

表面失效及防护

车用高强钢酸洗数学模型的研究

张新宇¹, 陈建钧¹, 潘勋平², 杨成¹, 袁伟杰¹, 吴文超¹

(1.华东理工大学 机械与动力工程学院, 上海 200237; 2.宝钢新日铁汽车板有限公司, 上海 200237)

摘要: **目的** 研究酸液浓度、温度和氧化皮厚度对车用高强钢酸洗时间的影响, 建立关于酸液浓度、温度和氧化皮厚度的综合酸洗模型。**方法** 引入电位导数近零法判断酸洗结束时间, 通过进一步酸洗实验研究酸液温度、浓度变化对不同厚度氧化皮酸洗时间的影响, 对实验数据进行多元拟合, 最后利用正交试验对三种影响因素进行相关性分析。**结果** 当酸洗液电位导数值达到 -0.0025 V/s 时, 氧化皮已去除干净; 当酸液浓度提升到10%时, 酸洗时间大大减少, 而继续提高酸液浓度对缩短酸洗时间的帮助不大。酸液温度在达到 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 酸洗效率值达到最高, 再提高温度, 不仅浪费能源, 而且会增加盐酸挥发, 反而可能延长酸洗时间。建立了综合酸洗模型并将实际高强钢酸洗数据带入检验, 发现酸洗时间误差在8%以内。氧化皮厚度对酸洗时间的影响超过酸液温度和浓度。**结论** 带钢酸洗有适宜的酸液浓度和温度, 不能一味地通过增加酸液浓度和温度来提高酸洗效率。通过正交实验发现, 建立包含氧化皮厚度影响因素在内的综合酸洗控制模型, 对预测酸洗结束时间有较好的准确性和有效性, 在工程上具有重要意义。

关键词: 高强钢; 酸洗; 导数近零; 线性拟合; 正交试验; 模型

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)11-0276-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.11.038

Mathematical Model for Pickling of Automotive High Strength Steel

ZHANG Xin-yu¹, CHEN Jian-jun¹, PAN Xun-ping², YANG Cheng¹, YUAN Wei-jie¹, WU Wen-chao¹(1.School of Mechanical and Power Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;
2.Baosteel Nscarcelor Automotive Steel Plate Co., Ltd, Shanghai 200237, China)

ABSTRACT: The work aims to study effects of pickling solution concentration, temperature and oxide scale thickness on pickling time of high strength steel, and establish an integrated pickling model involving pickling solution concentration, temperature and oxide scale thickness. End time of pickling was determined by introducing the near zero method of electropotential derivative. The effects of pickling solution temperature and concentration variation on pickling time of different thickness of oxide scales were studied by further performing experiments. Multicomponent fitting was applied to experimental data, and finally orthogonal experiment was performed to analyze correlation among the three factors. The oxide scale was completely removed when electropotential derivative of pickling solution reached -0.0025 V/s . Pickling time reduced dramatically when concentration of pickling solution increased to 10%, and further increasing the pickling solution concentration did little to help shorten the

收稿日期: 2017-03-22; 修订日期: 2017-05-26

Received: 2017-03-22; Revised: 2017-05-26

基金项目: 国家自然科学基金 (51375164, 51675182)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51375164, 51675182)

作者简介: 张新宇 (1993—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为带钢表面氧化皮剥离机理及其酸洗性能。

Biography: ZHANG Xin-yu (1993—), Male, Master graduate student, Research focus: spalling mechanism of oxide scale and pickling behavior.

通讯作者: 陈建钧 (1977—), 男, 副教授, 硕士生导师, 主要研究方向为金属材料损伤与断裂理论。

Corresponding author: CHEN Jian-jun (1977—), Male, Associate professor, Graduate tutor, research focus: damage and fracture of metallic materials.

pickling time. The pickling efficiency reached the maximum when the pickling solution temperature reached 80 °C. Further temperature increase would not only waste energy, but also increase volatilization of hydrochloric acid and prolong pickling time. An integrated pickling model was established, actual high strength steel pickling data was introduced into the test. Error of acid pickling time was less than 8%. The effect of oxide scale thickness on the pickling time was higher than that of pickling solution temperature and concentration. The pickling of strip steel shall be completed at appropriate pickling solution concentration and temperature. Pickling efficiency shall not be improved by increasing pickling solution concentration and temperature blindly. Orthogonal experiment shows that building an integrated pickling control model allowing for factors affecting oxide scale thickness exhibits excellent accuracy and validity in predicting end time of pickling, and is of great importance in engineering.

KEY WORDS: high strength steel; pickling; derivative near zero; linear fitting; orthogonal experiment; model

随着汽车制造产业的不断发展,对产品质量的要求不断提高。车用高强钢^[1-2]由于其质量轻、抗冲击强度高优点而被广泛使用,但是高强钢生产过程中的表面质量问题却一直制约着其进一步发展。高强钢热轧带钢卷在高温下完成轧制和卷取^[3],带钢表面生成的氧化铁皮能够牢固地覆盖在带钢表面,如果不将氧化皮去除,会对后续冷轧产品质量产生负面影响,因此在带钢冷轧生产前,一般采用酸洗法去除带钢表面的氧化铁皮。为确保高强钢的酸洗效果,需结合材料不同的终轧温度、卷取温度、拉矫情况和酸洗工艺参数等,确定带钢在酸洗液中的停留时间,从而更好地控制酸洗效果。为了准确地判断酸洗结束时间,本文参考了陈姝洁^[4-5]等人提出判断酸洗时间的方法,并在其基础上进一步提出了一种更准确的、科学的酸洗终点判断方法——电位导数近零法。

目前,国内外对酸洗模型进行了较多研究。刘江等^[6]研究认为酸液温度是最佳带钢速度的函数,酸液紊流度同时也是酸液温度的函数,因此酸洗控制策略仅仅利用酸液温度即可指导酸洗过程。Hudson^[7-9]研究了酸液的浓度、温度以及带钢速度对酸洗时间的影响,认为酸液温度较低时,延伸率对酸洗速率的提升作用较明显;而酸液温度较高时,延伸率对酸洗速率的提升作用较弱。Gaines^[10]在 Hudson 公式的基础上,又引入了亚铁离子浓度对酸洗时间的影响。杨子良^[11]考虑了拉矫破鳞工艺参数对酸洗的影响,得到了考虑拉矫压下量以及张紧力的酸洗公式。邵素娟^[12-13]在杨

子良的基础上,研究发现压下量是拉矫破鳞工艺的决定性因素,因此在她建立的数学模型中忽略了张紧力因素,而增加了紊流度的影响。

以上国内外学者针对酸洗过程中酸液的温度、浓度、紊流度、拉矫工艺参数等影响酸洗时间的因素做了大量研究,但这些数学模型都只针对酸洗过程中的外部因素进行研究,并没有对氧化皮的特点(如氧化皮厚度)进行相应的考虑。而对于高强钢,其带钢热轧过程中氧化铁皮的厚薄对温度十分敏感,温度变化会对氧化铁皮的厚度产生极大影响^[14-15]。所以对热轧带钢连续酸洗生产线而言,热轧高强钢本身的氧化皮厚度对酸洗时间必然有着重要的影响,因此要准确控制带钢连续酸洗时间,提高机组生产效率和产品表面质量,必须综合考虑带钢自身氧化皮厚度对酸洗时间的影响。

1 酸洗电位导数近零法

带钢酸洗过程中,将会在钢板表面发生一系列的氧化还原反应。酸液首先与外层氧化皮接触反应,随后渗入氧化皮的细缝,与内层易溶于酸的低价铁氧化物发生反应。随着内层氧化皮的溶解,基体逐渐开始与酸液接触,在这个过程中,电位不断发生变化,但最终会稳定在一个确定的电位值(酸液与基体发生反应时的稳定电位),也就意味着酸洗结束。酸洗实验的基本装置如图 1 所示。

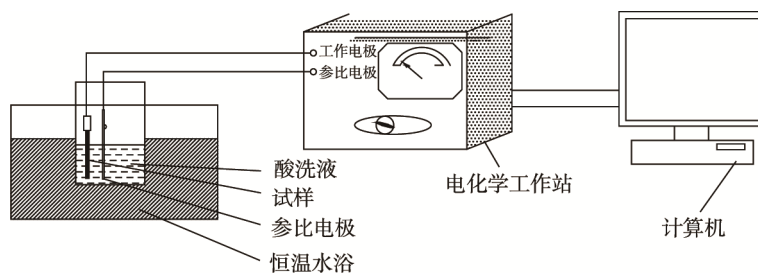


图 1 酸洗试验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of pickling test apparatus

1.1 酸洗电位变化规律

将制备好的车用高强钢热轧带钢试样放入温度为 80 ℃、浓度（全文均以质量分数计）为 12% 的盐酸溶液中进行酸洗实验，理论上带钢酸洗结束时，电位将不发生改变，此时电位曲线的导数值为零，且不随时间的增加而改变。但在实际酸洗实验中，电位的变化形式非常复杂。电位曲线在酸洗结束时并不能真正呈现水平直线（即电位不变），而是由于表面的高价铁残留物等因素导致曲线缓慢趋于水平，导数曲线

在较长时间内都不会等于 0，而过长的酸洗时间会消耗铁基体，造成过酸洗。因此如何快速有效地确定出氧化皮酸洗完成时间，对于酸洗效率和质量有着重要意义。

1.2 酸洗实验终点的确定

取试样规格为 50 mm×10 mm×2.6 mm 的带钢在浓度为 12% 的工业盐酸进行酸洗试验，分别取三个时间点观察带钢表面氧化皮酸洗程度，并用体视显微镜记录表面形貌进行对比分析，如图 2 所示。

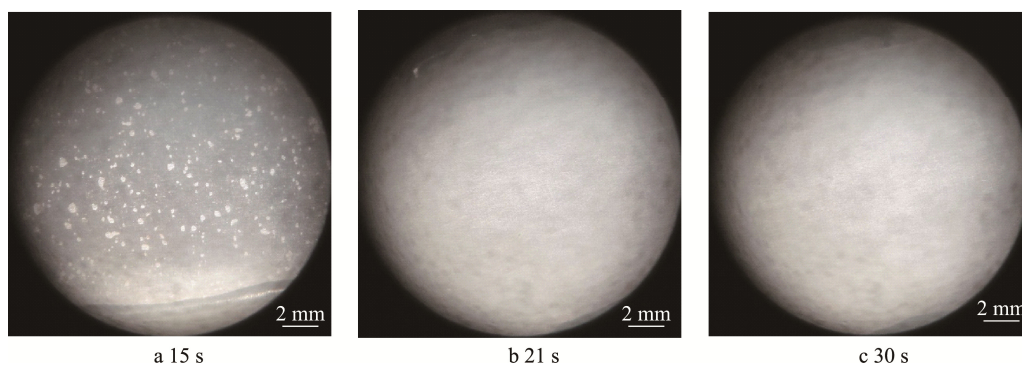


图 2 不同酸洗时间下带钢表面形貌

Fig.2 Surface morphology of strip steel for different pickling time

图 2a—c 分别为酸洗过程中带钢表面氧化铁皮形貌变化过程，图 2a 为带钢酸洗约 15 s 时取出的情况，图 2b 为带钢表面氧化皮电位导数接近稳定（约为 21 s）时取出的情况，图 2c 为带钢酸洗 30 s 时取出的情况。可以发现，图 2a 中带钢表面还有残余氧化皮未洗净；图 2b 中带钢已经基本洗净，呈现银白色基体；而图 2c 与 2b 无明显差别，表明此时已进入过酸洗状态。上述实验所对应的酸洗电位和电位导数变化见图 3。

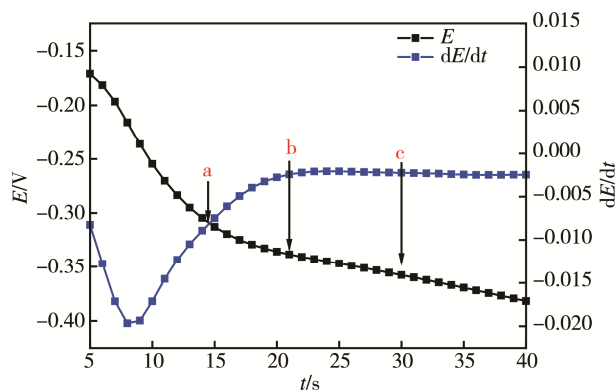


图 3 不同酸洗时间下电位与电位导数的变化

Fig.3 Variation of electric potential and potential derivative for different pickling time

图 3 中 a、b、c 点分别对应图 2 中 3 个取出时间，a 点为酸洗时间达到 15 s 时，此时酸洗过程还在进行中，所以带钢表面氧化皮还未清除干净；b 点为酸洗 21 s、电位导数接近零位的时刻，可以发现氧化皮已

清除得较干净；c 点为酸洗 30 s 时的位置，可以看到，导数曲线一直趋于平缓，但并不等于零，而由图 2 可知，此时氧化皮已清除干净。

综合上述试验可知，对于车用高强钢，在较长时间内，酸洗电位随时间的导数不会等于零，若仍然沿用陈姝洁等人提出的电位导数首零法来确定带钢酸洗完成时间，就会得到错误的结果。根据实验结果，发现当电位导数达到 -0.0025 V/s 时，酸洗已经结束，继续酸洗只会浪费时间和能源，导致带钢过酸洗现象。这种用电位导数等于某一接近零值的微小量来确定酸洗结束时间的方法，称之为电位导数近零法。

2 带钢酸洗影响因素研究

2.1 酸液浓度变化对不同厚度氧化皮酸洗时间的影响

利用上述电位导数近零法，可以准确地获得不同温度（75、80、85 ℃）下，不同车用高强钢试样酸洗结束时间随氧化皮厚度（ δ ）和盐酸浓度（ c ）的变化规律，如图 4 所示。

从图 4 可以看出，随着盐酸浓度的增加，酸洗结束时间缩短。在同等温度条件下，浓度从 5% 提高到 10% 的过程中，酸洗时间明显下降；而当浓度从 10% 提高到 12% 的过程中，酸洗时间下降缓慢，即当酸洗浓度超过 10% 后，对缩短酸洗时间的效果并不明显。

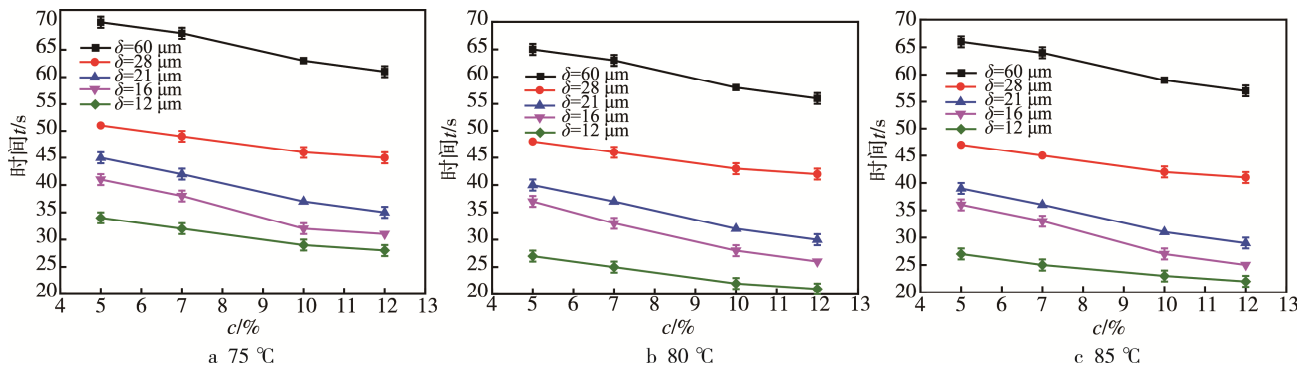


图 4 不同温度下酸液浓度变化对五种厚度的带钢酸洗时间的影响

Fig.4 Effects of different pickling solution concentration change on pickling time of five steel strips at different temperature

2.2 酸液温度变化对不同厚度氧化皮的酸洗时间的影响

不同温度的盐酸对不同氧化皮厚度（ δ ）的试样分别进行酸洗，所得的酸洗结束时间曲线如图 5 所示。

酸液浓度（5%、10%、12%）保持不变的条件下，

从图 5 可以看出，随着盐酸温度的增加，酸洗结束所需时间缩短。同等浓度条件下，温度从 75 °C 提

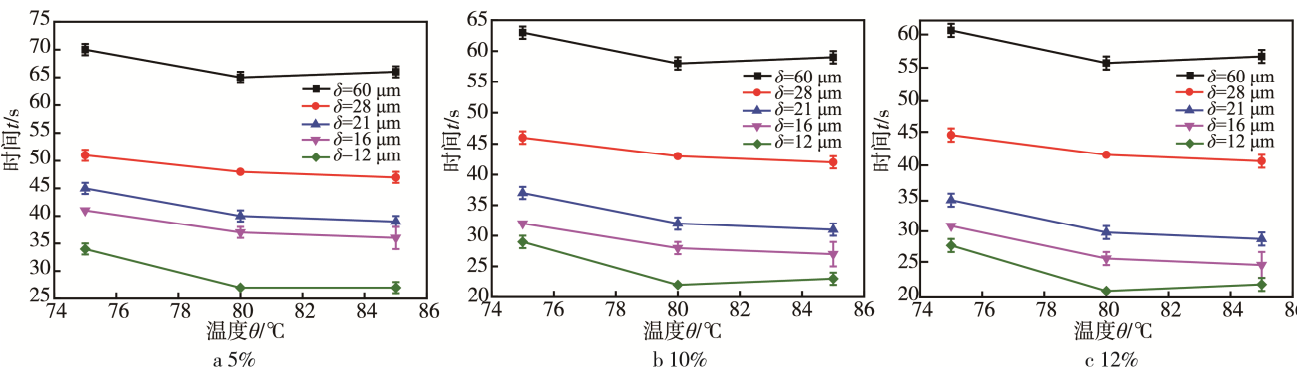


图 5 不同浓度下酸液温度变化对五种厚度带钢酸洗时间的影响

Fig.5 Effects of different pickling solution temperature change on acid pickling time of steel strips at different pickling solution concentration

高到 80 °C 的过程中，酸洗时间明显下降，而当温度从 80 °C 提高到 85 °C 的过程中，酸洗时间下降缓慢。再提高酸液温度，不仅会加大能源的损耗，而且对缩短酸洗时间没有明显的帮助。需要指出的是，在温度由 80 °C 向 85 °C 提升的过程中，有几组酸洗时间不减反增，主要原因是温度的提升增加了酸液的挥发，导致酸液实际反应浓度降低，反而不利于减少酸洗时间，而且增加了经济成本和对环境的污染。

3 温度、浓度和氧化皮厚度综合影响模型的建立

根据上述实验数据，首先研究了酸液温度为 75 °C 时，酸洗结束时间与酸液浓度、氧化皮厚度间的关系，如表 1 所示。

数据拟合得到该温度下五条曲线都近似为线性关系：

$$t=ac+b \tag{1}$$

式中： t 为酸洗结束时间； c 为酸液浓度； a 为斜率； b 为截距。相关数据如表 2 所示。

表 1 75 °C 下酸液浓度、氧化皮厚度及酸洗结束时间
Tab.1 Pickling solution concentration, oxide scale thickness and end time of pickling at 75 °C

浓度 $c/\%$	厚度 δ/mm	时间 t/s
5	12	34
10	12	29
12	12	28
5	16	41
10	16	32
12	16	31
5	21	45
10	21	37
12	21	35
5	28	51
10	28	46
12	28	45
5	60	70
10	60	63
12	60	61

表 2 加入厚度影响因素拟合上述五条曲线的斜率和截距
Tab.2 Fitting of slope and intercept in above five curves by allowing for the factor of thickness

厚度 δ/mm	斜率 a	截距 b
12	-0.885	38.2949
16	-1.501	48.1667
21	-1.461	52.1538
28	-0.884	55.2949
60	-1.308	76.4359

引入厚度参量 (δ) 对五组数据再次进行线性拟合, 可得到酸洗时间 t 的表达式为:

$t=-0.002\ 15c\delta-1.149\ 07c+0.714\ 41\delta+34.515\ 91$ (2)

类似地, 通过曲线拟合, 本文建立了温度为 80、85 °C 时酸洗时间与酸液浓度、氧化皮厚度的关系曲线, 分别如式 (2)、式 (3) 所示。

$t=-0.001\ 41c\delta-1.190\ 32c+0.723\ 91\delta+29.574\ 92$ (3)

$t=-0.002\ 83c\delta-1.123\ 58c+0.766\ 09\delta+27.857\ 91$ (4)

通过对上述曲线及公式的综合分析, 拟合得到酸液浓度 (c)、温度 (θ) 和氧化皮厚度 (δ) 对酸洗时间 (t) 的酸洗模型, 如式 (5) 所示。

$t=12.306\ 01c+0.320\ 91\delta-0.664\ 21\theta-0.275\ 12c\delta-0.343\ 19c\theta+0.005\ 21\delta\theta+0.006\ 98c\delta\theta-4.364\ 21\times10^{-5}c\delta^2+0.002\ 14c\theta^2+83.914\ 98$

任意选取酸洗试验数据与此模型计算数据进行验证, 结果如表 3 所示。

表 3 任意选取 9 组数据验证模型
Tab.3 9 sets of data randomly selected to verify the model

$c/\%$	厚度 δ/mm	温度 $\theta/^\circ\text{C}$	实测值/s	模型 计算值/s	误差/%
5	12	75	34	36	5.8
5	16	80	37	37	0.0
5	60	85	66	68	3.0
10	12	75	29	31	6.8
10	16	85	27	28	3.7
10	28	80	43	41	4.6
12	16	80	26	28	7.6
12	12	75	28	29	3.5
12	60	85	59	63	6.8

通过表 3 验证表明, 模型获得时间与实际酸洗时间的误差可控制在 8% 以内, 具有较高的实用性。为了进一步确定酸液温度、浓度以及厚度这三个因素对高强钢酸洗时间的影响程度, 引入正交试验进行检验。表 4 为正交实验数据。通过正交试验, 得到如表 5 所示的结果。

上述正交试验结果表明, 氧化皮厚度对酸洗时间

表 4 正交试验数据
Tab.4 Data of orthogonal experiment

序号	$c/\%$	厚度/mm	温度 $\theta/^\circ\text{C}$	酸洗计算值/s
1	5	12	75	36
2	5	16	80	37
3	5	60	85	68
4	10	12	75	31
5	10	16	85	28
6	10	60	80	62
7	12	16	80	28
8	12	12	75	29
9	12	60	85	63

表 5 正交试验结果
Tab.5 Results of orthogonal experiment

水平	$c/\%$	厚度 δ/mm	温度 $\theta/^\circ\text{C}$
1	47.00	32.00	32.00
2	40.33	31.00	42.33
3	40.00	60.33	51.00
Delta	7.00	33.33	23.00
排列	3	1	2

的影响是首位的, 其次是酸液温度, 最后是酸液浓度。

4 结论

1) 同等温度条件下, 酸液浓度从 5% 提高到 10% 的过程中, 酸洗时间明显下降; 而当浓度从 10% 提高到 12% 的过程中, 酸洗时间下降缓慢。再提高盐酸质量分数, 不仅会加大盐酸的挥发量, 而且对缩短酸洗时间并不明显。另一方面, 保持酸液浓度不变, 在酸液温度由 75 °C 提高到 80 °C 的过程中, 酸洗时间明显下降, 而当温度从 80 °C 提高到 85 °C 的过程中, 酸洗时间下降缓慢, 再提高酸液温度, 不仅会加大能源的损耗, 而且对缩短酸洗时间没有明显的帮助。所以, 不能一味地通过增加酸液浓度和温度来提高酸洗效率。

2) 建立了车用高强钢酸洗时间与酸液温度、浓度以及氧化皮厚度的综合酸洗数学模型, 通过验证试验发现, 可以有效地将时间误差控制在 8% 以内, 具有较高的准确性和有效性。

3) 通过正交试验发现, 高强钢氧化皮厚度对酸洗时间的影响超过酸液温度和浓度, 所以建立包含氧化皮厚度影响因素在内的综合酸洗控制模型, 对准确预测酸洗结束时间具有重要意义。

参考文献:

[1] 杜文文. 新型高强度钢热处理与组织性能研究[D].

- 北京: 北京理工大学, 2016.
- DU Wen-wen. Study on the Heat Treatment, Microstructure and Mechanical Properties of New High Strength Steels[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2016.
- [2] 康华伟. 现代汽车用钢特点及发展趋势分析[J]. 山东冶金, 2015, 37(3): 22-24.
- KANG Hua-wei. Analysis of the Characteristics and Development Trend of Modern Automobile Steel[J]. Shandong Metallurgy, 2015, 37(3): 22-24.
- [3] 叶东东, 邵素娟, 阴子良, 等. 拉矫参数对带钢氧化皮剥离及酸洗性能的影响[J]. 表面技术, 2015(7): 125-130.
- YE Dong-dong, SHAO Su-juan, YIN Zi-liang, et al. Influence of Descaling Parameters on the Spalling and Pickling Properties of Oxide Scales[J]. Surface Technology, 2015(7): 125-130.
- [4] 陈姝洁, 叶纯杰, 潘红良, 等. 盐酸酸洗终点电化学判断方法的研究[J]. 电化学, 2008, 14(3): 288-291.
- CHEN Shu-jie, YE Chun-jie, PAN Hong-liang, et al. The Endpoint Determination in Hydrochloric pickling by Electrochemistry Method[J]. Electrochemistry, 2008, 14(3): 288-291.
- [5] 曾小利, 朱国和, 叶纯杰, 等. 采用电位导数首零法研究热轧带钢盐酸酸洗的影响因素[J]. 电镀与涂饰, 2010, 29(5): 37-38.
- ZENG Xiao-Li, ZHU Guo-he, YE Chun-jie, et al. Study on Factors Affecting Hydrochloric Acid Pickling of Hot-rolled Strip Steel by the Method of First Zero Potential Differential Value[J]. Electroplating & Finishing, 2010, 29(5): 37-38.
- [6] 刘江, 徐卫国, 孙清泉. 紊流酸洗数学模型分析[J]. 山东冶金, 2005, 27(5): 45-46.
- LIU Jiang, XU Wei-guo, SUN Qing-quan. Analysis of Mathematical Model in Turbulence Pickling Line [J]. Shandong Metallurgy, 2005, 27(5): 45-46.
- [7] HUDSON R M, BROWN D W, WARNING C J. Factors Influencing the Pickling Time Required for Hot-rolled Steel Strip[J]. Journal of Metals, 1967, 19(3): 9-13.
- [8] HUDSON R M, WARNING C J. Effect of Strip Velocity on Pickling Rate of Hot-rolled Steel in Hydrochloric Acid[J]. JOM, 1980(6): 21-28.
- [9] HUDSON R M. Pickling Hot Rolled Strip [J]. Metal Finishing, 1984, 82(3): 39-46.
- [10] GAINES M J L, BENNIE G J. Study of the Picklability of 1.8 mm Hot-rolled Steel Strip in Hydrochloric Acid[J]. Latin American Applied Research, 2002(32): 281-288.
- [11] 杨子良. 拉矫破鳞试验机及连续带钢酸洗模型的开发[D]. 上海: 华东理工大学, 2013.
- YANG Zi-liang. Development of Descaling and Tension Leveler Test Machine and Mathematical Model of Pickling on Strip Steel[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2013.
- [12] 邵素娟. 热轧带钢盐酸紊流酸洗数学模型的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2015.
- SHAO Su-juan. Study on Mathematical Model of Turbulence Hydrochloric Acid Pickling on Strip Steel [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2015.
- [13] 邵素娟, 叶东东, 陈建钧. 破鳞参数对带钢酸洗速率影响规律的研究[J]. 表面技术, 2015, 44(2): 119-122.
- SHAO Su-juan, YE Dong-dong, CHEN Jian-jun. Study of the Law for the Effect of Descaling Parameters on Pickling Speed[J]. Surface Technology, 2015, 44(2): 119-122.
- [14] 康永林. 汽车轻量化先进高强度钢与节能减排[J]. 钢铁, 2008, 43(6): 1-7.
- KANG Yong-lin. Lightweight Vehicle, Advanced High Strength Steel and Energy Saving and Emission Reduction [J]. Steel, 2008, 43(6): 1-7.
- [15] 曹光明, 孙彬, 刘小江, 等. 热轧高强度钢氧化动力学和氧化铁皮结构控制[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2013, 34(1): 71-75.
- CAO Guang-ming, SUN Bin, LIU Xiao-jiang, et al. Oxidation Kinetics and Oxide Scales Control of Hot-rolled High Strength Steel[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science Edition), 2013, 34(1): 71-75.