Ce 对铝脱氧钛合金化 IF 钢洁净度影响应用研究*

王 皓[1,2,4], 智建国[2,4], 赵 鸣[3], 李志成[3]

(1. 北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室, 北京 100083;
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. 内蒙古包钢钢联股份有限公司稀土钢板材厂, 内蒙古 包头 014010;
4. 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)

摘 要: 通过在包钢 IF 钢的基础上进行加稀土试验, 研究了稀土对 IF 钢液洁净度变化, 得出 RH 出站时渣中未发现稀土氧化物, 在浇铸过程中发现渣中含有 CeO 和 Ce_2O_3, 存在的价态为 +2、+3 价; 加稀土与未加稀土时, 对渣中氧化性以及钙铝比的影响不大, 中间包 TFe 含量基本上在 5% 左右, CaO/Al_2O_3 均稳定在 1.3 左右; 未加稀土炉次中铸坯厚度方向 Al_2O_3 尺寸较大, 内外弧到铸坯中心增大, 稀土加入之后铸坯中 Al_2O_3 尺寸降低, Al_2O_3 数量增加。

关键词: 稀土 Ce; IF 钢; 洁净度; 夹杂物

中图分类号: TG142.1^{+3} **文献标识码**: B **文章编号**: 1009 - 5438(2019)06 - 0033 - 05

DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2019.06.008

Application Study on Effects of Ce on Cleanliness of Aluminium Deoxidation Titanium Alloyed IF Steel

Wang Hao[1,2,4], *Zhi Jian - guo*[2,4], *Zhao Ming*[3], *Li Zhi - cheng*[3]

(1. *State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing* 100083, *China*;
2. *Technical Center of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*;
3. *Rare Earth Steel Plate Plant of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*;
4. *Inner Mongolia Enterprise Key Laboratory of Rare Earth Steel Products Research & Development, Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*)

Abstract: Based on the experiment of adding rare earth into interstitial free(IF) steel of Baotou Steel, the changes of cleanliness of IF liquid steel were studied. The results showed that no rare earth oxides were found in the slag when steel ladle left RH. CeO and Ce_2O_3 were found in the slag during casting as well as the valence states were +2 and +3. The effects on oxidability and Ca - Al rate in slag were not great with and without adding rare earth. The content of TFe in tundish is about 5% and CaO/Al_2O_3 is stabilized at about 1.3. The size of Al_2O_3 along the thickness direction of casting blank for the heats without adding rare earth is larger and increases from inner and outer arc to the center of casting blank

收稿日期: 2019 - 09 - 16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 51774031); 2017 年包头市科技计划项目(2017Z1006)。

作者简介: 王 皓(1984 -), 博士研究生, 高工, 主要从事炼钢连铸工艺优化及稀土在钢中应用研究工作。

中国知网 https://www.cnki.net

as well as it decreases and the quantity of Al_2O_3 increases after add rare earth.

Key words: rare earth Ce; IF steel; cleanliness; inclusion

铝脱氧IF钢因其良好的深冲性能及经济性,成为全球各企业生产汽车外板的主要材料[1-2]。根据汽车外板的应用特点,要求IF钢具有较高的洁净度以保证钢板具备良好的表面质量及深冲性能[3-4]。近年来广大研究院所及钢铁企业一直致力于通过优化传统冶炼工艺来提高铝脱氧IF钢洁净度的研究[5-6]。学者一致认为,铝脱氧钢中大尺寸的、形貌为三角形、链状、树枝状的的Al_2O_3、TiN、Ti-Al-O夹杂物会在后续轧制压延过程中暴露于带钢表面,形成条状、针孔状表面缺陷,同时该类型夹杂物的存在也会影响组织的连续性,造成产品冲压开裂等问题[7-8]。

稀土因其独特的外层电子结构而具有极强的活性、价态可变和大原子尺寸等特性,成为高附加值钢铁材料重要的微合金元素[9-10]。部分学者也在实验室通过加入稀土进行提高IF钢洁净度的探索研究,并发现了稀土具有改善夹杂物形貌、减少夹杂物尺寸等作用[10-12]。但是实验室条件及控制工艺与生产现场区别很大,本文通过工业试验研究了稀土Ce对铝脱氧IF钢中各类夹杂物的影响,并进行全流程各工序洁净度的整体评价,对通过新的途径来提高IF钢产品洁净度控制提供了工业化应用的技术指导。

1 试验方法

在热连轧生产线进行同浇次相邻炉次含磷强化钢生产对比试验,生产工序流程及稀土加入时机如图1所示。RH真空处理时,极限真空度不大于0.106 kPa,真空处理时间总共为30 min。因稀土具有较强的氧化性,为避免合金化过程中被其他合金带入的氧氧化,同时为保证钢中有效的硼含量,铝脱氧后,在RH真空处理过程中合金的加入顺序为锰铁,钛铁,硼铁。稀土Ce收得率为50%,试验钢最终成分如表1所示。

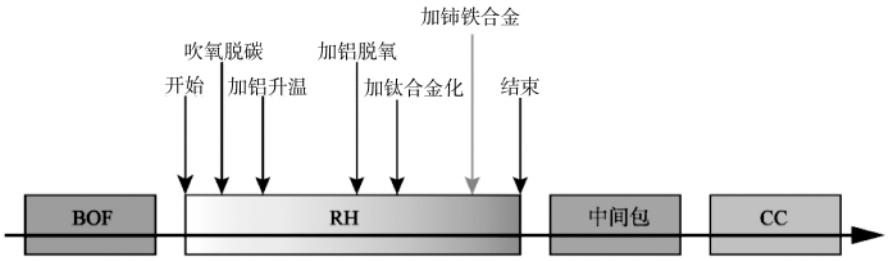


图1 稀土加入时序

表1 试验钢化学成分(质量分数) %

编号	C	Si	Mn	P	S	Al_s	Nb	Ti	B	Ce
2th	0.002 0	0.15	0.68	0.078	0.005	0.029	0.027	0.022	0.012	
3th	0.001 8	0.14	0.70	0.074	0.005	0.032	0.025	0.025	0.010	0.002 2

连铸过程采用严格的防止二次氧化的保护浇铸措施,防止增氮增氧。在生产过程中除添加稀土外,其他工艺完全相同。

为分析稀土对渣成分及对钢水洁净度变化的影响,分别对加稀土与不加稀土两个炉次从转炉离位开始进行系统取样,钢包工作容量240 t,渣样及提桶样取样位置及深度保持一致,具体取样方案明细如表2所示。

表2 冶炼各工序取样明细表

生产工序	取样时刻	取样类别	
转炉工序	转炉离位	渣样	
RH工序	RH进站	渣样	
	脱碳结束		钢样
	加铝后3 min		钢样
	加钛合金后2 min		钢样
	RH出站	渣样	钢样
	镇静10 min		钢样
中间包	钢包剩余120 t	渣样	钢样
铸坯	铸坯宽度1/4 厚度1/4		钢样

中国知网 https://www.cnki.net

试验过程中对全流程所取渣样通过 XRF 与 XRD 进行化学成分检测，并进行渣样的碱度、钙铝比以及全铁含量计算与对比分析。通过氧氮分析仪对冶炼全流程提桶钢样及铸坯样进行氧氮检测与对比分析。

产出铸坯规格为 230 mm × 1 410 mm，加稀土与不加稀土铸坯试样分别选择在每炉第 2 流第 2 块铸坯尾部切取，如图 2 所示。具体位置为铸坯宽度1/4处，厚度方向选择 1/4、1/2 及 3/4 处。

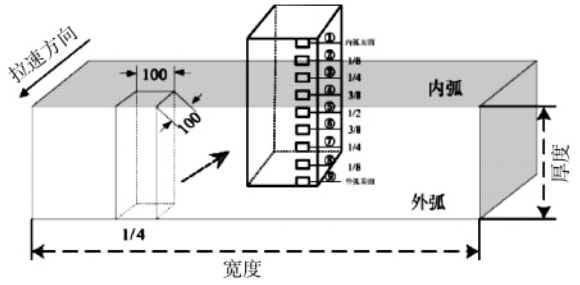


图 2　铸坯取样位置示意图

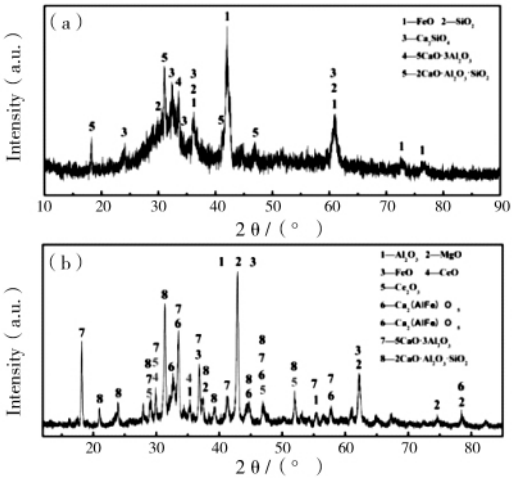
对所取的铸坯样进行切割、镶样、磨抛处理，然后用 ASPEX 扫描电镜对夹杂物进行检测统计，本研究检测时避开金相试样边部，圈定视场区域面积大于 50 mm^2。同时用 SEM – EDS 对夹杂物形貌及成分进行观测。通过以上试验结果的对比，分析稀土添加对 IF 钢洁净度的影响。

2　试验结果与讨论

2.1　稀土 Ce 对 IF 钢渣影响

通过渣样检测结果对比得出，加稀土炉次在 RH 出站的渣样中并未发现稀土，直到中间包中才检测到稀土含量。这是因为稀土加入时刻为破空前的一个循环，待 RH 结束时，稀土大都存在于钢液中，形成的稀土型夹杂物还未还得及上浮至渣中，在静置过程中，渣有充分的时间上浮，在浇铸过程钢包剩余 120 t 时，发现渣中含有 CeO 和 Ce_2O_3，说明铈铁合金加入钢液中，存在的价态为 +2、+3 价，见图 3。

图 4 为 1# 与 2# 冶炼各环节渣中 CaO/Al_2O_3 以及 TFe 变化对比，中间包 TFe 含量为 5% 左右，CaO/Al_2O_3 均稳定在 1.3 左右。结果显示稀土对渣氧化性以及钙铝比的影响很小。因为稀土加入时刻为破空前的一个循环，待 RH 结束时，稀土大都存在于钢液中，形成的稀土型夹杂物还未还得及上浮至渣中，在镇静过程中，渣有充分的时间上浮，因此在中间包渣中检测到稀土铈的氧化物。



(a) RH 出站渣样;
(b) 浇铸剩余 120 t 时中间包渣样

图 3　渣样 XRD 分析

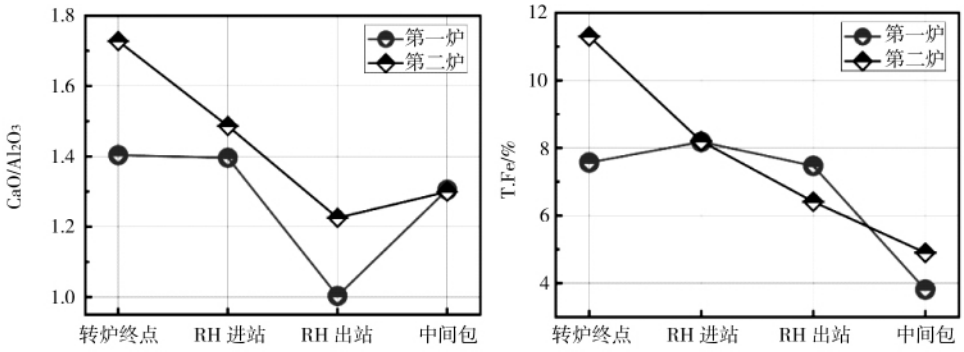


图 4　渣中 CaO/Al_2O_3 以及 TFe 变化

中国知网　https://www.cnki.net

2.2 稀土 Ce 对 IF 钢全流程氧氮影响分析

全流程氧氮变化能间接反应钢液的洁净度变化，对加稀土和未加稀土炉次进行全流程氧氮检测分析，结果如图 5、图 6 所示。从图中对比可以看出，未加稀土炉次中包氧含量为 0.002%，氮含量为 0.002 9%，铸坯中氧含量为 0.001 4%，氮含量为 0.003%，加稀土炉次全流程氧含量同样呈现下降趋势，中间包氧含量为 0.001 9%，氮含量为 0.003%，铸坯中氧含量为 0.001 3%，氮含量从 RH 出站一直保持在 0.003%。

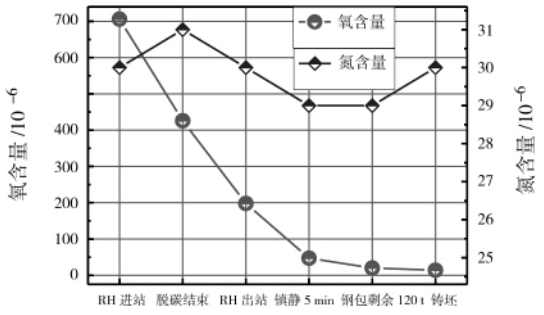


图 5 未加稀土全流程氧氮变化

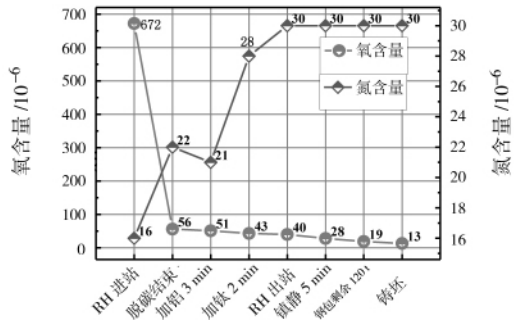


图 6 加稀土全流程氧氮变化

添加稀土后夹杂物的组成由 MnS、CaS、TiN 和含有 Ca、Al、Mg 的氧化夹杂物变为含有变少的 MnS、TiN、Ca、Al 氧化物与稀土 Ce 硫化物及氧化物的夹杂物，夹杂物尺寸明显减小。稀土 Ce 能够有效的球化夹杂物形貌，使钢中单纯链状和条状的 Al_2O_3、MnS 夹杂物变形为等轴或趋近于球形和纺锤形的夹杂物，没有突出的尖角，夹杂物尺寸明显降低，并且分布更加弥散，与文献[13-14]中报道结果一致。但是总量不变，存在于钢中，因此检测结果氧氮总量一致。

2.3 稀土 Ce 对 IF 钢铸坯夹杂物影响分析

首先进行夹杂物自动扫描统计分析，铸坯中主要夹杂物 Al_2O_3、TiN、Al－O－Ti 类、Al－O－Ti－MnS 类夹杂物进行统计分析，研究添加稀土对铸坯中各类夹杂物数量、尺寸以及分布的影响。

图 7 为加稀土与未加稀土铸坯不同位置 Al_2O_3 统计结果，从图中可以看出，未加稀土炉次中铸坯厚度方向 Al_2O_3 尺寸较大，内外弧到铸坯中心增大，铸坯中心平均尺寸为 7.1 μm，内外弧表面尺寸分别为 4.9 μm 和 6.3 μm，加稀土炉次铸坯内弧表面、中心，外弧表面 Al_2O_3 尺寸依次为 2.9 μm、2.4 μm、2.2 μm，稀土加入之后铸坯中 Al_2O_3 尺寸降低，Al_2O_3 数量增加。

加入稀土还能对夹杂物进行变质处理，对夹杂的球化及其弥散分布能增加夹杂物与晶界抵抗裂纹萌生和扩展的能力，减小了应力集中[15]。稀土促使夹杂物变性，夹杂物在铸坯不同位置整体趋势为形貌细小但数量增多，细小均匀的夹杂物对提高强度及韧性有显著作用。

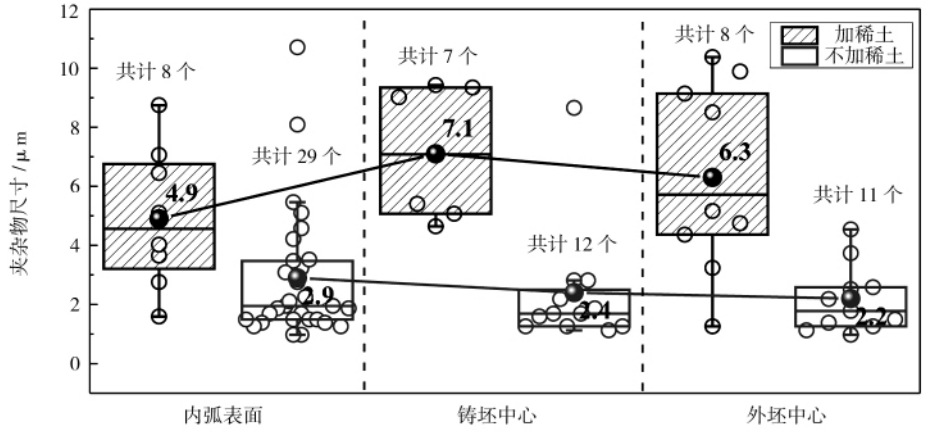


图 7 加稀土与未加稀土铸坯不同位置 Al_2O_3 统计

中国知网 https://www.cnki.net

3　结论

(1) RH 出站时渣中未发现稀土氧化物,稀土氧化物未上浮到渣中,在浇铸过程中,发现渣中含有 CeO 和 Ce_2O_3,存在的价态为 +2、+3 价。

(2) 加稀土与未加稀土时,对渣中氧化性以及钙铝比的影响不大,中间包 TFe 含量基本上在 5% 左右,CaO/Al_2O_3 均稳定在 1.3 左右。

(3) 未加稀土炉次中铸坯厚度方向 Al_2O_3 尺寸较大,内外弧到铸坯中心增大,稀土加入之后铸坯中 Al_2O_3 尺寸降低,Al_2O_3 数量增加,细小均匀的夹杂物对提高强度及韧性有显著作用。

参　考　文　献

[1] M. Wang, Y. P. Bao, L. H. Zhao, L. Lu and Q. Yang. Relationship between the size of inclusions in steel and total oxygen (T. O) [J]. Chinese Journal of Engineering, 2015, 37 (Sl): 01 – 04.

[2] H. Li, Y. C. Yu, X. Ren, S. H. Zhang and S. B. Wang. Evolution of Al_2O_3 inclusions by cerium treatment in low carbon high manganese [J]. Journal of Iron and Steel Research (International), 2017, 24(09): 925 – 934.

[3] X. H. Yang, P. F. Wu, C. C. Wu and G. G. Cheng. Study on Behavior of Rare Earth Modified Inclusions in Special Steel [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2010, 28 (05): 612 – 617.

[4] J. C. Yang, H. W. Li, L. Zhou, J. Zhang and N. Liu. Mechanism of trace cerium in ultra – clean IF steel [J]. Iron and Steel, 2015, 50 (11): 81 – 87.

[5] B. Wen, B. Song, N. Pan, Q. Y. Hu and J. H. Mao. Effect of austenitizing temperature on microstructure in 16Mn steel treated by cerium [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2011, 18(06): 652 – 657.

[6] H. W. Li, J. C. Yang, J. Zhang and L. Zhou. Precipitation behaviors of titaniferous inclusions in cerium – containing IF steel [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2015, 27(09): 49 – 52.

[7] X. Y. Fu, J. C. Yang, X. Z. Jiang, L. P. Zhao and P. Wu. Effects of Ce on the Inclusions and Impact Toughness of T91 Heat – resistant Steel [J]. Chinese Rare Earths, 2015, 36 (05): 60 – 65.

[8] L. Lin, Y. P. Bao, W. Jiang and Q. F. Wu. Effect of Na_2O on Phosphorus Enrichment and Separation in P – Bearing Steelmaking Slag [J]. ISIJ Int., 2015, 55(03): 552 – 558.

[9] L. M. Wang. Role and Application Prospect of Rare Earth Elements in New Generation High Strength and Toughness Steel [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2004, 1 (1): 48 – 51.

[10] X. Yu, Z. H. Zhang and J. X. Xie. Effects of rare earth elements dopingon ordered structures and ductility improvement of Fe – 6.5 wt% Si alloy [J]. Materials Letters, 2016, 184: 294 – 297.

[11] Y. Y. Zhao, J. F. Wang, S. Zhou and X. D. Wang. Effects of rare earth addition on microstructure and mechanical properties of a Fe – 15Mn – 1.5Al – 0.6C TWIP steel [J]. Materials Science & Engineering A, 2014, 608: 106 – 113.

[12] J. C. Yang, H. C. Yang and J. J. Gao. Effect of Ce on Microstructure and Mechanical Properties of A36 Ship Plate Steel [J]. Chinese Rare Earths, 2015, 36(5): 43 – 47.

[13] F. Dong, Z. F. Cui, G. H. Shen and S. L. Guo. Effect of Cerium on Microstructure and Mechanical Properties of Special Protective Steel Plate [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2016, 34(03): 320 – 326.

[14] L. H. Wang, D. Tang, A. M. Zhao and H. T. Jiang. Effects of RE content on microstructure and properties of TRIP/TWIP steels [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2016, 37(02): 110 – 115.

[15] Y. Xiang, Z. G. Chen, X. Wei and Z. J. Wu. Influence of Ce on Microstructure and Properties of High – carbon High – boron Steel [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(06): 1335 – 1339.

中国知网　https://www.cnki.net