

304 不锈钢焊管环保型酸洗钝化工艺研究

陈亮, 姜爱华, 丁毅, 马立群  
(南京工业大学 材料科学与工程学院, 南京 210009)

[摘 要] 通过正交试验, 优化了 304 不锈钢焊管环保型酸洗钝化工艺, 并利用电化学测试方法评价了最优工艺对 304 不锈钢焊管的钝化效果。优化的钝化工艺配方为: 柠檬酸、双氧水、无水乙醇的质量分数分别为 3%, 5% 和 2.5%, 钝化温度 40 ℃, 钝化时间 30 min。此钝化工艺可大大提高 304 不锈钢焊管的耐点蚀能力。

[关键词] 不锈钢; 耐蚀性; 钝化; 点蚀

[中图分类号] TG174. 451

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)06-0085-03

Study on Environment-friendly Pickling and Passivation  
for Welded Pipes of 304 Stainless Steel

CHEN Liang, JIANG Ai-hua, DING Yi, MA Li-qun

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

[Abstract] Environment-friendly pickling and passivation process of welded pipes of 304 stainless steel was studied by means of orthogonal test, its passivation influence on welded pipes of 304 stainless steel was evaluated with electrochemical test. The best passivation formula selected from the orthogonal test is 3% citric acid, 5% hydrogen peroxide, 2.5% absolute ethyl alcohol, 40 ℃, 30 min, and could obviously improve the pitting corrosion resistance of welded pipes of 304 stainless steel.

[Key words] stainless steel; corrosion resistance; passivation; pitting corrosion

304 不锈钢具有耐腐蚀、抗氧化、抗辐照等优点, 且在加工、焊接等方面的性能优异, 已广泛应用于石油、化工、交通、航天、航空、航海以及轻工、医学、食品等领域<sup>[1-4]</sup>。然而, 当 304 不锈钢在含氯离子的介质中或由于焊接导致组织变化时, 耐蚀性能会显著下降, 易发生危害性大的点蚀等局部腐蚀<sup>[5-7]</sup>。钝化是提高不锈钢耐蚀性和延长其使用寿命的有效方法之一<sup>[8]</sup>。文中采取应用前景广阔的环保型柠檬酸酸洗钝化工艺<sup>[9]</sup>对 304 不锈钢焊管进行酸洗钝化, 以期优化钝化工艺。

1 试验

试验材料为 304 不锈钢焊管, 其化学成分(以质量分数计)见表 1。

表 1 304 不锈钢的化学成分

Tab. 1 Chemical composition of 304 stainless steel %								
元素	C	Cr	Ni	Mn	S	P	Si	Fe
含量		18.55	8.12	1.73	0.003	0.003	0.55	余量
标准	≤0.08	18~20	8~10.5	≤2	≤0.03	≤0.045	≤1	余量

钝化工艺流程如下: 水洗→超声波除油→水洗→酸洗→水洗→柠檬酸钝化→水洗→干燥。除油液为无水乙醇。酸洗液为 10% (文中涉及溶质含量的百分数均为质量分数) 柠檬酸溶液, 酸洗温度为室温, 酸洗时间为 30 min。

采用正交试验, 以 304 不锈钢焊管钝化后的耐点蚀性能为考量, 确定柠檬酸钝化的最优配方和工艺条件。通过电化学试验, 对优化工艺的钝化效果进行验证。

不锈钢焊管钝化后的耐点蚀性能通过 FeCl<sub>3</sub> 浸泡试验测定。FeCl<sub>3</sub> 浸泡试验参照 GB/T 17897—1999 《不锈钢三氯化铁点腐蚀试验方法》进行, 室温下浸泡 1 d。根据国家标准, 对于点蚀严重、均匀腐蚀不明显的材料, 耐点蚀性可以用腐蚀速度  $v$  表征。 $v$  由 (1) 式算得:

$$v = \frac{m_0 - m_1}{S \cdot t} \tag{1}$$

式中:  $m_0$  和  $m_1$  分别为试样试验前、后的质量, mg;  $S$  为试样总面积, cm<sup>2</sup>;  $t$  为试验时间, d。

[收稿日期] 2012-07-08; [修回日期] 2012-07-23

[作者简介] 陈亮 (1987—), 男, 江苏盐城人, 硕士生, 主攻金属材料和金属表面工程。

[通信作者] 丁毅 (1965—), 男, 江苏溧阳人, 副教授, 主要研究方向为金属材料工程。

电化学试验参照 GB/T 17899—1999《不锈钢点蚀电位测量方法》进行,所用试验仪器为 CHI660D 电化学工作站(上海辰华公司),试验温度为室温,试验介质为 3.5% 的 NaCl 溶液。采用标准三电极系统,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂电极(有效工作面积为 2.486 cm<sup>2</sup>),研究电极为焊缝居中的 1 cm<sup>2</sup> 正方形不锈钢焊管。将研究电极放入溶液中静置 10 min,先测其自腐蚀电位,再从自腐蚀电位开始对试样进行阳极极化,直至阳极电流密度为 500 μm/cm<sup>2</sup> 时终止,从阳极极化曲线上获取点蚀电位(阳极极化曲线上对应电流密度 100 μA/cm<sup>2</sup> 的电位中,最正的电位值  $E'_{b100}$  为点蚀电位)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 柠檬酸钝化配方和工艺的优化

因素水平见表 2,正交试验设计及结果见表 3。配制柠檬酸钝化液时,无水乙醇作为双氧水的稳定剂,与双氧水的质量比为 1 : 2。

表 2 因素水平表

Tab.2 Factor level table

水平	因素			
	柠檬酸(A)	双氧水(B)	钝化温度(C)	钝化时间(D)
	/%	/%	/℃	/ min
1	3	5	40	30
2	6	10	50	60
3	9	15	60	90

表 3 正交试验设计及结果

Tab.3 Orthogonal test design and test results

方案编号	各因素的水平值				腐蚀速度/ (mg · cm <sup>-2</sup> · d <sup>-1</sup> )
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	0.698
2	1	2	2	2	0.869
3	1	3	3	3	1.062
4	2	1	2	3	0.770
5	2	2	3	1	0.694
6	2	3	1	2	1.000
7	3	1	3	2	0.920
8	3	2	1	3	1.018
9	3	3	2	1	0.838
$K_1$ /(mg · cm <sup>-2</sup> · d <sup>-1</sup> )	0.876	0.796	0.905	0.743	
$K_2$ /(mg · cm <sup>-2</sup> · d <sup>-1</sup> )	0.821	0.860	0.826	0.930	
$K_3$ /(mg · cm <sup>-2</sup> · d <sup>-1</sup> )	0.925	0.967	0.892	0.950	
$R$ /(mg · cm <sup>-2</sup> · d <sup>-1</sup> )	0.104	0.171	0.079	0.207	

从表 3 中可以看出,因素 D 极差最大,B 次之,A 和 C 最小,表明钝化时间和双氧水含量为影响试样耐蚀性的主要因素,而柠檬酸含量和钝化温度在文中涉及的条件对结果影响较小。分析表 3 可得最优方案 A<sub>2</sub>B<sub>1</sub>C<sub>2</sub>D<sub>1</sub>,而表 3 的方案中,A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C<sub>3</sub>D<sub>1</sub> 的试验结果最好。为此,对 A<sub>2</sub>B<sub>1</sub>C<sub>2</sub>D<sub>1</sub> 和 A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C<sub>3</sub>D<sub>1</sub> 进行了对比试验,结果发现,A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C<sub>3</sub>D<sub>1</sub> 的钝化效果更佳。比较表 3 中的方案 1 和方案 5,可以看出二者的腐蚀速度相差很小,然而方案 1 中柠檬酸、双氧水、无水乙醇的用量比方案 5 少 1/2,且温度也比方案 5 低 20 ℃,更加节约成本。所以综合考虑,认为柠檬酸钝化的最佳配方及工艺参数为:柠檬酸 3%,双氧水 5%,无水乙醇 2.5%;温度 40 ℃,钝化时间 30 min。

### 2.2 电化学测试

根据 FeCl<sub>3</sub> 浸泡试验可知,未钝化试样的腐蚀速度为 1.5449 mg/(cm<sup>2</sup> · d),最佳钝化工艺处理后的试样则为 0.6979 mg/(cm<sup>2</sup> · d),说明钝化后,耐蚀性提高很大。为进一步确定该结论,对这两种试样进行阳极极化曲线测定,如图 1 所示,表 4 列出了从阳极极化曲线中得到的重要参数。

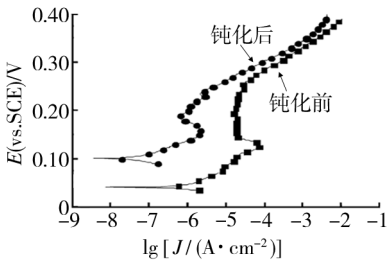


图 1 试样的阳极极化曲线

Fig.1 Anodic polarization curves of specimens

表 4 阳极极化曲线参数

Tab.4 Parameters of anodic polarization curves

试样	自腐蚀电位 $E_{corr}$	点蚀电位 $E'_{b100}$
	(vs. SCE)/mV	(vs. SCE)/mV
未钝化	42	285
最佳工艺钝化	102	301

结合图 1 和表 4 可以看出,经过最佳工艺处理后,试样的自腐蚀电位和点蚀电位均增大,说明耐蚀性能得到了相应提高,发生点蚀的危险性相应降低,即点蚀敏感性下降,这与浸泡试验的结果是吻合的。未钝化试样的阳极极化曲线有完整的活化区、活化-钝化转变区、钝化区及过钝化区,且钝化电位区间较宽,说明 304 不锈钢焊管在 3.5% NaCl 溶液中可以通过电化学方法钝化;而最佳工艺处理后的试样,阳极极化曲线没有明显的钝化区间,在未钝化试样的钝化电位区间内,其腐蚀电流均更小,这是钝化膜在起作用的缘故<sup>[10]</sup>。

304 不锈钢焊管经柠檬酸酸洗钝化后耐蚀性能有所提高,是因为柠檬酸对铁的活性比对铬的活性强,使铁与铁的氧化物比铬与铬的氧化物优先溶解,酸洗时可使不锈钢焊管表面趋于均匀平衡,钝化时可使铬在不锈钢表面富集,从而提高 304 不锈钢焊管的耐蚀性能<sup>[9,11—12]</sup>。

3 结论

优化的钝化工艺为:柠檬酸 3%,双氧水 5%,无水乙醇 2.5%,温度 40 ℃,钝化时间 30 min。304 不锈钢焊管经过该钝化工艺钝化后,耐均匀腐蚀性能和耐点蚀性能得到很大提高。

[ 参 考 文 献 ]

[1] 戴起勋. 金属材料学[M]. 北京:化学工业出版社, 2009: 142—147.  
[2] 赵东升,刘玉君,孙科敏,等. 碳钢与 304 不锈钢焊接残余应力的计算[J]. 焊接学报,2012,33(1):93—95.  
[3] 陈海燕,朱有兰. 固溶处理对 304 不锈钢焊缝腐蚀性能

的影响[J]. 材料热处理学报,2008,29(5):64—68.  
[4] 庞晋山,宋传旺,李建新. 焊接工艺对 Cr18Ni8 不锈钢餐具容器重金属迁移量的影响[J]. 包装工程,2008,29(9):56—58.  
[5] 龚利华,戚霞. 焊接及热处理工艺对 0Cr18Ni9Ti 不锈钢耐蚀性的影响[J]. 金属热处理,2009,34(6):90—93.  
[6] 韩东锐,郭鹏,黄桂桥. 金属材料在盐湖卤水中的耐蚀性[J]. 装备环境工程,2006,2(3):70—74.  
[7] 许淳淳,徐瑞芬,欧阳维真,等. 用交流阻抗法研究形变诱发马氏体相变的 1Cr18Ni9Ti 不锈钢在酸性 NaCl 溶液中的孔蚀敏感性[J]. 腐蚀科学与防护技术,1997,9(2):95—102.  
[8] 马李洋,丁毅,马立群,等. 316L 不锈钢柠檬酸钝化工艺及其耐点蚀性能研究[J]. 表面技术,2007,36(2):39—41.  
[9] 唐亚陆,汪文兵. 不锈钢柠檬酸钝化工艺研究[J]. 表面技术,2008,27(5):68—70.  
[10] 牛绍蕊. 不锈钢的电化学腐蚀性能研究[D]. 兰州:兰州理工大学,2010.  
[11] 李桂菊,冀倩儒,蔡永凯,等. 柠檬酸环境友好钝化液配方研究[J]. 天津科技大学学报,2012,27(1):48—51.  
[12] 张欢. 氯化钠介质中 06Cr19Ni10 不锈钢缓蚀剂的研制[D]. 武汉:武汉材料保护研究所,2009.

(上接第 32 页)

表 3 拟合的腐蚀电化学参数

Tab.3 Electrochemical parameters from linear regression

缓蚀剂质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	0	80	160	320
$E_{\text{corr}}/V$	-0.426	-0.441	-0.475	-0.461
$J_{\text{corr}}/(mA\cdot cm^{-2})$	3.14	0.86	0.78	0.61
$\beta_a/(mV\cdot dec^{-1})$	219	115	74	53
$\beta_c/(mV\cdot dec^{-1})$	180	116	114	113
$\eta/\%$		72.6	75.2	80.6

3 结论

1) 在 30~50 ℃ 范围内的 2 mol/L HCl 溶液中,柚子皮提取物对热轧碳钢有良好的缓蚀作用,缓蚀效率随提取物浓度的增大和温度的升高而增加,表明存在着一定的化学吸附。提取物质量浓度达到 80 mg/L 后,缓蚀效率值趋于稳定,表明达到饱和吸附。  
2) 柚子皮提取物是通过在碳钢表面形成单分子吸附层来达到缓蚀目的的,符合 Langmuir 吸附模型,分子间无相互作用。  
3) 提取物在碳钢表面的吸附主要是物理吸附,且为熵减少的放热过程。

4) 40 ℃ 条件下,随柚子皮提取物浓度的增加,热轧碳钢的自腐蚀电位负移,自腐蚀电流密度减小,阳极和阴极 Tafel 斜率均发生改变,说明柚子皮提取物属于以抑制阴极过程为主的混合型缓蚀剂。

[ 参 考 文 献 ]

[1] 吴振兴. 金属基材腐蚀抑制剂的合成及性能的研究[M]. 北京:北京工业大学,2009.  
[2] 占晶晶. 碳钢酸洗缓蚀剂的合成及缓蚀性能的研究[M]. 长沙:中南大学,2010.  
[3] 周欣,杨怀玉,王福会. 3.5% NaCl 饱和和 Ca(OH)<sub>2</sub> 溶液中醇胺缩聚物对碳钢腐蚀的抑制[J]. 物理化学学报,2011,27(3):647—654.  
[4] FLORES Eugenio A, OLIVARES Octavio, LIKHANOVA Natalya V, et al. Sodium Phthalates as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Aqueous Hydrochloric Acid Solution[J]. Corrosion Science,2011,53(12):3899—3913.  
[5] 王星. 酸性体系中金属的缓蚀剂研究[M]. 武汉:武汉工业学院,2012.  
[6] 李言涛,吴茂涛,姜信德,等. 羧甲基壳聚糖与其他缓蚀剂的协同缓蚀效能[J]. 装备环境工程,2010,7(1):1—5.