

论文集

杨树桂 主编

对合金结构钢质量的影响与控制

杂质元素锡砷锑铅铋

杂质元素锡砷锑铅铋
对合金结构钢质量的影响与控制论文集

编写小组

- 组长： 杨树桂（钢铁研究总院）
副组长：任春玲（抚顺钢厂）
王继尧（东北大学）
赵秉军（东北大学）
尚成嘉（北京科技大学）
殷 匠（上钢五厂）
组员： 李吉和（本钢特钢公司）
冯睿中（重庆特殊钢（集团）公司）
朱大如（大冶钢厂）
方 军（大冶钢厂）
巢钧钢（大连钢厂）
张家泰（北满特殊钢股份有限公司）

序 言

世界钢铁工业正在经历一场严峻的变革,九十年代是钢铁工业调整生产结构,改善产品质量,降低成本的十年,今后钢铁产品能否被其他材料所取代,能否在市场竞争中立于不败之地,质量是关键。小平同志在“抓住时机,推进改革”的谈话中指出:“工业生产,特别是出口产品的生产,中心是提高质量,把质量摆到第一位”。李岚清副总理在“93质量万里行”电视讲话中强调每个人都要树立质量第一的思想,做什么产品都要把有限的资源做成质量优良,附加值高的产品。

随着科学技术的进步,对钢铁产品的质量要求越来越高。除了要求性能均匀稳定外,还要满足日益提高的技术指标,其中钢的纯净度就是一个重要方面。因为钢的疲劳性能、耐热耐蚀性、低温韧性、深冲性、射孔性能等等,无不与钢中的气体夹杂或残余有色金属相关,关于钢中的有害气体和非金属夹杂对钢的有害作用已有较多的了解,在生产上也找到了有效的去除方法,而残余有色金属随着废钢的循环使用,正在不断积累提高,它们对钢性能的影响日益被暴露,现在已经引起世界各国的重视,如石油油井管,射孔性能是能否顺利采油的关键,随着油井的加深,投资越来越大,几千米的油井,如果钢管因射孔而破裂,将造成重大损失,而射孔性能与钢中残余有色金属元素密切相关,所以对油井管的残余有色金属含量规定了严格的要求。过去油井管长期依靠进口,除了尺寸规格外,与我们生产的油井管达不到要求,也是一个重要原因。又如耐应力腐蚀钢,耐高温使用钢,它们的性能好坏都与残余有色金属元素相关,近来用户都提出了严格要求。至于重要结构钢,它们的有害作用,本书的研究报告已初步加以揭示,并指出了生产上应控制的界限。总之,这个问题随着废钢使用数量的增加,电炉钢比例的扩大,日益引起人们的关注,因为它不仅能否满足用户使用要求,能否使产品适应新的需要密切相关,更牵连着钢铁工业本身的发展与变革,诸如废钢的回收与处理;海绵铁,碳化铁,直接还原铁的发展与使用,废钢能否全部取代高炉铁水,废钢电炉流程比例的限制等诸多问题。

本书对锡、砷、锑、铅、铋五种有色金属元素对合金结构钢性能的影响进行了探讨,指出了它们的有害作用和机制,使我们对某些性能的下降有了更深刻的认识,特别是其含量和性能的定量关系,给我们生产控制和使用选择有了科学依据。由于残余有色金属元素不仅对合金结构钢有重要影响,对其他钢类如耐蚀钢、高温合金、涂层钢、煤气管线、油井钢管等都有很大影响,希望今后加以补充。至于工业生产中有效的去除方法,更有广阔的研究园地。

许守泰 刘嘉禾

一九九四年四月二十日

前 言

进入八十年代以来,改革开放推动了我国工业飞速发展。随着机械(器)制造业新产品、新工艺和新技术不断地开发与引进,对用作零件的钢材质量要求也不断提高。对于一些用作重要零件及特殊产品关键零件的钢材,除要求钢中杂质元素P、S的含量极低以外,对气体含量和Sn、As、Sb、Pb、Bi等杂质元素含量也提出予以控制。根据国内外冶金工作者多年来大量的试验研究结果表明,Sn、As、Sb和Cu等杂质元素能使钢坯在热加工过程中产生“热脆”现象;P和Sn、As、Sb等被认为是低合金钢产生回火脆的首要因素。研究还发现,引起回火脆的程度与杂质元素种类有关,与钢的主加合金成分关系也很大。到现在为止,关于杂质元素Sn、As、Sb、Pb、Bi在不同种类的合金钢系列中,其单一或复合存在时的含量达到何种程度就会使具体钢种的钢材质量产生明显的有害作用,这方面的研究文献很少见到。

近年来,我国钢铁产量与日俱增,炼钢用的废钢原料供不应求,废钢来源极广。由于废钢管理不善和使用不当,作为炼钢主要原料的废钢中的Sn、As、Sb、Pb、Bi等杂质元素由于它们的氧化位能比铁低,在炼钢过程中不能脱除而被带入成品钢材中。它们的循环使用使这些杂质元素富集起来,当前有些钢厂时有出现因为杂质元素Sn、As、Sb等含量偏高造成“热脆”或钢材力学性能检验不合格,成批报废的事故。关于杂质元素P、S和Cu对钢材质量的影响钢厂已经掌握了大量系统的试验研究资料,并在生产中制订出有效的工艺措施控制或减少它们的含量。可是对于杂质元素Sn、As、Sb、Pb、Bi等对钢质量的影响,由于目前这方面的系统研究资料极少,却知道不多。尤其是关于不同种类合金钢中对上述五种杂质元素含量应该控制的最大容许含量的技术资料,正是现在钢厂在生产高级优质合金钢时所渴望得到的。

冶金部针对合金钢中Sn、As、Sb等杂质元素含量出现上升的情况,下达了“合金结构钢(以下简称合结钢)中有害元素对质量影响的系统研究任务。由冶金部钢铁研究总院、抚顺钢厂、东北大学、本钢特殊钢公司、上钢五厂、大冶钢厂、重庆特殊钢(集团)公司、大连钢厂、北京科技大学和北满特殊钢股份有限公司于1986年组成课题组,选择了用途重要而又广泛的30CrMnSiA、38CrA、40CrNiMoA合结钢,共同开展了Sn、As、Sb、Pb、Bi元素对钢质量影响的试验研究工作。

本工作主要有三部分

第一部分:调研国内外有关杂质元素Sn、As、Sb、Pb、Bi对合金钢质量影响与控制的研究现状。

第二部分:在所研究的三种合结钢中添加Sn、As、Sb、Pb、Bi作为钢中杂质元素,研究它们单一或复合存在于钢中对质量和性能的影响规律。采用图像分析仪、扫描电镜、透射电镜、俄歇电子谱仪、穆斯堡尔谱仪等现代仪器,对这些元素的作用机制进行了分析探讨。

第三部分:研制了当时国内外皆无的含微量Sn、As、Sb、Pb、Bi等元素的合结钢光谱和化学分析用系列标准样品,以解决炼钢过程中为了控制钢中上述元素含量做成分快速分析之用。化学方法分析这些微量元素含量耗时费力,难以配合炼钢需要。

通过七年来七个特钢企业和三个研究院校的大力协作，在各级领导的支持与关怀下，经过系统地试验研究，基本摸清了杂质元素 Sn、As、Sb、Pb、Bi 对 30CrMnSiA、38CrA、40CrNiMoA 合结钢质量与性能的影响规律。通过对上述元素的作用机制的分析研究，提出了这些元素对钢性能不良影响的机制解释。同时还研制成功含微量元素 Sn、As、Sb、Pb、Bi 元素的合结钢光谱和化学分析用系列标准样品。上述科研成果均经过冶金部技术鉴定。所研制成功的系列标准样品 1993 年 5 月被国家技术监督局批准为国家实物标准。经国家标准物质研究中心从国际标准物质信息库（COMAR 信息库）查询，该套系列标准样品不仅在国内属首创，在国际上也处于领先水平。

为了满足钢厂关于杂质元素 Sn、As、Sb、Pb、Bi 影响钢质量这方面资料的迫切需要，在冶金部科技司的支持下，由课题组成员单位组成编写小组，在我们课题研究成果的基础上又选进一些我们掌握的有关这些杂质元素如何控制和去除方法的国外资料，汇编出版了这本文集，以供钢厂和使用钢材单位对控制钢材质量和选用高纯度钢材时参考。

“杂质（有害）元素对钢质量影响的研究及其改善”是一项长期系统工程，我们的这项研究工作只是系统研究的起步。由于受试验条件、试验方法等诸因素的限制，尤其是影响因素的复杂性，一些试验值可能存在偏差，得到的数据尚不够完善充分，有待今后在生产实践中进一步完善提高。

编 者

一九九四年三月二十八日

杂质元素锡砷锑铅铋
对合金结构钢质量的影响与控制论文集

目 录

序言.....	许守泰 刘嘉禾 (II)
前言.....	(III)
· 调研报告 ·	
钢中残存有害元素的影响与控制水平.....	(1)
钢中残存有害元素的来源与控制措施.....	(7)
优质合金钢中有害元素含量现状调查.....	(12)
· 研究报告 ·	
锡铅铋对 CrMnSiA 钢性能影响的研究.....	(22)
锡对 30CrMnSiA 性能影响的试验研究.....	(29)
30CrMnSiA 合结钢中铅对质量影响的研究.....	(35)
30CrMnSiA 合结钢中有害元素对质量影响的研究.....	(40)
微量有害元素锑对 30CrMnSiA 钢性能影响的研究.....	(49)
微量有害元素砷对 30CrMnSiA 钢性能的影响研究.....	(57)
砷锑对 30CrMnSiA 钢低温回火脆性的影响.....	(65)
砷锑对 30CrMnSiA 钢高温回火脆性的影响.....	(70)
砷锡锑对 30CrMnSiA 钢回火脆性影响的研究.....	(75)
回火后冷却速度对两种含锑钢高温回火脆性的影响.....	(80)
30CrMnSiA 钢的回火组织转变.....	(83)
微量有害元素砷锑对合金结构钢疲劳性能影响的研究.....	(88)
砷锡锑铅对 30CrMnSiA 钢性能与晶粒度影响的研究.....	(95)
合金结构钢中有害元素条件容许含量综合确定法.....	(102)
锡铋对 38CrA 合金结构钢性能的影响.....	(107)
锑对 38CrA 钢质量影响的研究.....	(112)
砷和铅对 38CrA 钢质量影响的研究.....	(119)
锡锑铋有害元素对 38Cr 钢力学性能及组织的影响.....	(132)
砷铅元素对 38Cr 钢断裂韧性的影响.....	(138)
40CrNiMoA 钢中微量锡、砷、锑对钢性能影响的研究.....	(141)
含微量锡砷锑铅铋元素合金结构钢光谱和化学分析 用系列标准样品的研制.....	(153)
· 译文 ·	
残留元素问题及废钢工业.....	(159)
去除钢中残留元素的技术措施.....	(169)
电弧炉用直接还原铁炼钢对残留元素的影响.....	(174)
添加 CaC ₂ 去除碳钢中杂质.....	(179)
后记.....	(封四)

钢中残存有害元素的影响与控制水平

赵秉军 王继尧

杨树桂

赵任涛

(东北大学)

(钢铁研究总院)

(北京科技大学)

1 前言

在钢的冶炼中,人们一直注意提高钢的“纯净度”,即努力去除那些对钢的性能有害的残存元素。P、S在碳钢及合金钢中均是严格控制的元素,在碳钢及低合金钢中对Cr、Ni、Cu的含量也有明确限制。近年来As、Sn、Sb、Bi、Pb对钢性能的影响也引起了人们的关注,一些研究工作者及厂家提出了在钢中这些元素的允许存在含量水平,一些去除这些残存有害元素的冶炼工艺也正在研究发展。围绕这一课题已经召开了一些国际会议^[1、2、3、4],国内也有人就这一问题进行了调查研究^[5、6、7]。本文将对钢中残存有害元素的定义、对工艺性能及使用性能的影响、在钢中的控制含量水平做一评述。

2 残存有害元素的定义

目前对于钢中的残存有害元素没有严格统一的定义。Westbrook^[8]认为在钢中需要控制的残存有害元素应具有三点特征:1、在钢铁冶炼的各个生产环节经常出现;2、用一般的冶炼工艺不易去除;3、对钢的性能产生有害作用。Stephenson^[9]认为在钢铁生产中有几种不易去除的残存元素:Cu、Ni、Cr、Mo、Sn、As、Co、Sb、W,他认为Al、Pb、Nb、Ti、V、Zn、Zr和一些稀土元素也可能对钢有不利作用,但它们一般不进入钢中,而是进入粉尘、炉渣中,Pb则形成不溶于钢水的熔融铅池。Hawkins^[10]也认为Cu、Sn、As、Sb、Ni、Cr、Mo、W是不易去除的残存元素,而Zn、Pb、S、P、Se、Te虽然也对钢的性能有影响,但花费一些力量是可以去除的。Kiessling^[11]认为元素周期表中IV A、V A、VI A族的金属是主要的对钢的性能产生不利影响的残存元素。Hartley^[12]认为在碳钢中Cu和Sn是主要的残存元素,而在合金钢中As、Sb、Co是主要的残存元素。并认为钢中出现的残存元素是有害的还是有利的,主要取决于每种钢的最终使用状况。Fruellan^[13]提出在一些情况下被认为是有害的元素,在另一些情况下如当钢的成分要求它们时又变成有价值的元素。

如此看来,对某一元素定义它究竟对钢的性能是有害的还是有利的,要分析具体的情况,对于不同成分的钢,不同冶炼加工工艺生产的钢,不同使用用途的钢,情况都可能存在差异。不过可以粗略地划分:在碳钢及低合金钢中Cu、Ni、Cr、Mo、W、As、Sn、Sb等是应加以控制的残存有害元素,而在合金钢中Cu、As、Sn、Sb等是应严加控制的残存有害元素。

3、残存有害元素对工艺性能的影响

残存有害元素对工艺性能的影响表现在热加工和冷加工两个方面。在热加工时可导致钢锭或钢坯出现“表面热脆”及“氧化皮粘附”,在冷加工时使钢的强度增加塑性降低,而影响冷变形及深冲性能。

在热加工钢锭或钢坯高温加热期间,在钢锭及钢坯的表面形成铁的氧化皮。钢中残存的Cu、As、Sn、Sb的氧化位能比铁低而不氧化,这些元素被不断排到氧化皮层下的

金属中。如果这些残存元素的含量超出它们在铁中的溶解限时，就会在氧化皮和金属界面间形成熔融的液相。在热加工中的拉应力作用下，这些液相则会湿润晶界而产生表面热脆裂纹，最终在钢材表面留下网状分布的微裂纹〔9〕。

如果在钢锭或钢坯中残存一定量的Ni,Ni也会在氧化皮下的金属中富集，但Ni能完全溶入铁中而不是进入液相中。这样氧化皮下的金属基体成为富Ni的不易氧化，氧化皮则选择晶界向前推进。最终导致富Ni的丝状或粒状金属组织被氧化皮包围，在这个区域内金属组织与内层氧化皮之间有较紧密的力互相缠绕，从而导致氧化皮粘附。不易脱落的氧化皮可能被轧入钢材表面，引起表面缺陷〔9〕。

上面这两种在热加工中出现的缺陷在碳钢及合金钢中均可能出现。而在低碳钢及其它需要进行冷加工或深冲压的钢中，各种残存有害元素均能增加强度和硬度，提高变形抗力，降低塑性或延性，达不到工艺要求的变形量。从Stephenson〔9〕和Vallomy〔14〕的总结文献中我们可以看出Cu、Ni、Cr、Mo、W、As、Sn、Sb等元素均有这种作用，见表1、表2。

表 1 各种残存元素对钢的性能影响〔9〕

性 能	Cu	Ni	Cr	Mo	Sn	Sb
强度和硬度	+	+	+、-	+	+	+
延 性	-	+、-	+、-	-	-	
应变硬化 n	-	-	0、-	-	-	
应变比 r	+、-	0	0、-		0	
冲击韧性	+	+	0	-	0、-	
淬 透 性	+	+	+	+	+、0	+、0
焊接性能	-	-	-	-		
耐 蚀 性	+	+	+	+	+	
回火脆性					+	+

注：+、0、- 分别表示该元素增加、不影响、降低对应的性能

表 2 各种残存元素对钢的性能影响〔14〕

元 素	热变形性	冷变形或冷拉延性	淬透性	缺口冲击韧性
Cu	-	-	-、+	
Ni			-、+	
Cr		-	+	
Mo		-	+	
W			+	
As	-	-	-	-
Sn	-	-		-
Sb	-		+	-
Bi	-			
Pb	-			-

注：+、- 分别表示对应的元素对性能产生有利、不利作用

4 残存有害元素对使用性能的影响

残存有害元素对钢的使用性能影响最引人注意的是发生在碳钢及合金钢中的回火脆现象,由此引起了无数起国际性的意外事故。几十年来许多研究者进行了大量的研究工作,随着电子显微镜、电子探针和俄歇能谱仪的普遍使用,人们已经证实 P、As、Sn、Sb 在晶界偏聚造成晶界脆化是产生回火脆特别是高温回火脆的首要因素。从表 1、表 2 中我们也可看到这点。关于回火脆问题有大量研究文献可参考,但到目前为止人们还没有找到可靠的方法消除 P、As、Sn、Sb 在晶界的偏聚、避免回火脆发生。唯一可行的办法就是根据不同的钢种,不同的使用条件,将钢中这些元素的含量控制在一定水平。这项工作目前仍缺少依据和标准,还需进行深入系统的研究工作。

5 残存有害元素的控制水平

既然残存有害元素会对钢的性能产生不利影响,人们自然就希望在钢的冶炼中尽力去除它们。但是由于技术上的、经济上的原因,要想完全去除它们是不可能的。为了尽可能满足在生产或使用中对钢的性能的要求,人们通过大量试验力图寻求残存有害元素含量和性能间关系,从而确定了一些能够保证钢的各种特殊性能合乎要求的残存有害元素在钢中的容许含量范围,一些公司或厂家就以此作为标准,来控制钢材的产品质量。

由于钢材生产的原料来源,生产工艺及使用要求各不相同,所以不同厂家采用的控制残存有害元素含量的办法和具体范围也不相同。由于不同钢种含有不同的合金元素,钢中各种元素之间的相互作用不同,所以很难有适用于所有钢种的残存有害元素限定范围。

为了防止发生“热脆”现象,国外许多厂家都采用限定 $\text{Cu}\% + x\text{Sn}\%$ 在一定值范围内的公式。如在美国伯利恒钢公司就采用如下的公式^[9]: $\text{Cu}\% + 6\text{Sn}\% < A\%$ 这里 $\text{Cu}/\text{Sn} > 4, A$ 则根据钢的品种和具体的热加工工艺参数而定,一般在 0.4 ~ 1.0 之间。类似地英国某钢厂自五十年代就开始使用如下公式来防止热脆 裂纹^[5]: $\text{Cu}\% + 8\text{Sn}\% < 0.4\%$ 若同时考虑 Sb 的作用,则用类似的公式^[15]

$$\text{Cu}\% + 6(\text{Sn} + \text{Sb})\% \leq K\% \quad K = 0.4$$

西德曼纽斯曼无缝钢管厂采用^[5]

$$\text{Cu}\% + 6(\text{Sn} + \text{Sb})\% < 0.3\%$$

Vallomy 认为为了防止薄板产品及合金钢发生“热脆”,则: $0.10\%\text{Cu} + 0.025\%\text{Sn}$ 最大容许含量^[14]。北京重型机器厂在研究真空精炼的 35 号钢锻造热脆时,认为应取 $\text{Sn} < 0.0060\%$ 、 $\text{Sb} < 0.0040\%$ 、 $\text{As} < 0.0035\%$ 、 $\text{Cu} < 0.060\%$ 、 $\text{S} < 0.0080\%$,才能避免热脆^[16]。

Vallomy^[14] 总结出当 $\text{As} > 0.03\%$ 时,将影响钢的热变形性能,特别低碳钢更明显。 $\text{Bi} > 0.0005\%$ 、 $\text{Pb} > 0.005\%$ 时都会降低钢的热变形性能,对于优质钢应限制 $\text{Pb} < 0.001\%$ 。

Vallomy^[14] 还总结出 $\text{As} > 0.025\%$ 时将影响钢的冷拉及深冲性能,此时 Cu 和 Sn 的最高限量分别为 $\text{Cu} < 0.1\%$ 、 $\text{Sn} < 0.02\%$ 。

Vallomy^[14] 也总结出 $\text{As} > 0.045\%$ 时会降低中碳钢的缺口冲击强度,并助长回火脆。对于马氏体时效钢应限制 $\text{Pb} < 0.005\%$ 。当 $\text{Sn} > 0.04\%$ 时极大地降低缺口冲击强度, $\text{Sn} > 0.005\%$ 就会使 5Ni-1Mo-1Al-1Co 钢变脆。

Jackson^[17] 提出 1.5%Mn-Mo 合金钢中最高容许 Sn 含量为 $\text{Sn} < 0.05\%$,超过此值将极大增加韧脆转变温度。

王仪康等^{〔5〕}提出对于优质合金钢应有下列要求： $P < 0.025\%$ 、 $Sn < 0.01\%$ 、 $S < 0.01\%$ 、 $As < 0.01\%$ 而对石油专用钢管，为了抵抗硫化氢气氛腐蚀应满足： $p \leq 0.02\%$ 、 $s \leq 0.005\%$ 、 $Sn \leq 0.005\%$ 、 $Sb \leq 0.005\%$ 、 $As \leq 0.005\%$ 。

有人研究了Pb、Bi对奥氏体不锈钢17Cr-13Ni-Mo热延性的影响^{〔11〕}，认为0.0014~0.0021%的Pb和0.0001~0.00015%的Bi均能明显降低热延性。

国外涡扇九发动机用做低压压气机传动轴、涡轮轴、转子轴的热轧、锻造、冷拉钢棒的技术条件^{〔18〕}，均规定Sn的容许含量为 $Sn \leq 0.030\%$ 。

我国深冲冷轧板中规定 $Cr \leq 0.03\%$ 、 $Ni \leq 0.1\%$ 、 $Cu \leq 0.15\%$ ^{〔19〕}，但对Mo和Sn没有规定含量标准。Fruehan^{〔13〕}给出了国外深冲钢中Cu、Ni、Cr、Mo、Sn的容许含量，见表3。可看出我国标准中Cr、Ni、Cu的要求和国外相差不大，但我国标准中没有规定Mo、Sn的含量水平。

表3 国外深冲钢残存元素容许含量

钢 种	Cu	Ni	Cr	Mo	Sn	总和
深冲钢	0.06	0.1	0.07	0.02	0.01	0.12
冲压钢板	0.1	0.1	0.07	0.03	0.15	0.16
一般镀锡板						
镀锡板(关键用途)	0.06	0.04	0.04	0.02	0.02	0.16

下面我们再来看一下国外工业用钢中残存元素的普遍含量水平。在北美各国，钢中残存的Cu、Ni、Cr、Sn在三十年代到七十年代之间一直在如下范围波动^{〔8,9〕}， $Cu < 0.12\%$ 、 $Ni < 0.06\%$ 、 $Cr < 0.06\%$ 、 $Sn < 0.02\%$ 。美国及加拿大钢中As含量一般在0.018~0.028%之间^{〔8,9〕}。Stephenson^{〔9〕}从这一地区的由100%的废钢炼制的钢中随机取20个试样分析表明Sb的含量在0.003~0.006%之间。

英国国家物理实验所的研究资料表明^{〔20〕}，被称为“工业纯”的1/2Cr1/2Mo1/4V钢中各残存有害元素的含量范围为： Sn 0.009~0.018%、 Cu 0.08~0.13%、 As 0.025~0.031%、 Sb 0.001~0.007%，而被称为“高纯”的同一钢种中这些元素的含量为： $Sn < 0.001\%$ 、 $Cu < 0.003\%$ 、 $As < 0.002\%$ 、 $Sb < 0.001\%$ 。

英国中央电学研究实验所的研究资料表明^{〔21〕}：被称为“纯”的1/2Cr1/2Mo1/4V钢中的各残存有害元素的含量为： As 0.002%、 Sn 0.001%、 Sb 0.001%、 Cu 0.018%。而他们使用的“工业纯”的CrMoV钢中的残存有害元素含量为： As 0.010~0.033%、 Sn 0.010~0.021%、 Sb 0.002~0.004%、 Cu 0.08~0.21%，资料中也说明英国标准BS3604规定： $Sn < 0.02\%$ 、 $Cu < 0.25\%$ 。

为了明显起见，我们将上面所述数据分类整理列在表4中，即可清楚地看出钢中残存元素的含量水平及限制程度。

表4中最右侧一列数据是在深冲钢和一些重要用途钢中残存有害元素的限制含量范围，可以看出这些数据比较严格。在一般用途钢中残存有害元素一般在如下范围，即可满足性能要求， $Cu < 0.2\%$ 、 $Sn < 0.02\%$ 、 $Sb < 0.005\%$ 、 $As < 0.02\%$ 。

表 4 钢中残存元素在不同情况下的含量水平 (%)

元素	“工业纯”钢中的含量	“高纯”钢中的含量	限制含量范围	
Cu	0.08 ~ 0.21 [21]	0.018 [21]	<0.25 [21]	<0.1 [13.4]
	0.08 ~ 0.13 [20]			
	<0.12 [8,9]	0.003 ~ 0.009 [20]		<0.06 [13.16]
Sn	0.010 ~ 0.021 [21]	0.001 [21]	<0.050 [17]	<0.015 [13]
	0.009 ~ 0.018 [20]		<0.040 [14]	<0.01 [5.13]
	<0.02 [8,9]	0.001 ~ 0.003 [20]	<0.030 [18]	<0.006 [16]
			<0.025 [14]	<0.005 [5.14]
			<0.020 [13,14,21]	
Sb	0.002 ~ 0.004 [21]	0.001 [21]		<0.005 [5]
	0.001 ~ 0.007 [20]			
	0.003 ~ 0.006 [8,9]	0.001 ~ 0.002 [20]		<0.004 [16]
As	0.010 ~ 0.033 [21]	0.002 [21]	<0.045 [14]	<0.010 [5]
	0.025 ~ 0.031 [20]		<0.025 [14]	<0.005 [5]
	0.018 ~ 0.028 [8,9]	0.002 ~ 0.003 [20]	<0.030 [14]	<0.0035 [16]
Pb			<0.0014 ~ 0.0021 [11] <0.005 [14] <0.001 [14]	
Bi			<0.0001 ~ 0.00015 [11] <0.0005 [14]	
Ni	<0.06 [8、9]			<0.1 [13] <0.04 [13]
Cr	<0.06 [8、9]			<0.07 [13] <0.04 [17] <0.03 [19]
Mo				<0.02 [13] <0.03 [13]

6 结语

从前面的数据资料可看出,钢中的残存元素确实对性能施加有害影响,从而在钢材生产中应规定限制标准。目前这一问题仍没有引起大多数生产厂家重视,所以也就时常出现由此引起的质量事故。随着钢铁工业的发展,我国钢铁生产中连铸连轧钢的比例将日益增加,厂内废钢则逐年减少,必然引起大量使用社会废钢。由废钢带入钢中的残存元素量也会增加,必然增加对钢材质量的威胁。另一方面随着航空、航天及精密机械制造工业的发展和我国加入关贸总协定后钢材产品要参与国际竞争,也要生产厂家进一步降低钢中残存有害元素的含量,确保对钢材的更高质量要求。因此钢中的残存有害元素控制问题必须在钢材生产中给予充分重视。

参 考 文 献

- 1 Kelley A et al Phil Trans R Soc. Lond, 1980; A295: 1
- 2 Janke D. et al Ironmak Steelmak, 1985; 112(6): 284
- 3 Pflaum D A Residual and Unspecified Elements in Steel, ASTM STP1042, 1989, p11
- 4 Carinci G.G. et al, Second International Symposium on the Effects and Control of Inclusions and Residuals in Steels, 1986, P II -1
- 5 王仪康等. 兵器材料科学与工程, 1985;(2): 1
- 6 梁英生. 钢铁, 1986;21(1):22
- 7 张盛林. 特殊钢, 1989;(1):40
- 8 Westbrook J H Phil. Trans. R. Soc. Lond; 1980, A295:25
- 9 Stephenson E. T., Metall. Trans., 1983, 14A(3): 343
- 10 Hawkins R J Ironmak, Steelmak., 1985; 112(6): 286
- 11 Kiessling R. Metal Science, 1980;(5): 161
- 12 Hartley A J. Phil Trans R Soc Lond, 1980; A295:45
- 13 Fruehan R J. Iron and Steel Maker, 1985;(5): 36
- 14 Vallomy J A. Industrial Heating, 1985;(6): 34
- 15 Melforo D. A. Phil Trans R Soc Lond, 1980; A295: 89
- 16 陈学武. 钢铁, 1985;20(2) :31
- 17 Jackson W J Phil. Trans R Soc Lond, 1980; A295 :125
- 18 斯贝用变形金属材料标准汇编
- 19 冶金工业部标准 YB215-64
- 20 Tipler H R. Phil Trans R Soc Lond, 1980; A295 :213
- 21 King B L ibid, 1980; A295 :235

钢中残存有害元素的来源与控制措施

赵秉军 王继尧 杨树桂 赵任涛 尚成嘉

(东北大学)

(钢铁研究总院)

(北京科技大学)

1 前言

在钢的冶炼中,不断提高钢的纯净度,去除对钢性能有害的杂质元素,一直是冶金工作者努力研究的重要课题。除了已知的P、S及一些气体元素之外,钢中还存在一些难以去除的残存有害元素。在低碳钢特别是冷拉及深冲钢中,Cu、Cr、Ni、Mo、W是影响冷加工性能的残存元素。近年来人们还发现As、Sn、Sb等元素也是在碳钢和合金钢中应加以限制的残存有害元素。Cu、Sn、Sb、As可使钢材在热加工时产生表面“热脆”裂纹等缺陷,As、Sn、Sb则和P一样,易在钢的晶界处产生偏聚,导致“回火脆”现象。这些元素在炼钢时不可避免地会由原料特别是废钢带入钢中,由于它们的氧化位能比铁低,所以在炼钢过程中不但不易去除,而且会有所富集。并随着废钢的循环使用,逐渐累积在钢中,所以被称为“残存有害元素”。了解各种残存有害元素的来源;掌握它们在钢铁冶炼过程中的行为;研究从钢中去除它们的技术和控制它们影响的措施,对提高钢材质量极有意义的。国内外已有一些研究工作者在这些方面进行了一些工作,本文将就这一问题做一评述。

2 钢中残存有害元素的来源

钢中的残存有害元素可在钢铁的冶炼、加工等生产环节由原料、工艺材料及所接触的环境带入钢中。如矿石、铁合金、炉渣、变质剂中的有害元素可直接进入钢中^[1],在钢铁生产中所使用的、接触的各种材料及外部环境,如燃料、气氛、耐火材料等都有可能含有一定量的有害元素,它们也可能被带入钢中^[1]。

已经证明做为炼钢原料的废钢是钢中残存有害元素的主要来源^[2]。由于机械上应用的各种合金钢比例日益增加,使得废钢中的残存元素也在增加。另外现代工业中广泛采用钢的表面处理工艺及在各种条件、各种环境下使用的钢制零部件都有可能产生有害元素的污染,当这些部件被废弃回收之后,有害元素也随之进入了炼钢的原料之中。

已有许多分析资料表明:工业废钢中含有较多的残存有害元素。如美国 Intersteel Technology Inc. 对各种工业废钢的分析结果如下^[3]:

表 1 不同种类的工业废钢成分分析 (wt%)

废钢种类	C	Mn	S	P	Cr	Ni	Sn	Cu
No1 重型废钢	0.20	0.20	0.056	0.028	0.24	0.13	0.019	0.16
No2 重型废钢	0.15	0.15	0.045	0.040	0.05	0.07	0.036	0.18
No1 打包块	0.10	0.10	0.049	0.021	0.03	0.06	0.048	0.18
No2 打包块	0.06	0.05	0.090	0.090	0.17	0.15	0.075	0.48
一般的切割废钢	0.06	0.15	0.040	0.050	0.13	0.09	0.017	0.25
一般的美国汽车散件	0.40	0.34	0.050	0.050	0.25	0.20	0.010	0.30
清洗的切割废钢	0.10	0.20	0.030	0.020	0.10	0.09	0.015	0.20
No1 工厂打包块	0.06	0.25	0.010	0.010	0.01	0.02	0.007	0.02

法国钢铁研究院 (IRSID) 对各种废钢进行了成分分析, 并给出了高炉铁水中对应的元素含量与之对比, 结果见表 2^[4]。从表中可看出高炉铁水中残存元素的含量远低于废钢中的含量。

英国钢铁公司 (BSC) 谢菲尔德实验室也分析了几种废钢的化学成分, 结果见表 3^[5]。

表 1、表 2、表 3 大致反映出美、英、法等国的各种废钢中残存元素的含量水平, 但没有见到对 As、Sb 等元素的分析数据。从表中我们可以看出社会的打包废钢一般含有较高的残存元素, 尤其是 Cu、Sn 的含量偏高。

表 2 不同种类废钢的化学成分 (wt%)

废钢种类	Cr	Mo	Ni	Cu	Pb	Sn	Zn
No1 散块废钢	0.10	0.02	0.05	0.07		0.017	
No1 打包块	0.05	0.01	0.05	0.08	0.01	0.03	0.05
切割的汽车碎片	0.25	0.03	0.11	0.25	0.02	0.04	0.12
No2 重型废钢	0.20	0.03	0.12	0.60	0.06	0.03	0.3
No2 打包块	0.35	0.02	0.14	0.95	0.05	0.02	0.3
未焚烧的镀锡罐头盒	0.15	0.01	0.10	0.15	0.06	0.3	0.05
焚烧的镀锡罐头盒	0.30	0.02	0.16	0.4-2.2	0.04	0.09	0.10
高炉铁水	0.02	0.001	0.01	0.003	0.0003	0.001	0.05
	0.05	0.001	0.03	0.020	0.0003	0.001	0.05

表 3 各种废钢的成分分析 (wt%)

废钢种类	Cr	Mo	Ni	Cu	Sn
混合的低残存元素废钢	0.03	0.01	0.04	0.06	0.007
No4 打包块	0.03	0.02	0.08	0.08	0.009
新生产的废钢	0.11	0.05	0.11	0.13	0.014
重型废钢	0.11	0.05	0.15	0.25	0.025
废钢碎片	0.08	0.02	0.14	0.26	0.036
冲压或剪切边角料	0.13	0.03	0.18	0.51	0.049
No5 打包块	0.13	0.02	0.16	0.68	0.073
切削钢屑	0.53	0.10	0.42	0.38	0.032

国内也有人针对不同量废钢配料比的真空精炼钢中残存有害元素含量做过分析, 结果表明随着原料中废钢比例的增加钢中残存有害元素的含量明显增加^[6]。

3 残存有害元素在冶炼过程中的行为

各种元素在钢冶炼过程中表现出不同的行为状态, 了解这些情况, 有利于制定适宜的工艺措施, 去除那些对性能有害的元素, 控制那些不易去除的残存元素从而改善钢的性能。

Vallomy^[3] 总结出电炉冶炼、强氧化气氛、熔融的钢水中一些残存元素的基本行为, 它们有的留在熔池内, 有的进入到炉渣中, 有的则被蒸发到气体中, 见表 4。

Vallomy^{〔3〕}还总结出真空精炼处理对在液态钢水中的一些残存元素的去除效果，见表5。可见真空处理并不能有效地去除常见的残存有害元素Cu、As、Sn、Sb等。

表4 一些残存元素在电炉冶炼熔融条件下的行为（强氧化气氛）

	熔池内	炉渣中	气体中
全部	Sb、As、Bi、Co Cu、Mo、Ni、Ag Ta、Sn、W	Al、Be、Ca、Hf Mg、Si、Ti、Zr	
大部分	Cr、Pb B、Cb、P、Se	B、Cr、Cd、P	Ca、Zn
部分	S、Te、V、Zn	Se、S、Te、V	Pb

表5 真空处理对钢水中一些残存元素的去除效果

基无本作用	逐渐缓慢去除	能大部分去除
Sb、As、B	Bi、Co、Cr	Cd、Pb、Se
Cd、P、Sn	Cu、Mn	Te、Zn

出向并登^{〔7〕}及 Bodsworth^{〔8〕}指出 Pb、Zn、Cd、Bi 在熔融的钢水中的蒸气压一般大于 1atm，容易蒸发而在真空处理时去除。其它残存有害元素的蒸气压一般与 Fe 的蒸气压相近，所以很难去除。

4 降低钢中残存有害元素的废钢管理措施

既然钢中的残存有害元素主要来自废钢，且用一般的冶炼工艺很难去除它们。所以加强废钢管理，防止这些元素进入钢中是行之有效的措施。

在美国辛辛那提市的 Joseph 公司采用如下的废钢管理办法^{〔9〕}：制定废钢标准中应包括熔化回收率、密度、尺寸以及化学成分；对不同种类、不同供应厂商的废钢分类储存和配料使用；采用挑选分离措施；并建立定量评价程序系统对熔炼前后原料及钢水的化学成分数据进行回归分析，特别注意对成分超出标准的炉次进行回归分析。这样就使钢中残存有害元素的含量水平成为可以预测的并可以降低。

在美国伯利恒钢公司则采用计算机“最低成本配料比模型”^{〔2〕}，将各种等级废钢的典型成分、价格、熔炼费用、回收率以及所要生产的各种钢材产品的残存有害元素限制含量输入计算机，计算机则确定出最低成本的各种规格产品的配料比。这样就达到既充分利用低价的原材料，又使钢中残存有害元素含量不超出允许范围。

斯洛伐克钢公司也认为采用已知残存元素含量的废钢做原料是控制钢中残存有害元素的途径^{〔10〕}，并已做了许多研究调查工作。

对废钢进行全面严格的管理需要增加一定的设备和人力，尤其社会废钢的分类挑选更是难以实施的事情。但是，在目前条件下对不同种类不同来源的废钢分类存放和配料使用；了解各类废钢中的残存元素存在情况，对于避免因盲目使用高残存有害元素的废钢而

导致的钢材报废事故是有重要意义和实用价值的。对于重要用途的钢种应严格限制使用残存有害元素含量高的废钢。这些在近期是不难办到的。

5 降低钢中残存有害元素的冶金技术

降低钢中残存有害元素含量的可靠办法是采用海绵铁做炼钢原料^{〔11〕}，但这将引起冶炼成本和能耗的增加^{〔8〕}。如果重要用途的钢材要求严格限制残存有害元素含量时，这一措施是值得采用的，因为这时若采用复杂的精炼工艺产生的费用增加有可能超过采用海绵铁做原料增加的费用。

因为真空精炼不能有效地去除 Cu、As、Sn、Sb 等残存有害元素，所以人们也不断研究新的工艺方法去除这些元素。比如用 Cl 基试剂去除 Sn；用 Ca 去除 As、Sb、Sn、Ni；用硫化钠去除 Cu 和 Sn，但这些工艺均有各自的缺点不便实际应用^{〔11〕}。

Kitamura^{〔12〕}等用 CaC_2 去除钢中的 P、S、As、Sn、Sb，用氩气做载体向钢包喷入 4% 的 CaC_2 。据称取得了满意的去除效果，有可能用废钢做原料生产出低残存有害元素的优质钢。

就工业应用规模而言，目前还没有切实可行的去除残存有害元素的工艺措施，还有待于冶金工作者进一步努力探索研究

6 其它控制残存有害元素影响的措施

钢中残存有害元素对性能的不利影响，也可以采用一些特殊的冶炼加工工艺来消除或减弱。比如为了防止表面热脆，可采用控制加热气氛、加热速度、保温温度及时间的措施，这样就有可能避免氧化皮出现而减轻表面热脆^{〔5〕}。也可以采用高温重新加热的措施，这可以吸收 Cu 进入氧化皮内或扩散到远离界面的基体中，从而避免在界面附近的基体处达到饱和，使富铜的液相不会出现^{〔5〕}。

也可以采用合金化的方法减轻表面热脆现象，比如添加 Ni 至 Ni/Cu 大约为 1 时，能有效地抑制热脆，添加千分几的 Si 也能防止液相 Cu 合金在钢基体和氧化皮界面处形成^{〔5〕}。为了减轻回火脆，有人证实，在 $3\frac{1}{2}\text{NiCrMoV}$ 和 $2\frac{1}{4}\text{Cr1Mo}$ 钢中添加 La 族元素至 $\text{La}\% = 8.7\text{S}\% + 2.3\text{Sn}\% + 4.5\text{P}\%$ 的含量时，这两种钢的回火脆现象可充分消除^{〔13〕}。早些时候 Garcia^{〔14〕} 在 $2\frac{1}{4}\text{Cr-1Mo}$ 钢中添加 La 系金属元素，证实 La 有净化基体和碳化物中有害元素的作用，有害元素 As、Sb、S 等和 La 结合成夹杂物，使得它们不在晶界处偏聚，从而减弱回火脆。

结 语

从前面的综述中我们可看出对钢性能产生有害影响的残存元素主要来自废钢中，用一般的冶炼工艺又很难将它们从钢中去除。从提高钢材质量控制废品的角度考虑，冶金工作者必须对这一问题有充分的认识，着手解决这一问题之前必须头脑清晰、心中有数，要从经济、技术及钢材产品质量要求等方面综合分析选择哪种手段降低和去除钢中的残存有害元素。首先选择的应是加强废钢管理，在废钢入炉前就应知道能带进多少有害元素。其次也应加强去除工艺和改善措施的研究，以充分利用各类废钢冶炼出优质钢材。

参 考 文 献

- 1 Westbrook J H. Phil Trans R Soc Lond. 1980; 295A:25
- 2 Stephenson E t Metall Trans. 1983; 14A(3):343
- 3 Vallomy J. A Industrial Heating. 1985;(6):34
- 4 Riboud P V et al. Ironmak Steelmak. 1985; 12(6):285
- 5 Hartley A J. Phil Trans R Soc Lond. 1980; 295A:45
- 6 陈学武. 钢铁. 1980; 20(2):31
- 7 出向井登 et al. 材料とプロセス. 1988; 1(4):169
- 8 Bodsworth A J. Ironmak Steelmak. 1985; 112(6):290
- 9 Pflaum D A. Residual and Unspecified Elements in Steel. ASTM STP 1042. 1989,P11
- 10 Hric J et al. Hurnik. 1987; 37(2):54
- 11 Carinci G G et al. Second International Symposium on the Effects and Control of Inclusions and Residuals in steels. 1986. P II - 1
- 12 Kitamura K et al. Steelmaking Proceeding. 1986; 69:269
- 13 Seach M P et al. Phil Trans R Soc Lond. 1980; 295A:301
- 14 Garcia G I et al. Second International Symposium on the Effects and Control of Inclusions and Residuals in steels. 1986. P II - 23