

不同硅微粉的质量及其对高铝质耐火材料浇注料施工性能的影响

赵惠忠¹⁾ 杨辅龙¹⁾ 崔江涛²⁾ 余强²⁾

1) 武汉科技大学高温陶瓷与耐火材料湖北省重点实验室培育基地 武汉 430081

2) 郑州汇特耐火材料有限公司 郑州 452370

摘 要 选用国内耐火材料企业常用的 5 种不同品位的硅微粉, 分别测定其堆密度, 化学成分, 颗粒粒度分布, 比表面积, 分散液的 pH 值和 Zeta 电位, 初步弄清了不同硅微粉之间存在的差异。以高铝矾土, 纯铝酸钙水泥为原料制备高铝质浇注料的基质悬浊液, 分别取这 5 种硅微粉的掺入量为 3%, 4%, 5%, 6%, 研究其 pH 值随时间变化情况, 并与添加 0.2% STPP 后的试验对比, 结果表明: Zeta 电位是影响浇注料施工性能的主要因素, 通过添加少量减水剂可以改变浇注料的 pH 值, 从而改变基质浆料的 Zeta 电位值和泌水性, 且能调整浇注料基质的流动性及硬化时间, 使浇注料达到最佳施工性能。

关键词 硅微粉, 浇注料, Zeta 电位, pH 值, 施工性能

引言

很多耐火材料厂的工程技术人员都发现这样一个问题: 为什么相同厂家生产的不同批次的硅微粉在耐火浇注料施工时会出现不同的施工性能并影响浇注料的使用性能? 即使相同牌号相同档次的硅微粉, 为什么不同厂家生产甚至相同厂家在不同时间生产的硅微粉也常会出现不同的浇注料施工性能呢?

从硅微粉的主要成分及理化指标上分析, 几乎很难看出导致差异存在的原因。那么, 到底是什么原因引起硅微粉品质的改变, 从而产生对耐火浇注料施工性能乃至使用性能的影响呢?

为此, 我们收集了目前国内多家耐火材料厂家使用的 5 种硅微粉, 进行了相应的研究分析, 以期能找到解决耐火材料科技人员在应用硅微粉进行耐火材料新产品研究、开发及应用过程中碰到以上问题的原因及解决途径。

1 实验

1.1 样品收集

目前, 在国内耐火材料厂家使采用的硅微粉品质不尽相同, 为使所收集的实验样品具有代表性, 我们从国内多家耐火材料厂家进行了样品采集, 共收集到 5 种微粉, 并对这些微粉进行了相应的测试分析。

1.2 实验过程及流程

用美国 Thermo Elemental 仪器公司生产的型号为 IRIS Advantage Radial 的等离子体光谱仪 (ICP) 对样品进行化学成分分析。用英国 Malvern 公司制造的 Mastersizer2000 激光粒度分析仪测试不同微粉的颗粒粒度分布。用美国康塔仪器公司生产的 Auto Sorb-1-MP 全自动比表面积和孔隙率测试仪, 采用 BET 氮气吸附法测试硅微粉的比表面积。用美国路易企业有限公司生产的 Zeta Probe 型 Zeta 电位仪测试硅微

粉分散液的 Zeta 电位。用杭州雷磁分析仪器厂生产的 pHs-3C 型数显酸度计测试硅微粉悬浊液的 pH 值。

2 实验结果与分析

2.1 化学成分

由于所收集的样品是从国内多家不同耐火材料厂家获得，具有一定的代表性和多样性，其化学成分测试结果如表 1 所示。

表 1 样品的化学成分 (w) %

编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	C	S	IL
硅微粉-1	39.65	42.39	0.87	3.15	1.91	3.14	0.98	4.00	0.17	3.61
硅微粉 2	85.62	0.78	0.98	0.89	1.39	2.27	0.86	2.88	0.77	1.84
硅微粉 3	88.47	0.75	0.69	0.87	1.37	2.54	0.89	1.56	0.34	1.82
硅微粉 4	91.80	0.67	0.59	0.63	1.11	1.89	0.78	0.80	0.20	1.95
硅微粉 5	93.08	0.72	0.54	0.33	0.55	2.10	0.52	1.10	0.12	0.85

为后面实验标识方便起见，取 SiO₂ 含量的整数位为硅微粉命名，硅微粉 1~5 分别称为硅微粉-39、硅微粉-85、硅微粉-88、硅微粉-91、硅微粉-93。

2.2 比表面积

比表面积是指 1g 固体物料的总表面积，单位为 m²·g⁻¹。粉体粒度越小，则比表面积越大，其表面能越高，越容易起化学反应。比表面积是衡量粉体特性的重要参量，其大小与颗粒的粒径、形状、表面缺陷及孔结构密切相关^[1]。

比表面积分析测试方法有多种，但因气体吸附法测试原理的科学性，测试过程的可靠性，测试结果的一致性，在国内外被广泛采用，并已成为公认的最具权威的测试方法。许多国际标准组织都已将气体吸附法列为比表面积测试标准，如美国 ASTM 的 D3037，国际 ISO 标准组织的 ISO-9277，我国的 GB/T 19587-2004。气体吸附法测定比表面积原理，是依据气体在固体表面的吸附特性，在一定的压力下，被测样品颗粒或粉体（吸附剂）表面在超低温下对气体分子（吸附质）具有可逆物理吸附作用，并对应一定压力存在确定的平衡吸附量。通过测定出该平衡吸附量，利用 BET 理论求出被测样品的比表面积^[2-3]。

不同硅微粉试样的比表面积测试结果如表 2 所示。硅微粉的比表面积直接与其细度和分布有关，粒度细度越小，分布越窄，则比表面积越大。

表 2 硅微粉的比表面积 m²·g⁻¹

硅微粉-39	硅微粉-85	硅微粉-88	硅微粉-91	硅微粉-93
11.31	29.41	16.47	17.22	24.46

从比表面积的测试结果看出看出，虽同被称作硅微粉，但其比表面积值差别很大。除硅微粉-85 外，硅微粉的比表面积与其纯度有一定的对应关系，即纯度越高，比表面积越高。硅微粉-85 虽纯度比不上硅微粉-88、硅微粉 91 和硅微粉-93，但其比表面积却是本实验中最大的，这决定了其与水反应的特性及

其在水分散体系中的抗沉降特性。

2.3 堆密度及粒度分布

散粒材料在自然堆积状态下单位体积的重量称为堆积密度。粒度分布有区间分布和累计分布两种形式。区间分布又称为微分分布或频率分布，它表示一系列粒径区间中颗粒的百分含量。累计分布也称积分分布，它表示小于或大于某粒径颗粒的百分含量。实验硅微粉样品的粒度分布结果如图 1 所示。

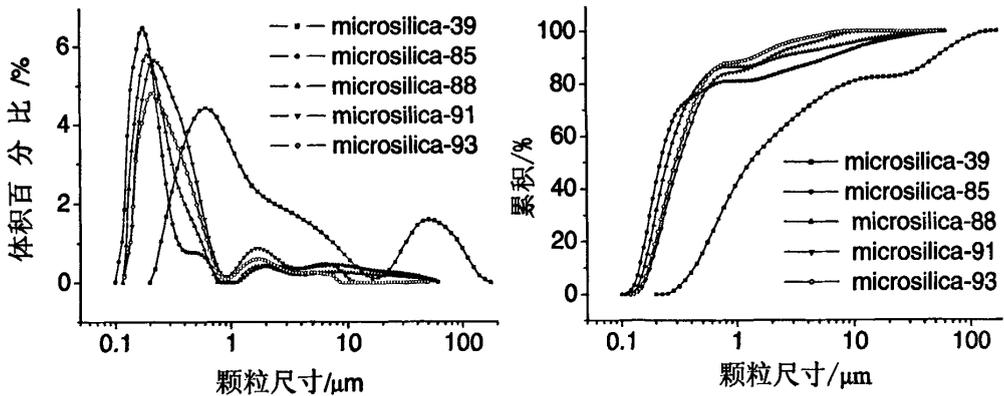


图 1 硅微粉粒度分布

由图 1 可见，除硅微粉-39 外，其它四种硅微粉具有相似的粒度分布，且最可几分布范围落在 0.178~0.222 μm 。硅微粉-85 分布范围最窄，硅微粉-39 具有明显的双峰分布，但其粒度分布范围较宽，0.2~110 μm 范围内都有分布，在 0.7 μm 附近集中度最高。不同硅微粉的粒径主要特征参数值见表 3。

表 3 粒径特征参数值

编号	堆密度/ $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	最可几分布/ μm	D10/ μm	D50/ μm	D90/ μm
硅微粉-39	0.329	0.619	0.418	1.324	51.836
硅微粉-85	0.342	0.178	0.143	0.220	6.268
硅微粉-88	0.225	0.192	0.157	0.251	2.387
硅微粉-91	0.469	0.222	0.125	0.314	1.987
硅微粉-93	0.207	0.221	0.171	0.294	1.449

测试结果表明几种硅微粉的堆密度均很小，都属于原态硅微粉。原态硅微粉是指通过收尘器直接收集到的产品。

2.4 水分散相的 pH 值

实验所用的 5 个样品加水充分分散 20 min (百分含量为 5%) 后，每隔 10 min 测试一次分散液的 pH 值，并绘制成 pH 值随时间变化的曲线，并用线性拟合得各试样的 pH 与时间 t 之间的函数关系，结果如图 2 所示。

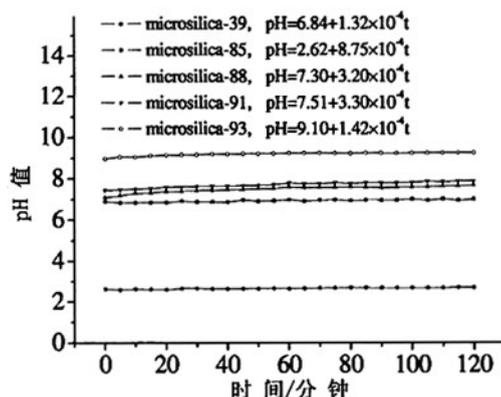


图 2 硅微粉分散液的 pH 值随时间的变化关系

由图 2 看出, 不同硅微粉分散液的 pH 值具有很大的差异。硅微粉-85 分散系的 pH<3, 呈较强酸性, 硅微粉-93 的 pH>9, 呈较强碱性, 其它 3 种硅微粉分散液的 pH 在 6.8~7.55 之间, 也各不相同, 且分散体系的 pH 值与时间均成正比关系(线性关系式的斜率均为正), 也即随着时间的不断延长, 分散液的 pH 均有不断增大的趋势。表 4 列出了静置 24h 后各试样的水分散相的 pH 及分散液的外观。

表 4 静置 24h 后不同硅微粉分散体系的外观及 pH

外观					
pH	7.30	2.65	8.42	8.33	9.40
现象	分层明显, 上层为透明澄清的水	黑色乳浊液, 有胶状物无分层	浅黄色乳浊液, 有一定的分层现象	乳白色乳浊液, 有一定的分层现象	乳白色乳浊液, 有轻度分层

虽有资料报道硅微粉分散体系的 pH 由硅微粉化学组成中碱金属氧化物及碱土金属氧化物 ($RO+R_2O$) 决定, 但从本实验的结果很难找到这一结论的依据。如硅微粉-85 与硅微粉-88 的 $RO+R_2O$ 含量分别为 5.41% 和 5.67%, 但前者的水分散相呈较强酸性, 后者呈碱性, 而硅微粉-91 中 $RO+R_2O$ 为 4.41%, 其水分散液也呈碱性。这可能与制备硅微粉的工艺条件及所用原料有关。

可溶性 SiO_2 溶于水时, 因条件的不同可形成不同的分散体系, 如图 3 所示。那么在相同的溶解或分散条件下, 如果形成了不同的分散体系, 则说明溶质或分散质具有不同的性能。硅微粉-85 的分散液的 pH<3, 能形成溶胶或真溶液, 所以分散体系静置 24h 后没出现分层。硅微粉-39 则因粒子太大, 不具可溶性, 其分散液出现了明显的沉淀, 而其它 3 种硅微粉分散液的 pH=6~10, 则最终形成多核大粒子的胶体溶液。

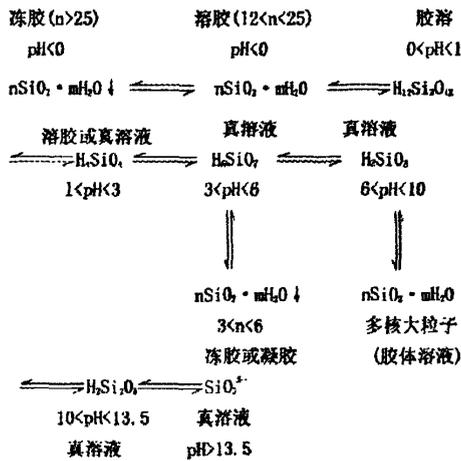


图3 可溶性 SiO₂ 的分散体系与形成条件

硅微粉水分散体系酸碱度的不同，必定对耐火材料浇注料的施工性能及养护环境产生大的影响。不管是低水泥结合浇注料，还是 MgO-SiO₂-H₂O 结合系统浇注料，一般因水泥或 MgO 的水化，使浇注料基质浆料的 pH 达到 12 左右，因此一般浇注料的养护环境为碱性环境，而如果加入一定量的水分散相呈酸性的硅微粉，则必将改变基质浆料的硬化环境，从而影响浇注料的性能，所以在选用硅微粉的时候，必须要事先知道硅微粉分散介质的酸碱度。

2.5 Zeta 电位

Zeta 电位是描述胶粒表面电荷性质的一个物理量，它是距离胶核表面一定距离处的电位。若胶核表面带有某种电荷，其表面就会吸附相反符号的电荷，构成双电层^[4]。如图 4 所示模型中，Zeta 电位即是吸附层与扩散层间的电位差，其大小与扩散层厚度、阳离子浓度、同价离子半径大小有关。扩散层越厚，双电层越厚，Zeta 电位越大；阳离子浓度越高，电价越高，Zeta 电位越小；同价离子半径越大，Zeta 电位越低。Zeta 电位的数值可以通过电泳或电渗速度来测定计算。假设胶粒表面的正电荷数与胶核吸附的负离子数相等，Zeta 电位为零，此时对应溶液的 pH 值称为等电点 (IEP 点)。各试样水分散液的 Zeta 随 pH 的变化关系如图 5 所示。

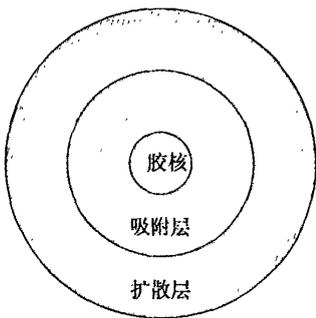


图4 胶团结构示意图

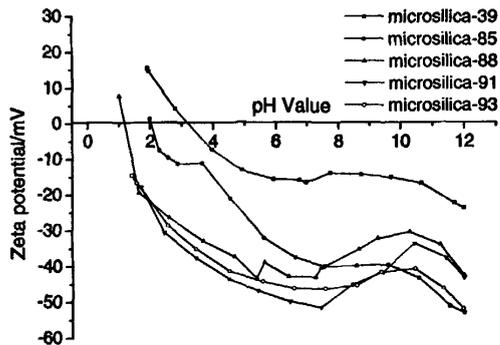


图5 不同硅微粉水分散体系的 Zeta 电位

由图 5 可以看出，除了硅微粉-39 外，其余 4 种硅微粉的等电点均落在 pH=0~2 之间。不同硅微粉

分散体系最稳定的 pH 范围, 即 Zeta 电位绝对值取得最大值的 pH 值范围, 对于不同的硅微粉具有不同的取值范围, 一般 pH 值在 6~8 时具有最大的 Zeta 电位, 但硅微粉-85 则在 pH>10 后表现出最大的 Zeta 电位。Zeta 电位的大小, 直接决定着耐火材料浇注料的作业时间及施工性能, 因此在使用时同样必须了解硅微粉的 Zeta 电位。

2.6 硅微粉对高铝质浇注料结合体系的影响

以高铝质浇注料为研究对象, 按一般浇注料的配比规律 (骨料: 基质=7:3, 纯铝酸钙水泥加入量为 3%), 将结合体系抽取, 单独研究不同硅微粉及其不同加入量对结合体系性能的影响。表 5 为没加减水剂的条件下, 5 种硅微粉及其不同加入量在不同时间条件下所测的高铝质浇注料结合体系的 pH 值。

表 5 硅微粉对高铝质低水泥浇注料结合体系的酸碱度的影响 (25℃)

添加量	时间/min	硅微粉-39	硅微粉-85	硅微粉-88	硅微粉-91	硅微粉-93
3%	10	7~8	5~6	7~8	9~10	8~9
	30	9~10	8~9	9~10	10~11	9~10
	60	11~12	10~11	10~11	11~12	10~11
1 h 时物料性能		泌水++ 有流动性	泌水+++ 有流动性	开始硬化	泌水+ 有流动性	基本硬化
4%	10	7~8	5~6	7~8	9~10	8~9
	30	9~10	8~9	9~10	10~11	9~10
	60	11~12	9~10	10~11	11~12	10~11
1 h 时物料性能		泌水+ 有流动性	泌水+++ 有触变性	硬化	泌水+ 有触变性	基本硬化
5%	10	7~8	3~4	6~7	9~10	8~9
	30	9~10	6~7	9~10	10~11	10~11
	60	11~12	8~9	9~10	10~11	9~10
1 h 时物料性能		泌水+ 有流动性	泌水+++ 有较好触变性	硬化	泌水+ 开始硬化	硬化
6%	10	7~8	3~4	5~6	7~8	8~9
	30	9~10	5~6	6~7	10~11	10~11
	60	10~11	7~8	10~11	10~11	10~11
1 h 时物料性能		泌水+ 有流动性	泌水+++ 有触变性	硬化	泌水+ 有流动性	硬化

注: 泌水+++ —— 较明显泌水; 泌水++ —— 少量泌水; 泌水+ —— 轻微泌水

由表 5 可见, 硅微粉分散液的酸碱度决定着浇注料结合体系初始的酸碱度。硅微粉的加入, 可明显改变结合体系的 pH, 且随着硅微粉添加量的增加, 这种影响程度越大。而随着静置时间的延长, 体系的 pH 值不断提高。这与硅微粉及水泥不同的水化速度有关, 如硅微粉-85 的水分散呈较强酸性, 使得高铝质浇注料的结合系统的也呈酸性, 但随着时间的延长, 结合系统的 pH 不断增大, 但经 1 h 后结合系统的酸碱度可达到中性范围。

另一方面, 加入水分散呈酸性的硅微粉的高铝质浇注料结合系统经 1 h 静置后均有明显的泌水现

象出现。浇注料的泌水现象对浇注料的性能是有害的,易造成预制件表面开裂,表面强度降低、结构不均匀等问题,实际使用时应采用减小剂或增稠剂来改善这一问题。

表 6 为加入 STPP 减水剂后不同硅微粉对高铝质浇注料结合系统酸碱度的影响。从表 6 可以看出,加入 0.2%STPP 减水剂后,高铝质浇注料结合系统的酸碱度得到了改变,泌水程度也得到了改善,且初凝时间也可延长到 70~80 min,但减水剂的加入量也要与硅微粉的添加量相适应。

表 6 加入 0.2%STPP 减水剂不同硅微粉对浇注料结合系统酸碱度的影响 (25℃)

添加量	时间/min	硅微粉-39	硅微粉-85	硅微粉-88	硅微粉-91	硅微粉-93
3%	10	9~10	9~10	10~11	9~10	10~11
	30	9~10	9~10	10~11	10~11	11~12
	60	10~11	10~11	10~11	11~12	11~12
1 h 时物料性能		无泌水现象,有较好的触变性				
4%	10	9~10	8~10	9~10	10~11	10~11
	30	10~11	10~11	10~11	11~12	11~12
	60	10~11	10~11	10~11	11~12	11~12
1 h 时物料性能		无泌水现象,有较好的触变性				
5%	10	9~10	7~8	9~10	10~11	10~11
	30	9~10	7~8	10~11	11~12	10~11
	60	9~10	8~9	10~11	11~12	11~12
1 h 时物料性能		除加硅微粉-85 外均无泌水现象,有较好的触变性				
6%	10	9~10	7~8	9~10	10~11	10~11
	30	9~10	8~9	10~11	10~11	11~12
	60	9~10	7~8	10~11	10~11	11~12
1 h 时物料性能		除加硅微粉-85 外均无泌水现象,有较好的触变性				

3 结论

硅微粉是耐火浇注料常用的添加物,由于其制备时的原料及工艺的不同,其纯度(或杂质)存在明显的差异,从而表现出 Zeta 电位及其水分散相酸碱度的不同,从而影响浇注料的施工性能、硬化时间,进而影响耐火材料浇注料的使用性能,因此,当作为耐火材料添加物使用时,首先应了解硅微粉的纯度,再弄清其水分散液的酸碱度和 Zeta 电位,并采取适当的措施调整其分散相的酸碱度,使其适应相应耐火材料浇注料的施工性能要求,最大限度地发挥其在耐火浇注应用上的作用。

参考文献

- [1] 王虎,张萍.非金属矿物比表面积及孔隙度测试方法研究[J].矿产保护与利用,2001(4):18~23
- [2] 闫晓英,贺蒙.气体吸附 BET 法测量固态物质比表面积不确定度评定[J].现代测量与实验室管理,2008(3),20~22
- [3] 李忠全.ISO9277-1995《气体吸附 BET 法测定固态物质的比表面积》[J].粉末冶金工程,1996(6),2:38~43
- [4] 沈钟,赵振国,王果庭.胶体与表面化学(第三版)[M].北京:化学工业出版社,1994.

不同硅微粉的质量及其对高铝质耐火材料浇注料施工性能的影响

作者: [赵惠忠](#), [杨辅龙](#), [崔江涛](#), [余强](#)

作者单位: [赵惠忠, 杨辅龙\(武汉科技大学高温陶瓷与耐火材料湖北省重点实验室培育基地 武汉 430081\)](#), [崔江涛, 余强\(郑州汇特耐火材料有限公司 郑州 452370\)](#)

本文读者也读过(10条)

1. [彭红](#), [Björn Myhre](#), [Jan-Olaf Roszinski](#) [硅微粉对矾土基耐火浇注料性能的影响](#)[会议论文]-2007
2. [张启万](#), [Zhang Qiwan](#) [硅微粉的生产与应用](#)[期刊论文]-[铁合金](#)2005, 36(3)
3. [贺智勇](#), [彭小艳](#), [王素珍](#), [曾振宇](#), [He Zhiyong](#), [Peng Xiaoyan](#), [Wang Suzhen](#), [Zeng Zhenyu](#) [硅微粉对超低水泥浇注料流动性的影响](#)[期刊论文]-[硅酸盐通报](#)2005, 24(6)
4. [卢英常](#), [张跃英](#), [Lu Yingchang](#), [Zhang Yueying](#) [硅微粉的用途及生产技术](#)[期刊论文]-[中国非金属矿工业导刊](#)2009(4)
5. [张欣](#), [申少华](#), [曹国娥](#), [刘俊成](#) [活性超细硅微粉在低水泥耐火浇注料中的应用研究](#)[期刊论文]-[非金属矿](#)2003, 26(6)
6. [于岩](#), [阮玉忠](#), [林春莺](#), [王成勇](#) [铁合金厂回收的硅微粉在不同温度下晶相结构的研究](#)[期刊论文]-[结构化学](#)2004, 23(3)
7. [刘亚茹](#) [二氧化硅微粉对氧化铝-尖晶石浇注料性能的影响](#)[期刊论文]-[国外耐火材料](#)2003, 28(3)
8. [徐旭](#), [饶保林](#), [李冰](#), [祝晚华](#), [XU Xu](#), [RAO Bao-lin](#), [LI Bin](#), [ZHU Wan-hua](#) [硅微粉用量对干式变压器用环氧浇注料性能的影响](#)[期刊论文]-[绝缘材料](#)2010, 43(1)
9. [张巍](#), [戴文勇](#), [李亮](#), [Zhang Wei](#), [Dai Wenyong](#), [Li Liang](#) [硅微粉及热处理温度对铝矾土基喷涂料性能影响](#)[期刊论文]-[中国粉体技术](#)2010, 16(3)
10. [蒋学鑫](#) [非金属矿精品——硅微粉](#)[会议论文]-2006

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Conference_7178989.aspx