

冷轧带钢表面残污物检测方法的研究现状

王宇¹, 贾晓芳², 刘晓魁², 高鹏飞², 曾志军², 聂明², 聂朝胤²

(1. 中冶赛迪工程技术股份有限公司, 重庆 400013;

2. 西南大学 材料科学与工程学院, 重庆 400715)

[摘 要] 综述了冷轧带钢表面残污物的主要成分及其检测方法, 主要包括称量法、有机溶剂浸洗-质量法、反射率法、接触法、循环伏安法、水滴法等。对比了各种方法的优缺点, 提出了目前带钢表面残污物检测手段存在的主要问题及解决方法。

[关键词] 冷轧带钢; 表面残污物; 清洁度; 定性检测; 定量检测

[中图分类号] TG174.42

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)04-0083-04

Research Status of Detection Methods of Surface Remainers on Cold Rolled Strip

WANG Yu¹, JIA Xiao-fang², LIU Xiao-kui², GAO Peng-fei², ZENG Zhi-jun², NIE Ming², NIE Chao-yin²

(1. Cisi Engineering CO LTD, Chongqing 400013, China;

2. Materials Science and Engineering College of Southwest University, Chongqing 400715, China)

[Abstract] Main components and detection methods of surface remainders of cold rolled strip were reviewed, including the weight method, organic solvents soaking and weight, reflectivity method, contact angle method, cyclic voltammetry, water drops, and so on. The advantages and weaknesses of each method were compared in order to make the detection more reasonable. Main problems remained and some possible solutions to surface remainders detection were proposed.

[Key words] cold rolled strips; surface remainders; cleanness; qualitative detection; quantitative detection

热镀锌产品由于其广泛的用途, 市场需求量非常可观^[1]。冷轧带钢作为热镀锌的生产原料, 其表面洁净度直接影响后续镀锌产品质量^[2]。如果带钢表面清洁度较低, 镀锌产品易形成锌粒、锌疤等缺陷^[3], 因此冷轧带钢表面洁净度越来越受到重视。

提高带钢表面清洁度的研究主要从预清洗和轧制工艺入手^[4-5], 关于清洗效果的描述, 涉及工艺技术的保密问题, 一般多以结论的形式给出。国外关于表面残污物检测的资料较少, 国内外尚无一种通用的检测评定方法, 也未曾有人系统地对比研究过各种检测方法。笔者综述了冷轧带钢表面残污物的主要成分及其检测方法, 提出了现有残污物检测手段中存在的主要问题及解决途径。

1 冷轧带钢表面残污物的组成

冷轧带钢表面残污物的组成有以下几种理论: 唐

定术等^[6]将轧后的带钢描述为从基体至表面分别为钢基体、氧化膜层、污垢层和轧制油膜层, 清洗的目的是去除轧制油层和污垢层(含有铁粉等残渣); 李九龄等^[7-8]认为残污物由油脂和铁粉等固体颗粒组成; 蒋英箴等^[9]研究表明残污物为金属碎屑机械夹杂物和油性沾污物; 单凯军^[10]、李建明^[11]等认为在轧制的固液界面存在着物理吸附、化学吸附或是电子交换化学反应等作用。有水存在的情况下, 硬脂酸和氧化铁通过相互作用会在固体表面形成一层硬脂酸“金属皂膜”。

将带钢表面划分为氧化膜层、污垢层和油膜层, 使表面状况形象化、立体化, 在进行理论研究时比较方便。但是冷轧带钢表面的实际状况更接近于后面几种理论。

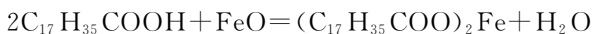
在轧制过程中即使有大量乳化液进行冷却, 辊缝区形成油膜进行润滑, 但是带钢变形的前滑区和后滑区在极大的摩擦力作用下仍然有铁粉从轧辊表面和带钢表面脱落。这些铁粉的存在, 一方面增强磨粒磨损,

[收稿日期] 2010-03-09; **[修回日期]** 2010-04-25

[基金项目] 中冶赛迪工程技术股份有限公司支持项目

[作者简介] 王宇(1960—), 男, 重庆人, 高级工程师, 主要研究方向为冷轧带钢工艺及设备。

带来更多的铁粉;另一方面增加了表面吸附面积,进而吸附大量轧制油、杂油及其他形式杂质,形成大量表面残污物。而金属皂化膜的形成,主要是在边界润滑条件下氧化亚铁与硬脂酸反应生成硬脂酸铁,其反应式如下^[12]:



其中硬脂酸来源于乳化液中的添加剂,氧化亚铁是轧制过程中氧化造成的。由于其反应物来源较少,因此,金属皂膜比率较小。

所以,冷轧带钢表面的残污物为油脂、铁粉和非金属固体颗粒物的机械混合物。

2 表面洁净度的表征

可以用于表征洁净度的物理量较多^[2],从比率角度有洗净率,即清洗后单位面积残污物除以清洗前单位面积残污物的百分率;从污物总量考虑,包括清洗后残污物总量、清洗后残油类总量、清洗后固体颗粒残留总量等等。带钢表面清洁度一般以单位面积残污物总量来衡量,定义^[13]为:

$$q = Q_1 + Q_2 \quad (1)$$

式中: q 为带钢表面清洁度, mg/m^2 ; Q_1 为带钢表面残油量, mg/m^2 ; Q_2 为带钢表面残留固体颗粒量, mg/m^2 。 q 值 0~20 为极好, 21~50 为好, 51~100 为良好, >100 为差^[14]。表面清洁度数值越低表明带钢表面越干净。

3 表面残污物的检测方法

3.1 定量检测

目前研究冷轧带钢表面残污物的定量方法主要有称量法、有机溶剂浸洗-质量法、滴定法、光谱法等。

3.1.1 称量法

称量法是目前实验室广泛采用的定量检测表面残污物总量的方法^[15-16]。带钢样品经过清洗或是激光照射^[17]去除表面残污物,将处理前后的带钢取样后,用高精度天平进行称量,其差值视为钢板表面吸附残污物的质量,包括有乳化液、铁粉、油脂和其它吸附物。表面残污物由式(2)确定:

$$m = (m_1 - m_2) / S \quad (2)$$

式中: S 为取样带钢面积; m_1 , m_2 分别为清洗前后的质量。

此方法存在以下问题:1)高精度天平量程和内部空间的限制,样品不能太大,但样品过小,残污量的测量值偏差较大;2)天平精度的限制;3)温度、湿度的变

化及被测物体与电子天平间的温度差均会对测量结果造成影响。

称量法的优点是操作简便,对于表面含污量较大的带钢,能有效反映清洁度。但是针对精度要求更高的情况,比如汽车面板钢板要求表面残污量小于或等于 $8 \text{ mg}/\text{m}^2$,称量法不能满足要求,可以考虑通过提升电子天平精确度来解决称量法的不足之处。

3.1.2 有机溶剂浸洗-质量法

有机溶剂浸洗-质量法是通过有机溶剂浸洗将表面油脂转移到溶剂中,然后结合天平称量的方法检测带钢表面油脂含量。李蕾等^[19]认为利用苯等有机溶剂浸洗钢板,然后将溶剂蒸发,称取油的质量可以测定钢板面涂油量。此方法应用范围广,不受油品的限制,可测定含油量较高的样品。但只能测定表面含油脂量,不能测定铁粉及其它固体污物含量;如果部分油的沸点低于提取剂,此部分油将损失;此外由于分析时间长,将耗费大量提取剂。

3.1.3 滴定法

曹彩英等^[20]在研究中利用三氯化钛-重铬酸钾容量滴定法检测铁含量。主要过程包括,配制三氯化钛溶液、重铬酸钾标准溶液、靛蓝二磺酸钠(靛红)溶液指示剂以及还原滴定等。结果表明,采用此方法只能测定铁元素含量,不能精确区分各种铁单质以及氧化物含量,并且存在操作过程繁琐等问题。

3.1.4 光谱法

光谱法分为发射光谱、吸收光谱、散射光谱以及原子荧光光谱等^[21]。

吸收光谱^[22]是分子或离子吸收入射光中特定波长的光而产生的。单凯军等^[10]利用原子吸收法测定表面残污物中铁的含量。结果表明,原子吸收法第1次清洗处理后,铁含量约占3次清洗铁总量的95%(质量分数)。王海舟等^[23]利用石油醚淋洗镀锡板,将淋洗液用紫外光谱法实验,得出板面的涂油量,其相对标准偏差不大于10%。另外,利用四氯化碳溶解带钢样品表面油污,红外分光光度计法也可测量表面油脂含量^[2]。

发射光谱法是待测元素原子或离子与高能粒子发生碰撞,吸收能量后处于激发态,激发态的原子或离子返回基态时发射出相应的原子或离子谱线,通过对谱线的测定分析元素含量。陶俊等^[15]用等离子发射光谱法测定残污物中铁的含量。结果表明,冷轧硬卷表面残污物的测定方法可靠,数据有效。荧光分光光度法也可用于带钢表面洁净度检测。带钢清洗干净后取样,将荧光染料雾状喷洒于清洗后的带钢样品表面,由于染料能吸附油污^[2],所以使用荧光分光光度计可以检测带钢表面含油量。

光谱法的优点是测量准确、精度高,可以获得满意的分析结果。但是仍存在以下问题:紫外光谱法需要提供标准物;原子吸收法测定表面铁含量时,是将表面铁微粒转化为三价铁后的数值,与表面实际铁微粒成分不吻合,因此测量值并非表面含铁量的精确值;而且光谱法对仪器设备要求高,不利于推广。

以上几种定量测定方法,能够确定带钢表面残污物的范围,包括总污物、铁粉和油脂含量。但是由于操作较复杂,仅适用于实验室研究,离实际生产方便快捷的要求相差甚远。

3.2 定性检测方法

定性方法包括反射率法、接触角法、循环伏安法、擦拭法、水滴法、薄膜评估法、喷雾法、呼气法、专用试纸法、可冲洗法等。

3.2.1 反射率法

反射率法,也称贴膜法^[24]、粘贴法^[25]或 Scotch 胶带反射率法^[26],用 L 值表示。 L 值越大,反射率越高,表面越清洁^[27]。用一种专门的粘带贴在需检测的带钢表面,把带钢表面的残污物粘到粘带上,用反射率检测仪测粘带的反射率,将测得的样品数值和标样对比即可得到带钢表面洁净度。

反射率法的优点是简单、快速、方便,而且不会对原样造成破坏,所以得到广泛应用。Alan G. Keyser 等^[28]研究了带钢表面铁粉量和胶带反射率之间的关系,结果显示随着铁粉含量的减少,胶带反射率升高,但还存在不少特殊点未能满足规律,表明反射率法测量带钢表面含污量存在较大误差。

3.2.2 接触角法

物体表面的洁净度与水在此物体上润湿形成的接触角密切相关。接触角越小表明受亲油性污物污染越轻,其表面洁净度越高^[29]。接触角法是将定量的水滴在受检试样上,通过接触角测定仪测量水滴与工件表面接触角的大小来评价试样表面清洁度的一种方法。

接触角法可以得到不同洁净度时表面所对应接触角的度数,能作为判断洁净度的相对标准,但是容易受到表面粗糙度、碱液和表面活性剂、温度的影响^[29],故未能得到广泛应用。

3.2.3 循环伏安法

循环伏安法广泛应用于电极表面现象研究。郑天亮^[30]等在研究中发现,利用标准三电极体系,Pt 片作对电极,饱和甘汞电极为参比电极,带钢样片作为工作电极,测得的循环伏安曲线可以用于评价带钢表面的洁净度。

循环伏安法研究带钢表面洁净度,方法较新颖、准确度较高。缺点是需要配备电化学工作站;曲线容易

受温度等环境的影响;而且只能定性比较带钢表面洁净度。因此该方法应用较少。

3.2.4 其它定性检测方法

1) 擦拭法是将清洗后的试样用白纸揩拭,白纸上若有污迹,表明清洗效果不良;2) 水滴法是根据滴在固体表面水滴体积一定的条件下,展开水滴的直径越大,形状越规则(圆形),洁净度越高^[31];3) 薄膜评估法,又称水膜法、挂水法、清洁度润湿检测法,是一种常用的清洗质量检测方法^[32];4) 喷雾法是把微粒状水滴喷射到清洗后的干燥表面,通过形成水滴的情况判断洁净度;5) 呼气法是对着干燥的表面呼气,根据雾斑形成的均匀程度以及消失的时间来判断表面清洁度^[33];6) 专用试纸法是通过专用试纸上显示的图谱,来判断样品的清洗质量是否合格^[32];7) 可冲洗法即残留碱液的多少,可通过酚酞试纸检验^[34]。

水滴法、薄膜评估法、喷雾法、呼气法的依据是接触角原理,即干净的钢板可以被水润湿。专用试纸法,必须将试纸放在干净的容器中保存,并加盖压紧。可冲洗法仅能判断表面是否含有碱性残渣。

以上几种定性检测方法,便于实际操作、效果直观、适用性较广。尤其是反射率法,多适用于实际工业生产。但不是表面残污物的定量描述,因此只能用于精度要求较低的定性分析。

4 问题及发展

目前对带钢表面清洁度的检测尚缺少统一的标准和方法。实验室多采用称量法、光谱法分别检测带钢表面含污总量、铁粉和油脂含量。称量法便于操作但存在误差,光谱法检测精确程度较高,但对设备要求较高,过程繁杂,不利于操作。工厂多采用反射率法来定性比较洁净度,便于操作,不会破坏原样,但存在较大误差,且无表面含污量的定量描述。寻找精度范围内便于操作的定量分析方法是带钢表面检测工作的主要任务。

张力等^[35]利用 TGA 分析了冷轧油的热挥发性能,曹彩华^[20]等研究了乳化液中铁粉的热重(TG)曲线,结果均表明,500 °C 带钢表面油脂挥发完成。R. Deltombe^[36]等认为将带钢表面残污物加热到 630 °C,可以去掉其中有机物。因此,基于轧制油的热挥发性以及冷轧带钢表面残污主要成分,可以尝试采取真空高温灼烧的方法除去带钢表面油脂,然后通过质量变化得出表面油脂含量。将灼烧后样品超声清洗去除表面铁粉,通过质量变化可以得出表面铁粉含量。

另外,基于反射率法操作的方便性以及进一步研究反射率和表面含污量的定量关系,将有望于利用反

射率法更加方便精确地检测带钢表面残污物的含量。

[参 考 文 献]

- [1] 徐秀清,王顺义.连续热镀锌工艺进展与展望[J].表面技术,2007,36(1):71.
- [2] 吕军,刘岩松.带钢连续热镀锌机组预清洗工艺的研究[J].钢铁,2000,35(10):67.
- [3] 李富强,洪利.提高轧后带钢表面清洁度的措施[J].鞍钢技术,2008(1):40.
- [4] 蒋英箴.热镀锌带钢清洗工艺在攀钢的应用[J].轧钢,2008,25(4):55.
- [5] 杨响云,洪运涛.带钢表面清洁度的探讨[J].上海金属,2007,29(5):168.
- [6] 唐定术.热镀锌清洗工艺探讨[J].四川冶金,2004(4):30.
- [7] 李九龄,郑洪道,汪晓林.冷轧带钢表面污染物及其对热镀锌的影响[J].武钢技术,2006,44(3):36.
- [8] 张召恩.热镀锌板表面控制技术[J].表面技术,2009,38(5):90.
- [9] 蒋英箴.冷轧罩式炉氢气吹扫工艺及板面清洁度控制[J].轧钢,2003,20(3):61.
- [10] 单凯军,关允,李俊华.冷轧轧制后板面残留物测试及讨论[J].轧钢,2001,18(3):8.
- [11] 李建明.磨损金属学[M].北京:冶金工业出版社,1990.
- [12] 赵振铎,赵国群,贾玉玺.金属板料冲压加工中的摩擦与润滑研究[J].航空工艺技术,1999(1):18.
- [13] 吕军.带钢连续热镀锌工艺与产品表面质量[C]//中国金属学会.中国钢铁年会论文集.北京:冶金工业出版社,2001:651.
- [14] 戴学诚.冷轧带钢的现代电解清洗工艺[J].上海金属,2007,29(2):48.
- [15] 陶俊,王卫东,张瑜.镀锌基板表面残留物的测定[J].云南冶金,2005,34(5):53.
- [16] 王海全,杨瑞峰,熊爱明,等.一种带钢表面的总残留和残留铁粉的测量方法:中国,CN101354329[P].2008.
- [17] 傅建钦.钢板表面激光脱附处理方法:中国,CN200710046609[P].2007.
- [18] 江萍,宋晓冬.宝钢带钢连续热镀锌机组及汽车用镀锌板生产[J].轧钢,2000,17(6):52.
- [19] 李蕾,周星.镀锌板表面涂油量测定方法研究[J].化学分析计量,2007,16(1):41.
- [20] 曹彩华.冷轧乳化液中铁粉的回收研究[D].北京:北京化工大学,2004.
- [21] 陈荣三,张树成,黄孟健,等.无机及分析化学[M].上海:高等教育出版社,1985.
- [22] 王彦吉.光谱分析与色谱分析[M].北京:北京大学出版社,1995.
- [23] 王海舟,王苏颖.钢板表面涂油量的紫外光谱法测定[J].冶金分析,1985(1):8.
- [24] 刘文栋,王海峰.带钢连续热镀锌机组电解清洗技术的探讨[J].冶金设备,2004(6):15.
- [25] 袁新运.马钢连续退火线带钢清洗工艺改进及实践[J].轧钢,2009,26(3):28.
- [26] 朱大俊,邓菡.冷轧带钢表面清洁度的研究[J].轧钢,2002,19(1):10.
- [27] 吕军,刘明辉.带钢表面清洁度对连续热镀锌产品质量的影响[J].轧钢,2001,18(4):23.
- [28] Keyser Alan G.轧制乳化液污物对钢板表面质量的影响[J].世界钢铁,1999(1):54.
- [29] 李伟,刘方方,张浩,等.接触角法在测定固体表面洁净度方面的应用[J].日用化学工业,2006,36(1):34.
- [30] Zheng Tian-liang, Yang Qing. Effect of Pulse Frequency and Current Density on Steel Sheet Cleanliness and Hydrogen Permeation [J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2003, 16(2):125.
- [31] 梁治齐,张宝旭.清洗技术[M].北京:中国轻工业出版社,1998.
- [32] 韩熙麟,张岱华.机械制造清洗技术[M].北京:机械工业出版社,1988.
- [33] 魏竹波,周继维,姚瑶.金属清洗技术[M].北京:化学工业出版社,2003.
- [34] 王业科,黄幼知.热镀锌带钢清洗工艺探讨[J].轧钢,2000,17(2):23.
- [35] 张力.冷轧板表面清洁度探讨[J].天津冶金,2003(5):16.
- [36] Deltombe R, Dubar M, Dubois A, et al. A New Methodology to Analyse Iron Fines During Steel Cold Rolling Processes[J]. Wear,2003,254:211.

(上接第52页)

4 结语

文中涉及的黄铜表面化学着色黑色、红色及银白色工艺,操作方便,设备要求低,着色液低毒、稳定性好,着色速度快,且所得着色膜层与基体结合力好,耐蚀性较好。因此,这3种着色工艺的实际应用前景广阔。

[参 考 文 献]

- [1] 温鸣,武建军,范永哲.有色金属表面着色技术[M].北京:化学工业出版社,2007.
- [2] 胡传.实用表面前处理手册[M].北京:化学工业出版社,2006.
- [3] 张保红.铜锌合金着色技术及其机理研究[D].天津:河北工业大学,2005.
- [4] 赵杰,李宁,傅石友.化学镀锡反应历程的研究进展[J].电镀与涂饰,2006,25(8):44-47.
- [5] 徐瑞东.酸性化学镀锡工艺及应用研究[D].昆明:昆明理工大学,2002.
- [6] 梅天庆,冯辉.采用催化剂的化学镀锡新工艺的研究[J].南京航空航天大学学报,2002,34(3):262-265.