

帘线钢冶炼过程夹杂物转变的控制

陈书浩 何肖飞 姜敏 王新华 黄福祥 王万军

(北京科技大学冶金与生态工程学院,北京 100083)

摘要 研究的帘线钢的冶炼流程为 150 t LD-RH-LF-软吹氩-CC 工艺。通过 LD 出钢时加入 Si-Mn 脱氧,并在 LF 加入低碱度顶渣进行钢渣反应控制钢中非金属夹杂物的塑性。结果表明,RH-LF-中间包和铸坯阶段,钢中主要夹杂物分别为 MnO-Al₂O₃-SiO₂(RH),CaO-Al₂O₃-SiO₂(LF)和 MnO-Al₂O₃-SiO₂(中间包和铸坯),采用 Si-Mn 脱氧和 SiC 扩散脱氧,低碱度低 Al₂O₃ 顶渣精炼,控制 T[O] ≤ 20 × 10⁻⁶, [Al]_s ≤ 0.001 3%,可有效控制钢中夹杂物数量和尺寸,以及控制夹杂物中 Al₂O₃ 含量并形成可塑性夹杂。

关键词 帘线钢 T[O] [Al]_s 夹杂物 可塑性

Control of Inclusion Transformation in Steelmaking Process of Tyre Cord Steel

Chen Shuhao, He Xiaofei, Jiang Min, Wang Xinhua, Huang Fuxiang and Wang Wanjun
(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083)

Abstract The studied steelmaking flow sheet for tyre cord steel is 150 t LD-RH-LF-soft argon blowing-CC process. The plasticity of non-metallic inclusions in steel is controlled by adding deoxidation reagent Si-Mn during LD tapping and adding low basicity top slag during LF refining to carry out steel-slag reaction. Results show that in RH, LF, tundish-bloom procedure, the main inclusions in steel are respectively MnO-Al₂O₃-SiO₂(RH), CaO-Al₂O₃-SiO₂(LF) and MnO-Al₂O₃-SiO₂(tundish and bloom). It is available to control the quantity and size of inclusions in steel and the Al₂O₃ content in inclusions and to form plastic inclusions by using Si-Mn deoxidation and using SiC diffusion deoxidation, low basicity low Al₂O₃ top slag refining, controlling T[O] ≤ 20 × 10⁻⁶ and [Al]_s ≤ 0.001 3%.

Material Index Tyre Cord Steel, T[O], [Al]_s, Inclusions, Plasticity

钢帘线是一种高技术产品,主要应用于轮胎子午线。钢帘线在加工过程中,其单丝直径小至 0.15 mm,从 Φ5.5 mm 的线材开始拉拔,长度要延伸 1 344 倍,而且在随后的捻制过程中还要经受扭转、弯曲和拉伸等一系列变形;在工作状态下,钢帘线要承受周期的推拉应力以及紧急刹车的突发应力,满足高强度、抗疲劳、耐冲击等要求。这要求钢中夹杂物尺寸小,数量少,延展塑性好。控制夹杂物的低数量和小尺寸的同时实现夹杂物塑性化一直是研究人员的重要课题。研究发现^[1,2],影响钢中夹杂物数量和尺寸的重要因素是 T[O],而熔点低的夹杂物其变形性能好,是塑性夹杂物。为了控制夹杂物中高熔点高硬度 Al₂O₃ 的含量,帘线钢生产中不采用 Al 脱氧。

目前,国外已经大量生产 82A 帘线钢,少数企业具备生产 92A 帘线的能力^[3]。国内帘线钢起步较晚,宝钢^[4]和武钢能稳定生产 72A 和 82A 帘线钢,其它企业还不能大规模生产帘线钢,钢材质量跟国外相比差距明显。

1 试验方法

以钢厂生产的 72 级别帘线钢为例,研究了 150 t LD→RH→LF(顶渣精炼)→软吹氩搅拌→连铸(380 mm × 280 mm)→初轧(150 mm × 150 mm)→轧制盘条(Φ5.5 mm)工艺过程中夹杂物转变情况。转炉出钢时加入约 200 kg 的硅铁和 600 kg 的金属锰进行 Si-Mn 复合脱氧,同时加入专用精炼渣(成分见表 1)约 700 kg 进行合成渣洗。出钢后钢水被送到 RH 进行真空处理,其真空度 ≤ 3 × 10² Pa,真空处理时间为 15 min。RH 处理结束后钢水到达 LF 精炼,在精炼开始前加入精炼渣约 1 000 kg 进行精炼,第 1 次加热结束后再次加入精炼渣 1 000 kg。LF 精炼进行 45 min 后结束,对钢水进行软吹氩搅拌,氩气流量约为 300 L/min,吹氩时间约为 30 min。

表 1 用于帘线钢的精炼渣基本化学组成/%

Table 1 Basic chemical ingredient of refining slag for tyre cord steel /%

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	S ²⁻
51.50	39.55	1.26	1.29	0.05

吹氩结束后钢水到达连铸平台进行浇铸,在连铸中间包内也加入精炼渣作为覆盖剂。表 2 所示为试验钢目标成分。

表 2 试验钢目标成分/%

Table 2 Target chemical composition of test steel / %

C	Si	Mn	S	T[O]	[N]	[Al] _t
0.71 ~ 0.73	0.23 ~ 0.27	0.47 ~ 0.53	≤ 0.008	≤ 0.002	≤ 0.006	≤ 0.005

试验过程中在 RH、LF、软吹氩、连铸中间包工序跟踪取样,用提桶取样器提取钢水样,并取渣样,在浇铸结束后,切取铸坯、初轧方坯试样。

将所取得的试样经过加工后送到国家材料检测中心进行化学检测。切取 Φ5 mm 的圆棒分析 T[O] 和 [N], 切取块样分析 [C]、[Si]、[Mn]、[S]、[Ca]、[Mg] 和 [Al]_s; 将渣样经过粉碎,除铁,过筛后,分析渣的化学组成。

切取试样 (mm) 15 × 15 × 15 经过打磨抛光放在扫描电镜 (SEM) 下观察其夹杂物形貌、尺寸和分布,并利用能谱仪 (EDS) 对夹杂物的化学组成进行半定量分析。

2 试验结果

2.1 过程钢样成分

表 3 是试验钢精炼过程钢水样和成品钢样的化学成分。从表 3 中可以看出,冶炼过程中,铸坯中的 T[O] 已经控制在 20×10^{-6} 以下;精炼过程中 [Al]_s 在 10×10^{-6} 以上,在铸坯和初轧方坯中, [Al]_s 已经降低到 5×10^{-6} 。

2.2 顶渣成分

表 4 是试验钢冶炼过程中渣样的化学成分。从表 4 中可以看出,随着冶炼的进行,渣中二元碱度 (CaO/SiO₂) 从 RH 的 1.57 逐渐降低到中间包的

表 3 试验钢生产过程中钢的化学成分/%

Table 3 Analysis of test steel during steelmaking process / %

取样点	C	Si	Mn	S	T[O]	[N]	[Al] _s	[Ca]
RH	进站	0.51	0.08	0.44	0.009 0	0.011 0	0.002 8	0.001 1
	出站	0.54	0.12	0.43	0.008 5	0.001 8	0.002 5	0.001 3
LF	10 min	0.65	0.22	0.44	0.009 5	0.002 1	0.003 1	0.001 2
	20 min	0.69	0.24	0.46	0.009 6	0.001 9	0.002 8	0.001 2
	出站	0.71	0.25	0.50	0.009 8	0.001 8	0.003 0	0.001 1
软吹氩	10 min	0.70	0.25	0.51	0.009 8	0.001 6	0.003 5	0.001 3
	20 min	0.70	0.25	0.50	0.009 6	0.001 9	0.003 9	0.001 2
	出站	0.71	0.24	0.49	0.009 5	0.001 5	0.003 6	0.001 1
CC-中间包	0.71	0.25	0.50	0.009 3	0.001 7	0.003 7	0.001 0	
铸坯	0.71	0.25	0.48	0.008 9	0.001 8	0.004 6	0.000 5	
初轧方坯	0.72	0.24	0.48	0.009 3	0.001 8	0.004 4	0.000 5	

表 4 试验钢生产过程中渣的基本化学组成/%

Table 4 Basic chemical ingredient of test steel during steel-making process / %

取样点	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	FeO
RH	进站	45.95	29.24	7.17	2.52
	出站	44.50	30.01	7.39	2.51
LF	10 min	44.35	31.26	8.41	0.67
	20 min	44.88	33.82	7.04	0.53
	出站	46.08	33.21	6.81	0.78
软吹氩	10 min	42.45	35.34	7.42	0.82
	20 min	43.00	34.21	8.34	0.74
	出站	43.99	31.92	9.75	0.65
CC-中间包	38.78	35.49	7.02	1.88	3.35

1.09。渣中 Al₂O₃ 含量在 10% 以下, MnO 和 FeO 的含量都很低, 氧化性不是很强。

2.3 钢中非金属夹杂物

SEM 观测发现, 帘线钢中非金属夹杂物主要有 MnS、MnO-SiO₂-Al₂O₃ 和 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 复合氧化物夹杂这 3 类。图 1 所示为精炼、软吹以及铸坯初轧方坯等不同工序钢中夹杂物形状转变情况。

3 分析和讨论

3.1 夹杂物的尺寸分布、数量和形貌转变

图 2 所示为不同工序钢中夹杂物的尺寸分布和数量情况, 统计以 2 μm 和 5 μm 为界, 小于 1 μm 的夹杂物不作统计。从图 2 中可以看出, 夹杂物以 1 ~ 2 μm 大小的为主, 占了总数的 80%, 大于 5 μm 的夹杂物很少, 在大部分试样中不到总数的 5%。在精炼过程中夹杂物数量出现反复, 精炼结束后夹杂物数量减少, 铸坯和初轧方坯中夹杂物数量没什么变化。

脱氧之后, 夹杂物大量生成, 钢中夹杂物数量急剧升高。进入 RH 真空处理, 钢中总氧进一步降低, 夹杂物大量上浮。LF 精炼过程中, 夹杂物主要经历成分和形态的变化, 数量呈现先增大后减少的趋势。在软吹氩过程中, 良好的动力学条件使得夹杂物大量上浮被渣层捕捉去除, 在软吹刚开始时, 大量的显微夹杂物聚合到一起, 使得夹杂物数量急剧上升。影响钢中夹杂物数量的首要因素是 T[O]。从图 3 中可以看到, 随着钢中 T[O] 的升高, 夹杂物数量逐渐增大。

精炼过程中夹杂物形状变化不大, 到了铸坯和初轧方坯中, 夹杂物形状出现剧烈的变化, 主要表现为尺寸增大, 细条化。从图 1 中看到,

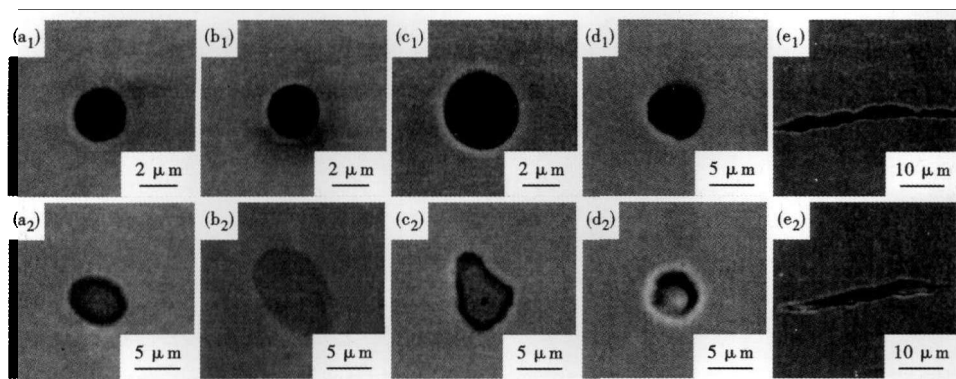


图 1 不同工序钢中夹杂物形状:(a₁, a₂)RH;(b₁, b₂)LF;(c₁, c₂)软吹氩;(d₁, d₂)铸坯;(e₁, e₂)初轧方坯;(a₁, b₁, c₁, d₁, e₁)氧化物夹杂;(a₂, b₂, c₂, d₂, e₂)MnS 夹杂

Fig.1 Morphology of inclusions in steel in different procedure: (a₁, a₂) RH; (b₁, b₂) LF; (c₁, c₂) soft argon blowing; (d₁, d₂) cast bloom; (e₁, e₂) primary rolled billet; (a₁, b₁, c₁, d₁, e₁) oxide inclusions; (a₂, b₂, c₂, d₂, e₂) MnS inclusions

小从 2 μm 增大到 4 μm 左右,铸坯中夹杂物尺寸进一步增大,形状没明显变化,在初轧方坯中,大量的夹杂物随钢基体被压缩伸长,变成细条形。对于 MnS 夹杂,从一开始尺寸就比较大,在 5 μm 以上,其形状从椭圆形变成近球形然后在轧制过程中伸长成条形。
3.2 夹杂物的成分和塑性转变

MnS 是易变形软

体夹杂物,容易随钢基体的伸长而延伸,同时,氧化物被其包裹后(图 1 中铸坯 MnS 夹杂)也容易软化变形。作为一个独立的单体夹杂物, MnS 成分基本不变,其塑性也不会变化。本文只讨论氧化物复合夹杂的成分转变和塑性变化。

如图 4 所示,试验钢在不同工序钢中复合氧化物夹杂的成分转变情况。在 RH 进站时,夹杂物主要为 MnO-Al₂O₃-SiO₂ 类复合夹杂,而后夹杂物中 Al₂O₃ 和 CaO 含量逐渐上升, MnO 含量逐渐下降。在 LF 精炼结束时,夹杂物中 CaO 含量达到最高值, MnO 含量达到最低值,夹杂物几乎全部为 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 类。此后夹杂物中 CaO 含量逐渐下降, MnO 含量逐渐上升,到铸坯中夹杂物主要为 MnO-Al₂O₃-SiO₂ 类。

RH 进站时,钢水中的脱氧反应还在激烈进行,此时钢中 T[O] 最高达到 0.011%, 钢中夹杂物以 SiO₂ 和 MnO 为主,另外钢中存在一定含量的 [Al]_s 和 [Ca], 参与脱氧反应生成 Al₂O₃ 和 CaO。LF 的主要功能是加热和夹杂物成分转变,夹杂物中 MnO 被 CaO 慢慢取代,夹杂物转变效果明显。软吹氩的作用除了促使夹杂物上浮之外,更重要的是促进钢渣反应和夹杂物转变的继续进行;在这里,一些 Al₂O₃ 上浮过程中聚合,但是来不及被渣层捕捉吸收就留在钢中,使得夹杂物中 Al₂O₃ 含量较高。在中间包浇铸和凝固过程中,夹杂物进一步上浮,大型夹杂物大量去除,钢中 [Al]_s 急剧降低, [Ca] 上升,夹杂物中 CaO 含量下降,加上凝固过程中的氧化作用, [Mn] 降低,夹杂物中 MnO 含量逐渐上升。

研究表明^[2], 夹杂物的塑性变形能力和它的熔

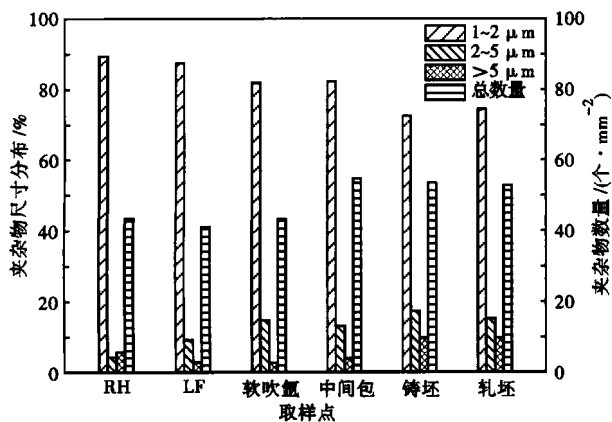


图 2 RH、LF、软吹氩、中间包、铸坯、轧坯工序试验钢中夹杂物数量变化和尺寸分布

Fig.2 Change of quantity and distribution of size of inclusions in test steel at RH, LF, soft argon blowing, tundish, casting bloom and rolling billet procedure

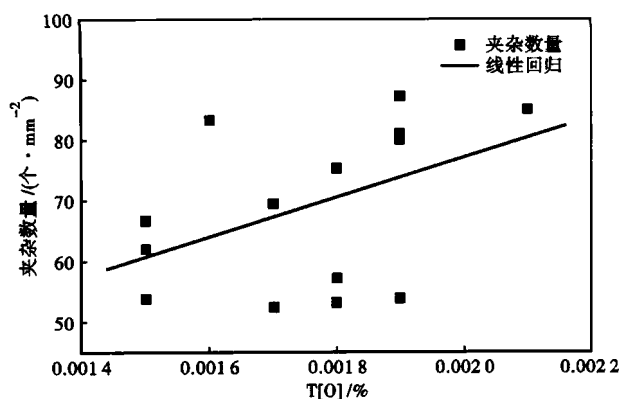


图 3 试验钢总氧含量对钢中夹杂物数量的影响

Fig.3 Effect of total oxygen content in test steel on quantity of inclusions in steel

对于氧化物夹杂,在精炼和软吹过程中都是球形,大

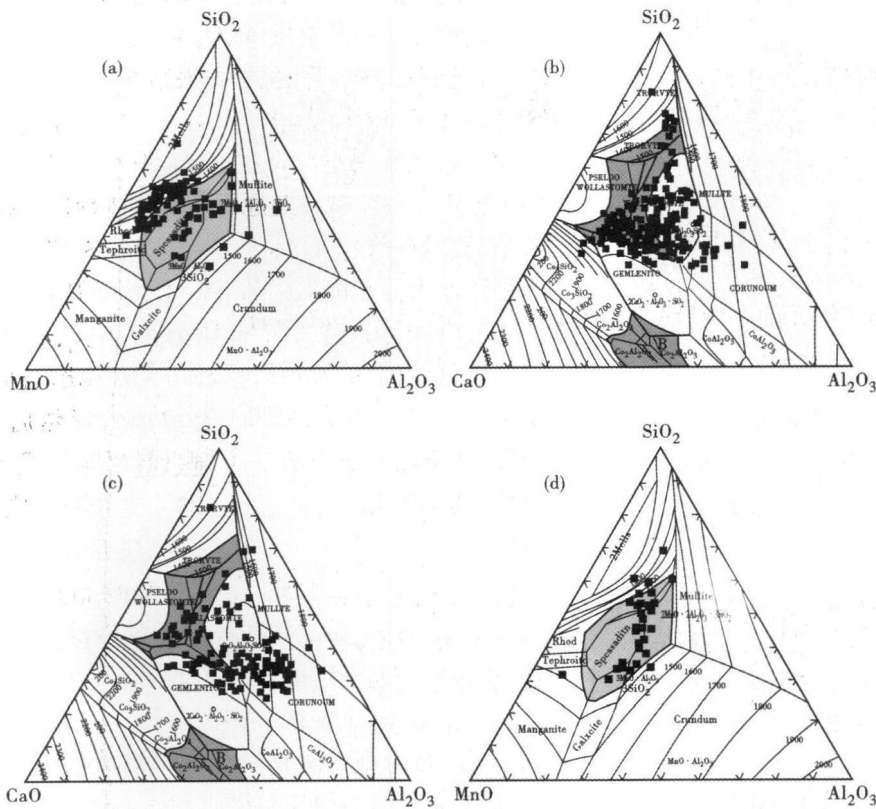


图 4 试验钢不同工序钢中复合氧化物夹杂成分转变: (a)RH; (b)LF; (c)软吹氩; (d)铸坯
 Fig. 4 Transformation of ingredient of composite oxide inclusions in test steel at different procedure: (a) RH; (b) LF; (c) soft argon blowing; (d) casting bloom

点以及体系的温度有很密切的关系。由于不能直接测试夹杂物的塑性和熔点,本文以夹杂物的成分为基础,以其在相图中的位置确认其熔点,再讨论其塑性变形能力。

如图 5 所示,随着生产的进行,夹杂物的熔点逐渐降低,塑性变形能力逐渐提高,只是在软吹氩处理过程中,夹杂物熔点较高。

3.3 钢中夹杂物成分转变控制

顶渣精炼控制夹杂物技术^[5]是近年来高碳硬线钢生产过程中使用比较多的用来控制钢中夹杂物塑性的一种方法,其基本原理是通过钢渣反应控制钢中微量元素含量,再通过钢中化学平衡来控制钢中夹杂物的成分。

3.3.1 渣钢反应控制钢中元素含量

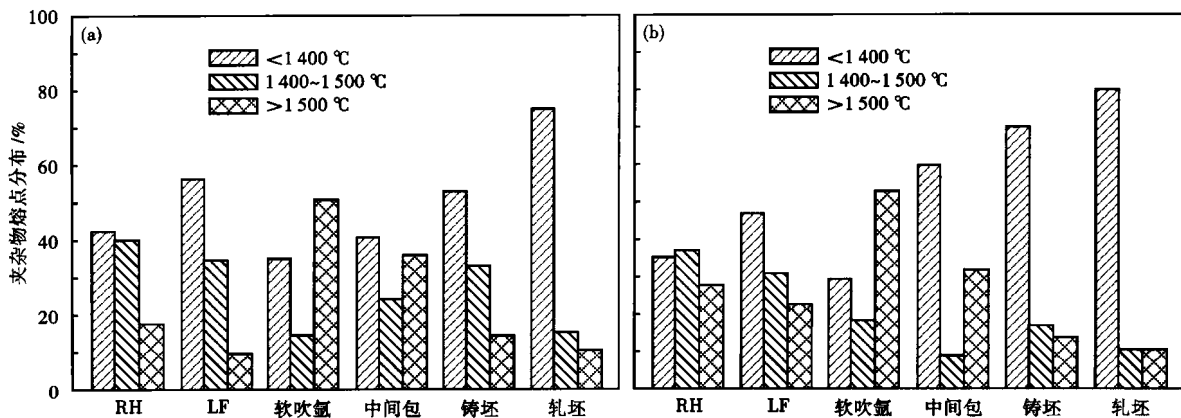
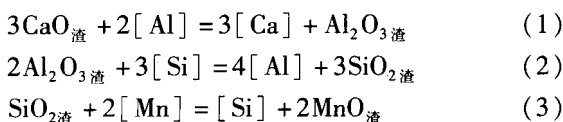


图 5 试验钢生产不同工序钢中氧化物夹杂熔点分布: (a) MnO-Al₂O₃-SiO₂ 类夹杂; (b) CaO-Al₂O₃-SiO₂ 类夹杂
 Fig. 5 Distribution of melting point of oxide inclusions in test steel at different procedure: (a) inclusion of MnO-Al₂O₃-SiO₂; (b) inclusion of CaO-Al₂O₃-SiO₂

帘线钢精炼过程中加入低碱度低 Al₂O₃ 含量顶渣,本次试验所用精炼渣成分如表 1 所示。在钢渣界面发生以下反应:

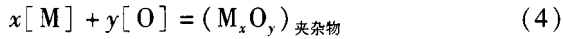


渣中 CaO 与钢中 [Al]s 反应,生成 [Ca] 进入钢液,同时渣中的 Al₂O₃ 与钢中 [Si] 发生反应, SiO₂ 与钢中 [Mn] 发生反应,这样渣钢间反应使得钢中存在 [Al]-[Si]-[Mn]-[Ca] 平衡。钢中元素含量由渣钢反应控制,当渣中成分出现变化时,必然会影响到钢中微量元素的含量,建立新的渣钢反应平衡。所以,利

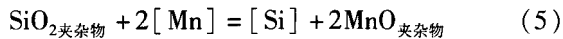
用调整顶渣的成分来控制钢中元素含量的方法是可以实现的。

3.3.2 钢中化学平衡控制夹杂物成分

在钢中存在如下脱氧反应:



式中: M 代表 Si、Mn、Al 和 Ca。夹杂物中 M_xO_y 含量的变化主要由脱氧反应来控制,其决定因素不仅仅是一种元素的含量,还受钢中其它组元的影响,钢中还存在以下类型反应:



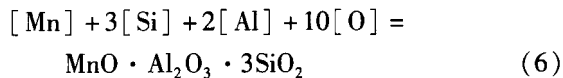
这样,在钢液和夹杂物之间建立了一个化学反应平衡。当钢液成分发生变化时,钢中夹杂物的成分必然会发生改变。

作为中间因素,钢液成分受顶渣成分影响,同时它又对钢中夹杂物的化学组成起着决定性的作用。这样,当所有化学反应达到平衡时,最终使得钢中夹杂物的化学组成和顶渣成分相一致。

3.3.3 夹杂物成分转变机理

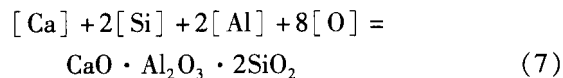
试验过程中,氧化物夹杂经历了从 RH 的 $MnO-Al_2O_3-SiO_2$ 到 LF 的 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$,再到软吹氩和中间包中的 $MnO-Al_2O_3-SiO_2-CaO$,最后在铸坯中以 $MnO-Al_2O_3-SiO_2$ 为主。

钢水到 RH 时,主要是复合脱氧反应,如下所示:



此时钢中存在大量的游离 Mn、Si 和 O,存在微量的 $[Al]_s$,反应的吉布斯自由能很小,很容易正向进行。随着真空处理的进行, $T[O]$ 迅速下降,渣中的 Al_2O_3 和 CaO 参与反应,使得夹杂物中 Al_2O_3 和 CaO 含量逐渐升高。

在 LF 中,加入了大量的精炼渣,渣控制钢中微量元素含量,钢中发生如下反应:



随着反应的进行,钢中 $[Ca]$ 降低,夹杂物中 CaO 含量升高。同时,钢液卷渣直接将 CaO 带入夹杂物,经物理作用逐渐取代 MnO。

试验中软吹氩的作用不仅仅是促进夹杂物的上浮,更重要的是促进钢-渣-夹杂物系统反应的彻底进行。在软吹开始时,由于氩气流量控制的原因发

生了局部的卷渣,渣和覆盖剂中的 Al 进入钢液中,钢中 $[Al]_s$ 升高,夹杂物中 Al_2O_3 含量增高。此时钢中 Ca 含量变低, Mn 活度很大,夹杂物中 MnO 含量逐渐升高, CaO 降低。

连铸过程采用全程保护浇铸,但是由于开浇阶段的不稳定性和其他客观原因还是发生了一定的二次氧化,使 $T[O]$ 和 $[N]$ 有一定的增加,夹杂物 MnO 含量继续增大。在凝固过程中, $[Mn]$ 继续下降,钢中发生反应(6),夹杂物向 $MnO-Al_2O_3-SiO_2$ 转变。

本次试验利用顶渣精炼技术,同时很好的控制了钢中 $T[O]$ 水平和夹杂物的成分转变,夹杂物的塑性较好,在初轧方坯中基本实现随钢基体被压缩而伸长变形(如图 1)。

4 结论

(1) 帘线钢中夹杂物主要有 MnS 、 $MnO-Al_2O_3-SiO_2$ 和 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 三类, MnS 尺寸大,形状多样化,氧化物夹杂多呈球形, $2 \mu m$ 左右居多。

(2) RH 处理时钢中氧化物夹杂物主要是 $MnO-Al_2O_3-SiO_2$,到了 LF 精炼时,夹杂物向 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 转变,便逐渐被完全取代,到了中间包和铸坯中,氧化物夹杂又向 $MnO-Al_2O_3-SiO_2$ 转变。

(3) 随着精炼的进行,夹杂物数量降低,尺寸变小,熔点变低,塑性提高,经过初轧后方坯中氧化物夹杂大部分已实现随钢基体被压缩而伸长, MnS 完全变形。

(4) 采用 Si-Mn 脱氧和 SiC 扩散脱氧,低碱度低 Al_2O_3 顶渣精炼,控制钢中 $T[O]$ 和 $[Al]_s$,能有效控制钢中夹杂物数量和尺寸,同时控制夹杂物中 Al_2O_3 的含量,实现夹杂物的塑性化。

参考文献

- 1 刘中柱,蔡开科. 纯净钢生产技术. 钢铁,2000,35(2):68
- 2 章守华. 合金钢. 北京:冶金工业出版社,1981
- 3 Takaaki Minamida, Noriaki Hiraga, Takao Shibata. Developments in Steel Cord Wire Rods. Research and Development Kobe Steel Engineering Reports,2000,50(3):31
- 4 张弛,万根节,施青,等. 宝钢钢帘线盘条的技术进步. 宝钢技术,2010,27(1):58
- 5 王立峰,王新华,张炯明,等. 控制高碳钢中 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 类夹杂物成分的试验研究. 钢铁,2004,39(1):21

陈书浩(1983-),男,博士研究生,2006年北京科技大学毕业,硬线钢、洁净度和夹杂物研究。

收稿日期:2011-09-09