

弹簧钢盘条氧化铁皮酸洗残留分析和工艺改进措施

戴永刚^{1,2} 宋云霞^{1,2} 郑永瑞^{1,2} 刘会杰¹

(1 邢台钢铁有限责任公司, 邢台 054027; 2 河北省线材工程技术研究中心, 邢台 054027)

摘要 利用光学显微镜和扫描电子显微镜对 $\Phi 14$ mm 和 $\Phi 16$ mm 弹簧钢盘条(/% :0.58C, 1.66Si, 0.78Mn, 0.006P, 0.004S) 表面残留氧化铁皮的厚度、结构及成分进行测量和分析。结果表明, 弹簧钢中 Si 与 FeO 发生共析反应, 生成铁橄榄石 ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) 对氧化铁皮的钉扎效应以及较高的冷却速度、较厚脱碳层, 会造成酸浸后氧化铁皮难以去除。通过将加热炉均热温度由原 1 150 $^{\circ}\text{C}$ 降至 1 050 $^{\circ}\text{C}$, 加热时间不大于 2 h, 控制炉内残氧量 $\leq 2\%$, 精轧温度从 920 $^{\circ}\text{C}$ 降至 870 $^{\circ}\text{C}$, 终轧温度从 880 $^{\circ}\text{C}$ 降至 840 $^{\circ}\text{C}$, 避免出现全脱碳, 减轻和避免生成铁橄榄石 ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$), 除鳞水压 ≥ 14 MPa, 并平均冷却速度从 1.9 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 降至 1.6 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$, 使部分 FeO 发生转变, 产生体积膨胀和氧化铁皮开裂, 改善酸洗效果。结果表明工艺改进后氧化铁皮酸洗缺陷率由原 2.91% ~ 3.58% 降至 0.69% ~ 1.65%。

关键词 弹簧钢盘条 氧化铁皮酸洗残留 光学显微镜 扫描电镜 铁橄榄石 脱碳层

Analysis on Residual Oxide Scale of Picked Spring Steel Coil and Measures of Process Improvement

Dai Yonggang^{1,2}, Song Yunxia^{1,2}, Zheng Yongrui^{1,2} and Liu Huijie¹

(1 Xingtai Iron and Steel Corp Ltd, Xingtai 054027; 2 Hebei Wire Rod Engineering Technology Research Center, Xingtai 054027)

Abstract The examination and analysis on thickness, structure and composition of surface residual oxide scale of $\Phi 14$ mm and $\Phi 16$ mm coil of spring steel (/% : 0.58C, 1.66Si, 0.78Mn, 0.006P, 0.004S) have been carried out by using optical microscope and scanning electron microscope. Results show that with eutectoid reaction of Si in spring steel and FeO to form fayalite ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) produced pinning effect on oxide scale and higher cooling speed of coil after rolling and thicker decarburization layer of coil lead to difficultly remove the oxide scale by picking process. With decreasing heating furnace soaking temperature to 1 050 $^{\circ}\text{C}$ from original 1 150 $^{\circ}\text{C}$, heating time no more than 2 h, controlling residual oxygen content in furnace $\leq 2\%$, decreasing finishing rolling temperature from original 920 $^{\circ}\text{C}$ to 870 $^{\circ}\text{C}$ and end rolling temperature from 880 $^{\circ}\text{C}$ to 840 $^{\circ}\text{C}$ to avoid occurring full decarburization layer to lighten and avoid to form fayalite ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$), de-scaling water pressure ≥ 14 MPa and decreasing average cooling speed from 1.9 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ to 1.6 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ to make partial FeO transformation, expanding and cracking, the picking effect markedly improves. Results show that after process improvement the picking defect ratio of oxide scale decreases from original 2.91% ~ 3.58% to 0.69% ~ 1.65%.

Material Index Spring Steel Coil, Picked Residual Oxide Scale, Optical Microscope, Scanning Electron Microscope, Fayalite, Decarburization Layer

邢台钢铁有限责任公司(邢钢)采用精品钢生产线生产弹簧钢盘条, 工艺路线为 80 t BOF-LF-RH-大方坯连铸-开坯-轧制。开发初期, 用户普遍在酸洗过程中发现有“红锈”残留现象, 残留“红锈”在拉拔过程中易刮伤钢丝表面, 磨损模具。同时盘条表面氧化铁皮的显微结构和相组成会影响后续机加工酸洗除鳞效果。因此全方位对比研究氧化铁皮, 对弹簧钢的工艺改进具有重要意义。本文通过试验样品检验, 对热轧盘条表面红锈氧化铁皮的宏观形貌、厚度、微区化学成分、组织结构及含量进行了研究, 分析了产生的原因并制订了解决办法。

盘条, 材料均热工艺温度为 1 150 $^{\circ}\text{C}$, 进精轧温度为 920 $^{\circ}\text{C}$, 水冷段吐丝温度为 880 $^{\circ}\text{C}$, 相变结束至集卷段平均冷却速度为 1.9 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 。钢种成分控制见表 1。

1.2 试验方法与设备

试验用钢盘条使用盐酸酸洗, 观察表面氧化铁皮残留状态。采用 Leica 显微镜, 观测材料氧化铁皮形貌、测量氧化皮厚度; 利用日本 JSM-5610LV 电子显微镜、美国热电 Qest 能谱仪, 进行能谱分析^[1], 检测“红锈”和氧化铁皮成分, 推测导致氧化皮酸洗

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验用钢采用邢钢 $\Phi 16$ mm、 $\Phi 14$ mm 的弹簧钢

表 1 试验用弹簧钢化学成分 / %

Table 1 Chemical composition of tested spring steel / %

C	Si	Mn	P	S
0.58	1.66	0.78	0.006	0.004

残留的原因。

2 试验过程及分析

2.1 酸浸检验及分析

将规格为 Φ16 mm、Φ14 mm 的弹簧钢盘条截取带有完整氧化铁皮的若干段,长度约为 5 cm,在 25 ℃ 下的 20% 盐酸溶液中浸泡 10 min 后观察,盘条酸洗情况如图 1。结果显示弹簧钢 Φ14 mm 规格盘条的氧化铁皮更难酸洗去除,外观表现为氧化铁皮内层与钢铁基体界面处残余较多的“红锈”且难以除去。

有文献表明,一般盘条的氧化铁皮在整个厚度上并不是均一分布,最多可以有 3 种氧化铁组织存在^[2],由基体到表层的氧化铁皮中 3 种铁的氧化物按 FeO、Fe₃O₄、Fe₂O₃ 的顺序逐步增多,内层结构以氧化亚铁为主,但随着不同的氧化条件的改变,氧化铁皮的组成也会不同,有的甚至会出现缺少一层或两层的情况^[3]。利用显微镜观察,发现邢钢 Φ16 mm 盘条氧化铁皮疏松,且基本分为 3 层(图 2a),同时邢钢 Φ14 mm 盘条氧化铁皮较薄而且致密,无明显分层(图 2b)。

将规格 Φ16 mm、Φ14 mm 盘条制备成横截面金相试样,分 8 等分取点测其厚度。发现 Φ16 mm 盘条平均氧化铁皮厚为 11.76 μm,明显比 Φ14 mm 盘

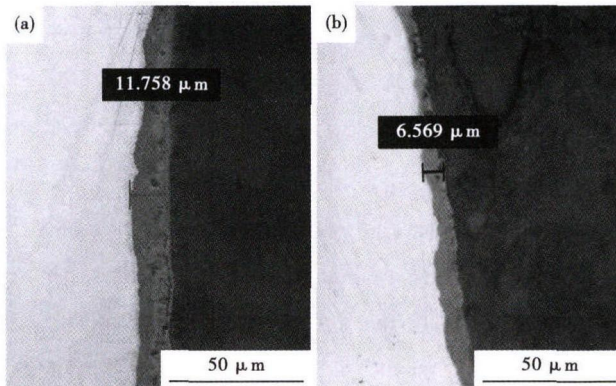
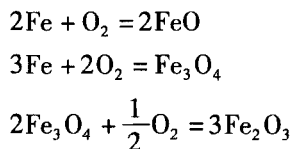


图 2 弹簧钢盘条氧化铁皮截面的结构形貌:(a) Φ16 mm 盘条,3 层氧化铁皮;(b) Φ14 mm 盘条,无明显分层
Fig. 2 Morphology of structure of oxide scale section of spring steel coil: (a) Φ16 mm coil, 3 layer scale; (b) Φ14 mm coil, no obvious layered structure

条氧化铁皮 6.57 μm 厚。

一般氧化铁皮的生成机理如下式所示:



由文献[4]可知,在盘条轧制过程中(700 ~ 1 250 ℃),典型的 3 层氧化铁皮结构中 Fe₂O₃、Fe₃O₄、FeO 的厚度一般近似恒定为 1:4:95。而在低于 700 ℃ 后,随着温度继续降低,靠近基体的 FeO 会发生共析反应,即 4FeO → Fe₃O₄ + Fe。但当冷却速度过快时,表面氧化来不及充分进行,使得氧化铁皮越薄,越致密^[5];并且发生共析反应的比例也会变小^[6],FeO 转变 Fe₃O₄ 的比例减少,体积膨胀减少,氧化铁皮的内应力也越小,因此氧化铁皮与基体的结合能力增强,也不利于酸洗液的渗入、分解。而若适当降低冷却速度,可使得组织充分长大并延展,容易形成许多疏松和孔洞,易于酸洗剥离。

2.2 脱碳层的影响

取酸浸试验中的 Φ16 mm 盘条和 Φ14 mm 盘条制备金相试样,用 2% 硝酸酒精腐蚀后观察并测量盘条全脱碳和半脱碳层厚度。

图 3 显示,酸洗遗留“红锈”较多的 Φ14 mm 盘条存在厚度为 28 μm 全脱碳层以及 150 μm 的半脱碳层;而遗留“红锈”较少的 Φ16 mm 盘条仅存在厚度为 68 μm 的半脱碳层,无全脱碳层。可以看出,弹簧钢盘条的脱碳越严重,对后期酸洗效果的影响也越大。

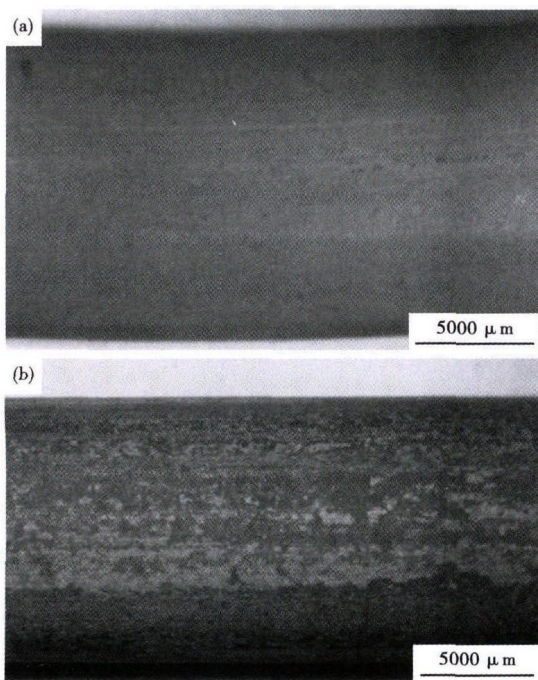


图 1 酸洗 10 min 后弹簧钢的表面形貌:Φ16 mm 盘条“红锈”去除(a)和 Φ14 mm 盘条存在大量“红锈”(b)
Fig. 1 Morphology of surface of spring steel pickling for 10 min: (a) Φ16 mm coil red scale removed; (b) Φ14 mm coil red scale existing

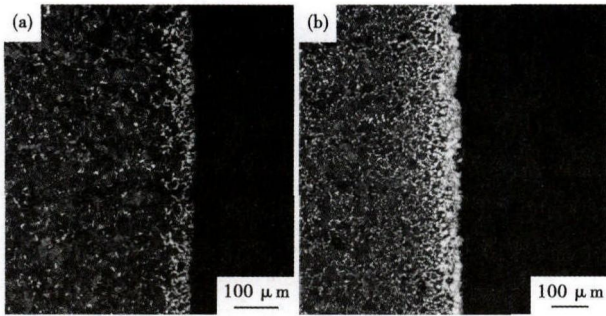


图3 酸洗后弹簧钢盘条脱碳层组织形貌:(a)Φ16 mm 盘条,无全脱碳层;(b)Φ14 mm 盘条,28 μm 全脱碳层

Fig.3 Morphology of decarburization layer structure of pickled spring steel coil: (a) Φ16 mm coil, non full decarburization layer; (b) Φ14 mm coil, existing full decarburization layer with depth 28 μm

3 氧化铁皮能与微观检测

利用电镜对热轧 Φ16mm、Φ14mm 盘条氧化铁皮进行能谱分析显示,氧化铁皮中 Si 含量呈现由内向外逐渐递减的趋势,最外层不含硅成分。

图4显示了扫描电镜下观察氧化铁皮结构,其内层由颗粒状组织和菊花状组织构成,颗粒状组织和菊花状组织底部成分为 Fe 和 O;但菊花状组织的顶部是以 Fe、O、Si 为组成元素的晶体。氧化铁皮外层组织为絮状和柳叶状,成分主要为 Fe、O,无 Si 元素。从微观形态来区分^[7],颗粒状组织为 FeO(方铁石),菊花状组织为 Fe₃O₄;絮状和柳叶状组织为 Fe₂O₃。

4 结果分析与讨论

邢钢下游用户初期在实际使用弹簧钢过程中,也会发现 Φ16 mm 的盘条较 Φ14 mm 盘条易于酸洗。而根据实际生产显示,随着线材规格减小,氧化铁皮的厚度也在逐渐减少,同时越致密,并增加了酸洗的难度。

同样在弹簧钢线材生产中,加热过程是影响表面脱碳主要因素^[8]。而当盘条出现严重全脱碳层时也意味着加热炉内的温度过高、时间过长或炉内残氧气氛异常。进而弹簧钢一般具有较高的 Si 含量,在高温加热过程中, Si 元素会发生选择性氧化^[9],容易跟 FeO 结合生成铁橄榄石(2FeO · SiO₂),所以 Si 元素在高温下总是向着 FeO 浓度高的方向扩散,这也是造成氧化铁皮内层 Si 元素含量高而外层不含硅元素的原因。

4.1 铁橄榄石形成机理

铁橄榄石(2FeO · SiO₂)熔点为1173 ℃,因此在高温阶段,铁橄榄石将 FeO 包住并形成共析产物,以熔融状态存在于铁鳞与钢基体之间。这样铁

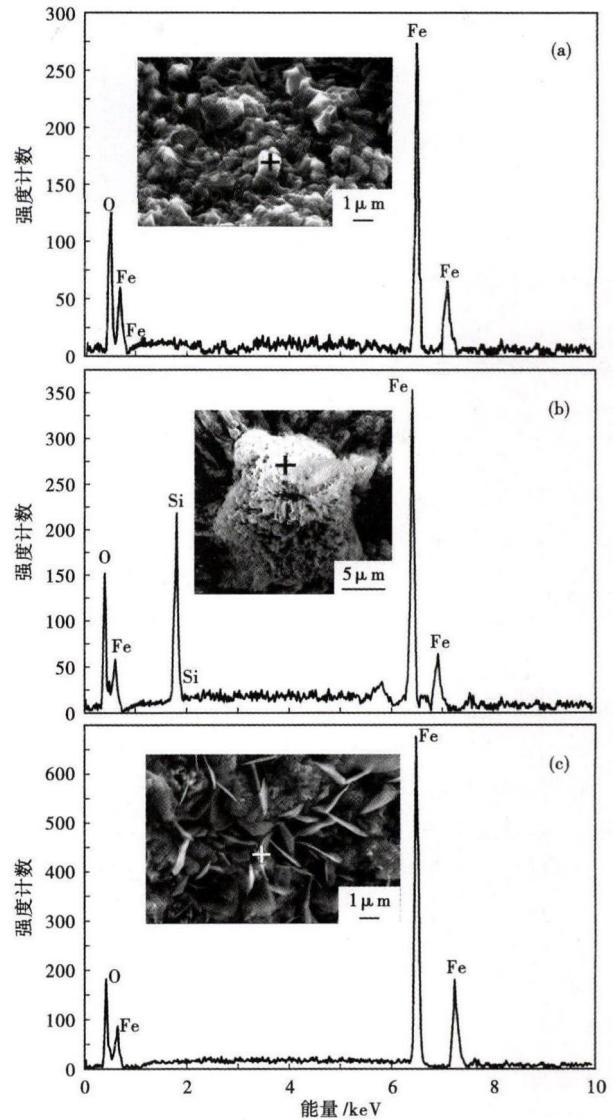


图4 弹簧钢盘条氧化铁皮组织形貌和成分:(a)内层-颗粒状;(b)内层-菊花状;(c)外层-团絮+柳叶状

Fig.4 Morphology of struction and component of oxide scale of spring steel coil: (a) inner layer-grain type; (b) inner layer-chrysanthemum type; (c) outer layer- granule-cluster + willow leaf type

鳞与基体界面就形成了错综复杂的特殊结构鳞层。当温度低于1170 ℃时^[10],铁橄榄石与 FeO 的共析产物凝固并与基体紧密结合在一起,钉扎在铁基体的表层,从而 FeO 很难在除鳞中完全被除掉。

在 570 ℃以下时^[11],FeO 发生共析反应生成 α-Fe + Fe₃O₄。在盘条吐丝后,FeO 会加速转变 Fe₃O₄,再转变为 Fe₂O₃。将酸浸后遗留的“红锈”,采用电镜能谱分析显示其中 Fe、O、Si 的原子分数比约为 9: 5: 1。由此可以推断“红锈”中应含有铁橄榄石(2FeO · SiO₂)成分,而根据原子比例分析,应该还有 Fe₃O₄ 或 Fe₂O₃ 的混合物。

图4中菊花状簇状 Fe₃O₄ 中也包含了铁橄榄石

成分,而铁橄榄石($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$)、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 均难溶于酸的特性和铁橄榄石对氧化铁皮的“钉扎”作用,使得除磷的剥离性较差,造成了弹簧钢氧化铁皮酸洗后存在“红锈”残留现象。

4.2 工艺措施改进

为了控制弹簧钢氧化铁皮的形态,根据邢钢实际钢种的成分、生产情况,从轧制工艺参数采取改进措施。

(1)重新制定热轧工艺制度,降低加热炉均热段温度为 $1\ 080\text{ }^\circ\text{C}$,加热时间 $\leq 2\text{ h}$,同时避免炉内残氧量 $\leq 2\%$;进精轧温度 $870\text{ }^\circ\text{C}$,吐丝温度 $840\text{ }^\circ\text{C}$;采用低温轧制工艺,避免了出现盘条表面全脱碳现象,同时减轻或避免生成难以去除的铁橄榄石($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$);并增加了除磷水箱水压力,使其 $\geq 14\text{ MPa}$,保证了除磷效果。

(2)在轧制控冷方面适当降低冷却速度,平均冷却速度从 $1.9\text{ }^\circ\text{C/s}$ 调整至 $1.6\text{ }^\circ\text{C/s}$,促使部分 FeO 发生转变,产生体积膨胀、氧化组织裂纹,改善后期客户酸洗工艺效果。

4.3 改进效果

经过工艺改进后盘条看不到全脱碳层,总脱碳层明显降低至 $12.56\text{ }\mu\text{m}$;观察氧化铁皮发现逐步分层化、疏松化。同时结合市场调查,对改造前后用户反馈氧化铁皮酸洗残留情况进行了统计,表明氧化

铁皮酸洗缺陷数量明显减少,工艺改进前 $1\sim 4$ 月氧化铁皮酸洗缺陷率在 $2.91\% \sim 3.58\%$,而工艺改进后氧化铁皮酸洗缺陷率仅为 $0.69\% \sim 1.65\%$,达到了工艺改进的效果。

5 结论

(1)酸洗试验对比发现,冷却速度越快形成的氧化铁皮越薄,越致密;并且共析反应的比例变小,因此氧化铁皮与基体的结合能力增强,越难以酸洗去除。

(2)Si含量高的弹簧钢酸洗时更容易产生不易酸洗去除的“红锈”现象;而加热制度异常,盘条出现严重的全脱碳层时,增加了高Si弹簧钢酸洗去除“红锈”的难度。

(3)“红锈”主要成分为铁橄榄石($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$)、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 的混合物,且存在于氧化铁皮与钢铁基体的界面处。铁橄榄石($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$)将“红锈”钉扎在钢铁基体表面,从而给酸洗带来困难。

(4)通过对轧制工艺的调整改进,制定了合理的加热工艺及冷却速度,使下游用户氧化铁皮酸洗残留现象得到了有效控制。

获得2013年河北省《1 200 MPa超高强汽车用弹簧钢关键制备技术》河北省冶金科学技术一等奖。

参考文献

- [1] 纪显彬,袁泽喜,宋新莉,等.热轧卷取板的氧化层结构及热力学分析[J].武汉科技大学学报:自然科学版,2009,32(5):505-509.
- [2] 赵楠,穆海玲.扫描电镜在热轧板表面氧化铁皮分析中的应用[J].理化检验:物理分册,2005,41(2):85-88.
- [3] 王峰.氧化皮对热轧盘条耐蚀性能影响的研究[D].湖南:湖南大学,2009.
- [4] 惠亚军,李文远,赵爱民,等.热轧带钢氧化铁皮的微观形貌和氧化动力学研究[J].钢铁研究学报,2013,25(4):54-58.
- [5] 潘燕.冷却工艺对普碳线材氧化铁皮生成的影响[J].轧钢,1990(5):21-25.
- [6] 田亚强,杨子旋,宋进英,等.冷却工艺对SPHC热轧板卷表面氧化铁皮结构的影响[J].塑性工程学报,2013,20(4):42-46.
- [7] 孙彬,曹光明,邹颖,等.热轧低碳钢氧化铁皮厚度的数值模拟及微观形貌的研究[J].钢铁研究学报,2011,23(5):34-38.
- [8] 温宏权,向顺华,张永杰,等.60Si2Mn弹簧钢加热温度对表面脱碳的影响[J].宝钢技术,2008(3):44-47.
- [9] 魏天斌.热轧氧化铁皮的成因及去除方法[J].钢铁研究,2003,32(4):54-58.
- [10] 王松涛,李敏,朱立新,等.Si含量对热轧板卷表面红色氧化铁皮的影响[J].热加工工艺,2011,40(16):50-52.
- [11] Chen R Y, Yeun W Y D. Review of the High-Temperature Oxidation of Iron and Carbon Steels in Air or Oxygen[J]. Oxidation of Metals, 2003, 59(5):433-468.

戴永刚(1976-),男,硕士(2009年北京科技大学),高级工程师,1998年北京科技大学(本科)毕业,钢种开发和研究。
E-mail: Daiygc@163.com

收稿日期:2016-12-28