

· 综述 ·



炼钢流程中氮元素控制与预测进展综述

韩逸飞, 张兴淦, 蒋达伟, 夏云进, 孙桂林
(安徽工业大学冶金工程学院, 马鞍山 243002)

摘要:提升钢材洁净度是钢铁企业增强产品竞争力、拓展高端市场的核心战略。氮在钢中常被视为有害元素,其含量过高会显著恶化钢材的塑性、韧性及耐久性,因此,实现钢液的低氮化控制是提高洁净度的关键方法。本综述系统梳理了炼钢过程氮控制的热力学与动力学原理,并深入剖析了影响钢中氮含量的关键工艺因素,包括,1)表面活性元素(O,S)对气-液界面反应的“阻塞效应”及其临界含量(如 $w[\text{O}] > 0.04\%$ 或 $w[\text{S}] > 0.06\%$ 时脱氮近乎停滞);2)碳氧(CO)气泡的脱氮作用及如何通过工艺优化(如添加发泡剂)延长其有效脱氮时间;3)高氮容量熔渣的化学吸氮机制及渣系组分(如CaO/Al₂O₃比、CaF₂含量)对氮溶解度的调控;4)真空处理中低氮分压的热力学优势与吹氩搅拌的动力学协同机制;5)电弧炉中电弧电离导致的特有增氮问题及缓解策略。在此基础上,总结了以山钢、首钢、太钢为代表的工业实践低氮控制技术,并重点评述了近五年涌现的氮含量预测模型(如Nam的转炉动态模型、Wei的AOD时变热力学模型等),通过横向对比指出现有模型在普适性、实时性及对极端工况的适应性方面仍存在局限。最后,展望指出未来低氮钢生产应聚焦于电弧工艺优化、全局智能化控制,并特别强调了在“双碳”战略背景下,通过形成氮碳化物实现碳、氮协同去除的绿色冶金新路径具有重要前景。

关键词:脱氮;热力学与动力学;表面活性元素;吸氮渣;氮模型

DOI:10. 20057/j. 1003-8620. N250522 **中图分类号:**TF4

Process Review of Nitrogen Control and Prediction during Steelmaking

Han Yifei, Zhang Xinggan, Jiang Dawei, Xia Yunjin, Sun Guilin
(School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China)

Abstract: Improving steel cleanliness is a core strategy for steel enterprises to enhance product competitiveness and expand into high-end markets. Nitrogen is often regarded as a harmful element in steel, as excessively high levels can significantly deteriorate the plasticity, toughness, and durability of steel. Therefore, achieving low nitrogen control in molten steel is a key method for enhancing cleanliness. This review systematically outlines the thermodynamic and kinetic principles of nitrogen control during the steelmaking process and provides an in-depth analysis of key process factors affecting nitrogen content in steel, including, 1) The "blocking effect" of surface-active elements (O, S) on gas-liquid interface reactions and their critical content thresholds (e. g., denitrification nearly stagnates when $w[\text{O}] > 0.04\%$ or $w[\text{S}] > 0.06\%$); 2) The denitrification effect of carbon-oxygen (CO) bubbles and how to prolong their effective denitrification duration through process optimization (e. g., adding foaming agents); 3) The chemical nitrogen absorption mechanism of slags with high nitrogen capacity and the regulation of nitrogen solubility by slag system components (e. g., CaO/Al₂O₃ ratio, CaF₂ content); 4) The thermodynamic advantages of low nitrogen partial pressure during vacuum treatment and the kinetic synergy with argon stirring; 5) The unique nitrogen pickup issue caused by arc ionization in electric arc furnaces and corresponding mitigation strategies. Based on this, the article summarizes industrial practices in low nitrogen control technology represented by ShanSteel, Shougang, and TISCO. Furthermore, this review critically examines nitrogen content prediction models that have emerged in recent years (such as Nam's dynamic converter model and Wei's time-dependent thermodynamic model for AOD), highlighting through comparative analysis the existing limitations of these models in terms of universality, real-time capability, and adaptability to extreme operating conditions. Finally, the outlook points out that future low nitrogen steel production should focus on arc process optimization and global intelligent control, with particular emphasis on the promising new green metallurgical pathway of synergistic carbon and nitrogen removal through the formation of carbonitrides under the "dual-carbon" strategic background.

Key Words: Nitrogen Removal; Thermodynamics and Kinetics; Surface-active Elements; Nitrogen-absorbing Slag; Nitrogen Control Models

作者简介: 韩逸飞(2002—),男,硕士; **E-mail:**15665611667@163.com; **收稿日期:**2025-08-21

通信作者: 孙桂林(1987—),男,博士,讲师; **E-mail:**ustbsgl@163.com

Editorial Office of Special Steel. OA under CC BY-NC-ND 4.0

我国制造业水平的快速发展迫切需要有更高质量的钢材与其俱进,钢材洁净度控制已成为提升产品质量的关键技术挑战。其中,对钢中气体元素与夹杂物的精准调控尤为关键。氮元素作为典型有害元素,其质量分数直接关系到钢材性能。对洁净度要求较高的钢种如优质钢管、IF 钢,要求其氮质量分数在 40×10^{-6} 左右,而镀锌钢板、热轧板等要求较为宽松的钢种也需要将氮质量分数降到 150×10^{-6} 以下,详情可参考表 1^[1-2]。

氮在钢中的存在形式主要包括以下四种:1) 以气态形式溶解;2) 与铁元素结合形成氮化铁化合物;3) 以间隙固溶体形式固溶于钢基体;4) 与合金元素(如 Ti、Al 等)发生反应生成氮化物夹杂,这些因素会在不同方面影响钢的整体性能^[3-4]。氮含量大于 0.001% 时,在铸铁中会形成气孔,含量大于 0.001 5% 时,会在 IN100 高温合金中产生大量显微缩孔^[5];在 200 ~ 300 °C,低碳钢在冷却凝固过程中会析出 Fe_4N ,这是一种间隙固溶体,会阻碍位错运动,导致钢材塑性下降、脆性增加,也就是会发生蓝脆现象(Blue Brittleness)^[6]。而在高碳钢中,由于大量碳化物的存在,蓝脆效应并不显著,此时氮对钢性能的恶化以时效脆化(Age Embrittlement)为主,氮原子在常温下会逐渐向晶界或位错处扩散偏聚,形成柯氏气团(Cottrell Atmosphere),阻碍位错移动,长期储存或使用后,钢材的冲击韧性显著降低,易发生突然断裂^[7]。N 与 Ti、Nb、V 等金属结合形成的细小氮化物,会在晶界处形成钉扎效应,并抑制奥氏体的形变再结晶和长大,以晶粒细化 and 析出强化的形式对钢进行强韧化处理,但其增强有限度,如当 Nb 含量约百分之 0.06 时,对钢强化作用就到达了极限,并且会损坏热塑性,降低韧性,降低钢的焊接性能同时会导致晶界脆化,增加冷脆倾向^[8-11]。氮化物夹杂以 TiN 和 AlN 为代表,当钢基为软韧相,夹杂物与基体界面处会产生应力集中,易引起夹杂物自身开裂;当钢基为脆硬相,夹杂物会导致其附近的钢基体产生裂纹,具体对材料疲劳性能的影响因素如图 1 所示^[6,12]。氮元素是一把“双刃剑”,是否能利用氮元素提高钢的强度、硬度、耐磨和耐腐蚀性,与钢的生产方法,钢内合金元素的类别、数量和添加方式,具体工艺等都有关系^[13-14],但对于大部分钢种而言,其弊端远大于益处,为此,研究人员正致力于通过低氮化

处理提升钢水洁净度,进而实现材料综合性能的提高。

本综述系统概括了国内外对钢低氮化处理的研究现状,从气液界面氮活动的动力学和热力学、钢中氮元素来源和影响钢中氮元素的因素三个方面展开论述,图 2 为主要氮来源及氮对钢材性能的影响。首次以低氮钢生产相关因素为体系,探讨了包括表面活性元素、碳氧反应、渣系、真空度和电弧炉增氮等因素对钢中氮含量的影响。最后列举了近五年来在应用上表现效果较好的一些模型。在以上基础上,总结出如今低氮生产的不足及未来趋势。本综述尝试通过对现有研究成果的梳理与归纳,期望能够为相关领域的研究者提供些许参考,或对研究思路的拓展有所帮助。

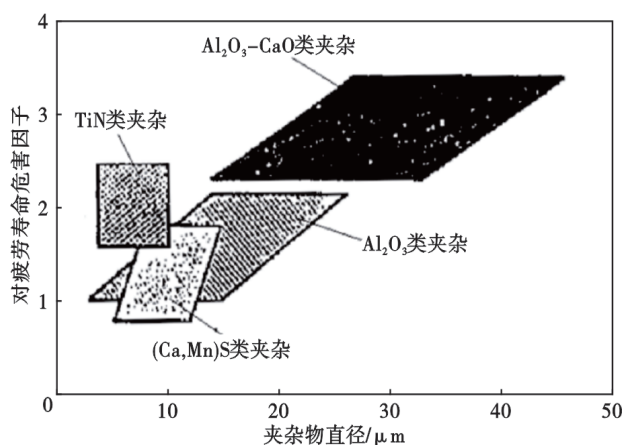


图 1 对材料疲劳性能的影响因素

Fig. 1 The Influencing Factors on Fatigue Properties of Materials

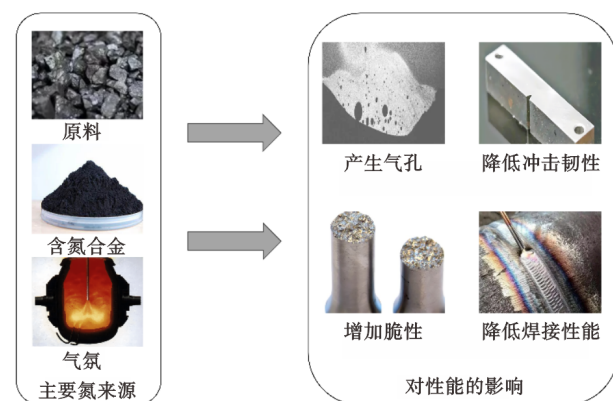


图 2 主要氮来源及氮对钢材性能的影响

Fig. 2 Main sources of nitrogen and their effects on steel properties

表1 各钢种成品氮要求(质量分数)

Table 1 Nitrogen content requirements for finished products of various steel grades 10^{-6}

钢种	$w[\text{N}]^{[1]}$	$w[\text{N}]^{[2]}$
锻件钢	80	70~90
船舶钢		30
帘线钢	20~50	
低碳钢丝	60	50
IF钢	30	
镀锌钢板		25~150
热轧板	40~60	60~150
微合金钢		60~90
优质钢管	40	

注:(1) $w[\text{N}]^{[1]}$ 来源于参考文献[1];(2) $w[\text{N}]^{[2]}$ 来源于参考文献[2]。

1 氮反应热力学/动力学

1.1 氮反应热力学

在低压低合金浓度下,钢液中氮溶解度服从西华特(Sievert)定律^[15],即氮在金属中的溶解度与热力学平衡下氮分压的平方根成正比,详情见式(1)、(2)、(3)。

$$w([\text{N}]) = \frac{K_{\text{N}}}{f_{\text{N}}} \sqrt{p_{\text{N}_2}/P^0} \quad (1)$$

$$\lg f_{\text{N}} = \sum_{i=1}^n e_{\text{N}}^i [\%i] + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n r_{\text{N}}^i [\%i]^2 \quad (2)$$

$$K_{\text{N}} = f_{\text{N}} \cdot [\% \text{N}] / (P_{\text{N}_2}/P^0)^{1/2} \quad (3)$$

K_{N} 可按式(4)计算^[16]:

$$\log K_{\text{N}} = -564/T - 1.095 \quad (4)$$

式中, K_{N} 为氮溶解平衡常数; f_{N} 为氮活度系数; P_{N_2} 为氮气压, kPa; P^0 为标准大气压, kPa; $[\% \text{N}]$ 为钢液中氮质量分数, %; e_{N}^i 表示氮与元素*i*的一阶相互作用; r_{N}^i 为氮与元素*i*的二阶相互作用系数。

在高压高合金含量条件下,准确预测钢液中氮溶解度必须要考虑合金元素对氮的二阶相互作用系数。在1600℃时,不同合金元素与氮对应一阶与二阶相互作用系数参考表2^[17-19]。

目前常用转炉氮溶解度热力学方程

为式(5)^[20]:

$$\begin{aligned} \log [\text{pctN}] = & \frac{1}{2} \log \frac{P_{\text{N}_2}}{P^0} + \left(\frac{-175}{T} - 1.257 \right) - \\ & \left\{ \left(\frac{-81}{T} - 0.00709 \right) [\text{pctCr}] + 0.00617 [\text{pctNi}] + \right. \\ & \left. \left(\frac{-65.1}{T} + 0.0264 \right) [\text{pctMo}] + \right. \\ & \left. \left(\frac{-43.5}{T} + 0.01898 \right) [\text{pctMn}] + \right. \\ & 0.000403 [\text{pctCr}]^2 - 0.000048 [\text{pctMo}]^2 - \\ & 0.000958 [\text{pctMn}]^2 + 0.25 [\text{pctC}] + \\ & 0.025 [\text{pctSi}] + 0.009 [\text{pctCu}] + \\ & 0.012 [\text{pctCo}] - 0.002 [\text{pctW}] - \\ & \left. 0.123 [\text{pctV}] - 0.068 [\text{pctNb}] \right\} \quad (5) \end{aligned}$$

上述热力学公式可以在很宽泛的成分和温度范围使用,计算得到的结果与测量值之间的误差不超过0.025%。

1.2 氮反应动力学

冶金体系中氮的迁移源于钢液吸氮与脱氮反应的共存与竞争。氮含量的增减直接取决于两者速率的相对大小,吸氮更快则增,脱氮更快则减。脱氮反应与吸氮反应相同,是气液相界面化学反应,脱氮过程的步骤如下^[21]:

- 1)液相内部的[N]迁移至钢液边界层;
- 2)随后穿过该边界层抵达液-气界面;
- 3)在界面发生脱氮反应,生成氮气;
- 4)生成的氮气穿过气相边界层;
- 5)最终进入气相主体。

脱氮总速度由速度慢的环节决定,对钢液的强搅拌,吹气等操作导致1)、4)、5)步骤进行迅速,不可能成为脱氮环节的限制性环节,故脱氮总速度由步骤2)和3)混合控制,如图3所示^[22-23]。

氮溶解过程与脱氮过程互为逆过程^[24],即其反应速度主要受:1)氮气在气-液界面上发生反应;2)[N]在液相边界层传质两环节限制,脱氮总速度式、

表2 不同合金元素与氮对应一阶与二阶相互作用系数

Table 2 First-order and second-order interaction coefficients between different alloying elements and nitrogen

系数	N	C	O	Si	S	Nb	V
e_{N}^i	0	0.125	0.057	0.065	0.007	-0.42	-0.10
r_{N}^i	-	0.0215	-	-	-	0.00068	0.00249
系数	Cr	Mn	Mo	P	Ni	Cu	B
e_{N}^i	-0.045	-0.024	-0.10	0.045	0.011	0.026	0.074
r_{N}^i	0.00035	0.000032	0.000079	-	0.000035	-	-

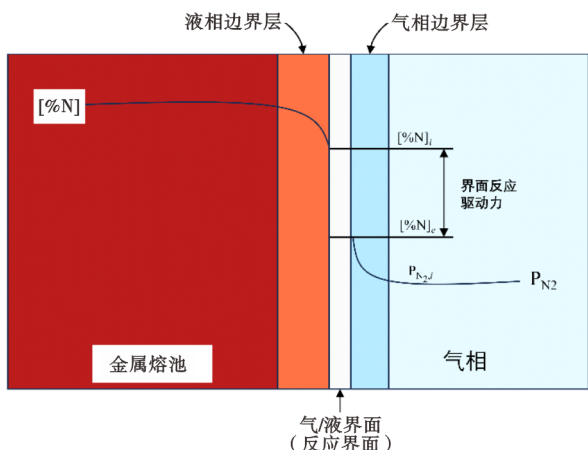


图 3 脱氮过程动力学传质示意图

Fig. 3 Schematic diagram of mass transfer kinetics during de-nitrogenation

吸氮总速度式分别用式(6)、(7)表示。

$$\left(-\frac{d[\%N]}{d\tau} \right) = k_{L,N} \frac{F}{V_m} \left([\%N] - \frac{-k_{L,N} + \sqrt{k_{L,N}^2 + 4k_{C,N}(k_{L,N}[\%N] + k_{C,N}[\%N]_{eq}^2)}}{2k_{C,N}} \right) \quad (6)$$

$$\left(\frac{d[\%N]}{d\tau} \right) = \frac{F}{V_m} \left(\frac{[\%N]_e - [\%N]}{\frac{1}{k_{C,N}} + \frac{1}{k_{L,N}}} \right) \quad (7)$$

式中, F 为钢液与空气的气-液相界面积, m^2 ; V_m 为钢液体积, m^3 ; $[\%N]_e$ 为与表面氮分压平衡时钢液中氮质量分数, %; $k_{L,N}$ 为氮在钢液侧边界层传质系数; $k_{C,N}$ 为界面反应常数; $[\%N]_i$ 为钢液-

气相界面氮的含量; τ , % 为反应时间的某时刻, min。

2 钢中氮元素来源

炼钢生产中的氮元素主要来源于原料、精炼辅料、含氮合金以及空气接触。原料包括铁水、废钢、碳粉等, 辅料中增碳剂和造渣剂含氮量较高, 详情见表 3^[25], 加入的含氮合金有氮化锰、氮化硅锰、氮化铬等^[18], 与空气接触的环节主要有转炉或电炉炼钢过程、出钢过程、连铸浇钢过程^[26]。

不论是电弧炉冶炼流程还是转炉冶炼流程, 提供氮质量分数最多的成分都是原料包含的废钢和碳粉。生铁中的高碳、硅量降低了氮的溶解度, 故含氮量比废钢低, 不同的废钢种类包含的氮含量最多有三倍的差值。铬、钒、铌等元素会提高氮的溶解度^[27-29], 含这些物质的辅料氮含量也会相对增加, 详见表 4。除了原料本身的含氮量, 其种类、添加比例、添加方式、添加数量和添加批次都对钢液含氮量有影响^[30-31]。

3 低氮化处理相关因素

实际脱氮过程是多个因素的高度耦合作用, 想要精准控制氮元素含量需要对冶炼过程中的各个相关因素进行研究, 在整个冶金流程中各个环节都有一些因素影响钢中氮含量, 出钢氮含量变化可参考图 4^[32], 接下来将对关键因素进行重点讲解并介绍当今企业低氮处理的方法。

3.1 表面活性元素 O, S

从热力学上分析, O 和 S 有助于脱氮。但事实与之相反, O、S、N 都是表面活性元素, O 和 S 会占据气-液界面 [N] 的活性点位, 从而降低脱氮速率常数, 阻碍氮的吸收或脱除^[33-34]。图 5、图 6 为 U71Mn

表 3 电弧炉一般冶炼原料中氮(质量分数)

Table 3 Nitrogen content in typical EAF general charge materials

					%
废钢	生铁块	直还铁	碳粉	氧气	石灰
0.003~0.120	0.002~0.003	0.002~0.003	0.5~1.0	0.003~0.020	0.040

表 4 精炼过程辅料的氮(质量分数)

Table 4 Nitrogen content of auxiliary materials used in the refining process

合金材料与脱氧剂		增碳剂		造渣剂			
辅料分类	N	辅料分类	N	辅料分类	N		
硅铁	0.010 0 ~ 0.032 0	硅锰合金	0.008 5	碳线	0.28	石灰	0.040
低碳锰钢	0.070 0	铬铁	0.080 ~ 0.170	无烟煤	0.38 ~ 1.00	电石	0.130
高碳锰钢	0.014 0	钒铁	0.260	电极渣	0.67	萤石	0.310
电解锰	0.004 5	铌铁	0.027	焦粉	0.09 ~ 1.02		
铝锭	0.001 0			低氮焦	0.07		

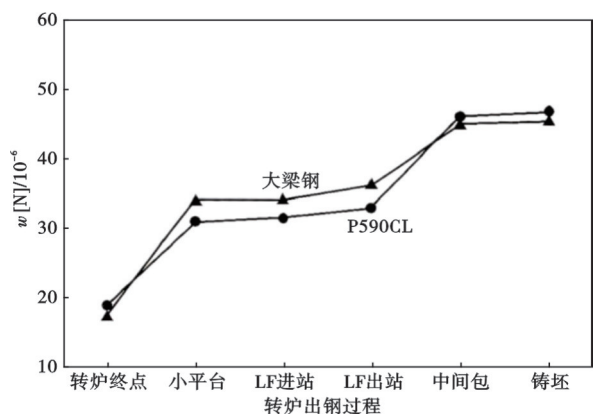


图 4 LD-LF-CC 流程典型钢种全流程氮含量变化

Fig. 4 Nitrogen content evolution in typical steel grades throughout the LD-LF-CC metallurgical process

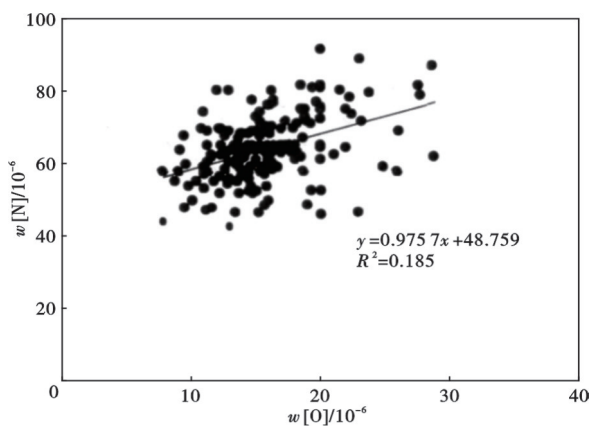


图 5 钢中氧含量和氮含量关系

Fig. 5 The interrelationship between oxygen and nitrogen concentrations in steel

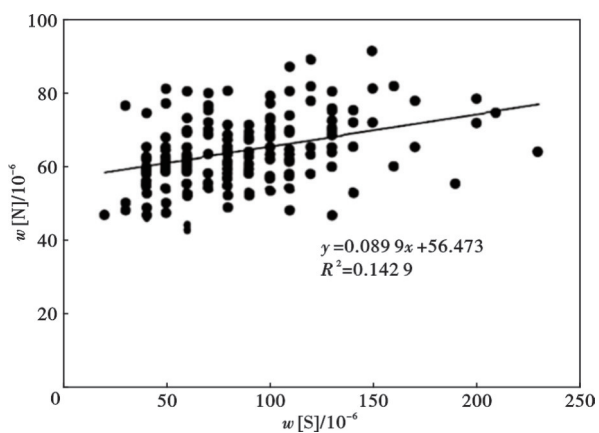


图 6 钢中硫含量和氮含量关系

Fig. 6 The Interrelationship between sulfur and nitrogen concentrations in steel

钢精炼后的氧、硫与氮的关系,图中样本数目为 178 炉, R 为相关系数^[35]。图 7 为 O、S 影响脱氮原理图。

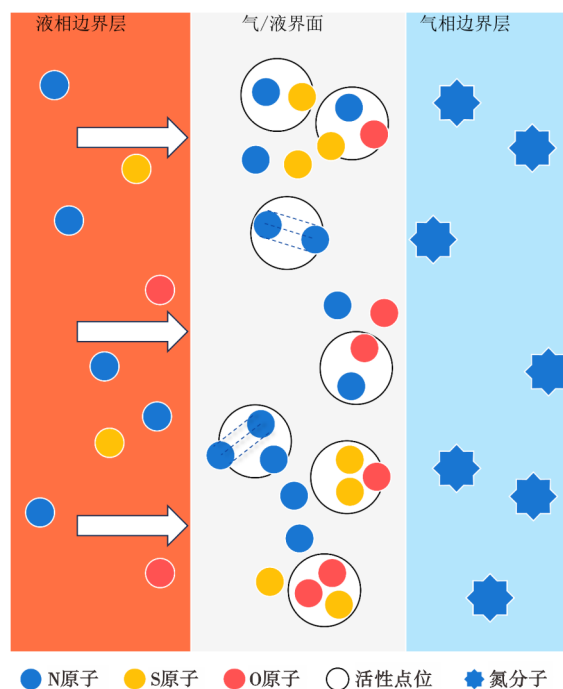


图 7 O、S 对脱氮的影响

Fig. 7 The influence of oxygen and sulfur on denitrogenation

Elliott 等^[36]学者研究发现,当溶解氧质量分数为 0.006% ~ 0.080% 时,界面传质为控速环节,反应呈一级动力学特征。长隆郎等^[37]进一步指出高氧含量下,反应速率受界面反应所控制,氮吸附速率与其分压值成比例(二级反应);低氧含量时,吸附速率与分压平方根成正比,反应由传质过程主导。

业内普遍认为,O、S 对钢液脱氮/吸氮影响主要在界面反应上。当氧硫含量较高时,脱氮/吸氮反应速率主要受界面反应阻碍,当 $w[O]$ 为 0.04% 或 $w[S]$ 为 0.06% 时钢中 N 含量几乎不变^[38-39];而在氧硫含量较低时,阻碍其反应速率的主要因素是传质速度,这个临界点时 $w[S]$ 为 0.029%。万谷志朗等^[40]经过研究得出钢液的表现脱氮速率常数 k_N 与 $w[O]$ 、 $w[S]$ 的实验关系式为:

$$k_N = \frac{0.974f_N^2}{\{1 + 28.4w[O] + 5.35w[S]\}^2} \quad (8)$$

目前,各研究人员力求在除氮环节前减少 O、S 的影响,Mg 和 Ce 因它们与 O 和 S 的强热力学亲和度和改良夹杂物的能力,故可以减少脱氮过程 O、S 的阻碍作用^[41-42]。山钢莱芜分公司在电炉出钢过程中加入复合脱氧剂,在精炼炉出钢前喂入铝线从而减少真空处理过程中氧对脱氮的阻碍作用^[43]。华菱涟源钢铁公司对比了转炉出钢过程加铝、转炉出钢后加铝、LF 首次送电后加铝,发现在送电后加铝,钢

中氮含量最少^[44]。

钢厂现如今通过表面活性元素减少钢中氮含量的方向主要有两个:1)在需要除氮的环节降低表面活性元素影响,减少其对脱氮的阻碍作用;2)在不需要脱氮的环节通过增加钢中表面活性元素以阻碍吸氮。

在冶金脱氮的复杂过程中,界面反应并非唯一的控制环节,其效率更依赖强劲的动力学条件。而剧烈的碳氧反应,正是这一过程的核心驱动力。

3.2 碳氧反应

转炉吹炼时,钢水脱氮主要伴随脱碳反应进行。大量吹氧与钢中碳生成CO(及少量CO₂)气泡,其内部氮分压趋近于零,由西华特定律得知,这会使得氮极易容易进入气泡,进而脱离钢液,具体可参考图8^[45-46],除此之外,CO气体上浮过程也会对钢液起到较强的搅拌作用,有助于脱氮^[47]。也有人认为,关键因素不是分压而是由于碳氧反应产生大量热,氮原子生成氮气又是吸热反应,并且高温会使表面张力减弱,降低氧硫阻碍效果,这才导致大量游离氮元素进入气泡^[21]。

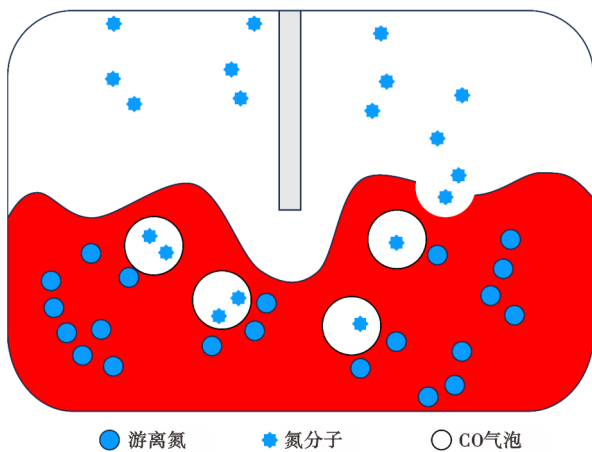


图 8 碳氧反应脱氮示意图

Fig . 8 Schematic diagram of nitrogen removal via carbon-oxygen redox reaction mechanism

转炉吹炼初期,氧气优先脱硅,此时无气体生成,脱氮效率低;中期碳氧反应增强,火点区高温生成的大量CO增加脱氮速率;后期因碳含量降低,脱氮速率衰减。当脱氮速率低于吸氮速率时(标志吹炼初期结束),转为增氮阶段^[48]。台湾中钢公司研究人员为了解决这一问题,在之后的阶段添加白云石,产生的大量CO₂形成正压层可以阻止吸氮^[49]。PALG等提出可以通过向炉内加入氧化铁粉的方式

增强碳氧反应,从而延长碳氧反应时间和强度^[50-51]。当吹炼结束时,钢液中仍会进行较弱的碳氧反应,碳元素含量越高,碳氧反应越剧烈,脱氮速率也越高^[52]。并且此时常会由于终点温度、钢水成分等因素进行补吹,补吹氧氧量对含氮量的影响参考图9,此时钢水呈低碳高氧态:碳氧反应速率下降,钢水暴露在空气中的时间与面积增加,这些因素导致脱氮速率低于增氮速率,图10为转炉终点碳含量对氮含量影响,转炉终点碳含量越高,碳氧反应越剧烈,终点 $w[N]$ 就越少^[47,53],济钢为了减少吹炼后期火点区的裸漏,在这个阶段加入铁皮和轻烧白云石等发泡剂,降低了出钢氮含量^[54]。

在脱氧阶段通过加入大量C和O来提高碳氧反应强度固然可以增强脱氮效果,但不稳定的CO气体到达大气中会被氧化为CO₂,不符合国家“双碳”战略目标,现在的钢厂还是主要通过阻碍碳氧反应中后期吸氮作用来降低氮含量。

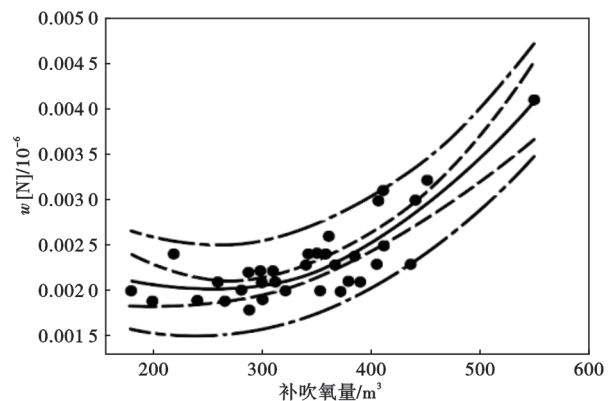


图 9 补吹氧氧量对含氮量的影响

Fig. 9 The impact of supplementary oxygen blowing volume on nitrogen content

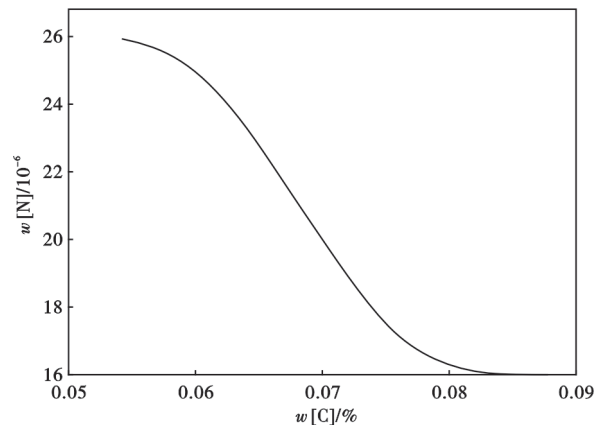


图 10 转炉终点碳含量对氮含量影响

Fig. 10 The influence of end-point carbon content on nitrogen content in the converter process

除了熔池内部的反应,熔池上方的覆盖剂—熔渣也使用其物理和化学性质影响着脱氮反应速率。

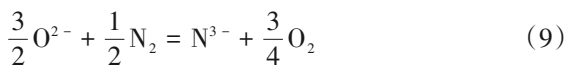
3.3 熔渣

熔渣除氮主要通过两种机制,一是裹挟上浮的氮化物夹杂;二是形成吸氮熔渣,促使氮与之反应生成稳定化合物而去除。前者可控性差,目前主要依靠后者脱氮。

常用吸氮渣系的主要成分为氟化物(以 CaF_2 为主)、 CaO 和 Al_2O_3 ,次要组元包括 SiO_2 和 MgO 等。各组元都在不同方向上有重要作用,氧化钙可以改变网络结构,使氮更多的以自由氮(N^3)和半桥接氮(N^-)的形式溶解到熔渣中^[55]; SiO_2 占比对渣中氮溶解没有直观影响,而是与 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 有关,在 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=3$ 的渣中增加 SiO_2 会降低氮溶解度, CaO 和 Al_2O_3 对氮含量影响如图 11 所示^[56]; Al_2O_3 对渣的氮溶解度方面不是绝对的,当 Al_2O_3 浓度低时,其主要功效为形成网络结构,但在这方面的能力不如 SiO_2 ,当 Al_2O_3 浓度高时,其作用为解聚渣网络,可增加渣溶氮数; CaF_2 的作用是解聚渣网络^[57],当 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 较低时,添加 CaF_2 可以释放渣中以桥接或半桥接的氧从而增加氮的溶解度, N^3 数量与 CaF_2 关系详见图 12^[58]; MgO 可以替代 CaO 以预防预熔渣回潮^[59]。

气相中的氮进入渣中的途径有两种^[60-61]:

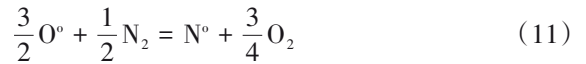
当渣系中不含有 SiO_2 和 Al_2O_3 时等网络氧化物时,氮元素会以游离氮(nonbridging nitrogen)的形式进入熔渣。相应的溶解反应式如(9)所示,炉渣含氮量计算公式如式(10)所示。



$$C_N = (\text{N}^{3-}) \frac{P_{\text{O}_2}^{\frac{3}{4}}}{P_{\text{N}_2}^{\frac{1}{2}}} = k \frac{a_{\text{O}^{2-}}^{\frac{3}{2}}}{f_{\text{N}^{3-}}} \quad (10)$$

当渣系中含有 SiO_2 和 Al_2O_3 时等网络氧化物时,氮会与网络氧化物反应,以结合氮(bridging nitrogen)的形式进入渣中,参考图 13,以 SiO_2 为例。

相应的溶解反应式如(11)所示,炉渣含氮量计算公式如式(12)所示:



$$C_N = (\text{N}^{\circ}) \frac{P_{\text{O}_2}^{\frac{3}{4}}}{P_{\text{N}_2}^{\frac{1}{2}}} = k \frac{a_{\text{O}^{\circ}}^{\frac{3}{2}}}{f_{\text{N}^{\circ}}} \quad (12)$$

式中, C_N 为炉渣的氮容量; (N°) 为炉渣中氮质量分数, %; P_{N_2} 为气相中氮气分压, kPa; P_{O_2} 为气相中氧分压, kPa; k 为氮溶解反应的平衡常数; O° , N° 分别为结合氧和结合氮; $a_{\text{O}^{\circ}}$ 为炉渣中 O° 的活度; $f_{\text{N}^{\circ}}$ 为炉渣中 N° 原子的活度系数。

除了使用高氮容量渣降低钢水氮含量外,各个钢厂都利用了渣的不同性质用来降低氮含量:鞍钢将连铸注余渣回收加入 LF 炉,加速成渣埋弧加热,增厚渣层,减少 $w[\text{N}]$ 为 38.1%^[62]。三宝钢使用可以缩短精炼渣融化时间的碱性预熔渣,增加了渣覆盖在表面的时间,减少 $[\text{N}]$ 的吸收。山钢莱芜分公司使用吸硫渣,降低钢中 S 含量,加速了氮的脱除。安阳钢铁经过实践发现渣系越厚度,真空脱氮时需要的时间越长,在 LF 流程中渣厚应控制在 100~120 mm^[63]。这些操作都利用了渣的“隔离性”,在需要脱氮的环节减少渣层厚度,在氮有机会大量进入钢液的时候增加厚度。

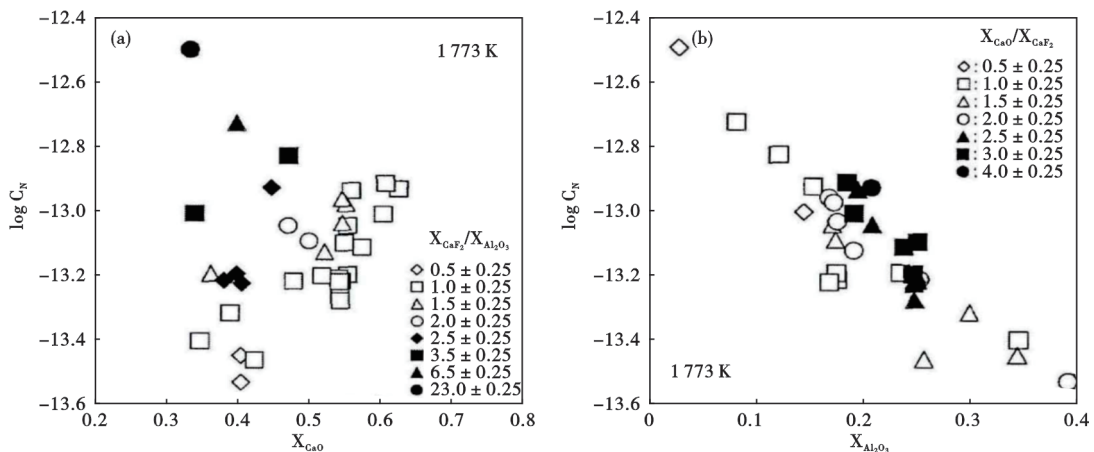


图 11 1773 K 时组分对 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ 渣系氮含量的影响: (a) CaO 含量的影响, (b) Al_2O_3 含量的影响

Fig. 11 The influence of compositional variation on nitrogen content in the $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ slag system at 1773 K : (a) effect of CaO content, (b) effect of Al_2O_3 content

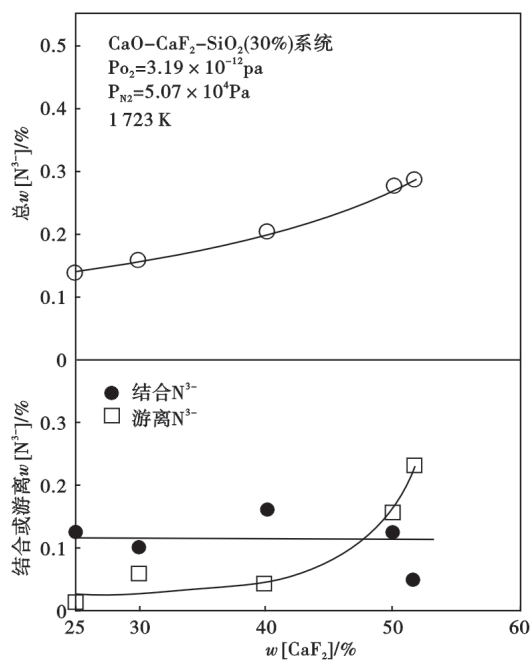


图 12 CaO-CaF₂-SiO₂ 渣系中全氮、自由氮和聚合氮数量与 CaF₂ 的关系
Fig. 12 Relationship of total nitrogen, free nitrogen, and polymerized nitrogen with CaF₂ content in the CaO-CaF₂-SiO₂ slag system

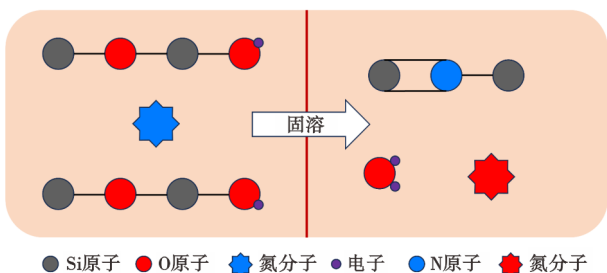


图 13 氮与网格氧化物反应图
Fig. 13 Schematic diagram of nitrogen-lattice oxide reaction mechanism

若要想实现深度脱氮,仅靠以上的条件是不够的,必须创造更有利的脱氮热力学条件,真空度的应用是创造更低氮含量钢材的关键步骤。

3.4 真空度

由上述脱氮/吸氮动力学、热力学分析及西华特定律可知,氮气分压是影响钢液中平衡氮含量的重要因素,真空度越低,氮分压越小,钢液中平衡氮含量越低,如图 14 所示^[64]。

将转炉或电弧炉初炼后的钢水运送至 VD 精炼炉内,在 VD 精炼炉内抽真空配合吹氩搅拌是常用的脱气、去夹杂物流程。在真空脱气过程中,脱氮动力学中的下面两个步骤混合构成了脱氮的限制

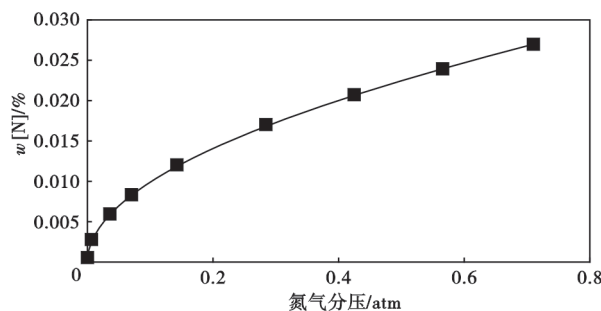


图 14 不同氮气压条件下钢液的平衡氮含量
Fig. 14 Equilibrium nitrogen content in molten steel under different nitrogen partial pressures

性环节:

- (1) [N] 穿过钢液侧边界层到液-气界面和步骤
- (2) [N] 在液-气界面发生界面化学反应,生成氮气

此时钢液脱氮服从 1.5 级反应,脱氮速率表达式为式(13)^[65]:

$$\frac{dw([N])}{dt} = -k_m \frac{A}{2V} \{w([N]) - w([N])_e\}^{1/2} \quad (13)$$

式中, A 为钢液上表面积, m²; w([N]) 为 t 时刻钢液中 N 质量分数, %; V 为钢液体积, m³; w([N])_e 为脱氮反应平衡时 N 质量分数, %; k_m 为混合脱氮速率常数。

氩气泡在钢液中受钢液静压力、真空压差及气液界面表面张力附加压力共同作用。气泡内的总压如式(14)所示,氩气泡内氮的分压式为(15)^[66]。

$$P_i = P_h + P_v \quad (14)$$

$$P_{N_2} = X_{N_2} \cdot P_{总} \quad (15)$$

式中, P_{N₂} 为氮的分压力, kPa; P_i 为氩气泡总受压, kPa; P_h 为氩气泡所受静压, kPa; P_v 为氩气泡所受真空压差, kPa; X_{N₂} 为氮的摩尔分数;

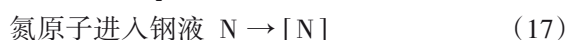
氩气泡自钢液底部上浮,初始位置静压力最大,随上浮高度增加静压力逐渐减小。初始氩气泡内氮分压约为 0,此时脱氮驱动力较强。随着氩气泡上升,静压力降低,由 PV=nRT 可知其体积应当膨胀。但实际过程中由于高静压力的存在,气泡难以膨胀,只需要少量的氮进入氩气泡便可达到脱氮平衡,使得脱氮反应难以进行。在临近液面时,由于抽真空的原因,总压降低,气泡膨胀潜力得以释放,从而使氮分压重新低于平衡值,脱氮驱动力增大,脱氮反应再次开始。

真空度要保持长时间的低水平才能达到脱氮目的,这不符合现实情况,故一般要配合脱碳才能获得好的脱氮效果。如果真空与脱碳不能同时进行,真空槽内的氮会进入钢液导致增氮,河钢人员

通过加快RH压降,避免“脱碳完成-脱氮滞后”的时间窗口降低了钢液 $w[\text{N}]$ 约0.000 1%^[67]。首钢对真空室系统浸渍管进行改造,杜绝漏气,使用惰性气体保护真空室,减少了氮吸收途径^[68]。由于大部分碳氧反应已经在转炉/电炉流程中完成,故精炼阶段只能通过增加真空度的方式来平衡碳氧反应不足所带来的脱氮乏力问题。通过改造浸渍管等设施减少气氛中氮气含量固然可行,但这会带来较高的损耗,并且在设备使用后期效果会变差。真空处理是深度脱氮的必要环节,目的是通过减少氮分压增强脱氮反应并抑制吸氮反应。

3.5 电弧增氮

与转炉冶炼不同的是,在电弧炉冶炼过程中,中心温度高达20 000 °C的电弧会将空气中的氮气分子离解为高活性的氮原子,并且电弧炉中钢液温度超过2 130 °C,在这个温度下O和S对氮的阻碍作用消失,这也使得电炉终点氮含量一般大于转炉终点氮含量,通常为0.007 0%~0.012 0%^[69-70],反应式如式(16)、(17):



在废钢熔化期,电弧始终暴露在空气中,此时熔池内氮含量急速升高。熔清升温期,剧烈的碳氧反应脱去大量氮,碳氧反应初期结束,钢液氮含量再次开始增加^[71]。

多位研究人员都对电炉电弧方面控氮技术进行了研究。山钢人员将入炉铁水比从40%提升到65%,这样既缩短了熔化期,也提高了碳氧反应强度。GONZALEZ P J O等用数值模拟的方法发现长电弧可以加速废钢熔化,减少吸氮^[72]。孙铭山等^[73]使用直流辉光等离子体技术脱氮,实验示意图如图15所示,结果表明,这项技术最佳效果可将钢液 $w[\text{N}]$ 降低到0.001%。

3.6 其他因素

结合具体情况,各钢厂采用不同操作对氮进行控制:

三宝钢铁^[74]选择低氮铁合金、增碳剂和脱氧剂,直接降低进入的氮含量;转炉的原材料是铁水和废钢,河南集团有限公司研究人员^[75]发现当废钢比由5%提高至12%时,转炉终点 $w[\text{N}]$ 由 26×10^{-6} 增至 38×10^{-6} 。日照钢铁集团有限公司研究人员进一步发现废钢比主要通过热平衡来影响转炉终点氮含量^[76]。

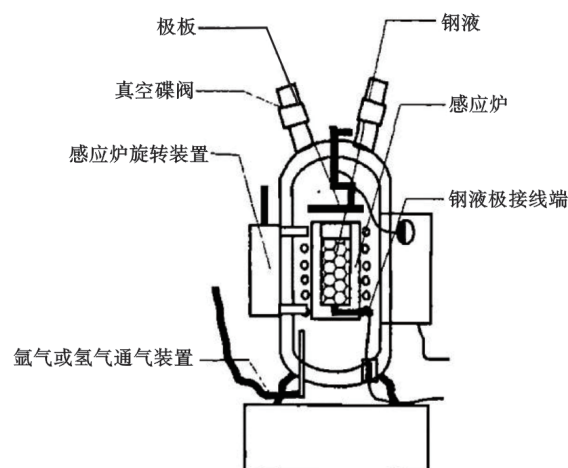


图15 氩辉光等离子体脱氮实验示意图

Fig. 15 Test parameters for nitrogen removal from molten steel in argon glow plasma

剧烈的吹氧和碳氧反应会使钢液裸露出来与空气接触,泡沫渣能覆盖在钢液表面减少气液接触,增大炉渣泡沫化程度,可以防止钢液吸氮^[77]。

太钢研究人员对比了转炉吹炼8 min后氮氩切换和11 min后氮氩切换终点样钢氮含量,发现前者氮含量比后者氮含量减少约一半;出钢环节钢水以敞流浇注的方式注入钢包^[78],钢水会与空气大面积接触从而导致增氮,山西太钢不锈钢有限公司工作人员提出可以在转炉出钢前向钢包内吹氩2 min,将其中空气排出,并加强出钢的维护防止钢液散流进而减少增氮。

南京钢铁有限公司研究人员^[79]建议应当将出钢过程控制在4~6 min,并选择科学合理的合金进行添加;在连铸过程中,钢水和铸坯会与空气进行接触,导致其氮含量增多,现在钢厂多使用全保护浇注来防止钢水吸气、二次氧化和连铸过程增氮,在这个过程中进行氩封,吹氩流量越大铸坯吸氮越少,保护浇筑示意图如图16所示^[80-82]。

多数转炉选用混合吹炼,即顶吹氧气,底吹氩气,这会使吹炼速度更快,碳氧和碳硅反应更均匀全面。在精炼过程中也会吹氩进一步脱去钢液中的夹杂物和多余气体^[83]。在氩气中氮分压为0,吹氩气也具有明显脱氮效果。Dillger钢铁公司的研究人员发现吹氩强度对脱氮的影响很小,主要影响脱氮的因素是吹氩量,对比VD步骤无吹氩和40 m³吹氩,结束时钢液氮含量下降近一半^[84]。Molten等进行对比试验发现,除了喷氩量,喷氩模式也对除氮效果有重要影响,在氩气注入与吹氩、单独吹氩以

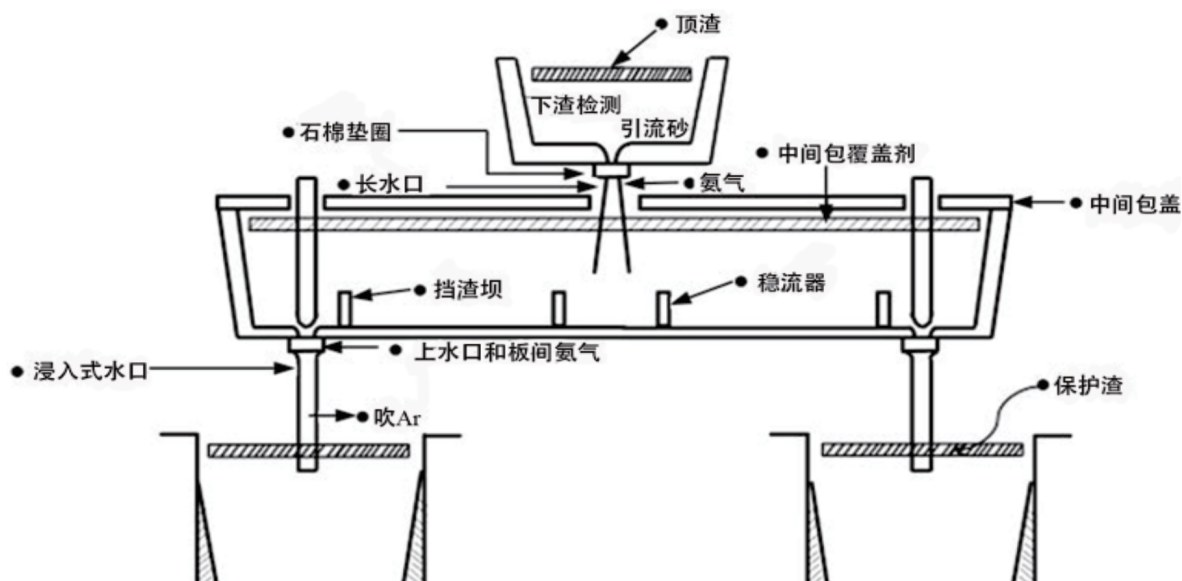


图 16 保护浇筑示意图

Fig. 16 Schematic diagram of protective pouring

及单独氩气注入三种工艺下,除氮效率从高到低依次为注入与吹氩、单独吹氩以及单独氩气注入^[85]。

4 氮模型研究进展

氮模型研究是推动炼钢智能化与数字化转型的重要动力,优秀的氮模型可以实现企业缩短工艺开发周期、减少后续精炼工序的能耗、降低碳排放的需求。在钢铁产业向转型的大背景下,为了抢占绿色、智慧钢铁产业高质量发展赛道,各国研究人员都致力于突破传统经验控制的局限性。近年的氮模型主要是热力学模型和混合模型(动力学和热力学),许多研究人员都在动力学模型基础上进行了多方面的扩展:

Joonhyun Nam 等^[86]将乳浊液区、热点区和底部搅拌气泡区考虑进转炉氮动力学模型中,预测发现渣-金属乳浊液在脱氮过程中起主要作用,并且认为单纯依赖气体切换或延长吹炼时间难以实现深度脱氮。

Dai Tang 等^[87]使用同位素交换技术并结合罐式脱气模型发现:高硅显著抑制氮的界面反应动力学,而锰通过热力学提高氮溶解度,且脱气过程主要受钢液表面区域低压环境下的气泡行为主导。

Pitkala 等^[88]通过将脱氮/吸氮速率方程和溶解度方程结合配合实验数据得到了方程对,并以此建立了经验-热力学-动力学模型,该模型准确预测了 AOD 转炉还原和脱硫阶段钢中氮含量。

北京科技大学张福君等^[89]对电弧炉中的废钢

熔化过程、吹氧脱碳阶段、快速加热阶段进行了氮反应相关的热力学和动力学研究,研究发现废钢熔化过程中气-液界面处氮原子的传质是反应限制步骤;吹氧脱碳阶段气液界面处的化学反应是反应限制步骤;快速加热阶段氮反应受氮气界面传质和化学反应的联合控制。

Wenjing Wei 等^[90]基于现有 AOD 模型构建了涵盖气态、液态金属、固态渣及液态渣多相平衡的瞬态热力学模型。该研究将 AOD 过程分为脱碳期、还原期和脱硫期三个阶段,综合考虑材料添加、多炉渣相和炉渣去除等工艺,建立了钢液氮含量的动态预测模型。数值模拟与实际生产数据对比表明:脱碳阶段的相对误差呈现较大波动(RE(Relative Error)介于-0.05~1.36),而还原期与脱硫期的预测精度显著提升(RE 范围收敛至-0.23~0.29)。

以上模型在相关领域的工业实践中都颇有成效,但这些模型在实验使用的原材料、冶炼流程、保护措施不同,都不具有很强的普适性。并且反应设施内部处于极端环境,想要直观观测近乎不可能,很多参数如表面活性元素覆盖率、气泡尺寸、氮在渣-金反应界面的传质速率等,这加大了模型的不确定性。

5 总结与展望

1)虽然氮模型总是在不断革新,但冶炼现场环境复杂,实际应用仍面临挑战:工作人员更信任经验而非模型;复杂模型计算时间长,控制不及时;以及某些未知现象如废钢、合金辅料成分异常,大气

表5 氮模型
Table 5 Nitrogen model

作者	模型类型	应用工艺	关键考虑因素	主要结论
Nam 等	动态动力学模型	碱性氧气转炉	-喷枪高度-氧气流量-底部气体组成- 温度差异-废钢熔化	-乳化区是脱氮主要区域 -未来低碳路线下脱氮效率下降
Tang&Pistorius	动力学模型	钢包真空脱气装置	-表面活性元素-合金元素-气泡大小 与气相传质-真空压力	高合金钢脱氮速率低于低碳钢
Pitkälä 等	热力学-动力学混合模型	氩氧脱碳精炼	-氮分压-钢液成分 -温度-气体流量	可通过调节 N ₂ /Ar 比例精确控制氮含量
Zhang 等	半经验动力学模型	电弧炉	-初始钢水/渣的成分与重量 -吹气程序(O ₂ /Ar/N ₂ 比例、流量、时间线) -所有物料添加	-废钢熔化期是主要吸氮阶段 -吹 Ar 脱氮效果优于 CO/CO ₂
Wei 等	时变热力学模型	氩氧脱碳精炼	-初始钢水/渣的成分与重量 -吹气程序(O ₂ /Ar/N ₂ 比例、流量、时间线) -所有物料添加	实际生产中脱碳期的高湍流和 CO 气泡对脱氮有重要贡献

压剧烈变化等突发事件发生时,氮模型缺乏具体解释能力。

2) 电弧电离是电弧炉产物氮含量高于转炉产物的主要原因,优化电弧相关工艺,如减少电弧露空时间、降低电弧温度从而达到减少氮气电离等措施可能是未来企业需要聚焦的方向。

3) 氩气保护和碳氧反应是减少钢氮含量的重要措施,由于目前建造水平的局限,在这两个方面无法进行颠覆性突破,但在未来的智能化、自动化钢厂中采用全局氩气保护和保持时间权重、效率更高的碳氧反应等措施是解决钢材氮浓度过高的有效方法之一。

参考文献

- [1] PILLIOD C F. Variables Affecting the Nitrogen Content of Carbon and Low Alloy Acid Electric Arc Furnace Steels [C]//Electric Furnace Proceedings, 1985, 43: 191-194.
- [2] NILLES P. EAF technology: State of the art and future trends [J]. International Iron and Steel Institute, Committee on, 2000.
- [3] 张仲秋, 李新亚, 娄延春, 等. 含氮不锈钢研究的进展 [J]. 铸造, 2002, 51(11): 661-665.
- [4] 薄鑫涛. 氮在钢中的有害作用 [J]. 热处理, 2020, 35(4): 28.
- [5] 虞明全, 王治政, 徐明华, 等. 超纯轴承钢的精炼工艺 [J]. 钢铁, 2006, 41(9): 26-29.
- [6] Rainforth W M, Black M P, Higginson R L, et al. Precipitation of NbC in a model austenitic steel [J]. Acta Materialia, 2002, 50(4): 735-747.
- [7] 宋红艳. 钢中的气体元素 [J]. 热处理, 2021, 36(1): 58-60.
- [8] 唱鹤鸣, 孟庆应, 傅杰. 金属液的脱氮 [J]. 钢铁研究学报, 1995, 7(5): 73-79.
- [9] 张大征, 李振楠, 李维娟, 等. 高强海工钢 EH36 中氢扩散行为研究 [J]. 鞍钢技术, 2023(6): 37-42+50.
- [10] 韩孝永. 铌、钒、钛在微合金钢中的作用 [J]. 宽厚板, 2006, 12(1): 39-41.
- [11] Smith R M, Dunne D. Structural aspects of alloy carbonitride precipitation in microalloyed steels [J]. Materials Forum, 1988, 11: 166-181.
- [12] 李晓林, 肖宝亮, 崔阳, 等. Nb、Ti 微合金钢中碳氮化物固溶与再析出的研究 [J]. 材料导报, 2017, 31(2): 105-111.
- [13] Xie X S, Zeng Y P, Wang M M, et al. Micro-mechanical behavior of inclusions in advanced steels [C]. Advanced Steels. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011: 93-102.
- [14] Zhang L P, Davis C L, Strangwood M. Dependency of fracture toughness on the inhomogeneity of coarse TiN particle distribution in a low alloy steel [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2001, 32(5): 1147-1155.
- [15] 张春亮, 王建昌. 转炉冶炼过程中氮含量的控制研究与实践 [J]. 山西冶金, 2021, 44(5): 59-60.
- [16] 本刊. 氮、氢对钢铁产品的危害或作用 [J]. 新疆钢铁, 2022(4): 40.
- [17] A. SIEVERTS. [J]. Z. Met., 1929, 21: 37-46.
- [18] 赵俊学, 李林波, 李小明, 等. 冶金原理 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012: 334.
- [19] 赵定国, 吕晓芳, 王书桓, 等. 高压-底吹氩法高氮钢精炼因素分析 [J]. 钢铁, 2009, 44(8): 29-33+47.
- [20] 尹世友, 姜周华, 李阳, 等. 奥氏体不锈钢熔体氮溶解行为的研究 [J]. 中国冶金, 2007, 17(3): 38-42.
- [21] 张峰, 李光强, 朱诚意. 高氮 Fe-Cr-Mn-Ni 系奥氏体不锈钢的加压感应熔炼 [J]. 特殊钢, 2005, 26(5): 10-13.
- [22] Pitkälä J, Holappa L, Jokilaakso A. A study of the effect of alloying elements and temperature on nitrogen solubility in industrial stainless steelmaking [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2022, 53(4): 2364-2376.
- [23] 傅杰. 钢冶金过程动力学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001: 355.
- [24] 席浩栋. 含氮高强钢 Q550D 冶炼过程氮含量控制研究 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2022.

- [25] 李峻, 曾加庆. 80 t 转炉复吹冶炼过程脱氮机理研究[J]. 炼钢, 2006, 22(3): 31-34.
- [26] 张伯影, 田博涵, 魏光升. 电炉炼钢流程氮含量变化及控制技术新进展[J]. 工业加热, 2020, 49(6): 19-24.
- [27] 康伟, 李应江. 超低碳冷轧搪瓷钢 RH 增氮工艺研究[J]. 金属材料与冶金工程, 2024, 52(2): 54-58.
- [28] 李伟. 连铸钢水增氮原因分析与改进[J]. 天津冶金, 2013(3): 4-6.
- [29] DARKEN L S, GURRY R W. Physical chemistry of Metals. New York, Toronto, London, McGraw-Hill Book Company, INC [J]. 1953.
- [30] 翟启杰. 氮在铸铁中的作用及含氮高强度灰铸铁 铸铁中的微量元素讲座之二[J]. 现代铸铁, 2001, 21(2): 27-33.
- [31] 赵鲁生, 赵新武. 氮对灰铸铁性能的影响[C]. 第十三届中国铸造协会年会论文集. 2017: 412-416.
- [32] 王学林. SWRH82B 钢生产中氮含量的控制实践[J]. 冶金与材料, 2023, 15(6): 112-114.
- [33] 李萍, 周昊, 刘俊宝, 等. 钒氮微合金化技术中氮收得率影响因素分析[J]. 山东冶金, 2022, 44(6): 54-56.
- [34] 陈均, 曾建华, 陈永, 等. 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[J]. 特殊钢, 2016, 37(2): 49-53.
- [35] 長隆郎, 井上道雄. 表面活性成分を含む溶鉄の窒素吸収速度に関する研究[J/OL]. 鉄と鋼, 1968, 54(1): 19-34.
- [36] Numata M, Higuchi Y. Effect of changes in sulfur and oxygen concentration on change in nitrogen concentration in liquid steel during CaO-CaSi Powder blowing under reduced pressure [J]. ISIJ International, 2012, 52(11): 2019-2025.
- [37] 李峰. 氮含量对 U71Mn 高速钢轨钢质的影响研究[J]. 物理测试, 2010, 28(5): 19-21+24.
- [38] PEHLKE R D, ELLIOTT J F. Solubility of Nitrogen in Liquid Iron Alloys Kinetics [J]. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 1963, 277(4): 844-849.
- [39] 長隆郎, 井上道雄. 溶鉄の窒素吸収速度およびそれにおよぼす炭素, 珪素, マンガンおよびクロムの影響について[J/OL]. 鉄と鋼, 1967, 53(12): 1393-1406.
- [40] 成国光, 赵沛, 刘龙生, 等. 表面活性元素影响钢液吸氮机理的研究[J]. 钢铁研究, 1997, 25(2): 3-8.
- [41] Kadoguchi K, Sano M, Mori K. Rate of absorption of injected nitrogen in molten iron [J]. Tetsu-to-Hagane, 1985, 71(1): 70-77.
- [42] Harada T, Janke D. Nitrogen desorption from pure iron melts under reduced pressure [J]. Steel Research, 1989, 60(8): 337-342.
- [43] Li X, Jiang Z H, Geng X, et al. Evolution mechanism of inclusions in H13 steel with rare earth magnesium alloy addition [J]. ISIJ International, 2019, 59(9): 1552-1561.
- [44] Ren Q, Zhang L F. Effect of cerium content on inclusions in an ultra-low-carbon aluminum-killed steel [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2020, 51(2): 589-600.
- [45] 裴建华. 短流程炼钢低氮含量控制技术的开发[J]. 山东冶金, 2016, 38(1): 4-5+8.
- [46] 刘彭, 隋亚飞, 徐刚军, 等. 低铁水比下钢水中氮的控制[J]. 钢铁, 2019, 54(6): 121-126.
- [47] 薛正良, 吴映江, 吴丽嘉, 等. BOF-LF-RH-CC 流程钢液增氮控制研究[J]. 武汉科技大学学报, 2011, 34(2): 86-88.
- [48] Erwee M W, Pistorius P C. Nitrogen in SL/RN direct reduced iron: Origin and effect on nitrogen control in EAF steelmaking [J]. Ironmaking & Steelmaking, 2012, 39(5): 336-341.
- [49] 张红强, 张顺, 崔弘, 等. 转炉冶炼 ER70S-6 钢种氮含量控制实践[J]. 包钢科技, 2023, 49(5): 26-29.
- [50] 蔡开科, 张立峰, 刘中柱. 纯净钢生产技术及现状[J]. 河南冶金, 2003, 11(3): 3-10.
- [51] 蒋士宜. 中钢公司二钢厂 IF 钢的开发和完善[J]. 钢铁译文集, 1995(2): 63-70.
- [52] Pal J, Ghosh S, Goswami M C, et al. Role of direct reduced iron fines in nitrogen removal from electric arc furnace steel [J]. Steel Research International, 2007, 78(8): 588-594.
- [53] Pal J. Thermodynamic analysis of nitrogen removal in EAF by DRI fines injection [J]. Ironmaking & Steelmaking, 2006, 33(6): 465-470.
- [54] 孙福来. 硬线钢 SWRH82B 控氮技术研究[J]. 天津冶金, 2021(6): 29-32.
- [55] SINGH M K, KESHARI K K, PRASAD A, et al. Effect of Steel Making Parameters on Nitrogen Level in Steel [M/OL]//PAL S, ROY D, SINHA S K. Processing and Characterization of Materials: Select Proceedings of CPCMC 2020. Singapore: Springer Singapore, 2021: 63-73.
- [56] 李勇. 炼钢过程中钢水氮含量控制[J]. 钢铁, 2010, 45(10): 52-56.
- [57] 杨学民, 郭占成, 于宪溥, 等. 冶金炉渣氮化物容量研究的进展[J]. 炼钢, 1994, 10(5): 45-50.
- [58] SEUNG, MIN, HAN, et al. A Kinetic Study on the Control of Nitrogen in Molten Slag and Metal [C]. 2011, 179: 109521.
- [59] Eloy M R, Sano N. Nitrogen solubility in CaO-CaF₂-SiO₂ melts [J]. Metallurgical Transactions B, 1990, 21(1): 105-109.
- [60] 高彦彬. SiO₂ 在电渣重熔的渣中的作用[J]. 工业加热, 1994(1): 9-12.
- [61] 杨守星. 加压电渣重熔过程气相渗氮渣系研究与优化 [D]. 沈阳: 东北大学, 2018.
- [62] Ito K, Fruehan R J. Thermodynamics of nitrogen in CaO-SiO₂-Al₂O₃ slags and its reaction with Fe-Csat. melts [J]. Metallurgical Transactions B, 1988, 19(3): 419-425.
- [63] Min D J, R J F. Nitrogen solution in BaO-B₂O₃ and CaO-B₂O₃ slags [J]. Metallurgical Transactions B, 1990, 21(6): 1025-1032.
- [64] 吴优, 丛培起, 王渐灵, 等. 低碳含硼钢控氮实践[J]. 鞍钢技术, 2019(5): 49-52.
- [65] 张远强, 程官江, 王三忠, 等. 100 t 真空罐式精炼炉脱氮工艺实践[J]. 云南冶金, 2004, 33(5): 20-23.
- [66] 郭大勇, 高航, 曹亚丹, 等. 钢液 VD 真空处理脱氮理论分析及其应用 [C]. 第七届 (2009) 中国钢铁年会论文集 (上). 2009: 1249-1252.
- [67] Qian K, Chen B, Zhang L, et al. Kinetics study of nitrogen removal from liquid IN718 alloy during vacuum induction melting

- [J]. *Vacuum*, 2020, 179: 109521.
- [68] 王经民, 于小方, 李 晶, 等. LF/VD 过程钢液氮含量控制试验研究[J]. *炼钢*, 2003, 19(4): 56-59.
- [69] 陈永洪, 刘国庆, 杨龙川, 等. 250 t RH 精炼真空脱氮实践[J]. *河北冶金*, 2020(8): 52-56+86.
- [70] 邹伟龙, 成天兵, 彭文涛, 等. 首钢迁钢 IF 钢低氮工艺生产实践[J]. *炼钢*, 2014, 30(3): 9-11+15.
- [71] 张 达, 叶 凯, 唐政刚, 等. 等离子体冶金现状与发展[J]. *中国有色金属学报*, 2021, 31(7): 1907-1921.
- [72] 傅 杰, 唱鹤鸣, 迪 林, 等. 钢液真空脱氮动力学研究[J]. *钢铁*, 2000, 35(10): 24-26+47.
- [73] Shalimov A G, Nemenov A M. Production of electric steel with reduced nitrogen content [J]. *Metallurgist*, 2010, 54 (3) : 210-225.
- [74] Gonzalez O J P, RamíRez-Argúez M A, Conejo A N. Effect of arc length on fluid flow and mixing phenomena in AC electric arc furnaces[J]. *ISIJ International*, 2010, 50(1): 1-8.
- [75] 徐芳泓, 孙铭山, 丁伟中, 等. 氩直流辉光等离子体钢液脱氮的研究[J]. *特殊钢*, 2007, 28(5): 7-9.
- [76] 李维华. 电炉连铸坯中氮含量控制技术[J]. *福建冶金*, 2023, 52(2): 35-38.
- [77] 张 朋, 仇 军, 曹保良, 等. 承钢 150 t 转炉炼钢控氮研究[J]. *河北冶金*, 2018(3): 48-51.
- [78] 邵 华, 陈 统. 炼钢过程氮控机理研究[J]. *南方金属*, 2025(1): 19-22+43.
- [79] 迟云广, 邓志银, 朱苗勇. 泡沫渣对 120 t 转炉钢液脱氮的影响[J]. *特殊钢*, 2017, 38(2): 40-43.
- [80] 刘 军, 薛文辉. 炼钢厂钢水低氮控制的生产技术[J]. *金属世界*, 2019(3): 68-72.
- [81] 相 伟. 炼钢厂钢水低氮控制的生产技术探讨[J]. *冶金与材料*, 2022, 14(1): 85-86.
- [82] 周剑波, 丁建国, 侯 栋, 等. 800 MPa 级冷作强化非调质双相冷锻钢产品开发[J]. *山西冶金*, 2025, 48(2): 156-157+160.
- [83] 卢春光, 林生秀, 王仲凯, 等. 精轧螺纹钢关键冶炼连铸工艺实践[J]. *山西冶金*, 2022, 45(9): 76-78.
- [84] 常朋飞, 俞学成, 孙 亮, 等. 板坯连铸机全保护浇注工艺优化[J]. *河北冶金*, 2021(12): 51-56.
- [85] 袁传泉. 非金属夹杂物在炼钢过程中的控制方法研究[J]. *冶金与材料*, 2024, 16(8): 1-3.
- [86] Bannenberg N, Bergmann B, Gaye H R. Combined decrease of sulphur, nitrogen, hydrogen and total oxygen in only one secondary steelmaking operation [J]. *Steel Research*, 1992, 63(10) : 431-437.
- [87] Takahashi M, Sano M, Mori K, et al. Enhanced nitrogen desorption from molten iron by combined Ar injection and blowing [J]. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, 1987, 27(8) : 633-637.
- [88] Nam J, Rout B, Chatterjee S, et al. Integrated mathematical model for nitrogen control in oxygen steelmaking process [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2025, 56(3) : 2202-2223.
- [89] Tang D, Pistorius P C. Kinetics of nitrogen removal from liquid third generation advanced high-strength steel by tank degassing [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2022, 53(3) : 1383-1395.
- [90] Pitkälä J, Holappa L, Jokilaakso A. Production of nitrogen-alloyed stainless steels in argon oxygen decarburization converter: Kinetics and modeling of nitrogenation and denitrogenation [J]. *Steel Research International*, 2024, 95(11) : 2300597.