

## 超低碳搪瓷钢中氮的控制及其对夹杂物的影响

隋亚飞 张丽琴 周军军 刘 彭

(湖南华菱涟源钢铁有限公司技术中心,娄底 417000)

**摘 要** 研究了超低碳搪瓷钢 RH 减泵增氮的规律以及搪瓷钢中氮含量对夹杂物的影响。结果表明,RH 减泵增氮 25 min 以内,减泵时间与钢中氮含量的关系符合二次项公式  $y = -0.226x^2 + 9.429x + 31.21$ 。搪瓷钢中夹杂物主要是含 Ti 的第二相析出物及少量单独的  $Al_2O_3$  颗粒。小尺寸夹杂物成分以  $Ti_xS$  为主,大尺寸夹杂物成分以 TiN 为主。常规工艺搪瓷钢中氮含量为 0.003 8%,两个增氮的搪瓷钢中氮含量分别为 0.010 8%、0.012 7%,对应的钢中夹杂物总量分别是 355.61、545.74、558.77  $\mu m^2/mm^2$ 。常规工艺搪瓷钢中各个尺寸区间的夹杂物数量都是最少的。考虑搪瓷钢储氢性能和 RH 增氮时间,钢中氮含量宜控制在 0.01% 左右。

**关键词** 超低碳搪瓷钢 RH 增氮 夹杂物

## Control of Nitrogen in Ultra-Low Carbon Enamel Steel and Its Effect on Inclusions

Sui Yafei, Zhang Liqin, Zhou Junjun and Liu Peng

(Technology Center, Hunan Valin Lianyuan Iron and Steel Co., Ltd., Loudi 417000)

**Abstract** The law of increasing nitrogen by RH withdrawing pump and the effect of nitrogen content on inclusions in ultra-low carbon enamel steel are studied. The results show that the time of increasing nitrogen by RH withdrawing pump  $\leq 25$  min, the relationship between the time of withdrawing pump and the nitrogen content in steel is basically in accordance with a quadratic formula  $y = -0.226x^2 + 9.429x + 31.21$ . The inclusions in enamel steel are mainly the second phase precipitates containing Ti and a small amount of  $Al_2O_3$  particles. The main composition of small inclusions is  $Ti_xS$ , and that of large inclusions is TiN. The nitrogen content of conventional enamel steel is 0.003 8%, and the nitrogen content of two nitrogen increased enamel steel is 0.010 8% and 0.012 7%. The total inclusions in the corresponding steel are 355.61, 545.74 and 558.77  $\mu m^2/mm^2$  respectively. The number of inclusions in each size range in conventional enamel steel is the least. Considering hydrogen storage property and RH nitrogen increasing time of enamel steel, the nitrogen content in steel is suitably controlled around 0.01%.

**Material Index** Ultra-low Carbon Enamel Steel, RH Nitrogen Addition, Inclusion

超低碳搪瓷钢的碳含量较低,氢陷阱数量较少,涂搪后容易发生鳞爆现象<sup>[1-2]</sup>。对此,目前主要的解决方法是在钢中加入 Ti、Nb 等元素,通过形成大量的可做氢陷阱的第二相,达到提高搪瓷钢储氢能力的目的<sup>[3-4]</sup>。出于成本和使用性能的考虑,搪瓷钢添加 Ti 元素是首选。钢中 Ti 元素主要形成 TiN、 $Ti_xS$  等第二相,其中 TiN 夹杂的数量主要受到 Ti、N 元素含量的影响。

随着 Ti 含量的增加,TiN + TiC 析出物颗粒的体积分数逐渐增大;同时  $Ti_xS + Ti_4C_2S_2$  析出物颗粒的体积分数增加;搪瓷钢的抗鳞爆性能得到提高<sup>[5-7]</sup>。理论上,当氮含量从 0.004% 增加到 0.008% 时,随着氮含量的增加,Ti(C、N)的生成量增多。此后,当氮含量从 0.008% 继续增加到 0.012% 时,Ti(C、N)的生成量不再增加<sup>[8]</sup>。另一方面,为了增加搪瓷钢中 TiN 夹杂物的生成量,必须保证钢液中 N 元素的含量。超低碳搪瓷钢需要使用 RH 真空精炼脱碳,

因此 RH 精炼过程中使用氮气作为提升气体,可以增加钢液中氮含量<sup>[9]</sup>。

### 1 生产试验

#### 1.1 工艺路线

超低碳搪瓷钢的冶炼流程如图 1 所示,转炉冶炼以后进 RH 真空脱碳并脱氧合金化。转炉容量 210 t,RH 采用五级蒸汽真空泵,极限真空度可达到 67 Pa 以下,极限真空抽气能力为 1 000 kg/h,连铸使用 230 mm 厚的直弧形常规连铸机。常规的超低碳搪瓷钢中间包钢液成分要求如表 1 所示,其中 Ti 含量目标值为 0.10%,N 含量为 0.004%。高氮搪瓷钢要求中间包钢液中氮含量  $\geq 0.01\%$ 。



图 1 超低碳搪瓷钢冶炼流程

Fig. 1 Smelting process of ultra-low carbon enamel steel

表 1 超低碳搪瓷钢成品中间包钢液成分 / %

Table 1 Tundish liquid steel composition of ultra-low carbon enamel steel / %

C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	N
0.002 5	0.015	0.20	0.015	0.03	0.04	0.10	0.004

表 2 不同的 RH 精炼模式及其关键操作

Table 2 Different RH refining modes and their key operations

工艺	脱碳操作	环流气体	环流流量 / (L · min <sup>-1</sup> )	脱碳后真空度 / Pa	纯循环时间 / min
常规模式	RH 深脱碳	Ar	175	60 ~ 70	6
增氮模式	RH 深脱碳	N <sub>2</sub>	175	6 000 ~ 7 000	20

### 1.2 RH 精炼

RH 精炼使用不同的模式控制钢液中氮含量,如表 2 所示,两种模式下的脱碳操作相同,都使用“深脱碳处理”。常规精炼模式下,环流提升气体为氩气,环流量为 175 L/min;脱碳结束后 RH 仍保持极限真空操作,不减泵;纯循环时间约为 6 min。RH 增氮精炼模式下,氮气作为环流提升气体,通过减泵降低真空度的方式增加钢液中氮含量。具体操作为脱碳结束后 RH 退至四级真空泵,此时真空度约为 6 ~ 7 kPa;减泵以后循环 10 ~ 20 min 进行增氮,具体循环时间根据钢液中实时的氮含量决定。

### 1.3 检测分析

使用 Leco 氧氮分析仪检测钢液试样和热轧卷试样的氮含量,使用直读火花光谱仪分析钢液的其他成分。使用 Zeiss 电子扫描显微镜结合能谱仪 (SEM + EDS) 分析热轧卷中的夹杂物形貌、成分和元素组成,同时利用 Aspex 软件统计夹杂物尺寸与数量。定义夹杂物当量面积为衡量夹杂物总量的标准。夹杂物当量面积表达如式 1 所示。

$$S = \frac{\sum_i \pi D_i^2 \cdot X_i}{4A} \quad (1)$$

式中: S- 夹杂物当量面积 / (μm<sup>2</sup> · mm<sup>-2</sup>); X- 不同粒径区间夹杂物数量; A- 试样检测面积 / mm<sup>2</sup>; D- 夹杂物平均直径 / μm, 1 ~ 2 μm 的夹杂物平均直径为 1.5 μm, 2 ~ 5 μm 的夹杂物平均直径为 3 μm, 5 ~ 10 μm 的夹杂物平均直径为 7.5 μm, 10 ~ 20 μm 的夹杂物平均直径为 15 μm, > 20 μm 的夹杂物数量极少,定义其直径为 20 μm。

## 2 结果和讨论

### 2.1 RH 增氮分析

常规 RH 精炼模式下,出站时搪瓷钢氮含量

0.003% ~ 0.004%, RH 出站到中间包阶段钢液中氮含量基本不变。RH 增氮精炼模式下,两个试验炉次钢液中氮含量变化如图 2 所示。脱碳终点钢液中氮含量相对稳定,在 0.002 5% ~ 0.003 0%,此时氮含量的多少主要受进站时钢液中氮含量的影响。脱碳结束以后,开始减泵增氮,试验炉次减泵的真空度为 6 900 Pa。减泵 5 min 时,钢液氮含量增加至 0.008% 左右,减泵 5 ~ 20 min 钢液氮含量从 0.008% 增加至 0.013 0% 左右。可知开始减泵时,由于钢液氮含量较少,增氮速率较快,后期增氮速率趋于平缓。在 RH 减泵 25 min 内,减泵时间与钢中氮含量的关系基本符合  $y = -0.226 x^2 + 9.429 x + 31.21$  二次项公式,拟合公式的  $R^2$  值达到 0.98 (图 3)。

### 2.2 搪瓷钢夹杂物

#### 2.2.1 夹杂物形貌

中间包钢液成分如表 3 所示。1<sup>#</sup> 试样为常规搪瓷钢的典型成分,中间包钢液氮含量为 0.003 8%。

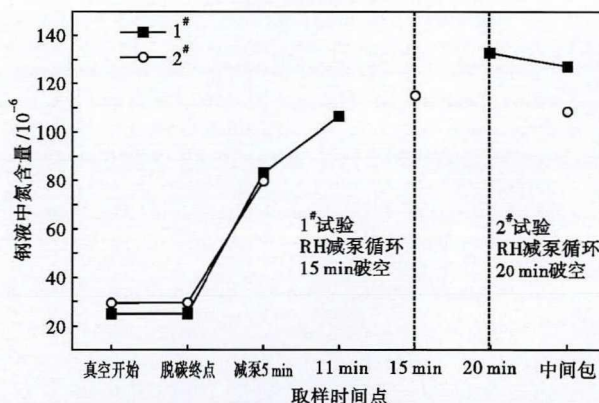


图 2 RH 增氮模式下钢中氮含量变化

Fig. 2 Variation of nitrogen content in steel with increasing nitrogen RH refining mode

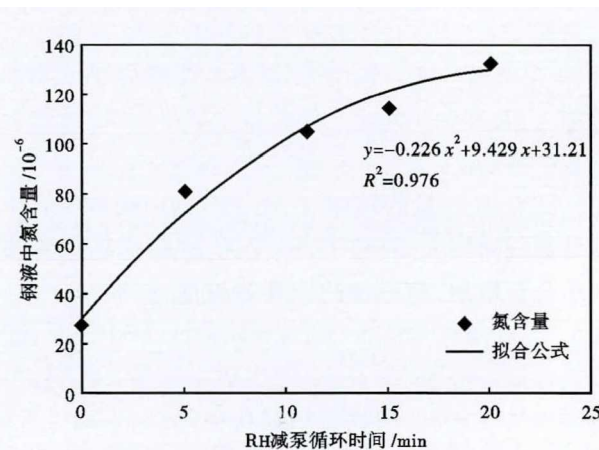


图 3 RH 增氮时间与钢液中氮含量的关系

Fig. 3 Relation between RH increasing nitrogen time and nitrogen content in steel

表 3 不同搪瓷钢的中间包钢液成分/%

Table 3 Composition of molten steel in tundish of different enamel steels /%

试样	C	Si	Mn	P	S	Al <sub>T</sub>	Ti	N
1 <sup>#</sup>	0.002 6	0.003 7	0.17	0.011	0.030	0.039	0.11	0.003 8
2 <sup>#</sup>	0.002 5	0.008 1	0.18	0.010	0.030	0.045	0.11	0.010 8
3 <sup>#</sup>	0.002 3	0.007 2	0.17	0.010	0.034	0.037	0.11	0.012 7

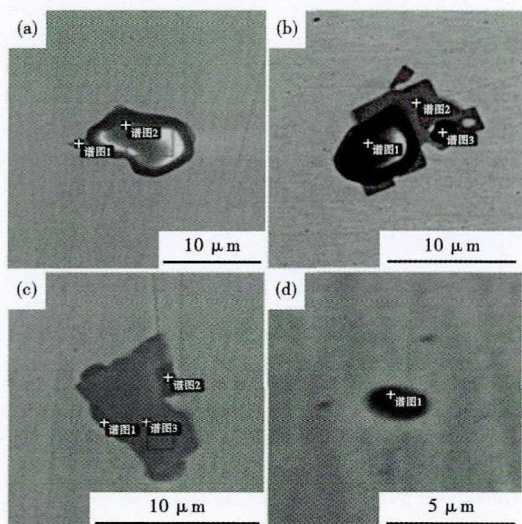


图 4 搪瓷钢中典型夹杂物形貌

Fig. 4 Morphology of typical inclusions in enamel steel

2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>试样为增氮搪瓷钢的成分,相应的中间包氮含量分别为0.010 8%和0.012 7%。

不同氮含量情况下,搪瓷钢热轧卷中典型夹杂物形貌与成分并没有明显差别,如图 4 和表 4 所示。夹杂物可以分为 4 类,分别是单独的大尺寸的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂(周围有少量 Ti<sub>x</sub>S 的析出物);较大尺寸的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 TiN、Ti<sub>x</sub>S 的复合夹杂;较大尺寸的 TiN 与 Ti<sub>x</sub>S 的复合夹杂和小颗粒的 Ti<sub>x</sub>S 夹杂。

钛的析出物是以钢液中存在的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂为核心长大。钢液凝固过程中大尺寸的氧化物夹杂容易被凝固前沿捕获,小尺寸氧化物夹杂容易被推动到凝固前沿的液相中,成为第二相的异质形核质

表 4 搪瓷钢中典型夹杂物所含元素原子百分比 /%

Table 4 Atomic percentage of elements in typical inclusions in enamel steel /%

编号	谱图	N	O	Al	S	Ti	Fe
a	1	-	20.67	3.28	36.22	32.35	5.66
	2	-	64.74	34.78	-	-	0.48
b	1	-	51.25	47.31	-	-	1.43
	2	23.67	-	1.75	6.85	64.53	3.20
	3	-	50.44	43.15	-	4.95	1.44
c	1	-	-	-	46.16	46.92	6.77
	2	18.33	-	-	27.60	46.94	7.04
	3	58.92	-	-	-	40.14	0.93
d	1	-	-	-	26.92	24.19	48.90

点<sup>[10]</sup>。因此,单独 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂尺寸(图 4a)大于第二相包裹的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂尺寸(图 4b)。另一方面,部分 TiN 与 Ti<sub>x</sub>S 的复合夹杂中并不能看到 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的成分(图 4c),原因可能是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 质点的尺寸较小,被第二相析出物完全包裹,难以被二维的 SEM + EDS 分析手段观察到。在 TiN 与 Ti<sub>x</sub>S 的复合夹杂中,TiN 处于夹杂物中部,Ti<sub>x</sub>S 处于外层,原因是第二相析出过程中 TiN 先析出,Ti<sub>x</sub>S 后析出。小颗粒的第二相析出物成分主要是 Ti<sub>x</sub>S(图 4d),也说明了这一点。

### 2.2.2 夹杂物组成

含 Ti 的第二相析出物是搪瓷钢的主要夹杂物,主要包括单独的 TiN、单独的 Ti<sub>x</sub>S 以及二者的复合夹杂物,其中复合夹杂数量最多(图 5)。1~2 μm 的夹杂物成分偏向于 Ti<sub>x</sub>S,随着夹杂物尺寸增加,其成分逐渐向 TiN 迁移。即小尺寸夹杂物成分以 Ti<sub>x</sub>S 为主,大尺寸夹杂物成分以 TiN 为主。

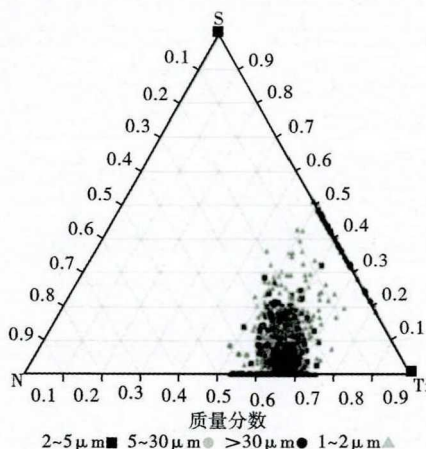


图 5 钢中含钛第二相析出物的成分分布

Fig. 5 Composition distribution of second phase precipitates containing titanium in steel

### 2.2.3 夹杂物含量

不同氮含量下热轧卷材样中各尺寸区间的夹杂物数量如图 6 所示。虽然 1~2 μm 的小尺寸夹杂物数量随着氮含量的增加而增加,但是氮含量 0.012 7% 的 3<sup>#</sup> 试样夹杂物数量明显高于氮含量 0.003 8% 和 0.010 8% 的 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup> 试样。原因是小尺寸夹杂物大多为 Ti<sub>x</sub>S,其数量同时受到钢液中 N、S 元素的影响。因此,S 含量较高的 3<sup>#</sup> 试样中 1~2 μm 夹杂物数量明显较多。

3 个试样中 2~5 μm 夹杂物数量基本相当,其中 3<sup>#</sup> 试样对应的夹杂物数量略多于 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup> 试样。然而 5~10 μm 和 10~20 μm 的夹杂物中,2<sup>#</sup> 试样对

应的夹杂物数量最多,其次是 3<sup>#</sup>试样,最后是 1<sup>#</sup>试样。同时,只有在 2<sup>#</sup>试样上观察到了 20  $\mu\text{m}$  以上的大尺寸夹杂物。分析原因,1<sup>#</sup>试样氮含量明显低于 2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>试样,所以各个尺寸区间的夹杂物数量都是最少的。3<sup>#</sup>试样 1~2  $\mu\text{m}$  的小尺寸夹杂物数量较多,消耗了较多的 Ti 元素,导致 TiN 夹杂长大的驱动力

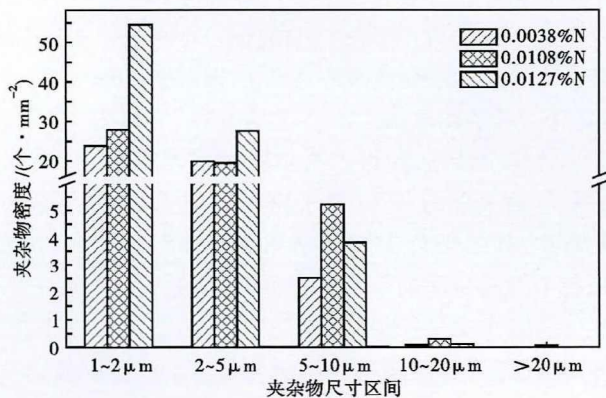


图 6 不同氮含量搪瓷钢中各尺寸夹杂物数量分布

Fig. 6 Distribution of numbers of various size inclusions in enamel steel with different nitrogen content

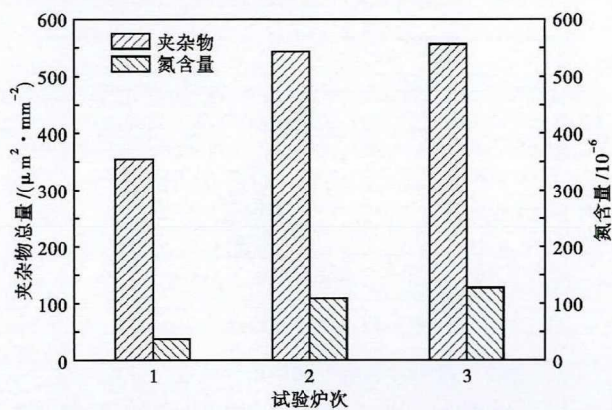


图 7 各炉次样氮含量及夹杂物总量

Fig. 7 Nitrogen content and total inclusions of each heat

相对不足。因此 3<sup>#</sup>试样中 2~5  $\mu\text{m}$  的夹杂物数量与 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>试样基本相当,而更大尺寸的 5  $\mu\text{m}$  以上的夹杂物数量反而低于 2<sup>#</sup>试样。

对应搪瓷钢储氢性能影响最大的是夹杂物的总量,即夹杂物当量面积。夹杂物总量和氮含量呈正相关(图 7)。氮含量从 0.003 8% 增加到 0.010 8% 时,搪瓷钢夹杂物总量增加显著。氮含量继续增加时,夹杂物总量增加的趋势变缓,因此,搪瓷钢控制合适的氮含量(0.01% 左右)即可以得到良好的储氢性能,同时可以控制 RH 增氮时间在 10 min 左右。

### 3 结论

(1) 常规 RH 精炼模式下,出站时搪瓷钢中氮含量在 0.003% ~ 0.004%。RH 增氮模式下,减泵前期增氮较快,后期趋于平缓。RH 减泵增氮 25 min 以内,增氮时间与钢中氮含量的关系基本符合  $y = -0.226x^2 + 9.429x + 31.21$  的二次项公式。

(2) 搪瓷钢中夹杂物主要有 4 类,分别是单独的大尺寸的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  夹杂(周围有少量  $\text{Ti}_x\text{S}$  的析出物);较大尺寸的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与 TiN、 $\text{Ti}_x\text{S}$  的复合夹杂;较大尺寸的 TiN 与  $\text{Ti}_x\text{S}$  的复合夹杂和小颗粒的  $\text{Ti}_x\text{S}$  夹杂。其中含 Ti 的第二相以小尺寸的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  夹杂为核心长大。

(3) 常规工艺搪瓷钢中氮含量为 0.003 8%,两个增氮的搪瓷钢中氮含量分别为 0.010 8%、0.012 7%。对应的钢中夹杂物总量分别是 355.61、545.74 和 558.77  $\mu\text{m}^2/\text{mm}^2$ 。

(4) 决定搪瓷钢储氢性能的夹杂物总量与氮含量呈正相关。考虑搪瓷钢储氢性能和 RH 增氮时间,氮含量合适的控制目标为 0.01%,增氮时间 10 min 左右。

### 参考文献

- [1] 张万灵,刘建容,黄先球,等. 冷轧搪瓷钢板抗磷爆性能研究[J]. 武钢技术,2013,51(3):22-24.
- [2] 宋乙峰,杨宏武,杜蓉,等. 冷轧搪瓷钢的夹杂物与抗磷爆性能[J]. 钢铁研究学报,2015,27(9):68-72.
- [3] 叶姜,樊雷. 深冲搪瓷钢 DC03EK 析出物及其抗磷爆性能分析[J]. 中国冶金,2018,28(12):41-44.
- [4] 李晓杰,孙智,徐春. 钒钛微合金搪瓷钢中析出相和贮氢性能的研究[J]. 热处理,2013,28(4):32-35.
- [5] 张晨. 钛含量对冷轧搪瓷钢的抗磷爆性能及密着性能的影响[D]. 合肥:安徽工业大学,2018.
- [6] 王晓南,杜林秀,董福涛,等. Ti 对 DC01EK 冷轧搪瓷用钢组织性能的影响[J]. 轧钢,2011,28(5):1-3.
- [7] 董福涛. 冷轧搪瓷钢析出相控制与成形性能和抗磷爆性能研究[D]. 沈阳:东北大学,2014.
- [8] 邵肖静,刘再旺,黄学启,等. 超低碳冷轧搪瓷钢化学成分对第二相影响的热力学分析[C]//第十一届钢铁年会,北京:冶金工业出版社,2017:1-5.
- [9] 张军,韦泽,熊云松,等. RH 精炼氮合金化技术探索[J]. 宽厚板,2017,23(3):39-41.
- [10] 王万军,雷少龙,姜敏,等. Al 脱氧钢中氧化物对 MnS 析出的影响[J]. 北京科技大学学报,2013,35(11):1443-1449.

隋亚飞(1988-),男,博士,高级工程师,2010年北京科技大学(本科)毕业,炼钢工艺研究。E-mail:fly100@126.com

收稿日期:2020-04-01