

学术讨论

气体处理抑制过共晶铁水粗片 初生石墨的研究

重庆大学 钮因亿 刘昌明 聂伯强 周 刚

重庆钢铁公司 王文祥 甘 宁

摘 要

从过共晶碳饱和高炉铁水中捞取粗片初生石墨以研究Ar、CO₂、N₂和O₂抑制粗片初生石墨的能力。根据扫描电镜观察结果,氮原子改变了石墨晶体的生长方式,抑制了晶体的长大速度。

关键词: 灰铸铁 过共晶 粗片石墨 气体

Effect of Gases on Restraining Thick Laminal Primary Graphite in Supersaturation Hypereutectic Molten Iron

Abstract

The ability of Ar, CO₂, N₂ and O₂ to restrain thick laminal primary graphite has been studied quantitatively by means of taking thick laminal primary graphite from supersaturated hypereutectic molten iron. The result shows that the effect on restraining thick laminal primary graphite is clear by blowing Ar and CO₂, but the effect is more vigorous by blowing N₂ and O₂.

一、实验方法

1. 粗片初生石墨的析出及捞取方法

为定量评价吹气处理对粗片初生石墨的作用,本实验从方法上解决了三个问题:

- (1) 熔制近似重钢高炉铁水的碳饱和铁液;
- (2) 使铁液析出粗片初生石墨;
- (3) 将粗片初生石墨全部从铁液中捞出,称其重量,测其尺寸。

(1) 碳饱和铁液的熔制

将500g重钢P08生铁料装入 $\phi 30 \times 130$ mm的高纯石墨坩埚内置入碳硅棒电阻炉内熔化,升温至1400℃熔化,并再保温增碳45分钟,增碳后化学成分(%)为: C 4.81~4.91, Si 0.70~0.83, Mn 0.22~0.23, P 0.135~0.145, S 0.030~0.040,增碳前含C 4.07%。

据文献[1]报导,铁液中碳饱和浓度(%)和温度(°C)的关系为:

$$C_{\text{Fe}} = 1.3 + 2.57 \times 10^{-4} t$$

据此计算1400°C下 C_{Fe} 为4.90。由此可见所熔制铁液已为碳饱和的过共晶铁液。

(2) 粗片初生石墨的析出工艺

为了在温降过程中使过饱和碳析出粗片初生石墨。必须创造有利的动力学条件,为此本实验寻得了获得粗片初生石墨的降温工艺制度,如图1所示。

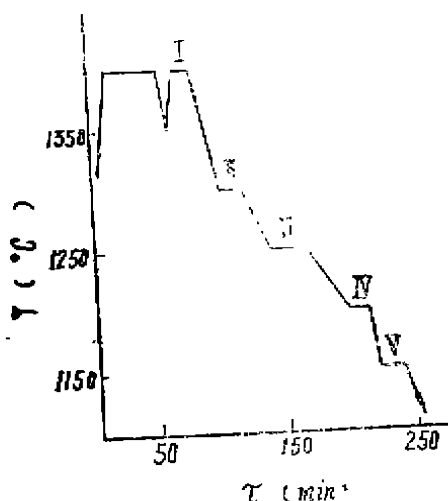


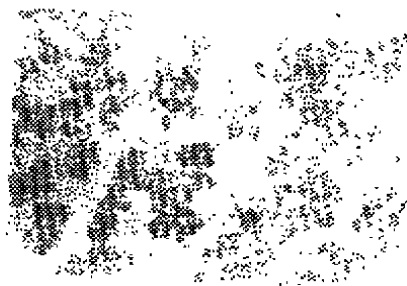
图1 分阶段捞取粗片初生石墨的操作规范

将增碳后的铁液转入有衬坩埚,在炉内按图1所示制度降温,在I~V各阶段分别保温数10分钟后即有粗片初生石墨析出。将其用自制钢勺捞出后与重钢*1高炉前采得的粗片初生石墨片比较有相同的形貌及色彩(见图2)。

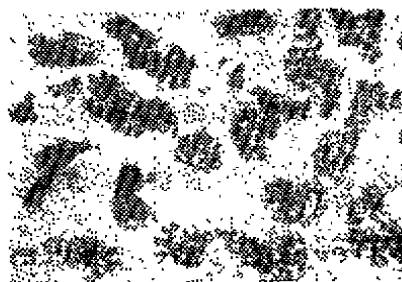
(3) 粗片初生墨捞出方石法的判定

图1所示各温度阶段析出的初生石墨从铁液中捞出后将作定量测定,为判定捞取方法的可靠性,特设计下述实验:将1400°C碳饱和铁液直接冷却至1200°C保温30分钟后捞取粗片初生石墨,后将试锭迅速水淬,按同样方法制得不捞粗片初生石墨的试锭。将两锭解剖后观察宏观断口,并进行对比表明,

在铁水粘度较低的1200°C粗片初生石墨已全部捞出,而未捞取锭在2/3高度范围均有大量粗片石墨塞积,说明捞取方法是可靠的。



a—实验室获得



b—高炉前采集

图2 粗片初生石墨片直观形貌

2. 捞出的粗片初生石墨的处理方法及测定方法

测定方法

(1) 分别将各温度捞出的粗片初生石墨用盐酸腐蚀15小时后清洗、干燥;

(2) 用150目筛筛去其中微尘,用磁铁去除其中铁粒及铁质夹杂物;

(3) 在TG3288光电天平上称其重量(W),在光镜下测定其最大外接圆直径 I_{max} 。

二、实验结果及分析

1. 各种气体抑制粗片初生石墨的能力比较

实验分别考查了Ar、N₂、CO₂和O₂对粗片初生石墨总量 W_T 、各温度阶段的量 W_i 和粗片初生石墨尺寸 I_{max} 的作用,实验结果取平均值示于图3和图4。

(1) 吹入不同气体时 W_i 和 I_{max} 随温度的变化

从图 3 和图 4 可以看到如下规律:

①吹入 Ar、CO₂、N₂ 和 O₂ 均能有效地降低各温度阶段的 W_i 和 I_{max}, 在 1250℃ 以上时作用更为强烈, 其中吹 O₂、N₂ 和 CO₂ 基本消除了该温度以上温度时的粗片初生石墨,

② W_i 和 I_{max} 因吹气的降低率 (与未吹气比较) 列于表 1 中。从表 1 可知, O₂ 和

N₂ 对 W_i 的作用强烈, CO₂ 和 Ar 的作用相对较小。在 1200~1150℃, Ar 仅降低 W_i 30~68%, I_{max} 降低 40~70%, CO₂ 在 1150℃ 反而使 W_i 增加, I_{max} 仅降低 60%。而 N₂ 和 O₂ 使 W_i 降低了 70~90%, 使 I_{max} 降低了 80% 左右。由此可知, 在生产中采用 N₂ 处理高炉铁水具有较好的抑制粗片初生石墨的效果,

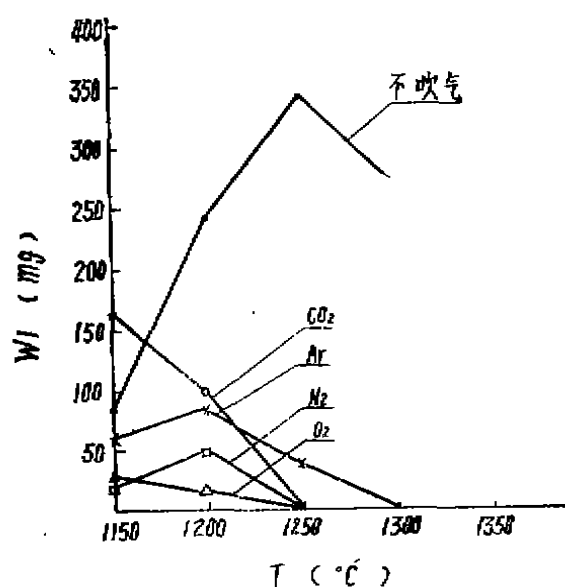


图 3 吹气时 W_i 随温度变化

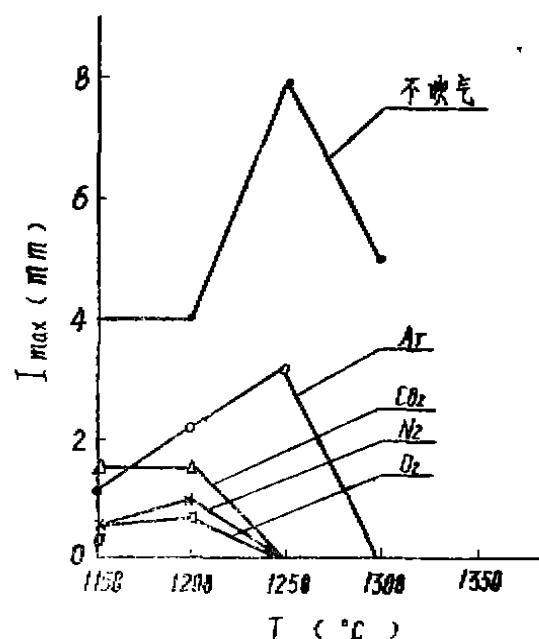


图 4 吹气时 I_{max} 随温度的变化

表 1 各温度阶段的 W_i 和 I_{max} 的降低率

降低率 (%)	气体种类	1150℃	1200℃	1250℃	1300℃
W _i	Ar	29	68	89	100
I _{max}		70	42	60	
W _i	CO ₂	-94	60	100	100
I _{max}		62	62		
W _i	N ₂	77	80	100	100
I _{max}		87	75		
W _i	O ₂	65	93	100	100
I _{max}		87	81		

(2) 气体对粗片初生石墨总量和尺寸的作用结果

在图 5 和图 6 中列出不同气体处理的粗片初生石墨总量和尺寸的平均值。

从图 5 和图 6 可以看出: Ar、CO₂、N₂和O₂均明显减少粗片初生石墨总量W_T和减小石墨片尺寸I_{max}, 其中N₂和O₂的作用更为明显。

表 2 为各种气体作用下W_T和I_{max}的降低率, 可知, Ar和CO₂使W_T和I_{max}降低了70~80%和60~70%, 而N₂和O₂使W_T和I_{max}降低了90%左右。

表 2 不同气体作用下W_T和I_{max}的降低率(%)

	Ar	CO ₂	N ₂	O ₂
W _T 降低率	81	72	93	95
I _{max} 降低率	58	71	86	90

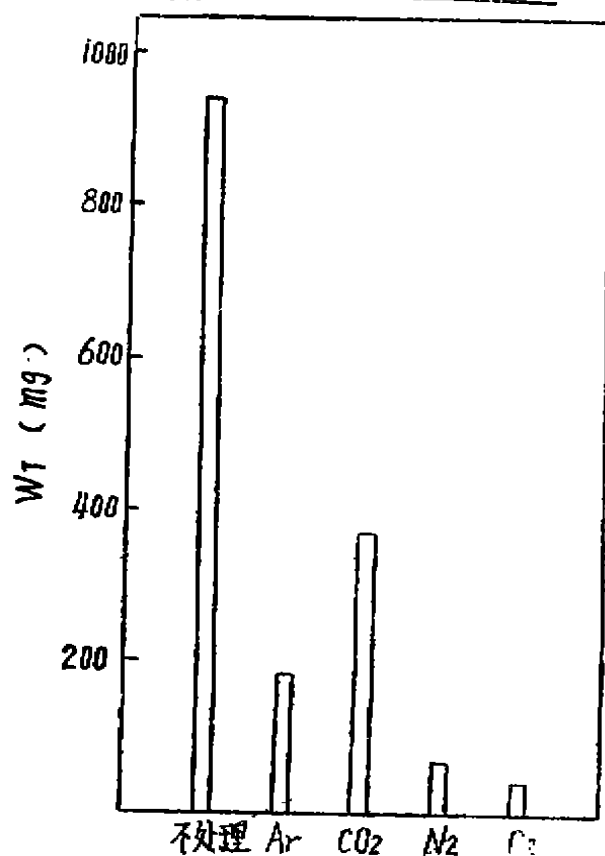


图 5 不同气体处理下粗片初生石墨总量

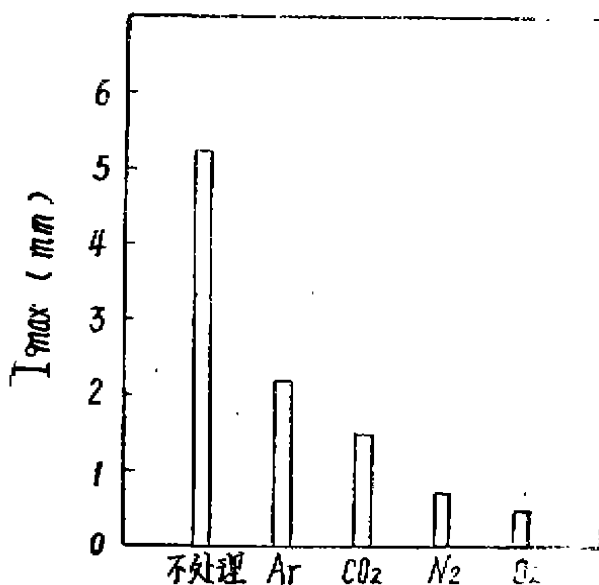


图 6 不同气体处理下粗片初生石墨平均尺寸

2. 高炉铁水加入75Si-Fe和中碳锰铁后气体抑制粗片初生石墨的作用

重钢高炉生产炼钢铁水, 硅锰量均低于钢锭模要求, 因此高炉铁水中要加入75Si-Fe和中碳锰铁, 使硅从0.8%增至1.5%, 锰从0.24%增至1.3%, 通过计算75Si-Fe应加入0.5%, 中碳锰铁应加入0.84% (中碳锰铁含锰25.9%)。

硅铁、锰铁加入有衬坩底部, 将增碳后的铁水冲入使之熔化均匀, 然后保温15分钟(1400℃)吹入气体。为比较温度的影响, 部分炉次在1300℃加入硅铁、锰铁后吹气。冷却工艺和捞石墨工艺仍按图1所示进行。本实验研究了N₂和Ar抑制粗片初生石墨的作用效果。结果示于图7~图9。

从图7~图9可知:

(1) 加入硅铁、锰铁降低了W_i、W_T, 因而具有一定程度的抑制粗片初生石墨的作用, 处理温度对W_i、W_T的影响不显著。

(2) 加入铁合金后吹入N₂和Ar进一步降低了W_i、W_T, 因而能进一步抑制粗片初生石墨。

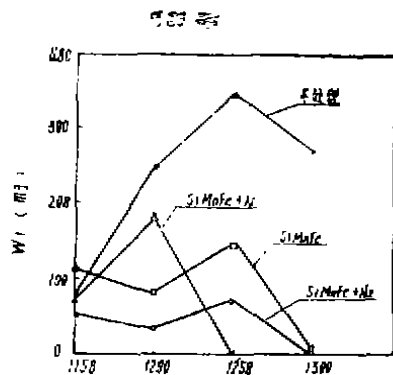


图7 1400℃加入铁合金吹气情况下Wt随温度的变化

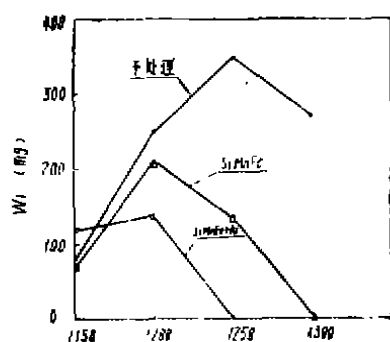


图8 1300℃加入铁合金吹气情况下Wt随温度的变化

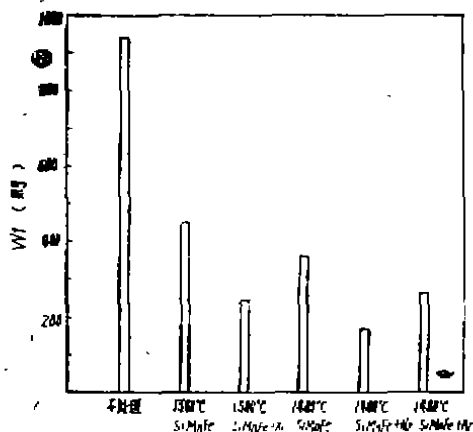


图9 不同处理条件下Wt的比较

三、吹气处理抑制高炉铁水粗片

初生石墨的原因分析

1. N_2 对高炉铁水粗片初生石墨的变质作用

大量实验表明吹气处理具有较强的抑制粗片初生石墨的作用。为了探求气体作用的机制,本实验在扫描电镜下观察了铁水中捞出的粗片初生石墨的表面形貌,同时与未吹气的石墨比较。观察结果表明:气体处理改变了粗片初生石墨六方晶体的生长形貌。

吹 N_2 对粗片初生石墨生长方式的影响见图10所示。由图可见, N_2 明显改变了石墨的生长方式。未吹 N_2 ,石墨仅由2~3个片层组成,吹 N_2 后石墨片表面呈浮凸结构,高倍下可见表面片层增多,各片层重叠且交错搭接,出现众多小六方台阶,并可见有螺旋位错总体台阶,由此证明N原子对石墨片起了变质作用,使石墨晶体生长从二维晶核向螺旋位错方式转化。

文献^[2]报导,吹入气体后,铁液中的氧分压降低,氧原子将向吹入的气泡中扩散而逸出熔体外。脱氧的结果,减少了促进熔体中石墨沿柱面方向生长的表面活性元素,从而抑制了片状生长方式,使石墨片变小。

该文献还报导,铁液中吹入 N_2 后,其氮含量从0.0066%增至0.0088%,N原子在粗片初生石墨生长前沿吸附有可能成为基面{0001}面上的表面活性元素而促使碳原子向基面扩散,造成电镜下所见的多层凸台结构。

吹气后氧量降低,氮量提高,使石墨片晶体柱面方向的生长速度降低,基面方向的生长速度提高,从而使石墨片总的生长速率减小。由此说明 N_2 对粗片初生石墨起了变质作用。

2. 气体对高炉铁水中粗片初生石墨的机械搅动作用

由图3和图7可知,气体处理完全消除了1250℃以上的粗片初生石墨,而低于此温

度有部分粗片初生石墨捞出。由此说明气体处理对粗片初生石墨有搅动作用,搅动结果将大量粗片初生石墨带进熔渣。在吹气过程中笔者观察到晶莹的石墨片从铁水表面飞出现象,同时在扒出的熔渣中有大小不等的

石墨片存在。

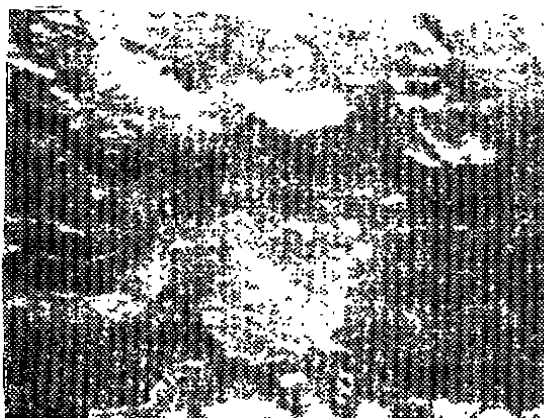
由于大量的石墨片被卷出,残留的石墨核心就很细小,它们要在更低的温度才能长大到临界上浮尺寸。因此吹气处理后在1250℃以上完全无粗片初生石墨片捞出。



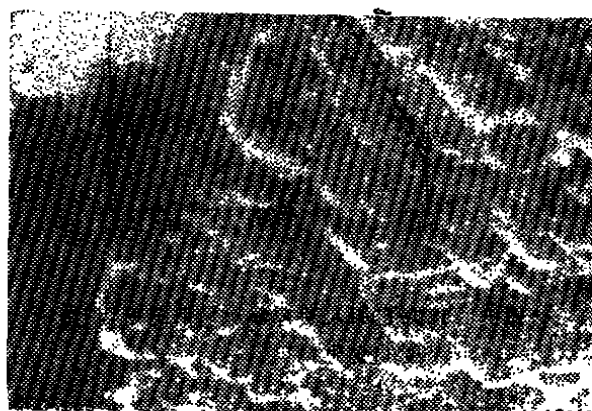
a—片层结构(未吹气)SEM $\times 50$



b—表面浮凸结构(吹N₂)SEM $\times 50$



c—片层结构(未吹气)SEM $\times 200$



d—多层结构(吹N₂)SEM $\times 500$

图10 N₂对漂浮石墨生长方式的影响

四、结论

1. 采用本实验方法可直接从实验室过共晶铁水中获得与高炉铁水相同的粗片初生石墨,为定量研究气体抑制粗片初生石墨的能力奠定了基础。

2. Ar、CO₂、N₂和O₂可有效抑制高炉铁水的粗片初生石墨,其中N₂和O₂的作用比Ar、CO₂强烈,它们能使W_T减少90%以上,使I_{max}减少90%,而CO₂和Ar可减少W_T70~80%,使I_{max}减少58~71%。

3. 气体处理完全消除了1250℃以上的粗片初生石墨,使1250℃以下的W_T量降低,

这是气体的搅动作用的结果。

4. 加入75SiFe和中碳锰铁可使W_T减少53%和62%,进一步吹Ar使W_T减少73%,吹N₂使W_T减少82%,但这一效果没有不加合金时的好。

5. 75硅铁和中碳锰铁的加入温度和吹气温度对抑制粗片初生石墨无明显影响。

6. N₂处理抑制高炉铁水粗片初生石墨的原因是:N原子对粗片初生石墨变质作用和气体对粗片初生石墨搅动作用。

参考文献

- 1 铸铁冶金学,机械工业出版社,1983
- 2 王春祺等 球铁,1987(1): 1~7