二氧化硅微粉对镁质浇注料的性能影响研究

贾江议 许荣辉 (河南科技大学)

摘要 实验以镁砂作为主要原料 硅微粉为结合剂 研究了硅微粉的加入量对镁质浇注料性能的影响。在 110~% × 24~h 烘干 1100~% × 3~h 1500~% × 3~h 烧成制度下 通过改变硅微粉的加入量 测试和分析了试样的物理性能。结果表明: 110~% × 24~h 3% 二氧化硅微粉的加入可明显改善镁质浇注料的性能 ,体积密度和耐压强度最大: $2.78~\mathrm{g/cm^3}$ 和 $53~\mathrm{MPa}$; 1100~% × 3~h 条件下 二氧化硅微粉的加入对镁质浇注料的性能改善不明显; 1550~% × 3~h 条件下 由于材料的烧结作用 体积密度和耐压强度普遍提高 ,试样的侵蚀指数随二氧化硅微粉加入量的增大而增大。 关键词 镁砂 二氧化硅微粉 镁质浇注料

STUDY EFFECT OF MICROSILICA ON PROPERTIES OF MAGNESIUM CASTABLE

Jia Jiangyi Xu Ronghui (Henan University of Science and Technology)

ABSTRACT In this experiment magnesium is used as main raw materials microsilica as the binder. Effect of microsilica addition on properties of MgO castable is investigated The samples are sintered at 110 °C for 24 hours ,1100 °C for 3 hours and 1550 °C for 3 hours. We investigated and tested properties of the samples with the different addition microsilica. The experiment shows that 3% addition of microsilica can remarkably improve properties of MgO castable at 110 °C for 24 hours , Bulk density and cold crushing strength are biggest Such as 2.78 g/cm³ and 53 MPa. At 1100 °C for 3 hours microsilica can not remarkably improve properties of MgO castable. At 1550 °C for 3 hours Bulk density and cold crushing strength are improved because of sintering , Penetrate exponential is least with 3% microsilica Corrade exponential is increase with microsilica addition increasing.

KEY WORDS magnesium microsilica magnesium castable

0 前言

炉外精炼技术是生产优质钢的一种钢水处理工艺 . 镁质浇注料具有抗碱性熔渣侵蚀性能好 . 不污染钢水等优点 . 在钢铁精炼的钢包中有着广阔的应用前景。尽管国内研究者对钢包用镁质浇注料进行了大量实验研究并取得了一定成就 . 到目前为止 . 仍然没有任何镁质浇注料可以与钢包用 MgO - C 砖的性能相抗衡[1]。 所以要实现整体钢包衬的应用就必须开发出性能优良的镁质浇注料。试验用二氧化硅微粉做结合剂 . 利用其颗粒小、活性大 ,能防止镁砂水化的特征 ,减少干燥过程中产生的龟裂 ,以提高材料的高温性能。

1 试验

1.1 试验目的

改变结合剂二氧化硅微粉加入量,通过对不同温度处理后试样的性能测试,分析结合剂二氧化硅微粉的加入量对镁质浇注料的性能影响。

1.2 试验原料

试验所用主要原料为镁砂,结合剂为二氧化硅 微粉,化学成份含量分析见表1。

表上原料化字分析结果					%
 名称	$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	MgO	${ m SiO}_2$	CaO	$\mathrm{Fe_2O_3}$
镁砂	0.36	95.02	0.58	1.47	0.51
二氧化硅微粉(≤1 μm)		94.15		1.42	

1.3 试验方法

以镁砂为颗粒料和细粉。其中颗粒料最大粒度为 5 mm 颗粒料采用连续颗粒级配: 5 mm ~ 3 mm、 3 mm ~ 1 mm 和 1 mm ~ 0 mm 三级级配; 细粉料的粒度为 \leq 0.074 mm。颗粒料和细粉的质量比为70:30。改变结合剂二氧化硅微粉的加入量: 1%、3%、5%、7%、和 9%,试样在 160 mm × 40 mm × 40 mm三联模具中浇注成型,自然养护 24 h 后脱模,经110 $^{\circ}$ × 24 h 烘干,分别于 1100 $^{\circ}$ 和 1550 $^{\circ}$ 下保温 3h 烧成,测试性能。

1.3.1 体积密度测定

试样在 110 ℃干燥 2 h 称量其干燥质量 m; 然

联系人: 贾江议 副教授 硕士 河南. 洛阳(471023) 河南科技大学材料科学与工程学院; 收稿日期: 2013—5—2

后将试样置于抽真空装置中,抽真空至剩余压力小于 2.5 kPa 注水完全淹没试样并保持 30 min; 取出试样,称量饱和试样表观质量 m_2 和饱和试样在空气中的质量(m_3),体积密度(Db) 用公式(1) 计算:

$$D_{b} = m_{1} / (m_{3} - m_{2}) \tag{1}$$

式中: m_1 ——干燥试样的质量 g;

m₂——饱和试样表观质量 g;

m3——饱和试样在空气中的质量 g。

1.3.2 耐压强度测定

将试样置于压力试验机 ,以 1.0 ± 0.1 MPa/s 的速率施加应力 ,直至试样破碎 ,测得加载的最大载荷 (F_{max}) 及受力面积(A_0) ,耐压强度(C_s) 用公式(2) 计算:

$$C_{s} = F_{max}/A_{0} \tag{2}$$

式中: F_{max}-----最大载荷 N;

 A_0 ——受力面积 mm^2 。

1.3.3 抗渣侵蚀性测定

利用静态坩埚法进行实验。将每个制备好的坩埚试样中放入钢包渣样,然后放入箱式电炉中,升温至1550°C后,保温3h,随炉自然冷却至室温。将坩埚试样沿直径方向从中间切开,观察其侵蚀的情况,按公式(3)以最大侵蚀面积为基准计算出各试样的侵蚀指数:

侵蚀指数 = 侵蚀面积/坩埚内孔截面积×100% (3)

式中: 坩埚内孔径截面积 = 1000 mm2

2 试验结果及分析

2.1 二氧化硅微粉加入量对体积密度的影响

在耐火浇注料中,常温下二氧化硅微粉的基本作用是填充^[2] 提高试样体积密度;高温处理时,由于二氧化硅微粉参与试样内部的物理化学反应而对试样体积密度产生影响,其影响如图1所示。

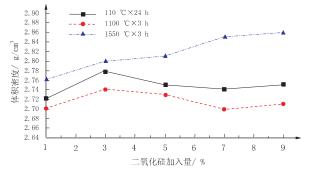


图 1 二氧化硅微粉加入量对试样体积密度影响

由图 1 可以看出 ,在 110 ℃ × 24 h 烘干条件下 , 当二氧化硅微粉加入量小于 3% 时 ,体积密度随二 氧化硅微粉加入量的增加而递增; 当二氧化硅微粉 加入量大于 3% 时 ,体积密度随二氧化硅微粉加入 量的增加而递减;在二氧化硅微粉加入量为 3% 时体积密度达到最大值 2.78 g/cm³。原因如下:当二氧化硅微粉加入量较少时,骨粉料间的空隙未被二氧化硅微粉填充满,水用量大,烘干后留下较多孔隙,导致气孔率高,体积密度小;当二氧化硅微粉过量时,镁砂颗粒间空隙基本都已被二氧化硅微粉填充。多余的二氧化硅微粉聚集在一起也会造成用水量的加大,从而导致试样的气孔率升高、体积密度降低。

 $1100~\% \times 3~h$ 条件下,试样体积密度普遍小于 $110~\% \times 24~h$ 的体积密度,变化规律基本同 $110~\% \times 24~h$ 。因为在 1100~% 时,由于烧成温度低,试样 达不到烧结温度,不能形成致密度结构;在此温度下,试样的主要变化是 $MgO-SiO_2-H_2O$ 水化物的脱水,二氧化硅微粉加入量越多,脱水引起气孔率增加而导致体积密度减小的影响就越强,故随着二氧化硅微粉加入量的增大,试样的体积密度有减小的趋势。

1550 ℃ $\times 3$ h 时 ,镁浇注料试样开始进行烧结反应 ,当二氧化硅微粉含量增加时 ,在 1550 ℃ 所形成的液相量必然会有所增加 ,对液相烧结来说 ,它可加快物质的传质和扩散过程 ,从而促进了镁浇注料的反应烧结 $^{[3]}$,使试样更加致密化。因此当二氧化硅微粉含量增加时 ,试样的气孔率必然会降低、体积密度也会增大。并且普遍大于 110 ℃ $\times 24$ h 和 1100 ℃ $\times 3$ h 的试样体积密度。

2.2 二氧化硅微粉加入量对耐压强度的影响

二氧化硅微粉与 MgO 和 H_2O 在常温下形成 $MgO - SiO_2 - H_2O$ 凝胶而产生凝聚结合 ,使试样具有较高的常温强度 $^{[4]}$; 热处理过程中 ,Si - OH 键脱水聚合形成网络状的 Si - O - Si 结构 ,该网络结构一直保持到 1100 $^{\circ}$ 也无变化 ,这种结构保证了材料在 1100 $^{\circ}$ $^{\circ}$ × 3 h 下具有一定的强度。1550 $^{\circ}$ × 3 h 处理后 ,二氧化硅微粉与镁砂发生化学反应而形成镁橄榄石 ,镁橄榄石的形成是镁质浇注料经高温处理后具有较高强度的重要原因。二氧化硅微粉加入量对试样耐压强度的影响如图 2 所示。

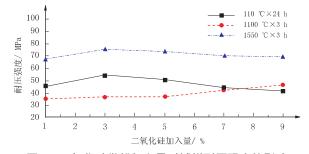


图 2 二氧化硅微粉加入量对试样耐压强度的影响

由图 2 可以看出,随着二氧化硅微粉加入量增多, $110 \% \times 24 \text{ h}$ 烘干强度先增大后减小,以二氧化硅微粉加入量 3% 达到最大值 53 MPa,可以解释为: $110 \% \times 24 \text{ h}$ 后试样的强度来自其内部的矿物组成 $MgO - SiO_2 - H_2O$ 结合水化物。当二氧化硅微粉加入量少时,试样中形成的 $MgO - SiO_2 - H_2O$ 结合水化物就少,试样强度就小;当二氧化硅微粉加入量大于 3%,由于过多 $MgO - SiO_2 - H_2O$ 结合水化物的形成,伴随着较大的体积膨胀效应,造成试样结构疏松 不利于强度的提高,因此,当二氧化硅微粉含量超过 3% 后试样的强度下降。

 $1100~\% \times 3~h$ 烧后的镁浇注料试样强度主要来自 Si – OH 键脱水聚合形成的网络状 Si – O – Si 结构。但强度普遍较低 ,这主要是由于 MgO – SiO_2 – H_2O 水化物在热处理过程中发生分解 ,发产生较多的气孔 ,使得 1100~% × 3~h 烧后试样的气孔增多 强度降低; 从 1100~% 烧后试样的断面来看 ,烧后试样存在较多的气孔 ,材料烧结程度差 ,结构疏松 ,颗粒与基质之间有较大的裂隙而没有形成充分的结合 ,这是该浇注料中温耐压强度普遍较低的主要原因。

1550 $^{\circ}$ $^{\circ}$

$$2MgO + SiO_2 \longrightarrow 2MgO \cdot SiO_2$$
 (4)

2.3 二氧化硅微粉微粉加入量对抗渣侵蚀的影响

由于二氧化硅微粉微粉的加入,使镁质耐火浇注料主要化学成分为 MgO 和 SiO_2 。而目前钢包用熔渣的主要化学成分为 CaO。在高温使用时,由于镁质浇注料与钢包熔渣的长时间接触,容易形成 $MgO-CaO-SiO_2$ 系低熔物,从而降低耐火材料的抗渣侵蚀性。二氧化硅微粉加入量对试样抗渣侵蚀的影响如图 3 所示。

由图 3 可以看出,随着二氧化硅微粉加入量的增加,试样的侵蚀指数逐渐增大。在 1550 ℃ \times 3 h ,随着二氧化硅微粉加入量的增加,细粉中形成的 $2MgO \cdot SiO_2$ 数量就越多。当试样受到熔渣侵蚀时,熔渣中的 $2CaO \cdot SiO_3$ 就会和细粉中的 $2MgO \cdot SiO_3$

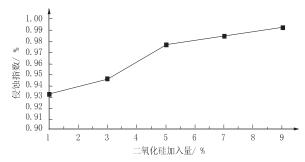


图 3 二氧化硅微粉加入量对试样的侵蚀指数的影响 发生化学反应生成钙镁橄榄石^[5]。 2CaO • SiO₂ 和 2MgO • SiO₂ 反应式为:

$$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \longrightarrow 2(\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2)$$
(5)

CaO·MgO·SiO₂ 的熔点为 1498 ℃。由于 CaO·MgO·SiO₂ 的熔点低 在实验温度 1550 ℃下基本以液相形态存在,液相的 CaO·MgO·SiO₂ 非常容易向溶渣中流失,结合相 2MgO·SiO₂ 的流失会加剧熔渣对试样的侵蚀; 残存的颗粒料孤立突出^[6],长时间在熔渣的作用下也会被冲刷而流失,使侵蚀指数增加。

3 结论

- 1) 在 $110 \text{ }^{\circ}\text{C} \times 24 \text{ } \text{ h}$ 条件下,由于 $MgO SiO_2 H_2O$ 结合水化物形成和微粉填充作用 3% 二氧化硅 微粉的加入可明显改善碱性浇注料的性能: 体积密度和耐压强度最大。
- 2) 在 $1100 \,^{\circ}\text{C} \times 3 \, \text{h}$ 条件下 ,二氧化硅微粉的加入对碱性浇注料的性能改善不明显; 由于 $MgO SiO_2 H_2O$ 结合水化物的脱水 ,碱性浇注料的性能普遍较差。
- 3) 在 1550 ℃ ×3 h 条件下 ,由于材料的烧结作用 ,体积密度和耐压强度普遍提高; 但试样的侵蚀指数随二氧化硅微粉加入量的增大而增大。

4 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, 1997:53-59.
- [2] 丁钰 ,王秉军 ,刘开琪 高飞. 微粉对 ρ Al_2O_3 结合矶土质浇注 料性能的影响 [M]. 稀有金属材料与工程 2011 $\cancel{A}O(1)$: 182 185.
- [3] 游杰刚 涨国栋. SiO₂ 微粉对镁质浇注料抗渣侵蚀性能的影响 [J]. 硅酸盐通报 2010 29(6):1417-1420.
- [4] 张巍 李雪东 戴文勇. SiO₂ 微粉含量对铝硅系耐火材料组织与性能的影响[J]. 金属热处理报 2011 36(1):72-75.
- [5] 李洪波 ,赵继增 ,陈奇. SiO₂ 微粉和 Al₂O₃ 微粉加入量对莫来 石 - 刚玉浇注料性能的影响[J]. 耐火材料 ,2007 ,41(6): 435
- [6] 马成良 涨殿伟,叶方保. 钟香崇二氧化硅和氧化铝微粉加入 量对 MgO 基浇注料流变性的影响 [J]. 耐火材料,2005,39 (3): 179-181.