

12/51-50

冲刷与腐蚀的交互作用与耐冲刷腐蚀合金设计*

郑玉贵 姚治铭 张玉生 魏翔云 柯伟

(中国科学院金属腐蚀与防护研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110015)

摘要 通过旋转失重实验研究了两种 σ 相强化的候选材料 S1, S2 和作为对比的 316L 在 10% H_2SO_4 +15% 刚玉砂介质中的冲刷与腐蚀的交互作用规律及其与耐冲刷腐蚀合金设计的关系。结果表明, 低含量、小尺寸的 σ 相对 S1 钢 (Cr25-Ni25-Mo5) 耐蚀性的影响不明显, 仅能提高其低流速条件下的抗冲刷性能。相反, 高含量、大尺寸的 σ 相能显著提高 S2 钢 (Cr30-Ni22-Mo3) 在各种流速条件下的抗冲刷性, 从而导致其交互作用和总失重率显著降低。尽管其耐蚀性相对很差, 冲刷和腐蚀交互作用失重率是冲刷腐蚀总失重率的良好表征。寻求耐蚀性与耐冲刷性能间的最佳平衡以使交互作用量最小, 是发展抗冲刷腐蚀材料的最佳途径。

关键词 冲刷腐蚀, 交互作用, σ 相, Cr-Ni-Mo 不锈钢

中图分类号 TG172.85, TG172.2

文献标识码 A

耐冲刷腐蚀合金

文章编号 0412-1961(2000)01-0051-04

TG172.2
TG172.1

EROSION-CORROSION SYNERGISM AND EROSION-CORROSION RESISTANT ALLOY DEVELOPMENT

ZHENG Yugui, YAO Zhiming, ZHANG Yusheng, WEI Xiangyun, KE Wei

State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Corrosion and Protection of Metals, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015

Correspondent: ZHENG Yugui, professor, Tel: (024)23915895, Fax: (024)23894149,

E-mail: ygzheng@icpm.syb.ac.cn

Manuscript received 1999-07-16, in revised form 1999-09-28

ABSTRACT The erosion-corrosion experiments of 316L and two Cr-Ni-Mo stainless steels S1, S2 were conducted in 10% H_2SO_4 + 15% corundum sand to quantify the contributions of erosion, corrosion as well as their synergistic components to the total wear weight loss. The results showed that compared with 316L, S1 steel containing relatively small amounts of hardening phase (σ) has higher corrosion resistance and improved erosion resistance at low flow velocity and keeps the same erosion resistance as 316L at high flow velocity. Therefore, relatively low synergistic and total weight loss rate of S1 is attributed to its good corrosion resistance. Conversely, compared with the above two steels, S2 steel containing larger amounts of σ phase with large size has very small erosion, synergistic and total weight loss rate though its corrosion resistance is very poor. Consequently, under severe erosion-corrosion conditions, though increasing corrosion resistance is beneficial to decreasing synergistic weight loss rate, increasing erosion resistance by large amounts of σ phase is more efficient to reduce total weight loss rate. So, the optimization of the balance between erosion and corrosion resistance to achieve the least synergism and total weight loss rate is an appropriate way to develop the materials for slurry erosion-corrosion resistance.

KEY WORDS erosion-corrosion, synergism, sigma phase, Cr-Ni-Mo stainless steel

冲刷腐蚀是机械性冲刷和腐蚀性介质电化学腐蚀的联合作用。为了解决液-固双相流冲刷腐蚀问题, 人们曾做过许多努力, 试图寻找合适的解决办法, 而设计和发展适合的耐磨耐蚀材料是重要的, 有时甚至是唯一的解决冲刷腐蚀的方

法。根据对该种损伤的不同认识, 人们所采取的途径也不尽相同^[1-6]。有些人将该类损伤归结为冲刷或磨损, 因而采用传统的耐磨材料如镍硬铸铁、白口铸铁和极高硬度的金属陶瓷(如 WC/Co-Cr)。但较差的加工性能以及腐蚀性能常使这些材料难于应用到腐蚀性较强的介质环境。另一些人更关注于耐蚀性, 并试图使用普通的不锈钢来对付冲刷腐蚀, 但较低的硬度使它们难以抵抗高含固量的液-固双相流的机械冲刷。实际上, 耐冲刷腐蚀材料应有与传统的耐磨合金与耐蚀合金不同的设计和发展思路^[7]。由于冲刷和腐蚀间常常相互促进从而产生较大的交互作用, 因此, 耐冲刷腐蚀

* 国家自然科学基金青年项目 59601014 和重点项目 59831030

联合资助

收到初稿日期: 1999-07-16, 收到修改稿日期: 1999-09-28

作者简介: 郑玉贵, 男, 1965 年生, 研究员, 博士

合金设计时应把重点放在如何减小冲刷和腐蚀间的交互作用上。调整材料的化学成分或组织结构(热处理),既影响其冲刷性能,也影响其腐蚀性能。当改善抗冲刷性和耐蚀性相互矛盾时,寻求耐蚀性和耐磨性的最佳搭配以使两者间的交互作用项最小,有可能是发展耐冲刷腐蚀材料的最佳途径。

除形变强化和微合金化外,第二相强化也是常采用的手段。碳化物是最常用的硬化相。有研究表明,高铬铸铁中的碳化物的体积分数为 35% 时其耐磨性最好^[6]。但碳化物与其相邻的基材之间有较强的电化学性能差别,这会引致较高的相界腐蚀速度,因此,它很难应用于腐蚀性较强的介质。相反, σ 相因其较高的硬度以及与基体间相对较小的电化学差异,在满足综合机械性能的条件下,很可能适合于在强腐蚀介质条件下用来强化材料的耐冲刷腐蚀性能^[9]。国外有关研究也表明,只有 σ 相含量(体积分数)高于 21%,SAF2205 在质量分数为 10% 的 H_2SO_4 中的腐蚀速率才会显著地提高^[9]。本文通过对两种 σ 相强化的候选材料 and 对比材料 316L 的冲刷与腐蚀的交互作用的研究,探索耐冲刷腐蚀材料的设计原则。

1 实验方法

1.1 材料与介质

选择两种 σ 相强化的候选材料分别记作 S1 和 S2,另以 316L 作为对比材料。3 种材料的主要化学成分和硬度如表 1 所示(其中 316L 为供货态, S1 和 S2 为时效态), S1: 850 °C, 5 h, 空冷; S2: 950 °C, 8 h, 空冷。

表 1 实验材料的化学成分和硬度

Table 1 Main chemical composition and hardness of tested materials

Material	Content, mass fraction, %				Hardness HB
	C	Cr	Ni	Mo	
316L	0.024	17.32	14.24	3.10	156
S1	0.035	25.66	24.67	4.88	351
S2 ¹⁾	<0.2	30	22	3	363

1) nominal composition

采用强酸性介质的 10% H_2SO_4 + 15% 刚玉砂(均为质量分数)水溶液,这是一种简化了的典型工业介质环境。刚玉砂的粒径为 250—315 μm , 硬度 HV 为 2200—2300。

1.2 实验装置及方法

实验装置为经改装的料浆罐式设备。试样镶嵌在聚四氟乙烯圆盘的边沿上,圆盘浸于液-固双相介质中,控制圆盘转速以使试样线速度在 0—18 m/s 范围内无级可调,并可测量试样的电化学行为。为减少固相沉淀,圆盘下装有搅拌桨。罐壁装有挡板以增加试样与溶液间的相对速度。装置和试样的细节见文献[10]。

1.3 V_T , V_E 和 V_C 的测试

冲刷腐蚀总失重率 V_T 和纯冲刷失重率 V_E 用旋转失重法测试,实验周期为 4 h,其中 V_E 是在恒电流阴极保护条件下测得的,据实验标定并参照文献[1],确定阴极保护电

流为 122 mA/cm², 相对应的电位在 -1.0—-1.3 V(SCE) 范围,以保证材料得到完全保护,并且不会因过保护而引起氢致磨损增量^[11]。纯腐蚀速率即是无冲刷影响下的腐蚀速率,故把静态腐蚀速率作为纯腐蚀速率。静态腐蚀速率 V_C 由同一介质的静态浸泡试验求得,周期为 72 h,平行试样 5 个。冲刷腐蚀失重实验后,试样经酒精清洗,再进行扫描电镜观察。

2 实验结果

相对于 316L 而言, S1 和 S2 的硬度很高(见表 1),其组织结构见图 1。经金相和 XRD 分析, S1 和 S2 的基体为奥氏体(γ),其它组织为 σ 相,少量二次奥氏体(γ')和颗粒状 $M_{23}C_6$ 。与 S1 相比, S2 表面分布有更大、更多的针状 σ 相。

图 2 示出了 3 种材料的纯腐蚀失重率(V_C)。从图可见, 316L 和 S1 具有非常优异的耐蚀性,高含量的耐蚀合金元素 Cr, Ni 和 Mo 使得 S1 的耐蚀性更佳。虽然图 1a 中可以发现许多细小的针状 σ 相,但非常低的腐蚀速度表明, S1 中的 σ 相含量对其均匀腐蚀性能影响不大。相反,尽管 S2 的耐蚀元素含量也很高,但均匀分布在其基体中的



图 1 实验材料的显微组织

Fig.1 Microstructures of the tested steels

(a) S1 (b) S2

大而多的针状 σ 相及碳化物显著降低了 S2 的耐蚀性。

3 种材料冲刷腐蚀总失重率 (V_T)、纯冲刷失重率 (V_E) 和冲刷与腐蚀的交互作用失重率 (V_S) 随流速的变化如图 3 所示, 其中 $V_S = V_T - V_E - V_C$ 。可见, V_S 和 V_T 的变化规律相同, 即随流速的提高, 每种材料的 V_S 和 V_T 均增大。在同一流速条件下, V_S 和 V_T 按 316L, S1 和 S2 的次序减小。纯冲刷失重率 (V_E) 与上述两者的变化规律有些不同, 低速条件下 (5 m/s), S1 的纯冲刷失重率明显低于 316L;

但高速条件下, S1 的纯冲刷失重率与 316L 相同或略高。相反, S2 在所有流速条件下均表现出优异的抗冲刷性能。

3 讨论

冲刷腐蚀总失重率取决于纯腐蚀、纯冲刷以及更重要的交互作用失重率。比较 S1 和 316L 的失重结果可以看出, 提高耐蚀性不但减小了纯腐蚀本身, 而且更重要的是减少了交互作用失重, 这是 S1 冲刷腐蚀总失重率显著降低的主要原因。但 S1 中低含量, 小尺寸的 σ 相仅能在低速条件下显著提高其抗冲刷性能。而在高流速条件下, 其抗纯冲刷性能反而略差于 316L, 这可能是低 Ni 含量的 316L 的应变强化能力高于 S1 的缘故^[7]。相反, 尽管 S2 因基体中耐蚀合金元素的贫乏引起纯腐蚀性能的显著恶化, 但其中大尺寸、高含量的 σ 相使得纯冲刷失重率在所有流速条件下均显著降低, 这也是导致交互作用和总失重率显著降低的主要原因。形貌观察 (图 4) 表明, 彼此交错的针状 σ 相均匀分布在试样表面, 并有效阻止了液-固双相流的冲刷。因此, 在以冲

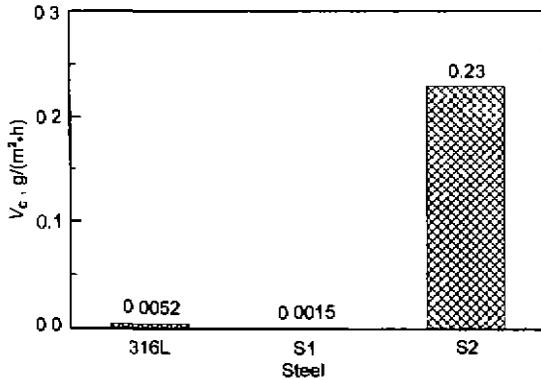


图 2 3 种材料的纯腐蚀失重率

Fig.2 Pure corrosion rate (V_C) of the three steels

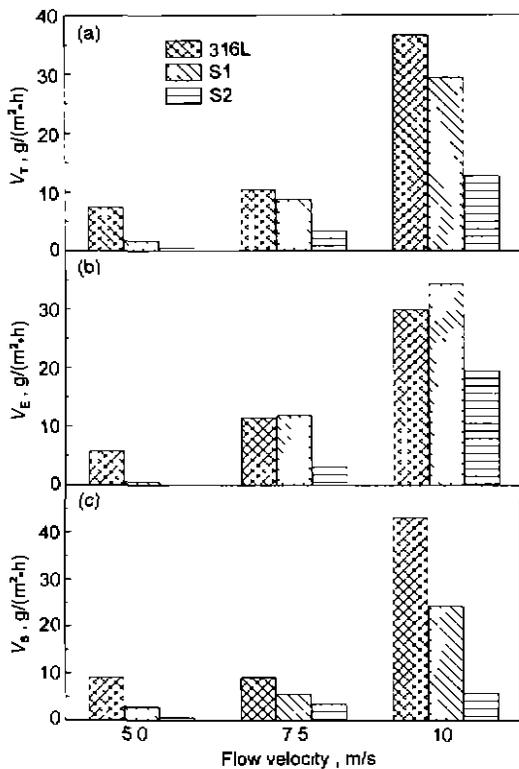


图 3 3 种材料的冲刷腐蚀总失重率、纯冲刷失重率和冲刷与腐蚀的交互作用失重率随流速的变化

Fig.3 Total erosion-corrosion rate V_T (a), pure erosion rate V_E (b) and synergistic weight loss rate V_S (c) of the three steels as functions of flow velocity



图 4 S2 在 10% H_2SO_4 + 15% 刚玉砂介质中冲刷腐蚀形貌

Fig.4 Morphologies of the total erosion-corrosion specimen of S2 in 10% H_2SO_4 + 15% corundum sand (60#) at 5 m/s (a) low magnification (b) high magnification

刷为主的酸性介质条件下,应用数量多的大尺寸 σ 相来强化材料是降低交互作用和总失重率更为有效的方法.冲刷与腐蚀的交互作用包括两部分:冲刷引起的腐蚀失重增量 $V_{s(ec)}$ 和腐蚀引起的冲刷磨损增量 $V_{s(ce)}$.它与硬度和静态腐蚀率均有关系,但不是简单的对应关系,调整合金成分和组织结构均需考虑其对 $V_{s(ec)}$ 和 $V_{s(ce)}$ 的影响^[12].比较S1和S2的实验结果可以发现,当改善抗冲刷性和耐蚀性相互矛盾时,寻求耐蚀性和耐磨性的最佳搭配以使两者间的交互作用项最小是发展耐冲刷腐蚀材料的最佳途径.另外,比较图3a,c可以看出,3种材料交互作用失重率随流速的变化与总失重率随流速的变化趋势相同,这说明交互作用失重率是总失重率的良好表征.交互作用越小,耐液-固双相流冲刷腐蚀性能越好.

4 结论

(1) 提高材料耐蚀性或耐冲刷性能不但减小了纯腐蚀或纯冲刷失重率本身,更重要的是减小了交互作用程度,从而显著降低液-固双相流冲刷腐蚀总失重率.

(2) 低含量、小尺寸的 σ 相相对S1耐蚀性的影响不明显,仅能提高其低速条件下的抗冲刷性能.相反,高含量、大尺寸的 σ 相能显著提高S2在各种流速条件下的抗冲刷性,从而导致其交互作用和总失重率的显著降低,尽管其耐蚀性相对很差.

(3) 冲刷和腐蚀交互作用失重率是冲刷腐蚀总失重率的良好表征.寻求耐蚀性与耐冲刷性能间的最佳平衡以使交互

作用量最小,是发展抗冲刷腐蚀材料的最佳途径.

参考文献

- [1] Madsen B W. *Wear*, 1989; 134: 59
- [2] Ma N H, Rao Q C, Zhou Q D. *Wear*, 1989; 132: 347
- [3] Li J L, Tang J L. *Wear*, 1990; 138: 23
- [4] Shinogaya T, Yamamoto H, Wasaka S, Ishizuka M. *Kagaku Kagaku*, 1990; 54: 65
- [5] Chakraborty I, Basak A, Chatterjee U K. *Wear*, 1991; 143: 203
- [6] Fishman V. *International Conference on Advances in Corrosion and Protection*, Paper No.415, June 28th—July 3rd, 1992, UMIST, Manchester, UK
- [7] Li S Z, Jiang X X. *Corros Sci Protect Techniq*, 1995; 7: 122 (李诗卓, 姜晓霞. 腐蚀科学与防护技术, 1995; 7: 122)
- [8] Zhang Y S, Wei X Y, Zhang Y D. *Report on F7 Alloy*. Institute of Corrosion and Protection of Metals, The Chinese Academy of Sciences, 1992 (张玉生, 魏翔云, 张亚东. F7合金鉴定材料. 中国科学院金属腐蚀与防护研究所内部资料, 1992)
- [9] Potgieter J H. *Br Corros J*, 1992; 27: 219
- [10] Zheng Y G, Yao Z M, Long K, Li S C, Ke W. *Corros Sci Protect Techniq*, 1993; 5: 286 (郑玉贵, 姚治铭, 龙康, 李生春, 柯伟. 腐蚀科学与防护技术, 1993; 5: 286)
- [11] Yao Z M, Zheng Y G, Ke W. *Wear*, 1995; 186-187: 568
- [12] Wei X Y, Zheng Y G, Zhang Y S, Yao Z M, Zhang Y D, Zhang S P, Ke W. *Acta Metall Sin*, 1994; 30: A91 (魏翔云, 郑玉贵, 张玉生, 姚治铭, 张亚东, 张绍鹏, 柯伟. 金属学报, 1994; 30: A91)