

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2019.06.003

海水泥沙含量对945钢冲刷腐蚀的影响

刘雪键^{1,2},程旭东¹,彭文山²,邱日²,侯健²,刘峰²

(1. 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 湖北武汉 430070; 2. 中国船舶重工集团公司第七二五研究所海洋腐蚀与防护重点实验室, 山东青岛 266237)

摘要: 本文采用旋转冲刷实验装置研究945钢在含泥沙海水中的冲刷腐蚀性能, 测试介质为青岛附近海域天然海水并加入不同含量的石英砂模拟海水泥沙, 分别采用电化学方法检测材料的抗冲刷腐蚀性能、失重法测量腐蚀速率、扫描电子显微镜(SEM)表征金属表面腐蚀产物形貌, 并采用X射线衍射仪(XRD)、电子能谱仪(EDS)分析腐蚀产物成分。结果表明, 含砂量0.3wt%条件下945钢的阻抗最大, 冲刷腐蚀作用最低, 随含砂量由0.15wt%增加到1.0wt%, 腐蚀产物中的SiO₂含量逐渐增加。当海水流速由1 m/s增大到5 m/s时, 945钢的阻抗逐渐减小, 腐蚀情况愈加严重, 腐蚀产物成分主要为FeO(OH)。

关键词: 冲刷腐蚀; 945钢; 海水; 砂粒

Effect of Sand Content on Erosion-Corrosion Behavior of 945 Steel

LIU Xuejian^{1,2}, CHENG Xudong¹, PENG Wenshan², QIU Ri²,
HOU Jian², LIU Feng²

(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute (LSMRI), Qingdao 266237, China)

Abstract: In this paper, the erosion-corrosion properties of 945 steel in seawater with sediment content were analyzed with a rotary scouring test device. The test medium is natural seawater in the sea near Qingdao containing different content of quartz sand, which was used to simulate the sea sand. The erosion-corrosion performance of the steel was measured by electrochemical method, the corrosion rate was measured by weight loss method, the surface morphology was observed by SEM, and the corrosion product composition was analyzed by XRD and EDS, respectively. The results indicated that 945 steel showed the highest impedance and the lowest erosion when the sand content of 0.3wt%, and the SiO₂ content in the corrosion product gradually increased with the sand content increased from 0.15wt% to 1.0wt%. When the flow rate increased from 1 m/s to 5 m/s, the impedance of 945 steel decreased gradually and the corrosion was more serious, the main components of the corrosion products were FeO(OH).

Keywords: erosion-corrosion; 945 steel; sea water; sand

冲刷腐蚀又称磨损腐蚀,是材料表面与腐蚀流体之间由于高速相对运动而引起的损坏现象。冲刷腐蚀是材料受冲刷磨损和电化学腐蚀交互作用的结果,是一种危害性较大的局部腐蚀^[1],常发生在处理侵蚀性泥浆的液压机械、石油开采、海洋工程设备等领域^[2],特别是在船舶运行过程中,含砂海水会一直对船体结构进行冲刷腐蚀,导致船身需要大量的人力物力进行维护。许多企业试图通过修改零件设计或选择更耐腐蚀的材料来缓解这一问题^[3]。但是冲刷腐蚀是一个十分复杂的过程,影响腐蚀速率的因素有很多,主要可分为材料本身因素^[4-5],如基体成分、微观结构、耐腐蚀性等;流体环境因素^[6-8],如流体成分、pH值、流体温度、含氧量等;固相颗粒因素^[9-11],如固体颗粒含量、颗粒大小等;流体力学因素^[2,12-13],如流体流速、冲刷角度;或其他处理方法^[14-15],如热处理或摩擦搅拌加工等方式。

目前国内外对冲刷腐蚀的研究,一方面主要是通过新型检测技术更为直观的表征材料腐蚀机理,例如 Xu 等^[16]使用电化学集成电极阵列技术,通过检测每个微小单元的电化学特征并将其整合一起,令流动加速腐蚀和冲刷腐蚀的动态过程可视化。Zeng 等^[17]先通过 CFD 软件模拟介质对弯管处的冲刷腐蚀作用,再采用新型垂直回路循环电化学检测方法,对电位逐渐稳定的弯管处的试样,进行实时电流-电位采集。

另一方面,主要是对应用在特种环境的新材料或传统材料的表面进行特殊处理,提高材料的耐冲刷腐蚀性能。例如 Aribo 等^[18]通过搅拌铸造研发了具有不同比例的蜗壳灰和 SiC 增强的铝合金 6063 复合材料,并对复合材料进行硬度和冲刷腐蚀性能试验,结果表明 SiC 添加量为 7.5wt% 时铝合金的硬度达最大,且具有最高硬度的复合材料表现出最好的耐冲刷腐蚀性能。Zheng 等^[19]采用电化学方法研究了柠檬酸处理、硝酸处理和恒电位处理对 304 不锈钢在含 2wt% 砂粒的 3.5wt% NaCl 溶液中的冲刷腐蚀行为的影响,结果表明,由于形成富含 Cr 氧化物的钝化膜,所有预处理方法均能改善基体的耐腐蚀性,但仅有经柠檬酸处理的 304 不锈钢才具有较高的冲刷临界流速,而经硝酸处理的不锈钢上形成的钝化膜在较高流速下很容易被砂粒破坏,造

成进一步腐蚀。

本文实验材料为船舶用 945 钢,使用 300 目左右硅砂和天然海水混合模拟实际海洋情况,研究 945 钢在实际海洋中的腐蚀行为,通过电化学测量、SEM、EDS 和失重法分析试样表面腐蚀产物及腐蚀速率,以揭示泥沙含量和流速在冲刷腐蚀作用中的机理。

1 实验

1.1 实验材料

腐蚀实验金属材料为船用 945 钢,试样尺寸为 $70 \times 25 \times 3$ mm。试样经无水乙醇清洗后,烘干。使用前,采用 ME204E/02 型精度为 0.0001 g 的电子天平称重,获得失重前数据。

实验介质为青岛附近海域天然海水,实验所用磨粒为石英砂,颗粒平均粒径为 300 目,石英砂的显微照片如图 1 所示。

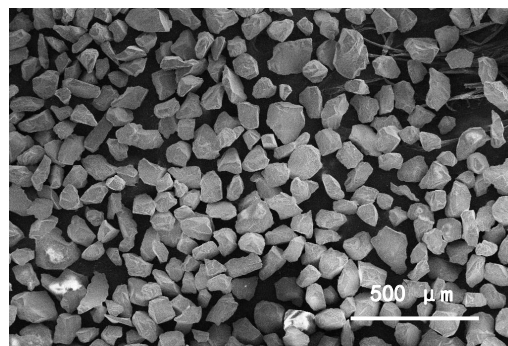


图 1 实验用石英砂

1.2 冲刷腐蚀实验

冲刷腐蚀实验在旋转冲刷腐蚀实验装置上进行,试样中心通过螺母固定在旋转冲刷装置上,控制试样表面与转轮表面平齐,转轮线速度作为试样与海水的相对速度。实验流速分别取 1 m/s、3 m/s、5 m/s,海水含砂量分别取 0.15wt%、0.3wt%、1.0wt%,实验温度为室温。试样冲刷 120 h 后立刻取出,用纯净水清洗表面,除去残余砂粒,烘干,保持其形貌状态进行微观形貌分析和电化学测量。剩余平行试样取得其表面腐蚀产物,并对腐蚀产物进行 XRD 分析。将平行样酸洗除锈,无水乙醇清洗后烘干,称量腐蚀后重量。

1.3 检测表征方法

冲刷腐蚀失重速率按式(1)计算:

$$V = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot t} \quad (1)$$

式中: V 为试样腐蚀失重速率, $\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$; m_1 、 m_2 分别为实验前后试样的质量, g ; S 为试样表面积, cm^2 ; t 为腐蚀时间, d 。

电化学测试采用三电极体系,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂丝,采用PMC-1000电化学测量系统和普林斯顿2273电化学测试系统进行测试。冲洗完的试样在测试前放入海水中静置浸泡30 min,保证开路电压稳定,再进行交流阻抗谱和电化学极化曲线测试。交流阻抗谱测试的频率范围为100 kHz ~ 0.01 Hz,每个数量级检测7个点;线性极化扫描速率为1 mV/s,扫描范围为-0.3 V ~ 0.4 V。交流阻抗数据采用ZSimpWin软件拟合。

采用ULTRA-55场发射扫描电子显微镜表征试样微观腐蚀形貌,采用扫描电镜自带的能谱分析仪和D8-ADVANCE型号的X射线衍射仪进行腐蚀产物成分分析。

2 结果与分析

2.1 腐蚀失重

随介质流速增加,材料表面膜破坏程度和表面电化学活性增加,材料的冲刷腐蚀失重率增加。介质的含砂量增加,单位时间单位面积内试样接触的砂粒增加,试样表面被撞击作用增强,但相应的砂粒之间互相撞击频率也增加^[20],故材料的腐蚀失重需要综合考虑,得出结果供以参考。表1为945钢在不同泥沙含量和不同流速条件下的冲刷腐蚀速率。可以看出,随着冲刷速度增加,材料的腐蚀速率明显增加;而随着海水含砂量增加,材料冲刷腐蚀速率先下降后稳定,可见含砂介质的流速对腐蚀速率的影响远大于介质含砂量的高低。

表1 945钢在不同条件下腐蚀速率

海水含砂量/ wt%	海水流速/ ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	失重速率/ ($\text{g} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{d})^{-1}$)
0.15	1	0.0018
	3	0.0037
	5	0.0045
0.3	1	0.0014
1.0	1	0.0014

2.2 腐蚀形貌

图2为945钢在不同含砂量的海水中以1 m/s的冲刷流速腐蚀后的腐蚀产物微观形貌。可以看出,随含砂量增加,945钢表面颗粒状腐蚀产物先逐渐变均匀后增多,锈层孔洞尺寸先减小后增大。含砂量为0.3wt%时,海水冲刷作用增大,钢材表面整块的腐蚀产物被击碎,并且部分微小的砂粒与表面孔洞相结合,导致表面趋向致密;海水含砂量增大到1.0wt%时,海水冲刷作用进一步增强,腐蚀产物与砂粒结合程度增加,冲刷作用小于腐蚀产物的结合强度,故形成大量团聚状的腐蚀产物,腐蚀产物层增厚,且孔隙增大。

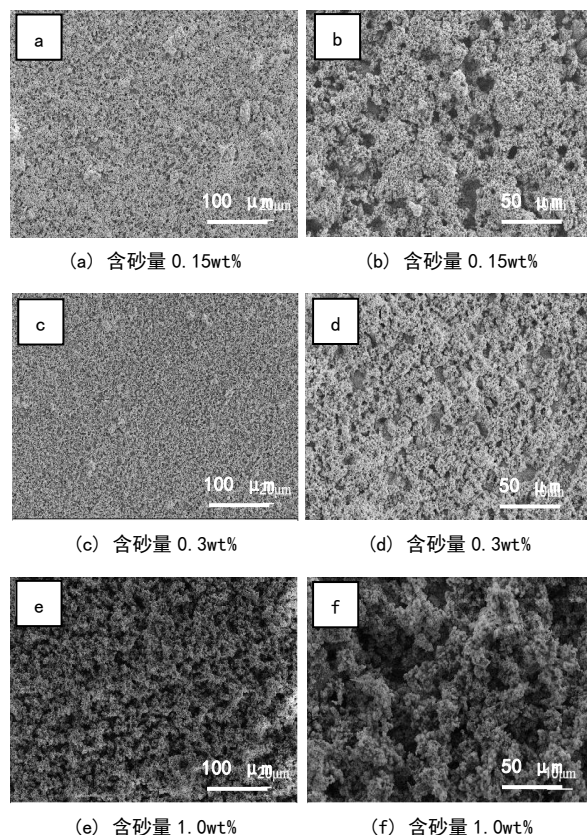


图2 945钢在流速1 m/s、含砂量不同的海水中冲刷腐蚀产物的微观形貌

图3为945钢在不同流速的含砂量0.15wt%的海水中冲刷腐蚀的腐蚀产物微观形貌。可以看出,随着海水流速增加,海水对材料表面的冲击作用增强,腐蚀产物受剪切应力增大,疏松的腐蚀产物被冲刷掉露出新鲜基体,促使基体进一步腐蚀,所以腐蚀速率最大。同时,随着海水流速增加,材料表

面的锈层由孔洞结构逐渐变得平滑,表面团聚颗粒减少,腐蚀产物变得更为致密。

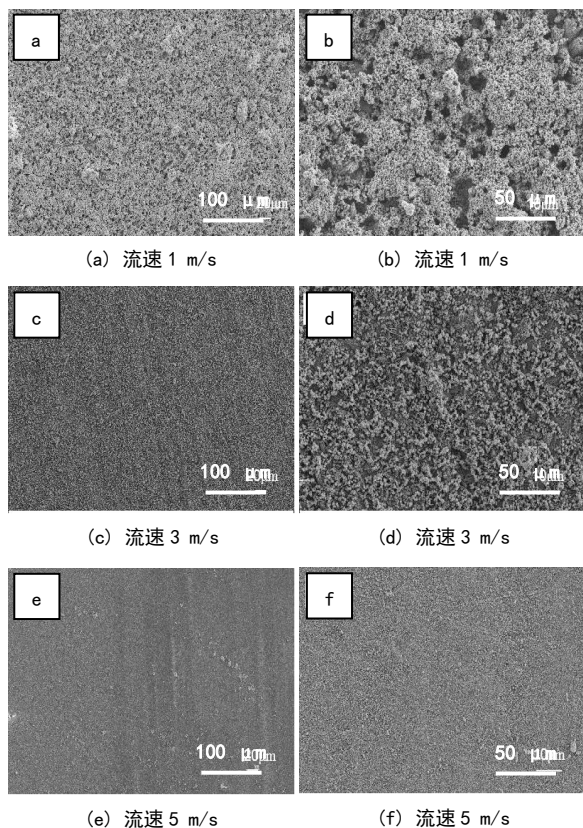
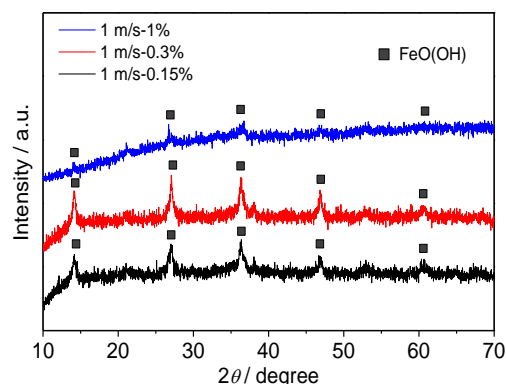


图3 945钢在不同流速中冲刷腐蚀后腐蚀产物的微观形貌

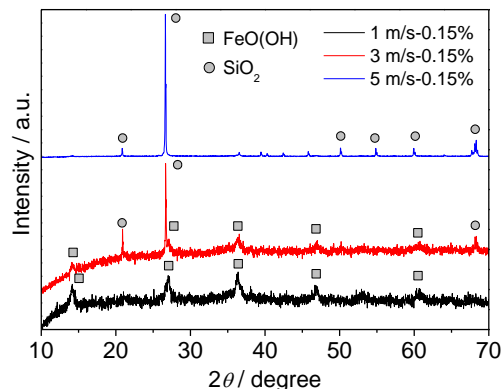
2.3 腐蚀产物分析

945钢表面腐蚀产物的XRD谱图如图4所示。图4a为海水流速1 m/s、含砂量不同条件下腐蚀产物的XRD谱图,可以看出腐蚀产物为 $\text{FeO}(\text{OH})$ 。图4b为海水含砂量0.15wt%、不同流速下腐蚀产物的XRD谱图,可以看出腐蚀产物主要为 $\text{FeO}(\text{OH})$,但随着流速增加腐蚀产物中 $\text{FeO}(\text{OH})$ 含量逐渐减少,二氧化硅含量逐渐增加,这说明出现大量结晶性良好的 SiO_2 。测试海水含砂量0.15wt%、流速5 m/s条件下腐蚀产物的形貌和成分,结果如图5所示,可以看出腐蚀产物中仍含有Fe元素,即含有 $\text{FeO}(\text{OH})$,并且少量含Fe元素的腐蚀产物包裹在砂粒表面。分析原因为:在高速冲刷下,材料表面产生了一层致密的腐蚀产物,在提取检测XRD的腐蚀产物粉末时,为避免破坏基体,采用压舌板轻轻刷蹭腐蚀产物表面,导致被采集的样本大部分是

与腐蚀产物结合的 SiO_2 ,而致密且坚硬的腐蚀产物难以被采集,所以流速5 m/s条件下腐蚀产物的XRD谱图主要为 SiO_2 的衍射峰。



(a) 海水流速1 m/s、含砂量不同条件下腐蚀产物的XRD谱



(b) 海水含砂量0.15wt%、流速不同条件下腐蚀产物的XRD谱

图4 945钢表面腐蚀产物的XRD谱图

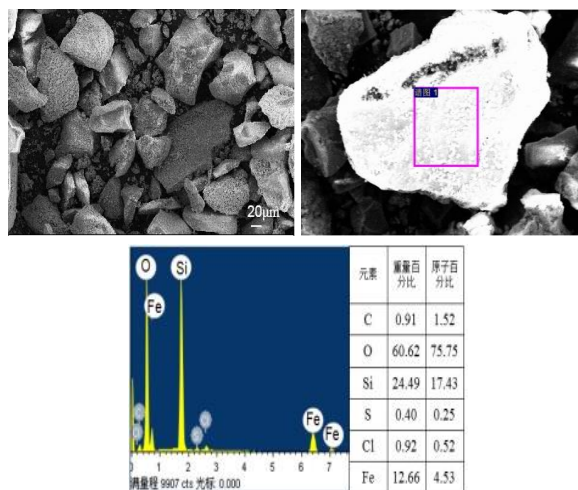
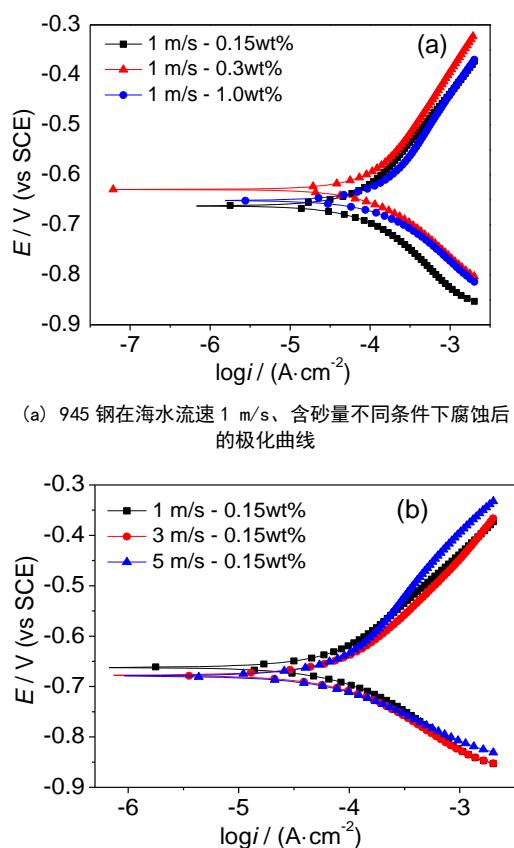


图5 海水含砂量0.15wt%、流速5 m/s条件下腐蚀产物的形貌和成分

2.4 电化学测试

2.4.1 极化曲线

图6为945钢样品在不同条件下腐蚀后在海水中的极化曲线。图6(a)为样品在海水流速1 m/s、含砂量不同条件下腐蚀后的极化曲线,可以看出,含砂量0.3wt%时,945钢的自腐蚀电位最高,表明此时样品表面活性最低。图6(b)为样品在海水含砂量0.15wt%、不同流速下腐蚀后的极化曲线,可以看出,当海水含砂量一定时,945钢的自腐蚀电位随海水流速增加而逐渐降低,试样处于活性溶解状态,表面活性增强^[21]。



(a) 945 钢在海水流速 1 m/s、含砂量不同条件下腐蚀后的极化曲线

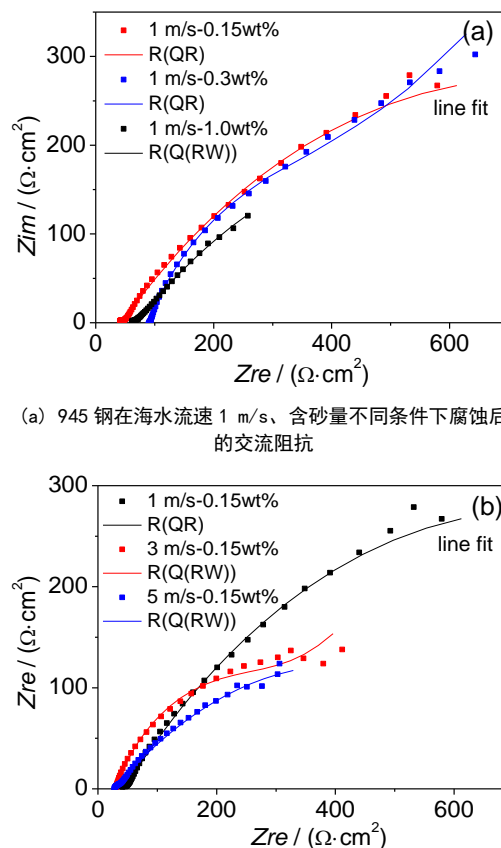
(b) 945 钢在海水含砂量 0.15wt%、不同流速下腐蚀后的极化曲线

图6 945钢在不同条件下腐蚀后的极化曲线

2.4.2 交流阻抗

图7为945钢样品在不同条件下腐蚀后在海水中的交流阻抗谱图。图7(a)为样品在海水流速1 m/s、含砂量不同条件下腐蚀后的交流阻抗,从图中可知,海水含砂量为0.3wt%时,样品容抗弧半径最大,含砂量0.15wt%时次之,含砂量1.0wt%时最

小。图7(b)为样品在海水含砂量0.15wt%、不同流速下腐蚀后的交流阻抗,可以看出,样品容抗弧半径随海水流速增加而减小,表明样品腐蚀越明显。交流阻抗测试结果与样品的腐蚀速率测试结果吻合。



(a) 945 钢在海水流速 1 m/s、含砂量不同条件下腐蚀后的交流阻抗

(b) 945 钢在海水含砂量 0.15wt%、不同流速下腐蚀后的交流阻抗

图7 945钢在不同条件下腐蚀后的交流阻抗

如前所述,海水流速1 m/s、含砂量为0.15wt%时,砂粒与腐蚀产物结合较少,在水流的作用下可以减少钢材表面的腐蚀产物,腐蚀通道正常作用促进基体进一步腐蚀,所以阻抗较低。含砂量为0.3wt%时,虽然冲刷作用略有增强,但砂粒与腐蚀产物结合仍较多,且腐蚀产物变得更均匀,材料表面孔洞变细小,腐蚀通道变狭窄,砂粒不能直接作用在新鲜的腐蚀表面,只有部分海水通过细小的毛细管继续与基体反应,所以容抗弧半径最大,腐蚀速率减慢。含砂量增大到1.0wt%时,介质冲刷作用更大,但腐蚀产物与砂粒结合进一步增强,腐蚀产物层变厚,所以容抗弧半径最小。

而在含砂量一定时,流速的增加极大增强介质对腐蚀产物的冲刷作用,随流速增加,空气中的氧气受到液流作用,导致介质内氧含量充足,使Fe元素充分腐蚀,同时在冲刷作用下,脆弱的腐蚀产物被冲刷掉,导致介质进一步腐蚀基体,这就逐渐留下较薄且致密的腐蚀产物层,所以容抗弧半径随流速增加逐渐降低,腐蚀速率逐渐增大。

图8为交流阻抗谱拟合电路。其中, R_s 为液体的电阻, Q_f 表示腐蚀产物表面电容的恒定相元件,

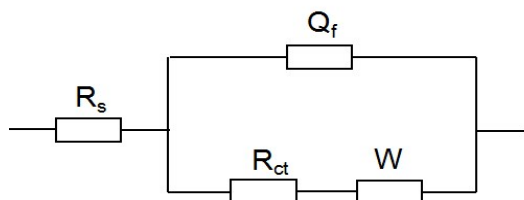


图8 阻抗谱拟合电路图

Warburg阻抗是与扩散有关的元件。由于含砂海水冲刷后的试样表面腐蚀产物含有腐蚀通道和孔隙,可认为金属表面不是均匀的而是存在缺陷层间结构,通过引入恒定相元素(Q_f)来考虑非理想电化学性能。 Q_f 代表有缺陷的电容器,通常被认为是由氧化物相和氧化物/电解质界面下的微观水平存在着非均匀性引起的^[22-23]。

试样的奈奎斯特图存在低频范围的短线,反映了由扩散控制的过程,这与腐蚀后的金属表面有关。对于经受冲刷或相对长时间侵蚀的试样,表面粗糙度高,由于冲刷腐蚀作用,钝化膜或产物膜不能完全覆盖金属表面,造成表面的缺陷,这些缺陷可认为是为活性物质提供有效的扩散途径,加剧腐蚀情况。因此,在拟合电路中引入Warburg阻抗改善EIS数据的拟合。表2为等效电路拟合的参数结果。

表2 交流阻抗谱拟合数据

海水含砂量/ wt%	海水流速/ ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	R_s / ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	Q_f / ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^2$)	n_f	R_{ct} / ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	W / ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}$)
0.15	1	15.59	—	0.4798	491.70	—
	3	11.12	—	0.5796	127.60	—
	5	20.42	0.017630	0.8000	8.42	0.01919
0.3	1	10.15	0.008701	0.8000	12.19	0.06895
1.0	1	75.93	0.009603	0.3905	14.92	0.00824

3 结论

(1)海水流速1 m/s时,根据腐蚀失重速率可知,945钢的临界含砂量在0.15wt%~0.3wt%之间,更多的含砂量对冲刷腐蚀影响不大。结合SEM观察和电化学测试,945钢在含砂量为0.3wt%时,抗冲刷腐蚀性能最好。

(2)海水含砂量一定时,随着流速从1 m/s增加到5 m/s,945钢腐蚀失重速率从0.0018 g/($\text{cm}^2\cdot\text{d}$)增加到0.0045 g/($\text{cm}^2\cdot\text{d}$),材料耐冲刷腐蚀性能严重下降,实际应用中应注意高流速下对945钢等船体材料冲刷腐蚀的保护。

参考文献

[1] Andrews N, Giourntas L, Galloway A M, et al. Effect of impact angle on the slurry erosion-corrosion of Stellite 6

and SS316[J]. Wear, 2014, 320(s1-2): 143-151.

- [2] 郑玉贵,姚治铭. 流体力学因素对冲刷腐蚀的影响机制[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2000, 12(1): 36-40.
- [3] Giourntas L, Hodgkiess T, Galloway A M. Comparative study of erosion - corrosion performance on a range of stainless steels[J]. Wear, 2015, 332-333: 1051-1058.
- [4] Liu R, Yao J, Zhang Q. Effects of molybdenum content on the wear/erosion and corrosion performance of low-carbon Stellite alloys[J]. Materials & Design, 2015, 78: 95-106.
- [5] JF Flores, Neville A, Kapur N, et al. An experimental study of the erosion - corrosion behavior of plasma transferred arc MMCs[J]. Wear, 2009, 267(1-4): 213-222.
- [6] Meng H, Hu X, Neville A. A systematic erosion - corrosion study of two stainless steels in marine conditions via experimental design[J]. Wear, 2007, 263(1): 355-362.
- [7] 朱娟,张乔斌,陈宇,等. 冲刷腐蚀的研究现状[J].

- 中国腐蚀与防护学报, 2014, 34(3): 199-210.
- [8] Song F M, Du L X. Erosion corrosion of low-alloy wear-resistant steels in alkaline slurry[J]. Journal of Iron and Steel Research (International), 2017, 24(10): 1065-1072.
- [9] Hu X, Neville A. An examination of the electrochemical characteristics of two stainless steels (UNS S32654 and UNS S31603) under liquid-solid impingement [J]. Wear, 2004, 256(5): 537-544.
- [10] Telfer C G, Stack M M, Jana B D. Particle concentration and size effects on the erosion-corrosion of pure metals in aqueous slurries[J]. Tribology International, 2012, 53(9): 35-44.
- [11] Zhao W, Wang C, Zhang T, et al. Effects of laser surface melting on erosion - corrosion of X65 steel in liquid-solid jet impingement conditions[J]. Wear, 2016, 362-363: 39-52.
- [12] Abedini M, Ghasemi H M. Synergistic erosion-corrosion behavior of Al-brass alloy at various impingement angles [J]. Wear, 2014, 319(1-2): 49-55.
- [13] Yang Y, Cheng Y F. Parametric effects on the erosion-corrosion rate and mechanism of carbon steel pipes in oil sands slurry[J]. Wear, 2012, 276-277(4): 141-148.
- [14] Selvam K, Ayyagari A, Grewal H S, et al. Enhancing the erosion-corrosion resistance of steel through friction stir processing[J]. Wear, 2017, 386-387: 129-138.
- [15] Zhang X, Wang J, Fan H, et al. Erosion - corrosion resistance properties of 316L austenitic stainless steels after low-temperature liquid nitriding[J]. Applied Surface Science, 2018, 440: 755-762.
- [16] Xu Y, Tan M Y. Visualising the dynamic processes of flow accelerated corrosion and erosion corrosion using an electrochemically integrated electrode array[J]. Corrosion Science, 2018, 139: 438-443.
- [17] Zeng L, Zhang G A, Guo X P. Erosion-corrosion at different locations of X65 carbon steel elbow[J]. Corrosion Science, 2014, 85(4): 318-330.
- [18] Aribi S, Fakorede A, Ige O, et al. Erosion-corrosion behaviour of aluminum alloy 6063 hybrid composite[J]. Wear, 2017, s376-377: 608-614.
- [19] Zheng Z B, Zheng Y G. Effects of surface treatments on the corrosion and erosion-corrosion of 304 stainless steel in 3.5% NaCl solution [J]. Corrosion Science, 2016, 112: 657-668.
- [20] Yao J, Zhou F, Zhao Y, et al. Investigation of erosion of stainless steel by two-phase jet impingement[J]. Applied Thermal Engineering, 2015, 88: 353-362.
- [21] Zheng Z B, Zheng Y G. Erosion-enhanced corrosion of stainless steel and carbon steel measured electrochemically under liquid and slurry impingement[J]. Corrosion Science, 2016, 102: 259-268.
- [22] Marcelin S, Pébère N, Régnier S. Electrochemical characterisation of a martensitic stainless steel in a neutral chloride solution [J]. Electrochimica Acta, 2013, 87(1): 32-40.
- [23] Vyas RN, Wang B. Electrochemical analysis of conducting polymer thin films[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2010, 11(4): 1956-1972.