

# 镁质中间包涂料中六偏磷酸钠加入量对 IF 钢夹杂的影响

何成<sup>1)</sup> 魏耀武<sup>2)</sup> 杜鹏<sup>1)</sup> 郑怡<sup>1)</sup> 王堂玺<sup>1)</sup> 高山娇<sup>1)</sup>

1) 辽宁省产品质量监督检验院 辽宁沈阳 110032

2) 武汉科技大学 耐火材料与高温陶瓷国家重点实验室培育基地 湖北武汉 430081

**摘要:**以电熔镁砂和六偏磷酸钠为原料,按六偏磷酸钠加入质量分数分别为 1%、2%、3%、5% 配制镁质中间包涂料,浇注成坩埚试样,加入 IF 钢样,在真空碳管炉中于 1 600 °C 保温 120 min 进行熔炼试验。对试验后坩埚及 IF 钢样进行 SEM 和 EDS 分析,并检测试验后钢样中总氧含量及夹杂物元素的含量。结果表明:IF 钢中 O、C、P 含量随着镁质中间包涂料中六偏磷酸钠加入量的增加而增多,而 Mn、Si、Al、Ti 则随着镁质中间包涂料中六偏磷酸钠加入量的增加变化不大。IF 钢中的氧化物夹杂以 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 MnO 为主。

**关键词:**镁质涂料;六偏磷酸钠;总氧含量;夹杂物

中图分类号:TQ175.79

文献标识码:A

文章编号:1001-1935(2013)03-0187-03

DOI:10.3969/j.issn.1001-1935.2013.03.008

近年来,随着洁净钢、超洁净钢生产技术的迅猛发展,耐火材料对钢质量的影响逐渐受到重视。中间包是钢液与耐火材料接触的最后一个容器,中间包工作衬的性能会直接影响到钢材的最终质量<sup>[1]</sup>。目前,中间包工作衬一般使用镁质涂料,且采用磷酸盐作结合剂。本工作中,研究了磷酸盐结合镁质中间包涂料对 IF 钢总氧含量以及夹杂物的影响,并就反应机制进行了分析讨论。

## 1 试验

### 1.1 原料及试样制备

试验用原料有:电熔镁砂,其化学组成(*w*)为:SiO<sub>2</sub> 2.09%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.45%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.79%, CaO 2.22%, MgO 91.78%, Na<sub>2</sub>O 0.52%, 灼减 1.87%; IF 钢,其化学组成(*w*)为:O 0.005%, C 0.002%, Si 0.03%, Mn 0.12%, Ti 0.073%, Al 0.045%, P 0.04%;六偏磷酸钠,为分析纯化学试剂。

按六偏磷酸钠加入量(*w*)分别为 1%、2%、3%、5% 配制镁质中间包涂料,分别记为 A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>、A<sub>4</sub>。搅拌均匀后,浇注成型为高 110 mm、外径 100 mm、内径 50 mm、深 80 mm 的坩埚试样,在空气中自然养护 24 h 后脱模,然后在 110 °C 烘箱中干燥 24 h。

### 1.2 试验方法

在烘干后的坩埚中放入 IF 钢样 600 g,置于真空

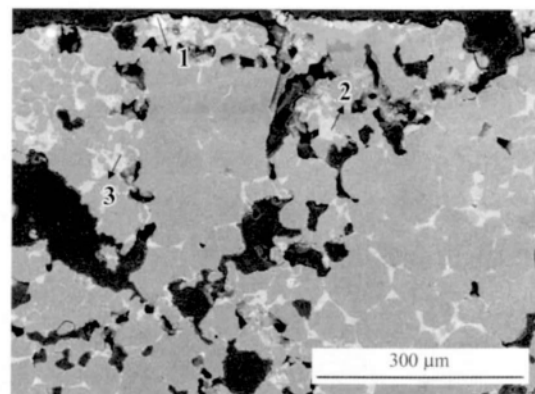
碳管炉中,充入氩气保护,以 5~10 °C·min<sup>-1</sup> 升温至 1 600 °C 并保温 120 min,随后将炉冷却至室温。

将试验后坩埚沿坩埚孔轴线切开,对其进行电镜和能谱分析,并用氮氧分析仪和直读光谱分析试验后 IF 钢样的总氧含量和夹杂物元素含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 坩埚反应层的电镜和能谱分析

试验后坩埚试样 A<sub>4</sub> 的反应层的显微结构照片见图 1,图中对应微区的 EDS 分析结果见表 1。



\* 国家质量监督检验检疫总局公益专项(201310103)。

何成:男,1984 年生,硕士,工程师。

E-mail: hechch@126.com

收稿日期:2012-09-23

编辑:黄卫国

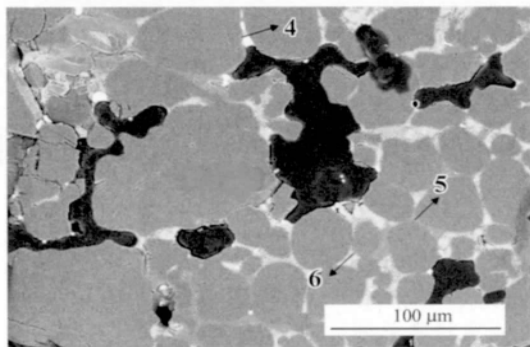


图 1 试验后试样 A<sub>4</sub> 的反应层的显微结构照片  
Fig. 1 Micrographs of reaction layer of specimen A<sub>4</sub> after test

表 1 图 1 中各点的 EDS 分析结果  
Table 1 EDS analysis of points in Fig. 1

点	w/%										
	Fe	Mg	Al	C	P	Na	Si	Ti	Ca	Mn	O
1	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	—	18.97	7.66	—	—	—	6.37	13.81	9.17	2.44	41.59
3	—	25.43	12.02	—	—	—	—	25.01	—	2.18	35.35
4	72.56	—	—	12.75	14.69	—	—	—	—	—	—
5	—	28.82	—	11.23	—	—	17.58	—	2.19	—	40.19
6	—	8.42	—	—	9.83	2.16	8.42	—	27.65	—	43.51

由图 1 可以看出: 试样反应层结构疏松, 存在较多的气孔和裂纹; 大颗粒镁砂骨料分解为许多小晶粒, 使晶界的数量大大增加。气孔、裂纹和晶界的存在为 IF 钢及其氧化物夹杂进入耐火材料提供了通道, 促进了 IF 钢与耐火材料之间的物质交换和化学反应。

结合图 1 和表 1 可以看出: 进入耐火材料中的 IF 钢主要分布在晶粒之间的孔隙中(1 点和 4 点), 且 IF 钢中 P、C 元素的含量较高; 耐火材料晶界中 Si、Al、Ti 等元素的含量较高。结合 IF 钢的原始组成, 认为耐火材料吸收了 IF 钢中的 Si、Al、Ti 等元素, 而 IF 钢吸收了耐火材料中的 P 元素。

## 2.2 试验后 IF 钢中夹杂物的元素含量

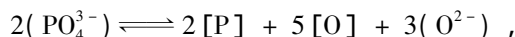
试验后 IF 钢的夹杂物元素含量见表 2。可以看出: 随着坩埚试样中六偏磷酸钠加入量的增加, 试验

后 IF 钢中 O、C、P 元素的含量呈大幅增多的趋势(本试验是在真空碳管炉中进行的, 随着温度的升高, 发热体中的石墨可能挥发, 进入到钢液, 导致 IF 钢中 C 含量大幅度增加), 而 Mn、Si、Al、Ti 元素的含量变化不大。

表 2 试验前后钢样的夹杂物元素含量  
Table 2 Main element analysis of steel before and after test

钢样	w/%						
	O	C	Si	Mn	Al	Ti	P
原钢样	0.005 0	0.002 0	0.030 0	0.120 0	0.045 0	0.073 0	0.040 0
与 A <sub>1</sub> 反应后	0.032 0	0.059 4	0.005 0	0.106 0	0.003 3	0.001 2	0.257 3
与 A <sub>2</sub> 反应后	0.061 0	0.047 0	0.005 0	0.094 0	0.003 4	0.001 2	0.352 7
与 A <sub>3</sub> 反应后	0.094 0	0.064 9	0.005 0	0.105 0	0.003 2	0.001 0	0.456 3
与 A <sub>4</sub> 反应后	0.200 8	0.099 8	0.005 0	0.103 0	0.001 4	0.001 1	0.650 4

IF 钢中总氧含量增多表明 IF 钢中氧化物夹杂增多; C、P 含量增多也影响钢的质量。在本试验条件下, MgO 可分解为 [Mg] 和 [O] 并直接进入熔钢中。进入熔钢中的 [O] 可与钢中的 [Si]、[Mn]、[Al]、[Ti]、[P] 等结合形成单一氧化物或复合氧化物夹杂。根据文献 [2] 的研究, 在高温条件下, 磷酸盐结合耐火材料与钢液按下式反应而使钢液增 P (正反应) 或者脱 P (逆反应):



在高温下, 其正、逆反应的速度都很快。脱 P 反应为强烈的放热反应, 因此高温不利于钢液脱 P, 反而有利于增 P。本试验的反应温度高达 1 600 °C, 应有利于钢液增 P。同时, 从反应式可知, 钢液中 [O] 和 (O) 的含量(即总氧含量) 高有利于钢液脱 P。但试验用 IF 钢中的氧含量很低, 不利于钢液脱 P。

试验后坩埚 A<sub>4</sub> 中 IF 钢中氧化物夹杂的显微结构照片见图 2, 对应点的 EDS 分析结果见表 3。可以看出: 试验后 IF 钢样中存在 MnO、P<sub>5</sub>O<sub>2</sub> 夹杂, 并且以 P<sub>5</sub>O<sub>2</sub> 为主。结合表 2 的元素分析可知: MnO 夹杂中的 Mn 应来自钢液本身, 而 P<sub>5</sub>O<sub>2</sub> 夹杂中的 P 则主要来自中间包涂料。

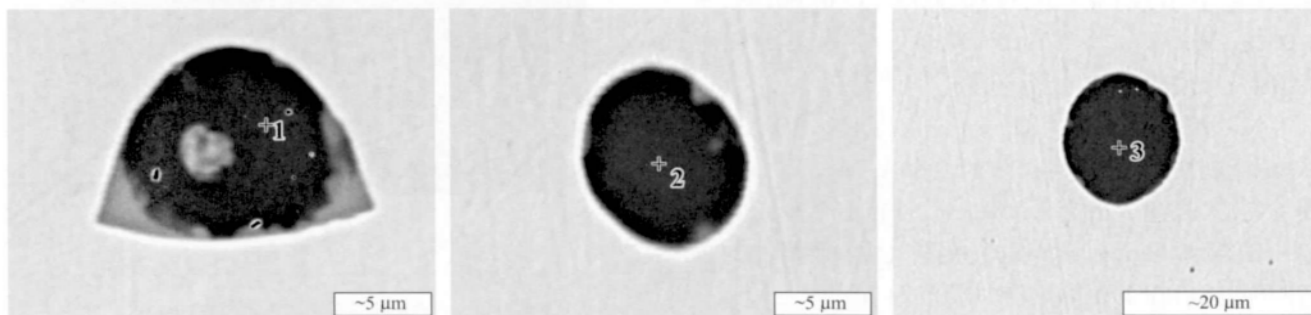


图 2 试验后坩埚 A<sub>4</sub> 中 IF 钢中氧化物夹杂的 SEM 照片  
Fig. 2 SEM photographs of oxide inclusions in IF steel in crucible A<sub>4</sub> after test

表3 图2中各点的EDS分析结果  
Table 3 EDS analysis of points in Fig. 2

点	w/%			
	P	Mn	Fe	O
1	16.26	2.85	45.92	34.98
2	16.09	2.03	47.04	34.84
3	15.77	5.22	46.80	32.20

### 3 结论

(1) 在高温下,六偏磷酸钠结合镁质中间包涂料与钢液之间存在物质交换和化学反应。

(2) IF钢中O、C、P含量随着镁质中间包涂料中六偏磷酸钠加入量的增加而增多,但Mn、Si、Al、Ti随着镁质中间包涂料中六偏磷酸钠的加入量的增加变化不大。IF钢中的氧化物夹杂以 $P_2O_5$ 和MnO为主。

### 参考文献

- [1] 李会利,李楠,魏耀武. 耐火材料对IF钢总氧含量及夹杂的影响[J]. 耐火材料, 2003, 37(1): 22-24.
- [2] 陈肇友. 中间包涂料用磷酸盐作结合剂的讨论[J]. 耐火材料, 1999, 33(4): 229-230.

Influence of sodium hexametaphosphate addition to magnesia tundish coating on inclusion of IF steel/ He Cheng, Wei Yaowu, Du Peng, Zheng Yi, Wang Tangxi, Gao Shanjiao//Naihuo Cailiao. - 2013, 47(3): 187

Abstract: Magnesia tundish coatings were prepared using fused magnesia and sodium hexametaphosphate as starting materials with sodium hexametaphosphate mass percent of 1%, 2%, 3%, and 5%, respectively. The prepared magnesia tundish coatings were cast into crucibles. Then the crucibles added with IF steel were put into a vacuum carbon tube furnace at 1 600 °C for 2 h for smelting test. The crucibles and IF steel samples were studied by SEM and EDS. The total oxygen content and inclusion element content of the steel samples were tested. The results show that: with the increase of sodium hexametaphosphate addition in the magnesia coatings, the contents of O, C, and P in the IF steel increase gradually, and contents of Mn, Si, Al, and Ti in the IF steel change slightly; oxide inclusions in IF steel are mainly  $P_2O_5$  and MnO.

Key words: magnesia coating; sodium hexametaphosphate; total oxygen content; inclusions

First author's address: Product Quality Supervision and Inspection of Liaoning Province, Shenyang 110032, Liaoning, China

(上接 186 页)

Hot mechanical properties of hot pressed sintering  $Al_2O_3-ZrB_2-SiC$  composite ceramics/Xu Guangping, He Jiangrong, Song Yihua, Wei Sai, Feng Wei, Xie Zhipeng//Naihuo Cailiao. - 2013, 47(3): 184

Abstract:  $Al_2O_3-ZrB_2-SiC$  composite ceramics (AZS) were prepared by hot pressed sintering (sintering temperature of 1 800 °C, sintering pressure of 20 MPa, and soaking time of 1 h) in order to improve hot mechanical properties of  $Al_2O_3$  based ceramics. Effect of  $ZrB_2$  addition on the hot bending strength and thermal shock resistance of  $Al_2O_3$  based ceramics was studied. The results show that: (1) the second phase  $ZrB_2$  can effectively improve the hot bending strength and retention ratio of hot strength; at 1 000 and 1 200 °C, the composite with 20 vol%  $ZrB_2$  has the highest hot bending strength and the composite with 24 vol%  $ZrB_2$  has the highest retention ratio of hot strength; (2) AZS has better thermal shock resistance than the pure  $Al_2O_3$  ceramics; after 100 °C quenching, the composite with 20 vol%  $ZrB_2$  has the highest residual strength, which is 17.2% higher than that of the pure  $Al_2O_3$  ceramics; after the quenching of 300 °C and 500 °C, the composites with 24 vol%  $ZrB_2$  have the highest residual strength, which is 35.3% and 20.9% higher than that of the pure  $Al_2O_3$  ceramics, respectively.

Key words: composite ceramics; alumina-zirconium diboride-silicon carbide; hot pressed sintering; hot mechanical properties

First author's address: Dongtai Energy Saving Refractory Factory, Dongtai 224213, Jiangsu, China