

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2021-87-3-35-39>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССЫ ОКАЛИНЫ НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛЬНОЙ КАТАНКИ МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© Людмила Илларионовна Шаповалова*, Валентина Игоревна Возная,
Татьяна Ивановна Сидоренко

Белорусский металлургический завод, Республика Беларусь, 247210, Гомельская обл., г. Жлобин, ул. Промышленная, д. 37; e-mail: izm.czl@bmz.gomel.by

*Статья поступила 22 сентября 2020 г. Поступила после доработки 16 октября 2020 г.
Принята к публикации 27 октября 2020 г.*

Химический способ удаления окалины с поверхности стальной катанки характеризуется негативным влиянием паров кислот на здоровье человека и окружающую среду, а также трудностями утилизации травильных шламов. Цель данной работы — разработка металлографического метода определения массы окалины на поверхности стальной катанки, подвергнутой двухстадийному охлаждению. Испытания проводили в соответствии с требованиями действующих стандартов по оценке точности (правильности и прецизионности) методов и результатов измерений. Выявлены следующие основные достоинства металлографического подхода: подтвержденная достоверность результатов определений массы окалины с требуемой точностью при принятой доверительной вероятности 95 %; существенное снижение затрат на расход материалов вследствие отсутствия необходимости специальной подготовки образцов; сокращение времени испытания за счет параллельных определений металлографических параметров и оптимизации операции, связанной с удалением окалины путем растворения ее в травильном растворе и защитой основного металла ингибиторами; исключение использования кислоты и, как следствие, необходимости утилизации отходов. Метод, помимо количественной оценки содержания окалины, позволяет также определять соотношение ее фазовых составляющих. Показано, что металлографический метод, включающий определение массы окалины путем измерения толщин слоев ее фаз (вюстит, магнетит), можно использовать как альтернативу традиционной стандартизированной методике экспресс-определения количества окалины и рентгеноструктурному анализу фазового состава.

Ключевые слова: бунтовой прокат; катанка; окалина; вюстит; магнетит; гематит.

DETERMINATION OF THE SCALE MASS ON THE SURFACE OF STEEL WIRE ROD BY METALLOGRAPHIC METHOD

© Lyudmila I. Shapovalova*, Valentina I. Voznaya, Tatyana I. Sidorenko

Byelorussian Steel Works, 37, ul. Promyshlennaya, Zhlobin, Gomel' obl., 247210, Belarus; e-mail: izm.czl@bmz.gomel.by

Received September 22, 2020. Revised October 16, 2020. Accepted October 27, 2020.

A net detrimental effect of acid vapors on human health and environment characteristic for chemical methods of descaling the surface of steel wire rod, as well as the difficulties in the disposal of pickling sludge dictate the need for developing a new methodology free of the aforementioned shortcomings. A metallographic method for determining the mass of scale on the surface of a steel wire rod subjected to two-stage cooling is proposed. The tests were carried out in accordance with the requirements of current standards for assessing the accuracy (correctness and precision) of methods and measurement results. The proposed metallographic approach appeared advantageous for proved reliability of the scale mass determination with the required accuracy at a confidence level of 95%; for significant reduction in the material consumption due to the absence of the need for special sample preparation; reduction of the test time due to determination of metallographic parameters in parallel with optimization of the descaling procedure through scale dissolution in a pickling solution and protection of the base metal with the inhibitors; for elimination of using acids and, as a result, the necessity of waste disposal. Apart from quantifying the scale content, the method provides for determination of the phase component ratio. It is shown that the metallographic method, including determination of the scale mass by measuring the thickness of the

layers of the scale phases (wustite, magnetite), can be used as an alternative to the traditional standardized method for rapid determination of the scale amount and X-ray structural analysis of the phase composition.

Keywords: rolled bars in coils; wire rod; scale; wustite; magnetite; hematite.

Введение

При производстве углеродистой катанки — сырья для изготовления проволоки различного назначения — применяют ускоренное двухстадийное охлаждение [1]. Перед стадией волочения с поверхности катанки удаляют так называемую вторичную окалину — слой темно-серого цвета, состоящий из оксидов железа (рис. 1). Состав и структура окалины определяются режимом охлаждения после прокатки [7, 8]. Послойное ее строение в основном соответствует последовательности превращений — вюстит (FeO) расположен ближе всего к металлу, затем следуют магнетит (Fe_3O_4) и внешний слой — гематит (Fe_2O_3) (рис. 2).

Способность окалины к удалению, как известно, зависит от ее структуры — соотношения составляющих [5, 6]. Вюстит в отличие от магнетита и гематита легко растворим в кислотах, поэтому при традиционном химическом способе удаления он предпочтительнее других оксидов [9, 10]. Заметим, что химический метод удаления окалины характеризуется негативным влиянием паров кислот на здоровье человека и окружающую среду, а также трудностями утилизации травильных шламов [2 – 4].

При аттестационных испытаниях горячекатаного бунтового проката углеродистых марок сталей один из важных показателей качества, который нормируют и контролируют, — масса окалины. В повседневной практике количество окалины оценивают с помощью методики экспресс-определения (ГОСТ 30136–95) [11, 12], включающей использование травильного раствора для удаления и защиту основного металла ингибиторами. Данный подход позволяет определить общую массу окалины, но не отдельных ее составляющих [13].

Цель работы — разработка методики металлографического определения массы окалины на поверхности стальной катанки, подвергнутой двухстадийному охлаждению.

Материалы, методика, оборудование

Металлографический метод определения количества окалины на поверхности катанки или на порошковой пробе (после сбора окалины и измельчения в порошок) основан на зависимости массы окалины от толщины ее отдельных слоев. Он дает возможность параллельно проводить измерения различных металлографических параметров [15].

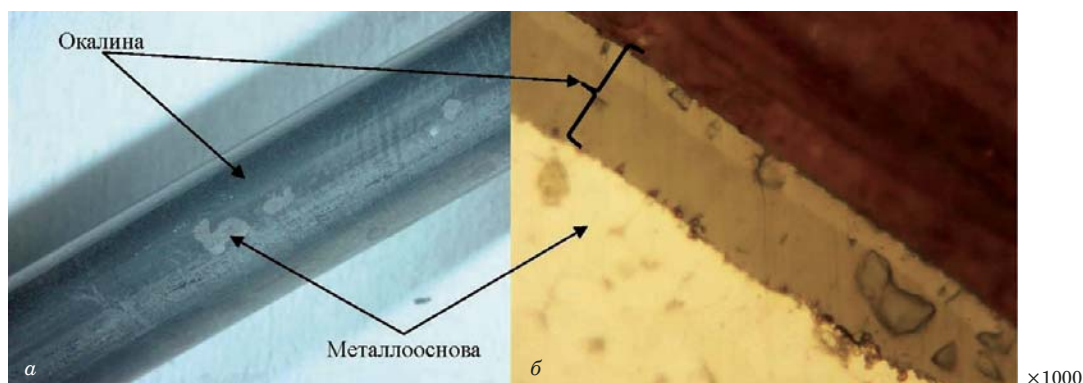


Рис. 1. Окалина на поверхности катанки (а) и ее поперечное сечение (б)

Fig. 1. The scale on wire rod surface (a) and the cross-section (b)

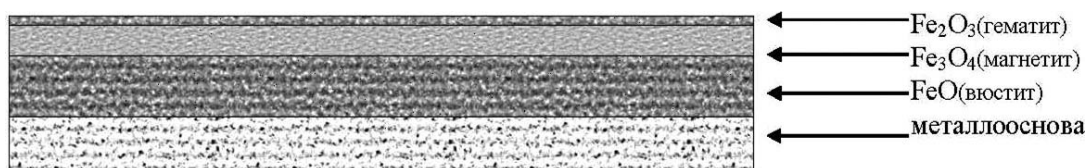


Рис. 2. Послойное строение окалины на катанке

Fig. 2. Layer-by-layer structure of the scale on the wire rod

Объемные доли составляющих окалину фаз оценивали с помощью рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA в конфигурации с оптикой параллельного пучка (CuK α -излучение) [14].

Использовали следующий алгоритм. Из образца катанки в поперечном сечении сначала изготавливали микрошлиф. Для увеличения контрастности составляющих фаз микрошлиф травили в 4 %-м спиртовом растворе азотной кислоты. Далее площадь поперечного сечения разбивали на восемь сегментов (по 45°) (рис. 3). С помощью окуляр-микрометра ($\times 1000$) на каждом сегменте измеряли толщины фаз (вюстита и магнетита). Так как при двухстадийном охлаждении гематит в окалине присутствует в виде небольших участков, толщину его слоя не учитывали. В случае отсутствия окалины на каком-либо одном или нескольких сегментах ее толщину определяли на меньшем количестве участков (но не менее пяти). Затем находили соотношение фазовых составляющих, в зависимости от которого рассчитывали средние толщину и плотность окалины. В итоге получали массу.

Расчет удельной массы окалины X на поверхности катанки (ГОСТ 2590–2006) проводили по формуле

$$X = (h\rho r\varphi)/m,$$

где h , ρ — средние толщина и плотность окалины; φ — диаметр катанки; m — масса 1 м катанки.

Средняя плотность окалины

$$\rho = \rho_{\text{FeO}} \frac{\text{FeO}}{100} + \rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \frac{\text{Fe}_3\text{O}_4}{100},$$

где $\rho_{\text{FeO}} = 5,7$, $\rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 5,18$ г/см 3 и $\text{FeO} = h_{\text{FeO}}/h \times 100$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 = h_{\text{Fe}_3\text{O}_4}/h \cdot 100$ — плотности (по данным рентгеноструктурного анализа) и объемные доли вюстита и магнетита соответственно.

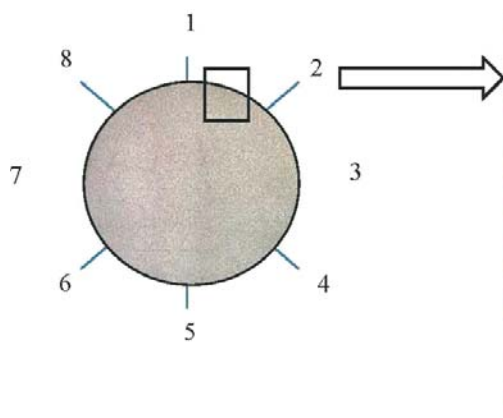


Рис. 3. Схема измерения толщины окалины

Fig. 3. Measurement design for the scale thickness determination

Таблица 1. Толщины слоев фаз окалины (мкм) по сегментам на поверхности образца катанки углеродистой стали ст1сп

Table 1. Thickness of the scale phase layers (microns) by segments on the surface of a wire rod sample (ST1SP carbon steel)

Фаза	Сегмент							
	1	2	3	4	5	6	7	8
FeO	12	11	10	11	10	11	11	12
Fe $_3$ O $_4$	3	3	3	4	4	4	4	3

Толщины слоев вюстита h_{FeO} и магнетита $h_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ рассчитывали как средние по восьми измерениям:

$$h_{\text{FeO}} = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 h_{i(\text{FeO})},$$

$$h_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 h_{i(\text{Fe}_3\text{O}_4)},$$

где $h_{i(\text{FeO})}$, $h_{i(\text{Fe}_3\text{O}_4)}$ — результаты i -х измерений толщин слоев FeO и Fe $_3$ O $_4$.

Средняя толщина окалины

$$h = h_{\text{FeO}} + h_{\text{Fe}_3\text{O}_4}.$$

Обсуждение результатов

В табл. 1 приведены толщины слоев фаз окалины по сегментам на поверхности образца катанки углеродистой стали стандартного качества марки ст1сп (диаметр — 5,5 мм). Испытания проводили с использованием металлографического оптического микроскопа.

После вычислений получили: средние толщина и плотность окалины на исследуемом образце — $h = 14,5$ мкм, $\rho = 5,57$ г/см 3 ; удельная масса окалины — $X = 7,47$ кг/т; объемные доли фаз, %: вюстит — 76 ± 3 , магнетит — 24 ± 3 .

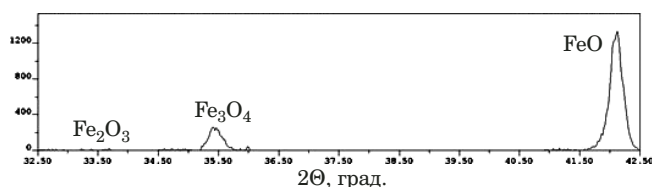


Рис. 4. Дифрактограмма окалины

Fig. 4. Scale diffractogram

Методом экспресс-определения (испытывали образец катанки той же плавки) масса окалины составила

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 1000 = \frac{99,712 - 99,018}{99,712} \cdot 1000 = 6,96 \text{ кг/т}$$

(m_1, m_2 — массы образца до и после травления).

Рентгеноструктурный анализ фазового состава (рис. 4) порошковой пробы показал, что объемные доли фаз FeO и Fe₃O₄ — 77 и 23 % соответственно.

Видно, что результаты анализа окалины металлографическим и традиционным (экспресс-определение по ГОСТ и рентгеноструктурный анализ фазового состава) способами близки.

Метод металлографического определения количества окалины и неопределенность результатов измерений оценивали в соответствии с требованиями СТБ ИСО 5725-2-2002 и ISO 21748:2010 (принятая доверительная вероятность $P = 95 \%$, диапазон измерений — 1 – 15 кг/т).

Неопределенность результатов измерений зависит, главным образом, от основного значимого фактора — прецизионности результатов измерений S_R (учитывает влияние оператора, оборудования, определения среднего значения, условий окружающей среды). При этом суммарную стандартную неопределенность можно выразить следующим образом:

$$u_c(X) = S_R.$$

Таблица 2. Показатели прецизионности, пределов повторяемости и воспроизводимости, расширенной неопределенности результатов измерений (кг/т)

Table 2. Indicators of the accuracy, limits for the repeatability and reproducibility, and the extended uncertainty of measurement results (kg/ton)

Диапазон измерений	Стандартное отклонение повторяемости	Предел повторяемости	Стандартное отклонение воспроизводимости	Предел воспроизводимости	Расширенная неопределенность результатов измерений
1 – 4	0,159	0,45	0,159	0,45	1
4 – 8	0,149	0,42	0,149	0,42	1
8 – 12	0,146	0,41	0,146	0,41	1
12 – 15	0,163	0,46	0,163	0,46	1

Расширенную неопределенность $U(X)$ находили умножением $u_c(X)$ на коэффициент охвата k (принимали равным 2 при доверительной вероятности $P = 95 \%$ в предположении нормального распределения).

Показатели точности и расширенной неопределенности результатов измерений массы окалины приведены в табл. 2.

Видно, что расширенная неопределенность металлографического метода определения массы окалины составляет 1 кг/т и не превышает допустимой погрешности стандартизированной методики экспресс-определения.

Заключение

Таким образом, проведенные испытания показали, что металлографический метод определения массы окалины на поверхности стальной катанки имеет следующие преимущества: уменьшение расхода материалов, поскольку специальная подготовка образцов не требуется; сокращение времени испытания в связи с возможностью проведения параллельных металлографических измерений; исключение использования кислоты и, как следствие, необходимости утилизации отходов; возможность оценки не только количественного содержания окалины, но и соотношения ее фазовых составляющих. Недостаток метода — сложность подготовки микрошлифов с окалиной на всей поверхности поперечного сечения вследствие ее осыпания. Металлографический метод определения массы окалины путем измерения ее толщины может использоваться как альтернатива традиционному способу экспресс-определения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Савинков В. В., Ковалева И. А. Оптимизация режимов двухстадийного охлаждения катанки диаметром 5,5 – 6,5 мм низкоуглеродистых марок сталей с целью обеспечения требуемой степени удаления окалины механическим способом перед ее последующей переработкой / Литье и металлургия. 2018. № 3. С. 63 – 66. DOI: 10.21122/1683-6065-2018-92-3-63-66

2. Сычков А. Б., Жигарев М. А., Жукова С. Ю., Перчаткин А. В., Перегудов А. В., Нестеренко А. М., Парусов В. В. Формирование оптимальных свойств окалины на поверхности катанки. — Бандеры: Полиграфист, 2008. — 292 с.
3. Парусов В. В., Савьюк А. Н., Сычков А. Б., Нестеренко А. М., Олейник А. А., Жигарев М. А., Перчаткин А. В. Исследование возможности наиболее полного удаления окалины с поверхности катанки перед волочением / *Металлург*. 2004. № 6. С. 69 – 72.
4. Сычков А. Б. Исследование качества окалины и способность ее к удалению перед волочением катанки / *Вестник МГТУ имени Г. И. Носова*. 2008. № 1. С. 51 – 61.
5. Покачалов В. В. Фазовый состав окалины и дефекты, возникающие при волочении проволоки / *Метизы*. 2006. № 3. С. 30 – 33.
6. Губинский В. И., Минаев А. Н., Гончаров Ю. В. Уменьшение окалинообразования при производстве проката. — Киев: Техника, 1981. — 135 с.
7. Луценко В. А. Влияние параметров высокоскоростной термомеханической обработки на процессы окалинообразования углеродистой катанки / *Литье и металлургия*. 2005. № 2. С. 96 – 98.
8. Парусов В. В., Сычков А. Б., Губенко С. И., Чуйко И. Н. Перспективы использования экологически чистого способа подготовки поверхности бунтового проката к волочению / *Проблемы трибологии*. 2016. № 2. С. 74 – 82.
9. Луценко В. А., Парусов В. В., Парусов Э. В., Сивак А. И., Чуйко И. Н. Влияние регулируемого охлаждения на качественные показатели катанки различного назначения / *Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии: сб. науч. тр.* — Днепропетровск: ИЧМ НАН Украины, 2004. Вып. 9. С. 143 – 148.
10. Парусов Э. В., Сычков А. Б., Губенко С. И., Чуйко И. Н. Перспективы использования экологически чистого способа подготовки поверхности бунтового проката к волочению / *Проблемы трибологии*. 2016. № 2. С. 74 – 82.
11. Томигано Д., Вахимото К., Мори Т., Мураками М., Йошимура Т. Производство катанки с высокой способностью окалины к удалению / *Метизы*. 2008. № 2. С. 32 – 42.
12. Парусов В. В., Черниченко В. Г., Сычков А. Б., Парусов О. В., Горбенко В. Д. Сравнительный анализ методик количественного определения массы окалины на поверхности катанки / *Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии: сб. науч. тр.* — Днепропетровск: ИЧМ НАН Украины, 2008. Вып. 17. С. 192 – 197.
13. Парусов Э. В., Сычков А. Б., Губенко С. И., Чуйко И. Н., Сагура Л. В. Преимущества экспресс-метода определения массы окалины и обезуглероженного слоя бунтового проката / *Вестник днепропетровского национального университета транспорта*. 2016. № 4. С. 96 – 115. DOI: 10.15802/stp2016/78353
14. Воронов Н. В. Влияние режимов охлаждения катанки диаметром 5,5 – 9,0 мм низкоуглеродистых марок сталей на стае 150 и длительности хранения на удаляемость окалины механическим способом / *Литье и металлургия*. 2005. № 3. С. 103 – 106.
15. Кузнецов Д. В., Щетинин И. В., Куренкова Т. П., Серегина Е. С., Демидов А. В. Применение рентгеноструктурного анализа для совершенствования технологических процессов производства проволоки ВМЗ / *Литье и металлургия*. 2012. № 2. С. 64 – 68.
- carbon steel grades in order to ensure the required degree of descaling mechanically before its subsequent processing / *Lit'e Metallurg*. 2018. N 3. P 63 – 66. DOI: 10.21122/1683-6065-2018-92-3-63-66 [in Russian].
2. Sychkov A. B., Zhigarev M. A., Zhukova S. Yu., Perchatkin A. V., Peregudov A. V., Nesterenko A. M., Parusov V. V. The formation of optimal properties of scale on the surface of the wire rod. — Banderi: Poligrafist, 2008. — 292 p. [in Russian].
3. Parusov V. V., Savyuk A. N., Sychkov A. B., Nesterenko A. M., Oleinik A. A., Zhigarev M. A., Perchatkin A. V. Investigation of the possibility of the most complete removal of scale from the surface of a wire rod before drawing / *Metallurg*. 2004. N 6. P 69 – 72 [in Russian].
4. Sychkov A. B. Examination of scale quality and its disposability before wire rod drawing / *Vestn. MGTU*. 2008. N 1. P 51 – 61 [in Russian].
5. Pokachalov V. V. Phase constitution of scale and defects induced during the process of wire drawing / *Metizy*. 2006. N 3. P 30 – 33 [in Russian].
6. Gubinsky V. I., Minaev A. N., Goncharov Yu. V. Scale formation reducing during products rolling. — Kiev: Tekhnika, 1981. — 135 p. [in Russian].
7. Lutsenko V. A. Influence of the parameters of high-speed thermomechanical processing on the scale formation processes of carbon wire rod / *Lit'e Metallurg*. 2005. N 2. P 96 – 98 [in Russian].
8. Parusov V. V., Sychkov A. B., Gubenko S. I., Chuiko I. N. Prospects for the use of an environmentally friendly method of preparing the surface of riled steel for drawing / *Probl. Tribol*. 2016. N 2. P 74 – 82 [in Russian].
9. Lutsenko V. A., Parusov V. V., Parusov E. V., Sivak A. I., Chuiko I. N. The influence of controlled cooling on the quality indicators of wire rod for various purposes / *Fundamental and applied problems of ferrous metallurgy: collection of scientific papers.* — Dnepropetrovsk: IChM NAN Ukraine, 2004. Issue 9. P 143 – 148 [in Russian].
10. Parusov E. V., Suchkov A. B., Gubenko S. I., Chuiko I. N. Prospects of using of environmentally friendly method for preparing of coiled rolled products surface for drawing / *Probl. Tribol*. 2016. N 2. P 74 – 82 [in Russian].
11. Tomigano D., Wakimoto K., Mori T., Murakami M., Yoshimura T. Production of wire rod with a high ability to remove scale / *Metizy*. 2008. N 2. P 32 – 42 [in Russian].
12. Parusov V. V., Chernichenko V. G., Sychkov A. B., Parusov O. V., Gorbenco V. D. Comparative analysis of methods for the quantitative determination of the mass of scale on the surface of a wire rod / *Fundamental and applied problems of ferrous metallurgy: collection of scientific papers.* — Dnepropetrovsk: IChM NAN Ukraine, 2008. Issue 17. P 192 – 197 [in Russian].
13. Parusov E. V., Suchkov A. B., Gubenko S. I., Chuiko I. N., Sagura L. V. Advantages of express method of determine the mass of scale and decarburized layer of coiled rolled products / *Vestn. Dnepropetrovsk. Nats. Univ. Transporta*. 2016. N 4. P 96 – 115. DOI: 10.15802/stp2016/78353 [in Russian].
14. Voronov N. V. Influence of cooling modes of low carbon wire rod with diameter 5.5 – 9.0 mm at rolling mill 150 and storage period to mechanical scale disposability / *Lit'e Metallurg*. 2005. N 3. P 103 – 106 [in Russian].
15. Kuznetsov D. V., Schetinin I. V., Kurenkova T. P., Seregina E. S., Demidov A. V. The use of X-ray diffraction analysis to improve the technological processes for the production of BMZ wire / *Lit'e Metallurg*. 2012. N 2. P 64 – 68 [in Russian].

REFERENCES

1. Savinkov V. V., Kovaleva I. A. Optimization of two-stage cooling conditions for wire rod diameter 5.5 – 6.5 mm of low-