

密 別：
內 部

科 研 成 果 报 告

热交换器酸洗缓蚀剂试验阶段报告

丁 亚 平、元 歪 妹

北 京 一 九 四 所

一 九 七 二 年 五 月 日

毛主席语录

节省每一个铜板为着战争和革命事业，为着我们的经济建设，是我们会计制度的原则。

我们的方针要放在什么基点上？放在自己力量的基点上，叫做自力更生。

热交换器酸洗缓蚀剂试验阶段报告

为了节省大量的不锈钢，热交换器设想采用新型结构，关键在于同时解决碳钢和不锈钢的酸洗除垢缓蚀剂。对于普通碳钢有较好的缓蚀作用，在此基础上，我们寻找适用于不锈钢的盐酸除垢缓蚀剂，通过试验有了初步看法，但要寻找去垢率高，对金属缓蚀率又高，既价廉、又无毒性的酸洗除垢缓蚀剂，还有待于进一步试验，现将本阶段的试验进行小结，供设计同志参考。

试验方法

1、样品准备

不锈钢样品 正个试验过程中所采取的 1Cr18Ni9Ti 样品有两部分。

1 > 1号样品是进口管材不锈钢由本所工厂加工成 $\phi 13$ (外径) $\times 30$ (高) $\times 1$ (壁厚) 毫米的园柱状样品，加工以后，试样经酸处理，用水冲洗干净，再在丙酮中浸泡几分钟，吹风机吹干，干燥，称重，备用。

酸处理在 45% 的水 + 5% 的浓硝酸 + 50% 浓盐酸溶液中进行 1.

—20分钟，溶液温度 $40^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ ，取出，立即在浓硝酸中出光。

2、2号样品是大连钢厂生产的 $10\text{Cr}18\text{Ni}9\text{Ti}$ 不锈钢，经过我们自己在机床上裁，手工锉加工成 $42\times 17\times 1$ 毫米的片状样品，用煤油擦净油污然后用去污粉洗净，或经过酸处理去油污，都再在丙酮中浸泡几分钟，吹风机吹干，干燥，称重，备用。

碳钢样品 3号碳钢由本所工厂加工成 $40\times 15\times 1$ 毫米的片状试样，再用1号砂纸打磨至光洁度为 $\nabla\nabla 6$ ，用丙酮擦洗干净，干燥，称重，备用。

2、腐蚀介质的制备

所有腐蚀介质采用工业盐酸（含量35%）和去离子水（水的比电阻为 0.5×10^6 欧姆—厘米左右）配成。

3、试验方法

三块样品备用尼龙丝线吊起，浸泡在置于锥形瓶内的500ml盐酸或盐酸缓蚀剂中，锥形瓶放在恒温水浴中，进行试验，到达一定时间后，取出样品（本报告中，所有的试验均进行了48小时），表面上的腐蚀产物用去污粉刷洗干净后，再在丙酮中浸泡几分钟，吹干干燥，进行腐蚀评定。

4、腐蚀评定方法

1、均匀腐蚀速度和缓蚀率

采用减重法求取，由腐蚀试验前后重量的变化（ $G_0 - G_1$ ）和样品的表面积（ S_0 ），试验时间（ t ）求均匀腐蚀速率。

$$K = \frac{G_0 - G_1}{S_0 t} \quad \text{用克/米}^2 \text{小时表示}$$

$$\pi = \frac{K}{d} \quad (d \text{ 是金属的比重}) \text{ 用} \frac{\text{毫米} \times 10^{-4}}{\text{时}} \text{ 表示}$$

$$\text{缓蚀率 } Z = \frac{K_0 - K}{K_0} \times 100 \%$$

K_0 ——不加入缓蚀剂时的腐蚀速度

K ——加入了缓蚀剂后的腐蚀速度

$z >$ 局部腐蚀 用金相显微镜观察局部腐蚀情况测定腐蚀深度。

4、隙缝的构成

在设备中，当具有不锈钢和碳钢的接触结构或隙缝结构时，往往在此处造成接触腐蚀或隙缝腐蚀，因此必须进行接触腐蚀试验或隙缝腐蚀试验，在试验中，隙缝是这样构成的：

在不锈钢与碳钢之间，两端填上厚为 0.05 毫米的聚四氟乙烯薄膜 2、4、7、10、13 片，两端用尼龙线扎紧，分别构成了 0.1、0.2、0.35、0.50、0.65 毫米的隙缝；不锈钢与碳钢重合起来，用尼龙线扎紧，则为不锈钢和碳钢接触样品；不锈钢和碳钢一端接触，另一端填上 10 片聚四氟乙烯薄膜，构成 0——0.5 毫米的隙缝。

试验结果和讨论

一、不锈钢在盐酸中的均匀腐蚀

为了找寻不锈钢的盐酸除垢缓蚀剂，首先要对不锈钢在盐酸中的腐蚀行为进行了解。

1. 盐酸浓度对不锈钢腐蚀的影响。

表1和图1示出了在不同温度下，不锈钢的腐蚀速度随着盐酸浓度的增加而增大。

表一、盐酸浓度对不锈钢腐蚀速度的影响

	5 %		7 %		10 %		15 %		20 %		30 %			
	K	π	K	π	K	π	K	π	K	π	K	π		
50 °C	3.70	3.42	4.62	5.85	3.38	3.08	12.87	16.39	4.07	51.5	95.1	120.3	360.9	456.3
0 °C	3.09	2.71	7.84	9.85	11.69	14.8	23.3	35.8	39.3	113	163.3	266.7	730.9	925.3
50 °C	3.54	1.66	11.43	113.1	25.36	32.1	83.1	105.3	299.1	378.6	529.5	670.3	1340	1697
60 °C	12.8	16.3	21.7	127.5	46.1	58.4	206.6	261.5	567.2	718	1110	1405	2158	2732

试验采用大连钢厂生产的 1Cr18Ni9Ti 不锈钢

2. 盐酸温度对不锈钢腐蚀的影响

从表 1 和图 2 同样可以看到随着盐酸温度的升高, 腐蚀速度增大。

3. 加工工艺对腐蚀性能的影响

曾采用过二种样品进行试验, 结果表明腐蚀性能差异很大, 见表 3 和图 3。

表二、不同加工工艺样品的腐蚀速度 (π) 用毫米 $\times 10^{-4}$ / 时表示

浓 度	3 %	5 %	7 %	10 %	15 %	20 %	30 %
50 °C	1号样品 0.61	1.5	4.34	6.21	48.4	94.3	267
	2号样品 10.61	18.1	32.1	105.3	378.6	670.3	1697
60 °C	1号样品 1.07	3.12	6.10	12.3	33.5	243	1368
	2号样品 10.2	37.5	58.4	261.5	718	1405	2732

从表二和图3表明了二种样品由于他们的加工工艺，表面加工情况不一，因此在腐蚀介质中的稳定性就不一样。1号样品来源于进口管材，3号样品来源于国产板材，它们的加工过程不同，并且，它们的表面光洁度也不同，2号样品是我们自己加工的，表面加工比较粗糙，尤其是四周，因此，它要比精细加工的1号样品来的不稳定，抗腐蚀性能更差，在样品的四周比样品中间腐蚀更严重，更是证明了表面加工的状况对腐蚀性能的影响

二、不锈钢的盐酸缓蚀剂

1. 缓蚀剂的筛选

我们对14种已经适用于碳钢的盐酸缓蚀剂，在不锈钢上进行筛选，结果见表三

表三、 各种缓蚀剂的腐蚀速度和缓蚀率^{*}

溶 液 号	溶 液 组 成	温 度 (°C)	样品腐蚀速度		缓 蚀 率 (%)
			K	π	
1	3 % 盐酸 + 0.2 % 烏洛 托品	30	3.034	3.84	—
		40	4.77	6.04	21.7
		50	0.525	0.665	—
		60	0.75	0.947	11.6
2	3 % 盐酸 + 0.2 % 烏洛 托品 + 0.3 % 硫脲	30	0.156	0.198	94.2
		40	0.219	0.277	96.6
		50	0.281	0.356	41.5
		60	0.457	0.578	46.1

溶液号	溶液组成	温度	样品腐蚀速度		缓蚀率
			K	π	
3	3 % HCl + 0.2% 烏洛托品 + 0.5 % 硫脲	30	0.142	0.180	94.7
		40	0.149	0.246	97
		50	0.268	0.34	44.1
		60	0.492	0.622	41.8
4	3 % HCl + 0.2% 烏洛托品 + 1.0% 硫脲	30	0.141	0.179	94.8
		40	0.211	0.280	96.6
		50	0.334	0.423	30.5
		60	0.527	0.667	37.8
5	5 % HCl + 4 Kg/m ³ 烏洛托品 + 1 % 纯碱	30	0.868	1.099	81.2
		40	3.61	4.57	53.7
		50	2.572	3.19	/
		60	2.095	2.64	15.1
6	10 % HCl + 0.4% 烏洛托品	30	1.61	2.04	87.5
		40	5.68	7.19	79.9
		50	1.74	2.204	73.2
		60	4.375	5.54	71.3
7	10 % HCl + 0.4% 烏洛托品 + 0.3% As_2S_3	30	0.064	0.081	99.5
		40	0.121	0.154	99.56
		50	0.100	.122	98.5
		60	0.125	.	99.2

溶液号	溶液组成	温 度	样 品 腐 蚀 速 度		缓 蚀 剂 率
			K	π	
8	10% HCl + 0.6% 烏洛托品 + 0.2% As ₂ O ₃ + 0.2% 脲素	30	0.033	0.042	99.74
		40	0.064	0.081	99.77
		50	0.071	0.09	98.9
		60	0.083	0.105	99.46
9	10% HCl + 10% 烏洛托品 + 0.075 g (***) As ₂ O ₃	30	0.216	0.273	98.3
		40	1.084	1.373	96.18
		50	0.168	0.213	97.4
		60	0.332	0.420	97.8
10	20% HCl + 0.8% n6-5	30	2.73	3.45	97.1
		40	7.681	9.72	95.30
		50	3.67	4.65	94.6
		60	11.42	14.4	99.34
11	20% HCl + 0.01% As ₂ O ₃ + 0.8% n6-5	30	1.86	2.36	98.04
		40	6.02	7.62	96.31
		50	3.05	3.78	96
		60	11.23	14.2	99.38
12	15% HCl + 7.5 Kg / T 沈1-3 + 7.5 g (***) As ₂ O ₃ + 10 Kg / T 乙醇	30	5.37	6.80	86.8
		40	2.53	4.20	96.3
		50	1.06	2.10	95.7
		60	0.97	0.77	91

溶液号	溶液组成	温度	样品腐蚀速度		缓蚀率
			K	π	
13	30 % HCl +14.3 $\frac{\text{Kg}}{\text{T}}$ 沈 1-D 14.3 $\frac{\text{g}}{\text{T}}$ As_2O_3 +10 $\frac{\text{Kg}}{\text{T}}$ 乙醇	30	0.978	1.24	99.73
		40	20.9	26.45	97.03
		50	26.75	33.89	87.3
		60	41.6	52.7	96.1
14	7% HCl +0.0% 烏洛托品	30	0.91	1.15	85.7
		40	4.48	5.67	61.6
		50	1.06	1.35	69
		60	2.46	3.12	48.9

* 30°C 40°C 的试验采用 2 号样品, 50°C 60°C 的试验采用 1 号样品。

** $\frac{g}{L} = \frac{\text{克}}{\text{升}}$

*** $\frac{g}{T} = \frac{\text{克}}{\text{吨}}$

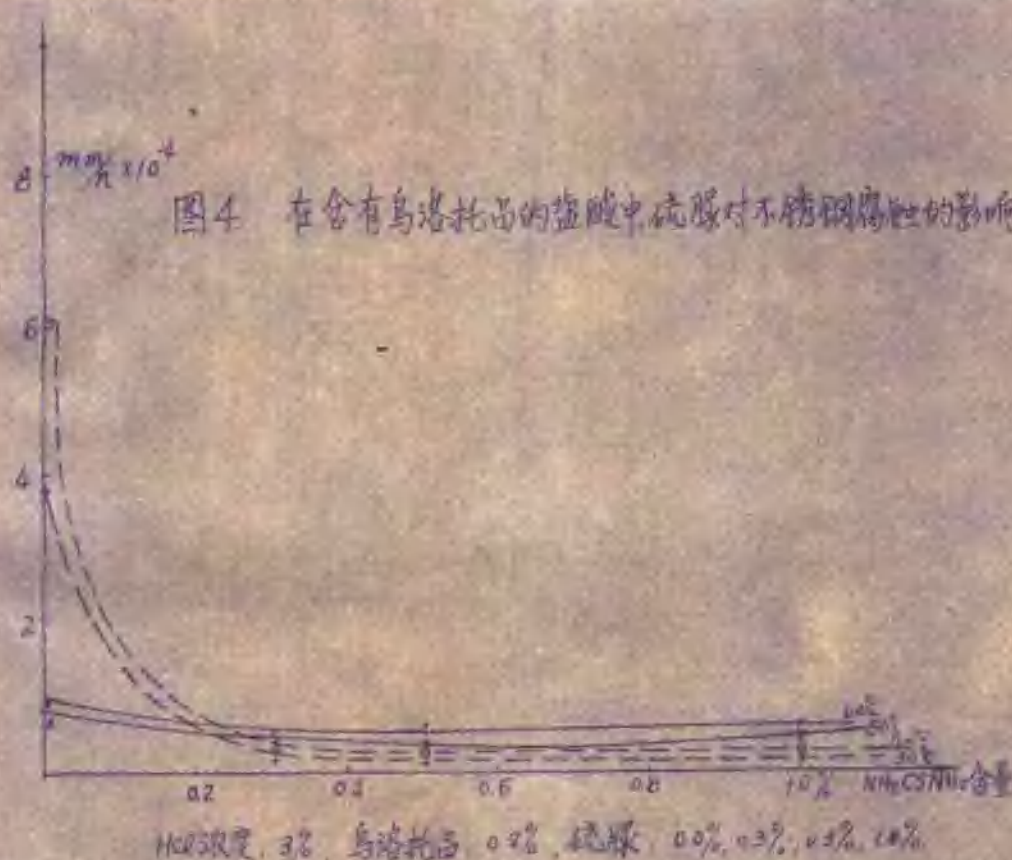
我们对由烏洛托品, AS_2O_3 、脲素组成的三组分缓蚀剂, 作了进一步试验, 试图降低 AS_2O_3 的含量, 试验中, 盐酸浓度10%, 试验温度50℃, 时间48小时, 采用2号样品, 试验结果见表四。

表四. 烏洛托品, AS_2O_3 、脲素三组分缓蚀剂的缓蚀率

溶液号	缓蚀剂添加量 (箭头表示与2号组成比较, 含量是增加还是减少的情况)			缓蚀率		缓蚀率
	烏洛托品 (%)	三氧化二砷 (%)	脲素%	K	π	
2(1)	0.6—	0.05 ↓	0.2	0.423	0.535	99.49 %
2(2)	1 ↑	0.05 ↓	0.6 ↑	1.079	1.367	99.7 %
2(3)	0.6—	0.1 ↓	0.2 —	0.366	0.463	99.56 %
2(4)	0.8 ↑	0.1 ↓	0.2 —	0.203	0.257	99.74 %
2(5)	0.8 ↑	0.1 ↓	0.4 ↑	0.352	0.445	99.59 %
2(6)	0.8 ↑	0.2	0.4 ↑	0.085	0.108	99.81 %

实验结果表明, 由烏洛托品, As_2O_3 和脲素组成的三组分缓蚀剂, 对 10% 盐酸具有极高的抑制作用, 缓蚀效率基本上在 99% 以上。当在 10% 盐酸中三组分的增加量为 烏洛托品 0.6%, As_2O_3 0.2% 时, 具有最好的缓蚀效果, 缓蚀速度 < 0.1 毫米/年, 温度变化对缓蚀效果稍有影响, 随着温度的升高, 缓蚀速度增大 (见表三), 但在 $30^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 温度范围内, 其缓蚀率变化不大。

2、缓蚀剂的添加量对缓蚀盐酸的缓蚀性能影响



三、碳钢和不锈钢的接触腐蚀

1、试验条件

样品 采用 1Cr18Ni9Ti 不锈钢和 3 号碳钢

腐蚀介质 10% HCL + 0.6% 乌洛托品 + 0.2% As_2O_3

温度 50 °C + 0.2% 酵素

2、表面观察, 均匀腐蚀速率

金 属 类 别	陈 缝 (mm)	表 面 状 况	K	π
碳 钢	0.1	接触面: 在填聚四氟乙烯的面头腐蚀严	0.228	0.291
	0.2	重, 在此局部腐蚀区域内, 四周腐蚀更	0.276	0.351
	0.35	甚发黑, 有明显的边界, 边界内部稍轻	0.217	0.277
	0.50	腐蚀区域部分发亮, 在造成陈缝的中部	0.235	0.300
	0.65	没见异常 (图五)	0.221	0.252
	0-0.5	接触面: 在填聚四氟乙烯的一端有局部	0.281	0.359
	0	腐蚀, 不填的一端没有 (图六)		
不 锈 钢	0	有腐蚀较深, 范围较小的局部腐蚀 (图七)	0.225	0.287
	0.1	不锈钢与碳钢不接触的外面出现花纹, 接触面未见异常。	0.0601	0.076
	0.2		0.0484	0.0813
	0.35		0.0633	0.0801
	0.50		0.0522	0.0661
	0.65		0.0668	0.0846
	0-0.5	均没见异常	0.00641	0.00811
钢	0	均没见异常	0.00443	0.00561



图 (五)

(1)

在隙缝 $0.1 \rightarrow 0.65$ 的样品中,

碳钢接触面的表面状况:

在填聚四氟乙烯的两端, 有局部腐蚀, 中部没见异常情况。



图 (五)

(2)

在隙缝 $0.1 \rightarrow 0.65$ 的样品中, 碳钢不与不锈钢接触的表面的表面状况, 没见异常。

图六



在隙缝0—0.5的样品中，碳钢接触面的表面状况：

在填聚四氟乙烯的一端，有局部腐蚀不填的另一端和其它区域均未见异常情况。

图七



在碳钢与不锈钢接触的样品中，碳钢接触面的表面状况：

有腐蚀较投，范围较小的局部腐蚀，样品(1)，中部的点坑面积是

$2 \times 1 \text{ (mm)}$ } 坑深
样品(2)，坑面积是 } 0.3 mm

$1.6 \times 1.3 \text{ (mm)}$

样品(3)，坑面积是

$5 \times 4 \text{ (mm)}$ ，坑深 0.02 mm
• 15 •

3、局部腐蚀。

碳钢样品上的局部腐蚀发生在填聚四氟乙烯的两端，在碳钢与不锈钢的接触样品中又发生了腐蚀较深，范围较小的局部腐蚀，从金相观察，这些局部腐蚀的情况是一致的，深度由0.02毫米至0.2毫米。

我们采用聚四氟乙烯作为两头的填片，来造成样品中部的隙缝，由于两端用尼龙线扎紧，却带来了金属两端不锈钢与填片，碳钢与填片之间更加细小的隙缝，在这里发生了真正的隙缝腐蚀。

在不锈钢与碳钢之间，隙缝0.1→0.65毫米，未见隙缝腐蚀。

在不锈钢与碳钢接触的样品中，不锈钢的腐蚀大为减少，这可以认为此时不锈钢是阴极，因而得到了保护。

结 论

1、不锈钢在未缓蚀的盐酸中发生很大腐蚀，并且腐蚀速度随温度和盐酸浓度的增加很快增加。

2、不锈钢在含有0.6% 烏洛托品，0.2% As_2O_3 ，0.2% 脲素的10%盐酸中具有很高的缓蚀作用。

3、当碳钢与不锈钢造成的隙缝大于0.1毫米时，隙缝对不锈钢腐蚀不发生影响，不锈钢与碳钢接触时，不锈钢得到保护。