УДК 621.771

УЧЕТ ОКАЛИНЫ ПРИ РАСЧЕТЕ ЭНЕРГОСИЛОВЫХ ПАРАМЕТРОВ И ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА ПРОКАТКИ

Зинягин Алексей Геннадиевич

студент 5 курса, очная форма
Российская Федерация, г. Москва, Московский Государственный Технический Университет имени Николая Эрнестовича Баумана, кафедра «Оборудование и технологии прокатки»

Научный руководитель: Г.С. Никитин
доктор технических наук, профессор кафедры «Оборудование и технологии прокатки»

Структура и свойства окалины. Причины её образования

Скорость окисления, а в конечном итоге количество образующейся окалины и ее свойства, определяются диффузионными и кристаллохимическими процессами, происходящими внутри окалины, а также на ее границах с металлом и окисляющей средой. Для правильного понимания особенностей кинетики и механизма окислительных процессов, выбора оптимальной технологии производства проката с минимальными потерями в окалину, разработки теоретически обоснованных режимов удаления окалины с поверхности проката существенное значение имеет знание структуры окалины и свойств ее основных составляющих.

Структура окалины на готовом прокате зависит от множества факторов, связанных с химическим составом стали, условиями образования окалины, температурным режимом охлаждения готового изделия. Если окисление происходит на воздухе при температурах до 570° С, то в составе окалины могут находиться только два окисла: магнетит (Fe_3O_4) и гематит (Fe_2O_3). При температурах, превышающих 570° С, все основные окислы железа устойчивы и в окалине может возникать еще и третья фаза - вюстит (FeO).

При этом существует определенный порядок в расположении слоев: наиболее бедное кислородом соединение располагается ближе к поверхности металла, а наиболее богатое соприкасается с окисляющей средой. В идеальном случае окисел представляет собой отдельный слой, внутри которого концентрация железа снижается по мере приближения к наружной поверхности окалины.

Общую картину окисления железа при > 570˚ С можно описать следующим образом: слой металла, прилегающий к FeO, представляет собой твердый раствор кислорода (с максимальной его концентрацией на границе раздела) в железе. С внедрением новых атомов кислорода происходят перестройка решетки железа в FeO. В слое вюстита имеется градиент концентрации дырок (вакансий) — происходит диффузия ионов железа, прибывающих из металла взамен ушедших. Внутренняя поверхность FeO нарастает в результате окисления железа, наружная — из-за восстановления магнетита под влиянием внедряющихся в его решетку ионов железа, идущих изнутри (часть их, таким образом, вновь попадает в решетку FeO). Другая часть ионов железа, перешедших границу FeO - Fe_3O_4 диффундирует через слой магнетита к границе Fe_30_4 - Fe_2O_3. Двусторонняя диффузия реагентов в слое вюстита проявляется в разделении на два подслоя.

Внедряясь в решетку гематита, ионы железа вызывают упорядоченную перестройку α - Fe_2O_3 в Fe_3O_4. Оставшаяся часть ионов диффундирует дальше, вызывая новые наслоения α - Fe_2O_3 на внешней поверхности. Легкость взаимных превращений окислов обуславливается сходством их строения.

Одновременно с этими процессами идет диффузия кислорода через междоузлия решеток окислов, облегчающаяся упорядоченным характером перестройки решетки на границах раздела.

На рис. 1 показана упрощенная схема процессов и реакций на границе раздела фаз, иллюстрирующая механизм окисления железа при температурах, превышающих 800˚ С.

I – переход атомов железа из металла в окисную фазу на поверхности раздела Fe – FeO:

$[Fe]_{Me} \rightleftarrows [Fe^{2+} + 2e^-]_{FeO}$ *или* $[Fe]_{Me} + [Fe^{2+}_{\square} + 2(+)]_{FeO} \rightleftarrows O$;

II – распад Fe_3O_4 на поверхности раздела FeO – Fe_3O_4:

$Fe_3O_4 \rightleftarrows [4FeO + Fe^{2+}_{\square} + 2(+)]_{FeO}$; перемещение ионов железа через поверхность раздела и в магнетите: $(+)_{FeO} + [Fe^{2+}_{\square} + Fe^{3+}_{\square}]_{Fe_3O_4} \rightleftarrows [2Fe^{2+}_{\square}]_{FeO}$;

III – распад Fe_2O_3 на поверхности раздела Fe_2O_3 – Fe_3O_4:

$12Fe_2O_3 \rightleftarrows 9Fe_3O_4 + [Fe^{2+}_{\square} + 2Fe^{3+}_{\square} + 8(-)]_{Fe_3O_4}$; образование Fe_2O_3 на поверхности раздела Fe_2O_3 – Fe_3O_4: $2Fe_3O_4 \rightleftarrows 3Fe_2O_3 + [O^{2-}_{\square} + 2(-)]_{Fe_2O_3}$;

IV – переход атомов кислорода из газовой в окисную фазу и перемещение ионов кислорода в гематите:

$\frac{1}{2}O_{2(г)} \rightleftarrows [O^{2-} + 2e^-]_{Fe_2O_3}$ *или* $\frac{1}{2}O_{2(г)} + [O^{2-}_{\square} + 2(-)]_{Fe_2O_3} \rightleftarrows O$.

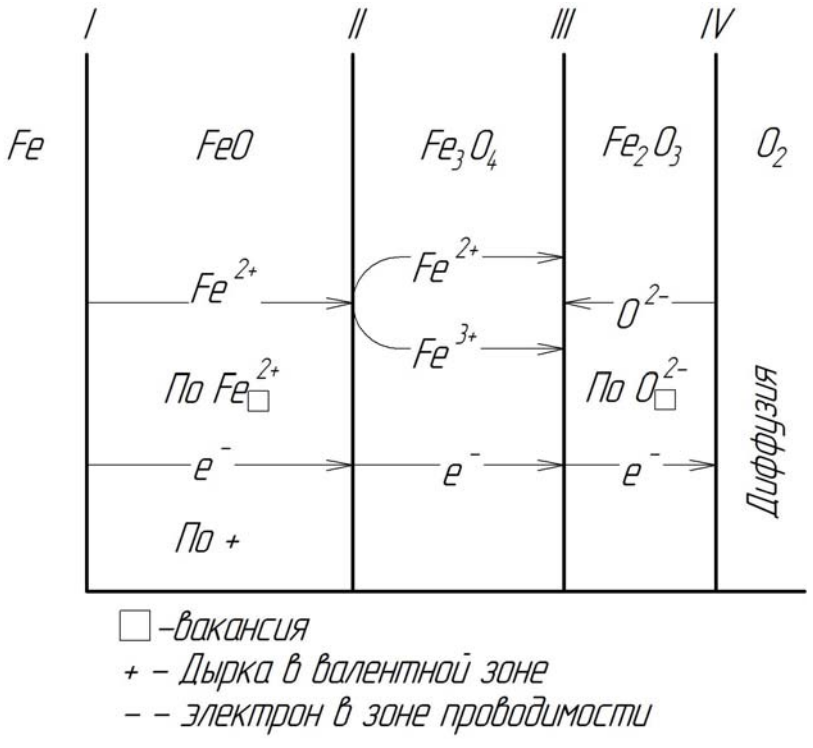

Рис. 1. Схематическое изображение процессов и реакций на границе раздела фаз, иллюстрирующая механизм окисления железа при температурах, превышающих 800˚ С.

Характер и последовательность расположения слоев в окалине, образующейся на железе при определенной температуре окалины, соответствуют диаграмме состояния системы железо - кислород (рис.2).

Диаграмма позволяет в том или ином конкретном случае установить, какие фазы находятся в равновесии друг с другом.

Структура окалины, образующейся на стали, может отличаться от структуры окалины, возникающей на чистом железе. Углеродистые стали окисляются в целом менее интенсивно, чем чистое железо. Особенно значительно влияние присутствующего в стали углерода на процессы окисления при температурах, превышающих 700° С, что связано с эффектом обезуглероживания. Образующаяся при этом окись углерода вызывает появление в окалине трещин, изменяет состав пленки окислов.

Увеличение содержания углерода в стали в большинстве случаев уменьшает потери металла в окалину. Химический состав стали, содержание в ней углерода и температура окисления определяют состав и свойства окалины и влияют на изменение характера кривых, определяющих скорость окисления стали при различных температурах.

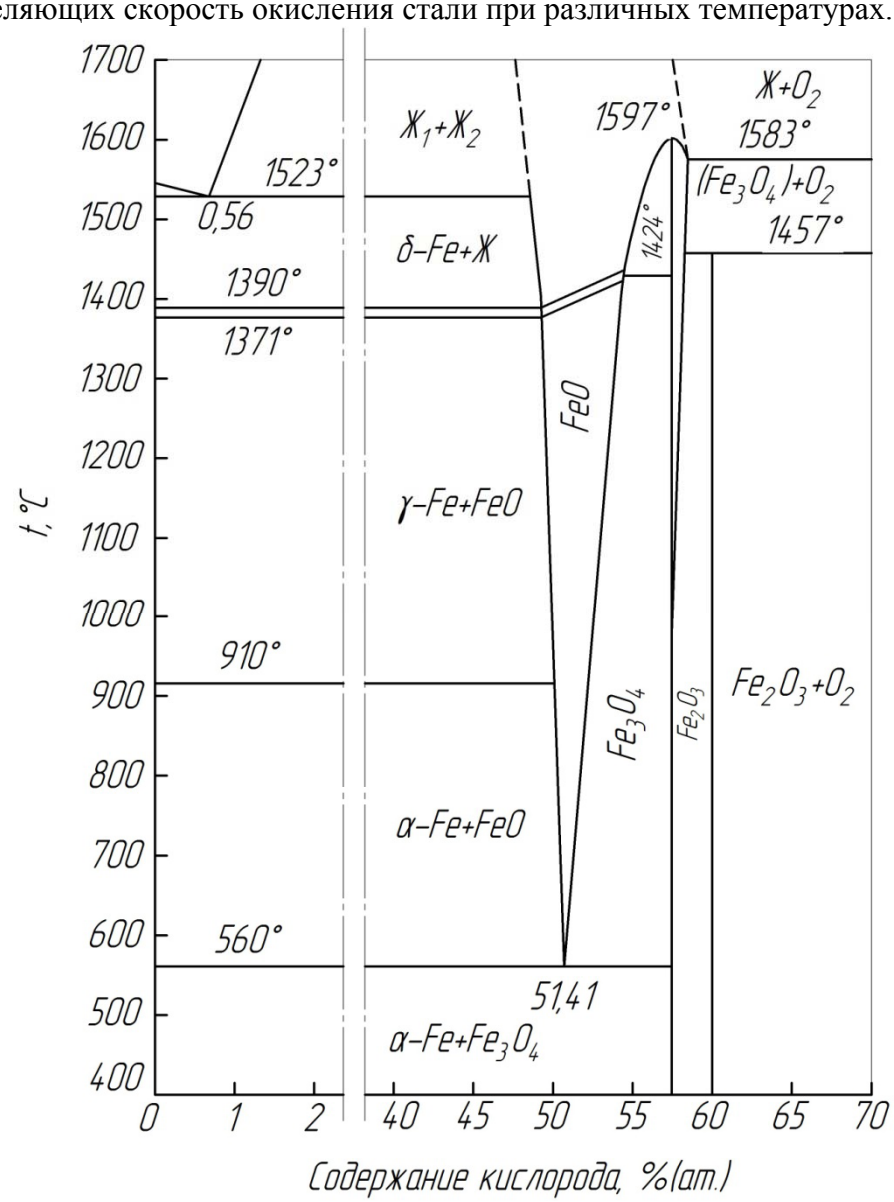

Рис. 2. Диаграмма состояния железо - кислород

Слой окалины на сталях с высоким содержанием углерода имеет большее количество магнетита, а также отличается большой пористостью. С высокоуглеродистых

сталей значительно труднее удалять окалину, поскольку в их составе содержатся высшие окислы.

Толщина и свойства окалины определяют условия теплообмена в очаге деформации, при охлаждении проката между клетями и после выхода его из чистовой клети.

Рассмотрим ряд важных особенностей процесса окалинообразования, происходящего при естественном или ускоренном охлаждении прокатных изделий.

Окисление проката после выхода его из чистовой клети прокатного стана происходит в условиях, влияющих на количество, структуру и свойства окалины.

Прежде всего, окисление поверхности проката начинается и практически заканчивается при высоких температурах. В высокотемпературном интервале (1150—800° С) образуется от 80 до 95% окалины по массе. При высокой температуре термодинамически стабильны все три основных окисла железа. Образующаяся при этом окалина может состоять из вюстита, магнетита и гематита. Такая структура окалины влияет на кинетику окисления: регулирование скорости роста и конечной толщины окалины происходит по законам характерным для этой температуры и структуры окалины. Важной особенностью окислительных процессов на готовом прокате является то, что процесс окалинообразования происходит при постоянно снижающейся температуре. При непрерывном охлаждении окисляемый металл проходит ряд температурных областей, для которых могут быть характерны различные законы окисления. Особое влияние на структуру окалины и ее свойства оказывает скорость охлаждения при температуре ниже 570° С в связи с превращениями в слое вюстита.

При снижении температуры металла из-за различий в коэффициентах линейного расширения окалины и чистого металла происходит нарушение целостности окалины, в слоях появляются трещины. Увеличение пористости окалины, возникновение трещин улучшает доступ окислителя к неокисленным поверхностям, появляются участки местного повышенного окисления, возникает структура, значительно отличающаяся от идеальной.

Окислению может подвергаться либо чистая, свободная от пленок окислов поверхность проката (как это бывает на высокоскоростных станах), либо поверхность, на которой могут присутствовать пленки различной толщины, с изменившимися при деформации свойствами.

На структуру и состав таких окислов будут влиять продолжительность пребывания раската на воздухе, условия деформации, возможность удаления или вкатывания окалины в поверхность металла, а также температурный режим прокатки и охлаждения.

Поверхность проката, выходящего из чистовой клети, может сохранять следы всей предшествующей обработки. По мере выработки калибров, например, изменяется их шероховатость, что сказывается на шероховатости проката. Эти изменения шероховатости калибров, особенно чистовых, могут оказывать влияние на количество окалины (особенно в первый период окисления), ее структуру, напряжения в слоях окалины.

Химический состав окалины

При высокотемпературном окислении сталей в окалину переходит небольшая часть легирующих элементов, которые, как и железо входят в ее состав главным образом в виде окислов. Основное количество этих элементов (до 70% их содержания в неокисленной стали) вследствие обратной диффузии переходит из окисляемого слоя в поверхностный слой металла, что приводит к увеличению их концентрации на границе раздела сталь-окалина. В окалине эти элементы скапливаются преимущественно в нижних слоях. Содержание легирующих элементов в окалине (относительно их содержания в металле) зависит не только от марки стали, но и от того, как быстро эти элементы проникают обратно в металл в результате диффузии, т. е. от условий окисления. В качестве примера, в табл. 2 приведен химический состав окалины широко применяемых в кузнечно-

штамповочном и прокатном производствах сталей: 45, 25ХГТ, 20ХНР, ШХ15 и 12Х18Н10Т. Химический состав этих сталей, согласно соответствующим ГОСТам, приведен в табл. 1.

Таблица 1
Химический состав сталей

Марка стали	Содержание элементов, %					
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Ti
45	0,42-0,45	0,50-0,80	0,17-0,37	-	-	-
25ХГТ	0,22-0,28	0,80-1,10	0,17-0,37	1,00-1,30	-	0,06-0,12
20ХНР	0,16-0,23	0,60-0,90	0,17-0,37	0,70-1,00	0,80-1,10	-
ШХ15	0,95-1,05	0,20-0,40	0,17-0,37	1,30-1,65	-	-
12Х18Н10Т	До 0,12	1,00-2,00	До 0,80	17,00-19,00	9,00-11,00	0,50-0,80

Таблица 2
Химический состав окалины

Марка стали	Содержание элементов, %						
	$Fe_{общ}$	C	Mn	Si	Cr	Ni	Другие
45	71	0,08	0,5	0,18	-	-	O_2
25ХГТ	67	0,08	0,7	0,17	0,48	-	O_2
20ХНР	69	0,07	0,5	0,20	0,45	-	O_2
ШХ15	66	0,1	0,76	0,20	1,68	-	O_2
12Х18Н10Т	+	+	+	+	+	+	O_2, Ti

Окалинообразование и обезуглероживание

Высокотемпературное окисление стали сопровождается интенсивным обезуглероживанием окисляемой поверхности. Обезуглероживание поверхностного слоя приводит к значительному ухудшению его механических свойств: снижает твердость, предел усталости и закаливаемость, увеличивает склонность к образованию закалочных трещин, к короблению и расслоению при обработке давлением, что зачастую вызывает необходимость удаления этого слоя механической обработкой. Глубина обезуглероженного слоя так же, как и толщина окалины, зависит от условий окисления (температуры, продолжительности нагрева и деформирования, химического состава атмосферы и стали и др.).

Процесс обезуглероживания происходит вследствие окисления углерода, присутствующего в нагреваемом металле в виде карбидов железа, газами, содержащимися в печной атмосфере, по следующим (в порядке повышения химической активности) реакциям:

$$Fe_3C + H_2O = 3Fe + CO + H_2$$

$$Fe_3C + CO_2 = 3Fe + 2CO$$

$$2Fe_3C + O_2 = 6Fe + 2CO$$

$$Fe_3C + 2H_2 = 3Fe + CH_4$$

Наиболее сильное обезуглероживающее действие оказывает водяной пар в присутствии водорода. Способность H_2O и CO_2 окислять углерод возрастает с повышением температуры. Обезуглероживание водородом обусловлено в первую очередь не диффузией водорода через зерна и по их границам, которая трудноосуществима даже при больших давлениях водорода, а проникновением его через межкристаллитные

трещины. Повышение температуры стали способствует залечиванию таких трещин вследствие увеличения пластичности, чем и обуславливает уменьшение обезуглероживания водородом.

Интенсивность обезуглероживания сталей окалиной с последующим удалением образующихся газов через поры и трещины определяется в первую очередь термодинамическим состоянием в Me-O-C, скоростью окисления и обезуглероживания, дефектностью и прочностью окалины.

При температурах выше 1100° С и при сжигании топлива с избытком воздуха, что обычно происходит при нагреве стали под горячую обработку давлением, процесс окисления железа превалирует над процессом обезуглероживания. Это вызывается тем, что скорость диффузии углерода навстречу кислороду меньше, чем железа. В результате на поверхности заготовок или изделий под слоем окалины обезуглероженный слой может отсутствовать.

Таким образом, окалинообразование и обезуглероживание поверхностного слоя – параллельно протекающие процессы.

Учет окалины при расчете энергосиловых параметров окалины

В большинстве случаев, расчет температурного режима прокатки проводят следующим образом:

Падение температуры за счет лучеиспускания:

$$\Delta T_{л} = \frac{2(B+H)L_{П}C_{S}a_{S}(T_{i}-T_{C})}{\dot{m}c}$$, где

B и H - ширина и высота эквивалентной полосы, м;

$L_{П}$ - длина проката, или расстояние между клетями, м;

C_{S} - коэффициент излучения;

T_{i} и T_{C} - температура металла и окружающей среды;

$\dot{m}$ - секундная масса металла, кг/с;

c - удельная теплоёмкость.

Падение температуры за счет контакта с валками:

$$\Delta T_{B} = \frac{2k_{T}Bl(T_{i}-T_{ц.в.})}{\dot{m}c}$$, где

k_{T} - коэффициент теплопередачи, кДж/(м^2·с·К);

l - длина дуги захвата, м;

$T_{ц.в.}$ - температура центров валков, °С.

Коэффициенты излучения C_s и теплопередачи $k_т$ принимается для тонкого слоя окалины (0,006 мм). Но из вышесказанного следует, что для различных марок сталей и режимов прокатки толщина окалины и её структура изменяются, поэтому вычисления, производимые при постоянных значениях коэффициентов C_s и $k_т$ не точны.

Для устранения этой погрешности, можно использовать различные методы, учитывающие толщину окалины, например, для определения потерь за счет контакта с валками – метод О. Павельски:

$$\Delta T_B = \frac{2\chi lB(T_i - T_{ц.в.})\tau}{\dot{m}c}$$, где

χ - коэффициент теплопередачи, кДж/(м^2·с·К);

τ - время контакта с валками.

Здесь χ зависит от времени контакта с валками и от толщины окалины, его значения приведены на рис. 3.

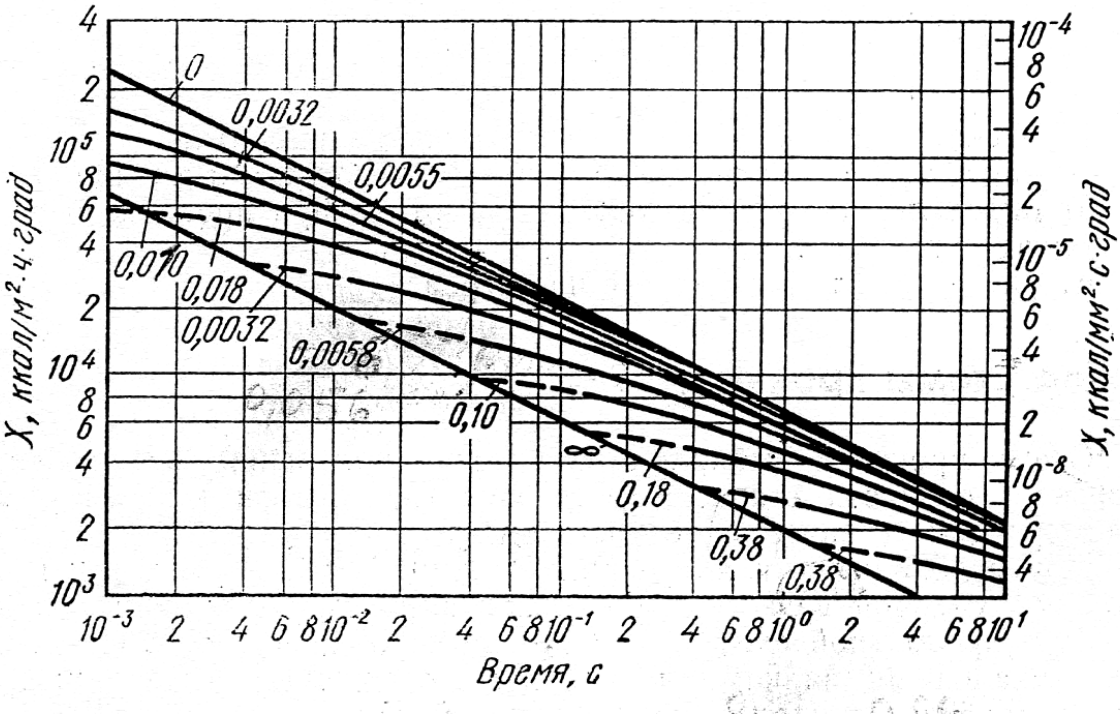

Рис. 3. Значения коэффициента теплопередачи в функции от толщины слоя окалины и времени контакта полосы с валками

Для определения толщины окалины можно использовать уравнение:

$S = 24,6e^{\frac{-1020}{T_0}}\sqrt{\tau}$, или использовать экспериментальные данные.

Так, для стана горячей прокатки 2000 компании НЛМК, автором были установлены следующие толщины окалины на различных участках технологического процесса для сталей основного сортамента:

Табл. 3

Толщина окалины на различных участках технологического процесса на стане горячей прокатки 2000.

Располо-жение	Печь	Перед 1 клетью ч.г.	Перед 4 клетью ч.г.	Перед 5 клетью ч.г.	За 5 клетью ч.г.	Перед моталкой
Толщина окалины, мм	До 7,000	2,700	0,205	0,180	0,185	0,165

Примечание: ч.г. – черновая группа клетей.

Как видно из табл. 3, толщина окалины существенно отличается от 0,006 мм. Кроме того, на том же стане за месяц работы в отходы уходит 4360 т. окалины на 261401 т. готового проката. Из табл. 2 видно, что в окалине содержится до 70% железа (т.е. ежемесячно в отходы уходит 3052 т. железа), до 0,7% марганца (3,05 т.), 0,5-1,68% хрома (21,8-73,3 т.). Кроме того, окалина, образующаяся на высоколегированных марках стали может содержать молибден, ванадий и прочие дорогостоящие металлы. Поэтому борьба за уменьшение количества образующейся окалины имеет важное значения в условиях современного сверхэкономичного производства.

Список литературы:

1. Целиков А.И., Никитин Г.С., Рокотян С.Е. Теория продольной прокатки. -М.: Металлургия, 1980. -320 с.
2. Рокотян С.Е. Теория прокатки и качество металла. -М.: Металлургия, 1981. -224 с.
3. Губинский В.И. Уменьшение окалинообразования при производстве проката. –К.: Техника, 1981. -135 с.
4. Северденко В.П. Окалина при горячей обработке металлов давлением. –М.: Металлургия, 1977. -208 с.