

高硫铁水变质处理新方法

冶金物理化学教研室彭慎强 李丽芬 李联生 朱元凯

摘 要

动用稀土氧化物固态渣饼作为脱硫剂和变质剂,借助吹氩搅拌对高硫($S = 0.100\%$)过共晶铁水进行变质处理。实验在 1450°C 下进行 $30\sim 45$ 分钟得到了变质处理过程中铁水化学成分变化的规律和在过共晶铁水条件下试样中石墨形态和RE、CE含量之间的规律。

结果表明在过共晶区当 $\text{RE}\% \leq (\text{CE}\% - 4.30\%) / 25$ 时试样石墨形态为蠕虫状。当 $\text{RE}\% \geq (\text{CE}\% - 4.30\%) / 25$ 时试样石墨形态为球状。对脱硫反应和稀土氧化还原反应进行了热力学计算和讨论,在实验条件下上述反应在热力学上均成立。

一、前 言

球铁和蠕铁以其特有的性能和良好的经剂效益而成为一种广泛应用的工程材料。统观国内外情况,都是采用活泼元素(Ca、Mg、RE等及其合金)对铸造铁水进行变质处理,降低硫含量,控制变质元素残量,然后再加入孕育剂而生产球铁和蠕铁的。变质元素残量的准确控制极为重要,过高或过低均将达不到预期目的,这一点对蠕铁尤为突出。欲准确地控制变质元素残量,则需控制原铁水的硫含量。为此许多国家对生产球铁和蠕铁的原料的硫含量作了严格的规定,一般讲都是选用低硫铁。若采用高硫生铁作原料,则需进行予脱硫处理,生产工艺复杂,成本亦高。因此研究高硫铁水变质处理新方法其意义是重大的。

文献^[1]指出稀土氧化物渣系是一种良好的脱硫剂。并且还指出若能控制脱硫过程的 P_{CO} 则在采用稀土氧化物渣系对铁水脱硫的同时,铁水中的溶解碳可以将一部分稀土元素还原而进入铁液。显然这样的方法是可以用来对高硫铁水进行变质处理生产球铁和蠕铁的。

文献^[2,3]用混合稀土氧化物配以少量的氟化钙烧结成渣饼作为脱硫剂和变质剂,在固态渣的情况下借助吹氩搅拌控制 P_{CO} ,成功地对高硫铁水进行了蠕化、球化处理。且固态渣饼能重复使用。

本文将在此基础上对稀土氧化物对高硫铁水变质处理的规律作进一步的研究。根据本文的实验结果,引用文献^[2,3]的某些数据对这一方法的原理和规律作较全面的介绍。

二、实验方法

采用与^[2,3]相同的实验方法。

1. 稀土氧化物固态渣饼的制备。

采用混合稀土氧化物和 CaF_2 ，分别为85Wt.%和15Wt.%进行配料。混匀压型后在 1350°C 下烧结成26g重的环状渣饼。其内、外径分别为10、37mm，厚度为6mm。

2. 吹氩系统

氩氧纯度高于99.99%。吹管上部为长500mm，外、内径为8、6mm的无缝钢管。下部为长220mm、外、内径为10、5mm的石墨管。两者连接螺纹长度为30mm。渣饼用石墨螺母固定在吹管的末端。吹管上部与供气系统相连。

3. 变质处理实验

每次以500g生铁(Wt.%) (C3.98, Si1.46, Mn 0.48 P0.069, S0.100) 盛于石墨坩锅中，在钼丝炉内加热。待生铁熔化后将炉温恒定地控制在实验温度。把装有渣饼的吹管插入铁水中，同时开始吹Ar进行变质处理。吹管插入熔池深度为40mm，Ar气流量为0.5L/min。

处理完毕，将吹管连同固态渣饼一同取出，在空气中自然冷却，留待下次使用。向铁水中加入适量的孕育剂进行炉内孕育。取出坩锅将铁水浇入用标准保温砖制成的铸模中，获得直径为20mm，长度为200mm的试样。从试样一端锯下长15mm的一段制作金相试样。

三、实验结果

1. 条件实验结果

(1) 在 1410°C 下对铁液进行变质处理，按不同的吹Ar时间取样分析成分，结果如图1、2所示。

(2) 在 1460°C 和高于常规铸造铁水温度的 1490°C ， 1540°C 下进行变质处理。按不同的吹Ar时间取样分析铁液中RE含量，结果如图3所示。

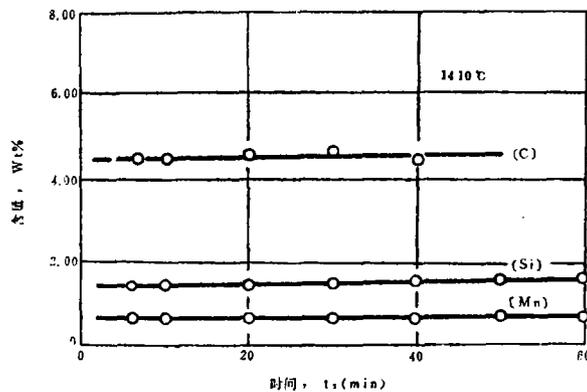


图1 铁液中C、Si和Mn随吹氩时间的变化规律

Fig1 Content of C, Si, Mn, in hot metal VS Ar-blowing time

(2) 变质处理实验结果

根据条件实验的结果，变质处理实验在 1450°C 下进行。处理时间控制在30分钟左右冶炼了35炉，均获得蠕铁。处理时间控制在40分钟左右冶炼了25炉，均获得球铁。所得铸件的硫含量均 $\leq 0.002\%$ 部分炉次的化学成分列于表1。

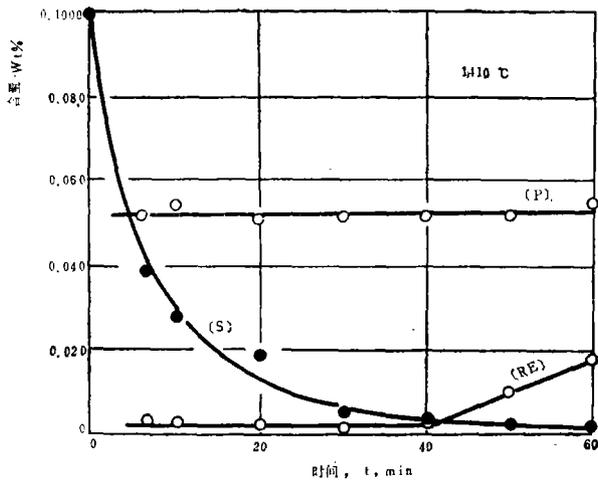


图2 铁液中S、P和RE随吹氩时间的变化规律
Fig2 Content of S, P, RE in hot metal VS Ar-blowing time

图3 铁液中RE含量随吹氩时间和温度的变化规律
Fig3 Content of RE in hot metal VS Ar-blowing time and temperature

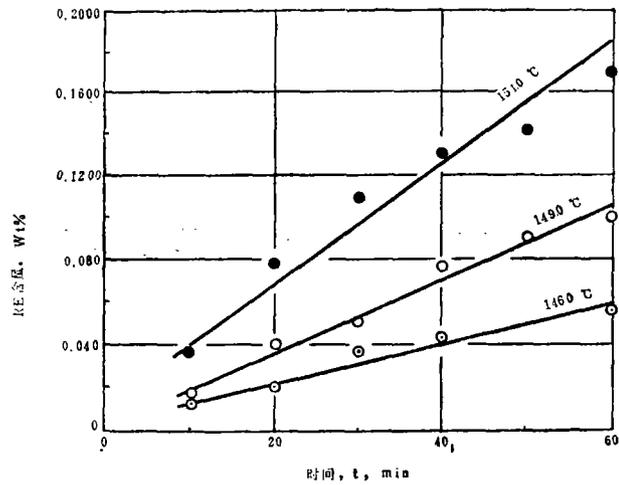


表1 变质处理结果 Table1 Result of modifying treatment process

Heat No	Temp of treatment °C	Time Ar-blowing min	weight modifying agent g	Chemical Composition of Casting wt-%					Graphite morphologies in casting
				C	Si	S	RE	CE	
1	1450	25	3.3Si75	4.50	1.63	≤0.002	0.007	5.04	蠕
2	1450	30	5.0Si	4.58	2.28	≤0.002	0.012	5.34	蠕
3	1450	30	3.3Si75	4.48	2.13	≤0.002	0.016	5.19	蠕
4	1450	30	5.0Si	4.22	2.30	≤0.002	0.019	4.99	蠕
5	1450	30	5.0Si	4.52	2.50	≤0.002	0.024	5.35	蠕
41	1450	40	3.3Si75	4.18	1.80	≤0.002	0.020	4.78	球
42	1150	35	5.0Si	3.72	2.25	≤0.002	0.050	4.47	球
43	1450	40	3.3Si75	4.10	1.72	≤0.002	0.056	4.67	球
44	1450	40	3.3Si75	4.14	1.74	≤0.002	0.060	4.72	球
45	1450	50	3.3Si75	4.32	1.74	≤0.002	0.068	4.90	球

四、分析和讨论

1. 变质处理温度、时间对铁液成分的影响

(1) 由图1、2可以看出处理过程中的Si、Mn、P、C基本保持不变。说明本方法不能脱P，也不会脱Si、脱Mn。脱S和RE氧化物的还原反应虽然要消耗铁液中的C，但由于石墨坩埚的碳不断地溶解到铁液中，铁液中的C能维持在饱和态。

(2) 由图2可以看出处理前期铁液中的S迅速下降，降到一定数量后，铁液中RE的含量才开始上升。对照图2和图3可以看出，在1410℃下处理40分钟，铁液中RE的含量才开始出现上升，而在1460℃下处理10分钟，铁液中的RE含量达0.015%。说明提高处理温度可以缩短脱S所需要的时间。

(3) 由图3可以看出，在同一处理温度下，当脱S任务完成后，铁液中RE的含量随着处理时间的延长基本上成直线增加。说明当处理温度固定时，可以控制处理时间来控制铁液中RE的含量，还可以看出，在相同的处理时间内，铁液中RE的含量随处理温度的上升而增高。说明欲使铁液中RE的含量达到某一预定的数值，可以提高处理温度来缩短处理时间。

2. 变质处理情况

当铁水成分固定后，影响铸件中石墨形态的主要因素是S、O、变质元素残量、碳当量和冷却速度。

实验中采用石墨坩埚故碳为饱和态，采用同一材质同一尺寸的浇模控制了冷却速度。所得铸件S≤0.002%，氧均小于10PPm。因此实验中除RE%和CE%二因素外，其他影响因素均得到较好的控制。因而可以通过RE%和CE%之间的关系来探讨石墨形态的变化规律。

根据冶炼所得的数据（部分数据见表1）和成球、成蠕的情况，以CE%为纵坐标、RE%为横坐标可作出图4。根据数据在图中的分布规律可作一直线将图分为两个区。直线右上方为蠕铁区，右下方为球铁区。

(1) 根据图4可以得出在CE值为4.4~5.35%，RE值在0.006~0.082%，也就是说在过共晶铁水条件下直线的解析式为：

$$RE\% = (CE\% - 4.30\%) / 25$$

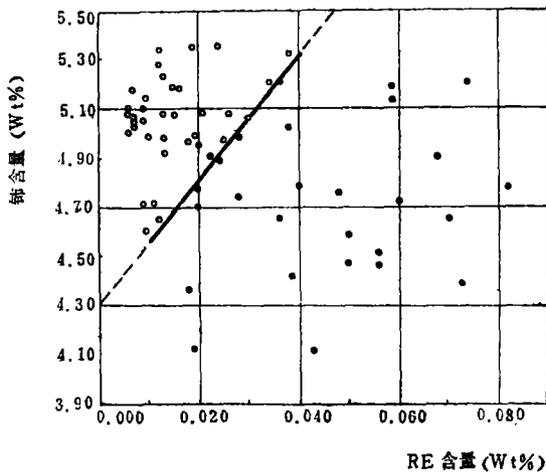
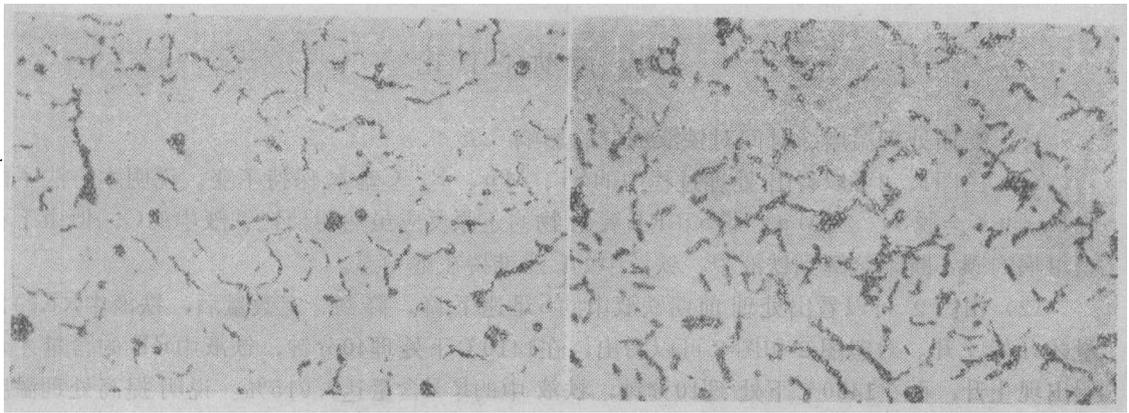


图4 铸件中石墨形态与CE和RE含量的关系 (•球墨 ◦蠕墨)
Fig4 The relationship of graphite morphology to Content of RE、CE in casting
•spherulitic graphite
◦Vermicular graphite



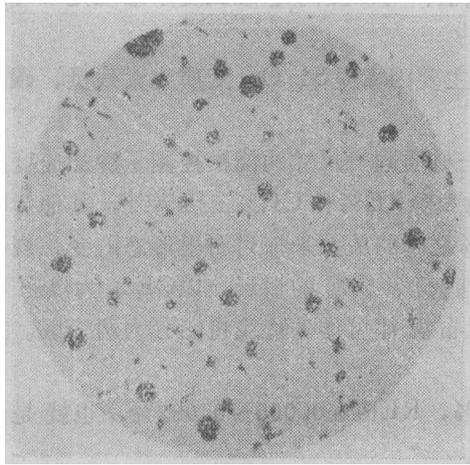
(a)

(b)

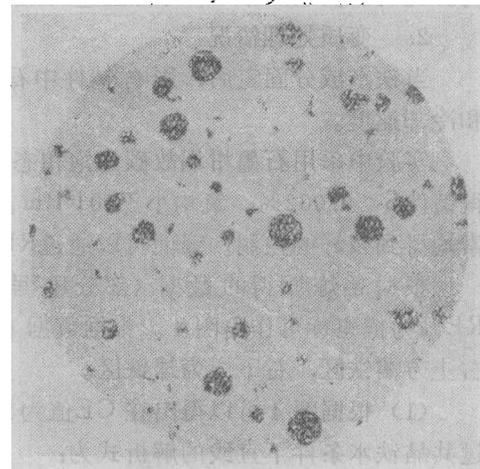
图5 铸件的石墨形态, 金相明场×100

Fig5 Morphology of graphite in Casting, bright field×100

(a) RE=0.007%, CE=5.07% (b) RE=0.010%, CE=0.95%



(a)



(b)

图6 铸件的石墨形态, 金相明场×100

Fig6 Morphology of graphite in Casting, bright field×100

(a) RE=0.04% CE=4.79% (b) RE=0.060%, CE=4.74%

由图可以看出在上述RE%值和CE%的范围内当 $RE\% \leq (CE\% - 4.30\%) / 25$ 时可获得蠕铁。分别见图5和图6。耐人寻味的是4.30%恰好是生铁中碳的共晶成分。

(2) 由图4可看出在过共晶铁水条件下, 相对而言球铁区的CE%值较低而且变化范围较小, 但其RE%较高且变化范围较大。蠕铁区的CE%值较大且变化范围亦大, 但RE%较低且变化范围小。因此在过共晶铁水条件下冶炼球铁应注意控制CE%, 冶炼蠕铁则应注意控制RE%。

(3) 许多作者指出蠕化处理之所以难于控制就是因为变质元素必须控制在一低而窄的范围。文献^[4]指出蠕铁的RE%为0.0126%, 文献^[5]指出为0.02%~0.04%。本文蠕铁的RE%为0.006%~0.038%。数量级上虽与他们的一致, 但其范围则大多了。可见采用过共晶铁水生产蠕铁可能是有利的。

(4) 本文所得铸件S均小于0.002%，氧的分析结果都在10ppm以下。可见铸件中稀土硫化物、氧化物、硫酸物夹杂均低。因此应当可以讲本文得到的稀土残量较确切的反应了球化和蠕化所要求的稀土残量。

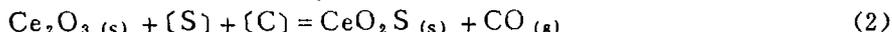
(5) 在金相观察中作者发现，随着RE%的增高石墨球有变大且圆整度下降的趋势。这与许多研究工作者的结论是一致的。

3. 铁液脱S和RE氧化物被还原进入铁液的热力学计算。

变质处理时在固（渣饼），液（铁液），气（Ar气泡）的界面、固态渣饼中的RE氧化物，铁液中的S和C之间可以组成若干个化学反应。但独立反应只有两个。即稀土氧化物的脱硫反应和被铁液中的碳还原反应。若以Ce₂O₃为例，其还原反应为：



根据文献^[1]其脱硫反应为：



变质处理时铁液中的C为饱和态，若以饱和态为标准态，则 $a_{[\text{C}]} = 1$ 。渣饼为固态，且RE氧化物含量高，根据渣中组元活度估算的惯例可以近似地取 $a_{\text{Ce}_2\text{O}_3 (\text{s})} = 1$ 。吹管插入铁液不深仅40mm，铁液中Ar气泡的压力可以认为等于1atm。根据Ar的纯度、Ar气泡内的P_{CO}不可能大于10⁻⁴atm，取其等于10⁻⁴atm。由此再采用^[6,7]的热力学数据便可以计算出在不同温度，不同P_{CO}下反应(1)，(2)的 $a_{(\text{Ce}) \text{ egu}}$ 和 $a_{[\text{S}] \text{ egu}}$ 的值。计算结果列于表2。

表2 反应(1)的 $a_{(\text{Ce}) \text{ egu}}$ 和反应(2)的 $a_{[\text{S}] \text{ egu}}$ 的热力学计算结果
Table 2 Thermodynamic Calculation of $a_{(\text{Ce}) \text{ egu}}$ and $a_{[\text{S}] \text{ egu}}$ on reaction(1) and(2) respectively

P _{CO} atm	a _{[S] egu}			a _{(Ce) egu}				
	1653K	1683K	1723K	1653K	1683K	1723K	1713K	1823K
1	4.78 × 10 ⁻⁴	4.43 × 10 ⁻⁴	3.81 × 10 ⁻⁴			1.46 × 10 ⁻⁶		
1 × 10 ⁻¹	4.78 × 10 ⁻⁵	4.43 × 10 ⁻⁵	3.81 × 10 ⁻⁵			4.4 × 10 ⁻⁵		
1 × 10 ⁻²	4.78 × 10 ⁻⁶	4.43 × 10 ⁻⁶	3.81 × 10 ⁻⁶			1.4 × 10 ⁻³		
1 × 10 ⁻³	4.78 × 10 ⁻⁷	4.43 × 10 ⁻⁷	3.81 × 10 ⁻⁷			0.044		
1 × 10 ⁻⁴	4.78 × 10 ⁻⁸	4.43 × 10 ⁻⁸	3.81 × 10 ⁻⁸	0.167	0.422	1.381	5.640	21.220

由表2可知

(1) 在铸造铁水可能的温度范围内，即使当RE P_{CO} = 1atm时，反应(2)的 $a_{[\text{S}] \text{ egu}}$ 也很小。说明若只是为了脱S，则用不着取用吹Ar来降低P_{CO}，只要有足够的脱S时间便可以达到很好的脱S效果、若采用吹Ar将P_{CO}控制在10⁻⁴atm，则脱S效果就更好。

(2) 在铸造铁水可能的温度范围内，若将P_{CO}控制在10⁻⁴atm、Fe水中的溶解碳是可以将固态渣饼中的稀土氧化物还原，使铁液中的RE含量达到一定的数量。

3. 当P_{CO}固定时，温度越高对脱S和RE氧化物的还原越有利。当温度固定时，P_{CO}越低对脱S和RE氧化物的还原越有利。

以上结果与实验结果是一致的，说明本文采用的变质处理方法在热力学上是可行的。

五、结 论

1. RE氧化物固态渣饼作为脱S剂和变质剂,在铸造铁水的温度范围内,在吹Ar和固态渣条件下,对高硫铁水的变质处理,在理论上是可行的,在实验室规模下是成功的。
2. 提高变质处理的温度和降低处理过程的 P_{CO} 都能缩短高硫铁水变质处理的时间。
3. 在过共晶铁水条件下,当 $RE\% \leq (CE\% - 4.30\%) / 25$ 时可获得蠕铁。蠕铁中RE%残量波动范围为0.006~0.038%。当 $RE\% \geq (CE\% - 4.30\%) / 25$ 时可以获得球铁。

主要参考文献

- (1) 朱元凯 彭育强 洪彦若 李联生 杨广禄 稀土, 4 (1983) 9.
- (2) 朱元凯 彭育强 于学斌 苏留记 中国稀土学报 2.1 (1984) 67.
- (3) 朱元凯 彭育强 洪彦若 苏留记 于学斌 金属学报 20.4 (B) (1984) 167
- (4) Mickelson, R.L., Modern Castings 54 No 3 (1968) 95.
- (5) Compomanes, E. Galler, R. AFS Trans (1975) 55.
- (6) Vahed, A. and Kay, D. A. R. Met trans 7B (1976) 375.
- (7) 魏寿昆 冶金过程热力学 上海科技出版社 (1980) 6.

Investigation of Modifying Treatment with Rare-Earth Oxide for High-sulphur Moltem

Peng Yuqiang, Li Lifan, Li Liansheng Zhu Yuankai.

Abstract

Applying solid slag Cakes of rare earth oxide as a desulphurizing agent as well as a modifying agent and under Condition of Ar-blowing, a hypereutectic hot metal of high Sulphur content ($s=0.100\%$) has been modified. Experiments are made at 1450°C for about 30~35 minutes.

Changeing laws of chemical composition in hot metal and relationship between graphite morphogy and content of RE, CE in casting are obtained. Results indicate that the $RE\% \leq (CE\% - 4.30\%) / 25$ and the $RE\% \geq (CE\% - 4.30\%) / 25$ can be obtained vermicular cast iron and nodular cast iron respectively under hypereutectic hot metal. with regard to disulphurizing reaction and redwction reaction of rare earth oxide, discussion and thermodynamic calculation have been Carried out. The results point out that the above mentioned reaction are all established thermodynamically under the experimental condition.