

# 钢铁材料酸洗化学

陶映初 编著



科学出版社

# 钢铁材料酸洗化学

陶映初 编著

科学出版社

1993

(京) 新登字 092 号

## 内 容 简 介

本书联系腐蚀科学、材料科学和环境科学的有关基础知识，阐述化学酸洗钢铁材料的全过程，系统讨论酸洗化学的机理及特点。

本书共八章。前四章叙述钢铁材料化学酸洗过程中的力学化学效应和化学力学效应，氢参与缓蚀剂，液膜及其抑雾原理；后四章总结实际酸洗工艺，包括碳钢盐酸与硫酸酸洗，特钢磷酸酸洗及酸洗废液的电净化。书中图文并重，配方实用，力图揭示化学酸洗与材料性能之间的相关性，以新的酸洗化学理论指导化学酸洗的实践。

本书可供腐蚀电化学、金属材料加工、表面和环境化学等专业的科研、教学及设计人员参考，也可作为高等院校有关专业的教学用书。

## 钢铁材料酸洗化学

陶映初 编著

责任编辑：何舒民 童安齐

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码：100717

北京市怀柔黄坎印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1993 年 6 月第 一 版 开本：787×1092 1/32

1993 年 6 月第一次印刷 印张：11 3/4

印数：1—2 300 字数：265 000

ISBN 7-03-003477-5/TF·16

定价：11.50 元

## 前 言

本书主要论述钢铁材料化学酸洗过程中的基体腐蚀、氢脆、表面富集化、缓蚀剂吸附及液膜抑雾等现象与作用原理，并综合运用金属压力加工、腐蚀电化学、表面与环境化学等学科知识，阐述化学酸洗与材料性能之间的关系。

有关钢铁材料化学酸洗的内容，散见于各类文献、报道之中，迄今未见系统总结性的文章发表，缺少专著，因而不能适应实际生产发展的需要，而实际问题的迫切需要恰恰是科技进步与理论研究的动力与源泉，化学酸洗钢铁材料的发生与发展过程已证实了这一点。人们从很早采用酸溶法提取生铁和熟铁的不溶性残渣以分析铁中碳的存在形式，发展成今天使用各种化学助剂，在不同工艺条件下酸洗数量巨大、种类繁多的钢铁材料。随着新型材料的研制，人们发现酸洗对材料性能影响颇大。同时，因酸洗、酸雾造成的严重环境污染问题也变得越来越突出。这就迫使科技工作者不得不扩展他们的研究内容，认真考虑酸洗的全过程，即既要研究钢铁材料在压力加工与酸液作用下表现出的种种内在联系，以指导钢铁材料的变形加工与有效去除表面鳞皮，又要研究钢铁材料在酸洗液中的腐蚀与防护，揭示出氢渗透与缓蚀剂的作用原理，还要研究酸洗过程中的环境污染，探讨液膜抑雾与电净化废酸液的可行性，等等。显然，其研究对象几乎包括了各种“化学种”，如电子、质子等基本粒子，元素、离子、分子、基、离子团及各种齐聚物等。对于如此丰富的研究内容，单一的学科知识无疑不足以描述酸洗的全过

程，而必须从其他的有关学科中吸取成熟的理论和实践规律加以充实，即需要综合运用化学的、物理的相关知识，联系电化学、材料科学及腐蚀科学的有关理论与公式，对化学酸洗钢铁材料进行特征化处理，找出材料力学性能与鳞皮、酸液成分及材料结构之间的函数关系，以便优选最佳酸洗工艺条件，从理化两个角度全方位把握酸洗质量，使化学酸洗内容条理化、系统化，从而逐步形成并不断完善钢铁材料酸洗化学理论。

本书是在作者多年从事化学酸洗理论研究及实践的基础上编著而成的。全书共八章。前四章为基础理论部分，系统阐述化学酸洗钢铁材料的特点、原理和方法；后四章为实际应用部分，重点介绍碳钢和特钢的实际酸洗工艺。

在本书编著过程中，得到曾兆民、吴成泰、陶惟胜、陈思农、沈伟、张全忠、陈遵炎、胡汉斌等大力支持与帮助，谷林镔认真审阅了书稿，在此一并深表谢忱。

由于水平所限，书中不足之处在所难免，恳请广大读者批评指正。

## 主要符号

$A$	线密度, 面积
$a$	活度, 塔菲尔方程常数
$B$	吸附等温方程式常数
$b_a, b_c$	塔菲尔斜率
$C$	溶液浓度, 电容
$C_d$	微分电容
$D$	扩散系数
$E$	电动势
$e$	基本电荷
$F$	法拉第常数, 亥氏功函数
$\Delta G$	亥氏自由能
$I$	电流、腐蚀强度
$i_a$	阳极电流密度
$K$	腐蚀、溶解速度, 速度常数
$\dot{n}$	位错流
$P$	压力, 压强
$P_g$	气体渗透系数
$Q$	电荷量, 气体总量
$R$	电阻, 气体常数
$S$	铺展系数
$V$	电压(位), 体积
$W_e$	电子逸散功
$\alpha$	阳极反应传递系数

$\beta$	阴极反应传递系数
$\gamma$	表面张力
$\Gamma$	吸附量
$\varepsilon$	变形量
$\delta$	相对延伸率
$\eta$	超电位, 电流效率
$\theta$	覆盖度, 接触角
$\kappa$	电导率
$\mu_i$	化学位
$\nu$	保护系数
$\nu_i$	化学计量数
$\pi$	表面压
$\rho$	密度, 电阻率
$\sigma_b$	抗拉强度
$\sigma_{0.2}$	屈服强度
$\psi$	断面收缩率
$\psi_1$	分散层电位
$\varphi$	电极电位
$\varphi_{zc}$	零电荷电位
$\varphi_{st}$	稳定电位
$\varphi_p$	钝化电位
$\omega$	角频率

# 目 录

## 前言

## 主要符号

<b>第一章 概述</b> .....	<b>1</b>
1.1 钢铁材料化学酸洗的特点 .....	1
1.2 钢铁材料化学酸洗的原理 .....	8
1.3 钢铁材料化学酸洗的方法 .....	10
1.4 钢铁材料化学酸洗的发展趋势 .....	12
参考文献 .....	15
<b>第二章 钢铁材料及其酸洗</b> .....	<b>18</b>
2.1 钢铁材料的性质 .....	18
2.2 钢铁材料的表面膜 .....	33
2.3 钢铁材料的酸洗 .....	36
2.4 酸洗质量控制 .....	46
参考文献 .....	67
<b>第三章 酸洗缓蚀作用的电化学原理</b> .....	<b>70</b>
3.1 金属的钝化和溶解 .....	71
3.2 局部腐蚀及防护 .....	95
3.3 酸洗缓蚀剂作用机理 .....	116
参考文献 .....	167
<b>第四章 液膜抑雾原理</b> .....	<b>171</b>
4.1 液-气表面 .....	171
4.2 液膜类型 .....	191
4.3 气体通过液膜的扩散 .....	199
参考文献 .....	203



<b>第五章 碳钢盐酸酸洗</b> .....	205
5.1 碳钢盐酸酸洗机理.....	205
5.2 盐酸酸洗工艺.....	210
5.3 盐酸酸洗缓蚀剂.....	230
5.4 盐酸酸雾的抑制.....	241
参考文献 .....	247
<b>第六章 碳钢硫酸酸洗</b> .....	251
6.1 机理.....	251
6.2 工艺.....	253
6.3 缓蚀与抑雾.....	265
参考文献 .....	275
<b>第七章 特钢混酸酸洗</b> .....	278
7.1 机理.....	278
7.2 工艺.....	282
7.3 缓蚀与抑雾.....	295
参考文献 .....	306
<b>第八章 酸洗废液的电净化</b> .....	309
8.1 引言.....	309
8.2 电净化槽.....	312
8.3 电净化电极.....	320
8.4 电净化工艺.....	350
参考文献 .....	360
<b>附录一 常用钢铁材料的化学成分 (%)</b> .....	362
<b>附录二 缓蚀剂中英名称对照表</b> .....	364

# 第一章 概 述

## 1.1 钢铁材料化学酸洗的特点

钢铁材料的化学酸洗已成为轧制、压延、拉丝、拔管等压力加工工艺过程的重要环节，它直接关系到磷化、涂漆、搪瓷、电镀的质量。本书所讨论的化学酸洗包括酸浸、浸蚀、除锈和去氧化皮，它不同于通常所指的清洗去污或脱脂除油（系指用各种洗涤剂或有机溶剂去除金属表面污垢或油渍），亦有别于重在对金属表面进行修整处理的化学抛光或化学光泽处理<sup>[1-3]</sup>。化学酸洗是指采用含有缓蚀抑雾剂的各种酸洗液，去除钢材表面的氧化皮或轧制铁鳞（简称鳞皮），同时抑制酸雾对环境的污染<sup>[4-6]</sup>。因此，化学酸洗钢铁材料较一般金属表面处理有不同的特点，这就是酸洗过程较复杂，由钢铁材料、酸洗液及酸雾所组成的物化体系同时包含固、液、气三种聚集态，存在固-液界面、带电界面、液-液界面和液-气表面等<sup>[7]</sup>；涉及腐蚀电化学、金属压力加工、表面和环境化学等学科，需对整个体系进行特征化处理<sup>[8]</sup>，才能深入揭示基体腐蚀、氢渗、缓蚀剂吸附、表面富集化等现象和液膜抑雾的作用机理，阐明塑性变形条件下的力学化学效应和酸洗条件下的化学力学效应，形成并不断完善酸洗化学理论，进而指导化学酸洗的实践。

### 1.1.1 特征化处理

比较复杂的酸洗体系，几乎包括了所有的“化学种”，即在化学上独立的种类，如电子、中子和质子等基本粒子，元

素、离子、分子、基团、离子团和各种齐聚物。当化学种相同而相不同时，又产生了区别于各相的“态种”。因此，要透析钢铁材料与酸洗液乃至与酸雾之间的相关性，就必须把对鳞皮和酸液的成分分析与钢材状态分析结合起来，综合考虑性能与成分和结构是什么样的函数关系，即进行所谓特征化处理。

这里所说的状态分析是指分析金属或合金酸洗前后的非金属夹杂物，如氧化物、硫化物和碳化物、氮化物、金属间化合物等各自的状态，并找出它们与金属和合金的各种性能之间的关系。将元素分析与状态分析结合起来以描述酸洗钢铁材料的成分和结构（包括缺陷、吸氢损伤及表面富集化等）的特征，即找出如下的函数关系：

$$\text{物性} = F(\text{成分、结构})$$

这便是对化学酸洗钢铁材料进行特征化处理。利用特征化处理，可获得下列有关信息：

(1) 酸液及其酸雾、钢材及其鳞皮主要构成元素的成分，这些构成元素的二维或三维分布状态（包括偏析、表面富集化等）。

(2) 这些构成元素之间的结合形式（离子键、配位键、金属键、共价键）和微观结构（分子结构、立体结构、晶体结构等）。

(3) 化合物聚集体的聚集状态（气态、液态、晶体、非晶体、玻璃体、粘性流体、胶体和离子体）。

(4) 宏观结构和形状（胶体、一次粒子、二次粒子、纤维、薄膜和块状）。

(5) 界面和界面状态（扩散、渗透、表面与吸附物的结合状态，吸附物质的二维分布状态等）。

(6) 同时存在的微量元素成分和化学夹杂物的定性、定

量分析及分布状态（混合物、晶界分布，点阵置换原子、间隙原子和向缺陷的扩散等）。

（7）物理夹杂——缺陷（空位、间隙原子、位错、孪晶面和堆垛层错缺陷等）和空洞。

（8）以上各种信息（反应速度、相变速度、平衡状态、非平衡状态、在放置过程中和大气中的反应等）随时间的变化。

如此丰富的信息，能使从事金属压力加工专业的研究者考虑钢材性能与成分、结构之间是什么样的函数关系，即上式中 $F$ 的形式，找出它在理论上的依据，并以此为基础改进压力加工与酸洗工艺，开辟材料的应用领域。

对于从事腐蚀电化学，环境化学专业的研究者，因所获得的信息而认真考虑性能与成分、结构有什么样的内在联系，也就是把化学分析的结果（钢材、鳞皮、酸液、酸雾成分，缓蚀效率、氢在金属中的扩散等等）加以综合，推测材料性能及有关变化的规律性。

显然，对钢铁材料的化学酸洗进行特征化处理，势必促成以上两方面研究者的密切协作，从而提高钢材酸洗质量，进而开发出高性能的材料。例如，在开发车用双相钢的过程中引进特征化处理，既注重冷轧后的连续退火以生成有适当混合比例的、软而延性好的铁素体和硬的淬火马氏体的双相组织，亦注重酸洗产生的化学力学效应，即从两方面同时把握，从而研制出一种能够冲压成美观的流线型，同时强度性能又好的车体钢材。但如果忽视酸洗的影响，就有可能得不到理想的双相性。当引进特征化处理，将能取得较好的效果。

### 1.1.2 固-液界面

鳞皮与酸液间形成的固-液界面，突出的特点是存在润湿现象。润湿是一种流体被别的流体从表面上取代下来起到

的一种促进作用。加有表面活性物质的酸洗液本身就是一种能够促进润湿效应的润湿剂。当酸液与鳞皮接触后立即铺展开，使得固-液界面面积增加。铺展过程的实质是在以固-液界面代替固-气表面的同时，液体表面也同时扩展。当铺展面积为单位值时，体系自由能降低为

$$-\Delta G = \Delta G_{SG} - (\Delta G_{SL} + \Delta G_{LG}) = S$$

式中， $\Delta G_{SL}$ 、 $\Delta G_{SG}$  和  $\Delta G_{LG}$  分别为固-液界面和固-气、液-气表面自由能， $S$  为铺展系数。当  $S \geq 0$  时，液体在固体表面上自发铺展，这种润湿过程为铺展润湿。这种润湿过程也可看成是固体完全浸没在液体中的浸渍润湿。浸渍润湿的自由能、焓和熵的关系式<sup>(9)</sup>为

$$\Delta G_{IW} = \Delta H_{IW} - T \Delta S_{IW}$$

联系酸洗除鳞皮，应当考虑影响接触角和润湿性的因素。接触角是指在固、液、气三相角处，自固-液界面经过液体内部到气-液表面的夹角，以  $\theta$  表示。化学酸洗液中所添加的缓蚀剂、抑雾剂、各种表面活性剂等，一般说来会使  $\theta$  越小，润湿性越好，即有利于酸浸脱除鳞皮。但是，也应考虑到，作为高能表面的金属及其氧化物虽易为液体所润湿，同时也可能遇到化学制剂的拮抗效应、排水性及溶液吸附等问题，而在鳞皮表面出现所谓自憎现象<sup>(10)</sup>，即难于浸渍润湿而阻碍鳞皮的脱除。

### 1.1.3 带电界面

与酸液接触的钢材表面会带上电荷。表面带电或是来自电离，或是由于离子的吸附，也可能由于固体表面上离子的溶解。表面电荷能影响表面附近极性介质中的离子分布。带异号电荷的离子受表面电荷的吸引而趋向金属表面，带同号电荷的离子被表面电荷排斥而远离金属表面，使表面附近极

性介质中的正、负离子发生了相互分离的趋势。与此同时，热运动又有使正、负离子恢复到均匀混合的趋势。在这两种相反趋势的相互作用下，过剩的异号离子将以扩散的形式分布在带电表面附近的极性介质中。于是，在带电表面区形成了双电层。这一电化学双电层由带电表面和上述的分散区组成。在电极过程动力学中，有专门描述电化学双电层结构的古伊-查普曼 (Gouy-Chapman) 和斯特恩 (Stern) 模型。但这些模型均假定电极表面上的电荷分布是均匀的、分散层里的离子是按玻尔兹曼方程分布的点电荷、溶液中只含有一种对称电解质等<sup>[11]</sup>。显然，这些假定与实际酸洗体系不符。对于实际酸洗体系，应当考虑“内”双电层与变形引起的金属表面电荷的变化<sup>[12]</sup>。

所谓“内”双电层是指由金属变形所引起的双电层。在靠近金属表面处，变形引起的点阵局部膨胀，由于费米能级趋向均匀，导致从相邻区域包括从金属表面双电层〔由金属表面上不受限制的自由电子云和晶体点阵框架的正电性离子-原子（表面过剩阳离子层）形成〕“吸取”电子的过程。拉伸区的局部变形电位的出现，伴有起电子供给体作用的区域在相反方向的电位变化。在金属表面双电层中不受限制的电子与晶体点阵框架的离子-原子结合力最弱（相对内部区域的电子而言），首先被吸入晶体拉伸变形区，使点阵框架的单层离子-原子表面“裸露”出来，带上正电荷。由于电子的这种流动，形成了由负电极板——晶体受拉伸的表面下区域和正电极板——向外移动的正电性表面单层离子-原子所组成的内双电层。

内双电层的正极板使钢铁材料表面的正电荷增加，并对电化学双电层的结构起作用，影响溶剂（化学酸洗液）偶极子的定向，并改变电解液阳离子和阴离子的静电吸附作用。

由于外层电子部分地流入金属内部，即使金属内部电子的化学位保持不变，金属表面双电层的结构也会同时改变，致使电子从金属电位突变处逸出的阻力减小，即电子逸出功减小。很多研究证明，电子逸出功  $W_e$  与金属零点（零电荷电位  $\varphi_{zc}$ ）有这样的关系： $\varphi_{zc} = W_e - 4.7$ 。显然，变形亦影响  $\varphi_{zc}$  及未充电表面的电位。由于在较宽的相邻范围内形成局部变形电位，电子密度得以重新分布而消失，则在表面薄层中，在位错塞积群周围，这些变化为金属表面双电层外层电子能量的摩尔量变化所补偿，结果费米能级（它实质上是金属中电子的电化学位）被还原，但电子逸出功发生变化，故随着金属中内双电层的形成，使  $\varphi_{zc}$  朝负值方向移动了一个变形电位的值。

采用电化学微分电容法测定单向拉伸变形的CB-08 钢试样（经 920°C 真空退火）在 0.1N<sup>1</sup>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 液中表面上的微分电容值  $C_d$ ，如图 1.1 所示。结果表明，变形使稳定电位改变不大，而未充电表面的电位负移，即表面被充以正电荷。同理论分析结果一致，随着变形的增大，表面电荷朝正值方向偏移通过最大点。这从比较曲线 3 与曲线 1 可明显看出。变形 ( $\Delta l = 15\text{mm}$ ) 使电位负移 100 mV，并使稳定电位条

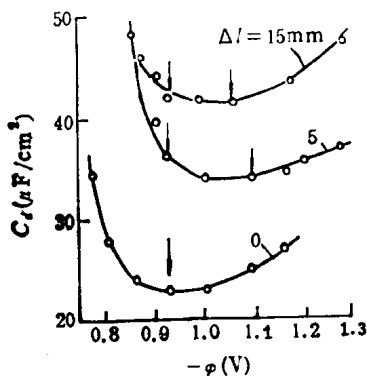


图 1.1 未变形与变形试样的  $C_d-\varphi$  关系  
(实线箭头示  $\varphi_{\text{稳}}$ ，虚线箭头示未充电表面电位)

1. 未变形,  $\Delta l = 0$ ; 2. 变形,  $\Delta l = 5\text{mm}$ ; 3. 变形,  $\Delta l = 15\text{mm}$

表明，变形使稳定电位改变不大，而未充电表面的电位负移，即表面被充以正电荷。同理论分析结果一致，随着变形的增大，表面电荷朝正值方向偏移通过最大点。这从比较曲线 3 与曲线 1 可明显看出。变形 ( $\Delta l = 15\text{mm}$ ) 使电位负移 100 mV，并使稳定电位条

1)  $1\text{N} = (1\text{mol/L}) \times \text{离子价数}$ 。

件下的电容增大了  $20\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，这同未变形试样由稳定电位阳极化  $100\text{mV}$  时电容增加的数值相等。这种情况直接表明阴离子  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{HSO}_4^-$  物理（静电）吸附的主导作用，这种吸附作用取决于表面电荷随变形引起的正电荷的增加而增长。

另外，由于  $\pi$ -键和 Fe 的未填满的  $d$ -能级的相互作用，阴离子的化学吸附也能使正电荷有些减少。但由于数值小，并不一定起决定性作用。但若变形增大和酸浓度增大的话，将导致硫酸盐及硫氢酸盐等阴离子在电极表面层中富集，而使带电界面状况大为改变。

#### 1.1.4 液-气表面和液-液界面

酸液中的无机酸或有机酸与水，或与化学添加剂（缓蚀抑雾剂、加速剂、活化剂及表面活性剂等）之间形成液-液界面；酸洗液与气相酸雾间又形成液-气表面。“表面”和“界面”这两个词，没有根本性的差别，只是习惯上将如果两相中有一相是气相，则它们所构成的边界叫做表面，而把两个非气相构成的边界叫做界面。在两个液体之间的界面上，或是液-气之间的表面上，均存在着不平衡的分子间力。这种相互吸引的短程力，包括范德瓦耳斯力和氢键力，造成界面张力或表面张力。表面张力是在恒温、可逆条件下增大单位表面面积所需要的功。界面张力通常介于两个液体单独的表面张力之间，这些力之间没有明显的相互影响，因而可以认为它们是可以相互加合的。酸洗液的表面张力可以看成是水、酸和化学助剂的表面张力及氢键力之和，其表面活性与酸洗除鳞皮速度、钢材表面质量以及酸雾的抑制紧密相关。



## 1.2 钢铁材料化学酸洗的原理

一般认为，碳钢和低合金钢表面鳞皮由如下几层组成，在空气中氧化温度  $800^{\circ}\text{C}$  以上形成的“高温”鳞皮，其成分由里往外依次为  $\text{FeO}$ ， $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，以  $\text{FeO}$  为主， $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量最少。在空气中氧化温度在  $600^{\circ}\text{C}$  以下形成的“低温”鳞皮，则仅由  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  所组成，而没有  $\text{FeO}$  层，如图 1.2 所示。 $\text{FeO}$  平衡相图也表明，在  $570^{\circ}\text{C}$  温度以下， $\text{FeO}$  为不稳定相<sup>[15]</sup>。另有一种意见认为“低温”鳞皮组成更复杂，即除了磁铁矿层 (magnetite,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 与赤铁矿层 (hematite,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 外，还有一层与铁基毗邻的方铁矿层即魏氏体层 (Wustite,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的固熔体)。这层魏氏体与高度分

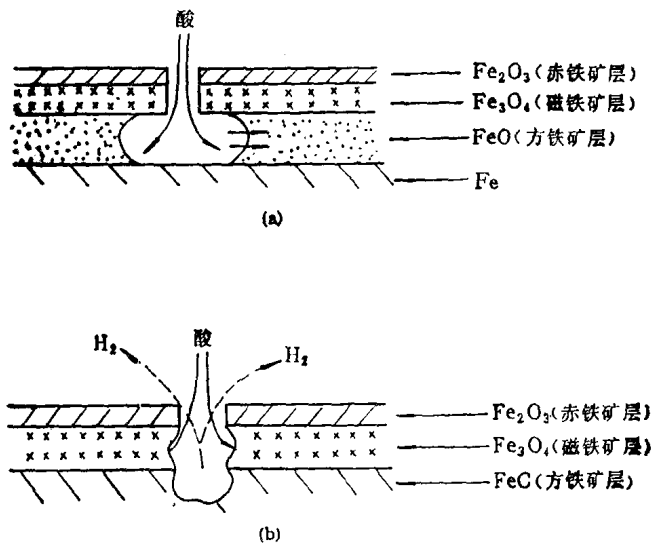


图 1.2 酸洗去铁鳞原理示意图

(a) 高温鳞皮的脱除；(b) 低温鳞皮的脱除