

# Practical control of ultra-low titanium production in molten steel

Yongfu Tang Gaofei Yan\* Chuanghuang Yang Guanghao Liu

Guangxi Shenglong Metallurgy Co., Ltd., Fangchenggang, Guangxi, 538000, China

## Abstract

This paper introduces that a certain steel plant, based on a full combination of its own equipment conditions, through systematic optimization of raw and auxiliary materials and process parameters throughout the steelmaking process, has deeply studied and clarified the key restrictive links affecting the control of trace titanium content in molten steel. On this basis, the thermodynamic and kinetic conditions of titanium equilibrium between slag and steel were studied, providing a basis for the process improvement of controlling the ultra-low titanium content in molten steel. Stable control methods for key process links such as raw and auxiliary material management, ladle turnover, converter smelting and RH refining were proposed. After implementation, the average Ti content in finished steel products decreased from 23.5ppm to 17.1ppm, significantly enhancing the purity of molten steel and providing a strong guarantee for the stable production of high-quality products.

## Keywords

RH refining; trace titanium content control; titanium balance between slag and steel

# 控制钢水超低钛生产实践

唐勇福 闫高飞\* 杨创煌 刘光浩

广西盛隆冶金有限公司, 中国·广西防城港 538000

## 摘 要

本文介绍了某钢厂在充分结合自身设备条件的基础上, 通过对炼钢全过程中原辅物料及工艺参数的系统优化, 深入研究并明确了影响钢水中微量钛含量控制的关键限制性环节。在此基础上, 研究了渣钢间钛平衡的热力学及动力学条件, 为控制钢水超低钛含量工艺改进提供依据。提出了针对原辅料管理、钢包周转、转炉冶炼及RH精炼等关键工艺环节的稳定控制方法。实施后, 钢中成品平均Ti含量由23.5ppm降低至17.1ppm, 显著提升了钢水纯净度, 为高质量产品的稳定生产提供了有力保障。

## 关键词

RH精炼; 微量钛含量控制; 渣钢间钛平衡

## 1 Ti 的危害

洁净钢将 P、S、O、N、H 定义为杂质元素, 需要进行超低含量控制 [1]。随着洁净钢产品不断丰富, 直接影响产品性能和生产工艺的某些元素也会列入到杂质元素中, 在生产过程中严格控制, 以获得超低含量的效果。比如轴承钢中 Ti 降低疲劳性能从而要求超低钛, 文献 [2] 研究中将钛含量降低至  $10 \times 10^{-6}$ ; 某些电工钢产品中 Ti 影响磁性从而要求超低钛, 文献 [3] 研究中将钛含量降低至  $21 \times 10^{-6}$ 。Ti 主要

以氧化物、氮化物夹杂的形式在钢液中存在, 大于  $1 \mu\text{m}$  的夹杂在 RH 循环脱气时大部分已经被去除; 在钢液凝固时还有大量  $0.10\text{-}0.50 \mu\text{m}$  尺寸的夹杂析出, 这些析出相会严重影响常化、退火时晶粒的长大, 会使晶粒尺寸分布不均匀 [4]。氮化钛夹杂形貌如图 1 所示, 呈较为规则的方形或多边形。不均匀的晶粒结构会导致材料的性能各向异性, 影响在不同方向上的磁性 [4]。

## 2 控制超低钛的限制性环节

生产超低钛产品工艺流程为“高炉铁水→KR 预脱硫→顶底复吹转炉→RH 真空精炼→板坯连铸”, 成品钢样 Ti 主要由高炉铁水、合金物料、辅料及钢渣中还原的钛氧化物组成。

【作者简介】唐勇福 (1987-), 中国安徽阜阳人, 本科, 工程师, 从事炼钢研究。

【通讯作者】闫高飞 (1991-), 男, 中国河北邯郸人, 本科, 工程师, 从事炼钢研究。

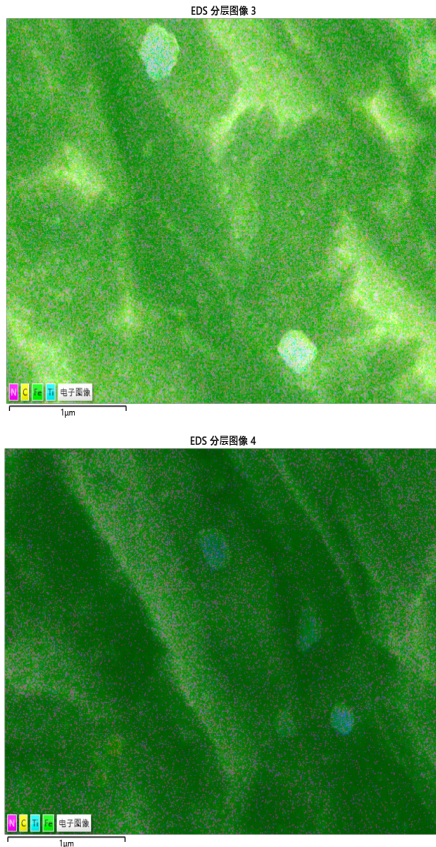


图 1 硅钢中氮化钛夹杂扫描电镜能谱分析图

### 2.1 高炉铁水含 Ti 量高

生产使用的高炉铁水 Ti 含量较高，平均值在 0.030%-0.035% 范围。高炉铁水 Ti 含量决定了成品钢水中 Ti 的初始水平，经过转炉吹炼后钢中 Ti 含量为  $2-5 \times 10^{-6}$ 。高炉铁水 Ti 含量如表 1 所示，铁水 Ti 含量为后序生产 Ti 的控制带来风险，同时铁水 Ti 含量与铁水 Si 含量呈线性关系，统计分析铁水 Ti 与 Si 的线性关系如图 2 所示，皮尔森线性相关系数  $r=0.927$ 、调整后  $R^2=0.860$  表明线性拟合度较高。若挑选低 Ti 铁水冶炼钢水往往带来转炉热量不足的问题影响后工序处理。

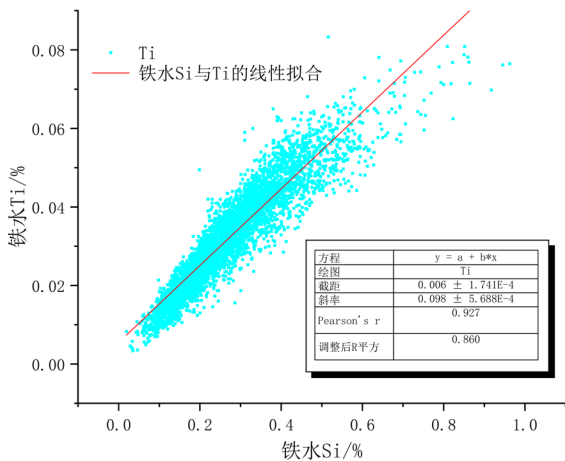


图 2 铁水 Ti 与 Si 的线性拟合关系

表 1 高炉铁水钛含量

数据	总数 / 炉	均值 / %	中位数 / %	最大值 / %
Ti 含量	4810	0.0329	0.0379	0.0833

### 2.2 辅料 Ti 含量影响

冶炼使用主要的辅料有转炉助熔剂、RH 用高纯硅铁、RH 用高效脱硫剂、无碳中包覆盖剂、RH 引流砂等，除转炉助熔剂影响终点渣中钛氧化物含量外，其余辅料直接影响成品样中 Ti 含量。辅料中检化验钛或钛氧化物的含量如表 2 所示。

表 2 辅料中钛及钛的氧化物含量

名称	高纯硅铁	RH 高效脱硫剂	无碳中包覆盖剂	钢包包壁喷补料	钢包渣线砖	钢包引流砂	浸渍管喷补料
钛或钛氧化物	≤0.1	≤0.1	≤0.05	0.04	0.03	0.57	0.03
用量 kg/吨钢	41.3	6.7	-	-	-	0.27	0.67

### 2.3 钢渣钛氧化物还原增 Ti

钢渣中钛氧化物主要为  $TiO_2$ ， $TiO_2$  与钢水中 Al 的反应方程式为：

$$\frac{2}{3}[Al] + \frac{1}{2}(TiO_2) = \frac{1}{3}(Al_2O_3) + \frac{1}{2}[Ti] \quad [1]$$

$$\Delta G^\theta = -71653 + 17.7T \quad (J/mol) \quad [2]$$

$$\Delta G_1^\theta = \Delta G^\theta + RT \ln \frac{a_{Al_2O_3}^{1/3} \cdot a_{[Ti]}^{1/2}}{a_{[Al]}^{2/3} \cdot a_{[TiO_2]}^{1/2}} \quad (J/mol) \quad [3]$$

$$[Al] = \sum_{i=2}^m e_{Al}^i [i] \quad [4]$$

其中为反应 [1] 的标准吉布斯自由能， $\Delta G_1^\theta$  为反应 [1] 达到平衡时的标准吉布斯自由能，R 为反应常数，T 为温度，a 为各组分的活度， $|\Delta G_1^\theta|=0$  时反应达到平衡，由此计算当钢水中  $[Ti]=25 \times 10^{-6}$  时渣中  $TiO_2$  含量。Ti 在钢水中含量及  $TiO_2$  在渣中含量较低，活度近似为质量分数。 $a_{[Al]}$  活度由式 4 计算得出，1580℃ 各元素对 Al 的相互作用<sup>[5]</sup> 系数如表 3 所示。

由式 [3]、[4] 计算出渣中平衡  $TiO_2$  含量为 0.35%，即钢渣动力学条件满足时，渣中  $TiO_2$  高于 0.35% 时有 Ti 含量较高的风险。

炉渣含有大量钛的氧化物，一般  $TiO_2$  含量可以达到 0.45-1.2%，一旦这种氧化渣随钢水或由转炉炉口进入钢包以及钢包包壁残留的氧化渣会对成品 Ti 含量造成较大影响<sup>[6]</sup>。钢中酸溶铝含量较高时，如 1.0%-1.2%，RH 精炼脱碳结束后进行脱氧合金化，酸溶铝会将渣中钛氧化物还原进入钢水中导致异常增钛。图 3 显示了连续生产 14 炉次钢水增钛量与回磷量的关系，随着回磷量的增加钢水不断增钛，表明转炉出钢存在钢渣混出、下渣现象，通过对转炉终渣、RH 进出站渣分析计算，钢渣影响成品 Ti 含量  $5-13 \times 10^{-6}$ 。

表 3 1580℃下各元素对 Al 的相互作用系数

元素	C	Mn	Si	P	S	Ti	N
w[i]/%	≤0.0050	0.20-0.40	3.00-3.40	≤0.020	≤0.0020	≤0.0025	≤0.0025
$e_{Al}^i$	0.0918	0.0102	0.0061	0.051	0.0418	0.00408	-0.0102

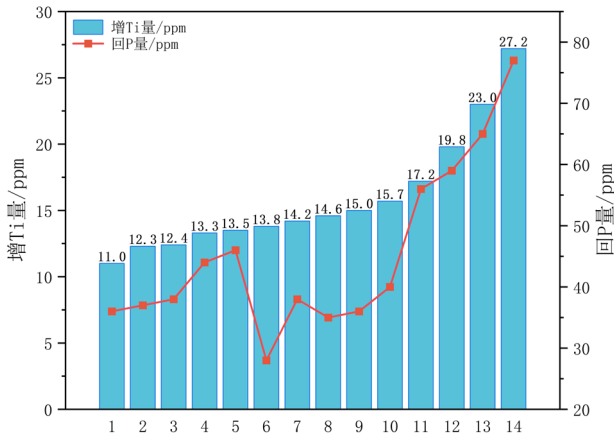


图 3 成品增 Ti 量与回 P 量的关系

### 2.4 钢包因素的影响

生产高级别无取向硅钢要求使用包口洁净、无包底的红包。包口结渣严重、包底结冷钢及钢种切换时钢包的使用顺序会导致钢水异常增碳、增钛及回硫<sup>[7]</sup>，图 4 所示真空处理时包口及内壁积渣严重，破空后钢包自由液面上涨，内壁积渣进入钢水造成异常增钛。在 RH 真空精炼处理过程加入大量脱硫剂，脱硫剂的一般选用 CaO: CaF<sub>2</sub>=6:4 或 7:3 的

配比，随着脱硫时间的延长 CaF<sub>2</sub> 对钢包渣线及浸渍管耐材产生侵蚀同样导致钢水异常增碳及增钛，对生产造成较大影响。



图 4 钢包包口及内壁积渣

通过渣样数据、RH 真空精炼过程合金及辅料加入量计算了全工序增钛环节如表 4 所示，表明超低钛钢生产过程中主要增钛环节为合金物料的带入及钢渣钛氧化物的还原。

表 4 主要增钛环节

增钛环节	含量 /ppm	占比 %	备注
氩站	2.3	8.5%	原钢水量换算为合金化后钢水量，高炉铁水及废钢带来
合金	10.1	37.3%	收得率 100% 计算，高纯硅铁带来
脱硫剂	0.5	1.8%	收得率 100% 计算
钢渣	13.2	48.7%	钛氧化物传质受到限制，渣样计算钛氧化物只有 45% 被还原到钢水中，破空后渣钢界面反应动力学条件微弱，可以认为 RH 离站后钢渣不再增钛
引流砂	1.0	3.7%	收得率 80% 计算
计算合计	27.1	100.0%	
大包样分析	27.3	/	计算与化验分析差值为 -1.9ppm，这部分主要是中包耐材及辅料带入，计算结果与实际生产较为吻合
中包样分析	29.4	/	

## 3 控制超低钛的措施和结果

通过对钢水增钛各个环节进行分析总结，为了使成品 Ti ≤ 30 × 10<sup>-6</sup>，需要限制入炉铁水 Ti 含量，根据铁水 Ti 含量调整渣量、控制转炉下渣及钢包洗涮减少氧化渣的带入、稳定辅料质量等。

### 3.1 转炉双渣、多渣冶炼

受到高炉铁水条件限制，铁水钛含量波动，转炉根据不同铁水钛含量进行动态调整。

铁水 Ti 含量 ≥ 0.04% 时采用双渣操作，冶炼 6-10min

时倒出 2/3 炉渣，重新加入渣料造渣，大大降低了终渣钛氧化物含量，即便出钢时操作不当造成下渣也不会影响成品 Ti 含量。

铁水 Ti 含量 < 0.04 时采用多渣操作，石灰消耗 5-7kg/t，终点加入 0.5-1kg/t 石灰稠化钢渣，同样降低了终渣钛氧化物含量。

出钢过程加入一定量的顶渣石灰，降低钛氧化物在钢渣中的占比以及限制钛氧化物在 RH 合计化后的还原。

### 3.2 控制下渣

转炉采用挡渣锥、滑板挡渣复合挡渣工艺，投入下渣

检测,严格控制下渣。放钢前迅速摇炉到出钢位置、中期后期控制挡渣锥投放时间能很好的减少涡流卷渣现象,大大减弱铁水 Ti 含量对成品 Ti 含量的影响。

### 3.3 辅料抽检化验

制定辅料进场检验标准,生产前对所用辅料进行二次抽检,检验物料钛含量,检验合格后方可上仓使用。

### 3.4 RH 控制

RH 冶炼周期按照  $\leq 50\text{min}$  控制,减轻顶渣还原及钢包渣线对 Ti 含量的影响。

RH 处理过程控制真空度、钢包顶升及插入深度避免吸渣;调整环流气体流量减少喷溅,避免真空室结大量冷钢。

破空及时调整钢包顶升保证钢水不翻出渣面。

所用物料与钛铁合金分开管理、及时清理高位料仓仓口、真空料斗上部阀漏料避免混入钛铁合金。

### 3.5 钢包管理

使用 RH 专用钢包组织生产,上线前必须清理包口渣;进行钢包洗涮,使用低硫低钛钢水进行钢包残渣清洗;热修吹扫水口,座包前翻渣。

转炉装入量较前浇次钢种减少 5-10 吨,保证钢水液面不超出前浇次渣线位置,避免钢包残渣影响钢水 Ti 含量。

通过以上措施的应用,连铸成品 Ti 含量由均值  $23.5 \times 10^{-6}$  降低至均值  $17.1 \times 10^{-6}$ ,成分合格炉次由 68.6% 提高至 96.4%,取得了较好的效果。应用前后成品 Ti 含量分布如图 5 所示:

## 4 结语

通过分析原辅物料含钛量、渣钢间钛平衡计算明确了钛含量增加的环节,制定了转炉双渣或多渣操作、下渣控制、物料管理、钢包洗涮等措施达到微钛产品的稳定生产,成品 Ti 含量由  $23.5 \times 10^{-6}$  降低至  $17.1 \times 10^{-6}$ ,提高了成分控制合格率。

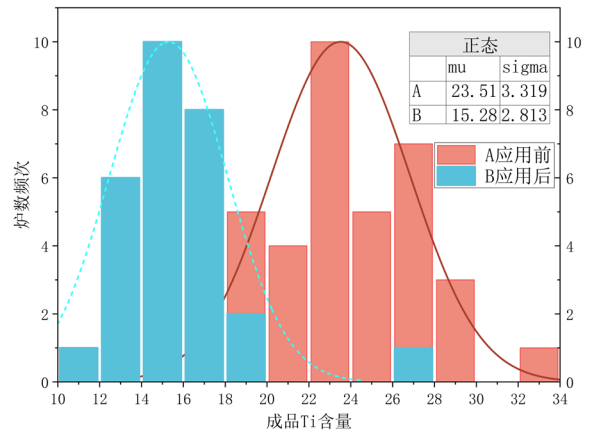


图 5 应用前后成品 Ti 含量分布图

## 参考文献

- [1] 张立峰, 吴巍, 蔡开科. 洁净钢中杂质元素的控制[J]. 炼钢, 1996, (5): 36-42
- [2] 杨雯蕊, 薛正良, 田浩, 肖爱平, 刘东明, 徐光. 盾构机主轴承圆柱滚子用轴承钢中钛夹杂析出与控制[J]. 炼钢, 2025, 41(1): 74-85
- [3] 薛利强, 潘振东, 吕令涛, 张海涛, 张霞, 王建昌. 超高牌号无取向硅钢降钛工艺研究及改进[J]. 中国冶金, 2020, 30(10): 60-64, 70
- [4] 吕学钧, 张峰, 王波, 等. 夹杂物对无取向硅钢磁性能的影响[J]. 特殊钢, 2012, 33(04): 22-25.
- [5] 陈家祥主编. 炼钢常用图表数据手册 第2版[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010
- [6] 吴德润, 李玉华, 唐洪乐, 等. 冶炼工艺对硅钢钛含量控制的影响[J]. 电工材料, 2015, (04): 25-27.
- [7] 康伟, 姚伟智, 高洪涛, 等. 无取向硅钢钢液增钛原因分析[J]. 鞍钢技术, 2022, (01): 18-22.