

Inclusions in Cord Steel and Purification of Molten Steel

Qiang Li^{1*}, Ke Zhu¹, Xuehai Qian², Xide Li², Jianmin Zeng^{1#}

¹College of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning Guangxi

²Guangxi Liuzhou Iron and Steel Group Co., Ltd., Liuzhou Guangxi

Email: 1751969378@qq.com, #zjmg@gxu.edu.cn

Received: Nov. 6th, 2019; accepted: Nov. 18th, 2019; published: Nov. 25th, 2019

Abstract

Cord steel is widely used to manufacture the skeleton of strand, aviation and automobile tires meridian, and it is a mark product of ultra clean steel. In this paper, the morphology of main inclusions in cord steel and the quality requirements of cord steel products are introduced firstly. Then the main purification technologies in the production process of cord steel are summarized, including aluminum-free deoxidization process, calcium treatment process, and control of titanium, nitrogen and hydrogen of molten steel. The technology of inert gas stirring and argon blowing with porous blowing head is mainly introduced. It is considered that argon blowing with porous blowing head is a highly efficient process for purifying molten steel.

Keywords

Cord Steel, Inclusions, Purification

帘线钢的夹杂物及钢水净化

李强^{1*}, 朱可¹, 钱学海², 李西德², 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: 1751969378@qq.com, #zjmg@gxu.edu.cn

收稿日期: 2019年11月6日; 录用日期: 2019年11月18日; 发布日期: 2019年11月25日

摘要

帘线钢广泛用于制造钢绞线、航空和汽车轮胎子午线, 是超洁净钢的标志性产品。本文首先介绍了帘线

*第一作者。

#通讯作者。

钢中主要夹杂物的形态和帘线钢产品的质量要求,然后对帘线钢生产过程中的主要净化技术进行了归纳,包括无铝脱氧工艺、钙处理工艺、钢水中钛和氮、氢的控制,重点介绍了惰性气体搅拌和多孔吹头氩气吹喷技术,认为多孔吹头氩气吹喷是钢水净化的高效工艺。

关键词

帘线钢, 夹杂物, 净化

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

1. 引言

帘线钢是超洁净钢的代表产品和钢铁企业线材生产水平的标志性产品,它具有弹性好、强度高、抗冲击等优异的力学性能,使用寿命长[1] [2]。帘线钢在生产中对冶炼、轧制、加工等每个环节都有特殊的要求,是不折不扣的精品钢材。帘线钢在拉拔成丝后,直径一般为 0.15~0.38 mm,其质量取决于帘线用钢坯的质量及帘线盘条性能要求。帘线钢对钢中夹杂物、硫化物、氮含量要求十分严格,对夹杂物的大小、形状和可变形性也提出了很高要求。鉴于生产帘线钢技术含量极高,被誉为“线材中的极品”、“线材皇冠上的明珠” [3]。

一般来说,钢帘线拉得越细,生产难度越大。最小线径是衡量帘线钢生产技术水平的重要标准。我国钢厂帘线钢大多能拉到 $\Phi 0.22$ mm 左右,武钢、兴澄特钢等少数几家试拉成功 $\Phi 0.175$ mm。欧洲、巴西等一些钢厂可以拉到 $\Phi 0.15$ mm,而日本神户则可以拉到 $\Phi 0.08$ mm 以下[4]。拉成如此细丝,任何稍大尺寸的硬性夹杂、偏析、非常规组织、内部及表面缺陷都可能是致命的,都可能造成断丝,可见生产难度之高。此外,帘线钢盘条对化学成分、偏析、脱碳层、晶粒度、组织、表面质量、内部缺陷等都有非常严格的要求[5]。本文仅就帘线钢中的常见夹杂物及生产中的钢水净化技术的研究进展进行综述。

2. 帘线钢中非金属氧化物夹杂物的控制

2.1. 帘线钢中的夹杂物种类

根据 GB/T 10561-2005《钢中非金属夹杂物钢中非金属夹杂物含量的测定标准评级图显微检验法》,钢中夹杂物的分类主要是以夹杂物的分布和形貌为标准,其主要分为硫化物类(A)、氧化铝类(B)、硅酸盐类(C)、球状氧化物类(D)和单颗粒球状类(DS)五种,其分别具有以下特点:

1) A类:以单个深灰色夹杂物为主,形貌上端部无角,其变形能力强,夹杂物的长宽比较大,例如 MnS 夹杂物;

2) B类:以排状黑蓝颗粒为主,形貌上有角,难变形,夹杂物长宽比较小,例如 Al_2O_3 夹杂物、 SiO_2 夹杂物和 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$ 夹杂物;

3) C类:以单个黑蓝色夹杂物为主,形貌上端部有尖角,变形能力强,夹杂物的长宽比较大,例如 锰橄榄石、硅钙石和钙长石;

4) D类:以不规则分布的黑蓝色颗粒为主,形貌上呈圆形或有角,不变形,夹杂物的长宽比较小,例如有 CaS 包裹的铝酸镁夹杂物;

5) DS 类: 一般以单个圆形夹杂物($D \geq 13 \mu\text{m}$)为主, 例如球状铝酸盐夹杂物。同时, 还可分出尖晶石类、氮化物类和夹杂类等夹杂物。

2.2. 夹杂物含量及尺寸

夹杂物的控制是控制帘线钢产品性能的关键。脱氧和凝固过程中析出的夹杂物称为原生夹杂物, 而从炉渣和耐火材料带入的夹杂物称为外来夹杂物。外来夹杂物可以采用某些工艺技术从钢液中去除。由于原生夹杂物会损害帘线钢的疲劳强度以及其他的力学性能, 所以对于原生夹杂物的控制尤为重要[6]。

在帘线钢的研发中, 对于断面出现的夹杂物进行分析, 发现引起拉拔断丝的夹杂物主要是以 Al_2O_3 为主的高硬度脆性夹杂物。 Al_2O_3 的来源主要分为从钢水中脱氧产生和耐火材料带入两种情况。可以通过调整炉渣成分, 从而有效的调整夹杂物成分使之成为延伸性很高的塑性夹杂物, 减轻其危害; 同时选取质量更好的耐火材料, 减少外来夹杂物。国内外在帘线钢夹杂物的要求常采用意大利的皮拉利标准, 其要求如下[7]:

- 1) 钢中 $\text{T}[\text{O}] \leq 30 \times 10^{-6}$;
- 2) 钢中脆性夹杂物尺寸不超过 $15 \mu\text{m}$;
- 3) 纯 Al_2O_3 和 TiN 夹杂物不允许出现在帘线钢中, 且帘线钢夹杂物中 Al_2O_3 的含量要低于 50%;
- 4) 夹杂物密度小于 $1000 \text{ 个}/\text{cm}^2$ 。

皮拉利标准通常仅被看作对帘线钢的夹杂物含量及尺寸的最低要求。随着对帘线钢的性能要求越来越高, 帘线钢对夹杂物含量及尺寸都有着更严格的要求[8] [9]。对于含钛夹杂物等不变形夹杂物的尺寸不超过 $10 \mu\text{m}$ 。对于子午线钢丝中的非金属夹杂物尺寸更是要求不能大于所加工的钢丝直径 D 的 2%, 否则钢丝在拉拔和合股中极易造成脆性断裂[10]。

2.3. 有害气体含量

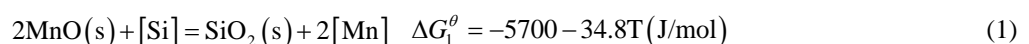
研究发现应将有害气体的含量控制在: $[\text{O}] \leq 30 \text{ ppm}$, $[\text{N}] \leq 30 \text{ ppm}$, $[\text{H}] \leq 1.8 \text{ ppm}$ 。为达到这一要求, 应采用低 N_2 、 O_2 吹炼制度及保护浇铸技术。为了降低钢中 $[\text{H}]$ 含量, 应采取 VD 或 RH 真空脱气处理[11]。

3. 帘线钢的纯净化

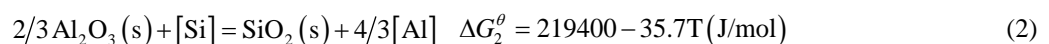
3.1. 无铝脱氧工艺

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, 以达到将大部分 Al_2O_3 夹杂去除; 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[12] [13]。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。

当采用 Si、Mn 复合脱氧时, 脱氧反应可表示为[14]:

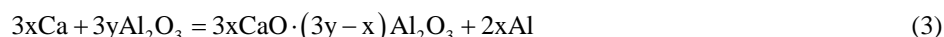


在低氧势条件下, 炉渣中部分 Al_2O_3 被还原进入钢液, $[\text{Al}]$ 因而参与脱氧, 复合脱氧反应可表示为[15]:



3.2. 钙处理工艺

Ca 用于净化钢液不仅能深脱氧，还能深脱硫，同时 Ca 能对夹杂进行变性处理，Ca 能够与 Al_2O_3 发生反应[12]:



Ca 处理工艺通过喂 Si-Ca 线，让 Ca 在钢液中得到扩散，生成 $m\text{CaO}-n\text{Al}_2\text{O}_3$ ，当 CaO 的含量超过 25% 时，会生成液态钙铝酸盐[12]。当将 Al_2O_3 通过钙处理变性成液态的钙铝酸盐后，大部分液态的钙铝酸盐会上浮进入渣层，随着渣被清除。即使剩下少量残留，也会形成较小的球状夹杂。

钙处理过程中，要注意把控好 $w(\text{Ca})/w(\text{Al})$ 和 $w(\text{Ca})/w(\text{S})$ 的值，以避免 CaS 包裹 $m\text{CaO}-n\text{Al}_2\text{O}_3$ 型的不变形夹杂产生，这种夹杂形成，将影响钢的性能。虽然钙处理工艺有利于钢液的纯净化，但成本会随着增加。

除了喂 Si-Ca 线外，可以考虑喂 Si-Ca-Ba 线，在添加了 Ba 之后能够将 Ca 的变性能力放大[16]。

3.3. TiN 夹杂物的控制

TiN 或 Ti(C, N)夹杂一般呈棱角状，其硬度高，塑性加工的过程中不发生变形，对帘线钢的性能影响恶劣，可能会造成在拉拔捏股的过程中钢丝发生断裂，还降低钢丝的抗疲劳性能[17]。对于 TiN 夹杂物的控制和处理，需要对钢中的氮钛积($[\text{Ti}] \times [\text{N}]$)进行限制，其主要通过两种措施，一是控制 Ti 的含量，二是控制 N 的含量[18]。

3.3.1. Ti 的控制措施

对于 Ti 含量的控制，考虑其引入路径[19] [20]。首先在入炉铁水和废钢就需要对 Ti 含量有所限制，采用低 Ti 的铁水和低 Ti 的废钢，可以减少源头 Ti 的引入。其次，合金、造渣料和钢包同样有可能带入 Ti。采用低 Ti 合金和低 Ti 造渣料，同时对在帘线钢的生产过程中，采用专用的钢包，避免钢水污染。最后在出钢过程中进行挡渣，严格控制转炉下渣量，并对钢水进行扒渣处理，避免回 Ti。

Wang 等人[21]根据热力学计算，分析了含 Ti 夹杂物(TiC、TiN 和 $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$)在 SWRH 92A 帘线钢中的析出行为。结果表明，三种类型的夹杂物都不能在液相区析出，因为它们的溶解度较低。TiN 和 $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ 在凝固后期(固相分数大于 0.98)时可在糊状区析出，TiC 只能在起始温度为 1241K 的固相($\gamma\text{-Fe}$)中析出，并测定了 $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x} \rightarrow \text{TiN} \rightarrow \text{TiC}$ 的析出顺序。

3.3.2. N 的控制措施

在转炉过程中，往往会对钢水进行点吹，以达到除 P 的目的[13]。但是点吹会使得钢水产生流动，钢水容易吸氮。因此在生产中对 P、S 和 Ti 的含量进行限制，在 P 含量合格的前提下，采用高拉碳技术。同时，配合低 N 增碳剂和低 N 合金，也可以有效避免 N 含量的增加。此外，在出钢时间需要严格控制，时间过长，钢液从空气中吸收的 N 就越多[20]。

在 LF 精炼过程中，各种不当的操作会增加钢水中的氮含量[19]。首先，必须确保钢水温度和成分合格。同时，在第一次加热中，加入电石处理炉渣，电石与氧气反应产生气体并通过气泡上浮，以减少电弧在高温下电离产生的氮气进入钢液中。在每次测量温度之前和碳混合之后，可以在短时间内进行大的氩气搅拌，并且搅拌时间不应超过 1 分钟。如果没有特殊需要，其余操作需要少量氩气。同时，由于氧可以占据钢水的自由表面，适当增加氧含量可以减少氮的增加。帘线钢的生产采用单 LF 炉的进料方式，减少了 LF 炉的加工时间，加快了生产节奏，有效避免空气和钢水直接接触，并有效减少了氮的增加。

在连铸过程中,为了减少钢中氮含量增加。连铸长水口氩气开度为30%~40%。中间包使用镁质预熔覆盖物以确保钢液液面被完全覆盖,并且在浇铸时适当地添加覆盖剂。同时采用中间包气幕挡墙和加压减压法,以及中间包挡墙由V型两侧孔改为V型单侧4孔等方法,都能有效减少钢中夹杂[12][13]。

铁水中的氢和氮的溶解度与气体中的气体成分平方根成正比。陈均等人[22]研发出一种氮含量的方法。包括转炉氧气顶吹、出钢前调渣处理,挡渣出钢,其中,根据钢种对氮含量的要求,在转炉氧气顶吹过程中采用不同的底吹模式,并在吹炼末期加入发泡剂,在出钢前1~3 min提前对钢包进行吹氩,出钢过程对钢包进行软吹氩操作。本发明能将转炉终点钢中氮含量控制在11 ppm以内,出钢过程增氮量控制在1~3 ppm以内。北京科大三泰科技发展有限公司开发出一种超低氢钢 $H \leq 1.5$ ppm的冶炼方法[23]。通过控制出钢渣层厚度、到站钢水温度和到站氢含量等初始条件,在真空条件下调节单嘴炉浸渍管插入深度、真空度、以及钢包偏心底吹氩气搅拌钢水来达到脱氢的目的。

3.4. 搅拌净化工艺

文献[24]指出,在LF精炼之后采用RH精炼,帘线钢盘条中夹杂物的 Al_2O_3 含量会较高,不利于夹杂物塑性化的控制,可能会使得少部分夹杂物的成分偏离低熔点区域。如果采用软吹氩气的方式替代RH精炼,可以更好的控制夹杂物成分,使得钢中夹杂物位于低熔点区域。采用氩气进行气体搅拌是常见的精炼的方法之一,由于大气量进行吹氩搅拌会使得钢水二次氧化和卷渣,同时难以使小颗粒的夹杂物上浮,去夹杂的效果不理想。采用全程软吹氩搅拌工艺是解决方法之一,为了保证有足够的时间使得夹杂上浮达到渣层,软吹氩搅拌过程至少在10~15 min以上。但是,软吹氩过程中会导致钢水温度下降,在浇铸过程中温度难以控制,造成温度过低,若是采用点加热控制温度,部分炉渣会被重新卷入钢液,影响钢液的洁净度。凌海涛等人[25]试验显示LF精炼时长增加到96 min(其中软吹氩时间在20~30 min)时,是氮发生波动增加的临界时间。同时 $MgO-CaO-SiO_2-Al_2O_3-MnO$ 系五元夹杂在LF精炼过程中会逐渐偏出低熔点区域,当LF精炼时长增加到96 min(其中软吹氩时间在20~30 min)时,其又回到低熔点区域,塑性增加,大尺寸夹杂上浮。结合生产实际,武钢软吹氩时间控制在25~35 min之间,软吹流量控制在 $0.040 m^3/min$ [26]。

同时,可采用钢包电磁搅拌辅助气体搅拌,搅拌更充分,钢包内各个部分都能在流场中[12]。

对钢水搅拌的目的是加速和强化精炼反应,这是加强冶金反应动力学的重要条件。气体可以通过透气砖、风眼或者喷枪来输入。吹入气体的比搅拌能 ε 与气体流量有关:

$$\varepsilon = \frac{6.2 \times 10^3 Q t_L}{m} - \ln(1 + 9.68 \times 10^{-3} \rho z) + \left(1 - \frac{t_G}{t_L}\right) \quad (4)$$

式中 ε : 比搅拌能, Q : 气体流量, m : 钢液质量, ρ : 钢液密度, z : 插入深度, t_L : 钢液温度, t_G : 气体温度。

可以看出,通过控制气体流量和插入深度,都能够提高比搅拌能。

最近广西大学和广西柳州钢铁集团研究院合作,研发了多孔吹头钢包精炼技术。该技术基于惰性气体通过耐火材料砂粒空隙中的数学模型。将多孔吹头置于钢包内,可以形成弥散的惰性气体气泡,并可以通过调气源的压力和流量控制气泡喷出的速度。由于向钢水中吹入惰性气体,气体本身不和钢水产生冶金反应,气泡中的氢、氮和一氧化碳分压接近于零,因而能够通过扩散“吸入”更多的氢、氮的气体元素,从而使钢水得到净化。通过移动吹头,还可以控制搅拌区域。水力学模拟表明,用100目左右的砂粒制备的多孔喷头,能得到弥散细小的气泡流,具有良好的精炼效果。

4. 结语

在我国钢帘线产业的快速发展和不断提出更高要求的推动下,经过几十年的不懈努力,国产钢帘

线专用线材可满足钢帘线生产的一般要求,但距国际先进水平还有一定距离。其主要技术瓶颈就是钢水中夹杂物和杂质元素的控制。为了提高钢水的洁净度,对钢水采取精细化的净化操作非常重要,包括使用无铝脱氧工艺、钙处理工艺、控制钢水中钛和氮、氢、进行真空精炼等等。炉外精炼和吹氩搅拌是帘线钢钢水净化的主要工艺手段。惰性气体搅拌和多孔吹头氩气吹喷技术是钢水净化的高效工艺,值得推广。

基金项目

广西重大科技专项(桂科 AA18242013-2)。

参考文献

- [1] Parusov, V.V., Derevyanchenko, I.V., Sychkov, A.B., *et al.* (2005) Ensuring High Quality Indices for the Wire Rod Used to Make Metal Cord. *Metallurgist*, **49**, 439-448. <https://doi.org/10.1007/s11015-006-0020-y>
- [2] 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>
- [3] 康昕. 我国钢帘线的生产情况及国内外钢帘线生产技术[J]. 钢铁技术, 2006(6): 1-4.
- [4] 邹峰. 帘线钢精炼相关问题的研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 武汉科技大学, 2015.
- [5] 萧忠敏. 武钢炼钢生产技术进步概况[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003.
- [6] 王勇, 王全礼, 陈明跃. 帘线钢质量影响因素及控制措施[J]. 天津冶金, 2005(6): 36-39+84.
- [7] 邓惠茹. LX82A 帘线钢用热轧盘条生产试验研究[D]: [硕士学位论文]. 沈阳: 东北大学, 2016.
- [8] 赵素华, 潘秀兰. 帘线钢生产新技术[J]. 鞍钢技术, 2008(5): 9-11.
- [9] 王军. 湘钢帘线钢炼钢工艺控制[J]. 金属材料与冶金工程, 2010, 38(1): 26-29.
- [10] 雷家柳, 薛正良, 朱航宇, 等. 子午线轮胎用帘线钢非金属夹杂物的研究进展[J]. 钢铁研究学报, 2018, 30(11): 847-856.
- [11] 王承宽. 钢帘线钢的生产[J]. 钢铁技术, 2003(6): 1-4.
- [12] 李为缈. 钢中非金属夹杂物[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988.
- [13] 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.
- [14] 王立峰, 卓晓军, 张炯明, 等. 冶金过程中帘线钢夹杂物成分控制[J]. 北京科技大学学报, 2003, 25(4): 308-311.
- [15] 赵继宇, 吴健鹏, 易卫东, 等. 帘线钢中夹杂物塑性化控制技术[J]. 河南冶金, 2006, 14(S2): 92-96.
- [16] 王春琼, 李剑, 李长荣. 应用合成渣洗工艺冶炼硬线钢的分析与讨论[J]. 江西冶金, 2010, 30(1): 4-8.
- [17] Cui, H.-Z. and Chen, W.-Q. (2012) Effect of Boron on Morphology of Inclusions in Tire Cord Steel. *Journal of Iron and Steel Research International*, **19**, 22-27. [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(12\)60082-X](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(12)60082-X)
- [18] 赵中福, 余新河, 洪军, 等. 帘线钢中非金属夹杂物的控制技术研究[J]. 钢铁, 2009, 44(3): 40-44.
- [19] 李泊, 李冰, 王爽, 等. 帘线钢氮化钛夹杂的控制实践[J]. 鞍钢技术, 2018, 413(5): 59-61+65.
- [20] 阎丽珍. 转炉连铸工艺生产弹簧钢 55SiCrA 的夹杂物控制[C]//中国金属学会. 第十一届中国钢铁年会论文集—S02. 炼钢与连铸. 中国金属学会, 2017: 6.
- [21] Wang, L., Xue, Z.-L., Zhu, H.-Y. and Lei, J.-L. (2019) Thermodynamic Analysis of Precipitation Behavior of Ti-Bearing Inclusions in SWRH 92A Tire Cord Steel. *Results in Physics*, **14**, Article ID: 102428. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102428>
- [22] 陈均, 曾建华, 陈天明, 等. 一种半钢冶炼控制钢中氮含量的方法[P]. 中国专利: CN102230051A. 2011-11-02.
- [23] 赵元庆, 郭汉杰, 刘良田, 等. 一种用单嘴精炼炉冶炼超低氢钢的方法[P]. 中国专利: CN101805817A. 2010-08-18.
- [24] 曾建华, 陈永, 王新华, 等. 帘线钢精炼工艺技术研究[J]. 钢铁钒钛, 2015, 36(6): 94-100.
- [25] 凌海涛, 郭长波, 张立峰, 等. LF 精炼时间对帘线钢夹杂物成分影响[J]. 炼钢, 2016, 32(4): 33-38.
- [26] 洪军, 石磊, 朱志鹏, 等. 82B 钢精炼处理后软吹时间对夹杂物行为的影响[J]. 钢铁研究, 2014, 42(2): 53-54.