

微波加热与常规加热高碳铬铁粉固相脱碳效果的研究

郝赳赳^{1,2} 陈津¹ 郭丽娜¹

(1 太原理工大学材料科学与工程学院,太原 030024;2 山西工程职业技术学院,太原 030009)

摘要 研究了900~1200℃ 0~60 min微波加热和普通马弗炉加热两种方式,用固体脱碳剂碳酸钙(96.04% CaCO₃)对高碳铬铁粉(质量分数:55.79Cr,32.76Fe,8.16C,2.34Si)脱碳的影响。结果表明,试验条件下,微波加热高碳铬铁粉的固相脱碳效果较常规加热明显,而且常规加热时物料氧化程度严重,微波加热混合物料至1100℃ 60 min,铬铁粉脱碳率为79.04%,获得较好脱碳效果的同时,避免了物料的过分氧化。

关键词 微波加热 高碳铬铁粉 固相脱碳效果 氧化

A Study on Effectiveness of Solid Phase Decarburization of High-Carbon Ferrochrome Powder by Microwave Heating and Conventional Heating

Hao Jiujiu^{1,2}, Chen Jin¹ and Guo Lina¹

(1 College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, 030024;
2 Shanxi Engineering Vocational College, Taiyuan 030009)

Abstract The effect of both method- microwave heating and conventional muffle furnace heating at 900~1200℃ for 0~60 min on high-carbon ferrochrome powder (mass fraction: 55.79Cr, 32.76Fe, 8.16C, 2.34Si) decarburizing by solid decarburizer calcium carbonate (96.04% CaCO₃) has been studied. Results show that in test conditions the effectiveness of solid phase decarburization of high-carbon ferrochrome powder with microwave heating is more obvious than that with conventional heating and the oxidization of materials is serious as heating by conventional method. With microwave heating mixture at 1100℃ for 60 min the decarburization percentage of high-carbon ferrochrome powder is 79.04% to get better decarburization effectiveness and avoid excessive oxidation of materials.

Material Index Microwave Heating, High-Carbon Ferrochrome Powder, Solid Phase Decarburization Effectiveness, Oxidation

随着铬锰系不锈钢、含铬结构钢等低碳合金钢的快速发展,中低碳铬铁(含C<4%)的需求量在逐年增加,并保持一定的增长趋势^[1-2]。目前,生产中、低碳铬铁合金的方法主要有液态的电硅热法^[3-4]、转炉法^[5-6]、氩氧精炼法^[7-8]以及固态的真空脱碳法^[9-10]等。高碳铬铁(含C>4%)真空固态脱碳法是一种无渣脱碳法,由于其产品品质高并且无有毒液态铬渣产生,目前是制备高纯度微碳铬铁的主要方法,但其生产工艺复杂、脱碳时间长、产品成本高且产量受到限制。对于中、低碳铬铁的生产和使用厂家而言,寻求一种简便快捷的高碳铬铁无渣脱碳法,无疑对企业的生产和生态环境的保护起到积极的作用。

微波加热是材料在电磁场中由于介质损耗而引起的体加热,作为一种快速、有效的加热方式,已经

广泛应用于无机固相反应、催化、冶金、石油化工等领域^[11]。相对于传统加热方法,微波加热可以快速加热粉状冶金物料^[12],使化学反应速率更快、产率更高,甚至能实现传统加热方式下无法进行的反应^[13]。加热内配碳酸钙的高碳铬铁粉,一定温度下可以分解产生CO₂气体,它能在封闭系统中与高碳铬铁中的碳化物发生反应,是高碳铬铁粉固相脱碳的良好脱碳气体^[14-15]。本文利用常规加热与微波加热两种方式,研究相同条件下,高碳铬铁粉的固相脱碳效果,试图找出高碳铬铁固相脱碳的最佳条件。

1 试验

1.1 试验原理

试验所用的高碳铬铁是电炉冶炼的产品,其碳含量为8.16%,用球磨机将其破碎成粒度小于

表 1 高碳铬铁粉的主要成分 / %

Table 1 Main analysis of high-carbon ferrochrome powder / %

Cr	Fe	C	Si	其它
55.79	32.76	8.16	2.34	0.95

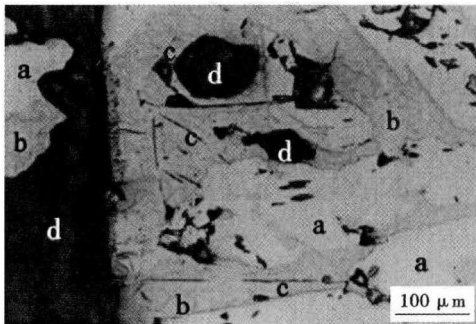


图 1 高碳铬铁的组织形貌: a- $(Cr, Fe)_7C_3$; b- $(Cr, Fe)_{23}C_6 \cdot CrFe$; c- 石墨相; d- 孔洞

Fig. 1 Morphology of high-carbon ferrochrome structure: a- $(Cr, Fe)_7C_3$; b- $(Cr, Fe)_{23}C_6 \cdot CrFe$; c- graphite phase; d- cavity

表 2 工业碳酸钙粉的主要成分 / %

Table 2 Main ingredient of commercial calcium carbonate powder / %

CaCO ₃	MgCO ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	其它
96.04	2.14	1.05	0.23	0.54

0.355 mm 的粉料, 中值粒径范围在 0.075 ~ 0.150 mm, 具体成分和金相组织结构见表 1 和图 1。固体脱碳剂选用工业碳酸钙粉, 其粒度小于 0.045 mm, 具体成分见表 2。

1.2 试验设备与方法

试验采用的微波加热试验装置见图 2, 测温采用双铂铑热电偶。微波加热为 2 450 MHz, 工作电压 220 V, 物料加热比功率为 10 kW/kg。常规加热选用马弗炉进行加热, 试验用马弗炉为 SX₃-12-16 型快速升温电阻炉, 工作电压为 220 V, 加热比功率为 10 kW/kg。将高碳铬铁粉中的碳含量 $n_{C(HCFP)}$ 与碳酸钙中二氧化碳含量 $n_{(CO_2CCP)}$ 的摩尔比称为脱碳摩尔比。按脱碳摩尔比 $n_{(HCFP)} : n_{(CO_2CCP)}$ 为 1:4, 称量 1 kg 高碳铬铁粉和碳酸钙的混合物料 2 份, 将混合物料搅拌均匀后分别自然放入透波耐火坩埚 (内径 65 mm, 高 325 mm) 和中空保温砖内, 置于加热试验装置中。在大气压力且无保护气氛条件下分别加热混合物料到 900、1 000、1 100、1 200 °C, 并分别保温脱碳 0、20、40、60 min。试验结束后关闭加热装置, 物料自然冷却降温, 待达到室温后取样分析脱碳物料, 用 NXQ-2D 碳硫联测分析仪测定其碳含量, 根据质量守恒换算出脱碳后铬铁粉的碳含量。

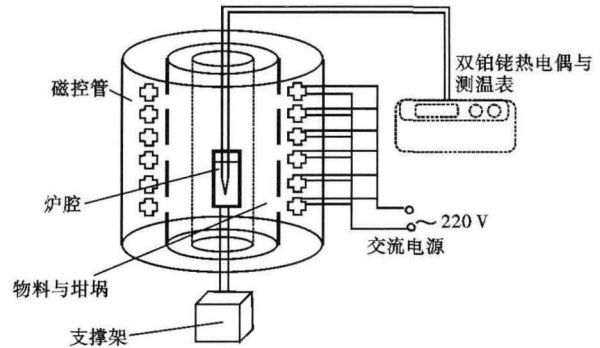


图 2 微波加热试验装置结构示意图

Fig. 2 Schematics of microwave heating test device

2 试验结果及讨论

2.1 脱碳效果对比

内配碳酸钙的高碳铬铁粉在马弗炉 (MF) 加热和微波加热 (MW) 两种加热方式下, 分别加热至 900、1 000、1 100、1 200 °C 并保温 0、20、40、60 min 时, 高碳铬铁粉的固相脱碳结果如表 3 所示。

从表 3 可以看出, 高碳铬铁粉的固相脱碳在微波加热和常规加热中均可实现。而加热方式不同, 高碳铬铁粉的脱碳效果存在较大差异, 微波加热的脱碳效果明显优于常规加热。900 °C 保温 0 min 时, 微波加热时铬铁粉的碳含量为 7.10%, 脱碳率为 12.99%, 而常规加热铬铁粉的碳含量为 8.03%, 脱碳率为 1.59%。这主要由微波加热的特性所决定的^[16], 高碳铬铁粉中碳原子-空位相当于一个电偶极子, 在电场中会发生取向极化, 而且在交变电场的作用下, 这些电偶极子会发生旋转, 产生热量。在微

表 3 微波加热和常规加热高碳铬铁粉的脱碳结果

Table 3 Results of decarburization of high-carbon ferrochrome powder with microwave and conventional heating

温度 / °C	保温时间 / min	碳含量 / %		脱碳率 / %	
		马弗炉	微波	马弗炉	微波
900	0	8.03	7.10	1.59	12.99
	20	7.82	6.39	4.17	21.69
	40	7.78	5.71	4.66	30.02
	60	7.51	5.06	7.97	37.99
1 000	0	7.98	5.43	2.21	33.46
	20	7.67	3.56	6.00	56.37
	40	6.85	2.79	16.05	65.81
	60	5.07	2.24	37.87	72.55
1 100	0	7.72	4.61	5.39	43.50
	20	5.63	2.70	31.00	66.91
	40	4.29	2.31	47.43	71.69
	60	3.32	1.71	59.31	79.04
1 200	0	6.23	2.62	23.65	67.89
	20	3.96	2.24	51.47	72.55
	40	3.71	1.62	54.53	80.15
	60	2.34	1.39	71.32	82.97

波电磁场周期性反复作用下,高碳铬铁中的碳化物分子极化变形和共振能增加,从而产生热量并向四周传递^[17-18]。由于微波加热的特性,当某个部位的物料温度达到反应温度时,其他区域物料也开始发生反应,同时,微波电磁场的“分子搅拌”作用具有增强固相反应离子扩散^[19-20]、降低化学反应活化能的非热效应,从而提高固相脱碳的反应速率^[22],因此相同条件下微波加热的脱碳效果明显。而常规加热靠物料的表面辐射,使得加热速度慢而且受热不均匀,导致其脱碳效果不明显。

相同加热方式下,随着加热温度的升高,铬铁粉的碳含量降低,常规加热物料温度由900℃升高到1200℃均保温0 min时,铬铁粉的碳含量由8.03%降低到6.23%。这是因为相同加热方式下,高温将增加高碳铬铁粉中碳化物的反应活性,提高碳原子的扩散速率,从而实现快速脱碳。需要指出的是,两种加热方式下,当温度超过1200℃时,物料将会出现严重的烧结现象,破坏了物料的扩散通道,使得固相脱碳反应的速率显著降低,由此说明,温度是实现高碳铬铁粉固相脱碳反应的一个很重要的前提条件。

表3还可以看出,相同加热手段,保温时间越长,脱碳效果越好。常规加热至1100℃分别保温0、60 min时,铬铁粉的碳含量分别为7.72%和3.32%,相应的脱碳率为5.39%和59.31%。由此可以看出,充足的保温时间是获得低碳铬铁的一个有效措施。但当铬铁粉的碳含量低于3%时,过分延长保温时间,铬铁粉的碳含量变化不明显,微波加热至1200℃保温时间由0增加至60 min时,铬铁粉的碳含量仅由2.62%下降到1.39%,这说明随着加热温度的提高,由于铬铁粉的

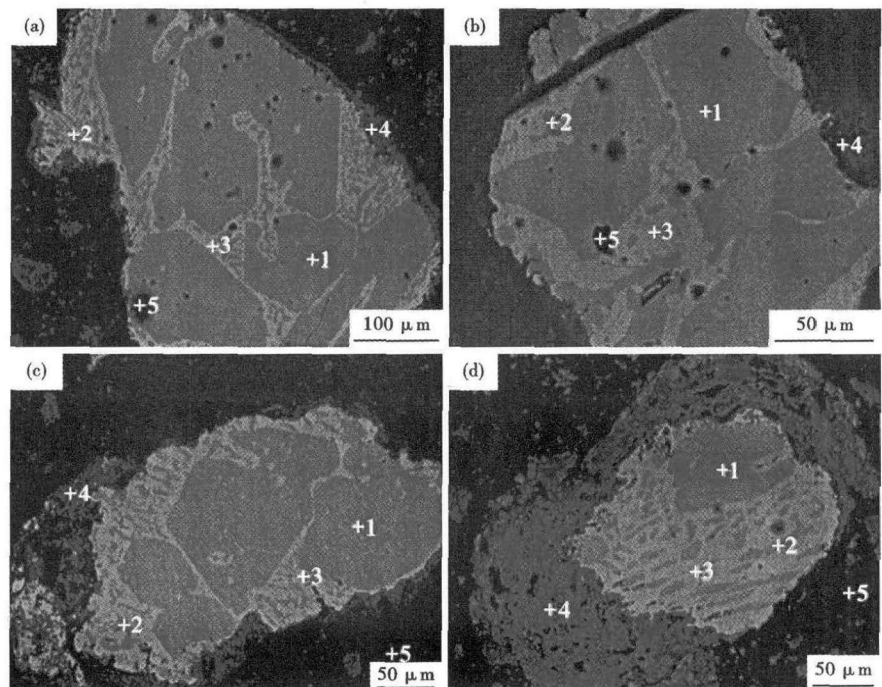


图3 微波加热混合物料背散射电子图:(a)900℃,60 min;(b)1000℃,60 min;(c)1100℃,60 min;(d)1200℃,60 min。图中1- $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$;2- $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$;3- (CrFe) ;4-氧化膜;5-孔洞

Fig. 3 Backscattered electron image of mixing materials heated by microwave: (a)900℃,60 min;(b)1000℃,60 min;(c)1100℃,60 min;(d)1200℃,60 min. 1- $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$; 2- $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$; 3- (CrFe) ; 4-oxide film; 5-cavity

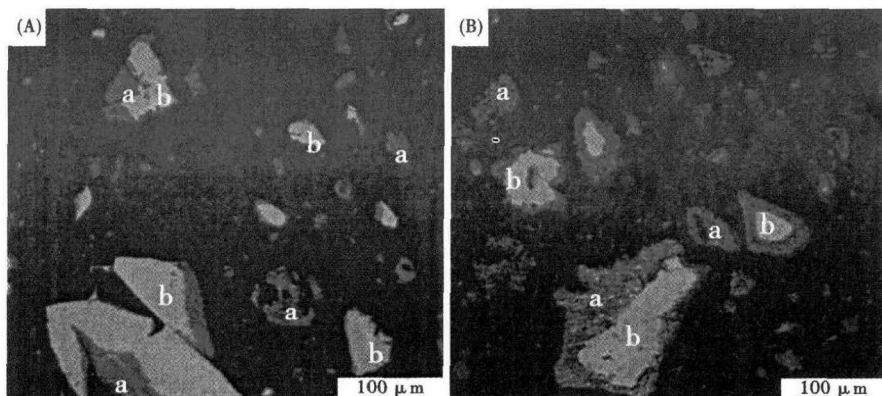


图4 1200℃60 min两种加热方式下物料的背影散射电子图像:(A)微波加热;(B)常规加热。a-铬-铁氧化物;b-铬-铁碳化物

Fig. 4 Backscattered electron image of mixing materials heated by microwave (A) and muffle furnace (B) at 1200℃ for 60 min; a- chromic-ferric oxide; b- chromic-ferric carbide

碳含量已低于3%,有效保温时间应该相应缩短。

2.2 氧化程度比较

在对混合物料进行加热的过程中,碳酸钙分解出来的 CO_2 不仅能把高碳铬铁粉中的碳脱除,还会在脱碳过程中与还原出的金属铬铁发生氧化反应,生成一系列铬铁氧化物相。提高物料的加热温度,可改善固相脱碳的效果,但同时也增加了物料的氧

化程度。图 3(a, b, c, d) 所示分别为微波加热至 900、1 000、1 100、1 200 °C 保温 60 min 时, 脱碳物料的背影散射电子图。

由图 3 可以看出, 微波加热混合物料至 900 °C 保温脱碳 60 min 时, 脱碳物料边缘局部会产生少量的氧化膜; 而加热至 1 000 °C 保温脱碳 60 min 时, 脱碳物料中的 $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ 继续减少, $(\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6$ 和 (CrFe) 相增多, 物料边缘的氧化膜也增厚; 当温度升至 1 100 °C 并保温脱碳 60 min 时, 脱碳物料中的 $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ 明显减少, 出现大量的 (CrFe) 相, 包裹脱碳物料的氧化膜继续增厚; 而当温度为 1 200 °C 保温脱碳 60 min 时, 脱碳物料氧化程度明显加剧, 除生成大量的低价铬铁酸钙氧化物相 $\text{Ca}(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_4$ 外, 还出现高价铬铁酸钙氧化物相 $\text{Ca}(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_7$ 。

为比较常规加热和微波加热后脱碳物料的氧化程度, 选取加热温度为 1 200 °C 保温 60 min 的脱碳物料为分析对象(图 4)。

从图 4 可以看出, 两种加热方式下的脱碳物料氧化程度都比较严重。常规加热时, 小颗粒的物料几乎完全氧化, 大颗粒的物料也有较厚的氧化膜; 而

相同条件下用微波加热时, 少部分小粒径的物料被完全氧化, 且粒径较大的物料氧化程度明显小于常规加热。这表明, 常规加热与微波加热相比, 脱碳物料的氧化程度更为严重。综合对比两种加热状态下物料的脱碳效果和氧化程度, 微波加热至 1 100 °C 保温 60 min 应为最佳的高碳铬铁粉固相脱碳条件。

3 结论

(1) 微波加热条件下, 高碳铬铁粉脱碳的效果明显优于常规加热。

(2) 相同条件下, 温度越高, 则脱碳效果越好, 但过高的温度会导致物料烧结; 当铬铁粉的碳含量低于 3% 时, 保温时间的延长对脱碳效果影响不明显。

(3) 在脱碳过程中, 伴随着物料不同程度的氧化。常规加热物料的氧化程度较微波加热更严重。综合脱碳效果和氧化程度, 微波加热至 1 100 °C 保温 60 min 应为最佳的高碳铬铁粉固相脱碳条件。

国家自然科学基金委员会与上海宝山钢铁集团公司联合资助项目(51174252)

参考文献

- [1] 蒋仁全. 铬系合金生产工艺新进展概述[J]. 铁合金, 2005, 42(4): 44-49.
- [2] 严旺生. 我国铬锰系不锈钢发展评述[J]. 中国锰业, 2006, 24(2): 4-6.
- [3] 向天虎, 左碧雄. 电硅热法生产低微碳铬铁降耗实践[J]. 铁合金, 2007, 44(6): 6-11.
- [4] 唐喜文, 李祥飞, 柏森. 热装法生产中低微碳铬铁[J]. 铁合金, 2002, 39(5): 7-9.
- [5] 李庆海. 氧气转炉顶底复合吹炼法生产中低微碳铬铁[J]. 铁合金, 1982, 19(3): 16-17.
- [6] 王海娟, 张峰, 汪晓今, 等. 转炉吹炼引入水蒸气冶炼中低微碳铬铁和中低微碳铬铁[J]. 铁合金, 2012, 49(2): 1-4.
- [7] 贾振海. 氩氧炉生产中、低、微碳铬铁的新工艺[J]. 铁合金, 2005, 42(2): 11-16, 25.
- [8] 刘立新. 氩氧精炼生产中低微碳铬铁炉内在线测温技术的试验与探讨[J]. 铁合金, 2012, 49(4): 20-23.
- [9] 王世拥. 降低真空微碳铬铁夹杂物的途径[J]. 铁合金, 1985, 22(4): 19-25.
- [10] 王世拥. 真空固态脱碳生产微碳铬铁的质量控制[J]. 铁合金, 1998, 35(3): 14-17, 25.
- [11] 彭元东. 微波加热机制及粉末冶金材料烧结特性研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011: 7.
- [12] 潘小娟, 陈津, 张猛, 等. 微波加热含碳碳酸锰矿粉升温机理[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2008, 39(6): 1233-1238.
- [13] 彭虎, 李俊. 微波高温加热技术进展[J]. 材料导报, 2005, 19(10): 100-103.
- [14] Bhonde P J, Ghodgaonkar A M, Angal R D. Various Techniques to Produce Low Carbon Ferrochrome[C]. Delhi: XI International Conference on Innovations in the Ferro Alloy Industry (Infacon XI), 2007: 85-90.
- [15] 王龙, 陈津, 郝赳赳, 等. 微波加热内配碳酸钙高碳铬铁粉脱碳物料的物相结构[J]. 过程工程学报, 2013, 13(3): 415-423.
- [16] Rasha M EI-Abassy, Patrice Donfack, Arnulf Materny. Assessment of Conventional and Microwave Heating Induced Degradation of Carotenoids in Olive Oil by VIS Raman Spectroscopy and Classical Methods[J]. Food Research International, 2010, 43(3): 694-700.
- [17] Hossan Mohammad Robiul, Byun Do Young, Dutta Prashanta. Analysis of Microwave Heating for Cylindrical Shaped Objects[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2010, 53(23-24): 5129-5138.
- [18] Zhu X H, Hang Q M. Microscopical and Physical Characterization of Microwave and Microwave-hydrothermal Synthesis Products[J]. Micron, 2013, 44(1): 21-44.
- [19] 石嵩如, 贾云发. 微波固相反应的扩散增强机理[J]. 青岛大学学报, 1998, 11(1): 64-67.
- [20] Whittaker A G. Diffusion in Microwave-heated Ceramics[J]. Chemistry of Materials, 2005, 17(13): 3426-3432.
- [21] Saitou K. Microwave Sintering of Iron, Cobalt, Nickel, Copper and Stainless Steel Powders[J]. Cripta Materialia, 2006, 54(5): 875-879.
- [22] Kunihiro Fukui, Keiji Kanayama, Manabu Katoh, et al. Synthesis of Indium Tin Oxide Powder by Solid-phase Reaction with Microwave Heating[J]. Advanced Powder Technology, 2009, 20(5): 488-492.

郝赳赳(1982-), 女, 硕士(北京科技大学), 讲师, 2004 年河北理工大学(本科)毕业, 微波钢铁冶金。

E-mail: ustb0471@163.com

收稿日期: 2014-04-30