

斯太尔摩工艺参数对 72A 钢盘条氧化铁皮剥离性能的影响

彭玉¹ 任勇¹ 程晓茹¹ 范敬国² 沈金龙²

(1 武汉科技大学钢铁冶金资源利用省部共建教育部重点实验室, 武汉 430081;

2 武汉钢铁股份有限公司制造部, 武汉 430083)

摘要 用扫描电镜和弯曲试验研究了吐丝温度和斯太尔摩风冷线 I ~ III 段冷却速度对 72A 钢盘条(成分: 0.70 ~ 0.75C, 0.15 ~ 0.35Si, 0.35 ~ 0.60Mn, ≤0.025P, ≤0.025S)氧化铁皮层厚、组成结构和剥离性的影响。结果表明,氧化铁皮的剥离性主要与铁皮厚度有关,10 ~ 20 μm 厚的氧化铁皮具有较好的机械剥离性。FeO 层与氧化铁皮的剥离性呈正相关关系,FeO 层达到 9 μm 以上具有较好的剥离性,Fe₃O₄ 层与氧化铁皮剥离性呈负相关关系; FeO 层厚比随冷却速度的提高而增加,当吐丝温度到 910 °C,提高斯太尔摩风冷线各段冷却速度, I 段为 6 ~ 7.5 °C/s, II 段为 12 ~ 20 °C/s,高碳钢盘条的机械剥离性得到了有效改善。

关键词 高碳钢 72A 盘条 氧化铁皮 机械剥离性 控制冷却工艺

Effect of Stelmor Process Parameters on Flaking Properties of Oxide Scale of Steel 72A Coil

Peng Yu¹, Ren Yong¹, Cheng Xiaoru¹, Fan Jinguo² and Shen Jinlong²

(1 Key Laboratory for Ferrous Metallurgy and Resources Utilization of Ministry of Education, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081;

2 Manufacture Division, Wuhan Iron and Steel Co Ltd, Wuhan 430083)

Abstract The effect of wire finished rolling temperature and cooling rate at I ~ III section of Stelmor cooling line on thickness of oxide scale, ingredient and structure and flaking properties of coil of steel 72A (成分: 0.70 ~ 0.75C, 0.15 ~ 0.35Si, 0.35 ~ 0.60Mn, ≤0.025P, ≤0.025S) has been studied by SEM and bending test. Results show that the descaling performance of oxide scale is mainly associated with thickness of scale, and the scale with thickness 10 ~ 12 μm has better mechanical-descaling performance; the thickness of FeO layer is positively correlated with the descaling performance of scale, and the scale with thickness more than 9 μm has better descaling performance, while the Fe₃O₄ layer is negatively correlated with the descaling performance of scale; with increasing cooling rate the thickness ratio of FeO layer increases, with outlet wire temperature up to 910 °C, increasing cooling rate of coil at Stelmor cooling line i. e. 6 ~ 7.5 °C/s at I section and 12 ~ 20 °C/s at II section the mechanical-descaling performance of high carbon steel coil is effectively improved.

Material Index High Carbon Steel 72A, Coil, Oxide Scale, Mechanical-Descaling Performance, Controlled Cooling Process

高碳钢盘条在精轧完成后控冷过程中形成的三次氧化铁皮会随着盘条一起作为成品交付给下游用户,盘条拉丝企业出于环保考虑一般采用机械剥离的方法去除掉盘条表面的氧化铁皮^[1],如果盘条氧化铁皮表面不完整,厚度不合适,就会出现盘条弯曲剥离中剥离不净的现象,从而加剧生产模具的磨损,甚至会引起断丝率提高。一般认为,氧化铁皮的厚度和氧化铁皮各组成相的比例即层厚比是影响其机械剥离性的两个重要因素^[2],氧化铁皮的层厚比是指最终氧化物 FeO 和 Fe₃O₄ 的组分比例或 FeO、Fe₃O₄ 与总厚度的比例,层厚比的变化反映了高温

氧化和不同冷却速度下氧化铁皮金相结构相互转变的基本关系和规律。本文针对钢厂高线车间斯太尔摩实际生产工艺,通过控制 72A 高碳钢盘条的轧后冷却工艺,改变吐丝温度和斯太尔摩不同冷速段的冷却速度,得到不同厚度和组织结构的氧化铁皮。将这些实际生产试样制样在压力试验机中进行弯曲剥离试验,分析研究氧化铁皮组织结构、工艺参数对氧化铁皮剥离性的影响,进一步优化 72A 高碳钢盘条表面氧化铁皮控制的轧后冷却工艺。

1 实验材料与方法

试验材料采用高碳钢盘条 72A,盘条断面尺寸

为Φ5.5 mm。通过调整控制盘条的吐丝温度和风冷线各段的冷却速度,观察盘条氧化铁皮的表面形貌,制作金相试样通过扫描电镜观察氧化铁皮的微观形貌,测取氧化铁皮厚度和氧化铁皮各相组成及层厚比,同时在压力试验机进行弯曲试验研究氧化铁皮的剥离情况。试验用钢的化学成分含量如表1所示。现场生产的试验方案见表2。

剥离弯曲试验在电子万能试验机(型号CMT5105)上进行,试样的尺寸为Φ5.5 mm×300 mm,试验前用砂纸将盘条表面的铁锈打磨掉。试验机的两支撑头几何中心的距离为200 mm,压头直径为20 mm,压头压下量设定为15 mm,压头加载速度10 mm/min。压弯过程能够使氧化铁皮在达到一定量变形后充分剥离,最大变形量处在压头与试样接触区域的中心位置,从最大变形处沿盘条轴向的变形量逐渐变小直至零值。在相同的弯曲变形条件下,可认为沿试样轴向变形量的渐变过程是一致的。剥落后的氧化铁皮由试验机平台的白纸收集,将剥落的氧化铁皮拍照后,利用粒径分布计算软件Nano Measurer测量氧化铁皮的尺寸,同时测量氧化铁皮剥落区域的大小。

2 试验结果分析

高碳钢盘条高温氧化时产生的氧化铁皮主要有3层,从基体到表面依次是FeO、Fe₃O₄和Fe₂O₃,其中,前两者主要占95%以上,在不同温度条件下氧化铁皮的厚度和组织结构有较大差别,氧化铁皮高温状态下主要以FeO为主。如图1为试样在不同工艺条件下的氧化铁皮层厚和金相组织,在横截面上可明显看出FeO相与Fe₃O₄相的分界。亮白色为钢的基体组织;近邻基体的是浅灰色的FeO层,其厚度最大;外层颜色稍深的是Fe₃O₄层;最外层的Fe₂O₃层很薄几乎不能识别。FeO层和Fe₃O₄层的层厚构成的比例可用层厚比表示。随轧件氧化温度、冷却速度等因素的变化,氧化铁皮横

表1 72A钢盘条化学成分/%

Table 1 Chemical composition of steel 72A coil / %

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu
0.70 ~ 0.75	0.15 ~ 0.35	0.35 ~ 0.60	≤ 0.025	≤ 0.025	≤ 0.10	≤ 0.10	≤ 0.10

表2 斯太尔摩控冷工艺改进方案

Table 2 Improved scheme of Stelmor controlling cooling process

吐丝温度/ ℃	冷却速度/(℃·s ⁻¹)		
	吐丝~850℃	850~650℃	650℃以下
870~935	3~10	10~25	1~15

截面结构中FeO、Fe₃O₄含量和微观组织会发生一定程度的转化。生产试样经弯曲剥离后的氧化铁皮形态如图2所示。图2(a)为正常工艺,氧化铁皮厚度7.87 μm,吐丝温度879℃。图2(b)为改进工艺,氧化铁皮厚度7.4 μm,吐丝温度865℃。图2(c)为改进工艺,氧化铁皮厚度11.07 μm,吐丝温度

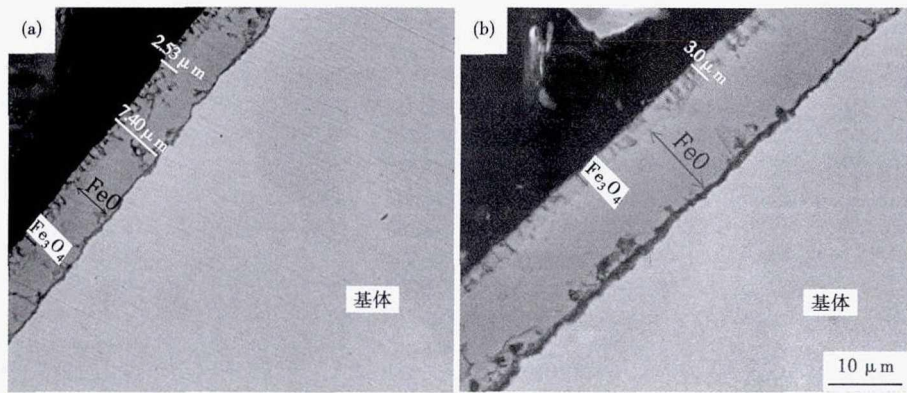


图1 72A钢盘条氧化铁皮层厚度和基体形貌,吐丝温度:879℃,7.87 μm(a)和900℃,11.07 μm(b)

Fig.1 Thickness of oxide scale and morphology of base metal of steel 72A coil, outlet wire temperature: (a) 879℃, 7.87 μm; (b) 900℃, 11.07 μm

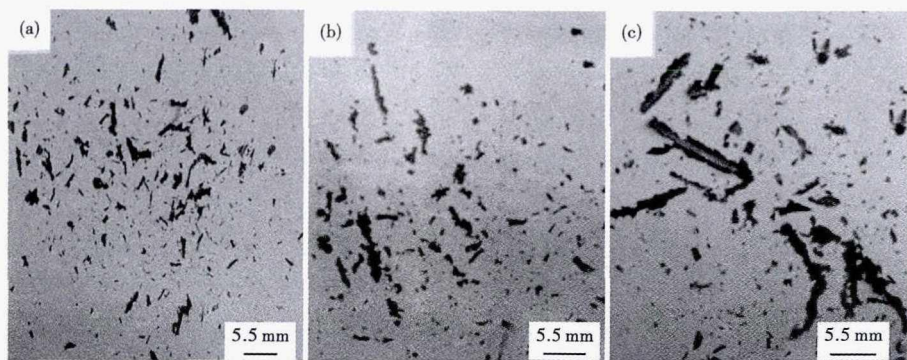


图2 72A钢盘条氧化铁皮剥离形貌:正常工艺-(a)吐丝879℃,氧化皮厚7.87 μm;改进工艺-(b)吐丝865℃,氧化皮厚7.40 μm和(c)吐丝900℃,氧化皮厚11.07 μm

Fig.2 Morphology of peeling scale of steel 72A coil: normal process- (a) outlet wire 879℃, scale thickness 7.87 μm; improved process- (b) outlet wire 865℃, scale thickness 7.40 μm and (c) outlet wire 900℃, scale thickness 11.07 μm

900 ℃。氧化铁皮的剥离形态是氧化铁皮与基体间的结合强度以及氧化铁皮的自身强度受力后综合作用的结果。

2.1 氧化铁皮厚度和相结构对剥离性的影响

将试验结果整理分析,做出氧化铁皮厚度与剥离尺寸之间的关系(图3)。剥离尺寸的测量是氧化铁皮剥落后,沿试样轴向剥落区域两边界的直线距离。由图3可知,当氧化铁皮的厚度增加时,在试样受压力的内侧,氧化铁皮的剥离尺寸逐渐增大,当氧化铁皮厚度达到 12 μm 以上时,剥离效果较好并趋于稳定。在受拉应力的外侧,剥离程度不完全受氧化铁皮厚度的影响,而是氧化铁皮强度和拉伸应力状态综合作用的结果。由于实际剥离过程与内侧压弯剥离类似,因此本文主要讨论内侧受压剥离情况。

氧化铁皮的厚度越大,氧化层各金属相之间的结合强度就越高,在冷却集卷及随后的运输过程中,整体性较好不易局部破碎。在机械弯曲剥离时裂纹更易在钢基体和铁皮的结合面产生,这样的氧化铁皮能够在剥离过程中承受更大的剪切应力,往往以较大的块状形式脱落,具有更好的剥离性。较薄的氧化铁皮在集卷时由于重力的作用,更容易掉粉,剥离时当其自身强度小于结合面强度,不易完整脱离,往往以细丝或粉末状脱落,有时则不能与基体剥离,因此会出现剥离不净的现象。

金属在高温氧化过程中,氧化物的体积一般大于消耗的相应金属的体积,可用 PBR 指数来说明^[3],如表3所示。

由表3可知,PBR值均大于1,氧化物由于体积膨胀而处于压应力状态,在试样的压缩侧,氧化铁皮的内应力加之弯曲变形时所受的压应力,使结合面的累积切应力增大而促进氧化铁皮的剥离;在试样的拉伸侧,内应力抵消了部分拉应力使结合面的切应力减小而降低剥离效果。当PBR值一定时,越厚的氧化层的内应力也越大,在压缩侧更大的内应力则增强了对氧化层的剥落效果。

氧化铁皮的相结构对氧化铁皮的剥离性也产生一定的影响,当氧化温度大于 800 ℃,主要成分为 FeO,从实测数据来看,最终 FeO 相占 70% ~ 80%。图4(a)显示,随着 FeO 增厚,剥离效果增强,当 FeO 厚度大于 9 μm 时,

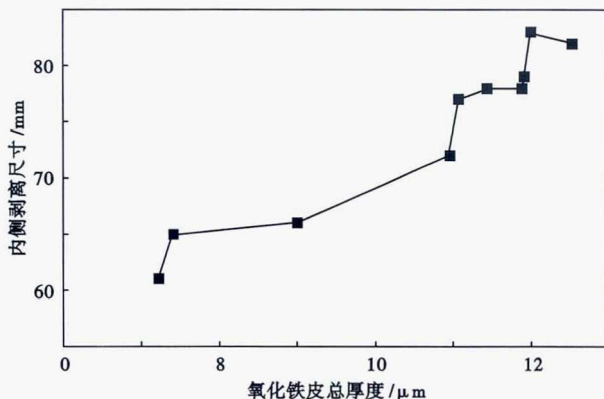


图3 72A 钢盘条氧化铁皮总厚度对压弯内侧剥离尺寸的影响

Fig. 3 Effect of total thickness of scale of steel 72A coil on size of peeling scale at inner side in bending

表3 铁的氧化物的 PBR 指数
Table 3 PBR index of iron oxide

氧化物相	PBR 指数
FeO	1.78
Fe ₃ O ₄	2.10
Fe ₂ O ₃	2.15

剥离效果显著提高。由于 FeO 在 1 000 ℃ 时可从 Fe_{0.95}O 到 Fe_{0.88}O, 存在较宽的化学形态, 缺陷的迁移率很高^[4], 导致 FeO 比 Fe₃O₄ 和 Fe₂O₃ 厚较多。同时 FeO 结构较疏松, 氧化膜在变形时具有较好的塑形, 不轻易破碎, 保证了氧化膜的整体性。在氧化膜与金属基体的结合面上, 由于 FeO 的疏松结构导致氧化膜与基体分离的效果较好, 因而提高了氧化铁皮剥离性。而 Fe₃O₄ 比 FeO 硬而脆, 同时厚度又较薄, 因此容易在集卷、运输和剥离过程中导致局部断裂破碎, 降低了氧化铁皮的整体剥离性。图4(b)显示 Fe₃O₄ 与氧化铁皮的剥离性呈负相关关系。

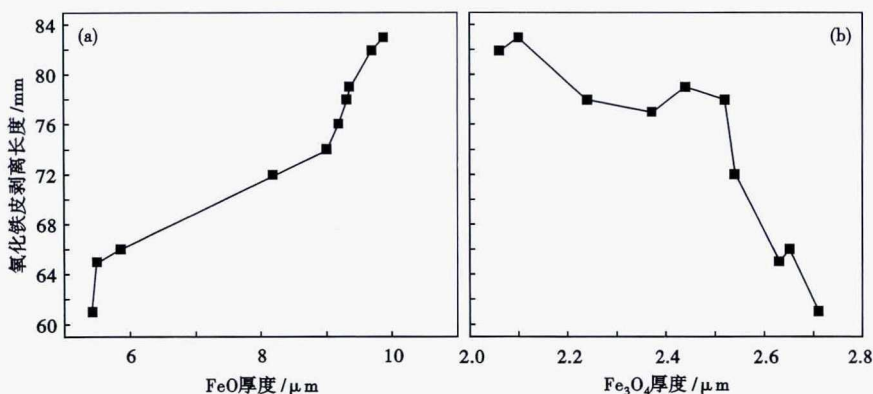


图4 72A 钢盘条 FeO 厚度(a)和 Fe₃O₄ 厚度(b)对氧化铁皮剥离长度的影响

Fig. 4 Effect of FeO thickness (a) and Fe₃O₄ thickness (b) of steel 72A coil on length of peeling scale

对生产试验数据进行回归处理,得到氧化铁皮剥离性能与氧化铁皮总厚和 FeO 层厚之间关系的数学模型如式(1)所示。

$$L1 = 0.808\ 045 \times H + 0.056\ 032 \times h_2 \quad (1)$$

式中:L1-氧化铁皮剥离区长度/mm;H-氧化铁皮厚度/ μm ;h₂-FeO层厚/ μm 。

模型回归处理的相关系数 R = 0.95,校正测定系数 Adjusted R Square = 0.93,标准误差为 0.51,置信度达到 95%。

2.2 轧后冷却工艺对氧化铁皮剥离性的影响

高碳钢盘条三次氧化铁皮的形成主要在精轧完成之后,斯太尔摩冷却工艺对最终铁皮的形貌以及机械剥离性起到决定作用。

2.2.1 吐丝温度的影响

金属在高温氧化的环境下,铁原子的扩散系数、氧原子的溶解度和扩散系数都分别增大,增加了铁原子发生氧化反应的概率,使氧化反应速度大大提升,生成的氧化膜厚度也快速增加,氧化动力学实验表明,氧化温度为 850 ℃ 时,单位面积氧化增重是 800 ℃ 下的两倍,氧化温度升至 900 ℃ 时,单位面积氧化增重甚至是 800 ℃ 下的 5 倍多^[5],因此,吐丝温度是工艺优化的重点^[6]。

提高吐丝温度,氧化铁皮厚度增加,如图(5)所示,当吐丝温度大于 900 ℃ 时,氧化铁皮的厚度可保持在 11 μm 以上,其中 FeO 大于 9 μm ,Fe₃O₄ 层生长到一定厚度后变化不大,一般在 2.5 μm 左右。氧化铁皮的厚度贡献主要来自于 FeO,占比达到了 80% 以上。高温条件下原子活性更高,更有利于原子结合,因此氧化反应速率升高。FeO 是 p 型半导体,结构疏松,具有高浓度的 Fe²⁺ 空位,致使 Fe²⁺ 快速扩散,更容易与氧结合。Fe 首先被氧化为 FeO,FeO 形成于氧化铁皮的内层且一般生成量大于 Fe₃O₄;而 Fe₃O₄ 层是由 FeO 层继续氧化生成,氧化铁皮的生长主要是 FeO 层厚度的增加,因此 FeO 层厚比随着吐丝温度的增大而增大。

2.2.2 斯太尔摩风冷段各段冷却速度的影响

高碳钢盘条吐丝完后即经过斯太尔摩风冷线快速冷却,在

这个过程中,吐丝温度虽然是氧化铁皮厚度的决定因素,不同的冷却速度也使得盘条的厚度和相结构有一定转化。根据铁氧相图,在一定的温度和冷却速度范围内,FeO 会生成共析和先共析 Fe₃O₄ 相。斯太尔摩冷却过程基本可以分成 3 个温度区间,即吐丝温度-850 ℃,850 ~ 650 ℃,小于 650 ℃。图 6 (a,b)表示 FeO 层厚比(FeO/总厚度)与 I 段冷速和 II 段冷速的关系,由图 6 可知,在 I 冷段和 II 冷段,FeO 层厚比均随着冷却速度的提高而增加,FeO 层的增加将提高氧化铁皮的机械剥离性。为了保持 FeO 层厚比在 0.75 以上,则 I 冷段的冷速区间应为 6 ~ 7.5 ℃/s, II 冷段的冷速区间应为 12 ~ 20 ℃/s。对于 III 冷段,由于冷却温度很快降低到了 300 ℃ 以下的区间,对相结构的变化影响较小,工艺上无需特别控制。金属在冷却过程中,很难阻止先共析 Fe₃O₄ 在 FeO 层中生成,根据孙彬等的研究^[7],等温 100 s,观察到一定数量的先共析 Fe₃O₄,在 350 ~ 650 ℃,

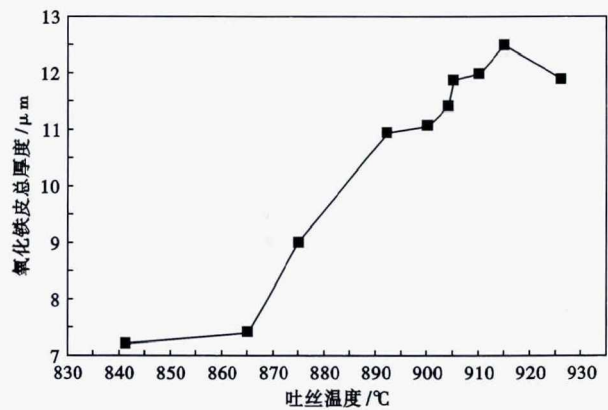


图5 72A 钢盘条吐丝温度对氧化铁皮总厚度的影响
Fig.5 Effect of outlet wire temperature of steel 72A coil on total thickness of scale

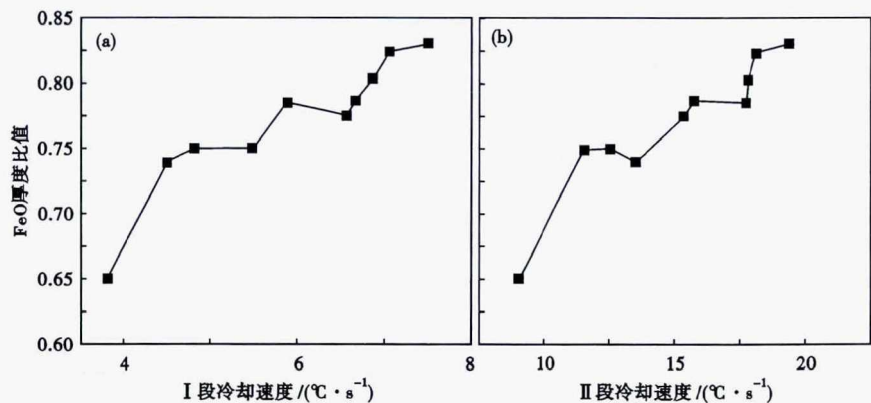


图6 斯太尔摩工艺 I 段冷速(a)和 II 段冷速(b)对 72A 钢盘条 FeO/总厚度比值的影响

Fig.6 Effect of stelmor process cooling rate at I section (a) and II section (b) on FeO/total scale thickness ratio, coil of steel 72A

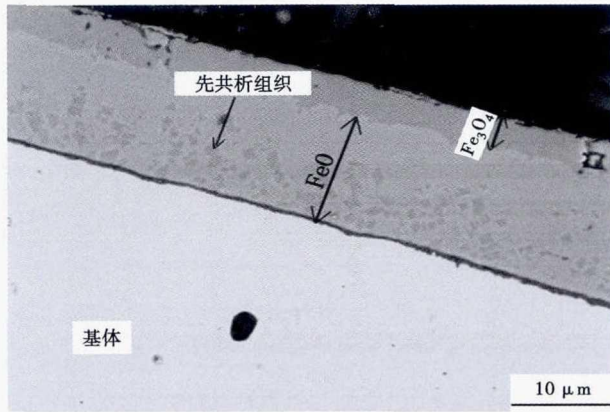


图 7 72A 钢盘条氧化皮 Fe₃O₄ 先共析组织的形貌, 650 ~ 350 °C 冷速为 1.5 °C/s

Fig. 7 Morphology of Fe₃O₄ pre-eutectoid structure of scale of steel 72A coil, cooling rate from 650 °C to 350 °C 1.5 °C/s

表 4 优化前后控冷工艺参数的对比

Table 4 Comparison between controlling cooling processes before and after optimization

工艺	吐丝温度/°C	冷却速度/(°C·s ⁻¹)			集卷温度/°C	机械剥离性能, 内层剥离区长度/mm
		吐丝温度 ~ 850 °C	850 ~ 650 °C	650 ~ 350 °C		
优化前	860	5.0	15.5	4.3	<200	61
优化后	910	6 ~ 7.5	12 ~ 20	75	<200	79(平均值)

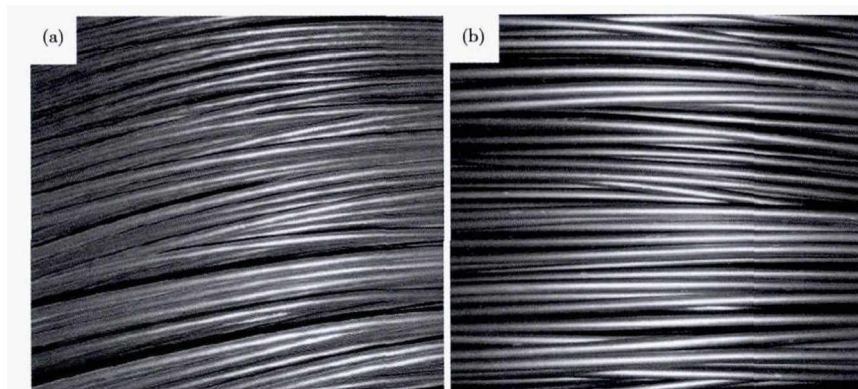


图 8 72A 钢盘条氧化铁皮表面形貌: 正常工艺, 吐丝温度 890 °C (a); 优化工艺, 吐丝温度 910 °C (b)

Fig. 8 Morphology of scale surface of steel 72A coil: normal process, outlet wire 890 °C (a) and improved process, outlet wire 910 °C (b)

Fe₃O₄ 析出物在靠近 FeO 层外侧含氧量较高位置中析出。本次试验中当冷却速度很低时观察到这种现象, 如图 7 所示。图 7 中菱形的黑色颗粒即为先共析的 Fe₃O₄, 硬而脆的 Fe₃O₄ 颗粒厚度较薄, 呈离散形态, 容易诱发裂纹, 对提高氧化铁皮的剥离性不利。因此, 生产中应尽量避免这种情况出现。

2.2.3 生产应用

通过工业试验研究, 掌握了 72A 高碳钢盘条氧化铁皮优化控制的规律。工艺优化前后的控冷工艺参数如表 4 所示。

将优化冷却工艺制度用于实际生产中, 生产出

的盘条如图 8 所示, 氧化铁皮表面形貌致密完整, 机械剥离性能得到了用户肯定。

3 结论

(1) 厚度是氧化铁皮剥离性的主要影响因素。氧化铁皮的厚度越大, 其剥离尺寸和剥离后的氧化铁皮尺寸均也越大。生产中应调整工艺使得氧化铁皮厚度保持在 12 ~ 13 μm。

(2) 氧化铁皮的剥离性与 FeO 层呈正相关关系, FeO 层达到 9 μm 以上具有较好的剥离性。Fe₃O₄ 相与氧化铁皮剥离性呈负相关关系, 不利于氧化铁皮的机械剥离。

(3) 提高吐丝温度, 氧化铁皮厚度和 FeO 层都会增加, 在工艺允许的条件下, 吐丝温度应保持在 900 ~ 930 °C。

(4) 斯太尔摩风冷线应采用快冷的工艺方案, I 冷段冷速范围为 6 ~ 7.5 °C/s, II 冷段冷速范围为 12 ~ 20 °C/s。集卷温度降至 200 °C 以下, 冷却过程中尽量避免出现粗大稀疏的先共析 Fe₃O₄ 相。

参考文献

- [1] 刘振宇, 王国栋. 热轧钢材氧化铁皮控制技术的最新进展[J]. 鞍钢技术, 2011(2):1-2.
- [2] 付松岳, 任勇, 程晓茹, 等. 高碳钢盘条三次氧化铁皮机械剥离性能[J]. 钢铁, 2006, 51(3):74-75.
- [3] Birks N, Meier G H and Pettie F S. 金属高温氧化导论[M]. 辛丽, 译. 北京: 高等教育出版社, 2010:116.
- [4] Chen R Y and Yuen W Y D. Review of the High-Temperature Oxidation of Iron and Carbon Steels in Air or Oxygen[J]. Oxidation of Metals, 2003, 59(6):438.
- [5] 邹晖, 程晓茹, 陈革, 等. 高弹钢盘条在空气介质下高温氧化动力学实验研究[J]. 热加工工艺, 2014, 43(5):68.
- [6] 郭大勇, 高航, 任玉辉, 等. 轧制和吐丝温度对高碳钢盘条氧化铁皮机械除磷性能影响研究[J]. 钢铁研究学报, 2013, 25(12):23-27.
- [7] 孙彬, 刘振宇, 邱以清, 等. 低碳钢表面 FeO 层空气条件下等温转变行为的研究[J]. 钢铁研究学报, 2010, 22(2):34-40.

彭玉(1992-), 女, 硕士研究生(武汉科技大学), 2015 年东北林业大学(本科)毕业, 高碳钢盘条氧化铁皮剥离研究。E-mail: pengyu106@163.com

收稿日期: 2017-11-30