

浅析铸铁中硫的功能与控制

王文杰, 樊安定, 芦永军

(河南豫中新材料有限公司, 河南漯河 462000)

摘要: 硫在铁液中主要以自由硫、化合硫和硫夹杂物的形式存在。本文分析了铸铁中硫的三种存在形式和它们之间的平衡关系, 总结了自由硫的表面活性功能、硫化反应功能和抑制吸氮功能对铸铁组织性能的影响。结合生产实际, 汇总了目前硫含量的测定方法和常用增硫脱硫措施, 为铸铁中硫的合理控制提供了指导方向。

关键词: 铸铁; 硫; 增硫剂; 脱硫剂

铸铁具有多种优越的性能, 是当前技术条件下, 用量最大、最重要的铸造合金。在每年统计的世界铸件总产量中, 灰铸铁和球墨铸铁件占到70%以上^[1]。硫是影响铸铁组织与性能的关键元素之一, 对其作用的研究伴随整个铸铁发展史。在铸铁件生产中, 无论是冲天炉熔炼还是感应炉熔炼, 灰铸铁中的硫一般控制在0.06%~0.08%, 球墨铸铁控制在0.02%以下^[2]。铸铁中与硫发生反应的重要合金元素是锰, 锰资源丰富、价格低廉, 关于硫锰协同作用研究非常广泛^[3]。本文从硫自身功能的角度, 通过引用文献资料, 阐述了硫与硫化锰在铸铁中的作用, 并结合生产实际介绍了目前铸铁中硫含量的测定方法和常用增硫脱硫措施。

1 铸铁中硫的存在形式

硫在铁液中以“自由硫(溶解硫)”、“化合硫”和“硫夹杂物”三种形式存在。自由硫与金属元素发生硫化反应生成自由能低的化合硫, 高熔点化合硫复合其他不溶物团聚形成硫夹杂物, 进一步降低自由能, 三种状态在一定的热力学和动力学条件下达到平衡, 如图1所示。

硫在铸铁中的作用非常复杂。2012年美国铸造学会(AFS)启动了题为“锰和硫对铸铁性能的影响”的系统研究, 在2015年发表的研究成果III中, R.Gundlach等依据硫化锰在共晶温度(1150℃)时的理论溶解度, 计算了0.28%Mn、0.47%Mn、0.78%Mn时灰铸铁溶液中的自由硫含量, 并在此基础上分析了硫和锰对铸铁组织性能的影响^[4]。如图2所示, 硫含量比较低时, 总硫即为自由硫, 随着总硫含量的增加, 锰硫反应生成MnS的缓冲作用, 自由硫的增速降低, 随着锰含量的递增, 自由硫等于总硫的线性范围逐级递减。

自由硫和硫夹杂物在铸铁的凝固过程中具有重要作用, 主要是通过改变石墨形态和铁液过冷度来影响组织结构, 从而增强或削弱铸件性能。

2 铸铁中硫的功能

2.1 表面活性功能

通常情况下, 铁液中的C、Si、Mn、P对表面张力影响不大。自由硫和自由氧是表面活性元素, 随其含量的增加, 铁液表面张力快速降低(图3), 浸润能力大幅增

作者简介:

王文杰(1982-), 男, 硕士, 主要研究方向为冶铸材料设计与开发。E-mail: wwjhx@126.com

通讯作者:

芦永军, 男, 工程师。电话: 0395-8231666, E-mail: yzthjco@163.com

中图分类号: TG143

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2019)02-0132-06

收稿日期:

2018-08-27 收到初稿,
2018-11-10 收到修订稿。

强^[5]。由于自由硫的溶解度是氧的数十倍，并且极易和铁液中Mn及球化剂、孕育剂引入的Mg、RE、Ca、Ba等反应生成硫化物，其含量的波动对铁液表面张力影响最大，故通过控制自由硫的含量可以间接控制石墨形态。

苏应龙等使用稀土硅镁合金处理新生铁液，浇铸成20 mm试样进行金相测试，发现铁液的表面张力与石墨形态有良好的对应关系^[5]。如图4所示，直线1、2、3将坐标分成四个区域：线1以下为普通片状石墨区；表面张力由线1向线2增加时，依次出现细片状石墨态、片状石墨+蠕墨+球墨态；铁液表面张力达到线2，片状石墨消失，呈现75%~100%蠕墨；表面张力由线2向线3增加时，石墨晶体蠕化率降低，球化率升高；表面张力高于线3时，石墨全部变成球状。作者认为球化元素脱硫、脱氧作用降低了铁液中自由硫和氧含量，增大其表面张力，从而影响共晶转变时的石墨形态。

碳当量一定时，硫的增加使铁液中碳的溶解度降低，从热力学角度看可能是促进石墨化的元素，但是在动力学上却是强烈阻碍石墨化的元素。由于表面活性作用，自由硫在铁液中富集于共晶团的边界，封锁位错台阶，阻碍碳原子的扩散和石墨-奥氏体共晶团的生长，一方面使析出石墨分枝减少，生成短而厚的片状石墨，另一方面加大铁液过冷度，使凝固过程按介稳系转变^[6-7]。

2.2 硫化反应功能

铁液进行预处理时，多种合金元素与硫发生化合反应析出难溶硫化物，从而缓冲自由硫的反石墨化作用，其稳定性由高到低的顺序是：CeS>CaS>SrS>BaS>MgS>Al₂S₃>MnS>>FeS^[6]。合金元素锰在铸铁中广泛存在，有关铸铁中硫锰协同作用的研究资料众多，目前已深刻认识到其在石墨化中的作用^[2, 4]。

图5a中实曲线是共晶温度（1 150 ℃）时MnS的理论溶解度曲线。Mn% × S% = 0.03，（S%， Mn%）位于曲线右侧时，Mn不断进行硫化反应生成高熔点MnS，MnS团聚并复合其他元素形成硫夹杂物，降低自由硫含量，硫夹杂物以其独特的晶体结构成为石墨析出的异质晶核，因此MnS对铸铁有良好的促进石墨化作用。Norbury^[8]认为Mn%控制在（1.7 × S% + 0.3%）时，铸铁强度最佳，如图5a中虚直线所示。R.Gundlach等的最新研究表明，（S%， Mn%）位于溶解度曲线左侧虚曲线时的抗拉强度最大，表明S和Mn对力学性能的影响是非常复杂的。图5b是不同锰含量的共晶温度与硫含量关系曲线。低锰（0.3% Mn）时，硫化反应有限，自由硫轻微降低，共晶温度先稍有升高，然后线性

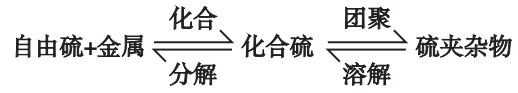


图1 铸铁中硫的存在形式
Fig. 1 Existing forms of sulfur in cast iron

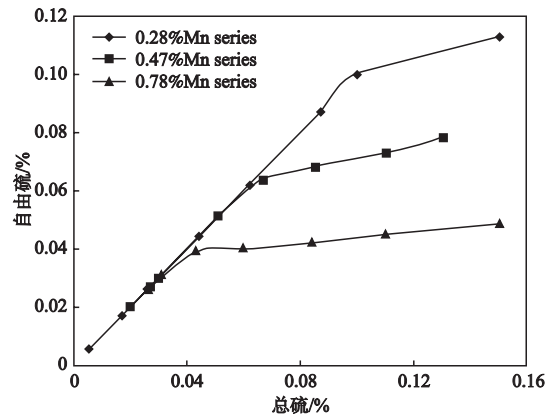
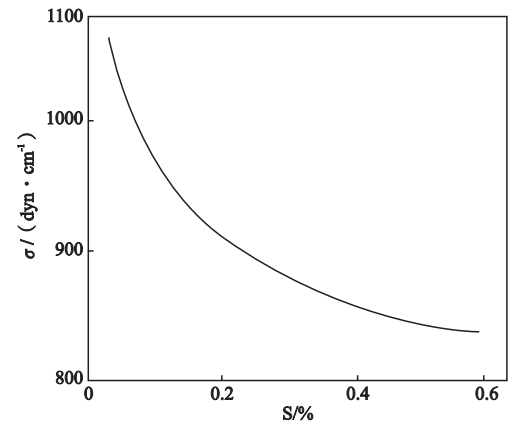
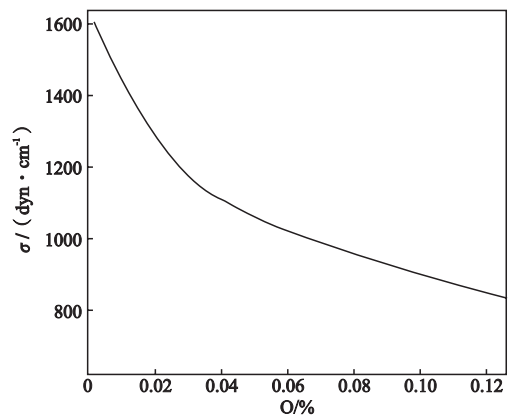


图2 三种锰含量时的自由硫与总硫关系
Fig. 2 Relationship between free sulfur and total sulfur at three Mn levels



(a) 铁液表面张力与硫含量的关系



(b) 铁液表面张力与氧含量关系

图3 铁液表面张力与硫、氧含量关系
Fig. 3 Relationships between surface tension of liquid iron and sulfur, oxygen content

下降；高锰（0.47%Mn、0.78%Mn）时，硫化反应充分，自由硫被有效缓冲，共晶温度随总硫增加变化不大^[4]。

图6是不同硫锰含量时的石墨形态图。低锰低硫（0.02%S，0.28%Mn）与中锰（0.02%S，0.47%Mn）、（0.13%S，0.47%Mn）时的石墨形态差别不大，呈现片状（A型）均匀分布，抗拉强度分别是258.6 MPa、262.7 MPa、284.8 MPa；低锰高硫（0.15%S，0.28%Mn）时石墨呈片状（A型）和枝晶点状（D型）区域分布，抗拉强度为184.8 MPa，比前三种状态低约30%，石墨形态和抗拉强度上的区别同样是由于锰对自由硫的抑制作用^[4]。

硫在铁液中的硫化反应功能起到两方面的积极作用：一方面与锰等元素反应并聚集形成石墨析出所必须的异质晶核，促进石墨化，缓解孕育衰退，另一方面消耗掉部分自由硫，抑制其反石墨化作用，使A型石墨在较宽的硫含量范围内形态良好。

2.3 抑制吸氮功能

氮对灰铸铁质量亦有重要影响。适量的氮可以改善灰铸铁组织，提高其力学性能；过量的氮会造成气孔、裂纹等缺陷。1 400 ℃时，大气压下纯铁液中的氮溶解度约为0.036%，由于合金元素的共同作用，实际灰铸铁中氮的溶解度约为0.012%，吸氮速度和吸氮量主要取决于动力学条件^[9]。N.Tsutsumi等用Fe-C和Fe-C-Si合金研究了C、Si、Mn、P、S对氮吸收的影响，发现硫能够显著减小吸氮速率，而且低含硫量时，每增加0.05%的硫会使氮气的溶解速率系数减少约50%，硫对氮的溶解度基本无影响^[10]。因此在使用较多废钢生产灰铸铁时，适当控制含硫量有助于抑制氮的吸收。

3 硫含量测定方法

鉴于硫的重要作用，其含量的控制在铸铁生产中尤为重要。铸铁中的硫主要来自于生铁、回炉料、合金、增碳剂、增硫剂等原料，表1列出了常用的硫测定方法、原理、测量范围等相关特点。

实际应用中，光电直读光谱法和X-射线荧光光谱法多应用于炉前快速分析，适用于批量化验；燃烧-碘酸钾容量法和红外吸收光谱法准确度和精密度更高，多用于定值和仲裁分析。

4 增硫脱硫措施

为了得到合适强度的铸件，铁液中的总硫必须严

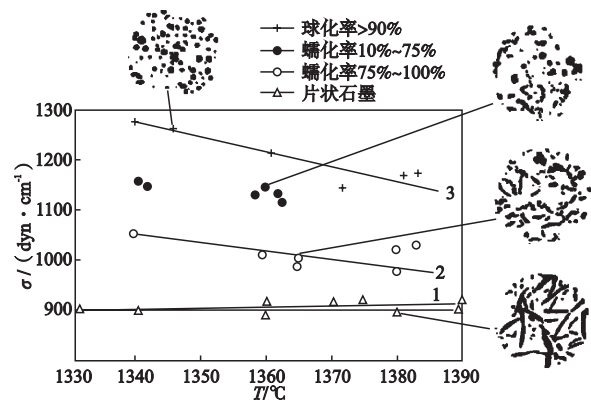
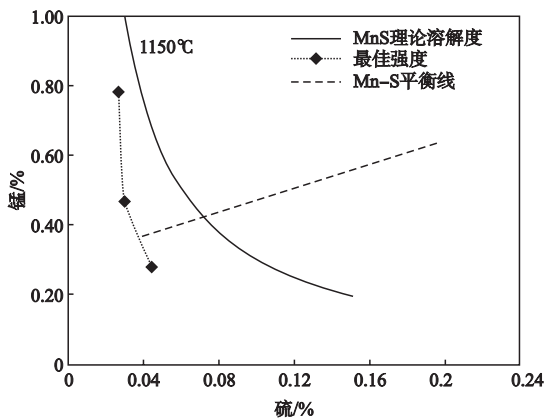
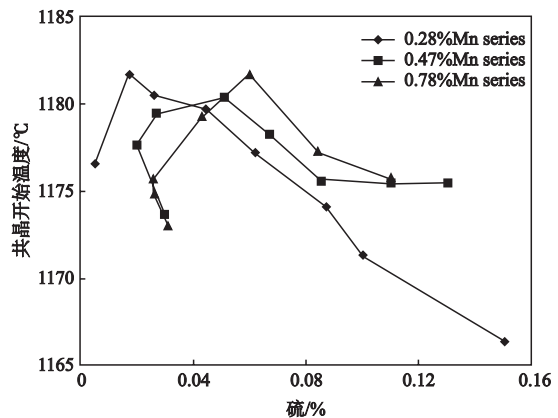


图4 铁液表面张力、温度与石墨形态的关系

Fig. 4 Relationships between surface tension, temperature of liquid iron and graphite morphology



(a) MnS理论溶解度线、Norbury Mn-S平衡线、最大强度线



(b) 三种锰含量的共晶温度与硫含量关系

图5 锰硫关系曲线

Fig. 5 Mn-S relationship curves

格控制,其中灰铸铁中硫一般控制在0.06%~0.08%之间,球墨铸铁中的硫控制在0.02%以下。使用电炉熔炼灰铸铁铁液时,由于原料含硫量低及熔炼净化作用,往往需要增硫,市场上常见增硫剂有四种,见表2。

用高硫铁液生产球墨铸铁时需要进行脱硫预处理,脱硫剂和脱硫方法的选择尤为重要。常见单型脱

硫剂有苏打、石灰粉(粒)、电石粉(粒)、镁粉(粒、条),其主要成分和特点见表3。单型脱硫剂可组合成高效复合脱硫剂,主要有以下几种:石灰+电石、石灰+萤石,石灰+电石+萤石、石灰+镁、镁焦等。复合脱硫剂中萤石(CaF_2)的作用是与脱硫产物结合降低表层熔点,有利于硫离子向颗粒里层扩散,

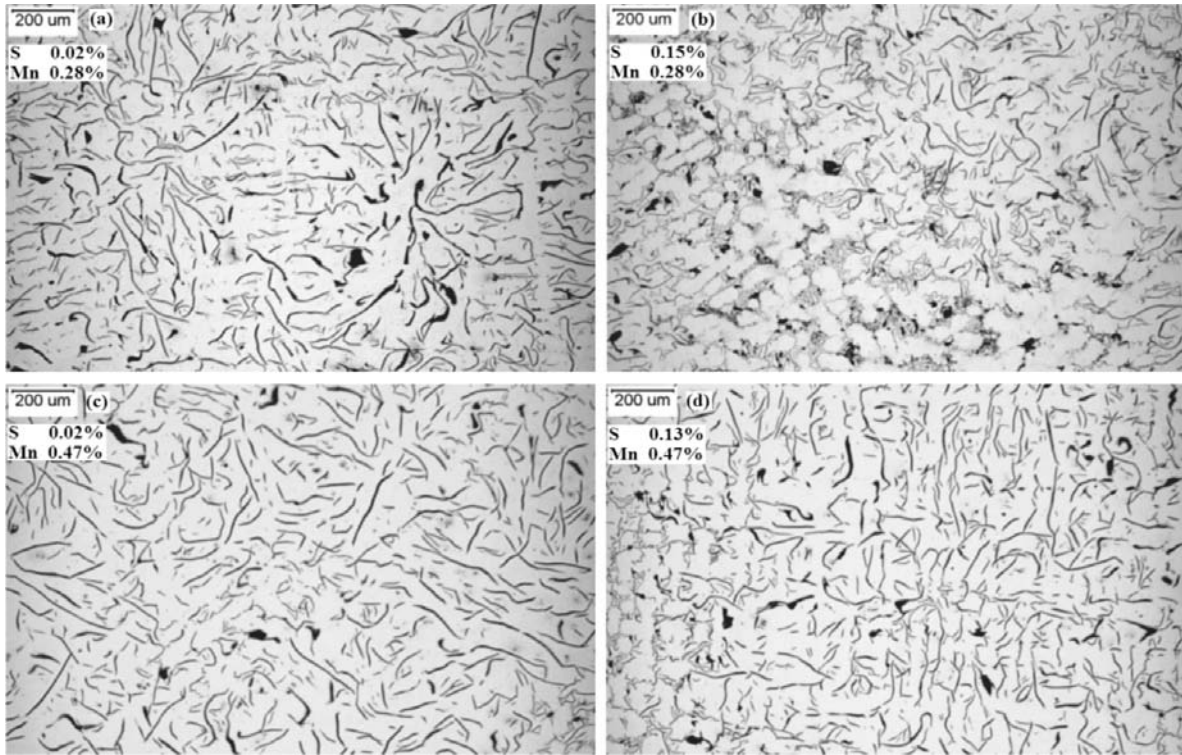


图6 四种硫和锰含量的石墨形态
Fig. 6 Graphite morphology at four S and Mn levels

表1 铸铁中硫含量的测定方法及特点
Table 1 Methods of determination of sulfur in cast iron and their characteristics

方法	主要仪器	原理	适用材料	测量范围	制样要求	分析时间	可测元素
燃烧-碘酸钾容量法	管式炉、滴定装置	试样经高温燃烧释放二氧化硫,经吸收后用碘酸钾标准液滴定	铸铁、生铁、合金、增碳剂	0.003%~1%	粉末	1~2 h	仅能测S
红外吸收光谱法	高频红外碳硫分析仪	试样经感应燃烧释放二氧化硫,通过红外吸收光谱进行测定	铸铁、生铁、合金、增碳剂	0.003%~0.5%	粉末	0.5 h	可同时测C
光电直读光谱法	光电直读光谱仪	试样经电弧或火花激发,通过特征光谱强度进行测定	铸铁、生铁	0.03%~0.2%	白口化表面	10 min	可同时测C、P、Mn、Si
X-射线荧光光谱法	波长色散X-射线荧光光谱仪	试样经X-射线激发,通过特征荧光强度进行测定	铸铁、生铁	0.03%~0.2%	白口化表面	10 min	可同时测P、Mn、Si

提高脱硫剂的利用率,添加比例小于10%。有些复合型脱硫剂加入少量石墨粉,在脱硫反应中形成还原性气氛,燃烧时补偿部分热损,促进硫离子扩散。苏打脱硫剂对环境污染严重,目前基本淘汰;镁基脱硫剂主要用于高炉喷镁脱硫和炼钢铁液深脱硫处理,具有不提高炉渣碱度、脱硫效率高等特点;钙基脱硫剂在炼钢、铸造脱硫处理中用量最大,一般铁液温度越高,越有利于硫离子的扩散和提高脱硫反应速率,脱硫效果越好。

脱硫速率包含三部分:硫从铁液向铁液与脱硫剂颗粒界面扩散速率,硫与脱硫剂反应速率和脱硫产物向渣子扩散速率,主要受脱硫剂特性、脱硫温度和脱硫方法影响^[11]。常见脱硫方法主要有投掷法、倒包法、喷吹法、搅拌法(KR法)、摇包法、气动法。投掷法、倒包法配合苏打脱硫效果较好,但是作业环境烟尘大,脱硫剂利用率低,目前已很少使用;喷吹法、搅拌法配合钙基脱硫剂脱硫效果好,处理铁液量大,多用于炼钢铁液预处理;摇包法和气动法配合钙基脱硫剂处理球铁铁液能耗低、效率高,多用于冲天炉和感应炉双联熔炼铸造企业^[12];近五十年来气动法应用更为广泛,它是使用压缩气体通过包底多孔塞扰动铁液混合脱硫剂进行脱硫,脱硫方式分为间断式和连续式^[13],如图7所示。

5 结束语

硫在铁液中以自由硫、硫化物、硫夹杂物等形式存在,自由硫降低铁液表面张力,对石墨析出有阻碍作用,增大铁液过冷度,促进白口倾向,硫化反应降低自由硫含量,抑制其负面作用,生成的硫夹杂物是石墨析出的异质晶核,对石墨形态的稳定有重要作

用。燃烧-碘酸钾滴定法和红外吸收光谱法是测定铸钢中硫含量的可靠分析方法,光电直读光谱法和X-射线荧光光谱分析法多用于炉前快速分析。常见增硫剂有硫铁、硫化亚铁、硫铁球和硫包芯线,铁液增硫容易,吸收率普遍在90%以上。常见脱硫剂有苏打、石灰、电石、镁和钙基复合型,多孔塞气动法配合钙基脱硫剂处理球铁铁液具有能耗低、效率高的特点,非常适合于冲天炉和感应炉双联熔炼的铸造企业。

表2 常见增硫剂及特征

Table 2 Common resulfurizers and their characteristics

增硫剂类型	含硫量/%	吸收率/%	主要特点
硫铁	45 ~ 55	>90	价廉、来源广
硫化亚铁	23 ~ 32	>92	易吸收、杂质少
硫铁球	40 ~ 50	>90	使用方便、环保
硫包芯线	与芯料有关	>95	需喂线机控制

表3 脱硫剂主要成分及特点

Table 3 Main constituents of desulfurizers and their characteristics

脱硫剂主要成分	化学式	特点
苏打	Na_2CO_3	脱硫效率高,脱硫时分解蒸发,污染环境,侵蚀包衬,扒渣困难
电石	CaC_2	脱硫效率较高,储存难度大,易吸潮生成乙炔气体,聚集有爆炸危险
石灰	CaO	使用温度宜高于1450℃,脱硫效率受脱硫方法影响大,价格便宜,暴露易吸潮
镁	Mg	脱硫效率高,熔点低,使用不当易引起喷溅,易氧化,价格昂贵

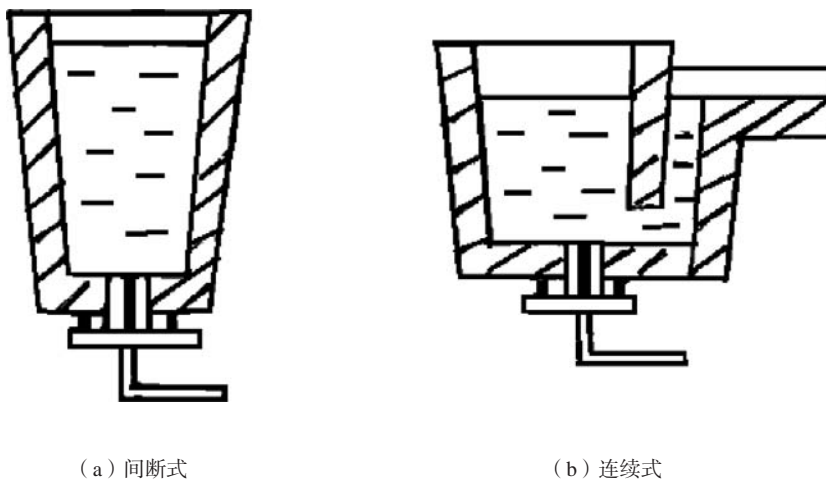


图7 多孔塞脱硫包示意图

Fig. 7 Porous plug desulfurization ladle

参考文献:

- [1] 李传斌. 铸铁件生产中值得关注的一项新工艺——铸件凝固后的“控制冷却” [J]. 铸造工程, 2016, 40 (5): 1-6.
- [2] Moore W H, 贺建设. 铸铁中硫的作用 [J]. 铸造, 1987 (4): 33-34.
- [3] 李传斌. 灰铸铁应用与发展中的一些新动向 (3) [J]. 现代铸铁, 2016 (6): 46-53.
- [4] Gundlach R, Meyer M, Winardi L. Influence of Mn and S on the properties of cast iron part III-testing and analysis [J]. International Journal of Metalcasting, 2015, 9 (2): 69-82.
- [5] 苏应龙, 吴国蔚, 陈桂馨. 液体金属的表面张力对铸造工程的影响 [J]. 铸造技术, 1986 (6): 25-27.
- [6] 王春祺. 硫和铸铁孕育的关系 [J]. 现代铸铁, 1993 (1): 41-45.
- [7] 殷作虎. 硫对灰铸铁组织和性能的影响 [J]. 铸造, 2004, 53 (10): 805-809.
- [8] Norbury, A.L. Manganese in Cast Iron [C]/BCIRA Bureau Report 53, Third Int'l Foundry Congress, London, 1929.
- [9] 吴宝国, 董元箴, 周云, 等. 氮的溶解度及预处理过程脱氮的实验研究 [J]. 北京科技大学学报, 2004, 26 (2): 125-129.
- [10] Tsutsumi N, Idetsu S, Tomita T. The influence of carbon, silicon, manganese, phosphors and sulfur on nitrogen absorption of molten iron [J]. The Journal of the Japan Foundrymen's Society, 1981, 53 (5): 213-220.
- [11] 侯海龙, 宋斌, 孙光, 等. 铸铁脱硫剂的综述 [J]. 黑龙江冶金, 2015, 35 (6): 39-40.
- [12] 蒋智慧, 吴炳琪, 王秋新. 多孔塞气动脱硫法的应用 [J]. 铸造, 1988 (5): 13-16.
- [13] 赵浩峰, 王玲. 多孔塞气动脱硫装置的操作原理及应用 [J]. 铸造设备研究, 1992 (6): 6-10.

Analysis on Function and Control of Sulfur in Cast Iron

WANG Wen-jie, FAN An-ding, LU Yong-jun
(Henan Yuzhong New Materials Co., Ltd., Luohe 462000, Henan, China)

Abstract:

Sulfur mainly exists in the form of free sulfur, sulfur compounds and sulfur inclusions in liquid iron. In the paper, the three existing forms of sulfur and their equilibrium relationship in cast iron are analyzed. The influences of free sulfur's surface activity, sulfuration and inhibition of nitrogen dissolution on structure and properties of cast iron are summarized. The determination methods of sulfur and measures of resulfurization together with desulfurization are introduced based on the production practice, which can provide a good guide for the reasonable control of sulfur in cast iron.

Key words:

cast iron; sulfur; resulfurizer; desulfurizer