

2011 钢铁共性技术协同创新中心
工艺与装备研发平台顶层设计(六)

2011 钢铁共性技术协同创新中心由北京科技大学与东北大学两所核心协同单位,以及国内主要钢铁行业科研院校、企业等共同组建。目前,该中心已正式通过国家认定。该中心由关键共性工艺与装备研发平台和重大工程高端产品开发平台组成。其中,关键共性工艺与装备研发平台由东北大学 RAL 为主体,协同东北大学材料与冶金学院、北京科技大学、中国钢研科技集团、上海大学、武汉科技大学、宝钢、鞍钢、首钢、武钢等单位组建而成。该平台的任务是研发冶、铸、轧等工序的新工艺、新技术、新装备,实现“钢铁绿色制造”。针对工艺与装备研发平台的顶层设计内容,本报特组织相关报道,以飨读者。

带钢免酸洗还原退火热镀锌技术

1 研究背景

随着环境保护理念的强化,国家对废酸排放的惩治力度空前加大,对钢材后续加工的能耗指标要求进一步提高。传统的热轧、冷轧、热镀锌工艺流程中,酸洗在去除热轧过程氧化铁皮、为冷轧原料提供良好的表面质量的同时,也带来大量的废酸处理以及部分钢材基体的损耗,而且还会出现由于工艺控制失误导致的“过酸洗”和“欠酸洗”等表面缺陷,以及因氢脆而导致的钢材物理性能的降低。另一方面,酸洗生产线本身和废酸处理设备增加了投资成本,酸洗过程中酸液的挥发不仅腐蚀生产设备,还严重污染工作环境。热轧钢板表面氧化铁皮经酸洗去除后,冷轧后钢板表面仍会有一层极薄的氧化膜而影响冷轧板表面对锌液的浸润性。特别是,在先进高强钢和超高强钢中,由于存在大量 Mn、Si、Cr、Al 等元素,在常规连续退火过程中,发生选择氧化产生诸如 Mn_2SiO_4 等表面氧化物,在后热镀锌过程中容易造成表面

鼓泡等缺陷。因此,常规流程通常还需要在连续退火前增加预氧化工序,使得带钢表面预先生成铁的氧化物;在退火过程中,铁的氧化物在 H_2 气氛中被还原消除,提高钢板表面对锌液的润湿性。然而,这一工艺手段同样将增加设备投资,降低生产效率。近年来随着环境保护和产品质量意识的提升,无酸洗去除氧化铁皮技术开始被钢铁行业所重视。由于 H_2 和 CO 气体在冶金行业易于获取,成本较低,并具有还原性强的特点,通过采用 H_2 和 CO 还原热轧带钢表面氧化铁皮对于探索新的无酸去除氧化铁皮途径具有重要的现实意义。

通过热轧氧化铁皮精细化控制提高产品质量已成为全球钢铁行业的一项关键共性技术。日本、德国及澳大利亚等国家的钢铁企业对热轧带钢表面氧化铁皮的控制投入极大研究精力,先后开发出了氧化铁皮控制技术,可大幅度降低热轧产品的酸洗量,甚至达到

免酸洗的水平。由达涅利公司开发的无酸清洗(AFC)生产技术,在意大利威尼斯附近的 Ispadue 冷轧厂建成的第一条生产线正在运行,如图 1 所示。这种新型的无酸洗生产线的关键技术包括:1)加热炉;2)还原炉;3)冷却段;4)洗涤器。经该生产线生产的带钢的表面洁净度比普通酸洗技术高出很多,带钢表面洁净、光亮、平滑。然而,虽然这一技术可在一定程度上替代酸洗技术生产热轧酸洗板,但尚未攻克还原后的热镀锌工业化技术。

韩国浦项钢铁公司开发了无酸洗还原热镀锌技术。这种新型技术要求精确控制热轧后的层流冷却工艺,使带钢的最终室温表面氧化铁皮含有 20% 以上的 FeO 。在连退过程中,在还原段中升温至 550–700 °C,在 20%–100% 的 H_2 条件下还原 30–300s,将带钢表面氧化铁皮层部分还原为纯铁层;还原后的带钢浸入 Al 含量 0.2%–5.0% 的锌锅中,最终形成的镀层组织如图 2 所示。由于这种技术要求控制热

轧氧化铁皮的最终室温组织中含有 20% 以上 FeO ,要达到这种目标,需要在轧后冷却段采用较大的冷却速度将带钢快速冷却至 300–400 °C 的卷取温度,因此对卷取机有较高的要求,对于高强钢和厚规格带钢难度很大。同时,还原段要求很高的 H_2 浓度和较长的还原时间,这将造成成本升高。

面对国家宏观政策的调整和国际钢铁工业技术发展的主要趋势,本研究方向主要针对我国钢铁工业中热轧、冷轧、连退、镀锌工序的技术现状,从热轧氧化铁皮控制入手,获得能够实现快速还原反应要求的氧化铁皮,从而省去热轧板酸洗工序,实现无酸洗热镀锌。由此,可消除酸洗所带来的环境污染和成本投入等诸多问题。带钢进入还原退火炉中,在还原性气氛(H_2)中经还原反应除去表面的氧化铁皮,还原产物纯铁可以提高带钢表面的浸润性,从而减少热镀锌板的表面缺陷,并且经还原退火后的纯铁层与基体紧密结合,保证了涂镀层的良好黏附

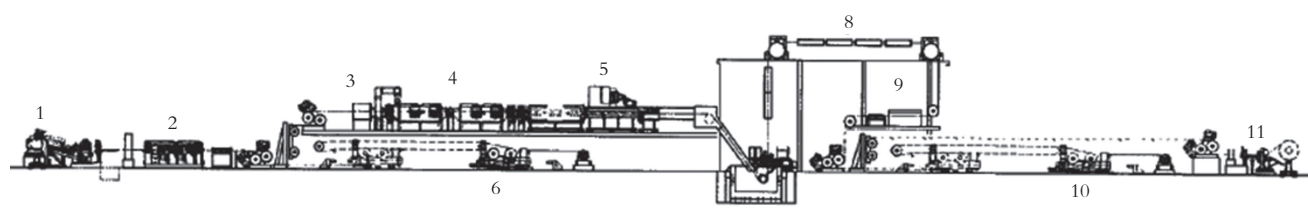
性。宝钢已进行 MRT-4CA、QStE380TM 和 SECC 低碳钢的黑皮冷轧现场试制,经 73% 压下量直接冷轧后,表面氧化铁皮出现起皮但未见脱落。经还原退火热镀锌后,免酸洗板锌层与基体间存在合金化层,锌层附着力较强,如图 3 所示。RAL 研究团队与河北钢铁集团邯钢公司合作开展的前期研究工作表明,在实现热轧氧化铁皮优化控制的前提下,采用 1450 热轧酸洗板热镀锌生产线,经有限还原处理后,可以实现热轧板免酸洗热镀锌,涂层附着力和表面质量均可达到国家相关标准的要求。图 4 示出的是 1450 镀锌线进行的热轧免酸洗镀锌钢板的工业试制及钢板折弯照片。

此外,对于普碳钢、高强钢、合金钢中含有的合金元素,在氧化过程中,Al、Si、Mn 会在内层形成内氧化,外层为铁的氧化物,经 H_2 还原后,钢板表面只有纯 Fe,再经过锌锅热涂镀时即可消除热浸镀时常出现的缺陷。由此,实现热轧带钢无酸洗还原退火热镀锌板的生产,大大提高连退—热镀锌生产工艺的连续性,在提高生产效率的同时也降低生产成本,减少废酸等污染物排放,将产生巨大的经济效益和社会效益。

另外,为进一步实现钢材生产的节能降耗和环境友好,东北大学 RAL 实验室提出了将薄带连铸技术与免酸洗直接还原退火技术相结合,不仅省去酸洗工序,同时可以完全取消连退前的预氧化工序,从而开发出薄带生产的最短工艺流程,将大大提高薄带生产工艺的连续性,如图 5 所示。这一流程将在常规流程免酸洗热镀锌的基础上进一步提高生产效率、降低生产成本、减少废酸等污染物排放,成为钢铁工业清洁化生产流程。

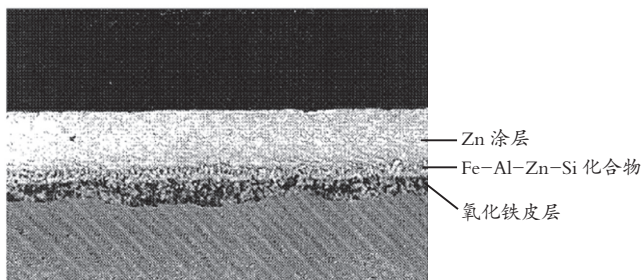
2 拟解决的关键技术问题

为开发新的免酸洗热镀锌技术,将针对热轧氧化铁皮控制、免酸洗冷轧工艺技术、热轧免酸洗直接还原技术以及氧化铁皮还原退火后的热镀锌技术开展系统研究,结合钢的薄带



1—开卷机;2—刷洗段;3—感应加热炉;4—还原炉;5—喷射冷却段;6—入口活套;7—锌锅;8—冷却器;9—化学钝化处理;10—出口活套;11—卷取机

图 1 达涅利公司开发的无酸清洗(AFC)生产线



还原温度: 650 °C; 保温时间: 250s
冷却速度: 20 °C / s; Al 含量: 0.2wt%; 放大 1000 倍

图 2 韩国 POSCO 无酸洗热镀锌工艺的镀层组织

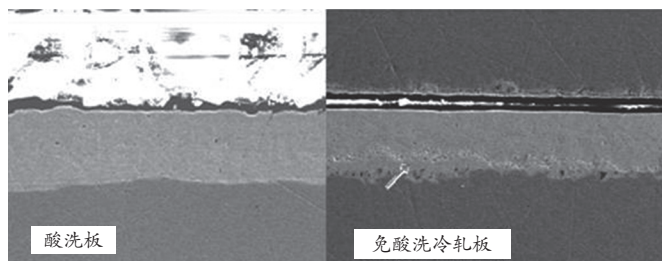
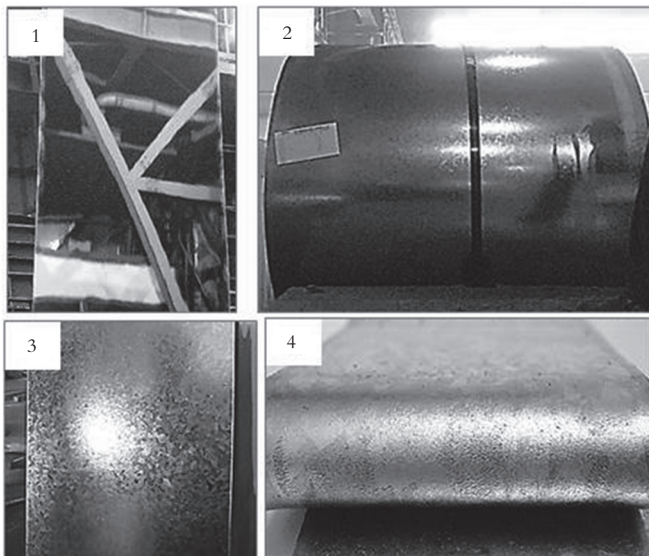


图 3 宝钢试制冷轧免酸洗还原退火热镀锌板的锌层横截面照片



(1—热轧带钢免酸洗还原退火热镀锌板试制过程中的外观;2—热轧带钢免酸洗还原退火热镀锌板卷;3—热轧带钢免酸洗还原退火热镀锌板表面形貌;4—T 弯试样宏观形貌)

图 4 免酸洗热镀锌工业试制及镀锌板折弯照片

上接 B04 版

连铸技术开发出“热轧薄带免酸洗直接还原退火热镀锌”工艺流程,最终实现“热轧/冷轧—热镀锌”流程的无酸化生产,提高生产效率并降低生产成本。为此,计划重点解决以下关键技术内容。

2.1 关键共性技术内容

1) 热轧氧化铁皮控制技术。氧化铁皮结构和厚度及其均匀性对于还原后钢板表面质量具有重要影响,只有实现热轧氧化铁皮的优化控制,才能为后续免酸洗还原处理奠定基础。为此,在全面系统的分析热轧板氧化铁皮结构和厚度演变规律基础上,将开发出热轧过程氧化铁皮厚度演变数学模型,通过模拟计算,获得实现氧化铁皮厚度优化控制的最佳热轧工艺参数。通过系统研究 FeO 共析转变行为,定量确定 FeO 转变的“温度—时间”关系,开发出氧化铁皮/基体界面结构控制技术,获得厚度均匀、界面平直、结构最优的热轧氧化铁皮控制工艺技术。

2) 氧化铁皮免酸洗直接冷轧工艺技术。热轧氧化铁皮的冷变形行为,直接决定着冷轧过程中是否大量脱落而污染乳化液。为此,在系统开展免酸洗冷轧实验的基础上,将建立热轧带钢表面氧化铁皮随冷轧工艺润滑及冷轧道次压下量之间的对应关系,提出免酸洗直接冷轧条件下带钢表面氧化铁皮开裂与脱落的预测理论,阐明不同氧化铁皮结构、界面结合力及润滑轧制条件下的协调变形机理,开发出免酸洗冷轧新工艺。

3) 热轧氧化铁皮在热处理升温过程中将发生逆相变,从而决定着还原反应动力学行为。为此,将通过系统研究氧化铁皮在升温与等温过程中的相变行为,建立相变动力学模型,确定升温制度对于氧化铁皮结构转变的影响规律并探究清楚相关机理,开发出以控制氧化铁皮结构为目标的最优热处理工艺制度。

4) 退火过程中氧化铁皮的还原反应行为,是决定本项技术能否得以实施的关键。为此,将在系统研究氧化铁皮还原反应行为的基础上,确定还原条件(温度、气氛、气体流体特性)对还原动力学的影响规律并探究清楚相关机理,建立起钢板氧化铁皮还原行为预测模型,掌握典型钢种氧化铁皮冷轧变形后和热轧带钢直接进行还原反应的动力学规律,开发出控制氧化铁皮还原进程的最优工艺制度。

5) 由于先进高强钢中一般含有较高的 Si、Mn 等元素含量,因此其氧化铁皮结构及还原反应行为与普碳钢存在较

大差别。为此,将在研究先进高强钢连退过程中组织和性能演变行为的基础上,分析加热与冷却速度、保温温度与时间对先进高强钢氧化铁皮还原行为的影响规律,开发出适用于先进高强钢的氧化铁皮还原退火技术。

6) 氧化铁皮经还原处理后形成的纯铁层,其表面状态与酸洗板有很大差别,因此必须重新认识热镀锌过程。为此,将通过对还原退火和热镀锌的工艺技术研究,确定热浸镀锌工艺条件(锌液成分、镀锌温度)对镀层附着性、耐蚀性能和表面质量的影响规律,并优化免酸洗热浸镀锌工艺,开发出具有自主知识产权的适合于普碳钢、先进高强钢和超高强钢的免酸洗涂镀技术。

7) 基于钢材生产对节能减排的更高要求,将研究并突破“薄带连铸”与“还原热镀锌”相结合的关键技术难点,开发出“薄带连铸+在线热轧+还原热镀锌”工艺流程,实现“冶炼、连铸、带钢生产、表面涂镀”的集成化制造。

2.2 拟解决关键技术问题

1) 热轧氧化铁皮控制技术

获得理想的热轧氧化铁皮结构,降低氧化铁皮厚度是整个工艺技术开发的关键,也是热轧氧化铁皮控制的基础。然而,由于热轧过程中表面温度变化复杂、轧制生产线在线取样点有限,如何实现热轧氧化铁皮厚度的“动态软测量”是控制氧化铁皮厚度的关键所在。另一方面,氧化铁皮结构与其相变行为密切相关。通过轧制与冷却工艺的优化,获得均匀、结构合理的薄层氧化铁皮是整个课题的基础。

2) 热轧带钢免酸洗冷轧技术

由于铁的氧化物在常温下通常表现为脆性,热轧带钢在冷轧过程中,基体金属发生流动而导致表面氧化铁皮势必发生断裂。因此,需要研究氧化铁皮在热轧带钢免酸洗直接冷轧过程中的演变规律,明确影响氧化铁皮与基体协调变形机理,建立氧化铁皮裂纹产生的理论并确定其表现形式,从而探索出新的免酸洗冷轧工艺技术。为了保证带钢冷轧后的表面质量,就必须掌握氧化铁皮在冷轧过程中的演变规律,以及轧制工艺制度和润滑工艺对于氧化铁皮完整性的影响。热轧带钢免酸洗冷轧技术是一项全新的工艺技术,也是保证后续镀锌层结构均匀性的前提。

3) 退火升温过程中氧化铁皮相变

升温过程中氧化铁皮发生相变,不同结构氧化铁皮的还原反应进程存在较大差异。因此,有必要针对升温制度对氧

化物相变动力学的影响进行深入研究,为工业条件下获得最优氧化铁皮结构的工艺制定提供理论依据。通过优化加热工艺制度控制氧化铁皮的最终结构,使之在还原退火中更容易被还原。

4) 氢气环境中氧化铁皮的还原机制

还原退火工艺是整个工艺技术的重点组成单元,它关系到氧化铁皮的还原效果,这决定了最终热镀锌工艺的效果。因此,必须探索还原条件(温度、还原气氛、流体特性)对还原产物和还原效率的影响机制,寻找最优还原条件,从而建立起钢板还原行为的精确模型,实现还原行为的有效控制。

5) 热轧先进高强钢还原退火工艺

先进高强钢含有较高的合金元素含量,因此其氧化铁皮结构较普碳钢存在较大差别。因此,需要研究还原温度制度对于热轧先进高强钢的组织和性能的影响,分析加热与冷却速度、保温温度与时间对钢中残余奥氏体与马氏体含量及力学性能的影响,并将还原温度制度与退火制度进行耦合优化,开发出最优还原退火工艺技术。

6) 无酸洗还原退火镀锌工艺

免酸洗还原退火处理后,钢板表面状态发生很大变化,因此热镀锌工艺需要调整以适应这种变化。为此,在现有的热浸镀锌工艺基础上,调整锌液成分并优化镀锌工艺参数,才能优化无酸洗还原退火镀锌层的性能和表面质量,获得达到要求的热镀锌产品。

7) “连铸薄带—在线热轧—免酸洗还原退火热镀锌”技术

在现有“薄带连铸+在线热轧”技术的基础上,结合后续“免酸洗还原热镀锌”技术,开发出近终成型的一体化“薄带连铸—还原退火热镀锌”原型技术。

2.3 拟采取的研究方案及

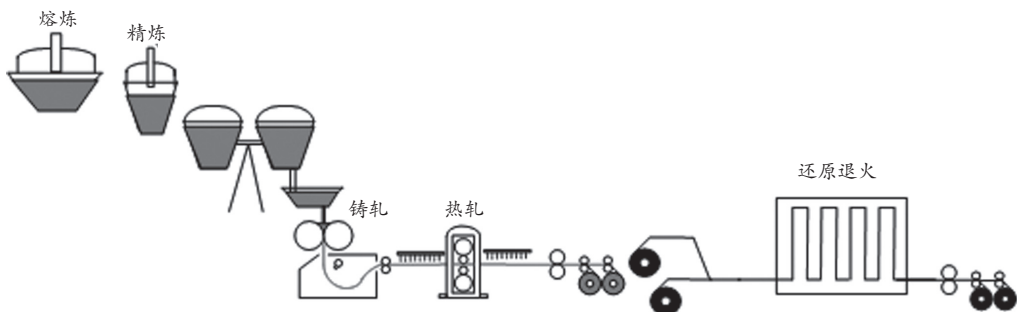


图5 薄带连铸技术与免酸洗直接还原退火技术示意图(CN 201310489332.6)



東北大學
Northeastern University



RAL