

文章编号:1674-2974(2018)12-0059-07

DOI:10.16339/j.cnki.hdxbzkb.2018.12.009

热轧低碳 DC04 钢表面色差产生机理及控制

曹光明[†], 汤军舰, 林飞, 李志峰, 徐蓉, 刘振宇
(东北大学 轧制技术及连轧自动化国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘要:针对钢铁企业生产中热轧低碳 DC04 钢出现的色差问题,通过对现场取样分析,明确了造成热轧带钢表面色差缺陷的主要原因是中部和边部的氧化铁皮的厚度和结构存在差异。为解决这一问题,利用高温差热分析仪(TGA)和场发射电子探针(EPMA),模拟研究了在连续冷却过程中氧化铁皮微观结构的转变规律。结果表明,先共析 Fe_3O_4 优先在原始的 Fe_3O_4 层处形核生长,随着温度的降低,开始生成片层状的共析组织 $\text{Fe}_3\text{O}_4+\alpha\text{-Fe}$,但当冷却速率达到 25 °C/min 时,共析反应被阻止。依据实验结果在生产现场进行工业试制,通过合理的设定卷取温度和冷却速率有效地控制氧化铁皮微观组织结构和厚度,基本消除了表面色差缺陷。

关键词:热轧带钢;色差缺陷;氧化铁皮;厚度控制;结构转变

中图分类号:TG335.1

文献标志码:A

Formation Mechanics and Control Strategy of Surface Color Difference for Hot-rolled Low Carbon DC04 Steel

CAO Guangming[†], TANG Junjian, LIN Fei, LI Zhifeng, XU Rong, LIU Zhenyu

(The State Key Laboratory of Rolling and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: On-site samples about color difference defect on the surface of hot-rolled low carbon DC04 from steel enterprises were analyzed, and it was determined that the difference of the thickness and the structure of oxide scale between the surfaces in the middle and in the edge was the main reason for the color difference on the surface of hot-rolled strip. The transformation law of microstructure of oxide scale in continuous cooling was simulated and investigated by means of thermogravimetric analysis (TGA) and electron probe microanalysis (EPMA) in order to solve this problem. The results showed that pro-eutectoid Fe_3O_4 was prior to nucleate at the original Fe_3O_4 layer. The lamellar eutectoid structure was obtained as the cooling temperature decreased. However, when the cooling rate reached 25 °C/min, the eutectoid reaction was suppressed in the oxide scale. Industrial trial production was implemented based on the results of laboratory research, the microstructure and thickness of oxide scale were effectively controlled by adjustment of coiling temperature and cooling rate, and the cooling temperature was reduced to the temperature range of eutectoid transformation, and then the color difference defect was basically eliminated.

Key words: hot rolled strip; color difference; oxide scale; thickness control; structural transition

* 收稿日期:2018-02-27

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51204047, U1660117), National Natural Science Foundation of China(51204047, U1660117)

作者简介:曹光明(1982—),男,四川绵阳人,东北大学副教授,博士

† 通讯联系人,E-mail:caogm@ral.neu.edu.cn

热轧带钢的表面质量在实际生产过程中日益被重视,而在众多影响热轧带钢表面质量的问题中,由氧化铁皮引起的色差缺陷是最重要的一项^[1-2]。色差作为典型的四次氧化铁皮控制不当造成的热轧表面缺陷,严重影响了热轧产品的美观,同时造成后续冷轧酸洗过程中的“欠酸洗”和“过酸洗”现象,进而严重影响了产品质量。由此可见,消除色差缺陷对提升热轧钢板的市场竞争力有相当重要的作用。

色差缺陷与热轧钢材表面的氧化铁皮组织结构紧密相关。典型的氧化铁皮为三层结构,即表层极薄的 Fe_2O_3 、中间的 Fe_3O_4 以及靠近基体侧的 FeO ^[3-6]。当温度处于 570~1 371 °C 范围时, FeO 层处于稳定状态,当温度低于 570 °C 时, FeO 发生共析反应生成混合物 $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}$ ^[7-11]。Chen 和 Yuen^[12-13]对氧化铁皮的等温转变过程进行了系统研究,结果表明,当温度在 570 °C 以下时, FeO 层发生的共析反应遵从类似“C”曲线规律,而当温度在 570 °C 以上时,首先在 FeO 中产生先共析组织 Fe_3O_4 ,而后在 FeO 与基体结合处析出 Fe_3O_4 ,最终形成共析组织($\text{Fe}_3\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}$)。孙彬等^[14]利用热模拟实验机研究了低碳钢表面 FeO 层的等温转变行为,指出在等温转变过程中, FeO 首先析出先共析组织 Fe_3O_4 ,接着发生共析反应: $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}$ 。

到目前为止,国内关于氧化铁皮结构转变的研究多集中在恒温条件下的演变规律,对于连续冷却过程中氧化铁皮结构转变缺乏系统研究。因此,本文以国内某钢厂提供的热轧低碳钢为原料,模拟研究了氧化铁皮结构在连续冷却过程中的转变规律,明确了热轧带钢表面色差产生机理,根据实验结果和现场实际工况有针对性地提出工艺改进措施,有效地消除热轧带钢表面色差缺陷。

1 热轧带钢色差缺陷产生原因

图 1 所示为热轧带钢色差缺陷,带钢边部和中部颜色不同,中部呈现浅灰色,边部为灰黑色。钢卷取后在空冷过程的中、边部的平均冷却速率是通过对现场生产的 DC04 钢卷冷却过程进行 50 h 实时测定的。其中测温钢卷内径为 762 mm,外径为 1 848 mm,板坯厚度为 5.02 mm,测量时设定卷取温度为 650 °C,环境温度为 30 °C。采用红外测温设备对图中的 3 个点处每隔一段时间进行测温,钢卷测温位置如图 2 所示,对所得数据进行统计得到钢卷

不同位置的温降曲线如图 3 所示,根据温降曲线得出钢卷中部冷却速率小于 0.4 °C/min,边部冷却速率在 0.6~0.8 °C/min 之间。这同 Park 等^[15]和支颖等^[16]的研究结果相符合。

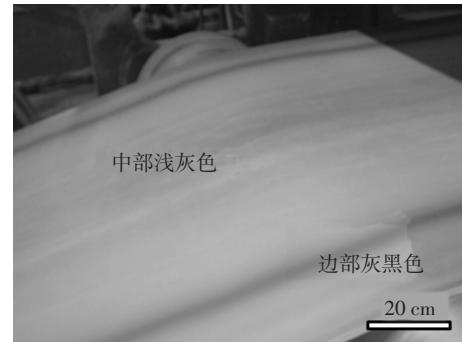


图 1 热轧低碳 DC04 钢色差缺陷
Fig.1 Color difference defect on hot-rolled low carbon DC04 steel

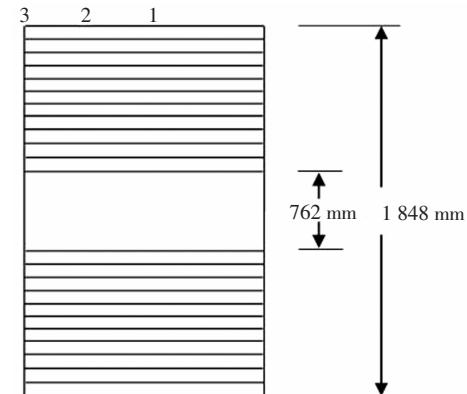


图 2 钢卷测温位置示意图
Fig.2 Schematic illustration of temperature measuring position on steel coil

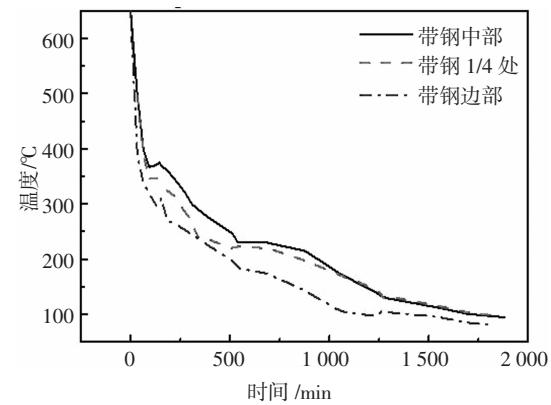


图 3 温降曲线示意图
Fig.3 Schematic illustration of temperature descending curve

现场带钢不同位置氧化铁皮断面结构如图 4 所示,带钢边部氧化铁皮外侧为一层较厚的 Fe_3O_4

组织,靠近基体侧是一层片层状的共析组织,同时氧化铁皮中少量的残留 FeO 组织得以保留。带钢中部氧化铁皮基本为先共析 Fe_3O_4 层,仅在靠近基体一侧的氧化铁皮层中有少量的共析组织被发现。

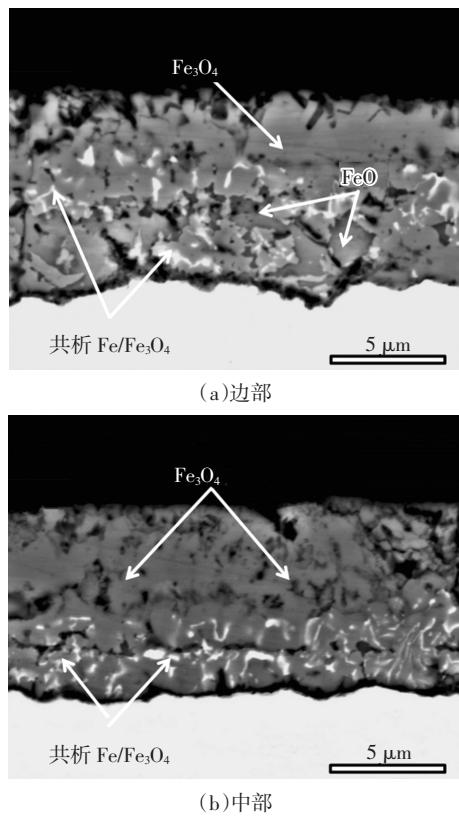


图 4 热轧低碳 DC04 钢氧化铁皮微观组织结构

Fig.4 Microstructure of the oxide scale on hot-rolled low carbon DC04 steel

考虑到热轧带钢为正凸度轧制,在卷取后钢卷边部存在缝隙,其边部处于富氧区,随着卷取温度的升高,钢卷边部表层氧化铁皮的厚度增加,经检测带钢边部氧化铁皮厚度在 10 μm 以上。而钢卷的中心部位处于贫氧区,供氧量较少,氧化铁皮生长基本停滞,主要以结构转变为主,该区域氧化铁皮厚度在 10 μm 以下。钢卷边部较中部表面的氧化铁皮略厚。综上所述,带钢表面氧化铁皮横向结构和厚度不均是造成带钢表面出现颜色差异的根本原因,如图 5 所示。针对此原因,本文做了连续冷却条件下氧化铁皮结构转变实验,以期解决带钢表面色差缺陷问题。

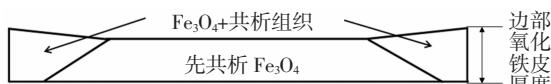


图 5 带钢表面氧化铁皮横向差异

Fig.5 The horizontal difference of strip surface oxide scale

2 连续冷却条件下氧化铁皮结构转变实验

2.1 实验材料与方法

实验材料采用国内某钢厂热连轧低碳钢热取样为原料,其成分如表 1 所示。热轧实验用钢表面带有典型“三次氧化铁皮”。实验钢表面氧化层的 X 射线衍射图如图 6 所示,可以看出氧化铁皮层中含有 FeO 、 Fe_3O_4 及 Fe_2O_3 三种物相;原始氧化铁皮断面微观形貌如图 7 所示,最外侧为原始 Fe_3O_4 层,内层为较厚的 FeO 层,而 Fe_2O_3 由于比较薄,因此在电子探针下未被观测出。将实验材料切割成 2.5 mm \times 10 mm \times 15 mm,在切割过程中要尽量保证氧化铁皮的完整性,减少对氧化铁皮的不必要的机械破坏,利用超声波清洗仪将试样表面的油污洗净。

表 1 实验钢化学成分
Tab.1 Chemical compositions of the tested steels %

成分	w_{C}	w_{Si}	w_{Mn}	w_{P}	w_{S}	w_{Al}
含量	0.035	0.042	0.17	0.019	0.0035	0.025

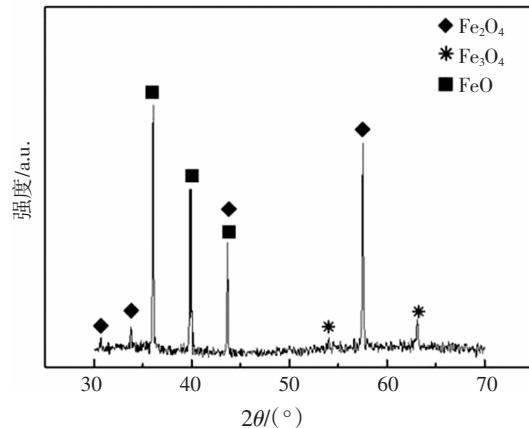


图 6 实验钢表面氧化层的 X 射线衍射图
Fig.6 XRD patterns of oxide scale on the surface of experimental steel

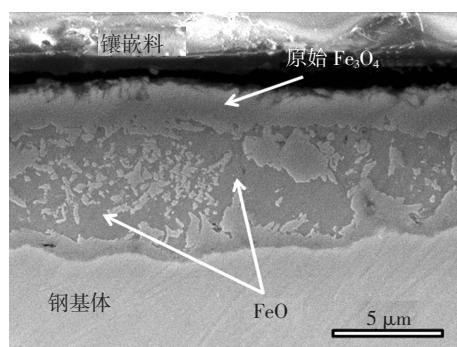


图 7 原始氧化铁皮断面微观形貌

Fig.7 Microcosmic morphology of original oxide scale

采用高温差热分析仪(TGA),对带钢氧化铁皮在连续冷却条件下的结构转变进行了实验研究.具体过程为:将事先准备好的试样放入高温加热炉腔内,对腔内进行抽真空处理.待腔内达到真空状态后,向腔内充入保护性气体高纯氩气,以 $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率进行升温.待温度达到 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时保温5 min,然后以 $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的降温速率降至模拟卷取温度.而后在氩气保护下按照预设的降温速率降至室温,其工艺曲线如图8所示,模拟卷取温度及冷却速率如表2所示.之后将实验后的试样进行热镶嵌,然后对镶嵌样进行研磨、抛光、腐蚀,利用电子探针显微分析仪(EPMA)进行断面形貌的分析.

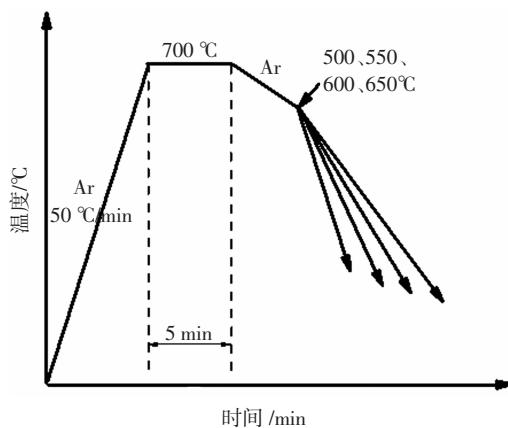


图8 实验采用的工艺曲线

Fig.8 Schematic illustration of experimental procedure

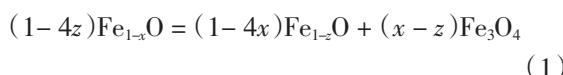
表2 实验设定的参数

Tab.2 Test parameters of the experiment

模拟卷取温度/ $^{\circ}\text{C}$	冷却速率/($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)
650	0.2, 1, 5, 10, 25
600	0.2, 1, 5, 10, 25
550	0.2, 1, 5, 10, 25
500	0.2, 1, 5, 10, 25

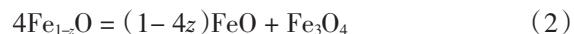
2.2 实验结果与分析

由Fe-O相图得知,较高温度下FeO层的含氧量远大于较低温度下FeO层的含氧量,因此高温状态下,氧含量在FeO层中处于不饱和状态.在较低温度下等温或者连续冷却过程中,FeO层中的含氧量逐渐达到过饱和状态,从而在FeO层中靠近原始 Fe_3O_4 层处析出先共析组织 Fe_3O_4 ,如式(1).

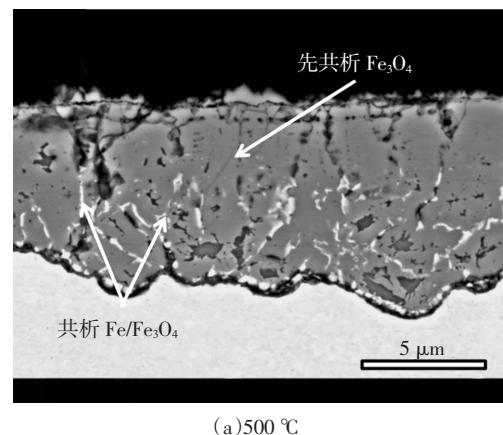


当温度在 $570\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下时,FeO层各相达到了平衡状态.当在过冷度达到一定值的情况下,在FeO

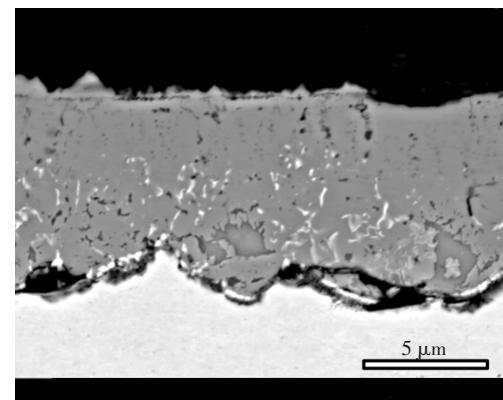
层中发生共析反应生成混合组织($\text{Fe}_3\text{O}_4+\alpha\text{-Fe}$),其反应如式(2).



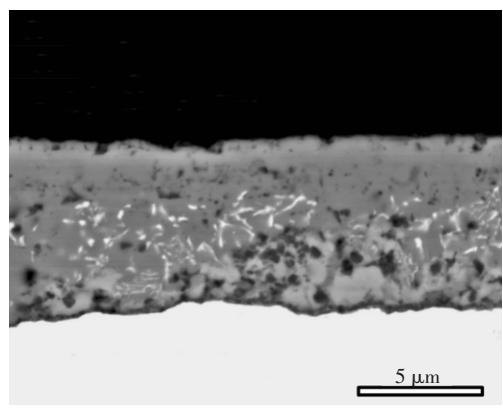
当在 $500\sim650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 卷取时,冷却速率为 $0.2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,最终室温下氧化铁皮结构如图9所示.共析组织出现在氧化铁皮靠近基体的一侧,占整个氧化层体积的 $20\%\sim40\%$,剩余为外层原始的 Fe_3O_4 以及先共析组织 Fe_3O_4 .鉴于此时冷却速率极小,氧含量在FeO层中逐渐达到过饱和状态,在发生共析反应之前,FeO发生先共析反应的时间较长,因此导致式(1)充分发生,卷取温度越高,这种现象越明显,最终氧化铁皮中的先共析 Fe_3O_4 含量越高.



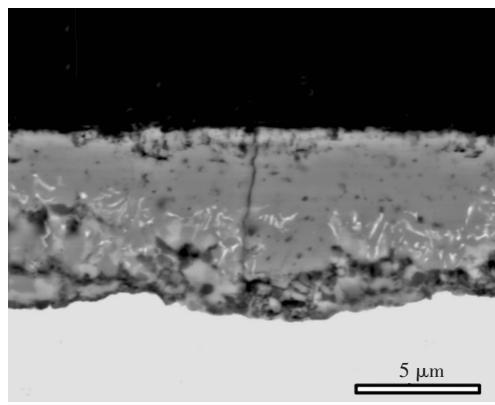
(a) $500\text{ }^{\circ}\text{C}$



(b) $550\text{ }^{\circ}\text{C}$



(c) $600\text{ }^{\circ}\text{C}$

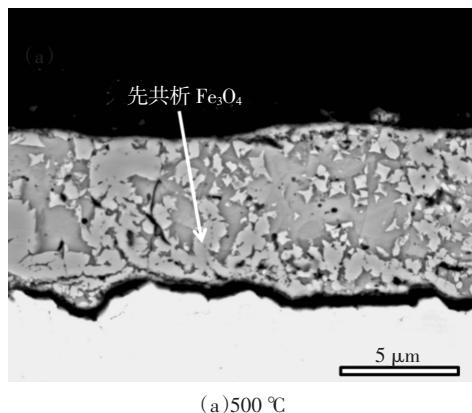


(a) 500 °C

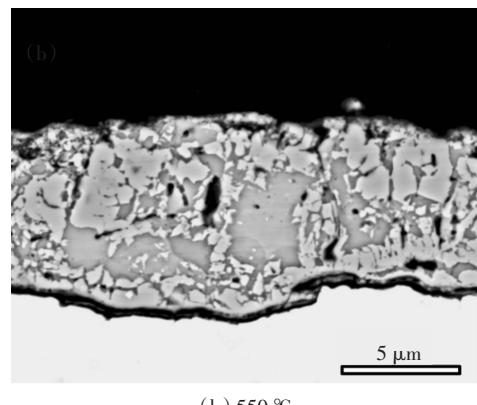
图 9 0.2 °C/min 冷速条件下不同卷取温度得到的氧化铁皮结构

Fig.9 Structure of oxide scale under simulated different coiling temperature at cooling rate 0.2 °C/min

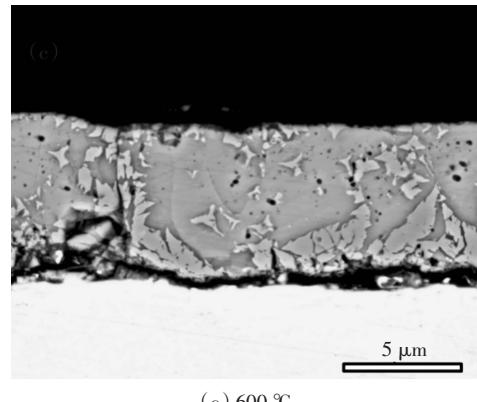
当在 500 ~ 650 °C 卷取时, 温度以 25 °C/min 的冷却速率下降, 最终的氧化铁皮结构如图 10 所示。氧化铁皮中含有大量残留的 FeO 以及许多块状的先共析 Fe_3O_4 。原始的 Fe_3O_4 作为形核点供先共析组织 Fe_3O_4 形核, 先共析 Fe_3O_4 首先在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ 界面上生成, 随着时间的逐步推移逐渐向 FeO 层内部扩散, 且随着 FeO 层的越深入, 块状的先共析 Fe_3O_4 就越少。随着冷却速率的提高, FeO 层中离子扩散速率明显降低, 形核率以及生长速率均降低, 进而共析反应被抑制或阻止, 当冷却速率达到 25 °C/min 时, 氧化铁皮结构中无共析组织生成。而共析组织在较低卷取温度和低冷速条件下的氧化铁皮结构中均被发现, 这是因为随着温度的降低, 相对贫氧区在先共析 Fe_3O_4 周围形成, 相对富氧区在较远处继而生成, 贫氧区出现单质 Fe 晶核, 富氧区出现了 Fe_3O_4 形核, 两者共同形成共析反应式(2)。随着冷却速率的提高, 共析组织含量减少, 残余的 FeO 含量增加。



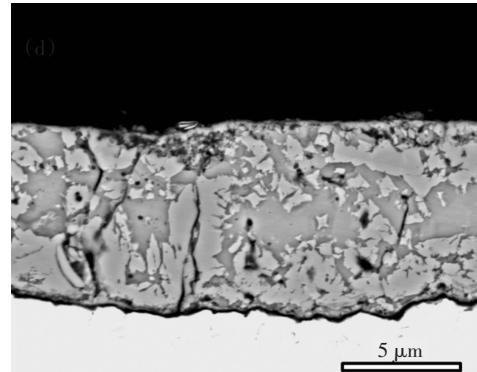
(b) 550 °C



(c) 600 °C



(d) 650 °C

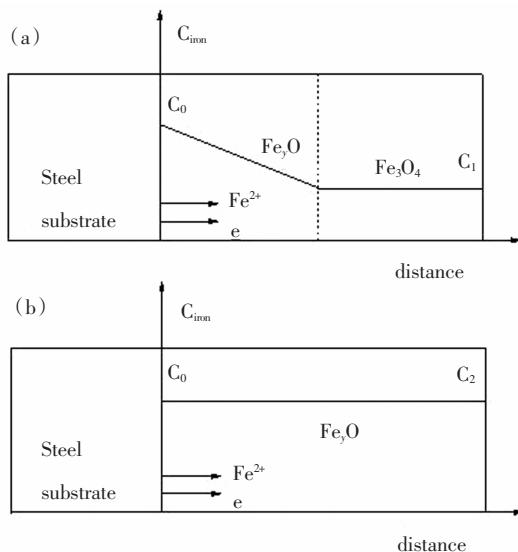
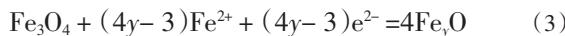


(a) 500 °C

图 10 25 °C/min 冷速条件下不同卷取温度得到的氧化铁皮结构

Fig.10 Structure of oxide scale under simulated different coiling temperature at cooling rate 25 °C/min

在高卷取温度下(如 650 °C), 依次以 5 °C/min、10 °C/min、25 °C/min 的冷却速率冷却至室温, 其氧化铁皮中均无明显的共析结构出现。缺陷浓度梯度为 Fe^{2+} 的扩散提供驱动力, 鉴于富含铁的 Fe_3O_4 比富含氧的 Fe_3O_4 更稳定, 后者更容易转变为富含铁的 Fe_3O_4 , 从而导致 Fe^{2+} 在 Fe_3O_4 层的扩散过程如图 11 所示。试样在高卷取温度下 Fe^{2+} 在 Fe_3O_4 层的扩散过程如图 11 所示。在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ 界面发生反应, 其反应如式(3)。

图 11 Fe^{2+} 扩散过程示意图Fig.11 Schematic illustration of Fe^{2+} ion diffusion

在高卷取温度下共析反应被限制，这是因为 Fe_3O_4 层将完全转变成为 Fe_yO ，原始的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_y\text{O}$ 两层结构转变成为单层 Fe_yO 结构，而单层的 Fe_yO 组织的相变过程需要更长的时间，因此高温卷取试样的最终氧化铁皮组织中无明显的共析组织出现。而当温度在 350 ℃以下低温条件时，原子扩散驱动力小，共析反应难以发生，氧化铁皮中含有大量 FeO 的残留。

通过实验得出不同的卷取温度以及冷却速率条件下典型四次氧化铁皮的结构分类情况，如图 12 所示，其分类类似于双 C 曲线的规律。在双 C 曲线中 500 ℃约为共析转变的“鼻温”范围，上下浮动范围 50 ℃，在这个温度范围内将冷却速率控制在 5 ℃/min 以内，冷却到室温氧化铁皮中产生了共析组织 ($\text{Fe}_3\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}$)；而在高温卷取和快冷条件下，氧化铁皮中含有大量的先共析 Fe_3O_4 及少量残留 FeO ，无明显共析组织存在。

3 现场工艺改进及效果

结合图 12，通过对卷取温度和冷却速率的工艺控制实现对四次氧化铁皮结构的精确控制，消除色差缺陷，提高钢卷氧化铁皮横向结构均匀性。具体实施方案：将卷取温度适当降低至共析区间内，使得在不同冷却速率条件下的铁皮组织结构均以共析组织为主，从氧化铁皮结构上保证横向一致性；同时使得处于富氧区的氧化铁皮增厚减缓，从而缩小了钢卷横向厚度差异，通过减缓富氧区氧化铁皮的增厚速率，从而缩小钢卷横向的厚度差异，进而提高了氧化铁皮横向结构和厚度的均匀性。综合实验结果，对国内某钢厂热连轧生产线低碳钢进行试轧实验，其试制工艺参数如表 3 所示。

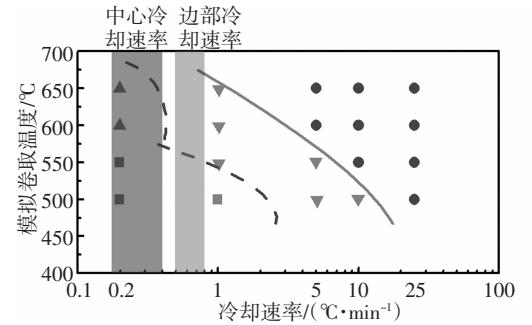


图 12 不同卷取温度和冷却速率下的氧化铁皮类型

Fig.12 Scale type vs. simulated coiling temperature and cooling rate

表 3 热轧生产工艺参数

Tab.3 Process parameters of hot rolling

出炉温度/℃	粗轧出口 温度/℃	终轧温度/℃	卷取温度/℃	冷却方式
1 210±20	1 000±20	880±20	550±20	堆垛空冷

图 13 为调整生产工艺后生产的热轧带钢宏观形貌。同图 1 原始工艺条件下的形貌相比，带钢表面不同部位无颜色差异，这说明色差缺陷被有效地消除。实验用钢氧化铁皮结构如图 14 所示，带钢边部和中部表面氧化铁皮结构基本一致，由靠外层的一层 Fe_3O_4 组织和靠近基体部分的一层共析组织构成，共析组织约占整个氧化铁皮组织的 60%~70%。同时，由于降低了卷取温度，带钢表面边部与中部氧化铁皮厚度相对较为均匀，在 8.2~8.6 μm 范围内。带钢表面氧化铁皮结构与厚度在通宽板面上实现一致性，有效地消除了表面色差缺陷。



图 13 改进工艺后实验钢表面宏观形貌

Fig.13 Macroscopic morphology of tested steel after improved process

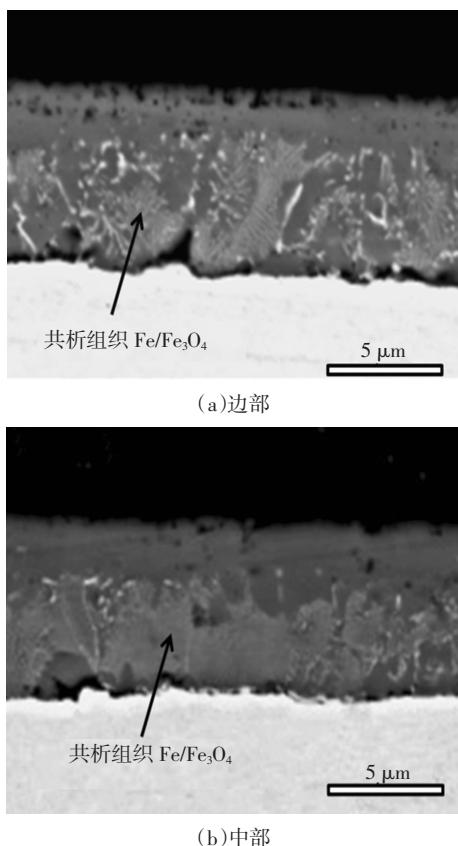


图 14 实验用钢表面氧化铁皮结构

Fig.14 Structure of the oxide scale on tested steel surface

4 结 论

1) 带钢表面边部和中部氧化铁皮在冷却过程中经历了不同的结构转变过程,使得带钢表面氧化铁皮结构存在横向不均匀性,同时不同含氧区间也造成带钢横向氧化铁皮厚度差异。带钢表面氧化铁皮结构和厚度的横向差异是造成带钢表面色差的根本原因。

2) 连续冷却过程中,卷取温度在 500~550 °C 时,低冷却速率条件下氧化铁皮结构中出现了大量的共析组织,随着冷却速率的增加,共析组织含量减少,残余的 FeO 含量增加。当冷却速率达到 25 °C/min 时,共析反应进程基本被抑制。

3) 将卷取温度降低至共析区间内,带钢表面边部和中部的氧化铁皮发生相似的结构转变过程,室温下边部和中部的氧化铁皮组织基本一致;同时使得边部氧化铁皮增厚能力减弱,其边部与中部氧化铁皮厚度控制在 8.2~8.6 μm 范围内,氧化铁皮厚度横向不均匀性得到改善,基本消除了热轧带钢 DC04 表面色差缺陷。

参考文献

- [1] ZHANG M,SHAO G. Characterization and properties of oxide scales on hot-rolled strips [J]. Materials Science & Engineering A, 2007, 452/453:189—193.
- [2] MIN K,KIM K,KIM S K,*et al*. Effects of oxide layers on surface defects during hot rolling processes [J]. Metals & Materials International, 2012, 18(2):341—348.
- [3] FUKAGAWA T,OKADA H,MAEHARA Y. Mechanism of red scale defect formation in Si-added hot-rolled steel sheets[J].ISIJ International, 1994, 34(11):906—911.
- [4] OKADA H,FUKAGAWA H,ISHIHARA H,*et al*. Prevention of red scale formation during hot rolling of steels [J]. ISIJ International, 1995, 35(12):886—891.
- [5] TORRESA M, TORRESA, COLAS R. A model for heat conduction through the oxide layer of steel during hot rolling [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2000, 105(3):1483—1490.
- [6] YU X L,JIANG Z Y,ZHAO J W,*et al*. Microstructure and microtexture evolutions of deformed oxide layers on a hot-rolled microalloyed steel[J]. Corrosion Science, 2015, 90:140—152.
- [7] SUN W,TIEU A K,JIANG Z Y,*et al*. High temperature oxide scale characteristics of low carbon steel in hot rolling [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2004, 155(2):1307—1312.
- [8] KAZUTO T,TOSHIO N. Preparation of lamellar structured α -Fe/Fe₃O₄ complex particle by thermal decomposition of Wüstite [J]. Scripta Mater, 2001, 44(2):25—27.
- [9] 刘振宇,于洋,郭晓波,等.板带热连轧中氧化铁皮的控制技术 [J].轧钢,2009,26(1):1—5.
- [10] KIAU T,NAGATAKI Y,INAZUMI T,*et al*. Effects of chemical composition and oxidation temperature on the adhesion of scale in plain carbon steels [J]. ISIJ International, 2001, 41(12):1494—1501.
- [11] TANEI H,KONDO Y. Effect of initial scale structure on transformation behavior of wüstite [J]. ISIJ International, 2012, 52(1):105—109.
- [12] CHEN R Y,YUEN W Y D. The effects of steel composition on the oxidation kinetics,scale structure, and scale -steel interface adherence of low and ultra-low carbon steels [J]. Materials Science Forum, 2006, 522/523:451—460.
- [13] CHEN R HY,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(5/6):433—468.
- [14] 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.
- [15] PARK S J,HONG B H, BAIK S C,*et al*. Finite element analysis of hot rolled coil cooling [J]. ISIJ International, 1998, 38 (11): 1262—1269.
- [16] 支颖,刘相华,周晓光,等.热轧钢卷冷却过程温度演变的模拟和分析 [J].钢铁研究学报,2009,21(8):13—16.
- [17] ZHI Y,LIU X H,ZHOU X G,*et al*. Temperature analysis of hot rolled coil during cooling [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2009, 21(8):13—16.(In Chinese)