

耐火材料对帘线钢洁净度的影响

李强¹, 钱学海², 李西德², 邓森², 杨宇诗¹, 何奥平¹, 曾建民^{1*}

¹广西大学资源环境与材料学院, 广西 南宁

²广西柳州钢铁集团有限公司研究院, 广西 柳州

Email: *zjmg@gxu.edu.cn

收稿日期: 2021年2月3日; 录用日期: 2021年3月18日; 发布日期: 2021年3月25日

摘要

选取铝镁砖、镁铬砖、镁碳砖三种耐火材料, 在SWRH82B帘线钢高温液体中进行浸泡实验, 利用金相显微镜和电化学设备对凝固后的帘线钢进行夹杂物和腐蚀行为观察。结果表明, SWRH82B帘线钢在三种耐火砖反应后钢中均会不同程度地产生非金属夹杂物。夹杂物以点状、近球形和一些不规则的形状存在。与铝镁砖反应后的钢中夹杂物的尺寸较大, 而与镁铬砖、镁碳砖反应后的钢中夹杂物的尺寸较小且更为分散。SWRH82B与铝镁砖反应后的自腐蚀电位最高、自腐蚀电流密度最小且容抗弧最大, 表现为较高的抗腐蚀能力; 但帘线钢与耐火材料反应产物所形成的大尺寸颗粒, 对于后续的拉丝过程会产生不利的影响, 可以通过渣洗和夹杂物塑性化工艺来加以改善。

关键词

帘线钢, 耐火材料, 洁净度

Influence of Refractory Materials on Cleanliness of Cord Steel

Qiang Li¹, Xuehai Qian², Xide Li², Sen Deng², Yushi Yang¹, Aoping He¹, Jianmin Zeng^{1*}

¹College of Resource, Environmental and Materials, Guangxi University, Nanning Guangxi

²Guangxi Institute of Liuzhou Iron and Steel Group, Liuzhou Guangxi

Email: *zjmg@gxu.edu.cn

Received: Feb. 3rd, 2021; accepted: Mar. 18th, 2021; published: Mar. 25th, 2021

Abstract

Three refractory materials, namely, Al-Mg, Mg-Cr and Mg-C bricks, were soaked in molted

*通讯作者。

文章引用: 李强, 钱学海, 李西德, 邓森, 杨宇诗, 何奥平, 曾建民. 耐火材料对帘线钢洁净度的影响[J]. 冶金工程, 2021, 8(1): 40-45. DOI: 10.12677/meng.2021.81006

SWRH82B cord steel. The inclusions and corrosion behavior of the steel were observed by metallographic microscope and electrochemical equipment. The results show that there exist nonmetallic inclusions in different degrees in the steel after the reaction of three refractory bricks. Inclusions exist in the form of dots, nearly spheres and some irregular shapes. The size of inclusions in steel reacted with Al-Mg bricks is larger, while the size of inclusions in steel reacted with Mg-Cr bricks and Mg-C bricks is smaller and more dispersed. SWRH82B has the highest self-corrosion potential, the lowest self-corrosion current density and the largest capacitance arc after reaction with aluminum-magnesium brick, which shows high anti-corrosion ability; however, the large-size particles formed by the reaction between cord steel and refractory materials will have adverse effects on the subsequent wire drawing process, which can be improved by slag washing and inclusion plasticization process.

Keywords

Cleanliness, Refractory Materials, Cord Steel

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

帘线钢具有弹性好、强度高、抗冲击的优异性能，主要用作轮胎增强体，是超洁净钢的代表产品，也是线材生产水平的标志。帘线钢在拉拔成丝后，直径一般为在 0.3 mm 以下，因此在生产中对冶炼、轧制、加工等每个环节都有特殊的要求，特别是对钢中夹杂物的数量要求非常严格。在高纯净帘线钢冶炼过程中，耐火材料与钢液之间的物理化学作用产生是产生夹杂的原因之一。随着炼钢过程中对炉外精炼和合金化工艺越来越重视，钢包内衬用耐火材料的选择愈发重要[1] [2]，而目前上述领域的研究尚未见有系统的研究报道。本研究选取铝镁砖、镁铬砖、镁碳砖三种耐火材料(分别对应柳钢生产线上钢包、RH 真空室和转炉炉体耐火材料)，在帘线钢高温钢液中进行浸泡实验，利用金相显微镜和电化学设备对凝固后的帘线钢进行夹杂物观察，目的是了解耐火材料和钢水的相互作用，探索外来夹杂物的产生机理，为耐火材料的选择提供依据。

2. 实验方法

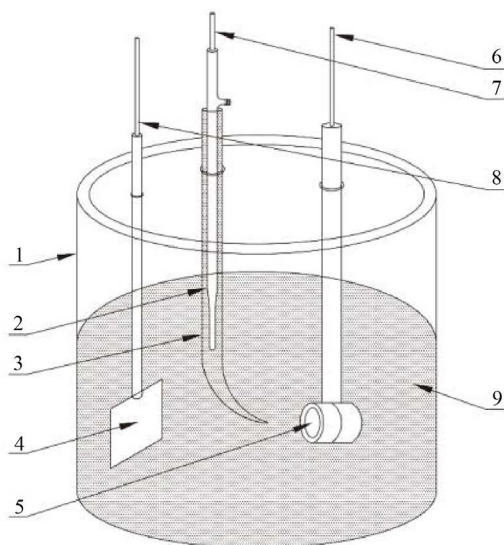
实验材料取自柳钢生产现场使用的耐火砖。三种材料的化学成分如表 1 所示，SWRH82B 钢取自柳钢生产线上的帘线钢盘条，化学成分为 C: 0.80%，Si: 0.18%，Mn: 0.81%，P: 0.01，S: 0.01%。

Table 1. Chemical composition of three refractory bricks (Wt.%)
表 1. 三种耐火砖的化学成分(质量分数)

耐火材料	化学成分
铝镁砖	$\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 92$, MgO : (2~6), $\text{TiO}_2 \leq 0.8$
镁铬砖	Cr_2O_3 : 30~45, $\text{CaO} \leq 1\sim 1.5$, 其余 MgO
镁碳砖	C: 16, MgO : 84

用金刚石锯将耐火砖切成 5 mm 的薄片，与 SWRH82B 钢一起放入坩埚，采用 GP-8 中频感应电炉，

升温至 1500℃，在熔体中保温 5 个小时，然后取出耐火砖薄片，待钢水凝固冷却后，采用德国 LEICADM2700P 金相显微镜，依据钢中非金属夹杂物含量的测定标准评级图显微检验法(GB/T 13925-2010)观察钢中非金属夹杂物的形貌，采用 GamryIFC1010-20133 电化学工作站进行电化学性能测试。测试采用三电极法进行测量，如图 1 所示。对电极为铂片，参比电极选用过饱和甘汞溶液(SCE)，鲁金毛细管搭配参比电极使用，工作电极裸露的面积为 1 cm²，电解液为 3.5 wt% NaCl 溶液。首先将试样浸泡在溶液中测试开路电位，测试时间为 1800 s，开路电位稳定后测量极化曲线，用 EchemAnalyst 软件对极化曲线进行数据拟合。电化学交流阻抗谱测试同样将试样浸泡在溶液中测试开路电位，测试时间为 1800 s，开路电位稳定后测量试样的交流阻抗。



1-电解池；2-参比电极；3-鲁金毛细管；4-对电极；5-待测试样；
6-工作电极接线柱；7-参比电极接线柱；8-对电极接线柱；9-去极化剂

Figure 1. Schematic diagram of electrochemical workstation

图 1. 电化学工作站示意图

3. 实验结果及分析

3.1. 非金属夹杂物的形貌

加热温度为 1500℃，未浸泡的 SWRH82B 钢和三种耐火材料浸泡在钢液中作用 5 个小时后，钢样经过切割、镶嵌、打磨和抛光后，金相组织形貌如图 2 所示。

从图 2 可知，经过长期浸泡以后，和未浸泡的情况(图 2(a))相比较，SWRH82B 帘线钢中与三种耐火砖反应后夹杂物均有增加。夹杂物以点状、近球形和一些不规则的形状存在。与铝镁砖反应后的 SWRH82B 帘线钢中非金属夹杂物的尺寸较大，平均尺寸为 8 μm，而与镁铬砖、镁碳砖反应后的 SWRH82B 帘线钢中非金属夹杂物的尺寸较小，尺寸较为均匀，平均尺寸分别为 5 μm 和 6 μm。

与铝镁砖反应后的 SWRH82B 帘线钢中以一些近球形、不规则的 Al₂O₃ 夹杂为主，氧化镁系耐火材料会促进钢中的 Al₂O₃ 夹杂转化为 MgO·Al₂O₃ 复合夹杂物，所以还有少量的 MgO·Al₂O₃ 夹杂存在。与镁铬砖反应后的 SWRH82B 帘线钢中以近球形、长条形和不规则的非金属夹杂物(Cr₂O₃·MgO)形式存在。与镁碳砖反应后的 SWRH82B 帘线钢增碳比较严重，一是镁碳砖中的碳直接溶解于钢液中，二是碳与 MgO 反应生成 CO 和 Mg 蒸气，Mg 蒸气在 MgO 周围氧化沉积，钢中碳含量增加。

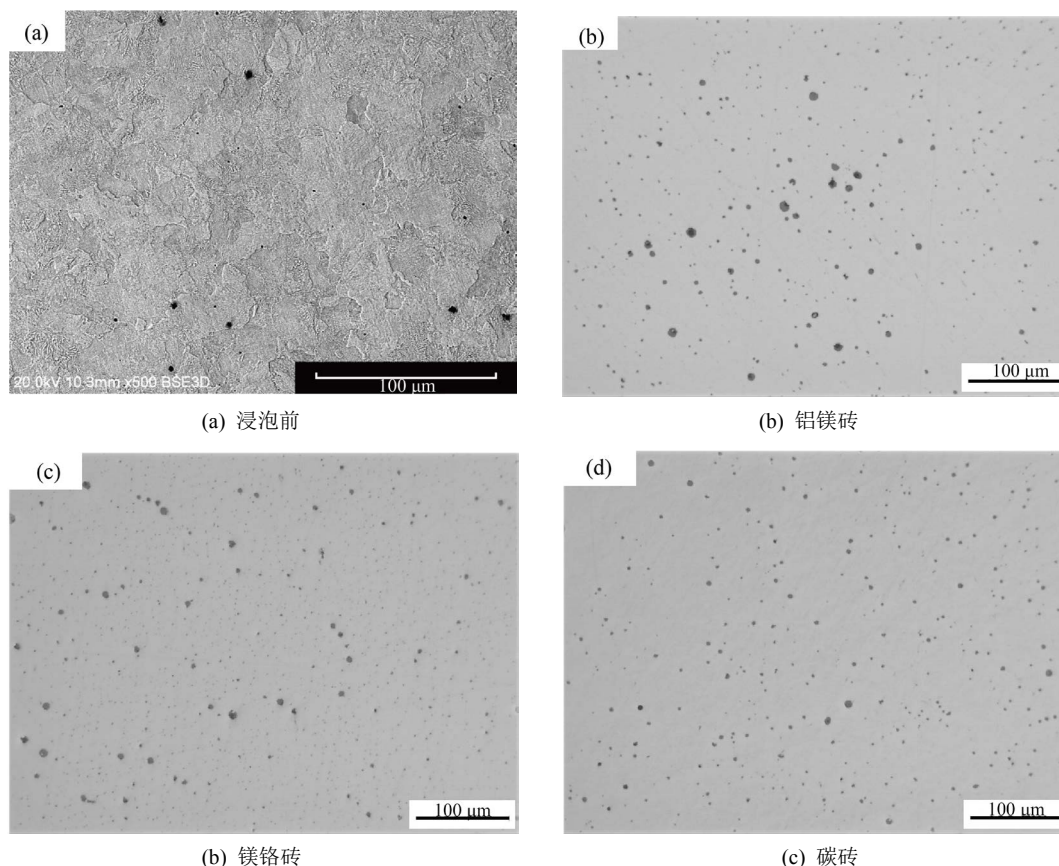


Figure 2. Metallographic structure of SWRH82B cord steel and refractory brick reaction
图 2. SWRH82B 帘线钢与耐火砖反应金相组织

文献[1] [2]表明,帘线钢中的硬质氧化物,如氧化铝等等,将严重影响钢材的可塑性,在拉丝过程中造成断丝。帘线钢与铝镁砖的反应产物所形成的大尺寸颗粒,显然对于后续的拉丝过程产生不利的影响。为了消除这些影响,需要采用钢水的净化和夹杂物塑性化工艺[3] [4]。解决钢中 Al_2O_3 夹杂带来的影响主要思路有两条:一是使用如 Si-Al-Fe 或 Si-Al-Ca-Ba 等含铝的脱氧剂进行预脱氧,再通过后续调整精炼工艺,以达到去除 Al_2O_3 夹杂的目的;二是采用无铝脱氧工艺,即通过提前脱磷,提高转炉终点钢的碳含量,降低 Ti 含量,以硅锰、硅铁或者锰铁替代纯铝或含铝合金进行脱氧合金化,并采用碳硅或硅钙进行终脱氧处理[5] [6]。但方法一对夹杂物的处理难度较大,因此,目前主要采用无铝脱氧工艺。方法二在终脱氧后,对 Al_2O_3 起一定的抑制作用。同时需要严格控制所用原料中的铝含量和钢水包衬材料中的 Al_2O_3 含量等。

通过控制精炼渣的组成可以实现 SWRH82B 硬质夹杂物的塑性化[7]。具体做法是,采用无铝化脱氧,并将精炼渣的碱度控制在 0.8~1.2, Al_2O_3 质量分数控制在 10%以下,能使 CaO- Al_2O_3 - SiO_2 系夹杂物成为塑性夹杂物。

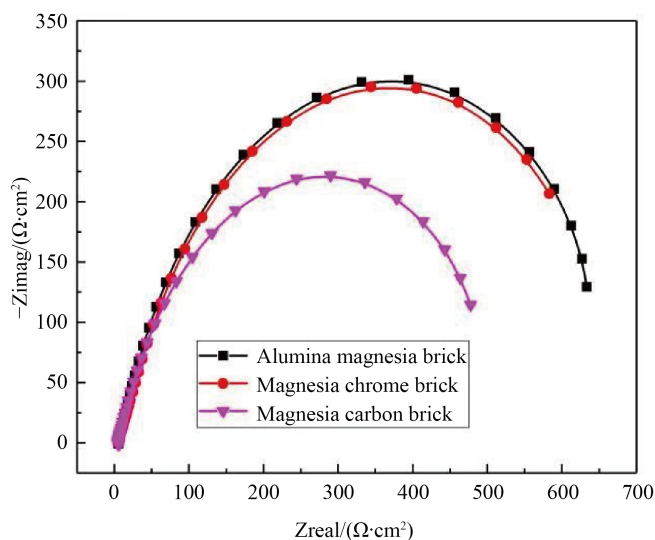
3.2. 电化学性能测试

在相同条件下,电化学性能可以在一定程度下反映帘线钢的洁净度,因为夹杂物的存在对材料的电化学性能有很大影响。试验钢与三种耐火砖反应后的极化曲线的拟合结果如表 2 所示,从表可以看出试验钢与铝镁砖反应后的自腐蚀电位最高,为 -507.0 mV,自腐蚀电位越高,抗腐蚀能力越好。

Table 2. The fitting values of polarization curves**表 2.** 极化曲线拟合值

试样	E_{corr}/mV	$I_{corr}/(\mu A \cdot cm^{-2})$
铝镁砖	-507.0	8.13
镁铬砖	-816.0	15.7
镁碳砖	-769.0	13.0

电化学阻抗谱能真实的反映试验钢在电化学溶解过程中的反应动力学，也间接反映了钢的纯度。采用电化学阻抗技术将小振幅交流电压扰动电极产生的线性关系响应信号，转换成阻抗谱数据的电化学测量方法。图 3 是试验钢与三种耐火砖反应后和 SWRH82B 帘线钢的 Nyquist 图。

**Figure 3.** Nyquist drawing of SWRH82B steel after reaction with refractory brick**图 3.** 与耐火砖反应后和 SWRH82B 钢的 Nyquist 图

钢中的夹杂物含量和材料的电化学行为有对应的关系。夹杂物的体积分数小对应于大的容抗弧。从图 3 可知，试验钢与铝镁砖、镁铬砖反应后的容抗弧大于镁碳砖反应后的容抗弧，其中试验钢与铝镁砖反应后的容抗弧最大。容抗弧越大表明试验钢的自腐蚀就越小，试验钢的腐蚀速率越缓慢。结合表 2 中的数据，可以看出，试验钢与铝镁砖反应后的自腐蚀电流密度最小，为 $8.13 \mu A \cdot cm^{-2}$ ，自腐蚀电流密度越小，材料的腐蚀速度越慢，所以试验钢与铝镁砖反应后腐蚀速度最慢，具有较好的抗腐蚀性能最好，也就说明，该耐火材料更适合作为高纯净帘线钢的炉衬或者钢包材料。

4. 结论

试验通过金相形貌分析和电化学测定的方法，研究了三种耐火材料对 SWRH82B 帘线钢洁净度的影响，得到的主要结论如下：

SWRH82B 帘线钢在高温三种耐火砖反应后钢中均会不同程度地产生非金属夹杂物，夹杂物以点状、近球形和一些不规则的形状存在。与铝镁砖反应后的钢中夹杂物的尺寸较大，而与镁铬砖、镁碳砖反应后的钢中夹杂物的尺寸较小。与铝镁砖反应后的钢中以 Al_2O_3 夹杂为主，还有少量的 $MgO \cdot Al_2O_3$ 复合夹

杂；与镁铬砖反应后的钢中以近球形、长条形和不规则的非金属夹杂物形式存在；与镁碳砖反应后的钢增碳比较严重。SWRH82B 与铝镁砖反应后的自腐蚀电位最高、自腐蚀电流密度最小且容抗弧最大，表现为较高的抗腐蚀能力；镁铬砖次之而镁碳砖最差。但帘线钢与铝镁砖的反应产物所形成的大尺寸颗粒，显然对于后续的拉丝过程产生不利的影 响，可以通过渣洗和夹杂物塑性化的工艺来解决。

基金项目

广西重大科技专项(桂科 AA18242013-2)。

参考文献

- [1] Lee, S.K., Ko, D.C. and Kim, B.M. (2009) Pass Schedule of Wire Drawing Process to Prevent Delamination for High Strength Steel Cord Wire. *Materials and Design*, **30**, 2919-2927. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.01.007>
- [2] Maede, S., Soejima, T., Saito, T., *et al.* (1989) Shape Control of Inclusions in Wire Rods for High Tensile Tire Cord by Refining with Synthetic Slag. *Steelmaking Conference Proceedings, Iron and Steel Society of USA*, Warrendale, 379-385.
- [3] 李强, 朱可, 钱学海, 等. 帘线钢中脆性夹杂物的塑性化研究[J]. 金属材料与冶金工程, 2019, 47(6): 15-19.
- [4] 李强, 朱可, 钱学海, 等. 帘线钢的夹杂物及钢水净化[J]. 冶金工程, 2019, 6(4): 204-209.
- [5] 李为绅. 钢中非金属夹杂物[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988.
- [6] 孙光涛, 桂仲林. 帘线钢 LX72A 夹杂物优化控制实践[J]. 山东冶金, 2017, 39(2): 7-9+12.
- [7] 李西德, 邓深, 杨跃标, 等. SWRH82B 硬线钢 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系夹杂物塑性化控制的生产实践[J]. 中国冶金, 2018, 28(2): 61-66.