

滑板

组成与显微结构

高振昕 王天仇 刘百宽 著
贺中央 史绪波 梁兰芳



冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>

滑 板

组 成 与 显 微 结 构

高振昕 王天仇 刘百宽 著
贺中央 史绪波 梁兰芳

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2007

内 容 简 介

作者近 20 余年来,剖析了各类使用前后滑板样品的显微结构,大部分是国外产品,从中选择了部分结果汇编成本书。第 1 章综述了国外 40 年来有关滑板的研究、生产和应用方面的技术进展,第 2 章介绍合成原料的基础理论和生产实践,第 3 章分述各种类型滑板的显微结构,第 4 章研究滑板的侵蚀机制。滑板机构是钢包和中间包的控流系统,本属一个整体。钢包衬里与炉渣和钢水之间的反应、形成新熔渣的行为,势必影响到滑板机构的使用寿命。所以,研究滑板的侵蚀作用,亦应联系钢包衬里的侵蚀行为。于是,增补了第 5 章钢包衬砖的侵蚀反应。

书中附图 290 幅,其中有 264 帧显微结构图像,皆是作者自拍照片。全书引证 262 条参考文献供读者查阅原始资料。

本书可供冶金、耐火材料科技人员阅读,也可供大专院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

滑板组成与显微结构/高振昕等著. —北京:冶金工业出版社,2007.2

ISBN 978-7-5024-4198-2

I. 滑… II. 高… III. 滑动模板—结构—研究 IV. TF702

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 008303 号

出 版 人 曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

责任编辑 章秀珍 美术编辑 李 心

责任校对 王贺兰 李文彦 责任印制 牛晓波

北京百善印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2007 年 2 月第 1 版,2007 年 2 月第 1 次印刷

169mm×239mm;21 印张;407 千字;323 页;1—2500 册

99.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

参与编写和分析鉴定工作人员

周宁生	第 2、5 章
黄振武	第 2、3、4、5 章
卫晓辉	第 2、3、4、5 章
孙荣海	第 2、3、4 章
童则明	第 3、4 章
任刚伟	第 2、3、4、5 章
常 亮	第 2、3、4、5 章
付秋华	第 2、3、4 章
李 果	第 2、3、4 章
郑小平	第 2、3、4 章
王晓贤	第 2、3、4 章

多年来,学界同行魏岷山、朱君学、李正坤、杨晓峰、郭锦荣、吴金源、姚金甫、汪庆丰等人为本书提供素材,在此一并致谢。

前 言

1981年,武钢连铸系统投产,主要耐火材料是从欧洲国家和日本进口的,为了解生产工艺要领,做了各种引进耐火材料的显微结构剖析。可以说,这是促进现代耐火材料发展的一个契机。在此之前,1979年还剖析了进口铝炭滑板。之后的二十多年,我和其他从事生产实践和科学研究的作者,还剖析过日本、德国、美国、墨西哥、中国台湾和国内一些厂家的各种类型的百余个滑板样品,同时查阅了大量外文资料,原则上掌握了国际滑板耐火材料的发展动态。

大约在20世纪末一段时期的国内、外期刊和各种会议文献中,有相当部分内容是讨论滑板的,文章之多,可以信手拈来。应该说,滑板生产的基础技术已相当普及。但是,借助于物理化学性能指标并不能完整地反映出制品的实用性能,甚至于不能表征生产所用原料的种类和质量。于是,显微结构分析和模拟试验便成了评价滑板质量水平的重要手段;然而,在不可胜数的滑板资料中,涉及显微结构分析的内容却非常有限。一是显微结构分析技术不够普及;二是翔实的显微结构分析会揭示出主要工艺参数,这是商家所忌讳的。不过,只要商品流通,便不可避免被人剖析。从这层意义上讲,不掌握显微技术,便不能认识滑板。

通过剖析国外制品,使我们深刻地体会到,许多公开文献也很少披露关键内容,而且论点不一。为了促进学术交流,十分需要一种媒介能就某些原则问题公开讨论,起到沟通信息的作用。于是,作者想到了编写这本书。

第1章滑板的技术进展,简要地介绍了滑板技术的40年演变,从不同角度阐述了滑板的工艺原理、品种、性能检测、装置机构、形状设计和修复技术等方面的问题。这部分内容大多是取材于国外期刊公开报道的、内容充实且颇有深度的文章,属于文献综述性质。引用原创资料便于读者按图索骥,查阅第一手文献;

第2章合成原料的性质,主要介绍其反应机理和显微结构。这部分原料也是工程陶瓷和功能耐火材料的基础原料;

第3章滑板的主要类型,是从国内、外制品中选择的部分典型样例,

展示了不同配料种类的显微结构特征;

第4章论述滑板的侵蚀机制;

第5章钢包衬砖的侵蚀反应。

第2~5章的素材尽是作者数十年研究工作的缩影。

这些内容不能直接传递给人们以生产滑板的方法,也不能直接预示获取长效寿命的应用途径;但它可以拓宽人们的思维方式,从而让自己去制订更好的工艺方案。科技专著的宗旨不是推出固定的模式,教人依样仿效;而是与读者去探讨和求得更高水准的发展途径。作者相信,同业者了解的更多。

限于作者的学识水平,论点偏颇与不当之处,在所难免,诚望有识之士指正。

高振昕

2006年11月

目 录

1 滑板的技术进展	1
1.1 滑板的品种	2
1.2 炭质材料	5
1.2.1 造粒石墨(Packaging Graphite, Graphite Pellets)	5
1.2.2 碳黑	5
1.2.3 碳黑石墨化	7
1.3 添加剂的反应	7
1.3.1 配加 Al	7
1.3.2 配加 Cr(Mo)	9
1.3.3 B_4C 的作用	9
1.3.4 Si 和 SiC	10
1.3.5 AlON 和 SiAlON 结合	11
1.4 滑板的性能要求	13
1.4.1 裂纹与热震	14
1.4.2 氧化	18
1.4.3 抗侵蚀性	20
1.5 改进滑板的措施	21
1.5.1 生产工艺方面	22
1.5.2 形状、尺寸设计	22
1.5.3 修复和表面处理	23
1.5.4 装置机构	24
1.5.5 滑动水口的安装	27
1.5.6 滑动水口使用中常见故障	28
1.6 显微结构分析	29
参考文献	30
2 合成原料的性质	35
2.1 氧化铝	35
2.1.1 关于 $\alpha-Al_2O_3$ 的基础理论	35
2.1.2 烧结氧化铝的显微结构	49

2.1.3 煅烧 α - Al_2O_3	66
2.1.4 电熔氧化铝的显微结构	70
2.1.5 Al_2O_3 - Cr_2O_3 系固溶体	71
2.2 合成莫来石	78
2.2.1 莫来石的组成和特性	78
2.2.2 烧结莫来石	80
2.2.3 蓝晶石的莫来石化	82
2.2.4 电熔莫来石	84
2.3 含 ZrO_2 系材料	84
2.3.1 ZrO_2 的基本数据	85
2.3.2 Al_2O_3 - ZrO_2 系相关关系与显微结构	88
2.4 Al_2O_3 - ZrO_2 - TiO_2 系熔融材料	98
2.4.1 关于 ZrO_2 - TiO_2 系相平衡	98
2.4.2 Al_2O_3 - ZrO_2 - TiO_2 系材料	101
2.5 Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 系熔融材料	104
2.5.1 莫来石- ZrO_2 共晶组成	104
2.5.2 (M+Z) 共晶的定向结构	105
2.5.3 (M+Z) 共晶的热膨胀	108
2.5.4 工业产品的组成和显微结构	115
2.6 SiO_2 微粉	118
参考文献	120
3 滑板的主要类型	126
3.1 Al_2O_3 - SiO_2 系	131
3.1.1 试样 1 烧成滑板	132
3.1.2 试样 2 烧成制品	134
3.2 Al_2O_3 - SiO_2 -C 系	135
3.2.1 电熔刚玉-烧结铝土矿-炭质	135
3.2.2 白刚玉-烧结氧化铝-炭质	137
3.2.3 烧结莫来石-烧结氧化铝-炭质	140
3.2.4 刚玉-熔融石英质	140
3.3 Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 -C 系	141
3.3.1 以锆莫来石 (M+Z) 为标志的滑板	142
3.3.2 以锆刚玉为标志的滑板	154
3.3.3 两种含锆原料合用	161
3.3.4 上、下滑板组成之分	169

3.4 Al_2O_3 -Al-SiC 系	173
3.4.1 烧结氧化铝-Al 系	175
3.4.2 Al_2O_3 -Al-SiC 系不烧制品	177
3.5 ZrO_2 系	178
3.6 MgO - Al_2O_3 -C 系	179
3.6.1 MgO -C 质滑板	179
3.6.2 镁铝尖晶石-C 质	183
3.7 结构细节	186
3.7.1 微晶石墨	186
3.7.2 Al 的高温反应	186
3.7.3 SiAlON 化	188
3.7.4 Si 的氧化	193
参考文献	197
4 滑板的侵蚀机制	199
4.1 关于性能指标与损毁行为的概念	200
4.1.1 化学组成的局限性	200
4.1.2 主要物理性能指标的非定量性	201
4.1.3 化学侵蚀和物理渗透	203
4.1.4 热反应	206
4.1.5 局部反应原则	211
4.2 FeO 的结晶形态	212
4.2.1 Fe-O 系	213
4.2.2 方铁石的结晶形貌	214
4.3 滑板侵蚀作用实例	217
4.3.1 试样 1	217
4.3.2 试样 2	219
4.3.3 试样 3	223
4.3.4 试样 4	231
4.4 一次性滑板的侵蚀行为	236
4.4.1 上滑板	236
4.4.2 下滑板	244
4.4.3 下水口	245
4.5 Mn 钢渣的侵蚀作用	252
4.5.1 一次侵蚀	253
4.5.2 两次侵蚀	256

4.6 冶炼钢种与滑板的选用	259
4.6.1 钢包大小与滑板材质	259
4.6.2 冶炼钢种与滑板材质	259
4.6.3 使用次数与材质	259
4.7 总结	260
参考文献	261
5 钢包衬砖的侵蚀反应	263
5.1 现代钢包用耐火材料品种	263
5.1.1 高铝制品	263
5.1.2 铝镁砖	264
5.1.3 刚玉质浇注料	264
5.1.4 刚玉-尖晶石质浇注料	264
5.1.5 铝土矿-尖晶石浇注料	265
5.1.6 MgO-C 砖	265
5.2 不定形耐火材料的热反应	265
5.2.1 结合系统的水化、分解和高温反应	266
5.3 不定形材料显微结构的形成	269
5.3.1 CAC 与主原料的反应	270
5.3.2 MgO 与主原料的反应	270
5.4 衬砖侵蚀实例	273
5.4.1 Al_2O_3 -MgO 系预制块	273
5.4.2 刚玉质浇注料	285
5.4.3 高铝砖衬	299
5.4.4 不烧铝镁砖	306
5.5 粘渣现象	310
5.5.1 NZ1	310
5.5.2 NZ2	311
5.5.3 NZ3	312
5.6 侵蚀机制	314
5.6.1 非均态的显微结构	315
5.6.2 生成相的结晶化学	316
参考文献	321

1 滑板的技术进展

滑板是连铸控流系统的关键元件。

钢水从钢包到中间包,从中间包到结晶器的过程中,必须保证钢流的紧凑、集中并且最大限度地降低钢水与大气的接触,以减少氧化和吸氮。将上水口、滑板和下水口(浸入式长水口)组合为一体的流钢系统(统称控流系统),实现了密封钢流,得以在很大程度上防止钢水氧化和吸氮,为有效地合金化和纯净钢的冶炼创造了条件。原则上,钢包用滑板为2层式,分为往复式和旋转式(当前基本上只用往复式);中间包用3层式,通常将下滑板与下水口或长水口预组装为一体。随着世界范围的提高连铸比,滑板系统充分普及,有关滑板系统的生产工艺和装置的改进与发展,可谓日新月异,为炼钢工艺的进步提供了强有力的条件。

20世纪60年代初(1964~1965年),德国和美国在连铸系统采用滑板^[1],发明了Flocon型装置机构,继而,瑞士Stoping公司制造的QC系Interstop和LS系Interstop系列机构以其操作方便而备受各国冶金工厂的青睐。德国、美国、加拿大…等国还在有色冶金设备上应用Interstop系列刚玉质滑板^[2]。1967年以后,滑板被引入日本^[3~5],从滑板砖生产工艺到机构设计和制造都得到了长足的发展。以各种方式和途径推广各厂家的产品和技术;在各种会议和刊物上介绍日本的新研发结果,于是便给人以首创滑板技术的印象。

2003年和2004年,Wiesel等^[6]和Mitsui和Osada^[7]又报道了新型机构(见1.5.4节)。

1987年,在Aachen国际耐火材料年会上,Krönert^[8]和Schmidt-Whitley, Hiragushi, Shikano^[9]分别介绍了20世纪80年代的滑板现状,反映了欧洲和日本的技术成就。据文献分析,德国近20余年的生产实践表明,应用范围最广的是烧成刚玉-莫来石质滑板。生产工艺的特点是优化莫来石结合相的制备方式:如采用莫来石泥浆、莫来石干粉和非晶质二氧化硅-活性氧化铝混合料。这就有利于在不太高的温度下(高于1450℃)烧成,减少能耗和降低废品率。烧后的滑板在300~650℃温度一次或二次浸渍焦油。改变浸油温度可以控制挥发分。在使用过程中,挥发分逸出表面可在滑板之间形成较好的润滑膜。浸油处理工艺在很大程度上影响使用寿命。此类滑板在20世纪70年代只用1次;到80年代使用到3~4次,个别可达8次。在欧洲,为适应于高氧钢的侵蚀作用,特别是超高温(1700℃)浇铸,常用烧成镁质滑板。在特殊情况下,其使用寿命高于氧化铝质滑板2~3次。它的市场占用量约为10%。

早年生产滑板的耐火材料基本上是高铝质、镁质原料,经高温烧成。随之发展的品种是铝炭质和铝锆炭质,配料中添加石墨和碳黑,还原烧成或低温处理。前者可形成两种结合方式:陶瓷结合和炭结合。其优点是,当炭氧化后还有陶瓷结合维持强度。

历经 40 余年的发展,针对浇钢系统的改进和冶炼钢种的特殊要求,滑板系统在机构装置、滑板形状和尺寸以及原材料品种和生产工艺诸方面,都发生了重大演变。

早在 1972 年,我国上钢五厂便在 15 t 电炉钢包上试用铝土矿质滑板。由于各种因素的限制,解决不了漏钢问题^[10]。1981 年,武钢连铸系统投产,采用进口的氧化铝-莫来石-炭(A-M-C)系滑板。据研究国外样品的显微结构获悉,早几年,该国已在开发性能更好的氧化铝-电熔 Zr-莫来石-炭系,即 A-(M+Z)-C 系滑板了。1985 年,上海第二耐火厂(简称上耐二厂)为宝钢用耐火材料配套,先后引进的滑板生产技术和装备,把国内滑板生产技术提高到了一个新的水平。“六五”期间,作为冶金部攻关项目的《优质铝炭滑板砖》于 1985 年通过鉴定、验收。该滑板用于 20 号低合金钢连铸,寿命达 7~10 次。其间,唐钢、青耐、天津耐火厂和鞍山耐火厂都生产了铝炭滑板。在武钢、宝钢之后,国内众多钢厂进行了较大规模的技术改造和冶炼设备的更新,进一步推动了国内滑板技术的提高。而同一时期,在国外特别是日本,从引进到实用,使滑板的生产技术又有了进一步的发展,形成了设计-生产-使用联作体系。

应该说,滑板的生产和使用技术系舶来品,讨论滑板的发展历程还应从国外情况入手。一方面,收集有关的文献;一方面剖析国内、外产品的显微结构及其使用中的变化。把我们获得的技术信息介绍给耐火材料和冶金工作者,这便是本书的写作宗旨。

耐火材料工艺的特点是工艺参数众多且可变范围广泛,作为连铸系统的功能元件的滑板,更是如此,具有较广的宽容度。从本章中介绍的内容中,读者可以发现,有关滑板的设计、生产、检测、应用等方面的技术,确实是多样的;并不存在一个“包治百病的传世良方”。那种称某一配方、工艺和产品为某某之最的说教,恐怕都是出于科学-技术之外的目的。作者接触滑板近 30 年,也可说深谙滑板生产工艺之多变,所以,本书既不写工艺流程,也没有介绍如何生产滑板的技术诀窍;作者只是客观地反映各种学术观点,尽可能翔实地阐明各类合成原料的制造原理和产品的显微结构,供同行们按图索骥,寻求更佳的技术路线,以创造更高的业绩。其实,把滑板的显微结构描述清楚了,也就等于交代了基本工艺条件。

1.1 滑板的品种

划分滑板的品种主要是依据原料的种类和制造工艺。原料性质决定滑板的主

要类别,如酸性材质的氧化铝质、莫来石质和含氧化锆质;碱性材质的镁质和方镁石-尖晶石质。这里,根据使用条件和性价比之不同要求,生产滑板可采用的主原料有:煅烧铝土矿;烧结氧化铝;烧结莫来石;白刚玉;棕刚玉(人们将以铝土矿熔炼的电熔刚玉称之为亚白刚玉),在国际上统称棕刚玉(Brown alumina),是20世纪20年代推出的产品;熔融石英;镁砂;镁铝尖晶石;电熔锆莫来石(M+Z);电熔锆刚玉(C+Z);SiC;ZrO₂(斜锆石、化工原料)和SiO₂微粉等。

经归纳分类,可大致划分为6系:

(1) Al₂O₃-SiO₂-C系:

- 1) 高温烧成型刚玉-莫来石质和烧结铝土矿质浸油制品;
- 2) 白刚玉-烧结氧化铝-炭质;
- 3) 烧结莫来石+烧结氧化铝-炭质;
- 4) 刚玉-熔石英质。

(2) MgO-Al₂O₃系:

- 1) 镁砂(烧结镁砂,海水镁砂,电熔镁砂)质;
- 2) 镁砂-镁铝尖晶石质。

(3) Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂-C系:

- 1) 烧结(电熔)氧化铝-(M+Z)-C系;
- 2) 烧结(电熔)氧化铝-(C+Z)-C系;
- 3) 烧结氧化铝-(C+Z)-Z-C系。

(4) Al₂O₃-Al(Cr)-C系。

(5) Al₂O₃-Al-SiC系。

(6) ZrO₂系。

以工艺方法划分滑板类别就相当复杂了,首先是热处理方式分高温烧成和还原处理两类,主要是反映在基质的结合状态上,如:

- (1) 高温烧成陶瓷结合型,如高铝质、氧化锆质和镁质碱性滑板;
- (2) 树脂-炭结合(主要为碳黑、高温沥青和石墨);
- (3) 金属结合,如Al,Cr;
- (4) 氮-氧化物结合,如Si₃N₄,AlON,SiAlON。

其中,除碱性滑板和氧化锆质制品为特殊性质材料外,其他系统如以氧化铝为基的制品的许多主原料又可相互取代,重新组合,构成更多的品种。从某种意义上讲,在掌握了主原料的组成、性质和显微结构后,可以随意组合。因此,当广泛地剖析了各国、各家产品的显微结构后,可以一言以蔽之曰:滑板配方确实是五花八门。复合材料组分的多元性,表现出各种性质的制约性和矛盾性,最终效果是要综合性质的平衡。有些添加物能起什么作用,有的已被研究和实践所证实;有的还有待更深入地探讨。

问题的关键在于:弄清每一原料在生产和使用过程中的反应行为和显微结构的演变,以期寻找科学规律和为生产实践提供依据,从而获得高性价比的优化配料组合。这是提高滑板技术含量的必要手段。那种一味地强调原料高纯的思路,并非上策。

滑板生产工艺复杂。它包含耐火材料生产工艺、化学工艺和机械加工等流程,每一过程都会影响到滑板的质量水平。配方是耐火材料工艺的基础,但不是决定滑板性能的唯一条件,更不是决定滑板使用效果的依据。滑板的使用条件是多元的,很难控制的。同一种滑板,在不同钢厂,甚至同一钢厂、浇铸不同的钢种,都会表现出不同的使用效果。从这层意义上讲,企求掌握一种优化配方就能改善滑板的使用效果,实在是奢求了。滑板品种繁多,为连铸装置配件提供了方便。可根据工艺要求来选择合适的品种。对于含合金元素高侵蚀性钢水(如滚珠钢)、高含氧钢水和快速周转浇铸的钢包来说,采用镁质烧成滑板为好;而对于慢速周转和长时间浇铸且侵蚀条件并不太重的钢包而言,用碳结合的氧化铝系列制品就较为适宜。大型滑板要强调抗热震性和强度。应选择高致密度、低炭含量的铝质材料。镁质烧成滑板抗侵蚀性强,但机械强度低,颗粒硬度低和膨胀系数高是其主要缺点。

早年使用的滑板基本上为由刚玉和莫来石组成的高铝质的和镁砂质的烧成制品,借助于浸渍焦油工艺,获得含炭材料的所具有的性能。由于焦油对人体和环境都有侵害和污染作用,逐渐被淘汰。后来提出无焦油含炭制品^[11]。以烧结氧化铝(T-氧化铝)为主原料,莫来石为结合相的高温烧成滑板是20世纪70年代的主流产品。 Al_2O_3 含量为93%~95%,热膨胀率(1500℃)为1.1%~1.2%。Furumi等^[12]在1980年研究指出,浇铸不同的钢种如高氧钢、不锈钢对滑板的侵蚀较重。炭结合要比高温烧成好。

回顾几十年的发展历程,以 Al_2O_3 -C系为基础的滑板依大致的时间阶段,扩展出多种材质的滑板^[13]:1977年推出低炭含量的炭结合型 Al_2O_3 -C滑板用于钢包,皆为大尺寸形状;1981年产出添加石墨的制品;1983年开始采用低膨胀性原料,于是研制出以烧结氧化铝和电熔锆莫来石(ZrO_2 -莫来石共晶)配料的含炭制品。即以进一步提高抗热震性和抗侵蚀性为前提的 Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 -C系滑板。1986年推出 Al_2O_3 - ZrO_2 -C系制品,以烧结氧化铝和电熔锆刚玉为主原料,降低 SiO_2 含量。在此基础上,1991年后推出了采用多种复合工艺的新型 Al_2O_3 - ZrO_2 -C系滑板。通过添加氧化铝微粉,配入新型结合剂和改善工艺条件,进一步提高致密度和抗热震性。

据文献载,最早发现在滑板配料中添加电熔锆莫来石可以追溯到1972年。英国的南Teesside钢厂,在260 t钢包上安装控流系统,选用电熔Zr-莫来石做内水口^[14]。

直至20世纪80年代初期,含炭制品大多是采用石墨作添加料,特别是 MgO -

C 制品更强调要用大片状石墨,以求高纯度和更好的导热和导电性。但因石墨的结晶特征具片状结晶习性、有极强的取向性和受力折断趋势,也不利于保持良好的结构强度;于是,改用了相应纯度的细粒度石墨并减少其含量,甚至对石墨成球处理。对于滑板来讲,还有个表面磨光时经常造成结构缺陷的问题。遂以无定形石墨、造粒石墨、细针焦炭、高温沥青球等材料取代之,尤以碳黑为最佳,因为它是纳米级颗粒。

1.2 炭质材料

1.2.1 造粒石墨(Packaging Graphite, Graphite Pellets)

天然石墨的底面{0001}解理异常完全且极易剥离,任何粒级的断口都显示解理面(晶面),因而被理解为片状晶体。常有鳞片状石墨之称。这种结晶习性致使它与其他粒状材料混合时不易均化,而且,解理面异常光滑,几乎无润湿性。含石墨制品之所以能够成型,是靠挤压力和添加黏结剂。制备含石墨的不定形材料的首要任务便是改变石墨的习性,于是,发展了造粒石墨技术。周宁生和 Rigaud 等多次报道过石墨造粒技术^[15~17],并对工艺发展作了分代^[18]。第一代萃取石墨粒是用有机结合剂与石墨混合,成型为直径约 0.5 mm 的、连续的丝线,然后,切割、热处理。再经研磨以减小长径比至 4:1;第二代产品是添加各类抗氧化剂,单一种或复合式,数量在 1%~20% 与石墨混合,以提高其抗氧化性能。复合式如:Al+Si, Al+B₄C, Al+ZrB₂, Si+SiC 等;第三代造粒石墨是再添加氧化物微粉,还可以制造 3~0.5 mm 的各粒级产品;第四代产品则是提高造粒石墨的强度,抗机械混合的研磨,以满足工业生产的需要。选用新型结合剂(溶解树脂的有机溶剂)取代最初的粘结剂。

造粒石墨不只是散状材料的极佳炭质配料,也被用到定形制品如滑板中,可提高物料的均匀度。特别是对改善机械强度和抗氧化性能,发挥了显著作用。

1.2.2 碳黑

碳黑是气相沉积产物,非晶态球状物质。依粒度尺寸划分为 3 级:小于 20 nm,适于制造墨水、喷墨材料级;40~60 nm 是生产橡胶级;60~80 nm 普通级,3 种全属纳米级颗粒。用于耐火材料生产的是价格便宜的普通级。

2003 年,日本有个“纳米技术耐火材料研究所”的人员在联合国际耐火材料会议上发表 2 篇文章,称镁炭砖用碳黑取代石墨为“纳米技术耐火材料”。2005 年又发表 3 篇文章,讲同样的内容。这 5 篇文章^[18~22]的核心内容是讲,碳黑可改善镁炭砖性能和使用效果。其实“纳米技术耐火材料”的核心技术是碳黑的精加工,即

感应场激活自蔓延高温合成(SHS)技术。文章中并未介绍。

1.2.2.1 碳黑的性质

在滑板中添加碳黑很早就普及了。

纳米技术在不同的学科和领域具有不同的内容。在材料科学,纳米晶体和复合材料的纳米涂层和纳米玻璃钢…等都是主要的科研内容;但对于粒度不等的、多相组合的耐火材料而言,所谓纳米技术只是添加少量纳米级粉料以改善基质结构或降低烧结温度而已。常规耐火材料由颗粒和细粉组成,两者的尺度并无严谨定义,通常以 mm 量纲表征颗粒; μm 表征细粉,所谓基质可指小于 $500\ \mu\text{m}$ 的细粉约占大于 25,体积分数, $V\%$ 的部分^[18]。纳米级微粒填充于基质中可提高致密化、强度和促进烧结。

所以,耐火材料工艺纳米技术的核心是纳米级粉体的制备技术,而不是耐火材料工艺技术。2003 年, Tamura 等^[18,19]介绍了碳黑及其精加工技术。作为纳米级微粒的碳黑是以芳香烃油为原料,用油炉法制备的。4 种碳黑划分为: A 单球型和 B、C、D 集团型,性能指标见表 1-1。

表 1-1 碳黑的性能指标

碳 黑	A	B	C	D
形 态	单球型	集团型 (小粒级)	集团型 (中粒级)	集团型 (大、小共存粒级)
比表面积(碘吸附)/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	19	200	60	20
DBP 吸附	30	130	130	140
粒度/nm	90	10	40	
特 点	比表面小,油 吸附小	比表面大,油 吸附大	比表面中,油 吸附大	比表面小,油 吸附大

借助 TEM 拍摄碳黑的形貌可充分地显示出表 1-1 中所述特征,试样 A 呈约 $100\ \text{nm}$ 的单体,类似于圆球,而 B、C、D 3 种皆为聚集体,其中 B 的表面积和粒间距皆为最大;C 的表面积比 B 小,粒间距大。试样 D 的粒度范围宽,粒间距大,表面积小。碘吸附法测定比表面积;而双丁基酞酸(DBP, Dibutyl phthalic acid)吸附则用以测定集团的结构。以 A 为主掺和 C 或 D 用于耐火材料,以改进抗热震性和抗侵蚀性。

1.2.2.2 碳黑的精加工技术

碳黑的精加工技术是指采用感应场激活自蔓延高温合成(SHS)法,在 $2000\sim 3000^\circ\text{C}$ 下获得稳定、纳米粒级的石墨化碳黑和化合物石墨化碳黑。前者 XRD 分析表明,碳黑可显示出石墨的(002), $d=0.338\ \text{nm}$ 特征线,故可称之为石墨化碳黑。所谓化合物石墨化碳黑是通过添加硼、钛、硅和锆元素与碳黑高温反应,形成少量

碳化物。

碳黑的精加工技术的另一种形式是制备“混合结合剂”,即在树脂中含有悬浮碳黑(Hybrid Black),缩写符号为 HB;而“高性能混合结合剂”,HHB 是指配入化合物石墨化碳黑(含有 B_4C)。

不论是何种形貌的碳黑都是小于 100 nm 粒级的粉体,称其为纳米材料是可以的。将其添加到耐火材料的配料中,便构成基质的一部分,于是便称其为“纳米基质”。而实际上,当制品于高压下成型时,碳黑的上述结构特征改变,所谓的“纳米基质”结构就无法鉴别了,因为碳黑被“挤压”成了结合相。于是,关于“纳米基质”的效果就只能通过制品性能的变异来判断了。初步结果显示,对抗热震性和抗侵蚀性有一定好处^[20,21],用于 RH 精炼炉有助于改善抗热震性、抗氧化性和抗侵蚀性^[22]。Shiratani^[22]在 $MgO-C$ 质 SN 配料中,采用纳米级颗粒混合型树脂-石墨-碳黑(Hybrid Graphite Black, HGB)做结合剂,加入 2% 便可改善抗热震性、抗氧化性和强度。

1.2.3 碳黑石墨化

在烧成或热反应过程中碳黑发生石墨化效应,这是共知理论;然而,这种石墨化现象在耐火材料领域却较少被观察到,通常都是以 XRD 分析结果为佐证的。以 OM 和 SEM 观察光片,即使抛光质量非常理想,也难得观察到真实形貌;只好凭借 SEM 在断口试样中,以高倍率仔细扫描始得发现石墨化现象。例如, Matsui^[21]在 $1000^{\circ}C$, 6 h 埋炭热处理,在 1000 倍率下观察断口,作者称碳黑发生了石墨化作用,生成片状石墨。XRD 分析也佐证了石墨的存在;但从他们展示的显微照片上并未显示出可信的形貌,说明分辨力不够。碳黑的石墨化过程确实可借 XRD 分析和断口的 3D 形貌来确认,但是否一定能发育成片状却值得关注。众所周知,石墨的片状实际上是底面 $\{0001\}$ 解理,若发育不完全,便看不到片体。

1.3 添加剂的反应

在以氧化铝-电熔锆刚玉(含初晶刚玉或全共晶)为基的组成中,添加各种抗氧化剂和金属,遂使之花样繁多。随着时间的推移,多种原理和技术被应用于滑板生产工艺,推出了多种复合型新产品。

1.3.1 配加 Al

此种配料组合属于超塑金属-陶瓷系列材料—— Al_2O_3-Al-C 系复合制品。

利用铝的超塑性,成型过程可获得最大堆积密度;Al 氧化成 Al_2O_3 或与 Al_2O_3 反应生成铝尖晶石($AlAl_2O_4$)。