

合金结构钢中尖晶石夹杂物生成的热力学研究

姜 敏 陈 斌 杨 文 王新华

(北京科技大学冶金与生态工程学院,北京 100083)

摘 要 试验研究了合金钢液(0.42C、1.15Cr、0.20Mo)-炉渣(CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO)平衡时,钢中 MgO·Al₂O₃ 生成的热力学条件,并借助热力学计算得出 MgO、MgO·Al₂O₃ 和 Al₂O₃ 三相平衡及转变关系图。结果表明,当钢中[Al]为0.000 1%时,若[Mg]≥2×10⁻⁶%,则能生成MgO·Al₂O₃。试验钢液与炉渣平衡时[Mg]为0.000 4%~0.000 5%, [Al]为0.004 5%~0.006 0%,处于理论计算MgO·Al₂O₃生成区域,使钢中夹杂物主要为MgO·Al₂O₃。

关键词 合金结构钢 镁铝尖晶石 热力学 平衡

A Study on Thermodynamics of Spinel Inclusions Formation in an Alloy Structural Steel

Jiang Min, Chen Bin, Yang Wen and Wang Xinhua

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083)

Abstract The thermodynamic conditions of formation of MgO·Al₂O₃ in alloy steel (0.42C, 1.15Cr, 0.20Mo) with liquid steel being in equilibrium with slag (CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO) has been tested and studied, and the diagram of MgO·MgO·Al₂O₃-Al₂O₃ three phases equilibrium and transformation relation has been obtained. Results showed that the MgO·Al₂O₃ could formed in steel as [Al] was 0.000 1% and [Mg] was ≥2×10⁻⁶%. With test liquid steel being in equilibrium with slag, the [Mg] was 0.000 4%~0.000 5% and [Al] was 0.004 5%~0.006 0% which was in theory-calculated MgO·Al₂O₃ formation zone led to formation of main inclusion MgO·Al₂O₃ in steel.

Material Index Alloy Structural Steel, Magnesium Aluminum Spinel, Thermodynamics, Equilibrium

Al 脱氧镇静钢中,钢液与包衬耐火材料及炉渣反应,容易生成尖MgO·Al₂O₃夹杂物。部分研究认为,MgO·Al₂O₃非常坚硬且熔点极高,在热轧过程中不变形,对钢的质量危害很大^[1,2];相反,另一些研究认为,对钢液进行镁处理,使得钢液中含有一定量的Mg,将Al脱氧镇静钢中Al₂O₃簇群状夹杂物变性为细小弥散分布于钢中的MgO·Al₂O₃夹杂物^[3],有利于提高钢的疲劳性能^[4]。无论持何种观点,控制MgO·Al₂O₃的生成都显得非常重要。

MgO·Al₂O₃生成动力学研究表明^[5,6],MgO·Al₂O₃生成的限制性环节在于MgO被钢中的Al还原使得Mg进入钢液。

本研究借助于实验室平衡实验,探讨了炉渣与钢液平衡时,合金结构钢液中MgO·Al₂O₃生成的钢液条件。并通过热力学计算,得到了MgO、MgO·Al₂O₃、Al₂O₃稳定关系相图。

1 实验及相关热力学数据

1.1 实验

实验所用高温炉为Si-Mo电阻竖炉,温度控制精度为±1℃。实验过程中采用Ar气保护气氛。

实验中钢样质量为150g,炉渣质量为30g,钢液与炉渣质量比为5:1。炉渣组成为CaO-Al₂O₃-SiO₂。实验中,将钢样与炉渣一起放入MgO坩埚,随后放入高温电阻炉中,升温至1873K,并以此作为实验开始时刻,在1873K下保温90min(已通过预实验测得平衡时间为90min)后取出MgO坩埚,水冷淬火,得到钢样与相应的渣样,进行成分分析。并借助于SEM-EDS对钢样进行夹杂物分析。4次实验编号依次为No.1~No.4。实验所用钢样成分如表1所示,平衡时钢液中[Al]、[Mg]成分与炉渣成分见表2。

表 1 实验钢的化学成分/%

Table 1 Chemical composition of test steel / %

C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	Mo
0.42	0.25	0.65	0.010	0.002	1.15	0.015	0.20

1.2 相关热力学数据

热力学分析中所用的元素相互作用系数见表3^[7]。

2 实验结果及讨论

2.1 钢中非金属夹杂物

表 2 平衡时炉渣成分与钢中 [Al]、[Mg] 成分/%
Table 2 Ingredient of slag and [Al], [Mg] in equilibrium/%

试验 编号	炉渣				钢中	
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	[Al]	[Mg]
No. 1	54.69	18.50	18.74	7.38	0.004 5	0.000 5
No. 2	45.66	15.20	27.58	10.96	0.005 4	0.000 4
No. 3	38.89	12.99	35.37	12.02	0.005 5	0.000 4
No. 4	34.76	11.28	46.01	6.98	0.006 0	0.000 4

表 3 热力学分析中应用的元素活度相互作用系数
Table 3 Activity effect coefficient of elements used for thermodynamic analysis

元素	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Al	O
Al	0.091	0.005 6	-	0.033	0.030	0.012	-	0.045	-6.6
O	-0.436	-0.131	-0.021	0.070	-0.133	-0.04	0.003 5	-3.9	-0.2
Mg	-0.15	-0.09 ^[8]	-	-	-1.38	0.05	-	-0.12	-430

通过 SEM-EDS 设备,对实验 No. 1 ~ No. 4 所得钢样进行夹杂物分析,发现钢样中夹杂物成分均主要为 MgO·Al₂O₃ 类夹杂物。各试样中典型夹杂物形貌及成分见图 1。

由图 1 看出,试样 No. 1 ~ No. 4 中夹杂物主要为镁铝尖晶石,另外含有少量 Si、Ca、Cr,且夹杂物均

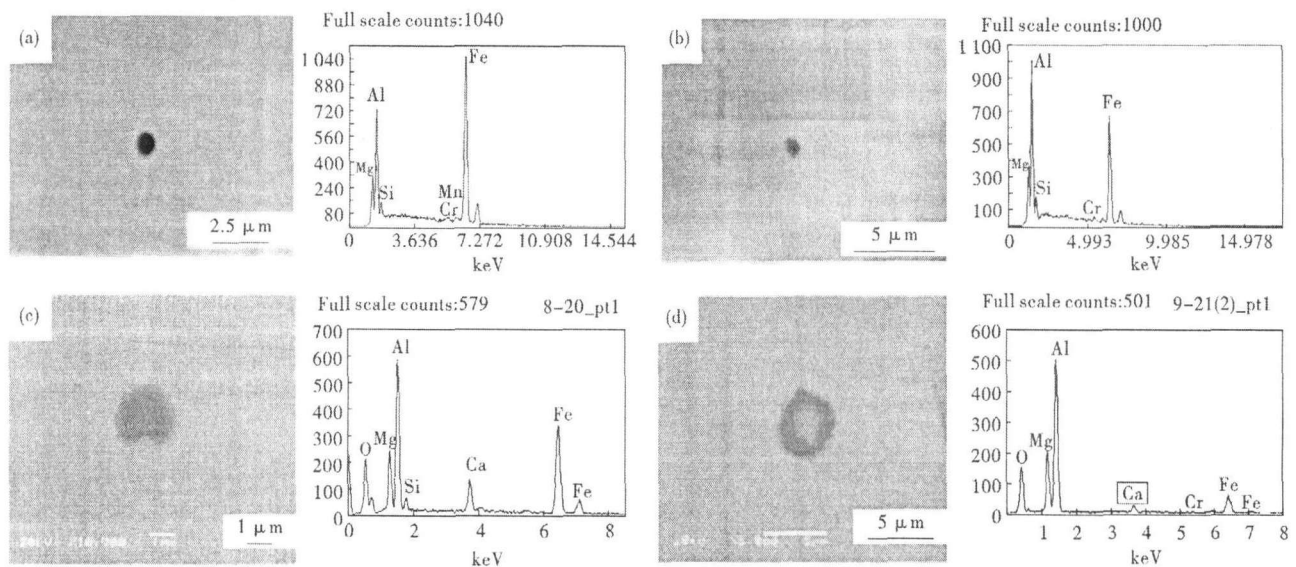


图 1 实验钢典型夹杂物及其成分:(a)钢 No. 1;(b)钢 No. 2;(c)钢 No. 3;(d)钢 No. 4
Fig. 1 Typical inclusion and analysis of steel No. 1 (a), steel No. 2 (b), steel No. 3 (c) and steel No. 4 (d)

呈球形。

2.2 钢中溶解氧含量

热力学计算过程中,由于 Mg 的活度系数受氧含量影响较大,所以计算 Mg 的活度系数时应考虑钢中溶解氧含量的影响。由于实验过程中采用 Al 脱氧,钢中氧势由 Al 控制。则钢中 Al-O 平衡可以表示为^[9]:

$$2[Al] + 3[O] = Al_2O_3$$

$$\log K = 20.57 - 64000/T \quad (1)$$

$$a_i = f_i [i] \quad (2)$$

$$\lg f_j = \sum e_j^i [i] \quad (3)$$

$$K = \frac{a_{Al_2O_3}}{a_{Al}^2 \cdot a_O^3} \quad (4)$$

评价钢中 Al-O 平衡时,必须得到炉渣中 Al₂O₃

的活度值。Suito 等人通过实验得到炉渣中 Al₂O₃ 活度的经验公式^[10]:

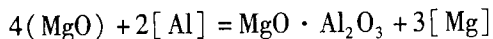
$$\log a_{Al_2O_3} = \{-0.275(CaO) + 0.167(MgO)\} / (SiO_2) + 0.033(Al_2O_3) - 1.560 \quad (5)$$

则 1873 K 下,由式(1)得到 K 值;由式(5)可以得到渣中 Al₂O₃ 的活度,随后将式(2)、(3)代入式(4),可以得到各不同酸溶铝下钢液中对应的溶解氧含量。当炉渣与钢液平衡时,随着钢中酸溶铝含量在 0.003 1% ~ 0.006 1% 之间变化时,钢中溶解氧含量在 0.000 5% ~ 0.000 8% 之间变化。

2.3 MgO-MgO·Al₂O₃-Al₂O₃ 关系相图

研究 MgO-MgO·Al₂O₃-Al₂O₃ 三者间平衡与转变,可以利用三者之间相平衡关系图。

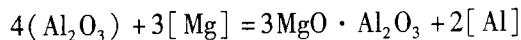
(1) 计算 MgO/MgO·Al₂O₃ 边界



$$\log K = -33.09 + 50880/T^{[11]}$$

$$K_{1873\text{K}}^\ominus = \frac{a_{\text{Mg}}^3 \cdot a_{\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}}{a_{\text{Al}}^2 \cdot a_{\text{MgO}}^4} \quad (6)$$

(2) 计算 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 边界



$$\log K = 34.37 - 46950/T$$

$$K_{1873\text{K}}^\ominus = \frac{a_{\text{Al}}^2 \cdot a_{\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}^3}{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^4 \cdot a_{\text{Mg}}^3} \quad (7)$$

根据 Hino 等人的最新研究数据^[12], 1873 K 条件下, 计算 $\text{MgO}/\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 边界时, 取 $a_{\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} = 0.8$, $a_{\text{MgO}} = 0.99$; 计算 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 边界时,

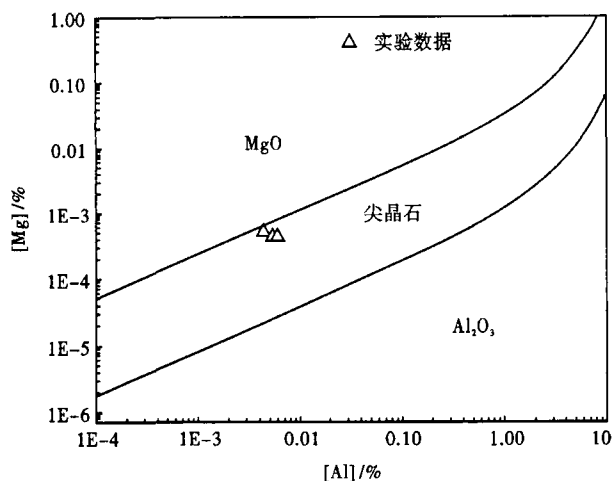


图 2 MgO , $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 和 Al_2O_3 的稳定关系相图

Fig. 2 Diagram of MgO , $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ and Al_2O_3 phase stability relation

取 $a_{\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} = 0.47$, $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1$ 。则可得到 $\text{MgO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 关系相图, 如图 2。

由图 2 可知, 炉渣与钢液平衡时, 当钢中 $[\text{Al}]$ 为 0.0001% 时, 若钢中 $[\text{Mg}] \geq 2 \times 10^{-6}\%$ 则钢中 Al_2O_3 夹杂物将开始转变为 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 。所以, 只要钢中含有极少量的 Mg 、 Al , 生成 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的可能性就非常大。随着钢液中 $[\text{Al}]$ 的提高, 生成 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 所需的 $[\text{Mg}]$ 相应提高。当钢中 $[\text{Al}]$ 为 0.010% 时, 若钢液中 Mg 含量达到 0.0010% 甚至更高, 则 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 将开始转化为 MgO 。由图 2 还可以看出, 实验中, 由于钢液与炉渣平衡时, 钢中实际 Mg 、 Al 含量处于尖晶石生成区域, 所以钢中生成了大量的镁铝尖晶石。可以看出图 2 所示计算结果与实验结果十分吻合。

3 结论

(1) 钢液与炉渣平衡时, 当钢中 $[\text{Al}]$ 为 0.0001% 时, 若此时 $[\text{Mg}] \geq 2 \times 10^{-6}\%$, 则钢中 Al_2O_3 夹杂物将开始转变为 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 即钢中只要含有微量 $[\text{Al}]$ 、 $[\text{Mg}]$, 便可能生成 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 。

(2) 由于实验中, 钢液与炉渣平衡时钢中 $[\text{Al}]$ 在 0.0045% ~ 0.0060% 之间、 $[\text{Mg}]$ 在 0.0004% ~ 0.0005% 之间, 均处于理论计算时 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 生成区域, 这是钢中非金属夹杂物主要为 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的原因; 同时说明理论计算结果与实验结果非常相符。

“新一代”钢铁材料重大基础研究“973”项目
(2004C13619106)

参考文献

- Mizuno K, Todoroki H, Noda M, et al. Effect of Al and Ca in Ferrosilicon Alloys for Deoxidation on Inclusion Composition in Type 304 Stainless Steel. ISS Transactions, Iron Steelmaker, August, 2001, 28 (8): 93
- Todoroki H, Mizuno K, Noda M, et al. Formation Mechanism of Spinel Type Inclusion in 304 Stainless Steel Deoxidized with Ferrosilicon Alloys. 84th Steelmaking Conference Proceedings. ISS, Warrendale, PA 2001: 331
- Haddock J T, Hussain I, Fox A G, et al. New MgO - CaO Based Reagent for Ladle Treatment of Steel. Ironmaking Steelmaking, 1994, 21 (6): 479
- Saxena S K. Production of Ultra-clean Steels with Better Mechanical Properties with Magnesium Treatment. Steelmaking Conference Proceedings, 1996: 89
- Nishi T, Shimme K. Formation of Spinel Inclusions in Molten Stainless Steel under Al Deoxidation with Slags. Testu-to-Hagane, 1998, 84 (12): 837
- Okuyama G, Yamaguchi K, Takeuchi S, et al. Effect of Slag Composition on the Kinetics of Formation of Al_2O_3 - MgO Inclusions in Aluminum Killed Ferritic Stainless Steel. ISIJ, International, 2000, 40 (2): 121
- Suito Hideaki, Inoue Ryo. Thermodynamics on Control of Inclusions Composition in Ultra-clean Steels. ISIJ International, 1996, 36 (5): 528
- Hota Hiroki, Suito Hideaki. Activities in CaO - MgO - Al_2O_3 Slags and Deoxidation Equilibria of Al, Mg and Ca. ISIJ, International, 1996, 36 (8): 983
- Todoroki H, Mizuno K. Variation of Inclusion Composition in 304 Stainless Steel Deoxidized with Aluminum. ISS Transactions, Iron and Steelmaker, March, 2003, 30(3): 60
- Ohta Hiroki, Suito Hideaki. Activities of SiO_2 and Al_2O_3 and Activity Coefficients of Fe_2O_3 and MnO in CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - MgO Slags. Metallurgical and Materials Transactions B, Feb, 1998, 29(B): 119
- Todoroki H, Mizuno K. Effect of Silica in Slag on Inclusion Compositions in 304 Stainless Steel Deoxidized with Aluminum. ISIJ, International, 2004, 44(8): 1350
- Fujii Katsumori, Nagasaka Tetsuya, Hino Mitsutaka. Activities of the Constituents in Spinel Solid Solution and Free Energies of Formation of MgO , $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. ISIJ, International, 2000, 40(11): 1059

姜敏(1982-), 男, 在读博士研究生, 北京科技大学毕业, 洁净钢与非金属夹杂控制。