

doi: 10.3969/j.issn.1005-3026.2017.01.013

X80 管线钢 CaS 形成机理研究

徐光, 姜周华, 李阳, 张聪
(东北大学冶金学院, 辽宁沈阳 110819)

摘要: 通过热力学计算,研究了 Ca-Al, Al-S, Ca-S 平衡关系. 以 Ca-Al, Al-S 两个平衡为参考, 在固定 S 含量的基础上,建立了液态钙铝酸盐区域分布图. 结果表明:对 X80 管线钢 $w_{AlT} = 0.03\% \sim 0.06\%$, $w_{CaT} > 0.0017\% \sim 0.0027\%$ 就可以生成液态钙铝酸盐,此时当钢液中 $w_S > 0.0018\% \sim 0.0028\%$ 即可有 Ca 与 S 直接反应生成 CaS; Al_2O_3 夹杂物变性程度对 CaS 的生成与否影响很大;随钢液中 S 含量的增加,钙铝酸盐夹杂物边缘生成 CaS 的可能性增加. 通过工业实验,证明了热力学计算结果与实际生产符合得很好. 找到了以不同方式形成的两种 CaS,从而证明了预测 CaS 生成方式的合理性.

关键词: 热力学;夹杂物;硫化钙;管线钢;钙处理

中图分类号: TF 769.2 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2017)01-0062-05

Study of CaS Formation Mechanism in X80 Pipeline Steel

XU Guang, JIANG Zhou-hua, LI Yang, ZHANG Cong

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: JIANG Zhou-hua, E-mail: jiangzh63@163.com)

Abstract: The equilibrium relationships of Ca-Al, Al-S and Ca-S were determined by thermodynamic calculation. The regional distribution of calcium aluminates was established on the basis of fixed sulfur content with the relationship of Ca-Al and Al-S as reference. The results indicate that liquid calcium aluminates can be generated with $w_{CaT} > 0.0017\% \sim 0.0027\%$ when w_{AlT} in X80 pipeline steel is $0.03\% \sim 0.06\%$, and Ca and S can form CaS by direct reaction when $w_S > 0.0018\% \sim 0.0028\%$ correspondingly. The modification degree of Al_2O_3 inclusions has a great effect on the generation of CaS. With the increase of the S content in molten steel, the possibility of CaS formation at the edge of inclusion will increase. The agreement between thermodynamic calculation and actual production is proved by industrial test. Two kinds of CaS with different forming modes were found, and thus the rationality of predicted generating modes of CaS was proved.

Key words: thermodynamics; inclusion; calcium sulfide; pipeline steel; calcium treatment

X80 管线钢冶炼生产过程中通常采用 Al 脱氧, Al 脱氧产物 Al_2O_3 容易堵塞水口, 危害钢的表面质量及力学性能^[1]. 钙处理能使 Al_2O_3 夹杂物变性成为液态钙铝酸盐, 使其容易上浮去除^[2]. 但是 Ca 处理用 Ca 量很难把握, 用 Ca 量不足, 则达不到对夹杂物变性的目的, 用 Ca 量过大又容易造成 Al_2O_3 夹杂物变性过度^[3]. Al_2O_3 夹杂物 Ca 处理变性过度, 会造成 CaS 基固态夹杂物的产生. 此外, Ca 处理 Al_2O_3 夹杂物时部分 Ca

会与钢中 S 直接反应生成 CaS ^[4], 此类 CaS 与钙铝酸盐等夹杂物聚合长大或通过与其他夹杂物碰撞形成复合夹杂物. CaS 基夹杂物不仅消耗用于变性 Al_2O_3 夹杂物的 Ca, 而且降低钢的浇铸性能, 甚至侵蚀钢包滑动水口^[5]. 因此, 准确预测钙处理用 Ca 量、控制 Ca 处理前钢液中 S 含量对 X80 管线钢的冶炼生产十分重要. 已有一些学者对 Al 脱氧钢中 CaS 的形成机理与控制进行了研究. Guo 等用 Factsage 软件计算了 Ca 处理 Al 脱

收稿日期: 2015-09-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1435205, 51434004).

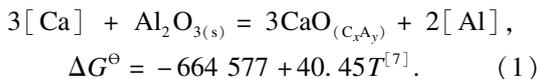
作者简介: 徐光(1989-), 男, 江苏连云港人, 东北大学博士研究生; 姜周华(1963-), 男, 浙江杭州人, 东北大学教授, 博士生导师.

氧钢中的 Ca-S 平衡以及 Al-S 平衡,大致预测了两种 CaS 的生成条件^[4],但是未能建立更能直观表现 CaS 生成机理的以 Ca-Al 平衡为基础的 CaS 生成优势区域图. Holappa 等^[6]通过 IDS 模型研究了 O,S 含量对液相钙铝酸盐形成区的影响,建立了不同温度下的液相窗口,大致预测了 CaS 的生成区域. 本文通过细化的热力学计算,较准确地计算了 Ca-S, Al-S, Ca-Al 平衡,同时在固定 S,O 含量的基础上计算了带有 CaS 生成区域的 Ca-Al 平衡. 以 Ca-Al 平衡预测夹杂物边缘的 CaS 形成,以 Ca-S 平衡预测直接反应形成的 CaS. 工业试验中通过现场取样的直读光谱和 SEM-EDS 分析,检验热力学计算结果的准确性.

1 热力学计算

1.1 夹杂物边缘 CaS 生成的热力学计算

Ca 处理 Al_2O_3 时发生反应:



其中, C_xA_y 为不同 CaO 占比的钙铝酸盐, C 表示 CaO, A 表示 Al_2O_3 , $x, y \geq 0$.

根据平衡常数与吉布斯自由能之间关系, Ca 和 Al 之间关系可表示为

$$[w_{[\text{Ca}]} \times 100] = \left[\frac{f_{[\text{Ca}]}^3 \cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3(s)}}{f_{[\text{Al}]}^2 \cdot a_{\text{CaO}(C_xA_y)}^3} \right]^{-\frac{1}{3}} \exp(-\Delta G^\ominus / RT)^{-\frac{1}{3}} [w_{[\text{Al}]} \times 100]^{\frac{2}{3}}. \quad (2)$$

将喂钙结束时钢液成分(如表 1 所示)代入一阶 Wagner 活度系数计算公式(如式(3)所示),根据 1 873 K 时相互作用系数(如表 2 所示)求得 $f_{[\text{Ca}]} = 4.603 \times 10^{-4}$, $f_{[\text{Al}]} = 1.01$. 式(3)中 f_i 为元素 i 的活度系数, e_i^j 为元素 j 对元素 i 的相互作用系数.

$$\lg f_i = \sum e_i^j [w_j \times 100]. \quad (3)$$

表 1 X80 管线钢 RH 喂钙结束成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of X80 steel after RH calcium treatment (mass fraction) %

C	Si	Mn	P	S	Al	Ca	O
0.043	0.18	1.84	0.01	0.002	0.045	0.003 4	0.000 4

根据图 1 所示 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 相图, 钙铝酸盐在炼钢温度下 CaO 质量分数在 40%~62% 之间为液态夹杂, 35%~40% 之间时为准液态钙铝酸盐(半固半液状态). 1 873 K 时, 各种钙铝酸盐中

$\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3$ 活度如表 3 所示.

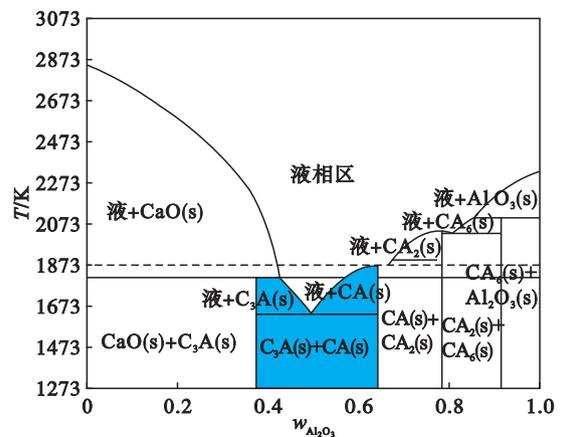


图 1 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 相图^[3]

Fig. 1 Phase diagram of $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

假设 $w_{[\text{Al}]} = 0.8w_{\text{Al}_T}$, $w_{[\text{Ca}]} = 0.2w_{\text{Ca}_T}$, Ca_T , Al_T 分别表示全钙和全铝. 将表 3 中相关活度值及 $f_{[\text{Al}]}$, $f_{[\text{Ca}]}$ 值代入式(2), 得到形成 CaO 不同占比钙铝酸盐夹杂所满足的 Ca-Al 平衡关系, 如图 2 所示.

表 2 热力学计算中用到的 1 873 K 一阶相互作用系数^[8]

Table 2 First order interaction coefficients used in thermodynamic calculation at 1 873 K

i	j						
	C	Si	Mn	P	S	Al	O
Al	0.091	0.005 6	0.006 5	0.033	0.03	0.045	-6.6
Ca	-0.34	-0.097	-0.015 6	-0.097	-336	-0.072	-9 000

表 3 1 873 K 各种钙铝酸盐中 CaO 和 Al_2O_3 活度^[3, 9]

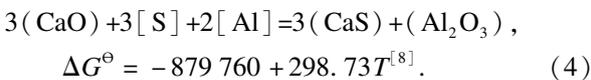
Table 3 Activities of CaO and Al_2O_3 in various types of calcium-aluminates at 1 873 K

夹杂物	$a(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$a(\text{CaO})$
35% CaO(CA)	0.220 0	0.14
40% CaO	0.150 0	0.18
45% CaO	0.070 0	0.27
48% CaO(C_{12}A_7)	0.050 0	0.45
50% CaO	0.027 0	0.53
56% CaO	0.011 0	0.81
62% CaO(C_3A)	0.008 7	1.00

图 2 给出了 1 873 K 时 X80 管线钢中钙、铝含量与脱氧产物组成的关系. 从图中可以看出, 对于管线钢全铝含量要求 $w_{\text{Al}_T} = 0.03\% \sim 0.06\%$, 全钙含量 $w_{\text{Ca}_T} = 0.001 7\% \sim 0.002 7\%$ 就可以生成液态钙铝酸盐.

当 Al_2O_3 夹杂物变性成为液态钙铝酸盐时, 夹杂物边缘 CaO 活度很高, 容易与钢液中 S, Al

反应生成 CaS。一般认为夹杂物边缘 CaS 的生成反应为(以 C_3A 中 CaS 生成反应为例)



由式(4)可得出 Al-S 活度平衡关系为

$$a_S = \left(\frac{1}{K}\right)^{1/3} \cdot a_{CaS} \left(\frac{a_{Al_2O_3}}{a_{CaO}^3}\right)^{1/3} \cdot a_{Al}^{-2/3}. \quad (5)$$

式中, $K = \exp(-\Delta G^\ominus/RT)$, 其中 K 为平衡常数, $a_{Al_2O_3}$, a_{CaO} 的值在表 3 中给出。依据参考文献 [10], 液态钙铝酸盐中 CaS 活度为 0.72 ~ 0.82, 为计算方便, 在此取为 0.72。选用质量分数 1% 溶液做标准态, 用硫的浓度代替其活度, 代入相关数据可求得 Al-S 质量分数的平衡关系。其余钙铝酸盐的 Al-S 平衡关系采用类似方法可得出。

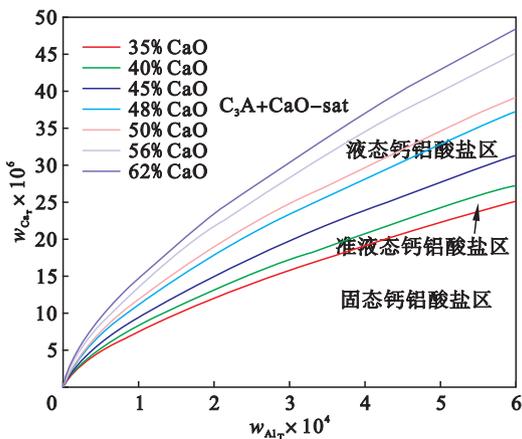


图 2 1873 K 时 X80 管线钢中全钙、全铝质量分数与钙铝酸盐成分的关系

Fig. 2 Relationship between the mass fractions of total Ca, total Al and composition of calcium aluminates for X80 pipeline steel at 1873 K

图 3 给出了 1873 K 温度下, Al_2O_3 夹杂物变性成不同钙铝酸盐时的全铝和硫含量平衡关系。通常 X80 管线钢 RH 工位铝硫质量分数分别为 0.03% ~ 0.06%, 0.001% ~ 0.03%, 由图 3 可以看出, 仅当 Al_2O_3 夹杂物变性成为 C_2A 或超过 C_2A 时, 夹杂物边缘才可能会有硫化钙产生。

图 4a 和 4b 分别给出了硫质量分数为 0.002%, 0.005%, 温度为 1873 K 时, 钙铝酸盐区域分布图。可以看出, 随着硫含量的升高, 液态钙铝酸盐边缘产生 CaS 的区域扩大, 液态钙铝酸盐区域减小。随 S 含量的增加, 相同 Al 含量条件下, 为了避免夹杂物边缘 CaS 的产生, Ca 处理用 Ca 量也应适量减少。当然, 在目前图 4a 和 4b 中, 由于曲线数量有限, 某些 Al 含量下, S 含量的增加未必需要减少 Ca 处理用 Ca 量。但当曲线数量接近无数时, 相同 Al 含量条件下, 为了避免夹杂物

边缘 CaS 的产生, Ca 处理用 Ca 量势必减少。

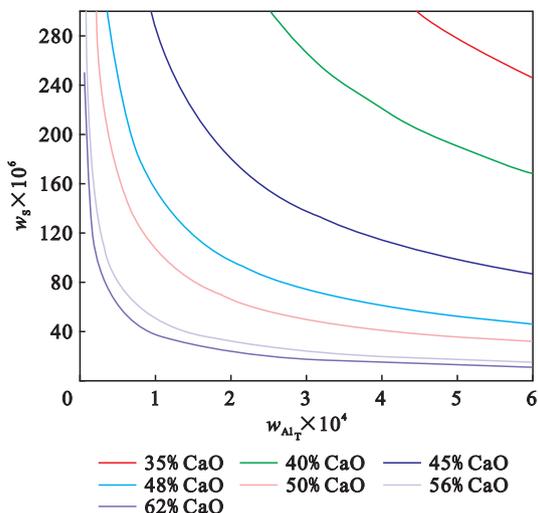


图 3 Al_2O_3 夹杂物变性成不同钙铝酸盐时的 Al-S 平衡关系

Fig. 3 Equilibrium relationship between Al and S when Al_2O_3 inclusions are modified into various types of calcium aluminates

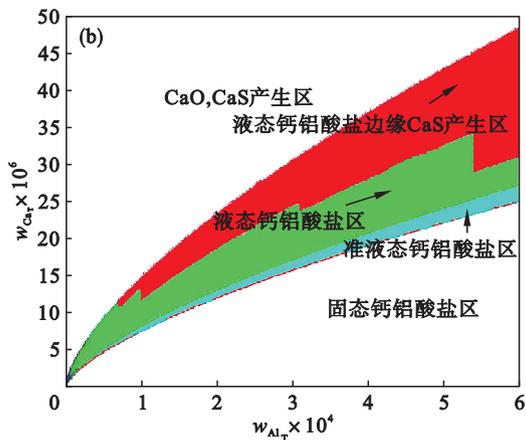
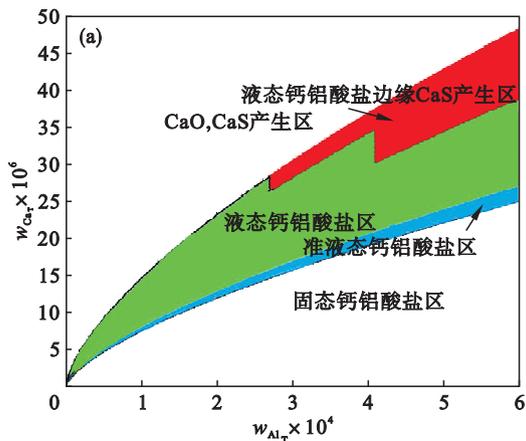


图 4 1873 K 时, 钙铝酸盐区域分布图

Fig. 4 Regional distribution of calcium aluminates at 1873 K

(a) —S 质量分数为 0.002% ;

(b) —S 质量分数为 0.005% .

1.2 Ca, S 直接反应生成 CaS 的热力学计算

反应式(6)为钢液中 Ca, S 直接反应的反应式. 当 CaS 达到饱和时, 其活度可视为 1. 因为 X80 管线钢中硫含量很低, 可认为其为稀溶液, 选用质量分数 1% 溶液做标态, 可以用硫的浓度代替其活度.

$$[\text{Ca}] + [\text{S}] = \text{CaS}(\text{S}),$$

$$\Delta G^\ominus = -542\,531 + 124.15T; \quad (6)$$

$$K = \frac{a_{\text{CaS}}}{a_{\text{Ca}} \cdot a_{\text{S}}}. \quad (7)$$

式(7)中, $K = \exp(-\Delta G^\ominus/RT)$. Ca 与 S 在钙线喂入后很快发生反应并达到平衡, 在此认为 $[\text{Ca}]$ 即 $[\text{Ca}]_{\text{T}}$. 由式(6), 式(7)可得 Ca-S 质量分数平衡关系为

$$w_{[\text{S}]} \cdot w_{\text{CaT}} = \frac{a_{\text{CaS}} \cdot 10^{-4}}{\exp(-\Delta G^\ominus/RT) \cdot f_{[\text{Ca}]}}. \quad (8)$$

图 5 给出了 1 873 K 时 X80 管线钢中钙、硫平衡关系. 由图 2 已经知道, 对 X80 管线钢要求 $w_{\text{AlT}} = 0.03\% \sim 0.06\%$, $w_{\text{CaT}} = 0.0017\% \sim 0.0027\%$ 就可以生成液态钙铝酸盐, 那么当钢液中 $w_{\text{S}} > 0.0018\% \sim 0.0028\%$ 即可生成 CaS.

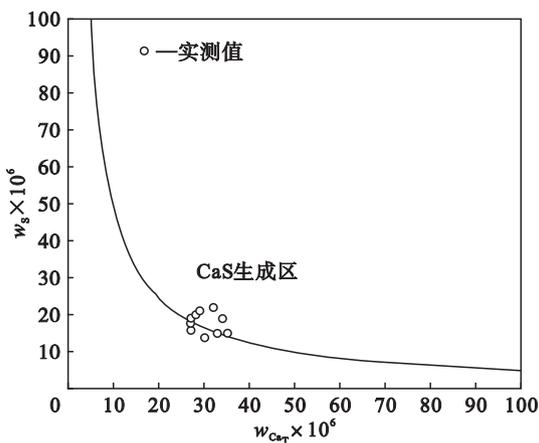


图 5 钙处理结束 1 min Ca, S 质量分数关系

Fig. 5 Relationship between Ca and S mass fraction after calcium treatment 1 minute

2 工业验证

在某钢厂进行实验, 对以上热力学计算进行验证. 该钢厂 X80 冶炼工艺流程为 BOF—LF—RH—CC. LF, RH 冶炼温度均为 1 873 K. 在 RH 结束后加 Ca. 加钙结束后取样进行扫描电镜及直读光谱分析.

对 10 个炉次加钙结束 1 min 取样进行直读光谱分析, 将其 Ca, S 含量放入图 5 中. 可以看出, 10 炉中多数会有 CaS 生成. 随 Ca 处理的进

行, 钢液中溶解 Ca 含量将减少, Ca, S 将不再能直接进行反应. 图 6 为加 Ca 结束所得典型夹杂物扫描电镜结果. 图 6 中钙铝酸盐区成分为 48.85% CaO, 51.15% Al_2O_3 , 尺寸为 $6\ \mu\text{m}$. 夹杂物中还有几个球团区域, 分别为纯 CaS 和纯 MgS. 纯 CaS 的存在, 说明了图 6 热力学计算的正确性. 作者认为直接生成的 CaS 有 3 个去向, 一是留在钢液中, 二是上浮进入渣中, 其余通过碰撞进入液态钙铝酸盐中(如图 6 所示). 进入液态钙铝酸盐的 CaS 在量不多的情况下将随钙铝酸盐上浮并被去除. 如果大量 CaS 碰撞进入液态钙铝酸盐, 很可能造成整个夹杂物难以去除. 当然, 液态钙铝酸盐中 CaS 也有可能是 CaS 先反应生成, 被后形成的钙铝酸盐包裹, 形成了图 6 所示的形态.

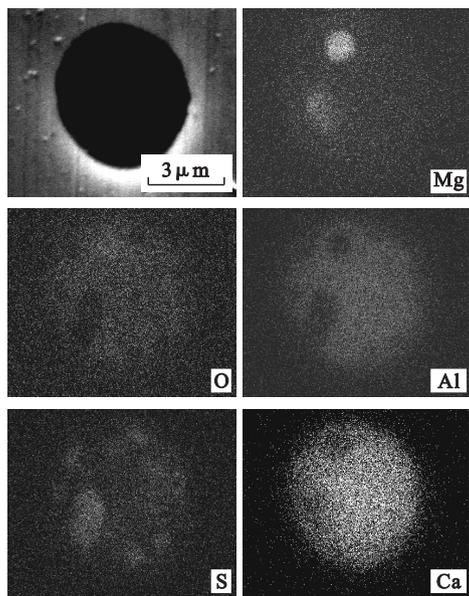


图 6 钙处理结束所得典型夹杂物扫描图片
Fig. 6 Scanning maps of typical inclusions at the end of calcium treatment

对 10 个炉次加 Ca 结束 8 min 取样进行直读光谱分析. 将其 Ca, Al 含量放入图 2 中, 如图 7 所示. 各炉次 S 质量分数约为 0.0016%, 可参照图 4a 预估 CaS 的产生. 按图 4, 已经有 2 炉钙铝酸盐夹杂物边缘可以有 CaS 产生. 对 10 个炉次加 Ca 结束 8 min 取样进行 SEM-EDS 分析, 在预估有 CaS 产生的炉次找到了 CaS 的存在, 其中典型夹杂物如图 8 所示. 图 8 的夹杂物成分中 Al_2O_3 质量分数为 49.05%, CaO 质量分数为 50.95%. 其余炉次并未发现夹杂物边缘有 CaS 产生. 这在一定程度上反映了图 2, 图 3 和图 4 热力学计算的可靠性. 需要指出的是, 图 8 所示类型夹杂物在所在炉次夹杂物中占比不高, 不容易发现.

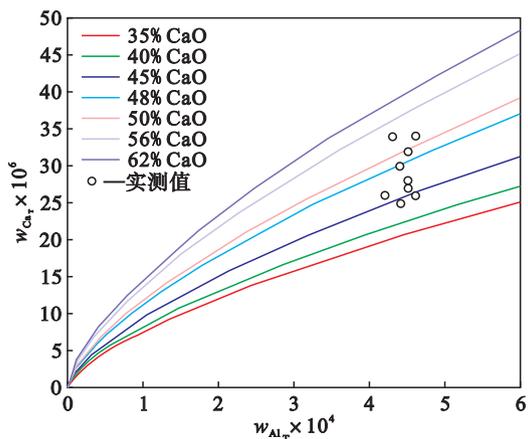


图 7 钙处理结束 8 min 在 Ca-Al 平衡中的 Ca, Al 含量
Fig. 7 Ca and Al contents at 8 min after calcium treatment in Ca-Al equilibrium diagram

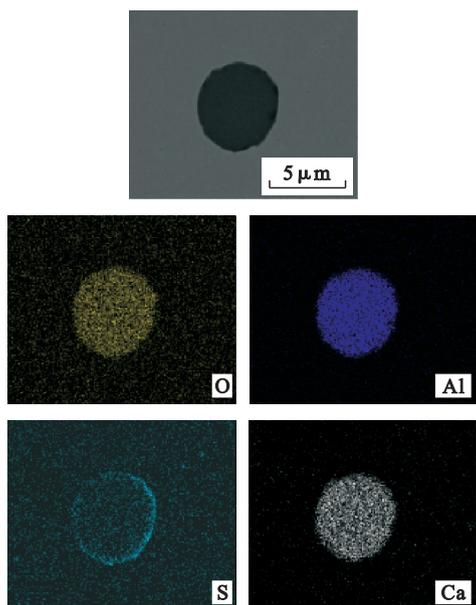


图 8 钙处理结束 8 min 所得典型夹杂物
Fig. 8 Scanning maps of typical inclusions at 8 min after calcium treatment

3 结 论

1) X80 管线钢要求 $w_{Al_T} = 0.03\% \sim 0.06\%$, $w_{Ca_T} \geq 0.0017\% \sim 0.0027\%$ 就可以生成液态钙铝酸盐。

2) 若 X80 管线钢冶炼过程中 RH 工位 S 质量分数为 $0.001\% \sim 0.002\%$, 在此 S 含量条件下, 钙铝酸盐夹杂物边缘很难有 CaS 生成, 达到很高的变性程度 (CaO 与 Al_2O_3 物质的量比达到 2:1 及以上) 才会有 CaS 生成。 Al_2O_3 夹杂物变性程度对 CaS 的生成与否影响很大。

3) 随 S 含量的增加, 钙铝酸盐夹杂物边缘生成 CaS 的可能性增加。

4) 对 X80 管线钢要求 $w_{Al} = 0.03\% \sim 0.06\%$, $w_{Ca} > 0.0017\% \sim 0.0027\%$ 就可以生成液态钙铝酸盐。此钙含量下, 当钢液中 $w_S > 0.0018\% \sim 0.0028\%$ 即可有 Ca 与 S 直接反应生成 CaS。

参考文献:

- [1] 郭靖, 程树森, 程子健, 等. 铝镇静钢钙处理后碰撞行为对 Al_2O_3 夹杂物变性的作用[J]. 钢铁, 2013, 48(9): 37-44. (Guo Jing, Cheng Shu-sen, Cheng Zi-jian, et al. Effects of collision behavior on Al_2O_3 based inclusion modification after calcium treatment for aluminium-killed steel [J]. *Iron and Steel*, 2013, 48(9): 37-44.)
- [2] Yang J, Wang X H, Jiang M, et al. Effect of calcium treatment on non-metallic inclusion in ultra-low oxygen steel refined by high basicity high Al_2O_3 slag [J]. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2011, 18(7): 8-14.
- [3] 郭靖, 程树森, 程子健, 等. 铝镇静钢钙处理后氧化铝夹杂物变性的动力学模型 [J]. 北京科技大学学报, 2014, 36(4): 424-431. (Guo Jing, Cheng Shu-sen, Cheng Zi-jian, et al. Kinetic modeling of alumina inclusion modification in Al-killed steel after Ca treatment [J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2014, 36(4): 424-431.)
- [4] Guo J, Cheng S S, Cheng Z J, et al. Thermodynamics for precipitation of CaS bearing inclusion and their deformation during rolling process for Al-killed Ca-treated steel [J]. *Steel Research International*, 2013, 84(6): 545-553.
- [5] Sardar M K, Mukhopadhyay S, Bandopadhyay U K, et al. Optimization of inclusion chemistry by improved steel cleanliness and optimum calcium treatment [J]. *Steel Research International*, 2007, 78(2): 126-136.
- [6] Holappa L, Hämäläinen M, Liukkonen M, et al. Thermodynamic examination of inclusion modification and precipitation from calcium treatment to solidified steel [J]. *Ironmaking and Steelmaking*, 2003, 30(2): 111-115.
- [7] Choudhary S K, Ghosh A. Thermodynamic evaluation of formation of oxide-sulfide duplex inclusions in steel [J]. *ISIJ International*, 2008, 48(11): 1552-1559.
- [8] Xu G, Jiang Z H, Li Y. Formation mechanism of CaS-bearing inclusions and the rolling deformation in Al-killed, low-alloy steel with Ca treatment [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2016, 47(4): 2411-2420.
- [9] Ye G, Jönsson P, Lound T. Thermodynamics and kinetics of the modification of Al_2O_3 inclusions [J]. *ISIJ International*, 1996, 36(sup): 105-108.
- [10] Korosie B. Fundamental thermodynamic aspects of the CaO- Al_2O_3 - SiO_2 system [J]. *Steel Research International*, 1991, 62(7): 285-288.