

帘线钢 72A 精炼过程研究

王海涛¹, 许中波¹, 王 勇², 章 军², 张 源², 许晓东², 罗伯钢²

(1. 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083; 2. 首钢集团公司, 北京 100041)

摘要: 对首钢帘线钢 72A 精炼过程的钢液中酸溶铝、总氧、夹杂物成分和形貌进行了系统的分析, 发现从 LF 结束到 VD 开始过程中酸溶铝增加很大; VD 精炼处理后夹杂物熔点高。分析得出合金中铝以及喂 Si - Ca 丝导致了钢中酸溶铝的增加; 夹杂物中 CaO 含量过高、SiO₂ 含量过低导致精炼结束后的夹杂物处于高熔点区。提出降低脱氧剂中 Ca 含量, 取消喂丝以及降低精炼渣碱度的改善措施。

关键词: 帘线钢; 精炼; 酸溶铝; 总氧; 夹杂物

中图分类号: TF769 文献标识码: A 文章编号: 1004 - 7638(2007)01 - 0009 - 04

Study on Inclusion of Tire Cord Steel 72A During Refining Period

Wang Haitao¹, Xu Zhongbo¹, Wang Yong², Zhang Jun², Zhang Yuan², Xu Xiaodong², Luo Bogang²

(1. School of Metallurgy and Ecological Engineering, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Shougang Group Corp., Beijing 100041, China)

Abstract: The [Al]_s and T[O] content of 72A and the composition and photos of the inclusions during LF - VD refining period in Capital Steel were systematically analyzed. The results show that the [Al]_s content increases sharply between the end of LF and beginning of VD, after VD most of the inclusions are in the high melting temperature area. It is concluded that the aluminum in alloy and Si - Ca wire feeding cause the increase of [Al]_s, the high CaO and low SiO₂ content are the main reason of inclusions being in high melting temperature. The improving measures are put forward which include reduction the Ca content of deoxidizers, cancel wire feeding and decrease the basicity of refining slag.

Key words: cord steel; refining; [Al]_s; T[O]; inclusion

0 引言

钢帘线(Steel Cord)也称钢丝帘线, 它是橡胶骨架材料中发展前景最为广阔的产品, 也是生产难度最大的产品^[1], 其质量问题主要是钢中的脆性夹杂物经常导致盘条在拉拔成钢丝过程中断裂^[2]。因此生产中, 一般在出钢过程采用无铝脱氧, 在精炼过程通过调整精炼合成渣来降低钢液中酸溶铝含量和总氧含量, 最终减少钢中脆性夹杂物^[3~6]。

首钢生产的帘线钢 72A 盘条在拉拔过程中曾

出现过断丝问题, 严重影响了生产效率。分析其断口发现夹杂物是引起断裂的主要原因, 因此特组织一次工业试验, 对整个 LF - VD 精炼过程中酸溶铝和总氧含量、夹杂物成分和形貌进行分析, 以检验精炼效果, 并提出合理建议。

1 研究方法

1.1 生产工艺

首钢帘线钢 72A 生产工艺见图 1。为了明确喂丝对精炼过程中酸溶铝和总氧的影响, 组织了两炉

收稿日期: 2006 - 06 - 12

作者简介: 王海涛(1979—), 男, 河北定州人, 在读博士生, 主要从事钢的纯净度研究。

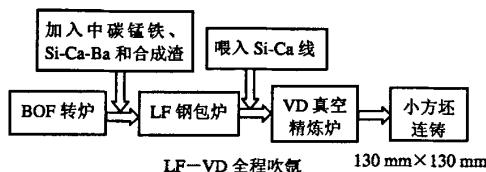


Fig.1 Production process of 72A in Capital Steel

工业试验。其中,第一炉在 LF、VD 中间进行了喂 Si - Ca 丝处理,第二炉 LF 精炼完毕后不经过喂丝直接进入 VD 精炼。

1.2 取样

钢水取样采用特制的取样器,如图 2 所示。为防止取样器表层氧化膜对钢水试样污染,取样器内外原表层均用车床车去,使用之前真空塑封,用充分烘烤过的木质顶盖封住取样器上口。精炼过程中取样位置如图 3 所示,即在 LF 前后、VD 前后分别取样。



图 2 取样器示意图

Fig.2 Schematic diagram of sampling device

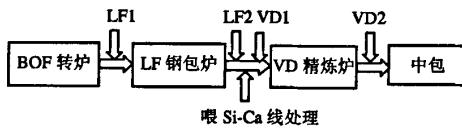


Fig.3 Schematic diagram of sampling site

1.3 分析检验

对所取的钢水试样,线切割成 $\varnothing 5 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 的钢棒采用远红外脉冲分析方法对总氧进行测定;取钢屑采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)对酸溶铝进行分析;钢水中非金属夹杂物采用扫描电镜进行 SEM 形貌分析和 EDX 成分分析。

2 试验结果讨论

2.1 酸溶铝在精炼过程中的变化

精炼过程中酸溶铝变化如图 4 所示,可以看出

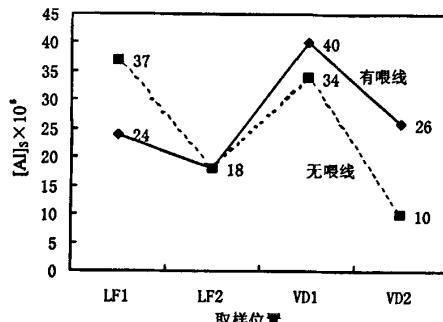


图 4 精炼过程中 $[Al]_s$ 的变化
Fig.4 Changing of $[Al]_s$ during refining

两炉的酸溶铝变化规律基本一致。

LF 处理过程中酸溶铝有明显的减少,从 24×10^{-6} 、 37×10^{-6} 降低到了 18×10^{-6} ,这是由于 LF 处理过程中铝和氧发生脱氧反应使酸溶铝有所减少。

从 LF 到 VD 的过程中酸溶铝含量明显提高,从 18×10^{-6} 增加到了 34×10^{-6} 、 40×10^{-6} ,分别增加了 88.89% 和 122.22%。其中酸溶铝增加多的一炉正是经过喂 Si - Ca 丝处理的。一方面是由于在 LF 处理末期加入的合金中含有铝,另一方面喂入的 Si - Ca 线中含有铝,且喂入 Si - Ca 丝后,钢液中钙活度增大,钙通过还原包衬和渣中的 Al_2O_3 使得钢液中的酸溶铝含量增加。如反应 $[Ca] + 1/3(Al_2O_3) = (CaO) + 2/3[Al]$ 。因而从降低酸溶铝来控制夹杂物性质的角度看,喂 Si - Ca 线是不利的。

VD 精炼对冶炼 72A 起正反两方面的作用:一方面真空精炼能够起到脱氧、脱气,去除夹杂物等功能;另一方面高碳钢在低真空度的情况下反应(1)的 $\Delta G < 0$,反应向正方向进行,从而增加钢液中的酸溶铝,不利于夹杂物的塑性化^[4]。



$$\Delta G^0 = 1\ 198\ 499 - 388.7T \quad J/mol$$

本次试验 VD 过程中酸溶铝分别由 34×10^{-6} 、 40×10^{-6} 降低到 10×10^{-6} 、 26×10^{-6} ,酸溶铝并没有增加。其原因一方面是由于真空度不高,另一方面是由于反应(1)主要发生在钢包壁的耐材处,动力学方面制约了反应的进行。

2.2 总氧在精炼过程中的变化

总氧是钢中溶解氧和夹杂物中氧的总合,一直是用来衡量钢液纯净度的重要指标。因此降低钢液中的总氧是提高钢液纯净度的重要手段。该精炼过

程中总氧($T[O]$)变化如图5所示。

从图5可以看出,LF精炼开始时,钢中的 $T[O]$ 在 90×10^{-6} 、 100×10^{-6} 。到LF精炼结束时,钢中的 $T[O]$ 分别降为 44×10^{-6} 、 42×10^{-6} 。表明LF炉的脱氧效果很好。

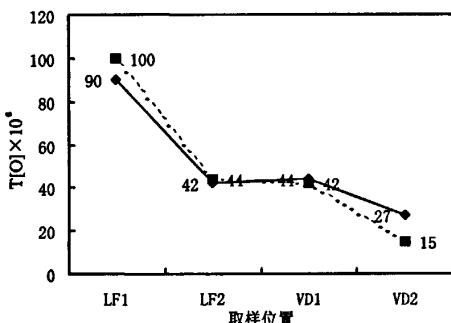


图5 精炼过程中 $T[O]$ 的变化

Fig.5 Changing of $T[O]$ during refining

VD炉处理结束时,钢中的总氧降低到 15×10^{-6} 、 27×10^{-6} ,其原因之一是由于钢液中夹杂物上浮到渣中从而使总氧降低;另一方面是真空脱氧的结果。表明在不用Al脱氧的情况下,钢水达到了较高的洁净度。

一般要求帘线钢72A总氧小于 20×10^{-6} 。但由于钢的脱氧需要高碱度渣,而高碱度渣不利于生成塑性夹杂物^[4]。一些钢厂采用低碱度渣来控制钢液中酸溶铝,尽管 $T[O] > 20 \times 10^{-6}$,但最终使夹杂物处于塑性区,从而降低了断丝率。比如日本川崎公司帘线钢生产中采用碱度为1的精炼渣控制[Al]< 3×10^{-6} ,尽管 $T[O]$ 达 35×10^{-6} ,其拉拔过程的破断指数比较低^[5]。

2.3 精炼过程中顶渣成分分析

对第二炉精炼过程的顶渣成分进行了对比分析,从图6可以看出,在精炼过程中,渣中 SiO_2 和 MgO 变化不大,分别在20%和10%左右波动;在LF、VD过程

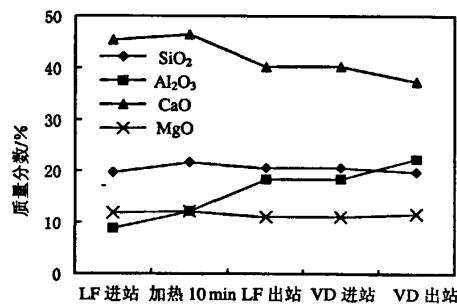


图6 精炼过程中顶渣成分的变化

Fig.6 Changing of slag composition during refining

中,钢液中酸溶铝含量降低,渣中 Al_2O_3 含量上升,主要原因是钢液中酸溶铝和氧发生了反应生成 Al_2O_3 上浮进入渣中;精炼过程中 CaO 含量下降,主要原因因为 Ca 扩散进入钢液,从随后的夹杂物成分分析可以发现,夹杂物中 CaO 含量增加;顶渣碱度(CaO/SiO_2)在2.0左右,精炼过程中变化不大。

2.4 精炼过程中夹杂物的特征

从夹杂物的SEM/EDX分析看出, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系夹杂物约占80%,另外还有 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}-\text{TiO}_2$ 系、 Al_2O_3 、 SiO_2 夹杂物。

精炼过程中典型夹杂物照片及成分如图7和表1,其中表1所示的成分是由EDX分析的元素含量换算成相应氧化物得到的。

从图7可以看出,复合 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系夹杂物为球形。

从表1可以看出:

(1)在LF过程中夹杂物中 SiO_2 减少。

(2)LF到VD精炼过程中,夹杂物中 Al_2O_3 含量减少,而 CaO 含量增加,其原因是夹杂物中 Al_2O_3 部分被还原,喂入钙丝导致了夹杂物中 CaO 增加。

(3)VD处理前后夹杂物成分变化不大。

(4)VD处理后夹杂物和顶渣趋于平衡。

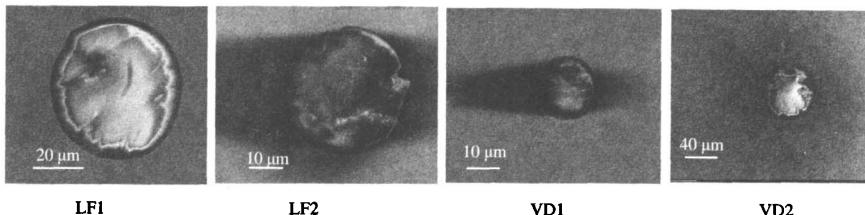


图7 精炼过程中典型夹杂物照片
Fig.7 Photo of typical inclusions during refining

表1 图3中各夹杂物对应的成分与尺寸
Table 1 Composition and size of inclusions in Fig.3

取样位置	Al ₂ O ₃ /%	CaO/%	SiO ₂ /%	夹杂物尺寸/ μm
LF1	23.94	39.90	36.14	50
LF2	28.24	47.55	24.20	30
VD1	11.68	68.24	20.06	15
VD2	9.92	65.26	24.81	60

试样中 CaO - Al₂O₃ - SiO₂ 系夹杂物在相图中的分布如图8所示。可以看出精炼过程中的夹杂物主要有以下特点：

(1)成分比较分散,其主要原因是钢水和夹杂物的反应没有达到平衡。

(2)大多为高熔点夹杂,VD过程中夹杂物熔点大多都较高,在1500~2000℃之间。

(3)夹杂物背离低熔点区域,主要是由于顶渣碱度(CaO/SiO₂=2)高,使夹杂中CaO含量过高,SiO₂含量过低。

根据高熔点夹杂物变形指数一定低的原则^[6],可以判断,首钢72A精炼后的夹杂物多为脆性夹杂物。USS/KOBE钢厂72A冶炼过程中的夹杂物在相图中的位置见图9,最后盘条中夹杂基本为塑性夹杂物^[6]。首钢72A精炼后的夹杂物中Al₂O₃的含量在10%~20%之间,与USS/KOBE钢厂相比(见图9)Al₂O₃的含量基本一致,但CaO含量过高,SiO₂含量低,使夹杂物背离低熔点区,而位于其左下方。根据生产工艺以

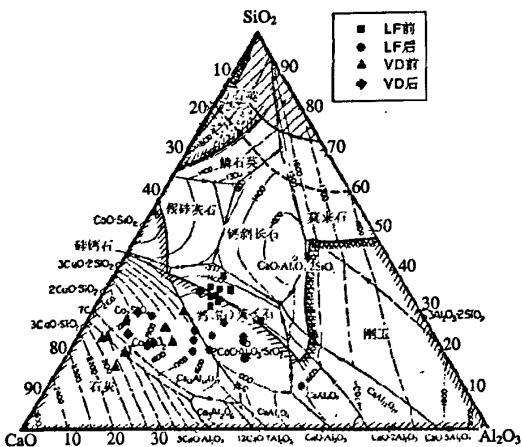


图8 首钢72A精炼过程中夹杂物在相图中的分布
Fig.8 Inclusions distribution in phase diagram during 72A refining in Capital Steel

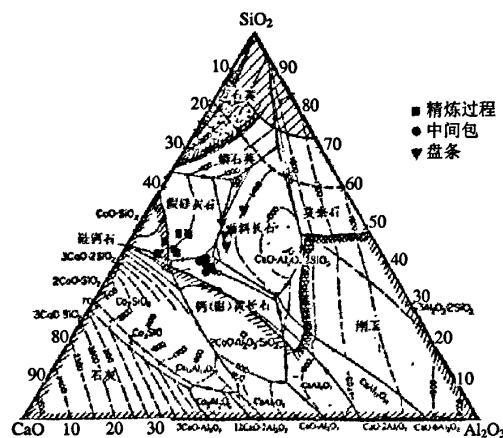


图9 USS/KOBE 72A冶炼过程中夹杂物在相图中的分布

Fig.9 Inclusions distribution in phase diagram during 72A producing in USS/KOBE

及渣—钢液—夹杂物三相平衡分析,其原因一方面是用Si-Ca-Ba脱氧和喂钙线引起的,另一方面是顶渣碱度过高导致。因此重新调整精炼工艺,取消喂Si-Ca丝,使用低碱度顶渣精炼,改变夹杂物成分,使其处于塑性区。

3 结论与建议

生成可变形夹杂物是降低72A钢丝拉拔过程中断丝率的有效方法。夹杂物成分决定了夹杂物性质,而冶炼工艺是影响夹杂物成分的决定性因素。结合冶炼工艺及上述研究,得出以下结论并提出相关建议。

(1)转炉出钢脱氧时采用不含Ca的脱氧剂。

(2)LF处理效果较好,总氧和酸溶铝都有一定程度的降低,但夹杂物熔点较高。

(3)LF处理结束到VD开始酸溶铝增长较大,是由于在LF处理中加入的合金中铝含量高,以及喂钙丝所致,因此应尽量降低合金中铝含量,并取消喂丝。

(4)VD真空度不要太低,避免耐材中的Al₂O₃被碳还原引起钢中酸溶铝增加。

(5)与低熔点夹杂物相比,首钢帘线钢72A夹杂物中Al₂O₃含量基本合适,但CaO含量过高,SiO₂含量过低。因此应该采用低碱度(CaO/SiO₂≤1)精炼渣来调整夹杂物成分,降低其熔点。

(下转第17页)

表2 数值模拟结果特征值
Table 2 Eigenvalues of numerical simulation result

水口	上涡心高度/ mm	下涡心高度/ mm	冲击点/ mm	冲击点 压强/Pa	平均速度/ $m \cdot s^{-1}$	液面平均湍 动能/ $m^2 \cdot s^{-2}$
原水口	252	942	504	19.13	0.098	2.15×10^{-4}
优化水口	233	861	546	19.29	0.102	6.53×10^{-3}

度和出口倾角等参数对液面湍动能、冲击深度和窄面冲击压力分布的影响。经过数值计算,满足宽规

格结晶器工艺条件下的浸入式水口及工艺参数为:凹底结构、插入深度120 mm、倾角为向下15°。

参考文献:

- [1] Gan Yong, Qiu Shengtao, Xiao Zeqiang. Numerical and Physical Simulation of Continuous Casting Process [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001. 121 – 128.
(干 勇,仇圣桃,萧泽强.连续铸钢过程数学物理模拟[M].北京:冶金工业出版社,2001.121 – 128.)
- [2] Launder B E, Spalding D B. The Numerical Computation of Turbulent Flow [J]. Computer Methods in Applied Mechanics and Eng., 1974, (3):269.
- [3] Ma Fanjun, Wen Guanghua, Li Gang. Numerical Value Simulation of Hot Metal Flowing in Slab Concaster Mould [J]. Research on Iron and Steel, 2000, (1):10 – 14.
(马范军,文光华,李 刚.板坯连铸结晶器内钢液流动数值模拟[J].钢铁研究,2000,(1):10 – 14.)
- [4] Wan Xiaoguang, Han Chuanji, Cai Kaike, et al. Experimental Research of Submerged Entry Nozzle of Slab Continuous Casting [J]. Iron and Steel, 2000, (9):20 – 22.
(万晓光,韩传基,蔡开科,等.连铸板坯结晶器浸入式水口试验研究[J].钢铁,2000,(9):20 – 22.)

编辑 余文华

(上接第12页)

参考文献:

- [1] Yang Jinshan. Present State and Perspectives of Tire Core Steel [J]. Metal Products, 1986, 12(2): 6 – 7.
(杨金善.轮胎钢丝及钢帘线的生产现状及发展[J].金属制品,1986,12(2): 6 – 7.)
- [2] Michel Baroux ,Gerard Mangel. Wire Journal International [J]. STEEL ROD, 1984, APRIL, 67.
- [3] Maeda S, Soejima T, Saito T, et al. Shape Control of Inclusions in Wire Rod for High Tensile Tire Cord by Refining with Synthetic Slag [A]. Steelmaking Conference Proceedings [C], 1989, 379 – 385.
- [4] Turkdogan E T. Physical Chemistry of High Temperature Technology [M]. New York: Academic Press, 1980.
- [5] Shinsho Y, Nozaki T. Inference of Secondary Steelmaking on Occurrence of Nonmetallic Inclusions in High – carbon Steel for Tire Cord [J]. Wire J. Int.. 1998, (9): 145 – 153.
- [6] Martin Gagne, Eric Thibault. Control of Inclusion Characteristics in Direct Cast Steel Billets [J]. Canada Institute of Mine and Metal, 2000 ,(8):312 – 321.

编辑 余文华