

钛微合金钢的合金化工艺实践

刘吉刚^{1,2} 缪新德² 任英¹ 张立峰¹

(1 北京科技大学冶金与生态工程学院,北京 100083;2 江阴兴澄特种钢铁有限公司特板炼钢分厂,江阴 214400)

摘要 含钛钢冶炼采用钛铁、钛线合金化冶炼实践及热力学分析表明,钛的氧化反应造成钛收得率降低,钢液中一定的 Al 含量可提高钛收得率。通过 48 炉次试验分别对两个钢种、两种合金化方式和两种工艺路径(EAF 和 BOF)进行钛收得率考察,钛总收得率 72.66%~87.17%,目标钛含量高的钢种(钢种 II,0.05% Ti)钛总收得率(79.84%~84.66%)高于含量低的钢种(钢种 I,0.02% Ti)钛收得率(72.66%~87.17%);钛铁合金加入钛的收得率 67.34%~72.76%,低的出钢氧化性可以提高钛的收得率;钛线喂入钛的收得率 78.62%~85.12%,钛铁加钛线合金化方式由于喂线前炉渣中钛化合物抑制了钛的渣-钢钛氧化反应,喂线环节钛收得率(83.49%~85.12%)明显高于单独加钛线合金化钛收得率(78.62%~79.54%);熔渣中的钛在真空处理环节可以部分还原进入钢水,由于 VD 环节渣-钢还原动力学条件有利于钛的还原,钛还原率(28.05%~44.04%)明显高于 RH 真空处理顶渣钛还原率(<4%)。钢种 I 及钢种 II 冶炼钛合金化采用 LF 喂钛线+VD 工艺路线较其它方式更为经济。

关键词 钛微合金钢 钛合金化 工艺路线 EAF-LF-VD BOF-LF-RH 收得率

Ti Alloying Process Practice of Ti Micro Alloy Steelmaking

Liu Jigang^{1,2}, Miao Xinde², Ren Ying¹ and Zhang Lifeng¹

(1 University of Science and Technology Beijing, School of Metallurgical and Ecological Engineering, Beijing 100083;
2 Jiangyin Xingcheng Special Steel Works Co., Ltd, Special Steel Plate Steel-making Plant, Jiangyin 214400)

Abstract Ferrotitanium and ferrotitanium cored wire are always used for Ti alloying in micro alloy steelmaking, practices and thermodynamics analysis proved that there are Ti loss since the Ti oxidation, and Al in steel could increase the Ti yield. Analyses of 48 heats were taken to test the Ti alloying of 2 different steel grades with 2 alloying ways and different process route- EAF and BOF. Ti yield of all heats was in range of 72.66%~87.17%. The yield of steel grade (steel grade II, 0.05% Ti) with a higher Ti content (79.84%~84.66%) was higher than that with a lower Ti content (steel grade I, 0.02% Ti) (72.66%~87.17%). Ti yield of ferrotitanium alloying was 67.34%~72.76%, and lower the tapping steel oxidability could reduce the Ti losses. The Ti yield of ferrotitanium cored wire feeding was 78.62%~85.12%, and Ti yield with the combination of ferrotitanium and wire feeding alloying process (83.49%~85.12%) was higher than that with only wire feeding (78.62%~79.54%) since the Ti oxidation in top slag after ferrotitanium alloying could inhibit the Ti oxidation during the wire feeding process. The Ti in slag could be reduced during the vacuum process, Ti yield of VD process (28.05%~44.04%) was higher than that in the RH process (<4%) since it have a better Ti reduction kinetic condition. The only wire feeding on LF refining process plus VD process was the most economical method of the Ti alloying for both steel grades I and II.

Material Index Ti Micro Alloy Steel, Ti Alloying, Process Route, EAF-LF-VD, BOF-LF-RH, Yield

钛、钒、铌等元素加入钢中在钢的凝固或结晶过程中析出碳氮化物细小质点,可以促进相变的形核,阻滞二次晶粒的长大,即使微量的合金加入,也能够实现钢材细化晶粒,既可以提高强度,又能够达到降低脆性、韧性温度的作用^[1-6]。

作为低氧势元素之一^[7],钛在合金化加入及冶炼过程中极易氧化,导致合金收得率降低。目前采取钛的合金化主要有钛铁在初炼出钢过程^[8]、钢包精炼过程^[9]、钛铁真空过程加入以及钛线钢包精炼炉后期喂入、钛线真空结束加入等方式,根据合金化方式的区别,钛的收得率也从 40%~85% 大幅度波动,本文就钛铁、钛线加入和不同的精炼方式对于钛合金收得率的影响进行试验研究。

1 钛合金化热力学分析

1.1 钛的氧化热力学

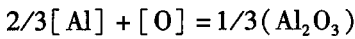
钛在钢铁冶炼初炼出钢合金化过程中,影响其收得率最大的反应为钛与钢液、炉渣中的溶解氧及裸露的含钛钢液与大气中氧反应^[7,10-12]。对于铝镇静钢,以两种典型钢种为例(目标成分如表 1,其中钢种 I - X70,钢种 II - 20CrMnTi),初炼出钢过程加入的 Al、Si、Mn、Cr、Ti、C 等合金元素与钢液中溶解氧发生氧化,主要有以下反应。



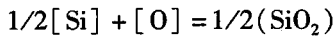
$$\Delta G^\theta = -462.76 + 0.329 T \text{ kJ/mol} \quad (1)$$



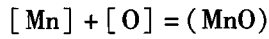
$$\Delta G^\theta = -320.42 + 0.128 T \text{ kJ/mol} \quad (2)$$



$$\Delta G^\theta = -401.64 + 0.129 T \text{ kJ/mol} \quad (3)$$



$$\Delta G^\theta = -277.97 + 0.105 T \text{ kJ/mol} \quad (4)$$



$$\Delta G^\theta = -294.28 + 0.129 T \text{ kJ/mol} \quad (5)$$

应用热力学计算软件 Factsage, 对出钢过程按照目标成分加入铝铁、铬铁、钛铁、硅锰合金、硅铁、增碳剂等铁合金后的钢液进行热力学计算, 分析合金元素的选择性反应和平衡熔渣体系与出钢钢液氧化性及加铝量的关系。图 1(a) 为钢液温度为 1 873 K 按照钢种 I 目标成分加入合金后, 未额外造渣情况下平衡体系内氧化产物组分(质量百分比, 图 2 同)随钢液氧含量变化情况。由图 1(a) 可知, 随着钢中氧含量的增加, 化合物的演变顺序为由 Al_2O_3 → 液态 Al-Si-Ti-Mn-O 体系。图 1(b) 为钢液温度为 1 873 K, 钢液氧含量 550×10^{-6} , 按照钢种 I 目标成分加入合金(除铝外)后, 未额外造渣情况下平衡体系内氧化产物组分随合金化加铝量变化情况。随着钢中 Al 含量的加入, 液态组分中 Al_2O_3 含量逐渐增加, 然后开始生成固态 Al_2O_3 。在钢种 I 成分体系下, 钢液氧在 170×10^{-6} 前体系只存在 Al 的氧化, 之后开始出现熔渣体系, 在出钢氧为 $500 \times 10^{-6} \sim 600 \times 10^{-6}$, Al 与 Ti 氧化原子比约为 2:1, 在出钢氧为 550×10^{-6} 时脱氧及合金化加铝量需达到 0.062% 以上才能保证 Ti 合金元素的完全收得, 出钢实际加铝量可以根据出钢钢液氧含量情况和为满足成品 Al 含量、脱氧及后续铝损进行设定, 尽量减少 Ti 的氧化损失。

图 2 为钢种 II 出钢脱氧合金化热力学平衡图, 随着钢中氧含量和铝含量的增加, 钢中夹杂物的生成规律与钢种 I 中类似。在钢种 II 成分体系下, 钢液氧在 420×10^{-6} 前体系只存在 Al 的氧化, 之后开始出现熔渣体系, 在出钢氧为 $130 \times 10^{-6} \sim 200 \times 10^{-6}$,

表 1 试验钢种目标成分及初炼出钢氧含量
Table 1 Target composition and [O] of tapping test steel

钢种	C	Si	Mn	Cr	Ti	Al	O
I (X70)	0.05	0.3	1.0	0.5	0.02	0.02	0.055
II (20CrMnTi)	0.20	0.3	1.0	1.3	0.05	0.05	0.015

体系内 Ti 无氧化损失, 在出钢氧为 150×10^{-6} 时脱氧及合金化加铝量只需达到 0.02% 以上就能保证 Ti 合金元素的完全收得。由于钛铁加入后熔化或溶解, 形成局部 Ti 元素高浓度区, 不可避免的发生与钢中溶解氧的直接反应, 以及出钢及后续冶炼过程钢水裸露发生的 Ti 与环境中 O_2 的氧化反应, 导致 Ti 收得率的降低及炉渣中 TiO_x 的存在。

1.2 钛的精炼还原热力学

表 2 为精炼炉渣主要成分。考虑到精炼开始后钢液中溶解 Al 与炉渣中 TiO_x 及其它氧化物(主要为 SiO_2) 存在一定的平衡关系, 渣-钢反应描述如式(6)~(7)。根据 2 个钢种冶炼过程中精炼渣组分, 应用 Factsage 软件对渣-钢反应炉渣平衡组分情况进行了分析。从热力学方面分析, 表 1 中钢液与表 2 渣体系可以发生熔渣中钛化合物被还原(式

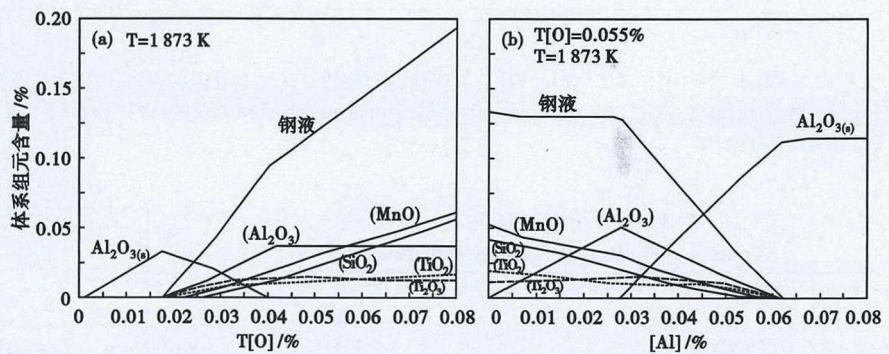


图 1 钢种 I (0.05% C, 0.02% Ti) 出钢脱氧合金化热力学平衡图
Fig. 1 Thermodynamic equilibrium diagram of tapping alloying of steel grade I (0.05% C, 0.02% Ti)

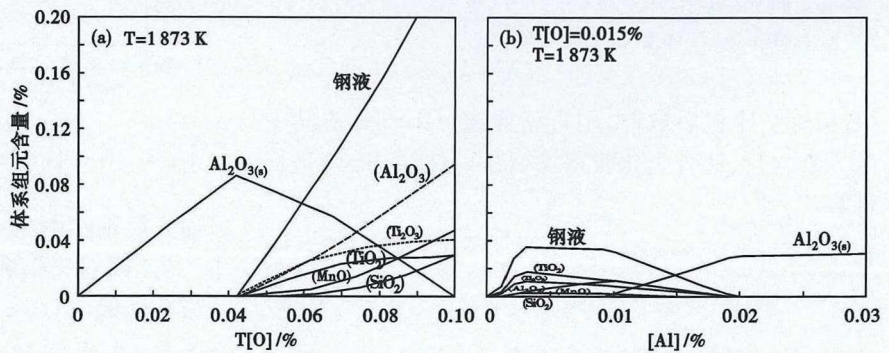


图 2 钢种 II (0.20% C, 0.05% Ti) 出钢脱氧合金化热力学平衡图
Fig. 2 Thermodynamic equilibrium diagram of tapping alloying of steel grade II (0.20% C, 0.05% Ti)

表 2 LF 精炼炉渣成分/%
Table 2 Composition of LF refining slag /%

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Ti ₂ O ₃
30~55	5~11	20~25	3~5	1.4~4.2

6~式7), VD 真空处理顶渣体系变化情况(图3)也证明了该分析。

$$2/3[Al] + 1/3(Ti_2O_3) = 2/3[Ti] + 1/3(Al_2O_3)$$

$$\Delta G^\theta = 61.12 - 0.20 T \text{ kJ/mol} \quad (6)$$

$$2/3[Al] + 1/2(SiO_2) = 1/2[Si] + 1/3(Al_2O_3)$$

$$\Delta G^\theta = -123.67 + 0.024 T \text{ kJ/mol} \quad (7)$$

2 钛的冶炼合金化

2.1 试验方案

按照合金来源主要分为钛铁合金、喂钛线和熔渣还原,按照工艺路线分为 100 t 电弧炉初炼出钢-钢包精炼炉(LF)-VD 真空处理和 150 t 转炉初炼出钢-钢包精炼炉(LF)-RH 真空处理(RH)两种路径,考察两钢种各阶段和总的 Ti 合金收得率,具体试验方案如表 3。

2.2 出钢合金化 Ti 收得率

试验方案中炉次 1-12 (I) 及 25-36 (II) 在出钢过程按照目标 Ti 含量加入钛铁合金后,钢包到

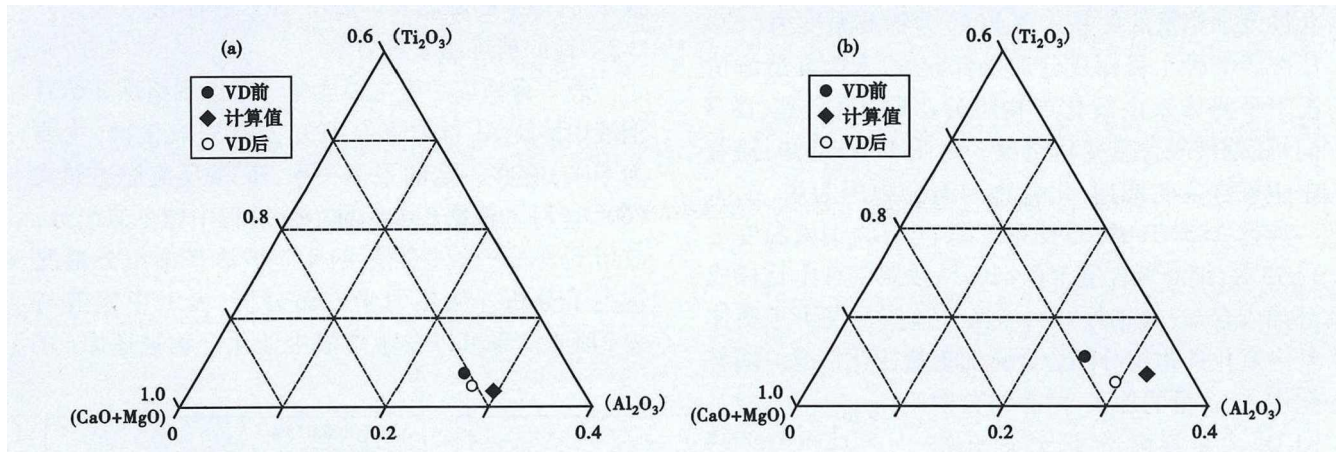


图 3 渣-钢平衡炉渣及 VD 工序前后炉渣组分:(a) 钢种 I (0.05% C, 0.02% Ti); (b) 钢种 II (0.20% C, 0.05% Ti)

Fig. 3 Ingredient of slag with equilibrium of slag-steel and before & after VD process: (a) steel I (0.05% C, 0.02% Ti); (b) steel II (0.20% C, 0.05% Ti)

表 3 钛合金化试验方案

Table 3 Ti alloying Testing schedule

炉次	钢种	出钢合金化	LF 合金化	真空冶炼方式
1-6	I (X70)	A	W	VD
7-12	I (X70)	A	W	RH
13-18	I (X70)		W	VD
19-24	I (X70)		W	RH
25-30	II (20CrMnTi)	A	W	VD
31-36	II (20CrMnTi)	A	W	RH
37-42	II (20CrMnTi)		W	VD
43-48	II (20CrMnTi)		W	RH

注: A- 钛铁合金, W- 喂线(LF 喂或补喂钛线)

LF 精炼炉座包后取样,用直读光谱(OES)分析其中的元素含量,钛合金化收得率(图4)按照式(8)进行计算。

$$Ti_{\text{收得率}} = \frac{W_{\text{钛铁}} \times [Ti\%]_{\text{钛铁}}}{100 / (W_{\text{钢2}} \times [Ti\%]_2 - W_{\text{钢1}} \times [Ti\%]_1)} \quad (8)$$

式中: $W_{\text{钛铁}}$ - 加入的钛铁合金量/t; $[Ti\%]_{\text{钛铁}}$ - 加入的钛铁合金中 Ti 含量/%; $W_{\text{钢1}}, W_{\text{钢2}}$ - 合金加入前、加入后钢水重量/t; $[Ti\%]_1, [Ti\%]_2$ - 合金加入前和

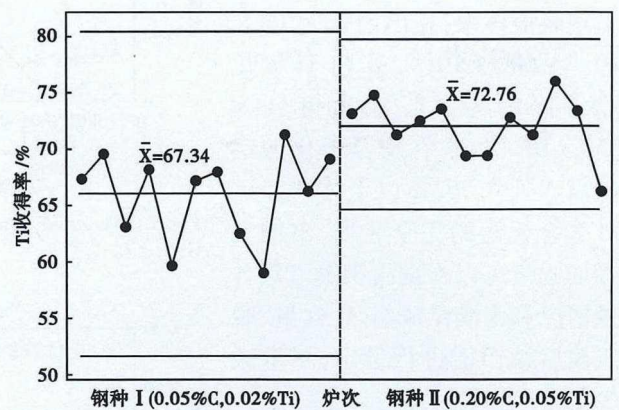


图 4 初炼出钢钛铁合金 Ti 收得率

Fig. 4 Ti yield during tapping and alloying with ferrotitanium

加入后钢水中 Ti 含量/%。

(1) 对于钢种 II (0.20% C 钢), 初炼出钢钢液氧化性弱 ($[O] = 100 \times 10^{-6} \sim 200 \times 10^{-6}$), 铝铁加入后, 在出钢初炼钢液的持续补充条件下, 由式(1)~式(2)可知, 钛铁合金加入受到的钢水中氧的直接氧化作用小, Ti 合金的收得率(72.76%, 平均

值)高于钢种 I (0.05% C) 的出钢 Ti 合金化收得率 (67.34%, 平均值);

(2) 在钢包造渣剂尚未加入的情况下, 钢种 II 与钢种 I 在出钢过程中由于氧化产物所形成的产物(渣)量相对接近, 而由于钢种 II 所加钛铁量是钢种 I 的 2.5 倍, 在同样的出钢环境和反应条件下钢种 II 出钢产生的熔渣中钛含量更高, 基于反应式(1)~式(2), 钢种 II 加钛氧化反应热力学阻力相对更大, 也可以解释钢种 II 钛铁合金化 Ti 收得率更高的原因。

2.3 喂线合金化 Ti 收得率

试验方案中炉次 1-12 (编号 A+W₁) 和 25-36 (编号 A+W₂) 分别为钢种 I 和钢种 II 出钢过程按照目标 Ti 含量加入钛铁合金后, 钢包到 LF 精炼炉座包取样后补喂钛线, 炉次 13-24 (编号 W₁) 和 37-48 (编号 W₂) 分别为钢种 I 和钢种 II 单纯采用喂入钛合金线方式在 LF 精炼后期进行钛合金化, 各路径喂线钛合金化收得率如图 5。

$$Ti_{\text{收得率}} = \frac{W_{\text{钛线}} \times [Ti\%]_{\text{钛线}}}{100 / (W_{\text{钢4}} \times [Ti\%]_4 - W_{\text{钢3}} \times [Ti\%]_3)} \quad (9)$$

式中: $W_{\text{钛线}}$ - 喂入的钛线量/t; $[Ti\%]_{\text{钛线}}$ - 喂入的钛线中 Ti 含量/%; $W_{\text{钢3}}, W_{\text{钢4}}$ - 钛线喂入前、加入后钢水重量/t; $[Ti\%]_3, [Ti\%]_4$ - 合金加入前、加入后钢水中 Ti 含量/%。

(1) 钛线喂入钛收得率为 78.62% ~ 85.12%。相对于单纯采用钛线喂入合金化, 钛铁合金和喂钛线的组合钛合金化方式一方面由于喂线前钢水中存在一定含量 Ti, 喂入钛线量相对较少, 喂钛线损失绝对量小, 另一方面钛铁合金加入后, 炉渣中已经存在一定含量钛氧化物, 在往钢水中喂线补充 Ti 时, 钛的氧化反应热力学阻力相对更大, 钛收得率会略

高。综上, 钛铁合金和喂钛线组合方式喂钛线 Ti 收得率 (83.49% ~ 85.12%) 显著高于单纯喂钛线合金化的 Ti 收得率 (78.62% ~ 79.54%)。

(2) 由于喂钛线量相对小, 钛铁合金和喂钛线的组合钛合金化方式相对于单纯喂钛线合金化方式, 喂钛线环节 Ti 的收得率更为稳定。

(3) 对于单纯喂钛线合金化的方式, 钢种 II 所需钛线量约为钢种 I 的 2.5 倍, 喂线量大, 钢水中 Ti 含量越高, 熔渣中所需的平衡钛含量要求越多, 体现在同样采用单纯喂钛线合金化, 钢种 II (编号 W₂) 较钢种 I (编号 W₁) 收得率波动更大。

2.4 真空冶炼 Ti 还原率

炉次 7-12 (编号 RH₁)、19-24 (编号 RH₂)、31-36 (编号 RH₃)、43-48 (编号 RH₄) 分析了钛合金化后的钢水经过 RH 真空处理, 炉渣中 Ti 被还原进入钢液的收得率。炉次 1-6 (编号 VD₁)、13-18 (编号 VD₂)、25-30 (编号 VD₃)、37-40 (编号 VD₄) 分析了钛合金化后的钢水经过 VD 真空处理, 炉渣中 Ti 被还原进入钢液的收得率。真空后渣-钢反应钛合金化收得率如图 6。

$$Ti_{\text{收得率}} = \frac{W_{\text{钢4}} \times ([Ti\%]_5 - [Ti\%]_4)}{100 / [M_{Ti} \times (1 - \eta_{Ti-v})]} \quad (10)$$

式中: $[Ti\%]_5$ - 真空后钢液中 Ti 含量/%; M_{Ti} - 钛元素总加入量/t; η_{Ti-v} - 真空前钛综合收得率/%。

(1) 真空处理环节在钢包顶渣处于还原性条件下, 熔渣中的钛化合物能够通过渣-钢反应部分还原进入钢水(式 6), 其中 RH 真空处理顶渣钛还原率 < 4%, VD 真空处理顶渣钛还原率达到 28.05% ~ 44.04%。

(2) VD 处理顶渣中钛还原率显著高于 RH 工

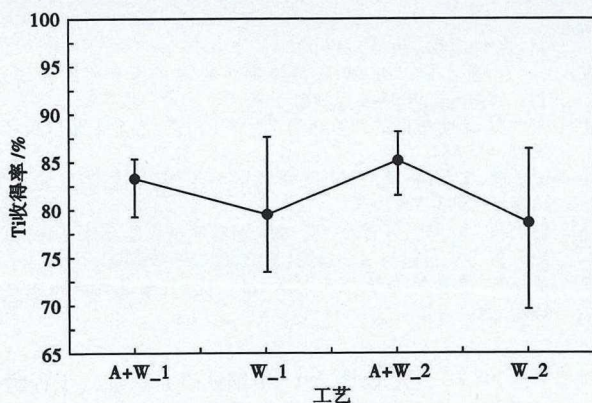


图 5 LF 喂钛线 Ti 收得率

Fig. 5 Ti yield during LF refining and alloying with Ti wire feeding

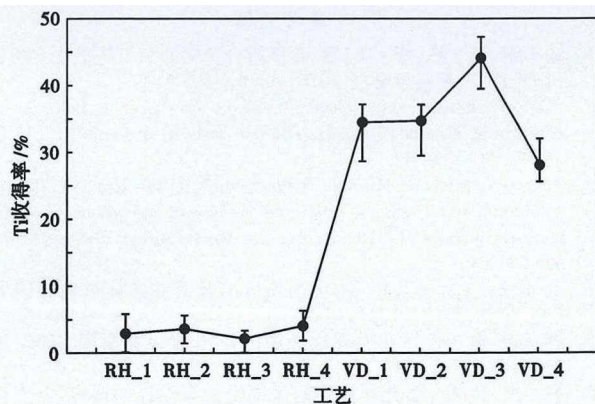


图 6 真空熔渣还原 Ti 收得率

Fig. 6 Ti yield during vacuum refining with Ti reduction from top slag

序,主要还是由于 VD 过程熔渣能够与钢液充分混冲,渣-钢反应接触面积远大于 RH 过程,还原反应动力学条件更加优越有利于钛的还原^[13]。

(3) VD 处理顶渣中钛还原率波动性(中位数, -6.1% ~ +4.2%)大于 RH 工序顶渣中钛还原率波动(中位数, -2.8% ~ +2.7%)。渣-钢还原反应受顶渣钛含量、黏度、碱度等物理化学性能影响,受钢液成分、温度等条件影响,另外真空处理过程钢-渣搅拌强度、搅拌还原时间等操作对于反应也有较大影响,这一系列因素决定了 VD 真空处理顶渣钛高的还原率波动。

2.5 合金化总 Ti 收得率

对 2 个钢种、2 种合金化方式、2 种工艺路径钛合金化试验 48 炉钛总收得率情况进行汇总如图 7。试验炉次编号为:1-6: A + W + VD_1, 25-30: A + W + VD_2, 7-12: A + W + RH_1, 31-36: A + W + RH_2, 13-18: W + VD_1, 37-42: W + VD_2, 19-24: W + RH_1, 43-48: W + RH_2。

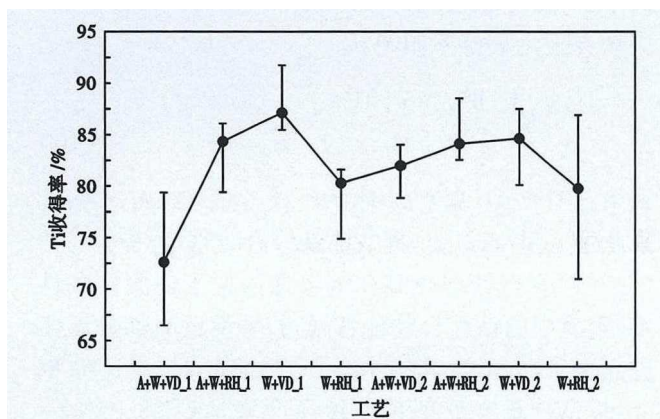


图 7 合金化 Ti 总收得率

Fig. 7 Total Ti yield during whole alloying process

参考文献

- [1] 杨小刚,张立峰,任英,等.含钛微合金钢的高温热塑性及断裂机理[J].工程科学学报,2016,38(6):805-811.
- [2] Naoki Yoshinaga and Kohsaku Ushioda. Precipitation Behavior of Sulfides in Ti-added Ultra Low-Carbon Steel in Austenite[J]. ISIJ, 1994,34(1):24-32.
- [3] Yang Gao. Effect of Mn and Ti Precipitates on the Hot Ductility of Aluminum and Titanium Containing Steels with and without Temperature Oscillations[J]. Ironmaking and Steelmaking, 1995,22(5):365-341.
- [4] 肖步庆.含钛夹杂在 X120 钢中析出及对铁素体形核的诱导[J].炼钢,2013,29(2):49-53.
- [5] 韩孝勇.铌、钒、钛在微合金钢中的作用[J].宽厚板,2006,39(1):1-3.
- [6] 韩杰.钛微合金化超高强耐磨钢组织与性能的研究[D].沈阳:东北大学,2012:33-56.
- [7] 黄希祐.钢铁冶金原理(第三版)[M].北京:冶金工业出版社,2008:229-281.
- [8] 阎凤义,张晓光.钛在汽车轮钢中的作用及合金化工艺探讨[J].炼钢,2001,36(5):47-50.
- [9] 于广石,陈涛.20CrMnTi 精炼钢包喂钛线合金化试验研究[J].天津冶金,2004(2):3-6.
- [10] 张鉴.冶金熔体的计算热力学[M].北京:冶金工业出版社,2007:477-487.
- [11] 梁英教,车荫昌.无机物热力学数据手册[M].沈阳:东北大学出版社,1993:372-386.
- [12] 郭大勇,高航,万雪峰,等.帘线钢精炼过程碳还原氧化钛理论分析[J].材料与冶金学报,2013,12(2):99-102.
- [13] 梁连科.冶金热力学及动力学[M].沈阳:东北大学出版社,1990:56.

$$Ti_{\text{收得率}} = \frac{\sum (W_{\text{钛}i} \times [Ti\%]_{\text{钛}i})}{100 / (W_{\text{钢}c} \times [Ti\%]_c)} \quad (11)$$

式中: $W_{\text{钛}i}$ - 加入的钛合金量/t, i 指钛铁合金及钛线; $[Ti\%]_{\text{钛}i}$ - 加入的钛合金中钛含量/%; $W_{\text{钢}c}$ - 连铸钢包钢水量/t; $[Ti\%]_c$ - 连铸钢包钢水中钛含量/%。

(1) 本试验 48 炉次合金化试验 Ti 总收得率 72.66% ~ 87.17%, 钢种 I 试验 Ti 总收得率 72.66% ~ 87.17%, 钢种 II 试验 Ti 总收得率 79.84% ~ 84.66%。

(2) 钢种 I 试验 Ti 总收得率波动明显高于钢种 II 试验 Ti 总收得率。

3 结论

(1) 钛合金化过程存在钛的氧化反应造成合金化钛收得率降低, 钢液中存在一定的 Al 含量可以提高钛合金化的钛收得率。

(2) 48 炉次合金化试验钛总收得率 72.66% ~ 87.17%, 钢种 I 试验 Ti 总收得率 72.66% ~ 87.17%, 钢种 II 试验 Ti 总收得率 79.84% ~ 84.66%, 钢种 I 试验 Ti 总收得率波动明显高于钢种 II 试验 Ti 总收得率。

(3) 钛铁合金化钛的收得率 67.34% ~ 72.76%, 降低初炼钢水氧化性可以提高钛铁合金化钛收得率; 钛线喂入钛的收得率 79.54% ~ 85.12%, 喂线前炉渣中含钛有利于抑制钛线中钛的氧化; VD 环节渣-钢还原动力学条件有利于钛的还原, 钛还原率(28.05% ~ 44.04%) 明显高于 RH 真空处理顶渣钛还原率(<4%)。

(4) 钢种 I 及钢种 II 冶炼钛合金化采用 LF 喂钛线 + VD 工艺路线较其它方式更为经济。

刘吉刚(1983-),男,博士(2013年钢铁研究总院),工程师,2006年武汉科技大学(本科)毕业,炼钢连铸技术研究。
E-mail: beane@163.com

收稿日期:2018-08-16