

1Cr18Ni9Ti 在酸性高锰酸钾去污中 腐蚀行为的影响因素

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高校重点实验室, 四川 自贡 643000)

摘要:在酸性高锰酸钾去污体系中, 采用单因素试验和正交试验, 以深度腐蚀速率作为评价指标, 探讨了酸洗中溶液组分、温度、流速及时间等因素对不锈钢腐蚀行为的影响规律; 通过极差与方差分析, 给出了各因素的主次顺序及其清洗去污过程中的优化结果。结果表明: 各因素对腐蚀速率的影响大小依次是时间、流速、温度、 KMnO_4 浓度及 HNO_3 浓度; 腐蚀速率最小时的去污工艺为: HNO_3 的质量分数 20%、 KMnO_4 的质量分数 0.02%、温度 70℃、静态去污及酸洗时间 12h。

关键词:1Cr18Ni9Ti 不锈钢; 酸洗去污; 正交试验; 金属腐蚀

中图分类号: TB115

文献标识码: A

引言

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。使用一定时间后, 都需要对设施表面进行去污清洗, 美国、日本、比利时、法国等都核设施清洗去污技术的开发投入了大量的资源, 在不锈钢的去污方面取得了很好的效果。但是在核退役化学去污中普通清洗剂无法去除渗入金属基材内部的放射性元素, 需要采用腐蚀性更强的清洗剂, 在此基础上发展起来的化学去污方法主要是通过均匀的溶解掉去污对象表面氧化层和一定厚度的金属基质来达到深度去污的目的, 常用的为瑞典的 $\text{HNO}_3 + \text{KMnO}_4$ 体系 (NP 工艺)^[1]。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, 必须同时开展清洗去污过程中腐蚀可控性的研究。本文主要通过实验室研究酸性高锰酸钾去污体系中各组分的浓度、温度、流速、时间等因素对不锈钢腐蚀速率的影响规律, 目的是选出易于控制的操作参数来实现对不锈钢腐蚀速率的控制。

1 实验部分

1.1 仪器及药品

仪器: 电子天平、恒速搅拌器、超声波清洗器、恒温

水浴锅、四孔开口反应器、干燥器、游标卡尺、烧杯等。

药品: 硝酸、高锰酸钾、无水乙醇、丙酮等, 纯度均为分析纯。

1.2 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, 将试样线切割加工成 50mm × 25mm × 3mm 规格, 并在试样顶端钻一直径为 1mm 的小孔。将加工好的试样用棉纱蘸比例为 1:1 的乙醇与丙酮的混合液擦洗并用电吹风吹干, 冷却至室温后放入干燥器中备用。

1.3 实验方法

将经过处理并测定尺寸及初始质量后的试样放入配制好的清洗液中进行全浸泡试验, 采用恒温水浴锅对清洗液进行加热与保温, 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。一定时间后, 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, 吹干称重, 通过公式 (1) 计算其深度腐蚀速率。实验中溶液体积与试样的暴露面积比约为 20:1 (ml/cm^2), 每次试验做 3 个平行样。

$$V_p = 1000 R_{\text{weight}} / \rho R_{\text{weight}} = (W_0 - W_1) / (St) \quad (1)$$

式中, V_p 为深度腐蚀率 (nm/h), R_{weight} 为失重腐蚀率 (g/cm^3), W_0 为初始质量 (g), W_1 为腐蚀后重 (g), ρ 为

收稿日期: 2011-09-16

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, 教授, 硕士, 主要从事材料的失效及保护方面的研究, (E-mail) 441929610@qq.com

试样密度(g/cm^3) S 为暴露表面积(m^2) , t 为腐蚀时间(h)。

2 结果与讨论

2.1 溶液组分、温度、流速、时间对腐蚀行为的影响

1Cr18Ni9Ti 的深度腐蚀速率随 HNO_3 浓度(%)、 $KMnO_4$ 浓度(%)、温度($^{\circ}C$)、流速(m/s)及时间(h)等因素变化的具体情况见图1~图5所示。

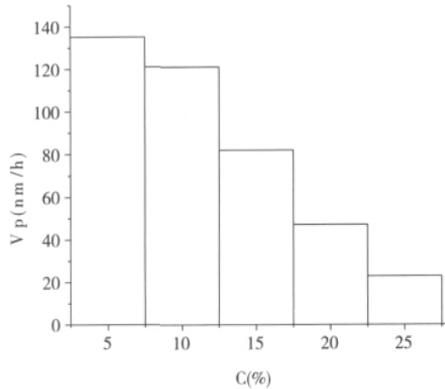


图1 1Cr18Ni9Ti 深度腐蚀速率随 HNO_3 浓度的变化曲线(基础溶液:0.5% $KMnO_4$)

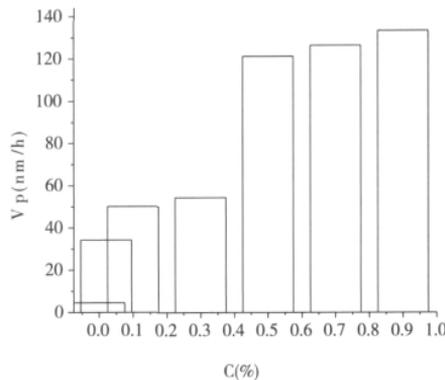


图2 1Cr18Ni9Ti 深度腐蚀速率随 $KMnO_4$ 浓度的变化曲线(基础溶液:10% HNO_3)

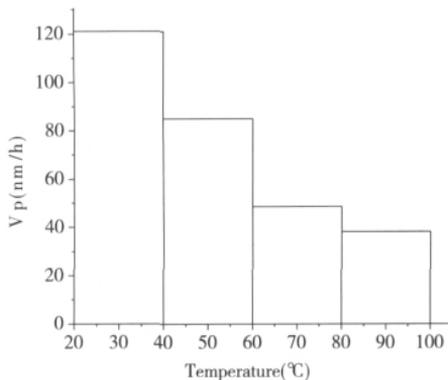


图3 1Cr18Ni9Ti 在 10% HNO_3 + 0.5% $KMnO_4$ 中的深度腐蚀速率随温度的变化曲线

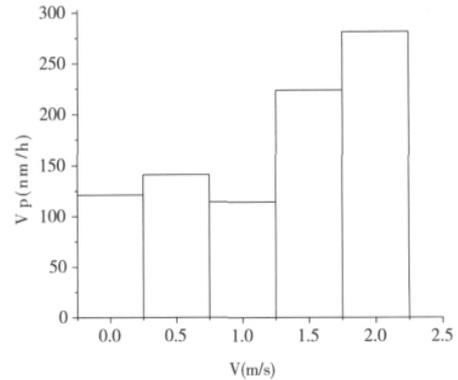


图4 1Cr18Ni9Ti 在 10% HNO_3 + 0.5% $KMnO_4$ 中的深度腐蚀速率随流速的变化曲线

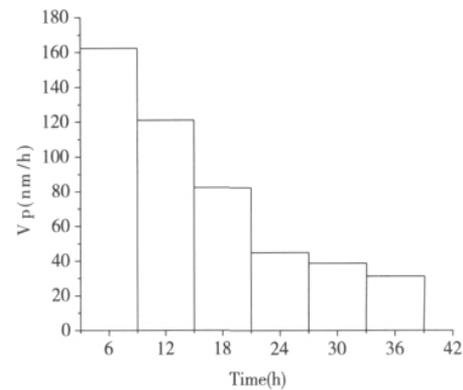
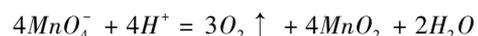


图5 1Cr18Ni9Ti 在 10% HNO_3 + 0.5% $KMnO_4$ 中的深度腐蚀速率随时间的变化曲线

由图1、图2可知,随 HNO_3 浓度的增加,1Cr18Ni9Ti 深度腐蚀速率呈下降趋势,相反,深度腐蚀速率随 $KMnO_4$ 浓度的增加而加重,产生这种差别的原因在于作为清洗液主剂的 HNO_3 随浓度的增加其氧化性也随之增强,继而导致不锈钢表面重新生成了一层较为致密的钝化膜,从而有效的抑制了金属的进一步腐蚀;而作为侵蚀剂的 $KMnO_4$ 则通过将金属表面以2价或3价状态存在的Cr和Ni氧化成易于破碎和溶解的高价化合物如 Cr_2O_3 ,破坏了具有保护作用氧化膜的致密性,导致腐蚀速率增加,这种破坏作用随 $KMnO_4$ 浓度的增加而增大,由于 $KMnO_4$ 的不断消耗,并且分解产物在不锈钢的表面的大量沉积,增大了腐蚀过程的浓度极化,导致后期腐蚀速率增加较为平缓^[2-3]。

从图3、图4、图5可知,温度、流速、时间对1Cr18Ni9Ti的深度腐蚀速率有较大影响。温度的升高导致不锈钢的腐蚀速率急剧降低,原因在于高锰酸钾溶液不稳定,在中性或弱碱性溶液中,或在不见光的条件下分解较慢而在酸性溶液中分解速率加快,反应式如下:



加热溶液会加速这一过程,由于作为侵蚀剂的

MnO₄⁻ 大量分解导致金属的腐蚀速率的逐渐降低。另外 随流速的增加 1Cr18Ni9Ti 的深度腐蚀速率在短暂的降低后急剧增大, 总体呈上升趋势, 可能是流速的增大增加了氧向不锈钢表面的供应, 促进了钝化膜的形成, 继而抑制了金属的腐蚀, 后面随流速的增加, 特别是在湍流的情况下, 极易造成不锈钢表面膜的局部破坏, 同时由于流速的增加进一步降低了浓度极化, 两方面的作用导致不锈钢腐蚀速率急剧增加。同时可以发现 1Cr18Ni9Ti 深度腐蚀速率随时间的变化趋势是在逐渐降低, 导致其降低的原因很多, 如 KMnO₄ 的消耗, 分解产物在不锈钢的表面的大量沉积从而增大了腐蚀过程的浓度极化, 随清洗时间延续, KMnO₄ 的自然分解或 HNO₃ 的酸度降低都会导致腐蚀速率减小, 究竟那一种原因为主还有待进一步研究。

2.2 正交试验结果及分析

酸洗去污过程中影响因素的优化选择通过正交设计法来安排实验, 选用 1Cr18Ni9Ti 的深度腐蚀速率作为考察指标。试验过程中确定的影响因素为: HNO₃ 的质量分数(%)、KMnO₄ 的质量分数(%)、温度(℃)、流速(m/s)、时间(h), 每个因子选择 3 个水平, 即为 5 因素 3 水平样本, 如表 1 所示。

表 1 正交试验条件

因素	水 平		
A. HNO ₃ (%)	10	15	20
B. KMnO ₄ (%)	0.02	0.10	0.50
C. 温度(℃)	30	50	70
D. 流速(m/s)	0.0	0.5	1.0
E. 时间(h)	4	8	12

因此选用 L₁₈(3⁷) 来安排试验。各因素正交试验的结果如表 2 所示。对表 2 的实验结果进行极差分析和方差分析, 分析结果如表 3 和表 4 所示。从表 3 可以看出, 各因素对 1Cr18Ni9Ti 不锈钢的深度腐蚀速率的影响主次顺序为: 时间、流速、温度、KMnO₄ 的质量分数(%)、HNO₃ 的质量分数(%)。最佳清洗工艺条件为 A3B1C3D1E3, 即 HNO₃ 的质量分数 20%、KMnO₄ 的质

量分数 0.02%、温度为 70℃、静态去污、酸洗时间 12h 时, 不锈钢的深度腐蚀速率最小, 为 22.58nm/h。从表 4 可以看出时间对 1Cr18Ni9Ti 的深度腐蚀速率影响非常显著, 流速次之为显著, 其他三个因素(HNO₃ 的质量分数、KMnO₄ 的质量分数、温度) 对试验结果没有显著性影响。同时从极差 R 的具体数据来看, 温度和 KMnO₄ 质量分数的极差值相差并不大, 而 HNO₃ 质量分数的极差值较小, 酸洗过程中对腐蚀速率的影响可以略去而不与考虑, 考虑到核退役现场清洗液的加热存在一定困难, 因此把 KMnO₄ 的浓度作为核退役去污清洗过程中腐蚀速率的控制参数。因此实际清洗去污过程中应严格控制清洗时间和流速防止基材腐蚀速度的急速变化导致过腐蚀现象的发生, 从经济性角度出发将 10% HNO₃ 作为清洗液的主剂及清洗条件控制在常温的情况下, 通过对 KMnO₄ 的浓度的调整, 实现腐蚀速度在一定范围内(30nm/h ~ 135nm/h) 的调整, 从而实现核设施的清洗去污过程中腐蚀速率的可控性^[4-5]。

表 2 正交实验结果

试验号	A	B	C	D	E	F	G	Vp(nm/h)
1	1	1	1	1	1	1	1	131.81
2	1	2	2	2	2	2	2	155.00
3	1	3	3	3	3	3	3	129.62
4	2	1	1	2	2	3	3	54.00
5	2	2	2	3	3	1	1	116.56
6	2	3	3	1	1	2	2	110.04
7	3	1	2	1	3	2	3	32.11
8	3	2	3	2	1	3	1	138.55
9	3	3	1	3	2	1	2	218.37
10	1	1	3	3	2	2	1	99.63
11	1	2	1	1	3	3	2	108.94
12	1	3	2	2	1	1	3	350.12
13	2	1	2	3	1	3	2	325.84
14	2	2	3	1	2	1	3	134.35
15	2	3	1	2	3	2	1	205.84
16	3	1	3	2	3	1	2	80.84
17	3	2	1	3	1	2	3	346.27
18	3	3	2	1	2	3	1	65.90

表 3 正交实验结果的极差分析

列 号	j = 1	2	3	4	5	6	7
因素项目	HNO ₃	KMnO ₄	温度	流速	时间	误差 1	误差 2
K1 _j	975.12	724.23	1065.23	583.15	1402.63	1032.05	758.29
K2 _j	946.63	999.67	1045.53	984.35	727.25	948.89	999.03
K3 _j	882.04	1079.89	693.03	1236.29	673.91	822.85	1046.47
k1 _j	162.52	120.71	177.54	97.19	233.77	172.01	126.38
k2 _j	157.77	166.61	174.26	164.06	121.21	158.15	166.51
k3 _j	147.01	179.98	115.51	206.05	112.32	137.14	174.41
极差 R _j	15.51	59.28	62.03	108.86	121.45	34.87	48.03
因素主→次	E D C B A						
优方案	A3 B1 C3 D1 E3 (Vp = 22.58nm/h)						

表4 正交实验结果的方差分析

差异源	离差平方和 SS	自由度 df	均方 MS	F 检验	显著性
A	758.191	2	379.095		
B	11599.804	2	5799.902	2.803	
C	14620.954	2	7310.477	3.533	
D	36168.170	2	18084.085	8.740	*
E	55000.897	2	27500.448	13.291	**
误差 e	11656.684	4	2914.171		
误差 e [△]	12414.875	6	2069.146		
F _{0.05} (2, 6)	5.143		F _{0.01} (2, 6)	10.925	

3 结论

(1) 在 HNO₃ + KMnO₄ 去污体系中, 1Cr18Ni9Ti 随 KMnO₄ 浓度的升高、流速的增加, 深度腐蚀速率呈上升趋势; 随 HNO₃ 浓度的升高、温度的增大及清洗时间的推移, 深度腐蚀速率呈下降趋势。

(2) 各因素对 1Cr18Ni9Ti 不锈钢腐蚀影响的大小是时间、流速、温度、KMnO₄ 的质量分数(%)、HNO₃ 的质量分数(%)。其中时间、流速的对试验结果的影响较为显著, 得到了核退役清洗去污过程中最佳工艺条件为 A3B1C3D1E3, 即 HNO₃ 的质量分数 20%、KMnO₄ 的质量分数 0.02%、温度 70℃、静态去污、酸洗时间 12h, 不锈钢的腐蚀速率最小, 为 22.58nm/h。根据现场实际情况, 综合分析, 选出易于控制的 KMnO₄ 的浓度作为核退

役去污清洗过程中腐蚀速率的系统控制参数, 当 KMnO₄ 的浓度在 0.02% ~ 0.9% 范围内变化时, 腐蚀速率可以控制在 30nm/h ~ 135nm/h 之间浮动, 从而实现了对不锈钢腐蚀速率的控制。

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): 316-314.
- [2] 谭昭怡, 李焯, 孙宇. HEDP 对硝酸去污体系中 1Cr18Ni9Ti 的腐蚀影响[J]. 原子能科学技术, 2010, 44(增刊): 139-142.
- [3] 李焯, 谭昭怡, 孙宇. 反应堆一回路系统循环去污配方实验研究[J]. 原子能科学技术, 2010, 44(增刊): 114-118.
- [4] 雷君相, 康永林, 宋仁伯. 不锈钢冷轧卷连续酸洗工艺参数的正交试验研究[J]. 钢铁, 2005, 40(1): 51-54.
- [5] 张天骄, 闰从山, 路平. 正交实验法测定多种因素对金属腐蚀的影响[J]. 内江科技, 2010(1): 41.

Influence Factors of Corrosion Behavior of 1Cr18Ni9Ti Stainless Steel in Acidic Potassium Permanganate Decontamination

ZHANG Peng, LUO Yuan-jun, GONG Min, LIN Xiu-zhou, WANG Zhao-hua, LI Xin-yue

(Key Laboratory of Material Corrosion and Protection of Sichuan Colleges and Universities, Zigong 643000, China)

Abstract: Taking the depth corrosion rate as the evaluation index, the factors are discussed such as solution components, temperature, flow velocity and time on the influencing law of stainless steel corrosion behavior by single factor experiment and orthogonal experiment in decontamination system of acidic permanganate solution. Through the analysis of poor and variance, the primary and secondary orders of various factors and the optimization results in cleaning decontamination process are given. The results implies that order of various factors to the influence of the corrosion rate is time, flow velocity, temperature, the concentration of KMnO₄ and the concentration of HNO₃. The optimum decontamination process condition of minimum corrosion rate is: mass percentage of HNO₃ 20%, KMnO₄ 0.02%, temperature 70℃, time of static decontamination and cleaning 12 hours.

Key words: 1Cr18Ni9Ti stainless steel; pickling decontamination; orthogonal experiment; metal corrosion