

高端 FeV50 合金生产工艺研究

李东明,于继洋,贾立根,王 方,卢永杰,秦云泉

(河钢集团承钢公司,河北 承德 067002)

摘 要: 结合电铝热法工艺,分析了 FeV50 合金 Al、P 含量的影响因素,以及合金氧化面的成因,并研究确定了高端品 FeV50 合金(合金 $w(\text{Al}) \leq 1.0\%$, $w(\text{P}) < 0.06\%$,外观无氧化面)的生产工艺技术参数。具体为:对于合金中 P 含量,应控制原料的铁屑 $w(\text{P}) \leq 0.7\%$,造渣剂 $w(\text{P}) < 0.06\%$,五氧化二钒 $w(\text{P}) < 0.015\%$;对于合金中 Al 含量,应使配铝系数控制在 0.505~0.510;冶炼结束自然冷却 36 h 可避免合金表面产生氧化面。生产实践表明,执行上述工艺技术参数,可实现高端品 FeV50 合金稳定生产,产品可满足用户使用需求。

关键词: FeV50; 电铝热法; Al 含量; P 含量; 氧化面

中图分类号: TF841.3 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2020)06-0021-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.06.005

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Production Technology of Upscale FeV50 Alloy

Li Dongming, Yu Jiyang, Jia Ligen, Wang Fang, Lu Yongjie, Qin Yunquan

(HBIS Group Chengsteel Company, Chengde 067002, Hebei, China)

Abstract: Based on the electro-aluminothermic process for FeV50 alloy production, the influencing factors on Al and P content in FeV50 alloy and the causes of the oxidation surface of the alloy were analyzed. The technical parameters for production of upscale FeV50, with $w(\text{Al}) \leq 1.0\%$, $w(\text{P}) < 0.06\%$ and without oxidation surface, were determined. For controlling the P content in the alloy, the P content in iron filings as the raw material, the slagging agent and vanadium pentoxide should be controlled $\leq 0.7\%$, $< 0.06\%$ and $< 0.015\%$, respectively. The aluminum addition coefficient of 0.505~0.510 is beneficial to Al control in the alloy. A natural cooling of 36 h after smelting can avoid oxidation surface of the alloy. Production practice shows that the implementation of the above process parameters can achieve the stable production of upscale FeV50 alloy meeting the needs of users.

Key words: FeV50, electro-aluminothermic process, Al content, P content, oxidized surface

0 引言

随着科技的进步,钢铁行业的不断发展,市场竞争也愈加激烈。对各企业而言,其生产的产品质量高、稳定性好,对提升企业在市场中的竞争力具有至关重要的作用。

FeV50 作为一种合金添加剂,主要应用于钢铁行业。国外对钒铁冶炼技术的研究起步较早,采用电铝热法的生产工艺相对比较成熟,产品质量比较稳定。国内的四川攀钢集团和河北承钢公司是具有代表性的大型钒制品生产企业,所生产的钒铁品种齐全,产量大,在国内外市场占有举足轻重的地位。

收稿日期: 2020-07-23

作者简介: 李东明(1969—)男,河北承德人,本科,高级工程师,现从事钒合金生产技术研究工作, E-mail: lidongming@hbisco.com。通讯作者: 于继洋(1990—)男,河北承德人,硕士,工程师,现从事钒合金生产技术研究工作, E-mail: yujiyang09@126.com。

在实际应用过程中, FeV50 按质量等级划分, 可分为普通产品和高端产品两种。普通产品, 产品质量执行国家标准 GB/T4139—2012, 高端产品相比普通产品而言, 对合金中某些元素含量提出了更严格的要求, 如 $w(\text{Al}) \leq 1.0\%$ $\mu v(\text{P}) < 0.06\%$; 此外, 合金的外观质量方面, 要求合金表面洁净, 无氧化面。目前, 高端产品标准是个别企业在实际应用过程中提出的个性化需求, 尚未有相应的国家标准公布。

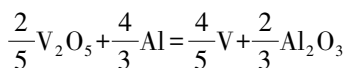
生产实践表明, 控制 FeV50 合金 Al 含量的技术难点在于平衡冶炼过程的配铝系数与钒收率、合金成分之间的关系; 控制 P 含量的技术难点是选择适宜的物料; 对于合金表面的氧化面, 因钒元素极易发生氧化, 所以实际生产中避免高温合金发生氧化, 是解决合金产生氧化面的主要技术难点。

笔者基于电铝热法工艺, 结合物料参数、物料配比、合金冷却方式等因素对上述技术难点展开试验研究, 结果表明, 应用该研究成果可实现高端品 FeV50 合金稳定生产, 产品达到用户使用标准。

1 试验原理及方法

1.1 FeV50 冶炼原理及质量标准

电铝热法冶炼 FeV50 合金的主要原理是用铝作还原剂, 与五氧化二钒发生铝热反应, 生成钒和二氧化铝, 过程释放大量的热使原料中的铁屑熔化, 与钒生成钒铁合金。反应式如下^[1]:



$$\Delta G^\theta = -5\,400\,097 + 87.67T$$

过程中三氧化二铝与化渣剂形成铝酸盐成为炉渣, 由于钒铁合金熔液与炉渣的密度不同, 合金熔液沉降到下层, 炉渣在上层, 冷却结束后使渣金分离即可得到钒铁合金。

根据 GB/T4139—2012, 可知普通 FeV50 合金的质量标准, 并相应确定高端 FeV50 合金的质量标准, 具体如表 1 所示。

表 1 FeV50 合金质量等级标准
Table 1 FeV50 alloy quality grade standard %

牌号	V	C	Si	P	S	Al
普通 FeV50-A	48.0~55.0	0.40	2.0	≤ 0.06	≤ 0.04	≤ 1.5
高端 FeV50-A	48.0~55.0	≤ 0.40	≤ 2.0	< 0.06	≤ 0.04	≤ 1.0

在合金成分方面, 从表 1 可以看出, 高端 FeV50 比普通 FeV50 要求了 $w(\text{Al}) \leq 1.0\%$ $\mu v(\text{P}) < 0.06\%$, 其余

化学成分相同。对于合金外观方面, 普通 FeV50 合金无特殊要求; 高端 FeV50 合金外观应洁净, 无氧化面。

1.2 研究思路

1) 合金成分控制

已知 FeV50 合金的高端品和普通品, 在化学成分方面的主要差别是合金中 Al 含量和 P 含量, 根据电铝热法冶炼 FeV50 的原理可知, 冶炼使用的主要原料有五氧化二钒、金属铝、铁屑、造渣剂, 冶炼过程不添加其它物料。

显然, 合金中的 P 元素来源是原料带入, 生产使用的原料含 P 量如表 2 所示。

表 2 原料的 $w(\text{P})$
Table 2 P content of raw materials

物料名称	$w(\text{P}) / \%$
五氧化二钒	≤ 0.08
金属铝	微量, 可忽略
铁屑	≤ 0.7
造渣剂	< 0.06

注: 由于金属铝的标准检测之外的杂质含量极少, 因此 P 含量为微量, 可忽略。

为控制 FeV50 中 P 含量达到表 1 中的要求, 主要方法是控制冶炼原料的品质。对于合金的 Al 元素, 由反应原理可知, 铝与五氧化二钒发生还原反应后剩余的部分即进入合金^[2], 因此物料配比中适宜的配铝系数是控制合金中 Al 元素的关键。配铝系数偏低或偏高对冶炼均不利, 当配铝系数偏低时, 五氧化二钒不能被充分还原, 导致进入渣中钒过多, 进而使钒收率降低; 当配铝量偏高时, 过剩的铝将进入合金, 使合金中铝含量增加, 不符合 FeV50 质量要求。

综上, 为使 FeV50 合金中 P、Al 元素的含量符合要求, 主要方法是控制原料的品质; 调整适宜的配铝系数。

2) 合金氧化面控制

表面带有氧化面的 FeV50 实物如图 1 所示, 可以看出氧化面呈黑色、蓝色、淡黄色等多种状态, 与钒的不同价态的氧化物的颜色相一致。

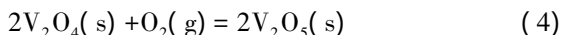
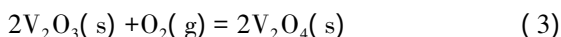
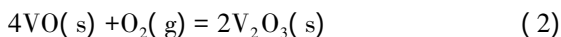
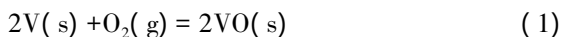
分析认为, FeV50 合金主要成分是 V 和 Fe, 二者熔点具有显著差异, 高温状态下 V 与 Fe 可形成连续固溶体, 即 FeV50 合金熔液。在合金熔液温度逐渐降低过程中, FeV50 合金内部的晶格交界处, 将产生大量微裂纹, 因 V 的熔点高, 会优先析出, 此时, 先析出的钒与空气接触, 即发生氧化反应, 生成不同价态的钒氧化物, 形成图 1 中所示的氧化面。



图 1 带有氧化面的 FeV50 合金实物

Fig.1 Picture of FeV50 alloy with oxidized surface

氧化面形成过程有关的主要化学反应如下:



关于以上化学反应的标准生成吉布斯自由能 ΔG^θ 与温度的关系如图 2 所示。根据图中 ΔG^θ 变化趋势发现合金断面的初生钒相与空气发生氧化反应均可发生。

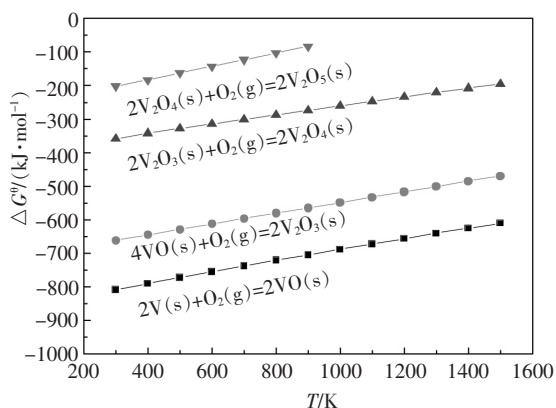


图 2 钒氧化物标准生成吉布斯自由能趋势

Fig.2 Standard Gibbs free energy changes for vanadium oxides formation

基于氧化面的形成机理,为解决 FeV50 合金的氧化面问题,关键控制方法是避免高温状态下的合金锭与空气接触,防止合金锭内部微裂纹处优先析出的钒与空气发生氧化反应。

1.3 试验过程

按 FeV50 所需的物料比例进行混料,混好的物

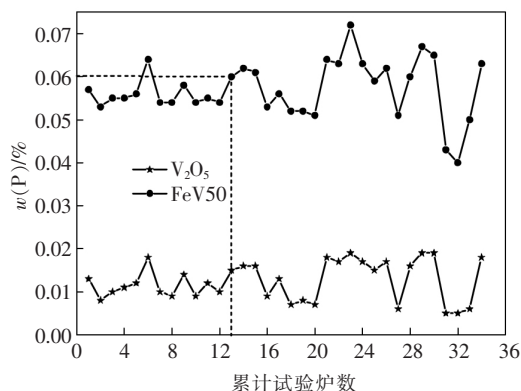
料放入电弧炉,通过电极供电引燃物料,使其发生铝热反应,瞬间的铝热反应结束后,电极继续供电补热,使炉内物料充分反应。冶炼结束冷却一定时间后分离渣层,得到合金锭,对合金锭进行破碎处理,即为 FeV50 合金块。

试验过程主要研究物料参数、物料配比、合金冷却时间等因素对 FeV50 产品质量的影响

2 试验结果及讨论

2.1 物料参数对 FeV50 合金 P 含量的影响

在工业生产中,考虑提升产品质量的同时,还应选择尽可能低的生产成本。实际生产 FeV50 合金时,使用的铁屑为钒渣处理过程收集的铁粒,造渣剂为石灰,因这两种物料占比较少。并且,若选择杂质含量更低的物料替代时,势必增加生产成本。故,优先研究五氧化二钒的物料参数对 FeV50 合金 P 含量的影响。试验结果如图 3 所示。

图 3 FeV50 合金中 $w(P)$ 与 V_2O_5 中 $w(P)$ 的关系Fig.3 Relationship between P content in FeV50 alloy and P content in V_2O_5

由图 3 可以看出,在试验期间使用的 V_2O_5 $w(P) = 0.005\% \sim 0.018\%$ 对应的 FeV50 合金 $w(P) = 0.04\% \sim 0.072\%$ 。因高端 FeV50 合金要求 $w(P) < 0.06\%$,在图中虚线标记处对应的 V_2O_5 $w(P) = 0.015\%$ 。进一步观察,发现当 V_2O_5 中 $w(P) < 0.015\%$ 时,得到的合金 P 含量均低于 0.06%。因此,在其余原料条件和生产成本不变时,选择 $w(P) < 0.015\%$ 的 V_2O_5 即能稳定生产高端 FeV50 合金。

2.2 物料对比对 FeV50 合金 Al 含量的影响

根据电铝热法冶炼钒铁的原理,可以看出,金属铝参与铝热反应后,剩余的部分与钒和铁互溶,进入合金。基于此,通过调整原料的配铝系数,即金属铝

粒加入量,控制高品质 FeV50 合金的铝含量。实际生产中,为及时有效地控制合金成分,判断炉内的反应状况,可借助炉渣的含钒量,判断合金中的铝是否达标。渣中含钒量偏高,表明铝热还原反应不充分,配铝系数不足,此时可能出现合金含钒品位不足,钒收率降低;渣中含钒量偏低,可能是配铝系数过量,此时可能出现合金含铝含量偏高,合金成分不合。

试验研究不同配铝系数与炉渣钒含量、FeV50 合金铝含量、钒收率之间的关系,研究结果如图 4 所示。

高端 FeV50 合金 $w(\text{Al}) \leq 1.0\%$, 标记当 FeV50 合金 $w(\text{Al}) = 1.0\%$ 时的配铝系数,并观察此时冶炼钒收率和炉渣的含钒量,发现此时配铝系数为 0.51,对应钒收率为 93.5%,炉渣的 $w(\text{Al}) = 1.8\%$,如果继续降低配铝系数,虽然利于降低合金的铝含量,但不利于提升钒收率,进入炉渣中的钒增加,造成钒损失。由于实际生产中称量系统不可避免的误差因素,为便于操作,可将配铝系数确定在 0.505~0.510,即可得到符合要求的 FeV50 合金,以及适宜的钒收率。

2.3 合金冷却时间对 FeV50 合金质量的影响

基于上述物料参数和物料配比的试验结果,按 0.51 的配铝系数进行配料。冶炼结束后,采用自然冷却方式,冷却时间分别是 12、24、36 h,冷却结束去除渣层,对比合金外观状态,结果如图 5 所示。

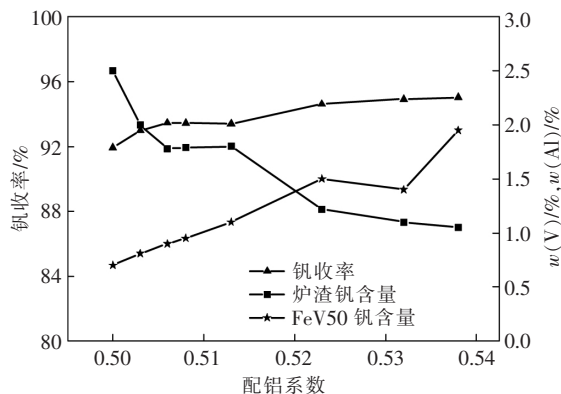
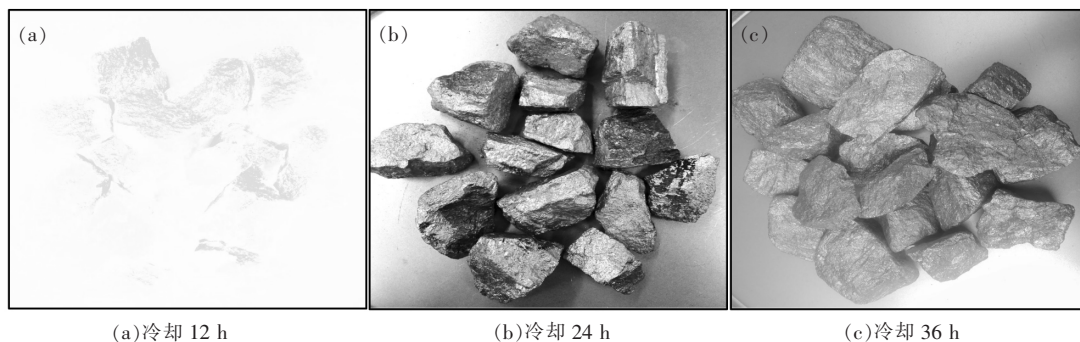


图 4 配铝系数与渣中 $w(\text{V})$ 、FeV50 中 $w(\text{Al})$ 的关系

Fig.4 Relationship between aluminum addition coefficient and V content in slag, Al content in FeV50



(a)冷却 12 h

(b)冷却 24 h

(c)冷却 36 h

图 5 不同冷却时间的 FeV50 合金表面

Fig.5 Surface of FeV50 alloys with different cooling time

对比图 5 中不同冷却时间下 FeV50 合金断面外观形貌,可以看出冷却时间为 12 h 的合金断面氧化面程度较多,颜色以深蓝色为主;冷却时间为 24 h,含有氧化面的合金占比降低,且颜色变浅;冷却时间为 36 h 的合金,氧化面消失,合金表面洁净,外观可见白亮的金属光泽。

分析认为,合金熔液的过冷度随冷却速度变大而增加,使合金熔体的形核率增加,进而使凝固的合金晶粒尺寸减小^[3-4]。显然,当冷却时间较短时,冷却速度快,得到的合金晶粒小;冷却时间长,冷却速度慢,得到的合金晶粒尺寸大。然而,晶粒细小导致晶界随之增加,在晶界之间存在着较大的应力,最终在晶界之间形成裂纹,晶界裂纹处随即接触空气,由

此裂纹区域容易产生氧化面。

基于上述分析,为解决 FeV50 合金氧化面,应降低合金内部产生的裂纹,反推可知,应降低合金熔体的形核率,使凝固的合金晶粒尺寸增加,进一步地需要降低合金熔液的冷却速度。结合试验结果,冶炼结束应控制自然冷却时间不小于 36 h,如此可得到外观洁净,无氧化面的 FeV50 合金。

2.4 生产实践验证

将试验研究得到的工艺条件应用于生产实践:使原料铁屑 $w(\text{P}) \leq 0.7\%$;造渣剂 $w(\text{P}) < 0.06\%$;五氧化二钒 $w(\text{P}) < 0.015\%$;配铝系数为 0.505~0.510;冶炼结束采用自然冷却,冷却时间不少于 36 h。在 2020 年 1~9 月期间,经过对技术指标:钒收率、成品率(成

品率=合格成品重量/合金锭重量), 以及炉渣中含钒量等数据跟踪统计, 统计结果如图 6 所示。

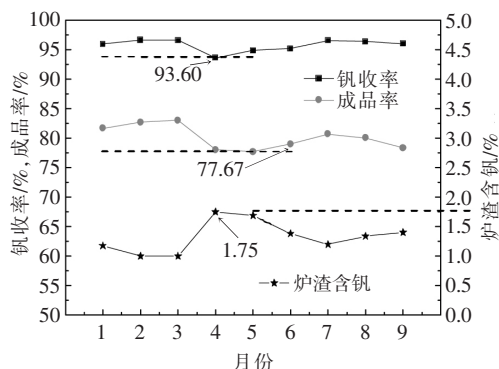


图 6 2020 年 1~9 月高品质 FeV50 相关生产技术指标

Fig.6 Technical index for high quality FeV50 production (2020.01~2020.09)

从图 6 可见, 执行上述工艺条件生产高品质 FeV50 所得到的相关技术指标可以发现, 钒收率最低值为 93.60%, 炉渣含钒量上限为 1.75%, 与工艺试验研究结果相符。

针对产品成品率保持在 77.67%~83.00% 的统计结果, 原因分析如下: 成品率计算方法是合格成品重量占合金锭重量的比例, 用户指出合格成品除在成分和外观上合格, 在块度上应满足 GB/T4139—

2012 的要求, 产品交货时块度在 10~50 mm, 然而在合金锭破碎过程中, 不可避免产生块度小于 10 mm 的等外品, 从而影响最终成品率。需要说明的是, 在执行上述工艺条件生产高品质 FeV50 后, 不仅相关技术指标符合试验研究结果, 也并未出现因合金成分和外观质量的原因导致的产品不合或成品率过低的情况。

3 结论

1) 使 FeV50 合金中 P、Al 元素的含量符合高端品要求的主要方法是控制原料的品质, 调整适宜的配铝系数。

2) FeV50 合金外观产生氧化面的原因是冷却过程中合金晶格交界处的裂纹, 高温下裂纹表面的钒与空气发生氧化反应, 形成的不同价态的氧化钒。

3) 工艺试验研究表明: 控制原料铁屑 $w(P) \leq 0.7\%$, 造渣剂 $w(P) < 0.06\%$, 五氧化二钒 $w(P) < 0.015\%$, 配铝系数确定在 0.505~0.510, 冶炼结束自然冷却 36 h。生产的 FeV50 合金符合高端品质量要求。

4) 跟踪统计生产实践数据表明, 该工艺试验研究结果可实现高品质 FeV50 稳定生产, 成品率为 77.67%~83.00%, 其余为粒度较小的等外品。

参考文献

- [1] Li Chunde. Ferroalloy metallurgy [J]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1991: 183.
(李春德. 铁合金冶金学 [J]. 北京: 冶金工业出版社, 1991: 183.)
- [2] He Zhimin, Zhang Baohua. Analysis on the influence factors of segregation in producing FeV50 by electrical thermite method [J]. Ferro-alloys, 2017(3): 14-16.
(何志敏, 张保华. 电铝热法生产 50 钒铁合金偏析的影响因素分析 [J]. 铁合金, 2017(3): 14-16.)
- [3] Xian Yong. Formation mechanism of σ phase in Fe-V alloy and its industrial application [D]. Shanghai: Shanghai University, 2016: 77-79.
(鲜勇. Fe-V 中间合金中 σ 相形成机理及其工业化技术应用研究 [D]. 上海: 上海大学, 2016: 77-79.)
- [4] Xian Yong. Effects of Al content on phase transformation in FeV50 alloy and its mechanism [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2012, 33(5): 14-18.
(鲜勇. Al 含量对 FeV50 合金相变的影响及机理研究 [J]. 钢铁钒钛, 2012, 33(5): 14-18.)

编辑 杨冬梅