

CAS-LF-VD 精炼过程 82A 帘线钢中夹杂物的转变

代宁池 包燕平 王敏 蔡小锋

(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 研究的 0.80%~0.82% C 帘线钢的生产流程为 80 t BOF-CAS-LF-VD-150 mm × 150 mm CC 工艺。通过顶底复吹转炉出钢过程加入 300 kg 金属锰和 200 kg 高纯硅进行硅锰复合脱氧,LF 过程先造碱度(CaO/SiO₂) 2.04 的精炼渣,再将精炼渣碱度(CaO/SiO₂)降至 0.86,保持渣中 Al₂O₃ 含量为 ~5%,来控制钢中非金属夹杂物的塑性转变。结果表明,铸坯平均总氧含量为 16 × 10⁻⁶,氮含量控制在 50 × 10⁻⁶左右,CAS(密封吹氩调成分)过程钢中夹杂物主要是 MnO-Al₂O₃-SiO₂;LF、VD 过程钢中和铸坯中夹杂物主要是 CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO 系,该类夹杂物尺寸偏小(2~3 μm),分布在 1400 °C 低熔点区域附近。

关键词 82A 帘线钢 80 t BOF-CAS-LF-VD-CC 流程 精炼 夹杂物

Transformation of Inclusions in Steel 82A for Tire Cord during CAS-LF-VD Refining Process

Dai Ningchi, Bao Yanping, Wang Min and Cai Xiaofeng

(State Key Laboratory of Advanced Metallurgy Technology, University of Science and Technology, Beijing 100083)

Abstract The production flow sheet for studied 0.80%~0.82% C Steel for tire cord is 80 t BOF-CAS-LF-VD-150 mm × 150 mm CC process. With adding 300 kg manganese metal and 200 kg high purity silicon during top and bottom blown converter tapping to silicon-manganese combined deoxidize, during LF refining first slagging refining slag with basicity (CaO/SiO₂) 2.04 then decreasing the basicity (CaO/SiO₂) to 0.86 and maintaining ~5% Al₂O₃ content in slag to control the plasticity transformation of nonmetallic inclusions in steel. Results show that the average total oxygen content in casting billet is 16 × 10⁻⁶ and the nitrogen content in billet is controlled about 50 × 10⁻⁶, during CAS (Composition adjustment by sealed argon bubbling) process the main inclusions in steel are MnO-Al₂O₃-SiO₂, in LF and VD process, and in casting billet the main inclusions are CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO series, the size of that inclusion series is smaller i. e. 2~3 μm, which distribute near the 1400 °C low melting zone.

Material Index 82A Steel for Tire Cord, 80 t BOF-CAS-LF-VD-CC Flowsheet, Refining, Inclusions

钢帘线在加工过程中,其单丝直径小于 0.15 mm,从 Φ5.5 mm 的线材开始拉拔,长度还要延伸 1344 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^[1]。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。

研究表明^[2],在 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 三元系夹杂物中,钙斜长石(CaO · Al₂O₃ · 2SiO₂)与磷石英和假灰石(CaO · SiO₂)相邻的低熔点区域有良好的变形能力,该三元系塑性夹杂物成分范围为(%) :15~25Al₂O₃,20~45CaO,70~40SiO₂。对于钢厂高碳硅锰脱氧的帘线钢,主要存在 MnO-SiO₂-Al₂O₃ 系和

CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系类夹杂物,前者为硅锰脱氧产物,后者为经过钢-渣反应后生成的夹杂物。钢厂目前夹杂物控制不理想,且 Al 系夹杂物较多,夹杂物中 Al₂O₃ 含量高,造成废品率、断丝率较高。通过控制钢中夹杂物的类型、数量、尺寸分布等可以有效地改善钢的洁净度,提高帘线钢的强度及韧性^[3-4]。

1 试验方法

以钢厂生产 82A 级别帘线钢为例,研究了 80 t BOF→CAS(Composition Adjustment by Sealed Argon Bubbling)→LF→VD→CC 工艺过程中夹杂物转变情况。顶底复吹转炉出钢时加入约 300 kg 金属锰和 200 kg 高纯硅进行硅锰复合脱氧,同时加入约 500 kg 增碳剂增碳。控制转炉终点[C]0.10%~0.20%。出钢后在 CAS 站,底吹氩气 18 min 左右,

通讯作者:包燕平,教授,北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室,北京 100083
E-mail:baoyp@ustb.edu.cn

并根据情况进行碳成分微调。CAS 后至 LF 站,先造碱性渣再造酸性渣,并加入硅铁粉进行合金微调,调整碳成分。LF 后进入 VD,30~40 Pa 保持 20~30 min,之后软吹氩。VD 后连铸,20 t 中间包钢水过热度 20~30 °C,浇铸成 150 mm × 150 mm 的方坯。试验钢目标成分为(%) : 0.80~0.82C, 0.18~0.25Si, 0.48~0.55Mn, ≤0.008S, ≤0.002 T[O], ≤0.005[N]。

将所取试样切取 Φ5 mm × 30 mm 的圆棒分析 T[O]和[N];所取渣样经过粉碎,除铁,过筛后送至国家有色金属及电子材料分析检测中心检测渣成分。在提桶样中切取试样尺寸(mm)为 15 × 15 × 15,扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDS)对夹杂物进行形貌、尺寸和半定量分析。

2 试验结果及分析

2.1 试验钢精炼过程钢水试样成分

从表 1 可以看出,钢水中 C、Si、Mn、S 等元素均控制在目标水平。精炼过程中[Al]_s控制在很低含量水平,VD 破真空后进入连铸工序,[Al]_s仅为 4 × 10⁻⁶。夹杂物中 Al₂O₃ 含量主要由[Al]_s决定,当[Al]_s的质量分数控制在 3 × 10⁻⁶~6 × 10⁻⁶时,便可得到理想的 Al₂O₃ 含量^[5]。

2.2 [N]和T[O]的检测分析

图 1 LF-1 和 LF-2 为造碱性渣阶段取样,LF-3 为造酸性渣阶段取样,VD-1~VD-3 为破真空后每

15 min 取样。由图 1(a)可知,转炉出钢进入 CAS 吹氩处理时[N]偏高,为 50 × 10⁻⁶~60 × 10⁻⁶。进入 LF 工序后,增氮幅度达 6 × 10⁻⁶~10 × 10⁻⁶,LF 出站时第 1 炉[N]高达 71.3 × 10⁻⁶。VD 后钢中氮含量在 45 × 10⁻⁶左右,是最主要的降氮工序。破真空后进行软吹氩处理,并加入一定量的保温剂。VD 至中间包工序,由于钢液裸露造成二次氧化等原因,有小幅增氮,幅度在 3 × 10⁻⁶~5 × 10⁻⁶,而第 1 炉次由于是开浇炉次,增氮幅度最大,为 5 × 10⁻⁶,第 2、3 炉依次为 3 × 10⁻⁶、1 × 10⁻⁶。中间包工序开浇炉次应做好保护浇铸,为此,在开浇前可以使用氩气吹扫中间包,排除中间包内的空气,有助于降低开浇炉次的氮含量的增加。

由图 1(b)可知,转炉出钢后进入 CAS 工序的 T[O]较高。LF 硅锰合金和增碳剂脱氧效果显著。在造碱性渣后,T[O]继续下降。造酸性渣后,氧含量有一定幅度上升。LF 处理后期会加入一定量硅铁和硅铁粉,喂碳线或加入增碳剂进行成分微调。VD 后,T[O]降到 12 × 10⁻⁶~14 × 10⁻⁶。至中间包工序,有小幅增氧。铸坯中连续 3 炉次氧含量逐渐下降,氮含量较中间包有所下降,但第 3 炉次可能由于操作不当吸入空气等原因致使氮含量小幅升高。

2.3 精炼渣成分分析

由表 2 可知,LF 造碱性渣时二元碱度(CaO/SiO₂)为 2.04,造酸性渣后碱度降到 0.86,LF 出站后进入 VD 工序,碱度和渣成分基本不变。渣中的 Al₂O₃ 含量在 5% 左右,控制在合理水平;MnO 和 FeO 含量都较低,氧化性不是很强。但是渣中 CaF₂ 含量较高,对炉衬腐蚀严重,再加上造渣料中原本含有一定量 MgO,致使后续夹杂物中 MgO 含量较高。

LF 精炼渣的熔点在 1 600 °C 以上,VD 精炼渣熔

表 1 精炼过程中钢水分析成分 / %

Table 1 Analysis of liquid steel during refining process / %

取样工序	C	Si	Mn	P	S	[Al] _s
CAS 吹氩后	0.72	0.16	0.44	0.009 6	0.009 5	0.000 3
LF 进工位	0.68	0.13	0.47	0.009 5	0.014 7	0.000 1
LF 出工位	0.79	0.20	0.52	0.009 9	0.010 9	0.001 4
VD 破真空后	0.81	0.22	0.51	0.010 0	0.005 4	0.000 4

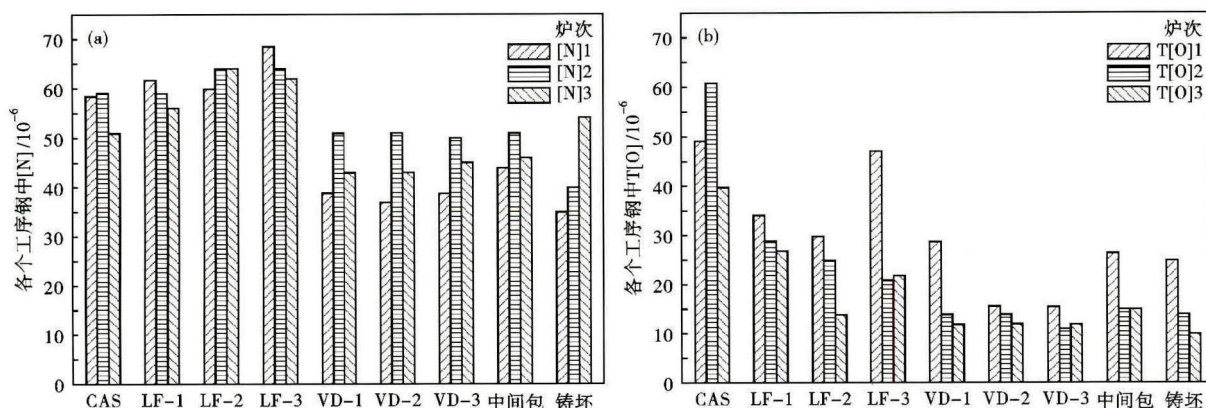


图 1 帘线钢 82A 精炼过程中[N](a)和T[O](b)的变化

Fig. 1 Change of [N] (a) and T[O] (b) during refining process of 82A steel for tire cord

表2 试验钢精炼过程中渣的基本组成 / %

Table 2 Basic ingredient of slag during refining process of test steel / %

渣样编号	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	MnO	CaF ₂
LF 碱性渣	38.80	19.00	4.79	5.77	0.38	0.08	30.32
LF 酸性渣	30.97	35.96	4.36	10.77	1.79	3.59	12.30
VD-1	31.33	35.56	4.15	11.34	1.86	3.98	11.39
VD-2	29.69	35.43	5.79	14.11	0.67	2.94	11.15
VD-3	30.86	35.49	5.98	14.41	0.68	2.86	9.46

点也在1 500 ℃以上,但实际上钢中一些组元(FeO、Fe₂O₃等)和CaF₂会降低渣的熔点。但CaF₂会侵蚀炉衬,使渣不稳定,对夹杂物的变性没有作用,且对环境有污染,应该减少甚至不使用萤石作为造渣料。因此,该精炼渣系有待进一步研究优化。

2.4 夹杂物尺寸分布和形貌的变化

由图2可见,CAS工序夹杂物主要尺寸在4 μm以下,以小于2 μm居多;LF工序大于4 μm夹杂物增多,但VD工序吹氩处理后,钢中夹杂物尺寸变小;后续工序夹杂物尺寸均以2 μm以下为主。

图3为精炼过程中不同工序以及铸坯中夹杂物转变情况。CAS工序以MnO-Al₂O₃-SiO₂类夹杂物为主。有部分CaO和SiO₂,有部分掺杂一些MnS和CaO、CaS夹杂。由于出钢采用Si-Mn脱氧,脱氧产物

一般为MnO-Al₂O₃-SiO₂复合夹杂物,大多呈椭圆形。

LF精炼前期夹杂物以CaO-Al₂O₃-SiO₂-MnO类为主,并伴有一些硫化物夹杂物,如MnS;LF精炼后期主要以CaO-Al₂O₃-SiO₂-MnO-MgO为主,且夹杂物中MnO比例下降。由于LF工序先造碱性渣再造酸性渣,且造渣过程中加入了大量的CaF₂,而且精炼时间较长,对耐火材料侵蚀严重,含MgO夹杂增多;

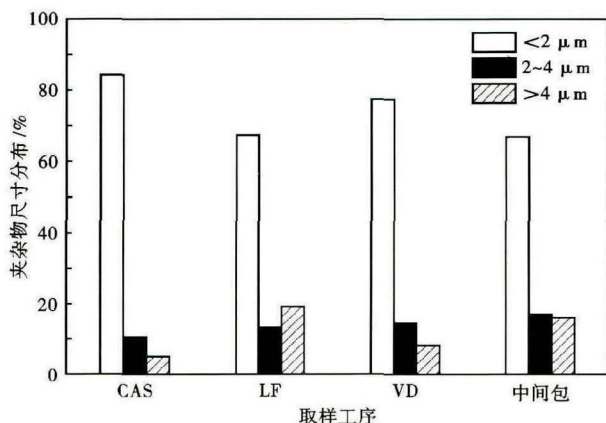


图2 精炼过程帘线钢82A中夹杂物尺寸分布变化
Fig. 2 Change of size distribution of inclusions in 82A steel for tire cord during refining processes

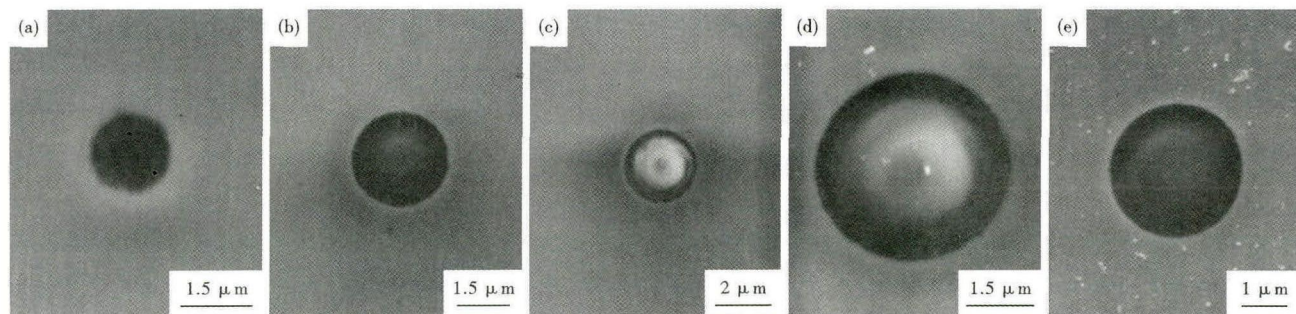


图3 精炼工序帘线钢82A中典型夹杂物形状:(a)CAS;(b)LF;(c)VD;(d)中间包;(e)铸坯
Fig. 3 Morphology of typical inclusion in 82A steel for tire cord during refining process CAS (a), LF (b), VD (c), tundish (d) and casting billet (e)

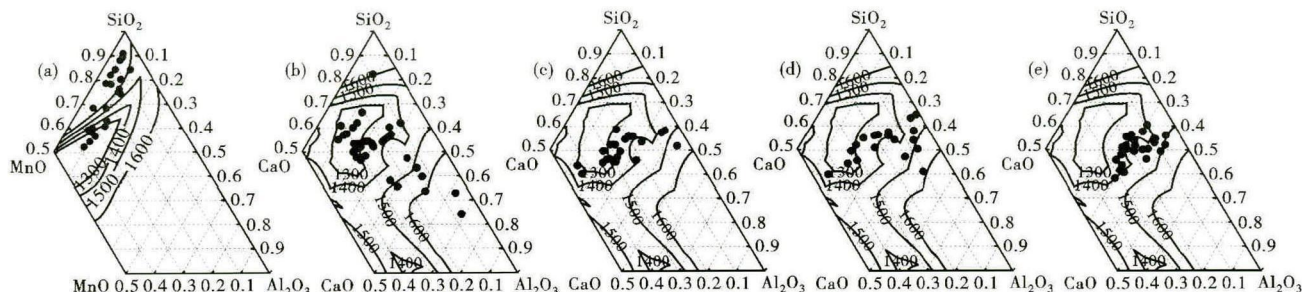


图4 精炼过程帘线钢82A中复合夹杂物成分转变:(a)CAS;(b)LF;(c)VD;(d)中间包;(e)铸坯
Fig. 4 Transformation of ingredient of composite inclusions in 82A steel for tire cord during refining process CAS (a), LF (b), VD (c), tundish (d) and casting billet (e)

夹杂物为球形或椭球形。

VD 工序以 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ 类和 MnS-CaS 复合夹杂为主,并有部分 SiO_2 。夹杂物中含 MgO 类复合夹杂物较多,可能是耐火材料有一定程度的侵蚀。夹杂物大多为球形,部分为椭球形。

中间包工序以 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ 类夹杂为主,有部分为掺杂 MnS 的复合夹杂物;为球形或椭球形,较大的为复合硫化物 ($\text{MgO-CaS-SiO}_2\text{-CaO}$, $22\ \mu\text{m}$; $\text{CaS-SiO}_2\text{-CaO}$, $9\ \mu\text{m}$),形状不规则。

铸坯工序主要为 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ 类复合夹杂物,硫化物较多,主要以球形或者椭球形 MnS 存在, Al_2O_3 质量分数较高; MgO 占 15% 左右。硫化物 (MnS) 掺杂少量 CaS , 尺寸偏大,形状大多不规则,有的伴随较高碳含量。

2.5 夹杂物的成分和塑性化转变

由于 LF 精炼渣中加入了一定量萤石及含 MgO 渣料的影响,夹杂物中 MgO 平均质量分数为 9%, 本文设定夹杂物中 MgO 质量分数为 10% [指 MgO 与 ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$) 质量百分比], 作出夹杂物在 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-10% MgO}$ 四元相图中熔点的分布情况,定义熔点小于 $1400\ \text{℃}$ 的区域为低熔点区域(下同),如图 4 所示。虽然炉衬腐蚀致使夹杂物中 MgO 含量升高,但是在一定程度上 MgO 可以扩大 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系夹杂物的低熔点区域^[6]。

出钢过程中加入硅锰合金混合脱氧, CAS 进站时,钢水中脱氧反应还在激烈进行,此时钢中 T[O] 最高达到 61×10^{-6} 。 $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 类夹杂中主要含 SiO_2 和 MnO 。进入 LF 精炼,脱氧反应基本完成, LF 先造碱性渣脱硫,再造酸性渣进行夹杂物变性处理,夹杂物中 MnO 含量逐渐降低, CaO 含量升高,由图 4(b) 可知,大部分夹杂物在低熔点区域或其附近区域,主要以 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ 为主;但是,两次造渣使 LF 精炼处理时间过长,酸性渣处理阶段,钢水中 T[O] 和 N 含量均有升高。此外,偏离经典低熔点区域的夹杂物中 Al_2O_3 含量偏高,为 50% ~ 60%。

VD 夹杂物主要以 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ 系为主,与 LF 夹杂物相比, Al_2O_3 含量降低,含 MnO 夹杂物中 MnO 的含量进一步降低。中间包工序夹杂物与 VD 相同,大部分熔点在 $1400\ \text{℃}$ 以下。铸坯中部分夹杂物 Al_2O_3 含量偏高,致使熔点升高,该部分夹杂物可能与中间包浇铸过程中钢液裸露造成二次氧化等原因有关。

3 结论

(1) 试验 $80\ \text{t BOF} \rightarrow \text{CAS} \rightarrow \text{LF} \rightarrow \text{VD} \rightarrow \text{CC}$ 生产工艺,采用 Si-Mn 脱氧,低碱度低 Al_2O_3 顶渣精炼;铸坯中 T[O] 可控制到 10×10^{-6} ,有利于将夹杂物数量控制在较低水平,但铸坯中氮含量会高达 54×10^{-6} ,气体含量控制有待进一步研究和优化。

(2) 精炼渣中 CaF_2 较多,渣组成、熔点等有待研究优化;虽然炉衬腐蚀致使夹杂物中 MgO 含量升高,但是在一定程度上 MgO 可以扩大 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系夹杂物的低熔点区域,有利于夹杂物向低熔点区域转变。

(3) 试验帘线钢中夹杂物主要有 MnS 、 $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 和 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ 三类; MnS 尺寸偏大,形状大多不规则,氧化物夹杂多呈球形或椭球形,尺寸在 $3\ \mu\text{m}$ 以下居多。

(4) CAS 精炼时钢中氧化物夹杂主要是 $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, LF 精炼时,夹杂物向 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 转变,中间包和铸坯中氧化物夹杂主要是 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ 。铸坯夹杂物 Al_2O_3 平均含量为 36.48%,应当优化渣系,使夹杂物组分为(%) $15 \sim 25\text{Al}_2\text{O}_3$, $20 \sim 45\text{CaO}$, $70 \sim 40\text{SiO}_2$ 。

钢铁冶金新技术国家重点实验室基金 (No41602014),钢铁冶金新技术国家重点实验室开发基金项目 (KF13-09) 资助

参考文献

- [1] Takaaki Minamide, Noriaki Hirage, Takao Shibata. Developments in Steel Cord Wire Rods [J]. Kobe Steel Engineering Reports, 2000, 50 (3): 31-35.
- [2] Bernard G, Ribord P V, Urbain. Oxide Inclusions Plasticity [J]. Revue Metallurgies-CIT, 1981, 78 (5): 421-433.
- [3] 王承宽. 钢帘线钢的生产 [J]. 钢铁技术, 2003 (4): 1-4.
- [4] 王立峰, 张炯明, 王新华, 等. 低碱度顶渣控制帘线钢中 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 类夹杂物成分的试验研究 [J]. 北京科技大学学报, 2004, 26 (1): 26-29.
- [5] Maeda S, Soejima T, Matsumoto H, et al. Shape Control of Inclusions in Wire Rods for High Tensile Tire Cord by Refining With Synthetic Slag [A]. 1989 Steelmaking Conference Proceedings [C]. ISS, Chicago, Illinois, USA, 1989, 72: 379-384.
- [6] 张博, 王福明, 李长荣. $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ 系夹杂物低熔点区域优化及控制的热力学计算 [J]. 北京科技大学学报, 2011, 46 (1): 39-44.

代宁池 (1991-), 男, 硕士研究生 (北京科技大学), 2013 年北京科技大学 (本科) 毕业, 帘线钢非金属夹杂物控制研究。E-mail: dncsyx@163.com

收稿日期: 2015-03-11