

## C82DA 帘线钢中 TiN 夹杂的控制

毕 胜<sup>1</sup>, 王 鑫<sup>1</sup>, 陈修君<sup>1</sup>, 何金泽<sup>1</sup>, 宫 哲<sup>2</sup>

(东北特殊钢集团股份有限公司 1 总工办; 2 技术中心, 大连 116000)

**摘 要** TiN 夹杂是导致 C82DA 帘线钢拉拔成丝或捻股过程中断丝的主要原因之一。采用 110 t BOF-LF-150 mm × 150 mm CC 的冶炼工艺生产 C82DA 钢。经对 TiN 析出条件的研究, 可通过降低钢液中的 Ti 和 N 含量来减少 TiN 夹杂。通过控制转炉下渣量, 使用 Ti 含量低的合金及渣料, 控制钢包残渣量等措施来降低钢液中 Ti 含量; 采用降低 BOF 出钢时间至 ≤ 4 min, 维护好出钢口避免散流和细流, 对连铸长水口进行优化等措施降低增 N 量。可控制 C82DA 钢中 Ti 含量 ≤ 2 × 10<sup>-6</sup> 和 N 含量 ≤ 50 × 10<sup>-6</sup>, 使 TiN 夹杂得到了显著降低。

**关键词** C82DA 帘线钢 110 t BOF-LF-CC 夹杂物 TiN

## Control of TiN Inclusions in C82DA Tire Cord Steel

BI Sheng<sup>1</sup>, WANG Xin<sup>1</sup>, CHEN Xiujun<sup>1</sup>, HE Jinze<sup>1</sup>, GONG Zhe<sup>2</sup>

(1 Chief Engineer Office; 2 Technical Center, Dongbei Special Steel Co Ltd, Dalian 116000)

**Abstract** TiN inclusions are one of the main reasons for wire breakage during drawing or twisting of C82DA cord steel. The 110 t BOF-LF-150 mm × 150 mm CC smelting process is used to produce C82DA steel. The research on the precipitation conditions of TiN, TiN inclusions can be reduced by decreasing the Ti and N content in molten steel. By means of controlling the amount of going down slag from converter, using alloys and slag materials with low titanium content, and controlling the amount of ladle residual slag, it can reduce the titanium content in molten steel. By shortening the BOF tapping time ≤ 4 min, maintaining the tap hole to avoid loose flow and trickle, optimizing the continuous casting nozzle, etc., it can reduce the nitrogen addition amount, Ti and N content of C82DA steel can be controlled to ≤ 2 × 10<sup>-6</sup> and ≤ 50 × 10<sup>-6</sup> respectively, to obviously decrease the TiN inclusions in steel.

**Material Index** C82DA Tire Cord Steel, 110 t BOF-LF-CC, Inclusion, TiN

C82DA 钢是过共析高碳钢。钢液在凝固过程中作为杂质元素存在的 Ti 和 N 由于凝固偏析, 会在枝晶间不断富集并析出。TiN 夹杂是一种有着很高硬度的脆性不变形夹杂, 多表现为三角形、菱形或方形<sup>[1]</sup>, 它对钢铁材料的疲劳和加工性能有着非常严重的危害性, 是导致 C82DA 钢盘条在拉丝或捻股过程中断裂最直接的原因<sup>[2-3]</sup>。

由于 TiN 夹杂无法像氧化物夹杂一样通过工艺技术手段使其塑性化, 故只能通过控制其析出数量和尺寸加以优化。

### 1 C82DA 钢冶炼工艺流程

C82DA 钢(表 1)的工艺流程为: 110 t 转炉 → LF 精炼 → CC(150 mm × 150 mm)。转炉采用石灰和萤石造渣, 采用 Si 铁脱氧, 使用高锰和增碳剂进行合

金化; LF 采用碳粉和 Si 铁粉扩散脱氧, 白渣时间 ≥ 20 min, 软吹时间 ≥ 15 min; 连铸全程采用保护浇注、结晶器电磁搅拌和末端电磁搅拌, 连铸过程保证恒拉速。

### 2 TiN 夹杂物的现状

研究表明, 钢中析出 TiN 夹杂时, 夹杂物类型接近于纯 TiN, 因此, TiN 夹杂只考虑 TiN<sup>[4]</sup>。对本公司生产的 C82DA 钢盘条中 TiN 夹杂的尺寸进行了统计, 发现存在较大尺寸 TiN 夹杂, 并对 TiN 夹杂的成分进行了扫描电镜分析, 见表 2。典型的 TiN 夹杂形貌如图 1。

### 3 TiN 夹杂的控制

因 TiN 夹杂不会在液相线温度以上析出, 主要

表 1 C82DA 钢化学成分/%

Table 1 C82DA steel chemical composition /%

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Alt
0.80 ~ 0.85	0.10 ~ 0.30	0.30 ~ 0.60	≤ 0.022	≤ 0.020	≤ 0.15	≤ 0.10	≤ 0.20	≤ 0.01

表 2 C82DA 钢中 TiN 夹杂物尺寸和成分

Table 2 TiN inclusion size and ingredient in C82DA steel

夹杂物宽度/μm		夹杂物成分/%	
最大	平均	MnS	TiN
5.12	3.13	5.4	94.6

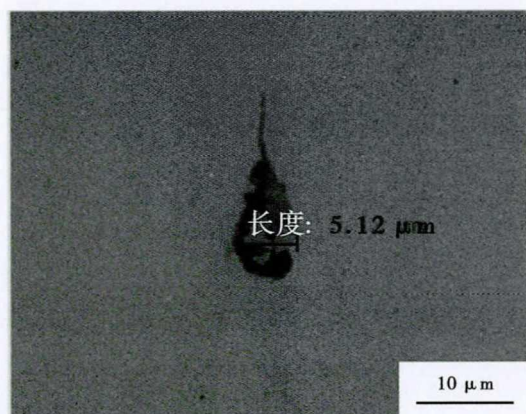


图1 盘条典型 TiN 夹杂物形貌

Fig.1 Typical TiN inclusion morphology in wire rod

在凝固过程中析出<sup>[5]</sup>, 根据 TiN 的反应式研究 TiN 的析出条件, 反应如下<sup>[6-7]</sup>:



$$K_{\text{TiN}} = 10^{(5.64 - \frac{15200}{T_{\text{S-L}}})} \quad (2)$$

$$T_{\text{S-L}} = T_0 - \frac{T_0 - T_{\text{L}}}{1 - f_{\text{S}} \frac{T_{\text{L}} - T_{\text{S}}}{T_0 - T_{\text{S}}}} \quad (3)$$

$$Q_{\text{TiN}} = [\text{Ti}] \cdot [\text{N}] = [\text{Ti}]_0 (1 - f_{\text{S}})^{k_{\text{Ti}}} - 1 \cdot \frac{[\text{N}]_0}{f_{\text{S}}(k_{\text{N}} - 1) + 1} \quad (4)$$

式(2)中:  $K_{\text{TiN}}$ -平衡浓度积;  $T_{\text{S-L}}$ -钢液凝固前沿的温度; 式(3)中  $T_0$ -纯铁熔点 1811 K;  $T_{\text{L}}$  和  $T_{\text{S}}$ -钢种的液相线和固相线温度;  $f_{\text{S}}$ -凝固率; 式(4)中  $Q_{\text{TiN}}$ -实际浓度积;  $[\text{Ti}]$  和  $[\text{N}]$ -液相中凝固过程中的 Ti 和 N 质量分数;  $[\text{Ti}]_0$  和  $[\text{N}]_0$ -钢液中初始 Ti、N 质量分数;  $k_{\text{Ti}}$  和  $k_{\text{N}}$ -Ti 和 N 在固相 ( $\gamma$ -Fe) 和液相间的分配比;  $f_{\text{S}}$ -凝固率。

根据式(2)、(3)和(4)可知,  $K_{\text{TiN}}$  和  $Q_{\text{TiN}}$  是凝固率  $f_{\text{S}}$  的函数。作图得  $\log K_{\text{TiN}} f_{\text{S}}$  和  $\log Q_{\text{TiN}} f_{\text{S}}$  曲线, 如图 2 所示。根据图 2 可知, 钢液在凝固过程中, 凝固前沿 Ti 和 N 不断富集, 当  $\log Q_{\text{TiN}} > \log K_{\text{TiN}}$  时, 在热力学方面已经具备了在凝固前沿液相中析出 TiN 的条件。根据图 2 可知, 为了减少 TiN 的析出, 可使图中的 A 点向右移动, 即通过使  $\log Q_{\text{TiN}}$  线下移或  $\log K_{\text{TiN}}$  线上移来实现。通过降低凝固前沿钢中 Ti 和 N 含量来使  $\log Q_{\text{TiN}}$  线下移, 可通过降低钢液过冷度来使  $\log K_{\text{TiN}}$  线上移<sup>[8]</sup>。通过降低连铸二冷比水量来降低过冷度, 但根据相关研究表明弱冷不利于高碳钢中心偏析的优化<sup>[9]</sup>。因此, 主要从降低 Ti 和 N 含量来减少 TiN 的析出。

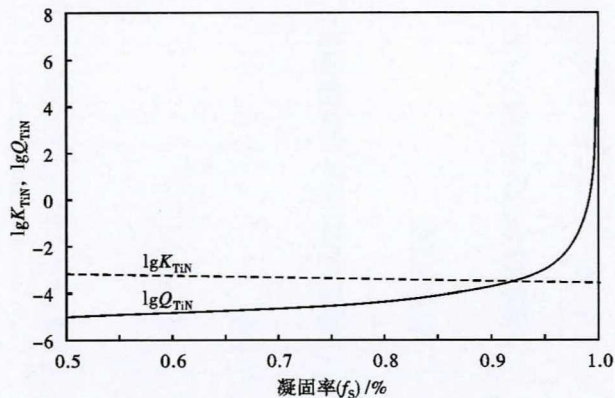


图2 TiN 在钢液凝固过程中的析出图

Fig.2 Depositing diagram of TiN during steel solidification

表3 原辅材料中 Ti 和 TiO<sub>2</sub> 含量Table 3 Ti and TiO<sub>2</sub> content in raw and auxiliary materials

原辅材料	平均 Ti/%	平均 TiO <sub>2</sub> /%
铁水	0.1	-
Si 铁	0.147	-
高碳锰铁	0.035	-
Si 锰	3.11	-
增碳剂	0.052	-
萤石	-	0.04
石灰	-	0.028
镁碳砖	-	0.10

### 3.1 Ti 含量控制

钢液中的 Ti, 其源头主要来自合金和铁水中的 Ti, 以及造渣材料和耐火材料中含 Ti 氧化物。对目前本公司生产 C82DA 钢使用的原辅材料 Ti 含量进行了分析, 见表 3, 发现目前使用的原辅材料 Ti 含量有很大优化空间。

通过对精炼过程中的 Ti 含量进行分析, 确定除原辅材料外 Ti 主要来源为转炉炉渣、渣料和钢包残渣, 如图 3 所示。目前转炉入炉铁水 Ti 平均含量是 0.10%, 转炉出钢 Ti 平均含量为 0.0006%, 转炉冶炼前后 Ti 含量变化明显, 可见转炉炉渣中富集的 Ti 比较高。因此, 要控制精炼增 Ti, 关键是控制好转炉终点钢水 Ti 含量和合金元素中 Ti 含量, 其次是控制转炉下渣量以及钢包残渣量。

为降低钢水中的 Ti 含量, 主要是降低铁水中的 Ti 含量。在高炉下部高温区, 炉料带入高炉的 SiO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 进入炉渣后被还原进入铁水中。通过图 4 可发现铁水中的 Si 和 Ti 含量成一定线性关系。因此, 控制高炉铁水 Si 含量(炉温)在较低水平, 对降低铁水 Ti 含量具有重要意义, 但 Si 含量控制过低会导致炉凉。

### 3.2 N 含量控制

钢液凝固过程中, 由于 N 的凝固偏析, 会有 N

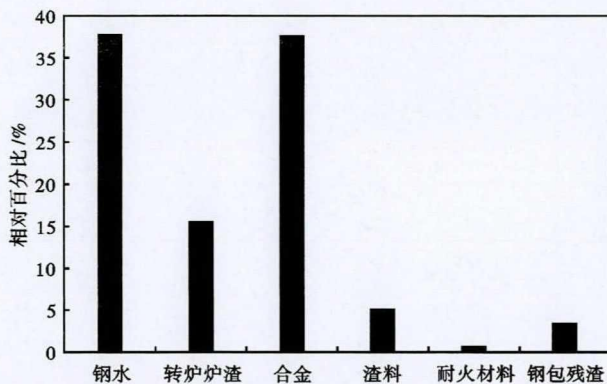


图 3 冶炼过程钢中 Ti 的主要来源

Fig. 3 Main source of Ti in steel during smelting process

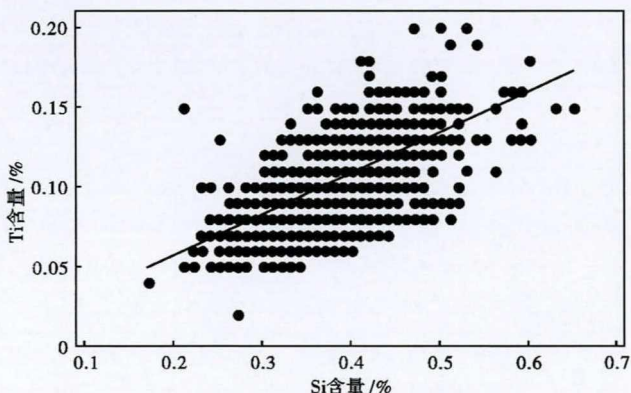


图 4 铁水中 Si 含量与 Ti 含量的关系

Fig. 4 Relationship between Si and Ti content in molten iron

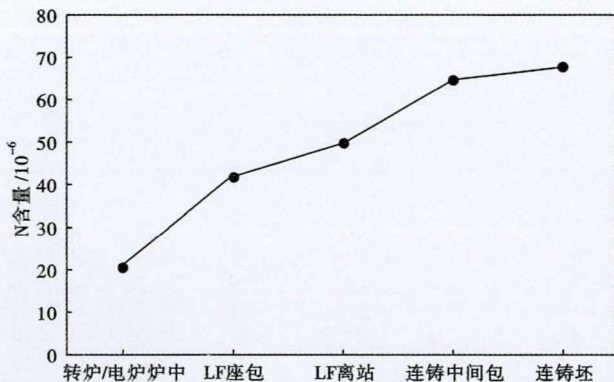


图 5 冶炼过程钢中 N 含量的变化

Fig. 5 Changes of N content in steel during smelting process

化物的析出。为了减少 TiN 的析出, N 含量的控制变得尤为重要。对精炼过程中 N 含量的变化进行了统计, 见图 5, 可发现转炉出钢和连铸过程是增 N 的主要原因。

### 3.2.1 转炉出钢 N 含量控制

因钢液中 N 的平衡含量随温度的升高而升高, 所以过高的出钢温度会导致钢液吸 N 严重。出钢

口要保证不散流、不细流, 同时缩短出钢时间, 减少钢水和空气的接触面积和时间, 能显著的降低出钢过程的增 N 量。因 C82DA 钢为高碳钢, 转炉出钢过程中需大量增碳, 经分析发现原使用的普通增碳剂 N 含量较高, 是导致钢中 N 含量增加的原因之一, 故采用低 N 增碳剂代替普通增碳剂降低增 N 量, 增碳剂 N 含量见表 4。

表 4 增碳剂的成分 / %

Table 4 Composition of recarburizer / %

项目 (Item)	C (C)	灰分 (Ash)	N (N)
普通增碳剂 (Ordinary recarburizer)	≥97	≤2	≤0.09
低 N 增碳剂 (Low N recarburizer)	≥97	≤2	≤0.03

### 3.2.2 连铸过程 N 含量控制

通过对生产过程的跟踪及数据分析发现, 连铸过程中增 N 主要是长水口接触不严导致钢液吸 N, 遂对长水口与钢包水口的接触方式进行了优化, 由点接触改为面接触, 见图 6, 并增加了密封垫, 来控制连铸过程增 N。

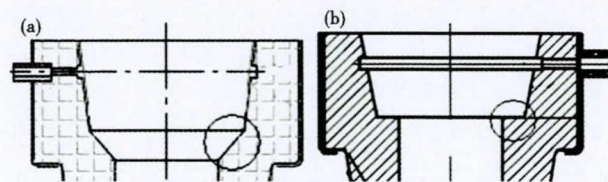


图 6 优化前 (a) 后 (b) 的长水口

Fig. 6 Long nozzle before (a) and after (b) optimization

## 4 TiN 夹杂优化效果

### 4.1 TiN 夹杂优化措施

通过对 TiN 夹杂优化的研究, 对冶炼工艺进行了优化, Ti 含量和 N 含量都得到了有效的控制, 见图 7, 具体措施如下:

(1) 使用 Ti 含量低的铁水进行生产, 见表 5。

(2) 转炉采用高拉碳、维护好出钢口避免散流和细流、出钢时间 ≤ 4 min、出钢前钢包提前开通氩气、使用低 N 增碳剂增碳等措施, 控制转炉过程增 N。

(3) 对石灰进行分选, 选用 TiO<sub>2</sub> 含量低的石灰, 见表 5。

(4) 使用 Ti 含量低的高纯 Si 铁和高锰进行脱氧和合金化, 见表 5。

(5) LF 送电过程中合理的控制氩气搅拌强度 (氩气流量控制在 300 ~ 360 L/min), 避免大电流送

表5 优化前后原辅材料中 Ti 和 TiO<sub>2</sub> 含量 / %Table 5 Ti and TiO<sub>2</sub> content in raw and auxiliary materials before and after optimization / %

工艺	平均 Ti				平均 TiO <sub>2</sub>
	铁水	Si 铁	高碳锰铁	高纯 Si 铁	石灰
优化前	0.10	0.147	0.035	-	0.028
优化后	0.07	-	0.030	0.05	0.020

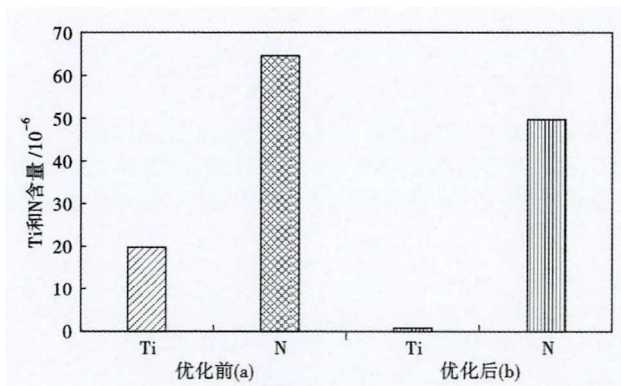


图7 优化前后 Ti 和 N 含量变化

Fig. 7 Changes of Ti and N contents before and after optimization

电也能有效降低增 N 量。

(6) 通过优化长水口、开浇前使用氩气吹扫中间包、及时加入覆盖剂和碳化稻壳等措施, 控制连铸过程增 N。

#### 4.2 优化后 TiN 夹杂情况

#### 参考文献

- [1] 刘宏玉, 郑建强, 李玉华, 等. 帘线钢中 Ti 夹杂物研究[J]. 北京科技大学学报, 2010, 32(7): 866-871.
- [2] Yamada Y and Shimazu S. Wire Rod for Higher Breaking Strength Steel Cord [J]. Wire Journal International, 1986(4): 53-65.
- [3] Shinsho Y and Nazaki T. Influence of Secondary Steelmaking on Occurrence of Nonmetallic Inclusion in High Carbon Steel for Tire Cord [J]. Wire Journal International, 1988 (Sept): 143-153.
- [4] 雍岐龙, 刘正东, 孙新军, 等. Ti 微合金钢中碳 N 化 Ti 固溶量及化学组成的计算与分析[J]. 钢铁钒 Ti, 2005, 26(3): 12.
- [5] 万雪峰, 孟劲松, 李德刚, 等. 帘线钢 TiN 夹杂物析出理论分析 [C]. //2008 年洁净钢生产技术国际研讨会文集, 2008: 171-177.
- [6] 傅杰, 朱剑, 迪林, 等. 微合金钢中 TiN 的析出规律研究 [J]. 金属学报, 2000, 36(8): 801-804.
- [7] Turkdogan E T. MA, Causes and Effects of Nitride and Carbonitride

通过对冶炼工艺的优化, 不仅 TiN 夹杂的尺寸得到有效的减小, TiN 夹杂物的数量也得到明显降低, 见表 6。

表6 优化前后钢中 TiN 夹杂的尺寸和数量

Table 6 Size and number of TiN inclusions in steel before and after optimization

工艺	TiN 夹杂物尺寸 / $\mu\text{m}$		TiN 的比例 / %
	最大	平均	
优化前	5.12	3.13	23.5
优化后	2.12	0.13	5.2

#### 5 结论

(1) 高炉铁水中 Ti 含量和 Si 含量存在一定的线性关系。

(2) 严格控制转炉下渣量、原辅材料的 Ti 含量和钢包残渣量, 能有效的降低钢中 Ti 含量。

(3) 转炉出钢时间长、散流和细流是导致出钢增 N 的主要原因之一。

(4) 通过优化长水口与钢包水口的接触方式能有效的控制增 N 量。

(5) 通过控制钢液中的 Ti 含量 ( $\leq 2 \times 10^{-6}$ ) 和 N 含量 ( $\leq 50 \times 10^{-6}$ ), 能有效的减少钢中 TiN 夹杂。

Precipitation during Continuous Casting [J]. Iron and Steel Metallurgicall, 1989, 5: 61.

- [8] 成国光, 朱晓霞, 彭岩峰, 等. 洁净钢 N 化 Ti 凝固细化技术的基础 [J]. 北京科技大学学报, 2002, 24(3): 273-274.
- [9] 冯军, 陈伟庆, 韩静, 等. 连铸参数对高碳钢小方坯二次枝晶间距的影响 [J]. 钢铁, 2006, 41(9): 37-39.

毕胜 (1986-), 男, 工程师, 2009 年辽宁科技大学 (本科) 毕业, 炼钢工艺研究. E-mail: bisheng@dtsteel.com

收稿日期: 2021-12-12