

精炼渣和氧含量对钢帘线盘条夹杂物和断丝指数的影响

辛彩萍¹ 岳峰¹ 吴启帆²

(1 北京科技大学冶金工程研究院, 2 北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室, 北京 100083)

摘要 试验研究了钢厂 BOF-LF-CC-高速线材轧制流程 LF 二元精炼渣 $60\text{CaO}-40\text{SiO}_2$ 、 $[\text{O}] 27 \times 10^{-6}$, 和三元精炼渣 $47.5 \sim 50.2\text{CaO}-41.8 \sim 45.7\text{SiO}_2-5 \sim 8\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $[\text{O}] 12 \times 10^{-6} \sim 14 \times 10^{-6}$ 对 $\Phi 5.5 \text{ mm}$ 盘条中夹杂物种类、形貌、尺寸和数量的影响以及拉丝合股过程断丝指数的影响。结果表明, $[\text{O}]$ 较高、采用二元渣系精炼的盘条中夹杂物尺寸一般在 $7 \mu\text{m}$ 以上数量较多, Al_2O_3 含量较高, 且集中在盘条表面深度 1 mm 以内, 断丝指数为 2.5 ; $[\text{O}]$ 较低, 采用三元渣系精炼的盘条中夹杂物 SiO_2 含量较高, Al_2O_3 含量较低, 大部分夹杂物尺寸为 $\sim 5 \mu\text{m}$, 盘条表面没有较大尺寸的夹杂物, 断丝指数为 $1.0 \sim 1.5$, 所以 LF 采用含 $5\% \text{Al}_2\text{O}_3$ 的三元渣精炼, 控制 $[\text{O}] \leq 15 \times 10^{-6}$, 降低钢中夹杂物数量和尺寸可显著改善钢帘线的拉拔性能。

关键词 70 系帘线钢 盘条 LF 精炼渣 氧含量 夹杂物 断丝指数

Influence of Refining Slag and Oxygen Content on Inclusions in Coil for Steel Cord for Tyre and Wire Fracture Index

Xin Caiping¹, Yue Feng¹ and Wu Qifan²

(1 Metallurgical Engineering Research Institute, 2 State Key Lab of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology, Beijing 100083)

Abstract The influence of LF binary refining slag $60\text{CaO}-40\text{SiO}_2$ and $[\text{O}] 27 \times 10^{-6}$ as well as ternary refining slag $47.5 \sim 50.2\text{CaO}-41.8 \sim 45.7\text{SiO}_2-5 \sim 8\text{Al}_2\text{O}_3$ and $[\text{O}] 12 \times 10^{-6} \sim 14 \times 10^{-6}$ on kinds, morphology, size and number of inclusions in $\Phi 5.5 \text{ mm}$ coil produced by BOF-LF-CC-high speed wire rolling process at steelworks and on wire fracture index during wire drawing have been tested and researched. Results show that with higher oxygen content and binary refining slag, the coil has more inclusions with size more than $7 \mu\text{m}$ and higher Al_2O_3 content which concentrate near surface of coil within 1 mm depth, and the wire fracture index is 2.5 ; with lower oxygen content and ternary slag, the coil surface has not larger size inclusions, the size of most inclusions is $\sim 5 \mu\text{m}$ and the SiO_2 content in inclusions is higher with lower Al_2O_3 , and the wire fracture index is $1.0 \sim 1.5$, therefore the performance of cold drawing of steel cord for tyre is markedly improved by using ternary slag containing $5\% \text{Al}_2\text{O}_3$ for LF refining and controlling oxygen content in steel- $[\text{O}] \leq 15 \times 10^{-6}$, and decreasing number and size of inclusions in steel.

Material Index 70 Series Steel Cord for Tyre, Coil, LF Refining Slag, Oxygen Content, Inclusions, Wire Fracture Index

帘线钢是轮胎子午线增强骨架的主要用钢, 由于帘线用盘条 ($\Phi 5 \sim 5.5 \text{ mm}$) 需拉拔成直径为 $0.15 \sim 0.38 \text{ mm}$ 的细丝, 随后经过高速双捻机合股成绳, 整个过程中断丝率小于 $1 \text{ 次}/100 \text{ km}$ 。因此对于线材组织及成分的均匀性、纯净度以及综合质量有着极为严格的要求, 尤其是对夹杂物的类型和形态。

研究发现, 夹杂物是造成拉拔合股过程中断丝的主要原因之一^[1]。帘线钢中主要存在 $\text{MnO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系和 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系类夹杂物^[2], 前者为脱氧产物, 后者为经过精炼渣反应后生成的夹杂物。通过控制钢中夹杂物的类型、数量、尺寸、分布可以有效的改善钢的纯净度, 提高帘线钢的强度及韧性^[1-2]。帘线钢中硬而脆的夹杂物对钢的危害很大, 如 Al_2O_3 夹杂, 会造成钢丝拉拔过程中发生断裂^[3],

是钢加工使用过程中的主要裂纹源, 严重影响着钢的使用寿命, 因此在帘线钢的生产过程中, 要尽量避免生成这类脆而硬的夹杂物, 控制夹杂物塑性化^[4]。文献[5]指出, 离线材表面距离不一样, 夹杂物的尺寸对线材的影响也是不一样的。夹杂物越靠近表层, 其临界尺寸越小。

针对 A、B、C 三厂生产的 70 系帘线钢盘条, 结合其实际断丝率研究分析夹杂物的形貌、类型、尺寸和数量。

1 实验方法

A、B、C 三厂的 70 系帘线钢生产工艺流程为: 铁水预处理-转炉冶炼-LF 精炼-中间包-连铸-高线轧制。转炉高拉碳出钢, 合金和脱氧采用微铝合金。

表1 炼钢工艺参数,LF精炼渣成分及断丝指数

Table 1 Steelmaking parameters, LF refining slag ingredient and wire fracture index

钢厂	转炉容量/t	精炼渣成分/%	碱度 (CaO)/(SiO ₂)	连铸坯/ (mm × mm)	断丝 指数
A	50	60CaO-40SiO ₂	1.5	150 × 150	2.5
B	100	47.5CaO-47.5SiO ₂ -5Al ₂ O ₃	1.0	160 × 160	1.0
C	70	50.2CaO-41.8SiO ₂ -8Al ₂ O ₃	1.2	150 × 150	1.5

表2 实验的70系帘线钢的化学成分和气体含量

Table 2 Chemical composition and gas content of test 70 series steel cord for tyre

项目	化学成分/%					N / 10 ⁻⁶	O / 10 ⁻⁶
	C	Si	Mn	P	S		
标准	0.69 ~ 0.74	0.15 ~ 0.30	0.30 ~ 0.60	≤ 0.025	≤ 0.015	-	-
A	0.72	0.28	0.51	0.012	0.008	45	27
B	0.72	0.21	0.50	0.010	0.008	21	14
C	0.71	0.25	0.50	0.001 1	0.008	22	12

钢厂精炼过程中采用的精炼渣成分见表1。连铸均采用小方坯保护浇注,然后采用高线轧机轧制成Φ5.5 mm线材。3个厂拉丝合股过程中的断丝指数依次是2.5,1.0,1.5。70系帘线钢化学成分控制标准(GB)以及各钢厂成品的化学成分见表2。

2 实验方案

分别取A、B、C三厂帘线钢盘条的钢样,加工为金相样及气体样,金相样用扫描电镜(EDS + SEM)观察典型夹杂物形貌及能谱,再使用钢质纯净度检测器自动分析夹杂物的数量、尺寸和分布。并利用红外分析法对盘条成分进行分析。

钢质纯净度检测器(Feature)是通过颗粒物夹杂与基体灰度称度差异来区分的,之后通过能谱检测颗粒物夹杂的位置、形状、大小以及重要的元素、含量等信息。扫描的具体方案如下:将试样的观察面,在靠近边部选宽度1 mm的两个区域,中部选取宽度3 mm的区域,采用连续视场模式在预定区域进

行扫描,根据样品区域大小不同,放大倍数分别选取300或500倍,且定义忽略尺寸小于3 μm的夹杂。

3 实验结果及分析

3.1 各钢厂样品氧氮对比分析

通过对不同厂家盘条样的氧氮分析看出(表2),T[O]三个厂家都控制在 30×10^{-6} 内,达到了盘条T[O]控制水平($< 30 \times 10^{-6}$)。N含量A厂最高,超过了N含量帘线钢用盘条控制标准 30×10^{-6} ,B厂最低,为 21×10^{-6} 左右。A厂中间包采用敞开式浇注,导钢液与空气接触,导致N含量偏高,T[O]也较高。

3.2 夹杂物的形态及组成对比

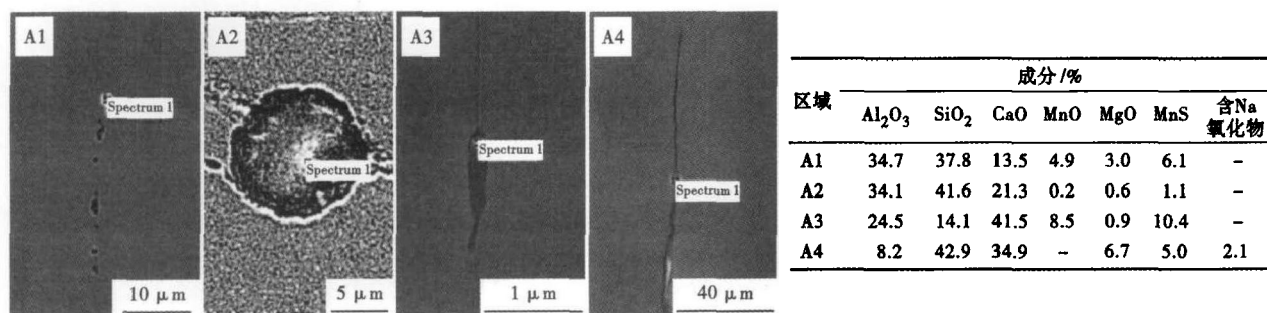
通过扫描电镜观察发现,在各钢厂的盘条试样中发现以下几类典型非金属夹杂物:MnS类夹杂,Al₂O₃类夹杂,复合氧化物夹杂。MnS的变形性能较好,Al₂O₃变形性能较差。然而,复合氧化物的变形性能受众多因素的影响,情况较为复杂。因此重点讨论复合氧化物类夹杂。

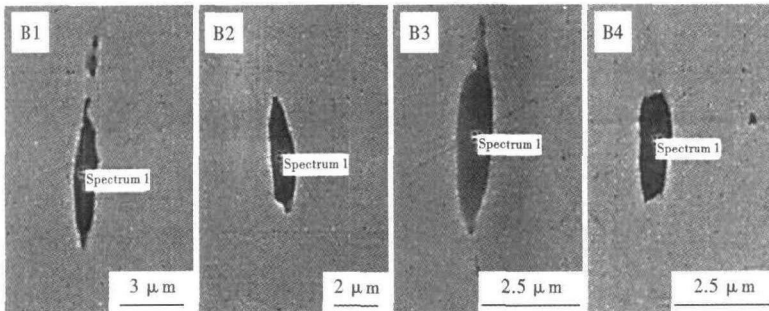
A厂钢帘线盘条中典型复合氧化物夹杂的形貌及相应各夹杂物的化学成分见图1。

由图1可知,A厂帘线钢盘条试样中的复合氧化物夹杂的形状差别较大,有长条状(A1、A4)、球形(A2)、纺锤状(A3);尺寸普遍较大,分布在7 μm以上;A1~A3夹杂物为Al₂O₃-SiO₂-CaO-MnO-MgO-MnS,且A3夹杂物Al₂O₃含量较低,处于塑性区域内,从其形貌看,在拉拔过程中发生了很好的变形,这类夹杂物占夹杂物总数的10%,A4夹杂物由于含非钢成分Na,尺寸达100 μm,可以判断为卷渣^[3],这类夹杂极少数,仅占总夹杂物数量的1%。

B厂帘线钢盘条中典型复合氧化物夹杂的形貌及相应个夹杂的化学成分见图2。

由图2看出,B厂70系列盘条试样上发现的复

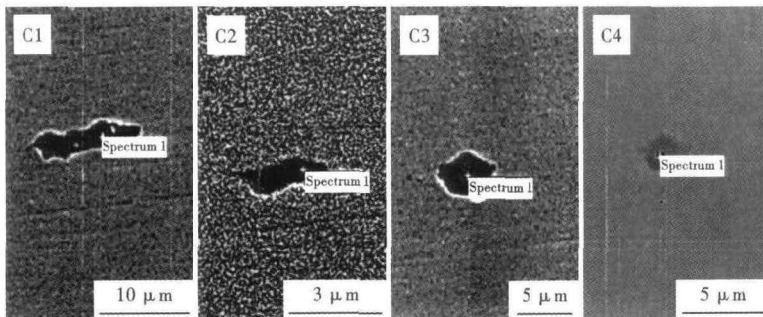
图1 A厂精炼渣60CaO-40SiO₂钢帘线盘条中典型复合夹杂物形貌和组成Fig. 1 Morphology and ingredient of typical compound inclusions in coil for steel cord for tyre at A steelworks with refining slag 60CaO-40SiO₂



区域	成分 / %				
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MnO	MgO
B1	7.6	81.1	1.0	9.7	0.6
B2	6.0	81.4	12.6	-	-
B3	7.6	81.1	1.0	9.7	0.6
B4	5.4	79.0	2.1	12.9	0.5

图 2 B 厂精炼渣 47.5CaO-47.5SiO₂-5Al₂O₃ 钢帘线盘条中典型复合夹杂物形貌和组成

Fig. 2 Morphology and ingredient of typical compound inclusions in coil for steel cord for tyre at B steelworks with refining slag 47.5CaO-47.5SiO₂-5Al₂O₃



区域	成分 / %				
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MnS	MnO
C1	6.4	83.9	1.9	2.2	5.6
C2	16.5	49.8	2.7	-	31.0
C3	2.0	96.0	-	-	2.0
C4	-	96.0	-	4.0	-

图 3 C 厂精炼渣 50.2CaO-41.8SiO₂-8Al₂O₃ 钢帘线盘条中典型复合夹杂物形貌和组成

Fig. 3 Morphology and ingredient of typical compound inclusions in coil for steel cord for tyre at C steelworks with refining slag 50.2CaO-41.8SiO₂-8Al₂O₃

合氧化物夹杂的形状大多为纺锤状,尺寸在 5 μm 左右,长宽比达 4 左右。夹杂物的类型主要是 Al₂O₃-SiO₂-CaO-MnO,其中 SiO₂ 的含量较高,可占 80% 左右,Al₂O₃ 含量少,小于 8%,几乎不含 MgO。从 B 厂盘条中所有夹杂物成分来看,大部分夹杂物都处在 II 区域,即较低的 Al₂O₃ 含量和较高的 SiO₂ 含量,这种成分的夹杂物尺寸较小,且在拉拔过程中产生了很好的变形。这些应该是 B 厂精炼采用低碱度,低 Al₂O₃ 精炼渣的原因。

C 厂帘线钢盘条中典型复合氧化物夹杂的形貌及相应夹杂物的化学成分见图 3。

由图 3 看出,C 厂 70 系列盘条试样上发现的复合氧化物夹杂主要有球形和长条状,前者的主要成分是 Al₂O₃-SiO₂-MnO 系,尺寸较小,在 5 μm 以下 (C3); 后者的主要成分是 Al₂O₃-SiO₂-MnO-CaO 系两类夹杂物,尺寸在 10 μm 左右,长宽比大于 3 (C1); C2 夹杂物 Al₂O₃ 含量相对较高,因此其变形性能没有 C1 好,但是其尺寸较小 3 μm 左右,因此其对刚性能的影响相对较小。C4 是中心为 SiO₂ 外壳为 MnS 的典型双层结构夹杂,这主要是在铸坯中钢水温度降低,硫元素偏析形成的。

3.3 夹杂物数量、尺寸及分布对比

通过 Feature 扫描结果,计算统计各厂帘线钢盘条边部试样单位面积上氧化物夹杂的数量、尺寸及分布情况,如图 4 所示。

从图 4 可以看出,A 厂盘条边部氧化物夹杂的

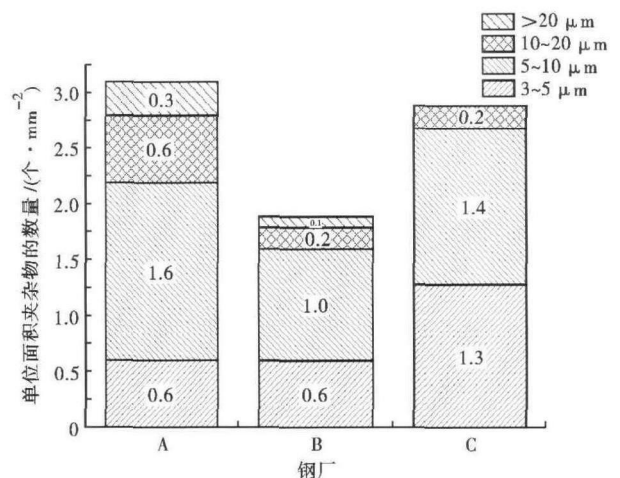


图 4 各钢厂帘线钢盘条边部不同长度的夹杂物分布,精炼渣:A 厂 60CaO-40SiO₂; B 厂 47.5CaO-47.5SiO₂-5Al₂O₃; C 厂 50.2CaO-41.8SiO₂-8Al₂O₃

Fig. 4 Distribution of different length of inclusions at edge of coil for steel cord for tyre at different steelworks, refining slag: A works 60CaO-40SiO₂; B works 47.5CaO-47.5SiO₂-5Al₂O₃; C works 50.2CaO-41.8SiO₂-8Al₂O₃

数量最多达 3.1 个/ mm^2 , 尺寸主要分布在 5 ~ 10 μm 占 51.6%, 3 ~ 5 μm 、10 ~ 20 μm 和 > 20 μm 区间分别占 19.4%、19.4% 和 9.6%; B 厂盘条边部氧化物夹杂的数量最少为 1.9 个/ mm^2 , 尺寸主要分布在 5 ~ 10 μm 占 52.6%; C 厂盘条边部氧化物夹杂的数量为 2.9 个/ mm^2 , 且没发现大于 20 μm 的夹杂物; 对比 3 个钢厂各个级别边部夹杂物的数量, 发现 A 厂除 3 ~ 5 μm 的夹杂数量较少外, 大于 5 μm 的夹杂数量比 B、C 厂多。

3.4 各钢厂盘条样综合对比评价

研究表明, 夹杂物的变形性与其熔点有一定的关系。利用热力学软件 FactSage 计算 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的低熔点区域 (< 1400 $^\circ\text{C}$), 如图 5 区域①, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 15\% \sim 25\%$, 碱度 (CaO/SiO_2) 在 0.5 ~ 1.0, 在这个区域内的夹杂物变形性能较好^[3]。区域②是指 SiO_2 含量较高, $\text{Al}_2\text{O}_3 < 10\%$ 区域, 这个区域内的夹杂物在热轧和冷轧过程中会产生破碎, 不会引起断丝^[6]。因此, 目前夹杂物成分的目标控制区域是①和②。

A 厂仅有少部分进入到了塑性区域①中, 一方面由于其夹杂物中 Al_2O_3 含量偏高, 这可能是在精炼过程中加入的 SiFe 脱氧合金带入的 Al , 钢包内衬炉腐蚀、渣卷入 Al_2O_3 的原因; 另一方面由于夹杂物碱度大于 1 或者小于 0.5, 这主要是受精炼渣碱度的影响; 氧化物夹杂总数量最多 (8.0 个/ mm^2)。T[O] 的检测结果一致; 尺寸大于 20 μm 的夹杂物数量多, 且主要集中在连部; 这些应该都是导致断丝的原因, 其断丝指数为 2.5。

B 厂由于精炼过程选用的低碱度, Al_2O_3 含量低的精炼渣, 使得夹杂物中 Al_2O_3 含量低, SiO_2 含量较高, 处于区域②, 这类夹杂在轧制过程中会产生破碎, 不会造成断丝; 全程采用保护式浇注, 夹杂物总数量少 (4.2 个/ mm^2), 纯净度高; 边部和中部虽有大于 20 μm 的夹杂物出现, 但是其数量较少, 且主要集中在中部, 对盘条性能影响较小; 这些都是减小 B 厂断丝率的重要因素, 其断丝指数为 1.0。

C 厂复合氧化物夹杂大部分处于区域②, 小部分夹杂偏离夹杂物目标区域, 主要是因为这部分夹杂物碱度过高或者 Al_2O_3 过高的原因, 这应该和 C 厂精炼渣中 Al_2O_3 过高 (相比于 B 厂) 的原因; 夹杂物总数量较少 (5.4 个/ mm^2), 夹杂物的控制水平处于 A 厂和 B 厂之间, 对应的断丝率 (断丝指数为 1.5) 也是在 A 厂和 B 厂之间。

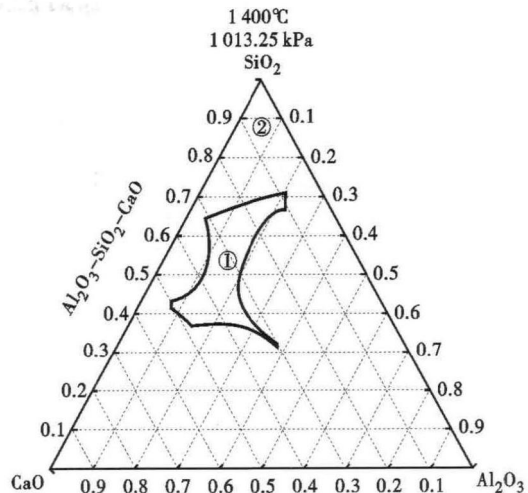


图 5 70 系帘线钢 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 夹杂物的目标控制区域
Fig. 5 Target control area of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ inclusions in 70 series steel cord for tyre

4 结论

(1) 调节精炼渣的成分可以有效改变夹杂物的成分, 从而提高产品质量。B 厂采用低碱度 ($R=1$), 低 Al_2O_3 含量 (5% 左右) 的三元精炼渣, 钢中氧含量 14×10^{-6} , 其盘条中夹杂物类型较好, 断丝率相对最低。

(2) B 厂夹杂物虽有少数尺寸较大的夹杂物, 但是其总夹杂物数量少 (4.2 个/ mm^2); A 厂边部出现了数量较多的尺寸较大 (> 20 μm 为 0.3 个/ mm^2) 的夹杂, 这也是其断丝率较高的原因之一。因此, 控制钢材中总夹杂物 ≤ 4.2 个/ mm^2 , 边部 $\geq 20 \mu\text{m}$ 夹杂物 ≤ 0.1 个/ mm^2 , 氧含量 $\leq 15 \times 10^{-6}$, 可有效降低断丝率。

参考文献

- [1] 王海涛, 郝宁, 靳庆峰, 等. 72A 钢钢丝断裂研究[J]. 炼钢, 2005, 21(6): 18-12.
- [2] Baker T J, Gave K B, Charles J A. Inclusion Deformation and Toughness Anisotropy in Hot-rolled Steels[J]. Metals Technology, 1976, 3(1): 183-193.
- [3] Bernard G, Ribound P V, Urbain G. Oxide Inclusions Plasticity[J]. La Revue de Metallurgie-CTT, 1981, 78(5): 421-433.
- [4] Bertrand C, Molinero J, Landa S, et al. Metallurgy of Plastic Inclusions to Improve Fatigue Life of Engineering Steels[J]. Ironmaking & Steelmaking, 2003, 30(2): 165-169.
- [5] 王立峰, 王新华, 张炯明, 等. 控制高碳钢中 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 类夹杂物成分的实验研究[J]. 钢铁, 2004, 39(1): 21-23.
- [6] 常桂华, 郭大勇, 高航, 等. 钢帘线用盘条夹杂物成分控制技术对比[J]. 金属制品, 2010, 36(2): 59-62.

辛彩萍 (1990-), 女, 硕士研究生 (北京科技大学), 2012 年北京科技大学 (本科) 毕业, 帘线钢质量研究。
E-mail: xin_caiping@126.com

收稿日期: 2014-03-12