

摘要

随着快速高效连铸和二次精炼技术及工艺的发展，滑动水口系统变得越来越重要，滑板作为其最重要的组成部分，被广泛地应用于转炉出钢以及钢包和中间包的钢水控流。连铸过程中，浇铸不同的钢种需要采用不同材质的滑板，如浇铸钙处理钢常用镁碳或镁尖晶石滑板，而浇铸普通钢种常用铝锆碳滑板。

本文以浇铸钙处理钢用的镁碳滑板和浇铸普通钢种用的铝锆碳滑板作为研究对象，首先研究了金属铝粉、鳞片石墨和尖晶石细粉各自的加入量对空气中不同温度处理的镁碳材料结构与性能的影响，然后研究了硅粉粒度与含量对高温烧成铝锆碳材料结构与性能的影响。具体研究工作如下：

(1) 研究了铝粉加入量对以电熔镁砂、铝粉、硅粉和石墨为原料的镁碳材料烧成性能的影响，并对物相组成和显微结构加以分析，探讨铝粉对材料结构与性能的影响规律，确定其合适的加入量。

(2) 分别研究了石墨和尖晶石细粉对镁碳材料性能的影响。结果表明：石墨量增加，材料的强度下降；尖晶石细粉的适当引入可以抑制氧化镁铝热还原和碳热还原反应。

(3) 研究了单一硅粉对烧成铝锆碳材料结构与性能的影响。结果表明：中间粒度硅粉有利于提高材料的强度，粗粒度硅粉有利于提高材料的热震稳定性。

(4) 采用正交实验法研究复合硅粉对烧成铝锆碳材料性能的影响，通过极差分析和方差分析优选了硅粉的合理配比。

(5) 采用数据挖掘方法（偏最小二乘法、人工神经网络算法、支持向量机算法）对烧成铝锆碳材料的耐压强度及热震后耐压强度建立合理的数学模型并预报优选配方的相关性能。通过进一步地验证性实验确定满足工业生产要求的合适配方。

关键词：镁碳，铝锆碳，硅粉，数据挖掘，建模预报

Abstract

With the development of technique and process of fast and efficient continuous casting and secondary refining, slide gate system becomes more and more important, slide plate as the most important part of the system is now extensively used to tap the molten steel from basic oxygen furnace and control the flow rate from ladle and tundish. In the course of casting, it should choose appropriate slide plate refractories when casting different type of steel, for example, magnesia-carbon (MgO-C) or magnesia-spinel slide plate is applied to cast calcium-treated steel, and alumina-zirconia-carbon (AZC) slide plate is used for casting ordinary steel.

Magnesia-carbon and alumina-zirconia-carbon slide plate refractories were investigated in chapter two and three of this thesis, respectively. The detailed research work was carried out as follows:

Firstly, the influence of the content of metallic aluminum powder on the physical properties of MgO-C materials treated at different temperature in air was investigated, and then the phase composition and microstructure were analyzed, and the regularity of the effect of aluminum powder on the structure and properties was discussed to determine its appropriate content.

Secondly, the influence of graphite and spinel fines on the properties of MgO-C materials was investigated. The results show the strength declines with increased content of graphite, and aptly added some spinel fines can suppress the aluminothermic and carbothermic reducing reactions of magnesia.

Thirdly, the effect of single silicon powder on the structure and properties of coked AZC materials was investigated. The results show silicon powder with middle particle size can increase the strength remarkably, but that with large particle size can improve the thermal shock resistance.

Fourthly, orthogonal experimentation was adopted to research the effect of multiplex silicon powder on the properties of coked AZC materials, and the excellent experimental recipe was choosed after the analysis of range and variance.

Finally, Data mining method (Parital least square, artificial neural network, and support vector machine) was used to build the appropriate mathematic model of crushing strength before and after thermal shock, and then predict the properties of the choosed recipe. The recipe satisfied the industry demand can be further determined after the validation experiment.

Keywords: Magnesia-carbon, alumina-zirconia-carbon, silicon powder, data mining, build model and predict

第一章 文献综述

1.1 滑动水口系统

在现代钢铁冶炼过程中，特别是随着快速高效连铸和二次精炼技术及工艺的发展，滑动水口系统变得越来越重要，成为冶炼中一个不可缺少的部分。它是连铸机浇铸过程中的钢水控制装置，能够精确地调节从钢包到中间包、中间包到结晶器的钢水流量，使流入和流出的钢水达到平衡，从而使连铸操作更易控制^[1]。作为钢包和中间包的钢水流量控制系统，滑动水口系统因可控性好，能提高炼钢生产效率而得到了迅速发展^[2]。现在国内外普遍在钢包、中间包上使用了滑动水口系统（如图 1.1 所示）。

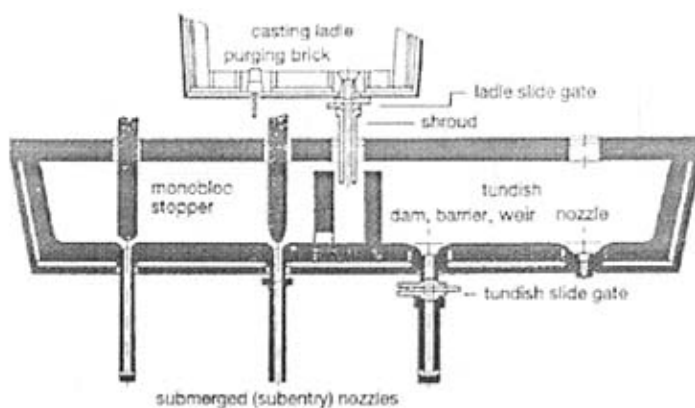


图 1.1 滑动水口系统示意图

Fig 1.1 Schematic drawing of slide gate system

滑动水口的概念早在 1884 年就由美国人 Lewis D D 提出并申请了专利，后来也有不少类似的专利，但均因材质不过关而未能实现。直到 1964 年，德国本特勒钢铁公司在 22 吨钢包上采用滑动水口装置代替塞棒系统进行浇钢，首次获得成功，随后迅速推广到许多国家^[3]。而我国从上世纪 70 年代初开始推广使用滑动水口。

滑板是滑动水口系统最重要的组成部分，由于它直接控制钢水流量，在满足不同浇铸工艺要求的条件下，需要长时间、反复承受高温钢水的化学侵蚀和物理冲刷，激烈和瞬变的热冲击和机械磨损作用，使用条件极为苛刻；同时为实现自由开闭钢水，滑动面平整度及其板型尺寸均需严格要求^[4]，所以滑板必须具有如下性能^[5,6]：优良的抗剥落性（在温差大的情况下不开裂）；良好的抗渣性（尤其是抗氧化铁的侵蚀性）；抗钢水渗透性及蚀损性；足够高的中温、高温强度；良好的耐磨性（浇铸后铸孔直径大小保持不变）。

随着冶炼新技术的发展，冶炼钢种增加，对耐火材料的要求也不断地提高，同时滑板的品种也日益增加。从材质来讲，由原来的高铝质、刚玉莫来石质、铝碳质、无硅铝碳质发展到铝锆碳质以及碱性的镁碳质、镁尖晶石质、尖晶石碳质和镁尖晶石碳质；从结合形

式上说,由陶瓷结合、碳结合向金属结合、非氧化物(如氮化物)结合发展;从生产工艺角度来看,滑板可以分为不烧滑板、轻烧滑板以及烧成滑板等。

1.2 钢水的钙处理简介

由于科技的进步,各行各业对钢材性能和质量的要求日趋提高,发展的重点是提高钢的纯净度,最大限度地降低钢中杂质含量,对杂质的组成形态进行控制,于是炉外精炼技术应运而生并迅速发展起来。连铸技术的发展又促进了炉外精炼技术的发展,使之成为炼钢生产工艺中必不可少的手段之一。

炉外精炼即二次精炼,是把转炉、平炉或电弧炉中的初炼的钢水移到另一个容器中(主要是钢包)进行精炼的过程。它是在真空、惰性气氛或可控气氛的条件下进行脱氧、脱硫、去除夹杂和夹杂变性、调整成分(微合金化)、控制钢水温度等^[7]。

钢水脱氧适当是达到良好的浇铸性能及保证产品质量的先决条件。应用最广的沉淀脱氧法是向钢水中加入能与氧形成稳定氧化物的元素(脱氧剂),而形成的氧化物(脱氧产物)能借助于自身的浮力或钢水的对流运动而排出。常用的脱氧剂元素有 Al、Si、Mn、Ti、Cr、Ca、Mg 等,但生产中则多采用比较便宜的 Al、Si、Mn 作为脱氧剂^[8]。使用铝脱氧的钢水中,主要脱氧产物为簇状 Al_2O_3 ,它们除部分上浮或在钢水的强大对流作用下排出一些外仍有大部分残留在钢水中,其熔点很高,在钢水中呈固态,在连铸过程中很容易在水口处聚集,引起堵塞或结瘤。在轧制过程中钢材中的 Al_2O_3 会被破碎,沿轧制方向连续分布,形成伸长的串状夹杂物,增加钢材的异向性,降低钢材的横向机械性能^[7,8]。如何控制铝脱氧产物,使之在钢水中呈液态并大量上浮,不仅可以消除水口堵塞,保证连铸顺利进行,而且有利于改善钢的纯洁度,钙处理在满足这些要求时承担着重要角色^[9]。

钙是很强的脱氧、脱硫元素,用钙对钢水脱氧、脱硫时在用量不多的情况下可以使钢中 [O]、[S] 达到很低的数值。向铝脱氧的钢水中喂入 CaSi 线,钙进入钢水后很快成为蒸气,在上浮过程中与钢中 [O] 作用生成 CaO,然后 CaO 与 Al_2O_3 结合生成低熔点的球形铝酸钙,这种产物的密度较小,在钢水中集聚上浮后排入炉渣^[7,8];使用钙丝控制硫化物形态时必须使用 Al 作为脱氧剂,并且钢要先脱硫使硫的含量在 0.01% 以下,最好达到 0.006%,先前生成的铝酸钙夹杂物含有很高的 CaO,那么它就有很高的硫化能力并能吸收大量的硫,当钢冷却时夹杂物中的硫的溶解度降低,CaS 析出生成复合夹杂物,并在其中产生一个环状 CaS 包围的铝酸钙核心,它是球形的、熔点很高,热轧时不会伸长^[10];另外钢水钙处理可增加钢的韧性。总之,通过钙处理可以改善钢水的浇铸性能和钢材的质量。

由于钢水中钙的溶解度低(1600℃为 0.03%或 300ppm)、熔点较低(850℃),在使用温度下钙的蒸气压高(1600℃时 $P_{Ca}=0.2MPa$),在常压下钙不稳定^[11],而且钙的成本较高,为有效利用钙并减少钙损失,加入其到钢水中需要采用特殊的方法,如喷射 CaSi 粉末、喂入 Ca 丝(Ca、CaSi 或其它 Ca 合金丝)等。喷粉所需粉剂的制备、输送、防潮都要求较高的条件,设备投资较大,而且喷粉易导致钢水增氢、增氮、温降大,而喂丝不仅可以达到喷粉的效果且大大克服了喷粉的缺点^[12];喂丝时对喂丝导管、喂丝点位置、喂丝速度与

深度等都有一定的要求，实际生产中根据需要选择合适的喂丝工艺是非常必要的^[13]。

1.3 浇铸钙处理钢用滑板及其蚀损

1.3.1 铝碳/铝锆碳材质

上世纪 70 年代末期在高铝质滑板的基础上开发出了铝碳质滑板，它以氧化铝和莫来石为主要原料，在基质部分添加了含碳材料和抗氧化剂（如 Al 粉、Si 粉、SiC、B₄C 等），加入结合剂（沥青或酚醛树脂）混练成型，在还原气氛下烧成而形成碳结合和陶瓷结合的耐火材料^[14]。

在钢水中加入 Ca 的主要目的是控制钢中夹杂物的形态和防止连铸水口堵塞等，但结果会导致钢水中[Ca]和渣中 CaO 浓度增加，它们会与滑板中的 Al₂O₃ 成分发生反应生成低熔点物质。图 1.2 所示为 CaO-Al₂O₃ 系的二元相图^[15]，从图中可知 12CaO·7Al₂O₃ 的熔点为 1392℃、3CaO·Al₂O₃ 的熔点为 1539℃、CaO·Al₂O₃ 的熔点为 1600℃、CaO·2Al₂O₃ 的熔点为 1750℃，尤其是 12CaO·7Al₂O₃ 的熔点很低，而且结构中铝钙的配位数极不规则，存在大量的结构孔洞，这些低熔点物质在浇钢温度范围内转变为液相的可能性极大，生成的液相很容易被钢水冲刷，使铸孔扩大而造成滑板的损毁。即使不生成液相，这些化合物也会引起滑板工作带钙含量的微量增加，改变滑板的耐火材料组织结构而导致其性能下降^[16]。另外 CaO·Al₂O₃、CaO·2Al₂O₃ 和 CaS 的熔点较高，会恶化钢水的浇铸性能，导致水口堵塞。

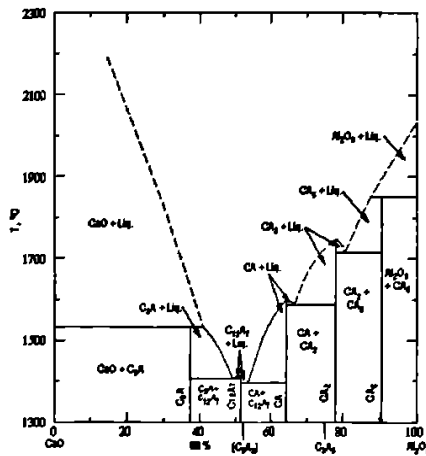


图 1.2 CaO-Al₂O₃ 系的二元相图

Fig 1.2 Binary phase diagram of CaO-Al₂O₃ system

在不与钢水接触的铸孔纵向侧能看到上滑板的熔损，这是由于滑板在半闭合状态进行浇铸时将下滑板的铸孔造成负压带，钢水中的钙蒸气与吸入在滑板中的氧反应，在负压带形成 CaO，致使在上滑板的表面形成特殊形式的腐蚀，称为“马蹄形”熔损^[17, 18]（图 1.3 所示）。

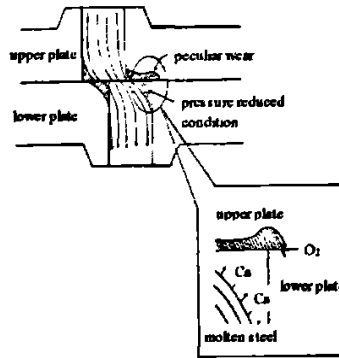


图 1.3 “马蹄形”熔损的发生机理

Fig 1.3 Schematic drawing of horseshoe-like erosion mechanism of slide plate

当铝碳材质中含有耐腐蚀性比 Al_2O_3 差的 SiO_2 成分时, SiO_2 会和 CaO 、 Al_2O_3 反应生成 $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ (钙黄长石), 其熔点为 1584°C , 同样可能变成液相随着钢水不断流失, 使铸孔扩大而造成滑板的损毁, 另外钙蒸气可以还原 SiO_2 而促进 CaO 的生成, 使熔损进一步加深。因此为减轻铝碳材质熔损必须除去其中的 SiO_2 成分^[19], 这种方法对浇铸[Ca]含量低的钢种是很有效的^[20]。

为了进一步提高铝碳质滑板的使用寿命, 改善其使用性能(即抗热震性和抗侵蚀性)。上世纪八十年代后期, 在烧成铝碳滑板的基础上, 研究开发了铝锆碳质滑板, 它采用了锆莫来石($\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$)、锆刚玉($\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$)、AZT($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$)、AZTS($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$)等含锆原料, 制成以刚玉、斜锆石和莫来石等为主晶相, 以碳结合为特征的耐火材料, 从而大大改善滑板的耐热冲击性能, 并明显提高了抗侵蚀性, 它已成为现今钢铁企业中滑板的主流^[14, 21-23]。

王瑞生等人^[24]研究了低硅的铝锆碳滑板, 采用部分稳定 ZrO_2 (PSZ) 代替锆莫来石原料, 加入板状刚玉、活性 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、炭黑、硅粉和 B_4C , 以热固性酚醛树脂为结合剂研制了低硅的铝锆碳滑板, 经研究发现: 在 $1300\sim 1400^\circ\text{C}$ 下烧成的滑板试样性能优良, 其抗热震性和抗渣性均优于以锆莫来石为原料的传统铝锆碳滑板。

1.3.2 氧化锆材质

为提高浇铸高[Ca]钢种用滑板的耐用性, 可使用不会生成 CaO 和低熔点物质的原料。氧化锆原料的成分与 CaO 反应生成的化合物熔点以及固溶体熔点都在 2000°C 以上, 而且热膨胀系数也比较低, 因此它是抗热震性和耐腐蚀性都好的原料^[20], 可以在耐火材料领域得到广泛应用, 是制备浇铸钙处理钢用滑板的理想材料。图 1.4 所示为 $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ 系的二元相图^[15], 从图中可以看到氧化锆熔点很高 (2680°C), 在高温下化学性质十分稳定, 而且 $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ 系液相线温度均在 2000°C 以上。

氧化锆属于多晶相转化的氧化物, 在不同温度下, 它至少有单斜 (Monoclinic)、四方 (Tetragonal) 和立方 (Cubic) 三种晶型^[25]。温度变化时发生晶型转变 ($m\text{-ZrO}_2 \xrightleftharpoons[850-1000^\circ\text{C}]{1170^\circ\text{C}} t\text{-ZrO}_2$), 其体积效应为 $3\sim 5\%$ (由 $t\text{-ZrO}_2$ 相变成 $m\text{-ZrO}_2$ 相体积膨胀,

反之体积收缩), 氧化锆的单斜相与四方相之间的相变在陶瓷材料的研制中具有十分重要的意义^[26, 27], Wolten G M^[28]最早指出该相变为马氏体相变。

利用氧化锆的马氏体相变可以显著提高结构陶瓷的断裂韧性, 已有研究表明相变伴随的体积效应一方面容易导致材料的断裂^[29], 另一方面可以在材料内局部区域产生显微裂纹, 提高材料抗热震损伤能力^[30, 31], 因此必须对锆质耐火材料相组成和氧化锆的相变进行控制和调整, 使得相变对提高耐火材料的性能有利。

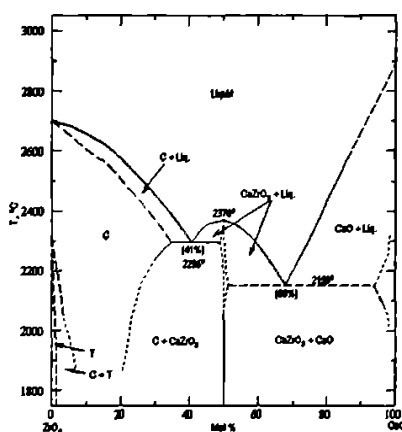


图 1.4 ZrO_2 -CaO 系的二元相图

Fig 1.4 Binary phase diagram of ZrO_2 -CaO system

锆质材料成本高、比重大, 由于与 FeO 反应而不适宜浇铸高氧钢, 另外还存在重复操作不方便等缺点, 于是“镶嵌式”滑板应运而生, 它综合锆质材料的优缺点, 其基体采用价格较低廉材料制成, 它不与钢液直接接触; 关键部位如铸孔周围采用氧化锆制作成环, 二者镶嵌在一起, 既能满足浇铸钙处理钢的需要, 又可以降低滑板成本^[32, 33]。

Itoh K 等人^[34]把热压制备的氧化锆材料加工成中间包滑板的镶嵌环, 进行 Ca 处理钢的浇铸, 在连续浇铸 4 炉、总的浇铸时间为 236 分钟、钢水中 Ca 含量为 20~35ppm 的情况下, 这种滑板的铸孔周围以及滑动面没有明显的磨损, 只有很少量的裂纹。与传统的铝锆碳滑板相比, 热压的氧化锆材料具有更好的性能。

武钢三炼钢在浇铸钙处理的石油管线钢时, 普通滑板在连续浇铸 3 炉后损毁相当严重, 而使用带锆环的镶嵌式滑板在连续浇铸 4 炉后, 扩孔仅 2mm, 获得了理想的使用效果^[35]。

锆环通常选用部分稳定氧化锆作为原料, Vesuvius Crucible 公司早在 1994 年申请的氧化锆石墨质滑板的专利中也有选用氧化锆石墨作为镶嵌环, 它主要由氧化镁或氧化钇部分稳定氧化锆、硅粉、氧化铝、石墨以及碳质结合剂组成, 在高于 1000°C 的温度下、还原气氛中烧成, 所获得的材料具有较好的抗侵蚀性和抗磨损性以及优良的热态强度^[36]。

1.3.3 镁碳材质

氧化镁材料耐高温, 对 [Ca]、CaO 的耐腐蚀性高, 而且密度比氧化锆小, 但由于热膨胀系数和弹性模量大^[37], 其抗热震性能较差是影响其使用的主要因素。图 1.5 为 MgO-CaO

系二元相图^[15], 可以看到 MgO-CaO 系液相线温度在 2300℃ 以上, 与 Al₂O₃-CaO 系统相比, 其低共熔点更高, 抗侵蚀更强, 因此氧化镁材质的滑板更适于钙处理钢的浇铸^[19]。

镁质滑板是上世纪 60 年代开发的, 我国从 70 年代开始使用不烧镁质滑板, 但由于滑板中的氧化镁容易吸潮水化、抗热震性差, 在浇钢过程中造成板面拉槽、铸孔孔径扩大, 有时关闭失控, 严重时造成间隙漏钢事故, 而使用水玻璃作为结合剂引进了钠离子, 降低了制品抗冲刷性能, 水玻璃本身具有的吸潮和渗透性能与氧化镁的吸水粉化作用使滑板形成表面的“白霜”斑点和内部潜在裂纹, 对存放和使用造成很大困难^[38]。镁质材料较大的热膨胀系数和有限的强度会削弱其优良的抗侵蚀性, 材料内部裂纹的产生和扩展会削弱其使用寿命。

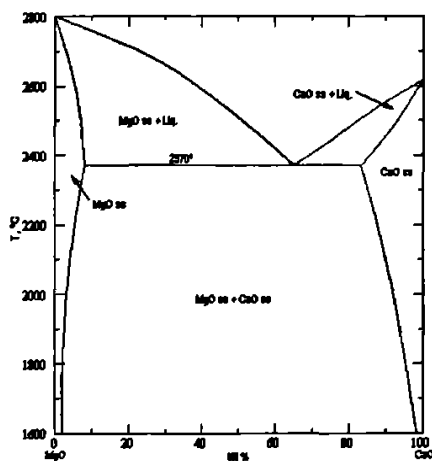


图 1.5 MgO-CaO 系的二元相图

Fig 1.5 Binary phase diagram of MgO-CaO system

为改善镁质滑板的热震稳定性, 可以采取的方法有以导热性能良好的碳及碳化物为结合相或以镁铝尖晶石为结合相^[39]。

以碳及碳化物为结合相的镁碳质滑板抗渣性和抗热震性较好是因为存在的石墨, 它难于与熔渣润湿、热导率高、可以缓和应力, 但是其中的碳很容易被氧化, 从而影响其寿命。为了提高抗氧化性, 常加入少量金属或非氧化物作为抗氧化剂 (Al、Si、Mg、B₄C、SiC 等), 其作用分为两个方面^[38]: 一方面, 在工作温度下, 抗氧化剂或者抗氧化剂与碳反应的生成物与氧的亲合力比碳与氧的亲合力大, 优先于碳被氧化从而起到保护碳的作用; 另一方面, 抗氧化剂与 O₂、CO₂ 或 CO 以及直接与碳反应生成的化合物可以改变材料的显微结构, 增加致密度, 堵塞气孔, 阻碍氧及反应产物的扩散等。

镁碳滑板中碳的引入可以提高抗热震性, 降低含碳量必然会降低其抗热震性, 在含碳量较少的场合使用残碳率高的结合剂可以抑制滑板的弹性模量, 而使滑板具有较好的抗热震性^[40]。Takanaga S 等人^[41]在镁碳砖上用炭黑取代石墨作为碳源, 发现这种镁碳砖具有较好的抗热震性、抗侵蚀性和抗氧化性。Shiratani Y 等人^[42]通过在镁碳滑板的基质中形成纳米结构而进一步改进滑板的使用寿命, 这是由于引入的少量纳米颗粒可以提高材料的抗热

震性,同时控制颗粒间的结合特性而使材料具有较高的强度,这种创新也可以用于其它材质滑板质量的改进。

日本开发了一种高耐蚀性、抗氧化性优异且耐剥落性良好的树脂结合镁碳质滑板砖,经过现场使用后显微分析发现:工作面的方镁石骨料与基质保持完好,无蚀损现象,只有轻微的龟裂;滑动面内部有金属渗入到氧化产生的缝隙中,在滑动面沿工作表面形成约 0.3mm 薄的金属侵入层;铸孔边缘处离工作表面有 3mm 左右深的金属侵入。这种空隙的形成意味着树脂结合消失,但骨料与基质及添加金属的反应又形成陶瓷结合从而弥补了结构强度的降低。此滑板用于钙处理钢的浇铸,比氧化锆质滑板寿命高、稳定性好^[43,44]。

1.3.4 镁尖晶石材质

镁质滑板由于氧化镁热膨胀系数大而使得其抗热震性较差,添加热膨胀系数小的尖晶石原料(氧化镁的热膨胀系数为 $13.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, 镁铝尖晶石的热膨胀系数为 $8.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, 前者是后者的 1.5 倍)制成以镁铝尖晶石为结合相的镁尖晶石滑板(烧成或不烧),它可以通过复相改性提高滑板的热震稳定性,这是因为镁铝尖晶石的热膨胀系数和弹性模量均比氧化镁小,抗热冲击能力比氧化镁强;由于尖晶石的存在,形成的是方镁石与尖晶石之间的直接结合结构,一方面方镁石与尖晶石之间由于膨胀系数不同能产生显微裂纹,起到缓解应力的作用,从而提高材料的热震稳定性;另一方面尖晶石与 FeO 反应生成含铁尖晶石, MgO 与 Fe_2O_3 反应生成尖晶石,可以消除 FeO、 Fe_2O_3 对材料性能的影响^[45]。

但是尖晶石会与钢水中钙发生缓慢的化学反应,生成低熔点物质,影响其使用寿命。现在通过对制造过程中原材料加以改进(镁砂选择结晶粗大、晶格完整致密的高纯镁砂,它水化能力低、抗侵蚀强、荷重软化点高;尖晶石原料一般采用理论组成尖晶石或富镁尖晶石,也有的采用富铝尖晶石),并对泥料的粒度分布及烧成温度加以控制,镁尖晶石滑板的抗侵蚀性有很大提高,使用寿命明显增加^[46]。

有文献报道^[47],国外开发了新型的镁尖晶石滑板,与普通铝碳滑板相比,其具有优良的耐剥落性和较高的耐腐蚀性,用于中间包上进行钙处理钢浇铸时,可浇铸 5 个炉次,而普通的铝碳滑板仅能承受住 3 炉次的浇铸量。采用这种滑板能降低浇铸钙处理钢用中间包耐火材料的消耗,降低由于非金属夹杂导致的钢的废品率,因而提高了钢的质量。

日本住友金属工业和歌山钢铁厂采用镁尖晶石滑板在浇铸钙处理钢时作为中间包的滑动水口滑板使用,可连续浇铸 5 次以上,用于钢包用滑动水口滑板也取得了良好的使用效果,主要是由于该制品以对钢水和炉渣具有高耐蚀性的氧化镁材质为基础,又配入尖晶石原料而改进了氧化镁材质抗热震性差的缺点^[48]。Sudo S 等人^[49,50]也研究了镁尖晶石材用于中间包的滑动水口滑板使用,通过增加了方镁石含量并优化其粒度分布,在实验室测试以及现场试验获得的结果表明在浇铸温度高、时间长以及钢水中氧含量高的苛刻条件下也可以获得满意的使用寿命。

卫忠贤等人^[51]研究了不同组成尖晶石和氧化铝微粉对镁尖晶石滑板性能的影响。由于富镁尖晶石的热膨胀系数与氧化镁相近,富铝尖晶石在烧成中二次尖晶石化使得产生的孔

隙高于前者, 导致其加入滑板后的性能不如加入富镁尖晶石; 氧化铝微粉的加入量不超过 5wt% 时, 生成的尖晶石提高了基质间氧化镁晶粒的直接结合, 使烧后性能提高, 随着其加入量的增加, 因在原位反应形成尖晶石产生较大的体积变化, 导致结构疏松使烧后性能下降。他们所研制的烧成镁尖晶石滑板在国外 160t 钢包上批量使用, 浇钢温度为 1560~1580℃, 钢种为沸腾钢、低合金钢、半镇静钢等, 每次浇铸 25~35min, 使用寿命达到 2 次。每次铸孔蚀损 3mm, 扩孔均匀, 滑动区无剥落和掉块, 拉毛轻微, 可满足外商使用要求。

金从进等人^[37]对同时采用碳和尖晶石来改善方镁石热震稳定性的镁尖晶石碳滑板进行了分析, 这种滑板用在中间包上连续浇铸 4 次钙处理钢后, 铸孔孔径由 70mm 增大为 73mm, 平均扩孔速度为一炉 0.75mm, 说明其具有较高的抗 CaO 侵蚀性。

Akamine K 等人^[44]对尖晶石碳滑板进行了研究, 合成渣侵蚀的结果表明尖晶石碳材质比铝碳材质具有更好的抗侵蚀性, 抗 FeO 侵蚀的结果则是尖晶石碳材质略好于铝碳材质。对尖晶石碳滑板进行现场试验, 发现浇铸低钙含量钢时可以达到预期的使用次数, 而在浇铸高钙含量钢时会导致滑板不完全闭合, 这说明铸孔周围熔损很严重。从滑板使用后的显微结构照片上可以看到工作面上有相当多的类似渣的物质, 与这些物质接触的骨料和基质都有部分侵蚀。这种滑板对高侵蚀性钢没有足够的抗侵蚀性, 还有待进一步改进其性能。

Kominami T 等人^[52]研究了浇铸钙处理钢用的尖晶石碳材质的塞棒, 并对耐火材料与钢水夹杂物间的关系进行了研究, 发现尖晶石碳材质具有较好的性能, 可以抑制改性的夹杂物的转变, 从而减少夹杂物导致的钢的缺陷。

1.3.5 含氮滑板

由于塞隆材料在高温下具有良好的化学稳定性和机械性能, 热膨胀系数小, 抗热震性、抗侵蚀性和抗氧化能力强。金从进等人^[53]采用板状刚玉、硅粉、铝粉和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微粉为原料, 加入纸浆废液作结合剂, 干燥后的试样在氮化炉中高温氮化, 制成了赛隆结合刚玉滑板, 它的常温耐压强度及高温抗折强度均高于铝锆碳滑板, 作为中间包滑板使用时连续浇铸 5 次后滑动区的侵蚀小于铝锆碳滑板, 显示出较好的性能。顾国强等人^[54]研究了赛隆结合铝锆碳滑板的烧成工艺, 发现氮化烧成后强度明显提高, 为设计优良滑动水口提供了依据。

氮化铝具有高的导热系数、低的热膨胀系数, 对熔融金属的润湿性差, 有很好的抗钢水和抗渣侵蚀性^[55, 56]。上世纪八十年代初, 美国的 DuPont Lanxide Composites 公司开发了一种原位合成陶瓷基复合材料的工艺, 将金属铝或合金置于石墨坩埚中的陶瓷预制件上, 然后在氮气气氛中加热, 熔融金属自发地浸渍进预制件中并同时进行氮化处理, 获得具有一定形状的陶瓷基复合材料。国外将这种材料引入到滑板中取得了意想不到的效果, 其具有较高的强度和优良的抗侵蚀性、抗氧化性和抗热震性等性能, 用该材料制备的滑板较传统的铝锆碳滑板寿命提高 2~3 倍, 但是生产效率低, 制造成本昂贵, 这一思路为滑板材质的改进提供了一种新的方向^[57]。

卜景龙、杨晓春等人^[57-60]研制了一种金属-氮化物结合的滑板，以 80~90wt% 的板状刚玉，10~20wt% 金属铝粉为主要原料，在 1100℃ 下氮化处理，然后在 800℃ 下表面氧化处理，可制得以金属铝、氮化铝为结合相，以刚玉为主晶相的 Al-AlN-Al₂O₃ 复相结构材料。金属铝粉氮化过程所伴随的体积膨胀可以提高滑板的致密度；熔融后可以填充板状刚玉颗粒间的空隙，在高温下呈塑性状态，使滑板形成塑性相结合，减少和弥补裂纹的产生，使滑板具有较高的强度。作为钢包滑动水口的滑板使用，其抗钢水侵蚀性及抗热震性优良，使用寿命是铝碳滑板的 2 倍。

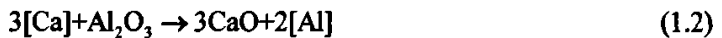
1.3.6 浇铸钙处理钢用滑板的蚀损

1.3.6.1 钙处理钢对滑板的化学侵蚀机理

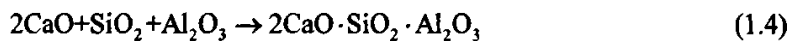
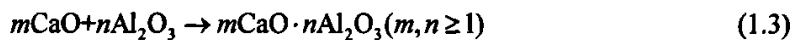
热化学侵蚀是滑板损毁的一个主要原因，滑板在使用过程中接触钢水和熔渣，发生一系列化学反应而造成化学侵蚀。在浇铸钙处理钢的过程中，除了浇铸常规钢种所引起的蚀损（如碳的氧化、莫来石的分解、SiO₂ 与钢水或熔渣中的 FeO、MnO 反应等）外，还有以下一些特殊的蚀损：

对于铝碳/铝锆碳质滑板^[47]：

(1) 钢水中的[Ca]还原耐火材料中的 Al₂O₃ 和 SiO₂ 生成 CaO，从热力学的观点看，与 SiO₂ 的反应是首先发生的，但受动力学条件影响，两个反应同时发生。



(2) CaO 再次与耐火材料中的 Al₂O₃ 或 SiO₂ 反应生成 CaO-Al₂O₃ 系或 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系化合物，这些化合物的熔点很低；SiO₂ 和钢水或熔渣中的 FeO、MnO 反应生成低熔的 2FeO·SiO₂ (1205℃) 和 MnO·SiO₂ (1291℃)^[16]。在浇钢温度范围内，这些低熔点物质可能转变为液相，很容易被钢水冲刷，使铸孔扩大而造成滑板的损毁。

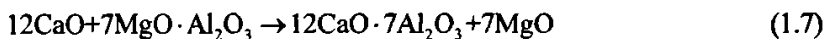


(3) “马蹄形”熔损（如图 1.3）。

对于镁尖晶石质滑板：

由于钢水中存在[Ca]、CaO，于是一方面[Ca]和构成尖晶石的 Al₂O₃ 进行置换反应生成 CaO 和 Al，破坏了材料的紧密结构；另一方面 CaO 和构成尖晶石的 Al₂O₃ 进行反应，导致尖晶石被分解成鱼骨架状，剩余的 MgO 作为高纯度的方镁石留在孔洞中央，反应形成的

低熔物分布在孔洞的边缘，低熔物增加时，如果受高温钢水冲刷时间长将会受到冲蚀^[39]。



1.3.6.2 滑板的热机械蚀损

滑板由于其材质本身是一种非均质的脆性材料，其缺点是韧性与抗热震性比金属材料差。在使用过程中不可避免地要受到温度变化的影响，材料承受温度骤变而不致破坏的能力即为抗热震性。滑板损毁的另一个主要原因就是热机械蚀损。

滑板工作前的温度很低，浇铸钢水时，滑板内孔突然与高温钢水（约 1600℃）接触而受到强烈热震（温差 1400℃），因此在铸孔周围产生了超过滑板强度的张应力，导致形成以铸孔为中心的辐射状的微裂纹。裂纹的出现有利于外来杂质的扩散、渗透，更加速了化学侵蚀，同时化学反应又促进裂纹的形成与扩展，如次循环，使滑板铸孔扩大、损毁。而且高温钢水的冲刷会损伤靠近与钢摩擦部位的耐火材料，并造成剥落、掉块^[4]。

为提高耐火材料的抗热震性，可以采取阻止裂纹扩展，消耗裂纹扩展动力，增加材料断裂表面能，降低热膨胀系数，增加热导率等途径来达到^[61]，如：材料中加入或生成热膨胀系数小的物相；在材料基质中加入能弥散开、起钉扎作用的物相，阻止裂纹扩展；加入或形成某种物相（如 $t\text{-ZrO}_2$ ），使之能在裂纹尖端发生相变，造成吸能机制；在材料内弥散一些棒状或片状晶体，使裂纹扩展时发生倾斜、偏转，从而降低裂纹扩展驱动力；在材料中加入塑性或粘滞性组元。

除了对滑板材质加以改进来提高其抗热震性，也有从滑板的形状出发来减少其损毁^[62]。早期主要考虑安全性，尽量降低滑板的二次氧化和氧气的吸入量而设计成大面积的滑板，现在其形状的改进主要从以下几方面考虑：减少滑板在使用过程中造成的热应力和机械应力集中，将原来的薄带钢多圈缠绕钢箍改为整体热套箍，并改变滑板的固定方式，给滑板以合理的、适当的预应力以抑制工作面裂纹的产生和扩展；在安全可行的前提下，尽量减轻重量（减少滑动面和厚度尺寸）以降低生产和使用过程中的劳动强度和成本；尽量使其形状简单以便于生产，以便控制整块滑板各部位的性能在较小范围内波动。

应用有限元法分析滑板受热冲击后产生的热应力为滑板形状的改进提供了很好的思路^[1]。通过对滑板使用时的热应力进行有限元分析，表明将滑板做成锥形收口，其应力分布更科学合理，能有效减少滑板上的裂纹，并改变裂纹产生的方向，同时可以最大限度地去掉滑板多余部分以减轻重量^[63, 64]。

1.4 数据挖掘方法在材料设计中的应用

随着各种多元、复杂的新型材料出现，传统“炒菜式”（Trial and error）的材料研究方法已不适应，20 世纪 50 年代有人提出了材料设计的思想^[65]。在材料设计中，运用模式识别、人工神经网络算法、遗传算法、模拟退火算法、支持向量机算法等数据信息处理方法（数据挖掘方法），并结合数据库和知识库，考察多维空间中样本数据的分布规律，对材料的结构与性质关系、配方及制备工艺条件和材料性能与生产技术指标（如成品率、能耗

等)的关系建立数学模型,用以预报未知、优化材料制备工艺。

下面对数据挖掘中的模式识别方法、人工神经网络算法和支持向量机算法的原理加以简单阐述,并介绍了其在材料设计中的应用。

1.4.1 模式识别方法

模式识别 (Pattern recognition) 方法大致可分为统计模式识别和句法模式识别两大类。统计模式识别将每个样本用特征参数 (在优化中经常讲描述工况的参数如组成、温度、压力等条件的数值作为特征参数) 表示为多维空间中的一个点,根据物以类聚的原理,同类或相似的样本间的距离应较近,不同类样本间的距离应较远,这样就可以根据各样本点间的距离或距离的函数来判别、分类,并利用分类结果预报未知,这种统计模式识别是材料设计、工业优化和工业诊断地一种基本方法。句法模式识别更便于处理图像和结构的信息,因此更多地被用于遥感图片处理、指纹分析、汉字识别等方面。统计模式识别的首要目的是样本及其代表点在高维空间中的分类。事先规定分类的标准和种类的数目,通过大批已知样本的信息处理 (称为训练或学习) 找出规律并建立数学模型来预报未知,在材料设计中主要采用这种“有人管理”的分类方法^[66]。

主成分分析 (Principal component analysis, PCA) 的基本算法是找到一种空间变换方式 (Karhunen-Loeve 变换), 让经过标准化后的原始变量线性组合成若干个矢量 (即为主成分), 要求它们之间相互正交, 且第一个矢量能反映样本间自变量的最大差异, 也就是说样本集在该矢量上的投影坐标是按照样本间自变量差异的大小确定的, 其它矢量所反映的这种差异程度依次降低^[67]。偏最小二乘法 (Partial least square, PLS) 首先由 Wold H^[68] 在 1966 年提出并用于社会科学中, 它是一种新的主成分方法, 主要被用于回归建模, 在很大程度上取代了一般的多元回归和主成分回归。作为数据信息采掘的主要空间变换方法之一, 它能排出原始变量的相关性; 既能过滤自变量的噪声, 也能过滤因变量的噪声; 描述模型所需的特征变量数目比 PCA 少, 预报能力更强、更稳定^[69]。

偏最小二乘法在考虑相关性的同时, 将特征矩阵 X 和目标矩阵 Y 作双线性正交分解: $X = PT + E$, $Y = QU + F$, 式中 P 、 Q 为系数矩阵, E 、 F 为残差矩阵, 矩阵 T 、 U 的每列分别由分解矢量 t 和 u 组成, 分解的目标是使矩阵 T 、 U 为正交矩阵且矢量 t 与 u 相关性最大, 即在式 $u = Vt + e$ 中用最小二乘法确定系数矩阵 V , 使残差 e 最小^[70]。由于该算法可使系数模型的预报残差平方和 (Prediction residual sum of squares, PRESS) 最小, 因而具有较高的可靠性和稳定性。PLS 算法的基本迭代计算步骤为^[69, 71]:

- (1) 取目标变量 Y 的第一列作为目标负载的初值: $u \leftarrow Y_j$;
- (2) 在自变量 X 块, 让因变量 Y 块的得分和自变量混合, 求其权重: $w = X^T u / (u^T u)$;
- (3) 归一化: $w = w / \|w\|$;
- (4) 求 X 块的得分 (所谓得分, 就是数据点再负载上的投影): $t = Xw / (w^T w)$;
- (5) 在因变量 Y 块, 用 X 块的得分和因变量混合, 求其负载: $c = Y^T t / (t^T t)$;
- (6) 归一化: $c = c / \|c\|$;

(7) 求 Y 块的得分: $u = Yc/(c^T c)$;

(8) 若第 (4) 步的 t 和前次迭代的 t 差别小于某一个阙值 (即 $\|t - t_{old}\| / \|t\| < e$, e 为 10^{-8}), 则停止迭代, 转到第 (9) 步; 否则, 转第 (2) 步;

(9) 计算 X 块的负载: $p = X^T t / (t^T t)$;

(10) 计算 Y 块的负载: $q = Y^T u / (u^T u)$;

(11) 求 X 和 Y 内部关系的回归系数: $v = u^T t / (t^T t)$;

(12) 求残差矩阵并赋给 X 和 Y : $X \leftarrow X - tp^T$ $Y \leftarrow Y - vtq^T$ 。

这样, 完成了一个 PLS 成分, 再到第 (1) 步, 直到完成所需要的成分, 最后用 PRESS 检验, 求得最佳主成分数。一般是计算全部自变量数目的 PLS, 在抽取特征变量时再根据需要删去后面成分。

目前常用的传统模式识别方法, 通过对与多个影响因素有关数据结果的分类, 可以再最终的二维平面投影上投影出不同类别的数据点, 并且找出工艺优化区, 更进一步可以从优化区域里选点后, 通过模式逆映射确定适宜的工艺条件 (优区选优或外推寻优) [67]。

赵海雷等人 [72] 利用模式识别中的特征分析法对刚玉莫来石-ZrB₂ 材料的合成参数进行分析, 给出了性能优良的参数优化区, 将模式识别结果与实验结果相比后发现它们很好地吻合, 说明了模式识别结果的可信性。

文洪杰等人 [73] 将模式识别中的主成分分析法用于合成莫来石的工艺参数设计中, 在二维主成分的投影图上用模式逆映射确定优化的工艺参数, 实验证明模式识别方法可以用于合成莫来石工艺参数的选择和材料性能的预报。

刘静波等人 [74] 采用模式识别中的非线性映射方法对 La_xBa_{1-x}TiO₃ 纳米多晶制备工艺参数进行设计, 以原始晶粒尺寸作为目标值将试样分为 3 类, 通过分类图对工艺参数进行设计, 并按设计结果进行实验验证, 获得了预期结果的多晶粉体, 说明该方法便于预测和控制材料的制备过程以及保证材料性能的重现性和稳定性。

材料设计中经常将模式识别方法与其它数据挖掘方法结合起来对材料工艺进行优化, 如郭进等人 [75] 用 PLS 的部分映射作为 BP-ANN (介绍见 1.4.2) 的输入元素构建平衡的神经网络结构, 在 PLS 投影的优化区设计更好的样本用所建数学模型对其进行预报, 发现预报结果与实际结果很吻合。

1.4.2 人工神经网络算法

人工神经网络 (Artificial neural network) 是一种模仿人类神经系统的新型信息处理技术, 具有自学习、自组织、自适应和非线性动态处理等特性, 并具有很强的容错性和鲁棒性, 善于联想、综合和推广 [76]。在人工神经网络的实际运用中 80~90% 的人工神经网络模型是采用 BP 网络或者其变化形式, 它是前向网络的核心, 体现了人工神经网络最精华的部分。BP 人工神经网络 (BP-ANN) 是一种学习方法为误差反向传播方法的网络 (Error back propagation network), 是将 W-H (Widrow-Hoff) 学习规则一般化, 对非线性可微分函数进行权值训练的多层网络。理论证明三层 BP 网络能以任意精度逼近任何非线性连续函数。

网络由一个输入层、一个或多个隐含层、一个输出层组成。每个隐含层可以含有多个神经元如图 1.6 为三层神经网络结构图。图中 P_i 为输入值，隐含层输出为 Y_{js} ，输出层输出为 A_j ，输入层和隐含层间连接权值为 W_{sj} ，偏差为 B_{sj} ，转换函数为 f_1 ；隐含层和输出层之间的连接权值为 W_{js} ，偏差为 B_{js} ，转换函数为 f_2 ，其中 f_1 、 f_2 一般为函数 $f(x) = \frac{1}{1+e^{-x}}$ 或者

$$f(x) = \frac{1-e^{-x}}{1+e^{-x}}。$$

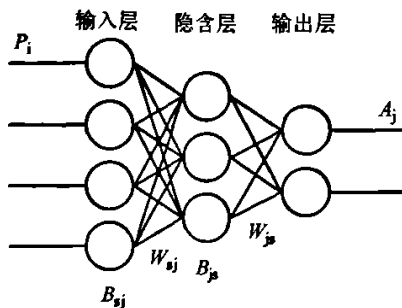


图 1.6 三层 BP 网络结构示意图

Fig 1.6 Schematic drawing of three-layer BP network structure

BP-ANN 算法是由两部分组成：信息的正向传递和误差的反向传播。在正向传播过程中，输入信息从输入经隐含层逐层计算传向输出层，每一层神经元的状态只影响下一层神经元的状态。如果在输出层没有得到期望的输出，则计算输出层的误差变化值，然后转向反向传播，通过网络将误差信号沿原来的连接通路反传回来修改各层神经元的权值直至达到期望目标。BP-ANN 算法把一组样本的输入输出问题变为一个非线性优化问题，采用 BP 网络进行预报，不必像其它预报模型一样建立一种显示的预报公式，且不受材料制备工艺机理复杂性的限制；它不需要预先知道输入输出间的关系模型，而是像在一个黑箱里从实验数据中自学习知识，把各影响因素作为输入变量，建立各变量与预报结果间的非线性映射，最终达到预报的目的。

在材料科学研究领域，人们积累了很多实验和生产数据，许多问题的基本原理清楚却难以进行科学地处理，无法建立确切的数学模型，鉴于人工神经网络在从已知的实验数据中获取知识方面具有明显的优势，近来在材料设计中得到了愈来愈多的应用，在对材料的成分、组织、工艺、性能之间的内在关系不清楚的情况下，对材料工艺设计和成分优化进行预报。

阎加强等人^[77]采用 BP-ANN 算法建立了 ZrO_2-SiC 材料中 SiC 原位生成量的预报模型，实现了良好的预报效果。

陈树江等人^[78]将 BP-ANN 用于合成镁钙砂的研究，所建立的模型通过一定的训练后比较准确地预测了合成镁钙砂的粉化率。

甄强等人^[79]将人工神经网络用在 $o'-Sialon-BN$ 复合材料的设计中，根据已有烧结合成 $o'-Sialon$ 的实验数据，利用人工神经网络构筑材料组成及性能的预测模型，通过对实验数据的处理探索合成 $o'-Sialon-BN$ 复合材料的工艺条件，并通过实验结果进行了验证。

1.4.3 支持向量机算法

传统的机器学习算法都以经典统计数学的渐近理论为依据,该理论的大数定理规定统计规律只有在已知样本数无限多时才显露出来。但是实际工作中已知样本总是有限的,忽视这一矛盾是造成实际计算中过拟合弊病的重要原因。针对经典统计数学这一缺点,九十年代初, Vapnik V N 提出了统计学习理论^[80],很大程度上解决了模型选择与学习问题、非线性和维数灾难问题以及局部极小点问题,并在这一理论的基础上,发展了一种新的机器学习方法即支持向量机(Support vector machine, SVM)算法,包括支持向量机分类(Support vector classification, SVC)和支持向量机回归(Support vector regression, SVR)。

设训练样本集为 $(y_1, \mathbf{x}_1), \dots, (y_n, \mathbf{x}_n), \mathbf{x} \in R^n, y \in R$, 则线性可分的最优分类面问题可以表示成如下凸二次规划的对偶问题:

$$\begin{cases} \max \sum_{i=1}^n a_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_i a_j y_i y_j (\mathbf{x}_i^T \mathbf{x}_j) \\ \text{s.t. } 0 \leq a_i \leq C, i=1, \dots, n \\ \sum_{i=1}^n a_i y_i = 0 \end{cases}$$

求解上述问题后得到的最优分类函数是 $f(\mathbf{x}) = \text{sgn}((\mathbf{w}^*)^T \mathbf{x} + b^*) = \text{sgn}(\sum_{i=1}^n a_i^* y_i \mathbf{x}_i^* \mathbf{x} + b^*)$, 其中 $\text{sgn}()$ 为符号函数。

若是非线性情况, 则用核函数 $K(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) = \langle \Phi(\mathbf{x}_i) \cdot \Phi(\mathbf{x}_j) \rangle$ 代替最优分类平面中的点积 $\mathbf{x}_i^T \mathbf{x}_j$, 就相当于把原特征空间变换到了某一新的特征空间, 而相应分类判别函数式则为

$$f(\mathbf{x}) = \text{sgn}[(\mathbf{w}^*)^T \phi(\mathbf{x}) + b^*] = \text{sgn}(\sum_{i=1}^n a_i^* y_i K(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}) + b^*), \text{ 其中 } \mathbf{x}_i \text{ 为支持向量, } \mathbf{x} \text{ 为未知向量。}$$

支持向量回归采用“ ε 不敏感函数”来解决“过拟合”问题, 即用 $f(\mathbf{x})$ 拟合目标值 y_k 时, 取 $f(\mathbf{x}) = \sum_{SVs} (\alpha_i - \alpha_i^*) K(\mathbf{x}_i, \mathbf{x})$, 上式中 α_i 和 α_i^* 为支持向量对应的拉格朗日待定系数,

$K(\mathbf{x}_i, \mathbf{x})$ 是采用的核函数^[81], \mathbf{x} 为未知样本的特征矢量, \mathbf{x}_i 为支持向量(拟合函数周围的 ε

“管壁”上的特征矢量), SVs 为支持向量的数目。目标值 y_k 拟合在

$\left| y_k - \sum_{SVs} (\alpha_i - \alpha_i^*) K(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_k) \right| \leq \varepsilon$ 时, 即认为进一步拟合是无意义的。这样拟合得到的不是唯一

解, 而是一组无限多个解。SVR 是在一定约束条件下, 以 $\|\mathbf{w}\|^2$ ($\|\mathbf{w}\|$ 与分类超平面两边的支持向量的间距有关, 间距越大则其值越小) 取极小的标准来选取数学模型的唯一解, 这

一求解策略使过拟合受到限制,显著提高了数学模型的预报能力。

支持向量机算法既能处理非线性数据又能限制过拟合,已有人将其用于语音识别^[82]、相图计算^[83,84]、工艺参数优化等方面,研究表明它比传统的模式识别方法和人工神经网络算法具有更高的预报能力。目前不少学者将这一算法引入到材料设计中,取得了很好的效果^[85-87]。

李梦龙等人^[85]将支持向量机算法应用于炭黑生产工艺的优化中,并与主成分回归、反向传播神经网络以及径向基神经网络建模方法相比较,发现当实验结果具有比较强的非线性时,用支持向量机算法进行预报可以得到较高的预报准确度。

敖进清等人^[86]运用支持向量机算法对钛矿渣胶凝材料的组成进行优化,通过实验数据处理建立了钛矿渣凝胶材料组成与其抗压强度关系的数学模型,研究结果表明所建立模型的预报结果与实际结果相符。

Liu Xu 等人^[87]将支持向量机算法应用于赛隆刚玉材料的优化中,通过支持向量回归来预报赛隆刚玉材料的冷态抗折强度并获得了满意的结果。为了进一步确定支持向量回归的优劣,将其与偏最小二乘法和反向传播神经网络的预报结果进行比较,发现基于留一法验证所得不同模型的预报精度中,支持向量回归的预报精度高于偏最小二乘法和反向传播神经网络。

1.5 本论文工作的提出

随着快速高效连铸和二次精炼技术及工艺的发展,滑动水口系统变得越来越重要,它是钢铁冶炼中一个不可缺少的部分。滑板作为滑动水口系统最重要的组成部分,被广泛地应用于转炉出钢以及钢包和中间包的钢水控流。滑板的使用历史悠久,对其性能的改善一直是耐火材料研究的重点和热点之一,经过几十年的研究,它已经包括了多种不同的体系,如镁碳、镁尖晶石碳或者铝碳、铝锆碳等体系。为了提高滑板使用寿命,耐火材料工作者进行了各方面的尝试,取得了很多成果,但仍有不少问题亟待解决。

为了消除铝脱氧产物造成的水口堵塞,需要对钢水进行钙处理,但是钢水中 $[Ca]$ 和渣中 CaO 浓度增加,它们会与滑板中的 Al_2O_3 成分发生反应生成低熔点物质,从而造成滑板损毁。由于氧化镁优良的耐高温和抗侵蚀性能,它可以被用来制造浇铸钙处理钢用的滑板,但是这种滑板极易受热震破坏,因此以导热性能良好的碳及碳化物为结合相或以镁铝尖晶石为结合相可以在一定程度上改善镁碳滑板较差的热震稳定性。目前有人开发了金属相结合的不烧或在 $500\sim 1000^\circ C$ 处理的轻烧铝碳滑板^[88],这种材质既保持了非烧成滑板的高耐腐蚀性和高温强度,又保持了烧成滑板常温强度高、高温下体积稳定性好的优点。从这里可以得到启示:将大量的金属铝粉引入镁碳滑板产生金属相结合,进而提高其抗热震性和强度。但是金属铝粉大量引入有可能加剧氧化镁的铝热还原反应,生成大量的尖晶石产生膨胀,因此有必要研究金属铝含量高的镁碳材料在不同温度处理后结构与性能的变化,具体内容是研究金属铝粉、鳞片石墨和尖晶石细粉各自的加入量对空气中不同温度处理的镁碳材料结构与性能的影响,这些在第二章中进行了深入探讨。

烧成铝锆碳滑板是大型钢包和中间包滑板的主要选择，基质中引入硅粉^[89]或铝粉可以改善滑板的机械强度和抗磨损性^[90]。铝粉反应生成的氮化铝和碳化铝极易水化而影响滑板的使用，而硅粉反应后没有类似的易水化物质生成，但是硅粉的引入会导致滑板抗侵蚀性能下降。Inoue K 等人^[91-93]研究了不同粒度和含量的硅粉对铝锆碳材料强度的影响，取得了一些规律。第三章铝锆碳滑板工艺参数优化的部分在前人工作的基础上，系统研究了不同粒度和含量的硅粉对材料结构和性能的影响，通过对工艺参数的优化来提高铝锆碳滑板的使用性能。具体研究内容是首先研究四种粒度硅粉单独使用对材料性能的影响，通过相关检测手段观察和分析不同硅粉加入后材料物相组成和显微结构的变化，寻找出较好的硅粉搭配来进行正交实验，然后通过对正交实验的结果进行统计分析来研究多种粒度硅粉复合添加后对材料耐压强度和抗热震性的影响，确定硅粉的优化组合方案，再对选用单一硅粉和复合硅粉实验的结果以及补充实验的结果进行数据挖掘，建立数学模型并对优选方案的性能加以预报，最后通过进一步地验证性实验确定满足工业生产要求的合适配方。

第二章 金属相结合镁碳滑板性能研究

本章主要研究以电熔镁砂、电熔镁铝尖晶石、金属铝粉、硅粉和鳞片石墨为原料的金属相结合镁碳材料在空气中经不同温度处理后的物理性能，借助于 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜和能谱分析仪等检测手段对材料的物相组成、显微结构进行分析和观察，探讨基质中金属铝粉、鳞片石墨和尖晶石细粉各自的加入量对试样性能的影响以及试样内发生的不同反应和显微结构的变化规律。主要研究内容包括如下三部分：（1）铝粉加入量对镁碳材料性能的影响；（2）石墨加入量对镁碳材料性能的影响；（3）尖晶石细粉加入量对镁碳材料性能的影响。其中后两部分是在第一部分基础上加以研究，未考虑硅粉的影响；第三部分未加入石墨而单以树脂炭化形成的碳作为碳源。

2.1 金属铝粉对镁碳滑板性能的影响

本节研究了加入不同含量铝粉的镁碳试样在空气中经过不同温度处理后的物理性能，并借助于多种检测手段进行观察并分析，探讨各温度下铝粉加入后试样内发生的反应及显微结构的变化规律，确定铝粉合适的加入量。

2.1.1 实验过程

本实验以粒度为 3-1mm、1-0mm 和 <0.088mm 的电熔镁砂，粒度 <0.088mm 的金属铝粉，粒度 <0.15mm 的鳞片石墨以及粒度 <0.044mm 的硅粉为原料，以液态热塑性酚醛树脂（残碳率为 42.8%）为结合剂（加入树脂量 10wt% 的乌洛托品作为固化剂），各原料的主要化学组成如表 2.1 所示。

表 2.1 实验所用原料的主要化学组成, wt%
Table 2.1 Chemical composition of starting raw materials, wt%

原料	MgO	Al	Si	C	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
电熔镁砂	96.62				1.35	0.41	0.69	0.03	0.24
金属铝粉		96.5							
硅粉			96.37	1.14					
鳞片石墨				96.5					

将上述原料按表 2.2 所示配方进行配料，然后按一定加料顺序在小型混碾机中混合均匀并困料 24h，以 200MPa 的压力在 800kN 万能试验机上压制成型为 $\Phi 36\text{mm} \times 36\text{mm}$ 的试样。将试样在 180℃ 下干燥 12h，然后在空气中分别在 400℃、600℃、800℃、1000℃、1350℃、1450℃ 下处理，保温 3h 后自然冷却。

表 2.2 原料配比, wt%
Table 2.2 Experimental formula, wt%

试样编号	电熔镁砂			鳞片石墨	金属铝粉	硅粉	酚醛树脂 (外加)
	3-1mm	1-0mm	<0.088mm	<0.15mm	<0.088mm	<0.044mm	
A	43	20	30	3	3	1	4.5
B	43	20	28	3	5	1	4.5
C	43	20	23	3	10	1	4.5
D	43	20	18	3	15	1	4.5

按国家标准测量并计算不同温度处理后试样的线变化率、重量变化率、体积密度、显气孔率和常温耐压强度, 用压汞仪 (Autopore IV 9500, Micromeritics Instrument Corp., USA) 确定处理后试样的孔径分布, 用 X 射线衍射仪 (XRD, X'Pert Pro, Philips, Netherlands) 检测试样物相组成, 用扫描电子显微镜 (SEM, Quanta 400, FEI Company, USA) 观察试样显微结构并结合能谱仪 (EDS, INCA Energy, Oxford, UK) 分析微区元素组成。

2.1.2 物理性能

通过改变金属铝粉的加入量来研究铝粉对不同温度处理后的镁碳试样物理性能的影响, 如图 2.1 所示, 其中(a)到(e)依次为线变化率、重量变化率、体积密度、显气孔率和常温耐压强度随处理温度的变化曲线。

图 2.1(a)中, 各试样在 700℃ 以下处理后的线变化率小于零, 更高温度下为正值, 说明试样低于此温度处理后发生收缩; 试样在 600~1000℃ 之间处理时, 线变化率由负值逐渐变为正值, 说明试样在处理过程中发生了反应可以弥补低温下的收缩, 并能导致试样膨胀; 在 1000~1350℃ 之间处理时, 线变化相差不大, 它们之间略有下降; 在 1350~1450℃ 之间处理时, 不同铝粉加入量的试样表现出来的变化趋势有所不同, 很明显地看出铝粉含量介于 10wt% 和 15wt% 之间的试样随着处理温度升高, 体积膨胀较大, 这可能是铝粉反应的生成物产生体积膨胀。图 2.1(b)中, 400~600℃ 处理时重量变化率减小, 这可能跟树脂的分解有关; 处理温度高于 600℃ 时重量变化率增加, 这可能是铝粉发生反应使试样重量增加; 在这个温度范围内虽然重量变化率增加, 但是除了铝粉含量为 15wt% 的试样在 1000℃ 以后增重外, 其它仍为失重, 总体上铝粉量越多时重量变化率越大, 这可能是更多的铝粉参加反应使重量变化率增大。

图 2.1(c)和(d)分别为各试样体积密度和显气孔率随处理温度的变化曲线。由于金属铝粉的密度 ($\rho_{\text{Al}}=2.7\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 小于氧化镁的密度 ($\rho_{\text{MgO}}=3.58\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 铝粉加入量增大要求相应地减少镁砂细粉加入量, 这就使得铝粉加入量大的试样有较小的初始体积密度。试样在较低温度 ($\leq 600^\circ\text{C}$) 处理时, 主要是树脂发生一系列复杂反应, 这就使得各试样的体积密度都是略有降低, 而显气孔率有所增加。处理温度高于 600℃ 时, 铝粉含量为 3wt% 和 5wt% 的试样处理后体积密度和显气孔率略有增大; 铝粉含量为 10wt% 和 15wt% 的试样在 600~800℃ 处理后体积密度都增大, 而显气孔率都减小, 这可能跟它们各自较大的铝粉加入量有关; 处理温度高于 800℃, 特别是在 1000℃ 以后时铝粉为 15wt% 的试样体积密度明显减

小, 而显气孔率显著增大, 这可能跟铝粉加入量较多而导致发生过多的铝热还原反应有关, 较多的反应产物可以产生过大的体积膨胀, 这与图 2.1(a)中铝粉加入量为 15wt%的试样处理后线变化率较大的规律一致。

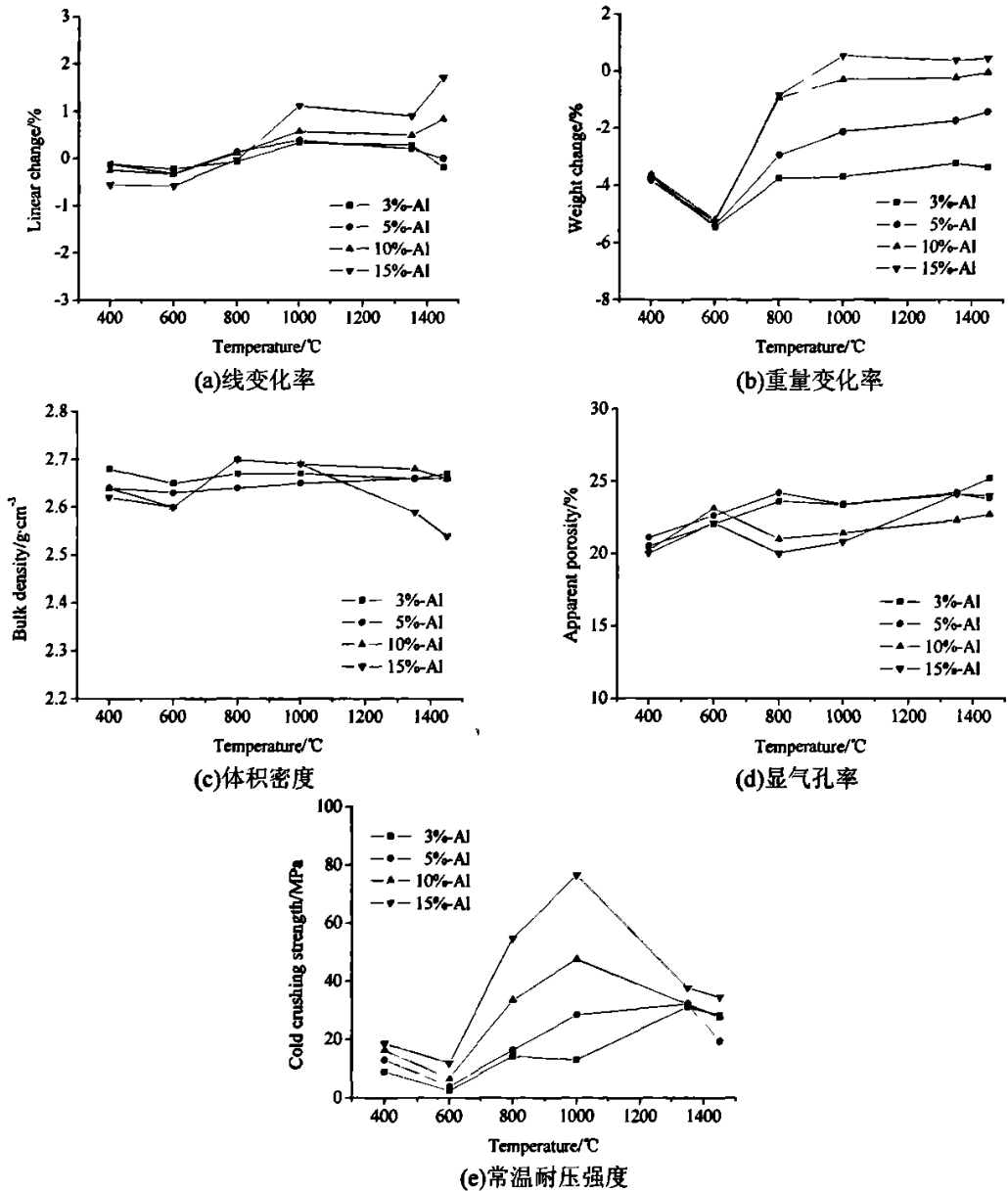


图 2.1 铝粉加入量不同的试样在不同温度处理后的物理性能

Fig 2.1 Physical properties of specimens with different content of aluminum powder treated at different temperatures

图 2.1(e)中, 试样在 600℃ 处理后的常温耐压强度降到最低; 高于 600℃ 时, 常温耐压强度先增大到最大值然后降低, 不同铝粉含量的试样耐压强度达到最大值时的温度不同, 铝粉含量 10~15wt% 的试样在 1000℃ 时耐压强度最大, 而铝粉含量 3~5wt% 时则在 1350℃ 达到最大, 前者可能是由于 1000℃ 时试样内反应形成的结构对提高试样强度有利, 而更

高温下形成的结构没有之前的好，后者由于加入的铝粉量较少，1350℃时形成的结构比1000℃时的更能提高强度；在各个处理温度下，铝粉量大的试样都有较大的耐压强度。显然，铝粉含量及处理温度的差异必然导致不同温度处理的试样显微结构的差异，这也最终导致试样性能的差异。

上述分析可知，相同铝粉加入量的试样在不同温度处理后的各个常温物理性能之间存在一定的关系，而不同铝粉加入量的试样之间性能也有所不同，这些都是由于不同温度下发生的反应对试样结构的影响最终导致了性能的差异。

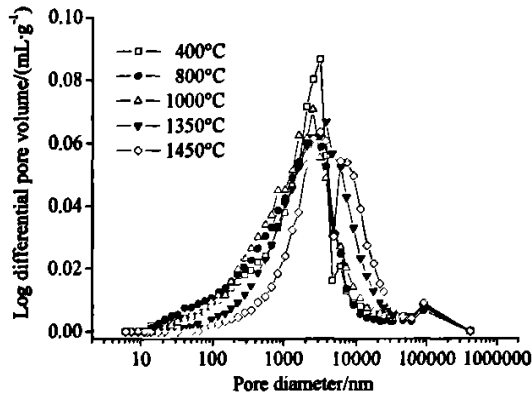


图 2.2 铝粉加入量为 10wt% 的试样在不同温度处理后的孔径分布曲线

Fig 2.2 Pore size distribution of specimens with 10wt% aluminum powder treated at different temperatures

采用压汞仪测定了铝粉加入量为 10wt% 的试样在不同温度处理后的孔径分布，图 2.2 为其孔径分布曲线。从图中可以看出，较高温（800℃或 1000℃）处理后的试样与较低温度（400℃）处理后的试样相比，前者直径小于 2 μm 气孔的比孔容积较大，后者直径介于 2 μm 和 4 μm 气孔的比孔容积较大，这可能是由于较高温下反应生成物填充气孔，从而减小孔径和显气孔率（如图 2.1(d)所示），这对提高试样强度有利；更高温（1350℃或 1450℃）处理后的试样直径大于 4 μm 气孔的比孔容积更大，而直径小于 2 μm 气孔的则较小，这可能与该温度范围内试样内发生的反应以及反应产物对材料结构的影响有关。

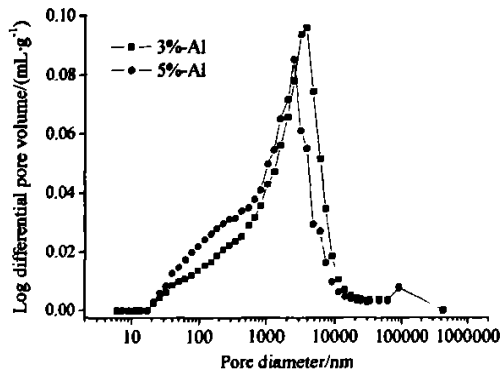


图 2.3 不同铝粉加入量的试样在 1000℃ 处理后的孔径分布曲线

Fig 2.3 Pore size distribution of specimens with 3wt% and 5wt% aluminum powder treated at 1000℃

除了测定不同温度下铝粉含量为 10wt%的试样处理后孔径分布外，还测量了铝粉含量为 3wt%和 5wt%的试样在 1000℃处理后的孔径分布，如图 2.3 所示。由于两次测定选用了不同型号的渗透管，为避免它们之间的差异而未将铝粉含量为 10wt%试样的孔径分布数据添加进来。从图中可以看到，铝粉含量为 5wt%的试样直径小于 2.5 μm 气孔的比孔容积较大，特别是直径介于 50~500nm 之间的气孔，这可能是由于铝粉越多就可以生成更多的新相来填充气孔，从而减小气孔的直径。

2.1.3 断面照片

图 2.4(a)所示为铝粉加入量为 10wt%的试样在 600℃、800℃、1000℃、1450℃处理后的断面照片。从照片中可以看到，600℃处理后试样的断面结构疏松，可以看到一个脱碳层，但是脱碳层与未脱碳层界限不明显；800℃处理后试样则较致密，而且可以很清晰地看到断面上的脱碳层，厚度约为 5mm，这表明树脂炭化后形成的碳和加入的石墨被氧化。800℃时碳氧化会导致重量损失并形成脱碳层，同时熔融的铝会发生反应而使得重量增加更明显，总体为增大趋势，因此相比 600℃处理后试样，这个温度下试样的体积密度和重量变化均增加。1000~1450℃处理后试样的断面较致密，其表面有一致密层，随处理温度提高，致密层与试样内部的接触变得疏松。图 2.4(b)为试样在 1350℃或 1450℃处理后断面示意图，从图上可以看到由外到内依次可分为致密层、疏松层和试样内部三部分，由此可以推断试样在 1350℃和 1450℃处理后较小的耐压强度与疏松层的出现有一定关系。

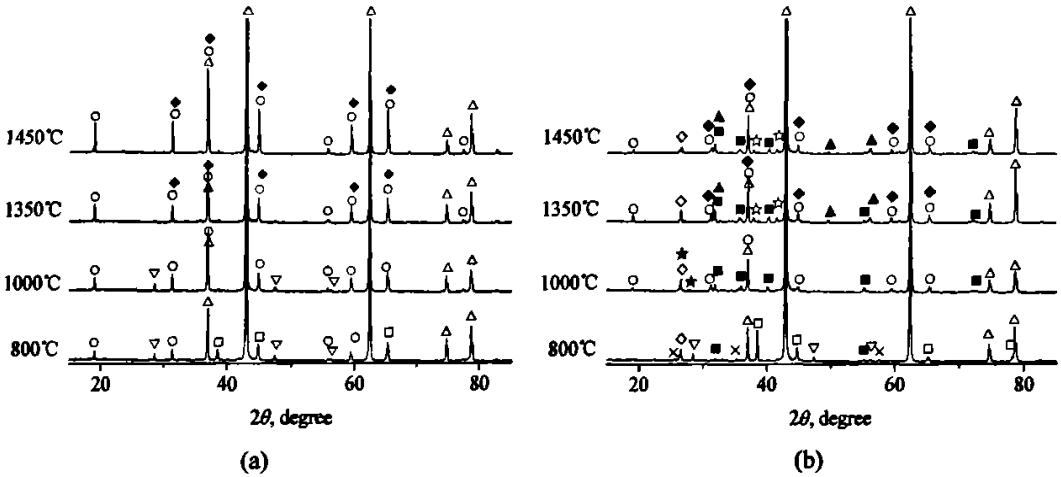


图 2.4 铝粉加入量为 10wt%的试样在不同温度处理后的断面照片(a) 及 1350℃或 1450℃处理后试样断面示意图(b)

Fig 2.4 Fracture section photograph (a) of specimens with 10wt% aluminum powder treated at different temperatures, and schematic drawing (b) of specimen treated at 1350℃ or 1450℃

2.1.4 物相组成

从铝粉加入量为 10wt%试样的断面照片可以看到试样内外差别较大，如 800℃时有明显脱碳层，1000℃以上有一致密层。为确定试样内外的物相变化规律，将 800~1450℃下处理后的试样从靠近表面 2mm 左右的范围和试样的内部分别取样作 X 射线衍射分析，图 2.5 为其 XRD 图谱。



△-Periclase, ◇-Graphite, O-Spinel, ■-Aluminum carbide, □-Aluminum, ×-Corundum, ◆-Forsterite, ▽-Silicon, ☆-Silicon carbide, ★-Quartz, ▲-Aluminum silicon carbide
图 2.5 铝粉加入量为 10wt% 的试样在不同温度处理后的 XRD 图谱(a 为靠近表面处取样; b 为内部取样)
Fig 2.5 Characteristic XRD patterns of specimens with 10wt% aluminum powder treated at the different temperatures (a: surface region; b: inner region)

从图 2.5(a)中可以看出:在 800℃处理后试样表面已经有尖晶石生成;1000℃时尖晶石的衍射峰更强,同时铝的衍射峰基本消失;1350℃以上时出现了镁橄榄石相,硅的衍射峰很弱以至基本消失。图 2.5(b)中,800℃时有刚玉相和 Al_4C_3 生成;1000℃时出现了尖晶石相以及很低的石英峰,铝和硅的衍射峰很弱, Al_4C_3 的衍射峰变强;1350℃以上时有镁橄榄石和 SiC 生成,另外还发现生成了 Al_4SiC_4 。

有文献^[94,95]报道,在镁碳材料中,温度高于 750℃,不管是在氮气、氩气或者还原性气氛下都可以生成 Al_4C_3 ,它可能是通过熔融的金属铝与石墨或树脂炭化后的碳直接反应生成^[96]。试样表面处氧气分压较大,生成的 Al_4C_3 很容易再次氧化,因而衍射中没有发现它的衍射峰,而试样内部则在 800℃时发现了 Al_4C_3 的衍射峰。另外在 800℃时还生成有尖晶石和刚玉相,它们产生一定的体积膨胀可以填充气孔,减少气孔孔径,使试样结构更致密(如图 2.2 和图 2.4 所示),试样的强度大幅度提高。

2.1.5 显微结构

对铝粉加入量为 10wt%试样的表面和内部区域进行物相分析后,可以推测由于试样靠近表面部位与靠近中心部位所处环境的不同,反应生成物也有较大差异(图 2.5 中可看到试样内外的物相差异较大),因此有必要分别观察内外部分的显微结构。

图 2.6 是试样在 800℃处理后试样表面处和中心处生成的尖晶石形貌照片。靠近表面处的尖晶石晶型发育很好,有一定的形状;内部有少量尖晶石出现在熔融铝的周围,并且还没有生长成形,另外由于其生成量极少,难以从衍射图谱上看到(图 2.5(b)中,800℃时未发现尖晶石衍射峰)。新相的形成可以改善试样显微结构,填充气孔从而减少孔径,这些改变最终可以导致常温耐压强度的增加。

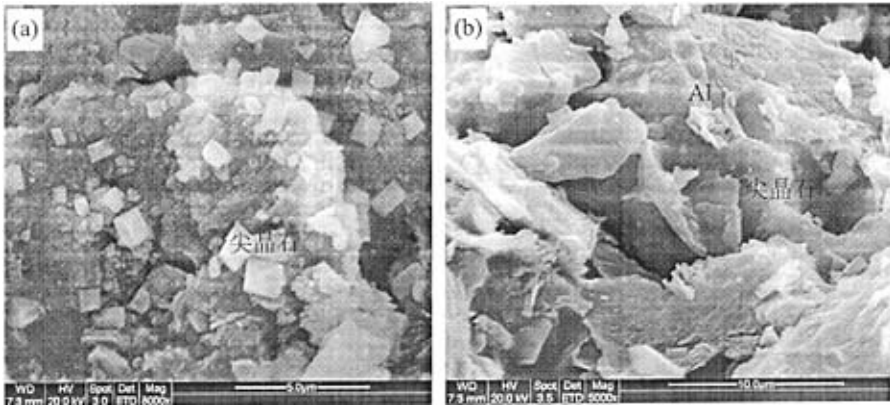


图 2.6 铝粉加入量为 10wt% 的试样在 800℃ 处理后靠近表面处和内部形成的尖晶石形貌
 Fig 2.6 Morphology of spinel formed in exterior (a) and interior (b) of specimen with 10wt% aluminum powder treated at 800℃

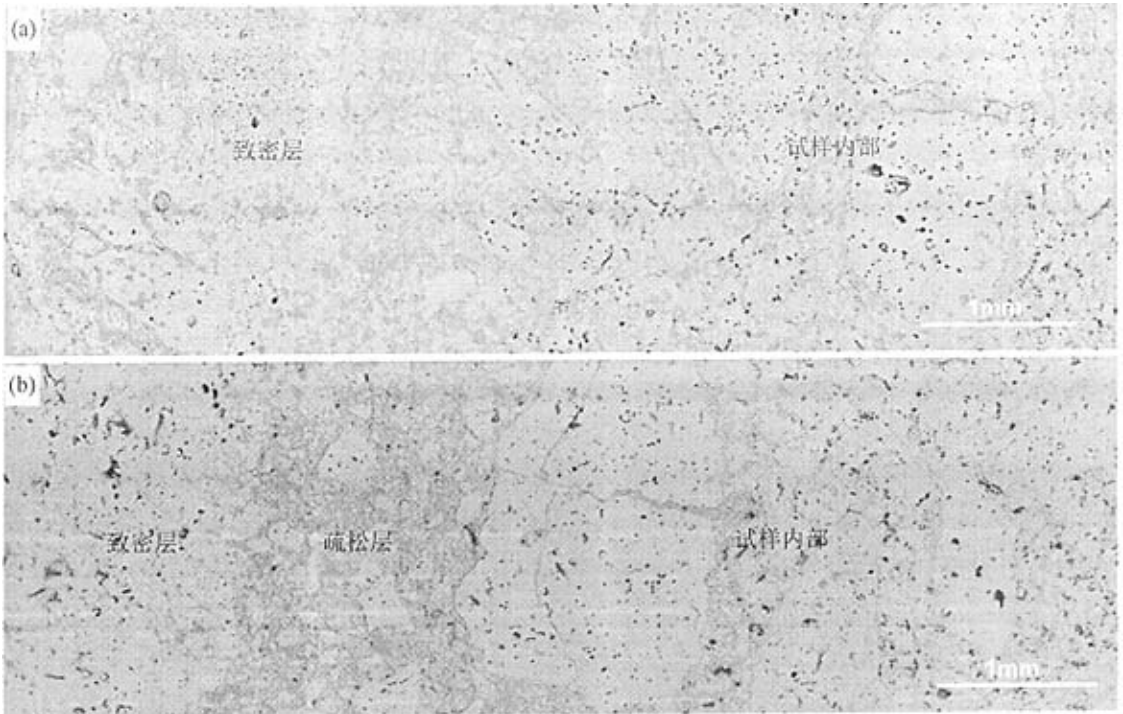


图 2.7 铝粉加入量为 10wt% 的试样在 1000℃ (a) 和 1350℃ (b) 处理后的背散射电子像
 Fig 2.7 BEI images from outer to inner of samples with 10wt% aluminum powder treated at 1000℃ (a) and 1350℃ (b)

图 2.7 是试样在 1000℃ 和 1350℃ 处理后由表面到内部的背散射电子像。从照片中可以看到 1000℃ 处理后试样靠近表面处的结构较致密，这就是图 2.4 上所示的表面致密层，试样内部的镁砂颗粒与基质的结合清晰可见；1350℃ 处理后试样靠近表面的致密层和试样内部之间疏松层很明显，厚度约为 1.5mm，其中黑色物质为磨片时渗入的环氧树脂。疏松层的产生造成试样整体结构的破坏，这可能导致高于 1350℃ 处理的试样强度低于 1000℃ 时的。

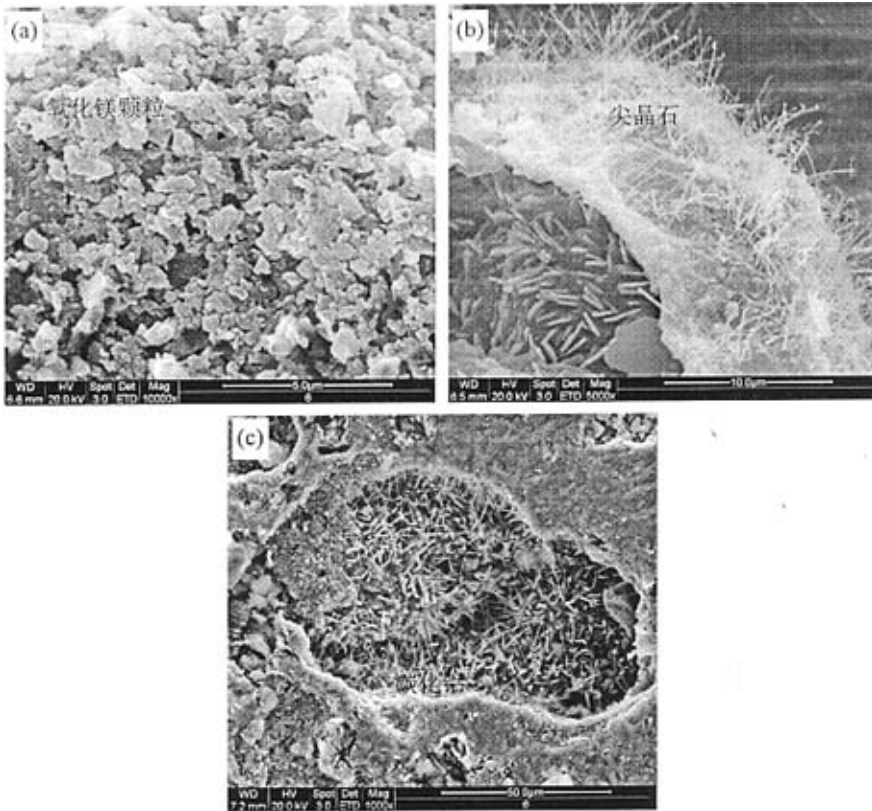
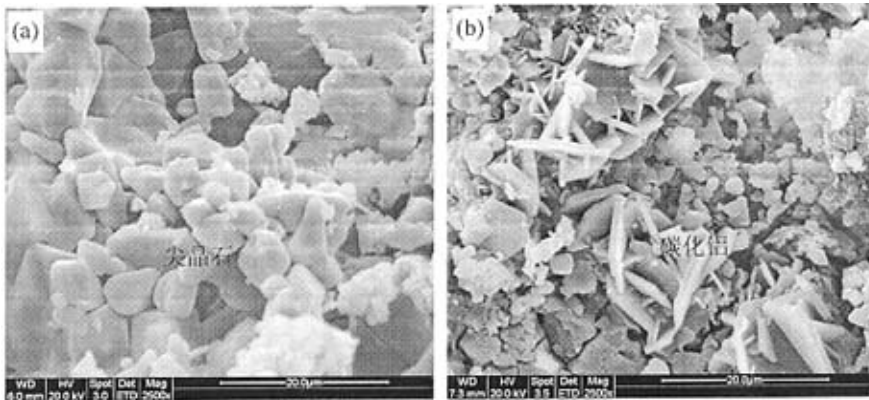


图 2.8 铝粉加入量为 10wt% 的试样在 1000℃ 处理后靠近表面处(a)和内部(b, c)的扫描电镜照片
 Fig 2.8 SEM photos of exterior (a) and interior (b, c) of specimens with 10wt% aluminum powder treated at 1000℃

图 2.8 是试样在 1000℃ 处理后靠近表面处和内部的扫描电镜照片。从图 2.8(a)可以看到靠近表面处有很多新生成的 MgO 颗粒，这是由于靠近表面处的氧气分压较高，生成的 Mg 蒸气被直接氧化为 MgO。从图 2.8(b)中可以看到孔洞内分布着很多晶须，其直径为纳米级，对晶须进行能谱分析可以推断为富镁的尖晶石晶须，其中 MgO 与 Al₂O₃ 质量比为 63:37。图 2.8(c)为试样内部显微结构照片，可以看到孔洞中长出很多棱锥状的结构，经能谱分析确定为锥状 Al₄C₃。



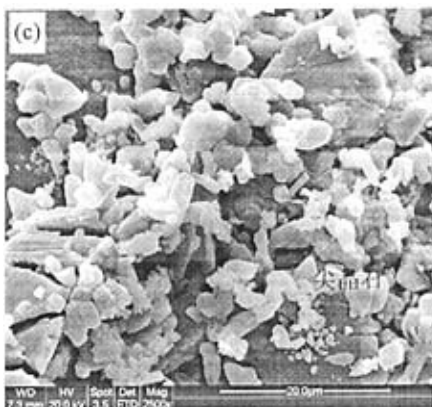


图 2.9 铝粉加入量为 10wt% 的试样在 1350℃ 处理后的扫描电镜照片 (a) 为靠近表面处; (b)(c) 为内部
 Fig 2.9 SEM photos of specimens with 10wt% aluminum powder treated at 1350℃ (a: surface region; b, c: inner region)

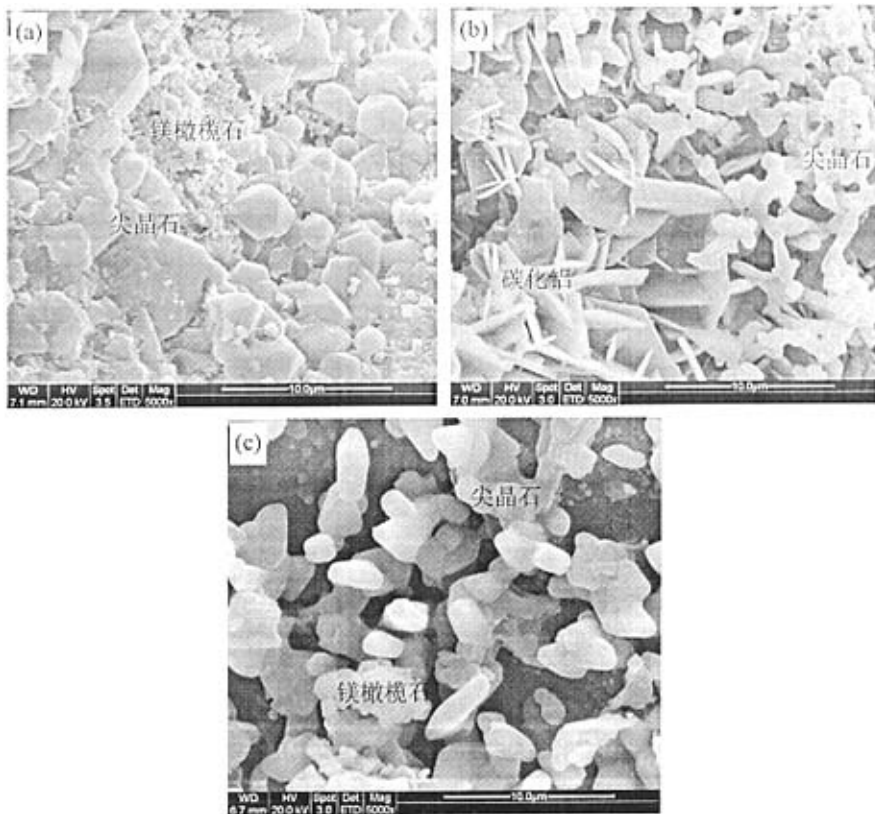


图 2.10 铝粉加入量为 10wt% 的试样在 1450℃ 处理后的扫描电镜照片 (a) 为靠近表面处; (b)(c) 为内部
 Fig 2.10 SEM photos of specimens with 10wt% aluminum powder treated at 1450℃ (a: surface region; b, c: inner region)

图 2.9 是试样在 1350℃ 处理后靠近表面处和内部的扫描电镜照片。图 2.9(a) 为靠近表面的致密层在更大放大倍数下的二次电子像，其中有很多规则多面体，它与图 2.6(a) 中的类似，但是前者结晶更大更好，经能谱分析确定为尖晶石，另外还有一些絮状物与多面体共存，它们主要是尖晶石和镁橄榄石的混合物。图 2.9(b, c) 为试样内部的显微形貌，可以

看到很多形态不同的物质，主要是层片状物质、絮状物以及有一定形状的多面体，经能谱分析可以确定它们分别为 Al_4C_3 、尖晶石和镁橄榄石的混合物以及没有完全发育好的尖晶石。

图 2.10 是试样在 $1450^\circ C$ 处理后靠近表面处和内部的扫描电镜照片，它们与 $1350^\circ C$ 时的（图 2.9）很相似。图 2.10(a) 为靠近表面处的显微形貌，图中规则多面体为结晶好的尖晶石，尖晶石周围共存的絮状物主要是镁橄榄石。试样内部仍有层片状的 Al_4C_3 （图 2.10(b)），很多未完全发育成形的尖晶石分布在其周围，并且由于晶体生长而连在一起。试样内部也有絮状的镁橄榄石与尖晶石共存（图 2.10(c)）。

2.1.6 讨论

由于试样性能变化的温度主要在 $600^\circ C$ 、 $1000^\circ C$ 和 $1350^\circ C$ 之间，因此下面探讨了试样中物质在这些温度下发生的反应及其对性能的影响。

试样在 $180^\circ C$ 处理后，热塑性树脂固化而使试样具有一定的初始强度。温度高于 $500^\circ C$ 时，石墨和树脂炭化生成的碳开始与炉腔或气孔中的氧气发生反应，生成 CO 和 CO_2 ^[97, 98]，从试样断口可以看到脱碳层。 $600^\circ C$ 左右时，树脂的分解以及铝粉等抗氧化剂的作用没有完全显现而造成碳的氧化，它们的共同作用使试样中的碳骨架结构被破坏，导致试样的强度最低。

金属铝的熔点是 $660^\circ C$ ，高于此温度时铝粉变成液态，很容易与周围物质发生液固或液气反应。试样中碳被氧化形成脱碳层而导致重量减少，而金属铝的大量反应更多地增加试样重量，反应生成的氧化铝和尖晶石以及 Al_4C_3 等造成一定的体积膨胀或者填充气孔，使得试样的显气孔率下降，孔径减小，试样结构逐渐致密。

氧化镁在 $1000^\circ C$ 时可与金属铝发生铝热还原反应而释放出镁蒸气^[99]，这些镁蒸气可以沿着气孔通道由试样内部向外部扩散。当它们到达试样表面处时，由于周围较高的氧气分压而反应生成氧化镁，从而使试样表面致密。镁蒸气在往外扩散的过程中可能跟 CO 或铝蒸气接触而生成二次氧化镁颗粒或尖晶石，特别是孔洞中聚集的镁蒸气、铝蒸气和 CO 之间的气相反应可以生成尖晶石晶须^[100]。试样内部熔融铝与碳或 CO 以及铝蒸气与 CO 反应都可能生成 Al_4C_3 ，然后逐渐生长成锥形结构。试样内部的锥状 Al_4C_3 和靠近表面孔洞中的尖晶石晶须可以起到增韧补强作用，从而提高试样强度。

更高温下的 Al_4C_3 是片状的，跟 $1000^\circ C$ 时的锥状结构不同，这表明它们的生长机理不同，可能是过饱和条件超过了生成锥状结构所需的最大条件而导致片状晶体的形成^[101]。温度高于 $1300^\circ C$ 时，氧化镁的碳热还原反应可以发生^[102, 103]，这是镁蒸气的另一个来源。这一反应对结构的破坏不能被忽略。在高温下铝粉迅速熔化，甚至挥发成铝蒸气，熔融的铝往外渗透，当它到达靠近致密层的区域时，大量的氧化镁发生铝热还原反应，从而产生疏松层，破坏试样的整体结构，类似的反应在试样内部也可以造成骨料与基质的结合被破坏。试样内部生成较多的尖晶石，造成体积膨胀，适当的膨胀有助于结构致密，过量的膨胀则会导致结构疏松，因此处理后试样中大气孔的量有所增加，其强度明显降低。

虽然硅粉的加入量没有铝粉多,作为另一种抗氧化剂也能产生一定作用。温度低于 800℃时硅粉难以被氧化,在这一阶段主要是铝粉起到抗氧化剂作用;在 1000℃左右时则可变成 SiO_2 ; 更高温度下硅粉可以和碳通过固相反应生成 SiC , 也能与 CO 通过固气反应生成 SiO 蒸气。除了硅和碳的直接反应生成 SiC , SiO 和 CO 之间的气相反应也可以生成。这些 SiC 可以从 X 射线衍射分析中确定,但由于其较少的产量以及与其它物相并存而难以在扫描电镜下看到。在 SiO 蒸气往外扩散的过程中可以与镁蒸气和 CO 反应生成镁橄榄石^[104],这一过程伴随在尖晶石生成的过程中。有研究表明温度高于 1200℃时 Al_4C_3 和 SiC 的直接反应可生成 Al_4SiC_4 ^[105], 与 SiC 类似, 由于其较少的生成量而难以在扫描电镜下观察到。

以上讨论了铝粉加入量为 10wt%时试样中发生的相关反应及其对性能的影响,下面讨论铝粉加入量不同时,处理后的试样物理性能发生变化的原因。铝粉含量多的试样中有更多的铝粉参加反应,可以生成更多的新物相来填充气孔,因此总的来说铝粉加入量越多,处理后试样的常温耐压强度越大;铝粉加入量较少时,在 1350℃处理后所形成的结构比 1000℃时的有利于提高试样强度,这可能是由于加入铝粉少的时候生成的尖晶石等新相的适当膨胀可以提高试样致密度,从而提高其强度;铝粉加入量过多时,试样的性能出现大的变化。

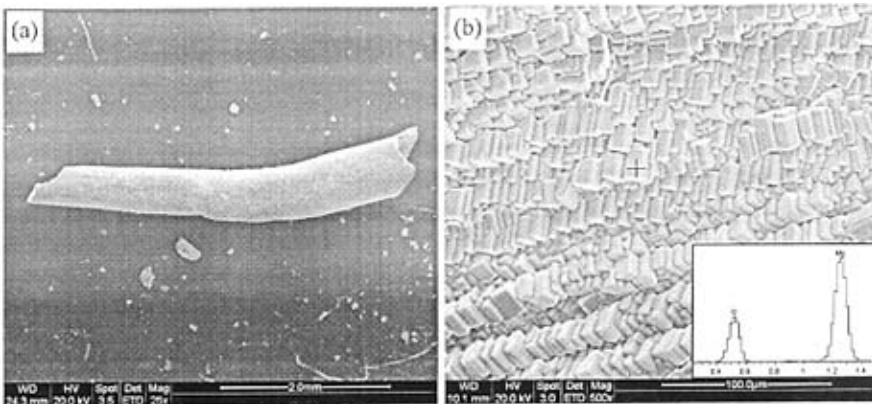


图 2.11 铝粉加入量为 15wt%的试样在 1450℃处理后表面形成的管状物的扫描电镜照片

Fig 2.11 SEM photos of pipes formed on the surface of specimen with 15wt% aluminum powder treated at 1450℃

铝粉加入量为 15wt%的试样在 1450℃处理后,其表面出现管状物(如图 2.11 所示),在扫描电镜下观察其形貌,发现这些管状物是由立方氧化镁堆砌而成。这可能是由于试样内的金属铝造成大量的氧化镁发生铝热还原反应,生成过量的镁蒸气扩散到试样表面后被氧化所形成的,氧化镁参加反应后基质与骨料之间结合被破坏,试样相关性能发生显著变化。

下面从热力学的角度探讨上述分析中提到的 Al_4C_3 稳定存在的条件,图 2.12 所示为 1000℃和 1350℃时 Al-C-N-O 系统中各凝聚相稳定性图。1000℃时,氧化镁的铝热还原反应放出的镁蒸气分压为 $3.26 \times 10^{-3} \text{MPa}$,它扩散到试样表面处时只要氧气分压高于 $2.39 \times 10^{-37} \text{MPa}$ 便有二次氧化镁形成,试样内部的氧气分压低于 $2.39 \times 10^{-37} \text{MPa}$,从图 2.12 中可

以看出 $\log_{10}(P_{O_2}/\text{MPa}) < -36.6$ 的范围内只有 AlN 和 Al_4C_3 是稳定的, 在 1000°C 时发现了大量的锥形 Al_4C_3 , AlN 却很难发现, 可以推断 $\log_{10}(P_{N_2}/\text{MPa}) < -12.8$ 时只有 Al_4C_3 是稳定的; 1350°C 时, 氧化镁的铝热还原和碳热还原反应都会放出镁蒸气, 但前者是主要的, 镁蒸气的分压约为 $9.52 \times 10^{-2} \text{MPa}$, 试样内氧气分压低于 $2.91 \times 10^{-27} \text{MPa}$, 当 $\log_{10}(P_{N_2}/\text{MPa}) < -8.1$ 时只有 Al_4C_3 是稳定的。

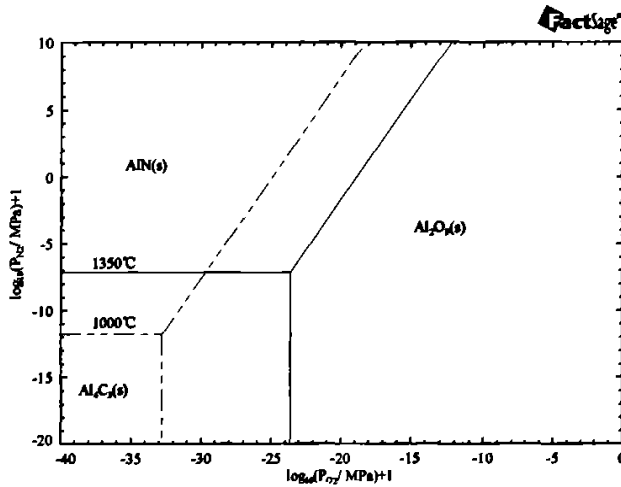


图 2.12 在 1000°C 和 1350°C 时 Al-C-N-O 系统中各凝聚相稳定性图

Fig 2.12 Phase stability diagram of Al-C-N-O system at 1000°C and 1350°C

2.1.7 结论

(1) 金属铝粉加入量不同时, 镁碳试样的物理性能有差异。铝粉加入量越多, 处理后试样的线变化率、重量变化率、耐压强度越大, 不同温度处理后试样耐压强度变化也较大。

(2) 镁碳试样的耐压强度在 600°C 时达到最小值, 在 1000°C 或 1350°C 时增加到最大值, 随后再次降低。耐压强度达到最大值时的处理温度与铝粉的加入量有关, 较少的铝粉在 1350°C 时反应生成的尖晶石产生的适度膨胀有利于试样致密, 从而提高试样强度; 而较多的铝粉在此温度下发生大量的铝热还原反应破坏骨料与基质结合, 并且生成过多的尖晶石而产生较多的膨胀, 造成试样结构疏松, 强度降低。

(3) 石墨量为 3wt% 时, 不同温度下 Al_4C_3 的形貌不同: 1000°C 处理的试样内生成大量的锥形 Al_4C_3 ; 更高温度下主要为片状 Al_4C_3 。

(4) 较低温度 ($\leq 800^\circ\text{C}$) 处理时, 试样通过碳和金属相结合, 温度升高后大量新相 (如 Al_4C_3 、尖晶石等) 的生成使试样的结合方式向陶瓷结合转变。

(5) 综合考虑试样的各个物理性能, 铝粉的加入量以不超过 10wt% 为宜。

2.2 鳞片石墨对镁碳滑板性能的影响

通过上一节的研究发现铝粉加入量不宜超过 10wt%, 本节在上一节的基础上通过改变鳞片石墨的加入量来研究空气中经过不同温度处理后的试样物理性能的变化, 以期找出石

墨量不同对试样性能及显微结构的影响规律（这里暂不考虑硅粉的影响，因此本实验中未引入硅粉）。

2.2.1 实验过程

本实验以粒度为 3-1mm、1-0mm 和<0.088mm 的电熔镁砂，粒度<0.088mm 的金属铝粉，粒度<0.15mm 的鳞片石墨为原料，以液态热塑性酚醛树脂为结合剂（加入树脂量 10wt% 的乌洛托品作为固化剂），其中各原料的主要化学组成如表 2.1 所示。

将上述原料按表 2.3 所示配方进行配料，然后按一定加料顺序在搅拌机中混合均匀并困料 24h，以 200MPa 的压力在 800kN 万能试验机上压制成型为 $\Phi 36\text{mm} \times 36\text{mm}$ 的试样。将试样在 180℃ 下干燥 12h，然后在空气中分别在 400℃、600℃、800℃、1000℃、1350℃、1450℃ 下处理，保温 3h 后自然冷却。

表 2.3 原料配比, wt%
Table 2.3 Experimental formula, wt%

试样编号	电熔镁砂			鳞片石墨	金属铝粉	酚醛树脂
	3-1mm	1-0mm	<0.088mm	<0.15mm	<0.088mm	(外加)
E1/F	43	20	27	0	10	4.5
E2	43	20	26	1	10	4.5
E3	43	20	24	3	10	4.5

按国家标准测量并计算不同温度处理后试样的线变化率、重量变化率、体积密度、显气孔率和常温耐压强度，用扫描电子显微镜观察部分试样的显微结构并结合能谱仪分析微区元素组成。

2.2.2 物理性能

通过改变鳞片石墨的加入量来研究其对镁碳试样物理性能的影响，图 2.13 是不同石墨含量的试样经不同温度处理后的常温物理性能变化曲线图，其中(a)到(e)依次为线变化率、重量变化率、体积密度、显气孔率和常温耐压强度随处理温度的变化曲线。

图 2.13(a)中，虽然石墨加入量不同，但是随着处理温度的升高，它们的线变化率都是增大，但增大的幅度有所差异；加入石墨的试样比未加石墨的试样产生的膨胀多，未添加石墨的试样在 1000℃ 以下处理后线变化率小于零，而加入石墨的试样在 1000℃ 时由收缩变为膨胀，这可能是由于此温度下试样内大量生成物（例如 Al_4C_3 ）产生了体积膨胀。图 2.13(b)中，不同石墨含量的试样重量变化规律类似，各试样的重量在 600℃ 时达到最小值，这可能是树脂的分解造成的；温度高于 600℃ 时，试样重量变化率增大，但高于 1000℃ 时其增加变得缓慢；只有未加石墨的试样在 1200℃ 以上处理时为增重，而石墨含量越多的试样重量变化率越小，这可能是加入的石墨越多，石墨氧化导致试样重量减少的程度越大。图 2.13(c, d)中，随着处理温度的升高，各试样的体积密度先减小，然后增大，1000℃ 以后再次减小，显气孔率的变化规律与体积密度的相反，这表明了体积密度和显气孔率之间存

在一定的对应关系；处理温度升高时，试样中发生铝热还原反应生成大量尖晶石，破坏试样结构，产生过大的膨胀，导致显气孔率增加；石墨加入量越大，试样的体积密度越小，这跟配料时增加石墨量就要相应地减少镁砂细粉量有关。图 2.13(e)中，各试样耐压强度的变化规律与 2.1 节中的类似，都是在 600℃时降到最低值，在 1000℃时达到最高值，在更高温度下则再次降低，其原因也与上一节所述类似；在各个温度下，石墨加入量越多，试样的耐压强度越小。

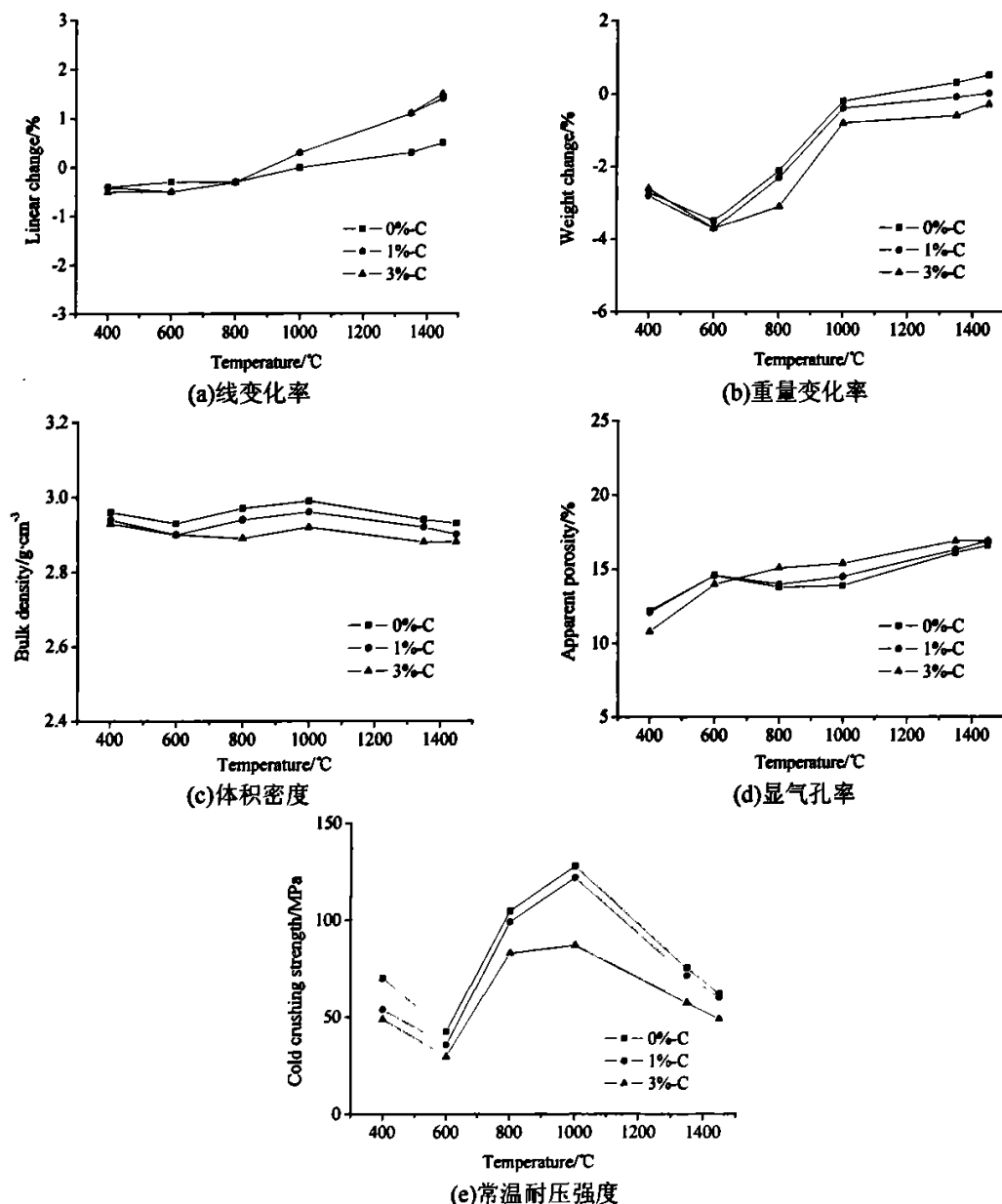


图 2.13 石墨加入量不同的试样在不同温度下处理后的物理性能

Fig 2.13 Physical properties of specimens with different content of graphite treated at different temperatures

综上所述，石墨加入量增加，热处理后的试样重量变化率、体积密度和耐压强度均减

小，线变化率和显气孔率增大。

2.2.3 显微结构

下面分别观察了石墨加入量为 1wt%的试样在 800℃和 1000℃处理后内外部分的显微结构，如图 2.14 和 2.15 所示。

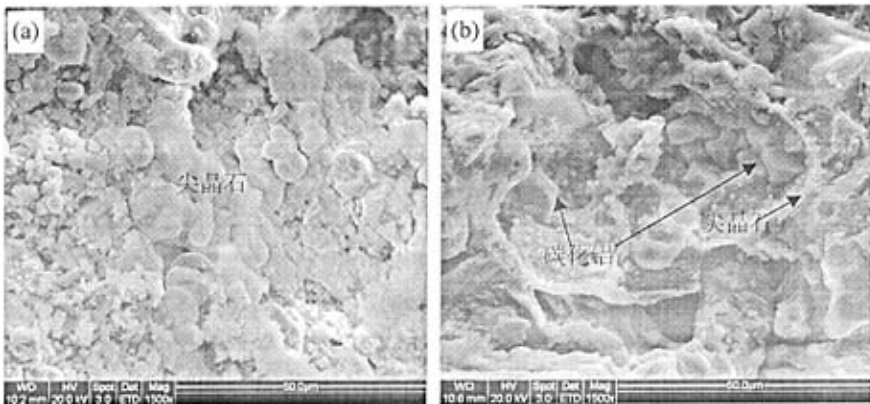


图 2.14 石墨加入量为 1wt%的试样在 800℃处理后靠近表面处(a)和内部(b)的扫描电镜照片
Fig 2.14 SEM photos of exterior (a) and interior (b) of specimens with 1wt% graphite treated at 800 °C

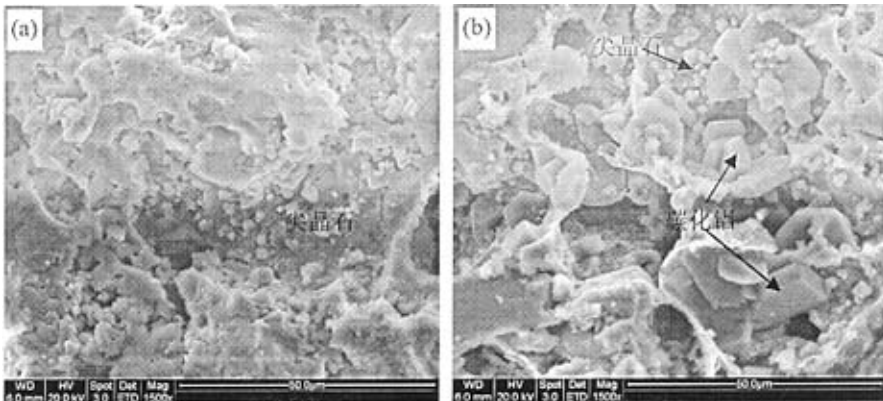


图 2.15 石墨加入量为 1wt%的试样在 1000℃处理后靠近表面处(a)和内部(b)的扫描电镜照片
Fig 2.15 SEM photos of exterior (a) and interior (b) of specimens with 1wt% graphite treated at 1000 °C

试样在 800℃处理后，靠近表面处生成了较多的尖晶石，它是由金属铝发生氧化进而与氧化镁反应生成的；在试样内部则可以看到金属铝反应后留下的外壳，经能谱分析发现它主要是由尖晶石构成；孔洞中有一定形状的大块结晶物质是 Al_4C_3 。试样在 1000℃处理后，靠近表面处生成了大量形状规则的尖晶石，更高的放大倍数下可以辨别出是八面体结构；试样内部也能看到金属铝反应后形成的外壳，其中的大块结晶物质为 Al_4C_3 ，较小的有规则形状的物质为尖晶石， Al_4C_3 总体上呈现出片状结构，这与 2.1 节中试样在 1350℃以上处理后所形成 Al_4C_3 的结构类似。

2.2.4 讨论

在 1000℃时,更多的生成物可以填充气孔,试样的断面结构更紧密,从而其耐压强度比 800℃时的高。在更高的温度(≥1350℃)下,试样内铝粉与氧化镁发生剧烈的铝热还原反应,这些反应破坏了试样内部骨料与基质间结合,所产生的尖晶石造成体积膨胀,难以弥补试样结构的破坏,试样强度再次降低。

可以想象,石墨加入量少的试样,其中 Al_4C_3 的生成量也少,相应地必然有更多的金属铝与氧化镁反应生成尖晶石,从图 2.15 中可以看到新生成尖晶石的粒度较小,当其大量存在时,填充效果自然比大块的 Al_4C_3 好,因而石墨加入量少的试样具有较大的体积密度和较小的显气孔率,试样结构相对致密,强度更高。

2.2.5 结论

鳞片石墨加入量不同,热处理后试样的物理性能有差异:石墨加入量越多,处理后试样的显气孔率越大,重量变化、体积密度和耐压强度越小;石墨加入量减少,试样中生成更多的尖晶石起到填充作用,对提高强度有利。

2.3 尖晶石细粉对镁碳滑板性能的影响

镁碳试样中引入大量的金属铝粉后,在高温下氧化镁的铝热还原反应很剧烈,为了适当抑制氧化镁与铝的反应,可以引入尖晶石细粉来替代部分氧化镁细粉。通过研究尖晶石细粉不同的加入量对试样物理性能的影响,来确定其合适的加入量。本实验中未加入鳞片石墨,但树脂炭化后残留的碳有 2wt%左右,因此所制备的试样为低碳的镁尖晶石碳材料。

2.3.1 实验过程

本实验以粒度为 3-1mm、1-0mm 和 <0.088mm 的电熔镁砂,粒度 <0.088mm 的金属铝粉,粒度 <0.088mm 的电熔镁铝尖晶石细粉为原料,以液态热塑性酚醛树脂为结合剂(加入树脂量 10wt%的乌洛托品作为固化剂),其中电熔镁砂和金属铝粉的化学组成见表 2.1,而电熔尖晶石的化学组成如表 2.4 所示。

表 2.4 实验所用原料的主要化学组成, wt%

Table 2.4 Chemical composition of starting raw materials, wt%

原料	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
镁铝尖晶石	29.92	67.41	1.35	0.41	0.69	0.03

将上述原料按表 2.5 所示配方进行配料,然后按一定加料顺序在搅拌机中混合均匀并困料 24h,以 200MPa 的压力在 800kN 万能试验机上压制成型为 $\Phi 36\text{mm} \times 36\text{mm}$ 的试样。将试样在 180℃下干燥 12h,然后在空气中分别在 400℃、600℃、800℃、1000℃、1350℃、1450℃下处理,保温 3h 后自然冷却。

表 2.5 原料配比, wt%
Table 2.5 Experimental formula, wt%

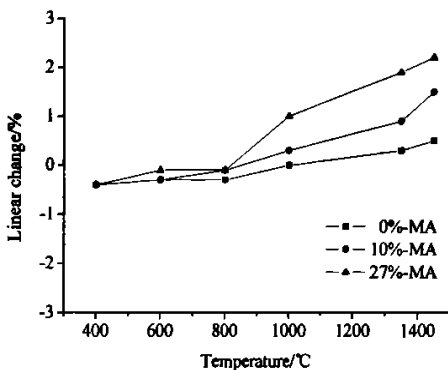
试样编号	电熔镁砂			电熔尖晶石	金属铝粉	酚醛树脂
	3-1mm	1-0mm	<0.088mm	<0.088mm	<0.088mm	(外加)
F	43	20	27	0	10	4.5
G	43	20	17	10	10	4.5
H	43	20	0	27	10	4.5

按国家标准测量并计算不同温度处理后试样的线变化率、重量变化率、体积密度、显气孔率和常温耐压强度, 用 X 射线衍射仪检测部分试样的物相组成。

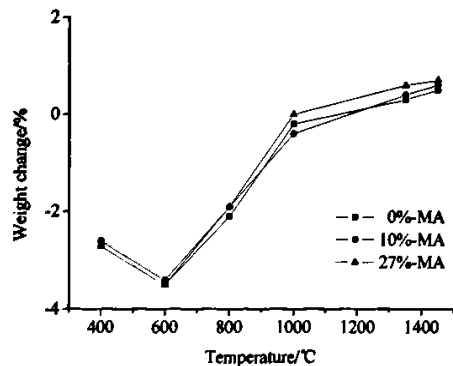
2.3.2 物理性能

通过改变尖晶石细粉的加入量来研究其对镁碳试样物理性能的影响, 图 2.16 是加入不同量尖晶石细粉的试样经不同温度处理后的常温物理性能变化曲线图, 其中(a)到(e)依次为线变化率、重量变化率、体积密度、显气孔率和常温耐压强度随处理温度的变化曲线。

从图 2.16(a)中可以看出, 虽然尖晶石细粉加入量不同, 但是随着处理温度的升高, 它们的线变化率都是增大; 处理温度介于 800~1000℃时, 试样的线变化率由负值变为正值, 这可能是反应产物产生的体积膨胀抵消了树脂固化和分解造成的收缩; 尖晶石加入量多的试样, 线变化率大, 这可能是尖晶石量增多, 氧化镁的铝热还原反应减少, 大量的铝被氧化产生体积膨胀。图 2.16(b)中, 相同温度下不同尖晶石细粉加入量的试样重量变化率基本相同, 每组试样的重量变化率都是在 600℃之前为降低, 600~1000℃之间明显增加, 1000℃以后增加变得缓慢, 其中只有在 1000℃以上处理时试样的重量增加, 之前都为失重。试样中树脂的分解会生成大量副产物, 挥发以后导致试样重量减少, 而 600℃以上时其中的金属铝粉开始发生反应, 它的氧化增重在一定程度上可以抵消树脂分解造成的失重。



(a)线变化率



(b)重量变化率

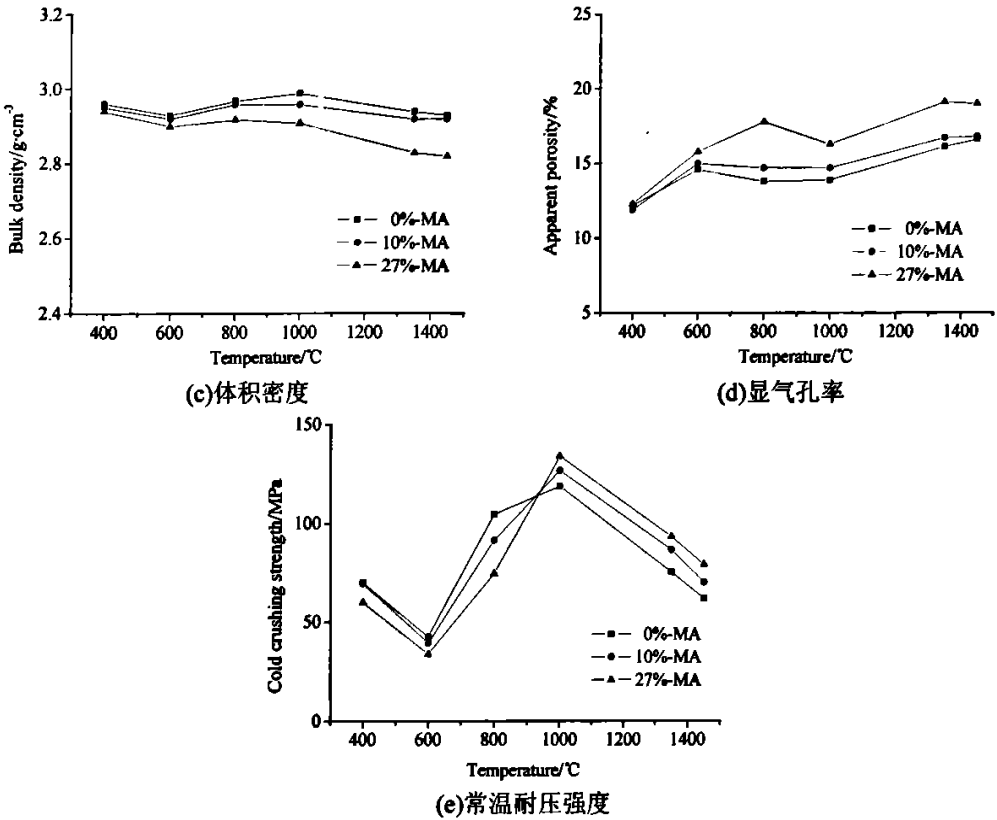


图 2.16 尖晶石细粉量不同的试样在不同温度下处理后的物理性能

Fig 2.16 Physical properties of the specimens with different content of spinel fines treated at different temperatures

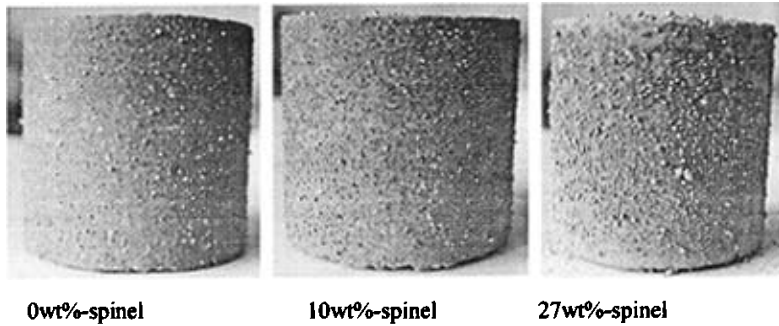


图 2.17 尖晶石细粉量不同的试样在 800°C 处理后的外观照片

Fig 2.17 Appearance photograph of specimens with different content of spinel fines treated at 800°C

图 2.16(c)和(d)中,随着处理温度的升高,各试样体积密度的变化规律很相似,都是先略有减小然后增大,随后再次减小;尖晶石细粉加入量越多,试样的体积密度越小、显气孔率越大,这可能是金属铝熔融后渗透或挥发后扩散到试样表面,形成大量的小球(如图 2.17 所示 800°C 处理的试样表面形成的金属小球),尖晶石加入越多,试样表面的小球越多,试样中金属铝留下的大量气孔造成显气孔率增大。图 2.16(e)中,各试样耐压强度的变化规律都是 600°C 之前随温度升高而降低,600°C 之后则增大,在 1000°C 时增加到最大值,在更高温度下其强度再次降低,这可能是在 1000°C 时试样中形成的结构较好,而更高温度下

试样中发生大量的铝热还原反应，内部结构被破坏，这些原因跟 2.1 节中所述类似；试样在 400~800℃ 处理时，尖晶石细粉的加入量越多，试样的耐压强度越小，这可能是其中的铝熔融渗出试样后留下了大量气孔造成试样结构没有尖晶石加入量少的试样致密，因此强度较小；处理温度高于 1000℃ 时，尖晶石加入量多的试样耐压强度越大，这可能是因为在更高的温度下尖晶石加入量越多，氧化镁的铝热还原反应在一定程度上被抑制，试样的结构被破坏的程度比尖晶石加入量少的低，耐压强度更大。

2.3.3 断面照片

将尖晶石细粉加入量为 10wt% 的试样沿着直径切开，图 2.18 所示为在 600℃、800℃、1000℃、1350℃ 处理后试样的断面照片。可以看到，虽然未加入鳞片石墨，但是试样在 600℃ 和 800℃ 处理后仍出现了类似“脱碳层”的结构；在 1000℃ 以上处理时，试样靠近表面处有一致密的外壳（与图 2.4 类似）；1350℃ 或 1450℃ 处理后试样的断面跟 1000℃ 时的相比更疏松，这可能与氧化镁的铝热还原反应破坏了试样内部结构有关。

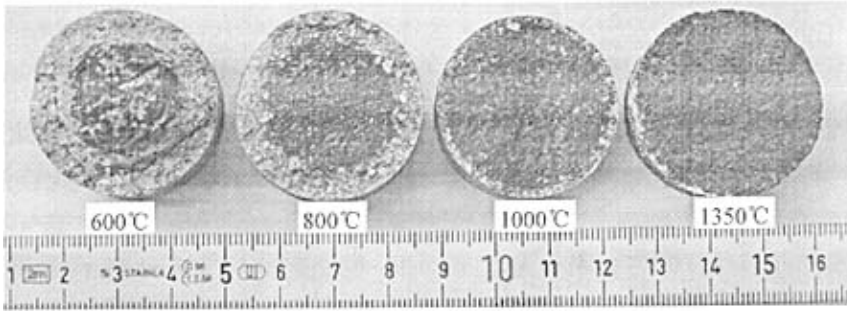


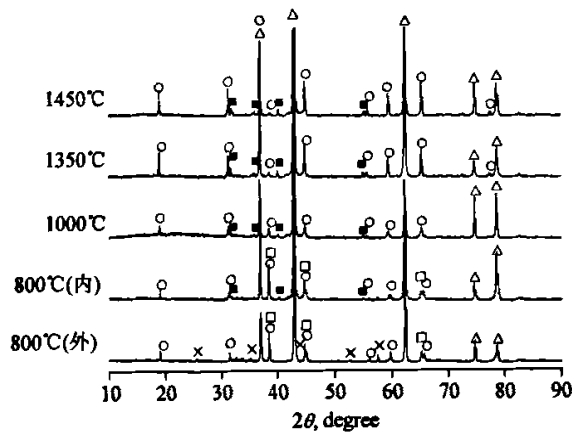
图 2.18 尖晶石细粉加入量为 10wt% 的试样在不同温度处理后的断面照片

Fig 2.18 Fracture section photograph of specimens with 10wt% spinel fines treated at the different temperatures

2.3.4 物相组成

由于图 2.18 中 800℃ 处理后试样存在类似“脱碳层”的结构，下面对其内外部分以及 1000~1450℃ 处理后试样的内部进行取样，并作 X 射线衍射分析，图 2.19 为其 XRD 图谱。

从图中可以看出：800℃ 处理后试样中仍有部分金属铝粉末未参加反应，试样外部有少量刚玉相存在，它们还没跟氧化镁进一步反应，而试样内部开始出现 Al_4C_3 ；在 1000℃ 以上处理后，试样内部主要物相是方镁石、尖晶石以及 Al_4C_3 。



△-Periclase, O-Spinel, ■-Aluminum carbide, □-Aluminum, ×-Corundum

图 2.19 尖晶石细粉加入量为 10wt% 的试样在不同温度处理后的 XRD 图谱

Fig 2.19 XRD patterns of specimens with 10wt% spinel fines treated at the different temperatures

2.3.5 讨论

试样在 800℃ 处理时，金属铝反应生成的 Al_2O_3 和 Al_4C_3 分别位于“脱碳层”和试样内部，试样外部的氧气分压较大，即使有 Al_4C_3 生成也很容易被进一步氧化成 Al_2O_3 ，另外试样中有金属铝未参加反应，它熔融后可以弥补树脂炭化造成的结构疏松，因此图 2.18 中 800℃ 处理后的试样断面很致密，强度较大。处理温度高于 1000℃ 时，氧化镁的铝热还原反应随温度的升高变得更剧烈，试样的断面变得疏松，内部结构被破坏，显气孔率增大、耐压强度减小。

图 2.20 所示为尖晶石细粉加入量不同的试样在 1350℃ 处理后的外观照片，未加尖晶石的试样表面有一层类似于“釉”的黑色物质，经分析确定为氧化镁，它是由试样内部氧化镁铝热还原产生的镁蒸气扩散到表面发生氧化后形成的。尖晶石量越多，黑色物质越少，可以推断试样中氧化镁的铝热还原反应减少，因此尖晶石细粉的引入可以抑制这一反应。但是尖晶石加入量过多时，与氧化镁反应的铝变少，大量的铝直接被氧化产生体积膨胀，试样的线变化率明显增大。

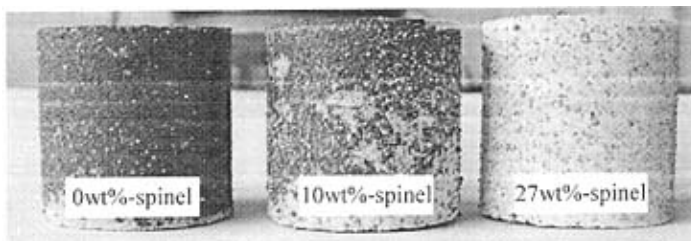


图 2.20 尖晶石细粉量不同的试样在 1350℃ 处理后的外观照片

Fig 2.20 Appearance photograph of specimens with different content of spinel fines treated at 1350°C

2.3.6 结论

(1) 尖晶石细粉的加入量越多, 处理后试样的线变化率和显气孔率越大, 体积密度越小。处理温度高于 1000℃时, 尖晶石细粉越多, 耐压强度越大。

(2) 尖晶石细粉的适当引入可以抑制氧化镁的铝热还原反应, 降低试样在高温下结构的破坏程度。

(3) 本实验中虽然未加入石墨, 但是树脂炭化后形成的碳可以提供生成 Al_4C_3 所需的碳。

(4) 综合考虑试样的各个物理性能, 尖晶石细粉的加入量为 10wt%时较适宜。

2.4 本章小结

本章系统研究了金属铝粉、鳞片石墨以及尖晶石细粉的加入量对空气中不同温度处理后镁碳材料结构与性能的影响, 可以得出以下结论:

(1) 镁碳试样的耐压强度在 600℃时达到最小值, 在 1000℃或 1350℃时增加到最大值, 达到最大值时的处理温度与铝粉的加入量有关。

(2) 处理温度高于 1000℃时, 氧化镁铝热还原和碳热还原反应的发生会破坏骨料与基质的结合, 虽然生成的尖晶石产生的体积膨胀在一定程度上可以弥补结构的破坏, 但是总体上试样的结构变得疏松, 导致其强度下降; 尖晶石细粉的适当引入可以抑制氧化镁的铝热还原反应, 降低在高温处理时试样结构的破坏程度。

(3) 石墨量为 3wt%时, 不同温度下 Al_4C_3 的形貌不同, 1000℃处理后的试样内生成大量的锥形 Al_4C_3 ; 更高温度下主要为片状 Al_4C_3 。石墨量为 1wt%时, 1000℃处理后的试样内的 Al_4C_3 总体上呈现出片状结构。未加石墨的试样中也生成了 Al_4C_3 , 树脂炭化后形成的碳可以作为一种碳源。

(4) 铝粉加入量越多, 处理后试样的耐压强度越大, 当结构被破坏时, 强度的衰减也越大; 石墨加入量越多, 耐压强度越小; 尖晶石细粉加入量越多, 处理温度高于 1000℃时耐压强度越大。铝粉和尖晶石细粉合适加入量都为 10wt%。

第三章 铝锆碳滑板工艺参数优化研究

本章主要研究以板状刚玉、电熔锆刚玉、白刚玉微粉、 α - Al_2O_3 微粉、鳞片石墨、炭黑、铝粉和硅粉为原料的铝锆碳材料经高温烧成后的物理性能，首先研究单一粒度硅粉对材料性能的影响，借助于 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜和能谱分析仪等对材料的物相组成、显微结构进行分析和观察，探讨不同硅粉加入后对材料性能的影响以便找出较好的硅粉搭配，然后通过正交设计法设计实验，并对实验结果进行统计分析来确定硅粉复合添加后对材料的常温耐压强度以及热震后耐压强度保持率的影响，在方差分析的基础上对优化组合方案进行效应估计以确定指标理论值的区间估计，最后采用数据挖掘方法对选用单一硅粉和复合硅粉实验的结果以及补充实验的结果建立数学模型并对优选方案进行性能预报，再通过进一步地验证性实验确定满足工业生产要求的合适配方。

3.1 单一硅粉对铝锆碳滑板性能的影响

本节对选用不同粒度和含量硅粉的铝锆碳试样经过高温烧成后的物理性能进行研究，并借助于多种检测仪器进行观察并分析，确定各个粒度硅粉添加后对材料性能的影响，为进一步复合选用多种粒度的硅粉提供依据。

3.1.1 实验过程

本实验以板状刚玉 ($\text{Al}_2\text{O}_3=99.3\text{wt}\%$)、电熔锆刚玉 ($\text{Al}_2\text{O}_3=73\text{wt}\%$, $\text{ZrO}_2=26.5\text{wt}\%$)、白刚玉微粉 ($\text{Al}_2\text{O}_3=99.3\text{wt}\%$, $-5\mu\text{m}$)、 α - Al_2O_3 微粉 ($\text{Al}_2\text{O}_3=99.3\text{wt}\%$, $-5\mu\text{m}$)、鳞片石墨 ($\text{C}=97.5\text{wt}\%$)、炭黑 (N330, $\text{C}=99\text{wt}\%$)、铝粉 ($\text{Al}=99.6\text{wt}\%$) 以及四种硅粉 ($\text{Si}=99.3\text{wt}\%$) 为原料，结合剂为液态热固性酚醛树脂 (PF-5321)。

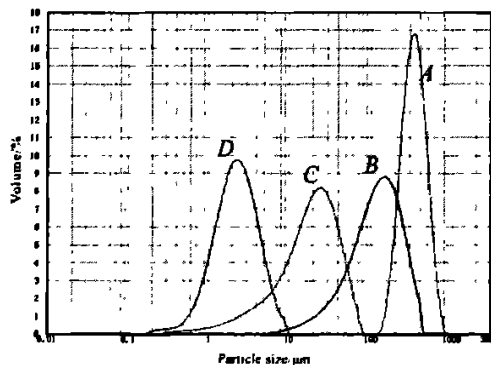


图 3.1 四种硅粉的粒度分布图

Fig 3.1 Particle size distribution of different silicon powder

选用的四种硅粉经激光粒度分析仪 (Mastersizer 2000, Malvern, UK) 分析可知其粒度分布如图 3.1 所示，它们的粒度分别为 A ($d_{0.5}=336.9\mu\text{m}$)、B ($d_{0.5}=123.5\mu\text{m}$)、C ($d_{0.5}=$

19.5 μm)、 D ($d_{0.5}=2.2\mu\text{m}$), 依次减小。

参考工厂的生产配比, 将上述原料按一定配方进行配料, 实验配方如表 3.1 所示, 其中增加硅粉量就相应减少 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微粉加入量, 其它组分一项则是除去需要变更的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微粉和硅粉两项后其它原料的总和。将配好的原料按照一定的加料顺序在搅拌机中混合均匀并困料 24h, 然后在 600kN 油压机上以 200MPa 的压力成型为 $\Phi 36\text{mm} \times 36\text{mm}$ 的柱状试样。成型后的试样先在烘箱中于 110 $^\circ\text{C}$ 下干燥 24h, 随后在梭式窑中埋炭烧成, 烧成温度为 1350 $^\circ\text{C}$ 。

表 3.1 原料配比, wt%
Table 3.1 Experimental formula, wt%

试样编号	其它组分	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$		硅粉				酚醛树脂
		-5 μm	A	B	C	D	(外加)	
A1/2/3/4	89	10/8/6/4	1/3/5/7	0	0	0	0	4
B1/2/3/4	89	10/8/6/4	0	1/3/5/7	0	0	0	4
C1/2/3/4	89	10/8/6/4	0	0	1/3/5/7	0	0	4
D1/2/3/4	89	10/8/6/4	0	0	0	1/3/5/7	0	4

测量烧后试样的体积密度、显气孔率和常温耐压强度, 并对试样进行空气急冷热震试验(具体实施步骤为将试样放入温度升至 1000 $^\circ\text{C}$ 的炉子中, 保持试样在炉中时间为 25min, 然后取出试样置于鼓风机下以压缩空气吹 5min, 之后再将试样放回炉中, 如此反复 5 次, 最后取出试样让其自然冷却), 测量热震后的耐压强度, 进而计算出热震后试样的耐压强度保持率, 以此来定性地表征试样的抗热震性。

采用压汞仪测定烧后试样的孔径分布, 用激光导热仪 (FlashLine 5000, Anter Corp., USA) 测定烧后试样在 1000 $^\circ\text{C}$ 时的导热系数, 用 X 射线衍射仪 (XRD, X'Pert Pro, Philips, Netherlands) 检测部分烧后试样的物相组成, 用扫描电子显微镜 (SEM, Quanta 400, FEI Company, USA) 观察部分烧后试样的断面和光片的显微形貌并结合能谱仪 (EDS, INCA Energy, Oxford, UK) 分析微区元素组成。

3.1.2 物理性能

图 3.2 所示为不同粒度和含量的硅粉对烧后试样体积密度和显气孔率的影响。从图中可以看到, 当硅粉粒度一定时, 随着硅粉含量增加, 选用粒度 A、粒度 B 和粒度 C 硅粉的试样高温烧成后体积密度先略有增大随后减少, 而选用粒度 D 硅粉的试样则一直减小; 四组试样烧成后的显气孔率变化规律都是先减小到一定值然后再增加, 选用粒度 B 和粒度 C 硅粉的试样在硅粉含量约 5wt% 时达到最小值, 其它两组试样在含量约 3wt% 有最小值。当硅粉加入量相同而其粒度各不相同, 烧后试样体积密度从大到小依次为选用粒度 B、粒度 C、粒度 A、粒度 D 的试样; 试样显气孔率的变化总体上可以分为两部分: 硅粉加入量小于 5wt% 时选用粒度 A 硅粉的试样有最大的显气孔率, 其后依次为选用粒度 D、粒度 C、粒度 B 硅粉的试样, 硅粉加入量大于 5wt% 时选用粒度 D 硅粉的试样显气孔率最大, 其次

为粒度 A、粒度 B 硅粉的试样, 选用粒度 C 硅粉的试样显气孔率最小。对比体积密度和显气孔率的变化规律可以发现它们之间并不是简单的相反关系。

当硅粉加入量相同时, 由于较小的粒度必然占据较大体积, 故粒度越小的硅粉所占的体积越大, 因此试样的体积密度相应越小, 但是粒度为 A 的硅粉却例外, 这可能是由于硅粉粒度过大, 不利于颗粒堆积; 粒度 D 硅粉的粒度最小, 反应活性最高, 当加入量较大时必将更容易发生反应生成气态 SiO 并外逸从而造成试样体积密度显著下降而显气孔率明显增大; 选用粒度 B 硅粉的试样在其加入量为 7wt% 时烧成后出现裂纹, 因此相比加入量为 5wt% 的试样, 其显气孔率显著增加; 硅粉粒度为 B 和 C 的试样在硅粉加入量介于 1~5wt% 时显气孔率下降较多, 这可能是由于试样内的反应产物可以填充气孔, 减小气孔的体积。

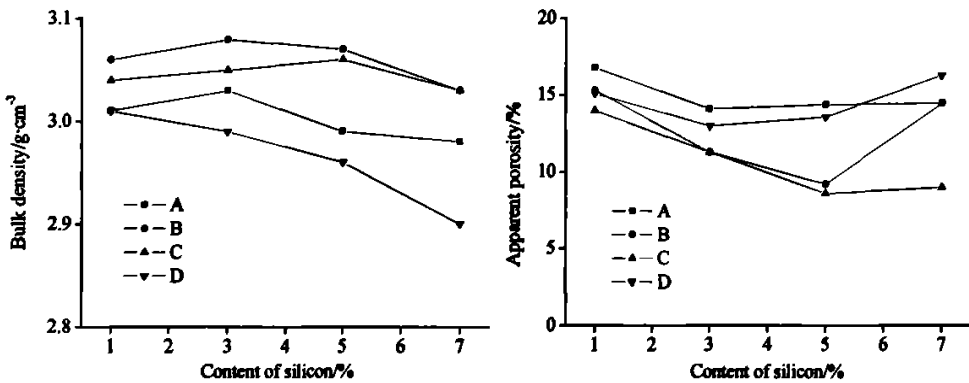


图 3.2 添加不同粒度和含量硅粉的试样烧成后的体积密度和显气孔率

Fig 3.2 Bulk density and apparent porosity of coked specimens with different particle size and content of silicon powder

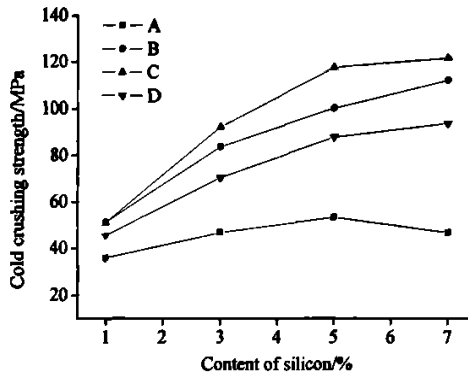


图 3.3 添加不同粒度和含量硅粉的试样烧成后的常温耐压强度

Fig 3.3 Cold crushing strength of coked specimens with different particle size and content of silicon powder

图 3.3 所示为不同粒度和含量的硅粉对烧后试样常温耐压强度的影响。从图中可以看到, 添加同一粒度硅粉的试样常温耐压强度随硅粉加入量增多而增大, 这可能是生成更多的碳化硅晶须起到增强作用^[90], 其中添加粒度 A 硅粉的试样在其加入量大于 5wt% 时耐压强度略有下降; 当硅粉加入量相同, 比较选用不同粒度硅粉的试样耐压强度变化发现其值

由大到小依次为选用粒度 C、粒度 B、粒度 D、粒度 A 硅粉的试样，而加入量为 1wt% 时粒度 B 和粒度 C 硅粉的试样耐压强度值接近。

从上面的实验结果可以发现，粒度 B 和粒度 C 的硅粉可以显著提高烧后试样的耐压强度，而粒度更小的硅粉 D 不如前两者好，可能是因为硅粉 D 粒度太小，剧烈的反应对试样结构造成损坏，所以耐压强度没有前者好。硅粉 A 由于其粒度过大，虽经过烧成，但仍可能有大量的硅粉未反应，试样内部没有形成有效的结合，因此虽然其加入量增加但耐压强度却很小。

工业试验中为了筛选较优的实验方案，通常选择耐压强度值不小于 90MPa 的试样来进行生产试验。本实验中添加硅粉 C 的试样当其加入 3wt% 时耐压强度为 96.8MPa，已超过 90MPa，而选用硅粉 B 的试样当其加入 5wt% 时耐压强度为 100.3MPa，也超过 90MPa。单从提高耐压强度上考虑，只需选用较少量的硅粉 C 即可满足要求；硅粉 D 大量选用仍难以使试样耐压强度高于 100MPa，同时会使体积密度减小较多，因此其加入量应适当控制。

图 3.4 所示为不同粒度和含量的硅粉对烧后试样的热震后耐压强度及其保持率的影响。试样热震后的常温耐压强度变化规律与热震前的类似，添加硅粉 B 和 C 的试样热震后具有较高的耐压强度；添加硅粉 D 的试样次之；添加硅粉 A 的试样热震后耐压强度跟热震前的相似，都非常低。

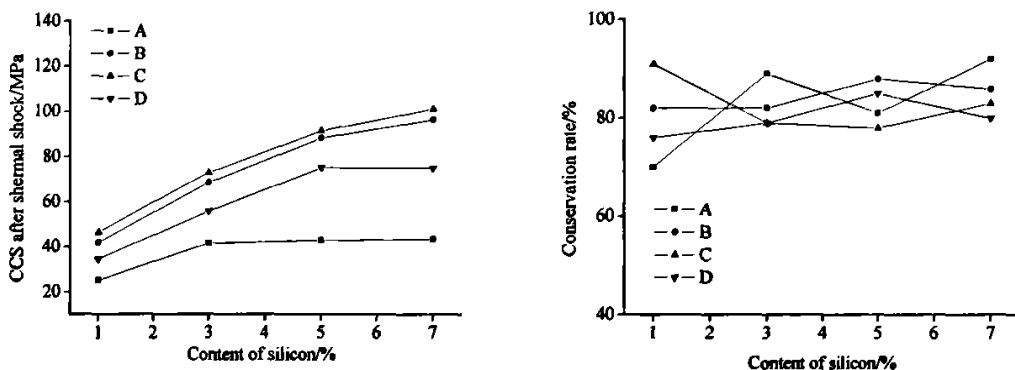


图 3.4 添加不同粒度和含量硅粉的试样热震后的常温耐压强度和耐压强度保持率

Fig 3.4 Cold crushing strength and its conservation rate of coked specimens with different particle size and content of silicon powder after thermal shock

用热震后耐压强度与热震前耐压强度的比值作为评价试样抗热震性的依据，可以发现热震后耐压强度保持率随硅粉粒度及含量不同的变化规律比较复杂。添加硅粉 B 和 D 试样的耐压强度保持率随硅粉含量增加而增大，硅粉含量大于 5wt% 时则降低；添加硅粉 C 的试样当其含量在 1~3wt% 时，耐压强度保持率明显减少，增加其加入量后，保持率有所增大；选用硅粉 A 的试样，当硅粉含量高于 3wt% 时热震后的耐压强度之间差异很小，耐压强度保持率呈现出波浪形变化：先增加到一个极大值，再降低到一个极小值，然后再次增加。将试样热震后的耐压强度保持率筛选一个优区来考察，通常选择不小于 80%，可以发现硅粉 B 在不同含量下保持率都高于 80%，硅粉 A 在含量高于 2wt% 时虽然保持率上下波动但仍高于 80%，硅粉 C 的加入量在 3~7wt% 时耐压强度保持率小于 80%，硅粉 D 恰好

跟硅粉 C 相反,它在这个范围内的保持率高于 80%。显然,粒度较大的硅粉可能对提高试样抗热震性有利,这是由于粒度大的硅粉反应活性较低,试样经过烧成后在内部可能存在硅粉的残余(如图 3.7 和 3.8 所示),硅粉的金属塑性有利于提高材料的热震稳定性,因此适量添加粒度 A 和粒度 B 的硅粉可以提高试样的耐压强度保持率,但是添加硅粉 A 后较低的耐压强度使得不能加入过多到试样中,添加硅粉 B 则兼具耐压强度大及其保持率高的优点,适当选用对提高试样性能有益。

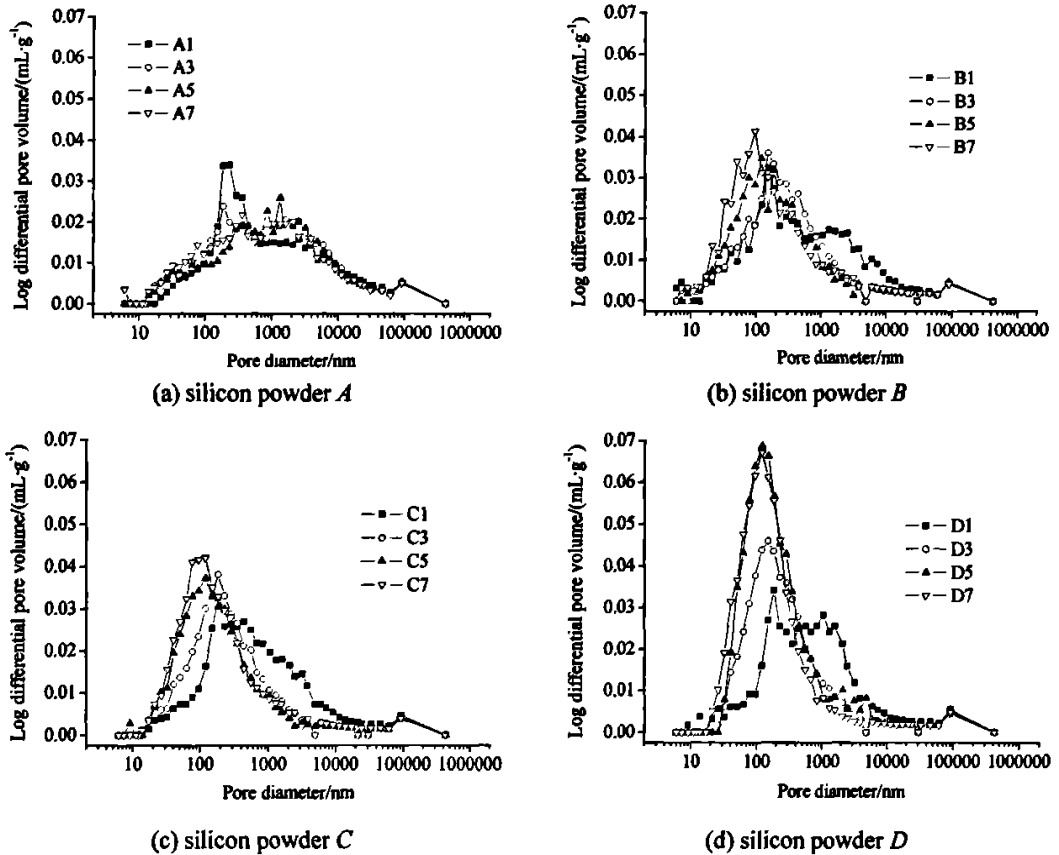


图 3.5 添加不同粒度和含量硅粉的试样烧成后的孔径分布

Fig 3.5 Pore size distribution of coked specimens with different particle size and content of silicon powder

图 3.5 所示为四种粒度下硅粉加入量不同时的孔径分布曲线。图 3.5(a)中硅粉 A 的加入量不同时孔径分布差别不明显,这可能是所加入的硅粉反应较少,对孔径没有明显作用;图 3.5(b)中硅粉 B 的加入量不同后孔径分布的变化规律比硅粉 A 的明显,随着硅粉加入量的增加,试样内较小气孔的比孔容积增加而较大气孔的比孔容积减少,这是由于硅粉反应产物可以填充气孔,这就导致了添加硅粉 B 的试样显气孔率减小(图 3.2);图 3.5(c)中随着硅粉 C 加入量增加,孔径分布曲线整体左移,试样内较小气孔(直径小于 $0.3\mu\text{m}$)的比孔容积增加而较大气孔(直径大于 $0.3\mu\text{m}$)的比孔容积减少,气孔的直径整体上减小;图 3.5(d)中,硅粉粒度更小时,波峰变窄、峰值增大,硅粉含量为 5wt%和 7wt%时试样的孔径分布曲线基本相同,相比 1wt%和 3wt%的试样,前者峰更窄而较小气孔的比孔容积更大,

这可能是硅粉 D 更小的粒度可以使得其更易于反应, 填充气孔效果更明显。总之, 硅粉的粒度和含量影响烧后试样的孔径分布及孔径大小, 显然粒度的影响更明显; 处理过程中硅粉的反应产物堵塞气孔并降低气孔直径, 提高烧后试样的耐压强度, 但硅粉粒度太细, 反应剧烈而导致气孔总量增加, 烧后试样显气孔率增大、耐压强度降低; 硅粉含量增加会使气孔的直径降低, 有利于提高了烧后试样的耐压强度。

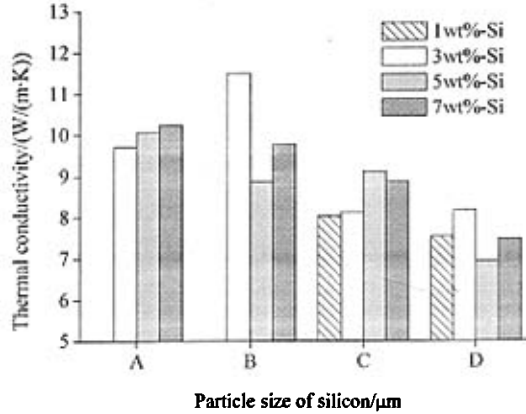


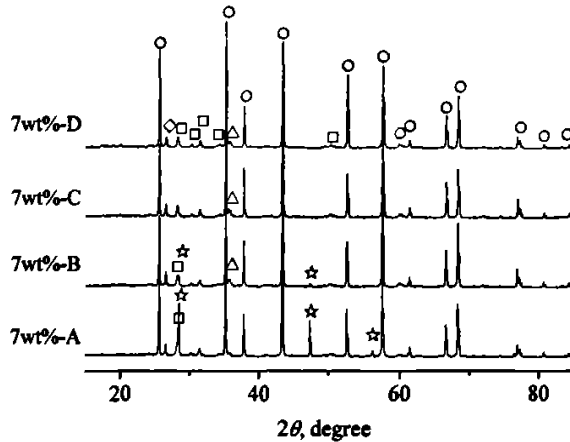
图 3.6 添加不同粒度和含量硅粉的试样在 1000℃时的热导率

Fig 3.6 Thermal conductivity of coked specimens with different particle size and content of silicon powder testing at 1000℃

图 3.6 所示为烧后试样在 1000℃时的热导率。从图中可以看出, 热导率总体上随着硅粉粒度的减小而降低, 由图 3.5 可知硅粉粒度减小后直径小于 1μm 气孔的比孔容积增大(比如, 硅粉含量为 7wt%时, 其值依次为 0.2536mL·g⁻¹、0.4411mL·g⁻¹、0.4409mL·g⁻¹、0.6120mL·g⁻¹), 可以推断 1μm 以下气孔的比孔容积与热导率之间存在一定的关系, 细小气孔的量越多, 热导率下降越明显。这表明热导率受气孔分散状态的影响较大, 细小气孔的均匀分散可以隔断颗粒之间的接触^[106]。添加硅粉 A 的试样在烧成后有硅粉残余(如图 3.7), 硅的导热性较好, 因而其含量增加时热导率增大。

3.1.3 物相组成

对硅粉加入量为 7wt%的试样取样进行 X 射线衍射分析 (如图 3.7 所示)。从图中可以看出, 虽然硅粉量相同, 但经过烧成后添加硅粉 C 和硅粉 D 的试样中已没有硅粉残余, 说明较细硅粉很容易参加反应而被消耗; 添加硅粉 A 试样经过烧成后硅的衍射峰比添加硅粉 B 试样的强, 说明其中仍有大量硅粉未参与反应; 硅粉 B 的试样则是部分硅粉参加反应, 其热震后耐压强度保持率变化较稳定, 可能与其中残留有部分硅粉有关系。



O—Corundum, ◇—Graphite, □—Zirconia, ☆—Silicon, △—Silicon carbide

图 3.7 硅粉加入量为 7wt% 的试样的 XRD 图谱

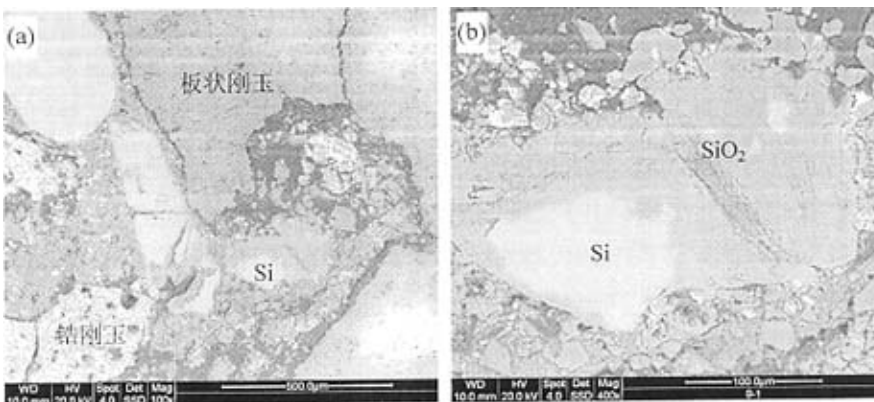
Fig 3.7 Characteristic XRD pattern of coked specimens with 7wt% silicon powder

3.1.4 显微结构

为了进一步探明硅粉粒度和含量对烧后试样的影响，观察了不同试样光片及断口的显微形貌。

由上述物相分析可知，添加粒度 *A* 或 *B* 硅粉的试样经过烧成后内部残留有未完全反应的硅颗粒。图 3.8(a-d) 为添加 7wt% 硅粉 *A* 和 *B* 的试样内部残留的硅颗粒及其形貌，图中灰白色物质为残留的硅颗粒，其散落在试样的基质中，这些硅颗粒的周围或表面已被氧化形成了二氧化硅（图 3.8(b, d)）；而在添加硅粉 *C* 和 *D* 的试样中很难找到残留的硅颗粒（图 3.8(e, f)），这表明较细的硅粉更容易发生反应而被消耗。

在添加粒度 *A* 和 *B* 硅粉的试样中存在大量的氮化物（图 3.9），能谱分析确定这些形貌呈粒状、柱状或须状的物质含铝和氮、硅和氮或含硅、铝、氧、氮等，而在添加粒度 *C* 和 *D* 的试样中很难发现这些含氮物质存在，这表明硅粉粒度的不同可以造成反应时局部 O_2 分压的差异，粗粒度的硅粉难以被消耗完，当条件适宜时可以进一步反应生成氮化物。由于氮化物具有高的导热系数和低的热膨胀系数^[107, 108]，其存在于基质中对提高试样的抗热震性有利。



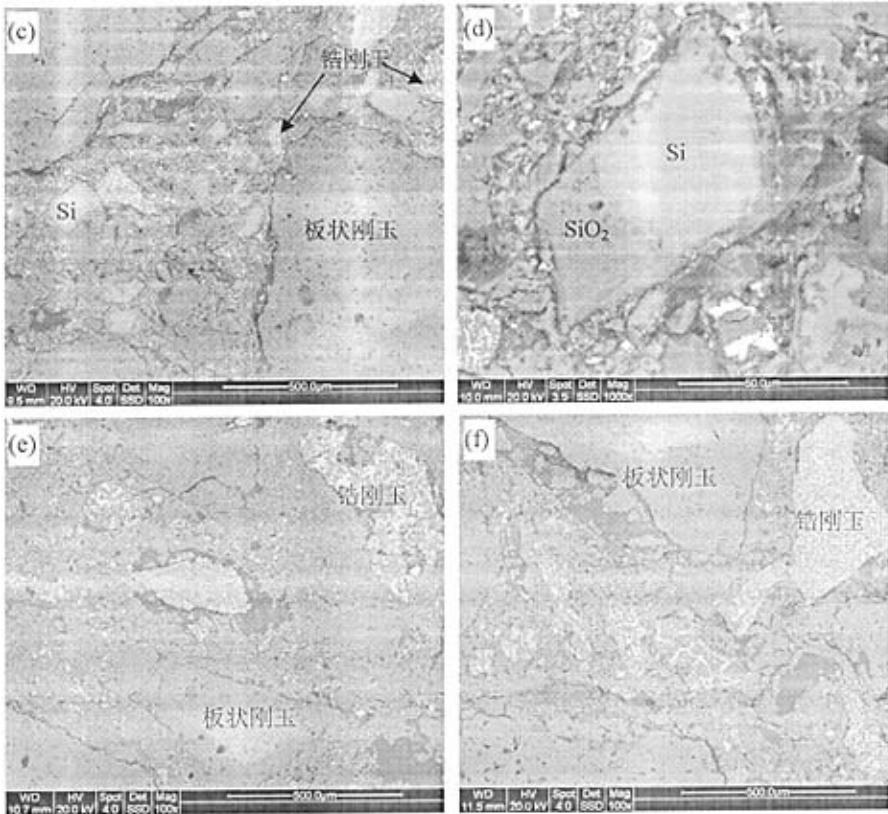


图 3.8 硅粉加入量为 7wt% 的试样的背散射电子像，光片
(a, b-硅粉 A; c, d-硅粉 B; e-硅粉 C; f-硅粉 D)

Fig 3.8 Backscattered electron images of coked specimens with 7wt% silicon powder, polished section: (a, b) silicon powder A; (c, d) silicon powder B; (e) silicon powder C; (f) silicon powder D

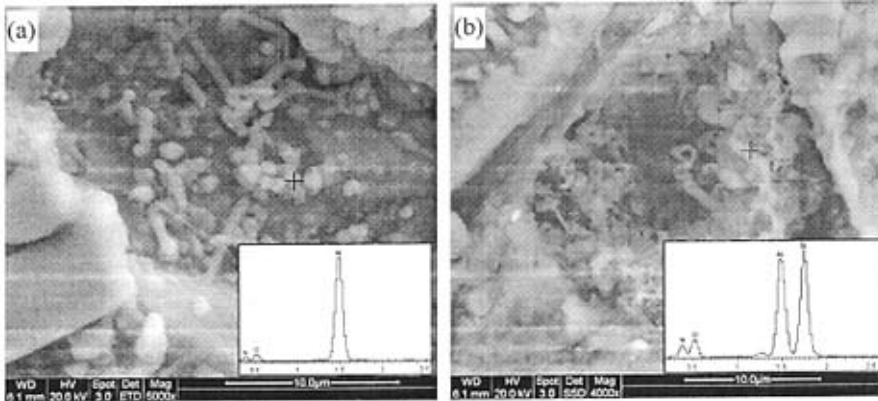


图 3.9 添加 7wt% 硅粉 A 和 B 试样经高温烧成后生成的氮化物形貌及其能谱图，光片
(a-粒度 A; b-粒度 B)

Fig 3.9 Morphology and EDS patterns of nitride formed in coked specimens with 7wt% silicon powder A (a) and B (b), polished section

图 3.10 所示为硅粉粒度对烧后试样内部碳化硅晶须生成情况的影响。添加粒度 A 硅粉的试样内部生成较多的粗长晶须且其表面光滑；添加粒度 B 硅粉的试样内部晶须细且分布均匀，形成良好的网络结构；添加粒度 C 硅粉的试样内部晶须很短且粗细不同但排布紧密，

也形成良好的网络结构；添加粒度 D 硅粉的试样内部晶须明显没有添加粒度 B 和 C 硅粉中的多，而且分布稀疏。显然，试样内部形成的良好网络状晶须有利于提高其强度，因此添加粒度 B 和 C 硅粉的试样烧后强度较高，而添加 A 粒度硅粉的试样强度最低。过细粒度的硅粉由于其活性更大，可能与碳直接反应生成碳化硅颗粒或者变成气态 SiO 逸出而不利于试样中碳化硅晶须网络的形成；粒度太大的硅粉，反应很少，生成晶须粗壮，不利于有效提高试样强度^[109]。

图 3.11 所示为硅粉粒度相同时（硅粉粒度都为 C ），硅粉含量依次为 1wt%、3wt%、5wt% 和 7wt% 的试样经高温烧成后的断口形貌。硅粉量增多时，试样内形成的晶须也增多；硅粉含量为 1wt% 时生成了很少的晶须，难以起到有效的增强作用，因此硅粉含量较少的试样耐压强度很低；随着硅粉含量的增加，试样内部晶须生成量增多，从而提高了试样的烧后耐压强度，这与图 3.3 所示规律一致；硅粉 C 含量为 5wt% 和 7wt% 时试样内部的碳化硅晶须生成情况类似，这些晶须形成良好的网络结构，因此这两者的试样耐压强度很高，数值也较接近。

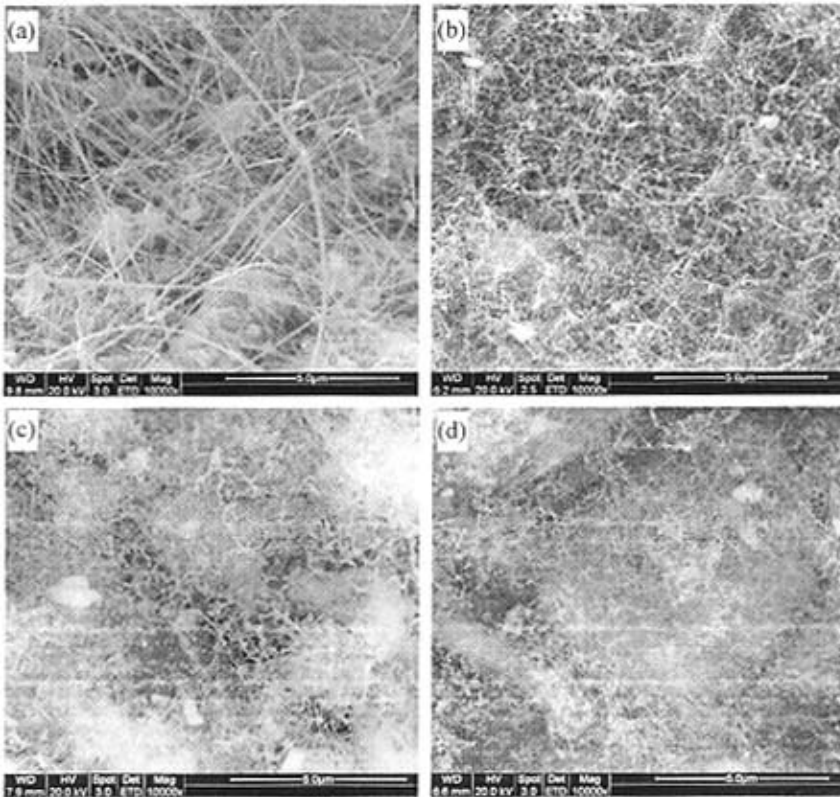


图 3.10 硅粉量为 7wt% 试样经高温烧成后断面碳化硅晶须形貌
(a-粒度 A ; b-粒度 B ; c-粒度 C ; d-粒度 D)

Fig 3.10 Morphology of β -SiC whiskers in coked specimens with 7wt% silicon powder A (a), B (b), C (c), D (d), fracture section

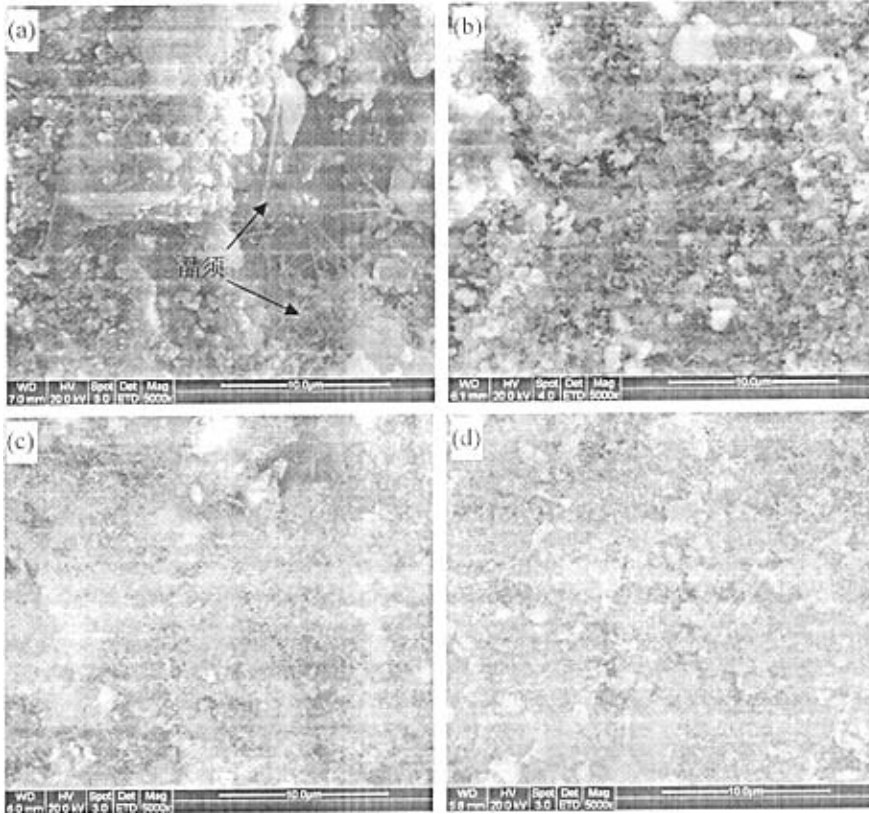


图 3.11 粒度 C 硅粉含量不同的试样经高温烧成后的断面形貌
(a-1wt%; b-3wt%; c-5wt%; d-7wt%)

Fig 3.11 Morphology of fracture surface of coked specimens with different content of silicon powder C

3.1.5 讨论

图 3.12 给出了在 1350°C 时 Al-C-N-O 和 Si-C-N-O 系统中各凝聚相稳定性图。

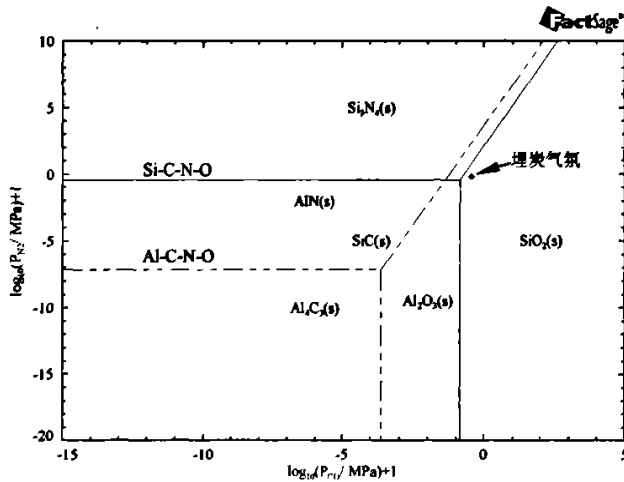


图 3.12 在 1350°C 时 Al-C-N-O 和 Si-C-N-O 系统中各凝聚相稳定性图

Fig 3.12 Phase stability diagram of Al-C-N-O and Si-C-N-O system at coked temperature

通常认为在烧成铝锆碳材料的埋炭气氛下, N_2 分压为 0.065MPa 和 CO 分压为 0.035MPa, 对照图 3.12, 此条件下的稳定相为 Al_2O_3 和 SiO_2 , 但是从烧后试样中发现了氮化物和碳化物, 说明试样内部 O_2 和 N_2 分压要低于炭床中标准态平衡分压。在高温下添加铝粉和硅粉的铝锆碳材料的体系中发生一系列复杂的化学反应, 而硅粉粒度不同发生的反应也不完全相同。添加粗粒度硅粉时, 硅粉和铝粉首先与其周围气氛中的 O_2 和 CO 等反应, 相对于硅粉而言铝粉更容易反应, 从而使气氛中的 O_2 分压降低, 由于硅粉粒度较大, 只有部分参加反应, 基质中未反应的硅粉和铝粉将与 N_2 进一步反应形成氮化物; 添加细粒度硅粉时, 它比粗粒度硅粉更均匀地分散在基质中, 而且其反应活性更大, 在高温下很快地与周围气氛中 O_2 、 CO 和紧挨着的碳等发生反应而被消耗, 氮化反应很难或很少发生。因此, 添加硅粉 *A* 和 *B* 的试样经过烧成有大量氮化物存在, 而添加更细的硅粉 *C* 和 *D* 的试样却没有。

3.1.6 结论

通过研究单一硅粉对烧成铝锆碳试样物理性能和显微结构的影响, 可以得出以下结论:

(1) 硅粉粒度和含量影响烧成铝锆碳材料的物理性能, 硅粉粒度越大, 试样的体积密度越小, 硅粉 *A* 由于粒度过大不利于颗粒堆积, 因而该试样的体积密度最小; 显气孔率变化的规律与体积密度相反; 硅粉粒度降低有利于提高试样强度, 但硅粉粒度太细, 强度反而大大降低, 为保证试样具有较高的强度应优先选用粒度 *C* 和 *B* 的硅粉; 另外, 硅粉粒度降低后, 孔径的分布范围由宽变窄、直径大大降低, 小气孔的比孔容积增大, 试样的热导率也减小。硅粉含量的增加, 可以减小气孔直径、提高试样强度, 这跟反应产物填充气孔、更多起增强作用的碳化硅晶须生成有关。

(2) 硅粉粒度和含量影响烧成铝锆碳材料的显微结构, 随着硅粉粒度降低, 碳化硅晶须生成量增加, 长径比降低, 逐渐形成良好的网络结构, 但硅粉太细, 晶须分布反而稀疏; 加入合适粒度和含量的硅粉有利于氮化物在材料内部的形成。

(3) 热导率受气孔分散状态的影响较大, 细小气孔的均匀分散可以隔断颗粒之间的接触, 从而降低试样的热导率。

(4) 添加粗粒度硅粉的试样烧成后残留的硅颗粒以及基质中生成的大量氮化物均有利于提高试样的热震稳定性。中间粒度硅粉 (粒度 *B* 或 *C*) 有利于提高试样的强度。综合考虑加入各种粒度硅粉的优劣, 可以确定各自合适的加入量分别为硅粉 *A*: 0~1wt%, 硅粉 *B*: 0~3wt%, 硅粉 *C*: 2~4wt%, 硅粉 *D*: 0~3wt%, 这为下一节通过正交实验复合选用硅粉提供各因素水平的参考值范围。

3.2 复合硅粉对铝锆碳滑板性能的影响

上一节主要来研究单一粒度硅粉添加不同的含量对材料各种性能的影响, 通过上面的分析可以发现如果能将不同粒度硅粉对材料性能影响的有利方面综合利用起来, 就可以进

一步改善材料的性能。基于这个考虑，本节研究了由不同粒度硅粉组成的复合硅粉对材料性能的影响。对于这样的多影响因素问题，正交设计方法 (Orthogonal design) 是解决多因素实验问题的有效方法，它是根据因子设计的分式原理，采用由组合理论推导而成的正交表来安排设计实验，并对结果进行统计分析的多因子实验方法。

由于正交设计基于一定规则设计的正交表，通过这种方法来安排实验可以减少实验次数、降低研发成本并提高效率，具体是在所有可能的工艺参数组合中挑选一小部分进行实验就能确保以最小数目的实验获得全因子实验中影响性能参数的全部信息。

3.2.1 实验设计

本实验考察四种粒度硅粉 (粒度分别为 A、B、C、D，依次减小) 对材料性能的影响，在这里烧后试样的常温耐压强度和热震后耐压强度保持率是主要的考察指标。参考本课题开始之前的一些探索性实验，并根据 3.1 节所述各种粒度的硅粉对材料性能的影响，为了保证试样有足够的常温耐压强度，粒度 C 的硅粉量选择为 2~4wt%；另外考虑到粒度较大的硅粉没有粒度小的反应活性强，适当添加大粒度硅粉经过反应后可以生成性能优良的氮化物，并有部分硅颗粒残余，这些都能提高材料的抗热震性。综合考虑后确定每个因素取三个水平，列出因素水平表，如表 3.2 所示。

表 3.2 因素水平表, wt%
Table 3.2 Table of factor and level, wt%

因素 \ 水平	A	B	C	D
1	0	0	2	1
2	0.5	0.5	3	2
3	1	1	4	3

根据因素与水平的多少及实验工作量确定本实验为四因素三水平实验。为了减轻工作量，实验设计时未考虑四个因素之间的交互作用，于是选用正交表 $L_9(3^4)$ 来安排实验。本实验的表头设计如表 3.3 所示。

表 3.3 表头设计
Table 3.3 Head design

因素	A	B	C	D
列号	1	2	3	4

3.2.2 实验过程

本实验以板状刚玉、电熔锆刚玉、白刚玉微粉、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微粉、鳞片石墨、炭黑、铝粉以及四种硅粉为原料，采用液态热固性酚醛树脂作为结合剂。参考工厂的生产配比，将上述原料按表 3.4 所示配方进行配料，其中复合硅粉的量通过 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微粉的量来调整。

表 3.4 原料配比, wt%
Table 3.4 Experimental formula, wt%

试样号	其它组分	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$		硅粉				酚醛树脂
		-5 μm	A	B	C	D	(外加)	
1	89	8	0	0	2	1	4	
2	89	5.5	0	0.5	3	2	4	
3	89	3	0	1	4	3	4	
4	89	4.5	0.5	0	3	3	4	
5	89	5	0.5	0.5	4	1	4	
6	89	5.5	0.5	1	2	2	4	
7	89	4	1	0	4	2	4	
8	89	4.5	1	0.5	2	3	4	
9	89	5	1	1	3	1	4	

将配好的原料按照一定的加料顺序在搅拌机中混合均匀然后困料 24h, 再在 600kN 油压机上以 200MPa 的压力成型为 $\Phi 36\text{mm} \times 36\text{mm}$ 的柱状试样。成型后的试样先在烘箱中于 110 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 24h, 随后在梭式窑中埋炭烧成, 烧成温度为 1350 $^{\circ}\text{C}$ 。测量烧后试样的常温耐压强度及热震后的耐压强度。

3.2.3 极差分析

将实验结果汇总于表 3.5, 并计算常温耐压强度和热震后耐压强度保持率的极差。

表 3.5 实验结果及极差计算
Table 3.5 Experimental results and range calculations

		实验方案				实验结果	
	试样号	因素				常温耐压强度 /MPa	热震后耐压强度 保持率/%
		A	B	C	D		
指 标	1	0	0	2	1	81.6	80
	2	0	0.5	3	2	109.5	75
	3	0	1	4	3	123.2	92
	4	0.5	0	3	3	99.0	84
	5	0.5	0.5	4	1	108.1	97
	6	0.5	1	2	2	98.0	83
	7	1	0	4	2	108.5	85
	8	1	0.5	2	3	102.4	88
	9	1	1	3	1	107.6	86
常 温 耐 压 强 度 /MPa	K_1	314.3	289.4	282	297.3		
	K_2	305.1	320.0	316.1	316.3		
	K_3	318.8	328.8	340.1	324.6		
	k_1	104.8	96.5	94.0	99.1		
	k_2	101.7	106.7	105.4	105.4		
	k_3	106.3	109.6	113.4	108.2		
	R	4.6	13.1	19.4	9.1		

热震后 耐压强度 保持率/%	K_1	247	249	251	263
	K_2	264	260	245	243
	K_3	259	261	274	264
	k_1	82.3	83	83.7	87.7
	k_2	88	86.7	81.7	81
	k_3	86.3	87	91.3	88
	R	5.7	4	9.7	7

注: K_1 、 K_2 、 K_3 分别表示某一因素取 1、2、3 水平的指标值之和; k_1 、 k_2 、 k_3 分别表示某一因素相应水平的平均偏差量。

由表 3.5 可直接看出 3 号(A1B3C3D3)试样具有最大的常温耐压强度, 5 号(A2B2C3D1)试样具有最大的热震后耐压强度保持率。根据常温耐压强度和热震后耐压强度保持率的各自极差大小可以排列出各因素的主次顺序: 常温耐压强度(主→次) CBDA, 热震后耐压强度保持率(主→次) CDAB, 很明显因素 C 对提高试样的强度和抗热震性都有利。根据各因素相应水平的平均偏差量 k_1 、 k_2 、 k_3 以及因素与指标的趋势图(图 3.13 所示)可以初步确定各因素的最优水平组合, 对于常温耐压强度可取 A3B3C3D3; 对于热震后耐压强度保持率: A 的水平可取 A2 或 A3, B 的水平可取 B2 或 B3, C 的水平可取 C3, D 的水平可取 D2 或 D3。

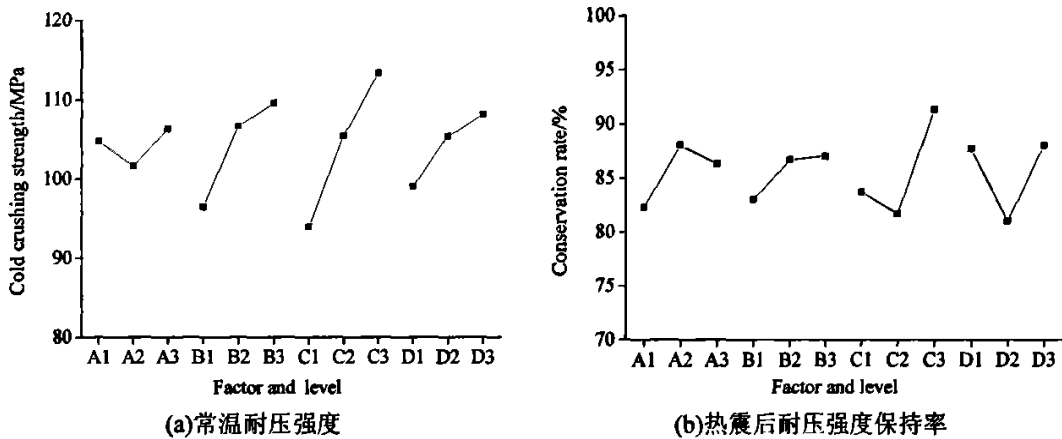


图 3.13 因素与指标的趋势图

Fig 3.13 Tendency chart of the target values as the function of factor and level

进一步综合分析, 从因素 C 的 k 值(常温耐压强度)可以看到 C2 和 C3 已达到 100MPa 故均能满足实际生产要求; 因素 B 的 k 值(常温耐压强度)中 B2 和 B3 的值都大于 100MPa, 而且两者的热震后耐压强度保持率接近, 因此 B2 和 B3 都可以选择; 因素 A 的 k 值(常温耐压强度)都大于 100MPa, 它们之间相差不是太大, 而耐压强度保持率中 A2 和 A3 的也相差不大, 从对材料常温耐压强度的影响上看硅粉 A 可以不用加入, 但由于其粒度较大, 对提高抗热震性有利, 因此选择 A2; 因素 D 的选择要考虑到粒度最小的硅粉很容易发生反应, 反应后很难有残余以提高抗热震性, D1 的热震后耐压强度保持率的 k 值较大, 而且因素 D 不是影响试样常温耐压强度的主要因素, 从而选择 D1。

铝锆碳材料中硅粉加入量增加后试样的抗侵蚀性能下降, 因此需要适当地控制硅粉的

总加入量。从影响常温耐压强度上考虑, 硅粉 A 是次要因素, 可以不用加入。因素 C 选水平 2、因素 B 选水平 2、因素 D 选水平 1 或者因素 C 选水平 2、因素 B 选水平 3、因素 D 不加入, 这样可以确定优化的水平组合为 $A_1B_2C_2D_1$ 或 $A_1B_3C_2D_0$, 即“粒度 A 硅粉 0wt% + 粒度 B 硅粉 0.5wt% + 粒度 C 硅粉 3wt% + 粒度 D 硅粉 1wt%”或者“粒度 A 硅粉 0wt% + 粒度 B 硅粉 1wt% + 粒度 C 硅粉 3wt% + 粒度 D 硅粉 0wt%”, 硅粉总的加入量分别为 4.5wt% 和 4wt%。为考察较优工艺条件的再现性, 还得进行验证性实验以确定常温耐压强度和热震后耐压强度均能满足实际生产的要求。

本小节仅通过直观分析来定性地确定各个因素对材料性能的影响程度, 它不能把实验过程中实验条件改变引起的数据波动与实验误差引起的数据波动区分开, 同时各因素对实验结果的影响程度不能给以精确的数量估计, 下面通过方差分析来判断各因素的作用是否显著, 从而弥补直观分析法的不足。

3.2.4 方差分析

方差分析是把实验观测数据分解为各个影响因素的波动和误差波动, 然后将它们的平均波动进行比较。其中心点是把实验观测数据总的波动分解为反映因素水平的变化引起的波动和反映实验误差引起的波动两部分。前者是由于因素本身的离散性而存在的方差, 它是实验中的随机因素所引起的; 后者是由于实验误差(也称残差)而引起的方差。方差分析亦即把观测数据的总的偏差平方和分解为反映必然性的各个因素的偏差平方和与反映偶然性的误差偏差平方和, 通过计算比较它们的平均偏差平方和, 以找出对实验观测数据起决定性影响的因素(即显著性或高度显著性因素)作为定量分析判断的依据^[110]。

本实验选用的 $L_9(3^4)$ 正交表, 考察了四个因素对指标的影响。由于正交表中各列已排满, 无空列提供第一类误差(空列误差 S_{e1}), 为了减少实验次数而用第二类误差(重复取样误差 S_{e2}) 作为实验误差来检验各因素及交互作用的显著性, 若检验结果有一半左右的因素及交互作用不显著, 就可以认为这种检验是合理的^[110]。基于这种考虑, 鉴于热震后耐压强度保持率仅是定性表征试样的抗热震性, 而滑板的强度是考虑的关键, 下面只对常温耐压强度的结果进行重复取样的方差分析, 计算结果如表 3.6 所示。

$$\text{重复取样误差 } S_{e2} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^k (x_{ij})^2 - \frac{1}{k} \sum_{i=1}^n (\sum_{j=1}^k x_{ij})^2 = \sum_{i=1}^9 \sum_{j=1}^2 (x_{ij})^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^9 (\sum_{j=1}^2 x_{ij})^2 = 734.225, \text{ 自}$$

由度 $f_{e2} = n(k-1) = 9 \times (2-1) = 9$, 因此可以得到下面的方差分析结果(表 3.7)。

从表 3.7 中可以看到, 用 S_{e2} 作为实验误差来检验各因素的显著性时发现因素 A 和因素 D 对常温耐压强度无显著影响, 符合上述要求, 因而这种检验合理。从而可以将因素 A 和 D 的偏差平方和归为实验误差, 来进一步对因素 B 和 C 作显著性检验, 则 $S_e = S_{e1} + S_A + S_D = 1062.56$, $f_e = f_{e2} + f_A + f_D = 13$, $V_e = 81.74$, 进而可得 $F_C = 6.94 > F_{0.01}(2, 13)$, $F_B = 3.51$ 介于 $F_{0.10}(2, 13)$ 和 $F_{0.05}(2, 13)$ 之间(注: $F_{0.10}(2, 13) = 2.76$, $F_{0.05}(2, 13) = 3.81$, $F_{0.01}(2, 13) = 6.70$), 因此可知因素 C 是高度显著的, 因素 B 较显著。

表 3.6 实验结果及计算
Table 3.6 Experimental results and calculations

试样号	因素				常温耐压强度/MPa		
	A	B	C	D	x_{j1}	x_{j2}	合计 x_i
1	0	0	2	1	79.1	84.0	163.1
2	0	0.5	3	2	110.0	109.0	219.0
3	0	1	4	3	117.8	128.6	246.4
4	0.5	0	3	3	97.2	100.7	197.9
5	0.5	0.5	4	1	93.3	122.8	216.1
6	0.5	1	2	2	89.9	106.1	196.0
7	1	0	4	2	103.1	114.4	217.5
8	1	0.5	2	3	104.6	100.2	214.8
9	1	1	3	1	104.6	110.5	215.1
K_{1j}	628.5	578.5	563.9	594.3	$T=1875.9$ $CT = \frac{T^2}{nk} = \frac{1875.9^2}{9 \times 2} = 195500$ $S_j = \frac{1}{kr}(K_{1j}^2 + K_{2j}^2 + K_{3j}^2) - CT$		
K_{2j}	610.0	639.9	632.0	632.5			
K_{3j}	637.4	657.5	680.0	649.1			
K_{1j}^2	395012.25	334662.25	317983.21	353192.49			
K_{2j}^2	372100.00	409472.01	399424.00	400056.25			
K_{3j}^2	406278.76	432306.25	462400.00	421330.81			
S_j	65.12	573.37	1134.49	263.21			

表 3.7 方差分析结果
Table 3.7 Results of variance analysis

方差来源	偏差平方和 S	自由度 f	平均偏差平方和 V	F 值	显著性
A	65.12	2	32.56	0.40	不显著
B	573.37	2	286.69	3.51	(*)
C	1134.49	2	567.25	6.95	*
D	263.21	2	131.61	1.61	不显著
e_2	734.225	9	81.58		
方差总计 T	2770.43	17			

注: $F > F_{0.01}(f_1, f_2)$ 时, 因素高度显著, 记作“**”; $F_{0.01}(f_1, f_2) \geq F > F_{0.05}(f_1, f_2)$ 时, 因素显著, 记作“*”; $F_{0.05}(f_1, f_2) \geq F > F_{0.10}(f_1, f_2)$ 时, 因素较显著, 记作“(*)”; $F < F_{0.25}(f_1, f_2)$ 时, 因素不显著, 不作记号
 $F_{0.25}(2, 9) = 1.62, F_{0.10}(2, 9) = 3.01, F_{0.05}(2, 9) = 4.26, F_{0.01}(2, 9) = 8.02^{[11]}$

经过对正交实验结果的计算分析后, 选取了较优的生产条件, 在未通过验证实验之前可以预先对这个生产条件下所能达到的指标值作出估计, 并能对指标理论值作出区间估计。

本实验未考虑各因素之间的交互作用, 下面可以确定用于区间估计计算的数学模型为 $x_{ijkl} = \mu + a_i + b_j + c_k + d_l + \epsilon_{ijkl}$, 此时 $\hat{\mu} = \bar{X} = \bar{T}$, $\hat{a}_i = \bar{A}_i - \bar{T}$, $\hat{b}_j = \bar{B}_j - \bar{T}$, $\hat{c}_k = \bar{C}_k - \bar{T}$,

$\hat{d}_i = \bar{D}_i - \bar{T}$, 各 ε_{ijk} 相互独立且 ε_{ijk} 服从 $N(0, \sigma^2)$ 分布。由于因素 C 是高度显著的, 因素 B 较显著, 因素 A 、 D 不显著, 故认为因素 A 、 D 对指标的影响很小, 它们的效应 a_i 、 d_i 均为零, 于是数学模型可简化为 $x_{ijk} = \mu + b_j + c_k + \varepsilon_{ijk}$ 。

用 $\hat{\mu}$ 对 μ 进行区间估计, 置信极限 δ 表示真正的总平均值 μ 和实验得出的估计值 $\hat{\mu}$ 之间的差值。对 $L_9(3^4)$ 正交表的试验来说, 实验有效重复数 $n_e = \text{实验总次数} / (1 + \text{显著因素自由度之和}) = 18 / (1 + 4) = 3.6$, $f_e = 13$ 。当给定一个显著水平 α , 查 F 分布表可得 $F_\alpha(1, f_e)$ 的临界值, 就有 $(1 - \alpha)$ 的把握说下式成立:

$$|\hat{\mu} - \mu| \leq \sqrt{\frac{F_\alpha(1, f_e) \cdot V_e}{n_e}}$$

取 $\alpha = 0.05$, 则 $F_{0.05}(1, 13) = 3.81$, 那么

$$\delta = \pm \sqrt{F_{0.05}(1, 13) \times \frac{V_e}{n_e}} = \pm \sqrt{3.81 \times \frac{81.74}{3.6}} = \pm 9.3$$

在 $A1B2C2D1$ 条件下 (选用硅粉为“粒度 B 硅粉 0.5wt% + 粒度 C 硅粉 3wt% + 粒度 D 硅粉 1wt%”) 试样常温耐压强度的理论估计值为

$$\hat{\mu}_{\text{tt}} = \hat{\mu} + b_2 + c_2 = \bar{T} + (\bar{B}_2 - \bar{T}) + (\bar{C}_2 - \bar{T}) = \bar{B}_2 + \bar{C}_2 - \bar{T} = 106.7 + 105.4 - 104.2 = 107.9$$

由于 $\delta = \pm 9.3$, 其常温耐压强度指标的波动范围为

$$\mu_{\text{tt}} = \mu_{A1B2C2D1} = \hat{\mu}_{\text{tt}} \pm \delta = 107.9 \pm 9.3 \quad (1 - \alpha = 0.95)$$

故 $\hat{\mu}_{\text{tt}}$ 的 95% 置信区间为 (98.6, 117.2), 复合硅粉选用这个配比后有 95% 的把握说常温耐压强度介于 98.6MPa 和 117.2MPa 之间, 它可以达到生产要求。

在 $A1B3C2D0$ 条件下 (粒度为 D 硅粉不加入, 选用硅粉为“粒度 B 硅粉 1wt% + 粒度 C 硅粉 3wt%”) 试样常温耐压强度的理论估计值为

$$\hat{\mu}_{\text{tt}} = \hat{\mu} + b_3 + c_2 = \bar{T} + (\bar{B}_3 - \bar{T}) + (\bar{C}_2 - \bar{T}) = \bar{B}_3 + \bar{C}_2 - \bar{T} = 109.6 + 105.4 - 104.2 = 110.8$$

由于 $\delta = \pm 9.3$, 其常温耐压强度指标的波动范围为

$$\mu_{\text{tt}} = \mu_{A1B3C2} = \hat{\mu}_{\text{tt}} \pm \delta = 110.8 \pm 9.3 \quad (1 - \alpha = 0.95)$$

故 $\hat{\mu}_{\text{tt}}$ 的 95% 置信区间为 (101.5, 120.1), 复合硅粉选用这个配比后有 95% 的把握说常温耐压强度介于 101.5MPa 和 120.1MPa 之间, 它也可以达到生产要求。

3.2.5 结论

通过正交实验研究了多种硅粉组合添加后对烧成铝铅碳试样性能的影响, 可以得出以下结论:

(1) 粒度为 B 和 C 的硅粉对试样的强度影响显著。

(2) 硅粉的较优水平组合为 A1B2C2D1 或 A1B3C2D0, 即“B 粒度硅粉 0.5wt%+C 粒度硅粉 3wt%+D 粒度硅粉 1wt%”或者“B 粒度硅粉 1wt%+C 粒度硅粉 3wt%”, 采用这两种配比后它们各自 95%的置信区间分别为(98.6, 117.2)、(101.5, 120.1)。

(3) 本实验为减轻工作量而没有考虑各因素之间的交互作用, 但并不影响采用正交实验方法来优选硅粉的合理配比。

3.3 数据挖掘方法在铝铅碳滑板工艺参数优化中的应用

前两节分别探讨了单一硅粉和复合硅粉对烧成铝铅碳材料性能的影响, 其中复合硅粉对材料性能影响的部分选用正交设计方法, 在一定程度上降低了工作量并获得了一些规律。本节将在上述实验结果的基础上, 以硅粉的粒度和含量为影响因素, 以常温耐压强度和热震后耐压强度为目标值, 分别采用模式识别方法中的偏最小二乘法、神经网络算法以及支持向量机算法等数据挖掘方法建立数学模型, 并对正交实验优选的硅粉组合进行预报, 通过这些数据挖掘方法确定可以用于生产的最佳配比。

3.3.1 实验数据

下面将 3.1 节和 3.2 节中的实验数据汇集到下表 3.8 中, 其中 1#~16#、17#~25#、26#~30#分别为添加单一硅粉、复合加入硅粉后的结果, 以及另外补充实验的结果。样本集中四种不同粒度硅粉的含量为试样性能的影响因素 (自变量), 试样烧后的耐压强度以及热震后耐压强度为目标值 (因变量)。

表 3.8 烧后试样的常温耐压强度和热震后耐压强度的数据表

Table 3.8 Data set of cold crushing strength of coked specimens before and after thermal shock

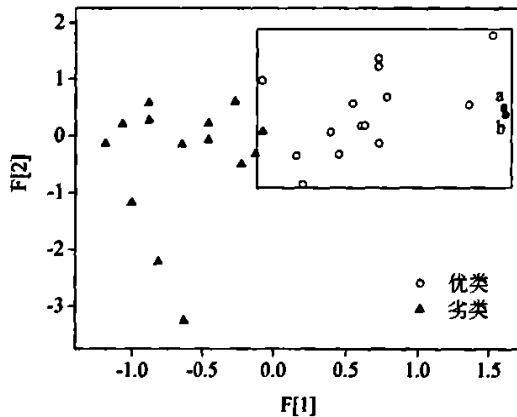
序号	A	B	C	D	常温耐压强度 /MPa	热震后耐压强度 /MPa
1#	1	0	0	0	35.8	25.2
2#	3	0	0	0	46.9	41.7
3#	5	0	0	0	53.4	43
4#	7	0	0	0	49.4	45.4
5#	0	1	0	0	51.2	42.0
6#	0	3	0	0	83.8	68.6
7#	0	5	0	0	100.3	88.2
8#	0	7	0	0	120.6	96.4
9#	0	0	1	0	51.0	49.4
10#	0	0	3	0	96.8	73.0
11#	0	0	5	0	117.8	91.3
12#	0	0	7	0	125.7	107.6
13#	0	0	0	1	47.2	34.6
14#	0	0	0	3	72.4	55.8
15#	0	0	0	5	87.9	75.1

16#	0	0	0	7	93.8	74.9
17#	0	0	2	1	81.6	65.0
18#	0	0.5	3	2	109.5	82.1
19#	0	1	4	3	123.2	113.8
20#	0.5	0	3	3	99.0	83.0
21#	0.5	0.5	4	1	108.1	104.4
22#	0.5	1	2	2	98.0	81.7
23#	1	0	4	2	108.5	92.5
24#	1	0.5	2	3	102.4	84.0
25#	1	1	3	1	107.6	92.1
26#	0	0.5	4.5	0	105.3	101.4
27#	0	2	0	3	93.5	88.7
28#	0	1	0	2	80.0	64.6
29#	0	0	0.5	4.5	85.2	75.6
30#	0	0	1	2	80.4	76.3

注：8#和 23#试样烧后出现裂纹，应将其去除，因此合理的样本共计 28 组。

本课题是多目标问题，但常温耐压强度是首先应满足的目标，下面的相关处理将以常温耐压强度（以下简称 CCS）为主。

滑板的工业试验中通常选择耐压强度值不小于 90MPa 的试样来进行生产试验，将目标值（常温耐压强度）按大于或小于 90MPa 分为两类，其中大于 90MPa 为优类（用“○”表示），小于 90MPa 为劣类（用“▲”表示）。用模式识别中的 Fisher 判别矢量法作投影分类，如图 3.14 所示，其中坐标值 F[1]和 F[2]为 Fisher 判别矢量。可以发现，优劣两类样本点分布在不同区域，其分布属于偏置型，可以认为这些数据包含了足够的信息量，可以用来作进一步分析。将上一节优选硅粉组合 A1B2C2D1 和 A1B3C2D0 加以投影，其投影坐标分别为(1.605, 0.496)和(1.616, 0.371)，如图中 a、b 两点所示，它们都位于优区一侧。



$$F[1]=9.316 \times 10^{-2}[a]+0.402[b]+0.401[c]+0.212[d]$$

$$F[2]=-0.519[a]-0.101[b]+0.199[c]-0.176[d]$$

图 3.14 投影分类

Fig 3.14 Classification by Fisher projection

3.3.2 建模与预报

下面分别采用不同的算法建立数学模型，并对模型的合理性加以检验，进而对 3.2 节中优选的配方进行性能预测。

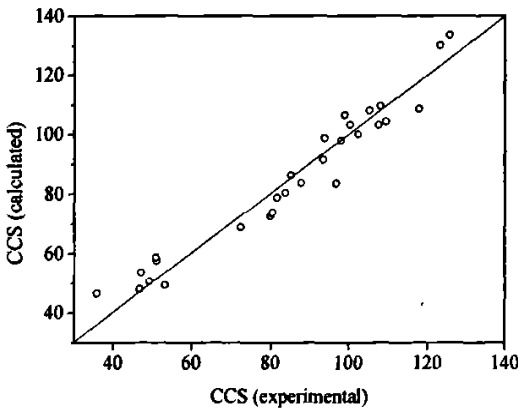
使用偏最小二乘法建模通常分两步进行：首先为训练样本，计算样本数据集的 PLS 模型；然后用另一数据集（通常称为检验数据集）验证此模型。对常温耐压强度采用上述步骤建模，图 3.15(a)为偏最小二乘法建模所得计算值与实验值的对比图，两组数据之间相关系数为 0.9724，表明建立的模型与实际情况较吻合。为了进一步确定这一模型的合理性，用留一法（Leave-one-out）对训练样本进行交叉验证（Cross-validation），计算每一个成分的 PRESS（如表 3.9 所示），比较 PRESS 减少趋势，从而确定最佳主成分数为 2。

采用优化后的模型对每一个样本预报，图 3.15(b)为偏最小二乘法建模预报值与实验值的对比图，其相关系数为 0.9602，预报的平均相对误差为 8.076%，表明这一模型具有较高的预报精确度，从而确定 PLS 模型的回归方程为 $CCS=46.0432+0.643[a]+11.4762[b]+12.4949[c]+7.5422[d]$ 。用这一模型对 3.2 节优选配方的常温耐压强度进行预报，计算可得 A1B2C2D1 组合的 CCS 预报值为 96.8MPa，95%的置信区间为(83.4, 110.2)；A1B3C2D0 组合的 CCS 预报值为 95.0MPa，95%的置信区间为(81.4, 108.6)。

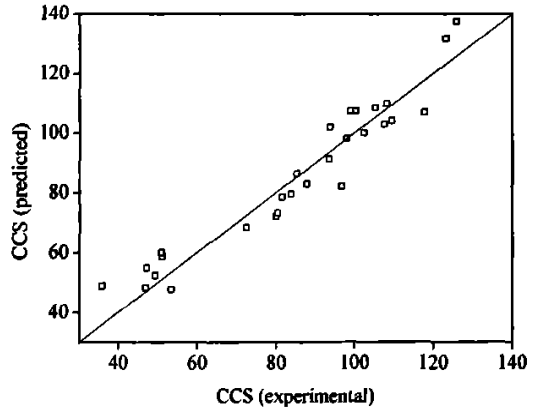
表3.9 模型选择及对常温耐压强度的交叉检验

Fig 3.9 Model selection and validation for CCS

Components	X Variance	Error SS (sum of squares)	R-Sq	PRESS	R-Sq (pred)
1	0.305422	4050.54	0.768924	5797.84	0.669244
2	0.417207	1057.08	0.939695	1513.84	0.913638
3	0.705079	955.68	0.945480	1399.28	0.920174
4		955.59	0.945485	1410.73	0.919521



(a)建模计算值



(b)留一法交叉验证的预报值

图 3.15 偏最小二乘法建模计算值和留一法交叉验证的预报值与实验值比较

Fig 3.15 Comparison between the experimental values with calculated values using trained PLS model, and predicted values after leave-one-out cross-validation

使用 BP 神经网络算法对烧后试样的常温耐压强度进行建模, 具体选择 $4 \times 3 \times 1$ 的网络结构, 即输入层节点数为 4、隐蔽层节点数为 3、输出层节点数为 1, 神经元的激励函数选 Sigmoid 函数, 对样本进行 250000 次训练, 为控制过拟合而采用正则化策略 (控制过拟合的条件: 权重长大的系数为 0.0001, 权重开始衰减时已训练次数为 5000)。图 3.16(a) 为 BP-ANN 建模所得计算值与实验值的对比图, 两组数据之间相关系数为 0.8800。对训练样本采用留一法交叉验证, 图 3.16(b) 为 BP-ANN 建模预报值与实验值的对比图, 其中预报值与实验值的相关系数为 0.9573, 预报的平均相对误差为 7.354%, 这表明交叉验证后的模型具有更高的预报精度。用这个模型对 3.2 节优选配方的常温耐压强度进行预报可得: $A1B2C2D1$ 组合的 CCS 预报值为 98.6MPa, $A1B3C2D0$ 组合的 CCS 预报值为 98.1MPa。

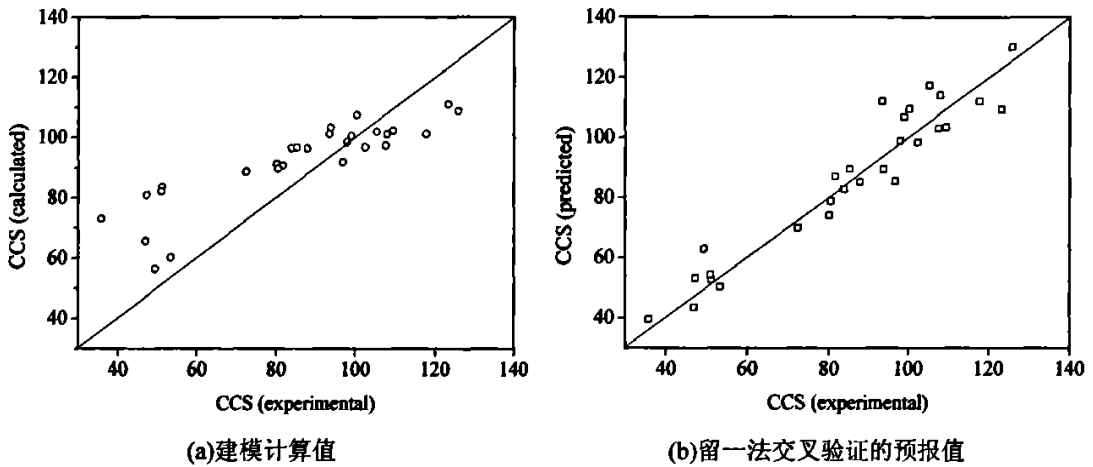
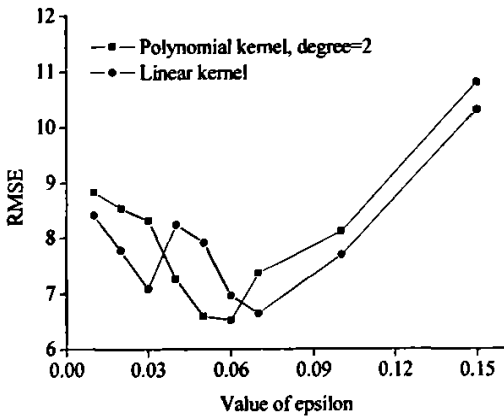


图 3.16 BP-ANN 建模计算值和留一法交叉验证的预报值与实验值比较

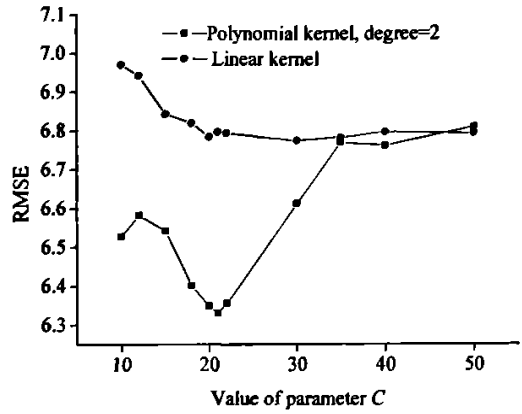
Fig 3.16 Comparison between the experimental values with calculated values using trained BP-ANN model, and predicted values after leave-one-out cross-validation

使用支持向量回归算法对烧后试样的常温耐压强度进行建模, 为了评估模型的质量, 对训练样本用 SVR 留一法加以验证, 由于选择不同的核函数及参数 C 和 ϵ , 最优模型由均方根误差 (Root mean square error, RMSE) 的最小值确定^[87]。

图 3.17 所示为选用不同核函数及参数 C 和 ϵ 时 RMSE 的变化曲线, 从图中可以看出: 多项式核函数有更小的 RMSE 值, 因而更适合用来 SVR 建模; 参数 C 为 21、 ϵ 为 0.06 时 RMSE 值最小, 因此选用二阶多项式核函数 $K(\mathbf{x}, \mathbf{x}_i) = [\langle \mathbf{x}, \mathbf{x}_i \rangle + 1]^2$, 并取参数 $C = 21$ 、 $\epsilon = 0.06$ 可建立最佳模型。



(a) RMSE versus the epsilon with C = 10

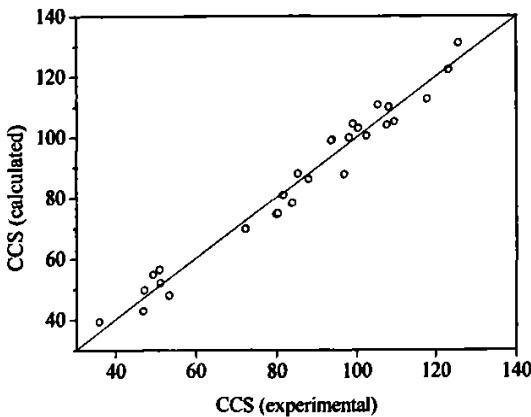


(b) RMSE versus the C with epsilon = 0.06

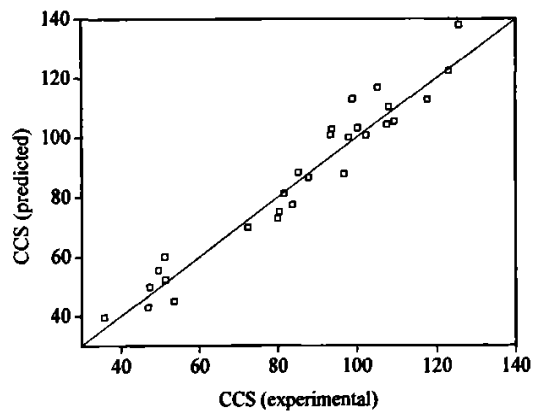
图 3.17 不同核函数及参数 C 和 epsilon 时的 RMSE

Fig 3.17 RMSE when choosing different kernel function, epsilon and C

图 3.18(a)为支持向量回归建模所得计算值与实验值的对比图，两组数据之间相关系数为 0.9848。对训练样本采用留一法交叉验证，图 3.18(b)为支持向量回归建模预报值与实验值的对比图，其中预报值与实验值的相关系数为 0.9711，预报的平均相对误差为 6.644%。所建模型中支持向量样本号为 3#、4#、6#、9#、10#、12#、16#、20#、26#、27#、28#、30#，对应的支持向量系数为 0.422、-0.089、0.116、-19.814、21.000、-1.643、-0.082、-2.485、-4.360、-2.627、9.034、0.528，回归式常数 $b=0.028$ ，回归方程为 $CCS = f(x, x_i) = \sum[(\alpha_+)_i + (\alpha_-)_i] \cdot K(x, x_i) + b = \sum \beta_i \cdot K(x, x_i) + 0.028$ 。用这个模型对 3.2 节优选配方的常温耐压强度进行预报可得到： $A1B2C2D1$ 组合的 CCS 预测值为 99.2MPa， $A1B3C2D0$ 组合的 CCS 预测值为 97.2MPa。



(a)建模计算值



(b)留一法交叉验证的预报值

图 3.18 SVR 建模计算值和留一法交叉验证的预报值与实验值比较

Fig 3.18 Comparison between the experimental values with calculated values using trained SVR model, and predicted values after leave-one-out cross-validation

下面将三种算法的建模计算值与预报值汇总如下表 3.10，可以看出支持向量回归算法

具有较小的建模和预报平均相对误差 (Mean relative error, MRE), 而 BP 人工神经网络在建模过程中 MRE 达 20.162%, 通过交叉验证对模型修正后其预报 MRE 减小到 7.354%, 偏最小二乘法建模拟合效果较好, 但预报的 MRE 变大, 因此可以认为支持向量回归算法具有更好的建模和预报效果。

表 3.10 常温耐压强度的实验值、建模计算值与预报值, MPa
Table 3.10 Experimental, trained and predicted values of CCS, MPa

序号	实验值	PLS 建模	PLS 预报	ANN 建模	ANN 预报	SVR 建模	SVR 预报
1#	35.8	46.7	48.7	73.0	39.5	39.4	39.4
2#	46.9	48.0	48.2	65.7	43.4	42.9	42.9
3#	53.4	49.3	47.6	60.2	50.3	48.0	44.9
4#	49.4	50.5	52.3	56.3	62.7	54.8	55.3
5#	51.2	57.5	58.7	83.5	52.6	52.1	52.1
6#	83.8	80.5	79.5	96.4	82.8	78.4	77.2
7#	100.3	103.4	107.1	107.5	109.5	102.9	102.9
9#	51.0	58.5	60.0	82.0	54.2	56.4	59.9
10#	96.8	83.5	81.9	91.8	85.5	87.7	87.5
11#	117.8	108.5	106.8	101.1	112.0	112.6	112.6
12#	125.7	133.5	137.3	108.9	130.1	131.1	137.9
13#	47.2	53.6	54.8	80.9	53.2	49.7	49.7
14#	72.4	68.7	68.2	88.6	69.9	69.7	69.7
15#	87.9	83.8	82.9	96.2	85.0	86.2	86.2
16#	93.8	98.8	101.8	103.1	89.4	99.2	102.6
17#	81.6	78.6	78.3	90.7	87.0	81.0	81.0
18#	109.5	104.4	104.0	102.1	103.3	105.1	105.1
19#	123.2	130.1	131.6	111.0	109.4	122.2	122.2
20#	99.0	106.5	107.3	100.5	106.8	104.4	112.7
21#	108.1	109.6	109.8	100.9	114.0	110.0	110.0
22#	98.0	97.9	97.9	98.4	98.9	99.8	99.8
24#	102.4	100.0	99.8	96.7	98.4	100.4	100.4
25#	107.6	103.2	102.8	97.2	103.0	104.1	104.1
26#	105.3	108.0	108.4	101.8	117.4	110.7	116.4
27#	93.5	91.6	91.2	101.1	112.0	98.9	100.7
28#	80.0	72.6	72.0	91.2	74.1	74.6	72.7
29#	85.2	86.2	86.4	96.7	89.5	88.1	88.1
30#	80.4	73.6	73.1	89.7	78.8	75.0	74.9
MRE		6.668%	8.076%	20.162%	7.354%	5.122%	6.644%

同理, 对试样热震后耐压强度采用不同算法建立合理的模型, 进而预测优选配方的热震后耐压强度, 硅粉组合 A1B2C2D1 的 PLS、BP-ANN、SVR 所建模型预报的热震后耐压强度分别为 83.0MPa、79.7MPa、84.2MPa; 硅粉组合 A1B3C2D0 的 PLS、BP-ANN、SVR 所建模型预报的热震后耐压强度分别为 82.9MPa、79.3MPa、81.2MPa。下面将三种模型对优选配方预报所得烧后试样耐压强度及热震后耐压强度汇总于表 3.11 中。

表 3.11 三种算法建立模型对耐压强度及热震后耐压强度的预报值, MPa

Table 3.11 Predicted values of crushing strength before and after thermal shock using PLS, BP-ANN and SVR model, MPa

优选配方	PLS		BP-ANN		SVR	
	CCS	CCS-TS	CCS	CCS-TS	CCS	CCS-TS
A1B2C2D1	96.8	83.0	98.6	79.7	99.2	84.2
A1B3C2D0	95.0	82.9	98.1	79.3	97.2	81.2

3.3.3 结论

本节采用三种不同的数据挖掘方法对烧成铝钎碳试样的常温耐压强度及热震后耐压强度分别建立数学模型, 然后对 3.2 节优选配方进行性能预报, 可以得出以下结论:

(1) 硅粉组合 A1B2C2D1 的 PLS、BP-ANN、SVR 所建模型预报的常温耐压强度分别为 96.8MPa、98.6MPa、99.5MPa, 热震后耐压强度分别为 83.0MPa、79.7MPa、84.2MPa; 硅粉组合 A1B3C2D0 的 PLS、BP-ANN、SVR 所建模型预报的耐压强度分别为 95.0MPa、98.1MPa、96.6MPa, 热震后耐压强度分别为 82.9MPa、79.3MPa、81.2MPa。

(2) 支持向量机算法建模和预报的平均相对误差都较小, 作为一种擅长小样本集数据处理的算法, 可以为材料组成优化和性能预报提供了一条全新可靠的途径。

3.4 验证性实验

3.2 节中通过正交实验确定了较优的硅粉组合, 3.3 节借助于不同的数据挖掘方法(PLS、BP-ANN、SVR 算法) 建立合理的模型并对采用优选硅粉组合的试样进行性能的先期预测。为了进一步确定所选配方用于工业生产的可行性, 本节选择其中一个配方进行实验, 实验过程与 3.1 节相同, 原料配比如表 3.12 所示, 其中复合硅粉的量通过 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微粉的量来调整, 测量烧后试样相关物理性能。

表 3.12 原料配比, wt%

Table 3.12 Experimental formula, wt%

试样编号	其它组分	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	硅粉				酚醛树脂
		-5 μm	A	B	C	D	(外加)
41#	89	7	0	1	3	0	4

烧后试样的体积密度和显气孔率分别为 $3.17\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 和 6.3%, 均优于先前实验的相关数据。测定了 6 个样块的常温耐压强度, 分别为 169.4MPa、163.0MPa、154.2MPa、152.2MPa、140.9MPa, 其平均值为 155.9MPa。测定了 2 个样块热震后的耐压强度, 分别为 98.7MPa 和 112.7MPa, 其平均值为 105.7MPa。这组试样的相关性能优良, 完全可以满足工业生产的要求。

烧后试样的常温耐压强度远高于正交分析及建模预报的数值, 可能跟因素间的交互作用有关, 因此因素间有无交互作用应视情况而定, 它们的影响不能被轻易忽略。

3.5 本章小结

本章研究了硅粉的粒度和含量对烧成铝铅碳材料性能的影响, 可以得出以下结论:

(1) 硅粉粒度和含量影响烧成铝铅碳材料的物理性能, 硅粉粒度降低有利于提高试样强度和降低试样的热导率, 但硅粉粒度太细, 强度反而大大降低, 为保证试样具有较高的强度应优先选用中间粒度硅粉(粒度 *B* 或 *C*); 添加粗粒度硅粉的试样烧成后残留的硅颗粒以及基质中生成的大量氮化物均有利于提高试样的热震稳定性; 硅粉含量增加, 更多反应产物填充气孔而减小气孔直径, 生成更多的碳化硅晶须, 试样强度增大。综合考虑加入各种粒度硅粉的优劣, 可以确定各自合适的加入量分别为硅粉 *A*: 0~1wt%, 硅粉 *B*: 0~3wt%, 硅粉 *C*: 2~4wt%, 硅粉 *D*: 0~3wt%。

(2) 正交实验表明粒度为 *B* 和 *C* 的硅粉对烧后试样耐压强度影响显著, 通过极差分析及方差分析确定硅粉的较优水平组合为 $A_1B_2C_2D_1$ 或 $A_1B_3C_2D_0$, 它们各自的常温耐压强度 95% 的置信区间分别为(98.6, 117.2)、(101.5, 120.1)。

(3) 采用数据挖掘方法对合理样本建立数学模型并预报正交实验优选硅粉组合的性能, 硅粉组合 $A_1B_2C_2D_1$ 的 PLS、BP-ANN、SVR 所建模型预报的常温耐压强度分别为 96.8MPa、98.6MPa、99.5MPa, 热震后耐压强度分别为 83.0MPa、79.7MPa、84.2MPa; 硅粉组合 $A_1B_3C_2D_0$ 的 PLS、BP-ANN、SVR 所建模型预报的耐压强度分别为 95.0MPa、98.1MPa、96.6MPa, 热震后耐压强度分别为 82.9MPa、79.3MPa、81.2MPa。

(4) 对硅粉组合 $A_1B_3C_2D_0$ 进行验证性实验, 烧后试样的常温耐压强度为 155.9MPa, 热震后耐压强度为 105.7MPa, 可以满足工业生产要求。

(5) 优选配方的常温耐压强度远高于正交分析及建模预报的数值, 这可能跟因素间的交互作用有关, 因此实验中因素间交互作用的影响不能被轻易忽略。

(6) 为了获得较优的配方, 可以先进行少量的实验, 然后对实验结果作进一步分析与处理(方差分析、数据挖掘等)并预测相关性能, 最后对优选的配方进行验证性实验, 这是一种更科学的材料组成研究方法。

第四章 总结论

本文对浇铸钙处理钢用的镁碳滑板和浇铸普通钢种用的铝锆碳滑板分别加以研究。首先以电熔镁砂、电熔镁铝尖晶石、金属铝粉、硅粉和鳞片石墨为原料,研究金属铝粉、鳞片石墨和尖晶石细粉各自的加入量对空气中不同温度处理后的镁碳材料结构与性能的影响;然后以板状刚玉、电熔锆刚玉、白刚玉微粉、 α - Al_2O_3 微粉、鳞片石墨、炭黑、金属铝粉和硅粉为原料,研究硅粉粒度与含量对高温烧成铝锆碳材料性能的影响,在单一硅粉对材料性能影响的基础上采用正交实验法研究复合硅粉对材料性能的影响,并采用数据挖掘方法建立数学模型并预报优选配方的相关性能,进而通过验证性实验确定合适配方以用于工业生产。

对金属相结合镁碳材料研究,可以得到以下结论:

- (1) 镁碳试样的耐压强度在 600°C 时达到最小值,在 1000°C 或 1350°C 时增加到最大值,达到最大值时的处理温度与铝粉的加入量有关。
- (2) 处理温度高于 1000°C 时,氧化镁铝热还原和碳热还原反应的发生会破坏骨料与基质的结合,虽然生成的尖晶石产生的体积膨胀在一定程度上可以弥补结构的破坏,但是总体上试样的结构变得疏松,导致其强度下降;尖晶石细粉的适当引入可以抑制氧化镁的铝热还原反应,降低在高温处理时试样结构的破坏程度。
- (3) 石墨量为 3wt% 时,不同温度下 Al_4C_3 的形貌不同, 1000°C 处理后的试样内生成大量的锥形 Al_4C_3 ; 更高温度下主要为片状 Al_4C_3 。石墨量为 1wt% 时, 1000°C 处理后的试样内的 Al_4C_3 总体上呈现出片状结构。未加石墨的试样中也生成了 Al_4C_3 , 树脂炭化后形成的碳可以作为一种碳源。
- (4) 铝粉加入量越多,处理后试样的耐压强度越大,当结构被破坏时,强度的衰减也越大;石墨加入量越多,耐压强度越小;尖晶石细粉加入量越多,处理温度高于 1000°C 时耐压强度越大。铝粉和尖晶石细粉的合适加入量都为 10wt%。

对烧成铝锆碳材料工艺参数优化研究,可以得到以下结论:

- (1) 硅粉粒度和含量对烧成铝锆碳材料的显微结构和物理性能均产生显著影响,硅粉粒度降低,小气孔的比孔容积增大,热导率减小,体积密度增加,显气孔率降低,碳化硅晶须生成量增加并形成良好网络结构,有利于提高试样强度;但硅粉粒度太细,晶须分布变得稀疏,强度大大降低。硅粉含量增加,更多反应产物填充气孔而减小气孔直径,生成更多的碳化硅晶须,试样强度增大。
- (2) 中间粒度硅粉(粒度 B 或 C)反应后碳化硅晶须形成良好网络结构,为保证试样具有较高的强度应优先选用它们;粗粒度硅粉在反应后仍有部分硅颗粒残留,试样基质中生成大量氮化物,这些均有利于提高试样的热震稳定性。综合考虑加入各种粒度硅粉的优劣,可以确定各自合适的加入量分别为硅粉 A: $0\sim 1\text{wt}\%$, 硅粉

B: 0~3wt%, 硅粉 *C*: 2~4wt%, 硅粉 *D*: 0~3wt%。

- (3) 正交实验表明粒度为 *B* 和 *C* 的硅粉对烧后试样耐压强度影响显著, 通过极差分析及方差分析确定硅粉的较优水平组合为 $A_1B_2C_2D_1$ 或 $A_1B_3C_2D_0$, 它们各自的常温耐压强度 95% 的置信区间分别为 (98.6, 117.2)、(101.5, 120.1)。采用数据挖掘方法对样本建立合理的数学模型并预报正交实验优选硅粉组合的性能, 从而确定硅粉组合 $A_1B_2C_2D_1$ 的 PLS、BP-ANN、SVR 所建模型预报的常温耐压强度分别为 96.8MPa、98.6MPa、99.5MPa, 热震后耐压强度分别为 83.0MPa、79.7MPa、84.2MPa; 硅粉组合 $A_1B_3C_2D_0$ 的 PLS、BP-ANN、SVR 所建模型预报的耐压强度分别为 95.0MPa、98.1MPa、96.6MPa, 热震后耐压强度分别为 82.9MPa、79.3MPa、81.2MPa。
- (4) 选择硅粉组合 $A_1B_3C_2D_0$ 进行验证性实验可得到烧后试样的常温耐压强度为 155.9MPa, 热震后耐压强度为 105.7MPa, 可以满足工业生产要求。优选配方的常温耐压强度远高于正交实验分析及建模预报的数值, 这可能跟因素间的交互作用有关, 因此实验中因素间交互作用的影响不能被轻易忽略。
- (5) 为了获得较优的配方, 可以先进行少量的实验, 然后对实验结果作进一步分析与处理 (方差分析、数据挖掘等) 并预测相关性能, 最后对优选的配方进行验证性实验, 这是一种更科学的材料组成研究方法。

参考文献

- [1] 张欣欣. 连铸滑动水口高温陶瓷材料滑板的热冲击分析[J]. 钢铁, 1998, 33(7): 53-56.
- [2] 张琛, 译. 性能优良的 Al_2O_3-C 质滑板[J]. 国外耐火材料, 1994, 19(5): 33-38.
- [3] 韩行禄, 刘景林. 耐火材料应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1986: 275-286.
- [4] 金从进, 孙加林. 滑板用耐火材料的发展[J]. 炼钢, 1999, 15(4): 53-56.
- [5] Engel R, Marr R, Pretorius E. Refractory/slag systems for ladles and second refining processes[J]. Iron and Steelmaker, 1996, 23(9): 79-80.
- [6] 尹小华, 译. 铝碳质滑板[J]. 国外耐火材料, 1995, 20(12): 30-34.
- [7] 知水, 王平, 侯树庭. 特殊钢炉外精炼[M]. 北京: 原子能出版社, 1996: 3-20, 72-84.
- [8] 黄希祐. 钢铁冶金原理[M]. 第 3 版. 北京: 冶金工业出版社, 2002: 389-402, 420-427.
- [9] 刘新华, 韩郁文, 译. 钙处理钢[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1994: 34-71.
- [10] 李璟, 张磐, 译. 盛钢桶冶金学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988: 7-12, 48-50.
- [11] 曹慧, 译. CaSi 处理钢水对滑动水口耐火材料性能的影响[J]. 国外耐火材料, 1992, 17(5): 31-36.
- [12] 职建军. 钙处理对连铸钢浇注性能的影响[J]. 上海金属, 2004, 26(3): 34-37.
- [13] 赵保国, 兰岳光, 王天瑶. 90t 钢包喂丝的工艺实践[J]. 特殊钢, 2006, 27(2): 54-55.
- [14] 王天仇. 铝炭质滑板的生产工艺和应用[J]. 1992, 26(4): 207-209.
- [15] ACerS-NIST, Phase Equilibria Diagrams Database[CP]. 2005.
- [16] 邱文冬, 金从进, 孙加林, 等. 铝炭质滑板的热化学侵蚀机理[J]. 耐火材料, 1999, 33(2): 67-69, 73.
- [17] Hiragushi K, Shikano H, Harada T, et al. Wear of Al_2O_3-C sliding nozzle plates by Ca-alloy treatment steel[J]. Taikabutsu, 1986, 38(3): 210-212.
- [18] Wakita T, Akamine K, Suruga T, et al. The basic slide gate plate for casting of Ca-alloy treated & high oxygen steel[A]. Proceedings of UNITECR 2005[C]. Orlando, Florida, USA, 2005.
- [19] Rikimaru Y, Iitsuka S, Kaneko T. Application of MgO-C immersion nozzle for casting of Ca-Si treated steel[J]. Taikabutsu overseas, 1997, 17(1): 48-52.
- [20] 廖建国, 译. 浇铸 Ca 合金处理钢用 MgO-C 质滑板[J]. 国外耐火材料, 1998, 23(4): 21-26.
- [21] 王一心. 铝炭质滑板研制[J]. 上海金属, 1991, 13(2): 19-22.
- [22] 杨开保, 张文杰. 加入锆莫来石及特殊炭对烧成铝炭滑板性能的影响[J]. 耐火材料, 1994, 28(1): 38-40.
- [23] 张文杰, 汪厚植, 杨开保, 等. 结合剂及工艺条件对铝炭质滑板性能的影响[J]. 耐火材料, 1992, 26(3): 135-138.

- [24] 王瑞生, 于之东, 杨晓春, 等. 低硅铝锆碳滑块的性能研究[J]. 耐火材料, 2005, 39(5): 341-343.
- [25] 王诚训, 张义先, 于青, 等. ZrO_2 复合耐火材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1997: 1-8.
- [26] 郭春丽, 王黔明. ZrO_2 增韧陶瓷中的马氏体相变[J]. 机械工程材料, 1995, 19(3): 9-10.
- [27] 赵世柯, 黄校先, 施鹰, 等. ZrO_2 相变设计改善耐火材料抗热震性的设想[J]. 耐火材料, 1999, 33(2): 104-106.
- [28] Wolten G M. Diffusionless Phase Transformation in Zirconia and Hafnia[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1963, 46(9): 418-422.
- [29] 陈显求, 马利泰, 姜玲章. 电熔锆刚玉耐火材料中的微裂纹和 ZrO_2 的晶型[J]. 耐火材料, 1987, 21(1): 1-6.
- [30] 时清海, 施季春, 译. 含莫来石-氧化锆的铝质耐火材料热力学性能评价[J]. 国外耐火材料, 1996, 21(10): 49-52.
- [31] 孙庚辰, 钟香崇. 锆英石加入物对烧结矾土显微结构和高温力学性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 1987, 15(5): 445-453.
- [32] 李存弼, 译. 特种钢用滑动水口滑板[J]. 国外耐火材料, 1997, 22(12): 47-49.
- [33] 贺智勇, 李林. 二氧化锆及在钙处理钢滑板中的应用[J]. 硅酸盐通报, 2004, 23(1): 77-80.
- [34] Itoh K, Kawamura T, Fushimi T, et al. Use of hot pressed refractories for tundish slide gate plates[J]. Taikabutsu Overseas, 1997, 17(2): 27-32.
- [35] 余志祥. 武钢三炼钢连铸功能性耐火材料使用与改进[A]. 1999 全国连铸与电炉用耐火材料学术年会论文集[C]. 武汉, 1999: 1-15.
- [36] Rancoule G I. Zirconia graphite slide gate plates[P]. USA, 5335833, 1994-08-09.
- [37] 金从进, 邱文冬, 杨时标, 等. 钙处理钢用镁尖晶石炭滑板的损毁机理[J]. 耐火材料, 2000, 34(6): 322-324.
- [38] 吴国华, 张昌利. 镁铝尖晶石不烧滑板砖的研制与使用[J]. 武钢技术, 1993, (7): 55-59.
- [39] 马军强, 孙庚辰, 石干. 富铝尖晶石对镁质耐火材料抗侵蚀性的影响[J]. 耐火材料, 2001, 35(1): 16-18.
- [40] 程秀梅. 冶炼超低碳钢用低碳 $MgO-C$ 砖的开发[J]. 国外耐火材料, 1999, 24(4): 59-60.
- [41] Takanaga S, Ochiai T, Tamura S, et al. Nano-Tech. Refractories-2: The application of the nano structural matrix to $MgO-C$ bricks[A]. Proceedings of UNITECR 2003[C]. Osaka, Japan, 2003: 521-524.
- [42] Shiratani Y, Yotabun T, Chihara K, et al. Nano-Tech.Refractories-4: The application of the nano structural matrix to SN plates[A]. Proceedings of UNITECR 2005[C]. Orlando, Florida, USA, 2005.
- [43] 徐慧娟. 钙处理钢用 $MgO-C$ 质滑板砖[J]. 耐火材料, 1997, 31(6): 367.
- [44] Akamine K, Nitawaki S, Kaneko T, et al. $MgO-C$ sliding nozzle plate for casting

- calcium-alloy-treated steel[J]. Taikabutsu, 1997, 49(7): 397-406.
- [45] 王玺堂, 汪厚植, 张文杰, 等. 钙处理钢、含氧量高的钢用碱性滑板[J]. 炼钢, 1999, 15(2): 36-38.
- [46] 刘学智, 高档滑板砖化学侵蚀机理的研究[D]. 北京科技大学, 2003.
- [47] 刘凤霞, 译. 浇铸钙处理钢用镁尖晶石滑板的开发[J]. 国外耐火材料, 1996, 21(8): 13-18.
- [48] 刘素健, 译. Ca 处理钢用镁-尖晶石质滑板的开发[J]. 国外耐火材料, 1995, 20(11): 57-58.
- [49] Takagi K, Sudo S, Matsumura C, et al. Improvement of tundish sliding nozzle plates in high-oxygen steel casting[J]. Taikabutsu, 1994, 46(11): 608.
- [50] Sudo S, Matsumura C, Watanabe T, et al. Improvements in tundish sliding nozzle plates for high oxygen steel casting[J]. Taikabutsu Overseas, 1996, 16(2): 43-46.
- [51] 卫忠贤, 李保英, 游佩玉, 等. 烧成镁尖晶石滑板的研制与使用[J]. 耐火材料, 2002, 36(4): 229-230.
- [52] Kominami T, Watanabe S, Sumida K, et al. Spinel-C stopper for casting calcium-treated steel[J]. Taikabutsu Overseas, 1998, 18(1): 10-15.
- [53] 金从进, 朱伯铨, 汪宁, 等. 赛隆结合刚玉滑板的性能及使用[J]. 耐火材料, 2003, 37(5): 303-304.
- [54] 顾国强, 蒋明学. 优质滑动水口的工艺研究[J]. 重钢技术, 2002, 45(4): 23-29.
- [55] Labbe J C, Laimeche A. Study of the behavior of aluminium nitride in the iron and steel industry[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1996, 16(8): 893-898.
- [56] Takahashi T, Nishi M. Influence of dissolved oxygen in the reaction between molten iron and sintered aluminum nitride[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1995, 103(6): 629-633.
- [57] 杨晓春, 姚春战, 高阳, 等. 金属-氮化物结合滑板的研制与应用[J]. 耐火材料, 2003, 37(5): 271-273, 281.
- [58] 卜景龙, 于之东, 杨晓春, 等. Al-AlN-Al₂O₃ 复相滑板的开发与应用性能[J]. 钢铁钒钛, 2004, 25(4): 24-28.
- [59] 卜景龙, 杨晓春, 王志发, 等. 金属-氮化物结合刚玉质滑板的结构与性能[J]. 过程工程学报, 2005, 5(3): 313-316.
- [60] 卜景龙, 杨晓春, 王瑞生, 等. 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.
- [61] 陈肇友. 耐火材料抗热震性的预测与评定[J]. 耐火材料, 1988, 22(1): 50-57.
- [62] 肖英龙, 译. 连铸用滑板砖的组织与形状改善[J]. 重钢技术, 2004, 47(3): 30-36.
- [63] Genma N, Kawamura Y, Osada M, et al. Improvements of plate brick shape for slide gate valve[J]. Taikabutsu Overseas, 1998, 18(1): 16-21.

- [64] 罗伯钢, 张启东, 曾立. 钢包用滑板砖及机构的优化与改进[J]. 耐火材料, 2004, 38(2): 136-137.
- [65] 熊家炯. 材料设计[M]. 天津: 天津大学出版社, 2002: 1-12.
- [66] 陈念贻. 模式识别优化技术及其应用[M]. 北京: 中国石化出版社, 1997: 17-19.
- [67] 李文超, 文洪杰, 杜雪岩. 新型耐火材料理论基础: 近代陶瓷复合材料的物理化学设计[M]. 北京: 地质出版社, 2001: 136-168.
- [68] Wold H. Estimation of principal components and related models by iterative least squares[M]. Krishnaiah P R. Multivariate Analysis. New York: Academic Press, 1966: 391-420.
- [69] 陈念贻, 钦佩, 陈瑞亮, 等. 模式识别方法在化学化工中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 41-52.
- [70] Agnar H. PLS regression methods[J]. Journal of Chemometrics, 1988, 2(3): 211-228.
- [71] 郭纯孝. 计算化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 306-314.
- [72] 赵海雷, 李文超, 王俭. 模式识别技术在刚玉莫来石-ZrB₂ 复合材料研制中的应用[J]. 硅酸盐通报, 1997, 16(4): 31-34.
- [73] 文洪杰, 李文超, 王金相, 等. 模式逆映照用于合成莫来石工艺参数的设计[J]. 硅酸盐学报, 1998, 26(5): 651-655.
- [74] 刘静波, 刘国华, 董倩, 等. 模式识别对 La_xBa_{1-x}TiO₃ 纳米多晶制备工艺参数的设计[J]. 北京科技大学学报, 2001, 23(1): 55-58.
- [75] 郭进, 刘洪, 黄铁生, 等. 计算机辅助材料设计的偏最小二乘法——人工神经网络研究[J]. 计算机与应用化学, 1996, 13(4): 253-256.
- [76] 丛爽. 面向 MATLAB 工具箱的神经网络理论与应用[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2003.
- [77] 阎加强, 单松高, 伍卫琼, 等. ZrO₂-SiC 材料中原位 SiC 生成量预报的神经网络模型[J]. 硅酸盐通报, 1999, 18(3): 56-59.
- [78] 陈树江, 谢安国, 陆平鸽, 等. BP 神经网络在合成镁钙砂中的应用[J]. 耐火材料, 2001, 35(1): 43-44, 45.
- [79] 甄强, 李文超. 人工神经网络用在 α -Sialon-BN 复合材料设计中的应用[J]. 北京科技大学学报, 1999, 21(2): 171-174.
- [80] Vapnik V N. The nature of statistical learning theory[M]. Berlin: Springer, 1995.
- [81] Cristianini N, Shawe-Taylor J. An introduction to support vector machines and other kernel-based learning methods[M]. Cambridge University Press, 2000.
- [82] Wan V, Campbell W M. Support vector machines for speaker verification and identification[A]. Neural Networks for Signal Processing X, Proceedings of the 2000 IEEE Signal Processing Society Workshop[C]. Sydney, NSW, Australia, 2000: 775-784.
- [83] 丁益民, 迟亮, 陈念贻. CsF-CaF₂ 系熔盐相图的计算机预报与实验测定[J]. 计算机与

- 应用化学, 2002, 19(6): 721-722.
- [84] 包新华, 陆文聪, 陈念貽. 支持向量机算法在熔盐相图数据库智能化中的若干应用[J]. 计算机与应用化学, 2002, 19(6): 723-725.
- [85] 李梦龙, 刘军红, 黎金明, 等. 基于支持向量机的炭黑工艺建模[J]. 应用基础与工程科学学报, 2005, 13(1): 51-57.
- [86] 敖进清, 彭毅, 全红, 等. 支持向量机算法优化钛矿渣胶凝材料组成研究[J]. 建筑材料学报, 2006, 9(4): 393-398.
- [87] Liu X, Lu W C, Li Y W, et al. Support vector regression applied to materials optimization of sialon ceramics[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2006, 82: 8-14.
- [88] Akamine K, Sasaka I, Mizobe A, et al. Improving thermal shock resistance or aluminum-added, semi-burnt SN plate refractories[J]. Journal of the Technical Association of Refractories, Japan, 2004, 24(12): 135-140.
- [89] Waldir V J. The nature of the bond in silicon-containing alumina-carbon refractory composites-Part I[A]. Proceedings of UNITRCCR 1997[C]. New Orleans, USA, 1997: 831-840.
- [90] Akagi H, Nomura O, Ogata m, et al. Development of slide gate plate with high strength[J]. Taikabutsu, 2001, 53(3): 157.
- [91] Inoue K, Akamine K, Sasaka I, et al. Effect of metallic silicon quantity and size on properties of burnt sliding nozzle plate[J]. Taikabutsu, 2001, 53(5): 300-301.
- [92] Inoue K, Akamine K, Sasaka I, et al. Influence of metallic silicon on properties of burnt sliding nozzle plate[J]. Taikabutsu, 2002, 54(5): 252-256.
- [93] Inoue K, Akamine K, Sasaka I, et al. Influence of metallic silicon on properties of burnt sliding nozzle plate[J]. Journal of the Technical Association of Refractories, Japan, 2003, 23(1): 62-65.
- [94] Watanabe A, Matsuki T, Takahashi H, et al. Effects of metallic elements addition on the properties of magnesia-carbon bricks[A]. Proceedings of the First International Conference on Refractories: Refractories for Steel Industry[C]. Tokey, Japan: Technical Association of Refractories on Japan, 1983: 125-134.
- [95] Yamaguchi A. Thermochemical analysis for reaction processes of aluminum and aluminum compounds in carbon-containing refractories[J]. Taikabutsu Overseas, 1987, 7(2): 11-16.
- [96] Smith J D, Reaction chemistry and thermochemistry of magnesia-graphite systems containing antioxidants[D]. MO, Rolla: University of Missouri-Rolla, 1993.
- [97] Yamaguchi A. Effects of oxygen and nitrogen partial pressure on stability of metal, carbide, nitride, and oxide in carbon-containing refractories[J]. Taikabutsu Overseas, 1987, 7(1): 4-13.
- [98] Yamaguchi A, Kun Y J. Formation and expansion of open pores in carbon-containing

- refractories and their prevention[J]. *Taikabutsu Overseas*, 1994, 14(1): 20-25.
- [99] Uchida S, Ichikawa K, Niihara K. High-temperature properties of unburned MgO-C bricks containing Al and Si powders[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, 81(11): 2910-2916.
- [100] Hashimoto S, Yamaguchi A. Synthesis of MgAl₂O₄ whiskers by an oxidation-reduction reaction[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, 79(2): 491-494.
- [101] Pamplin B R. *Crystal growth*[M]. New York: Pergamon Press, 1980.
- [102] Tabata K, Nishio H, Itoh K. A study on oxidation-reduction reaction in MgO-C refractories[J]. *Taikabutsu Overseas*, 1988, 8(4): 3-10.
- [103] Yamaguchi A. Control of oxidation-reduction in MgO-C refractories[J]. *Taikabutsu Overseas*, 1984, 4(1): 32-37.
- [104] Zhang S, Marriott N J, Lee W E. Thermochemistry and microstructure of MgO-C refractories containing various antioxidants[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, 21(8): 1037-1047.
- [105] Inoue K, Yamaguchi A. Synthesis of Al₄SiC₄[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, 86(6): 1028-1030.
- [106] Hoshiyama Y, Torigoe A, Nomura O. Relation between pore texture and thermal conductivity of MgO-C bricks[J]. *Taikabutsu*, 2003, 55(10): 462-468.
- [107] Sheppard L M. Aluminum nitride: a versatile but challenging material[J]. *American Ceramic Society Bulletin*, 1990, 69(11): 1801-1812.
- [108] Rosenflanz A. Silicon nitride and sialon ceramics[J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1999, 4(5): 453-459 .
- [109] Akamine K, Suruga T, Yoshitomi J, et al. Effect of metallic silicon size and heat temperature on properties of Al₂O₃-C brick[J]. *Taikabutsu*, 2006, 58(1): 36-37.
- [110] 吴贵生, 于治福, 于淑政, 等. 试验设计与数据处理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1997: 76-114.
- [111] 王展青, 李寿贵. 概率论与数理统计[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 351-356.

攻读硕士期间发表及待发表论文

1. 方磊, 李亚伟, 李远兵. 镁碳材料显微结构的变化及其对性能的影响. 第十届全国耐火材料青年学术报告会论文集. 中国: 西安, 2006: 188-197
2. 方磊, 李亚伟, 金胜利, 等. 硅粉粒度和含量对烧成 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$ 材料结构与强度的影响. 耐火材料, 2007, 41(3)
3. Fang L, Li Y W, Jin S L, et al. Microstructure and properties of magnesia-carbon refractories containing aluminum additive. (待发表)

致谢

本课题的实验工作和论文撰写是在导师李亚伟教授的悉心指导下完成的。三年以来，李老师渊博的学识、严谨的科学态度、一丝不苟的工作作风、敏锐的洞察力以及对新问题、新发现孜孜不倦的追求精神，每时每刻都在熏陶着我、教育着我、鼓舞着我。李老师不仅在学习和工作上严格要求我们、在生活上也对我关怀备至。在此，我向尊敬的李亚伟教授致以崇高的敬意和衷心的感谢！

武汉科技大学先进耐火材料技术研究所的全体老师在我整个实验过程中给予了大量的支持和帮助，在此向李远兵教授、赵雷教授、雷中兴博士、金胜利博士和李淑静博士表示衷心的感谢，同时还要感谢本课题组诸位师兄、师弟、师妹们的关心和帮助。

我要感谢武汉科技大学高温陶瓷与耐火材料湖北省重点实验室的葛山老师、刘志强老师、陈晓霞老师、倪月娥老师和许聚良老师以及武钢技术中心的陈方玉高工为本课题的研究工作提供许多便利，并解决了大量的实际问题，为实验提供了准确及时的显微结构分析、实验数据和相关指导。

还要由衷感谢马钢耐火材料公司郁书中经理的支持，以及技术质量科的许工、施工、钱工和汪工等对铝锆碳滑板现场实验工作的协助。我在马鞍山做课题期间，他们给我提供了一切便利的条件，热情地帮我解决实验中遇到的困难。他们不畏酷热、不嫌脏累的精神给我留下了深刻的印象，给即将踏入工作岗位的我上了深刻的一课。

本课题得到了湖北省教育厅中德国际合作项目（G200611001）资助，在此表示感谢。

最后，特别要感谢父母多年来对我的关心和爱护，以及对我所选人生道路的大力支持，同时也要感谢支持我的亲人和各位朋友。

方磊

2007年5月20日