

基于水合硅酸镁结构记忆特性制备低硅镁质浇注料

李亚伟^{1,2}, 廖 宁², 刘文静², 张思思², 徐义彪², 铁生年¹, 柳 馨¹, 李月英¹

(1. 青海大学, 青海省先进材料与应用技术重点实验室, 西宁 8100161;

2. 武汉科技大学, 高温材料与炉衬技术国家地方联合工程研究中心, 武汉 430081)

摘 要: 水合硅酸镁是炼钢连铸过程中间包用镁质浇注料的重要结合相, 其含量多少决定着浇注料的强度大小。本工作以 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 采用水热法合成水合硅酸镁($\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, M-S-H), 研究了焙烧温度和焙烧次数对水合硅酸镁的“结构记忆”特性; 随后将预合成 M-S-H 复合硅微粉制备镁质浇注料, 研究其对镁质浇注料性能的影响。结果表明: 当焙烧温度低于 400 °C 时, 水合硅酸镁具有“结构记忆”特性, 焙烧次数增加有利于 M-S-H 凝胶中层间羟基的插入, 促进其层状结构晶粒的长大和结构稳定性的提高; 在镁质浇注料制备过程中引入一定量的预合成水合硅酸镁和少量的硅微粉, 使浇注料具有很好的施工性能和足够的早期结合强度; 同时减少了高温热处理后浇注料缺陷形成, 提高了材料力学性能, 为开发低硅微粉镁质浇注料提供支撑。

关键词: 镁质浇注料; 低硅微粉; 水合硅酸镁; “结构记忆”特性; 低温焙烧

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)03-0649-09

网络出版时间: 2023-02-08



Effect of Magnesium Silicate Hydrate on Properties of Low-Microsilica Bonded Magnesia-Based Castables

LI Yawei^{1,2}, LIAO Ning², LIU Wenjing², ZHANG Sisi², XU Yibiao², TIE Shengnian¹, LIU Xin¹, LI Yueying¹

(1. Qinghai University, Key Laboratory of Advanced Materials and Applied Technology for Qinghai, Xining 810016, China

2. Wuhan University of Science and Technology, National-Provincial Joint Engineering Research Center of High Temperature Materials and Lining Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: Magnesium silicate hydrate ($\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ M-S-H) is a main bonding phase for microsilica bonded magnesium-castables used for tundish. Its content determines the mechanical properties after demolding. In this paper, M-S-H was synthesized with $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as raw materials. The effect of M-S-H at different calcination parameters was investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, specific surface area measurement, nuclear magnetic resonance, and thermogravimetry-differential scanning calorimetry. Moreover, the synthesized M-S-H with microsilica powder (1%) was introduced into the magnesia-based castables to evaluate their influences on the properties. The results show that M-S-H has a memory effect when the calcination temperature is below 400 °C. Increasing the calcination time can facilitate the insertion of interlayer hydroxyl groups in M-S-H gels and contribute to the formation of a lamellar structure with a higher structure stability. A certain amount of pre-synthesized M-S-H and a small amount of silica powder can assure the castable with a good workability and a sufficient early bonding strength. The reduced silica can suppress the formation of large sized defects due to the volume shrinkage of matrix, in the interface of aggregates and matrix, thus improving the mechanical properties of castables. This work provides a support for the development of magnesia-based castables with a low silica content.

Keywords: magnesia-based castables; low-microsilica; magnesium silicate hydrate; "structural memory" properties; low-temperature calcination

收稿日期: 2022-10-11。 修订日期: 2022-11-30。

基金项目: 青海省自然科学基金面上项目(2022-ZJ-928)。

第一作者: 李亚伟(1966—), 男, 博士, 教授。

通信作者: 廖 宁(1988—), 男, 博士。

Received date: 2022-10-11. Revised date: 2022-11-30.

First author: LI Yawei (1966—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: liyawei@wust.edu.cn

Correspondent author: LIAO Ning (1988—), Male, Ph.D.

E-mail: liaoning@wust.edu.cn

镁质浇注料是炼钢连铸过程重要的耐火材料体系,被广泛应用于中间包内挡渣堰坝和湍流器等^[1–3]。通常镁质浇注料采用硅微粉(SiO_2)作为结合剂,养护过程中材料内主要形成氢氧化镁和水合硅酸镁(M–S–H)相起到结合作用,但这2种结合相存在竞争关系,其中:氢氧化镁(密度为 2.3 g/cm^3)与镁砂(密度为 3.5 g/cm^3)存在密度差,若其在浇注料内大量形成极易发生体积膨胀,将导致在养护过程中材料内出现裂纹现象,在随后的干燥烘烤过程中因其结合水的快速脱除,内部蒸气压力超过材料的结合强度,也将引起材料爆裂^[4–6];在镁质浇注料体系中起结合作用的另一种水化相是水合硅酸镁,它是硅微粉发生溶解形成 HSiO_3^- ,与体系内的镁离子和 MgO 表面水化产物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 发生反应而形成的^[7];其结构水脱除缓慢,在干燥烘烤过程不会产生爆裂现象。然而与氢氧化镁相比,M–S–H的原位形成速率较慢且反应进程受温度影响显著。

抑制镁质浇注料中氧化镁水化和提高水合硅酸镁含量一直是改善浇注料性能的研究重点。如在抑制镁质浇注料中氧化镁水化方面,Silva等^[8]在浇注料中引入大量的硅微粉,在改善材料流动性同时,有效地抑制 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的生成,促进了水合硅酸镁的形成,提高了浇注料的抗爆裂性能,且烘烤过程中没有裂纹产生,然而在镁质浇注料中仅有少量的硅微粉水解发挥结合作用,过多的 SiO_2 微粉不仅影响浇注料的高温性能(如蠕变性、抗渣侵蚀性等)^[9],还会导致向钢液中增氧形成硅酸盐夹杂物,污染钢水^[10]。Simões等研究了 SiO_2 含量对耐火钢铝镇静钢的洁净度的影响,结果表明, SiO_2 含量越高,由于再氧化反应会诱导钢中大量大型夹杂物的产生,同时耐火材料中的大颗粒由于被侵蚀也会被带进钢中^[11]。在前期工作中发现:降低镁质浇注料中 SiO_2 含量,有利于降低IF钢中的增氧量,并且降低夹杂物数量、减小夹杂物尺寸^[12]。在促进水合硅酸镁形成方面,课题组前期研究发现:在镁质浇注料中加入硅酸钠和苛性氧化镁,有利于促进原位M–S–H的生成,提高了材料综合性能^[13];而Zhang等借助湿磨等手段,促进氧化镁和硅微粉的溶解,有效抑制了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 生成同时加快M–S–H的形成,使镁质浇注料的强度和抗爆裂性能显著提高^[14]。

近年来,为了降低镁质浇注料中硅微粉的引入量,满足洁净钢冶炼需求,研究者开始利用氯化镁和硅酸钠合成水合硅酸镁制备镁质浇注料^[15]。研究发现当热处理温度低于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时M–S–H中的层状

结构具有重建能力;当热处理温度达到 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时,M–S–H的结构将被破坏,失去凝胶特性。

本工作拟采用共沉淀法合成水合硅酸镁,研究焙烧制度(焙烧温度和次数)对水合硅酸镁结构演变和水化行为影响,揭示水合硅酸镁脱水–再水合过程中羟基结构特征变化规律;利用水合硅酸镁的“结构记忆”特性,在浇注料制备过程中吸水膨胀增强作用,研究镁质浇注料的微结构和性能变化规律,为提高低硅镁质浇注料性能提供理论指导。

1 实验

1.1 水合硅酸镁的合成

M–S–H的合成过程如下:首先使用化学试剂 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (国药集团化学试剂有限公司)和 $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (国药集团化学试剂有限公司),分别配制成浓度为 1 mol/L 和 1.5 mol/L 的溶液。随后将氯化镁溶液缓慢倒入硅酸钠溶液中,混合后的溶液置于 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 的水浴锅搅拌 6 h ,静置 1 d 后将溶液在离心机滤洗 3 遍。浆体加水至 500 mL ,在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 继续养护 3 d ,再在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥处理,最后将得到的M–S–H用打粉机磨成粉末,标记为样品MSH。将合成的M–S–H分别在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 3 h ,分别标记为样品MSH–200和样品MSH–400,将焙烧后的M–S–H冷却至室温后,以水固质量比 $2:1$ 的比例加入去离子水在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 养护 24 h ,而后在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干处理,处理后的粉末用研钵研磨后待用。对 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 1 次再水合、 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 1 次再水合以及 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 3 次再水合的M–S–H分别标记为样品RH–MSH–200、样品RH–MSH–400和样品RH–MSH–400*3。

1.2 样品制备

镁质浇注料以电熔镁砂(纯度大于 98% , $5\sim 3\text{ mm}$, $3\sim 1\text{ mm}$, $1\sim 0\text{ mm}$ 和 $78\text{ }\mu\text{m}$), SiO_2 微粉(约为 $0.5\text{ }\mu\text{m}$),减水剂FS20(巴斯夫公司,德国)为原料,配方列于表1中。首先按照表1分别称取骨料(电熔镁砂 $5\sim 3\text{ mm}$, $3\sim 1\text{ mm}$, $1\sim 0\text{ mm}$)和基质(电熔 MgO 细粉, $78\text{ }\mu\text{m}$)、 SiO_2 微粉和预合成M–S–H,随后将基质部分先在搅拌机中预混 20 min ,再利用振动磨将粉体进行粉磨处理 15 s ,然后将骨料与基质干混 3 min ,加入溶有FS20的去离子水湿混 3 min ,将混合均匀的湿混料浇注在尺寸为 $40\text{ mm}\times 40\text{ mm}\times 160\text{ mm}$ 的模具中,在磁力振动台上振动 1 min ,最后将浇注好的样品放入恒温恒湿箱内,在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ (75% 的湿度)养护 1 d 脱模,经 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干处理 24 h ,再在 $1550\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理

3 h。将含有 6%(质量分数) SiO_2 微粉的浇注料作为对照样标记为样品 S6, 此外, 基于前期的研究工作, 降低 SiO_2 微粉含量至 1%, 并加入 1% 预合成 M-S-H。将加入 1% M-S-H 的浇注料标记为样品 S1M1, 将

M-S-H 经 200 °C 和 400 °C 焙烧 3 h 处理后加入到浇注料 S1M1 配方中, 分别标记为样品 S1M1-200 和样品 S1M1-400, 将加入 400 °C 焙烧 3 次再水化的 M-S-H 的浇注料样品标记为样品 S1M1-400*3。

表 1 镁质浇注料的配方组成
Table 1 Batches compositions of magnesia-based castables

Sample No.	Fused magnesia aggregate	Fused magnesia powder	Microsilica	MSH	MSH-200	MSH-400	MSH-400*3	FS20	Deionized water
S6	74	20	6					0.25	5
S1M1	74	20	1	1				0.25	5
S1M1-200	74	20	1		1			0.25	5
S1M1-400	74	20	1			1		0.25	5
S1M1-400*3	74	20	1				1	0.25	5

w—Mass fraction.

1.3 样品表征

对于水化样品, 用 X'Pert Pro 型 X 射线粉末衍射仪分析物相组成, 测试条件: Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA。用 Nova 400 型场发射扫描电子显微镜观察样品显微结构。用 STA449A 型综合热分析仪研究水化样品的热质量损失过程, 升温速率为 10 °C/min。用 ASAP2460 型全自动比表面积和孔隙率测试仪测试 M-S-H 粉末样品的吸附/脱附, 并根据吸附/脱附等温线, 利用 BET 法计算样品的比表面积。用 AVANCE III HD 600MHz WB 型核磁共振设备测试预合成 M-S-H 粉末及其经 400 °C 焙烧 1 次、3 次后再水化的样品的核磁共振 H 谱和 Si 谱。用 X'Pert Pro 型 X 射线粉末衍射仪检测镁质浇注料基质的物相组成, 采用上述扫描电子显微镜观察浇注料样品的显微结构。按照 GB/T 4513.4—2017 《不定形耐火材料 浇注料流动性的测定》测试镁质浇注料的流动值。按照 GB/T 3001—2007 《耐火材料常温抗折强度试验方法》测试其常温抗折强度 (CMOR)。按照 GB/T 5072—2008 《耐火材料常温耐压强度试验方法》在 1 MPa/s 的加载速率下测试样品的常温耐压强度 (CCS)。按照 GB/T 2997—2000 《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》测试浇注料样品的显气孔率 (AP) 与体积密度 (BD)。

2 结果与讨论

2.1 合成水合硅酸镁

2.1.1 物相组成 图 1 为预合成 M-S-H 经 200 °C 和 400 °C 焙烧及其再水化样品的 X 射线衍射谱。由图 1 可见, 经 200 °C 和 400 °C 焙烧后的样品

MSH-200 和样品 MSH-400 与原始样品 MSH 的 XRD 谱相似, 均为水合硅酸镁 (M-S-H) 相, 但衍射峰强度略有减弱, 与文献报道一致^[15]; 而经焙烧再水化的样品 RH-MSH-200 和样品 RH-MSH-400 与焙烧后的样品 MSH 相比, 具有更明显的 M-S-H 相衍射峰, 说明 M-S-H 和水滑石类似, 焙烧样品 MSH 可能具有结构重建能力, 即经过一定温度焙烧, 层间阴离子分解, 在水中或者阴离子存在的条件下能重新恢复原来的层状结构^[16-18]。由此可见, 经过焙烧处理和再水化后的样品, 在物相组成方面没有显著差别, 主要物相均为 M-S-H 相。

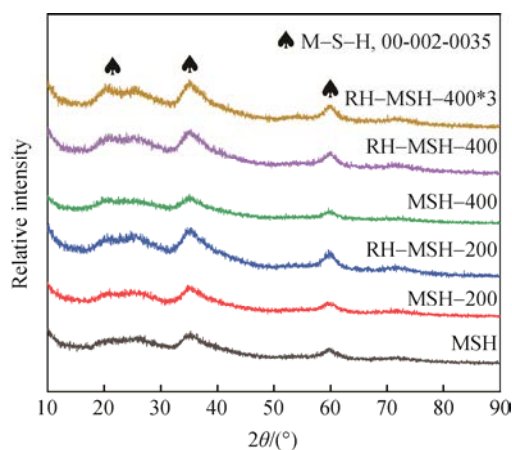


图 1 经焙烧和再水化后 M-S-H 样品的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of the calcined M-S-H and their re-hydrate samples

2.1.2 显微结构 图 2 为焙烧和再水化 M-S-H 样品的显微结构 SEM 照片。由图 2 可见, 样品显微结构存在明显差异, 最初预合成水合硅酸镁中 M-S-H 颗粒团聚在一起, 尺寸为 100~200 nm, 经

200 ℃ 和 400 ℃ 焙烧后样品 M-S-H 颗粒尺寸略微有所减小；而再水合后样品 RH-MSH-200 和样品 RH-MSH-400 中的颗粒尺寸增大至 150~300 nm，表

明再水合过程中 M-S-H 吸附 H₂O 后有利于其进一步膨胀长大，但焙烧 400 ℃ 次数增至 3 次时颗粒尺寸增加不明显。

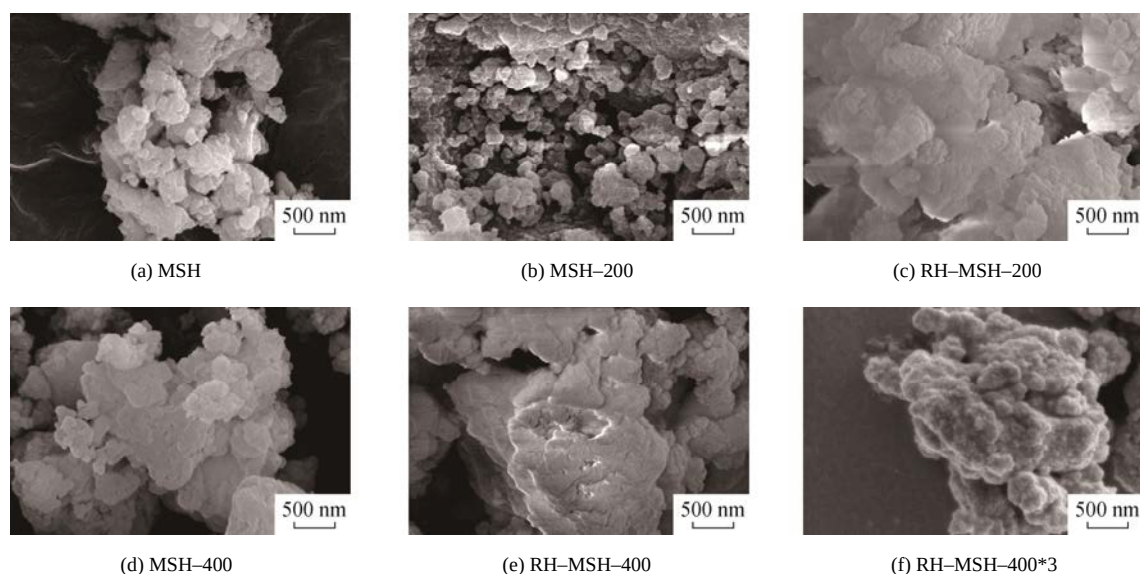


图 2 焙烧和再水化 M-S-H 样品的显微结构

Fig. 2 Microstructure of the calcined M-S-H and their re-hydrate samples

2.1.3 比表面积 借助 BET 法测定上述不同 M-S-H 样品的比表面积变化，以验证其“结构记忆”特性如表 2 所示。由表 2 可知，由于预合成 M-S-H 为凝胶状化合物，具有发达的微孔结构^[19]，原始 MSH 样品的比表面积较高(415.05 m²/g)；经 200 ℃ 焙烧后，比表面积略微减小，而当焙烧温度升高至 400 ℃ 时，比表面积显著减小(277.82 m²/g)，缩小至原来的 66.9%。经过焙烧样品再水合之后，比表面积均显著增大，经 1 次焙烧样品的比表面积甚至高于初始样品，这可归因于 M-S-H 经焙烧后内部缺陷增多，再水合后体积膨胀导致比表面积增大，进一步表明在 400 ℃ 焙烧后 M-S-H 具有较好的重建能力，但 400 ℃ 重复煅烧 3 次样品的比表面相对较小。

表 2 焙烧和再水化 M-S-H 样品的比表面积

Table 2 Specific surface area of M-S-H after calcined at different temperatures and their rehydrated samples

Sample No.	Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)
MSH	415.05
MSH-200	401.57
MSH-400	277.82
RH-MSH-200	435.88
RH-MSH-400	474.17
RH-MSH-400*3	364.03

2.1.4 FT-IR 分析 图 3 为焙烧和再水化 M-S-H 样品的 FT-IR 光谱。由图 3 可见，焙烧样品和再水化样品与未处理 M-S-H 结构相似，均存在 M-S-H 凝胶化合物中 O—H、Si—O 以及 Mg—O 相关谱带。其中，3 435 cm⁻¹ 和 1 637 cm⁻¹ 分别对应于 M-S-H 结构中结合水的拉伸和弯曲振动峰^[20]；1 020 cm⁻¹ 和 640 cm⁻¹ 振动峰归因于对称和不对称的 Si—O—Si 的拉伸振动以及弯曲振动；464 cm⁻¹ 对应于 Mg—O 的振动峰。上述结果说明 M-S-H 经 200 ℃ 和 400 ℃ 焙烧后结构并未发生瓦解，再水化后仍能保持其结构特征。

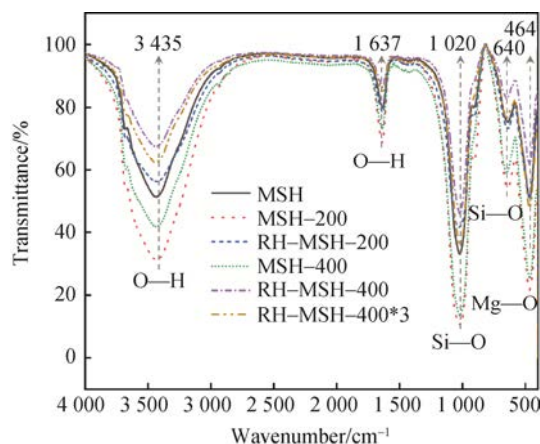


图 3 焙烧和再水化 M-S-H 样品的 FT-IR 光谱

Fig. 3 FT-IR spectra of the calcined M-S-H and their re-hydrate samples

2.1.5 核磁共振 为进一步确定结构中水的存在形式和硅原子网络聚合状态, 对 M-S-H 进行 H 谱和 Si 谱核磁共振检测分析, 从而判断 H 和 Si 化学配位情况。其中, 在 ^1H NMR 谱中孔隙水的化学位移位置相对固定, 在 5.0 左右; 孤立羟基的化学位移一般在 2.0 左右, 峰形尖锐; 化学位移在 0 左右代表 Mg—OH 羟基位点^[21]。 ^{29}Si NMR 的波谱所处的配位情况惯用 Q^n 来表示, 其中, $n(n=0\sim4)$ 代表每个硅氧四面体单元与其他 Si 原子连接的桥氧数。硅酸盐矿物中 ^{29}Si 的化学迁移位的范围很广, 分布在 $-60\sim-120$ 之间。根据不同的配位可以分为以下 4 个区间: Q^0 , $-60\sim-70$, 代表游离的单个岛状硅酸盐; Q^1 , $-70\sim-80$, 代表对状硅酸盐或者链状硅酸盐的端点; Q^2 , $-80\sim-90$, 代表链状硅酸盐内部的硅氧四面体; Q^3 , $-90\sim-100$, 代表硅酸盐层状结构; Q^4 , $-100\sim-120$, 代表三维网状硅酸盐中硅氧四面体^[21-23]。

采用 NMR 检测 M-S-H 重复焙烧再水合后 H 和 Si 聚合物状态, 结果如图 4 所示。由图 4 可见, 最初预合成的 M-S-H 的 H 谱在 5.0 左右有 1 处宽峰、2.0 左右有相对尖锐的峰以及 0 左右的微弱的峰判定其分别为孔隙自由水、孤立羟基和 Mg—OH 羟基位点。随着焙烧次数增加, Mg—OH 羟基位点的占比明显增大, 说明 M-S-H 焙烧再水合促使凝胶中的吸附水越来越少, 而插入层间的羟基含量增加。 ^{29}Si NMR 波谱的主峰分别在 -82 和 -90 左右, 对应于 Q^2 和 Q^3 。 Q^2 位说明凝胶类物质逐渐在进行聚合反应, 并形成了链状结构, 而 Q^3 位则说明晶体结构为层状。随着焙烧再水合的次数的增加, Si 谱的谱峰由 Q^2 位向 Q^3 位转变, 表明焙烧次数越多, M-S-H 越有利于向层状结构的转变, 即焙烧再水化有利于进一步形成层状结构, 并在层间插入—OH, 从而形成更多的结构水, 增加其结构稳定性, 这与前面的物相组成和红外光谱结果吻合。

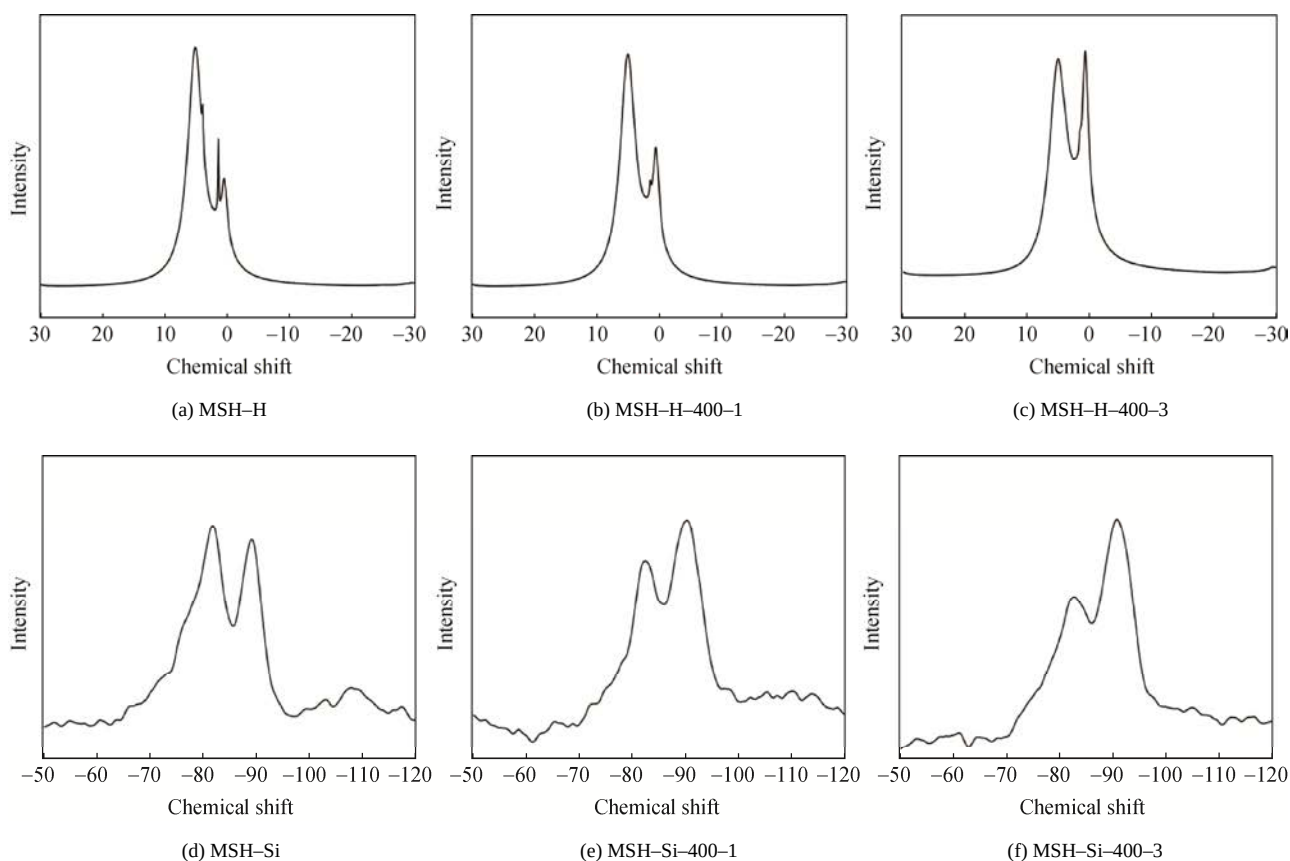


图 4 M-S-H 的核磁共振 H 谱和 Si 谱
Fig. 4 H and Si MAS NMR spectrum of the calcined M-S-H

2.1.6 TG/DSC 曲线 根据现有结果, 可知 M-S-H 中存在 3 种不同类型的水: 自由水、结合水和结构水。自由水存在于 M-S-H 的孔洞之间, 属于物理吸附, 其脱出温度较低; 结合水主要存在硅氧四面体层间, 以氢键的形式存在, 结构水以 Si—OH

和 Mg—OH 的形式存在于 M-S-H 分子的结构之中, 因此, 结合水和结构水在失去时需要更高的温度^[24]。不同类型羟基是影响 M-S-H 结构稳定性的因素之一。实验中对最初合成 M-S-H 及焙烧再水合 M-S-H 进行了热重分析, 以确定其含量。TG

曲线显示, M-S-H 在 200 °C 之前检测到快速质量损失, 主要是 M-S-H 中失去自由水; 在 200~750 °C 质量损失速率略微缓慢, 对应于失去结合水和结构水过程; 当温度高于 750 °C 后, 样品的质量保持在

一定水平, 表明 M-S-H 完全失去结构水。在 850 °C 左右, 在 TG 曲线中没有质量的变化, 但 DSC 曲线显示出现明显的尖锐放热峰, 表明 M-S-H 已经分解原位生成镁橄榄石。

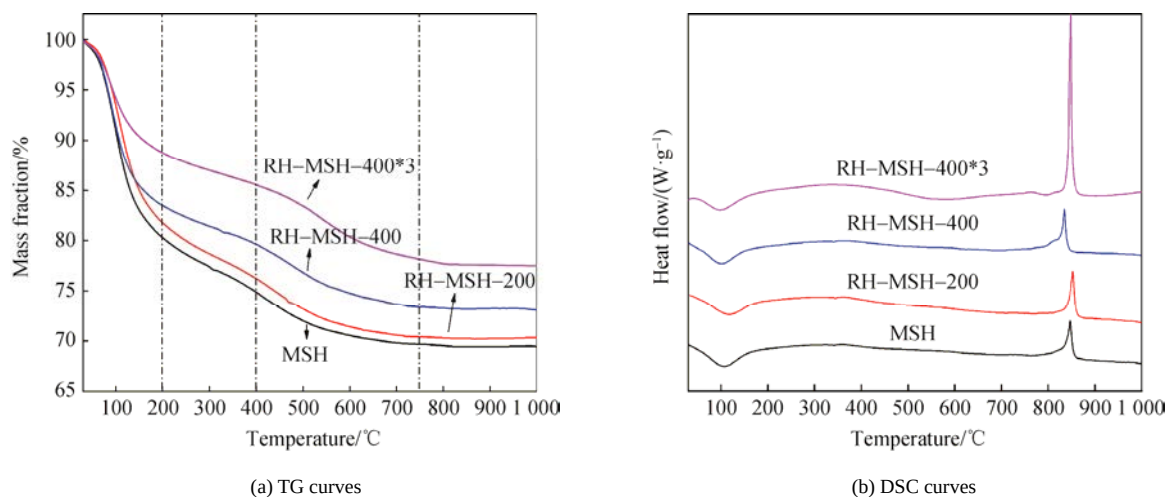


图5 M-S-H 和再水化样品 TG 和 DSC 曲线
Fig. 5 TG and DSC curves of the M-S-H and re-hydrated samples

根据 TG 结果计算出各样品在不同温度区间内的质量损失, 判断 M-S-H 结构中水的存在形式和质量损失量, 结果见表 3。由表 3 可知, 最初预合成的 M-S-H 在 30~200 °C 温度范围具有最大的质量损失量(19.70%), 说明 M-S-H 凝胶分子中存在最多的自由水。随着焙烧温度的升高以及焙烧次数的增加, 再水化样品在 30~200 °C 的质量损失量减少, 特别是样品 RH-MSH-400*3, 仅为 11.06%。同样地, 所有样品在 200~400 °C 温度范围内的质量损失量具有减少的趋势。随着焙烧温度的升高与焙烧次数的增加, 再水化样品在 400~750 °C 温度范围内的质量损失量反而从 5.22% 增加到 7.38%, 表明 M-S-H 凝胶分子中结合水和结构水的增加。随着焙烧温度的升高和焙烧次数的增加, M-S-H 凝胶分子中的总的质量损失量从 30.34% 减少至 21.66%, 其主要原因是凝胶中自由水大幅减少。图 5a 和表 3 的结果表明, M-S-H 经焙烧处理再水合后, 失水温度向更高的温度偏移, 说明其结合水和结构水相对含量增加, 再水化后有利于结合水和结构水在凝胶分子中的插入, 氢键和羟基的结合更加牢固, 此结果与核磁共振(图 4)具有良好的一致性。

2.2 镁质浇注料应用

2.2.1 流动性 表 4 为 SiO₂ 微粉的降低和水合硅酸镁的加入对镁质浇注料流动值的影响。由表 4 可知, 样品 S6 的流动值在 128 mm, 降低 SiO₂ 微粉的

含量同时加入 1% 合成 M-S-H 镁质浇注料样品的流动值在 115~120 mm。结果表明, 降低 SiO₂ 微粉的含量, 导致镁质浇注料的流动值略微减小。这主要归因于 SiO₂ 微粉球形状态, 可以在颗粒之间起到“润滑”作用。

表 3 根据 TG 结果得到 M-S-H 和再水化样品的质量损失
Table 3 Mass loss of M-S-H and re-hydrated samples obtained from TG results

Sample No.	30~200 °C	200~400 °C	400~750 °C	30~750 °C
MSH	19.70	5.42	5.22	30.34
RH-MSH-200	18.24	5.54	5.83	29.60
RH-MSH-400	16.53	3.85	6.27	27.65
RH-MSH-400*3	11.06	3.22	7.38	21.66

表 4 镁质浇注料的流动值
Table 4 Flowability of magnesia-based castables

Sample No.	S6	S1M1	S1M1-200	S1M1-400	S1M1-400*3
Flowability/mm	128	118	115	120	120

2.2.2 物理性能和力学性能 当焙烧温度低于 400 °C, M-S-H 具有“结构记忆”特性, 再水化后有利于 M-S-H 在层间插入羟基, 同时增加氢键和羟基结合的稳定性, 促进层状结构的形成, 同时伴随着比表面积增加和结构的膨胀长大。基于上述特性, 本工作将预合成的 M-S-H 加入到镁质浇注料中,

以验证其结构的变化对镁质浇注料性能的影响。表 5 显示了镁质浇注料经 110 °C 和 1 550 °C 处理后样品的显气孔率与体积密度。对于 110 °C 烘后的样品, 加入 1% 未处理的 M-S-H 的样品 S1M1, 由于减少了 SiO₂ 微粉的含量, 导致样品的流动性降低, 样品的显气孔率也略高于对照样样品 S6。而对于加入 1% 的 200 °C 和 400 °C 焙烧后 M-S-H 的样品 S1M1-200 和样品 S1M1-400, 在与水接触后会发生 M-S-H 的吸水膨胀和长大, 有效的填充在样品孔隙内部, 从而降低了材料的显气孔率, 提高浇注料的致密性, 且显气孔率随着焙烧温度的升高明显降低。对于样品 S1M1-400*3 反而检测出较大的显气孔率, 可能与多次热处理导致比表面积略微减小有关, 在浇注过程中水化能力相对较弱, 其填充效果与样品 S1M1-400 相比略低。同样, 添加 1% M-S-H 的镁质浇注料样品经过 1 550 °C 热处理后, 样品的显气孔率均不高于 S6 对照样。上述结果说明, 添加预合成 M-S-H 和减少硅微粉引入量, 有利于提高材料的致密性。随着 SiO₂ 微粉的含量降低, 样品具有明显的线收缩, 材料结合的也更加紧密。其主要原

因为高温液相的生成促进了烧结收缩, 且减少了由 SiO₂ 和 MgO 反应生成的镁橄榄石, 此过程伴随着体积膨胀现象。

表 6 为浇注料样品的常温抗折强度。由表 6 可知, 相对于样品 S6, 添加 1% 的 M-S-H 样品在 50 °C 养护和 110 °C 干燥后的常温抗折强度略低, 而经 200 °C 和 400 °C 焙烧处理后 M-S-H 制备浇注料(样品 S1M1-200、样品 S1M1-400 和样品 S1M1-400*3), 材料早期结合强度明显提高, 这一方面是因为样品 S6 中原位生成的 M-S-H 受水化速率和反应程度等限制, 生成量较少^[25-26]; 另一方面和 M-S-H 的“结构记忆”特性有关, 样品在养护过程中, 基质中的 M-S-H 发生再水化, 结构得以重建且保留胶凝特性, 同时伴随着结构膨胀和长大, 有效地填充在基质孔隙中^[27]。浇注料样品经 1 550 °C 热处理后, 样品 S6 强度无明显积极的变化, 相比下, 样品 S1M1、样品 S1M1-200、样品 S1M1-400 和样品 S1M1-400*3 的强度均大幅提升(15.3~18.2 MPa), 常温抗折强度均提高了 45% 以上。

表 5 镁质浇注料经不同温度处理的显气孔率与体积密度

Table 5 Apparent porosity and bulk density of the magnesia-based castables treated at different temperatures

Sample No.	110 °C		1 550 °C		
	Apparent porosity/%	Bulk density/(g·cm ⁻³)	Apparent porosity/%	Bulk density/(g·cm ⁻³)	Permanent line change/%
S6	11.3±0.2	2.92±0.01	16.8±0.3	2.91±0.01	-0.38
S1M1	12.3±0.1	2.96±0.02	15.8±0.1	2.97±0.01	-0.59
S1M1-200	11.9±0.7	3.01±0.03	16.3±0.4	3.00±0.02	-0.64
S1M1-400	9.2±0.2	3.04±0.01	15.4±0.3	3.03±0.02	-0.60
S1M1-400*3	11.4±0.0	3.01±0.01	16.8±0.0	2.99±0.00	-0.50

表 6 不同镁质浇注料样品经不同温度处理的常温抗折强度

Table 6 σ_{CMOR} of the magnesia-based castables treated at different temperatures

σ_{CMOR} /MPa

Temperature/°C	S6	S1M1	S1M1-200	S1M1-400	S1M1-400*3
50	10.4±0.4	8.2±0.2	10.5±0.2	10.9±0.3	10.4±0.2
110	11.3±0.9	11.0±0.6	11.9±0.4	14.6±0.7	12.6±1.8
1 550	10.5±0.7	16.0±0.3	18.2±1.8	15.3±0.2	17.3±0.4

σ_{CMOR} —Cold modulus of rupture.

2.2.3 物相组成与显微结构 为更好地解释浇注料经高温处理后力学性能的变化, 对 1 550 °C 高温处理后所有样品进行了物相组成, 并观察了材料的显微结构。所有样品中主要物相为方镁石相和镁橄榄石相, 其中镁橄榄石相的存在是基质部分中 MgO 和 SiO₂ 反应的结果($2\text{MgO}+\text{SiO}_2\rightarrow\text{Mg}_2\text{SiO}_4$), 随着组成中 SiO₂ 微粉含量从 6% 降低到 1%, 镁橄榄石相

的衍射峰强度降低, 样品 S1M1 仅检测出微弱的镁橄榄石衍射峰。

图 6 为样品 S6 与样品 S1M1 的 XRD 谱。由图 6 可见, 因镁砂原料中存在一定 CaO 杂质, 在高温下与 MgO 和 SiO₂ 反应生成微量的 CaMgSiO₄, 对图 6a 进行局部放大检测出有钙镁橄榄石相的存在(图 6b)。

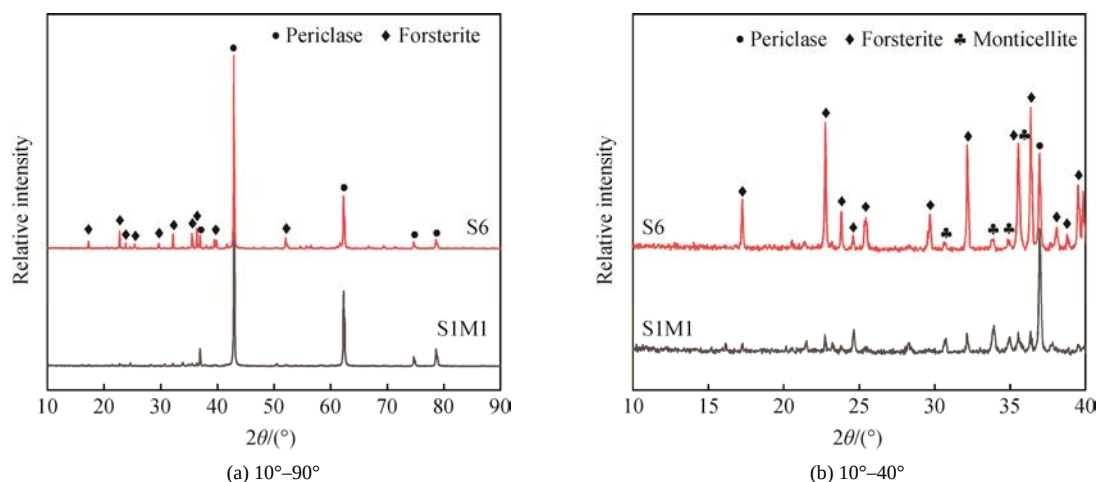


Fig. 6 XRD patterns of magnesia-based castables after treating at 1550 °C

图7为镁质浇注料样品的显微结构SEM照片。由图7可见,结构中主要为致密的镁砂骨料与带有不规则孔隙结构的基质。对于样品 S6,在基质部分可以明显的观察到较大孔隙存在,尺寸在200 μm左右。除此之外,在骨料与基质的界面可以观察到较宽的孔隙,存在明显的分界线。其主要原因是:尽管在高于850 °C时基质中生成镁橄榄石产生少量的体积膨胀,但是在更高温度下(1550 °C)基

体烧结收缩占主要地位。二者共同作用导致传统镁质浇注料骨料与基质界面存在较大的微裂纹,结合强度较弱。相比之下,添加1%的不同条件处理的M-S-H凝胶,在养护过程中由于M-S-H凝胶再水化的膨胀特性,有效填充孔隙。经高温处理后,孔隙分布较为均匀细小,并且骨料与基质界面孔隙较为窄小,这也是加入预合成M-S-H凝胶具有较高强度的原因。

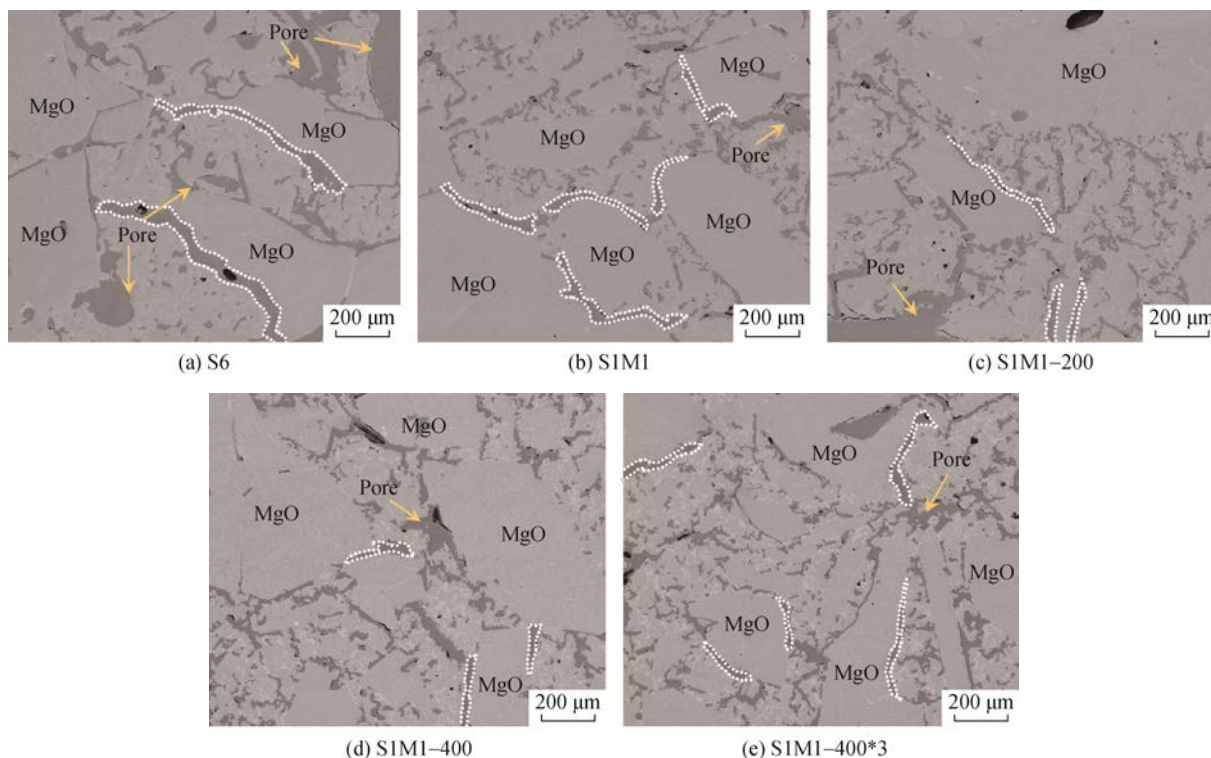


图7 镁质浇注料在1550 °C热处理的显微结构

Fig. 7 Microstructure of magnesia-based castables after treating at 1550 °C

3 结论

1) 预合成M-S-H凝胶在200 °C和400 °C焙烧处

理后,具有“结构记忆”特性,再水化后有利于增大比表面积、提高M-S-H凝胶中氢键和羟基的稳定性、促进层状结构的形成。

2) 将预合成M-S-H在200 °C和400 °C焙烧处理后加入到镁质浇注料, 在养护过程中发生M-S-H的再水化, 有效地填充在基质孔隙中, 提高材料的致密性, 改善镁质浇注料的早期结合强度。经1550 °C热处理后, 加入1%的M-S-H样品的基质孔隙分布细小而均匀, 有效地降低了骨料-基质界面处大尺寸缺陷出现的风险, 从而具有更优的力学性能, 其中200 °C处理后的样品具有良好的综合性能。

参考文献:

- [1] MUSMECI M, RENDTORFF N M, MUSANTE L, et al. Characterization of MgO-based tundish working lining materials, microstructure and properties[J]. *Ceram Int*, 2014, 40(9): 14091–14098.
- [2] SANTOS, M. F, MOREIRA, et al. Enhanced numerical tool to evaluate steel ladle thermal losses[J]. *Ceram Int*, 2018, 44: 12831–12840.
- [3] LUEBRSEN E, OBERBACH M. Refractories for continuous casting of steel requirements: current state and developments[J]. *Inst Metals*, 1985, 32: 1–9.
- [4] PINTO V S, FINI D S, MIGUEL V C, et al. Fast drying of high-alumina MgO-bonded refractory castables[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(8): 11137–11148.
- [5] AMARAL L F, OLIVEIRA I R, BONADIA P, et al. Chelants to inhibit magnesia (MgO) hydration[J]. *Ceram Int*, 2011, 37(5): 1537–1542.
- [6] SALOMO R, PANDOLFELLI V C. Magnesia sinter hydration-dehydration behavior in refractory castables[J]. *Ceram Int*, 2008, 34(8): 1829–1834.
- [7] SZCZERBA J, PROROK R, ŚNIEŻEK E, et al. Influence of time and temperature on ageing and phases synthesis in the MgO-SiO₂-H₂O system[J]. *Thermochim Acta*, 2013, 567: 57–64.
- [8] SILVA W M, ANEZIRIS C G, BRITO M A M, et al. Effect of alumina and silica on the hydration behavior of magnesia-based refractory castables[J]. *J Am Ceram Soc*, 2011, 94(12): 4218–4225.
- [9] 张雨. 镁质浇注料中水合硅酸镁的生成及其对材料性能的影响[D]. 武汉科技大学, 2018.
ZHANG Yu. Formation of magnesium-silicate-hydrate and its influence on the properties of magnesia castables (in Chinese, dissertation). Wuhan University of Science and Technology, 2018.
- [10] YAN P C, ENDE M A V, ZINNGREBE E, et al. Interaction between steel and distinct gunning materials in the tundish[J]. *ISIJ Int*, 2014, 54: 2551–2558.
- [11] SIMÕES J, JANSSON D. Impact from tundish lining composition on steel cleanliness in the presence of additional air[J]. *Ceram Forum Int*, 2008, 85(10): 86–89.
- [12] 张思思. 低硅微粉结合镁质浇注料的制备及其与 IF 钢的作用[D]. 武汉科技大学, 2021.
ZHANG Sisi. Preparation of Low Microsilica Bonded Magnesia Castables and Their Interaction with Molten IF Steel (in Chinese, dissertation). Wuhan University of Science and Technology, 2021.
- [13] FINI D S, MIGUEL V C, PINTO V S, et al. Aluminum lactate role in improving hydration and drying behavior of MgO-bonded refractory castables[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(10): 17093–17102.
- [14] ZHANG Y, LI Y, XU Y, et al. Enhanced formation of magnesium silica hydrates (M-S-H) using sodium metasilicate and caustic magnesia in magnesia castables[J]. *Ceram Int*, 2017, 43: 9110–9116.
- [15] ZHANG S, LIAO N, LI Y, et al. M-S-H formation in MgO-SiO₂ slurries via wet milling for magnesia-based castables[J]. *Ceram Int*, 2021, 47: 10880–10886.
- [16] ZHANG Y, MITHUN N, WANG J, et al. Temperature-dependent rehydration of magnesium silicate hydrate (M-S-H): Development of no-cement binder through MD/DFT validation[J]. *Ceram Int*, 2022, 48: 7063–7070.
- [17] KIKHTYANIN O, TILER Z, VELVARSKÁ R, et al. Reconstructed Mg-Al hydrotalcites prepared by using different rehydration and drying time: Physico-chemical properties and catalytic performance in aldol condensation[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2017, 536: 85–96.
- [18] JAVIER P, SÒNIA A, NIEK M. Memory effect of activated Mg-Al hydrotalcite: *in situ* XRD studies during decomposition and gas-phase reconstruction[J]. *Chem Eur J*, 2007, 13: 870–878.
- [19] 薛继龙, 倪哲明, 郑立, 等. 镁铝二元水滑石焙烧产物对酸性紫 90 染料的吸附性能[J]. *硅酸盐学报*, 2011, 39(2): 371–376.
XU Jilong, NI Zheming, ZHENG Li, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2011, 39(2): 371–376.
- [20] NIED K, ENEMARK-RASMUSSEN K, L'HOPITAL E, et al. Properties of magnesium silicate hydrates (M-S-H) [J]. *Cem Concr Res*, 2016, 79: 323–332.
- [21] ZHOU S, WEI Y, LI B, et al. Kinetics study on the dehydroxylation and phase transformation of Mg₃Si₂O₅(OH)₄[J]. *J Alloy Compd*, 2017, 713: 180–186.
- [22] 沈晓冬, 马素花, 王洪芬, 等. 含硫铝酸钙硅酸盐水泥中粉煤灰活化机理[J]. *硅酸盐学报*, 2006, 34(2): 175–182.
SHEN Xiadong, MA Suhua, WANG Hongfen, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2006, 34(2): 175–182.
- [23] HUANG R, HE L, ZHANG T, et al. Fabrication and adsorption behavior of magnesium silicate hydrate nanoparticles towards methylene blue[J]. *Nanomaterials*, 2018, 8 271–281.
- [24] 魏存弟, 马鸿文, 杨殿范, 等. 煅烧煤系高岭石的相转变[J]. *硅酸盐学报*, 2005, 33(1): 77–81.
WEI Cundi, MA Hongwen, YANG Dianfan, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2005, 33(1): 77–81.
- [25] ZHANG Y, LI Y, Hydration evolution of MgO-SiO₂ slurries in the presence of sodium metasilicate[J]. *Ceram Int*, 2018, 44: 6626–6633.
- [26] ZHANG T, VANDEPERRE L J, CHEESEMAN C R, Formation of magnesium silicate hydrate(M-S-H) cement pastes using sodium hexametaphosphate[J]. *Cem Concr Res*, 2014, 65: 8–14.
- [27] LIU X, ZHANG N, SUN H, Structural investigation relating to the cementitious activity of bauxite residue-red mud[J]. *Cem Concr Res*, 2011, 41: 847–853.