

硅溶胶浸渍硅莫砖再生骨料对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 浇注料性能的影响

桑 超, 肖国庆, 丁冬海, 雷长坤, 臧云飞, 冯 超

(西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 西安 710055)

摘 要: 用硅溶胶对硅莫砖再生骨料进行浸渍处理, 研究了硅溶胶含量(质量分数)对骨料性能的影响。用扫描电子显微镜和能谱仪对浸渍后硅莫砖骨料的显微结构进行表征。通过水润湿角测试判断硅莫砖骨料的水润湿性。结果表明: 骨料经浸渍处理后, 吸水率从 6.9%降低到 2.6%。骨料的水润湿性有了较大的改善, 水润湿角从 55° 降低到 7° 。将浸渍后的硅莫砖替代棕刚玉, 作为再生骨料应用于 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 浇注料中, 当硅溶胶含量为 15%浸渍的硅莫砖骨料替代棕刚玉时, 1450°C 热处理后浇注料的显气孔率最低(17.1%), 常温耐压强度最高(73.7 MPa), 比以棕刚玉为骨料的浇注料的强度提高了 45.7%, 浇注料热震后残余抗折强度和残余抗折强度保持率分别提高了 69.4%和 24.1%, 综合性能最佳。

关键词: 硅莫砖; 再生骨料; 氧化铝-碳化硅-碳铁沟浇注料; 硅溶胶; 抗热震性

中图分类号: TQ175.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)03-0828-11

网络出版时间: 2022-01-24



Effect of Silica Sol Impregnated Recycled Aggregates of Spent Mullite-SiC Bricks on Performance of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ Castables

SANG Chao, XIAO Guoqing, DING Donghai, LEI Changkun, ZANG Yunfei, FENG Chao

(College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: For the improvement of the fluidity of castables with recycled aggregates of mullite-SiC bricks due to their high porosity, high water absorption and massive cracks, silica sol was used to impregnate mullite-SiC brick aggregates. The effect of silica sol concentration on the aggregate properties of mullite-SiC bricks was investigated. The microstructures and the element distributions of modified mullite-SiC bricks aggregate were analyzed by scanning electron microscopy coupled with energy dispersive spectroscopy. The water wettability of mullite-SiC brick aggregates was characterized via water contact angle measurement. The results show that after the impregnation of mullite-SiC brick aggregates, the water absorption of mullite-SiC brick aggregate reduces from 6.9% to 2.6%, and the water contact angle decreases from 55° to 7° , thus improving the water wettability of the aggregate. The impregnated mullite-SiC bricks were used as recycled aggregates instead of brown corundum in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ castables. In addition, the effect of aggregates on the properties of castables was also investigated. The results indicate that $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ refractory castables with silica sol concentration of 15% modified mullite-SiC bricks aggregates after heat-treated at 1450°C have the minimum apparent porosity of 17.1% and the maximum cold compressive strength of 73.7 MPa, which is 45.7% greater than the strength of castables with brown corundum as aggregates. Meanwhile, the residual strength and the residual strength ratio of castables after thermal shock are increased by 69.4% and 24.1%, respectively.

Keywords: spent mullite-silicon carbide brick; recycled aggregates; alumina-silicon carbide-carbon iron trough castables; silica sol; thermal shock resistance

含碳浇注料不仅具有工业化简便、施工快速的特点, 也具有定型含碳耐火材料优异的抗热震性和

抗渣性的特点, 在钢包、铁沟等冶金构件中得到了广泛的应用^[1-3]。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 浇注料是现今使用较

收稿日期: 2021-07-28。 修订日期: 2021-08-20。

基金项目: 国家自然科学基金(51572212); 陕西省教育厅重点科学研究计划协同创新中心项目(201Y039)。

第一作者: 桑 超(1996—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 肖国庆(1967—), 男, 教授。

Received date: 2021-07-28. Revised date: 2021-08-20.

First author: SANG Chao (1996—), male, Master candidate.

E-mail: sangchao@xauat.edu.cn

Correspondent author: XIAO Guoqing (1967—), Male, Professor.

E-mail: xiaoguoqing@xauat.edu.cn

多的含碳浇注料之一, 具有高温强度高, 抗冲刷与侵蚀性、抗氧化性和抗热震性优异的特点, 主要被应用于高炉出铁沟^[4-5]。但是由于高炉的日渐大型化, 出铁量增加, 出铁时间延长, 铁水流速增加, 导致沟衬用耐火材料的使用条件也变得更加苛刻^[6]。

在确保高炉出铁沟安全高效长寿命运行的前提下, 降低铁沟浇注料的原料成本已成为目前研究的重点^[7-8]。传统铁沟浇注料的骨料主要是棕刚玉, 其主要原料易受到原材料铝矾土的开采和供应影响; 另一方面棕刚玉在生产过程中产生的大量粉尘既污染环境又威胁人体健康, 生产的成本较为高昂。寻找成本相对低廉的骨料替代棕刚玉, 应用于铁沟浇注料已成为许多耐火材料厂家的选择。

将废弃耐火材料破碎为 2 次颗粒作为再生制品时, 骨料与基质没有完全分离或者发生蚀变导致骨料与原来纯颗粒在孔隙率、吸水率和强度等方面存在较大的差异, 部分的骨料就会变成“假颗粒”^[9-10], 这限制了再生骨料在实际中的利用。因此, 寻找处理中低质量的再生骨料的方法是十分必要的。目前, 学者们总结出以下几种提高再生骨料的力学性能的方法: 1) 减少再生骨料的孔隙率; 2) 减少再生骨料表面旧砂浆层; 3) 不使用再生骨料改性(即不同的配合比设计和添加纤维增强材料)提高性能^[11-12]。在混凝土领域, 关于再生骨料的研究工作已取得了较大的进展。Kou 等^[13]用聚乙烯醇(PVA)浸渍再生混凝土集料(RCA)改善其性能进行了试验研究。结果表明, 与未处理的 RCA 相比, 处理后的骨料吸水率较低。PVA 浸渍后的 RAC 应用到混凝土中, 不仅提高了混凝土的力学性能, 而且降低了混凝土的收缩率, 提高了混凝土的抗氯离子渗透性能。Masato 等^[14]进行了使用 2 种类型的表面改良剂(油型和硅烷型)来改善再生骨料性能的实验。结果表明: 硅烷型改性剂处理后的再生集料回收率有较大提高, 但强度有所下降; 另一方面, 油型改性剂处理后的再生骨料的回收率略高于未处理骨料。近年来, 人们已经研究了将纳米材料溶液或者聚合物溶液处理再生骨料, 如纳米 SiO_2 和纳米 CaCO_3 等, 可以填充再生骨料的孔隙^[15]。

硅溶胶是一种纳米级的 SiO_2 分散在水或有机溶剂中形成的胶体分散液, 具有较强的吸附性和黏结性, 可以有效的吸附和黏结在骨料表面^[16-18]。

本工作使用不同含量(质量分数)的硅溶胶对硅莫砖再生骨料进行浸渍处理, 对比了骨料在浸渍处

理前、后的体积密度、显气孔率、吸水率和水润湿角的变化, 研究了硅溶胶含量对硅莫砖再生骨料性能的影响。将浸渍处理后的硅莫砖再生骨料应用于 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 浇注料, 研究了硅莫砖再生骨料替代棕刚玉对浇注料的结构性能、物理性能和抗热震性能的影响。期望硅莫砖再生骨料可以替代棕刚玉在铁沟浇注料中的作用, 既可以降低铁沟浇注料的原料和制备成本, 也可以提高用后耐火材料的价值, 减少资源的浪费。

1 实验

1.1 用后硅莫砖骨料的表面改性

以不同质量分数为 0%、5%、10%、15%、20% 的硅溶胶作为浸渍液, 将硅莫砖(粒径为 1~3 mm、3~5 mm)置于浸渍液中充分浸渍 2 h, 经 80 °C 保温 2 h、150 °C 保温 5 h 后, 得到表面改性处理的硅莫砖骨料(简称改性硅莫砖骨料)。根据不同浓度的浸渍液将改性硅莫砖骨料分别命名为样品 G0、样品 G5、样品 G10、样品 G15、样品 G20(样品 G0 为未改性硅莫砖骨料; 样品 G5 是含量为 5% 的硅溶胶浸渍的硅莫砖骨料)。

1.2 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 浇注料的制备

制备浇注料的主要原料为硅莫砖骨料和棕刚玉(0~1 mm、1~3 mm、3~5 mm)、硅溶胶, 其他原料包括白刚玉(不高于 0.045 mm)、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微粉(不高于 0.045 mm)、硅微粉(不高于 0.045 mm)、碳化硅(不高于 0.045 mm)、球状沥青、金属硅粉(不高于 0.045 mm)、Secar 71 水泥, 表 3 为 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 浇注料的配方。

图 1 为硅莫砖骨料的 X 射线衍射(XRD)谱, 表 1 为硅莫砖骨料的化学组成, 表 2 为硅莫砖骨料和棕刚玉的体积密度、显气孔率、吸水率。

硅莫砖骨料与棕刚玉在性能上具有明显的差异, 在浇注料的制备过程中, 按最紧密堆积原理硅莫砖骨料对棕刚玉进行等体积替代, 按照表 3 制备浇注料。先将配料在搅拌机中干混 30 s, 然后再湿混 180 s, 采用跳桌法测量浇注料的流动值, 使浇注料的流动值达到 120~135 mm, 并满足和易性要求, 其中需水量如表 3 所示。将浇注料振动浇注入 40 mm×40 mm×160 mm 的模具中, 振动 240 s; 将试模在室温下养护 24 h 后脱模, 室温下放置 24 h, 再将试样在 110 °C 恒温烘箱中干燥 24 h, 最后分别在温度为 1 100 °C 和 1 450 °C 空气气氛下热处理 3 h。

1.3 样品表征

利用 D/MAX-2200 型 X 射线衍射仪分析硅莫砖骨料的物相组成, 测试条件: Cu 靶, 管电压 50 kV, 管电流 100 mA。利用 SU6600 型场发射扫描电子显微镜(SEM)对硅莫砖骨料进行显微结构表征。

将改性之后的硅莫砖骨料与蒸馏水按质量分数比为 1:1 混合, 机械搅拌 180 s 后烘干, 以硅莫砖骨料搅拌前后的质量变化来判断硅溶胶与硅莫砖骨料的结合性, 并对搅拌后骨料表面的显微形貌进行了 SEM 观察。

表 1 硅莫砖骨料的主要化学组成

Table 1 Main chemical compositions of Mullite-SiC brick aggregate

Composition	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
w/%	0.225	0.696	57.230	27.060	1.850	0.565	2.209

w—Mass fraction.

采用 JC2000DM 接触角测量仪测量硅莫砖骨料

表 2 骨料的体积密度、显气孔率、吸水率

Table 2 Bulk density, apparent porosity, water absorption of aggregate

Performance	Bulk density/(g·cm ⁻³)	Apparent porosity/%	Water absorption/%
Brown corundum	3.85	1.9	0.5
Mullite-SiC brick aggregate	2.64	18.5	6.9

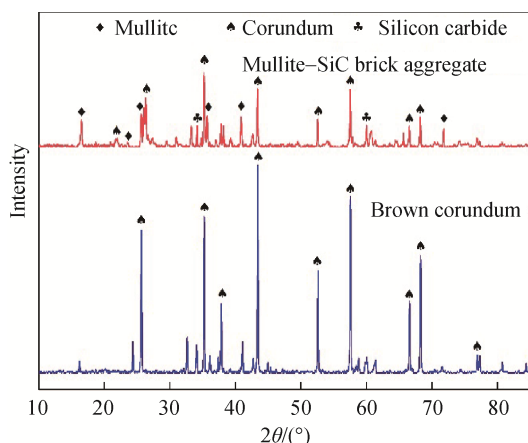


图 1 棕刚玉和硅莫砖骨料的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of brown corundum and Mullite-SiC brick aggregate

2 结果与讨论

2.1 浸渍液含量对骨料性能的影响

为了更好的说明硅莫砖骨料经表面改性处理前、后的性能变化, 对比了硅莫砖骨料表面改性前后的质量变化, 测试了骨料在表面改性后的性能, 结果见表 4。

由表 4 可以看出, 随着硅溶胶含量增加, 硅莫

与水的润湿角。采用跳桌法测浇注料流动值, 用游标卡尺测量 4 个方向浇注料扩展后的直径, 取其平均值作为浇注料的流动值。按照 GB/T 5988—2007《耐火材料加热永久线变化实验方法》测量浇注料的烧后线变化率。按照 GB/T 2997—2015《致密定形耐火制品体积密度、显气孔率和真气孔率试验方法》对浇注料的体积密度和显气孔率进行测定, 测定介质为水。按照 GB/T 3001—2017《耐火材料常温抗折强度实验方法》测量浇注料的常温抗折强度。按照 GB/T 5072—2008《耐火材料常温耐压强度试验方法》测定浇注料的常温耐压强度。按照 GB/T 3002—2017《耐火材料高温抗折强度实验方法》测量浇注料的高温抗折强度。按照 GB/T 30873—2014《耐火材料抗热震性试验方法》测量浇注料的抗热震强度, 通过残余抗折强度保持率评价浇注料的抗热震性, 并对抗热震试样的显微结构进行分析表征。

砖骨料的质量逐渐增加, 体积密度逐渐增大, 显气孔率和吸水率逐渐减小。这是因为硅莫砖硅溶胶经烘干后, 在骨料的表面形成了 SiO₂ 膜, 成膜后形成的网状结构具有不可逆性, 这与硅溶胶的硬化机理有关^[19]。硅溶胶的硬化机理是在水中呈悬浮状态的硅酸超微粒子随着水分的蒸发而逐渐发生碰撞, 通过强大的表面能量在粒子间形成硅氧键而硬化。

硅溶胶颗粒的内部结构为硅氧烷网络结构, 其表面层覆盖有硅羟基和羟基^[20]。硅溶胶中的胶体二氧化硅硅羟基活性大, 黏结力强, 附着力好, 能够黏结在硅莫砖骨料的表面并且通过裂缝渗透到骨料的内部, 填充进骨料的裂缝中, 堵塞了骨料原有的部分气孔, 使得硅莫砖骨料变得更加致密。

图 2 为样品 G0 骨料表面和截面的 SEM 照片。由图 2 可以看出, 骨料表面[图 2a 和图 2a 中区域 A 的局部放大图(图 2b)]分布大量的气孔和裂缝, 从骨料截面(图 2c)可以看出, 骨料的内部也存在较多的气孔; 骨料的表面存在直径小于 10 μm 的颗粒(图 2b 中区域 B), 结合 X 射线能谱分析(EDS)分析(图 2d)和图 1 证明区域 B 主要成分为莫来石。

图 3 为样品 G20 骨料表面和截面的 SEM 照片。由图 3 可以看出, 骨料的表面[图 3a 和图 3a 中区域

C 的局部放大图(图 3b))比较平整,但是存在裂纹。由骨料的截面(图 3c)看出,在骨料的表面有连续的包覆层,结合 EDS 分析(图 3d)和图 1 证明区域 C 主要成分为 SiO_2 。样品 G20 骨料表面产生裂纹是骨料在干燥时中因水分蒸发导致硅溶胶层收缩产生的^[19,21]。

表 3 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 浇注料配方
Table 3 Formulation of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ refractory castables w/%

Sample No.	Brown corundum	Mullite-SiC Brick	Modified Mullite-SiC Brick	Silicon carbide	White corundum	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ powder	Silica fume	Silicon powder	Spherical pitch	Secar 71	Defloc- culant	Water
SZ	60			15	11	6	2	2	2	2	0.2	5.3
SG0	42	14		15	15	6	2	2	2	2	0.2	5.7
SG5	42	2	12	15	15	6	2	2	2	2	0.2	5.6
SG10	42	2	12	15	15	6	2	2	2	2	0.2	5.5
SG15	42	2	12	15	15	6	2	2	2	2	0.2	5.4
SG20	42	2	12	15	15	6	2	2	2	2	0.2	5.3

SZ—Sample of the mullite-Without silicon carbide bricks; SG—Without silica sol; SG5—Sample of 5% silica sol; SG10—Sample of 10% silica sol ; SG15—Sample of silica sol 15%; SG20—Sample of 20% silica sol.

表 4 改性骨料的体积密度、显气孔率、吸水率
Table 4 Bulk density, apparent porosity, water absorption of modified aggregate

Sample No.	Bulk density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Apparent porosity/%	Water absorption/%	Mass increase rate/%
G5	2.83	12.6	4.5	1.78
G10	2.84	11.1	3.9	2.26
G15	2.86	8.9	3.2	3.72
G20	2.89	7.5	2.6	4.70

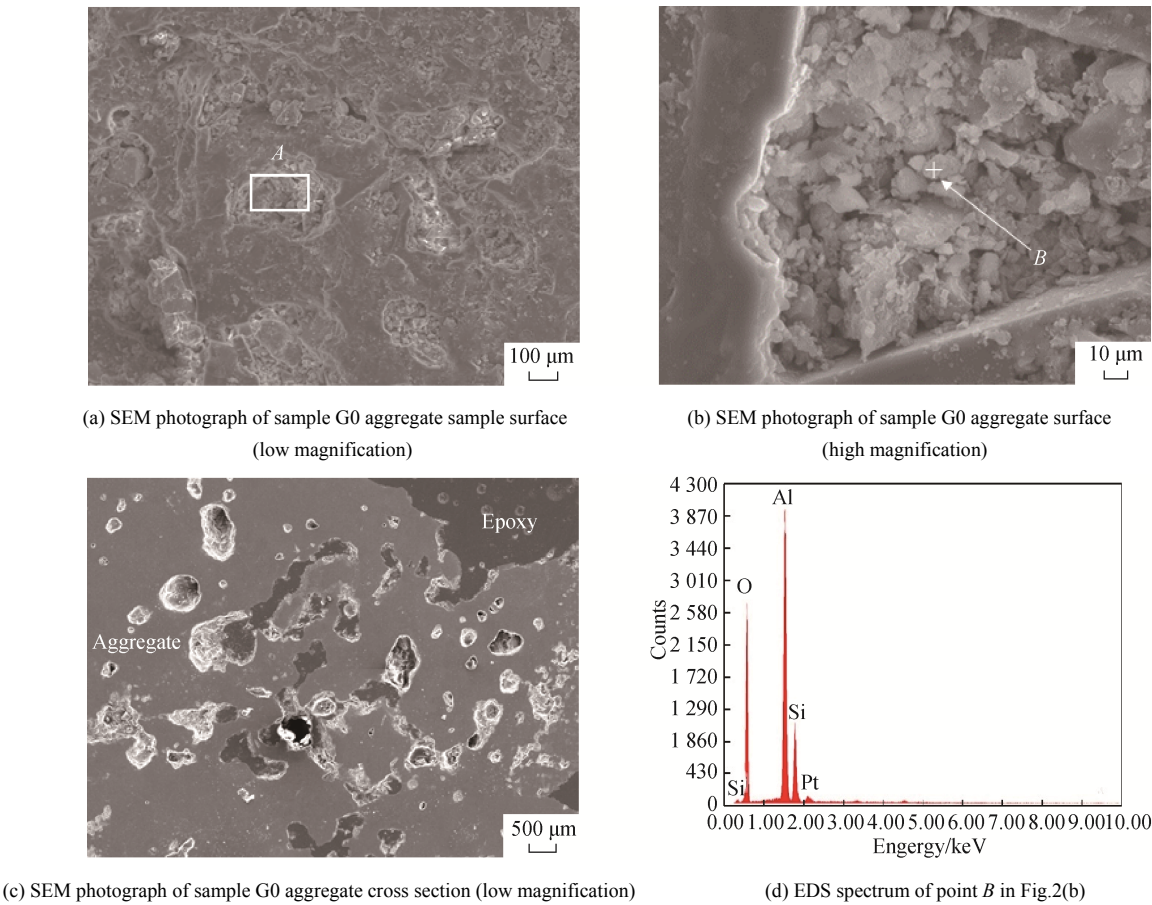
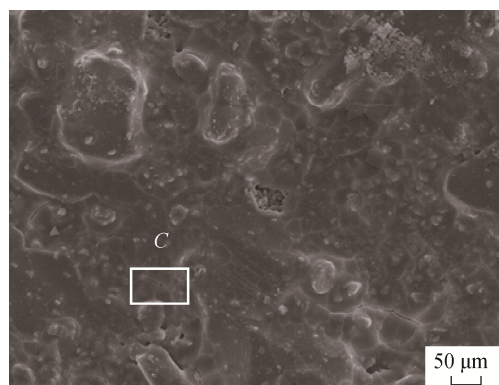


图 2 样品 G0 骨料的 SEM 照片和 EDS 谱
Fig. 2 SEM photographs and EDS spectrum of sample G0 aggregate

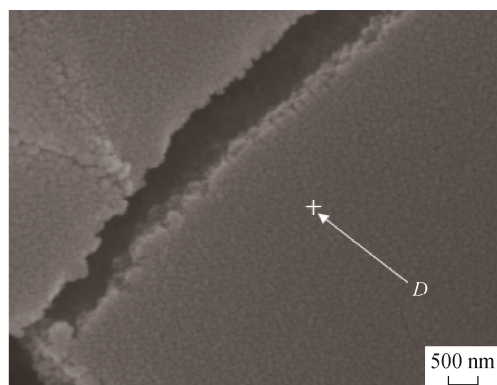
图 4 为样品 G20 骨料横截面的面扫描图。由图 4 可以看出,元素在样品 G20 骨料表面的分布情况,二氧化硅分布在样品 G20 骨料的表面。

将样品 G20 骨料试样与蒸馏水按质量比 1:1 混合,机械搅拌 180 s 后烘干,对比样品 G20 骨料在搅拌前后的质量变化,发现样品 G20 骨料的质量减少,质量损失率为 0.38%,而由表 2 可以看出,硅莫砖骨料经含量为 20% 的硅溶胶改性后质量增加率为 4.70%。对搅拌后样品 G20 骨料的表面形貌进行了 SEM 分析,结果见图 5。由图 5

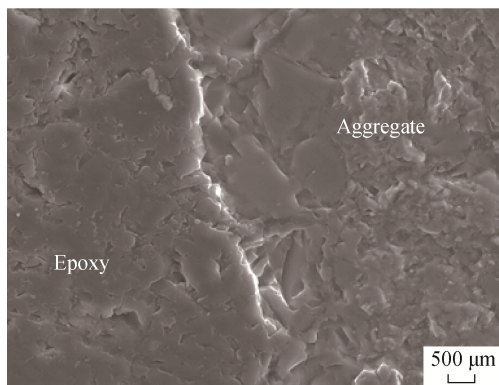
可以看出,样品 G20 骨料表面[图 5a 和图 5a 中区域 E 的局部放大图(图 5b)]变得相对粗糙,但是大部分区域还保留了样品 G20 骨料原来的形貌(图 5b),这说明骨料表面的硅溶胶包覆层仅仅出现了少量脱落,结合 EDS 分析(图 5c)和图 1 证明区域 E 的主要成分为 SiO_2 ,对比了样品 G20 骨料在搅拌前后的质量变化,这说明硅溶胶与骨料的结合较好,在制备浇注料的过程中不易脱落。综上所述,通过硅溶胶浸渍的方法对硅莫砖骨料进行表面改性是可行的。



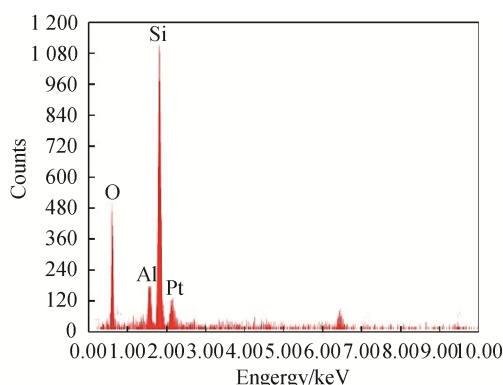
(a) SEM of sample G20 aggregate surface (low magnification)



(b) SEM of sample G20 aggregate surface (high magnification)



(c) SEM of sample G20 aggregate cross section (high magnification)



(d) EDS spectrum of point D in Fig.3(b)

图 3 样品 G20 骨料试样的 SEM 照片和 EDS 谱

Fig. 3 SEM photographs and EDS spectrum of sample G20 aggregate

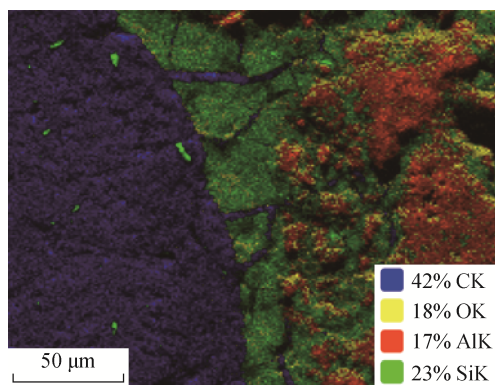


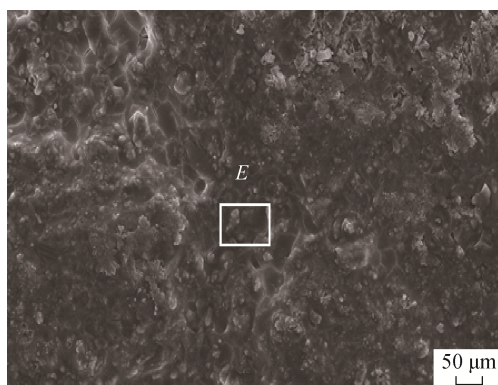
图 4 样品 G20 骨料试样截面的面扫描图

Fig. 4 Mapping of the cross section of sample G20 aggregate

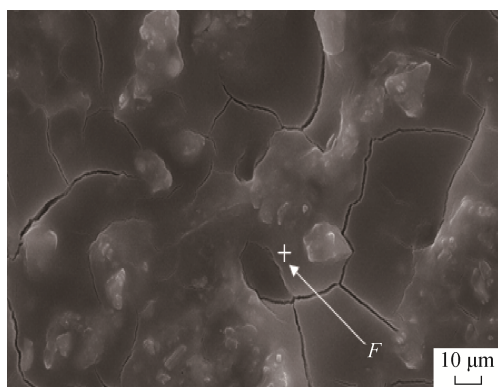
图 6 为骨料的水润湿角随硅溶胶含量的变化曲线。由图 6 可以看出,经过硅溶胶浸渍处理后的骨料与水的接触角均比未改性骨料与水的接触角小;随着硅溶胶含量的增加,骨料与水的接触角逐渐减小。测试结果发现:样品 G20 骨料的水润湿角为 7° ,比样品 G0 骨料的水润湿角小 48° ,说明改性硅莫砖骨料的水润湿性要优于未改性的硅莫砖骨料。

固体表面的水润湿性主要由界面层原子或者原子团决定,硅莫砖再生骨料经过硅溶胶浸渍后,当水分去除时,硅溶胶可以牢固的附着于骨料的表面。硅莫砖骨料表面黏附的硅溶胶中有硅羟基和吸附

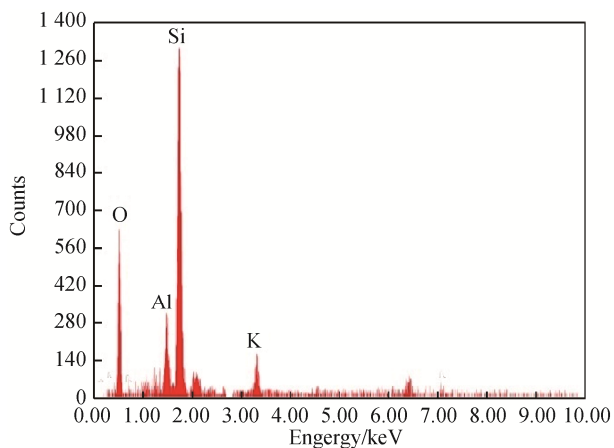
水,使得骨料具有良好的亲水性,因而固体与液体的接触角变小。骨料表面的硅溶胶能够使骨料的水润湿性得到极大的改善。



(a) SEM of the surface of sample G20 aggregate



(b) SEM of the surface of sample G20 aggregate



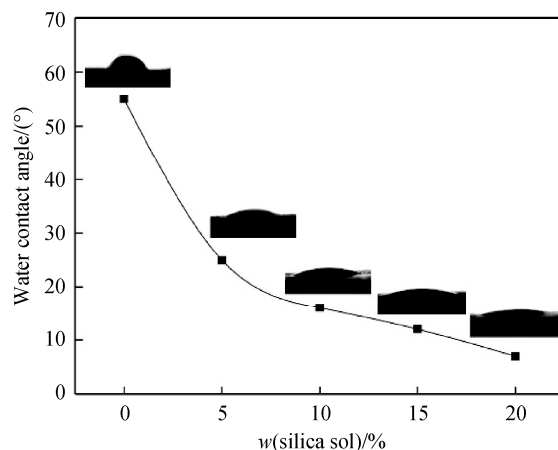
(c) EDS spectrum of point *F* in Fig. 5(b) after mixing (low magnification)
after mixing (high magnification)

图 5 机械搅拌后样品 G20 骨料的 SEM 照片和 EDS 谱
Fig. 5 SEM photographs and EDS spectrum of sample G20 aggregate after mixing

2.2 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 耐火浇注料的性能

2.2.1 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 耐火浇注料的流动性 浇注料的流动性主要与加水量和原料加水混合后所形成的悬浮液的流变性能有关。此外,其他因素也会

影响浇注料的流变性能。如颗粒形状、添加剂、黏结剂、粗骨料与基质的比例和骨料属性等^[22]。



w is mass fraction.

图 6 骨料的水润湿角随硅溶胶含量变化曲线

Fig. 6 Water contact angle of aggregates vary with the concentration of silica sol

图 7 为需水量相同的情况下,分别以改性前、后硅莫砖为骨料的浇注料的流动值。由图 7 可以看出,以改性硅莫砖为骨料的浇注料试样的流动值大于 SG0 浇注料试样的流动值,并且随着硅溶胶含量的增大,浇注料的流动值增加,这主要是不同骨料性能之间存在差异。硅莫砖骨料经表面改性后,致密性提高,吸水率降低,并且骨料的水润湿性较未改性相比得到了极大的改善,这导致浇注料的流动值逐渐增大,流动性能逐渐变好。

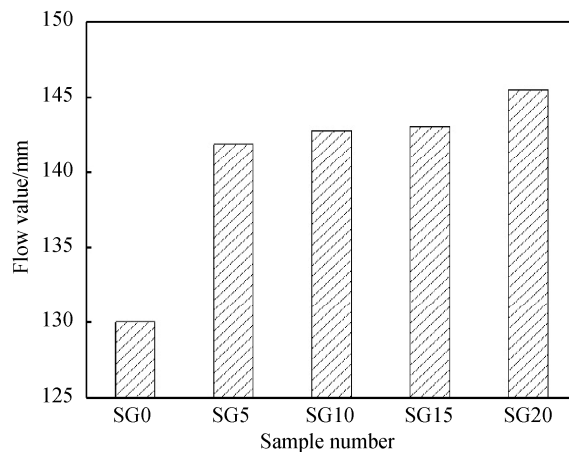


图 7 含硅莫砖骨料的浇注料的流动值

Fig. 7 Flow value of refractory castables containing Mullite-SiC brick aggregate

图 8 为 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 浇注料试样在需水量合适下的流动值。由图 8 可以看出,随着硅溶胶含量的增加,以改性硅莫砖为骨料的浇注料试样需水量逐渐减少。当 SG20 浇注料试样和 SZ 浇注料试样的需水量一致时,可以看出 SZ 浇注料试样的流动值

(128 mm)和 SG20 浇注料试样的流动值(130 mm)差别不大,说明以改性硅莫砖为骨料的浇注料具有良好的施工性能。

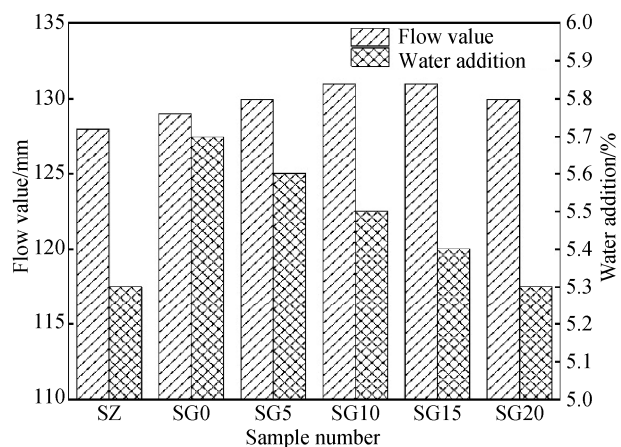


图 8 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 试样的流动值

Fig. 8 Flow value of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ samples

2.2.2 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 耐火浇注料的物理和力学性能
图 9 为 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 浇注料试样经过 1 100 °C 和 1 450 °C 烧结后的线变化率。由图 9 可以看出,随着硅溶胶含量增加,浇注料烧后热体积稳定性提高。经 1 100 °C 热处理之后,所有浇注料试样均出现了线收缩。SG 浇注料试样的烧后线变化率比 SZ 浇注料试样的烧后线变化率小,这主要与 Secar 71 水泥的水化产物分解和浇注料试样中骨料的体积密度有关。在热处理之前 SZ 浇注料试样比 SG 浇注料试样的体积密度大,在热处理的过程中,Secar 71 水泥的水化产物逐渐分解使得 SG 浇注料试样比 SZ 浇注料试样收缩严重^[8],并且 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微粉和硅微粉的比表面积较大,在烧结过程中导致浇注料试样收缩^[23]。经 1 450 °C 热处理之后,所有浇注料试样的烧后线

变化率均增加,SG15 浇注料试样的烧后线变化率最小为 0.30%,其原因是:一方面随着硅溶胶含量的增加,试样更容易烧结而导致烧结收缩;另一方面是因为基质中的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微粉活性比较高,与硅溶胶发生 2 次莫来石化反应,原位形成了莫来石,造成浇注料试样的烧后体积膨胀,烧后线变化率为正值。这 2 种因素共同作用使得 SG15 浇注料试样的线变化率最小^[4,24]。当硅溶胶含量为 20% 时,因为更多的莫来石的膨胀作用,会降低骨料和基质之间结合,使浇注料的烧后线变化率增加^[25]。

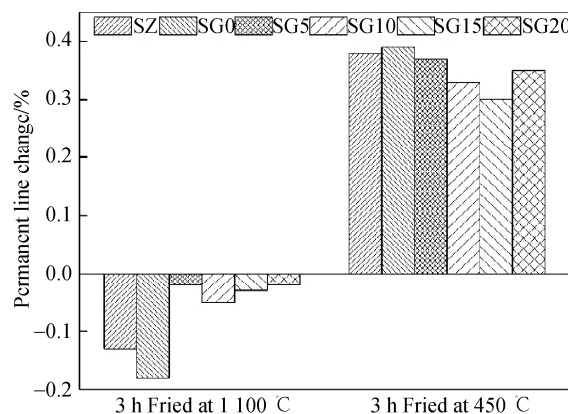
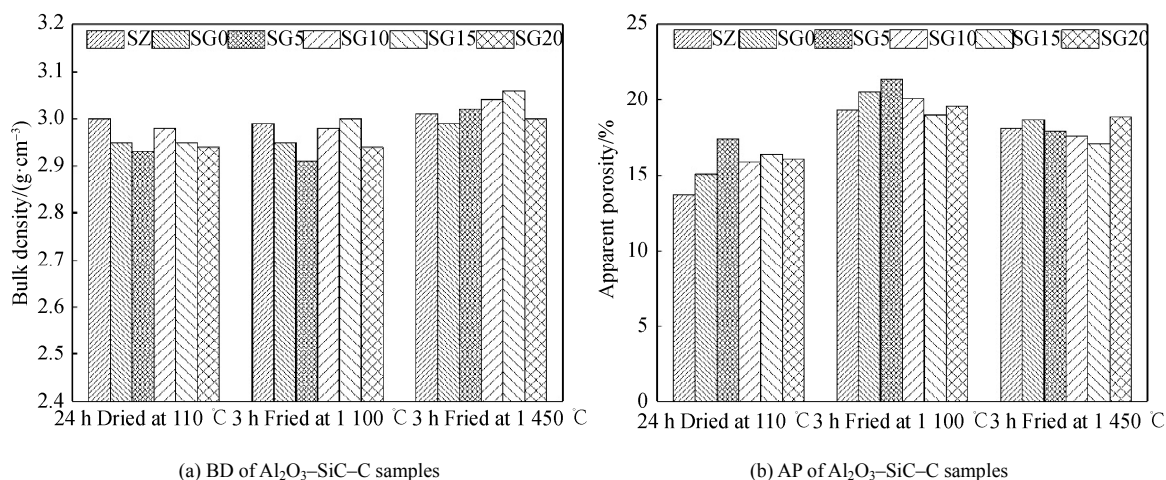


图 9 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 试样的加热永久线变化

Fig. 9 Permanent line change of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ samples

图 10 为 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 浇注料试样经 110 °C 烘干、1 100 °C 和 1 450 °C 烧结后的体积密度和显气孔率。由图 10 可以看出,浇注料经 110 °C 干燥后, SZ 浇注料的体积密度最大为 $3.01\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,显气孔率最小为 14.3%;以改性硅莫砖为骨料的浇注料试样的体积密度均比 SZ 浇注料试样的小,这是由于棕刚玉骨料与硅莫砖骨料相比,棕刚玉骨料与基质的结合程度比较紧密,且棕刚玉骨料较硅莫砖骨料相比



(a) BD of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ samples

(b) AP of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ samples

图 10 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 试样的体积密度和显气孔率

Fig. 10 Bulk density (BD) and apparent porosity (AP) of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ samples

较为致密。经 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结后, 浇注料的显气孔率上升, 体积密度下降, 主要原因是浇注料内部的球状沥青热解, 产生更多的气孔, 孔隙率增加。随着硅溶胶含量的增加, 浇注料试样的显气孔率呈现出先降低后升高的趋势, SG15 浇注料试样的体积密度最大为 $2.99\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 显气孔率最小为 19.1%。经过 $1\,450\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理之后, 经硅溶胶的改性, SiO_2 包覆层与基质中的 Al_2O_3 反应生成了莫来石, 致密的莫来石相堵塞了原有的气孔, 从而使浇注料的体积密度增加, 显气孔率降低。随着硅溶胶含量的增加, 浇注料的体积密度先增加后减少, SG15 浇注料试样的体积密度最大为 $3.07\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 显气孔率最小为 17.1%。

图 11 为 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 浇注料试样在经 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干、 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1\,450\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结后的常温抗折强度 (CMOR) 和常温耐压强度 (CCS)。由图 11 可以看出,

经 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥后, 不同骨料浇注料试样的 CMOR 和 CCS 之间差异较小。经 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理之后, 以硅莫砖为骨料的浇注料试样的 CMOR 均比 SZ 浇注料高, 随着硅溶胶含量的增加, 浇注料试样的 CMOR 先升高后降低, SG10 浇注料试样的 CMOR 最大为 11.4 MPa 。经 $1\,450\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后, 以硅莫砖为骨料的浇注料试样的 CMOR 和 CCS 均比 SZ 浇注料高, 随着硅溶胶含量的增加, 浇注料试样的 CMOR 和 CCS 均表现为先升高后降低, SG15 浇注料试样的 CCS 最大为 73.7 MPa 。这是因为随着烧结温度的增加, 提高了浇注料试样的烧结程度, 尤其是浇注料基质中的 Al_2O_3 与硅莫砖骨料表面附着的硅溶胶反应生成了莫来石, 使得浇注料试样的强度增大。并且浇注料试样的 CCS 与 BD 成正相关, 浇注料试样的 BD 越大, 则浇注料试样的 CCS 越大。根据图 10a SG15 试样的 BD 最大, 则 SG15 的 CCS 最大。

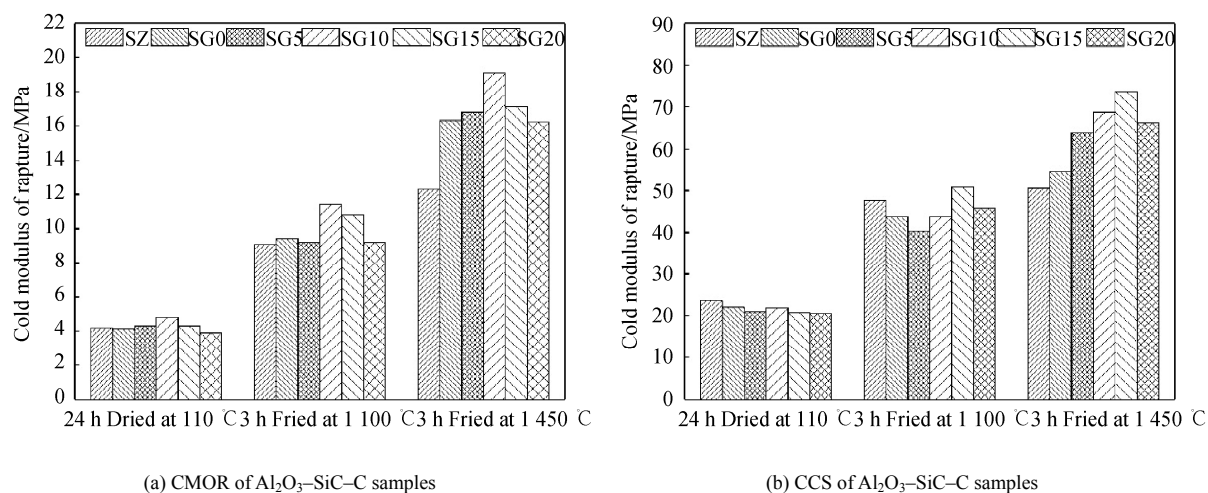


图 11 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 试样的常温抗折强度和常温耐压强度

Fig. 11 Cold modulus of rupture (CMOR) and cold compressive strength (CCS) of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ samples

图 12 为 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 浇注料试样在经 $1\,350\text{ }^\circ\text{C}$ 下热处理 30 min 的高温抗折强度 (HMOR)。由图 12 可以看出, 随着硅溶胶含量的增大, 浇注料试样的高温抗折强度变化幅度不太明显, 且 SZ 浇注料试样的高温抗折强度比以硅莫砖为骨料的浇注料试样的略高, 这主要与浇注料试样在高温下产生的液相量有关^[26]。所有的浇注料试样在高温下均产生了液相。由表 1 可以看出, 硅莫砖骨料中含有较多的杂质成分, 在高温烧结的过程中产生的液相量更多, 这会略微降低浇注料试样的高温强度, 因此 SZ 浇注料试样的 HMOR 略高。

2.2.3 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 耐火浇注料的抗热震性 图 13 为 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 浇注料在热震前、后的常温抗折强度及其热震后残余抗折强度保持率。由图 13 可以

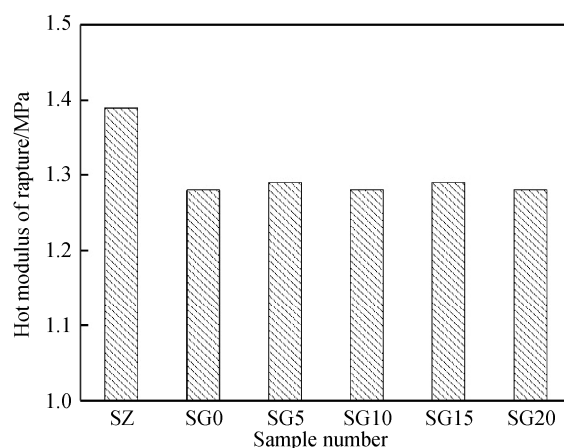


图 12 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 试样的高温抗折强度

Fig. 12 Hot modulus of rupture of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ samples

看出, 以改性硅莫砖为骨料的浇注料试样热震后残余抗折强度保持率均比 SG0 浇注料试样的高; 随着硅溶胶浓度的增加, 浇注料热震后常温抗折强度及残余抗折强度保持率呈现出先升高后降低的趋势, SZ 浇注料试样热震后残余抗折强度保持率为 29%, SG0 浇注料试样的残余抗折强度保持率最低为 26%。SG15 浇注料试样表现出最优异的抗热震性能, 残余抗折强度保持率为 36% 相比于 SZ 浇注料试样提高了 24.1%。以上结果表明: 硅溶胶改性硅莫砖骨料应用于 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 浇注料中, 可以提高浇注料的抗热震性能。

随着热震循环次数的增加, 耐火材料基质中易产生微裂纹, 这些微裂纹逐渐扩展为宏观裂纹, 使浇注料的性能恶化^[27], 使用 SEM 研究了 SZ、SG0、SG15 浇注料试样抗热震后的裂纹扩展, 如图 14a~图 14d 所示, 图 14 中红色虚线标记了裂纹的路径。图 14a 和图 14b 为 SZ 浇注料试样热震后的 SEM 照片, 分别从区域 G 和区域 H 的 EDS 谱。由图 14f、图 14g 可以看出, 该区域的主要成分为 Al_2O_3 , 证明其为棕刚玉骨料。由图 14a 和 14b 可以看出, 裂纹在扩展的过程中, 部分裂纹直接穿过棕刚玉骨

料在骨料内部扩展, 发生了穿晶断裂, 部分裂纹沿着棕刚玉骨料-基质界面进行扩展。这说明, 裂纹在 SZ 浇注料中的扩展是失稳的, 因此抗热震性能一般。图 14c 为 SG0 浇注料试样热震后的 SEM 照片, 由区域 I 的 EDS 分析图 14h 可以看出, 其主要成分

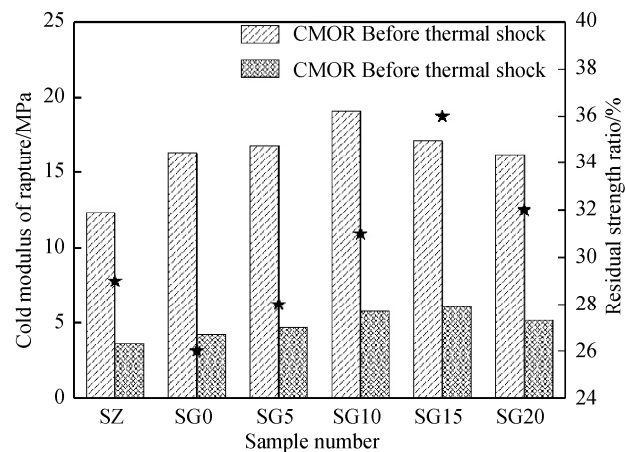
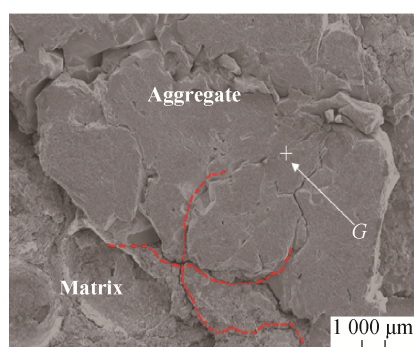
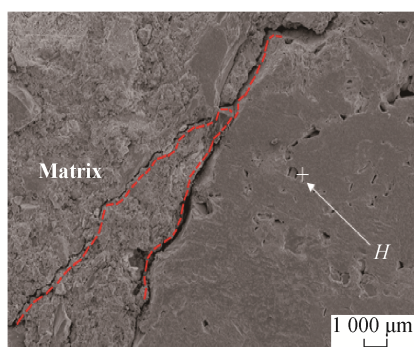


图 13 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 试样热震前、后的常温抗折强度及其残余强度保持率

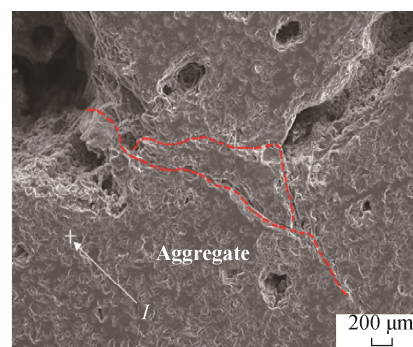
Fig. 13 Cold modulus of rupture of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ samples before and after thermal shock tests and their residual strength ratios



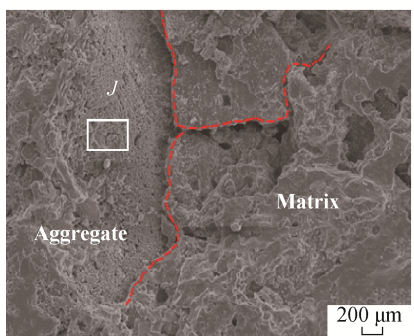
(a) SEM photograph of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ castables after thermal shock test: SZ



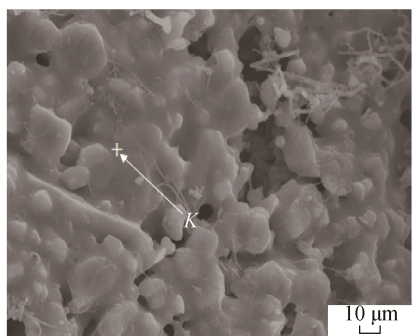
(b) SEM photograph of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ castables after thermal shock test: SZ



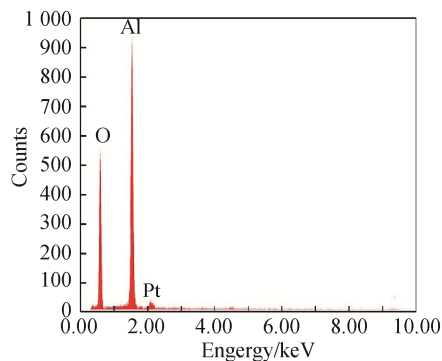
(c) SEM photograph of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ castables after thermal shock test: SG0



(d) SEM photograph of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ castables after thermal shock test: SG15 (low magnification)



(e) SEM photograph of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ castables after thermal shock test: SG15 (high magnification)



(f) EDS spectrum of point G in Fig. 14(a)

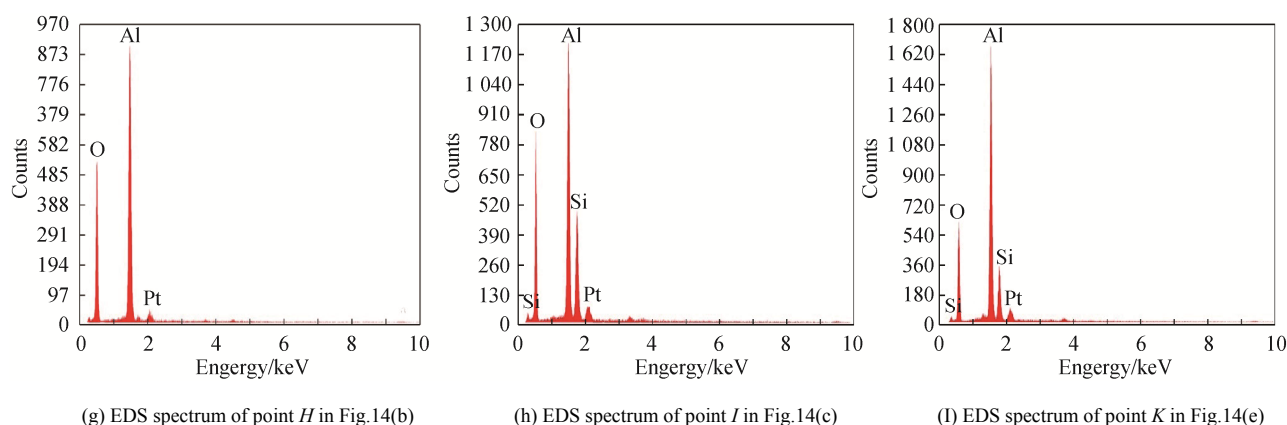


图 14 SZ、SG0、SG15 试样热震后的 SEM 照片和 EDS 谱

Fig. 14 SEM photographs and EDS spectra of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ samples after thermal shock: SZ, SG0 and SG15

是莫来石,这与图 2d 结果一致,证明骨料为硅莫砖骨料。由图 14c 中可以看出,裂纹在扩展的过程中,裂纹直接穿过硅莫砖骨料在骨料内部扩展,发生了发展穿晶断裂,这与 SZ 浇注料的裂纹扩展特征相似。图 14d 为 SG15 浇注料试样热震后的 SEM 照片,图 14e 为区域 J 的局部放大图,从区域 K 的 EDS 分析图 14I 可以看出其主要成分为莫来石,这是由于骨料表面的硅溶胶与 Al_2O_3 反应形成莫来石相。

由图 14d 可以看出,裂纹从基质扩展到样品 G15 骨料的表面后沿着骨料-基质界面偏转,未进入到骨料的内部。由图 14e 可以看出,样品 G15 骨料表面的硅溶胶包覆层存在许多微裂纹,这种微裂纹降低了应力作用区的弹性模量,释放了主裂纹尖端的部分应变能。同时,以改性硅莫砖为骨料的浇注料中骨料与基质之间的莫来石包覆层增加了骨料与基质的结合强度,也提升了以改性硅莫砖为骨料的浇注料试样的强度,这也解释了以改性硅莫砖为骨料的浇注料试样强度比以棕刚玉为骨料的浇注料强度高的原因。

在裂纹扩展过程中,部分棕刚玉骨料阻碍了裂纹扩展的路径,使裂纹的扩展方向发生了偏转,裂纹偏转的路径增加,弹性应变能得到释放^[28],SG0 浇注料试样与 SZ 浇注料试样相比,裂纹穿过骨料内部较多;而 SG15 浇注料试样与 SZ 浇注料试样相比,裂纹沿着骨料-基质界面扩展较多,因为硅溶胶包覆层表面的微裂纹起到了消耗裂纹尖端能量的作用,导致裂纹扩展的动力降低,良好的抗热震性与裂纹沿晶粒/基体界面的相对裂纹长度增加和穿晶断裂减少有关,因此 SG15 浇注料试样的抗热震性最好^[29-30]。

3 结论

1) 以用后水泥窑硅莫砖为原料,使用含量分别为 0%、5%、10%、15%、20%(质量分数)的硅溶胶对硅莫砖再生骨料进行浸渍处理。浸渍后发现:随着硅溶胶含量的增加,硅莫砖再生骨料的体积密度从 $2.64 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 增加为 $2.89 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,吸水率从 6.9%降低到 2.6%,水润湿角从 55° 降低到 7° 。骨料的吸水性和水润湿性有了较大的改善。

2) 将改性后的硅莫砖骨料替换棕刚玉应用于 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 浇注料中,提高了浇注料的力学性能、抗氧化性能和抗热震性能。经 1450°C 烧结后,以 G15 为骨料的浇注料试样(SG15),常温耐压强度比以棕刚玉为骨料的浇注料(SZ)的高 45.7%;SG15 浇注料试样的氧化指数比 SZ 浇注料试样低 26%;SG15 浇注料试样热震后残余抗折强度保持率与 SZ 浇注料试样相比提高了 24.1%。

参考文献:

- [1] PILLI V, SARKAR R. Effect of spinel content on the properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ -based trough castable[J]. Ceram Int, 2016, 42(2): 2969-2982.
- [2] LI S S, LIU J H, WANG J K, et al. Catalytic preparation of graphitic carbon spheres for $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ castables[J]. Ceram Int, 2018, 44(11): 12940-12947.
- [3] SHI X L, TAN Y, XU F M, et al. Mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ composites using polycarbosilane as SiC precursor[J]. J Alloy Compd, 2010, 490(1/2): 484-487.
- [4] TIAN X J, LIU M Y, LUAN J, et al. Effects of andalusite aggregate pre-fired at different temperatures on volume stability and oxidation resistance of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ castables[J]. Ceram Int, 2020, 46(14): 22745-22751.
- [5] CHEN A B, WANG X Y, ZHOU W X, et al. Oxidation resistance of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ castables with different grades of andalusite[J]. J Alloy Compd, 2021, 851: 156836.
- [6] 何勇. 硅溶胶结合 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 体系铁沟料研究与生产应用[D].

- 重庆: 重庆大学, 2007.
- HE Yong. Research and application of silicon sol-bonded $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ iron trough (in Chinese, dissertation). Chongqing: Chongqing University, 2007.
- [7] DING D F, TIAN X K, YE G T, et al. Effect of andalusite aggregates on oxidation resistance of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ castables[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(15): 19237–19241.
- [8] 范润东, 赵惠忠, 余俊, 等. 骨料对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 铁沟浇注料性能的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2019, 38(3): 918–924.
- FAN Rundong, ZHAO Huizhong, Yu Jun, et al. *Bull Chin Ceram Soc* (in Chinese), 2019, 38(3): 918–924.
- [9] SMITH J D, PEASLEE K D. Study of spent refractory waste recycling from non-ferrous metals manufacturers in missouri[J]. *Resour Conserv Recy*, 1999, 25(2): 111–124.
- [10] 范兵, 吴芸芸, 石川, 等. 假颗粒现象及其对再生铝镁碳制品性能的影响[J]. *武汉科技大学学报*, 2010, 33(6): 609–613.
- FAN Bing, WU Yunyun, SHI Chuan, et al. *J Wuhan Univ Sci Tech* (in Chinese), 2010, 33(6): 609–613.
- [11] WANG B, YAN L B, FU Q N, et al. A comprehensive review on recycled aggregate and recycled aggregate concrete[J]. *Resour Conserv Recy*, 2021, 171: 105565.
- [12] YANG K O, SHI C J, CHU H Q, et al. An overview on the efficiency of different pretreatment techniques for recycled concrete aggregate[J]. *J Clean Prod*, 2020, 263: 121264.
- [13] KOU S C, POON C S. Properties of concrete prepared with PVA-impregnated recycled concrete aggregates[J]. *Cem Concr Comp*, 2010, 32(8): 649–654.
- [14] MASATO T, TAKAFUMI N, MASIKI T, et al. Application of conventionally recycled coarse aggregate to concrete structure by surface modification treatment[J]. *J Adv Concr Technol*, 2007, 5(1): 13–25.
- [15] LEI B, LI W G, YANG Z, et al. Effects of environmental actions, recycled aggregate quality and modification treatments on durability performance of recycled concrete[J]. *J Mater Res Technol*, 2020, 9(6): 13375–13389.
- [16] 王峰, 陈平安, 朱伯铨, 等. 硅溶胶对铝酸盐水泥结合刚玉质浇注料微观结构和性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(3): 427–432.
- WANG Feng, CHEN Pingan, ZHU Boquan, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2018, 46(3): 427–432.
- [17] 蔡艳芝, 杨彬, 王刚. 硅溶胶对莫来石结合刚玉质耐火材料力学性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2007, 35(5): 664–670.
- CAI Yanzhi, YANG Bin, WANG Gang. *J Chin Ceram Soc*, 2007, 35(5): 664–670.
- [18] SINGH L P, BHATTACHARRY S K, KUMAR R, et al. Sol-gel processing of silica nanoparticles and their applications[J]. *Adv Colloid Interf*, 2014, 214: 17–37.
- [19] NOURU-KHEZRABAD M, BRAULIO M A L, PANDOLFELLI V C, et al. Nano-bonded refractory castables[J]. *Ceram Int*, 2013, 39(4): 3479–3497.
- [20] 王玉龙, 李享成, 陈平安, 等. 硅-铝溶胶作为耐火浇注料胶结剂的研究现状与展望[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(3): 422–432.
- WANG Yulong, LI Xiangcheng, CHEN Pingan, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2017, 45(3): 422–432.
- [21] 张千千, 葛铁柱, 刘乐璇. 骨料浸渍硅溶胶对矾土基耐火材料性能的影响[J]. *耐火材料*, 2020, 54(2): 98–102.
- ZHANG Qianqian, GE Tiezhu, LIU lexuan, et al. *Refract* (in Chinese), 2020, 54(2): 98–102.
- [22] IBRAHIM M.I. B, EMAD M.M. E, Ahmed A.M. E. Rheology of refractory concrete: An article review[J]. *Bol Soc Esp Ceram V*, 2021.
- [23] ZANG Y F, XIAO G Q, DING D H, et al. Synthesis of *in-situ* high-content carbon-containing calcium aluminate cement and its effect on the properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ castables[J]. *J Asian Ceram Soc*, 2021, 9(2): 1–10.
- [24] 王玉龙. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 质铁沟浇注料的高温使用性能与无害化研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2019.
- WANG Yulong. The study on high tempture service performance and harmlessness of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ castables for iron runner (in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2019.
- [25] 张千千. 硅溶胶对矾土基耐火材料结构与性能影响的研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2020.
- ZHANG Qianqian. Study on the influence of silica sol on the structure and properties of bauxite-based refractories (in Chinese, dissertation). Zhengzhou: Zhengzhou University, 2020.
- [26] FAN R D, ZHAO H Z, ZHANG H, et al. Effect of partial substitution of alumina-chromium slag for Al_2O_3 on microstructures and properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ trough castables[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(9): 11204–11215.
- [27] PIETA A, BUCKO M M, Janus M, et al. Calcium hexaaluminate synthesis and its influence on the properties of $\text{CA}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -based refractories[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2015, 35(16): 4567–4571.
- [28] 刘辉敏, 刘缙. 氧化锆对铬刚玉浇注料烧结及抗热震性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2011, 39(3): 436–440.
- LIU Huimin, LiuJin. *J Chin Ceram Soc*, 2011, 39(3): 436–440.
- [29] 陈兴, 任耘, 骆吉源, 等. 自蔓延高温合成 TiC-SiC 包覆鳞片石墨及其对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 耐火材料性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(4): 799–806.
- CHEN Xing, REN Yun, LUO Jiyuan, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(4): 799–806.
- [30] LIAO N, LI Y W, WANG Q H, et al. Synergic effects of nano carbon sources on thermal shock resistance of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractories[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(16): 14380–14388.