

高级别管线钢镁处理研究

李太全 包燕平 吴华杰 安航
(北京科技大学冶金与生态工程学院,北京 100083)

摘要 运用热力学计算了氧化镁及其复合夹杂物在 X80 管线钢液中的析出条件,即 1 873 K 时以管线钢酸溶铝目标含量 0.025% 计算,当 $0.0008\% \leq [Mg] \leq 0.0059\%$, 钢中生成 $MgO \cdot Al_2O_3$ 夹杂物,当 $[Mg] > 0.0059\%$, 钢中将有 MgO 生成。 $[Ti]$ 为 0.015% 时, $[Mg] = 0.0014\%$ 可生成 $2MgO \cdot TiO_2$ 复合夹杂,同时 $0.025\% \leq [Al] \leq 0.047\%$ 时生成 $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ 复合夹杂物。50 kg 真空感应炉熔炼的管线钢经 SEM 和 EDS 分析表明,镁处理钢中的夹杂物小于 $2 \mu m$ 占 85%, $2 \sim 5 \mu m$ 的占 14.5%, $5 \sim 10 \mu m$ 的夹杂物仅有 0.5%。用微镁处理的管线钢的脱氧产物为 $2MgO \cdot TiO_2$ 、 $MgO \cdot Al_2O_3$ 等,这些脱氧产物还会和硫化物、氮化物形成复合夹杂物。

关键词 管线钢 镁处理 夹杂物

A Study on High Grade Pipeline Steel Treated by Magnesium

Li Taiquan, Bao Yanping, Wu Huajie and An Hang
(Metallurgical and Ecological Engineering School, University of Science and Technology, Beijing 100083)

Abstract Precipitation conditions of magnesium oxide and its compounded inclusions in liquid in X80 pipeline steel was calculated by thermodynamics, that were calculating according to aim acid-soluble aluminium content 0.025% in pipeline steel at 1 873 K, as $0.0008\% \leq [Mg] \leq 0.0059\%$, the compounded inclusion $MgO \cdot Al_2O_3$ formed in steel, and as $[Mg] > 0.0059\%$, the MgO should formed in steel. With $[Ti] 0.015\%$, as $[Mg] = 0.0014\%$, the compounded inclusion $2MgO \cdot TiO_2$ formed, and as $0.025\% \leq [Al] \leq 0.047\%$, the compounded inclusion $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ formed in steel. The analysis on pipeline steel melted with 50 kg vacuum induction furnace by SEM and EDS showed that in steel treated by magnesium the percentage of inclusion less than $2 \mu m$ was 85%, $2 \sim 5 \mu m$ was 14.5% and $5 \sim 10 \mu m$ was only 0.5%. The deoxidation products in pipeline steel treated by magnesium were $2MgO \cdot TiO_2$, $MgO \cdot Al_2O_3$ etc, which could be combined with sulfide and nitride to form compounded inclusions.

Material Index Pipeline Steel, Magnesium Treatment, Inclusions

镁能使钢中夹杂物数量减少、尺寸减小、分布均匀、形态改善。采用 Mg 合金脱氧可以避免形成大型夹杂物,使形状不定的 Al_2O_3 夹杂物转变为球形或椭圆形 $Al_2O_3 \cdot MgO$ 尖晶石夹杂物^[1-3],并以之为核心而外围是 CaO 、 MnO 等氧化物的“包裹”结构,该结构细小弥散地分布在钢中^[4]。本文就镁及其复合夹杂物在管线钢中的冶金行为进行研究。

1 镁处理管线钢理论

管线钢是低碳微合金高强度钢,主要考虑 Mg、Al、Ti 等活泼元素的脱氧化产物在钢液中的相互作用。 $MgO-Al_2O_3-Ti_2O_3$ 的三元系内不存在三元化合物,而且镁钛酸中通常总是倾向生成正钛酸镁($2MgO \cdot TiO_2$),即使在 TiO_2 过剩时也是如此^[5]。

1.1 管线钢中存在的化学反应

X80 管线钢的主要化学成分如表 1 所示。钢中氧含量为 170×10^{-6} ,氮含量为 44×10^{-6} 。

钢液中 C、Al、O、N、Ti、Mg 等活度系数用式(1)计算:

表 1 管线钢主要化学成分/%

Table 1 Main chemical composition of pipeline steel / %

C	Si	Mn	P	S	Ti	Mg	Al
0.06	0.30	1.80	0.009	0.001 8	0.018	0.003 5	0.025

$$\lg f_i = \sum e_j^i [j] \quad (1)$$

式中: f_i - 元素 i 的活度系数; e_j^i - 元素 j 对元素 i 的作用系数; $[j]$ - 元素 j 的质量分数。

根据表 1,利用 1 873 K 条件下钢液中元素的相互作用系数和活度计算公式^[6-8]计算管线钢钢液中各元素的活度系数如表 2。

Mg-Al-Ti-O 体系存在如下反应^[6-8]:

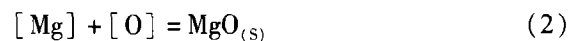


表 2 管线钢各元素活度系数值(1 873 K)

Table 2 Activity coefficient of each element in pipeline steel at 1 873 K

f_C	f_{Si}	f_{Mn}	f_P	f_S	f_{Al}	f_{Mg}	f_{Ti}	f_N	f_O
1.01	1.12	1.01	1.01	0.96	0.99	0.19	1.93	0.92	0.34

$$\begin{aligned} \Delta G_2^\ominus &= -89\,975 - 80.021 T (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ 2[\text{Al}] + 3[\text{O}] &= \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{s})} \quad (3) \\ \Delta G_3^\ominus &= -1\,226\,832 + 390.66 T (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ 2[\text{Ti}] + 3[\text{O}] &= \text{Ti}_2\text{O}_{3(\text{s})} \quad (4) \\ \Delta G_4^\ominus &= -1\,072\,872 + 346.0 T (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ [\text{Mn}] + [\text{O}] &= \text{MnO}_{(\text{s})} \quad (5) \\ \Delta G_5^\ominus &= -288\,773 + 126.82 T (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ [\text{Si}] + 2[\text{O}] &= \text{SiO}_{2(\text{s})} \quad (6) \\ \Delta G_6^\ominus &= -594\,128 + 230 T (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ \text{MgO}_{(\text{s})} + \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{s})} &= \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{s})} \quad (7) \\ \Delta G_7^\ominus &= -35\,530 - 2.09 T (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ [\text{Mg}] + 2[\text{Al}] + 4[\text{O}] &= \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{s})} \quad (8) \\ \Delta G_8^\ominus &= -1\,330\,595 + 305.619 T (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ 2\text{MgO}_{(\text{s})} + \text{TiO}_{2(\text{s})} &= 2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_{2(\text{s})} \quad (9) \\ \Delta G_9^\ominus &= -25\,522.4 + 12.552 T (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ 2[\text{Mg}] + [\text{Ti}] + 4[\text{O}] &= 2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_{2(\text{s})} \quad (10) \\ \Delta G_{10}^\ominus &= -881\,024.4 + 80.841 T (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ 3\text{TiO}_{2(\text{s})} + [\text{Ti}] &= 2\text{Ti}_2\text{O}_{3(\text{s})} \quad (11) \\ \Delta G_{11}^\ominus &= -118\,585 + 18.19 T (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ [\text{Ti}] + 2[\text{O}] &= \text{TiO}_{2(\text{s})} \quad (12) \\ \Delta G_{12}^\ominus &= -675\,552 + 228.329 T (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

1.2 不同脱氧产物热力学分析

由表 2 和反应式(1)~(5)做出钢中不同活度氧与脱氧产物生成自由能之间的关系(图 1),由图 1 可以看出,1 873 K 平衡时在管线钢中除了生成镁、铝、钛氧化物外,还可以生成锰、硅的氧化物。

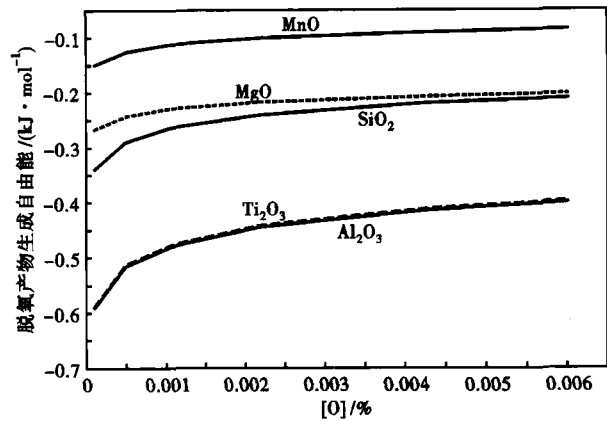


图 1 1 873 K 时 [O] 与不同脱氧产物生成自由能之间的关系
Fig. 1 Relation between [O] and formed free energy of different deoxidation products in pipeline steel at 1 873 K

由反应式(1)、(2)、(6)、(7)可以得到镁铝脱氧产物之间的关系如图 2(a)。由图 2(a)可以看出,当钢中酸溶铝为 0.015%~0.035%,在 1 873 K 时,管线钢中微量的镁就会有 MgO·Al₂O₃ 生成,但只有镁含量达到一定程度时,钢中才会有氧化镁生成。以管线钢酸溶铝目标含量 0.025% 为例,0.000 8% ≤ [Mg] ≤ 0.005 9%,钢中生成 MgO·Al₂O₃ 夹杂物,当溶解 [Mg] > 0.005 9%,钢中将有 MgO 生成。加 0.002%~0.005% 微镁时,钢中 Al₂O₃ 和 MgO 结合,生成细小的 MgO·Al₂O₃ 夹杂。

由式(10)、(11)可得在 1 873 K 下,当 [Ti] > 0.002 3% 时生成 Ti₂O₃,反之生成 TiO₂。由式(1)、(2)、(3)、(8)、(9)可得镁钛及铝钛脱氧产物析出

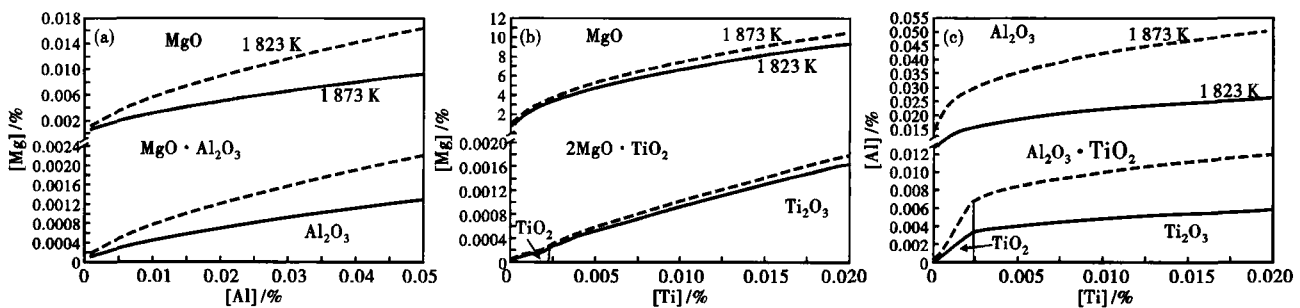


图 2 管线钢中镁-铝含量(a),镁-钛含量(b),铝-钛含量(c)与脱氧产物之间的关系

Fig. 2 Relation between magnesium-aluminium content (a), magnesium-titanium content (b), aluminium-titanium content (c) and deoxidation products in pipeline steel

关系(图 2b,c)。

由图 2(b,c)可以看出,1 873 K 时以管线钢目标成分 [Ti] = 0.015% 计算, [Mg] = 0.001 4% 就可以生成 2MgO·TiO₂ 复合夹杂,同时 0.025% < [Al] < 0.047% 时生成 Al₂O₃·TiO₂ 复合夹杂物。

根据低碳锰脱氧钢用微镁处理后凝固过程氮化物及硫化物的析出情况^[9],管线钢用微镁进行处理,会生成 2MgO·TiO₂、MgO·Al₂O₃、Al₂O₃·TiO₂、SiO₂、Ti₂O₃、Al₂O₃、MnO 等脱氧产物,这些脱氧产物还会和硫化物、氮化物一起形成复合夹杂物。

2 管线钢微镁处理钢夹杂物形貌

在 50 kg 真空感应炉上冶炼管线钢,用微镁处理。由图 3(a,b)可见,管线钢经微镁处理后,含镁

夹杂平均当量直径为 $1.79 \mu\text{m}$,从夹杂物的成分来看,都是镁的复合氧化物或是镁的氧化物与硫化物的复合夹杂,这与热力学计算的结果一致。

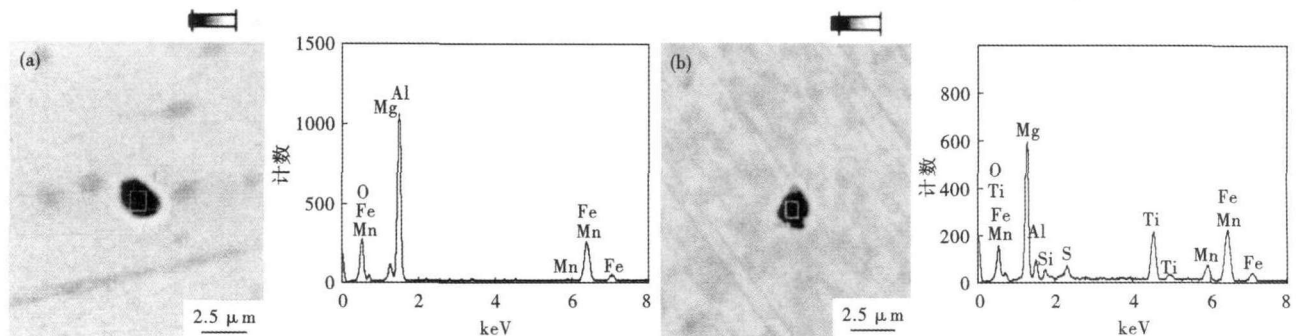


图 3 含镁复合氧化物夹杂物(a)和含镁氧化物-硫化物复合夹杂物(b)的形貌和分析

Fig.3 Morphology and analysis of compounded inclusion containing magnesium (a) and oxide containing magnesium-sulfide compounded inclusion (b)

对比镁处理和钙处理两种工艺下夹杂物情况(表 3),在镁处理钢中的夹杂物 $< 2 \mu\text{m}$ 占 85%, $2 \sim 5 \mu\text{m}$ 的占 14.5%, $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 的夹杂物仅有 0.5%, 看不到 $> 10 \mu\text{m}$ 的夹杂物。而在钙处理钢中 $< 2 \mu\text{m}$ 占 55%, $2 \sim 5 \mu\text{m}$ 的占 35%, $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 的夹杂物有 9.8%, $> 10 \mu\text{m}$ 的夹杂物占 1.2%。

表 3 镁处理与钙处理管线钢中夹杂物尺寸分布/%

Table 3 Distribution of inclusion size in pipeline steel treated by magnesium and calcium / %

夹杂物尺寸/ μm	镁处理	钙处理
< 2	85	55
$2 \sim 5$	14.5	35
$5 \sim 10$	0.5	9.8
> 10	0	1.2

3 结论

(1) 管线钢酸溶铝目标含量为 0.025%、温度为 1873 K 时,当 $0.0008\% \leq [\text{Mg}] \leq 0.0059\%$, 钢中生成 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 当溶解 $[\text{Mg}] > 0.0059\%$, 钢中将有 MgO 生成。用 0.002% ~ 0.005% 微镁处理时, 钢中的 Al_2O_3 和 MgO 结合, 生成细小的 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 夹杂物。

(2) 1873 K 时以管线钢目标成分 $[\text{Ti}] = 0.015\%$ 计算, $[\text{Mg}] = 0.0014\%$ 就可以生成 $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ 复合夹杂, 同时 $0.025\% < [\text{Al}] < 0.047\%$ 时生成 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ 复合夹杂物。

(3) 管线钢用微镁进行处理, 会生成 $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ 、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ 、 SiO_2 、 Ti_2O_3 、 Al_2O_3 、 MnO 等脱氧产物, 这些脱氧产物还会和硫化物、氮

化物一起形成复合夹杂物。

(4) 在镁处理钢中的夹杂物 $< 2 \mu\text{m}$ 占 85%, $2 \sim 5 \mu\text{m}$ 的占 14.5%, $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 的夹杂物仅有 0.5%, 看不到 $> 10 \mu\text{m}$ 的夹杂物。而在相同成分的钙处理钢中, $< 2 \mu\text{m}$ 夹杂物占 55%, $2 \sim 5 \mu\text{m}$ 的夹杂物占 35%, $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 的夹杂物有 9.8%, $> 10 \mu\text{m}$ 的夹杂物占 1.2%。

参考文献

- 傅杰, 于月光, 王安仁. 镁在 35CrNi3MoV 钢中的作用. 兵器材料科学与工程, 1997, 20(4): 3
- 王博, 姜周华, 姜茂发. 镁铝合金处理 GCr15 轴承钢夹杂物的变质. 中国有色金属学报, 2006, 16(10): 1736
- 李伟, 田青, 唐新峰. 冷镦钢新型脱氧剂的试验研究. 武钢技术, 2006, 44(4): 23
- 王厚昕, 李正邦, 李阳. 冷镦钢冶炼用新型复合脱氧剂的研究. 特殊钢, 2005, 26(5): 23
- Turkdogan E T. Physical Chemistry of High Temperature Technology. New York: Academic Press, 1980: 4
- 梁连科, 车荫昌, 杨怀, 等. 冶金热力学及动力学. 沈阳: 东北工学院出版社, 1990
- 李尚兵, E 谦. 铝镁合金脱氧热力学分析与实验研究. 铁合金, 2007(2): 23
- 李文超. 冶金与材料物理化学. 北京: 冶金工业出版社, 2001
- Chang C-H, Jung I-H, Park S-C. Effect of Mg on the Evolution of Non-metallic Inclusions in Mn-Si-Ti Deoxidised Steel during Solidification. Ironmaking and Steelmaking, 2005, 32(3): 251

李太全(1970-), 男, 博士研究生, 1995 年华东冶金学院毕业, 高级别管线钢研究。

收稿日期: 2008-09-23