

镍对赤泥还原铁组织和性能的影响

陈 飞, 李一琦, 唐胜彬, 曾建民*

广西大学资源环境与材料学院, 广西 南宁

收稿日期: 2021年8月29日; 录用日期: 2021年10月7日; 发布日期: 2021年10月15日

摘 要

赤泥是阻碍铝工业绿色可持续发展的重要原因之一。本实验选用广西平果铝拜耳法高铁赤泥作为最初原料, 通过碳热熔融还原技术得到含镍铸铁作为实验原料, 参考并选用美国ASTM A532M-1993标准中的镍浓度范围, 通过加入纯镍和铬铁进行调制, 得到五组镍浓度梯度的实验样品。对五组样品进行成分分析、金相显微组织观察、显微硬度测试和摩擦磨损试验, 得到以下结论: 在碳含量为5%的情况下, 随着赤泥还原铁中镍含量的增加, 碳元素逐渐石墨化, 试样的硬度和耐磨性能逐渐降低。当镍含量为大于4.5%时, 在制样组织中可以明显观察到游离石墨。

关键词

拜耳法赤泥, 赤泥铁, 镍硬铸铁

Effect of Nickel on Microstructure and Properties of Red Mud Reduced Iron

Fei Chen, Yiqi Li, Shengbin Tang, Jianmin Zeng*

College of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning Guangxi

Received: Aug. 29th, 2021; accepted: Oct. 7th, 2021; published: Oct. 15th, 2021

Abstract

Red mud is one of the important reasons hindering the green and sustainable development of the aluminum industry. In this experiment, Guangxi Pingguo aluminum Bayer process red iron mud

*通讯作者。

was selected as the initial raw material; nickel-containing cast iron was obtained through carbon thermal melting reduction technology as the experimental raw material, and the nickel concentration range in ASTM A532M-1993 was selected as reference, and by adding pure nickel and ferrochrome for modulation, five groups of experimental samples with nickel concentration gradient were obtained. Based on the composition analysis, metallographic microstructure observation, microhardness test and friction and wear test of the five groups of samples, the following conclusions are drawn: when the carbon content is 5%, with the increase of the nickel content in the red mud reduced iron, the carbon element is gradually graphitized, and the hardness and wear resistance of the samples decrease gradually. When the nickel content is greater than 4.5%, free graphite can be observed in the sample tissue.

Keywords

Bayer Red Mud, Red Mud Iron, Nickel Hard Cast Iron

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

赤泥是铝土矿制备氧化铝产生的固体工业废物, 平均每生产 1 t 氧化铝, 将产生约 1 t 至 2 t 的赤泥。赤泥大量的堆积, 对生活环境造成了严重污染, 占用耕地且制约了铝行业绿色可持续发展[1] [2] [3]。合理开发利用赤泥处, 减少赤泥对环境和生产所造成的危害和影响, 意义十分重大。中铝广西分公司的拜耳法赤泥, 铁品位很高, 可以通过熔融还原的方法提取赤泥中的铁, 实现固废资源再利用。

镍硬白口铸铁以镍为主要合金元素, 铸态组织为马氏体, 具有高硬度耐磨性好的特点[4] [5]。镍硬铸铁种成分含量遵照美国标准 ASTM A532M [6], 如表 1 所示。镍硬铸铁抗磨损性能极好, 而且价格低廉。用途是做球磨机的铁球、磨机衬板、粉磨机辊圈、滚动头、砂泵内衬、管子和弯头、耐磨衬板、轧辊等。在与铬铝、铸钢、高锰铸铁的竞争中, 镍硬铸铁价格最低[7] [8] [9]。

本课题首次以中铝广西公司产生的拜耳法高铁赤泥作为原料, 通过碳热熔融还原提取出铁合金, 根据 ASTM A532M 标准内四种镍含量和铁合金原始镍浓度, 熔融调配得到五种浓度梯度的铸铁合金, 对其进行化学成分、金相组织和摩擦磨损分析。比较拜耳法赤泥熔炼得到的镍硬铸铁组织和性能, 希望可以为赤泥还原铁的工业化提供一定的借鉴。

Table 1. USA ASTM A532M-1993 antiwear cast iron (wt.%)

表 1. 美国 ASTM A532M-1993 抗磨铸铁(质量分数%)

种类	名称	C	Mn	Si	Ni	Cr
A	Ni-Cr-Hc	2.8~3.6	≤2.0	≤0.8	3.3~5.0	1.4~4.0
B	Ni-Cr-Lc	2.4~3.0	≤2.0	≤0.8	3.3~5.0	1.4~4.0
C	Ni-Cr-GB	2.5~3.7	≤2.0	≤0.8	≤4.0	1.0~2.5
D	Ni-HiCr	2.5~3.6	≤2.0	≤2.0	4.5~7.0	7.0~11.0

2. 实验方法

2.1. 实验材料

实验采用的铸铁来源于中铝广西公司拜耳法赤泥碳热熔融还原得到的含镍铸铁，其化学成分如表 2 所示。实验中，加入的金属镍纯度为 99.99%，铬铁中铬含量为 58% ($\pm 1\%$)。

Table 2. Analysis of main chemical constituents of iron in red mud (wt.%)

表 2. 赤泥铁主要化学成分分析(质量分数%)

C	Mn	Ni	Cr	Si
2.45	0.041	1.62	0.66	0.61

2.2. 实验方法

对赤泥碳热熔融还原提炼得到的铁进行元素定量分析，确定其主要元素的含量，结合美国 ASTM A532 镍硬铸铁标准表中镍元素的范围值，设计 5 组镍铬铸铁的成分。第 1 组的镍含量为赤泥铁中的镍含量；第 2、3、4 组的镍含量为美国 ASTM A532 镍硬铸铁标准表中镍元素主要的范围值内，成 0.5% 的差值增加；第 5 组的镍含量为美国 ASTM A532 镍硬铸铁标准表中镍元素含量的最大值 7%。通过计算向其加入纯镍以及铬铁成分设计，如表 3 所示。

熔炼前，将纯镍、铬铁和模具一起放入台式马弗炉进行预热，预热温度为 300℃，保温时间至少两小时，预热的主要目的是除去模具表面的水分，防止浇筑时液滴飞溅，避免添加时的液滴飞溅，铬铁应处理成足够碎的小块，便于其在铁液中的溶解。将赤泥铁加工成可以放入坩埚的小块，采用 GP-25 中频感应熔炼炉加热，炉温控制在 1550℃ 料，融化过程中用钨棒搅拌，协助赤泥铁快速熔化，直到全部熔化为止。由于赤泥铁中杂质含量较高，待赤泥铁完全熔化后，需要进行第一次捞渣。向坩埚内加入聚渣性能优异的珍珠岩作为造渣剂，以覆盖液面为准，待聚渣后进行捞渣。随后加入纯镍，在纯镍完全熔化后加入铬铁，待铬铁熔化后需快速进行第二次捞渣，为的是防止铬元素的烧损降低了铸铁中铬的含量，除去铁液表面的杂质，提高铸铁的纯度。

Table 3. The material data sheet added in the experiment

表 3. 实验实际加入材料数据表

组别	赤泥铁(g)	Ni 含量(%)	应加入纯镍(g)	Cr 含量(%)	应加入 Cr 铁(g)
1	800	1.62	0.32	2.0	19.15
2	800	3.5	16.30	2.0	19.73
3	800	4	20.66	2.0	19.88
4	800	4.5	25.07	2.0	20.04
5	800	7	47.85	2.0	20.85

2.3. 实验设备

实验采用 GP-25 中频感应炉将原料加热到 1550℃；采用 FLUKE TiX660 红外热成像仪测量炉料温度，平均每分钟测量一次；采用 INNOV-X DS-2000-C 合金分析仪测量铸铁合金的元素含量；采用 Leica DM2700M 高精度光学显微镜观察铸铁合金的金相组织；采用 HXD-1000TM/LC 数字式显微镜硬度仪测量铸铁合金硬度。

3. 结论与分析

3.1. 直读光谱仪数据分析

五组试样从石墨模具中取出, 经过切割制样, 用直读光谱仪测量各样品的主要元素含量, 如表 4 所示。Ni 元素含量整体接近设计值, 第 1、2、4 组中 Ni 元素含量较设计值分别增大了 0.13%、0.1%、0.05%, 第 3、5 组中 Ni 元素含量较设计值分别减小 0.09%、0.11%。赤泥还原铁中含有大量杂质, 使用造渣剂除杂后, 炉料的整体重量降低, 合金的纯净度大大提高。

Table 4. Direct reading spectrometer data (wt.%)

表 4. 直读光谱仪数据(质量分数%)

试样	c	Ni	Cr	Si
1	5.09	1.75	1.71	0.201
2	4.98	3.6	1.93	0.334
3	5.34	3.91	2.14	0.224
4	5.27	4.55	1.53	0.203
5	5.53	6.89	1.46	0.215

3.2. 金相分析

五组试样在 500 倍下的显微组织如图 1 所示, 1、2、3 号试样的金相组织为铸态的过共晶白口铸铁, 白色条状组织为一次渗碳体, 基体为黑白相间分布的变态莱氏体。在 3 组中, 3 号碳含量最高、1 号次之、2 号最低。观察金相组织图, 3 号中的一次渗碳体粗大、清晰; 1 号中的一次渗碳体变细; 2 号中的一次渗碳体分布零散、数量少。通过对 1、2、3、4、5 号试样的金相组织观察, 随着 Ni 元素含量的升高, 白色条状的渗碳体组织逐渐减少, 特别是 4 号试样由于镍含量过高促使碳元素石墨化导致白色的渗碳体含量明显减少。

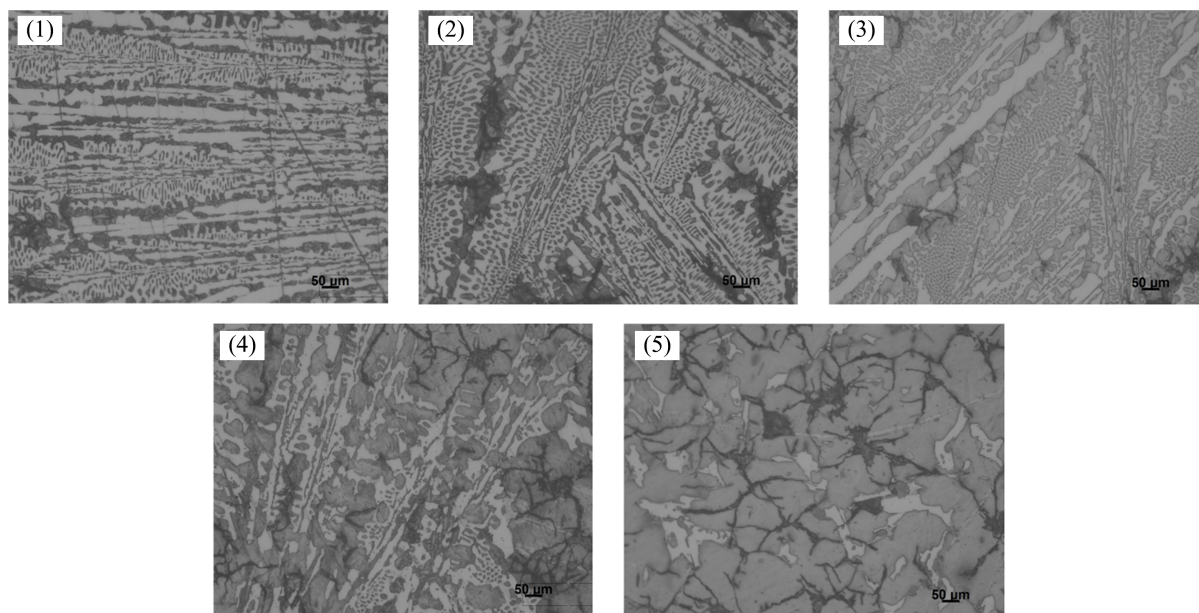


Figure 1. Schematic diagram of metallographic microstructure (500×)

图 1. 金相显微组织示意图(500×)

3.3. 硬度分析

测量五组试样的洛氏硬度，其数值可见图 2。5 组试样的碳含量都在 5% 左右，可以形成大量硬度高的一次渗碳体，硬度较高。通过图 2 可见，1 号试样的硬度最大，洛氏硬度达到了 65.51，随着镍含量的增加，硬度在逐渐降低。镍元素是石墨化元素，将渗碳体中的分解形成游离状态的石墨，硬度降低。但试样中含有铬元素，铬元素是反石墨化元素，3 号试样含有 2.14% 铬元素，较其他 4 组试样明显较高，镍含量为 3.91%，处于中间水平，铬元素抵消部分镍元素石墨化的影响，使 3 号试样的硬度较 2 号试样的大。5 号试样中的镍含量达到了 6.89%，碳含量为 5.53%，组织中存在大量的游离石墨，降低了试样的硬度，5 号试样的硬度较 1 号试样降低了 65.5%。

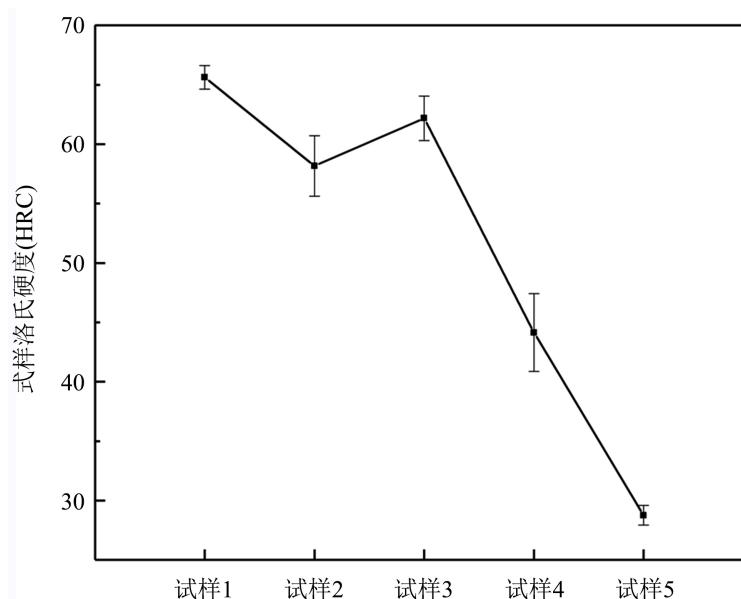


Figure 2. Rockwell hardness of sample (HRC)

图 2. 试样洛氏硬度(HRC)

3.4. 磨损试验分析

通过磨粒磨损试验，研究试样耐磨性能，其数据如表 5 所示。1 号试样中含有大量的一次渗碳体，硬度最大，平均磨损率最低，为 14.71。其余 4 组试样并非随着硬度的降低，平均磨损率逐渐提高。4 号试样的硬度比 3 号式样的低，但观察金相组织图，4 号试样基体上散乱分布着小的石墨球团。在摩擦磨损过程中，石墨具有润滑作用，减小磨损量。结合 3.2 节中的金相分析，认为细小的渗碳体加上均匀分布的莱氏体组织具有较好的抗磨性，是过共晶镍硬铸铁较理想的组织。

Table 5. Specimen wear data

表 5. 试样磨损数据

组别	磨损前质量/g	磨损后质量/g	磨损量/g	磨损率/%	平均磨损率/%
1	第一次	2.841	2.829	0.42	14.78
	第二次	2.823	2.812	0.38	13.46
	第三次	2.832	2.819	0.45	15.89

Continued

2	第一次	2.807	2.793	0.49	17.46	16.76
	第二次	2.801	2.788	0.46	16.42	
	第三次	2.805	2.792	0.46	16.40	
3	第一次	2.843	2.831	0.42	14.77	15.48
	第二次	2.844	2.831	0.45	15.82	
	第三次	2.839	2.826	0.45	15.85	
4	第一次	2.773	2.761	0.43	15.51	15.18
	第二次	2.794	2.782	0.42	15.03	
	第三次	2.798	2.786	0.42	15.01	
5	第一次	2.782	2.769	0.46	16.53	18.00
	第二次	2.779	2.765	0.50	17.99	
	第三次	2.774	2.759	0.54	19	

4. 结论

通过碳热还原方法, 从拜耳法高铁赤泥中得到了过共晶白口铁; 通过添加镍并调整合金成分, 获得了综合性能较好的镍硬铸铁。得到的主要结论如下:

在碳含量为 5% 的情况下, 随着赤泥还原铁中镍含量的增加, 碳元素逐渐石墨化。当镍含量为大于 4.5% 时, 在制样组织中可以明显观察到游离石墨; 随着赤泥还原铁中镍含量的增加, 合金中的莱氏体逐渐细小, 试样的硬度和耐磨性能逐渐降低。

致 谢

本论文得到了广西科技重大专项(桂科 AA17202001)支持。

参考文献

- [1] 李艳军, 张浩, 韩跃新, 柳晓, 袁帅, 高鹏. 赤泥资源化回收利用研究进展[J]. 金属矿山, 2021(4): 1-19.
- [2] He, A.P., Hu, Z.L., Cao, D.G., *et al.* (2014) Comprehensive Utilization of Red Mud Remaining in Alumina Production. *Advanced Materials Research*, **881-883**, 663-666. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.881-883.663>
- [3] 朱军, 兰建凯. 赤泥的综合回收与利用[J]. 矿产保护与利用, 2008(2): 52-54.
- [4] Jayasankar, K., Ray, P.K., Chaubey, A.K., *et al.* (2012) Production of Pig Iron from Red Mud Waste Fines Using Thermal Plasma Technology. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, **19**, 679-684. <https://doi.org/10.1007/s12613-012-0613-3>
- [5] 刘基博. 镍硬铸铁的技术性能和应用[J]. 矿山机械, 1985(2): 39-44.
- [6] 冯明兴, 李祥松. 掘进机用耐磨材料性能测试分析[J]. 煤矿机械, 2015, 36(10): 260-262.
- [7] Fillmore, B., Ladd, K.C., 胡永康. 镍硬铸铁的加工[J]. 电力机械, 1982(5): 32-34+31.
- [8] 何奥平, 曾建民. 拜耳法赤泥对红土镍矿还原性能的影响[J]. 钢铁研究学报, 2017, 29(1): 26-31+38.
- [9] 刘世鸿, 赵小莲, 何奥平, 曾建民, 吴妮, 蒙卓玮, 黄寿标, 关瑜婷. 拜耳法赤泥还原制取抗磨白口铸铁的试验研究[J]. 铸造, 2020, 69(1): 29-34.