

首钢京唐 300 t 钢包用上水口的试验研究

权 艳 郑小平 彭德江 张雪梅

濮阳濮耐高温材料(集团)股份有限公司 河南濮阳 457100

摘 要 以棕刚玉、板状刚玉、锆莫来石、单质硅、氧化铝微粉以及石墨等为主要原料,热固性酚醛树脂为结合剂,制备了钢包用上水口试样,研究了混练工艺及原料组成对泥料性能的影响。结果表明:(1)新的混练工艺使泥料的自然堆积密度提高,并且物料分散均匀,尤其树脂对颗粒料的包裹较好,石墨分散均匀。(2)新的材料体系加入了锆莫来石等原料,使材料的抗热震性有所提高,材料更加致密。(3)试验水口满足了钢厂的需求,尤其抗热震性比之前大大提高。

关键词 抗热震性,锆莫来石,混练工艺,上水口

钢包上水口作为连铸的重要功能元件,在浇钢过程中发挥着越来越重要的作用,尤其在大型钢包浇钢过程中,周转慢,浇钢时间长,对上水口要求日益苛刻,特别对其抗热震性和抗冲刷性有着很高的要求。在本试验中,针对首钢京唐 300 t 钢包用上水口的寿命低且不稳定(使用寿命为 3~12 次),在使用过程中材料的抗热震性较差,容易出现横向和纵向裂纹等现象,改进了混练工艺,设计开发了铝锆碳质上水口,并进行现场试验,取得了良好的使用效果。

1 试验

1.1 原料

试验用原料有: $w(\text{Al}_2\text{O}_3) \geq 94.7\%$ 的棕刚玉; $w(\text{Al}_2\text{O}_3) \geq 99.3\%$ 的板状刚玉; $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 在 42%~47% 之间、 $w(\text{SiO}_2)$ 在 16%~19% 之间、 $w(\text{ZrO}_2) \geq 33\%$ 的锆莫来石; $w(\text{Al}_2\text{O}_3) \geq 99.65\%$ 的进口氧化铝微粉; $w(\text{BC}_4) \geq 74\%$ 且 $w(\text{C}) \geq 20\%$ 的碳化硼; $w(\text{Si}) = 98\%$ 的 Si 粉及 $w(\text{C}) \geq 98\%$ 的鳞片石墨等。结合剂采用热固性酚醛树脂。表 1 为试验配方。

1.2 试样制备

按照表 1 以骨料与细粉质量比为 65:35 进行配料,在强力逆流式混练机中混练。混练工艺(混练工艺 A)为:加入所有骨料和细粉→低速混练 8 min(转速为 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)→加入酚醛树脂→低速混练 3 min(转速为 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)→清理浮尘→高速混练 15 min(转速为 $800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)→出料。

传统的混练工艺(混练工艺 B)为:骨料→混练

表 1 试验配方(w)		%	
Table 1 Formulations of specimens			
原料		T1	T2
棕刚玉	3~1 mm	43	0
	$\leq 0.074 \text{ mm}$	15	0
板状刚玉	3~1 mm	0	43
	$\leq 0.043 \text{ mm}$	0	12.5
锆莫来石	1~0.5 mm	15	15
	0.59~0.21 mm	7	7
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微粉		11.5	15
石墨		5	4
Si 粉($\leq 0.074 \text{ mm}$)		3	3
B_4C 粉($\leq 0.043 \text{ mm}$)		0.5	0.5
酚醛树脂(外加)		4	4

5 min(转速为 $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)→加入酚醛树脂→混练 20 min(转速为 $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)→加入石墨→混练 20 min(转速为 $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)→加入细粉→混练 20~30 min(转速为 $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)→出料。

从两种混练工艺的对比可以看出:传统的混练方式只有单一转速且转速较低,混练时间较长,用传统的混练机混练出来的泥料性能不太稳定,颗粒料包裹不好,经常有白颗粒出现;而强力逆流式高速混练机,采用了 2 级转速且转速较高,大大减少了混练时间,使物料达到最大程度的碰撞,树脂可以充分包裹颗粒料,细粉完全被润湿,泥料混练效果得到改善^[1]。

采用混练工艺 A 混练后的泥料 T1、T2 在 $(24 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的室温下进行困料处理,当泥料挥发分为 0.9%

* 权艳,女,1980 年生,硕士研究生。

E-mail: qyqmqb@126.com

收稿日期 2010-06-24

编辑:周丽红

~1.0%时,即可在摩擦压砖机上以1 000 MPa成型为100 mm×50 mm×60 mm的试样,然后在200℃24 h进行固化处理,之后将试样切割成25 mm×25 mm×125 mm的标准条样,再对试样T1、T2埋石墨粉热处理,热处理温度为1 000℃2 h。

将采用混练工艺B混练后的泥料KLT-M(其配方为生产原用配方,以棕刚玉、白刚玉为颗粒料)成型为100 mm×50 mm×60 mm的试样,然后进行200℃24 h的固化处理后切割成25 mm×25 mm×125 mm的标准条样。

1.3 性能测试

堆积密度测试方法:1个2 000 mL的量筒和1个加料漏斗,在量筒和漏斗之间做1个高100 mm的支架(用漏斗给量筒自然加料过程中,保证物料从一定高度流下来的自然流动性),量筒加满料后(高出量筒上平面),取下漏斗和支架,用水平铲子抹平料与量筒口成一平面,测量物料质量,根据 $\rho = m/v$ 公式计算,即为物料的自然堆积密度。多次测量求平均值以减小误差。

按GB/T 3001—2007、GB/T 5988—2007、GB/T 2997—2000分别测试试样KLT-M、T1、T2经200℃24 h固化、1 000℃3 h、1 600℃3 h处理后的常温抗折强度、加热永久线变化率、体积密度和显气孔率。用GB/T 3002—2007测量烘干试样在埋石墨粉条件下的高温(1 450℃)抗折强度。将预先经1 000℃热处理2 h的试样T1、T2和未经过热处理的试样KLT-M分别在1 100℃温差下风冷热震5次,用抗折强度保持率来评价试样的抗热震性。

借助扫描电镜(PHILIPSLX130型和Leica S440i型)分析混练后物料的分布情况(物料压制成样条,渗环氧树脂固化),以及用扫描电镜和能谱仪(EDAX)分析使用后产物的显微结构和微区成分。

2 结果与分析

2.1 混练工艺对泥料自然堆积密度和成型后密度的影响

采用两种混练工艺的泥料自然堆积密度和成型后密度见图1。从图1可以看出:采用新型混练工艺A的配方T1和T2的泥料堆积密度分别为1.88和1.95 g·cm⁻³,而采用传统混练工艺B的原用生产配方KLT-M的泥料的自然堆积密度只有1.63 g·cm⁻³;并且前者的泥料成型性能好,易于成型,试样T1和

T2的成型锤数为7~8次,成型后的试样较为致密,泥料压缩比在1.6~1.7之间;而后的成型性能相对欠佳,需要多次击打,试样KLT-M的成型锤数为12~13次,压缩比在1.9以上,成型后的试样KLT-M也没有混练工艺A的致密度高。

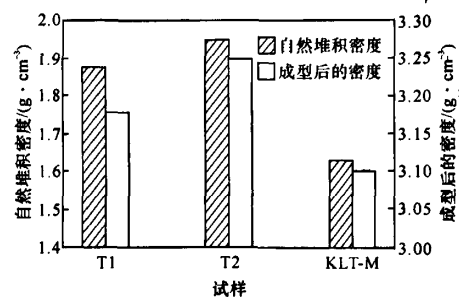


图1 两种混练工艺的泥料自然堆积密度和成型后的密度
Fig.1 Influence of mixing process on packing density and forming density

图2为两种混练工艺的物料分布状况对比,从中可以看出:对于改进后的混练工艺A,其试样中物料分布良好,尤其颗粒料包裹较好,树脂均匀地分散在颗粒周围,可以看到大约有几十微米的树脂膜分散在颗粒周围,石墨分散较好,见图2(a);对于传统混练

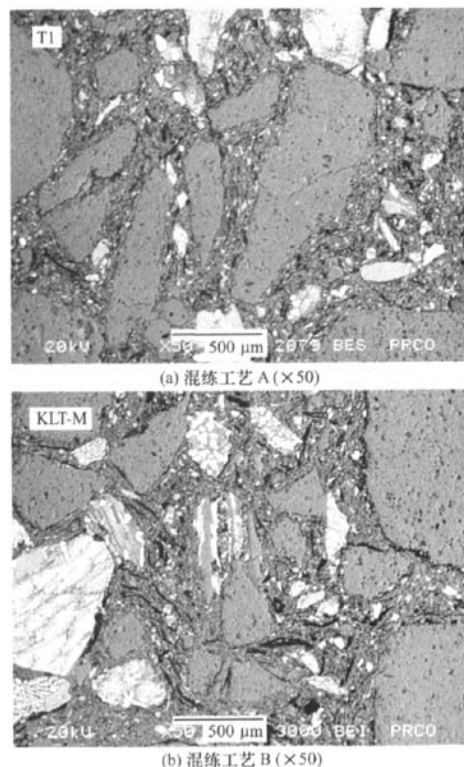


图2 两种混练工艺的泥料成型后的物料分布状况
Fig.2 Influence of mixing process on material distribution

工艺 B,其试样中石墨分散性较差,没有被充分打开,可以看出明显的黑色石墨条,树脂分散性差,颗粒料周围树脂膜不均匀,甚至有的颗粒直接接触,物料分布不均,见图 2(b)。

2.2 试样的物理性能

图 3 示出了各试样的高温抗折强度。从图 3 可以看出:在 1 450 ℃下,试样 T1 和 T2 的抗折强度较低,分别为 20.3 和 18.3 MPa,而试样 KLT-M 达到 31.1 MPa。

图 4 示出了试样 T1、T2(1 000 ℃热处理后)和试样 KLT-M(烘干后不经过热处理)经 1 100 ℃风冷后的抗折强度保持率,其中试样 T1 和 T2 分别为 92% 和 90%,而试样 KLT-M 的为 72%。

综合比较图 3 和图 4,说明试样 T1 和 T2 “韧性”较好,抗热震性较高,而试样 KLT-M 虽然强度高,却比较“脆”,抗热震性能较差。

图 5 示出了材料在 1 000 和 1 600 ℃热处理后的

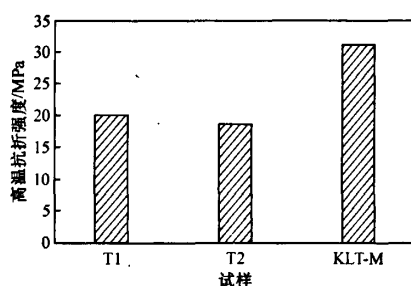


图 3 试样的高温抗折强度(1 450 ℃)
Fig.3 HMOR of different specimens

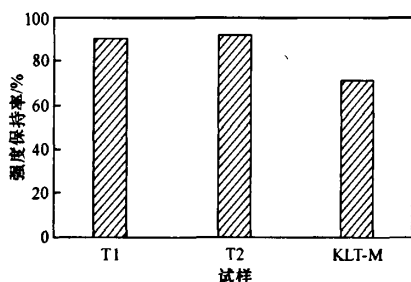


图 4 试样的抗热震性(1 100 ℃⇌风冷 5 次)
Fig.4 Thermal shock resistance of different specimens

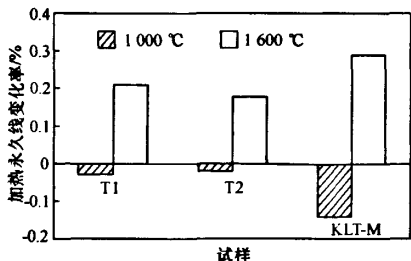


图 5 不同温度热处理后试样的加热永久线变化率
Fig.5 Influence of temperature on linear change on heating

加热永久线变化率。可以看出,试样 T1、T2 的加热永久线变化率的绝对值较小,体积稳定性较高,这对材料的抗热震性也有一定程度的积极影响。

图 6 ~ 图 8 示出了不同温度处理后试样的性能。

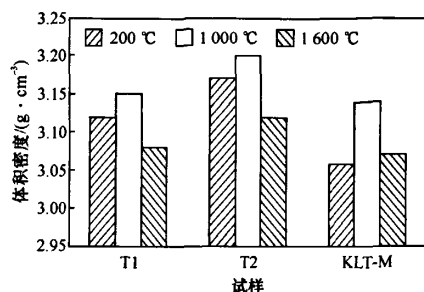


图 6 不同温度处理后试样的体积密度
Fig.6 Influence of heat treatment temperature on bulk density

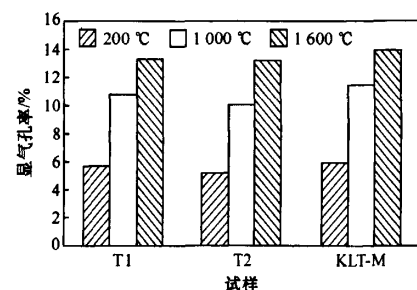


图 7 不同温度处理后试样的显气孔率
Fig.7 Influence of heat treatment temperature on apparent porosity

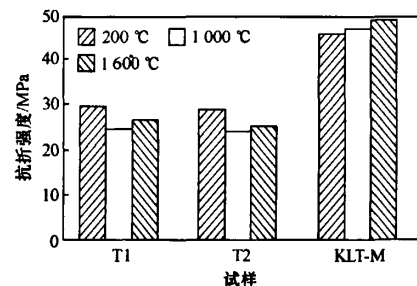


图 8 不同温度处理后试样的常温抗折强度
Fig.8 Influence of heat treatment temperature on CMOR

从图 6、图 7 中不同温度处理后的体积密度和显气孔率可以看出:在 200、1 000 和 1 600 ℃热处理后,试样 T1、T2 都较为致密,试样 KLT-M 相对较差一些。所以,新的混练方式以及微粉、锆莫来石的加入,使试样 T1 和 T2 在高温下使用后也更加致密,更加稳定。

从图 8 可以看出:不同温度处理后试样 T1 和 T2 的抗折强度较小,其值在 24 ~ 29 MPa 之间,而试样 KLT-M 的抗折强度较高,都在 45 MPa 以上。抗折强度只要能满足使用要求,没有必要过大,过大反而使材料更“脆”。

综合可以得出:试验材料中引入了锆莫来石,由于锆莫来石、石墨等的热膨胀系数较低,并且试验材料中石墨在新的混练方式下分散均匀,且导热性好,使材料的抗热震性得到提高。而试样 KLT-M 以棕刚玉等高铝料为主,微粉加入量较小。试样 T1 和 T2 中加大了氧化铝微粉的加入量,氧化铝微粉的加入作用一是填隙,减少了气孔^[2-3],体积密度增大,材料更加致密;二是微粉充分分布在颗粒边缘,在高温下,微粉周围的锆莫来石热膨胀系数小,可以有效缓冲热应力,从而改善试样的抗热震性;另外,1 000 ℃的埋石墨粉热处理使材料、树脂中的一些生成气体提前得到排出,这对材料在高温使用下热应力的稳定性也有积极影响,同时也改善了试样的抗热震性。

3 工业试验

经工业试验,对两种水口用后的残砖进行显微形貌分析。图9为 KLT-M 水口使用后的显微照片,图10为试验水口 T2 使用后的显微照片。

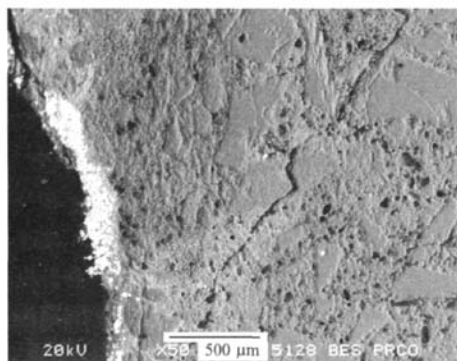


图9 KLT-M 水口使用后的显微照片(×50)
Fig.9 Micrograph of used upper nozzle KLT-M

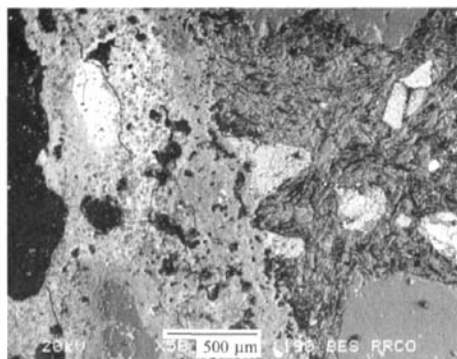


图10 试验水口 T2 使用后的显微照片(×50)
Fig.10 Micrograph of used test nozzle T2

可以看出:KLT-M 水口在高温下使用后,金属铝粉完全反应,最终生成氧化铝颗粒,留下了大量的孔洞(见图9);而试验水口 T2 的原砖层,尤其是基质部分,氧化铝微粉起了填充作用,仍然比较致密(见图10)。KLT-M 水口用后,金属铝粉一部分生成了氧化铝,这使材料的强度得到加强,但抗热震性却大大降低,只会影响使用寿命,并且在热修过程中,由于强度大,更换上水口难度较大;而 T2 水口使用后,只有加入的少量单质 Si 部分反应生成了 SiC 晶须,使高温下材料的强度得到加强,材料较为致密^[4-6]。

试验水口在使用 18 次之后,测量扩孔为 104 ~ 105 mm(原始孔径为 100 mm),抗冲刷机械损毁完全能够保证。而水口在保证抗热震性的同时,T2 水口的冲刷损毁更小一些,即 T2 水口抗冲刷损毁更强一些,原因为板状刚玉在高温下的烧结性能好,从而高温下强度更高,抗冲刷侵蚀能力更好。所以,试样 T2 综合使用效果最佳。

4 结论

(1)改进后的混练工艺使泥料混练效果更佳,尤其颗粒料包裹好,各物料和石墨分散均匀,细粉润湿较好,没有白颗粒出现,泥料的成型性能更好。

(2)板状刚玉、锆莫来石、氧化铝微粉、石墨等的加入,以及 1 000 ℃的预处理,使材料的抗热震性、抗侵蚀冲刷等各项性能得到优化,尤其抗热震性得到了较大程度的提高,基本能满足钢厂使用次数及稳定性的要求。

参考文献

- [1] Peng Dejiang, He Zhongyang, Quan Yan. Influence of mixing process on properties and microstructure of $Al_2O_3-ZrO_2-C$ slide plate[C]// Proc of UNITECR'09, Salvador, Brazil, 2009: 163-165.
- [2] 邵荣丹. 基质微细化及添加剂对铝锆碳滑板显微结构及性能的影响[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2006.
- [3] 赵世柯, 黄勇, 汪长安, 等. ZrO_2 -莫来石复合耐火材料的反应烧结制备和抗热震性研究[J]. 耐火材料, 2002, 36(2): 63-65.
- [4] 金胜利, 颜晓潮, 李亚伟, 等. 烧成铝锆碳滑板的水化粉化机理分析[J]. 武汉科技大学学报: 自然科学版, 2009, 32(2): 178-181.
- [5] 金从进, 李泽亚. 氧化铝锆滑板制备工艺对其性能和显微结构的影响[J]. 耐火材料, 2008, 42(4): 288-290.
- [6] 邵荣丹, 张文杰, 顾华志, 等. 超细碳素原料对 $Al_2O_3-ZrO_2-C$ 材料性能及微孔结构的影响[J]. 耐火材料, 2005, 39(5): 330-332.

(下转 58 页)

集团有限公司与重庆大学联合研制的无氟连铸结晶器保护渣,巩义通达中原耐火技术有限公司和北京科技大学共同完成的高风温长寿型热风炉用全红柱石耐火材料,河南省耕生耐火材料有限公司生产的Si改性低蠕变浇注料,河南瑞泰研制开发的铜冶炼炉镁质喷补料,河南华威公司生产的电熔再结合镁铬复合尖晶石砖,卫辉熔金公司生产的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ 滑板,河南安瑞高温材料公司生产的炭素焙烧炉炉墙用不定形耐火材料,郑州安耐克和郑州豫兴生产的顶燃式热风炉用低蠕变砖,河南宏达公司生产的氧化球团回转窑用耐火材料,河南春胜集团生产的纳米硅砖,郑州才华公司生产的氧化铝轻质砖,平顶山新型耐材公司生产的系列轻质耐火制品,新密中原特种公司生产的浮法玻璃窑用锡槽底砖等,在国际国内市场上享有盛誉。尤其是中钢集团洛阳耐研院和中钢集团耐火材料公司生产的氮化硅结合碳化硅制品在国内外电解铝行业中广泛使用,市场占有率达80%以上。巩义通达中原耐火技术有限公司生产的“塑性相结合刚玉复合砖”在国内外300多座炼铁高炉上使用后,被誉为“高炉的保护神”。

总之,在快速发展阶段河南耐火材料工业无论在技术装备水平、产品品种结构,还是在功能配套、技术

创新能力等各方面都取得了跨越式的发展。从模仿型转变成创新型,整个行业充满活力,为我国高温工业的发展提供了强有力的保障。

2 结语

回顾河南耐火材料60年的发展,河南耐火材料工业取得了显著的成绩,但应该看到,由于耐火材料行业自身的特殊性,企业方面还存在着“多、小、散”的状况。省内耐火原料的基础还比较薄弱,省内部分中小企业装备生产技术水平还较低,烧成设备还存在着能耗高,炉型陈旧等问题。“十二五”期间,随着国家对节能减排的政策要求,需要进行产品结构调整,压缩普通产品产量,淘汰落后窑炉、落后企业和落后产能等方面还有大量的工作需要做。在淘汰中增强企业间的合作,优势互补,共同进步,既要鼓励企业做大做强,也要合理引导企业做精做专。目前,随着世界经济的逐渐复苏,河南耐火材料工业发展将迎来新的机遇,同时也将面临巨大的挑战,河南耐火材料工业将会在科技创新的推动下取得更大的成绩,为河南经济建设和高温工业做出更大的贡献。

致谢:感谢谢朝辉博士、贾全利博士对本文进行的修改。

Review on development of Henan refractories industry/Jin Qinguo//Naihuo Cailiao. -2011,45(1):55

The developing process of Henan refractories industry is reviewed, the contribution of Henan refractories industry development to high temperature industry is introduced, and the challenges and opportunities that the Henan refractories industry is facing are also pointed out.

Key words: Refractories industry, Review, Development

Author's address: Henan Refractories Industry of Association, Zhengzhou 450052, Henan, China

(上接49页)

Experimental study on upper nozzle for 300 t ladle of Shougang Jingtang Steel/Quan Yan, Zheng Xiaoping, Peng Dejiang, et al//Naihuo Cailiao. -2011,45(1):46

The specimens of upper nozzle for ladle were prepared using brown corundum, tabular corundum, zirconia-mullite, silicon, Al_2O_3 micropowder, and graphite as main starting materials, and thermoset phenolic resin as binder. The influences of mixing process and formulations on the properties of specimens were studied. The results show that: (1) the new mixing process increases the packing density of the mud and helps the materials distribute homogeneously, especially the aggregate grains are well packed by the resin and the graphite distributes evenly; (2) the addition of zirconia-mullite improves the thermal shock resistance and the density of the material; (3) the test nozzle satisfies the requirements of the steel works, especially the thermal shock resistance is remarkably improved.

Key words: Thermal shock resistance, Zirconia-mullite, Mixing process, Upper nozzle

Author's address: Puyang Refractories Group Co., Ltd., Puyang 457100, Henan, China