

碳饱和熔铁中钛溶解度的实验研究

耿华, 杨晓源, 普靖中, 朱红波, 李新生

(昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 利用过饱和析出法和热力学, 研究了多元体系熔铁中 Ti 的溶解度. 结果表明, 熔铁中与 Ti (C, N) 平衡的 Ti 溶解度值远小于与 TiC 平衡的 Ti 溶解度值, Ti 在铁液中的溶解度与温度近似成线性正比关系, Ti 溶解度与 N₂ 分压成反比关系, 采用现有的热力学数据计算的 Ti 溶解度值要略低于实验值, 但变化规律一致. 随着 Ti (C, N) 在铁液中的形成, 铁液粘度增大.

关键词: 熔铁; Ti 溶解度

中图分类号: TF511 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X (2005) 05-0020-05

Study on Solubility of Titanium in Molten Iron Saturated with Carbon

DING Yue-hua, YANG Xiao-yuan, PU Jing-zhong, ZHU Hong-bo, LI Xin-sheng

(Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract The solubility of titanium in multi-component molten iron system has been investigated with supersaturation precipitation method and thermodynamics calculation. Experimental results indicate that the solubility of titanium balanced with Ti (C, N) in hot metal is much less than that of balanced with TiC, and it is direct ratio of approximately positive linear with temperature whereas it is inverse ratio with nitrogen partial pressure. Calculated titanium solubility is slightly less than that of the experiments, however, both show the same patterns as the components and temperatures change. With the formation of Ti (C, N), the viscosity of molten iron increases.

Key words molten iron; titanium solubility

0 引言

自 20 世纪 80 年代我国高炉广泛应用含钛物料护炉以来, 钛就成为生铁中常见的元素, 但对钛在碳饱和铁水中的溶解性能研究的却较少, 大多是利用热力学数据进行预测^[1, 2], 结果差别较大, Yun Li^[3~5] 等分别对 Fe-Ti-C_{sat} 三元系中 Ti (C, N) 的析出和 Fe-C_{sat} 二元系中 TiC 的溶解进行了研究, 测定了 Fe-Ti-C_{sat} 和 Fe-Ti-N-C_{sat} 体系中钛的溶解度, 但对多元体系的高炉铁水, 钛的溶解性能目前并不十分清楚. 国内外对使用含钛物料的高炉炉体破损调查研究表明^[6, 7], 使用含钛物料的高炉, 对炉底、炉缸的保护与工作面 and 砖衬缝隙中形成的 Ti (C, N) 固溶体保护层有关, 但在高炉冶炼过程中, Ti (C, N) 析出和沉积的条件是什么, 与 TiC, Ti (C, N) 平衡的铁水含钛量是多少, 弄清这些问题无疑对完善钒钛磁铁矿高炉冶炼理论和指导高炉护炉操作实践是有意义的.

1 实验方法

1.1 实验装置

实验在竖式二硅化钼高温电炉内进行, 刚玉炉管 | 100 × 1000 mm, 恒温区长度 120 mm, 坩埚和热电偶均放置在恒温区以内, 测温热电偶置于坩埚下部, 热电偶顶端距坩埚底部约 5 mm, 测温用双铂铑热电偶, J-33A 型电位差计. 炉管下部用填料和真空油脂严格密封, 炉管上端为一般性密封. 在升温和实验过程中

收稿日期: 2004-09-14 基金项目: 省教委科学基金支助 (项目编号: 02ZY121).

第一作者简介: 丁跃华 (1958~), 男, 硕士, 副教授. 主要研究方向: 钢铁冶金. E-mail: Km dyh58@ sina.com

从下部向炉管内通入净化后的 Ar 气或 N_2 气. 实验使用 $55 \times 100 \text{ mm}$ 石墨坩埚, 坩埚外侧为 $80 \times 350 \text{ mm}$ 石墨套管, 起到保护炉管和维持气氛的作用.

Ar 、 N_2 气净化流程为: 分别经浓硫酸、硅胶、分子筛脱水后, 再通过装有 Cu 屑和 Mg 屑的管式电炉, 在 600°C 下对 Ar 、 N_2 气分别进行脱氧, 使 Ar 、 N_2 气中氧分压降到 1×10^{-14} 以下. 实验前对系统进行检漏, 以确保实验过程中净化后的气体通入炉内并达到实验所需的气氛要求.

1.2 实验方法

实验采用过饱和析出法, 使 Ti 元素在熔铁中处于过饱和状态, 随着 TiC 、 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 的析出, 反应达到平衡, 从而确定多元体系熔铁中钛的溶解度, 根据高炉冶炼炉缸铁水温度选取实验温度范围为 $1360 \sim 1480^\circ\text{C}$. 实验铁样选用攀钢高炉现场生铁配制, 生铁成分为: C 4.35%, Si 0.042%, P 0.065%, Mn 0.52%, S 0.12%, V 0.27%, Ti 0.15%. 考虑到取样损耗, 每次实验使用生铁 250 g 分别在生铁中配入一定量的钛铁合金 (含 Ti 75%), 使配制后的铁样元素 Ti 含量为 0.30% ~ 0.60%, 与实验温度从低到高相对应.

实验前从炉管下部通入 Ar 气, 气体流量为 $2 \text{ L}/\text{min}$, 通气时间不低于 5 h 对炉管内的气体进行充分置换. 在高温下将坩埚放入炉内, 当温度到达实验温度, 恒定后取样并开始计实验时间. 实验分为两个阶段:

第一阶段实验为熔铁中 Ti 与 C_{sat} 、 TiC 的平衡反应实验. 铁液在 $\text{Ti}-\text{C}$ 饱和条件下, 存在反应: $[\text{Ti}] + \text{C} = \text{TiC}$. 根据条件实验确定反应时间为 240 min. 实验过程中从下部连续向炉管内通入 Ar 气, 流量为 $1 \text{ L}/\text{min}$ 并按一定时间间隔用石英管从坩埚内抽取 5~10 g 铁样. 240 min 后将 Ar 气切换成 N_2 气开始第二阶段实验.

第二阶段实验为熔铁中 Ti 与 C_{sat} 、 N_2 、 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 的平衡反应实验. 考虑到炉管内由 N_2 气置换 Ar 气需要较长时间, 所以 N_2 气除从炉管下部通入外, 还通过石英管从炉管上部直接通入铁液表面, 通入 N_2 气流量为 $1.5 \text{ L}/\text{min}$, 实验分别选取 N_2 气分压为 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 和 $5.0 \times 10^4 \text{ Pa}$. 通入 N_2 气后, 存在反应: $[\text{Ti}] + 1/2\text{N}_2 + \text{C} = \text{Ti}(\text{C}, \text{N})$, 或: $\text{TiC} + 1/2\text{N}_2 = \text{Ti}(\text{C}, \text{N})$. 根据条件实验确定反应时间为 960 min. 反应结束时 Ti 与 C_{sat} 、 N_2 、 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 间达平衡. 实验中按一定时间间隔用石英管抽取 5~10 g 铁样.

用石英管抽取铁样时, 首先用石英管对铁液进行搅拌. 铁样从炉管取出后立即放入水中急冷, 尽量避免铁样在冷却过程中形成 TiC 、 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$, 使分析结果偏低. 文献 [5] 曾采取对铁样急冷的方法研究过铁液中 Ti 与 TiC 的平衡. 对铁样进行化验分析时注意到 Ti 在铁中的不同存在形态, Ti 在铁样中分别以金属 Ti 和化合 Ti (如 TiC 、 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 等) 形式存在, 生产中对 Ti 的化验分析一般是测定生铁中的元素 Ti ; 为了研究熔铁中 Ti 与 TiC 、 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 间的平衡. 在进行铁样化验时, 通过采用文献 [8] 介绍的钢中钛化合物分析方法实现金属 Ti 与化合 Ti 的分离定量. 在本文中, 熔铁中的 Ti 均指的是金属 Ti 的含量. 由于实验中加入过量的 Ti 且大部分形成 TiC 、 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 等化合物, 所以铁样中金属 Ti 的含量就远小于其元素钛的含量.

表 1 碳饱和熔铁中 Ti 溶解度实验数据

2 实验结果及分析

Tab 1 Experimental data of solubility of Ti in molten iron saturated with carbon

样品编号及名称	实验温度 / $^\circ\text{C}$	取样时间 /min	通入气体	$\text{C}/\%$	$\text{Si}/\%$	$\text{Mn}/\%$	$\text{V}/\%$	$\text{Ti}/\%$
生铁 PT01-1	1480	0	Ar	4.36	0.12	0.53	0.27	0.111
生铁 PT01-6	1480	240	$\text{Ar}-\text{N}_2$					0.216
生铁 PT01-10	1480	1200	N_2 0.1 MPa	5.01	0.12	0.49	0.27	0.110
生铁 PT02-1	1420	0	Ar	4.36	0.12	0.55	0.27	0.066
生铁 PT02-6	1420	240	$\text{Ar}-\text{N}_2$					0.155
生铁 PT02-10	1420	1200	N_2 0.1 MPa	4.87	0.12	0.53	0.26	0.071
生铁 PT03-1	1390	0	Ar	4.36	0.12	0.52	0.27	0.086
生铁 PT03-6	1390	240	$\text{Ar}-\text{N}_2$					0.136
生铁 PT03-10	1390	1200	N_2 0.1 MPa	4.81	0.12	0.51	0.27	0.053
生铁 PT04-1	1360	0	Ar	4.36	0.12	0.54	0.27	0.084
生铁 PT04-6	1360	240	$\text{Ar}-\text{N}_2$					0.122
生铁 PT04-10	1360	1200	N_2 0.1 MPa	4.79	0.12	0.57	0.27	0.038

实验开始和结束的铁样分析数据列入表 1, 从表中数据可看到熔铁中主要元素的变化情况, 实验开始时熔铁中金属 Ti 的含量小于熔铁中元素 Ti 的含量, 说明在实验开始前就有大量 TiC 生成, 随着实验时间的延长, 铁中金属 Ti 的含量因 TiC 、 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 等化合物的形成而减少; 因 TiC 、 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 的

生成和石墨碳的溶解, 熔铁中元素 C 含量逐渐增加, 并且含量随温度升高而增大. Si Mn V 等元素在实验过程中没有变化.

将实验结果整理后绘制成图 1~ 4 图 1 是在 Ar 气氛条件, 不同温度下, 实验过程中铁液 Ti 含量随时间的变化, 从图中曲线变化可看出, 恒温 120 min 后铁液中的 Ti 基本不随时间变化, 表明反应 $[Ti] + C_{sat} = TiC$ 达平衡, 铁水含 Ti 量即为该温度下的饱和溶解度. 另外从图中还可看到, 实验初期铁水含钛量均低于平衡值, 可能的原因是铁样在熔化过程中, 因温度低于实验温度, 过量的 Ti 能与 C 迅速结合生成 TiC, 造成实验初期熔铁中金属 Ti 含量低于平衡值. 实验开始后, 在较高的温度下, 生成的 TiC 开始溶解进入铁液中, 铁液 Ti 含量逐渐升高, 经 60 min 后铁液 Ti 含量才接近平衡值. 由此可推测 TiC 形核结晶生成的速度要远快于 TiC 溶入进入铁液的速度. 在实验过程中, 可观察到铁液表面被一层粘稠物所覆盖, 用石英管取样时可明显感觉到铁液粘度较大.

将反应达平衡的铁水 Ti 溶解度值与温度作图, 见图 2 从图中曲线可看出, 铁水 Ti 溶解度与温度近似呈线性正比关系.

图 3 为通入 $1.01 \times 10^5 Pa$ 的 N_2 气下, 实验过程中铁水含 Ti 量随时间的变化, 当铁液表面的气氛由 Ar 气切换到 N_2 气后, 由于反应 $[Ti] + C + 1/2N_2 = Ti(N, C)$ 或反应 $TiC + 1/2N_2 = Ti(N, C)$ 的存在, 铁液中 Ti, C_{sat}, TiC 间的平衡将向 $Ti, N_2, C_{sat}, Ti(N, C)$ 平衡转移. 据图中曲线的变化显示, 铁水含 Ti 量逐渐降低, 表明在相同的温度下与 $Ti(N, C)$ 平衡的 Ti 量小于与 TiC 平衡的 Ti 量. 由于受 N_2 在气相和铁液中扩散速度的影响, 铁液中 Ti 降低非常缓慢, 恒温反应 720 min 后铁液中 Ti 才基本不再随时间变化, 表明此时铁液中 $Ti, C_{sat}, N_2, Ti(N, C)$ 间已达到平衡. 将反应达平衡时不同温度下的铁水 Ti 溶解度值与温度作图, 见图 4 从图中可看出, 铁液含 Ti 量在实验温度范围内与温度近似成线性正比关系, 随温度上升铁液平衡含 Ti 量增加.

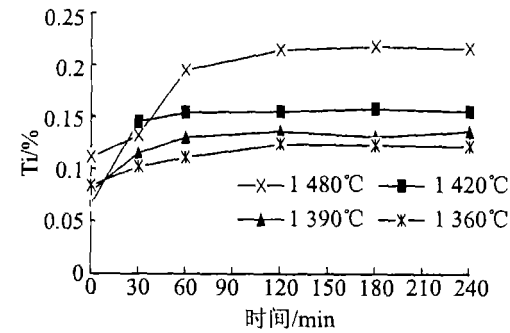


图1 实验过程中铁水含钛量的变化
Fig.1 Variation of Ti content in HM during experiment

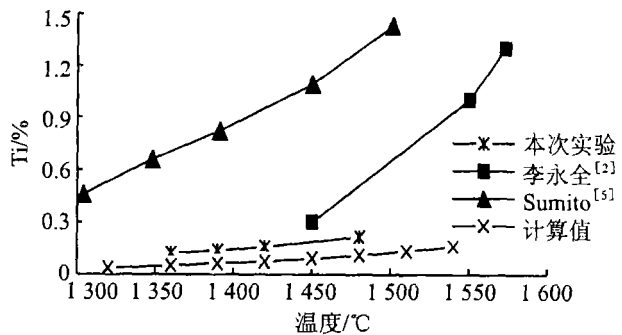


图2 熔铁含钛量与温度的关系
Fig.2 Relationship between Ti content in HM and temperature

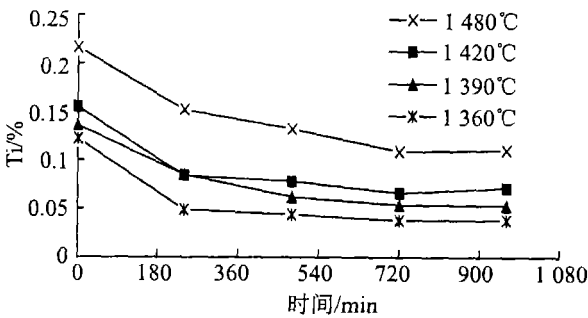


图3 氮分压为0.1 MPa时铁水含钛量随时间的变化
Fig.3 Ti content in HM varying with time, $P_{N_2}=0.1 MPa$

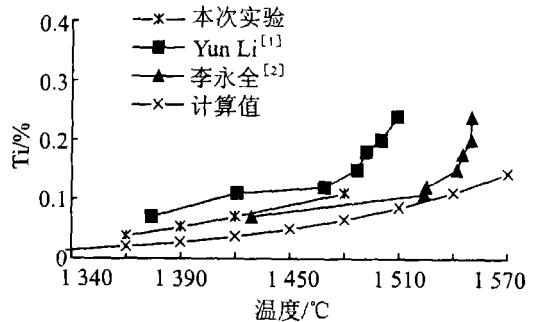


图4 氮分压为0.1 MPa时熔铁中钛溶解度与温度的关系
Fig.4 Relationship between solubility of Ti in HM and temperature, $P_{N_2}=0.1 MPa$

图 5 为 P_{N_2} 分别等于 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 $5.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 和 0.0 Pa 时, 对熔铁平衡含 Ti 量的影响, 从图中可看出, 在相同温度下, 随气相 P_{N_2} 的增大, 熔铁中与平衡的 Ti 是降低的。

据实验观察, 第二阶段实验进行到后期时, 铁液表面已被一层粘度较大的“渣”所覆盖, 铁水较第一阶段实验变得更为粘稠, 取出的铁样冷却后有部分表面形成黄铜色表层, 铁样断口在金相显微镜下可直接观察到少量金黄色的粒状夹杂。对坩埚内的铁样剖开后进行金相显微镜观察, 可以看到在整个铁样断面分布有一定数量的金黄色微粒, 在铁样上部析出的片状石墨中富聚着大量金黄色微粒。

Yun Li^[3], 李永全^[4]等利用 CSLM 高温激光显微镜观察了按一定比例配置的 Fe-Ti 和 Fe-Csat 合金在降温过程中 TiC, Ti(C, N) 晶体的形成, 由此确定碳饱和铁浴中钛的溶解度。由于铁液在降温过程中 TiC, Ti(C, N) 形核结晶需要一定的过冷度, 与 TiC 析出相对应的铁水温度并非真实结晶温度, 同时 Ti, C, TiC 间在降温过程中反应难以达到平衡, 从而易造成铁水钛溶解度测定值偏高。M. Sumito^[5] 等利用扩散法, 通过 TiC 在 Fe-Csat 熔体中的扩散, 恒温 12 天后 TiC, Csat 和 Ti 间达到平衡, 由此测定了 Fe-Csat 体系中 Ti 的溶解度。上述文献报道的结果为便于比较均绘于图 2 图 4 中, 从图 2 中可看出不同的实验结果存在较大的差别, 而图 4 中各实验数据基本吻合, 差异较小。由于文献 [3~5] 研究的是三元体系, 与本实验铁样为多元体系存在差别, 所以实验结果存在差异是可能的。由于实验恒温反应时间较长, 通入的 Ar-N₂ 气经过严格净化, 气氛符合反应要求, 所以实验结果应是可靠的。下面利用热力学数据^[9] 根据实验条件对铁液中与 TiC 或 Ti(N, C) 平衡的 Ti 溶解度值进行预测, 首先与 TiC 平衡的铁水 Ti 溶解度计算式推导如下

考虑反应



$$\Delta G^0 = -154808 + 58.11T \quad (\text{J/mol})$$

平衡时 $\ln a_{\text{TiC}} / a_{\text{Ti}} a_{\text{C}} = 18620/T - 6.99$

在实验条件下有: $a_{\text{C}} = 1, a_{\text{TiC}} = 1$ 则

$$\ln f_{\text{Ti}} [\% \text{Ti}] = 6.99 - 18620/T$$

Ti 的活度系数值可通过下式计算

$$\ln f_{\text{Ti}} = \sum_{j=1}^i \epsilon_i^j [\% j] \quad (j = 1, \dots, i, \dots, n)$$

将相关热力学数据和实验结束后的生铁成分 (见表 1) 代入上式可得

$$\ln [\% \text{Ti}] = -18620/T + 8.43 \tag{2}$$

同理, 对铁液中与 P_{N_2} , C, Ti(N, C) 平衡的 Ti 溶解度值关系式推导如下

由反应 $[\text{Ti}] + 1/2\text{N}_{2(\text{g})} = (\text{TiN})_{(\text{Ti(C,N)})}$, 在实验条件下铁液中 Ti 溶解度可表示为

$$\ln [\% \text{Ti}] = -37433/T + 18.098 + \ln X_{\text{TiN}} - \frac{1}{2} \ln P_{N_2} \tag{3}$$

由反应 $[\text{Ti}] + \text{C}_{(\text{sat})} = \text{TiC}_{(\text{Ti(C,N)})}$, 在实验条件下铁液中 Ti 溶解度可表示为

$$\ln [\% \text{Ti}] = -18620/T + 8.43 + \ln X_{\text{TiC}} \tag{4}$$

据 Ozturk^[10] 等学者对 Fe-C-Ti-N 四元系合金中 Ti(C, N) 形成热力学所进行的研究, Ti(C, N) 为理想连续固溶体。所以将 (3) 和 (4) 式合并得

$$\ln [\% \text{Ti}] = -28026.5/T + 13.264 - \frac{1}{2} \ln P_{N_2} \tag{5}$$

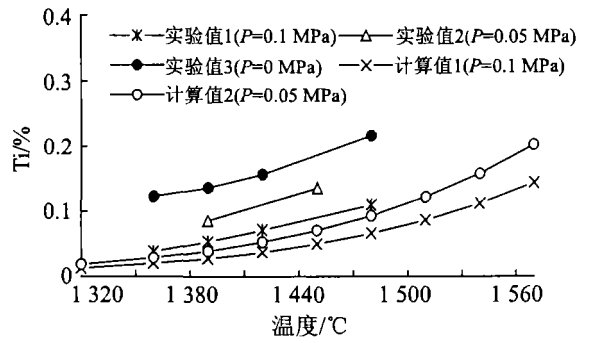


图5 氮分压对钛溶解度的影响
Fig.5 Influence of nitrogen partial pressure on solubility of Ti

由反应 $\text{TiC}_{(s)} + \frac{1}{2}\text{N}_2 = \text{Ti}(\text{C}, \text{N})_{(s)}$ 可推导出 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 理想固溶体中 TiC 摩尔分数与 P_{N_2} 的关系为

$$X_{\text{TiC}} = \frac{1}{1 + \sqrt{P_{\text{N}_2}} e^{(17945/T) - 9.71}} \quad (6)$$

上式中, 理想固溶体 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 中 TiC , TiN 的摩尔分数满足 $X_{\text{TiC}} + X_{\text{TiN}} = 1$

利用(2)式, 对在 $P_{\text{N}_2} = 0$ 的实验条件下, 与 TiC 相平衡的铁水含 Ti 量预测结果见图 2 利用(5)式对不同 P_{N_2} 下铁液平衡 Ti 含量的预测结果见图 4~5 从图中可看出, 预测值较本实验值偏低, 但数值相差不大, 并且变化规律相一致。

据上述分析可得出, 采用含钛矿物冶炼的高炉, 只要铁水中元素 Ti 含量超过相应温度下的平衡值, 铁水中就有 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 存在. 如果考虑到炉缸 N_2 气分压不低于 0.1 MPa 的条件, 铁水 Ti 溶解度就更低. $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 在铁水中的存在是形成炉缸砖衬保护层的基础, 所以将铁水中的元素 Ti 含量维持在该温度下的平衡值之上是护炉操作所必需的. 但 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 过量存在会造成铁水粘度增大, 给冶炼造成困难. 所以在高炉护炉操作实践中, 对不同的冶炼条件, 铁水中元素 Ti 的含量要控制在一个合理的范围之内。

3 结论

1) 利用过饱和析出法确定了碳饱和熔铁中 Ti 的溶解度, 在 1360°C, 1390°C, 1420°C, 1480°C 与 TiC 平衡的钛的溶解度分别为: 0.122%, 0.136%, 0.156%, 0.216%, 在 P_{N_2} 等于 0.1 MPa 时, 与上述温度相对应的钛的溶解度分别为: 0.038%, 0.053%, 0.071%, 0.11%. 并根据实验条件利用热力学数据对熔铁 Ti 的溶解度进行计算, 结果略低于实验值, 但变化规律一致。

2) 在实验温度范围内, 无论是否通入氮气, 熔铁中 Ti 的溶解度与温度均近似成线性正比关系, 随铁液温度升高, 相应 Ti 溶解度增加. Ti 溶解度随气相 P_{N_2} 的增加而降低。

3) 实验表明, 在碳饱和铁水中只要 Ti 元素含量超过该温度下的平衡值, 铁液内就有 TiC 或 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 存在, 这是 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 沉积形成炉缸保护层的基础, 同时也是含钛铁水粘度增大的主要原因. 所以在利用含钛矿物护炉冶炼中, 铁水含 Ti 量要控制在一个合理的范围之内。

参考文献:

- [1] 曲彦平. 钛在铁水中的行为 [J]. 沈阳工业大学学报, 2000, 22(3): 190~192
- [2] 文光远. 含钒钛铁水性质的研究 [J]. 钢铁, 1996, 31(2): 6~11
- [3] LI Yun, LI Yong-quan, Richard J Fruehan. Formation of Titanium Carbonitride from Hot Metal Trans ISIJ, 2001, 41(12): 1417.
- [4] 李永全. 高炉炉缸内 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 的生成机理研究 [J]. 钢铁, 2003, 38(2): 58~61.
- [5] Sumitomo N, Tsuchiya Okabe K, Sanbongi K. Solubility of Titanium and Carbon in Molten Fe-C Alloys Saturated with carbon Transaction [J]. ISIJ, 1981, (21): 414~421.
- [6] 石世雄. 强化冶炼条件下的炉体侵蚀及长寿化研究 [J]. 钢铁钒钛, 2000, 21(1): 17~23
- [7] 成田贵一. 高炉炉床部におけるチタン化合物の生成 [J]. 铁と钢, 1976, (62): 525~533.
- [8] 陈友善. 钒钛矿冶金化学物相分析 [M]. 成都: 四川人民出版社, 1982, 164~173.
- [9] 魏寿昆. 冶金过程热力学 [M]. 上海: 上海科学出版社, 1980
- [10] Ozturk B, Fruehan R J. Thermodynamics of inclusion formation in Fe-Ti-C-N alloys [J]. Met Trans B, 1990, (21B): 879~884.
- [11] 丁跃华, 唐启荣, 杨晓源, 等. 高炉铁水碳溶解度与片状石墨析出的实验研究 [J]. 昆明理工大学学报(理工版), 2004, 29(5): 33~37