

合金元素與模擬軋延參數對熱軋鋼板氧化銹皮結構之影響

張耀南

Effects of Alloying Elements and Simulated Rolling Parameters on the Oxide Scales of Hot-rolled Steel Plates

Yao-Nan Chang

摘要

爲了解熱軋鋼捲氧化銹皮特性，本研究以中國鋼鐵公司實驗工場現有之熱軋設備，加裝高壓噴水除銹器，模擬熱軋鋼捲生產製程，試驗不同合金元素、高壓噴水角度、軋延溫度、軋延率與軋延方向對碳鋼氧化銹皮組成與厚度之影響。分析技術包含 X 光繞射、光學顯微金相觀察及掃描式電子顯微鏡(SEM)結合 EDS 線掃描分析。結果顯示，未添加合金之碳鋼，以 15° 之角度噴水軋延可得最佳之除銹效果。其氧化銹皮組成以 Fe_3O_4 爲主，但軋延溫度提高至 1000°C 以上時，則有 Fe_3O_4 及 Fe_2O_3 兩種氧化鐵。軋延率及軋延方向，對銹皮組成及厚度均無明顯之影響。含 0.32%Cu 之鋼材，在內層銹皮有金屬 Cu 富集，但是含 0.41%Ni 之鋼材則無此 Ni 富集之現象。含 0.37%Si 之鋼材，及同時含 0.40%Si 和 0.48%Cr 之鋼材，在銹皮/底材界面均有 Si 富集，惟後者並無 Cr 富集之現象。

關鍵詞：銹皮、除銹、噴射角、氧化。

ABSTRACT

In order to understand the oxide-scale characteristics, this study is to set up a hydraulic descaling apparatus in the present pilot-plant hot-rolling equipment of China Steel Corp. to simulate the manufacturing process of hot-rolled steel coils. Effects of different alloying elements, high-pressure hydraulic descaling lead angles, rolling temperatures, reduction ratios, and rolling directions on the structure and thickness of oxide scales have been investigated. The characterization of oxide scales was included X-ray diffraction, optical microscopy, and scanning electron microscopy (SEM) together with EDS line scanning. The results indicated that the optimum lead angle of descaling efficiency of the unalloyed carbon steel is 15°. The oxide scale was mainly composed of Fe_3O_4 , however two oxides, Fe_3O_4 and Fe_2O_3 , existed if the rolling temperature increased to above 1000°C. The reduction ratio and the rolling direction did not have significant effects on the composition and thickness of the scale of this steel. Metallic Cu was segregated in the internal scale of the steel with 0.32% Cu. However, no Ni

* 中國鋼鐵公司鋼鋁研究發展處
Steel & Aluminum R & D Dept. China Steel Corporation

segregation was observed in the steel. Segregation of Si was observed at the scale/substrate interface of the steel with 0.37% Si and the one with 0.40% Si and 0.48% Cr. However, no segregation of Cr was observed in the latter steel.

Key words: Scale, Descaling, Lead angle, Oxidation.

一、前言

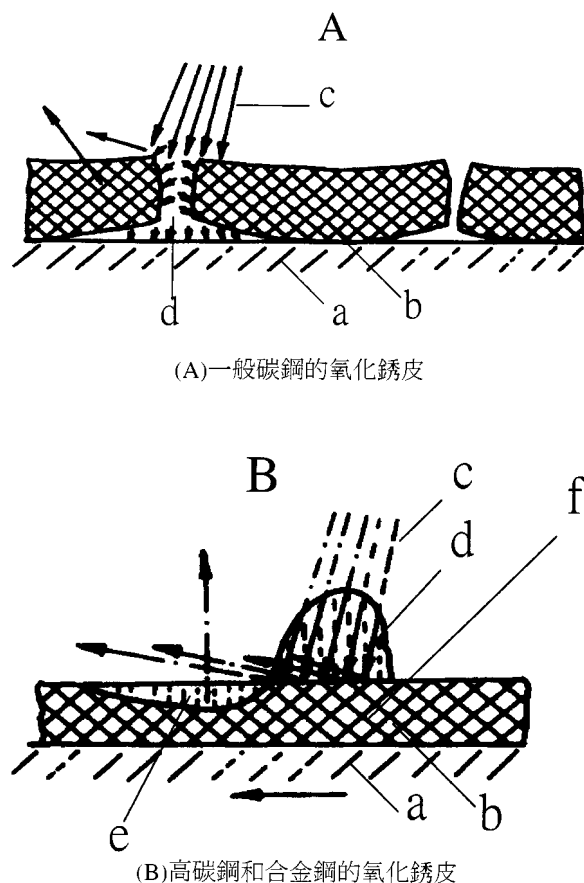
熱軋鋼捲在軋延與冷卻過程中，處在高溫的時間相當久，導致銹皮之生成。為此，實驗室經常以模擬軋延之方式探討氧化銹皮之特性。然而過去一般在模擬軋延過程中，只有冷卻水系統但未輔以高壓噴水除銹系統，因此所得之完軋鋼材氧化銹皮與現場之差異甚大。

高壓噴水除銹的機制如圖 1 所示⁽¹⁾，圖 1A 為一般碳鋼的氧化銹皮，含較多裂縫，高壓水射入裂縫內而使氧化銹皮脆片剝離。圖 1B 為高碳鋼及合金鋼之氧化銹皮，其氧化銹皮具較完整緻密之特性，在此情況，水柱直接射於銹皮，形成高壓區（d 區）與低壓區（e 區）。於高壓區，銹皮因熱量被移除而產生急速冷卻，應力使銹皮產生裂縫，經由高壓水之再射入裂縫而使銹皮剝離。為瞭解並驗證噴射角度於本公司生產鋼種之效應及其氧化銹皮結構，本研究於本公司實驗工場模擬熱軋鋼捲軋延之設備中，加裝高壓噴水除銹系統。除試製鋼材外，並試驗不同合金元素、不同噴射角（水柱與垂直線之夾角）、軋延溫度、軋延率與軋延方向對熱軋鋼板氧化銹皮結構之影響。惟本研究之成果與現場之相關性，亦仍須再經長期的統計資料予以比對驗證。

二、實驗方法

1. 除銹系統

除銹系統之加裝為自邦普生公司購進一組除銹設備，抽水唧筒為 4SF40ELS，屬 Electric



a: metal; b: scale; c: water jet; d: hydrostatic pressure zone; e: low-pressure zone; f: zone of formation of microcracks

圖 1 高壓噴水除銹之機制⁽¹⁾。
Fig. 1 High pressure hydraulic descaling mechanism⁽¹⁾.

Model，10HP 之三相馬達。噴射角可於 0~40° 間調整。各元件組裝後，安裝於一儲水桶（容量約 180 公升）上，再將系統固定於台車，其組裝後之實物照片如圖 2 所示。經由本設計，抽水桶內的水具緩衝化作用，缺水時會自動補充，滿水後溢出排放，不會造成皮管縮漲而破裂，且設備集放於

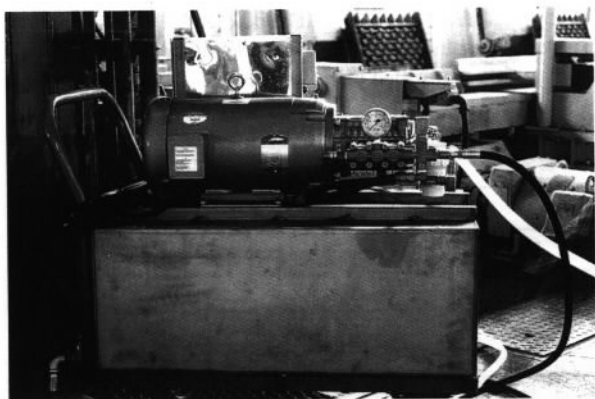


圖 2 實驗工場建立之高壓噴水除銹設備之照片。
Fig. 2 High pressure hydraulic descaling technique developed in this laboratory.

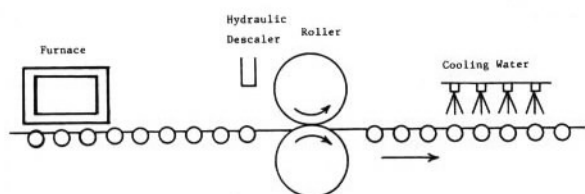


圖 3 安裝噴水除銹設備後之模擬熱軋流程示意圖。
Fig. 3 Schematic diagram of simulated hot rolling process with high pressure hydraulic descaling technique.

推車上方便使用。圖 3 為安裝後，除銹設備於熱軋流程中之位置示意圖，試車時若將兩個噴嘴改成一，則水壓可達現場之實務水準。

2. 鋼材及熱機處理程序

在實驗工場熔煉五爐各 230 公斤之鋼錠，其成

表 1 試驗鋼材之化學成分。

Table 1 Chemical compositions of the steels investigated.

鋼材	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Al
A	0.05	-	0.35	-	-	-	-	-	0.014
B	0.05	-	0.33	-	-	0.32	-	-	0.020
C	0.05	-	0.34	-	-	-	-	0.41	0.015
D	0.05	0.37	0.35	-	-	-	-	-	0.023
E	0.06	0.40	0.33	-	-	-	0.48	-	0.004

Fe：其餘
單位：wt%

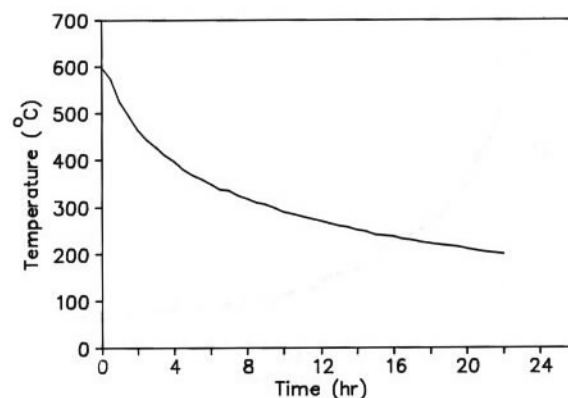


圖 4 實驗工場爐冷之冷卻曲線。
Fig. 4 Furnace cooling curve in pilot plant.

分如表 1 所示。鋼材 A 為不添加合金元素，鋼材 B、C、D、E 則分別添加 Cu、Ni、Si 及 Si 和 Cr 等傳統一般高溫氧化之研究中較常見之合金元素。各鋼錠由 210mm 厚粗軋至 8mm 後，沿寬度方向分切成若干塊各 200mm 長之鋼板，再回置於 1250°C 之爐內加熱，俟溫度穩定後出爐，變化不同噴射角、軋延溫度、軋延率及軋延方向。完軋後通過淋水冷卻系統，置入 600°C 之爐內堆積儲放並予爐冷，以模擬現場熱軋鋼捲之盤捲後之冷卻作業。爐冷之冷卻曲線如圖 4 所示，現場部份鋼捲之冷卻曲線則如圖 5 所示。比對兩式冷卻曲線，本試驗之熱機處理流程設計，應得以匹配現場之實務條件。

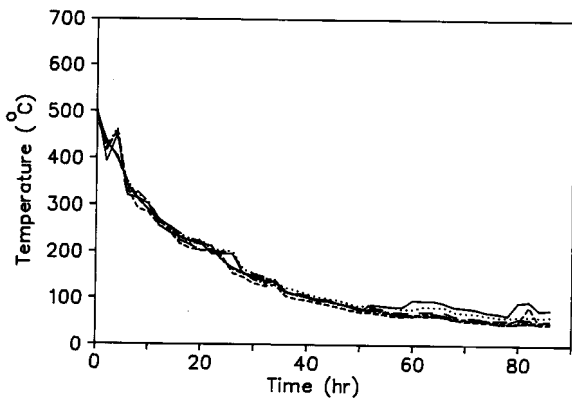


圖 5 六捲現場熱軋鋼捲盤捲後之冷卻曲線。(捲溫約 600°C，冷至 500°C 後開始測溫)
Fig. 5 Cooling curves of six hot-rolled coils manufactured in steel mill. (coiling temperature~600°C, starting temperature of measurement 500°C)

3. 氧化銹皮分析

爐冷後鋼材之氧化銹皮分析，包含 X 光繞射、光學顯微金相觀察與掃描式電子顯微鏡(SEM)結合 EDS 線掃描分析。試片之製備方式，如先前報告⁽²⁾所示。

三、結果與討論

1. 未添加合金元素之碳鋼

不含合金元素之鋼材 A 以不同製程軋延之熱軋鋼板，氧化銹皮之 X 光繞射分析結果如表 2 所示。由於此鋼材的 Si 和 Al 含量極低，因此分析結果中的 Al_2SiO_5 ，應為來自環境中的灰塵污染，而非是銹皮組成。其光學顯微金相觀察照片，如圖 6~9 所示。

觀察表 2(a)，顯示未添加合金之碳鋼以 0° 與 15° 噴水軋延所產生之氧化銹皮組成均為 Fe_3O_4 及 $\alpha-Fe$ 。依文獻^(3,4)記載，鐵於 700°C~900°C 之氧化， FeO 的組成高達 95%，但本研究中之 X 光繞射分析並未顯示 FeO 組成，此乃是在爐冷過程中，由於冷卻速率太慢，使得 FeO 足以完全轉換

表 2 鋼材 A 熱軋鋼板氧化銹皮之 X 光繞射分析結果。
Table 2 Results of X-ray diffraction of the oxide scales on the hot-rolled plates of Steel A.

(a)不同噴射角 (軋延溫度 900°C，軋延率 25%)

噴射角	主要組成	次要組成
0°	Fe_3O_4	$Al_2SiO_5, \alpha-Fe$
15°	Fe_3O_4	$\alpha-Fe$
25°	Fe_3O_4	$Fe_2O_3, \alpha-Fe, Al_2SiO_5$

(b)不同軋延溫度 (噴射角 15°，軋延率 25%)

軋延溫度	主要組成	次要組成
800°C	Fe_3O_4, Al_2SiO_5	$\alpha-Fe$
900°C	Fe_3O_4	$\alpha-Fe$
1000°C	$Fe_3O_4, Fe_2O_3, Al_2SiO_5$	$\alpha-Fe$
1100°C	$Fe_3O_4, Fe_2O_3, Al_2SiO_5$	$\alpha-Fe$

(c)不同軋延率 (軋延溫度 900°C，噴射角 15°)

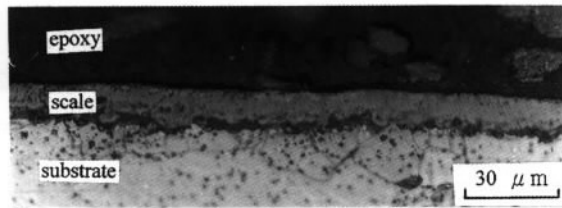
軋延率	主要組成	次要組成
5%	Fe_3O_4, Al_2SiO_5	$\alpha-Fe$
25%	Fe_3O_4	$\alpha-Fe$
50%	Fe_3O_4, Al_2SiO_5	$\alpha-Fe$

(d)不同軋延方向 (軋延溫度 900°C，噴射角 15°，軋延率 25%)

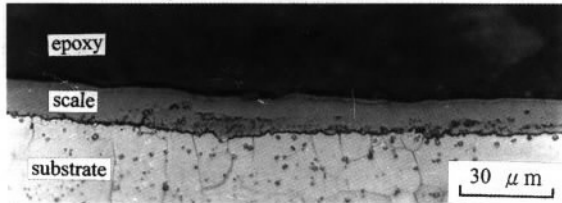
軋延方向	主要組成	次要組成
與粗軋平行	Fe_3O_4	$\alpha-Fe$
與粗軋垂直	Fe_3O_4	$\alpha-Fe, Al_2SiO_5$

主要組成：主要特性峰強度為「強」或「很強」等級者。
次要組成：主要特性峰強度為「弱」等級者。

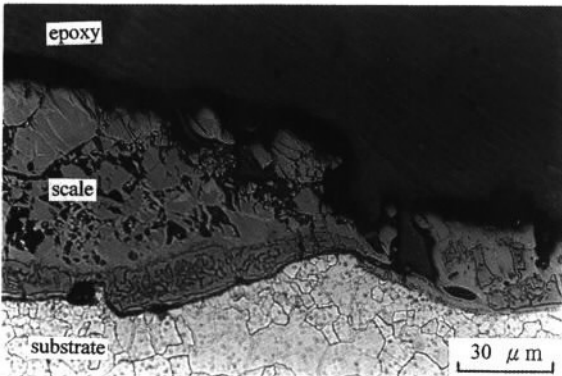
成 Fe_3O_4 及 $\alpha-Fe$ 之故⁽⁵⁾。相對地，於 25° 噴水所得銹皮的組成含有少量 Fe_2O_3 ，研判應為噴水時未除淨之銹皮。在軋延時的觀察中，發現只有在 15° 噴水之情況，銹皮才能完全予以去除；0° 噴水仍有少量銹皮殘留，而 25° 之噴水角度，則幾乎全面性仍有銹皮殘留。本項觀察驗證了 Blazevic⁽⁶⁾之先前報導，熱軋廠以 15° 噴水可得最佳之除銹效果。就銹皮厚度及形態而言，如圖 6 所見，噴水角度為 0° 與 15° 之銹皮厚度相當接近，惟 15° 噴水之銹皮/底材界面較平滑。相對地，25° 噴水之銹皮則明顯增厚許多，且其形態不平滑，呈現了噴水時未噴



(a) 0° 噴射角



(b) 15° 噴射角



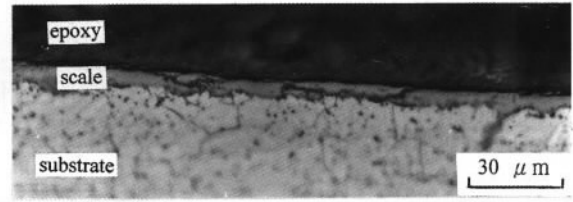
(c) 25° 噴射角

圖 6 鋼材 A 以不同噴射角噴水軋延所得銹皮的金相觀察照片。(軋延溫度 900°C，軋延率 25%)

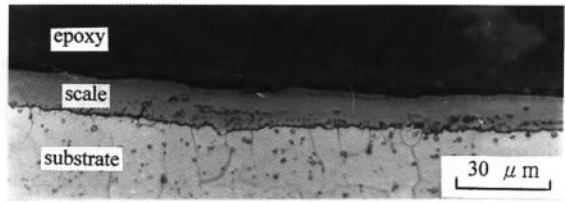
Fig. 6 Optical micrographs of the scales on Steel A hot rolled from different lead angles.(rolling temperature 900°C, reduction 25%)

除之殘留銹皮。

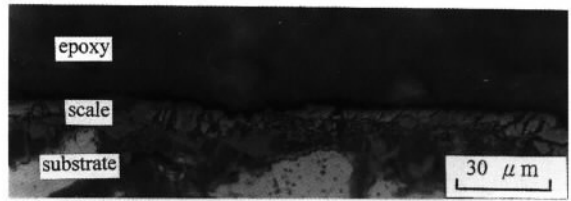
以 15° 噴射角及 25% 軋延率為基礎，比較不同軋延溫度之作用，如表 2(b)所示。鋼材於 800°C 與 900°C 軋延所得銹皮的組成，如前所述，因高溫時生成的 FeO 已在爐冷過程中完全轉換成 Fe₃O₄ 及 α-Fe。於 1000°C 及 1100°C 軋延之銹皮，則以 Fe₃O₄ 與 Fe₂O₃ 為主，與文獻^(3,4)相符。比較圖 7 不同軋延溫度之金相照片，顯示氧化銹皮隨軋延溫度之提高而增厚，於 800°C 及 900°C 之銹皮只有一



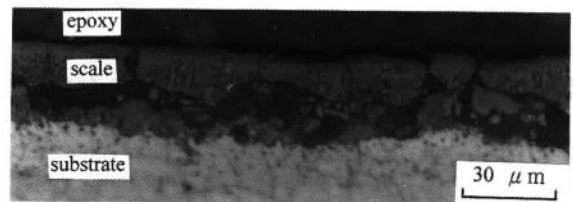
(a) 800°C 軋延



(b) 900°C 軋延



(c) 1000°C 軋延



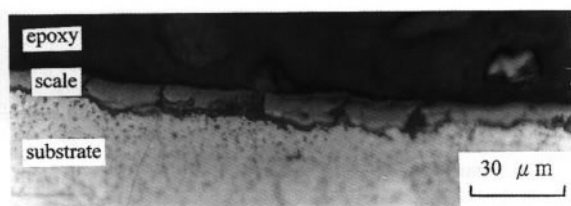
(d) 1100°C 軋延

圖 7 鋼材 A 以不同溫度軋延所得銹皮的金相觀察照片。(噴射角 15°，軋延率 25%)

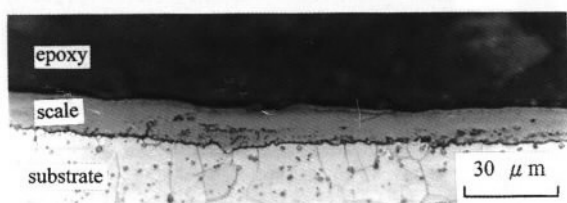
Fig. 7 Optical micrographs of the scales on Steel A hot rolled from different temperatures.(lead angle 15°, reduction 25%)

層 Fe₃O₄，而 1000°C 與 1100°C 之銹皮，除內層之 Fe₃O₄ 外，尚有一色澤較光亮之 Fe₂O₃ 外層氧化銹皮。

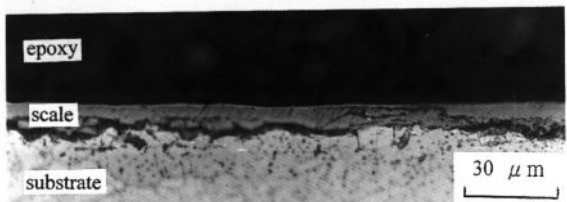
以 15° 噴射角及 900°C 軋延溫度為基礎，比較不同軋延率之作用，如表 2(c)所示。顯示不同軋延率對銹皮之組成並無影響，均以 Fe₃O₄ 為主。對於銹皮厚度之作用，如圖 8 所示，即使 5% 軋延之銹



(a) 5% 軋延率



(b) 25% 軋延率

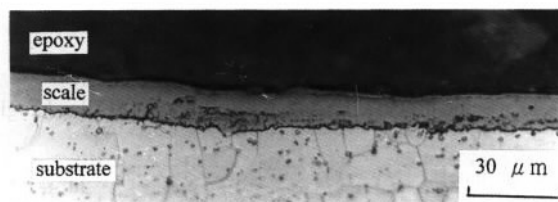


(c) 50% 軋延率

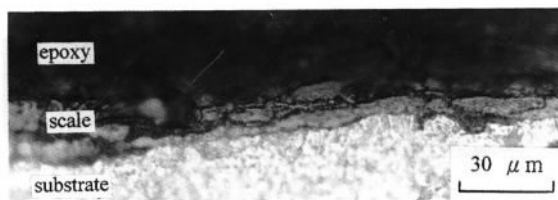
圖 8 鋼材 A 以不同軋延率軋延所得銹皮的金相觀察照片。(軋延溫度 900°C, 噴射角 15°)

Fig. 8 Optical micrographs of the scales on Steel A hot rolled from different reductions.(rolling temperature 900°C, lead angle 15°)

皮似乎有較多的龜裂，但一般而言，軋延率對銹皮厚度並無關連。岡田光⁽⁷⁾之先前報告曾指出，銹皮厚度隨軋延率之提高而變薄，然其實驗設計乃是以觀察噴水除銹後至軋延前瞬間產生之氧化物為目的，因此鋼材軋延後立即進入 N₂ 保護性氣氛中冷卻，此時，由於銹皮之高溫延性，銹皮之厚度隨軋延率之增加而軋延變薄。但本研究中，配合現場之實務操作，鋼材完軋後先經淋水冷卻再爐冷至常溫，故各金相觀察到的銹皮乃再累積了爐冷階段發生之氧化銹皮。因此軋延前瞬間氧化產生的銹皮，所佔的份量很小，效應也不顯著。



(a) 與粗軋平行



(b) 與粗軋垂直

圖 9 鋼材 A 以不同方向軋延所得銹皮的金相觀察照片。(軋延溫度 900°C, 噴射角 15°, 軋延率 25%)

Fig. 9 Optical micrographs of the scales on Steel A hot rolled from different rolling directions. (rolling temperature 900°C, lead angle 15°, reduction 25%)

就軋延方向之作用而言，如表 2(d)所示，對銹皮組成並無影響（均以 Fe₃O₄ 為主）。且如圖 9 所示，即使與粗軋垂直軋延之銹皮有較多的龜裂，但對銹皮厚度之影響仍甚為輕微。

2. 含合金元素之鋼材

表 3 為含不同合金元素之鋼材，以相同製程軋延之熱軋鋼板之氧化銹皮 X 光繞射分析結果，SEM/EDS 之分析結果如圖 10~13 所示。比較不添加合金之碳鋼（鋼材 A），如表 3 所見，含 Cu 之鋼材 B 的銹皮，除了含有 Fe₃O₄ 和 Fe₂O₃ 外，也含有少量的 α-Fe 和 Cu(cubic)。但含 Ni 之鋼材 C 的銹皮，除了含有 Fe₃O₄ 外，僅含少量的 Fe₂O₃ 及 α-Fe，並無 Ni 或其氧化物。在含 Si 之鋼材 D，以及同時含 Si 和 Cr 之鋼材 E 的銹皮組成，除 Fe₃O₄ 外，也含有少量的 Fe₂O₃、Fe₂SiO₄ 及 α-Fe，其中 Fe₂SiO₄ 是因在高溫氧化過程中，Si 比 Fe 優先氧化所產生⁽⁵⁾。在含 Cu 之鋼材 B，經由圖 10 之 EDS 線掃描分析，顯示在內層銹皮有 Cu 之富集。其成因，依文獻報導⁽⁵⁾，Cu 之氧化性低於 Fe，在高溫

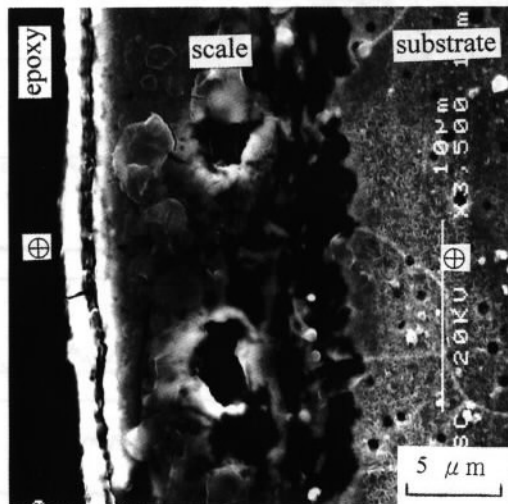
表 3 含不同合金元素之鋼材以相同製程軋延之熱軋鋼板氧化銹皮的 X 光繞射分析結果。(軋延溫度 900°C，噴射角 15°，軋延率 25%，軋延方向與粗軋平行)

Table 3 Results of X-ray diffraction of the oxide scales on the steel plates with different alloying elements but hot rolled from the same process.(rolling temperature 900°C, lead angle 15°, reduction 25%, rolling direction parallel to that of rough rolling)

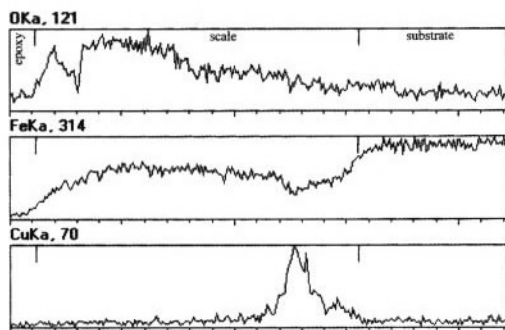
鋼材	主要組成	次要組成
A(Carbon Steel)	Fe ₃ O ₄	α-Fe
B(0.32% Cu)	Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃	α-Fe, Cu(cubic)
C(0.41% Ni)	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃ , α-Fe
D(0.37% Si)	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃ , Fe ₂ SiO ₄ , α-Fe
E(0.40% Si, 0.48% Cr)	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃ , Fe ₂ SiO ₄ , α-Fe

主要組成：主要特性峰強度為「強」或「很強」等級者。

次要組成：主要特性峰強度為「弱」等級者。



(a) SEM 影像



(b) 上圖中兩個 ⊕ 間的 EDS 線掃描。

圖 10 鋼材 B(0.32% Cu)氧化銹皮的 SEM/EDS 分析結果。(軋延溫度 900°C，噴射角 15°，軋延率 25%，軋延方向與粗軋平行)

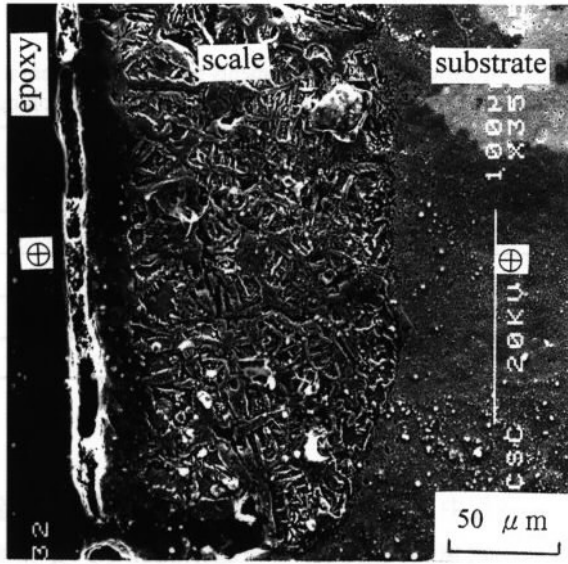
Fig. 10 Result of SEM/EDS analysis of the scale on Steel B (0.32% Cu). (rolling temperature 900°C, lead angle 15°, reduction 25%, rolling direction parallel to that of rough rolling)

氧化過程中，Fe 將比 Cu 優先氧化，使得 Cu 以金屬狀態富集於內層銹皮，而顯示於表 3 之 X 光繞射分析結果。然而圖 11 之 EDS 線掃描分析卻顯示含 Ni 之鋼材 C，因 Ni 的氧化性雖然也比 Fe 低⁽⁵⁾，但其與 Fe 氧化性之差異不如 Cu 與 Fe⁽⁸⁾，故內層銹皮並無 Ni 富集之現象。圖 12 則顯示含 Si 之鋼材 D，在銹皮 / 底材界面亦有 Si 之富集，結合 X 光繞射分析之結果，得為 Fe₂SiO₄，其成因亦導因於 Si 比 Fe 優先氧化所致⁽⁵⁾。同時含有 Si 及 Cr 之鋼材 E 之銹皮 / 底材界面，如圖 13 所示，相同地也有 Si 之富集但無 Cr 富集之現象。雖然 Cr 之氧化性較 Fe 強，但其差異不如 Si 與 Fe 且本鋼材之 Si、Cr 成分相當，因此 Cr 之氧化受到 Si 之抑制，以致在圖 13 之 EDS 線掃描圖形中，觀察不到 Cr 富集之現象。

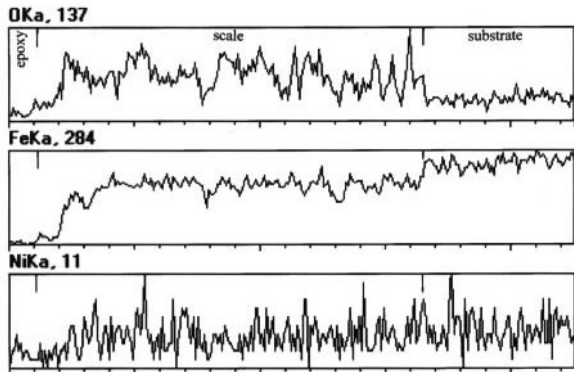
此外，比較圖 6~9 之光學顯微金相與圖 10~13 之 SEM 影像，由於添加合金元素之鋼材之氧化銹皮較為完整緻密，軋延前之噴水除銹較不易除淨，所以其銹皮不僅是包含軋延後爐冷所產生之氧化銹皮，同時也含有 900°C 以上高溫氧化生成之銹皮。因此添加合金元素之鋼材，其殘留氧化銹皮厚度均遠大於未添加合金元素之碳鋼。

四、結 論

1. 未添加合金元素之碳鋼，以 15° 噴射角噴水軋



(a) SEM 影像



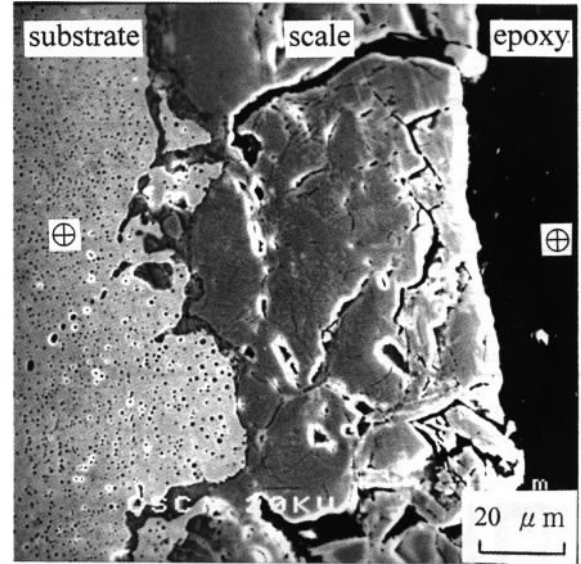
(b) 上圖中兩個 ⊕ 間的 EDS 線掃描。

圖 11 鋼材 C(0.41% Ni)氧化銹皮的 SEM/EDS 分析結果。(軋延溫度 900°C，噴射角 15°，軋延率 25%，軋延方向與粗軋平行)

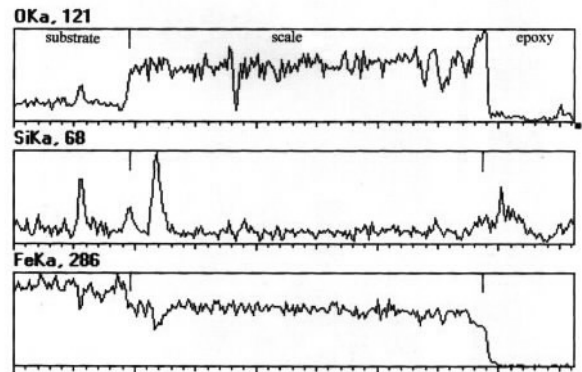
Fig. 11 Result of SEM/EDS analysis of the scale on Steel C (0.41% Ni). (rolling temperature 900°C, lead angle 15°, reduction 25%, rolling direction parallel to that of rough rolling)

延，可得最佳之除銹效果。0°噴水之銹皮/底材界面較粗糙，25°噴水幾乎全面性仍有殘留銹皮。氧化銹皮組成以 Fe_3O_4 為主，但軋延溫度提高至 1000°C 以上時，則有 Fe_3O_4 與 Fe_2O_3 兩種氧化鐵。

2. 不同軋延率與不同軋延方向，對銹皮組成與厚度之影響均甚為輕微。



(a) SEM 影像



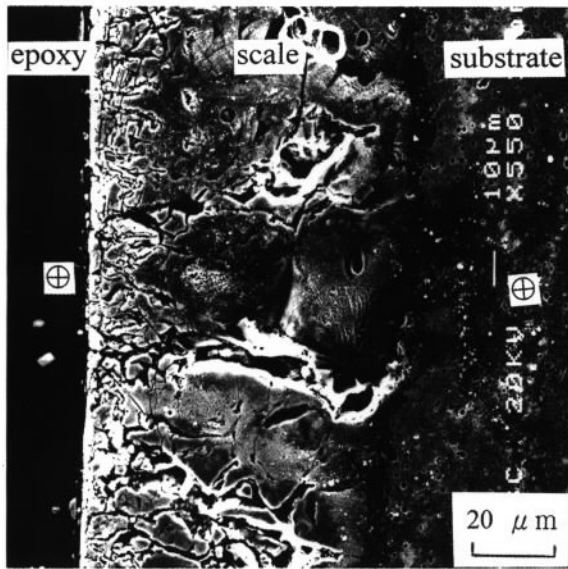
(b) 上圖中兩個 ⊕ 間的 EDS 線掃描。

圖 12 鋼材 D(0.37% Si)氧化銹皮的 SEM/EDS 分析結果。(軋延溫度 900°C，噴射角 15°，軋延率 25%，軋延方向與粗軋平行)

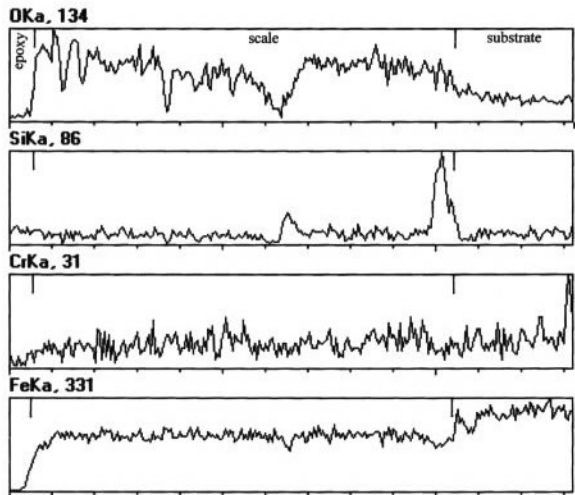
Fig. 12 Result of SEM/EDS analysis of the scale on Steel D (0.37% Si). (rolling temperature 900°C, lead angle 15°, reduction 25%, rolling direction parallel to that of rough rolling)

3. 含 0.32%Cu 之鋼材在內層銹皮有金屬 Cu 富集，但含 0.41%Ni 之鋼材則無 Ni 富集之現象。含 0.37%Si 之鋼材，及同時含 0.40%Si 和 0.48%Cr 之鋼材，在銹皮/底材界面均有 Si 富集，但無 Cr 富集之現象。

4. 添加合金元素之鋼材，其殘留氧化銹皮厚度大於未添加合金元素之碳鋼。



(a) SEM 影像



(b) 上圖中兩個 ⊕ 間的 EDS 線掃描。

圖 13 鋼材E(0.40% Si, 0.48% Cr)氧化銹皮的 SEM/EDS 分析結果。(軋延溫度 900°C, 噴射角 15°, 軋延率 25%, 軋延方向與粗軋平行)

Fig. 13 Result of SEM/EDS analysis of the scale on Steel E (0.40% Si, 0.48% Cr). (rolling temperature 900°C, lead angle 15°, reduction 25%, rolling direction parallel to that of rough rolling)

致 謝

本文作者感謝中鋼公司陳貞光博士提供現場鋼捲盤捲冷卻數據，張瑞東先生協助高壓噴水除銹設備之建立，李繼淵先生協助 SEM/EDS 分析，劉玉平先生協助 X 光繞射，許瑞民先生協助實驗室試片準備工作。

參考文獻

1. V. I. Rospasienko and V. S. Chernitsyn; *Stal in English*, May (1969) 480.
2. 張耀南；*防蝕工程*，10，4 (1996) 234。
3. 富永 治朗、協本 欣也、森俊 道、村上 雅昭、吉村 隆文；*製鐵研究*，303(1980)13603。
4. J. C. Mascia, O. C. Marini, and E. Ubici; *Iron & Steel Engineer*, June (1998) 48.
5. Y. N. Chang and F. I. Wei; *J of Mat'ls Sci.*, 24 (1989) 14.
6. D. T. Blazevic, in 4 th Inter. Steel Rolling Conf.-Sci. & Technol. of Flat Rolling, Vol. 1, Deauville, France, June 1987, (Association Technique de la Siderurgie Francaise, Paris) A. 38.1.
7. 岡田 光，*中日工程技術研討會—鋼鐵組*，台灣高雄，1996，p.1-1。
8. D. R. Gaskell, in *Introduction To Metallurgical Thermodynamics*, 2nd ed., (Hemisphere Publishing Corp., New York, 1981).