

DOI: 10.11973/jxgccl202010010

六偏磷酸钠掺入量对 Al_2O_3 -SiC-C 质铁沟浇注料性能的影响

熊 健,程本军,何 可,周长洞,叶尔波拉提·阿尔米亚

(中南大学能源科学与工程学院,长沙 410083)

摘 要:以棕刚玉为骨料,碳化硅、白刚玉粉、氧化铝微粉、六偏磷酸钠等为辅料制备 Al_2O_3 -SiC-C 质铁沟浇注料,研究了六偏磷酸钠掺入量(0.05%~0.20%,质量分数)对浇注料致密性、力学性能和热力学性能的影响。结果表明:在 110 °C 干燥及 1 450 °C 烧成条件下,随着六偏磷酸钠掺入量的增加,浇注料试样的体积密度、耐压强度和抗折强度先增大后减小,显气孔率则先减小后增加;掺入 0.10% 六偏磷酸钠试样的线膨胀系数大于掺入 0.15% 六偏磷酸钠试样的;在低于 1 150 °C 测试温度下,试样的导热系数随六偏磷酸钠掺入量的增加先增大后减小。综合考虑各项因素,六偏磷酸钠最佳掺入量为 0.10%~0.15%。

关键词: Al_2O_3 -SiC-C 质铁沟浇注料;六偏磷酸钠;致密性能;力学性能

中图分类号: TQ175

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2020)10-0048-05

Effect of Sodium Hexametaphosphate Addition Amount on Properties of Al_2O_3 -SiC-C Castable for Iron Runner

XIONG Jian, CHENG Benjun, HE Ke, ZHOU Changdong, YEERBOLATI·Armia

(School of Energy Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Al_2O_3 -SiC-C castables for iron runner were prepared with brown corundum as aggregates and with silicon carbide, white corundum powder, alumina micropowder, sodium hexametaphosphate, etc., as auxiliary materials. Effect of sodium hexametaphosphate addition amount (0.05% — 0.20%, mass fraction) on the compactness, mechanical properties and thermodynamic properties of the castables was investigated. The results show that after drying at 110 °C and firing at 1 450 °C, the bulk density, compressive strength and flexural strength of the castable samples increased first and then decreased with increasing addition of sodium hexametaphosphate, while the apparent porosity decreased first and then increased. The linear expansion coefficient of the sample with 0.10% sodium hexametaphosphate was larger than that of the sample with 0.15wt% sodium hexametaphosphate. When the testing temperature was lower than 1 150 °C, the thermal conductivity of the sample increased first and then decreased with increasing addition of sodium hexametaphosphate. Considering various factors, the optimal addition amount of sodium hexametaphosphate was 0.10%—0.15%.

Key words: Al_2O_3 -SiC-C castable for iron runner; sodium hexametaphosphate; compactness; mechanical property

0 引 言

Al_2O_3 -SiC-C 质铁沟浇注料具有高温强度大、抗渣性好、抗热震以及抗机械冲刷性能优良等特点,广泛应用于高炉出铁沟工作层^[1-3]。但随着现代高炉的大型化、长寿化发展,出铁沟内高温铁水流速增加,出铁时间延长,出铁次数增多,这就要求 Al_2O_3 -

收稿日期:2019-08-13;修订日期:2020-08-13

基金项目:中南大学中央高校基本科研业务费专项资金资助项目
(2018zzts157)

作者简介:熊健(1993—),男,江西吉安人,硕士研究生

通信作者(导师):程本军副教授

SiC-C质铁沟料具有更优异的性能,以适应更恶劣的工作环境^[4-5]。

Al_2O_3 -SiC-C质铁沟料主要由骨料、细粉、微粉、结合剂和减水剂组成。其中,减水剂是一种在保证浇注料流动性不变的条件下,能有效减少拌和用水量的添加剂。此外,减水剂还可以改善浇注料成型后的致密性、力学性能以及热力学性能^[6]。目前减水剂对 Al_2O_3 -SiC-C质铁沟料性能的影响已有一定研究。高广震等^[7]在研究 Al_2O_3 -SiC-C质浇注料流动性能时,采用六偏磷酸钠为减水剂,发现当六偏磷酸钠掺入量(质量分数,下同)为0.05%时,其流动性最大。逯久昌等^[8]报道了三聚磷酸钠对 Al_2O_3 -SiC-C质浇注料流动性能的影响,发现该浇注料流动性能随着三聚磷酸钠掺入量的增加先增加后降低,其最佳掺入量为0.025%;OTROJ等^[9]对比了聚丙烯酸钠、柠檬酸钠、三聚磷酸钠和六偏磷酸钠对 Al_2O_3 -SiC-C质铁沟浇注料流动性能的影响,发现与其他3种减水剂相比,聚丙烯酸钠对流动性能的影响最大,当其掺入量为0.06%时流动性能最佳。从上述分析可知,减水剂对 Al_2O_3 -SiC-C质铁沟浇注料性能影响的研究主要集中在流动性能方面,而对浇注料致密性、力学性能和热力学性能的影响及影响机理方面的研究却鲜有报道。

六偏磷酸钠是铝酸盐水泥浇注料常用的一种减水剂,与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 和硅微粉等之间的吸附能力极强,在水中易通过物理吸附的形式吸附于颗粒表面,增加颗粒之间的 ζ 电位,从而改善浇注料浇成后的致密性、力学性能和热力学性能。掺入的六

偏磷酸钠不能过多,过多六偏磷酸钠电离出来的 Na^+ 会破坏带电粒子之间的双电层,降低颗粒表面的 ζ 电位。作者通过掺入不同含量六偏磷酸钠,研究了六偏磷酸钠对 Al_2O_3 -SiC-C质铁沟浇注料性能的影响及作用机理,以期六偏磷酸钠减水剂的使用提供理论指导。

1 试样制备与试验方法

1.1 试样制备

试验用骨料为棕刚玉,粒径分别为5~8 mm, 3~5 mm, 1~3 mm, 0~1 mm;辅料包括97碳化硅(粒径分别为0~1 mm, ≤ 0.074 mm)、白刚玉粉(粒径 ≤ 0.074 mm)、氧化铝微粉(粒径分别为5, 2 μm)、71拉法基水泥(粒径 ≤ 0.045 mm)、硅微粉(粒径 ≤ 0.15 μm)、99金属硅(粒径 ≤ 30 μm)、炭黑(粒径 ≤ 30 μm)、氮化硼(粒径 ≤ 30 μm)、六偏磷酸钠(粒径 ≤ 10 μm)。所有原料均购自洛阳耐火材料研究院有限公司,其中六偏磷酸钠为化学分析纯。

按照表1进行配料,将配好的原料放入NRJ-411型胶砂搅拌机中搅拌均匀,在搅拌过程中逐渐加入适量水(应满足施工要求,一般实验室加水量在3%~5%,质量分数,下同),混湿均匀后,将物料放置在JZ-85型振动台上分别浇注成尺寸为40 mm×40 mm×160 mm的长方体以及 $\phi 10$ mm×50 mm和 $\phi 180$ mm×30 mm的圆柱体,24 h自然养护后脱模。脱模后试样放入PG-225型烘箱内于110℃保温24 h干燥,然后在SX-32-17型高温试验炉内进行烧成,烧成温度为1450℃,保温3 h后取出冷却。

表1 试样组成(质量分数)

Table 1 Composition of samples (mass)

%

编号	棕刚玉				97 碳化硅		白刚玉粉	氧化铝微粉		71 拉法基水泥	硅微粉	99 金属硅	炭黑	氮化硼	六偏磷酸钠
	5~8 mm	3~5 mm	1~3 mm	0~1 mm	0~1 mm	≤ 0.074 mm		5 μm	2 μm						
1#	20	20	20	5	8	8	8	3	2	1.5	2.5	1.6	0.2	0.2	0.05
2#	20	20	20	5	8	8	8	3	2	1.5	2.5	1.6	0.2	0.2	0.10
3#	20	20	20	5	8	8	8	3	2	1.5	2.5	1.6	0.2	0.2	0.15
4#	20	20	20	5	8	8	8	3	2	1.5	2.5	1.6	0.2	0.2	0.20

1.2 试验方法

参照GB/T 2997-2000,采用XQK-01型显气孔体密测定仪测定试样的体积密度和显气孔率;按照GB/T 16491-2008,采用CCS-600/20型耐压抗折强度试验机测定试样的耐压和抗折强度;利用PCY-III型高温立式膨胀仪测定试样的线膨胀系数;参照GB/T 10294-2008,根据傅里叶一维导热原理,采用PBD-15-7P型平板导热仪测定试样导热系

数。利用X'pert pro型X射线衍射仪(XRD)对试样进行物相分析。利用TESCAN MIRA3型场发射扫描电镜(SEM)对试样断面进行微观形貌观察。

2 试验结果与讨论

2.1 六偏磷酸钠掺入量对加水量的影响

由图1可以看出:随着六偏磷酸钠掺入量的增加,试样的加水量先减少后增加,当六偏磷酸钠掺入

量为0.10%时,加水量最少。碳化硅、氧化铝、硅微粉以及铝酸盐水泥等粉体颗粒在加水搅拌时容易产生团聚,将游离水包裹在颗粒之间。当掺入六偏磷酸钠后,六偏磷酸钠在水中电离出来的阴离子基团与浇注料浆料中水泥和氧化铝颗粒释放出来的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 等离子具有极强的螯合力,会形成带负电荷的螯合物^[10-11];带负电荷的螯合物以及阴离子基团通过物理吸附的方式吸附于粉体颗粒表面,使得颗粒之间的静电排斥力增强,包裹于粉体颗粒之间的游离水得到释放,从而改善了浇注料浆料的流动性,减少加水量。当六偏磷酸钠的掺入量为0.10%时,颗粒间的静电排斥力达到最大,游离水得到充分释放,加水量最少。当六偏磷酸钠过量时,其电离出的过量 Na^+ 对双电层的压缩作用增强,使得颗粒表面的双电层变薄, ζ 电位下降,颗粒之间的静电排斥力减小,颗粒发生团聚包裹游离水,加水量增加^[6]。

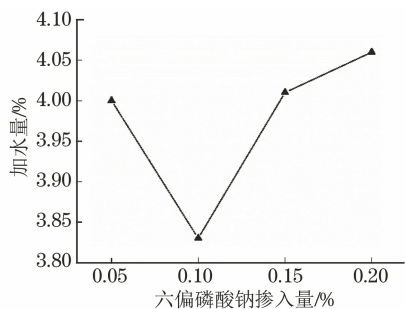


图1 试样加水量随六偏磷酸钠掺入量的变化曲线

Fig. 1 Curve of water addition vs sodium hexametaphosphate addition amount of samples

2.2 六偏磷酸钠掺入量对致密性的影响

由图2可知,随着六偏磷酸钠掺入量的增加,110℃干燥后试样的体积密度先增加后减小,显气孔率则先减小后增加,当六偏磷酸钠掺入量为0.10%时,体积密度最大,显气孔率最小。由上述分析可知,随着六偏磷酸钠掺入量的增加,粉体颗粒之

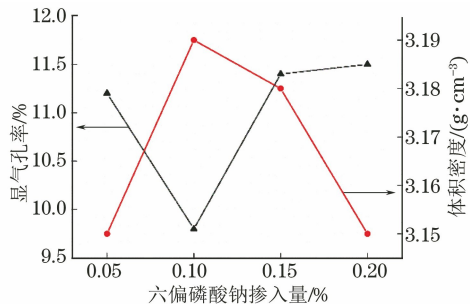


图2 110℃干燥后试样的体积密度和显气孔率随六偏磷酸钠掺入量的变化曲线

Fig. 2 Curves of bulk density and apparent porosity vs sodium hexametaphosphate addition amount of samples after drying at 110℃

间的静电排斥力增大,流动性提高,因此物料浇注时更加密实,烘干后体积密度增加,显气孔率降低;但六偏磷酸钠过量又会导致颗粒之间静电排斥力减小,流动性降低,物料浇注时更加疏松,烘干后体积密度减小,显气孔率增加。

对比图2和图3可知:1450℃烧成后试样体积密度和显气孔率的变化趋势与110℃干燥后的几乎类似,但是达到最大体积密度和最小显气孔率时的六偏磷酸钠掺入量增至0.15%;并且1450℃烧成后试样的体积密度更小,显气孔率更大。

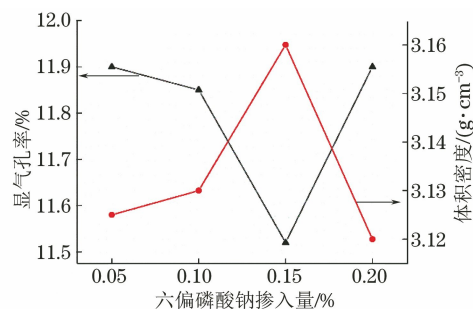


图3 1450℃烧成后试样的体积密度和显气孔率随六偏磷酸钠掺入量的变化曲线

Fig. 3 Curves of bulk density and apparent porosity vs sodium hexametaphosphate addition amount of samples after firing at 1450℃

由图4可以看出,在1450℃烧成后,六偏磷酸钠掺入量为0.10%试样的断面存在大量气孔,并且气孔分布均匀,结构相对疏松,骨料与基质结合较好。

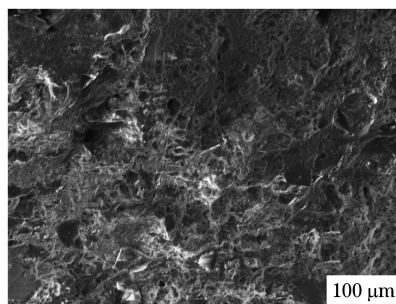


图4 六偏磷酸钠掺入量为0.10%时试样在1450℃烧成后的SEM形貌

Fig. 4 SEM micrograph of sample containing 0.10wt% sodium hexametaphosphate after firing at 1450℃

在1450℃下烧成时,试样中大量结晶水逸出,在原来水分子位置留下空隙,气孔率增加;而且,在1450℃下会产生液相基质,这些液相基质填充于微小气孔之间,使得骨料与基质之间的结合变好,因此体积密度增大。结合较好的骨料和基质有助于改善材料的抗侵蚀能力和强度^[12-15]。

2.3 六偏磷酸钠掺入量对力学性能的影响

由图5可知:试样的耐压强度和抗折强度均随六

偏磷酸钠掺入量的增加呈现先增大后减小的变化规律,与其体积密度的变化规律相似。这是因为:随着六偏磷酸钠掺入量的增加,颗粒间包裹的游离水释放,浇注料浆料的流动性变好,浇注得更加密实,强度

增加;但过量六偏磷酸钠又会降低颗粒之间的静电斥力,导致游离水被颗粒包裹,浆料流动性变差,试样变得疏松,强度降低。与 110°C 干燥后的相比, 1450°C 烧成后试样的耐压强度和抗折强度更好。

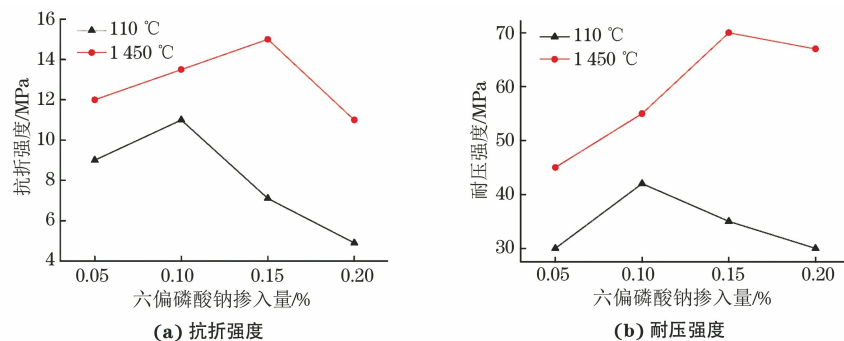


图5 试样经 110°C 干燥和 1450°C 烧成后抗折强度和耐压强度随六偏磷酸钠掺入量的变化曲线

Fig.5 Curves of flexural strength (a) and compressive strength (b) vs sodium hexametaphosphate addition amount of samples after drying at 110°C and firing at 1450°C

由图6可知,在 1450°C 烧成后,六偏磷酸钠掺入量为0.10%试样中刚玉相特征峰强度增加,并出现了莫来石相衍射峰。莫来石相的生成增强了骨料之间的结合作用,有利于提升试样的强度;同时,在 1450°C 下产生的液相基质填充颗粒之间的空隙,增强了颗粒之间的结合,从而提升了试样的强度^[12-15]。因此, 1450°C 烧成后试样的强度高于 110°C 干燥后试样的。综上所述,掺入适量的六偏磷酸钠以及 1450°C 烧成均可提高 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 质铁沟浇注料的耐压强度和抗折强度。

2.4 六偏磷酸钠掺入量对热力学性能的影响

由图7(a)可知:在 1450°C 烧成后,六偏磷酸钠掺入量为0.10%,0.15%试样的线膨胀系数随温度升高呈现先迅速降低后缓慢增加的变化趋势,且均在 370°C 时达到最小值,当温度升至 1250°C 后线膨胀系数基本保持稳定;六偏磷酸钠掺入量较低时,试样的线膨胀系数较大,这应与其内部的致密程度

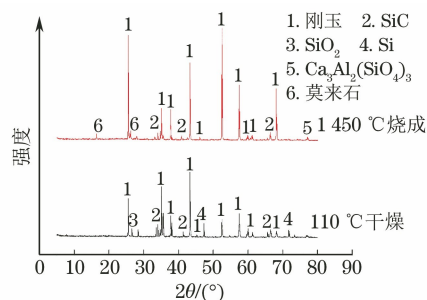


图6 六偏磷酸钠掺入量为0.10%时试样经 110°C 干燥和 1450°C 烧成后的XRD谱

Fig.6 XRD patterns of sample containing 0.10wt% sodium hexametaphosphate after drying at 110°C and firing at 1450°C

有关。试样的线膨胀系数不宜过大,过大时试样受到热冲击产生的热应力也较大,这会缩短其使用寿命^[16-17]。由图7(b)可知:不同六偏磷酸钠掺入量下试样的导热系数随温度升高均先迅速降低,这应与试样中显气孔率增加以及水分的排出有关;当温度升至 350°C 及以上时试样的导热系数略有下降但下

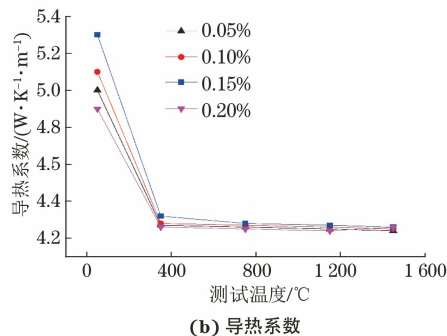
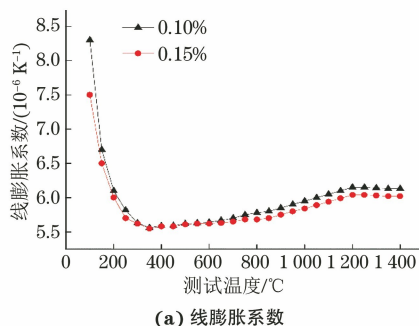


图7 1450°C 烧成后不同六偏磷酸钠掺入量下试样的线膨胀系数和导热系数随测试温度的变化曲线

Fig.7 Curves of linear expansion coefficient (a) and thermal conductivity (b) vs testing temperature of samples containing sodium hexametaphosphate with different addition amount after firing at 1450°C

降幅度很小。原因在于试样中的结晶水逸出导致孔隙增加,平均导热系数降低。当温度低于 $1\ 150\ ^\circ\text{C}$ 时,随着六偏磷酸钠掺入量的增加,试样的导热系数先增后降,与体积密度的变化规律类似,这应与试样内显气孔率的变化有关^[15,18];温度高于 $1\ 150\ ^\circ\text{C}$ 以后,随着六偏磷酸钠掺入量增加,导热系数的变化没有规律,这可能与液相基质的形成以及水化产物的重度烧结有关^[15,17]。

3 结 论

(1) 在 $110\ ^\circ\text{C}$ 干燥和 $1\ 450\ ^\circ\text{C}$ 烧成后, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 质铁沟浇注料的体积密度随着六偏磷酸钠掺入量的增加先增加后减小,显气孔率则先减小后增加。其中: $110\ ^\circ\text{C}$ 干燥后,六偏磷酸钠掺入量为 0.10% 试样的体积密度最大,显气孔率最小; $1\ 450\ ^\circ\text{C}$ 烧成后,六偏磷酸钠掺入量为 0.15% 时的体积密度最大,显气孔率最小。

(2) 在 $110\ ^\circ\text{C}$ 干燥和 $1\ 450\ ^\circ\text{C}$ 烧成后, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 质铁沟浇注料的耐压强度和抗折强度随着六偏磷酸钠掺入量的增加先增加后减小,与其体积密度的变化规律类似。

(3) $1\ 450\ ^\circ\text{C}$ 烧成后,六偏磷酸钠掺入量为 0.10% , 0.15% 试样的线膨胀系数随测试温度的升高先迅速降低后缓慢增加,较低掺入量下试样的线膨胀系数较大;当测试温度低于 $1\ 150\ ^\circ\text{C}$ 时,随着六偏磷酸钠掺入量的增加,试样的导热系数先增后降。

(4) 综合考虑致密性、力学性能和热力学性能要求,六偏磷酸钠的最佳掺入量为 $0.10\%\sim 0.15\%$,在该掺入量下, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 质铁沟浇注料的致密性好,强度高,导热性能优良。

参考文献:

- [1] 李晓明. 微粉与新型耐火材料[M]. 北京:冶金工业出版社, 2004:21-48.
- [2] FAN X Y, JIAO K X, ZHANG J L, et al. Study on physicochemical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ castable for blast furnace[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(11): 13903-13911.
- [3] XU H, WANG X T, WANG Z F, et al. Rapid synthesis of $\text{ZrB}_2\text{B}_4\text{C}$ composite powders via induction heating and its effect on the properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ castables[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 766:759-768.
- [4] LIAN J W, ZHU B Q, LI X C, et al. Growth mechanism of in situ diamond-shaped mullite platelets and their effect on the properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ refractories[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(15): 12427-12434.
- [5] LUZ A P, HUGER M, PANDOLFELLI V C. Hot elastic modulus of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-SiO}_2\text{-C}$ castables[J]. *Ceramics International*, 2011, 37(7): 2335-2345.
- [6] 李柱凯. 不同种类减水剂对低水泥浇注料性能的影响研究[D]. 西安:西安建筑科技大学, 2016.
- [7] 高广震, 柯昌明, 田守信, 等. 分散剂和促凝剂对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 浇注料流动性能的影响[J]. *耐火材料*, 2005, 39(1): 47-49.
- [8] 逯久昌, 梁永和, 尹玉成, 等. 粒度组成和减水剂对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 质浇注料流动性的影响[J]. *耐火材料*, 2012, 46(5): 350-352.
- [9] OTROJ S, BAHREVAR M A, MOSTARZADEH F, et al. The effect of deflocculants on the self-flow characteristics of ultra low-cement castables in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ system[J]. *Ceramics International*, 2005, 31(5): 647-653.
- [10] LU Y P, ZHANG M Q, FENG Q M, et al. Effect of sodium hexametaphosphate on separation of serpentine from pyrite[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(1): 208-213.
- [11] HU Y H, CHI R, XU Z H. Solution chemistry study of salt-type mineral flotation systems: Role of inorganic dispersants[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, 42(8): 1641-1647.
- [12] HU S H, CHEN L G, DING D F, et al. Difference in pore evolution of calcium aluminate cement-bonded alumina bubble-based castables with micro-sized MgCO_3 and $\text{Al}(\text{OH})_3$ [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(18): 22897-22903.
- [13] SARPOOLAKY H, ZHANG S W, ARGENT B B, et al. Influence of grain phase on slag corrosion of low-cement castable refractories[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, 84(2): 426-434.
- [14] EDMONDS R N, MAJUMDAR A J. The hydration of an aluminous cement with added polyvinyl alcohol-acetate[J]. *Journal of Materials Science*, 1989, 24(11): 3813-3818.
- [15] SILVA A P, SEGADÃES A M, LOPES R A. Castable systems designed with powders reclaimed from dismantled steel induction furnace refractory linings[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(6): 5020-5031.
- [16] 程本军, 张萍, 李鹏飞, 等. 硅微粉对铝镁浇注料的性能影响[J]. *硅酸盐通报*, 2015, 34(7): 2062-2067.
- [17] 程本军, 张萍, 李鹏飞, 等. 氧化镁对铝镁浇注料的性能影响[J]. *硅酸盐通报*, 2015, 34(1): 240-244.
- [18] 何可, 荣巍, 程本军. 金属硅对高炉铁沟浇注料性能的影响[J]. *金属材料与冶金工程*, 2017, 45(1): 44-49.