稀土 Ce 在微合金钢冶炼连铸过程的应用*

陈 胜[1,2], 杨 峰[1], 张嘉华[1], 魏晓东[1], 徐少华[3], 李志成[3]

(1. 内蒙古包钢钢联股份有限公司技术中心, 内蒙古 包头 014010;
2. 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;
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)

摘 要: 通过对钢液中 Ce 及其化合物的标准生产吉布斯自由能绝对值的对比, 获得 Ce 加入到钢液后的稳定化合物类型及其变化规律; 阐述了采用 KR + BOF + LF + RH + CCM 工艺路线生产稀土钢时, 未加入稀土炉次与加入稀土 Ce 炉次, 稀土含量在钢液中的变化情况及其对钢液中 $w[S]$、钢水洁净度的影响。

关键词: 稀土 Ce; 钢液; 洁净度

中图分类号: TG146.4^{+}5 **文献标识码**: B **文章编号**: 1009 - 5438(2019)06 - 0071 - 04

DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2019.06.018

Applications of Rare Earth Ce in Smelting and Continuous Casting Processes of Microalloyed Steel

Chen Sheng[1,2], *Yang Feng*[1], *Zhang Jia - hua*[1], *Wei Xiao - dong*[1], *Xu Shao - hua*[3], *Li Zhi - cheng*[3]

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

Abstract: In the paper, it is introduced the types and change rules of stable compound after add Ce into the liquid steel are obtained by comparing the absolute values of gibbs free energy for the standard production of Ce and its compounds in liquid steel; it is elaborated the changing situations of rare earth content in liquid steel as well as its effect on $w[S]$ in liquid steel and cleanliness of liquid steel for the heats without adding rare earth and with adding rare earth Ce when producing rare earth steel with the KR + BOF + LF + RH + CCM process route.

Key words: rare earth Ce; liquid steel; cleanliness

包头市境内拥有的白云鄂博铁矿具有矿产资源 种类多、储量大、品位高、分布集中、易于开采的特

收稿日期: 2019 - 09 - 16

作者简介: 陈 胜(1989 -), 男, 内蒙古包头市人, 在读博士, 工程师, 现从事洁净钢冶炼相关技术工作。

点,尤以金属矿产得天独厚,其中稀土矿不仅是包头的优势矿种,也是国家矿产资源的瑰宝。为提高市场竞争能力,合理利用稀土资源丰富、储量饱满的优势,包钢近年来不断开发出了热轧结构用钢、汽车大梁用钢、汽车轮用钢、硅钢等一系列稀土处理钢。实际冶炼连铸过程通过采用 KR + BOF + LF + RH + CCM 的工艺路线,LF 精炼处理结束进行钙处理和软吹控制,RH 处理末期添加稀土并缩短静置时间,以达到稳定浇注。但对于稀土 Ce 元素对低合金钢在冶炼和连铸过程的影响分析还较为欠缺,本文主要针对稀土 Ce 对 w[S]、钢水洁净度和铸坯组织进行研究。

1 稀土 Ce 在钢液中的热力学行为

稀土 Ce 元素具有极高的化学活性,在钢液中 Ce_2O_3 的标准生产吉布斯自由能绝对值与 CaO 相当,脱氧、脱硫能力十分出色[1]。当稀土 Ce 加入到钢液后会发生一系列反应。1 mol Ce 在 1 873 K 时的脱硫、脱氧反应的优先顺序为 $CeO_2 \rightarrow Ce_2O_3 \rightarrow Ce_2O_2S \rightarrow Ce_2S_3 \rightarrow Ce_3S_4 \rightarrow CeS$[1]。除脱氧、脱硫外,稀土 Ce 元素还与 Al、N、P 等元素反应生成相应的化合物,其中 $CeAlO_3$ 的标准生成吉布斯自由能绝对值高于 CeO_2,即稀土 Ce 的加入会优先与 Al_2O_3 进行反应。故在现行工艺中优先进行 LF 脱氧及钙处理工作,将 Al_2O_3 类夹杂物优先变性并软吹上浮,以提高稀土收得率的同时,避免形成复合稀土铝化物而污染钢液影响浇注。

2 稀土 w[Ce] 的变化

稀土炉次在 RH 处理末期加入 200 kg 稀土合金(w[Ce] 为 30%) 于钢水内,纯循环 7 min 后破空复压,复压后直接吊运到铸机等待浇注,此炉钢水共静置 14 min。分别对不同时间节点取样以化验 w[Ce],具体取样节点及 w[Ce] 见表 1。

表 1 稀土含量检测值 %

时间节点	RH 离位	中包(160 t)	中包(80 t)
w[Ce]	0.015 0	0.009 1	0.010 0

从化验结果可知,在加完稀土合金后,钢液中 w[Ce] 均为 0.015 0%,中包试样中 w[Ce] 为 0.009 1% ~ 0.010 0%,根据化验后中包 w[Ce] 计算获得稀土 Ce 的收得率为 38.35% 和 42.14%(见表 2)。w[Ce] 的减少考虑由于稀土铈起到了夹杂物变性的作用,所形成的夹杂物在静置和浇注过程中上浮进入钢渣内。

表 2 稀土收得率

合金中 w[Ce] /%	稀土合金加入量 /kg	钢水重量 /t	中间包 w[Ce] /%	收得率 /%
30	200	252.88	0.009 1(160 t)	38.35
			0.010 0(80 t)	42.14

3 稀土 Ce 对 w[S] 的影响

在冶炼工艺路线中,LF 精炼的作用除了提前进行夹杂物变性外,在造渣过程进行脱硫对于稀土钢的冶炼也至关重要。图 1 为添加稀土炉次和未加稀土炉次 w[S] 在不同工序的变化,如图可知在 LF 离位时钢液中 w[S] 不超过 0.009%,但在 RH 处理后加稀土炉次 w[S] 降幅较大。

RH 真空处理过程,钢渣与钢液间接触反应较缓慢且钢渣碱度为 3.4 ~ 3.6,钢渣脱硫能力较弱。从图 1 可知,未加入稀土炉次在合金化过程中 w[S] 增加了 0.000 5%,而加入稀土炉次 w[S] 在加完稀土后有所减少。从图 1 w[S] 的变化情况可知,在 RH 加入稀土合金后 w[S] 降低了 0.000 6%,说明当钢中 w[S] 为痕量时,稀土铈可起到深度降低钢中 w[S] 的作用。

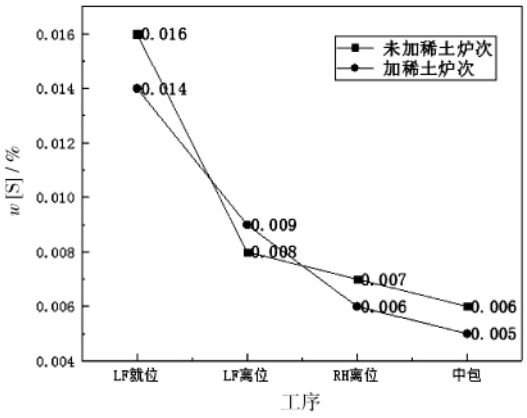


图 1 w[S] 变化图

4 稀土 Ce 对钢水洁净度的影响

对于微合金钢而言,典型夹杂物为 Al_2O_3 和 MnS 类,三者既会单独存在于钢水中,也会与 CaO 形成复合类型的夹杂物存在,图 2 为未加入稀土炉

次典型夹杂物扫描电镜照片，从图中可以观察到单独存在的 Al_2O_3 类夹杂物尺寸较小，经过钙处理后 Al_2O_3 类夹杂物形状为圆形，但 MnS 类夹杂物尺寸偏大且呈现长条状。条状的 MnS 导致钢的各向异性的同时，还会引起层状撕裂的发生。

从热力学可知稀土 Ce 的化学形状较为活泼，向钢液中加入 Ce 后会优先于 Al、Mn 与 O、S 等元素反应形成稀土夹杂物，也会与 Al_2O_3 反应形成复合类夹杂物。李中元等人[2]认为钢中加入稀土 Ce 元素后，夹杂物明显变质且呈现球状。杨吉春[3]等人研究表明，稀土 Ce 元素能够使得长条状的夹杂物变成球状的氧硫化物，从而减少应力集中，改善力学性能。

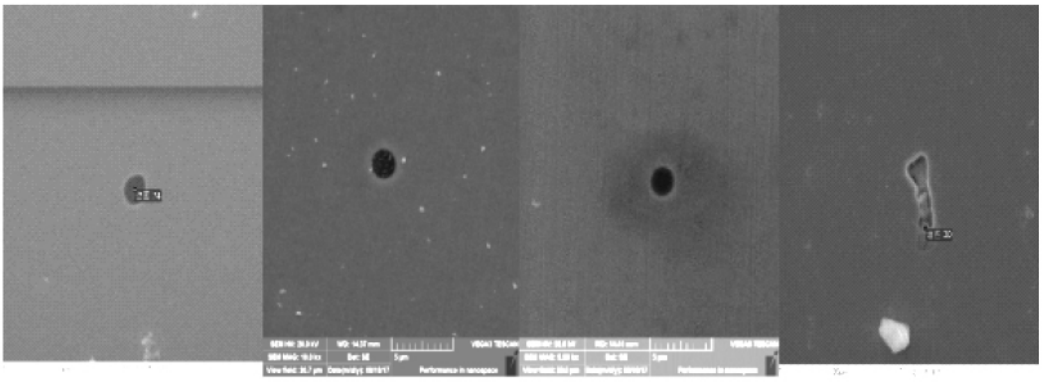


图 2　未加入稀土炉次典型夹杂物形态

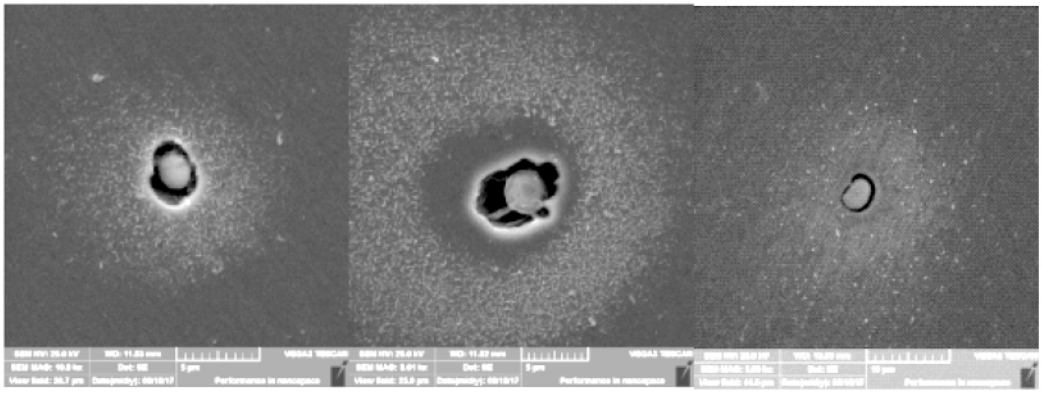


图 3　加入稀土炉次典型夹杂物形态

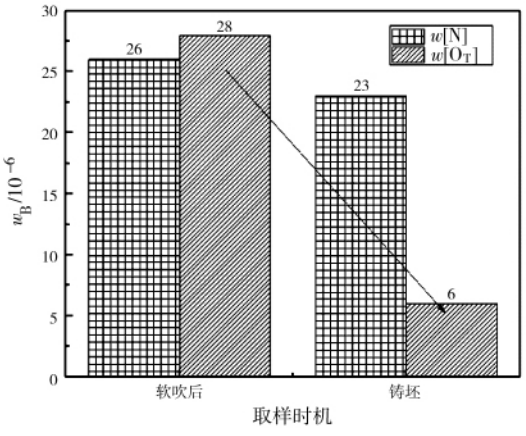


图 4　钢中 $w[N]$、$w[O_T]$ 变化图

图 3 为加入稀土炉次夹杂物扫描电镜图片，所形成的稀土复合夹杂物尺寸较小且形状呈现椭圆状，边缘较光滑，未发现大颗粒状 Al_2O_3 类夹杂物或条状 MnS 类夹杂存在。图 4 为不同取样时机测得钢液中 $w[O_T]$ 和 $w[N]$ 数据图，从检查获得的数据可知，添加完稀土后钢中全氧含量从 LF 精炼软吹后的 0.002 8% 降低到铸坯中的 0.000 6%，钢液的洁净度有所提升。

图 5 为板坯不同位置取样分析夹杂物数量检测结果，夹杂物个数从内弧 1/4 到外弧 1/4 不断减少，所检测出外弧 1/4 出夹杂物数量为 6 881 个/mm^2。

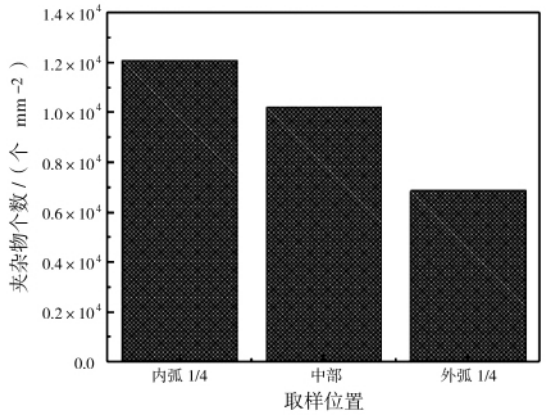


图5 板坯不同位置夹杂物数量

5 结论

(1) 稀土Ce元素除具有脱氧能力外,在RH加入稀土合金后 w[S]降低了0.000 6%,说明当钢中 w[S]为痕量时,稀土铈可起到深度降低钢中 w[S]的作用。

(2) 在RH处理末期加入200 kg稀土合金(w[Ce]为30%),分别对不同时间节点取样以化验稀土 w[Ce],根据化验后中包 w[Ce]计算获得稀土铈的收得率为38.35%和42.14%。

(3) 加入稀土炉次所形成的稀土复合夹杂物尺寸较小且形状呈现椭圆状,边缘较光滑,未发现大颗粒状 Al_2O_3 类夹杂物或条状MnS类夹杂存在,钢中全氧含量有所降低,钢液的洁净度有所提升。

(4) 观测加入稀土炉次板坯不同位置夹杂物数量,夹杂物数量由内弧1/4处、中部到外弧1/4处逐渐递减,外弧1/4处夹杂物无6 881个/mm^2。

参 考 文 献

[1] Waudby P E. Rare earth additions to steel [J]. International Metals Reviews, 1978, 23(1): 74.

[2] 杨吉春,杨昌桥,周莉,等. Ce对IF钢显微组织和力学性能的影响[J]. 稀土,2014,35(5): 25.

[3] 李中元,李长荣. 稀土Ce元素对钢中夹杂物变质的影响[J]. 材料热处理学报2018,39(10): 75.

(上接第58页)

由图6、图7数据可知,Q345E加稀土1#试样焊缝疲劳极限为230 MPa,Q345E未加稀土2#试样焊缝疲劳极限为220 MPa。

由以上实验数据可知,Q345E加入稀土元素后钢中的B类、D或DS类夹杂物在尺寸和数量上都有所减少,从而可以有效的提高Q345E母材及焊缝的疲劳性能,母材疲劳强度提高15 MPa以上,焊缝疲劳强度提高10 MPa以上。

3 结论

(1) 稀土对Q345E母材的力学影响不大,Q345E母材的金相显微组织均铁素体+珠光体,加稀土后的母材晶粒比不加稀土的晶粒要细小,说明稀土元素可以细化Q345E母材金相组织。

(2) Q345E加稀土后焊缝的强度和延伸没有明显变化,从焊缝的金相显微组织对比,焊缝处组织为贝氏体+铁素体,加稀土后的焊缝热影响区组织比未加稀土的细。

(3) Q345E加入稀土后晶粒度可以提高0.5~1.0个级,且加入稀土的试样B类、D或DS类夹杂物在尺寸和数量上都有所减少。稀土在细化晶粒、净化钢液、控制夹杂物形态等方面具有一定的作用,从而可以有效的提高Q345E母材及焊缝的疲劳性能,母材疲劳强度提高15 MPa以上,焊缝疲劳强度提高10 MPa以上。

参 考 文 献

[1] 程友明. 低合金高强度钢的焊接性能分析[J]. 广东造船,2002,(4): 16.

[2] GB T3075—2008,金属材料轴向疲劳试验[S].