稀土氧化物对连铸保护渣理化性能的影响*

王爱兰[1,2],智建国[2,3],张怀军[1],陈建新[1],张晓峰[1]

(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总工室,内蒙古 包头 014010)

摘 要:稀土钢浇铸过程中,稀土氧化物进入到保护渣熔融层中,影响和限制了保护渣冶金性能的正常发挥,针对这一问题,文章系统分析了稀土氧化物对结晶器保护渣不同碱度熔化温度、粘度和结晶温度的影响。结果表明,少量的稀土氧化物对保护渣有助熔作用,随稀土氧化物含量的增加,不同碱度保护渣的熔化温度、粘度和结晶温度变化显著。

关键词:稀土氧化物;结晶器保护渣;理化性能
中图分类号:TF777 **文献标识码**:B **文章编号**:1009-5438(2019)06-0075-04
DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2019.06.019

Effects of Rare Earth Oxides on Physical and Chemical Properties of Casting Powder for Continuous Casting

Wang Ai-lan[1,2], *Zhi Jian-guo*[2,3], *Zhang Huai-jun*[1],
Chen Jian-xin[1], *Zhang Xiao-feng*[1]

(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. *Office of Chief Engineer of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*)

Abstract: In the process of casting rare earth steel, the rare earth oxides enter the melting layer of casting powder, which affects and limits the normal play for metallurgical properties of casting powder. In the paper, the effects of rare earth oxides on melting temperature, viscosity and crystallization temperature of mould flux with different basicities are systematically analyzed aiming at the problem. The results showed that a small amount of rare earth oxides could facilitate the melting of casting powder as well as the melting temperature, viscosity and crystallization temperature of casting powder with different basicities were changed significantly with the increase of rare earth oxides content.

Key words: rare earth oxide; mould flux; physical and chemical properties

随着稀土在钢中应用技术的不断进步,稀土作为一种钢的改质剂和微合金化元素,能有效提高或

收稿日期:2019-09-16
作者简介:王爱兰(1968-),女,内蒙古包头市人,工程师,现从事炼钢工艺研究工作。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

改善钢材特殊性能(耐磨、冲击、耐腐蚀等)的作用越来越受到人们的关注。包钢具有得天独厚的稀土资源优势,为尽快把稀土资源优势转化为稀土钢的品种和质量优势,近年来在稀土耐候钢、稀土耐热钢、稀土重轨钢、稀土管线钢、稀土船板钢、稀土风电钢等品种进行了大量研发与工业化生产,充分证明了稀土在钢中能细化晶粒、有效改善夹杂形态和分布,可显著改善和提高钢材耐磨、冲击、耐腐蚀等性能。但稀土钢的可浇性是当前生产面临的重大难题,严重阻碍了稀土在钢中的应用和发展。作为影响因素之一的结晶器保护渣越来越受到重视。在稀土钢生产过程中,由于稀土金属活泼易氧化,在浇铸过程中,钢中的稀土金属及其氧化物必有部分与熔融的保护渣发生反应,使熔渣的组分和性能发生明显的变化,再加上上浮至渣金界面的稀土夹杂物具有强烈的聚结倾向,必然会加剧保护渣性能的恶化,影响和限制其冶金功能的正常发挥[1],严重影响连铸工艺顺行和铸坯质量的稳定。为此,本文讨论了不同含量稀土氧化物对低、中碳钢厚板坯用结晶器保护渣理化性能的影响,找出了稀土氧化物对保护渣熔化温度、粘度和结晶温度的影响规律,为提高稀土钢可浇性和铸坯质量提供重要的理论依据。

1 实验方法

实验分别采用GX-Ⅲ型高温物性测试仪、熔体物性综合测试仪和SHTT-Ⅱ型熔化结晶温度测试仪进行熔化温度、粘度、及结晶温度的检测。研究用渣料为低、中碳钢厚板坯生产用连铸结晶器保护渣,其理化性能见表1、表2。对渣料进行充分研磨,然后与不同含量的稀土氧化物充分混合。所用稀土氧化物是由以La和Ce为主的混合稀土丝在空气中燃烧制得,稀土丝中稀土含量见表3。为准确定位稀土氧化物加入量的基点,通过多次实验检测发现,当保护渣中 $w(RE_xO_y)$ 增加到0.5%时,才能引起保护渣物理性能的改变,因此, $w(RE_xO_y)$ 按0.5%、1%、3%、5%、7%、9%、11%、13%和15%添加到保护渣中。

表1 保护渣化学成分(质量分数/%)及碱度

渣号	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	F	MnO	Fe_2O_3	$C_{固}$	K_2O	Na_2O	BaO	R
低碳钢用渣	32.46	29.2	1.94	5.47	7.60	0.283	<0.5	3.5	0.251	8.18	0.025	0.9
中碳钢用渣	25.57	30.7	2.16	3.69	6.65	3.73	<0.5	5.5	0.234	7.91	0.014	1.2

表2 保护渣物理性能

渣号	熔化温度/℃			熔化区间/℃	熔速/s	1 300 ℃粘度/(Pa·s)
	软化点	半球点	流动点			
低碳钢用渣	1 088	1 138	1 153	65	65	0.33
中碳钢用渣	1 058	1 125	1 140	82	78	0.21

表3 稀土丝成分分析(质量分数) %

La	Ce	Pr	Nd	Sm
38.04	46.62	9.17	5.82	0.349

2 实验结果及分析

2.1 稀土氧化物对保护渣熔化性能的影响

图1为稀土氧化物对低、中碳钢用保护渣熔化温度的影响,对低碳钢用结晶器保护渣,当 $w(RE_xO_y)$ <2%,随 $w(RE_xO_y)$ 的增加,熔化温度有所下降;当 $w(RE_xO_y)$ ≥2%时,熔化温度随 $w(RE_xO_y)$ 的增加而升高。对中碳钢用结晶器保护渣,当 $w(RE_xO_y)$ ≤4%时,熔化温度有所下降;当 $w(RE_xO_y)$ >4%时,随 $w(RE_xO_y)$ 的增加,熔化温度逐渐升高。综上可知,不同 $w(RE_xO_y)$ 对低、中碳钢用保护渣熔化温度的影响规律相似,少量稀土氧化物对保护渣有助熔作用,随 $w(RE_xO_y)$ 的增多,熔化温度逐渐升高。熔化温度先低后高是由于稀土氧化物是碱性氧化物,当其较少时,与熔渣中 SiO_2 酸性物质生成低熔点物质,使熔化温度降低。当渣中 $w(RE_xO_y)$ 增多后,由于高熔点固相分散物(如铈钙硅石等)的生成,其熔化温度升高[2]。对渣样熔化过程及熔毕试样分析,当 $w(RE_xO_y)$ >1%后,两种保护渣在熔化过程中均产生分熔现象,且随 RE_xO_y 的增加,保护渣分熔流失现象严重。如图2所示。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

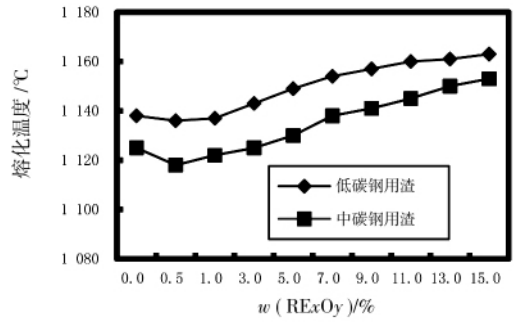
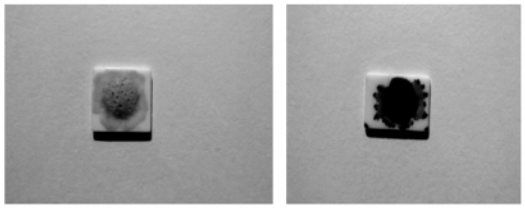


图 1　稀土氧化物对保护渣熔化温度的影响



（a）低碳钢渣　　（b）中碳钢渣

图 2　保护渣熔毕试样

产生分熔现象是由于稀土氧化物熔点较高，随 $w(RE_xO_y)$ 的增加，其不可能在熔渣中自行熔化，只能被液态保护渣逐渐溶解[3]。

2.2　稀土氧化物对保护渣粘度的影响

2.2.1　$w(RE_xO_y)$ 对低碳钢用保护渣粘度的影响

不同 $w(RE_xO_y)$ 对低碳钢用结晶器保护渣粘度的影响见图3。随 $w(RE_xO_y)$ 的增加，1 300 ℃粘度值变化不大，粘度－温度曲线变化明显，主要特征为：

（1）当 $w(RE_xO_y) \leqslant 9\%$，粘度－温度曲线出现拐点温度较低，熔渣高温区域性能稳定性较好；

（2）当 $w(RE_xO_y) > 9\%$，粘度－温度曲线出现拐点所对应的温度显著提高，保护渣粘度随温度下降增加很快，拐点明显，熔渣高温区域性能稳定性变差，“短渣”特征较明显[4]。

2.2.2　$w(RE_xO_y)$ 对中碳钢用保护渣粘度的影响

不同 $w(RE_xO_y)$ 对中碳钢用结晶器保护渣粘度的影响见图 4。

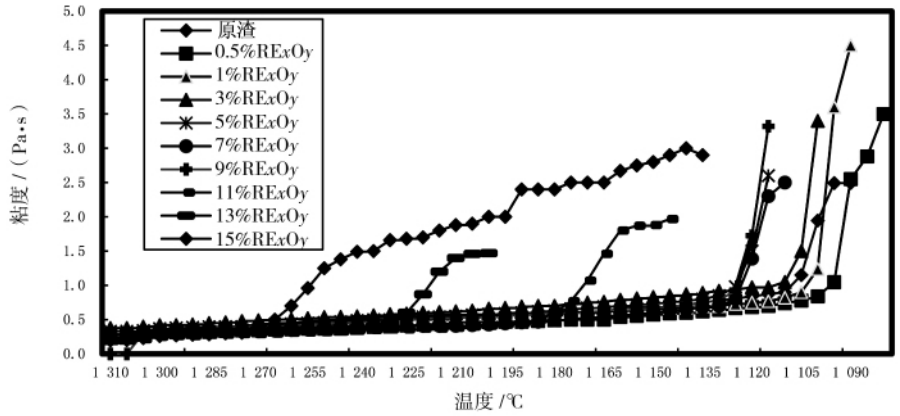


图 3　低碳钢用渣温度－粘度曲线

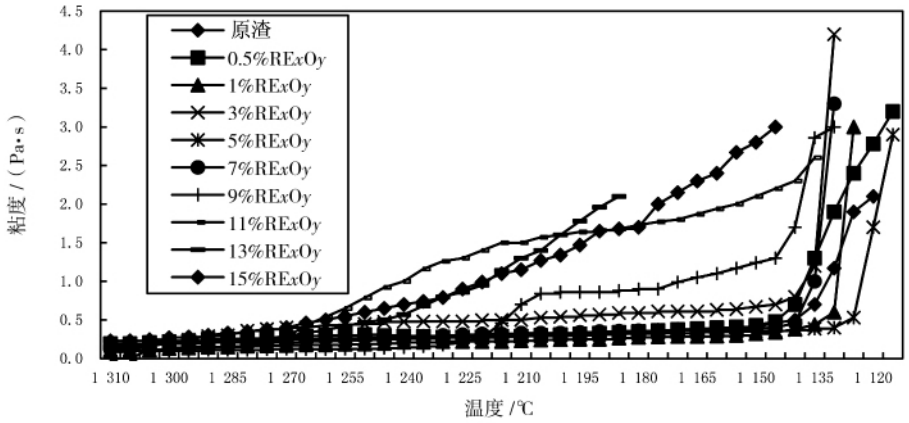


图 4　中碳钢用渣温度－粘度曲线

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

从图4看出，随 $w(RE_xO_y)$ 的增加，1 300 ℃粘度值变化不大，粘度－温度曲线变化特征为：

(1) 当 $w(RE_xO_y)$ ≤7%，随温度的降低，粘度缓慢升高，粘度曲线出现拐点温度较低，拐点明显，熔渣高温区域性能稳定性更好；

(2) 当 $w(RE_xO_y)$ >7%，保护渣粘度随温度下降显著增加，但粘度－温度曲线没有明显拐点，和低碳钢渣相比较，“长渣”特征较明显。综上可知，当 $w(RE_xO_y)$ >7%时，其对两种渣粘度－温度曲线的影响规律相似，随温度的降低，保护渣粘度显著增大，熔渣高温性能稳定性变差，尤其对低碳钢用保护渣粘度的影响更加明显[5]。由于中碳钢用保护渣中增加了MnO的配比，生成的锰橄榄石熔点较低，降低了保护渣的熔化温度和粘度，提高了保护渣吸收稀土氧化物的能力，使其呈现“长渣”特征。

2.3 稀土氧化物对保护渣结晶温度的影响

图5为两种渣随 $w(RE_xO_y)$ 的增加，结晶温度的变化规律。由图可知，稀土氧化物可显著提高保护渣的结晶温度，尤其对高碱度的中碳钢用渣更加明显，当 $w(RE_xO_y)$ >7%，低碳钢渣结晶温度升高速度减慢。结合文献研究成果[6]和X射线衍射分析可知，稀土氧化物进入保护渣会与保护渣组分发生化学反应，生成高熔点相(如铈钙硅石等含稀土的复杂硅酸盐)，导致冷却过程中液态保护渣中过早出现初生晶核，为枪晶石晶体的析出创造条件，使得保护渣结晶趋势显著。随 $w(RE_xO_y)$ 的继续增加，稀土氧化物在保护渣中的溶解趋于饱和，过剩稀土氧化物以固相形式存在，减弱了对保护渣结晶温度的影响。由此可见，含锰的高碱度中碳钢用渣溶解吸收稀土氧化物的能力较强。

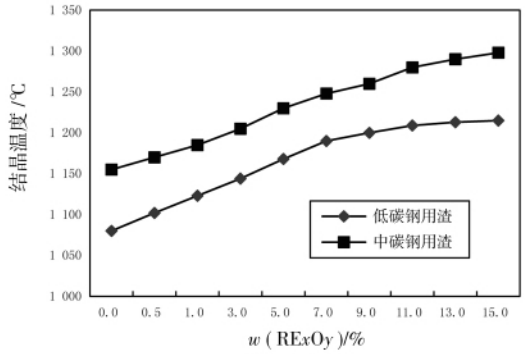


图5 稀土氧化物对保护渣结晶温度的影响

3 结论

(1) 不同 $w(RE_xO_y)$ 对低、中碳钢用保护渣熔化温度的影响规律相似，当 $w(RE_xO_y)$ <2%时，稀土氧化物对保护渣有助熔作用，随 $w(RE_xO_y)$ 的增多，熔化温度逐渐升高。

(2) 不同 $w(RE_xO_y)$ 对低、中碳钢用保护渣1 300 ℃粘度值影响不大，但其粘度－温度曲线变化显著。特别是当 $w(RE_xO_y)$ >7%时，保护渣高温粘度显著增大，熔渣高温性能稳定性变差。渣中配入一定量MnO，可减缓稀土氧化物对保护渣粘度的影响。

(3) 稀土氧化物可以提高保护渣结晶温度，特别是对高碱度的中碳钢用渣影响更加显著。

参 考 文 献

[1] 王德永，姚永宽，王新丽，等. 稀土钢连铸喂丝工艺存在的问题及对策[J]. 炼钢，2003，19(5)：14－17.

[2] 胡道峰. 结晶器喂稀土丝工艺及其在钢中的应用[J]. 炼钢，2001，17(5)：17－21.

[3] 孙长悌，林功文，赵爱和，等. 连铸保护渣在熔化过程中的分熔现象[J]. 钢铁，1981，(6)：12.

[4] 王德永，姜茂发，刘承军，等. 稀土氧化物对结晶器保护渣理化性质的影响[J]. 东北大学学报，2005，26(11)：1083.

[5] 刘著，唐萍，文光华，等. B_2O_3 在稀土钢连铸保护渣中作用机制的研究[J]. 稀有金属，2006，30(4)：457－461.

[6] Kyoden H, Doihara T, Nomura O. Development of moldpowder for high speed continuous casting of steel[A]. MoldPowder for Continuous Casting and Bottom PouringTeeming[C]. Pittsburgh, 1987. 45－49.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net