

杂质和稀土元素 对合金性能的影响

〔苏联〕 M.B.普里丹采夫 著

孙文俊 译

中国工业出版社

25.4
595

杂质和稀土元素 对合金性能的影响

〔苏联〕M.B.普里丹采夫 著

孙 文 俊 译

1105161

中国工业出版社

1966.10.4 -



书中探讨了某些易熔元素杂质和碱土及稀土元素添加剂对高合金钢和合金的工艺性能、机械性能及使用性能的影响的研究结果。书中还介绍了有关于上述杂质元素的性能和它们的影响机理的系统资料。

本书适合于冶金工业、机械制造工业和仪器制造工业工程技术人员和高等院校学生阅读。

М.В. Приданцев
ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ НА СВОЙСТВА СПЛАВОВ

Типография Металлургиздата,
Москва 1962

杂质和稀土元素对合金性能的影响
孙文俊 译

冶金工业部科学技术情报产品标准研究所书刊编辑室编辑(北京灯市口71号)

中国工业出版社出版(北京德胜门内大街10号)

北京市书刊出版业营业许可证出字第110号

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ ·印张 $6 \frac{1}{4}$ ·字数155,000

1966年4月北京第一版·1966年4月北京第一次印刷

印数0001—3,120·定价(科五)0.95元

统一书号: 15165·4348(冶金-665)

序

为了提高現有的和新的高合金鋼和合金的质量，必須減少或完全消除少量有害的易熔杂质，或者为此而采用少量的碱土金属、稀土金属和其他金属添加剂。

在固体金属中实际上不溶解的有害易溶金属杂质，当加入碱土和稀土元素添加剂后，就能轉变为較难熔化的化合物。

高合金鋼和合金在高温下进行热塑性变形或在使用过程中，初生晶体边界或晶界的作用有着特殊重要的意义。由于存在着易熔杂质使晶体之間的連系減弱和强度降低，引起高合金鋼和合金的热塑性显著变坏和产生热脆性并会大大降低其热强性、耐激冷激热性*和蠕变条件下持久断裂的塑性，同时也会使其他很多重要的使用性能变坏。在冶炼很多热强合金、精密合金以及其他高合金鋼和合金时，利用較純洁的炉料和采用特殊的冶炼方法，或者采用少量的稀土和其他元素添加剂来不断提高晶界的純洁度，已經成了很普遍的現象。目前，这些問題已是冶金学和金属学中最重要的一課題，在这方面所进行的工作，无疑将会得出更大和更有效的成果，并将丰富这方面的理論和实践。

近几年来，在苏联和国外的文献資料中，关于这些問題已經登載了一些文章。由于进行科学試驗工作的結果，最近十五年来积累了很多的試驗資料；其中一部分資料还没有发表出来。

本书中綜合了作者本人和中央黑色冶金科学研究所的同事們多年来的研究成果，綜合了一些最有价值的文献資料。书中主要的注意力放在某些易熔元素杂质以及碱土、稀土和其他元素等特殊添加剂对鉻鋼和鉻鎳鋼及合金的工艺性能、机械性能和使用性能的影响，上述鋼和合金作为不銹鋼、耐酸鋼、热强鋼

* 原文为“Термостойкость”，亦称热疲劳性能。——譯者

IV

和热稳材料而广泛的用于各种技术部門。

本书所介紹的一些綜合資料，在某种程度上可填補所研究的問題的空白，对广大专家們也是有益的。

作者对中央黑色冶金科学研究院下列同事們表示深深的謝意。他們是Л.А.利特維年柯、Г.В.埃斯图林、А.Р.克雷洛娃、К.А.兰斯卡雅、А.В.麦尔林娜、А.С.阿斯塔費耶夫、Л.Н.齐米娜。感謝他們共同完成了书中所述工作成果，感謝他們协助制图。并对 E.M.薩維茨基在审閱手稿时提出的宝贵意見致以深深的謝意。

目 录

序

緒論	1
----------	---

第一章 关于杂质和特殊添加剂的一些资料	5
---------------------------	---

第二章 杂质和特殊添加剂对高合金鋼和合金在热状态下的塑性的影响	38
---------------------------------------	----

一、各种杂质对鑄鋼鋼錠鍛造时的塑性影响的研究	46
------------------------------	----

二、試驗炉号在热状态下的鍛粗試驗	54
------------------------	----

第三章 杂质和特殊添加剂对高合金鋼和合金在高温下的机械性能的影响	71
--	----

一、杂质对高温下冲击韌性的影响	72
-----------------------	----

二、杂质对拉伸試驗时机械性能的影响	86
-------------------------	----

三、杂质和特殊添加剂对热强性能的影响	92
--------------------------	----

第四章 杂质和特殊添加剂对欧姆电阻合金和鉄鎳导磁合金(坡莫合金)的性能的影响	136
--	-----

一、易熔杂质对热稳欧姆电阻合金的主要性能的影响	137
-------------------------------	-----

二、碱土和稀土元素对欧姆电阻合金的性能的影响	145
------------------------------	-----

三、杂质和某些元素添加剂对鉄鎳导磁合金(坡莫合金)的性能的影响	152
---------------------------------------	-----

第五章 某些杂质和添加剂对鋼和合金的耐激冷激热性、热稳性和耐腐蝕性的影响	157
--	-----

一、杂质和添加剂对合金耐激冷激热性的影响	158
----------------------------	-----

二、杂质和添加剂对合金热稳性的影响	167
-------------------------	-----

三、杂质和添加剂对不銹鋼耐腐蝕性的影响	175
---------------------------	-----

第六章 杂质和添加剂对堆焊的奥氏体金属中热裂紋发展的影响	181
------------------------------------	-----

第七章 杂质和添加剂影响的某些規律性和进一步的研究	194
---------------------------------	-----

参考文献	199
------------	-----

緒 論

存在于工业用金属、鋼及合金中的杂质是这样一些元素，它們在金属中的含量較少，是从炉料以及在炼鋼过程中添加的合金剂、熔剂、耐火材料和周围介质落入金属內的，它們与合金元素、脱氧剂及某些变性处理用材料的区别在于，后者是在金属和合金的冶炼过程中为了改进其性能而专门加在金属中的。

大家都知道，这一类杂质包括各种气体、非金属夹杂物、硫、磷、砷和易熔有色金属。金属和合金中的各种气体，很久以来就已经受到冶金学家和金属学家們的注意，所以，关于降低氧气、氢气、氮气的含量及其对金属的性能以及各种缺陷的影响問題，已经做了大量的工作。关于形成非金属夹杂物的条件以及它們对鋼和合金的各种工艺性能、机械性能及使用性能影响的問題，也已经有了足够的研究，在苏联和国外的文献中已经有过大量的报导。

硫、磷对很多金属和合金性能的影响，已经知道得很清楚，也已经有很多文献資料。至于砷的問題，只是在战后以来，由于要处理含砷杂质的鉄矿，所以在苏联和在一些其他国家中才开始以很大的注意力来研究其对金属工艺性能和各种机械性能及使用性能的影响。到目前为止，关于砷对鋼的性能的影响問題，已经积累了大量的資料，生产和使用含砷杂质的鋼也已经有了經驗，关于這個問題已做了一些工作和出版了一些文献。

因此，关于各种气体、非金属夹杂物、硫、磷以及部分砷对鋼的性能的影响和作用，已经知道得足够清楚，在冶金过程中已能采取必要的措施来限制这些杂质，或者防止在鋼錠、鋼坯和成品鋼材中产生各种可能的缺陷。

像氧和氮这样的气体并不是对鋼的性能老是产生坏影响的；

这要看它們在金属中組成怎样的化合物来决定。当氧气和氮气在金属中以較难熔和不溶解的化合物形态存在时，則它們不但不会产生坏影响，而且在很多情况下还能大大改善鋼的某些特性，例如：能减小晶粒度；减小碳素工具鋼的淬透性（例如 Al_2O_3 ）；提高再結晶溫度，这对某些难熔金属制品（灼热的电灯絲等等）是极其重要的。

在很多情况下，氮也是有益的添加剂，可以在鉻鋼、鉻鎳鋼及其他各种高合金鋼和合金中采用，用来代替一定量的鎳，或者用来提高鋼的强度特性和一些其他性能。

大家也都知道，万分之几的硫呈易熔硫化物形态存在于鉄、鎳和其他金属中时，这种硫化物又会与金属組成更易熔的 M-MS 共晶体，而使得金属具有热脆性；如果能使其与錳、鎂、其他的碱土金属和稀土金属組成强度較大和較难熔的硫化物，就不会使金属具有热脆性。

至于少量的易熔有色金属杂质对高合金鋼和合金性能的影响問題，直到最近十年来还注意得很不够。文献中对这个問題也报导得很少。关于某些杂质（例如鉛）对自动切削鋼的加工性能和机械性能，对結構鋼和不銹鋼的性能以及在热状态下对鎳的塑性的影响，只做了一点很有限的工作。但应当提一提 A.M. 博契瓦尔所做的工作，他曾指出过黃銅中的鉛和其他杂质的影响，以及曾利用热处理的方法^①将杂质的有害形态重新变成无害形态，虽然这些工作对本书中討論的問題沒有直接关系。对于可能随炉料和添加材料帶入金属中的一些杂质，过去注意得很不够。某些炉号中混有这种杂质尚沒有經過系統的研究，所以，关于易熔金属杂质对鋼性能的影响，特别是对于高合金鋼和合金性能的影响，还没有足够的资料。

随着技术的发展，要求制定和生产出新的鋼号与合金，因此很自然，在最近 10~15 年来，已开始对这个問題給予較多的注

① A.M. 博契瓦尔，工业用銅合金的金相学，苏联冶金出版社，1933 年。

意；但是直到現在，关于各种易熔金属杂质对鋼和合金性能的影响，很明显，資料还很不够。现有的文献資料表明，极少量的某些易熔杂质对金属和合金的性能就会产生很坏的影响。已有的一些二元系平衡状态图（鉄—易熔金属；鎳—易熔金属；鉻—易熔金属）表明，有全部的根据可以认为，最有害的是这样一些易熔金属，它們与鉄、鎳、鉻在液态下会形成无限的或有限的溶液，而在固态下則不溶解或者只有很小的溶解度。

近几年来，在冶炼高合金热强鋼和其他鋼及合金时，对于去除炉料中的有害杂质已經給予很大的重視，目的是为了保証成品金属中有必要的純度和改善其性能。

在冶炼大多数鋼号时（結構鋼、工具鋼、低合金鋼、不銹鋼），对炉料、鉄合金及脱氧剂的成份的純度，还没有給以应有的重視。其中，某些是最有害的杂质。在现有的炼鋼生产实践中，对采用的炉料、鉄合金和脱氧剂，在很多情况下都不进行全部有害杂质的分析。但是大家都知道，在用来冶炼生鉄和鉄合金的某些矿石中，都含有或多或少的各种不希望有的杂质。由于采用了罐头容器和其他具有镀层的制品，金属废料中也会含有像錫这样的易熔有色金属杂质。特别是在大量生产镀錫板和大量使用容器包装的美国，这种情况更是明显。采用含有大量易熔的有色金属的再生鋁作为鋼的脱氧剂时，也会逐渐地使金属切头和废料染上不希望有的杂质。最后还应当提出，在电炉炼鋼中采用螢石作为溶剂来造渣时，可能会混有方鉛矿（ PbS ）的脉石，从这种脉石中，在某种程度上会使得鉛进入金属內。所有这一切当然都不会对普通碳素鋼和合金鋼的性能产生很大的影响，但是，金属废料中有害杂质的逐渐积累，則可能会在高合金鋼中引起不希望有的結果。

从苏联和国外的一些作者的著作中早已得知，某些碱土金属和稀土金属添加剂会对热稳鎳合金和鉻鋁欧姆电阻合金的使用性能发生多么有利影响。

由于很多不銹鋼、热稳鋼及热强鋼和合金在热状态下的变形

性能不好，近年来利用添加少量稀土金属的办法，已能在很多情况下大大改进其热变形时的塑性。添加这些稀土元素不但能改善高合金钢和合金在热变形时的塑性和消除其热脆性，而且还能改进它们很多其他的重要性能，例如热强性、耐激冷激热性、持久断裂的塑性等等。这种添加剂可以减弱或者消除前面提到的各种易熔杂质的坏影响，这些易熔杂质一般主要是沿着铸锭初生晶体的晶界分布和沿着变形过的钢与合金的晶界分布。由于碱土元素和稀土元素添加剂对高合金钢和合金的性能有很好的作用，所以最近几年来已经对这个问题给予了很大的重视。

有关稀土元素和其他元素对低合金钢、结构钢及某些其他钢号、轻金属及有色金属合金、稀有金属合金等的一般性能的影响的资料本书内没有列出，因为关于这些问题已经出版了有关稀土元素应用的会议文献资料^①。

① 钢和合金中的稀土元素，苏联冶金出版社，1959年。

稀有金属合金，苏联冶金出版社，1960年。

第一章 关于杂质和特殊添加剂的一些資料

工业用鋼和合金中，一般經常含有考虑不到的各种杂质，这些杂质是在冶炼过程中从炉料、合金材料和脫氧剂中进入的。金属中除掉普通經常会有和可以檢驗出的硫、磷杂质以及各种气体（不算氧、氢、氮）以外，鋅、錫、鉛、砷、銻等易熔金属也可能进入金属中，这些易熔金属在大多数情况下是不加以考虑的，而且在熔炼分析时也不进行測定。

大家都知道，有些鉄矿石中含有鋅，鋅在高炉冶炼时气化而沉积在炉衬上，导致炉衬的过早损坏。低級的輕废鋼常常具有鋅或錫的鍍层，炉料中也經常会有鉛。在冶炼的时候，鋅揮发成氧化物沉积在平炉蓄热室或利废鋼炉焰道的砌砖上，这样，实际上被排除掉而没有落入冶炼的金属中。炼鋼时，錫只能在很小的程度上被氧化和进入熔渣中，所以炉料內含有鍍錫板容器及其切边时，就会把錫杂质带入鋼中，引起鋼的性质大大恶化，当含量达到一定的数量时甚至会使鋼产生热脆性。炉料中的鉛由于其比重大，因而会沉积在炉底上和渗入炉底的縫隙內，甚至穿透炉底⁽¹⁾。

特别是用废鋼法冶炼的金属中，由于采用了一般含有大量有色金属的再生鋁作为脫氧剂，金属可能会被易熔的有色金属元素污染。使用这样的再生鋁时，有时会使鋼中杂质超过容許的范围。

电炉冶炼过程中，采用螢石（ CaF_2 ）作为溶剂来稀釋熔渣时，經常会有方鉛矿（ PbS ）的脉石和浸染体，而其中的鉛会进入金属。最后，在冶炼各种高合金鋼和合金的过程中采用比較多的合金元素和鉄合金时，也可能成为被易熔有色金属污染的根源。

例如, C. A. 波戈金曾指出^[2], 电解镍中铅杂质的含量可能达到 0.2%。铅杂质对镍的质量有很不利的影响, 镍中含有十万分之几的铅杂质时就会产生热脆性^[3]。在有些镍的品种中, 除含有铅杂质以外, 还可能含有锡、铋、砷等杂质, 它们的含量可达到 0.02%^[4]。

金属铬的纯度取决于铬的生产方法。用铝热法生产的铬中, 杂质含量可达到 1%, 在氢中电解精炼的铬, 其杂质含量约在 0.01~0.02%。用铝热法生产的铬以及铬铁中, 一般含锌、锡、铋、铅等杂质是很少的。

在其余的铁合金中, 首先应当指出锡铁和钼铁, 它们除掉含有普通的杂质以外, 根据铁合金的牌号不同, 还可能含有下列一些杂质: 在锡铁中——0.1~0.2%以下的 Sn 和 0.05~0.08%以下的 As。在钼铁中——0.05~0.10%以下的 Sn 和 0.05~0.10%以下的 Sb。

对冶炼热强合金用的某些炉料、合金材料和造渣材料进行的光谱分析^①表明 (见表 1), 在很多材料中除含有硫和磷以外还含有像铅、锌、钙、镁、铋、砷等易熔元素。从表 1 中可以清楚地看出, 哪些材料是使得冶炼的金属被各种杂质污染的根源。

对 20 多批的电解镍 (牌号为 H-1) 进行的分析表明, 在这种镍的成份中含有某些数量的铅 (1~2%), 这种铅杂质对 3H 437 热强合金和其他合金来说是危害性最大的杂质。根据化学分析的資料, 铅杂质在 H-1 牌号的镍中的含量可达到 0.003%, 这是在利用它们来冶炼镍基合金时完全不能容许的。高级电解镍 (H-000, H-0000) 和羰基镍中含 Pb 不超过 0.0005% 或者只含有微量。

一氧化镍 (NiO)、二氧化钛 (TiO₂) 和铝粉中含有大量的使冶炼金属污染的易熔杂质。例如, 工业用的一氧化镍中就含有铅、铋、砷等杂质, 而在化学纯的一氧化镍中则没有上述杂质。

① 苏联中央黑色冶金科学研究所 1947~1950 年做的分析。

表 1
炉料、合金材料和造渣材料中杂质的含量

材 料	杂 质 含 量 (按规定的10点等级)										
	As	Sb	Sn	Pb	Fe	Al	Ca	Si	Zn	Bi	Mg
镍:											
普通电解镍	无	无	无	1-2	2-3	1-2	无	2-3	无	无	1
精选电解镍	"	"	"	0-1	2	2	"	1	"	"	1
进口 (英国蒙德镍业公司) 碎粒	"	"	"	无	3	1	1	3	"	"	1
铬:											
金属铬	"	"	"	"	—	6-10	无	5	"	"	2
Cr_2O_3	"	"	"	"	2	1	1	1	"	"	1
TiO_2 :											
雅罗斯拉夫的 TiO_2	"	4-6	"	1	1-3	无	无	1-2	1-2	"	2
进口 TiO_2	"	6	"	2	2	无	无	2	无	"	2
NiO :											
普通 (Ypavence) NiO	2-3	1-2	"	1	3	2-3	1	2-3	"	"	1
化学纯 NiO	无	无	"	无	1	1	1	1	"	"	1
粉状钼	"	"	"	"	2-3	—	1	3-5	"	"	3
螢石	"	"	"	"	—	—	—	—	"	"	—
石灰	"	"	"	"	—	—	—	—	"	"	—
$NiTi$:											
铝热 $NiTi$ 中间合金	"	2-3	"	2-3	—	10	无	5	1-2	"	2-3
冶炼的 $NiTi$ 中间合金	"	0-0.5	"	1	—	—	"	—	无	"	—

对 50 多个镍钛中间合金试样（镍钛中间合金是采用一氧化镍、二氧化钛和铝粉用铝热法制成的）进行分析的结果表明，试样中都含有大量的使中间合金污染的杂质。对 50 多个取自不同批次的二氧化钛试样进行光谱分析表明，其中特别含有大量的铈杂质，同时也含有数量较少的铅杂质和锌杂质。二氧化钛中所以含有很多的杂质，可以用生产二氧化钛的工艺特点（用于油漆染料工业的二氧化钛）来解释。在制造二氧化钛的过程中，特别是铈，是作为专用的添加剂加入的，而铅杂质则是从铅制的铠装容器和硫酸中进入的。试样分析的资料表明，这样的二氧化钛中含有 0.043~0.050% 的铅和 0.030~0.048% 的铈。

从上述情况中可以看到，冶炼的钢和合金有很多道路可能被各种易熔金属杂质污染。考虑到这一点以后，就必须很多情况下，特别是在冶炼镍基的高合金钢和合金时，不但要知道炉料、添加材料和成品金属中的普通元素及各种可能有的杂质的全部成分，而且还要采取必要的措施以便能获得有害杂质极少的纯净金属。所以很好地了解下列情况是非常重要的：易熔元素对各种高合金钢和合金的性能有那些影响；那一些易熔金属是最有害的杂质和这些有害杂质的含量在什么样的范围内才会对冶炼金属的质量没有显著的坏影响；以及在冶炼过程中那一些杂质最可能从原材料中进入冶炼的金属内。

为了更确切地弄清楚在冶炼过程中杂质易于和可能落入金属中的规律性以及这些杂质对钢和合金性能的影响，必须研究一下现有的铁、镍、铬和易熔金属（杂质）组成的二元平衡状态图以及各种易熔金属的主要性质（暂不讨论碱土金属和稀土金属，因为向钢中，特别是向高合金钢和合金中加入这些元素会大大改善钢和合金的性能，这在后面将要谈到）。

易熔元素在对铁、镍、铬的关系上可以分为不溶解的和有限溶解的两类，而根据易熔元素自己的物理性质（依照沸点），则可分为沸点低于钢和合金的熔点以及沸点高于钢和合金的熔点两类。

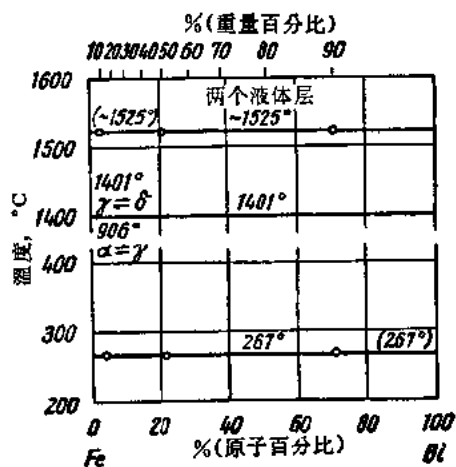


图 1 鉄-鋇平衡状态图

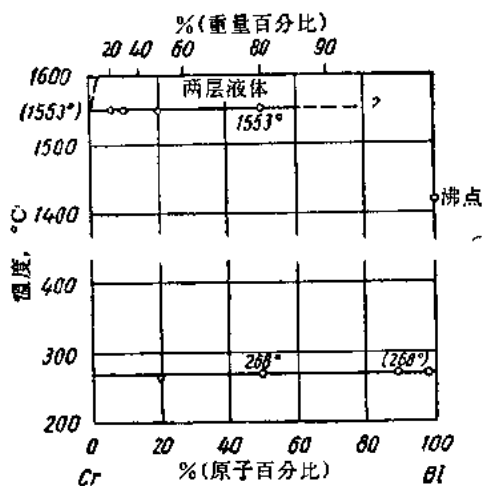


图 2 鉻-鋇平衡状态图

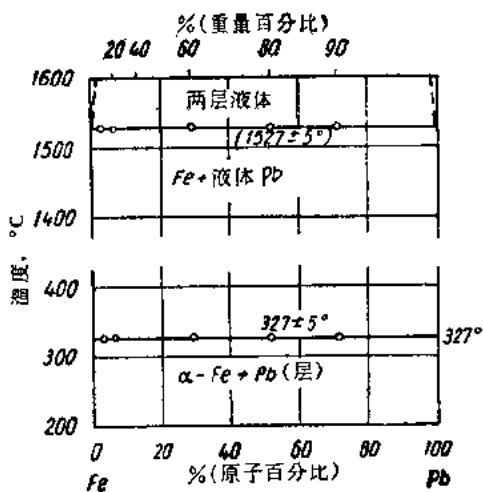


图 3 铁-铅平衡状态图

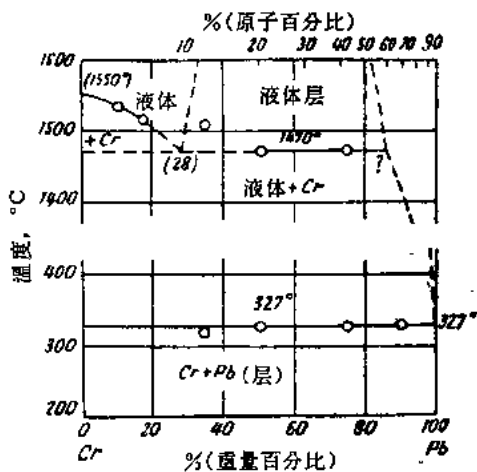


图 4 铬-铅平衡状态图

根据与铁、镍、铬组成的二元系平衡状态图的特性，易熔元素又可以分为：

1. 在液态和固态下都不溶解的易熔元素；
2. 在液态下能有限地溶解和在固态下不溶解的易熔元素；
3. 在液态和固态下都能有限地溶解的易熔元素；
4. 在液态下无限溶解和在固态下有限溶解的易熔元素。

铁-铋系和铬-铋系是第一类二元系平衡状态图的实例，它们实际上相互不熔合和不溶解，在液态和在固态都形成两个不混合的分层。这种平衡状态图如图1和图2所示。

第二类平衡状态图包括：铁-铅系；铬-铅系；镍-铅系；铁-硫系；镍-硫系。在这些平衡图中，在液态时被添加的元素具有有限的溶解度，而在固态时实际上没有溶解度（图3~7）。

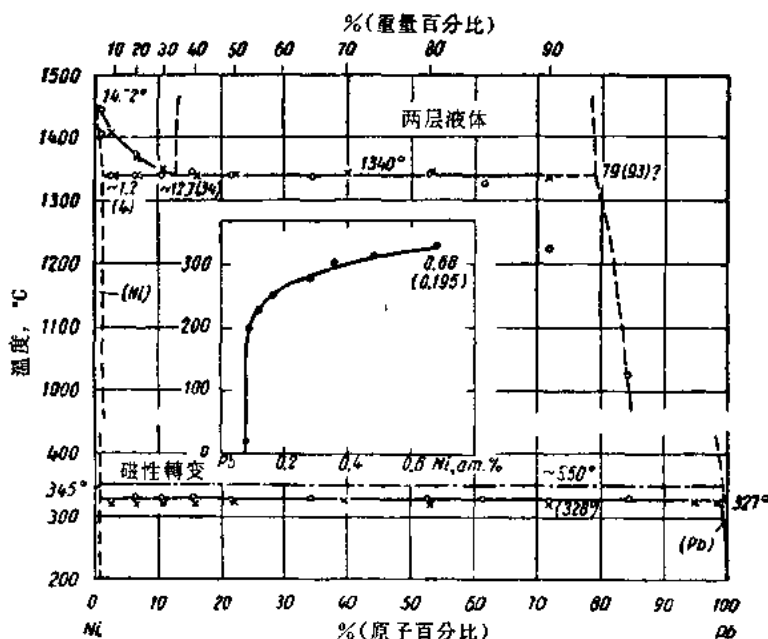


图5 镍-铅平衡状态图：图中的小图是根据塔曼和奥利森的数据制成的