

Thermodynamic Analysis of Inclusion in Sulfur Free-Cutting Steel by Magnesium Treatment

Qingsong Zhang, Yi Min*, Haisheng Xu, Jiujian Xu, Chengjun Liu

Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallc Ores (Ministry of Education),
Northeastern University, Shenyang Liaoning
Email: zhqs8692921@163.com, *miny@smm.neu.edu.cn

Received: Jul. 22nd, 2018; accepted: Aug. 13th, 2018; published: Aug. 20th, 2018

Abstract

In order to explore the feasibility of magnesium treatment in sulfur free-cutting steel, the effect of magnesium addition on the composition of molten steel and inclusion is analyzed thermodynamically by thermodynamic software FactSage. The calculation results show that the equilibrium precipitations of Mg-Si-Mn-O-S steel system at 1600°C are MgO-SiO₂-MnO, 2MgO·SiO₂, MgO and MgS. With the increase of magnesium addition in Si-Mn killed sulfur free-cutting steel, the formation order of inclusion is SiO₂-MnO(l) or SiO₂(s) → MgO-SiO₂-MnO(l) → 2MgO·SiO₂(s) → MgO(s) → MgS(s). If the dissolved Mg in steel with 0.2% S is controlled below 0.0012%, only oxide inclusion is modified, while sulfide inclusion precipitates from the steel when the dissolved Mg is higher than 0.0012%.

Keywords

Magnesium Treatment, Free-Cutting Steel, Inclusion, Thermodynamics

含镁硫系易切削钢体系夹杂物析出热力学分析

张庆松, 闵 义*, 许海生, 许久健, 刘承军

东北大学, 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳
Email: zhqs8692921@163.com, *miny@smm.neu.edu.cn

收稿日期: 2018年7月22日; 录用日期: 2018年8月13日; 发布日期: 2018年8月20日

*通讯作者。

摘要

为探究硫系易切削钢中镁处理控制夹杂物的可行性, 本文从热力学上分析了Mg加入量对钢液成分及析出相的影响。热力学计算结果显示, Mg-Si-Mn-O-S钢液体系在1600°C时的平衡相包括MgO-SiO₂-MnO、2MgO·SiO₂、MgO和MgS。硫系易切削钢Si-Mn脱氧后进行镁处理, 随着Mg加入量的提高, 夹杂物的生成顺序为SiO₂-MnO(l)或SiO₂(s) → MgO-SiO₂-MnO(l) → 2MgO·SiO₂(s) → MgO(s) → MgS(s)。精准控制钢中镁含量是硫系易切削钢镁处理的关键, 若钢液中S含量为0.2%时, 当控制钢液中溶解Mg含量低于0.0012%时, 镁处理只变质氧化物夹杂; 当控制钢液中溶解Mg含量高于0.0012%时, 硫化物夹杂变质。

关键词

镁处理, 硫系易切削钢, 夹杂物, 热力学

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

镁处理技术是近年发展起来的新兴非金属夹杂物控制技术, 通过向钢中加入金属镁或镁合金以达到净化钢液、变质夹杂以及合金化的效果。金属镁的添加可有效变质钢中非金属夹杂物为镁系夹杂, 进而控制夹杂物以细小、弥散的状态分布[1] [2] [3] [4]。此外, 镁系夹杂物可诱导晶内针状铁素体的形成[5] [6], 有利于钢材焊接热影响区的组织控制和力学性能的改善。目前镁处理技术已经在船板钢、管线钢等焊接用钢中得到应用, 但对于硫系易切削钢来说相关研究和技术应用的报道还较少。

硫系易切削钢是一种通过向钢中添加硫以降低切削抗力、改善切削性能的钢种, 其切削性能主要取决于钢中存在的硫化锰夹杂物。但是硫化锰为塑性夹杂物, 在轧制过程中易随钢材变形呈条状分布, 进而导致钢材力学性能各向异性以及切削性能的恶化[7] [8] [9]。为提升硫系易切削钢的综合性能, 控制夹杂物的形态和分布是关键, 因此将镁处理技术引入到硫系易切削钢生产中。目前, 镁处理技术还需要解决如下关键问题: 1) 硫系易切削钢中镁处理能否有效变质夹杂物, 这关系到镁处理是否适用于硫系易切削钢; 2) 镁处理时钢液中镁含量应如何控制, 这涉及到镁处理的效果。为此, 本文以 Si-Mn 脱氧硫系易切削钢为例, 通过 FactSage 热力学计算研究了 Mg 加入量对钢液成分及析出相的影响。本研究结果有助于扩展镁处理技术的应用领域, 对于完善硫系易切削钢夹杂物控制理论具有重要意义。

2. 热力学计算方法

表 1 为国家标准 GB/T 1371-2008 中典型硫系易切削钢牌号及化学成分, 由表可知易切削钢中 S 元素含量在 0.08%~0.33% 范围内。基于此, 本文计算了 S 元素质量分数在 0.01%~0.4% 范围内 Mg-Si-Mn-O-S 钢液体系在 1600°C 的夹杂物优势区域图。为避免 FeS 等低熔点相在奥氏体晶界析出并促进易切削相 MnS 生成, 易切削钢中一般加入 0.7%~1.2% 的 Mn 元素, 热力学计算时 Mn 元素含量取为定值 1.0%。

由 MnO-SiO₂ 二元相图[10]可知, Mn-Si 复合脱氧产物有 SiO₂ 固相夹杂物和 MnO-SiO₂ 液相夹杂物两类。由 MgO-SiO₂ 二元相图(见图 1)可知, Mg-Si 复合脱氧产物包括 MgO、SiO₂ 和 2MgO·SiO₂ 固相夹杂物以及 MgO-SiO₂ 液相夹杂物。此外, 由于 S 的存在, Mg-Si-Mn-O-S 钢液体系中析出相还包括 MgS 和 MnS

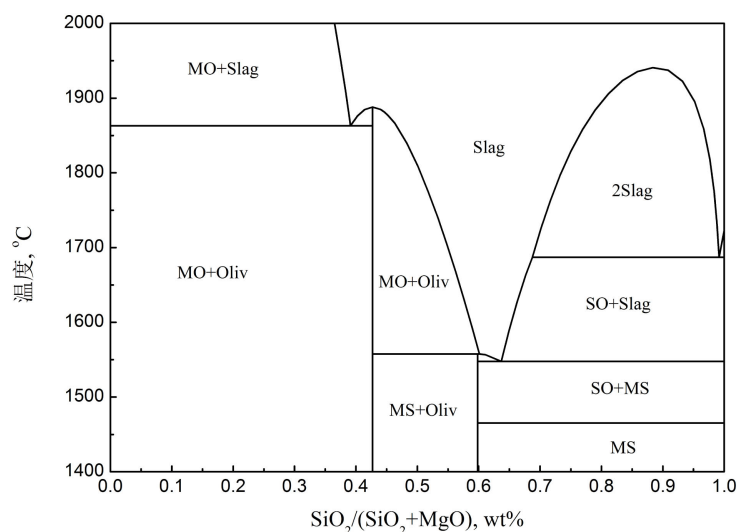


Figure 1. Binary phase diagram of MgO-SiO₂. Slag: MgO-SiO₂-MnO, MO: MgO, Oliv: 2MgO·SiO₂, MS: MgO·SiO₂, SO: SiO₂

图 1. MgO-SiO₂ 二元相图。Slag: MgO-SiO₂-MnO, MO: MgO, Oliv: 2MgO·SiO₂, MS: MgO·SiO₂, SO: SiO₂

Table 1. Chemical composition of sulfur free-cutting steel

表 1. 硫系易切削钢牌号及化学成分

| 牌号 | 化学成分, wt% | | | | |
|-----|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | C | Si | Mn | P | S |
| Y30 | 0.27~0.35 | 0.15~0.35 | 0.70~1.00 | ≤0.06 | 0.08~0.15 |
| Y12 | 0.08~0.16 | 0.15~0.35 | 0.70~1.00 | 0.08~0.15 | 0.10~0.20 |
| Y45 | 0.42~0.50 | ≤0.40 | 0.70~1.00 | ≤0.06 | 0.15~0.25 |
| Y15 | 0.10~0.18 | ≤0.15 | 0.80~1.20 | 0.05~0.10 | 0.23~0.33 |

两类固相硫化物夹杂。通常钢液中夹杂物析出的热力学采用质量分数 1% 假想溶液为标态, 瓦格纳近似式对钢液中的溶质元素活度进行计算, 并以纯物质为标态将析出的固相夹杂物活度设定为 1 [11] [12]。此种方法适用于只有固相夹杂物析出的简单钢液体系, 但对于有液相夹杂物析出的复杂多元多相钢液体系则需要借助 FactSage 软件进行计算[13] [14]。

与传统的瓦格纳近似式计算钢液中溶质元素活度不同, FactSage 采用“缔合物”来表征溶质元素间的相互作用, 然后选择以纯物质为标态的亨利定律对反应式的吉布斯自由能进行计算[15]。对于复杂的熔体, 采用准化学模型进行热力学计算[16] [17]。借助计算机强大的数值计算和处理功能, FactSage 能够对复杂多元多相平衡体系进行模拟计算并对钢液成分及析出相进行预测[18] [19]。

在下面的热力学计算中, 基于 FTmisc 和 FToxid 数据库采用 FactSage 中 Phase Diagram 模块绘制 Mg-Si-Mn-O-S 钢液体系在 1600°C 时的夹杂物优势区域图, 通过 Equilib 模块研究镁处理对钢液成分及夹杂物析出相的影响。

3. 结果与讨论

图 2 为不同脱氧条件下 Mg-Si-Mn-O-S 钢液体系在 1600°C 时的夹杂物优势区域图, 其中红色线为氧化物夹杂和硫化物夹杂分界线。红色线左侧蓝色区域为氧化物夹杂优势区, 红色线右侧黄色区域为

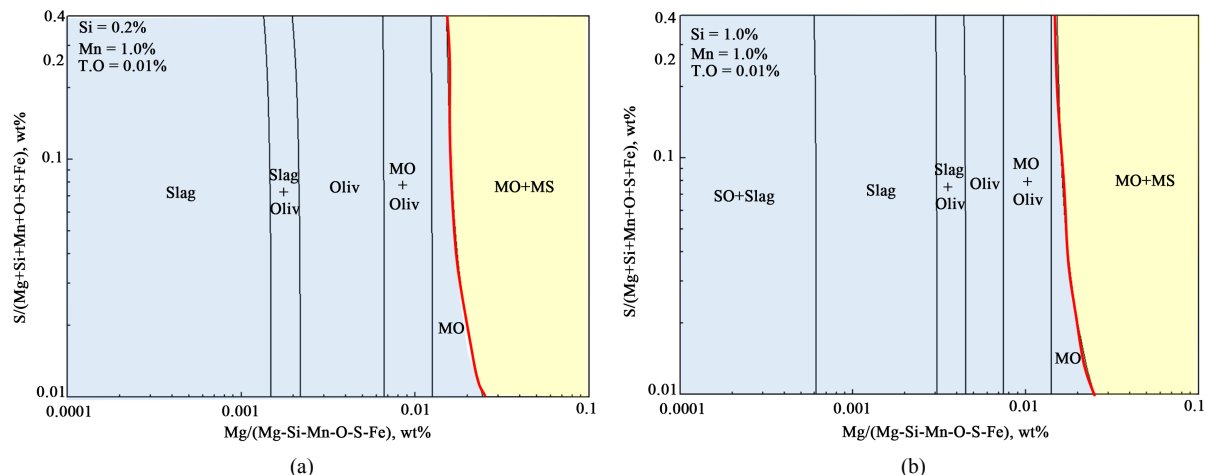


Figure 2. Stability diagram of inclusion in Mg-Si-Mn-O-S steel at 1600°C. SO: SiO₂, Slag: MgO-SiO₂-MnO, Oliv: 2MgO·SiO₂, MO: MgO, MS: MgS

图 2. 1600°C 时 Mg-Si-Mn-O-S 体系夹杂物优势区域图。SO: SiO₂, Slag: MgO-SiO₂-MnO, Oliv: 2MgO·SiO₂, MO: MgO, MS: MgS

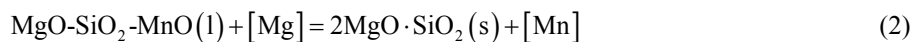
硫化物夹杂优势区。与钢液平衡的氧化物相为 SiO₂-MnO (或 SiO₂)、MgO-SiO₂-MnO、2MgO·SiO₂ 和 MgO，而与钢液平衡的硫化物相为 MgS。随着钢液中 S 含量增加 MgO 稳定区缩小、MgS 稳定区增大，而 S 含量变化对 SiO₂-MnO (或 SiO₂)、MgO-SiO₂-MnO 和 2MgO·SiO₂ 稳定区影响不大。由以上的分析可知，硫系易切削钢进行镁处理时，若要避免 MgS 的生成应控制钢液成分落在左侧氧化物夹杂稳定区，若要变质硫化物夹杂应控制钢液成分落在右侧硫化物夹杂稳定区。综上可知，精准控制钢中 Mg 含量是硫系易切削钢镁处理的关键。

为探究镁处理对硫系易切削钢成分及析出相的影响，进一步采用 FactSage 中 Equilib 模块计算了吨钢 Mg 加入量对 Mg-0.2/1.0Si-1.0Mn-0.2S-0.01O 钢液体系成分及夹杂物析出量的影响，计算结果如图 3 所示。图 3(a) 为 Si 含量为 0.2% 时，钢液成分及夹杂物析出量随 Mg 加入量的变化关系。根据钢液成分及析出相变化特点，硫系易切削钢镁处理过程可分为 6 个阶段。

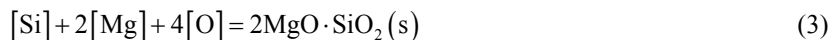
第 I 阶段，吨钢 Mg 加入量低于 0.01 kg/t，钢中溶解 Mg 含量在 0.0001% 以下，此时钢液中只存在 MgO-SiO₂-MnO 液相夹杂物。随着 Mg 加入量的提高，钢液中溶解 Mg 含量增加，溶解 O 含量缓慢下降，发生反应(1)。此阶段与钢液平衡溶解 O 含量在 0.0070% 以上，



第 II 阶段，吨钢 Mg 加入量在 0.01~0.025 kg/t，钢中溶解 Mg 含量在 0.0001%~0.0002% 范围，MgO-SiO₂-MnO 液相夹杂物与 2MgO·SiO₂ 在钢中共存。随着 Mg 加入量的增加，MgO-SiO₂-MnO₂ 液相夹杂物向 MgO-SiO₂ 固相夹杂物转变，发生反应(2)。此阶段与钢液平衡溶解 O 含量在 0.0070%~0.0060% 范围，



第 III 阶段，吨钢 Mg 加入量在 0.025~0.064 kg/t，钢中溶解 Mg 含量在 0.0002%~0.0008% 范围，钢中只存在 2MgO·SiO₂ 固相夹杂物。随着 Mg 加入量的提高，钢液中溶解 Mg 含量快速增加，与钢液平衡溶解 O 含量从 0.0060% 降低至 0.0020%，这主要是由于反应(3)的发生。



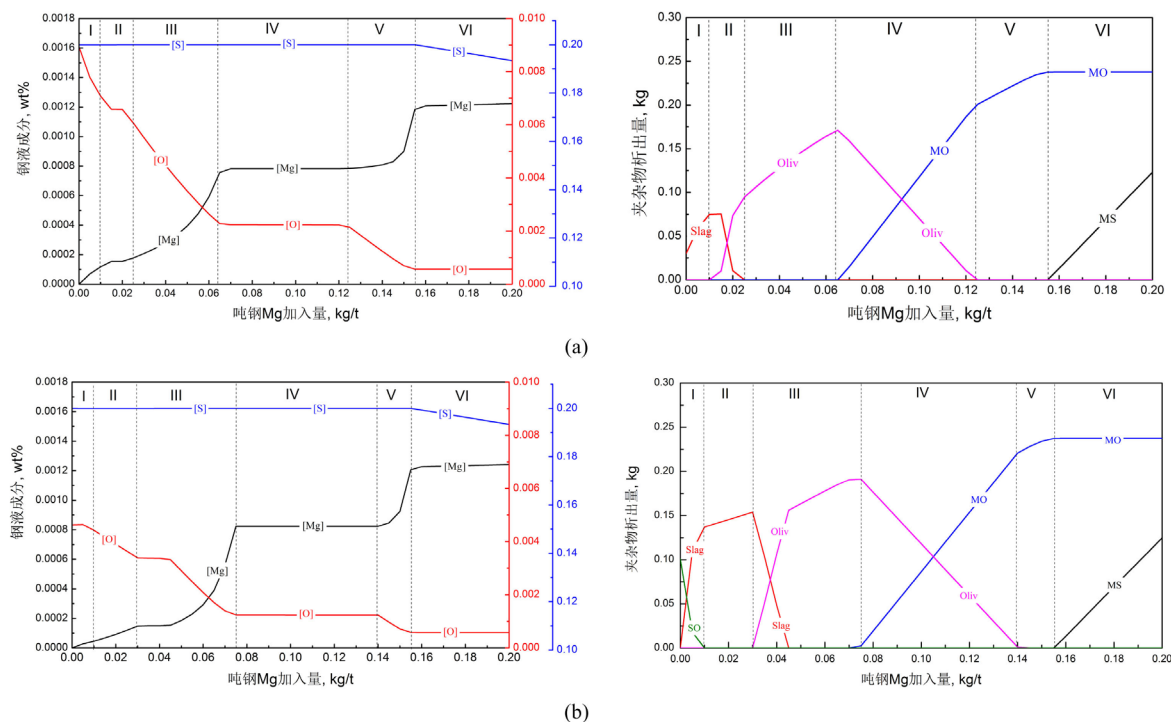
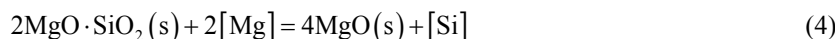


Figure 3. Effect of Mg addition on the steel composition and inclusion. SO: SiO_2 , Slag: $\text{MgO-SiO}_2\text{-MnO}$, Oliv: $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$, MO: MgO , MS: MgS . (a) $\text{Si} = 0.2\%$, $\text{Mn} = 1.0\%$, $\text{T.O} = 0.01\%$; (b) $\text{Si} = 1.0\%$, $\text{Mn} = 1.0\%$, $\text{T.O} = 0.01\%$

图3. Mg 加入量对钢液成分及析出相的影响。SO: SiO_2 , Slag: $\text{MgO-SiO}_2\text{-MnO}$, Oliv: $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$, MO: MgO , MS: MgS 。(a) $\text{Si} = 0.2\%$, $\text{Mn} = 1.0\%$, $\text{T.O} = 0.01\%$; (b) $\text{Si} = 1.0\%$, $\text{Mn} = 1.0\%$, $\text{T.O} = 0.01\%$

第 IV 阶段, 吨钢 Mg 加入量在 $0.064\sim 0.125$ kg/t, 钢中溶解 Mg 和 O 含量保持不变, $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ 与 MgO 在钢中平衡共存。随着 Mg 加量的提高, $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ 的生成量减少而 MgO 析出量增加, 这主要是因为发生了反应(4)。



第 V 阶段, 吨钢 Mg 加入量在 $0.125\sim 0.155$ kg/t, 钢中溶解 Mg 含量在 $0.0008\%\sim 0.0012\%$ 范围, 钢中只存在 MgO 夹杂。随着反应(5)的进行, 与钢液平衡溶解 O 含量进一步降低至 0.0006% 。



第 VI 阶段, 吨钢 Mg 加入量在 0.155 kg/t 以上, 钢中溶解 Mg 含量维持在 0.0012% , MgS 从钢液中析出, 发生反应(6)。随着 Mg 加入量的提高, MgS 的析出量呈线性增加。



由以上的分析可知, 随着 Mg 加入量的提高, 夹杂物的生成顺序为 $\text{MnO-SiO}_2(\text{l}) \rightarrow \text{MgO-SiO}_2\text{-MnO}(\text{l}) \rightarrow 2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{MgO}(\text{s}) \rightarrow \text{MgS}(\text{s})$ 。

图 3(b) 为 $\text{Si} = 1.0\%$ 时, 吨钢 Mg 加入量对钢液成分及析出相的影响。Mg 加入到钢液后会将固相脱氧产物 SiO_2 变质为 $\text{MgO-SiO}_2\text{-MnO}$ 液相夹杂物。与 $\text{Si} = 0.2\%$ 时类似, 当钢液中溶解 Mg 含量在 $0.0002\%\sim 0.0008\%$ 时, $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ 与钢液平衡; 当溶解 Mg 含量在 $0.0008\%\sim 0.0012\%$ 时, MgO 与钢液平衡。当钢液中溶解 Mg 含量在 0.0012% 以上时, MgS 从钢液中析出。

4. 结论

本文通过热力学计算探究了 Mg 加入量对硫系易切削钢成分及析出相的影响, 得到如下结论:

1) 含 S 钢液体系 Mg-0.2/1.0Si-1.0Mn-0.01O-0.2S 中, 当钢中溶解 Mg 含量在 0.0002%以下时, 与钢液平衡析出相为 MgO-SiO₂-MnO 液相氧夹杂; 当钢中溶解 Mg 含量在 0.0002%~0.0008%范围内, 与钢液平衡析出相为 2MgO·SiO₂ 固相夹杂; 当钢液中溶解 Mg 含量在 0.0008%~0.0012%时, 与钢液平衡析出相为 MgO 固相夹杂; 当钢液中溶解 Mg 含量在 0.0012%以上时, MgO 和 MgS 与钢液平衡共存。

2) 硫系易切削钢镁处理时, 随着钢中 Mg 加入量的提高, 夹杂物生成顺序为 MnO-SiO₂(l) 或 SiO₂(s) → MnO-SiO₂-MgO(l) → 2MgO·SiO₂(s) → MgO(s) → MgS(s)。

基金项目

国家自然科学基金项目(51674069, 51374060)和国家重点研发计划项目(2017YFC0805100)。

参考文献

- [1] Sakata, K. and Suito, H. (1999) Dispersion of Fine Primary Inclusions of MgO and ZrO₂ in Fe-10 Mass Pct Ni Alloy and the Solidification Structure. *Metallurgical and Materials Transactions B*, **30**, 1053-1063. <https://doi.org/10.1007/s11663-999-0111-9>
- [2] Ohta, H. and Suito, H. (2006) Characteristics of Particles Size Distribution of Deoxidation Products with Mg, Zr, Al, Ca, Si/Mn and Mg/Al in Fe-10Mass%Ni Alloy. *ISIJ International*, **46**, 14-21. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.46.14>
- [3] Ohta, H. and Suito, H. (2006) Dispersion Behavior of MgO, ZrO₂, Al₂O₃, CaO-Al₂O₃ and MnO-SiO₂ Deoxidation Particles during Solidification of Fe-10Mass%Ni Alloy. *ISIJ International*, **46**, 22-28. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.46.22>
- [4] Karasev, A.V. and Suito, H. (2008) Characteristics of Fine Oxides Particles Produced by Ti/M(M=Mg and Zr) Complex Deoxidation in Fe-10Mass%Ni Alloy. *ISIJ International*, **48**, 1507-1516. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.48.1507>
- [5] Wen, B. and Song, B. (2013) *In Situ* Observation of the Evolution of Intragranular Acicular Ferrite at Mg-Containing Inclusions in 16Mn Steel. *Journal for Manufacturing Science and Production*, **13**, 61-72. <https://doi.org/10.1515/jmsp-2012-0028>
- [6] Kim, H.S., Chang, C.H. and Lee, H.G. (2005) Evolution of Inclusions and Resultant Micro-Structural Change with Mg Addition in Mn/Si/Ti Deoxidize Steel. *Scripta Materials*, **53**, 1253-1258. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.08.001>
- [7] Kim, Y., Kim, H., Shin, S., et al. (2012) Formation Mechanisms of Cracks Formed during Hot Rolling of Free-Machining Steel Billets. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **43**, 882-892. <https://doi.org/10.1007/s11661-011-0934-2>
- [8] Kim, H., Kang, M., Shin, S.Y. and Lee, S. (2013) Alligatoring Phenomenon Occurring during Hot Rolling of Free-Machining Steel Wire Rods. *Materials Science and Engineering: A*, **568**, 8-19. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.01.018>
- [9] Jiang, L.Z., Cui, K. and Hannu, H. (1996) Effects of the Composition, Shape Factor and Area Fraction of Sulfide Inclusions on the Machinability of Re-Sulfurized Free-Machining Steel. *Journal of Materials Processing Technology*, **58**, 160-165. [https://doi.org/10.1016/0924-0136\(95\)02144-2](https://doi.org/10.1016/0924-0136(95)02144-2)
- [10] Eriksson, G., Wu, P., Blander, M., et al. (1994) Critical Evaluation and Optimization of the thermodynamic Properties and Phase Diagrams of the MnO-SiO₂ and CaO-SiO₂ Systems. *Canadian Metallurgical Quarterly*, **33**, 13-21. <https://doi.org/10.1179/cmqr.1994.33.1.13>
- [11] Yang, S., Wang, Q., Zhang, L., et al. (2012) Formation and Modification of MgO·Al₂O₃-Based Inclusions in Alloy Steels. *Metallurgical and Materials Transactions B*, **43**, 731-750. <https://doi.org/10.1007/s11663-012-9663-1>
- [12] Zhang, L., Ren, Y., Duan, H., et al. (2015) Stability Diagram of Mg-Al-O System Inclusions in Molten Steel. *Metallurgical and Materials Transactions B*, **46**, 1809-1825. <https://doi.org/10.1007/s11663-015-0361-7>
- [13] Ren, Y., Zhang, L., Yang, W., et al. (2014) Formation and Thermodynamics of Mg-Al-Ti-O Complex Inclusions in Mg-Al-Ti-Deoxidized Steel. *Metallurgical and Materials Transactions B*, **45**, 2057-2071. <https://doi.org/10.1007/s11663-014-0121-0>
- [14] Zhang, T., Min, Y., Liu, C., et al. (2015) Effect of Mg Addition on the Evolution of Inclusions in Al-Ca Deoxidized Melts. *ISIJ International*, **55**, 1541-1548. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2014-691>

-
- [15] Jung, I.H., Deckerov, S.A. and Pelton, A.D. (2004) A Thermodynamic Model for Deoxidation Equilibria in Steel. *Metallurgical and Materials Transactions B*, **35**, 493-507. <https://doi.org/10.1007/s11663-004-0050-4>
- [16] Bale, C.W., Chartrand, P., Degterov, S.A., *et al.* (2002) FactSage Thermochemical Software and Databases. *Calphad*, **26**, 189-228. [https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(02\)00035-4](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(02)00035-4)
- [17] Bale, C.W., Bélisle, E., Chartrand, P., *et al.* (2009) FactSage Thermochemical Software and Databases—Recent Developments. *Calphad*, **33**, 295-311. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2008.09.009>
- [18] 曹战民, 宋晓艳, 乔芝郁. 热力学模拟计算软件 FactSage 及其应用[J]. 稀有金属, 2008, 32(2): 216-219.
- [19] 于哲, 李言栋, 刘承军, 等. 稀土耐热钢凝固过程中夹杂物析出的热力学分析[J]. 工业加热, 2014(6): 16-19.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2373-1478, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>
期刊邮箱: meng@hanspub.org