

低碳冷轧搪瓷钢 DC01EK 研发及抗鳞爆性能研究

厚健龙, 于永业, 向 华, 李 堃
(安阳钢铁集团有限责任公司, 安阳 455004)

摘 要: 通过安钢 1 780 mm 热连轧-1 550 mm 冷轧生产线研发了 1.8 mm 的低碳冷轧搪瓷钢 DC01EK($\% : C \leq 0.06, Si \leq 0.03, Mn: 0.15 \sim 0.25, P \leq 0.015, S: 0.010 \sim 0.020, Al: 0.020 \sim 0.040, B: 0.001 \sim 0.002$) 和抗鳞爆性能研究。热轧采用直接热装工艺, 终轧温度 890 °C, 卷取温度 720 °C, 控制 BN、MnS 和 Fe₃C 第二相粒子析出, 以提高抗鳞爆性能, 采用 810 °C 退火温度, 提高了低碳冷轧搪瓷钢 DC01EK 的冲压性能。结果表明: 低碳冷轧搪瓷钢 DC01EK 屈服强度在 208 ~ 239 MPa, 抗拉强度在 333 ~ 348 MPa, 伸长率 > 36%, 其金相组织为铁素体和珠光体, 能够满足冲压成形要求。并通过氢渗透试验, 研究了硼元素及第二相粒子对低碳冷轧搪瓷钢抗鳞爆性能影响。

关键词: 搪瓷钢 DC01EK; 第二相粒子; 抗鳞爆性能

Development and Research on Fishing Scaling Resistance of Low Carbon Cold Rolled Enamel Steel DC01EK

Hou Jianlong, Yu Yongye, Xiang Hua, Li Kun
(Anyang Iron and Steel Group Co., Ltd., Anyang 455004)

Abstract: Low-carbon cold-rolled fishing scaling resistance enamel steel DC01EK($\% : C \leq 0.06, Si \leq 0.03, Mn: 0.15 \sim 0.25, P \leq 0.015, S: 0.010 \sim 0.020, Al: 0.020 \sim 0.040, B: 0.001 \sim 0.002$) 1.8 mm sheet is developed by angang 1 780 mm hot continuous rolling -1 550 mm cold rolling production line. With direct hot charging hot rolling process, final rolling at 890 °C, and coiling at 720 °C, the precipitation of the second phase particles of BN, MNS and Fe₃C is controlled to improve fishing scaling resistance of steel. The annealing temperature 810 °C is adopted to improve the stamping performance of low-carbon cold-rolled enamel steel DC01EK. The results show that of low-carbon cold-rolled enamel steel DC01EK the yield strength is 208-239 MPa, the tensile strength is 333-348 MPa, and the elongation > 36%. Its metallographic structure is ferrite and pearlite, which can meet the requirements of stamping forming. The effects of boron and second phase particles on the phosphorus explosion resistance of low carbon cold rolled enamel steel are studied by hydrogen permeation test.

Key Words: Enamel Steel DC01EK; Second-Phase Particle; Fishing Scaling Resistance

搪瓷钢由于无毒性、表面美观、稳定性良好及易清洁等优点被广泛应用于家电制造、建筑装饰等行业^[1]。搪瓷用钢的鳞爆是影响搪瓷钢质量的主要问题之一, 而提高其贮氢性能, 是控制鳞爆现象发生的关键所在。钢板贮氢能力主要受到晶界、位错和第二相粒子贮氢陷阱的影响, 贮氢陷阱越多, 钢板的贮氢能力越强, 其抗鳞爆性能越强^[2]。安阳钢铁集团有限责任公司(下称安钢)生产的低碳冷轧搪瓷钢 DC01EK, 主要用来生产热水器内胆, 综合考虑材料的冲压成形性能, 以第二相粒子为贮氢陷阱, 设计了化学成分体系, 并制定了工艺参数, 进行了氢渗透对比试验, 研究了合金元素硼和第二相粒子对氢渗透的影响, 研发出了 1.8 mm × 1 250 mm 抗鳞爆性能优良的低碳冷轧搪瓷钢 DC01EK。

1 低碳搪瓷钢技术要求和工艺

安钢参照 GB/T 13790-2008《搪瓷用冷轧低碳钢板及钢带》标准, 结合实际生产, 制订了低碳冷轧搪瓷钢 DC01EK 的化学成分, 具体要求见表 1。在低碳冷轧搪瓷钢中, 一般以 BN、MnS 和 Fe₃C 第二相粒子为氢陷阱贮氢, 提高搪瓷钢的抗鳞爆性能^[2]。钢中的碳含量过高, 易使搪瓷制品表面出现气泡缺陷, 影响其冲压性能, 并降低了瓷釉与钢板之间的密着性; 硅固溶在铁素体中, 增强了钢的强度, 但降低了塑性, 因此, 需要适当控制钢中的硅含量^[3]; 锰和硫结合生成的硫化锰, 可作为第二相粒子提高钢的抗鳞爆性能, 但锰提高钢的强度, 降低塑性, 硫对钢的冲压有一定的影响, 同时考虑 Mn/S 比的影响, 将

Mn/S 适当控制在 10 以上;硼在钢中可以起到强化晶界的作用,硼化物和硼偏析的晶界能增加了捕氢

能力,阻止热释氢向搪瓷层钢界面扩散和积聚,可防止鳞爆现象的产生。

表 1 低碳冷轧搪瓷钢 DC01EK 的化学成分要求/%

Table 1 Chemical composition requirements of low carbon cold rolled enamel steel DC01EK /%

项目	C	Si	Mn	P	S	Als	B
标准	≤0.08	≤0.05	0.10~0.30	≤0.025	≤0.025	0.020~0.060	0.0008~0.0030
控制	≤0.06	≤0.03	0.15~0.25	≤0.015	0.010~0.020	0.020~0.040	0.0010~0.0020

表 2 低碳冷轧搪瓷钢 DC01EK 的力学性能要求

Table 2 Requirements for mechanical properties of low carbon cold rolled enamel steel DC01EK

屈服强度 (R_{cl})/MPa	抗拉强度 (R_m)/MPa	断后伸长率 (A_{80mm})/%
≤280	270~410	≥30

低碳冷轧搪瓷钢 DC01EK 主要用于制作热水器内胆,除对强度有要求外,要求其具有一定的冲压性能,确保成形时不开裂,其力学性能要求见表 2。

冷轧低碳搪瓷钢 DC01EK 生产工艺路线为:150 t 转炉冶炼-170 t LF 精炼-双流板坯连铸机-1 780 mm 热连轧-1 550 mm 酸连轧-1 550 mm 连续退火-性能检验-判定入库。

2 生产工艺

2.1 冶炼工艺

入炉采用自产洁净优质废钢和优质冶金石灰、轻烧白云石,转炉采用滑板挡渣,严格控制下渣量。在 LF 进行脱氧、合金化及去除夹杂物,进站后快速造白渣,保证白渣保持时间,并进行钙处理,软搅拌时间 > 10 min 后出站,确保钢水温度和成分满足目标要求。连铸全程保护浇注,采用喇叭形长水口浸入式开浇,用氩气和密封垫密封,并用钢包下渣自动检测防止下渣。中间包过热度在 15~30℃,使用低碳钢中间包覆盖剂和保护渣,结晶器采用液面自动控制,液面稳定在 ±5 mm。采用恒拉速浇注,结晶器和二冷采用强冷,浇铸成 230 mm × 1 280 mm 的合格板坯。

2.2 热轧工艺

大部分第二相粒子是在热轧和卷取过程中析出的,其数量和尺寸主要受到热轧工艺参数的影响^[4-6]。板坯尽量采用直装或热装制度,加热炉采用微正压控制,保证还原性气氛,出炉温度控制在 1 180~1 230℃,在炉时间控制在 120~170 min,终轧温度设定为 890℃,层流采用前段稀疏冷却。研究表明^[7-8],在低碳含硼搪瓷钢中,硼与氮先结合形成 BN 析出,卷取温度影响铁素体中 MnS 析出尺寸

分布密度向小粒径方向移动,但是 MnS 总体尺寸分布范围变化不大。考虑到低碳冷轧搪瓷钢的冲压性能,将卷取温度设定为 720℃。

2.3 酸连轧及退火工艺

随冷轧压下率增加,氢渗透时间延长,会产生大量的位错和显微空穴,提高了钢板的贮氢能力和抗鳞爆性能^[9]。且冷轧压下率增大,可提高钢板的各向同性,细化 Fe₃C 颗粒,能显著提高钢板的贮氢能力,考虑到安钢 1 550 mm 酸洗冷连轧机组(简称酸连轧)的轧制能力,将搪瓷钢 DC01EK 的酸连轧压缩比控制在 70%~80%。同时变形组织影响搪瓷钢的氢扩散和搪瓷钢的抗鳞爆性能,当退火温度较低时,氢扩散系数很小,但会产生鳞爆,随着退火温度的升高,氢扩散系数增大,抗鳞爆性能较好,但随着退火温度的继续升高,晶粒粗化,抗鳞爆性能降低。

3 组织性能分析及抗鳞爆性能研究

3.1 力学性能

从表 3 可以看出,退火温度在 770~830℃,其屈服强度在 180~260 MPa,抗拉强度在 320~380 MPa,断后伸长率 ≥ 36%,各项性能指标均满足国标要求。但随着退火温度的升高,其屈服强度、抗拉强度有所下降,但断后伸率先升高,当退火温度到 830℃ 出现下降。

3.2 金相组织

从图 1 中可以看出,其组织为铁素体和少量的珠光体,铁素体晶粒度 6.0~7.5 级,铁素体晶粒度

表 3 退火温度对低碳冷轧搪瓷钢 DC01EK 1.8 mm 板力学性能的影响

Table 3 Effect of annealing temperature on mechanical properties of low carbon cold rolled enamel steel DC01EK 1.8 mm sheet

序号	退火温度/℃	屈服强度 (R_{cl})/MPa	抗拉强度 (R_m)/MPa	断后伸长率 (A_{80mm})/%
1	830 ± 10	186~205	323~345	36.9~39.2
2	810 ± 10	208~239	333~348	38.5~43.7
3	790 ± 10	232~245	347~379	35.8~39.4
4	770 ± 10	242~256	352~378	35.6~38.8

虽相差不大,但随退火温度的升高,晶粒变大,在晶界上的条状物随着温度的升高也在逐渐增加。选取图 1(C) 典型试验样进行了扫描电镜分析,从图 2 (a) 可以看出,在铁素体晶界上分布着条状物和珠

光体,珠光体基本上呈岛状分布在几个晶界交汇处,利用能谱分析可知,晶界上的条状物为 Fe_3C ,如图 2(b) 所示。

3.3 抗磷爆性能研究

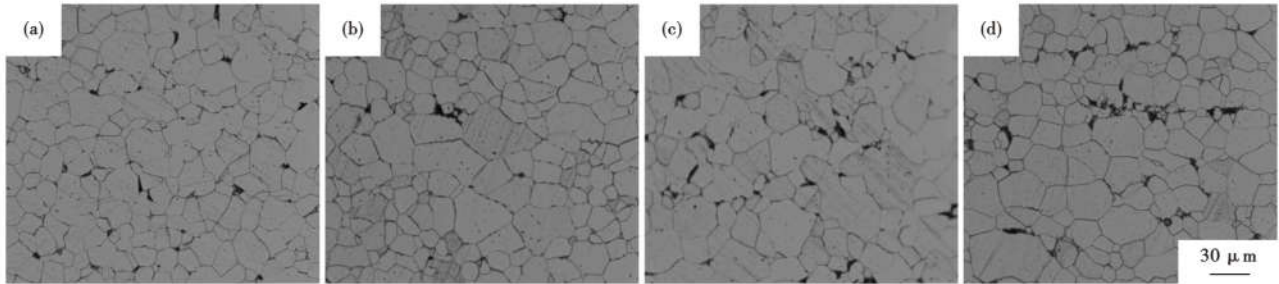


图 1 770 °C (a), 790 °C (b), 810 °C (c) 和 830 °C (d) 退火的低碳冷轧搪瓷钢 DC01EK 组织

Fig. 1 Microstructure of low carbon cold rolled enamel steel DC01EK annealed at 770 °C (a), 790 °C (b), 810 °C (c) and 830 °C (d)

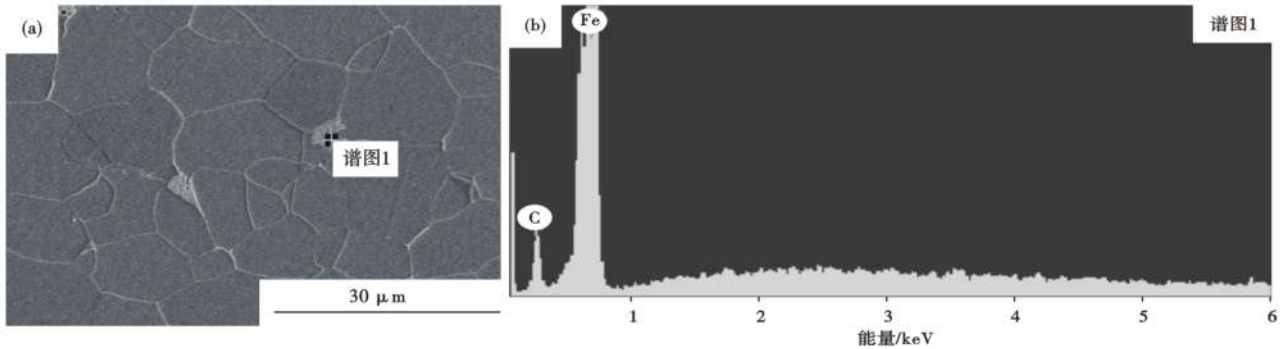


图 2 810 °C 的退火低碳冷轧搪瓷钢 DC01EK 晶界上条状碳化物分析:(a) 扫描电镜图;(b) 能谱分析

Fig. 2 Analysis of strip carbide on grain boundary of low carbon cold rolled enamel steel DC01EK annealed at 810 °C : (a) Scanning electron microscope figure; (b) Energy spectrum analysis

3.3.1 试验方法

按照 EN 10209-2013 提供的方法,测定低碳冷轧搪瓷钢 DC01EK 氢渗透曲线,将钢材切割成尺寸为 75 mm × 75 mm 的试样,在 75 °C 用硅酸钠溶液脱脂 5 min 并冲洗干净。在 25 °C 室温,将配好的 6% H_2SO_4 + 0.25 g/L $HgCl_2$ 和 0.50 g/L As_2O_3 溶液加入氢渗透试验仪器中,得到毛细管液面高度与氢渗透时间曲线,采用切线法确定氢渗透时间。

冷轧钢板抗搪瓷磷爆敏感性 $TH \geq 6.7 \text{ min/mm}^2$,钢板的抗磷爆性能合格^[10],其计算公式如式(1):

$$TH = t_b/d^2 \quad (1)$$

式中: t_b 为试样的氢渗透时间(min),d 为试样的厚度(mm)。

3.3.2 合金元素硼对氢渗透的影响

对比试验结果表明,不含硼低碳冷轧搪瓷钢抗

搪瓷磷爆敏感性 TH 值为 9.58 min/mm^2 ,含硼钢抗搪瓷磷爆敏感性 TH 值为 12.55 min/mm^2 ,由于硼的加入,形成了 BN 析出相,延长了贮氢时间,提高了其贮氢能力。

3.3.3 第二相粒子对氢渗透的影响

钢中的第二相粒子作为不可逆陷阱,可明显提高钢板的贮氢性能,如图 3 所示,第二相粒子 MnS 分布在钢中提高了贮氢性能,且随着退火温度的升高,MnS 和 BN 的颗粒大小和数量基本上保持不变,

表 4 不同退火温度氢渗透时间

Table 4 Hydrogen permeation time at different annealing temperatures

退火温度/°C	氢渗透时间/s	试样厚度/mm	抗搪瓷磷爆敏感性 TH 值/($\text{min} \cdot \text{mm}^{-2}$)
770	2 099	1.80	10.80
790	2 406	1.80	12.38
810	2 498	1.80	12.85
830	2 225	1.80	11.45

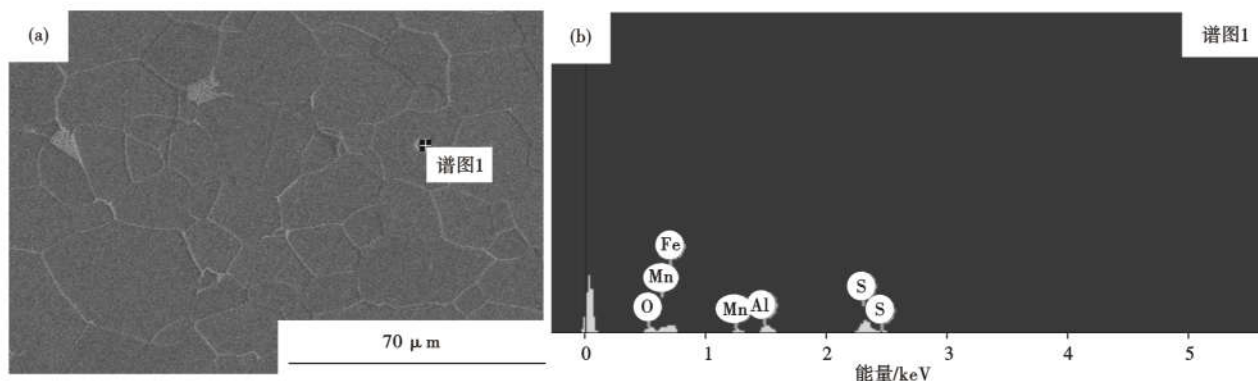


图 3 低碳冷轧搪瓷钢 DC01EK 第二相粒子 MnS 的 (a) 扫描电镜图; (b) 能谱分析

Fig. 3 Cold rolled low carbon enamel steel DC01EK second phase particles MnS: (a) SEM; (b) Energy spectrum

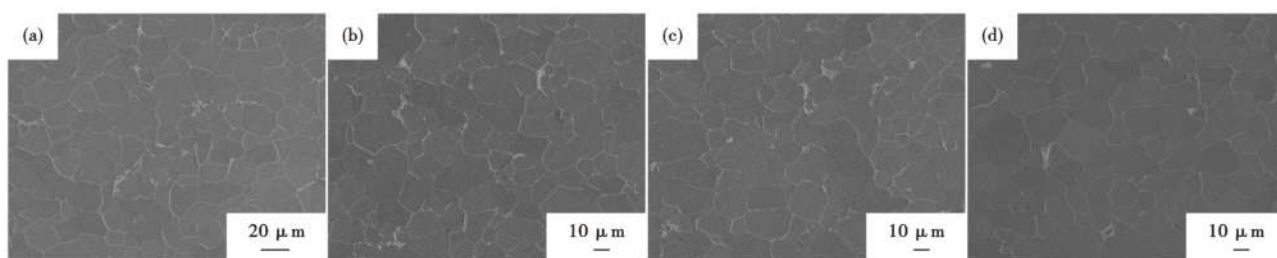


图 4 退火温度对低碳冷轧搪瓷钢 DC01EK 晶界 Fe_3C 析出的影响 (a) 770 °C; (b) 790 °C; (c) 810 °C; (d) 830 °C, SEM

Fig. 4 Effect of annealing temperature on Fe_3C precipitated at grain boundary of low carbon cold rolled enamel steel DC01EK: (a) 770 °C; (b) 790 °C; (c) 810 °C; (d) 830 °C, SEM

但退火温度的变化,影响 Fe_3C 的数量和分布。图 4 为不同退火温度低碳冷轧搪瓷钢 DC01EK 扫描电镜组织,从图 4 中看出,条状或者网状的 Fe_3C 随着退火温度的升高逐渐增加,当退火温度到 830 °C 时, Fe_3C 在晶界析出明显减少。表 4 为对应的不同退火温度氢渗透时间,随着退火温度升高,低碳冷轧搪瓷钢 DC01EK 氢渗透时间先增加,退火温度在 810 °C 时,氢渗透时间最长,830 °C 时,氢渗透时间降低,这主要是 Fe_3C 提高了低碳冷轧搪瓷钢 DC01EK 的抗鳞爆性能。

4 结论

(1) 研发的低碳冷轧搪瓷钢 DC01EK,以 BN、

MnS 和 Fe_3C 第二相粒子为氢陷阱,热轧终轧温度 890 °C,卷取温度 720 °C,压缩比在 70% ~ 80%,退火温度在 810 °C 时,其屈服强度 208 ~ 239 MPa,抗拉强度 333 ~ 348 MPa,伸长率 38.5% ~ 43.7%,力学性能最佳,完全满足热水器内胆冲压成形要求。

(2) DC01EK 组织为铁素体和少量的珠光体,在晶界上存在条状 Fe_3C 和珠光体,珠光体基本上呈岛状分布在三个晶界交汇处。

(3) MnS、 Fe_3C 和 BN 第二相粒子作为不可逆陷阱,可以延长氢渗透时间,能够明显提高钢板的贮氢性能,提高了低碳冷轧搪瓷钢 DC01EK 的抗鳞爆性能。

参考文献

- [1] 曹红,徐春,赵曼玲. 卷取温度对热轧搪瓷钢板抗鳞爆性能的影响[J]. 上海金属, 2020, 42(3): 44-50.
- [2] 张丹,杜林秀,秦盛伟,等. 退火方式对低碳冷轧搪瓷用钢组织性能的影响[J]. 轧钢, 2012, 29(5): 1-4.
- [3] 王艳,何晋,辛建卿. 热水器内胆用热轧搪瓷钢的开发与性能[J]. 特殊钢, 2021, 42(2): 75-77.
- [4] 范鼎东,张建平,肖丽俊,等. 硼微合金化对 SPHC 钢组织、析出物以及屈服强度的影响[J]. 钢铁, 2006, 41(9): 60-64.
- [5] 王静,李长春,田海涛,等. 冷轧冲压用钢 SPHC 热轧工艺研究[J]. 河南冶金, 2012, 20(2): 12-14.
- [6] 冯晓勇,李梦英,田秀刚,等. 添加微量元素硼对热轧低碳钢性能的影响[J]. 轧钢, 2017, 34(6): 66-70.
- [7] 李培松,肖丽俊,谢植,等. 低碳钢中 AlN 和 BN 竞争析出热力学分析[J]. 钢铁研究学报, 2009, 21(5): 16-18.
- [8] 王岩,赵爱民,陈银莉,等. 不同卷取温度低碳钢性能及硫化物析出的研究[J]. 钢铁, 2011, 46(1): 60-64.
- [9] 孙全社,徐春,蒋伟忠. 合金元素对冷轧钢板搪涂性能的影响[J]. 玻璃与搪瓷, 2015, 43(6): 1-5.
- [10] 徐春,曹红,饶德怀,等. 3 种测试溶液对搪瓷用钢抗鳞爆性能评价指标的影响[J]. 玻璃与搪瓷, 2019, 47(2): 42-49.