

# 残余元素在 CSP 热轧钢板中的分布及其对力学性能的影响<sup>①</sup>

裴 斐<sup>1</sup>, 成小军<sup>2</sup>, 彭 伟<sup>2</sup>, 孙 玮<sup>1</sup>, 肖于德<sup>1,3</sup>, 许晓嫦<sup>1</sup>

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083; 2. 湖南华菱涟源钢铁公司技术中心, 湖南 娄底 417009; 3. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083)

**摘 要:** 利用扫描电镜和 X-EDS 能谱分析系统研究了残余元素 As、Sn 和 Cu 在超低碳 CSP 热轧钢板中的分布情况, 并且利用 MTS-810 拉伸试验机对残余元素含量不同的热轧钢板进行了力学性能测试。结果表明: 残余元素 As、Sn 和 Cu 在实验温度低于 1 050 ℃ 时均匀的分布在热轧钢板基体中; 实验温度高于 1 050 ℃ 后残余元素 As 和 Cu 出现富集偏析现象, 富集偏析主要发生在氧化膜与基体交界处球形优先氧化物周围, 没有发现 Sn 元素发生富集偏析; 残余元素的存在会导致热轧板表面质量恶化, 此外, 残余元素对 CSP 热轧钢板的力学性能有重要影响, 随着残余元素含量的增加, 抗拉强度和屈服强度明显提高, 但延伸率下降。

**关键词:** 残余元素; 热轧钢板; 高温氧化; 元素偏析

中图分类号: TF777

文献标识码: A

文章编号: 0253-6099(2010)04-0086-05

## Distribution of Residual Elements in CSP Hot-Rolled Sheet and Their Effects on Mechanical Properties

PEI Fei<sup>1</sup>, CHENG Xiao-jun<sup>2</sup>, PENG Wei<sup>2</sup>, SUN Wei<sup>1</sup>, XIAO Yu-de<sup>1,3</sup>, XU Xiao-chang<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China; 2. VALIN Lianyuan Iron & Steel Group Co Ltd, Loudi 417009, Hunan, China; 3. State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

**Abstract:** The distribution of residual elements such as As, Sn and Cu in hot-rolled sheet produced by CSP was investigated by scanning electron microscope and X-EDS analysis system. The mechanical properties of the sheets with different contents of As, Sn and Cu were tested by MTS-810 tensile testing machine. The test result shows that the distribution of the residual elements such as As, Sn and Cu is uniform when the experimental temperature is below 1 050 ℃. When the experimental temperature is above 1 050 ℃, apparent enrichment of As and Cu occurs around the spherical oxides at the juncture of the oxidation layer and steel matrix. The enrichment of Sn is not found in this test. It is found that the residual elements have a great effect on the mechanical properties of the hot-rolled sheet produced by CSP. With the increase of the residual elements, the yield strength and tensile strength apparently increase.

**Key words:** residual element; hot-rolled sheet; high temperature oxidation; element enrichment

近年来残余元素对钢性能的影响引起了人们的广泛关注, 一些研究工作者及厂家提出了这些元素在钢中的允许含量, 去除这些有害元素的冶炼工艺也正在研究发展<sup>[1-2]</sup>。残余元素主要指与氧的亲合力小于 Fe 和氧的亲合力, 在炼钢过程中难以去除而完全进入钢液的元素<sup>[3]</sup>, 主要包括 As、Sn、Cu、Sb、Ni、Co、W 和 Mo<sup>[4]</sup>。我国南方有些地区的铁矿石中含有 As、Sn、Sb 等元素, 用一般的冶炼工艺很难去除它们而残留在钢中<sup>[5-6]</sup>。基于保护环境和降低生产成本的考虑, 废钢的使用量逐年提高<sup>[7]</sup>。这样循环利用的废钢中残余

元素含量就会慢慢积累, 使得后续的钢中残余元素含量高于由铁矿石还原生产的铁水中的残余元素含量。残余元素一方面促使铸坯在连铸生产矫直过程中对表面裂纹的敏感性增加, 另一方面在热轧工艺过程中导致热轧板表面产生表面裂纹<sup>[8]</sup>。残余元素 As、Sn、Cu 在低碳合金钢中的偏析的研究比较多。但是, 残余元素对超低碳 CSP 工艺生产钢板的影响方面研究却很少, 几乎没有相关文献报道。本文主要对不同氧化温度条件下残余元素 As、Sn、Cu 在超低碳 CSP 热轧钢板中分布情况进行了分析, 并且, 对不同残余元素含量不

① 收稿日期: 2010-03-10

作者简介: 裴 斐(1985-), 男, 辽宁朝阳人, 硕士研究生, 主要从事高性能深冲钢板研究。

同的热轧板进行了力学性能测试。

1 试验材料与方法

试验材料为华菱涟源钢铁公司 RH 单联处理工艺连铸连轧生产的热轧板。试验材料的成分如表 1 所示。

表 1 试验材料成分表(质量分数)/%

| 编号 | C      | Si   | Mn   | P    | S     | Als   | Cr   | Cu   | As    | Sn    |
|----|--------|------|------|------|-------|-------|------|------|-------|-------|
| 1* | 0.007  | 0.01 | 0.24 | 0.01 | 0.01  | 0.04  | 0.03 | 0.05 | 0.054 | 0.02  |
| 2* | 0.0069 | 0.01 | 0.21 | 0.01 | 0.008 | 0.04  | 0.03 | 0.04 | 0.037 | 0.015 |
| 3* | 0.0073 | 0.01 | 0.23 | 0.01 | 0.009 | 0.035 | 0.02 | 0.02 | 0.017 | 0.01  |

热轧板的热轧过程如下:板坯加热温度为 1 250 ~ 1 300 ℃,开轧温度为 1 200 ℃左右,经过多道次热连轧,终轧温度为 920 ℃左右。采用线切割方式对热轧板进行取样,对 1\*样品进行高温氧化试验,样品尺寸均为 20 mm × 10 mm。试样经过表面打磨后在箱式电阻炉中进行高温氧化试验。根据实际热轧过程,本次实验主要选取了 5 个实验温度,分别为 1 000、1 050、1100、1 200 和 1 300 ℃,保温时间均为 30 min。当电阻炉温度达到上述规定温度后将试样迅速放入,氧化完毕后迅速取出试样进行水淬。用环氧树脂将样品固定并经过水磨、精磨和抛光后在扫描电镜下观察试验样品氧化膜形貌、氧化膜与基体层界面处的形貌并进行微观组织的能谱分析。拉伸试样依照 GB/T228 - 2002 进行切取,拉伸试验机为 MTS - 810,维氏硬度试验条件为 HVS - 1000,载荷为 1.96 N。

2 试验结果

2.1 氧化层形貌结构

图 1 为 1\*样品通过扫描电镜观察的不同氧化温度条件下氧化层形貌结构。从图 1 中可以看出,在钢厂现场取的热轧板表面氧化层很薄,氧化层较为致密。在实验过程中,样品在水淬时表层均会脱落一层较厚的成分为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的氧化膜,且随着氧化温度的升高脱落的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜越厚,该层氧化膜很脆。通过对比不同温度氧化后样品氧化层形貌,发现随着实验温度的升高,氧化层厚度依次增加,并且氧化膜随着温度的升高脆性增加。在实验温度为 1 000 ℃保温 30 min 时氧化膜没有分层,只有一层较为致密厚氧化膜,氧化膜与基体分界面很明显。在实验温度为 1 050 ℃保温 30 min 时氧化膜与基体分界面开始变得粗糙,界面处为较为碎小的颜色较深的颗粒状氧化物。当实验温度高于 1 100 ℃时,氧化膜与基体的分界面变得较为复杂,两者的分界面处出现一层过渡层,在该过渡层中基体

和氧化物呈颗粒状并混杂在一起,随着氧化温度的升高分界面处的过渡层越厚。

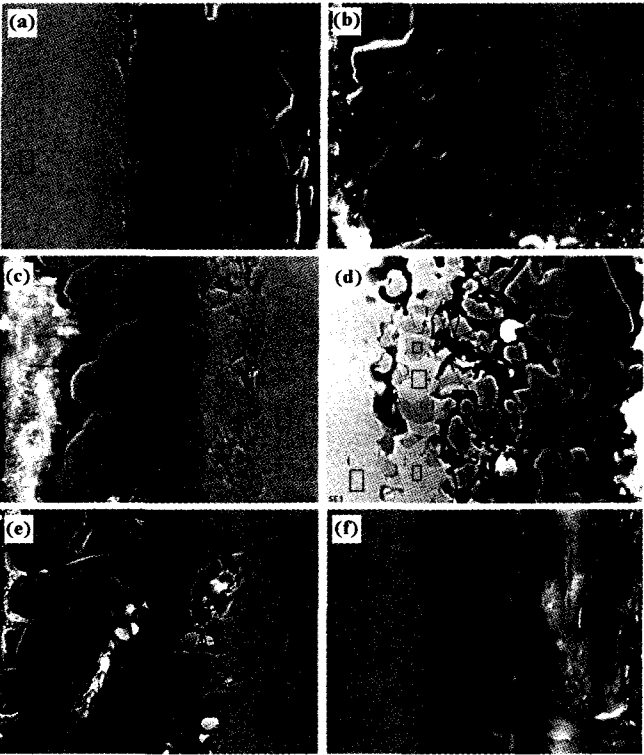


图 1 1\*样品不同实验温度氧化条件下氧化膜形貌及能谱分析取样点示意

(a) 1 000 ℃试样; (b) 1 050 ℃试样; (c) 1 110 ℃试样;  
(d) 1 200 ℃试样; (e) 1 300 ℃试样; (f) 现场生产热轧板

2.2 能谱分析与线扫描

通过扫描电镜附带的 X-EDS 附件,选取了试样材料中不同位置进行 EDS 能谱分析,选取的位置如图 1 所示。图 2 为不同实验温度 and 不同位置的能谱分析曲线。表 2 为不同位置的能谱分析获得的元素质量分数。

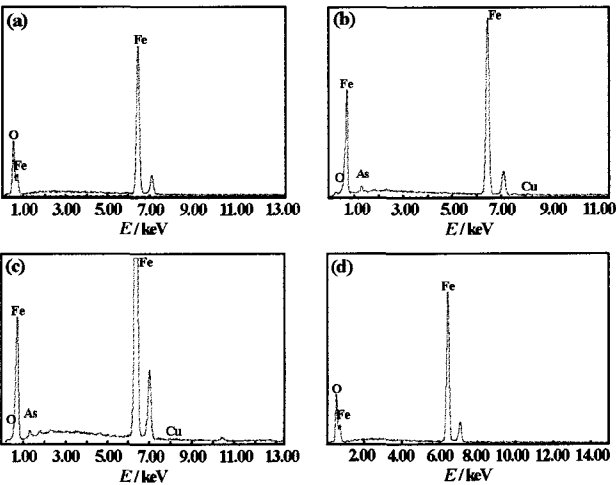


图 2 不同实验温度条件下能谱分析

(a) 1 000 ℃试样 2 处位置能谱; (b) 1 100 ℃试样 2 处位置能谱;  
(c) 1 300 ℃试样 4 处位置能谱; (d) 1 300 ℃试样 5 处位置能谱

表2 1#试样不同位置的元素含量(质量分数)/%

| 位置       | O     | Fe    | Cu   | As   | Sn |
|----------|-------|-------|------|------|----|
| 图1(a)位置1 | 23.8  | 76.2  |      |      |    |
| 图1(a)位置2 | 23.57 | 76.43 |      |      |    |
| 图1(a)位置3 |       | 100   |      |      |    |
| 图1(a)位置4 |       | 100   |      |      |    |
| 图1(b)位置1 | 25.34 | 74.66 |      |      |    |
| 图1(b)位置2 | 22.53 | 77.47 |      |      |    |
| 图1(b)位置3 | 3.95  | 94.52 | 0.32 | 1.2  |    |
| 图1(b)位置4 | 2.84  | 96.57 | 0.09 | 0.5  |    |
| 图1(b)位置5 | 23.19 | 76.81 |      |      |    |
| 图1(b)位置6 | 3.35  | 94.67 | 0.47 | 1.51 |    |
| 图1(c)位置1 | 23.65 | 76.35 |      |      |    |
| 图1(c)位置2 | 2.5   | 92.94 | 0.92 | 3.64 |    |
| 图1(c)位置3 | 24.62 | 75.38 |      |      |    |
| 图1(c)位置4 |       | 100   |      |      |    |
| 图1(c)位置5 | 3.16  | 91.75 | 0.86 | 4.23 |    |
| 图1(d)位置1 | 23.72 | 76.28 |      |      |    |
| 图1(d)位置2 | 23.92 | 76.08 |      |      |    |
| 图1(d)位置3 | 2.78  | 92.94 | 0.72 | 3.56 |    |
| 图1(d)位置4 | 23.95 | 76.05 |      |      |    |
| 图1(d)位置5 | 3.29  | 93.05 |      | 3.66 |    |
| 图1(d)位置6 |       | 100   |      |      |    |
| 图1(e)位置1 | 21.85 | 78.15 |      |      |    |
| 图1(e)位置2 | 21.84 | 78.16 |      |      |    |
| 图1(e)位置3 |       | 95.79 | 0.3  | 3.9  |    |
| 图1(e)位置4 | 2.62  | 93.95 | 0.39 | 3.05 |    |
| 图1(e)位置5 | 22.13 | 77.87 |      |      |    |
| 图1(e)位置6 |       | 100   |      |      |    |
| 图1(f)位置1 | 23.42 | 76.58 |      |      |    |
| 图1(f)位置2 | 2.82  | 97.18 |      |      |    |
| 图1(f)位置3 | 18.59 | 81.41 |      |      |    |
| 图1(f)位置4 | 29.05 | 70.95 |      |      |    |

从图1和表2中可以发现,当实验温度低于1 050 ℃时,氧化膜与基体的界面较为平直,并且没有发现残余元素的偏析。当实验温度高于1 050 ℃时,氧化膜与基体的界面逐渐变得粗糙,界面处出现了球状的优先氧化物,通过能谱分析,球状的优先氧化物主要是FeO,球状优先氧化物和基体混杂在一起并且形成了一个条带状区域,在这里把球状优先氧化物和基体混杂的部分称为氧化过渡带。随着实验温度的升高,这层过渡带越来越宽。通过相应位置的能谱分析,作者发现,当温度高于1 050 ℃时出现了残余元素As和Cu的偏析现象,在本次试验中没有发现Sn元素的偏析现象。在球状优先氧化物周围普遍存在着残余元素As和Cu的偏析现象,如图中颜色较深的球形氧化物周围浅色区域均存在As和Cu的偏析现象,超过该区域的基体中并没有发现残余元素的偏析。

为了确定残余元素是否在晶界处富集偏析,对实验温度为1 300 ℃的样品进行了腐蚀,图3为样品腐蚀后的SEM照片与能谱分析。

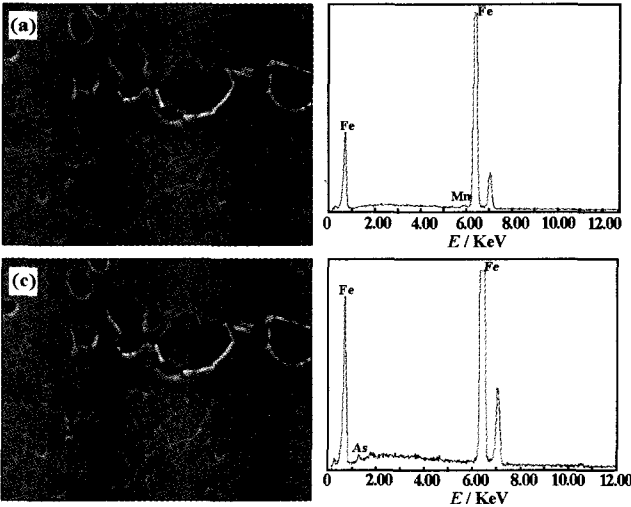


图3 1 300 ℃保温30 min 样品腐蚀后SEM与EDS

从图3中发现,由于实验温度很高,经过腐蚀后样品的基体中出现了氧化孔洞。通过能谱分析,发现残余元素As并不是在晶界处偏析,而是在氧化过渡带区域中球状氧化物周围发生了偏析,这种偏析是随机的无选择的偏析。

图4为1#样品在不同实验温度条件下线扫描照片。

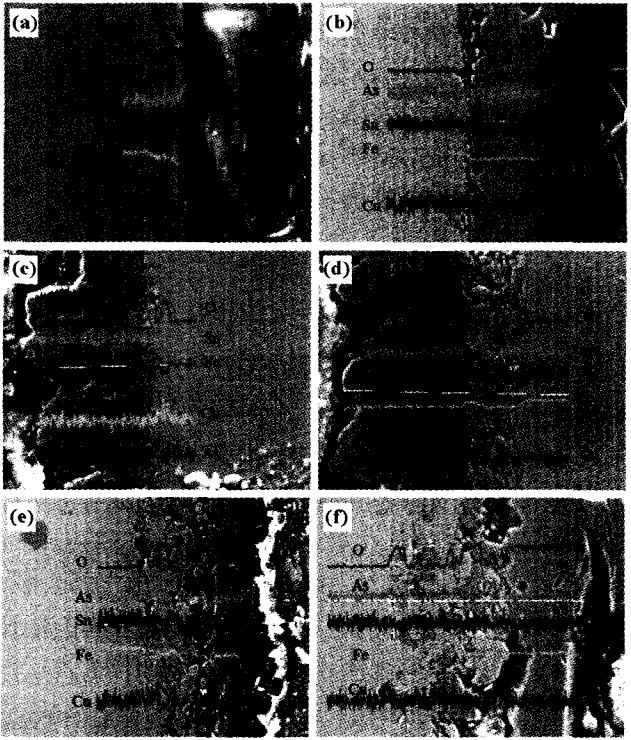


图4 不同实验温度条件下样品线扫描照片

(a) 现场生产热轧板试样; (b) 1 000 ℃试样; (c) 1 050 ℃试样; (d) 1 100 ℃试样; (e) 1 200 ℃试样; (f) 1 300 ℃试样

从图4中可以发现,在所有的试验样品中均没有发现Sn元素的偏析。在钢厂现场取的热轧板存在As

元素的偏析,氧化膜中 As 元素的含量明显高于基体中 As 元素的含量。在实验温度为 1 000 ℃ 时没有发现残余元素的偏析现象,当温度高于 1 050 ℃ 时,随着实验温度的升高,As 元素的偏析程度逐渐增加,在实验温度为 1 050 ℃ 和 1 100 ℃ 时残余元素 Cu 的偏析最明显,当温度继续升高,Cu 元素的偏析程度逐渐变小。并且,As 和 Cu 元素的偏析现象均发生在氧化膜与基体交界的位置。

### 2.3 力学性能对比

通过 MTS-810 拉伸试验机对残余元素含量不同的 3 种热轧板进行了力学性能测试,图 5 为残余元素含量不同的 3 种试样力学性能的对比。

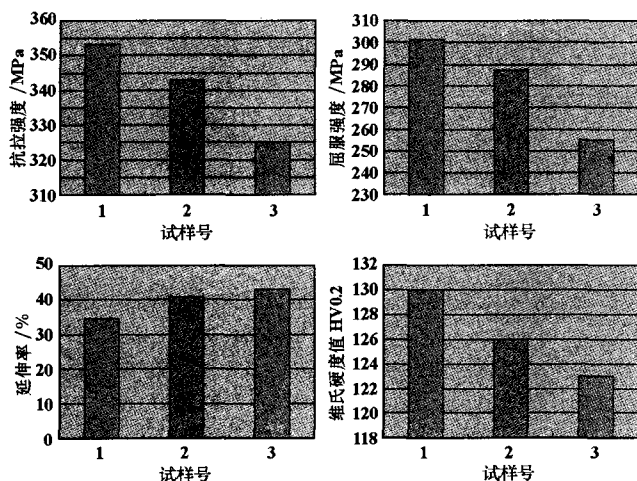


图5 残余元素含量不同的试样力学性能对比

通过图 5 的数据可以发现,残余元素对材料的抗拉强度、屈服强度、延伸率和维氏硬度均有较明显的影响。随着残余元素含量的降低,抗拉强度、屈服强度和维氏硬度呈现明显的下降趋势。3#试样和 1#试样相比,As 含量从 0.054% 降低到 0.017%,Cu 含量从 0.05% 降低到 0.02%,Sn 含量从 0.02% 降低到 0.01%,抗拉强度和屈服强度分别下降了大约 28 MPa 和 46 MPa,HV0.2 下降了 7。相比之下,屈服强度下降的趋势较抗拉强度的下降趋势更大。

## 3 结果讨论与分析

### 3.1 残余元素偏析机理

As、Sn 和 Cu 是钢中经常出现的残余有害元素,它们一般来源于炼钢原料。我国南方铁矿石中就经常含有较多的 As 和 Sn,Cu 则是工业废钢中常见的元素。这些元素在钢的冶炼过程中不易去除,即使微量存在也会对钢的性能产生影响<sup>[9]</sup>。涟钢生产的超低碳 CSP 热轧钢板主要是用来做冷轧深冲板的基板。超低碳深冲钢是用来制作各种复杂构件的冲压成型用钢,对钢

中各种元素的含量有着非常严格的要求,特别是残余有害元素。

在本实验过程中发现了 As 和 Cu 元素的偏析现象,这种偏析现象与实验温度有密切的关系。在所有的实验样品中均没有发现 Sn 元素的偏析现象,分析认为 Sn 元素应该是以固溶体形式均匀分布在钢的基体中,由于 Sn 含量很低况且奥氏体中 Sn 扩散系数  $D_{sn}$  比较高, $D_{sn}$  大约是 Cu 的扩散系数的 10 倍,在 1 100 ℃ 时, $D_{sn}$  是  $1.9 \times 10^{-14}$ ,此时,Sn 元素在  $\alpha$ -Fe 中的溶解度大约为 16%<sup>[10]</sup>,所以,Sn 元素的富集偏析程度明显小于 Cu 元素的富集偏析程度,在本次实验中几乎观察不到 Sn 元素的偏析发生,作者认为 Sn 元素在钢中的分布是均匀的。这个实验结果与东北大学曹仁焕等人<sup>[11]</sup>研究的结果是一致的,他们在 35Mn 钢热塑性研究过程中也没有发现 Sn 元素的偏聚富集现象。目前,对残余元素的研究主要集中在低合金钢中,普遍的结论是 As 作为有害元素存在于钢中,它能降低 Cu 在  $\gamma$  铁中的溶解度,同时降低所形成熔融相的熔点,致使熔融相向晶界渗透,破坏晶界的连续性。As 对钢的热脆性能影响相当于 Cu 的 1/4。因此,As 和 Cu 共存时对形成表面裂纹特别明显<sup>[12]</sup>。Sn 还能降低 Cu-Fe 合金的固相线温度,在 Cu-Sn 二元相图中,含 10% Sn 时固相线温度从 1 083 ℃ 降低到 835 ℃。实际中,提高 Sn 含量明显增加 Fe-Cu 系统中富集相的形成,同时含 As、Cu、Sn 的钢更易产生裂纹<sup>[13]</sup>。该钢厂在实际生产过程中没有发现产品有产生裂纹的现象,这是因为钢中 Cu、Sn 含量非常低,但是,热轧板的表面质量比较差。当钢中 Cu 含量高于 0.1% 时会引起钢的热裂,使连铸和热轧时产生钢的质量问题,从表 2 中可以看到本次实验过程中 Cu 的偏聚点没有发现任何一处是 Cu 含量高于 0.1%。武汉钢铁公司技术中心早在 20 世纪 70 年代末就对 16Mn 系列钢中 As、Cu 的富集行为进行过研究,表明其 Cu 含量在 0.13% 左右,As 含量小于 0.020% 时,对应钢板不出现裂纹;若 As 含量大于 0.020%,加热工艺控制不当,对应钢板表面出现微裂纹,且 As 含量越高,对应出现裂纹越严重<sup>[14]</sup>。当钢板某部分残余元素的含量超过它们在铁中的溶解极限时还有可能会引起“氧化皮粘附”,造成产品表面质量恶化。所以,对于 CSP 工艺生产深冲钢热轧基板过程中残余元素 As、Sn、Cu 的偏析行为一定要重视。

通过图 4 线扫描图片可以发现残余元素 As 和 Cu 的偏析行为主要发生在氧化膜与基体交界处,结合图 1 和表 2 可以发现,As 和 Cu 的偏析主要是在交界处球形优先氧化物周围的基体中,主要原因是由于 As 和 Cu 元素的氧化物的标准生成自由能比铁高,即在氧化

过程中,铁元素被氧化时 As 和 Cu 不被氧化或很难氧化,并且,由于保温时间较长(30 min),As 和 Cu 元素扩散到未氧化的基体中去,使得基体中 As 和 Cu 元素的含量增加,从而使球形优先氧化物周围基体中 As 和 Cu 发生偏析现象(如图 4(a))。随着氧化温度的升高,As 元素的偏析程度是逐渐增加的,但是 Cu 元素的偏析程度最大却出现在 1 050 ℃到 1 100 ℃之间,这主要是由于 Cu 元素在不同温度下扩散系数不同造成的。例如,1 200 ℃和 1 100 ℃Cu 在奥氏体中扩散系数分别为  $5.1 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$  和  $9.6 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ <sup>[13]</sup>,1 200 ℃时 Cu 扩散系数大约是 1 100 ℃时的 5 倍,因此在氧化过程中,1 200 ℃时 Cu 富集偏析量明显小于在 1 100 ℃的富集偏析量。此外,化学元素对 Cu 在钢中的溶解度也有一定的影响,Ohtani 等人<sup>[15]</sup>认为:Co、Ni 和 Al 元素增加 Cu 在钢的固相中的溶解度,增加这些元素含量对含 Cu 钢低熔点液相的生成有一定抑制作用;V、Cr、Mn、Si 和 Sn 元素含量增加降低 Cu 在钢的固相中的溶解度,因此加剧钢中低熔点液相的形成。

### 3.2 残余元素对热轧板力学性能影响规律分析

通过对残余元素含量不同的热轧板力学性能的对比如分析(如图 5 所示),发现残余元素的含量对热轧板的强度有重要影响,即热轧板的抗拉强度和屈服强度对残余元素含量很敏感,同时,对热轧板的延伸率和维氏硬度的影响也较为明显。总体来说,随着残余元素含量的减少,热轧板抗拉强度、屈服强度和维氏硬度均降低,但延伸率会提高。As、Sn、Cu 元素是铁素体形成元素,它们可以固溶于铁素体基体,分析认为,As、Sn、Cu 元素在热轧板的基体中是以固溶体形式存在的,它们在球形优先氧化物周围的富集偏析也是随机的,并没有在晶界处偏聚(如图 3),所以,As、Sn、Cu 元素固溶和富集偏析时造成的晶格畸变以及固溶强化将会引起材料的强度和硬度升高。另外,As 元素与 P 元素同族,对钢性能影响有类似之处,As 元素能够提高钢的抗拉强度和屈服强度,特别是钢的硬度。Sn 元素含量的增加会造成材料强度和硬度的升高,提高变形抗力,降低塑性和延性<sup>[5]</sup>。残余元素 Cu 在钢中可存在于固溶体中,因此可以提高钢的淬透性和硬度,影响钢的屈服强度和抗拉强度,随着 Cu 含量的增加,钢的强度和变形抗力升高,延伸率下降。材料强度的升高特别是屈服强度的升高非常不利于其深冲性能的发挥。所以,为了获得性能更加优异的冷轧深冲钢,应该尽可能的降低热轧基板中残余元素的含量。

## 4 结 论

1) 随着温度的升高,氧化层厚度逐渐增加,当温度高于 1 050 ℃时在氧化膜与基体的交界处存在球形的优先氧化物。

2) 残余元素 As、Cu 在温度高于 1 050 ℃后出现富集偏析现象,As、Cu 的富集偏析主要发生在氧化膜与基体交界处球形优先氧化物周围的基体中,没有发现 Sn 元素发生富集偏析。

3) 残余元素对 CSP 热轧钢板的力学性能有重要影响,As 含量从 0.054% 降低到 0.017%,Cu 含量从 0.05% 降低到 0.02%,Sn 含量从 0.02% 降低到 0.01% 时,抗拉强度和屈服强度分别下降了 28 MPa 和 46 MPa,延伸率从 35% 提高到 43%。

### 参考文献:

- [1] Carinei G G. Second International symPosition on the Effects and Control of Inclusions and Residuals in Steels[J]. ISIJ Int, 1986 (1):1-5.
- [2] 贺景春,弓文生,任新建. 钢中残余有害元素的影响与控制[J]. 包钢科技, 2007,33(增刊):1-4.
- [3] Kondo Y. Behaviour of copper during high temperature oxidation of steel containing copper[J]. ISIJ Int, 2004, 44(9):1756-1759.
- [4] 耿明山,王新华,张炯明,等. 钢中残余元素在连铸坯和热轧板中的富集行为[J]. 北京科技大学学报, 2009,31(3):300-305.
- [5] 赵秉军,王继尧,杨树桂,等. 钢中残存有害元素的影响与控制[J]. 特殊钢, 1994,15(3):17-20.
- [6] 陈学武. 微量有害元素对铜锭铸造过程引起表面热裂的影响[J]. 钢铁, 1985,20(2):31-35.
- [7] Ohmori A, Matsuzaki A, Amano K. Effect of Cu, Sn and Ab on Cold forgeability of 0.5% carbon steel[J]. ISIJ Int, 1997,37(3):302-306.
- [8] Chen R Y, Yuen W Y D. Copper enrichment behaviour of copper-containing steels in simulated thin-slab casting processes[J]. ISIJ Int, 2005,45(6):807-810.
- [9] 王仪康. 用工业废钢熔炼高质量合金钢时产生的问题[J]. 兵器材料科学与工程, 1985(2):1-3.
- [10] Imai N, Komatsubara N, Kunishige K. Effect of Cu, Sn and Ni on hot workability of hot-rolled mild steel[J]. ISIJ Int, 1997,37(3):217-220.
- [11] 曹仁焕,马洪梯,易良刚,等. 神、锡、锑对 35Mn 钢热塑性的影响[J]. 特殊钢, 1998,19(4):15-16.
- [12] 耿明山,王新华,张炯明,等. Cu、As、Sn 对 C-Mn 钢热轧板表面质量的影响[J]. 特殊钢, 2008,29(6):41-43.
- [13] 耿明山,王新华,张炯明. 低合金钢氧化过程残余元素的富集[J]. 宽厚板, 2009,15(1):24-25.
- [14] 张翔,刘旭辉. 高强度船板钢裂纹产生原因探讨[J]. 钢铁, 2001,36(11):46-48.
- [15] Ohtani H, Suda H, Ishida K. Solid/Liquid equilibria in Fe-Cu based ternary systems[J]. ISIJ INT, 1997,37(3):207-210.