

30Cr2Ni4MoV 合金的抗盐雾腐蚀性能

张秋明¹, 赵九蓬¹, 李 垚²

(1. 哈尔滨工业大学 化工学院, 150001 哈尔滨; 2. 哈尔滨工业大学 复合材料与结构研究所, 150001 哈尔滨)

摘 要: 为了解舰船常用铁基材料 30Cr2Ni4MoV 的盐雾腐蚀行为和腐蚀机理, 对该合金在盐雾腐蚀下不同时间试样的表面和截面形貌以及腐蚀产物的组成、盐雾腐蚀的失重速率和腐蚀速率进行研究. 结果表明: 30Cr2Ni4MoV 腐蚀 400 h 后, 试样表面均布满腐蚀产物, 主要腐蚀产物是 FeO(OH), 腐蚀产物与基体出现了脱离现象; 腐蚀由腐蚀坑开始逐渐扩展, 腐蚀面趋于基本一致后出现新的腐蚀坑, 继续腐蚀; 在最初的 100 h, 腐蚀速率变化剧烈.

关键词: 30Cr2Ni4MoV 合金; 盐雾腐蚀; 腐蚀速率; 腐蚀表面; 腐蚀产物

中图分类号: U668.2

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2013)06-0071-04

Salt spray corrosion resistance of iron-based alloy 30Cr2Ni4MoV

ZHANG Qiuming¹, ZHAO Jiupeng¹, LI Yao²

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Harbin Institute of Technology, 150001 Harbin, China;

2. Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, 150001 Harbin, China)

Abstract: To understand salt spray corrosion behavior and corrosion mechanism, the resistance of salt sprays corrosion for a Fe-based alloy 30Cr2Ni4MoV used in ship had been studied in the paper. The surface and section of samples corroded for different times, the corrosion products, the corrosion weight loss and corrosion ratio had been analyzed. The result showed that after corrosion 400 h, the surface of samples had been covered with corrosion products, and some corrosion products had separated from the substrate. The main component of corrosion product was FeO(OH). The corrosion of 30Cr2Ni4MoV started from the corrosion pits, and then extended. While the corrosion extent of samples tended to be same, new corrosion pits appeared, and corrosion continued. In the first 100 h, the corrosion rate changed greatly.

Key words: 30Cr2Ni4MoV; salt spray corrosion; corrosion rate; corrosion surface; corrosion products

舰船动力装置在海洋高盐雾环境下长期服役造成的腐蚀损伤和失效^[1-2], 缩短了关键部件的使用寿命, 而且提高了制造、维修成本^[3-4], 受到国内外学术界和工程界的高度重视. 近年来, 对于耐候钢中合金元素的作用、耐腐蚀性机制的研究较多^[5-7]. 胡景豫^[8]采用盐雾腐蚀方法评价奥氏体钢的抗盐雾腐蚀性能, 结果表明, 该材料在盐雾环境中的腐蚀形态以点蚀为主. 张明等^[9]研究了高钛结构钢在室内盐雾干、湿循环加速腐蚀环境中的腐蚀行为, 并与商用耐候钢和新型贝氏体

耐候钢进行了对比. 郝长静^[10]对 Q345 钢和两种不同成分的低碳贝氏体耐候钢在质量分数为 5% 的 NaCl 溶液中模拟海洋大气环境, 进行了盐雾干湿交替腐蚀实验. Qiang Luo 等^[11]对国产 316NG、304NG 控氮不锈钢和 321 不锈钢的腐蚀性能进行研究, 结果表明, 国产 316NG、304NG 控氮不锈钢抗腐蚀性能优于 321 不锈钢, 合金中的 N 和 Mo 提高了材料的抗腐蚀性能. 国内已对 0Cr18Ni5、AF1410、40CrNi2Si2MoVA 等超高强钢在模拟海水环境的腐蚀行为进行研究, 讨论了腐蚀规律. 刘建华等^[12-15]用质量损失法和 XRD 法研究了 0Cr18Ni5 和 AF1410 超高强钢在中性盐雾环境中的耐腐蚀性能, 前者由于高含量的 Cr 元素发生轻微点蚀, 后者发生严重的全面腐蚀. 周克崧等^[16]研究了 40CrNi2Si2MoVA 超高强钢耐盐雾腐

收稿日期: 2012-02-12.

基金项目: 黑龙江省博士后基金资助项目(LBH-Z09178).

作者简介: 张秋明(1969—), 男, 工程师;

赵九蓬(1973—), 女, 教授, 博士生导师;

李 垚(1973—), 男, 教授, 博士生导师.

通信作者: 李 垚, liyao@hit.edu.cn.

蚀性能,盐雾腐蚀 24 h 后该材料即发生明显的腐蚀. 于美等^[17]采用模拟海水干湿交替气氛的周期浸润腐蚀、模拟海水大气环境的中性盐雾腐蚀及模拟海水全浸区的全浸腐蚀 3 种加速腐蚀实验方法以及电化学阻抗谱技术,进行了 23Co14Ni12Cr3Mo 超高强钢在海水模拟环境下的腐蚀行为实验. 赵平等^[18]通过盐雾箱加速腐蚀实验和交流阻抗的测试,研究了 Corten A 钢和 Corten Cr 钢的耐腐蚀性.

目前,对于压气机常用材料铁基合金的研究较少,为此,对压气机常用的铁基合金 30Cr2Ni4MoV 进行抗盐雾腐蚀性能实验,研究该合金在盐雾腐蚀环境下的腐蚀产物形成过程以及腐蚀速率和腐蚀产物组成,为材料的优化选择和防止破坏提供依据.

1 实 验

1.1 实验材料

铁基合金材料牌号为 30Cr2Ni4MoV.

实验溶液:将氯化钠溶于水,其质量浓度为 50 g/L,温为 37 ℃.

1.2 实验方法

盐雾实验按照标准 GB/T10125—1997^[15]进行. 盐雾实验后样件的外观评价和显微观察主要通过激光共聚焦显微镜和扫描电镜进行,激光共聚焦显微镜型号为 MRC1024.

采用 EDS 公司生产的 FEI sirion200 型扫描电子显微镜观察腐蚀试样截面腐蚀层. 仪器主要技术指标为:灯超高亮度 Schottky 场发射灯丝;分辨率,1.0 nm@15 kV,连续可调;E-T 二次电子探测器;能谱仪分辨率 129 eV.

铁基合金材料经过盐雾腐蚀后表面产生的腐蚀产物组成经 X 射线仪测试. 仪器型号为日本产 Rigaku D/Max-3C 型旋转阳极 X 射线衍射仪,实验条件:Cu 靶,Ni 滤波片;管电压,50 kV;管电流,100 mA;扫描速度,1°/min.

实验试样:实验前,将试样打磨光滑并用丙酮清洗干净. 称重后试样的一面用胶带封好进行保护.

实验结束后取出试样,室内自然干燥 30 min,然后用常温(不高于 40 ℃)的清洁流动水轻轻清洗去除试样表面残留的盐雾溶液,再立即用吹风机吹干.

对于要去除腐蚀产物的试样,先除掉试样背面的保护膜,用体积比为 1:1 的盐酸溶液,其中加入 3.5 g/L 的六次甲基四胺缓蚀剂,浸泡试样除

去腐蚀产物,室温中用水清洗试样后用丙酮清洗,干燥后称重并计算质量损失.

用砂纸打磨后的截面试样在抛光机上抛光,显微观察无明显划痕即可用于扫描电镜观察截面腐蚀形貌.

使用激光共聚焦显微镜观察去除腐蚀产物的表面并拍照分析. 通过 X 射线衍射分析确定材料腐蚀产物的相. 利用扫描电子显微镜观察腐蚀截面. 采用失重法计算材料腐蚀速率.

2 结果与讨论

2.1 腐蚀行为分析

图 1 为 30Cr2Ni4MoV 试样腐蚀不同时间的表面,可以看出,试样腐蚀 24 h 后,试样表面出现大块腐蚀产物,几乎布满试样表面. 随着腐蚀时间的延长,腐蚀产物的颜色逐渐变深,至 400 h,腐蚀产物已经布满整个试样表面,而且表面厚度不均,有剥落的现象.

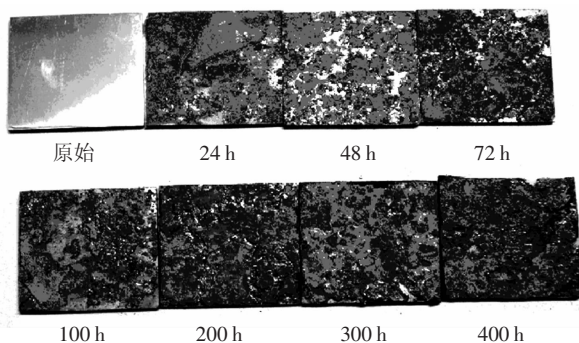


图 1 30Cr2Ni4MoV 腐蚀不同时间表面

试样去除腐蚀产物的表面见图 2. 可以看出,腐蚀 24 h 的试样上出现了腐蚀坑,而腐蚀 48 h 试样的表面腐蚀坑已经消失,表面只有一些小的凹凸,腐蚀 100 h 的试样表面出现了较大的不规则腐蚀坑. 随着腐蚀时间的延长,这些腐蚀坑开始深入基体. 30Cr2Ni4MoV 的腐蚀行为是首先出现腐蚀点,而后扩展和深入形成腐蚀坑,然后这些腐蚀坑不再深入而是扩展,当试样的表面接近腐蚀一致时又开始出现腐蚀点,再一轮的腐蚀逐渐深入基体.

图 3 是 30Cr2Ni4MoV 合金腐蚀 400 h 后表面产物的 XRD 图谱. 可以看出,腐蚀产物主要是 FeO(OH),其他衍射峰是由于穿透了腐蚀产物而反映出基体组成. 为了更深入了解试样的腐蚀行为和机理,对腐蚀试样进行了腐蚀截面观察和分析. 图 4 是 30Cr2Ni4MoV 试样腐蚀截面 SEM 图.

可以看出:30Cr2Ni4MoV 腐蚀 24 h 后,表面出现了一层厚度约为 20 μm 、质地疏松的腐蚀产物层;腐蚀产物层的厚度存在很大差异,说明腐蚀的不均匀性;腐蚀 48 h 试样表面的腐蚀产物出现了破碎迹象,有的位置腐蚀层的厚度只有 10 μm 左右,说明腐蚀产物质地疏松,但是内部应力很大;腐蚀 72 h 试样的表面凹凸明显,腐蚀产物层破裂明显,说明试样表面抗腐蚀能力存在很大差异,腐蚀层也没有形成连续层;腐蚀 100 h 的试样表面腐蚀层出现了断裂,而且腐蚀层的厚度很小;腐蚀 300 h 的试样出现了点蚀现象,腐蚀表面的凹凸现象明显改善,但是在试样表面没有出现连续的腐蚀产物层;腐蚀 400 h 的试样表面,腐蚀产物层的厚度不足 20 μm ,中间有明显的空洞,而且试样表面出现了明显的继续点蚀迹象. 可见 30Cr2Ni4MoV 在腐蚀过程中,表面没有出现连续的、致密的腐蚀层,所形成的腐蚀层疏松,易破裂和剥落.

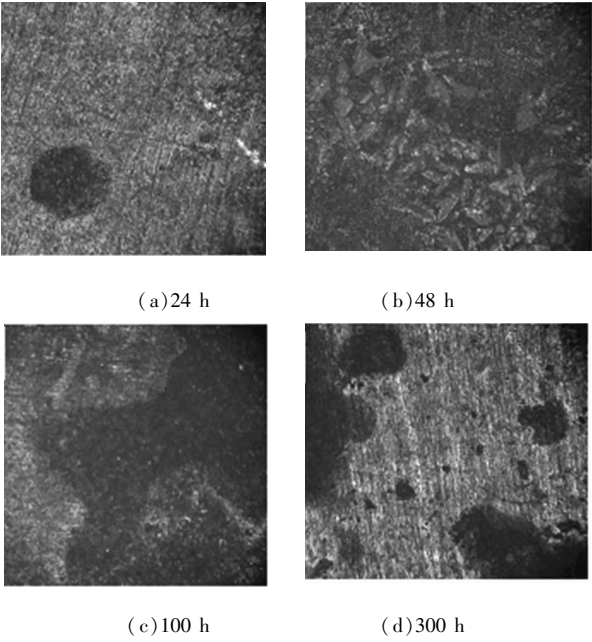


图 2 30Cr2Ni4MoV 试样去除腐蚀产物的表面 (×400)

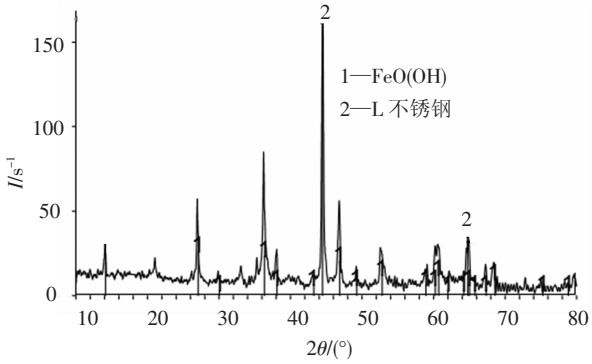


图 3 30Cr2Ni4MoV 试样腐蚀 400 h 后表面 XRD 图谱

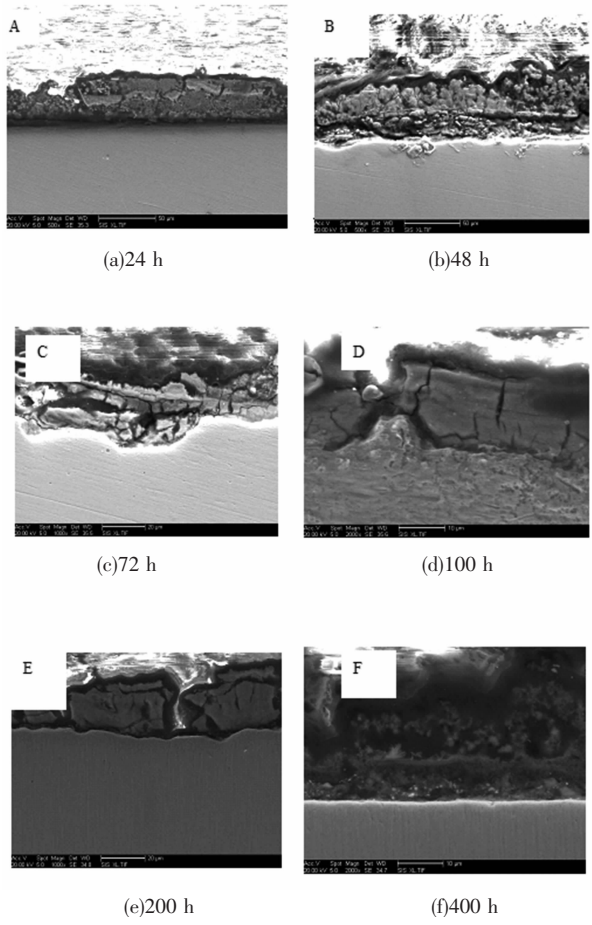


图 4 30Cr2Ni4MoV 腐蚀不同时间截面 SEM 图

2.2 腐蚀速率分析

图 5 为试样的失质量曲线,可以看出,30Cr2Ni4MoV 随着时间的延长,试样逐渐失质量,到 400 h 始终没有减缓的迹象. 试样的腐蚀速率曲线(图 6)也可以看出,在前 100 h 内,腐蚀速率的变化非常剧烈,迅速升高后迅速降低,然后又迅速升高;腐蚀 100 h 后,腐蚀速率的变化才趋于平稳,逐渐下降.

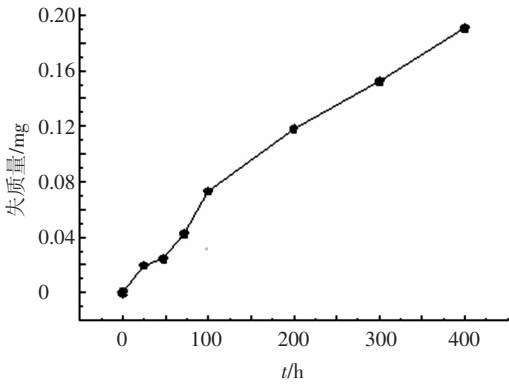


图 5 试样的失质量曲线

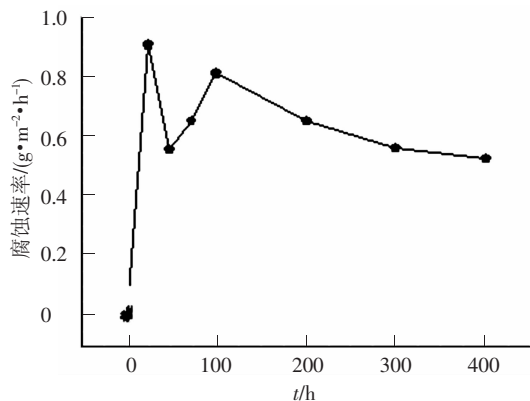


图6 30Cr2Ni4MoV的腐蚀速率曲线

3 结 论

1) 合金腐蚀 24 h 后, 表面出现大块腐蚀产物, 几乎布满试样表面; 腐蚀 400 h, 腐蚀产物已经布满整个试样表面, 表面厚度不均, 有剥落的现象。

2) 试样在腐蚀过程中先出现腐蚀坑, 腐蚀由腐蚀坑向周围扩展。腐蚀面基本一致后, 再出现新的腐蚀坑, 继续腐蚀。试样腐蚀产物均为 $\text{FeO}(\text{OH})$ 。

3) 合金在腐蚀过程中出现了分层现象, 表面没有出现连续的、致密的腐蚀层, 所形成的腐蚀层, 易破裂和剥落。

4) 腐蚀失重研究表明, 在最初的 100 h 内, 试样的腐蚀速率变化剧烈, 然后趋于平缓。

参考文献

- [1] KATAYAMA H, YAMAMOTO M, KODAMA T. Degradation behavior of protective rust layer in chloride solution [J]. *Corrosion Engineering*, 2000, 49(1): 41–45.
- [2] KAMIMURA T, HARA S, MIYUKI H, *et al.* Composition and protective ability of rust layer formed on weathering steel exposed to various environments [J]. *Corrosion Science*, 2006, 48(9): 2799–2805.
- [3] DOBRZANSKI L A, BRYTAN Z, ACTIS G M, *et al.* Corrosion resistance of sintered duplex stainless steels in the salt fog spray test [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2007(192/193): 443–448.
- [4] CHOI Y S, SHIM J, KIM J G. Effect of Cr, Cu, Ni and Ca on the corrosion behavior of low carbon steel in synthetic tap water [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 391(2): 162–166.

- [5] 刘丽宏, 齐慧滨, 卢燕平. 耐大气腐蚀钢的研究概况 [J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2003, 15(2): 86–89.
- [6] 王博, 郑春玉, 郑燕. 高铬耐候钢的电化学行为研究 [J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2009, 21(4): 362–367.
- [7] 陈小平, 王向东, 刘清友. 耐候钢组织成分及其腐蚀机制分析 [J]. *材料保护*, 2009, 42(1): 18–22.
- [8] 胡景豫. 奥氏体钢盐雾腐蚀研究 [J]. *化学工程师*, 2011, 1: 57–59.
- [9] 张明, 杨善武, 迟丽丽, 等. 高钛钢在盐雾环境中的腐蚀行为 [J]. *机械工程材料*, 2010, 34(11): 18–22.
- [10] 邵长静. Q345 钢与贝氏体耐候钢盐雾腐蚀产物研究 [J]. *电大理工*, 2011(2): 4–6.
- [11] LUO Qiang, CHEN Yong, LIU Siwei. The studies on the corrosion behaviors of 316NG and 304NG nitrogen-containing stainless steels made in China [J]. *Procedia Engineering*, 2012, 27: 1560–1567.
- [12] 刘建华, 尚海波, 陶斌武. 0Cr18Ni5 和 AF1410 高强度钢的腐蚀行为研究 [J]. *材料工程*, 2004(8): 29–31.
- [13] 徐良, 于美, 刘建华, 等. 预腐蚀对 AF1410 钢疲劳寿命的影响 [C]//2008 年第十四届全国疲劳与断裂学术会议论文集. 井冈山: 中国机械工程学会, 2008: 384–387.
- [14] 徐良, 李松梅, 于美, 等. 盐雾腐蚀对 AF1410 钢疲劳寿命的影响 [C]//耐蚀金属材料第十一届学术年会论文集. 包头: 中国腐蚀与防护学会, 2008: 220–223.
- [15] 郝雪龙, 刘建华, 李松梅, 等. 中性盐雾预腐蚀对 AF1410 高强度钢疲劳寿命的影响 [J]. *航空材料学报*, 2010, 30(1): 67–71.
- [16] 周克崧, 邓春明, 刘敏钢. 基体上高速火焰喷涂 WC17Co 和 WC-10Co4Cr 涂层的疲劳和抗盐雾腐蚀性能 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2009, 38(4): 671–677.
- [17] 于美, 董宇, 王瑞阳, 等. 23Co14Ni12Cr3Mo 超高强度钢在模拟海水环境中的腐蚀行为 [J]. *材料工程*, 2012(1): 42–50.
- [18] 赵平, 苍大强, 黄运华, 等. 低合金高强度耐候钢 Corten Cr2 的耐蚀性 [J]. *特殊钢*, 2012, 32(2): 51–54.

(编辑 刘 彤)