

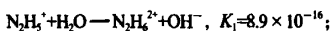
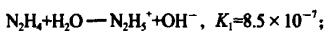
表1 不同添加剂对铜、砷、锑、铋脱除率的影响

卤化物	脱除率/%			
	Cu	As	Sb	Bi
KI	99.85	19.21	60.35	50.63
KBr	98.26	5.29	19.70	10.58
HCl	98.00	7.64	18.43	36.24
空白	97.04	5.28	37.92	94.40

浓度为22 g/L, 硫酸质量浓度为203 g/L, 反应温度分别为42℃, 反应时间为60 min。在此条件下, 铜、砷、锑、铋的脱除率分别为97.04%、5.28%、37.92%、94.40%。在铜电解液中加入水合肼, 产生 $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, 在卤化物作用下, 还有 $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)(\text{OH})_3$ 生成, 从而提高了砷的脱除率。

[知识小贴士]

①水合肼($\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$)是二元碱, 碱性比 NH_3 弱。在25℃时:



在硫酸溶液中, $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 与 H^+ 反应生成 N_2H_5^+ 。由于其 H^+ 反应速度极快, 从而导致 Cu^{2+} 水解, 而产生碱式铜盐沉淀, 如 $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})_3$ 等。

条痕缺陷产生的原因及解决方法

Causes and Solutions about Faint-Sliver Defect

李宏军/ LI Hong-jun

条痕缺陷是冷轧产品中的常见缺陷, 不同厂家因其生产工艺装备的差异, 条痕缺陷的特征及产生原因不尽相同。唐钢1810生产SPHC冷轧用钢, 在冷轧产品和镀锌产品上多次发现条痕缺陷, 严重影响了成材率。本文在综述文献的基础上, 针对缺陷的特征, 分析产生的原因, 提供了解决建议。

条痕缺陷的特征

条痕缺陷是一种沿轧制方向延伸的线状缺陷, 有研究将线状缺陷分为微细裂纹、黑线及白线(条痕缺陷)及管状鼓包^[1]。与其他两种现状缺陷不同的是, 条痕缺陷宽度较大, 达到数个毫米。条痕缺陷无明显手感, 粗糙度为正常板面的两倍^[2]。因其与基板亮度不同表现为黑线和白线, 有学者认为二者是不同的缺陷^[3], 也有研究表明产生原因相同。方淑芳等跟踪了热轧板缺陷在试验室冷轧过程的衍变, 发现

早期出现的条痕在继续冷轧过程中逐渐氮化, 而后期出现的条痕颜色较深, 将黑色条痕上的附着物擦拭干净后, 缺陷呈亮带, 因此认为二者是同一种缺陷, 这一结论与黑线和白线交替出现的现象吻合^[2]。

条痕尺寸及其在板面上的位置分布较广。黑色条痕在板面边部较多, 而白色条痕则集中在中部, 大于600 cm的条痕数量较大。

条痕缺陷上通常可发现氧化物和夹杂, 根据成分将夹杂分为3类^[4]。第一类是复合非金属夹杂物。在低碳铝镇静钢(LCAK)中含有Na、K、Ca、Mg、Cr、Al和Si。在钛稳定超低碳中还发现了Ti, 由于存在Na、K, 第一类条片可初步认为与熔融渣有关的复合非金属夹杂。第二类条片含有Zr、Al、Si、Mn, 这与钢包交换过程中钢包渣的弥散侵入有关, 尽管起始渣中没有Zr, 但有时能在渣中检测到。这是因为中间

作者单位: 河北钢铁集团唐山钢铁公司第一钢轧厂, 河北唐山063016

包、钢包渣、钢包砂受到污染和侵入式水口，中间包水口耐火材料的侵蚀。第三类条痕，在低碳铝镇静钢中中间包长水口附近仅含有Al和Mn，钛稳定超低碳钢中含有Al、Mn、Si，基本上可以认为是铝酸盐类型的夹杂。

条痕产生的原因

冶炼、连铸、热轧、冷轧工艺不当均可导致条痕缺陷，据统计50%以上的条痕是由冶炼连铸工艺引起的，热轧和冷轧所占比例较小^[2]。

国内也有报导冷轧不当产生白色条痕^[5]。其条痕特征是细小的亮带，裂纹处没有夹杂物，裂纹两侧组织与基体有明显的差别。王文芳等详细研究了荫罩框架钢冷轧薄板边部线状缺陷产生的原因^[6]。缺陷特点是距边部50mm范围内，断续分布宽1mm的亮线，贯穿整个板长，主要集中在下表面。缺陷分布有氧化铁皮和氧化圆点，尺寸为 $1\mu\text{m}$ ，主要为FeO，伴随有MnO和SiO₂。通过对比分析钢水纯净度、铸坯质量、实验室模拟研究等，确定立辊设计不当是产生边部条痕的主要原因，同时也证明热轧缺陷也可产生氧化圆点。

多数条痕是由冶炼、连铸工艺造成的夹渣引起的^[7-8]。文献[8]介绍某厂CSP线SPHC热轧板卷酸洗后冷轧前带钢表面的黑色线状缺陷，有时长达十几米，而且往往在其一端出现肉眼可见的大夹杂物。文献[8]根据缺陷尺寸 $20\text{m}\times 5\text{mm}\times 30\mu\text{m}$ 估算，夹杂的直径为11.4mm，可能的来源是中

间包覆盖渣与侵入式水口内壁堵塞物的结合物。即使不能肯定夹杂是否来自同一夹杂物，但大的夹杂物是导致裂纹的主要原因，国外高质量冷轧板要求夹杂物尺寸小于 $100\mu\text{m}$ ^[9]。

白色Sliver缺陷夹杂在板宽度方向的分布位置直接与钢液在结晶器内流动状态有关。靠近弯月面处，温度比较低，在结晶器中心成为冷区使之搭桥形成煎饼式凝块。水模实验也证明，中间包长水口是钢液回流的终点，因此夹杂主要集中在板卷中心。

板坯连铸过程，结晶器内钢液从浸入式水口的2个出口流出，到达窄边坯壳附近后形成向上和向下的2股分流。向上的分流到达钢水表面后向内下方折回，形成表面流。如表面流速过强，钢水表面的部分保护渣即会被卷入钢水内部，部分保护渣在钢液内部上浮过程会被生长的坯壳捕捉。保护渣钢液界面发生强烈的质量传递时，自发的界面扰动使得界面张力降至某一低值，这个被称为“Marangoni”效应的扰动，会导致渣液界面可观的混合。此时，融渣在钢液中分散变得容易，甚至在没有机械外力的条件下也会发生。复合非金属夹杂出现在板坯的亚表层与熔融渣粘附在弯月面“钩”有关，铸钢在弯月面处热传递强，钢液过冷，使该处周期性地凝固。当过热不大时，这一情形会加重。可以推测，如果熔融渣粘附在凝固的弯月面上，它将被振痘的凹陷俘获，经随后冷却，热轧操作，形成条片^[4]。

日本NKK122公司构建了F参

数用以表征卷渣指数。F参数是钢水冲击结晶器窄边时的冲击角度、速度和冲击处液面深度的函数，当F之在3~5之间时，卷渣较少。文献[10]给出了F参数的计算方法，并分析了工艺条件对F参数的影响，得出增大结晶器宽度、增加拉速、减少浸入式水口浸入深度和减小水口出口向下倾角均会使指数增加，即增大结晶器内卷渣的倾向。

齐新霞等在水模研究的基础上建立的另一个卷渣指数，并据此得出连铸工艺条件^[11]。雷洪综合考虑了渣、金属密度和界面张力以及黏度的影响，基于功能原理和速度边界层理论，建立了描述渣金卷混过程数学模型，并导出钢液临界流速和渣滴直径计算公式，测量值与预测值基本一致。钢液临界流速与渣金密度、黏度和界面张力有关，其中黏度是一个重要因素。预测在实际生产中，钢液表面临界流速为0.5~0.8m/s，产生的渣滴直径约为3mm^[12]。

减少条痕的方法

减少条痕的首要工作是分析条痕产生的原因，上述文献描述的条痕特征可供参考。但实际生产的复杂性，原因的判断是一项艰巨的工作。对于第3类夹杂应从提高钢水纯净度入手，可用钢水总氧量表征。文献[13]介绍出钢采用Al-Mn-Fe代替Al-Fe脱氧，加改质剂将大包渣中FeO降至5%以下的实施效果。文献[14]介绍，通过优化LF吹氩工艺，采取前期弱吹气搅拌，氩气吹入量为300L/min，

逐渐提高氩气吹入量,在不吹开渣面的情况下可继续提高,氩气量在500 L/min左右。后期逐渐减少氩气吹入量,防止钢渣卷入到钢水中,使浇铸成品中发现夹杂物的数量明显减少。

保护渣滴不被卷入钢液的条件是:结晶器内钢水液面波高低于2.5 mm;结晶器内钢水表面流速低于0.25 m/s。高水平钢厂采用了如下主要措施:适当减低拉速以减少结晶器钢水表面波动,目前常规连铸浇铸汽车面板等表面质量要求严格钢种,拉速一般不超过1.2 m/min;采用较高黏度的保护渣;提高结晶器振动频率,减小振幅,以减小弯月面处坯壳向内弯曲程度;采用电磁制动力^[1]。

研究表明,提高保护渣的表面张力,降低Na₂O含量可减弱粘渣倾向。文献[4]详细介绍了减少条痕缺陷的结晶器保护渣设计、改进与应用效果。提高MgO、MnO含量以提高表面张力。为补偿因黏度增加导致热流密度下降,增加CaO含量将低碳铝镇静钢的凝固温度降低到975℃。根据应用结果表明采用新的保护渣,减少保护渣的弥散侵入和俘获,明显改善了表面质量。

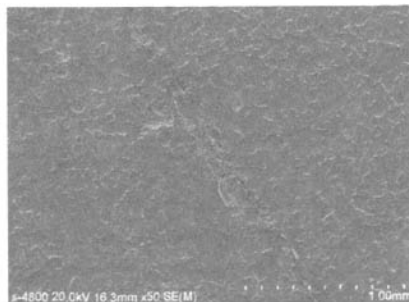


图1 条痕微观形貌

1810线SPHC冷轧产品条痕缺陷

唐钢1810线SPHC为原料生产的冷轧产品,频繁出现条痕缺陷,多数集中在距边部520 mm处。图1为条痕扫描电镜照片,图2为缺陷上夹杂能谱分析结果,主要成分是Fe、C、Na等。一般认为含Na、K成分为复合夹杂,与保护渣卷入有关。

薄板坯连铸由于拉速高,结晶器容量小,结晶器钢水液面波动高度和表面流速显著高于传统连铸,因此容易造成保护渣卷入,这是薄板坯连铸生产优质冷轧钢种的主要困难所在。水模研究表明^[15],FTSC结晶器液面在距水口中心1/8板宽位置液面波动最大,拉速3.6 m/min时,液面波动为3 mm,拉速增加到4 m/min时,液面波动增加到4 mm。随拉速提高,卷渣倾向加大。生产时拉速约4 m/min,因此导致卷渣的发生。因而,通过调整保护渣理化指标可能减少条痕缺陷。

结论

参照前人研究结果,根据条痕缺陷的特征可以判定1810SPHC冷轧产品条痕由卷渣引起。通过

降低拉速和优化保护渣理化指标,有望减少条痕缺陷。

参考文献

- [1] 王新华. 采用薄板坯生产高表面质量冷轧钢板的可行性分析. 钢铁, 2004 (12): 18-25
- [2] 方淑芳. 冷轧板条痕缺陷的特征及形成原因探讨. 钢铁钒钛, 2002 (6): 60-65
- [3] 彭其春, 田俊, 张学辉, 等. 冷轧板夹杂类表面缺陷研究的进展. 炼钢, 2009, 25 (1): 73-77
- [4] 刘戈, 译. 减少条痕缺陷的结晶器保护渣设计、改进与应用. 湘钢译丛, 1994: 5-12
- [5] 王宏霞. 冷轧表面缺陷成因及预防措施. 中国重型装备, 2008, 12: 21-24
- [6] 高文芳, 颜正国, 宋平, 等. 荫罩框架钢冷轧薄板边部线状缺陷研究. 炼钢, 2003 (2): 31-36
- [7] 车彦民, 朱涛, 章华明, 等. CSP板卷及冷轧镀锌板表面缺陷分析. 钢铁, 2006 (2): 63-66
- [8] 刘旭峰, 赵建忠, 翟启杰. CSP薄板坯连铸工艺生产SPA-H钢表面缺陷. 铸造技术, 2006 (4): 322-324
- [9] 朱国森, 于会香, 王万军, 等. IF钢冷轧板表面缺陷研究. 钢铁, 2004 (4): 54-56
- [10] 陆巧彤. F数计算及其与板坯连铸结晶器内钢水卷渣的影响. 北京科技大学学报, 2007 (8): 812-816
- [11] 齐新霞, 刘国林, 李子林, 等. 结晶期钢液卷渣指数的提出与讨论// 2004年全国炼钢-轧钢生产技术会议论文集, 2004: 404-409
- [12] 雷洪, 朱苗勇. 连铸结晶器内卷渣过程的数学模型. 金属学报, 2000, 36 (10): 1114-1118
- [13] 彭胜堂, 杨运超. 低碳铝镇静钢表面缺陷控制. 河南冶金, 2006 (9): 86-87
- [14] 方文艳, 乐可冀, 张宗宁. CSP冷轧镀锌板表面缺陷分析和工艺改进. 特殊钢, 2008, 29 (6): 51-53
- [15] 冯巍, 杨燕, 王睿之, 等. 不同拉速条件下FTSC结晶器内钢液流动行为的物理模拟研究. 工业加热, 2008 (1): 8-10

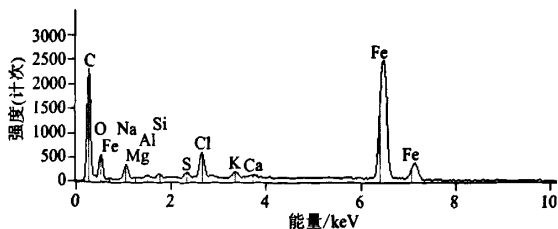


图2 能谱分析结果