

SPA-H 耐候钢表面缺陷原因分析及控制

Analysis and Control of Surface Defects of SPA-H Weathering Steel

供稿|陈琳, 李爱彬, 朱洪祥, 何旭初, 曾智中, 王旭生 / CHEN Lin, LI Aibin, ZHU Hongxiang, HE Xuchu, ZENG Zhizhong, WANG Xusheng

内容导读

集装箱板用钢 SPA-H 通过加入 Cu 等合金元素增强耐海洋环境大气腐蚀, SPA-H 热轧钢卷在轧钢生产过程中出现批量表面裂纹和起皮缺陷, 采用光学显微镜和能谱仪对缺陷位置进行检验, 结合生产过程中的工艺异常情况, 分析认为表面裂纹和起皮是由于钢中 Cu 在加热过程中的选择性氧化, 造成 Cu 元素富集达到一定程度时钢材出现“铜脆”现象。通过改善加热工艺, 减少 SPA-H 铸坯在加热段停留时间, 减少 SPA-H 铸坯在加热炉总停留时间, 消除了表面裂纹和起皮缺陷。

SPA-H 是一种低合金结构钢, 通过加入 Cu、Ni、Cr、P、Si 等合金元素增强耐海洋环境大气腐蚀, 多用于生产集装箱板。由于集装箱的加工制造和使用环境过程较为复杂, 对力学性能、冷成形性能、焊接性能、耐腐蚀性能等性能均有较高的要求, 同时对表面质量、尺寸公差、板形等要求严格。Cu 添加 SPA-H 钢中可在其表面二次析出, 形成阴极, 促进与其相接触的钢材阳极钝化, 起到减缓腐蚀的作用; 还可在钢的表层形成富铜相, 并在表面腐蚀层与富铜相之间形成致密而强的粘附中间层, 减轻钢的腐蚀^[1-2]。

耐候钢生产中易出现“铜脆”引起缺陷^[3-5], 2022 年 5 月某厂生产的 SPA-H 表面出现表面裂纹和起皮缺陷, 技术评估认为缺陷对客户使用影响较大, 为了解决表面裂纹和起皮质量问题展开技术攻关。

缺陷检测分析

宏观特征

在 SPA-H 轧制过程中, 由表面检查仪发现通卷分布的表面裂纹和起皮缺陷, 上下表面均有, 多为上表面裂纹伴有起皮, 表面裂纹和起皮缺陷主要分布距轧制边 40~110 mm, 最长约 10 mm, 缺陷轻微表现为表面裂纹, 缺陷严重表现为起皮。取样板缺陷宏观特征如图 1 所示。

微观特征

表面裂纹和起皮的长度方向平行于轧制方向, 垂直于轧制方向取表面裂纹缺陷位置横向截面, 观察缺陷形貌、金相组织, 如图 2 所示。对试样裂纹处及其周边进行能谱分析如图 3 所示, 主要成分结果如表 1 所示。

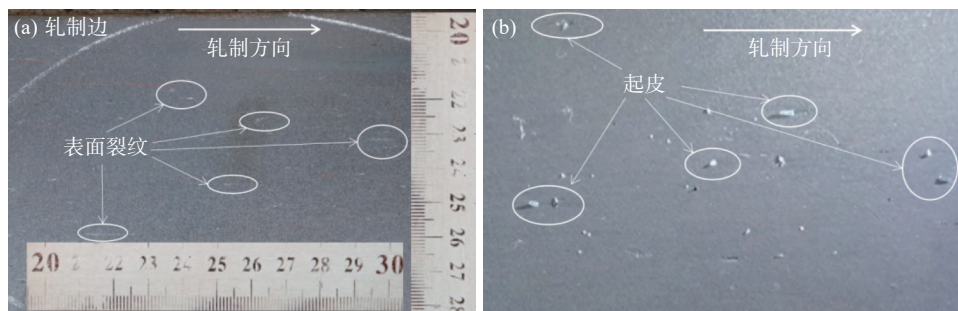


图1 SPA-H 表面裂纹 (a) 和起皮缺陷 (b) 宏观形貌

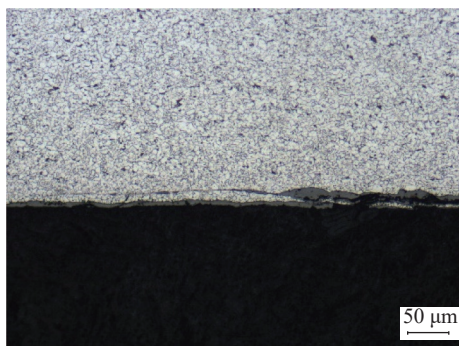


图2 SPA-H 裂纹金相组织图

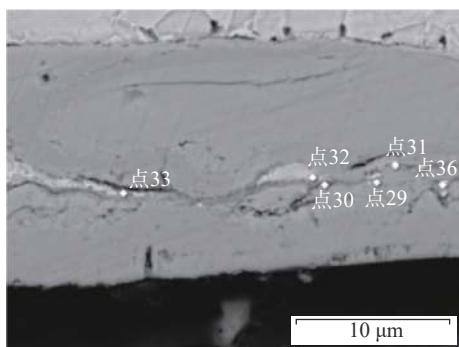


图3 裂纹及其周边能谱分析位置图

表1 SPA-H 耐候钢边部裂纹缺陷的能谱分析结果 (质量分数)
%

图3位置	O	Si	P	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu
点29	14.12	1.31	0.43	0.14	1.42	0.43	35.63	1.93	44.59
点30	13.12	1.11	0.28	0.21	0.84	0.33	33.76	2.29	48.06
点31	10.89	0.77	0.14	0.18	0.63	0.32	80.18	3.03	3.86
点32	7.52	0.82	0.2	0.18	0.61	0.66	87.23		2.78
点33	13.67	0.94	0.14	0.13	0.81	0.41	78.29	1.95	3.66
点36	7.61				0.17		19.07	4.52	68.63

由图2可以看出表面裂纹周边母材无明显脱碳, 表面裂纹周边没有因氧化后轧入母材的氧化圆点, 表面裂纹的深度 $\leq 20\ \mu\text{m}$, 呈现出裂纹浅、无明

显氧化的现象, 由此可知表面裂纹不是铸坯进入加热炉前产生的。由图3、表1可以看出表面裂纹内分布着大量的氧化铁, 由此可知裂纹产生在轧钢过程之前, 裂纹随着轧制不断变形, 氧化铁进入裂纹内部。表面裂纹内部的氧化铁皮存在较多的Cu元素, 并呈现出局部富集的现象, 由此可知铸坯在加热炉内加热过程中, 随着表面不断氧化形成氧化铁皮的同时, Cu元素不断富集, 为“铜脆”创造了条件。综上, Cu元素的富集过程是铸坯在加热炉中产生的, 加热工艺的合理性对Cu元素富集有较大影响。

工艺回查

本次生产的SPA-H采用冷坯入炉, 相比热坯入炉, 加热温度更高、加热炉停留时间更长。生产中轧制过程出现故障, 处理故障耗时100 min, 导致后续生产的铸坯在加热炉内停留时间最长达387 min。统计加热时间与表面裂纹和起皮缺陷对应关系, 产生表面裂纹的钢卷在加热炉停留时间 $\geq 220\ \text{min}$, 加热时间超过300 min的钢卷都存在表面起皮现象, 即加热时间越长, 出现缺陷的程度越严重。

表面裂纹和起皮产生的原因

产品在加热炉内加热时, 钢坯与弱氧化性的炉气发生氧化反应, 由于加热时间长、温度高, 在铸坯表层形成较厚的氧化铁皮。铁的氧化优先于铜, 随着铸坯氧化的进行, 铜含量相对增加, 直到铜不能完全溶解, 未被溶解的部分铜会沿晶界扩散, 形成网络富铜相^[6-7]。由于钢坯的加热温度1200~1290℃, 高于铜的熔点(1083℃), 所以富铜相处于熔化状态。熔化状态的富铜相弱化奥氏体晶界, 轧制时会导致表面缺陷, 形成“铜脆”裂纹缺陷^[8]。

温度对 Cu 扩散的影响

Cu 在高温环境下的扩散方式如图 4 所示^[5]，既有渗透过程又有扩散过程。渗透过程是 Cu 沿奥氏体晶界渗透，易产生“铜脆”缺陷；扩散过程是 Cu 在钢和氧化铁皮中均匀化的过程，可减少 Cu 富集程度，不易产生“铜脆”缺陷。由图 4 可见，当加热温度低于 1080℃ 时，渗透速度大于扩散速度，Cu 的扩散以渗透过程为主，易于生产“铜脆”缺陷。当加热温度高于 1080℃ 时，扩散速度大于渗透速度，Cu 的扩散以扩散过程为主，不易生产“铜脆”缺陷。因此铸坯在加热炉中加热时，快速升到 1080℃ 以上，是解决“铜脆”缺陷的有效方法。有文献^[9]研究表明钢坯表层富铜相在 1100℃ 左右开始熔化是造成“铜脆”现象的根本原因，因此，将加热温度快速提升到 1100℃ 以上，有助于解决“铜脆”缺陷。

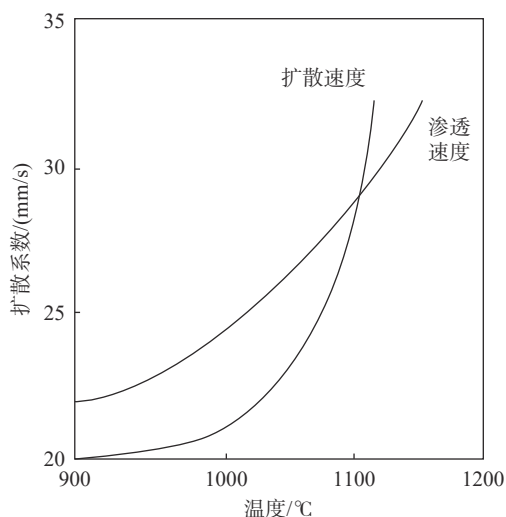


图 4 Cu 的扩散行为示意图

加热温度对氧化层厚度的影响

有研究^[10]表明：钢在加热炉内加热时氧化反应随着温度的升高不断发生变化，加热温度小于 1100℃ 时，氧的扩散速率慢，氧化反应主要发生在晶界，氧化过程较慢；当加热到 1100~1200℃ 时，氧的扩散速度快，氧化反应同时发生在晶内、晶界，氧化过程快速；当加热到大于 1200℃ 时，前期快速氧化产生的氧化层以及氧化活性较低的合金元素在基体与氧化层界面聚集，降低了氧的扩散，氧化反应速度相对前一阶段有所降低，氧化过程达到

了一种不快不慢的平台状。

在炉时间对氧化层厚度的影响

氧化层厚度随在炉时间的增加呈线性变厚，但氧化层妨碍了钢基体与氧气的接触，氧化层变厚的速度比较平缓，加热时间对铜钢氧化过程的影响没有加热温度对氧化过程的影响显著^[10]。而韩乐等^[11]研究认为在其设定的加热工艺制度下，在炉时间对“铜脆”缺陷的影响显著。

改善措施

1) 加热炉内采用弱氧化气氛，减少铸坯表面氧化，减少 Cu 元素因选择性氧化产生富集，从而减少“铜脆”的产生。

2) 加热炉一加热段温度由 1220℃ 降低为 1150℃，减少冷坯在一加热段时表层和次表层的温差，使铸坯均匀加热；二加热段温度提高至 1220℃，使铸坯快速加热到 1080℃ 以上，抑制铜液的渗透速度，减少“铜脆”缺陷的产生。

3) 增加 SPA-H 前其它产品作为过渡材，减少为了保障加热时间导致 SPA-H 在均热段停留时间过长。

4) 因事故导致铸坯在炉时间 ≥ 220 min 时，铸坯做退回处理，不进行轧制。

改善结果

实施改善措施后，SPA-H 没有批量出现表面裂纹和起皮缺陷，在后续多批次轧制中出现过 2 卷边部起皮，即个别钢卷存在问题。金相组织显示起皮位置的裂纹周边有明显的脱碳现象，如图 5 所示；利用扫描电镜观察缺陷，发现非金属夹杂物如

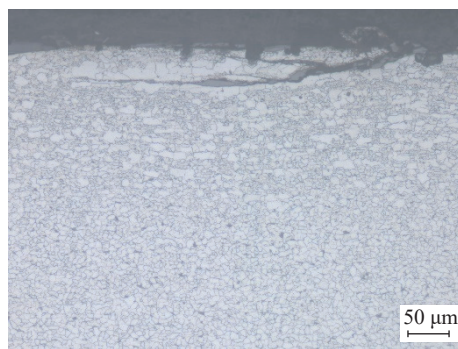


图 5 起皮缺陷横断面脱碳图

图6所示,能谱分析结果铝元素及氧元素异常偏高,正常位置则没有大量的铝元素及氧元素,如表2所示。查询炼钢工艺时发现该钢卷对应的板坯在连铸过程中有拉速波动等工艺异常,这种工艺异常易导致结晶器液面波动,进而导致卷渣,铸坯产生局部缺陷。工艺波动与微观检测结果有一定对应关系,由此可推断起皮缺陷是由铸坯裂纹遗传到钢卷。

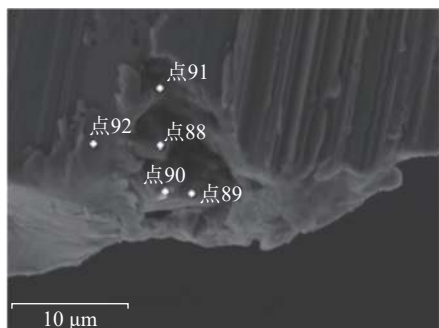


图6 扫描电镜下夹杂物形貌

表2 能谱分析结果(质量分数)

图6位置	O	Al	Si	P	Cr	Mn	Fe
点88	37.65	58.77					3.58
点89	9.53	70.60					19.87
点90	46.55	52.09					1.36
点91	28.32	46.99					24.69
点92			0.41	0.11	0.37	0.53	98.58

结论

(1) 1100℃以下是含铜钢产生表面裂纹的敏感温度区间,快速通过该温度,并且控制较短的在炉时间,可以减少铜液的渗透、避免产生“铜脆”现象。

(2) 加热时间对SPA-H表面裂纹和起皮缺陷影响较大,SPA-H在炉时间不宜超过220 min。

(3) 除了“铜脆”造成的表面裂纹和起皮外,拉速波动导致的卷渣问题也会导致起皮缺陷。

参考文献

- [1] 王畅,于洋,李文远,等.SPA-H钢高温氧化膜生长机理研究.轧钢,2017,34(5):6
- [2] 李新城,陈光,朱伟兴,等.车辆用耐蚀热轧钢板防止铜脆的工艺研究.农业机械学报,2003(6):138
- [3] 刘军,于海涛.耐候钢纵裂成因和控制措施.金属世界,2019(2):41
- [4] 刘友荣,穆海玲,万兰凤,等.耐腐蚀钢“铜脆”成因及防止措施.梅山科技,2010(1):27
- [5] 陈长白,刘庆春,左军,等.提高耐候钢板表面质量的研究.钢铁,1999,34(增刊):881
- [6] 朱学仪.钢的检验手册.北京:冶金工业出版社,1992
- [7] 杨奕,刘振宇,曹光明,等.低合金钢中合金元素高温氧化行为研究.轧钢,2016,33(6):4
- [8] 陈长白.含铜热轧钢板高温快烧工艺的研究//中国金属学会2002年全国轧钢生产技术会议暨轧钢年会.北京,2002
- [9] 刘庆春,陈继林.09CuPTiRE热轧耐候板卷边部缺陷产生原因及改进措施.攀钢技术,2000,23(2):12
- [10] 杨才福,苏航,李丽,等.加热工艺对含铜钢表面氧化的影响.钢铁研究学报,2007(10):48
- [11] 韩乐,王莉,陈玉鑫,等.耐候钢铜脆缺陷的分析与控制.河北冶金,2014(9):12

作者简介:陈琳(1996—),男,重庆人,技术员,2018年毕业于重庆科技学院,现工作于广西盛隆冶金有限公司,主要从事工艺监督、质量管控等工作,通信地址:广西壮族自治区防城港市港口区公车镇海奥城1栋1单元;E-mail:13481708645@qq.com。

通信作者:王旭生(1980—),男,正高级工程师,主要研究方向热轧板带产品开发、应用和质量分析;E-mail:wxslba@163.com。