帘线钢精炼工艺技术研究

曾建华[1]，陈　永[1]，王新华[2]，姜　敏[2]，杨森祥[3]，张　敏[1]，潘　红[1]

(1. 攀钢集团研究院有限公司，钒钛资源综合利用国家重点实验室，四川 攀枝花 617000; 2. 北京科技大学冶金与生态工程学院，北京 100083; 3. 攀钢集团攀枝花钢钒有限公司，四川 攀枝花 617062)

摘　要: 针对高品质帘线钢对钢中夹杂物组分及钢液洁净度的严格要求，系统地开展了钢包顶渣组成和精炼工艺流程的研究。理论研究结果和生产实践表明，精炼过程将钢包顶渣二元碱度(CaO/SiO_2)控制在 1.0 左右，渣中 Al_2O_3 含量控制在 6% ~8%，可以将夹杂物基本控制在低熔点塑性区域; 与 DeS-LD-LF-Ar-CC 工艺相比，采用 DeS-LD-LF-RH-CC 生产工艺可以在实现夹杂物塑性化转变的同时进一步降低钢中 T [O]、[N]，提高钢液洁净度。所生产的帘线钢吨钢断丝率平均为 0.47 次/t，疲劳寿命在 2 万次以上。

关键词: 帘线钢; 夹杂物; 精炼工艺; 精炼渣
中图分类号: TF76，TF769　　**文献标志码:** A　　**文章编号:** 1004-7638(2015)06-0094-07
DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2015.06.018

Study on Refining Technology of High Quality Cord Steel Production

Zeng Jianhua[1], Chen Yong[1], Wang Xinhua[2], Jiang Min[2], Yang Senxiang[3], Zhang Min[1], Pan Hong[1]

(1. Pangang Group Research Institute Co., Ltd., State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 3. Pangang Group Panzhihua Steel and Vanadium Co., Ltd., Panzhihua 617062, Sichuan, China)

Abstract: In order to meet the strict requirements of inclusion and cleanliness for high quality cord steel, top slag composition and refining process had been studied through predication and industrial practice. The results show that the inclusions can meet the requirements of plasticity at lower melting temperature when the tap slag basicity (CaO/SiO_2) and Al_2O_3 content are controlled at about 1.0 and in the range of 6% ~8%, respectively. Compared with the process of DeS-LD-LF-Ar-CC, the process of DeS-LD-LF-RH-CC can lead to inclusion meeting requirements of plasticity and further reducing content of T [O] and [N], and thus improve the cleanliness. The average wire broken ratio of cord steel products is 0.47 time per ton and the fatigue lifetimes reached over 20,000 cycles.

Key words: cord steel, inclusion, secondary refining process, refining slag

0　引言

钢帘线作为增强材料能够大大提高橡胶制品的强度和弹性，被广泛地应用于汽车轮胎以及传输皮带等工业领域。为防止在拉拔和合股过程中出现断丝，对帘线钢中夹杂物的要求非常苛刻，不仅要求夹杂物的数量要少、尺寸要小，而且还要求夹杂物具有良好的变形能力，因此，帘线钢的精炼工艺技术是影响产品质量的核心技术之一。尽管国内外对帘线钢的精炼工艺技术进行了大量的研究，但多为夹杂物组成控制的理论研究和应用实践，较少涉及精炼工艺流程与夹杂物组成间关系的研究，所获得的产品虽具有变形能力，但钢中 T [O] 一般在 0.002 0% 左右。笔者对精炼渣系组成、钢渣反应时间及精炼工

收稿日期: 2015-07-09

艺流程对非金属夹杂物组成、T [O] 进行了研究,以使产品在具有良好变形能力的同时进一步降低钢中 T [O],提高钢液洁净度。

1　精炼渣组成控制

1.1　精炼渣系组成对非金属夹杂物成分的影响

钢中的硬质非金属夹杂物,如氧化物夹杂和碳氮化物等脆性夹杂会严重恶化拉拔性能。有研究表明,即便减少钢中 T [O] 至 $5\times10^{-6}\sim6\times10^{-6}$,钢中仍会存在直径为 10 ~ 20 μm 的 Al_2O_3 颗粒[6],这种脆性夹杂物在拉拔过程极易引起断丝。因此在帘线钢的生产中要将钢中氧化物夹杂组分控制在如图 1 所示的塑性变形能力较强的低熔点区域。基于这一控制目的,目前大量的理论研究和生产实践均提出了要实现此目标的钢包顶渣的适宜组成范围: 二元碱度($R=CaO/SiO_2$) 0.7 ~ 1.35, $w_{Al_2O_3}<20\%$ [1-5]。

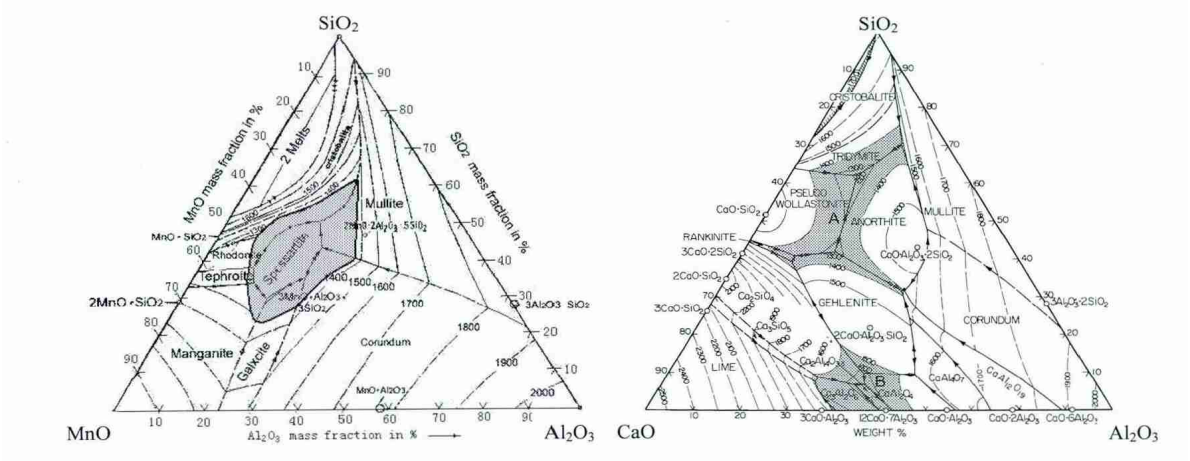


图 1　$MnO-Al_2O_3-SiO_2$ 和 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 三元系低熔点区

Fig. 1　Low melting zone of $MnO-Al_2O_3-SiO_2$ and $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ system

在这些研究的基础上,为获得用于工业生产的最优炉渣组成,在真空感应炉上进行了渣钢反应时间、不同碱度、Al_2O_3 含量的炉渣对夹杂物组成影响的研究。试验用钢成分按照 72LX 配制,见表 1。

表 1　试验用钢的化学成分

Table 1　Composition of experimental steel　%

C	Si	Mn	P	S	TO	Als	N
0.71	0.21	0.55	0.007 8	0.01	0.28	0.000 5	0.004

渣/钢反应时间的影响试验共 4 炉,所用炉渣的碱度为 1.0,初始 Al_2O_3 含量为 10%,MgO 含量为 10%,渣钢比为 1 ∶ 10,反应时间分别为 30、60、90、120 min。不同反应时间后所得渣样、钢样的基本成分如表 2 所示。由表 2 可见,不同反应时间后所得炉渣的成分变化不大,只是随着时间的延长,渣中 MgO 的含量逐渐上升直至饱和。渣/钢反应 60 min 后,钢中 C、Si、Mn、S 等元素含量随反应时间的增加基本保持不变,T [O] 和 [Al] 还未稳定。

表 2　不同反应时间后钢成分和渣成分

Table 2　Compositions of metal and slag under different reaction time

时间/min	钢中元素含量/%						渣中组元含量/%			
	C	Si	Mn	S	[Al]	T [O]	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO
30	0.71	0.22	0.51	0.006 3	0.000 6	0.001 5	34.77	35.90	9.35	18.10
60	0.70	0.25	0.49	0.005 8	0.000 7	0.001 4	34.42	34.94	9.46	19.40
90	0.71	0.25	0.49	0.005 6	0.001 0	0.001 1	34.33	34.86	9.40	21.61
120	0.70	0.26	0.48	0.005 7	0.001 3	0.000 8	34.10	37.71	9.08	21.24

对试验所得钢样中的非金属夹杂物进行分析发现,除了 MnS,主要是 $MnO-SiO_2-Al_2O_3-(CaO)$ 系氧化物,以及少量的 $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO$ 系夹杂物。将不同反应时间后钢中夹杂物的成分投影到 $MnO-SiO_2-Al_2O_3$-0% CaO 系相图中,得出钢中夹杂物成分随反应时间转变情况,如图 2 所示。

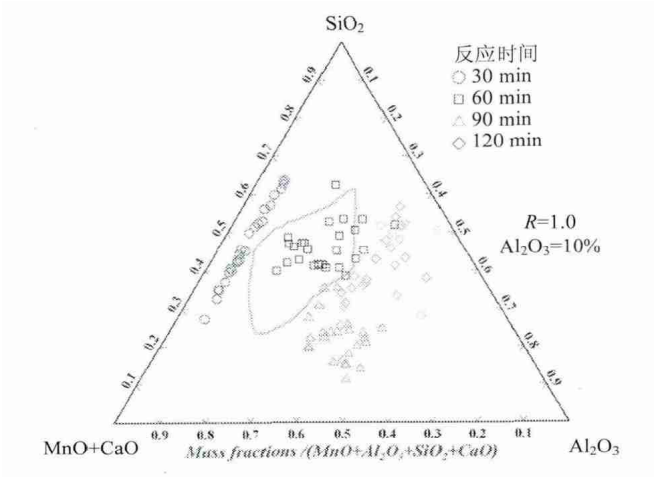


图 2 不同反应时间后钢中 $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ 系夹杂物成分转变情况

Fig. 2 Composition change of inclusion at $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ system under different reaction time

从图 2 可知，随着渣/钢反应时间的增加，夹杂物中的 Al_2O_3 含量逐渐增加；钢渣反应 60 min 后夹杂物成分比较集中，并且绝大多数在低熔点区。反应时间较短时（30 min），夹杂物中 Al_2O_3 含量很低，基本上可以看做是 $MnO+CaO-SiO_2$ 伪二元系夹杂，且夹杂物成分点很分散；当反应时间很长时（90、120 min），钢中夹杂物成分向 Al_2O_3 区域扩展，形成高 Al_2O_3 含量的高熔点夹杂物，并且分布不集中。鉴于在 60 min 钢渣反应之后得到的夹杂物成分比较好，也能跟现场精炼节奏匹配，因此接下来炉渣组成的影响试验将反应时间确定为 60 min。

炉渣组成的影响试验共 16 炉，系统研究了炉渣碱度（分别为：0.8、1.0、1.2、1.5）和初始 Al_2O_3 含量（分别为：5%、10%、15%、20%）对钢液成分和夹杂物的影响，具体的试验用炉渣配置方案如表 3 所示。

表 3 试验用渣配置方案

Table 3 Experimental program of slag optimization

系列	碱度 R（CaO/SiO_2）	Al_2O_3 含量/%	渣钢比	MgO 含量/%
系列 1	0.8	5,10,15,20	1∶10	10
系列 2	1.0	5,10,15,20	1∶10	10
系列 3	1.2	5,10,15,20	1∶10	10
系列 4	1.5	5,10,15,20	1∶10	10

经过 60 min 的钢渣反应之后，炉渣的成分发生了变化，对钢中夹杂物的检测分析，主要存在 MnS、$MnO-SiO_2-Al_2O_3-$（CaO）系和 $CaO-SiO_2-Al_2O_3-$（MnO）系 3 类非金属夹杂物，将不同炉渣条件下钢渣反应得到的试验钢样中观察到的夹杂物随意选取 25 个（不够的取全部），将其成分投影在对应的伪三元系相图中，得到不同顶渣碱度条件下，钢中夹杂物成分随顶渣中 Al_2O_3 含量的变化情况，如图 3 所示。

由图 3 可知，在 60 min 钢渣反应时间内，将炉渣碱度控制在 1.0 附近，渣中 Al_2O_3 含量控制在 5%～10%，渣钢比为 1∶10 的条件下，能很好的控制钢液化学成分和钢中非金属夹杂物的成分。在此基础上进行了系列 5 试验，选取了碱度为 1.0，渣中 Al_2O_3 含量分别 5%、6%、7%、8%、9%、10% 的顶渣，进行 60 min 顶渣精炼对钢中氧化物夹杂成分影响的更细致的研究，以寻找最优的炉渣成分。图 4 所示为碱度 1.0，渣中 Al_2O_3 含量分别为 5%、6%、7%、8%、9% 和 10% 时钢中氧化物夹杂的成分在三元相图中的分布情况。

由图 4 可知，经碱度为 1.0，渣中 Al_2O_3 含量为 5%～10% 顶渣处理 60 min 后钢中氧化物夹杂的成分有 80% 以上都在低熔点区域中；随着渣中 Al_2O_3 含量的升高，夹杂物成分在低熔点区域内的比例先升高后降低，在 Al_2O_3 含量为 8% 时达到最佳。

1.2 精炼渣碱度对钢中 T [O] 的影响

试验炉渣的碱度与钢中 T [O] 的关系如图 5 所示，随炉渣碱度的升高钢中 T [O] 降低，碱度大于 1.0 后，钢中 T [O] 基本能够控制在 0.001 5% 以下。

因此，综合考虑精炼渣组成对夹杂物塑性化及钢中 T [O] 的影响，在工业生产中，应将顶渣碱度控制在 1.0 附近，渣中 Al_2O_3 含量控制在 8% 附近，这样既能使钢中氧化物夹杂的成分基本上处在低熔点区域，也可以降低钢中 T [O]。

2 精炼工艺流程对比

2.1 精炼工艺流程对夹杂物塑性化的影响

在实验室研究基础上，结合攀钢钒公司生产现场设备及操作工艺情况，进行了不同精炼工艺流程的对比试验。试验采用的工艺流程分别为：DeS-BOF-LF-RH-CC 和 DeS-BOF-LF-Ar-CC，试验钢为 72LX，其常规化学成分及残余元素的要求见表 4 和表 5。试验分别在出钢和 LF 处理过程中加入低碱度精炼渣，以使 LF 精炼终渣成分达到前述要求。试验共进行 5 炉，其中 DeS-BOF-LF-RH-CC 工艺 3 炉，DeS-BOF-LF-Ar-CC 工艺 2 炉。

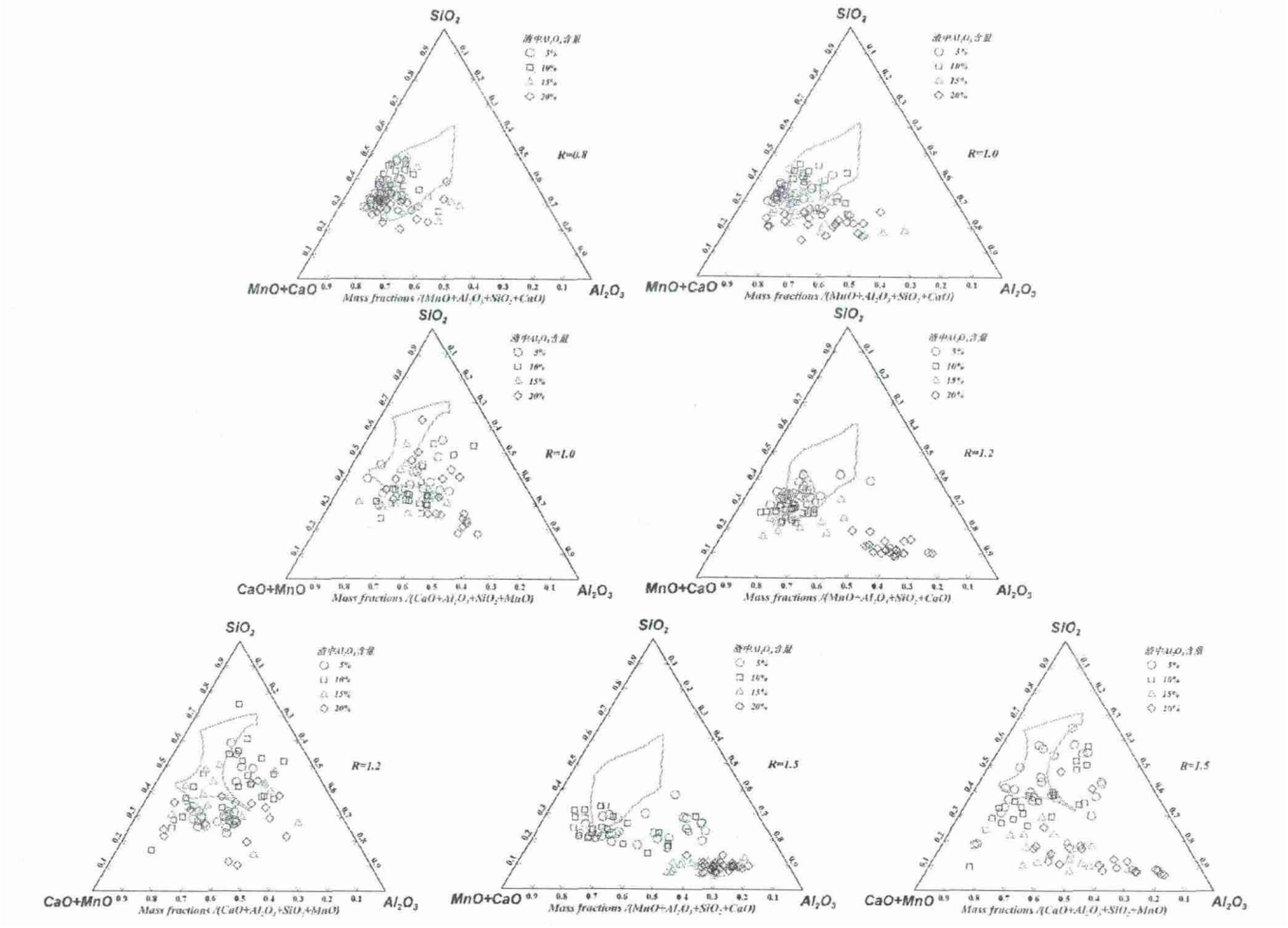


图 3　不同顶渣碱度下夹杂物成分随顶渣中 Al_2O_3 含量变化情况

Fig. 3　Composition change of inclusion with the Al_2O_3 content in ladle slag under different slag basicity

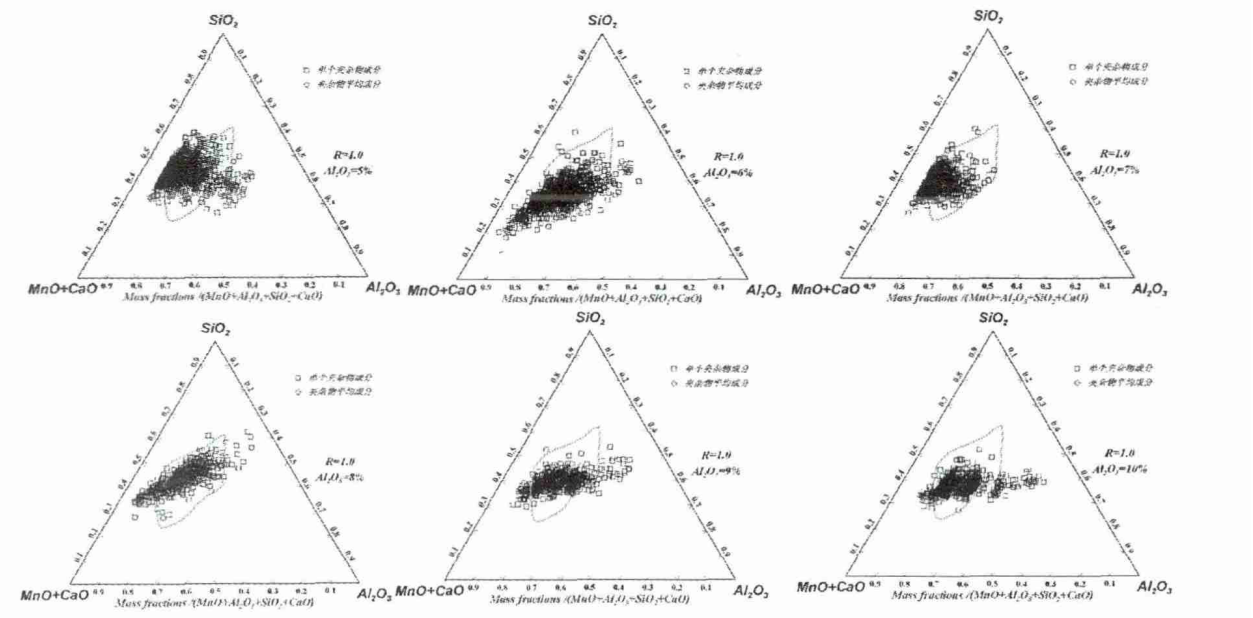


图 4　顶渣 Al_2O_3 含量变化对钢中夹杂物成分的影响

Fig. 4　Effect of Al_2O_3 content in ladle slag on inclusion composition in molten steel

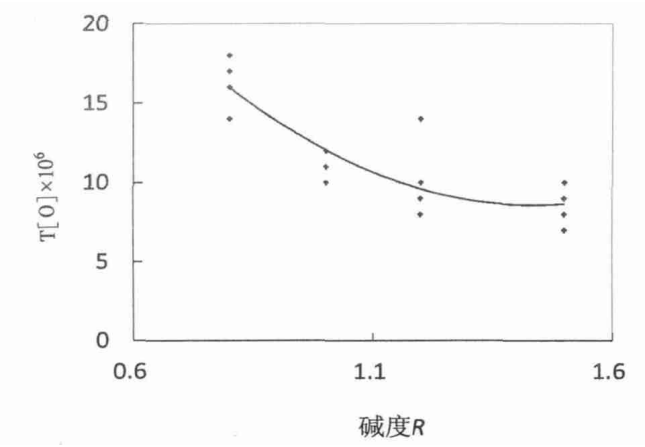


图 5 精炼渣碱度对钢中 T [O] 的影响

Fig. 5 Effect of refining slag basicity on T [O] in molten steel

试验过程中在各工序取钢样、渣样分析钢、渣化学成分和钢中夹杂物成分。从检测结果来看，两种精炼工艺流程 LF 精炼结束后钢包顶渣二元碱度均控制在 0.95 左右，渣中 Al_2O_3 含量控制在 5% ~ 6%，钢中 [Al] s 含量基本都在 0.000 5% 左右。通过对试验过程钢样的检测分析，得到了两种工艺流程中钢中非金属夹杂物的变化规律，如图 6 和图 7 所示。

由图 6 可见，DeS-LD-LF-RH-CC 工艺钢中夹杂物 Al_2O_3 的平均含量逐渐升高，而从铸坯到盘条夹杂物中 Al_2O_3 的平均含量有小幅度的下降，夹杂物成分向低熔点区中心靠近。由图 7 可见，DeS-LD-LF-Ar-CC 工艺钢中夹杂物的 Al_2O_3 的含量更低，平均成分变化的幅度很小，并且都在低熔点区内。两种工艺轧制的盘条中夹杂物的分布对比情况如图 8 所示，DeS-LD-LF-RH-CC 工艺盘条中夹杂物所含 Al_2O_3 较高，以至于极小部分夹杂物的成分偏离了低熔点区，而 DeS-LD-LF-Ar-CC 工艺盘条中夹杂物成分控制较好，夹杂物成分基本都位于低熔点区域内。

表 4 帘线钢的化学成分

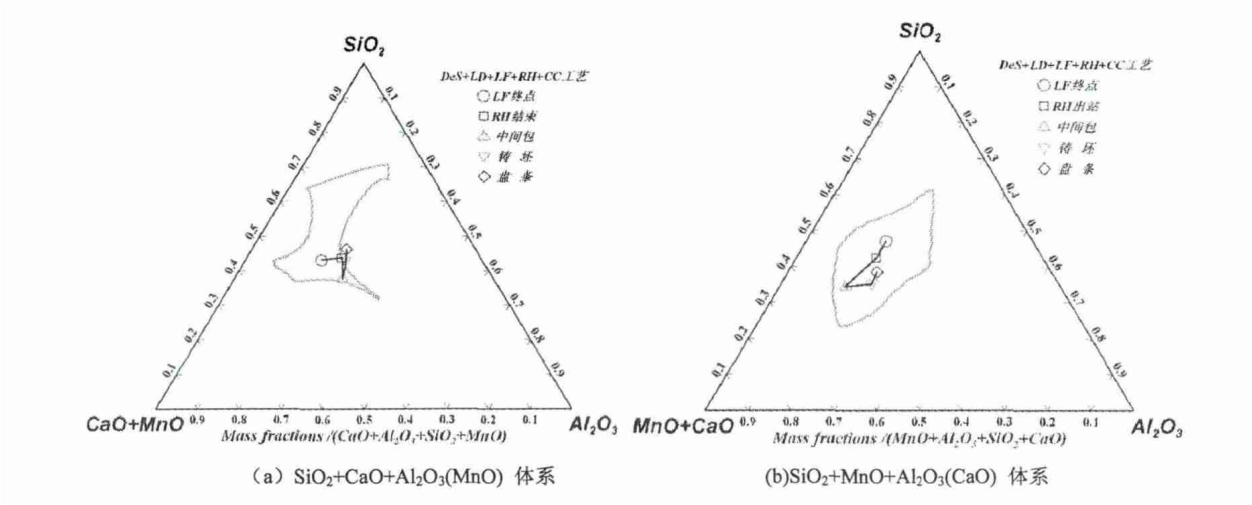
Table 4 Composition of cord steel product %

钢种	项目	C	Si	Mn	P	S	N	T [O]
P72LXA	内控目标	0.73±0.01	0.25±0.02	0.52±0.02	≤0.008	≤0.008	≤0.005	≤0.002
	判钢	0.70 ~ 0.75	0.15 ~ 0.30	0.45 ~ 0.55	≤0.015	≤0.010	≤0.007	≤0.002

表 5 帘线钢的残余元素成分

Table 5 Contents of residual elements in cord steel product %

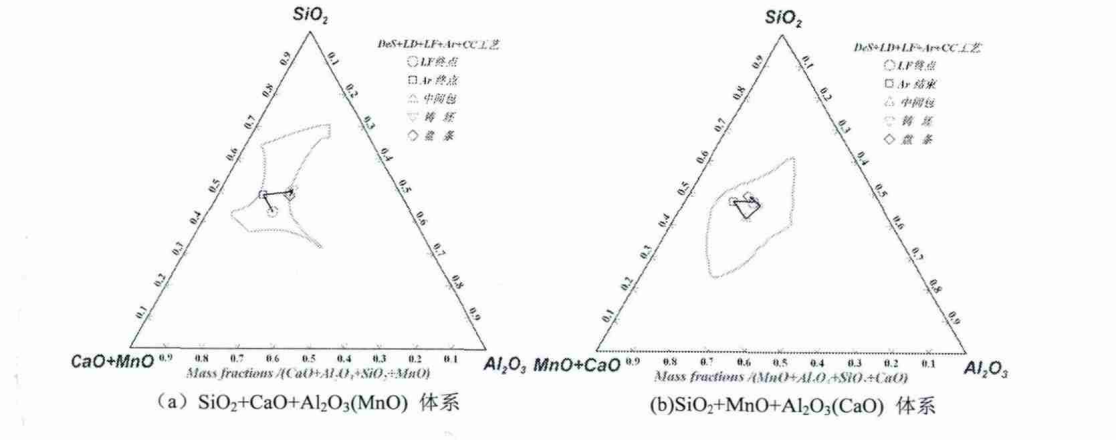
钢种	Cr、Ni、Cu	As+Sn+Pb+Bi+Sb	Mo	Sn	As	Alt	Ti
P72LXA	≤0.050	≤0.040	≤0.020	≤0.010	≤0.02	≤0.01	≤0.002



(a) SiO_2+CaO+Al_2O_3(MnO) 体系　　(b)SiO_2+MnO+Al_2O_3(CaO) 体系

图 6 DeS-LD-LF -RH -CC 工艺过程中氧化物夹杂成分的变化规律

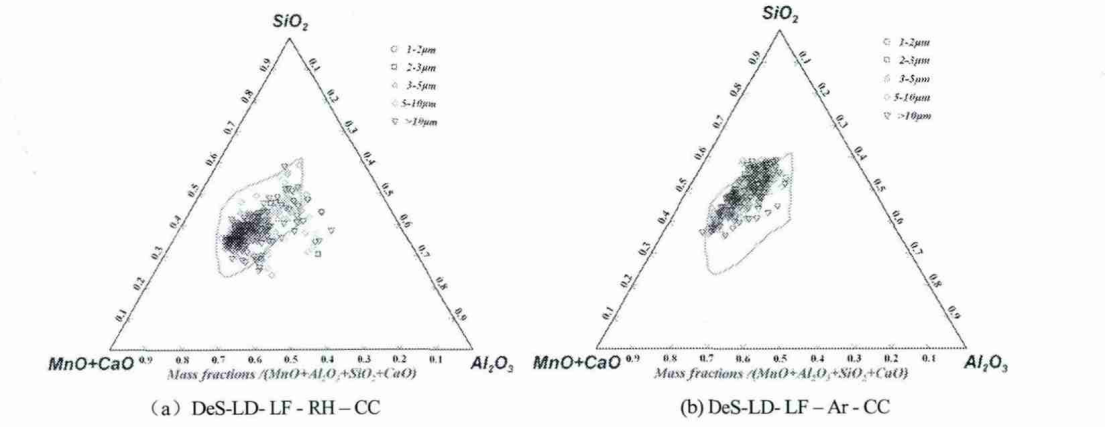
Fig. 6 Composition transformation diagram of inclusion with DeS-LD-LF -RH -CC process



（a）SiO_2+CaO+Al_2O_3(MnO) 体系　　(b)SiO_2+MnO+Al_2O_3(CaO) 体系

图 7　DeS-LD-LF-Ar-CC 工艺过程中氧化物夹杂成分的变化规律

Fig. 7　Composition transformation diagram of inclusion with DeS-LD-LF-Ar-CC process



（a）DeS-LD- LF - RH – CC　　(b) DeS-LD- LF – Ar - CC

图 8　两种精炼工艺生产的盘条中夹杂物分布情况

Fig. 8　Distribution of inclusion in wire rod with the two different processes

2.2　精炼工艺流程对钢中 T [O]、[N] 的影响

对试验炉次轧制的方钢取样分析氧、氮，见表 6。由表 6 可见，在两种不同的精炼工艺中，采用 DeS-LD-LF-RH-CC 工艺生产的线材中的 T [O]、[N] 均低于采用 DeS-LD-LF-Ar-CC 工艺生产的。表明 DeS-LD-LF-RH-CC 工艺对钢中 T [O]、[N] 的控制效果优于 DeS-LD-LF-Ar-CC 工艺。

表 6　方钢中 T [O]、[N] 控制情况

Table 6　Contents of T [O] and [N] in rolled billet

工艺流程	试验号	T [O] ×10^6	[N] ×10^6
DeS-LD-LF-RH-CC	1	12	29
	2	14	42
	3	12	39
DeS-LD-LF-Ar-CC	4	16	56
	5	22	55

前述研究表明，采用 DeS-LD-LF-RH-CC 或 DeS-LD-LF-Ar-CC 工艺生产帘线钢均能够实现夹杂物的塑性化控制，其中 DeS-LD-LF-Ar-CC 工艺在夹杂物控制方面效果更好，但对钢中 T [O]、[N] 的控制效果不如 DeS-LD-LF-RH-CC 工艺。综合考虑攀钢的生产实际情况，同时为抑制钢中 TiN 夹杂的生成，攀钢选择 DeS-LD-LF-RH-CC 工艺生产帘线钢。

3　攀钢帘线钢产品与国内外帘线钢质量对比

通过对精炼组成及精炼工艺流程的研究，建立了高品质帘线钢的精炼工艺技术。为考查攀钢生产的帘线钢的质量水平，对比了国内外帘线钢线材非金属夹杂物及 T [O]、[N] 控制情况，见图 9 和表 7。

由图 9 和表 7 可见，从非金属夹杂物的成分分布、夹杂物形态等来看，国外帘线钢非金属夹杂物少数为长条形，大部分为球形或者椭球形，夹杂物变形能力弱；国内帘线钢非金属夹杂物多数是长条形，少数为球形或者椭球形，基本上能发生变形；攀钢帘线钢夹杂物大部分为长条形，控制效果更为理想，变形能力更强；从 T [O]、[N] 的控制来看，攀钢帘线钢的 T [O] 较低，

[N] 略高，洁净度与国内外先进水平相当。轧制的线材力学性能和组织结构均满足用户的技术要求。在疲劳性能测试中，采用攀钢线材生产的帘线疲劳寿命在 2 万次以上，批量生产的盘条在用户检验中得分基本稳定在 800 ~ 900 分，制丝过程吨钢断丝率平均为 0.47 次/t。用户认为攀钢的线材质量可以满足生产的需要。

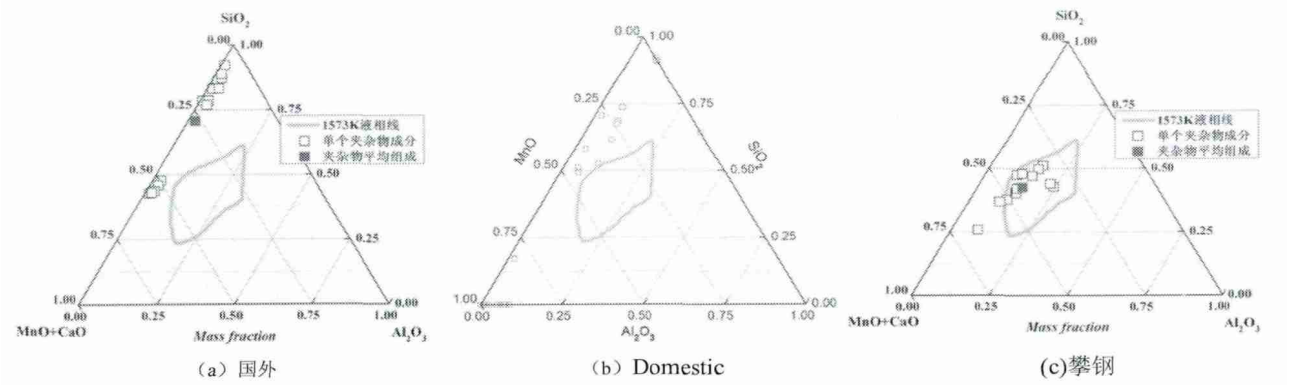


图 9 攀钢产帘线钢与国内外某些厂家帘线钢非金属夹杂物控制对比

Fig. 9 Comparison of non-metallic inclusion in core wire steels produced by Pangang and other steelmakers

表 7 线材 T [O]、[N] 含量

Table 7 Contents of T [O] and [N] in wire rod %

试样编号	T [O]	N
国内 72	0.001 5	0.001 4
国际 72	0.002 1	0.002 1
国内 82-1	0.001 7	0.003 7
国内 82-2	0.001 7	0.003 1
国际 82-1	0.002 2	0.003 4
国际 82-2	0.002 0	0.005 7
攀钢	0.001 3	0.004 3

4 结论

1) 渣-金反应时间对钢中夹杂物成分有着重要影响，将反应控制在 60 min 左右可使夹杂物成分位于低熔点区；反应时间过短或过长，均会因夹杂物中 Al_2O_3 含量偏低或偏高而偏离低熔点区。

2) 调整精炼渣碱度和渣中 Al_2O_3 含量可以控制夹杂物成分，在 60 min 渣金反应时间下，精炼渣二元碱度在 1.0，渣中 Al_2O_3 含量在 8% 左右可使钢中非金属夹杂物基本位于低熔点塑性区；在二元碱度 0.8 ~ 1.5 区间内，随碱度的升高，钢中 T [O] 降低，碱度在 1.0 以上钢中 T [O] 可降低至 0.001 5% 以内。

3) DeS-LD-LF-RH-CC 和 DeS-LD-LF-Ar-CC 两种工艺均能够实现夹杂物的塑性化控制，DeS-LD-LF-Ar-CC 工艺对夹杂物的控制效果更好，但在钢中 T [O]、[N] 的控制上不如 DeS-LD-LF-RH-CC 工艺，采用 DeS-LD-LF-RH-CC 工艺可在实现夹杂物塑性化的同时进一步提高钢液洁净度。

4) 通过与国内外先进帘线钢质量对比，攀钢所产帘线钢线材夹杂物控制效果更为理想，夹杂物的变形能力更强，钢中 T [O] 更低，吨钢断丝率平均为 0.47 次/t，疲劳寿命在 2 万次以上，力学性能和组织结构均满足用户的技术要求。

参考文献

[1] Melander A, Larsson M. The effect of stress amplitude on the cause of fatigue crack initiation in a spring steel [J]. International Journal of Fatigue, 1993, 15(2): 119-131.

[2] Runner D L, Maeda S. Start-up of tire cord though USS/KOBE's billet caster [C] // 1998 Steelmaking Conference Proceeding. Toronto: 1998: 129-136.

[3] Zhou Liang. High quality steel wire for tire cord [J]. Steel Wire Products, 1987, 13(6): 56.
(周良译. 钢帘线用优质钢丝 [J]. 金属制品, 1987, 13(6): 56.)

[4] Boeckfis T, Cheidt H L. Typical reguinement for inclusion type shape size in high-grade steel for special application [J]. Clean Steel, 1986, 3: 202-207.)

[5] Froncois M, Payraadean L. High-tensile wire rod for tire cord [J]. Wire J. inter, 1989, 1: 54-62.

编辑 杨冬梅