

## 抗氧化剂对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 耐火材料增碳作用的影响

阮国智<sup>1,2</sup>, 李楠<sup>1</sup>, 张智慧<sup>1,2</sup>

(1. 武汉科技大学 高温陶瓷与耐火材料湖北省重点实验室, 武汉 430081;

2. 山东科技大学 材料科学与工程学院, 青岛 266510)

**摘 要:** 以电熔白刚玉和石墨为原料, 引入不同的抗氧化剂制备  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  坩锅, 在中频感应炉中研究了含碳耐火材料对超低碳钢钢水的增碳作用。研究表明: 抗氧化剂的存在可以抑制含碳耐火材料对钢水的增碳作用; 在加入相同质量的抗氧化剂时, Al 的抑制作用最为明显, Si 次之, SiC 最差; 抗氧化剂对增碳作用的抑制主要原因是抗氧化剂的加入提高了含碳耐火材料的抗钢水渗透和耐侵蚀性能, 同时提高了钢水的粘度, 降低了碳在钢水中的扩散性能。

**关键词:** 含碳耐火材料; 抗氧化剂; 增碳作用; 超低碳钢

**中图分类号:** TF065. 1<sup>+</sup>1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-1043(2007)06-0032-04

### Effects of antioxidant additive on carbon pickup of ULC steel from $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractory

RUAN Guo-zhi<sup>1,2</sup>, LI Nan<sup>1</sup>, ZHANG Zhi-hui<sup>1,2</sup>

(1. The Hubei Province Key Laboratory of Ceramics and Refractories, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 2. School of Material Science and Technology, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266510, China)

**Abstract:** The effect of carbon containing refractory on the carbon pickup of ultra-low carbon steel (ULC) has been studied in an intermediate frequency induction furnace. In the experiments an  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  crucible is prepared using the white fused alumina and flake graphite as the starting materials with addition of various antioxidant. Results of the study show that carbon pickup of the liquid steel due to carbon bearing refractory can be very effectively prevented against by addition of certain antioxidant additives into the refractory materials. In adding different kinds of antioxidants to the refractory it's demonstrated that the best preventative effect is shown on Al, and better is on Si and the worst is on SiC. The primary reason for the preventative effect of the antioxidant additive on the carbon pickup is found to be that by addition of the antioxidant additives the preventability of the refractory against hot metal infiltration as well as corrosion resistance of the refractory can be improved and in the meanwhile the diffusion of carbon in the hot metal has been reduced due to an increase in the viscosity of the hot metal.

**Key words:** carbon-containing refractory; antioxidant; carbon pickup; ULC steel

随着洁净钢、超低碳钢生产的发展, 对钢中 C 含量的要求日益严格, 而金属冶炼后期所用的耐火材料有很大一部分为碳复合材料, 由于耐火材料中碳的存在会对钢水产生增碳作用, 严重影响

钢的质量, 因此研究碳复合耐火材料对钢水的增碳机理成为耐火材料研究的一个非常重要的课题<sup>[1-2]</sup>。在含碳耐火材料中, 石墨又是碳复合材料优异性能的所在, 为了保护石墨不被氧化经常

作者简介: 阮国智(1977~), 男(汉族), 山东曲阜人, 山东科技大学材料科学与工程学院, 博士。

需要添加抗氧化剂,抗氧化剂的添加同样会对其对钢水的增碳作用产生影响。本文主要研究了抗氧化剂的添加对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C 耐火材料对钢水增碳作用的影响。

### 1 试验过程

试验采用电熔白刚玉与石墨( $w(C) \geq 96\%$ )

为主要原料,分别加入铝粉( $w(Al) > 99.7\%$ ,  $D_{V50} = 60 \mu m$ )、硅粉( $w(Si) > 99\%$ ,  $D_{V50} = 4.66 \mu m$ )和黑色致密碳化硅粉为抗氧化添加剂,其中电熔白刚玉和碳化硅的化学成分列于表 1 中。试验用钢样为宝山钢铁(集团)公司(以下简称宝钢)生产的超低碳钢,其化学成分列于表 2,钢样表面的无碳覆盖渣化学成分列于表 3。

表 1 电熔白刚玉和碳化硅的化学成分(质量分数)

原料	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiC	IL
电熔刚玉	99.30	0.22	0.03	0.02	0.025	0.021	0.30	0.012	-	-
碳化硅	0.41	0.53	0.05	0.02	0.020	0.020	0.17	0.020	97.90	0.40

表 2 超低碳钢(ULC)钢的化学成分(质量分数) %

O	C	Si	Mn	Ti	S	Al	N
0.005	0.002	0.03	0.12	0.073	0.0078	0.045	0.0034

表 3 覆盖渣的化学成分(质量分数) %

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	T.Fe	CaF <sub>2</sub>	IL
2.70	15.80	40.20	4.90	17.4	15.08	4.70

表 4 抗氧化剂不同的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C 坩埚的原料组成

原料组分	A <sub>0</sub> /%	A <sub>1</sub> /%	A <sub>2</sub> /%	A <sub>3</sub> /%
电熔刚玉				
粒度在 3~1 mm	40	40	40	40
粒度在 1~0 mm	25	25	25	25
粒度小于 0.088 mm	20	16	16	16
石墨	15	15	15	15
金属 Al 粉		4		
金属 Si 粉			4	
SiC 粉				4
粒度小于 0.088 mm				4
树脂(外加)	4.5	4.5	4.5	4.5

按照表 4 列出原料组成进行配料,在 200 MPa 的等静压压力下压制坩埚。在坩埚中均加入  $\Phi 78 \text{ mm} \times 220 \text{ mm}$  (6.5 kg) 的超低碳钢(ULC 钢),并在钢样表面覆盖 100 g 的覆盖渣,放入感应炉中加热。试验装置示意图以及坩埚的具体尺寸如图 1 所示。覆盖渣在 1 100 °C 左右开始熔化为液相,钢样加热至 1 600 °C 并保温 2 h。保温开始时,用石英管吸取钢水试样并计时为 0 min,并间隔一定时间重复取样。试验过程中钢液中有气体溢出并在渣表面燃烧。所取钢样利用高频燃烧红外吸收法测定其碳含量(CS-444LS, LECO),利用带能谱的电子探针(Oxford ISIS, Model Jeol JAX-8800R)对耐火材料与钢水反应层的元素分布进行了分析,研究用耐火材料的显微结构及对增碳作用的影响。由于实验后钢样表面不平整,利用阿基米德排水法测定了一定高度的钢样的体积,并计算出耐火材料被钢水侵蚀的平均厚度。

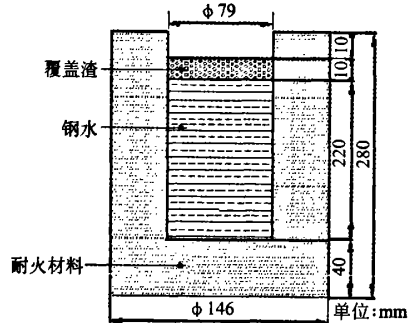


图 1 试验用坩埚示意图

### 2 结果与讨论

图 2 给出不同 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C 坩埚钢样中碳含量随热处理时间的变化关系。其试验结果经过 2 次重复试验验证,变化趋势完全相同,数据变化差异均在 10 % 的范围内。由图可见,在保温 120 min 的时间范围内,钢水的碳含量都是先增大后减少;保

温结束时,所有钢水中的最终碳含量要大于钢样初始的碳含量( $w(C) = 0.002\%$ )。在不同坩埚内处理的钢样达到最大碳含量的时间不同,不加抗氧化剂和加 SiC 抗氧化剂的坩埚中,在 45 min 左右达到最大值;加 Si 抗氧化剂的坩埚中,在 30 min 后达到最大值;而加 Al 抗氧化剂的坩埚,20 min 后达到最大值。同时,不同钢样中碳含量的最高值也不相同。钢水中碳含量的最大值从大到小依次为:没有添加抗氧化剂的坩埚中钢水的增碳量大于在同一保温时间的加入 SiC、Si

和 Al 为抗氧化剂坩埚的增碳量。

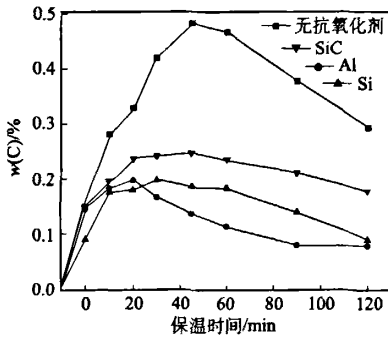


图 2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C 耐火材料中不同抗氧化剂对钢水增碳作用的影响(1 600 °C × 2 h)

图 3 给出了不同坩埚耐火材料反应层的元素分布的面扫描分析结果,从图可以看出,对于添加不同抗氧化剂的坩埚都存在一个熔钢与耐火材料

发生反应所致的脱碳反应层,在此区域基本没有碳的存在。在没有抗氧化剂的坩埚中脱碳层的平均厚度最大,约为 2.83 mm;在添加抗氧化剂 Al 的坩埚中脱碳层的平均厚度最小,约为 0.68 mm;在添加抗氧化剂 Si 的坩埚中脱碳层的平均厚度约为 0.91 mm;在添加抗氧化剂 SiC 的坩埚中脱碳层的平均厚度约为 1.42 mm。同时耐火材料被钢水侵蚀发生蚀损,没有抗氧化剂的坩埚蚀损厚度约为 4.01 mm;抗氧化剂 Al 的坩埚中蚀损厚度约为 1.00 mm;抗氧化剂 Si 的坩埚中蚀损厚度约为 1.42 mm;在添加抗氧化剂 SiC 的坩埚中脱碳层的平均厚度约为 2.2 mm。耐火材料蚀损的厚度与脱碳反应层的厚度呈正比对应关系<sup>[3]</sup>,这主要是由于含碳耐火材料在钢水渗透后,耐火材料中碳发生溶解,耐火材料发生结构剥落造成耐火材料蚀损。

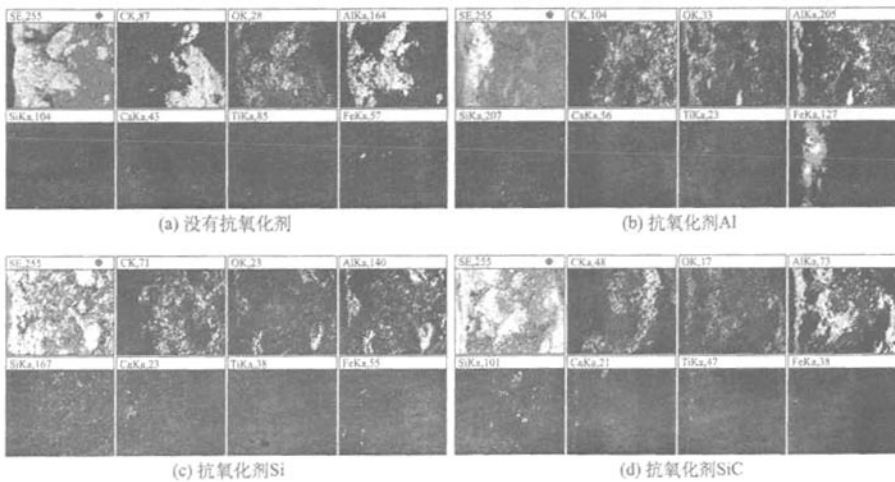
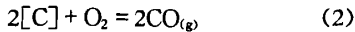


图 3 添加不同抗氧化剂的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C 坩埚反应层的 EDA 分析

钢水中碳含量变化趋势是由耐火材料对钢水的增碳作用(式 1)和空气中的氧通过渣的传递进入钢水中产生的脱碳作用(式 2)共同造成的<sup>[4-5]</sup>。在钢水与耐火材料接触初期,钢水与耐火材料之间的脱碳层尚未形成,耐火材料中的石墨与熔钢的接触面积很大,按式(1)碳直接溶入钢中,即当钢水刚与耐火材料接触,在未开始取样前已有大量的碳渗入熔钢中,耐火材料中碳向熔钢中溶解的速度大于熔钢中碳的氧化速度,熔钢中的碳含量增加,由于钢的熔化需要一定的时间,所以造成了在所取的第 1 个钢样(t = 0)中碳的含量

已远远大于熔钢中的原始碳含量。随着保温时间的延长,耐火材料生成脱碳反应层,耐火材料中的石墨与熔钢接触的面积减少,耐火材料中碳向熔钢中溶解的速度小于熔钢中碳的氧化速度,熔钢中的碳含量逐渐降低。耐火材料在处理过程中发现有气泡从熔渣表面冒出并形成兰色火焰,表明放出的 CO 在表面氧化为 CO<sub>2</sub>。在试验中添加渣的量是相同的,因此可以认为空气通过渣向钢中传递氧能力是相同的进而造成的脱碳能力是相同的。因此坩埚中钢水碳含量的不同主要由抗氧化剂的不同引起的。

$$C_{(s)} = [C] \quad (1)$$



在图2中,相对于4种不同 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C 耐火材料坩埚中钢水中碳含量以及最高碳含量的差异主要来自于耐火材料本身的抗钢水渗透和耐侵蚀能力。这是因为熔钢的渗透及溶解碳在熔钢中的扩散为整个增碳过程中的控制步骤<sup>[6]</sup>。熔钢的渗透与孔径大小,长度以及它对耐火材料的润湿性有关;碳在熔钢中的扩散与浓度梯度、扩散系数、温度等因素有关<sup>[7]</sup>。而抗氧化剂的添加以及在高温时发生的化学反应对上述两个方面都可以产生影响降低耐火材料对钢水的增碳作用,具体表现为:(1)抗氧化剂的添加可以提高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C 耐火材料对钢水的抗渗透和耐侵蚀能力,在加入同等质量的抗氧化剂剂时,Al 对提高耐火材料的抗钢水渗透和耐侵蚀能力最大,Si 次之,SiC 最差,因此,在相同保温时间内,熔钢对耐火材料的渗透深度和侵蚀厚度越小,耐火材料对钢水的增碳作用也就越小,钢水中的碳含量就越低;(2)抗氧化剂本身或与周围体系的反应生成物溶解到熔钢中,增大了钢水的粘度,降低了碳在熔钢中的扩散速度,降低了耐火材料对钢水的增碳作用<sup>[8]</sup>;(3)在加入相同质量的抗氧化剂时,Al、Si 和 SiC 的密度依次增大,但远小于刚玉的密度,因此,在耐火材料坩埚中,石墨的相对体积含量依次增加,即使钢水对耐火材料渗透的深度相同,耐火材料对钢水的增碳总量在添加 Al 的坩埚中最小,Si 次之,在不加抗氧化剂的坩埚中最大。

### 3 结 论

(1)在空气中含碳耐火材料对 ULC 钢水的

增碳作用,取决于两方面的作用:一方面是耐火材料中的碳向熔钢中的溶解;另一方面是熔钢中的碳的氧化。当耐火材料中碳向熔钢中溶解的速度大于熔钢中碳的氧化速度,ULC 钢中的碳含量增加,反之则降低。

(2)在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C 耐火材料中加入抗氧化添加剂时,对其向熔钢中增碳有一定的抑制作用,在加入量相同时,Al 的抑制作用最大,Si 次之,SiC 的抑制作用最小。

(3)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C 耐火材料增碳的抑制作用主要来自于抗氧化剂的加入提高了耐火材料抗钢水的渗透和耐侵蚀能力,同时促进钢水粘度的提高,降低了碳在钢水中的扩散速度。

#### 【参 考 文 献】

- [1] 李楠. 耐火材料与钢铁的反应及对钢质量的影响[M]. 北京:冶金工业出版社,2005:4.
- [2] Souland H, Lehmann. Interactions mechanisms between MgO-C and Al-killed steels [C]// Proceedings of UNITECR'99. Berlin, Germany, 1999:301-303.
- [3] Taffin C, Poirier J. Behaviour of metal additives in MgO-C and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C refractories [J]. InterCeram: International Ceramic Review, 1994, 43(6): 454-458.
- [4] 黄希祐. 钢铁冶金原理[M]. 北京:冶金工业出版社,1997.
- [5] Pötschke. Reaction between MgO-C and steel melts[C]// Proceedings of UNITECR'99. Berlin, Germany, 1999:166-169.
- [6] 阮国智,李楠. MgO-C 耐火材料对钢水的增碳作用及机理的研究进展[J]. 材料导报,2003(7):26-29.
- [7] 阮国智,李楠. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C 耐火材料的对超低碳钢的增碳作用[J]. 耐火材料,2004,38(6):399-401.
- [8] 山口明良. 实用热力学及其在高温陶瓷中的应用[M]. 张文杰,译. 武汉:武汉工业大学出版社,1993.

(收稿日期:2006-08-30)

## 《钢铁》等刊物自办发行联合征订启事

为了进一步加强与读者的联系,拓宽为读者服务的渠道。《钢铁》、《中国冶金》、《钢铁研究学报(中文版)》、《钢铁研究学报(英文版)》、《物理测试》5种刊物自2008年起改为自办发行,停止邮局发行。


订阅方式:从 www.chinamet.cn 下载“2008 年期刊信息及联合征订单”,填写订单后发至邮箱 chinamet.faxing@yahoo.com.cn.

发行部联系人:中国钢研科技集团公司科技信息室 李树祺

通讯地址:北京学院南路76号 邮编:100081 电话/传真:010-62182270

E-mail:chinamet.faxing@yahoo.com.cn 网站:www.chinamet.cn

# 抗氧化剂对Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C耐火材料增碳作用的影响

作者: [阮国智](#), [李楠](#), [张智慧](#), [RUAN Guo-zhi](#), [LI Nan](#), [ZHANG Zhi-hui](#)  
作者单位: [阮国智,张智慧, RUAN Guo-zhi, ZHANG Zhi-hui \(武汉科技大学, 高温陶瓷与耐火材料湖北省重点实验室, 武汉, 430081; 山东科技大学, 材料科学与工程学院, 青岛, 266510\)](#), [李楠, LI Nan \(武汉科技大学, 高温陶瓷与耐火材料湖北省重点实验室, 武汉, 430081\)](#)  
刊名: [炼钢](#)   
英文刊名: [STEELMAKING](#)  
年, 卷(期): 2007, 23 (6)

## 参考文献(8条)

1. [李楠](#) [耐火材料与钢铁的反应及对钢质量的影响](#) 2005
2. [Souland H, Lehmann](#) [Interactions mechanisms between MgO-C and Al-killed steels](#) 1999
3. [Taffin C; Poirier J](#) [Behaviour of metal additives in MgO-C and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C refractories](#) 1994(06)
4. [黄希祜](#) [钢铁冶金原理](#) 1997
5. [Pötschke](#) [Reaction between MgO-C and steel melts](#) 1999
6. [阮国智; 李楠](#) [MgO-C耐火材料对钢水的增碳作用及机理的研究进展](#)[期刊论文]-[材料导报](#) 2003(07)
7. [阮国智; 李楠](#) [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C耐火材料的对超低碳钢的增碳作用](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2004(06)
8. [山口明良; 张文杰](#) [实用热力学及其在高温陶瓷中的应用](#) 1993

## 本文读者也读过(10条)

1. [阮国智](#). [李楠](#). [吴新杰](#) [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C耐火材料对超低碳钢的增碳作用](#)[期刊论文]-[耐火材料](#)2004, 38(6)
2. [温铁光](#). [孙涛](#). [孙群](#). [王向辉](#) [超低碳钢增碳控制](#)[会议论文]-2009
3. [李伟](#) [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C 耐火材料在氧化气氛下的力学、物理和热机械性能](#)[期刊论文]-[耐火与石灰](#)2010, 35(3)
4. [张文](#). [张洪峰](#). [姚伟智](#). [赵爱英](#). [刘振中](#) [鞍钢1700ASP连铸生产超低碳钢异钢种连浇过程铸坯增碳研究](#)[会议论文]-2008
5. [陈宝云](#) [超低碳钢连铸保护渣的应用](#)[会议论文]-2002
6. [李慈颖](#). [彭明耀](#). [王仕华](#). [甘绍君](#) [超低碳钢钢水增碳的分析](#)[会议论文]-2008
7. [李享成](#). [潘剑波](#). [朱伯铨](#). [LI Xiang-cheng](#). [PAN Jian-bo](#). [ZHU Bo-quan](#) [石墨含量对Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C材料物理化学性能的影响](#)[期刊论文]-[硅酸盐通报](#)2010, 29(2)
8. [刘承军](#). [厉英](#). [于景坤](#). [姜茂发](#) [超低碳钢结晶器内钢液增碳的理论解析和实验研究](#)[会议论文]-2002
9. [孙伟](#). [吴杰](#). [杜明](#). [SUN Wei](#). [WU Jie](#). [DU Ming](#) [IF钢真空处理结束后控制增碳的实践](#)[期刊论文]-[武钢技术](#) 2009, 47(2)
10. [肖玉光](#). [高艳宏](#). [张广军](#). [李广田](#). [姜振生](#). [XIAO Yu-guang](#). [GAO Yan-hong](#). [ZHANG Guang-jun](#). [LI Guang-tian](#). [JIANG Zhen-sheng](#) [超低碳钢中间包覆盖剂的冶金效果试验](#)[期刊论文]-[材料与冶金学报](#)2005, 4(1)

本文链接: [http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_lg200706009.aspx](http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_lg200706009.aspx)