

低合金钢残余元素 Cu-As-Sn 的晶界偏析对晶间脆性断裂的影响

耿明山 王新华 张炯明

(北京科技大学冶金与生态工程学院,北京 100083)

摘要 用 Gleeble-1500 热模拟机、扫描电镜和俄歇能谱仪研究了 0.10Cu-0.07As-0.05Sn 对低合金钢(%: 0.15C, 0.36Si, 1.40Mn, 0.003S, 0.019P)高温延塑性的影响,凝固过程中的偏析和热处理过程的晶界偏析。结果表明,Cu-As-Sn 在晶界的偏析明显加剧第Ⅲ脆性凹槽区的深度和宽度,提高该区上限临界温度;连铸坯不存在明显的 Cu-As-Sn 晶界偏析,850 °C 拉伸至屈服的试样和热轧板试样存在明显的 Cu-As-Sn 晶界偏析,说明热变形加剧残余元素的晶界偏析。

关键词 Cu-As-Sn 晶界 偏析 脆性断裂

Effect of Grain Boundary Segregation of Residual Elements Cu-As-Sn on Intergranular Embrittlement Fracture of Low Alloying Steel

Geng Mingshan, Wang Xinhua and Zhang Jiongming

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083)

Abstract Effect of 0.10Cu-0.07As-0.05Sn on segregation in solidification, grain boundary segregation in heat treatment and ductility of low alloying steel (%: 0.15C, 0.36Si, 1.40Mn, 0.003S, 0.019P) at elevated temperature have been studied by Gleeble-1500 hot simulator, scanning electron microscope and Auger electron spectroscopy. Results showed that the segregation of Cu-As-Sn at grain boundary obviously increased the width and depth of depression of III brittleness zone and raised upper limit of critical temperature of this zone; there was no-obviously Cu-As-Sn grain boundary segregation in cast billet and there was obviously grain boundary segregation in sample tensile-strained to yield at 850 °C and in sample of hot-rolled plate, it indicated the hot deformation promoted grain boundary segregation of residual elements.

Material Index Cu-As-Sn, Grain Boundary, Segregation, Brittle Fracture

钢中残余元素是指不是有目的的特意加入的、在炼钢过程中难以全部去除或无法去除的、对钢材性能有危害作用、含量较低(其含量可以是微量:0.01%~1.00%,也可能是痕量小于0.01%)的元素^[1]。

对残余元素铜和锡在低碳钢中偏析的研究比较多^[2,3]。本文主要对残余元素铜、砷和锡在铸坯和热轧板及形变过程中的偏析行为进行分析和研究。

1 Cu-As-Sn 对低合金钢高温延塑性的影响

试样取自韶关钢铁集团有限公司生产的低合金连铸坯,试样为 Φ10 mm × 120 mm 的圆棒,利用 Gleeble-1500 热模拟机进行高温拉伸测试,测试时试样室通入 1 L/min 的氩气,以 10 °C/s 的速度将试样升温至 1350 °C 并保温 5 min,然后以 3 °C/s 的速度降温(或升温)至变形温度,保温 2 min 后以 1 × 10⁻³/s 的变形速率对试样进行拉伸,试样拉断后立即对拉断部位喷水冷却。

图 1 给出了含 Cu-As-Sn 低合金钢(表 1)和高洁净低合金钢^[4]铸坯断面收缩率(Z)随温度变化曲

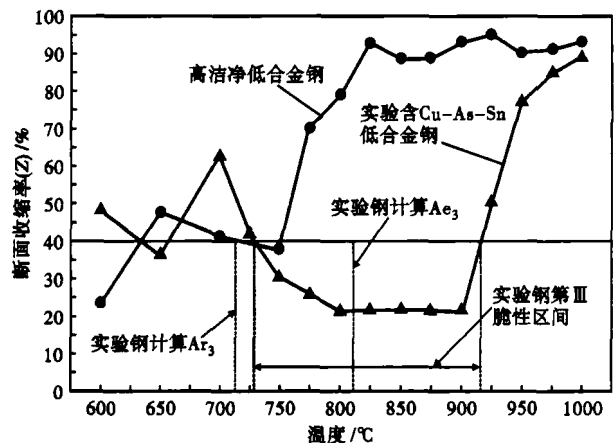


图 1 含 Cu-As-Sn 低合金钢与高洁净低合金钢铸坯断面收缩率比较

Fig. 1 Comparison between reduction of area of low alloying steel cast slab containing Cu-As-Sn and high clean low alloying steel cast slab

线关系。1000~975 °C 含 Cu-As-Sn 钢 Z 值略低于高洁净低合金钢 Z 值,950~925 °C 含 Cu-As-Sn 低合金钢 Z 值明显降低,900~800 °C 达到最小值 21% 左右,800~700 °C Z 值逐渐增加,塑性恢复,650 °C 时再次出现降低的趋势。950~775 °C 含 Cu-As-Sn

表1 含 Cu-As-Sn 实验钢和参考高洁净钢的化学成分/%
Table 1 Chemical composition of test low alloying steel containing Cu-As-Sn and high clean steel /%

钢种	C	Si	Mn	S	P	Cu	As	Sn	Cr	Als	N	O
含 Cu、As 和 Sn 低合金钢	0.15	0.36	1.40	0.003	0.019	0.10	0.07	0.05	0.02	0.018	0.005 5	0.002 0
高洁净低合金钢 ^[4]	0.18	0.39	1.45	0.004	0.020	-	-	-	-	0.028	0.001 2	0.001 6

低合金钢 Z 值明显低于相同温度下高洁净低合金钢 Z 值。以断面收缩率 Z 值低于 40% 作为钢的脆性温度区判据^[5], 含 Cu-As-Sn 低合金钢第Ⅲ脆性温度区为 920 ~ 730 ℃。

2 Cu-As-Sn 在低合金钢中的偏析

2.1 残余元素偏析的定义及影响因素

除过渡金属 Ni、Co、W、Mo、Mn、Cr 外(凝固偏析因数 0.05 ~ 0.20), 多数残余元素在钢中均有较强的偏析能力, H、N、Sb、C、P、S 的凝固因数为 0.68 ~ 0.98, As、Sn、Cu 分别为 0.70、0.50、0.44^[6]。

不同的残余元素其偏析能力用偏析系数定量比较, 凝固偏析系数取决于残余元素在固相和液相两相之间的分配因数, 一般先结晶固相中含残余元素较少, 后结晶部分所含残余元素较多, 最后形成典型的宏观偏析结构。正常凝固条件下, 凝固偏析因数小于 0.5 的元素一般不会产生严重的宏观偏析。

相应于凝固偏析, 残余元素在固态相变或加热中, 可能产生晶界偏析, 与凝固偏析相比, 由于残余元素只能做近程扩散, 所以这种偏析一般需要特定的温度和时间, 偏析的位置一般在原始奥氏体晶界等晶体缺陷位置。

2.2 残余元素偏析的定量分析

温度在 900 ~ 800 ℃, 断口晶界处存在明显 Cu、As 和 Sn 偏析(表 2), 其中 As 和 Sn 在晶界的浓度远大于钢基体中 As 和 Sn 的浓度。温度在 750 ~ 725 ℃ 间断口晶界 Cu、As 和 Sn 的偏析较小。

分别把连铸坯试样、热轧板试样和 Gleeble 850 ℃ 拉伸至屈服后喷水冷却的试样, 加工成 $\Phi 3.6 \text{ mm} \times 31.7 \text{ mm}$ 的圆柱, 在俄歇能谱分析仪(AES)的真空室条件下打断, 观察断口形貌和断口元素的偏

表2 含 Cu-As-Sn 低合金钢断口能谱分析化学成分/%
Table 2 Analysis of fracture of low alloying steel containing Cu-As-Sn by energy dispersive X-ray spectrometer /%

拉断温度/℃	S	Mn	Fe	Cu	As	Sn
900	6.226 8	0	80.567 4	1.978 8	0	11.226 9
850	2.879 6	1.222 0	88.484 1	0	5.278 8	2.135 4
800	0.071 9	2.039 3	94.512 3	0.768 7	2.607 9	0
750	0.038 6	1.085 5	94.882 6	0.788 4	1.889 2	1.315 7
725	0.004 4	1.946 5	96.949 5	0	1.045 0	0.054 6

析情况(图 2)。

通过对连铸坯试样 AES 分析, 试样呈典型解理断裂, 存在少量沿晶断裂, 断口存在少量 Cu、Sn 偏析, 存在一定量 As 的偏析, As 的含量达到 2.31% (表 3)。Gleeble 850 ℃ 拉伸屈服后试样的断口呈典型沿晶断裂, 有少量解理断裂, 沿晶断裂界面上有一定量 Cu 和 As 富集, 同时有少量 Sn 富集; 在解理的表面, 没有发现 Cu、As 和 Sn 的峰值, 说明 Cu、As 和 Sn 在晶界产生明显的偏析。对热轧板试样 AES 分

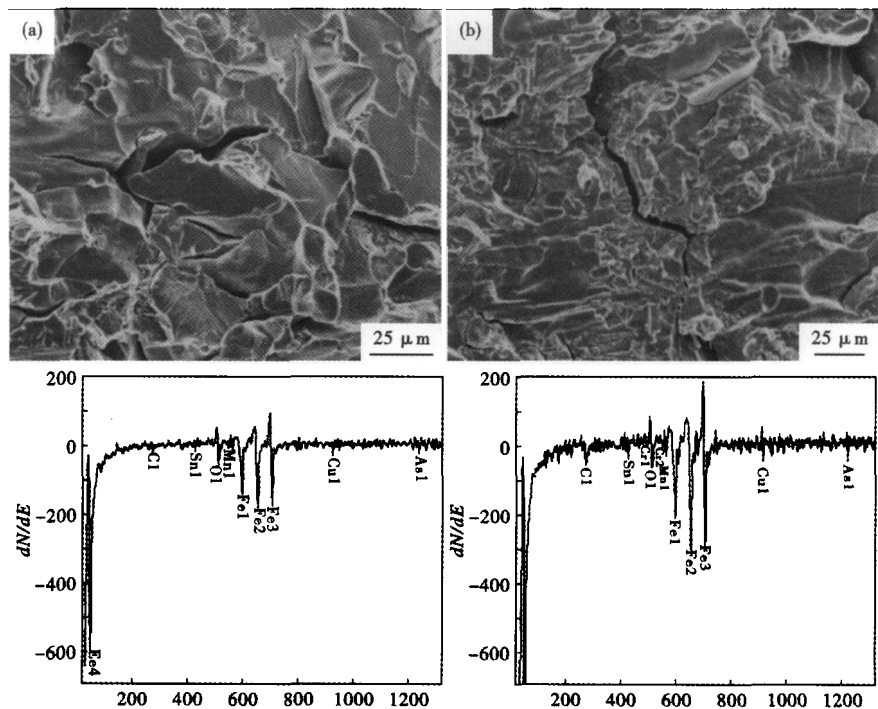


图2 含 Cu-As-Sn 低合金钢断口形貌和晶界断口俄歇谱线:(a)850 ℃ 拉伸试样;(b) 热轧板试样

Fig.2 Fracture morphology and Auger spectrum of intergranular fracture surface of low alloying steel containing Cu-Al-Sn: (a) sample tensile strained at 850 ℃; (b) sample of hot rolled plate

表 3 含 Cu-As-Sn 低合金钢连铸坯 850 °C 拉伸和热轧板试样断口 AES 分析化学成分/%

Table 3 Analysis of cast billet tensile fracture at 850 °C and hot rolled plate fracture by Auger electro spectrometer, low alloying steel containing Cu-As-Sn /%

试样种类		C	O	Mn	Fe	Cu	As	Sn
连铸坯	质量分数	5.38	4.37	7.88	78.20	0.98	2.31	0.88
	原子分数	19.37	11.79	6.19	60.34	0.67	1.32	0.32
Gleeble 850	质量分数	2.70	6.63	7.56	69.36	4.20	7.72	1.83
	原子分数	10.22	18.83	6.25	56.30	3.01	4.68	0.70
热轧板	质量分数	4.59	4.49	5.58	61.52	6.18	11.98	5.66
	原子分数	17.66	12.93	4.68	50.67	4.49	7.37	2.20

析,试样呈典型沿晶断裂,存在少量解理断裂,沿晶断裂界面上存在明显的 Cu、As 和 Sn 富集,其中 Cu 的含量达到 6.18%, As 的富集比较明显,达到 11.98%,同时 Sn 的含量达到 5.66% (表 3)。通过对比实验钢中的 Cu、As 和 Sn 的含量,确定 Cu、As 和 Sn 晶界富集因数(晶界与晶内浓度的比值)分别达到 61.8、171.1 和 113.2。实验检测的 Cu、As 和 Sn 的晶界富集因数略小于经验值。热轧板试样和 Gleeble 拉伸试样中残余元素在晶界的偏析明显大于连铸坯试样中残余元素在晶界的偏析,发生这种现象的原因主要是由于钢材发生形变,形变过程中大的剪切应力造成位错密度增加,促进残余元素在晶界的偏析。残余元素在晶界的偏析降低晶界强度,造成实验钢的高温延塑性测试中第Ⅲ脆性凹槽变宽,提高脆性凹槽的上限临界温度。

2.3 Cu、As、Sn 晶界偏析机理的讨论

根据溶质原子的偏析特点,将金属晶界偏析分为两类,即平衡偏析和非平衡偏析^[7]。

金属材料在高温恒温均热化处理后以确定的

冷却速度冷却至室温,在均匀化阶段会发生平衡晶界偏析,且随恒温温度的降低偏析浓度增大;在冷却至室温的阶段亦发生晶界偏析,亦非平衡偏析为主,且随着恒温温度的降低偏析浓度降低。对于既发生非平衡偏析又发生平衡偏析的溶质元素,由此过程引起的晶界偏析应是这两个阶段发生偏析的复合^[8]。

实验过程中固溶处理温度为 1350 °C,保温变形温度为 850 °C,根据非平衡晶界偏析最大偏析量的临界时间公

式^[9]和相关参数^[10,11]进行计算,试验含 Cu-As-Sn 低合金钢的非平衡最大偏析量临界时间 t_c (1123 K) ≈ 11.6 s,考虑实验过程中的误差以及计算过程中的近似处理,实验结果直接证明含 Sn 低合金钢在连续冷却过程中存在 Sn 的非平衡偏析,并影响钢的热塑性。Gleeble 拉伸试样和热轧板试样的研究证明,形变加剧了 Sn 在晶界的偏析。

3 结论

(1)残余元素在晶界的偏析明显增加了低合金钢的第Ⅲ脆性凹槽的深度和宽度,同时提高第Ⅲ脆性凹槽的上限临界温度。

(2)连铸坯晶界无明显 Cu、As 和 Sn 偏析,Gleeble 拉伸至屈服试样和热轧板试样中存在明显的 Cu、As 和 Sn 偏析。拉伸实验和热轧板轧制过程的形变是促进 Cu、As 和 Sn 在晶界偏析的主要原因。

(3)通过钢中 Sn 非平衡偏析计算,确定连铸坯冷却、均热处理和轧钢过程中存在 Sn 的非平衡偏析。

参考文献

- 贺景春,弓文生,任建新. 钢中残余有害元素的影响及其控制. 包钢科技,2007,33(增刊):1
- Hideyuki Ohtsuka, Gautam Ghosh, Kotobu Nagai. Effects of Cu Diffusional Transformation Behavior and Microstructure in Fe-Mn-Si-C Steels. ISIJ Int, 1997, 37(3): 296
- Tatsuya Asai, Tetsuo Soshiroda, Masayuki Miyahara. Influence of Ni Impurity in Steel on the Removability of Primary Scale in Hydraulic Descaling. ISIJ Int, 1997, 37(3): 272
- 张丽珠. 高洁净低合金钢连铸坯高温延塑性的研究[博士论文]. 北京:北京科技大学,2000
- Mintz B, Yue S, Jonas J J. Hot Ductility of Steels and its Relationship to the Problem of Transverse Cracking during Continuous Casting. International Materials Reviews, 1991, 36: 187
- Seah M P, Hordros E D. Grain Boundary Segregation. Proc Roy, Soc, 1973, A335: 191
- 郑磊,徐庭栋. NiCrMoV 钢中铬和氮的非平衡晶界共偏聚. 钢铁研究学报,2007,19(3):49
- 徐庭栋. 溶质晶界偏聚和晶间脆性断裂的研究. 材料导报,2002,16(4):11
- 徐庭栋. 非平衡晶界偏聚和晶间脆性断裂的研究. 自然科学进展,2006,16(2):160
- Bowen A W, Lesk G M. Diffusion in Bcc Iron Base Alloys. Metall Trans, 1970(1): 2769
- Buffington F S, Hirano K, Cohen M. Self Diffusion in Iron. Acta Metall, 1961(9): 434

耿明山(1979-),男,博士生,2005年河北理工大学毕业,连铸-热轧坯研究。

收稿日期:2009-01-05