

· 工艺技术 ·

白云鄂博矿铌钛资源冶炼 BT700L 钢合金化工艺研究

董方 丁来法 宋金桥

(内蒙古科技大学材料与冶金学院, 包头 014010)

摘要 通过 FactSage 热力学软件计算和实验室 25 kg 真空感应炉冶炼 BT700L 汽车大梁钢, 探讨精炼渣对铌钛合金化的影响规律, 并研究稀土铌钛复合合金的加入对钢组织、夹杂物、析出物的影响。结果表明, 55% CaO ~ 25% Al₂O₃ ~ 15% SiO₂ ~ 5% MgO, 碱度为 3.7 的精炼渣更加适合 BT700L 汽车大梁钢的冶炼。添加该精炼渣后, 钢水中的 Ti 和渣中的 SiO₂ 反应, Si 被还原进入钢中, 钢中 Ti 含量减少, Si 含量提高; 实验钢的铸态组织由铁素体和少量贝氏体组成; 稀土的加入降低了钢中夹杂物的数量和尺寸, 并使钢中析出物更加弥散细小。

关键词 稀土铌钛复合合金 FactSage 热力学计算 精炼渣 稀土

Research on BT700L Steelmaking and Alloying Process by Using Niobium and Titanium Resources in Bayan Obo Mine

DONG Fang, DING Lai-fa, SONG Jin-qiao

(School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010)

Abstract Through FactSage thermodynamics software calculation and laboratory 25 kg vacuum-induction furnace smelting of BT700L automobile beam steel, the influence law of refining slag on the alloying of niobium and titanium is discussed and the effect of the addition of rare earth niobium-titanium composite alloy on steel structure, inclusions and precipitates is studied. The results show that the 55% CaO ~ 25% Al₂O₃ ~ 15% SiO₂ ~ 5% MgO refining slag with a basicity of 3.7 is more suitable for the smelting of BT700L automobile beam steel. After the refining slag added, Ti in the molten steel reacts with SiO₂ in the slag, Si is reduced into the steel, the Ti content in the steel decreases, and the Si content increases; The cast structure of the experimental steel is composed of ferrite and a small amount of bainite; The addition of rare earths reduces the number and size of inclusions in the steel, and makes the precipitates in the steel more dispersed and finer.

Material Index Rare Earth Niobium-Titanium Composite Alloy, FactSage Thermodynamic Calculation, Refining Slag, Rare Earth

我国近几年粗钢产量在 9 ~ 10 亿 t, 2019 年中国的粗钢产量为 9.963 亿 t, 其中高强度低合金钢约占总产量的 30%, 按照钢中 Nb 的含量以 0.035% 计算, 每年我国 Nb 资源需求为 10 万余吨。钢中应用的 Nb 铁、Ti 铁主要依靠进口, 不利于国家战略资源的发展^[1]。

我国白云鄂博矿 Nb、Ti 资源十分丰富, 但白云鄂博存在贫、细、杂特点, 铌钛资源难以单一富集利用^[2-3]。为了能够充分利用资源, 从氧化矿强磁中矿选稀土尾矿中选出了含 REO > 50% 的稀土精矿、含 Nb₂O₅ > 4% 的 Nb 精矿, Nb 回收率约 30%^[4]。近几年来, 使用低品位 Nb 精矿通过碳热还原法得到了稀土铌钛复合合金^[5]。本文以包头钢铁公司的低品位 Nb 精矿为原料生产的稀土铌钛复合合金替代进口 Nb 铁、Ti 铁生产含铌钛高强度低合金钢。

1 铌钛复合合金合金化计算

由于本课题合金化过程中研究的主要目标为

Nb、Ti, 合金化后钢中稀土元素含量较低且并没有报道指出稀土对铌钛合金化过程中有影响, 所以计算过程中忽略合金中的稀土成分^[6-8], 合金成分如表 1。

1.1 无精炼渣时铌钛合金化的规律

计算参数: (1) 100 g 钢液, 以 BT700L 汽车大梁钢成分为依据; (2) LF 精炼阶段气压设定为 101.325 kPa, RH 精炼阶段设定为 67 Pa; (3) 温度设定为 1 600 °C; (4) 精炼渣的添加量为 2% 钢。

LF、RH 精炼阶段无渣时合金化结果如图 1 所示, 在 LF、RH 精炼阶段不添加精炼渣的情况下加入稀土铌钛复合合金进行合金化时, 其 Nb、Ti 的含量与合金的添加量成正比。

1.2 精炼渣对铌钛合金化的影响

表 1 稀土铌钛复合合金成分/%

Table 1 Composition of rare earth niobium-titanium composite alloy/%

C	P	Nb	Ti	RE	Fe
0.3	0.075	15	20	0.21	64.415

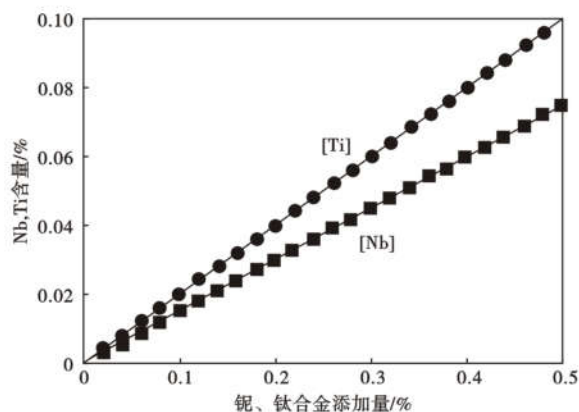


图 1 不添加精炼渣铌钛合金化

Fig. 1 Alloying of niobium and titanium without adding refining slag

LF 阶段加入精炼渣计算时,考虑碱度可能带来的影响,使用表 2 中所列不同碱度精炼渣依次计算精炼渣对铌钛合金化的影响,碱度计算方法为二元碱度(CaO)/(SiO₂),精炼渣加入量为 2%。并计算每种精炼渣的熔点和粘度选出合适的精炼渣进行实验钢冶炼。

使用不同碱度精炼渣进行计算,对 Nb、Ti、Si 三种元素最终成分含量进行了统计对比,结果如图 2,碱度对 Nb 的收得率影响较低,随着碱度的增加,Ti

表 2 不同碱度精炼渣的组分/%

Table 2 Ingredient of refined slag with different basicity/%

序号	精炼渣组分/%				碱度 (R)
	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	
1	50	20	25	5	2.0
2	50	25	20	5	2.5
3	54	20	18	8	3.0
4	55	25	15	5	3.7
5	54	25	12	9	4.5
6	55	25	10	10	5.5

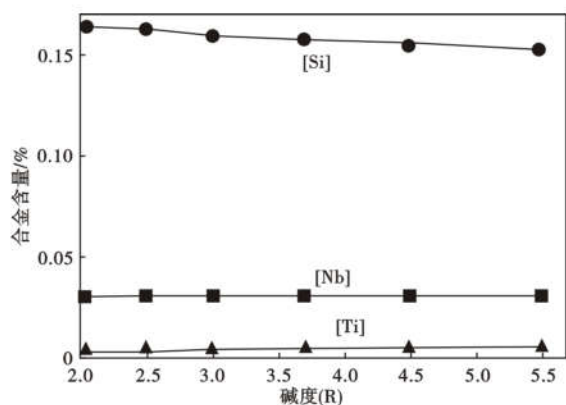


图 2 精炼渣碱度对铌钛合金化的影响

Fig. 2 Effect of refining slag basicity on niobium-titanium alloying

的收得率略有提高。Si 的含量随着碱度的增加呈现下降的趋势,下降幅度较小。这说明精炼渣的碱度对铌钛合金收得率的影响甚微,计算时忽略碱度带来的影响。

精炼渣的成分含量占比决定了其熔点的高低,结合 CaO ~ Al₂O₃ ~ SiO₂ 三元相图可知适量的 MgO 可和其他成分生成低熔点化合物,降低整体的熔点,未结合的部分将提升整体的熔点^[9]。查阅资料和计算知表 2 中熔点最低的精炼渣为碱度为 3.7 时,其熔点为 1 407.67℃。该精炼渣碱度适中,具有良好的脱硫效果。

使用 FactSage 热力学计算软件中的 Equilib 和 Viscosity 模块计算表 2 所列精炼渣的液相粘度,温度在 1 500 ~ 1 600 ℃,步长为 10 ℃。再应用公式计算精炼渣液相和固相的混合粘度^[10]。计算结果可知粘度随着温度的升高,粘度逐渐降低,且降低幅度越来越小,这是因为随着温度的升高,渣中的高熔点物质逐渐熔化,熔渣流动性变好降低了粘度^[10]。精炼渣粘度随碱度增加变化趋势为先降低后升高,在碱度为 3.7 时粘度最低。温度在 1 550 ℃ 以下,碱度在 2 ~ 3.7 时随着碱度的增加粘度会出现小波峰,温度在 1 550 ℃ 以上没有这种现象。这是因为碱度在 2 ~ 3.6 时,生成了低熔点氧化物 12CaO · 7Al₂O₃,降低了精炼渣的粘度,碱度在 3.6 之后,精炼渣中 SiO₂ 含量降低,使 CaO 过量生成高熔点物质 Ca₂SiO₄、Ca₂Al₂SiO₇、CaAl₂SiO₈,从而使精炼渣的粘度升高。

根据热力学计算结果,考虑到精炼渣的熔点、粘度、脱硫脱氧的效果,选择 55% CaO ~ 25% Al₂O₃ ~ 15% SiO₂ ~ 5% MgO 精炼渣进行计算精炼渣对铌钛合金化的影响。由图 3 看出当加入精炼渣以后进行

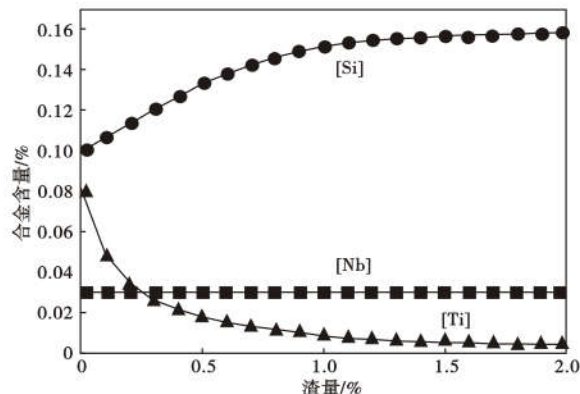


图 3 55% CaO ~ 25% Al₂O₃ ~ 15% SiO₂ ~ 5% MgO 精炼渣量对铌钛合金化影响

Fig. 3 Effect of percentage of added 55% CaO ~ 25% Al₂O₃ ~ 15% SiO₂ ~ 5% MgO refining slag on niobium-titanium alloying

合金化,Nb 的含量并没有受其影响,维持在0.03%。Ti 的含量呈现下降趋势,当精炼渣加入量为 0.25 g 时,钢中 Ti 含量由 0.08% 降至 0.033%,Ti 的收得率便只有 41%,当加入量为 1 g 时,钢中 Ti 含量为 0.12%,Ti 收得率为 15%,后续添加精炼渣钢中 Ti 的含量曲线下下降较为平缓。Si 的含量呈现上升趋势,精炼渣添加量在 0~1 g 时,Si 的含量增加,后续添加精炼渣钢中 Ti 的含量曲线降低较为平缓。说明渣中的 SiO₂ 与 Ti 反应,Si 还原进入钢中提高了钢中 Si 含量,钢水中的 Ti 氧化进入渣中,大幅降低了 Ti 的收得率,造成了稀土钕钛复合合金的浪费。

2 实验钢冶炼

2.1 实验条件

根据表 4BT700L 汽车大梁钢成分为依据进行实验室配料炼钢,设备选择 25 kg 真空感应炉,型号为:DDVIF-25-60-5。实验室冶炼采用纯铁为原料,对纯铁的表面进行打磨干净,磨掉纯铁表面的氧化铁皮和其他非金属物质。根据白云鄂博钕钛合金成分特性,Nb、Ti 元素添加方式选择稀土钕钛复合合金补 Ti 铁的方式进行添加,其他合金冶炼时添加一致,采用石墨、Si 铁、Mn 铁、纯 Al^[11]。

2.2 合金化工艺

根据合金的熔点、沸点、挥发性等性质,合金加入的时间也会有所区别。BT700L 汽车大梁钢冶炼时将纯铁和石墨一起放于坩埚内进行冶炼,炼钢开始首先打开旋片泵和粗抽阀进行抽真空,防止冶炼过程中的氧化。一个小时以后,功率达到

30 kW/h,充入氩气,手动增大功率,并晃动摇杆加速坩埚中的纯铁熔化。当纯铁熔化后,首先依次加入 Al、Si、Mn,除了钢中成分的需要,还起到了脱氧的效果。转动摇杆加速溶解,肉眼观察到合金熔化后再加入稀土钕钛复合合金,所炼钢共两炉,其后续工艺有所不同,其操作分别如下:(1)加入稀土钕钛复合合金以后,等待 10 min 左右出钢,进行浇铸。(2)加入稀土钕钛复合合金以后,等待 5 min 使用取样管从上方加料口进行取样,取样时持续充入氩气,防止氧气进入感应炉氧化钢水。取样完毕后,加入精炼渣,10 min 以后观察渣熔化完毕,再次使用取样

器进行取样,取样完毕后出钢进行浇铸。加入精炼渣为 55% CaO~25% Al₂O₃~15% SiO₂~5% MgO,其碱度为 3.7,加入量为 2% 钢。

2.3 钢锭的处理与检测

从钢锭的上下 1/3 处各进行切割取一个 10 mm 厚的钢样,在此钢样的中间和边缘取 20 mm × 20 mm × 10 mm 的钢样,共 4 个钢样。将这 4 个钢样的两边进行磨平,使用直读光谱仪并选取合适的标样进行成分含量检测,对四个钢样成分结果取平均值,光谱仪的型号为:钢研纳克 labspark 1000,对剩余切割钢锭进行部分打磨干净,取样使用 C、S 分析仪对钢中 C、S 进行成分含量检测,对加渣炉次中间取样使用同样方法进行成分检测,其成分含量检测结果如表 3。

表 3 为 BT700L 汽车大梁钢成分要求范围及没有精炼渣加入进行冶炼时钢的成分检测结果,结果可知 Nb、Ti 收得率稳定,可保证稀土钕钛复合合金的有效利用,与热力学计算结果一致。表 4 为加渣前后对钢水成分检测结果,可以看到未加渣时实验钢成分含量符合规格要求。精炼渣加入以后钢中 Nb 含量稳定,钢中 Ti 收得率不足 10%,相应的 Si

表 3 BT700L 汽车大梁钢化学成分及不加渣实验炉次分析成分/%

Table 3 Chemical composition of BT700L automobile beam steel and analysis of experimental steel heat without added slag/%

项目	C	S	P	Si	Mn	Nb	Ti	Al
标准	0.06~0.08	≤0.02	≤0.010	0.05~0.015	1.5~1.7	0.025~0.03	0.07~0.08	0.02~0.05
实验钢	0.068	≤0.02	≤0.010	0.12	1.648	0.031	0.086	0.032

表 4 加渣实验钢成分/%

Table 4 Composition of adding slag test steel/%

项目	C	S	P	Si	Mn	Nb	Ti	Al
加渣前	0.07	≤0.02	≤0.010	0.11	1.64	0.031	0.079	0.035
加渣后	0.07	≤0.02	≤0.010	0.15	1.61	0.030	0.005	0.031

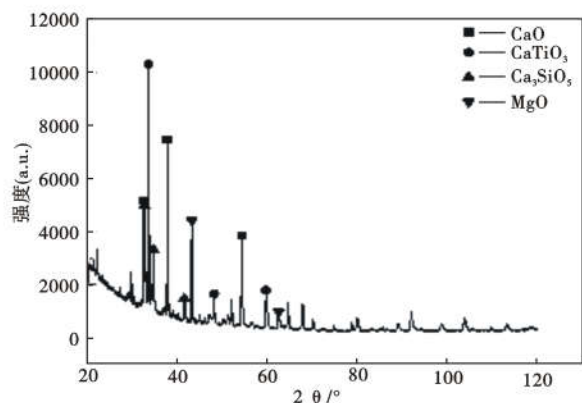


图 4 精炼渣 XRD 成分分析

Fig. 4 XRD composition analysis of refined slag

含量上升幅度较大,与热力学计算结果一致。这说明精炼渣中的 SiO_2 与 Ti 发生 $\text{SiO}_2 + \text{Ti} \rightarrow \text{Si} + \text{TiO}_2$ 的反应,生成的 Si 进入到钢中,经计算在减少 0.074% Ti 的情况下,可增加 0.043% Si,与检测结果一致。

2.4 渣成分检测

回收坩埚内壁所留精炼渣,并对其进行研磨,使用磁铁将渣中铁去除,使用日本理学 SmartLab 9 kw 型号的 X 射线衍射仪对渣的成分进行检测。

结果如图 4 所示,检测到渣中含 Ti 氧化物为 CaTiO_3 ,说明渣中的 SiO_2 与 Ti 反应生成 TiO_2 以后, TiO_2 与渣中的 CaO 发生反应生成了熔点为 1980 °C 的 CaTiO_3 , CaTiO_3 热稳定性好难熔而留在了渣中,造成了 Ti 收得率的下降。

使用传统工艺 Nb 铁加 Ti 铁进行冶炼,其他合金不变,冶炼工艺相同,得出相同的结论。通过热力学计算和实验钢冶炼可知,LF 精炼阶段进行铌钛合金化,精炼渣会降低 Ti 的收得率,收得率不足 10%。而经过 LF 阶段造渣脱硫脱氧以后,进入 RH 阶段进

行铌钛合金化可保证钢中 Ti 的收得率,使稀土铌钛复合合金得到充分利用。

3 实验钢铸态组织、夹杂物、析出物分析

3.1 实验钢铸态组织分析

对使用 Nb 铁加 Ti 铁冶炼的实验钢和使用稀土铌钛复合合金加 Ti 铁冶炼的实验钢进行腐蚀处理,腐蚀使用 4% 硝酸酒精溶液。使用型号为 AXIO VRET. A1 的蔡司显微镜和型号为 ZEISS sigma300 的场发射扫描电镜分别对实验钢进行组织观察,其结果如图 5 所示。由图 5 知使用 Nb 铁加 Ti 铁冶炼的实验钢和使用稀土铌钛复合合金加 Ti 铁冶炼的实验钢铸态组织均由铁素体和少量贝氏体组成。稀土铌钛复合合金的加入并不会改变实验钢的铸态组织。

3.2 实验钢夹杂物分析

分别对两种实验钢拍摄夹杂物分布图片,拍摄时无针对性随机拍摄,拍摄试样大小为 5 mm ×

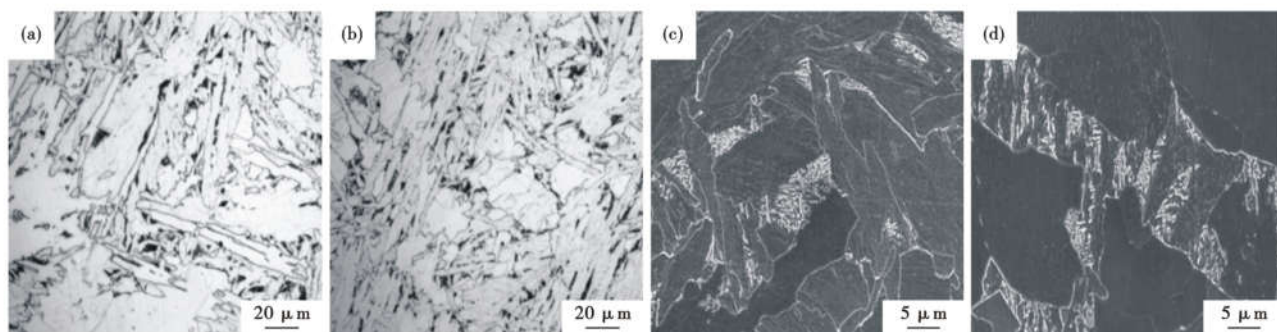


图 5 用(a)(c)Nb 铁 + Ti 铁以及(b)(d)稀土铌钛复合合金 + Ti 铁冶炼的 BT700L 实验钢的铸态组织形貌:(a)(b)光学;(c)(d)SEM

Fig. 5 Cast structure morphology of experimental steel BT700L melting by (a)(c) Ferro-niobium + Ferro-titanium and (b)(d) Rare earth niobium-titanium composite alloy + Ferro-titanium; (a)(b) optical; (c)(d) SEM

表 5 实验 BT700L 钢 5 mm × 10 mm 面积夹杂物数量及尺寸统计

Table 5 Number and size statistics of experimental steel BT700L inclusions with area 5 mm × 10 mm

添加合金	不同尺寸夹杂物数量/个	
	<10 μm	10 ~ 20 μm
Ti 铁 + Nb 铁	11	5
稀土铌钛合金 + Ti 铁	5	1

10 mm,拍摄倍数为 200 倍(测量面积为 0.22 mm²),对夹杂物的数量及大小进行了统计和求平均,结果如表 5。不使用稀土铌钛复合合金冶炼的实验钢夹杂物的数量较多,且尺寸较大,存在大量尺寸在 10 ~ 20 μm 的夹杂物。使用稀土铌钛复合合金冶炼的实

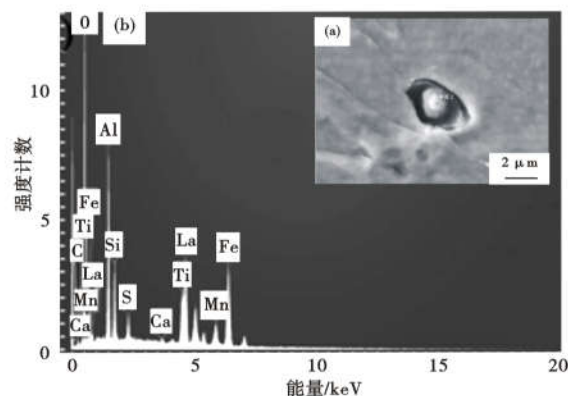


图 6 稀土夹杂物形貌图(a)和能谱图(b)

Fig. 6 Morphology of rare earth inclusions(a) and energy spectrum(b)

表6 实验 BT700L 钢 5 mm × 10 mm 面积析出物数量及大小统计
Table 6 Statistics of number and size of precipitates in experimental steel BT700L steel with area 5 mm × 10 mm

添加合金	不同尺寸析出物数量/个			
	50 ~ 100 nm	100 ~ 150 nm	150 ~ 200 nm	200 ~ 250 nm
Ti 铁 + Nb 铁	23	8	5	3
稀土钕钛复合合金 + Ti 铁	34	15	2	1

验钢夹杂物数量较少,且尺寸较小,大多数尺寸在 10 μm 以下。

图 6 即为稀土夹杂物的形貌图及能谱图。由能谱图可知夹杂物主要以稀土氧化物为主,和少量的 MnS 组成,其形状呈球形。稀土在钢中与 [S] 和 [O] 具有很强的结合力,通过与钢中的 Al 和 Mn 等结合改变夹杂物的形态和大小,并通过使尺寸较大的夹杂物上浮的形式改变钢中夹杂物的数量,提高钢的洁净度^[12]。

3.3 实验钢析出物分析

对使用 Nb 铁加 Ti 铁冶炼的实验钢和使用稀土钕钛复合合金加 Ti 铁冶炼的实验钢在场发射扫描电镜下进行观察。析出物的尺寸在 50 ~ 250 nm,放大倍数进一步观察可见析出物的形状多为颗粒状和棒状,对析出物进行能谱分析,能谱分析析出物为 TiC, TiC 析出温度较低,多以先析出的 MnS 为核心形成复合的析出物。在钢液凝固过程中形成的大量弥散分布的 TiC 析出物,可以成为钢液凝固时的固体晶核,利于钢的结晶,细化钢的组织,减少粗大柱状晶和树枝状组织的生成,可减少偏析降低带状组织级别^[13]。

分别对两种实验钢拍摄析出物分布图片,拍摄时无针对性随机拍摄,拍摄试样大小为 5 mm × 10 mm,拍摄倍数为 10 000 倍(测量面积为

87.8 μm²)。对析出物的数量及大小进行了统计和求平均,结果如表 6。由表 6 结果可知使用稀土钕钛复合合金加 Ti 铁冶炼的实验钢具有更加弥散且细小的析出物。这是因为稀土的加入与钢中的 S、O 进行结合,减少了 Ti 的消耗,使有效 Ti 增加,提高了 TiC 的析出数量。稀土的加入能降低 TiC 的析出温度,延缓其析出长大时间,使得 TiC 更加细小,细化晶粒作用更加明显^[14]。

4 结论

(1) 通过 FactSage 热力学软件计算出 55% CaO ~ 25% Al₂O₃ ~ 15% SiO₂ ~ 5% MgO 碱度为 3.7 的精炼渣更加适合 BT700L 汽车大梁钢的计算和冶炼。

(2) FactSage 热力学软件计算与实验室冶炼得出的规律一致。使用稀土钕钛复合合金合金化,添加精炼渣后,钢水中的 Ti 与精炼渣中的 SiO₂ 反应生成 TiO₂ 与 Si,生成的 TiO₂ 继续与 CaO 反应生成难熔的 CaTiO₃,使钢中 Ti 含量减少,Si 含量提高。

(3) 钢中 Ti 与渣中 SiO₂ 反应,使 Ti 收得率不足 10%,为降低精炼渣对 Ti 合金化的影响,稳定 Ti 的收得率,稀土钕钛复合合金合金化可选择在 RH 精炼阶段。

(4) 铸态实验钢的组织由铁素体和少量贝氏体组成,稀土钕钛复合合金可降低钢中夹杂物数量和尺寸。使用稀土钕钛复合合金的实验钢析出物更加弥散细小,细化晶粒作用更加明显。

内蒙古自治区科技重大专项课题(zdzx2018032)资助

参考文献

- [1] 孙 依. 基于平衡计分卡的 ZB 钢铁公司环境绩效评价研究[D]. 沈阳:沈阳农业大学,2020.
- [2] 中国稀土学会地采选专业委员会. 2012 年中国稀土资源综合利用与环境保护研讨会论文集[C]. 北京:中国稀土学会,2012.
- [3] 张去非. 我国 Nb 资源开发利用的现状及其可行性[J]. 中国矿业, 2003, 12(6): 30-33.
- [4] 李春龙, 李小钢, 徐广尧. 白云鄂博共生矿资源综合利用技术开发与产业化[J]. 稀土, 2015, 36(5): 151-158.
- [5] 张志宏, 陈国华, 赵 二, 等. 利用碳还原制备钕钛铁合金的方法及钕钛铁合金[P]. 中国专利: ZL103526027A, 2014-01-22.
- [6] Bale C W, Bélisle E, Chartrand P. FactSage Thermochemical Software and Databases [J]. Calphad, 2016, 54(1): 35-53.
- [7] Ai X B, Bai H, Zhao L H. Thermodynamic Analysis and Formula Optimization of Steel Slag-Based Ceramic Materials by FactSage software[J]. International Journal of Minerals Metallurgy & Materials, 2013, 20(4): 379-385.
- [8] 赵 磊. Nb 精矿直接合金化的热力学计算与实验[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2014.
- [9] 黄希祜. 钢铁冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2013.
- [10] 刘 超, 张玉柱, 康 月. Factsage 计算 MgO 含量对高炉渣粘度的影响[J]. 河北联合大学学报(自然科学版), 2014, 36(4): 25-29.
- [11] 刘腾斌, 杨弋涛. 25kg 级中频感应炉熔炼低合金铸钢工艺[J]. 铸造技术, 2016, 37(7): 1527-1530.
- [12] 王龙妹, 杜 挺, 卢先利, 等. 微量稀土元素在钢中的作用机理及应用研究[J]. 稀土, 2001, 22(4): 37-40.
- [13] 梁小凯, 孙新军, 雍岐龙, 等. 高 Ti 钢中 TiC 析出机制[J]. 钢铁研究学报, 2016, 28(9): 71-75.
- [14] 郑丽丽. 稀土 Ce 对钢中 Ti 化合物析出的影响[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2017.

董 方(1964-), 男, 硕士(1995 年北京科技大学), 教授, 1987 年东北工学院(本科)毕业, 冶金新工艺研究。
E-mail: dongfang@163.com

收稿日期: 2021-08-25