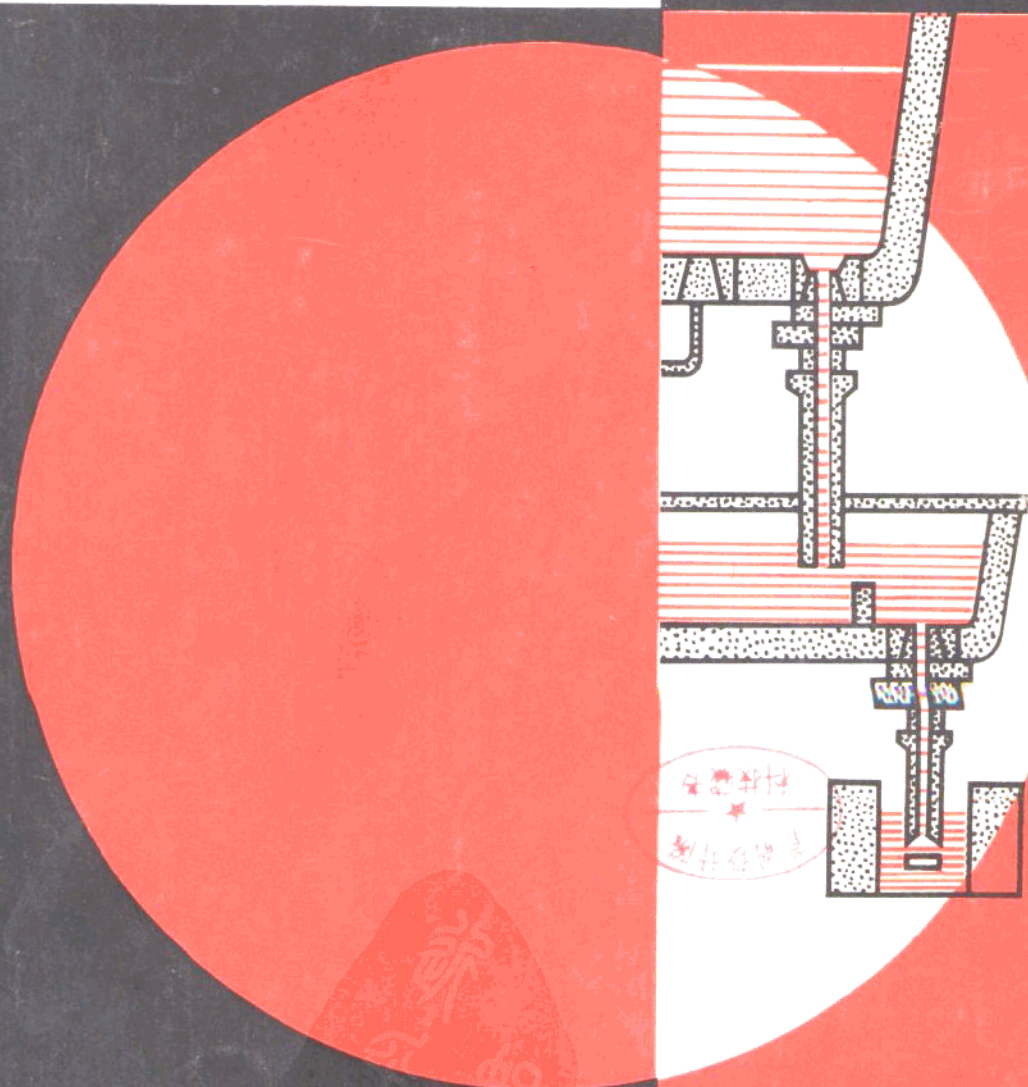


LIANXUZHUGANGYONGNAIHUOCAILIAO

连续铸钢用耐火材料



冶金部 鞍山焦化耐火材料设计研究院情报室

76.28

8806812

前 言

本文集根据全国耐火情报网的计划,由鞍山焦化耐火材料设计研究院情报室负责组织选题和编辑,内容包括连铸用耐火材料综述、中间包衬、浸入式水口、长水口、滑动水口、回转式滑动水口等共22篇文章,图166幅,表100个,合计约25万字。全部文章由该室同志翻译和校对,最后由高级工程师王静娥及副译审刘景林审核定稿。本文集反映了当前连铸用耐火材料的水平及发展趋势,对从事连铸作业的冶炼工作者及耐火材料工作者有一定的参考价值。

由于译校者水平所限,译文不当之处自属难免,殷切地期望读者给予批评指正。

全 国 耐 火 材 料 情 报 网

1986年12月15日

目 录

连续铸钢用耐火材料的现状和发展	P. Jeschke等 (1)
连续铸钢用耐火材料	日本黑崎窑业公司 (13)
盛钢桶精炼和连铸中耐火材料的变化	日本东京窑业公司 (27)
耐火材料对扁坯质量的影响	N. A. McPherson等 (34)
连续浇铸不锈钢时耐火材料的使用	Н. М. Фроловский等 (40)
连铸中间包工艺研究	A. V. Parry等 (43)
连续铸钢用中间包Garnex冷衬系统	D. Vincent (51)
连续铸钢用大型中间包衬整体耐火材料的发展	Н. Shibata等 (57)
连铸中间包内衬的整体保护涂层	A. A. Соколов等 (69)
中间包自动喷补机	尾崎行雄等 (73)
连续铸钢用铝石墨质浸入式水口的发展	K. Okamoto等 (81)
连续铸钢浸入式水口和长水口用非结晶硅质材料	P. Bourgoïn等 (88)
亚速钢厂连铸机中间包水口砖寿命之提高	A. П. Нагорный等 (96)
连铸时钢包钢水流保护用耐火长水口	Г. З. Соловущкова等 (99)
连铸用不烧锆英石水口砖	Ю. Д. Сагалевич等 (101)
由斜锆石质衬板和衬套组成的复合滑动水口的工业试验	A. Г. Караулов等 (105)
硅酸乙酯胶结剂结合的复合滑板的制造和试验	Г. Д. Семченко等 (110)
回转式滑动水口	三好俊吉等 (113)
连包连铸中间包使用回转式滑动水口的经验	D. Amorç等 (122)
炼钢用多孔陶瓷制品	C. May (128)
连铸期间用惰性气体处理钢水时耐火材料的使用状况	Н. М. Фроловский等 (137)
钢包与中间包座砖用莫来石刚玉捣打料	Ю. А. Пирогов等 (140)

连续铸钢用耐火材料的现状和发展

Peter Jeschke等

(联邦德国狄迪尔公司研究所)

1. 引言

图1示出在实验室中进行腐蚀试验后的蚀损棒：a)高温烧成 ZrO_2 ；b)等静压成型 Al_2O_3 -石墨材料。该试验是由冶金研究中心发展的。它模拟了浸入式水口于连铸时在浇铸粉剂区的蚀损条件。

图2所示为特别苛刻的温度变化应力下相同材料的蚀损棒。 ZrO_2 呈严重裂纹，而 Al_2O_3 -石墨则没有。在形状始终不变的浸入式水口中放入发热粉并点燃。这时水口内立即高达 $1500^\circ C$ 以上（反应温度为 $2500^\circ C$ ）。



图1 ① ZrO_2 质；② Al_2O_3 -石墨

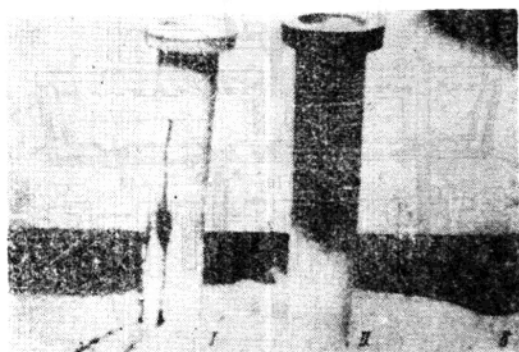


图2 ① ZrO_2 质；② Al_2O_3 -石墨

对这两种连续铸钢用的材料所做的试验表明， ZrO_2 的抗温度变化性能很差，耐蚀损性极好；而 Al_2O_3 -石墨材料耐蚀损性较前者差得多，但抗温度骤变性极好。

浸入式水口十分需要这两种性能。此外它还应当是薄壁的，机械强度好，而且在使用中尽可能不结瘤。

耐火工业的任务就是发展并生产尽可能集上述性能于一身的浸入式水口用材料。

从浸入式水口材料的热震稳定性-耐蚀损性例子可以看出，所要求的两种性能互相抵触，因此，必须有所舍弃。

下面先介绍一下连铸所用的耐火部件及其生产和所需原料。然后讨论它们尤其应具备哪些性能，以及如何试验达到。

2. 连铸系统中的耐火部件

图3为连续铸钢所用的耐火材料部位示意图:

- 盛钢桶与中间包之间的浇铸保护;
- 中间包的蚀损系统(整体塞棒和中间包滑动水口),
- 中间包与结晶器之间的浇铸保护,(一段或两段式浸入式水口)
- “暴露式”浇铸用中间包喷嘴;
- 带冲击板和挡渣墙的中间包衬。

2.1 长水口(盛钢桶中间包)

图4为目前常用的浇铸保护系统。

目前多数使用“长水口”作为再氧化保护,它是人工或极少情况下以液压的可升降固定装置装于盛钢桶滑动水口的外水口上。该系统须在滑动水口不能自动开浇时用氧气烧通。另外长水口与外水口的连接不得漏气。

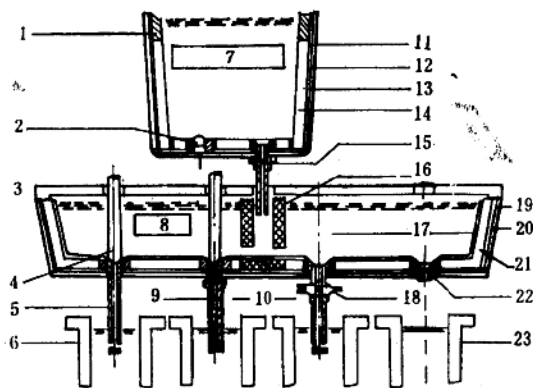


图 3

①渣区(如镁质衬), ②吹气孔座, ③保护层, ④整体塞棒, ⑤浸入式水口(一段式), ⑥结晶器, ⑦盛钢桶, ⑧中间包, ⑨浸入式水口(二段式), ⑩冲击板, ⑪隔热层, ⑫永久衬, ⑬充填料, ⑭工作衬(如沥青结合白云石), ⑮带长水口的滑动水口, ⑯挡渣墙, ⑰冷中间包衬板, ⑱中间包滑动水口, ⑲隔热层, ⑳永久衬, ㉑工作衬, ㉒敞开水口, ㉓结晶器。

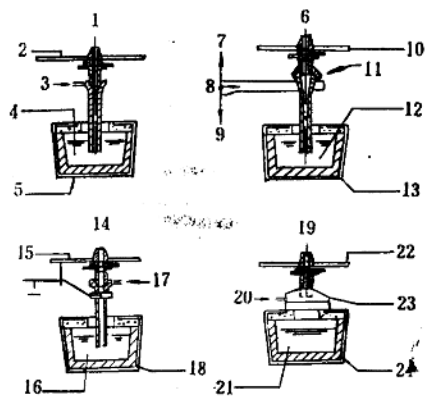


图 4

①长水口固定在滑动水口上(卡口式固定), ②盛钢桶, ③氩气, ④钢水, ⑤中间包, ⑥可拆卸长水口(液压系统), ⑦提升行程, ⑧浇铸位置, ⑨下降行程, ⑩盛钢桶, ⑪氩气, ⑫钢水, ⑬中间包, ⑭长水口(用叉形件固定), ⑮盛钢桶, ⑯钢水, ⑰氩气, ⑱中间包, ⑲桶盖类型, ⑳氩气, ㉑钢水, ㉒盛钢桶, ㉓桶盖, ㉔中间包。

冷铸(即长水口不加热)要求陶瓷材料有较高的热震稳定性,耐蚀损性则居于次要地位。

材料选择:

(1) 石英制品用于单炉连铸,而且在不使长水口冷却到1000℃以下时,在多次连铸时作分流。由于其膨胀系数小,可以不加热浇铸,但冷却时会破裂。

(2) 轻质材料制的长水口,热震稳定性好,由于耐蚀损性差,一般只能用一次。

(3) 石墨 Al_2O_3 材料等静压成型后可用多次。

为防止滑动水口外侧与长水口锥体之间不严密时会吸进空气，可以在该部位内导入惰性气体，例如用多孔环导入。如有必要，可在浸入范围加强长水口。

2.2. 整体塞棒

用浸入式水口浇筑时，整体塞棒起关闭和调节作用。对陶瓷材料的主要要求有：

- (1) 抗腐蚀性钢流的蚀损（特别在塞头范围），
- (2) 热震稳定性好，因为并非始终都有预热条件；
- (3) 较高的抗弯性，因为弯力矩很大，特别在固定时。

为保证所需材料性能，目前完全使用等静压成型的 Al_2O_3 石墨材料。

由塞头和塞棒构成的中间包塞棒系统易出事故，现已几乎全部由整体塞棒取代。

图5示出整体塞棒塞头的各种结构型式。它们在中间包水口直径不同时，用于法兰连接，整体浸入。

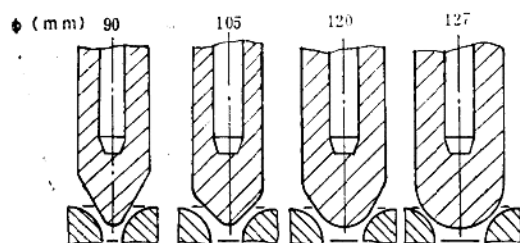


图 5

ϕ (mm)	30	45	60	75
结 构	尖	半 尖	半 圆	圆
用 途	定径水口 和水口	水口和浸 入式水口	水口和浸 入式水口	水口和浸 入式水口
出口 ϕ	15~35	25~50	45~75	>75

2.3. 浸入式水口

为了中间包和结晶器之间的氧化保护以及在结晶器中使钢水分流，要使用成份不同、几何形状不同和制造方法不同的浸入式水口。它有助于满足连铸产品较高纯度和改进表面的要求。

对浸入式水口有以下要求：

(1) 抗蚀损性好（特别是熔池液面范围/钢/渣，抗侵蚀性浇铸粉剂），但也能抗内部腐蚀，

(2) 热震稳定性好；

(3) 使用中结瘤少。

图6示出浸入式水口出事故的主要部位。

图7为浸入式水口的基本形状：

(1) 圆形，可由外侧用法兰连接于中间包的出口处；

(2) 圆形，座于中间包内侧座砖上；

(3) 椭圆形，座于中间包内侧座砖上；

(4) 此外还有各种为人熟知的特殊结构。

陶瓷材料的选择根据浇铸钢的品种而定：

(1) Al_2O_3 石墨；预抽真空；

(2) Al_2O_3 石墨，等静压成型；

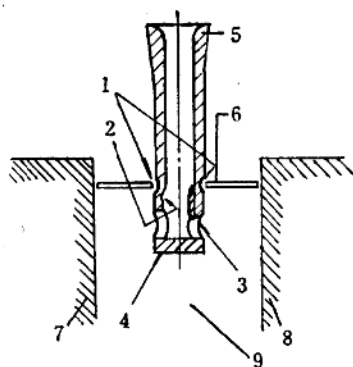


图 6

①浇铸粉剂区的腐蚀；②浸入式水口内侧的腐蚀；③ Al_2O_3 结瘤；④中间包底的裂纹；⑤浸入式水口；⑥浇铸粉剂；⑦结晶器；⑧结晶器；⑨钢水。

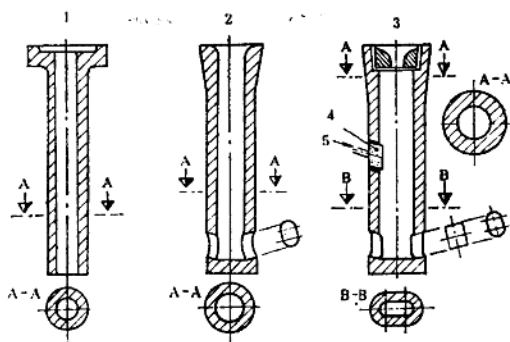


图 7

①圆形—从外侧用法兰连接；②圆形—从内侧放在底砖上；③椭圆形—从内侧放在底砖上；④透气塞；⑤氩气。

(3) 非晶质硅酸(SiO_2)，陶瓷浇铸。

a) 浇铸Al镇静钢(如用于冷轧汽车钢板)和其它有润滑倾向、Mn含量约达0.8%的钢种时，以及浇铸时间有限情况下，使用陶瓷浇注法成型的非结晶硅质浸入式水口。

b) 若为Mn含量较高的钢种，则使用等静压成型或预抽真空的刚玉石墨水口。

表1列出了浇铸保护管、整体塞棒和浸入式水口的性能。

2.4. 定径水口

在许多浇铸钢坯的连铸设备上，都不用塞头和滑动水口进行浇铸。由于取消了关闭的调节功能，定径水口即使在极长的浇铸时间内整个过程中都必须保持几乎不变的直径。而浇铸速度直到浇铸过程结束前只允许提高一点。这就意味着定径水口在全部浇铸时间内不得扩大。再设想定径水口浇铸速度可能是 $2.5 \sim 3m/s$ ，就可看出，对该水口的陶瓷材料提出了多么高的要求。

表 1

部 件	耐 火 材 料	耐 火 度 ℃	含 碳 量 %	Al_2O_3 含量① %	体 积 密 度② g/cm ³	开 口 气 孔 率 %
浸入式水口	Al_2O_3 -石墨，预抽真空	1770	20~23	72~75	2.20	≤24
浸入式水口，整体塞棒，长水口	Al_2O_3 -石墨等静压成型	1790	25~28	60~70	2.45	≤18
		1790	34~36	65~70	2.35	≤18
浸入式水口，长水口	非结晶硅质	1680	—	SiO_2 98	1.90	≤15

①指煅烧状态；②误差±0.05g/cm³。

图8示出目前一般常用的定径水口的基本形状。定径水口 ZrO_2 由于费用原因(原料供应、能源费用、于2000℃烧成)都为小型结构或复合结构。后者可由两种不同材料分别制成

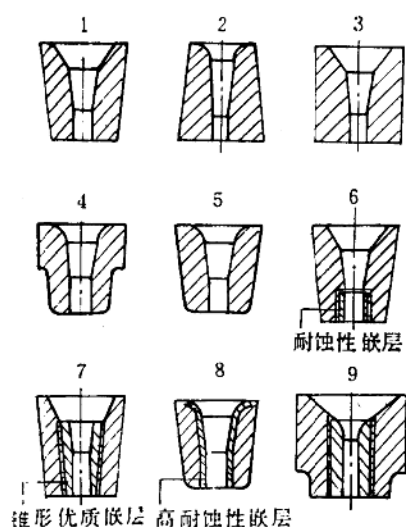


图 8

- ①锥形—座于内侧；②锥形—由外侧放入；
③圆柱形—座于内侧；④小定径水口；⑤小定径水口；
⑥由两种材料制的复合定径水口；
⑦由两种材料制的复合定径水口；⑧复合定径水口；
⑨带供气孔的定径水口。

两个单件再粘接到一起，也可将高度耐蚀损材料一次直接压成定径水口。另一种可能性是使用带供气孔的定径水口。

除纯 ZrO_2 外，还有不同 ZrO_2 含量的 $ZrSiO_4$ 原料可作定径水口材料，能符合有关浇铸时间长及所浇钢种方面的要求。 ZrO_2 材料是一种气孔率精确调整好的、稳定的、细陶瓷加工材料。其组织能承受 ZrO_2 的体积变化，可避免产生有害裂纹。

表 2 列出了 ZrO_2 含量不同的几种材料。给出 ZrO_2 含量和大约的浇铸时间，例如 St37 所达到的时间。为表示出 ZrO_2 定径水口的高度耐蚀损和耐磨蚀性，可以列举出能坚持 25.5 小时的例子（相当于 17 个盛钢桶的多炉连铸），这是在有高温中间包的 6 流连铸钢坯机上达到过的记录。浇铸速度在结束时并未超过允许值。

对钢水进行水平连铸时，水口和接合环用 ZrO_2 制造，后者也可用氮化硅 (Si_3N_4) 或氮化

ZrO_2 含量不同的定径水口的性能

表 2

ZrO_2 含量 %	耐火度 ℃	体积密度 g/cm^3	开口气孔率 %	大约浇铸时间 St37
>95	>2000	4.70	≤20	>20h
85	1960	4.25	≤19	>20h
75	1920	3.95	≤19	>20h
65	1850	3.70	≤20	>20h
62	1850	3.68	≤18	约1h

硼材料制造。

2.5. 中间包滑动水口

人们现正追求连铸时保持稳定的浇铸速度、较长的浇铸时间、以及全自动连铸调节，这就要求使用中间包滑动水口。为此必须使用高度耐磨损和耐蚀损的陶瓷材料。

所用的耐火材料与盛钢桶滑动水口类似，即 Al_2O_3 质及 MgO 质滑动水口，在超负荷情况下采用 ZrO_2 质滑动水口。表 3 列出了耐火材料滑板的品种和性能。

除试验情况外，在欧洲，只有荷兰的一套板坯连铸设备的中间包全部使用滑动水口。

而日本约 50% 的连铸产品是用中间包滑动水口浇铸的。欧洲的连铸操作者们怎样看待将

耐火材料滑板的品种和性能

表 3

原 料	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	体 积 密 度	气 孔 率
	%				g/cm ²	%
刚玉	88~90	7~8	—	0.2~0.4	3.05	16~18
刚玉/莫来石	76~80	15~17	—	0.3~0.5	2.80	17~19
氧化镁	—	1	95	0.6	2.90	16~19
氧化锆	ZrO ₂ 96	<1	2	—	4.80	≤20

来中间包滑动水口的应用倒是个令人注目的问题。

2.6. 中间包衬

中间包内衬由多种耐火材料构成, 承受的应力各不相同, 因而性能也不同。目前中间包常用的内衬有许多方案:

(1) “热中间包”, 浇铸前加热至约1100℃, 在工作衬的表面涂一层镁质散状料作抗蚀损层,

(2) “冷中间包”, 浇铸前不必加热, 在钢水接触范围有所谓的“冷中间包板”, 可以是碱性的或酸性的;

(3) 在一定的工艺冶炼条件下使用“热中间包”。

图 9 为冷、热中间包耐火材料的基本结构。通常有一层32mm厚的粘土安全衬和100或130mm厚的工作衬。筑衬方法建议用大型标准板和异型砖作永久衬。这可减少砖缝, 降低筑衬时间和费用。当然也使用标准尺寸系列的标准砖。

表 4 为中间包衬用的典型耐火材料。须注意, 冲击部位须用优质品种。

热中间包用镁砖作衬, 并用相应的烧咀用氧气预先加热至1500℃以上并保温。高温中间包内渣线的耐火衬受到侵蚀特别严重, 所以采用高温烧成、低铁、由 MgO 约为96%的海水镁砂制的镁砖或高温烧成熔融镁砖。其它部位用普通镁砖。

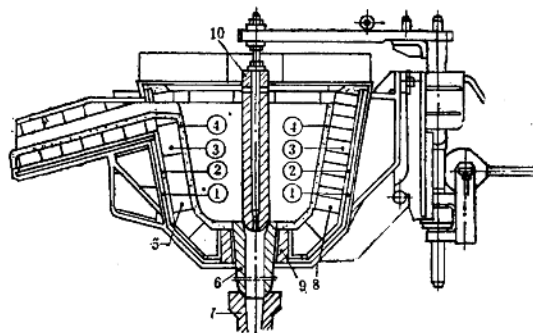


图 9 中间包内衬结构

①隔热材料, ②永久衬, ③工作衬, ④保护层,
⑤板式衬, ⑥水口, ⑦浸入式水口, ⑧标准
衬, ⑨座砖, ⑩整体塞棒。

中间包衬用典型耐火材料 表 4

隔 热 材 料	级别26以内的轻质耐火砖
永 久 衬	粘土砖 (Al ₂ O ₃ 33%以下)
工 作 衬	硬质粘土砖, 铝矾土
冲 击 部 位	莫来石砖, 电熔莫来石砖
耐 蚀 损 层	镁质散状料, 隔热板
热中间包工作衬	镁砖

3. 原 料 和 产 品

表 5 为制造连铸用耐火制品所有原料、成型、烧成和结合等一览表。因为直至隔热板为止都是最优质的材料，必须对某些原料的提供情况和费用作些说明。

连铸用耐火制品的原料、成型、烧成及结合形式

表 5

名 称	原 料	成 型	烧 成	结 合 形 式
整体塞棒，浸入式水口，浸入式水口	Al_2O_3 + 石墨	等静压，预抽真空	还原气氛 1100℃ 1250℃	Si—C，陶 瓷
长水口，浸入式水口	SiO_2 + 玻璃	浇 注	氧化气氛 1100℃	陶 瓷
定径水口	$ZrSiO_4$	压 制	氧化气氛 1800℃	陶 瓷
定径水口，滑板	ZrO_2	压 制	氧化气氛 2000℃	陶 瓷
中间包保护料	MgO	—	—	化 学/陶 瓷
隔热板	SiO_2 + 纸; MgO + 纸	抽 吸	干 燥	酚 醛 树 脂

3.1. 原料

石墨：

等静压成型的浸入式水口、整体塞棒以及预抽真空浸入式水口主要用粗鳞片状天然石墨作碳载体。由于它有抗氧化性，而且渣浸润性小，所以大大优于所有人造石墨。

德国只有少数石墨矿，绝大部分须进口（津巴布韦、马达加斯加，中国）。

现有的矿坑有些不足，因而近几年发生了价格暴涨。

电熔刚玉(Al_2O_3)：

这种原料也用于等静压成型浸入式水口和整体塞棒及预抽真空中间包水口。由于这种材料用电弧炉熔融，能耗较高。尽管货源充足，但价格上涨不止。

石英：

用于石英质浸入式水口和长水口的这种原料也于电弧炉中熔融。其制造与电熔刚玉一样。

锆英石($ZrSiO_4$)：

敞开浇铸水口使用这种原料，几乎全从澳大利亚进口。由于供货者只此一家，价格也持续上升。货源充足。

氧化锆(ZrO_2)：

生产 ZrO_2 耐火材料既用巴西和南非的天然斜锆石，也使用由 $ZrSiO_4$ 提取的 ZrO_2 。货源充足。特别是由 $ZrSiO_4$ 提取的 ZrO_2 价格在持续上涨，因为制造过程耗能很大。

氧化镁(MgO)：

连续铸钢时氧化镁几乎全部用作中间包衬。生产烧结镁砂以及在成型过程中也需要大量能源，因而货源虽足而价格上涨不已。原料有天然的或合成的，数量丰富。

3.2. 特殊生产方法

耐火材料工业中用广泛采用的方法生产砖、滑板和其它制品，主要用单轴高压压砖机，接

着在隧道窑中烧成。对于连铸材料，有三种特殊的成型方法，由于其它耐火材料很少采用，兹在这里作一简介。

3.2.1. 等静压成型

图10示出压制整体塞棒的等静压模子的原理图。模子装满料以后下降到等静压压机的贮压器内。利用高压泵通过泵起压机使液体产生达2000bar的过压（若是 Al_2O_3 石墨通常约为1000bar）。通过这种压力在模中的物料经过弹性外模压制成图中点示的砖坯。出模后砖坯至少在一定地点进行再加工（如果是整体塞棒，例如加工塞头顶），因为其表面经过弹性模子材料已不十分精确。

以 Al_2O_3 石墨材料为例，尽管一台等静压压机很贵，而且能力有限，压制产品化费很高（工资很高），为什么仍要进行等静压压制呢？原因是：

（1）连铸所要求的整体塞棒和浸入式水口形状不能用普通的双面液压压砖机压制，因其长度直径比太大。由于在等静压压机上整个压制表面上压力相同，砖坯各个部位的体积密度就相同。

（2）等静压可以压制结合剂和塑性剂含量比

较低的较难压制的料。

（3）由于石墨的凝聚结构，含石墨材料在双面压制时容易分层，就是说石墨与压制方向垂直，在同一方向形成裂纹（起层）。随着石墨含量的增加，其起层倾向更强。浸入式水口和长水口要有较好的热震稳定性，这就要求较高的石墨比例，因此要用等静压压制。

3.2.2. 泥浆浇注法

由细石英泥浆和一定粗颗粒组成的浇注料在模子装配好后灌入。石膏模将料中的水抽走，即成为“浇注坯”。在模中保持一定时间后取出浸入式水口，干燥并烧成。

为什么成型石英质浸入式水口和长水口采用卫生陶瓷和细陶瓷的泥浆浇注法呢？

在硅酸的单元系中($SiO_2 > 99.5\%$)，无机结合剂带入的杂质对所有性能都起消极作用。另外，石英质颗粒的结合很困难，因为这是一种很光滑，反应迟钝的料。为摆脱这种结合困难的境况，人们就利用强烈湿碾磨后产生十分活跃的胶质 SiO_2 的这种特点。通过石膏模进行脱水，导致 SiO_2-SiO_2 的良好结合，而且经过干燥和烧成后更加强了其结合。

所以泥浆浇注法首先用于连铸用石英质材料的生产，但同时泥浆的细磨代价很高。

3.2.3. 抽吸法

为了叙述全面起见，应当提一下冷中间包板是按造纸行业熟悉的方法生产的：

一种95%以上为水、结合剂，5%以下为固体材料的液体，通过一个筛子，固体料留于筛上并经过干燥。该方法几乎为全自动的。

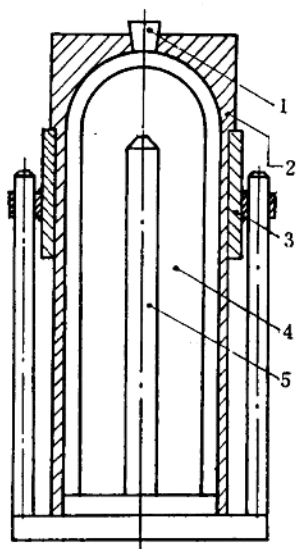


图10

①加料口和关闭塞；②弹性外模；③支撑架；④压制成的整体塞棒；⑤模芯

4. 对连铸用耐火材料的要求

表 6 列出对连铸用耐火材料的特殊要求。

4.1. 热震稳定性

热震稳定性标志着一种耐火材料抗急剧温度变化的能力。与金属相比,大多数陶瓷材料的热震稳定性较差。耐火材料通常都按DIN51068 试验热震稳定性,系将950℃的圆柱试样用空气或水急冷,直至损坏。

但对整体塞棒、浸入式水口以及特别

是长水口的热震稳定性要求很高,所以这种试验还不足,因为它一方面不会造成损坏,另一方面试验温度太低。为此,这些材料就采用开头所提到的发热剂方法。

温变应力是如何产生裂纹或剥落的?

例如长水口浇注时外冷内热,由于材料的热膨胀,外侧产生拉应力,这种应力超过强度界限,即导致损坏。

从这一简单考虑可以得出,能采取什么措施改进热震稳定性:

(1) 减少产生的应力

有两种可能性。其一是选择热膨胀系数低的原料,其二是用导热率高的原料。

因此任何要求热震稳定性好的部位都使用石英(热膨胀系数很低)或石墨(导热率很高)。

(2) 消除产生的应力

尽量弄一个可模塑的组织以实现这种要求,即减少陶瓷材料自身的脆性。例如 Al_2O_3 石墨材料,即通过碳结合实现之。此外,粗鳞片状的石墨通过啮合作用而提高了弹性。

当然材料的结合对热震稳定性很重要:

若是熔融硅材料,由于热膨胀系数极低,可允许较脆的 SiO_2-SiO_2 结合。

如果是 Al_2O_3 石墨材料,有一部分结合须靠Si向SiC 转化,这须在仔细控制的烧成过程中调整。烧成温度过高会导致脆化,太低则强度不够。

4.2. 耐蚀损性

如果说热震稳定性已经是一个复杂而又互相关联的性能,那么耐蚀损性则更是这样。要问有关耐蚀损性的温度,则首先须问:耐什么样的蚀损。

连铸中主要有三种不同的蚀损应力:

4.2.1. 快速流动并有旋涡的钢水的蚀损

主要是定径水口、整体塞棒和滑板及浸入式水口流入范围承受这种应力。这里既有化学侵蚀(耐火材料溶于钢水中),也有机械侵蚀(高速钢水的冲刷)。

化学侵蚀通过材料选择解决,而机械侵蚀则通过尽可能提高强度的方向来解决。例如 ZrO_2 具备两者的优点,因而可作连铸定径水口和滑板。由于它的热震稳定性太低,用作整体塞棒不合适,但它与石墨一起可用于塞头部位。 Al_2O_3 石墨材料的耐蚀损性足够。为改进

对连铸用耐火材料的要求

表 6

	浸入式 水口	整体塞棒	长水口	定径水口	中间包 滑动水口
热震稳定性	*①~②	②	①	③	③
耐蚀损性	①	①	③	③	①
防止结瘤	①	②	②	①	②

* ①很高;②高;③中等。

整体塞棒的耐蚀损性，烧得比浸入式水口硬，因为对整体塞棒的热震稳定性要求不十分高。

4.2.2 交变应力造成的蚀损

浇铸粉剂 $\leftrightarrow$ 钢水

4.2.2.1. Al_2O_3 石墨质浸入式水口

无论在纯钢水中还是在纯浇铸粉剂中未见有侵蚀。分别进行的试验证明了这一点。

振动结晶器后，浸入式水口就出现与钢水和熔融浇铸粉剂交替接触的不大的范围。这样钢中的碳和陶瓷残余骨架就溶于渣中。在浸入式水口的浇铸粉剂范围形成一典型的缩颈现象。

针对这种蚀损性状，人们就研制出一种专用于蚀损区的材料。例如氮化硼在热震稳定性方面与石墨相同，但很难溶于钢水。使用 ZrO_2 也可减少渣侵蚀。

浇铸粉剂范围使用这种耐蚀损层已经是目前的技术水平。

图11为一些使用实例。

4.2.2.2 石英质浸入式水口

使用石英质材料时，浇铸粉剂区的蚀损完全是另一种样子。

试验清楚地表明，这种材料特别能抗渣侵。这也可以理解，因为这样没有阻止浸润的石墨，而且由于熔剂比例很高，加剧了 SiO_2 溶于浇铸粉剂中。

石英质材料抗蚀损性能改进完全是由于开口气孔几乎不能低于10%，在Mn含量增加时，石英质材料的耐蚀损性由于形

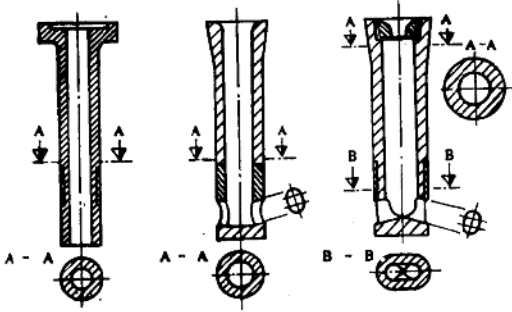


图11 一些实际使用的浸入式水口

成低熔性硅酸锰而有所下降。

4.2.3. 由碳燃尽引起的蚀损

在中间包烘衬和浸入式水口预热时，会在 Al_2O_3 石墨材料上出现碳燃尽现象。如果煤气烧咀以过氧操作，或由于操作原因加热时间超过一般程度时，碳燃尽会造成耐火材料的损毁。

脱碳层很脆，所以不再具有耐蚀性。

为解决这一问题，可将材料玻璃化，珐琅会使表面完全致密。

当然耐火材料的耐蚀损性状也取决于使用条件，例如钢的处理方法、钢种类、浇铸温度、浇铸尺寸形状和浇铸粉剂种类、还有浇铸速度和塞头调节频率及中间包的垂直方法等都对耐火材料的使用寿命有很大影响。

4.3. 结瘤少

特别在冶炼铝镇静钢和铝合金钢时，由于氧化铝十分活跃，会在定径水口和浸入式水口的出口产生沉积。

根据迄今的经验，结瘤随耐火材料导热率的降低而减少。

图12示出浸入式水口所用陶瓷材料的导热率。由此可以看出，预抽真空 Al_2O_3 石墨质材料的导热率只比非晶质硅材料高一点。相反，等静压成型材料的导热率则高三倍。

预抽真空的浸入式水口，通过一定的制造方法，使石墨的布置与压制方向平行。这样就降低了导热率，因为石墨的导热方向性很强。

通过这种现象，减少了结瘤的倾向，因而扩大了应用范围。但由于这种材料固有的粘土结合，其耐腐蚀能力不如等静压成型的好。

等静压成型的浸入式水口外面有一层薄薄的陶瓷纤维隔热层，进一步减少了结瘤。

用浸润性较低的材料减少结瘤的试验至今尚无成果，例如用氮化硅制成定径水口进行的试验。

据我们所知，改变定径水口结构的试验实际也失败了，尽管有文章说有成果。见图13。

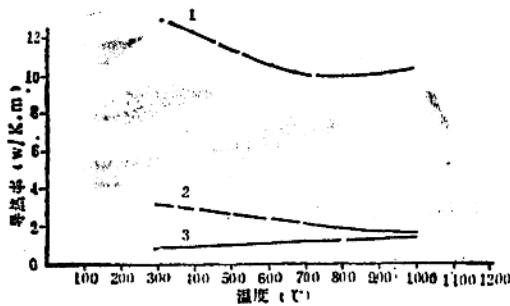


图12 浸入式水口的导热率

① Al_2O_3 石墨质，等静压成型；② Al_2O_3 石墨质，预抽真空，高温烧成；③非晶硅质。

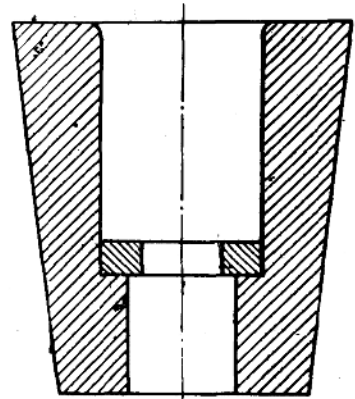


图13 定径水口的结构

5. 防止损坏

在连铸时对耐火材料有极高的要求。因此，制造厂要从严检查质量，但连铸厂也可采取适当措施，提高操作安全性。

5.1. 质量检查

对整体塞棒、浸入式水口和长水口的检查远远超过对其它耐火材料进行的普通程度的检查。例如100% X射线检查就特别昂贵，要用它将有裂纹和缩孔的制品分析出去，用无损检验法测定弹性，从而检查烧成强度，这方面有自振比较法。此外还可在很窄的光栅内检查出化学成份和物理性能。

除了对成品进行上述特殊检查外，还须在生产过程中严格进行连续检查。

尽管费用昂贵，但还在不断改进质量检查。

5.2. 使用条件

连铸厂在防止损坏方面也有很大作用：

对优质的、大多十分敏感的耐火制品应有以下措施：

- (1) 存放要干燥，防止机械损伤；
- (2) 运输要小心；
- (3) 砌筑要合格；

(4) 烘衬要根据材料进行。

陶瓷材料的品种和形状尺寸选择须与使用条件相符。

6. 发 展 趋 势

上面详细介绍了耐蚀损浸入式水口和整体塞棒的发展,提出了中间包滑动水口的前途问题,同时谈到使用 ZrO_2 使连铸定径水口的使用寿命达到顶点。

关于进一步的发展趋势有待耐火材料工业和钢铁工业共同探讨。

例如能否发展一个板坯连铸和开坯连铸用耐火材料系统,以此不更换中间包而坚持比目前长得多的时间。

是否能找到一种例如96% ZrO_2 材料用作浸入式水口,而通过特殊烘炉装置考虑该种材料的温度突变敏感性。

另一种途径是研制出一种浸入式水口,其耐蚀损性接近烧成 ZrO_2 (图1),同时与图2相反,又改进了热震稳定性。 ZrO_2 陶瓷的中间包滑动水口恐怕是在这种情况下较为合适的关闭调节系统。

当然也必须相应提高中间包衬的寿命。这里推荐优质镁质材料制的预制板用作耐蚀损层。在注入和喷溅范围可用 ZrO_2 、电熔刚玉、 MgO 等高度耐蚀损陶瓷材料。

例如是否对一个浇铸边长 $\leq 130\text{mm}$ 钢坯的有效浸入式水口有兴趣?

人们对减少润滑的浸入式水口有多大兴趣?费用怎样?

为达此目的,连铸厂是否须增加单位耐火材料费用?

诸如此类问题的答案将有助于耐火材料工业另外订出也许能达到的发展目标。

钢铁工业的试验兴趣也有联系。在连铸方面尽管已做了各种试验,但是否达到发展目标,还需实际证明。当然试验总有风险,但试验仍是不可避免的。

(陆华译自《Feuerfeste Stoffe im Stranggießbereich》Verlag Stahleisen GmbH 1982版 武洞明校)

连续铸钢用耐火材料

日本黑崎窑业公司

一、铝碳质水口砖

1. 浸入式水口

浸入式水口本体是用高纯度石墨及氧化铝作原料。而与保护剂接触部位用抗侵蚀性高的氧化锆及石墨作原料，用等静压成型装置成型。

铝碳质浸入式水口具有下列特点：具有很高的热震稳定性，因保护剂粉造成的损毁较小，因钢水造成的损毁较小，析出物的附着率低。

由于具有上述特点，本公司的浸入式水口的使用寿命较高，有利于降低钢的生产成本。

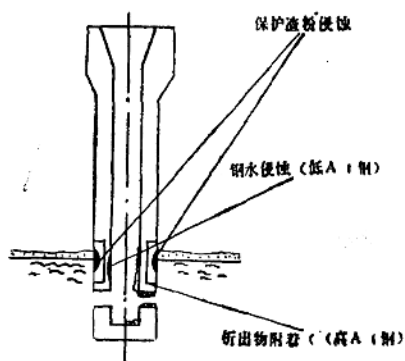


图 1 浸入式水口的损毁状况

ZG—RG及ZG—SP牌号嵌层的性能 表 1

性 能	牌 号	ZG—RG	ZG—SP
化学成分, %			
游离C+SiC		27	18
ZrO ₂		67	77
体积密度		3.30	3.64
显气孔率, %		17.0	18.3
耐压强度, kg/cm ²		280	270
常温抗折强度, kg/cm ²		80	75
1000℃热膨胀率, %		+0.35	+0.35
保护剂粉与钢水之间界面的损毁指数		31	27

(1) 与保护剂粉接触的部位采用氧化锆石墨质ZG—RG及ZG—SP牌号嵌层。

浸入式水口的保护剂接触线因保护剂粉引起的损毁较大，一般在该部位采用氧化锆石墨质镶嵌层。

随着ZrO₂含量的增加，抗侵蚀性将提高，因此，我公司将过去的ZG—RG牌号砖的ZrO₂含量提高，研究成功ZG—SP牌号制品。

ZG—RG及ZG—SP牌号嵌层的性能见表1。

ZrO₂含量与抗侵蚀性的关系见图2，实际使用时的损毁速度见图3。

(2) 浇铸铝含量高的钢时，使用铝碳质浸入式水口。

采用普通连续铸钢法浇铸铝镇静钢、铝硅镇静钢时，浸入式水口铸孔内损毁较轻微。但会出现堵塞问题。

本公司生产的AG—RG牌号制品中加入了氧化锆、莫来石及ZRM料(ZrO₂—Al₂O₃—SiO₂系)，所以在工作面形成了高粘度玻璃质保护膜。由于存在着此种保护膜，工作面变得平滑，减少了因附着物造成的铸孔堵塞现象。

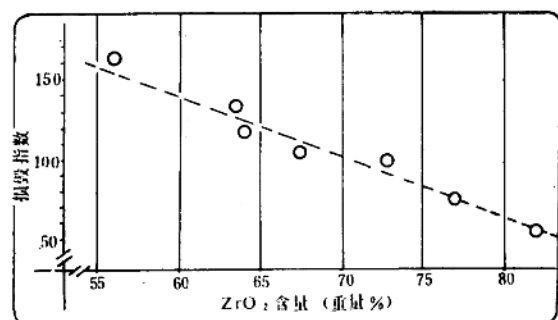


图 2 ZrO_2 含量与抗侵蚀性的关系

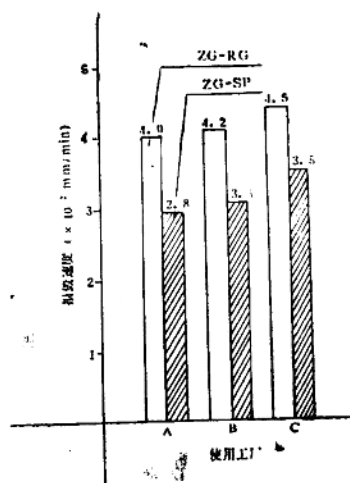


图 3 ZG—RG及ZG—SP 牌号嵌层实际使用时的损毁速度比较

工作面受到保护膜的保护，钢水造成的损毁较小。

表 2 列出了 AG—RG 牌号的铝碳质浸入式水口的性能。

(3) 浇铸铝含量低的钢时，采用 AG—SP 牌号的铝碳质浸入式水口。

近年来，低脱氧钢或高锰钢等钢种增加，而 AG—RG 牌号浸入式水口对此类钢的抗侵蚀性不足，推荐使用 AG—SP 牌号的铝碳质浸入式水口。后一种砖中 Al_2O_3 含量提高了，组织致密，抗侵蚀性及耐磨性增强。

表 3 中列出 AG—SP 牌号的铝碳质浸入式水口的性能，图 4 中列出 AG—RG 及 AG—SP 牌号水口的实际使用后损毁速度的比较。

(4) 带缝隙的浸入式水口

AG—RG 牌号制品的性能 表 2

性 能	牌 号	AG—RG
化学成分，%		
游离 C + SiC		34
Al_2O_3		40
SiO_2		18
ZrO_2		7
体积密度		2.25
显气孔率，%		17.2
耐压强度， kg/cm^2		230
常温抗折强度， kg/cm^2		73
1000℃ 热膨胀率，%		+0.28

AG—SP 牌号水口的性能 表 3

性 能	牌 号	AG—SP
化学成分，%		
游离 C + SiC		33
Al_2O_3		49
SiO_2		10
ZrO_2		5
体积密度		2.36
显气孔率，%		16.6
耐压强度， kg/cm^2		250
常温抗折强度， kg/cm^2		90
1000℃ 热膨胀率，%		3.41
钢水区的冲蚀指数		60