

炉气中水蒸气对 304 不锈钢热轧板氧化层及表面质量的影响

白晋钢^{1,2} 王明涛¹ 刘洪涛¹

(1 山西太钢不锈钢股份有限公司技术中心,太原 030003;2 太原理工大学,太原 030003)

摘要 通过理论分析、实验室验证、工业生产试验研究了炉气对 304 奥氏体不锈钢($\% : \leq 0.08\text{C}, 18 \sim 20\text{Cr}, 8.0 \sim 10.5\text{Ni}$)连铸坯以及热轧板表面质量的影响。工业生产试验结果表明,加热炉中燃烧后炉气中水蒸气含量为 19.5% 时,加热后铸坯表面铁鳞厚且致密,除鳞后铁鳞残留明显,热轧后钢板色泽不均匀,局部粗糙度 $4.0 \mu\text{m}$;当炉气中水蒸气含量降至 5.8% 时,加热后铸坯表面铁鳞稀薄、疏松,除鳞后无肉眼可见铁鳞,热轧后色泽均匀,整体粗糙度 $3.0 \mu\text{m}$ 。因此为提高热轧板表面质量,应控制加热炉燃烧后炉气中的水蒸气含量。

关键词 304 奥氏体不锈钢 铸坯 加热炉 炉气 水蒸气 热轧板 表面质量

Effect of Water Vapour in Furnace Gas on Oxide Layer and Surface Quality of Hot Rolled Plate of Stainless Steel 304

Bai Jingang^{1,2}, Wang Mingtao¹, Liu Hongtao¹

(1 Technology Center, Shanxi Taigang Stainless Steel Co Ltd, Taiyuan 030003;
2 Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030003)

Abstract The effect of furnace gas on surface quality of continuous cast slab and hot rolled plate of stainless steel 304 ($\% : \leq 0.08\text{C}, 18 \sim 20\text{Cr}, 8 \sim 10\text{Ni}$) has been studied by theory analysis, verification in laboratory test and commercial pilot-production. The commercial production results show that as the water vapour content in burnt furnace gas in heating furnace is 19.5%, the surface scale of heated casting slab is thick, fine and close, the residual scale is obvious after descaling and the colour and lustre of hot rolled steel plate are not uniform with local roughness $4.0 \mu\text{m}$; as water vapour content in burnt furnace gas decreases to 5.8%, the surface scale of heated cast slab is loose and thin, there is not scale being visible to naked eye after descaling and the colour and lustre of hot rolled steel plate are uniform with total roughness $3.0 \mu\text{m}$. Therefore in order to increase the surface quality of hot rolled plate, it should be to control the water vapour content in burnt furnace gas of heating furnace.

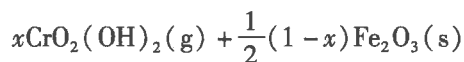
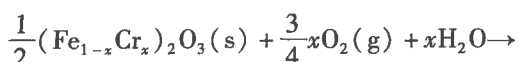
Material Index Austenite Stainless Steel 304, Casting Slab, Heating Furnace, Furnace Gas, Water Vapour, Hot Rolled Plate, Surface Quality

热连轧加热炉炉气主要有高炉煤气、焦炉煤气、转炉煤气以及天然气,炉气组成较为复杂,并且通过热值计算进行各种燃气的配比,不同配比条件下炉气构成不同,其反应后炉气中水蒸气含量也不相同,从最终产品表面质量反映结果也不相同。本文主要通过理论分析、实验室验证以及工业生产对比试验对炉气中含不同水蒸气量对不锈钢连铸坯以及热轧板表面质量的影响进行了研究。

1 基础理论分析

1.1 基础理论分析

研究发现水蒸气可以促使不锈钢表面氧化皮中 Cr_2O_3 以 $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ 的形式挥发,导致氧化皮对基体的保护能力降低从而使氧化进一步加重,化学反应式如下所示^[1]:



氧化皮的变化取决于水蒸气引起的 Cr 的损失以及基体中 Cr 的补充之间平衡。在很短时间内首先形成保护性的基体氧化皮,Cr 的逐步挥发引起了局部氧化膜的破坏,形成了突起型氧化物^[2]。这种氧化物的变化取决于是否能够再次形成富 Cr 保护膜,如果再次形成这种富 Cr 保护膜则突起型氧化物停止生长并形成表面平滑的氧化突起;如果不能形成富 Cr 保护膜,则会形成更大的突起或“雪堆”型氧化物,使表面氧化进一步加重^[1]。

1.2 实验室验证

试验材料的成分见表 1。

热处理加热用 SX-N 型硅钼马弗炉,将试样室温下放置在加热炉内,送电升温,升温速度由电脑自动控制,升温到 $1240 \text{ }^\circ\text{C}$ 开始保温;保温时间分别为 1、2、3、4 h。试样的氧化实验分为两组进行,一组是

表 1 304 奥氏体不锈钢的化学成分 / %
Table 1 Chemical composition of austenite stainless steel 304 / %

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
≤0.08	≤1.00	≤2.00	≤0.045	≤0.030	18.00 ~ 20.00	8.00 ~ 10.50

在普通气氛下;另一组在含有一定水蒸气的条件下,主要通过加热炉中放入装有一定量水的坩埚达到制造水蒸气的效果(水量为 100 g),装水的坩埚随试样同时放入加热炉内。保温结束后,断电用钳子取出试样,放在铺铁板的地面上,在空气中冷却到室温。试样进行横断面切割,然后采用金相抛光机进行抛光处理。

采用 NanoSEM430 扫描电子显微镜深入研究试样氧化皮形貌,并对有水蒸气气氛和没有水蒸气气氛的结果进行比较。无论是普通气氛还是含水蒸气气氛下氧化,所有试样边缘处自然脱落后都可以看到有 3 层,图 1 为典型的表面脱落形貌,图 2 为各层形貌以及成分。

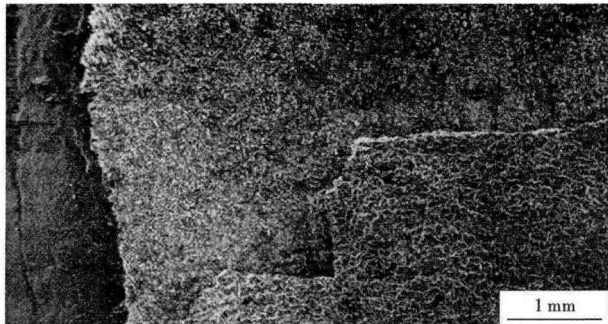


图 1 304 钢试样表面氧化皮典型形貌
Fig. 1 Typical morphology of steel 304 specimen surface scale

由图 2 可以看出,最外层为龟裂的小块组成,根据能谱成分发现主要为 Fe 和 O 的化合物,根据以往研究结果^[3]应为 Fe₃O₄ 和 FeO;中间层较为疏松,有一定数量的小空洞,根据能谱成分分析,除了 Fe 和 O 外还有一定量的 Cr,主要为 Cr₂O₃,内层则更加致密,与中层比较还有 Ni、Si 等元素存在,说明还有 NiO 和 SiO₂ 等氧化物的存在^[4]。同时与在水蒸气环境下形成的氧化皮进行比较,发现形貌上主要有两点区别,一个是水蒸气环境下形成的氧化皮最外层有较多小空洞,而无水蒸气环境下形成的氧化皮最外层没有空洞;另一个是水蒸气环境下形成的氧化皮内层有少量岛状氧化物突起,而无水蒸气环境下形成的氧化皮内层基本没有发现岛状突起。

由图 3 可知,1 240 °C 下无论在何种气氛下试样增重均随保温时间延长而增加,其中无水蒸气条件下试样由 6.51 mg/cm² 增加到 15.23 mg/cm²,含水蒸气条件下试样由 7.23 mg/cm² 增加至 23.01 mg/cm²。通过两种气氛下氧化特征的比较,发现气氛中含有水蒸气的情况下试样氧化增重严重,并且增重速度较无水蒸气情况更快。

上述结果表明,水蒸气对不锈钢表面氧化有促进的作用,而且据文献^[4]介绍在热连轧加热过程炉气中水蒸气含量高,会对产品产生不利影响,所以在工业生产过程中应控制燃烧后炉气中的水份。

2 现场试验

由于实际生产过程中加热炉炉气中含有部分 H₂、C_xH_y 化合物,在燃烧后生成水蒸气,因此对不同配比炉气(表 2)条件下进行加热铸坯试验(按炉气组份计算燃烧后炉气中水蒸气含量分别为 5% 和

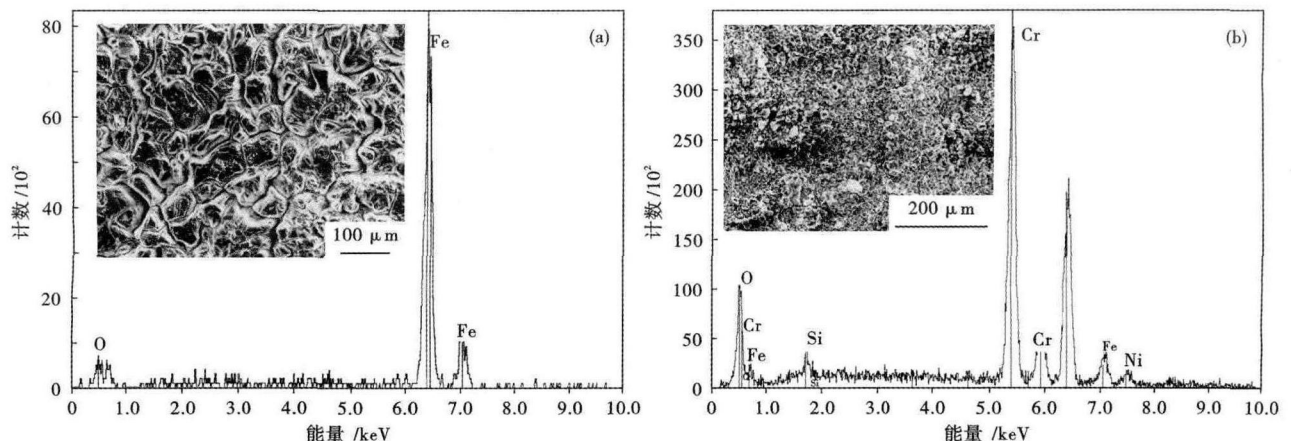


图 2 304 钢外层(a)和内层(b)氧化皮典型形貌和分析,SEM
Fig. 2 Typical morphology and analysis of steel 304 outside (a) and inner (b) scale, SEM

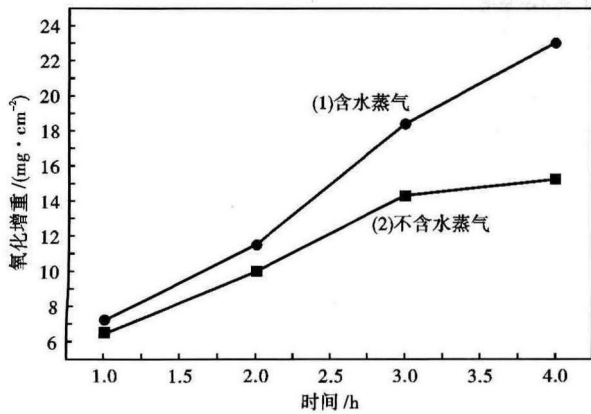


图 3 在含水蒸气(1)和不含水蒸气(2)炉气中加热的 304 钢增重比较

Fig.3 Comparison of weight gain of steel 304 heating in furnace gas containing water vapour (1) and non-containing water vapour (2)

表 2 燃气组份计算值 / %

Table 2 Calculated results of fuel gas ingredient / %

炉气	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆
配比 1	7.4	0.5	43.0	13	23.5	12.0	0.6
配比 2	19.5	0.6	42.5	10	12.5	14.5	0.4

表 3 燃烧后炉气组份检测结果 / %

Table 3 Measured results of component of burnt furnace gas / %

炉气	CO ₂	N ₂	H ₂ O	O ₂	其它
组份 1	13.5	75.0	5.8	1.7	5.0
组份 2	11.0	67.0	19.5	1.6	0.9

表 4 对于铸坯加热的炉气中含 5.8% 和 19.5% 水蒸气时加热后铸坯和热轧板表面质量

Table 4 Heated slab and hot rolled plate surface quality for slab heating in furnace gas containing 5.8% and 19.5% water vapour

工序	炉气组份	炉气中 H ₂ O / %	铸坯和热轧板表面铁鳞状态
加热炉出炉坯料表面	1	5.8	铁鳞稀薄、疏松
	2	19.5	铁鳞厚且致密
除鳞后坯料表面对比	1	5.8	无肉眼可见铁鳞
	2	19.5	铁鳞残留明显
热轧第 1 道后	1	5.8	铁鳞细小均匀
	2	19.5	铁鳞呈片状不均匀
热轧后检查	1	5.8	色泽均匀 (整体粗糙度 3.0 μm)
	2	19.5	色泽不均匀(存在 局部粗糙度 4.0 μm 现象)

20% ,见表 3) ,并对后续轧制表面情况进行跟踪。

2.1 轧制现场跟踪情况

观察发现,炉气含水蒸气量低时,在加热炉出炉后铸坯表面铁鳞稀薄,铁鳞与铸坯表面粘连不紧密,

较疏松,而高氢气含量情况下可见致密铁鳞覆盖于铸坯表面。通过除鳞后低氢含量条件下铸坯表面无肉眼可见铁鳞残留,铁鳞清除程度彻底,均匀性较高水蒸气含量铸坯表面有所改善。

对于低水蒸气含量条件下,由于除鳞后表面铁鳞清除比较干净,热轧后表面铁鳞轻,热轧第 1 道后表面只能看到米粒大小的铁鳞片散布。热轧后钢板表面整体较均匀,具体差异见表 4。

2.2 钢板冷轧后表面对比

本次试验卷对比冷轧表面观察情况为:水蒸气为 5.8% ,过料 28 卷,粗糙比率 10.7% ;水蒸气为 19.5% 时,过料 620 卷,粗糙比率 22.6% 。

通过对比试验结果发现,低水蒸气含量条件下铸坯表面生成的铁鳞很容易去除,可以消除因炉生铁鳞去除不尽而产生的表面不均匀缺陷^[5]。

3 结论

(1) 加热气氛中含有大量氢气,会导致 Ni 系不锈钢加热过程中,表面 Cr 以 CrO₂(OH)₂ 形式挥发,并在铸坯表面形成富 Fe 的岛型氧化物并在铸坯内部形成氧化坑。

(2) 炉气中水蒸气含量低,加热过程中铸坯表面生成的铁鳞很容易去除,可以消除因炉生铁鳞去除不尽而产生的表面不均匀缺陷。

(3) 在工业生产过程,对于不锈钢应控制热连轧加热炉燃烧后炉气中的水蒸气含量。

参考文献

[1] Halvarsson M, Tang J E, Asteman H, et al. Microstructural Investigation of the Breakdown of the Protective Oxide Scale on a 304 Steel in the Presence of Oxygen and Water Vapour at 600°C [J]. Corrosion Science, 2006, 48: 2014-2035.

[2] Liu F, Tang J E, Asteman H, et al. Investigation of the Evolution of the Oxide Scale Formed on 310 Stainless Steel Oxidized at 600°C in Oxygen with 40% Water Vapour Using FIB and TEM [J]. Oxid Met 2009, 71: 77-105.

[3] 郭立峰,魏彦筱,张晓昱,等. 18-8 奥氏体不锈钢水蒸气氧化的失效分析[J]. 华北电子技术, 2005(8): 21-23.

[4] 蒋光羲,吴德昭. 加热炉[M]. 北京:冶金工业出版社, 1995: 72-77.

[5] 唐纳德 皮克纳,伯思斯坦 I M. 不锈钢手册[M]. 顾守仁,周有德,等译. 北京:机械工业出版社, 1992: 301-418.

白晋钢(1973-),男,博士生(太原理工大学),高级工程师,1997 年东北大学(本科)毕业,不锈钢品种和工艺技术开发。E-mail: Baijg@tisco.com.cn

收稿日期:2014-06-26