



## 增氮析氮法去除钢中夹杂物工艺实践

张宇迪<sup>1</sup>, 刘建华<sup>1</sup>, 何杨<sup>1</sup>, 李巍<sup>1</sup>, 林俊宇<sup>1</sup>, 陈修君<sup>2</sup>, 毕胜<sup>2</sup>

(1 北京科技大学工程技术研究院, 北京 100083; 2 东北特殊钢集团股份有限公司, 大连 116105)

**摘要:**在42CrMoA合金结构钢LF-RH精炼生产中,进行了原生产工艺和增氮析氮法去除钢中夹杂物技术工业试验研究,获得了良好的实验效果。通过系统取样,发现在增氮析氮法LF精炼过程中,通过底吹增氮法可使钢中T[N]含量增至 $260 \times 10^{-6}$ 以上,满足RH真空精炼过程中以气泡形式析氮的需求;增氮析氮法还具有良好的全氧去除效果,经RH真空处理后,平均T[O]含量下降率可达37.4%;增氮析氮法也具有良好的夹杂物去除效果,经处理后单位面积夹杂物数量由原有的8.771个/mm<sup>2</sup>降为3.585个/mm<sup>2</sup>,去除率达34.6%;在各类夹杂物中,增氮析氮法对氧化铝夹杂去除效率最高,处理后可将钢中Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>夹杂比例由83%降为74%,有效提升了42CrMoA合金结构钢洁净度。

**关键词:**增氮析氮法; 增氮; 夹杂物; 总氧; RH精炼; 42CrMoA钢

**DOI:**10.20057/j.1003-8620.2023-00040 **中图分类号:**TF769

## Industrial Experimental Study on Removal of Inclusions in Steel by Nitrogen Addition and Release Method

Zhang Yudi<sup>1</sup>, Liu Jianhua<sup>1</sup>, He Yang<sup>1</sup>, Li Wei<sup>1</sup>, Lin Junyu<sup>1</sup>, Chen Xiujun<sup>2</sup>, Bi Sheng<sup>2</sup>

(1 Institute of Engineering Technology University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;  
2 Dongbei Special Steel Group Trade Co., Ltd., Dalian 116105, China)

**Abstract:** In the refining production of LF-RH of 42CrMoA alloy structural steel, the original production process and the industrial test technology of steel inclusion removal by nitrogen addition and release method were carried out, and the good experimental results were obtained. Through systematic sampling, it was found that adding nitrogen through bottom blowing during the LF refining process can increase T[N] in the steel to  $260 \times 10^{-6}$ , and meet the demand of nitrogen release in the form of bubbles during RH vacuum refining process; Nitrogen addition and release method also had good total oxygen removal effects, after RH vacuum treatment, the average T[O] content reduction can reach 37.4%; Nitrogen addition and release method also had good inclusion removal effect, the number of inclusion per unit area can be reduced from the original 8.771 pieces/mm<sup>2</sup> to 3.585 pieces/mm<sup>2</sup> after treatment, and the removal rate can reach 34.6%; In all kinds of inclusions, nitrogen extraction method had the highest removal efficiency of alumina inclusion, the proportion of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inclusion in steel can be reduced from 83% to 74% after treatment, which effectively improved the cleanliness of 42CrMoA alloy structural steel.

**Key Words:** Nitrogen Addition and Release Method; Increase Nitrogen; Inclusions; Total Oxygen; RH Refining; 42CrMoA Steel

气泡可以通过黏附、尾流去除夹杂物<sup>[1-2]</sup>,通过对比各种气泡精炼技术发现,气泡尺寸越小、气泡弥散程度越高,钢中夹杂物去除效果越好<sup>[3]</sup>,尤其是钢中显微夹杂物去除效果越显著。多种微小气泡去除钢中夹杂物的方法正在开发和应用中,如:中间包长水口吹氩法<sup>[4-5]</sup>、RH下降管吹氩法<sup>[6]</sup>、增压减压法<sup>[7-8]</sup>、增氮析氮法<sup>[9-10]</sup>、反应诱发微小异相技术<sup>[11]</sup>等。其中增氮析氮法由于生成气泡尺寸小、去除夹杂物效果好等特点,已被应用于工业生产实

践中<sup>[12]</sup>。

在增氮析氮法理论研究方面,李康伟<sup>[13]</sup>和张杰等<sup>[14]</sup>针对微小气泡析出过程,分别提出了钢液过饱和和体系中气泡均相形核、平面形核和凸球面形核热力学,并对气泡上浮长大过程中的诸多影响因素进行了讨论;构建了钢液中气泡生长、上浮动力学模型,并利用水/CO<sub>2</sub>体系对上述模型进行了实验验证。在热态实验方面,李康伟等<sup>[9]</sup>首先利用真空感应炉通过底吹氮气和真空处理的方法进行了增氮析氮

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(No.52174292)

**作者简介:** 张宇迪(1997—),女,硕士生; **E-mail:**g20209231@xs.ustb.edu.cn; **收稿日期:** 2023-03-15

**通信作者:** 刘建华(1966—),男,教授,博士生导师; **E-mail:**liujianhua@metall.ustb.edu.cn

实验,经过处理后,钢中夹杂物数量和全氧明显降低。张杰等<sup>[10]</sup>则进行了BOF→LF→VD→CC工艺流程的工业试验,在LF工位利用钢包底吹的方式进行增氮,在VD工位进行真空处理析氮,同样获得了良好的夹杂物去除效果。目前增氮析氮法在工业生产的应用还较少,还未见其在LF-RH精炼流程中应用的报道。

本试验所用钢种为42CrMoA合金结构钢,目前广泛应用于盾构机零件<sup>[15]</sup>、汽车机械零件、风力发电<sup>[16]</sup>等多个领域,主要为高强度、大断面锻件<sup>[17]</sup>,如机车牵引用大齿轮、增压器传动齿轮、深井钻杆接头等,具有较好的硬度、强度、耐磨性和弹性<sup>[18]</sup>。为拓展增氮析氮法在不同工艺流程的适用性,本试验在国内某钢厂LF-RH精炼过程中进行了增氮析氮工业试验研究,在LF精炼过程底吹增氮,在RH精炼过程真空析氮,并通过系统取样分析了增氮析氮工艺技术促进夹杂物去除效果。

## 1 试验材料及方法

### 1.1 试验材料

42CrMoA钢生产工艺流程:转炉→LF→RH→连铸圆坯→轧制棒材→缓冷→(修磨)→标识。生产过程使用的是110 t产线,轧制棒材直径为 $\phi 290$  mm。42CrMoA合金结构钢主要成分见表1,成品T[N]含量 $\leq 100 \times 10^{-6}$ 即可满足生产标准。

### 1.2 工业试验及取样方法

本研究提出了LF-RH增氮析氮新工艺,在LF工位通过钢包底吹完成增氮处理,在RH工位进行真空析氮处理。为分析新工艺夹杂物去除效果,同时进行了原工艺工业试验以与之对比。为方便表述,两种工业试验在下文分别称作原工艺和新工艺。

试验过程各工艺具体操作方法:(1)试验钢在转炉/电弧炉出钢后分别加入铝块、高碳锰铁、硅铁进行沉淀脱氧。(2)LF工位精炼时间大于70 min,冶炼过程中加入硅锰脱氧,加入铬铁进行合金化,并在脱氧操作后喂钙线进行夹杂物改质。精炼过程利用双透气砖全程底吹氩气,底吹气砖的气源压力为1.8 MPa,增氮析氮新工艺在LF精炼后期可将底吹气体由氩气改为氮气,增氮20 min,提升钢液中氮含量,以实现增氮的目的。(3)RH精炼到达极限真空(67 Pa)后处理时间为15 min,使得氮气泡在夹杂物表面异相形核,并最终携带夹杂物上浮至渣中去除。增氮析氮新工艺不增加实际生产时间,不破坏产线整体生产节奏。

试验过程中两种工艺均分别在LF工位、RH工位进行了过程钢液样品的收集,LF针样取样位置为钢液上表面靠近石墨电极处,RH提桶样取样位置为上升管和下降管之间,提桶样取出后需要立即用水淬火冷却,以保证试样可从提桶中顺利分离。两种工艺的工序取样工位见表2。

### 1.3 氮氧含量与夹杂物检测方法

提桶试样尺寸约为 $\phi 30$  mm  $\times$  80 mm,其加工示意图如图1(a)所示,每个提桶样切取两根棒样 $\phi 5.5$  mm  $\times$  25 mm和两个金相样10 mm  $\times$  10 mm  $\times$  10 mm。轧后成品为棒材,切取厚度为18 mm的成品样,加工示意图如图1(b)所示,每个成品样分别在R/2处切取两根棒样 $\phi 5.5$  mm  $\times$  25 mm和两个金相样20 mm  $\times$  20 mm  $\times$  18 mm。针样尺寸为 $\phi 5.5$  mm  $\times$  50 mm,仅加工为棒样进行氮含量测量。

所有棒样由氧-氮-氢分析仪(OHN-5500)进行氮氧含量测量。在测量过程中至少对每一个试样进行三次分析并取平均值作为该试样实际测量值,

表1 42CrMoA钢的化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical Composition of 42CrMoA steel

元素	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	Al	O	N
标准	0.40~0.44	0.18~0.28	0.51~0.61	$\leq 0.018$	$\leq 0.01$	0.91~1.01	$\leq 0.25$	$\leq 0.20$	0.16~0.21	$\leq 0.02$	$\leq 0.002$	$\leq 0.01$

注:钢材化学成分偏差执行标准为GB/T3077—2015。

表2 原工艺、新工艺工序取样工位表

Table 2 Sampling stations for original process and new process

工艺流程	原工艺			新工艺		
	工艺操作	取样工位	取样类型	工艺操作	取样工位	取样类型
LF	全程底吹氩气	LF离站	提桶样	底吹氩气>50 min,底吹氮气20 min	LF吹氮前、LF吹氮20 min、LF离站	针样、提桶样
RH	真空处理15 min	RH真空10 min	提桶样	真空处理15 min	RH真空10 min	提桶样
Rolling	-	轧后成品	成品样	-	轧后成品	成品样

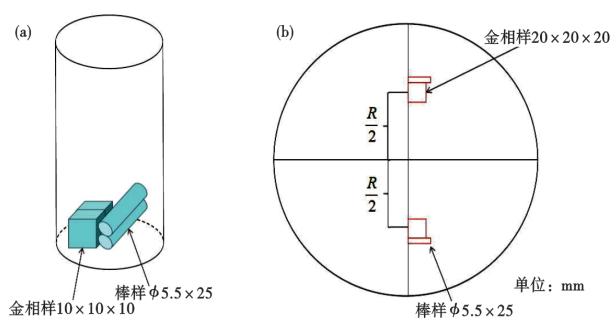


图1 试样加工示意图:(a)提桶样,(b)成品样

Fig. 1 Schematic diagram of barrel sample processing : (a) bucket sample , (b) product sample

以确保测量数据的可靠性。金相样经砂纸打磨和抛光后,利用扫描电镜ZEISS的Inca Feature软件自动扫描钢中夹杂物,随机选取超过40个视场,扫描面积 $30\text{ mm}^2$ ,对其中夹杂物的数量、成分、尺寸、形貌及分布进行检测,夹杂物当量直径检测下限为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 钢中T[N]变化

由图2(a)可知,原工艺试验钢T[N]含量在LF和RH精炼过程中整体无较大变化,成品中氮含量升高是因为连铸过程中产生了二次氧化。与其他钢种相比,在连铸保护浇注不到位的情况下,含铝钢在连铸时增氮量更大<sup>[19]</sup>,钢液中的铝元素有利于钢液增氮,且钢液氮含量越低发生吸氮的可能性越大<sup>[20]</sup>,故连铸时氮含量较低的原工艺试验钢发生了明显增氮现象而氮含量较高的新工艺试验钢则未发生明显增氮。

图2(b)表明,新工艺试验钢在LF工位增氮过程中可将T[N]含量增至 $370\times 10^{-6}$ ,为RH工位真空条件下钢液以夹杂物异相形核析出大量微小气泡创造了良好条件。两种工艺在RH工位的析氮过程中表现较大的差异,新工艺在RH真空处理过程中析氮迅速,T[N]含量可下降 $250\times 10^{-6}$ ,真空处理过程快速大量析氮可使真空室内钢液生成大量微小气泡,这些微小气泡能在下降管钢液的挟裹下进入钢包,促进夹杂物上浮去除。新工艺成品T[N]含量为 $100\times 10^{-6}$ ,高于原工艺,但符合42CrMoA合金结构钢的生产标准。

### 2.2 钢中氧含量变化

钢液总氧含量包含溶解氧和结合成夹杂物的氧,可作为反映钢液洁净度的指标之一。

T[O]<sub>x</sub>下降率计算公式见式(1)。

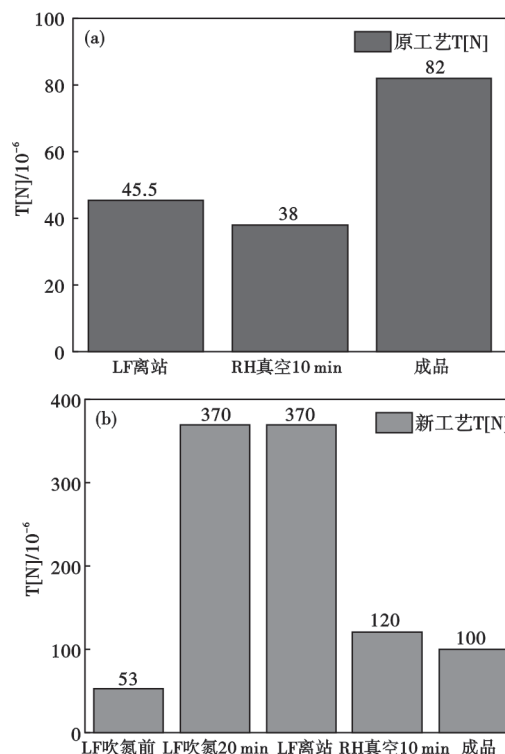


图2 T[N]变化图:(a)原工艺,(b)新工艺

Fig. 2 Nitrogen content variation chart : (a) original process , (b) new process

$$T[O]_k = \frac{w[O]_{LF} - w[O]_c}{w[O]_{LF}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $w[O]_{LF}$ 为LF离站O含量, $/10^{-6}$ ; $w[O]_c$ 为成品O含量, $/10^{-6}$ 。

从图3可以看出,原工艺成品试样与LF离站试样相比,T[O]含量增高为连铸过程中二次氧化造成。增氮析氮新工艺T[O]去除效果良好,T[O]去除率为28%。成品T[O]含量为 $9\times 10^{-6}$ ,相较于原工艺下降了25%。综合上述结果,增氮析氮法在RH精炼过程中体现出了对T[O]含量的良好去除效果。

为排除钢液二次氧化的影响,本研究针对原工艺和新工艺试验钢进行了酸溶铝含量的检测。若连铸过程中钢液发生二次氧化,钢中游离氧增加,会与钢中酸溶铝反应生成固态 $Al_2O_3$ ,并令酸溶Al含量降低,其反应方程式见式(2)。



由图4可知,对比RH真空10 min试样和成品试样,原工艺与新工艺试验钢中酸溶铝含量均明显下降,说明该生产线中42CrMoA钢种的连铸生产过程存在二次氧化现象。而新工艺在T[O]去除方面仍具有良好的效果,说明增氮析氮法可有效降低二次氧化带来的影响。

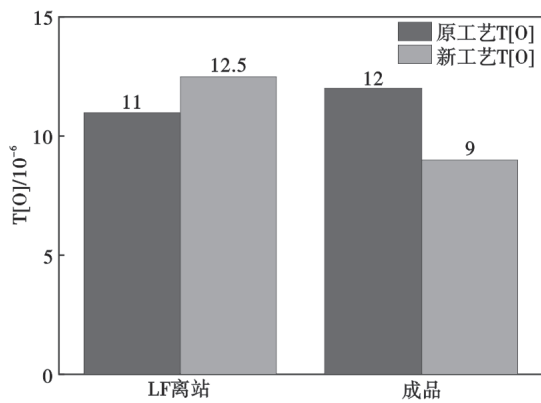


图3 氧含量变化图

Fig. 3 Oxygen content variation chart

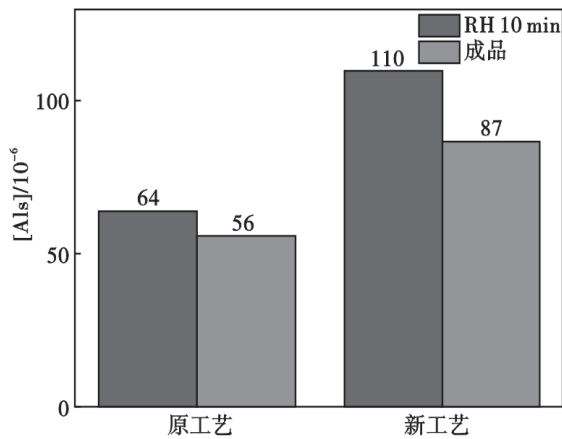


图4 酸溶铝含量变化图

Fig. 4 Acid soluble aluminum content variation chart

### 2.3 钢中夹杂物去除效果

#### 2.3.1 夹杂物数量密度分析

统计 LF 离站和 RH 真空 10 min 试样的单位面积夹杂物数量, 分别作为两种工艺去除效果对比的起点样和终点样, 统计结果如图 5 所示。

RH 精炼过程夹杂物去除率采用式(3)分析。

$$\text{夹杂物去除率} = \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_2}\right) \times 100\% \quad (3)$$

式中:  $\rho_1$  为 RH 真空 10 min 夹杂物密度, 个/mm<sup>2</sup>;  $\rho_2$  为 LF 离站夹杂物密度, 个/mm<sup>2</sup>。

增氮析氮技术在原有的 LF-RH 精炼工艺的基础上将夹杂物去除率由 7.4% 提升至 50%, 且将钢液夹杂物密度由原有的 8.771 个/mm<sup>2</sup> 降为 3.585 个/mm<sup>2</sup>, 数量减少 34.6%, 夹杂物去除效果显著。

对比两种工艺可发现, 在各尺寸夹杂物中, 增氮析氮工艺对 1~3 μm 夹杂去除效果最好, 可有效将其在各尺寸夹杂物中的比例降低至 54%。这说明, 增氮析氮法在真空处理过程中, 氮气泡可有效地在显微夹杂物表面形核, 随钢液由 RH 下降管进入下方钢包中, 并在上浮长大过程中携带夹杂物至钢渣中实现去除。

#### 2.3.2 夹杂物类型分析

42CrMoA 合金结构钢夹杂物主要为氧化铝系夹杂, 有三种类型: (1) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂; (2) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO 复合夹杂物; (3) 其他氧化物夹杂。

钢液经过增氮析氮处理后, 整体夹杂物类型未发生变化。图 6 为两种工艺在真空处理前后钢中夹杂物所占比例统计图, 结果表明, 新工艺对块状 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂的去除效果更好, 由原工艺的 83% 降为 74%。这是因为在冶炼过程中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂为固态, 润湿角较大接触角较大, 气泡在润湿角较大的夹杂物表面形核时所克服的能量壁垒更低, 在真空处理过程中, 氮气泡更易在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂表面异相形核。夹杂物与钢液的润湿性还能直接影响夹杂物上浮去除效率<sup>[21]</sup>, 冶炼时 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO 复合夹杂物为液态夹杂, 且润湿角较小, 其与钢液之间的润湿性较好, 较难被钢中生成微小气泡粘附去除, 去除率较低; 而 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂润湿角相对较大, 夹杂物离子更易划破

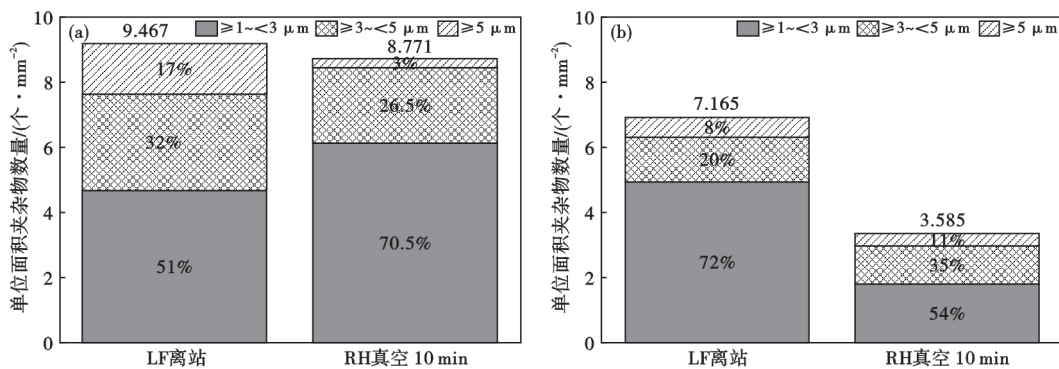


图5 夹杂物数量密度变化图:(a)原工艺,(b)新工艺

Fig. 5 Diagram of changes in the number and density of inclusions : (a) original process , (b) new process

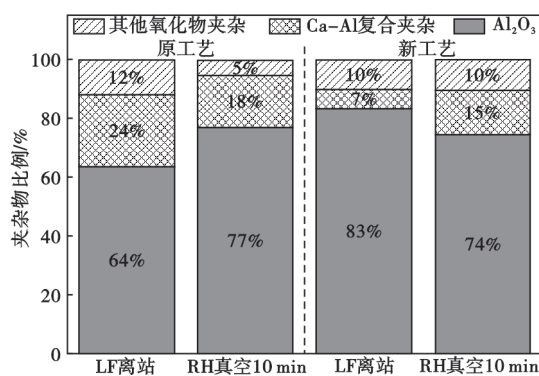


图6 钢中夹杂物比例变化图

Fig. 6 Variation of Inclusion Ratio in Steel

夹杂物与气泡之间的液膜从而黏附在气泡表面,并被气泡携带上浮去除<sup>[22]</sup>。

### 3 结论

(1)增氮析氮工业试验中,LF工位增氮 20 min

后 T[N] 含量可增至  $370 \times 10^{-6}$ , 满足增氮析氮技术在钢液内部生成微小气泡的析氮条件; 经过 RH 真空析氮后, 成品样 T[N] 含量高于原工艺, 但符合 42CrMoA 合金结构钢的生产标准。

(2)增氮析氮工艺在 LF-RH 精炼生产中, 对钢中 T[O] 含量和夹杂物均有良好的去除效果, 成品 T[O] 去除率可增至 25%; 夹杂物平均去除率也由 7.4% 提升至 50%。增氮析氮技术显著促进了钢中氧和夹杂物的去除, 可有效提升 42CrMoA 合金结构钢洁净度。

(3)增氮析氮技术对夹杂物去除有明显效果, 单位面积夹杂去除率为 34.6%。在各类夹杂物中, 对氧化铝夹杂去除效率最高, 与原工艺相比可将钢中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂比例由 83% 降为 74%。

### 参考文献

- [1] 刘建华, 张杰, 李康伟. 气泡去除夹杂物技术研究现状及发展趋势[J]. 炼钢, 2017, 33(2): 1-9+14.
- [2] 杨虎林, 何平, 翟玉春. 气泡尾流去除钢液中夹杂物机理的水模型研究[J]. 特殊钢, 2014, 35(1): 15-18.
- [3] 赵晶晶, 程树森. 精炼时利用小气泡搅拌去除钢液中的氢和夹杂物[J]. 特殊钢, 2010, 31(2): 29-32.
- [4] 刘建华, 李巍, 何杨, 等. 长水口吹氩生成微小气泡工业实验研究[J]. 工程科学学报, 2022, 44(7): 1183-1191.
- [5] 程瑾琦, 张立强, 伏凯旋, 等. 钢包长水口吹氩自动控制系统研究与应用[J]. 钢铁研究学报, 2022, 34(6): 562-570.
- [6] Zhang S, Liu J, He Y, et al. Bubble formation by argon injection through the down-leg snorkel with Ruhrstahl-Heraeus (RH) circulating flow[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2022, 306: 117647.
- [7] Arai M, Watanabe K, Okimoto S, et al. Production of clean steel by pressure elevating and reducing method[J]. Tetsu-to-Hagane, 1993, 79(9): 121-124.
- [8] 张裕嘉. 增压减压法净化低碳钢及镍基高温合金 JG4246A 的研究[D]. 上海: 上海大学, 2019.
- [9] Li K. W., Liu J. H., Zhou J. B., et al. Micro non-metallic inclusion removal from molten steel with gas bubbles generated by the nitrogen absorbing and releasing method[J]. Chinese Journal of Engineering, 2015, 37(9): 1124-1129.
- [10] Zhang J E, Liu J H, Yu S J, et al. Production of Clean Steel Using the Nitrogen Elevating and Reducing Method[J]. Metals, 2018, 8(7): 560-575.
- [11] 王晓峰, 唐复平, 李镇, 等. 反应诱发微小异相净化钢水技术[J]. 钢铁, 2014, 49(10): 18-23.
- [12] 张杰. 溶气气浮技术去除钢中夹杂物研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2020.
- [13] Li K W, Liu J H, Zhang J, et al. Theoretical Analysis of bubble nucleation in molten steel supersaturated with nitrogen or hydrogen[J]. Metallurgical and materials Transactions B, 2017, 48(4): 2136-2146.
- [14] 张杰, 刘建华, 闫柏军, 等. 增氮析氮法去除硅锰脱氧钢中夹杂物的研究[J]. 工程科学学报, 2018, 40(8): 937-944.
- [15] 郑禹, 姜培扬, 张豪臻, 等. 盾构机轴承套圈用钢 42CrMo 连续加热奥氏体晶粒长大模型[J]. 特殊钢, 2014, 35(6): 57-59.
- [16] 刘鹏. 风电齿圈用钢 F42CrMo4 探伤缺陷分析和工艺改进[J]. 特殊钢, 2019, 40(4): 16-18.
- [17] 金启邦, 孙世平, 王青海, 等. 控轧控冷和冷床保温工艺对 42CrMo 钢  $\phi 50$  mm 轧材力学性能的影响[J]. 特殊钢, 2021, 42(5): 72-74.
- [18] 张越, 吕泽安, 马建祎, 等. 轻压下和拉速对 42CrMo 钢 410 mm $\times$ 530 mm 铸坯轧成  $\phi 195$  mm 材的低倍和中心 C 偏析的影响[J]. 特殊钢, 2021, 42(4): 35-38.
- [19] 邢建森. 连铸增氮的影响因素与控制[J]. 天津冶金, 2017(S1): 24-26.
- [20] 左小坦, 陈永峰, 陶群南, 等. 高合金钢中氮含量控制分析[J]. 工业加热, 2019, 48(4): 13-15+20.
- [21] 程礼梅, 张立峰, 沈平. 钢铁冶金过程中的界面现象[J]. 工程科学学报, 2018, 40(10): 1139-1157.
- [22] 杨虎林. 高品质特殊钢中微小气泡快速过滤去除夹杂物技术研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2014.