doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20181017003

不同冷却速率下硅钢氧化皮结构与酸洗动力学关系

边美华,彭家宁,尹立群,梁庆国,张兴森 (广西电网有限责任公司电力科学研究院,南宁 530023)

摘 要:研究热轧硅钢卷板各部位因其冷却速度不同造成相结构差异,为热轧硅钢板氧化皮结构调控以及工业酸洗工 艺提供理论依据和数据积累。采用场发射扫描电子显微镜、背散射成像、X射线能谱仪以及 XRD 等方法,结合工业 酸洗和实验室模拟酸洗,研究了不同冷却速率下热轧硅钢板氧化皮显微组织结构与酸洗动力学之间的关系,初步探 讨了其酸洗机理。结果表明:热轧硅钢卷板快、慢冷部位氧化皮分为两层,主要由 Fe、Fe2O3 和 Fe3O4 相组成,而相 对含量有明显差异。卷头慢冷部位氧化皮厚度分布不均,表面存在许多裂纹,与基体结合界面平滑;卷尾快冷部位 氧化皮均匀致密且较厚,与基体结合界面较粗糙,显微结构差异造成快冷部位氧化皮酸洗动力学更慢。快、慢冷部位 氧化皮酸洗机制相似,前期以化学溶解过程为主,后期以两阶段电化学腐蚀过程进行。

关键词:冷却速率;热轧硅钢卷板;氧化皮;显微结构;酸洗机理

中图分类号: TG335.56

文献标志码: A

文章编号:1007-9289(2019)02-0088-10

Relationship Between Pickling Kinetics and Scale Structure of Silicon Steel at Different Cooling Rates

BIAN Meihua, PENG Jianing, YIN Liqun, LIANG Qingguo, ZHANG Xingsen

(Electric Power Research Institute, Guangxi Power Grid Co. Ltd., Nanning 530023, China)

Abstract: The phase structure of hot-rolled silicon steel coil is different due to the different cooling rates. The work aims to provide a theoretical basis and data accumulation for the structure control of hot-rolled silicon steel scale and industrial pickling process. Field emission scanning electron microscope (FE-SEM), secondary electron (SE), backscattered electron (BSE), X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray powder diffraction (XRD), combining with the industrial pickling and laboratory simulated pickling, were performed to study the relationship between the scale microstructure structure and pickling kinetics of the hot-rolled silicon steel under different cooling rates. Pickling mechanism was discussed preliminarily. Results show that oxide scales of rapid and slow cooling hot-rolled silicon steel coils are both double-layer structure, which consists of Fe, Fe₂O₃ and Fe₃O₄ with different relative contents. The oxide scale of slow cooling coil is uniform with many cracks on the surface. And the interface between the substrate and oxide layer is smooth. The oxide scale of rapid cooling coil is uniform and dense, and the interface with the matrix is rough. The microstructure difference causes the pickling kinetic of rapid cooling coils to be slower. The pickling mechanism of rapid and slow cooling coil is similar, at which chemical dissolution plays a major role in initial stage and two-stage electrochemical corrosion in later process.

Keywords: cooling rate; hot rolled silicon steel; oxide scale; microstructure; pickling mechanism

0 引 言

热轧板带的生产工艺一般为:板坯再热→粗 轧→精轧→喷水冷却→卷取→空冷→分卷或平 整,在卷取冷却过程中表面生成三次氧化皮¹¹。热 轧钢板一般作为后续加工的原料或成品直接出售, 氧化层的结构不仅影响表面质量,同时也决定热

基金项目: 广西电网有限责任公司科技项目 (GXKJXM20160322)

收稿日期: 2018-10-17; 修回日期: 2019-03-09

通信作者: 边美华 (1980—), 男 (汉), 高级工程师, 硕士; 研究方向: 金属部件无损检测及失效分析; E-mail: bian_mh.sy@gx.csg.cn

Fund: Supported by Research Project of Guangxi Power Grid Co. Ltd., (GXKJXM20160322)

引用格式:边美华,彭家宁,尹立群,等.不同冷却速率下硅钢氧化皮结构与酸洗动力学关系[J].中国表面工程,2019,32(2):88-97.
BIAN M H, PENG J N, YIN L Q, et al. Relationship between pickling kinetics and scale structure of silicon steel at different cooling rates[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(2): 88-97.

轧产品的抗蚀性能、酸洗工艺的制定和效果^[2],对 热轧钢氧化皮的研究已延续了几十年,目前氧化 层结构依然是钢铁行业研究的焦点^[3-4]。热轧钢板 的酸洗效果主要取决于氧化皮的显微结构、成 分、厚度、致密性、界面粗糙度^[5-7];影响氧化皮 显微结构的因素包括终轧温度、卷取温度、冷却 速率、环境中的氧气含量等。

S. Chandra-ambhorn 等^[8] 发现提高钢中的碳含 量会增加热轧过程中氧化皮与基体的粘附性,含 碳质量分数为 0.14% 的钢, 增加卷取温度会提高 氧化皮的附着力。汪水泽等的研究发现降低卷取 温度,提高了热轧带钢表面氧化皮中 α -Fe+Fe₃O₄ 的体积分数和氧化铁皮与基材的附着力。苏坤[10] 认为卷取温度越高,带钢表面氧化皮越厚,且难 溶的 Fe2O3 和 Fe3O4 的含量越多。陈连生[11] 认为 表面较厚的 Fe3O4 和 Fe2O3 氧化层,是造成酸洗 后氧化皮残留的直接原因。胡微[12] 指出高温金属 的初始高温状态和冷却速度决定最终 FeO 和 Fe₃O₄ 的比例,并研究了高碳钢在 650~350 ℃ 时, 冷却速度越慢, Fe₃O₄ 含量显著增加。Liu L L 等[13]研究了硅钢在高温条件下的氧化行为,发现 提高硅含量会在氧化层下形成稳定的 SiO₂ 层,阻 碍进一步氧化行为。张赵宁等[14]研究发现 Fe-Si 合金钢的氧化皮中所含 Fe2SiO4, 在低温酸洗时会 析出 SiO₂ 层阻碍铁的高价氧化物与酸的反应,因 此留下"红色氧化皮"。需要提高酸洗温度和采用 超声辅助清洗,才能酸洗彻底。王松涛[15]研究发 现 Si 含量质量分数在 0.15% 以下时酸洗后表面基 本没有残留红色产物,提高 Si 含量时,高温加热 过程中, Si 选择性氧化在基体上方形成低熔点的 铁橄榄石 (2FeO·SiO₂)。可见,热轧带钢氧化皮的 相结构主要受热轧温度和冷却速率影响[16-17],其酸 洗效果直接取决于表面氧化铁皮的结构。目前冷 却速率对硅含量较高的热轧硅钢卷板氧化皮结构 的影响,及酸洗质量关系少有报道。

采用场发射扫描电子显微镜 (Field emission scanning electron microscopy, FE-SEM) 的二次电子 像 (Secondary electron, SE)、背散射电子像 (Backscattered electron, BSE)、X 射线能谱仪 (Energy dispersive spectroscopy, EDS) 以及 X-射线 粉末衍射 (X-Ray diffraction, XRD) 等方法,对热 轧后冷却速率对硅钢板氧化皮的显微结构与酸洗

动力学之间的关系进行了研究,并探讨了酸洗过 程机理。

1 材料与方法

1.1 试样材料

试验所用材料分别取自热轧硅钢卷板(武钢股 份公司热轧厂提供)头部和尾部,分别代表慢速冷 却试样和快速冷却试样,板厚为2.3 mm,卷板开 轧温度940~980℃,终轧温度805~855℃,卷取 温度630~670℃,主要化学成分见表1。

表1 硅钢卷板的主要化学成分

Table 1 Che	hemical composition of silicon steel coil (
Composition	С	Al	Si	Mn	Р	S	Fe
Content	0.089	0.29	2.08	0.23	0.014	0.004	Bal.

1.2 微观形貌、成分及相结构分析

分别截取工业酸洗前后钢板,切割成尺寸为 1 cm×1 cm 的试样,经丙酮除油、酒精洗涤后吹 干,采用美国 FEI 公司的 Nova 400 Nano 型场发 射扫描电子显微镜 (FE-SEM)的二次电子像 (SE) 对氧化皮原始表面形貌、酸洗后试样表面形 貌观察,加速电压为 15 kV;采用能谱 (EDS)进 行元素分析,采用背散射电子 (BSE) 对成分相结 构进行观察,加速电压为 15 kV。

用于氧化皮截面形貌观察的试样采用环氧树 脂镶嵌后留出截面,砂纸依次从400号到2000号 打磨,抛光布抛光,二次震动抛光,用背散射电 子 (BSE)观察氧化皮截面,加速电压为15 kV。

1.3 X-射线衍射物相分析 (XRD)

采用德国布鲁克公司的 D8 Advance 型 X 射 线衍射仪对试样氧化皮进行物相分析,试样尺寸 为1 cm×1 cm。采用掠入射模式^[18],用 Cu 靶辐射, 管电压为 40 kV,管电流为 30 mA,扫描范围 2*θ* 为 20~90°。测试结果采用 Jade 软件进行定量分析。

1.4 工业酸洗工艺

工业酸洗时,采用的酸洗液为含有 Fe³⁺的 9% HCl 溶液,酸洗温度为 80 ℃。

1.5 模拟酸洗试验工艺

试样采用 703 硅胶密封背面及侧面,模拟酸 洗试验在恒温 60 ℃ 水浴条件下进行,酸洗液配 比为 VHCI: V素馏水=1:1,同时观察酸洗过程现象。

- 2 试验结果
- 2.1 快、慢速冷却试样表面氧化皮形貌
 酸洗前,快速冷却试样表面颜色比慢速冷却

试样更深。图1为两种冷速下钢板表面氧化皮的 微观形貌。由图1可知,两种氧化皮均由鳞片状 组织构成,快速冷却试样氧化皮较为致密;而慢 速冷却试样表面氧化皮相对疏松,表面呈蜂窝 状,局部放大后发现存在大量裂纹。



(a) Rapid cooling

(b) Slow cooling



Fig.1 Microscopic morphology of the oxide coating at rapid and slow cooling rate (SE)

2.2 快、慢速冷却试样表面氧化皮成分及相结构 背散射(BSE)模式下快、慢速冷却两种试样 表面氧化皮形貌如图2所示。由图2可看出:
①快速冷却试样表层由浅灰色相和黑色相组成, 黑色相和浅灰色相均呈连续块状,且两相所占面 积相近;②而慢速冷却试样表面浅灰色相的几乎 覆盖全部表面,只有少量点状黑色相。图 3 为两种试样表面氧化皮的能谱分析 (EDS) 位置。能谱结果显示,两种相主要由 Fe、O 两种元素组成,含有微量的 Al、Si 元素,且黑色相中 O 与 Fe 的原子比 (O/Fe) 要高于浅灰色相,元素含量分析结果见表 2。



(a) Rapid cooling

(b) Slow cooling



图 4 为快、慢速冷却两种试样的 XRD 图谱。对 照标准卡片,两种试样的氧化皮均由 Fe₂O₃、Fe₃O₄、 Fe 颗粒组成,不同冷却速率得到的氧化皮三者之间 的相对含量不同。结合上述能谱分析,可以发现深 色相为 Fe₃O₄、浅色相为 Fe₂O₃,即快速冷却试样外 层主要由 Fe₃O₄、Fe₂O₃构成,慢速冷却试样外层 主要由 Fe₂O₃ 构成。采用 Jade 软件进行定量分析 可得, 慢速冷却试样氧化皮相组成比为 Fe: Fe₂O₃: Fe₃O₄=5.8: 59.5: 34.7, 快速冷却试样氧化皮相组 成比为 Fe: Fe₂O₃: Fe₃O₄=17.4: 36.7: 45.9。对比 快速冷却试样, 慢速冷却试样氧化皮中 Fe₃O₄ 和 Fe 相对含量较低, Fe₂O₃ 相对含量较高。



(a) Rapid cooling

(b) Slow cooling

图 3 慢冷、快冷试样表面氧化皮元素分析

Fig.3 Elemental analysis of oxide coating at rapid and slow cooling rate

	表	2 元素含量结	果				
	Table 2 Res	ult of element co	ontent analysis				
Sample ID	Testaesitien	Atomic percent / %					
	l est position	Fe	0	Al	Si		
Rapid cooling	Gray phase	37.91	60.88	0.11	1.11		
	Black phase	34.56	64.96	0.01	0.48		
Slow cooling		39.75	58.14	0.89	1.22		





2.3 快、慢速冷却试样表面氧化皮截面形貌

快、慢速冷却两种试样氧化皮的截面微观形 貌 (BSE) 如图 5 所示,可以看出两种试样的氧化 皮均由两层构成。快冷试样氧化皮相对致密,厚 度分布均匀,采用 Photoshop CS 5 测量 BSE 图中 五点厚度, 求其平均值为4 µm。氧化皮内外层分 界线清晰,外层平均厚度为1.1 μm,根据吴圆圆 等[19] 研究结合 XRD 测试结果推测其成分主要

Fe₃O₄、Fe₂O₃构成,内层平均厚度为 2.7 µm,推 测其成分主要由 Fe3O4、Fe 构成。慢速冷却试样 氧化皮相对疏松,厚度分布不均,最厚达4.5 μm, 最薄处为1.7 µm。其氧化皮由不连续的外层和内 层构成, 推测外层主要由 Fe₂O₃ 构成, 疏松、存 在裂纹,外层最厚处达 2.2 μm,最薄处仅 0.3 μm。 内层结构比外层致密,与基材之间结合界面平 滑, 推测主要由 Fe₃O₄、Fe 构成。相比慢速冷却试





(a) Rapid cooling

(b) Slow cooling



样氧化皮, 快速冷却试样氧化皮内外层分层明显, 且氧化皮与基体的界面处基材的粗糙度较大大。

2.4 酸洗后快、慢速冷却试样表面分析

热轧硅钢卷板经工业酸洗后,卷板尾部(快速 冷却)试样表面明显呈现黑色, 而卷板头部 (慢速 冷却)试样酸洗后表面呈亮黄色。

工业酸洗后快、慢速冷却试样的微观形貌如 图 6 所示。可以发现慢速冷却试样氧化皮清洗较 为彻底,酸洗后卷板晶界清晰,呈现典型的等轴 铁素体晶粒。而快速冷却试样酸洗后,在晶粒表 面有许多深色残留物。残留物元素分析位置如 图 7 所示,能谱结果显示其中 Fe、O 原子量分数



(a) Rapid cooling

(b) Slow cooling

图 6 快冷、慢冷硅钢工业酸洗后试样表面微观形貌 (9% HCl 溶液,酸洗温度为 80 ℃) Fig.6 Microscopic morphologies of sample surface at rapid and slow cooling rate after pickling



(a) Surface image



接近1:2,可以初步判断残留物为铁的氧化物, 表明快速冷却试样酸洗并不彻底。

2.5 模拟酸洗试验

为了进一步阐明快、慢冷速对酸洗效果的影响,在实验室配制模拟酸洗液进行酸洗试验。实验室模拟酸洗发现快、慢速冷却两种试样氧化皮酸洗现象相似,都是先缓慢生成黄色产物,再迅速溶解,并伴随生成大量气泡,酸洗后溶液呈浅绿色。

以目视观察到试样表面无气泡冒出作为酸洗 终点。两种试样酸洗至氧化皮完全去除的时间不 同,慢速冷却试样在 0~20 s 时,表面氧化皮慢慢 出现黄绿色斑点(鳞片状脱落),随后脱落速率逐 渐加快,无气泡生成;20 s 时表面大部分已被黄 绿色斑点覆盖;20~60 s 时,有气泡生成,且生成 速率逐渐加快;60~87 s,氧化皮溶解迅速,大量 气泡生成,银白色基体逐渐露出,87 s 时氧化皮 清除完全,酸洗液呈浅绿色。快速冷却试样氧化 皮生成气泡时间超过 30 s,酸洗至基体完全显露 银白色的时间为 102 s。

3 分析与讨论

3.1 冷却速率对热轧硅钢卷板表面氧化皮结构和 成分的影响

由于热轧卷钢冷却速率不同时,表面氧化皮 的组织和结构会存在显著差异^[20]。

热轧硅钢卷板不同冷速下表面氧化皮均由 Fe₃O₄、Fe₂O₃、Fe 这 3 种相组成,但各结构相的 相对含量及分布有所不同。没有 FeO 存在,可能 是在界面处生成了微量的 Fe₂SiO₄ 相,阻碍了氧 化反应的进一步发生^[21]。

卷板头部氧化皮 (慢速冷却) 中由分界不明显 内、外层组成。外层主要为 Fe2O3,呈蜂窝状、结 构疏松、存在许多裂纹,厚度十分不均匀;内层 主要由 Fe3O4、Fe 构成,结构相对致密,与基体 结合面较为平整、粗糙度较小。

卷板尾部氧化皮(快速冷却)中 Fe、Fe₃O₄相 对含量较高,内、外层分界明显,氧化皮厚度分 布十分均匀。其外层主要由 Fe₂O₃、Fe₃O₄构成, 结构相对致密,无微裂纹;内层主要由 Fe₃O₄、 Fe 构成,比外层致密,与基体结合面呈锯齿状、 粗糙度很大。慢速冷却条件下,氧气向内层迁移 时间相对较长,与基材 Fe 反应充分,使内层 Fe₃O₄ 层厚度较厚。

3.2 冷却速率对热轧硅钢卷板表面氧化皮酸洗效 果的影响

工业酸洗后两种试样的外观明显不同。卷板 头部试样 (慢速冷却) 酸洗后呈亮黄色,微观形貌 显示晶界清晰,呈现基材典型的等轴铁素体晶 粒。而卷板尾部试样 (快速冷却) 酸洗后晶粒表面 有许多残留 Fe₃O₄,酸洗并不彻底,这也是其工业 酸洗后表面颜色较深的原因所在。

模拟酸洗试验发现,卷板头部试样(慢速冷却)完全酸洗时间为87s,卷板尾部试样(快速冷却)完全酸洗时间为102s。工业酸洗和模拟酸洗试验结果说明,相比卷板尾部试样(快速冷却),卷板头部试样(慢速冷却)更易于酸洗。因此,两种氧化皮的酸洗动力学过程存在明显差异。

热轧硅钢表面氧化皮的酸洗效果主要取决于 氧化皮的表面形貌、厚度、界面粗糙度和显微结构。 两种试样氧化皮均由 Fe、Fe3O4、Fe2O3 组成,与酸 洗液中盐酸反应时,Fe 最容易,Fe3O4 次之,Fe2O3 最难溶于酸^[22]。卷板头部试样 (慢速冷却)氧化皮 外层主要以 Fe2O3 为主,由于表面存在很多裂纹、 厚度分布不均匀、连续性差,故外层对酸洗液的阻 碍作用不大;内层氧化皮以 Fe、Fe3O4 为主,与酸 洗液较易反应,产生的氢气会加速氧化皮剥落;另 外卷板头部试样氧化皮与基体的结合界面粗糙度 小,即结合力较小,故氧化皮易于脱落。

因此,卷板头部试样 (慢速冷却) 氧化皮易于酸洗。卷板尾部试样 (快速冷却) 氧化皮外层主要以 Fe2O3、Fe3O4 为主,结构致密,分布均匀且较厚,对酸洗液的阻碍作用较强。卷板尾部试样氧化皮与基体结合界面面粗糙度较大,结合力较强,当酸洗液接触基体时,氧化皮并不容易脱落^[8]。所以卷板尾部快速冷却试样的氧化皮的更不易酸洗完全。

3.3 热轧硅钢快、慢速冷却试样酸洗的机理

Wever-Engell 等^[23] 在研究了热轧碳钢酸洗的 基础上,建立了 Fe/HCl/FeO 型局部电化学反应酸 洗模型。Frisch 等提出 3 层氧化物结构模型 (Fe₂O₃/Fe₃O₄/FeO),并对 Wever-Engell 模型进行 修正,认为酸洗过程为局部电化学反应模型,其 中基材为阳极,氧化层为阴极[24]。

热轧碳钢酸洗机理可以用 3 步来描述^[25]: ①酸液通过裂纹向基体的渗透,与底层较高活性 的 FeO 接触并反应; ②随着酸液与 FeO 层反应进 行,产生横向侵蚀,并伴随部分 Fe₃O₄ 的溶解反 应。③H₂ 的产生,对氧化皮起着机械剥离作用, 并伴随基体 Fe 的溶解, Fe³⁺的还原。

结合氧化皮形貌、相结构、XRD 分析结果、 模拟酸洗现象、热轧硅钢卷板的酸洗机理分两步 进行。

(1) 化学溶解过程

形貌研究结果说明,热轧硅钢卷板的氧化皮 结构不同于上述模型,从 XRD 结论推测其组成 为(Fe2O3/Fe3O4/Fe),未发现 FeO 成分。因此与酸 液接触时,氧化皮中 Fe3O4、Fe2O3 与盐酸直接反 应生成黄绿色锈点,称之为化学溶解过程。

图 8 为化学溶解过程示意图。当酸洗液与氧 化皮接触时(图 8(a)),其中 Fe3O4、Fe2O3 与盐酸 反应,反应式如(1)、(2)所示,生成可溶于酸洗液 中的 FeCl2(浅绿色)和 FeCl3(淡黄色)(图 8(b)(c)), 造成试样表面生成大量黄绿色斑点的现象,此过 程为形核和长大过程。如果氧化皮中存在裂缝、孔 隙等缺陷时,酸洗液优先进入缺陷处进行化学溶 解^[26]。酸洗前期,两种氧化皮以化学溶解过程为主。

 $Fe_3O_4 + 8HCl = 2FeCl_3 + FeCl_2 + 4H_2O \qquad (1)$

 $Fe_2O_3 + 6HCl = 2FeCl_3 + 3H_2O$ (2)

(2) 电化学腐蚀过程

随着时间延长,酸液开始接触基体,当气泡 开始产生时,酸洗进入第二阶段,Fe(阳极)/酸液 (电解质)/氧化皮(Fe₂O₃和Fe₃O₄)构成局部原电 池,因此该过程为电化学腐蚀过程。

根据产生气体量的不同^[27],电化学腐蚀分两 个部分。第一阶段:酸洗液中的盐酸与内层氧化 皮或基体中的铁反应^[28],反应式如(3)、(4)、(5)所 示,阳极反应为 Fe 失电子变成 Fe²⁺,阴极反应为 H^{*}得电子生成 H₂,此时 H 原子的量比较少,生成 气体主要以扩散方式溢出。图 9(a)(b) 为电化学腐 蚀过程第一部分反应示意图。

阳极反应:
$$Fe - 2e^- = Fe^{2+}$$
 (3)

阴极反应:
$$2H^+ + 2e^- = H_2$$
 (4)

总反应:
$$Fe + 2H^+ = Fe^{2+} + H_2$$
 (5)

随着基体与酸液接触面积的增大,大量 H 原 子产生,其中一部分生成氢气,大量的氢气会由 于自身的膨胀压力对氧化皮造成剥离作用^[24],氧 化皮呈片状剥离到溶液中;另一部分用于还原氧 化皮、酸洗液中高价铁的氧化物或者氯化物^[25]。 反应如 (6)~(12) 所示。所以,酸洗后的溶液呈浅 绿色。图 9(c)(d) 为电化学腐蚀过程第二部分反应 示意图。

阳极反应: $Fe+2HCl-2e^- = FeCl_2+2H^+$ (6)

阴极反应: $Fe_2O_3 + 2H^+ + 4HCl + 2e^- = 2FeCl_2 + 3H_2O$ (7)

或 $Fe_3O_4 + 2H^+ + 6HCl + 2e^- = 3FeCl_2 + 4H_2O$ (8)

或2FeCl₃+2H⁺+2 e^- =2FeCl₂+2HCl (9)

总反应: $Fe+Fe_2O_3+6HCl = 3FeCl_2+3H_2O$ (10)

或 $Fe + Fe_3O_4 + 8HCl = 4FeCl_2 + 4H_2O$ (11)

或
$$Fe + 2FeCl_3 = 3FeCl_2$$
 (12)



图 8 氧化皮化学溶解过程示意图

Fig.8 Schematic diagram of scale chemical dissolution process



(c) Second step: initial

(d) Second step: to form large H₂



4 结 论

(1) 热轧硅钢卷板快冷和慢冷部位的氧化皮均 主要由 Fe、Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄ 这 3 种相组成, 区别 在于相对含量不同。由于冷却速率不同,卷头慢 冷部位氧化皮厚度分布不均,与基体结合界面平 滑; 而卷尾快冷部位氧化皮厚度均匀,与基体结 合界面粗糙,且存在许多裂缝。

(2) 工业酸洗中热轧硅钢卷板快冷部位氧化皮酸洗不完全,氧化层中的 Fe₃O₄ 易在表面残留。 实验室模拟酸洗中,热轧硅钢慢冷部位酸洗完全 需要 87 s,而快冷部位氧化皮完全酸洗需要 102 s, 其动力学过程较慢。所以,热轧硅钢卷板卷尾的 氧化皮更难去除。

(3)两种氧化皮的酸洗机理相似:酸洗前期均 以化学溶解过程为主,酸洗中后期以两步电化学 腐蚀过程进行。

(4) 在实际生产中可以降低卷取速度,以降低 硅钢冷却速率,增加氧化皮中 Fe₃O₄ 的含量,缩 短硅钢酸洗时间,提升酸洗后表面质量。

参考文献

- [1] 宋璐璐. 热轧碳钢氧化皮结构、耐蚀性与酸洗行为研究
 [D]. 上海: 上海交通大学, 2009: 4-5
 SONG L L. Study on the structure, corrosion properties and acid-pickling behavior of the oxide scales on hot-rolled carbon steel plates[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2009: 4-5(in Chinese).
- [2] 周鹏, 惠恺, 臧涛, 等. 双相不锈钢 2205 热轧钢带氧化铁皮显微分析[J]. 钢铁, 2015, 50(5): 59-62.
 ZHOU P, HUI K, ZANG T, et al. Analysis of oxide scales microstructure of hot rolled duplex stainless steel 2205 strip[J]. Iron and Steel, 2015, 50(5): 59-62 (in Chinese).
- [3] 吴光亮, 孟征兵, 李一为, 等. 薄板坯连铸连轧过程中氧化 铁皮变化规律[J]. 钢铁, 2011, 46(6): 74-78.
 WU G L, MENG Z B, LI Y W, et al. Variation characteristics of scale during thin slab continuous casting and rolling[J]. Iron and Steel, 2011, 46(6): 74-78 (in Chinese).
- [4] 孙彬, 曹光明, 贾涛, 等. 热轧高强钢氧化铁皮演变规律的研究[J]. 钢铁, 2010, 45(11): 53-56.
 SUN B, CAO G M, JIA T, et al. Study on evolution law of oxide scale of hot-rolled high strength steel[J]. Iron and Steel, 2010, 45(11): 53-56 (in Chinese).

- [5] 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): 83-85.
 DONG H J, WANG Y J. Factors influencing pickling quality and speed of oxide scale on hot rolled strip[J]. Materials For Mechanical Engineering, 2009, 33(3): 83-85 (in Chinese).
- [6] 闫博,王雪莲, 焦四海. CSP 热轧钢板氧化皮与表面粗糙度的研究[J]. 轧钢, 2009, 26(1): 10-13.
 YAN B, WANG X L, JIAO S H. Investigation on scale and surface roughness of strip steel hot-rolled in CSP[J]. Steel Rolling, 2009, 26(1): 10-13 (in Chinese).
- [7] 王银军,穆海玲,董汉君,等. SPHC 热轧带钢氧化铁皮难 酸洗的原因分析及对策[J]. 电子显微学报, 2006(s1): 198-199.

WANG Y J, MU H L, DONG H J, et al. Cause analysis and countermeasures of refractory pickling of SPHC hot strip steel strip[J]. Journal of Chin Electron Microscopy Society, 2006(s1): 198-199 (in Chinese).

- [8] CHANDRA-AMBHORN S, PHADUNGWONG T, SIRIVEDIN K. Effects of carbon and coiling temperature on the adhesion of thermal oxide scales to hot-rolled carbon steels[J]. Corrosion Science, 2017, 115(2): 30-40.
- [9] 汪水泽, 刘洋, 孙宜强, 等. CSP 流程薄规格热轧带钢氧化 铁皮控制技术[J]. 钢铁, 2018, 53(1): 54-58.
 WANG S Z, LIU Y, SUN Y Q, et al. Control technology of oxide scale for thin gauge hot rolled strip in CSP process[J]. Iron and Steel, 2018, 53(1): 54-58 (in Chinese).
- [10] 苏坤. 卷取温度对不锈钢带钢表面氧化铁皮的影响[J]. 轧
 钢, 2019, 36(1): 79-81.
 SU K. The influence of coiling temperature on the surface scale of stainless steel strip[J]. Steel Rolling, 2019, 36(1): 79-81 (in Chinese).
- [11] 陈连生,李跃,宋进英,等. 热轧带钢表面氧化皮残留的拉 矫破鳞及酸洗工艺优化[J]. 热加工工艺, 2017, 46(9): 160-163.

CHEN L S, LI Y, SONG J Y, et al. Process optimization of straightening scale breaking and pickling process for residual oxide scale on surface of hot rolled strip steel[J]. Hot working technology, 2017, 46(9): 160-163 (in Chinese).

- [12] 胡微,任勇,程晓茹,等. 轧后控冷的高碳钢盘条表面氧化 铁皮组织的研究[J]. 上海金属, 2016, 38(4): 26-30.
 HU W, REN Y, CHENG X R, et al. Research on the oxide scale structure of high carbon steel wire rod after rolling followed by control cooling[J]. Shanghai Metals, 2016, 38(4):
- [13] LIU L L, GUO Q Q, LIU S, et al. Anomalous oxidation of Fe–Si alloys under a low oxygen pressure at 800 °C[J]. Corrosion Science, 2015, 98(9): 507-515.

26-30 (in Chinese).

- [14] 张赵宁, 孔宁, 张杰, 等. Fe-Si 合金钢氧化铁皮的结构对酸 洗行为的影响[J]. 中国冶金, 2018, 28(09): 28-32.
 ZHANG Z N, KONG N, ZHANG J, et al. Effect of Fe-Si alloy scale structure on pickling[J]. China Metallurgy, 2018, 28(09): 28-32 (in Chinese).
- [15] 王松涛,李敏,朱立新,等. Si 含量对热轧板卷表面红色氧 化铁皮的影响[J]. 热加工工艺, 2011, 40(16): 50-52.
 WANG S T, LI M, ZHU L M, et al. Effect of silicon content on red scale of hot rolling coil[J]. Material & heat treatment, 2011, 40(16): 50-52 (in Chinese).
- [16] 曹光明,何永全,刘小江,等. 热轧低碳钢卷取后冷却过程 中三次氧化铁皮结构转变行为[J]. 中南大学学报自然科学 版, 2014(6): 1790-1796.
 CAO G M, HE Y Q, LIU X J, et al. Tertiary oxide scale structure transition of low carbon steel during continuous cooling after coiling process[J]. Journal of Central South

University, 2014(6): 1790-1796 (in Chinese).
[17] 田亚强,杨子旋,宋进英,等. 冷却工艺对 SPHC 热轧卷板 表面氧化铁皮结构的影响[J]. 塑性工程学报, 2013, 20(4): 42-46.
TIAN Y Q, YANG Z X, SONG J Y, et al. Influencing of cooling process on oxide scale structure of SPHC hot rolled plate[J]. Journal of Plasticity Engineering, 2013, 20(4): 42-46 (in Chinese).

- [18] 崔树范. 掠入射 X 射线衍射在表面, 界面和薄膜材料结构 研究中的应用[J]. 物理, 1993, 22(2): 87-91.
 CUI S F. The application of grazing incidence X ray diffraction in the study of surface, interface and structure of thin film materials[J]. Physics, 1993, 22(2): 87-91 (in Chinese).
- [19] 吴园园,张珂,洪慧敏,等. 硅钢高温氧化铁皮的显微结构 表征[J]. 冶金分析, 2014, 34(10): 25-31.
 WU Y Y, ZHANG K, HONG H M, et al. Characterization of the microstructure of high temperature oxide scale on silicon steel[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(10): 25-31 (in Chinese).
- [20] 陈连生,齐祥羽,宋进英,等. 50 Mn 热轧钢板宽向不同位 置氧化铁皮结构及对酸洗行为的影响[J]. 热加工工艺, 2015,44(21):162-164.

CHEN L S, QI X Y, SONG J Y, et al. Structure of iron oxide sheet and its influence on pickling behavior in different direction of 50 Mn hot rolled steel sheet[J]. Hot Working Technology, 2015, 44(21): 162-164 (in Chinese).

[21] 刘晓凤, 孙彬, 王建明, 等. 热轧时钢铁材料高温氧化铁皮的研究进展[J]. 热加工工艺, 2018, 47(01): 10-14.
LIU X F, SUN B, WANG J M, et al. Research progress of high temperature iron oxide scale of steel and iron material during hot rolling[J]. Hot Working Technology, 2018, 47(01): 10-14 (in Chinese).

- [22] 潘霏. 热轧硅钢表面氧化皮的特征和酸洗加速技术的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2013: 9
 PAN F. Study on oxide scale structure of hot rolled silicon steel and its pickling speed[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2013: 9(in Chinese).
- [23] 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): 36-41.
 CAO G M, LIU X J, XUE J A, et al. Pickling mechanisms of hot-rolled steel strip[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2012, 24(6): 36-41 (in Chinese).
- [24] FRISCH B, THIELE W R, DOENHARDT W. Method and application of a quantitative laboratory simulation of technical pickling process[J]. Stahl und Eisen, 1986, 106(11): 641.
- [25] HUBMER G, OSTERKOM A, RENDL K, et al. On an elegant determination of the endpoint in the pickling of steel[J]. Iron and Steel, 2003(9): 39-42.
- [26] 孙彬,刘晓凤,张连永,等.热轧工艺参数对带钢酸洗行为

的影响[J]. 沈阳大学学报(自然科学版), 2017, 29(2): 95-98. SUN B, LIU X F, ZHANG L Y, et al. Effect of hot-rolled process parameters on pickling behavior of strip[J]. Journal of Shenyang University(Natural Science), 2017, 29(2): 95-98 (in Chinese).

- [27] 陶映初, 毕刚, 陈思农. 钢铁材料盐酸酸洗的缓蚀与抑雾研究[J]. 材料保护, 1991, 24(8): 14-18. TAO Y C, BI G, CHEN S N. Corrosion inhibition and fog suppression of hydrochloric acid pickling of iron and steel materials[J]. Materials Protection, 1991, 24(8): 14-18 (in
- [28] 陈荣德. 低浓度盐酸酸洗工艺[J]. 电镀与环保, 1991, 11(1): 13-15.

CHEN R D. Low concentration hydrochloric acid pickling process[J]. Electroplating and Environmental Protection, 1991, 11(1): 13-15 (in Chinese).

•本刊讯•

2019年全国堆焊再制造技术学术会议将于银川召开

Chinese).

2019年全国堆焊再制造技术学术会议将于 8 月 8—11 日在宁夏银川召开。会议主题为连接传统与现 代的增材制造——堆焊及表面工程。会议宗旨为围绕增材制造技术在各行业的应用现状及发展前景进行 专题讨论,以便于相关从业者能够深入把握各行业的发展动态,引领增材制造技术在各行业的发展 趋势,推动增材制造技术的繁荣发展,促进堆焊及表面工程技术在国家一带一路战略中发挥更重要的 作用。

会议由中国机械工程学会焊接分会、中国机械工程学会再制造分会主办;山东京泰机械装备再制造 有限公司承办;再制造技术国家重点实验室、机械产品再制造国家工程研究中心、宁夏机械工程学会、宁 夏德锐斯创业园等协办。

征文范围为国内外增材制造技术的应用现状与发展趋势;增材制造技术的设备、材料与工艺研究; 堆焊及表面工程技术的发展和延伸;新形势新发展环境下对堆焊及表面工程的要求和提升;绿色、环保、 节能、高效的再制造堆焊及表面工程技术;钢铁、矿山、建材、电力、阀门等行业中的堆焊技术与设备研 究;其它表面工程技术。投稿地址:dhjbmgch@sina.com。征文截止时间:2019年7月25日。热忱欢迎 从事堆焊、热喷涂及表面工程技术研究、应用、材料开发的专业人员踊跃投稿。

会务组联系方式:赵军军13651188220, E-mail: dhjbmgch@sina.com。

(本刊编辑部供稿)