

304L 不锈钢轧制边裂缺陷研究

韩立豪^{1,2} 陈家昶³ 刘姗姗^{1,2} 王波^{1,2} 张捷宇^{1,2}

(1 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444; 2 省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室, 上海 200444; 3 宝钢特钢有限公司, 上海 200940)

摘要 钢厂采用立式连铸生产 304L 不锈钢,但在轧制过程中易出现边裂现象。本文采用化学成分分析、微观组织观察、能谱分析及高温力学性能检测等手段,对钢材组织、边裂部位的断裂形貌以及断裂部位存在的夹杂物进行了研究。结果表明 304L 热轧板的组织为奥氏体和铁素体。裂纹穿过两相组织并导致组织的压缩变形。裂纹内含有 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 复合型夹杂物,夹杂物含有 Na 元素和 K 元素。最终确定在生产过程中卷进的保护渣是导致钢材产生轧制边裂的原因。

关键词 304L 不锈钢 边裂 保护渣

Study on Edge Defects of Rolling 304L Stainless Steel

Han Lihao^{1,2}, Chen Jiachang³, Liu Shanshan^{1,2}, Wang Bo^{1,2} and Zhang Jieyu^{1,2}

(1 School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444;
2 State Key Laboratory of Advanced Special Steel, Shanghai 200444;
3 Baosteel Special Materials Steel Co Ltd, Shanghai 200940)

Abstract Vertical continuous casting is used to produce 304L stainless steel in a domestic plant, but edge cracks are easy to form in the rolling process. By means of chemical composition analysis, microstructural observation, energy spectrum analysis and high temperature mechanical properties testing, the structure fracture morphology and inclusions at the edge cracks of steel were studied. The results show that the structure of hot rolled 304L plate is austenite and ferrite. The crack passes through the two-phase structure and results in the compression deformation of the structure. The CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO composite inclusions are contained and the inclusions contain Na and K elements. Finally, it is found that the mould powder entrapped in the production process is the cause of edge cracks in hot rolling plate.

Material Index 304L Stainless Steel, Edge Crack, Mould Powder

304 L (022Cr19Ni10) 是一种奥氏体不锈钢,具有良好的韧性、塑性、抗腐蚀性,高温下的强度和抗应力腐蚀性能优异^[1-3]。且由于钢中 C 含量低于 0.03%,因此能够得到较好的抗晶间腐蚀性能^[4-5]。304L 不锈钢因其优异性能成功应用于核电工业中的回路管道、换料水池、燃料元件包壳以及结构材料中的堆芯、堆内构件、控制棒驱动机构等^[6-10]。

目前钢厂采用立式连铸生产 304L 不锈钢,但在生产过程中经常发生热轧边裂缺陷,对轧制成材率产生了较大的影响。304L 不锈钢裂纹的研究主要集中在腐蚀疲劳裂纹、晶间腐蚀开裂、焊接裂纹、钢板表面裂纹方面^[10-15]。对 00Cr19Ni10 不锈钢热穿孔开裂中分析认为报废的 00Cr19Ni10 荒管产生穿孔内表面裂纹的主要原因是弥散在管体中硅酸盐夹杂物、 α 相的偏高以及热穿孔工艺不合理^[16]。 δ 铁

素体的存在对 304 不锈钢的热塑性非常有害,导致奥氏体/铁素体界面开裂^[17]。钢组织中 δ 铁素体最大含量与形成边缘裂纹的长度之间存在相关性:铁素体体积分数越高,边裂越长。

1 试验材料与方法

试验材料为 304L 核电用不锈钢热轧板,采用 PERKINE 7300DV 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP)及直读光谱仪分析化学成分。试验钢化学成分如表 1 所示,且根据 GB/T 34915-2017 显示,304L 不锈钢产品成分符合要求。热轧板连铸时生产工艺参数如表 2 所示。

图 1 是 304L 不锈钢开裂热轧板的宏观形貌,可以看出 304L 热轧板开裂严重,呈碎边状。开裂断口呈斜坡状,断裂最深处有向基体延伸的裂纹,缺陷形

貌表现为边部金属的缺损,且在边裂处、近侧边上下表面均有不同程度不规则纵、横向裂纹,还有因金属脱落形成的缝隙,裂纹在轧板边部 40 mm 范围内,裂纹沿轧制方向延伸很长,基本呈水平状,沿板材宽度方向,裂纹宽度由边部向热轧板内侧逐渐变小。穿透性裂纹贯穿整个轧板,厚度达到 15 mm。

用 Gleeble-3500C 热模拟试验机对 304L 连铸坯试样进行热拉伸。拉伸方向平行于连铸坯轧制方向。拉伸温度梯度为 50 ℃,温度区间为 900 ~ 1 300 ℃。在氩气保护下,以 10 ℃/s 的升温速率将待测试样加热至 1 300 ℃保温 5 min 后开始降温过程,以 1.65 ℃/s 降至所测温度值并保温 3 min,待试样内外温度均匀后,以 $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 的应变速率进行拉伸直至试样拉断。用 SU-1510 钨灯丝扫描电镜 (SEM) 及能谱仪 (EDS) 对断口形貌和成分进行分析。

对裂纹及其附近部位进行取样并清洗,然后利用 SU-1510 钨灯丝扫描电镜 (SEM) 观察原始试样裂纹表面及截面形貌,并利用能谱仪 (EDS) 分析裂纹附近析出物成分。试样经磨制、抛光、电解腐蚀 (电压为 8V, 10% 的草酸电解液,腐蚀时间为 5 ~ 10 s)

后,利用 DMI3000M 金相显微镜观察裂纹及其附近组织,结合能谱仪 (EDS) 对裂纹处夹杂物进行成分分析。

2 试验结果与分析

2.1 高温力学性能

图 2(a) 是 304L 不锈钢断面收缩率,可以看到从 1 000 ~ 1 200 ℃,304L 不锈钢的断面收缩率逐渐变大。1 200 ~ 1 300 ℃ 断面收缩率逐渐变小,表明 304L 不锈钢的塑性、韧性逐渐变差。图 2(b) 是 304L 不锈钢应力应变曲线,从中可以看出,304L 不锈钢的抗拉强度和屈服强度均随温度的升高而不断降低,表明温度越高铸坯的高温强度越差。在 900 ~ 1 050 ℃,屈服强度和抗拉强度降低较快,在 1 050 ℃,屈服强度与抗拉强度约为 40 MPa。当温度大于 1 200 ℃,屈服强度小于 25 MPa,抗拉强度小于 30 MPa,且降低趋势平缓,表明铸坯在温度大于 1 200 ℃时,抵抗外力能力变差,易发生塑性变形,进而导致裂纹的产生。

图 3 是 304L 不锈钢断口上夹杂物点扫描图像,从图中可以看到,在 304L 不锈钢断口上的韧窝峰上存在夹杂物,且夹杂物大小约为 40 μm。EDS 能谱分析表明其主要含有 O、Al、Si、Ca、K、Na 元素 (表 3),即为 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 复合型氧化物,而 K、Na 元素是作为保护渣的特征元素存在^[18],可见夹杂物的形成与保护渣有关。

2.2 边裂纹表面形貌分析

由图 4(a) 可看出,热轧板表面存在裂纹,裂纹由热轧板边部向基体内部延伸,裂纹宽度逐渐减小。较宽裂纹处两侧基体存在变形,右侧基体较左侧有明显突起,这是由于在轧制力的作用下,右侧基体产生压缩流动,向裂纹处倾斜,而由于裂纹宽度较大,未能全部覆盖。图 4(b) 是裂纹尖端处的放大图像,在主裂纹尖端存在二次裂纹,基体表面存在部分脱落后凹凸不平的氧化层。由图 4(c) 可以看出,裂纹达到 40 μm 宽,裂纹内部含有一些球形,碎渣型的颗粒夹杂物沿裂纹分布,部分夹杂物呈现碎裂状态。裂纹两侧也存在明显的夹杂物。图 4(d) 可看到热轧板表面有杂物,缺陷处的表面形貌有明显的分层,而且疏松、不致密,有脱落迹象。在局部脱落区域内存在更加细微的裂纹。这是表面在承受轧制压下的作用下,形成的表层氧化层的开裂。

2.3 边裂纹截面分析

表 1 试验钢化学成分/%

Table 1 Chemical composition of test steel / %

项目	Cr	Ni	Mn	Si	C	Cu	Co	P
分析值	18.59	9.18	0.93	0.27	0.021	0.096	0.063	0.01
GB/T 34915-2017	18.00 ~ 20.00	9.00 ~ 12.00	<2.00	<1.00	<0.030	<1.00	<0.10	<0.030

表 2 304L 钢热轧板连铸时生产工艺参数

Table 2 Production process parameters of hot rolled plate in continuous casting of steel 304L

拉速/ (m · min ⁻¹)	过热度/℃	水口结构	水口尺寸 (宽 × 高)/(mm × mm)
0.9	35	矩形	40 × 80

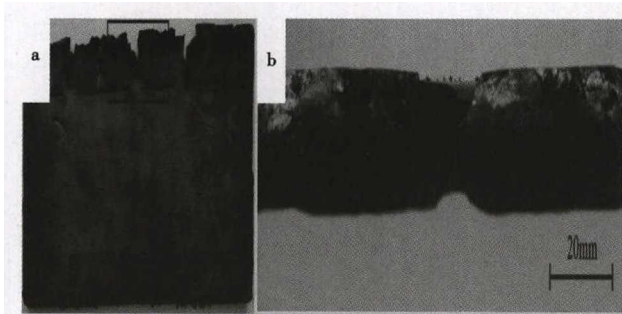


图 1 (a) 304L 开裂热轧板表面形貌 (b) 304L 开裂热轧板截面形貌

Fig. 1 (a) Surface morphology of cracked hot rolled 304L plate (b) Section morphology of cracked hot rolled 304L plate

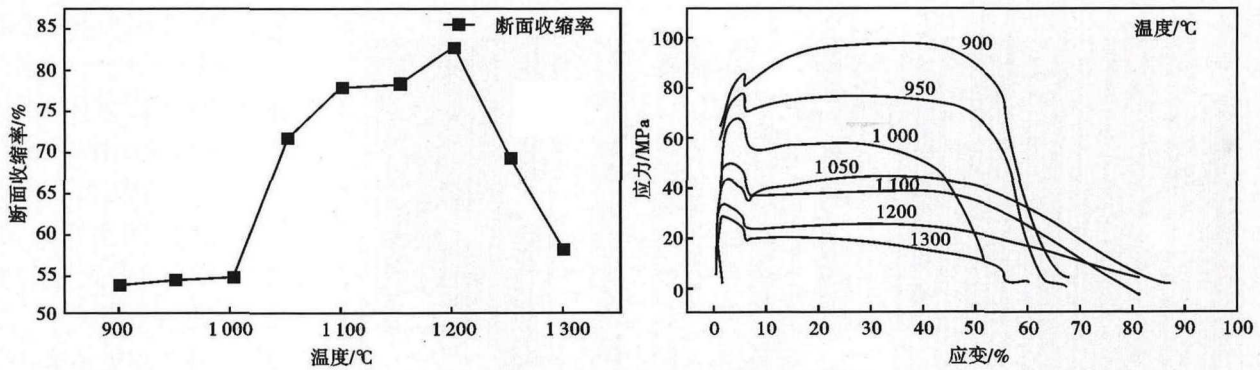


图2 (a)304L 不锈钢断面收缩率(b)304L 不锈钢应力应变曲线
Fig.2 (a) Reduction of area of 304L stainless steel (b) Stress-strain curve of 304L stainless steel



图3 断口上夹杂物点扫描图像
Fig.3 Spot scan image of inclusion at the fracture

表3 断口上夹杂物成分(原子分数)/%

Table 3 Composition of inclusions at fracture (atomic fraction) /%

区域	O	Al	Si	Ca	Na	K	Cr	Fe	Ni
谱图1	51.43	14.28	14.01	11.72	6.11	2.45	-	-	-
谱图2	52.08	16.14	12.49	11.81	5.31	2.17	-	-	-
谱图3	52.28	-	-	-	-	-	11.06	33.07	3.59

图5为304L 不锈钢边裂纹截面形貌,由图5(a)可见,裂纹深入基体内部约2 mm,裂纹宽度由边部向基体内部逐渐变窄,在热轧板边部呈现为“V”字型。在裂纹内部发现有大颗粒的外来夹杂物存在。在图5(b)裂纹尖端图中可以看到,在裂纹尖端存在一个夹杂物脱落形成的凹坑,凹坑直径50 μm左右,凹坑四周依旧存在破碎的颗粒夹杂物。裂纹穿过凹坑,在凹坑靠近基体内部处中断。利用EDS能谱仪对凹坑处夹杂物进行成分分析(表4),可以看出边裂部位夹杂物主要元素成分为O、K、Al、Ca、Si,夹杂物类型为CaO-SiO₂-Al₂O₃。一般钢材内生夹杂物尺寸较小,粒径大都在5 μm以下^[19-20]。在边裂部位发现50 μm的大型夹杂物,且由于Na、K为保护渣的特征元素,故认定保护渣是导致304L 不锈钢边裂产生的原因。保护渣以夹杂物的形式在钢板中滞留,是裂纹生成的发源地,并会在轧制过程中相互合并扩展,连接成裂缝,直至边部开裂。

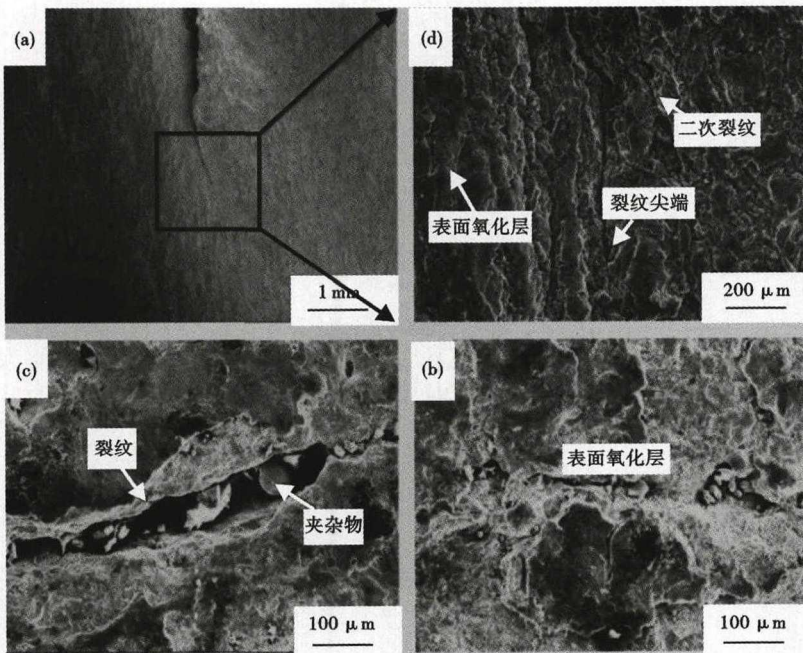


图4 (a)304L 开裂热轧板表面裂纹形貌(b)裂纹尖端形貌(c)304L 开裂热轧板表面裂纹内夹杂物(d)304L 开裂热轧板表面氧化层

Fig.4 (a) Surface crack morphology of cracked hot rolled 304L plate (b) Morphology of crack tip (c) Inclusions in surface crack of cracked hot rolled 304L plate (d) Surface oxide layer of cracked hot rolled 304L plate

2.4 裂纹处微观组织观察

图6是304L 不锈钢裂纹组织形貌,从图6(a)中可以看出,裂纹在靠近热轧板边部处呈现V字型开口,靠

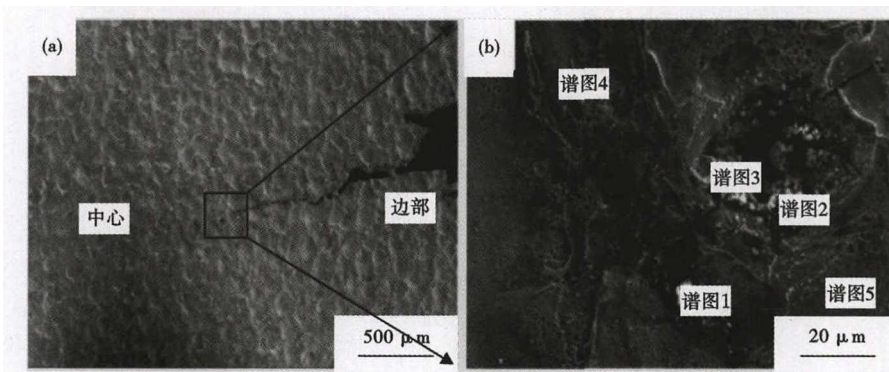


图 5 (a)304L 开裂热轧板截面裂纹形貌 (b) 截面裂纹尖端点扫描及形貌
 Fig. 5 (a) Section crack morphology of cracked hot rolled 304L plate (b) Spot scan image and morphology of the section crack tip

表 4 裂纹尖端点扫描成分(质量分数)/%

Table 4 Spot scan compositions of the crack tip (mass fraction) / %

区域	O	Al	Si	Cl	K	Ca	Cr	Fe	Ni
谱图 1	10.34	3.48	-	-	1.54	-	22.38	60.32	1.93
谱图 2	60.92	13.03	7.06	5.26	4.91	8.82	-	-	-
谱图 3	30.29	6.58	-	7.90	4.68	-	19.55	29.45	1.55
谱图 4	-	-	-	-	-	-	26.19	68.89	4.91
谱图 5	-	-	-	-	-	-	25.58	71.06	3.37

近边部处裂纹宽度较大,达到 100 μm,且有多处开口。裂纹在热轧板内部分布细长,并存在二次裂纹,二次裂纹与主裂纹相交处有裂纹坑存在。对红框内裂纹尖端进行放大观察,如图 6(b),发现裂纹两侧组织存在组织变形现象,且裂纹两侧组织相比于基体组织更为致密,显示为经过压缩以后形成的结果。

图 6(c)是 304L 热轧板正常基体组织与裂纹处基体组织图,图中浸蚀后呈岛状、条带状的白亮组织为奥氏体,颜色较暗的组织为铁素体,由于轧制作用,在倾轧力的作用下,铁素体和奥氏体呈现出一定的流向。组织中铁素体和奥氏体间隔分布,未发现奥氏体的异常长大现象,基本符合轧制过程组织要求。

从图 6(d)裂纹处组织图像中发现主裂纹阻断了铁素体、奥氏体组织的拓展,在裂纹内部存在杂质,并且存在二次裂纹与微裂纹穿过奥氏体组织与铁素体组

织。裂纹整体走向与两相伸展方向基本保持一致。δ 铁素体的存在对 304 不锈钢的热塑性非常有害,导致奥氏体/铁素体界面开裂^[17]。此处裂纹并非沿铁素体、奥氏体相界开裂,304L 不锈钢裂纹的产生与裂纹内及其附近夹杂有关。

对图 7 内裂纹处夹杂进行 SEM、EDS 能谱分析(表 5),裂纹内部 C、O 元素的富集是冷镶嵌时,镶嵌料渗入到了裂纹内部的原因。确定裂纹内部存在

薄膜状氧化物,类型为 SiO₂-MnO-Cr₂O₃。SiO₂-MnO-Cr₂O₃ 型夹杂物在 304 热轧板中变化范围大,轧制之后呈长条形,其来源为钢液的二次氧化^[21]。而氧化物含有 Cr,则说明氧化物在高温过程中产生;裂纹延伸长度距离表面位置较短,则进一步说明最初这些氧化物均在材料的初始表面形成,后期加工进入材料内部;结合高温、氧化、裂纹扩展的长度特征可判断,裂纹是在连铸或者轧制过程产生。

3 结论

(1) 热轧板表面存在裂纹,裂纹由热轧板边部向基体内部扩展,裂纹宽度逐渐变小。热轧板表面

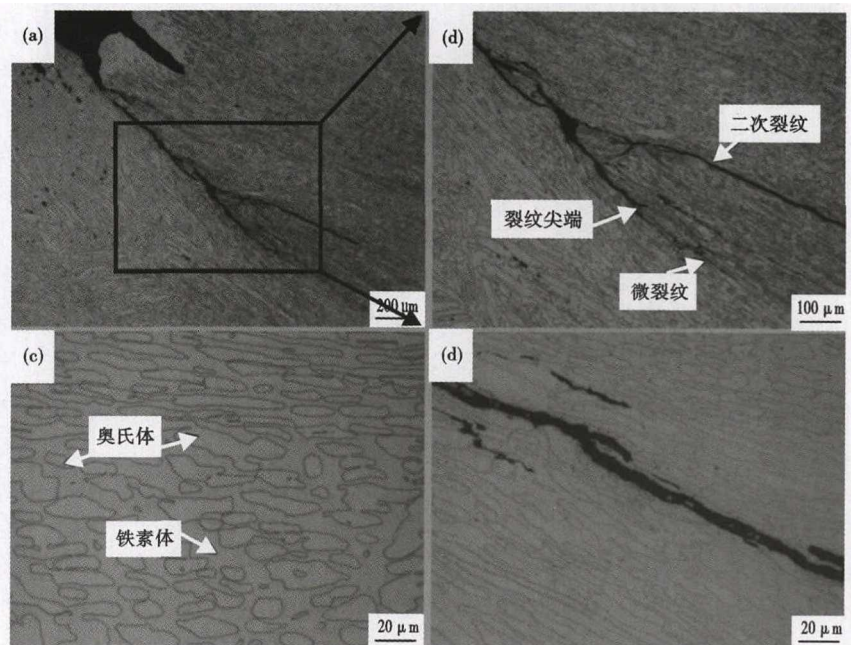


图 6 (a)304L 热轧板裂纹组织 (b) 裂纹尖端组织 (c) 正常基体组织 (d) 裂纹处组织
 Fig. 6 (a) Crack structure of the hot rolled 304L plate (b) Structure of crack tip (a) Normal matrix structure (d) Crack structure

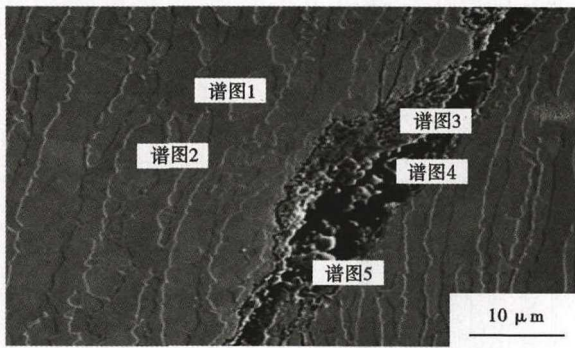


图7 裂纹内点扫描

Fig. 7 Spot scan image inside the crack

表5 裂纹内点扫描成分(质量分数)/%

Table 5 Spot scan composition inside crack (mass fraction) / %

区域	C	O	Si	Cr	Mn	Fe	Ni
谱图1	-	-	-	25.75	-	67.69	4.93
谱图2	-	-	0.69	23.52	-	68.99	6.81
谱图3	-	27.94	1.37	40.32	2.40	25.48	2.49
谱图4	79.26	20.74	-	-	-	-	-
谱图5	-	27.21	-	1.92	1.72	66.73	2.43

有杂物,缺陷处的表面形貌有明显的分层,而且疏松、不致密,有脱落迹象。在局部脱落区域内存在更加细微的裂纹。裂纹内含有夹杂物,夹杂物类型为

参考文献

- [1] Lo K H, Shek C H, Lai J K L. Recent Developments in Stainless Steels[J]. Materials Science & Engineering Reports, 2009, 65(4): 39-104.
- [2] 康永海, 李具仓. 304L 和 321 不锈钢耐腐蚀性能研究[J]. 热加工工艺, 2015, 44(6): 81-82+88.
- [3] Garnier J, Bréchet Y, Delnondedieu M, et al. Irradiation Creep of SA 304L and CW 316 Stainless Steels: Mechanical Behaviour and Microstructural Aspects. Part I: Experimental Results[J]. Journal of Nuclear Materials, 2011, 413(2): 63-69.
- [4] 方可伟, 刘飞华, 李岩. EPR 法在评价 304L 不锈钢晶间腐蚀敏感性中的应用[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(10): 867-871.
- [5] 谷锦梅, 王俊琴. 太钢 SUS304L 超低碳不锈钢中板的耐蚀性[J]. 特殊钢, 1999, 20(3): 46-47.
- [6] 操丰, 方江, 唐世延, 等. 核电厂换料水池 304L 不锈钢覆面开裂原因分析[J]. 核动力工程, 2014, 35(2): 150-153.
- [7] Liu J, Fan G W, Han P D, et al. Thermal Deformation Behavior and Microstructure of Nuclear Austenitic Stainless Steel[J]. Science in China Series E: Technological Sciences, 2009, 52(8): 2167-2171.
- [8] Foster J P, Karlsen T M. Irradiation Creep and Irradiation Stress Relaxation of 316 and 304L Stainless Steels in Thermal and Fast Neutron Spectrum Reactors[M]// 15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors. John Wiley & Sons, Inc. 2011.
- [9] 彭德全, 胡石林, 张平柱, 等. 304L 在模拟压水堆一回路条件下长期均匀腐蚀性能的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33(4): 288-292.
- [10] 李红宇, 韩军, 邢健, 等. 变形速率对核电用 304L 管材力学性能和变形行为的影响[J]. 材料热处理学报, 2018, 39(1): 66-70.
- [11] 陈凯, 杜东海, 陆辉, 等. 304L 不锈钢在高温高压水中的腐蚀疲劳裂纹扩展行为[J]. 腐蚀与防护, 2018, 39(01): 17-23.
- [12] Shirin Mehrazi, Mohsen Saremi, Jaber Neshati. A Probe Into Low temperature Stress Corrosion Cracking of 304L Stainless Steel by Scanning Vibrating Electrode Technique[J]. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2016, 51(5): 358-364.
- [13] Tsay L W, Lin Y J, Chen C. The Effects of Rolling Temperature and Sensitization Treatment on the Sulfide Stress Corrosion Cracking of 304L Stainless Steel[J]. Corrosion Science, 2012, 63(10): 267-274.
- [14] 陆永浩, 褚武扬, 高克玮, 等. 304L 不锈钢在高温水中的应力腐蚀裂纹扩展[J]. 金属学报, 2004(7): 763-767.
- [15] 李玉峰, 王建泽, 阮强, 等. 304L 不锈钢中厚板表面裂纹缺陷分析[J]. 热加工工艺, 2016, 45(21): 249-251.
- [16] 徐奇, 高虹, 程健, 等. 00Cr19Ni10 不锈钢热穿孔开裂成因分析与对策[J]. 现代冶金, 2018, 46(1): 17-20.
- [17] Czerwinski F, Cho J Y, Brodtko A, et al. The Edge-cracking of AISI 304 Stainless Steel During hot-rolling[J]. Journal of Materials Science, 1999, 34(19): 4727-4735.
- [18] 吴晓燕, 朱立光, 梅国宏, 等. 钢板表面翘皮缺陷的特征与成因分析[J]. 热加工工艺, 2017(11): 238-241.
- [19] 王传东, 王志军. VOD + LF 精炼的工艺流程 304 不锈钢夹杂物的演变[J]. 特殊钢, 2018, 39(4): 1-4.
- [20] 吴斌, 陈兴润, 王建新, 等. 304 不锈钢热轧板中非金属夹杂物的研究[J]. 钢铁研究, 2015, 43(1): 16-19.
- [21] 陈超, 侯海滨, 成国光, 等. 脱磷铁水-110 t AOD-LF-CC-热轧流程 304 不锈钢中夹杂物的演变[J]. 特殊钢, 2013, 34(1): 41-44.

CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO, 与保护渣的类型基本一致, 且含有 Na、K 元素, 表明 304L 不锈钢在生产时产生了卷渣。

(2) 304L 热轧板组织含有奥氏体与铁素体, 组织中奥氏体和铁素体间隔分布, 未发现奥氏体的异常长大现象, 基本符合轧制过程组织要求。裂纹两侧存在组织变形现象, 且裂纹两侧组织相比于基体组织更为致密, 显示为经过压缩以后形成的结果。在裂纹内部存在薄膜状氧化物, 表明裂纹产生于高温阶段。

(3) 裂纹是由卷进的保护渣造成的。在生产过程中, 卷进的保护渣遗留在了钢的浅表层, 由于加热炉内会有氧渗透, 钢坯的边部结构组织氧化后会变得疏松, 使钢的脆性有所增加, 并且含有保护渣的部位与基体组织不同, 在轧制过程中, 与基体存在更大的应力作用, 且 Al 使钢的低温塑性降低, 当应力超过钢基体的承受能力时, 就会产生裂纹, 裂纹在应力作用下继续扩展, 直至形成严重的边裂现象。

国家自然科学基金项目资助 (No. 51474143)

收稿日期: 2018-02-15

韩立豪 (1993-), 男, 硕士研究生, (2016 年上海大学). 2016 年内蒙古科技大学 (本科) 毕业, 340L 不锈钢质量与工艺研究. E-mail: unimagable@i.shu.edu.cn