

镁橄榄石—氧化镁质中间包涂抹料的研制与应用

肖卫军, 王国平, 高 岚

(武钢条材总厂 一炼钢分厂, 湖北 武汉 430083)

摘 要: 以重烧镁橄榄石和电熔镁砂为骨料, 以电熔镁砂为基质, 采用特殊的结合剂和外加剂, 研制出了镁橄榄石—氧化镁质中间包涂抹料。将其应用到帘线钢和重轨钢生产中, 具有优良的抗浸蚀性能和使用寿命高, 成品材中夹杂物水平有一定降低。

关键词: 镁橄榄石; 中间包涂抹料; 抗浸蚀

中图分类号: TF777 **文献标识码:** B **文章编号:** 1008-4371(2014)05-0021-04

Development and application on tundish coating material of forsterite and magnesia

XIAO Weijun, WANG Guoping, GAO Lan

(No. 1 Steel Making Branch of Long Product Plant of WISCO, Wuhan 430083, China)

Abstract: The forsterite and magnesia tundish coating material was manufactured by using dead burnt forsterite and fused magnesia as skeletal material, fusing magnesia as major material, adding specific binder and additives. When it was used in heavy rail steel and tire cord steel production, it had good features of anti-erosion and good performance in reducing the level of inclusion in rolled products.

Key words: forsterite; tundish coating material; anti-erosion

中间包是从钢包接受钢水再分配到结晶器内的中间存储器, 起稳定钢水温度, 使钢水夹杂物上浮, 保证连铸顺行的作用。随着钢铁行业严冬时代的到来, 产品竞争已经到了白热化的程度, 钢铁企业必须以比较优势的成本生产优质的产品才能在市场竞争中胜出。如今用户对钢质要求越来越高, 一炼钢分厂 2 个重点的生产品种——帘线钢和重轨, 面临用户越来越苛刻的质量要求。为了在竞争中优势胜出, 钢厂联合生产企业和科研院所研制出了 1 种镁橄榄石—氧化镁质中间包涂抹料, 有效地提高了中间包的连浇炉数, 降低了成本, 产品质量还得到了一定的提升。

1 中间包工作衬使用要求

中间包工作衬与钢水直接接触, 必须满足以下要求。1) 具有良好的抗钢水和熔渣浸蚀及渗透性。2) 具有高的耐火度和高温强度, 高温条件下

化学稳定性好, 不使钢水产生二次氧化和污染。3) 要求热震稳定性和体积稳定性好, 使中间包具有好的整体性。4) 具有较好的保温性能, 保持中间包钢水温度的稳定。5) 施工及烘烤过程简单方便, 使用后容易与永久层脱离^[1]。

2 中间包涂抹料原料的选择

国内大中型钢厂的中间包工作衬主要有 MgO 质和 MgO—CaO 质涂抹料、MgO 质干式捣打料。镁砂或镁钙砂生产属高耗能行业, 但随着镁砂资源的日益枯竭和镁砂价格的迅速攀升, 寻求能够代替镁砂的材料刻不容缓。

橄榄石是形成地球岩石的主要成分, 因其颜色为橄榄绿而得名, 其最终矿物主要是镁橄榄石 ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) 和铁橄榄石 ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) 的固溶体。我国的天然橄榄石的资源丰富, 不仅质量好、储量大, 而且分布地区广, 陕西商南、河南西

作者简介: 肖卫军(1975-), 男, 高级工程师, 从事炼钢连铸工艺技术研究

峡、湖北宜昌等地均有出产。橄榄石作为不定性耐火材料使用,具有以下优良的性能:强度高、熔点高、化学和矿物稳定性好、热导率低(为纯氧化镁的 1/3~1/4)^[2]、耐火度高、抗金属溶液渗透性强。且价格低廉,资源丰富,分布范围广,可以作为与高价原料镁砂竞争的中间包涂抹料用耐火原料。

镁橄榄石—氧化镁质中间包涂抹料具有耐高温,价格相对较低,热导率低,有很强抗碱性炉渣侵蚀和良好的抗金属溶液渗透性等优点。

3 镁橄榄石—氧化镁质中间包涂抹料的研制

3.1 相图分析

图 1 为 MgO—SiO₂ 相图。由图 1 可以看出,镁橄榄石 (Mg₂SiO₄) 属于一致熔融化合物,等组成线两侧液相线很陡,镁橄榄石熔点为 1 890 °C,是 MgO—SiO₂ 相图中惟一稳定的耐火相,从室温到熔点范围内 Mg₂S 没有同质异相转变。同时,镁橄榄石具有很高的荷重软化温度,加镁砂的制品开始变形温度可达到 1 650~1 750 °C,其抗热震性较普通镁砖好,充分说明了镁橄榄石具备生产中间包涂抹料的必需性能。因 MgO—SiO₂ 相图中镁橄榄石右边会出现低熔点的液相,相图左边不会出现低熔点的液相,故选择镁橄榄石—氧化镁质中间包涂抹料能满足耐火度要求。若钢水中含有少量的 SiO₂,在高温下与涂抹料中的 MgO 生成镁橄榄石,也不会出现低熔点的液相。

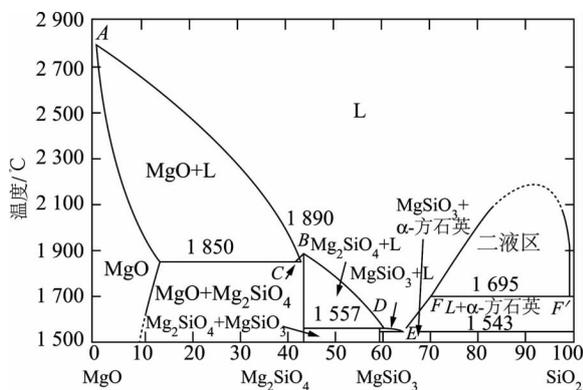


图 1 MgO—SiO₂ 相图

3.2 化学组成分析

首先对重烧镁橄榄石、生镁橄榄石和电熔镁砂进行化学分析。生镁橄榄石主要物相是蛇纹石和镁铁橄榄石及少量的黑云母矿物;而重烧橄榄石的主要物相是镁橄榄石等;电熔镁砂的主要物相

是方镁石 (MgO)。重烧镁橄榄石、生镁橄榄石和电熔镁砂的化学组成见表 1。显然,天然镁橄榄石矿中,杂质以及低熔点相较多,可能会对耐火材料性能产生不利的影响,中间包涂抹料应选择重烧镁橄榄石。

表 1 重烧橄榄石、生橄榄石和电熔镁砂原料的化学组成与酌减

| 原料 | w _B /% | | | | | | | | LOI/% |
|---------|-------------------|-------|--------------------------------|------------------|------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|-------|
| | SiO ₂ | MgO | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO | Al ₂ O ₃ | RO ₂ | Cr ₂ O ₃ | |
| 重烧镁橄榄石 | 41.36 | 43.53 | 6.96 | 0.1 | 2.02 | 3.12 | 1.61 | — | 0.83 |
| 生镁橄榄石 | 40.89 | 43.35 | 8.08 | 0.03 | 0.53 | 0.57 | 0.04 | 0.44 | 5.95 |
| 电熔镁砂 98 | 0.80 | 97.88 | 0.50 | — | 0.60 | 0.12 | — | — | 0.10 |

3.3 镁橄榄石种类对中间包涂抹料性能影响

中间包涂抹料按照表 2 的配方进行性能试验研究,试验结果如表 3 所示。样品 A1 以电熔镁砂和镁橄榄石熟料为骨料,其低温和高温热处理后的抗压强度均较高,且具有适宜的体积密度,较低的显气孔率。而样品 A2 以电熔镁砂和镁橄榄石生料为骨料,经 110 °C 烘烤 24 h 后的抗压强度为 3.4 MPa,1 550 °C × 3 h 后的耐压强度仅为 15.8 MPa,远小于以电熔镁砂和镁橄榄石熟料为骨料的样品 A1 的性能。通常,中间包涂抹料低温 (110 °C) 烘烤后抗压强度应大于 4.5 MPa,才能保证现场中间包的使用要求。故确定以重烧的镁橄榄石熟料为骨料。

表 2 氧化镁—镁橄榄石质中间包涂抹料配方

| 样品 | w _B /% | | |
|----|-------------------|-------|------|
| | 电熔镁砂 | 重烧橄榄石 | 生橄榄石 |
| A1 | 85 | 15 | — |
| A2 | 85 | — | 15 |

表 3 镁橄榄石生料与熟料对样品物理性能的影响

| 样品 | 显气孔率/% | | 体积密度/(g·cm ⁻³) | | 耐压强度/MPa | |
|----|---------------|----------------|----------------------------|----------------|---------------|----------------|
| | 110 °C × 24 h | 1 550 °C × 3 h | 110 °C × 24 h | 1 550 °C × 3 h | 110 °C × 24 h | 1 550 °C × 3 h |
| A1 | 25 | 22 | 2.58 | 2.55 | 7.13 | 33.5 |
| A2 | 29 | 24 | 2.47 | 2.51 | 3.4 | 15.8 |

3.4 镁橄榄石熟料添加量对样品性能影响

镁橄榄石熟料的添加量是含镁橄榄石镁质中间涂抹料重要的参数之一。如果镁橄榄石添加量过少,带来的经济效益不明显;而添加量过多,由于主晶相镁橄榄石极易和熔渣中的 CaO 反应生成钙镁橄榄石 (CaO—MgO—SiO₂) 等低熔物,会导致中间包工作衬的使用寿命降低。镁橄榄石熟料的添加量对涂抹料性能的影响见图 2。

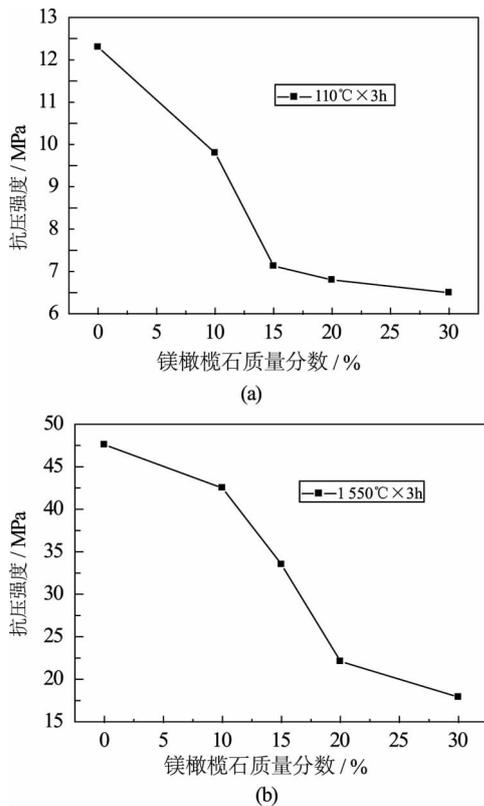


图 2 镁橄榄石添加量对性能影响

由图 2 可见,随着镁橄榄石添加量增加,样品的 110 °C 低温抗压强度和 1 550 °C 热处理后的抗压强度均逐渐降低。当添加 30 % 镁橄榄石时,中间包涂抹料于 1 550 °C 热处理后的抗压强度仍高达 17.9 MPa。

图 3 为 1 550 °C 煅烧 3 h 后样品的光学显微照片,由图 3 可知,当 MgO 质量分数超过 57.2 % 时,高温稳定相为镁橄榄石和方镁石,故研制的中间包涂抹料技术标准要求 $w(\text{MgO}) \geq 60\%$,应适当控制镁橄榄石的加入量。

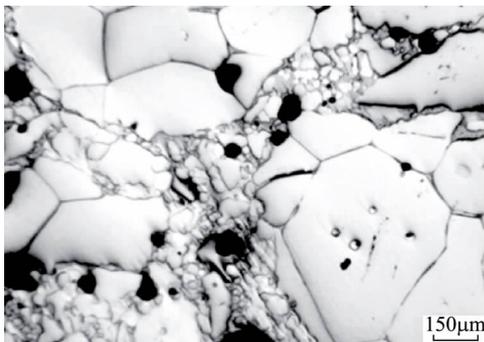


图 3 1 550 °C 煅烧 3 h 后样品的光学显微照片

3.5 中间包含镁橄榄石质涂抹料优异抗浸蚀性能分析

图 4 为 MgO-FeO 相图,由图 4 可以看出,

MgO 能吸收大量 FeO 而不生成液相。图 5 为 MgO-Fe₂O₃ 相图,由图 5 可以看出,MgO 吸收大量 Fe₂O₃ 后,耐火度仍然很高。铁氧化物危害抑制机理及抗浸蚀优异的原因:SiO₂ 与 MgO 反应生成高熔点 2MgO · SiO₂; 橄榄石中 FeO_m 与 MgO 生成 MgO-FeO_m 固溶体;大大减少或消除 FeS 液相,使材料内高温矿物量增加,FeO 对材料的危害被抑制。MgO+FeO 固溶体出现液相温度为 1 860 °C;固相烧结提高材料热态强度及致密度,抗浸蚀性优异。橄榄石中 FeO 与 MgO 生成 MgO-FeO 固溶体,大大减少或消除 2FeO · SiO₂ 液相,使材料内高温矿物量增加,FeO 对材料的危害被抑制。

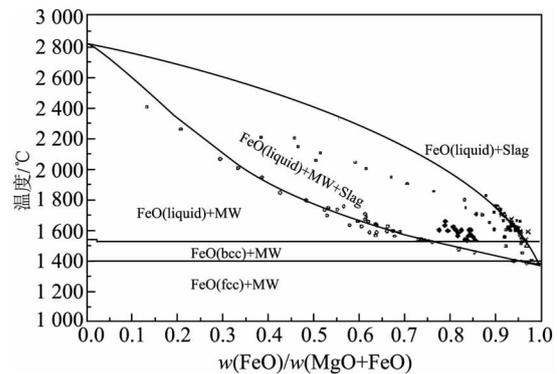


图 4 MgO-FeO 相图

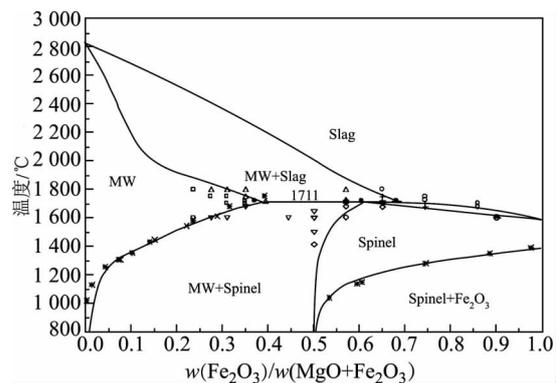


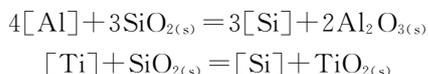
图 5 MgO-Fe₂O₃ 相图

3.6 中间包含镁橄榄石质涂抹料对钢水中夹杂物的影响

镁质与镁橄榄石质中间包涂抹料防钢水再氧化作用机理为^[3]: 镁橄榄石 (2MgO · SiO₂) 与 Al₂O₃ 反应形成固态或液态 MgO-SiO₂-FeO-Al₂O₃ 化合物,液相可沿耐火涂抹层的气孔通道侵入到内部或被钢水冲刷带走造成对钢水的再污染。而方镁石(MgO)与 Al₂O₃ 反应形成尖晶石(MgO · Al₂O₃),并粘接在内衬表层,可以有效防止钢

水受含 SiO₂ 耐火材料的再氧化污染作用,同时还有一定程度的钢水净化作用。Al₂O₃ 沉积在方镁石或镁橄榄石耐火材料表面上,也可以直接减弱钢水遭受耐火材料的再氧化作用。

耐火材料中氧化物及复合氧化物在与钢水接触时还可直接溶解或分解产生氧,进入钢液中使钢水增氧。一般是强脱氧作用的 Al、Ti 金属元素对耐火材料中的氧化物发生脱氧反应。如:



一炼钢分厂生产的主要品种帘线钢和重轨钢均属于硅镇静钢,对钢水中 Al、Ti 金属元素的含量有严格的控制范围,此类脱氧反应在钢厂生产条件下不会发生。从上述分析可以看出中间包含镁橄榄石质涂抹料对帘线钢和重轨钢中夹杂物的影响甚微。

3.7 研制结果

以重烧镁橄榄石及电熔镁砂为骨料,以电熔镁砂细粉为基质,采用适宜的结合剂,研制成功了低成本高性能的中间包涂抹料。镁橄榄石熟料添加量不大于 30 % 的镁橄榄石—氧化镁质中间包用涂抹料具有优异的抗浸蚀性能。使用中间包用镁橄榄石—氧化镁质涂抹料,在干燥烘烤后能具有良好中低温强度,并在 1 050~1 450 °C 反应生成以镁橄榄石为主要结合相的耐火材料,改善了中间包涂抹料的抗热震性能。因镁橄榄石的加入,使工作层的热导率大大降低,进而延缓了工作层的烧结速率,其抗烧结性能明显优于氧化镁质涂抹料。

4 镁橄榄石—氧化镁质中间包涂抹料的应用

2013 年 7 月底开始使用镁橄榄石—氧化镁质中间包涂抹料。使用目标为重轨钢、帘线钢连浇炉数分别 ≥20 炉、15 炉。共使用 21 个中间包,其中生产帘线钢使用 11 个中间包,生产重轨钢使用 10 个中间包,使用情况如下。

镁橄榄石—氧化镁质中间包涂抹料在现场施工、烘烤、安全生产中能适应现场条件和要求,涂抹、干燥、烘烤过程中无开裂垮塌现象。使用后容易与永久层脱离,情况良好,均能正常翻包。

生产帘线钢的中间包连浇 15 炉,浇注周期达到 990 min,尽管北挡墙与护板接缝穿洞,但工作

层熔池浸蚀正常,工作层渣线残余厚度 ≥35 mm。浇注帘线钢的中间包渣线浸蚀速度平均为 2.17 mm/炉,根据渣线残余厚度测算,中间包连浇炉数具有生产 15 炉帘线钢的能力。在重轨钢生产上,其中 1 个中间包连浇 22 炉,其烧结层厚度约 40 mm,渣线残余厚度 ≥45 mm,正常翻包后均有原质层附着在包底废钢上,表明使用效果良好。浇铸重轨钢的中间包渣线浸蚀速度平均为 1.16 mm/炉,根据渣线残余厚度测算,中间包连浇炉数具有生产 20 炉重轨钢的能力。

跟踪镁橄榄石—氧化镁质中间包涂抹料浇铸的帘线钢、重轨钢铸坯轧后质量,均未出现异常现象。对比镁橄榄石—氧化镁质与氧化镁质中间包涂抹料生产的重轨钢中夹杂物情况见图 6,夹杂物等级有一定降低,钢水洁净度有所提高。镁橄榄石—氧化镁质中间包涂抹料满足高速重轨钢夹杂物的要求。

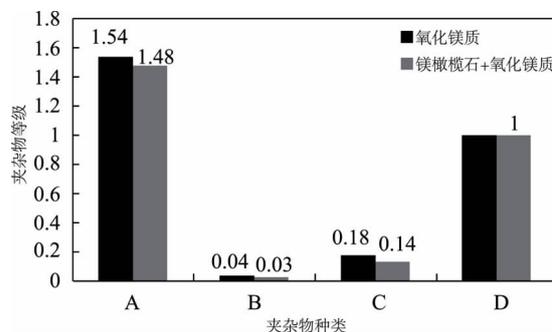


图 6 重轨钢夹杂物平均等级对比图

5 结 语

为了应对钢铁行业严冬时代的到来,钢厂联合生产企业和科研院所研制成功了 1 种以镁橄榄石—氧化镁质低成本高性能的中间包涂抹料。有效地提高了中间包的连浇炉数,降低了成本,成品材中夹杂物等级有一定降低,获得了良好的使用效果。

[参 考 文 献]

[1] 马青花,赵 坤,苏万忠,等. 中间包干式捣打料生产与研制[J]. 黑龙江冶金,2013,32(4):6-7.
 [2] 邓承继,周 亮,祝洪喜,等. 镁橄榄石质隔热材料的制备及其性能研究[J]. 武汉科技大学学报,2011,34(6):432.
 [3] 林育炼. 耐火材料与洁净钢生产技术[M]. 北京:冶金工业出版社,2012:252-253.

(收稿日期:2014-05-26)