

钢材

酸洗技术

GANGCAI SUANXI JISHU

■ 朱立 孙本良 编著 ■



化学工业出版社

钢材

酸洗技术

GANGCAI SUANXI JISHU

■ 朱立 孙本良 编著 ■



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书从介绍钢材酸洗的基础理论知识入手,分章介绍了带钢、钢管、钢丝等型材及钢铁制品的酸洗,还介绍了不锈钢的酸洗和钢铁制品的抛光处理。最后介绍了有关酸洗过程中产生的环境保护问题及解决处理的方法。

本书可供钢材加工企业,以及从事钢铁酸洗工作的相关技术人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

钢材酸洗技术/朱立,孙本良编著. —北京:化学工业出版社,2007.7

ISBN 978-7-122-00519-9

I. 钢… II. ①朱…②孙… III. 钢材-酸洗 IV. TG162.8

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第081236号

责任编辑:段志兵 刘丽宏

文字编辑:刘莉珺

责任校对:洪雅姝

装帧设计:尹琳琳

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京云浩印刷有限责任公司

装订:三河市前程装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张17¼ 字数435千字 2007年8月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:39.00元

版权所有 违者必究

前 言

钢铁是国民经济各个领域中都要使用的主要材料。钢铁工业也是我国国民经济的支柱产业，在国民经济中占有重要地位。我国的钢铁工业，自 20 世纪末以来获得了长足的发展。自 1996 年我国钢产量首次突破 1 亿吨（达 1.0123 亿吨）成为世界第一产钢大国后，钢产量已连续 11 年居世界第一。近 3 年来，我国钢产量更是迅猛增长：2004 年我国钢产量为 2.805 亿吨，占世界产钢 10.67 亿吨的 26.29%；2006 年我国钢产量为 4.1878 亿吨，占世界钢产量 12.38 亿吨的 33.8%。我国正在实现从产钢大国向产钢强国的转变，在世界钢铁业处于举足轻重的地位。

我国不仅是一个钢铁生产大国，而且是钢铁产品最大的消费国。随着我国国民经济建设的迅速发展和人民生活水平的不断提高，对钢铁产品的需求仍在增加，据估计，这种需求不断增加的趋势将会持续 20 年以上。

钢材在高温下进行加工时，表面因氧化而生成氧化皮；在常温下放置的钢材或加工件也会氧化生锈。在进行诸如冷轧、冷拔、表面镀层、表面涂层等进一步的加工之前，都必须将其表面的氧化层除去。因此，如何有效、高效地除去氧化铁皮对钢铁产品的生产及产品质量有着重要的意义。

去除氧化铁皮的方法很多，如酸洗处理法、电解法、喷丸法等。在这些方法中，有效而常用的方法是酸洗处理法。酸洗处理法的优点是处理规模可依据产量确定，可实现大规模的生产，且酸洗效率高，质量好，并能实现连续生产。虽然使用酸洗法在耗费钢铁资源、容易污染环境方面有尚待解决的问题，但暂无完全替代它的方法，因此应用十分广泛。

钢铁的应用日益广泛，用量不断增大，钢铁材料性能不断提高，从节约钢铁资源和能源出发，要求对钢材尽量地进行深加工。这就极大地增加了钢铁产品的比表面积，也就增加了需要进行表面处理的钢铁的数量。

如果从事钢铁酸洗工作及相关人员，能深入地了解 and 掌握有关酸洗的理论和技能，那么这对减少钢铁的损耗和减轻对环境的污染来说无疑是有利的。而目前还缺少比较系统介绍钢铁酸洗实用技术方面的书籍，因此，作者将多年从事有关研究和积累的资料归纳整理成本书，奉献给读者。

书中在集中介绍了关于钢材酸洗的基础理论知识之后，分章介绍了带钢、钢管、钢丝等型材及钢铁制品的酸洗，还介绍了不锈钢的酸洗和钢铁制品的抛光处理。最后介绍了有关酸洗过程中产生的环境保护问题及解决处理的方法。

由于作者的水平和实践经验所限，书中不妥之处在所难免，希望读者多加指正。

朱 立 孙本良
2007 年元月于鞍山

目 录

第1章 概述	1	2.5.8 钢材酸洗用酸的选择	44
1.1 钢材酸洗的必要性	1	2.6 酸洗氢脆	45
1.2 钢材酸洗工艺处理的缺点	2	2.6.1 氢脆的机理	45
1.3 替代钢材酸洗处理的除锈方法	2	2.6.2 钢的氢脆的主要特征	46
1.3.1 机械处理替代酸洗去除铁鳞	3	2.6.3 氢脆的类型	47
1.3.2 中性电解去鳞	3	2.6.4 影响氢脆的因素	47
1.3.3 去除部分氧化铁皮的处理方法	5	2.6.5 氢脆的防止	49
参考文献	6	2.7 钢材的其他酸洗方法	51
第2章 钢材表面酸洗基础	7	2.7.1 钢材的氢氟酸酸洗	51
2.1 钢材的表面状态	7	2.7.2 钢材的硝酸酸洗	52
2.1.1 Fe-O 状态图	7	2.7.3 钢材的磷酸酸洗	53
2.1.2 Fe-O 系物相的热力学稳定性	9	2.7.4 钢材的混合酸酸洗	54
2.1.3 钢材表面氧化铁皮的形成	14	2.7.5 钢材的电解酸洗	54
2.1.4 氧化铁皮的组成和结构	14	2.8 钢铁酸洗与缓蚀剂	55
2.1.5 影响钢材表面氧化铁皮的因素	16	2.8.1 酸洗的电化学腐蚀过程	55
2.1.6 氧化铁皮的性质及厚度	17	2.8.2 酸洗缓蚀剂及其分类	57
2.1.7 钢材低温锈蚀后的表面状态	19	2.8.3 缓蚀剂的缓蚀作用机理	58
2.1.8 不锈钢表面的氧化层	20	2.8.4 酸洗过程中添加缓蚀剂的意义	61
2.2 钢材酸洗技术	21	2.8.5 酸洗缓蚀剂的使用	62
2.2.1 钢材表面氧化铁皮的可酸洗性	21	2.9 酸洗活化剂的使用	64
2.2.2 钢材酸洗的基本原理	22	2.10 酸洗损伤和酸洗缺陷	65
2.3 钢材的硫酸酸洗	22	参考文献	66
2.3.1 硫酸及其性质	22	第3章 带钢的酸洗	67
2.3.2 钢材在硫酸酸洗时的化学反应	25	3.1 带钢酸洗生产对原板的要求	67
2.3.3 影响钢材硫酸酸洗速度的因素	26	3.2 热轧带钢的酸洗方式	68
2.4 钢材的盐酸酸洗	32	3.2.1 半连续式酸洗	69
2.4.1 盐酸的性质	32	3.2.2 连续卧式酸洗	69
2.4.2 钢材盐酸酸洗的过程	34	3.2.3 连续塔式酸洗	70
2.4.3 影响钢材盐酸酸洗的因素	34	3.2.4 带钢悬挂活套式酸洗	71
2.5 钢材盐酸酸洗与硫酸酸洗的比较	41	3.2.5 带钢隧道式喷淋酸洗	72
2.5.1 酸与氧化铁皮的反应	41	3.2.6 带钢螺旋式酸洗	72
2.5.2 酸洗后的表面质量	42	3.2.7 带钢转筒式酸洗	72
2.5.3 酸洗时的铁损	42	3.2.8 带钢电解酸洗	74
2.5.4 渗氢与过酸洗	43	3.2.9 带钢混合酸洗	74
2.5.5 酸洗液的腐蚀性	43	3.2.10 带钢紊流酸洗	75
2.5.6 影响酸洗速度的因素	43	3.2.11 带钢酸洗机组的选型	78
2.5.7 废酸处理和原料的成本	44	3.3 带钢酸洗线设备	79

3.3.1 带钢酸洗线设备的三大部分	79	4.3 碳钢钢管酸洗	138
3.3.2 带钢卷供应设备	79	4.3.1 钢管盐酸酸洗工艺	138
3.3.3 开卷机	80	4.3.2 钢管硫酸酸洗工艺	138
3.3.4 剪切机	82	4.3.3 钢管的硫酸与盐酸混合酸洗	139
3.3.5 带钢焊接机	84	4.3.4 酸洗液的检验	139
3.3.6 破鳞机与矫直机	87	4.3.5 钢管酸洗使用的缓蚀剂	139
3.3.7 带钢储存装置	88	4.3.6 钢管酸洗后的水清洗	141
3.3.8 酸洗槽	92	4.3.7 清洗后钢管的贮存	142
3.3.9 酸洗液加热装置	97	4.4 影响钢管酸洗速度的主要因素	142
3.3.10 水冷装置	101	4.4.1 酸洗介质对酸洗速度的影响	142
3.3.11 热水清洗装置	102	4.4.2 被酸洗的钢管的成分与表面氧化物的影响	143
3.3.12 带钢干燥装置	103	4.4.3 钢管表面氧化铁皮组成的影响	143
3.3.13 酸气排除装置	103	4.4.4 酸洗溶液的浓度与温度的影响	143
3.3.14 剪切机	103	4.5 酸洗液中铁盐浓度对酸洗速度的影响	144
3.3.15 涂油器	104	4.5.1 酸洗溶液中缓蚀剂的含量对酸洗速度的影响	145
3.3.16 卷取机	104	4.5.2 酸洗溶液或钢管的运动对酸洗的影响	146
3.3.17 卸卷装置	106	4.6 钢管的酸洗缺陷及防止方法	146
3.4 带钢连续酸洗工艺过程	106	4.7 钢管酸洗时降低原材料消耗的途径	147
3.4.1 酸洗带钢板卷的准备	106	参考文献	147
3.4.2 热轧板卷的开卷	106	第5章 钢丝的酸洗	148
3.4.3 热轧带钢的破鳞工艺	107	5.1 钢丝酸洗前的预处理	148
3.4.4 带钢的矫直	109	5.1.1 钢丝表面的油脂	148
3.4.5 带钢的焊接	109	5.1.2 钢丝的化学清洗脱脂	149
3.4.6 酸洗段工艺	111	5.1.3 钢丝酸洗前的电解脱脂	150
3.4.7 酸洗液加热工艺	113	5.1.4 钢丝的灼烧脱脂	151
3.4.8 带钢酸洗后的冷却与清洗	114	5.1.5 钢丝超声波清洗脱脂	152
3.4.9 带钢表面的烘干	116	5.1.6 钢丝脱脂效果的检验	153
3.4.10 带钢表面的涂油	117	5.1.7 盘条的爆水处理	153
3.4.11 酸洗带钢成品的卷取	117	5.1.8 弯曲去除氧化铁皮	154
3.5 推拉式酸洗	118	5.2 钢丝表面氧化层及其酸洗方法	155
3.6 酸洗-轧制联合机组	119	5.2.1 钢丝表面氧化层	155
3.6.1 酸洗-冷轧联合机组	119	5.2.2 钢丝表面氧化铁皮的酸洗方法	158
3.6.2 酸洗-热轧联合机组	120	5.3 钢丝的化学酸洗	158
3.6.3 酸洗-轧制联合机组的优缺点	121	5.3.1 钢丝的硫酸酸洗	158
3.7 带钢酸洗的质量缺陷	121	5.3.2 钢丝的盐酸酸洗	161
参考文献	122	5.3.3 钢丝的磷酸酸洗	163
第4章 钢管的酸洗	123	5.3.4 钢丝的硝酸酸洗	164
4.1 碳钢钢管酸洗设备	123	5.3.5 钢丝的混合酸酸洗	164
4.2 酸洗槽	124	5.3.6 钢丝酸洗的设备	164
4.2.1 酸洗槽的设计和建造	124	5.3.7 酸洗添加剂	165
4.2.2 花岗岩砌筑的酸洗槽	125	5.3.8 钢丝酸洗缓蚀剂	166
4.2.3 耐酸混凝土酸洗槽	127	5.3.9 影响钢丝酸洗的因素	167
4.2.4 玻璃钢酸洗槽	131		
4.2.5 衬硫化橡胶酸洗槽	132		
附录 酸洗槽的选材	133		

5.4 钢丝的电解酸洗	168	主要单体设备性能	199
5.4.1 钢丝的阴极电解酸洗	168	7.5.3 紊流酸洗机组设备	200
5.4.2 钢丝的阳极电解酸洗	169	7.5.4 连续式紊流电解酸洗机组主要	
5.4.3 钢丝的阴-阳极交替电解酸洗	170	单体设备性能	200
5.5 钢丝的其他酸洗脱磷方法	170	7.6 不锈钢丝酸洗	201
5.5.1 振动酸洗法	170	7.6.1 不锈钢丝碱浸处理	201
5.5.2 经高锰酸钾处理去除氧化皮	171	7.6.2 不锈钢丝酸洗处理	203
5.5.3 超声波酸洗法	172	7.7 其他不锈钢酸洗	204
5.6 酸洗缺陷与防止	172	7.8 影响不锈钢酸洗质量的因素	204
参考文献	175	参考文献	205
第6章 钢铁加工件的酸洗	176	第8章 钢铁的抛光处理	206
6.1 钢铁零件酸洗	176	8.1 钢铁的化学抛光	206
6.1.1 铸铁零件的酸洗	176	8.1.1 化学抛光的原理	206
6.1.2 钢质零件的酸洗	176	8.1.2 碳钢的化学抛光工艺	207
6.1.3 电解浸酸处理	177	8.1.3 不锈钢的化学抛光工艺	207
6.2 钢铁冷拔加工件的酸洗	177	8.1.4 化学抛光工艺条件对不锈钢抛光	
6.2.1 钢铁冷拔材的酸洗特点	177	质量的影响	208
6.2.2 硫酸酸洗液的配制	178	8.1.5 不锈钢化学抛光实例	209
6.2.3 混合酸酸洗	179	8.2 钢铁的电解抛光	209
6.2.4 加食盐的硫酸酸洗	180	8.2.1 钢铁件电解抛光的原理	210
6.2.5 钢铁件的三酸酸洗(硫酸-		8.2.2 电解抛光的特点	210
硝酸-盐酸)	180	8.2.3 影响电解抛光的因素	211
6.2.6 硝酸-氢氟酸酸洗	180	8.2.4 电解抛光设备	212
6.2.7 碱熔-酸洗复合法去除铁鳞	181	8.2.5 钢铁电解抛光工艺实例	213
6.3 钢铁零件的其他脱磷方法	182	8.2.6 不锈钢电化学抛光工艺	213
6.3.1 氢化物法	182	8.2.7 电化学抛光工艺过程中的质量	
6.3.2 电解酸洗法	183	控制	216
6.4 钢铁零件酸洗缓蚀剂的应用	183	8.2.8 电化学抛光常见表面缺陷及	
参考文献	185	解决方法	218
第7章 不锈钢酸洗	186	参考文献	220
7.1 不锈钢简介	186	第9章 钢铁酸洗生产的劳动保护和	
7.2 不锈钢表面的氧化皮	191	环保	221
7.2.1 不锈钢氧化铁皮生成机理和		9.1 钢铁酸洗生产对环境的危害	221
特性	191	9.1.1 酸洗废水对环境的影响	221
7.2.2 影响不锈钢表面铁鳞的因素	192	9.1.2 酸洗废液中的主要污染成分	221
7.3 除去不锈钢带表面铁鳞的方法	194	9.1.3 酸雾的危害	222
7.3.1 连续式酸洗	194	9.2 钢铁酸洗生产中酸雾的处理	222
7.3.2 碱处理-酸洗法	195	9.2.1 酸雾的排除	222
7.3.3 氢氧化钠-酸洗法	195	9.2.2 抽风机与管道	223
7.3.4 不锈钢电解酸洗法	196	9.2.3 酸洗间的通风	224
7.4 不锈钢带钢酸洗工艺流程	197	9.2.4 酸气排放前的处理	225
7.5 不锈钢带酸洗线设备组成	198	9.2.5 氮氧化物酸雾的抑制	226
7.5.1 深槽酸洗机组主要单体设备		9.3 酸洗废液污水的处理	227
性能	199	9.3.1 含氟离子酸洗废液的处理	227
7.5.2 连续式深槽(电解)酸洗机组		9.3.2 含铬废液及污水处理技术	228

9.3.3 酸洗污水的综合处理	231	9.4.2 硫酸酸洗废液的处理与回收 利用	235
9.3.4 酸性污水的中和处理排放	232	9.4.3 盐酸酸洗废液的处理与回收 利用	241
9.3.5 离子交换的处理方法	232	参考文献	260
9.4 酸洗废酸液的处理与回收利用	233		
9.4.1 酸洗废酸的中和处理排放	233		

第 1 章 概 述

1.1 钢材酸洗的必要性

热轧厂生产的热轧带钢板卷，是在高温下进行轧制和卷取的，带钢表面在相应的条件下生成的氧化铁皮，能够很牢固地覆盖在带钢的表面上，并掩盖着带钢表面的缺陷。

从轧钢的角度来讲，若将这些带氧化铁皮的带钢直接送到冷轧机去轧制将会带来许多问题，一是在大压下量的条件下进行轧制，会将氧化铁皮压入带钢的基体，影响冷轧板的表面质量及加工性能，甚至造成废品；二是氧化铁皮破碎后进入冷却润滑轧辊的乳化液系统会损坏循环设备，缩短了乳化液的使用寿命；三是损坏了表面光洁度和加工精度都很高并且价格昂贵的冷轧辊。因此，带钢在冷轧之前，必须清除其表面氧化铁皮，以保证所生产的冷轧带钢的表面质量。

从生产热镀锌钢板的角度来讲，采用热轧带钢直接进行热浸镀锌，也要同采用冷轧钢板一样，在镀锌前要使带钢具有洁净并有活性的表面。为了获得这样的表面，需要对热轧带钢进行处理以除去表面的氧化铁皮，通常的做法是进行酸洗处理。

钢管氧化铁皮一般有两种：一种是在常温下、在潮湿的环境中，并且有 SO_2 ， CO_2 溶解于水分中起催化作用所生成的氧化物——铁锈。这种锈层呈红褐色，是由两价和三价的铁与氧的化合物以及结晶水构成的。另一种是在高温下生成的氧化物铁皮，俗称铁鳞，暗黑色或黑褐色。它是在两种情况下生成的：一种是在轧制或焊接时生成的轧制铁皮；另一种是在热处理过程中由于氧分压大于铁的平衡氧分压所生成的氧化铁皮（在保护气氛或还原气氛下退火时除外）。

在生产热镀锌钢管、电镀镀锌钢管、涂层钢管或塑料覆层钢管时，这层铁皮必须加以清除，否则会对产品质量造成严重影响，甚至不能生产出合格的产品。在镀锌前即使很薄的铁皮存在，也不可能镀上完整、连续的锌层。在进行涂层或覆层处理时，如果不将表面氧化物清除，会引起鼓泡和降低涂覆层的耐腐蚀性能。

其他最常见的钢铁型材的酸洗是热轧的角钢（如输电铁塔用）在镀锌前也必须进行的酸洗处理。

对于线材，无论是热轧线材或经热处理后的半成品钢丝，其表面均有一层硬而脆的氧化铁皮层。据测定，国内某厂连续式轧机在轧后无控制冷却条件下，所生产的线材，其氧化铁皮量可高达每吨 20~25kg，即占总重量的 2.0%~2.5%。即使轧制条件较先进的情况下，每吨线材的氧化量也有足有 3~5kg，占总重量的 0.3%~0.5%^[1]。例如，半成品钢丝在无保护气氛加热时，采用不同加热方式时，其氧化量为：马弗炉 42~78g/m²，明火加热炉 27~54g/m²，电加热炉 25~36g/m²^[1]。这些氧化铁皮一方面影响以后的加工工序使润滑涂层不能牢固地和钢材基体结合；另一方面在拉拔时，因为氧化铁皮硬度很高而且比较脆，这样会刮伤模具和钢丝表面；再则氧化铁皮夹在模具与钢丝之间，不仅会增大钢丝与模具的摩擦，增大了摩擦力，在严重时会引起断丝；有时氧化铁皮可能被压入钢丝基体中，镀覆时产

生“翘皮”等缺陷。因此，必须在钢丝拉拔前去除这些氧化铁皮层。

同样对于不锈钢材和特殊钢热轧材来说，在进行冷轧或冷拔工艺处理之前，都要进行酸洗处理。钢铁零件、金属制品，在进行表面处理如电镀、磷化、涂层前也都需要进行酸洗处理。

1.2 钢材酸洗工艺处理的缺点

钢材的酸洗处理广泛地应用于冷轧板材坯料即热轧板材的表面氧化铁皮的去除，如热轧型钢需进行磷化或镀层等表面处理加工前去除氧化铁皮；焊接管材在镀锌或进行其他热浸镀、电镀加工前的表面预处理；退火处理后的钢材如管材、型材、线材等冷拔加工前的表面处理；钢铁加工件进行电镀、电刷镀前的除锈处理以及不锈钢和特殊钢生产过程中的类似处理。目前酸洗仍是钢铁生产和钢铁表面处理时不可或缺的工艺过程。但是，钢材酸洗处理工艺的采用也带来如下的一些问题。

(1) 采用酸洗工艺大量消耗钢铁材料和酸

在酸洗的过程中，有的主要通过酸与铁皮的化学反应、溶解相应的金属氧化物的溶解作用来除去铁皮。有的，如使用硫酸进行钢材酸洗时，还要借助于酸与钢铁发生化学反应产生的氢气泡的剥离作用来除去氧化铁皮。因此在酸洗过程中，大量消耗酸是必然的。虽然在酸洗中使用酸洗缓蚀剂可以降低钢铁的金属消耗，但是仍有相当量的金属铁损失掉。

(2) 酸洗可能降低钢材的物理性能（如氢脆）

在酸洗过程中，金属铁和酸之间发生化学反应并产生氢气。由于酸洗液中氢的化学位高于被酸洗的钢材中氢的化学位，生成的氢会渗入钢中并积存起来造成氢脆，从而影响钢材的力学性能或以后的加工处理。

(3) 采用钢铁酸洗工艺会带来一系列的环境污染问题

采用酸洗工艺对钢材或零件进行表面处理，由于钢材的品种、产品的规格和生产的规模各不相同，从而造成了在生产装备和生产环境方面有着很大差别。如酸洗槽体的密封、对生产设备的腐蚀、酸洗车间的通风排风、酸雾的排出和处理以及污水的处理和排放等方面，处理方法和处理水平相差悬殊。从而会带来许多环境保护方面的问题，而需要一一加以处理和解决。

(4) 废酸和铁盐的处理问题

钢铁的酸洗在消耗大量金属铁的同时还产生大量的废酸液与相应的酸和氧化铁或生成的铁盐溶液。为了回收和利用这些废酸液和铁盐，需要较大的投资来建设相应的回收和处理设备。特别是对于一些小型的、小批量的钢铁件进行酸洗处理时，往往会出现酸洗废液难以集中进行处理的情况，一旦发生直接排放的情况，就会对环境造成严重污染。

1.3 替代钢材酸洗处理的除锈方法

由 1.2 所述钢铁酸洗的不足之处可见，钢铁酸洗是一个高消耗、高污染的工艺过程。因此在许多情况下都尽量采用其他去除钢铁表面氧化铁皮的方法，有时也采用其他方法作为辅助方法来对钢材或钢铁预先进行处理，借此来减少酸洗时的负荷，以降低钢铁材料的损失和酸的消耗。同时也减少对环境的污染。多年以来，对替代酸洗的工艺研究和实践从未间断。作为替代酸洗的方法有机械处理的方法和化学或电化学处理的方法。

1.3.1 机械处理替代酸洗去除铁鳞

根据处理钢材和生产条件的不同,有一些机械方法被用来代替酸洗除鳞,并成功地用于生产。

(1) 喷丸(砂)处理

用喷丸法去除氧化铁皮,是在冷轧或冷拔前对钢材表面去鳞所采用的方法之一。喷丸处理的工作情况示于图 1-1。喷丸是利用喷丸设备喷出细小的颗粒状的钢丸(砂)对钢材撞击来去除钢材表面的氧化铁皮。

如图 1-2 所示的喷丸(砂)处理装置由两个喷丸室构成:第一室用于粗喷,第二室用于精喷。喷丸时钢材由喷丸室中的辊子拖动,两个喷丸室使用不同直径的喷丸,例如,采用粗喷喷丸粒度为 0.6~1.2mm,精喷喷丸粒度为 0.4mm。

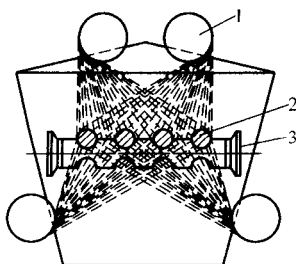


图 1-1 喷丸处理工作示意图

1—喷丸机; 2—被处理钢料; 3—辊子

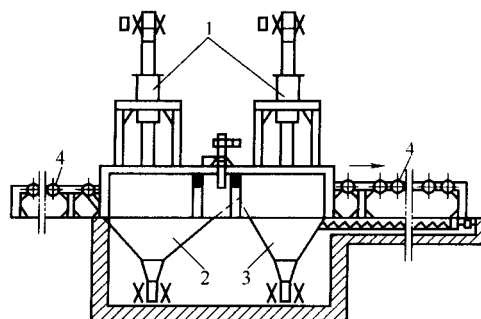


图 1-2 喷丸处理装置示意图

1—喷丸贮槽; 2—粗喷室; 3—精喷室; 4—辊子

在一些大型容器设备内壁进行防腐处理前,多不采用酸洗处理,而是采用喷丸处理以除去铁鳞。

喷丸处理与酸洗法处理相比较有如下优点:

- ① 采用喷丸处理时,钢铁消耗较少,相当酸洗法的一半;
- ② 采用喷丸处理时,成品冷拔钢材的锈蚀比酸洗法少;
- ③ 能实现连续生产;
- ④ 采用喷丸处理时,处理成本比酸洗低。

(2) 回转滚筒处理

把被处理的钢料放入可回转的滚筒里,滚筒以 40~50r/min 的速度旋转 10~20min,由于钢料在滚筒旋转时互相碰撞将钢料表面上的氧化铁皮清除掉。有时还在滚筒中加入石英砂、锯末、碱液,在去除铁鳞的同时还可以达到磨光和去脂的目的。即使对于一些形状比较复杂的钢铁零件,使用这种方法也可以取得很好的效果。但对于较大的工件,由于使用的滚筒较大,并且工作时噪声较大,因此这种方法采用的较少。

1.3.2 中性电解去鳞

为了降低金属铁和酸的消耗以及减少处理废酸和处理铁盐的设备的投资,在钢材的除锈处理中出现了中性电解去鳞的方法。它采用中性、无毒、无害的硫酸钠水溶液作电解液,对带钢或钢丝进行电解处理。硫酸钠是强电解质,在水溶液中完全电离成钠离子(Na^+)和硫酸根离子(SO_4^{2-})。又因 Na_2SO_4 是强酸和强碱构成的盐,在水中实际上不发生水解作用,

因此，其水溶液呈中性（pH=7）。这种处理方法多用于带钢或线材的去磷。例如对带钢进行这种处理时，其工艺流程如图 1-3 所示。

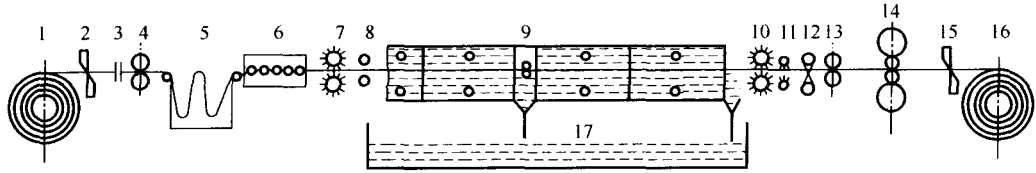


图 1-3 带钢中性电解去磷工艺流程

1—开卷机；2，15—剪切机；3—焊接机；4—送料辊；5—活套坑；6—剥壳机；7，10—清刷机；8，11—冲洗；
9—中性电解槽；12—烘干；13—夹送辊；14—四辊冷轧机；16—卷取机；17—回液槽

当进行带钢中性电解处理时，带钢先进入配置有阳极板的电解槽，再进入配有阴极极板的电解槽。电解槽内装有浓度为 20% 硫酸钠溶液。整个电流回路是通过溶液中的离子传导及电子流经带钢本身构成的，如图 1-4 中箭头所示。

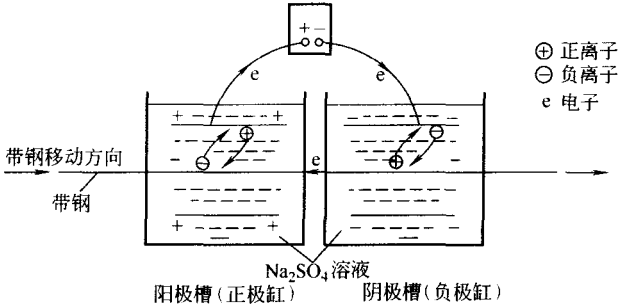


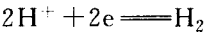
图 1-4 中性电解去磷的电化学原理

根据电化学原理，在电解时，阳极上发生氧化作用，即是失去电子的作用。电极电位（还原电位）愈负的过程愈易发生阳极过程。阴极发生还原作用，即获得电子的作用。电极电位愈正的过程愈易发生阴极过程。电解时在以钢材为阳极的区域（正极缸）的主要反应如下。

在石墨阳极上，水溶液中的 OH^- 失去电子析出氧气：



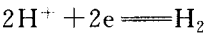
带钢作为相对阴极，在带钢表面水溶液中的 H^+ 在带钢表面及氧化皮与铁间还原成氢气析出。



氢气泡的产生促使氧化皮剥落。新生的氢原子也起化学还原作用，把高价铁变成低价铁。将使其表面氧化铁皮中高价铁化合物还原为低价铁化合物或铁。这样使原来紧密的氧化皮层变得较为疏松，易于脱落。

在阴极槽（负极缸）的主要反应如下：

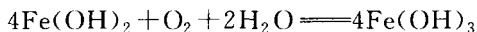
铁阴极上，水溶液中的 H^+ 取得电子，析出氢气。



带钢作为相对阳极，发生反应



Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} ，溶解入溶液，并与 OH^- 结合成氢氧化亚铁，再被溶液中的氧所氧化，生成氢氧化铁 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 而沉淀析出：



总之，在中性电解去磷工艺中，带钢先作为相对阴极再作为相对阳极。其表面氧化皮层先被还原成低价铁的氧化物或铁，这些新形成的铁和低价氧化物在表面附着且易于剥落。同时氢气泡的析出也起到机械剥离作用。然后，在带钢作为相对阳极时， Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ，沉淀为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 而从表面除去。硫酸钠水溶液在电解时，实际上只是水被电解成氢和氧， Na^+ 和 SO_4^{2-} 只起离子导电作用而不在电极析出。因此，硫酸钠只是起到支持电解质作用，本身并不被消耗掉，在除去 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀后，电解液可以循环使用。

中性电解去磷工艺的优点是：

① 采用中性、无毒、无害的硫酸钠电解液，而且还可以循环使用，既经济又根除了废酸和酸雾对环境的污染。

② 中性电解去磷的钢材（普碳钢）没有脆性，对钢材本体金属的浸蚀作用小，表面光洁度高，带钢不易生锈。此工艺不仅适合于碳素钢，也适用于各种类型的不锈钢、硅钢等。这种方法适用于电能比较充足、电价较低的地区。

1.3.3 去除部分氧化铁皮的处理方法

钢材在热轧或热处理后其表面上的氧化铁皮是比较厚的。如果单纯地只依靠酸洗的办法去除，不仅会增加酸洗时间、降低酸洗效率，而且也会过多地增加酸耗。假若采取其他一些物理方法来部分或大部分地去除钢材表面的氧化铁皮，将可以大幅度地降低金属铁和酸的消耗，减少废酸和铁盐的产生量。因此，在钢料酸洗前采取适当措施预先除掉大部分氧化铁皮，在提高酸洗效率降低酸耗等方面可以收到较好的效果。以下是这类方法的几种实例。

（1）水淬法（也叫水浸法、水爆法）

这是一种利用钢铁与其表面的氧化铁鳞的线胀系数和塑性有着明显的差异，而在较高温度下将钢材浸于水中急冷，使铁鳞在收缩时碎裂脱落的方法。具体就是把在 600°C 左右热态钢材和或退火后的钢料迅速放入冷水槽里。由于氧化铁皮遇急冷而破碎，破坏了氧化铁皮与钢材铁基体的结合，从而使钢料表面上的氧化铁皮从钢料表面上剥落下来。对滚珠轴承钢、碳素工具钢水爆温度应当低些，一般要控制在 450°C 以下。该种方法的设备和操作都比较简单。但是这类方法也有如下一些缺点：

① 为把钢材的温度保持在 $600\sim 650^\circ\text{C}$ 左右浸入水中，退完火的钢材需要在炉内冷却，以保证钢材温度的均匀下降，从而延长了钢材在退火炉内的停留时间，降低了退火炉的生产效率。

② 钢材表面上的氧化铁皮，如果在浸水后仍不剥落，这样的氧化铁皮用酸洗办法清除比较困难。

（2）机械矫直法

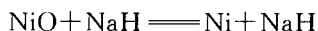
利用非金属的氧化铁皮较脆的特性，可以在常温下对钢材进行拉伸和反复弯曲处理，使氧化皮碎裂并从钢基上脱落。退火后的钢材可在冷状态下直接进矫直机矫直，使钢材在矫直过程中去除氧化铁皮。事实上，由于退火后的钢材多有弯曲（特别是大吨位的炉子或垫铁放置不当），生产中多需进行矫直。因此不少热轧带钢酸洗车间在酸洗前和冷拔钢材生产车间多采用这种方法，这在钢材矫直时也达到了清除氧化铁皮的目的。但这种方法对于非连续式的酸洗线或冷拔材料，则清除带头或锻头部分的氧化铁皮的效果不太明显。

(3) 利用电加热法清除氧化铁皮

与弯曲矫直的原理相同,把带有氧化铁皮的钢料用高频电感应加热到 90~100℃,由于氧化铁皮加热比钢材基体快(集肤效应),产生体积膨胀,这也可以使氧化铁皮与钢料铁基体脱离而剥落,这种方法应用还很少。

(4) 氢化钠处理法

这是一种完全不需再在酸溶液中进行酸洗的化学处理方法。氢化钠是很强的还原剂,并能把大多数金属氧化物还原成金属。但构成酸根的金属氧化物仅有一部分被还原。铁、铜和镍的氧化物的还原反应式如下:



三氧化二铬仅还原到二价铬。快速还原可以缩短除鳞时间和相应提高生产能力。当氧化铁和氢化钠之间发生反应时,在工作温度约为 370℃ 情况下,生成海绵状的金属铁和氢氧化钠。因此,也可采用氢氧化钠作为氢化钠的载体。碱洗液中所需的氢化钠含量为 1.7%,最多不超过 2.0%。

(5) 其他方法

除用酸进行酸洗外,还发展了一种在碱性介质中除鳞的方法。采用这些方法时,没有用酸进行酸洗的缺点,如铁重量损失较大和生成氢。例如含有 20%~30% NaOH 和 1%~2% KMnO_4 的碱洗液,在约 10℃ 时就具有如此优点^[1,2,3]。此外,采用混合有铁络合剂的碱性溶液,这种铁络合剂为酒石酸盐、柠檬酸盐或氟化物^[4]在热而浓的苛性碱溶液中的处理时间为 2~4h。它对氧化铁皮的影响很大,以致在以后酸洗时,能以最短的时间溶解掉氧化铁皮。采用熔融盐特别有效,这种方法最近在高合金钢的除鳞中更为重要。熔融盐主要由掺入氧化剂(如硝酸钾)或还原剂(如氢化钠)的苛性钠组成。除碱金属硝酸盐之外,还采用过氧化物、碱金属氯酸盐、碱金属重铬酸盐、锰酸盐和高锰酸盐作氧化剂。这些熔融物温度为 450~600℃。当碳酸盐含量高时,温度可达 900℃。酸洗时间根据合金品种的不同而不同,一般为 15~20min。几乎在任何情况下,都必须在此种处理之后,紧接着进行短时间的无机酸酸洗。这种方法的主要优点是能显著地提高酸洗效率,并使混合酸的侵蚀时间缩短到原来的三分之一。除铬酸盐以外,还有锰、硅、钛、钼、钒和钨等的氧化物被熔融盐所吸收。相反,铁、铜和镍的化合物几乎不会溶解于熔融盐中,但是很容易随后被盐酸和硫酸溶解。

参考文献

- [1] 李志深. 钢丝生产工艺. 湘潭职工大学, 1988.
- [2] Machu, W. Oberfischeriverbehandlung von Eisen- und Nichtaisenermetallen. 2. Aufl. Leipzig, 1957.
- [3] Straschill. MNeuzeitliches Beizen von Metallen. Sanlgau/Würtbg, 1961.
- [4] Spillnes, F. Mitt. Verin. Grobkesselbes. Nr. 90. 1964. 206.

由 Fe-O 相图可知, 纯铁的一级相变可表示为: $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe} \rightarrow \delta\text{-Fe} \rightarrow \text{液态铁}$ 。912℃时, 发生 $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$ 的相变, 1392℃时发生 $\gamma\text{-Fe} \rightarrow \delta\text{-Fe}$ 的相变, 1538℃时发生 $\delta\text{-Fe} \rightarrow \text{L}$ 的相变。也就是说, 温度低于 912℃时, 纯铁以 $\alpha\text{-Fe}$ 的状态存在; 在 912℃到 1392℃的温度区间, 纯铁以 $\gamma\text{-Fe}$ 的状态存在; 在 1492℃到 1538℃的温度区间, 纯铁以 $\delta\text{-Fe}$ 的状态存在; 温度高于铁的熔点 1538℃时, 纯铁以液态 L 的形式存在。纯铁在熔点的温度以下, 以固体状态存在, 但有三种不同的晶体结构: $\alpha\text{-Fe}$ 、 $\gamma\text{-Fe}$ 、 $\delta\text{-Fe}$ 。 $\alpha\text{-Fe}$ 为体心立方结构 bcc, $\gamma\text{-Fe}$ 为面心立方结构 fcc, $\delta\text{-Fe}$ 为体心立方结构 bcc。这三种不同温度条件下稳定存在的不同晶形的纯铁的晶体结构特征见表 2-1。

表 2-1 纯铁的晶体结构特征

结 构		晶格常数	配位数	原子间距 a/nm	单位晶胞内的原子数
$\alpha\text{-Fe}$	bcc	2.8664	8	0.24832	2
$\gamma\text{-Fe}$	fcc	3.6468	12	0.25786	4
$\delta\text{-Fe}$	bcc	2.9322	8	0.25393	2

一般来说, 温度越高, 硬度越低, 韧性越好, 变形抗力越小。因此, 用钢坯为原料将其加工成所需形状的最终产品时, 都需加热到一定的温度下进行“热加工”。由于 $\gamma\text{-Fe}$ (奥氏体) 的变形抗力比 $\alpha\text{-Fe}$ (铁素体) 的变形抗力小得多, 一般热加工要将钢坯加热到 $\gamma\text{-Fe}$ 温度区间内进行轧制等加工过程, 这就是钢的轧制需要进行均热的原因。

为了实现轧制, 需将待轧制的钢坯加热到奥氏体 $\gamma\text{-Fe}$ 温区, 即需将钢坯进行均热处理, 工业上称为“烧钢”。所谓钢是否“烧透”是指是否都实现了 $\alpha\text{-Fe}$ 到 $\gamma\text{-Fe}$ 的相变, 即使钢坯不存在低温下的铁素体 $\alpha\text{-Fe}$ 的晶体结构, 完全转变为奥氏体 $\gamma\text{-Fe}$ 的晶体结构。但加热过程是在一定气氛条件下进行的, 气氛中存在的氧可使钢坯氧化, 在其表面产生氧化铁皮, 即铁鳞。钢坯能否被氧化取决于气氛中的氧位, 这将在后面进行介绍。

以上所述的是纯铁的一级相变。除一级相变外, 在 770℃发生铁的磁性转变, 磁性转变属于二级相变, 磁性转变温度称为“居里温度”。磁性转变在磁性材料的研究中具有重要意义。

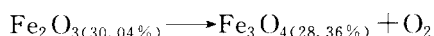
根据热力学原理, 对于任何过程都存在如下热力学关系式:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

式中, ΔG 、 ΔH 、 ΔS 分解是所进行的过程的 Gibbs 自由能变、焓变和熵变。对于相变过程, 如果在相变温度下, $\left[\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right]_p = \Delta H \neq 0$, 即在恒压时相变温度下, 相变过程有热效应发生 (焓变 $\Delta H \neq 0$), 则为一级相变; 如果在相变温度下, $\left[\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right]_p = \Delta H = 0$, 但 $\left[\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial T^2}\right]_p = \left[\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right]_p = c_p \neq 0$, 即在恒压相变温度下, 相变过程无热效应发生 (焓变 $\Delta H = 0$), 则为二级相变。二级相变是无热相变。

以上是纯铁在不同温度条件下的稳定状态的情况。当体系中有氧存在时, 氧会与纯铁发生化学反应, 纯铁将被氧化, 生成铁的氧化物。由 Fe-O 相图可知, 温度低于 570℃时, 纯铁会被氧化成磁铁矿 (magnetite, Fe_3O_4)。在氧含量处于 0~27.64% 范围内, Fe 与 Fe_3O_4 平衡共存, 即 Fe 会被氧化成 Fe_3O_4 ; 温度高于 570℃时, 体系中有浮氏体相 (Wustite, $\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$) 存在。浮氏体是以 FeO 晶格为基础溶解有 Fe_3O_4 形成的稳定单一相。由相图可

知, 如果温度和氧含量处于浮氏体单相区内, 则必有浮氏体形成。浮氏体左相界线表示浮氏体稳定存在的最小氧含量, 即如果氧含量小于左相界线所表示的温度范围内的氧含量, $570^{\circ}\text{C} < T < 912^{\circ}\text{C}$, 则处于 $\alpha\text{-Fe}$ 与浮氏体两相共存区; $912^{\circ}\text{C} < T < 1371^{\circ}\text{C}$, 则处于 $\gamma\text{-Fe}$ 与浮氏体两相共存区。左相界也表示浮氏体稳定存在的最大铁含量, 即 Fe 在浮氏体中的溶解度。浮氏体单相区的右相界表示 $570^{\circ}\text{C} < T < 1424^{\circ}\text{C}$ 时, 浮氏体稳定存在的最大氧含量, 即氧在浮氏体中的溶解度。如果氧含量超过右相界线所表示的值, 则浮氏体将被氧化成磁铁矿 Fe_3O_4 。在浮氏体单相区的右相界线所表示的氧含量与氧含量为 27.64% 的磁铁矿之间的氧含量范围内为浮氏体与磁铁矿的两相共存区。浮氏体的右相界线也表示浮氏体能稳定存在的最小含铁量, 或浮氏体中所能溶解的磁铁矿的最大量, 即磁铁矿在浮氏体中的溶解度。如果氧含量超过 27.64%, 在较低温度下, 处于磁铁矿与赤铁矿 (hematite, Fe_2O_3) 两相平衡共存区; 在较高温度下, 磁铁矿可以溶解一定量的赤铁矿 Fe_2O_3 , 形成以磁铁矿晶格为基础的溶解有 Fe_2O_3 的磁铁矿固溶体单一相。磁铁矿固溶体单相区的左相界线是氧含量为 27.64% 的垂线, 这表明磁铁矿晶格内不能固溶浮氏体, 右相界线表示赤铁矿在磁铁矿固溶体中的溶解度曲线。氧含量超过右相界线时, 处于磁铁矿与赤铁矿两相平衡共存区。赤铁矿在相图中用氧含量为 30.06% 的垂线表示, 说明它既不固溶磁铁矿, 也不能固溶氧, 故为垂线。它是一个组成不变的低温下稳定、高温条件下发生分解的化合物。在 1459°C 时, 赤铁矿 Fe_2O_3 发生分解, 分解成氧含量为 28.36% 的磁铁矿固溶体和氧:



浮氏体 $\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$ 和磁铁矿固溶体 $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ 是氧含量在一定范围内可变的晶格节点处缺铁型的非化学计量化合物 (nonstoichiometric compound), 即金属不足型氧化物, 为 p 型半导体。其电导率与氧分压的关系可用 $\kappa = cP_{\text{O}_2}^{1/n}$ 表示, 即电导率 κ 与氧分压 P_{O_2} 的 $1/n$ 次方成正比, 这一关系已由 Wagner 理论所揭示并被实验所证实。

通过上述对相图的分析, 可以较深刻地理解钢材轧制加工过程表面氧化铁皮的生成及氧化铁皮的组成及结构。钢材轧制过程中, 需要进行均热处理的“烧钢”过程, 如果不采用氧位很低的保护气氛进行保护, 氧化铁皮必然生成, 生成的氧化铁皮中必有浮氏体存在。由于“烧钢”过程不是一个平衡的热力学过程, 而是一个不稳定的动力学过程, 所以生成的氧化铁皮的结构和组成与均热和轧制的工艺紧密相关, 不同的均热制度、轧制制度, 其氧化铁皮的组成、厚度等均不相同。一般在工业生产中的热加工过程中, 由于氧化铁皮的生成所产生的氧化烧损, 即铁损量约为 1%~3%。如果采用必须的措施防止这一过程的氧化以降低铁损, 其经济效益是相当可观的。以年产 1000 万吨钢计算, 则铁损量为 10 万~30 万吨。如果铁损降低 1%, 一年挽回经济损失 10 万吨, 其挽回的经济损失是多么可观!

2.1.2 Fe-O 系物相的热力学稳定性

由 Fe-O 相图所知, 所研究的物相能否稳定存在是受热力学条件制约的。在 O_2 (0.1MPa) 恒压条件下, 各物相能否稳定存在是由所研究的物系的温度和氧含量所决定的。例如 800°C 恒温条件下, 如果氧含量为 0, 则纯 $\alpha\text{-Fe}$ 是稳定的物相, 即体系中只有 $\alpha\text{-Fe}$ 。随着氧含量的增加, $\alpha\text{-Fe}$ 被氧化, 浮氏体 $\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$ 相出现。氧浓度越高, 浮氏体含量越多。两个相的相对含量由杠杆定律确定。当氧浓度增加到浮氏体的左相界线时, $\alpha\text{-Fe}$ 已经全部被氧化成浮氏体。因此, 在氧含量从零到浮氏体的左相界线所表示氧含量值的这一氧含量范围内, 体系是 $\alpha\text{-Fe}$ 与浮氏体的两相平衡共存区。如果氧含量继续增加, 则进入图中的浮氏体