



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105837233 B

(45)授权公告日 2018.11.27

(21)申请号 201610207601.9

B22D 41/50(2006.01)

(22)申请日 2016.04.05

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105837233 A

CN 102962444 A,2013.03.13,

CN 1850728 A,2006.10.25,

CN 204621069 U,2015.09.09,

(43)申请公布日 2016.08.10

CN 101429037 A,2009.05.13,

CN 104341161 A,2015.02.11,

(73)专利权人 鞍山浦项特种耐火材料有限公司

地址 114215 辽宁省鞍山市千山区甘泉镇

甘泉村

审查员 彭芳芳

(72)发明人 张小宁 施岳明 王丽娜 曹锋

(74)专利代理机构 鞍山嘉讯科技专利事务所

21224

代理人 张群

(51)Int.Cl.

C04B 35/66(2006.01)

C04B 26/12(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

特种钢用金属结合刚玉超低碳质下水口及生产工艺

(57)摘要

本发明涉及特种钢用金属结合刚玉超低碳质下水口及生产工艺,所述下水口包括下水口砖体、钢壳及梅花形体的流钢孔,其组成成份如下,按其重量份配比计:电熔白刚玉55-75份,烧结或电熔莫来石10-20份,氮化硅铁5-10份,熔融石英1-5份,镁铝合金微粉6-8份、超细石墨0.5-0.7份;抗氧化剂,0.5-0.7份;结合剂,3-7份;所述电熔白刚玉中 $Al_2O_3 \geq 98\%$,电熔白刚玉连续颗粒级配按重量份比例: $\leq 3mm$ 且 $\geq 1mm$,20-25份; $< 1mm$ 且 $\geq 0.212mm$,10-15份; $< 0.212mm$ 且 $\geq 0.045mm$,10-15份; $< 0.045mm$,15-20份;所述超细石墨粒度要求为 $\leq 0.01mm$,固定碳含量 $\geq 97\%$,所述抗氧化剂为碳化硼和硼化锆的混合物,粒度要求为 $\leq 0.045mm$ 。本发明降低碳含量,实现金属结合刚玉超低碳质下水口的高寿命,减少增碳对钢水的污染。

1. 特种钢用金属结合刚玉超低碳质下水口,包括下水口砖体、钢壳及梅花形体的流钢孔,其特征在于,下水口使用时的温差变化达到1200-1300℃,下水口性能指标:显气孔率:5-7%;体积密度:3.00-3.05g/cm³;1000℃热膨胀率:0.4-0.6%;使用寿命:4-6次;渣侵蚀率:4.5-6.0%,常温耐压强度:110-150MPa;

其组成成份如下,按其重量份配比计:电熔白刚玉55-75份,烧结或电熔莫来石10-20份,氮化硅铁5-10份,熔融石英1-5份,镁铝合金微粉6-8份、超细石墨0.5-0.7份;抗氧化剂,0.5-0.7份;结合剂,3-7份;所述电熔白刚玉中Al₂O₃≥98%,电熔白刚玉连续颗粒级配按重量份比例:≤3mm且≥1mm,20-25份; <1mm且≥0.212mm,10-15份; <0.212mm且≥0.045mm,10-15份; <0.045mm,15-20份;所述超细石墨粒度要求为≤0.01mm,固定碳含量≥97%,所述抗氧化剂为碳化硼和硼化锆的混合物,粒度要求为≤0.045mm。

2. 根据权利要求1所述的特种钢用金属结合刚玉超低碳质下水口,其特征在于,所述的烧结或电熔莫来石中Al₂O₃≥70%,Al₂O₃+SiO₂≥95%;其粒度及加入量为≤3mm且≥1mm,6-12份; <1mm且≥0.212mm,4-8份。

3. 根据权利要求1所述的特种钢用金属结合刚玉超低碳质下水口,其特征在于,所述的氮化硅铁中Si₃N₄≥75%,其粒度要求为≤0.045mm。

4. 根据权利要求1所述的特种钢用金属结合刚玉超低碳质下水口,其特征在于,所述的熔融石英中SiO₂≥99%,其粒度要求为≤0.045mm。

5. 根据权利要求1所述的特种钢用金属结合刚玉超低碳质下水口,其特征在于,所述的镁铝合金中Al≥48%,其粒度要求为≤0.075mm。

6. 根据权利要求1所述的特种钢用金属结合刚玉超低碳质下水口,其特征在于,所述的结合剂为酚醛树脂,要求树脂残碳含量≥45%。

7. 根据权利要求1所述的特种钢用金属结合刚玉超低碳质下水口,其特征在于,所述的碳化硼和硼化锆的添加比例为1~5:1。

8. 一种根据权利要求1所述的特种钢用金属结合刚玉超低碳质下水口的生产工艺,其特征在于,包括以下步骤:

a. 首先按配比通过称量车进行称量,将粒度<0.212mm的电熔白刚玉、超细石墨、抗氧化剂、氮化硅铁、熔融石英、镁铝合金的颗粒及微细粉通过锥式预混机预混30-60min,出预混料;

b. 再采用泥碾机或高速混练机先加入粒度≤3mm且≥1mm、<1mm且≥0.212mm的原料颗粒混练5-8min后加入酚醛树脂混练5-10min,然后加入预混料继续混练30-60min即可出料;

c. 混练好的泥料经困料2-24小时,采用摩擦压砖机或液压机进行成型;

d. 成型后经拣选合格砖坯首先自然干燥12-24小时,后在180-220℃高温温度下干燥16-48小时,后经组装加工即得成品。

特种钢用金属结合刚玉超低碳质下水口及生产工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及钢铁冶金领域中的特种钢冶炼钢包、中间包控流技术,特别涉及特种钢用金属结合刚玉超低碳质下水口以及下水口的生产工艺。

背景技术

[0002] 钢铁冶金产业作为中国乃至整个世界的重要支柱产业之一,目前整个钢铁行业面临着很大的经营困境,产能过剩,产品品种相对单一,产品附加值低,低档钢种占有的比重高,钢厂经济效益差,亏损严重,是整个钢铁行业普遍面临的重要难题。如何缓解或最终解决这个危机,优化产业品种结构,提高附加值产品的比例,将是整个行业必须进行优化的重要改善措施之一。

[0003] 随着世界钢铁业的迅速发展及目前整个行业的经营现状危机的逐步改善,市场竞争就越显得越发激烈;努力降低炼钢成本,在保证炼钢质量、产量、安全及品种优化的前提下,降低吨钢耐火材料成本,就显得尤为重要。铝碳系、铝(镁)碳系下水口是连铸常用功能性耐火制品,但其在冶炼浇注高氧钢等特种钢时存在易氧化、不抗侵蚀、不耐冲刷、高温热震稳定性差、裂纹易发、易污染钢水的问题,从而大大降低使用寿命和使用安全性,针对国内外高氧钢、钙处理钢、高锰钢、低碳钢的冶炼全新需求,开发生产的中、高档金属基刚玉超低碳质水口必将为高氧钢等特种钢的冶炼提供一个高效安全、质优价廉的选择,对降低吨钢耐材用量有着十分现实的意义,在一定程度上推动我国特种钢品种优化和升级提供重要的耐材技术保障基础,在欧美、日本、韩国等先进钢厂及国内宝钢、首钢、武钢、鞍钢等大型钢厂有着十分广泛的市场前景。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是提供一种特种钢用金属结合刚玉超低碳质下水口,降低碳含量,实现金属结合刚玉超低碳质下水口的高寿命,减少增碳对钢水的污染;优化改善普通铝碳系、铝(镁)碳系材质下水口存在的异常膨胀收缩、裂纹易发、抗氧化性、抗侵蚀性差,寿命较低的问题。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用以下技术方案实现:

[0006] 特种钢用金属结合刚玉超低碳质下水口,包括下水口砖体、钢壳及梅花形体的流钢孔,其组成成份如下,按其重量份配比计:电熔白刚玉55-75份,烧结或电熔莫来石10-20份,氮化硅铁5-10份,熔融石英1-5份,镁铝合金微粉6-8份、超细石墨0.5-0.7份;抗氧化剂,0.5-0.7份;结合剂,3-7份;所述电熔白刚玉中 $Al_2O_3 \geq 98\%$,电熔白刚玉连续颗粒级配按重量份比例: $\leq 3mm$ 且 $\geq 1mm$,20-25份; $< 1mm$ 且 $\geq 0.212mm$,10-15份; $< 0.212mm$ 且 $\geq 0.045mm$,10-15份; $< 0.045mm$,15-20份;所述超细石墨粒度要求为 $\leq 0.01mm$,固定碳含量 $\geq 97\%$,所述抗氧化剂为碳化硼和硼化锆的混合物,粒度要求为 $\leq 0.045mm$ 。

[0007] 所述的烧结或电熔莫来石中 $Al_2O_3 \geq 70\%$, $Al_2O_3 + SiO_2 \geq 95\%$;其粒度及加入量为 $\leq 3mm$ 且 $\geq 1mm$,6-12份; $< 1mm$ 且 $\geq 0.212mm$,4-8份;

- [0008] 所述的氮化硅铁中 $\text{Si}_3\text{N}_4 \geq 75\%$,其粒度要求为 $\leq 0.045\text{mm}$ 。
- [0009] 所述的熔融石英中 $\text{SiO}_2 \geq 99\%$,其粒度要求为 $\leq 0.045\text{mm}$ 。
- [0010] 所述的镁铝合金中 $\text{Al} \geq 48\%$,其粒度要求为 $\leq 0.075\text{mm}$ 。
- [0011] 所述的结合剂为酚醛树脂,要求树脂残碳含量 $\geq 45\%$ 。
- [0012] 所述的碳化硼和硼化锆的添加比例为1~5:1。
- [0013] 特种钢用金属结合刚玉超低碳质下水口的性能指标:显气孔率:5-7%;体积密度:3.00-3.05g/cm³;1000℃热膨胀率:0.4-0.6%;使用寿命:4-6次;渣侵蚀率:4.5-6.0%,常温耐压强度:110-150MPa。
- [0014] 特种钢用金属结合刚玉超低碳质下水口的生产工艺:
- [0015] a.首先按上述配比通过称量车进行称量,将粒度 $< 0.212\text{mm}$ 的原料颗粒及微细粉通过锥式预混机预混30-60min,出预混料;
- [0016] b.再采用泥碾机或高速混练机先加入粒度 $\leq 3\text{mm}$ 且 $\geq 1\text{mm}$ 、 $< 1\text{mm}$ 且 $\geq 0.212\text{mm}$ 的原料颗粒混练5-8min后加入酚醛树脂混练5-10min,然后加入预混料继续混练30-60min即可出料;
- [0017] c.混练好的泥料经困料2-24小时,采用摩擦压砖机或液压机进行成型;
- [0018] d.成型后经拣选合格砖坯首先自然干燥12-24小时,后在180-220℃高温温度下干燥16-48小时,后经组装加工即得成品。
- [0019] 下面就配方中各种材料的引入做具体说明:
- [0020] 下水口使用时的温差变化达到1200-1300℃,且多次反复使用,由于热应力的变化对下水口的热震产生非常大的影响,易引发热震裂纹的发生,抗侵蚀性变差。为提高下水口的热震稳定性及保持良好的抗侵蚀能力及抗冲刷性能,引入的电熔白刚玉。其用量大于所述上限值(> 75 份)时,因其本身的热震稳定性差,易引发下水口热震裂纹产生,钢水会从裂纹中进入破坏下水口。当用量小于所述的下限值(< 55 份)时,对钢水的侵蚀和非金属夹杂物的侵蚀抵抗能力差,引起下水口的抗侵蚀能力及抗冲刷性能变差,因此在上述用量范围最佳。
- [0021] 引入烧结或电熔莫来石,可使制品具有高的热态强度,良好的热震稳定性,线膨胀系数小,抗化学侵蚀性强等优点,减少和抑制热裂纹的产生和扩大。
- [0022] 氮化硅铁由于含有氮化硅相而具有良好的高温性能,抗侵蚀性,耐磨性,较高的热导率,较小的热膨胀系数等优点;同时因为还含有塑性Fe相,可促进烧结,改善下水口材料的组织结构致密性,减少氧气的渗入接触,在一定程度上提高下水口的抗氧化性能。
- [0023] 高温熔融石英微粉具有许多优良性质,如热膨胀系数小、热稳定性好、电绝缘性好、耐化学侵蚀性好,在耐火材料中温使用阶段能抗拒温度剧变,显著增强产品的致密度、强度和均匀性,大大改善耐火产品的中温阶段性能。
- [0024] 金属镁铝合金比金属铝具有更加优良的承受热冲击能力,金属镁铝合金粉的引入,可以提高下水口制品的结合强度、热震稳定性。当金属镁铝合金粉用量大于所述上限值(> 8 份)时,下水口抗热熔损性差;用量小于所述下限值(< 6 份)时,下水口砖体的强度、热震稳定性差。最佳使用量为上述范围值6-8份。
- [0025] 超细石墨的引入可以提高制品的抗渣性和热震稳定性,但考虑到特种钢对碳含量的严格要求,为控制碳含量增加可能对钢水产生的污染,本发明中超细石墨的引入量控制

在0.5-0.7份。

[0026] 为了改善下水口在高温的性能,防止钢液对下水口的氧化侵蚀,本发明中添加碳化硼(B₄C)和硼化锆(ZrB₂)混合物作为防氧化剂。

[0027] 与现有的技术相比,本发明的有益效果是:

[0028] 1. 本发明通过引入白刚玉、莫来石、氮化硅铁、熔融石英、镁铝合金微粉、超细石墨为主要原料,B₄C、ZrB₂混合作为防氧化剂,通过材质优化降低下水口的热膨胀率,1000℃的热膨胀率由原铝碳、铝(镁)碳系的0.7-1%降低为0.4-0.6%;进一步提高下水口的热震稳定性。降低碳含量,原料中碳素加入量由4-6%降低为1%以下。实现金属结合刚玉超低碳质下水口的高寿命,将普通下水口寿命由1-3次,提高到4-6次,并减少增碳对钢水的污染。采用B₄C、ZrB₂复合作为防氧化剂,大大改善了下水口的抗氧化性能。优化改善普通铝碳系、铝(镁)碳系材质下水口存在的异常膨胀收缩、裂纹易发、抗氧化性、抗侵蚀性差,寿命较低的问题。同时本发明下水口的流钢孔为梅花形,减少钢水浇注过程中的涡流、异常侵蚀及喷溅发生,进一步提高下水口的使用安全性。

[0029] 2. 金属结合刚玉超低碳质水口,无论从材质性能,还是使用性能以及控制品种钢中合适的碳含量均有突出优点,已成为下水口材质技术发展的重要趋势,因此市场前景看好;特别是适用于高氧钢、高钙钢、高合金钢、低碳钢、超低碳钢等特种钢。

[0030] 3. 本发明攻克了在降低碳含量减少对钢水污染的条件下,既保持了优良的抗热震性和抗侵蚀性,又提高了高温强度和抗氧化性的这一水口耐材技术难题。经济与社会效益显著。

具体实施方式

[0031] 下面结合实施例对本发明进一步说明:

[0032] 以下实施例对本发明进行详细描述。这些实施例仅是对本发明的最佳实施方案进行描述,并不对本发明的范围进行限制。

[0033] 本发明实施例组分配比及性能指标见表一;

[0034] 表一:

[0035]

成份	粒度 (mm)	重量份配比		
		实例 1	实例 2	实例 3
电熔白刚玉 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 98\%$)	3-1	20	22	25
	1-0.212	15	13	10
	0.212-0.045	15	12	10
	<0.045	15	18	20
莫来石 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 70\%$)	3-1	12	10	8
	1-0.212	4	6	8
氮化硅铁 ($\text{Si}_3\text{N}_4 \geq 75\%$)	≤ 0.045	5	8	10
熔融石英微粉 ($\text{SiO}_2 \geq 99\%$)	≤ 0.045	5	2.8	1.6
镁铝合金微粉 (金属 Al $\geq 48\%$)	≤ 0.075	8	7	6
超细石墨 ($\text{C} \geq 97\%$)	≤ 0.01	0.5	0.6	0.7
抗氧化剂 (B_4C 、 ZrB_2 混合)	≤ 0.045	0.5	0.6	0.7
B_4C : ZrB_2	≤ 0.045	2: 1	3: 1	4: 1

[0036]

性能指标	显气孔率, %	5.7	6.5	6.8
	体积密度, g/cm^3	3.05	3.03	3.01
	常温耐压强度, MPa	145	127	115
	热膨胀率, %, 1000°C	0.42	0.46	0.53
	渣侵蚀率 (%), 1630°C × 5hrs	4.9	5.3	5.7

[0037] 上述实施例的生产工艺:

[0038] a. 首先按上述配比通过称量车进行称量(精度1%以内),将粒度 $<0.212\text{mm}$ 的原料颗粒及微细粉通过锥式预混机预混30-60min,出预混料;[0039] b. 再采用泥碾机或高速混练机先加入粒度 $\leq 3\text{mm}$ 且 $\geq 1\text{mm}$ 、 $< 1\text{mm}$ 且 $\geq 0.212\text{mm}$ 的原

料颗粒混练5-8min后加入酚醛树脂混练5-10min,然后加入预混料继续混练30-60min即可出料;

[0040] c.混练好的泥料经困料2-24小时,采用摩擦压砖机或液压机进行成型;

[0041] d.成型后经拣选合格砖坯首先自然干燥12-24小时,后在180-220℃高温温度下干燥16-48小时,后经组装加工即得成品。

[0042] 本发明实施例与常规铝碳、铝(镁)碳系材质系列的下水口的性能指标比较见表二;

[0043] 表二:

[0044]

区分		铝碳质 下水口	铝(镁)碳质 下水口	本发明实施例		
				实例1	实例2	实例3
主要化学成份(%)	Al ₂ O ₃	70-75	40-45	76-78		
	MgO	-	35-40	-		
	C	4-6	2-5	0.5-0.7		
体密, g/cm ³		2.90-2.95	2.90-3.00	3.00-3.05		
显气孔率, %		6-9	8-10	5-7		
常温耐压强度, MPa		80-100	70-90	110-150		

[0045]

热膨胀率, %, 1000℃下	0.76	0.98	0.4-0.6		
渣侵蚀率(%), 1630℃×5hrs	9.3	6.8	4.9	5.3	5.7
热震稳定性(1600℃)	一般	较差	优秀	良好	良好
钢种	特种钢	特种钢	特种钢		
预测寿命/实际寿命	1-3	1-3	6	5	4

[0046] 由表一和表二中数据说明实施例1-3比常规铝碳、镁碳系材质系列的下水口产品的常温耐压强度、热膨胀率、抗渣性能、热震稳定性、降低碳含量等性能指标都有了很大的提高和改善。