

二氧化硅溶胶结合耐火材料悬浮液的可塑性和凝固性性能评价

摘要: 二氧化硅溶胶作为一种结合剂加入到浇注料基质悬浮液中, 在添加不同的促凝剂和不同的养护温度条件下, 对浇注料所产生的影响是有差异的。这个实验是通过流变学技术进行的, 在选择合适添加剂的前提下, 将二氧化硅溶胶作为一种结合剂加入到耐火材料悬浮液中, 其性能是良好的。在对各种添加剂的分析中, 氧化镁对所测体系来说是最合适的添加剂。氧化镁添加范围 0.3%~0.6%和养护温度 25℃是氧化铝和硅微粉体系的推荐使用参数。

关键词: 悬浮液; SiO₂; Al₂O₃; 耐火材料; 硅溶胶

中图分类号: TQ174.12

文献标识码: A

文章编号: 1673-7792 (2012) 03-0050-05

1 前言

铝酸钙水泥 (CAC) 是耐火浇注料中最常使用的水硬性结合剂。但是, 其化学组成中所含的 CaO 对陶瓷系统的耐火度会产生有害影响, 尤其是含有硅微粉的陶瓷系统。另外, 考虑到 CAC 基浇注料的养护条件和干燥条件可能会延长操作时间, 这种浇注料会有一些特殊的要求。需要指出的是, 本文中二氧化硅溶胶代替了一种无钙结合剂加入到耐火浇注料中。

二氧化硅溶胶是颗粒尺寸极小的无定形二氧化硅的一种稳定分散体。不同的生产方法会导致溶胶在固体浓度、颗粒尺寸、形貌和 pH 值方面存在差异。胶体中的二氧化硅颗粒可以通过不同的凝固机制结合在一起, 比如胶凝化作用和絮凝作用, 将它们应用到陶瓷系统时可以得到机械强度。在胶凝化作用下, 二氧化硅颗粒之间发生相互作用形成了硅氧烷基 (Si-O-Si), 并在其内部形成三维网状结构。在絮凝作用下, 添加剂 (通常是电解质) 把二氧化硅颗粒连接起来形成了紧密堆积的团块。这两种凝固机制都会受到 pH 值变化、颗粒尺寸和浓度、电解质、有机液体以及温度这些因素的影响。再加上它的结合剂作用, 二氧化硅溶胶在陶瓷粉末系统中也被作为一种分散剂。

根据文献, 尽管使用二氧化硅溶胶作为结合剂的耐火浇注料在使用和性能方面有很大优势, 但是有关它的凝固机理以及其它陶瓷体系之间的

相互作用还需要进一步的研究。

氧化铝、硅微粉和氧化镁是目前耐火浇注料基质的配方中最主要的原料。这三者分别描述了一种不同的化学行为: 中性、酸性和碱性。

氧化铝是合成氧化物陶瓷中用的最多的, 这主要是由于它具有耐火度高、硬度强、抗侵蚀性好的特点。它也是耐火材料工业中最重要的原料, 包括粗颗粒骨料和细粉基质物料。硅微粉是生产硅和硅铁合金时产生的副产品。它的成分主要是无定形的二氧化硅球形颗粒, 平均粒径接近 0.1 μm, 比表面积接近 20 m²·g⁻¹。在耐火浇注料中, 硅微粉填充了原本被水占据的空隙, 提高了浇注料的致密度。当存在氧化铝时, 还会形成多铝红柱石, 有助于增大高温强度, 改善热震稳定性。氧化镁是耐火浇注料中另一种重要原料, 因为这具有高的耐火度 (熔点 2 800℃), 好的抗侵蚀性, 而且成本相对较低。

本次试验是在氧化铝、硅微粉和氧化镁悬浮液中研究二氧化硅溶胶的一些性能。为了更清楚的描述它们之间的相互作用, 采用了一种振荡测试和正交压力测试的系统性流变学方法来描述二氧化硅溶胶的凝固行为和脱模条件。振荡压力测试能够区分弹性变化曲线和黏性变化曲线, 它们分别用储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 来表示。 G' 代表弹性组分, G'' 代表黏性组分。正交压力 (N_f) 测试描述了试样在单轴压力作用下所发生的弹性形变。这两项测试都能够表征材料的黏弹性, 而试样黏弹性与二氧化硅溶胶在团聚过程中

所发生的物理变化有关,在此过程中溶胶由黏性较低的液体变为弹性固体。不同于传统浇注料性能的直接评价,对这种耐火材料悬浮液进行黏弹性性能(G' 、 G'' 和 N_f)评价所消耗的原料更少,读取时间也更短。

2 材料与实验方法

2.1 原料与悬浮混合液

氧化铝(A17NE-Almatis, USA)和二氧化硅溶胶(Bindzil40%-Nalco)体系悬浮液的成分包括56.6%(体积)的固体和 $1.92\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$ 的聚乙二醇基聚合物,还有试验中所用的分散剂FS10(SKW聚合物)。FS10加入到氧化铝悬浮液中不仅因为它的分散效果好,更主要是由于它有良好的黏弹性、低的 G' 和 G'' 值,而且它能够改善材料的可塑性。氧化铝颗粒在二氧化硅溶胶中比在水中更容易被分解,但是将FS10添加到氧化铝-二氧化硅溶胶体系中会进一步的减小其黏度。

另一个测试体系的组成包括:(a)硅微粉(971U-南美埃肯公司原料)和二氧化硅溶胶悬浮液,悬浮液中含有53.0%(体积)的固体和 $0.46\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$ 的聚羧酸盐基聚合物,分散剂FS20(SKW聚合物);(b)氧化镁熔渣(M-30B-菱镁矿S/A,巴西)和二氧化硅溶胶悬浮液,悬浮液中含有30.0%(体积)的固体。所用原料的体积百分比含量是每一个体系中所测得的最大固体含量。体系中并没有另外加水。

氧化镁(MgO)、氢氧化镁 $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ 、氯化镁(MgCl_2)、硫酸镁(MgSO_4)、氧化钙(CaO)、氢氧化钙 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 、氯化钙(CaCl_2)和硫酸钙(CaSO_4),所有的无机物(Synth, 巴西),都作为试验中的促凝剂。选择这些无机化合物是考虑到它们的溶解度范围和呈碱性的特点。

将悬浮液在搅拌器(Etica科学仪器, 巴西)中搅拌5min,搅拌时转速为 $40\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。不能对体系进行超声波分散,因为这会使二氧化硅溶胶产生胶凝化反应。另外,使用球磨机搅拌二氧化硅溶胶悬浮液时也会导致同样的结果。对悬浮液流变学特性的测试是在一个旋转流变仪(Thermo-Haake)中进行的,同时要控制测试温度。

首先,对每一个体系进行振荡测试、机械强度测定和气孔率测定,分析所加促凝剂的不稳定

性。然后,再通过振荡测试和正交压力测试得到最佳的促凝剂加入量和养护温度值。

2.2 振荡测试

振荡测试方法就是在不同的初始频率和压强下调节应力,初始频率和压强决定于线性的黏弹性系数:氧化铝悬浮液为1Hz、1Pa,硅微粉悬浮液为0.5Hz、1Pa。 G' 和 G'' 的值是随着时间的变化通过一个轮叶传感器测定得到的。在悬浮液的表面覆盖着一层油脂,这是为了防止其变干燥。当悬浮液由黏性液体向弹性固体转化时, G' 和 G'' 的值会增大,此时二氧化硅溶胶颗粒开始凝固。

2.3 机械强度和气孔率测试

机械强度是在恒定的荷重比下通过压缩方法测定的,采用的是通用测定仪器MTS 810(USA)。显气孔率的测试方法是浸渍法,所用的浸渍液是煤油。在进行这项试验之前,悬浮液要注入一个圆柱形的模具中(高20mm,直径20mm),在适宜温度(25℃)下放置在储料室中养护(二氧化硅溶胶颗粒的团聚)48h,然后在50℃的条件下干燥24h。

2.4 正交压力测试

正交压力测试是通过一个叶片形传感器进行的,在氧化铝体系中的形变速率是 $1\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$,在硅微粉体系中的形变速率是 $0.5\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。这两个数值需要提前确定下来,以避免试样在实验过程中被破坏。悬浮液同样需要注入一个圆柱形的模具中(高20mm,直径20mm),在适宜温度下(25℃)放置在储料室中养护48h,表面同样覆盖着一层油脂。每个试样的测试要在悬浮液准备好后的一定间隔时间内进行。总的测试时间为3h。当正交压力基本上为恒定值时,试样的抗形变能力达到最大。

3 结果与讨论

在烧结氧化镁-二氧化硅溶胶体系中,它们之间的反应速度非常快,以至于不可能得到均一的悬浮液。在混合过程中,二氧化硅颗粒立即在氧化镁颗粒的周围发生胶凝化作用,在其表面形成一种无渗透性物质,这层物质阻碍了粉末的分散。形成的团聚体沉降在流变仪的杯底,因此无法对这个体系进行下一步的试验。

氧化铝-二氧化硅溶胶和硅微粉-二氧化硅溶

胶这两种悬浮液体系在加入不同的无机化合物促凝剂后的凝固行为是通过振荡测试来评价的。试验所用的无机化合物是氧化物 (MgO 和 CaO), 氢氧化物[Mg(OH)₂ 和 Ca(OH)₂]和盐类 (MgCl₂, MgSO₄, CaCl₂ 和 CaSO₄)。将这些物质根据其阳离子含量 ($7 \times 10^{-5} \text{mol}_{\text{阳离子}} \cdot \text{g}^{-1}$ 二氧化硅胶体) 等量加入到悬浮液中, 以更加准确地对比图 1 和图 2 中的试验数据。当储能模量和损耗模量开始增大时表明凝固反应开始, 而当两个模量 G' 和 G'' 基本恒定时表明凝固反应结束。

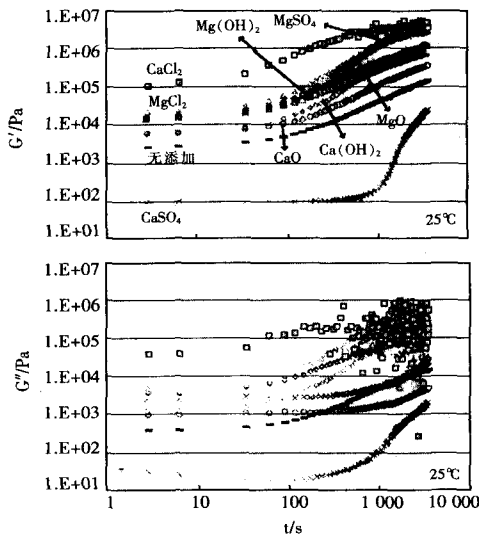


图 1 25°C时, 将不同的无机化合物促凝剂加入到氧化铝-二氧化硅溶胶悬浮液中, 储能模量 G' 和损耗模量 G'' 与时间的关系

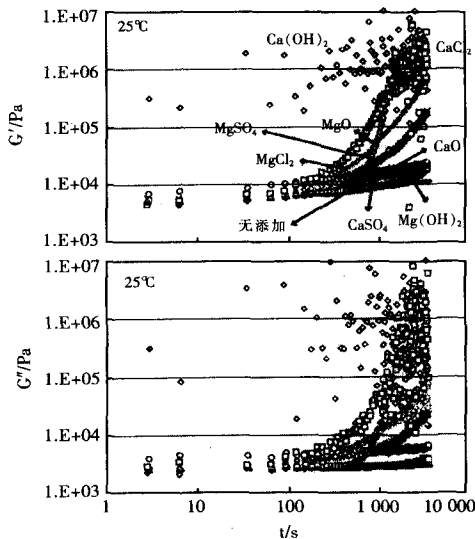


图 2 25°C时, 将不同的无机化合物促凝剂加入到硅微粉-二氧化硅悬浮液中, 储能模量 G' 和损耗模量 G'' 与时间的关系

所有加入的促凝剂都加快了二氧化硅溶胶在氧化铝和硅微粉悬浮液中的凝固速度, 除了加入到氧化铝-二氧化硅溶胶体系中的 CaSO₄ 之外 (如图 1 所示)。一般情况下, 在两个体系中, 加入钙盐和镁盐的二氧化硅溶胶比加入氧化物和氢氧化物的二氧化硅溶胶反应速度要大。很容易看出, 无机化合物添加剂的碱性和溶解度在反应中起到了很重要的作用。

碱性氧化物会促进溶胶表面阴离子的反应。据图 3 所示, 它们将 OH⁻ 从吸附于二氧化硅颗粒表面的 Si—OH 键中分离出来, 加快了硅氧烷基 (Si—O—Si) 的形成和胶凝化速率。因此, 由于它们的碱性和不可溶性, 这些氧化物会通过胶凝化作用机制来促进二氧化硅溶胶的凝固。CaO 是比 MgO 碱性强的氧化物, 但是 MgO 在水中的溶解度比 CaO 小, 这就解释了 MgO 在促进胶凝化时效果更好的原因。

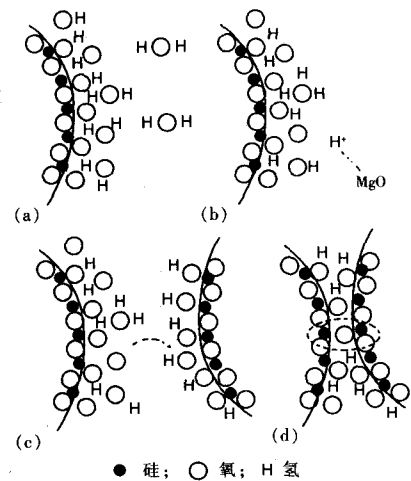


图 3 SiO₂ 溶胶在胶凝化作用机制中的凝固行为 (a) SiO₂ 溶胶颗粒表面; (b) MgO 添加剂; (c) 形成硅氧烷基; (d) 硅氧烷基结合 (-O-Si-O-)

然而, 将可溶性化合物, 比如盐类 (见表 1), 加入到悬浮液中时会分解出离子, 而这些离子能够起到促凝剂的作用, 如图 4 所示。所加盐的溶解度越大, 分解出的阳离子含量越高, 作为促凝剂的效果就越好。硫酸钙对增大凝结速率的影响很小很可能是因为它在水中几乎不溶解 (见表 1)。相反, 将其加入到氧化铝-二氧化硅溶胶体系中时, 反而会起到抑制凝结速率的作用。这可能是由于 CaSO₄ 与水发生反应生成磷石膏 (CaSO₄·2H₂O), 但是关于这个问题还需要进一步的研究。

在对氢氧化物的测试中，介质中分解出的OH⁻在硅氧烷基形成时起到催化剂的作用，加快了胶凝化作用。Ca(OH)₂会导致更高的胶凝化速率是由于它的碱性比Mg(OH)₂强：溶解度(K_{sp})表示了一种物质在溶液中的离解作用大小，Ca(OH)₂为6.5×10⁻⁶，Mg(OH)₂为7.1×10⁻¹²。与氧化铝-二氧化硅溶胶体系相比，Ca(OH)₂在硅微粉-二氧化硅溶胶体系中所产生的影响更大，这主要是因为硅微粉-二氧化硅溶胶体系的酸性较强。在离子影响的基础上，可以合理地解释为硅微粉悬浮液中OH⁻离子的浓度较小，从而促进了Ca(OH)₂的分解。

表1 无机化合物在20℃时的溶解度

化合物	溶解度 (g·g ⁻¹ ·%)
CaSO ₄	0.21
MgSO ₄	33.0
MgCl ₂	54.2
CaCl ₂	74.5

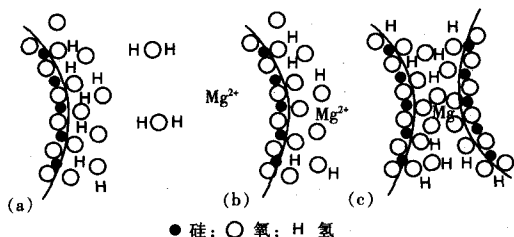


图4 SiO₂溶胶在絮凝作用机制中的凝固行为

(a) SiO₂溶胶颗粒和可溶性镁盐；(b) 阳离子与SiO₂颗粒表面的反应；(c) Mg²⁺与两颗粒反应时的连接作用

结果表明，与氧化物和氢氧化物相比，盐类添加剂(除了CaSO₄)会得到更短的反应结束时间。由此得出，在耐火材料中使用盐类作为添加剂更为合理。但是，添加剂与二氧化硅颗粒之间的相互作用越激烈，凝固过程就越快，这会导致更多松散团块的形成。为检验这些团块的影响，就要进行机械强度和气孔率的测试(图5和图6)。

在这个体系中，含有氧化物和氢氧化物添加剂的试样比含有盐类添加剂的试样有更高的机械强度，而气孔率没有明显的差异。由此看出，胶凝化作用得到的三维空间网状颗粒比絮凝作用得到的物质均一性更好，抵抗性更强。在胶凝化过程中，颗粒呈链状排列，扩散开后呈网状结构。另一方面，在絮凝过程中，颗粒之间堆积紧密，但相互之间并不相连，形成一种较弱的结构。尽

管在含有盐类的悬浮液中凝聚速率较快，但添加剂的加入能够促进胶凝化主要是由于其更高的机械强度。因此，加入MgO得到了最佳结果，这与反应时间和机械性能有关，也说明MgO作为耐火材料体系的添加剂效果很好。

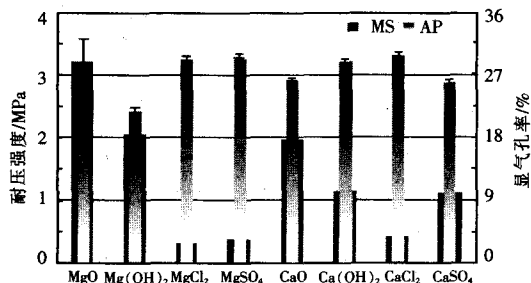


图5 Al₂O₃-SiO₂溶胶试样在不同促凝剂时的耐压强度(MS)和显气孔率(AP)

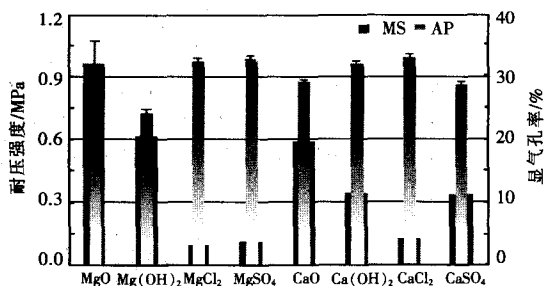


图6 硅微粉-SiO₂溶胶试样在不同促凝剂时的耐压强度(MS)和显气孔率(AP)

因为在两个体系中氧化镁都是最合适的添加剂，其含量(0、0.3%、0.6%——相对于二氧化硅溶胶质量)和养护温度(8℃、25℃和50℃)对含有二氧化硅溶胶体系凝聚性能的影响是通过振荡和正交压力法来测试的。氧化铝-二氧化硅溶胶体系所得结果如图7和图8所示。

G'和G''的值表明了胶凝化动力学反应的开始，而且能够详细描述成型工作时间；正交压力测试则能够更好地测定其机械强度值，而且能够测定脱模时间，根据这些数据，所得实验结果列于表2中。G₀'是初始储能模量值，而且应该尽可能地小才对悬浮液的可塑性有利；t₀和t₁分别是开始时间和结束时间。对成型操作来说t₀要足够长，而在反应开始后t₁应尽可能的短。另外，t_d是正交压力变化率基本恒定的时间，也就是脱模时间和无形变时的操作时间。

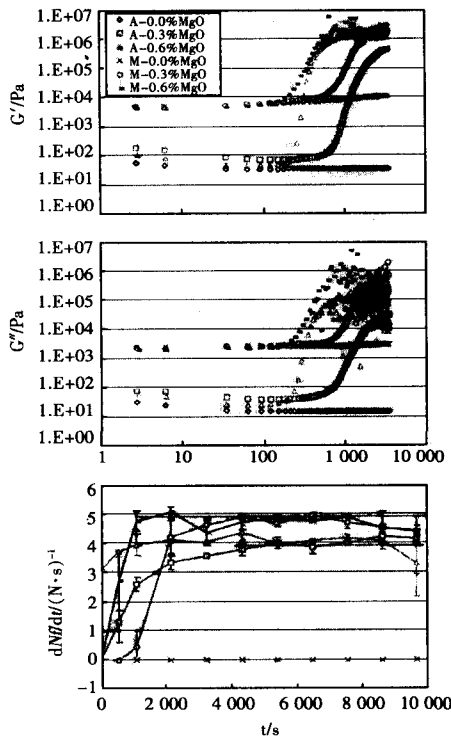


图 7 于 25°C, MgO 含量不同时, Al₂O₃-SiO₂ 溶胶悬浮液 (A) 和硅微粉-SiO₂ 溶胶悬浮液 (M) 的储能模量 G' 、损耗模量 G'' 和正交压力变化率 (dN/dt) 与时间的关系

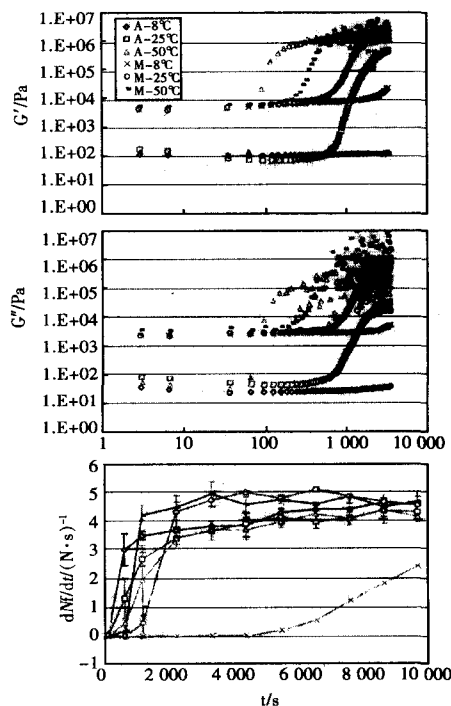


图 8 在不同温度下, MgO 含量为 0.3% 时, Al₂O₃-SiO₂ 溶胶悬浮液 (A) 和硅微粉-SiO₂ 溶胶悬浮液 (M) 的储能模量 G' 、损耗模量 G'' 和正交压力变化率 (dN/dt) 与时间的关系

表 2 氧化铝和硅微粉体系的可塑性参数

	Al ₂ O ₃ (25°C)			硅微粉 (25°C)		
	MgO/%	0	0.3	0.6	0	0.3
G'_0 /Pa	53.8	183.3	101.0	46.7	4 725.0	3 950.0
t_0 /min	-	8.3	3.3	0.05	8.2	1.8
t_f /min	-	120.0	13.3	-	30.0	8.7
t_d /min	-	90.0	36.0	-	72.0	36.0
	Al ₂ O ₃ (0.3%MgO)			硅微粉 (0.3%MgO)		
	温度/°C	8	25	50	8	25
G'_0 /Pa	116.7	183.3	141.2	4 465.0	4 725.0	6 104.0
t_0 /min	-	8.3	0.9	33.0	8.2	2.8
t_f /min	-	120.0	4.8	120.0	30.0	8.7
t_d /min	90.0	90.0	90.0	-	2.0	54.0

MgO 添加剂和养护温度对胶凝化反应的影响很大。一般情况下, 对两个体系来说, MgO 含量越大, 养护温度越高, 胶凝化反应就会越快, 脱模时间也越短。有一个例外就是氧化铝-二氧化硅溶胶体系的脱模时间不受养护温度升高的影响。根据目前的研究表明, 在特定条件下, 在反应开始之前将溶胶加热到 80~100°C 会严重抑制絮凝作用和胶凝化作用。可能这种情况已经影响了氧化铝体系: 二氧化硅颗粒在悬浮液准备好后发生团聚, 此时检测到 G' 是增大的, 但是随着实验过程中温度的不断升高, 团聚受到抑制, 导致了在 8°C、25°C 和 50°C 时脱模时间相同。

通常, 可塑性和脱模时间会随着 MgO 含量和温度的升高而降低。例外就是在不同温度下的氧化铝体系: 随着温度的升高脱模时间仍然保持不变, 而不像 t_0 和 t_f 那样变化。因为不同的成型过程需要不同的时间间隔来成型和脱模, 添加剂的加入必须适量以促进体系的凝固。在氧化铝和硅微粉体系中, MgO 添加范围在 3%~6% 之间, 这样才有助于获得合理的凝固时间值。高于 6% 的 MgO 含量对这两个体系来说都是不合理的, 这会使得 t_0 大大缩短, 以致成型过程很难进行。考虑到在硅微粉悬浮液中, 随着温度升高, t_0 、 t_f 和 t_d 都会减小, 同时 G'_0 反而会增大, 这对于成型操作是不利的。本文中, 对两个体系来说, 25°C 是最合适的养护温度。

硅微粉体系比氧化铝体系得到了更小的 t_f 值, 这是因为前者有更高的胶凝化速率。这与硅微粉体系的 pH 值在 4~6 之间有关, 而这个值与二氧化硅溶胶的胶凝化速率达到最大时的 pH (大约为 (下转第 58 页))

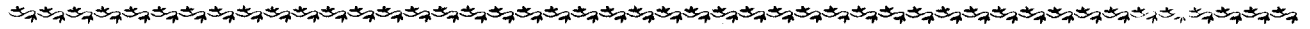
况下，隔离一种杂质将导致固体表面张力的减少。分隔氧化镁不仅引起较大表面张力的大幅减少而且也会引起较小表面张力的轻微减少的设想似乎是合理的。这表明氧化镁降低了氧化铝的表面张力和晶界应力间的转换，这与所报道的氧化镁缩小了氧化铝表面晶界双面角分散性的资料相符合。先前报道指出在最后烧结阶段相关分散性的缩小使得气孔从烧结体上彻底有效排出。

4 结论

使用自动载荷装置和热分析仪分别对加入氧化镁的氧化铝的烧结应力和致密化进行测量。氧化镁降低了氧化铝的收缩率和表面张力。

徐彩霞 吴艳霞 编译
王晓阳 校

收稿日期：2012-02-29



(上接第 36 页)

表 4 砌体热阻力及总散热率的计算参数

系统名称	$t_m=1\ 477.9^{\circ}\text{C}$		$t_m=1\ 580^{\circ}\text{C}$		$t_m=1\ 620^{\circ}\text{C}$	
	$R/(\text{m}^2\cdot\text{K})\cdot\text{W}^{-1}$	$\alpha_{\text{avg}}/\text{W}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{K})^{-1}$	$R/(\text{m}^2\cdot\text{K})\cdot\text{W}^{-1}$	$\alpha_{\text{avg}}/\text{W}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{K})^{-1}$	$R/(\text{m}^2\cdot\text{K})\cdot\text{W}^{-1}$	$\alpha_{\text{avg}}/\text{W}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{K})^{-1}$
标准系统	1.07	17.49	1.04	17.88	1.03	18.03
Lubisol Engineering 公司系统	1.26	16.87	1.22	17.23	1.21	17.37
本研究系统	1.70	15.92	1.62	16.30	1.59	16.35

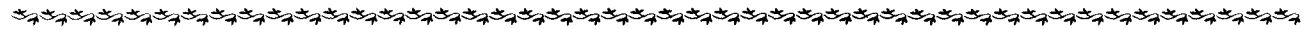
结论

经过窑顶隔热层散发的热传导计算结果如表 3 所列。取得的数据表明，隔热效果取决于总的热阻力（见表 4）。R 值越大，向周围介质散发的热流越少，砌体外表面的温度也越低。由此可见，俄罗斯生产的纤维隔热材料目前仍不具有明显的

被选用的优势。其优点只是它对耐火砌体的物理负荷较小，在窑顶上施工隔热层时劳动消耗少。

蔡丽 编译
李连洲 校

收稿日期：2011-12-15



(上接第 54 页)

5) 相当接近。

4 结论

结果表明，二氧化硅溶胶适合作为一种无钙结合剂加入到氧化铝和硅微粉陶瓷体系中。但是，有必要控制添加剂的凝固机制。胶凝化作用机制的促凝剂比絮凝作用机制的促凝剂效果更佳，主要是因为其生坯机械强度较高。从各种添加剂分析中得出，对每个体系来说氧化镁是最合适的添

加剂。本文中可塑性和脱模时间的评价是通过振荡测试和正交压力测试进行的，这决定了试验中所用黏结剂的含量和养护温度。MgO 添加剂含量为 0.3%~0.6%，养护温度为 25℃是氧化铝和硅微粉体系的推荐使用参数。

薛海涛 编译
王晓阳 校

收稿日期：2012-02-03

二氧化硅溶胶结合耐火材料悬浮液的可塑性和凝固性性能评价

作者: [薛海涛 \(编译\)](#), [王晓阳 \(校\)](#)
作者单位: [不详](#)
刊名: [耐火与石灰](#)
英文刊名: [Foreign Refractories](#)
年, 卷(期): [2012, 37\(3\)](#)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_gwnhcl201203013.aspx