

## 焊丝钢 ER70S-6 氧化铁皮机械剥离性能研究

李 皓 张亚运 郭慧英 王 纳 张 宇

(江苏省(沙钢)钢铁研究院,张家港 215625)

**摘 要** 通过扭转试验和扫描电镜评价了焊丝钢 ER70S-6 的氧化皮剥离性能。氧化皮和基体之间存在的铁硅氧化物  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  ( $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ) 和  $\text{FeO}$  为主要成分的富硅层,在机械折弯及砂带打磨过程中难以除净,使焊丝表面镀铜效果及焊接性能恶化。提出了通过提高加热炉加热段温度至  $985\text{ }^\circ\text{C}$ 、提高均热段温度至  $1110\text{ }^\circ\text{C}$ ,进而阻碍氧向富硅层的扩散;建立 PF 线保温墙和保温通廊,进而促进  $\text{FeO}$  的歧化反应;缩短精轧机换辊时间 3 h,进而减少氧化铁皮对铁基体的压入;降低吐丝速度至  $90\text{ m/s}$ 、提高吐丝温度至  $930\text{ }^\circ\text{C}$ ,进而增加氧化铁皮厚度等方式来改善 ER70S-6 表面氧化皮剥离性能。工艺优化后,ER70S-6 表面氧化铁皮由粉末状脱落变为片层状脱落,粗细拔半成品表面间断性发黑现象消失,镀铜层平均厚度由  $1.45\text{ }\mu\text{m}$  增加至  $3.6\text{ }\mu\text{m}$ ,表面光亮度显著提高。

**关键词** 焊丝钢 ER70S-6 氧化铁皮 富硅层  $\text{FeO}$  歧化反应

## Study on Mechanical Descaling Property of Oxide Scale of ER70S-6 Welding Wire Steel

Li Hao, Zhang Yayun, Guo Huiying, Wang Na and Zhang Yu

(Jiangsu Province Institute of Research of Iron and Steel, Sha-steel, Zhangjiagang 215625)

**Abstract** Descaling property of oxide scale of welding wire ER70S-6 was studied by twisting test and by scanning electron microscopy. It was found that, silicon rich layer with iron-silicon oxide  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  ( $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ) and  $\text{FeO}$  as the main component just outside of the matrix is difficult to be eliminated completely by mechanical bending and abrasive belt grinding, and thus to deteriorate copper plating effect and welding performance of the wire product. With measures including impeding diffusion of oxygen into the silicon-rich layer by increasing the temperature of the heating section to  $985\text{ }^\circ\text{C}$  and soaking section to  $1110\text{ }^\circ\text{C}$  in heating furnace, to promote disproportionation reaction of  $\text{FeO}$  by establishing the thermal insulation wall and by established thermal insulation corridor around the PF line, to decrease the indentation of oxide scale to the matrix by shortening the roll change time of the finishing mill for 3 h, increasing thickness of oxide scale by reducing the spinning speed to  $90\text{ m/s}$  and increasing the spinning temperature to  $930\text{ }^\circ\text{C}$ , the effect of mechanical descaling of oxide scale is improved. The peeling form of oxide scale changed from the powder to the lamellar, the intermittent blackening of semi-finished product disappeared, the average thickness of the copper plating layer increased from  $1.45\text{ }\mu\text{m}$  to  $3.6\text{ }\mu\text{m}$ , and the surface brightness was significantly improved through the process optimization.

**Material Index** Welding Wire Steel ER70S-6, Oxide Scale, Silicon Rich Layer, Disproportionation Reaction of  $\text{FeO}$

ER70S-6 低合金焊丝钢盘条是制作  $\text{CO}_2$  气保焊丝的主要原材料,广泛应用于桥梁、锅炉、船舶、车辆制造以及各类工程机械行业,是国内外常用的气保焊丝钢品种<sup>[1]</sup>。近年来国内环保政策日臻完善,焊材生产企业纷纷采用机械折弯+砂带打磨的方式代替酸洗工艺去除焊丝钢盘条表面氧化铁皮。焊材生产新工艺为:盘条对焊-放线-机械折弯(9 道次剥壳轮)-砂带打磨( $750\sim 900\text{ r/min}$ )-钢丝球打磨(对于表面氧化铁皮难剥的盘条加设此工艺)-涂硼砂-干燥-粗拉( $\Phi 2.2\text{ mm}$ )-精拉( $\Phi 0.8\sim 1.2\text{ mm}$ )-镀铜-绕盘。

鉴于氧化皮去除方式从酸洗转向机械剥壳,对氧化皮结构及剥离性能提出了不同要求。针对酸洗工艺开发的焊丝钢 ER70S-6,经过机械剥壳后经常出现基体表面发黑、成品焊丝表面镀铜不均匀的问

题,其成品焊丝在实际焊接过程中会出现送丝阻力大,送丝不稳,焊道外观成型不好等焊接缺陷<sup>[2]</sup>。为适应机械剥壳的氧化皮去除方法,进而改善 ER70S-6 盘条表面氧化铁皮机械剥离性能,对原始盘条表面氧化铁皮的成分及结构进行分析,试图找出影响表面氧化铁皮机械剥离性的原因并加以改善。

### 1 试验方法

ER70S-6 焊丝钢盘条的生产流程为:铁水( $120\text{ t}$ )-KR 法预脱硫-BOF 冶炼( $180\text{ t}$ )-LF 精炼-小方坯连铸( $140\text{ mm}\times 140\text{ mm}$ )-步进式加热炉-高线轧制-斯太尔摩线保温缓冷-PF 线运输-打捆包装-成品盘条( $\Phi 5.5\text{ mm}$ )。其化学成分(%)为  $0.07\text{C}$ ,  $0.85\text{Si}$ ,  $1.50\text{Mn}$ ,  $0.015\text{P}$ ,  $0.012\text{S}$ , 余下为铁及不可避

免的杂质元素。

利用 EVO-18 扫描电镜 (SEM) 观察并测量 ER70S-6 盘条表面氧化铁皮的形貌和厚度。利用扭转试验机对盘条进行扭转试验,盘条长度 240 mm,在扭转试验机上扭转 360°后观察剥离后的氧化铁皮形态,并采用 EVO-18 扫描电镜观察盘条上残留氧化铁皮形貌,用能谱仪 (EDS) 分析残留氧化铁皮的元素种类及含量。利用 ZEISS Aixo Imager 光学显微镜观察焊丝镀铜情况。

## 2 试验内容与讨论

### 2.1 现行工艺下盘条剥离性能

采用扭转试验机对现行工艺生产的 ER70S-6 盘条进行扭转试验,扭转后盘条表面及横截面形貌分别见图 1 和图 2。由图 1 可知,盘条经 360°扭转后表面仍残留氧化铁皮,局部区域(A 区)外层氧化铁皮已脱落,仅残留次外层氧化铁皮;大部分区域(B 区)氧化铁皮已脱落,在局部的微小划线内仍有少量残留。由图 2 可知,盘条扭转后局部残留大块氧化铁皮,部分氧化铁皮内层物质黏附于基体表面,嵌入基体内的氧化铁皮难剥落。综上,盘条表面存在的微小划线导致氧化铁皮嵌入基体内和基体表面残留的氧化铁皮导致机械剥离性能变差。

对氧化铁皮内层黏附于基体表面的残留物质进

行能谱分析(图 2),a, b 和 c 三点元素组成见表 2。可见残留深色物质主要元素成分为 Fe, Si 和 O,其中 Si 元素含量均远高于 ER70S-6 中 Si 元素目标成分。

用 SEM 和能谱仪对 ER70S-6 氧化铁皮结构进行分析(图 3),发现氧化铁皮与基体相接触的位置生成了  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $FeO$  之外的第 4 层,由于硅含量较高,称之为富硅层<sup>[3,4]</sup>。

ER70S-6 氧化铁皮与基体相接触位置生成的 Si 含量较高的深色物质(富硅层)可能是导致氧化铁皮机械剥离性能差、机械剥壳后表面发黑的原因。氧化铁皮对基体的嵌入加剧了富硅层在机械剥壳过程中的残留。因此,有必要对富硅层的形成机理、消除方法及氧化铁皮压入基体的原因进行探讨。

### 2.2 氧化铁皮剥离性能分析及工艺优化

Takeda 等人<sup>[4,6]</sup>的研究表明,由于硅元素在氧化铁皮中固溶度较低,在氧化铁皮生长的过程中,硅元素不断被排向基体表面;对于硅元素含量较高的钢种( $wt > 0.2\%$ ),在氧化铁皮和基体的界面处生成富集层,该层中铁硅氧化物  $Fe_2SiO_4$  ( $2FeO \cdot SiO_2$ ) 呈层状分布。该富硅层易于高温状态下生成,粘度高、与铁基体之间结合能力强、在轧制及拉拔过程中持续黏附在铁基体表面<sup>[7]</sup>。富硅层中的化学

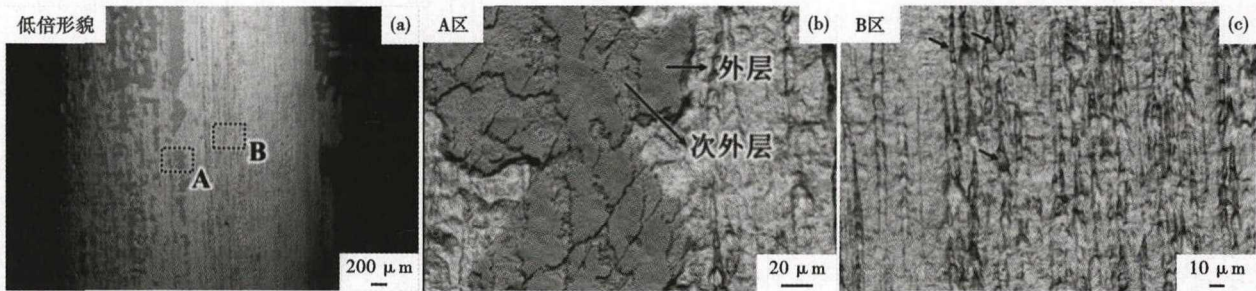


图 1 ER70S-6 钢盘条扭转后表面形貌  
Fig. 1 Surface morphology of ER70S-6 steel wires after twisting

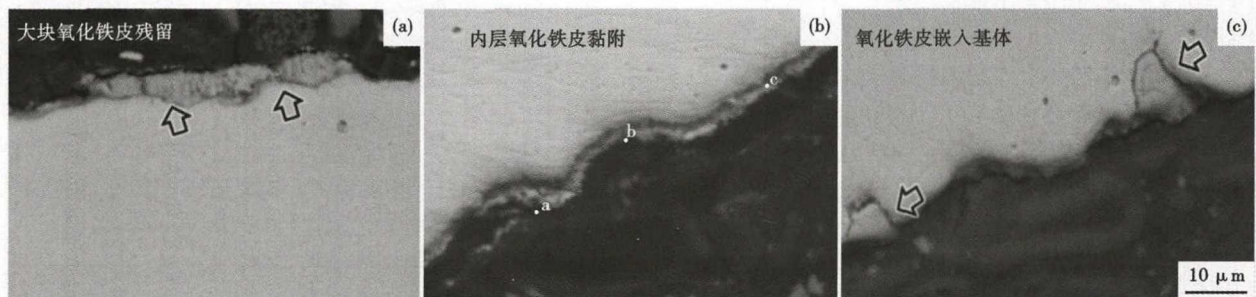


图 2 ER70S-6 钢盘条扭转后横截面形貌  
Fig. 2 Morphology of cross-sections of ER70S-6 steel wires after twisting

表 1 ER70S-6 钢盘条扭转剥壳后表面残留物质成分/%  
 Table 1 Composition of residuals on the surface of ER70S-6 steel wires after twisting /%

图 2(b) 区域	Fe	Si	O	Mn	C
a	66.30	5.19	25.11	2.17	1.23
b	62.52	7.75	26.76	1.78	1.19
c	62.51	10.42	23.80	1.86	1.41

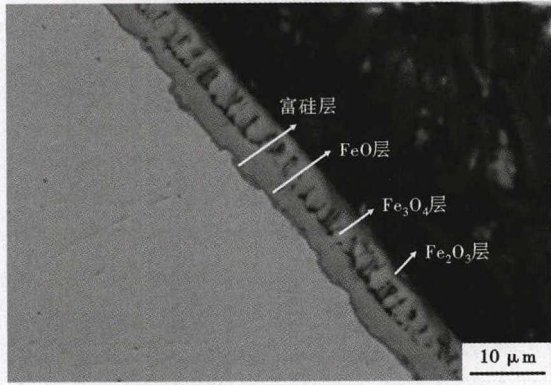


图 3 ER70S-6 钢盘条氧化铁皮结构  
 Fig. 3 Structure of oxide scale of ER70S-6 steel wire

反应为  $Si + O_2 = SiO_2$  和  $2FeO + SiO_2 = Fe_2SiO_4$ 。

能谱分析结果与该理论相互印证,说明 ER70S-6 表面氧化铁皮与基体间确实形成了含有  $Fe_2SiO_4$  ( $2FeO \cdot SiO_2$ ) 的富硅层。 $Fe_2SiO_4$  ( $2FeO \cdot SiO_2$ ) 中 Si 元素所占质量分数为 13.73%,经能谱分析,富硅层各点中 Si 元素含量均远小于 13.73%,可见富硅层内的 Fe 和 O 原子还以铁氧化物形式单独存在。由于富硅层存在于 FeO 层和基体层之间,根据氧化铁皮中氧原子的扩散规律和铁离子的氧化规律,确定富硅层中的铁离子以  $Fe^{2+}$  的形式存在,即富硅层内除  $Fe_2SiO_4$  之外还有 FeO。

由 Fe-O 相图可知,FeO 在 570 °C 左右发生共析转变,该歧化反应方程式为  $4FeO = Fe + Fe_3O_4$ 。该反应析出的  $Fe_3O_4$  会继续生长,并在 Fe/FeO 界面处析出,形成由  $Fe_3O_4$  层和 Fe 层组成的片层状结构<sup>[8]</sup>。由此可见,该反应可以在富硅层和铁基体之间形成一层析出层,降低富硅层对铁基体的黏着。另外,同等摩尔分数下,金属铁及其氧化物的体积比为  $Fe:FeO:Fe_3O_4:Fe_2O_3 = 1:1.78:2.10:2.15$ ,故此 FeO 发生歧化反应后体积减少<sup>[9]</sup>。由于盘条氧化铁皮最外层的  $Fe_2O_3$  和  $Fe_3O_4$  层已经生成,因此氧化铁皮内部将存在一定体积的真空层,减少氧化铁皮与基体的接触面积,有利于氧化铁皮的剥离。

随歧化反应进行,氧化铁皮内外压差逐渐增大,而  $Fe_3O_4$  的脆性又高于  $FeO$ <sup>[10]</sup>,部分氧化铁皮沿厚

度方向出现裂纹,也有利于氧化铁皮的剥离。因此,促进 FeO 的歧化反应发生可有效改善富硅层的剥离效果。根据孙彬等人的研究,FeO 在 450 ~ 550 °C 发生歧化反应的速度最快<sup>[11]</sup>,因此在该温度区间内对 ER70S-6 盘条进行保温可以促进 FeO 的歧化反应。

Bhattacharya 等研究表明<sup>[12]</sup>,导致氧化铁皮与基体接触面凹凸不平的原因主要有两种:(1)一次氧化铁皮在开轧前除鳞不净,在轧制过程中压入基体;(2)轧辊粗糙度过大导致二次氧化铁皮压入基体。鉴于富硅层在高温状态下生成无法避免,必须采用全流程控制的方案,通过调节所有可以减少富硅层生成量、增加富硅层剥离程度的工艺参数,将富硅层在焊丝成品表面的残余量降至最低。

基于上述分析,提出如下工艺改进措施:

(1)减少富硅层的生成量:提高 ER70S-6 钢坯加热段与均热段的温度,加快钢坯表面氧化速率,增大一次氧化铁皮厚度,阻碍氧元素向富硅层扩散;同时提高扩散速度可以减少硅富集带的宽度,进而降低富硅层厚度<sup>[4]</sup>。

(2)增加富硅层的消除量:改进高压水除鳞装置,采用射流喷溅增加高压水与一次氧化铁皮的接触面积;提高水除鳞压强,利用 20 MPa 的高压水使一次氧化铁皮从钢坯表面完全脱落;在机械剥壳过程中,采用不同粒度的砂带逐级打磨,彻底消除 ER70S-6 盘条表面富硅层的黏着。

(3)提高氧化铁皮的整体剥离性:提高更换精轧辊频率以降低轧辊粗糙度,防止富硅层及二次氧化铁皮压入铁基体表面;提高吐丝温度以增大三次氧化铁皮层厚度,使氧化铁皮在机械剥离过程中呈片层状脱落,减少剥壳阻力<sup>[9]</sup>;同时阻碍氧元素扩散至富硅层。为保证盘卷圈形一致,在增加吐丝温度的同时降低终轧速度。

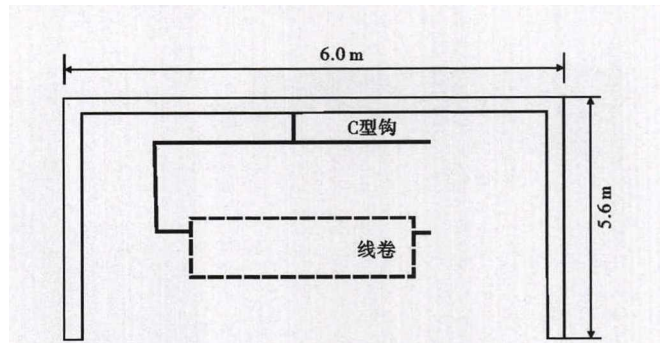


图 4 ER70S-6 钢盘条保温通廊示意图  
 Fig. 4 Schematic diagram of insulated corridor for ER70S-6 steel wire

表2 工艺优化前后工艺参数对比  
Table 2 Comparison of process parameters before and after optimization

工艺	加热段温度/℃	均热段温度/℃	除鳞压力/MPa	25、26 精轧辊使用时间/h	吐丝速度/(m·s <sup>-1</sup> )	吐丝温度/℃	冷却辊道入口段速度/(m·s <sup>-1</sup> )	出保温罩温度/℃	PF线保温措施	砂带粒度
优化前	965	1 050	8	6	≤105	850	0.15	550	无保温	60 <sup>#</sup>
优化后	985	1 110	20	3	≤90	930	0.3	650	挡风墙 + 保温通廊	60 <sup>#</sup> + 120 <sup>#</sup>

(4)降低富硅层对铁基体的黏附性:ER70S-6 盘条出保温罩入集卷装置时,温度在570℃左右,为增加其在450~550℃的停留时间,提高风冷线辊道运行速度、在出保温罩处加设挡风装置、在PF线建立保温通廊(图4);盘条进入PF线后静置20min左右,而后继续正常运行。

具体工艺优化前后工艺参数见表2。

### 2.3 工艺优化效果对比

工艺优化后,焊丝钢ER70S-6盘条表面氧化铁皮平均厚度由5.3 μm增加至12.3 μm;氧化铁皮与基体表面交界处明显光滑平整且存在缝隙(图5)。盘条机械扭转剥壳过程中,氧化铁皮由粉末状脱落变为片层状脱落,机械扭转剥壳后盘条表面由发黑变为发亮,黑色富硅层大部分随氧化铁皮在机械扭转过程中剥落(图6)。

焊丝钢ER70S-6表面氧化铁皮沿厚度方向出现纵裂纹,富硅层与铁基体之间形成空隙(图7)。焊丝钢ER70S-6盘条粗拉拔后表面光亮度提高,间断性发黑现象消失。焊丝成品表面镀铜效果良好,镀铜层平均厚度由1.45 μm增加至3.6 μm,镀铜层均匀致密,表面光亮度显著提高(图8)。

### 3 结论

(1)焊丝钢ER70S-6在高

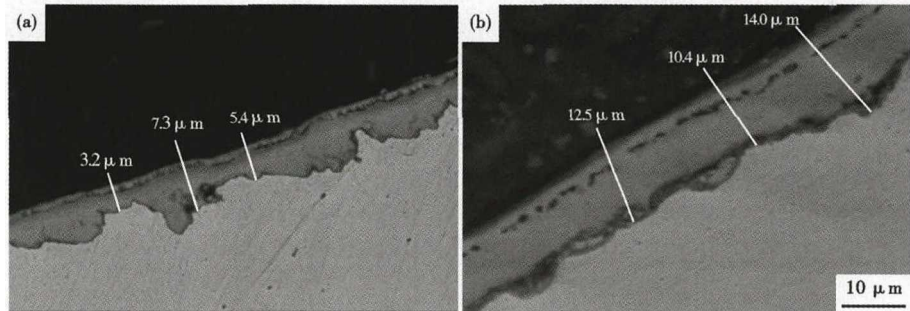


图5 优化前(a)、后(b)盘条氧化铁皮结构对比

Fig. 5 Comparison of structure of oxide scale of welding wires before (a) and after (b) optimization

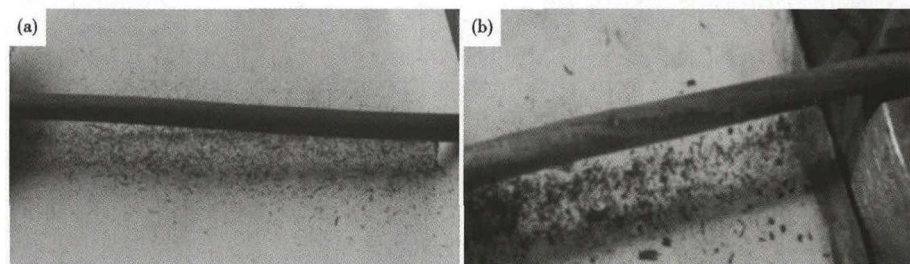


图6 优化前(a)、后(b)盘条氧化铁皮机械扭转剥壳效果对比

Fig. 6 Comparison of descaling property of welding wires by mechanical twisting before (a) and after (b) optimization

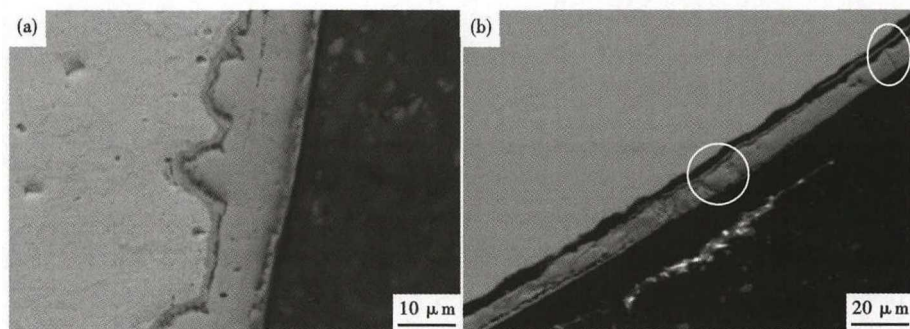


图7 优化前(a)、后(b)盘条氧化铁皮裂纹及富硅层位置对比

Fig. 7 Comparison of position of crack of oxide scale and silicon rich layer of welding wires before (a) and after (b) optimization

温状态下,氧化铁皮FeO层与铁基体接触面生成含有以 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4(2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2)$ 和FeO为主要成分的富硅层,是机械剥壳后基体表面主要残留物质。利用

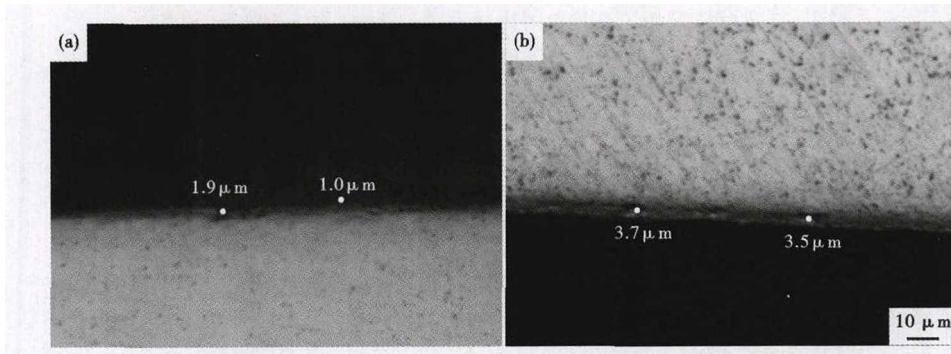


图 8 优化前(a)、后(b)ER70S-6 钢镀铜效果比较

Fig. 8 Comparison of copper plating effect of ER70S-6 steel wires before (a) and after (b) optimization

物(Fe + Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)以片层状均匀分布于富硅层和基体之间,可以减轻富硅层对铁基体的黏附。

(2)采用提高加热段和均热段温度,提高除鳞水压,降低轧辊粗糙度,提高吐丝温度、降低吐丝速度,建立出保温罩挡风墙、PF 线保温通廊、延长盘条在 PF 线停留时间,增加砂带逐级打磨工艺,可使富硅层从基体表面

富硅层内的 FeO 在 570 °C 左右发生歧化反应,生成

除去,从而提高剥离性能、及焊丝表面镀铜效果。

参考文献

[1] 吴树雄. 金属焊接材料手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 5-6.

[2] 唐晓梅. 盘条表面缺陷对焊丝镀铜质量的影响[J]. 金属制品, 2012, 38(04): 12-15.

[3] 中村, 王怀宇. 板材加热时氧化铁皮的高温剥离性[J]. 宽厚板, 1997, 3(6): 43-46.

[4] 周敏, 麻哈, 黄文克. ER70S-6 焊丝钢盘条表面氧化皮压入分析[J]. 金属热处理, 2011, 36(12): 120-123.

[5] 李文晓, 陈刚, 郭慧英, 等. 低 C 高 Si 高 Mn 合金钢表面氧化皮剥壳性能分析[J]. 上海金属, 2017, 39(1): 44-48.

[6] Takeda M. Influence of Silicon Content on the Structure and Adhesion of Primary Scale on Si Containing Steel[J]. R&D Kobe Seikogihō, 2005, 55(1): 31-36.

[7] 曹光明, 石发才, 孙彬, 等. 汽车大梁钢的氧化铁皮结构控制与剥落行为[J]. 材料热处理学报, 2014, 35(11): 161-167.

[8] 朱传清. ER70S-6 热轧盘条氧化铁皮结构分析及工艺优化[A]. 中国金属学会. 第十一届中国钢铁年会论文集-S03. 轧制与热处理[C]. 中国金属学会: 2017: 3.

[9] 李贵平, 陈鼎勋, 刘升. 帘线钢盘条生产中表面氧化铁皮的控制[J]. 南方金属, 2010, 31(1): 34-37.

[10] 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.

[11] Chen R Y and Yuen W Y D. Oxidation of Low-Carbon, Low-Silicon Mild Steel at 450 ~ 900 °C Under Conditions Relevant to Hot-Strip Processing [J]. Oxidation of Metals, 2002, 57(2): 53-80.

[12] Bhattacharya R, Jha G and Kundu S, et al. Influence of Cooling Rate on the Structure and Formation of Oxide Scale in Low Carbon Steel Wire Rods during Hot Rolling[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 201(3): 526-532.

李 皓 (1992-), 男, 硕士 (2018 年中国科学院金属研究所), 助理研究员, 2015 年东北大学 (本科) 毕业, 棒材新产品研发. E-mail: 67507316@qq.com.

收稿日期: 2019-02-28

# 欢迎订阅《特殊钢》杂志

全国各地邮局均可订阅(可破订)

邮发代号: 38-183

定价: 16.00 元/期 96.00 元/年

邮编: 435001

地址: 湖北省黄石市黄石大道316号、新冶钢-大冶特殊钢股份有限公司《特殊钢》杂志社

电话: 0714-6297386 6297313 0714-6297888-8010