

中国合成铸铁的生产与发展

巩济民, 万仁芳

(中国铸造协会 咨询顾问委员会, 北京 100044)

摘 要: 论述了中国合成铸铁的生产及其主要原料废钢和增碳剂的现状和发展。论述了中国废钢的资源、分类、供应渠道、存在问题和感应电炉熔炼铸铁对废钢的要求; 论述了铸造用增碳剂的种类、增碳剂的使用方法和合成铸铁的熔炼工艺。

关键词: 合成铸铁; 废钢; 增碳剂

中图分类号: TG250

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2020)02-0184-08

Production and Development of Synthetic Cast Iron in China

GONG Jimin, WAN Renfang

(Advisory Committee of China Foundry Association, Beijing 100044, China)

Abstract: The present situation and development of synthetic cast iron production in China and its main raw materials scrap steel and carburizer were discussed. The resources, classification, supply channels, existing problems and requirements of cast iron smelted by induction furnace for scrap steel in China were discussed. The types of carburizer used in casting, the application of carburizer and the melting process of synthetic cast iron were discussed.

Key words: synthetic cast iron; scrap steel; recarburizer

人们把以废钢为主要金属炉料、同时采用增碳方法生产的铸铁称之为“合成铸铁”, 以区别于使用生铁为主要金属炉料的普通铸铁。

GB/T5611-1998 国家标准“铸造术语”中给“合成铸铁”下的定义是: “用高比例废钢炉料(60%~80%废钢+20%回炉料)经感应电炉熔得的低碳铁液中, 加入石墨电极和碳化硅增碳增硅后获得的灰铸铁, 其中石墨以 A 型为主、长度较短且均匀、铸件断面敏感性小、组织和硬度均匀性好”的灰铸铁。其关键词有 4 个: 高比例废钢炉料、电炉熔炼、增碳和灰铸铁。在实际生产中, 合成铸铁除用于灰铸铁外还应用于球墨铸铁和蠕墨铸铁。

由于废钢纯净、杂质少, 所以合成铸铁的性能普遍优于普通铸铁(表 1^[1]、表 2^[2]), 成本也较普通铸铁低。

由于废钢来源于废旧的汽车、船舶、桥梁等钢材, 所以合成铸铁的应用与一个国家的工业化程度密不可分。发达国家工业化先于我国, 20 世纪 70 年代就开始使用合成铸铁, 到 20 世纪 90 年代已基本不再使用生铁生产铸铁; 随着我国钢铁产业的迅猛

发展, 废钢供应逐步充足, 20 世纪 90 年代以后我国开始出现合成铸铁, 现在已有越来越多的铸造企业使用废钢生产合成铸铁。

1 中国已经进入合成铸铁时代

1.1 废钢

废钢源于钢。一个国家钢材的产量大、消费多且持久, 废钢的积蓄量才会多。近年来中国钢产量持续高位增长、消费已进入峰值平台区, 因此废钢的积蓄量也在逐年增加。

1.1.1 我国钢铁产业的发展

从新中国成立至今, 中国钢铁工业经历了 4 个不同的发展阶段(图 1)^[2]:

1949~1978 为探索阶段, 特点是波动发展; 1979~2000 为起步阶段, 特点是稳步发展; 2001~2013 为加速阶段, 特点是跨越发展; 2014~至今为减量阶段, 特点是创新发展。

2018 年全球粗钢产量 18.09 亿 t, 中国为 9.3 亿 t, 占世界钢产量的 51.4%、居世界第 1 位, 产量比第 2 到第 10 位国家的总和还要多 300 万 t (图 2^[2]、表 3)。

2018 年世界钢厂粗钢产量排名中前 5 位中国有 2 家, 前 10 位中国有 6 家, 前 20 位中国有 9 家, 前 50 位中国有 29 家; 《财富》世界 500 强全球有 13

收稿日期: 2020-01-16

作者简介: 巩济民(1941-), 河南驻马店人, 副总工程师。主要从事铸铁材料生产、科研工作。电话: 13521155301

表 1 普通灰铸铁与合成灰铸铁力学性能和质量指标对比
Tab.1 Comparison of mechanical properties and quality indexes between common and synthetic gray cast iron

	化学成分 $w(\%)$			力学性能		成熟度	硬化度	品质系数
	C	Si	CE	抗拉强度 /MPa	硬度 (HB)			
普通铸铁	3.31	2.16	4.03	236.2	206	0.94	0.98	0.96
合成铸铁	3.30	2.17	4.02	260.7	197	1.04	0.94	1.11

表 2 普通球墨铸铁与合成球墨铸铁力学性能对比
Tab.2 Comparison of mechanical properties between common and synthetic ductile iron

	化学成分 $w(\%)$						力学性能		
	C	Si	Mn	P	S	Mg	RE	抗拉强度 /MPa	伸长率(%)
普通铸铁	3.70	2.70	0.3	0.023	0.010	0.037	0.015	479	18.8
合成铸铁	3.72	2.70	0.3	0.023	0.008	0.035	0.013	515	17.6

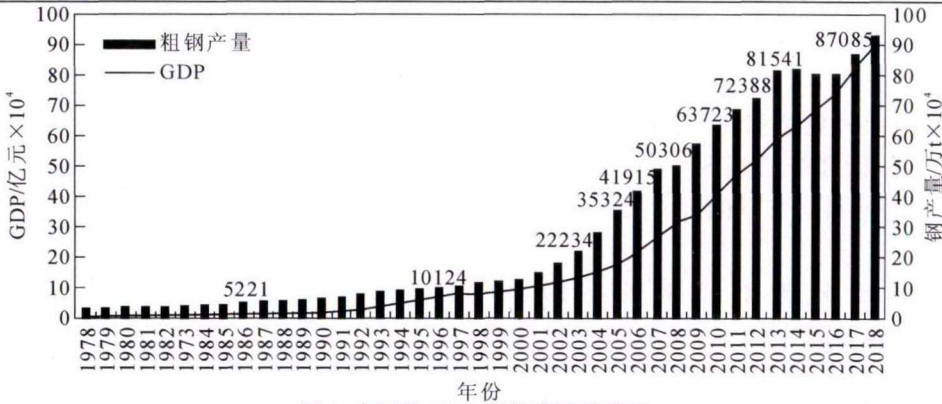


图 1 中国的 GDP 和钢产量消费量
Fig.1 GDP and steel production and consumption of China



图 2 历年中国钢产量占世界的比例
Fig.2 The proportion of China's steel output in the world over the years

表 3 2018 年我国和世界第 2 到第 10 位粗钢产量大国粗钢产量比较
Tab.3 Comparison of raw steel output between China and the world's second to 10th largest raw steel producer in 2018

名次	国名	粗钢产量(百万 t)		占世界总产量之比(%)	
		产量 / 较上年(%)	合计	占比	合计
第 1 名	中国	928.3/6.6		51.4	
第 2 名	印度	106.5/4.9		5.9	
第 3 名	日本	104.3/-0.3		5.8	
第 4 名	美国	86.7/6.2		4.8	
第 5 名	韩国	72.5/2.0		4	
第 6 名	俄罗斯	71.7/0.3	581.1	4	32.2
第 7 名	德国	42.4/-2.0		2.3	
第 8 名	土耳其	37.3/-0.6		2.1	
第 9 名	巴西	34.7/1.1		1.9	
第 10 名	伊朗	25.0/17.7		1.4	

家钢厂入围,其中中国占 7 家——宝武、河钢、沙钢、青山、鞍钢、首钢和新兴际华。

1.1.2 中国的废钢状况

由于中国钢消费已进入峰值平台区,因此废钢的积蓄量也在逐年增加,2020 年废钢储量将达 2 亿 t、2035 年可望达 4 亿 t(图 3)^[2]。为充分利用废钢资源,减少能耗和污染,钢铁行业提出电炉炼钢(短流程)是未来钢铁行业发展的亮点,鼓励现有高炉-转炉(长流程)的生产企业转型为电炉生产。

1.2 废钢的分类

铸造用废钢尚无标准,仍在执行废钢铁的标准——《GB4223-2004 废钢铁》。标准将废钢铁分为废铁和废钢两种,每一种又分为熔炼用和非熔炼用两大类,铸造用废钢属于熔炼用废钢。熔炼用废钢又按

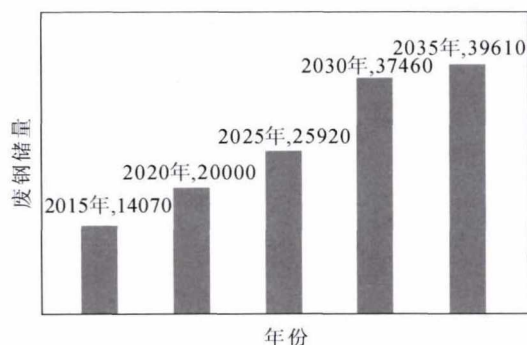


图3 我国废钢资源预测 / 万 t

Fig.3 Forecast of scrap steel resources in China (ten thousand tons)

外形尺寸和单件重及化学成分再细分为多个品种(图4)^[3]。

按外形尺寸和单件重量熔炼用的废钢分为重型、中型、小型、统料型和轻料型5种,对于铸造用废钢而言,标准中的轻料型废钢的尺寸和重量都是难以承受的。

废钢的化学成分源于原钢种,国标《GB/T13304-2008》将钢分为3类,即非合金钢、低合金钢、合金钢,熔炼用废钢也同样分成这3类。这3类钢的合金元素规定含量界限值见表4^[3]。

2 铸造用废钢存在的问题和供应渠道

当前存在的突出问题是废钢的回收循环体系及加工配送体系的建设不健全,目前得到工信部认可的废钢收集企业只有180余家,年处理废钢能力仅为6000万t。对废钢而言,“混则废,分则贵”,要做到发达国家那样将废钢进行分类处理,将不同成分、重量、大小的废钢进行分类管理、分类销售,还需时日。

表4 非合金钢、低合金钢和合金钢合金元素规定含量界限值
Tab.4 Nonalloy steel, low alloy steel and alloy steel alloy element specified content limit value

合金元素	合金元素规定含量界限值 $w(\%)$			ISO 4948-1 标准中 非合金钢与合金钢 中元素规定含量界限值
	非合金钢	低合金钢	合金钢	
Al	<0.10	-	≥ 0.10	0.10
B	<0.0005	-	≥ 0.0005	0.0008
Bi	<0.10	-	≥ 0.10	0.10
Cr	<0.30	0.30~<0.50	≥ 0.50	0.30
Co	<0.10	-	≥ 0.10	0.10
Cu	<0.10	0.10~<0.50	≥ 0.50	0.40
Mn	<1.00	1.00~<1.40	≥ 1.40	1.65
Mo	<0.05	0.05~<0.10	≥ 0.10	0.08
Ni	<0.30	0.30~<0.50	≥ 0.50	0.30
Nb	<0.02	0.02~<0.06	≥ 0.06	0.06
Pb	<0.40	-	≥ 0.40	0.40
Se	<0.10	-	≥ 0.10	0.10
Si	<0.50	0.50~<0.90	≥ 0.90	0.50
Te	<0.10	-	≥ 0.10	0.10
Ti	<0.05	0.05~<0.13	≥ 0.13	0.05
W	<0.10	-	≥ 0.10	0.10
V	<0.04	0.04~<0.12	≥ 0.12	0.10
Zr	<0.05	0.05~<0.12	≥ 0.12	0.05
La系(每一种元素)	<0.02	0.02~<0.05	≥ 0.05	0.05
其他规定元素(S、P、C、N除外)	<0.05	-	≥ 0.05	0.05

据统计80%~85%的废钢用于炼钢,10%~15%用于高炉炼铁和铸造行业,用于铸造的仅占6%~8%!因此《GB4223-2004 废钢铁》标准主要服务对

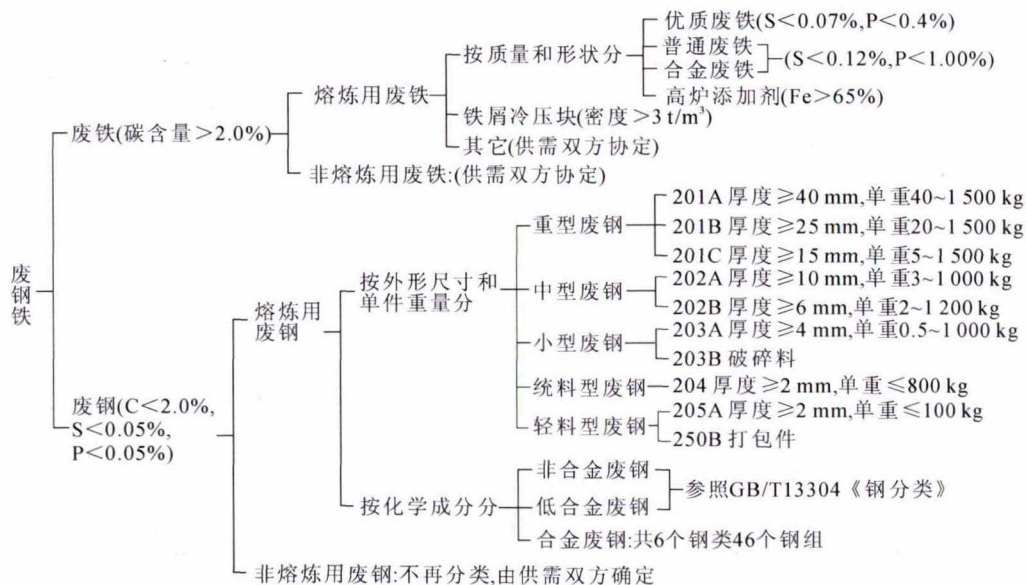


图4 我国废钢铁分类图(依据《GB4223-2004 废钢铁》制作)

Fig.4 Classification chart of scrap steel in China (according to "GB4223-2004 scrap steel")

象是钢铁行业,铸造业需求量少、又没有铸造用废钢的标准,客观上导致废钢铁回收行业对铸造业不够重视。对铸造企业而言,特别要注意废钢中合金元素可能给铸铁性能带来的不利影响。

当前国内铸造企业废钢供应有两个渠道:

一是大型铸造厂或大集团公司下属的铸造厂,废钢来自本公司内部的回收公司,可以长期定点、稳定供应,废钢质量变化小,有利于稳定铸件的质量。

二是由社会回收公司供应。这里面也有两种方式:一些稍大一些的铸造厂可以选择稳定的供应商,有选择性地供应合格的废钢;而一些中小型铸造厂因废钢需求少,只能依靠社会回收公司随意供应,如果供需双方对废钢的要求都不甚了解,仅依据国标执行那就可能使用不合格的废钢,严重时会导致铸件批量报废。

3 合成铸铁对废钢的要求

相比冲天炉熔炼而言,用感应电炉生产合成铸铁对废钢的要求要更严格一些。这是因为感应电炉的铁液没有像在冲天炉那样与焦炭、炉气接触的冶金反应过程,金属炉料从加入到形成铁液只是一个“重熔”的过程。金属炉料的升温是依靠热传导来实现的,先从表面开始熔化,然后再逐层熔化,因此炉料全部化清所需要的时间要比冲天炉长得多,长时间高温加热容易使金属炉料氧化,长期高温熔炼还会造成碳烧损,从而加剧铁液过冷和收缩的倾向。由于感应电炉熔化时铁液不能增碳,生产铸铁时需

要增碳,生产灰铸铁时(为了增强孕育效果)还需要增硫。

综上所述,废钢质量对合成铸铁质量至关重要,故对废钢提出如下要求。

(1)化学成分 废钢虽然纯净、杂质和气体的含量都很低,但值得注意的是随着社会对轻量化的要求愈来愈高,废钢中合金钢和低合金钢所占比例快速增加,即便是非合金钢,一些合金元素(如 Mn、Cr、B、Pb、Al)的含量界限值也足以给铸铁性能带来重大影响。也就是说,铸铁用废钢对某些合金元素的容许含量更低,表 5 是合成铸铁用废钢化学成分的要求^[9]。从表中可以看出,球墨铸铁对废钢的要求严于灰铸铁;铁素体球墨铸铁对废钢的要求严于珠光体球墨铸铁。

(2)外形尺寸、单件重 采用感应电炉熔炼合成铸铁,由于炉膛的尺寸的缘故,废钢料的外形尺寸和单件重量都不能过大,废钢尺寸原则上不应大于炉子直径的 1/3(表 6)^[9]。另外,在感应电炉熔炼时不仅要考虑加料方便,还应将炉料加得紧密,以提高熔化速度,松散的钢切屑和未经打包的薄钢皮不宜直接加入炉内。

(3)废钢表面锈蚀厚度不超过单件厚度的 10%(厚度或直径为 15 mm 以上的废钢,铁锈厚度也不能超过 1.5 mm),可采用抛丸等方法将锈蚀除去。废钢的锈蚀会增加铁液的渣量,而炉渣需要花费两倍的熔化等量金属的能量,同时还会产生更多的烟尘;过多的渣子还会大大缩短炉衬材料(特别是石英砂材料)的使用寿命。

表 5 铸铁熔炼用废钢化学成分的要求
Tab.5 Requirements for chemical composition of scrap steel for smelting of cast iron

铸铁种类		化学成分 w(%)										可用废钢举例
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ti	Pb	B	Al	
灰 铸 铁	汽车件			≤0.8			≤0.1					优质碳素结构钢、碳 素结构钢
		≤0.6	≤0.6		≤0.05	0.04~0.06		<0.05	<0.005	<0.01	≤0.02	
铁	机床件			≤1.2			≤0.3					优质碳素结构钢、低 合金结构钢
球 墨 铸 铁	珠光体球铁	≤0.6	≤0.4	≤0.4	≤0.035	≤0.035	≤0.05	<0.03	<0.002	<0.02	≤0.015	优质碳素结构钢、碳 素结构钢
	铁素体球铁	≤0.6	≤0.4	≤0.2	≤0.030	≤0.030	≤0.05	<0.03	<0.002	<0.02	≤0.015	

注:未列出的其他微量元素的含量应符合表 5 的规定。

表 6 感应电炉用废钢的尺寸和单重(参考值)
Tab.6 Dimensions and single weight of scrap steel for induction furnace (reference)

熔炉吨位	散废钢				打包废钢	
	最大尺寸/mm	最小厚度/mm	最大重量/kg	最小重量/kg	尺寸/mm	重量/kg
>6~12 t	600×400	5	40	0.25	400×400×600	50
>3~6 t	600×300	3	30	0.15	300×300×400	30
3 t 以下	500×200	3	15	/	200×200×300	10

(4)由于乘用车产量增多,镀锌废钢也越来越多。镀锌废钢的价格低,对铸造企业有很大的吸引力,锌的熔点为 419.5℃、沸点 906.9℃,500℃即开始燃烧,伴有蓝白色烟雾(ZnO),除对铸铁性能有影响外,还会污染环境,影响工人健康;锌蒸气凝结在炉衬会降低炉衬寿命,甚至会凝聚在线圈上,造成拉弧打火。

(5)其它要求 ①散装废钢中及打包废钢件中不得存在泥砂、混凝土块、废木材、油污、橡胶及珐琅等;②废钢中禁止混有炸药炮弹等军品及其他易燃易爆物品,禁止混有两端封闭的管状物、封闭器皿等物品;③废钢中不得有未拆解的机器总成及结构合件,机械部件容器应清除易燃物和润滑剂的残余物,不得混有有色金属零部件(如巴氏合金轴瓦);④废钢中禁止混有强酸($\text{pH} \leq 2.0$)、强碱($\text{pH} \geq 12.5$)的夹杂物,禁止混有多氯联苯有害物质;⑤废钢中禁止夹杂放射性废物等。

4 增碳剂

增碳剂属碳素材料。我国碳素材料资源丰富,生产增碳剂所需的设备和工艺也不复杂,因此随着国内合成铸铁产量的增加,增碳剂得到了快速的发展。当前我国增碳剂的特点是生产厂家多、产量增长快、价格差别大等。除国内产品外,还有国外产品进口,其中不乏名牌产品(如美国的“帝首固”);另外,随着国内新能源汽车发展,电池需求急速增长,而作为电池负极材料的副产品—石墨化增碳剂的产量也随之增加,仅内蒙古卓越公司一家年产这类增碳剂就达 30 余万 t(二期 40 万 t),而我国近期铸造用增碳剂需求量仅 50 万 t 左右,因此我国目前增碳剂的产量不仅完全可以满足国内市场需求,而且已经开始出现产量过剩的苗头。

炭素材料有 3 大基础晶型态物质,即金刚石、石墨和无定型炭。而石墨和无定型炭则用作钢铁的增碳剂得到广泛的应用。

铸造用增碳剂有煤、石油焦、天然石墨和人造石墨 4 种类型,其中煤和石油焦的晶型是无定型炭,天然石墨和人造石墨的晶型是石墨。石墨是网

平面的三维有序堆聚的结构,而无定型炭是乱层结构(仅在网平面上二维有序、其整体呈紊乱状态,层间距较大,表观微晶尺寸 L_c 和 L_a 均较小)。可以通过热处理将无定形碳结构转变为石墨结构——当超过某一处理温度时,乱层结构开始发生三维层面的排列,层间距减小和微晶尺寸增大,成为三维有序结构,这就是石墨化过程,温度越高、石墨化程度也就越高(图 5)。

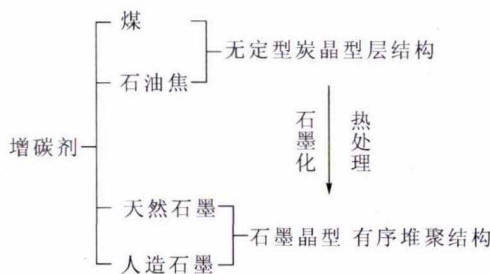


图 5 铸造用增碳剂的种类
Fig.5 Types of carburizer for casting

4.1 铸造用增碳剂的种类

(1)煅烧无烟煤 煤属无定型炭晶型。煅烧煤是用优质的无烟煤经煅烧(1 200~1 500℃)而成。宁夏、山西、河南等地有低 S、低 P、高固定碳的优质无烟煤(表 7)^[3]。所谓“低”和“高”是相对于常见的无烟煤而言。虽然煅烧无烟煤的增碳效果差,但由于灰铸铁对硫含量要求不苛刻,而煅烧无烟煤增碳剂的价格又比较低廉,因此在中低牌号灰铸铁的生产中,煅烧无烟煤还有一定的市场。

(2)煅烧石油焦 石油焦也属无定型炭晶型。石油焦是精炼原油的副产品,原油经常压蒸馏或减压蒸馏得到的渣油及石油沥青,再经焦化后就得到生石油焦。生石油焦有海绵状、针状、粒状和流态等品种,用最易石墨化的海绵状生石油焦,经过 1 200~1 350℃的高温煅烧,除去杂质、硫分、水分、挥发分,即可得到煅烧石油焦。煅烧后的石油焦固定碳量高,灰分、挥发分、水分都较低(见表 8),同时也是制作人造石墨的主要原料。

煅烧石油焦用作增碳效果不及人造石墨。在使用煅烧石油焦增碳时,要注意硫和氮的含量,硫高不宜用在球墨铸铁,氮高不宜用在灰铸铁。

表 7 国内煤类增碳剂
Tab.7 Domestic coal carburizer

增碳剂	化学成分 $w(\%)$						粒度/mm
	固定碳	灰分	水分	挥发分	硫分	氮	
干燥焦炭	87.7	9.0	0.30	1.00	1.00	1.000	
优质无烟煤	90.0	2.5	2.00	3.5	0.25	0.600	
煅烧煤	93.0	≤ 6.0	≤ 0.5	≤ 1.2	≤ 0.25	0.23~0.40	1~3
煅烧煤	90.0	≤ 9.0	≤ 0.5	≤ 1.5	≤ 0.30		1~3

表 8 国内石油焦增碳剂的成分 $w(\%)$
Tab.8 Chemical composition of domestic petroleum coke carbonizer

品种	固定碳	灰分	水分	挥发分	硫分	氮
生石油焦	85~89	0.2~0.5	8~10	10~14	1~6	
煅烧石油焦	98.5	0.2~0.5	≤0.5	0.3~0.5	0.02~3.00	0.6~0.8

(3)天然石墨 天然石墨(晶质石墨或隐晶质)属石墨晶型。天然石墨杂质多,故不宜作为增碳剂。

(4)人造石墨 人造石墨(包括人造石墨和人造石墨碎)属石墨晶型。原料是焙烧或煅烧的石油焦和沥青焦,混合后经过长时间的高温石墨化处理,称为石墨化增碳剂。人造石墨含碳量高(大部分>99%),杂质极低(表 9)^[3],是优质的增碳剂。

表 9 石墨化增碳剂的理化指标 (YB/T 4403-2014) $w(\%)$
Tab.9 Physical and chemical indexes of graphitization carburizer (YB/T 4403-2014)

等级	固定碳 (≥)	灰分 (≤)	挥发分 (≤)	水分 (≤)	硫(≤)	氮(≤)
特级	99.7	0.15	0.10	0.2	0.01	0.002
一级	99.5	0.20	0.30	0.3	0.02	0.015
二级	99.0	0.50	0.50	0.5	0.03	0.020
三级	98.5	1.00	0.50	0.5	0.05	0.030

4.2 增碳剂的选择

为保证合成铸铁的质量,不推荐使用煤、石油焦、天然石墨和石墨碎等类型的增碳剂,我们重点推荐和介绍人造石墨增碳剂(即石墨化增碳剂)。

人造石墨增碳剂的优点:①固定碳量含量高($C>99\%$),吸收率高、增碳的可控性和预测性好,既可在熔炼炉内大量增碳也可在包内少量增碳(微调);②质量稳定、杂质极低,不会因增碳剂加入而产生其它的铸造缺陷;③人造石墨与铁液中的石墨属同质晶核,在一定的条件下对铁液成核有一定促进作用;④由于石油工业发展石油焦和沥青焦等原料供应充足,可以工业化大批量生产;⑤相当多的厂家在增碳剂生产的同时还生产附加值更高的电池负极材料,在某种意义上讲增碳剂只是一种副产品,成本不高;⑥在生产工艺上能够做到循环经济,节能环保。

5 合成铸铁的生产

使用感应电炉熔炼废钢、回炉料时加入增碳剂生产合成铸铁,在配料、熔炼、检测等方面与生产普通铸铁并无太大的差异,主要应该注意的问题是如何提高增碳剂吸收率和稳定性。

5.1 影响碳吸收率的因素

增碳剂中的碳熔点很高($3\ 727\ ^\circ\text{C}$),主要通过溶解和扩散两种途径溶于铁液^[4]。

碳在铁液中溶解度为^[5]:

$$C_{\max}=1.3+0.25T-0.3\text{Si}-0.33\text{P}-0.45\text{S}+0.028\text{Mn}$$

式中, T 为铁液温度($^\circ\text{C}$)。

5.1.1 铁液方面

(1)铁液成分 从上式可以看出 Si、S、P 降低 C 的溶解度,降低增碳剂的吸收率,而 Mn 则相反。资料显示:铁液每增加 0.1% 的 C 和 Si,增碳剂的吸收率分别降低 1~2 和 3~4 个百分点;而每增加 1% 的 Mn,吸收率可增加 2%~3%。Si 的影响最大,Mn 次之,C、S 较小。因此实际生产中应先增 C,后补 Si。

(2)铁液温度 铁液平衡温度(C-Si-O)对吸收率有很大的影响:当铁液温度大于平衡温度时,C 优先与 O 反应,铁液中的 C 损耗增加,吸收率下降;当铁液温度小于平衡温度时,C 的饱和度下降,C 的扩散速度降低,吸收率也下降;铁液温度等于平衡温度时,吸收率最高。

铁液平衡温度(C-Si-O)随 C、Si 不同而变化,实际生产中增碳剂多在低于平衡温度(1 150~1 370 $^\circ\text{C}$)的铁液中溶解扩散。

(3)铁液搅拌 搅拌有利于 C 的溶解和扩散,减少增碳剂浮在铁液表面被烧损的几率。在增碳剂未完全溶解前,搅拌的时间越长吸收率越高,但搅拌对炉衬寿命影响大,而且还会加剧铁液中 C 的损耗。适宜的搅拌时间应该是在保证增碳剂完全溶解后尽可能短。

(4)扒渣 如需在铁液化清后补加增碳剂,必须将炉内浮渣尽量扒净,防止增碳剂裹入渣中。

5.1.2 增碳剂方面

(1)石墨化程度 石墨化程度是增碳剂的重要指标。石墨化程度高不仅可以增加碳的吸收速度,还因其结构具有同铁液石墨的同质异核作用而能够提高铁液的形核能力。石墨化增碳剂和非石墨化增碳剂最大的不同就是石墨化增碳剂既有增碳作用也有一定的孕育效果,而非石墨化增碳剂只有增碳作用没有孕育效果。

以往增碳剂石墨化程度的高低没有检测方法,行业内通常使用手感和在纸上划痕的办法作为检测的依据——手感润滑、纸上划痕墨迹清晰就是石墨化好的增碳剂,反之就差。这种方法过于粗放,山东民丰公司用电阻率来表示增碳剂的石墨化程度,因为尽管增碳剂的结构和密度不同,但随着石墨化程度的增高,其室温时的电阻率均呈下降的趋势,即:

$$\rho=a\cdot g+b$$

式中, ρ 、 g 分别为增碳剂的电阻率和石墨化度, a 、 b

为常数。

山东某公司已将电阻率的指标列入他们增碳剂的企业标准(表 10)^[6]。

表10 山东某公司铸造用增碳剂理化指标
Tab.10 Physicochemical index of carbonizer used in casting by a company in shandong

等级	固定碳 (%)	灰分 (%)	挥发分 (%)	水分 (%)	硫分 (%)	氮含量 (%)	电阻率 / $\mu\Omega\cdot m$
特级品	≥ 99.70	≤ 0.20	≤ 0.10	≤ 0.20	≤ 0.02	≤ 0.01	≤ 100
一级品	≥ 99.00	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.30	≤ 0.05	≤ 0.03	≤ 120
二级品	≥ 98.50	≤ 0.70	≤ 0.80	≤ 0.30	≤ 0.03	≤ 0.05	≤ 150
三级品	≥ 98.00	≤ 1.00	≤ 1.00	≤ 0.50	≤ 0.05	≤ 0.08	≤ 180

(2)固定碳量和灰分 固定碳是增碳剂的有效成分,越高越好;灰分是一些金属或非金属的氧化物,是杂质,应尽量少。增碳剂中固定碳量和灰分是此消彼长的两个重要参数,增碳剂中固定碳含量高,增碳效率亦高。灰分含量高的增碳剂容易“焦化”而形成渣层,渣层将碳颗粒隔离,使其不能溶解,因而降低了碳的吸收率。灰分高还造成铁液渣量多,增加电耗,增大熔炼过程中的工作量。

(3)粒度 一般来说,增碳剂的粒度小与铁液接触的界面面积大吸收率会高,但过细的颗粒易被氧化,还容易被热对流空气或除尘的气流带走;颗粒尺寸最大值,应该以能在作业时间内完全溶于铁液为准。如增碳剂随炉料一起加入,粒度可大一些,建议在 0.2~9.5 mm;如作为微调在铁液中或出铁前加入,粒度可为 0.60~4.75 mm;如在包内增碳及用作预处理,粒度为 0.20~0.85 mm;0.2 mm 以下颗粒不宜使用。粒度还与电炉炉膛直径有关,炉膛直径大,增碳剂的粒度应选大一些,反之亦然。

(4)空隙度 增碳剂的孔隙度大,比表面积大,有更大的表面浸润于铁液,加快溶解和扩散,可提高增碳剂的吸收率。人造石墨碎虽然纯度很高,但由于密度大,比表面积小,吸收能耗高,溶解速度慢,导致吸收率不高。

增碳剂的致密度大多用其真比重来表示,但此项指标均未列入生产厂家理化检测的内容。

(5)加入量 在一定的温度和化学成分的条件下,铁液中 C 的饱和浓度是一定的。在一定的饱和度下,增碳剂加入量越多,溶解、扩散所需要的时间越长,损耗大、吸收率低。

(6)稳定性 稳定性是在增碳剂的选择中最容易被忽视的,但对于保证合成铸铁质量的稳定具有重要的作用。质量稳定的增碳剂不但表现在检测的数值控制在要求的范围内,而且增碳效果稳定,可预测性和可控性好,这样可以减少铁液成分的微调,

提高生产率、防止铁液质量变差。不同种类、不同产地、不同批次的增碳剂,使用效果可能会有差异,应用时必须注意,需在采购和生产的过程中注意收集数据并加以考量。

5.2 熔炼工艺

5.2.1 配料

生产过程中都希望铁液化学成分波动尽可能小,铁液熔化后成分一次合格。碳是铸铁中最重要的元素之一,调整起来比其他元素困难,因此更希望一次成功。铁液化清后再增碳,效果差,这是因为碳的密度比铁液小得多,若无强力搅拌,吸收效率会很低。通常在配料时,碳按工艺要求的上限计算,并考虑熔炼过程中碳烧损的补偿,这样等到金属炉料液化清后,碳量就基本上在工艺范围内,即使略超出上限,也可利用加入少量(干净、干燥的)废钢很容易地把它降下来,在电炉熔炼中降碳比增碳操作要简单得多。

5.2.2 (炉内增碳法)加料顺序

第 1 步:先在炉底铺一定数量的回炉料(或剩余少量铁液),这样可以使新料浸没在铁液中,减少氧化。

第 2 步:加入废钢,然后加入增碳剂。此时的铁液熔点低,可以很快的熔化提高液面高度,让增碳剂浸润在铁液中。增碳与铁料熔化同步既不增加熔炼时间又不多耗电。由于 C 还原 FeO 能力高于 Si、Mn,增碳剂在低温下加入还可降低 Si、Mn 烧损;尽量使用包装袋装好增碳剂投入电炉中,不要使用铁锹撮入电炉,以免细小颗粒被除尘器吸走。

第 3 步:废钢部分熔化后加入回炉料。要确保扒渣之前增碳剂已经完全被吸收,此时大功率的电炉(≥ 600 kW/t)尤显重要,因为熔清物料所需的时间可能会少于增碳剂完全吸收的时间。同时要在增碳剂吸收的过程中尽最大限度地使用电炉的搅拌功能。

第 4 步:如对增碳剂的回收率和铁液含碳量的控制有把握,可将增碳剂随废钢一次加入。如无把握可留 5%~10%的增碳剂二次加入。二次加入的增碳剂属微调碳量(或补充烧损碳量),应在铁液化清后加入,加入前必须将铁液表面熔渣扒净,尽量避免增碳剂卷入炉渣,然后大功率送电利用电炉的搅拌功能提高吸收率。

第 5 步:加硅铁等合金,取样分析,调整成分,出炉。要避免铁液长时间高温存放。铁液长时间高温存放(特别是在 1 450 ℃以上长期保温)容易导致碳的氧化、硅量的升高(二氧化硅被还原)以及铁液内

晶核的损耗。

5.2.3 包内增碳法

若必须在包内增碳,可将粒度为 100~300 目的增碳剂置于包底,用高温铁液直接冲到增碳剂上(或随铁液随流加入),出铁后充分搅拌,使碳溶解吸收。包内增碳效果不如炉内增碳,吸收率难以控制。

不论使用那一种增碳剂或增碳方法,都应通过生产试验确定增碳工艺和吸收率,工艺一经确定,不要轻易更换增碳剂种类及产地,若要更改就必须再次通过生产验证。

6 灰铸铁件氮气孔的防止

生产合成铸铁铁液中的含氮量可达 0.008%~0.012%,甚至更高。因球化处理有强烈的除气作用,所以球墨铸铁含氮量很低;灰铸铁中含有一定量的氮,可使石墨卷曲和促进珠光体细化的作用,有助于改善力学性能。高牌号灰铸铁可将溶氮量提高至 120×10^{-6} (厚壁铸件不得超过 80×10^{-6})。但含氮量在 0.01% (100×10^{-6}) 以上铸件就容易产生裂隙型氮气孔。

氮首先来自废钢。废钢的含氮量比生铁高,电弧炉废钢又高于转炉废钢。

氮亦来自增碳剂。不同增碳剂的溶氮量差别很大。石墨型增碳剂含氮量少,而煤类和煅烧石油焦增碳剂要高很多,因此在选用煤类和石油焦增碳剂时,必须注意氮的含量。

铁液增碳后氮含量会显著增加,但只要在平衡

温度下保持一段时间,即可降至正常水平,因此增碳后不宜立即出炉。

7 结语

(1)中国已进入合成铸铁时代,生产高质量的合成铸铁一定要有合格的废钢和高质量的增碳剂。

(2)中国废钢积存量虽日渐充裕,但在管理、分类等方面尚未跟上存量增加的步伐;另外铸造用废钢尚无标准,应引起有关方面的重视。

(3)增碳剂已出现供大于求的苗头,应引导增碳剂生产企业在提高质量、扩大品种、真诚服务、争创品牌上下功夫,除满足国内市场外还可走出国门占领国际市场,千万不要搞不顾质量的恶性竞争。

(4)希望铸造专家、铸造企业和铸造材料公司通力合作,加大对“合成铸铁”的研究,提高我国“合成铸铁”的水平。

参考文献:

- [1] 金永锡. 推广合成铸铁应用的若干问题 [J]. 现代铸铁, 2009(5): 11-16.
- [2] 刘彪. 中国钢铁工业运行情况与展望[R]. 北京: 中国钢铁工业协会, 2019.
- [3] 巩济民, 徐仁瑞, 万仁芳. 主编《铸造原辅材料手册——砂型铸铁分册》[M]. 北京: 国家开发大学出版社, 2018.
- [4] 王顺安, 邹容剑. 合成铸铁熔炼工艺及增碳剂吸收率影响因素 [J]. 现代铸铁, 2015(5): 52-54.
- [5] 黎克仕. 感应电炉熔炼铸铁[M]. 北京: 机械工业出版社, 2016.
- [6] 张福勤, 黄启忠. C/C 复合材料石墨化度与导电关系 [J]. 新型碳材料, 2001(2): 45-48.

(上接第 183 页)

- [15] 2007 casting competition, Modern Casting June 2007, 24-29.
- [16] 2008 casting competition Modern Casting, May 22-27.
- [17] Cahit Demirel, Thomas Behr, Kar-L Weisskopf, Reiner Bochen Christian Gudisch, The application of high-strength cast irons (ADI-austempered ductile iron) in high-performance diesel engines- part 1, FTJ October 2006, 248-250.
- [18] Cahit Demirel, Thomas Behr, Kar-L Weisskopf, Reiner Bochen Christian Gudisch, The application of high-strength cast irons (ADI-austempered ductile iron) in high-performance diesel engines-part 2, FTJ November 2006, 286-288.
- [19] David Schmidt, Using Simulation to Drive Rigging Design, www.foundrymag Feb 13, 2017, <https://finite.solutions>.
- [20] Smiley and Schmidt, Computer design of feeding systems for iron castings for how to avoid years of problems with 20 minutes of analysis. AFS proceedings of 2013.
- [21] The Next Level of Casting, Coremaking Process Simulation, <http://www.foundrymag.com> Jan 17, 2017 and www.magmaflow.com

杭州文特机电有限公司

热处理炉、加热炉、工业自动化工程、环保节能工程、机电设备的设计、制造、加工、安装、技术开发、技术咨询、技术服务。工业自动化设备、仪器仪表、工业炉窑配件、计算机等的生产、批发、零售。



地址: 杭州市西湖区万塘路 262 号 6 号楼 5-65 室

厂址: 长兴县林城镇午山岗开发区

联系人: 丁为兵

电话: 15088362822

传真: 0572-6087688

邮箱: dwb150@163.com

