

热轧钢板为何会“长红锈”？ ——红色氧化铁皮的形成与 影响因素综述

Understanding Red Scale on Hot-rolled Steel: Causes and Contributing Factors

供稿|刘自贺, 王立辉, 董伊康 / LIU Zihe, WANG Lihui, DONG Yikang

内 容 导 读

在热轧钢板生产过程中, 表面时常会出现一片片显眼的“红锈”, 即红色氧化铁皮。这种缺陷在含硅量较高的钢中尤为常见, 直接影响钢板外观, 并可能降低其后续加工与使用性能。那么, 这些“红锈”究竟是如何形成的? 简单来说, 当钢坯在加热炉中高温加热时, 表面会与氧气、水蒸气等发生反应, 生成一层氧化皮。如果其中内层的氧化亚铁 (FeO) 未被完全清除, 在后续轧制过程中会被压碎并进一步氧化, 转变为红色的三氧化二铁 (Fe_2O_3), 从而形成红色氧化铁皮。值得注意的是, 钢中的硅元素会与铁、氧结合, 在氧化皮与钢板之间形成一层牢固的混合氧化物, 增强氧化皮与基体的结合, 使其更难去除。本文系统梳理了国内外关于红色氧化铁皮的最新研究, 生动解释了其形成过程, 并重点探讨了温度、炉内气氛以及硅等合金元素对其产生的影响。最后, 结合现有认识, 对如何在实际生产中控制该缺陷、提升热轧钢板的表面质量提出了可行建议与未来展望。

随着我国经济的快速发展和社会的不断进步, 汽车制造商对汽车板的力学性能和表面质量提出了更高要求^[1-3]。热轧板卷兼具高强度和良好的韧性, 广泛地应用于车身材料, 其表面光滑通常呈蓝灰色且有光泽^[4-6]。然而, 由于钢材化学成分的多样性以及轧制工艺的复杂性, 红色氧化铁皮缺陷时常困扰着热轧板的生产, 严重影响产品表面质量, 并对后

续加工和使用性能产生不利影响。

在热轧板生产的前端工序, 即板坯加热阶段, 钢板在板坯加热炉内经历高温加热过程, 加热温度通常高于 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 炉内存在由 O_2 、 CO_2 和 H_2O 等组成的氧化性气氛^[7]。板材在此条件下发生严重氧化, 表面形成数微米至数毫米不等的氧化皮^[8]。大量研究表明^[7-9], 钢材在 $570\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上氧化后形成自内向

外依次为 FeO 、 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 的多层结构氧化铁皮，如图 1 所示； $570\text{ }^\circ\text{C}$ 以下只能形成 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 。Si 作为钢中常见的合金元素之一，能提高钢的硬度和淬透性，但也会促使氧化皮/基体界面处形成 Fe-Si-O 复合氧化物，增大氧化皮去除难度，从而引发严重的表面缺陷问题。

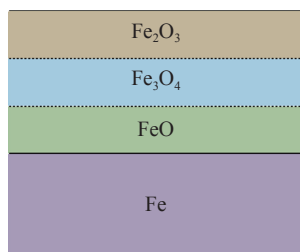


图1 暴露在氧化性气氛中板材表面氧化层结构示意图^[7]

目前，红色氧化铁皮缺陷因其成因复杂，已成为制约热轧板表面质量提升的关键因素^[8-10]。国内外学者致力于红色氧化铁皮缺陷的控制研究已长达数十年。本文详细综述了红色氧化铁皮缺陷的形成机理，深入分析了温度、合金元素和炉内气氛对其影响规律和作用机制，并基于现有研究成果，对如何有效控制该缺陷、提升热轧板表面质量提出了前瞻性展望。

红色氧化铁皮的形成机理

为进一步提高热轧板的表面质量，诸多学者针对红色氧化铁皮缺陷展开研究。Okada 等^[11] 研究指出，当钢坯表面氧化铁皮厚度达到 $20\text{ }\mu\text{m}$ 且轧制温度低于 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时，无论是高 Si 钢还是低 Si 钢，均会出现红色氧化铁皮现象。此外，如果板坯在炉时间过长，会导致一次氧化铁皮过厚，难以清除，从而引发红色氧化铁皮。Fukagawa 等^[10] 研究了低碳钢中红色氧化铁皮缺陷的形成机理，发现即使没有 Si 存在，低碳钢表面残留的 FeO 也会形成 Fe_2O_3 ，在

后续热轧过程中引发表面缺陷，其机理如图 2 所示；而 Si 的添加会促使表面形成不规则的 $\text{FeO-Fe}_2\text{SiO}_4$ 层，在后续加工过程中更难以去除（见图 3）。 FeO-SiO_2 二元相图如图 4 所示，当温度高于 $1173\text{ }^\circ\text{C}$ 时，会形成液相及氧化物；当温度降低至 $1173\text{ }^\circ\text{C}$ 以下时，发生共晶转变，全部转化为由 Fe_2SiO_4 （铁橄榄石）、 FeO 、 SiO_2 组成的固相物。值得注意的是，板坯加热炉内的温度通常高于 $\text{FeO-Fe}_2\text{SiO}_4$ 的共晶温度， Fe_2SiO_4 一旦形成，会以液态形式渗入 FeO 和基体之间，凝固后会呈现出类似于锚状的形貌，将 FeO 层牢牢钉扎固定，使其在后续除磷工序中难以去除。在后续热轧过程中，未被去除的 FeO 层会被压碎，使其与空气接触的表面积急剧增大。由于 Fe^{2+} 供应不足，而外层存在大量 O，会加速 $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的转变过程。因此，钢板表面残余 FeO 的氧化是导致红色氧化铁皮缺陷的主要原因。

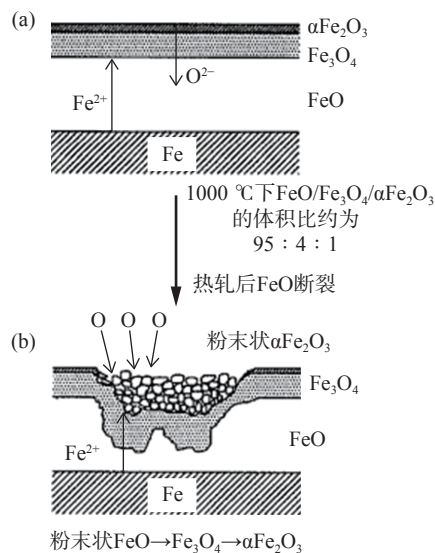


图2 热轧过程中 FeO 层断裂形成红色氧化铁皮的机理^[10]：(a) 热轧前氧化皮结构；(b) 热轧后氧化皮结构

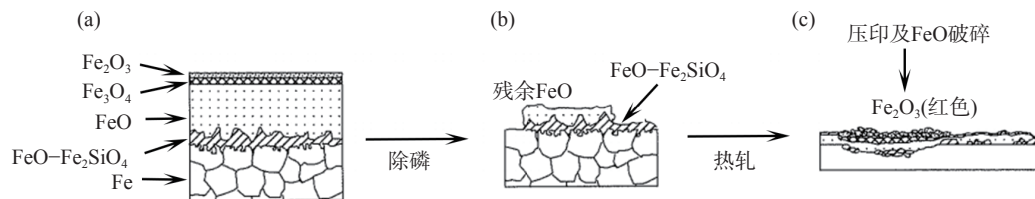
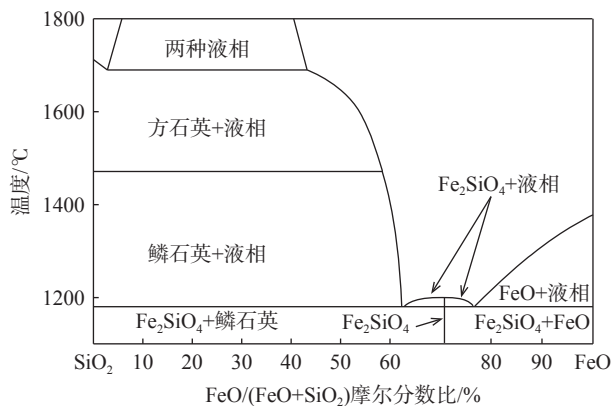


图3 含 Si 热轧带钢中红色氧化铁皮的形成机理^[10]：(a) 氧化皮的形成；(b) 除磷后剩余的氧化皮；(c) 红色氧化铁皮的形成



注：方石英、鳞石英和石英代表不同结构的 SiO_2 。

图4 FeO-SiO_2 二元相图^[10]

红色氧化铁皮的影响因素

温度及 Si 元素的协同影响

板坯加热炉内的温度通常高于 $\text{FeO-Fe}_2\text{SiO}_4$ 的熔点，该温度可以通过影响 Si 的存在状态及分布来影响红色氧化铁皮。Alaoui Mouayd 等^[12] 研究了含 Si 钢在 900~1200 °C 温度范围内的氧化行为，发现含

Si 钢在低于 1173 °C 条件下氧化增长较缓，这是由于 Si 的亲氧性更强，并在表面富集形成一薄层 SiO_2 ，进而阻碍基体氧化。Liu 等^[13] 研究了不同 Si 含量的 Fe-Si 合金在 600~1200 °C 下的氧化行为（见图 5），结果表明，在 1150 °C 以下，合金抗氧化性随着 Si 含量的增加而增强；而在 1150 °C 以上，由于液态 Fe_2SiO_4 的形成，Si 会加快合金的氧化速率。He 等^[14] 研究了温度对含 Si 钢氧化行为的影响，发现随着温度的升高，氧化速率、合金增重和 Fe_2SiO_4 的深度逐渐增加，质量增重与时间呈抛物线规律。此外，Takeda 等^[15] 研究了低碳钢在 1100 和 1200 °C 下的氧化行为，发现在 1100 °C 下，膜-基界面处形成的 Fe_2SiO_4 会抑制 Fe 的扩散，从而抑制 FeO 的形成，使氧化皮与基体结合力变强；而在 1200 °C 下，液态 Fe_2SiO_4 会显著促进 Fe 扩散，表面形成大量的 FeO，使结合力变弱。

Takeda 等^[15] 研究了 Si 含量对低碳钢氧化行为的影响，其影响机理如图 6 所示。结果表明，在 Si 质量分数低于 0.5% 时，表面的 SiO_2 会抑制 Fe 的扩

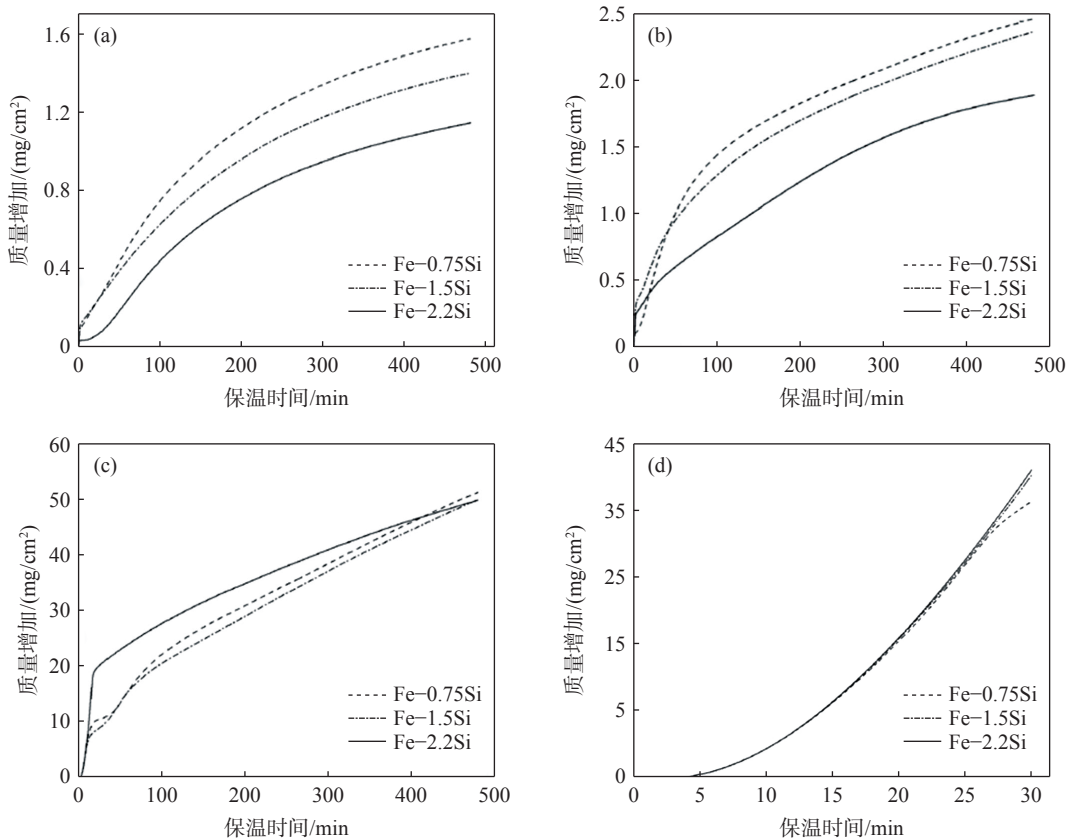


图5 不同 Si 质量分数 Fe-Si 合金在不同温度下的氧化增重曲线^[13]: (a) 700 °C; (b) 900 °C; (c) 1150 °C; (d) 1200 °C

散,从而抑制 FeO 的形成;随着 Si 质量分数增加到 0.5%,膜-基界面处会形成层状的 SiO_2 和 Fe_2SiO_4 ,进一步抑制 Fe 的扩散,同时促进 O 向基体渗入;而当 Si 质量分数高于 1.5% 时,FeO 完全消失,促进表面 Fe_2O_3 的形成。Yang 等^[16]研究了不同 Si 含量钢在 700~1000 °C 和干燥空气条件下的氧化行为,结果表明,钢的氧化速率和氧化皮厚度均随着 Si 含量的增加而减小。此外,Yuan 等^[17]研究了 Si 含量对低碳钢中 Fe_2SiO_4 形貌和数量的影响,结果表明

Si 有 2 种存在形式,一种以 Fe_2SiO_4 的形式存在于膜-基界面处,另一种以 SiO_2 的形式分布在基体内;当 Si 质量分数增加到 1.21% 时, Fe_2SiO_4 以网状形式分布于膜-基界面处。Suarez 等^[18]研究了不同 Si 含量低碳钢在 900~1250 °C 下的氧化行为,如图 7 所示,FeO- Fe_2SiO_4 共晶体的物态决定了钢的氧化速率:在 1170 °C 以下,其可以作为扩散屏障抑制钢的氧化;而在 1170 °C 以上,FeO- Fe_2SiO_4 会以液态形式存在于膜-基界面处,从而加速钢的氧化。

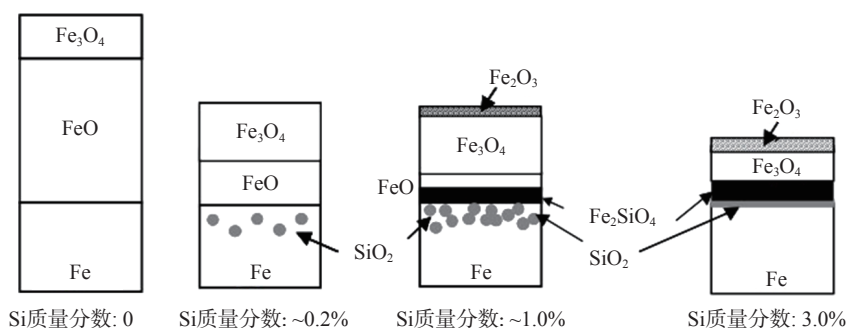


图 6 不同 Si 质量分数对氧化皮形成影响的机理示意图^[15]

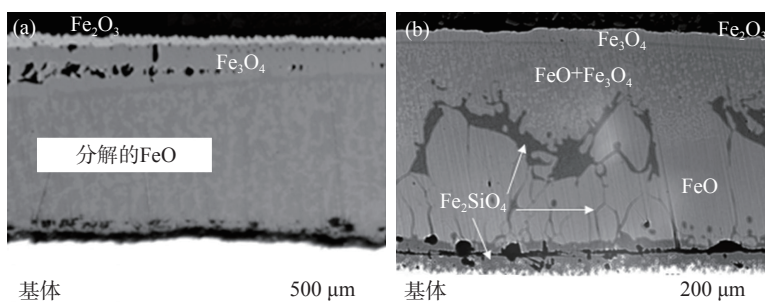


图 7 不同温度下氧化皮的截面形貌^[18]: (a) 950 °C; (b) 1200 °C

综上所述,温度和 Si 元素对红色氧化铁皮的形成与发展具有复杂的协同影响。在 FeO- Fe_2SiO_4 熔点以下,表面形成的致密 SiO_2 层通过抑制氧的渗入来抑制氧化;而当温度高于 FeO- Fe_2SiO_4 熔点时,FeO- Fe_2SiO_4 会以液态形式存在于膜-基界面处,呈网状分布,从而加速合金氧化。这种协同作用机制在实际生产过程中需要精细控制,以优化热轧板的表面质量。

炉内气氛的影响

除了 Si 含量与温度之外,炉内氧化性气氛(如 O_2 、 H_2O)对先进高强钢红色氧化铁皮缺陷也具有显著影响。Abuluwefa 等^[19]研究了低碳钢在 1000~

1250 °C、不同 O_2 含量下的氧化行为,结果如图 8 所示,低碳钢的氧化生长曲线分为 2 个阶段,即在氧化初期(氧化皮厚 0.4~0.5 mm)遵循线性规律,而在后期遵循抛物线规律;同时,随着 O_2 含量的增加,合金氧化速率加快、氧化皮厚度增加。Yuan 等^[20]研究了含 Si 钢在 N_2+O_2 (体积分数 0.5%~4.0%) 气氛中的氧化行为,结果表明,合金增重与气氛中的 O_2 含量呈线性关系,且 Fe_2SiO_4 的数量及深度随 O_2 含量增加而增加。因此,在含 Si 钢的生产过程中,为了有效提高其表面质量,必须严格控制炉内 O_2 含量,以减少红色氧化铁皮的形成和不良影响。

事实上,在板坯加热炉内,除了主要的氧化性

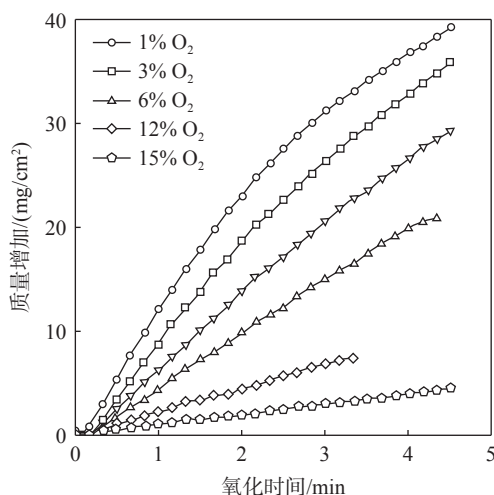
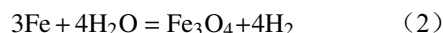
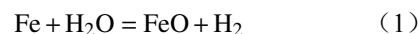


图8 1200 °C 下不同氧气体积分数对初期氧化速率的影响^[19]

气体 O₂ 外, 还存在一定含量的 H₂O。H₂O 的存在同样会加快合金氧化速率, 其内在原因之一是 H₂O 可以直接与基体或表面 FeO 发生反应, 反应式如下:



Fukumoto 等^[21] 研究了 800 和 1000 °C 下 O₂ 和 H₂O 对 Fe-1.5Si 合金氧化动力学的影响。如图 9 所示, 研究结果表明当气氛中存在 H₂O 时, O₂ 和 H₂O 可以穿过表面富 Si 层而进入基体, 促进 Fe₂SiO₄ 的形成, 从而破坏表面保护层并加快合金氧化。

值得注意的是, 炉内气氛除 O₂ 和 H₂O 外, 还可能含有 CO₂、NO₂ 等氧化性气氛, 这些气氛对红色氧化铁皮的具体影响尚不明晰。因此, 摸清炉内气氛组成对热轧板高温氧化行为的影响规律, 对于有效控制红色氧化铁皮缺陷、提高热轧板表面质量具有至关重要的意义, 是未来需要重点研究的内容。

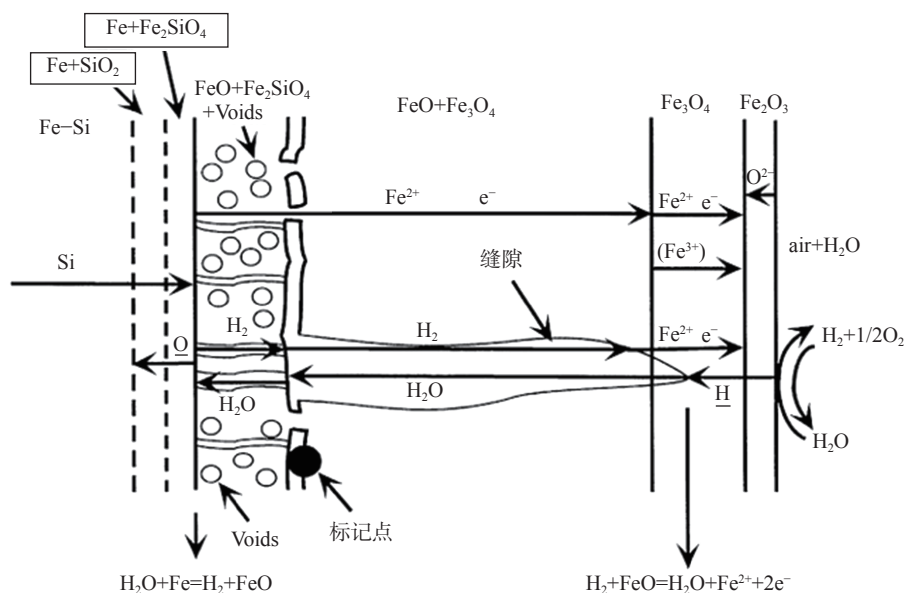


图9 Fe-1.5Si 合金在 1273 K、空气+10.5% (体积分数) H₂O 气氛中氧化微观示意图^[21]

其他合金元素的影响

关于板坯加热氧化问题, 现有报道主要集中于 Si 含量及工况参数对红色氧化铁皮缺陷的影响。事实上, 钢中其他合金元素也会影响 Fe₂SiO₄ 的形成, 从而影响热轧板的表面质量。Yuan 等^[22] 研究了 P 对含 Si 钢中 Fe₂SiO₄ 的结构和熔点的影响, 如图 10 所示, P 的添加会降低 FeO-Fe₂SiO₄ 的熔点, 当 P 质量

分数为 0.115% 时, 其熔点由 1173 °C 降至 954.2 °C。Fukagawa 等^[23] 研究了 Ni 含量对低碳钢在 1220 °C 下氧化行为的影响, 发现随着 Ni 含量的增加, 表面 FeO-Fe₂SiO₄ 层厚度增大、粗糙度增加, 进而引发表面缺陷。Ni 对红色氧化铁皮缺陷的影响机制如图 11 所示, 由于 Fe 比 Ni 的亲氧性更强, Fe 在表面优先氧化, 形成一个富 Ni 层; 随后, O 渗入合金基体与

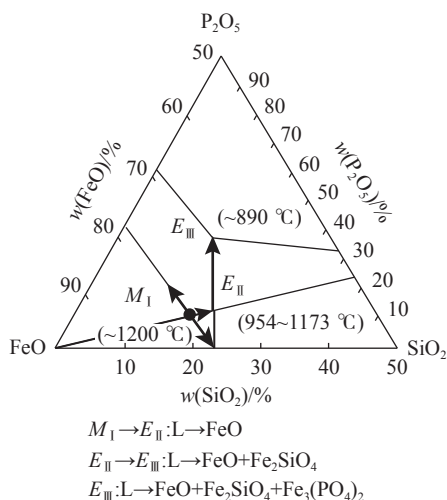


图 10 FeO-SiO₂-P₂O₅ 三元平衡相图^[21] (M_1 : FeO 结晶温度, ~1200 °C; E_{II} : 二元结晶温度, 954~1173 °C; E_{III} : 三元结晶温度, ~890 °C; L: 液相)

Fe、Mn、Si 形成晶界氧化物, 同时 Ni 在晶界及晶内氧化物的周围富集; 最后, 晶界氧化物与表面 FeO-Fe₂SiO₄ 层融为一体。而 Ni 因难以被氧化, 使 FeO-Fe₂SiO₄ 层更不均匀, 从而导致严重的表面缺陷。

现有研究在红色氧化铁皮缺陷方面已经取得一定成果, 重点关注了 FeO-Fe₂SiO₄ 氧化层的演化及其遗传导致的缺陷问题, 对 Si 含量、温度及 O₂ 含量等因素的影响进行了深入探讨。然而, 对于其他类型氧化问题的微观机制, 如加热温度与炉内复杂气氛之间的协同影响、合金元素之间的协同效应等问题, 仍需进一步的深入研究。这些问题的解决, 将有助于更全面、深入地理解红色氧化铁皮缺陷的形成机制, 为开发更有效的控制策略提供坚实的理论基础。

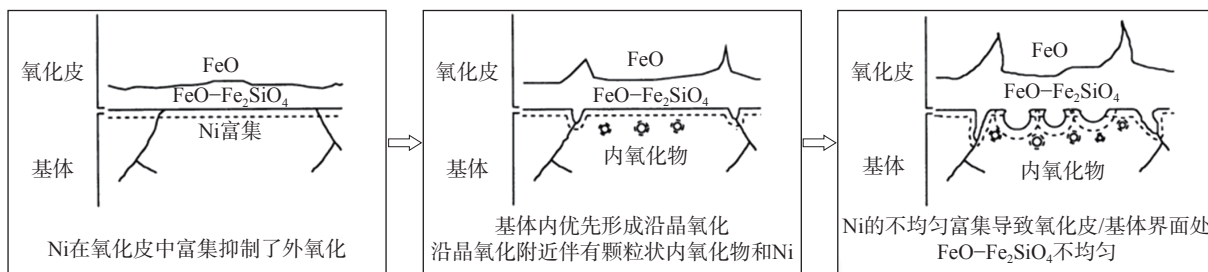


图 11 Ni 对红色氧化铁皮缺陷的影响机制^[23]

结束语

随着汽车排放标准日益严苛, 行业对热轧板的表面质量及力学性能提出更高的要求。针对热轧板材表面质量难以控制这一问题, 本文从红色氧化铁皮缺陷的形成机理出发, 深入剖析了其影响因素, 并从加热温度、炉内气氛组成和合金元素 3 个方面进行了归类总结。最后, 围绕控制红色氧化铁皮缺陷进而提高表面质量, 从典型工艺参数和合金元素调控入手, 并结合已开展的相关研究工作, 提出如下建议及展望。

(1) 典型工艺参数调控。①优化炉内温度和在炉时间控制。FeO-Fe₂SiO₄ 的熔点为 1173 °C, 当加热温度高于该温度时, Fe₂SiO₄ 会以液态形式分布于氧化皮-基体界面处, 若去除不彻底, 会遗传至后续工序并引发红色氧化铁皮缺陷。此外, 在炉时间越长, 生成的氧化铁皮越厚。因此, 针对不同类型的热轧板材, 应根据其化学成分与规格尺寸, 通过精

确的温度控制系统和合理的生产调度, 严格控制炉内温度和在炉时间。这是控制红色氧化铁皮缺陷的关键环节之一。②严格控制炉内 O₂、H₂O 等氧化性气氛的含量。尤其对于含 Si 钢, 当界面形成液态 Fe₂SiO₄ 时, O₂、H₂O 等氧化性气氛会穿过氧化皮直接与基体发生反应, 导致更严重的表面缺陷。因此, 在生产过程中应采用先进的气氛监控技术, 如安装高精度氧传感器和湿度传感器进行实时监测, 并通过调节燃料与空气的比例、优化炉内通风系统等措施, 将炉内 O₂、H₂O 等氧化性气氛的含量控制在较低水平, 以减少红色氧化铁皮的形成和不良影响。③优化除磷工艺。在粗轧过程中, 除磷是去除板坯表面氧化铁皮的关键工序。适当提高除磷压力或增加除磷道次, 可有效去除板坯表面的二次氧化铁皮。提高除磷压力能够增强高压水的冲击力, 使氧化铁皮更易剥离; 增加除磷道次则可以进一步提高去除率, 减少残留, 从而降低红色氧化铁皮缺陷

出现的概率。同时,需要根据板坯的材质、规格以及加热工艺,优化除磷工艺参数,在确保不损伤板坯基体的前提下,最大限度地去除氧化铁皮。

(2) 合金元素调控。①严格控制钢中 Si 含量。Si 被普遍认为是导致热轧板红色氧化铁皮缺陷的关键元素。适当降低 Si 含量或采用与 Si 作用类似的元素(如 Al),可显著减少红色氧化铁皮缺陷的产生。然而, Si 含量的降低幅度需谨慎控制,因为 Si 对钢的硬度、强度等力学性能有着重要影响。因此,需要通过精确的成分设计和炼钢工艺优化,寻求表面质量与力学性能的最佳平衡。②适当降低钢中 Ni 含量。Ni 元素的添加虽然可以改善钢材的某些性能,但对红色氧化铁皮缺陷有着不利影响。随着 Ni 含量的增加,膜-基界面处的 $\text{FeO-Fe}_2\text{SiO}_4$ 层会变得更不均匀,使其在后续加工过程中更难以去除,从而增加表面缺陷出现的风险。因此,在成分设计时,应根据具体的使用要求和性能需求适度降低 Ni 含量。同时,需进一步研究 Ni 含量降低对钢材其他性能的影响,并通过优化其他合金元素的配比或采用适当的热处理工艺等方法弥补 Ni 含量降低可能导致的性能损失,在确保钢材满足力学性能和加工性能要求的同时,有效抑制红色氧化铁皮缺陷。

参考文献

- [1] 胡暑名, 常文杰, 丁占元, 等. QP 钢板坯角部气泡缺陷成因与调控. 中国冶金, 2023, 33(3): 132
- [2] 于洋, 唐帅, 郭晓波, 等. 热轧卷板氧化铁皮形成机理及控制策略的研究. 钢铁, 2006(11): 50
- [3] Zhao J W, Jiang Z Y. Thermomechanical processing of advanced high strength steels. *Prog Mater Sci*, 2018, 94: 174
- [4] 毕国喜. 热轧板卷红色氧化铁皮的成因及对策. 金属世界, 2012(4): 8
- [5] 王健. 热轧钢板表面红色氧化铁皮缺陷成因分析. 河南冶金, 2017, 25(4): 22
- [6] 党进华, 张帆. 探讨热轧带钢氧化铁皮的成因分析及对策. 山西冶金, 2014, 37(3): 100
- [7] Jang J H, Lee D E, Kim M Y, et al. Investigation of the slab heating characteristics in a reheating furnace with the formation and growth of scale on the slab surface. *Int J Heat Mass Transfer*, 2010, 53(19/20): 4326
- [8] Cao G M, Liu X J, Bin S, et al. Morphology of oxide scale and oxidation kinetics of low carbon steel. *J Iron Steel Res Int*, 2014, 21(3): 335
- [9] Kofstad P. *High Temperature Corrosion*. London: Elsevier, 1988
- [10] Fukagawa T, Okada H, Maehara Y. Mechanism of red scale defect formation in Si-added hot-rolled steel sheets. *ISIJ Int*, 1994, 34(11): 906
- [11] Okada H, Fukagawa T, Ishihara H, et al. Prevention of red scale formation during hot rolling of steels. *ISIJ Int*, 1995, 35(7): 886
- [12] Alaoui Mouayd A, Koltsov A, Sutter E, et al. Effect of silicon content in steel and oxidation temperature on scale growth and morphology. *Mater Chem Phys*, 2014, 143(3): 996
- [13] Liu X J, He Y Q, Cao G M, et al. Effect of Si content and temperature on oxidation resistance of Fe-Si alloy. *J Iron Steel Res Int*, 2015, 22(3): 238
- [14] He B, Xu G, Zhou M, et al. Effect of oxidation temperature on the oxidation process of silicon-containing steel. *Metals*, 2016, 6(6): 137
- [15] Takeda M, Onishi T. Oxidation behavior and scale properties on the Si containing steels. *Mater Sci Forum*, 2006, 522/523: 477
- [16] Yang Y L, Yang C H, Lin S N, et al. Effects of Si and its content on the scale formation on hot-rolled steel strips. *Mater Chem Phys*, 2008, 112(2): 566
- [17] Yuan Q, Xu G, Zhou M, et al. The effect of the Si content on the morphology and amount of Fe_2SiO_4 in low carbon steels. *Metals*, 2016, 6(4): 94
- [18] Suarez L, Schneider J, Houbaert Y. High-temperature oxidation of Fe-Si alloys in the temperature range 900~1250 °C. *Defect Diffus Forum*, 2008, 273/276: 661
- [19] Abuluwefa H. The effect of oxygen concentration on the oxidation of low-carbon steel in the temperature range 1000 to 1250 °C. *Oxid Met*, 1996, 46(5/6): 423
- [20] Yuan Q, Xu G, Liang W C, et al. Effects of oxygen content on the oxidation process of Si-containing steel during anisothermal heating. *Int J Min Met Mater*, 2018, 25(2): 164
- [21] Fukumoto M, Maeda S, Hayashi S, et al. Effect of water vapor on the oxidation behavior of Fe-1.5 Si in air at 1073 and 1273 K. *Oxid Met*, 2001, 55(5/6): 401
- [22] Yuan Q, Xu G, Zhou M, et al. The effect of P on the microstructure and melting temperature of Fe_2SiO_4 in silicon-containing steels investigated by *in situ* observation. *Metals*, 2017, 7(2): 37
- [23] Fukagawa T, Okada H, Maehara Y, et al. Effect of small amount of Ni on hydanlic-descaling-ability in Si-added hot-rolled steel sheets. *Tetsu to Hagane*, 1996, 82(1): 63

基金项目: 河北省创新能力提升计划资助项目 (20231006D)。

作者简介: 刘自贺 (1997—), 男, 河北石家庄人, 河北材料技术研究院, 研究员, 2024 年毕业于中国科学技术大学腐蚀科学与防护专业, 主要从事汽车板材料的研发工作。以第一作者在 *Acta Materialia* 和 *Corrosion Science* 等期刊上发表论文 3 篇, 发表发明专利 2 项, 其中 1 项已授权。通信地址: 石家庄市藁城区石家庄经济开发区扬子路 15 号; E-mail: liuzihe@hbisco.com。