

# 帘线钢 82A 精炼过程中氮含量的控制研究

代宁池, 包燕平, 王敏

(北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室, 北京 100083)

**摘要:** 研究的帘线钢冶炼流程为 80 tBOF→CAS→LF→VD→CC 工艺。通过对 82A 级别帘线钢精炼过程中各个工序氮含量取样分析, 研究各工序增氮机制。结果表明, 流程初始的 CAS 工序氮含量可高达  $59.0 \times 10^{-6}$ , 增氮环节主要在出钢过程中合金的加入和吸入空气增氮。LF 精炼过程增氮  $6.0 \times 10^{-6} \sim 10.0 \times 10^{-6}$ ; 主要的降氮环节为 VD 真空处理, 降氮幅度在  $20.0 \times 10^{-6}$  左右。提出控氮等措施并进行工艺试验, 铸坯中氮含量平均值控制在  $33.3 \times 10^{-6}$ , 断丝率显著下降并得到用户满意。

**关键词:** 炼钢; 帘线钢; 氮含量; 精炼

中图分类号: TF769 文献标识码: A 文章编号: 1674-2850(2016)02-0112-06

## Control of nitrogen content in refining process of tire cord steel 82A

DAI Ningchi, BAO Yanping, WANG Min

(State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The studied steelmaking flow sheet for tire cord steel is 80 tBOF→CAS→LF→VD→CC process. Through the sampling and analysis of nitrogen content in the process of refining, the mechanism of nitrogen increasing in various processes is studied. Analysis results show that the nitrogen content in the initial process of CAS can be as high as  $59.0 \times 10^{-6}$ , while the main source of the nitrogen increasing are the addition of the alloy and air inhalation. The increase of nitrogen content in LF refining process is  $6.0 \times 10^{-6} \sim 10.0 \times 10^{-6}$ . The main nitrogen reducing process is VD vacuum treatment while the decreasing range is about  $20.0 \times 10^{-6}$ . The control of nitrogen and other measures are put forward. The average nitrogen content in the cast is controlled at  $33.3 \times 10^{-6}$ , and the wire breaking rate decreases significantly.

**Key words:** steelmaking; tire cord steel; nitrogen content; refining

## 0 引言

帘线钢是一种高技术产品, 主要用于轮胎子午线。帘线钢在加工过程中, 其单丝直径小于 0.15 mm, 从直径为 5.5 mm 线材开始拉拔, 长度还要延伸 1 344 倍, 而且在随后的捻制过程中还要经受扭转、弯曲和拉伸等一系列变形; 在工作状态下, 帘线钢要承受周期性的推拉应力及紧急刹车的突发应力, 需满足高强度、抗疲劳、耐冲击等要求<sup>[1]</sup>。因此, 对钢中夹杂物、残余元素等成分偏析等要求非常严格。

氮在大多数特殊钢产品中是一种有害元素, 如钢液凝固过程中析出的 TiN 夹杂尺寸与钢液中氮含量及其凝固偏析有重要关系<sup>[2-3]</sup>。TiN 对高强度材料疲劳性能的影响远比氧化夹杂物大, 当其含量高时会对钢材有不良影响, 钢材会产生时效性, 即随着时间的延长, 室温下呈过饱和状态的氮在  $\alpha$ -Fe 中逐渐以

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金 (20130006110023)

作者简介: 代宁池 (1991—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向: 帘线钢中夹杂物的控制

通信联系人: 包燕平, 教授, 主要研究方向: 洁净钢冶炼技术. E-mail: baoy@ustb.edu.cn

Fe<sub>4</sub>N 微细弥散的质点析出，引起钢质变脆，从而降低钢的冷加工性能<sup>[4]</sup>，影响线材冷拉性能，出现冷拉脆断现象。由于该厂帘线钢采用硅锰合金弱脱氧，钢中氮含量对 TiN 的析出有很大影响，氮含量越高，析出的 TiN 数量越多。为有效控制帘线钢产品中氮含量，需要研究精炼过程中各工序氮含量的变化规律，探明钢水的增氮机制及其控制措施，并进行优化试验。

## 1 试验方法

以国内某厂 82A 级别帘线钢为例，研究 80 tBOF→CAS→LF→VD→CC 工艺过程中氮含量的变化情况。转炉终点控制钢水碳含量（质量分数）在 0.10%~0.20%。出钢时加入金属锰和高纯硅进行硅锰复合脱氧，同时加入增碳剂增碳。出钢后的钢水被送到 CAS，底吹氩气，并根据情况进行碳成分微调。CAS 处理结束后送到 LF 站，LF 冶炼过程中，先造碱性渣再造酸性渣，并加入硅铁粉进行合金微调，调整碳成分。LF 处理结束后进入 VD，抽真空处理，30~40 Pa 之间保持 20~30 min，破空后软吹氩气一段时间。VD 出站后进入连铸，浇铸成 150 mm×150 mm 的方坯。表 1 所示为试验钢目标成分。试验帘线钢计划氮含量控制在 40.0×10<sup>-6</sup> 以下。

表 1 试验钢目标成分 (%)  
Tab. 1 Target chemical composition of test steel (%)

C	Si	Mn	S	T[O]	[N]
0.80~0.82	0.18~0.25	0.48~0.55	≤0.008	≤0.002	≤0.004

试验过程中，在 CAS、LF、VD、连铸中间包和铸坯跟踪取样，并取 LF 和 VD 工序的渣样。将取得的试样切取 Φ=5 mm×30 mm 的圆棒分析 T[O]和[N]；将转炉出钢过程中加入的高纯硅和金属锰经过粉碎、除铁、过筛后的渣样送至国家有色金属及电子材料分析检测中心检测渣成分；将出钢过程中加入的增碳剂送至国家煤炭质量监督检验中心检测成分。

## 2 试验结果与分析

图 1 为三炉钢在试验生产过程中钢的氮含量（[N]）变化过程。LF-1 和 LF-2 为造碱性渣阶段取样，LF-3 为造酸性渣阶段取样，VD-1~VD-3 为破空后每 15 min 取样。由图 1 可知，三炉次在 CAS 的氮含量依次为 58.0×10<sup>-6</sup>、59.0×10<sup>-6</sup>、51.0×10<sup>-6</sup>，转炉出钢进入 CAS 吹氩处理时氮含量偏高，整个二次精炼流程初始的氮含量即很高。进入 LF 工序后，增氮幅度在 6.0×10<sup>-6</sup>~10.0×10<sup>-6</sup>，LF 出站时第一炉氮含量高达 71.3×10<sup>-6</sup>。LF 工序由于先造碱性渣再造酸性渣，精炼时间较长，可能由电弧增氮或钢液二次氧化造成。VD 真空处理后氮含量在 45.0×10<sup>-6</sup> 左右，是最主要的降氮工序。破真空后进行软吹氩气处理，并加入一定量的保温剂。由图 1 可知，破空后取样的三炉次氮含量基本稳定。VD 至中间包工序，由于钢液裸露造成二次氧化等原因，有小幅增氮，幅度在 3.0×10<sup>-6</sup>~5.0×10<sup>-6</sup>。第一炉次由于是开浇炉次，VD 至中间包工序增氮幅度最大，为 5.0×10<sup>-6</sup>，第二、三炉次依次为 3.0×10<sup>-6</sup>、1.0×10<sup>-6</sup>。中

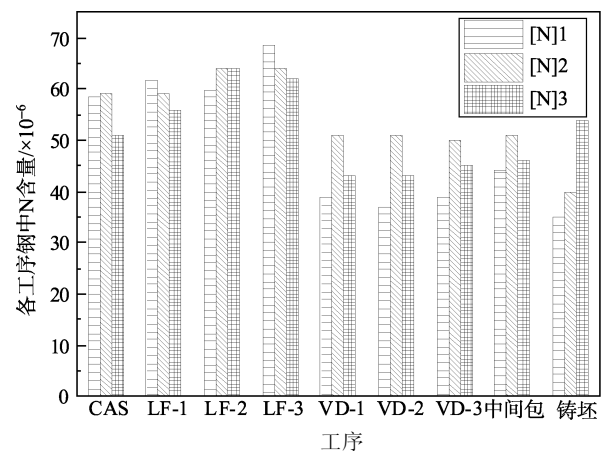


图 1 帘线钢 82A 精炼过程中氮含量的变化  
Fig. 1 Nitrogen content of 82A steel during refining process

间包工序开浇炉次应做好保护浇铸, 为此, 在开浇前可以使用氩气吹扫中间包, 排除中间包内的空气, 有助于降低开浇炉次氮含量的增加。

### 3 讨论

#### 3.1 试验钢精炼过程钢水试样成分

表 2 为精炼过程中钢水试样成分。由表 2 可以看出, 钢水中 C、Si、Mn、S 等元素均控制在目标水平。在 1 600℃下, 氮在钢液中的溶解度公式<sup>[5]</sup>为

$$w[\text{N}] = 0.044 - 0.01w[\text{C}] - 0.0025w[\text{Mn}] - 0.003w[\text{Si}] - 0.0043w[\text{P}] - 0.001w[\text{S}] + 0.0069w[\text{Cr}] + 0.013w[\text{V}] - 0.001w[\text{Ni}] - 0.01w[\text{Al}] + 0.1w[\text{Ti}] + 0.0015w[\text{Mo}] + 0.0102w[\text{Nb}] - 0.0004w[\text{Cu}], \quad (1)$$

其中,  $w[\text{N}]$ 为氮在钢液中的溶解度 ( $\text{cm}^3/100 \text{g}$ ),  $1 \text{cm}^3/100 \text{g}$  溶解度对应氮的质量分数为 0.001 25%。根据表 2 的数据, 由式 (1) 计算可得, 该厂帘线钢在精炼过程中钢液氮的溶解度为  $320 \times 10^{-6} \sim 350 \times 10^{-6}$ 。这表明试验炉次各个工序钢中氮含量均远未达到饱和, 各工序过程中吸氮的驱动力很大。由图 1 数据可知, 实际上钢液中实测的氮含量远低于此值。连铸钢液脱氧、脱硫良好, 氧、硫对钢液吸氮没有阻碍作用, 只要钢液与大气接触就会吸氮<sup>[6]</sup>。

表 2 精炼过程中钢水试样成分

Tab. 2 Chemical composition in molten steel during refining process

取样时间	质量分数/%								
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Al	Cr	V
转炉终点	0.127 3	0.007 1	0.127 5	0.009 9	0.007 7	0.014 5	1.056 9	0.026 0	0.002 2
CAS	0.713 6	0.152 5	0.433 1	0.009 6	0.009 3	0.014 9	0.000 3	0.029 6	0.000 1
LF 进工位	0.747 4	0.146 8	0.425 4	0.009 5	0.008 5	0.014 9	0.000 5	0.029 2	0.000 1
LF 出工位	0.802 3	0.222 9	0.483 6	0.010 3	0.005 8	0.014 9	0.001 2	0.031 6	0.000 1
VD 破空后	0.813 9	0.221 8	0.507 5	0.010 0	0.005 4	0.014 6	0.000 4	0.031 0	0.000 1
中间包	0.824 8	0.224 9	0.509 7	0.010 0	0.005 3	0.014 7	0.000 5	0.031 5	0.000 1

#### 3.2 CAS 吹氩气处理

转炉出钢之前钢液中氮含量应在  $20.0 \times 10^{-6} \sim 40.0 \times 10^{-6}$  之间<sup>[7]</sup>。由图 1 可知, 进入 CAS 工序时氮含量很高, 整个二次精炼流程初始氮含量高, 给后续工序降氮带来很大压力。此阶段主要操作措施为加入增碳剂增碳, 加入硅锰合金脱氧, CAS 底吹氩气搅拌。故增氮的过程应该在于各种合金的加入引入氮和吸入空气增氮。测得合金中氮含量如表 3 所示。

表 3 脱氧剂和增碳剂中氮含量

Tab. 3 Nitrogen content of deoxidizing agent and carburizing agent

试样	金属 Mn	高纯 Si	增碳剂
氮含量/%	0.068	0.021	0.27

转炉出钢过程中采用金属锰和高纯硅合金脱氧, 并加入增碳剂。连续取样三炉次的合金加入量和增碳剂加入后的理论增氮量 (收率按 100% 计算) 如表 4 所示。

计算可得, 转炉出钢过程中各种合金的加入引起的增氮幅度在  $20.0 \times 10^{-6}$  左右, 进入 CAS 之后取样测得的氮含量依次达到  $58.4 \times 10^{-6}$ 、 $59.0 \times 10^{-6}$ 、 $51.0 \times 10^{-6}$ 。由此可见, 硅锰合金和增碳剂的加入为主要的增氮环节; 此外, 出钢过程中钢液裸露吸入氮气

表 4 各物质加入后增氮量

Tab. 4 Increase in the amount of nitrogen after the addition of material

金属 Mn/kg	高纯 Si/kg	增碳剂/kg	累计增氮/ $\times 10^{-6}$
302	160	480	19.52
303	160	540	20.80
260	180	540	20.21

和液面波动等因素也会造成钢液氮含量的增加。

下面计算硅锰合金和增碳剂对钢液中氮含量增加影响的比重，如图 2 所示。

由图 2 可知，其中约 85%氮含量的增加由增碳剂引起。这说明增碳剂中氮含量过高，为降低进入精炼后氮含量和减少后续工序的降氮压力，严格选择含氮量低的增碳剂非常必要。此外，转炉出钢过程中钢包内气体吹氩气排空，适当减小 CAS 底吹气量均可以降低氮含量的增加。

### 3.3 LF 钢包精炼

精炼过程各个工序间氮含量的变化情况如表 5 所示。

LF 工序增氮最为明显。LF 精炼过程增氮的主要因素是钢液与大气的接触、电弧电离、供电制度和供电时间的长短。该帘线钢 LF 精炼过程中，氮含量增加幅度为  $6.0 \times 10^{-6} \sim 10.0 \times 10^{-6}$ 。

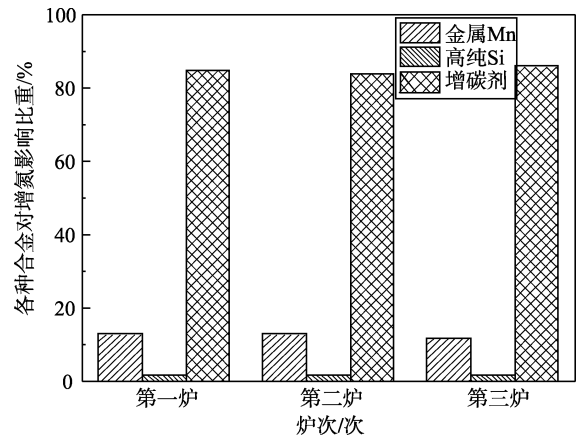


图 2 各种加入料对增氮影响比重

Fig. 2 Effects of various adding materials on the growth of nitrogen

表 5 各工序氮含量变化表

Tab. 5 Changes of nitrogen content in each working procedure

氮变化/ $\times 10^{-6}$	CAS $\rightarrow$ LF-1/ $\times 10^{-6}$	LF/ $\times 10^{-6}$	LF $\rightarrow$ VD-1/ $\times 10^{-6}$	VD/ $\times 10^{-6}$	VD $\rightarrow$ 中包/ $\times 10^{-6}$
第一炉	+3.35	+9.55	-32.40	0	+4.60
第二炉	0	+7.0	-15.0	-3.0	+3.0
第三炉	+5.0	+6.0	-19.0	+2.0	+1.0

首先，底吹氩气时间即在站时间过长、送电时间过长也会增大吸入空气的可能。其次，造渣过程中期前后加入了大量的萤石  $\text{CaF}_2$  (如表 6 所示)，使造碱性渣阶段  $\text{CaF}_2$  的质量分数高达 30%；造成渣变稀，渣黏度变小，起泡性能差，原本渣厚度不够，这样导致更容易引起喷溅致钢液吸入空气增氮。再次，LF 工序先造碱性渣，为了脱硫；后造酸性渣，能有效去除夹杂物。但 2 次造渣加入了大量的造渣剂，造渣剂中会带入部分氮，这是加入料中主要的增氮部分。最后，LF 精炼调碳过程中还进行合金微调，由于增碳剂比重比钢水比重小，同时，为保证增碳剂和合金在钢水中充分溶解，需要采取大量氩气搅拌，由此造成钢液增氮严重。

表 6 LF 造碱性渣阶段成分 (%)

Tab. 6 Composition of basic slag in LF (%)

炉次	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	FeO	MnO	TiO <sub>2</sub>
第一炉	38.80	19.00	5.77	4.79	30.32	0.38	0.08	0.12
第二炉	40.67	16.90	4.53	6.24	29.48	0.49	0.11	0.13
第三炉	43.72	16.97	5.17	4.95	27.55	0.19	0.03	0.14

### 3.4 VD 真空处理

VD 脱氮率与表面活性元素（氧、硫）的浓度以及氮在钢水和界面的迁移速度有关，这些因素影响 VD 炉脱气操作过程中氮的迁移。因此，生产低氮含量钢种，VD 真空脱气处理前，必须保证搅拌速率高以及表面活性元素浓度低。生产实践表明，脱氮率的高低与吹氩气流量有明显的关系，氩气搅拌的主要作用是增大钢液与气相的接触面积，加快脱氮速度，高的脱氮率必须采用大流量吹氩模式<sup>[8]</sup>。

表 7 为试验三炉次 VD 处理的脱氮率。由表 7 可知，VD 后平均氮质量分数由  $64.0 \times 10^{-6}$  减少到

$44.0 \times 10^{-6}$ , 降氮幅度在  $20.0 \times 10^{-6}$  左右, 是整个流程中最主要的降氮工序。

VD 真空处理是该厂精炼过程中关键的降氮环节, 并影响最终成品的氮含量。该厂 VD 真空处理时,  $30 \sim 40$  Pa 之间保持  $20 \sim 30$  min, 平均时间在 27 min。破空后进行软吹, 软吹时间  $\geq 35$  min。由图 1 可知, 破空后进行软吹, VD-2~VD-3 之间氮含量基本不变, 测得氧含量也基本不变, 观察所得夹杂物的形貌、大小、成分等变化不大。后续优化试验可考虑夹杂物的上浮等因素适当减少破真空后软吹时间, 缩短流程, 节省成本。

### 3.5 连铸

VD 至中间包工序中, 可能由于转包过程中钢液裸露造成二次氧化等原因, 有小幅增氮, 幅度在  $3.0 \times 10^{-6} \sim 5.0 \times 10^{-6}$ 。第一炉次由于是开浇炉次, 增氮幅度最大, 为  $5.0 \times 10^{-6}$ 。中间包工序开浇炉次应做好保护浇注, 为此, 在开浇前可以使用氩气吹扫中间包, 排除中间包内的空气, 有助于降低开浇炉次氮含量的增加。

该厂目前采取了 4 机 4 流浇注模式, 密封保护浇注, 且执行较好。但仍有部分浇次增氮, 分析认为主要是长水口内径大且未被钢水充满, 一旦密封不良, 接缝处将吸入空气造成增氮, 目前的方法是在接缝处通入氩气并垫以密封圈, 以使长水口顶部形成正压, 避免吸氮。此外, 中间包长水口注流区容易出现翻腾钢水裸露的现象, 故应注意让保护渣良好覆盖以及防止塞棒吹氩气孔被堵塞。

## 4 优化试验结果

根据上述分析, 进行了以下优化改进措施。1) 使用低氮含量增碳剂, 增碳剂中氮含量由 0.27% 降低至 0.10%。2) CAS 底吹氩气流量适当减少, 减少大气量导致液面波动而吸入空气引起的增氮。3) 减少 LF 造渣过程中萤石的使用量, 防止渣过稀, 泡沫化严重不利于埋弧。而且  $\text{CaF}_2$  含量高, 渣系控制不稳定, 不利于夹杂物成分的控制和变性, 且腐蚀炉衬。试验中萤石使用量由 360 kg/炉降低至 220 kg/炉, 控制造酸性渣阶段渣中  $\text{CaF}_2$  平均含量由目前的 15.2% 降低至 9.0% 以下。4) VD 破空后适当减少软吹时间。5) 钢包到中间包采用套管保护浇注, 不允许钢液裸露, 连接处全程吹氩气密封。

采用上述措施后, 对连续七炉次的帘线钢铸坯中氮含量检测的结果如图 3 所示。铸坯中氮含量在  $26.0 \times 10^{-6} \sim 42.0 \times 10^{-6}$ , 平均含量为  $33.3 \times 10^{-6}$ , 基本控制在  $40.0 \times 10^{-6}$  以下, 达到控制目标要求。但是波动幅度仍较大, 达  $16.0 \times 10^{-6}$ , 该炉次冶炼操作过程中可能出现保护浇注不好等原因。通过优化精炼渣系等措施, 该厂帘线钢 0.25 mm 规格以下捻股断丝率由 3 次/t 降低至 0.2~0.3 次/t, 得到用户满意。

## 5 结论

1) 试验 80 t BOF→CAS→LF→VD→CC 工艺流程中, 出钢过程中吸入空气增氮和增碳剂等合金的加入使流程初始 CAS 工序的氮含量即很高, 平均值为  $56.0 \times 10^{-6}$ , LF 工序为主要的增氮环节, VD 为主要的

表 7 VD 处理脱氮率 (%)

Tab. 7 Denitrification rate of VD (%)

炉次	LF 出站	VD 出站	脱氮率
第一炉	68.5	38.9	0.43
第二炉	64.0	48.0	0.25
第三炉	62.0	45.0	0.27

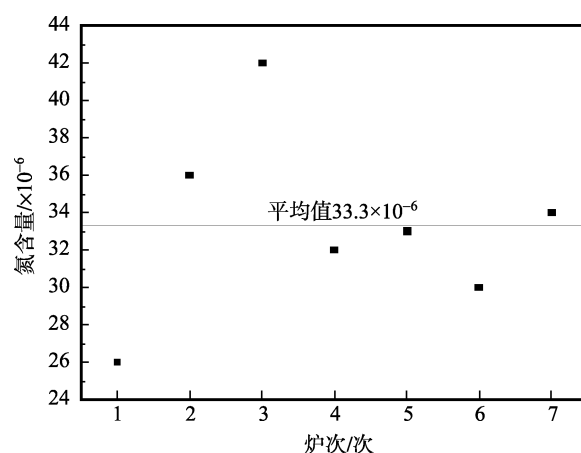


图 3 连续七炉次铸坯中氮含量

Fig. 3 Nitrogen content in seven continuous casting billet

降氮环节, CAS 至 LF、VD 至中间包等转包环节有一定幅度的增氮。

2) 通过使用低氮含量的增碳剂、适当减小 CAS 底吹气量、优化 LF 精炼渣系降低萤石使用量、做好中间包保护浇铸等措施, 试验结果得到连续七炉次铸坯中氮含量基本控制在  $40.0 \times 10^{-6}$  以下, 优化前铸坯中氮含量高且控制不稳定, 优化后氮含量平均值由  $44.3 \times 10^{-6}$  降低至  $33.3 \times 10^{-6}$ , 显著降低钢中 TiN 夹杂的析出, 断丝率大幅下降至 0.2~0.3 次/t, 得到用户满意。

### [参考文献] (References)

- [1] MINAMIDEA T, HIRAGA N, SHIBATA T. Developments in steel cord wire rods[J]. Kobe Research and Development (Japan), 2000, 50(3): 31-35.
- [2] 薛正良, 齐江华, 赵栋楠, 等. 基于氧化物冶金技术的管线钢凝固脱氧热力学[J]. 特殊钢, 2007, 28 (4): 4-6.  
XUE Z L, QI J H, ZHAO D N, et al. Thermodynamics of deoxidization of pipeline steel based on technology of oxide metallurgy[J]. Special Steel, 2007, 28(4): 4-6. (in Chinese)
- [3] 傅杰, 朱剑, 迪林, 等. 微合金钢中 TiN 的析出规律研究[J]. 金属学报, 2000, 36 (8): 801-804.  
FU J, ZHU J, DI L, et al. Study on the precipitation behavior of TiN in the microalloyed steels[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2000, 36(8): 801-804. (in Chinese)
- [4] 张岩, 张红文. 氧气转炉炼钢工艺与设备[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010.  
ZHANG Y, ZHANG H W. Oxygen converter steelmaking process and equipment[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010. (in Chinese)
- [5] 陈家祥. 钢铁冶金学: 炼钢部分[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990.  
CHEN J X. Siderology: steelmaking[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990. (in Chinese)
- [6] 凌天鹰, 徐匡迪. 浇注过程钢液吸氮的研究[J]. 钢铁研究, 1989, 51(2): 7-12, 117.  
LING T Y, XU K D. Study on the nitrogen absorption of liquid steel during pouring process[J]. Iron and Steel Research, 1989, 51(2): 7-12, 117. (in Chinese)
- [7] 宋维锡. 金属学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1989.  
SONG W X. Metallography[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1989. (in Chinese)
- [8] 傅杰. 钢冶金过程动力学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001.  
FU J. Steel metallurgy process dynamics[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001. (in Chinese)