



含 Cr 合金钢线材氧化铁皮分析与工艺优化

王宁涛^{1,2}, 陈继林^{1,3}, 王利军^{1,2}, 张 鹏^{1,2}

(1 河北省线材工程技术创新中心, 邢台 054027; 2 邢台钢铁有限责任公司技术中心, 邢台 054027;

3 邢台钢铁有限责任公司线材厂, 邢台 054027)

摘 要:研究了低碳钢、低合金钢以及含 Cr 的合金钢不同温度时的氧化情况, 测量铁皮厚度并对铁皮进行物相分析, 发现含 Cr 的合金钢线材在 850 °C 氧化时, 容易生成 Fe₃O₄, 且缓冷时铁皮又以 Fe₂O₃ 为主。正常轧制时, 含 Cr 的合金钢线材在 850 °C 吐丝以及缓慢冷却时容易生成以 Fe₃O₄ 为主要成分的铁皮, 对后续的酸洗除鳞不利。提高吐丝温度到 900 °C 以上, 并且吐丝后开启保温罩, 可以提高 FeO 的含量, 从而改善氧化铁皮的除鳞性能。

关键词:氧化铁皮; Cr; EBSD; 合金钢

DOI:10. 20057/j. 1003-8620. 2022-00225

Analysis and Process Optimization of Oxide Scale of Alloy Steel Wire Rod Containing Cr

Wang Ningtao^{1,2}, Chen Jilin^{1,3}, Wang Lijun^{1,2}, Zhang Peng^{1,2}

(1 Hebei Engineering Innovation Center For Wire Rod, Xingtai 054027; 2 Technical Center of Xingtai Iron & Steel Co., Ltd., Xingtai 054027; 3 Wire Rod Plant of Xingtai Iron & Steel Co., Ltd., Xingtai 054027)

Abstract: The oxidation scale of low carbon steel, low alloy steel and alloy steel containing Cr at different temperatures, the thickness of scale and phase analysis of scale are studied, the results show that the alloy steel wire containing Cr is easy to produce Fe₃O₄ when oxidized at 850 °C, and Fe₂O₃ is the main oxidation scale during slow cooling. It is easy to produce the oxidation scale structure with Fe₃O₄ as the main component when the alloy steel wire containing Cr is spun at about 850 °C during normal rolling and slowly cooling, which is disadvantageous to the subsequent pickling and descaling. The FeO content can be increased to improve the descaling performance of iron oxide scale by increasing the spinning temperature above 900 °C and opening the insulation cover after spinning.

Key Words: Oxide Scale; Cr; EBSD; Alloy Steel

线材是钢材的一个重要的分支,且线材产品种类丰富,在国民经济中应用广泛。热轧线材在使用加工过程中,首先要去除氧化铁皮,然后再进行拉拔或者冷镦等深加工处理。早期线材去除氧化铁皮主要采取酸洗的方式处理,但酸洗过程会对环境产生污染。随着国家环保政策收紧,越来越多的酸洗过程被机械除鳞取代。

在线材去除氧化铁皮过程中,有两种氧化铁皮难以去除。一种是大规格盘条,因为冷却过程缓慢导致氧化铁皮较厚,造成酸洗或除鳞困难;另外一种是一些合金钢线材,尤其是含 Cr 合金较高的线材,在除鳞过程中表现为氧化铁皮的附着能力强。虽然这种线材的氧化铁皮厚度较薄,但是除鳞依然不易,表现为氧化铁皮容易残留。

氧化铁皮方面的研究已经比较充足,但是对于含 Cr 合金钢仍然缺少比较直观的数据,尤其氧化铁

皮物相结构方面的研究。本文通过对不同温度下的含 Cr 合金钢线材氧化铁皮物相结构进行研究,以期在理论分析的基础上,得到合适的氧化铁皮结构,解决加工过程中除鳞困难的问题。

1 试验材料及方法

试验材料采用热轧的线材,一类直接分析其结构,另一类通过车削后再进行氧化试验来分析结构。线材表面氧化铁皮形貌、厚度采用徕卡 DM2700M 型金相显微镜进行观察。物相组成采用 FEI QUANTA FEG450 场发射扫描电镜配置 EBSD 探头进行分析^[1]。试验用钢的化学成分见表 1。

线材生产工艺:160 mm×160 mm 方坯经过加热炉加热→高压水除鳞→粗轧和中轧→预精轧→精轧→吐丝→风冷线冷却。调整精轧和吐丝温度,并检测不同工艺的氧化铁皮厚度和物相组成。加热

表1 实验用钢及对比钢化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of experimental steel and comparison steel %

牌号	C	Si	Mn	S、P	Cr	Mo	备注
35CrMo	0.35	0.25	0.75	≤0.025	1.05	0.20	Cr合金钢
10	0.10	0.07	0.45	≤0.025	0.01	0.01	对比钢
35	0.35	0.25	0.75	≤0.025	0.01	0.01	对比钢
55SiCr	0.56	1.48	0.70	≤0.025	0.70	0.01	Si、Cr合金钢

温度 1 100 ~ 1 200 °C, 精轧温度 850 ~ 1 000 °C, 吐丝温度 820 ~ 950 °C。

2 试验结果及分析

2.1 合金钢与普碳钢氧化铁皮生成情况

选取 10、35、35CrMo 钢线材产品, 分别车削成 $\Phi 14$ mm 直径的圆棒, 在实验室热处理炉内进行退火试验, 炉内气氛为空气。

试验一, 加热炉升温到 750 °C, 将车削后的 10、35、35CrMo 钢试样放入炉内, 保温 30 min 后出炉空冷。试样表面氧化铁皮厚度及形貌如图 1 所示。

试验二, 加热炉升温到 850 °C, 将车削后的 10、35、35CrMo 钢试样放入炉内, 保温 20 min 后随炉冷却到 600 °C 出炉空冷。试样表面氧化铁皮厚度及形貌

如图 2 所示。

试验一和试验二的氧化铁皮厚度对比如图 3 所示。相比 750、850 °C 热处理后所有钢种的氧化铁皮厚度都有增厚趋势, 根据一般的氧化规律, 随着温度升高, 氧化速度加快, 所以表面氧化铁皮增厚。其中, 10 钢的氧化铁皮有明显增厚趋势, 35 钢次之, 35CrMo 钢增厚不明显。通过上述试验说明: 随着温度升高, 不同钢种氧化铁皮的生成速度不一致。低碳低合金钢氧化铁皮的增速最快, 这类钢种可以等同于纯铁的氧化。其次是中碳合金钢, 这类钢种增速次于低碳低合金钢, 是因为一方面碳作为氧化元素消耗了一部分氧, 另一方面部分合金元素, 降低了铁原子的氧化速度。而中碳含 Cr 合金高的钢种氧化速率最慢, 一般认为是 Cr 的优先氧化作用, Cr 的氧化能力强于 Fe, 氧化时, Cr 优先氧化, 形成的氧化物薄膜有一定阻碍氧扩散的能力。35CrMo 相比 35 钢增加了 1% 含量的 Cr, 氧化铁皮的增速明显降低。

2.2 含 Cr 合金钢线材不同加热温度的物相结构

从图 4 的 Fe-O 相图中^[2]可知, 在空气条件下, Fe-O 优先生成 FeO, 其特点是比较疏松且厚度较

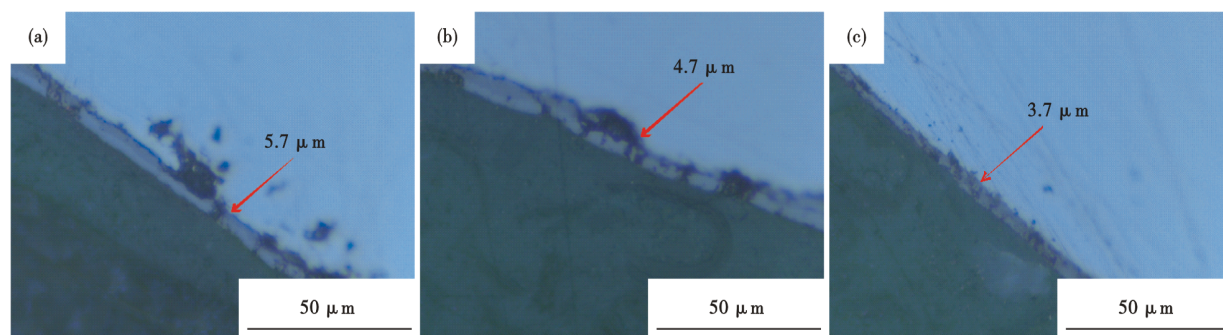


图1 试样在 750 °C 热处理后形貌: (a) 10 钢, (b) 35 钢, (c) 35CrMo
Fig. 1 Samples after heat treatment at 750 °C : (a) 10 steel, (b) 35 steel, (c) 35CrMo

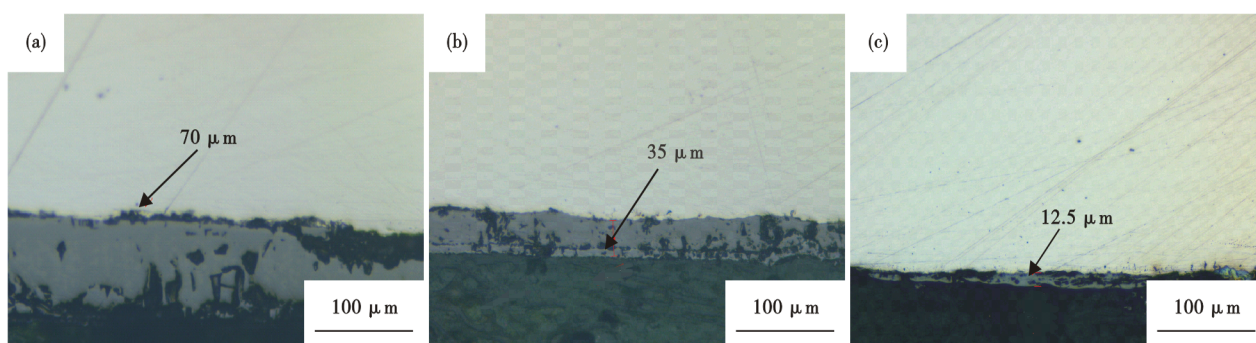


图2 试样在 850 °C 热处理后形貌: (a) 10 钢, (b) 35 钢, (c) 35CrMo
Fig. 2 Samples after heat treatment at 850 °C : (a) 10 steel, (b) 35 steel, (c) 35CrMo

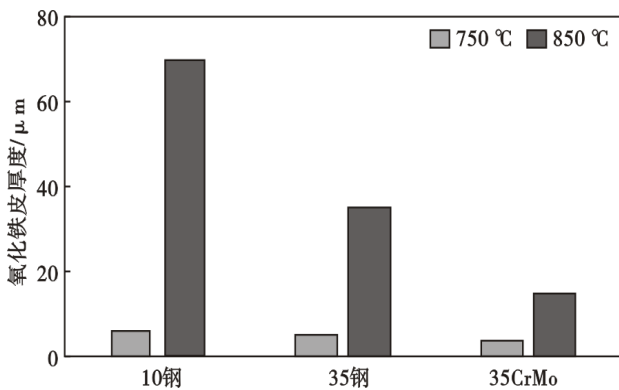


图3 不同热处理温度下的铁皮厚度对比图

Fig. 3 Comparison Diagram of oxide scale thickness under different heat treatment temperatures

厚。纯铁或低碳钢的氧化铁皮一般分为3层典型的结构^[3],对于纯铁在600 °C或以上时,铁的氧化物的比例恒定在FeO:Fe₃O₄:Fe₂O₃=95:4:1的比例^[4]。根据2.1的试验,含Cr的氧化铁皮比普通钢明显薄,其外层的氧化铁皮结构是否与普通钢一样,需要进一步研究这种含Cr钢的氧化铁皮结构。

兼顾模拟实际轧制过程中吐丝温度、吐丝后冷却速度对铁皮结构的影响,对35CrMo钢进行了850 °C空冷、缓冷以及950 °C空冷的试验。35CrMo钢线材试样车削成Φ10 mm直径的圆棒,热处理炉升温到850 °C,放入试样,加热10 min, a试样拿出立即空冷, b试样在炉内随炉冷却到600 °C拿出, c试样在950 °C加热10 min后拿出立即空冷。不同试样的氧化铁皮物相结构,如图5所示。图5(a)有三部分构成,灰白色图像是衬度图、靠近衬度图的多彩图为取向成像图(不同颜色代表不同晶粒取向)、远离衬度图的为相分布图,图5(b)、图5(c)类似。

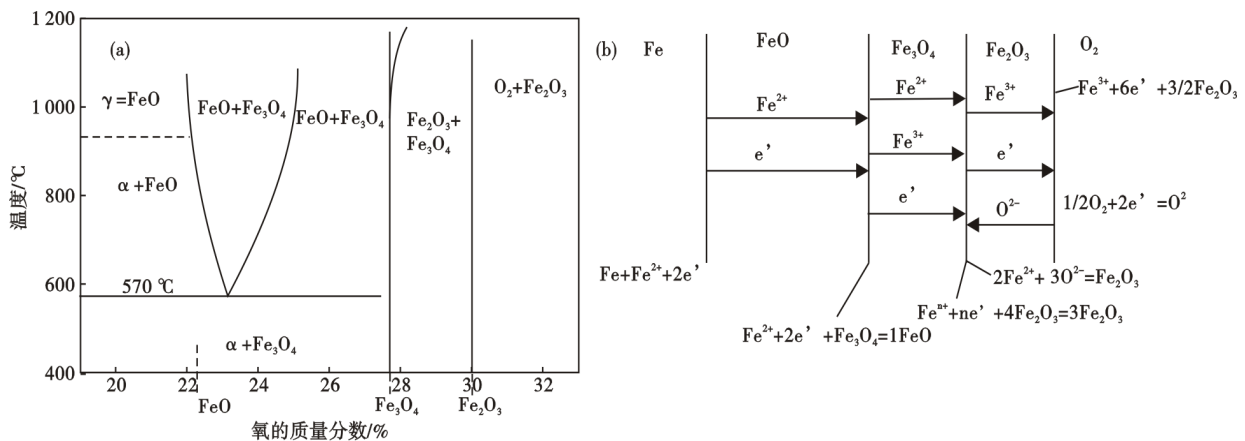


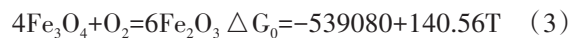
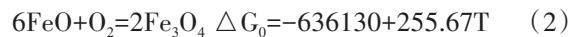
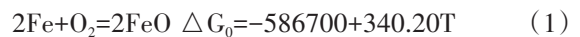
图4 Fe-O的平衡相图(a)和Fe氧化的三层结构理论图^[2](b)

Fig. 4 Equilibrium phase diagram of Fe-O (a) and theoretical diagram of three-layer structure of Fe oxidation (b)

从物相分析结构来看,850 °C氧化时,35CrMo钢优先生成Fe₃O₄,而不是FeO;缓冷试验中,铁皮结构则以Fe₂O₃为主。在950 °C氧化时,氧化铁皮结构回归到以FeO为主。可见,在850 °C或以下温度氧化时,Cr不仅降低了氧化铁皮厚度,而且改变了氧化铁皮的结构。

一般情况下,Fe与O₂的反应见式(1)~(4)^[5]。Fe在高温下自由扩散,式(4)自发向右进行。由于FeO的自由能低,生成比较容易。但在含Cr的合金钢中,可能由于Cr先氧化时,生成的致密氧化物膜降低了Fe的扩散能力,使得式(4)反应不成立;另外可能降低了Fe原子在金属界面的化学势,导致Fe-O之间的平衡状态向Fe不足(=氧充足)的方向进行。根据氧化热力学反应公式,Fe原子供应不足,导致生成的氧化产物向氧含量高的物相移动。

950 °C时,Fe原子的活性被大大激活,同时扩散反应也能够充分进行,Fe原子供应充足,式(4)得以顺利进行,所以又产生了大量的FeO。



含Cr的合金钢线材因为Cr的优先氧化性能,以及对Fe在合金表面化学势的影响,使得表面的氧化铁皮结构与常规钢铁材料差异较大,高价铁氧化物增加^[6],除鳞性能恶化。

2.3 含Cr合金钢线材生产实践

上述试验已经证实,对于含Cr的合金钢,其氧化铁皮与传统的三层结构有明显区别,如果温度控制不合理,很可能出现含有高价铁氧化物的情况。

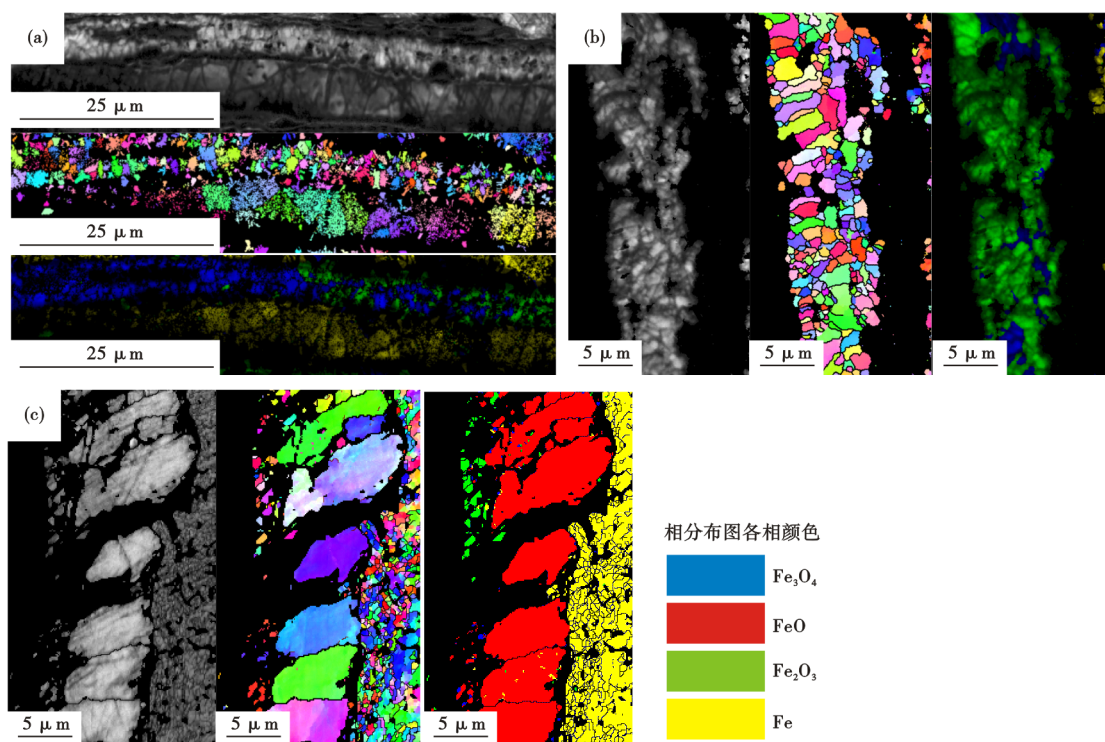


图5 35CrMo钢不同热处理试样的相组成:(a)850 °C空冷,(b)850 °C缓冷,(c)950 °C空冷

Fig. 5 Phase composition of 35CrMo steel samples with different heat treatments : (a) air cooling at 850 °C , (b) slow cooling at 850 °C , (c) air cooling at 950 °C

氧化铁皮不同结构与铁基体之间的附着力是不同的,附着力一般用破坏应力表示,FeO的破坏应力约为0.4 MPa, Fe₃O₄的破坏应力约为40 MPa, Fe₂O₃的破坏应力约为10 MPa^[5]。为了得到容易除鳞的氧化铁皮,必然是希望FeO的含量高。大多数钢种的吐丝温度在800~900 °C,这个温度区间正好是含Cr合金钢线材容易产生Fe₃O₄的温度区间。这也解释了含Cr线材比一般线材氧化皮难去除的原因。

结合前述试验结果,对Cr含量高的线材产品,

55SiCr钢在工业生产中进行了氧化铁皮结构的改善^[7]。一方面提高轧制过程的温度,不低于900 °C,控制过程中水冷压力,避免方坯角部温度降低,并且提高线材吐丝时的温度,控制在900 °C或以上^[8];二是尽量避免800 °C左右的停留时间,根据试验结果,缓冷过程中Fe₂O₃含量升高不利于后续除鳞^[9]。为了提高吐丝后的冷速,将风冷线线上的保温罩由常规的闭合状态改为打开状态。改进前后的55SiCr钢线材热轧产品氧化铁皮结构如图6,与图5(a)一样,灰白色图像为衬度图,紧邻衬度图的多彩图为

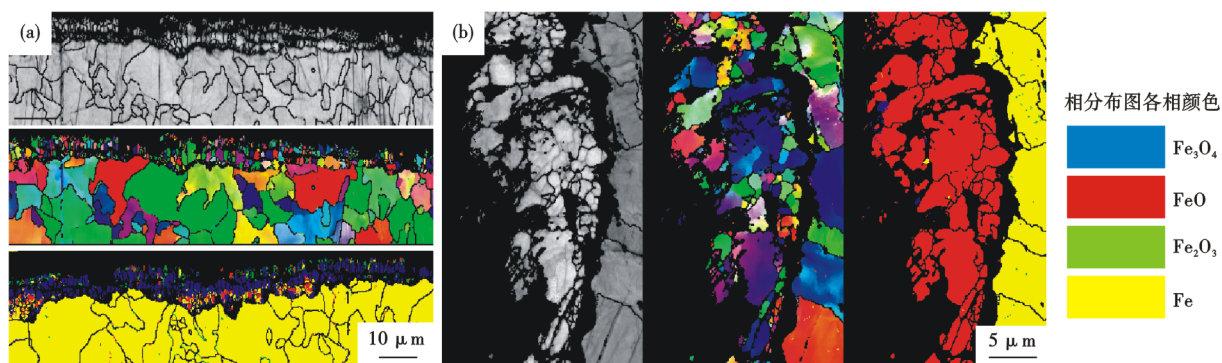


图6 55SiCr钢氧化铁皮物相结构分析:(a)吐丝温度840 °C+保温罩闭合,(b)吐丝温度900 °C+保温罩打开

Fig. 6 Phase Structure analysis of 55SiCr Steel oxide sheet : (a) Threading temperature 840 °C +insulation cover closed , (b) Threading temperature 900 °C +insulation cover open

取向成像图,远离衬度图的为相分布图。改进前主要是 Fe₃O₄,改进后的氧化铁皮比之前厚度增加,结构以 FeO 为主。55SiCr 钢的改进效果较好。

轧制过程的复杂情况需更深入的研究,轧制变形时氧化铁皮不断的破碎并重新生成,水压过大也会冲破铁皮造成水锈等。轧制温度或吐丝温度在 800~900 °C 时,红锈现象较为明显。轧制温度 ≥ 900 °C 时,铁皮的破碎和水锈均有所减轻。

3 结论

(1)含 Cr 的合金钢在同样温度下比低碳钢和低合金钢氧化铁皮生成速度明显降低。

(2)含 Cr 的合金钢线材在 850 °C 氧化时,容易生成 Fe₃O₄,缓冷时铁皮以 Fe₂O₃ 为主。

(3)正常轧制时,含 Cr 的合金钢线材提高轧制温度、吐丝温度到 900 °C 及以上,打开保温罩加快吐丝后的冷却速度可以提高 FeO 的含量,以便改善氧化铁皮的除鳞性能。

参考文献

[1] 王宁涛,李世琳,阮士朋,等. 精轧和吐丝温度对 SCM435 线材氧化铁皮物相结构的影响[J]. 特殊钢,2019,40(4):4-6.

[2] 耿波. T91 钢的高温氧化行为研究[D]. 西安:西安工业学院硕士学位论文,2005.

[3] 吴光亮,孟征兵,李一为,等. 薄板坯连铸连轧过程中氧化铁皮变化规律[J]. 钢铁,2011,46(6):79-85.

[4] 宋璐璐. 热轧碳钢氧化皮结构、耐蚀性与酸洗行为研究[D]. 上海:上海交通大学,2009.

[5] 朱立,孙本良. 钢材酸洗技术[M]. 北京:化学工业出版社,2007.

[6] 任刚,肖国华,任根柱,等. T12 钢高压锅炉管 150 mm×150 mm 连铸坯除鳞的工艺实践[J]. 特殊钢,2020,41(6):12-14.

[7] 戴永刚,宋云霞,郑永瑞,等. 弹簧钢盘条氧化铁皮酸洗残留分析 and 工艺改进措施[J]. 特殊钢,2017,38(3):33-36.

[8] 李皓,张亚运,郭慧英,等. 焊丝钢 ER70S-6 氧化铁皮机械剥离性能研究[J]. 特殊钢,2019,40(4):66-70.

[9] 彭玉,任勇,程晓茹,等. 斯太尔摩工艺参数对 72A 钢盘条氧化铁皮剥离性能的影响[J]. 特殊钢,2018,39(3):20-24.

《特殊钢》期刊官方投稿网站

www.specialsteeljournal.com

地址:湖北省黄石市黄石大道 316 号、大冶特殊钢有限公司《特殊钢》杂志社

邮编:435001 咨询电话:15961618632 0714-6297386 0510-80673212

《特殊钢》编辑部邮箱: E-mail: tsghs@sina.com