



## 柠檬酸环境友好钝化液配方研究

李桂菊<sup>1</sup>, 冀倩儒<sup>1</sup>, 蔡永凯<sup>2</sup>, 何迎春<sup>1</sup>

(1. 天津科技大学海洋科学与工程学院, 天津 300457; 2. 华泰(天津)集装箱服务有限公司, 天津 300451)

**摘要:** 针对传统的不锈钢钝化液使用浓硝酸、浓硫酸、铬酸等强氧化剂存在较高的安全隐患, 操作条件苛刻的问题, 采用挂片在滚筒中旋转浸泡的方式进行钝化, 研究不锈钢柠檬酸双氧水钝化工艺, 探讨最佳工艺条件, 并利用塔菲尔曲线测得其自腐蚀电流密度以表征其耐腐蚀性能. 研究表明: 钝化效果的影响因素显著性顺序为柠檬酸质量分数 > 双氧水质量分数 > 钝化温度 > 钝化时间; 柠檬酸环境友好钝化液的最佳配方为: 柠檬酸质量分数 10%, 双氧水质量分数 15%, 稳定剂 F 质量分数 15%, 缓蚀剂 E 质量分数 1%, 温度 40 °C, 钝化时间 60 min. 柠檬酸双氧水钝化后测得不锈钢自腐蚀电流密度为  $5.210 \times 10^{-6} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 小于传统钝化后测得的不锈钢自腐蚀电流密度 ( $6.098 \times 10^{-6} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). 新型的柠檬酸配方钝化效果比传统配方的钝化效果好, 对环境的污染负荷小, 为化工集装罐实际钝化应用提供了基础数据.

**关键词:** 柠檬酸; 双氧水; 不锈钢钝化

中图分类号: TG174.4

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2012)01-0048-04

## Research of Environmentally Friendly Passivation Using Citric Acid Formulations

LI Guiju<sup>1</sup>, JI Qianru<sup>1</sup>, CAI Yongkai<sup>2</sup>, HE Yingchun<sup>1</sup>

(1. College of Marine Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;

2. Sino Tank (Tianjin) Container Services Co., Ltd, Tianjin 300451, China)

**Abstract:** Against the higher hidden danger and the harsher working conditions of the traditional stainless steel passivation formulations which uses nitric acid, sulfuric acid, chromic acid and other strong oxidants, method of coupon rotating immersed in the drum was used. The stainless steel passivation process of using citric acid and hydrogen peroxide was studied, inquire into the optimum process condition, and Tafel plot was used to measure the corrosion current density so as to express its corrosion resistance. The study indicated that the order of the effects on the passivation result was the content of citric acid, the content of hydrogen peroxide, passivation temperature, and the passivation time. The optimum parameters of passivation in citric acid solution are 10% citric acid, 15% hydrogen peroxide, 15% stabilizer F, 1% corrosion inhibitor E, 40 °C, and 60 min. The potentiodynamic polarization test revealed lower corrosion current density of the new formula of citric acid ( $5.210 \times 10^{-6} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) than that of the traditional one ( $6.098 \times 10^{-6} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), indicating better corrosion resistance of the new formula using citric acid than the traditional one, and as citric acid is an organic acid, the load of environmental pollution was light. Basic data were provided for practical passive application of the chemical tank containers.

**Key words:** citric acid; hydrogen peroxide; stainless steel passivation

不锈钢由于优良的力学性能、机械加工性能和耐腐蚀性能而得到广泛的应用<sup>[1]</sup>, 然而, 不锈钢并非“绝对不锈”, 侵蚀性阴离子(如 Cl<sup>-</sup>)存在时<sup>[2]</sup>, 不锈

钢就会发生危险的局部腐蚀<sup>[3]</sup>, 由此可能造成经济损失、环境污染, 甚至人身损害. 研究<sup>[4]</sup>显示不锈钢表面经过钝化处理其耐腐蚀性得到较大幅度提高.

收稿日期: 2011-09-14; 修回日期: 2011-10-14

基金项目: 天津市滨海新区塘沽科技发展专项基金资助项目(2010CG11-05)

作者简介: 李桂菊(1969—), 女, 黑龙江人, 教授, 博士, liguij@tust.edu.cn.

传统的不锈钢钝化,浓硝酸、浓硫酸、铬酸等强氧化剂存在较高的安全隐患,且操作条件要求苛刻.随着法规对硝酸盐用量的限制,用于钝化的硝酸基配方正逐渐被柠檬酸基配方取代<sup>[5]</sup>.柠檬酸对铁的活性比对铬的活性强,能有效地从不锈钢表面去除铁,而双氧水具有强氧化性能,使不锈钢更好地形成稳定的氧化膜<sup>[2]</sup>,因此采用柠檬酸双氧水溶液体系对不锈钢进行钝化处理具有很好的发展前景<sup>[6]</sup>.

Kremer<sup>[7]</sup>对化学制剂行业中有关取代硝酸的可行性方面进行了研究.数据表明,柠檬酸产品确实是在性能、成本和易用性方面都很优越.Gaydos<sup>[8]</sup>实验证明了柠檬酸钝化不锈钢的有效性,并指出柠檬酸有潜力在航天工业中取代硝酸钝化液.刘子灿<sup>[9]</sup>发明了柠檬酸基的钝化液配方,并申请了专利.受此影响,以柠檬酸作为不锈钢钝化液组分的技术在国内逐渐受到重视,但我国在此方面起步较晚.任凤英<sup>[10]</sup>总结了柠檬酸基钝化处理液的几种配方.杨灵<sup>[11]</sup>针对常规化学清洗工艺中,亚硝酸钠、磷酸三钠钝化时不足处,改用双氧水作钝化剂,不仅降低了清洗成本,而且钝化废液中无亚硝酸根、磷酸根等污染物.马李洋等<sup>[12]</sup>、汪文兵等<sup>[2]</sup>学者也进行过相关研究,由于采用的评价方法不同,得出的最佳配方差异较大,目前未见工程应用的相关报道.

笔者经过对蓝点法、腐蚀速率法、塔菲尔曲线电化学法等评价方法进行比较,以塔菲尔曲线电化学法为评价指标探讨了柠檬酸环境友好钝化液配方,为华泰集装箱服务有限公司的工程应用提供依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

本实验采用316L型不锈钢,其成分<sup>[13]</sup>见表1.将不锈钢制成规格为3 cm × 5 cm的试样.实验所用化学试剂均为分析纯.

表1 316L不锈钢的化学成分  
Tab.1 Chemical composition of 316L stainless steel

元素	质量分数/%	元素	质量分数/%
碳	≤0.03	硫	≤0.035
硅	≤1.0	镍	12.0 ~ 15.0
锰	≤2.0	铬	16.0 ~ 18.0
磷	≤0.035	铜	2.0 ~ 3.0

### 1.2 方法

柠檬酸双氧水钝化工艺流程为:不锈钢试样制作→机械磨光→水洗→除油→水洗→柠檬酸双氧水

钝化→水洗→烘干.

不锈钢试样经预处理后挂在自制的装有100mL柠檬酸双氧水钝化液的旋转筒内部,旋转筒由电机驱动可在控温水浴槽内转动,以此模拟化工集装罐钝化过程.

用环氧树脂将试样密封,留出1 cm × 1 cm的工作面积,将密封后的不锈钢在60℃的烘箱中烘4 h,使环氧树脂固化.将试样在质量分数3.5%的NaCl溶液中浸泡10 min后,采用三电极两回路体系<sup>[14]</sup>测试电化学性能,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂电极,工作电极为316L不锈钢钢片.将试样置于30℃、3.5%NaCl溶液中,采用电化学工作站测定塔菲尔曲线,得到试样的自腐蚀电流密度,并以此为依据筛选钝化工艺条件.由腐蚀速率的电流表示法公式<sup>[15]</sup>知腐蚀速率与自腐蚀电流密度呈正相关,由此可知,自腐蚀电流密度越小腐蚀速率越小,耐腐蚀性越好,说明钝化效果越好.

$$v = \frac{JA}{Fn}$$

式中: $v$ 是腐蚀速率,  $g/(m^2 \cdot h)$ ;  $J$ 是自腐蚀电流密度,  $\mu A/cm^2$ ;  $F$ 是法拉第常数;  $A$ 是金属的相对原子质量;  $n$ 是金属的化合价.

## 2 结果与讨论

### 2.1 单因子实验

#### 2.1.1 柠檬酸质量分数

取双氧水质量分数15%,并加入与双氧水的质量比为1:1的稳定剂F,钝化温度40℃,钝化时间60 min,缓蚀剂E的质量分数为1%.考察柠檬酸质量分数对钝化效果的影响.实验结果见图1,

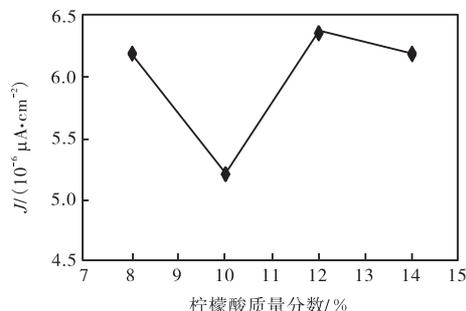


图1 柠檬酸质量分数对自腐蚀电流密度的影响

Fig.1 Effect of citric acid concentration on corrosion current density

从图1可以看出,不锈钢试样的自腐蚀电流密度随着柠檬酸质量分数的变化先下降后上升,当柠檬酸

质量分数为 10% 时, 自腐蚀电流密度最小. 这是因为, 随着柠檬酸质量分数的上升, 铁的腐蚀速率逐渐下降, 直到 10% 腐蚀完全停止, 不锈钢被钝化. 超过 10% 之后, 继续增加, 在过氧化氢存在的强氧化性介质条件下, 金属表面的不溶性钝化膜转变成易溶解且无保护性的高价氧化物. 由于氧化物中的金属价态变化和氧化物的溶解性质的变化, 致使钝化性转向活性<sup>[15]</sup>, 所以, 耐腐蚀性能也会下降. 本实验中选择柠檬酸质量分数为 10% 的溶液进行后续研究.

### 2.1.2 双氧水质量分数

温度、时间、缓蚀剂 E、稳定剂 F 用量都保持不变, 柠檬酸质量分数选取上面实验得出的最佳值 10%, 考察双氧水质量分数对钝化效果的影响. 实验结果如图 2 所示.

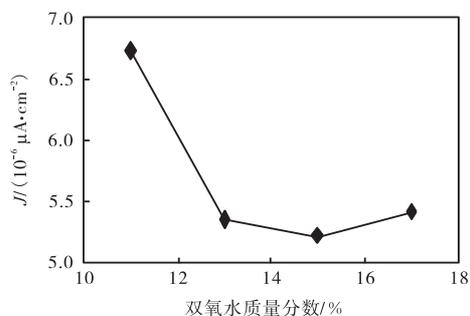


图 2 双氧水质量分数对自腐蚀电流密度的影响

Fig.2 Effect of hydrogen peroxide concentration on corrosion current density

由图 2 知, 在双氧水质量分数为 11% ~ 15% 范围内, 随着双氧水质量分数的增大, 自腐蚀电流密度值降低, 耐腐蚀性也越好; 超过 15%, 随着双氧水质量分数的增大, 自腐蚀电流密度值反而增大, 这意味着耐腐蚀性能也就越差. 根据金属钝化理论, 作为氧化剂的双氧水在金属钝化过程中起到的作用是调节金属表面的极化电位<sup>[16]</sup>, 只要将金属表面的极化电位控制在稳定钝化区, 金属的钝化将很容易实现, 相反则有可能使金属表面完成去极化作用而使活性金属表面氧化. 实验得出双氧水质量分数为 15% 时钝化效果最佳.

### 2.1.3 钝化时间

取柠檬酸和双氧水质量分数分别为最佳值 10% 和 15%, 稳定剂 F 质量分数 15%, 缓蚀剂 E 质量分数 1%, 考察不同钝化时间对钝化效果的影响. 结果如图 3 所示.

从图 3 可以看出, 自腐蚀电流密度随着钝化时间的变化先下降后上升, 在 60 min 时钝化效果较好,

超过 60 min 后钝化效果会逐渐下降. 钝化膜的生成质量与钝化时间有很大关系, 钝化时间过短, 钝化膜的致密性就得不到保证<sup>[17]</sup>, 但过长又会使生成的钝化膜受到破坏, 所以最终选择的钝化时间为 60 min.

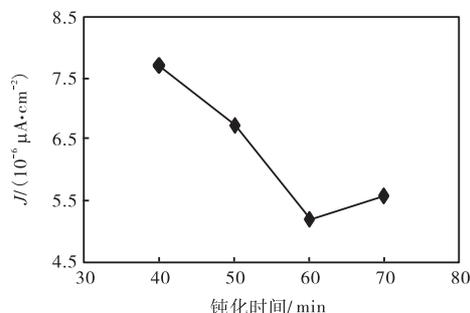


图 3 钝化时间对自腐蚀电流密度的影响

Fig.3 Effect of passivation time on corrosion current density

### 2.1.4 钝化温度

取柠檬酸和双氧水质量分数分别为最佳值 10% 和 15%, 稳定剂 F 质量分数 15%, 缓蚀剂 E 质量分数 1%, 钝化时间 60 min, 考察不同钝化温度对钝化效果的影响, 结果如图 4 所示.

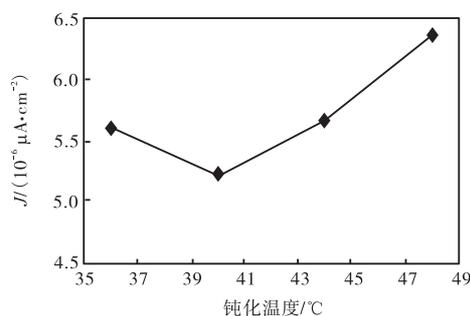


图 4 钝化温度对自腐蚀电流密度的影响

Fig.4 Effect of passivation temperature on corrosion current density

由图 4 可知, 当温度为 40 °C 时, 自腐蚀电流密度值最小. 小于 40 °C 时, 随着温度的升高, 自腐蚀电流密度值降低, 耐腐蚀性也越好; 超过 40 °C, 随着温度的升高, 自腐蚀电流密度值反而越小, 耐腐蚀性能也就越差. 因为在较低温度下, 反应缓慢, 形成的钝化膜的质量不好, 所以, 随着温度的升高, 形成的钝化膜的质量也就越好. 但温度并非越高越好, 因为温度越高, 双氧水越容易分解, 且缓蚀剂的缓蚀效率降低并且金属反应的速度也加快, 会影响钝化效果. 所以, 随着温度的升高, 钝化膜的质量上升到一定值后随之下降, 并且下降的趋势越来越大. 由此可知, 在 40 °C 时钝化效果最佳.

## 2.2 正交实验

选取柠檬酸质量分数、双氧水质量分数、温度和

钝化时间 4 个因素进行  $L_9(3^4)$  正交实验,正交实验结果见表 2。

表 2 正交实验结果

Tab.2 Orthogonal experiment results

实验号	(A) 柠檬酸质量分数/%	(B) 双氧水质量分数/%	(C) 温度/°C	(D) 钝化时间/min	$J/(10^{-6} \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
1	5	5	30	60	7.853
2	5	10	40	90	6.983
3	5	15	50	120	7.022
4	10	5	40	120	6.092
5	10	10	50	60	5.220
6	10	15	30	90	5.998
7	15	5	50	90	6.703
8	15	10	30	120	7.011
9	15	15	40	60	5.437
$k_1$	7.286	6.883	6.954	6.170	
$k_2$	5.770	6.405	6.171	6.561	
$k_3$	6.384	6.152	6.315	6.708	
极差 $R$	1.516	0.731	0.783	0.538	

由表 2 可知,因素 A 极差最大,C、B 次之,D 最小,即柠檬酸质量分数是影响耐蚀性好坏的最主要因素,而双氧水质量分数和温度对结果影响次之,钝化时间影响较小。比较  $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_3$  值,可知优选方案为  $A_2B_3C_2D_1$ ,该方案在现有实验方案中并未出现,而正交实验中实验 5 的效果是最好的,为此对优选方案  $A_2B_3C_2D_1$  和实验 5 进行了对比实验,结果发现,优选方案  $A_2B_3C_2D_1$  的效果更佳,根据测量值,得到最佳的钝化方案:柠檬酸质量分数 10%,双氧水质量分数 15%,温度 40 °C,钝化时间 60 min. 在此条件下自腐蚀电流密度为  $5.210 \times 10^{-6} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

## 2.3 最佳方案与传统法和未钝化试样的比较

将此最佳方案与传统硝酸法(硝酸 30%,氢氟酸 5%,40 °C,60 min)和未钝化试样(只经过前处理)进行对比,结果见表 3。通过对比可发现,经新型的柠檬酸配方钝化后自腐蚀电流密度为  $5.210 \times 10^{-6} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,比传统配方钝化后的自腐蚀电流密度  $6.098 \times 10^{-6} \mu\text{A}/\text{cm}^2$  效果好。分析原因,传统方法中钝化液硝酸首先和表面的游离铁起反应,当游离铁浓度减少时,不锈钢中的其他成分会和硝酸反应而被除去。这就很大程度上限制了最终钝化形成氧化铬膜的厚度,影响钝化效果。然而,柠檬酸的活性只能够和游离铁反应,不会影响其他金属成分。柠檬酸对铁的活性比对铬的活性强,能有效地从不锈钢表面去除铁,而双氧水具有强氧化性,能使不锈钢更好地形成稳定的氧化膜。另外,柠檬酸为有机酸,对环境的污染负荷小,

对设备的要求不高,经济效益和环境效益都有大幅度提升。

表 3 最佳方案与传统法的比较

Tab.3 Result of comparison the optimum parameters with the traditional method

方案	$J/(10^{-6} \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
未钝化	7.876
传统法	6.098
本文最佳方案	5.210

## 3 结 论

(1) 柠檬酸双氧水钝化液较优的钝化工艺为:柠檬酸质量分数 10%、双氧水质量分数 15%、温度 40 °C、钝化时间 60 min. 不同因素对钝化效果的影响顺序为:柠檬酸质量分数 > 双氧水质量分数 > 钝化温度 > 钝化时间。

(2) 由对比实验可以看出,经过柠檬酸钝化后的不锈钢试样耐蚀性明显优于未经处理和传统法钝化过的试样,进一步证实了柠檬酸双氧水钝化工艺的可行性。

## 参考文献:

- [1] 汪轩义,吴荫顺,张琳,等. 不锈钢钝化膜研究进展[J]. 材料导报,1999,13(3):13-14.

(下转第 61 页)