稀土结构钢工艺研究*

张嘉华,宿 成,曹 妍,魏晓东

(内蒙古包钢钢联股份有限公司技术中心,内蒙古 包头 014010)

摘 要: 通过对炼钢各工序工艺研究,优化炼钢工艺,提高了钢水的洁净度;RH炉真空脱气处理,通过钢水循环夹杂物的进一步上浮,真空处理后期加入稀土元素,产品稀土收得率达到50%;研究添加稀土元素降低铌含量与原成分未添加稀土元素对产品性能的影响。

关键词: 结构钢;稀土;收得率;产品性能

中图分类号: TF762.3 **文献标识码:** B **文章编号:** 1009-5438(2020)02-0025-05

DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2020.02.009

Technical Study of Rare Earth Structural Steel

Zhang Jia-hua, Su Cheng, Cao Yan, Wei Xiao-dong

(*Technical Center of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*)

Abstract: In this paper, it is described the cleanness of liquid steel is improved by studying and optimizing the technologies of each working procedure for steel making; in the vacuum degassing treatment with RH furnace, the yield of rare earth in products could reach 50% by further come-up of inclusions in the circulation of liquid steel and adding rare earth element in late stage of vacuum treatment; the effects of adding rare earth element to decrease Nb content and the original chemical composition without rare earth element on product performances are studied.

Key words: structural steel; rare earth; yield; product performance

我国是世界稀土资源和产量第一的国家,但钢材品种质量与国外先进水平差距较大。我国的稀土生产研究已经有50多年的历史,稀土元素(RE)包括17个元素,其性质都很类似,熔点低,密度大,与氧、硫、氮等元素有很好的亲和力。稀土是非常有用的元素,对钢的性能有着极其微妙的作用,稀土处理之后的钢材性能优良,稀土处理现已成为提高钢材各项性能、改善内部结构的有效方法,因此应用稀土处理具有重要意义[1]。早期的研究主要将稀土合金从炼钢炉内或钢水出钢过程中加入,稀土主要作用是脱氧、脱硫,稀土的收得率较低。目前稀土主要集中在钢包、真空设备等加入,加入之前钢水进行脱氧、脱硫处理,稀土在钢中收得率提高,添加稀土元素相比未添加稀土元素产品的性能有所提高。

1 稀土在钢中的作用机理

稀土元素是较易氧化的元素,稀土加入钢水中会与钢水的氧元素和硫元素发生反应。La、Ce、Mg、Ca、Al、Mn等几种元素与氧、硫反应的$\triangle G^{\theta}$如表1所示[2]。

* 收稿日期:2019-10-10

作者简介:张嘉华(1979-),男,内蒙古乌兰察布市人,高级工程师,现从事炼钢产品研发工作。

中国知网 https://www.cnki.net

表1 稀土元素La、Ce和氧硫反应

反应式	反应标准自由能变化$\triangle G^{\theta}$/(J·mol^{-1})
2/3[RE] + [O] = 1/3RE_2O_3	$\triangle G^{\theta} = -503\ 881 + 126.4T$, $\triangle G^{\theta} = -483\ 994 + 119.9T$
2/3[Al] + [O] = 1/3Al_2O_3(s)	$\triangle G^{\theta} = -408\ 944 + 130T$
[Mg] + [O] = MgO(s)	$\triangle G^{\theta} = -500\ 990.8 + 122.9T$
[Ca] + [O] = CaO(s)	$\triangle G^{\theta} = -669\ 022 + 194.1T$
2/3[RE] + [S] = 1/3RE_2S_3	$\triangle G^{\theta} = -400\ 339 + 141.67T$, $\triangle G^{\theta} = -446\ 666.7 + 165.9T$
[Ca] + [S] = CaS(s)	$\triangle G^{\theta} = -563\ 250 + 169.9T$
[Mg] + [S] = MgS(s)	$\triangle G^{\theta} = -308\ 693 + 91.46T$
[Mn] + [S] = MnS(s)	$\triangle G^{\theta} = -158\ 783 + 95T$

从表1可知，稀土元素La、Ce对氧和硫的亲和力与镁接近，仅次于钙。稀土元素La、Ce在钢水中的氧化产物主要是稀土氧化物和稀土硫化物，形成的稀土化合物熔点较高，密度与钢液接近，稀土氧化物很难上浮污染钢水，稀土元素不作为钢液的脱氧剂，所以钢水加入稀土合金前保证完全脱氧，并提高钢水的洁净度，防止稀土合金加入后氧化降低稀土元素的收得率，同时钢水中形成稀土夹杂物，影响钢水的洁净度，降低产品的性能。

2 成分设计

稀土元素在钢中主要具有净化钢液、夹杂物变性及微合金化作用。稀土结构钢计划加入稀土元素镧和铈含量在0.003%～0.006%之间，考虑稀土对产品性能的影响，在原产品成分设计的基础上，降低合金铌含量，研究相同稀土加入工艺，不同铌含量对产品性能的影响，结构钢成分见表2。

表2 结构钢化学成分(质量分数) %

C	Si	Mn	P	S	Al_t	Nb	Ti	RE
0.05～0.10	≤0.06	1.20～1.60	≤0.020	≤0.020	0.010～0.050	0.010～0.030	0.020～0.040	0.003 0～0.006 0

3 炼钢连铸工艺控制

结构钢加入稀土元素，为了提高稀土的收得率，炼钢冶炼过程不断优化工艺，提高钢水的洁净度，钢液中的氧、硫含量控制在较低的范围，保证稀土加入前钢水的洁净度和稀土加入后保证稀土在钢水中成分均匀性。同时在铸机浇铸过程中进行保护浇注，防止钢水二次氧化，能够显著的提高稀土在钢中的收得率。

3.1 转炉冶炼

稀土结构钢转炉终点控制非常关键，防止钢水过氧化，减少钢中脱氧产物，提高钢水洁净度，转炉终点碳含量控制在0.04%以上、终点温度1 640 ℃左右，并保证出钢硫磷元素满足质量计划要求；转炉入炉铁水通过KR采用深脱硫工艺处理后，入炉铁水硫含量在0.005%以内；转炉冶炼加入低硫废钢，保证转炉出钢钢水硫含量较低；转炉吹炼过程中钢水Si、Mn、P成分的变化趋势见图1。为了保证转炉出钢较低的磷含量，采用双渣法，前期形成钢渣在低温、高碱度有利于脱磷反应的进行，转炉吹氧量达到30%左右，转炉停吹倒渣，然后继续加料造渣吹炼到终点，转炉终点磷含量控制较低，同时转炉终点碳含量控制在0.04%以上，终点氧含量高较低，避免钢水过氧化，减少了钢水中的氧化性夹杂物。

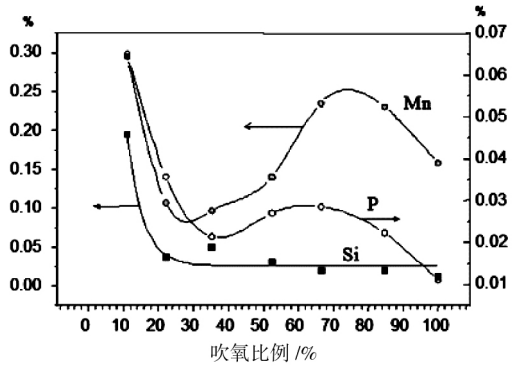


图1 转炉吹炼过程成分变化趋势

3.2 精炼控制

稀土结构钢精炼的目的主要为脱硫和脱氧，去除钢中的夹杂物，保证钢水的洁净度。LF炉快速造白渣，保证钢水的碱度，降低炉渣的氧化性有利于快速脱氧脱硫。对于硅含量较低的结构钢，炉渣中的

中国知网 https://www.cnki.net

SiO_2 保证在 10% 以内，图 2 阴影部分为炉渣的液态成分区域，炉渣碱度较高，炉渣氧化性较低，炉渣流动性较好，精炼过程中炉渣控制为红点部分，恰好控制在液态渣区域，炉渣的氧化性 TFe + MnO 小于 1%，有利于钢水脱氧、脱硫以及夹杂物的去除。LF 炉处理结束进行钙处理，钙处理结束保证钢水的软吹时间和效果，钢水中夹杂物不断上浮进入渣中，提高钢水的洁净度，加入稀土合金有利于提高稀土元素的收得率。

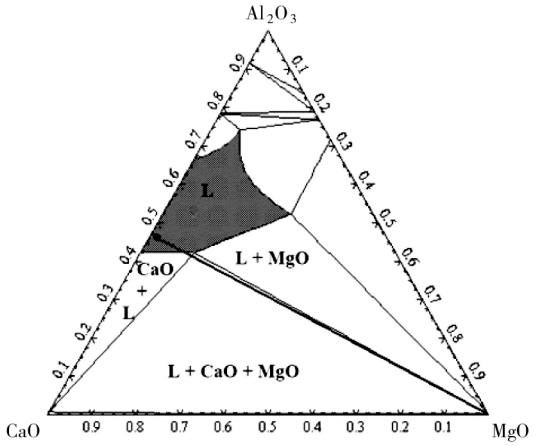


图 2　精炼炉渣成分

3.3　RH 炉控制

稀土结构钢通过 RH 炉真空处理，降低了钢水中气体 H、O、N 的含量，钢水中的 Al_2O_3 夹杂物不断上浮到渣中，提高了钢水的洁净度。RH 炉处理过程中钢水中 w [O] 含量变化见图 3，随着真空处理时间的钢水中 w [O] 降低，钢水中的夹杂物逐渐上浮，提高了钢水的洁净度，RH 炉真空处理过程加入稀土，稀土在真空状态加入钢水，从真空料仓将稀土镧铈铁合金加入真空室内，防止钢水和稀土元素二次氧化污染钢水，为了保证稀土在钢中的均匀性，加入稀土真空循环 3 min 结束真空处理。RH 炉结束真空处理后软吹，保证软吹时间和效果。铸机采用保护浇铸，防止钢水的二次氧化。

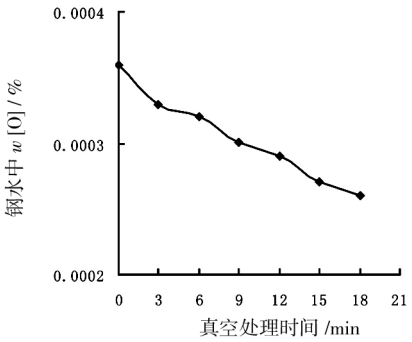


图 3　RH 真空处理氧含量的变化

4　钢水夹杂物控制

钢水中稀土夹杂物以高熔点的氧化物和硫化物为核心形核（如 CaO、Al_2O_3），随之争夺氧化物中的氧长大，因此，铝脱氧钢中的稀土夹杂物易与铝酸盐夹杂物复合存在，由于稀土元素具有高的表面活性，各个小夹杂物相互吸引、靠拢、合并长大[3]。

为了检查钢中的夹杂物，稀土结构钢距板卷宽度 1/4 处纵向截面上观察非金属夹杂物检测见表 3，未加稀土炉次 B 类非金属夹杂物为 0，添加稀土的 B 类非金属夹杂物级别都较高，有 3 卷产品的细系氧化物达到 2.5 级，超出正常产品的规范要求。

表 3　夹杂物的控制

卷号	硫化物(A)	硫化物(Ae)	氧化物(B)	氧化物(Be)	矽酸盐(C)	矽酸盐(Ce)	球状氧化物(D)	备注
187113782	0	0	0	0	0	0	1.5	未加稀土
18A111300	0	0	0	0	0	0	1.5	未加稀土
188111740	0	0	2.5	0.5	0	0	1.5	加稀土
188111742	0	0	2.0	0	0	0	1.5	加稀土
188111741	0	0	2.0	0	0	0	1.5	加稀土
189111668	0	0	0.5	0	0	0	1.5	加稀土
189111670	0	0	2.0	0	0.5	0	1.5	加稀土
189111669	0	0	1.0	0	0	0	1.5	加稀土

镧和铈都有基本相同的作用规律，1 600 ℃熔炼条件下，稀土含量较低时钢中的夹杂物主要有 RE_2O_2S、RE_2O_3 和 Al_2O_3；稀土增加时，钢中的 Al_2O_3 夹杂物逐渐减少，当稀土镧含量达到 0.009%，铈含量达到 0.01% 时，钢中的 Al_2O_3 夹杂物被完全变质；随着稀土的继续增加，钢中的 RE_2O_3 也逐渐转变为

中国知网　https://www.cnki.net

RE_2O_2S，此后钢中将只有一种变质产物 RE_2O_2S[4]。在铸机浇铸过程中从结晶器取样对夹杂物进行检测分析，对不同稀土含量的夹杂物做扫描电镜见图4，发现夹杂物颗粒中主要是含稀土硫化钙或氧化铝的复合夹杂，都含有较高占比的La、Ce元素。

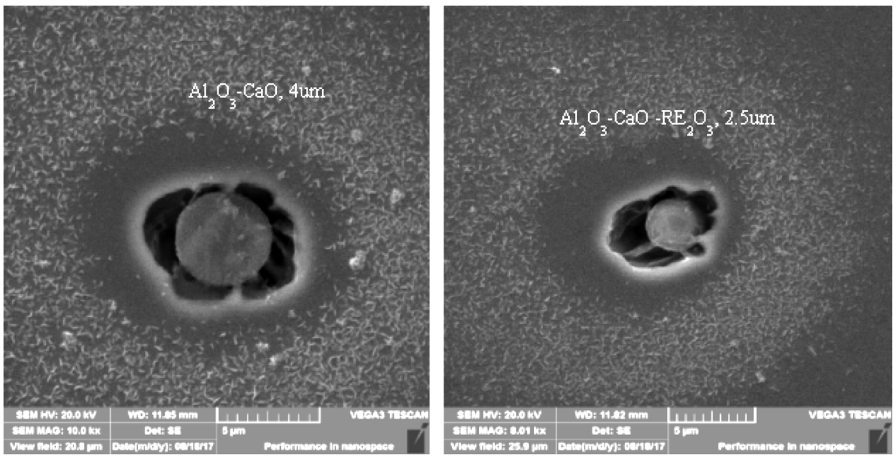


图4 钢中夹杂物分析

5 稀土结构钢成分性能分析

炼钢过程中钢水中硫和氧含量不断下降，夹杂物的形态得到了有效的控制。钢中杂质元素的减少也为稀土合金化作用的发挥提供了条件，稀土作为合金化元素的作用也越来越显著[5]。加入稀土之前钢水进行充分脱氧、脱硫，钢水的洁净度提高，稀土元素的收得率提高至35%～50%，同时提高了稀土合金化的效果，稀土结构钢稀土含量达到了成分设计要求，见表4。

表4 稀土元素含量分析 %

炉号	Ce	La	收得率
18103459	0.002 4	0.001 2	35.1
18103506	0.003 7	0.001 4	49.6
18103526	0.003 2	0.001 2	42.8
18104773	0.003 3	0.001 2	43.8
18305591	0.002 5	0.001 2	35.9

钢中加入稀土后，原来的硫化锰、氧化铝夹杂被转化为稀土硫化物或稀土硫氧化物，由于稀土夹杂物不易变形，而且形状圆整，减轻了夹杂物引起的应力集中，从而使冲击性能提高。铈比镧具有更强的改善冲击性能的能力。适量的稀土，变质夹杂，净化钢液和晶界，强化了晶界和基体，提高了纵横向冲击性能[5]。

稀土结构钢通过添加稀土元素和降低铌含量与原成分未添加稀土元素对产品性能影响研究，试验工艺将成分铌含量降低0.005%的条件下添加一定稀土元素，在相同试验温度下，不论是横向取样还是纵向取样，添加稀土元素铌含量降低冲击功相比原成分未添加稀土元素的冲击功都有所提高，如图5所示。

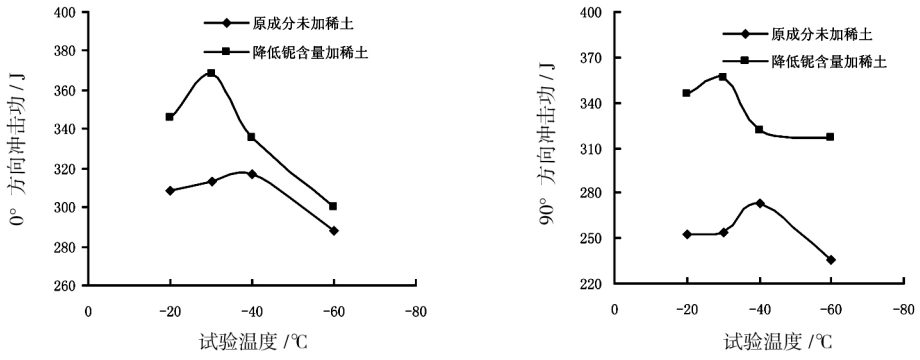


图5 不同方向冲击功对比

中国知网 https://www.cnki.net

6　结论

(1)稀土结构钢通过精炼钢水脱氧、脱硫、钙处理及软吹等措施,去除钢中的夹杂物,提高钢水的洁净度。

(2)添加稀土的结构钢经过夹杂物检测,B 类非金属夹杂物级别都较高,夹杂物颗粒中主要是含稀土硫化钙或氧化铝的复合夹杂,都含有较高占比的 La、Ce 元素。

(3)加入稀土之前钢水进行充分脱氧和脱硫,提高钢水的洁净度,稀土元素的收得率提高至 35% ~50%,稀土含量达到了成分设计要求。

(4)稀土结构钢设计成分铌含量降低了 0.005% 的条件下,在相同试验温度下,添加稀土元素的结构钢冲击功都有所提高。

参　考　文　献

[1] 袁志亮,王拓,陈立杰,等. 稀土元素在钢中加入方法的对比分析[J]. 金属加工,2015. 13(1):45.

[2] 梁英教,车荫昌,刘晓霞,等. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社,1993.

[3] 赵成林. 稀土元素在钢水中的作用机理及加入技术研究[J]. 鞍钢技术,2017,(1) :20.

[4] 郭锋,林勤,孙学义. 稀土碳锰纯净钢中夹杂物形成与转化的热力学计算及观察分析[J]. 中国稀土学报,2004,22(5):5.

[5] 郭锋,林勤,孙学义. 稀土对碳锰纯净钢纵向冲击性能的影响[J]. 兵器材料科学与工程,2004,27(4):5.

(上接第 13 页)

4　结论

(1)由于热风管系施工难度大,此次热风炉焖炉 5 天后才将燃烧器安装到位,拱顶温度与硅砖界面温度均下降至警戒值,对热风炉耐材产生了不利影响,应保证停炉后 2 ~3 天将燃烧器安装到位。

(2)此次保温操作克服了热风管系检修造成的影响,解决了热风炉在保温过程中烟道温度过高,容易损坏下部炉箅子及支柱的难题。

(3)此次保温共计 165 h,拱顶温度、硅砖界面温度达到规定范围,起到了保护硅砖的目的。

参　考　文　献

[1] 周传典. 高炉炼铁生产技术手册[M]. 北京: 冶金工业出版社,2008.

中国知网　https://www.cnki.net