

两种涂层和两种钢在液 / 固两相流中 冲刷与腐蚀的交互作用 *

张安峰 王豫跃 邢建东 李长久

(西安交通大学机械工程学院, 西安 710049)

摘要 用失重法和电化学法系统地研究了 20 钢基体、两种 Ni 基涂层 (Ni60JH 和 Delelo50) 以及对比材料 1Cr18Ni9Ti 不锈钢在液 / 固两相流 (5% H₂SO₄+15% 石英砂) 中冲刷与腐蚀的交互作用。实验表明: (1) 在冲刷速率为 5—10 m/s 时, Ni60JH 涂层的耐冲刷腐蚀性能比基体高 8—15 倍多, 并优于 1Cr18Ni9Ti 不锈钢; Delelo50 涂层的耐冲刷腐蚀性能比基体高 3—5 倍多。 (2) 随着冲刷速率的提高, 4 种材料的冲刷腐蚀交互作用失重率在冲刷腐蚀总失重率中所占比例显著增大, 由低速时的 45% 增加到高速时的 80%, 从而使冲刷腐蚀交互作用失重率在冲刷腐蚀总失重率中占主导地位。 (3) 在纯腐蚀中, Ni60JH 涂层和 1Cr18Ni9Ti 不锈钢以均匀腐蚀为主要特征, 而 Delelo50 涂层和 20 钢以选择性腐蚀为主要特征。

关键词 Ni 基合金涂层, 20 钢, 冲刷腐蚀, 交互作用, 液 / 固两相流

中图法分类号 TG174

文献标识码 A

文章编号 0412—1961(2004)04—0411—05

SYNERGISTIC EFFECTS BETWEEN EROSION AND CORROSION OF TWO COATINGS AND TWO STEELS IN TWO-PHASE FLOW

ZHANG Anfeng, WANG Yuyue, XING Jiandong, LI Changjiu
School of Mechanical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049

Correspondent: ZHANG Anfeng, Tel: (029)82668557, E-mail: zhangaf@mail.xjtu.edu.cn

Supported by the Scientific Research Foundation of Xi'an Jiaotong University (2001XJ103)
Manuscript received 2003-04-22, in revised form 2003-08-11

ABSTRACT The synergistic effects between erosion and corrosion of two high velocity oxy-fuel (HVOF) Ni-based coatings (Ni60JH and Delelo50) deposited on a low carbon steel in a liquid-solid two-phase flow were systematically investigated by a weight loss test method and an electrochemical method. And a stainless steel was compared to the two coatings and the substrate. The experiment results indicate: (1) At the erosion rate 5—10 m/s, the erosion-corrosion resistance of Ni60JH and Delelo50 coatings was 8—15 times and 3—5 times higher than that of the substrate, respectively. And the erosion-corrosion resistance of Ni60JH coatings slightly exceeded that of the stainless steel. (2) The weight loss rates of the synergistic effects between erosion and corrosion of the four types of materials changed from 45% to 80% of the total weight loss rates with the erosion rate increasing from 5 m/s to 10 m/s. The weight loss rates of the synergistic effects between erosion and corrosion were primary in the total weight loss rates of erosion and corrosion. (3) In the pure corrosion, the main corrosion characteristic of Ni60JH coating and stainless steel was the uniform corrosion, while that of Delelo50 coating and low carbon steel was the selective corrosion.

KEY WORDS Ni base coating, low carbon steel, erosion and corrosion, synergistic effects, two-phase flow

冲刷腐蚀是冲刷与腐蚀共同作用的过程, 包括材料的

电化学腐蚀过程和机械冲刷磨损。材料的总失重通常明显比单独的纯腐蚀和单纯冲刷失重之和大得多, 是材料受冲刷和腐蚀两个分量间的交互作用的结果^[1]。Zelders 于 1949 年首次提出腐蚀与磨损的交互作用时指出^[2]: 腐蚀磨损造成的材料流失量绝不是单纯腐蚀及干磨损失重之和, 它们之间的交互作用, 即腐蚀加速磨损, 磨损又促进腐蚀, 大

* 西安交通大学科学研究基金资助项目 2001XJ103

收到初稿日期: 2003-04-22, 收到修改稿日期: 2003-08-11

作者简介: 张安峰, 男, 1956 年生, 副教授, 博士

大地加速了材料的失效过程。这种现象一般出现在处于流动泥浆的零件中。例如：水泵的外壳、叶轮、阀体、弯管和T形管；近海处的石油、天然气^[3]、矿石处理和采矿业中的相关部件^[4]。大多数学者将重点放在研究金属材料冲刷腐蚀失重率及其机理上，从普通铸铁和碳钢到比较高级的奥氏体和双相不锈钢以及高级的镍基合金。遭受环境冲刷腐蚀的金属材料，需要有一个耐冲刷腐蚀的表面，因此工作表面应处理成耐冲刷腐蚀的特殊表面。与等离子热源相比，超音速火焰喷涂(HVOF)作为材料表面防护、强化及表面改性的重要方法，温度低而速度高，涂层致密结合强度高，工件变形小。与爆炸喷涂层相当，但使用成本低，且制作方便，优于电镀硬Cr层和喷焊层^[5-7]。如果在传统材料表面上喷涂一层特殊性能的涂层，有可能使传统材料的使用寿命成倍提高。然而，目前尚未有关HVOF喷涂镍基涂层在液/固两相流中的冲刷腐蚀交互作用的研究报道，本研究的目的是以普通碳钢为基体，用超音速火焰喷涂Ni60JH和Delelo50涂层与1Cr18Ni9Ti不锈钢比较，系统地研究超音速火焰喷涂层和不锈钢在液/固两相流中冲刷腐蚀的交互作用、冲刷腐蚀特性及其失效机制，为超音速火焰喷涂层在液/固两相流冲刷腐蚀工况中的实际应用提供理论依据。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料与喷涂工艺

以低碳钢(20钢)为基体，选用Ni60JH和Delelo50两种镍基金属粉末作为喷涂材料，Ni60JH和Delelo50均为典型的雾化球形粉末，1Cr18Ni9Ti不锈钢为对比材料。4种材料化学成分见表1。喷涂设备采用西安交通大学焊接研究所研制的CH-2000型超音速火焰喷涂(HVOF)系统，用丙烷为燃气，高压O₂为助燃气，N₂为送粉气。O₂的压力为0.55 MPa，流量为439 L/min；丙烷的压力为0.35 MPa，流量为35 L/min；N₂的压力为0.35 MPa，喷涂距离为210 mm。涂层厚度控制在450—550 μm。在喷涂前，用丙酮清洗试样表面，并采用20目的刚玉进行喷砂粗化处理。冲刷腐蚀试样直径为14 mm，长为14 mm，涂层厚度为0.5—0.6 mm。磨料为75目

(粒度为215—315 μm)的石英砂，硬度为HV1120，实验称重用感量为0.1 mg的光电分析天平。

1.2 实验条件与测试方法

实验在西安交通大学与济南试金集团共同研制的CF-2000型冲刷腐蚀实验机上进行，该试验机的细节及工作原理见文献[8]。动态实验条件为：温度25±1℃，冲蚀时间4 h，浆料5%H₂SO₄+15%石英砂(75目)，冲蚀角0°，相对线速度5和10 m/s，主轴转速530和1060 r/min，溶剂为蒸馏水。静态实验条件为：温度25±1℃，腐蚀时间144 h，介质5%H₂SO₄，pH值1.5，平行试样均为4个。电化学测试使用PS-168型电化学微机控制测量系统，采用恒电位法测试材料的极化曲线，并用Tafel直线外推法计算腐蚀失重率，实验条件同上，电化学试验参数及使用电极如下：A/D采样周期1 s，扫描速度0.5 mV/s，扫描范围-900—900 mV，参比电极为饱和甘汞电极(SCE)，辅助电极为铂电极。

材料的冲刷腐蚀总失重率W在5%H₂SO₄+15%石英砂浆料中用失重法获得；腐蚀失重率W'_c用电化学方法测定其极化曲线，然后用Tafel直线外推法测得腐蚀电流密度，由Faraday定律转换成失重率，并参照试样在无磨料的5%H₂SO₄介质中，在给定冲刷速率下运行4 h测得的失重率；冲刷失重率W'_e=W-W'_c；纯腐蚀失重率W_c为无冲刷影响的静态腐蚀144 h的失重率；纯冲刷失重率W_e用阴极保护法测得，实验表明，当阴极保护电位控制在-800 mV左右时，本研究所用材料的腐蚀电流几乎为零；冲刷腐蚀交互作用失重率ΔW_{ec}为腐蚀交互作用失重率ΔW_c与冲刷交互作用失重率ΔW_e之和。冲刷腐蚀交互作用失重率各分量的计算公式如下：

$$\begin{aligned} W &= W'_e + W'_c = W_e + W_c + \Delta W_{ec} \\ &= W_e + W_c + \Delta W_e + \Delta W_c \end{aligned} \quad (1)$$

$$\Delta W_e = W'_e - W_e \quad (2)$$

$$\Delta W_c = W'_c - W_c \quad (3)$$

$$\Delta W_{ec} = \Delta W_e + \Delta W_c \quad (4)$$

表1 热喷涂粉末和两种钢的化学成分、硬度和密度

Table 1 Chemical compositions, hardnesses and densities of thermal sprayed powders and two steels

Material	Content, mass fraction, %										Hardness	Density
	C	Cr	Si	Fe	B	Mo	Ti	Mn	Ni	HV		
Ni60JH	0.70	15.40	4.0	10.5	3.20	—	—	—	Bal.	633	8.01	
Delelo50	0.40	11.00	4.00	2.70	2.20	0.10	—	0.10	Bal.	282	8.24	
Steel 20	0.20	—	0.30	Bal.	—	—	—	0.50	—	130	7.85	
1Cr18Ni9Ti	0.07	17.50	0.54	Bal.	—	—	0.74	1.36	9.84	197	7.85	

2 实验结果与分析

2.1 低速冲刷时两种涂层和两种钢的冲刷腐蚀交互作用

冲刷速率为 5 m/s 时, 两种涂层和两种钢在液 / 固两相流中冲刷腐蚀交互作用失重率见图 1。由图可见: (1) 4 种材料的 ΔW_{ec} 约占其 W 的 45%。 W 和 ΔW_{ec} 中, Ni60JH 涂层和 1Cr18Ni9Ti 不锈钢失重率最小, Delelo50 涂层失重率次之, 20 钢失重率最大; (2) 20 钢纯腐蚀失重率是 Ni60JH 涂层失重率的 30 倍, 是 Delelo50 涂层失重率的 16 倍。两种涂层和不锈钢以冲刷失重为主, 20 钢以腐蚀失重为主; (3) 20 钢的总失重率是 Ni60JH 涂层总失重率的 8 倍多, 约是 Delelo50 涂层的 3 倍。表明 Ni60JH 涂层和不锈钢耐冲刷腐蚀性能最好, 且 Ni60JH 涂层优于 1Cr18Ni9Ti 不锈钢, Delelo50 涂层次之, 20 钢最差; (4) 比较几种材料中 ΔW_e 与 ΔW_c 可以看出: Ni60JH 涂层、1Cr18Ni9Ti 不锈钢和 20 钢的 ΔW_c 大于 ΔW_e , 而 Delelo50 涂层 ΔW_c 小于 ΔW_e 。

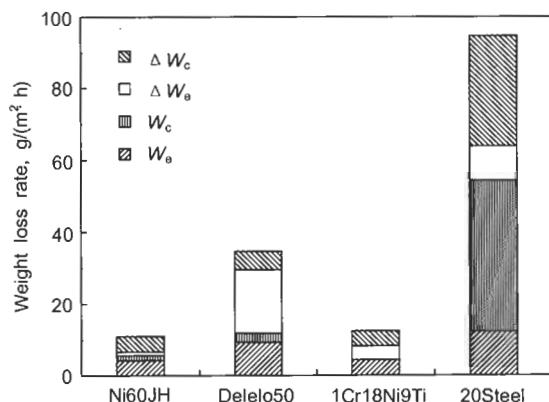


图 1 在冲刷速率为 5 m/s 时两种涂层和两种钢冲刷腐蚀交互作用失重率各分量的比较

Fig.1 Weight loss rates under synergistic effect between erosion and corrosion for two coatings and two steels in 5%H₂SO₄+15% silica sand at the erosion rate of 5 m/s (W_e —Weight loss rate of pure erosion; W_c —Weight loss rate of pure corrosion; ΔW_e —Weight loss rate of synergistic effects by erosion; ΔW_c —Weight loss rate of synergistic effects by corrosion)

2.2 高速冲刷时两种涂层和两种钢的冲刷腐蚀交互作用

冲刷速率为 10 m/s 时, 两种涂层和两种钢在液 / 固两相流中冲刷腐蚀交互作用的实验结果见图 2, 可见: (1) 20 钢冲刷腐蚀总失重率和冲刷腐蚀交互作用失重率均是 Ni60JH 涂层失重率的 15 倍多, 是 Delelo50 涂层失重率的 5 倍多, 表明 Ni60JH 涂层比 Delelo50 涂层对 20 钢具有更好的保护作用, 耐冲刷腐蚀性能明显优于 1Cr18Ni9Ti 不锈钢; (2) 两种涂层和两种钢的 W_e 显著大于 W_c , 表明两种涂层和两种钢均以冲刷失重为主, 但 20 钢的腐蚀失重率也较大; (3) 两种涂层和两种钢的 ΔW_{ec} 约占其 W 的 80%, 在 ΔW_{ec} 中, Ni60JH 涂层

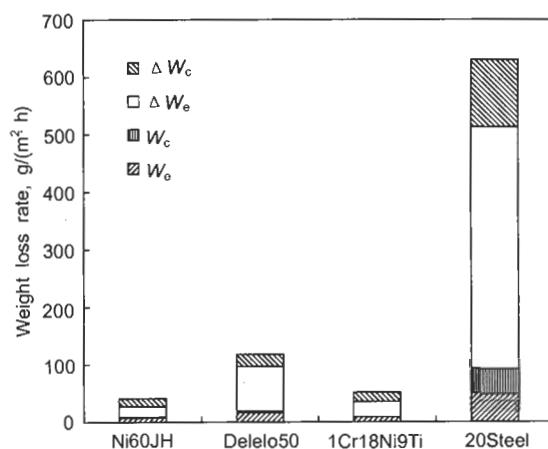


图 2 在冲刷速率为 10 m/s 时两种涂层和两种钢冲刷腐蚀交互作用失重率各分量的比较

Fig.2 Weight loss rates under synergistic effect between erosion and corrosion for two coatings and two steels in 5%H₂SO₄+15%silica sand at the erosion rate of 10 m/s

和 1Cr18Ni9Ti 不锈钢的 ΔW_e 与 ΔW_c 相差较小, 而 Delelo50 涂层和 20 钢的 ΔW_e 均为 ΔW_c 的 3.5 倍多, 腐蚀加速了冲刷, 冲刷又促进腐蚀, 从而使交互作用失重率在总失重率中占主导地位。

2.3 冲刷速率对两种涂层和两种钢冲刷腐蚀总失重率的影响

图 3 为冲刷速率对两种涂层和两种钢在液 / 固两相流中冲刷腐蚀总失重率的影响。可以看出, 随着冲刷速率的增加, 一方面冲刷加速了材料的腐蚀失重率, 另一方面腐蚀又促进了材料的冲刷失重率。20 钢冲刷腐蚀总失重率增加的速率最快, Delelo50 涂层次之, Ni60JH 涂层

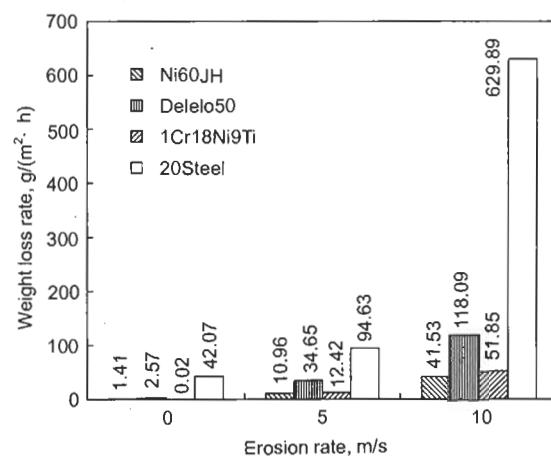


图 3 冲刷速率对热喷涂层在液 / 固两相流中冲刷腐蚀总失重率的影响

Fig.3 Effects of erosion rate on the erosion-corrosion total weight loss rate for thermal sprayed coatings and two steels in liquid-solid two-phase flow

和 1Cr18Ni9Ti 不锈钢增加的速率最慢。说明不论在静态纯腐蚀，还是在冲刷腐蚀工况中，Ni60JH 涂层和 Delelo50 涂层均可有效地保护 20 钢，使 20 钢的使用寿命大大提高，其中 Ni60JH 涂层的耐冲刷腐蚀性能显著优于 Delelo50 涂层，与 1Cr18Ni9Ti 不锈钢基本相同。原因在于 Ni60JH 涂层 Cr 含量与 B 含量比 Delelo50 涂层高，Cr 元素能显著地提高涂层的抗氧化性和耐蚀性，B 元素不仅可以提高涂层的硬度，而且还可以降低合金熔点，改善涂层与基体的润湿性，提高涂层与基体的机械结合。因此在本实验条件下，可用 Ni60JH 涂层保护 20 钢

代替 1Cr18Ni9Ti 不锈钢，其使用寿命与 1Cr18Ni9Ti 不锈钢基本相同。

综上所述，从 ΔW_{ec} 中的 ΔW_e 和 ΔW_c 来看，在低速冲刷时，4 种材料的 ΔW_{ec} 约占其总失重率的 45%。Ni60JH 涂层、1Cr18Ni9Ti 不锈钢和 20 钢的 ΔW_e 小于 ΔW_c ，而 Delelo50 涂层 ΔW_e 大于 ΔW_c ；在高速冲刷时， ΔW_{ec} 约占其总失重率的 80%。4 种材料的 ΔW_e 均大于 ΔW_c 。产生上述结果的原因在于：(1) 由于浆料高速冲刷作用，氧被迅速输送，加速了氧去极化过程，从而加速了材料的腐蚀速率。(2) 浆料冲刷作用随着冲刷

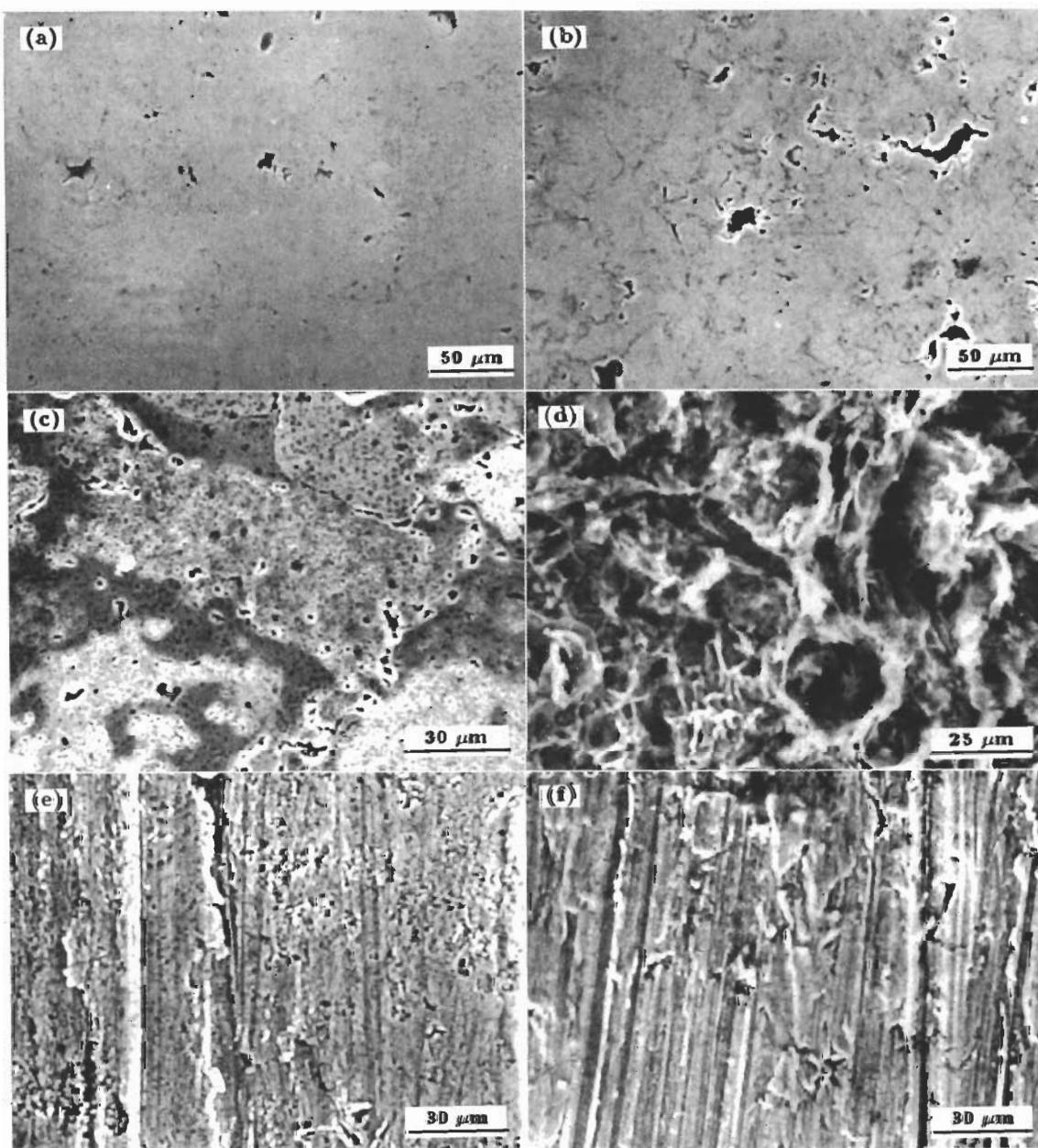


图 4 两种涂层的原始组织、纯腐蚀和纯冲刷 SEM 表面形貌

Fig.4 SEM surface morphologies of original structure showing existence of holes (a, b), 144 h pure corrosion, showing light and serious corosions, respectively, (c, d) and 10 m/s, 4 h pure erosion, showing cutting and plowing (e) and plowing and plastic distortion (f) for Ni60JH coating (a, c, e) and Delelo50 coating (b, d, f)

速率的提高，及时带走了材料表面的腐蚀产物，使材料呈裸金属活性溶解腐蚀状态。而浆料的腐蚀作用既加速材料表面组织的失效过程，又促进了冲刷失重率的增加。所以随着冲刷速率的增加，冲刷腐蚀交互作用失重率急剧增大，并以冲刷失重为其主要的失效特征。

2.4 两种涂层和两种钢冲刷腐蚀机理

图 4 是两种涂层的原始组织、纯腐蚀和纯冲刷表面 SEM 形貌。由图 4a, b 可见两种涂层原始组织存在少量孔洞，孔隙率小于 5%。Ni60JH 涂层经过 144 h 的静态纯腐蚀有轻微的腐蚀，涂层表面平整为均匀腐蚀（见图 4c），略差于 1Cr18Ni9Ti 不锈钢。而 Delelo50 涂层表面腐蚀非常严重，发生选择性腐蚀，形貌像蜂窝状（见图 4d）。电子探针测试结果表明：Ni60JH 涂层腐蚀前后涂层成分基本没变，Delelo50 涂层含 Ni 量（质量分数）由 51.52% 降到 26.88%，含 Ni 量下降了近 1 倍，含 Cr 量基本未变。可见 Delelo50 涂层在腐蚀介质中发生选择性腐蚀，由于腐蚀原电池作用，Ni 元素被优先腐蚀，Cr 元素被保护，残存的 Cr 相框架很容易被磨粒冲刷掉。20 钢与 Delelo50 涂层腐蚀形貌基本相似，基体被优先腐蚀，残留共析碳化物的框架很容易被冲刷掉，因此冲刷腐蚀总失重率较大。图 4e, f 是 10 m/s 经 4 h 纯冲刷实验后涂层的 SEM 形貌（5 m/s 经 4 h 纯冲刷后涂层的 SEM 形貌与此基本相同，但冲刷的程度较弱），Ni60JH 涂层硬度较高，其表面冲刷磨损形貌主要以切削、犁削为主（见图 4e）。划痕长而整齐，具有明显的方向性，划痕沟槽较浅。而 Delelo50 涂层硬度较低，以犁削、塑性变形、翻边为主（见图 4f），在受到磨粒的反复冲刷作用下，造成翻边疲劳脱落，且划痕沟槽较深，加大了涂层的损伤。1Cr18Ni9Ti 不锈钢

和 20 钢与 Delelo50 涂层冲刷磨损形貌基本相似。

3 结论

(1) 在冲刷速率为 5—10 m/s 时，Ni60JH 涂层的耐冲刷腐蚀性能比基体高 8—15 倍多，并优于 1Cr18Ni9Ti 不锈钢；Delelo50 涂层的耐冲刷腐蚀性能比基体高 3—5 倍多。

(2) 随着冲刷速率的提高，4 种材料的冲刷腐蚀交互作用失重率在冲刷腐蚀总失重率中所占比例显著增大，由低速时的 45% 增加到高速时的 80%，从而使冲刷腐蚀交互作用失重率在冲刷腐蚀总失重率中占主导地位。

(3) 在纯腐蚀中 Ni60JH 涂层和 1Cr18Ni9Ti 不锈钢以均匀腐蚀为主要特征，而 Delelo50 涂层和 20 钢以选择性腐蚀为主要特征。Ni60JH 涂层冲刷磨损机理主要以切削、犁削为主。而 Delelo50 涂层和 2 种钢的冲刷磨损机理主要以犁削、塑性变形、翻边为主。

参考文献

- [1] Hodgkiss T, Neville A, Shrestha S. *Wear*, 1999; 233–235: 623
- [2] Zelders H G. *Metal Corrosion*, 1949; 65(1): 25
- [3] Haugen K, Kvernold O, Ronold A. *Wear*, 1995; 186–187: 179
- [4] Bremhors T K, Flint P J. *Wear*, 1991; 145: 123
- [5] Wang Y Y, Li C J, Ohmori A. *Mater Protec*, 1999; 32(10–B): 128
- [6] Toma D, Brandl W, Marginean G. *Surf Coat Technol*, 2001; 138: 149
- [7] Li C J, Wang Y Y. *J Thermal Spray Technol*, 2002; 11: 523
- [8] Zhang A F, Xing J D, Bao C G. *Acta Metall Sin*, 2002; 38: 521

（张安峰，邢建东，鲍崇高. 金属学报，2002; 38: 521）