



精炼底吹氮气稳定控制齿轮钢氮含量的研究与实践

张永启, 高海丰, 高 坤, 张旭东
(江阴兴澄特种钢铁有限公司, 江阴 214429)

摘要:研究了精炼过程(LF、VD)底吹氮气替代含氮合金芯线对齿轮钢进行氮合金化的工艺,重点解决了稳定控制钢液氮含量的核心难题。通过热力学和动力学分析,明确了钢液成分(特别是S、O含量)、氮分压、吹氮流量和时间等关键因素的影响机制。通过以下措施实现稳定控制氮含量的:严格控制LF进站钢液 $w[S] \leq 0.025\%$,以降低界面阻力,提高增氮效率;在LF精炼阶段,采用优化的氮气分压0.4~0.7 MPa和流量 $0.9 \text{ m}^3/(\text{min} \cdot \text{t})$,结合吹氮时间控制初始增氮量;在VD真空处理阶段,灵活采用底吹氮气工艺(分压0.7 MPa,流量 $0.6 \text{ m}^3/(\text{min} \cdot \text{t})$),利用增氮与脱氮的动态平衡实现氮含量的微调与稳定。生产实践结果表明,通过上述综合控制手段,LF精炼和VD真空处理以氮气作为搅拌气体可有效进行合金化操作,能够将齿轮钢20MnCrS5的最终氮含量稳定控制在 $(100\sim 140) \times 10^{-6}$ 的目标范围内。研究还发现,钢液中S含量是影响LF吹氮增氮效果的关键因素,S含量越低($w[S] \leq 0.025\%$),增氮速率越高(约 $6.9 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$)。VD真空精炼使用氮气替代氩气会存在钢液增氮和脱氮的共存现象,表现出的是增氮现象,增氮速率约 $2.19 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ 。

关键词:齿轮钢; 精炼; 氮气; 20MnCrS5; 稳定控制

DOI:10.20057/j.1003-8620.2025-00130 **中图分类号:**TF769

Research and Practice on Stable Control of Nitrogen Content in Gear Steel by Bottom Blowing Nitrogen During Refining Process

Zhang Yongqi, Gao Haifeng, Gao Kun, Zhang Xudong
(Jiangyin Xingcheng Special Steel Co., Ltd., Jiangyin 214429, China)

Abstract: This paper investigates the process of nitrogen alloying in gear steel by bottom blowing nitrogen during refining process (LF and VD) as a substitute for nitrogen-containing alloy cored wires, focusing on solving the core challenge of stably controlling the nitrogen content in molten steel. Through thermodynamic and kinetic analysis, the influence mechanisms of key factors such as molten steel composition (especially S and O content), nitrogen partial pressure, nitrogen blowing flow rate and time were elucidated. To achieve stable control of nitrogen content through the following measures: Strictly control the sulfur $w[S]$ content of the molten steel entering the LF station to $\leq 0.025\%$, reducing interfacial resistance and enhancing nitrogen pickup efficiency; During the LF refining stage, employ optimized nitrogen partial pressure (0.4 MPa-0.7 MPa) and flow rate $0.9 \text{ m}^3/(\text{min} \cdot \text{t})$, combined with controlled nitrogen blowing time to manage the initial nitrogen increase. In the VD vacuum treatment stage, the bottom blowing nitrogen process (partial pressure 0.7 MPa, flow $0.6 \text{ m}^3/(\text{min} \cdot \text{t})$) is flexibly adopted to achieve the fine adjustment and stability of nitrogen content by using the dynamic balance between nitrogen increase and nitrogen removal. Production practice results demonstrate that through the above comprehensive control means, utilizing nitrogen as the stirring gas in both LF refining and VD vacuum treatment enables effective alloying operation, and the final nitrogen content of gear steel grade 20MnCrS5 can be stably controlled within the target range of $(100\sim 140) \times 10^{-6}$. The study also find that the S content in molten steel is the key factor affecting the effect of nitrogen increase by blowing nitrogen in LF, and the lower the S content ($w[S] \leq 0.025\%$), the higher the nitrogen increase rate (approximately $6.9 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$). In VD vacuum refining process, nitrogen is used instead of argon, and the co-existence phenomenon of nitrogen increase and nitrogen removal in molten steel exists, which shows the phenomenon of nitrogen increase with an approximate rate of $2.19 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$.

Key Words: Gear steel; Refining; Nitrogen; 20MnCrS5; Stable Control

氮通常为钢中的有害元素,钢中残留氮含量过高会造成宏观组织疏松或产生气孔。但对一些特殊钢种而言,比如齿轮钢,氮作为一种合金元素加

入钢中,以提高钢的硬度、耐磨性及抗蚀性等^[1-3]。国内外学者通过冶金热动力学计算、数值模拟软件、实验室热态实验与先进检测等方法开展了大量

高氮钢工艺方面的基础与技术研究^[4-7]。

目前,冶炼含氮钢种的主要增氮工艺有两种,一种是在精炼炉直接喂入氮化锰、氮化铬等含氮合金芯线,但此种工艺生产成本较高,而且喂入钢水时由于反应剧烈易造成钢水二次氧化。另一种增氮工艺则是直接吹入氮气,不仅生产成本低,其带来的搅拌效应可促进钢液温度和合金元素均匀化,但却存在氮含量难以精准控制的问题。齿轮钢由于纯净度要求较高,通常还需要真空精炼特殊处理,钢水存在脱氮现象,这导致齿轮钢吹氮合金化问题更加突出。为此,基于 EAF-LF-VD-CCM 生产工艺,探究了钢水成分、氮气压力、吹氮时间、高真空等对齿轮钢吹氮合金化的影响。

1 氮溶于钢液的理论分析

1.1 氮溶于钢液的热力学分析

氮在钢种以原子以及化合物形式存在,钢液中的溶解度受压力、成分、温度等多个因素的影响,遵循 Sievert 定律^[8],由反应式(1)可得式(2)计算氮的溶解平衡常数,根据式(2)可得到式(3),可知氮在钢中的含量随体系氮分压的升高而增加。

$$\frac{1}{2} N_2 = [N] \quad (1)$$

$$K_N^0 = a_N / p_{N_2}^{1/2} \quad (2)$$

$$w[N] = \frac{K_N^0 p_{N_2}^{1/2}}{f_N} \quad (3)$$

式中, K_N^0 为氮的溶解平衡常数; a_N 为氮的活度,以 $w[N]=1\%$ 为标准态; p_{N_2} 为氮的分压,Pa; f_N 为氮的活度系数,以 $w[N]=1\%$ 为标准态; $w[N]$ 为N在钢液中的质量分数,%。

合金元素对氮在钢中活度系数的影响,在不考虑合金元素间交互影响的前提下,可以利用处理多元合金活度问题的近似方法计算如式(4)。

$$\lg f_N = \sum_{j=2}^m \{e_N^j w[j]\} \quad (4)$$

式中, f_N 为氮的活度系数,以 $w[N]=1\%$ 为标准态; e_N^j 为各元素与氮的活度相互作用系数; $w[j]$ 为各元素j在钢液中的质量分数,%。

表1列出了1600℃钢液中元素与[N]的活度相互作用系数 e_N^j ,钢液中元素如Cr、Mn、Al可以提高氮的溶解度;C、P、Si、S、O等非金属元素或准非金属元素能降低氮溶解度的元素。

由反应(1)根据氮在钢液中溶解的标准吉布斯自由能变化可得式(5),氮在钢液中的溶解时吸热

表1 1600℃钢液中元素与[N]的活度相互作用系数
Table 1 Activity interaction coefficients between elements in molten steel and [N] at 1600℃

j	Al	C	Cr	Mn	O	P	S	Si
e_N^j	-0.028	0.13	-0.047	-0.021	0.05	0.045	0.007	0.047

过程,因而温度升高,氮的溶解度增大。

$$K_N^0 = -\frac{518}{T} - 1.063 \quad (5)$$

式中, K_N^0 为氮的溶解平衡常数; T 为钢液温度,K。

1.2 氮溶于钢液的动力学分析

N_2 从气相扩散到钢液的过程^[9]为:1) N_2 从气相向钢液表面扩散;2)钢液内部发生化学反应;3)[N]在钢液内部的传质。向钢液中从底部进行吹氮气,第1步会较快完成,钢液吸氮主要在第2步和第3步。 N_2 在气相边界层的扩散以及[N]向液相边界层的扩散为增氮或者脱氮反应的限制性环节。气相中的传质阻力、界面化学反应阻力以及液相中的传质阻力共同作用于钢液的增氮、脱氮过程,而整个过程总驱动力来源于气相与液相的浓度差,如式(6)所示^[10]。

$$\frac{d[\%N]}{dt} = k_1 \frac{F}{V} ([\%N]_e - [\%N]) \quad (6)$$

式中, $[\%N]_e$ 为与氮分压平衡的钢液中氮的质量分数,%; $[\%N]$ 为钢液中实际氮的质量分数,%; V 为钢液的体积, m^3 ; F 为钢液表面积, m^2 ; k_1 为吸氮速度常数, m/s ; t 为时间, s 。

钢液中的氧、氮含量能影响氮的传质系数,传质系数与氧、硫的关系如式(7)。

$$k_1 = 3.15 f_N^2 [1/(1 + 300a_o + 130a_s)] \quad (7)$$

式中, k_1 为吸氮速度常数, m/s ; f_N 为氮的活度系数,以 $w[N]=1\%$ 为标准态; a_o 为钢液中氧的活度,以 $w[O]=1\%$ 为标准态; a_s 为钢液中硫的活度,以 $w[S]=1\%$ 为标准态。

扩大氮气钢液的表面积,降低钢液中的氧、硫含量有利于钢液增氮。实践指导意义明确:为提高增氮效率和稳定性,需尽可能降低钢液中的溶解氧和硫含量。根据图1结果及动力学模型,控制 $w[S] \leq 0.025\%$ 对稳定高效增氮至关重要。氧含量控制同样关键,通常需将溶解氧控制在较低水平^[11],溶解 $w[O]$ 低于 20×10^{-6} 的脱氧钢液在底吹氮条件下,钢液吸氮明显;溶解 $w[O]$ 大于 200×10^{-6} 的不脱氧钢液在底吹氮气条件下,钢液中的氮基本不发生变化,精炼通过沉淀脱氧和扩散脱氧能稳定实现溶解 $w[O]$ 低于 20×10^{-6} 。

2 钢液吹氮合金化生产实践

2.1 主要设备工艺参数

冶炼工艺采用 100 t EAF-LF-VD-CCM, LF 和 VD 具备氮氩自动切换功能, 氮气压力为 0.3~0.8 MPa, LF 炉和 VD 炉主要性能参数见表 2。

表 2 主要设备参数
Table 2 Main equipment parameters

LF 钢包容量/t	VD 抽气能力/(kg·h ⁻¹)	VD 工作真空度/Pa	氮气流量/(L·min ⁻¹)	氮气纯度/%	透气芯数量/个
100	300	≤133	0~1 200	99.99	2

2.2 试验钢种

试验钢种选择高品质齿轮用钢 20MnCrS5, w[N]为(80~140)×10⁻⁶, 氮含量测定现场取针状样进行分析, 钢种的主要化学成分见表 3。

2.3 吹氮合金化影响因素分析与生产实践

2.3.1 钢液成分对增氮影响

根据表 3 化学成分, 结合表 1 可以发现, [Al]、[Mn]、[Cr]与[N]的活度相互作用系数为负, 可提高氮的溶解度。[C]、[Si]、[O]等则降低氮的溶解度。根据表 3 和式(3)计算, 氮气分压取 0.7 MPa, 钢液温度为 1600 °C, 数据带入式(5)可得式(8)。

$$\lg K_N^0 = -\frac{518}{T} - 1.063 = -\frac{518}{1873} - 1.063 = -1.337 \quad (8)$$

计算可得氮的溶解平衡常数 $K_N^0 = 0.046$ 。

根据式(4)和表 1 可得式(9)。

$$\lg f_N = \sum_{j=2}^m \{e_N^j w[j]\} = 0.13 \times w[C] - 0.047 \times w[Cr] + 0.065 \times w[Si] - 0.02 \times w[Mn] + 0.013 \times w[S] - 0.028 \times w[Al] = -0.0523 \quad (9)$$

计算可得氮的活度系数 $f_N = 0.887$ 。

将计算得出的 K_N^0 和 f_N 带入式(3)可得氮气分压在 0.7 MPa 时氮的溶解度约为 0.043 3%, 理论分析可以进行吹氮合金化。钢中的 Cr、Mn、Al 元素与 N 可形成氮化物, 可降低氮的活度, 提高 N 的溶解度, 故 LF 冶炼前期合金元素调整到位有利于钢液增氮。因钢液中氧和硫等表面活性物质对氮在钢液表面

吸附有较大影响, 氧和硫通过吸附在钢液-气相界面, 形成物理屏障, 阻碍氮的溶解或脱附, 显著降低传质系数。

在 LF 冶炼时吹氮总时间 10 min, 氮气压力 0.4 MPa 和双透气芯流量为 0.9m³/(min·t), 取氮样分析钢液的增氮情况。钢液中增氮量与钢液中 S 的关系如图 1 所示, 钢液中 S 含量高, 钢液中增氮速率越慢, 在钢液中 S 含量低水平时增氮效果好, w[S]在 0.025% 以下时, 增 w[N]速率约在 6.9×10⁻⁶ min⁻¹。

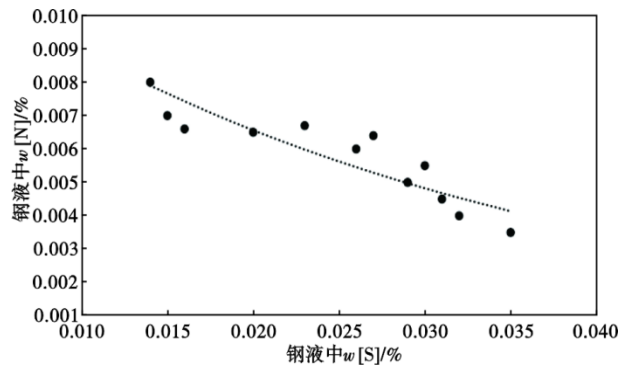


图 1 钢液中 w[S] 与钢液增氮的关系

Fig. 1 Relationship between sulfur content in molten steel and nitrogen pickup

生产实践中采用控制铁水 S 含量, 铁水 w[S]控制在 ≤0.035%, 电炉铁水比例控制在 ≤50%, 电炉出钢过程加入高碱度预熔渣 (CaO/SiO₂ >6), 出钢温度 ≥1 630 °C, 在氩气的充分搅拌下, 入 LF 站的钢液 w[S]能达到 ≤0.025%。

EAF 出钢时加铝预脱氧, LF 采用铝粒和碳硅脱氧剂进行扩散脱氧, 控制钢包顶渣中 (FeO + MnO) ≤1%, 钢液中溶解 w[O]可实现 ≤30×10⁻⁶。

2.3.2 LF 精炼底吹氮气压对增氮量的影响

在 LF 精炼过程中底吹氮气, 氮气分压是调控钢液氮含量的关键参数之一, 由式(3)可见氮气分压越大氮气在钢液中的溶解度就越大, 为精准控制钢液中氮含量, 研究氮气分压对增氮的影响, 氮气总流量设置为 1.2 m³/(min·t), 氮气分压分别选择 0.4 MPa 和 0.7 MPa, 吹氮时间为 10 min, 在钢液温度 1 600~1 610 °C, 钢液中 w[S]约 0.020%~0.025%。在 80 个炉次上进行试验, 结果

表 3 20MnCrS5 钢主要化学成分(质量分数)
Table 3 Main chemical composition of 20MnCrS5 steel

C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	N
0.17~0.22	0.10~0.20	1.12~1.35	≤0.020	0.02~0.025	1.1~1.3	0.015~0.04	0.008 0~0.014 0

见表4,氮气分压越高钢液增氮速率越快,分压为0.7 MPa的氮气较分压为0.4 MPa的氮气增氮速率快约 $2.3 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ 。

表4 氮气分压对氮含量的影响

Table 4 Effect of nitrogen partial pressure on nitrogen content

氮气压力/MPa	吹氮时间/min	平均每分钟增 $w[\text{N}]/\%$	试验炉次数/炉
0.4	10	0.000 58	40
0.7	10	0.000 81	40

2.3.3 VD吹氮工艺关键参数对氮含量控制的影响及工艺实践

VD真空处理时,因真空度的较低($\leq 133 \text{ Pa}$),根据式(3)可见,氮气在钢液的溶解度显著下降,通过前面的热力学和动力学理论分析,计算可得温度在 $1600 \text{ }^\circ\text{C}$,真空度为 133 Pa 时氮的溶解度约为 19×10^{-6} 。VD阶段的氮行为是增氮(吹入 N_2 溶解)与脱氮(真空下 N_2 气泡析出上浮)共存的过程,最终表现为净增氮或净脱氮取决于工艺参数(吹入气体种类、分压、流量)和初始氮含量。

研究不同VD工艺对钢液脱氮和增氮的影响:

(1)VD吹氩工艺(脱氮),VD真空选取氩气进行处理,高真空处理时间为R1,氩气流量为 $0.6 \text{ m}^3/(\text{min} \cdot \text{t})$,最低真空度约 120 Pa ,进VD钢液氮为 $(100 \sim 150) \times 10^{-6}$,VD炉破空后取氮样分析。结果如图2所示,使用氩气处理,VD真空处理脱氮速率在 $4.6 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ 。

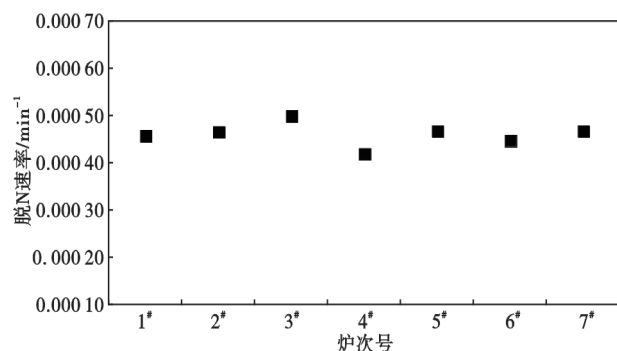


图2 VD吹氩处理脱氮速率

Figure 2 Denitrogenation rate during VD argon blowing

(2)VD吹氮工艺(净增氮),VD真空选取氮气进行处理,高真空处理时间为R1,氮气流量为 $0.6 \text{ m}^3/(\text{min} \cdot \text{t})$,氮气分压为 0.7 MPa ,最低真空度约 120 Pa ,进VD原始 $w[\text{N}]$ 为 $(80 \sim 100) \times 10^{-6}$,VD炉破

空后取氮样分析。结果如图3所示,VD真空处理采用氮气底吹,在脱氮和增氮并存情况下,最终表现出的为增氮现象,增氮速率约 $2.19 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ 。这表明在VD真空条件下,通过控制氮气分压和流量,可以利用氮气泡的搅拌作用并实现一定程度的增氮或维持氮含量。

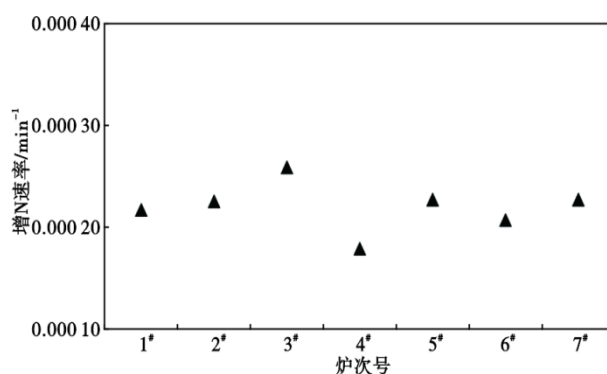


图3 VD吹氮工艺增氮速率

Figure 3 Nitrogen pickup rate during VD nitrogen blowing

(3)综合工艺实践与精准控制,根据前面分析研究,可利用底吹氮气合金化生产齿轮钢20MnCr5,为了稳定精准控制钢液中的氮含量,设计不同的工艺流程进行对比分析吹氮合金化的合格率,其中,工艺1:LF精炼冶炼吹氮时间系数R,氮气分压为 0.4 MPa ,流量为 $0.9 \text{ m}^3/(\text{min} \cdot \text{t})$,VD炉选择底吹氩气工艺;工艺2:LF精炼冶炼吹氮氮气分压为 0.4 MPa ,流量为 $0.9 \text{ m}^3/(\text{min} \cdot \text{t})$,吹氮时间系数R/2,结束后切换为氮气分压为 0.7 MPa ,流量为 $0.9 \text{ m}^3/(\text{min} \cdot \text{t})$,吹氮时间系数R/2,VD炉选择底吹氩气工艺;工艺3:LF精炼冶炼选择底吹氮气,VD吹氮工艺氮气分压为 0.7 MPa ,氮气流量为 $0.6 \text{ m}^3/(\text{min} \cdot \text{t})$,吹氮时间系数为R,每种工艺随机样本数为50炉次(试验炉次入LF站 $w[\text{S}] \leq 0.025\%$,溶解 $w[\text{O}] \leq 30 \times 10^{-6}$,结果见表5。

工艺1因LF氮气压力偏低且VD吹氩脱氮,导致VD后氮含量偏低且达标率不高(65%),工艺2在

表5 不同工艺吹氮合金化

Table 5 Blowing nitrogen alloying in different processes

工艺	LF进站 平均 $w[\text{N}]/\%$	LF出站 平均 $w[\text{N}]/\%$	VD破空 平均 $w[\text{N}]/\%$	VD破空 $w[\text{N}]$ 达标率/%
工艺1	0.006 9	0.014 2	0.009 0	65
工艺2	0.006 8	0.016 5	0.011 0	98
工艺3	0.007 0	0.007 3	0.010 2	95

LF 阶段采用分段升压吹氮策略, LF 出站氮较高, 虽经 VD 吹氩脱氮, 最终氮含量 (110×10^{-6}) 和达标率 (98%) 均非常理想。工艺 3 将主要增氮任务放在 VD 阶段, 利用 VD 吹氮的净增氮效应, $w[\text{N}]$ 直接从 LF 出站较低的 73×10^{-6} 增至 VD 破空 102×10^{-6} , 达标率 95%。

工艺 2 和工艺 3 均能实现氮含量的稳定精准控制 (达标率 > 95%)。工艺 2 更适合 LF 处理时间充裕的情况, 通过 LF 精细控制奠定基础; 工艺 3 则更灵活, 尤其适合 LF 处理时间有限或需在 VD 微调氮含量的情况。实际生产可根据 LF 和 VD 的生产节奏灵活选择工艺 2 或工艺 3。

参考文献

- [1] 王忠诚, 孙向东. 汽车零部件热处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [2] 赵元, 李具中, 邹继新, 等. 汽车面板钢中氮控制技术的研究与实践[J]. 炼钢, 2010, 26(2): 22-25+67.
- [3] 罗成. 高强度汽车渗碳齿轮钢的发展及应用[J]. 炼钢, 2006, 22(5): 56-59.
- [4] Li F, Zhao X D, Zhang H Y, et al. Bauschinger effect of Mn18Cr18N austenitic stainless steel[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed, 2020, 35(2): 399-406.
- [5] Chen H Q, Wang Z X, Qin F M, et al. Hot deformation behavior and processing maps of as-cast Mn18Cr18N steel[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed, 2017, 32(4): 935-943.
- [6] Ma Y P, Li X L, Wang C H, et al. Microstructure and impact wear resistance of TiN reinforced high manganese steel matrix[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2012, 19(7): 60-65.
- [7] Wang Z H, Xie J P, Li Q, et al. TiN/ γ -Fe interface orientation relationship and formation mechanism of TiN precipitates in Mn18Cr2 steel[J]. China Foundry, 2021, 18(3): 180-184.
- [8] 黄希祐. 钢铁冶金原理[M]. 3 版. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
- [9] 刘守平, 孙善长. 含氮钢吹氮合金化[J]. 重庆大学学报(自然科学版), 2002, 25(5): 83-85+92.
- [10] 李晶. LF 精炼技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009.
- [11] 李晶, 傅杰, 迪林, 等. 溶解氧对钢液吸氮影响的研究[J]. 钢铁, 2002, 37(4): 19-20+34.

3 结论

1) LF 精炼吹氮合金化, 钢液增氮速率受钢液的 S 影响, 钢液中 S 越高, 增氮的速率越慢, LF 进站 $w[\text{S}]$ 控制 $\leq 0.025\%$ 有利于钢液增氮。

2) VD 炉处理采取氩气底吹时, 表现为脱氮现象, 脱氮速率大约为 $4.6 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$, 采用氮气底吹工艺, 表现为增氮现象, 增氮速率大约 $2.19 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ 。

3) LF 采用分段升压吹氮策略, 氮气分压 0.4~0.7 MPa 与流量 $0.9 \text{ m}^3/(\text{min} \cdot \text{t})$; VD 阶段灵活采用底吹氮气工艺, 分压 0.7 MPa, 流量 $0.6 \text{ m}^3/(\text{min} \cdot \text{t})$, 均可将成品 $w[\text{N}]$ 稳定控制在 $(100 \sim 140) \times 10^{-6}$ 。