钢铁冶金与材料

Mg-Al-Ti 系氧化物冶金工艺夹杂物控制的热力学分析

郭志红[1,2], 史赛超[1,2], 王　旗[1,2*], 马国金[3], 王根矶[3], 朱立光[1,2,4]

(1. 河北科技大学材料科学与工程学院, 河北 石家庄 050018; 2. 河北省材料近净成形技术重点实验室, 河北 石家庄 050018; 3. 首钢京唐钢铁联合有限责任公司, 河北 唐山 063210; 4. 华北理工大学冶金与能源学院, 河北 唐山 063210)

摘　要: 开展低铝含量海工钢氧化物冶金研究, 扩大海工钢成分调整范围, 促进诱导针状铁素体形核的有效夹杂物生成, 对改善大线能量焊接热影响区韧性具有重要应用潜力。以 EH420 钢为研究对象, 利用 FactSage 热力学软件, 进行钢液-夹杂物平衡热力学计算, 系统分析了 Mg-Al-Ti 脱氧体系与氧含量耦合变化对钢中夹杂物析出类型、析出条件、析出量的影响, 并设计试验进行验证, 为实际大线能量焊接用 EH420 海工钢的目标夹杂物控制提供理论指导。结果表明, 控制钢中 Mg、Al、Ti 含量分别在 0.002 0% 水平、0.008 0% ~ 0.010%、0.010% ~ 0.020% 时, 当 T.O.含量在 0.003 0% 水平, 析出 Mg-Al-Ti-O 复合夹杂物+MgO 夹杂物; 当 T.O.含量在 0.006 0% 水平时, 单独析出 Mg-Al-Ti-O 复合夹杂物。

关键词: 海工钢; EH420; 夹杂物控制; Mg-Al-Ti 系氧化物; 热力学计算
中图分类号: TF76,TG142.33　　**文献标志码:** A　　**文章编号:** 1004−7638(2022)06−0126−12
DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.06.019　　**开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID) :**

听语音 聊科研 与作者互动

Thermodynamic analysis of inclusion control in Mg-Al-Ti system oxide metallurgy technology

Guo Zhihong[1,2], Shi Saichao[1,2], Wang Qi[1,2*], Ma Guojin[3], Wang Genji[3], Zhu Liguang[1,2,4]

(1. School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, Hebei, China; 2. Hebei Key Laboratory of Materials Near-net Forming Technology, Shijiazhuang 050018, Hebei, China; 3. Shougang Jingtang Iron and Steel Integrated Co., Ltd., Tangshan 063210, Hebei, China; 4. College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, Hebei, China)

Abstract: The oxide metallurgy technology with the low aluminum condition is carried out in marine steel and further expands the adjustment range of alloy compositions, which is beneficial to promote the effective inclusion of inducing acicular ferrite. This research has a significant potential application to improve the toughness of heat-affected zones in high-heat input welding. Thermodynamic equilibrium calculations between liquid steel and inclusion are based on EH420 steel using FactSage software. The

收稿日期: 2022−03−31
基金项目: 国家区域联合基金重点项目(U21A20114); 河北省重点研发项目(20311003D); 河北省自然科学基金(E2021208017, E2019208308); 河北省教育厅科研计划(QN2019029); 高端钢铁冶金联合基金项目(E2021208006)。
作者简介: 郭志红, 1980 年出生, 女, 河北邢台人, 副教授, 博士, 研究方向为氧化物冶金钢中夹杂物控制, E-mail: guozhihong191@163.com;　*通讯作者: 王旗, 1991 年出生, 男, 河北邢台人, 讲师, 博士, 研究方向为氧化物冶金钢中夹杂物控制, E-mail: xtwq1991@163.com。

effects of coupling changes of the Mg-Al-Ti deoxidation system and oxygen content on the types, conditions, and amounts of inclusions precipitated in steel were systematically analyzed. Equilibrium experiments are designed to confirm the validity of thermodynamic calculations. This study provides theoretical guidance to control inclusion in high heat input welding for EH420 marine steel. The results recommended controlling the Mg, Al, and Ti in steel are 0.002 0%, 0.008 0% ~ 0.010%, and 0.010% ~ 0.020%, respectively. On this basis, Mg-Al-Ti-O composite inclusion + MgO inclusion are formed when the content of T.O. is 0.003 0%. The composite inclusion of Mg-Al-Ti-O is formed separately, with the T.O. content at 0.006 0%.

Key words: marine steel, EH420, inclusion control, Mg-Al-Ti oxide, thermodynamic calculation

0　引言

随着海上运输以及船舶制造的快速发展, 为减轻环境负担以及降低运营成本, 需要使用体积更大、综合性能更优异的船舶用钢[1−2], 海工钢就需要向高强度、高韧性、良好的焊接性、耐腐蚀性能, 以及超长、超厚方向发展[3−5]。与传统的 EH36 钢相比, EH420 钢具有更优良的力学性能, 同时为了保证安全性和结构的稳定性, 需要更高的厚度规格。为提升厚钢板的焊接效率, 降低造船周期, 大线能量焊接方法得到发展和应用[6−7]。但随着焊接输入线能量的提高, 会显著恶化焊接热影响区 (HAZ) 的组织, HAZ 组织分布不均匀, 且会出现不同程度的晶粒粗化, 从而使该区域的强度和韧性明显下降[8−9], 导致该区域成为船体的薄弱环节, 直接威胁着船体结构的使用安全性。因此, 微合金高强度海工钢大线能量焊接 HAZ 韧性的改善成为开发和研究的热点和重点。

氧化物冶金技术可显著改善 HAZ 的组织, 达到提高厚板大线能量焊接用海工钢 HAZ 韧性的目的[10−11]。晶内铁素体 (IGF) 因其可有效细化晶粒并改善 HAZ 裂纹敏感性问题的特点而成为解决组织粗化、改善粗晶区韧性的一种理想组织[12]。氧化物冶金技术中微细夹杂物粒子可钉扎原始奥氏体晶界以及促进 IGF 形核, 进而改善 HAZ 韧性[13−14]。第一代氧化物冶金技术利用 TiN 粒子钉扎奥氏体晶界移动改善 HAZ 韧性。各类氧化物中, TiO_x 因其周围存在高浓度阳离子空位易形成贫锰区促进 IGF 形核而获得广泛应用, 第二代氧化物冶金技术利用 TiO_x 粒子促进晶内 IGF 形核提高 HAZ 性能, 且 TiO_x 粒子可稳定存在于焊接热循环的高温下, 不发生固溶或长大, 从而细化 HAZ 的组织[15−17]。但冶炼过程中 TiO_x 易聚集长大, 难以分散分布, 导致其诱发 IGF 的作用并不稳定, 并且 TiO_x 尺寸过大时还会致使钢产生裂纹。为使含 Ti 有益夹杂物稳定生成的同时分散分布, 利用 Mg、Ca 等元素微合金处理的方式得到发展。

基于强脱氧剂 Mg 开发的第三代氧化物冶金技术中 Mg 的氧化物夹杂和硫化物夹杂同时具有在钢材中弥散分布和焊接高温下稳定的特点, 可有效地钉扎奥氏体晶界的移动, 抑制奥氏体晶粒的长大[18]。但 MgO 钢中奥氏体晶界面积增加, 晶界及侧板条铁素体转变趋势升高, IGF 形核能力下降[19]。因此在初脱氧剂 (Si、Mn、Al) 调整氧化物冶金工艺前氧位的基础上, Ti 与 Mg 复合微合金化使钢中夹杂物变性受到广泛关注。有研究[20−21] 发现, Ti-Mg 复合处理后钢中夹杂物成分主要为 Mg-Ti-O 复合夹杂物, 含 Mg-Ti 的夹杂物能够促进 IGF 形核, 大线能量焊接条件下 HAZ 韧性也明显升高。Hans[22] 等对 Mn-Si-Ti 复合脱氧钢中添加 Mg 元素的影响进行了研究, 发现钢中典型夹杂物为复合夹杂物, 由中心氧化物和周边 MnS 组成, 随着 Mg 含量升高, 中心氧化物相有 Ti_2O_3→Mg-Ti-O→$MgTiO_3$→MgO 的转变, 且夹杂物平均尺寸逐渐减小, 铸态钢的最终组织也得到了极大的细化。Park[23] 研究了 Al 含量对 Ti-Mg 复合脱氧钢中夹杂物演变的影响, Ti 含量在 0.014% 水平、Mg 含量在 0.001 0% 水平时, 为获得 Mg-Ti-O 复合夹杂物, 需控制钢中 Al 含量低于 0.002 1%。但钢中 Al 元素含量与 T.O.含量密切相关, Al 含量过低时, 钢中洁净度控制较难。有研究[14, 24] 表明, Mg-Al-Ti 复合脱氧钢中生成的 Mg-Al-Ti-O 复合夹杂物可诱发 IGF, 细化组织。

国标 GB 712—2011 规定常规 EH 级别海工钢中常添加>0.03% 的 Al 作为细晶元素, 随着微合金理论的发展, Nb、Mo、V、Ti 等强细晶元素组合使用在海工钢中得到广泛应用, 使钢中 Al 元素向较低含量控制成为可能。已有研究者在海工钢中开展低铝条件下氧化物冶金试验, 东北大学王国栋院士团

队[25−26]通过降低 Al 含量并进行 Ti-Ca、Ti-Mg-Ca 复合处理使钢中生成 Ti-Ca(-Mg)-Al-O 复合夹杂物，该类夹杂物具有尺寸小且分布均匀的特点，可诱导 IGF 并显著细化微观组织，较传统无氧化物冶金、高铝含量钢有更高的强度和韧性。河钢钢研[27]开展基于氧化物冶金技术的 EH420 海工钢工业试验，精炼过程控制钢中 Al 含量在 0.005 6% 水平，并进行 Ti-Mg-Ca 复合处理，形成细小弥散的 TiO_x-MgO-CaO 夹杂物可有效诱导 IGF，改善大线能量焊接 HAZ 冲击韧性。但目前对低 Al 含量的 Mg-Ti 复合脱氧海工钢中夹杂物演变还缺乏系统研究，笔者从夹杂物生成热力学角度进行探索研究。

夹杂物析出和演变涉及复杂的热力学与动力学过程，与钢液条件密切相关。进行钢液-夹杂物间的平衡热力学计算，对钢中夹杂物析出类型进行分析，进而通过调整最佳钢液条件实现钢中目标夹杂物控制，可为实际生产提供重要的理论基础。笔者以 EH420 钢为研究对象，借助 FactSage 热力学软件，对 EH420 钢中初脱氧 Si-Mn-Al 体系和氧化物冶金工艺 Mg-Al-Ti 体系进行平衡热力学计算，重点分析低 Al 条件 Mg-Ti 复合脱氧后各类夹杂物在钢中生成条件、生成量及复合夹杂物中各组元比例变化规律，为实际大线能量焊接用 EH420 海工钢生产中的目标夹杂物控制提供理论指导。为验证热力学计算准确性，设计三组冶炼试验，进行过程取样，分析了夹杂物成分及演变规律。

1 热力学计算方法及验证试验设计

夹杂物生成热力学计算应用热力学软件 FactSage 7.3，选择 FToxid、FTmisc 和 FSstel 数据库，Phase Diagram 和 Equilib 模块，以 EH420 海工钢为计算体系，主要化学成分如表 1 所示，计算钢液中 1 873 K 的夹杂物生成优势区图、平衡夹杂物演变，分析平衡夹杂物演变规律，优化 Mg-Al-Ti 系氧化物冶金工艺条件。

表 1 EH420 海工钢主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of EH420 marine steel %

C	Si	Mn	S	P	Ni	Cu	Mo	Nb	V	N
0.050	0.20	1.60	0.005 0	0.010	0.30	0.20	0.070	0.010	0.050	0.003 0

夹杂物生成热力学计算完成后，设计熔炼试验对其结果进行验证，验证试验采用硅钼棒电阻炉，MgO 坩埚外套石墨坩埚，试验原料为电解铁 (500 g 为基准)，使用高纯金属做合金化处理，合金化目标成分如表 1 所示。配制 CaO 为 48%、SiO_2 为 21%、Al_2O_3 为 16%、MgO 为 10%、CaF_2 为 5.0% 的顶渣，防止钢液氧化。

氧化物冶金方案如下，将硅钼棒电阻炉升温至 1873 K，待钢液熔清后进行合金化，加顶渣做钢渣平衡，顶渣熔化后加铝粒进行脱氧，15 min 后加 Ni-Mg 合金对夹杂物改性，15 min 后加钛粒做进一步改性处理，保温 15 min 后随炉冷却。

试验结束后对所取钢样进行线切割、镶样、打磨，抛光后使用扫描电镜和能谱仪分析钢中夹杂物的成分，使用直读光谱仪和氧氮氢分析仪分析铸锭中各合金成分。各组化学成分和 T.O.含量如表 2 所示。

表 2 各组试验炉冷铸锭合金成分和 T.O.含量

Table 2 Chemical compositions and T.O. contents of cold cast ingot in each test furnace %

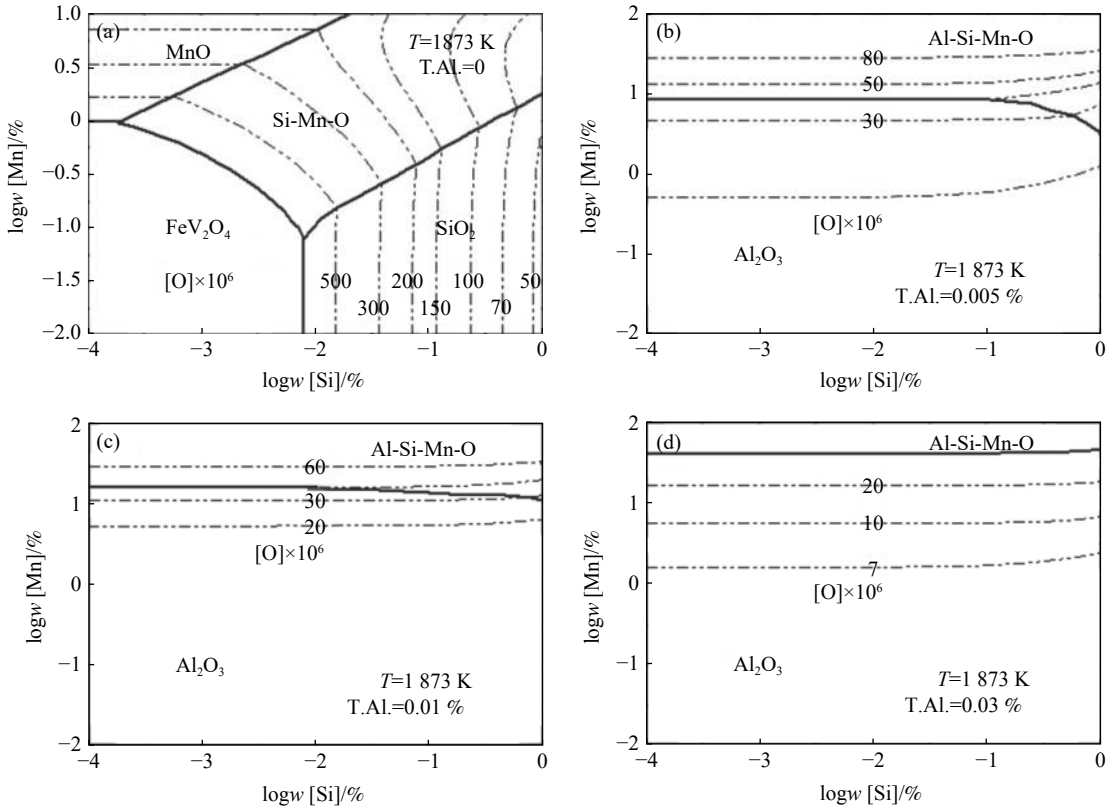
编号	C	Si	Mn	Ni	Cu	Nb	V	Al	Mg	Ti	T.O.
1#	0.020	0.015	0.88	0.35	0.21	0.004	0.028	0.003 6	0.004	0.004	0.011 0
2#	0.020	0.094	1.56	0.16	0.21	0.011	0.047	0.008 5	0.003	0.008	0.003 7
3#	0.020	0.320	1.56	0.52	0.21	0.014	0.046	0.009 0	0.003	0.015	0.002 4

2 夹杂物生成热力学计算

2.1 元素含量变化的优势区图

Si、Mn、Al 为冶炼过程常见的脱氧剂，常在合金化前用于脱氧处理，为研究初脱氧 Si-Mn-Al 体系 Si、Mn、Al 元素含量变化对钢中 [O] 含量和夹杂物析出的影响，计算了 Si-Mn-O、Al-Si-O、Al-Mn-O 夹杂物生成优势区相图。图 1 是 4 个 Al 含量条

件的 Si-Mn-O 夹杂物生成优势区图。如图 1(a) 所示, 低 [Si] 含量区域内, 随着 [Mn] 含量升高, 优先析出的夹杂物有 FeV_2O_4→Si-Mn-O 复合夹杂物→MnO 的转变, 高 [Si] 含量区域内, 随着 [Mn] 含量升高, 优先析出的夹杂物由 SiO_2 向 Si-Mn-O 转变。[O] 含量降低, 钢中优先析出的夹杂物的转变为 FeV_2O_4→SiO_2+Si-Mn-O 复合夹杂物+MnO→SiO_2+Si-Mn-O 复合夹杂物。如图 1(b)、(c)、(d) 所示, 由于 Al 是强脱氧元素, 加入 Al 后夹杂物优势区主要为 Al_2O_3, 随着钢中 [Al] 含量由 0.005 0% 升高到 0.030%, Al_2O_3 优势区逐渐扩大, 钢中最低平衡 [O] 含量由 0.002 0% 降到 0.000 7%。结果表明, Al 元素为强脱氧元素, Si-Mn 脱氧体系加入 Al 后, 对夹杂物类型影响显著, 钢中优先析出的夹杂物由 MnO、SiO_2 转变为 Al_2O_3, 钢中的 [O] 含量及夹杂物类型主要受 Al 元素控制。



(a) T.Al.=0; (b) T.Al.=0.005%; (c) T.Al.=0.01%; (d) T.Al.=0.03%

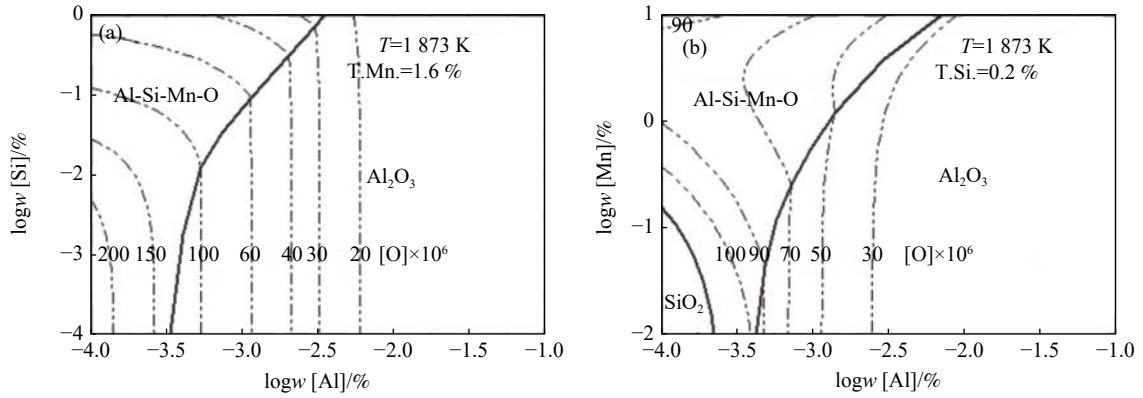
图 1　EH420 钢 Si-Mn-O 夹杂物优势区图

Fig. 1　Predominant phase diagrams of Si-Mn-O inclusion in EH420 steel

为进一步研究在一定的 Mn、Si 含量下 Al 连续含量变化对夹杂物生成的影响, 计算了 Al-Si-O 和 Al-Mn-O 夹杂物生成优势区相图。如图 2(a) 所示, Al-Si-O 相图中 Al_2O_3 优势区比重最大, w[Si]=0.20% 时, 随着 [Al] 含量升高, 钢中优先析出的夹杂物由 Al-Si-Mn-O 复合夹杂物向 Al_2O_3 转变, 高 [O] 含量区域优先析出的夹杂物为 Al-Si-Mn-O 复合夹杂物, 低 [O] 含量区域转变为 Al_2O_3。如图 2(b) 所示, 钢中 Si 含量为 0.20% 时没有出现 MnO 优势区, Mn 含量对钢中夹杂物种类影响不大。图中 Al_2O_3 优势区占比最大, T.Mn.=1.6% 时, 随着 [Al] 含量升高, 钢中优先析出的夹杂物由 Al-Si-Mn-O 复合夹杂物向 Al_2O_3 转变, 高 [O] 含量条件下优先析出的夹杂物为 Al-Si-Mn-O 复合夹杂物, 低 [O] 含量条件下为 Al_2O_3。结果与 Si-Mn-O 优势区相图相近, Al 作为强脱氧元素, 钢中夹杂物和 [O] 含量主要由 Al 元素控制。

钢液预脱氧后, 为研究氧化物冶金工艺 Mg、Ti 元素含量变化对夹杂物生成的影响, 计算了 Al-Mg-O 和 Al-Ti-O 夹杂物生成优势区相图。图 3 为 4 个 Ti 含量下 Al-Mg-O 夹杂物生成优势区相图。如图 3(a) 所示, Mg 脱氧对优势区影响显著, 钢中

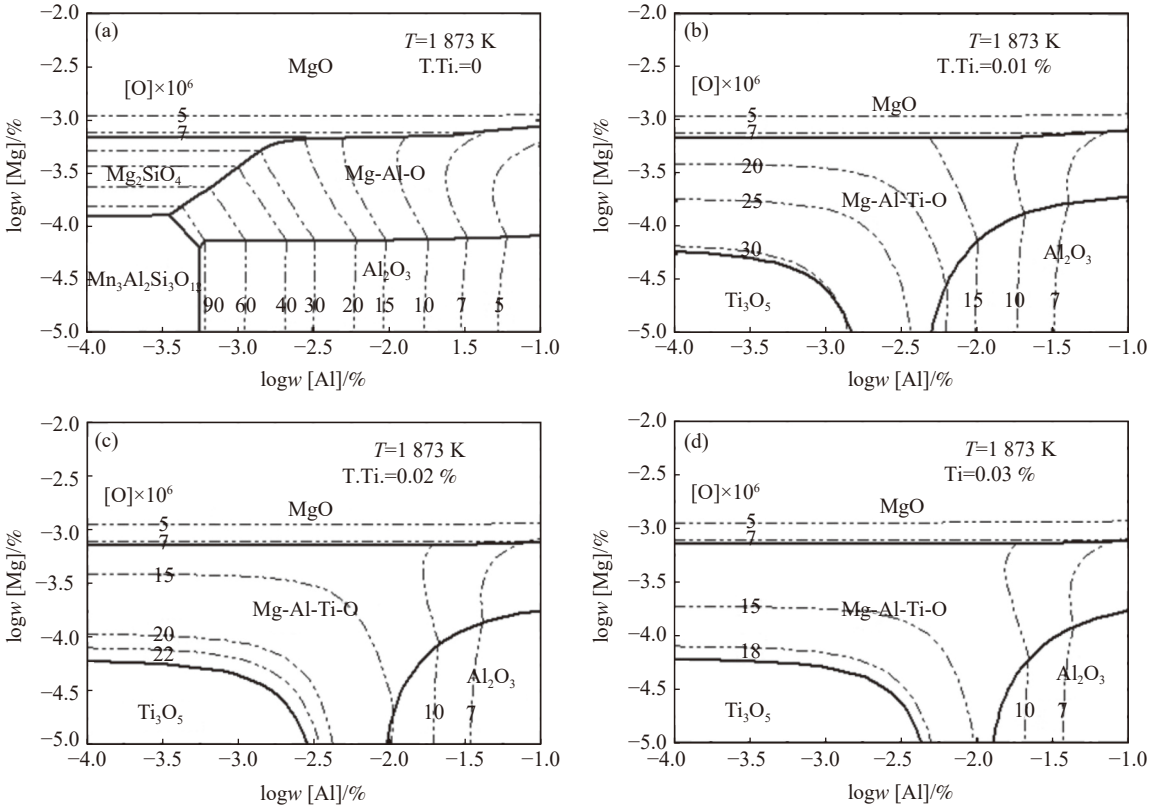
[Mg] 含量高于 0.000 68% 时，钢中优先析出的夹杂物为 MgO。Al、Mg 对钢中 [O] 含量影响相近，随着 [Al]、[Mg] 含量升高，钢中 [O] 含量均可由 0.009 0% 降至 0.000 5%。高 [O] 含量条件下，钢中优先析出的夹杂物为 $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$，[O] 含量降低，转变为 Mg-Al-O 复合夹杂物+Mg_2SiO_4+Al_2O_3，[O] 含量进一步降低，优先析出的夹杂物为 Mg-Al-O 复合夹杂物+MgO+Al_2O_3。如图 3(b)、(c)、(d) 所示，加入 Ti 后中高氧位区域出现 Ti_3O_5 优势区，随着 Ti 含量升高，Ti_3O_5 与 Mg-Al-Ti-O 复合夹杂物优势区扩大，Al_2O_3 优势区逐渐缩小，而 MgO 优势区变化不明显。相比 Ti 含量≤0.020%，Ti 含量>0.020% 时，Ti 含量对 Mg-Al-Ti-O 优势区影响减小，可控制 Ti 含量在 0.01% ~ 0.020%。



(a)T.Mn.=1.6 %；(b)T.Si.=0.2 %

图 2　EH420 钢 Al-Si-O 及 Al-Mn-O 夹杂物优势区图

Fig. 2　Predominant phase diagrams of Al-Si-O and Al-Mn-O inclusions in EH420 steel

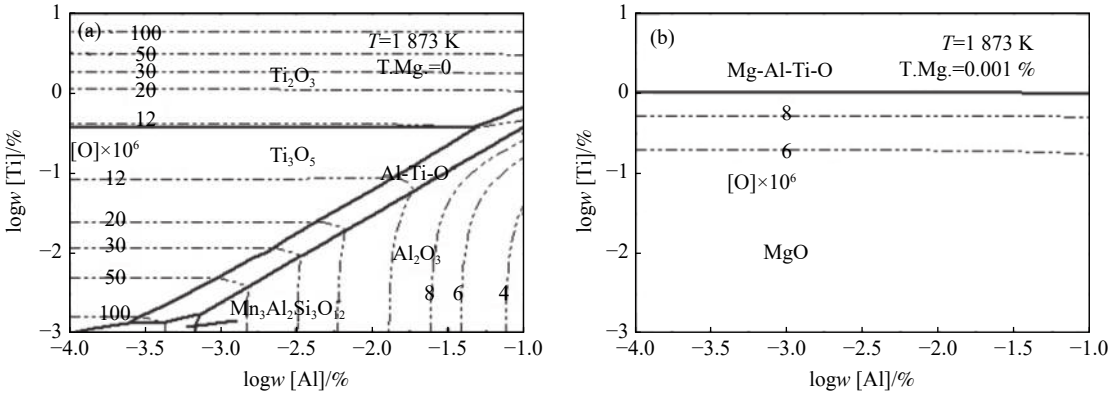


(a) T.Ti.=0；(b) T.Ti.=0.01%；(c) T.Ti.=0.02 %；(d) T.Ti.=0.03 %

图 3　EH420 钢 Mg-Al-O 夹杂物优势区图

Fig. 3　Predominant phase diagrams of Al-Mn-O inclusion in EH420 steel

图 4 为两个 Mg 含量下 Al-Ti-O 夹杂物生成优势区相图。如图 4(a) 所示，不添加 Mg 元素 (T.Mg.=0) 时，低 [Al] 含量下随着 [Ti] 含量升高，钢中优先析出的夹杂物转变为 $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$→Al-Ti-O 复合夹杂物→Ti_3O_5→Ti_2O_3，高 [Al] 含量下，随着 [Ti] 含量升高，优先析出的夹杂物有 Al_2O_3→Al-Ti-O 复合夹杂物→Ti_2O_3 的转变。随着 [Al] 含量升高，钢中 [O] 含量最低降至 0.000 4%。随着 [Ti] 含量升高，钢中 [O] 含量呈先降低后上升的趋势。如图 4(b) 所示，加入 0.001 0%Mg 后，钢中 [O] 含量低于 0.001 0%，由于 Mg 脱氧的影响，钢中优先析出的夹杂物为 Mg-Al-Ti-O 复合夹杂物和 MgO，[Ti] 含量低于 0.93% 时优先析出 MgO。结果表明，加入 Mg 后，钢中优先析出的夹杂物为 MgO，夹杂物类型与 [O] 含量均主要受 Mg 元素控制。



(a) T.Mg.=0；(b) T.Mg.=0.001%

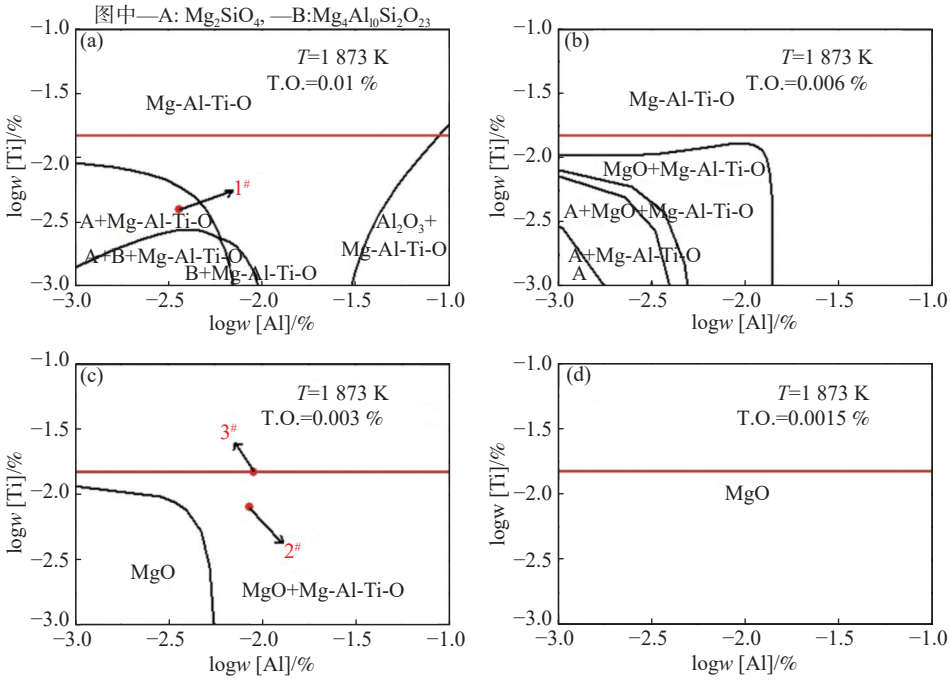
图 4　EH420 钢 Al-Ti-O 夹杂物优势区图

Fig. 4　Predominant phase diagrams of Al-Ti-O inclusion in EH420 steel

2.2　不同氧含量下 EH420 钢中平衡夹杂物演变

氧含量对氧化物冶金工艺有重要影响，需着重考虑氧含量对夹杂物的影响，为此计算了不同 T.O.含量下 1873 K、T.Mg.=0.003 % 时的 Al-Ti 夹杂物相图。如图 5 所示，T.O.含量高于 0.006% 时，钢中 Si 参与反应，形成不同的复合夹杂物。T.O.含量低于 0.003% 时，仅强脱氧元素参与反应，钢中夹杂物种类减少。T.Ti=0.015%(即水平直线标注位置) 条件下，随着 T.O.含量由 0.010% 降至 0.001 5%，夹杂物有 Mg-Al-Ti-O 复合夹杂物→MgO+Mg-Al-Ti-O 复合夹杂物→MgO 的转变。将表 2 中与计算 T.O.含量相近的试验试样中的 Al、Ti 含量标注在图中，如图 5(a)(c) 所示，1#试验终态的夹杂物组成为 Mg_2SiO_4+ Mg-Al-Ti-O 复合夹杂物，2#与 3#试验终态的夹杂物组成均为 Mg-Al-Ti-O 复合夹杂物+MgO。结果表明，随着 T.O.含量降低，钢中夹杂物类型由 Mg、Al、Ti 协同控制转为 Mg 元素控制，T.O.含量控制在 0.003% 水平，钢中夹杂物为 Mg-Al-Ti-O 复合夹杂物和 MgO，当 T.O.含量在 0.006% 水平时，钢中夹杂物为 Mg-Al-Ti-O 复合夹杂物。

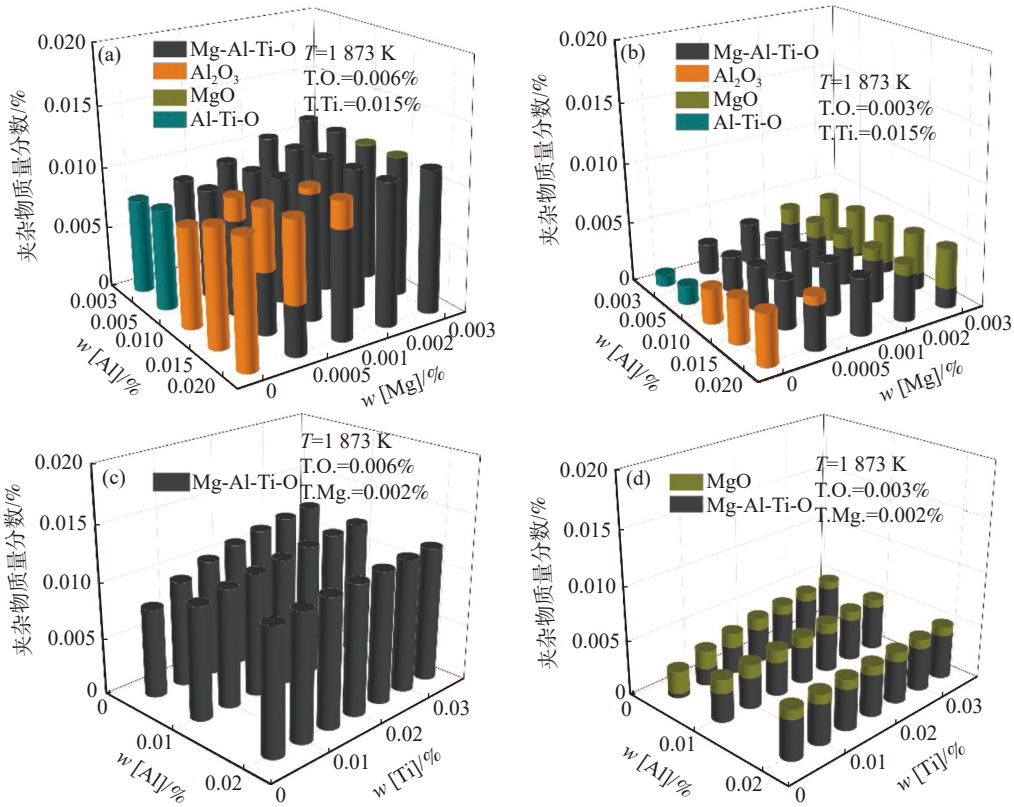
进行钢液-夹杂物平衡热力学计算，分析了 1873 K 高 T.O.含量 (0.006%) 以及低 T.O.含量 (0.003%) 下，Mg、Al、Ti 含量变化对钢中夹杂物的类型和生成量的影响(图 6)，优化含 Ti 有益夹杂物生成条件。如图 6(a) 所示，在高 T.O.含量条件下，T.Mg.=0 时，钢中夹杂物为 Al-Ti-O 复合夹杂物和 Al_2O_3，随着 Al 含量升高，Al_2O_3 含量逐渐升高。随着 Mg 含量升高，Al_2O_3 比例逐渐降低，T.Mg.≥0.001% 时，主要为 Mg-Al-Ti-O 复合夹杂物。如图 6(b) 所示，全氧含量降低，钢中夹杂物总量显著降低。随着 Mg 含量升高，钢中夹杂物有 Al-Ti-O 复合夹杂物+ Al_2O_3→Mg-Al-Ti-O 复合夹杂物→MgO 的转变。如图 6(c)、(d) 所示，Ti 含量变化对钢中夹杂物总量影响不明显。高 T.O.含量条件下，钢中夹杂物为 Mg-Al-Ti-O 复合夹杂物。全氧含量降低，钢中夹杂物总量显著降低，钢中夹杂物为 Mg-Al-Ti-O 复合氧化物和 MgO，随 Al、Ti 含量升高，MgO 比例略有降低。根据图 6(a)、(b)，低 T.O.含量下，为析出含 Mg 氧化物以钉扎奥氏体晶界的同时获得更多 Mg-Al-Ti-O 复合夹杂物，可控制钢中 Mg 含量在 0.002% 水平。根据图 6(c)、(d)，Ti 含量控制在 0.010% ~ 0.020% 时，高 T.O.含量条件下析出 Mg-Al-Ti-O 复合夹杂物；低 T.O.含量获得 Mg-Al-Ti-O 复合夹杂物物和 MgO 夹杂物。



(a) T.O.=0.010 %；(b) T.O.=0.0060 %；(c) T.O.=0.0030 %；(d) T.O.=0.0015 %

图 5　EH420 钢不同氧含量条件下的 Al-Ti 夹杂物相图

Fig. 5　Phase diagrams of Al-Ti inclusions under different oxygen contents in EH420 steel

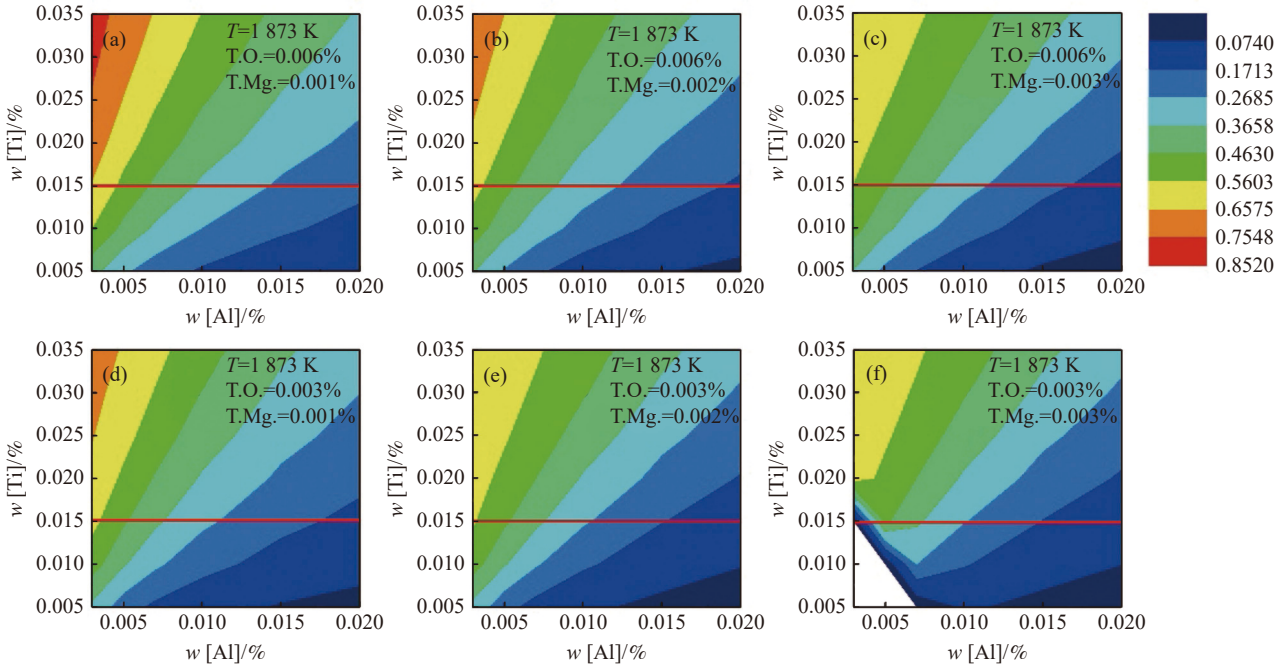


(a) T.O.=0.006%, T.Ti.=0.015%；(b) T.O.=0.003%, T.Ti.=0.015%；(c) T.O.=0.006 %, T.Mg.=0.002 %；(d) T.O.=0.003 %, T.Mg.=0.002%

图 6　EH420 钢中随 Mg、Al、Ti 变化的平衡夹杂物演变

Fig. 6　Evolution of equilibrium inclusions with variation of Mg, Al and Ti in EH420 steel

根据平衡热力学计算结果, 分析不同条件下生成的 Mg-Al-Ti-O 复合夹杂物中 TiO_x 比例。如图 7 所示, TiO_x 比例与 Ti、T.O.含量呈正相关, 与 Al、Mg 含量呈负相关。图中水平直线标注位置表示 T.Ti.=0.015%。低 T.O.含量条件下, T.Ti.=0.015% 时, 随 T.Mg.含量升高, TiO_x 比例峰值由 59% 降低至 48%, T.O.含量为 0.003%、T.Mg.含量为 0.002 % 条件下, T.Ti.=0.015% 时, 随 T.Al.含量升高, TiO_x 比例峰值由 57% 降低到 12%。由于低 Al、Ti、T.O.含量条件下, 高 Mg 含量对夹杂物种类影响显著, 钢中夹杂物仅为 MgO, 图 7(f) 中低 Al、Ti 含量时出现空白区域。如图 7 所示, 为保证复合夹杂物中 TiO_x 比例, 平衡条件下控制 Al 含量<0.010%。



(a) T.O.=0.006 %, T.Mg.=0.001 %; (b) T.O.=0.006 %, T.Mg.=0.002%; (c) T.O.=0.006 %, T.Mg.=0.003 %; (d) T.O.=0.003 %, T.Mg.=0.001 %; (e) T.O.=0.003 %, T.Mg.=0.002 %; (f) T.O.=0.003 %, T.Mg.=0.003 %

图 7　EH420 钢不同条件下 Mg-Al-Ti-O 复合夹杂物的 TiO_x 比例

Fig. 7　TiO_x proportion of Mg-Al-Ti-O composite inclusions in EH420 steel under different conditions

3　Mg-Al-Ti 复合脱氧钢中夹杂物特征研究

为进一步分析钢中 Mg-Al- Ti 系复合脱氧过程夹杂物演变行为, 验证热力学计算的准确性, 进行实验室模拟熔炼, 分析 T.O.含量和 Mg、Al、Ti 元素含量变化对夹杂物成分的影响, 其中 Al 元素作为主要脱氧元素调控各组终 T.O.含量, Mg、Ti 元素对各组夹杂物进行改性处理。

热力学计算结果表明 T.O.含量对钢中夹杂物生成类型影响显著, 联合分析验证试验各组合金成分与 T.O.含量关系, 如表 2 所示。T.O.含量同钢中 Al 元素含量呈负相关趋势, 钢中其他元素烧损与 T.O.含量呈正相关趋势。

1#试验夹杂物演变如图 8 所示, 1#试验的夹杂物演变为 SiO_2-MnO 系→MgO-SiO_2-MnO 系→MgO-SiO_2-Ti_3O_5-MnO 系,Ti 脱氧后试样中存在大尺寸夹杂物且夹杂物中各元素分布不均, Si、Mn 夹杂物仍大量存在, 夹杂物未完全变性, 1#试验夹杂物类型与图 5(a) 中计算结果相近。2#试验夹杂物演变如图 9 所示, 2#试验的夹杂物演变为 MgO-Al_2O_3-MnO+Al_2O_3-MnO 系→MgO-Al_2O_3 系→MgO-Al_2O_3-Ti_3O_5+高 MgO 系。3#试验夹杂物演变如图 10 所示, 3#试验的夹杂物演变为 MgO-Al_2O_3-MnO+Al_2O_3-SiO_2-MnO 系 →MgO-Al_2O_3-SiO_2-MnO 系 →MgO-Al_2O_3-Ti_3O_5-MnO+高 MgO 系。2#及 3#试验 Al 脱氧后均有少量 MgO 存在, T.O.含量降低, Al 元素烧损降低, Mg 处理后的试验钢中 MgO 质量比升高, Ti 处理后的试验钢中夹杂物均转变为 Mg-Al-Ti-O 复合夹杂物+高 MgO 复合夹杂物, 试验结果与图 5(c) 中计算

结果匹配性良好。结果表明，T.O.含量对钢中夹杂物的特征影响显著，低 T.O.含量条件下，Mg-Al-Ti 复合处理后钢中的夹杂物主要为 Mg-Al-Ti-O 复合夹杂物+高 MgO 复合夹杂物，与热力学计算结果一致。综合试验验证和热力学计算，钢中 Al 含量宜控制在 0.008 0% ~ 0.010% 水平。

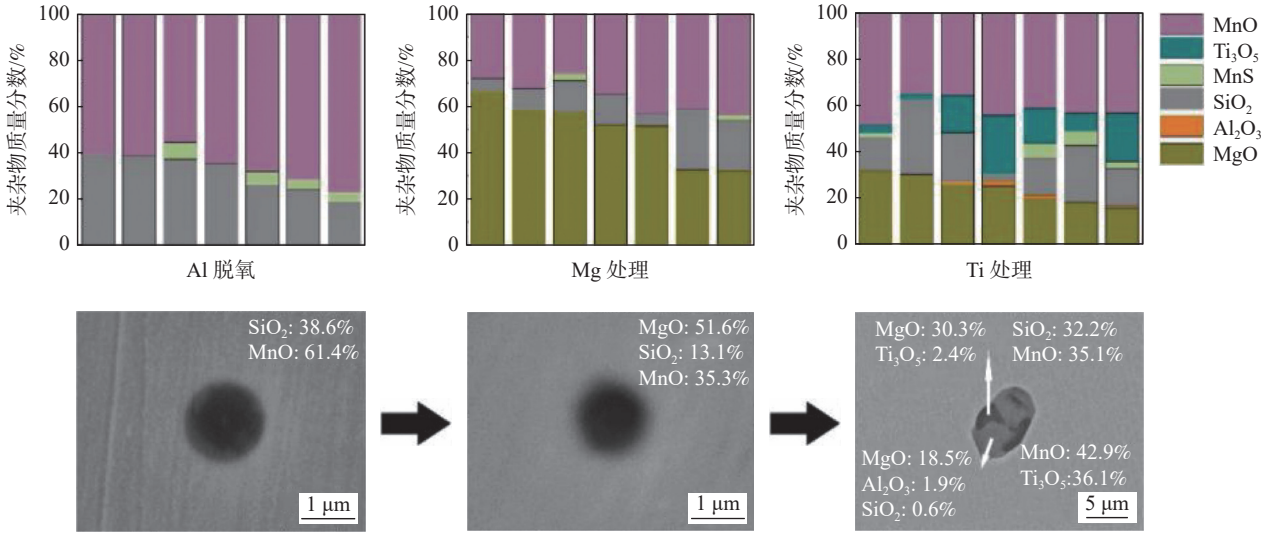


图 8　1#试验夹杂物演变

Fig. 8　Inclusion composition and typical inclusions of 1# in each stage

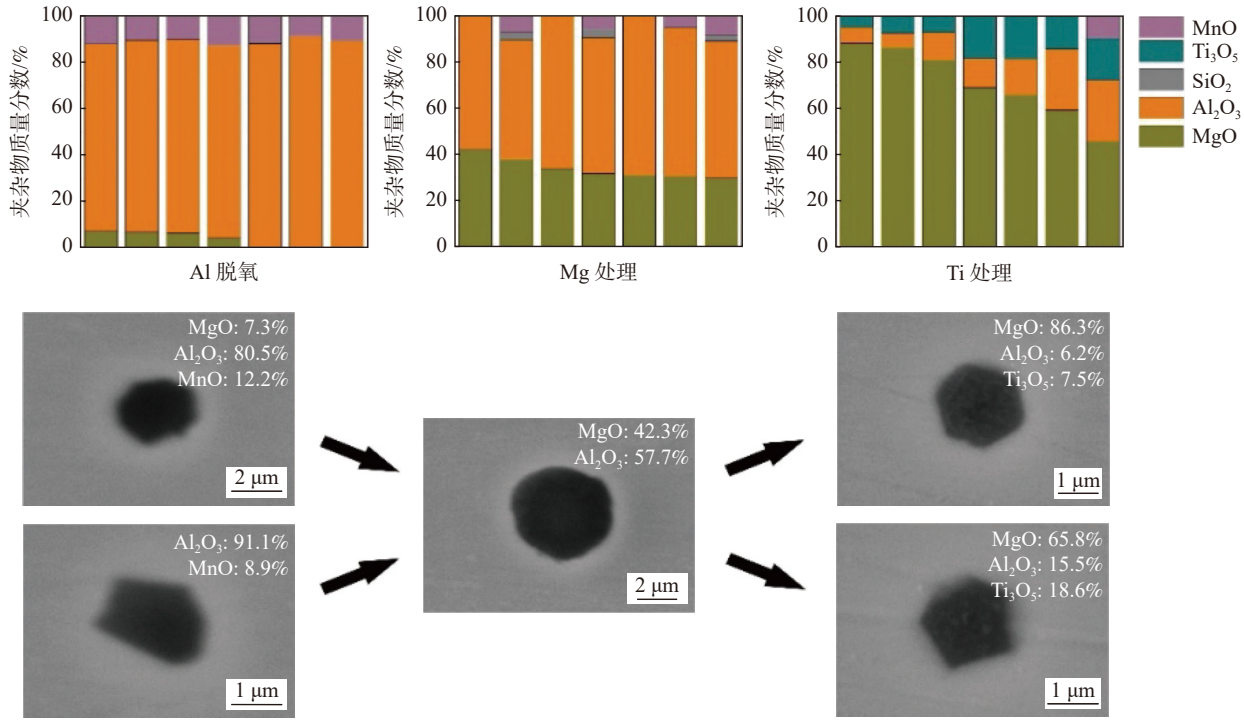


图 9　2#试验夹杂物演变

Fig. 9　Inclusion composition and typical inclusions of 2# in each stage

Mg-Al-Ti-O 夹杂物存在高浓度阳离子空位，钢中的金属原子容易向含有阳离子空位的夹杂物中渗透，Mn 通过扩散进入含 Ti 夹杂物中形成贫锰区[28]。此外，凝固过程中 MnS 易在 Mg-Al-Ti-O 夹杂物表面析出，引起周围 Mn 浓度降低，形成贫锰区[29]。夹杂物附近出现贫锰区，降低奥氏体的稳定性，诱导 IGF 在非金属夹杂物上形核、长大。另外，微细含 Mg 夹杂物具有很好的热稳定性，在升温过程中可

作为钉扎质点抑制奥氏体粗化[30−31]。本研究给出了控制生成 Mg-Al-Ti-O 复合夹杂物和高 MgO 复合夹杂物的热力学条件, 但夹杂物钉扎奥氏体晶界及诱导 IGF 形核的作用效果还同夹杂物的数量、尺寸及分布密切相关, 要获得良好的细晶效果, 仍需进一步控制夹杂物生成的动力学条件。

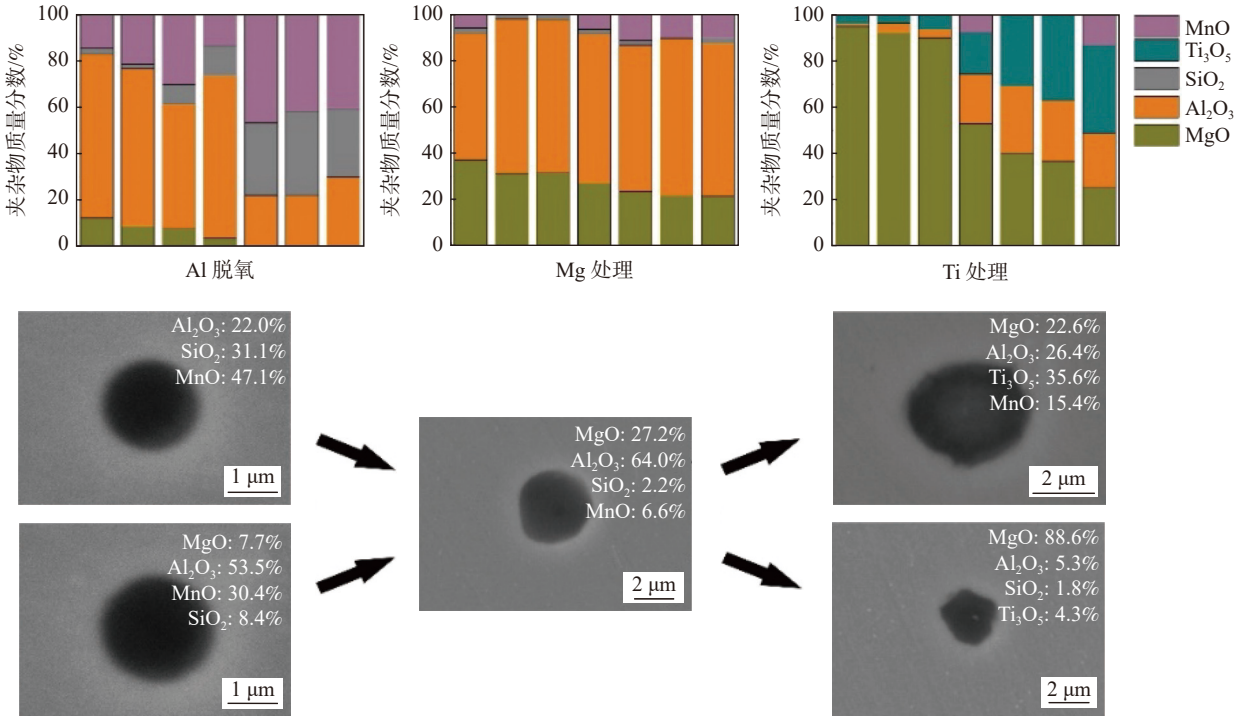


图 10　3#试验夹杂物演变

Fig. 10　Inclusion composition and typical inclusions of 3# l in each stage

4　结论

1) 在 Si-Mn 脱氧相图中, 随着 Al 含量升高, MnO、SiO_2 优势区消失, 钢中低氧位区域优先析出 Al_2O_3。Mg-Al 复合脱氧相图中, 随着 Ti 含量升高, 相图中高氧位区域出现 Ti_3O_5 优势区并逐渐扩大, Al_2O_3 优势区逐渐缩小, MgO 优势区变化不明显。在 Al-Ti 复合脱氧相图中, 添加 Mg 元素使钢中优先析出的夹杂物由含 Ti 夹杂物和 Al_2O_3 转变为 MgO, 夹杂物类型与 [O] 含量均主要受 [Mg] 元素含量控制。

2) 综合热力学计算: 控制钢中 Mg、Al、Ti 含量分别在 0.002 0% 水平、0.008 0% ~0.010%、0.010% ~ 0.020%。当 T.O.含量在 0.003 0% 水平时, 析出 Mg-Al-Ti-O 复合夹杂物+MgO 夹杂物; 当 T.O.含量在 0.006 0% 水平时, 钢中析出 Mg-Al-Ti-O 复合夹杂物。

3) 验证试验中夹杂物成分与热力学计算结果具有良好的匹配性。高 T.O.含量的夹杂物演变为: SiO_2-MnO 系 →MgO-SiO_2-MnO 系 →MgO-SiO_2-Ti_3O_5-MnO 系; 低 T.O.含量的夹杂物演变为: MgO-Al_2O_3-MnO+Al_2O_3-SiO_2-MnO 系 →MgO-Al_2O_3-SiO_2-MnO 系 →MgO-Al_2O_3-Ti_3O_5-MnO+高 MgO 系。计算及试验结果为调控夹杂物成分提供重要依据。

参考文献

[1] Wu Xu, Huang Xi, Wang Zemin, *et al*. Effect of microwave quenching on gradient structure and properties of low-alloyed ship plate steel[J]. Heat Treatment of Metals, 2021, 46(7): 144−148.
(吴旭, 黄曦, 王泽民, 等. 微波淬火对低合金船板钢梯度组织结构及性能的影响[J]. 金属热处理, 2021, 46(7): 144−148.)

[2] Qin Shuyang, Liu Zengxun, Wang Shuoming, *et al*. Analysis of IAF nucleation and grain refinement behavior in EH460 steel[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2018, 39(1): 143−147.
(秦书洋, 刘增勋, 王硕明, 等. EH460钢中IAF形核及其细化晶粒行为分析[J]. 钢铁钒钛, 2018, 39(1): 143−147.)

[3] Xiao Na, Xu Xiaoning, Wang Yimin, *et al*. Effect of tempering temperature on microstructure, strength and toughness of EH460 grade medium and heavy ship plate steel[J]. Heat Treatment of Metals, 2021, 46(5): 81−86.
(肖娜, 徐晓宁, 王益民, 等. 回火温度对EH460级船用中厚钢板组织与强韧性的影响[J]. 金属热处理, 2021, 46(5): 81−86.)

[4] Xi Xiaojun, Li Shaoying, Yang Shufeng, *et al*. Effect of adding yttrium on precipitation behaviors of inclusions in E690 ultra high strength offshore platform steel[J]. High Temperature Materials and Processes, 2020, 39(1): 510−519.

[5] Wang Dong, Zhang Peng, Peng Xingdong, *et al*. Comparison of microstructure and mechanical properties of high strength and toughness ship plate steel[J]. Materials, 2021, 14(19): 5886−5886.

[6] Shi Zhongran, Zhao Qingkai, Liu Denghui, *et al*. Effect of heat welding on microstructure and mechanical property of welded joint in V-N-Ti and Nb-Ti ship buliding steel[J]. China Metallurgy, 2021, 31(1): 25−30.
(师仲然, 赵庆凯, 刘登辉, 等. 线能量对V-N-Ti和Nb-Ti船板焊接接头组织性能的影响[J]. 中国冶金, 2021, 31(1): 25−30.)

[7] Wu Xiaoyan, Xiao Pengcheng, Wu Shujing, *et al*. Effect of molybdenum on the impact toughness of heat-affected zone in high-strength low-alloy steel[J]. Materials, 2021, 14(6): 1430−1430.

[8] Li Yuqian, Du Qiming, Mei Donggui, *et al*. Study on production technology and high heat input welding property of Q345 grade Ti-oxide metallurgy steel[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2018, 39(6): 155−161.
(李玉谦, 杜琦铭, 梅东贵, 等. Q345级钛氧化物冶金钢生产工艺及大线能量焊接性能研究[J]. 钢铁钒钛, 2018, 39(6): 155−161.)

[9] Xie Xu, Zhao Tan, Zhao Heming, *et al*. Heterogeneous microstructure-induced mechanical responses in various sub-zones of EH420 shipbuilding steel welded joint under high heat input electro-gas welding[J]. Acta Metallurgica Sinica(English Letters), 2021, 34(10): 1427−1433.

[10] Yuan Hang, Yang Shufeng, Li Jingshe, *et al*. Optimising inclusion and toughening the heat-affected zone of ship plate steel with MgO nanoparticles[J]. Materials Science and Technology, 2020, 36(14): 1574−1586.

[11] Xiao Aida, Zheng Qing, Liang Liang, *et al*. Effect of Ti treatment process on inclusions in steel[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2022, 43(1): 158−164.
(肖爱达, 郑庆, 梁亮. Ti处理工艺对钢中夹杂物的影响[J]. 钢铁钒钛, 2022, 43(1): 158−164.)

[12] Wu Xiaoyan, Wu Shujing, Yan Chunliang, *et al*. Investigation of inclusion characteristics and intragranular acicular ferrite nucleation in Mg-containing low-carbon steel[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2021, 52(2): 1012−1022.

[13] Lei Xuanwei, Zhou Shuanbao, Huang Jihua. Current status and development trend on weldability of ultra-high strength hull structure steel[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2020, 34(1): 1−15.
(雷玄威, 周栓宝, 黄继华. 超高强度船体结构钢焊接性的研究现状和趋势[J]. 材料研究学报, 2020, 34(1): 1−15.)

[14] Lou Haonan, Wang Chao, Wang Bingxing, *et al*. Evolution of inclusions and associated microstructure in Ti-Mg oxide metallurgy steel[J]. ISIJ International, 2019, 59(2): 312−318.

[15] Xie Yumin, Song Mingming, Men Chaoqi, *et al*. Influence of Ca treatment on application of rare earth in HAZ during high heat input welding progress[J]. Iron and Steel, 2021, 56(3): 146−153,163.
(谢毓敏, 宋明明, 门超奇, 等. 钙处理对稀土在大线能量焊接HAZ中作用的影响[J]. 钢铁, 2021, 56(3): 146−153,163.)

[16] Sun Ligen, Li Huirong, Zhu Liguang, *et al*. Research on the evolution mechanism of pinned particles in welding HAZ of Mg treated shipbuilding steel[J]. Materials & Design, 2020, 192(prepublish): 108670−108670.

[17] Zhu Liguang, Sun Ligen. Application and prospect for shipbuilding steel development with oxide metallurgy technique[J]. Steelmaking, 2017, 33(5): 1−11.
(朱立光, 孙立根. 氧化物冶金技术及其在船体钢开发中的应用及展望[J]. 炼钢, 2017, 33(5): 1−11.)

[18] Li Yandong, Xing Weiwei, Li Xiaobing, *et al*. Effect of Mg addition on the microstructure and properties of a heat-affected zone in submerged arc welding of an Al-killed low carbon steel[J]. Materials, 2021, 14(9): 2445−2445.

[19] Wang Chao. Microstructure and properties control of oxide metallurgical steels for high heat input welding and its production technology research[D]. Shengyang: Northeastern University, 2017.
(王超. 氧化物冶金型大线能量焊接用钢组织性能调控与生产工艺研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2017.)

[20] Song Mingming, Song Bo, Hu Chunlin, *et al*. Effect of Ti-Mg complex deoxidation on the microstructure and impact properties of HAZ in steel[J]. Chinese Journal of Engineering, 2015, 37(7): 883−888.
(宋明明, 宋波, 胡春林, 等. Ti-Mg复合脱氧对钢热影响区组织和冲击性能的影响[J]. 工程科学学报, 2015, 37(7): 883−888.)

[21] Xu Chen, Kong Hui, Zhang Mingya, *et al*. Relationship between MnS precipitation and respective effects of Ti-Mg bearing inclusions on the induction of intergranular acicular ferrite[J]. Materials Testing, 2019, 61(2): 164−168.

[22] Hans Kim, Chulho Chang, Haegeon Lee. Evolution of inclusions and resultant microstructural change with Mg addition in

Mn/Si/Ti deoxidized Steels[J]. Scripta Materialia, 2005, 53(11): 1253−1258.

[23] Sangchae Park, Inho Jung, Kyungshik H, *et al*. Effect of Al on the evolution of non-metallic inclusions in the Mn-Si-Ti-Mg deoxidized steel during solidification: experiments and thermodynamic calculations[J]. ISIJ International, 2004, 44(6): 1016−1023.

[24] Song Yu, Li Guangqiang, Yang Fei. Influence of Al-Ti-Mg complex deoxidation on the inclusions and microstructure of steel[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2011, 33(10): 1214−1219.
(宋宇, 李光强, 杨飞. Al-Ti-Mg复合脱氧对钢中夹杂物及组织的影响[J]. 北京科技大学学报, 2011, 33(10): 1214−1219.)

[25] Wang Xin, Wang Chao, Kang Jian, *et al*. Relationship between impact toughness and microstructure for the as-rolled and simulated HAZ of low-carbon steel containing Ti-Ca oxide particles[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2020, 51(6): 2927−2938.

[26] Lou Haonan, Wang Chao, Wang Bingxing, *et al*. Effect of Ti–Mg–Ca treatment on properties of heat-affected zone after high heat input welding[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2019, 26(5): 501−511.

[27] Liu Hongbo, Li Jianxin, Lin Zhangguo, *et al*. Production technology and welding properties of high heat input welding EH420 offshore steel[J]. Chinese Journal of Engineering, 2020, 42(11): 1473−1480.
(刘洪波, 李建新, 吝章国, 等. 大线能量焊接用EH420海工钢生产工艺及焊接性能[J]. 工程科学学报, 2020, 42(11): 1473−1480.)

[28] Shim J H, Byun J S, Cho Y W, *et al*. Mn absorption characteristics of Ti_2O_3 inclusions in low carbon steels[J]. Scripta Materialia, 2001, 44(1): 49−54.

[29] Wu Zhenhua, Zheng Wan, Li Guangqiang, *et al*. Effect of inclusions' behavior on the microstructure in Al-Ti deoxidized and magnesium-treated steel with different aluminum contents[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2015, 46(3): 1226−1241.

[30] Liu Yu, Wan Xiangliang, Li Guangqiang, *et al*. Grain refinement in coarse-grained heat-affected zone of Al–Ti–Mg complex deoxidised steel[J]. Science and Technology of Welding and Joining, 2019, 24(1): 43−51.

[31] Ji Meifeng, Hu Feng, Zhang Liqin, *et al*. Effect of inclusion on toughness for low alloy high srength steel CGHAZ[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2021, 33(12): 1278−1288.
(吉梅锋, 胡锋, 张莉芹, 等. 含Mg夹杂物对低合金高强度钢CGHAZ韧性的影响[J]. 钢铁研究学报, 2021, 33(12): 1278−1288.)

编辑　杨冬梅

(上接第 120 页)

[3] Qiu Xueming, Lu Lin. Study on the beneficiation technology for a refractory limonite or e in Guangxi[J]. Mineral Engineering, 2016, 14(4): 23−26.
(邱雪明, 卢琳. 广西某难选褐铁矿选矿工艺研究[J]. 矿业工程, 2016, 14(4): 23−26.)

[4] Xu Xiaoyi, Wang Fengyu, Zhang Chaoda, *et al*. Optimization of gravity separation flowsheet with spiral chute for collecting fine ilmenite[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2021, 41(5): 45−48.
(徐晓衣, 王丰雨, 张超达, 等. 螺旋溜槽回收某细粒级钛铁矿的试验研究[J]. 矿冶工程, 2021, 41(5): 45−48.)

[5] Xie Baohua, Wu Chengcai, Wang Fengyu, *et al*. Study on the application of vertical ring high gradient magnetic separator in recovery of hematite[J]. Material Research and Application, 2018, 12(2): 143−147.
(谢宝华, 吴城材, 王丰雨, 等. 立环高梯度磁选机分选赤铁矿应用研究[J]. 材料研究与应用, 2018, 12(2): 143−147.)

[6] Ren Jianwei. Study on the mechanism and application of effective reagent for reverse flotation of iron ores [D]. Changsha: Central South University, 2014.
(任建伟. 铁矿石高效反浮选药剂理论和应用研究[D]. 长沙: 中南大学, 2004.)

[7] Ke Jiayan, Shi Yunliang, Xiao Jinxiong, *et al*. Mineral processing technique for an iron ore from Russia[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2019, 39(6): 50−53.
(柯佳焱, 石云良, 肖金雄, 等. 俄罗斯某铁矿选矿工艺研究[J]. 矿冶工程, 2019, 39(6): 50−53.)

编辑　杨冬梅