稀土在炼钢各工序含量变化规律研究*

朱 君[1,2]

(1. 内蒙古包钢钢联股份有限公司炼钢厂,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)

摘 要: 生产25CrMoBVRE和U76CrRE试验采用钢包投入法加入稀土合金,经铁水预处理、转炉冶炼、采用脱氧合金化工艺,在LF钢包精炼采用深脱硫工艺,精炼后,钢水中硫含量及氧含量很低,对提高稀土收得率有积极作用。通过有效控制钢水的氧、硫含量,分别在VD前、后钢包中进行加入稀土镧硅钙铁合金、稀土铈铁合金,稀土加入量分别为0.012%和0.003%,试验结果表明,采取相应的保护浇注措施,未出现水口堵塞现象,生产工艺顺行,操作方便,稀土收得率分别达到15%和40%。成本降低分别为60%和50%。稀土在钢中分布均匀,有改善夹杂物作用,产品性能完全满足产品标准及用户使用要求。

关键词: 稀土; 加入工艺; 微合金化作用
中图分类号: TF723 **文献标识码**: B **文章编号**: 1009-5438(2019)06-0021-06
DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2019.06.006

Study on Change Rules of Rare Earth Content in Each Process of Steel-making

Zhu Jun[1,2]

(1. *Steel-making Plant 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*)

Abstract: In the experiment of producing 25CrMoBVRE and U76CrRE, the ladle input method was used to add rare earth alloy. After pretreatment of hot metal, converter smelting, deoxidization and alloying process, deep desulfurization process in LF ladle refining, the sulfur and oxygen contents in molten steel were very low, which had positive effects on improving the yield of rare earth. The rare earth La-Si-Ca-Fe alloy and Ce-Fe alloy were added into ladle before and after VD by effectively controlling the oxygen and sulfur contents in molten steel as well as the amount added were 0.012% and 0.003% respectively. The test results showed that there was no nozzle clogging, the production process was trouble-free, operations were convenient, yields of rare earth could reach 15% and 40% respectively as well as costs were reduced by 60% and 50% respectively by taking corresponding protective pouring measures. The distribution of rare earth in steel is uniform, which can improve inclusions. The properties of products can fully meet the requirements of product standards and customer use.

Key words: rare earth; addition process; microalloying

收稿日期: 2019-09-16

作者简介: 朱 君(1987-),男,内蒙古包头市人,硕士,工程师,主要从事钢铁冶金技术工作。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

包钢具有得天独厚的稀土资源优势，近年来，为了满足钕铁硼稀土永磁材料快速发展对稀土金属Nd的需求，包头稀土扩大了生产规模。在大量分离Pr、Nd元素的同时，也分离出来La、Ce等其它轻稀土元素，由于市场需求量有限，造成了该类产品的供过于求。之前的稀土钢中的稀土均指混合稀土，受稀土分离技术的限制，单一稀土在钢中应用的研究还很少。单一稀土金属La、Ce的成本仅为混合稀土的40%左右。为此，解决La、Ce应用领域，平衡应用稀土资源也是稀土行业急需解决的问题。

因此，从技术、成本和资源角度出发，研究单一稀土在洁净钢中的微合金化作用对于稀土资源的合理利用，适应钢铁工业的发展趋势，促进稀土在金属材料中的应用有着重要的意义。

1 稀土元素在钢中的作用机理

稀土不仅能净化钢液，而且能细化钢的凝固组织，改变夹杂物的性质、形态和分布，控制硫化物为主的夹杂形态[1]。随着钢的洁净度不断提高，稀土元素的微合金强韧化作用日益突出。微合金化的强韧化程度决定于微量稀土元素的固溶强化。固溶在钢中的稀土往往通过扩散机制富集于晶界，减少了杂质元素在晶界的偏聚[2]。稀土同样能使晶粒细化，使夹杂物形貌发生了改善，能提高钢室温的显微硬度，并且改善横、纵向冲击韧性塑性。

2 试验方案

2.1 生产工艺

25CrMoBVRE: 铁水预处理→120 t转炉冶炼→LF精炼→VD真空处理→圆坯连铸→轧制无缝管

U76CrRE: 铁水预处理→150 t转炉冶炼→LF精炼→VD真空处理→方坯连铸→轧制重轨

2.2 试验稀土材料

试验稀土材料采用高稀土镧(30%)硅钙铁合金、稀土铈(10%)铁合金。

2.3 试验方案

根据连铸生产25CrMoBVRE、U76CrRE钢的生产工艺要求，钢包稀土加入试验方案拟定如下。

(1) 在生产25CrMoBVRE时，VD真空处理前钢包投入法加入高稀土镧硅钙铁合金试验；稀土加入量为0.012%；进行单炉试验，三炉连浇试验。

(2) 在生产U76CrRE时，VD真空处理后钢包投入法加入稀土铈铁合金试验，稀土加入量为0.003%。

(3) 采用钢包投入法，将计算好的稀土镧硅钙铁合金，稀土铈铁合金加入钢包内。

2.4 相关工艺保证

(1) 采用低氧低硫生产技术。

(2) 保证软吹时间。

(3) 连铸采用保护浇注措施。

3 钢包加入稀土合金试验过程

3.1 25CrMoBVRE钢单炉试验

在炼钢厂生产25CrMoBVRE时，该钢是经VD真空处理钢种，在120 t钢包LF精炼后，进行单炉VD前加入稀土镧硅钙铁合金试验，加入量按0.012%进行，试验在浇次最后一炉进行，试验方案见表1，同时进行对比试验一炉。

表1 VD前加入稀土镧硅钙铁合金单炉试验

熔炼号	钢种	RE加入量/%	加入位置
709414	25CrMoBVRE	0.012	VD前加入高稀土镧硅钙铁合金
709413	25CrMoBVRE	0.020	VD前喂入混合稀土包芯线

通过试验可知，在VD前加入稀土镧硅钙铁合金，未出现水口堵塞现象，生产顺行。

3.2 25CrMoBVRE钢三炉连浇试验

在炼钢厂生产25CrMoBVRE时，在钢包进行VD前加入稀土镧硅钙铁合金三炉连浇试验。加入量按0.01%进行，连浇试验在浇次最后三炉进行，试验方案见表2，通过试验可知，在VD前加入高稀土镧硅钙铁合金，未出现水口堵塞现象，生产顺行。

表2 VD前加入稀土镧硅钙铁合金连浇试验

熔炼号	钢种	RE喂入量/%	加入位置
705160	25CrMoBVRE	0.02	VD前喂入混合稀土包芯线
705161	25CrMoBVRE	0.01	VD前加入高稀土镧硅钙铁合金
705162	25CrMoBVRE	0.01	VD前加入高稀土镧硅钙铁合金
705163	25CrMoBVRE	0.01	VD前加入高稀土镧硅钙铁合金

3.3 U76CrRE重轨钢金单炉试验

在炼钢厂生产U76CrRE时，该钢是经VD真空

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

处理钢种，在 150 t 钢包 LF 精炼后，进行单炉 VD 后加入铈铁合金试验。加入量按 0.003% 进行，试验在浇次最后一炉进行，试验方案见表 3，同时进行对比试验一炉。通过试验可知，在 VD 后加入稀土铈铁合金，未出现水口堵塞现象，生产顺行。

表 3　VD 前加入稀土铈铁合金单炉试验

熔炼号	钢种	RE 加入量	加入位置
905615	U76CrRE	0.003	VD 后加入铈铁合金
905614	U76CrRE	0.020	LF 后喂入混合稀土包芯线

4　试验结果与分析

4.1　稀土与钢中氧、硫的关系

冶炼生产 25CrMoBVRE、U76CrRE 试验钢中铸坯全氧含量、硫含量见表 4。

生产 25CrMoBVRE 试验，经铁水预处理，转炉冶炼，采用铝脱氧工艺，在 LF 钢包精炼采用深脱硫工艺，精炼后，钢水中硫含量很低，在 0.005% 以下，稀土仍然有部分脱硫作用，脱硫率平均 15%。铸坯中全氧含量平均为 0.001 86%，对稀土收得率有一定影响。

表 4　钢中全氧含 、硫含量结果(质量分数)　　%

熔炼号	稀土合金加入量	铸坯全氧含量	钢中硫含量		加稀土后稀土含量
			加稀土前	加稀土后	
709413	0.020	0.001 9	0.004	0.003	
709414	0.012	0.001 7	0.006	0.004	0.005 8
705161	0.010	0.001 7	0.005	0.004	0.002 6
705162	0.010	0.001 8	0.004	0.003	0.002 2
705163	0.010	0.002 0	0.004	0.004	0.003 9
905615	0.003	0.000 8	0.002	0.001	0.002 1
905613	0.02	0.000 8	0.001	0.001	

生产 U76CrRE 试验，经铁水预处理，转炉冶炼，采用无铝脱氧工艺，在 LF 钢包精炼采用深脱硫工艺，精炼后，钢中硫含量 0.002%，加入稀土合金后钢中硫含量 0.001%，铸坯中全氧含量平均为 0.000 8%，对提高稀土收得率有积极作用。

4.2　稀土在钢中的分布及稀土收得率分析

生产 25CrMoBVRE 试验，在 VD 就位加入稀土合金后、分别在 VD 就位、VD 离位、中间包、成品取样分析钢中稀土含量，结果见表 5 和图 1。在 VD 真空处理过程中，中间稀土反应损失约 50%，从 VD 离位到中间包稀土反应损失约 30%，稀土收得率 15%。

表 5　稀土 La 在 25CrMoBVRE 钢中的分布(质量分数)　　%

熔炼号	VD 离位	中间包	成品	稀土收得率
12709413		<0.000 1	<0.000 1	
12709414	0.003 8	0.001 8	0.001 1	15
13705160	0.000 02	0.000 02		
13705161	0.001 0	0.000 6	0.000 2	6
13705162	0.000 6	0.000 6	0.000 2	6
13705163	0.002 0	0.001 0	0.000 5	10

生产 U76CrRE 时，分别在 VD 就位、VD 离位、中间包、成品取样分析钢中稀土含量，结果见表 6。在 VD 后加入铈铁合金，钢中稀土含量 0.001 9%，损失约 36%；经软吹结束 VD 离位，钢中稀土含量 0.0016 %，损失约 16%；中间包钢中稀土含量 0.001 3%，损失约 19%，稀土收得率 42.5%。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表6 稀土Ce在U76CrRE钢中的分布(质量分数) %

熔炼号	VD就位	VD离位	中间包	成品	稀土收得率
905613			0.000 01	0.000 01	
905615	0.00 19	0.001 6	0.001 3	0.001 1	42.5

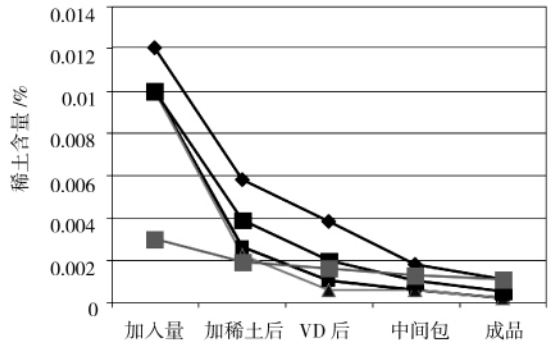


图1 不同稀土合金加入工艺在各冶炼工位的分布情况

表7 中间包不同吨位时钢中的稀土La含量(质量分数) %

熔炼号	80 t	60 t	20 t
12709414	0.001 4	0.013 0	0.001 3
13705161	0.000 6	0.000 6	0.000 6
13705162	0.000 6	0.000 6	0.000 6
13705163	0.001 0	0.001 0	0.001 0

表8 中间包不同吨位时钢中的稀土Ce含量(质量分数) %

熔炼号	120 t	80 t	40 t
13905615	0.001 2	0.001 3	0.001 2

4.3 稀土在中间包钢中的分布

生产25CrMoBVRE时,在钢水包重量分别为80 t、60 t、20 t,在中间包内取钢样,分析钢中的稀土含量,结果见表7。生产U76CrRE时,在钢水包重量分别为120 t、80 t、40 t,在中间包内取钢样,分析钢中的稀土含量,结果见表8。

从表7,8结果可知,中间包稀土含量在钢包中不同吨位的稀土含量偏差很小,表明稀土在钢中的分布是均匀的。

4.4 铸坯质量

没发现目视可见的结疤、裂纹、接痕、夹杂气孔、针孔等缺陷,铸坯表面质量良好。硫印低倍组织检验的结果根据MDH提供的检验标准进行评定,各种缺陷的合格级别不大于2级。

对试验钢进行低倍硫印检验,结果见表9,结果表明内部质量较好。试验钢低倍检验结果均合格,夹杂物级别均小于1级,未发现肉眼可见的大块稀土夹杂物。

表9 铸坯低倍检验

炉号	样号	中心偏析	中心裂纹	中间裂纹	皮下裂纹	角部裂纹	夹杂物
12709414	102	0	0	0	0	0	1
13705161	202	0	0	0	0	0	1
13705162	102	0	0	0	0	0	1
13705163	202	0	0	0	0	0	1
905613	102	0	0	0	0	0	1
905615	202	0	0	0	0	0	1

4.5 稀土镧对25CrMoBVRE的力学性能影响

25CrMoBVRE钢产品为轧态交货,按成分验收,不做常规性能检验,取该钢试验轧态试样进行热处理后,热处理工艺见表10。

表10 热处理工艺制度

淬火温度/℃	保温时间/min	回火温度/℃	保温时间/min
910	45	600	65

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

4.5.1　稀土镧对钢拉伸性能的影响

将试样按检验内容加工成所需试样，进行力学性能的检验。对试验钢常温和高温的抗拉强度和屈服强度，断后延长率进行检验。结果见表 11、表 12。在本实验条件下，钢中稀土 La 含量在 0.001 4% 与对比试验的常温的抗拉强度和屈服强度变化不大。断后延长率略有提高。高温(350 ℃) 断后延长率加稀土 La 比对比试验可提高 15.5%。结果表明加入稀土 La 可提高 25CrMoBVRE 钢的高温塑性。

表 11　常温(20 ℃) 拉伸性能(板拉伸试样)

试样编号	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	延伸率/%
13	822 ~ 872	874 ~ 950	18.5 ~ 22.5
	844.2	929.3	20.89
14	816 ~ 873	909 ~ 951	20.0 ~ 22.5
La 0.001 4%	847.8	941.8	21.83
要求	770 ~ 960	≥880	≥16

表 12　高温(350 ℃) 拉伸性能(圆拉伸)

试样编号	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	延伸率/%
13	717 ~ 735	843 ~ 902	16.5 ~ 18.0
	724	874.5	17.25
14	708 ~ 746	832 ~ 873	18.5 ~ 20.0
	727	858.2	19.92

4.5.2　稀土镧对冲击性能的影响

对试验钢常温和低温横向冲击韧性进行检验，结果见表 13，试验钢中的镧可提高 25CrMoBVRE 套管(0 ℃) 横向冲击韧性 23%。

表 13　0 ℃横向冲击韧性

试样编号	0℃ 横向冲击韧性/J		平均值/J	提高率/%
	Ⅰ组	Ⅱ组		
13	46,44,38	38,38,38	40.0	
14	54,50,50	48,48,46	49.3	23.2
要求			≥62	

4.5.3　稀土对钢中夹杂物的影响

对试验和对比样进行夹杂物检验，对夹杂物进行定性分析，加入稀土合金后夹杂物形态为球状复合稀土硫氧化物。

生产 25CrMoBVRE 时，在 VD 前进行钢包加入稀土镧硅钙铁合金试验，稀土加入量 0.012%，试验结果表明，采取相应的保护浇注措施，未出现水口堵塞现象，生产工艺顺行，操作方便；稀土收得率为 15%。实现多炉连续浇注，可降低成本 60%。稀土在钢中分布均匀，起到了硫化物夹杂变质作用；可提高 25CrMoBVRE 套管(0 ℃) 横向冲击韧性 23%，高温塑性(350 ℃) 15.3%，稀土微合金化作用明显。

4.6　U76CrRE 金相夹杂物分析

4.6.1　U76CrRE 金相夹杂物检验

对生产 U76CrRE 试样进行金相检验，结果见表 14。

非金属夹杂物有 2 炉初验分别 B 类、D 类夹杂物超标，复验后有 1 炉(熔炼号 905608) 合格，另一炉(熔炼号 905611) 不合格。

钢轨显微组织为珠光体加微量铁素体，未见异常组织。

表 14　U76CrRE 金相检验结果

熔炼号	非金属夹杂物/级				脱碳层深度/mm	备注
	A 类细系/粗系	B 类细系/粗系	C 类细系/粗系	D 类细系/粗系		
905608	1.5/1	3/1.5	1/0.5	1/1	0.28	初验
	1.5/1	1.5/1	1/0.5	1/1		复验
	1.5/1	1.5/1.5	1/1	1/1.5		复验
905615	1.5/1	1.5/1.5	0.5/1	1/1		初验
905611	1.5/1	1.5/1	1/0.5	1/2.5	0.38	初验
	1.5/1	1/2	1/1	1/1.5		复验
	1.5/1	1/1	1/0.5	1/1.5		复验
TB/T2344 – 2012	≤2.5/2.5	≤1.5/1.5	≤1.5/1.5	≤1.5/1.5	≤0.50	

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

4.6.2 U76CrRE 夹杂物分析

对同一浇次的钢轨夹杂物检验，对夹杂物超标炉号905608、905611试样进行了夹杂物分析。加稀土试验炉号905615。

炉号905608夹杂物B类3级，夹杂为(Ti、V)NC + MnS。

炉号905611夹杂物D类2.5级，夹杂为Ca、Al、Si球状氧化物。

炉号905615夹杂物B类1.5级，夹杂物形态、尺寸均有所改善。

对试验结果分析可知，通过有效控制钢水的氧、硫含量，在VD后钢包进行加入稀土铈铁合金工艺试验，稀土加入量0.003%，试验结果表明，采取相应的保护浇注措施，未出现水口堵塞现象，生产工艺顺行，操作方便；稀土收得率达40%。成本降低50%。稀土在钢中分布均匀，有改善夹杂物作用，性能检验优于同浇次对比钢轨。

5 结论

(1) 试验结果表明在VD前进行钢包加入稀土镧硅钙铁合金试验，采取相应的保护浇注措施，未出现水口堵塞现象，生产工艺顺行，稀土加入量为0.01% ~ 0.012%，钢中稀土存量为0.001 2% ~ 0.001 8%，稀土收得率12% ~15%，稀土在钢中分布均匀，实现多炉连续浇注，起到了硫化物夹杂变质作用。

(2) 25CrMoBVRE钢种试制结果表明，采用稀土加入工艺可满足生产工艺的要求，稀土微合金化作用明显，产品完全满足标准及用户使用要求。

参 考 文 献

[1] 石富. 稀土冶金技术[M]. 北京：冶金工业出版社，2009.

[2] 余景生. 稀土处理钢手册[M]. 北京：冶金工业出版社，1993.

(上接第13页)

时间等操作，RH就位氧含量控制小于0.004%；虽然在RH精炼加入稀土后，部分稀土参与脱氧，降低了稀土元素的收得率，但是通过对冶炼过程对钢中氧含量控制，降低了钢中氧化物的数量，改善了钢质洁净度。

(3) 依据稀土钢具备强的脱氧、脱硫能力，在加入稀土后钢中氧含量的降幅达到80%，对于钢液的净化效果较好，从成品卷夹杂物的检测验证了钢质具备高的洁净度。

(4) 通过采用KR + LD + LF + RH + CCM冶炼工艺路线，钢中夹杂物控制、稀土收得率及均匀性等得到稳定控制，便于实现稀土车轮钢的稳定化生产。

参 考 文 献

[1] 余景生，余宗森. 稀土处理钢手册[M]. 北京：冶金工业出版社，1993.

[2] 郭锋. 碳锰纯净钢中稀土元素镧、铈的行为及合金化作用[D]. 北京：北京科技大学，2004.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net