稀土钢冶炼工艺控制及水口堵塞机理的研究*

杨 峰[1,2], 张玉双[3]

(1. 内蒙古自治区稀土钢产品研发企业重点实验室, 内蒙古 包头 014010;
2. 内蒙古包钢钢联股份有限公司技术中心, 内蒙古 包头 014010;
3. 包头钢铁职业技术学院, 内蒙古 包头 014010)

摘 要: 文章介绍了稀土钢冶炼时各工序的控制情况, 试验结果表明当钢中氧、硫含量极低时, 稀土仍有一定的脱氧、脱硫作用, 钢中夹杂物以尺寸为3~5 μm的细小稀土氧硫化物为主。浇注过程中水口堵塞严重, 堵塞物以冷钢为主, 通过对水口堵塞机理的分析提出了提高钢水和稀土合金洁净度、提高浇注温度、开发新型水口等措施来解决稀土钢浇注水口堵塞的问题。

关键词: 稀土钢; 冶炼; 洁净度; 夹杂物; 水口堵塞
中图分类号: TF723 **文献标识码**: B **文章编号**: 1009-5438(2019)06-0027-06
DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2019.06.007

Research on Smelting Process Control of Rare Earth Steel and Mechanism of Nozzle Clogging

Yang Feng[1,2], *Zhang Yu-shuang*[3]

(1. *Inner Mongolia Enterprise Key Laboratory of Rare Earth Steel Products Research & Development, Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*;
2. *Technical Center of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*;
3. *Baotou Iron and Steel Vocational Technical College, Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*)

Abstract: In the paper, the control for each process of smelting rare earth is introduced. The test results showed that the rare earth was still with deoxygenation and desulfuration when the contents of oxygen and sulfur in steel were ultra low as well as the inclusions in steel were mainly tiny rare earth oxysulfides with the size of 3~5 μm. There is serious nozzle clogging during pouring process and the blockage is mainly cold steel. Such measures as improving the cleanness of molten steel and rare earth alloy, increasing pouring temperature and developing new-type nozzle are proposed by analyzing the mechanism of nozzle clogging to solve the problem of pouring nozzle clogging for rare earth steel.

Key words: rare earth steel; smelting; cleanness; inclusion; nozzle clogging

微量稀土元素在钢中可以深度净化钢液, 变质有害夹杂物, 控制局域弱化, 改善钢的组织, 提高钢的各项性能, 有着不可替代的独特微合金化作用[1]。由于稀土元素具有很强的还原性, 合金收得

收稿日期: 2019-09-16

作者简介: 杨 峰(1978-), 男, 内蒙古巴彦淖尔市人, 高级工程师, 主要从事钢铁冶炼工艺技术工作。

率不稳定。目前制约稀土钢生产的最主要问题是浇注过程中水口容易堵塞。为提高稀土合金收得率，需要控制钢水氧、硫含量，采用在RH加入稀土合金的方式可以避免空气和炉渣对稀土的氧化，从而减少钢中稀土夹杂物的含量，提高钢水的可浇性。为进一步研究稀土钢冶炼工艺控制及水口堵塞机理开展了三组试验。

1 钢水冶炼工艺

稀土钢试验工艺路线为KR—BOF—LF—RH—CC，冶炼过程要严格控制钢水氧硫含量，减少钢中的夹杂物。在RH炉随着钢水环流夹杂物具有良好的上浮去除条件，同时在RH无渣无氧的环境下加入稀土合金有助于提高稀土收得率。

1.1 转炉冶炼

冶炼采用240 t顶底复吹转炉，KR脱硫后铁水成分及温度如表1所示。

表1 KR脱硫后铁水成分和温度

试验序号	Si/%	Mn/%	P/%	S/%	T/℃
1	0.43	0.42	0.149	0.001	1 310
2	0.32	0.38	0.141	0.001	1 320
3	0.49	0.39	0.135	0.004	1 339

为减少钢中脱氧产物，从源头上提高钢水洁净度，要求转炉冶炼终点碳含量控制大于0.04%，终点温度(1 640 ±20) ℃。表2中转炉终点碳含量均在0.04%以上，硫含量最高0.010%，为LF工序深脱硫创造了较好的条件。

表2 转炉吹炼终点成分和温度

试验序号	C/%	Mn/%	P/%	S/%	O /%	T /℃
1	0.045	0.10	0.013	0.003	0.063 7	1 615
2	0.056	0.10	0.009	0.004	0.048 2	1 619
3	0.041	0.12	0.012	0.010	0.071 6	1 636

1.2 LF精炼

为保证LF精炼的脱硫效果，要求炉渣碱度要高，氧化性要低，同时要求CaO/Al_2O_3范围在1.8～2.2，以利于精炼渣吸收、溶解上浮的氧化铝夹杂物。MI指数，即碱度与Al_2O_3的比值，用来评价炉渣脱硫能力，如图1所示，硫在炉渣和钢水的分配比随着MI指数增大而增加，MI指数应控制在0.22左右。

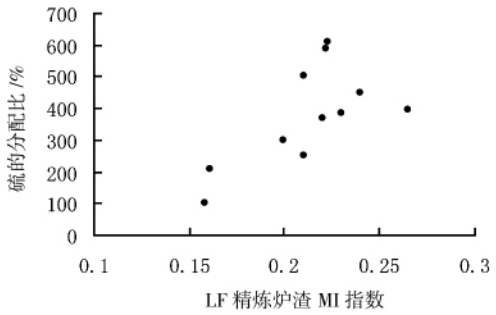


图1 炉渣MI指数与硫的分配比的关系

由表3可见，LF精炼出站炉渣(TFe + MnO)含量均小于1.5%，炉渣碱度在6.1～7.7之间，MI指数在0.20～0.28之间，有利于钢水脱硫处理。CaO/Al_2O_3范围在2.0～2.1之间，有利于夹杂物的上浮去除。

表3 LF精炼渣样组分及性能指标

序号	时间	TFe /%	CaO /%	SiO_2 /%	MgO /%	Al_2O_3 /%	S /%	MnO /%	R	TFe + MnO /%	CaO /Al_2O_3	MI
1	进站	2.47	61.6	9.5	5.3	23.2	0.21	5.5	6.5	7.9	2.7	0.28
	出站	0.83	59.4	9.6	6.1	28.7	0.26	0.6	6.1	1.4	2.1	0.21
2	进站	5.39	57.0	8.0	4.6	26.0	0.23	5.6	7.1	11.1	2.2	0.27
	出站	0.73	59.0	9.1	6.2	30.0	0.29	0.5	6.4	1.3	2.0	0.21
3	进站	1.08	55.7	7.8	4.8	35.2	0.27	3.2	7.1	4.3	1.6	0.20
	出站	0.67	61.7	8.0	7.5	28.7	0.42	0.3	7.7	0.9	2.1	0.27

LF炉钢水出站S含量均低于0.003%(见表4)，钢水S含量控制较低。

LF处理结束后喂入350～450 m铁钙线，对Al_2O_3夹杂物进行变性处理。如表5，钙处理后钢中夹杂铝含量均小于0.002 0%，钢水洁净度较好。

表 4　LF 出站钢水化学成分(质量分数)　%

试验序号	C	Si	Mn	P	S	Al_t	Al_s	Nb
1	0.06	0.01	1.49	0.016	0.001 3	0.020	0.019	0.021
2	0.07	0.02	1.51	0.013	0.002 1	0.020	0.018	0.016
3	0.07	0.03	1.45	0.012	0.002 4	0.026	0.025	0.026

表 5　钙处理后钢水化学成分(质量分数)　%

试验序号	C	Si	Mn	P	S	Al_t	Al_s	Nb	Ca
1	0.07	0.01	1.48	0.016	0.001 3	0.020	0.019	0.023	0.002 2
2	0.07	0.02	1.53	0.013	0.002 1	0.020	0.018	0.020	0.002 5
3	0.07	0.03	1.45	0.012	0.002 4	0.026	0.025	0.026	0.003 9

1.3　RH 真空处理工序

RH 炉钢水进站温度为 1 596 ~ 1 584 ℃,出站温度为 1 568 ~ 1 573 ℃,真空处理过程主要参数和稀土铝铁合金加入量见表 6。

表 6　RH 真空处理过程参数

试验序号	环流量/($m^3 \cdot h^{-1}$)	真空时间/min	真空度/kPa	纯脱气时间/min	稀土加入量/kg
1	120/150	25	0.278	5	160
2	120/150	26	0.210	5	200
3	120/150	21	0.191	5	170

在 RH 处理末期加入稀土合金,然后真空循环 3 min 复压,软吹 7 ~ 8 min 后上钢。

表 7　RH 加稀土合金前、后钢中自由氧含量　%

试验序号	加稀土前	加稀土后	降幅	降低比例
1	0.000 41	0.000 29	0.000 12	29
2	0.000 38	0.000 28	0.000 10	26
3	0.000 36	0.000 28	0.000 08	22

由表 7 可见,加稀土合金前钢中自由氧含量为 0.000 36% ~ 0.000 41%,加入合金后钢中自由氧含量降低到 0.000 28% ~ 0.000 29%,降低比例在 22% ~ 29%,表明在钢中自由氧含量很低的情况下,稀土仍可以脱除了钢中的氧。由表 8 可见,RH 出站钢水 Ca 含量降低到 0.000 8% 以下,钢中的 Ca 主要以钙铝酸盐夹杂物形式存在,钙含量的大幅降低表明在 RH 处理后钢中铝酸钙夹杂物去除效果较好。RH 离位时夹杂铝含量分别为 0.000 10%、0.000 30%、0.000 20%,与 LF 钙处理后相比第二次和第三次钢中夹杂铝含量分别升高了 0.001 0%,由于 RH 整个处理过程钢水都没有二次氧化,钢中夹杂铝可能来源于试验使用的稀土铝铁合金。

表 8　RH 出站钢水化学成分(质量分数)　%

试验序号	C	Si	Mn	P	S	Al_t	Al_s	Nb	Ti	Ca	RE
1	0.07	0.02	1.48	0.016	0.001 0	0.037	0.036	0.024	0.023	0.000 4	0.008 3
2	0.07	0.02	1.52	0.012	0.002 0	0.045	0.042	0.024	0.027	0.000 8	
3	0.07	0.03	1.45	0.013	0.001 0	0.043	0.041	0.026	0.025	0.000 6	0.009 8

2 连铸

2.1 浇铸工艺

浇铸稀土钢时为提高钢水流动性将过热度控制范围由15~30 ℃提高到25~35 ℃(见表9)。

表9 中包钢水过热度 ℃

试验序号	中包温度			平均过热度
1	1 555	1 553	1 553	33
2	1 549	1 551	1 553	29
3	1 544	1 545	1 551	25

由表10可见,钢水全氧含量范围在0.001 0%~0.001 5%,硫含量范围在0.000 5%~0.001 8%,比RH就位、离位钢水S含量均有不同程度降低,表明在钢水硫含量较低时,稀土仍具有脱硫作用。试验钢钢水硫含量在各工序的变化情况如图2所示。

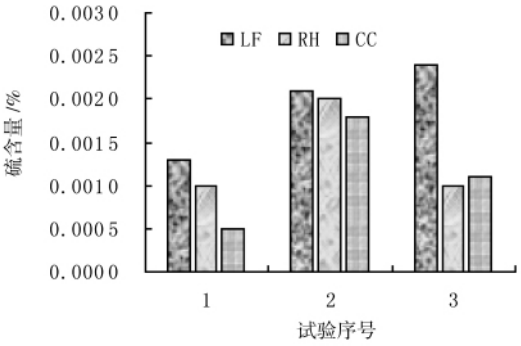


图2 钢水硫含量在各工序的变化情况

表10 中包钢水成分(质量分数) %

试验序号	C	Si	Mn	P	S	Nb	Al_t	Al_s	Ca	N	T.O	RE
1	0.06	0.02	1.52	0.015	0.000 5	0.025	0.035	0.033	0.000 1	0.003 0	0.001 5	0.004 2
2	0.08	0.02	1.52	0.013	0.001 8	0.023	0.040	0.037	0.000 4	0.003 5	0.001 0	0.005 7
3	0.06	0.03	1.48	0.010	0.001 1	0.024	0.043	0.042	0.000 1	0.004 2	0.001 1	0.004 7

2.2 水口堵塞情况

三次试验塞棒位置均有不同程度上升(见表11)。钢水温度低、稀土含量高时,水口堵塞程度严重。

表11 浇铸过程塞棒位置升高幅度 mm

试验序号	1流	2流
1	8	8
2	37	35
3	23	18

图3是水口没有堵塞和三次稀土钢试验后水口内部堵塞情况的对比,正常浇铸水口内壁没有冷钢,三次试验水口内壁均结有不同厚度的冷钢,与塞棒位置升高程度有较好的对应关系。对第二次试验水口堵塞物进行了取样分析,图4是水口内所取出水口堵塞物的外观情况。

图4中的水口内堵塞物主要为冷钢,冷钢与水口内壁接触面有大量孔洞,表面粗糙。结合部有厚度小于1 mm的青白色堵塞物,取样破碎进行XRD检测分析。堵塞物中Al_2O_3比例为68%,$La_2O_3 \cdot 12Al_2O_3$比例为14%,$CaO \cdot 2Al_2O_3$比例为15%。堵塞物的组分主要为氧化铝、铝酸钙,只有少量的稀土氧化物。

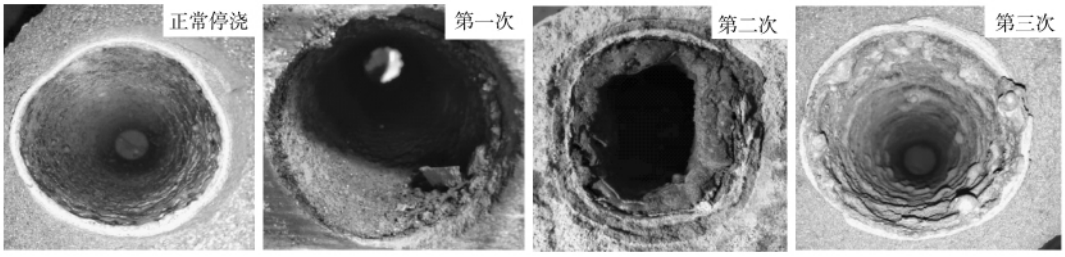


图3 停浇后水口内部堵塞情况

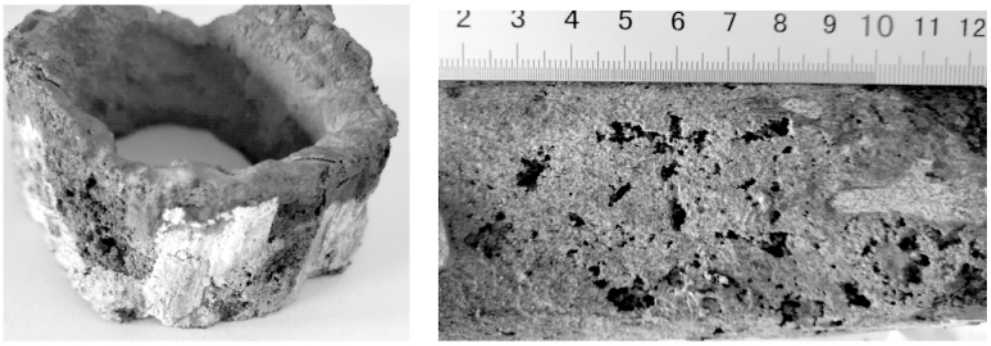


图 4　第二次试验水口内部堵塞物形态

3　讨论分析

3.1　稀土含量

本次试验设计钢中稀土含量分别为 0.006%、0.009% 和 0.012%，在 RH 出站及钢水浇铸过程中分别取样分析钢中稀土含量(见表 12) 。RH 出站时钢中稀土含量远高于浇铸过程中稀土含量，合金收得率接近 30%，稀土元素的损耗与耐材、熔渣和稀土的反应以及浇铸过程中的二次氧化有关。

3.2　钢中夹杂物

如表 13 所示，铸坯内弧 1/4 处全氧含量比中包钢水全氧含量分别降低 0.000 9%、0.000 3% 和 0.000 8%，全氧含量的降低与结晶器中夹杂物的上浮去除以及水口粘附夹杂物有关。

表 12　钢中稀土元素含量　%

序号	目标含量	RH 出站	大包 180 t	大包 120 t	大包 60 t	收得率
1	0.006 0	0.008 3	0.004 5	0.004 2	0.004 4	27.6
2	0.009 0		0.006 4	0.005 7	0.005 4	30.0
3	0.006 5	0.009 8	0.004 9	0.004 7	0.003 4	28.2

表 13　中包钢水和铸坯全氧含量(质量分数)　%

坯号	序号 1	序号 2	序号 3
中包	0.001 5	0.001 0	0.001 1
铸坯	0.000 6	0.000 7	0.000 3

结晶器内钢样夹杂物扫描电镜检测和能谱分析结果如图 5 所示。

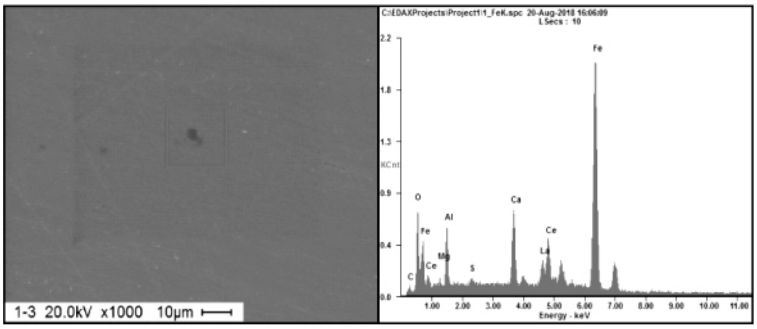


图 5　结晶器钢样夹杂物能谱分析

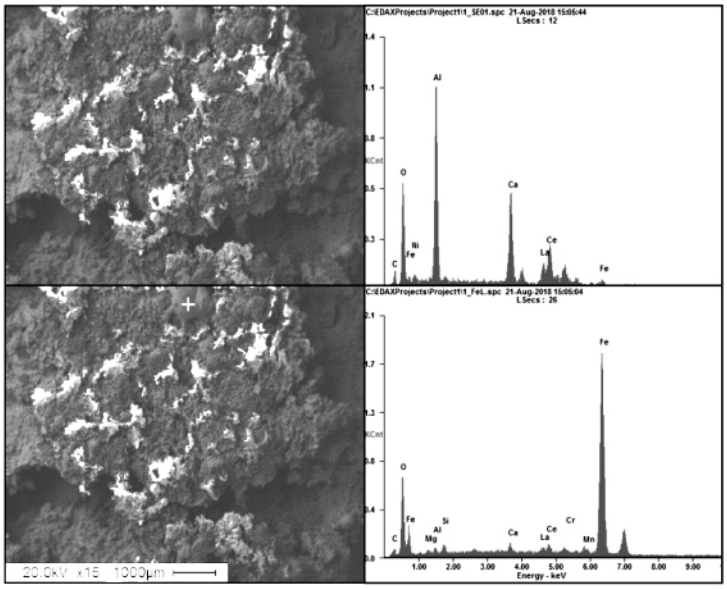
中包钢水全氧含量范围在 0.001 0% ~ 0.001 5%，钢中夹杂物含量很低，加入稀土合金后形成了 3 ~ 5 μm 的稀土复合夹杂物。

3.3　水口堵塞机理分析

水口堵塞物主要是不同厚度的冷钢，第二次试制中塞棒位置最高升高 37 mm，开度达到 94 mm。水口内腔所结冷钢厚度范围达到 6 ~ 9 mm，使水口通道截面积缩小约 50%。水口内壁与冷钢之间有厚度小于 1 mm 的蓄积物，组分以氧化铝为主，含有稀土 La、Ce 化合物。

稀土铝铁合金加入钢中后，钢中夹杂铝含量升高0.001 0%，因此需要进一步提高对稀土合金的洁净度。第二次试验夹杂铝含量最高，达到0.003 0%，同时稀土元素含量也是最高的，水口堵塞情况也是最严重的。在稀土元素的作用下，氧化铝更易粘接在水口内壁，从而增加了钢水接触界面，由文献[2]、[3]，钢水表面张力随着稀土含量增加而降低，钢水凝固所需过冷度随之大为降低，甚至在0过冷度下就可以凝固[2-3]。因此在高稀土含量钢水浇铸过程中，更容易凝结冷钢，影响浇铸。

如图6所示，接近水口内壁的白色区域扫描电镜检测稀土含量达到30%，接近冷钢的深色区域稀土含量最高为7.7%。扫描电镜对白色区域表面检测的稀土含量明显高于白色蓄积物XRD检测结果，XRD样品是将附着物整体剥离研磨制样的，因此可以推断水口内壁最初的蓄积物附着层稀土含量高，随着这层最初的蓄积层的形成，Al_2O_3颗粒更容易粘附，此时堵塞物的稀土含量远低于最初的蓄积层。



Element	Wt%	At%
CK	09.46	22.21
OK	21.89	38.56
NiL	03.76	01.80
AlK	21.21	22.16
CaK	11.78	08.28
LaL	10.06	02.04
CeL	19.98	04.02
FeK	01.85	00.94
Matrix	Correction	ZAF

Element	Wt%	At%
CK	05.38	17.01
OK	11.49	27.25
MgK	00.84	01.31
AlK	00.84	01.18
SiK	01.02	01.38
CaK	01.26	01.20
LaL	03.21	00.88
CeL	04.50	01.22
MnK	02.30	01.59
FeK	68.70	46.66
Matrix	Correction	ZAF

图6 水口堵塞物的能谱分析

水口堵塞物中氧化铝比例低，表明钢水洁净度高。但水口内壁耐材氧化铝与钢中稀土元素反应形成的粗糙附着层会促进冷钢的最初凝固，因此要解决稀土钢浇注水口堵塞问题需要从水口材质设计出发，降低耐火材料与与稀土元素的反应性。

4 结论

(1) 在钢水氧、硫含量很低的情况下，加入稀土仍可以使钢中氧和硫得到进一步去除。

(2) 在钢水洁净度较高的情况下，稀土钢浇注仍存在较为严重的水口堵塞现象，堵塞物以冷钢为主，稀土钢浇铸需高过热度。

(3) 通过对水口堵塞物的能谱分析，钢中稀土与水口耐材形成稀土铝氧化物反应层，促进了堵塞的发生。

(4) 高稀土含量钢生产需要进一步提高钢水和稀土合金的洁净度，同时要开发水口专用耐材，降低耐材与稀土元素的反应性，以更好的解决稀土钢连铸过程中的水口堵塞问题。

参 考 文 献

[1] 王龙妹. 稀土在低合金及合金钢中的应用[M]. 北京: 中国冶金出版社，2016.

[2] 郭宏海，宋波，侯立松，等. RE对耐候钢溶质再分配的影响[J]. 稀土研究学报，2010，6: 363.

[3] 回春华，李延举，金文中. 稀土对4137H钢纯净度、过冷度、组织及性能的影响[J]. 钢铁研究学报，2009，4: 8－12.