

氧化气氛对含硅耐候钢氧化铁皮形成的影响

梅 鹏¹, 鲍思前¹, 龚 黎¹, 卢维娜¹, 曹树卫², 孙广辉², 万国喜²

(1. 武汉科技大学, 钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室, 湖北 武汉 430081; 2. 安钢集团第二炼轧厂, 河南 安阳 455006)

摘 要:模拟现场生产过程中温度较高时贫氧和空气条件下对氧化铁皮生成的影响, 利用管式加热炉对试验钢种在含氧量 3% 和 21% 气氛中 1 150 °C 和 1 200 °C 加热时氧化铁皮的形成进行研究, 采用 SEM 和 EPMA 对氧化铁皮的断面形貌进行观察和分析。结果表明: 高于 1 150 °C 时不同氧化气氛条件下氧化增重曲线更符合线性规律, 氧化气氛中含氧量增加, 氧化增重和氧化速率都明显增加。试验钢种氧化铁皮结构与传统氧化铁皮结构相比, 在氧化铁皮和基体之间出现了 Fe₂SiO₄ 层, 在含氧量 3%, 温度 1 150 °C 条件下 Fe₂SiO₄ 未发生液相转变, 其他条件下 Fe₂SiO₄ 都发生了液相转变, 温度升高和氧化气氛中含氧量增加都会使液态 Fe₂SiO₄ 渗透度增加。现场结合试验结果对高温(高于 1 150 °C)条件下加热炉中的残氧量进行合理控制, 得到的成品样中未发现明显的红色氧化铁皮缺陷。

关键词:耐候钢; 氧化气氛; 红色氧化铁皮; Fe₂SiO₄

中图分类号: TF76, TG142 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2021)05-0180-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.05.028

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Effect of oxidizing atmosphere on scale formation of weathering steel containing Si

Mei Peng¹, Bao Siqian¹, Gong Li¹, Lu Weina¹, Cao Shuwei², Sun Guanghui², Wan Guoxi²

(1. Key Laboratory for Ferrous Metallurgy and Resources Utilization of Ministry of Education, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, Hubei, China; 2. The Second Rolling Plant of Anyang Steel, Anyang 455006, Henan, China)

Abstract: To simulate the influence of oxygen deficient and air conditions on the scale formation in the production process, the experimental steel was heated in 1 150 °C and 1 200 °C with oxygen content of 3% and 21% by tubular furnace to study the scale formation. The cross-section morphology of the scale was observed and analyzed by SEM and EPMA. The results show that when the temperature is higher than 1 150 °C, the oxidation weight gain curve under different oxidation atmospheres is more close to linear relation, and the oxidation weight gain and oxidation rate increase obviously with the increase of oxygen content in the oxidation atmosphere. Compared with the traditional scale structure, there are more Fe₂SiO₄ layers between the scale and the matrix. Fe₂SiO₄ does not undergo liquid phase transformation at 1 150 °C except for 3% oxygen content. Liquid phase transformation occurs under other conditions. The permeability of liquid Fe₂SiO₄ increases with the increase of temperature and oxygen content in the oxygen atmosphere. Combined with the experimental results, the residual oxygen content in the heating furnace at high temperature (above 1 150 °C) was reasonably controlled, and no obvious red scale defect was found in the finished product.

Key words: weathering steel, oxidation atmosphere, red scale, Fe₂SiO₄

收稿日期: 2020-04-16

作者简介: 梅鹏(1994—), 男, 湖北武汉人, 硕士, 主要研究方向: 氧化铁皮结构转变, E-mail: 1153403537@qq.com。

0 引言

耐候钢中通常含有 Si 和 Cr 等多种合金元素,合金元素的添加能够通过固溶强化等方式提高钢的综合性能^[1],在热轧过程中钢材处于高温阶段,合金也会参与到氧化反应当中,使得钢材生成的氧化铁皮结构十分复杂。含硅钢种在高温条件下 Si 经过氧化反应会以 Fe_2SiO_4 形式在氧化铁皮和基体之间产生富集^[2]。一般认为在温度高于 Fe_2SiO_4 理论熔点 $1\ 173\ ^\circ\text{C}$ 时会形成液相的 Fe_2SiO_4 ,这是导致最终红色氧化铁皮缺陷产生的主要原因^[3-5],红色氧化铁皮会严重影响钢材表面质量,造成资源的浪费^[6]。

目前关于在高温氧化时氧化气氛对氧化铁皮形成的影响的研究较少, Fe_2SiO_4 理论熔点为 $1\ 173\ ^\circ\text{C}$,对该温度点附近不同含氧量氧化行为的研究具有重要意义,笔者设置 $1\ 150$ 、 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 温度点对含氧量

3% 和含氧量 21% 气氛条件下氧化铁皮的形成进行试验,研究了这两温度点氧化铁皮形成受氧化气氛的影响。另外大多相关试验研究^[7]都是在保温阶段才通入氧化气氛,本试验为了更接近现场实际生产过程,在加热阶段就通入氧化气氛。该试验研究结果可为现场实际生产中减少红色氧化铁皮缺陷提供理论参考。

1 试验材料及方法

试验材料为某钢厂中生产的厚度为 $3\ \text{mm}$ 耐候钢 Q355NH 热轧板,其主要化学成分见表 1。采用线切割将试验用钢加工成 $3\ \text{mm}$ (厚度) $\times 10\ \text{mm}$ (轧向) $\times 15\ \text{mm}$ (宽度方向)规格。利用超声波清洗仪洗净样品表面油渍,然后采用 $800\# \sim 1\ 200\#$ 砂纸对样品进行打磨,将样品本身的氧化铁皮除净,打磨干净的样品用酒精冲洗,吹干后放入 $140\ ^\circ\text{C}$ 烘干箱中干燥 $1\ \text{h}$ 以上,烘干后取出备用。

表 1 Q355NH 钢主要化学成分
Table 1 Main chemical compositions of Q355NH

C	Si	Cr	Cu	Ni	Mn
0.09	0.32	0.48	0.29	0.15	0.87

高温氧化试验在可控气氛管式炉中进行,将样品置于瓷舟中并放在管式炉均温区内,炉温由 PID 自动控温,样品放好后将管式炉进行抽真空,然后在试验过程中往管式炉以 $20\ \text{mL/min}$ 的流量通入配好的气氛($3\%\text{O}_2+97\%\text{N}_2$ 或 $21\%\text{O}_2+79\%\text{N}_2$, 体积分数),待气压恢复并稳定在 $1.01\times 10^5\ \text{Pa}$ 时,再以 $20\ ^\circ\text{C/min}$ 的升温速率加热到目标温度,达到目标温度后进行保温,保温时间设置为 0.5 、 1.0 、 1.5 、 2.0 、 2.5 、 $3.0\ \text{h}$,保温结束后为防止降温过程继续氧化,将通入气氛换成氩气对试样进行保护,试验流程见图 1。利用电子天平称出实验样品在氧化前后的质量,从而求得单位面积的氧化增重。将氧化后的样品进行热镶嵌,镶嵌后的试样采用 $800\# \sim 1\ 500\#$ 砂纸进行逐级打磨,打磨后进行抛光处理。处理好的样品在 NOVA 400 Nano SEM 型场扫描电镜背散射模式下观察氧化铁皮微观组织,利用 EPMA 对断面形貌和元素分布进行分析,另外使用 Image-pro-plus 软件对氧化铁皮厚度以及液相 Fe_2SiO_4 的渗透深度进行测量,先用 Image-pro-plus 对氧化铁皮层进行标定测得其面积,然后除以其对应的长度,求得氧化铁皮平均厚度,对于 Fe_2SiO_4 的渗透度测量,采用 Image-

pro-plus 对液相 Fe_2SiO_4 进行标定,测得其面积,然后除以其对应的长度,得到氧化铁皮单位长度中网格状 Fe_2SiO_4 面积,利用该结果可以很好的对 Fe_2SiO_4 渗透度进行表征^[8]。

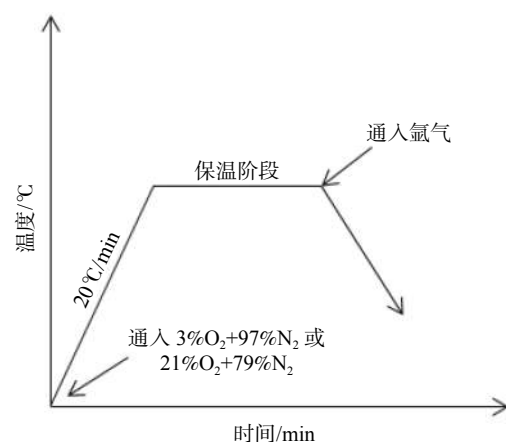


图 1 氧化试验流程

Fig. 1 Schematic diagrams of oxidation experiment

2 试验结果及讨论

2.1 氧化动力学曲线

试验用钢在氧化温度为 $1\ 150\ ^\circ\text{C}$ 和 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$

不同含氧量气氛条件下单位面积氧化增重随时间变化的关系如图2所示。从图2可以看出,在氧化初期阶段各条件下的氧化速率较快,在氧化时间超过1 h后,氧化速率发生减小,氧化增重随氧化时间的变化符合直线规律,氧化速率基本保持不变,表明氧化反应过程达到动态平衡,此时试验钢种含氧量为21%条件下的氧化速率要明显大于含氧量为3%条件下的氧化速率,恒定的氧化速率表明该阶段实验钢种抗氧化性较差。

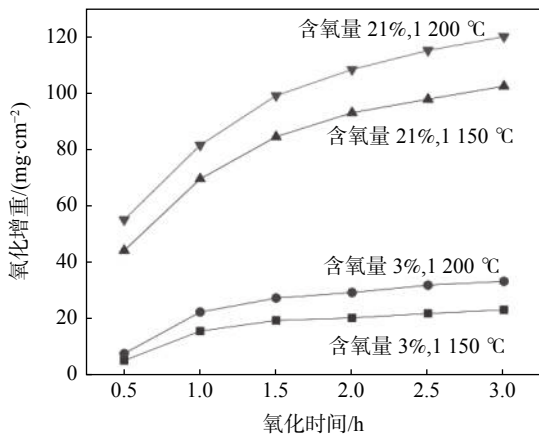


图2 不同条件下氧化增重曲线

Fig. 2 Oxidation-weight gain curve of samples under different conditions

氧化增重曲线表现出直线规律与在升温阶段就通入氧化气氛有关,试验钢种在达到目标温度前就发生了一段时间的氧化反应。在氧化气氛中含氧量相同条件下,1150 °C和1200 °C的单位面积氧化增重随时间变化的规律一致,试验钢种在1200 °C时单位面积氧化增重高于1150 °C时单位面积氧化增重,说明温度的升高会使得氧化加剧。在相同温度条件下,试验钢种在氧化气氛中含氧量21%时单位面积氧化增重显著大于氧化气氛中含氧量3%时单位面积氧化增重,说明在温度高于1150 °C时,氧化气氛中的含氧量对氧化反应的进行有着较大影响,氧化气氛中含氧量越高,氧化反应进行得越剧烈。

2.2 氧化铁皮断面形貌分析

图3为试验用钢Q355NH在含氧量3%氧化气氛中,氧化温度为1150 °C时氧化铁皮断面的EPMA图。从图3可以看出,氧化铁皮有着明显的分层,结合元素分布可以分析出,外层的氧化铁皮与典型的氧化铁皮结构一致,最外层的铁氧化物中氧含量较高,为高价铁形成的较薄Fe₂O₃+Fe₃O₄层,向内为占氧化铁皮主要部分的FeO层,在FeO层中还有部分块状先共析组织Fe₃O₄。此外,在氧化铁皮和基体之间出现了Si的富集层,同时该层还有Fe和O,因此可以判断其为Fe₂SiO₄。

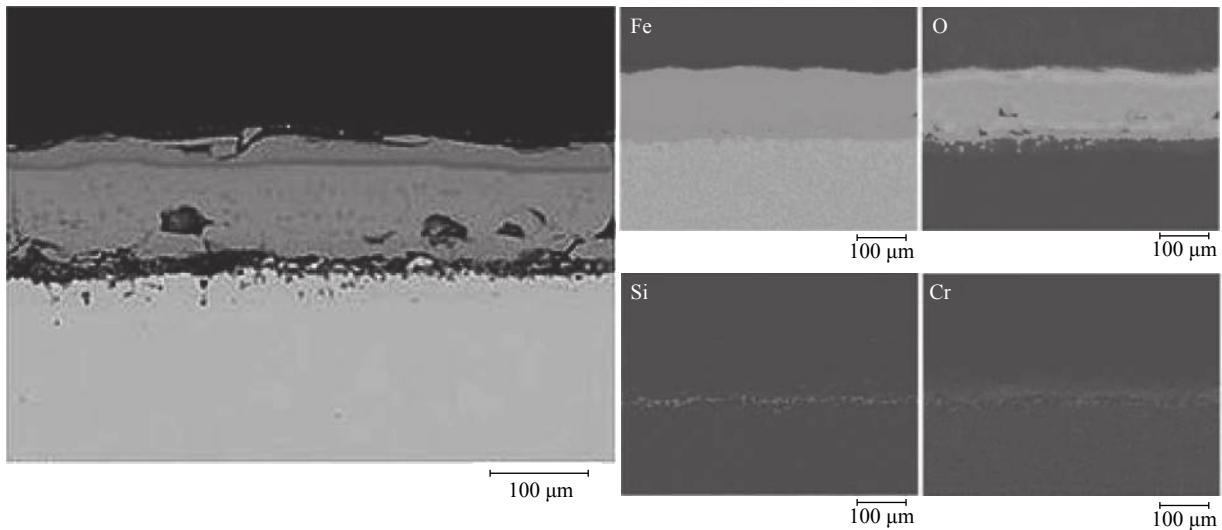


图3 试验钢种在含氧量3%气氛中氧化温度1150 °C时氧化铁皮EPMA图

Fig. 3 EPMA diagram of oxide scale of tested steel held at 1150 °C in 3% oxidizing atmosphere

在Si的富集层中有着极少含量的Cr出现,还发现氧化铁皮中出现了一些孔洞,这些孔洞会促进氧的扩散,加快氧化反应的进行。由于Si和Cr这两种合金元素对O的亲合力要大于Fe对O的亲

力^[9],在氧化反应进行时Si会优先与氧结合形成SiO₂,而钢材中Fe的含量远大于Si,氧化过程中同时也会有大量FeO形成,SiO₂会与FeO继续反应生成Fe₂SiO₄,具有尖晶石结构的Fe₂SiO₄会阻碍铁

氧离子的扩散,对氧化过程起到抑制作用。有研究^[10]表明,Cr含量较高时会以 Cr_2O_3 形式存在,而在Cr含量未达到临界浓度15%(质量分数)时,在氧化铁皮和基体之间也会形成固相 FeCr_2O_4 ,本试验用钢中Cr含量较低,但几乎未发现 FeCr_2O_4 存在,可以判断出该温度条件下富铬层已经发生了“失效”,Cr与O结合形成的大部分 Cr_2O_3 后续没有继续与FeO反应形成 FeCr_2O_4 ,而是与 O_2 继续反应形成气态的 CrO_3 ,这也是氧化铁皮中出现孔洞的原因。在该温度条件下, Fe_2SiO_4 并不是以连续的层状出现,而是以颗粒状形式存在,并且有向基体和氧化层扩散的趋势,对氧化过程起不到明显的阻碍作用。

图4为试验用钢Q355NH在含氧量21%氧化气氛中,氧化温度为1150℃时氧化铁皮断面的EPMA图。由图4可以看出,外层的氧化铁皮结构与含氧量3%条件下形成的氧化铁皮结构相似,但

是厚度上发生了明显的增加,表明该温度条件下,氧化气氛中含氧量的增加能够显著促进氧化反应发生。与含氧量3%条件不同的是,含氧量21%条件下的 Fe_2SiO_4 以块状形式存在于基体和氧化铁皮中,明显已经发生了液相转变。这不仅会促进氧化反应的进行,还会增加氧化铁皮和基体的附着力,对除磷过程造成困难,最终导致红色氧化铁皮缺陷产生。由于含氧量较高时氧化反应比较剧烈进行,而氧化反应为放热反应,使得局部温度高于试验温度1150℃,达到甚至超过 Fe_2SiO_4 液相转变温度1173℃,导致该条件下 Fe_2SiO_4 发生了液相转变。该温度条件下形成的孔洞以及液相的 Fe_2SiO_4 为铁氧离子的扩散提供了通道,使得Fe与O更加容易接触并结合形成氧化物,此时氧化气氛中含氧量对氧化反应的控制起着主导作用,因此在该温度条件下控制氧化气氛中的含氧量十分关键。

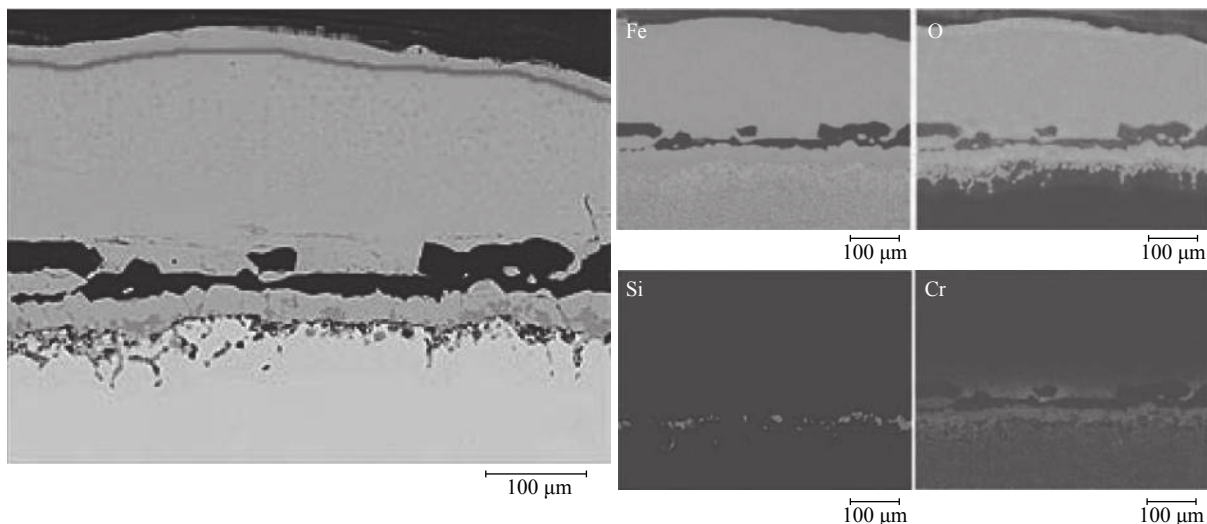


图4 试验钢种在含氧量21%气氛中氧化温度1150℃时氧化铁皮EPMA图

Fig. 4 EPMA diagram of oxide scale of tested steel held at 1150℃ in 21% oxidizing atmosphere

图5为氧化温度为1200℃时不同氧化气氛下氧化铁皮断面形貌SEM图。从图5可以看出,两种气氛条件下 Fe_2SiO_4 均发生了液相转变,呈网络状分布,含氧量21%气氛中 Fe_2SiO_4 渗透到基体和氧化铁皮中都更加明显,其中有几条渗透通道贯穿了整个氧化铁皮层。网络状分布的 Fe_2SiO_4 以及氧化层中 Fe_2SiO_4 通道都与氧化铁皮中压力差有关,氧化反应过程中产生的压力差使得液态 Fe_2SiO_4 沿着晶界进行渗透。根据菲克第一定律可知,氧气的扩散速率会随着氧化气氛中氧气浓度升高而增大,所以试验钢种在氧化气氛中含氧量21%时氧化反

应更加剧烈,氧化铁皮中产生的压力差也更大,同时 Fe_2SiO_4 的生成量也增加,导致了 Fe_2SiO_4 渗透度与低含氧量气氛相比明显增大。相关研究表明^[11],当温度达到 Fe_2SiO_4 液相转变温度时,在含硅的钢种中氧化铁皮的生长主要由受两个因素影响,液相 Fe_2SiO_4 对离子扩散的促进作用和氧化铁皮对离子扩散的抑制作用,图2中氧化增重曲线呈线性规律,表明促进和抑制作用达到了动态平衡,这解释了试验钢种在该温度条件下表现出的抗氧化性差的现象。

利用Image-Pro-Plus软件对氧化温度为1150℃和1200℃时在不同氧化气氛中氧化0.5h时氧化

层厚度及 Fe_2SiO_4 渗透度进行测量,结果如表 2 所示。由表 2 可知,温度相同时,随着氧化气氛中含氧量的增加,氧化铁皮的厚度和 Fe_2SiO_4 渗透度都增加,1 200 °C 时表现得更加明显,说明 1 200 °C 时氧化反应受氧化气氛中含氧量影响更大,该温度下 Fe_2SiO_4 发生液相转变为氧扩散提供通道,因此在氧化温度较高时降低氧化气氛中的含氧量能够对控制氧化铁皮厚度产生较好的效果,同时还能降低 Fe_2SiO_4 的生成量以及渗透度,减小氧化铁皮对钢基体的附着力,便于除磷阶段的进行,防止氧化铁皮残留后续生成红色氧化铁皮。

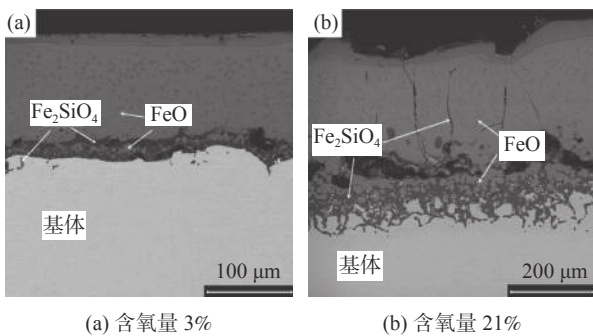


图 5 试验钢种在不同气氛中氧化温度 1 200 °C 时氧化铁皮结构

Fig. 5 Structure of oxide scale of tested steel held at 1 200 °C in different oxidizing atmosphere

表 2 不同氧化气氛下氧化层厚度及 Fe_2SiO_4 渗透度
Table 2 Thickness of oxide layer and permeability of Fe_2SiO_4 of samples under different oxidizing atmospheres

温度/°C	含氧量/%	氧化铁皮厚度/ μm	Fe_2SiO_4 渗透度/ μm
1 150	3	114.29	0
	21	262.31	0.51
1 200	3	126.32	15.77
	21	326.38	60.28

2.3 现场试制

根据上述的试验结果对加热炉中残氧量进行调整,改进前后轧制出的钢板表面氧化铁皮宏观和微观形貌如图 6、7 所示。

由图 6、7 可以看出,工艺改进前带钢表面存在明显的红色氧化铁皮,在板材红色部位处取样观察截面形貌,氧化铁皮与基体界面极不均匀,氧化铁皮也较为不平整,厚度在 10~20 μm ,同时大量的 Fe_2SiO_4 呈网络状分布在氧化铁皮内部,最终导致后续除磷不净,出现红色氧化铁皮的现象。

工艺改进后的钢材表面光滑,不存在色差,微观

方面氧化铁皮也与基体接触紧密,厚度相对于改进前有所减小,且整体厚度较为均匀,基本维持在 6~7 μm ,氧化铁皮内部基本观察不到 Fe_2SiO_4 ,红色氧化铁皮的现象基本得到解决。现场试制的结果进一步验证了前文的结论,在氧化温度较高时,适当降低氧化气氛中的含氧量,可以达到减小氧化铁皮厚度,降低 Fe_2SiO_4 的生成量以及渗透度的目的,减小氧化铁皮与基体的粘附力,便于除磷阶段的进行,防止氧化铁皮残留及后续生成红色氧化铁皮,从而改善带钢表面质量。

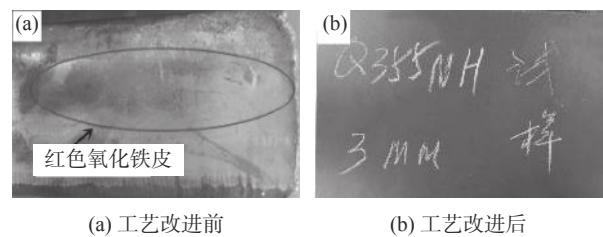


图 6 工艺改进前后钢板表面氧化铁皮宏观形貌对比
Fig. 6 Comparison of macro structure of scale before and after process improvement

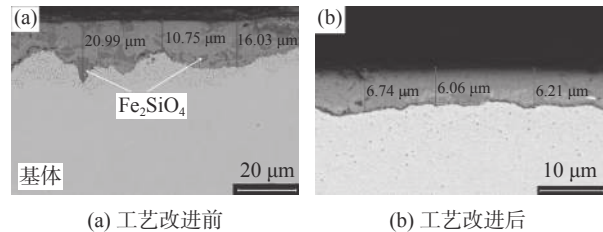


图 7 工艺改进前后钢板表面氧化铁皮微观形貌对比
Fig. 7 Comparison of micro structure of scale before and after process improvement

3 结论

1) 试验钢种 Q355NH 在 1 150 °C 和 1 200 °C 较高温度条件下氧化增重曲线更加符合直线规律,表现出较差的抗氧化性,氧化气氛中含氧量增加时,氧化增重明显增加。

2) 氧化温度 1 150 °C 时,氧化气氛中含氧量 3% 条件下 Fe_2SiO_4 以颗粒状存在,氧化气氛中含氧量 21% 条件下 Fe_2SiO_4 发生液相转变渗入基体和氧化铁皮中。氧化温度 1 200 °C 时,氧化铁皮厚度和液相 Fe_2SiO_4 渗透度随氧化气氛中含氧量增加发生明显增大。

3) 结合试验数据,合理地加热炉中高温条件下(高于 1 150 °C 时)残氧量进行控制,能够有效地减少红色氧化铁皮的产生。

参考文献

- [1] Li Shujia, Liu Yangbo, Zhang Wei, *et al.* Effect of Si on the oxidation rates of spring steels in atmosphere with O₂ of 2%[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2015, 27(5): 55–60.
(李舒筵, 柳洋波, 张玮, 等. 2%残氧气氛下硅对弹簧钢氧化速率的影响[J]. *钢铁研究学报*, 2015, 27(5): 55–60.)
- [2] Chen Guanghui, Xu Guang, Yuan Qing, *et al.* Study on isothermal oxidation behavior of Nb-containing high strength steel[J]. *Hot Working Technology*, 2019, 48(6): 76–79.
(陈光辉, 徐光, 袁清, 等. 含Nb高强钢等温氧化行为研究[J]. *热加工工艺*, 2019, 48(6): 76–79.)
- [3] Liang Weicheng, Xu Guang, Yuan Qing, *et al.* An experimental study on oxidation behavior in low carbon steel containing Si under non-isothermal oxidizing process[J]. *Journal of Wuhan University of Science and Technology*, 2017, 40(4): 245–250.
(梁伟成, 徐光, 袁清, 等. 非等温氧化工艺下含Si低碳钢氧化行为的实验研究[J]. *武汉科技大学学报(自然科学版)*, 2017, 40(4): 245–250.)
- [4] Zhao Xiaolong, Wang Yongqi, Tang Xingchang, *et al.* Review on the oxidation mechanism and its research of steel billet in heating process[J]. *Steel Rolling*, 2019, 36(6): 66–68,82.
(赵小龙, 王雍期, 唐兴昌, 等. 钢坯在加热过程中的氧化机理及其研究综述[J]. *轧钢*, 2019, 36(6): 66–68,82.)
- [5] Yang Liqin, Ding Meiliang, Research on oxidizing burning loss of heating furnace and improvement measures[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2016, 41(9): 168–170.
(杨丽琴, 丁美良. 加热炉氧化烧损研究及改进措施[J]. *金属热处理*, 2016, 41(9): 168–170.)
- [6] Sun Bin, Cao Guangming, Liu Zhenyu. Formation mechanism of powered scale on hot rolled strip and flexible control method[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2013, 25(10): 53–57.
(孙彬, 曹光明, 刘振宇. 热轧带钢粉状氧化铁皮的形成机制及柔性化控制[J]. *钢铁研究学报*, 2013, 25(10): 53–57.)
- [7] Mouayd A A, Koltsov A, Sutter E, *et al.* Effect of silicon content in steel and oxidation temperature on scale growth and morphology[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2014, 143(3): 996–1004.
- [8] Yuan Qing. Research on the high-temperature oxidation behavior of low carbon silicon-containing steels and the formation mechanism of Net-like Fe₂SiO₄/FeO[D]. Hubei: Wuhan University of Science and Technology, 2019.
(袁清. 低碳含Si钢高温氧化行为及网格状Fe₂SiO₄/FeO形成机理研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2019.)
- [9] Sun Bin, Hao Mingxin, You Hongguang, *et al.* High temperature oxidation behavior of Fe-1 Cr-0.2 Si Steel[J]. *Materials Reports*, 2020, 34(16): 16131–16135.
(孙彬, 郝明欣, 尤宏广, 等. Fe-1Cr-0.2Si钢的高温氧化行为[J]. *材料导报*, 2020, 34(16): 16131–16135.)
- [10] Yan Lixin, Liang Liang, Cao Guangming, *et al.* High temperature oxidation behavior of low carbon steel with Cr element[J]. *Steel Rolling*, 2021, 38(1): 14–19.
(严立新, 梁亮, 曹光明, 等. 含Cr低碳钢的高温氧化行为研究[J]. *轧钢*, 2021, 38(1): 14–19.)
- [11] Yuan Qing, Xu Guang, Hu Haijiang, *et al.* Effects of oxygen concentration on the passivation of Si-containing steel during high-temperature oxidation[J]. *Corrosion Reviews*, 2018, 36(4): 385–393.

编辑 邓淑惠

河钢承钢公司钒合金新材料建功高端医疗器械制造

10月25日,河钢承钢1.1t医疗用钒合金新材料在公司下线。经检验,产品质量和内在性能均满足客户需求。前三季度,该领域产品销量同比提升了110%,质量合格率和合同兑现率均稳定在100%,全部用于高端医疗器械制造,市场竞争优势持续凸显。

摘自 <http://www.cdsteel.cn/main/newsview.asp?ID=5058&SortID=10>