

冷轧带钢表面氧化色膜层分析及成因研究

安恺¹, 周一林², 朱大军², 安玉良³

(1. 沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 沈阳 110159; 2. 攀枝花钢铁有限公司冷轧厂, 四川 攀枝花 617000 3. 沈阳理工大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110159)

摘要:目的 分析冷轧带钢表面氧化色缺陷的成分,分析氧化色形成的原因,研究减少氧化色的方法途径。方法 通过实验室模拟现场退火实验,研究不同材料在不同出炉温度下对带钢表面氧化色的影响;采用X射线光电电子能谱、场发射扫描电镜,对不同方式产生的氧化色进行微观形貌观察和元素分析;使用X射线衍射仪对氧化色进行物相分析。结果 出炉温度是影响带钢退火后形成黄色氧化色的主要条件。实验室退火实验与生产现场生成的氧化色相同,氧化膜为黄色,由O, Mn, Fe, C等4种元素组成,主要是铁和锰的氧化物,膜层的厚度较薄约为50 nm,局部表面存在明显的Mn元素富集。结论 带钢表面氧化色缺陷由氧化物组成,具有氧化色缺陷敏感性的冷轧带钢在罩式炉退火中,局部表面产生了易氧化元素Mn的富集;当出炉温度较高时,Mn元素优先被氧化形成了与正常板面不同的氧化色缺陷,氧化色的耐蚀性低于正常板面。降低出炉温度可有效减少氧化色的形成。

关键词: 冷轧带钢; 氧化色; XPS; 出炉温度; 物相分析; 耐蚀性能

中图分类号: TG156.2; TG335.12 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2015)08-0120-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.08.022

Analysis and Cause Study on the Oxidation Color Film on the Surface of Cold Rolled Strip Steel

AN Kai¹, ZHOU Yi-lin², ZHU Da-jun², AN Yu-liang³

(1. School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China;

2. Panzhihua Steel and Vanadium Co. Ltd, Panzhihua 617000, China;

3. School of Material Science and Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

ABSTRACT: **Objective** To analyze the composition of the oxidation color defects on the surface of cold rolled steel strip, and study the causes for the formation of oxidation color, then find the way to reduce oxidation color. **Methods** By simulating the annealing experiment in laboratory, we studied the influence of different materials at different tapping temperature on the oxidation color on the surface of cold rolled steel strip. By using Photoelectron Spectroscopy and field emission scanning electron microscopy, we analyzed the microstructure and elementary composition of the oxidation color produced in different ways. By using X-ray diffractometer, we conducted phase analysis for oxidation color. **Results** The results showed that the tapping temperature was the main

收稿日期: 2015-06-11; 修订日期: 2015-07-10

Received: 2015-06-11; Revised: 2015-07-10

作者简介: 安恺 (1990—), 男, 山东人, 硕士研究生, 主要研究金属腐蚀与防护。

Biography: AN Kai (1990—), Male, from Shandong, Master graduate student, Research focus: metal corrosion and protection.

通讯作者: 安玉良 (1975—), 男, 辽宁人, 教授, 主要从事无机功能材料研究。

Corresponding author: AN Yu-liang (1975—), Male, from Liaoning, Professor, Research focus: inorganic functional material

factor for producing yellow oxidation color after strip annealing. The yellow oxide produced in the simulated annealing experiment was the same with that in the production field. The yellow oxide film was composed of four elements: O, Mn, Fe, C. The main compositions were iron and manganese oxides. The film was thin, and the thickness was about 50 nm. There was obvious enrichment of manganese element on some local surface. **Conclusion** The oxide formed oxidation color on the surface of cold rolled strip. In the process of annealing, manganese element enriched in sensitive position. When the tapping temperature was high, the Mn element was oxidized with priority and formed the oxidation color defect which had different color from that of the normal board. The corrosion resistance of oxidation color was lower than that of the normal board. Decreasing the tapping temperature could effectively reduce the formation of oxidation color.

KEY WORDS: cold rolled strip; oxidation color; XPS; tapping temperature; phase analysis; corrosion resistance

冷轧带钢由于具有优异的冲压性能、较低的屈服点、较佳的尺寸精度和表面光洁度等优点,被广泛应用于电子、化工、建材、汽车等领域^[1-4]。为使带钢具有优良的加工性能,冷轧带钢在生产中要经历全氢强对流罩式退火流程,采用紧卷退火形式,并用保护气体进行保护性加热^[5-9]。但由于生产工艺及设备原因,经退火的钢卷存在着一定量的表面氧化,局部表面会出现黄色氧化色缺陷,氧化色的产生极大降低了冷轧带钢的表面质量,严重时甚至因表面氧化而降组和报废,进而影响到正常使用、市场竞争力及产品形象^[10-15]。因此,找出降低氧化色的方法非常必要。

本文采用光电子能谱、场发射扫描电镜等手段分析氧化色膜层的组成,测定氧化色电化学性能,结合实验室及现场实验,研究各主要因素对钢板表面氧化行为的影响规律,分析氧化色的成因,提出降低氧化色产生的措施。

1 实验

模拟钢厂生产现场退火实验,选用未退火的 St-16, St13-WL 和 St37-2G 冷轧原板,规格均为 20 mm×10 mm。将试样除油后,晾干备用。

模拟现场退火实验的过程为:冷轧原板前处理→放入陶瓷舟,推放入管式炉中→通氮气 30 min→通氢气 15 min→加热(加热过程始终保持通入氢气)→100 min 内加热到 700 ℃→保温→冷却到实验温度(冷却过程保持氢气通入)→通入氮气至规定温度→打开炉体,接触空气→冷却至室温观察表面状态。实验退火装置如图 1 所示。

采用 JSM-6301F 型扫描电子显微镜,分析试样表面氧化色的表面形貌,加速电压为 15 kV。采用英国 Oxford 的 INCA 能谱分析仪,分析试样表面氧化色的元素组成。采用日本理学 D/max-RB 型 X 射线衍射仪,分析试样的物相组成。采用上海辰华 CHI660E

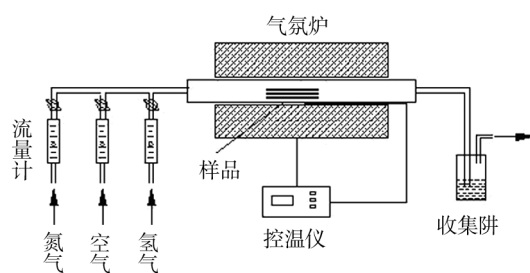


图1 模拟退火装置图

Fig. 1 Simulated annealing device

型电化学工作站,测试氧化色试样的 Tafel 极化曲线和电化学阻抗谱。采用美国 ESCALAB250 多功能表面分析系统,测试氧化膜表面成分。

2 结果与讨论

2.1 模拟退火实验分析

2.1.1 出炉温度和材料对氧化色的影响

在不同出炉温度条件下,对冷轧原板进行模拟实验。参照生产工艺条件:退火温度为 700 ℃,保温 1 h,升温时间为 1.5 h,在氢气保护下自然冷却至出炉温度,出炉后观察板面氧化状态。实验结果见表 1。

由表 1 可知,随着出炉温度的不断提高,样品表面逐渐出现氧化色。当出炉温度低于 160 ℃时,通过对比空白样,3 种样片基本看不到氧化色,说明均未发生氧化或发生微量氧化;当温度为 160 ℃时,St37-2G 样品呈现较淡氧化色,但不太明显,St-16 和 St13-WL 无颜色变化;当温度为 170 ℃时,St37-2G 样品表面的黄色加深,St16 样品也开始出现浅黄色的氧化色,St13-WL 未见氧化色;当出炉温度达到 180 ℃时,所有样品都出现深黄氧化色。因此,氧化色的形成跟材料成分有关,不同材料产生氧化色的出炉温度不同;

表1 模拟退火实验结果

Tab.1 Results of simulated annealing experiment

样品	出炉温度/℃	实验结果
St-16	145	样品表面无颜色变化
	150	样品表面无颜色变化
	160	样品表面无颜色变化
	170	样品表面颜色呈现淡黄色,颜色不太明显
	180	样品表面颜色呈现黄色,颜色较明显,比 St37-2G 颜色浅
St13-WL	145	样品表面无颜色变化
	150	样品表面无颜色变化
	160	样品表面无颜色变化
	170	样品表面颜色呈淡黄色,比同条件下 St-16, St37-2G 的颜色浅
	180	样品表面颜色呈现黄色
St37-2G	145	样品表面无颜色变化
	150	样品表面无颜色变化
	160	表面呈现淡黄颜色
	170	表面呈现黄色
	180	表面呈现较重的黄色

同一种材料,出炉温度对样品的氧化色的形成影响较大,通过对出炉温度影响研究可以得出不同材质样品出炉温度出现氧化色的温度节点。实验室条件下,冷轧钢板试样在出炉温度低于 160 ℃ 时不会出现氧化色,但考虑到生产现场工业钢卷体积很大,中间到边缘会存在较大温度差(一般卷心到外圈板面温度相差 50 ~ 60 ℃),故实际生产时出炉温度低于 90 ℃ 为宜。

2.1.2 X 射线衍射分析

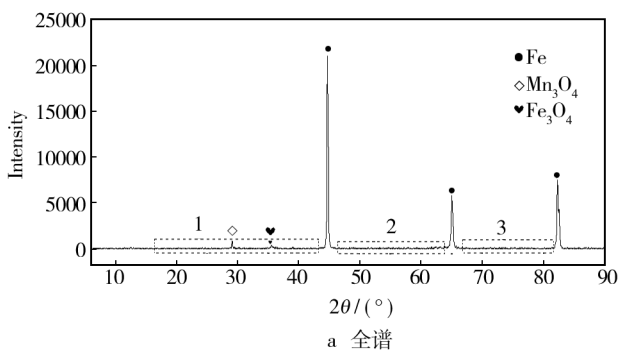
为分析模拟现场退火实验得到的黄色氧化膜的物相,对其进行 X 射线衍射分析,得到如图 2 所示的图谱。

从图 2 中可以看出,冷轧板表面黄色氧化膜的主要的成分为铁。除了铁的衍射峰外,还可以观察 FeOOH, FeO, Fe₃O₄ 的衍射峰。另外,在 29° 衍射角处还出现了 Mn₃O₄ 的衍射峰,说明在退火过程中,冷轧板局部表面出现了易氧化金属 Mn 的富集。

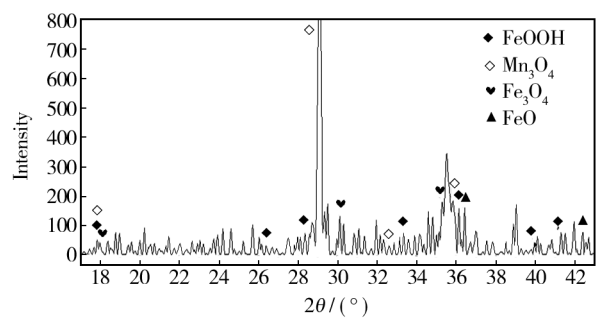
2.1.3 试样不同表面状态的电化学性能

为研究冷轧带钢的耐蚀性能,对模拟退火前后的钢板进行极化曲线和电化学阻抗谱分析,结果见图 3、图 4 和表 2。

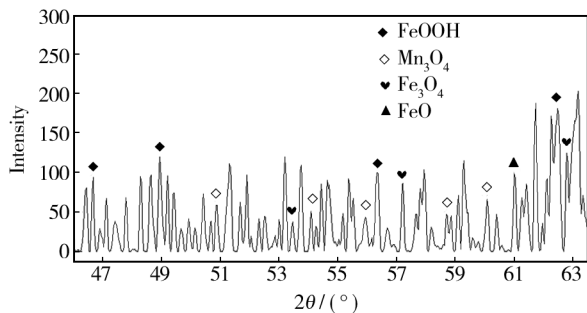
由图 3 及表 2 可知, st37-2G 冷轧板原板的腐蚀电位高于退火后板材,自腐蚀电流低于退火后板材,



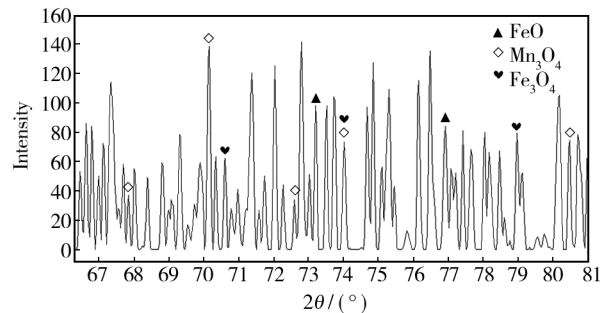
a 全谱



b 图a中位置1处局部放大



c 图a中位置2处局部放大



d 图a中位置3处局部放大

图2 黄色氧化膜的试样表面分析

Fig.2 X-ray diffraction patterns of yellow oxidation film: a) full spectrum analysis; b) local amplification analysis 1; c) local amplification analysis 2; d) local amplification analysis 3

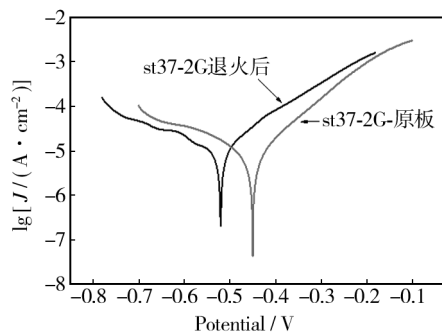


图 3 Tafel 极化曲线

Fig. 3 Tafel polarization curves

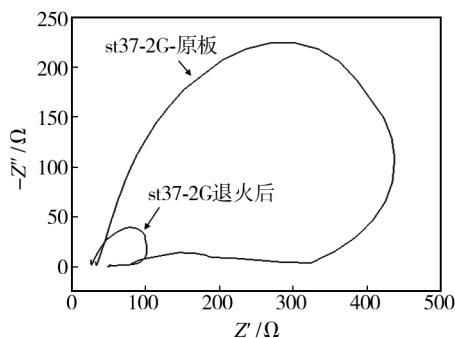


图 4 不同表面状态试样的阻抗谱

Fig. 4 EIS of samples with different surface state

表 2 动电位极化法测得的电化学参数

Tab.2 Electrochemical parameters measured by potentiodynamic polarization

试样	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
st37-2G-原板	-0.452	7.75×10^{-6}
st37-2G 退火后	-0.520	7.17×10^{-5}

说明氧化色的出现明显改变了冷轧板的腐蚀电流和腐蚀电位,出现退火后的板材的耐蚀性能低于冷轧板原板。

从图 4 可以看出,当试样表面出现氧化色时,其交流阻抗半径明显变小。说明当冷轧带钢表面出现氧化色时,其表面产生锈蚀的敏感性明显增大,即表面有氧化色的冷轧板更易产生锈蚀。

2.2 生产现场氧化色试样分析

2.2.1 现场试样的 XPS 分析

取现场生产的出现黄色氧化膜的 St37-2G 试样裁成 10 mm × 10 mm,对氧化色用 XPS 进行全谱扫描,通过 Ar⁺溅射对膜层进行剥离,分别在从外至内 0,2,8,26,50 nm 处,得到元素含量随深度变化的规律,如

图 5 所示。

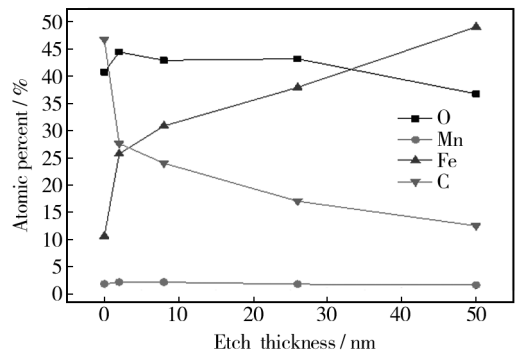


图 5 元素含量随深度变化关系

Fig. 5 The change of elements contents with depth

从图 5 可以看出,样品中含有氧、锰、铁、碳等元素,且随着 Ar⁺溅射对膜层的剥离,4 种元素的含量不断发生变化,氧化色初始表面氧含量较高,当溅射深度达到 50 nm 时,氧元素处在一个比较低的水平,可以认定 St37-2G 的氧化色膜层的厚度约为 50 nm。

2.2.2 黄色氧化膜微观形貌和元素分析

图 6 是黄色氧化色样品表面的高倍 SEM 形貌照片,可见在钢板表面存在较多的颗粒聚集区域,在这一区域钢板的表面状态同正常表面不同,材料的抗氧化特性也将发生明显改变。此外,由图 6 可见发生氧化的钢板表面局部存在较大的不平度,这也是造成钢板产生氧化色差的主要原因。

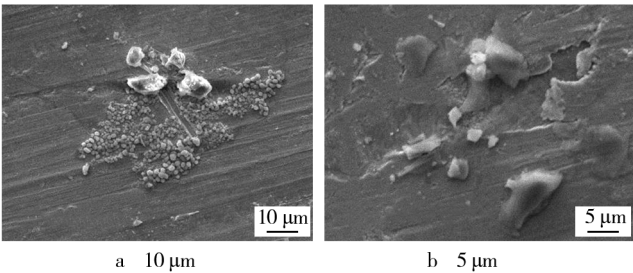


图 6 黄色氧化色样板表面的高倍 SEM 形貌

Fig. 6 SEM of sample surface with yellow oxidation

在正常钢板表面区域及氧化区域各取 5 个点进行 EDS 分析,其中 O 和 Fe 元素在区域内的质量分数分别为 90.27% 和 9.73%,在正常区域内的质量分数分别为 82.35% 和 17.65%。钢板未氧化区域的氧含量明显低于已出现黄色氧化色区域,故可以判定黄色色差主要是由钢板的氧化行为导致的。

对氧化色进行 XPS 全谱扫描,生产现场样板产生的黄色氧化色主要由 O, Mn, Fe, C 等 4 种元素组成,氧化色膜主要为氧化铁和氧化锰。这与模拟退火实

验 XRD 物相组成测得的结果一致,证明实验室模拟退火装置可以再现生产现场退火过程氧化色的产生。

结合实验室模拟实验和生产现场产生的氧化色分析发现,退火后在出现氧化色的部位,存在明显的 Mn 元素富集。在试样表面,正常区域和氧化区域的元素组成有区别,氧化色区域的氧元素和锰元素含量较正常区域明显增多。又因为锰元素比铁元素更容易被氧化,所以在较高温度条件下出炉时,钢卷局部温度处在氧化敏感区,局部富锰的部位接触空气,锰元素优先产生氧化,富锰部位的氧化膜厚度和成分与钢板正常表面不同,从而形成了氧化色差。

3 结论

1) 冷轧带钢表面形成氧化色的主要原因是材料,产生氧化色缺陷的主要条件是退火后出炉温度。

2) 实验室冷轧钢板试样在出炉温度低于 160 ℃ 时不会出现氧化色,考虑到实际生产钢卷温度分布,实际生产时出炉温度应低于 90 ℃。

3) 黄色氧化膜主要由 O, Mn, Fe, C 等 4 种元素组成,氧化物为 FeOOH , FeO , Fe_3O_4 , Mn_3O_4 。通过 Ar^+ 溅射对膜层进行剥离,当深度达到 50 nm 时,氧元素处在一个比较低的水平,可认定膜层的厚度约为 50 nm。实验室模拟退火实验能够得到与生产现场相同的氧化色缺陷。

4) 退火后在出现氧化色的部位存在明显的易氧化元素 Mn 富集,在高于敏感温度下出炉时,富锰部位优先产生氧化,局部形成较薄的氧化膜,产生与正常钢板表面有色差的氧化色。

5) 氧化色的形成降低了钢带表面的耐蚀性能。

参考文献

- [1] 刘军. 现代冷轧带钢生产技术进展[J]. 鞍钢技术, 2000(5): 13—15.
LIU Jun. Survey on Technology Development in Modern Cold-rolling Strip Production[J]. AnGang Technology, 2000(5): 13—15.
- [2] 于杰栋, 姚忠卯. 冷轧带钢生产新技术探讨[J]. 河南冶金, 2008, 16(6): 78—79.
YU Jie-dong, YAO Zhong-mao. Discussion on New Technology for Cold-rolled Strip Steel[J]. Henan Metallurgy, 2008, 16(6): 78—79.
- [3] 王军生, 白金兰, 刘相华. 带钢冷连轧原理与过程控制[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- [4] 孔祥华, 李山桐, 张传伟. 低碳钢罩式炉退火白边缺陷形成机理研究[J]. 金属世界, 2014(2): 16—19.
KONG Xiang-hua, LI Shan-tong, ZHANG Chuan-wei. Formation Mechanism of White Oxidative Defects for Cold-rolled Low Carbon Steel Coils in Annealing Process[J]. Metal World, 2014(2): 16—19.
- [5] 朱英. 冷轧带钢产品生产工艺简介[J]. 金属世界, 2012(4): 58—61.
ZHU Ying. Introduction of Production Processes of Cold Rolled Strip[J]. Metal World, 2012(4): 58—61.
- [6] 李富强, 洪利. 提高轧后带钢表面清洁度的措施[J]. 鞍钢技术, 2008(1): 40—44.
LI Fu-qiang, HONG Li. Measures to Increase Surface Cleanliness of Rolled Strip Steel[J]. AnGang Technology, 2008(1): 40—44.
- [7] 谢振亚. 纯铁带钢退火后表面碳黑和氧化色的防止[J]. 轧钢, 2010, 28(1): 67—69.
XIE Zhen-ya. Prevention of Surface Carbon Dark and Oxidation Color of Annealed Pure Iron Strip[J]. Steel Rolling, 2010, 28(1): 67—69.
- [8] 戴学诚. 工艺润滑对轧后带钢清洁度的影响[J]. 钢铁, 2000, 35(5): 36—39.
DAI Xue-cheng. Influence of Processing Lubrication on Cleanliness of Cold Rolled Strip[J]. Iron and Steel, 2000, 35(5): 36—39.
- [9] 李烁. 冷轧带钢表面氧化色的研究[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2013.
LI Shuo. Research on the Oxidation Color on the Surface of the Cold Rolled Strip Steel[D]. Shenyang: Shenyang Ligong University, 2013.
- [10] 刘丽. 冷轧带钢表面氧化缺陷的控制实践[J]. 金属世界, 2010(6): 45—47.
LIU Li. Practice of Controlling Oxidation Defect in Cold Rolling Steel Strip Surface[J]. Metal World, 2010(6): 45—47.
- [11] 史晓强. 冷轧带钢表面清洁度与氧化色现象的探讨[D]. 沈阳: 东北大学, 2009.
SHI Xiao-qiang. Discussion on Cleanliness and Oxidation Color on the Surface of Cold Rolled Strip[D]. Shenyang: Northeast University, 2009.
- [12] 李峰, 叶学卫, 姜正连, 等. 冷轧带钢表面缺陷识别与控制[J]. 冶金设备, 2010(2): 65—69.
LI Feng, YE Xue-wei, JIANG Zheng-lian, et al. Identification and Control of Surface Defects on Cold Rolled Strip[J]. Metallurgical Equipment, 2010(2): 65—69.
- [13] 王印旭, 胡凡, 王佳. 冷轧钢板锈蚀行为及表面氧化物影

- 响的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2008, 20(2): 96—99.
- WANG Yin-xu, HU Fan, WANG Jia. Rusting Properties of Cold-rolled Steel Sheet and the Effect of Oxides[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2008, 20(2): 96—99.
- [14] 钟声. 冷轧薄板表面缺陷产生原因综述[J]. 四川冶金, 2007, 29(3): 23—27.
- ZHONG Sheng. Summary of Cause Analysis for the Surface Defects of Cold Rolled Sheet[J]. Sichuan Metallurgy, 2007, 29(3): 23—27.
- [15] 赵诚, 单芳. 不锈钢冷轧带钢表面光洁度的控制[J]. 2005, 25(3): 38—39.
- ZHAO Cheng, SHAN Fang. Control of Surface Degree of Finish of Cold Rolled Stainless Steel Strip[J]. 2005, 25(3): 38—39.

(上接第85页)

- [9] ZHANG F Y, CHEN H, HU Y K, et al. Influence of Mo Content on Microstructure and Microhardness of Laser Solid Formed Ti-6Al-Mo System Alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(7): 1332—1336.
- [10] 高霁, 宋德阳, 冯俊文. 工艺参数对钛合金 CBN 涂层几何形貌的影响[J]. 表面技术, 2015, 44(1): 77—80.
- GAO Ji, SONG De-yang, FENG Jun-wen. Influence of Processing Parameters on Geometrical Features of CBN Coatings by Laser Cladding on Titanium Alloy Surface[J]. Surface Technology, 2015, 44(1): 77—80.
- [11] 项坤. 钛合金单道激光熔覆工艺的研究[J]. 表面技术, 2013, 42(1): 91—93, 104.
- XIANG Kun. Study on Titanium Alloy Single Laser Cladding Process[J]. Surface Technology, 2013, 42(1): 91—93, 104.
- [12] PAULO D. Predicting the Geometric Form of Clad Angle in Laser Cladding by Powder using Multiple Regression Analysis (MRA)[J]. Materials and Design, 2008, 29(2): 554—557.
- [13] LALAS C, TSIRBAS K, SALONITI S. An Analytical Model of the Laser Clad Geometry[J]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2007, 32(1): 34—41.
- [14] HEMMATI I, OCELIK V. The Effect of Cladding Speed on Phase Constitution and Properties of AISI 431 Stainless Steel Laser Deposited Coatings[J]. Surface & Coating Technology, 2011, 205(21/22): 5235—5239.
- [15] TANG Xiao-dan, YAO Jian-hua, KONG Fan-zhi. Manufacture and Microstructure Performance of H13-TiC Gradient Composite Coating Made by Laser Cladding[J]. Laser Technology, 2010, 34(3): 18—21.
- [16] 徐卫仙, 张群莉, 姚建华. 热锻模激光熔覆 Co 基 WC 涂层的高温磨损性能研究[J]. 应用激光, 2013, 33(4): 370—375.
- XU Wei-xian, ZHANG Qun-li, YAO Jian-hua. Research on High-temperature Wear Resistance of Laser Cladding Co-based WC Composite Coating on Hot-forging Die[J]. Applied Laser, 2013, 33(4): 370—375.

(上接第109页)

- BAO Chun-jiang, WANG Rui-li. Experimental Research on Surface Pretreatment Process in Electro-brush Plating[J]. Surface Technology, 2010, 39(3): 78—81.
- [47] 孙增伟, 赵晓春, 刘晓明, 等. 电刷镀在轴类修复中的应用[J]. 电镀与精饰, 2010, 32(7): 30—31.
- SUN Zeng-wei, ZHAO Xiao-chun, LIU Xiao-ming, et al. Application of Brush Plating in Shafts Repairing[J]. Plating & Finishing, 2010, 32(7): 30—31.
- [48] 孙凯伟, 于华, 吴公一, 等. TA2 表面电火花沉积 NiCr 涂层的界面行为[J]. 焊接技术, 2015, 44(4): 10—12.
- SUN Kai-wei, YU Hua, WU Gong-yi, et al. Interface Behavior of NiCr Coating on TA2 Alloy Produced by Electrospark Deposition[J]. Welding Technology, 2015, 44(4): 10—12.
- [49] 赵程, 高玉新. 电火花沉积 Ni 基涂层的质量过渡及电极损失[J]. 表面技术, 2012, 41(3): 51—53.
- ZHAO Chen, GAO Yu-xin. Mass Transfer Regularity and Mass Loss of Electrode of Electrospark Deposited Ni-based Coating[J]. Surface Technology, 2012, 41(3): 51—53.
- [50] 金君, 董晨竹, 徐东. 电火花沉积 Ni 基合金涂层的摩擦磨损特性[J]. 表面技术, 2011, 40(3): 32—34.
- JIN Jun, DONG Chen-zhu, XU Dong. Tribological Properties of Ni-based Coating Prepared by Electrospark Deposition[J]. Surface Technology, 2011, 40(3): 32—34.
- [51] 罗成, 董仕节, 熊翔, 等. 电火花沉积表面处理技术的应用进展[J]. 表面技术, 2009, 38(4): 53—56.
- LUO Cheng, DONG Shi-jie, XIONG Xiang, et al. Application Progress of Electrospark Deposition Surfacing Technology[J]. Surface Technology, 2009, 38(4): 53—56.
- [52] 赵晓春, 孙增伟, 刘晓明, 等. 电火花堆焊技术的研究及在电力轴类修复中的应用[J]. 热加工工艺, 2010(19): 170—172.
- ZHAO Xiao-chun, SUN Zeng-wei, LIU Xiao-ming, et al. Research and Application of Electric-spark Overlaying Process in Restoring Electric Axle Parts[J]. Hot Working Technology, 2010(19): 170—172.