

# 论微硅粉

## ——通用耐火原材料

### 介 绍

硅微粉是一种非晶态氧化硅，通常从碳热还原法生产硅铁和硅的过程中所生成的烟尘经过滤和分级获得。

人们发现，硅微粉的结晶度在 0.3%（重量计）以下。硅微粉由平均直径约为 0.15 微米的球体构成。这些球体是初级聚积物的结构单元，而初级聚积物是一些由材料挤粘在一起的球体。因此，其有效粒度分布在亚微粒范围内变得相当宽。人们发现，硅微粉的宽粒度分布不仅可提高浇注料的填充效率，还可提高其可施工性能。

### 历史回顾

尽管硅微粉过去不易得到，但至少已有四十年在耐火材料中应用的历史。例如在美国，Permanente 公司（后改称为 Vaiser 公司）曾一直采用硅微粉来生产镁砖和铬镁砖中的镁橄榄石结合相。该公司在其 1948 年的专利公报中也曾提及镁橄榄石砖的生产情况。

在挪威，埃肯耐火材料厂于四十年代末开始对硅微粉的应用进行研究，并于 1952 年获得有关方英石，莫来石（ $3\text{Al}_2\text{O}_3$ ， $2\text{SiO}_2$ ）和锆英石（ $\text{ZrO}_2$ ， $\text{SiO}_2$ ）陶瓷复合物合成方面的专利。

在以后的年代里，在埃肯耐火材料厂和挪威技术研究所又进行了多项研究，就硅微粉和硅酸盐系统在陶瓷和耐火材料中的应用进行了研究。

在该项实验中，采用硅微粉与橄榄石，轻烧的折、白云石和石灰石，对硅酸盐顽辉石（ $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ），辉石（ $\text{Mg}(\text{Ca} \cdot \text{Fe})\text{SiO}_2$ ），透辉石（ $\text{CaO}$ ， $\text{MgO}$ ， $\text{SiO}_2$ ）和硅灰石（ $\text{CaO}$ ， $\text{SiO}_2$ ）的烧结反应进行了研究。这些研究看起来似乎是很不成熟的，然而，应该提及的是在 850—900℃ 通过煅烧橄榄石和硅微粉，在不产生新的物相（即顽辉石）的情况下所获得的令人惊奇的强度和硬度是特别值得注意的。同样，在 1000℃ 以上的各温度下通过煅烧石灰石和硅微粉，使硅灰石的基体即坚固又轻。

此外，我们也尝试过用橄榄石，刚玉和硅微粉来合成董青石（ $2\text{MgO}$ ， $2\text{Al}_2\text{O}_3$ ， $5\text{SiO}_2$ ），结果，再次形成了相当坚固的陶瓷体，但没有检测出董青石。通过使橄榄石与硅微粉和球状粘土相结合，对顽辉

石—董青石物质中的陶瓷组份也进行了研究，所获得的结果表明，烧结温度越低，可塑性越强。

尽管过去的这些试验可能被视为是人们的一种好奇，但是，我们应该承认当时人们的某些认识确实是正确的。此外，请不要忘记，在这些实验中所用的硅微粉中杂质含量是相当高的（ $\text{SiO}_2$  约 92%）。在八十年代初，埃肯耐火材料厂再次对硅微粉在陶瓷体和釉彩中的应用进行了研究，研究结果证实了上述种种结论。有趣的是在中国，含有硅微粉的锅现在用来放在明火上烧饭。一般来讲，传统的缸瓷器皿是经受不住在明火烧饭时的热冲击的。

尽管早在二十世纪二十年代人们就已实际采用耐火混凝土，但直到二十世纪五十年代末人们才在这些产品中使用硅微粉。尽管 Harbison-Walker 在工业化生产中使用硅微粉所起的作用是有限的，但考虑到当时硅微粉和铝酸钙水泥质量的不稳定状况，我们仍应该承认 H. Walk 是硅微粉陶瓷的先驱。

Harbison-Walker 公司于 1964 年也曾经获得一份有关在硅砖中加用硅微粉的专利。据该专利介绍，砖中加用硅微粉后，砖的耐磨性能和耐热冲击性能得到增强。

埃肯耐火材料厂于 1973 年获得一份完全以硅微粉为基材的硅砖生产专利。该项专利揭示了硅微粉与少量石灰和铵盐混合获得磷石英砖的方法。

众所周知，是普洛斯特（Prost）的专利和拉法格（Lafarge）的专利为现代低水泥浇筑料的开发提供了指南。因此，人们有理由认为当今大部分含硅微粉的浇筑料的生产是以这些专利为基础的。

### 浇筑料的结合系统

低水泥浇筑料中的“标准”结合氧化系统目前由铝酸钙水泥、硅微粉、经精细研磨的煅烧氧化铝的分散剂构成。在此基本粘合系统基础上，人们可进行各种改进/增加。

由于硅微粉在结合系统中的颗粒通常是最细小的，其比表面积约为  $20\text{m}^2/\text{g}$ ，因此，它的表面特性和杂质含量就决定了浇筑料的浇筑和凝结性能。在某些混合物中，硅微粉对总颗粒表面积的影响在 50% 以上。

在水系统中，硅微粉通常具有大约为  $20\sim 30\text{mV}$  的负表面电荷。电荷在 pH 值约为  $2\sim 3$  时为零。而另一方面，水泥却显示出稍有点正电荷，这可能是由于碳化作用所致。因此，在未加分散剂的情况下，

结合系统的颗粒会相互吸引。这样，就要求加入大量的水，以便使颗粒相互之间能自由地移动，据认为，波特兰水泥系统即增塑剂或超级增塑剂中的表面活性剂（通常称为分散剂）可使粘合系统的颗粒产生均一的负电荷。由于颗粒在产生负电荷后会相互排斥，因而可降低水的加入量。

分散剂机理会因分散剂的类型是无机还是有机的而有所不同。埃肯耐火材料厂实验室实验结果表明，磷酸盐实际上有可能会吸附在硅微粉的表面，或多或少地起到“清除”表面其它杂质的作用，而高分子量的有机分子实际上可能会在颗粒之间卷缩，从而使颗粒相互分离。在浇筑料中使用磷酸盐，人们会观察到在振动过程中正在形成的浇筑材料上有一层黑色的表膜。这似乎是来自硅微粉表面的含碳杂质。在采用有机分散剂时，未观察到有这种影响。

硅微粉在新鲜的浇筑料中至少具有双重的作用。一旦得到适宜的分散，由于硅微粉粒度小，其一项重要的性能是可降低耐火浇筑料中的水泥含量。根据普洛斯特和拉法格的专利，通过采用粒度渐次精心分级直至亚微颗粒粒度的颗粒，耐火浇筑料中的水泥含量可减少到大约 1%。超细粉的应用基于这样一种假设，即在标准粒度分布的浇筑料中，其密度为在施工过程中充有过量水份的晶间空隙所限制。这些空隙可由渐次更细的颗粒填充，从而将水取代。余下的微孔由水合水泥胶滞体填充。正是基于这一原理，才导致了低用水量、高密度浇筑料技术的应用。使用硅微粉的浇筑料经 1000℃ 煅烧后，浇筑料中的孔隙率由大约 20-30% 降至 8-16% 而普通浇筑在中温下所经历的机械强度的下降则转而变得稳步上升。这样，硅微粉在浇筑料中的有益影响在理论上和实践中得到完全的确立。紧密堆积得以实现，水泥用量可以大降低。致使石灰含量为 2.5-1% 的水泥含量现在被划为低水泥浇筑料，而石灰含量为 1-0.2% 的为超低水泥浇筑料。

在耐火浇筑料中超填料作用并不是硅微粉在浇筑料中所发挥的唯一作用。如有关含硅微粉水泥浆的研究所示，一定百分比的硅微粉与水泥反应，除生成，通常在水合水泥中所见的 CAH 相和 AH 相外，还生成 CASH 相。CASH 相具有沸石的性质，这些水合产物的量取决于硅微粉的质量（纯度）。此外，人们还发现，加用硅微粉可使孔径分布朝更细小的孔转变。与其说这是个化学作用，到不如说它是个物理作用。在加热的过程中，CASH 相转化为  $CAS_2$  并（可能）转化为方英石或石英。过量硅微粉也可以结晶。

应强调指出的是，能否成功地使用低和尤其是超低水泥浇筑料取决于使用和施工方法是否正确。由于这些浇筑料中细粉含量高，因此，这些浇筑料通常都是触变性的，在灌注时需要振动。由于最终耐火材料的质量在很大程度上取决于正确的施工，因此，要严格遵守所推荐的加水量。水应为饮用水。在现场发现的一种常见的问题是缺少适宜的混合器。这往往造成加水太多，致使浇筑料的最终性能遭到破坏。举例来说，加水量为 4-5% 的粘土质低水泥浇筑料会产生 110MPa 的冷态强度。当加水量为 7% 时，则降至约 50MPa。此外，凝结时间也会受到不利的影 响，而且最终产品会变得多孔。

### 含硅微粉氧化铝浇筑料中的反应

当含有硅微粉的铝浇筑料被加热时，结合相中的各种复合物会发生反应，在钙—硅—铝三元系低水泥和超水泥含量的浇筑料中的反应进行了研究。他发现，在含有 5% 硅微粉和 7% 水泥的低水泥浇筑料中，在 1200℃ 以下时生成有钙长石，在 1200℃ 以上时只发现有钙长石液体。在含有 6% 硅微粉和 1.5% 水泥的超低水泥浇筑料中，在 1300℃ 时发现有莫来石 ( $A_3S_2$ )。当硅微粉增量至 3% 时，没有生成莫来石。舒马赫得出的结论是，生成莫来石，需要有一最低量的硅微粉。

由于在 1300℃ 莫来石的生成使超低水泥浇筑料强度增强，因此，莫来石的生成是超低水泥浇筑料的一个非常重要的特征。若没有莫来石的形成，除钙含量外，低水泥浇筑料和超低水泥浇筑料之间实际上没有什么区别。舒马赫得出这样的结论，即莫来石由液体中长成的针状物而形成，莫来石可在 1300℃ 时通过加入像蓝晶石和红柱石这样的铝酸盐而增加。

最近，有关硅微粉在板状氧化铝系浇筑料中使用情况各个方面的研究（结果）已相继发表，这些论文集中介绍了水泥含量为 1.5-7.5%，硅微粉含量为 0-10% 的板状氧化铝系浇筑料。流动值和冷态强度测量结果表明，硅微粉加入量在 10% 以下时均可改进浇筑料的流动性、冷态强度、密度和孔隙率。硅微粉加入量应至少为 6%，最好约为 8%。上述结果还表明，只要浇筑料中含有足够量的硅微粉。没有迹象表明浇筑料的性能随水泥含量的增加而得到提高，这种结果可能部分地是因为所用的特定水泥的质量不好所致。

对低水泥浇筑料和超低水泥浇筑料的液相进行的扫描式电子显微镜（SEM）分析结果表明，在加热后便产生的液体几乎全部是水泥和硅微粉。莫来石的生成具有降低液体量、改变浇筑料组份的作用。

莫来石生成停止以后，（浇筑料中）仍然存有一些液体。如上所述，这就是为什么需要有最低量的硅微粉来生成莫来石，使强度增高的原因。相对扫描电子显微镜“间接”测量结果而言，X射线（XRD）分析结果也表明这样一种可能性，即至少在1400℃，有一定量的硅微粉未反应生成莫来石或液体，这可能是由于漫射或其它障碍所致。

### 含硅微粉浇筑料组份范例

下面给出的是含硅微粉浇筑料的两个范例，这两个范例是现今使用硅微粉的最重要的浇筑料种类，即低水泥浇筑料和超低水泥浇筑料。第一组配方为低水泥浇筑料，第二组为有莫来石生成的超低水泥浇筑料的一个配方。

表1，典型的低水泥和超低水泥浇筑料配方单位为重量百分比。

组份	低水泥	高水泥
埃肯硅微粉 9.71	6	10
水泥	6 (CA-14)	15 (CA-25)
活性氧化铝	10	17
蓝晶石，-200目 (7411)	10	
集料		
中国矾土 (4 -1mm)	34	
电熔刚玉 (4 -1mm)	26	
中国矾土 (0 -1mm)	34	
电熔刚玉 (0 -1mm)	45.5	
填加剂		
Calgon	0.2	
0.05		
水 (%)	5	4
流动值 (%)	90	106
密度 (g/ 1cm <sup>3</sup> )		
热态抗折强度 (Mpa)	17.5	7.5
冷态强度 (Mpa)	144	69
密度 (g/ 1cm <sup>3</sup> )		
	2.8	3.1

热态抗折强度 (Mpa)	18.9	12.3
冷态强度 (Mpa)	160	80
密度 (g/ 1cm <sup>3</sup> )	2.81	3.11
热态抗折强度 (Mpa)	29.0	31.6
冷态强度 (Mpa)	225	196

上表 1 中所列的流动值是这样测量的，即将新混好的浇筑料充入置于振动台上的一个漏斗中（ASTMC230 流动性能检测），然后除去漏斗，以 0.75mm 的双倍振幅振动浇筑料 15 秒钟。流动值表示浇筑料直径增大的百分比（%）。数值在 50 以上者一般被视为适于浇灌筑。热态抗折强度和冷态强度是在对 110℃ 干燥 24 小时，在 600℃ 或 1000℃ 煅烧 12 小时后制成的试件进行测量得出的。至于这些浇筑料的耐火性能，低水泥浇筑可在温度高达 1400 -1500℃ 条件下使用，而超低水泥浇筑料可在高达 1800℃ 温度条件下使用。