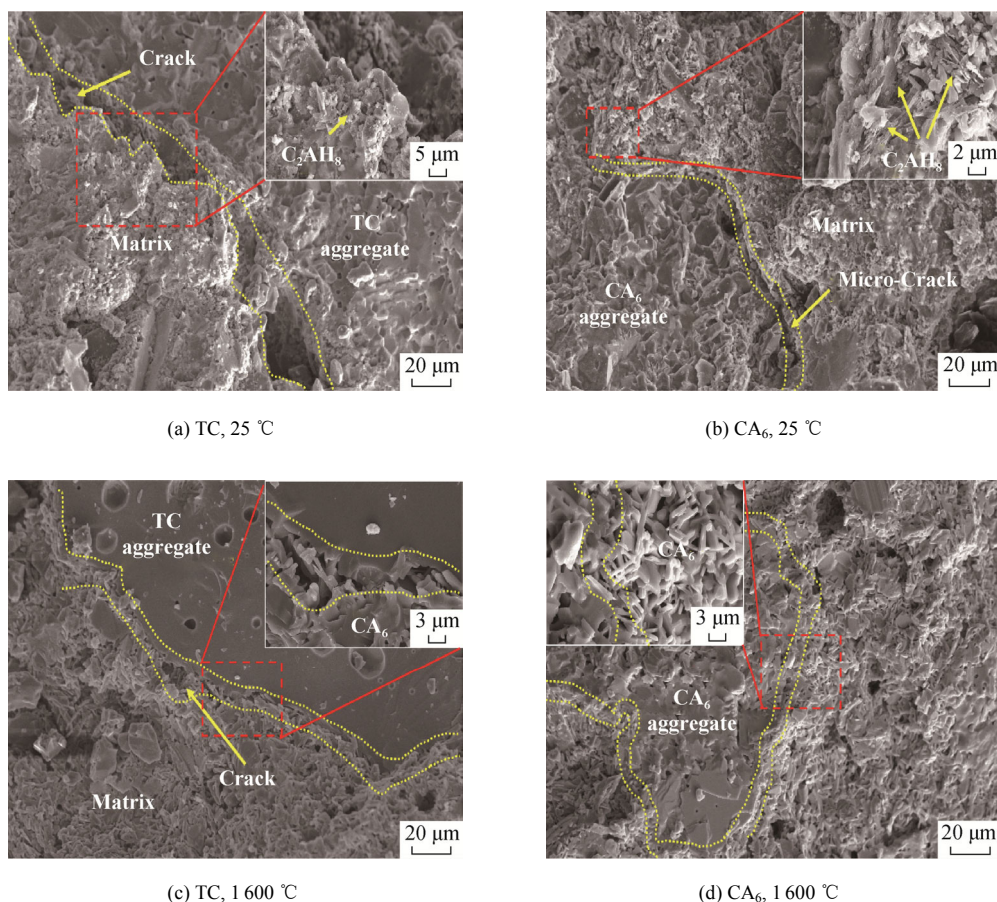


图 7 25 °C 养护和 1 600 °C 热处理后的样品断口 SEM 照片
Fig. 7 SEM photographs of fracture surface of samples after curing at 25 °C and 1 600 °C heat treatment

2.4 断裂特性

2.4.1 力-位移曲线及断裂参数 图 8 为刚玉-六铝酸钙质浇注料 WST 的力-位移曲线。表 5 为相应的刚玉-六铝酸钙质浇注料劈裂试验结果。

通常情况下, 力值达到峰值后的曲线下降速率表示材料在外力加载下抵抗裂纹扩展的程度, 即曲线下降越急剧, 材料抵抗裂纹扩展的能力越弱^[20-21]。 l_{ch} 被认为是与材料抵抗热冲击能力相关的参数, l_{ch} 值越高, 样品韧性越好^[20]。与空白样品相比, 25 °C 养护后, 用 CA_6 骨料替换部分 TC 骨料后的样品(R30 和 R50)开口位移逐渐增加, 峰值基本相当或略有下降, 其中, 样品 R30 能保持和空白样品较为相近的

峰值和曲线分布。样品 R70 开口位移明显减小, 峰值最大。相应地, 用 CA_6 骨料替换 TC 骨料的样品 G_f 值先增加后减小, σ_{NT} 值则呈现相反规律, 且引入 CA_6 骨料样品的 l_{ch} 值均低于空白样品, 其中, 样品 R50 呈现较高的 G_f 值和与空白样品较为接近的 l_{ch} 值, 样品 R30 次之, 这说明引入 CA_6 骨料替换部分 TC 骨料, 可以提高 25 °C 养护后浇注料破坏时所需的能量, 且改善其抵抗裂纹扩展能力。

与 25 °C 养护相比, 样品经 1 600 °C 热处理后, 样品开口位移减小、承受峰值载荷的能力显著增强、曲线下降速率也明显提高, 这主要是浇注料内部水化相结合转变为 CA_6 相结合所致, 与此相对应, 样

品比断裂能 G_f' 大幅度增加, 但特征长度 l_{ch} 值却显著降低, 这说明高温热处理后浇注料抵抗破坏时所需的能量较高, 但抵抗裂纹扩展能力相对减弱, 且呈现较差的韧性。而当 CA_6 骨料部分替换 TC 骨料,

可以提高高温烧结后浇注料抵抗破坏时所需的能量, 提升其抵抗裂纹扩展能力。如 1 600 °C 热处理后, 样品 R30 呈现最大开口位移、 G_f' 值及 l_{ch} 值, 呈现最佳抗裂纹扩展能力。

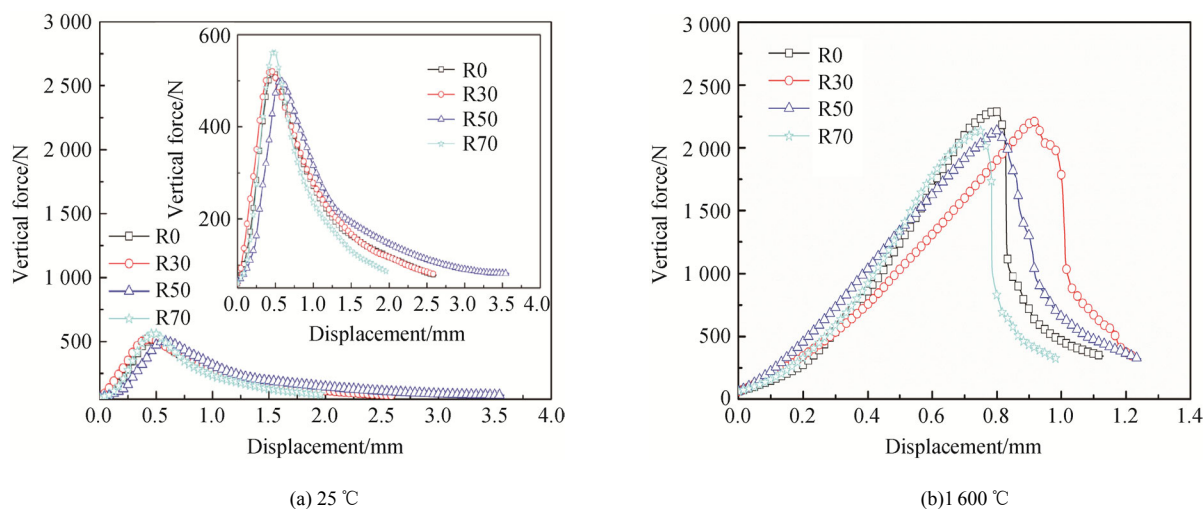


图 8 刚玉-六铝酸钙质浇注料 WST 的力-位移曲线

Fig. 8 Force-displacement curves of wedge splitting of corundum-calcium hexaluminate castables

表 5 刚玉-六铝酸钙质浇注料劈裂试验结果

Table 5 Wedge splitting test results of corundum-calcium hexaluminate castables

Sample No.	E/GPa		F_{max}/kN		$G_f'/(J \cdot m^{-2})$		σ_{NT}/MPa		l_{ch}/mm	
	25 °C	1 600 °C	25 °C	1 600 °C	25 °C	1 600 °C	25 °C	1 600 °C	25 °C	1 600 °C
R0	104.5	171.5	0.52	2.39	140.4	260.4	5.0	22.9	595.5	85.5
R30	85.8	148.5	0.52	2.07	145.1	292.6	5.0	19.9	496.8	110.0
R50	77.2	135.2	0.50	2.02	167.3	260.3	4.8	19.4	557.9	93.4
R70	75.8	124.1	0.57	2.24	116.7	256.7	5.4	21.5	300.0	68.5

E —Elastic modulus; F_{max} —Maximum vertical load; G_f' —Specific fracture energy; σ_{NT} —Nominal notch tensile strength; l_{ch} —Characteristic length.

2.4.2 断裂路径 为进一步探讨 CA_6 骨料引入后浇注料力学性能与显微结构的关系, 观察了经 WST 测试后所有样品内部的裂纹扩展情况(图 9), 并统计了各样品中骨料内部裂纹(C, GG)、骨料与基质界面裂纹(C, GM)及基质内部裂纹(C, MM)所占的比例(图 10)。由图 9 和图 10 可见, 25 °C 养护后的浇注料在承受拉应力破坏时, 样品内部裂纹主要以沿骨料-基质界面扩展为主, 其次是在基质内扩展, 这是因为养护后样品界面及基质内以水化相的结合为主, 相对于骨料强度, 界面与基质结合强度和基质材料的强度较低^[22]。而随着浇注料中 CA_6 骨料加入量的增加, 其周围水化相含量也随之增加, 界面结合强度提高, 材料内部 $l_{C, GM}$ 值也逐渐减少, $l_{C, MM}$ 值相对增多。

而经 1 600 °C 热处理后, 样品内的水化相转变

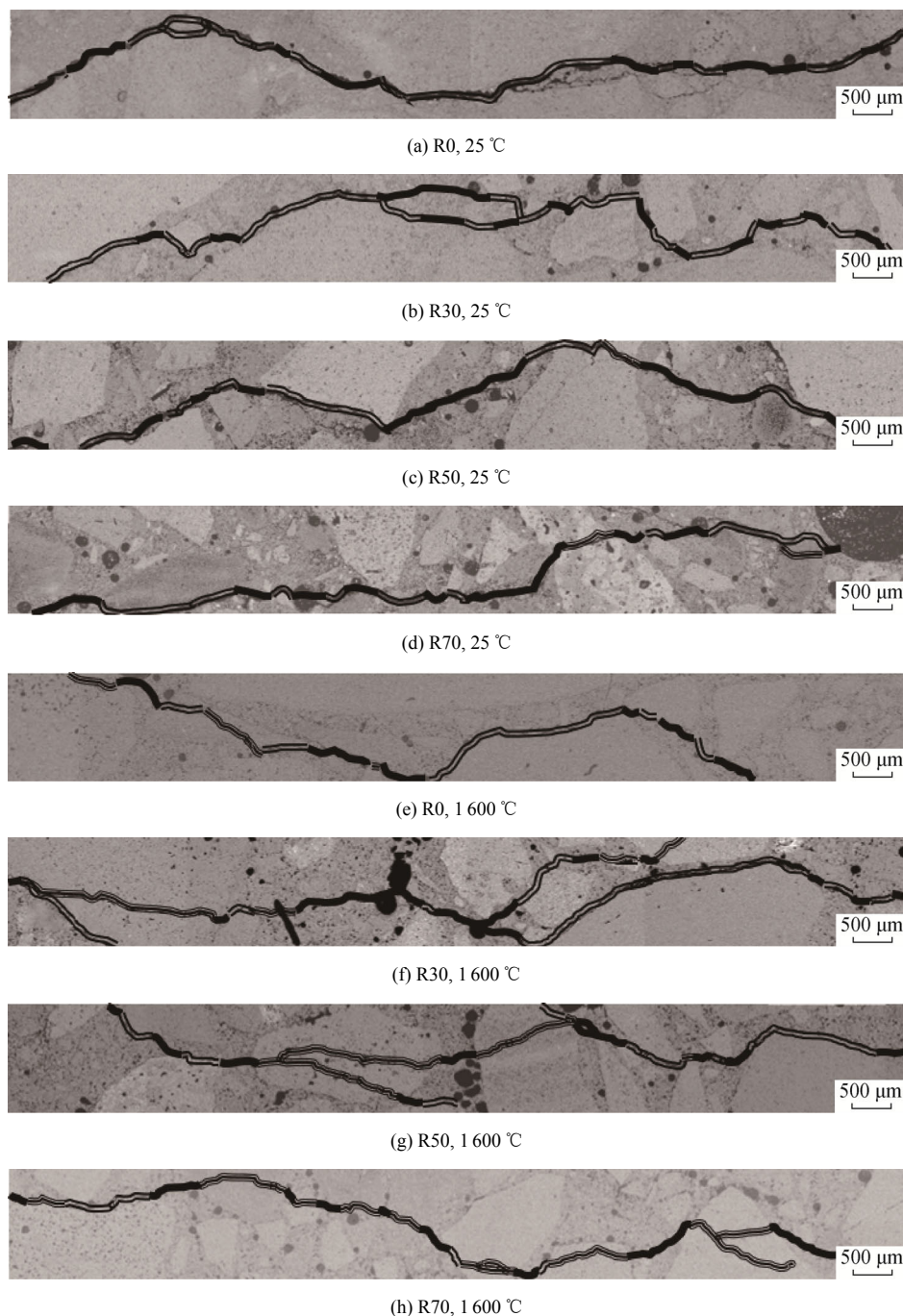
为 CA_6 相, 材料强度大大提高, 样品内部裂纹主要以基质内扩展为主, 其次是沿骨料-基质界面扩展, $l_{C, MM}$ 值最大, $l_{C, GM}$ 值次之; 随着 CA_6 骨料加入量的增加, 裂纹以穿骨料为主, 其次是基质内扩展, $l_{C, GG}$ 值逐渐增大, $l_{C, MM}$ 值逐渐减少, 这充分说明骨料-基质界面处因 CA_6 骨料的引入, CA_6 相大量生成, 强化了骨料与基质的界面强度, 诱导裂纹从基质内扩展转变为骨料内扩展; 同时也由于 CA_6 晶粒具有片状形貌, 当裂纹穿过 CA_6 骨料时(点 A), 片状结构起到诱导裂纹分叉、偏转和钝化作用(图 11)。对比裂纹扩展的路径可以看出, 样品 R30 和样品 R50 中裂纹扩展路径更为复杂(图 9b), 增加了断裂过程中所需的能量, 导致样品 R30 和样品 R50 具有较高的 G_f' 值。而对于样品 R70, 有最大的 $l_{C, GG}$ 值和最小 $l_{C, GM}$ 值, 呈现

最强脆性断裂, 其 G_f' 值最小。

2.5 讨论

基于上述研究结果, 可知 CA_6 骨料的引入显著影响着浇注料的物理性能、水化行为和断裂行为。在混凝土领域, 用轻集料配制混凝土能有效改善混凝土的强度、耐久性及其体积稳定性。这主要归因于轻集料质量轻、多孔、在水泥浆中具有吸水放水的“微泵”作用^[23-24]。类似地, 相比于 TC 骨料, CA_6

骨料孔径小、同孔径下气孔数量多, 使得 CA_6 骨料具有更高的比表面积、气孔率和吸水率。这一方面使得未吸水饱和的骨料在搅拌时吸收水分, 减少了 CA_6 骨料周围水分的富集, 使骨料表面的水囊消失, 增加了骨料与基质间的密实度; 另一方面, 这部分预吸的水分在 CAC 后期水化的过程中不断释放, 补充其水化用水, 强化 CAC 水化的同时也增加了骨料周围的水化产物量(图 12), 这部分水化产物填充了



==Cracks propagation along the interface between aggregate and matrix; ===Cracks propagation in aggregate; —Cracks propagation in matrix.

图 9 刚玉-六铝酸钙质浇注料中裂纹扩展

Fig. 9 Cracks propagation in corundum-calcium hexaluminate castables

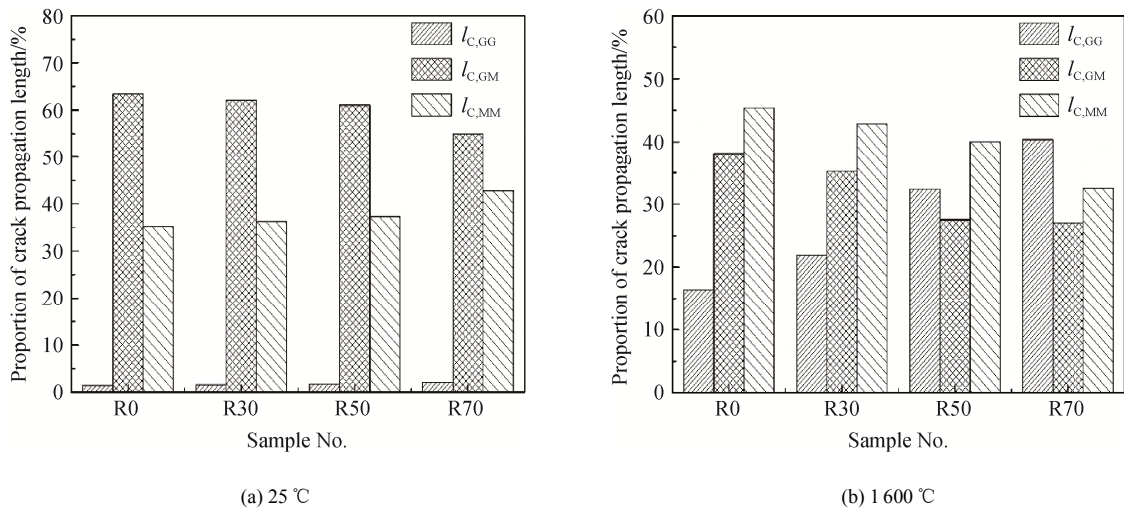


图 10 4 组样品中裂纹穿界面、骨料和基质的扩展比例图

Fig. 10 Expansion ratio diagram of cracks in the interface, aggregate and matrix in four groups of samples

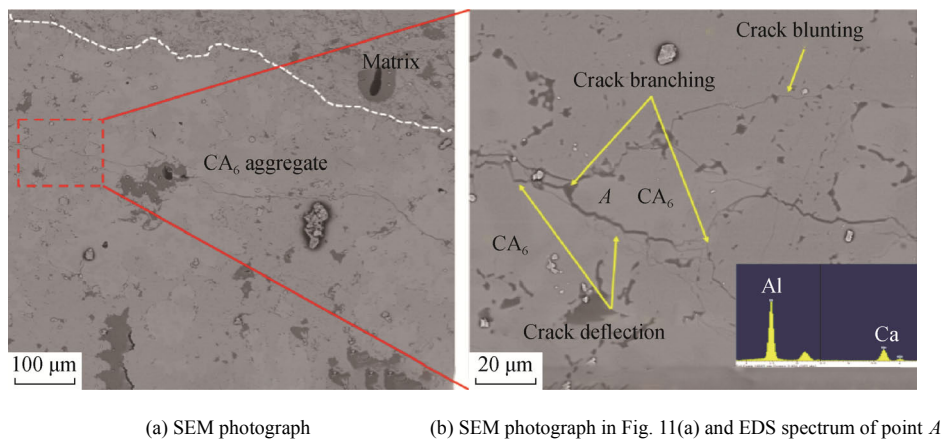


图 11 1600 °C 热处理后样品 R30 中六铝酸钙骨料中裂纹 SEM 照片

Fig. 11 SEM photos of crack in calcium-hexaluminate aggregate in sample R30 after 1600 °C heat treatment

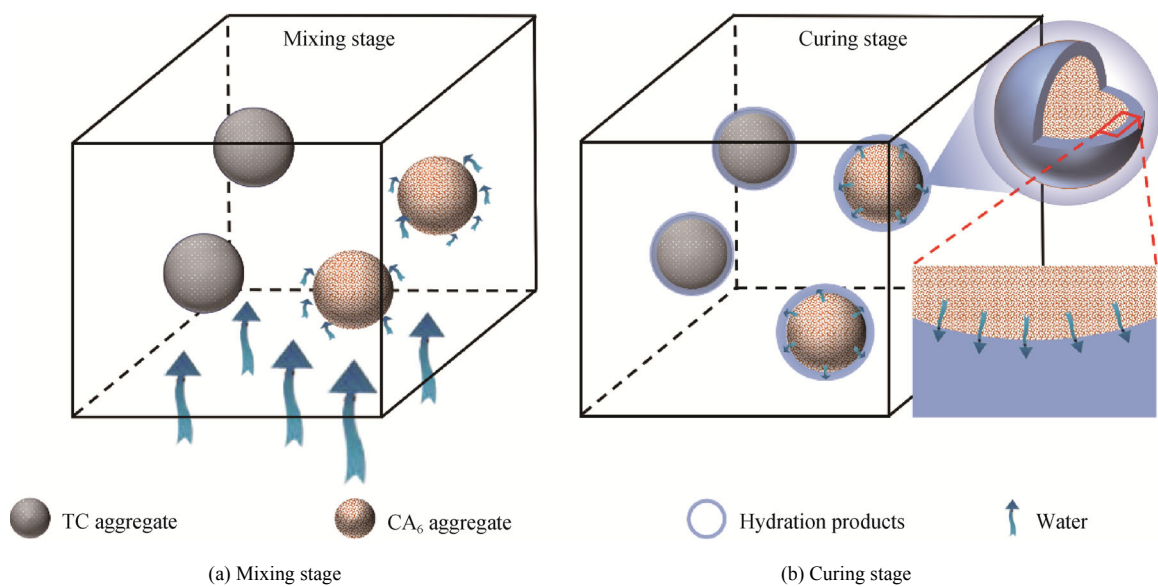


图 12 搅拌与养护阶段骨料吸释水示意图

Fig. 12 Schematic diagram of water absorption and release of aggregate in mixing and curing stage

骨料与基质之间的界面,有效地改善了养护后骨料与基质的界面结合(图7b)。CA₆骨料的吸释水效应是影响骨料与基质界面过渡区结合度的主要因素。由于引入CA₆骨料的浇注料界面强度增加,使得养护后的浇注料能够维持与空白样品相近的抗折强度。进一步经高温处理后,CAC水化后的水化产物经过一系列反应生成CA₆相,提高了骨料与基质间的界面强度。因此,随着CA₆骨料比例的增加,沿骨料与基质界面扩展的裂纹比例减少,在骨料内部扩展的裂纹比例增多。

3 结论

1) CA₆骨料特性影响着浇注料中铝酸钙水泥的水化行为、骨料与基质的界面过渡区结构,以及浇注料经高温处理后的界面结构。相比于板状刚玉骨料,CA₆骨料有着较高的显气孔率和比表面积,促进了养护条件下浇注料中铝酸钙水泥CA相水化,水化相向骨料周围富集,也促进了经1600℃热处理后在CA₆骨料附近生成更多的CA₆相,促进浇注料中骨料-基质间结合程度,提高了材料界面强度。

2) 通过调控CA₆骨料的引入量,可以优化浇注料的界面结构,进一步改善刚玉-六铝酸钙质浇注料的断裂行为。随着CA₆骨料引入比例的增加,样品中骨料与基质间的界面强度不断提高,使裂纹在骨料内扩展的比例增加,沿骨料和基质界面上扩展的比例减小。结合样品的断裂能和特征长度等参数,当加入30%CA₆骨料时浇注料具备最好的抗裂纹扩展能力。

参考文献:

- [1] 文泽宇,李享成,余珊珊,等.原位结合相对刚玉-尖晶石浇注料结构与性能的影响[J].硅酸盐学报,2017,45(9):1347-1353.
WEN Zeyu, LI Xiangcheng, YU Shanshan, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(9): 1347-1353.
- [2] CHENG Y P, ZHANG Y, LI Y Y, et al. Degradation behaviors of cement-free corundum-spinel castables in Ruhrstahl Heraeus refining ladle: Role of infiltrated steel[J]. Ceram Int, 2021, 47(22): 32008-32014.
- [3] BRAULIO M A L, MARTINEZ A G T, LUZ A P, et al. Basic slag attack of spinel-containing refractory castables[J]. Ceram Int, 2011, 37(6): 1935-1945.
- [4] ZHANG L Y, YU R H, LI J W, et al. Fracture mechanism of alumina-spinel castables containing ZrO₂ by wedge splitting test and digital image correlation technique[J]. Ceram Int, 2022, 48(11): 15430-15438.
- [5] 李有奇,李亚伟,金胜利,等.六铝酸钙材料的合成及其显微结构研究[J].耐火材料,2004,38(5):318-323.
LI Youqi, LI Yawei, JING Shengli, et al. Naihao Cailiao (in Chinese), 2004, 38(5): 318-323.
- [6] LUZ A P, GABRIEL A H G, CONSONI L B, et al. Self-reinforced high-alumina refractory castables[J]. Ceram Int, 2018, 44(2): 2364-2375.
- [7] LUZ A P, CONSONI L B, PAGLIOSA C, et al. Sintering effect of calcium carbonate in high-alumina refractory castables[J]. Ceram Int, 2018, 44(9): 10486-10497.
- [8] SIMONIN F, OLAGNON C, MAXIMILIEN S, et al. Thermomechanical behavior of high-alumina refractory castables with synthetic spinel additions[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 83(10): 2481-2490.
- [9] FUHRER M, HEY A, LEE W E. Microstructural evolution in self-forming spinel/calcium aluminate-bonded castable refractories[J]. J Eur Ceram Soc, 1998, 18(7): 813-820.
- [10] 刘新彧, ANDREAS B, GUNTER B, 等.博耐特(Bonite)-一种新型的合成致密CA₆耐火原料[J].耐火材料,2006,40(1):60-64.
LIU Xinyu, ANDREAS B, GUNTER B, et al. Naihao Cailiao (in Chinese), 2006, 40(1): 60-64.
- [11] 贾全利,叶方保,钟香崇.纯铝酸钙水泥对刚玉-尖晶石浇注料性能的影响[J].硅酸盐通报,2008,27(6):1104-1108.
JIA Quanli, YE Fangbao, ZHONG Xiangchong. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2008, 27(6): 1104-1108.
- [12] PAN L P, HE Z, LI Y W, et al. Effects of cement content on the microstructural evolution and mechanical properties of cement-bonded corundum castables[J]. Ceram Int, 2020, 46(4): 4634-4642.
- [13] 裴春秋,石干,徐建峰.六铝酸钙新型隔热耐火材料的性能及应用[J].工业炉,2007,29(1):45-49.
PEI Chunqiu, SHI Gan, XU Jianfeng. Indust Furn (in Chinese), 2007, 29(1): 45-49.
- [14] 孙小改,闫帅,李韦,等.添加六铝酸钙颗粒对刚玉-尖晶石浇注料性能的影响[J].耐火材料,2015,49(5):372-375.
SUN Xiaogai, YAN Shuai, LI Wei, et al. Naihao Cailiao (in Chinese), 2015, 49(5): 372-375.
- [15] 郑秀华,张宝生.页岩陶粒预湿处理对轻集料混凝土的强度和抗冻性的影响[J].硅酸盐学报,2005,33(6):758-762.
ZHENG Xiuhua, ZHANG Baosheng. J Chin Ceram Soc, 2005, 33(6): 758-762.
- [16] 胡曙光,王发洲,丁庆军.轻集料与水泥石的界面结构[J].硅酸盐学报,2005,33(6):713-717.
HU Shuguang, WANG Fazhou, DING Qingjun. J Chin Ceram Soc, 2005, 33(6): 713-717.
- [17] 李书明,曾志,刘兑,等.粗骨料对高强自密实轻骨料混凝土性能的影响[J].铁道建筑,2020,60(11):148-151.
LI Shuming, ZHENG Zhi, LIU Dui, et al. Railway Eng (in Chinese), 2020, 60(11): 148-151.
- [18] 戴亚洁,李亚伟,金胜利.耐火材料力学行为表征方法研究进展[J].

- 硅酸盐学报, 2019, 47(8): 1089–1094.
- DAI Yajie, LI Yawei, JING Shengli. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(8): 1089–1094.
- [19] MARTINEZ A G T, LUZ A P, BRAULIO M A L, et al. Revisiting CA_6 formation in cement-bonded alumina–spinel refractory castables[J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(15): 5023–5034.
- [20] 潘丽萍. 钢包透气塞用刚玉质耐火材料的设计制备和断裂过程表征及服役模拟[D]. 武汉科技大学, 2020.
- PAN Liping. Design, preparation, fracture process characterization and service simulation of corundum refractory for ladle plug (in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2020.
- [21] HARMUTH H, BRADT R C. Investigation of refractory brittleness by fracture mechanical and fractographic methods[J]. Interceram: Refract Manual, 2010, (6): 6–10.
- [22] FU L P, GU H Z, HUANG A, et al. Design, fabrication and properties of lightweight wear lining refractories: A review[J]. J Eur Ceram Soc, 2022, 42(3): 744–763.
- [23] 郑秀华. 陶粒吸水返水特性及其对轻集料混凝土结构与性能的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2005.
- ZHENG Xiuhua. Water absorption and water return characteristics of ceramsite and its influence on structure and properties of lightweight aggregate concrete (in Chinese, dissertation). Harbin: Harbin institute of technology, 2005.
- [24] 刘云鹏, 申培亮. 特种骨料混凝土的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(9): 2831–2855.
- LIU Yunpeng, SHEN Peiliang. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2021, 40(9): 2831–2855.