

論文集

林棟樑主編

慶祝周志宏教授
九十壽辰暨從事
治學工作七十周年

一九八六年十二月

中國上海

砷在钢中的作用及在铁熔体中的 热力学行为

魏寿昆

北京钢铁学院

摘 要

本文总结报导近年来国内关于钢铁中 As 的问题的研究工作, 讨论下列各点: (1) As 在钢中的分布; (2) As 对钢铁性能的影响; (3) As 在 Fe 液中的溶解自由能; (4) As 的活度相互作用系数 c_{As}^{Fe} 、 c_{As}^{Si} 、 c_{As}^{Mn} 、 c_{As}^{P} 、 c_{As}^{O} ; (5) 还原脱 As 产物 Ca_3As_2 的生成自由能; (6) 氧化脱 As 不可能的理论依据; (7) 铁水热处理中以 CaC_2 - CaF_2 渣的还原脱 As; 及 (8) 钢水二次精炼中的还原脱 As。

我国华南各省不少铁矿含砷(表1)⁽¹⁾⁽²⁾。在褐铁矿中砷以臭葱石 $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ ⁽³⁾ 存在, 在磁铁矿中则不少以毒砂 $FeAsS$ ⁽⁴⁾ 存在。在烧结矿石时, 臭葱石在还原气氛下分解, 而毒砂在氧化气氛下氧化, 二者均以有毒的 As_2O_3 气体挥发。如果烧结时加入石灰溶剂, 则砷将结合为砷酸钙而留于矿内。在高炉冶炼时, 矿石的砷进入铁水, 后者在炼钢过程中不能被氧化入渣, 因而将永远留在钢内⁽⁵⁾。由于炼钢过程中杂质减少, 砷的最后含量一般较原铁水含量为高。除少数耐高温腐蚀、耐酸及易切削等钢种外(表2)⁽⁶⁾, 一般钢种对含砷量均有限制, 例如苏联国家标准 ГОСТ 380-71 于 1972 年规定普通钢中 $As \leq 0.08\%$, 对由含 As 矿石冶炼的钢, As 可小于 0.15%。冶金部部颁标准 YB151-63 则规定钢中 $As < 0.08\%$ 。

解决砷是否对钢铁有害, 须知砷在钢中的作用。解决砷能否从钢铁中脱除问题, 须知砷在铁熔体中的某些热力学参数。本文就近年来国内在这两方面对砷的研究作一总结性的报导。

一、砷在钢中的分布及对钢性能的影响

从 Fe-As 二元相图⁽⁷⁾来看, As 在 α -Fe 840℃ 时的溶解度为 9.5 原子%, 500℃ 为 6.8 原子%, 室温时降到 0.5% 以下。殷国瑾⁽⁸⁾对 As 在钢中的作用作了大量工作。他指出, As 溶解在 α -Fe 后, 使后者硬度增加(表 3), 同时 As 降低 C 在 α -Fe 的溶解度, 使 C 在退火时沿皮

表 1 含 砷 铁 矿 化 学 分 析 表

矿 石	化 学 成 分															文 献
	Fe	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	S	P	Mn	Cu	As	Sn	Pb	Zn	Bi	WO ₃	
广东大宝山褐铁矿																
低 砷 矿	47.10	16.30	—	—	—	0.32	0.05	—	0.21	0.03	—	0.07	0.16	—	—	(1)
中 砷 矿	50.31	9.93	—	—	—	0.61	0.10	—	0.27	0.06	—	0.06	0.06	—	—	(1)
高 砷 矿	51.33	9.80	—	—	—	0.44	0.15	—	0.27	0.23	—	0.13	0.05	—	—	(1)
平 均	48.21	14.18	0.33	0.24	4.56	0.383	0.075	0.12	0.23	0.069	—	0.074	0.123	0.057	0.147	11.0 (1)
湘南连平磁铁矿	52.80	7.65	1.20	3.09	6.10	0.031	0.027	2.32	—	0.093	0.166	—	0.133	—	—	(2)

表 2 日 本 含 砷 特 殊 钢

钢 种	化 学 成 分										重 量 %				
	C	Si	Mn	Cr	Ni	W	As	Cu	N	P	S	Mo			
耐 蚀 钢	0.3-0.6	1-4	0.1-3.0	13-22	8-16	1-4	0.015	0.5	0.03	—	—	—	—	—	—
耐 蚀 钢	0.4	2.2	0.55	15.6	14.2	2.51	0.16	2.21	0.10	—	—	—	—	—	—
易 切 削 钢	0.16	—	0.28	0.03	0.06	—	0.31	0.07	—	0.02	0.08	—	—	—	—
防 锈 钢	0.15	<0.15	—	—	—	—	<0.2	0.05	—	0.005	0.02	—	—	—	—
耐 酸 不 锈 钢	0.03	3.1	0.1-	12.6	6.0	—	0.01	0.30	0	—	—	—	—	—	0.1 0.5
		10.0	2.0	25.0	40	—	0.5	0.40	0.30	—	—	—	—	—	—

晶界析出。同时 As 不仅溶于 α -Fe 中, 也部分溶于碳化物中, 形成砷碳化物, 从相图可以看出 As 在钢锭凝固过程中易于产生偏析, 因而在高 As 含量时易将 α -Fe 与 Fe-As 的共晶体。

As 的偏析使轧制后的板材易出现带状组织。最高级别的带状组织在含 As 0.11% 的深冲钢板即表现出来。带状组织使钢板出现明显的各向异性(表4⁽⁸⁾)。

由于 As 易形成偏析, 加上钢中常见元素与 As 形成的化合物或共晶体的温度较低(表5⁽⁸⁾), 因而含 As 较高的钢锭在热加工时易发生开裂。对于高合金钢 15 Mn 29 Al 4, 当 As 含量为 0.21% 时, 铸锭在热锻时边部全部开裂。

一般来说, As 对碳素钢有轻微的强化作用。当 As 在 0.30% 以下时, 碳素钢的各种性能无明显的不良影响⁽⁹⁾。As 对碳素钢的塑性韧性的不良影响比 C 及 P 均较弱。

当钢中含有 As、Cu、Sn 等元素时, 在氧化气氛进行较长时间高温加热, Fe 先行氧化, 上述元素因比 Fe 难于氧化, 因而富集于氧化铁层之下, 造成热加工时的表面龟裂。

As 和 Cu 相似, 能增加钢的耐腐蚀性。它又使钢的脆性增加, 易于切削。

总之, As 在钢中害多利少。对高质量或合金钢, 必须考虑脱砷问题。

二、砷在铁熔体中的热力学行为

研究脱砷, 必须进行热力学分析, 因而必须知 As 在铁熔体中的热力学行为, 也即必须求出 As 在铁熔体中有关的热力学参数。

1. As 在铁液中的溶解自由能及自身活度相互作用系数 e_{As}^{As}

文献中缺乏 As 在铁液中的溶解自由能及 e_{As}^{As} 数据的报导。由于 As 化合物的剧毒性, 直接进行平衡实验测定该值比较困难。陈元鼎⁽¹⁰⁾、李文超⁽¹¹⁾由 Fe-As 相图利用熔化自由能法求 a_{Fe} , 再用 Gibbs-Duhem 方程求出 a_{As} 。董元篪等及作者⁽¹²⁾采用同样方法计算 a_{As} , 但为了避免图解积分将计算出的 $\lg \gamma_{Fe}$ 值进行多元回归得出 1600℃ 的表达式:

$$-\lg \gamma_{Fe} = 3.785 N_{As}^1 - 0.146 N_{As}^2 + 0.232 N_{As}^3 + 0.0018 \quad (1)$$

然后利用 Gibbs-Duhem 方程直接积分, 得出在低 As 浓度区的关系式:

$$\ln \gamma_{As} = -216.04 N_{As}^1 + 34.53 N_{As}^2 - 4.15 \quad (2)$$

因之求出,

$$e_{As}^{As} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_{As}}{\partial N_{As}} \right)_{N_{As} \rightarrow 0} = 34.53$$

按 e_{As}^{As} 及 e_{As}^{As} 的关系式, 求出 $e_{As}^{As} = 0.11 (1600^\circ\text{C})$ 。根据式(2), 当 $N_{As} \rightarrow 0$, $\ln \gamma_{As} = \ln \gamma_{As}^0$

$$\therefore \ln \gamma_{As}^0 = -4.15, \quad \gamma_{As}^0 = 0.0158 (1600^\circ\text{C})$$

As 在 Fe 液中的溶解自由能(1%重量溶液标准态)为:

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= RT \ln \gamma_{As}^0 + RT \ln N_{As}^0 \\ &= RT \ln 0.0158 + RT \ln \frac{0.5585}{74.92} \end{aligned}$$

$$\therefore \frac{1}{4} As_{4(s)} = [As], \quad \Delta G^0 = -64600 - 40.75 T \quad (3)$$

表 3 α -Fe 中 As 含量与显微硬度的关系

钢 中 C 含 量, %	0.023	0.021	0.023	0.023	0.023	0.023
α -Fe 中 As 含 量, %	0	0.11	0.021	0.25	0.41	0.49
α -Fe 显微硬度, HV kg/mm ²	125—135	127—135	129—139	137—142	145—149	147—152
钢 中 C 含 量, %	0.059	0.017	0.072	0.081	0.045	0.116
α -Fe 中 As 含 量, %	0.61	0.82	1.10	1.51	1.91	2.10
α -Fe 显微硬度, HV kg/mm ²	149—158	155—159	163—169	176—189	184—193	213—219

表 4 含 As 05 钢冷轧退火薄板的各向异性

性 能		钢 中 含 As 量, %				
		0.11	0.23	0.29	0.42	0.49
σ_b , kg/mm ²	纵 向	24	27	28	29	33
	横 向	17	21	23	24	26
δ , %	纵 向	27	23	20	17	—
	横 向	17	15	14	11	—

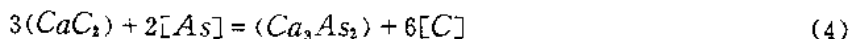
注: 钢板厚0.4mm, 含 C 0.023%

表 5 钢 中 砷 化 物 熔 点 与 共 晶 温 度

砷 化 物	熔 点 或 共 晶 温 度
α -Fe-与-Fe ₃ As	共 晶 点 835—840°C
AsP	熔 点 800°C
AsS ₃	熔 点 310°C
α -Fe-与- β -AsCu	共 晶 点 685°C
AsSn	熔 点 596—605°C
α -Fe-与- β -Mn ₃ As	共 晶 点 930°C

2. As 在 Fe-C-As-j 熔体中的活度相互作用系数 e_{As}^j

文献中只给出 $e_{As}^{Ca}^{(13)}$ 、 $e_{As}^{Si}^{(14)}$ 及 $e_{As}^{N}^{(16)}$ 等值。董元饒等及作者^[17]进行过 Fe-C-As-j 熔体中 e_{As}^j 值的研究, j = Si, Mn, P。在石墨坩锅中的进行式(4)的平衡实验:



铁水中有 As 及饱和 C, 熔渣采用以 CaC_2 饱和的 CaC_2 - CaF_2 渣系。平衡常数 K 可表示为:

$$K = \frac{f_{Ca_3As_2}(\%Ca_3As_2)}{f_{As}^2[\%As]^2} \quad (5)$$

令

$$K' = \frac{(\%Ca_3As_2)}{f_{As}^2[\%As]^2}$$

∴

$$K = f_{Ca_3As_2} K' \quad (6)$$

$$\lg f_{As}^i = e_{As}^{As} [\%As] + e_{As}^{C(a_{C=1})} \cdot [\%C]_{\text{sat}}^{As}$$

作三个温度的 $\lg K'$ 对 $\%Ca_3As_2$ 图, 外插到竖轴, 即得到式(4)三个温度的平衡常数值 K, 因而求出式(4)的反应自由能:

$$\lg K = \frac{4605}{T} - 1.557, \quad \Delta G^\circ = -88150 + 29.80 T \quad J \quad (7)$$

式(7)的值均指 $[As]$ 及 (Ca_3As_2) 的标准态为无限稀或 1% 重量溶液。

根据式(6)可求出 $\lg f_{Ca_3As_2}$ 对 $(\%Ca_3As_2)$ 的曲线。

用同样方法按式(4)进行另一组实验, 只是 Fe 液中除饱和 C 及 As 外, 尚含 Si。此时:

$$K = \frac{f_{Ca_3As_2} (\%Ca_3As)}{\left\{ f_{As}^{As} f_{As}^C f_{As}^{Si} [\%As] \right\}^2}$$

$$2 \lg f_{As}^{Si} = \lg f_{Ca_3As_2} + \lg (\%Ca_3As_2) - \lg K - 2 \left\{ e_{As}^{As} (\%As) + e_{As}^C [\%C]_{\text{sat}}^{As, Si} + \lg [\%As] \right\} \quad (8)$$

从式(8)可求出 $\lg f_{As}^{Si}$ 对 $[\%Si]$ 的曲线, 因而可求出 e_{As}^{Si} 。

同样进行 Fe-C-As-Mn 及 Fe-C-As-P 二组实验, 可求出 e_{As}^{Mn} 及 e_{As}^P 。实验结果为:

	e_{As}^{Si}	e_{As}^{Mn}	e_{As}^P
1350℃	0.064	-0.035	0
1600℃	0.057	-0.031	0

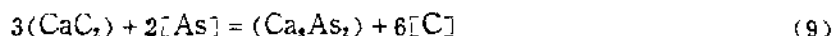
1600℃ 的 e_{As}^j 值是按反比关系计算的外插值。

铁水中饱和 C 含量随其所含其他元素的存在量而变化, 按 Neumann 及 Schenck⁽¹⁸⁾ 的研究结果估算得来。

3. Ca_3As_2 的生成自由能

Ca_3As_2 是钢铁利用还原脱 As 的产物, 但除 Gatellier 等^[19]曾给出 Ca、As 在铁液中的

溶度积外，文献上对其生成自由能迄无报导。朱元凯等及作者⁽¹⁰⁾采用两种平衡反应进行研究。第一化学反应为：



在 Ar 气保护下，用密封电融 MgO 坩锅直接合成 Ca_3As_2 - CaC_2 渣，在 1520°C 进行平衡实验。

$$\lg K = \lg a_{\text{Ca}_3\text{As}_2} - 3\lg a_{\text{CaC}_2} + \lg R, \quad R = \frac{a_{\text{C}}^6}{a_{\text{As}}^2}$$

通过实验求出 R 值，再应用变通的 Gibbs-Duhem 方程，得到 Ca_3As_2 在二元渣中的活度为：

$$\lg a_{\text{Ca}_3\text{As}_2} = 0.0101 \left[3 \ln \frac{2N_{\text{Ca}_3\text{As}_2} + 1}{N_{\text{Ca}_3\text{As}_2}} - \frac{1}{N_{\text{Ca}_3\text{As}_2}} \right] \frac{N_{\text{Ca}_3\text{As}_2}}{0.2018}$$

实验测得 1520°C 时，



$$\lg K' = 9.867 - 3.00(2\% \text{Ca}) + 1.60(1\% \text{As})$$

其中

$$K' = \frac{a_{\text{Ca}_3\text{As}_2}}{\left(\frac{a_{\text{Ca}}}{a_{\text{Ca}}} \right)^3 \left(\frac{a_{\text{As}}}{a_{\text{As}}} \right)^2}$$

而

$$a'_{\text{Ca}} = f_{\text{Ca}}^{\text{Ca}} \cdot f_{\text{Ca}}^{\text{C}} \cdot f_{\text{Ca}}^{\text{As}} [\% \text{Ca}]$$

$$a'_{\text{As}} = f_{\text{As}}^{\text{As}} \cdot f_{\text{As}}^{\text{C}} \cdot f_{\text{As}}^{\text{Ca}} [\% \text{As}]$$

可以证明，该温度下

$$\lg K = 9.867, \quad e_{\text{As}}^{\text{Ca}} = -3.00$$

第二化学反应采用式 (10)，是在 1560 、 1600°C 时在 Ca_3As_2 饱和的二元渣进行的。相应的平衡常数分别得到 $\lg k = 9.754$ 和 9.299 。回归处理后得到

$$3[\text{Ca}] + 2[\text{As}] = (\text{Ca}_3\text{As}_2), \quad \lg K = \frac{23780}{T} - 3.339 \quad (11)$$

进而算得：

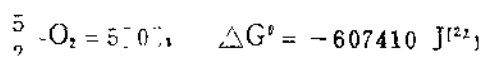
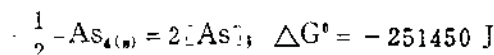
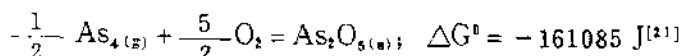
$$3\text{Ca}_{(\text{s})} + \frac{1}{2}\text{As}_4(\text{g}) = \text{Ca}_3\text{As}_2; \quad \Delta G^\circ = -702300 + 130.46T \quad (12)$$

三、钢铁脱砷问题

1. 氧化脱 As

实验证明，As 一旦进入铁水，在炼钢过程氧化条件下不能脱掉，并将永远留在钢内。此事实有无理论根据？

根据下列反应式， 1500K 的 ΔG° 值为：



$$\therefore 2[\text{As}] + 5[\text{O}] = (\text{As}_2\text{O}_5); \Delta G^\circ = 697775 \text{ J} \quad (13)$$

$$\therefore K = \frac{\gamma_{\text{As}_2\text{O}_5} N_{\text{As}_2\text{O}_5}}{a_{\text{As}}^2 \cdot a_{\text{O}}^5} = 5.0 \times 10^{-25}$$

取 $a_{\text{As}} = 0.1$, $a_{\text{O}} = 0.1$, $N_{\text{As}_2\text{O}_5} = 0.01$, 因之:

$$\gamma_{\text{As}_2\text{O}_5} = 5 \times 10^{-30}$$

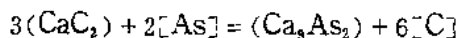
其他温度计算出的 $\gamma_{\text{As}_2\text{O}_5}$ 值也在 10^{-30} 左右。

所以欲使在炼钢过程中 As 能氧化入渣, 则渣中的 $\gamma_{\text{As}_2\text{O}_5}$ 必须小于 10^{-30} 。

查炼钢过程中用高碱度高氧化铁渣脱 P 时, 渣中的 $\gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}$ 一般在 10^{-15} — 10^{-18} 之间⁽²³⁾。P、As 属于同族, 但众所周知, P 的非金属性比 As 为强, 也即 As_2O_5 的酸性比 P_2O_5 为弱。换言之, 按理 $\gamma_{\text{As}_2\text{O}_5}$ 应大于 $\gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}$ 。而今 $\gamma_{\text{As}_2\text{O}_5}$ 要小于 $\gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}$ 20 个数量级, 这显然地从热力学上讲氧化脱 As 是不可能的事。因之, 欲从钢铁中脱 As, 必须采取特殊条件下的还原脱 As。

2. 铁水预处理还原脱 As

朱元凯等及作者⁽²⁴⁾采用 CaC_2 - CaF_2 渣按下式



在 Ar 气保护下及 1350°C 进行脱 As 实验。渣系中最佳的 CaF_2 含量为 40—50%, 在渣量为 15g/100gFe 时脱 As 效率可达 65~80% (生铁含 Si 0.4—2.0%)。温度降低, 脱 As 率稍有增加; 铁水中初 As 量对脱 As 率影响不大。铁水的含 [%Si] 量和脱 As 率 η (按 % 计) 的关系式为:

$$\eta = 61.8 + 9.6[\% \text{Si}]$$

当铁水含 Si = 0.8%, 渣量 Q(g/100gFe) 和脱 As 率 η 的关系式为:

$$\lg \eta = 1.17 + 0.59 \lg Q$$

3. 钢水二次精炼的还原脱 As

根据式(11)



$$1600^\circ\text{C} \quad a_{\text{Ca}}^3 \cdot a_{\text{As}}^2 = 4.4 \times 10^{-10}$$

Ca 在 Fe 液中 1600°C 的溶解度根据文献记载为 0.01—0.03%。取 $a_{\text{Ca}} = 0.02$, 则 $a_{\text{As}} = 7.4 \times 10^{-8}$ 。

因此, 在 Ar 气保护下, 通过喂入 Ca_3 丝, 钢水 As 可脱到双零的水平。

四、结 束 语

砷在钢铁中害多利少, 冶炼高质量碳素钢或合金钢不应采用含砷原料。

实践证明, 铁水中的砷在炼钢过程中不能氧化入渣。热力学的理论分析对此提出充分的依据。

欲从钢铁中脱砷, 只能在还原气氛下以 Ca_3As_2 产物脱砷入渣。对铁水可用 CaC_2 - CaF_2 渣进行预处理, 一般砷可脱去 50%。在钢水二次精炼时, 可向钢水喂入钙丝, 砷可脱到双零的水平。国内近年来对铁液中砷的热力学行为的研究提供了不少的有用数据。

参 考 文 献

1. 冶金部大宝山铁矿资源利用调查组: 大宝山铁矿资源利用调查报告, 1983年9月, P. 2。
2. 武汉钢铁公司: 武钢技术 1979, No.2, P.3。
3. 陈先锦: 含砷铁矿石的处理, 长沙矿冶研究院, 1984年3月, P. 1。
4. 见文献(2), P. 3。
5. 梁英生, 钢铁14(1979), No.6, 35; 柳钢科技, 柳州钢铁厂1979, No. 2, P. 1
6. 鄢荣金: 南方钢铁, 广东省钢铁研究所, 1981 No.2, P. 37。
7. O, Kubashewski, Iron Binary Phase Diagrams, Springer-Verlag, Berlin, 1982 P. 11。
8. 殷国瑾 钢铁 16 (1981), No.2, 20。
9. 梁英生: 钢铁 18 (1983), No.7, 54。
10. 陈元鼎: 砷在铁液中的物理化学行为, 中南矿冶学院 1979年12月。
11. 李文超、林 勤、叶 文、张 云: 稀有金属(国外版) 2(1983), No1, 53。
12. 董元簏、彭增强、魏寿昆、朱元凯: ~~即将在钢铁发表~~。钢铁 (1986), No. 10, 11
13. T. Fuwa, M. Fujikura, S. Matoba: 铁と钢 46 (1960), 235。
14. Grnelin-Durrev, Metallurgic des Eisens, Springer-Verlag, Berlin 1978, B5a S. 166a。
15. S. Banya, J. Chipman, Trans, TMS-AIME, 245 (1969), 133。
16. H. Schenck, M. G. Froberg, H. Graf, Archiv Eisenh. 29 (1958), 673
17. 董元簏、魏寿昆、彭增强、朱元凯: ~~即将在金属学报发表~~ (1986), 4537
18. F. Neumann, H. Schenck, Archiv Eisenh. 30 (1959), 477。
19. C. Gatellier, M. Devaux, M. Olette, Zelezarsk Zbornik 15 (1981), 37。
20. 朱元凯、董元簏、彭增强、魏寿昆: 钢铁 20 (1985), No.10, 38。
21. J. F. Elliott, M. Gleiser, Thermochemistry for Steelmaking, Addison-Wesley, London 1960, Vol I, P. 165。
22. C. E. Sims, Electric Furnace Steelmaking, Interscience, New York, 1963, Vol II, P. 133。
23. E. T. Turkdogan, J. Pearson, J. Iron Steel Inst. 175 (1953), 398。
24. 朱元凯、董元簏、彭增强、魏寿昆: ~~即将在北京钢铁学院发表~~ (1986) No. 2, 103