

316L 不锈钢柠檬酸钝化工艺及其耐点蚀性能研究

马李洋¹, 丁毅¹, 马立群¹, 姚春荣², 沈卫东²

(1. 南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009;

2. 南通中集罐式储运设备制造有限公司, 江苏 南通 226003)

[摘要] 采用正交试验方法研究了316L不锈钢柠檬酸钝化工艺, 利用电化学测试方法测量了不锈钢焊接接头各部位在钝化前后点蚀电位的变化, 并以此评价钝化工艺对不锈钢耐点蚀性能的影响。研究结果表明, 由正交试验优选出的最优配方和工艺为: 柠檬酸、双氧水、乙醇的质量分数分别为3%、10%、5%, 温度25℃, 钝化时间90 min。此工艺配方可大大提高316L不锈钢整体的耐点蚀性能。

[关键词] 316L 不锈钢; 柠檬酸; 钝化; 耐点蚀性能; 正交试验

[中图分类号] TG174.4

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)02-0039-03

Study on the Citric Acid Passivation and the Pitting Corrosion Resistance of 316L Stainless Steel

MA Li-yang¹, DING Yi¹, MA Li-qun¹, YAO Chun-rong², SHEN Wei-dong²

(1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China; 2. Nantong CIMC Tank Equipment Co., Ltd, Nantong 226003, China)

[Abstract] The citric acid passivation process of 316L stainless steel was studied by means of orthogonal test and its influence on pitting corrosion resistance was evaluated by potentiodynamic method. It concluded that the best technique selected from orthogonal test, which was made up by 3 percent citric acid, 10 percent hydrogen peroxide, 5 percent ethanol, 25℃ and 90 minutes, could improve the pitting corrosion resistance of 316L stainless steel obviously.

[Key words] 316L stainless steel; Citric acid; Passivation; Pitting corrosion resistance; Orthogonal test

0 引言

众所周知, 不锈钢具有优越的耐蚀性、耐磨性、强韧性和良好的机械加工性, 被广泛地应用于宇航、海洋、军工、化工、能源等领域。然而, 不锈钢也并非“绝对不锈”的, 近年来, 因不锈钢的腐蚀失效造成经济损失、环境污染和人身伤亡的事例时有发生。钝化是提高不锈钢耐腐蚀性能, 延长其使用寿命的有效手段之一。传统的硝酸、铬酸钝化液对人体有害且污染环境, 而不锈钢的柠檬酸钝化工艺具有环保性、安全性、通用性以及操作简单、维护方便和费用低等特点, 完全符合可持续发展的要求, 应用前景广阔^[1-6]。基于此, 本文对316L不锈钢的柠檬酸钝化工艺进行了研究。

1 试验

1.1 试验材料

试验材料为316L不锈钢钢片, 成分见表1。

[收稿日期] 2006-10-27

[作者简介] 马李洋(1982-), 男, 江苏南京人, 硕士, 主要从事化工机械的腐蚀与防护技术研究工作。

表1 316L 不锈钢的化学成分

Table 1 The composition of 316L stainless steel

元素	碳	硅	锰	磷	硫	镍	铬	钼
质量分数/%	≤0.03	≤1.00	≤2.00	≤0.035	≤0.03	12~15	16~18	2~3

1.2 试验方法

FeCl₃ 浸泡试验参照 GB4334.7-84 进行, 试样尺寸为 50mm × 40mm × 0.5mm, 工艺流程为打磨→水洗→超声波除油→水洗→酸洗→水洗→钝化→水洗→烘干, 腐蚀介质为 6% FeCl₃ + 0.05mol/L HCl 水溶液, 腐蚀时间为 24h。电化学试验参照 GB4334.9-84, 采用三电极两回路体系, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 辅助电极为铂电极, 研究电极为316L不锈钢钢片, 工作面积为 10mm × 10mm。将试样置于 30℃、3.5% NaCl 溶液中约 30min 后, 从自腐蚀电位(φ_c)开始扫描, 扫描速率为 20mV/min, 当电流密度达到 400μA/cm² 时停止试验。

2 分析与讨论

2.1 316L 不锈钢钝化配方及工艺的优化

为得到优越的耐点蚀性能, 我们采用 FeCl₃ 浸泡法进行正交试验^[7], 对柠檬酸钝化配方及工艺进行优选, 以便得到最佳

柠檬酸钝化配方及工艺,试验安排及结果见表2。

表2 正交试验安排和试验结果分析

Table 2 The Results of orthogonal test and its analysis				
试验号	A	B	C	腐蚀速率 /(mg·cm ⁻² ·d ⁻¹)
	柠檬酸含量	双氧水含量	钝化时间	
1	1(3%)	1(5%)	1(30min)	3.81
2	1(3%)	2(10%)	2(60min)	3.87
3	1(3%)	3(20%)	3(90min)	2.32
4	2(5%)	1(5%)	2(60min)	4.84
5	2(5%)	2(10%)	3(90min)	2.55
6	2(5%)	3(20%)	1(30min)	4.32
7	3(7%)	1(5%)	3(90min)	4.7
8	3(7%)	2(10%)	1(30min)	3.29
9	3(7%)	3(20%)	2(60min)	3.12
K ₁	3.333	4.450	3.807	
K ₂	3.903	3.237	3.943	
K ₃	3.703	3.253	3.190	
极差	0.570	1.213	0.753	
优选方案	A ₁	B ₂	C ₃	

由表2可知,因素B极差最大,C次之,A最小,即双氧水含量和钝化时间是影响耐蚀性好坏的最主要因素,而柠檬酸含量在3%~7%范围内对结果影响较小。比较K₁、K₂、K₃值,可知优选方案为A₁B₂C₃,这在现有试验方案中并未出现,而所有方案中试验3的效果是最好的,为此我们对优选方案A₁B₂C₃和试验3进行了对比试验,结果发现,优选方案A₁B₂C₃的效果更佳,腐蚀失重仅为1.87 mg/(cm²·d),因此我们优选出柠檬酸钝化的最佳工艺为:柠檬酸3%、双氧水10%、乙醇5%,温度25℃,钝化时间90 min。

2.2 电化学试验

FeCl₃ 浸泡试验表明,316L 不锈钢的不同部位发生点蚀程度的差异极大(见图1),由图1可明显看出,焊缝两侧氧化皮存在的区域(热影响区)发生严重的点蚀,而其它区域则相对较为完好。

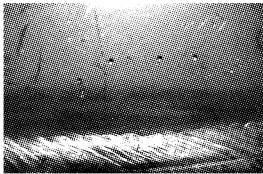


图1 316L 不锈钢点蚀照片

Figure 1 The photo of 316L stainless steel with pitting corrosion

为此,我们分别对316L 不锈钢的母材区、热影响区和焊缝区进行电化学阳极极化曲线的测量,具体的点蚀电位值见表3。

图2a是316L 不锈钢母材区、热影响区和焊缝区未经酸洗钝化的阳极极化曲线。从图中可看出,母材区和焊缝区的点蚀电位较高(母材区点蚀电位329mV,焊缝区点蚀电位593mV),且两者的钝化区电位范围都很宽;而热影响区点蚀电位(17mV)极低,且钝化区的电位范围相当窄。这是由于热影响区表面附

表3 316L 不锈钢柠檬酸钝化前后点蚀电位

Table 3 The pitting corrosion potential of 316L stainless steel before and after citric acid passivation

材料	处理工艺	点蚀电位 φ_b (vs SCE)/mV
母材	原始母材	329
	酸洗	680
	酸洗加柠檬酸钝化	730
热影响区	原始热影响区	17
	酸洗	406
	酸洗加柠檬酸钝化	614
焊缝	原始焊缝	593
	酸洗	574
	酸洗加柠檬酸钝化	597

有一层疏松不均的氧化物(俗称氧化皮),造成电极表面电化学的极端不均匀性,从而极易促进点蚀坑的形成和发展,因此,热影响区点蚀电位较低,耐点蚀性能较差,这与图1反映的点蚀情况相符。

图2b为316L 不锈钢酸洗后的阳极极化曲线。从图中可以看出,酸洗后母材的点蚀电位(680mV)和热影响区的点蚀电位(406mV)都有不同程度的提高,这表明酸洗液由于硝酸的存在,在有效除去不锈钢表面氧化皮的同时,还起到一定的钝化效果。另外,酸洗后不锈钢母材、焊缝以及热影响区的阳极极化曲线位置相对较为集中,表明不锈钢焊接接头部位的电化学均匀性已经基本趋于一致,这对后续的柠檬酸钝化工艺是十分有利的。

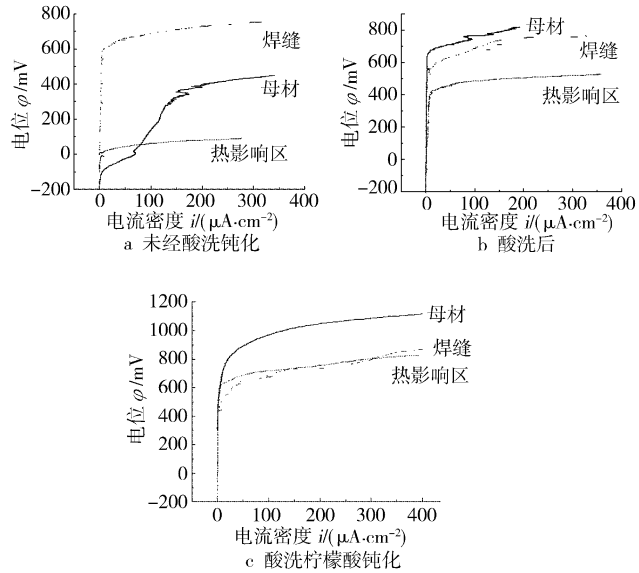


图2 316L 不锈钢阳极极化曲线

Figure 2 The anodic polarization curves of 316L stainless steel

图c是316L 不锈钢母材区、热影响区和焊缝区酸洗柠檬酸钝化后的阳极极化曲线。总的来说,经柠檬酸钝化后,母材区、热影响区点蚀电位均有不同程度的升高,且两者的钝化区电位范围都较宽。这说明,经柠檬酸钝化后,316L 不锈钢的耐点蚀性能明显提高,这和FeCl₃ 浸泡试验的结果是一致的。而焊缝区则变化不大,这主要由于焊缝复杂的表面状态使生成的钝化膜不够致密、均匀,从而严重影响钝化质量。

3 结论

1) 通过正交试验,对配方及工艺进行优选,得到的最佳柠檬酸钝化配方及工艺为:柠檬酸3%、双氧水10%、乙醇5%,温度25℃,钝化时间90min。经该工艺处理的试样耐点蚀性能极佳。

2) 316L不锈钢不同部位的耐点蚀性能相差很大,母材区耐点蚀性能最佳,焊缝次之,热影响区最差。经柠檬酸钝化后,母材区和热影响区耐点蚀性能大大提高,焊缝区耐点蚀性能略有改善,从而提高了316L不锈钢的整体耐点蚀性能。

[参考文献]

- [1] 田丰. 谈谈奥氏体不锈钢压力容器的酸洗钝化[J]. 余热锅炉, 2001, (4): 28-29
- [2] 陈天玉. 不锈钢表面处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 198-237
- [3] 袁秋礼. 化学清洗后的钝化处理[J]. 洗净技术, 2004, 2(6): 38-41
- [4] 林百春. 不锈钢表面处理: 酸洗、钝化与抛光[J]. 材料开发与应用, 2006, 21(3): 36-39
- [5] 任凤英. 不锈钢钝化处理技术的应用和试验方法[J]. 五金技术, 2005, 33(3): 22-24
- [6] 于元春, 李宁, 胡会利, 等. 无铬钝化与三价铬钝化的研究进展[J]. 表面技术, 2005, 34(10): 6-9
- [7] 马正飞, 殷翔. 数学计算方法与软件的工程应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 215-223

(上接第38页)

换气,配置送风系统,送风量应与排风量匹配。内部照明不低于300lux。应留有纯水机组、冷水机组、废水处理系统、排风与废气处理系统的场地。

3.4 生产线配置

3.4.1 生产线线体

根据溶液性质选择槽体材质,化学除油槽、热水槽等应采用不锈钢材质并做保温;化铣槽、冷水槽等宜采用PP材质。生产过程中会产生大量的沉淀物,因此,所有的槽底均应作特殊处理,便于清理,保证寿命。

槽液温度自动控制,配有加热、冷却装置。化铣过程中对槽液的温度要求比较严格,温度波动应 $\leq \pm 1.5^\circ\text{C}$ 。反应过程为放热反应,因此必须配套冷却装置。

生产过程中,槽液消耗量较大,为保证生产、保护加热装置,在槽体内设液位显示报警装置,设有高位、低位显示,当槽液处于低位时,报警并停止加热器。

为防止槽液的挥发,减少溶液浓度波动,保护设备,配制活动式槽盖。

生产线设置槽边排风,收集生产过程中产生的废气,集中处理。采用内置式排风罩,提高排风效果,并且线体外型美观。

3.4.2 行车

生产线上的工件运输工具,采用中低轨式龙门行车,行车应具有很好的耐蚀性能,运行平稳、刹车灵活可靠,运行和提升均采用变频调速,速度应满足工艺需求。

行车的运行、停止均按照设定的程序自动操作,设置机械和电器双重保护。

3.4.3 冷水机组

由于腐蚀会产生大量的热量,需配置冷水机组进行降温。采用间接换热的方式,冷水机组的蒸发器不与槽液直接接触,在槽液与冷冻机组之间利用循环冷却液进行热量交换,循环冷却液的温度控制在7~12℃。

3.4.4 管路系统

生产线主管道和支管道、压缩空气管、纯水管、排水管及阀门是生产线的重要组成部分,所有管道和阀门的选型非常重要,直接影响生产线的使用效果。

3.4.5 排风及废气治理

生产线应设置槽边排风和移动排风。槽边排风用于控制槽体液面风速,收集槽液挥发的废气;移动排风跟随工件运行,收集工件入槽、出槽和反应时产生的大量废气。

移动排风是本生产线的一项创新技术,解决了重腐蚀时工件入槽、出槽的废气收集难题,经过实际使用,效果良好。

本生产线产生的废气主要有氮氧化物、氟化氢等,瞬间浓度可达800~1000mg/m³,因此,必须采用两级处理的方式,保证废气的达标排放。

4 应用

发动机钛合金叶片化铣自动生产线的成功使用,使化铣叶片的质量和生产效率得到了进一步的提高。

以往由于化铣工艺采用大量的强酸,而且温度较高,在加工工序中产生大量的酸雾,严重影响工人的身心健康,并造成厂房设备严重锈蚀。而化铣自动生产线的实现改善了工人的劳动强度和工作环境。

化学铣切工艺方法的采用,目前可以取代传统机械铣削加工方法,实现批量生产,解决了航空发动机叶片复杂零件的精密加工,开创了复杂零件加工的先例,该技术的推广应用前途广阔。

[参考文献]

- [1] 赵树萍,吕双坤,郝文杰. 钛合金及其表面处理[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2003. 11-23

《表面技术》 双月刊

欢迎订阅

邮发代号:78-31 订价:8.00元/册

全年订价:48.00元,共6期

电话/传真:023-68793154