

含铝钛合金电渣重熔中的渣系 设计及脱氧热力学

侯 栋¹, 董艳伍¹, 姜周华¹, 周伟基²

(1. 东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 大连特殊钢有限责任公司 技术处, 辽宁 大连 116100)

摘 要: 以炉渣离子、分子共存理论为基础, 1Cr21Ni5Ti 钢为研究对象, Al 为脱氧剂, 根据熔渣-金属中各个组元的平衡反应和质量守恒, 建立了脱氧热力学模型, 并在脱氧基础上设计了渣系. 在脱氧剂 Al 不同的加入量条件下对 1Cr21Ni5Ti 钢中的 Si, Al, Mn 的平衡质量分数和渣中 TiO₂ 的需求量进行了计算, TiO₂ 的加入保证了钢中 Ti 的含量. 结果表明: 随脱氧剂 Al 的增加, Si, Al, Mn, Al₂O₃ 的平衡质量分数呈上升的趋势, SiO₂, FeO, MnO 以及渣系中 TiO₂ 的设计量呈下降的趋势; 当 Al 加入量达到 0.2% 后, 渣中不稳定氧化物含量很低, 大部分 Al 进入到钢液中, 造成钢液增[Al]. 根据 1Cr21Ni5Ti 的 Si, Al, Mn 的成分要求, 得到 Al 的最大加入量为 0.15% / 吨钢, 此时渣系中 TiO₂ 的设计量为 4%, 达到保钛的目的.

关 键 词: 共存理论; 铝钛合金; 电渣重熔; 渣系设计; 脱氧热力学

中图分类号: TF 142 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2015)11-1591-05

Deoxidation Thermodynamics and Slag Designing in ESR Process for Aluminum-Titanium Alloy

HOU Dong¹, DONG Yan-wu¹, JIANG Zhou-hua¹, ZHOU Wei-ji²

(1. School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Technology Department, Dalian Special Steel Co., Ltd., Dalian 116100, China. Corresponding author: JIANG Zhou-hua, professor, E-mail: jiangzh@smm.neu.edu.cn)

Abstract: A thermodynamics model for deoxidation in 1Cr21Ni5Ti system with Al as a deoxidizer and a slag designed for this system was developed based on ion and molecule coexistence theory (IMCT), thermodynamics equilibrium and mass conservation. The equilibrium mass fractions of Si, Al, Mn in steel and the TiO₂ content in slag designed for controlling the [Ti] were obtained depending on the increasing Al content. The results showed that the mass fractions of Si, Al, Mn and Al₂O₃ increase with increasing Al content, while the mass fractions of SiO₂, FeO, MnO and TiO₂ content tend to decrease. When Al content increases to 0.2%, the Al mass fraction in steel may increase with little unstable oxide in slag and the deoxidizer Al dissolving into steel. Considering the limitation of Si, Al, Mn mass fraction and little wave of Ti, the amount of Al added in one ton steel should not exceed 0.15% and the TiO₂ content designed for controlling Ti is 4%.

Key words: coexistence theory (IMCT); aluminum and titanium alloy; ESR (electro slag remelting); slag design; deoxidation thermodynamics

对于含铝钛合金的电渣锭而言, 在重熔过程中伴随着电极氧化、渣-气接触传氧等, 导致 Al, Ti 等易氧化元素的严重烧损. 同时, 脱氧剂 Al 的

加入量、渣系中 TiO₂ 的设计量直接影响着 Al, Ti 之间的反应, 导致出现烧钛增铝、烧铝增钛、烧铝烧钛现象, 造成电渣锭 Ti 的成分不均匀. 目前, 关

收稿日期: 2014-10-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51274266); 国家高技术研究发展计划项目(N2012AA03A504); 国家自然科学基金委员会-宝钢集团有限公司钢铁联合研究基金资助项目(U1360103).

作者简介: 侯 栋(1989-), 男, 山西长治人, 东北大学博士研究生; 姜周华(1963-), 男, 浙江萧山人, 东北大学教授, 博士生导师.

于含铝钛电渣锭的脱氧尚无进行深入的机理探讨,脱氧制度往往依靠生产经验,没有理论分析为依据,不同企业的脱氧制度有很大区别,钛烧损无规律可寻.因此,成分均匀性作为产品质量的基本要求,含铝钛电渣锭的成分控制问题显得尤为重要.

本文以 Al 为脱氧剂,根据 Al 的加入量对 1Cr21Ni5Ti 钢的金属-熔渣中各物质的平衡质量分数进行了计算,建立了脱氧热力学模型:①分析各物质平衡质量分数随加铝量的变化规律,并根据钢种成分要求对脱氧剂的加入量提供了理论指导;②在保证 Ti 含量不变的情况下,分析渣中 TiO₂ 的设计量随加铝量的变化规律,进行保 Ti.

1 热力学模型的建立

电渣重熔作为一个复杂的多相冶金反应体系,动力学条件良好.为提出这个模型,作如下假设:①金属-渣之间的反应动力学良好,达到热力学平衡;②渣系在某一时间段内为稳定渣系;③金属-熔渣界面反应的温度变化很小;④在金属和熔渣两相内,各反应物的浓度分布均匀.

1.1 钢种成分及基渣成分

目标钢种为 1Cr21Ni5Ti 钢,成分见表 1.考虑到生产中渣-气传氧和电极氧化,为使计算条件

与实际相符,设 FeO 的质量分数为 0.8%,基渣成分见表 2,其中, TiO₂ 的设计量将在下文进行讨论.

表 1 1Cr21Ni5Ti 钢的成分(质量分数)
Table 1 Chemical composition of 1Cr21Ni5Ti (mass fraction) %

C	Si	Mn	Cr	Ni	Ti	Al
0.10	0.55	0.54	19.21	5.59	0.55	0.05

表 2 渣系成分(质量分数)
Table 2 Chemical composition of slag system (mass fraction) %

CaO	CaF ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO	MgO	TiO ₂
5	63.4	16	0.8	0.8	10	X

1.2 熔渣和钢液的组元活度

1.2.1 钢液的组元活度

钢液中合金元素组分的活度计算见式(1),式(2).

$$\lg f_i = \sum e_i^j w_j; \tag{1}$$

$$a_{[i]} = f_i \times w_i. \tag{2}$$

式中: w_i, w_j 分别为金属中组分 i, j 的质量分数; $f_i, a_{[i]}$ 分别为组分 i 的活度系数和活度;本文所用的活度相互作用系数^[1] e_i^j 列于表 3.

表 3 钢液中组元的活度相互作用系数 e_i^j

Table 3 Activity interaction coefficient e_i^j of the constituent in the molten steel

组元	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	Cr	Ni
Si	0.18	0.103	-0.0146	0.09	0.066	0.058	1.23	-0.004	0.005
Al	0.091	0.056	0.035	0.033	0.035	0.043	0.004	0.03	-0.0173
Ti	-0.19	-0.025	-0.043	-0.0064	-0.27	0.0037	0.042	0.055	—
Mn	-0.0538	-0.0327	0	-0.06	-0.048	—	-0.05	0.0039	-0.0072

1.2.2 熔渣组元的作用浓度

1) 熔渣的活度采用离子、分子理论^[2-3],基于熔渣的高温相图事实可概括为 3 点:即熔渣由简单离子和氧化硅、硅酸盐、铝酸盐等分子组成;简单离子和分子间进行着动态平衡反应;熔渣内部的化学反应服从质量分配定律.根据相关相图^[4],确定渣系的结构单元后将炉渣熔体视作理想溶液,单离子和分子间存在动态平衡反应,其反应常数可根据文献^[5-8]得到.根据熔渣的结构单元的反应平衡和质量平衡建立熔渣的活度计算模型.

设 $b_1 = n_{CaO}^o, b_2 = n_{CaF_2}^o, b_3 = n_{Al_2O_3}^o, b_4 = n_{SiO_2}^o, b_5 = n_{TiO_2}^o, b_6 = n_{MgO}^o, b_7 = n_{FeO}^o, b_8 = n_{MnO}^o, N_1 = N_{CaO}, N_2 = N_{CaF_2}, N_3 = N_{SiO_2}, N_4 = N_{Al_2O_3}, N_5 = N_{TiO_2},$

$N_6 = N_{MgO}, N_7 = N_{FeO}, N_8 = N_{MnO}, N_{c1} = N_{CaO \cdot SiO_2}, N_{c2} = N_{MgO \cdot SiO_2}, N_{c3} = N_{CaO \cdot Al_2O_3}, N_{c4} = N_{MgO \cdot Al_2O_3}, N_{c5} = N_{2CaO \cdot SiO_2}, N_{c6} = N_{2MgO \cdot 5SiO_2}, N_{c7} = N_{3CaO \cdot Al_2O_3}, N_{c8} = N_{12CaO \cdot 7Al_2O_3}, N_{c9} = N_{CaO \cdot 2Al_2O_3}, N_{c10} = N_{CaO \cdot 6Al_2O_3}, N_{c11} = N_{3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2}, N_{c12} = N_{3CaO \cdot SiO_2}, N_{c13} = N_{FeO \cdot Al_2O_3}, N_{c14} = N_{2FeO \cdot SiO_2}, N_{c15} = N_{CaO \cdot TiO_2}, N_{c16} = N_{3CaO \cdot 2TiO_2}, N_{c17} = N_{4CaO \cdot 3TiO_2}, N_{c18} = N_{Al_2O_3 \cdot TiO_2}, N_{c19} = N_{MgO \cdot TiO_2}, N_{c20} = N_{MgO \cdot 2TiO_2}, N_{c21} = N_{2MgO \cdot TiO_2}, N_{c22} = N_{2FeO \cdot TiO_2}, N_{c23} = N_{FeO \cdot TiO_2}, N_{c24} = N_{FeO \cdot 2TiO_2}, N_{c25} = N_{3CaO \cdot 2SiO_2}, N_{c26} = N_{MnO \cdot SiO_2}, N_{c27} = N_{2MnO \cdot SiO_2}, N_{c28} = N_{MnO \cdot Al_2O_3}, N_{c29} = N_{2MnO \cdot TiO_2}, N_{c30} = N_{MnO \cdot TiO_2}, N_{c31} = N_{CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2}, N_{c32} = N_{2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2}, N_{c33} = N_{3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2}, N_{c34} = N_{CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2}, N_{c35} =$

$$N_{2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2}, N_{\text{c}36} = N_{3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaF}_2}, N_{\text{c}37} = N_{\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2}, N_{\text{c}38} = N_{11\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaF}_2}, N_{\text{c}39} = N_{\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{TiO}_2}, N_{\text{c}40} = N_{3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot\text{CaF}_2}, N_{\text{c}41} = N_{2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2}$$

其中: $N_i (i = 1, 2, \dots, 8, \text{c}1, \text{c}2, \dots, \text{c}41)$ 为平衡时熔渣中各组元的作用浓度, 即定义为各组元的活度. $n_{\text{CaO}}^{\circ}, n_{\text{CaF}_2}^{\circ}, n_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\circ}, n_{\text{SiO}_2}^{\circ}, n_{\text{TiO}_2}^{\circ}, n_{\text{MnO}}^{\circ}, n_{\text{MgO}}^{\circ}, n_{\text{FeO}}^{\circ}$ 为反应前 $\text{CaO}, \text{CaF}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{TiO}_2, \text{MnO}, \text{MgO}, \text{FeO}$ 的物质的量.

根据熔渣各个结构单元的质量平衡建立关系:

$$N_1 + N_2 + \dots + N_8 + N_{\text{c}1} + N_{\text{c}2} + \dots + N_{\text{c}41} = \sum N_i = 1, \quad (3)$$

$$b_1 = (0.5N_1 + N_{\text{c}1} + N_{\text{c}3} + 2N_{\text{c}5} + 3N_{\text{c}7} + 12N_{\text{c}8} + N_{\text{c}9} + N_{\text{c}10} + 3N_{\text{c}12} + N_{\text{c}15} + 3N_{\text{c}16} + 4N_{\text{c}17} + 3N_{\text{c}25} + N_{\text{c}31} + 2N_{\text{c}32} + 3N_{\text{c}33} + N_{\text{c}34} + 2N_{\text{c}35} + 3N_{\text{c}36} + N_{\text{c}37} + 11N_{\text{c}38} + N_{\text{c}39} + 3N_{\text{c}40}) \sum n_i = n_{\text{CaO}}^{\circ}, \quad (4)$$

$$b_2 = (1/3N_2 + N_{\text{c}36} + N_{\text{c}38} + N_{\text{c}40}) \times \sum n_i = n_{\text{CaF}_2}^{\circ}, \quad (5)$$

$$b_3 = (N_3 + N_{\text{c}3} + N_{\text{c}4} + N_{\text{c}7} + 7N_{\text{c}8} + 2N_{\text{c}9} + 6N_{\text{c}10} + 3N_{\text{c}11} + N_{\text{c}13} + N_{\text{c}18} + N_{\text{c}28} + N_{\text{c}34} + N_{\text{c}35} + 3N_{\text{c}36} + 7N_{\text{c}38} + 2N_{\text{c}41}) \sum n_i = n_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\circ}, \quad (6)$$

$$b_4 = (N_4 + N_{\text{c}1} + N_{\text{c}2} + N_{\text{c}5} + N_{\text{c}6} + 2N_{\text{c}11} + N_{\text{c}12} + N_{\text{c}14} + 2N_{\text{c}25} + N_{\text{c}26} + N_{\text{c}27} + 2N_{\text{c}31} + 2N_{\text{c}32} + 2N_{\text{c}33} + 2N_{\text{c}34} + N_{\text{c}35} + N_{\text{c}37} + N_{\text{c}39} + 2N_{\text{c}40} + 5N_{\text{c}41}) \sum n_i = n_{\text{SiO}_2}^{\circ}, \quad (7)$$

$$b_5 = (N_5 + N_{\text{c}15} + 2N_{\text{c}16} + 3N_{\text{c}17} + N_{\text{c}18} + N_{\text{c}19} + 2N_{\text{c}20} + N_{\text{c}21} + N_{\text{c}22} + N_{\text{c}23} + 2N_{\text{c}24} + N_{\text{c}29} + N_{\text{c}30} + N_{\text{c}39}) \sum n_i = n_{\text{TiO}_2}^{\circ}, \quad (8)$$

$$b_6 = (0.5N_6 + N_{\text{c}2} + N_{\text{c}9} + 2N_{\text{c}11} + N_{\text{c}19} + N_{\text{c}20} + 2N_{\text{c}21} + N_{\text{c}31} + N_{\text{c}32} + N_{\text{c}33} + N_{\text{c}37} + 2N_{\text{c}41}) \sum n_i = n_{\text{MgO}}^{\circ}, \quad (9)$$

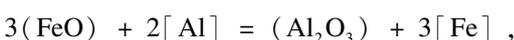
$$b_7 = (0.5N_7 + N_{\text{c}13} + 2N_{\text{c}14} + 2N_{\text{c}22} + N_{\text{c}23} + N_{\text{c}24}) \sum n_i = n_{\text{FeO}}^{\circ}, \quad (10)$$

$$b_8 = (0.5N_8 + N_{\text{c}26} + 2N_{\text{c}27} + N_{\text{c}28} + 2N_{\text{c}29} + N_{\text{c}30}) \sum n_i = n_{\text{MnO}}^{\circ}. \quad (11)$$

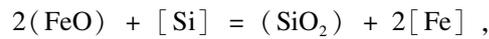
其中: $\sum n_i$ 为平衡时各结构单元总的物质的量; $N_i (i = 1, 2, \dots, 8)$ 分别为 $\text{CaO}, \text{CaF}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{TiO}_2, \text{MgO}, \text{FeO}, \text{MnO}$ 的活度.

1.3 反应平衡常数

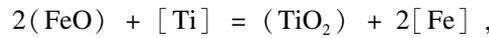
在熔渣-金属的多相反应体系中, 反应(12)~(15)为 4 个独立的平衡反应^[9-11].



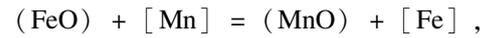
$$\lg K_{\text{Al}} = \frac{45\,550}{T} - 12.758 = \lg \frac{a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)} \cdot a_{[\text{Fe}]}^3}{a_{(\text{FeO})}^3 \cdot a_{[\text{Al}]}^2}; \quad (12)$$



$$\lg K_{\text{Si}} = \frac{18\,100}{T} - 6.372 = \lg \frac{a_{(\text{SiO}_2)} \cdot a_{[\text{Fe}]}^2}{a_{(\text{FeO})}^2 \cdot a_{[\text{Si}]}}, \quad (13)$$



$$\lg K_{\text{Ti}} = \frac{18\,372}{T} - 5.122 = \lg \frac{a_{(\text{TiO}_2)} \cdot a_{[\text{Fe}]}^2}{a_{(\text{FeO})}^2 \cdot a_{[\text{Ti}]}}, \quad (14)$$



$$\lg K_{\text{Mn}} = \frac{8\,695}{T} - 3.93 = \lg \frac{a_{(\text{MnO})} \cdot a_{[\text{Fe}]}}{a_{(\text{FeO})} \cdot a_{[\text{Mn}]}}. \quad (15)$$

钢液中以 1% 溶液为标准态, 在钢液中 $a_{[\text{Fe}]}$ 为 1, 并根据熔渣分子离子共存理论, 相应的这 4 个反应平衡常数为

$$K_{\text{Al}} = \frac{N_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{N_{\text{FeO}}^3 \cdot w_{[\text{Al}]}^2 \cdot f_{[\text{Al}]}^2}, \quad (16)$$

$$K_{\text{Si}} = \frac{N_{\text{SiO}_2}}{N_{\text{FeO}}^2 \cdot w_{[\text{Si}]} \cdot f_{[\text{Si}]}}}, \quad (17)$$

$$K_{\text{Ti}} = \frac{N_{\text{TiO}_2}}{N_{\text{FeO}}^2 \cdot w_{[\text{Ti}]} \cdot f_{[\text{Ti}]}}}, \quad (18)$$

$$K_{\text{Mn}} = \frac{N_{\text{MnO}}}{N_{\text{FeO}} \cdot w_{[\text{Mn}]} \cdot f_{[\text{Mn}]}}}. \quad (19)$$

1.4 界面平衡质量分数

根据物质守恒得到式(20)~式(23), 各物质的摩尔分数的求解见式(24), 将 n_i° 代入到式(4)~式(11), 应用 Matlab 求解方程组(3)~(11), (16)~(23)的解得到各物质的平衡质量分数 $w_{[\text{Mn}]_e}, w_{[\text{Si}]_e}, w_{[\text{Al}]_e}, w_{(\text{SiO}_2)_e}, w_{(\text{Al}_2\text{O}_3)_e}, w_{(\text{FeO})_e}, w_{(\text{MnO})_e}$. 为保证 Ti 含量不变, $w_{[\text{Ti}]}$ 取目标钢种的含量, 所求得的 $w_{(\text{TiO}_2)}$ 即为保 Ti 下渣中 TiO_2 的设计量.

$$\frac{w_{[\text{Si}]_e}}{M_{\text{Si}}} \times m_m + \frac{w_{(\text{SiO}_2)_e}}{M_{\text{SiO}_2}} \times m_s = \frac{w_{[\text{Si}]_o}}{M_{\text{Si}}} \times m_m + \frac{w_{(\text{SiO}_2)_o}}{M_{\text{SiO}_2}} \times m_s = \frac{w_{\text{Si}}}{M_{\text{Si}}}, \quad (20)$$

$$\frac{w_{[\text{Mn}]_e}}{M_{\text{Mn}}} \times m_m + \frac{w_{(\text{MnO})_e}}{M_{\text{MnO}}} \times m_s = \frac{w_{[\text{Mn}]_o}}{M_{\text{Mn}}} \times m_m + \frac{w_{(\text{MnO})_o}}{M_{\text{MnO}}} \times m_s = \frac{w_{\text{Mn}}}{M_{\text{Mn}}}, \quad (21)$$

$$\frac{w_{[\text{Al}]_e}}{M_{\text{Al}}} \times m_m + \frac{2w_{(\text{Al}_2\text{O}_3)_e}}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \times m_s = \frac{w_{[\text{Al}]_o}}{M_{\text{Al}}} \times m_m + \frac{2w_{(\text{Al}_2\text{O}_3)_o}}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \times m_s = \frac{w_{\text{Al}}}{M_{\text{Al}}}, \quad (22)$$

$$\frac{2w_{(\text{SiO}_2)_e}}{M_{\text{SiO}_2}} + \frac{3w_{(\text{Al}_2\text{O}_3)_e}}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} + \frac{w_{(\text{FeO})_e}}{M_{\text{FeO}}} + \frac{w_{(\text{MnO})_e}}{M_{\text{MnO}}} = \frac{2w_{(\text{SiO}_2)_o}}{M_{\text{SiO}_2}} + \frac{3w_{(\text{Al}_2\text{O}_3)_o}}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} + \frac{w_{(\text{FeO})_o}}{M_{\text{FeO}}} + \frac{w_{(\text{MnO})_o}}{M_{\text{MnO}}} = \frac{w_{\text{O}}}{M_{\text{O}}}, \quad (23)$$

$$n_i^o = \frac{w_{(i)e}}{M_i \sum n_i^o} \quad (24)$$

式中: $w_{[i]_o}$ ($i = \text{Si}, \text{Al}, \text{Mn}$), $w_{(j)_o}$ ($j = \text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{MnO}, \text{FeO}$) 分别为金属和熔渣中各组元的初始质量分数; $w_{\text{Mn}}, w_{\text{Si}}, w_{\text{Al}}, w_{\text{O}}$ 分别为钢液和熔渣中 Mn, Si, Al 和 O 的总(原子)质量分数; $w_{(i)_e}, n_i^o$ ($i = \text{CaO}, \text{CaF}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{TiO}_2, \text{MnO}, \text{MgO}, \text{FeO}$) 分别为平衡时各个物质的质量分数和摩尔分数。

2 计算结果与讨论

令加 Al 量占吨钢百分比为 0 ~ 1%, 应用 Matlab 进行求解, 得到各物质的平衡质量分数以及保钛下渣系中 TiO_2 的设计量随加铝量的变化关系, 应用 Origin 对各物质的平衡质量分数进行曲线耦合, 见图 1 ~ 图 4。

由图 1 可得, 在 Al 吨钢加入量 0 ~ 1% 范围内, 钢中 $w(\text{Si})$ 的范围为 0.53% ~ 0.75%,

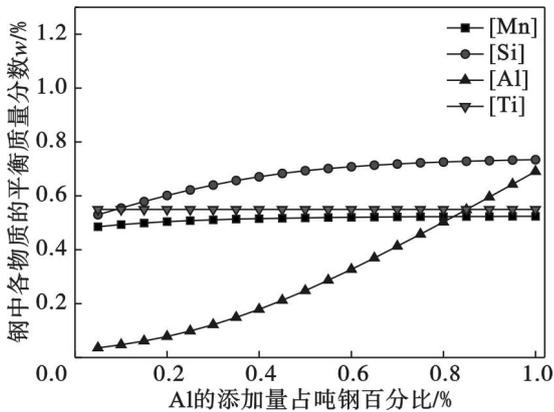


图 1 钢中各物质的平衡质量分数随加铝量的关系
Fig. 1 Dependence of the equilibrium mass fraction of various elements in steel on Al content

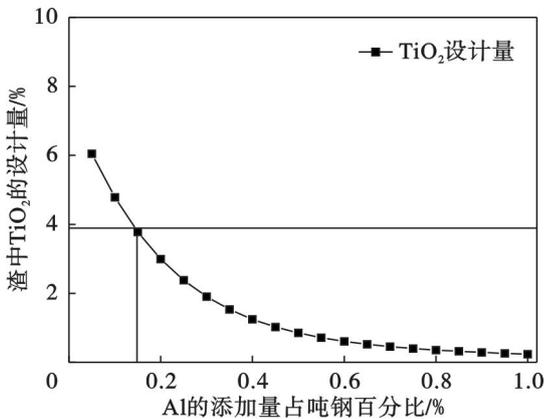


图 2 保钛下 TiO_2 的设计量随加铝量的变化关系
Fig. 2 The TiO_2 content designed for controlling Ti depending on Al content

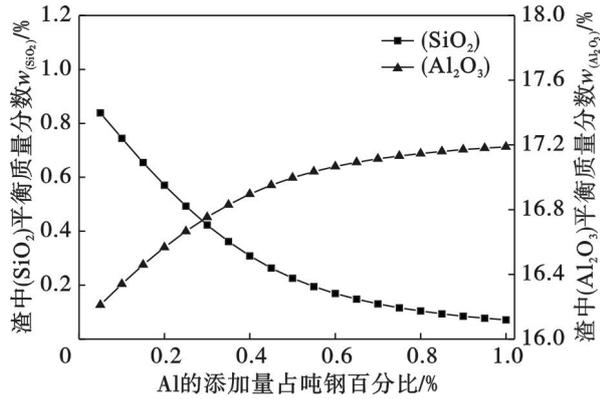


图 3 Al_2O_3 平衡质量分数随加铝量的关系
Fig. 3 Dependence of the equilibrium mass fraction of Al_2O_3 on Al content

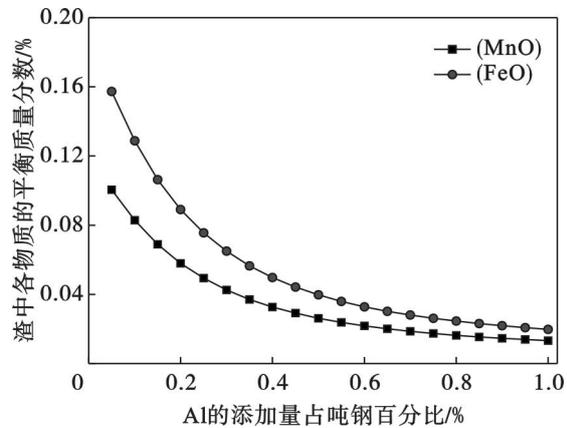


图 4 SiO_2, FeO 平衡质量分数随加铝量的关系
Fig. 4 Dependence of the equilibrium mass fraction of SiO_2, FeO on Al content

$w(\text{Mn})$ 的范围为 0.49% ~ 0.54%, $w(\text{Al})$ 的范围为 0.04% ~ 0.69%, Ti 含量由于渣中 TiO_2 的合理添加, 保持在 0.55%。

电渣重熔过程中, 钢中 Mn, Si, Al 含量的变化受脱氧剂 Al 的加入量的直接影响; 同时为减少 Ti 烧损, 研究了加入脱氧剂 Al 与渣中 TiO_2 的设计量的关系, 见图 2。根据图 1 以及 1Cr21Ni5Ti 的成分控制要求, $w(\text{Si}) < 0.8\%$, $w(\text{Al}) < 0.08\%$, $w(\text{Mn}) < 0.8\%$, 从成分合格角度与电渣锭对 Al 含量的要求考虑, Al 的最大吨钢加入量为 0.15%, 根据图 2, 此时渣中 TiO_2 的设计量为 3.9%, 观察图 3, 此时渣中 $w(\text{SiO}_2)$ 为 0.66%。脱氧剂 Al 的加入量不能过少, 否则发生易氧化元素的烧损。

观察图 4, 当 Al 的吨钢加入量大于 0.2% 时, 渣 - 金界面处的 FeO 由于脱氧剂 Al 的作用, $w(\text{FeO})$ 降低到 0.1% 以下; 此时, 由于渣中不稳定氧化物含量很低, 脱氧剂 Al 进入到钢液中, 造成钢液大量增铝。

为了验证模型的准确性和渣系设计的合理性,根据上述分析采用渣系见表 4,采用纯化学试剂进行配比,在 MoSi₂ 电阻炉上进行了脱氧试验. 试验用钢 350 g,渣 200 g,全程采用 Ar 气保护,吨钢加铝量为 0.15%. 对目标钢液以及熔渣中的 Si, Mn, Al, Ti, SiO₂, Al₂O₃, MnO, FeO, TiO₂ 等物质进行了检测分析. 与通过本文热力学模型求解的各个物质的平衡质量分数进行了比对分析,见图 5. 由本模型求解的各物质的质量分数与试验测量值符合较好,且 Ti 含量变化小. 因此,本模型计算结果准确,渣系设计合理,且对 Ti 的控制效果理想.

表 4 渣系成分(质量分数)
Table 4 Chemical composition of slag system
(mass fraction) %

CaO	CaF ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO	MgO	TiO ₂
5	63.4	16	0.8	0.8	10	4

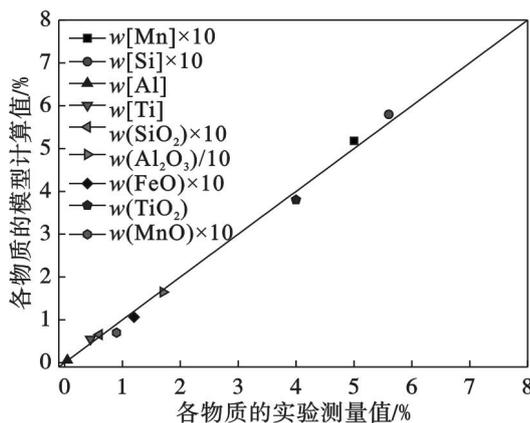


图 5 各物质平衡质量分数的计算值与实验值对比

Fig. 5 Comparison of calculated results and measured values of the equilibrium mass fraction of each constituent

3 结 论

1) 应用炉渣离子、分子共存理论建立了含钛渣系的活度模型,并进行了热力学脱氧计算:随 Al 加入量的增大, Si, Al, Mn, Al₂O₃ 的质量分数均呈上升趋势, FeO, SiO₂, MnO 和渣中 TiO₂ 的设计量呈下降趋势.

2) 根据 Si, Al, Mn 的平衡质量分数随加铝

量的变化曲线,以及 1Cr21Ni5Ti 的 Si, Al, Mn 的成分要求,得到 Al 的吨钢加入量为 0.15%,渣中 TiO₂ 的设计量为 4%. 脱氧剂 Al 的加入量不能过少,否则发生易氧化元素的烧损.

3) 当 Al 的吨钢加入量大于 0.2% 时, FeO 达到最低水平,质量分数将小于 0.1%,渣中 FeO, SiO₂, MnO 等不稳定氧化物含量很低,脱氧剂 Al 进入到钢液中,造成钢液大量增[Al].

参考文献:

- [1] Promotion of Science. Steelmaking data sourcebook [C]// The 19th Committee on Steelmaking. New York, 1988: 235 - 245.
- [2] Guo P M, Li Z B, Lin G W. Activity model and its application in CaO-FeO-SiO₂-MoO₃ quaternary system [J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2004, 11 (5): 406 - 410.
- [3] Shi C B, Yang X M, Jiao J S. A sulphide capacity prediction model of CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ ironmaking slags based on the ion and molecule coexistence theory [J]. *ISIJ International*, 2010, 50 (10): 1362 - 1372.
- [4] Chen J X. Handbook of common figures, tables and data for steelmaking [M]. 2nd ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010.
- [5] Yang X M, Shi C B. A thermodynamic model for prediction of iron oxide activity in some FeO-containing slag systems [J]. *Steel Research*, 2012, 83 (3): 244 - 257.
- [6] Turkdogan E T. Physical chemistry of high temperature technology [M]. New York: Academic Press Inc, 1980: 8 - 12.
- [7] Liu Z Z, Wu W, Guo X L. SiO₂-TiO₂-CaO-MgO-FeO-MnO slag system and thermodynamic model of Ti-Si equilibrium in titanium removing process [J]. *Iron and Steel*, 2013, 48 (6): 35 - 49.
- [8] Barin C. Thermochemical data of pure substances [M]. Weinheim: Wiley-vch Verlag Gmbh, 1995: 1012 - 1233.
- [9] Deng Z Y, Zhu M Y. Evolution mechanism of non-metallic inclusions in Al-killed alloyed steel during secondary refining process [J]. *ISIJ International*, 2013, 53 (3): 450 - 458.
- [10] Suzuki K, Ban-Ya S, Hino M. Deoxidation equilibrium of chromium stainless steel with Si at the temperatures from 1823 to 1923 K [J]. *ISIJ International*, 2001, 41 (8): 813 - 817.
- [11] Kim W Y, Chung T I. Thermodynamics of titanium, nitrogen and TiN formation in liquid iron [J]. *ISIJ International*, 2007, 47 (8): 1082 - 1089.