

12Cr1MoV 钢轧材表面裂纹控制技术的应用

刘旭隆

(山东钢铁股份有限公司莱芜分公司特钢事业部, 莱芜 271105)

摘要 针对 12Cr1MoV 钢在生产过程中出现不同程度的表面裂纹,采用金相显微镜以及扫描电镜检测确认,轧材裂纹是由铸坯裂纹导致。对裂纹的形成原因进行了分析,得出钢水洁净度,钢水氮含量以及结晶器保护渣是导致铸坯裂纹的主要原因,通过控制电弧炉终点碳、优化精炼渣系以及钙化处理脱氧产物提升钢水洁净度,控制圆坯表面氮化物析出,保证钢中 N 含量 < 0.007%,同时使用管坯钢保护渣,使得 12Cr1MoV 钢表面裂纹缺陷率由 1.6% 下降到 0.3%。

关键词 12Cr1MoV 钢 表面裂纹 脱氧产物 氮化物 保护渣

Research and Application of Surface Crack Control Technology of 12Cr1MoV Steel Rolled Products

Liu Xulong

(Special Steel Department, Laiwu Branch, Shandong Iron and Steel Corp Ltd, Laiwu 271105)

Abstract For the different degrees of surface cracks occurring in the production of steel 12Cr1MoV, it was confirmed by metallographic microscope and scanning electron microscope that cracks in the rolled material were caused by cracks in the cast billet. Based on the analysis of the causes of the cracks, it is concluded that the cleanliness of molten steel, the nitrogen content of molten steel and the steel shielding slag in mould are the main reasons for the cracks. Improve the cleanliness of molten steel by controlling the terminal carbon of the electric furnace, optimizing the refining slag system and treating the deoxygenation products with calcification, controlling the nitride precipitation on the surface of the billet, ensuring the N content of steel < 0.007%, and using pipe billet steel shielding slag, the surface crack defect rate of 12Cr1MoV steel decreased from 1.6% to 0.3%.

Material Index 12Cr1MoV Steel, Surface Crack, Deoxidizing Products, Nitrides, Shielding Slag

12Cr1MoV 钢属于高压锅炉钢无缝钢管用钢,广泛应用于电厂及热电厂等高温高压锅炉中的主蒸汽管道,工作温度为 500 ~ 600 °C^[1]。管子在高温烟气和水蒸气的作用下,会发生氧化和腐蚀。要求钢管具有高的持久强度,高的抗氧化腐蚀性能,并具有良好的组织稳定性。

12Cr1MoV 钢材采用断面 Φ500 mm 的连铸圆坯轧制,生产 Φ120 mm ~ Φ160 mm 规格的管坯。12Cr1MoV 钢的生产工艺流程为:铁水 + 废钢经过 1 座 100t EBT 超高功率电弧炉进行粗炼,经过 2 座 120t LF 钢包精炼炉进行精炼脱除有害元素和氧化物,经过 1 座 120 t 双工位 VD 真空精炼炉进行真空脱气去夹杂,采用 1 台 R16.5 m 五机五流合金钢圆

坯连铸机进行浇铸。利用可逆式轧机经 6 连轧轧制成客户需要的管坯。因工艺控制技术的不够完善,铸坯和钢材表面存在裂纹现象时常发生,扒皮量大,同时市场反馈质量异议多。产品大部分只能用于中、低端市场,附加值不高。

1 检验与分析

12Cr1MoV 钢的化学成分如表 1 所示。在实际生产中,铸坯以及轧制产品从 Φ120 mm ~ Φ160 mm 规格的表面均出现了不同程度的裂纹。裂纹形貌一种为多条裂纹,带 Y 型裂纹,另一种为单条裂纹,典型缺陷实物形貌如图 1 所示。

通过高倍金相检验缺陷如图 2 所示,两条裂纹

表 1 12Cr1MoV 钢的化学成分/%

Table 1 Chemical composition of tube products of steel 12Cr1MoV/%

项目	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Ni	Cu
标准	0.08 ~ 0.15	0.17 ~ 0.37	0.40 ~ 0.70	≤0.025	≤0.020	0.90 ~ 1.20	0.25 ~ 0.35	0.15 ~ 0.30	≤0.30	≤0.25
实测	0.12	0.21	0.58	0.007	0.004	0.98	0.26	0.16	0.02	0.03

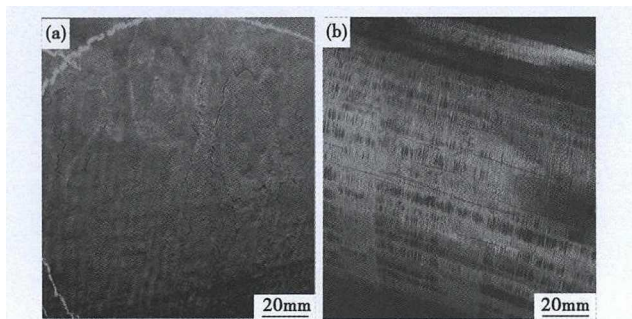


图 1 12Cr1MoV 钢 (a) $\Phi 500$ mm 铸坯表面缺陷和 (b) $\Phi 120$ mm 坯扒皮后钢材表面缺陷形貌

Fig. 1 Morphology of surface defects of $\Phi 500$ mm casting bloom (a) and surface defects of $\Phi 120$ mm peeling product (b) of steel 12Cr1MoV

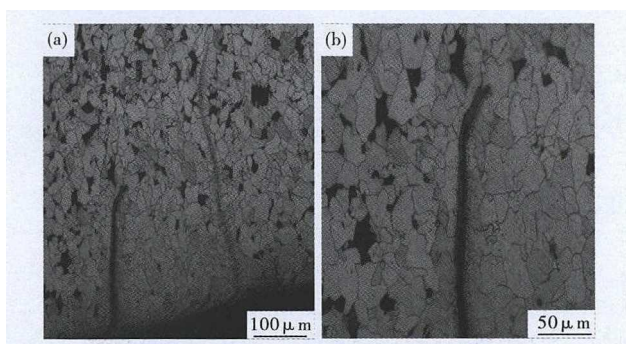


图 2 12Cr1MoV 钢 $\Phi 120$ mm 轧材组织形貌;(a) X100, (b) X200

Fig. 2 Morphology of structure of $\Phi 120$ mm rolled products of steel 12Cr1MoV; X100 (a) and X200 (b)

均垂直于试样表面向内发展,无扩展裂纹,其中一条已经焊合,二者周围均存在明显脱碳及夹杂物聚集,说明裂纹缺陷是在连铸坯进加热炉之前就已存在微裂纹。使用扫描电镜对裂纹处成分检验如图 3,从扫描电镜分析可以明确裂纹缺陷来源于连铸坯的夹渣缺陷。图 3 中谱图第 17、18 点成分分析中出现了 Ca、K、Na,为来自保护渣中成分,进一步验证连铸坯已经出现表面裂纹。

2 结果分析与讨论

2.1 缺陷形成机理

裂纹的产生与结晶器内初生坯壳的凝固收缩有密切的关系,12Cr1MoV 钢的碳含量为 0.08% ~ 0.15%,在凝固过程中发生 $L + \delta \rightarrow \gamma$ 的包晶反应,产生 0.38% 的体积收缩,铸坯与结晶器之间产生气隙最大,从而降低了凝固坯壳向结晶器的传热速率,产生传热不均^[2,3]。由于传热不均匀而造成了凝固坯壳厚度不均匀,弯月面处形成的初生坯壳在下行过程中不断生长变厚,因凝固收缩而产生的内部应力也不断增加,如果这种收缩应力超过一定值



图 3 12Cr1MoV 钢 $\Phi 500$ mm 连铸坯典型缺陷形貌,SEM
Fig. 3 Morphology of typical defects in $\Phi 500$ mm casting bloom of steel 12Cr1MoV, SEM

时,将使坯壳的某个局部发生内弯曲,而形成凹陷。

坯壳凹陷处在应力作用下,由于树枝晶间存在液相能承受的强度很低,纵裂开始形成,如果结晶器底部锥度不合适,坯壳在钢水静压力作用下填充多余的空隙,在皮下形成拉伸应力,皮下微裂纹扩展到表面,这时液态保护渣便会流入纵裂纹内。坯壳出结晶器后,二冷段上部过强的冷却或对弧不良等都会造成纵裂纹的进一步扩展和延伸。且含碳 0.08% ~ 0.15% 的钢铸坯初生 γ 晶粒最大,亚包晶成分钢中铸坯的裂纹发生几率最高,严重时会造成漏钢。

2.2 表面缺陷影响因素分析

(1) 钢水洁净度影响。钢水中夹杂物的多少与形态分别影响钢坯表面质量,夹杂物在凝固过程中不断上浮聚集,或在聚集过程中,在某区域形成夹杂物偏析带,在轧制过程中,偏析带在轧制力作用下形成裂纹。

(2) 钢水氮含量的影响。对于含有微合金元素 (Nb、V、Ti、Al) 的碳锰钢,微合金元素与钢中 N 作用形成氮化物,在连铸二冷区发生 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变,在奥氏体晶界析出第二相质点,降低晶界结合力,使高温塑性降低,裂纹敏感性增大。

(3) 结晶器保护渣的影响。结晶器保护渣对亚包晶钢凹陷有较大的影响,用不同保护渣浇注亚包晶钢时,凹陷严重程度以及漏钢率有很大不同。

3 改进措施

3.1 提升钢水洁净度

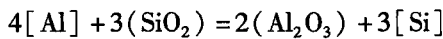
提升钢水洁净度主要从三方面进行:(1) 电弧炉终点碳控制,电弧炉终点碳控制的不稳定,导致钢水中溶解氧含量偏差较大,从电弧炉终点 C-O 平衡图看出,溶解氧含量为 0.04% ~ 0.11% 不等,溶解氧含量的差别能导致精炼脱氧不良,过程 Al 将不

表 2 电弧炉终点碳控制目标及精炼过程损失铝量/%
Table 2 Control target of EAF end carbon and loss of aluminium in refining/%

Alt	终点碳目标	精炼过程 Al 损失
0.10 ~ 0.25	≥0.07	0.015 ~ 0.020

稳定,精炼炉渣组成变化大等一系列问题^[4,5]。优化铝脱氧工艺,在稳定电弧炉终点碳的情况下,将精炼加铝脱氧工艺前移,根据终点碳含量,在电弧炉出钢过程中一次性将 Al 加足,在精炼前期对 Al 进行微调,精炼后期及 VD 后禁止调整 Al 含量。根据重点 C-O 平衡,确定电弧炉终点控制目标,同时准确把握 Al 损失量,在精炼前期控制到要求范围内,见表 2。

(2) CaO-Al₂O₃ 渣系优化,在优化精炼渣系前,主要以 50% ~ 60% CaO, 10% ~ 15% SiO₂, 20% ~ 30% Al₂O₃ 为主要成分,然后再根据渣况加入萤石及调渣剂。采用该渣系精炼钢水后,钢液中铝含量控制不稳定,但渣中 (FeO + MnO) ≤ 0.5% 时,钢液中的 Al 首先与渣中 SiO₂ 反应如下:



该反应导致钢水铝含量控制不稳定,钢水增 Si,同时又生成 B 类 Al₂O₃ 夹杂,VD 处理前后渣系不稳定,详见表 3。

从热力学角度,渣系熔点低于精炼温度的前提下,CaO-Al₂O₃ 基渣系的 Al₂O₃ 含量越低、CaO 含量越高,则降低钢中氧化物夹杂物的能力越强,最佳区的成份:57% ~ 61% CaO, 31% ~ 35% Al₂O₃, 6% ~ 10% SiO₂, (CaO)/(Al₂O₃) = 1.60 ~ 2.0;从动力学角度,渣系熔点越低、流动性越好,吸收夹杂物的能力越强。CaO-Al₂O₃ 基渣系的最佳区的成份:48% ~ 52% CaO, 41% ~ 45% Al₂O₃, 5% ~ 9% SiO₂, (CaO)/(Al₂O₃) = 1.10 ~ 1.26。

符合上述两个目标,优化的成份,55% ~ 60% CaO, 30% ~ 35% Al₂O₃, 5% ~ 10% SiO₂, (CaO)/(Al₂O₃) = 1.41 ~ 1.74。

(3) 脱氧产物 Al₂O₃ 的钙化处理,铝脱氧产物后的钢液中最终会有一些细小的 Al₂O₃ 夹杂物很难

去除。采用钙处理(喂入实心纯钙线)的方法可生成 12CaO · 7Al₂O₃、CaO · Al₂O₃ 等低熔点夹杂物,但同时会生成许多高熔点夹杂物(CaO · 6Al₂O₃, CaO · 2Al₂O₃) 和少量大尺寸的 CaO-Al₂O₃ 系夹杂物。采用高 Al₂O₃ 含量、高碱度的精炼渣来控制钢液成分,可促使夹杂物低熔点转变和吸附。根据研究显示,目前采用 [Ca] 与钢中 T[O] 比值,作为衡量钙处理变性效果的依据,[Ca]/T[O] 全控制范围在 0.8 ~ 1.2 时可完全变性生成 12CaO · 7Al₂O₃、CaO · Al₂O₃ 等低熔点夹杂物^[6]。经统计,钢水中 T[O] 全基本控制在 0.001 5%,考虑到钢水中游离氧的存在,钢中的 [Ca] 含量控制一般大于 0.001 5%。

3.2 圆坯表面氮化物析出控制

对于含有微合金元素(Nb、V、Ti、Al)的碳锰钢,微合金元素与钢中 N 作用形成氮化物,在连铸二冷区发生 γ→α 相变,在奥氏体晶界析出第二相质点,降低晶界结合力,使高温塑性降低,裂纹敏感性增大^[7],因此严格控制钢中 N 含量 < 0.007%。

(1) 电弧炉高铁水比供电、用氧模型的研究

提高电弧炉铁水比例,减少了含氮废钢的氮的带入量,使碳氧反应增加,产生大量 CO₂、CO 气体,降低了 N₂ 分压,增加了自由表面积,促进了钢水脱氮。使用电弧炉供电用氧模型,电弧炉熔清碳 ≥ 0.6% 合格率 > 95%, 终点碳合格率大于 95%。

(2) LF 精炼快速脱氧、控氮技术

精炼渣采用 Al-Ca 精炼渣系,采用精炼快速成渣技术,精炼渣成分控制为 55% ~ 60% CaO, 30% ~ 35% Al₂O₃, 5% ~ 10% SiO₂, ≤ 10% MgO。电弧炉配加渣量约占总渣量的 80% 左右。具有硫容较高,炉渣脱氧能力强,可以保证钢包到达精炼炉后 5 min 内造成白渣。同时明确各钢种的到位温度,控制钢水在精炼炉升温幅度,钢水在精炼炉的供电时间控制在 45 min 之内。

(3) 高效机械 VD 真空脱气技术

采用机械真空泵,以电能为动力,抽速不再受到蒸汽压力的制约,抽速稳定,基本可以保证在 7 min 内使得罐体内真空度达到 67 Pa,热态下极限真空度可达 30 Pa,完全满足了钢水质量的要求。根据脱氮率与真空处理时间、吹氩流量关系,确定三种真空处理模型:22 min、25 min 和 27 min。

(4) 连铸保护浇注技术

设计中间包整体水口浇注技术、大包长水口吸气控制技术,通过实行第一炉标准化冶炼及开浇操

表 3 VD 处理前后渣成分变化/%

Table 3 Changes in slag composition before and after VD treatment/%

工艺	ΣFe	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	MnO ₂	P ₂ O ₅	其它
VD 前	0.58	52.36	22.16	7.27	12.38	0.16	0.73	2.36
VD 后	0.61	50.45	25.44	7.95	9.26	0.17	0.77	1.98

表 4 优化后的保护渣性能情况
Table 4 Performance of optimized protection slag

炉次	保护渣成分/%					碱度 (R)	熔速 (1 350 ℃)/ s	粘度 (1 300 ℃)/ (Pa·s)	H ₂ O/ %	粒度 (0.15 ~ 1 mm)/%	密度/ (g·cm ⁻³)	熔点/ ℃
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO							
124901	27.38	8.77	0.55	31.37	2.07	1.15	51	0.73	0.3	95	0.74	1201
125116	27.20	8.83	0.63	32.20	1.81	1.18	50	0.73	0.3	95	0.83	1209
010130	26.40	8.88	0.60	31.94	1.74	1.21	46	0.75	0.3	95	0.81	1195
051805	26.42	8.87	0.64	32.20	1.70	1.22	50	0.73	0.3	96	0.83	1209
062411	26.84	8.65	0.60	31.56	1.81	1.18	48	0.73	0.3	95	0.77	1186

作,整体水口浇注比例达到 100%。研究设计了纤维水口密封圈,更有效地防止钢流吸气。

3.3 包晶管坯钢保护渣设计与使用

由于钢的收缩特性、结晶器内坯壳表面可能产生凹陷,为此,设计低碳包晶钢保护渣成分和物理性能的指导原则是控制热流和固体渣层厚度,保证较低的熔化温度、较高粘度和较高碱度。

保护渣碱度对凹陷的影响:保护渣的碱度是反映保护渣吸收钢液夹杂能力的重要指标。通常碱度大,吸收夹杂物的能力也大,同时,它的析晶温度变大,当与结晶器壁接触的渣膜为晶体时,由于晶体表面粗糙度比玻璃体高,减少了结晶器壁与渣膜的接触面积,也增大了渣膜与结晶器壁的接触热阻,从而减弱传导传热。因此,选择大规格管坯钢保护渣碱度时,重点控制减缓传热。通常碱度控制在 1.0 ~ 1.30 较为合理。结晶温度控制在 1 050 ~ 1 180 ℃。

保护渣粘度对裂纹的影响:保护渣粘度重在控制润滑,保护渣粘度过高,造成弯月面局部位位置熔速不够,在结晶器壁与铸坯之间流入未完全融化的保护渣,在铸坯的表面形成渣皮。保护渣粘度低会使渣膜增厚,且不均匀,铸坯易产生裂纹^[8]。由于亚包晶钢体积收缩较大,铸坯与结晶器间的拉坯阻力相对较小,所以粘度以控制消耗量为主,一般控制在 0.70 ~ 1.0 kg/t 为宜,粘度控制在 0.50 ~ 0.80 Pa·s 较合适。

保护渣熔化温度对裂纹的影响:保护渣熔化温度对保护渣吸收夹杂物的能力及润滑作用有较大影响。熔化温度主要受保护渣的成分、碱度以及 Al₂O₃ 含量等因素的影响。熔化温度高,润滑作用差并且传热不均匀。研究发现,降低熔化温度可使液渣膜厚度增大。有利于改善铸坯在结晶器内的润滑状况。熔化温度控制在 1 160 ~ 1 220 ℃。

目前 12Cr1MoV 钢采用的低碳保护渣,具体性能见表 4。

保护渣使用要求,保护渣总厚度:确保保护渣在结晶器中一定的均匀厚度,控制在 35 ~ 50 mm。液渣层厚度:确保液渣层厚度在 7 ~ 10 mm,确保保护渣在结晶器内均匀熔化,使液渣层保持稳定。结晶器液面控制在 ±0.2 mm,水口对中及插入深度按规定执行,并不定期进行工艺检查。

4 结论

(1) 采用低铝脱氧及夹杂物控制技术,优化调整形成 CaO-Al₂O₃ 精炼渣系,实现了精准 Al 含量控制技术,精准的 Ca 处理工艺,提高渣系吸附夹杂能力,钢水洁净度满足了 12Cr1MoV 钢要求。

(2) 氮化物析出控制技术,及包晶钢保护渣设计和使用,对 12Cr1MoV 钢表面裂纹起到控制作用。

(3) 通过采取以上措施,12Cr1MoV 钢因表面裂纹缺陷率由 1.6% 下降到 0.3%。

参考文献

- [1] 杨瑞成,傅公维,王 晖,等. 12Cr1MoV 钢高温时效中组织结构变化的院子扩散分析[J]. 特殊钢,2004, 25(3): 6-9.
- [2] 荆德君,刘中柱,蔡开科. 包晶相变对连铸坯初生坯壳凝固收缩的影响[J]. 钢铁研究学报,1999, 11(3): 9-13.
- [3] 梁志刚,王 楠,赵 亮,等. 超宽板坯包晶钢连铸初生坯壳应力的数值模拟[J]. 材料与冶金学报,2011, 10(3): 20-23.
- [4] 黄希祜. 钢铁冶金原理[M]. 北京:冶金工业出版社,2013: 497-505.
- [5] 周国元,彭自胜. 45 t 电炉终点碳控制技术研究与应[J]. 北京科技大学学报,2012, 34(1): 51-55.
- [6] 吴健鹏,王金平,王春峰,等. 低碳铝镇静钢 LF 精炼工艺优化[J]. 武钢技术,2011, 49(6): 25-28.
- [7] 朱正海,肖丽俊,彭世恒,等. 连铸过程铌钛微合金钢中第二相复合析出模型[J]. 钢铁研究学报,2014, 26(7): 18-22.
- [8] 曹 磊. 包晶钢连铸坯表面纵裂与保护渣性能选择[J]. 钢铁,2015, 50(2): 38-42.

刘旭隆(1988-),男,硕士研究生(2014 年上海大学),工程师,2011 年东北大学(本科)毕业,特殊钢生产工艺研究。

E-mail: liuxulong102188@126.com

收稿日期:2018-07-02