不锈钢在酸性高锰酸钾去污液中的缓蚀剂研究

张鹏，罗源军，龚敏，林修洲，王兆华，李新跃
（四川理工学院 材料腐蚀与防护四川省重点实验室，自贡 643000）

[摘 要] 采用正交试验方法对硝酸锌、钼酸钠、三聚磷酸钠进行复配，得到一种适合于不锈钢在酸性高锰酸钾去污溶液中的优良缓蚀剂，利用失重法、电化学测试、微观表面分析等手段对其缓蚀性能进行了评价。结果表明：该复合缓蚀剂是一种阴极型缓蚀剂，适宜于常温下去污，缓蚀率达到 97.40%；溶液的高速流动对其抑制基体腐蚀的能力没有影响，使用该缓蚀剂后，金属表面腐蚀非常轻微，无点蚀及晶间腐蚀等非均匀腐蚀现象。

[关键词] 核退役；化学去污；1Cr18Ni9Ti 不锈钢；缓蚀剂
[中图分类号]TG174.42 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2012)02-0008-04

Study on Corrosion Inhibitors of Stainless Steel in Acid Potassium Permanganate Decontamination

ZHANG Peng, LUO Yuan-jun, GONG Min, LIN Xiu-zhou, WANG Zhao-hua, LI Xin-yue
(Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan Province,
Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, China)

[**Abstract**] A composite inhibitor of stainless steel in acidic potassium permanganate decontamination was prepared by orthogonal method. Its property of inhibiting corrosion was evaluated by weight-loss method, electrochemical test and surface analysis. The results show that the compound inhibitor is a kind of cathode type inhibitor. It is well used in normal temperature and inhibition efficiency reach 97.40%. It is very little that high-speed flow of liquor impact on restraining the ability of matrix corrosion. The photos of metallurgical microscope and electron probe indicates that signal of heterogeneous corrosion is not found under different corrosion condition.

[**Key words**] nuclear decommission; chemical decontamination; 1Cr18Ni9Ti stainless steel; corrosion inhibitor

不锈钢具有良好的机械性能、耐蚀性能、经济性能、传热性能，是最常用的耐蚀金属材料，被大量应用于核设施中。由于核设施在长期的服役过程中，放射性污染物常以氧化物污染层的形式存在于系统内设备、管道等的表面，因此在核设施的运行和退役技术中，关键技术之一就是清除管道、设备等金属物件表面附着牢固、化学稳定性极强的氧化物污染层。在此基础上发展起来的化学去污方法，主要是均匀地溶解掉去污对象表面的氧化层和一定厚度的金属基质，从而达到深度去污的目的，常用的为瑞典 HNO_3+KMnO_4 体系(NP 工艺)[1]。这种酸性高锰酸钾去污工艺腐蚀速率较大，因此在酸洗过程中要做到既能除去垢层，又保护金属材料与设备，防止不锈钢过度腐蚀穿孔。所以，必须同时开展相应的缓蚀剂研究，以便将其腐蚀速率控制在一定的范围内。

1 实验

1.1 试样的制作及处理

选用核工业中使用较为广泛的 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢，将其线切割加工成 50 mm×25 mm×3 mm 与 10 mm×10 mm×3 mm 两种规格。前者主要用于失重试验，在试样顶端钻一直径为 1 mm 的小孔，后者用于表面分析试验与电化学试验。电化学试验所用试样的背面先用 100 号的粗砂纸打磨，目的是增强其导电性，随后锡钎焊铜线并用环氧树脂封装，镶嵌于聚乙烯塑料管内，外露约 1 cm^2 的测试面。最后，将所有加工好的试样用金相砂纸由粗到细逐级打磨至表面光亮，浸入乙醇、丙酮体积比为 1∶1 的混合液中去脂，冷风吹干，置于干燥器中备用。

[收稿日期]2011-12-20；[修回日期]2012-02-21
[基金项目]四川省教育厅重大培育项目(09ZX003)
[作者简介]张鹏(1963－)，男，四川达州人，硕士，教授，主要研究方向为材料的失效与保护。

1.2 复合缓蚀剂的研制

采用正交设计法，对 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢在 10%HNO_3+0.5%$KMnO_4$（以质量分数计，后同）溶液中的缓蚀剂进行复配，所选用的缓蚀剂包括硝酸锌、钼酸钠、三聚磷酸钠。水平和因子见表 1，按照 $L_9(3^4)$ 正交表（表 2）配制 9 种缓蚀去污液，表 2 中因子的第 4 列作为空白列，用于考虑实验过程中的误差或交互作用等其它因素的影响。将经过处理并测定了尺寸及初始质量的试样放入去污液中进行全浸泡试验，采用恒温水浴锅对去污液进行加热与保温。浸泡 12 h 后取出试样，用软毛刷刷去腐蚀产物，并放在乙醇与丙酮的混合液中用超声波清洗器清洗 15 min，吹干后称量，通过公式(1)计算腐蚀速率。

表 1 正交实验因子水平表

Tab.1 Factors and levels of orthogonal experiment

水平	因子		
	硝酸锌/(g·L^{-1})	钼酸钠/(g·L^{-1})	三聚磷酸钠/(g·L^{-1})
1	1.0	1.0	0.1
2	2.0	2.0	0.5
3	3.0	3.0	1.0

表 2 正交试验表及结果

Tab.2 Orthogonal experiment and its result

试验号	因子				腐蚀速率/(g·m^{-2}·h^{-1})
	硝酸锌(A)	钼酸钠(B)	三聚磷酸钠(C)	空列	
1#	1	1	1	1	0.142 9
2#	1	2	2	2	0.039 2
3#	1	3	3	3	0.029 5
4#	2	1	2	3	0.037 3
5#	2	2	3	1	0.036 3
6#	2	3	1	2	0.095 0
7#	3	1	3	2	0.036 4
8#	3	2	1	3	0.096 3
9#	3	3	2	1	0.067 9

$$v=\frac{m_0-m_1}{St} \tag{1}$$

式中：v 为腐蚀速率，g/(m^2·h)；m_0 为初始质量，g；m_1 为腐蚀后质量，g；S 为暴露表面积，m^2；t 为腐蚀时间，h。

实验中溶液体积与试样的暴露面积比约为 20 mL∶1 cm^2，每次试验做 3 个平行样。所用硝酸、高锰酸钾、硝酸锌、钼酸钠、三聚磷酸钠均为分析纯试剂，去污液用一次蒸馏水配制。

1.3 复合缓蚀剂的评价

1.3.1 失重法

为了解复合缓蚀剂在酸洗去污过程中的缓蚀性能，设定不同的试验条件，用失重法测得 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢在添加复合缓蚀剂前后的去污液中相应的腐蚀速率，然后按公式(2)计算缓蚀率 η。试验中通过恒速搅拌器对溶液的对流状况进行控制，为减少和防止酸雾等有害物质对环境及人体的危害，在腐蚀介质容器上安装循环水冷凝装置。

$$\eta=\frac{v_0-v}{v_0}\times 100\% \tag{2}$$

式中：v_0 为不加缓蚀剂时的腐蚀速率，g/(m^2·h)；v 为加入缓蚀剂后的腐蚀速率，g/(m^2·h)。

1.3.2 电化学极化曲线法

测试仪器为美国普林斯顿公司的 PARSTAT2273 型电化学工作站，测量体系为标准的三电极体系，辅助电极为铂电极，参比电极为饱和甘汞电极，工作电极为待测试样。将装有去污液的电解池放入温度恒定的水浴锅内，三电极按要求浸入去污液中，并分别与相应端口进行连接。先测定工作电极的自然腐蚀电位，15 min 后待自然腐蚀电位稳定，开始测极化曲线，扫描速度为 1 mV/s，极化范围为－250 mV～＋250 mV（相对于开路电位）。

1.3.3 金相观察及电子探针分析

将试样分别浸入两组 30 ℃的 10%HNO_3+0.5%$KMnO_4$ 去污液中，一组未加缓蚀剂，另外一组加入复合缓蚀剂。在不同时间点取出试样，并清除表面的腐蚀产物，用金相显微镜在 200 倍下观察试样表面的腐蚀形貌，在扫描探针显微镜下用 Si-DF20 型探针（悬臂弹性系数为 20 N/m，将其设置成 DFM 模式）测量试样表面的三维形貌及粗糙度。试验仪器为日本 Nikon 公司的 EPIPHOT200 型金相显微镜和日本精工公司的 SPI3800N SPA400 型扫描探针显微镜。

2 结果与讨论

2.1 缓蚀剂的复配

正交实验结果见表 2。实验表明，在酸性高锰酸钾去污液中添加缓蚀剂后，腐蚀速率最高的试样（1#）的缓蚀效率为 85.07%，腐蚀速率最低的试样（3#）的缓蚀效率为 96.92%，表明在酸洗过程中添加一定的缓蚀剂后，基体表面的腐蚀都得到了很好的抑制。为了便于直观分析，作出缓蚀剂因子的水平与腐蚀速率 v 的关系，如图 1 所示。

从图 1 可以看出，硝酸锌和钼酸钠的质量浓度从 1 g/L 增加到 3 g/L 时，腐蚀速率先降低后增高；当两者的质量浓度为 2 g/L 时，腐蚀速率最低，表明此时这两种缓蚀剂都具有很好的抑制基体腐蚀的能力。另外，随三聚磷酸钠浓度的增加，腐蚀速率一直降低，表明缓蚀效率也在逐渐升高。这三种缓蚀剂的加入存在

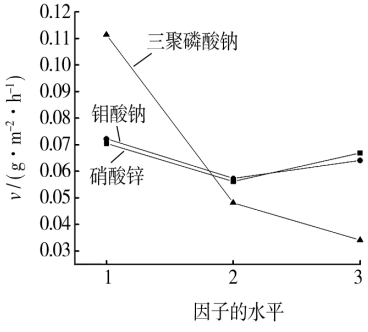


图 1 缓蚀剂因子的水平与腐蚀速率的关系

Fig. 1 Relationship between levels of corrosion inhibitor factor and corrosion rate

一个最佳浓度，高浓度不一定具有高的缓蚀率。较优方案为：硝酸锌 2 g/L、钼酸钠 2 g/L、三聚磷酸钠 1 g/L，测得此时的腐蚀速率为 0.024 9 g/(m² · h)，为最小值[2-3]。

为了考察各缓蚀剂对腐蚀速率的影响程度，将正交试验计算得到的极差 R 值与因子水平的关系绘制成图，如图 2 所示。可以看出，各缓蚀剂对腐蚀速率的影响主次顺序为：三聚磷酸钠、钼酸钠、硝酸锌。

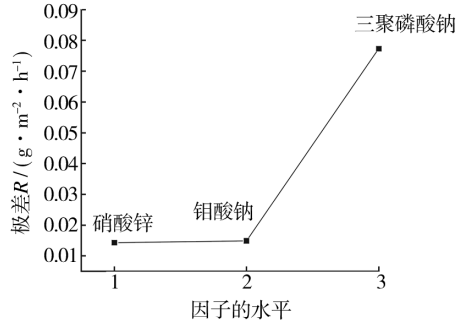


图 2 缓蚀剂因子的水平与腐蚀速率极差 R 的关系

Fig. 2 Relationship between levels of corrosion inhibitor factor and R value of corrosion rate range

2.2 复合缓蚀剂的评价

为了进一步验证复合缓蚀剂的缓蚀能力，以 10% HNO_3 + 0.5% $KMnO_4$ 溶液为基础溶液，加入复配缓蚀剂(2 g/L 硝酸锌 + 2 g/L 钼酸钠 + 1 g/L 三聚磷酸钠)，通过在不同试验条件下进行模拟浸泡，计算相应情况下的失重及缓蚀率，结果见表 3。可见温度为 30 ℃时，在静止与搅拌(400 r/min)两种情况下，该复合缓蚀剂都具有较高的缓蚀效率，均大于 97%；另外还可发现，在此温度下，溶液是否流动对复合缓蚀剂抑制基体腐蚀能力的影响有限，缓蚀率变化比较微小。温度为 90 ℃，在强制搅拌条件下缓蚀率为 68.76%，而在溶液静止的情况下缓蚀率仅为 32.77%，相对于 30 ℃时，缓蚀率都出现了比较明显的降低。说明在实际清洗过程中，应该控制好去污液的温度，首选在常温进行清洗作业，此温度下不会因为去污溶液的流动而降低复合缓蚀剂的缓蚀能力。

表 3 复合缓蚀剂在不同清洗条件下对不锈钢的缓蚀效果

Tab. 3 Corrosion inhibiting rate of compound corrosion inhibitor to stainless steel in different cleaning conditions

试验条件	加复合缓蚀剂情况	腐蚀速率/(g·m⁻²·h⁻¹)	缓蚀率/%
30 ℃，静止	不加	0.956 9	
30 ℃，静止	加	0.024 9	97.40
90 ℃，静止	不加	0.301 8	
90 ℃，静止	加	0.202 9	32.77
30 ℃，搅拌	不加	2.217 0	
30 ℃，搅拌	加	0.048 8	97.80
90 ℃，搅拌	不加	0.509 0	
90 ℃，搅拌	加	0.159 0	68.76

将质量为 3 g 的硝酸锌、钼酸钠、三聚磷酸钠及复合缓蚀剂分别加入到 1 000 mL 10% HNO_3 + 0.5% $KMnO_4$ 溶液中，复合缓蚀剂为 1.2 g 硝酸锌 + 1.2 g 钼酸钠 + 0.6 g 三聚磷酸钠，将试样浸泡 12 h 后取出并计算相应情况下的失重，算得的缓蚀率如图 3 所示。

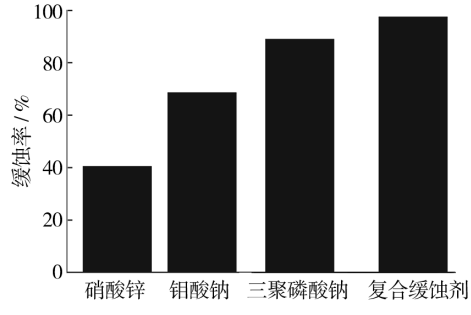


图 3 不同缓蚀剂缓蚀率的对比

Fig. 3 Comparative analysis of corrosion inhibiting rate of different corrosion inhibitors

由图 3 可知，缓蚀率从高到低依次为复合缓蚀剂、三聚磷酸钠、钼酸钠、硝酸锌。复合缓蚀剂的缓蚀率最高，说明将各单组分进行复配后，各组分之间有可能产生了一定的协同缓蚀作用，从而达到了良好的缓蚀效果，使其抑制基体腐蚀的能力增强。具体的协同缓蚀过程及作用机理还有待于进一步研究。

在 30 ℃添加和未添加复合缓蚀剂的酸性高锰酸钾去污溶液中，不锈钢的阴极极化曲线和阳极极化曲线见图 4。对极化曲线进行拟合分析，结果见表 4。

表 4 拟合的腐蚀参数

Tab. 4 Fitting corrosion parameters

溶液	E_{corr}/V	J_{corr}/(μA·cm⁻²)	B_a/mV	B_c/mV	η/%
空白	1.063	5 258	1 107	7 077	
加复合缓蚀剂	0.701	2.367	371	137	99.95

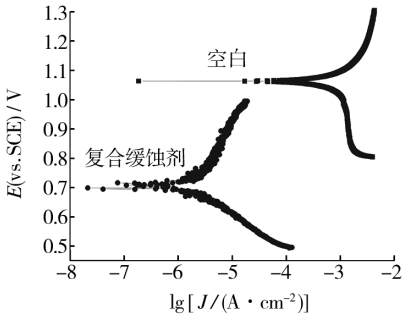
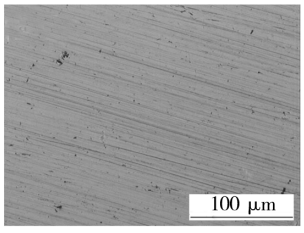


图 4　两种条件下不锈钢的极化曲线对比

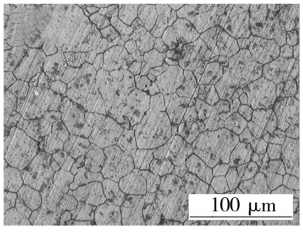
Fig. 4 Comparison of polarization curve of stainless steel under two conditions

从图 4 及表 4 可知，添加了复合缓蚀剂后，不锈钢的腐蚀电位降低，说明复合缓蚀剂是一种阴极型缓蚀剂，缓蚀效果优良，缓蚀率可以达到 99.95%[4]。

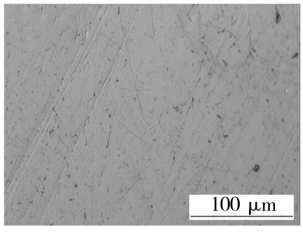
将 10% HNO_3 +0.5% $KMnO_4$ 去污液分成两组，一组作为空白溶液，另外一组加入复合缓蚀剂，同时将经过打磨处理的不锈钢试样在常温下放入两种溶液中，12 h 后取出并去掉表面疏松的腐蚀产物，用金相显微镜及电子探针对其表面进行观察，见图 5 和图 6。



a 原始试样



b 空白

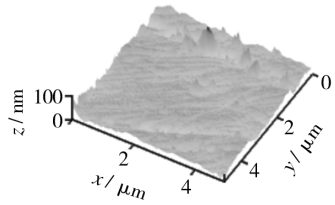


c 加复合缓蚀剂

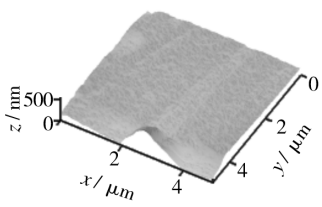
图 5　不锈钢表面腐蚀形貌的对比(OM，100 μm)

Fig. 5 Corrosion morphology comparison of stainless steel

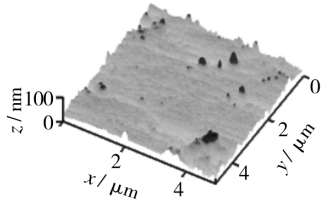
从图 5 可见，试样在 10% HNO_3 +0.5% $KMnO_4$ 溶液中长时间浸泡后，腐蚀非常严重，发生了比较明显的晶间腐蚀，这种晶间腐蚀是强氧化剂的晶界选择性溶解造成的，当晶界上析出 σ 相(Fe-Cr 金属间化合物)时，便会发生选择性溶解。加入复合缓蚀剂后，试样表面的晶间腐蚀得到了很好的抑制，浸泡 12 h 后没有发现明显的晶间腐蚀裂纹产生，整个试样的表面与未腐蚀前的原始试样相似，光滑而平整，不存在比较明显的局部腐蚀现象[5]。由此可见，该复合缓蚀剂不会引起非均匀腐蚀，同时对金属的机械性能也不造成影响。



a 原始试样



b 空白



c 加复合缓蚀剂

图 6　不锈钢表面三维形貌的对比(SPM，5 μm)

Fig. 6 Three-dimensional morphology comparison of stainless steel

从图 6 可见，试样在 10% HNO_3 +0.5% $KMnO_4$ 溶液中浸泡 12 h 后，表面已经不含明显的尖锐峰，整个表面较为光滑和平整，划痕的形貌特征已基本消失，在试样表面的局部区域开始出现一些坑蚀的形貌特征，材料表面的高低不平度开始增大，表明腐蚀呈加重趋势。加入复合缓蚀剂后，试样表面的尖锐峰与未腐蚀前的原始试样相比较为细小，但二者整个表面的起伏凹凸情况并没有大的不同。粗糙度分析表明，试样未腐蚀前表面的粗糙度 Ra=3.594 nm，随机抽取的高度差 ΔZ=49.407 nm；在未加缓蚀剂的去污液中浸泡后，表面粗糙度 Ra=7.228 nm，高度差 ΔZ=68.640 5 nm，可见试样腐蚀严重，有明显的局部腐蚀发生，使表面变得更为粗糙；在加入复合缓蚀剂的溶液中浸泡相同时间后，表面粗糙度 Ra=4.690 nm，高度差 ΔZ=42.693 5 nm，与空白试样相比要小，表明腐蚀过程得到了很好的抑制，与金相观察的结果一致。

3　结论

1) 复合缓蚀剂中，各缓蚀剂对腐蚀速率影响的主次顺序为三聚磷酸钠、钼酸钠、硝酸锌，在 10% HNO_3 +0.5% $KMnO_4$ 溶液中，最佳复配缓蚀剂的组成为 2 g/L 硝酸锌+2 g/L 钼酸钠+1 g/L 三聚磷酸钠，缓蚀效率可达 97.40%。

2) 失重法研究表明，该复合缓蚀剂在 30 ℃下有着较高的缓蚀率，适宜在常温下进行清洗，在此温度下，去污溶液的流动不会对其抑制基体腐蚀的能力产生影响。电化学研究表明，该缓蚀剂是阴极型缓蚀剂。

(下转第 19 页)

变，产生相对较大的激活能，而晶界处较疏松的原子排列及较多的空穴缺陷，使得钇当其含量超过在铁中的固溶度（质量分数 0.02%～0.06%）时，将在缺陷与晶界处偏聚，以降低系统自由能，这在热力学上是自发过程，所以，钇容易在晶界处偏聚。

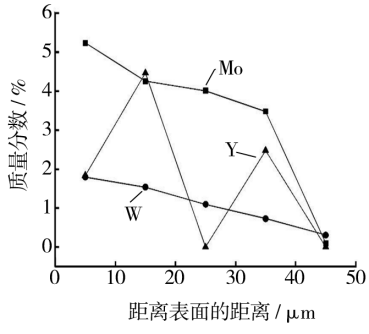


图 6　合金元素的含量分布

Fig. 6 The concentration distribution of alloying elements

渗层的物相检测结果如图 7 所示，可见其主要由 Fe(W,Mo,Y)，Fe_3Mo，$Fe_{17}Y_2$，W，Y 等相组成。

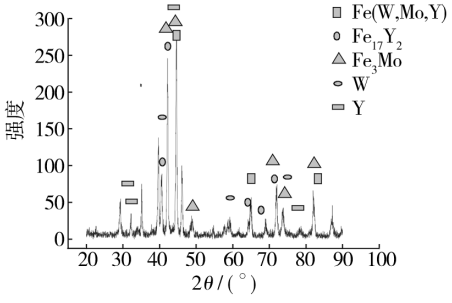


图 7　渗层 X 射线衍射图

Fig. 7 XRD pattern of alloying layer

4　结论

1）当极间距为 25 mm、保温温度为 1 000 ℃、工作气压为 30 Pa、保温时间为 3 h 时，所获的渗层最厚，为 37 μm，此为本实验的最佳工艺参数。

2）钨钼钇共渗层组织为柱状晶，钨、钼在渗层中呈梯度分布，钇在渗层中呈不均匀分布且在晶界处发生偏聚。

3）渗层的物相主要为 Fe(W,Mo,Y)，Fe_3Mo，$Fe_{17}Y_2$，W，Y 等。

[参　考　文　献]

[1] 徐重. 等离子冶金技术的现状与发展[J]. 中国工程科学，2002，4(2)：37－38.

[2] 高原，徐重. 空心阴极放电及在辉光离子渗金属中的应用[J]. 热加工工艺，1991(6)：20－23.

[3] GAO Yuan，XU Jin-yong，GAO Qing. Analysis on Characteristics of Double Glow Discharge Plasma Surface Alloying Process[J]. Hot Working Techn，2000(6)：56－59.

[4] LI Zhong-hou，LIU Xiao-ping，ZHAO Jin-xiang，et al. Age-hardening of Surface Aged Hardening Alloy[J]. Trans Nonferrous Met Soc China，2000，10(6)：788－790.

[5] 徐重. 等离子表面冶金学[M]. 北京：科学出版社，2008：29－35.

[6] XU Jin-yong，LIU Yan-ping，WANG Jian-zhong. Inverstigation of Mo-Cr Alloying Layer on Q235 Steel Prepared by Double Glow Discharge Technology and Different Heat Treatment[J]. Trans Master Heat Treatment，2006，27(1)：104－107.

[7] 李成明，徐重. 等离子渗金属中等离子体参数与工艺参数的相关性[J]. 中国有色金属学报，2003，13(2)：311－314.

[8] LIEBERMAN Michael A，LICHTENBERG Allan J. Principles of Plasma Discharges and Materials Processing (Second Edition)[M]. Canada：John Wiley & Sons，Inc，Hoboken，New Jersey，2006：100－105.

[9] 黄拿灿，胡社军. 稀土表面改性及其应用[M]. 北京：国防工业出版社，2007：315－329.

[10] 李忠厚，张艳梅，张平则，等. 基材碳含量对离子渗 W，Mo，Co 的影响[J]. 材料热处理学报，2004，25(6)：12－15.

（上接第 11 页）

金相及电子探针分析结果显示，该缓蚀剂在酸性高锰酸钾去污液中不产生点蚀、晶间腐蚀等非均匀腐蚀现象。

[参　考　文　献]

[1] 魏巍，龚敏，张鹏. 1Cr18Ni9Ti 钢在酸性高锰酸钾去污体系中的腐蚀行为研究[J]. 核技术，2010，33(4)：316－320.

[2] 潘继岗，李辉勤，孙冬柏，等. 0Cr17 不锈钢酸洗缓蚀剂的研究[J]. 腐蚀与防护，2005，26(7)：284－286.

[3] MOSTAFA H，WAHDAN M H. The Synergistic Inhibition Effect and Thermodynamic Properties of 2-mercaptobenzimidazol and Some Selected Caution as a Mixed Inhibitor for Pickling of Mild Steel in Acid Solution [J]. Materials Chemistry and Physics，1997(49)：135－140.

[4] 王佳，邹爱美，李杰兰，等. 盐酸介质中锌缓蚀剂的研制[J]. 表面技术，2006，35(2)：35－37.

[5] 龚敏，余祖孝，陈琳. 金属腐蚀理论及腐蚀控制[M]. 北京：化学工业出版社，2009：105－108.