

## 降低 82B 盘条中的氮含量的措施及效果

郑家良 陈卫平 伍从应

(首钢水城钢铁(集团)有限责任公司, 贵州 六盘水 553028)

**摘要:** 由于82B盘条钢中的氮含量高,  $\omega(N)=(100\sim 200)\times 10^{-6}$ ,造成了盘条在拉拔时频繁断裂,根据水钢生产82B盘条的工艺流程,分析了钢中氮的来源。通过采取相应的措施(在转炉冶炼过程中,全过程底吹氩,吹炼前期去磷,双渣操作,高拉碳出钢;在LF炉精炼过程中,埋弧精炼、微正压操作、降低吹氩强度;在连铸过程中,采用氩气和覆盖剂等保护浇铸措施),将钢中氮含量降到了 $80\times 10^{-6}$ 以下,提高了盘条的塑韧性,避免了盘条因氮高造成的拉拔断裂。

**关键词** 82B 高碳钢 氮

### Reduce the nitrogen content in 82B rod measures and results

Zheng Jia-liang, Chen Wei-ping, Wu Cong-ying

(Shougang Shuicheng Iron and Steel (Group) Co., Ltd., Liupanshui 553028, China)

**Abstract:** As high nitrogen content of 150~200ppm in 82B wire rod results in frequent fracture during drawing process of the rod, sources of nitrogen in the steel are analyzed according to the production process of 82B in Shuigang. By countermeasures (bottom blowing argon through the whole process, dephosphorization in the early period, double slag operation and high carbon tapping in converter steelmaking process; buried arc refining, micro opposite pressure operation and decrease of argon-blowing strength in LF refining; using argon protection and covering-flux and so on in continuous casting), nitrogen content in the steel is reduced to less than 80ppm, plastics and toughness of the wire rod increase, drawing fracture due to high nitrogen in the steel is avoided.

**Key words:** 82B; high carbon steel; nitrogen

### 1 前言

水钢在2009年10月份生产的82B高碳钢盘条在拉拔成硬线的过程中断裂频

繁,通过取样分析得知,钢中氮含量为 $(100\sim 200)\times 10^{-6}$ ,分析认为钢中氮含量高是造成盘条拉拔断裂的主要原因。为了降低钢中的氮含量,通过对原料质量控制、工艺控制,成功地将钢中的氮含量降到 $80\times 10^{-6}$ 以下(国内各钢铁厂规定82B盘条氮含量 $\leq 80\times 10^{-6}$ ),盘条的塑韧性得到好提高,解决了盘条因氮高造成的拉拔断裂问题。

## 2 氮对钢性能的影响

氮在钢中以原子态(处于铁原子间隙中)和化合态两种形式存在。虽然钢中残留氮很少,但对钢的性能却有显著的影响。在绝大多数钢中,氮被视为一种有害元素。一般情况下氮的危害主要表现在五个方面:(1)  $\text{Fe}_3\text{N}$ 在晶界析出导致钢的兰脆,这就降低了钢的塑性和韧性;(2) 氮与钢中的V、Ti、Nb、Al结合生成VN、TiN、NbN、AlN,这些化合物在晶界析出,弱化了晶界强度,这也降低了钢的塑性和韧性;(3) 氮降低钢的焊接热影响区韧性,因此降低钢的焊接性能;(4) 当钢中氮较高时,氮会导致钢的宏观组织疏松甚至形成气泡;(5) 氮还降低钢的电导率、导磁率。因此,必须采取有效措施降低钢中氮含量,特别是高碳钢(如82B)的氮控制尤显重要。出于产品质量的要求,各个钢厂在内部质量管理中对不同钢种的氮含量做出了规定。

## 3 氮的来源

氮主要以气态的形式存在于大气中,氮气占大气总体积的78%。氮气是很容易发生化学反应的惰性气体,在高温尤其是在电弧作用下,氮气发生电离而进入钢中。

水钢生产82B硬线用钢盘条的工艺流程为:高炉铁水 $\rightarrow$ 100t顶底复吹转炉冶炼 $\rightarrow$ 100t LF钢包炉精炼 $\rightarrow$ 6机6流方坯连铸(配有结晶器电磁搅拌,方坯断面为 $150\text{mm}\times 150\text{mm}$ ) $\rightarrow$ 方坯加热 $\rightarrow$ 高速线材轧机轧制 $\rightarrow$ 集卷 $\rightarrow$ 检验 $\rightarrow$ 入库。根据以上工艺流程,可知钢中氮主要来自于转炉冶炼、LF炉精炼和连铸过程,再细分为两个方面:一是原料(如增碳剂)带入;二是转炉冶炼底吹氮气带入、LF炉精炼及浇铸过程中从空气吸入。

## 4 钢中氧、硫、碳对增氮的影响

### 4.1 钢中氧、硫对增氮的影响

氮气进入钢中要经过吸附、离解、扩散的3个阶段。当溶解氧高时,氮的传质系数小,可抑制钢液吸氮;而溶解氧低时,氮的传质系数大,为吸氮创造了动力学条件<sup>[9]</sup>。钢中的硫和氧是表面活性元素,它们使氮在钢中的活度系数增大,

使钢液不容易吸氮。不同脱氧程度的钢液，在相同条件下，钢液增氮差别明显；完全脱氧的钢增氮量较大；对于不脱氧的钢(钢中[O]质量分数为 $200 \times 10^{-6} \sim 300 \times 10^{-6}$ 时)，即使在空气中强吹氩，钢液也不增氮<sup>[4]</sup>。在精炼过程中，由于造还原渣深脱硫，钢液的硫和氧含量都较低，溶解氧含量小于 $20 \times 10^{-6}$ ，钢水氮含量可以高达 $160 \times 10^{-6}$ 。脱氧钢随着精炼时间延长，钢中氮含量增加，而非脱氧钢随着镇静时间延长，钢中氮含量基本不变；可见，脱氧是影响精炼过程中钢液增氮的重要因素。精炼时加脱氧剂深脱氧、造还原渣，会引起钢水增氮<sup>[5]</sup>。

钢中酸溶铝含量对钢水的吸氮影响极大。一方面，LF炉精炼过程铝起到脱氧作用，同时也促进钢水的脱硫，由于钢中的表面活性元素，氧、硫的含量减少的缘故，钢水容易从空气、渣中吸入氮。另一方面，钢中酸溶铝与氮结合形成氮化铝，也促进了钢水吸氮<sup>[1]</sup>。

#### 4.2 钢中碳对增氮的影响

通过对氮在钢中的溶解度计算可知，对钢液中氮的活度系数影响最大的是碳含量，碳含量越高，氮的活度系数越小，这就会促进钢水增氮<sup>[6]</sup>。

### 5 降氮措施

#### 5.1 原材料控制

转炉炼钢使用的钢铁料主要有铁水和废钢，使用的造渣材料有石灰、白云石等。在转炉出钢过程中，向钢包内加入MnFe、SiMnFe等铁合金和增碳剂，对钢水进行脱氧和合金化。在LF炉精炼过程中，还要加入铁合金和增碳剂微调钢水成分。在众多原料中，鉴于增碳剂的制造过程和在炼钢过程中的使用特点，增碳剂的氮含量对钢水氮含量具有决定性的影响，因此82B钢采用低氮增碳剂。

##### 1) 国内钢铁厂常用的增C剂

国内钢铁厂常用的增C剂的种类、成分和单位容积重量见表1<sup>[4]</sup>。

表1 常用增碳剂的成分和单位容积重量

增碳剂种类	碳	灰分	水分	挥发物	硫	氮	氢	单位容积重量*
								Kg · m <sup>-3</sup>
合成石墨	99.3	0.40	0.20	0.10	0.05	0.005	—	840
天然结晶石墨	86.3	13.2	0.06	0.44	0.35	0.066	—	—
中硫石油焦炭	98.9	0.40	0.40	0.30	1.50	0.60	0.15	770
低硫石油焦炭	99.3	0.40	0.10	0.20	0.30	0.06	0.04	800
干冶金焦	89.7	9.00	0.30	1.00	1.0	1.0	—	640
褐煤焦	92.0	2.50	2.00	3.50	0.25	0.60	1.10	640
烟煤焦	98.0	0.50	0.50	0.50	0.40	0.70	0.20	550

\* 单位容积重量是指粒度为0~6mm时单位容积重量

从表1可见，合成石墨、天然结晶石墨、低硫石油焦炭的氮含量 $\leq 0.06\%$ ，而其余增碳剂的氮含量 $\geq 0.60\%$ 。可知，不同种类的增碳剂含氮量差别很大，根

据各钢种对含氮量的要求不同,选择不同的增碳剂十分重要。

## 2) 水钢的82B钢使用的低氮增碳剂

为了降低钢中的N含量,使用低氮增C剂。制定了82B钢使用的低氮增碳剂成分标准,见表2。从表2可见,82B钢低氮增碳剂要求氮含量小于 $0.025\%$ ( $250 \times 10^{-6}$ )。水钢常用的普通增碳剂和一般低氮增碳剂种类及成分见表3。从表3可见,普通增碳剂的氮含量为 $0.40 \sim 0.44\%$ ,而一般低氮增碳剂氮含量为 $0.014 \sim 0.028\%$ ,二者含氮量相差一个数量级。

表2 水钢的82B钢使用的低氮增碳剂成分标准 (wt%)

C	N	P	S	灰分	水分
$\geq 98$	$\leq 0.025$	$\leq 0.015$	$\leq 0.15$	$\leq 2$	$\leq 0.5$

注:粒度为 $2 \sim 5\text{mm}$

表3 水钢使用的普通及一般低氮增碳剂成分 (wt%)

增碳剂类别	生产厂	C	N	P	S
普通增碳剂	陕西三秦	92.22~95.15	0.40~0.44	—	—
低氮增碳剂	河南西峡	96.13~97.77	0.014~0.028	0.08	0.12

## 5.2 工艺过程控制

### 5.2.1 转炉冶炼

1) 采用全过程底吹氩气。对于顶底复吹转炉,顶部氧枪吹的是纯工业氧气,起到降碳、提温、化渣的作用,底部通过炉底透气砖吹入氮气和氩气,起到搅拌熔池、均匀成分、均匀温度的作用。根据前面的分析可知,当钢水在含氧量高时不容易增氮,因此,为了节约成本,在转炉冶炼前期和中期用廉价的氮气底吹,在转炉冶炼后期切换为较为昂贵的氩气底吹。但对于82B钢而言,为了降低钢中的氮含量,转炉冶炼采用全过程底吹氩气。

2) 提高出钢碳,少加增碳剂。转炉冶炼的主要任务是通过降C提温造渣过程脱去钢水中的磷、硫。由于水钢的高炉铁水磷、硫含量较高,甚至铁水 $\omega(\text{S}) \geq 0.050\%$ 、 $\omega(\text{P}) \geq 0.100\%$ ,而且没有铁水脱磷硫预处理工艺,因此脱磷、硫的任务就落在了转炉冶炼工艺,尤其是脱磷的任务完全落在该工艺上,而脱硫还可在LF炉精炼过程中实现。考虑到去磷的热力学条件是低温、高氧化性、高碱度、大渣量,因此在转炉冶炼过程中,充分利用吹炼前期低温化渣去磷,采用双渣操作降低钢水中的磷含量,使出钢 $\omega(\text{C}) \geq 0.20\%$ ,达到少加增碳剂的目的,以降低钢水中的氮含量。若吹炼前期不能有效去磷,到后期就要将钢水中的碳降到很低的程度( $\omega(\text{C}) \leq 0.15\%$ ),以提高钢水的氧化性,达到去磷的目的,就势必造成出钢时大量加入增碳剂,增加了钢水中的氮含量。

### 5.2.2 LF炉精炼

在LF炉精炼过程中,为减少钢水吸氮,采取的主要措施是埋弧精炼、微正压操作、降低吹氩强度。精炼过程中通过加入发泡剂,如电石( $\text{CaC}_2$ ),通过电石

与钢渣中氧反应,生成 $\text{CO}_2$ ,达到炉渣起泡,造好泡沫渣,渣层厚度不低于50mm,保证埋弧加热,防止弧区钢液面裸露从空气中吸氮,减少电弧区氮气分解反应以减少钢液面增氮。氮在渣中溶解度很低,渣层如同一个保护层,可有效的防止氮在钢液和气相间的传质<sup>[6]</sup>。同时微正压操作减少空气吸入钢包。在LF炉精炼的调碳过程中,由于增碳剂的比重比钢水的比重小,为此需要采取大氩气搅拌,钢液裸露,由此造成钢液出现严重增氮现象,增氮量达到 $10 \times 10^{-6}$ <sup>[3]</sup>,因此适当降低吹氩强度。

### 5.2.3 连铸

由于连铸钢水脱氧良好,应尽量避免钢水与大气接触以减少钢液吸氮。连铸开浇前,对中间包底吹Ar。采用氩气保护浇注。在钢包下水口与长水口之间缝隙吹氩气保护,防止钢水吸气<sup>[6]</sup>。避免使用熔点高于连铸钢液温度的中包覆盖剂。熔点低于钢液温度的中包覆盖剂能形成熔化层、软化层和硬壳体三层结构,可减少钢液吸氮<sup>[4]</sup>。

## 6 降氮效果

通过采用低氮增碳剂和减少钢水在冶炼过程中吸氮,使钢水中的氮质量分数降到 $80 \times 10^{-6}$ 以下,82B盘条的氮含量检测结果也表明成品的氮含量也在 $80 \times 10^{-6}$ 以下,解决了82B盘条因氮高造成的拉拔断裂问题。

2010年12月,水钢技术人员对供给贵州钢绳厂的3746t盘条(共1868盘)跟踪得知:盘条在拉拔过程中,各种断裂次数都很少,断裂率也在用户可接受的范围内,属正常。盘条断裂率为1%,拉拔断裂率为0.6%,绞线断裂率为0.8%,各种断裂率累计为2%。用户使用证明,水钢生产的S82B盘条能够完全满足贵州钢绳厂的拉拔、绞线工艺要求,生产稳定顺行。目前,贵州钢绳厂将增加一条预应力钢绞线生产线,每月产能将达到1.2万吨,希望水钢提供相应的82B盘条供货量。

## 7 结论

由于82B盘条中的氮含量高达 $150 \times 10^{-6} \sim 200 \times 10^{-6}$ ,使盘条在拉拔过程中发生频繁断裂。根据水钢生产82B盘条的工艺流程,分析了钢中氮的来源,采取了相应措施:(1)在转炉冶炼过程中,全过程底吹氩(不吹氮),吹炼前期去磷,双渣操作,高拉碳出钢;(2)在LF炉精炼过程中,埋弧精炼、微正压操作、降低吹氩强度;(3)在连铸过程中,采用氩气和覆盖剂等保护浇铸措施。将钢中氮含量降到了 $80 \times 10^{-6}$ 以下,提高了盘条的塑韧性,解决了盘条因氮高造成的拉拔断裂。

### 参考文献

- [1] 王立来, 田维东, 张小军, 原丽君, 黄玉平, 修国涛. 钢中氮含量的控制技术研究. 第一届中国金属学会连铸青年工作委员会会议论文集, P91~93.
- [2] 曹斌, 徐建华. 电炉-钢包炉-连铸生产工艺对钢中氮含量的影响. 江苏冶金. 2004, No. 4, P11~12.
- [3] 李晶, 张立, 傅杰, 宋宇宾, 汪钺强, 于艳. 连铸过程中钢液增氮影响因素的试验研究. 北京科技大学学报, 2002, No. 2, 400~413.
- [4] 宁东, 张晓军, 郭大勇, 杨辉. 鞍钢股份有限公司第一炼钢厂, 帘线钢中氮的主要来源以及降低措施.
- [5] 常金宝, 魏国增, 高华军, 唐钢二钢轧厂. LF精炼钢增氮因素分析. 第十五届同炼钢学术会议文集, P273~275.
- [6] 李舒筋, 王丽萍, 王立峰, 刘靖. SWRCH22A 钢中氮的控制及其对性能的影响. 首钢科技, 2008, No. 2, P1~9.

### 作者简介

郑家良 1984年毕业于昆明工学院, 本科, 首钢水城钢铁集团公司炼钢厂副厂长, 高级工程师

陈卫平 1982年毕业于昆明工学院, 本科, 首钢水城钢铁集团公司总经理助理, 高级工程师

伍从应 1993年毕业于重庆科技大学, 2000年毕业于贵州大学, 本科, 首钢水城钢铁集团公司炼钢厂技术科科长, 工程师