

高炉铁水碳溶解度与片状石墨析出的实验研究

丁跃华¹, 唐启荣², 杨晓源¹, 王玉仁¹, 杨武态²

(1. 昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093; 2. 昆明钢铁公司, 云南 昆明 650302)

摘要: 对昆钢高炉铁水不同条件下碳溶解度和片状石墨析出的研究表明, 温度与铁水碳溶解度变化呈现较好的线性关系, 生铁含硅量的增加, 碳溶解度随之降低. 铁水碳过饱和是片状石墨析出的必要条件, 降温速度决定着片状石墨析出量和尺寸大小. 昆钢高炉铁水在出铁时含碳量达饱和, 运输过程中平均温降为 1.5°C/min, 产生大量片状石墨粉尘是必然的.

关键词: 铁水; 碳溶解度; 片状石墨

中图分类号: TF511 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2004)05-0033-05

A Study on the Relationship between Carbon Solubility in BF Hot Metal and Deposition of Kish

DING Yue-hua¹, TONG Qi-rong², YANG Xiao-yuan¹, WANG Yu-ren¹, YANG Wu-tai²

(1. Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. Kunming Iron and Steel Co. Ltd., Kunming 650302, China)

Abstract: The relationship between carbon solubility in BF hot metal and deposition of kish has been investigated at Kunming Iron and Steel Company (KISC). The experiment shows that carbon solubility displays a good linear relationship with temperature and decreases as the increase of silicon content. Supersaturated carbon in hot metal results in the deposition of flaked graphite. The rate of temperature drop determines the quantity and the size of kish. The BF hot metal at KISC is oversaturated with carbon and its average temperature fall reaches 1.5°C/min during transportation, hence, a large quantity of kish is inevitably deposited.

Key words: hot metal; carbon solubility; kish

0 引言

高炉铁水在炼钢厂混铁炉周转时, 会产生大量片状粉尘, 这些粉尘飘落在厂区周围数公里的范围内, 严重地污染了厂区周围的环境, 对人和设备造成较大的危害. 通过对昆钢混铁炉飘出的片状粉尘取样分析, 见表 1, 证实粉尘主要成分为碳, 含量超过 40%. 按照铁水从高炉运送到混铁炉的工艺流程, 对同一罐铁水分别在高炉铁沟和炼钢厂混铁炉旁取样和测温, 铁水成分分析与温度测量平均结果见表 2, 从表中数据可看出, 铁水在运输过程中温度下降了 107°C, 铁水含碳量减少了 0.23%, 而其它成分没有变化. 说明片状石墨粉尘的逸出与铁水含碳量有直接关系. 若按每 t 铁水析出碳量为 2.3 g 计算, 那么对于日周转上千 t 铁水的混铁炉, 每天将飘出数 t 甚至数十 t 石墨碳.

关于铁水碳溶解度的研究, 已做过大量的工作^[1-4], 但主要集中在 Fe-C 二元系和 Fe-C-j(j=C, N, Mn, Si, S, P...)三元系. 针对高炉铁水复杂的多元体系碳的溶解度还不十分清楚, 虽然有一些经验公式, 但与实际存在差异, 对工艺中存在的一些现象难以做出解释. 为了弄清片状石墨粉尘析出的原因, 有必要对高炉铁水碳溶解度、片状石墨的析出机理进行实验研究.

收稿日期: 2004-02-23.

第一作者简介: 丁跃华(1958~), 男, 副教授. 主要研究方向: 钢铁冶金. E-mail: DYHPL@ynmail.com.

表1 炼钢厂混铁炉烟尘成份分析

Tab.1 Analysis of mixer dust at steelworks

取样地点	Fe 含量/%	SiO ₂ 含量/%	CaO 含量/%	MgO 含量/%	Al ₂ O ₃ 含量/%	C 含量/%
铁罐内	25.38	27.20	5.29	1.43	6.60	47.90
混铁炉内	13.54	23.80	5.29	1.35	8.37	40.42
混铁炉平台	40.58	4.95	1.38	0.51	1.32	44.18
混铁炉行车平台	39.67	4.25	1.32	0.44	1.61	46.86

表2 高炉铁水运输过程中成分和温度变化

Tab.2 Variations of composition and temperature of BF hot metal during transportation

取样地点	C 含量/%	Si 含量/%	Mn 含量/%	P 含量/%	V 含量/%	Ti 含量/%	S 含量/%	铁水温度/℃
高炉	4.64	0.51	0.48	0.106	0.031	0.085	0.031	1444
炼钢厂	4.41	0.52	0.47	0.106	0.031	0.084	0.033	1337
差值	0.23	-0.01	0.01	0	0	0.01	-0.002	107

1 实验方法

碳溶解实验在二硅化钼高温电炉内进行,使用 $\phi 55 \text{ mm} \times \phi 100 \text{ mm}$ 石墨坩埚,坩埚外侧为 $\phi 80 \text{ mm} \times \phi 350 \text{ mm}$ 石墨套管,通入脱氧 N_2 气保护.测温用双铂铑热电偶,温度自动控制仪控温.实验铁样来自昆明钢铁公司6号高炉,铁样含碳量4.65%,硫0.032%、磷0.110%.实验使用铁样500g,实验温度范围1300~1500℃.在高温下将坩埚放入炉内,到达实验温度恒温20min后取样并开始计时,按一定时间间隔用石英管吸取铁样5~8g,分析铁样中C、Si、Mn含量.实验结束后,对坩埚内的碳饱和铁水按不同的冷却速度降温到1350℃,相当于高炉铁水运抵炼钢厂混铁炉时的铁水温度,随后取出坩埚在水中急冷.观察铁样表面片状石墨的析出情况,在显微镜下观察铁样的石墨组织形态.

正式实验前作了条件实验,以确定铁水碳溶解达饱和的时间,结果见图1.根据条件实验确定碳溶解实验时间为120min.另外通过对生铁Si、Mn等元素分析表明在恒温过程中没有发生变化,表明实验气氛满足要求.

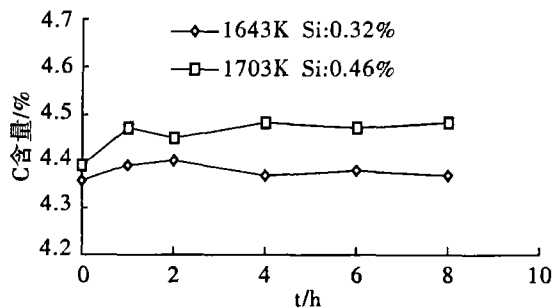


图1 碳溶解度与时间的关系
Fig.1 The relationship between saturated carbon content in hot metal and

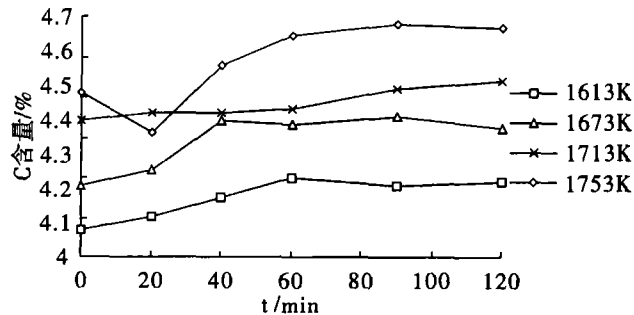


图2 不同温度铁水碳溶解度与时间的关系
Fig.2 The relationship between saturated carbon content in hot metal and time at different temperature

2 实验结果及分析

2.1 温度对铁水碳溶解度的影响

图2是生铁含Si为 $0.40\% \pm 0.01\%$,含Mn为 $0.51\% \pm 0.01\%$ 时,铁液含碳量随时间的变化曲线.从曲线变化趋势可看出,在实验初期铁液含碳量普遍低于原始铁样4.65%的含碳量,原因是铁样在加热熔化过程中碳析出所致,铁样熔化时在铁液表面可观察到一层漂浮的石墨.随着恒温时间的延长,碳又逐渐熔入铁液,从碳溶解曲线可看出,碳的溶解速度比析出速度慢得多.不同温度实验铁水经过90min恒温

后,铁液碳含量基本趋近饱和.对于同一成分的铁水,随温度升高,碳溶解度也随之增加.将反应终点时的铁水饱和含碳量与温度作图,见图4,从图中可看出,在铁水成分不变条件下,铁水碳溶解度与温度有较好的线性关系.

图3是铁水含Si量为 $0.42\% \pm 0.01\%$,含Mn量为 $0.71\% \pm 0.02\%$ 时,不同温度下铁水含碳量与时间的关系曲线.图中曲线变化规律与图2相同,铁水碳溶解度与温度成正比.同样利用反应终点铁水含碳量与温度作图,见图4.铁水含碳量与温度也呈现较好的线性关系.对两组实验数据进行回归处理,分别得到如下铁水碳溶解度随温度变化的线性方程:

生铁含Si:0.40%,Mn:0.51%时

$$C(\%) = 2.41 \times 10^{-3} T + 0.405$$

生铁含Si:0.42%,Mn:0.71%时

$$C(\%) = 2.36 \times 10^{-3} T + 0.537$$

两组实验温度对铁水碳溶解度的影响基本是一致的.从上式可以得出铁水温度平均每增加 100°C ,碳溶解度平均升高 0.24% .实验结果与昆钢高炉铁水温度下降 107°C ,碳含量减少 0.23% 是基本一致的.碳溶解实验结束后,在实验温度下按一定冷却速度降温至 1350°C ,并对降温前后铁水成分进行取样分析,结果表明铁水含C量分别降低 0.25% 和 0.21% ,而铁中Si、Mn、S、P含量在降温前后基本不变,分析数据如表3,与现场铁水降温后成分变化规律相一致,如表2.

对高炉铁水含碳量与相同温度的实验铁水含碳量比较,发现实验终点铁水含碳量稍低于高炉铁水含碳量,表明昆钢高炉铁水在炉外常压条件下含碳量已达到饱和.出铁时,随着铁水流动伴随着大量片状石墨粉尘逸出就证明了这一点.

表3 碳饱和和铁水温降过程中成分的变化

Tab.3 Variations of composition in hot metal during temperature fall

温度	试样1					试样2				
	C	Si	Mn	S	P	C	Si	Mn	S	P
1733K	4.64	0.42	0.69	0.033	0.106	4.53	0.92	0.53	0.030	0.112
1623K	4.39	0.42	0.67	0.032	0.106	4.32	0.90	0.54	0.029	0.111
110K	0.25	0	0.02	0.001	0	0.21	0.02	-0.01	0.001	0.001

2.2 铁水成分对碳饱和和溶解度的影响

在相同的实验温度下,铁水成分与碳溶解度关系见图5~8,从图中曲线可看出,在一定温度下恒温90min后,铁液含碳量基本趋于稳定,根据图5,图6曲线变化规律,可看出在 1460°C 和 1370°C ,生铁Mn、S、P相对稳定的条件下,铁液碳溶解度随含硅量的增加而降低.利用反应终点铁水碳含量与铁水含硅量作图,见图7,可看出铁水碳溶解度与铁水含硅量呈线性关系,铁水含硅量平均每增加 1% ,碳溶解度相应降低 0.29% .图8是在 1400°C ,生铁Si、S、P含量相对不变的条件下,铁液中碳溶解度与含锰量的关系,从图中曲线可看出,碳在铁液中的溶解度随锰含量增加略有升高.

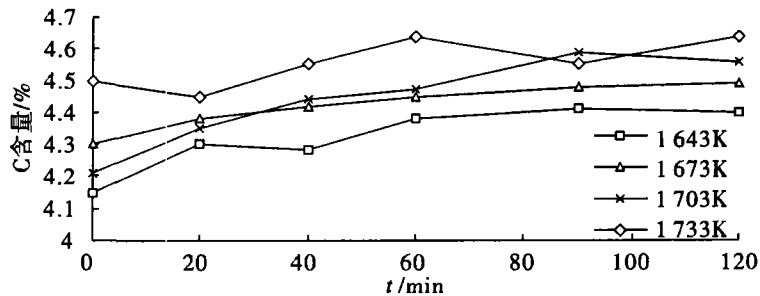


图3 不同温度铁水碳溶解度与时间的关系
Fig.3 The relationship between saturated carbon content in hot metal and time at different temperature

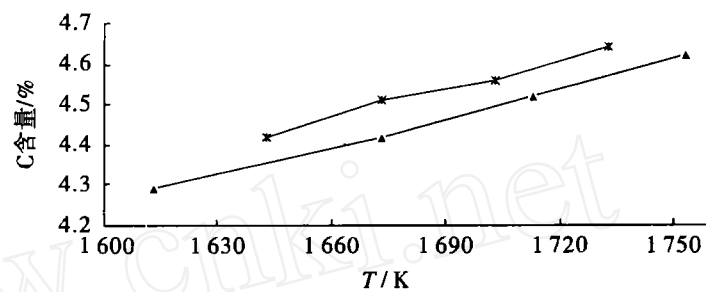


图4 铁水碳饱和和溶解度与温度的关系
Fig.4 The relationship between saturated carbon content in hot metal and temperature

2.3 碳饱和和铁水片状石墨的析出及组织形态

对碳溶解实验后的铁水分别按 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $1.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 和在空气中三种不同的速度降温到 1350°C , 然后取出坩埚在水中急冷. 首先对冷凝后的铁样进行外表观察, 尽管降温速度不同, 但所有铁样表面均覆盖一层厚度约 $0.5 \sim 2\text{mm}$ 的片状石墨, 剖开坩埚在铁样侧表面也可观察到少量的片状石墨, 片状石墨的物理形态与昆钢出铁场和混铁炉旁的片状石墨是相同的, 说明铁水碳过饱和是形成片状石墨的必要条件. 片状石墨析出的数量和物理尺寸受铁水降温冷却速度所影响, 较快的冷却速度(在空气中冷却, 降温速度大于 $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$) 片状石墨析出的量较少, 并且几何尺寸较小, 而较慢的冷却速度($0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) 片状石墨产生数量较多, 几何尺寸相对较大, 所以适宜的冷却速度是片状石墨大量析出的充分条件. 另外铁水成分对石墨析出的数量和形态也产生一定的影响.

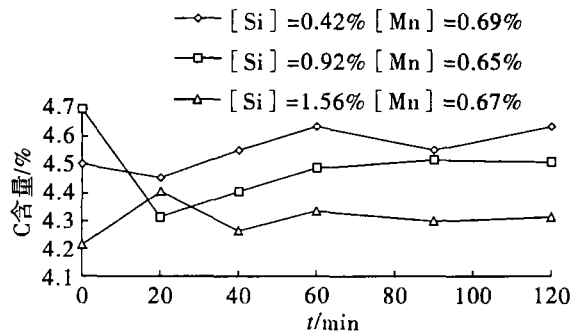


图5 1733K下铁水含硅量对碳溶解度的影响
Fig.5 The relationship between carbon solubility and silicon content in hot metal at 173K

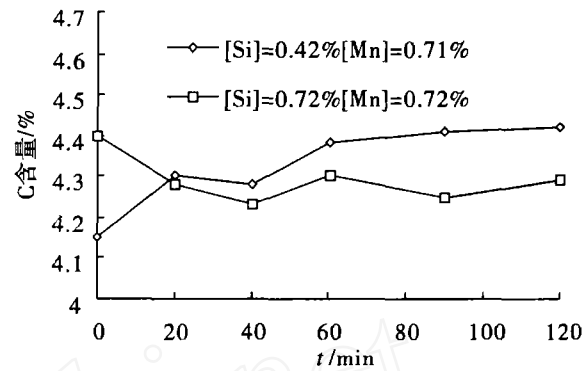


图6 1433K下铁水含硅量对碳溶解度的影响
Fig.6 The relationship between carbon solubility and silicon content in hot metal at 1643K

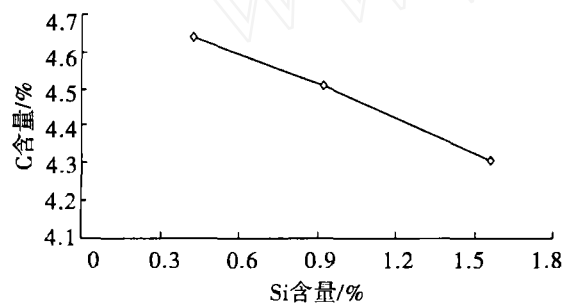


图7 铁水碳溶解度与铁水硅含量的关系
Fig.7 The relationship between carbon solubility and silicon content in hot metal

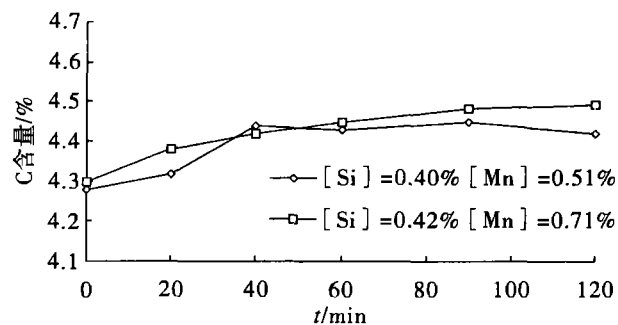


图8 1673K下铁水含硅量对碳溶解度的影响
Fig.8 The relationship between carbon solubility and manganese content in hot metal at 1673K

将冷却后的铁样制成金相分析试样. 对高温急冷后铁样中的石墨形态作进一步观察. 图9是碳饱和和铁水按不同冷却速度降温到 1350°C 时取出急冷后所得到的铁样金相组织图片:

图片(a)是碳饱和和铁液在 1440°C 的温度下按 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温至 1350°C 时的铁样显微组织照片, 铁样中硅含量为 0.39% , 锰含量为 0.51% . 从金相图片可观察到, 由于冷却速度较低在铁液中形成了较厚的片状石墨, 并且数量较多.

图片(b)是碳饱和和铁液在 1480°C 下将坩埚置于空气中冷却 20s 后放入水中急冷的金相显微组织照片. 铁样的成分为 $\text{Si} = 0.40\%$, $\text{Mn} = 0.51\%$. 从图片中可以看出由于铁液冷却速度较快, 石墨在铁液中形成的数量较少, 但分布较均匀, 形成的石墨片较薄, 几何尺寸也较小.

图片(c)是碳饱和和铁液在 1460°C 的温度下按 $1.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温至 1350°C 时的铁样金相显微组织图片, 铁样中 $\text{Si} = 0.42\%$, $\text{Mn} = 0.69\%$. 从图片中可以看出铁液中分布有大量的片状石墨. 比较 a, b, c 三组图片, 可以发现图片中的石墨的分布, 含量和厚薄有着较大的差别, 因为 a, b, c 三个铁样均被碳所饱和, 并且

铁中 Si、Mn、S、P 含量基本相同,引起片状石墨形态和数量上的差别主要原因应是降温速度的不同.对比三组图片,可看出三种降温速度均有片状石墨产生,只是 a 样冷却速度最低而产生的片状石墨比后者粗大、量多;b 样冷却速度最快产生的片状石墨最薄,量少;c 样居中.

图片(d)是碳饱和和铁液在 1460℃ 的温度下按 1.5℃/min 降温至 1350℃ 时的铁样金相显微组织图片,铁样成分为 Si = 0.92%, Mn = 0.65%. 比较 d 样和 c 样,两者的冷却速度,锰含量是基本相同的,差别在于铁样中的硅含量不同,从两者的金相图片可以发现(d)样中的石墨比 c 样中的石墨分布较均匀,在整个图片中石墨占有较高的比例.说明硅促进了(d)样石墨的析出,并且使得析出的石墨的量更多.

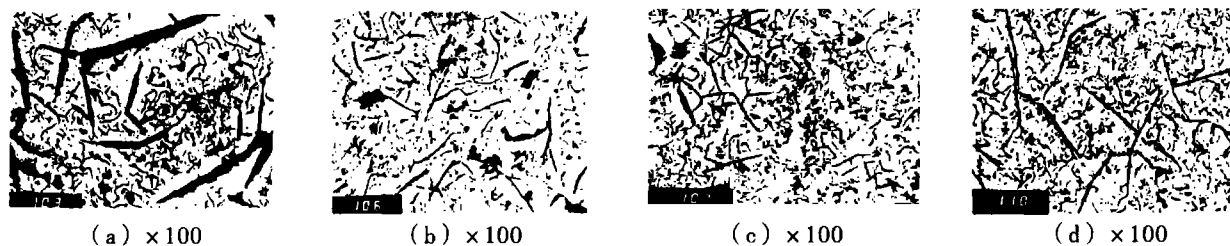


图9 实验铁样金相图片
Fig.9 Photomicrographs

4 结 论

1) 对不同铁水成分碳溶解实验表明,温度每变化 100℃,铁水碳溶解度平均变化 0.24%,呈现较好的线性关系.在铁水成分 Si:0.40%, Mn:0.51%, S:0.032%, P:0.110% 的条件下,温度对铁水碳溶解度的影响可由线性回归方程表示为: $C(\%) = 2.41 \times 10^{-3} T + 0.405$.

2) 硅、锰对铁液中碳溶解度的影响,由实验表明,随生铁含硅量的增加,碳溶解度随之降低,锰含量的增加有利于提高铁液碳溶解度,但影响较小.根据实验数据铁水硅变化 1%,碳溶解度相应变化量为 0.29%.

3) 铁水被碳过饱和是片状石墨析出的必要条件,铁水冷却降温速度决定着片状石墨析出的量和尺寸大小.当冷却速度较大时,将限制片状石墨的析出,产生的片状石墨量少且几何尺寸较小,反之当冷却速度较小时,则产生较粗大的片状石墨,并且量较多.昆钢铁水在运输过程中平均温降为 1.5℃/min,产生大量片状石墨粉尘是必然的.硅能够促进石墨化,铁水含硅量高将增加片状石墨的析出.

参考文献:

- [1] 王海川等. Fe - C - j 熔体的热力学性质规律[J]. 金属学报. 2001, 37(9): 952 ~ 956.
- [2] 丁伟中. 碳在合金 Mn - Fe - Si 及其子系中的碳饱和溶解度[J]. 上海金属, 1996, 18(3): 10 ~ 14.
- [3] 王海川等. 碳在纯锰纯铁熔体中的饱和溶解度及 Mn - Fe - C 熔体的热力学性质[J]. 铁合金, 2000, (2): 1 ~ 4.
- [4] Dominique Bouchard and Christopher W. Bale. Simultaneous Optimization of Thermochemical Data for Liquid Iron Alloys Containing C, N, Ti, Si, Mn, S, and P[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1995, 26: 467 ~ 484.