

2250 mm 热连轧典型钢种高温氧化行为研究

谢凤虎¹ 杨会平² 曹晓恩¹ 赵林林³ 苏振军¹

(1.河钢集团邯钢公司技术中心,河北 邯郸 056015; 2.河钢集团邯钢公司邯宝冷轧厂,河北 邯郸 056015; 3.河钢集团钢研总院,河北 石家庄 050023)

摘要: 通过氧化动力学试验研究了 2 250 mm 热连轧典型钢种低合金高强钢 QStE500TM 和压力容器钢 Q345R 的高温氧化行为。结果显示: 氧化铁皮的生长遵守抛物线规律, QStE500TM 钢的氧化激活能为 161.766 kJ/mol, Q345R 的氧化激活能为 179.179 kJ/mol; 氧化铁皮呈现典型三层氧化铁皮结构, 700~800 ℃ 时, 氧化速率很慢, 氧化铁皮较薄; 大于 900 ℃ 时, 氧化速率急剧增大, 氧化铁皮厚度急剧增加。

关键词: 热连轧; QStE500TM; Q345R; 氧化动力学; 氧化激活能; 氧化铁皮

中图分类号: TF76 ,TG335.11 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2019)04-0164-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2019.04.030

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Study on High Temperature Oxidation Behavior of Typical Steel during 2250 mm Hot Continuous Rolling

Xie Fenghu¹, Yang Huiping², Cao Xiao'en¹, Zhao Linlin³, Su Zhenjun¹

(1.Technology Center, Handan Company, Hesteel Group, Handan 056015, Hebei, China; 2.Hanbao Cold Rolling Mill, Handan Company, Hesteel Group, Handan 056015, Hebei, China; 3.Technology Research Institute, Hesteel Group, Shijiazhuang 050023, Hebei, China)

Abstract: The oxidation behavior of typical low alloy high strength steel QStE500TM and pressure vessel steel Q345R during 2 250 mm hot continuous rolling was studied by oxidation kinetics experiment. The results show that the growth of iron oxide scale complies with the parabola law. The oxidation activation energy of QStE500TM steel is 161.766 kJ/mol, and the oxidation activation energy of Q345R is 179.179 kJ/mol. The iron oxide scale shows a typical three-layer iron oxide scale structure. When the oxidation temperature is in the range of 700~800 ℃, the oxidation rate is very slow and the iron oxide scale is thin. When the temperature is higher than 900 ℃, the oxidation rate and the thickness of iron oxide scale increase sharply.

Key words: hot continuous rolling, QStE500TM, Q345R, oxidation kinetics, oxidation activation energy, iron oxide scale

0 引言

氧化铁皮是影响热轧带钢表面质量的重要因

素, 氧化铁皮控制是热轧带钢领域重要的研究方向^[1-2], 氧化铁皮厚度及结构控制是氧化铁皮研究的主要内容。无论热轧直发产品还是酸洗备料热卷

收稿日期: 2019-06-25

基金项目: 河北省重大科技成果转化专项(项目编号: 18041033Z)。

作者简介: 谢凤虎(1983—), 男, 工程师, 主要从事汽车板研发工作, E-mail: xiefenghu@hbisco.com。通讯作者: 曹晓恩(1986—), 男, 工程师, 主要从事汽车板产品研发及材料成型工艺研究, E-mail: caoxiaoen1986@163.com。

均对氧化铁皮厚度、结构有所要求。氧化铁皮是带钢高温热轧过程的氧化反应产物,高温氧化行为主要受动力学因素控制^[3-4],影响氧化动力学的工艺参数包括温度、时间等。由于氧化铁皮厚度的演变规律在生产、试验过程中难以实现直接检测及精确模拟,目前国内外学者主要采用模型估算方法进行氧化铁皮厚度的预测。

笔者针对 2 250 mm 热连轧产线典型钢种低合金高强钢 QStE500TM 和压力容器钢 Q345R 的高温氧化动力学行为进行实验室模拟研究,探究高温热轧状态下带钢表面氧化铁皮的生长方式,为开发降低氧化铁皮厚度新工艺提供理论参考。

1 试验材料和方法

试验钢种为 2 250 mm 热连轧产线典型钢种汽车结构用低合金高强钢 QStE500TM 和压力容器钢 Q345R,其主要化学成分如表 1 所示。采用钼丝线切割机加工试样尺寸为 2.0 mm×8.0 mm×10.0 mm,在试样端部 1/2 位置处用钻床加工 $\varnothing 1.6$ mm 的圆孔。将热模拟试样放置于酒精中进行超声波清洗,去除表面油污,通过 200[#]~1200[#]砂纸逐级打磨,将试样表面原始氧化铁皮去除,最后将所有试样采用丙酮去油、酒精清洗、吹干后置于干燥皿中备用。

本试验采用高温热重分析仪进行,首先将加工试样悬挂于可控气氛管式加热炉内,采用真空泵对加热炉进行抽真空处理,待炉内气压降至 10 Pa 以下,以 200 mL/min 的流量向炉管内通入 Ar,当炉管内压力升至 1 atm(101.325 kPa)时,将 Ar 流量降至 20 mL/min,并以 25 °C/min 的升温速率升温至设定温度(700、800、900、1 000、1 100、

1 200 °C),之后向炉管内以 100 mL/min 的流量通入空气,在设定试验温度下进行 120 min 的等温氧化试验,利用精密天平记录试样在等温氧化阶段的质量变化情况。高温氧化过程完成后将空气切换至 Ar,Ar 流量设定为 20 mL/min,同时以 30 °C/min 的降温速率冷却至室温。

表 1 试验钢主要化学成分
Table 1 Chemical compositions of experimental steels

钢种	C	Si	Mn	P	S	Nb
QStE500TM	0.09	0.21	1.52	0.011	0.004	0.045
Q345R	0.15	0.26	1.30	0.012	0.005	0.004

2 试验结果与分析

2.1 氧化动力学结果及分析

QStE500TM 和 Q345R 的氧化增重结果见图 1 和表 2。

图 1(a) 显示,当氧化温度为 700 °C 和 800 °C 时,试验钢 QStE500TM 氧化速率低,氧化增重非常缓慢,单位面积上的氧化增重非常小,分别为 28.90 g/m² 和 47.70 g/m²;当氧化温度为 900 °C 时,单位面积氧化增重明显增加,达到 145.70 g/m²;当氧化温度为 1 200 °C 时,单位面积上的氧化增重达到最大,为 894.86 g/m²。图 1(b) 显示,当氧化温度为 700 °C 时,试验钢 Q345R 氧化速率低,氧化增重非常缓慢,单位面积上的氧化增重同样非常小,为 16.01 g/m²;当氧化温度达到 900 °C 时,单位面积上的氧化增重有明显增加,达到 198.64 g/m²;当氧化温度为 1 200 °C 时,单位面积上的氧化增重达到最大,为 865.65 g/m²。

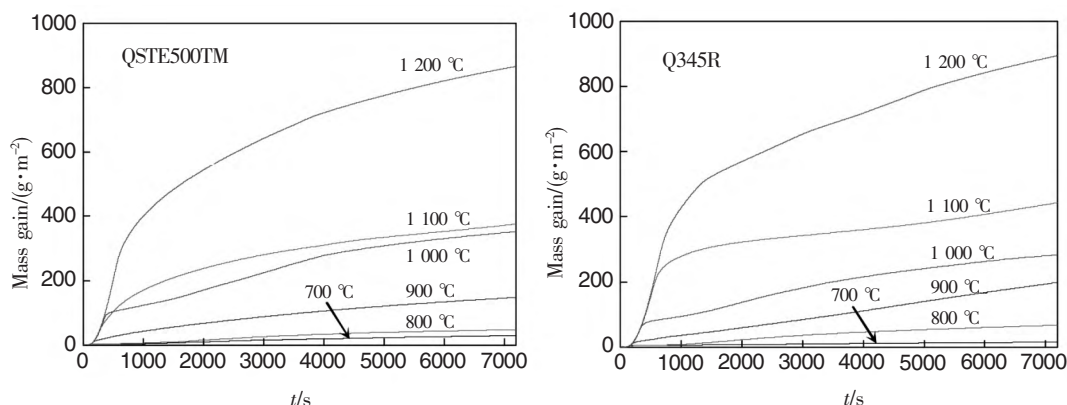


图 1 试验钢氧化增重曲线

Fig.1 The curve of weight gain for oxidation of experimental steels

表 2 试验钢氧化 120 min 后氧化增重统计
Table 2 Statistics of oxidation weight gain of experimental steels after oxidation for 120 min

钢种	氧化增重/(g·m ⁻²)					
	700 ℃	800 ℃	900 ℃	1 000 ℃	1 100 ℃	1 200 ℃
QStE500TM	28.90	47.70	145.70	352.02	443.50	894.86
Q345R	16.01	67.98	198.64	283.17	375.85	865.65

由试验钢在各温度下的氧化增重曲线可以观察到,高温氧化过程包括快速氧化和慢速氧化两个阶段。在初期快速氧化阶段,由于试样表面未形成氧化铁皮,试样钢基 Fe 原子与空气中的 O 原子的化学反应成为初生氧化铁皮生长的主要限制因素,该阶段氧化铁皮迅速生成,试样氧化增重明显,氧化增重曲线近似呈线性关系。随着高温氧化行为的进行,氧化增重曲线逐渐趋于平缓,此时进入慢速氧化阶段,该阶段高温氧化产物氧化铁皮完全覆盖于试样表面,高温氧化反应需要通过 Fe 原子和 O 原子的扩散传质来实现,此阶段 Fe 原子和 O 原子的扩散成为氧化铁皮生长的限制性因素,而原子通过包裹于试样表面的氧化铁皮需要时间,导致该阶段氧化速率降低。

根据 R.Y.Chen^[5]的研究,若高温氧化时间足够长,各温度下试验钢的氧化增重随着时间的延长逐渐趋于缓慢,氧化增重曲线出现平台,整体呈现抛物

线规律,即氧化铁皮的生长符合抛物线方程。在整个试验温度下各试验钢氧化增重曲线均符合抛物线规律,故建立氧化动力学模型如下:

$$\left(\frac{\Delta w}{S}\right)^2 = K_p t \quad (1)$$

式中 K_p 为氧化速率常数, g²·m⁻⁴·s⁻¹; Δw 为质量增重, g/m²; S 为试样表面积, m²; t 为时间, s。

根据 Arrhenius 公式^[6], K_p 可用下式表示:

$$K_p = A \cdot \exp(-Q/RT) \quad (2)$$

式中 Q 为高温氧化激活能, J/mol; R 为气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为高温氧化温度, K; A 为模型常数。

对公式(2)等号两边取对数可得:

$$\ln K_p = \ln K_0 + (-Q/RT) \quad (3)$$

根据公式(1),对试验所获得的氧化增重曲线进行回归,得到试验钢在特定温度、特定氧化时间下的氧化速率常数 K_p ,结果如表 3 所示。

表 3 试验钢在空气中不同温度下的氧化速率常数
Table 3 Oxidation rate constant of experimental steels at different temperatures in air

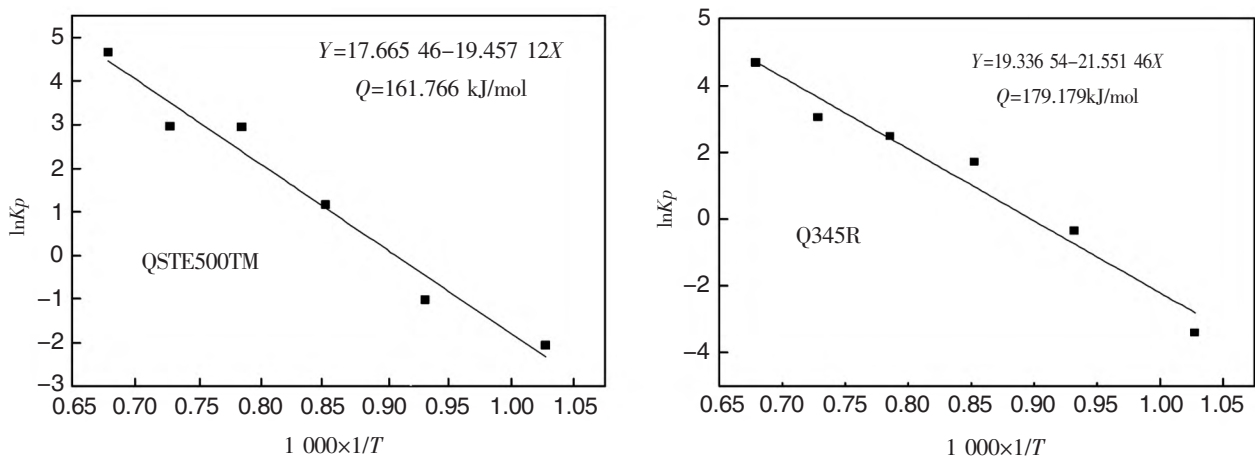
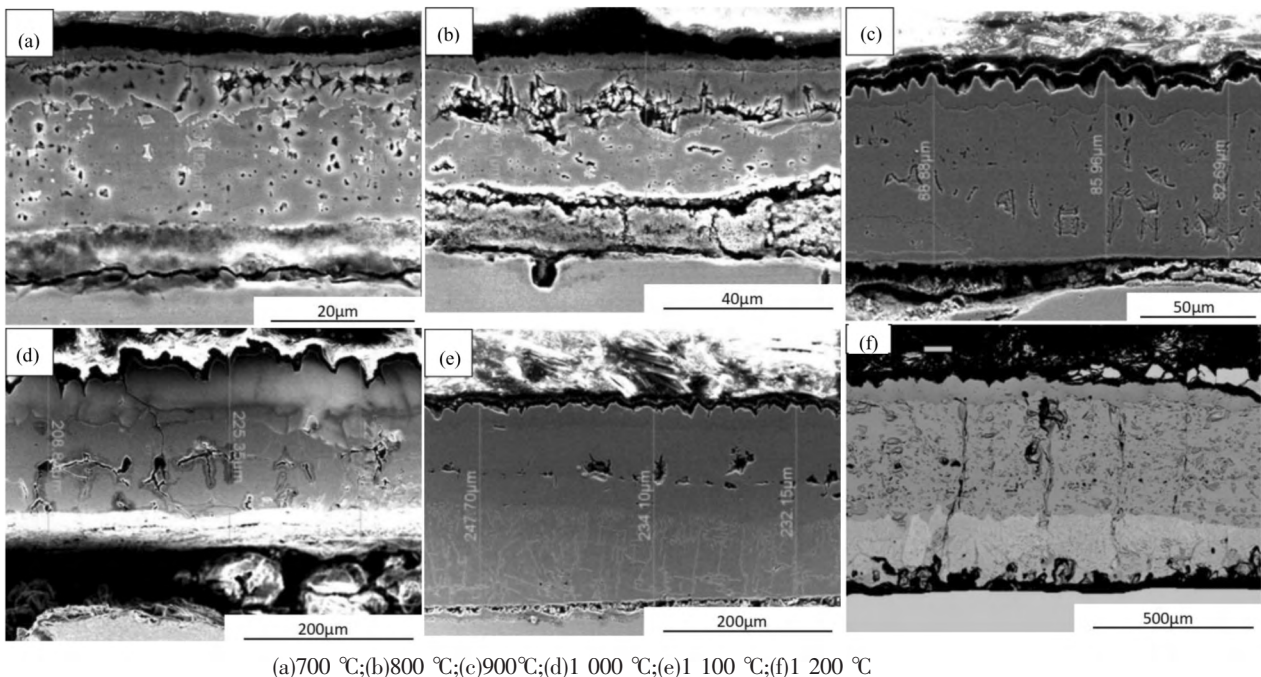
钢种	$K_p/(g^2 \cdot m^{-4} \cdot s^{-1})$					
	700 ℃	800 ℃	900 ℃	1 000 ℃	1 100 ℃	1 200 ℃
QStE500TM	0.127 14	0.362 26	3.198 51	18.787 93	21.213 10	108.223 85
Q345R	0.033 30	0.704 88	5.502 86	11.892 04	19.230 96	104.356 76

以 $1/T$ 为自变量、 $\ln K_p$ 为因变量画散点图,拟合出一条直线(图 2)。通过直线的斜率即可计算出各试验钢的氧化激活能 Q 。根据激活能 Q 可以推算出试验钢在特定温度下不同氧化时间后单位面积上氧化铁皮的增重 ΔW ,进而推算出氧化铁皮的厚度。通过拟合计算所得, QStE500TM 钢的激活能为 161.766 kJ/mol, Q345R 的激活能为 179.179 kJ/mol。在其它条件相同的情况下,激活能越大,抗氧化能力越强。故在高温氧化条件下,当氧化温度相同时, QStE500TM 钢较 Q345R 钢更容易被氧化。

2.2 典型钢种氧化铁皮形貌分析

图 3 为 QStE500TM 在氧化 120 min 氧化铁皮的

断面形貌。当氧化温度为 700 ℃ 时,试样表面氧化铁皮厚度为 31.7~33.5 μm。当氧化温度为 800 ℃,试样表面氧化铁皮厚度为 45~48 μm,其结构为典型的三层氧化铁皮结构,即最外侧较薄的 Fe₂O₃,中间层的 Fe₃O₄ 和靠近基体侧较厚的 FeO。在高温段氧化 120 min 后,试样表面的氧化铁皮厚度显著增加。当氧化温度为 900 ℃ 时,试样表面氧化铁皮厚度为 82~88 μm,其结构为典型的三层氧化铁皮结构;当氧化温度为 1 000 ℃ 时,试样表面氧化铁皮厚度为 208~221 μm;当氧化温度为 1 100 ℃ 时,试样表面氧化铁皮厚度为 232~247 μm;与 1 100 ℃ 氧化相比,当氧化温度为 1 200 ℃ 时,试样表面氧化铁皮厚度增加明显,为 735~780 μm。

图2 试验钢种 $\ln(K_p)$ 与 $1000/T$ 拟合曲线Fig.2 Fitting curve between $\ln(K_p)$ and $1000/T$ of experimental steel

(a)700 °C;(b)800 °C;(c)900 °C;(d)1 000 °C;(e)1 100 °C;(f)1 200 °C

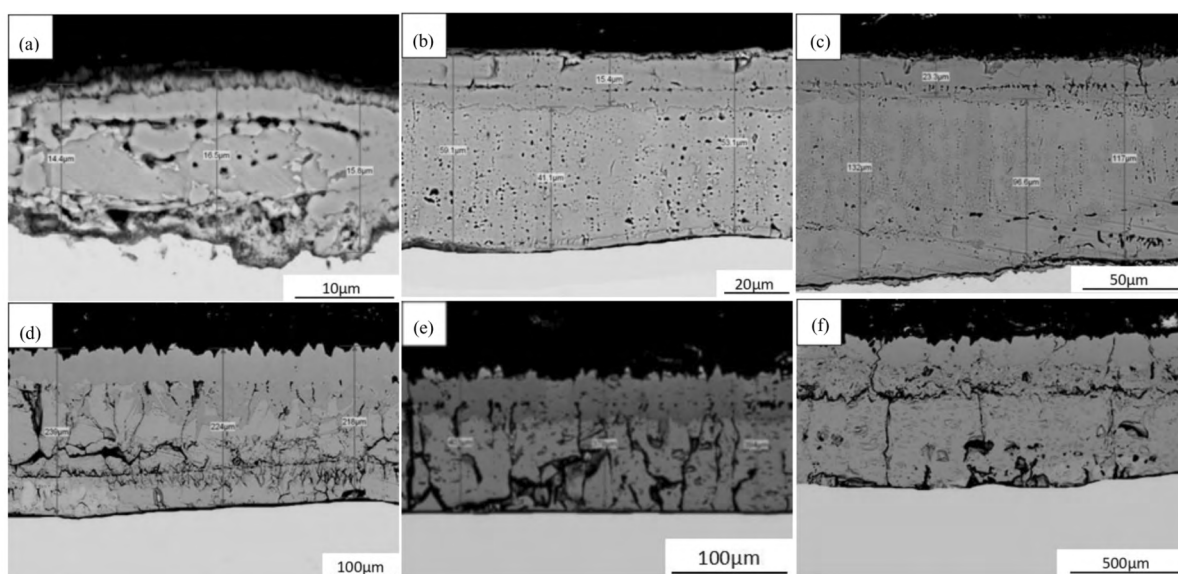
图3 QStE500TM 氧化铁皮形貌

Fig.3 The morphology of iron oxide scale for QStE500TM

图4为Q345R在氧化120 min后氧化铁皮的断面形貌。当氧化温度为700 °C时,试样表面氧化铁皮厚度为14.5~15.4 μm。当氧化温度为800 °C,试样表面氧化铁皮厚度为53~60 μm,其结构亦为典型三层氧化铁皮结构。在高温段氧化120 min后,试样表面的氧化铁皮厚度显著增加。当氧化温度为900 °C时,试样表面氧化铁皮厚度为117~132 μm;当氧化温度为1 000 °C时,试样表面氧

化铁皮厚度约为216~239 μm;当氧化温度为1 100 °C时,试样表面氧化铁皮厚度为379~403 μm;与1 100 °C氧化相比,当氧化温度为1 200 °C时,试样表面氧化铁皮厚度增加明显,为680~715 μm。

对以上所有氧化铁皮断面厚度进行统计,结果如表4所示。统计结果同样验证了激活能的数值大小的正确性。



(a)700 °C;(b)800 °C;(c)900°C;(d)1 000 °C;(e)1 100 °C;(f)1 200 °C

图 4 Q345R 氧化铁皮形貌

Fig.4 The morphology of iron oxide scale for Q345R

表 4 氧化铁皮断面厚度统计

Table 4 Statistics of cross section thickness of iron oxide scale

钢种	铁皮厚度 / μm					
	700 °C	800 °C	900 °C	1 000 °C	1 100 °C	1 200 °C
QStE500TM	31.7~33.5	45~48	82~88	208~221	232~247	735~780
Q345R	14.5~15.4	53~60	117~132	216~239	379~403	680~715

3 结论

1) 试验钢氧化动力学曲线均遵循抛物线规律,当温度低于 800 °C 时,氧化增重缓慢,而温度大于 800 °C 氧化速度明显加快。QStE500TM 钢的氧化激活能为 161.766 kJ/mol, Q345R 的氧化激活能为

179.179 kJ/mol。

2) 试验钢高温氧化后氧化铁皮呈现典型三层氧化铁皮结构,氧化铁皮厚度随氧化温度增加的规律: 700~800 °C 时,氧化速率很慢,氧化铁皮较薄; 大于 900 °C 时,氧化速率急剧增大,氧化铁皮厚度急剧增加。

参考文献

- [1] Zhou Xun, Wang Songtao, Wang Xiaodong *et al.* Influence of inter-stand descaling on the oxide scale of hot rolled strip in finish-
ing mill [J]. Steel Rolling 2016, 33(4): 17-21.
(周旬, 王松涛, 王晓东, 等. 机架间除鳞对热轧带钢三次氧化铁皮的影响分析 [J]. 轧钢 2016, 33(4): 17-21.)
- [2] Zhao Demin. Analysis of the forming reason of the hot-rolled strip surface oxide scales [D]. Anshan: Liaoning University of Science
and Technology 2016.
(赵德民. 热轧带钢表面氧化铁皮形成原因分析 [D]. 鞍山: 辽宁科技大学 2016.)
- [3] Hui Yajun, Li Wenyuan, Zhao Aimin *et al.* Study on the morphology and oxidation kinetics of oxide scale of hot rolling strip steel
[J]. Journal of Iron and Steel Research 2013, 25(4): 54-58.
(惠亚军, 李文远, 赵爱民, 等. 热轧带钢氧化铁皮的微观形貌和氧化动力学研究 [J]. 钢铁研究学报 2013, 25(4): 54-58.)
- [4] Li Zhutie, Han Yanguang. Kinetic study on surface oxidation of hot rolled strip steel [J]. Hot Working Technology 2014, 43(9):
127-129.
(李铸铁, 韩彦光. 热轧带钢表面氧化动力学研究 [J]. 热加工工艺 2014, 43(9): 127-129.)
- [5] Chen R Y, Yuen W Y D. Isothermal and step isothermal oxidation of copper-containing steels in air at 980~1 220 °C [J]. Oxida-
tion of Metals 2005, 63(3): 145-168.
- [6] Huang Xihu. Principles of iron and steel metallurgy (3rd Edition) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press 2002: 58.
(黄希祜. 钢铁冶金原理(第3版) [M]. 北京: 冶金工业出版社 2002: 58.)

编辑 杨冬梅