

刚玉种类对滑板性能影响研究

吴斌 陈要生 尚俊利 牛智旺 李媛媛 宋雅楠

浙江自立新材料股份有限公司 浙江上虞 312300

摘要: 研究了致密烧结刚玉、板状烧结刚玉和电熔白刚玉三种不同骨料对滑板力学性能、抗渣性能、抗氧化性能、重烧线变化率、热膨胀系数以及耐磨性能等的影响。结果表明: (1) 从耐磨性能来看, 引入致密烧结刚玉的试样耐磨性能优于引入板状烧结刚玉和电熔白刚玉的试样。(2) 从热膨胀系数来看, 引入致密烧结刚玉的试样具有更低的热膨胀性和重烧线变化率, 具有最好的体积稳定性, 而电熔白刚玉热膨胀系数最高。(3) 从力学性能方面来看, 引入致密烧结刚玉试样的高温抗折强度和中高温烧后试样强度最高, 板状烧结刚玉次之, 引入电熔白刚玉试样最差。(4) 从抗热震性能方面来看, 引入致密烧结刚玉的试样具有更高的残余抗折强度保持率, 较好的热震稳定性 (5) 从抗渣性能、抗氧化性能方面来看, 引入致密烧结刚玉的试样和引入板状烧结刚玉的相当基本处于同一水平。由此可知, 致密刚玉的引入可显著提升滑板综合性能。

关键词: 致密烧结刚玉; 耐磨性能; 重烧线变化; 抗折强度; 耐压强度; 抗渣性能

滑动水口是炼钢连铸用关键性功能耐火材料, 滑板是滑动水口的重要组成部分^[1], 它直接控制钢水的流量, 在满足不同浇注工艺要求的条件下, 需要长时间、反复承受高温钢水的化学侵蚀和物理冲刷, 剧烈和瞬变的热冲击机械磨损作用, 使用条件苛刻, 因此, 滑板应具有如下性能, 如优良的抗剥落性, 良好的抗渣性, 优良的抗钢水渗透及抗侵蚀性, 优异的耐磨性, 足够高的中高温强度, 优良的抗氧化性能^[2-4]。要求其使用过程中体积变化率低, 稳定性高, 寿命长。骨料作为耐火材料的骨架, 在滑板中起到至关重要的作用, 骨料的耐磨性、抗热震性能的好坏, 直接影响滑板在使用过程中的性能表现^[5,6]。本研究中采用浙江自立新材料股份有限公司生产的致密烧结刚玉、板状烧结刚玉、以及电熔白刚玉作为骨料, 同时应用在相同的滑板体系中, 对比其对滑板各方面性能的影响。

1 试验

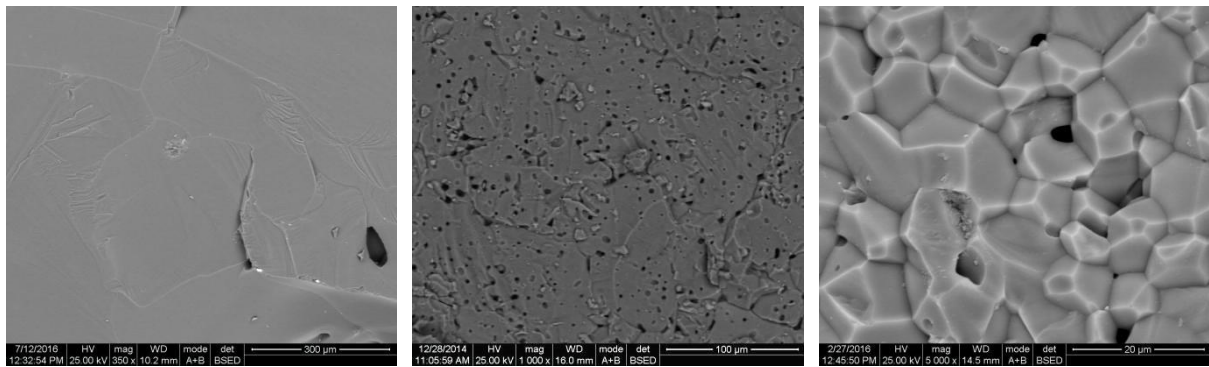
1.1 原料指标及显微结构分析

表 1 不同刚玉原物理化指标

Table 1 Physical and chemical properties of different corundum material

项目	气孔率(%)	体积密度(g/cm ³)	吸水率(%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O(%)
电熔白刚玉	5.0	3.72	1.34	99.40	0.05	0.01	0.30
板状烧结刚玉	3.8	3.58	0.94	99.53	0.02	0.02	0.36
致密烧结刚玉	1.9	3.70	0.66	99.59	0.03	0.01	0.23

从表 1 中可以看出, 在三种原料中, 电熔白刚玉气孔率和吸水率较高, 致密烧结刚玉具有最低的气孔率和吸水率, 化学成分则相当。



(a) 电熔白刚玉

(b) 板状烧刚玉

(c) 致密烧刚玉

图 1 三种刚玉原料的微观结构图片

Fig.1 SEM Microstructure pictures of different corundum material

从图 1 可以看出，其中电熔白刚玉以大单晶结构为主，晶粒尺寸可以达到 $1000\mu\text{m}$ 以上，晶内几乎没有气孔存在，气孔多以显气孔为主，且存在于晶间。板状烧刚玉和致密烧刚玉则以晶内闭合微气孔和晶间微小气孔为主，因此，由于这些闭合微气孔的存在，在经受热震时微小气孔可以吸收到部分断裂能，起到微孔增韧的效果，可以使得板状烧刚玉和致密烧刚玉比白刚玉具有更好的热震稳定性能。

1.2 试验方案

试验配比见表 2 所示，1#试样采用电熔白刚玉为主原料，2#试样采用板状烧刚玉为主原料，3#试样采用致密烧刚玉为主原料，三种刚玉对比粒度均相同，且固定其余成分的含量不变。

采用试验室轮碾机混料，400 吨压机成型 $230\text{mm}\times 114\text{mm}\times 65\text{mm}$ 标型砖，打击 15 次。按 GB/T5072-2008 测试不同试样的常温耐压强度；按 GB/T2997-2000 测试不同试样的体积密度；按 GB/T5988-2007 测试不同试样的加热永久线变化；按 GB/T3001-2007 测试不同试样的常温抗折强度；按 GB/T3002-2004 测试不同试样的高温抗折强度，测试温度为 1400°C 下还原气氛。抗渣性能测试按照 GB/T 8931-2007 标准执行，测试 $1600^\circ\text{C}\times 3\text{h}$ 的抗渣性能。

表 2 试验方案

Table 2 Formulation of specimens

原料	1#	2#	3#
电熔白刚玉颗粒+细粉	84	0	0
板状烧刚玉颗粒+细粉	0	84	0
致密烧刚玉颗粒+细粉	0	0	84
97 碳化硅 (0.088mm)	5	5	5
炭黑 (N330)	2	2	2
氧化铝微粉 (2um)	5	5	5
抗氧化剂 (0.044)	4	4	4
热固酚醛树脂	4	4	4

2 试验结果与分析

2.1 常规物理性能

首先测试经过压制成型的滑板的常规物理性能（经过 180°C 烘干），结果示于表 3。从表 3 中可以看出引入致密烧结刚玉的 3# 试样具有最高的烘干强度，引入电熔白刚玉的 1# 试样有较高的体积密度，三种试样的气孔率接近，处于同一水平。

表 3 试样的常规物理性能

Table 3 Physical propertie of samples

项目	1#	2#	3#
显气孔率 (%)	4.8	5.3	5.1
体积密度 (g/cm ³)	3.20	3.12	3.15
耐压强度 (MPa)	156.2	169.8	195.0
抗折强度 (MPa)	34.3	39.0	40.5

2.2 不同温度处理后物理性能分析

2.2.1 不同刚玉对体积密度和显气孔率的影响

从图 2 可以看出，经过还原气氛下各温度处理后，从体密来看，各温度处理后致密烧结刚玉的体密居中，电熔白刚玉的略高，板状烧结刚玉的最小。而显气孔率的差异表现不明显，总体来看各温度点处理后表现出了相同的规律，引入致密烧结刚玉的试样显气孔率最小。

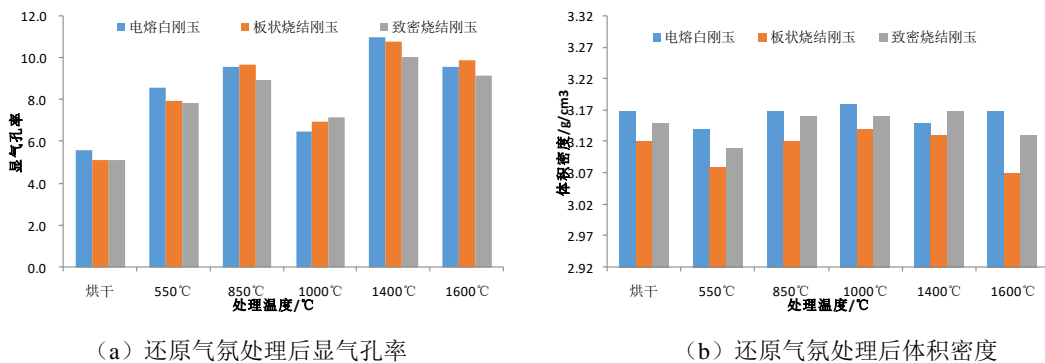


图 2 不同刚玉对试样显气孔率和体密的影响（还原气氛）

Fig.3 Effect of different corundum on Apparent porosity and Bulk density of samples (Reducing Atmosphere)

2.2.2 不同刚玉对常温抗折和耐压强度的影响

从图 3 中可以看出，550°C 处理后为三种试样的强度最低的时候，此时金属铝粉为熔化而同时树脂的结合又开始减弱，因此滑板的强度达到最低点。经过烘干后、850、1000°C、1400°C 以及 1600°C 处理后，各温度点表现出了相同的规律，引入致密烧结刚玉的试样的无论是抗折强度或者耐压强度均最高，板状烧结刚玉的次之，引入电熔白刚玉的试样强度最低。

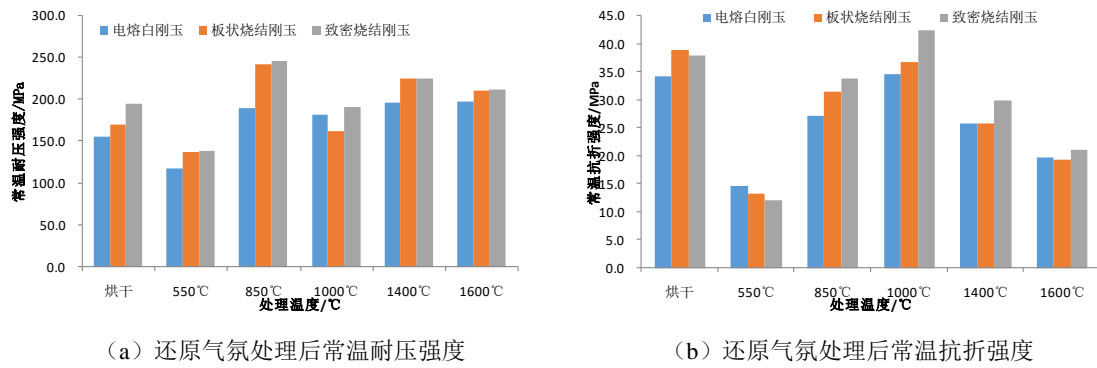


图 3 不同刚玉对试样常温强度的影响 (还原气氛)

Fig.3 Effect of different corundum on the strength of samples (Reducing atmosphere)

2.2.3 不同刚玉对重烧线变化率的影响

从图 4 可以看出, 其中 1600°C 烧后试样的线变化率最大, 其中 1400°C 和 1600°C 烧后引入致密烧结刚玉的试样具有最低的重烧线变化率, 从高温烧成之后的体积稳定性来看, 引入致密烧结刚玉的试样要优于引入板状烧结刚玉和电熔白刚玉的试样。

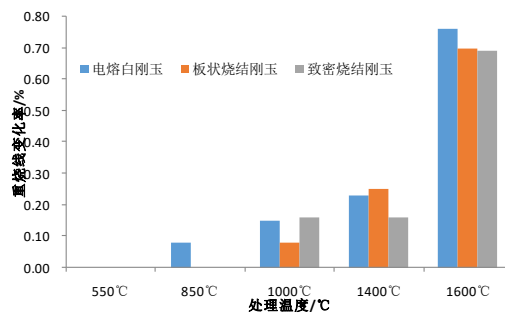


图 4 不同刚玉对试样重烧线变化率的影响 (还原气氛)

Fig.4 Effect of different corundum on the linear change of samples (Reducing atmosphere)

2.2.4 不同刚玉对试样高温抗折强度的影响

图 5 示出的是三种不同刚玉对试样 1450°C × 1h 还原气氛下烧成之后的高温抗折强度的影响情况。从图中可以看出, 引入致密烧结刚玉的试样具有最高的高温抗折强度。这与我们致密烧结刚玉具有较小的晶粒结构有一定的关系。在基质强度一定的情况, 随着晶粒的微小化, 颗粒研晶界断裂时具有更多的阶梯面, 相比电熔白刚玉和板状烧结刚玉的大晶粒结构来讲, 骨料与基质之间结合更加紧密。高温抗折强度的提升, 从理论上将会大大改善滑板的高温下的使用性能。

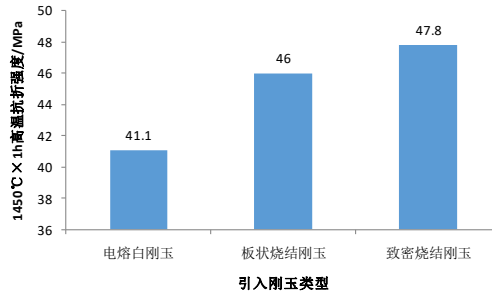


图 5 不同刚玉对试样 1450°C×1h 高温抗折强度的影响（还原气氛）

Fig.4 Effect of different corundum on HMOR at 1450°C×1h of samples (Reducing Atmosphere)

2.3 不同刚玉对试样耐磨性能影响

为了更加接近滑板的磨损方式,不采用耐材耐磨性能的测试的通常方式(喷碳化硅颗粒的形式),而是将试样制成 40×40mm 面积大小的试块,通过不同温度(还原气氛)热处理后,采用碳化硅质固定负荷砂轮对试样表面进行打磨,打磨转速和时间固定,检测试样打磨前后的厚度和重量,评价其耐磨性能。

表 4 不同刚玉对试样的耐磨性能的影响

Table 4 Effect of different corundum on Wear-Resistance properties of samples

		1# (电熔白刚玉)	2# (板状烧结合刚玉)	3# (致密烧结合刚玉)
烘干	磨损厚度 (mm)	-0.26	-0.20	-0.30
	磨损质量 (%)	-1.14	-1.19	-1.10
550°C×3h	磨损厚度 (mm)	-0.26	-0.53	-0.54
	磨损质量 (%)	-1.16	-1.95	-2.31
850°C×3h	磨损厚度 (mm)	-1.04	-0.69	-0.51
	磨损质量 (%)	-2.96	-2.43	-1.92
1000°C×3h	磨损厚度 (mm)	-0.43	-0.46	-0.56
	磨损质量 (%)	-1.22	-0.95	-1.36
1400°C×3h	磨损厚度 (mm)	-1.02	-0.74	-0.36
	磨损质量 (%)	-1.52	-0.87	-0.85
1600°C×3h	磨损厚度 (mm)	-0.25	-0.26	-0.10
	磨损质量 (%)	-0.97	-0.32	-0.37

表 4 示出了不同刚玉对试样耐磨性能的影响,从表中可以看出,经过烘干以及 550°C、1000°C 烧成之后的试样,引入致密烧结合刚玉的试样耐磨性能较其他两种刚玉稍差。而经过 850°C,尤其是 1400°C 和 1600°C 烧后试样,引入致密烧结合刚玉的试样的耐磨性能显著提升,从磨损厚度来看,引入致密烧结合刚玉的试样的显著降低。耐磨性的优劣,与基质颗粒的结合强度关系,在基质较弱的时候,在磨损时容易将较强的骨料磨损掉。而当高温烧成之后,基质与骨料的结合力较强的时候,骨料本身的耐磨强度的提升势必会增加耐磨性能的。由此可见,引入致密烧结合刚玉有助于材料耐磨性能的提升。

2.4 不同刚玉对试样热膨胀系数的影响

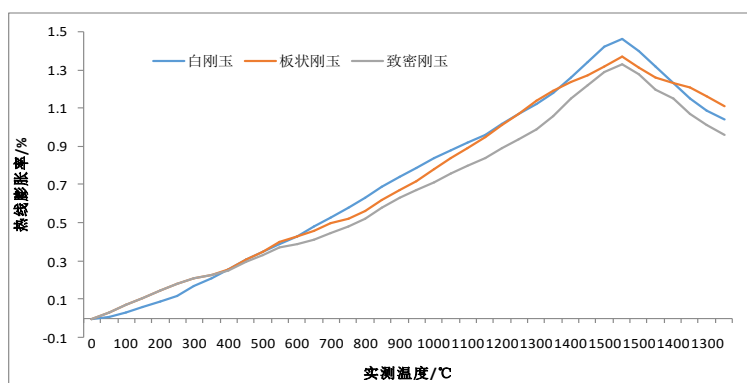


图 6 不同刚玉对试样热膨胀系数的影响

Fig. 6 Effect of different corundum on the Thermal expansion of samples

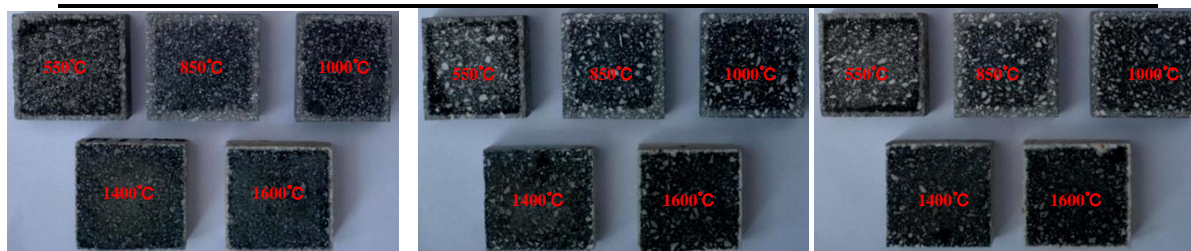
从图 6 中可以看出, 从 550°C 开始, 引入致密烧结刚玉的试样相比引入其他两种刚玉的试样具有最低的热膨胀系数。更低的热膨胀系数, 这也使得材料在高温时具有更好的体积稳定性。因此, 从这一点来看, 引入致密烧结刚玉将提高滑板的体积稳定性。

2.5 不同刚玉对试样抗氧化性能的影响

表 5 不同刚玉对试样抗氧化性能的影响

Table 5 Effect of different corundum on the anti-oxidative properties of samples

处理条件	1#		2#		3#	
	失重率 (%)	氧化层厚度 (mm)	失重率 (%)	氧化层厚度 (mm)	失重率 (%)	氧化层厚度 (mm)
550°C×3h	-2.45	5.9	-2.41	5.2	-2.35	5.7
850°C×3h	-1.89	7.8	-1.85	8.4	-1.89	9.7
1000°C×3h	-1.03	5.4	-0.83	6.8	-0.78	5.7
1400°C×3h	-0.48	3.0	-2.28	2.4	+0.05	2.4
1600°C×3h	+0.11	4.3	+0.13	3.9	+0.71	4.3



(a) 电熔白刚玉

(b) 板状烧结刚玉

(c) 致密烧结刚玉

图 7 不同刚玉对试样抗氧化性能的影响

Fig. 7 Effect of different corundum on the Anti-oxidation properties of samples

抗氧化性能见表 5 和图 7 所示。从中可以看出, 抗氧化性能水平相当, 随着处理温度提升, 材料的抗氧化性能较大的提升, 三种刚玉对试样的抗氧化性能影响相当。

2.6 不同刚玉对试样抗渣性能的影响

1600℃×3h 坩埚抗渣（采用转炉渣）对比如下图所示。制作 $\phi 42\text{mm} \times 40\text{mm}$ 深度的坩埚，装入某钢厂的转炉钢包渣，钙硅比=3.4（ $\text{SiO}_2, 12.5\%$ ； $\text{CaO}, 42.95\%$ ； $\text{Fe}_2\text{O}_3, 24.06\%$ ； $\text{MgO}, 11.73\%$ ）。

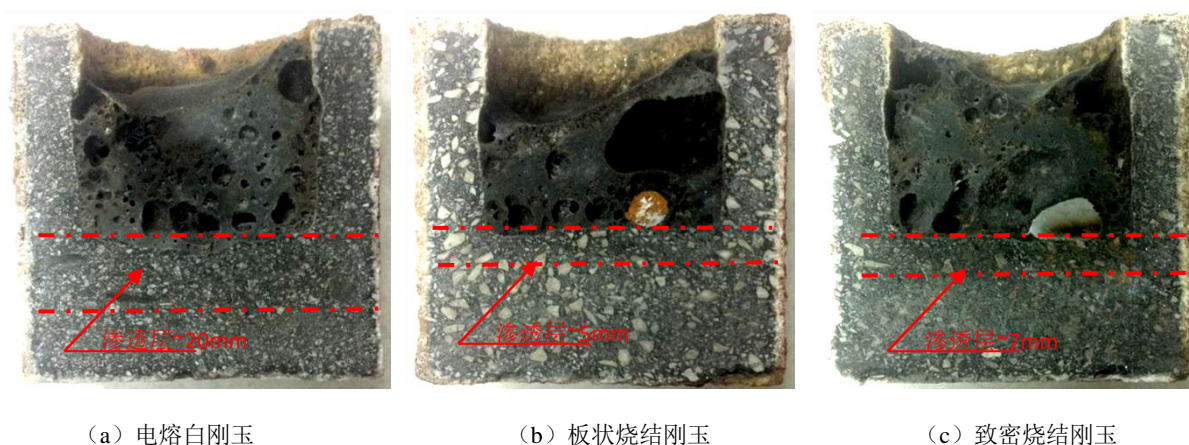


图 8 不同刚玉对试样抗渣性能的影响

Fig.8 Effect of different corundum on the slag resistance properties of samples

由图 8 抗渣图片可以看出，从渗透深度来看，引入电熔白刚玉试样的最差，引入致密烧结刚玉与引入板状烧结刚玉的渗透深度相当。从侵蚀情况来看，三类刚玉对试样的抗侵蚀性能影响不大，皆只是在三相交界处发生轻微侵蚀。

2.7 不同刚玉对试样抗热震性能的影响

按照 YB/T 376.3-2004 标准要求，挑选了引入板状烧结刚玉的试样与引入致密烧结刚玉的试样对比其热震性能的差别。实验中取 $150\text{mm} \times 25\text{mm} \times 25\text{mm}$ 的样条在 1100°C 氧化气氛下保温 30min 水冷循环热震，分别测试每次热震后的抗折强度，与 $1600^\circ\text{C} \times 30\text{min}$ 氧化气氛下处理后的试样抗折强度对比，得到每种试样热震后的残余抗折强度保持率，表征两种刚玉对滑板的热震稳定性的影响。

表 6 不同刚玉对试样抗热震性能的影响

Table 6 Effect of different corundum on the Thermal shock resistance of samples

处理次数	残余抗折强度保持率 (%)		
	电熔白刚玉	板状烧结刚玉	致密烧结刚玉
1600℃×3h 氧化气氛处理后抗折强度 (MPa)	18.6	20.7	19.9
热震 1 次	37.3	46.2	56.3
热震 2 次	22.5	27.2	36.4
热震 3 次	15.4	23.5	24.8

从表 6 中的数据可以看出， $1600^\circ\text{C} \times 3\text{h}$ 处理后两个试样的抗折强度相当，随着热震次数的增加，残余抗折强度保持率逐渐降低。每次经过一次水冷热震后，引入致密烧结刚玉的试样，残余抗折强度保持率均高于引入板状烧结刚玉的试样。分析其中原因可能与致密烧结刚玉的微晶微气孔的结构一定的关系。致密烧结刚玉晶粒内部和晶间微气孔的存在，使得致密烧结刚玉并没有因为体密的提高，而降低热震稳定性能。

3 结论

(1) 从耐磨性能来看，引入致密烧结刚玉的试样耐磨性能优于引入板状烧结刚玉和电熔白刚玉的试样。

(2) 从热膨胀系数来看，引入致密烧结刚玉的试样具有更低的热膨胀性和重烧线变化率，具有最好的体积稳定性，而电熔白刚玉热膨胀系数最高。

(3) 从强度方面来看，引入致密烧结刚玉的高温抗折强度和中高温烧后试样强度最高，板状烧结刚玉次之，引入电熔白刚玉试样最差。

(4) 从抗渣性能、抗氧化性能方面来看，引入致密烧结刚玉的试样和引入板状烧结刚玉的相当基本处于同一水平，综合对比，引入致密烧结刚玉的试样稍优，引入电熔白刚玉的试样最差。

(5) 从抗热震性能来看，引入致密烧结刚玉的试样具有更高的残余抗折强度保持率，热震稳定性能最优。

参考文献

- [1]田养利, 尹洪峰, 马艳龙. 金属-氮化物结合刚玉滑板的制备与性能研究[J]. 硅酸盐通报: 2009,28(4):805-809.
- [2]卜景龙, 杨晓春, 王瑞生. 金属氮化物结合刚玉质滑板抗渣性研究[J]. 硅酸盐学报: 2005,33(2): 253-257.
- [3]吴洁华, 郭景坤, 李包顺. $\text{SiO}_2\text{-AlN-BN}$ 复合材料的制备和性能研究[J]. 硅酸盐学报: 2000, 28(4):365-370.
- [4]石凯, 钟香崇. 金属 Al-Si 结合 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 滑板的性能和使用[J]. 耐火材料 2007, 41(3): 205~ 207, 219.
- [5]田晓利, 薛群虎, 薛崇勃. 金属结合不烧铝碳滑板的中温力学性能研究[J]. 硅酸盐通报: 2008,27(5):1032-1039.
- [6]陈永强, 卜景龙, 陈嘉庚. 浸渍沥青对不烧铝碳质滑板性能的影响[J]. 耐火材料 2008, 42(6)455~ 457.