

基于原料特征的数字化酸洗分级模型构建

蔡顺达^{1,2}, 孙荣生^{1,2}, 刘军友³, 王金星³, 宋利伟^{1,2}, 邹明聪^{1,2}

(1.海洋装备用金属材料及其应用国家重点实验室, 辽宁鞍山, 114009; 2.鞍钢集团钢铁研究院, 辽宁鞍山 114009; 3.鞍钢股份有限公司冷轧厂, 辽宁鞍山 114021)

摘要: 本文通过对实验钢表面氧化铁皮的微观形貌及物相组成的分析, 基于酸洗失重和酸洗行为明确影响酸洗效率的主要因素, 结合生产实践建立基于原料特征的酸洗分级数学模型。结果表明硅含量较高且卷取温度较高的带钢表面氧化铁皮厚度较高, 同时在基体附近存在以硅元素为主的合金富集层, 该富集层存在明显的对基体的钉扎作用, 结合酸洗失重分析明确氧化铁皮厚度、物相组成和硅在基体附近的富集是影响酸洗效率的主要因素。以卷取温度和硅含量为变量建立酸洗分级数学模型, 以模型计算值为酸洗难度评价标准并匹配相应的酸洗工艺数据库, 实现对不同酸洗难度的产品进行精细化酸洗工艺匹配, 应用后酸洗效果良好, 推进酸洗技术向工业智能化及数字孪生方向转型。

关键词: 热轧表面氧化铁皮; 合金富集层; 酸洗分级; 酸洗工艺匹配; 数学模型

Construction of Pickling Process Model Based on Strip Characteristics

CAI Shunda^{1,2}, SUN Rongsheng^{1,2}, LIU Junyou³, WANG Jinxing³, SONG Liwei^{1,2}, ZOU Mingcong³

(1.State Key Laboratory of Metal Material for Marine Equipment and Application, Liaoning Anshan China, 114009; 2.Ansteel iron&steel research institute, Anshan 114009, China; 3.Cold Rolled Plant, AnSteel Co., Ltd., Anshan 114009, China; 4.Hot Rolled Plant, AnSteel Co., Ltd., Anshan 114009, China)

Abstract: In this paper, the morphology and phase composition of the oxide layer were analyzed, the main factors affecting the pickling efficiency were identified by the weight loss experiment and pickling behavior analysis, and the pickling process model based on oxide layer characteristics was established. The results show that the thickness increase as the silicon content and coiling temperature increase, there is an alloy enrichment layer mainly composed of Si near the strip, it has an obvious pinning effect on the strip. The phase composition and the enrichment of silicon near the strip are the main factors affecting the pickling efficiency. A pickling classification model is established with the coiling temperature and silicon content as variables. The calculated values of the model are used as the criteria to match the pickling process database. The pickling process matches well after the application of pickling classification model, the surface quality after pickling is good and this model contributes to the intelligence and digital twin application of pickling technology.

Key words: Hot rolled surface oxide layer; Alloy enrichment layer; Pickling classification; Pickling process matching; Mathematical model;

现代钢铁企业普遍采用浅槽紊流酸洗技术进行酸洗产品的生产, 由于目前酸洗机组产品的成分及原料生产工艺设计较为繁多且复杂, 在实际生产过程中需针对不同酸洗产品钢质进行酸洗工艺设计以保证其酸洗后的表面质量。酸洗机组产品随着市场需求的不断变化, 各类产品的合金成分及热轧生产工艺差异性较大, 致使其热轧表面氧化铁皮结构及结合力存在较大差异性^[1-4], 对不同产品的酸洗工艺设计提出更大的挑战, 若酸洗工艺设计与其氧化铁皮结构及酸洗行为不匹配将产生表面缺陷或产能释放不足^[5-8], 不利于酸洗机组的高效稳定生产。

目前的酸洗工艺设计普遍采用产品目标强度结合人工经验进行分类设计, 依据现场技术人员对该产品的酸洗难度进行评价及分类, 在生产过程中依据该分类在二级服务器中匹配相应的酸洗工艺参数, 目前对酸洗工艺的自动控制模型研究较多, 陈金山^[9-10]基于统计学原理和数值回归拟合进行了酸洗功能模块及酸洗过程控制数学模型的研究与开发, 实现了针对单一品种的酸洗过程工艺精确控制; 张新宇^[11]通过对不同酸液参数的酸洗结束时间拟合, 建立了基于酸液参数的酸洗工艺控制模型。上述文献为酸洗工艺控制模型的建立提供大量理论分析和数值拟合方法, 但大多针对酸洗工艺参数, 基于热轧氧化铁皮特征的酸洗工艺优化讨论较少。随着各类产品热轧表面氧化铁皮结构差异性的不断提高^[12], 仅依靠产品目标强度的传统评价及分类方法无法实现酸洗工艺的良好匹配, 针对热轧表面氧化铁皮对酸洗过程的影响, 许多学者已经开展了大量研究, 刘振宇等^[15]通过对热轧过程中氧化铁皮的演变规律进行分析, 明确了钢中的 Si 含量是影响热轧除磷的重要因素; 王博等^[16]则进一步指出热轧加热温度和硅含量对氧化铁皮生长的重要影响; 曹光明等^[17]通过对酸洗动力学的分析提出了不同氧化铁皮结构的酸洗机制及对酸洗工艺的影响。上述文献为实现酸洗难度分级及酸洗工艺精细化匹配奠定了理论基础, 但尚未将理论分析有效应用于工业化生产。本文以酸洗工艺控制分级模型为研究对象, 对影响酸洗效率及工艺的主要影响因素进行分析, 探索一种基于原料氧化铁皮特征的酸洗难度评价方法并建立酸洗分级数学模型, 以期将热轧氧化铁皮的酸洗理论应用于工业化实践中。

1 实验材料与方法

实验材料选自国内某大型钢铁企业酸洗机组生产的酸洗产品, 该酸洗机组采用浅槽紊流酸洗技术, 酸洗产品的生产流程如图 1 所示。热轧板在酸洗机组头部进行开卷及焊接, 经过拉矫破鳞机对带钢进行拉矫破鳞, 在弯曲变形和拉伸变形的共同作用下带钢表面氧化铁皮出现大量裂纹并部分剥落。随后进入酸洗槽进行浅槽紊流盐酸洗, 浅槽紊流酸洗技术在传统酸液参数、破鳞程度和酸洗速度为主要控制因素的基础上, 进一步考虑酸槽内由酸液喷射和带钢运动引起的带钢表面湍动能对酸洗过程传质传热的影响, 可以通过调整带钢表面酸液紊流速度控制酸洗效率。经过多段酸洗和漂洗后进行烘干、卷取及包装以完成生产。

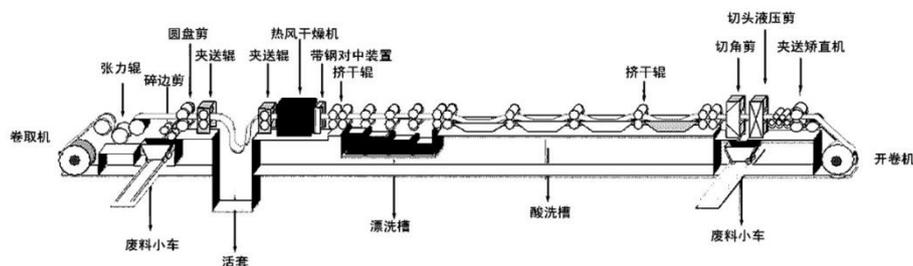


图 1 酸洗机组工艺流程示意图

Fig. 1 Technical flow diagram of pickling unit

目前工业化批量生产及应用场景较为成熟的酸洗带钢产品的成分与工艺设计的差异性较大, 本文以不同的卷取温度和硅含量为研究对象对其表面氧化铁皮结构特征与酸洗行为进行分析, 其主要成分及工艺如表 1 所示。

表 1 实验钢的主要成分及工艺

Table 1 Chemistry compositions and technological parameter of the tested steel

成分设计 wt.%	C	Si	Mn	Ti	S	卷取温度/°C
试样 1	0.04-0.10	0.01-0.03	0.10-0.30	0.025-0.035	≤0.020	500
试样 2	0.04-0.10	0.01-0.03	0.10-0.30	0.025-0.035	≤0.020	600
试样 3	0.04-0.10	0.12-0.20	0.10-0.30	0.025-0.035	≤0.020	500
试样 4	0.04-0.10	0.12-0.20	0.10-0.30	0.025-0.035	≤0.020	600

对上述试样的热轧钢板和酸洗后钢板进行样品制备, 使用带能谱分析的 ZEISS EVO MA25 扫描电镜对试样表面氧化铁皮进行微观形貌检测分析和局部能谱定量分析; 使用 X PERT PRO X 光衍射仪采用 Cu 靶、管电压 40kV、管电流 40mA 的实验条件上进行氧化铁皮物相分析, 其中 Iron-Ferrite 为 Fe, Magnetite

为 Fe_3O_4 , Hematite 为 Fe_2O_3 , Wuestite 为 FeO ; 使用 75°C 恒温水浴的 17% 盐酸溶液对经过 0.5% 延伸率拉伸的试样进行酸洗处理并进行失重分析。^[18]

2 实验结果与讨论

2.1 酸洗工艺分级模型的构建

传统的酸洗分级方式主要以产品强度级别为主要评价标准, 但该方式已逐渐无法满足酸洗产品的个性化需求, 为实现对不同合金成分及热轧工艺下带钢的酸洗效率进行有效评价, 基于硅含量和卷取温度对氧化铁皮影响的分析, 结合工业化生产大量数据的耦合计算建立酸洗工艺分级模型。这里假设热轧除磷水装置可以实现氧化铁皮的完全去除, 这里以卷取温度和硅含量作为主要影响因素对氧化铁皮相对厚度进行讨论, 以卷取过程中带钢与环境中的氧均匀接触且冷却速率相对稳定为条件, 构建酸洗分级数学模型式 1。

$$Q = mh_t \times n^{\omega(\text{Si}) \times 10^3} \quad (1)$$

式中 Q 为酸洗难度系数; m 为酸洗工艺系数; h_t 为不同产品的氧化铁皮相对厚度 (这里仅考虑不同钢质对酸洗效率影响的相对厚度, 并非实际厚度); n 为富硅层对拉矫破鳞 (变形能力) 及氧化铁皮剥离 (钉扎作用) 的影响因子; $\omega(\text{Si})$ 为该产品的硅含量, wt.%。随后构建不同卷取温度下的氧化铁皮相对厚度数学模型式 2:

$$h_t = h_a + h_b \quad (2)$$

式中 h_a 为卷取温度作用下的氧化铁皮相对厚度, 不同卷取温度下生长的氧化铁皮中各物相比例不同, 导致氧化铁皮整体厚度与酸洗效率的差异, 这里将温度对物相比例的影响引入相对厚度的计算, 这里假设富硅层的相对厚度随卷取温度提升而均匀提升。当带钢温度小于 400°C 时, 氧化铁皮几乎不生长; 当带钢温度大于 400°C 且小于 500°C 时, 氧化铁皮中以 FeO 为主, 另有少量 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 ; 当带钢温度大于 500°C 且小于 650°C 时, 氧化铁皮中 Fe_3O_4 比例快速增加, FeO 发生共析反应导致相比例急剧降低; 当带钢温度大于 650°C 时, 氧化铁皮 FeO 与 Fe_3O_4 比例较为接近, Fe_2O_3 比例随着温度上升快速增加。其表达式为式 3:

$$h_a = \begin{cases} (T_a - 400)a_1 & CT < 500 \\ [(T_a - 500)a_2 + h_1]a_3 & 500 \leq CT < 650 \\ [(T_a - 650)a_4 + h_2]a_5 & CT \geq 650 \end{cases} \quad (3)$$

式中 T_a 为带钢卷取温度, $^\circ\text{C}$; a_i 为氧化铁皮受温度影响的生长系数; h_1 及 h_2 为常数。

式中 h_b 为 SiO_2 和 FeSiO_4 层影响的氧化铁皮相对厚度, 这里 1173°C 为 SiO_2 和 FeSiO_4 层的熔点, 当温度低于 1173°C 时, 固态的 SiO_2 和 Fe_2SiO_4 分布在带钢基体附近, 阻止了氧进入铁基体内部, 从而阻碍了氧化过程, 因此含 Si 量越多, 抑制氧化铁皮生长的效果越明显。当温度高于 1173°C 时, 离子的促进作用和氧化铁皮厚度的抑制作用达到一种动态平衡。其表达式为式 4:

$$h_b = \begin{cases} (T_b - 1173)b_1 \times \omega(\text{Si}) & T_b < 1173 \\ 0 & T_b \geq 1173 \end{cases} \quad (4)$$

式中 T_b 为热轧带钢的加热温度, $^\circ\text{C}$; b_1 为氧化铁皮受硅元素影响的生长系数。

2.2 酸洗工艺模型的讨论与应用

2.1.1 氧化铁皮结构分析

上述试样的表面氧化铁皮 SEM 表征如图 2 所示, 经测量试样 1 至 4 的氧化铁皮平均厚度分别为 $7.29\mu\text{m}$, $8.78\mu\text{m}$, $11.33\mu\text{m}$, $12.95\mu\text{m}$ 。对比图 2 (a) 和 (b) 可知, 硅含量较低的带钢随着卷取温度的提升, 其氧化铁皮厚度显著增加。随着硅含量的提升, 图 2 (c) 和 (d) 中氧化铁皮厚度高于图 2 (a) 和 (b), 同时其氧化铁皮内层存在一层异于常规氧化铁皮的特殊氧化层并沿晶界延伸至基体内部。

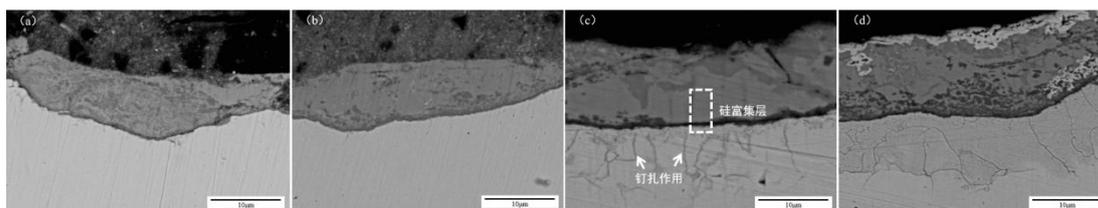


图 2 表面氧化铁皮微观表征

Fig. 2 Microstructure of surface oxide layer

(a) 试样 1 氧化铁皮微观形貌；(b) 试样 2 氧化铁皮微观形貌；(c) 试样 3 氧化铁皮微观形貌；(d) 试样 4 氧化铁皮微观形貌

对图 2 (c) 中的氧化铁皮与基体之间的标记位置的特殊氧化层进行能谱线扫描分析如图 3 (b) 所示，可以发现该区域硅含量显著高于外层氧化铁皮及基体区域，可以确定该层为富硅氧化层。对富硅层附近基体的晶界区域进行能谱分析如图 3 (d) 所示，可以发现该处硅含量较高，表明该富硅氧化层沿晶界向基体渗入并沿晶界钉扎。

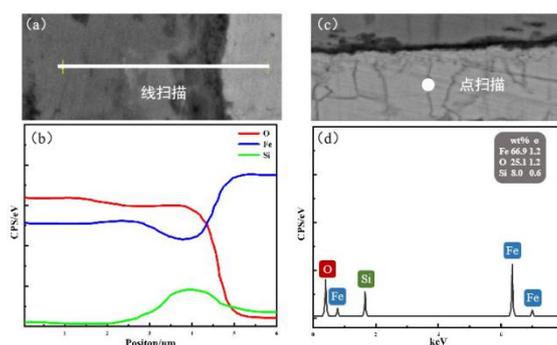


图 3 合金富集层的线扫描分析

Fig. 3 Line scan analysis of enriched layer

(a) 富硅层线扫描区域；(b) 线扫描能谱分析；(c) 基体附近晶界点扫描区域；(d) 基体附近晶界点扫描能谱分析

上述试样表面氧化铁皮 XRD 物相分析如图 4 所示，其中试样 1 的主要物相包括 Fe (3%)， Fe_2O_3 (34.7%) 和 Fe_3O_4 (62.4%)，试样 2 的主要物相包括 Fe (2%)， Fe_2O_3 (46%) 和 Fe_3O_4 (52%)，因为在高温下 Fe_3O_4 的稳定性相对较高，较高的卷取温度有利于 Fe_3O_4 的形成，而 Fe_2O_3 相几乎不生长，所以在较高的卷取温度下， Fe_3O_4 相对于 Fe_2O_3 的物相比例会增加。试样 3 的主要物相包括 Fe (30.7%)，FeO (8.9%)， Fe_3O_4 (56.4%) 和 Fe_2SiO_4 (4%)，试样 4 的主要物相包括 Fe (32%)，FeO (7%)， Fe_3O_4 (55.6%) 和 Fe_2SiO_4 (5.4%)，此时 FeO 大量发生共析反应产生 Fe 和 Fe_3O_4 ，由于卷取温度的升高 FeO 共析反应时间较长且富硅层持续生长，故试样 3 和试样 4 的相比比例存在差异性。

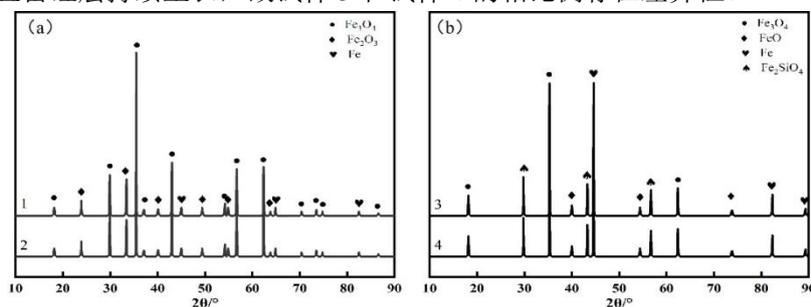


图 4 表面氧化铁皮 XRD 物相分析

Fig. 4 XRD patterns of surface oxide layer

(a) 试样 1；(b) 试样 2

2.1.2 浅槽紊流酸洗的酸洗行为

上述试样的酸洗失重曲线如图 5 所示，该曲线呈现“S”型规律，对比试样 1 和试样 2（试样 3 和试样 4 同理），随着卷取温度的升高，氧化铁皮的生长时间增加导致其整体厚度的增加，是影响其酸洗效率的主要原因。对比试样 1 和试样 3（试样 2 和试样 4 同理），虽然试样 1 中酸洗效率较低的 Fe_2O_3 比例较高，但经过拉伸后易产生促进酸洗行为的裂纹，而试样 3 中的富硅层不易产生裂纹，且不易与酸发生反应，故

其酸洗效率显著低于试样 1。

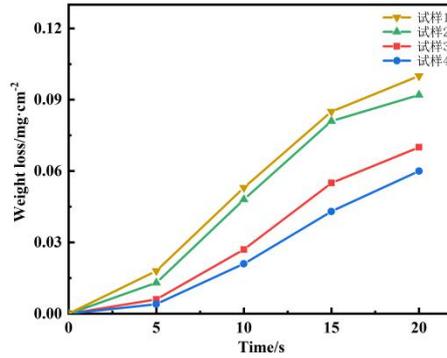


图 5 实验钢的酸洗失重曲线
Fig. 5 Weight loss curve for pickling

浅槽紊流酸洗技术随酸洗过程的进行存在两种酸洗行为如图 6 所示，一方面为化学溶解作用，即氧化铁皮的铁氧化物与酸液直接反应并进行溶解，该行为与酸洗工艺参数和氧化铁皮致密度相关；另一方面为机械剥离作用，即酸液沿拉矫过程中形成的氧化铁皮裂纹接触到铁基体并与其发生化学反应，此过程产生大量氢气并从氧化铁皮内部对其进行剥离，该行为与氧化铁皮变形能力和氧化铁皮与基体之间的结合力相关。

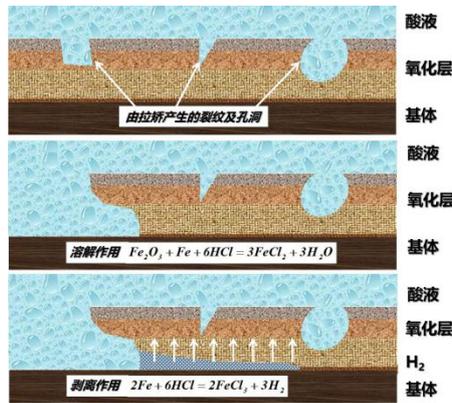


图 6 浅槽紊流酸洗的酸洗行为示意图
Fig. 6 Diagram of pickling behavior in shallow channel turbulent pickling

3 实际应用效果

根据机组生产经验选取典型酸洗产品作为酸洗分级评价的相对基准，根据大量实验数据和生产实践对该模型中的参数进行拟合计算，以国内某大型钢铁企业酸洗机组为例的相关模型参数如表 2 所示。

表 2 模型参数参考值
Table 2 Reference values of model parameters

模型参数	参考值	模型参数	参考值
m	0.42	n	1.19
a_1	0.15	a_2	0.057
a_3	0.80	a_4	0.267
a_5	0.75	b_1	74.07
c_1	-104.2	h_1	15
h_2	20		

按照机组的实际情况，将酸洗难度与酸洗工艺设计数据库按表 3 进行分组匹配，由于不同机组的酸洗能力存在较大差异性（如酸槽结构、酸槽规格、酸液参数及紊流方式等），各级具体的酸洗工艺参数可依据实际机组能力进行自主设计。

表 3 酸洗难度与酸洗工艺的分级匹配
Table 3 Matching of pickling difficulty and pickling process

酸洗工艺	S0	S1	S2	S3	S4
酸洗难度	0-15	15-30	30-45	45-50	≥50

将试样 1 至 4 的工艺参数代入上述模型可得 $Q_1=5.92$, $Q_2=6.87$, $Q_3=39.84$, $Q_4=41.47$, 在生产过程中将试样 1 和试样所代表的钢种匹配 S0 级酸洗工艺, 将试样 3 和试样 4 所代表的钢种匹配 S2 级酸洗工艺, 洗后的带钢表面质量良好, 无明显表面缺陷。

在工业化应用的过程中, 可以导入上游生产工艺参数, 利用该数学模型进行计算, 对不同酸洗难度的产品进行精细化酸洗工艺匹配, 同时加速新产品的酸洗工艺设计进程, 推进酸洗技术向工业智能化及数字孪生方向转型。

4 结论

(1) 随着硅含量和卷取温度的提升, 酸洗原料表面氧化铁皮厚度增加, 硅含量的增加使得氧化铁皮内层出现对基体具有钉扎作用的合金富集层, 卷取温度的改变影响氧化铁皮中铁氧化物的相比例, 通过对浅槽紊流技术的酸洗行为分析明确二者是影响工业化酸洗效率的主要影响因素。

(2) 结合实验数据和生产实践建立基于原料特征的酸洗分级数学模型, 实现对不同酸洗难度的产品进行精细化酸洗工艺匹配, 应用效果良好, 推进酸洗技术向工业智能化及数字孪生方向转型。

参考文献:

- [1] Chen R Y, Yuen W Y D .Oxide-Scale Structures Formed on Commercial Hot-Rolled Steel Strip and Their Formation Mechanisms[J]. Oxidation of Metals, 2001, 56(1-2): 89-118.
- [2] ZHANG X Y. Study on binding force Determination and pickling Model of oxide skin of High Strength Steel for Automobile [D]. East China University of Science and Technology, 2018.
(张新宇.车用高强钢氧化皮结合力测定及酸洗模型研究[D]. 华东理工大学, 2018.)
- [3] BIAN D P. Study on Critical Fracture Stress of Q235 Iron oxide Sheet [D]. Taiyuan University of Science and Technology, 2013.
(卞大鹏.Q235 氧化铁皮临界断裂应力研究[D]. 太原科技大学, 2013.)
- [4] LIU X H, CHENG X J, CAO G M, et al. Study on Structure and Thickness evolution of iron oxide sheet during CSP hot rolling [J]. Metal Materials and Metallurgical Engineering, 2010.
(刘旭辉, 成小军, 曹光明, 等.CSP 热轧过程中氧化铁皮结构和厚度演变规律研究[J]. 金属材料与冶金工程, 2010.)
- [5] CHEN, Jinshan, LI, et al. Control of Surface Thermal Scratch of Strip in Tandem Cold Rolling[J]. 中国机械工程学报: 英文版, 2014, 27(4): 7.
- [6] Li Y, Wang K, Sun R, et al. Analysis of surface blackening defects on hot-rolled pickled steel[C]//Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, 2022, 2348(1): 012004.
- [7] Li Y, Xia L, Liu R, et al. Analysis of the mechanism of chromatic aberration defects on A510L surface of high quality hot rolled pickled strip[C]//Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, 2022, 2348(1): 012007.
- [8] LI Y, XIA L, SUN R S et al. Analysis of the Mechanism of Chromatic Aberration Defects on A510L Surface of High Quality Hot Rolled Pickled Strip[C]// Chinese Society of Metals. Proceedings of the 13th China Iron and Steel Annual Conference, 202:112-116.
(李岩, 夏垒, 孙荣生等. 高品质酸洗板 A510L 表面色差缺陷机理分析[C]//中国金属学会.第十三届中国钢铁年会论文集, 2022:112-116.)
- [9] CHEN J S, ZHOU G P. Development and application of Mathematical Model for Continuous Pickling Process Control [J]. Iron and Steel, 2017, 52(3): 8.

- (陈金山, 周国平.连续酸洗过程控制数学模型开发与应用[J]. 钢铁, 2017, 52(3): 8.)
- [10] CHEN J S, ZHOU G P, CHEN, et al. Basic Automatic Control Model of Pickling Unit [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2017, 29(5): 5.
(陈金山, 周国平, CHEN, 等.酸洗机组基础自动化控制模型[J]. 钢铁研究学报, 2017, 29(5): 5.)
- [11] Xin-Yu Z, Jian-Jun C, Xun-Ping P, et al. Mathematical Model for Pickling of Automotive High Strength Steel[J]. Surface Technology, 2017.
- [12] CAO G M, SUN B, ZOU Y, et al. Numerical simulation of Thickness variation of iron oxide sheet during Hot strip rolling [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2010(8): 4.
(曹光明, 孙彬, 邹颖, 等.板带热连轧过程氧化铁皮厚度变化的数值模拟[J]. 钢铁研究学报, 2010(8): 4.)
- [13] LI Z H. Study on Structure Morphology and Pickling Behavior of Low alloy Steel Oxide sheet [D]. Yanshan University, 2015.
(李中华.低合金钢氧化铁皮结构形态与酸洗行为研究[D]. 燕山大学, 2015.)
- [14] DONG H J, WANG Y J. Factors Affecting the Quality and Speed of Pickling of Hot rolled Strip Iron oxide [J]. Materials for Mechanical Engineering, 2009, 33(3): 4.
(董汉君, 王银军.影响热轧带钢氧化铁皮酸洗质量和速度的因素[J]. 机械工程材料, 2009, 33(3): 4.)
- [15] LIU Z Y, YU Y, GUO X B, et al. Control technology of iron oxide sheet in Hot Strip Rolling [J]. Steel Rolling, 2009, 26(1): 5.
(刘振宇, 于洋, 郭晓波, 等.板带热连轧中氧化铁皮的控制技术[J]. 轧钢, 2009, 26(1): 5.)
- [16] WANG B, XU G, YUAN Q, et al. Effect of Silicon content and oxidation temperature on oxidation behavior of high strength steel containing Nb [J]. Materials Protection, 2017, 50(12): 5.
(王博, 徐光, 袁清, 等.硅含量与氧化温度对含 Nb 高强钢氧化行为的影响[J]. 材料保护, 2017, 50(12): 5.)
- [17] CAO G M, LIU X J, XUE J A, et al. Pickling behavior of hot rolled strip iron oxide sheet [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2012, 24(6): 6.
(曹光明, 刘小江, 薛军安, 等.热轧带钢氧化铁皮的酸洗行为[J]. 钢铁研究学报, 2012, 24(6): 6.)
- [18] LIU Y. Influence of Hot rolling process Parameters on the structure of iron oxide sheet on the Surface of Automobile beam steel [J]. Steel Rolling, 2010(2): 14-17.
(刘勇.热轧工艺参数对汽车梁用钢表面氧化铁皮结构的影响[J]. 轧钢, 2010(2): 14-17.)