



## 铬质引流砂与镁碳质滑动水口界面润湿行为

陈文<sup>1</sup>, 薛俊海<sup>1</sup>, 张海明<sup>2</sup>, 刘宝奎<sup>2</sup>, 杨鑫<sup>3</sup>

(1 辽宁省检验检测认证中心, 沈阳 110000; 2 鞍钢股份公司炼铁总厂研究院, 鞍山 114051;

3 辽宁科技大学材料与冶金学院, 鞍山 114051)

**摘要:**以某钢厂连铸用铬质引流砂为研究对象, 采取经典的滴落法研究常用铬质引流砂对滑动水口材料(以 MgO-C 材料为主)的润湿、侵蚀行为的影响, 探究铬质引流砂对滑动水口材料润湿和侵蚀机制。研究表明, 铬质引流砂对 MgO-C 耐火材料的侵蚀程度较为严重, 铬质引流砂中 Cr、Si 元素可通过溶解、扩散的方式进入 MgO-C 耐火材料内部, 并对耐材基体造成侵蚀。针对本实验使用的铬质引流砂( $w[C]$ 为 6% 左右)来说,  $w[C]=12%$  的 MgO-C 耐火材料与引流砂接触角为  $71.9^\circ$ , 比  $w[C]=8%$  的 MgO-C 耐火材料与引流砂接触角为  $93.9^\circ$  更容易被引流砂润湿和侵蚀, 因此, 在使用此铬质引流砂进行连铸生产时, 尽可能选择使用 C 含量低的滑动水口更利于浇注顺行。

**关键词:**引流砂; 滑动水口; MgO-C 耐火材料; 润湿; 侵蚀

**DOI:**10. 20057/j. 1003-8620. 2023-00130 **中图分类号:**TF702. 9

## Study on Interface Wetting Behavior Between Chrome Drainage Sand and Magnesita Carbon Sliding Nozzle

Chen Wen<sup>1</sup>, Xue Junhai<sup>1</sup>, Zhang Haiming<sup>2</sup>, Liu Baokui<sup>2</sup>, Yang Xin<sup>3</sup>

(1 Liaoning Inspection, Examination & Certification Centre, Shenyang 110000, China; 2 Angang Iron and steel company iron plant research institute, Anshan 114051, China; 3 School of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

**Abstract:** Taking the chromium drainage sand for continuous casting of a steel plant as the research object, the classical drop method is adopted to study the influence of the commonly used chromium drainage sand on the wetting and erosion behavior of the sliding water inlet material (mainly MgO-C material), and to explore the wetting and erosion mechanism of chromium drainage sand on sliding nozzle materials. The results show that the erosion degree of chromium drainage sand on MgO-C refractory is more serious, Cr and Si elements in chromium drainage sand can enter the MgO-C refractory through dissolution and diffusion, and cause damage to the refractory matrix. For the chromium drainage sand ( $w[C]$  is about 6%) used in this experiment, MgO-C refractory with 12% carbon content and the contact angle  $71.9^\circ$  with drainage sand is more prone to wetting and erosion by drainage sand than MgO-C refractory with 8% carbon content and the contact angle  $93.9^\circ$  with drainage sand. Therefore, sliding nozzle materials with low carbon content should be selected as far as possible when using this chromium drainage sand for continuous casting production, which is more conducive to the smooth casting.

**Key Words:** Drainage Sand; Slide Gate; MgO-C Refractory; Wetting; Corrosion

引流砂具备良好的物化性能和高温冶金性能, 可保障连铸工序顺利开浇。开浇时将引流砂布置在钢水包座砖内, 以此隔离高温钢水和滑板, 从而保护滑板不被钢水所侵蚀。浇注时将滑板抽出, 引流砂自动流入中间包中, 而钢水在静压力的作用下, 流经长水口进入到中间包, 从而实现自动开浇。在实际生产过程中, 常常会遇到钢包不能自动开浇的情况, 不得不采用烧氧来补救, 以去除堵塞的引流砂, 这样处理后会增加钢水的氧化性, 钢种的纯净度降低, 同时给连铸用功能耐火材料带来损

害<sup>[1-2]</sup>。目前, 大多研究人员和现场工作者通过工业实验探究了影响连铸开浇的原因, 并得出影响连铸开浇的三个原因<sup>[3]</sup>: 其一为由于引流砂的物理化学性能不合格, 导致引流砂在开浇前会产生过厚的烧结层; 其二是钢水与引流砂接触后, 因温降钢水产生较厚的凝固层, 而导致钢水无法浇注下去; 其三是钢水与引流砂的润湿性过好, 钢水渗入砂中形成较厚的混凝层。因此, 科研人员重点关注了引流砂的各种特性(如耐火度、成分、粒度分布及堆积密度等)对其烧结的影响, 大量的研究集中于引流砂自

**基金项目:** 国家自然科学基金(52104331), 辽宁省市场监督管理局科技计划项目(2022ZC001)

**作者简介:** 陈文(1988—), 硕士, 工程师; **E-mail:** 806661666@qq.com; **收稿日期:** 2023-06-28

**通信作者:** 杨鑫(1987—), 博士, 讲师; **E-mail:** 15841693946@163.com。

身的烧结行为<sup>[4-7]</sup>,也有少部分探究了高温钢水与引流砂间的润湿、化学反应等相互作用<sup>[8-12]</sup>,以期为解决钢包顺利开浇提供基础理论。由此可见,以往的工作主要集中于研究不同类型的引流砂的基础性能以及引流砂与钢水之间的作用行为,而有关引流砂对滑动水口的润湿、侵蚀行为影响的研究甚少,况且上述这些相关研究在理论上具有一定的可行性,但实际生产过程并未能很好地改善钢包自动开浇效果。因此,本文以某钢厂连铸用铬质引流砂为研究对象,考察常用铬质引流砂对滑动水口材料(以MgO-C材料为主)的润湿、侵蚀行为的影响,探究铬质引流砂对滑动水口材料润湿和侵蚀机制。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 实验材料

实验中所用引流砂为某钢厂连铸钢包用铬质引流砂,主要成分有 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO}$ 以及石墨(C)。其化学成分见表1。 $\text{MgO-C}$ 耐火砖来源于鞍山品川耐火工厂,其 $w[\text{C}]$ 分别为8%、12%,将 $\text{MgO-C}$ 耐火材料切割成 $25\text{ mm}\times 25\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 长块状以备用, $\text{MgO-C}$ 耐火砖的理化性能见表2。

表1 引流砂的化学成分(质量分数)

Table 1 Ingredient list of drainage sand %						
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}$	C
42.49	32.15	3.94	8.56	2.30	4.61	5.95

表2 MgO-C耐火材料的理化指标

Table 2 Physical and chemical performance indicators of MgO-C refractory materials

耐火材料	显气孔率/%	体积密度/ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	常温耐压 强度/MPa	高温抗折强度 ( $1\ 400\text{ }^\circ\text{C}$ , 30 min)/MPa
MgO-8%C	3.8	3.17 ~ 3.33	43	6.5
MgO-12%C	4.0	2.97 ~ 3.13	41	6.0

### 1.2 实验方法

采取经典的滴落法研究铬质引流砂与 $\text{MgO-C}$ 耐火材料间的润湿行为。实验所用设备为超真空高温润湿试验系统(型号HTV-WA1800),如图1所示。具体操作步骤为:(1)将备用的镁碳耐火砖利用砂轮机切成圆薄板(直径8 mm,厚度3 mm),打磨抛光后用酒精清洗干净。将预熔后的铬质引流砂块体切成 $3\text{ mm}\times 3\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 的方块型试样(熔化后渣滴直径约5 mm)并用酒精清洗干净后备用;(2)将

加工好的镁碳材料薄板平整地放置在试样支撑平台上,同时将铬质引流砂试样放置在镁碳材料薄板上方;(3)打开机械泵抽真空,待炉内气压达到 $0.5\text{ Pa}$ 时关闭,并通过进气孔吹入氩气进行洗炉;(4)洗炉后,改为使用机械泵和分子泵,以获得 $5\times 10^{-4}\text{ Pa}$ 的真空度;(5)将润湿管式炉内部由室温升至 $1\ 600\text{ }^\circ\text{C}$ 并保温 $0.5\text{ h}$ (升温制度见表3),待引流砂试样完全熔化后,记录未通电时的引流砂熔体与氧化铝薄片间的润湿行为;(6)将实验数据传输到计算机,并通过计算软件和图像处理确定固液两相间的接触角数据变化。

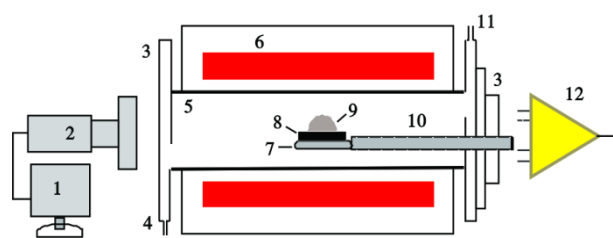


图1 高温润湿实验装置示意图 1-控制系统 2-高速摄像机 3-石英窗 4-进气孔 5-氧化铝管 6-加热元件 7-垫片 8-MgO-C材料 9-熔渣 10-机械传动臂 11-出气孔 12-激光灯

Fig. 1 Schematic diagram of high temperature wetting experimental device

表3 高温润湿炉的升温制度

Table 3 Heating up system of high temperature wetting furnace

初始温度/ $^\circ\text{C}$	结束温度/ $^\circ\text{C}$	时间/min
10	600	90
600	1 200	60
1 200	1 600	50
1 600	1 600	30

## 2 实验结果与讨论

铬质引流砂与不同C含量的 $\text{MgO-C}$ 耐火材料润湿行为的宏观形貌变化过程如图2所示。由图2可知,炉内温度升至 $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 左右时,引流砂块体开始逐渐熔化。在初始状态时,铬质引流砂与 $\text{MgO-C}$ 基板间的接触角均大于 $90^\circ$ ,处于不润湿状态。随着温度的不断提高,铬质引流砂在 $\text{MgO-C}$ 基板上逐渐铺展,至铬质引流砂的形貌不再变化时,铬质引流砂与碳含量为12%的 $\text{MgO-C}$ 耐火基板两相接触角小于 $90^\circ$ ,而铬质引流砂与 $w[\text{C}]=8\%$ 的 $\text{MgO-C}$ 耐火基板两相接触角最终仍保持大于 $90^\circ$ ,即两者仍处于不润湿的状态。润湿炉内温度的升高,促进了液态引流砂中的成分元素向 $\text{MgO-C}$ 基板传质和扩

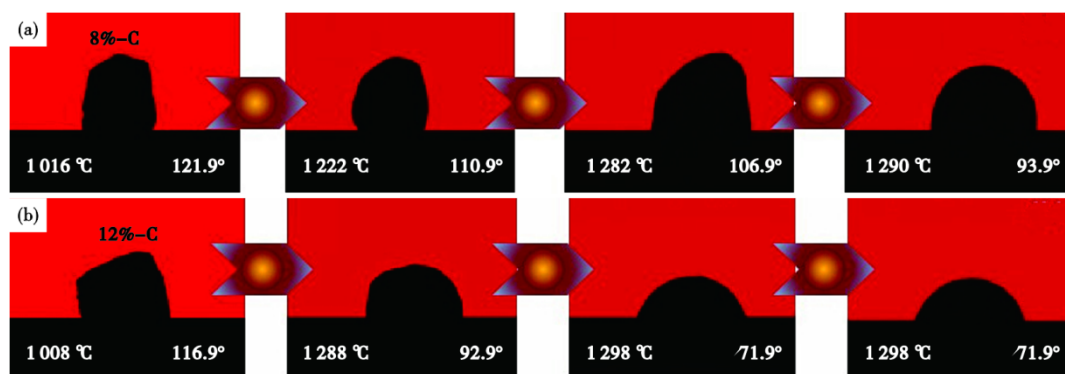


图2 铬质引流砂与不同C含量的MgO-C耐火材料润湿行为的变化宏观形貌:(a)8%,(b)12%

Fig. 2 Macroscopic morphology change process of wetting behavior between chromium drainage sand and MgO-C refractory with different carbon content: (a) 8%, (b) 12%

散,改变了两相间的润湿。另外,发现铬质引流砂与MgO-C基板反应过程中,其表面产生不同程度的膨胀,导致其形状不规则,可认为引流砂的FeO被MgO-C耐火材料中的C还原产生CO以及CO<sub>2</sub>气体,气体的产生使得熔渣的体积增大。

铬质引流砂与MgO-C耐火材料润湿过程的两相接触角的变化如图3所示。由图3可知,随着润湿炉内温度的升高,铬质引流砂与MgO-C基板间润湿过程的接触角不断减小。且随着MgO-C耐火材料中C含量的不断增大,最终达到平衡状态时铬质引流砂与MgO-C砖两相间的接触角呈降低的趋势,说明MgO-C耐火材料中C含量的降低减缓了引流砂对耐火材料润湿作用。其原因可认为是由于两种MgO-C耐火材料的C含量不同,导致在润湿反应过程中铬质引流砂(其中C含量固定,约6%)与MgO-C材料之间的传质作用明显不同。根据菲克扩散定律可知,铬质引流砂与C含量较高的MgO-C材料( $w[C]=12%$ )间的碳的浓度差(或浓度梯度)大,因此,碳原子的扩散驱动力更强,进而影响两相界面的润湿、溶解以及化学反应。

为研究铬质引流砂与不同C含量(C含量为8%、12%)的MgO-C耐火材料间的界面反应特性,将铬质引流砂与MgO-C基板反应后的试样进行镶嵌,沿纵向截面剖开,通过场发射扫描电镜和能谱仪对其微观结构进行分析和表征。

引流砂与 $w[C]=8%$ 的MgO-C耐火材料间润湿反应后的面扫描分析结果如图4所示。由图4可知,MgO-C耐材与引流砂润湿反应界面较粗糙且凹凸不平,反应结束后,MgO-C耐材表面存在大量的孔隙。MgO-C耐火材料表面部分的C元素与引流砂中的二氧化硅发生化学反应( $C+SiO_2=CO+SiO$ ),在

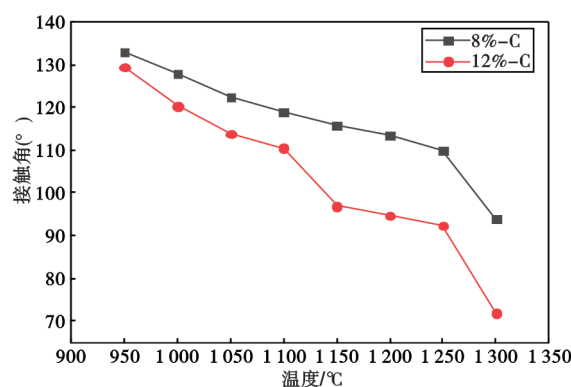


图3 铬质引流砂与不同C含量的MgO-C耐火材料润湿过程的两相接触角的变化

Fig. 3 Change of contact angle drainage sand powder and MgO-C refractory with different C content

凹陷处存在的碳可能是MgO-C耐火材料体的碳,也可能是铬质引流砂中碳沉积于此。由进一步面扫描结果可知,MgO-C耐火材料表面存在Cr、Si、Mg等元素,这是铬质引流砂的主要成分,且可推测铬质引流砂的组成成分通过孔洞和表面裂纹渗入到MgO-C耐火材料基板内部,进而对MgO-C材料造成侵蚀。

铬质引流砂与不同C含量的MgO-C耐火材料润湿反应后的纵截面的微观形貌分析分别如图5、图6所示。由图5可知,在铬质引流砂与 $w[C]=8%$ 的MgO-C耐火材料反应界面处的C含量较高,这是引流砂中原有的碳沉积于此。另外,在 $w[C]=8%$ 的MgO-C耐火材料内部存在大量的Si、Cr元素,有少量的Mg元素,总体来说,铬质引流砂中的组分向MgO-C耐火材料渗透较深。

由图6可知,在铬质引流砂与 $w[C]=12%$ 的MgO-C耐火材料反应界面处的C含量,相较于 $w[C]=8%$ 的MgO-C耐火材料反应界面处的更高,这是由于引

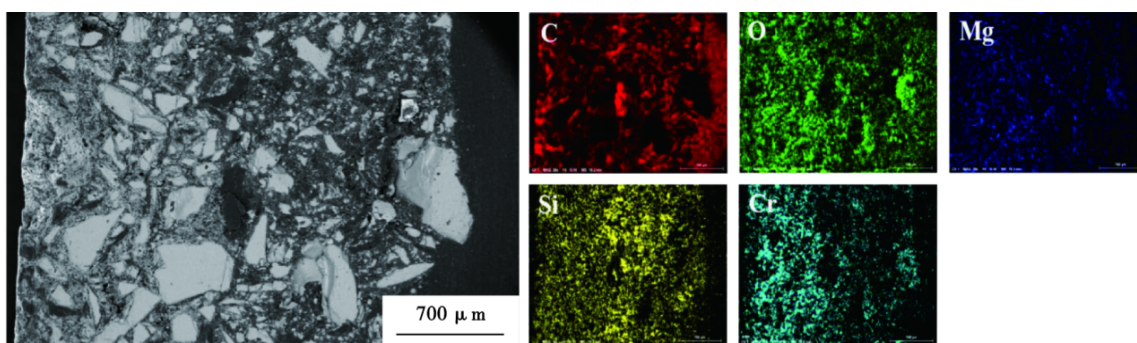


图 4 铬质引流砂与  $w[C]=8\%$  的 MgO-C 耐火材料间润湿反应后的面扫描分析

Fig. 4 Facial scanning micromorphology analysis after wetting reaction drainage sand and MgO-C ( $w[C]=8\%$ ) refractory

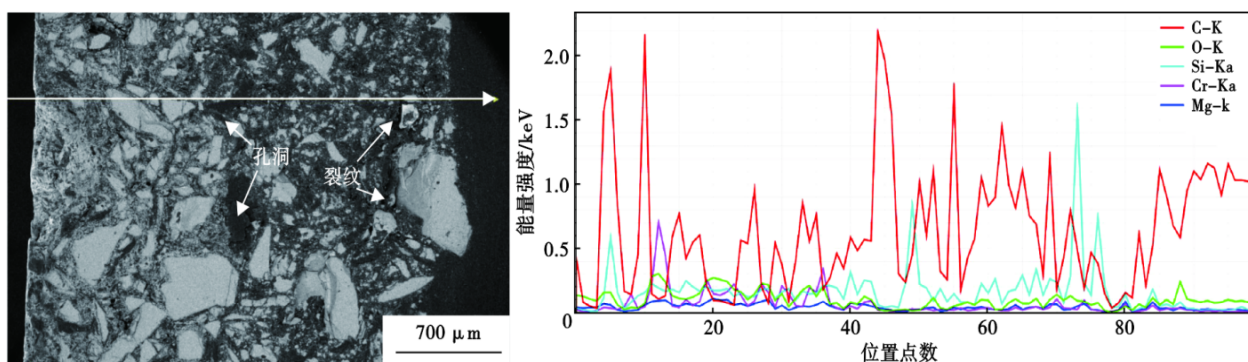


图 5 铬质引流砂与  $w[C]=8\%$  的 MgO-C 耐火材料间润湿反应后的纵截面面扫描分析

Fig. 5 Facial scanning micromorphology analysis of lonituzinal section after wetting reaction between medium and drainage sand and MgO-C ( $w[C]=8\%$ ) refractory

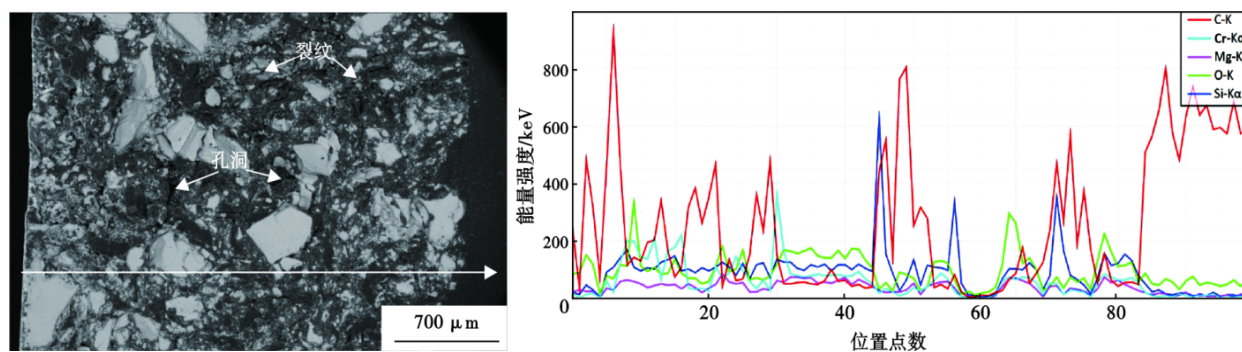


图 6 铬质引流砂与  $w[C]=12\%$  的 MgO-C 耐火材料间润湿反应后的纵截面面扫描分析

Fig. 6 Facial scanning micromorphology analysis of lonituzinal section after wetting reaction between medium and stuffing sand and MgO-C ( $w[C]=12\%$ ) refractory

流砂中原有的碳和高碳 MgO-C 材料中的碳成分同时保留至界面处所致。另外,通过线扫描发现,在  $w[C]=12\%$  的 MgO-C 耐火材料内部也存在大量的 Si、Cr 元素和少量的 Mg 元素,与  $w[C]=8\%$  的 MgO-C 耐火材料相比,  $w[C]=12\%$  的 MgO-C 耐火材料内部 Cr 元素的含量更高,且渗透深度更深。这和铬质引流砂与 MgO-C 耐火材料接触角变化趋势一致。铬质引流砂对 MgO-C 耐火材料的渗透行为可以用式

(1)表示,其中  $\Delta P$  是熔渣渗透的驱动力。通过接触角的测量结果可知,在润湿实验温度接近于  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  (润湿反应终点)时,铬质引流砂与不同 C 含量的 MgO-C 耐火材料间的接触角关系是  $\theta_{12\%C} < \theta_{8\%C}$ ,代入式(1)可得  $\Delta P_{12\%C} > \Delta P_{8\%C}$ ,由此,验证了接触角可间接地反映不同 C 含量的耐火材料的抗侵蚀性能<sup>[13]</sup>。

$$\Delta P = (2\sigma \cdot \cos\theta)/r \quad (1)$$

式中： $\Delta P$ 为引流砂向耐材的渗透驱动力，MPa； $\sigma$ 为引流砂的表面张力， $\text{Nm}^{-1}$ ； $\theta$ 为引流砂与耐材的润湿角， $(^\circ)$ ； $r$ 为毛细管半径，mm。

综合图 4、图 5 和图 6 可知，某钢厂铬质引流砂对 MgO-C 砖的渗透和侵蚀程度较严重。在润湿反应过程中，MgO-C 耐火砖表面的 C 元素发生氧化还原反应，使得材料表面存在大量孔隙，此外，MgO-C 耐火砖表面也存在大量的微裂纹，由此，铬质引流砂中的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  以及 MgO 沿着 C 被氧化形成的孔洞或表面裂纹向 MgO-C 耐火材料内部渗透，其中  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  与耐火材料中 MgO 反应，生成大量的低熔点化合物 CMS ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -MgO- $\text{SiO}_2$ )，低熔点物相的增多加速了耐火材料的侵蚀。

#### 参考文献

- [1] 邢守渭,周川生. 连铸用中高档耐火材料的研究开发和使用[J]. 特殊钢, 1991, 12(1): 25-32.
- [2] 李 霞,杨利荣. 天津钢管公司连铸耐火材料的使用和改进[J]. 特殊钢, 2002, 23(4): 49-50.
- [3] 邓志银,彭 朋,朱苗勇. 钢包引流砂烧结与钢包自动开浇率提升研究进展[J]. 钢铁, 2022, 57(1): 1-12.
- [4] Farshidfar F, Kakroudi M G. Effect of chromite-silica sands characteristics on performance of ladle filler sands for continuous casting [J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2012, 19(3): 11-19.
- [5] Kobayashi Y, Todoroki H, Kirihara Fet al. Sintering behavior of silica filler sands for sliding nozzle in a ladle [J]. ISIJ International, 2014, 54(8): 1823-1829.
- [6] Tseng T T, Wu H M, Chen C N, et al. Refractory filler sands with core-shell composite structure for the taphole nozzle in slide-gate system of steel ladles [J]. Ceramics International, 2012, 38(2): 967-971.
- [7] 邓魏凯,杨博然,郭翔萍,等. 氧化铝对铬质引流砂烧结行为的影响[J]. 中国冶金, 2022, 32(8): 32-39.
- [8] Tani K, Ueda Y, Mori S. Interfacial reaction between cast steel and olivine sand or silica sand [J]. Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, 1987, 27(3): 197-204.
- [9] 邓志银,朱苗勇. 合金钢中 MnO/FeO 大型夹杂物来源分析[J]. 钢铁, 2018, 53(2): 27-28.
- [10] 康 铭,杨 杰,孔令种,等. 影响连铸钢包自开率因素的分析[J]. 特殊钢, 2022, 43(3): 1-6.
- [11] 曹 磊,石永亮,马保振,等. TRIZ 理论在改善引流砂对钢液危害中的应用[J]. 耐火材料, 2021, 55(6): 517-521.
- [12] 张 闯,周 俐,朱李艳,等. 钢包引流砂对中间包钢液洁净度的影响[J]. 连铸, 2017, 42(6): 46-49.
- [13] Mukai K, Tao Z N, Goto K, et al. *In-situ* observation of slag penetration into MgO refractory [J]. Scandinavian Journal of Metallurgy, 2002, 31(1): 68-78.

### 3 结论

(1) 高温润湿实验表明，随着 MgO-C 耐材含碳量的增加，铬质引流砂与耐火材料间的润湿角逐渐减小，在润湿反应结束后， $w[\text{C}]=8\%$  MgO-C 耐材与引流砂接触角为  $93.9^\circ$ ， $w[\text{C}]=12\%$  MgO-C 耐材与引流砂接触角为  $71.9^\circ$ ，从而表现为 C 含量高的 MgO-C 耐火材料比铬质引流砂的润湿性更好，更易被侵蚀。

(2) 铬质引流砂中 Cr、Si 等元素易于通过溶解、扩散的方式进入 MgO-C 耐火材料内部，与 MgO 反应生成大量的低熔点化合物 CMS ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -MgO- $\text{SiO}_2$ )，加速了耐火材料的侵蚀。