

铸铁脱硫的理论与实践

李 达 编 著

本书综合了近三十年来国内外铸铁脱硫技术的主要理论、试验结果和生产经验，系统地介绍了硫对铸铁的各种影响，脱硫的物理化学原理，碱性冲天炉炉内脱硫工艺和酸性冲天炉降低硫量的方法，并较全面地介绍了炉外各种脱硫理论和具体方法、效果等。书中引用了大量国内外有关数据、图表和资料，使读者对铁水脱硫能有个较完整的认识。为读者结合具体条件选用经济效益更高的脱硫方法，提供方便。书内各种数据、图表、资料及某些论点都注明了资料来源，以便读者查阅。

本书可供从事铸造工作，以及钢铁冶金工作的科技人员，大专院校师生和技术工人参考。

铸铁脱硫的理论与实践

李 达 编 著

*

机械工业出版社出版 (北京阜成门外百万庄南街一号)

(北京市书刊出版业营业登记证出字第 117 号)

机械工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ · 印张 $7^{1/4}$ · 字数 190 千字

1985 年 9 月北京第一版·1985 年 9 月北京第一次印刷

印数 0,001—3,860 · 定价 2.15 元

*

统一书号: 15033 · 5751

前 言

硫是钢铁中经常存在的五元素之一。硫的含量虽然不大，但是波动范围却很大(含量高、低相差近百倍)，对铸铁质量的影响很大。可是，到目前为止，国内外还没有一本全面地从理论与实践两方面深入分析铸铁脱硫以及硫对铸铁影响的参考书。在一些铸造专业书刊中，不仅对硫的讲述简单，而且有些提法不够完善。例如：“硫是阻碍石墨化的元素”，“硫对铸铁有百害而无一利”。事实上，在一定条件下，硫不仅不阻碍，而且促进石墨化。对于高硫可锻铸铁，硫不仅无害，而且有利。尤其第二次世界大战以后，对硫的认识，铸铁脱硫的理论与方法都有很大的进展。例如，获得含硫量低于0.005%的铁水，已经是很容易的事了。有必要对这些新的发展作一个总结。

目前我国铸铁熔化仍以冲天炉为主，铁水含硫量较高。如何降低铁水的含硫量，仍然是大部分铸造工作者努力的目标。尤其生产球墨铸铁，铁水预先脱硫，不仅能稳定产品质量，而且还可以降低成本。

铸造合金的熔炼与处理不仅只分析其工艺流程，更应当运用物理化学的原理来分析、说明这些过程。只有这样才能对这些过程有一个深刻的认识。本书试图尽量运用物理化学原理解释脱硫过程，判断其进行的可能性、进行的方向、达到的程度与必要的条件等。

本书首先分析了硫对铸铁的影响，使读者对硫的作用有一个全面的、正确的认识。其次简要的介绍了脱硫的物理化学基础知识，作为下文的理论基础。最后分别陈述、分析近年来炉内、炉外脱硫的各种方法。考虑到一些读者，对物理化学可能生疏，书后附有若干条物理化学的简要注解。

IV

限于作者的水平与掌握资料的局限性，而且书中数据来源于不同资料，其具体试验条件也不同，可能有不一致之处。因此书中存在问题也在所难免，殷切希望广大读者提出宝贵意见。

本书物理化学部分，承太原工学院张象铭副教授审阅。全书承太原工学院房振华老师审阅，提出了不少修改意见。最后由太原重型机械学院张明之教授审定，在此一并表示感谢。

李 达

1983.7

目 录

第一章 铸铁中的硫	1
一、铸铁中硫的来源	1
二、硫在铸铁中存在的形式	2
三、硫对铸铁的影响	5
(一) 硫对结晶界面形态的影响	5
(二) 硫对石墨化的影响	5
(三) 硫对白口倾向的影响	14
(四) 硫对孕育处理的影响	22
(五) 硫对铸铁物理性能的影响	25
(六) 硫对铸铁铸造性能的影响	28
(七) 硫对铸铁机械性能的影响	30
第二章 脱硫的物理化学	41
一、沉淀脱硫	43
(一) 锰	45
(二) 镁、钙、铈	47
二、熔渣脱硫	48
(一) 石灰碱性渣	48
(二) 苏打渣	52
(三) 碳化钙	54
三、真空脱硫	55
四、脱硫动力学	56
第三章 炉内脱硫	62
一、冲天炉熔化过程中硫的转移	62
(一) 冲天炉内硫的平衡	62
(二) 燃料中的硫	63
(三) 焦炭中硫的转移	64
(四) 由炉气增硫	66
(五) 熔渣与气相间硫的转移	74

V

(六) 炉渣与铁水间硫的转移	78
二、碱性冲天炉	86
(一) 碱性渣及熔剂	86
(二) 碱性冲天炉炉衬	95
(三) 铁水化学成分的变化	102
(四) 碱性冲天炉熔化工艺	105
三、由酸性冲天炉获得低硫铁水的措施	112
第四章 炉外脱硫	120
一、苏打、烧碱脱硫	122
(一) 苏打脱硫的分析	122
(二) 苏打脱硫处理工艺	132
(三) 脱硫与脱磷	142
(四) 烧碱脱硫	145
二、电石脱硫	146
(一) 电石脱硫的分析	146
(二) 冲撒法连续脱硫处理	150
(三) 喷射法	152
(四) 气体扰动法	161
(五) 摇晃法	173
(六) 机械搅拌法	193
(七) 感应炉内脱硫	204
三、其它脱硫剂与脱硫方法	205
(一) 石灰 (CaO)	205
(二) 含氮石灰	210
(三) 镁焦	211
(四) 复合脱硫剂	213
附录	221
一、化学平衡与平衡常数	221
二、活度	221
三、自由焓	223
四、分解压	225
五、相与相界面	226
六、平衡蒸气压	226

第一章 铸铁中的硫

一、铸铁中硫的来源

熔化铸铁用的金属炉料，可以说都含有硫。不论是废钢铁、回炉料、还是铸造用生铁、炼钢生铁以及铁合金等，都含有万分之几到几十的硫。小高炉生产的生铁，多次冲天炉熔化的回炉铁，甚至含有0.2%或更高的硫。这些硫的大部分，经过熔化仍保留在铸铁中。

目前铸铁车间的主要熔化设备，仍然是用焦炭作燃料的冲天炉。焦炭中都含有硫。我国铸造焦炭标准JB/Z 71-64及冶金焦炭标准YB287-64都允许含有不超过百分之一的硫。若是土焦，含硫量就高达2%或更高。焦炭中的硫，在熔化过程中有一部分溶入铁水。因此回炉次数越多的铸铁，含硫量也越高。

熔剂：石灰石、萤石中也含有一定数量的硫^[1]。这些硫大都形成稳定的硫化物，在冲天炉熔炼的过程中，不会使铸铁增硫。但由于它们本身含硫，会降低脱硫能力。

在熔化过程中，金属炉料中的大部分硫，燃料中的部分硫，就构成了熔化后铁水中的含硫量。一般用下列公式近似的计算铁水含硫量^[2]。

$$S = 0.75S_m + 0.3BS_c \quad (1-1)$$

式中 S——冲天炉铁水含硫量(%)；

S_m ——金属炉料平均含硫量(%)；

B——焦炭消耗量(%)；

S_c ——焦炭含硫量(%)。

所以降低铁水含硫量的首要措施应当是控制原材料与燃料的含硫量，即进入熔炉的总硫量要尽量低。在生产中需要选用含硫低的金属炉料与燃料。

二、硫在铸铁中存在的形式

硫与铁形成 FeS 、 FeS_2 与 Fe_2S_3 等三种硫化物。 Fe_2S_3 很不稳定，加热到 $200\sim 300^\circ\text{C}$ 即分解为 FeS 与 FeS_2 。 FeS_2 也不很稳定，分解压力比较高，在一个大气压力下，加热到 700°C 时，分解为 FeS 与 S_2 。因此在铸铁熔化的温度范围，只存在 FeS [4]。

硫在铁液中以 FeS 形式存在， FeS 的熔点为 1190°C 。实际上

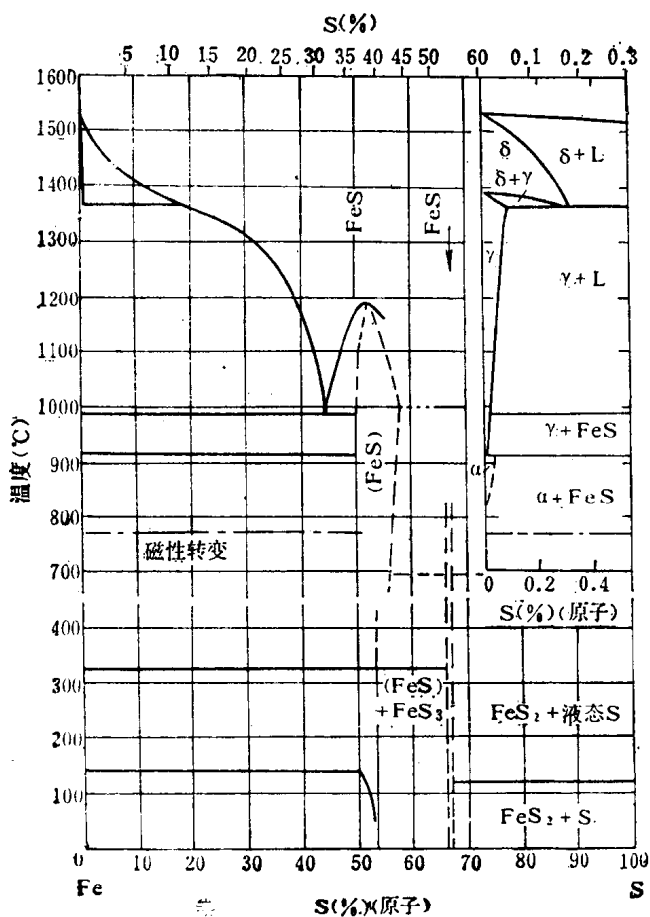


图1-1 Fe-S系平衡相图 [3]

FeS不是一个纯化合物而是一个中间相。铁原子与硫原子的比不一定恰好是一。图1-1是Fe-S系平衡相图。其中值得注意的有以下几点：

1. FeS是同分熔化[⊖]。在铁液中，硫以FeS存在。
2. 铁液能溶解的最高含硫量为36.5%，超过这一含硫量，才出现分层现象。说明铁液溶解硫的能力是很大的。
3. 按重量计含硫31%或含FeS84.6%，铁与FeS形成共晶。共晶温度988℃。
4. 固相线与液相线间的温度范围很宽，达数百度，因此钢铁凝固时，硫严重偏析。
5. 硫在 α -铁和 γ -铁中的溶解度极小。在 γ -铁中的溶解度为0.013%。这是指平衡状态，在生产中远小于此值。

6. 硫略提高 A_3 ，降低 A_4 。扩大 α -铁与 γ -铁的共存区。对马氏体点 M_s ，无影响。

硫在铁液中溶解度极大；在固态铁中溶解度极小。铸铁凝固时，不能固溶于铁

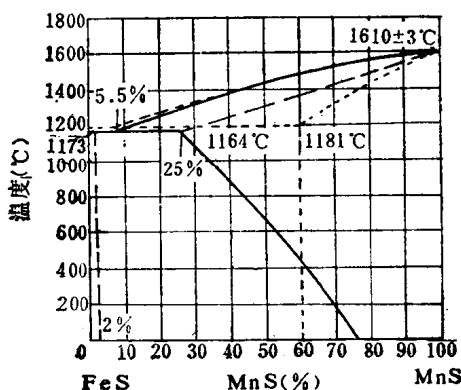


图1-2 MnS-FeS系平衡相图^[6]

中的硫，或者说FeS，浓集于结晶前沿的铁水中。由于结晶凝固温度范围大，更加促进了凝固过程中硫的偏析。先结晶凝固的地方含硫低，后结晶凝固的地方含硫高，最后结晶凝固的晶粒边界便富集了硫。形成连续或不连续的、富硫的、低熔点的FeS共晶薄膜，削弱了晶粒间的连接。

铸铁含有碳、硅、锰等多种元素，因此在铸铁中除了前述硫化物外，还会出现MnS，MnS-FeS溶体，如图1-2所示。三元共

⊖ 同分熔化是指熔化后的分子式与熔化前相同，它与异分熔化相对应。

晶体 $\text{Fe}_3\text{C}-\text{FeS}-\text{Fe}$ 以及 ZrS 、 CeS 、 NiS 等硫化物。

MnS 的熔点为 1610°C ，在铸铁熔化温度下，溶于铁是有限的。 1500°C 时的溶解度为 0.5% ， 1300°C 时为 0.1% 〔15〕。析出的 MnS ，在铸铁中以散乱的粒状分布。冷却很慢时，能使析出的 MnS 聚集成块状，如图1-3所示。 FeS 与 MnS 的显微组织不同，如表1-1所示。在生产实践中，很少遇到纯 FeS 或 MnS 夹杂，大多是它们的固溶体 $(\text{FeMn})\text{S}$ 。它的各项特性介于二者之间。随着含锰量的多少，接近于 FeS 或 MnS 。



图1-3 铸铁中的 MnS 夹杂〔6〕 $\times 600$

含硫量大于 0.02% ，就会出现三元共晶体 $\text{Fe}_3\text{C}-\text{FeS}-\text{Fe}$ 〔27〕。三元共晶含碳 0.17% 、硫 31.7% ，共晶温度 975°C 。由于含碳量很低，三元共晶体的显微组织与二元共晶很相似。硫也可以存在于渗碳体与石墨中。硫在渗碳体中的溶解度比在固态铁中大〔6〕。在石墨

表1-1 MnS 与 FeS 的区别〔5〕

项 目	FeS	MnS
在铸铁中的形态	均匀分布的、数量多而细小的夹杂	粗大。大多形成规则的多角形。一簇一簇的分布
分布	多数分布于晶粒边界	大部在晶粒内部
光学性质	淡黄色。在空气中长时间停留，可能转变为褐色、淡红色	淡蓝灰色
硫印(巴乌曼法)	试纸均匀的变暗	试纸不均匀的强烈变暗
用百分之一醋酸酒精溶液浸蚀	黑棕色	淡蓝色
晶格	六方晶系	立方晶系

中的浓度也比基体中高，可以是基体硫浓度的5~12倍^[27]。但在球墨铸铁中，石墨球中的硫浓度反而比基体中低^[18]。

三、硫对铸铁的影响

同样原料、同样碳、硅、锰、磷含量，用感应电炉熔化的铁水与冲天炉铁水性能不同。前者具有高的过冷倾向，石墨细小，共晶转变温度低，抗拉强度高 等许多特点^[8]。形成这些特点的一个重要原因是感应电炉熔化的铁水含硫低，一般含硫量0.02~0.08%。有时为了获得A型石墨，还需要加入硫铁，使铁水含硫量达0.05%^[10]。由此看来，硫对铸铁的影响是很大的。尤其硫的可调范围很大，可以低到十万分之几，可以高到千分之几，相差几个数量级。因此，硫对铸铁的影响，是一个不能忽视的问题。

(一) 硫对结晶界面形态的影响

金属结晶过程中，其固、液相界面——结晶面的形态，通常有三种：平面结晶面、蜂窝状（胞状）结晶面与不规则结晶面（内生晶面）^[20]。纯金属液结晶时，其界面是一平面。当含有低熔点组分时，界面不再是一平面，界面上形成许多凸起，凸起之间是凹沟。形成高低不平的蜂窝状（胞状）界面，低熔点组分存在于凹沟内。夹杂物含量更高时，由于成分过冷现象^[20]在结晶界面前的液体中形成新的晶核——与原来界面不连接在一起的另外一批晶核。原界面与这些另生成的晶核各自独立成长，形成固相、液相交错的界面状态。这种界面称为不规则晶面或内生晶面。

硫与其它夹杂成分硅、磷、铝等一样，都使结晶面由平面向非平面转变。如图1-4所示。随着硫含量的增加，界面由平面向蜂窝状、不规则状转变，结晶界面的形态也受到结晶速度 R 与界面处的温度梯度 G 的影响。不过，工业铸铁都含有大量的夹杂成分，因此，^①其界面一般都是蜂窝状或不规则状界面。

(二) 硫对石墨化的影响

一般灰口铸铁的性能主要决定于它的组织。由铁水凝固成固

态铁的一次结晶和固态铁共析转变的二次结晶，决定了铸铁的组织。化学成分是通过对结晶组织的影响，对铸铁的性能产生影响的。同样化学成分的铁水，

由于铸件断面厚度、冷却条件以及铁水过热温度等不相同，可以凝固成石墨粗细不同，基体组织不同的铸铁。它们的机械性能、物理性能是不相同的。冷却条件相同，调整铸铁的化学成分，也可获得不同基体组织，不同石墨形态的铸铁。因此，铸造工作者可以根据铸件厚度、碳、硅含量来预先估计铸件的机械性能，例如常见的莫勒、兰达等人的图表〔1, 9〕。

因此，讨论硫对铸铁的影响，也应当由硫对结晶组织的影响开始谈起。

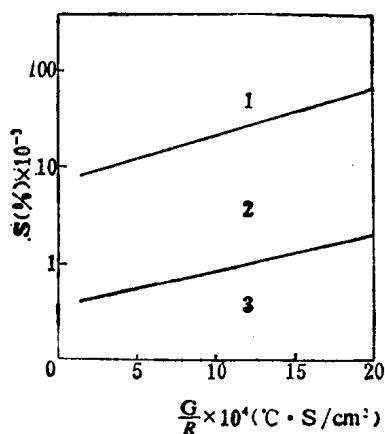
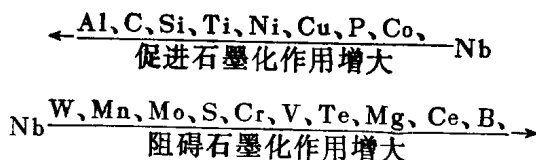


图1-4 硫对结晶界面形态影响〔25〕

1—不规则晶面(内生晶面) 2—蜂窝状晶面(胞状晶面) 3—平面晶面

通常铸铁的含硫量为0.07~0.15%。在这一含硫量范围内，硫是阻碍石墨化的元素。它阻碍石墨化的强烈程度，可以由下列各元素对石墨化阻碍或促进的强弱顺序看出〔2〕。



阻碍石墨化的作用还与各元素的含量有关。一般地讲，含量越高，对石墨化的作用也越强烈。除此以外，对石墨化的作用也与铸铁的成分有关。例如，硼是阻碍石墨化最强烈的元素。但是在铸铁中同时加入硼与氮，可以起到与镍同等的石墨化作用〔11〕。因此上列元素的顺序，仅仅是大致的、粗略的说明各元素对石墨

化的作用。

二次世界大战后，用感应电炉熔化铁水大量增加，在生产中也找到了有效的脱硫方法，铁水含硫量的波动范围大了。这样，象上面硫对铸铁石墨化影响的简单描述，便不能满足今天的要求了。

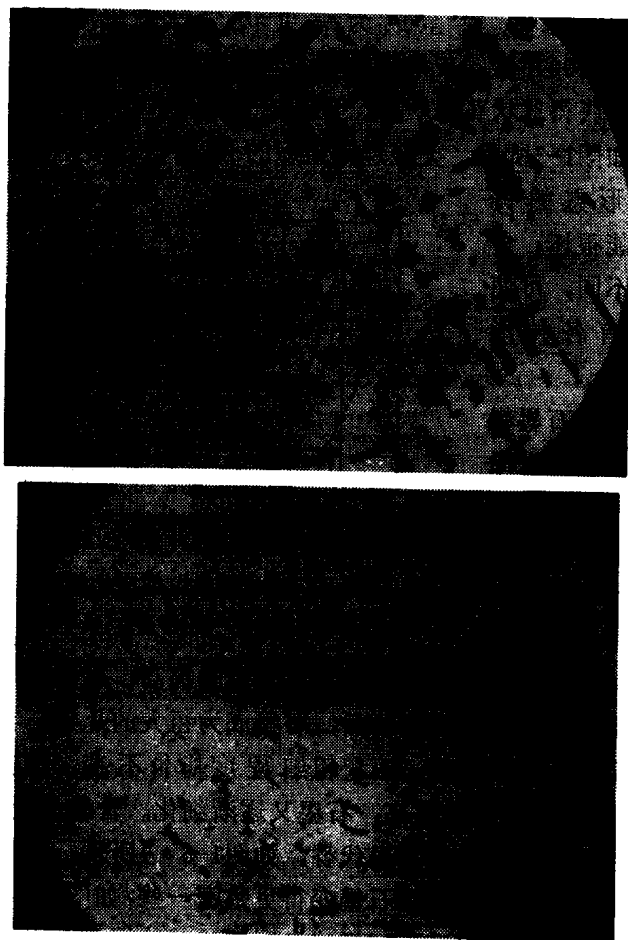


图1-5 网格状石墨^[10] $\times 100$

a) S 0.22% b) S 0.45%

很早就有人发现^[12]，对于铁-碳-硅合金，硫有促进石墨粗

大化的作用。低硫铸铁的石墨是细小的。随着含硫量的提高，石墨逐渐变得粗大。这种作用，直到含硫量增加到某一临界值为止。超过这一临界值，随着含硫量的提高，石墨又逐步细化。最后出现共晶渗碳体，以致全部成为白口铁。近年来，对低硫铸铁、球墨铸铁的研究，发现含硫量很低时(0.002%)，石墨结晶成过冷D、E型、粒状、甚至成为蠕虫状与球状[7,13,27]。含硫0.0010~0.0015%的灰口铁，在大气中，用99.99%的纯硅孕育处理，可获得球状石墨[29]。更高的含硫量，会出现特殊形态的石墨，如图1-5所示，类似魏氏组织的网格状石墨[14]。具有这种石墨形态的铸铁，性能很坏。含硫量的不同，可使石墨具有各种形态。

由促使石墨粗化转变到促使石墨细化的临界含硫量与铁水的熔化温度有关，如图1-6所示。当熔化温度为

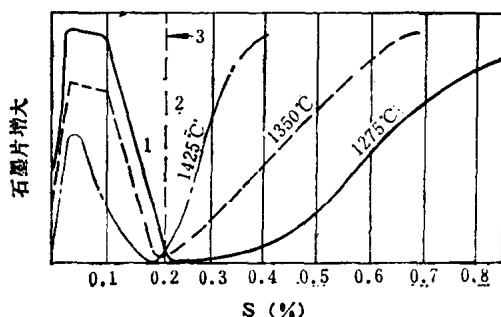


图1-6 硫对石墨粗细度的影响[16]

1—网格状石墨 2—渗碳体 3—白口铁

1275℃时，纯铁-碳-硅-硫合金随含硫量的提高，石墨逐渐粗化。当含硫量达临界值0.028%后，石墨成为粗大的片状。含硫量由0.028%增加到0.1%时，石墨粗细程度基本不变。含硫量大于0.1%时，随含硫量的提高，石墨又逐渐细化。含硫量达0.22%时，片状石墨由网格状石墨代替，如图1-5 a)所示。再进一步提高含硫量，枝晶间网格状石墨变得更致密一些，如图1-5 b)所示。含硫量再更进一步提高，石墨被渗碳体代替。提高铁水的熔化温度，硫对石墨结晶形态的影响与上述相同，仅临界含硫量减小。如图1-6所示，熔化温度为1350℃时，临界含硫量0.026%；熔化温度为1425℃时，临界含硫量0.023%。

由促进石墨粗化转变成促进石墨细化的临界含硫量 $\ominus$ 除与铁水过热温度有关外,还与具体实验条件、原材料有关。有的研究人员测定的临界含硫量为0.05%^[17]。当含硫量小于0.05%时,随着铁水含硫量的提高,石墨越来越粗大;含硫量大于0.05%时,随着含硫量的提高,石墨越来越细小。

成分为C 3.5%、Si 2.5%、Mn 0.10%、P 0.05%、S 0.01%的铁水,直径为12.7mm试棒的基体组织其珠光体占20%,铁素体占80%,石墨为过冷D型。在铁水包中加入硫铁,使含硫量增加到0.02%,石墨成为A型,基体组织成全部珠光体。由此可见,硫有稳定珠光体的作用。若按硫与锰的平衡关系式

$$\text{Mn}\% = 1.7\text{S}\% + 0.15 \sim 0.3 \quad (1-2)$$

加入锰(式中1.7是锰与硫的原子量的比)。锰与硫形成 MnS ,减少了溶于铁水中的 FeS ,中和了硫阻碍石墨化、稳定珠光体的作用。于是铁素体量将增加。若在上述的铁水中,加入硫铁,使含硫量增加0.01~0.03%,不仅使石墨粗化,而且能减少三角试样的白口深度,增加共晶团数,细化晶粒^[19]。这就是,在一定条件下,炉前加入硫铁,几乎起到孕育的作用。

研究共晶结晶转变,发现层状组织共晶体的层与层间的层间距 λ 与共晶结晶的结晶凝固成长速度 R (或结晶凝固速度)之间存在着下列关系^[20]:

$$\lambda R^n = A \quad (1-3)$$

式中 n 、 A ——常数,其数值决定于具体结晶凝固条件与金属液的情况。

另一方面,60年代以来,用单向、定向凝固结晶法研究金属与合金的结晶组织,也用它研究了铸铁的结晶组织^[21,22,23]。用这种方法,可以准确的控制结晶凝固速度 R 与正在进行结晶的固、液相界面处的温度梯度 G 。这样可以求得常数 n 与 A 的值,从而找出层间距 λ 与结晶凝固速度 R 的函数关系。把这一函数用来研究灰铸铁的结晶组织,层间距 λ 代表石墨片间的距离。对于

$\ominus$ 临界含硫量是指图中曲线拐角处的含硫量(左拐角)。由粗化石墨转为不粗化。

灰口铸铁, 含硅量在低含硫量的范围内, 对常数 n 的影响不大。

图1-7表示结晶凝固速度 R 与石墨片间距 λ 的函数关系。合金成分见表1-2%由试验测得:

1. 含硫量为0.006~0.007%时, $n = 0.46 \sim 0.48$ 。含硫量为0.022%时, $n = 0.3 \sim 0.32$ 。

2. 含硅量的变化, 对 n 值的影响甚微。

3. 同一结晶凝固速度 R , 含硫量高的合金具有较大的 λ 值。

4. λ 值随着 R 增大而减小。含硫量高的合金, R 对 λ 的影响比较小, 直线的斜率 n 较小。

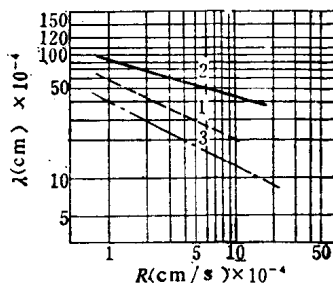


图1-7 $\lambda - R$ 函数关系^[21]

1—含硫量0.006~0.007% 2—含硫量0.022% 3—其他科研工作者得出的数据

表1-2 化学成分^[21]

合金 \ 成分(%)	碳	硅	硫
Fe-C	3.99	微量	0.007
Fe-C-Si	3.30	3.33	0.006
Fe-C-S	4.30	微量	0.022
Fe-C-Si-S	4.27	0.67	0.022

试验用合金的含碳量是一定的, 析出的石墨量也是一定的。石墨片间距 λ 增大, 意味着石墨片数少了, 当然石墨就粗大了。不同的试验条件, 会获得不同的 A 与 n 值, 但硫对 λ 值的影响趋势是一致的。当 $n = 0$, $\lambda = \text{常数}$, 标志着石墨成为球状^[24]。

由测定的片间距 λ 、结晶凝固速度 R 与含硫量的关系, 进一步证实了随着含硫量的提高, 石墨片间距增大, 即石墨变得粗大了。含硫量超过某一临界值后, 随着含硫量的提高, 石墨片间距

又减小，即石墨又细小了，如图1-8所示。图中每一条曲线表示在某一冷却条件下，即某一结晶凝固速度 R 时测定的片间距 λ 。大写字母A、B、C、D、E、F等表示试验用的不同含硫量的合金。由图可以看出，改变含硫量与增大冷却速度一样，都可以获得片间距 λ 值小的细片石墨组织。

在含硫低的情况下，片间距 λ 与结晶凝固速度 R 的函数关系不是连续的，如图1-9所示。除了e)及f)两种含硫较高的试样外，其它

四个试样的测定结果表明，片间距 λ 与结晶凝固速度 R 的关系都不是连续的函数关系，而是由两部分线段组成。这说明结晶凝固速度增大时，石墨片间的距离 λ 逐步减小。即结晶速度越大，石墨越细小。这一点在生产实践中已充分证实。大家都知道，铸件越薄，冷却速度越快，石墨越细小。但是当结晶凝固速度增大到某一数值时，低硫灰口铸铁的石墨片间距 λ 会突然变得非常细小。含硫量高时无此现象。资料^[26]也获得与此相同的结果。

综上所述，低硫灰口铸铁的石墨是过冷D型，基体组织是铁素体。随着含硫量的增加，石墨逐渐变得粗大；基体中珠光体量也逐渐增加。达到某一临界含硫量后，随着含硫量的增加，石墨又逐渐变得细小，渗碳体量逐渐增加，最后成为白口铸铁。

硫使石墨粗化的作用可以说明B型、蔷薇状石墨形成的机理。用深腐蚀法及扫描电子显微镜可以看到共晶石墨的空间结构是连续的，是连接在一起的一朵石墨叶片花。一个共晶团是由一个结晶核心开始，向四面八方不断分枝，长大而成的。如图1-10所示。铸

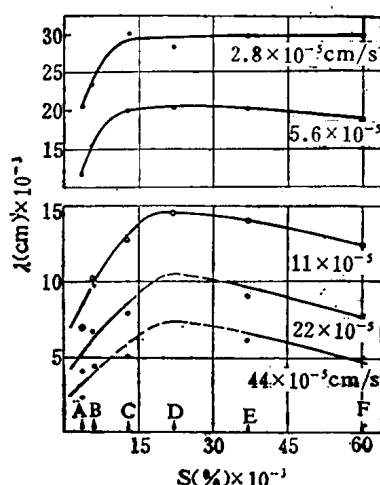


图1-8 片间距 λ 与含硫量的关系^[25]