

# 基于低弹性模量化的超深拉拔类线材夹杂物控制技术研究与应

来源：中国金属学会 2024 年 5 月

## 一、研究的背景与问题

我国在 2000 年前后启动了超深拉拔类线材的开发，以轮胎子午线用帘线钢为典型代表。半导体晶圆用切割钢丝具有强度高、线径细的特点，并且要求连续拉拔 20 万公里以上，对原材料冶金质量要求极高。经过多年的探索超深拉拔类线材的实物质量取得了长足进步，但是稳定性方面与世界领先水平尚存差距，半导体晶圆用切割钢丝及太阳能级硅片用金刚线母线等高品质线材仍依赖进口。

实践表明钢中高熔点、不变形夹杂物是导致此类超深拉拔线材断丝的主要原因。通常采用低熔点化工艺技术实现夹杂物的细小化控制。但该技术存在三大问题，首先无法解决由耐火材料熔损剥落引入的外来夹杂物所致的断丝问题；其次无法解决  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  系夹杂物在再加热过程结晶析出高熔点  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  导致的断丝问题；最后传统工艺主要关注夹杂物在热轧过程中的塑性变形，在冷拉拔过程中的变形和破碎行为规律尚缺乏系统研究。上述问题是制约高品质超深拉拔类线材开发和质量提升的行业难题，亟待解决。

## 二、解决问题的思路与技术方

项目总体研究思路与技术方

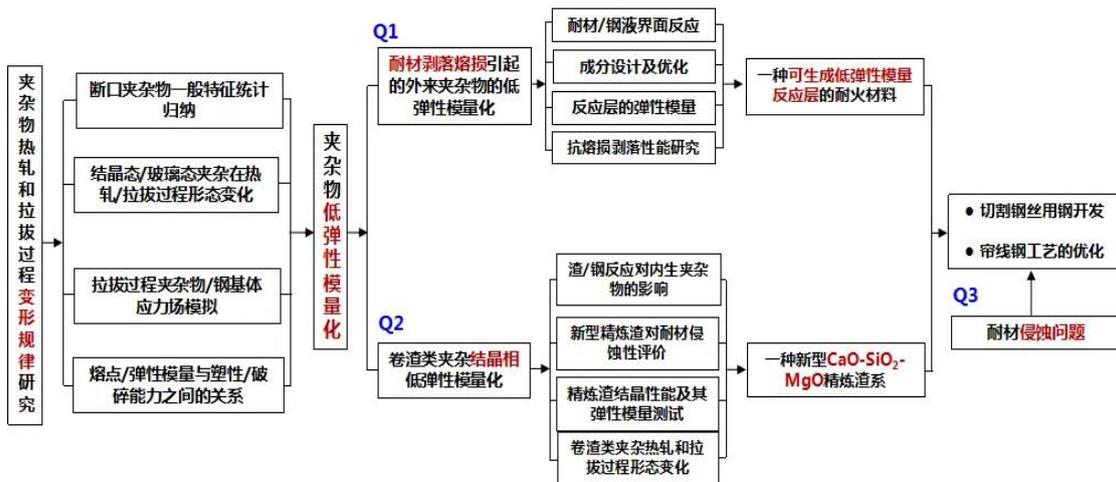


图 1 该项目总体研究思路

针对上述问题，中天钢铁集团在帘线钢产品的基础上，联合北京科技大学成立了项目组。通过大量统计分析氧化物夹杂在热轧和拉拔过程的变形规律及断口夹杂物的一般特征，进一步验证了夹杂物的低弹性模量化的技术构想。基于渣钢平衡实验、热力学/有限元模拟计算、夹杂物自动分析、纳米压痕试验等先进的研究方法，自主创新开发基于低弹性模量化的超深拉拔类线材夹杂物控制系统技术，解决了超深拉拔类线材夹杂物控制的关键难题，形成了一种可生成低弹性模量反应层的耐火材料和一种新型的  $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$  精炼渣系，成功地应用于中天特钢产线，解决了耐火材料的侵蚀以及夹杂物结晶析出的问题，实现了高品质超深拉拔类线材的稳定高效化生产。

## 三、主要创新性成果

针对超深拉拔类线材夹杂物控制，提出了超深拉拔类线材夹杂物低弹性模量化的控制思路，成功开发新型  $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$  系精炼渣和低弹性模量耐火材料。通过该技术的集成运用，成

功生产出满足 0.08mm-0.16mm 线径切割钢丝等钢种。项目创新点如下：

1、系统研究了各类氧化物在热轧和拉拔过程的变形行为，阐明了氧化物夹杂物熔点/弹性模量与其塑性/破碎性能之间的关系，创新提出了超深拉拔类线材夹杂物低弹性模量化的控制方法。

MnO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 夹杂在热轧和拉拔过程的变形行为示意图 2。由于 SiO<sub>2</sub> 夹杂的熔点高，在热轧过程没有发生明显的变形，热轧盘条中表现为球形或椭球形。MnO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂的熔点低，在热轧过程发生塑性变形，因此在热轧盘条中表现为长条状。

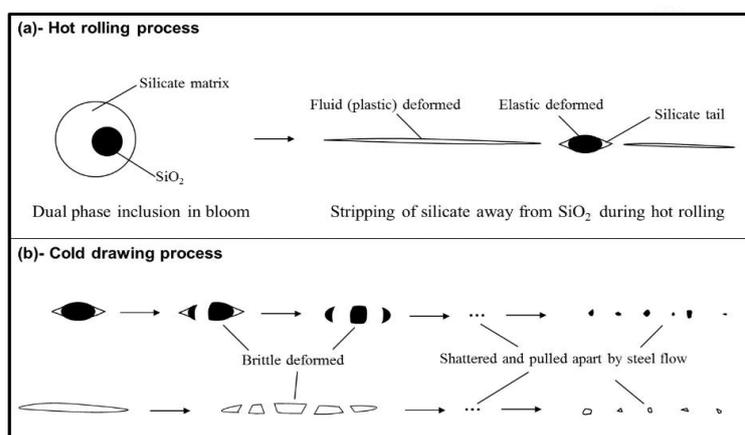


图 2 (MnO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)+(SiO<sub>2</sub>)氧化物夹杂热轧和拉拔过程的变形示意图

拉拔过程钢基体的温度低于 200℃，MnO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 夹杂氧化物均不能发生塑性变形。拉拔过程钢基体的应力在 1700MPa 以上，超出了氧化物夹杂的弹性变形极限，因此，MnO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 夹杂物均可破碎。夹杂物在拉拔过程能否破碎主要与其弹性模量有关，弹性模量越低，夹杂物越容易发生破碎。

因此，根据夹杂物的弹性模量和熔点可将夹杂物划分为三类，如图 3-2 所示：

- I：低熔点低弹性模量夹杂，此类夹杂在热轧过程可塑性变形，拉拔过程可破碎；
- II：高熔点低弹性模量夹杂，此类夹杂热轧过程不能塑性变形，拉拔过程可破碎；
- III：高熔点高弹性模量夹杂，此类夹杂热轧过程不能塑性变形，拉拔过程不破碎。

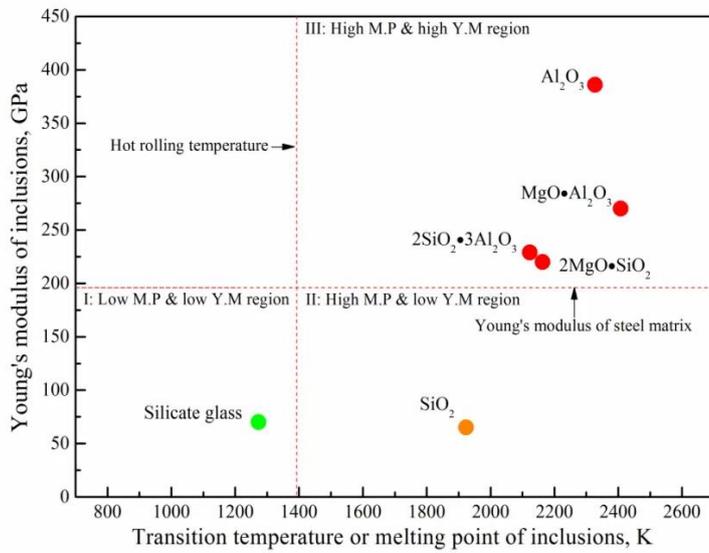


图3 氧化物夹杂的分类（注：M.P 表示熔点，Y.M 弹性模量）

图4 为断口夹杂物，主要为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  及少量  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 。表 3-1 为氧化物夹杂的弹性模量。可以看出断口上出现的夹杂物属 III 区夹杂，热轧过程不能塑性变形，拉拔过程亦不破碎。

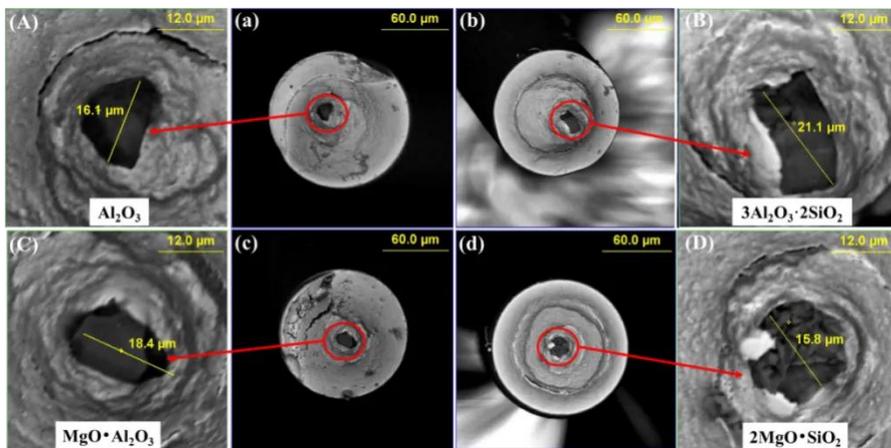


图4 切割钢丝断口夹杂物形态

表 1 氧化物夹杂的弹性模量

氧化物夹杂	弹性模量, GPa
$\text{Al}_2\text{O}_3$	386
$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	270±5
$2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$	229
$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	203
$\text{SiO}_2$	65
Silicates	70

该创新对本项目的主要贡献：通过对玻璃态和结晶态夹杂物在热轧和拉拔过程的变形规律研

究并结合断口夹杂物的一般特征，明确了夹杂物低弹性模量化的控制方向。

2、开发了一种低弹性模量的耐火材料及其使用过程中抗剥落性能的评价方法，解决了耐火材料熔损剥落引入外来夹杂物的控制问题，大幅提升了超深拉拔类线材的质量稳定性。

利用 FactSage 热力学软件计算了钢水与耐材之间的反应，可知：目前耐材骨料而言，包括氧化铝、镁铝尖晶石、莫来石等含 Al 耐材在钢水 Mg 含量 < 3ppm 的情况下，均会产生尖晶石。尖晶石属于第 III 类高熔点、高弹性模量的夹杂，此类夹杂热轧过程不能塑性变形，拉拔过程不破碎，容易造成断丝。如图 5 所示为钢中 Al、Si 含量不同时，钢水与 MgO 耐材在 1500°C 下反应平衡的析出相，由图可知，在低 Al、低 Si 条件下，MgO 耐材与钢水的平衡产物仍为 Monoxide (MgO)；只有在当 Al 含量高于 15ppm 时，才开始生成 Spinel 相。

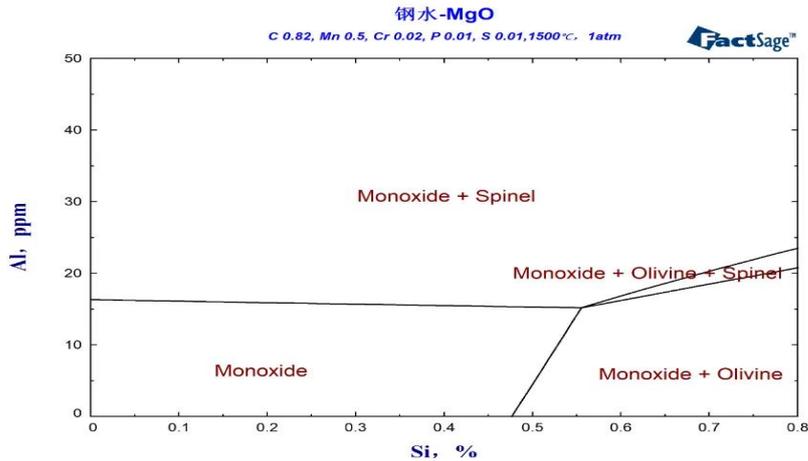


图 5 镁质耐材与帘线钢钢水热力学计算

经研究发现 MgO 弹性模量随着密度的增加而增加，见图 6。从剥落产物危害性的角度来说，控制浸入式水口内衬的 MgO 骨料的密度越低，剥落造成的夹杂物越容易在拉拔过程中破碎，越不容易造成拉拔的断丝。但耐材骨料的密度越低，也容易造成水口抗侵蚀性差，造成水口的扩径、穿孔等，因此耐材骨架材料的选择需要弹性模量与密度二者之间寻求平衡。

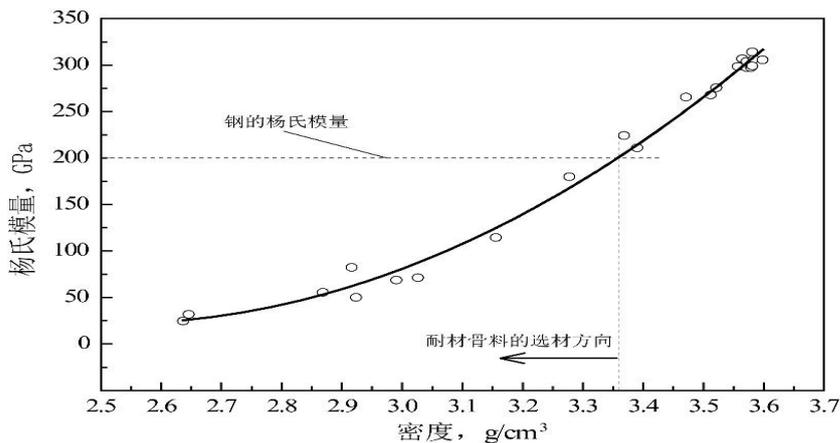
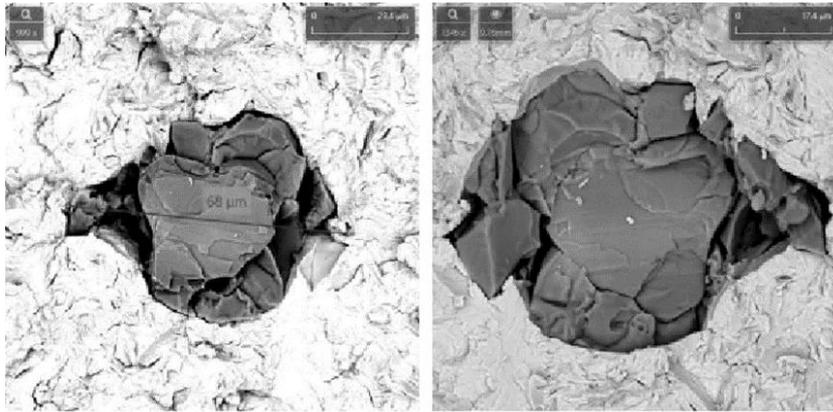
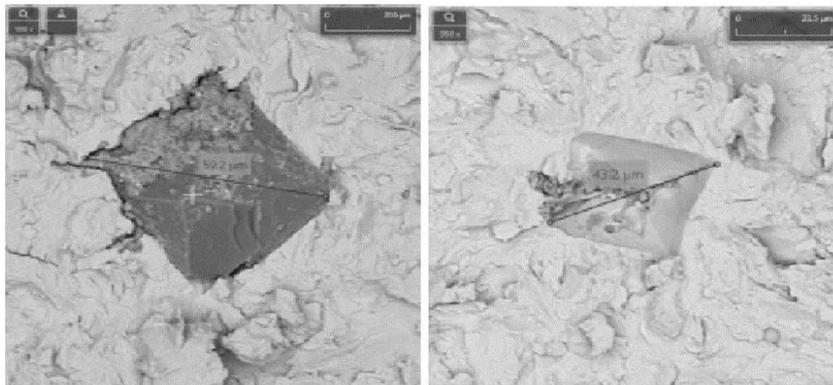


图 6 MgO 耐材骨料弹性模量与其密度的关系

对开发的低弹性模量化浸入式水口进行工业试验，本技术设计水口侵蚀剥落的夹杂物，在拉拔过程破碎成两半，分别位于拉伸断口的两侧，经能谱确认为 MgO 夹杂，见图 7(a)；而传统铝质耐材生产的，仅一侧断口发现夹杂，另一侧为夹杂坑，经能谱确认为尖晶石，见图 3-6(b)。说明，低弹性模量的 MgO 在盘条的拉拔过程也可破碎。



(a) 实施例镁质浸入式水口生产



(b) 传统铝质浸入式水口生产

图7 高碳钢拉伸断口典型夹杂物形貌

该创新对本项目的主要贡献：通过热力学计算结果，明确了低弹性模量浸入式水口内衬的设计思路，并结合工业试验，验证了MgO夹杂的破碎行为，最终开发出一种适合超深拉拔类线材使用的低杨氏模量浸入式水口内衬材料。

3、开发了适于低弹性模量夹杂物控制的CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO（近饱和）精炼渣，解决了传统工艺易出现的高熔点、高弹性模量尖晶石类夹杂物控制难点，获得了CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>四元以上低弹性模量夹杂物，显著提高了超深拉拔类线材质量的稳定性，钢包的使用寿命延长了40%以上。

在CaO-SiO<sub>2</sub>基低碱度渣中，随着精炼渣中MgO含量的增加甚至饱和，可以最小化渣线的化学侵蚀。与CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>体系类似，CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO三元体系中也存在低熔点区。根据热轧过程中氧化物夹杂的变形性与其熔点之间的关系，可以推断，如果夹杂物的成分可以控制在含10%~15%MgO的CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO系低熔点区域，则可以获得可变形的CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO夹杂物。基于以上分析，开发了一种用于帘线钢的新型CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO精炼渣，并通过工业试验对其进行了测试，以实现帘线中夹杂物的低熔点控制，同时减轻钢包内衬的侵蚀情况。工业应用后，钢包渣线的寿命从20炉以下提高到40炉以上。

本技术生产盘条夹杂物检测，55SiO<sub>2</sub>-22CaO-15MgO-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO夹杂物熔点为1606K（1333℃）比传统61SiO<sub>2</sub>-17CaO-15Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2MgO-5MnO夹杂的熔点高约97K（97℃），见表3-2；但纳米压痕测试，二者杨氏模量均小于钢基体200Gpa，见图8；二者均可在拉拔过程破碎变形，见图9。

表2 典型SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和SiO<sub>2</sub>-CaO-MgO夹杂物的熔点和杨氏模量

典型夹杂物成分	熔点	杨氏模量, GPa
61SiO <sub>2</sub> -17CaO-15Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2MgO-5MnO	1509 K (1236 ℃)	110
55SiO <sub>2</sub> -22CaO-15MgO-5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2MnO	1606 K (1333 ℃)	124

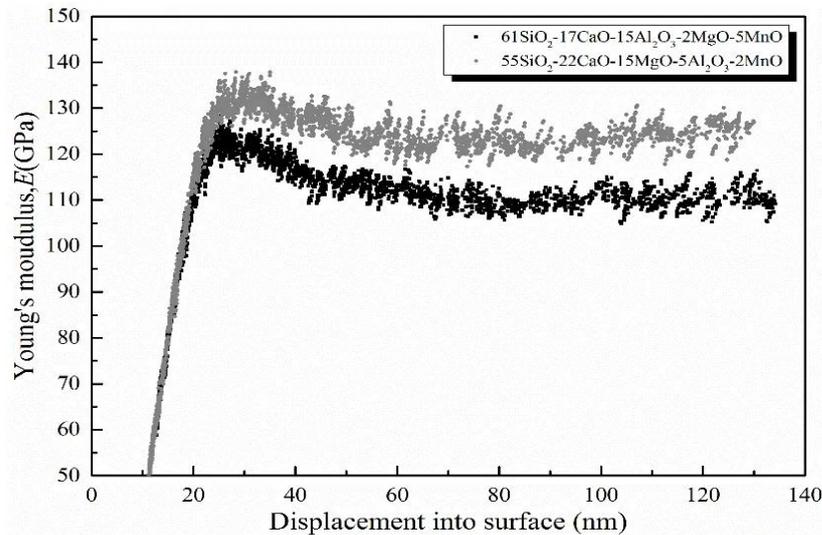


图8 典型 CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO 夹杂物的纳米压痕试验结果

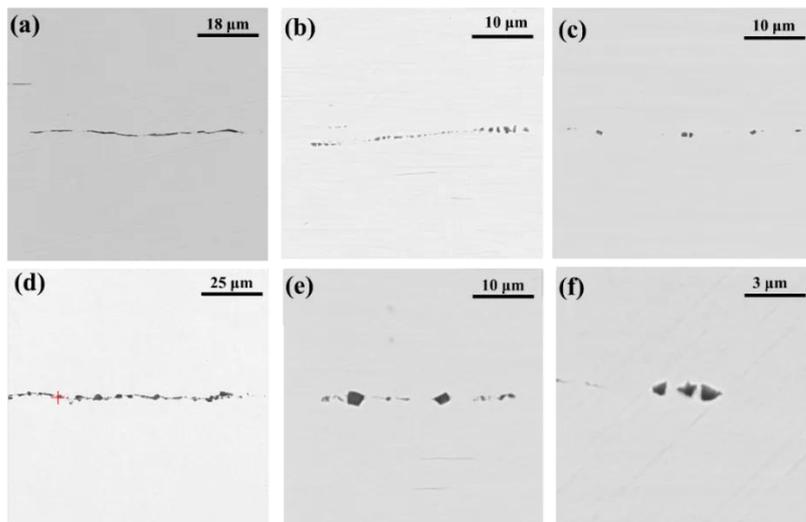


图9 热轧线材和冷拔线材中典型的 CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO 夹杂物形貌  
生产制造结果表明，用 CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO 渣精炼生产的帘线钢钢丝断丝率约 0.65 次/吨钢。并且对断丝断口的分析表明，导致断丝的夹杂物是刚玉和尖晶石，而不是 CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO 和 CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂物。

该创新对本项目的主要贡献：开发了新型 CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO 精炼渣，达到了如下效果：

- (1) 钢包使用寿命从 20 炉以下显著提高到 40 炉以上。
- (2) 精炼渣对脱氧产物 SiO<sub>2</sub>-MnO 夹杂物的 MgO 含量影响不大，SiO<sub>2</sub>-MnO 夹杂物中 MgO 含量小于 3%。
- (3) 尽管由新渣精炼的钢中夹杂物在热轧过程中不能完美变形，但在钢丝冷拔过程中，夹杂物可以破碎变形至小于 3 μm 的细小颗粒。因此，当使用新渣系时，帘线钢仍具有优异的冷拔加工性能，这可以大幅度减轻钢包内衬侵蚀，从而显著提高钢包使用寿命。

#### 四、应用情况与效果

该技术于 2014 年开始研制，并于 2016 年开始在中天特钢有限公司应用，2019 年工艺成熟。至今通过该工艺生产的帘线钢累计已达 242 万吨，切割钢丝 2000 吨。相较于传统“低熔点化”的控制技术，该技术的应用为中天帘线钢生产吨钢降本 117.95 元/吨，且开发出切割钢丝用 LX86A 盘条，可满足线径 0.08mm~0.16mm 切割钢丝使用，吨钢断丝率降低至原来的 10~40 倍，可拉拔 50000 公里不断丝。具体技术指标如表 4-1 所示。项目执行期间，形成专利 8 项（发明专利 6 项），发表学术论文 11 篇（SCI 收录 5 篇）。

表 4-1 86C 切割钢丝断丝率对比

厂家	单丝规格 (mm)	最好断丝长度 (km/次)	平均断丝长度 (km/次)	断丝率 (次/吨)
中天(本技术)	0.13	8.7万	5.3万	0.18
中天(开发初)	0.13	500~7500	650	1.5~20
国内A厂	0.13	560	500	17.2
新日铁	0.13	8.6万	5.4万	0.18
神户	0.13	9.2万	5.7万	0.17

产品在镇江耐丝新材料有限公司、骏马钢帘线有限公司、滕州东方钢帘线有限钢丝、东台磊达钢帘线有限公司等 10 余家公司使用，用户使用情况良好。项目近 3 年累计为中天钢铁新增产值 13726.9 万元，新增纯收入 14961.1 万元，经济效益和社会效益显著。