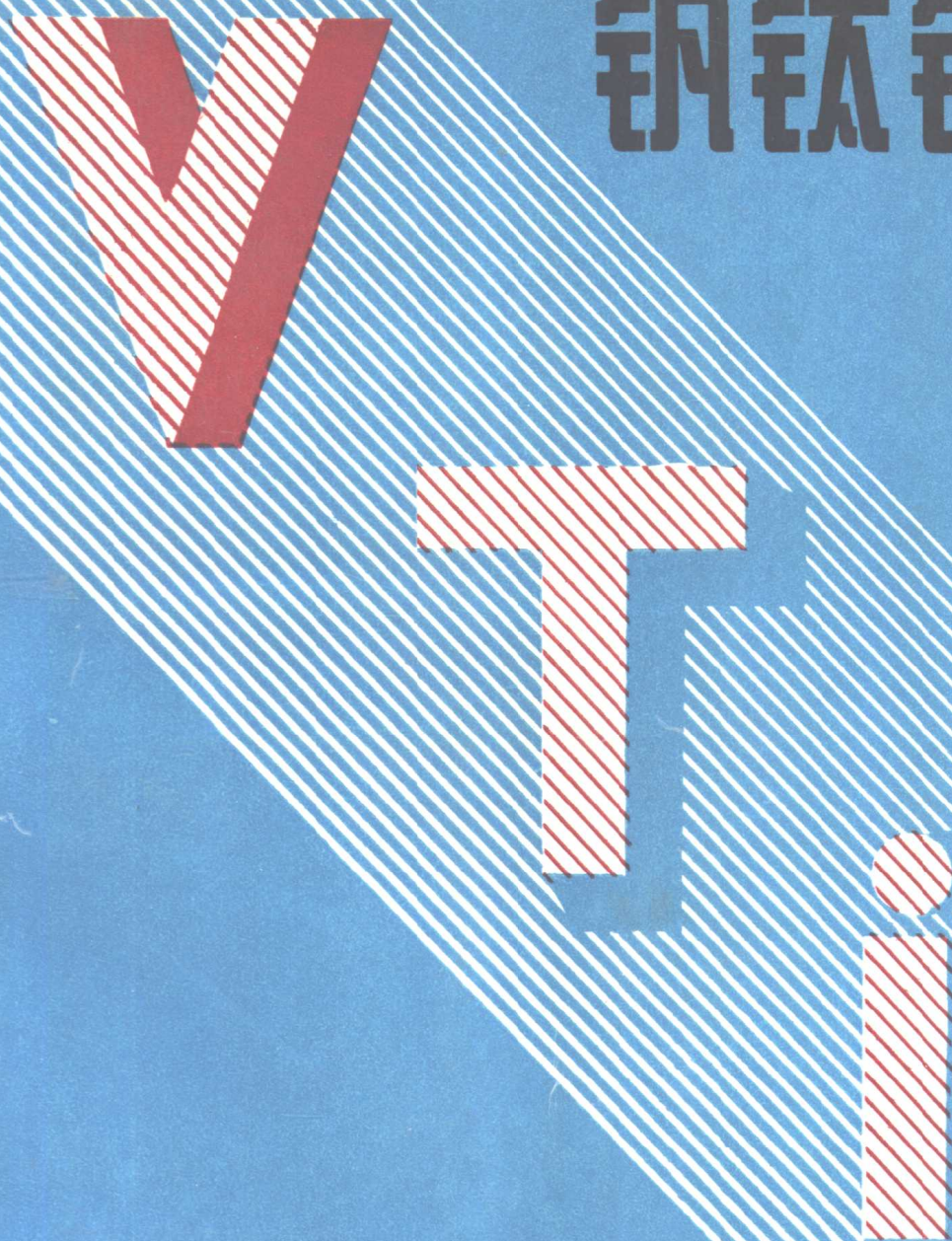


许光奎 陈璟琚 编著

钒钛铸铁与 钒钛铸钢



冶金工业出版社

责任编辑 谭学余

图书在版编目(CIP)数据

钒钛铸铁与钒钛铸钢/许光奎,陈璟琚编著. —北京:
冶金工业出版社,1995.10

ISBN 7-5024-1733-8

I. 钒… I. ①许… ②陈… III. ①铸铁,钒钛②铸钢,
钒钛 N. ①TG143②TG142

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (95) 第 10289 号

出版人 卿启云 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

北京海淀万兴印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

1995 年 10 月第 1 版, 1995 年 10 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 11 印张; 260 千字; 168 页; 1-1000 册

22.50 元

序 一

我国攀西大裂谷蕴藏着丰富的矿藏,在这片面积不到中国国土1%的土地上,钒钛磁铁矿储量近100亿吨,占全国铁矿储量的20%,钒储量占全国的60.5%,占世界的12.2%,钛储量占全国的93%,占世界的40%。攀枝花是新中国建立后最早的资源开发特区,是国家为建立战略后方基地,改善工业布局,集中力量在我国纵深的攀西地区建设起来的新型钢城。在建设过程中,来自祖国四面八方的建设者们用智慧和力量围绕着得天独厚的攀枝花资源不断地开发、利用,确立一个个课题,攻克一个个难关,取得显著的进展和十分丰硕的成果。钒钛铸铁和钒钛铸钢就是资源开发利用中的一个重要部分。

“钒钛铸铁推广应用”和“钒钛元素在铸钢中的开发研究”课题,在80年代被国家和冶金工业部列入科技攻关项目。以攀钢为主组织了华东冶金学院、煤炭部、乐山冶金轧辊厂等十多个单位100多名科研人员进行攻关,经过10多年的试验、研究和推广应用,完成国家和部规定的各项指标。攀钢多年来的生产应用证明:钒钛铸铁和钒钛铸钢比国内同类型的不含钒钛铸铁和铸钢有较好的综合性能,在成分相近的情况下,加入适量的钒和钛均能显著提高其机械性能、耐磨和耐热性能。用钒钛铸铁和钒钛铸钢制造的矿山用的螺旋分级机小叶板、破碎机破碎壁、球磨机衬板、电铲履带板和支轮等,烧结用的烧结机篦条和拦板,炼铁用的高炉大钟漏斗、冷却壁、铁渣渣罐等,炼钢用的钢锭模以及轧钢用的大、小型轧辊等产品的使用寿命提高24%~200%以上,对攀钢冶金备件的长寿化起到重要的作用。钒钛铸铁和钒钛铸钢无疑是我国铸造金属材料的一个新的领域。

攀钢的建设和发展史实际是一部“依靠科技起家,依靠技术发展”的历史。没有科技,就没有攀钢。攀钢有今天,全靠科技进步。攀钢今后要加快发展,要兴旺发达,还要依靠科学技术。在总结攀枝花钒钛资源综合利用的科研成果时,出版《钒钛铸铁与钒钛铸钢》一书,对进一步开发和综合利用攀枝花矿产资源是十分重要和有深远意义的。这本书是攀钢二十多年在冶金备件生产和研究方面的较全面、系统的总结。我们相信,这本书的出版,对铸造行业的科研、生产人员以及致力于降低各种钢铁备件消耗的工作者,在选择新材料、新工艺时将有所启发,有所帮助,同时也为推动钒钛铸铁和钒钛铸钢的更广泛应用和发展具有攀枝花特色的新的铸造金属材料起到积极作用。

赵忠玉

1995年3月

序 二

铸铁和铸钢是现代工业不可缺少的重要铸造金属材料,广泛应用于冶金、机械、矿山、锻压、电力、石油化工、起重运输、煤炭等部门。提高我国铸件的质量,降低其消耗,提高设备作业率,对于我国工业现代化将会产生深远的影响。

目前世界发达国家铸件的年产量约为 4600 多万吨,其中铸铁和铸钢件约占 90% 以上^[1]。我国现行的铸铁和铸钢牌号约为 150 余种^[2],随着工业的发展,对这些材料已提出新要求。由于近年来材料科学的发展,铸造技术的改进,品种规格的增多,微合金化方面的研究有较大的进展。

据一些资料的介绍^[3],国外对钒钛铸铁也进行了一些研究。先后曾有英国等十三个国家利用钒钛生铁制作轮船的汽缸和汽缸套,其寿命比普通珠光体铸铁提高一倍以上。挪威、瑞典和丹麦比较广泛地将钒钛生铁用于所有类型较小的轮船发动机上,据统计钒钛生铁的汽缸可以降低磨损 60%~70%。英国在钢锭模中曾配加 15% 钒钛生铁(0.5%~0.7%V、0.3~0.5%Ti),与不含钒钛的钢锭模比较(2.2%Si、0.7%Mn),其寿命提高约 25%~75%^[4]。

美国在碳素铸钢中加入的钒量占全国各钢种使用的总钒量的 16%,前苏联利用钒渣,对含钒生铁和钒钛铁合金进行微合金化,使铸钢件寿命提高 30%~60%,铸件质量减轻 20%。在一些情况下,钒可代替镍和钼,如英国 Offshore 铸造公司,生产海上钻井平台的大型管件 280~300t 钢铸件时,在钢中添加 0.08%V^[5]。我国有着丰富的钒钛资源,攀钢、马钢、承钢等钢厂都可以提供大量的钒渣、钒铁及钒钛生铁,为研制钒钛铸铁和铸钢提供了充分的物质条件。自 70 年代开始,我国组织大批科技人员,从事钒钛铸铁和铸钢的开发研究,经过近 20 多年的探索,初步建立起我国具有攀枝花特色的钒钛铸铁和钒钛铸钢系列,为我国铸造金属材料领域方面开拓出一条新路!

生产和研究表明,钒钛铸铁和钒钛铸钢比国内同类型的不含钒钛铸铁和铸钢有较好的综合性能。在成分相近的情况下,加入适量的钒和钛,铸钢抗拉强度提高 5%~23%,耐磨性提高 24% 以上。在铣床和磨床上试用钒钛耐磨铸铁,其耐磨性能比普通铸铁提高 1~2 倍,钒钛耐磨铸铁的耐磨性能已达到国际先进水平。用钒钛生铁生产各种类型的泵体,使用寿命显著提高,如用钒钛铸铁生产 1.2t 真空泵转子,其使用寿命与国外用镍铬磷钛等合金铸铁生产的相当(使用寿命已达五年)。用钒钛铸铁生产的汽车缸套、活塞环,抗磨性能比普通铸铁高 20%~80%。用钒钛球墨铸铁生产农用拖拉机各种零件,均能达到国内所需要的技术指标。攀钢用钒钛铸铁制造的大型 9.38t 钢锭模能够显著提高其使用寿命,吨钢模耗降低 4.5kg,为攀钢创较大经济效益,用钒钛生铁制造的大小型轧辊、渣罐、底盘等,其寿命提高 24%~200% 以上。用钒钛生铁作原料生产的烧结机的高铬铸铁篦条其耐用性比高硅耐热篦条寿命提高了 4 倍。

攀钢公司炼铁厂使用的 27t 重 ZG30V 钢渣罐和高炉大钟漏斗铸件,其寿命比 ZG30 提高 65% 以上。用钒钛锰结构铸钢 ZG65MnVTi 铸造轨梁厂双轨吊车走行轮,吊钢轨 33 万吨,寿命比 ZG65Mn 提高一倍。在攀矿 4m³ 电铲上,采用 ZG35CrMoV 制造的主动轮、支持

轮、光轮,其使用寿命比 ZG35CrMo 提高 20% 以上。用 ZG45MnVTi 制造的链轮在煤矿应用,其寿命提高 1~2 倍。

综上所述,钒钛铸钢和铸铁是一种较为理想的铸造金属材料。为了更好地利用我国丰富的资源,提高矿山、机械、冶金等方面的备品备件的使用寿命,大幅度降低其消耗系数,掌握其生产规律,研究钒钛元素强化金属的机理,探求钒钛元素在金属中存在的形态及使用规律等,将进一步有利于提高我国钒钛铸铁和铸钢的产品质量,为形成我国独有的钒钛铸铁和铸钢系列提供理论和实践依据。

洪及鄙

1995 年 3 月

目 录

第 1 章 钒和钛的物理特性	(1)
1.1 钒钛的物理特性	(1)
1.2 钒系和钛系三元相图	(1)
1.3 钒与碳、氮的相互作用	(5)
1.4 钒、钛与碳、氮在钢铁中的相互作用	(6)
1.5 钛与氧、硫、氮、碳、铝的相互作用	(6)
第 2 章 生产钒钛铸铁和钒钛铸钢的主要金属原材料的概况	(8)
2.1 钒钛生铁	(8)
2.2 钒渣	(9)
2.3 钒铁合金和钛铁合金	(10)
第 3 章 钒钛铸铁	(12)
3.1 钒钛灰铸铁的生产	(12)
3.2 钒钛球墨铸铁的生产	(15)
3.3 钒钛黑心可锻铸铁的生产	(19)
3.4 钒钛中硅耐热铸铁和耐热球铁	(21)
3.5 钒钛高铬铸铁	(27)
3.6 钒钛铸铁应用实例	(29)
第 4 章 钒钛元素在铸铁中存在状态及其影响	(67)
4.1 钒钛元素在铸铁中的存在状态及分布规律	(67)
4.2 铸铁化学成分与铸件冷却速度对钒钛元素的形态和分布的影响	(83)
4.3 铸铁中钒钛元素的状态与材料性能的关系	(91)
4.4 钒钛铸铁机械性能的回归分析	(97)
4.5 钒钛元素在铸铁中作用的有关结论	(101)
第 5 章 钒钛低合金铸钢	(103)
5.1 钒钛普通铸钢	(104)
5.2 钒钛锰结构铸钢	(122)
5.3 ZG35CrMoVTi 低合金铸钢	(128)
5.4 含钒高锰钢	(134)
5.5 钒钛耐热钢 ZG30Cr3Si3VTi	(139)
第 6 章 钒钛元素对铸钢的组织 and 性能的影响	(146)
6.1 钒钛元素在铸钢中的存在状态	(147)
6.2 钒钛元素对铸钢显微组织和性能的影响	(150)
6.3 关于钒钛元素在铸钢中作用的几点看法	(153)
第 7 章 钒钛铸铁和铸钢的推广应用概况	(154)

7.1	钒钛铸铁在机床导轨上的应用	(154)
7.2	钒钛球墨铸铁在曲轴方面的应用	(156)
7.3	稀土镁钒钛贝氏体球墨铸铁伞齿轮材料上的应用	(157)
7.4	钒钛铸铁在重型汽车制动毂的应用	(159)
7.5	中锰钒钛稀土抗磨铸铁在螺旋分级机上的应用	(161)
7.6	中磷钒钛铸铁在柴油机汽缸套的应用	(162)
7.7	钒钛铸铁锅	(162)
7.8	钒钛铸铁和钒钛铸钢在冶金设备上的应用	(163)
参考文献		(166)
编后记		(168)

第 1 章 钒和钛的物理特性

1.1 钒钛的物理特性

钒位于周期表中第四周期金属副族中,原子序数是 23。为体心立方晶格,晶格常数 $a=0.3024\text{nm}$ 。纯钒没有同素异晶转变,即在熔化之前一直保持体心立方结构。室温下固体钒的密度为 6.1g/cm^3 ,液态钒为 5.43g/cm^3 ,钒的熔化温度 1910°C ,熔化潜热 17.6kJ/mol ,气化潜热 514.0kJ/mol ,沸点 3077.8°C 。

钛与钒一样位于第四周期副族中,原子序数是 22。金属钛具有两种同素异形体,同素异形体转变点 T_c 为 882°C ,低温时为稳定的 α 相,密排六方晶格。高温时为 β 相,体心立方晶格。室温 25°C 时 α 相的晶格常数 $a=2.9503$, $c=4.6832$, $c/a=1.5873$ 。钛的固体密度 4.51g/cm^3 ,熔化温度 1668°C ,熔化潜热 $3.7\sim 5.0\text{kJ/mol}$,气化潜热 $102.5\sim 112.5\text{kJ/mol}$,沸点 3260°C 。表 1-1 为钒和钛的物理特性。

表 1-1 钒、钛的物理性质^[5,6]

物理性质	钒	钛
原子系数	23	22
结晶结构	体心	体心 $<882^\circ\text{C}$ $<$ 密排六方
熔点, $^\circ\text{C}$	1910	1668
密度, g/cm^3	6.1	4.51
纵弹性模量, Pa	12.95×10^3	10.85×10^3
比热, $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$	0.127	0.125
电阻, $\mu\Omega/\text{cm}$ (20°C)	24.8~26	47~55
电导率 (以铜为 100%)	4.5	3.1
线膨胀系数, K^{-1} ($20\sim 100^\circ\text{C}$)	8.3×10^{-6}	90×10^{-6}

1.2 钒系和钛系三元相图

相图是材料科学的基础,平衡相图对了解材料在制造过程中熔化与结晶行为和在使用环境中可能发生的变化,材料的性质,化合物的生成组分及稳定性,体系中各元素的相互作用等,以及对设计新材料的组分,热处理工艺等都具有十分重要意义。钒钛铸铁与钒钛铸钢作为一种新型的铸造金属材料,了解相关的相图资料是十分必要的^[7]。

1.2.1 铁钒碳三元相图

图 1-1 为铁钒碳系平衡相图在 20 、 750 、 900 及 1100°C 时等温截面状态图^[8]。应当指出,钒是极强的碳化物形成元素之一,和碳化物形成 VC 及 V_2C 两种稳定的碳化物。但在铁钒碳合金和一般合金钢中,却只能形成晶体结构和 VC 相同,而分子式相当于 V_4C_3 的碳不饱和的、具有空位的一种碳化物,在各种相图中把它写成 V_4C_3 ,而有些资料则把它写成 VC 。在 1100°C 时的等温状态图中,当碳含量在 3.0% 左右铸铁成分范围、含钒量在 1% 以下时,主要

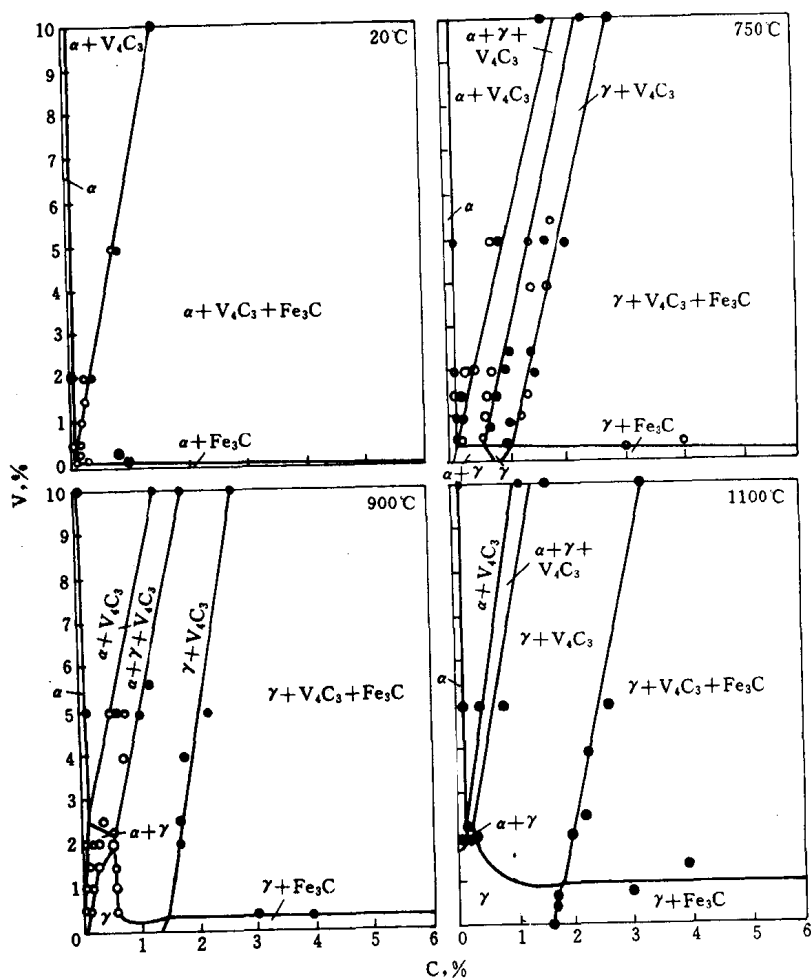


图 1-1 20、750、900、1100℃时铁钒碳等温截面富铁角状态图^[8]

形成 $\gamma + \text{Fe}_3\text{C}$, 在 $V > 1\%$ 时则形成 $\gamma + \text{V}_4\text{C}_3 + \text{Fe}_3\text{C}$ 。当 $C < 1\%$ 为铸钢成分范围, V 在 1% 左右时则形成 γ 相。在 20°C 等温截面图中, 含碳量、含钒量均大于 0.1% 时(在铸铁、铸钢的成分范围), 会形成铁素体加二种碳化物($\text{V}_4\text{C}_3 + \text{Fe}_3\text{C}$)。比较 1100°C 和 20°C 时 $C < 1.0\%$ 形成的组织, 可以看到铸钢在冷却过程中有明显碳化物析出。

图 1-2 为铁钒碳当钒量为 0.5% 、 1.0% 、 1.5% 及 2.0% 时垂直截面图。图 1-3 为碳含量对铁钒系平衡相图中 γ 相的影响。

从图 1-2 和图 1-3 中可以清楚看出: (1) 碳扩大铁钒系中的 γ 相区; (2) 钒缩小铁碳系中的 γ 相区; (3) 除了碳极低的 α 相区和范围大大缩小了的 γ 及 $(\alpha + \gamma)$ 相区外, V_4C_3 出现在几乎所有的其它各相区; (4) 碳含量低钒含量高时, 存在一个 $(\alpha + \text{V}_4\text{C}_3)$ 相区, 同时, 只有当钒量极低时才出现 $(\alpha + \text{Fe}_3\text{C})$ 或 $(\gamma + \text{Fe}_3\text{C})$ 相区; (5) γ 、 $(\gamma + \text{V}_4\text{C}_3)$ 、 $(\alpha + \gamma)$ 及 $(\alpha + \gamma + \text{Fe}_3\text{C})$ 四相区交接处 G 的温度随钒量的增加而升高, 碳含量变化不大; $(\gamma + \text{V}_4\text{C}_3)$ 、 $(\gamma + \text{V}_4\text{C}_3 + \text{Fe}_3\text{C})$ 、 $(\alpha + \gamma + \text{V}_4\text{C}_3)$ 及 $(\alpha + \text{V}_4\text{C}_3 + \text{Fe}_3\text{C})$ 四相区交接处 S 的碳含量随钒的增加而略有增加, 温度变化甚微。

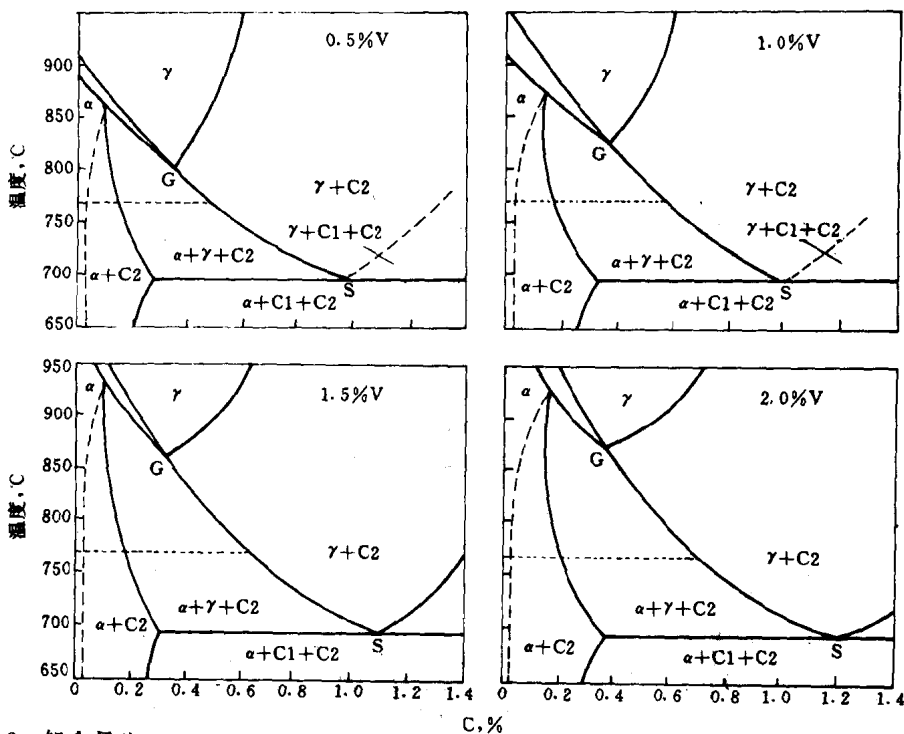


图 1-2 钒含量为 0.5、1.0、1.5 及 2.0% 的铁钒碳的垂直截面图^[8] (图中 C1 为 Fe_3C , C_2 为 V_4C_3)

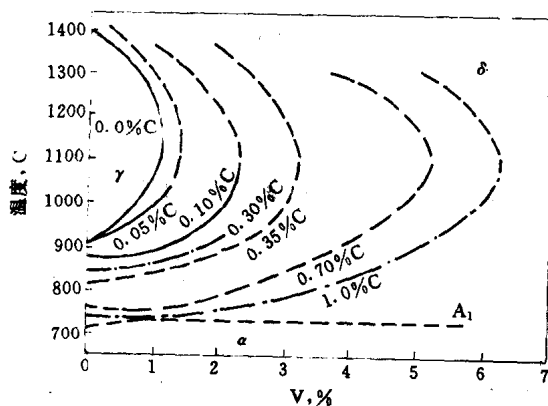


图 1-3 碳含量对铁钒系平衡相图 γ 相圈的影响^[8]

1.2.2 铁钛碳系三元相图

图 1-4 至图 1-6 为钛含量分别为 0.3、0.7、1.2% 的铁钛碳系三元平衡相图垂直截面图^[8]。

从图中可见：(1) 其中 α 为钛在 α 铁中固溶体， γ 为钛在 γ 铁中固溶体，“L”为液态合金；(2) 随着钛量的增加， γ 区逐渐缩小，当钛量为 1.2% 时， γ 区完全消失， $\alpha + \gamma$ 区也随之消失；(3) 其四相共存点为共析点，随着钛量增加，向高碳量方向移动；(4) 在低于 800°C 时，除极低碳范围存在 α 单相外，其余碳含量范围均存在 TiC 。

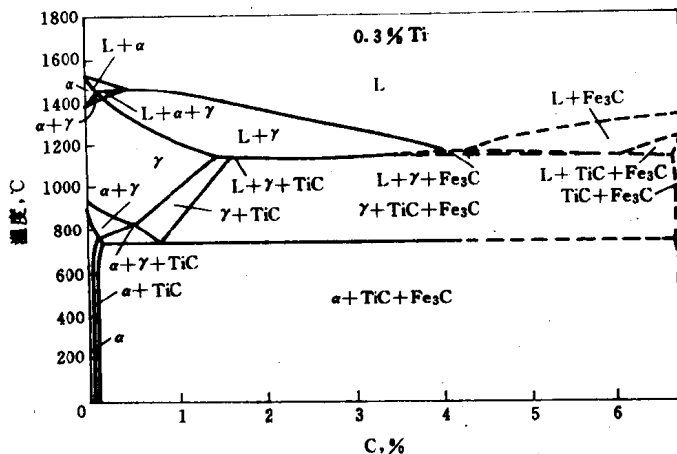


图 1-4 钛含量为 0.3% 的铁钛碳系平衡相图的垂直截面图^[8]

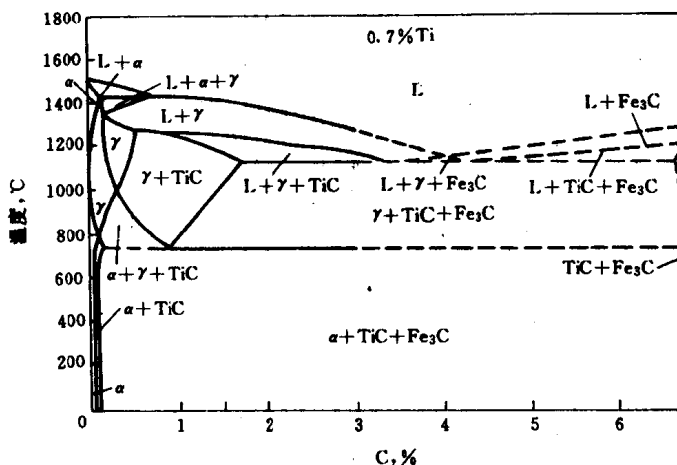


图 1-5 钛含量为 0.7% 的铁钛碳系三元平衡相图的垂直截面图^[8]

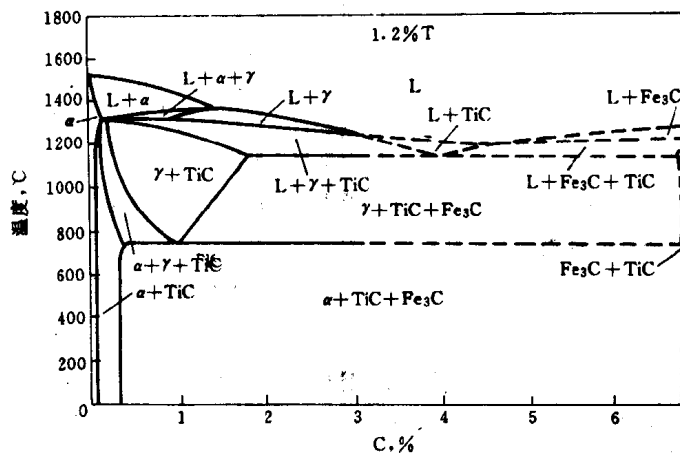


图 1-6 钛含量为 1.2% 的铁钛碳系三元平衡相图的垂直截面图^[8]

1.3 钒与碳、氮的相互作用

钒添加到钢或铁中,可以形成各种类型的化合物:钒与铁的相互作用形成 VFe 。与氧作用形成 VO 、 V_2O_3 、 V_3O_5 、 VO_2 及 V_2O_5 。钒与碳作用形成 VC 、 V_2C 、 V_4C_3 、及 V_8C_7 。与氮相互作用形成 VN 。本节主要讨论钒与碳、氮的相互作用。

铸钢和铸铁中添加钒,形成化合物的类型、尺寸和分布除了与这些元素的含量相关外,取决于它们形成标准自由能,表 1-2 为钒与碳、氮生成的自由能。从表中可以看出:在大于 1000K 时,形成 VC 的自由能数的负值,大于 VN 自由能的负值,如 1600K 时 VC 的数值为 -71000 , VN 自由能值为 -41500 。根据数值可以判断钒和碳的亲合力比钒与氮的亲合力大。为此在铸钢和铸铁中添加钒,首先形成 VC ,然后再形成 VN 。在实际生产中,由于铸铁中

表 1-2 生成 VC 和 VN 时,反应的热效应 ΔH_T° 及自由能变化 ΔG_T° ^[9]

VC			VN		
T, K	ΔH_T° J/mol	ΔG_T° J/mol	T, K	ΔH_T° J/mol	ΔG_T° J/mol
298.15	-83500 (± 40000)	-83500 (± 40000)	298.15	-175600 (± 40000)	-149500 (± 40000)
400	-83500	-79500	400	-176000	-141000
500	-83500	-79500	500	-176000	-132800
600	-83500	-79500	600	-175000	-124500
700	-83500	-79500	700	-175000	-116500
800	-83500	-79500	800	-174600	-108000
900	-83500	-79500	900	-174000	-99500
1000	-83500	-75000	1000	-173000	-92000
1100	-83500	-75000	1100	-172200	-83000
1200	-83500	-75000	1200	-171500	-74500
1300	-83500	-75000	1300	-171000	-70500
1400	-83500	-75000	1400	-170200	-58200
1500	-83500	-75000	1500	-169500	-49800
1600	-83500	-71000	1600	-168800	-41500
1700	-83500	-71000	1700	-168800	-33000
1800	-83500	-71000	1800	-168800	-24600
1900	-83500	-71000	1900	-168800	-16300
2000	-83500	-71000	2000	-168800	-7900
2100	-83500	-71000	2100	-168800	0
2185	-83500	-71000	2185	-168800	+7100
2185	-104500	-71000	2185	-186000	+7100
2200	-104500	-71000	2200	-186000	+8350
2300	-104500	-67000	2300	-186000	+17500
2400	-104500	-67000	2400	-186000	+26400
2500	-104500	-62500	2500	-186000	+35100
2600	-104500	-62500	2600	-186000	+44000
2700	-104500	-62500	2700	-186000	+52600
2800	-104500	-58500	2800	-186000	+61500
2900	-104500	-58500	2900	-186000	+70100
3000	-104500	-54300	3000	-186000	+79300

含碳量较高(C：3~4%)有利于 VC 的形成。表 1-3 为碳化钒和氮化钒的物理性能。

表 1-3 碳化钒和氮化钒的物理性能^[10]

名 称	碳化钒	氮化钒
晶 格	面心立方	面心立方
晶格常数	0.417nm	0.407~0.414nm
熔化温度	2648±12℃	2050℃

1.4 钒、钛与碳、氮在钢铁中的相互作用

钒钛铸铁与钒钛铸钢组织铸态大多数为铁素体和珠光体，它们的碳化物和氮化物以析出相分布在基体上，它们在钢中固溶的顺序是 VC(V₄C₃、V₈C₇)-VN-TiC-TiN。众所周知，VC、VN、TiC、TiN 等化合物均为面心立方结构，点阵常数也十分接近，且 V 和 Ti、C 和 N 这两种元素在原子尺寸和电子因素方面也较类似，这四种化合物之间易于互相固溶，许多研究表明^{[10][11]}，合金中两种或多种化合物或多或少地可以互相固溶，最终析出物必然是大部分具有混合成分；从熵的单独影响来看，形成绝对纯的碳化物或氮化物是不可能的。在研究钒钛铸铁和钒钛铸钢中 V、Ti 存在状态时，证实大部分化合物都以复合相存在基体之中。

微量的钛可固定氮而促使钒的溶解，有利于发挥钒的作用。但是，含钛量较高时，在液相中部分钛以粗大 TiN 颗粒析出，对铸件韧性有不利的影响。当加热时，钢中晶粒要长大，但晶界运动要受到 TiN 或 Ti(CN)粒子的阻碍作用而使晶粒细化。上述这种正反的作用在铸造过程中应充分加以利用。

钒钛铸铁与钒钛铸钢组织的强化与细小颗粒 VC、VN 为主的 V(CN)和 TiV(CN)的复合沉淀相有关，但是钒的氮化物具有较高的溶解度，在常规的处理温度，以较大颗粒存在于钢铁中，既降低了淬透性，又减少析出强化的作用，因此含钒铸钢加氮不利于钒的作用发挥。而添加微量钛可固定氮而充分发挥钒的有益作用。这些作用对控制钒钛铸铁和钒钛铸钢的质量是至关重要的。

1.5 钛与氧、硫、氮、碳、铝的相互作用

钛可以改善钢的组织 and 性能这已经引起人们极大关注^[12]。虽然早已向钢中添加少量钛用来净化钢质，但钢中添加微量钛(Ti<0.03%) 用来改善钢的组织 and 性能只是近几年来发展起来的。钛是一种活泼的金属元素，与氧、硫、氮、碳等非金属元素均有很强的亲和力，添加到钢中的钛必然会发生多种反应，对钢或铁中产生多重效应。反应物如果为大块化合物对钢质量有害，而生成细小弥散的第二相质点对钢的性能有利^[13]。钛的含量选择对大型铸件的效果尤为重要，因为缓慢的冷却会对性能产生不良的影响，为此必须掌握它们产生的条件和分布规律。

钛在钢中的行为，形成化合物的类型、尺寸和分布，除了与各元素含量相关外取决于它们形成标准自由能。图 1-7 是几种钛化合物的标准自由能与温度的关系，表明了钢中钛与氧、氮、硫及碳反应的热力学行为。按照钛的化合物的标准生成自由能负值的大小排列，其顺序为：氧化物→硫化物→氮化物→碳化物。

由图 1-7 可知,钛与氧的相互作用时钛加到钢中首先与氧反应形成 TiO_2 。它上浮到渣中则钢质得到净化,但从添加微量钛改善钢的组织 and 性能作用,提高钢中钛的收得率出发,应当减少 TiO_2 的形成,试验找出了影响微钛处理钢中钛收得率的因素。图 1-8 显示钢中残

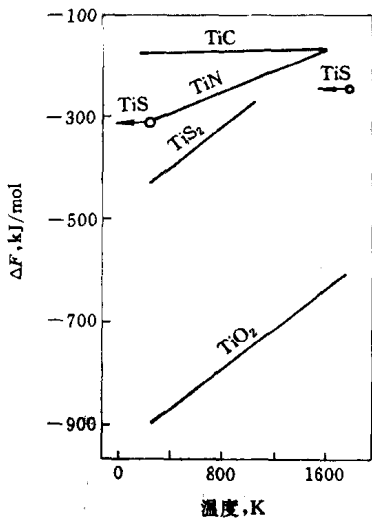


图 1-7 钛的化合物的标准自由能与温度的关系^[13]

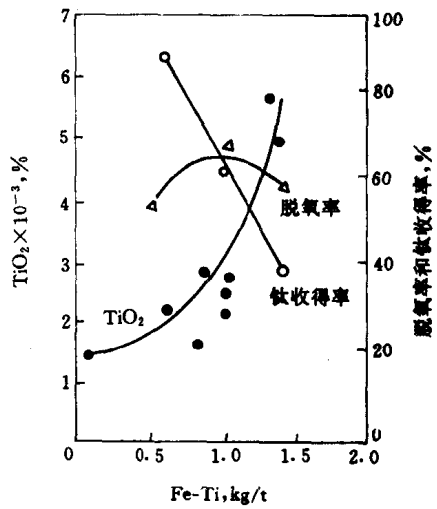


图 1-8 钢中 TiO_2 量、Ti 收得率和脱氧率与添加 Fe-Ti (30% Ti) 量的关系^[13]

留 TiO_2 量,钛的收得率、脱氧率与添加钛量的关系。表明钢中 TiO_2 量随着添加钛铁量增加而增加,钛的收得率随之降低,而脱氧效果在一定范围最佳。图 1-9 显示钛的收得率随加钛铁前钢中氧量增加而直线降低。显然要确保钛的收得率,必须充分预脱氧后添加钛铁。

用能谱分析证实了微量钛固溶于 MnS 或 $(\text{Mn} \cdot \text{FeS})$ 夹杂中,图 1-7 自由能曲线表明: TiS 或 TiS_2 形成自由能均低于 TiN 和 TiC ,铸铁和铸钢中出现 TiS 、 TiS_2 等硫化物是完全可能的。

钛在钢液中可以形成 TiN 以及 TiSCN 。 TiN 与 TiC 也相互固溶,当碳含量较高时钢铁中的氮化钛固溶了碳,在金相明视场下的色彩发生变化,氮化钛 (TiN) 呈金黄色,随着固溶的碳量增加而变为玫瑰黄色、玫瑰色或紫红色。有时还观察到 TiN 与其它氧化物复合一起所谓“黑心”夹杂。但大量事实表明,要充分发挥钛的作用,要使之与氮或碳形成细小弥散的第二相质点是至关重要的。

人们早已熟知钛和铝细化晶粒的作用,研究表明:在低的温度下实际为 AlN 细化晶粒明显,而高温下则 Ti(CN) 质点阻止晶粒长大作用较为明显,这种相互作用在铸钢冶炼时是不容忽视^[14]。

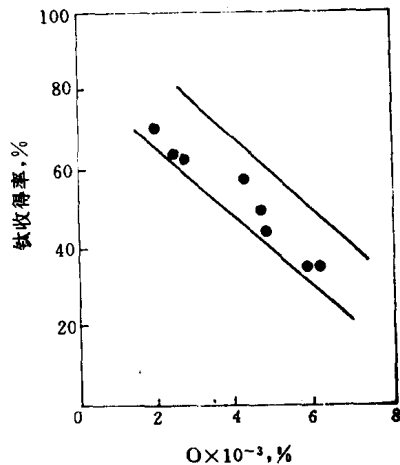


图 1-9 钛收得率与钢中氧含量关系^[13]

第 2 章 生产钒钛铸铁和钒钛铸钢的主要金属原材料的概况

生产钒钛铸铁和铸钢的主要金属材料为钒钛生铁、钒渣和钒、钛铁合金,从本世纪 70 年代开始,我国开展钒钛资源综合利用工作,发现全国 18 个省市有着丰富的钒钛资源,其中大部分集中在我国攀西地区,这一巨大资源财富为建立我国新的铸铁和铸钢系列提供雄厚的物质基础^[15]。本章专门介绍钒钛生铁、钒渣、钒铁合金、钛铁合金的原材料情况。

2.1 钒钛生铁

我国钒钛生铁主要产地:攀枝花钢铁公司、马鞍山钢铁公司、承德钢铁公司等。钒钛生铁为亚共晶生铁,铁锭断面呈白色柱状晶,见图 2-1,遇冷却水或搬运过程中经常自行断裂成碎块,这是由于钒钛磁铁矿冶炼的特点低硅操作法所决定的,它们的成分见表 2-1。从表中可以看出,攀钢、承钢的钒钛生铁含钒量在 0.3~0.5%,硫、磷都较低,是优质生铁,马钢的生铁含磷量较高,适用于某些耐磨铸件要求含磷较高的铸件。

钒钛生铁含硅量低(0.07~0.5%),生铁脆性较大,往往引起误解,怀疑钒钛生铁的优良性能,不敢应用于铸造生产上。经过长期研究与生产实践;尽管钒钛生铁中含形成碳化物元素较多,使生铁具有白口倾向性大,以及加工和铸造性能不同于普通生铁的新特征,只要控制适当成分,就能生产各种牌号的钒钛铸铁。

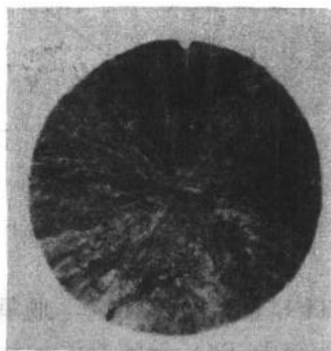


图 2-1 钒钛生铁白色柱状晶断面

表 2-1 攀钢、承钢、马钢钒钛生铁成分

项目	元 素, %							备 注
	C	Si	Mn	P	S	V	Ti	
攀钢	4.0/4.4	0.07/0.3	0.1/0.24	0.028/0.07	0.04/0.08	0.24/0.40	0.07/0.2	[16]
承钢	4.1/4.2	0.07/0.3	0.1/0.24	0.02/0.07	0.045/0.06	0.40/0.56	0.1/0.2	[15]
马钢	3.8/4.5	0.3/0.5	0.09/0.28	0.22/1.14	0.03/0.05	0.27/0.32	0.1/0.4	[15]

值得注意的是,攀钢钒钛生铁经全分析除钒、钛外,还残留有 Cr、Co、Ni、Cu、W 等合金元素,其总量约为 0.2%,见表 2-2,这些天然的、有益的合金元素是攀钢钒钛生铁成为优质生铁的重要因素。

表 2-2 攀钢钒钛生铁成分全分析

编号	取样情况	化 学 成 分, %												
		C	Si	Mn	P	S	V	Ti	Cr	Ni	Co	Cu	W	Nb
1	高炉取样	4.16	0.30	0.30	0.035	0.047	0.41	0.38	0.045	0.022	0.038	0.042	0.01	0.002
2	高炉取样	4.12	0.31	0.32	0.036	0.057	0.39	0.30	0.042	0.026	0.038	0.048	0.01	0.002
3	高炉取样	4.12	0.20	0.22	0.032	0.047	0.41	0.25	0.042	0.026	0.038	0.048	0.01	0.002

目前国内供应的钒钛生铁是以含钒量作为分级标准，共分四个铁号： $V\% \geq 0.2$ 、 0.3 、 0.4 、 0.5 。然后再根据Si、P、S分组、分级、分类。钒钛生铁的牌号及化学成分见表 2-3。

表 2-3 含钒生铁的牌号及化学成分(GB5025—85)^[16]

铁 号	牌 号		钒 02	钒 03	钒 04	钒 05
	代 号		F 02	F 03	F 04	F 05
化学成分	V, %		≥ 0.20	≥ 0.30	≥ 0.40	≥ 0.05
	Ti, %		≤ 0.60			
	Si	一组	≤ 0.45			
		二组	$> 0.45 \sim 0.80$			
	P	一级	≤ 0.15			
		二级	$> 0.15 \sim 0.25$			
		三级	$> 0.25 \sim 0.40$			
	S	一类	≤ 0.05			
		二类	≤ 0.07			
		三类	≤ 0.10			

2.2 钒渣

我国生产的钒渣主要是酸性渣，钒渣主要成分为 TFe、SiO₂、V₂O₅、TiO₂、MnO 等氧化物。固态钒渣的断面呈灰色到黑色，断面结构比较疏松多气孔的泡沫渣到比较致密的岩石渣。含二氧化硅、氧化铁高而五氧化二钒低的钒渣在冶炼温度下呈糊状，冷凝后呈饼状。含二氧化硅和氧化铁低而五氧化二钒高的钒渣在冶炼温度下呈半熔态、冷凝后呈团块状。钒渣被利用来制造钒铁和钒渣直接合金化的原料。

我国钒渣主要由攀钢、马钢、承钢生产，其中攀钢占产量的 80%左右。表 2-4 为攀钢、承钢、马钢钒渣成分。表 2-5 为南非、前苏联钒渣的成分。

通过研究与实践：含 V₂O₅14~17.5%的钒渣氧化率最高，V₂O₅10%的钒渣氧化率最低，而 V₂O₅>20%的钒渣虽然氧化激烈，提取率并不高，这是因为焙烧时液相增加阻止了低价钒进一步氧化。我国钒渣品位多在 13~20%，冶金工业部按五氧化二钒品位将钒渣分六个牌号，见表 2-6。

表 2-4 攀钢、承钢、马钢钒渣的成分

项 目	元 素 含 量, %								
	V ₂ O ₅	SiO ₂	TFe	CaO	MnO	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	MFe	P
攀钢	16~24	10~14	38~41	0.5~1.0	8~10	1~1.5	6~8	3~5	0.06~0.13
承钢	13~17	15~19	30~35	0.5~1.2	6~8	3~10	10~15	2~3	0.03~0.07
马钢	13~17	28~31	25~30	1~2.5	6~9	0.2~0.3	6~8	4~6	0.2~0.35

表 2-5 南非、前苏联钒渣的成分

项 目	元 素 含 量, %								
	V ₂ O ₅	SiO ₂	TFe	CaO	MnO	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	MFe	P
南 非	>23	<20	<30	2	4	5	4.5	10	
前苏联	13~22	20~30	30~35	1~1.5	5~14	2~10	6~8	5~15	

表 2-6 冶金工业部钒渣标准(YB/T 008—92)

牌 号		钒渣 11	钒渣 13	钒渣 15	钒渣 17	钒渣 19	钒渣 20
代 号		FZ 11	FZ 13	FZ 15	FZ 17	FZ 19	FZ 20
化 学 成 分	V ₂ O ₅ , %	10.0~12.0	>12.0~14.0	>14.0~16.0	>16.0~18.0	>18.0~20.0	>20
	P	一组	≤0.13				
		二组	≤0.35				
		三组	≤0.70				
	CaO	一级	≤1.0				
		二级	≤1.5				
		三级	≤2.5				
	SiO ₂	一类	≤21.0				
		二类	≤24.0				
		三类	≤34.0				
		四类	≤40.0				

2.3 钒铁合金和钛铁合金

钒铁、钛铁是钢和铁中合金化的主要添加剂。我国钛铁的生产主要厂有：锦州铁合金厂、峨眉铁合金厂、承德化工二厂、马钢铁合金厂等。钒铁按钒和杂质含量的不同，分为六个牌号，见表 2-7。钛铁按钛杂质含量的不同，分为四个牌号，见表 2-8。

90 年代初，锦州铁合金厂、南京铁合金厂和攀钢开发出高品位钒铁，供应国内外冶炼的需要，钒量高达 78~85%。

表 2-7 钒铁化学成分(GB4139—87)

牌 号	化 学 成 分, %						
	V	C	Si	P	S	Al	Mn
	不小于	不 大 于					
FeV40—A	40.0	0.75	2.0	0.10	0.06	1.0	
FeV40—B	40.0	1.00	3.0	0.20	0.10	1.5	
FeV50—A	50.0	0.40	2.0	0.07	0.04	0.5	0.50
FeV50—B	50.0	0.75	2.5	0.10	0.05	0.8	0.50
FeV75—A	75.0	0.20	1.0	0.05	0.04	2.0	0.50
FeV75—B	75.0	0.30	2.0	0.10	0.05	3.0	0.50