

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2021.04.014

高炉炉缸区域 Ti(C, N)形成条件的热力学分析

刘振楠^{1,2} 姚春玲^{1,2} 侯金海¹ 资浩涛¹ 陈浩楠¹ 王亚磊¹

(1. 昆明冶金高等专科学校冶金与矿业学院, 昆明 650033;

2. 昆明市稀缺及贵金属资源综合利用重点实验室, 昆明 650033)

摘要: 为了解含钛铁矿高炉冶炼中 Ti(C, N)随物化条件变化的生成规律与分布趋势, 引入 Ti(C, N)的非理想状态, 应用 Wagner 公式和改进的 MIVM(M-MIVM)计算了 Ti 在碳饱和的 Fe-C-Ti 熔体中的溶解度。研究了 Ti(C, N)从 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 熔渣中形成的临界条件及其影响因素。结果显示, 在引入 Ti(C, N)的非理想状态后, Ti 在碳饱和 Fe-C-Ti 熔体中的溶解度、从熔渣中生成 Ti(C, N)固溶体 TiO_2 平衡含量的计算值均与实验数据吻合良好, 计算效果均优于前期的研究; 在高炉冶炼过程中, 适当降低炉缸区域的温度、提高炉渣碱度、降低渣中 Al_2O_3 含量、提高炉气总压、降低氮气分压均可抑制碳氮化物的生成; 所设计的相平衡研究方法合理可行。研究可为含钛物料高炉冶炼的基础理论研究提供一定的参考。

关键词: 高炉冶炼; 碳氮化钛; 热力学模型; 相平衡

中图分类号: TF533.2; TF534

文献标志码: A

文章编号: 1005-7854(2021)04-0085-01

Thermodynamic analysis of Ti(C, N) formation conditions in blast furnace hearth

LIU Zhen-nan^{1,2} YAO Chun-ling^{1,2} HOU Jin-hai¹ ZI Hao-tao¹ CHEN Hao-nan¹ WANG Ya-lei¹

(1. Faculty of Metallurgy and Mining, Kunming Metallurgy College, Kunming 650033, China;

2. Kunming Key Laboratory of Comprehensive Utilization Resources of Rare and Precious Metals, Kunming 650033, China)

Abstract: In order to understand the formation rule and distribution trend of Ti(C, N) with the change of physicochemical conditions in the smelting of ilmenite in blast furnace, and then considering the fact that titanium carbonitride is a non-ideal solid solution, the solubility of Ti in carbon saturated Fe-C-Ti melt was calculated by Wagner formula and modified MIVM (M-MIVM), and the critical conditions and influencing factors for the formation of Ti(C, N) from $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ slag were studied. The results show that the solubility of Ti in carbon saturated Fe-C-Ti melt and the equilibrium content of TiO_2 which forms Ti(C, N) solid solution from slag are in good agreement with the experimental data, and the calculation results are better than the previous research. In the process of blast furnace smelting, the formation of carbonitrides can be inhibited by appropriately reducing the temperature of hearth area, increasing the basicity of slag, reducing the content of Al_2O_3 in slag, increasing the total pressure of furnace gas and reducing the partial pressure of nitrogen. The results show that the method is reasonable and feasible. This study can provide some reference for the basic theoretical research of titanium bearing material smelting in blast furnace.

Key words: blast furnace operation; titanium carbonitride; thermodynamic model; phase equilibrium

收稿日期: 2021-02-27

基金项目: 云南省基础研究计划项目(2016FD064)

第一作者: 刘振楠, 硕士, 讲师, 主要从事冶金熔体热力学研究。E-mail: 547430739@qq.com

通信作者: 姚春玲, 硕士, 讲师; E-mail: yaochunling2015@sina.com

高炉冶炼含钛铁矿时, 会生成 Ti(C, N)固溶体悬浮于熔渣中, 造成冶炼过程中的症结和操作困难^[1]。而少量的碳氮化物可附着在高炉炉壁, 减缓炭砖的进一步侵蚀, 防止高炉腐蚀, 提高炉

龄^[2,3]。因此,研究高炉中碳氮化物形成的临界条件,对完善含钛铁矿石的高炉冶炼理论,指导高炉保护操作实践具有重要意义。例如:抑制高炉内Ti(C, N)的形成是钒钛磁铁矿冶炼过程中资源有效利用的关键所在。研究Ti(C, N)热力学生成条件,可为抑制Ti(C, N)生成的物化条件选择提供理论指导^[4]。对于Ti在含钛铁水中的溶解度和高炉炉缸中碳氮化物形成的临界条件的研究,实验测定难以满足深入分析和现代化生产的迫切需求。因此构建和应用具有一定物理基础的热力学模型,通过少量的实验数据,得到大量的可靠信息,是一种可行的方法。这种方法对于调控冶炼过程中Ti元素及杂质的分布和走向,具有科学意义和应用前景^[5]。

目前,许多经典的热力学模型被建立和应用。如:Wagner法,将活度系数的自然对数函数按照泰勒级数展开成组元浓度的多项式,代入实验测定的相互作用系数,就可计算出多元系的组元活度;该方法被广泛应用在钢铁冶金生产中,计算铁液中各组元的活度,且精度可靠^[1]。基于分子离子共存理论的作用浓度模型,在冶金熔体活度计算中也被广泛采用^[6],但质量作用定律中的浓度是否等同于热力学活度,以及其能否满足热力学一致性尚未被证实。基于流体相平衡理论和统计热力学的分子相互作用体积模型(MIVM),在多元液态合金和熔渣体系被广泛地研究和应用^[7-9],并表现出了较好的应用潜力;但是,MIVM对于非对称体系和不规则体系(尤其是熔渣体系)的应用效果并不理想。而对于其它经典的热力学模型如Wilson、NRTL、SRSM等均与MIVM具有同样的问题,它们在处理高度不对称体系中的表现差强人意。研究者^[10-12]根据MIVM的配分函数^[7],推导出了改进的分子相互作用体积模型(M-MIVM),并在液态合金和有机溶液体系中与现有多个经典热力学模型进行了比较和验证发现,M-MIVM具有更好的稳

定性和预测精度,该模型即适用于规则体系也适用于不规则、不对称体系,它仅利用二元活度或二元系无限稀活度系数,就可以预测多元体系的热力学性质。研究者^[13-14]将M-MIVM应用于多元熔渣体系中,发现该模型对多元熔渣体系也同样适用。在大部分的研究中,Ti(C, N)固溶体通常近似被视为理想溶液,即活度等于浓度,但实际上该固溶体的热力学行为更应该为非理想态^[3,15-16]。本研究考虑到Ti(C, N)是一种非理想固溶体,在高炉冶炼的条件下,应用Wagner公式和M-MIVM计算Ti在碳饱和的Fe-C-Ti熔体中的溶解度,并研究Ti(C, N)从Al₂O₃-CaO-SiO₂-TiO₂熔渣中形成的临界条件及其影响因素。研究结果可为含钛物料高炉冶炼过程的基础理论研究提供一定的参考。

1 模型介绍

1.1 Wagner 公式

高炉铁水中Fe的质量分数在90%以上,因此只考虑一级相互作用,则Wagner公式见式1。

$$\lg f_i = e_i^{(i)} w[i] + e_i^{(j)} w[j] + \cdots + e_i^{(C)} w[C] \quad (1)$$

式中, f_i —组元*i*以质量分数1%溶液为标准态的活度系数; C —组元的个数; i, j —1至*C*的自然数,代表多元体系中的各组元; $e_i^{(j)}$ —铁液中组元*j*对组元*i*的一级相互作用参数; $w[i]$ —铁液中组元*i*的质量百分数。

1.2 M-MIVM

TAO^[7]根据MIVM的配分函数,基于Scatchard-Hildebrand理论和双流体理论,分离体积参数和能量参数,并认为分子对*i-j*间的相互作用势与浓度有关,推导出了液体及其混合物的过量吉布斯自由能的表达式,从而建立了改进后的分子相互作用体积模型(M-MIVM)^[10,11]。根据M-MIVM,多元体系中任意组元*i*在一定温度下的活度系数 γ_i 可表示为:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i = & -\ln \left(\sum_{j=1}^C x_j D_{ji} \right) - \sum_{j=1}^C \left[\frac{x_j}{\sum_{l=1}^C x_l D_{lj}} \left[D_{ij} - \sum_{t=1}^C x_t D_{it} \right] \right] + \\ & \sum_{j \neq i}^C x_j \left[\frac{(x_i A_{ji} - x_j A_{ij})^{k_{ij}} + x_i (A_{ji} - A_{ij})}{\sum_{l=1}^C x_l D_{li}} + \frac{(x_j A_{ij} - x_i A_{ji})^{k_{ji}} + x_j (A_{ij} - A_{ji})}{\sum_{l=1}^C x_l D_{lj}} \right] - \\ & \sum_{f>j}^C \sum_{j=1}^{C-1} x_j x_f \left[\frac{(x_j A_{fj} - x_f A_{jf})^{k_{jf}} + x_j (A_{fj} - A_{jf})}{\sum_{l=1}^C x_l D_{lj}} + \frac{(x_f A_{jf} - x_j A_{fj})^{k_{fj}} + x_f (A_{jf} - A_{fj})}{\sum_{l=1}^C x_l D_{lf}} \right] + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \sum_{j \neq i}^C x_i x_j \left[\frac{A_{ji} - A_{ij} + A_{ji} k_{ij} (x_i A_{ji} - x_j A_{ij})^{k_{ij}-1}}{\sum_{l=1}^C x_l D_{li}} - \frac{A_{ji} k_{ji} (x_j A_{ij} - x_i A_{ji})^{k_{ji}-1}}{\sum_{t=1}^C x_t D_{tj}} \right] + \\
& \sum_{f > j}^C \sum_{j=1}^{C-1} x_j x_f \left[\frac{-x_j (A_{fj} - A_{jf}) + k_{jf} (x_f A_{jf} - x_j A_{fj}) (x_j A_{fj} - x_f A_{jf})^{k_{jf}-1}}{\sum_{l=1}^C x_l D_{lj}} - \right. \\
& \quad \left. \frac{x_f (A_{jf} - A_{fj}) + k_{fj} (x_f A_{jf} - x_j A_{fj}) (x_f A_{jf} - x_j A_{fj})^{k_{fj}-1}}{\sum_{t=1}^C x_t D_{tf}} \right] - \\
& \sum_{f > j}^C \sum_{j=1}^{C-1} x_j x_f \left[\frac{[x_j (A_{fj} - A_{jf}) + (x_j A_{fj} - x_f A_{jf})^{k_{jf}}] (D_{ij} - \sum_{t=1}^C x_t D_{tj})}{(\sum_{l=1}^C x_l D_{lj})^2} + \right. \\
& \quad \left. \frac{[x_f (A_{jf} - A_{fj}) + (x_f A_{jf} - x_j A_{fj})^{k_{fj}}] (D_{if} - \sum_{t=1}^C x_t D_{tf})}{(\sum_{l=1}^C x_l D_{lf})^2} \right] \quad (2)
\end{aligned}$$

式中, C —组元的个数; i, j, l, t 和 $f-1$ 至 C 的自然数, 代表了多元混合物体系中的各组元; x_i, x_j, x_l, x_t, x_f 分别为组元 i, j, l, t 和 f 的摩尔分数; A_{ij} 和 A_{ji} 为 $i-j$ 二元系在温度 T 下的能量参数, 当 $i=j$ 时, $A_{ij} = A_{ji} = 0$, 在非强负偏差体系中, A_{ij} 和 A_{ji} 与温度无关, 但在强负偏差体系中它们与温度有关, 其关系可表示为:

$$TA_{ij} = T'A'_{ij}, TA_{ji} = T'A'_{ji} \quad (3)$$

其中, A'_{ij} 和 A'_{ji} 为 $i-j$ 二元系在温度 T' 下的能量参数; $D_{ji} = (V_{mj}/V_{mi}) B_{ji}$, $D_{ij} = (V_{mi}/V_{mj}) B_{ij}$, 其中, V_{mi}, V_{mj} 分别为组元 i, j 在温度 T 下的摩尔体积, B_{ij}, B_{ji} 分别为 $i-j$ 二元系在温度 T 下的体积参数, 当 $i=j$ 时, $B_{ij} = B_{ji} = 1$, 该参数与温度有关, 其关系式为:

$$T \ln B_{ij} = T' \ln B'_{ij}, T \ln B_{ji} = T' \ln B'_{ji} \quad (4)$$

其中, B'_{ij} 和 B'_{ji} 为 $i-j$ 二元系在温度 T' 下体积参数; k_{ij} 和 k_{ji} 为 $i-j$ 体系的不对称强化系数, 它们对平滑曲线和提高拟合效果有着很好的作用, 且不会给多元系预测带来误差, 它们可取 1、2、3, 通常情况 $k_{ij} = k_{ji} = 1$. 由式(2)可知, M-MIVM 是四参数模型, 对于多元体系, 只需知道其子二元系的活度数据或者无限稀活度系数, 便可确定二元参数 A_{ij}, A_{ji} 和 B_{ij}, B_{ji} , 就可以预测该多元系在一定温度下的热力学性质。

2 计算过程

高炉冶炼过程中, 熔渣中的 TiO_2 首先被铁水中的 $[\text{C}]$ 还原为 $[\text{Ti}]$, 当铁水中的 $[\text{Ti}]$ 达到

一定浓度后, 就会生成 TiC 或 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 固相。因此认为 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 可以从铁水中生成或直接由熔渣中形成。本文不考虑气相溶解于铁水的传质过程, 当体系达平衡时, 满足图 1 所示的气-固-渣-铁四相平衡。在本次研究中, 熔渣体系采用 M-MIVM 进行热力学分析和活度预测; 铁水体系采用 Wagner 公式进行组元活度的计算。

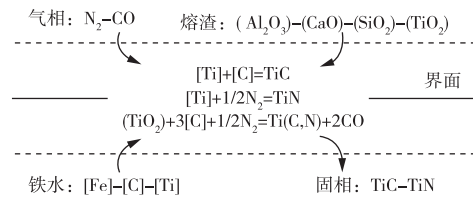


图 1 气-固-渣-铁四相平衡示意图

Fig. 1 Schematic diagram of gas-solid-slag-iron four phase equilibrium

2.1 模型参数的获取

高炉含钛铁水中通常含有 Fe、C、Ti、Si、V、P、S 等元素, 除 Fe、C 外其它元素的含量较低。因此, 本文不再考虑铁水中 Si、V、P、S 的影响, 则研究铁水体系为 Fe-C-Ti 三元系。已知铁水中 Ti 元素的无限稀活度系数 γ_{Ti}^0 和一级相互作用参数 $e_{\text{Ti}}^{(\text{C})}$ 、 $e_{\text{Ti}}^{(\text{Ti})}$ 为:

$$\ln \gamma_{\text{Ti}(T)}^0 = \ln 0.063 \times \frac{2200}{T} \quad [17]$$

$$e_{\text{Ti}(T)}^{(\text{C})} = -0.021 \times \frac{1873}{T} \quad [18]$$

$$e_{\text{Ti}(T)}^{(\text{Ti})} = 0.013 \times \frac{1873}{T} \quad [1] \quad (5)$$

将上述各参数代入式 1 就可得到铁水中 Ti 元素

以质量分数 1% 溶液为标准态的活度系数和活度值。

高炉渣以 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 为研究体系。在实际冶炼钒钛磁铁矿时, 炉渣中还含有少量的 MgO , 本文不考虑 MgO 存在的影响。在前期的研究^[13]中, 已经建立了上述四元系的 M-MIVM 模型,

相关热力学数据和模型参数列于表 1 和表 2, 其中 $\Delta_{fus}G_i^\ominus(T)$ 为组元 i 的熔化吉布斯自由能, 用于活度标准态的转换。不同温度下的模型参数通过式 3 和式 4 转换求得。将参数带入式 2 就能得到该熔渣体系中 TiO_2 以纯物质为标准态的活度系数和活度值。

表 1 各组元的熔化吉布斯自由能 $\Delta_{fus}G_i^\ominus(T)$ 和摩尔体积 V_{mi} ^[13]

Table 1 Melting gibbs free energy $\Delta_{fus}G_i^\ominus(T)$ and molar volume V_{mi} of components

组元 i	$\Delta_{fus}G_i^\ominus(T)/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$V_{mi}/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
Al_2O_3	$\Delta_{fus}G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^\ominus = 88717 + 4.596 \times 10^{-3} T^2 + 140.38T - 24.347 \ln(T) - 2.4184 \times 10^6/T$	25.5
CaO	$\Delta_{fus}G_{\text{CaO}}^\ominus = 60641 + 2.2595 \times 10^{-3} T^2 + 77.208T - 13.138 \ln(T) - 3.4725 \times 10^5/T$	16.9
SiO_2	$\Delta_{fus}G_{\text{SiO}_2(\text{方})}^\ominus = 12940 + 9.415 \times 10^{-4} T^2 + 112.56T - 14.142 \ln(T) - 1.9518 \times 10^8/T$	27.3
TiO_2	$\Delta_{fus}G_{\text{TiO}_2}^\ominus = 39829 + 5.6695 \times 10^{-3} T^2 + 161.27T - 25.02 \ln(T) - 4.979 \times 10^5/T$	20.8
$\text{Ti}^{[9]}$	$\Delta_{fus}G_{\text{Ti}}^\ominus = 2983.1 + 3.954 \times 10^{-3} T^2 + 109.85T - 15.732 \ln(T)$	—

表 2 所需温度下 $i\text{-}j$ 二元系的 B_{ij} 、 B_{ji} 和 A_{ij} 、 A_{ji} 值^[13]

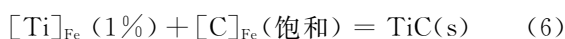
Table 2 Values of B_{ij} , B_{ji} and A_{ij} , A_{ji} of the binary slags $i\text{-}j$ at the required temperatures

$i\text{-}j$	T/K	B_{ij}	B_{ji}	A_{ij}	A_{ji}	k_{ij}	k_{ji}
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$	1 873	1.428 5	2.018 4	14.998 9	10.752 6	1	1
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	1 950	0.980 0	0.590 0	-0.450 0	-0.020 0	1	1
CaO-SiO_2^*	1 873	0.911 9	2.878 1	8.693 7	16.060 0	1	1
$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	2 173	0.054 4	0.265 5	-0.036 9	0.323 2	2	1
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	2 114	0.771 9	2.264 0	-0.102 7	0.295 9	1	1
CaO-TiO_2^*	2 173	2.784 3	7.599 8	3.012 6	10.467 0	1	1

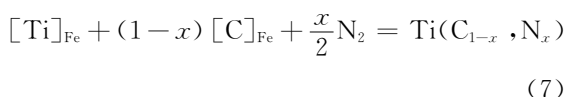
注: “*” 代表该体系为强负偏差体系。

2.2 Ti 在铁液中溶解度的计算

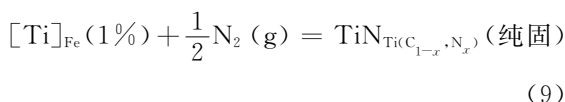
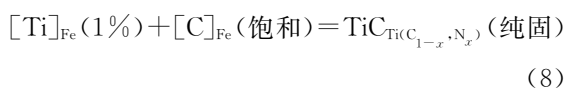
如图 1 所示, 当不存在氮气时, 会发生式 6 的反应。



当有氮气存在时, 会发生式 7 的反应。



式中, 未知数 x 表示 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 固溶体中 TiN 的摩尔分数。反应 7 可分为式 8、式 9 两个反应。



其中, $\text{TiC}_{\text{Ti}(\text{C}_{1-x}, \text{N}_x)}$ 和 $\text{TiN}_{\text{Ti}(\text{C}_{1-x}, \text{N}_x)}$ 分别为碳化钛和氮化钛在碳氮化钛固溶体中的溶解状态。反应 6、8、9 的标准吉布斯自由能 $\Delta G_6^\ominus$ 、 $\Delta G_8^\ominus$ 、 $\Delta G_9^\ominus$ 可由表 3 中的反应线性组合确定。见式 10~12。

$$\Delta G_{06}^\ominus = \Delta G_1^\ominus - \Delta G_3^\ominus - \Delta G_4^\ominus - \Delta G_5^\ominus - \Delta G_6^\ominus \quad (10)$$

$$\Delta G_{08}^\ominus = \Delta G_1^\ominus - \Delta G_3^\ominus - \Delta G_4^\ominus - \Delta G_5^\ominus - \Delta G_6^\ominus + \Delta G_7^\ominus \quad (11)$$

$$\Delta G_{09}^\ominus = \Delta G_2^\ominus - \Delta G_3^\ominus - \Delta G_4^\ominus - \Delta G_5^\ominus + \Delta G_8^\ominus \quad (12)$$

由公式 $\Delta G_i^\ominus = -RT \ln K_i$ 可求出反应 6、8、9 的平衡常数 K_6 、 K_8 和 K_9 。

表 3 已知反应的标准吉布斯自由能^[1]

Table 3 Standard Gibbs free energy for known reactions

反应	$\Delta G^\ominus/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{Ti}(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) = \text{TiC}(\text{s})$	$\Delta G_1^\ominus = -184800 + 12.55T$
$\text{Ti}(\text{s}) + 1/2\text{N}_2(\text{g}) = \text{TiN}(\text{s})$	$\Delta G_2^\ominus = -336300 + 93.26T$
$\text{Ti}(\text{s}) = \text{Ti}(\text{l})$	$\Delta G_3^\ominus = \Delta_{fus}G_{\text{Ti}}^\ominus$
$\text{Ti}(\text{l}) = [\text{Ti}]_{\text{Fe}}(\text{纯液})$	$\Delta G_4^\ominus = 0$
$[\text{Ti}]_{\text{Fe}}(\text{纯液}) = [\text{Ti}]_{\text{Fe}}(1\%)$	$\Delta G_5^\ominus = RT \ln(0.0117\gamma_{\text{Ti}}^{\text{Fe}}(T))$
$\text{C}(\text{s}) = [\text{C}]_{\text{Fe}}(\text{饱和})$	$\Delta G_6^\ominus = 0$
$\text{TiC}(\text{s}) = \text{TiC}_{\text{Ti}(\text{C}, \text{N})}(\text{纯固})$	$\Delta G_7^\ominus = 0$
$\text{TiN}(\text{s}) = \text{TiN}_{\text{Ti}(\text{C}, \text{N})}(\text{纯固})$	$\Delta G_8^\ominus = 0$
$\text{Ti}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{TiO}_2(\text{s})$	$\Delta G_9^\ominus = -941000 + 177.57T$
$\text{C}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g})$	$\Delta G_{10}^\ominus = -114400 - 85.77T$
$\text{TiO}_2(\text{s}) = (\text{TiO}_2)(\text{纯固})$	$\Delta G_{11}^\ominus = 0$

在碳饱和且无氮的情况下, 根据反应 6 得到:

$$K_6 = \frac{a_{\text{TiC}}}{a_{[\text{Ti}]}a_{[\text{C}]}} = \frac{1}{f_{\text{Ti}}w[\text{Ti}]} \quad (13)$$

整理得:

$$f_{\text{Ti}}w[\text{Ti}] - \frac{1}{K_6} = 0 \quad (14)$$

在碳饱和且有氮气的情况下, 根据反应 8 和 9, 可以得到:

$$K_8 = \frac{a_{\text{TiC}}}{a_{[\text{Ti}]}a_{[\text{C}]}} = \frac{\gamma_{\text{TiC}}x_{\text{TiC}}}{f_{\text{Ti}}w[\text{Ti}]} \quad (15)$$

$$K_9 = \frac{a_{\text{TiN}}}{a_{[\text{Ti}]} P_{\text{N}_2}^{0.5}} = \frac{\gamma_{\text{TiN}} x_{\text{TiN}}}{f_{\text{Ti}} w[\text{Ti}] P_{\text{N}_2}^{0.5}} \quad (16)$$

合并式 15、16 和 $x_{\text{TiC}} + x_{\text{TiN}} = 1$ ，整理得：

$$f_{\text{Ti}} w[\text{Ti}] - \left(\frac{K_{08}}{\gamma_{\text{TiC}}} + \frac{K_{09} P_{\text{N}_2}^{0.5}}{\gamma_{\text{TiN}}} \right) - 1 = 0 \quad (17)$$

对于式 14 和式 17, $w[\text{Ti}]$ 是 Ti 在碳饱和 Fe-C-Ti 熔体中生成 TiC 或 Ti(C, N) 的最小质量分数(溶解度或平衡浓度); f_{Ti} 是铁水中 Ti 以质量分数 1% 溶液为标准态的活度系数, 可由 Wagner 公式计算, 它是铁水中各成分含量和温度的函数; P_{N_2} 是氮气分压, atm; γ_{TiC} 和 γ_{TiN} 分别代表 TiC 和 TiN 在碳氮化钛固溶体中的活度系数。在大部分研究中, 常采用理想溶液模型来描述碳氮化钛固溶体的热力学行为, 即 $\gamma_{\text{TiC}} = 1$, $\gamma_{\text{TiN}} = 1$, 但是碳氮化钛固溶体的非理想性已经在一些文献报道中得以体现^[3,15-16]。图 2 给出了 TiC-TiN 的活度曲线^[16], 从中可以看出, 碳氮化钛固溶体相比理想溶液存在的较强负偏差, 且温度对其组元活度的影响较小。利用高斯拟合处理图 2 中 1 700 K 下的活度曲线, 见式 18~19 所示。

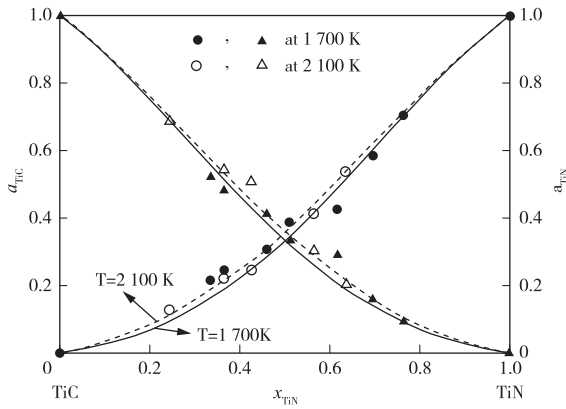


图 2 1 700 K 和 2 100 K 下碳氮化钛固溶体中 TiC 和 TiN 的活度曲线^[16]

Fig. 2 The activities of TiC and TiN in $\text{Ti}(\text{C}_{1-x}, \text{N}_x)$ at 1 700 K and 2 100 K

$$\gamma_{\text{TiC}} = -3.018 \exp\left(-\frac{(x+0.5699)^2}{0.3595}\right) + 10.18 \exp\left(-\frac{(x+1.694)^2}{1.8879}\right) \quad (18)$$

$$\gamma_{\text{TiN}} = 1.001 \exp\left(-\frac{(x-0.9995)^2}{0.6176}\right) \quad (19)$$

式中, x 是碳氮化钛固溶体中 TiN 的摩尔分数, 与分子式 $\text{Ti}(\text{C}_{1-x}, \text{N}_x)$ 中的 x 值相同。由式 18、19 可知, 若不考虑温度的影响, 则 γ_{TiC} 和 γ_{TiN} 仅为 x 的函数。将式 18、19 代入式 17, 则式 17

将是包含未知量 $w[\text{Ti}]$ 、 $w[\text{Fe}]$ 、 $w[\text{C}]$ 、 x 、 T 和 P_{N_2} 的方程式。

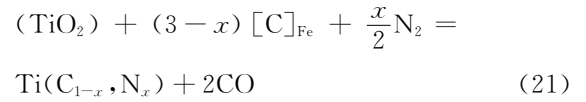
铁水中 C 的溶解度(质量百分比)随温度的变化为^[1]:

$$w[\text{C}]_{\text{sat}} = 1.34 + 2.54 \times 10^{-3}(T - 273) + 0.17w[\text{Ti}] \quad (20)$$

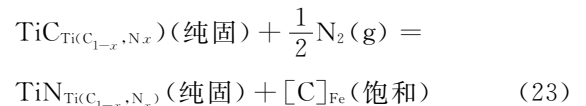
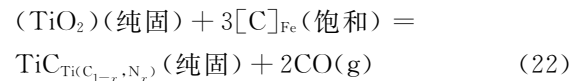
式中, $w[\text{C}]_{\text{sat}}$ 是 C 在铁水中的溶解度, 即溶解在铁水中的 C 的最大质量百分数; $w[\text{Ti}]$ 是溶解在铁水中的 Ti 的质量百分数。将式 20 与 $w[\text{Ti}] + w[\text{Fe}] + w[\text{C}]_{\text{sat}} = 100$ 联立, 即可得到 $w[\text{C}]_{\text{sat}}$ 、 $w[\text{Fe}]$ 与 $w[\text{Ti}]$ 和温度的关系式。所以, 在给定温度、氮分压和碳氮化物固溶体组成的条件下, 式 14 和式 17 为只含有一个未知量 $w[\text{Ti}]$ 的非线性方程, 可通过图解方程或牛顿迭代法求解, 即可得到在碳饱和 Fe-C-Ti 熔体中与 TiC 或 Ti(C, N) 平衡的 Ti 的溶解度。

2.3 Ti(C, N) 由熔渣中形成的临界条件预测

在高炉炉缸中, 炉渣对 Ti(C, N) 的形成起着至关重要的作用, 可认为 Ti(C, N) 从熔渣中形成, 其总反应为:



反应 21 由以下两个反应构成:



反应 22、23 的标准吉布斯自由能 $\Delta G_{22}^\ominus$ 、 $\Delta G_{23}^\ominus$ 的可由表 3 中的数据求得, 结果为:

$$\Delta G_{22}^\ominus = \Delta G_1^\ominus - 3\Delta G_6^\ominus + \Delta G_7^\ominus - \Delta G_9^\ominus + 2\Delta G_{10}^\ominus - \Delta G_{11}^\ominus = 527400 - 336.56T \quad (24)$$

$$\Delta G_{23}^\ominus = \Delta G_2^\ominus - \Delta G_1^\ominus + \Delta G_6^\ominus + \Delta G_7^\ominus + \Delta G_8^\ominus = -151500 + 80.71T \quad (25)$$

由公式 $\Delta G_i^\ominus = -RT \ln K_i$ 可求出反应 22、23 的平衡常数 K_{22} 和 K_{23} 。再根据反应 22、23, 有

$$K_{22} = \frac{a_{\text{TiC}} P_{\text{CO}}^2}{a_{\text{TiO}_2} a_{\text{C}}^3} = \frac{\gamma_{\text{TiC}} x_{\text{TiC}} P_{\text{CO}}^2}{\gamma_{\text{TiO}_2} x_{\text{TiO}_2}} \quad (26)$$

$$K_{23} = \frac{a_{\text{TiN}} a_{\text{C}}}{a_{\text{TiC}} P_{\text{N}_2}^{0.5}} = \frac{\gamma_{\text{TiN}} x_{\text{TiN}}}{\gamma_{\text{TiC}} x_{\text{TiC}} P_{\text{N}_2}^{0.5}} \quad (27)$$

联立式 26、式 27 和 $x_{\text{TiC}} + x_{\text{TiN}} = 1$, 整理得:

$$\gamma_{\text{TiO}_2} x_{\text{TiO}_2} - \frac{\gamma_{\text{TiC}} \gamma_{\text{TiN}} P_{\text{CO}}^2}{K_{22} (\gamma_{\text{TiC}} K_{23} P_{\text{N}_2}^{0.5} + \gamma_{\text{TiN}})} = 0 \quad (28)$$

其中, x_{TiO_2} 是由熔渣中生成 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 固溶体的 TiO_2 平衡摩尔分数, 即为生成 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 固溶体的最小 TiO_2 浓度; γ_{TiO_2} 是熔渣中 TiO_2 以其纯固相为标准态的活度系数, 与熔渣中各组元含量和温度 T 有关, 可通过已建立的 M-MIVM 模型预测得到; P_{CO} 、 P_{N_2} 分别为该平衡体系中 CO 和 N_2 的分压, 单位为 atm; γ_{TiC} 、 γ_{TiN} 分别为 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 固溶体中 TiC 和 TiN 的活度系数, 若固溶体按理想溶液处理, 则 $\gamma_{\text{TiC}} = \gamma_{\text{TiN}} = 1$, 若考虑该固溶体的非理想情况, 可由式 18、19 算得。则式 28 便为熔渣中各组元含量 x_i 、固溶体中 TiN 的摩尔分数 x 、炉气分压 P_{CO} 和 P_{N_2} 以及温度 T 的函数。若给定熔渣中 Al_2O_3 的含量、二元碱度、碳氮化物固溶体组成、温度和炉气分压, 则式 28 便为关于渣中 TiO_2 含量的一元非线性方程, 可通过图解方程或牛顿迭代法求解, 既得到由熔渣中生成 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 固溶体的 TiO_2 平衡浓度或最小 TiO_2 浓度。

3 结果与分析

3.1 Ti 在铁液中溶解度

在无氮存在的情况下, 碳饱和 Fe-C-Ti 熔体中 Ti 与 TiC 平衡的溶解度与实验数据^[4,19-21] 的比较如图 3 所示。从图 3 可以看出, 不同研究者所得结果存在较大差异, 其主要原因在于他们采用了不同的研究体系、实验方法和实验条件。然而, 本次研究

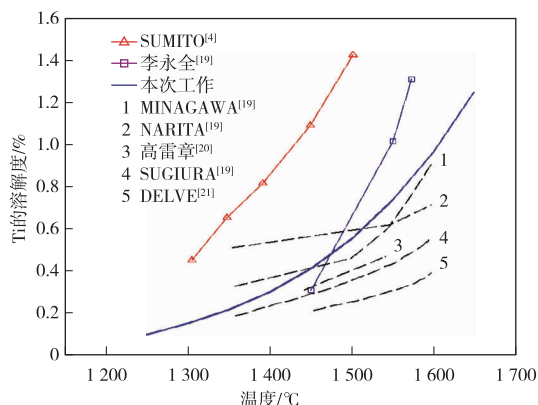


图 3 在碳饱和的 Fe-C-Ti 熔体中, Ti 与 TiC 平衡的溶解度随温度的关系

Fig. 3 Solubilities of Ti balanced with titanium carbide in $\text{Fe-C}_{\text{sat}}\text{-Ti}$ melt as a function of temperature

的结果与其他研究者实测的结果相差并不大, 且随着温度的变化规律一致。

在有氮存在的情况下, 碳饱和 Fe-C-Ti 熔体中 Ti 与 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 平衡的溶解度与实验数据^[19,21-23] 的比较如图 4 所示。从图 4 可以看出, 本次计算结果与实验数据吻合良好, 效果优于前期的研究, 且引入 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 的非理想性是合理可行的。计算结果还表明, Ti 在碳饱和铁水中与 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 平衡的溶解度和固溶体的组成有关。由于不同的研究者在实验中得到的 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 固溶体成分不同, 这可能是造成不同实验数据存在偏差的原因之一。

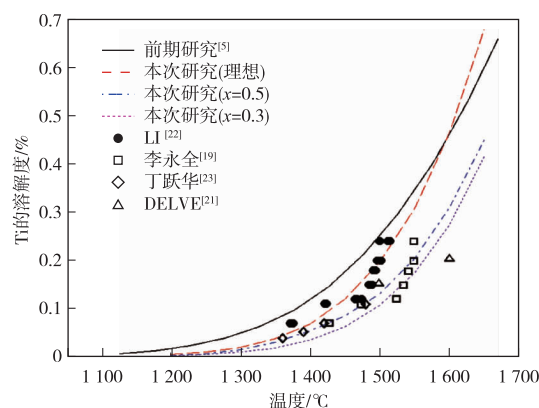


图 4 在 1 atm 氮气分压下, 碳饱和 Fe-C-Ti 熔体中 Ti 与 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 平衡的溶解度随温度的关系

Fig. 4 Solubilities of Ti balanced with titanium carbonitride in $\text{Fe-C}_{\text{sat}}\text{-Ti}$ melt as a function of temperature at 1 atm of nitrogen

文献^[24]报道了 $\text{Ti}(\text{C}_{0.5}, \text{N}_{0.5})$ 型固溶体具有最高的稳定性, 即当 $x=0.5$ 时 TiC 和 TiN 之间的结合力最强, 碳氮化钛固溶体更容易形成。实验研究^[4]发现高炉炉缸区域碳氮化钛固溶体的主要成分为 $\text{Ti}(\text{C}_{0.67}, \text{N}_{0.33})$ 。而研究者^[3]通过对高炉炉缸缸壁调查取样分析得出高炉炉缸含钛保护层中碳氮化钛固溶体成分为 $\text{Ti}(\text{C}_{0.3}, \text{N}_{0.7})$ 。本文计算了碳饱和铁液中 Ti 与 $\text{Ti}(\text{C}_{0.5}, \text{N}_{0.5})$ 平衡的溶解度随温度和氮气分压的关系如图 5、图 6 所示。从图 5~6 可以看出, Ti 的溶解度随着温度的升高或氮气分压的降低而增大。当实际钛含量高于钛的溶解度时, 铁液中会形成碳氮化物固相。

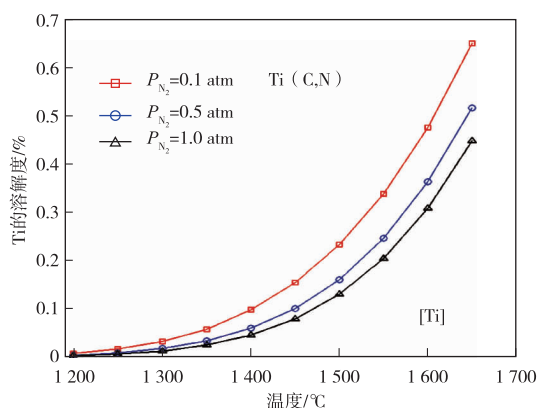


图5 在 $x=0.5$ 和不同氮气压下，
碳饱和 Fe-C-Ti 熔体中 Ti 与 Ti(C, N)
平衡的溶解度随温度的关系

Fig. 5 Solubilities of Ti balanced with titanium carbonitride in Fe-C_{sat}-Ti melt as a function of temperature under $x=0.5$ and different nitrogen partial pressures

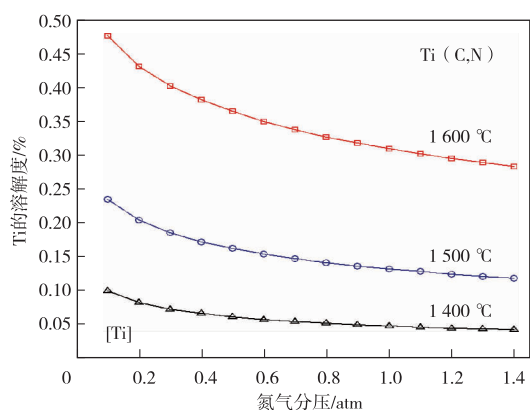


图6 在 $x=0.5$ 和不同温度下，碳饱和 Fe-C-Ti
熔体中 Ti 与 Ti(C, N) 平衡的溶
解度随氮气压的关系

Fig. 6 Solubilities of Ti balanced with titanium carbonitride in Fe-C_{sat}-Ti melt as a function of nitrogen partial pressure under $x=0.5$ and different temperatures

3.2 Ti(C, N)形成的临界条件

研究者^[25]通过平衡实验，在 $T=1773\text{ K}$ 、 $P_{\text{CO}}=1.75\text{ atm}$ 、 $P_{\text{N}_2}=3.25\text{ atm}$ 和碱度 $R\approx 1.2$ 条件下测得了由熔渣 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ 中生成 Ti(C, N) 固溶体的最小 TiO_2 浓度值(摩尔分数为 0.040、质量分数为 5.3%)。本文根据式 28，在 $x=0.33$ 、 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=10\%$ 和与上述实验相同的条件下，用 CaO 近似代替 MgO，计算得出由熔渣 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 中生成 Ti(C, N) 固溶体的最小 TiO_2 质量分数为 5.28%，而 Ti(C, N) 固溶体按理想溶液来处理的计算值为 7.03%。由此

可见，在引入碳氮化钛的非理想状态后，计算值与实验值更为接近，所设计的相平衡研究方法合理可行。但是，由于不能确定平衡实验^[25]终渣的准确成分，因此上述比较仅作参考。

本文计算了从熔渣中形成 Ti(C, N) 固溶体的最小 TiO_2 含量随温度、炉渣碱度、炉渣中 Al_2O_3 含量和炉气分压的关系如图 7~10 所示。当熔渣中实际 TiO_2 含量大于所得最小浓度时，碳氮化物固相将从渣中生成并沉积。从图 7 可以看出，由熔渣中生成 Ti(C, N) 固溶体的最小 TiO_2 浓度随温度的升高而降低，表明在高炉炉缸区域采取适当低的温度能够抑制固溶体的生成，这与固溶体直接从铁液中生成的温度条件相反。这是一个值得关注的问题，通常认为高温能够抑制 Ti(C, N) 固溶体从铁液中直接生成，但是，在含钛熔渣存在的情况下，高温条件必然会加强渣中 TiO_2 的还原，增加进入铁液中 Ti 的含量，进而促进了 Ti(C, N) 固溶体的大量生成。这与文献[3] 所得结论一致：升高炉缸温度，可促进 TiN 在 Ti(C, N) 固溶体中的稳定存在，即促进 Ti(C, N) 固溶体的生成。所以，在研究高炉炉缸中的渣-铁反应时，控制适当低的温度是减少 Ti(C, N) 固溶体生成的措施。从图 8 可以看出，由熔渣中生成 Ti(C, N) 固溶体的最小 TiO_2 浓度随二元碱度的升高而升高，这表明控制适当高的炉渣碱度能够抑制固溶体的生成。从图 9 可以看出，由熔渣中生成 Ti(C, N) 固溶体的最小 TiO_2 浓度随渣中 Al_2O_3 含量的升高而微弱降低，

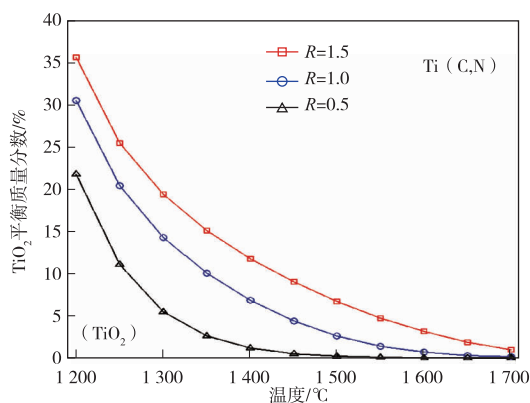


图7 在 $P_{\text{CO}}=1.0\text{ atm}$ 、 $P_{\text{N}_2}=0.5\text{ atm}$ 、 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=10$ 、 $x=0.33$ 和不同碱度下，由熔渣生成 Ti(C, N) 固溶体的 TiO_2 平衡浓度随温度的关系

Fig. 7 The temperature dependence of the equilibrium concentration of TiO_2 in Ti(C, N) solid solution formed from slag under the conditions of $P_{\text{CO}}=1.0\text{ atm}$, $P_{\text{N}_2}=0.5\text{ atm}$, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=10$, $x=0.33$ and different alkalinity

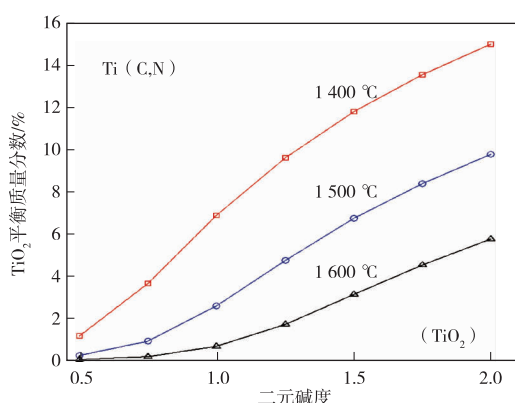


图 8 在 $P_{\text{CO}}=1.0 \text{ atm}$ 、 $P_{\text{N}_2}=0.5 \text{ atm}$ 、 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=10$ 、 $x=0.33$ 和不同温度下, 由熔渣生成 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 固溶体的 TiO_2 平衡浓度随二元碱度的变化

Fig. 8 The binary alkalinity dependence of the equilibrium concentration of TiO_2 in $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ solid solution formed from slag under the conditions of $P_{\text{CO}}=1.0 \text{ atm}$, $P_{\text{N}_2}=0.5 \text{ atm}$, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=10$, $x=0.33$ and different temperatures

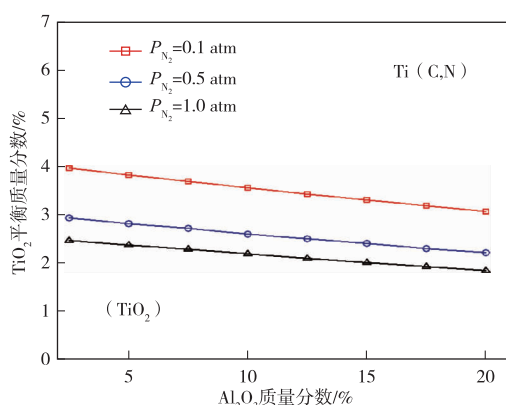


图 9 在 $P_{\text{CO}}=1.0 \text{ atm}$ 、 $T=1773 \text{ K}$ 、 $R=1$ 、 $x=0.33$ 和不同氮分压下, 由熔渣生成 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 固溶体的 TiO_2 平衡浓度随熔渣中 Al_2O_3 含量的变化

Fig. 9 The Al_2O_3 content in slag dependence of the equilibrium concentration of TiO_2 in $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ solid solution formed from slag under the conditions of $P_{\text{CO}}=1.0 \text{ atm}$, $T=1773 \text{ K}$, $R=1$, $x=0.33$ and different nitrogen partial pressures

表明控制适当低的渣中 Al_2O_3 含量能够抑制固溶体的生成, 但其影响很小。从图 10 可以看出, 由熔渣中生成 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 固溶体的最小 TiO_2 浓度随炉气压力的降低、炉气中 N_2 与 CO 分压比的增加而降低, 这表明在高炉炉缸区域控制适当高的炉气压力和适当低的氮气分压能够抑制固溶体的生成。

由以上分析结果可以看出, 影响高炉炉缸区域碳氮化物生成的因素按照其影响程度排序为: 温度 > 碱度 > 炉气分压 > 渣中 Al_2O_3 含量。其中温度

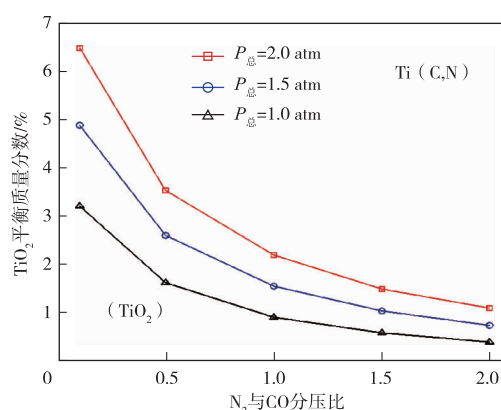


图 10 在 $T=1773 \text{ K}$ 、 $R=1$ 、 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=10$ 、 $x=0.33$ 和不同炉气压力下, 由熔渣生成 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 固溶体的 TiO_2 平衡浓度随 $P_{\text{N}_2} : P_{\text{CO}}$ 的变化 ($P_{\text{总}} = P_{\text{N}_2} + P_{\text{CO}}$)

Fig. 10 The value of $P_{\text{N}_2} : P_{\text{CO}}$ dependence of the equilibrium concentration of TiO_2 in $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ solid solution formed from slag under the conditions of $T=1773 \text{ K}$, $R=1$, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=10$, $x=0.33$ and different furnace gas pressures

对碳氮化物生成的影响最大, 渣中 Al_2O_3 含量的影响最小。在含钛铁矿高炉冶炼的实际生产中, 主要控制高炉炉缸区域在适当低的温度, 防止高温过热而使渣中 TiO_2 大量还原生成碳氮化物固相, 同时需造高碱度、低 Al_2O_3 炉渣, 并尽可能采用低的氮气含量以及适当高的炉气压力等抑制碳氮化物生成和沉积的技术手段。在利用含钛矿物护炉冶炼实践中, 只要炉渣中 TiO_2 实际含量超过相应冶炼条件下生成 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 固溶体的最小 TiO_2 含量值, 高炉炉缸区域就会有碳氮化物存在, 这是碳氮化物固溶体沉积在高炉炉缸上形成保护层的基础, 所以对于不同的冶炼条件, 添加的含钛材料应使得炉渣中 TiO_2 含量保持在一个合理的范围之内。本次研究对含钛铁矿高炉冶炼理论和高炉护炉操作实践有一定的指导作用。

4 结论

1) 引入碳氮化钛的非理想状态, 应用 Wagner 公式计算 Ti 在碳饱和的 Fe-C-Ti 熔体中的溶解度, 应用 M-MIVM 计算由熔渣 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 中生成 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 固溶体的 TiO_2 临界浓度值, 计算结果均与实验数据符合较好, 说明碳氮化钛的非理想状态可以被应用在相应的热力学分析和相平衡研究中, 本文所设计的研究方法是合理可行性的。

2) 通过计算得到碳饱和和铁液中 Ti 与 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 平衡的溶解度随温度的升高或氮气分压的降低而增

大, 该规律与实验相一致。

3)通过计算得到影响高炉炉缸区域碳氮化物生成的因素按照其影响程度排序为: 温度>碱度>炉气分压>渣中 Al_2O_3 含量。适当降低炉缸区域的温度, 提高炉渣碱度, 降低渣中 Al_2O_3 含量, 提高炉气总压, 降低氮气分压均可抑制碳氮化物的生成, 该规律与实际相一致。

参考文献

- [1] 黄希祐. 钢铁冶金原理[M]. 第4版. 北京: 冶金工业出版社, 2016: 167-461.
HUANG X H. Principle of ferrous metallurgy[M]. 4th ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2016: 167-461.
- [2] GUO B Y, ZULLI P, MALDANADO D, et al. A model to simulate titanium behavior in the iron blast furnace hearth [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2010, 41(4): 876-885.
- [3] 焦克新, 张建良, 刘征建, 等. 高炉炉缸含钛保护层物相及 $\text{TiC}_{0.3}\text{N}_{0.7}$ 形成机理[J]. 工程科学学报, 2019, 41(2): 190-198.
JIAO K X, ZHANG J L, LIU Z J, et al. Mineralogical phase and formation mechanism of titanium-bearing protective layers in a blast furnace hearth[J]. Chinese Journal of Engineering, 2019, 41(2): 190-198.
- [4] 邓青宇. 钒钛磁铁矿高炉冶炼过程中碳氮化钛形成条件与调控机制研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2012: 8-65.
DENG Q Y. Research on the formation of TiCN and regulation mechanism in blast furnace process treating vanadic titanomagnetite[D]. Chongqing: Chongqing University, 2012: 8-65.
- [5] 刘振楠. 含钛高炉渣—铁液相平衡的 MIVM 伪多元近似法研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2014: 6-87.
LIU Z N. Study on phase equilibrium between titanium-bearing blast furnace slag and molten iron by using pseudo-multicomponent approach of MIVM[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2014: 6-87.
- [6] 张鉴. 冶金熔体和溶液的热力学计算[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 289-316.
ZHANG J. Thermodynamic calculation of metallurgical melt and solution [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 289-316.
- [7] TAO D P. A new model of thermodynamics of liquid mixtures and its application to liquid alloys [J]. Thermochimica Acta, 2000, 363(1): 105-113.
- [8] TAO D P. A Pseudo-multicomponent approach to important ternary silicate melts [J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2012, 43(6): 1247-1261.
- [9] 刘振楠, 陶东平, 姚春玲, 等. 钛微合金钢炉外精炼相平衡研究与热力学分析[J]. 钢铁研究学报, 2019, 31(8): 702-711.
LIU Z N, TAO D P, YAO C L, et al. Phase equilibrium study and thermodynamic analysis on secondary refining process of titanium-microalloyed steel[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2019, 31(8): 702-711.
- [10] 戴衡. MIVM 的改进及其在液态合金和有机溶液中的应用研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019: 1-43.
DAI H. Study on improvement of MIVM and its application in liquid alloy and organic solution[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2019: 1-43.
- [11] DAI H, TAO D P. A statistical thermodynamic model with strong adaptability for liquid mixtures [J]. Fluid Phase Equilibria, 2018, 473: 154-165.
- [12] 沈超, 戴衡, 陶东平. 改进的分子相互作用体积模型(M-MIVM)在部分铜和钢液态合金中的应用[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2020, 45(3): 10-17, 38.
SHEN C, DAI H, TAO D P. Applications of the modified molecular interaction volume model (M-MIVM) to copper, indium Binary and multi-component liquid alloys [J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science), 2020, 45(3): 10-17, 38.
- [13] 刘振楠, 陶东平, 姚春玲, 等. 应用 M-MIVM 预测含钛渣系组元活度 [J]. 钢铁, 2020, 55(11): 16-29, 46.
LIU Z N, TAO D P, YAO C L, et al. Prediction of component activity of titanium bearing slag system by M-MIVM [J]. Iron and Steel, 2020, 55(11): 16-29, 46.
- [14] 刘刚刚, 戴衡, 陶东平. 改进的 MIVM 在含磷二元熔渣中的应用 [J]. 钢铁研究学报, 2021, 33(1): 15-24.
LIU G G, DAI H, TAO D P. Application of modified MIVM in calculation of activity of phosphorus-containing binary slag [J]. Journal of Iron and Steel Research. 2021, 33(1): 15-24.
- [15] JUNG I J, KANG S, JHI S H, et al. A study of the formation of Ti(CN) solid solutions [J]. Acta Materialia, 1999, 47(11): 3241-3245.

- [16] JUNG I J, KANG S. A Study of the characteristics of Ti(CN) solid solutions[J]. *Journal of Materials Science*, 2000, 35(1): 87-90.
- [17] PREDEL B. Landolt-Börnstein—Group IV physical chemistry. Thermodynamic properties of inorganic materials[M]. New York: Springer-Verlag, 2002.
- [18] 王海川, 王世俊, 乐可襄, 等. Fe-C-j (j = Ti, V, Cr, Mn) 熔体的热力学性质规律[J]. *金属学报*, 2001(9): 952-956.
- WANG H C, WANG S J, YUE K X, et al. The rules of thermodynamic properties in Fe-C-j (j = Ti, V, Cr, Mn) melts[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2001(9): 952-956.
- [19] 李永全, R. J. Fruehan. 高炉炉缸内碳氮化钛的生成机理研究[J]. *钢铁*, 2003(2): 58-61.
- LI Y Q, FRUEHAN R J. Study on formation of titanium carbonitride in blast furnace hearth[J]. *Iron and Steel*. 2003(2): 58-61.
- [20] 高雷章, 马通祥, 胡丽文, 等. 碳饱和铁水中 TiC/N 析出热力学研究[J]. *钢铁研究学报*, 2019, 31(5): 433-439.
- GAO L Z, MA T X, HU L W, et al. TiC/N precipitation thermodynamics in carbon-saturated molten pig iron [J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2019, 31(5): 433-439.
- [21] DELVE F D, MEYER H W, LANDER H N. Physical chemistry of process metallurgy, part II[M]. New York: Interscience Publishers, 1961.
- [22] LI Y, LI Y, FRUEHAN R J. Formation of titanium carbonitride from hot metal [J]. *Isij International*, 2001, 41(12): 1417-1422.
- [23] 丁跃华, 杨晓源, 普靖中, 等. 碳饱和熔铁中钛溶解度的实验研究[J]. *昆明理工大学学报(理工版)*, 2005(5): 26-30.
- DING Y H, YANG X Y, PU J Z, et al. Study on solubility of titanium in molten iron saturated with carbon[J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology(Natural Science Edition)*, 2005(5): 26-30.
- [24] FUKUHARA M, MITANI H. Mechanisms of grain growth in Ti(C, N)-Ni sintered alloys [J]. *Powder Metallurgy*, 1982, 25(2): 62-68.
- [25] MORIZANE Y, OZTURK B, FRUEHAN R J. Thermodynamics of TiO_x in blast furnace-type slags[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1999, 30(1): 29-43.

(上接第 60 页)

- [13] XIE G, QIN F, ZHU S, et al. Corrosion behaviour of porous Ni-free Ti-based bulk metallic glass produced by spark plasma sintering in Hanks' solution[J]. *Intermetallics*, 2014, 44: 55-59.
- [14] DIXIT M, SRIVASTAVA R K. Effect of compaction pressure on microstructure, density and hardness of copper prepared by powder metallurgy route[J]. *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*, 2018, 377(1): 012209. DOI: 10.1088/1757-899X/377/1/012209.
- [15] DONG Y D, HUANG X S, LI G Y, et al. Study on mechanical characteristics, microstructure and equation of copper powder compaction based on electromagnetic compaction[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 253: 123449. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.123449.