

## Cu、As、Sn 对 C-Mn 钢热轧板表面质量的影响

耿明山<sup>1</sup> 王新华<sup>1</sup> 张炯明<sup>1</sup> 肖寄光<sup>2</sup> 何矿年<sup>2</sup>

(1 北京科技大学冶金与生态工程学院,北京 100083; 2 韶关钢铁集团有限公司,韶关 512123)

**摘要** 通过扫描电子显微镜和 X-射线能谱分析研究了 C-Mn 钢(%:0.13~0.20C、1.00~1.60Mn、0.09Cu、0.07As、0.05Sn)连铸坯热轧的 25 mm 板表面微裂纹。结果表明,热轧板表面裂纹两侧存在薄的氧化脱碳层,裂纹沿晶界开裂,裂纹附近的基体处存在 Cu、As、Sn 低熔点富集相。实际生产中当钢中的 Cu、As、Sn 含量分别控制 ≤ 0.02%,可基本消除热轧板表面网状裂纹。

**关键词** Cu、As、Sn C-Mn 钢 热轧板 表面裂纹 低熔富集相

## Effect of Cu, As, Sn on Surface Quality of Hot Rolled Plate of C-Mn Steel

Geng Mingshan<sup>1</sup>, Wang Xinhua<sup>1</sup>, Zhang Jiongming<sup>1</sup>, Xiao Jiguang<sup>2</sup> and He Kuangnian<sup>2</sup>

(1 School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083; 2 Shaoguan Iron and Steel Group Co Ltd, Shaoguan 512123)

**Abstract** The surface micro cracks of 25 mm hot rolled plate rolled by cast slab of C-Mn steel (0.13 ~ 0.20C, 1.00 ~ 1.60Mn, 0.09Cu, 0.07As, 0.05Sn) have been studied by scanning electron microscope and X-ray energy dispersive spectrometer. Results showed that there was thin oxidizing-decarburizing layer at both sides of surface crack, the crack fractured along grain-boundary and the low-melting-point Cu-As-Sn enriched phases existed at steel matrix near crack. In production practice, as Cu, As, Sn content in steel was respectively controlled ≤ 0.02%, the surface net cracks of hot rolled plate were basically eliminated.

**Material Index** Cu, As, Sn, C-Mn Steel, Hot Rolled Plate, Surface Crack, Low-Melting-Point Enriched Phase

钢中的残存元素(Cu、As、Sn、Sb)熔点低、氧化位能比铁低且在晶界易偏聚,在铁没有氧化前固溶 在钢基体中,板坯在高温冷却、二次加热过程中,残余元素偏聚在 γ 晶界,同时由于铁优先氧化,残存元素在氧化铁层与钢基体层之间析出,在板坯表面逐渐富集,形成低熔点富集相<sup>[1,2]</sup>。

Cu 元素在 γ 晶界的偏聚降低了 γ 晶界的能量,使晶界强度急剧降低,推迟了 γ 向铁素体的转变温度,使 γ 晶界在很宽的温度范围内存在薄膜状铁素体,当应变速率为 10<sup>-4</sup> ~ 10<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>时,应变会在铁素体中集中,裂纹就很容易沿着 γ 晶界延伸<sup>[2,3]</sup>。

对韶钢三炼钢生产的 C-Mn 钢宽板坯轧制热轧板材表面质量的检测得出,铸坯表面未发现存在明显的表面裂纹缺陷,但热轧板整个板材上下表面存在大量的表面微裂纹(图 1),对 25 mm C-Mn 钢中板进行化学成分的分析表明(表 1),钢中 Cu、As、Sn 含量分别为 0.09%、0.07% 和 0.05%。本试验对连铸坯和中板的氧化层、基层进行分析,以便得出 Cu、As、Sn 对热轧板表面质量的影响。

### 1 铸坯表面和氧化层分析

在铸坯内外弧表面取样,位置包括铸坯宽面边



图 1 C-Mn 钢热轧板表面微裂纹形貌

Fig. 1 Morphology of hot rolled plate surface micro-cracks of C-Mn steel

表 1 C-Mn 钢 25 mm 热轧板的化学成分/%

Table 1 Chemical composition of 25 mm hot rolled plate of C-Mn steel / %

C	Si	Mn	P	S	Cu	As	Sn
0.13 ~ 0.20	0.50	1.00 ~ 1.60	0.020	0.020	0.09	0.07	0.05

缘、铸坯宽面铸坯中心、铸坯宽面1/4位置分别选取

小块试样,通过酸侵蚀试验和铸坯试样表面刨掉 0.5, 1.0, 1.5 mm, 发现铸坯表面不存在网状裂纹、表面微裂纹或星状裂纹。

从 X 射线能谱仪 (X-EDS) 线扫描 (图 2a, b, c) 可得, 铸坯氧化层存在明显的分层现象, 靠近连铸坯表面的氧化层相对比较疏松, 存在一定量的孔洞, 第 2 层氧化层相对比较致密, 第 2 层氧化层和基体界面弯曲形貌, 在表层氧化层和第 2 层氧化层之间存

在明显的 Cu、As、Sn 的同时富集相。通过对氧化层和基体层界面分析发现, 在氧化层和基体层界面位置处不存在明显的 Cu、As 和 Sn 的同时富集现象。

对连铸坯氧化层中的富集相分析 (图 2d 位置 1), 发现存在 As 和 Sn 的富集相。As 和 Sn 的原子个数比接近 1 : 1 (表 2), 通过对比二元 As-Sn 相图, 发现 As 和 Sn 能够生成 AsSn 低熔点物质, AsSn 为立方体结构, 熔点在 605 °C。

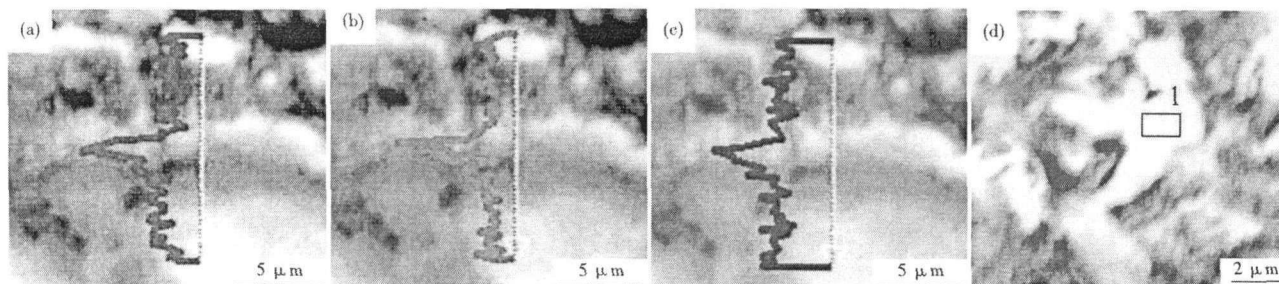


图 2 C-Mn 钢铸坯氧化层-基体 X-EDS 线扫描 (a- Cu, b- As, c- Sn); 表 2 中连铸坯氧化层分析位置 (d)

Fig. 2 X-EDS line scanning spectrum at scale-base metal of cast slab of C-Mn steel (a- Cu; b- As; c-Sn); analysis of scale at location 1 (Table 2) in cast slab scale of C-Mn steel (d)

表 2 C-Mn 钢连铸坯氧化铁层化学成分能谱分析 / %  
Table 2 Analysis of cast slab scale of C-Mn steel by X-ray energy dispersive spectrometer (X-EDS) / %

含量类别	Si	Ca	Mn	Fe	As	Sn
质量	1.09	0.36	2.13	95.83	0.23	0.36
原子	2.16	0.50	2.15	94.85	0.17	0.17

## 2 热轧板氧化层和裂纹附近基层的分析

热轧中板表面微裂纹的延伸与钢的组织无关, 裂纹两侧的氧化脱碳层薄, 裂纹沿晶界开裂 (图 3a)。

对热轧板试样裂纹附近氧化层化学成分能谱分

析表明, 热轧板有明显的 Cu、As、Sn 的同时富集, 其中以 As 的富集程度最为明显 (表 3)。

X-EDS 线扫描分析发现, 氧化层和基体层界面比较光滑, 氧化层厚度较薄, 氧化层较疏松, 在基体层中 Cu、Sn 含量明显高于氧化层中 Cu、Sn 含量; As 含量在氧化层和基体层界面位置处含量比较高, 基体层中 As 含量略高于氧化层中 As 含量 (图 3b)。

表 4 能谱分析表明, 裂纹两侧氧化层内 Cu、As、Sn 含量都较高, As 和 Sn 含量分别超过了 5%, Cu

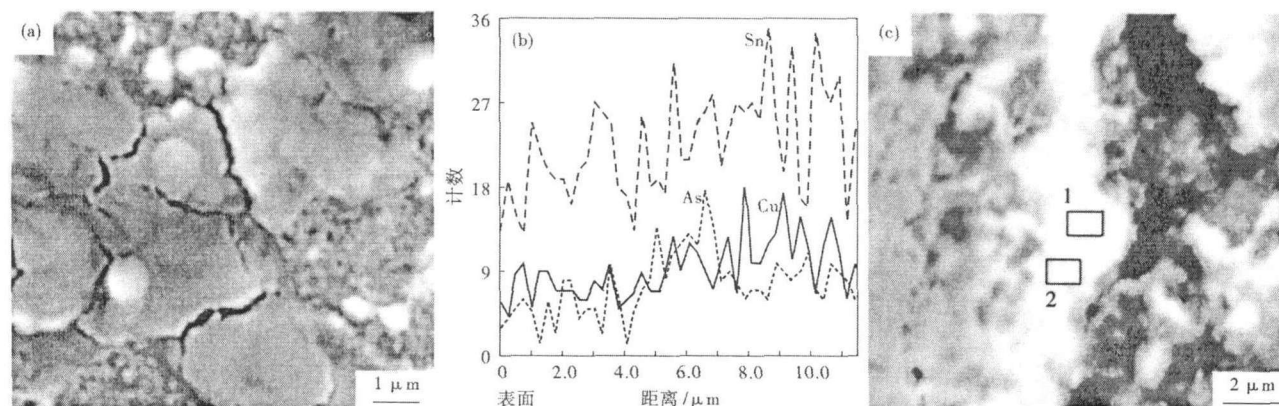


图 3 C-Mn 钢 25 mm 热轧板表面裂纹形貌, SEM (a); 热轧板表面基板 Sn、As、Cu X-EDS 线扫描曲线 (b); 裂纹两侧氧化层成分 (表 4) X-EDS 分析位置 1 和 2 (c)

Fig. 3 Morphology of 25mm hot rolled plate surface crack of C-Mn steel (a); X-EDS line scan curves of Sn, As and Cu in hot rolled plate surface base metal (b); location 1 and 2 for X-EDS analysis of scale layer (table 4) in both sides of crack (c)

表3 C-Mn钢热轧板氧化层化学成分能谱分析/%  
Table 3 Analysis of hot rolled plate scale layer of C-Mn steel by X-EDS / %

	Si	S	Fe	Cu	As	Sn
质量	0.57	0.48	86.38	0.47	11.52	0.58
原子	1.15	0.86	88.48	0.43	8.80	0.28

表4 C-Mn钢热轧板裂纹两侧氧化层化学成分能谱分析  
(图3c位置1和2)/%

Table 4 Analysis of scale layer at both sides of hot rolled plate crack of C-Mn steel by X-EDS, at location 1 and 2 in Fig. 3(c) / %

位置		O	Si	Fe	Cu	As	Sn
1	质量	9.01	0.96	66.65	16.04	1.88	5.46
	原子	26.64	1.62	56.45	11.94	1.18	2.17
2	质量	-	0.36	91.55	1.83	5.30	0.96
	原子	-	0.73	93.16	1.63	4.02	0.46

含量达到16.04%,位置1处的Cu和Sn的原子个数比接近5:1,位置2处的Cu和Sn的原子个数比接近3:1。通过对Cu-Sn二元相图分析,Cu和Sn可以生成 $Cu_5Sn$ 、 $Cu_3Sn$ 、 $Cu_6Sn_5$ 、 $CuSn$ ,对富集相Cu、As、Sn的原子个数比分析,认为Cu和Sn主要生成 $Cu_5Sn$ 和 $Cu_3Sn$ 。

砷作为有害元素存在于钢中,它能降低铜在 $\gamma$ 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。砷对钢的热脆性能影响相当于铜的1/4。因此砷和铜共存时对形成表面裂纹特别明显。

由于砷的熔点为800℃左右,且能降低铜在 $\gamma$ 中的溶解度与富铜相的熔点,砷、铜的同时富集,可使富集相熔点较单纯含铜钢的950~1150℃范围低,若轧板厂加热炉II段加热温度在800~1000℃,可能处于砷、铜富集相熔点敏感区域,可加剧钢的热脆。武汉钢铁公司技术中心早在20世纪70年代末就对16Mn系列钢中砷、铜的富集行为进行过试验,表明其铜含量在0.13%左右,砷含量=0.020%时,对应钢板不出现裂纹;若砷含量>0.020%,加热工艺控制不当,对应钢板表面出现微裂纹,且砷含量越高,对应出现裂纹越严重<sup>[4]</sup>。

对于氧化层和基体层,以及氧化层和基体层界面处存在的Cu、As、Sn的富集,主要原因是由于连铸坯的铁元素被氧化时,Cu、As、Sn不被氧化,造成Cu、As、Sn在氧化层、氧化层和基体层界面富集,同时有一定量的Cu、As、Sn会向钢基体内部扩散渗透,造成连铸坯表层很薄的一层基体层存在少量的富集相,但富集程度很小。连铸坯热轧板表面的大量分布的表面网状裂纹是由于钢中的残余元素Cu、

As、Sn含量比较高,在高温情况下,由于选择氧化造成Cu、As、Sn元素沿奥氏体晶界富集,削弱了奥氏体晶界的能量,造成热轧板大面积表面网状裂纹的产生。

### 3 消除热轧板表面微裂纹的措施

即使新的高级熔炼技术的应用,在炼钢工艺中去除Cu、As、Sn等残余元素仍然很难实现。然而微观组织结构控制具有解决此类难题的潜力。影响表面缺陷的因素概括如下:Cu在固相Fe中的溶解度,液相和固相的浸润性,氧化层的形成速率,钢基体表面晶界的强度等。Cu在固相Fe中的溶解度被认为是影响最大的因素。

实际生产过程中,通过控制钢中Cu、As、Sn含量 $\leq 0.02\%$ ,基本消除了热轧板表面网状裂纹。

### 4 结论

(1)对铸坯表面大量小块试样的酸侵蚀低倍检测,基本确定铸坯表面不存在网状裂纹、表面微裂纹或星形裂纹。

(2)对连铸坯氧化层和基体层,以及氧化层与基体层界面分析,发现连铸坯氧化层和氧化层与基体层界面处,分别存在一定量的Cu、As、Sn的富集,但富集程度不是很明显。

(3)由于钢中Cu、As、Sn含量较高,热轧板表面存在不规则网状裂纹,在网状裂纹边缘存在Cu、As和Sn的富集相,裂纹附近基体层中Cu、As和Sn含量高于氧化层中Cu、As和Sn含量。

(4)热轧板表面存在的大量表面微裂纹是由于残余元素的偏聚和Fe的优先氧化造成Cu、As、Sn形成的低熔点富集相,削弱了晶界的界面能。为避免热轧板表面产生微裂纹,应分别控制Cu、As、Sn含量 $\leq 0.02\%$ 。

### 参考文献

- 1 吴巍,王春怀,干勇,等.含钕、钪船板钢中板表面微裂纹研究.钢铁,2002,37(7):41
- 2 邵伟然,柳得楷,王元立,等.Cu对CSP工艺热轧薄板质量的影响.钢铁,2003,38(8):43
- 3 朱国森,王永胜,王新华,等.连铸坯表面网状裂纹.北京科技大学学报,2005,27(4):441
- 4 张翔,刘旭辉.高强度船板钢裂纹产生原因探讨.钢铁,2001,36(11):46

耿明山(1979-),男,博士生,连铸工艺和铸坯质量研究。

收稿日期:2008-05-22