# 含砂海水对 40Cr 钢加速冲刷腐蚀性能影响

刘雪键[1,2]，彭文山[2]，刘少通[2]，宋泓清[2]，邱日[2]，程旭东[1]，侯健[2]

（1.武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室，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：目的** 研究 40Cr 钢在实际海水中的冲刷腐蚀性能。**方法** 采用自制旋转冲刷实验装置，模拟实际海洋环境对 40Cr 钢进行实验。试验介质为含有质量分数为 0.15%、0.3%、1%石英砂（300 目左右）的青岛海域天然海水，冲刷流速分别为 1、3、5 m/s。用交流阻抗谱和极化曲线测试检测其冲刷腐蚀性能，采用失重法测量冲刷腐蚀速率，并用扫描电镜观察其表面形貌，用 XRD、EDS 技术检测腐蚀产物成分。**结果** 当流速一定，石英砂的质量分数为 0.3%时，腐蚀速率最小，交流阻抗谱和极化曲线结合分析显示，此时最耐腐蚀，腐蚀产物成分为 FeO(OH)。当含砂量一定时，随着流速的增加，试样腐蚀速率快速增加，耐蚀性逐渐下降，腐蚀产物主要成分为 FeO(OH)。**结论** 流速对 40Cr 的冲刷腐蚀速率影响较大，而含砂量对冲刷腐蚀速率的影响较小。

**关键词：**冲刷腐蚀；40Cr 钢；海水；砂粒
**DOI：**10.7643/ issn.1672-9242.2019.03.003
**中图分类号：**TG172.5 **文献标识码：**A
**文章编号：**1672-9242(2019)03-0009-08

## Erosion-corrosion Behavior of 40Cr Steel in Sandy Seawater

*LIU Xue-jian*[1,2], *PENG Wen-shan*[2], *LIU Shao-tong*[2], *SONG Hong-qing*[2], *QIU Ri*[2], *CHENG Xu-dong*[1], *HOU Jian*[2]
(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), CSIC, Qingdao 266237, China)

**ABSTRACT: Objective** To research the erosion corrosion performance of 40Cr steel in actual seawater. **Methods** The experiment was carried out with a self-made rotary scouring experimental apparatus to simulate the actual marine environment to test 40Cr steel. The test medium was natural seawater of Qingdao which containing 0.15%, 0.3%, 1% quartz sand (about 300 mesh), and the flushing flow rates were 1 m/s, 3 m/s and 5 m/s, respectively. The erosion corrosion performance was measured by AC impedance spectrum and polarization curve. The corrosion rate was measured by the weight loss method. The surface morphology was observed by scanning electron microscopy. And the corrosion product composition was analyzed by XRD and EDS. **Results** When the flow rate was constant, the sand content was 0.3%, and the corrosion weight loss rate was the smallest. The combination of AC impedance spectrum and polarization curve showed that the corrosion resistance was the highest, and the corrosion product was FeO(OH). As the flow rate increased, the corrosion loss rate of the sample increased rapidly, and the corrosion resistance decreased gradually. The mainly corrosion product composition was FeO(OH). **Conclusion** The flow rate has a great influence on the erosion-corrosion rate of 40Cr, while the sand content has little effect on the erosion-corrosion rate.
**KEY WORDS:** erosion-corrosion; 40Cr steel; seawater; sand

**收稿日期：**2019-01-24；**修订日期：**2019-02-24
**作者简介：**刘雪键（1995—），男，硕士研究生，主要研究方向为海洋腐蚀与防护。
**通讯作者：**侯健（1980—），男，高级工程师，主要研究方向为海洋腐蚀与防护。

冲刷腐蚀又称为磨损腐蚀，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、石油开采运输、海洋工程设备等领域[2]，特别是实际船舶运行中，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]。冲刷腐蚀是一个十分复杂的过程，影响腐蚀速率的因素很多，主要可分为材料本身因素[4-5]、流体环境因素[6-8]、固相颗粒因素[9-11]、流体力学因素[2,12-13]以及材料处理方法[14-15]等。

目前国内外对冲刷腐蚀的研究主要从材料处理和影响因素两方面进行分析。如 Zhang 等人[15]在低温氮化和非氮化 316L 不锈钢上进行冲刷腐蚀试验，发现形成富氮奥氏体（S 相），并通过测量总质量损失、纯冲刷磨损质量损失和纯腐蚀质量损失，分析得知由于腐蚀介质中的颗粒撞击，导致低温氮化显著降低了不锈钢的冲刷腐蚀程度。与非氮化对应物相比，渗氮 316L 不锈钢的耐腐蚀性能提高了近 84%，纯冲刷磨损失重和协同作用在低温氮化后下降，从而使材料的总质量损失量明显减少。Chen 等人[16]在固液流动冲击下研究了多层激光熔覆技术制备的 Hastelloy C22 涂层的冲刷腐蚀行为，考虑了三个外部因素，包括流体流速、冲击角和冲刷时间。总质量损失量和腐蚀电流密度随流速的增加而增加，但是当速度超过 4 m/s 时，钝化电流密度会下降。总质量损失量在冲击角为 60°时最大，因为由正应力引起的塑性变形部分被剪切应力冲刷掉。随着冲刷时间的延长，质量损失量和腐蚀速率都会增加。冲击后涂层表面的显微硬度增加，固体颗粒的冲刷作用使得表面产生了具有不同形状和尺寸的陨石坑。

文中在马力[17]、王洪仁[18]等人实验的基础上，更加系统化地探究了在实际海洋环境下服役的 40Cr 钢的冲刷腐蚀性能，为今后冲刷腐蚀过程的描述、工艺操作参数的优化和材料的选择提供分析数据。试验材料为 40Cr 钢，使用 300 目左右石英砂和天然海水混合模拟实际海洋情况，研究 40Cr 钢在含砂海水中的腐蚀行为。通过电化学测量、SEM、EDS 和失重法分析试样表面腐蚀产物、试样表面电化学性能及腐蚀速率，揭示海水含砂量和海水流速对冲刷腐蚀的影响。

## 1　实验

实验材料为 40Cr 钢，试样尺寸为 70 mm×25 mm×3 mm，每组实验采用 3 片试样作为平行样，试样经无水乙醇清洗除油后，烘干。采用感量为 0.0001 g 的电子天平（ME204E/02）称量取平均值，获得质量损失前数据。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 目左右，如图 1 所示。

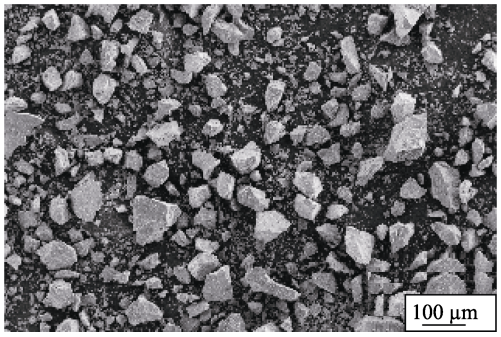



图 1　实验用石英砂

冲刷腐蚀实验在旋转冲刷腐蚀试验装置上进行，如图 2 所示。试样中心通过螺母固定在旋转冲刷装置上，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、3、5 m/s，石英砂的质量分数分别取 0.15%、0.5%、1%，实验温度为室温。试样冲刷 120 h 后立刻取出，用清水清洗表面，除去残余砂粒，烘干，保持其形貌状态以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，测量腐蚀后的质量。

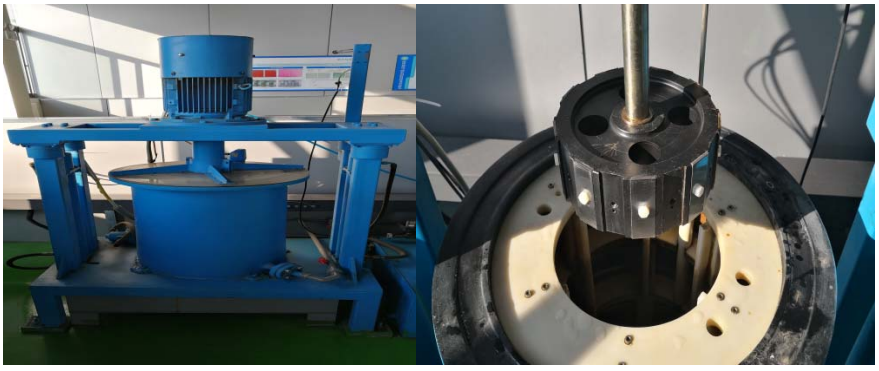


图 2　冲刷腐蚀试验装置及试样夹持方法

冲刷腐蚀速率计算公式为：$v=(m_1-m_2)/(S\cdot t)$。其中 $m_1$、$m_2$ 分别为实验前后质量，g；$S$ 为试样表面积，$cm^2$；$t$ 为腐蚀时间，d。

电化学测量采用三电极体系，参比电极为饱和甘汞电极，辅助电极为铂丝，采用 PMC-1000 电化学测量系统。冲洗完的试样在测试前放于海水中静置浸泡 30 min，保证开路电压稳定后，再进行交流阻抗谱和极化曲线测试。交流阻抗谱测量的频率范围为 100 kHz~0.01 Hz，线性极化扫描速率为 1 mV/s，扫描范围为–0.3~0.4 V。交流阻抗数据采用 ZSimpWin 软件拟合。

采用 ULTRA-55 场发射扫描电子电镜分析试样的微观腐蚀形貌，用扫描电镜自带的能谱分析仪和 X 射线衍射仪（D8-ADVANCE）分析腐蚀产物成分。

# 2　结果与分析

## 2.1　腐蚀质量损失

40Cr 钢冲刷腐蚀后的质量损失速率见表 1。从表 1 中数据可知，当流速一定时，随着含砂量增加，冲刷腐蚀的质量损失速率先减小后增大，但增长缓慢，因此临界含砂量在 0.15%~0.3%之间，过多的含砂量反而起到抑制腐蚀的作用。根据 Zheng 等人[19]的研究，加入海泥后，质量损失速率的下降是由于海泥在试样上的沉积或黏性（作为阻挡层或润滑剂层）引起的。其将旋转盘倒置，把样品固定在旋转盘的底面，而不是顶面上，加入海泥进行相同的冲刷腐蚀试验，发现加入海泥的实验组电化学参数与空白对照组近乎相同，即得出结论：海泥颗粒因为沉积在试样表面，起到阻碍的作用。当含砂量一定时，随着流速的增加，腐蚀速率近乎 2 倍增长。

## 2.2　冲刷腐蚀形貌

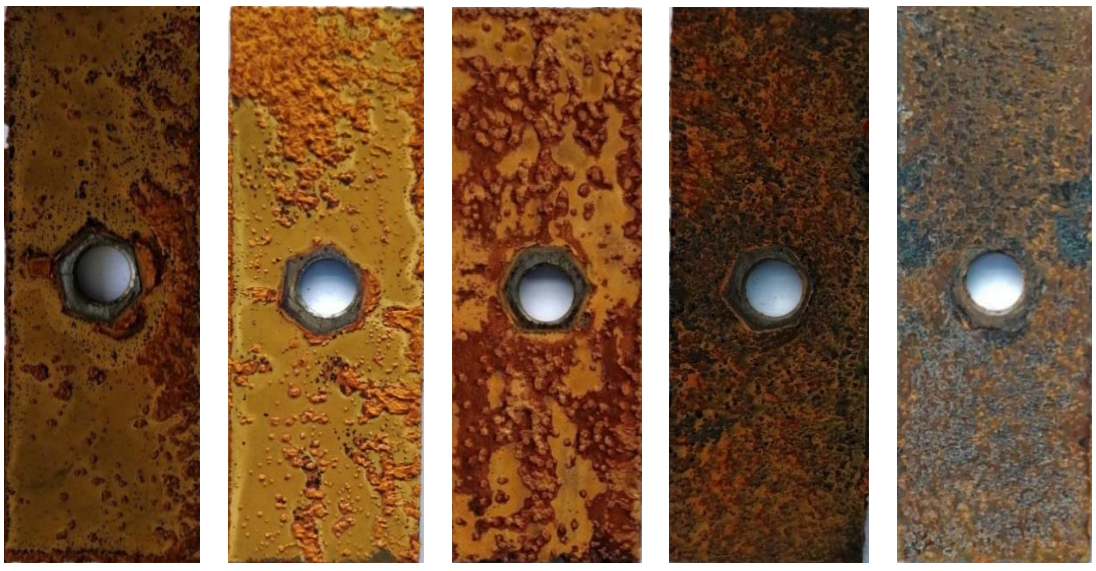
冲刷腐蚀后，40Cr 钢表面腐蚀产物的宏观形貌如图 3 所示。当流速一定时，随着含砂量的增加，腐蚀产物出现大量团聚腐蚀产物，但腐蚀产物较疏松，容易从基体剥落。当含砂量一定时，随着流速的增加，表面团聚状腐蚀产物消失，表面更加致密，难以从基体剥落。

酸洗除锈后 40Cr 钢表面的宏观形貌如图 4 所示。40Cr 钢表面为点蚀形貌，当流速一定时，随着含砂量的改变，基体表面腐蚀情况变化不大。当含砂量一定时，随着流速的增加，点蚀坑逐渐加深、增多，腐蚀更严重。

不同含砂量下，40Cr 钢冲刷腐蚀后腐蚀产物的形貌如图 5 所示。从图 5 中可看出，当流速一定时，随着含砂量的增加，表面腐蚀产物中空隙减少，产物层增厚。在石英砂的质量分数为 1%时，腐蚀产物表面团聚许多细小颗粒，团聚物之间存在许多细小通道。

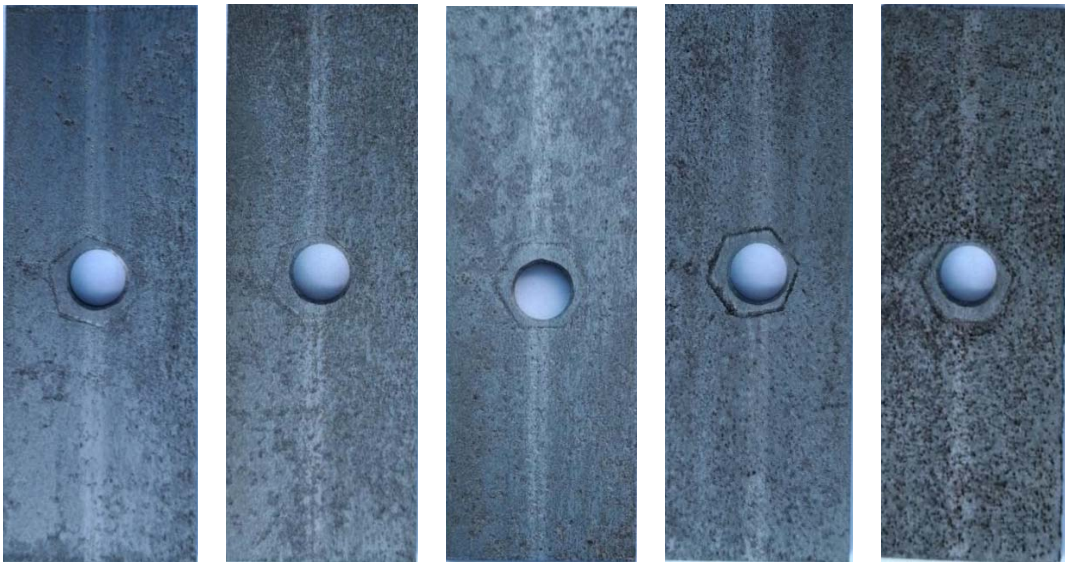
**表 1　40Cr 钢冲刷腐蚀速率**

| 工况 | 流速 1 m/s | | | 流速 3 m/s | 流速 5 m/s |
|---|---|---|---|---|---|
| | 含砂量 0.15% | 含砂量 0.3% | 含砂量 1% | 含砂量 0.15% | 含砂量 0.15% |
| 质量损失速率/($g\cdot cm^{-2}\cdot d^{-1}$) | 0.4212 | 0.3325 | 0.3666 | 0.7502 | 1.4260 |



a 1 m/s-0.15%　b 1 m/s-0.3%　c 1 m/s-1%　d 3 m/s-0.15%　e 5 m/s-0.15%

图 3　40Cr 钢冲刷腐蚀形貌



a 1 m/s-0.15%　b 1 m/s-0.3%　c 1 m/s-1%　d 3 m/s-0.15%　e 5 m/s-0.15%

图 4　40Cr 钢除锈后腐蚀形貌

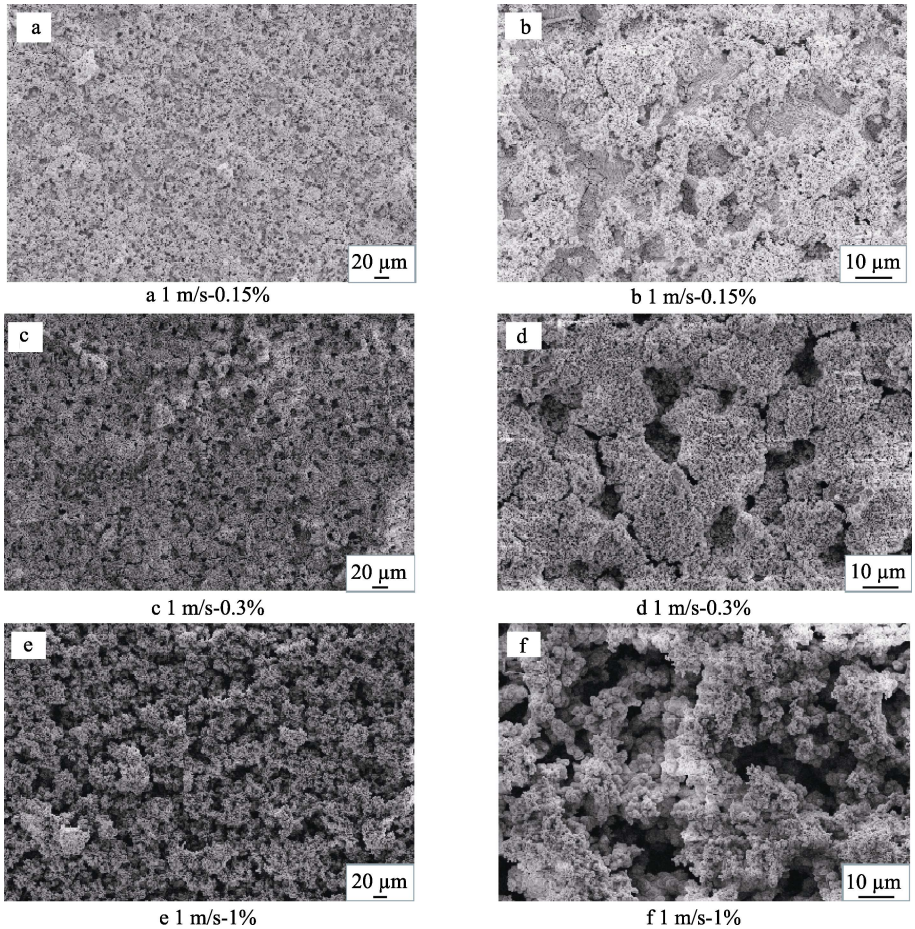



图 5　40Cr 钢在不同含砂量中冲刷腐蚀后腐蚀产物微观形貌

40Cr 钢在不同流速中冲刷腐蚀后腐蚀产物的微观形貌如图 6 所示。当含砂量一定时，随着流速的增加，表面腐蚀产物空隙减少，且更加致密。

## 2.3　腐蚀产物成分分析

不同含砂量和流速下腐蚀产物的 XRD 图如图 7 所示。当流速一定，含砂量不同时，腐蚀产物为 FeO(OH)。当含砂量不变时，随着流速的增加，腐蚀产物中出现 $SiO_2$。分析其原因为：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，采用压舌板轻轻剐蹭腐蚀产物表面，与腐蚀产物结合的大颗粒 $SiO_2$

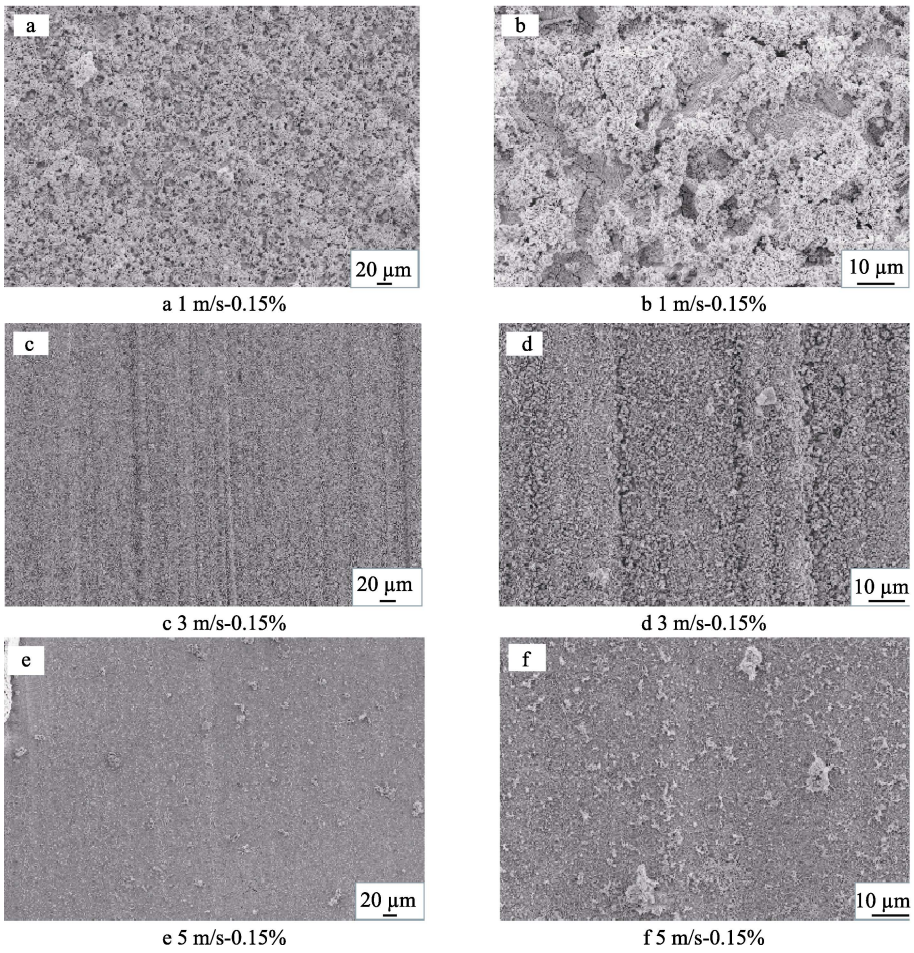



图 6　40Cr 钢在不同流速中冲刷腐蚀后腐蚀产物微观形貌

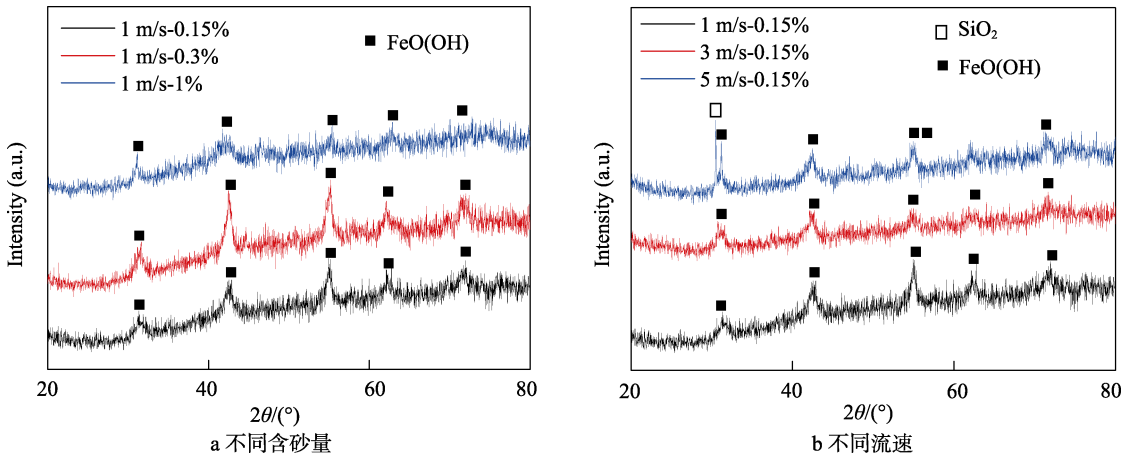



图 7　不同条件下腐蚀产物成分 XRD 图

更容易被剥落，而致密且坚硬的腐蚀产物难以采集，故在高流速下 XRD 分析时含有许多 $SiO_2$。

## 2.4　电化学测试

不同条件下 40Cr 钢冲刷腐蚀后的极化曲线如图 8 所示。可以看出，当流速一定时，0.3%含砂量下试样的腐蚀电位最低。即在此条件下试样表面活性最大，更容易被腐蚀，0.15%含砂量次之，1%含砂量时腐蚀电位最大。此时因为腐蚀产物表面团聚许多细小 $SiO_2$ 颗粒，降低表面活性，所以腐蚀电位最大。当含砂量一定时，随着流速的增加，试样的腐蚀电位逐渐减低，其表面活性逐渐升高。

不同条件下的交流阻抗谱如图 9 所示。当流速一定时，随着含砂量的增加，容抗弧半径变化不大。结合表面形貌、极化曲线和交流阻抗谱分析，原因为：随着含砂量增加，微小的砂粒与腐蚀产物结合的几率增大，腐蚀产物表面的巨大孔隙被逐渐填补。此时腐蚀产物中砂粒起到增强的作用，铁锈起到粘结“增强

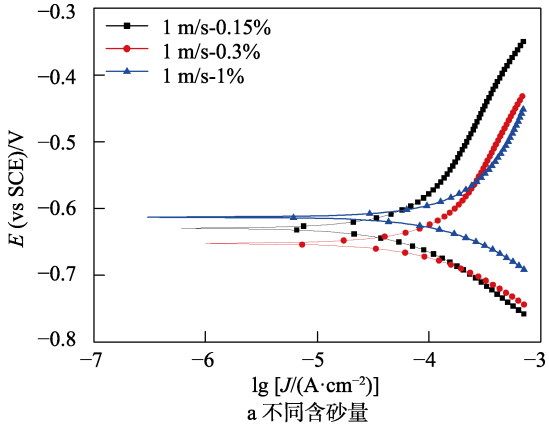



图 8　不同条件下 40Cr 钢冲刷腐蚀后的极化曲线

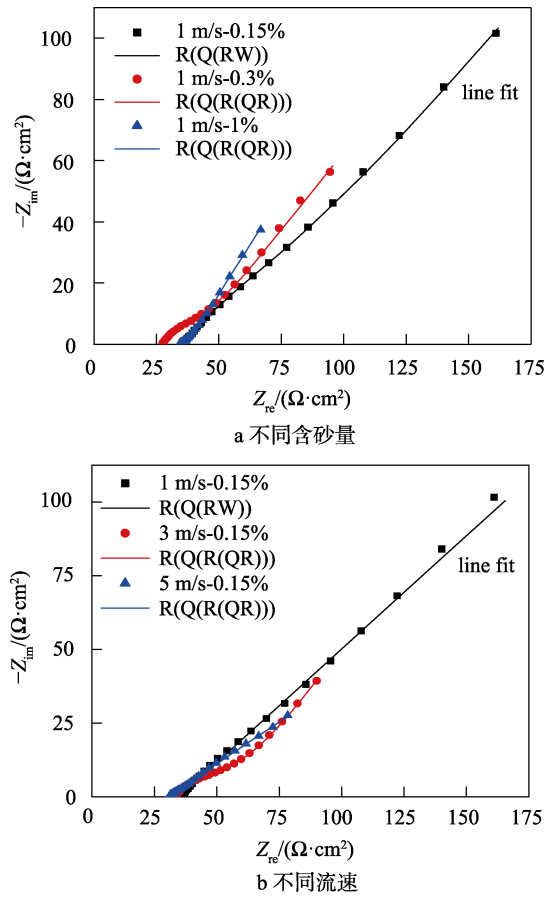



图 9　不同条件下 40Cr 钢冲刷腐蚀后交流阻抗谱

相”的作用，大量的腐蚀产物增长，腐蚀产物变厚，一定程度上对腐蚀起到了阻碍作用。当含砂量一定时，随着流速的增加，容抗弧半径逐渐减小。结合形貌及极化曲线数据分析原因，随着流速的增加，试样表面受冲刷腐蚀作用增强，腐蚀产物受表面剪切应力增大，脆弱的腐蚀产物被冲刷掉，暴露出新鲜的基体表面，导致试样表面活性增大，腐蚀电位逐渐下降。暴露的新鲜表面一方面与腐蚀产物形成原电池，加剧基体已腐蚀部位，进一步腐蚀，另一方面，在新鲜表面发生自腐蚀，加速基体腐蚀，二者共同作用导致腐蚀速率增长迅速，并且腐蚀产物更加致密，阻抗逐渐减小。

不同条件下 40Cr 钢冲刷腐蚀后 Bode 图如图 10 所示。根据拟合阻抗发现，部分数据的 Nyquist 图在低频处存在小半径圆弧，故提出两种拟合电路（如图 11 所示）来解释冲刷过程。

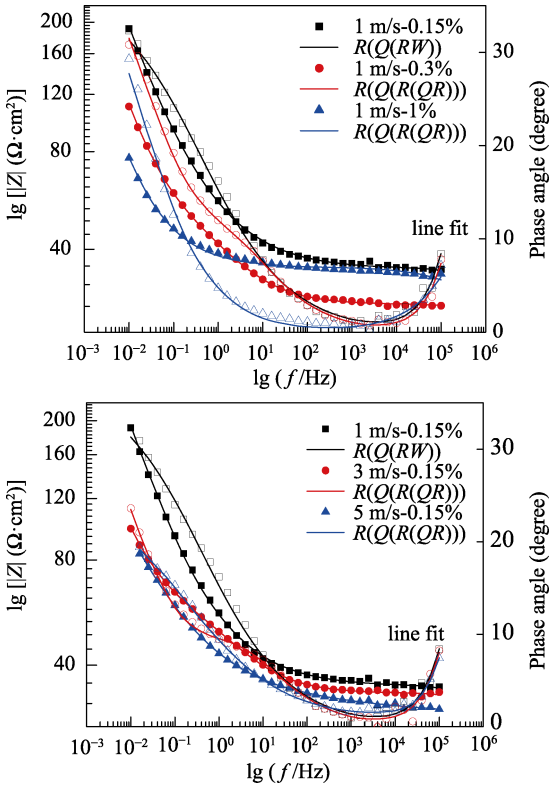



图 10　不同条件下 40Cr 钢冲刷腐蚀后 Bode 图

图 11a 为 40Cr 钢在低流速和低含砂量时的拟合电路，在此条件下，基体表面产生一层较薄的腐蚀产物，通过电镜观察到腐蚀产物存在许多孔隙，导致砂粒和海水直接与基体发生反应，故拟合电路时考虑存在扩散效应，所以添加 Warburg 阻抗[20]来表征扩散元件。当含砂量增加时，腐蚀产物增厚，且表面孔隙被细微砂粒填补，或由于冲刷作用增强导致腐蚀产物更加细致，从而减少了腐蚀产物的缺陷，降低了含砂海水通过腐蚀产物的扩散作用，所以腐蚀产物膜的结构发生变化，故拟合等效电路如图 11b 所示。$Q_{fl}$ 为腐

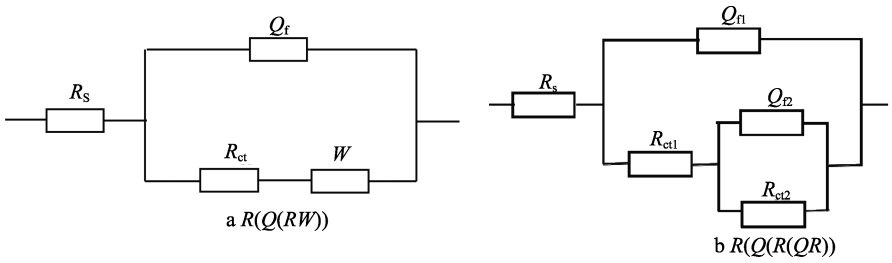



图 11　拟合等效电路

蚀产物表面孔隙电容，$R_{ct1}$ 为腐蚀产物表面孔隙电阻，$Q_{f2}$ 为致密腐蚀产物层电容，$R_{ct2}$ 电荷转移电阻[21]。$Q_{f1}$ 和 $R_{ct1}$ 二者构成腐蚀产物表面孔隙层，$Q_{f2}$ 和 $R_{ct2}$ 构成腐蚀产物表面致密层。说明当含砂量增加时，表面腐蚀产物由疏松多孔结构，变为外层为疏松多孔但金属表面层则致密的双层结构。当流速上升时，表面腐蚀产物变得更加细致，表面孔洞大量减少，所以也采用图 11b 电路拟合，拟合数据见表 2。

**表 2　拟合电路数据**

| | 1 m/s-0.15% | 1 m/s-0.3% | 1 m/s-1% | 3 m/s-0.15% | 5 m/s-0.15% |
|---|---|---|---|---|---|
| $R_s/(\Omega\cdot cm^2)$ | 33.09 | 27.91 | 34.97 | 33.93 | 31.85 |
| $Q_{f1}/(F\cdot cm^2)$ | 0.006869 | 0.01135 | 0.02517 | 0.01023 | 0.01328 |
| $n_{f1}$ | 0.295 | 0.5832 | 0.535 | 0.5419 | 0.5151 |
| $R_{ct1}/(\Omega\cdot cm^2)$ | 5.3 | 24 | 5.154 | 28.55 | 18.32 |
| $W/(\Omega\cdot cm^{-2}\cdot s)$ | 0.01183 | — | — | — | — |
| $Q_{f2}/(F\cdot cm^2)$ | — | 0.0427 | 0.07393 | 0.06531 | 0.03455 |
| $n_{f2}$ | — | 0.5131 | 0.5835 | 0.5065 | 0.7125 |
| $R_{ct2}/(\Omega\cdot cm^2)$ | — | $1.336\times10^{12}$ | $1.25\times10^{9}$ | $3.12\times10^{11}$ | $5.928\times10^{11}$ |

## 3　结论

1）以青岛附近海域海水为腐蚀介质，添加 300 目左右石英砂，当流速为 1 m/s 时，临界含砂量在 0.15%~0.3%之间，腐蚀速率与电化学测试相对应。0.3%含砂量时 40Cr 钢的质量损失量最小，试样表面活性最低，耐腐蚀性最好。

2）当含砂量一定时，流速由 1 m/s 增加到 5 m/s，腐蚀质量损失量急剧增加，近乎 2 倍增长。同时根据极化曲线和交流阻抗谱分析可知，40Cr 钢抗冲刷腐蚀性逐渐降低，二者相互吻合。对于 40Cr 钢，海水流速对冲刷腐蚀的影响较大，含砂量并不能起到明显的作用。在高流速下，使用 40Cr 钢时，更应注意防护。

**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: 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: 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] FLORES J F, 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, DU L. 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: 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] CHEN L, BAI S L, GE Y Y, et al. Erosion-corrosion Behavior and Electrochemical Performance of Hastelloy C22 Coatings under Impingement[J]. Applied Surface Science, 2018, 456: 985-998.

[17] 马力, 闫永贵, 魏翔云, 等. 907A、921A 钢的抗冲刷腐蚀和磨蚀性能[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006, 18(5): 364-366.

[18] 王洪仁, 姚萍, 刘玉梅, 等. 新型海水管系材料 HDR 双相不锈钢的腐蚀和电化学性能[J]. 腐蚀与防护, 2001(1): 5-8.

[19] ZHENG Y G, YU H, JIANG S L, et al. Effect of the Sea Mud on Erosion-corrosion Behaviors of Carbon Steel and Low Alloy Steel in 2.4% NaCl Solution[J]. Wear, 2008, 264(11-12): 1051-1058.

[20] MARCELIN S, PÉBÈRE N, RÉGNIER S. Electrochemical Characterisation of a Martensitic Stainless Steel in a Neutral Chloride Solution[J]. Electrochimica Acta, 2013, 87: 32-40.

[21] VYAS R N, WANG B. Electrochemical Analysis of Conducting Polymer Thin Films[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2010, 11(4): 1956-1972.