

120 t LD-LF-RH-CC 全流程钢水氮含量控制技术研究和工艺实践

陈 均 曾建华 陈 永 陈天明

(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, 攀枝花 617000)

摘 要 针对攀钢重点品种钢氮含量偏高的问题, 通过调研, 确定了转炉终点钢水氮含量高、出钢过程增氮严重、精炼结束至中间包增氮严重是导致氮含量偏高的主要原因, 提出“转炉低氮钢冶炼”、“两步脱氧控制出钢过程增氮”、“双氩封长水口保护浇注”等氮含量控制的关键技术, 可将转炉终点钢水氮含量平均控制在 13×10^{-6} 以内, 出钢过程及精炼结束至中间包增氮控制在 5×10^{-6} 以内。应用结果表明, 板坯大梁钢、电工钢、IF 钢成品氮含量分别为 30.3×10^{-6} 、 18.2×10^{-6} 、 16.3×10^{-6} , 方坯重轨钢和帘线钢成品氮含量平均为 40.8×10^{-6} 、 38.2×10^{-6} , 使攀钢低氮品种钢氮含量控制水平得到了大幅度的提升。

关键词 120 t LD-LF-RH-CC 流程 氮含量控制 转炉终点 增氮 长水口

Study and Process Practice of Control Technique of Nitrogen Content in Liquid during 120 t LD-LF-RH-CC Whole Flowsheet

Chen Jun, Zeng Jianhua, Chen Yong and Chen Tianming
(State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Comprehensive Utilization,
Pangang Group Research Institute Co Ltd, Panzhihua 617000)

Abstract According the issue of nitrogen content in key steel grades being on the high side at Pangang, by survey and study it is defined that the main factors led to nitrogen being on the high side are the LD end nitrogen content in liquid being on the high side, serious pick-up of nitrogen during tapping and serious pick-up of nitrogen in the process from end refining to tundish, and the key technique to control of nitrogen in liquid is put forward including “LD low nitrogen blowing”, “two-step deoxidation to control pick-up of nitrogen in tapping process” and “double argon sealing long nozzle shielding casting” etc. technique, it shall be to control the average LD end nitrogen in liquid no more than 13×10^{-6} , and the average pick-up of nitrogen in liquid during tapping and end refining process to tundish no more than 5×10^{-6} . Application results show the nitrogen content in finished products of beam steel slab, electrical steel and IF steel is respectively 30.3×10^{-6} , 18.2×10^{-6} and 16.3×10^{-6} , and the average nitrogen content in finished products of heavy rail steel and tire cord steel is respectively 40.8×10^{-6} and 38.2×10^{-6} to greatly improve the control level of nitrogen content in low-nitrogen steel grades at Pangang.

Material Index 120 t LD-LF-RH-CC Flowsheet, Control of Nitrogen Content in Steel, LD Endpoint, Pick-up of Nitrogen, Long Nozzle

钢中氮含量增加, 会使钢的屈服极限、强度极限和硬度提高, 塑性下降, 冲击韧性降低, 并导致时效硬化。氮还会大幅度提高钢的韧脆转变温度, 使钢产生低温回火脆性, 氮化物还会导致钢的热脆。尤其是生产用于深冲条件下的低碳钢时, 氮的不利影响特别明显, 其中优质钢一般要求 $[N] \leq 60 \times 10^{-6}$, 新一代 IF 钢冷轧板要求 $[N] \leq 25 \times 10^{-6}$ ^[1], 厚板为保证焊接热影响区韧性与塑性要求 $[N] \leq 20 \times 10^{-6}$, 对于含硼钢, 控制 $[N] < 20 \times 10^{-6}$ 可获得高的强度和低温韧性。国外高纯净钢氮含量可稳定控制在 20×10^{-6} 以内^[2], 国内先进钢厂能将铸坯氮含量稳定控制在 30×10^{-6} 以内^[3,4]。攀钢对钢水氮含量的控制水平为: 板坯钢种平均能控制在 45×10^{-6} 左右, 方坯钢种基本能控制在 50×10^{-6} 以内, 但波动较大, 高的可达 70×10^{-6} 以上, 低的可小于 $20 \times$

10^{-6} 。因此, 为提高攀钢氮含量的整体控制水平, 对攀钢低氮钢全流程氮含量变化规律进行了调研, 并根据调研结果提出了“转炉低氮钢冶炼”, “两步脱氧控制出钢过程增氮”及“双氩封长水口保护浇注”等氮含量控制关键技术, 有效减少了钢水过程增氮, 降低了成品氮含量。

1 炼钢全流程钢水氮含量现状调研

对攀钢典型低氮钢种炼钢过程进行取样分析, 得出典型钢种钢成品氮含量如表 1 所示, 从表 1 中可看出, 攀钢典型钢种终点及成品钢水氮含量均较高, 且波动较大, 低于国内先进水平^[4,6]。

从图 1 中可以看出, 出钢后(转炉公称容量 120 t)钢水氮含量逐渐升高, 除了预脱氧钢(电工钢)出钢过程几乎不增氮外, 其它钢种无论是 LD-LF-RH-CC 工艺流程还是 LD-LF-CC 工艺流程, 出钢

表 1 国内典型钢种终点及成品氮含量控制水平

Table 1 Control level of nitrogen content in typical steels at end-point and finished products at home

钢种	[N] _{终点} /10 ⁻⁶		[N] _{成品} /10 ⁻⁶		[N] _{标准} /10 ⁻⁶	钢水量/t	断面尺寸/(mm×mm)	工艺路线	样本数/炉
	平均值	范围	平均值	范围					
大梁钢	17.3	12~22	45.7	30~58	≤45	130	200×1 080	LD-LF-SLAB	15
电工钢	17.6	10~25	40.6	15~65	≤35	131	200×1 080	LD-LF-RH-SLAB	14
IF 钢	17.2	10~26	41.2	18~68	≤35	129	200×1 080	LD-LF-RH-SLAB	32
重轨钢	18.8	12~25	50.6	28~68	≤50	132	280×380	LD-LF-RH-BLOOM	24
帘线钢	17.2	12~23	50.9	29~63	≤50	130	280×380	LD-LF-RH-BLOOM	18

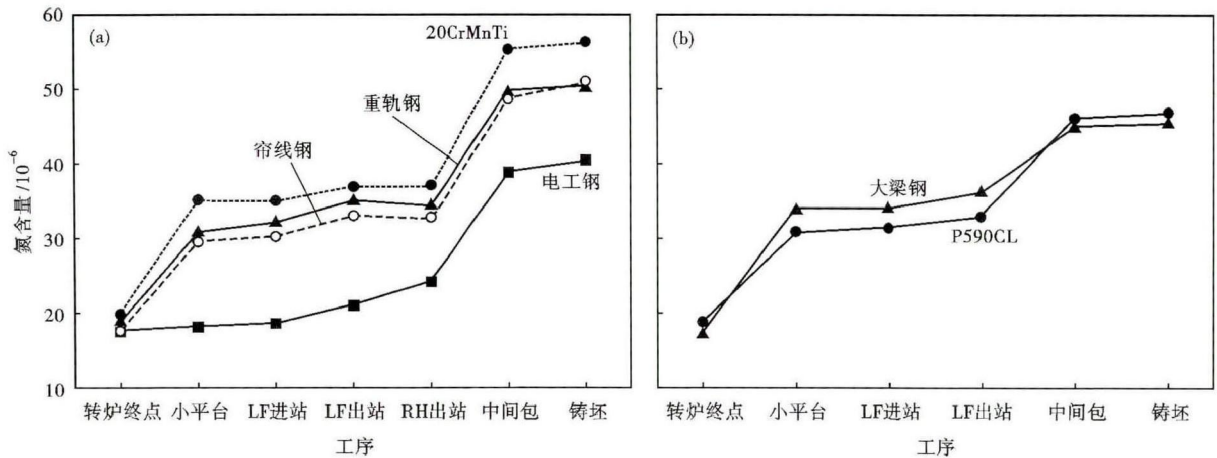


图 1 (a)LD-LF-RH-CC 和(b)LD-LF-CC 流程典型钢种全流程氮含量变化

Fig.1 Change of nitrogen content in typical steel grades in (a) LD-LF-RH-CC and (b) LD-LF-CC whole process

表 2 典型钢种各工序的增氮 /10⁻⁶

Table 2 Pick-up of nitrogen in steel in each phase of steel-making for typical steels /10⁻⁶

钢种	终点-小平台	LF 处理	RH 处理	精炼结束-中间包
P590CL	13.8	5.3		11.1
20CrMnTi	12.5	6.1	-6.1	12.2
重轨钢	10.1	5.8	-4.3	12.3
帘线钢	8.5	3.8	2.7	7.1
电工钢	1.2	2.5	4.1	15.4
IF 钢	1.2	2.7	4.7	15.1
大梁钢	11.3	3.7		16.2
平均值	8.4	4.3	0.2	12.8

注:符号“-”表示脱氮。

过程及精炼结束至中间包(容量 30 t)增氮是炼钢全流程增氮的主要环节。

从表 2 中可以看出,除电工钢、IF 钢外,镇静钢出钢过程增氮均在 10×10^{-6} 以上,所有钢种精炼结束至中间包平均增氮达到 12.8×10^{-6} ,过程增氮严重是成品钢材氮含量偏高的主要原因。

2 氮含量关键控制技术研究及应用

根据调研结果,分别对转炉终点钢水氮含量控制、出钢过程增氮控制及精炼结束至中间包增氮控制进行研究,提出了“转炉低氮钢冶炼”,“两步脱氧控制出钢过程增氮”及“双密封长水口保护浇注”等技术,有效降低了转炉终点钢水氮含量及过程增

氮量。

2.1 转炉低氮钢冶炼技术研究

2.1.1 转炉终点钢水氮含量偏高原因分析及措施

在 120 t LD 炼钢冶炼 IF 钢时分别在转炉兑入半钢、拉碳及终点(吹氧时间 13~16 min)取样进行分析,得出转炉冶炼过程钢水氮含量变化趋势如图 2 所示。从图 2 中可以看出,转炉冶炼具有较好的脱氮效果。吹氧开始后钢水中氮含量开始下降,到拉碳时钢水中氮含量达到最低,拉碳到冶炼终点钢水均出现不同程度的吸氮。统计发现入炉到拉碳转

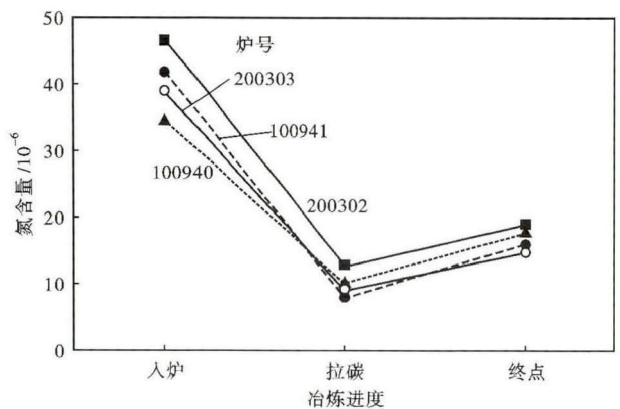


图 2 转炉冶炼过程氮含量变化

Fig.2 Change of nitrogen content in steel during LD blowing process

炉平均脱氮率能达到 75.4%, 入炉到终点脱氮率降低到 57.8%, 拉碳时钢水平均氮含量仅为 11×10^{-6} , 终点钢水平均氮含量则达到了 17×10^{-6} 以上。可见拉碳时钢水氮含量处于较低的水平, 拉碳到转炉终点钢水吸氮较为严重。

根据 Sieverts 定律^[7]及转炉冶炼时炉内反应分析认为, 钢中氮的溶解度随着温度的升高而增大, 温度越高, 氮的分压越大。转炉脱氮和脱碳密切相关, 脱碳产生的 CO 是影响脱氮的关键, 转炉冶炼脱碳过程中, 有大量的 CO 气泡放出, 由于气泡中氮气分压很低, 对钢液中溶解的气体来说, 气泡就相当于小真空室的作用。因此钢液中的 [N] 原子就能自发的进入气泡内形成 N_2 分子, 随 CO 气泡从钢液中排出。在冶炼中期, 碳氧反应剧烈, 产生大量的 CO 能迅速将钢中的氮带出, 因此 V_{N_2} 快; 而冶炼末期, 碳氧反应明显减缓, V_C 降低, 炉内分压小于炉外, 使得空气侵入炉内, 增大了炉内氮气分压, 此时炉内增氮速度大于脱氮速度, 加之炉内温度也高, 因此吹炼末期是氮溶解度最高的时期, 根据氮在钢液中的溶解度公式^[8]可知, 钢水中碳含量越低, 氮在钢中的溶解度越高, 钢水越容易吸氮, 因此拉碳后补吹或深吹钢水易从空气中吸氮, 导致冶炼后期钢液增氮。转炉冶炼过程中氮的排出速率与脱碳速率的关系如下^[9]:

$$V_{N_2} = \frac{7}{3} \times \frac{[N]^2}{K_N P_{CO}} V_C \quad (1)$$

式中: K_N - 氮溶解反应平衡常数; [N]- 钢液中氮的质量分数/%; P_{CO} - 气泡中 CO 的分压/Pa; V_{N_2} , V_C - 脱氮, 脱碳速率/(% · min⁻¹)。

因此, 降低转炉终点钢水氮含量最主要是降低拉碳到终点钢水增氮。可从以下几个方面采取措施:

(1) 将转炉冶炼后期底吹供氩强度由 $0.02 \text{ m}^3/(\text{min} \cdot t_{\text{耐}})$ 提高到 $0.04 \text{ m}^3/(\text{min} \cdot t_{\text{耐}})$ 以上。提高后期冶炼和后期底吹供氩强度有利于产生大量氩气泡促进冶炼后期脱氮。

(2) 严格控制废钢消耗量在 $40 \text{ kg}/t_{\text{耐}}$ 以内, 加强转炉终点控制, 吹炼后期采用低枪位操作, 减少因过量加入废钢及操作不当而导致的补吹、深吹的现象, 出钢前严禁利用氧枪扫炉口。出钢前的补吹、深吹及扫炉口操作均会将空气吹入钢液导致钢液增氮。

(3) 冶炼后期可根据钢水温度等条件加入 $1 \sim 3 \text{ kg}/t_{\text{耐}}$ 炉渣发泡剂, 促进冶炼后期脱氮, 减少拉碳到终点钢水增氮。在吹炼末期向转炉内加入铁矿石、氧化铁皮等发泡剂的方式可以使后期炉渣活跃, 产生大量的 CO 促进脱氮, 且乳化的炉渣能有效地覆

盖在钢液表面防止钢水与空气接触, 减少钢液后期吸氮, 从而降低钢水终点氮含量。

2.1.2 转炉终点钢水氮含量控制效果

从表 3 中可以看出, 采用转炉低氮钢冶炼技术后, 终点钢水氮含量平均控制在 13×10^{-6} 以内, 波动在 $6 \times 10^{-6} \sim 14 \times 10^{-6}$ 。试验炉次电工钢、重轨钢、帘线钢、大梁钢终点钢液氮含量的控制效果对比炉次分别降低 7×10^{-6} 、 6.2×10^{-6} 、 5.3×10^{-6} 和 5.2×10^{-6} , 且波动范围更小, 控制更为稳定。

2.2 两步脱氧控制出钢过程增氮技术

出钢时氮由气-液界面向液相的传质是钢液增氮的限制性环节, 气-液界面上可吸附氮的空位数量是影响钢液吸氮的主要因素, 而可吸附氮的空位主要由钢液表面活性元素占据, 氧是钢液表面活性元素, 随着钢液氧含量的增加, 氧就占据了表面形成氮分子的氮原子所占据的空位, 阻碍了氮分子的形成^[4], 因此, 钢中氧元素的存在对空气起到了隔绝作用, 减少了钢水二次氧化及吸氮的几率。从表 4 中可以看出, 电工钢等不脱氧钢出钢过程几乎不增氮, 而出钢时采用铝铁进行强脱氧的车轮钢、大梁钢增氮平均达到 12×10^{-6} , 可见出钢后钢水氧活度对出钢过程增氮有着重要的影响。

从图 3 中可以看出, 出钢过程增氮量随着小平台钢水氧活度的升高而逐渐降低, 当氧活度高于 50×10^{-6} 后, 出钢过程增氮量明显减少。因此, 优化出钢脱氧操作可减少出钢过程增氮, 保持出钢后钢水氧活度在 50×10^{-6} 以上, 有利于降低出钢过程增氮。

表 3 低氮冶炼技术应用前后转炉终点典型钢种氮含量
Table 3 Nitrogen content in typical steels at LD end point before and after application of low nitrogen steelmaking technique

钢种	应用前/ 10^{-6}		应用后/ 10^{-6}		样本数/炉
	平均值	范围	平均值	范围	
电工钢	17.6	10~25	10.6	7~13	12
重轨钢	18.8	12~25	12.6	8~14	10
帘线钢	17.2	12~23	11.9	6~14	10
大梁钢	17.3	12~22	12.1	9~14	12

表 4 脱氧方式对出钢过程增氮量的影响
Table 4 Effect of deoxidation mode on pick-up of nitrogen in steel during tapping

钢种	小平台钢水 氧活度/ 10^{-6}		出钢过程 增氮量/ 10^{-6}		脱氧 方式	样本 数/炉
	平均值	范围	平均值	范围		
电工钢、 LF 钢	421	300~500	2	0~4	不脱氧	30
车轮钢、 大梁钢	11	3~22	12	5~22	铝铁脱氧	25

为此,针对低氮钢种出钢过程增氮的问题,提出了“两步脱氧”出钢脱氧工艺,即出钢时对钢水进行部分脱氧,保证脱氧后钢水氧活度在 50×10^{-6} 以上,剩余的氧在小平台通过喂铝线的方式进行脱氧,喂线时控制喂线速率及钢包底吹氩强度,以减少钢液裸露增氮。通过采用“两步脱氧”出钢工艺后,铝镇静钢出钢过程增氮量得到了有效的控制,如表 5 所示。从表 5 中可以看出,通过对出钢脱氧工艺优化,钢液出钢过程增氮量明显减少,平均控制在 5×10^{-6} 以内。应用两步脱氧控氮技术后,大梁钢、车轴钢、车轮钢出钢过程增氮量平均分别为 3×10^{-6} 、 4.6×10^{-6} 和 3.1×10^{-6} ,较该技术应用前分别降低

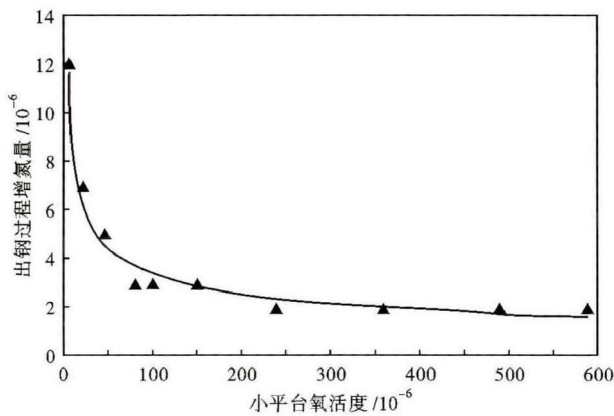


图 3 出钢过程增氮与转炉出钢后钢水氧活度的关系

Fig. 3 Relation between pick-up of nitrogen during tapping and activity of oxygen in liquid after LD tapping

表 5 低氮冶炼技术应用前后的出钢过程增氮量

Table 5 Pick-up of nitrogen in steel during tapping before and after application of low nitrogen steelmaking technique

钢种	应用前/ 10^{-6}		应用后/ 10^{-6}		样本数/炉
	平均值	范围	平均值	范围	
大梁钢	11.3	6~19	3.0	1~5	14
车轴钢	16.5	11~23	4.6	1~6	12
车轮钢	13.8	8~23	3.1	1~6	15

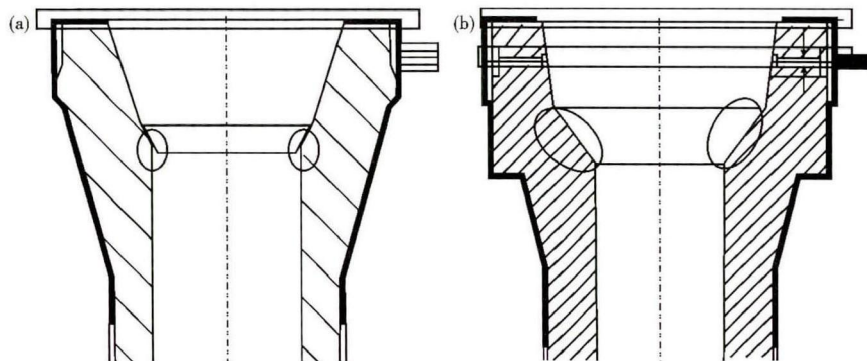


图 4 改进前(a)和改进后(b)长水口碗部结构

Fig. 4 Structure of bowl of long nozzle before (a) and after (b) improvement

8.3×10^{-6} 、 11.9×10^{-6} 和 10.7×10^{-6} ,且出钢过程增氮波动范围更小。

2.3 双氩封长水口保护浇注技术

2.3.1 长水口结构优化

由图 4 可知,改进前长水口碗部与钢包下水口接触部位为线接触,而改进后的长水口碗部结构与钢包下水口接触部位为面接触,从而增强了钢包下水口与长水口接触时的密封性能。其次,改进后的长水口除了在碗口有吹氩保护外,在距碗口下约 30 mm 处有一环缝氩气室,吹氩后可在此处再形成一氩气室,起到双层氩气保护浇注的作用。

2.3.2 密封圈材质改进

密封圈的材质及其运输对使用效果有相当大的影响,在对密封圈材质进行改进前其材质相对较硬,在运输过程中易碎,使用过程中也容易出现碎裂现象,密封效果较差。同时使用后难以从长水口上脱落,现场操作人员必须用氧气管烧氧去除,更不利于钢水氮含量的控制。为此,对密封圈材质进行了优化和改进,优化前后的保护垫圈理化指标如表 6 所示。改进后的密封圈质地更软,密封性能更好,耐火度更高,线收缩率更小,使用时不易破损,易从长水口碗部取出,在增加了密封性能的同时降低了操作难度,密封圈实物如图 5 所示。

2.3.3 增加覆盖剂用量采用实心塞棒浇注

中间包覆盖剂能有效地覆盖钢液面对钢水起到隔绝空气和保温的作用。在低氮品种钢浇注时将覆盖剂用量由原来的 $0.2 \sim 0.3 \text{ kg/t}_{\text{钢}}$ 提高到 $0.4 \sim 0.6 \text{ kg/t}_{\text{钢}}$,能有效地减少钢液与空气接触的机会,降低增氮的几率。

2.3.4 连铸保护浇注效果

从表 7 中可以看出,采用保护浇注技术后钢包到中间包钢液增氮得到了明显改善,IF 钢、电工钢、重轨钢及大梁钢精炼结束至中间包增氮量平均控制在 5×10^{-6} 以内,分别为 4.6×10^{-6} 、 5.0×10^{-6} 、 4.8×10^{-6} 和 4.1×10^{-6} ,较应用前分别降低了 10.8×10^{-6} 、 10.1×10^{-6} 、 7.5×10^{-6} 和 12.1×10^{-6} ,且增氮量波动更小。

3 钢水全流程氮含量控制效果

从表 8 中可以看出,通过系统的研究,攀钢重点品种钢氮含量控制水平得到了较大的提升。板坯典型钢种大梁钢、

表6 优化前后的密封垫圈理化指标

Table 6 Physicochemical index of seal washer before and after optimization

密封垫圈	Al ₂ O ₃ / %	耐火度 / °C	线收缩率 (1 100 °C × 24 h) / %	含水率 / %
优化前	30 ~ 40	> 1 350	< 3	< 1
优化后	≥ 40	> 1 450	< 2	< 1

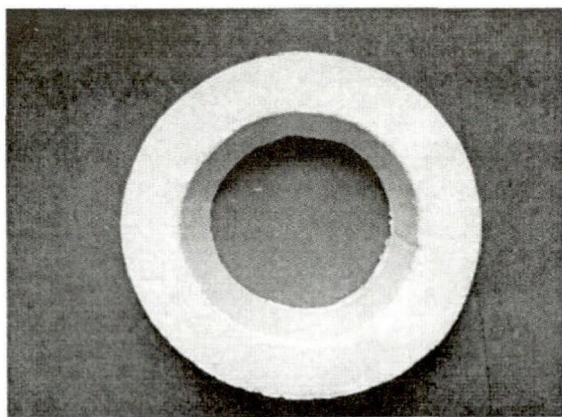


图5 改进后的长水口密封圈形貌

Fig. 5 Morphology of packing washer for long nozzle after optimization

表7 低氮冶炼技术应用前后精炼结束至中间包增氮

Table 7 Pick-up pf nitrogen in steel in process from end refining to tundish befor and after application of low nitrogen steelmaking technique

钢种	应用前/10 ⁻⁶		应用后/10 ⁻⁶		样本数/炉
	平均值	范围	平均值	范围	
IF 钢	15.4	8 ~ 17	4.6	0 ~ 6	12
电工钢	15.1	9 ~ 19	5.0	2 ~ 6	18
重轨钢	12.3	6 ~ 19	4.8	2 ~ 6	15
大梁钢	16.2	10 ~ 22	4.1	1 ~ 6	15

表8 低氮冶炼技术应用前后重点品种钢铸坯氮含量

Table 8 Nitrogen content in casting bloom of typical steel grades before and after application of low nitrogen steelmaking technique

钢种	应用前/10 ⁻⁶		应用后/10 ⁻⁶	
	平均值	范围	平均值	范围
大梁钢	45.7	30 ~ 58	30.3	25 ~ 36
电工钢	40.6	15 ~ 65	18.2	11 ~ 20
IF 钢	41.2	18 ~ 68	16.3	11 ~ 19
重轨钢	50.6	28 ~ 68	40.8	36 ~ 49
帘线钢	50.9	29 ~ 63	38.2	29 ~ 43

电工钢、IF 钢成品氮含量分别为 30.3×10^{-6} 、 18.2×10^{-6} 、 16.3×10^{-6} ，较应用前分别降低 15.4×10^{-6} 、 22.4×10^{-6} 、 24.9×10^{-6} ；方坯典型钢种重轨钢和帘线钢成品氮含量平均为 40.8×10^{-6} 、 38.2×10^{-6} ，较应用前分别降低 9.8×10^{-6} 、 12.7×10^{-6} ，铸坯氮含量波动范围更小，控制更为稳定。

目前，炼钢全流程氮含量控制技术已在攀钢所

有低氮品种钢上全面推广应用，为低氮钢氮含量的控制提供了技术保障。

4 结论

(1) 对攀钢炼钢全流程氮含量变化规律研究表明，转炉终点钢水氮含量偏高、出钢过程增氮严重、精炼结束至中间包增氮严重是导致典型钢种氮含量偏高的主要原因。

(2) 针对攀钢转炉终点钢水氮含量偏高、出钢过程及连铸浇注过程增氮严重的问题进行了系统的研究，提出了“转炉低氮钢冶炼”、“两步脱氧控制出钢过程增氮”、“双氩封长水口保护浇注”等氮含量控制的关键技术，使得转炉终点钢水氮含量平均能控制在 13×10^{-6} 以内，出钢过程及精炼结束至中间包增氮控制在 5×10^{-6} 以内，钢水过程增氮得到了较好控制。

(3) 采用全流程氮含量控制技术措施后，攀钢低氮品种钢氮含量控制水平得到了大幅度的提升。板坯典型钢种大梁钢、电工钢、IF 钢成品氮含量分别为 30.3×10^{-6} 、 18.2×10^{-6} 、 16.3×10^{-6} ，较工艺应用前分别降低 15.4×10^{-6} 、 22.4×10^{-6} 、 24.9×10^{-6} ；方坯典型钢种重轨钢和帘线钢成品氮含量平均为 40.8×10^{-6} 、 38.2×10^{-6} ，较工艺应用前分别降低 9.8×10^{-6} 、 12.7×10^{-6} ，铸坯氮含量波动范围更小，控制更为稳定。

参考文献

- [1] 董汉君, 陈志平, 冷祥贵, 等. 炼钢各工序增氮情况试验研究[J]. 梅山科技, 2004, 12(3): 22-24.
- [2] 崔阳, 冯军, 南晓东, 等. 转炉吹炼末期钢中氮含量控制技术[J]. 炼钢, 2010, 26(4): 75-78.
- [3] 赵元, 李具中. 汽车面板钢中氮控制技术的研究与实践[J]. 炼钢, 2010, 26(2): 23-24.
- [4] 李伟东, 孙群, 林洋. IF 钢氮含量控制技术研究[J]. 钢铁, 2010, 45(7): 32-33.
- [5] 蒋晓放, 郑怡裕, 黄宗泽. 宝钢洁净钢生产技术的发展与进步[A]. 第三届中国(欧)冶金技术研讨会论文集[C]. 北京, 2011.
- [6] 石磊, 易卫东, 区铁, 等. 提高重轨钢纯净度的试验[J]. 武钢技术, 2011, 49(3): 25-26.
- [7] Tsujino R, Kojima M. Production Technology of High Purity Steel for High Class Line Pipes and Cold Sheets[J]. Tetsu · to-Hagane, 1990, 7(6): 1948-1955.
- [8] 陈家祥. 钢铁冶金学(炼钢部分)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990: 91.
- [9] 黄希祐. 钢铁冶金学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 388.

陈均(1986-), 男, 硕士生(北京科技大学), 工程师, 2009年内蒙古科技大学(本科)毕业, 炼钢工艺优化研究。

E-mail: foresttiger119@163.com

收稿日期: 2015-11-23