

CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ 类夹杂物塑性化对帘线钢加工断丝率的影响

王世芳 麻 晗

(沙钢钢铁研究院, 张家港 215625)

摘 要 通过分析 70 t 转炉流程和 180 t 转炉流程生产的 LX72A 帘线钢合股断丝率, 得出中心偏析相同的条件下, 当钢中脆性夹杂物比例由 90.7% 降至 20.5%, 也就是塑性夹杂物的比例由 9.3% 提高 79.5% 时, 平均盘条断丝率由 4.20 次/t 降至 2.56 次/t。通过采用碱度 1.05 不含 MgO 的 LF 精炼渣, 控制钢中 Als 含量 $\leq 0.001\%$, 氧含量 $\leq 22 \times 10^{-6}$, 可有效地降低钢中脆性夹杂物含量, 降低盘条断丝率。

关键词 帘线钢 CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ 系 夹杂物塑性化 断丝率

Effect of Deformability of CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ Series Inclusion on Breakage Rate of Tire Cord Steel in Processing

Wang Shifang and Ma Han

(Institute of Research of Iron & Steel, Sha Steel Group, Zhangjiagang 215625)

Abstract According to the analysis on stranding breaking rate of steel LX72A tire cord produced by 70 t LD converter flow sheet and 180 t bottom blowing converter flow sheet, it is obtained that at the condition with same center segregation rating, as ratio of brittleness inclusions in steel decreases from 90.7% to 20.5%, i. e. ratio of plasticity inclusions in steel increases from 9.3% to 79.5%, the average breaking rate of tire cord decreases from 4.20 times/t to 2.56 times/t. By using LF refining slag no-contained MgO with basicity 1.05, controlling Als content in steel $\leq 0.001\%$ and oxygen content $\leq 22 \times 10^{-6}$, it is available to decrease the brittleness inclusions content in steel and decrease breakage ratio of tire cord.

Material Index Steel Tire Cord, CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ Series, Deformability of Inclusions, Breakage Ratio

钢帘线是线材制品中最尖端的品种, $\Phi 5.5$ mm 盘条经多道次拉拔成 $\Phi 0.15 \sim 0.38$ mm 的钢丝^[1~3], 随后被合股, 制成绳索状的钢帘线。线材质量稍有欠缺, 会在拉拔和合股中产生大量的断丝, 严重影响生产效率。针对提高帘线钢加工性这一核心问题, 国内外很多专家进行过研究^[4~7]。文献报道, 帘线钢断丝率主要受不变形夹杂物、中心偏析、表面缺陷等影响, 尤其是 Al₂O₃、TiN 等脆、硬夹杂危害极大^[1~8]。

通过调整炼钢工艺, 控制夹杂物的成分和形态, 使夹杂物塑性化, 加工断丝率能显著降低^[1,9,10]。

1 试验盘条的生产工艺

70 t 转炉流程: 高炉铁水脱硫-70 t 顶吹转炉-LF 精炼-380 mm 大圆坯连铸-开坯成 150 mm 方坯-轧制-Stelmor 控制冷却。铁水经过镁粉脱硫, 脱硫过程扒渣 5 次, 铁水 S $\leq 0.003\%$, Ti $\leq 0.03\%$ 。70 t 转炉采用顶吹控制, 转炉倒渣 3 次, 终点 [C] 0.05% ~ 0.15%, 终点 [S] $\leq 0.008\%$ 。出钢过程依次加低 Al 低 Ti 硅铁, 低氮碳粉增 C, 金属 Mn, 出钢后加入石英砂和石灰造渣, 初期碱度为 $R = 3$, 促进脱硫。精

炼时, 钢水到位加入 Al₂O₃ 粉 20 kg, 钢水出站前 15 min 加入石英砂降低碱度, 碱度控制在 0.8 ~ 1.4, 并使渣熔化良好, 精炼过程 2 ~ 3 次加低 Al 低 Ti 硅粉脱氧, 精炼时间 ≥ 50 min。精炼后, 软搅拌时间 ≥ 35 min。精炼过程中采用高纯度的镁碳砖耐火材料。

180 t 转炉流程: 高炉铁水脱硫-180 t 底吹转炉-LF 精炼-140 mm 小方坯连铸-轧制-Stelmor 控制冷却。铁水采用镁粉脱硫, 表面无块状渣, 脱硫后扒渣率 $\geq 95\%$, 铁水 S $\leq 0.003\%$, Ti $\leq 0.005\%$ 。180 t 转炉采用底吹控制, 采用双渣操作, 吹炼 5 min, 倒渣 70%, 重新造渣, 碱度控制在 2.5 ~ 3.5, 终点 [C] 0.07% ~ 0.20%, 终点 [S] $\leq 0.008\%$ 。出钢严禁下渣, 出钢前钢包预先加入专用合成渣和石灰, 加入合金顺序为硅铁、金属锰、低氮增碳剂, 出钢后加入帘线钢专用合成渣。精炼时, 分批次加入硅钙粉和电石脱氧, 当入炉渣氧化性过强, 碱度过低时, 加入部分电石脱氧, 钢包渣碱度控制在 0.95 ~ 1.15, 褐色渣保持时间 ≥ 25 min, 精炼时间 35 ~ 45 min。精炼后, 软搅拌时间 15 ~ 18 min。整个炼钢过程, 耐火材料为镁碳质。

盘条在工厂试用条件完全相同: $\Phi 5.5$ mm 盘条

→第1道拉拔至Φ3.2 mm→980 ℃ γ化→580 ℃ S化→第2道拉拔至Φ1.33 mm→980 ℃ γ化→580 ℃ S化→电镀→480 ℃扩散退火→第3道拉拔至Φ0.22 mm→管式机合股,生产(3+9+15)×0.22 mm+0.15 mm的面线,其中γ化指奥氏体化,S化指索氏体化。以减面率表征第1、第2、第3道次变形量,依次分别为66.15%、82.73%、97.26%。

试用前,使用扫描电镜(SEM)和能谱(EDS)观察夹杂物的尺寸、形貌并分析成分,根据成分将夹杂物定位于(CaO+MgO)-SiO₂-Al₂O₃伪三元相图中。最后,统计分析盘条试用的断丝率和夹杂物的关系,并总结了夹杂物控制的相关措施。

表1 70 t转炉流程和180 t转炉流程生产的LX72A钢盘条的化学成分和贝卡尔特评分结果
Table 1 Chemical composition and Bekaert penalty points results of coil of steel LX72A produced by 70 t converter flow sheet and 180t converter flow sheet

转炉流程 工艺	成分/%									夹杂物 扣分	中心偏析 扣分	其它 扣分	总分
	C	Si	Mn	P	S	Als	Ti	O	N				
70 t	0.73	0.20	0.53	0.008	0.018	0.002	0.000 8	0.002 1	0.002 4	79.16	19.17	0	882.5
180 t	0.72	0.19	0.52	0.013	0.011	0.001	0.000 6	0.002 2	0.003 3	72.50	20.00	0	887.5

两种工艺生产的盘条在不同位置各取12个纵截面样品,每个样品均长6 mm,对每个纵截面逐一观察,并对所有大于5 μm的夹杂物进行形貌和成分分析。在70 t转炉工艺生产的盘条和180 t转炉工艺生产的盘条中分别观察到43个、39个大于5 μm的夹杂物,对夹杂物长宽比进行统计,如表2所示。用EDS定量分析Ca、Mg、Si、Al、Mn等,并将其分别换算成对应的氧化物,得如表3成分。由于含Mn的夹杂物都小于5 μm,没有列出成分。将表3中CaO和MgO含量相加,得到伪三元系(CaO+MgO)-Al₂O₃-SiO₂各个组分的含量。将夹杂物定位于伪三元相图中,得到图1,其中的阴影区域是钙斜长石、磷石英和假硅灰石交界的夹杂物塑性良好的成分区^[11],也是理想的夹杂物成分控制区。

由图1中三元相图可知,70 t转炉流程生产的盘条夹杂物几乎都不在塑性变形区,这和表2盘条中脆性夹杂物比例高达90.7%的结果一致;180 t转炉流程生产的盘条大部分夹杂物位于或者靠近塑性变形区,这也与表2盘条中塑性夹杂物比例达79.5%的统计结果一致。通过统计夹杂物形貌得出的塑性和脆性夹杂物比例,与成分分析得出的结果非常吻合。

2.3 夹杂物对断丝率影响的分析

2 试验结果与讨论

2.1 盘条检验和工厂试用结果

两种工艺生产的盘条在成分上非常相近(表1),采用贝卡尔特标准对盘条质量进行评分,两者的总评分相近(表1)。统计工厂试用结果,发现在相同的生产条件下,70 t转炉流程生产的盘条断丝率达4.2次/t,180 t转炉流程生产的盘条断丝率为2.56次/t。两种工艺生产的盘条中心偏析水平相近,断丝率水平相差较大,为了分析原因,在实验室详细检测了两者夹杂物控制情况。

2.2 夹杂物形态和成分分析

表2 两流程生产的盘条塑性和脆性夹杂物的分布
Table 2 Comparison of distribution between brittleness inclusions and plasticity inclusions in coil produced by both flow sheets

转炉流程 工艺	长宽比 ≥3 比例	长宽比 1~3 比例	长宽比 ≤1 比例	塑性夹杂物 比例/%	脆性夹杂物 比例/%
70 t	4/43	20/43	19/43	9.3	90.7
180 t	31/39	2/13	2/39	79.5	20.5

硬而脆的夹杂在加工过程易造成应力集中和微观裂纹,合股时,单丝受到巨大拉应力和扭转力的复合作用,应力集中处易产生微观裂纹,微观裂纹进一步扩展而成为裂纹,导致材料断裂。塑性夹杂物熔点低,硬度小,易变形,随着金属基体协调变形,不易造成应力集中和微观裂纹,在合股过程中,不易引起单丝断裂,图1中阴影部分区域就是这类夹杂物的成分区,是帘线钢夹杂物控制的目标区域。通过对比两工艺流程生产盘条的夹杂物分析,180 t转炉流

表3 两流程生产的盘条中夹杂物的成分
Table 3 Ingredient of inclusions in coil produced by both flow sheets

转炉流程 工艺	夹杂物组成/%			检测夹杂物 数/个
	(CaO+MgO)	(Al ₂ O ₃)	(SiO ₂)	
70 t	13.54~24.97	35.14~43.53	34.33~44.74	25
(合计检测 43个夹杂物)	19.18	58.32	22.50	1
	7.46~26.60	73.40~89.90	0~3.16	17
180 t	15.66~48.73	9.95~24.85	38.59~67.97	36
(合计检测 39个夹杂物)	0	100	0	1
	44.21~47.10	1.56~3.06	51.34~52.73	2

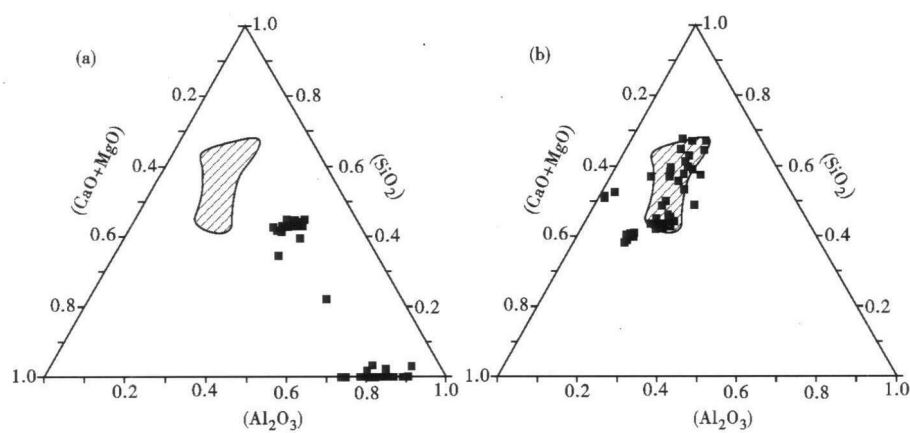


图 1 70 t 转炉流程(a)和 180 t 转炉流程(b)生产的盘条中夹杂物成分分布图
Fig. 1 Distribution of ingredient of inclusions in coils produced by 70 t converter flow sheet (a) and 180 t converter flow sheet (b)

程生产的盘条夹杂物大都控制在塑性变形区,而 70 t 转炉流程生产的盘条夹杂物大都不在塑性区,尽管两盘条中心偏析水平相当,但由于 70 t 转炉流程生产的盘条夹杂物不变形,致使断丝率高达 4.20 次/t,比 180 t 转炉流程生产的盘条 2.56 次/t 高出 1.64 次/t(或高出 64%)。以上对比试验表明,将帘线钢中非金属夹杂物控制在塑性变形区,降低加工断丝率的效果显著。

2.4 两种盘条生产工艺和夹杂物关系

本文中两流程生产的盘条中夹杂物塑性化程度差异较大,主要是炼钢过程的工艺参数和操作控制存在差别。仔细对比,两种盘条均采用全铁水,经镁粉脱硫,多次扒渣后,经转炉吹炼,但是 180 t 转炉采用底吹,终点[C]控制较 70 t 转炉流程高,[O]较低,且进行双渣操作,有效防止回硫,且在出钢过程预先在包底加入专用合成渣和石灰,充分使钢液和渣接触,促使渣料熔化,有利于夹杂物充分和合成渣接触而塑性化。

精炼过程对于夹杂物塑性化最为关键。180 t LF 精炼时分批次加入硅钙粉和电石脱氧,褐色渣保持时间≥25 min,保证了夹杂物和酸性渣的反应时间,70 t LF 精炼时只加入硅粉脱氧,在出钢前 15 min 降低碱度,较为仓促。70 t LF 精炼渣中加入 Al₂O₃,而 180 t LF 精炼渣中没有加 Al₂O₃,虽然夹杂物塑性化对 Al₂O₃ 有一定要求,但是加入量不合适,会适得其反。表 4 给出两种精炼工艺出站时精炼渣主要成分,70 t LF 精炼渣 MgO 和 Al₂O₃ 含量分别为 3.30%、5.52%,碱度(R)接近 1.4,而 180 t LF 精炼渣中不含有 MgO,Al₂O₃ 含量低至 3.32%,碱度(R)

为 1.01。精炼渣的成分影响最终成品夹杂物的成分,70 t LF 精炼渣碱度较高,含有较多 CaO、MgO,易形成镁铝尖晶石类夹杂。180 t LF 精炼渣为酸性,夹杂物中 SiO₂ 含量较多,夹杂物位于或靠近塑性变性区。结合图 1 发现,夹杂物实际成分和各自在相图中位置,与以上的分析相一致。说明,通过控制精炼渣的碱度 R, MgO、Al₂O₃ 含量,以及有

表 4 70 t LF 和 180 t LF 精炼结束时的精炼渣成分
Table 4 Ingredient of refining slag of 70 t LF and 180 t LF at end of refining

转炉流程 工艺	成分/%				碱度(R)
	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	
70 t	46.87	36.32	3.30	5.52	1.38
180 t	42.10	41.83	—	3.32	1.01

效的精炼时间,能显著改善 CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ 类夹杂物形态和成分,使夹杂物塑性化,显著降低帘线钢加工断丝率。

3 帘线钢夹杂物控制的措施

采用两种不同冶炼工艺生产出帘线钢盘条的夹杂物塑性化程度是不同的,导致其断丝率区别较大。对比本文的冶炼工艺参数和操作,结合文献资料分析可知,通过控制钢液成分和精炼参数、优化炼钢工艺、并严格遵循操作流程,能够控制夹杂物形成和尺寸大小,把已存在的夹杂物塑性化,详细的措施如下:

(1) 钢液中 O、Al、Ti、N、S 等含量的控制。一流的帘线钢 T[O] ≤ 20 × 10⁻⁶、Als ≤ 6 × 10⁻⁶[9]、Ti ≤ 10 × 10⁻⁶、N ≤ 35 × 10⁻⁶、S ≤ 80 × 10⁻⁶。控制[O],即控制内生夹杂物总量,炼钢采用高拉碳出钢,可控制[O]总量;控制 Al、Ti 含量方法,从控制原料来源入手,对于炼钢使用的废钢、硅铁、锰铁、石灰、石英砂、增碳剂、覆盖剂等都可能造成增 Al、Ti,所以应选用低 Al、Ti 含量的原辅材料;对于电弧炉冶炼帘线钢,电弧电离空气,常常造成钢液中 N 含量增加,可以减少废钢量,增加铁水量,缩短电弧工作时间,达到降低 N 含量,也可以通过 VD 或者 RH 脱气工艺,

降低气体含量;控制S含量,能减少MnS夹杂,通过用镁粉混合少量CaO的方法对铁水脱硫,使用聚渣剂并配合多次扒渣,控制好铁水渣的带入量,可从根本上保证脱硫效果。另外,废钢要选用低S的优质废钢。采用以上措施有助于减少Al₂O₃、TiN、MnS等夹杂。

(2)精炼时,采用酸性渣,可将夹杂物塑性化。优质高碳硬线钢大多是采用Si-Mn脱氧,脱氧产物为MnO-SiO₂-Al₂O₃,该产物与精炼渣复合作用生成CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃系夹杂。当精炼渣成分与硅灰石成分相似,即精炼时二元碱度CaO/SiO₂控制在1.05左右,且当Al₂O₃和MgO含量适当, $[Al]_s \leq 6 \times 10^{-6}$,溶解氧 $(20 \sim 60) \times 10^{-6}$ ^[12],能促使夹杂物塑性化。此外,适当延长精炼时间,保证渣洗效果,同时保证氩气搅拌压力和时间,促使钢液中夹杂物充分上浮到渣面,使绝大部分夹杂物塑性化,但是氩气搅拌的时间也不能过长,否则造成酸性渣和耐火材料长时间接触,造成耐火材料侵蚀严重,引入大量外生夹杂物。

(3)耐火材料、覆盖剂和保护渣是外生夹杂物主要来源,同样需要严格控制,一方面减少外生夹杂物数量,另一方面延长耐火材料的使用寿命。对耐火材料侵蚀最严重的过程发生在熔渣温度高、高流动性、低粘度、低碱度以及MgO含量较低条件下,

即精炼中后期、VD或者RH过程、软吹过程中。控制方法为:在炼钢过程中控制气体含量,可以省略脱气工艺;优化工艺参数,适当控制精炼和软吹时间,以减少熔渣和耐火材料的接触。另外,采用气孔率小,表面质量好,高致密度的优质镁碳砖,并用干砌法砌筑也可以减少耐火材料消耗^[13]。另外,连铸过程中,钢水进入中间包和结晶器时,防止卷渣,也是阻止外生夹杂物的一个重要方面。

4 结论

(1)在帘线钢盘条组织、表面质量和中心偏析等相似时,由于炼钢过程的工艺参数和操作控制存在差别,70 t转炉流程生产的盘条加工断丝率高于180 t转炉流程生产的盘条,主要原因是后者夹杂物塑性化程度较高。

(2)将非金属夹杂物塑性化后,能显著降低加工断丝率,降低幅度可高达1.64次/t。

(3)通过控制钢水成分,优化炼钢工艺,精炼过程采用碱度1.05的酸性渣,并控制渣中MgO、Al₂O₃含量,保证精炼和软吹时间,以及选用帘线钢专用的耐火材料、覆盖剂和保护渣,可有效控制夹杂物形成和尺寸大小,将已存在的夹杂物塑性化,提高帘线钢洁净度,最终提高其加工性能。

参考文献

- 徐涛,孙彦辉,许中波,等.钢帘线盘条中夹杂物形态和成分的调查.炼钢,2009,25(2):52
- 蒋跃东,桂美文.帘线钢盘条的研制.炼钢,2004,20(1):39
- 余蓉,吴玮,郭永铭,等.钢帘线的生产和发展.特殊钢,2005,26(5):1
- Jung In-Ho, Kang Youg-Bar, Decterov Sergei A, et al. Thermodynamic Evaluation and Optimization of the MnO-Al₂O₃ and MnO-Al₂O₃-SiO₂ Systems and Applications to Inclusion Engineering. Metallurgical and Materials Transactions B, 2004, 35B:259
- Tashiro Hitoshi, Tarui Toshimi. State of the Art for High Tensile Strength Steel Cord. Nippon Steel Technical Report, 2003, 88:87
- Takahashi Toshihiko, Ochiai Ikuo, Tashiro Hitoshi, et al. Strengthening of Steel Wire for Tire Cord. Nippon Steel Technical Report, 1995, 64:45
- Oki Yasuhiro, Ibaraki Nobuhiko, Ochiai Kenji, et al. Microstructure Influence on Ultra High Tensile Steel Cord Filament Delamination. Kobe Steel Engineering Report, 2000, 50(1):37
- 卓晓军,王立峰,王新华,等.帘线钢中CaO-SiO₂-Al₂O₃类夹杂物成分的控制.钢铁研究学报,2005,17(4):26
- 易操,朱荣,尹振江,等.帘线钢72A洁净度的优化实践.北京:2008年特钢年会论文集,2008:13
- 张国兴,何生平,王谦,等.高碳帘线钢精炼渣组成探讨.北京:第4届中国金属学会青年学术年会论文集,2008:117
- 王立峰,张炯明,王新华,等.低碱度顶渣控制帘线钢中CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃类夹杂物成分的实验室研究.北京科技大学学报,2004,26(1):27
- 赵中福,余新河,洪军,等.帘线钢中非金属夹杂物的控制技术.钢铁,2009,44(3):40
- 肖卫军.帘线钢钢包渣线砖侵蚀分析和提高寿命的工艺措施.特殊钢,2007,28(1):55

王世芳(1984-),女,硕士,助理研究员,2007年南京航空航天大学毕业,棒线材新产品开发。

收稿日期:2011-11-23

欢迎全国各冶金机械及相关行业
在《特殊钢》杂志上刊登宣传广告