

基于氧化物冶金技术的管线钢凝固脱氧热力学

薛正良¹ 齐江华¹ 赵栋楠¹ 程常桂¹ 吴杰² 郭斌²

(1 钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室(武汉大学), 武汉 430081;

2 武汉钢铁(集团)公司技术中心, 武汉 430080)

摘要 通过 X100 管线钢(%.0.03~0.05C, 1.70~1.90Mn, 0.15~0.25Si, ≤0.001S, ≤0.002P)凝固过程脱氧热力学研究, 确定了在凝固过程中的固液两相区析出 Ti₂O₃ 夹杂的最佳钢液组成。研究表明, 为使 X100 管线钢在凝固前沿的固液两相区中析出细小的 Ti₂O₃ 夹杂颗粒, 关键在于控制钢液中钛含量 ≤0.01%, 铝含量 ≤0.002%, 氧含量 ≤0.001%, 氮含量 ≤0.004%。

关键词 管线钢 氧化物冶金 Ti₂O₃ 夹杂 凝固 热力学

Thermodynamics of Deoxidization of Pipeline Steel Based on Technology of Oxide Metallurgy

Xue Zhengliang¹, Qi Jianghua¹, Zhao Dongnan¹, Cheng Changgui¹, Wu Jie² and Guo Bin²

(1 Key Lab for Ferrous Metallurgy and Resources Utilization of Ministry of Education, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081; 2 Technical Center, Wuhan Iron and Steel (Group) Co, Wuhan 430080)

Abstract The optimum conditions of molten steel to precipitate Ti₂O₃ inclusion in solid-liquid dual phase region during solidification are obtained by study on thermodynamics of deoxidization of pipeline steel X100 (0.03~0.05C, 1.70~1.90Mn, 0.15~0.25Si, ≤0.001S, ≤0.002P) during solidification. The results showed that control of titanium content in molten steel ≤0.01%, aluminum content ≤0.002%, oxygen content ≤0.001% and nitrogen content ≤0.004% were key factors to promote precipitation of fine Ti₂O₃ particles at front of solidification in solid-liquid dual phase region of pipeline steel X100.

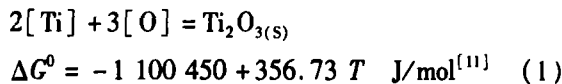
Material Index Pipeline Steel, Oxide Metallurgy, Ti₂O₃ Inclusion, Solidification, Thermodynamics

X100 高强度管线钢一般采用大线能量焊接技术(50~150 kJ/cm), 焊接热影响区峰值温度达到甚至超过1400℃。该温度下, TiN 重新固溶失去对焊接热影响区奥氏体晶粒长大的抑制作用^[1]。氧化物冶金技术是使钢液在凝固过程中析出细小弥散分布的 Ti、Zr、Re 等氧化物夹杂, 这些氧化物夹杂本身并不能阻止焊接热影响区奥氏体晶粒长大, 但在焊接后的冷却过程中具有非均质形核质点的作用, 可在奥氏体晶粒内部诱发针状铁素体组织(晶内铁素体), 从而起到细化焊接热影响区组织的效果^[2-5]。含锰的碳钢中最有利于诱发晶内铁素体的氧化物夹杂是尺寸为 0.2~2.0 μm 的 Ti₂O₃ 颗粒^[4,6-8]。本文研究了 Ti-Al-O-N 体系中有利于管线钢钢液在凝固前沿析出细小 Ti₂O₃ 夹杂颗粒的钢液条件。

1 Ti-O 平衡热力学

当钢液中氧含量 $w_o < 0.003\%$ 时, 钢中析出的稳定氧化物是 Ti₂O₃; 当 $w_o \geq 0.003\%$ 时主要析出 TiO₂^[9,10]。为保证钢液中析出 Ti₂O₃, 假定钢液先用铝或真空碳脱氧至 $w_o = 0.003\%$, 然后用钛进行终

脱氧。以管线钢 X100 为例, 其典型成分为(%): 0.03~0.05C, 1.70~1.90Mn, 0.15~0.25Si, ≤0.001S, ≤0.002P, ≤0.004N, 液相线温度为 1795 K。钛脱氧反应如下:



式中: G^0 -标准吉布斯自由能; T -绝对温度。

钢液从熔炼温度冷却至液相线温度过程中析出的 Ti₂O₃ 定义为一次脱氧产物, 从液相线温度到钢液完全凝固过程中析出的 Ti₂O₃ 定义为二次脱氧产物。根据等温方程, 并利用公式(1)可计算出一、二次钛脱氧产物比例与 w_{Ti} (溶解在钢液中 Ti 含量)之间的关系(图 1)。图 1 表明, 随 w_{Ti} 增加, 钢液中主要析出大颗粒的一次夹杂。为保证析出足够的细小 Ti₂O₃ 二次夹杂, 必须控制钛的加入量。

2 Ti-Al-O 系平衡热力学

钢液中不可避免会存在一定量的铝, 除钛脱氧生成 Ti₂O₃ 外还可能存在铝脱氧反应产生 Al₂O₃:

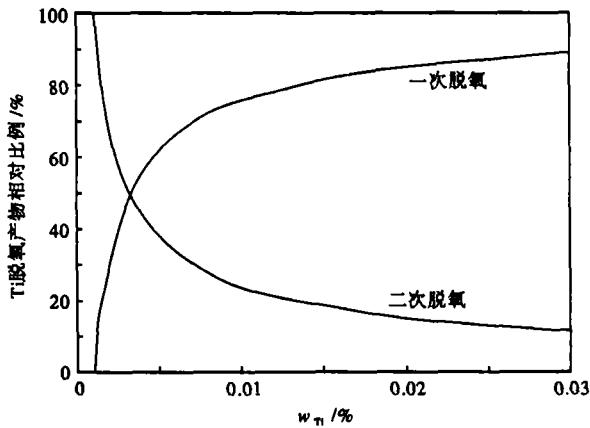
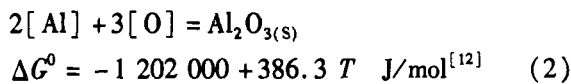
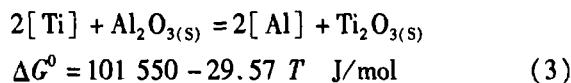


图1 [Ti]和凝固过程钛一、二次脱氧产物相对比例的关系
Fig. 1 Relation between [Ti] and relative percentage of primary and secondary Ti-oxides precipitates



根据反应(1)和(2),可得到铝和钛的选择性脱氧反应方程:



当钛和铝同时参与脱氧时,析出的夹杂物的活度比 $a_{Al_2O_3}/a_{Ti_2O_3}$ 与钢液中钛和铝的活度比 a_{Ti}/a_{Al} 有关(图2)。图2表明,若用铝或钛单独脱氧,或脱氧产物不形成固溶体,即 Al_2O_3 和 Ti_2O_3 的活度均为1,则在1795~1873 K 温度范围内,元素活度比 $a_{Ti}/a_{Al} \geq 4.4 \sim 5.0$ 时钢液中的氧受钛控制,脱氧产物为 Ti_2O_3 ; 实际上 Al_2O_3 和 Ti_2O_3 能形成固溶体^[13],因此当钢液中 $a_{Ti}/a_{Al} \geq 10$ 时,脱氧产物中 $a_{Al_2O_3}$ 已经很小,即脱氧产物主要是 Ti_2O_3 。

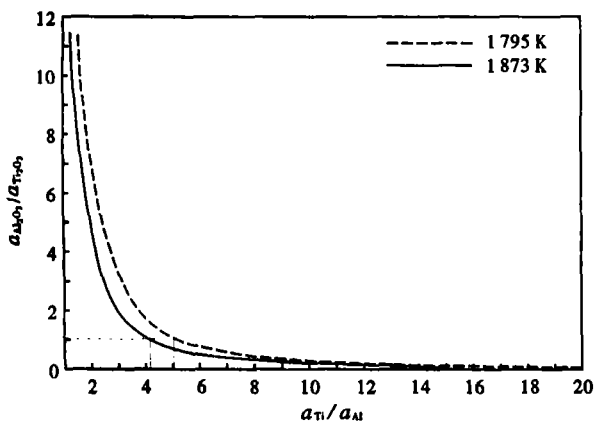
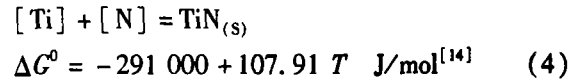


图2 脱氧产物 $a_{Al_2O_3}/a_{Ti_2O_3}$ 与钢液 a_{Ti}/a_{Al} 的关系

Fig. 2 Relation between $a_{Al_2O_3}/a_{Ti_2O_3}$ of deoxidation products and a_{Ti}/a_{Al} of molten steel

3 Ti-O-N 系平衡热力学

钢液凝固过程中,因 N 和 O 原子在 δ -Fe 中的溶解度急剧下降,在凝固前沿产生很大的偏析比。因此,在凝固前沿析出 Ti_2O_3 的同时存在析出 TiN 的可能,即:



钢液中 Ti、N、O 含量很小,假定活度系数 $f_{Ti} \cdot f_N$ 和 f_O 都近似等于1,在液相线1795 K 下,根据等温方程并按公式(4)计算 TiN 的平衡浓度积为 $K_{TiN} = w_{Ti} \cdot w_N = 1.47 \times 10^{-3}$,按公式(1)计算 Ti_2O_3 的平衡浓度积为 $K_{Ti_2O_3} = w_{Ti}^2 \cdot w_O^3 = 4.074 \times 10^{-14}$ 。

考虑元素凝固过程中在钢液与 δ -Fe 之间存在偏析,则凝固过程中实际浓度积为:

$$Q_{TiN} = w_{Ti} \cdot w_N = [w_{Ti_0}(1-g)^{-0.6}] \times [w_{N_0}(1-0.75g)^{-1}] \quad (5)$$

$$Q_{Ti_2O_3} = w_{Ti}^2 \cdot w_O^3 = [w_{Ti_0}(1-g)^{-0.6}]^2 \times [w_{O_0}(1-0.98g)^{-1}]^3 \quad (6)$$

式中: w_{i_0} - 钢液中元素 i 的初始含量。

当 $Q_{TiN} > K_{TiN}$ 时凝固前沿析出 TiN, $Q_{Ti_2O_3} > K_{Ti_2O_3}$ 时析出 Ti_2O_3 。在液相线温度下, $w_{N_0} = 0.004\%$ 时,按公式(5)计算的钢液中 TiN 在凝固前沿析出的条件见图3。图3表明,若 $w_{Ti} < 0.02\%$, 钢液凝固率大于93%时才能在液相中析出 TiN 夹杂;当 $w_{Ti} < 0.01\%$ 时,凝固前沿基本上不会析出 TiN 夹杂。

图4为按公式(6)计算的钢液凝固前沿析出 Ti_2O_3 夹杂的热力学条件。从图4可见,(1)钢液中

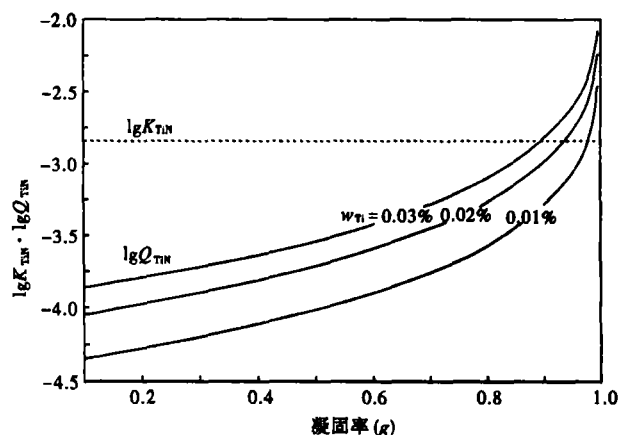
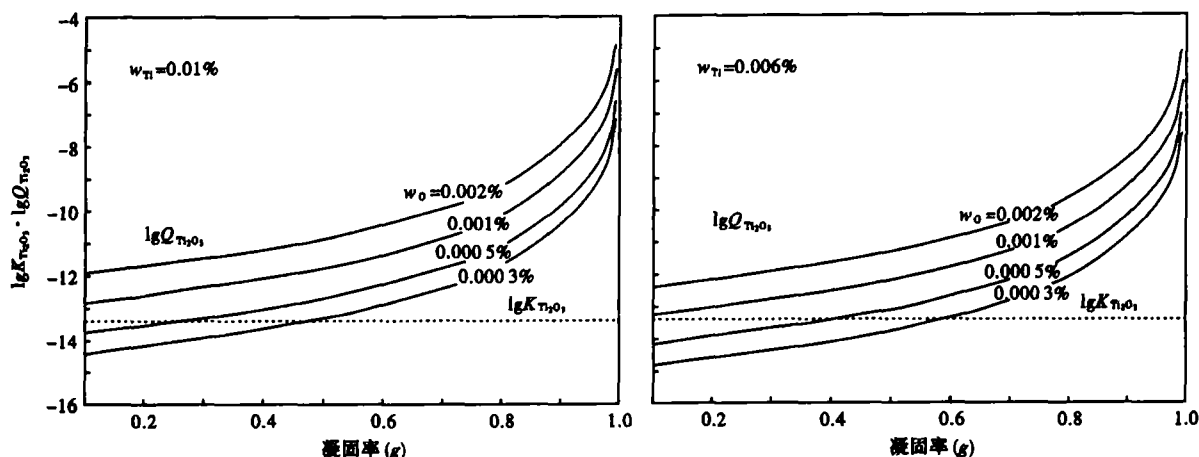


图3 TiN 在凝固前沿的析出条件

Fig. 3 Conditions of TiN precipitating at front of solidification

图 4 Ti_2O_3 在凝固前沿的析出条件Fig. 4 Conditions of Ti_2O_3 precipitating at front of solidification

钛含量越高,钢液开始凝固之前析出的一次 Ti_2O_3 夹杂越多;(2)钛含量一定时,钢液中氧含量越高,钢液开始凝固之前析出的一次 Ti_2O_3 夹杂越多;(3)当 $w_{\text{Ti}} = 0.006\%$, $w_{\text{O}} \leq 0.001\%$ 时,钢液凝固开始后 ($g > 0$) 才会在固液两相区中析出二次 Ti_2O_3 夹杂。

4 结论

(1)高级别管线钢中有利于在奥氏体晶粒内部诱发针状铁素体组织的 Ti_2O_3 夹杂,主要是从钢液凝固过程中的固液两相区弥散析出的细小夹杂颗粒。

(2)钢液中 $a_{\text{Ti}}/a_{\text{Al}} > 5 \sim 10$ 时,凝固脱氧受钛控制,脱氧产物主要是 Ti_2O_3 。

(3)钢中钛含量低于 0.01% 时,钢液在凝固前基本不会析出钛的氮化物夹杂。

(4)当 $w_{\text{Ti}} \leq 0.006\%$, $w_{\text{O}} \leq 0.001\%$ 时,钢液凝固开始后才会在固液两相区中析出二次 Ti_2O_3 夹杂。

(5)对管线钢 X100,钢液组成的最佳控制范围为:氧含量 $\leq 0.001\%$,钛含量 $\leq 0.01\%$,铝含量 $\leq 0.002\%$,氮含量 $\leq 0.004\%$ 。

湖北省自然科学基金重大项目(2006ABD006)和湖北省高等学校优秀中青年科技创新团队计划(T200609)资助项目

参考文献

- 1 郑庆,朱立新.氧化物冶金技术的理论与工艺.世界钢铁,2005(2):1
- 2 Takamura Jin-ichi, Schozo Mizoguchi. Roles of Oxides in Steels Performance. Proc. of the 6th Inter. Iron and Steel Cong., 1990, Nagoya, ISIJ:591
- 3 Mizoguchi S, Takamura Jin-ichi. Control of Oxides as Inoculants. Proc. of the 6th Inter. Iron and Steel Cong., 1990, Nagoya, ISIJ:598
- 4 Ogibayashi S, Yamaguchi K, Goto H. The Features of Oxides in Ti-deoxidized Steel. Proc. of the 6th Inter. Iron and Steel Cong., 1990, Nagoya, ISIJ:612
- 5 Yamamoto K, Takamura Jin-ichi. Effect of Boron on Intragranular Ferrite Formation in Ti-Oxide Bearing Steels. ISIJ International, 1996, 36(1):80
- 6 黄维刚,郑燕康.晶内析出铁素体非调质钢.机械工程材料,1995,19(2):5
- 7 Kunihiko Nakashima, Katsumi Mori. Interfacial Properties of Liquid Iron Alloys and Liquid Slags Relating to Iron and Steelmaking Process. ISIJ International, 1992, 32(1):11
- 8 周家祥,刁天辉,袁泽喜.含铝微合金钢焊接区针状铁素体形成观察.武汉科技大学学报(自然科学版),2006,29(1):25
- 9 Byun J S, Shim J H, Choetal Y W. Non-metallic Inclusion and Intragranular Nucleation of Ferrite in Ti-killed C-Mn Steel. Acta Materialia, 2003, 51(4):1593
- 10 王明林,成国光,赵沛,等.含钛低碳钢凝固过程中氧化钛形成热力学.钢铁研究学报,2004,16(3):40
- 11 黄希祐.钢铁冶金原理.北京:冶金工业出版社,2002
- 12 Sigworth G K, Elliott J F. The Thermodynamics of Liquid Dilute Iron Alloys. Metal Science, 1974, 18:298
- 13 Ma Zhongting, Janke Dieter. Characteristics of Oxide Precipitation and Growth during Solidification of Deoxidized Steel. ISIJ International, 1998, 36(1):46
- 14 傅杰,朱剑,迪林,等.微合金钢中 TiN 的析出规律研究.金属学报,2000,36(8):801

薛正良(1962-),男,博士,教授,冶金工程系主任,钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室副主任,纯净钢冶炼理论与工艺、新钢种开发和直接还原新技术。

收稿日期:2007-01-18