

國外雜誌介紹

1. 美國雜誌介紹
2. 英國雜誌介紹
3. 法國雜誌介紹
4. 德國雜誌介紹
5. 日本雜誌介紹
6. 蘇聯雜誌介紹
7. 加拿大雜誌介紹
8. 澳大利亞雜誌介紹
9. 紐西蘭雜誌介紹
10. 其他國家雜誌介紹

前 言

钢中加入适量的稀土添加剂以改善钢性能的研究工作，已引起了国内外冶金工作者很大的注意，并在生产实践中愈来愈广泛地得到了应用。

稀土金属的物理、化学性能，及其原子结构等特点，在钢、难熔金属、有色金属和耐热合金的生产中都得到充分的利用。例如，在钢中添加适量的稀土，不但会有利于钢的脱氧和脱硫，而且还能使钢中夹杂物的数量、尺寸、形状、分布、硬度以及它们的成分得到有益的改变，从而改进了钢的性能。

多年来，稀土金属添加剂的应用仅局限于铸铁和铸钢工业，只在近十多年来才开始比较广泛地应用到钢铁生产中，而目前则发展较快。

我国对稀土钢的研究工作已取得了不少成绩，为了能迅速赶超世界先进水平，我们在有关单位的协助下，查阅了近年来国外有关专利、图书、杂志以及特种文献等资料，把比较有参考价值的资料编译成册，定名为“稀土钢”，以供有关方面参考。本书内容包括稀土添加剂的加入方法及机理、稀土添加剂对钢的耐腐蚀性、高强度、高韧性等性能的改善的研究等。

参加本书编译工作的单位有上海第三钢铁厂，上海钢铁研究所，上海交通大学，沈阳金属研究所等。在编译过程中还得到上海冶金研究所，跃龙化工厂等单位的帮助，特此致谢。

1977. 12.

目 录

前 言

各种加稀土方法之结果	1
稀土金属加入钢中的方法	12
含稀土元素的钢锭及连续铸造钢坯的生产方法	15
冷成形的高强度钢板钢制造法	18
抗张强度 60 公斤/毫米 ² 以上焊接性能良好的高强度钢制法	20
冲击特性优良的钢制造法	23
含钇钢的制造法	26
在连铸铝镇静钢过程中中间包水口氧化铝结瘤机理	28
在连铸生产中采用稀土元素减少水口堵塞	43
海水用钢	48
热加工性优异的海水用钢	50
耐蚀性优异的钢板	54
耐热抗氧化铁铬铝合金	57
耐热耐蚀性铁基合金	59
稀土钢的夹杂鉴定	62
稀土钢中夹杂物的性状	66

各种加稀土方法之结果

引言

稀土主要用来脱氧、脱硫和改善夹杂物的化学性质和形状。稀土可球化残余硫化物,并大大降低它们对板材的成型性和横向夏比闲置(Shelf)能的不利影响。稀土是有效脱硫剂,以各种不同的方法加入稀土,效果各不一样。稀土回收率受冶炼化学,炼钢的耐火材料以及加入工艺的影响。

基本数据

有关稀土氧化物的自由能数据,汇集起来示于图1。其他几种熔炼加入剂如镁和钙,具有很高的自由能,但是与稀土相比,因其低熔点而受限制。

铈硫化物(RE)S类的生成自由能比任何其他硫化物来得高,见图2。其他稀土硫化物的生成自由能稍低些,并在低温度下与CaS相近。图3是硫化铈的相图的一部分,表明还可能生成其他的已知的铈硫化物。

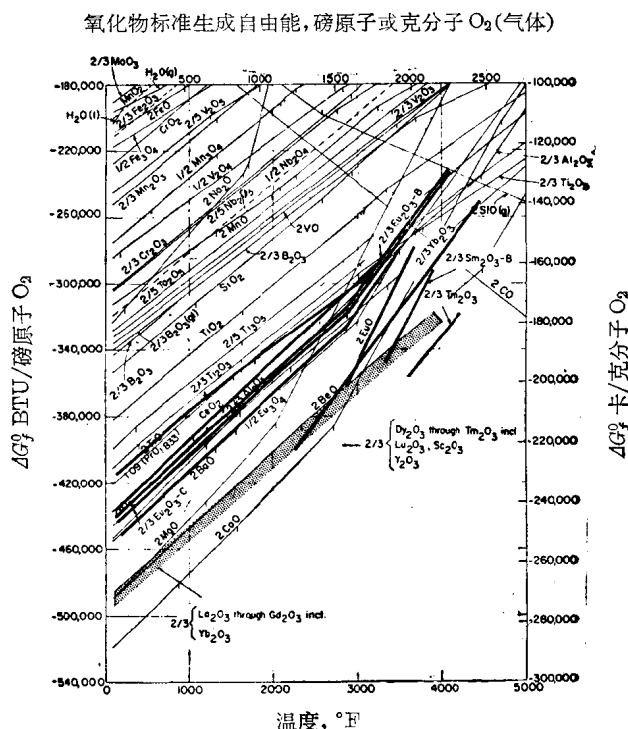


图1 各种氧化物标准生成自由能与温度的关系

B 金属沸点 M 金属熔点 T 金属临界点 S 金属升华点
 E^0 氧化物沸点 M^0 氧化物熔点 T^0 氧化物临界点 S^0 氧化物升华点

硫化物标准生成自由能, 磅原子或克分子 S_2 (气体)
温度, °C

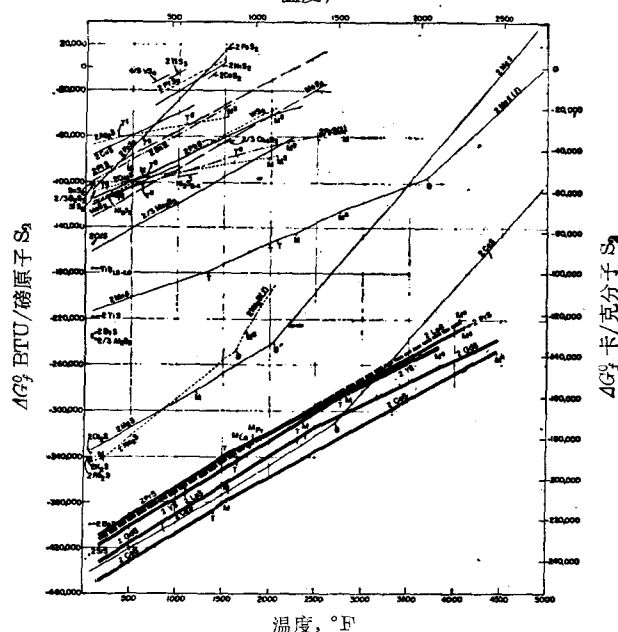


图2 硫化物标准生成自由能与温度的关系

T 金属临界点 M 金属熔点 B 金属沸点
 T^0 硫化物临界点 M^0 硫化物熔点 B^0 硫化物沸点

S 原子百分比

氧硫化物标准生成自由能, 磅分子或克分子 $(\frac{2}{3}O_2 + \frac{1}{3}S_2)$ 气体
温度, °C

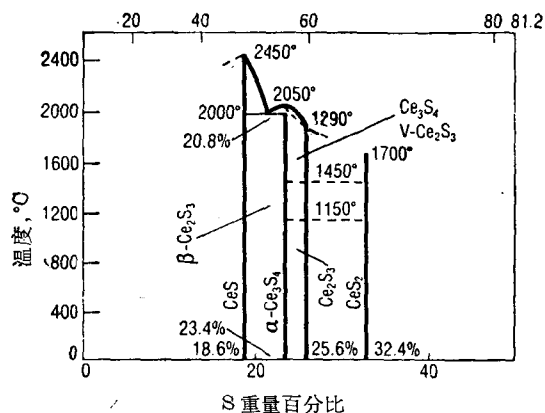


图3 铈-硫相图的一部分

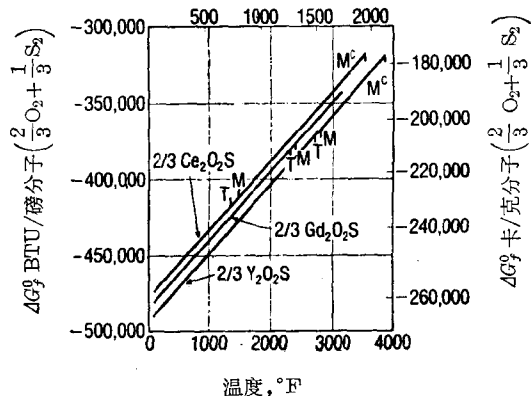


图4 某些稀土硫酸物的标准生成自由能与温度的关系

表1 稀土硫化物的生成热、自由能和熵

硫化物	生成热 (千卡/克原子金属)	生成熵 (e.u./克原子金属)	生成自由能 (千卡/克原子金属)
La_2S_3	-146 ± 8	$^1(-9)$	$^1(-143)$
La_2S_3	-149 ± 8	(-10)	(-146)
CeS	-109.1 ± 1.0	(-5)	(-107.5)
Ce_3S_4	-131.6 ± 1.0	(-10)	(-128.8)
Ce_2S_3	-142.0 ± 1.0	(-12)	(-138.3)
CeS_2	-146.3 ± 2.0	(-13)	(-142.4)
Nd_2S_3	-138 ± 5	(-13)	(-134)

1 括号内的值是被限制的。

氮化物标准生成自由能, 磅分子或克分子 N_2 (气体)

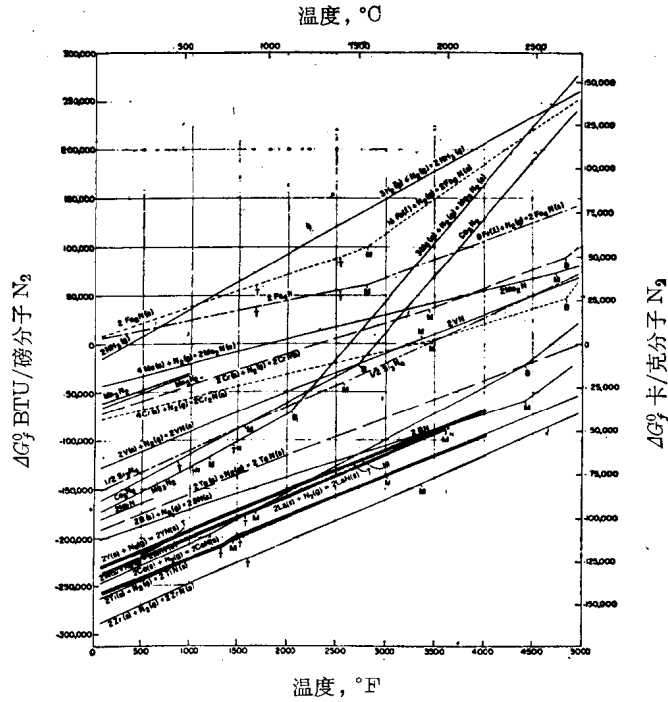


图5 氮化物标准生成自由能与温度关系

T 金属临界点 M 金属熔点 B 金属沸点 MN 氮化物熔点

碳化物标准生成自由能, 磅原子或克分子 C

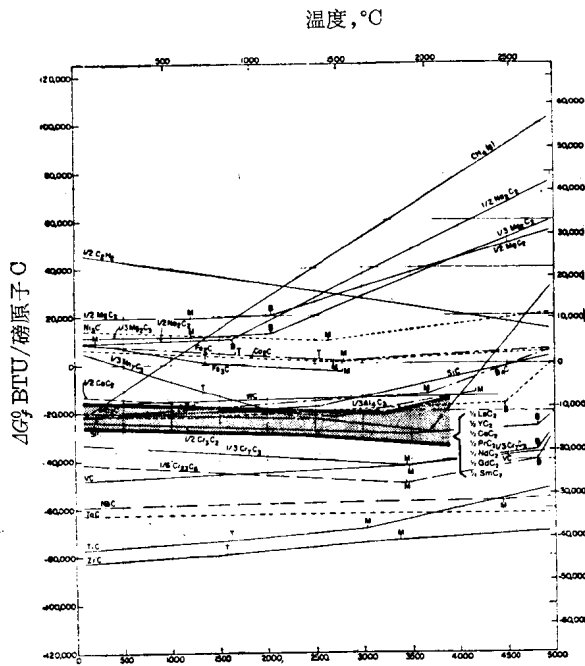


图6 碳化物标准生成自由能与温度的关系

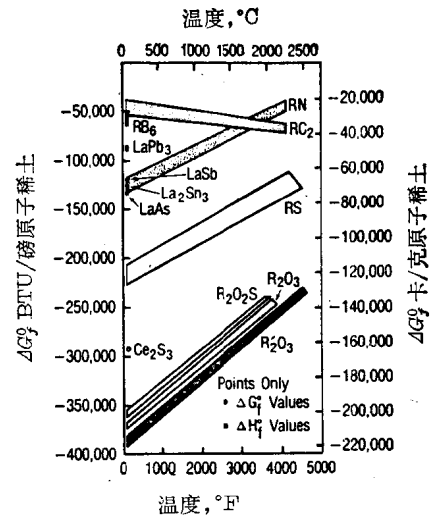


图7 一些稀土化合物的标准生成自由能对比数据

● ΔG_f° 值 ■ ΔH_f° 值

可惜, 现有的硫化物的热力学数据还很粗略。然而, 表 1 表明, 它们的生成热远比 CaS 类来得大。

热力学数据也适用于稀土硫氧化物类 $(\text{RE})_2\text{O}_3\text{S}$ 和稀土氮化物, 分别表示于图 4 和图 5。碳化物的热力学数据作在图 6 上。

稀土化合物的生成自由能的对比情况示于图 7。上述基本数据, 对于解释当钢以稀土处理时所观察到的某些现象是很有帮助的。

普通耐火材料中的反应

脱氧作用

稀土被用来达到各种冶金目的。这些目的所达到的程度可从钢中稀土残余量和钢中含硫量来判断。稀土加入量和稀土残余量之间的关系在很大程度上取决于与稀土反应的系统中的总含氧量和含硫量。氧的来源有: (1) 溶于钢水中的氧。(2) 氧化硅-氧化铝耐火材料。(3) 渣子。(4) 诱入夹杂物。(5) 大气中的氧(特别在浇注时)。

随着搅拌和激励的加强以及耐火材料中氧化硅成份的增加, 稀土与耐火材料中的氧的反应将加剧, 并且保持某个还原速度直到钢水最后被浇完为止。

在普通耐火材料($>30\% \text{SiO}_2$)中炼钢, 测得实际脱氧常数:

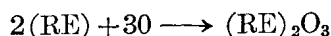
$$[\%(\text{RE})^2] \times [\%(\text{O})^3]^3 = 3.5 \times 10^{-11}$$

此关系与碳、铝和硅的脱氧关系(后两个元素有 50% 的锰)一起绘于图 8 上。

结果表明, 稀土可使钢中含氧量降低到比用其他脱氧剂或真空——碳处理($<0.30\%$ 碳)可能达到的值更低。他的结论已被许多实验室和工厂试验所证实, 标于曲线上。

经过预脱氧, 尽可能降低氧含量, 可大大提高稀土处理效率。因为由于原子重量的不同(RE ——140, Al ——28), 一磅铝的脱氧量相当于五磅稀土脱氧量还多。

若要适当应用稀土, 最佳稀土的加入方法是经过真空脱气装置。为了说明, 看一种新型高强度、高韧性的含碳量约为 0.10% 的钢, 经真空脱气装置加入稀土, 并使其残余量达到 0.05%。经脱氧后, 这炉钢水的氧含量可从图 9 所示的真空-碳脱氧曲线测得为 60 ppm。图 9 上有一条标为“稀土氧反应的实际斜率”。此线斜率为 1/15。根据化学计量计算,



的反应斜率应约为 1/6。但因稀土同硫和同氧的化学反应与钢中熔解过程不同, 故用实际斜率来

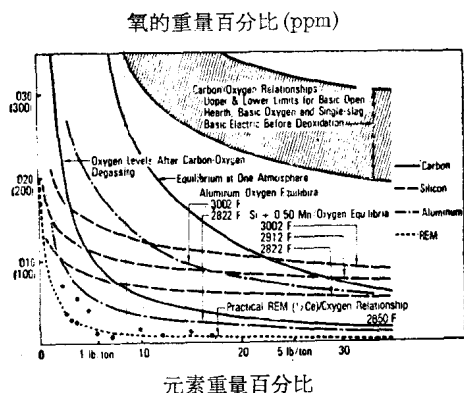


图 8 炼钢中常用的各种元素的脱氧数据

图中
carbon oxygen relationships upper & lower limits for basic open hearth, basic oxygen and single-slag basic electric before deoxidation

碱性平炉, 碱性吹氧和单渣碱性电弧炉脱氧前的碳-氧平衡关系的上下限范围。

oxygen level, after carbon-oxygen degassing

碳-氧脱气后的氧含量水平

equilibrium at one atmosphere

一个大气压下的平衡线

aluminium oxygen equilibrium

铝氧平衡线

practical REM(1/200) oxygen relationship

实际混和稀土(1/2 吨)/氧关系

预算为了达到要求的残余量所需的稀土的。

为了达到要求的残余量,预报稀土添加量的公式:

$$\%(\text{RE})_{\text{加入}} = \%(\text{RE})_{\text{残余}} + 15[\text{氧}_{\text{加入前}} - \text{氧}_{\text{与残余量平衡的氧}}]$$

用图9说明之:

假定:

1. 要求稀土残余量=0.05%(氧含量为0.0020%)

2. 含碳量为0.10%的钢水,加稀土前已除气,(氧含量为0.0060%)

$$\% \text{RE 加入量} = 0.05 + 15(0.0060 - 0.0020) = 0.05 + 0.06 = 0.11\% = 2.2 \text{ 磅稀土/吨}$$

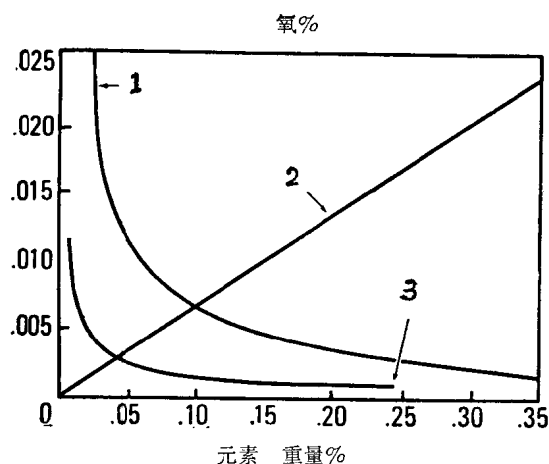


图9 真空-碳和稀土脱氧曲线

1. Jackson 和 Hyams 真空碳脱氧实际曲线
2. 稀土/氧反应实际斜率(1:15)
3. 1570°C~2850°F 间稀土/氧平衡线

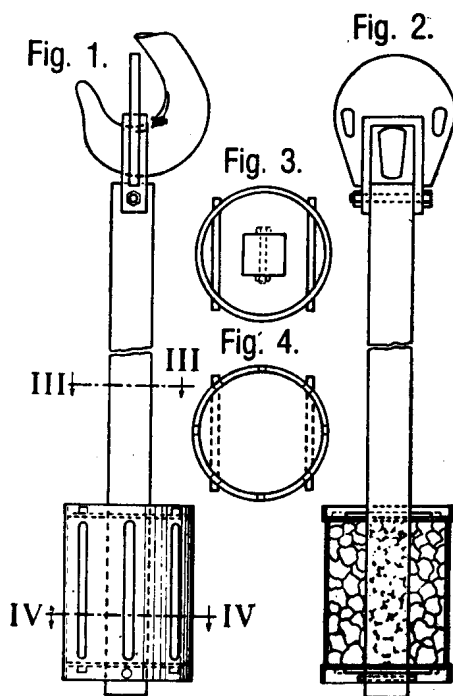


图10 Pierce装置

但是,必须在搅拌最小的情况下,在真空脱气装置中加入稀土,才能达到这一残余量。过分搅拌,如前所述,会增加耐火材料的化学还原作用,使稀土在钢水中耗损。

再看一个例子,稀土经过一个出钢脱气装置加入钢中。出钢后,从钢包中取样测量稀土含量为0.050%。然后钢水进行连续浇注,为了保持浇注前的固定温度,吹入氩气缓慢搅拌四分钟左右。在浇注中取样,发现稀土含量仅只有0.022%了,这表明60%的稀土由于搅拌和与脱气装置的耐火材料的紧密接触而损失了。

第二种能有好回收率的方法是在出钢完毕后将稀土插入钢包中。图10所画的是E. W. Pierce 专利的插入装置,此设备与目前许多主要钢铁公司所采用的插入镁-焦碳以使钢水脱硫的装置十分相似,原理和操作都基本相同。根据 Duder-Stadt 的观点,典型铝镇静钢的氧含量为100 ppm。因此,沿用:

$$(\% \text{RE})_{\text{加入}} = \%(\text{RE})_{\text{残余}} + 15[\text{氧}_{\text{加入前}} - \text{氧}_{\text{与残余量平衡}}]$$

$$\begin{aligned} \text{得: } (\% \text{RE})_{\text{加入}} &= 0.05\% + 15(0.0100 - 0.0020) = 0.05\% + 0.12\% \\ &= 0.17\% = 3.4 \text{ 磅稀土/吨} \end{aligned}$$

第三种可采用的方法是普通钢包加入法。上面的为确保残余量为 0.05% 所需加入稀土量的计算方法似可沿用。但是, 由于用了大硅块炉中钢水的含氧量可达到 130 ppm。计算表明, 要达到 0.05% 这一相同的稀土残余量, 必须加入 0.215% 的稀土或者每吨钢水加 3.4 磅稀土。炉内氧含量愈高, 则要求加入稀土量相应也高。

不同加入法预算的稀土残余量列于表 2 上。对于大吨位生产来说, 脱气装置能力不是普遍具备的。而倒包则延误时间。Pierce 装置还未被广泛采用。因此许多炼钢者为了确保得到精确的稀土残余量, 则不得已往钢包中加入大量稀土。

表 2 不同加入方法所得稀土回收率

真空除气装置	0.05~0.11	45%
双包操作	0.05~0.15	33%
Pierce 装置	0.05~0.17	30%
单包加入	0.05~0.215	23%

当因加入稀土后回收率低的情况发生时, 不禁会问“在加入稀土前或后, 能否加入什么东西, 可提高稀土回收率呢?”

参照图 1 中的氧化物数据, 可见到只有钙的生成自由能高于稀土。采用 Pierce 装置将硅钙与稀土一起加入的初步试验表明: 稀土回收率可从 30% 提高到 50%。但是, 由于钙在钢水中的溶解度很有限, 除了同时加入外, 不大可能有什么其他的办法能提高稀土回收率的了。

钢包加入工艺都发生回收率低的情况, 促使一些炼钢工作者致力于研究稀土锭模加入法工艺已用锭模加入法生产了数千吨钢。在更好的钢包加入法出现之前, 此方法将被继续采用。

脱硫作用

稀土硫化物的生成自由能稍低于稀土氧化物的生成自由能, 见图 7。因此, 稀土的脱氧过程一旦完毕, 下一步反应便是稀土脱硫。

目前对钢中的脱硫作用的理解是基于 Langenberg 和 Chipman 二人的研究。他们测定了

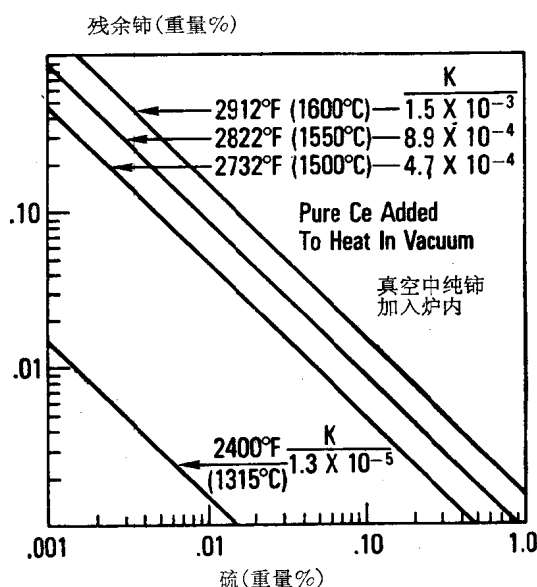


图 11 稀土硫化物在某些温度范围内的溶解度数据

了 2900°F 下钢中硫化铈的溶解度(图 11)。Clifford Mdooy 博士将 Langenberg 和 Chipman 二人的结果推到低温度下, 表明, 通常炼钢条件下铈和硫的含量可能超过硫化物的溶解度。Langenberg 和 Chipman 的工作是用纯铈来测定溶解度的。但是图 11 可以用来计算总稀土, 因为所有稀土元素的生成自由能实际上是相同的。一般稀土金属和合金约有 50% 的 Ce, 30% 的 La, 15% 的 Nd 和 5% 的 Pr。其他稀土含量一般小于 1%。

Chipman 已提出脱硫的第二种机理。他把结果扼要地叙述如下: “这些结果表明, 较完全和较快速的脱硫因素有三个: a) 渣的粘度。b) 渣与金属的接触。c) 氧的潜在量。”当加入稀土时, 只要有高石灰渣, 就会有一定的搅拌和搅动。当采用双钢包工艺时, 由于钢水从第一只

钢包浇到第二只钢包的运动,可足以达到充分的搅动。往第二只钢包中加石灰造成 Chipman 规定的条件,硫可减少到 50% 的程度。

铝的氮化物和稀土氮化物的生成自由能几乎相等。但是,由于稀土的原子重量近似等于铝原子重量的五倍,故当稀土和铝含量相等时,不大可能会生成稀土氮化物。这种推理被稀土的 AlN 晶粒净化和 VN 析出强化无干扰作用所证实。

图 6 表示了稀土碳化物的生成自由能。稀土碳化物的自由能比在钢中出现的其他碳化物生成自由能低得多。所以,在通常稀土残余量水平下,钢中是不能发现稀土碳化物的。

在一种高强度低合金钢中,电子显微镜已发现:因加入稀土,珠光体碳化物间距稍有变化。这可能有助于冲击性能的改善。

在特殊耐火材料的脱氧和脱硫作用

有许多耐火材料可作为平炉、电炉和碱性氧气炼钢的“特殊”耐火材料。但是,对于存在稀土的条件下,在现有的耐火材料中只有 MgO 可视为“特殊”耐火材料。从热动力学角度来说,矾土在接近 $3000^{\circ}F$ 情况下能和氧化镁通用。但是,纯矾土耐火材料是不易得到的,并且矾土易被用来快速脱硫的石灰所溶解。因此,唯可用来处理稀土的真正的“特殊”耐火材料是氧化镁。

图 12 表示的是当在氧化镁坩埚中进行真空感应冶炼时,加入稀土后所得的稀土回收率情况。加入稀土金属量为 0.10%,所得残余铈为 0.025%,这意味着稀土总含量为 0.05%,这就表示稀土回收率达到 50%。而在通常耐火材料中所得最佳结果为 40%。加入 0.10% 的稀土 (50% 回收率),据图 13,氧含量约能减少成 4ppm,此值接近于真空熔炼精确测定的极限值。

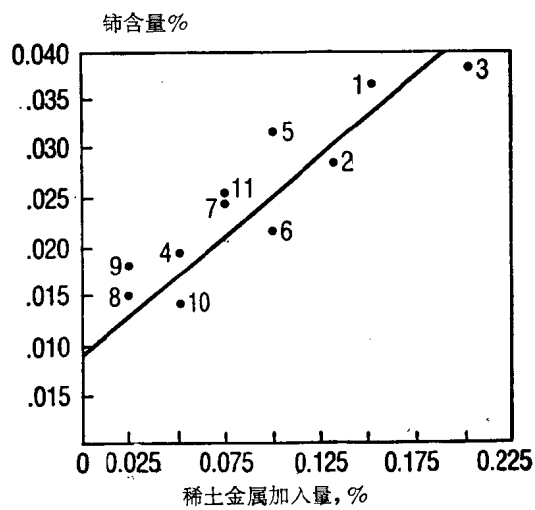


图 12 稀土残留量与真空感应熔炼(MgO 耐火材料)时的稀土加入量之关系

● 钢中加稀土硅化物

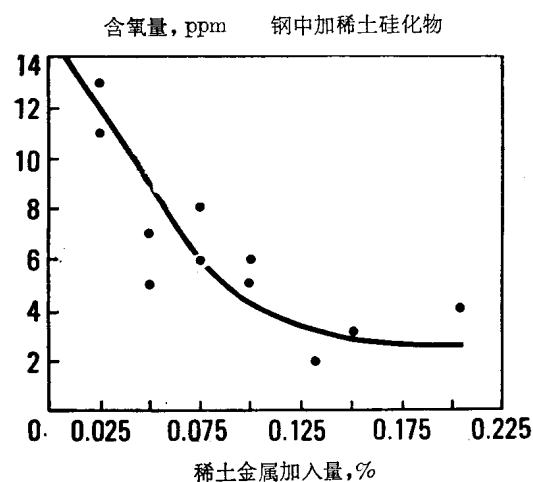


图 13 真空感应熔炼(MgO 耐火材料)时,稀土的脱氧曲线

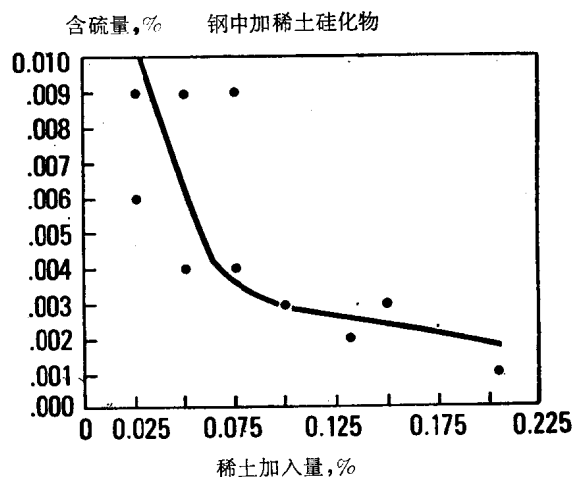


图 14 用高石灰渣在 MgO 耐火材料中真空感应熔炼时稀土的脱硫曲线

该氧含量相当于图9中用一般耐火材料的条件下残余量相等的情况下的20 ppm。所以耐火材料的不同使氧含量减少四倍。

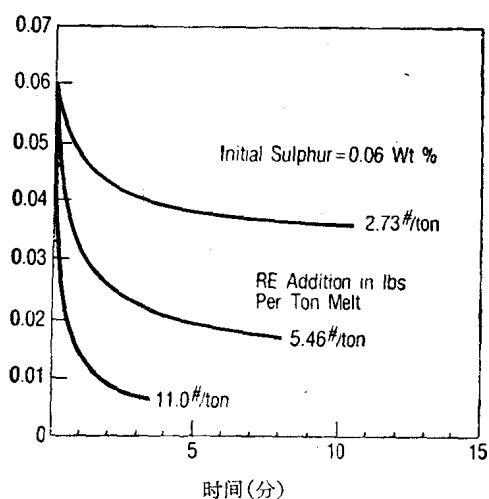


图15 用低氧高石灰渣在MgO耐火材料中感应熔炼时的脱硫速度

图中
initial sulphur 最初氧含量
RE addition in lbs per ton melt
每吨钢的稀土加入磅数

量和快速脱硫的效果。他们报告:加入0.20%的稀土,约五分钟后,可使氧含量稳定降低为10 ppm,硫含量降低为0.003%。这与过去实验室提供的数据是一致的。

经稀土处理的钢中夹杂

稀土钢中夹杂物类型以稀土残余量的不同划分如下:1)低于0.020%,2)0.02~0.070%,3)高于0.070%。

稀土残余量低于0.020%的钢

在含铝量约为0.020%的情况下,这些钢中出现一族全新的夹杂。在无稀土的情况下,这类热轧钢将含少量的硅酸盐、带状分布的角矾土或铝酸盐颗粒以及硫化锰等夹杂。

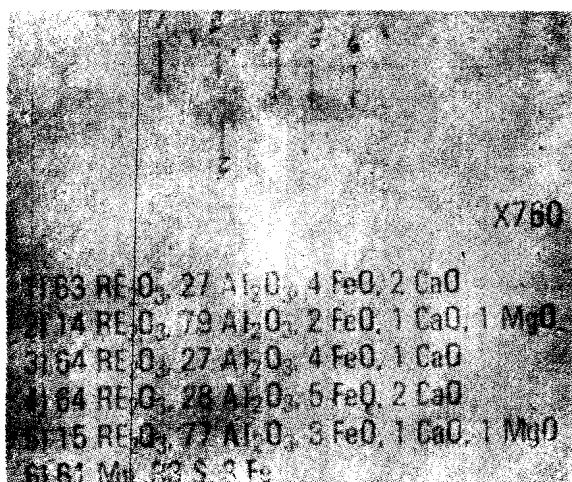


图16 含0.020%稀土和0.020%铝的钢内发现的典型夹杂



图17 加入少量稀土已变型的硫化锰

在钢中含少量稀土的情况下,不形成铝酸盐夹杂,而代之生成稀土-铝氧化物。根据化学计量学,这些氧化物是 $(RE)AlO_3$ 和 $(RE)Al_{11}O_{18}$ 。这些稀土铝氧化物或嵌入到 MnS 中,或呈细小颗粒遍布于整个钢中。这类夹杂如图16所示。大部分硫化锰夹杂中含有1~5%的稀土,故使夹杂变得短而粗,见图17。

含 0.020~0.070% 稀土残余量的钢

当稀土含量超过0.020%时,形成第二类稀土夹杂。图18表示稀土硫氧化物 $[(RE)_2O_2S]$ 作为核被稀土硫化物 $[(RE)S]$ 包围的情况。当钢内的稀土/硫之比大于3时,不形成硫化锰夹杂。

稀土残余量高于 0.070% 的钢

超过上述稀土含量,在钢的显微组织中可观察到另一类夹杂。这是一种纯稀土硫化物 $[(RE)S]$,在通常光线下,呈典型的金黄色,见图19。

热力学数据尚不足以解释为什么在钢中生成的是稀土硫氧化物夹杂,而不是稀土

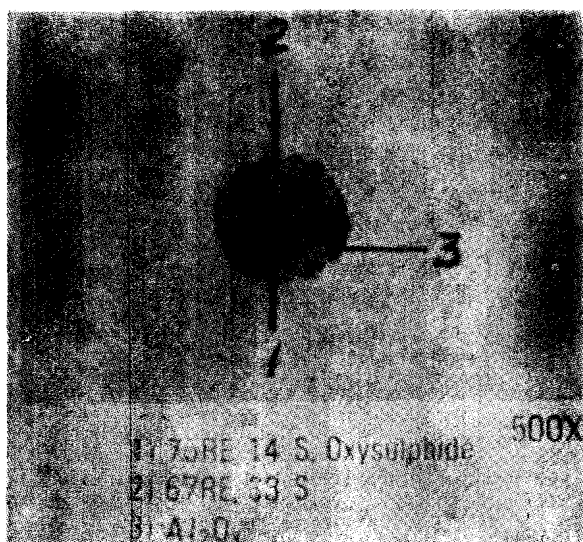


图18 含0.022稀土和0.020铝的钢中发现的典型稀土硫氧化物 $[(RE)_2O_2S]$ -稀土硫化物 $[(RE)S]$ 夹杂



图19 典型的稀土硫化物 $[(RE)S]$ (外环)- $[(RE)S]$ (内部基体)-稀土硫氧化物 $[(RE)_2O_2S]$ 夹杂(内岛)

氧化物。根据热力学数据,应出现的第一类夹杂是稀土氧化物,然而,本作者从现知的所有的电子探针分析资料中,从未发现过纯稀土氧化物夹杂。现有的热力学数据表明,稀土硫氧化物多半在下一步形成的。

有关 RE_2S_3 硫化物的数据,目前是很贫乏的,但是在稀土夹杂物中,这种硫化物的生成趋势比较大。这也可从图16中看出,金黄色稀土夹杂包围在 $(RE)_2S_3$ 夹杂之外,而 $(RE)_2S_3$ 的中心又含有稀土硫氧化物。

钢的净洁度

过去,人们认为钢中稀土夹杂物的聚集是因其密度高,阻碍了这些夹杂从钢水中飘移上来。表3给出了主要稀土化合物的密度值。稀土的很多化合物密度大于钢中其他的氧化硅和氧化铝夹杂的密度。但是,表上所列的密度与铁的比重仍有足够差别,因而可使夹杂物从钢中迅速去除。Farrell等人曾指出,近钢锭表面出现大的夹杂物的原因,大都是因浇注时二次氧

化的结果。他们主要对硅锰钢作了试验。这些结果也适用于稀土处理的钢。稀土是比硅和铝还要好的脱氧剂,在浇注时,稀土多半与氧作用。特别是稀土的分子量高,与等量的氧作用,就要大量稀土。图 20 是一个由小电炉钢水浇成的 1000 磅锭子,锭子的上斜肩部聚集着二次氧化物夹杂,沿锭子侧边也可见到。图 21 表示用同炉钢水浇成的另一个供比较的锭子,但是这一钢锭在浇注时是加入了半磅/吨的聚四氟乙稀。这支锭子的上斜肩部完全没有二次氧化物夹杂。这就清楚说明,由于聚四氟乙稀的气化对钢水的保护,很有效地防止了二次氧化所产生的斑污的出现。

表 3 铁和某些稀土化合物的密度和熔点

	密 度	熔 点 (°C)
Fe	7.86	1535
CeO	7.77	—
Ce ₂ O ₃	6.86	1692
CeO ₂	7.2	—
La ₂ O ₃	6.51	2305
Nd ₂ O ₃	7.28	—
La ₂ O ₃	6.51	—
Ce ₂ O ₂ S	6.00	1950
La ₂ O ₂ S	5.87	1940
Pr ₂ O ₂ S	6.21	—
Nd ₂ O ₂ S	6.46	1990
LaS	5.86	1970
CeS	5.98	2100
PrS	6.03	—
NdS	6.36	2140
La ₂ S ₃	4.91	2100
Ce ₂ S ₃	5.20	2150
Ce ₃ S ₄	—	2050/2075
Nd ₂ S ₃	—	2200
LaC ₂	5.35	2500
CeC ₂	5.56	—

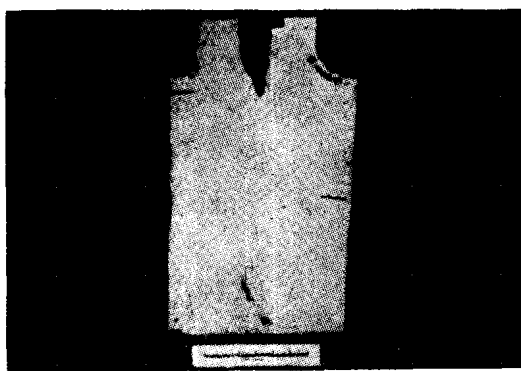


图 20 没有采用防钢流二次氧化措施而浇铸的含稀土钢锭

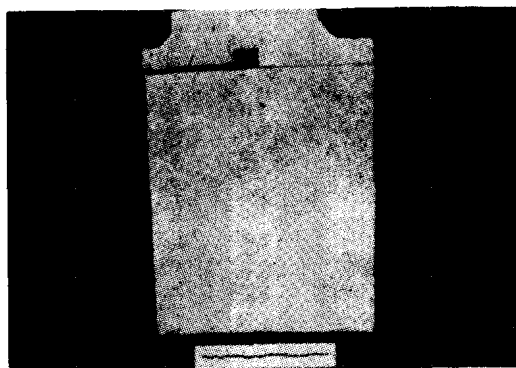


图 21 浇铸时,采用聚四氟乙烯铸成之含稀土钢锭(如图20所示锭系同炉钢水)

结 论

基本热动力学数据为钢中加入稀土后预示将发生的反应,提供了方便。

不仅可预测稀土回收率,并且,若在加入稀土前已经知道钢的氧含量或能适当计算的话,也能根据要求达到的回收率,算出所需加入的稀土总量。

当稀土加到特殊耐火材料中,特别是 MgO 的炼钢设备中,可得更高的回收率。不考虑耐火材料,加入稀土后钢中的氧含量,还是比其他方法来得低。

稀土脱硫的两种方法都很迅速和有效。若在特殊耐火材料的炉子中时,效果更好。

稀土加入钢中,形成一族全新的夹杂物,这些夹杂比通常以硅、铝、锰脱氧时的夹杂危害小。

钢洁度与浇注期的二次氧化量有关系,与稀土脱氧所生成的固有夹杂关系不大。

译自《Electric Furnace Proceedings》31 卷 1973

稀土金属加入钢中的方法

本发明是一种具有下列特征的稀土加入钢中的方法,即向钢水中添加稀土元素时,所使用的稀土元素或含稀土元素量达5%以上的合金中应含有0.3~0.4%镁,并把该合金固定在钢棒的头部组成一个合金块,然后将其插入精炼后出钢的盛钢桶内的钢水中。

本发明是一种把能显著改善和提高钢铁质量的稀土金属(指Ce, La, Nd, Pr, Dy等,下简称为RE)加入钢水中的方法。

众所周知,过去由于使用了稀土,则改善了高合金钢轧制及锻造之类的热加工性,并在脱氧、脱硫、去氢以及细化晶粒方面也发挥了良好的作用。另外,应用在炼铁中时,能与Pb、Sb、Ti*等元素发生中和作用,并有良好的脱硫、脱氧和球墨化作用。特别是近年来有人指出:埋敷在严寒地带的钢管中如含有RE,则耐低温性能显得优越,故目前正在制造这类钢种。

不过,RE及RE合金的价格过高,因此,人们希望往钢水中添加时有一个高收得率的添加方法。此外,由于RE与氧及硫的亲和力很强,虽有助于脱氧和脱硫,然而在添加时往往造成了不必要损耗的缺点。

以往添加RE及RE合金通常采用如下三种方法:

(1)投入炉内;(2)出钢时投入钢流中;(3)预先投铺在盛钢桶底部,然后注入钢水。

这些方法都存在着过量的损耗现象:有的是被卷入熔渣内引起的,也有的是因上浮引起的,且在多数场合下是被白白浪费掉的。基于这种原因使人们对稀土添加到钢中的效果产生了怀疑。

此外,正如各种资料中所记载的那样,在表示RE对钢的效果的比例中可以肯定的指出:

迄今为止RE尚未作为必不可缺的添加元素来加以重用,其原因之一就是添加时的收得率不稳定。

本发明是一种使RE或RE合金有极高收得率的添加方法,本发明的方法不会白白地浪费昂贵的RE,使收得率确比原来的老方法要高,且在添加时可均匀分布到钢水中,本发明方法的特征如上专利申请范围中所指出。

本发明中,将RE及RE 5%以上的合金固定在钢棒头部,在这些RE及RE合金中必须含有0.3~4% Mg,另外,对于RE合金而言,应使用含RE 5%以上的合金,这类RE合金中有:RE-Fe-Si合金,RE-Ca-Si-Fe合金,RE-Si合金,RE-Zr-Si-Fe合金,RE-Ti-Fe以及RE-Al合金等,其中RE的含量必须为5%以上,且都要含有0.3~4% Mg。

本发明中,为使RE或RE合金能固定在钢棒上,并能使该合金充分插入钢液中心进行浇注,故有必要采取包装薄片等措施,或在装合金的加强棒材上包覆耐火物。另外,众所周知RE如以往所了解的那样是一种极为活泼的元素,在处理高温钢液时非常容易受到氧化损耗,也容易与熔渣起反应。与熔渣反应后会生成还原性较强的新渣,虽然它在间接地精炼钢水中并不是一种无为的损耗,然后用昂贵的RE使用于此,则损失是显得过大了些。因此,对RE的添加时间来说,希望能在最终阶段使用。即先用其他类型的脱氧剂和脱硫剂进行充分的脱氧、脱硫,

* 可能为Bi之误——译注

使氧、硫含量降到一个较低的水平之后再予以使用。但是,采用与出钢同时进行的添加方法是不能符合上述条件的。因此,采用把 RE 及 RE 合金固定在钢棒上后组成的合金块,插入精炼出钢后的盛钢桶钢水中的方法,可望获得良好的效果。

其次是要含有 0.3~4.0% 镁。因为把 RE 或 RE 合金块插入盛钢桶钢水中时,须化费一定的时间才能使 RE 全部扩散到钢液中,RE 虽在钢水中有一定的熔解度,但扩散速度极为缓慢,而比热对流更慢,因此,对这点应予以充分考虑,尤为必要的是要求有快的扩散速度,使开浇前充分予以扩散而获均匀的钢水,为此,要求含有少量的如镁之类沸点很低、蒸汽压较高的元素,来促使合金块周围的钢水发生剧烈的机械搅拌,从而使合金块表面经常暴露在新的高温钢水中,以提高合金块的熔解速度,同时,使 RE 容易扩散到钢水各处。不过,当镁超过 4% 时会使钢水产生严重的沸腾现象,使实际操作发生危险,如对塞棒水口式盛钢桶而言会造成塞棒与水口的嵌接处产生隙缝的缺陷,对出钢温度高的钢种,镁的含量变化实际会使反应加剧,对此,把镁含量的上限规定为 4%。另外,把镁含量的下限取为 0.3%,其原因在于:低于 0.3% 时,合金块在熔解时得不到必要的搅拌反应,故不能提高合金块的熔解速度,从而不能达到必要的 RE 扩散速度。除镁以外,使用 Li 也能完全得到同样的作用和效果。镁除有上述效果外,还能起脱氧作用,使生成的氧化物种类多元化,在镁的强制性搅拌中,生成的氧化物熔点低且易进行凝聚,因此,使钢的纯净度显著提高。

本发明使用的 RE 合金最低含量规定为 5%,添加低于 5% 的 RE 合金时,会使钢水的总量增加过多,造成钢水温度下降,或会使夹杂混入量增加,因此,作出了上述规定。

如图 1 所示,本发明的合金块(指 RE 及含 RE 合金的合金块)由钢棒(1)与合金块(2)组成。为了要把合金块(2)保持在钢棒(1)头部的固定位置上,并直至全部熔化为止,因此,采用耐火材料把钢管(3)的部分保护起来。图 2 表示了本发明

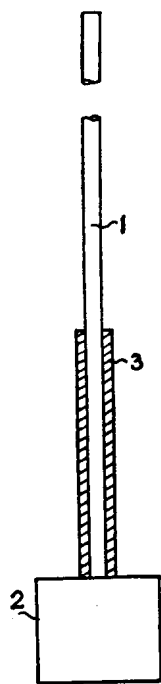


图 1

1—钢棒, 2—合金块, 3—钢管, 4—盛钢桶, 5—熔钢, 6—熔渣。

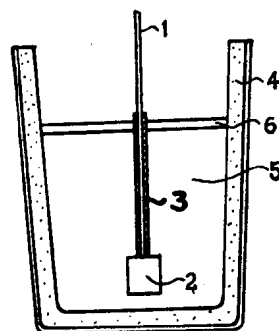


图 2

方法的简图。图中表示的情况是: 已经把图 1 的合金块投入到盛钢桶(4)的钢水(5)中,(6)为熔渣,在该场合,RE 不会卷入熔渣中,并且通过对钢水的强制性搅拌,使 RE 均匀扩散到钢中,减少了非金属夹杂,这样一种方法是能够提高 RE 的添加收得率,并且能稳定地加入钢中。

以下对本发明的应用实例作一说明。

应用实例一:

用 1000 公斤碱性高频炉, 熔炼成分为 Cr 20%, Ni 29%, Si 0.8%, Mo 2.5%, Cu 2.5%, C 0.7% 的耐热钢采取如下两种方法加 RE。

(1) 出钢时, 把 8 公斤 10~30 毫米大小的 RE 合金投入钢流, RE 合金的成分: Si 30%, RE 31%, Ca 3%, 其余为 Fe。

(2) 先把 8 公斤成分为 Si 28%, RE 31%, Mg 2%, Ca 2.8%, 其余为 Fe 的 RE 合金熔化浇注到一个直径为 150 毫米的锭模里, 把圆锥形的合金块固定在低碳钢棒的头部, 在出钢后直接插入钢液深处。

结果:

(1) 残剩的 RE, 即 (Ce+La) 的总 RE 量为 0.013%, 添加收得率为 52%。

(2) 插入合金块时引起钢水搅拌, 残剩的 RE 为 0.021%, 收得率为 84%。

应用实例二:

用 3 吨碱性电炉, 熔炼成分为 C 0.07%, Mn 0.9~0.7%, Si 1.2~1.4%, Cr 18~20%, Ni 8~10% 的不锈钢, 采用如下两种方法添加 RE:

(1) 出钢时, 按 2 公斤/吨的比例加铈镧合金 (RE 总量为 94.2%), 把 6 公斤铈镧合金投入钢液中。

(2) 将 6 公斤铈镧合金 (RE 总量为 90%, Mg 1.5%, 其余为 Fe) 浇注到一个直径为 100 毫米的锭模里, 然后把该合金块安装在钢棒上, 出钢后插入钢液的深处。

结果:

(1) 残剩 RE 为 0.085%, 收得率为 45.2%。

(2) 残剩 RE 为 0.155%, 收得率为 86.2%, 添加合金块时发现钢水搅拌。

图 1 为供本发明使用的合金块之简图。图 2 为进行本发明方法的简单示意图。

译自日本《公开特许公报》昭 49-96916