

热轧带钢表面及炉辊氧化铁皮的分析

贾志芳^{1,2} 张贵杰^{1,2} 胡德红^{1,3}

(1. 河北联合大学冶金与能源学院, 河北 唐山 063009; 2. 河北省现代冶金技术重点实验室, 河北 唐山 063009;
3. 唐山钢铁集团有限责任公司技术中心, 河北 唐山 063016)

摘要: 利用金相显微镜、扫描电子显微镜、X射线衍射(XRD)仪及能谱仪等仪器及相关试验手段研究了1810热轧带钢表面及其炉辊上的氧化铁皮的层状现象、显微结构、微观形貌以及其成分、内部原子或分子的结构形态等。研究表明,热轧带钢表面和炉辊上的氧化铁皮显微结构存在较大差异,其中炉辊上的氧化铁皮符合一般氧化铁皮的显微结构,而带钢表面的氧化铁皮缺一层。带钢表面的氧化铁皮其外表面比炉辊上的氧化铁皮外表面更为紧密,内表面孔洞更多,缝隙更小,晶粒尺寸较小。

关键词: 热轧带钢; 氧化铁皮; 微观形貌; 显微分析

中图分类号: TG115.2, TG17 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2013)06-0110-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2013.06.022

Analysis on Scale on the Surface of Hot Rolled Strip and Furnace Roller

Jia Zhifang^{1,2} Zhang Guijie^{1,2}, Hu Dehong^{1,3}

(1. College of Metallurgy and Energy, Hebei United University, Tangshan 063009, Hebei, China; 2. Hebei Key Laboratory of Modern Metallurgy Technology, Tangshan 063009, Hebei, China; 3. Technology Center of Tangshan Iron & Steel Group Co., Ltd., Tangshan 063016, Hebei, China)

Abstract: By using instruments including metalloscope, scanning electron microscope, X-ray diffractometer (XRD) and energy spectrometer, scale on the surface of hot-rolled strip steel produced by 1 810 mm hot-rolling mill and furnace roller was analyzed on layering phenomenon, microstructure, microtopography, composition, and internal atomic or molecular structure etc. The results show that there is a relatively large difference in scale microstructures of the hot rolled strip and the furnace roller. Microstructures of the roller scale are consistent with those of common scale while ferric oxide layer is absent in strip surface. The outer surface of the strip scale is more compact and the inner surface has more holes, smaller cracks and smaller grain size compared with those of the roller scale.

Key words: hot-rolled strip steel, scale, microstructure, microscopic analysis

0 引言

热轧带钢生产工艺成熟、生产设备相对简单、投资少、见效快,近年来在我国得到了快速发展。某钢厂1810热轧带钢生产线是一条具有国际先进生产水平的热卷生产线。然而,其在生产过程中产生的氧化铁皮较厚,这不仅对酸洗等生产过程造成很大

影响^[1];同时,氧化铁皮的成分及结构是否合理也将直接决定热轧产品的抗锈蚀性能;再者,热轧氧化铁皮的存在也是冷轧过程中氧化铁皮压入等缺陷产生的直接原因^[2]。因而了解不同部位的氧化铁皮的显微结构及其成分、晶粒尺寸大小等就显得非常重要。本试验分别从炉辊上和带钢板坯表面上取氧化铁皮作为试验研究对象,研究氧化铁皮的形貌、成

分等,以减少冷轧过程中氧化铁皮压入等缺陷的产生。

1 试验材料及方法

本试验所用的样品来源为唐钢的热轧带钢生产过程中产生的氧化铁皮,钢种为 1810。为了研究方便,在来样的氧化铁皮中各取 4 组 10 mm × 10 mm 的试样备用,将炉辊上的氧化铁皮试样称为样品 A,带钢板坯表面上的氧化铁皮称为样品 B。首先将制备好的试样,用 X 射线衍射仪测定氧化铁皮的成分;其次对取来的试样进行镶嵌、磨光、抛光等处理,以便用于金相显微镜下观察其横截面的微观形貌;最后用 S-4800 型扫描电镜及其附带的能谱仪对氧化铁皮的两个面进行观察并分析试验结果。

2 试验结果及其分析

2.1 XRD 分析

由于试样 A 的氧化铁皮呈片状,厚度约为 1.0 ~ 3.0 mm 较为疏松,很脆、易碎,并且存在大量开裂现象。试样 B 的氧化铁皮亦呈片状,厚度约为 0.5 mm 较为紧密,两面颜色不同:外表面(与空气接触的一面)为亮灰色,内表面(与基体接触的一面)为暗灰色。因而在进行 XRD 分析时,选其比较平整的面,用橡皮泥黏住,观察氧化铁皮内、外表面的成分组成,经 jade 软件分析 XRD 数据后得氧化铁皮的 X 射线衍射图谱如图 1 所示。由图 1(a)、(b)可以确定:炉辊上外表面氧化铁皮的成分主要是 Fe_3O_4 ,内表面主要成分是 FeO。由图 1(c)、(d)可以确定:带钢板坯内表面氧化铁皮的主要成分是 FeO,外表面氧化铁皮的主要成分是 Fe_3O_4 。因而可知氧化铁皮主要是由 Fe 的不同价位的氧化物组成,其中 Fe_3O_4 、FeO 含量较高, Fe_2O_3 的含量较少。并且外表面主要是由大量的 Fe_3O_4 和少量的 Fe_2O_3 、FeO 组成;而内表面的成分则主要是 FeO 和少量的 Fe_3O_4 及 Fe_2O_3 。

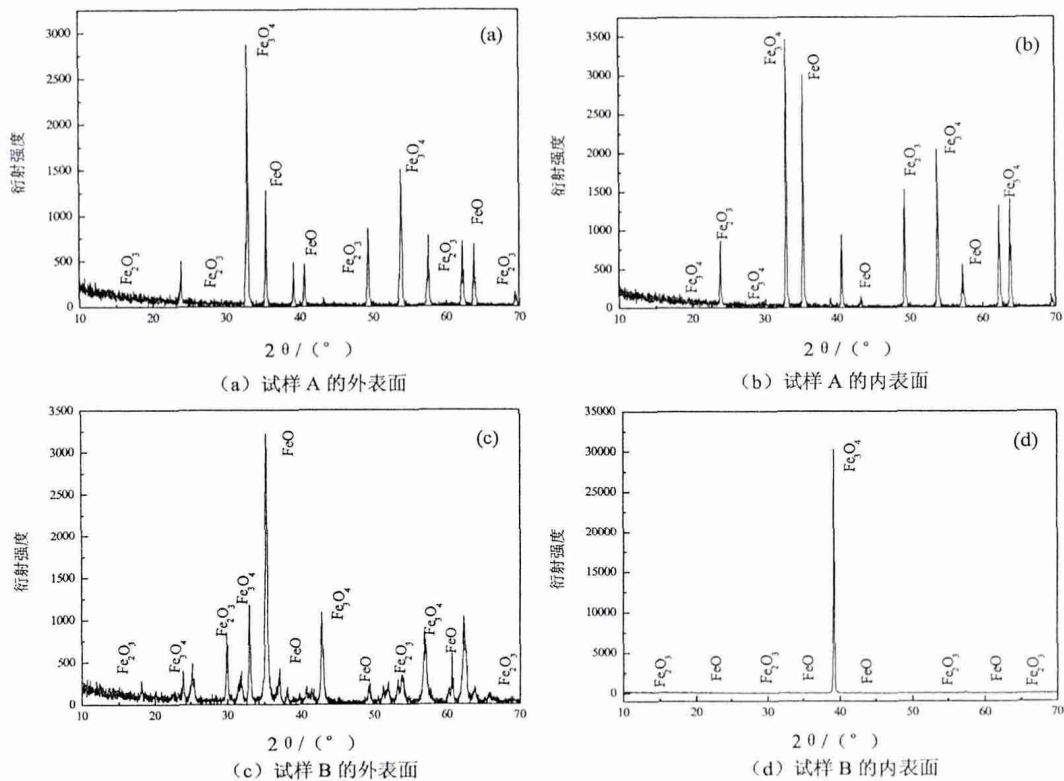


图 1 试样 XRD 分析图谱
Fig. 1 The XRD patterns of the samples

2.2 微观形貌及能谱分析

图 2 为样品 A、B 横截面的金相照片。图 2(a) 为

样品 A 氧化铁皮放大 50 倍的状态。图 2(b) 为样品 B 放大 50 倍的状态。试样 A 明显呈层状分布,大致

可以分为三层,试样表面分布较多黑色斑点及孔洞。由于氧化铁皮的形成是氧和铁两种元素的扩散过程,氧由表面向铁的内部扩散,而铁向外部扩散。由于外层氧的浓度大,铁的浓度小,就形成了铁的高价氧化物;而内层铁的浓度大,氧的浓度小,生成了铁的低价

氧化物^[3],所以氧化铁皮的结构是分层的。然而观察到的带钢板坯上的氧化铁皮基本上没有分层,这可能是因为带钢板坯上的氧化铁皮主要是 Fe_3O_4 ,其结构比较紧密。结合 XRD 分析结果,可基本确定试样内表面主要是 FeO ,而外表面主要是 Fe_3O_4 。

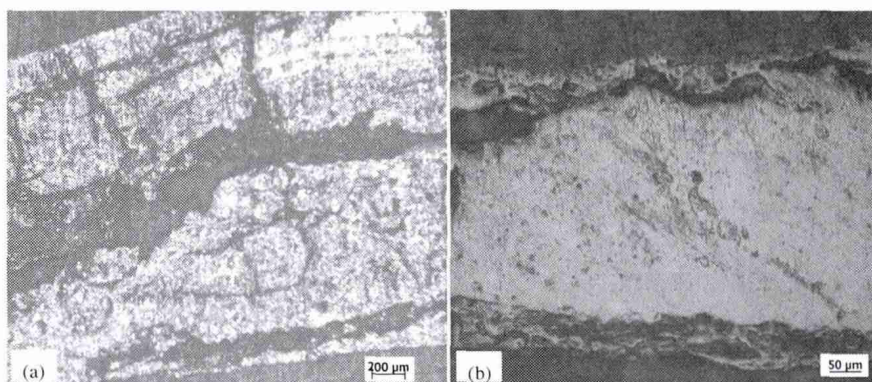


图 2 试样横截面金相照片

Fig. 2 Metallographic photos for the cross section of the specimen

图 3 为试样的截面扫描电镜照片。由图 3 可以明显看出,试样 A、B 外表面的结构十分紧密,内表面的结构则比较疏松且存在比较多的缝隙和孔洞。试样 B 的氧化铁皮比试样 A 的氧化铁皮外表面更为紧密,内表层缝隙比较小,孔洞比较多。这是因为试样 B 中的氧化铁皮与空气接触充分, O_2 比较富裕,使得其主要成分是 Fe_3O_4 ,而 Fe_3O_4 结构比较致密。图 4 为试样的 EX-

DA 能谱仪分析图,由能谱分析可知试样成分主要为 Fe 和 O,炉辊上的氧化铁皮还含有微量的 Si 和 Ca 等元素;带钢板坯上的氧化铁皮还含有少量的 C 和 Al 等元素。结合 XRD 分析和金相观察结果可进一步确定氧化铁皮的主要成分是 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO 。而且外表面主要是 Fe_3O_4 ,内表面主要是 FeO 。试样 B 的成分主要是 Fe_3O_4 ,试样 A 三种成分均有。

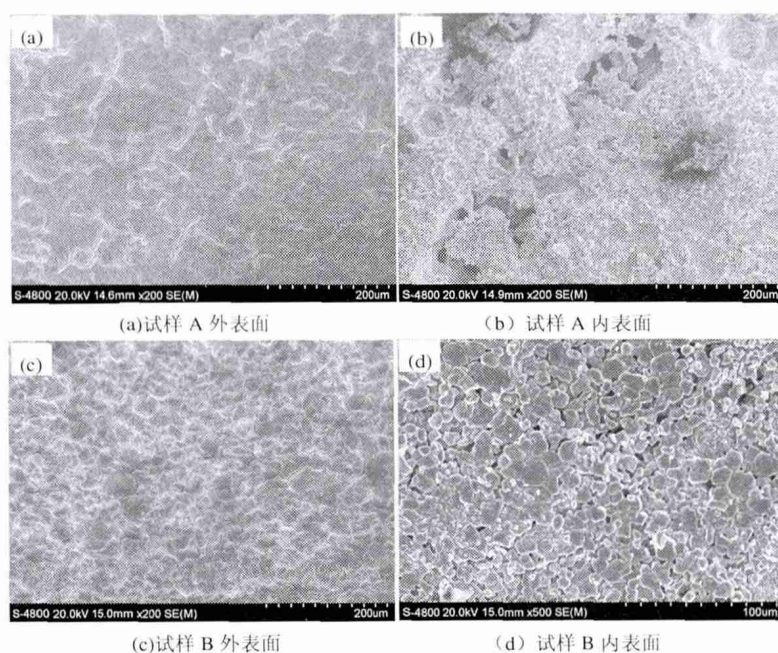


图 3 试样的 SEM 图像

Fig. 3 The SEM image of the samples

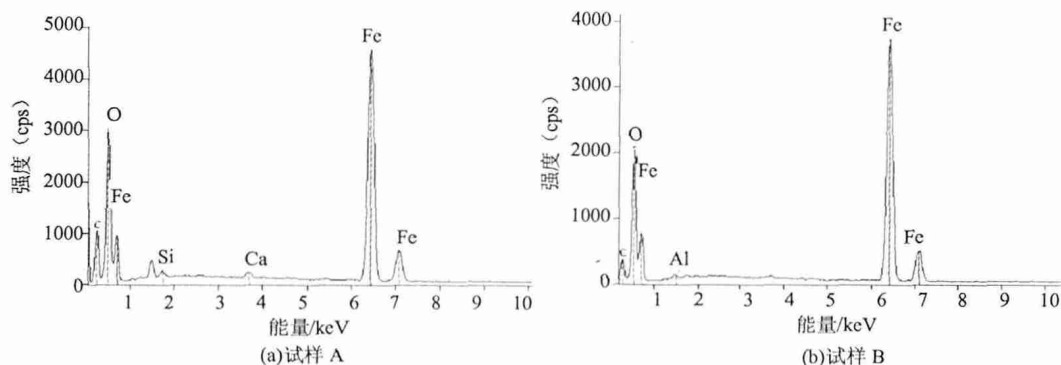


图 4 试样的 EDS 分析结果
Fig. 4 The EDS analysis results of the samples

为了测定试样的元素组成,对试样 A、B 截面的边部和中心处进行能谱分析。对试验数据进行整理后,得到结果如表 1、2 所示。由表 1、2 可以看出,试样主要是由 Fe 和 O 两种元素组成。不同部位 Fe 和 O 的含量不同,由外向内,氧的含量越来越少,Fe 的含量越来越多,这证实了氧化铁皮的产生是 Fe 和 O 两种元素的扩散过程。外层氧元素充足,易形成铁的高价氧化物;内层铁元素充足,易形成铁的低价氧化物。还存在一些 Si、Al、Cr 等元素,形成其各自的氧化物,这就使得氧化铁皮含量比理论的要低。

表 1 试样 A 截面不同部位元素及其含量
Table 1 Elements and their contents in different parts of the section of specimen A %

	C	O	Fe	Si	Al
外表面	25.42	34.40	42.28	0	0.47
中心	25.29	32.20	40.12	0.44	0.28
内表面	26.97	26.65	44.02	0.16	0

表 2 试样 B 截面不同部位元素及含量
Table 2 Elements and their contents in different parts of the section of specimen B %

	C	O	Fe	Si	Cr
外表面	21.39	35.12	43.49	0	0
中心	29.59	18.49	51.67	0	0
内表面	14.29	13.25	75.99	0.81	0.65

3 结果分析

由上述试验分析可知:氧化铁皮主要是由氧的各种氧化物组成的,其具体成分是 Fe_3O_4 、FeO 及少量 Fe_2O_3 等。一般氧化铁皮的层次有 3 层,外表面

(与空气接触)的 Fe_2O_3 ,约占整个氧化铁皮厚度的 10%,其性能是:细腻有光泽、松脆、易脱落;并且有阻止内部继续氧化的作用;中间的 Fe_3O_4 ,约占全部厚度的 50%,是 FeO 和 Fe_2O_3 的混合物;与基体相连的内层是 FeO,约占氧化铁皮厚度的 40%,FeO 发粘,粘到钢上不易除掉^[4]。但有的氧化铁皮的分层却不是三层,可能少一、两层,这主要是由于氧化条件不同造成的^[5]。FeO 极易腐蚀,原因是 FeO 的晶粒是以三角锥型或金字塔形的方式生长,形成细晶组织,其孔隙比较大,孔洞比较多; Fe_3O_4 难腐蚀,其以柱状晶的形式生长,组织比较致密,呈灰黑色鳞层状。结合前面的金相显微镜试验、场发射扫描电子显微镜试验和 X 射线能谱仪试验分析结果可知,炉辊上氧化铁皮分为三层,外表面以 Fe_3O_4 为主,表现较为致密,含有少量的 Fe_2O_3 ,内表面主要以 FeO 为主,较为疏松,还有较多的缝隙和孔洞,其缝隙较大,孔洞较少。带钢板坯上氧化铁皮基本上分为两层,外层为 Fe_3O_4 ,较为紧密,晶粒尺寸较小,基本上没有 Fe_2O_3 ,内层 FeO 含量高,比较疏松,晶粒尺寸较小,其缝隙较多,孔洞较小。

4 结论

综上所述,某钢厂 1810 热轧带钢炉辊上的氧化铁皮和板坯上的氧化铁皮都有分层现象,炉辊上的氧化铁皮分层比较明显,且为三层,其主要是由外层的 Fe_3O_4 ,内层的 FeO 和少量的 Fe_2O_3 组成。由外向内,组织越来越疏松、多孔。带钢板坯上氧化铁皮分层不是很明显,大概为两层,其主要成分是:外层的 Fe_3O_4 ,内层的 FeO,基本上没有 Fe_2O_3 。其外层

结构比炉辊上的氧化铁皮的结构更致密;内层结构疏松、多孔,有缝隙,其缝隙比炉辊上的小,但是孔洞较多。其内部都含有微量的其他元素,这些元素有

的是钢板在加热炉中加热产生的,有的是钢板本身就有的。

参考文献

- [1] Sun Weihua, Tieu A K, Jiang Zhengyi *et al.* Oxide scales growth of low-carbon steel at high temperatures [J]. *Materials Processing Technology* 2004, 155(30): 1300-1306.
- [2] Liu Zhi. Determination of 11 impurity elements in iron oxide by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2010, 30(11): 54-57.
(刘稚. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定氧化铁皮中 11 种杂质元素 [J]. *冶金分析* 2010, 30(11): 54-57.)
- [3] Li Zhongbo, Gao Zhaohai, Li Liangliang *et al.* Cause of scale formation on plate surface and control measures [J]. *Iron and Steel Research* 2012, 40(3): 50-51.
(李忠波, 高照海, 李亮亮, 等. 中厚板表面氧化铁皮的形成原因及控制措施 [J]. *钢铁研究* 2012, 40(3): 50-51.)
- [4] Ray S P, Rapp R A. Composition suitable for use as inert electrode: USA 4455211 [P]. 1984-04-11.
- [5] Wang Debao, Wang Yue, Chen Lianman. Analysis on microstructures of sticking substances on CSP heating furnace roller and control measures [J]. *Modern Metallurgy* 2009, 37(6): 22-23.
(王德宝, 王越, 陈连满. CSP 加热炉炉辊粘物微观结构分析及对策 [J]. *现代冶金* 2009, 37(6): 22-23.)

编辑 余文华

亨斯迈 11 亿美元收购洛克伍德两项业务

2013 年 9 月, 美国化工巨头亨斯迈公司(HUN) 宣布将以 11 亿美元现金收购特种化学品生产商洛克伍德控股公司(ROC) 的高性能添加剂和二氧化钛业务, 并且表示, 此举将帮助提高其颜料业务的竞争力。

此次收购将使亨斯迈成为世界第二大二氧化钛和无机颜料生产商。根据协议, 该公司还将承担被收购方大约 2.25 亿美元的养老金债务。

亨斯迈表示, 预计此项交易完成后将即刻帮助提高其每股盈利, 并将使其年度每股盈利增加大约 60 美分。

被收购的这两项业务去年营收大约 12 亿美元, 其产品被用于建筑、塑料、墨水、食品、化妆品及其他领域。亨斯迈表示, 此次收购将使其获得一个更广泛的产品系列, 包括彩色颜料, 功能性添加剂和特种钛白粉颜料。

此项交易预计将于明年上半年完成。亨斯迈计划在交易完成后的两年内将新合并的颜料业务公开上市。

亨斯迈生产塑料、汽车、建筑、科技和包装行业所使用的化工产品。洛克伍德生产汽车、电子和建筑行业所使用的特种化学品和先进材料。

(张涛摘自 新浪财经)