

Al含量和Cr-Mo微合金化对37Mn钢Φ350 mm铸坯裂纹的影响

扈立,侯强,范淑敏,于潜

(天津钢管制造有限公司技术中心,天津300301)

摘要:通过试验研究和理论分析等手段,明确了柱状晶界面结合力弱是37Mn气瓶钢连铸坯裂纹产生的主要原因。采用拉伸试验、扫描电镜、金属膨胀仪、金相显微镜等研究设备,分析了柱状晶结合力的影响因素。研究表明,当Al含量0.007%增加至0.033%时,使800℃时钢的热塑性显著降低,同时导致A-F/P相变过程体积效应增大,柱状晶晶界位置易形成微裂纹及孔洞;同时晶界位置Al、P、S元素偏析也是形成裂纹的原因之一。在此基础上,提出了降低钢中N含量由0.008 0%降至(0.004 0%~0.006 0%),添加微量Cr(0.20%~0.25%)、Mo(0.05%~0.08%)以及使连铸坯在750~600℃缓冷等措施,有效减轻了晶界相变应力及热应力,避免了37Mn气瓶钢连铸坯裂纹萌发和扩展。

关键词:Al;Cr-Mo微合金化;37Mn钢;连铸坯;裂纹;改进措施

Effect of Al Content and Cr-Mo Microalloying on Crack Formation in 37Mn Steel Φ350 mm Continuous Cast Bloom

Hu Li, Hou Qiang, Fan Shumin, Yu Qian

(Tianjin Pipe Co., Ltd., R & D Center, Tianjin 300301)

Abstract: By experimental research and analysis, it is clear that weak adhesion between columnar grains is the main reason for continuous cast bloom crack of 37Mn gas vessel steel. Factors that affect grain cohesion are analyzed by means of tensile test, SEM and dilatometer equipment, as well as optical microscopy. The results show that as increase in Al content from 0.007% to 0.033%, hot ductility of the steel at 800℃ predominately reduces while the volume effect of A-F/P phase transformation increases. Micro cracks and voids tend to nucleate at grain boundary. Concentration of Al, P, S at grain boundary is also one reason of crack formation at the same time. Improvement measures are brought forward on that basis such as reducing N content from 0.008 0% to (0.004 0%-0.006 0%), adding small amount of Cr (0.20%-0.25%) and Mo (0.05%-0.08%), as well as soft cooling the cast bloom in the range of 750-600℃, the phase transformation stresses and thermal stresses are reduced effectively to avoid crack formation and spreading in the continuous cast bloom of 37Mn gas vessel steel.

Key Words: Al; Cr-Mo Microalloying; 37Mn Steel; Continuous Cast bloom; Crack; Improvement Measure

37Mn系列钢种通常作为气瓶管常用低合金钢种,使用铝(Al)作为脱氧剂,成品钢管中Al元素含量控制在0.005%~0.020%,产品理化性能比较稳定。2017年以来,根据用户对气瓶管产品力学性能的特殊要求,将钢中Al元素含量增加至0.025%~0.040%,在精炼及连铸生产工艺不变的情况下,使用该钢种生产的直径Φ350 mm连铸坯多次出现批量纵向裂纹缺陷图1(a),导致铸坯判废,或者出现轧制毛管开裂。

连铸坯裂纹的形成是应力作用和金属材料高温延展性共同作用的结果,本文从可能导致裂纹形成

的力学因素和材料学特性出发,对连铸坯凝固过程中裂纹的萌发及扩展行为进行理论分析和试验研究,并提出改进措施。

1 裂纹的分布及特征

从发生开裂的连铸坯(直径Φ350 mm)上取横向低倍试样片,使用磁粉渗透法确定裂纹在铸坯横截面内部的位置分布特征,结果如图1(b)所示,裂纹多由1/2半径处起始,向铸坯表面及芯部延伸。观察裂纹附近显微组织发现,裂纹沿柱状晶晶界扩展,如图2,因此,推断裂纹产生原因是柱状晶界面

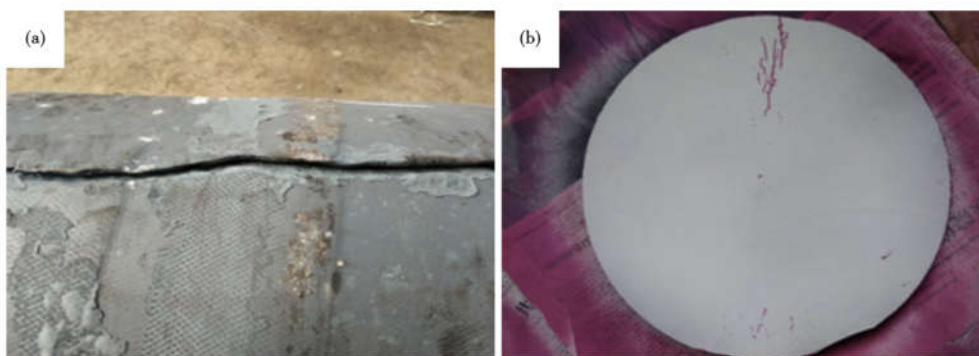


图 1 37Mn 钢 $\Phi 350$ mm 连铸坯裂纹形貌: (a) 表面形貌; (b) 横截面分布
Fig. 1 Morphology of $\Phi 350$ mm continuous cast bloom cracks of 37Mn steel; (a) surface; (b) distribution on cross-section

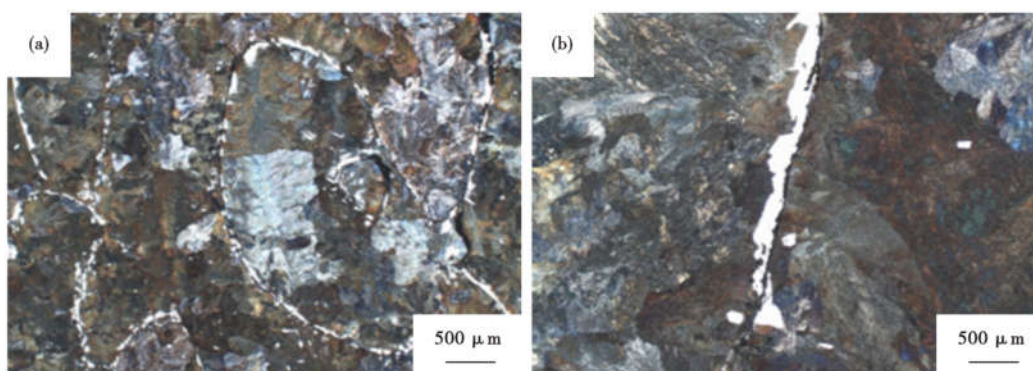


图 2 连铸坯裂纹处显微组织
Fig. 2 Micro-structure nearby cracks of cast bloom

结合力较弱导致的裂纹。

2 气瓶钢性能研究及裂纹成因分析

2.1 晶界结合力

分别从成分不同的两种 37Mn 系列气瓶钢连铸

表 1 试验用 37Mn 钢化学成分/%

Table 1 Chemical composition of tested 37Mn steel/%

样品炉号	C	Mn	Cr	Mo	Al	N
A 炉	0.34	1.54	<0.01	<0.01	0.007	0.007 7
B 炉	0.35	1.55	<0.01	<0.01	0.033	0.007 3

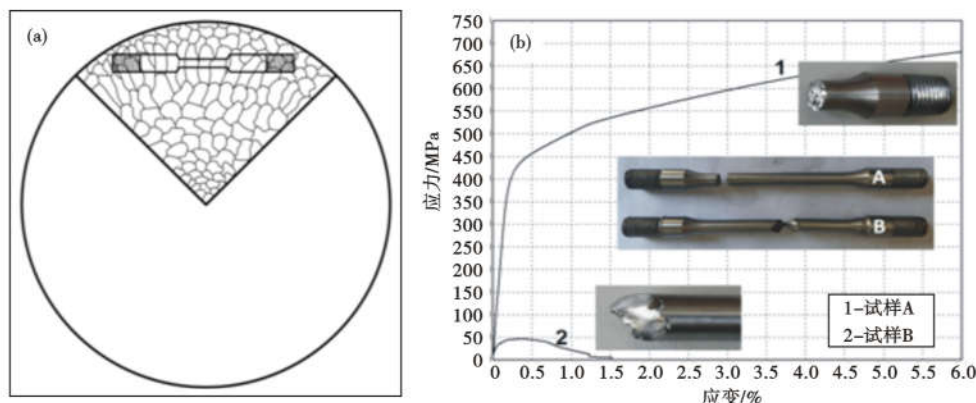


图 3 连铸坯横向拉伸试验: (a) 取样位置; (b) 拉伸强度曲线
Fig. 3 Transversal tensile test of continuous cast bloom; (a) sampling location; (b) stress-strain curves

坯 ($\Phi 350$ mm) 取样进行横向拉伸试验, 拉伸方向垂直于柱状晶晶界, 测试两钢种晶界结合力。试验用

样品成分见表 1 所示。取样位置如图 3(a) 所示。

图 4 所示为拉伸试样断口形貌。可以看出, A

试样拉伸曲线表现出典型的屈服-断裂特征,观察断口宏观形貌,可见断口平齐图 4(a),垂直于拉伸载荷方向,断裂强度 668 MPa,强度级别和断口形貌均

符合铸件特征。而 B 试样无延伸变形,断裂强度仅 50 MPa,断口与试样轴线呈较大角度,断面光滑图见 4(b),符合沿柱状晶界开裂形貌特征。

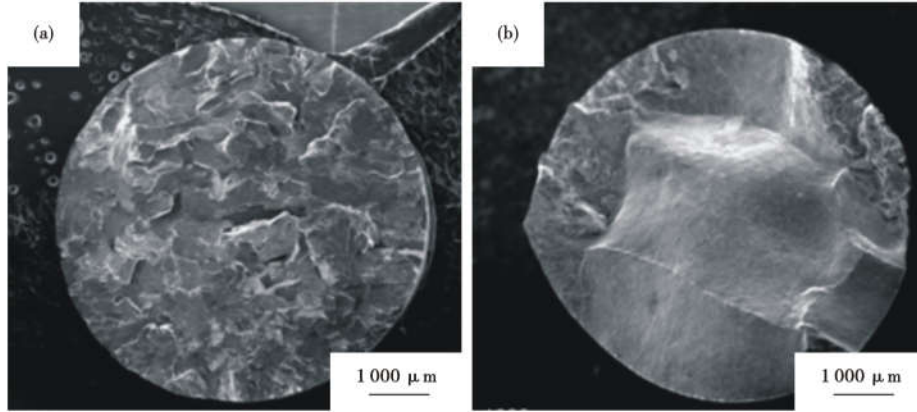


图 4 连铸坯横向拉伸断口形貌:(a) A 炉; (b) B 炉

Fig.4 Fracture morphology of cast bloom transversal tensile samples: (a) heat A; (b) heat B

2.2 钢的热塑性和脆性温度区间

为考察连铸坯在高温状态下的热塑性,分别从表 1 所述样品编号为 A、B 的连铸坯上取纵向热拉伸铸态试样,使用 Gleeble 3500 热模拟试验机对试验钢种进行了高温热塑性试验,试验方案为:将试样

加热至 1 250 $^{\circ}$ C,加热速率 10 $^{\circ}$ C/s,保温 300 s,随后以 10 $^{\circ}$ C/s 冷速分别降至 1 000 $^{\circ}$ C、950 $^{\circ}$ C、900 $^{\circ}$ C、850 $^{\circ}$ C、800 $^{\circ}$ C、700 $^{\circ}$ C 并保温 300 s,试验温度下将试样拉伸至断裂,测量断面收缩率。

图 5、6 分别为 A、B 钢种热塑性断口宏观形貌

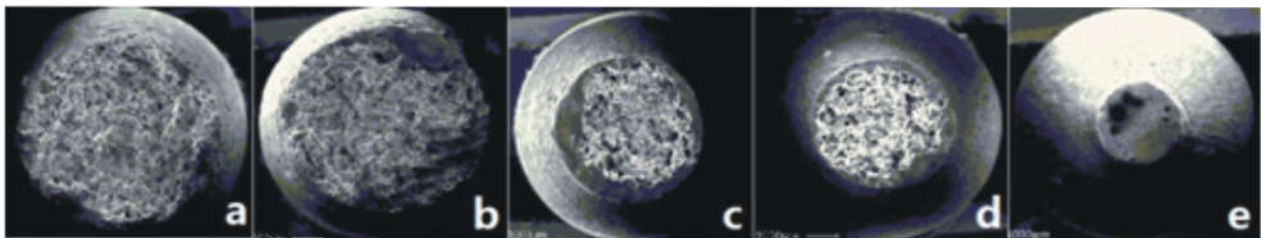


图 5 A 炉铸坯热塑性断口形貌 10 \times :(a)800 $^{\circ}$ C; (b) 850 $^{\circ}$ C; (c) 900 $^{\circ}$ C; (d) 950 $^{\circ}$ C; (e) 1 000 $^{\circ}$ C

Fig.5 Morphology of thermal-plasticity fractures of heat A 10 \times :(a)800 $^{\circ}$ C; (b) 850 $^{\circ}$ C; (c) 900 $^{\circ}$ C; (d) 950 $^{\circ}$ C; (e) 1 000 $^{\circ}$ C

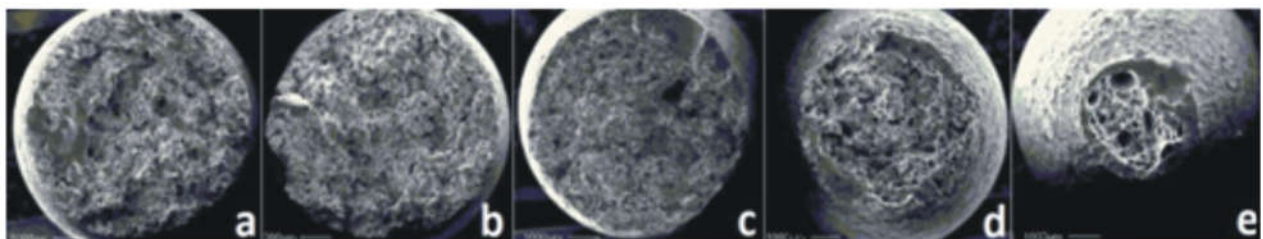


图 6 B 炉铸坯热塑性断口形貌 10 \times :(a)700 $^{\circ}$ C; (b) 800 $^{\circ}$ C; (c) 850 $^{\circ}$ C; (d) 900 $^{\circ}$ C; (e) 950 $^{\circ}$ C

Fig.6 Morphology of thermal-plasticity fractures of heat B 10 \times :(a) 700 $^{\circ}$ C; (b) 800 $^{\circ}$ C; (c) 850 $^{\circ}$ C; (d) 900 $^{\circ}$ C; (e) 950 $^{\circ}$ C

对比。

根据断面直径测量值计算试样的断面收缩率如图 7 所示。

两试验在试验温度范围内均出现了断面收缩率最小值,其中 A 试样最小断面收缩率为 850 $^{\circ}$ C 时的 50%,B 试样的最小断面收缩率出现在 800 $^{\circ}$ C,为

24.5%。试验结果显示,1 000 ℃至 850 ℃区间内 A、B 试样的断面收缩率均十分接近,当温度继续下降至 800 ℃时,A 试样仍能保持接近 60%的断面收缩率,而 B 试样断面收缩率则降低至 24%。

2.3 相变应力及元素偏析

根据 A(奥氏体)→F(铁素体)/P(珠光体)

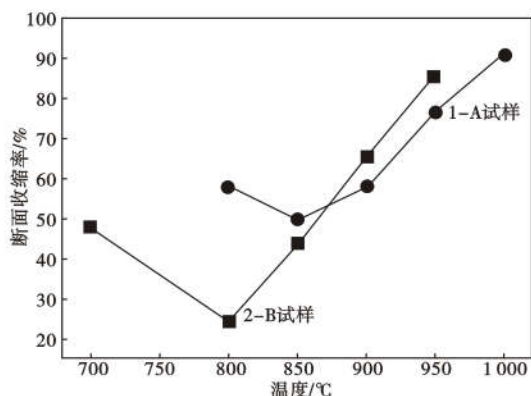


图 7 试验钢铸坯断面收缩率曲线图

Fig. 7 Fracture contraction percentage curves of tested steels cast bloom

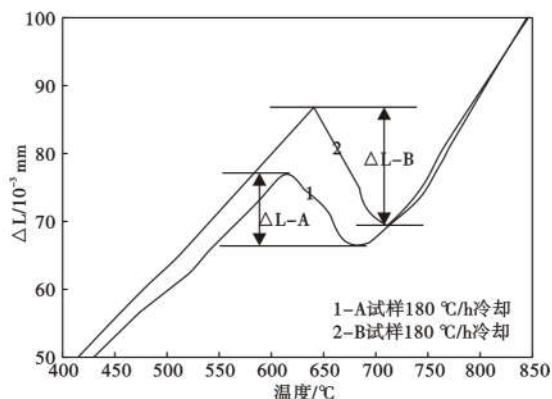


图 8 试验钢铸坯相变过程“伸长量 ΔL -温度”曲线

Fig. 8 “Elongation (ΔL) -Temperature” curves of tested steels cast bloom after phase transformation

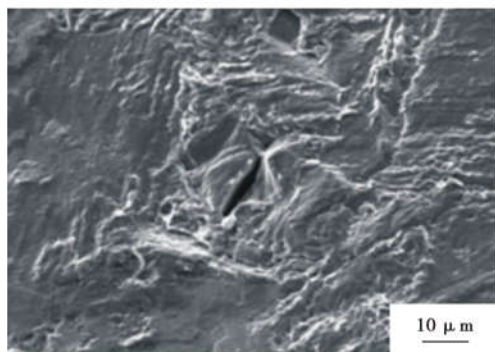


图 9 两炉试验钢铸坯柱状晶界面处微裂纹及孔洞

Fig. 9 Micro cracks and voids on columnar grain boundary of two heats test steel

相变体积变化原理可知,从奥氏体中析出铁素体或珠光体的过程将伴随体积膨胀^[1];与此同时,相变完成后的冷却过程中,由于铁素体和珠光体的热膨胀系数差异,将在两相(组织)界面处产生一定相变应力。

图 8 所示为两试验样在同样冷却速度条件下的相变“伸长量 ΔL -温度”曲线。可以看出,A 试样冷却相变过程 ΔL 较低,B 试样冷却相变过程中产生较大的 ΔL 。在连铸坯冷却过程中,当温度低于奥氏体相变温度(730 ℃附近)时,由于析出铁素体/

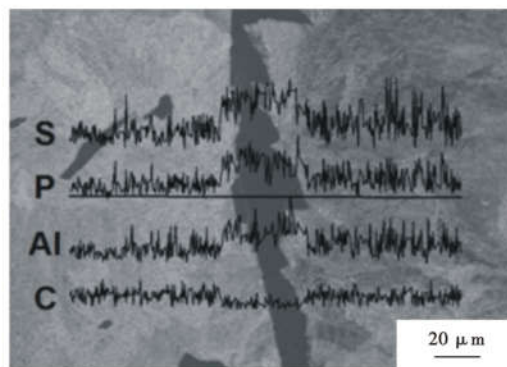


图 10 铸坯晶界及晶粒内部各元素含量分布

Fig. 10 Element concentration distribution along line from inner grain to grain boundary of cast bloom

珠光体导致铸坯体积膨胀,相变完成后随即冷却收缩,由于铁素体和珠光体具有不同的体积效应,且铁素体沿原奥氏体晶界析出,因此,在较大体积效应及较快冷却速度共同作用下,晶界位置可能由于体积收缩产生孔洞及微裂纹(图 9)。

使用扫描电镜电子能谱仪(EDS)线扫描分析方法,对晶界和晶粒内部化学元素偏析程度进行了分析。图 10 为晶界及晶粒内部 C、Al、P、S 元素浓度分布情况。可以看出,晶界位置为先共析铁素体,因此 C 含量出现波谷;而 Al、P、S 元素在晶界位置均出现偏聚,其含量高于晶粒内部各元素含量。

成分偏析对断裂的影响取决于力学载荷条件,在应力作用下,滑移会导致塑性变形,如果滑移过程受到了阻碍,局部应力会超过材料的结合强度,从而导致断裂。晶界不能保证两个相邻单晶之间滑移系的连续性,因此,成为滑移的障碍,位错运动在接近晶界处会受到阻碍,从而发生塞积。在位错塞积的最前端,切应力是非常高的,很容易达到裂纹萌生所需的应力值。因此,成分偏聚也是促进晶界微裂纹萌发的因素之一^[2]。

凝固过程中,在微观偏析的作用下,凝固前沿柱

状晶间易形成低熔点的液相薄膜,减弱凝固前沿的抗变形能力,受到拉伸作用时极易沿柱状晶开裂。最初在结晶器中形成的2~5mm厚的凝固壳为细小的等轴晶,之后凝固组织变为柱状晶。柱状晶的方向基本上与坯壳表面垂直,且平行于热流方向。随着凝固的进行,S、P、Al等元素发生偏析,在固-液界面前沿及枝晶之间富集。含偏析元素较高的晶界在固相线温度 T_s 以下仍然为液态,对于和柱状晶垂直的应力而言,处于液相的晶界几乎没有塑性,当结晶器摩擦引起的应力、坯壳鼓肚应力、热应力、矫直应力、以及由于导辊变形、不对中引起的附加机械应力作用于凝固前沿时,凝固界面率先沿柱状晶晶界开裂形成裂纹并向固相扩展^[3]。

3 改进措施

37Mn钢采用“150t电弧炉→LF→VD→连铸”的生产工艺流程,通过LF、VD精炼方式处理后,出钢容量约为130t。根据试验研究及理论分析结果,针对高Al含量气瓶钢连铸坯内部裂纹缺陷,提出了改进措施,并取得了显著效果。

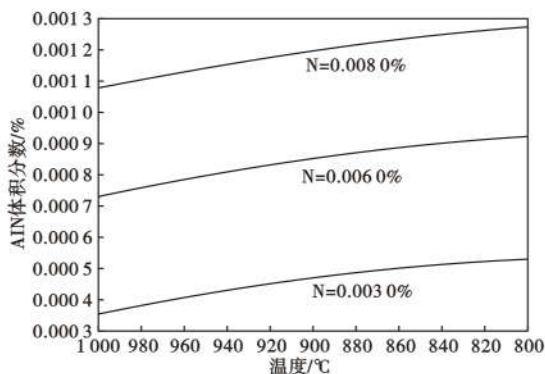


图11 N含量对AlN析出相体积分数的影响
Fig. 11 Effects of N contents on AlN volume fraction

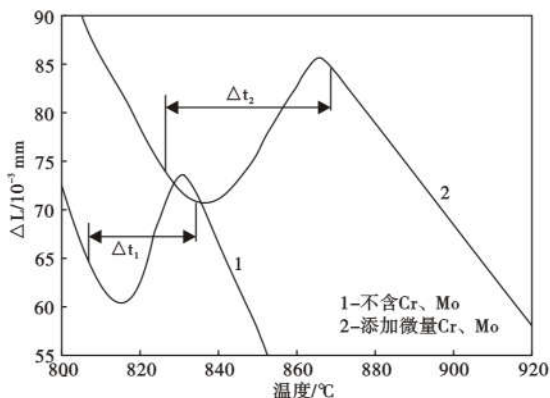


图12 添加微量Cr-Mo后相变完成时间对比
Fig. 12 Effect of micro Cr and Mo addition on phase transformation time

3.1 降低冶炼过程钢水中氮(N)元素含量

AlN在原奥氏体晶界的析出将弱化界面结合力,增加柱状晶开裂风险。从AlN析出动力学角度出发,在Al元素含量不变的条件下,适当降低钢中N含量,从而减少晶界处AlN析出相体积百分数。

AlN在奥氏体(γ)中的固溶度积公式为^[4]:

$$\lg[Al] \cdot [N]_{\gamma} = 1.79 - 7184/T \quad (1)$$

式中:[Al]、[N]分别为固溶态Al、N元素百分含量,T为热力学温度。

以钢中Al元素含量为0.033%为目标值,计算N元素含量与AlN析出相体积分数的关系,结果如图11。可以看出,当N含量由0.0080%降至0.0030%时,AlN体积分数将减少60%,这将显著提高奥氏体晶界结合力。

3.2 添加微量铬(Cr)、钼(Mo)合金元素

铬(Cr)能起到稳定奥氏体组织的作用,在钢中添加少量的铬元素能延缓奥氏体向铁素体/珠光体相变的过程,从而使冷却相变过程的体积变化率降低,逐步释放相变组织应力,可降低柱状晶界面萌生微裂纹的倾向。钼(Mo)是强烈影响珠光体转变动力学的合金元素,研究表明,在共析钢中加入0.8%的Mo,可以使奥氏体分解完成所需时间增加2800倍^[5]。

根据《ISO 11120:2015 无缝钢质气瓶设计、制造和试验标准》^[6]对钢材化学成分的要求,当Cr元素质量分数小于1.5%时,其质量分数波动应小于0.3%,且任何成分下Mo元素质量分数波动都应小于0.15%。考虑到原钢种Cr、Mo均为残余元素(质量分数小于0.01%),因此,控制调整后钢种Cr元素质量分数上限0.3%、Mo元素质量分数上限0.15%,既可以达到微合金化目的,又能满足标准要求。

调整前后连铸坯化学成分实际控制范围见表2。

图12所示为调整成分前后管坯以180℃/h冷却过程的“伸长量 ΔL -时间 t ”曲线对比。可以看出,成分调整后的奥氏体-铁素体/珠光体相变完成时间 t_2 显著大于原钢种相变时间 t_1 ,使得相变过程产生的体积效应能够逐渐释放,避免柱状晶界面应力集中。

3.3 连铸坯冷却过程750~600℃缓冷

图13(a)中曲线1为调整成分后连铸坯180℃/h冷却过程“伸长量 ΔL -时间 t ”曲线。可以看出过冷奥氏体相变发生在740~630℃,为最大程度降低相变体积效应对微观裂纹萌生的不利影响,

表 2 调整前后的 37Mn 钢成分/%
Table 2 Chemical composition of 37Mn steel before and after modification/%

试验钢	C	Mn	Cr	Mo	N	Al
原钢种	0.30~0.40	1.35~1.65	<0.01	<0.01	0.008 0	0.035
调整后	0.30~0.40	1.35~1.65	0.20~0.25	0.05~0.08	0.004 0~0.006 0	0.034

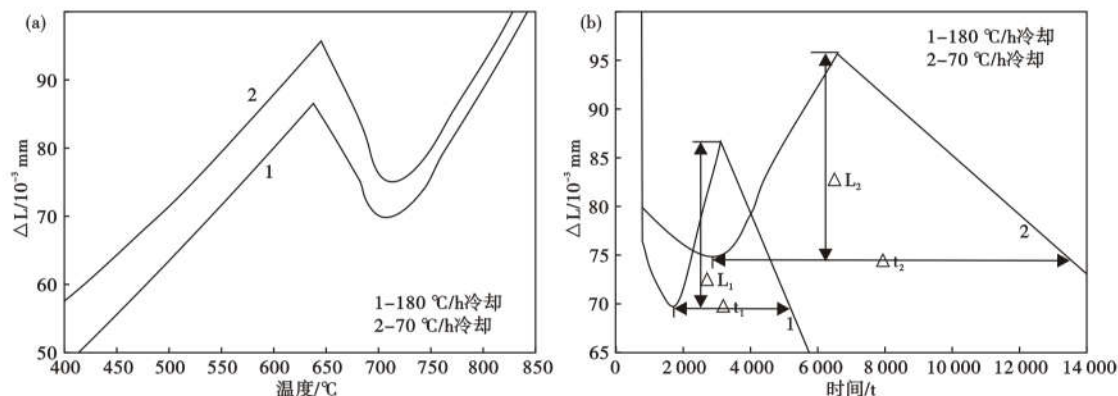


图 13 调整后 37Mn 钢连铸坯冷却过程相变曲线 (a) “ ΔL -温度”曲线; (b) “ ΔL -时间”曲线

Fig. 13 Phase transformation curves of cooling process of modified 37Mn steel cast bloom: (a) ΔL -temperature curves; (b) ΔL -time curves

考虑在 750~600 °C 对连铸坯采取缓冷措施,以降低相变体积变化率。

图 13(a) 曲线 2 为调整成分后连铸坯 70 °C/h 冷却过程“伸长量 ΔL -时间 t ”曲线。对比结果显示,冷速变化对相变伸长量 ΔL 影响不大,仅由于冷速缓慢使相变特征温度 Ar_3 和 Ar_1 略有升高,试样伸长量 ΔL_1 与 ΔL_2 几乎相等。

图 13(b) 为调整成分后连铸坯在两种冷速下的“伸长量 ΔL -相变完成时间”曲线对比。可以看出,缓冷条件下相变完成时间 Δt_2 显著大于快冷相变完成时间 Δt_1 ,这就避免了柱状晶晶界位置发生急剧“膨胀-收缩”现象,从而降低发生裂纹概率。

3.4 实施效果

采取上述改进措施以来,气瓶钢连铸坯废品率由 0.95% (2017 年) 和 0.89% (2018 年) 下降至 0.065% (2019 年),合格率显著提升。

4 结论

(1) 连铸坯裂纹的产生与柱状晶晶界结合力弱有关,Al 含量增加使 800 °C 时钢的热塑性显著降低,同时导致奥氏体 \rightarrow 铁素体/珠光体相变过程体积

效应增大,柱状晶晶界位置易形成微裂纹及孔洞;

(2) 晶界位置存在 Al、P、S 元素偏析,凝固前沿柱状晶间易形成低熔点液相薄膜,是形成裂纹的原因之一;

(3) 通过降低钢中 N 元素含量、适当添加微量 Cr、Mo 合金元素以及使连铸坯在 750~600 °C 缓冷等措施,可有效减轻晶界相变应力及热应力,提高 37Mn 系列连铸坯检验合格率。

参考文献

- [1] 徐光. 金属材料 CCT 曲线测定及绘制[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [2] 蔡兆镇, 朱苗勇. 钢凝固两相区溶质元素的微观偏析及其对连铸坯表面纵裂纹的影响[J]. 金属学报, 2009, 45(8): 7.
- [3] 窦坤, 卿家胜, 王雷, 等. 基于微观偏析模型的连铸方坯内裂纹敏感性研究[J]. 金属学报, 2014, 50(12): 8.
- [4] 雍岐龙. 钢铁材料中的第二相[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006.
- [5] 孙珍宝, 朱谱藩. 合金钢手册. 上册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984.
- [6] UNE-EN ISO 11120-2015, Gas cylinders-Refillable Seamless Steel Tubes of Water Capacity Between 150 l and 3000 l-Design, Construction and Testing (ISO 11120:2015)[S].