

硅灰石-硅溶胶浆体的固化机理研究

方永浩¹ 杨南如²

(1. 河海大学土木工程学院, 江苏 南京 210098; 2. 南京工业大学材料学院, 江苏 南京 210009)

摘要 研究了硅灰石-硅溶胶浆体的固化过程及机理. 结果表明, 浆体的初期固化是由于硅灰石胶粒中 Ca^{2+} 的溶出, 导致硅溶胶的凝胶化; 后期固化则存在 Ca^{2+} 与溶胶作用形成类似水化硅酸钙产物的过程. 硅溶胶中的 Ca^{2+} 离子促进硅灰石胶粒中 Ca^{2+} 的溶出, 从而促进水化硅酸钙的形成.

关键词 硅灰石; 硅溶胶; 浆体; 固化

中图分类号: TU528.044 文献标识码: A 文章编号: 1000-198X(2002)02-0018-04

硅灰石具有优良的热稳定性和低介电损耗特性. 日本太平洋水泥公司中央研究所的研究发现, 将超细硅灰石粉与硅溶胶以适当比例混合所得浆体可逐渐固化, 干燥后试体具有良好的力学性能和热稳定性, 因此有可能直接用硅灰石粉和硅溶胶制备硅灰石板等隔热防火材料. 我国硅灰石储量丰富, 研究开发硅灰石制品无疑具有重要意义.

本研究旨在探讨并阐明硅灰石-硅溶胶浆体的固化机理, 以为用硅灰石和硅溶胶制备硅灰石制品提供参考.

1 实 验

1.1 实验用材料

实验中所用的硅溶胶系由日本触媒化成株式会社生产, 商品牌号为 SI30, 其化学组成和基本特性见表 1. 两种硅灰石粉(略作 WL 和 WM)系日本 KTK 公司的产品(原产地中国), 硅灰石浆体(略作 WS)系由硅灰石粉用氧化铝陶瓷磨加工得到的. 表 2 是硅灰石粉的化学组成及粉末与浆体粒子的粒径.

表 1 SI30 硅溶胶的化学组成与基本特性					
Table 1 Composition and characteristics of SI30 silica sol					
w/%			pH	d_{50} /nm	ρ_a ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
SiO ₂	Na ₂ O	H ₂ O			
30.3	0.42	60.28	9.33	13.7	1.21

表 2 硅灰石粉末和浆体的化学组成与粒径							
Table 2 Composition and particle size of wollastonite powders and slurry							
w/%					$d_{50}/\mu\text{m}$		
SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	烧失量	WL	WM	WS*
51.25	46.36	0.29	0.42	1.25	50**	1.96	0.4**

* 固体含量 = 17%; ** 为近似值.

X 射线衍射分析结果(图 1)表明, 各硅灰石试样中均含有少量石英和方解石, WS 中含有较多的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 是由浆体制备时氧化铝球磨损混入的. 此外, WS 的衍射谱中 $2\theta = 12^\circ$ 附近的硅灰石衍射峰的消失以及其余衍射峰的严重宽化, $2\theta = 23^\circ \sim 32^\circ$ 的弥散峰的出现, 表明浆体中部分硅灰石已呈胶体状态. 同样, WM 样中也有少部分硅灰石呈胶体状态.

1.2 硅灰石-硅溶胶浆体固化时间的测定

将硅灰石粉和浆体与硅溶胶按不同比例混合, 观察固化情况, 测定固化时间. 固化时间系指硅灰石-硅溶胶浆体自混合到完全失去流动性(将容器倾斜, 液面不能自动恢复到水平状态)所需时间.

1.3 XRD 和²⁹Si-NMR

将硅灰石-硅溶胶浆体经不同温度、不同时间养护, 真空干燥后进行 XRD 和²⁹Si-NMR 分析. XRD 谱测定采用日本理学(株)生产的 GX3 型 X 射线衍射仪. 测定条件: $\text{CuK}\alpha$ 线, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 步进扫描 $4^\circ/\text{min}$. ²⁹Si-NMR 谱用日本电子(株)生产的带 NM-G27MU 多核种观测装置的 JNM-GX270 高分辨率固体核磁共

振谱仪测定.测定中采用 MASGPD(Magic Angle Spinning Gated Proton Decoupling)法.测定条件:观测频率 53.67 MHz, ¹H 照射频率 270 MHz,脉冲宽度 6.6 μs, 积算次数 162 000 次, MAS 速度 4 kHz.用硅橡胶作参照物,其相对与 TMS(四甲基硅烷)的化学位移为 - 22.0 × 10⁻⁶.

2 结果与讨论

2.1 硅灰石-硅溶胶浆体的初期固化

不同细度硅灰石粉和浆体与 SI30 混合后的固化情况见表 3.从浆体的固化现象看,其初期的固化机理为硅溶胶 SI30 的凝胶化,而引起溶胶凝胶化的电解质离子应是来自硅灰石的 Ca²⁺ 离子.在通常情况下, Ca²⁺ 离子对硅溶胶常起沉聚剂或絮凝剂的作用,即引起硅溶胶沉聚或絮凝.在本实验中,由于硅灰石在纯水中的溶解度很小(CaSiO₃ 浓度为 2.5 × 10⁻⁸)^[1],溶液中 Ca²⁺ 离子浓度很低,不足以引起硅溶胶沉聚.

表 3 硅灰石-SI30 浆体的固化

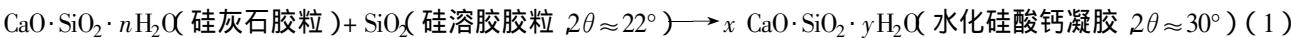
Table 3 Solidification of wollastonite-SI30 slurries		
硅灰石种类	硅灰石:SI30 (质量比)	现象
L	1:0.8	硅灰石粉沉淀, SI30 保持稳定
M	1:0.8	1 h 后形成凝胶
S	1:(0.8 ~ 1.35)*	根据硅灰石与 SI30 质量比,浆体在 9 ~ 30 min 后形成凝胶

* 硅灰石浆体:SI30 = 6:(0.8 ~ 1.35).

2.2 硅凝胶与硅灰石的反应

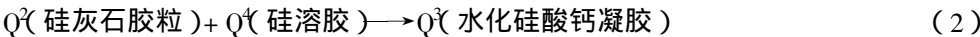
硅灰石-硅溶胶浆体的初期固化机理是硅灰石溶出的 Ca²⁺ 离子导致硅溶胶凝胶化.凝胶化后凝胶胶粒与硅灰石颗粒间存在何种反应?为分析阐明这一问题,用 XRD 和²⁹Si-NMR 研究了经不同时间和温度养护的硅灰石-硅溶胶固化浆体组成与结构变化.

图 2 和图 3 分别为由 WM 和 WS 加 SI30 制得的浆体在不同温度、不同时间养护的 XRD 谱.图 2 中同时给出了 WM 的 XRD 谱以作比较.由 WM 制得的试样,无论是养护时间的延长还是养护温度的提高,试样的相组成均无明显变化.而由 WS 制得的试样,随着养护时间的延长或养护温度的提高,尽管 XRD 谱中属于硅灰石晶体的衍射峰的强度无变化,但 2θ = 22°附近的属于 SiO₂ 胶粒的弥散峰逐渐向高 θ 角方向移动,表明浆体经历了下式的反应:



上式表明,硅灰石粉末或浆体与硅溶胶混合后,溶胶液相中各种聚合态的硅氧阴离子与从硅灰石溶出的 Ca²⁺ 结合,形成水化硅酸钙 xCaO · SiO₂ · yH₂O 凝胶,导致液相中 Ca²⁺ 离子和硅氧阴离子浓度下降,为保持浓度平衡,胶态 CaO · SiO₂ · nH₂O 中 Ca²⁺ 和硅溶胶中硅氧阴离子继续溶出,不断形成 xCaO · SiO₂ · yH₂O 凝胶.

由 WS 制得的试样²⁹Si-NMR 测定结果见图 4.随着养护时间的延长,化学位移为 - 97 × 10⁻⁶附近属于 Q³ 的信号逐渐增强^[2],而 - 110 × 10⁻⁶附近的 Q⁴ 的信号相应减弱^[2],表明其中硅氧阴离子结构经历了下式的变化:



这一结果与 XRD 分析结果完全一致.

2.3 Na⁺ 离子的作用

硅溶胶 SI30 中含有少量 Na⁺ 离子,为考察其在硅灰石-硅溶胶浆体的固化过程中的作用和行为,通过测

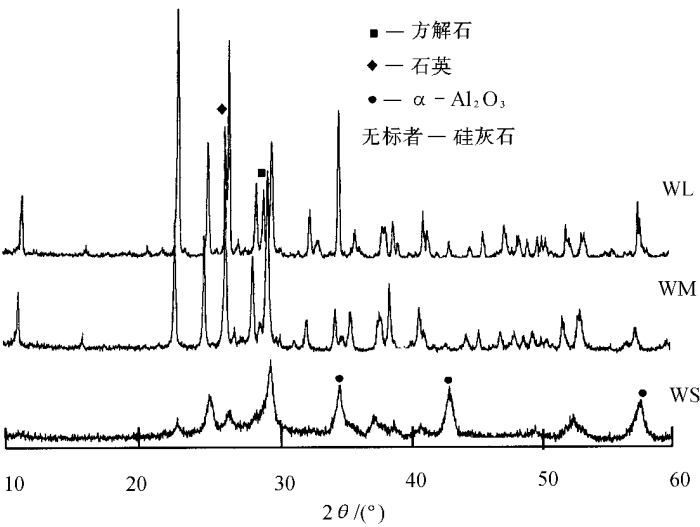


图 1 硅灰石试样的 XRD 谱
Fig.1 XRD patterns of wollastonite samples

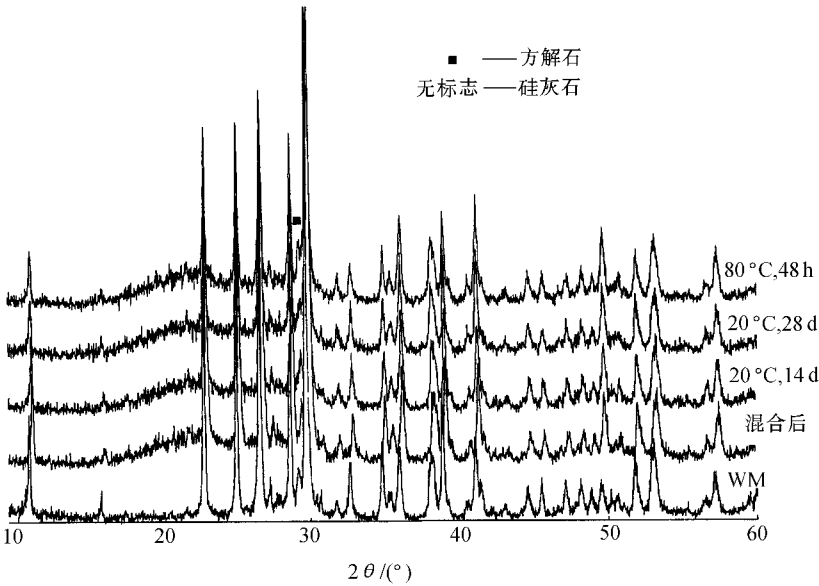


图 2 不同温度和时间养护的 WM-SI30 浆体试样的 XRD 谱

.2 XRD patterns of WM-SI30 slurry samples cured at different temperatures for different durations of time

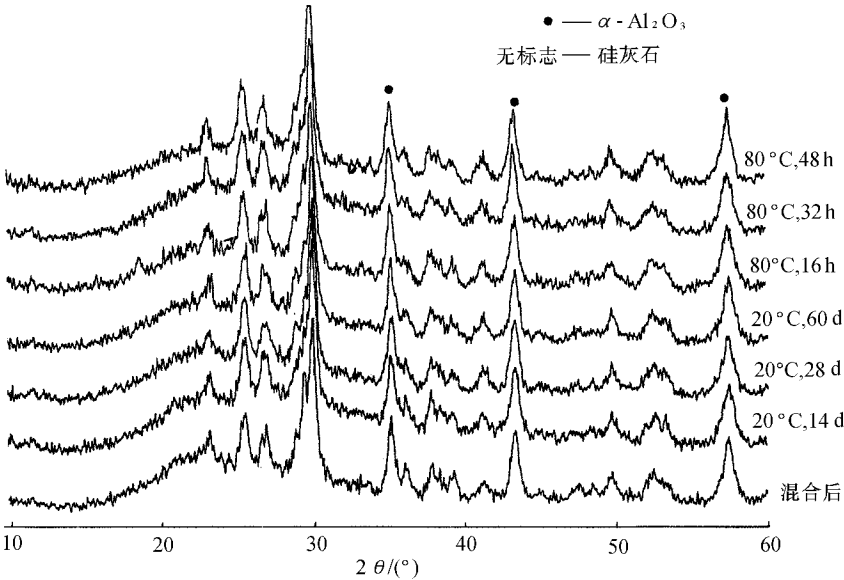


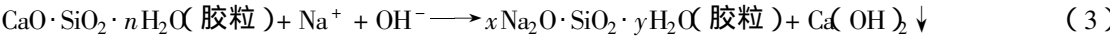
图 3 不同温度和时间养护的 WS-SI30 浆体试样的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of WS-SI30 slurry samples cured at different temperatures for different durations of time

定硅灰石粉末(浆体)与NaOH溶液混合后滤液的电导率研究了 Na^+ 离子对硅灰石中 Ca^{2+} 离子溶出特性的影响.图5是由1g硅灰石粉末WM或6g浆体WS(合干硅灰石粉1g)与50mL不同浓度NaOH溶液混合搅拌6h后所得滤液的电导率与纯NaOH溶液电导度的差值($\Delta\kappa = \kappa_{\text{滤液}} - \kappa_{\text{NaOH溶液}}$).硅灰石浆体WS的实验中所用NaOH溶液的配制考虑了浆体本身带入的水量.

从图5可知,由硅灰石粉末WM和浆体WS与不添加NaOH的纯水中混合后所得滤液的电导率大于纯水的电导率($\Delta\kappa > 0$),且由浆体WS所得滤液的电导率大于由粉末WM所得滤液的电导率.这是由于浆体WS和粉末WM与水混合后有少量 Ca^{2+} 离子溶入水中,提高了溶液的电导率.而浆体WS的 Ca^{2+} 离子溶出速度大于粉末WM的溶出速度,即滤液中 Ca^{2+} 离子相对较高,故WS滤液的电导率也高于WM滤液的电导率.

然而,当硅灰石粉末WM和浆体WS加入NaOH溶液时,却相反地使溶液的电导率降低($\Delta\kappa < 0$),而且浆体WS所得滤液的电导率小于由粉末WM所得的滤液.产生这一现象的原因,可以认为硅灰石粉或浆体加入NaOH溶液后,系统中存在下式所示过程:



由于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的沉淀 ,使得液相中正负离子浓度下降 ,导致滤液电导率的下降 .

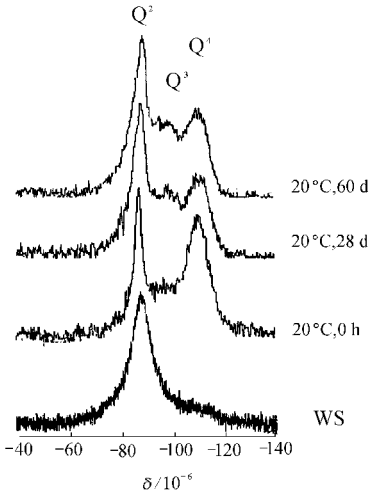


图 4 WS-SI30 浆体试样的²⁹Si-NMR 谱
Fig.4 ²⁹Si-NMR spectra of WS-SI30 slurry samples

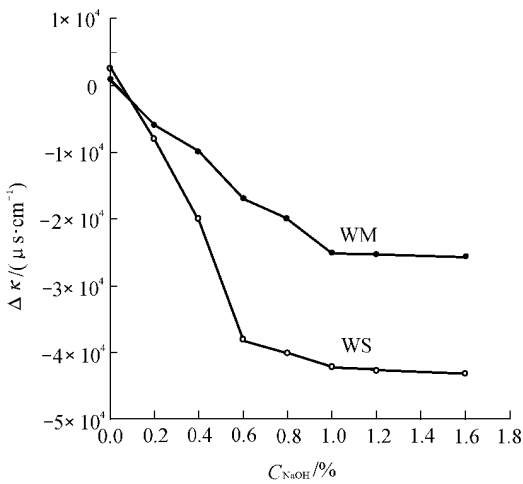


图 5 硅灰石-NaOH 溶液与纯 NaOH 溶液电导度的差值
Fig.5 Difference in conductivity between wollastonite-NaOH solution and pure NaOH solution

式 (3) 表明 ,硅溶胶中的 Na^+ 离子具有促进硅灰石胶粒中 Ca^{2+} 离子溶出的作用 ,从而可促进溶胶的凝胶化和 $x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (胶粒) 的形成 .

3 结 论

- a. 硅灰石-硅溶胶浆体的固化过程 ,初期由于硅灰石胶粒中 Ca^{2+} 的溶出 ,导致硅溶胶的凝胶化 ,后期存在 Ca^{2+} 与溶胶作用形成类似水化硅酸钙产物的过程 .
- b. 硅溶胶中的 Na^+ 离子具有促进硅灰石胶粒中 Ca^{2+} 的溶出作用 ,从而可促进水化硅酸钙的形成 .

参考文献 :

[1] 顾庆超 . 化学用表 [M] . 南京 : 江苏科技出版社 , 1979 . 79 .
[2] Gunter Engelhardt . High-resolution solid-state NMR of silicate and zeolite [M] . New York : John Wiley & Sons , 1987 . 14 ~ 149 .

Mechanism of Solidification of Wollastonite-Silica Sol Slurry

FANG Yong-hao¹ , YANG Nan-ru²

(1. College of Civil Engineering , Hohai Univ. , Nanjing 210098 , China ;
2. College of Materials Science and Engineering , Nanjing Univ. of Technology , Nanjing 210009 , China)

Abstract : The process and mechanism of solidification of wollastonite-silica sol slurry are studied . The results show that the initial solidification of wollastonite-silica sol slurry is caused by the isolation of ions Ca^{2+} from wollastonite , leading to the gelatinization of silica sol , that at the later stage of solidification , ions Ca^{2+} combine with sol forming calcium silicate hydrate , and that ions Na^+ in silica sol promote the separation of ions Ca^{2+} from wollastonite , and also promote the formation of calcium silicate hydrate .

Key words : wollastonite ; silica sol ; slurry ; solidification