

# 高氮钢和 321 不锈钢的冲刷腐蚀行为

乔岩欣<sup>1,2</sup> 刘飞华<sup>1</sup> 任爱<sup>1</sup> 姜胜利<sup>2</sup> 郑玉贵<sup>2</sup>

1. 苏州热工研究院有限公司 苏州 215004;

2. 中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110016

**摘要:** 用喷射式冲刷腐蚀实验研究了高氮奥氏体不锈钢和商用 321 不锈钢在含砂介质中的冲刷腐蚀行为,并计算了其在冲刷腐蚀条件下的力学和腐蚀交互作用分量。在单相 NaCl 溶液中静态条件下,高氮钢的耐蚀性能高于 321 不锈钢,在双相流介质中高氮钢的抗冲刷腐蚀能力亦高于 321 不锈钢。冲刷腐蚀不但加速了溶液中氧的传质过程,还破坏了不锈钢表面的钝化膜,使不锈钢处于活性溶解状态,以致电化学腐蚀速率增大两个数量级。交互作用中纯力学作用所占的比重最大。

**关键词:** 高氮不锈钢 冲刷腐蚀 极化曲线 交互作用

**中图分类号:** TG172.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537 (2012) 02-0141-05

## 1 前言

冲刷腐蚀是腐蚀性流体与材料间存在较高相对运动时造成材料加速破坏的现象,是机械性冲刷和电化学腐蚀交互作用的结果<sup>[1]</sup>。氮不但可以提高材料的耐腐蚀性,还能提高材料的硬度和塑性变形能力,使材料具有较高的加工硬化能力,同时还不会降低材料的韧性<sup>[2]</sup>。这些优点使高氮钢成为过流部件用材的最佳选择,很多科研工作者对高氮钢的空蚀行为表现出了浓厚的兴趣<sup>[3~6]</sup>,但是有关高氮钢在冲刷腐蚀条件下的研究较少。本文以新研制的高氮奥氏体不锈钢为研究对象,对其在单相流和双相流条件下的冲刷腐蚀行为进行了研究,并与商用 321 不锈钢进行了对比。

## 2 实验方法

试验材料为固溶处理后的高氮钢(HNS)和商用 321 不锈钢,其成分如表 1 所示。

实验设备为喷射式冲刷腐蚀装置,将试样安装在试样架上,使其位于喷嘴正下方 3 mm 处,非工作表面用 704 硅胶密封。电化学实验采用三电极系统,用于电化学测试的试样通过铜片-导线实现电化学信号的输出。针对本实验的流动条件采用比较苛刻

的介质(高速含砂条件),电化学测试的辅助电极采用耐冲刷腐蚀、硬度高、导电好、不易极化的硅碳棒。为了减小喷射过程中的振动和噪声等对电化学信号的干扰,在溶液中放置盐桥,再与参比电极相连。电化学测量采用 2273 电化学工作站,喷射开始 10 min 后开始测量极化曲线,扫描速度 1 mV/s;线性极化测量的电位扫描范围为自腐蚀电位  $\pm 20$  mV,扫描速度 0.2 mV/s。

试验介质为 1% NaCl 溶液、含 1% 石英砂的蒸馏水溶液和含 1% 石英砂的 NaCl 溶液,温度为室温。NaCl 溶液采用分析纯试剂和蒸馏水配置而成,石英砂粒径为 200~300 目。试验中选择的喷嘴直径为 3 mm,流体喷射速度固定为 20 m/s,所有试验攻角均为 90°。计算交互作用的纯力学因素分量时,实验介质为含 1% 石英砂的蒸馏水溶液。失重试样经 3 h 实验后,去除非工作面的 704 硅胶,经丙酮超声清洗吹干后,用感量为 0.1 mg 的电子天平称重,并取三个试样失重的平均值。

## 3 实验结果

高氮钢和商用 321 不锈钢的微观组织形貌如图 1 所示。其中,高氮钢为锻后轧制态,经 1050 °C 固溶后的材料的组织为单一的奥氏体结构,晶粒内部有孪晶存在,如图 1a 所示;321 不锈钢为等轴晶,如图 1b 所示。

### 3.1 失重实验

图 2 为高氮钢和 321 不锈钢在流速为 20 m/s 的蒸馏水 +1% 石英砂(介质 1)和 1% NaCl+1% 石英

定稿日期: 2011-03-08

基金项目: 钢铁联合基金重点项目(50514310)资助

作者简介: 乔岩欣, 1980 年生, 男, 博士, 高级工程师, 研究方向为材料腐蚀与防护

通讯作者: 乔岩欣, E-mail: qiaoyanxin@cgnpc.com.cn

Table 1 Chemical compositions of the tested materials (mass%)

Materials	C	S	P	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	N	Ti	Fe
HNS	0.04	0.005	0.017	0.24	15.8	—	18.4	2.19	0.66	—	Bal.
321	<0.08	<0.03	<0.03	<1.0	<2.0	9~13	17~19	—	—	0.4	Bal.

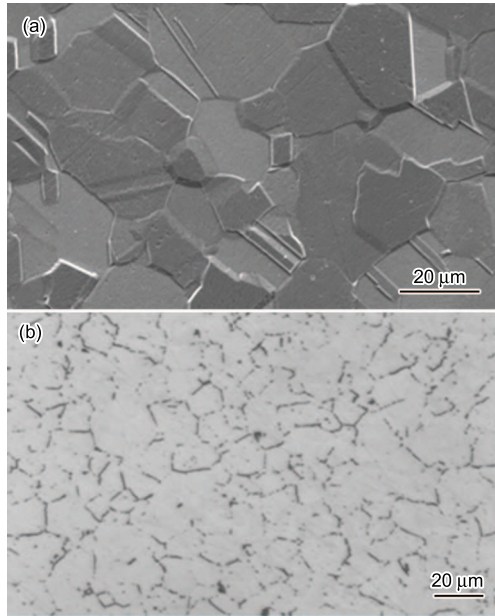


Fig.1 Microstructures of (a) HNS and (b) commercial 321 stainless steel

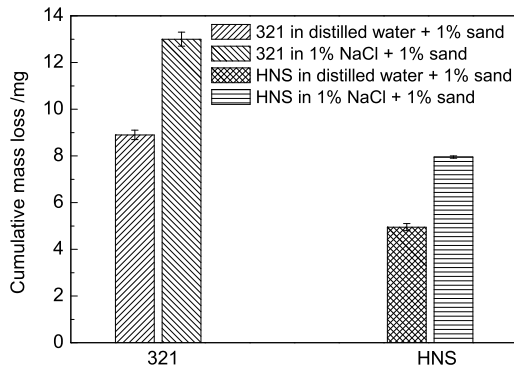


Fig.2 Cumulative mass loss for HNS and 321 stainless steel in tested solutions after erosion-corrosion for 3 h

砂(介质2)中冲刷腐蚀3h的累积失重结果。由图可知,在每种介质中,321的失重均高于高氮钢,尤其是在含有NaCl的介质中失重增加更明显。高氮钢在介质1和介质2中的失重分别为4.95 mg和7.95 mg;321的失重分别为8.95 mg和13.00 mg。高氮钢在介质1和介质2中的抗冲刷能力分别为321不锈钢的1.81和1.64倍。

### 3.2 线性极化

图3是20 m/s冲击时高氮钢和321不锈钢在不同介质中的线性极化电阻随时间的变化曲线。在不同介质中,高氮钢和321不锈钢的线性极化电阻随着冲刷时间的增加而减小,且在NaCl加砂中的线性

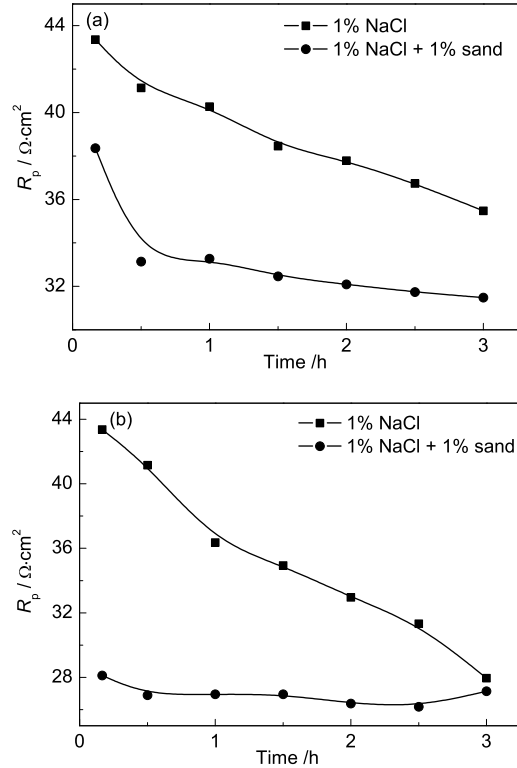


Fig.3 Linear polarization resistance variation with time for (a) HNS and (b) 321 stainless steel in two media under erosion-corrosion at 20 m/s

极化电阻值较小,说明力学因素在双相流冲刷条件下同样起了加速材料溶解的重要作用。在同种介质中,高氮钢的线性极化电阻高于321不锈钢,表明高氮钢有较好的耐冲刷腐蚀性能。

### 3.3 极化曲线

图4是高氮钢和321不锈钢在两种介质中静态和冲刷条件下的极化曲线。由图可知,两种材料的自腐蚀电位在冲刷条件下均发生了负移。冲击能量越高,自腐蚀电位越低;腐蚀电流密度也随着冲击能量的增加而增加,说明腐蚀因素在双相流冲刷条件下对加速材料破坏有重要影响。

## 4 讨论

### 4.1 冲刷腐蚀对自腐蚀电位和腐蚀电流的影响

在单相流冲刷条件下,冲刷的力学因素破坏了不锈钢表面的钝化膜,使金属处于活性溶解状态,同时介质的流动还加速了氧的传质,从而促进了阴极反应。根据Nernst方程<sup>[7]</sup>可知,氧浓度增大,氧去极化反应的平衡电极电位正移,导致腐蚀电位正移。另一

方面, 冲刷的力学因素破坏了不锈钢表面的钝化膜, 导致腐蚀电位负移。在液/固双相冲刷条件下, 流体中的固体颗粒与材料表面作用之后, 其动能会有一部分被材料吸收, 导致材料内部的位错密度增加, 而位错密度与塑性变形成线性关系, 导致材料产生塑性变形, 使冲刷的能量转化为材料的内能<sup>[8]</sup>, 这一增量会进一步影响体系的电化学行为。有研究证明, 由力学作用造成的金属塑性变形可引起腐蚀电流的增加<sup>[9]</sup>, 且塑性变形越严重, 位错在晶界塞积的数量越多, 阳极电流的增量越大。

从图 4 可知, 两种材料在单相流和双相流冲刷条件下自腐蚀电位都发生了负移。冲刷使腐蚀电位急剧负移, 腐蚀电流密度急剧增加这一现象可用根据图 3 简化的理想极化曲线示意图 (图 5) 予以解释。图中,  $c_1$ 、 $c_2$  和  $c_3$  分别代表静态、单相流和双相流冲刷条件下的阴极极化曲线;  $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$  分别代表静态、单相流和双相流冲刷条件下的阳极极化曲线。图中,  $c_1$  和  $a_1$  的交点 A 代表的是静态条件下试样在 1% NaCl 中所处的电化学状态, 相应的腐蚀电位和腐蚀电流分别是  $E_{\text{corr}1}$  和  $i_{\text{corr}1}$ 。当冲刷腐蚀开始时 (单相流), 氧的传质加速, 材料的钝化膜发生破裂, 阴、阳极反应均增加。因此, 阴极极化曲线由  $c_1$  变为  $c_2$ , 阳极极化曲线由  $a_1$  变为  $a_2$ , 试样的电化学状

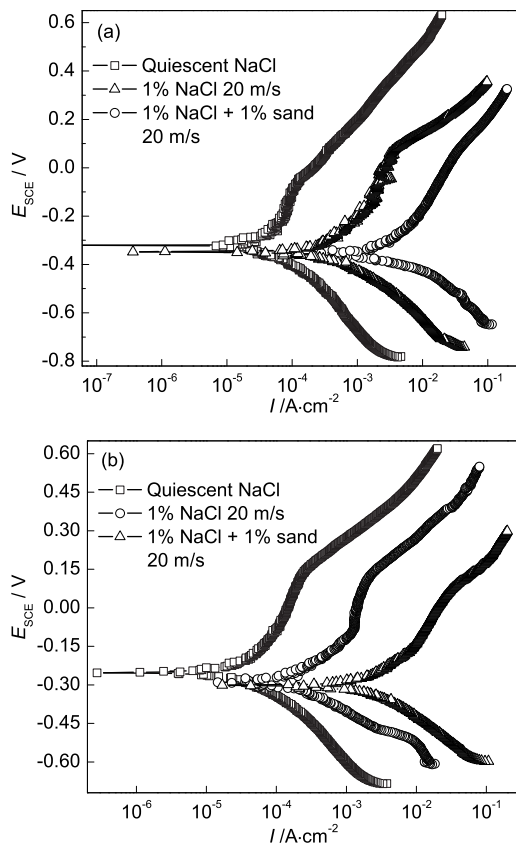


Fig.4 Potentiodynamic polarization curves for (a) HNS and (b) 321 stainless steel in tested media under static and erosion-corrosion condition

态从 A 变为 B, 所对应的腐蚀电位和腐蚀电流分别是  $E_{\text{corr}2}$  和  $i_{\text{corr}2}$ , 由于阴极和阳极曲线同时变化, 腐蚀电位  $E_{\text{corr}2}$  可能高于  $E_{\text{corr}1}$  也可能低于  $E_{\text{corr}1}$ , 这取决于冲刷对阴、阳极影响程度的相对大小。在本研究中,  $E_{\text{corr}2}$  低于  $E_{\text{corr}1}$ , 表明冲刷对阳极过程的影响更为显著, 即冲刷的力学作用强于传质加剧作用。当介质中含有石英砂之后, 相同冲刷速度时, 搅拌作用更加明显, 阴极极化曲线由  $c_2$  变为  $c_3$ , 同时由于颗粒对材料的冲击, 使材料的钝化膜发生破裂, 内能增加, 阳极极化曲线由  $a_2$  变为  $a_3$ , 试样的电化学状态从 B 变为 C, 所对应的腐蚀电位和腐蚀电流分别是  $E_{\text{corr}3}$  和  $i_{\text{corr}3}$ 。很显然  $E_{\text{corr}1} > E_{\text{corr}2} > E_{\text{corr}3}$ ,  $i_{\text{corr}3} > i_{\text{corr}2} > i_{\text{corr}1}$ 。

#### 4.2 冲刷腐蚀的交互作用

液/固双相流冲刷腐蚀是一个复杂的过程, 包括腐蚀和冲刷两个方面, 既有力学作用又有化学或电化学作用。有文献提出两者之间存在交互作用<sup>[10]</sup>, 冲刷腐蚀造成的材料损伤不仅仅是单纯腐蚀及纯冲刷失重的简单叠加, 而且包括腐蚀电化学因素与冲刷力学因素相互促进产生的交互作用<sup>[1,11~14]</sup>。交互作用包括两个方面: 冲刷对腐蚀的影响和腐蚀对冲刷的影响。材料的总失重主要是由于腐蚀因素引起材料以离子形式脱离材料表面, 另一方面是由于力学因素引起的材料以固体颗粒形式脱落材料表面, 因此动态腐蚀下总失重  $W_T$  可用下式表达<sup>[15,16]</sup>:

$$W_T = W'_C + W'_E \quad (1)$$

其中,  $W'_C$  是损伤中的腐蚀分量;  $W'_E$  是损伤中的力学分量。由于交互作用的存在, (1) 式又可以表达为:

$$W_T = W_C + W_E + W_{\text{CIE}} + W_{\text{EIC}} \quad (2)$$

$$W_{\text{EIC}} = W'_C - W_C \quad (3)$$

$$W_{\text{CIE}} = W'_E - W_E \quad (4)$$

式中,  $W_T$  为材料在含 1% 石英砂的 NaCl 溶液中冲刷 3 h 的失重量;  $W_E$  为材料在蒸馏水 +1% 石英砂中

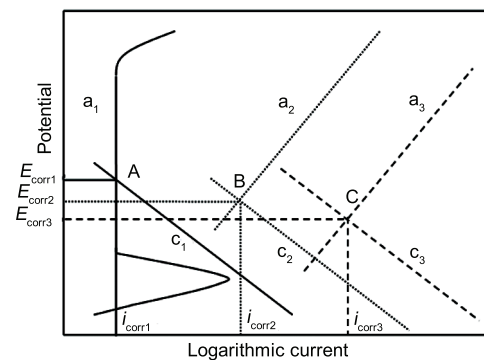


Fig.5 Schematic diagram of ideal polarization curves for tested steel in 1% NaCl solution in the presence of erosion-corrosion and in the absence of erosion-corrosion with and without 1% quartz sand

**Table 2** Contribution of pure corrosion ( $W_C$ ), pure erosion ( $W_E$ ), corrosion-induced erosion ( $W_{CIE}$ ) and erosion-induced corrosion ( $W_{EIC}$ ) to total cavitation erosion ( $W_T$ ) after 3 h cavitation for HNS and 321 stainless steel in the test solutions

Materials	Mass loss/ mg					Damage fraction/ %			
	$W_T$	$W_C$	$W_E$	$W_{CIE}$	$W_{EIC}$	$W_C$	$W_E$	$W_{CIE}$	$W_{EIC}$
HNS	7.95	0.021	4.95	1.16	1.819	0.26	62.26	14.6	22.88
321	13.00	0.025	8.90	1.42	2.655	0.22	68.46	10.9	20.42

冲蚀 3 h 的失重量; 计算  $W_C$  的电流密度取 1% NaCl 中静态条件下的电流密度值;  $W'_C$  的电流密度取 1% 石英砂的 NaCl 溶液中冲蚀条件下的电流密度值。根据 Faraday 定律将静态和冲蚀条件下的腐蚀电流密度转换成腐蚀速率, 两种钢的原子量近似为 Fe, 则 1 mA 腐蚀电流相当于 1.04 mg/h 腐蚀失重率<sup>[17]</sup>。求出高氮钢和 321 不锈钢冲蚀 3 h 的各分量如表 2 所示。

从表 2 可知, 高氮钢和 321 不锈钢在静态条件下的纯腐蚀分量 ( $W_C$ ) 都非常小。两种材料的纯冲蚀量 ( $W_E$ ) 占总失重的百分比分别是 62.26% 和 68.46%; 在交互作用之中, 由力学因素引起的腐蚀增量 ( $W_{EIC}$ ) 十分明显, 尤其是 321 不锈钢的腐蚀增量更高; 在双相流冲刷条件下两种材料的交互作用分量的总和 ( $W_{EIC}+W_{CIE}$ ), 分别占各自总失重量的 37.48% 和 31.32%, 由此可见, 交互作用在冲蚀失重中占了很大比例。而高氮钢在空蚀作用下的交互作用分量的总和只占总失重的 12.9%<sup>[6]</sup>, 冲蚀条件下高氮钢的交互作用分量所占总失重的比例更大, 因此对流速较高的液/固双相流冲刷腐蚀条件下的选材需引起足够重视, 在高速冲蚀条件下材料的选择仍将是今后冲刷腐蚀的研究重点。

## 5 结论

(1) 在单相 NaCl 溶液中静态和冲蚀条件下, 高氮钢的耐蚀性能均高于 321 不锈钢。高氮钢在 1% 石英砂水溶液中的抗冲蚀能力为 1% NaCl+1% 石英砂溶液中的 1.61 倍; 321 不锈钢在 1% 石英砂水溶液中的抗冲蚀能力为 1% NaCl+1% 石英砂溶液中的 1.45 倍。高氮钢在两种双相流介质中的抗冲蚀能力均高于 321 不锈钢。

(2) 与静态相比, 冲蚀不但加速氧的传质过程, 还破坏了材料表面的钝化膜, 使两种不锈钢处于活性溶解状态, 电化学腐蚀速率增大两个数量级。

(3) 在 20 m/s 的冲刷腐蚀条件下, 高氮钢和 321 不锈钢的交互作用分量分别占总失重量的 37.48% 和 31.32%, 尤其是力学因素对腐蚀的加速尤为明显。

## 参考文献

[1] Madsen B W. Measurement of erosion-corrosion synergism

with a slurry wear test apparatus [J]. *Wear*, 1988, 123(2): 127-142

- [2] Kamachi M U, Baldu R. High Nitrogen Steels and Stainless Steels: Manufacturing, Properties and Applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006  
(卡曼奇, 曼德里 U, 贝德威 R, 李晶, 黄运华译. 高氮钢和不锈钢 - 生产、性能与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.)
- [3] Liu W, Zheng Y G, Liu C S, et al. Cavitation erosion behavior of Cr-Mn-N stainless steels in comparison with 0Cr13Ni5Mo stainless steel [J]. *Wear*, 2003, 254(7-8): 713-722
- [4] Fu W T, Zheng Y Z, Jing T F, et al. Resistance of a high nitrogen austenitic steel to cavitation erosion [J]. *Wear*, 2001, 249(9): 788-791
- [5] Fu W T, Zheng Y Z, Jing T F, et al. Structural changes after cavitation erosion for a Cr-Mn-N stainless steel [J]. *Wear*, 1997, 205(1): 28-31
- [6] Qiao Y X, Zheng Y G, Wu X Q, et al. Cavitation erosion properties of nitrogen bearing stainless steels [J]. *Trib. Mater. Surf. Inter.*, 2007, 1(3): 165-172
- [7] Fu X C, Chen R H. Physical Chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 1979: 80  
(傅献彩, 陈瑞华. 物理化学 [M]. 北京: 高等教育出版社 1979: 80)
- [8] Gutman E M. Chemical and Corrosion Protection of Metal Mechanics[M]. Beijing: Science Press, 1989: 34  
(古特曼 E M, 金石译. 金属力学化学与腐蚀防护 [M]. 北京: 科学出版社 1989: 34)
- [9] Linderstron O. Physico-chemical aspects of chemically active ultrasonic cavitation in aqueous solution [J]. *J. Acoust. Soc. Am.*, 1955, 27(4): 654-671
- [10] Postlethwaite J, Tinker E B, Hawrylak M W. Erosion-corrosion in slurry pipelines [J]. *Corrosion*, 1974, 30(8): 285-290
- [11] Dean S W. Velocity-accelerated corrosion testing and predictions-An overview [J]. *Mater. Perform.*, 1990, 29(9): 61-79
- [12] Wood R J K, Hutton S P. The synergistic effect of erosion and corrosion: trends in published results [J]. *Wear*, 1990, 140(2): 387-394
- [13] Zheng Y G, Yao Z M, Zhang Y S, et al. Erosion-corrosion of synergism and erosion resistant alloy development[J]. *Acta Metall. Sin.*, 2000, 36(1): 51-54  
(郑玉贵, 姚治铭, 张玉生等. 冲刷与腐蚀的交互作用与耐冲刷腐蚀合金设计 [J]. *金属学报*, 2000, 36(1): 51-54)
- [14] Kwok C T, Man H C, Cheng F T. Cavitation erosion and damage mechanisms of alloys with duplex structures [J].

- Mater. Sci. Eng., 1998, A242(1-2): 108-120
- [15] Jiang X X, Li S Z, Li S. Corrosion Wear of Metals [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003  
(姜晓霞, 李诗卓, 李署. 金属的腐蚀磨损 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003)
- [16] Luo S Z, Zheng Y G, Li M C, et al. Effect of cavitation on corrosion behavior of 20SiMn low-alloy steel in 3% NaCl solution [J]. Corrosion, 2003, 59(7): 597-65
- [17] Wei B M, Theory and Application of Metal Corrosion[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 166  
(魏宝明. 金属的腐蚀理论及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 166)

## EROSION-CORROSION BEHAVIOR OF HIGH NITROGEN STAINLESS STEEL AND COMMERCIAL 321 STAINLESS STEEL

QIAO Yanxin<sup>1,2</sup>, LIU Feihua<sup>1</sup>, REN Ai<sup>1</sup>, JIANG Shengli<sup>2</sup>, ZHENG Yugui<sup>2</sup>

1. Suzhou Nuclear Power Research Institute, Suzhou 215004;
2. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

**Abstract:** The erosion-corrosion behavior of high nitrogen stainless steel and commercial 321 stainless steel in slurry flow was investigated by using a high-speed jet impingement erosion-corrosion apparatus. Meanwhile, the mass loss caused by erosion and corrosion and synergistic of corrosion and erosion was calculated. Compared to commercial 321 stainless steel, high nitrogen stainless steel has relatively superior corrosion resistance both in static NaCl solution and slurry flow. Erosion not only accelerated the traction of oxygen but also damaged the passive film formed on stainless steel. The damage of the passive film resulted in an active dissolution state and induced the corrosion current density increasing 100 times more than that in static solution. The mass loss caused by pure erosion was the dominant factor in total mass loss.

**Key words:** high nitrogen stainless steel, erosion-corrosion, potentiodynamic polarization curves, synergistic effect