



钢的成分、 残留元素及其 性能的定量关系

余宗森 袁泽喜 编著
李士琦 武 骏

冶金工业出版社



钢的成分、残留元素及其性能的定量关系

ISBN 7-5024-2726-0



9 787502 427269 >

ISBN 7-5024-2726-0

TG · 287 定价 29.00 元

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

钢的成分、残留元素及其 性能的定量关系

余宗森 袁泽喜 李士琦 武 骏 编著

北 京

冶金工业出版社

2001

前 言

顾名思义,本书主要讨论钢的成分、残留元素与其性能的定量关系。钢的成分对碳素钢来说,一般指的是标准中规定要分析的5种元素;对合金钢则还要加上有意加入的合金元素。钢的各项性能不但取决于钢的成分,还取决于钢的组织。因此在分析钢的成分与其性能的定量关系时,往往还要把一些组织因素考虑在内。国内外许多研究都是这样做的,本书也是这样做的。

本书在分析钢的组成与性能的定量关系时,把残留元素突出提出来是有其特殊意义的。主要原因有三个:

一是由于我国的几个主要铁矿山的矿石中含有一些共生元素。这些共生元素使矿石的采矿、选矿及冶炼、铸造工艺各具一些特点,并相应地开发出一批专有的技术。与本书有关的问题是,有些共生元素经过采、选、冶各个工艺环节后,仍有少量留在钢中,成为并非有意加入的残留痕量或微量元素。这些残留元素构成了我国一些钢厂所生产钢材的重要特点。弄清由矿石带入钢材中残留元素的种类、数量以及它们对钢材性能的影响,如何兴利除弊、发挥某些残留元素的有利作用,抑制某些残留元素的有害作用或变有害为有利,是我国资源综合利用的一个重要课题。

二是随着近代冶金科学技术的发展和钢铁产品质量的提高,钢中残留元素越来越成为需要重视的问题。由于世界范围内废钢积蓄量的增加和电炉钢比例的增大,废钢在炼钢原料中所占的比例越来越大。特别是在废钢中废镀层板数量的增加,使得某些低熔点杂质在钢中有逐步积累的趋势,这些杂质对一些重要用途钢材的加工和使用会带来不利的影响。因此国际上对钢的再循环利用中杂质在钢中积累的问题日益重视,这一趋势在我国同样存在。

三是随着合金设计研究工作的发展,需要进一步掌握合金中

微量和痕量元素对合金组织及性能影响的规律,需要积累更多的实际资料。

早在 20 世纪 40 年代末、50 年代初,国外即有人研究钢的成分、组织与其力学性能的定量关系。这类工作延续至今,一直未曾间断。国内近些年来也有零星和局部的研究。但所涉及的绝大多数都是钢的 5 种常规分析元素和合金元素与力学性能的定量关系,基本不涉及残留元素。

当然,作为一般不予考虑的痕量和微量残留元素,它们对钢的组织 and 性能的影响弱于常规 5 种元素和合金元素对钢性能的影响。因此在考虑残留元素与钢性能的定量关系时,不可避免地要把常规 5 种元素和合金元素的影响考虑在内。所以研究残留元素对钢性能影响的定量关系,是对钢的成分、组织与性能定量关系研究的延伸与扩展。

残留元素由于在钢中的含量少,对钢的某些性能的影响不大或无可见的影响,但对另一些性能可能有显著影响。尽管有些影响至今还拿不出定量关系来,但已有的经验需要很好地总结,作为对当前生产实践的指导,并作为今后深入定量研究的立脚点。

综上所述,本书的内容主要包括以下几部分:

(1)我国各主要钢厂钢材中由矿石带入的残留元素(或相反,矿石中残留元素和有害杂质很少)有什么,有多少。

(2)我国钢材的成分、组织与其常规力学性能的定量关系。在成分中不但考虑了常规分析元素,同时还考虑了残留元素。这些定量关系包括各钢厂的定量关系,也包括按全国总平均的定量关系。

(3)对国内外已有的关于钢材成分、组织与力学性能定量关系的研究作全面的归纳。

(4)对常见的几种残留元素除对钢力学性能以外的其他性能的影响作一总结,并提出发挥某些残留元素的有利影响,抑制和消除某些残留元素的有害影响或转害为利的途径。

下面就上述几个方面分别作进一步的介绍:

(1)分析化学所说的痕量元素,是指含量小于0.01%的元素。含量在0.01%~1%的是微量元素。本书谈到的钢中痕量及微量元素,是指在钢中由炼钢原材料或辅料带入到钢中的痕量及微量元素,这些元素并不是有意加入的。由于量很少,在一般情况下这些痕量及微量元素对钢的性能没有可以察觉的影响。在一般钢材中对它们并不作分析,对含量范围更没有规定。由炼钢原料或辅料带入到钢中的残留元素含量有时可能超过痕量范围,达到微量范围,但是仍在一般钢材可以允许的范围内。这种情况虽然很少,但有时可以碰到。碰到更多的情况是,尽管单个的残留元素处于痕量范围,但几个残留元素加起来,其总量却可能达到微量的范围。痕量元素总和达到微量范围以及在有些情况下单个元素的残留含量达到微量范围均属本书讨论的内容。总之,本书所讨论的是在炼钢过程中并非有意加入到钢中的、含量很少、对其成分不作规定并对其不作分析的残留在钢中的元素,简称残留元素。

通常对于碳素钢,只规定和分析其中的碳、硅、锰、硫、磷5种元素。对低合金钢和合金钢,还要分析其合金元素含量。对上述残留痕量和微量元素不作规定,是指的一般情况。对一些在特殊条件(例如高温和腐蚀环境)下使用的钢和合金,有些残留元素可能产生明显的不利影响,在此情况下对其含量就有严格的限制。

随着钢生产和使用经验的积累以及冶金科学技术的发展,人们对钢中杂质(包括残留元素)对钢性能影响的认识不断加深。从20世纪初出现的铆接船舶的破断(包括著名的冰海沉船Titanic号),到40年代若干焊接桥梁及船舶的破断,发展到50年代发现的痕量元素对航空发动机用高温合金蠕变断裂的不利影响,到60~70年代把对某些残留元素的限制列入到钢的焊接性能指标,说明随着对钢质量要求的提高,钢中残留元素愈益引起人们的关注。加之镀层板的应用越来越多,导致废钢原料中低熔点杂质的不断积累,使钢中的这些元素的残留量也相应增多,对钢的性能造成不可忽视的影响。因此对炼钢原料特别是废钢带入到钢中的杂质日益成为需要认真对待的问题。

研究这一问题对我国还有特殊意义。我国的铁矿资源分布于全国各地,并各有其特点。例如包钢的白云鄂博矿除含铁外,还共生有稀土、铈、氟等元素;攀钢所用攀枝花地区的铁矿除含铁外,还含有钒、钛等元素;华南大宝山一带的铁矿富含一些低熔点的杂质;武钢用的大冶一带铁矿曾富含铜;本钢用的铁矿石的杂质含量较少等等。当然我国也有的铁矿属于一般铁矿,不含什么特别的共生元素,例如鞍山地区的矿山就是。由于我国的不少铁矿各具特色,因而一些钢铁企业生产的钢材不可避免地带有当地的资源特点,即在这些企业生产的钢材中含有这样或那样的残留元素。

对于由矿石带入到钢中的残留痕量元素,一些钢铁企业根据本地资源特点或多或少地做过一些研究工作。例如武钢在20世纪50年代建厂初期就对矿石带入到钢中的铜作过相当多的研究。各个企业在生产实践中对钢中残留元素的影响也有一些感性认识。例如有的企业说“我们生产的钢材比别家生产的钢材硬”,有的企业说“我们生产的同样牌号的钢轨就是比别家的更耐磨”等等。像本钢则经常以自己能生产杂质少的“人参铁”而自诩。另一方面,有的厂家却为由低熔点杂质在自家钢板表面上造成的细微网状裂纹而伤脑筋。

应该说,多数厂家对自家钢材中残留痕微量元素的认识仍然是初步的。因为没有几家钢厂对残留元素作过像武钢那样较多的研究。即使是做过工作的企业也只是就自家的钢材进行的,并没有与别家作过认真的对比。同时各企业的分析、测试条件各不相同,所得结果彼此也很难作对比。因此对我国矿石带到钢中的残留元素及其对钢性能的影响长期以来一直处于混沌的状态,谁也说不清。

为了从全局上弄清我国钢中的残留元素以及这些残留元素对钢性能的影响,我们在原冶金工业部科技司和各个企业的大力支持下,于1989年开始承担了部重点课题“我国钢中由矿石带来的残留元素以及它们对钢材性能影响的研究”。具体任务为由全国有关企业选取钢样,进行化学元素的全分析,以弄清各企业的钢材

中到底含有哪些残留元素,含量为多少。在此基础上,对取自各企业的钢材作统一的热处理,然后制成常温力学性能试样,在固定的材料试验机上测试。然后对化学成分全分析数据和常温力学性能数据进行统计分析,在计算机上通过多重回归得出钢中诸元素(包括残留元素)与各力学性能之间的定量关系式。

由于取自各企业的试棒在同一条件下进行化学分析、热处理、机械加工和性能测试的。这样做就排除了因试验条件不同而带来的系统误差,测试所得数据具有可比性。换句话说我们在同一条件下分析测定各企业钢中的残留元素及力学性能,以找出它们在成分上和力学性能上的差别。

在各企业技术人员、工人特别是参与本课题的技术人员的大力支持下,选取了大量试棒。这些试棒取自两类钢种,一类是以20钢为主的低碳钢;一类是重轨钢。为了使测试结果可靠并有代表性,在鞍钢、包钢、武钢、攀钢等几个大企业所取的试棒数,基本上都是低碳钢取50炉,重轨钢取50炉。总共加起来我们共选取了520炉试棒,包括化学全分析及力学性能测试在内共测得了16000多个数据。由此可见本项研究工作量之大,因此所得数据不但具有科学性和可比性,而且具有权威性。

参加本项研究工作的除本书的4名作者外,还有钢铁研究总院的李定秀和谢荣厚两位高工(他们负责化学成分全分析),现在英国的宋中华博士和钢铁研究总院的徐庭栋教授(那时他们两位均在武汉钢铁学院(现武汉科技大学)),以及鞍钢的刘志波、宝钢的金树平、包钢的黄正琨、攀钢的张光荣、武钢的涂立君、本钢的陈荣清、韶钢的刘锦标诸同志。应该特别指出的是,各企业协助取运试棒的技术人员和工人做了大量工作。没有这些企业领导、技术人员和工人的大力支持,此项工作是无法完成的。

由于取样困难,分析测试和计算的工作量大,这项工作历经数年才完成。有关总的分析测试结果和各企业的分别分析测试结果正在《钢铁》杂志和各企业的科技杂志上陆续发表。

通过本项研究,人们弄清了一些重要问题,包括肯定了一些过

去的认识,并进一步给出了定量关系。例如通过对本钢钢材的分析,确认了本钢钢材杂质低的特点,同时又与使用进口优质铁矿石的宝钢钢材作了对比,指出本钢钢材中的一些痕量杂质比宝钢钢材中的还要低,说明使用本溪地区矿石确为本钢发展高纯优质钢材提供了先天的有利条件。但通过成分对比,也指出本钢的冶炼操作和控制逊于宝钢,因而钢中的某些常规有害元素含量高于宝钢。另一方面,通过本研究澄清了一些长期搞不清的问题,并纠正了一些不符合实际的想法。例如包钢的同志一直认为,矿石中的稀土和铈会残留一些在钢中并影响钢材的性能。而我们的测试表明,包钢钢材中稀土和铈的残留含量已微不足道,不足以构成包钢钢材的资源特色。实际上包钢钢材与鞍钢的一样,并没有什么特殊的残留痕量元素,对此问题我们也作了理论上的分析。攀钢的情况与包钢有类似的地方,即攀钢钢中含有的钒、钛量甚微,不足以构成攀钢钢材的资源特色。但另一方面,我们发现攀钢钢中含有攀钢同志不大宣扬的镍、钴、铜等元素,攀钢完全可以采取措施,发挥这些残留元素的长处,创制具有攀钢资源特色的钢种。再有,通过本研究弄清了以韶钢为代表的使用华南大宝山一带铁矿的钢厂其钢材中所含杂质的种类及含量,为这些企业变害为利,发展具有当地资源特色的钢种,指出了努力方向,等等。

通过统计和回归分析得到的钢中化学元素(包括残留元素)与钢材各项常温力学性能的定量关系不但可为各企业指导和改进生产作参考,也可为全国其他企业分析自己钢材成分和力学性能的关系作参考。随着我国钢产量的增加,使用进口矿石的比例将会愈来愈大。进口矿石可能冲淡了本地矿石给钢材带来的资源特点,但本研究得到的定量关系在今后对有关企业都是适用的(实际上,我们选取的试棒钢中已经带有当时该企业使用部分进口矿石的影响)。

为了帮助读者理解书中的各种定量关系式,在第2章专门就试验数据的统计分析作一概括的介绍,包括基本统计量的规定,相关分析和逐步回归原理以及一些有关参数的意义,并对定量关系

式中出现的一些貌似反常的定量关系作一分析。

上述结果构成了本书第一篇的主要内容。这些结果大部分散见于全国性的和各企业的科技杂志上。本书不但对此作了全面的汇总,此外还包括了一些由于篇幅原因而在杂志上没有发表的内容,例如对全国重轨成分及性能关系的定量分析,钢材气体分析的数据以及对定量关系中的一些貌似“反常”关系的分析等。此外,还对已发表的个别定量关系作了进一步的改进。本篇中第5章将国外有关钢的成分、组织与性能定量关系的研究结果作一总结介绍。尽管这些工作大多不涉及残留元素,但也可作为实际工作的参考,并与我们自己所得的结果作对比分析。

可以看出,第一篇中的资料是很宝贵的,特别是我国自己的资料,这次数据测定和资料搜集的规模在我国是空前的,工作量很大,国外类似规模的研究也很少。它实际上相当于一本手册。它的数据和定量分析结果不但可为国内各有关企业作参考,也可供其他国内外钢铁企业和有关研究人员作参考,并为今后进一步研究提供了一个基础。

(2)由于残留元素可能对钢的性能带来明显不利影响,因此它们日益引起国际冶金界和钢材用户的重视。一方面,这些残留元素多数对钢材的延展性和韧性不利,此外还会对钢的某些加工和使用性能有不利影响。对某些有害残留元素,国内外已经或正在开发一些在冶炼过程中或冶炼前去除的办法。对残留在钢中的元素尽管还拿不出许多定量规律,但对其影响性能的机制已作了不少研究,并找出一些办法来抑制和消除它们的有害作用。另一方面,有些残留元素对钢是有利的,有些残留元素尽管对钢的某些性能不利,但是对另一些性能有利。因此如何发挥这些残留元素的可利作用或转害为利,也是一个值得注意的问题。这方面的工作不多,需要进一步研究。上述诸方面是本书第二篇的几章所讨论的问题。

(3)随着科学技术的发展,人们对合金的成分、组织和性能关系的掌握日益深入。与此相应,在发展新材料和改进现有材料时,

人们力图改变过去那种主要靠尝试的炒菜式作法,想基于对三者关系规律性的了解,主要立足于理论指导来发展新材料。所谓合金设计就是根据这一要求发展起来的。尽管迄今为止学术界对合金设计在发展新材料方面的能力评价不尽一致,但无疑通过几十年的工作这方面已有了长足的进步。合金设计特别是在发展一些功能材料方面已有重要成果。今后在发展新材料时,为了更多地依靠理论指导,减少工作中的盲目性,合金设计也应进一步发展,为此需要在积累更多实际资料的基础上发展有关理论。而本书中总结的我们自己研究工作所得的大量数据和回归分析不但具有中国的资源特色,适用于中国的具体情况,同时也有普适性,它丰富了世界合金设计的数据资源宝库。特别要指出的是,尽管多年来国外已积累了不少钢的成分、组织和性能定量关系的数据,但他们考虑的多是一些常规元素和合金元素,基本上不考虑残留痕量和微量元素。因此我国的测试和回归结果具有特殊的意义和价值。我们在研究工作中还发现,由于钢中元素数量较多,交互作用相当复杂,在许多方面绝不是线性的定量规律所能表达的。在多元素条件下,元素和性能的定量规律有时是难以理解甚至是“反常”的,它们有时与单元素变量研究所得的结果不一致甚至相反。这给合金设计工作者提出不少新的问题。我们相信,通过这些问题的解决必将引导钢的成分设计与研究更加深入。

本书撰写的分工是:前言和第4~8章由余宗森执笔,第1、3章由袁泽喜执笔,第2章由李士琦、武骏执笔,全书最后由余宗森整理和加工。

不当和谬误之处,欢迎同行提出批评建议。

本书如能对我国钢铁企业的科技人员和合金设计研究人员有所裨益,作者就心满意足了。

作者

2000年10月

目 录

第一篇 我国钢的成分、残留痕微量元素与其常温力学性能的定量关系及国外的相关研究

1 试样的制备和成分、组织及性能的测试 (3)

1.1 研究背景与前人的工作 (3)

1.2 试样的选取,处理和加工 (8)

1.3 试样的力学性能测试 (12)

1.4 钢中元素的全分析及显微组织测定 (14)

参考文献 (16)

2 试验数据的统计分析..... (18)

2.1 统计分析方法 (18)

2.2 数据整理和数据的基本统计描述 (47)

2.3 相关分析 (52)

2.4 聚类分析 (61)

2.5 主成分及因子分析 (71)

2.6 逐步回归分析 (90)

2.7 讨论和说明..... (94)

参考文献 (97)

3 各钢铁企业钢材的分析测试和回归结果..... (98)

3.1 宝钢低碳钢材的化学成分全分析 (99)

3.2	鞍钢低碳钢材的化学成分全分析、力学性能及两者关系的回归式	(104)
3.3	鞍钢重轨钢的化学成分全分析、力学性能及两者关系的回归式	(109)
3.4	本钢低碳钢材的化学成分全分析、力学性能及两者关系的回归式	(113)
3.5	包钢低碳钢材的化学成分全分析、力学性能及两者关系的回归式	(119)
3.6	包钢重轨钢的化学成分全分析、力学性能及两者关系的回归式	(124)
3.7	攀钢及 410 厂低碳钢材的化学成分全分析、力学性能及两者关系的回归式	(128)
3.8	攀钢重轨钢的化学成分全分析、力学性能及两者关系的回归式	(135)
3.9	武钢低碳钢材的化学成分全分析、力学性能及两者关系的回归式	(140)
3.10	武钢重轨钢的化学成分全分析、力学性能及两者关系的回归式	(145)
3.11	韶钢低碳钢材的化学成分全分析、力学性能及两者关系的回归式	(149)
3.12	气体含量分析结果	(155)
参考文献		(157)
4	我国钢材的成分、组织与力学性能的定量关系	(159)
4.1	各企业残留元素的比较	(159)
4.2	全国低碳钢成分、组织与性能关系的回归式	(167)
4.3	全国重轨钢成分、组织与性能关系的回归式	(170)
4.4	对全国低碳钢和重轨钢回归结果的分析 and 讨论	(173)
参考文献		(179)

5 国内外关于钢的成分、组织与性能定量关系的研究…… (180)

5.1 力学性能 …………… (180)

5.2 相变点及淬透性 …………… (220)

5.3 抗大气腐蚀能力 …………… (226)

参考文献…………… (228)

第二篇 钢中痕量及微量残留元素对钢其他性能的影响

6 废钢及钢中的残留元素 …………… (235)

6.1 残留元素的组成 …………… (235)

6.2 钢的再循环利用过程中残留元素的积累 …………… (236)

6.3 炼钢生产对残留元素的控制 …………… (245)

参考文献…………… (248)

7 残留元素对钢性能的影响 …………… (249)

7.1 残留元素在钢中的存在状态 …………… (249)

7.2 残留元素对钢热加工性能的影响 …………… (251)

7.3 残留元素对抗大气腐蚀及抗其他介质腐蚀
能力的影响 …………… (254)

7.4 残留元素对钢焊接性能的影响 …………… (259)

7.5 对钢回火脆性的影响 …………… (261)

参考文献…………… (265)

8 钢中残留元素的去除和变害为利 …………… (267)

8.1 残留有害元素的去除 …………… (268)

8.2 有益元素的分离 …………… (277)

8.3 发挥残留元素的有利作用 …………… (282)

参考文献…………… (285)

第 一 篇

我国钢的成分、残留痕微量元素
与其常温力学性能的定量
关系及国外的相关研究

原书空白

1 试样的制备和成分、组织及性能的测试

1.1 研究背景与前人的工作

1.1.1 研究背景

钢中的残留元素常指不是有目的、特意加入的元素,其含量可能是微量的(0.01% ~ 1%),也可能是痕量的(< 0.01%),它们主要与采用的矿石和使用废钢的类别有关,也与采选冶炼工艺有关。

钢中的残留痕量元素对其性能影响较小,一般可忽略不计。而微量元素的影响则依元素的特性与含量的多少而定,有时影响较大。众所周知的微合金钢及双相钢就是利用微量合金元素开发出来的物美价廉新钢种^[1,2]。

多年来国内外研究工作表明,残留痕量元素对钢的性能也可能有影响。其作用可归纳如下:

(1)单独作用。文献[3]报道了用攀西地区钒钛磁铁矿冶炼的钢中残留有 Ga 0.003% ~ 0.005%,镓在钢中除形成置换固溶体富集在铁素体中外,还可能在晶内与磷有强的交互作用形成(Fe, Ga)₃P 化合物沉淀强化铁素体,并阻止磷向晶界偏聚,从而使低温韧性得到较大改善。含镓钢的点缺陷增加,有利于扩散,镓富集在晶界,有利于晶界韧化。文献[4]也证明残留痕量元素镓是有益元素。这就是残留痕量元素镓的单独作用。

(2)聚类作用。有些残留元素即使在痕量范围,单个元素作用很弱,不足以引起钢性能的变化。但是几个性能相近的残留痕量元素总量达到了微量范围就能对性能产生显著的影响。Myllykoski 和 Suntala 等人采用“铅当量”定量表述类似于铅的痕量元素对不锈钢热塑性的综合影响^[5]。

$$Pb_{eq} = 4Bi + Pb + 0.025Sb + 0.01Sn + 0.007As$$