

微量硼对 HSn70-1 冷凝管材耐蚀性能的影响^①

金头男 尹志民 陈 湘 蒋茨雪
(中南工业大学材料科学与工程系,长沙 410083)
李锡珍 袁朝辉
(长沙市铜铝材厂,长沙 410014)

摘 要 用盐雾试验考察了微量硼对 HSn70-1 冷凝管材耐蚀性能的影响,发现在一定量的加硼范围($<1.04\times 10^{-2}\%$)内,硼能明显改善冷凝管的耐蚀性能。通过运用 X 射线衍射和电子显微分析技术对加硼与未加硼管材腐蚀表面特征的观察分析,以及采用动态法对两种管材电化学极化特性的测定比较,认为硼阻碍锌原子的扩散通道,从而减少脱锌速度,减弱合金局部择优腐蚀是其提高管材抗蚀性能的主要原因。

关键词 黄铜 脱锌溶解 硼 耐蚀性能

为了克服黄铜选择性脱锌溶解,人们通过加入微量硼发展出了耐蚀性能较高的合金(如普遍采用的加硼 HSn70-1 黄铜),并对硼抑制脱锌的作用机理做了较深入的研究^[1-3],但是脱锌问题并没有得到根本解决。近来长沙铜铝材厂在其生产的含硼 HSn70-1 合金中再加入微量硼以图管材耐蚀性能得以改善,提高冷凝管的使用寿命。本工作采用盐雾试验、电化学实验以及 X 射线衍射和电子显微分析技术,考察了厂方提供的几种不同含硼量管材的腐蚀性能及特征,初步探讨了加入微量硼对黄铜耐蚀性能的影响,试图给出关于硼抑制脱锌机理的看法。

1 材料和实验方法

1.1 材料

研究试样为长沙铜铝材厂用半连续铸锭/反向挤压法生产的 $d\ 25\text{ mm}$ HSn70-1 冷凝管材。采用等离子浓度光谱法对所提供试样进行了硼和砷元素的含量分析,结果列于附表,所有样品砷的浓度基本相同,而硼量各异。

附表 等离子浓度光谱法测定试样
硼、砷含量结果

元素	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
硼/ 10^{-6}	0	21.88	102.405	103.684	9.996
砷/ 10^{-6}	59.084	62.835	57.988	51.704	57.550

1.2 实验方法

(1) 盐雾试验:对五种管材各截取表面无损伤的 $d\ 25\text{ mm}\times 20\text{ mm}$ 试样 3 个,分别称重。将所取的样品放入 YL40-C 离心式盐雾腐蚀试验箱进行腐蚀试验,喷雾腐蚀剂为 $50\text{ g/L NaCl}+0.24\text{ g/L CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$,并用冰醋酸调节 pH 值为 3.1。腐蚀过程中盐雾降落速度控制在 $1.0\sim 2.0\text{ mm/h}\cdot\text{dm}^2$,工作温度为 $35\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$,腐蚀三天后,用 15% 的盐酸溶液和清水将试样表面腐蚀产物清除干净再称重,计算出每个试样单位表面积失重,每种试样均取三个试样失重的平均值作为其最终结果。

(2) 电极化曲线测定:采用常规的三电极电池法测试,用 x - y 函数记录仪记录电位,所有电位读数均系相对于饱和 KCl 甘汞电极的电位,电位给定速度为 40 mV/s ,电解质与盐雾腐蚀剂相同。

(3) 表面分析: 利用 D-500X 射线衍射仪, X-650 和 Amary-1000B 型扫描电镜(配有 EDS)分析了腐蚀试样表面腐蚀产物的相组成、形貌及微区成份, 并比较了表面膜致密性。

2 实验结果

2.1 腐蚀失重

五种试样经盐雾试验后的腐蚀失重见图 1, 加硼的四种试样的单位面积失重均不同程度地小于未加硼 0[#] 样品, 其中含硼量最高的 2[#] 和 3[#] 样失重最少, 表明硼确实可以进一步提高黄铜的抗腐蚀性能。是否含硼量愈高愈有利于合金的耐蚀性能, 还有待于进一步的实验。

另外, 上述五种样品清理掉腐蚀产物后, 表面都不同程度地呈现出棕红色的斑状区域, 此为脱锌造成的富铜区。

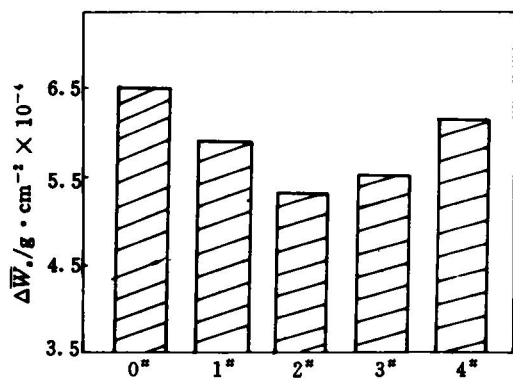


图1 不同含硼量 HSn70-1 冷凝管经 3 天盐雾腐蚀后, 单位表面积腐蚀失重示意图

2.2 极化曲线

测定了不同含硼量样品的极化曲线, 作为例子, 加硼(2[#])和未加硼(0[#])试样的极化曲线示于图 2。从形状上看两曲线无大差异, 说明硼对黄铜腐蚀的本质无影响, 但 2[#] 样品的维钝电流明显低于 0[#] 样, 表示硼对黄铜的腐蚀速度有减缓作用。

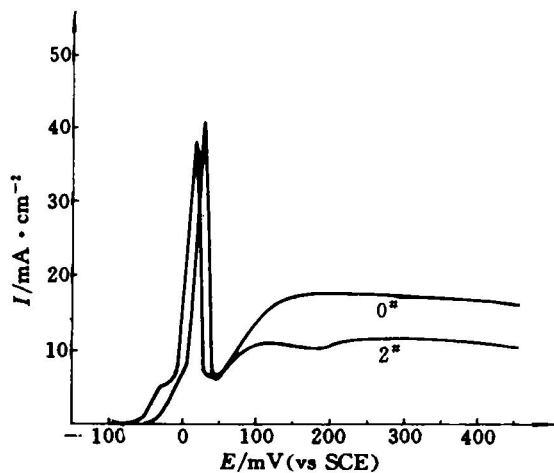


图2 加硼($1.02 \times 10^{-2}\%$)与未加硼 HSn70-1 黄铜在 NaCl 和 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 混合水溶液中的阳极极化曲线

2.3 腐蚀表面特征

图 3 和图 4 示出的是 0[#] 样和 2[#] 样经盐雾腐蚀和电化学钝化后表面的形貌特征, 可以看出无硼的 0[#] 样表面膜比较粗糙、疏松, 空洞较多; 而含硼的 2[#] 表面组织则比较均匀、致密。X 射线衍射分析结果(图 5)表明, 两种试样表面膜相组成完全相同, 是由 $(Cu, Zn)(OH)_3Cl$ 与 Cu_2O 组成的。用 EDS 分析那些分布在连续膜之上的粒状、块状以及放射条状腐蚀产物, 成份相同, 均含铜、锌和氯元素, 可推断这些产物为 $(Cu, Zn)(OH)_3Cl$, 而连续的薄膜应该是 Cu_2O 。

3 讨论

对于黄铜来讲, 一方面一旦表面形成了钝化膜(如 Cu_2O), 对材料的继续腐蚀将起阻碍作用, 表现在极化曲线中维钝电流降低; 另一方面, 在前期的腐蚀过程中, 由于黄铜的选择性脱锌溶解, 表层留下了许多空位, 这不但有利于形成致密的保护膜, 而且会给内部的锌原子提供扩散通道, 使锌原子很容易扩散到表面溶解, 增大了腐蚀速度, 在极化曲线中这又表

现为维钝电流的升高。X 射线衍射结果表明,含硼和无硼黄铜二者的表面腐蚀产物膜相组成完全相同,可以说硼没有直接参与膜的生成。但根据 Toivanen 的硼原子填充空位理论^[4],在含硼黄铜中,因硼原子半径小($r_{\text{B}}=0.88\text{ nm}$, $r_{\text{Cu}}=12.8\text{ nm}$, $r_{\text{Zn}}=13.3\text{ nm}$)而存在着成侵入型固溶体的可能性;其固溶的硼与空位有强烈的相互作用,这就将堵塞一些锌原子向表面扩散的通道,从而可部分地抑制脱锌,减缓稳定钝化阶段的腐蚀速度。硼降低黄铜单位表面积腐蚀失重和极化曲线中的维钝电流的实验结果都支持了上述观点。

综合 SEM、EDS 和 X 射线衍射的结果可知,黄铜表面形成的较连续致密的膜为 Cu_2O ,它具有一定的保护作用;而那些粒状、块状和放射条状的腐蚀产物为 $(\text{Cu}, \text{Zn})(\text{OH})_3\text{Cl}$ 。 $(\text{Cu}, \text{Zn})(\text{OH})_3\text{Cl}$ 不但无保护作用,而且会破

坏 Cu_2O 的连续性,甚至导致 Cu_2O 膜的剥落,使基体裸露,造成新的腐蚀。

$(\text{Cu}, \text{Zn})(\text{OH})_3\text{Cl}$ 的形成是由于 Cu_2O 保护膜的出现开裂或水溶液中 Cl^- 击穿 Cu_2O 薄膜时,裸出的基体成为阳极,其周围大面积钝化膜构成阴极,因阳极小,阴极大,阳极电流密度很高,金属溶解速度加快,会造成大量脱锌。为了保持电中性,大量 Cl^- 将进入到金属溶解区,与 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 发生反应。按小孔腐蚀自酸化理论^[5], Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 将与 Cl^- 和 H_2O 生成某种碱式盐沉淀,即生成了 $(\text{Cu}, \text{Zn})(\text{OH})_3\text{Cl}$ 沉淀,并产生大量 H^+ 。 H^+ 的大量存在将加速锌的溶解,导致局部强烈的脱锌。黄铜中若加入硼,由于硼原子的填充空位运动^[4],在金属/保护膜界面处可能会产生富硼层,即使钝化膜遭破坏锌溶解也会受到部分阻滞。为了保证膜破坏处电解质溶液的电中性,

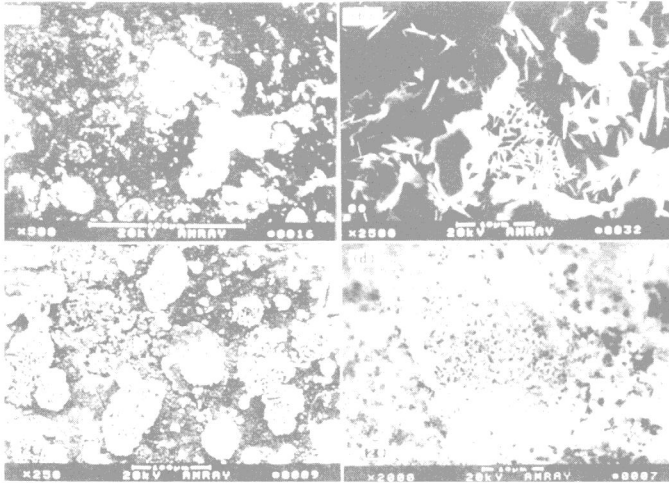


图 3 HSn70-1 冷凝管盐雾腐蚀后表面形貌特征
(a)、(b) 0# 样(未加硼); (c)、(d) 2# 样(加硼)

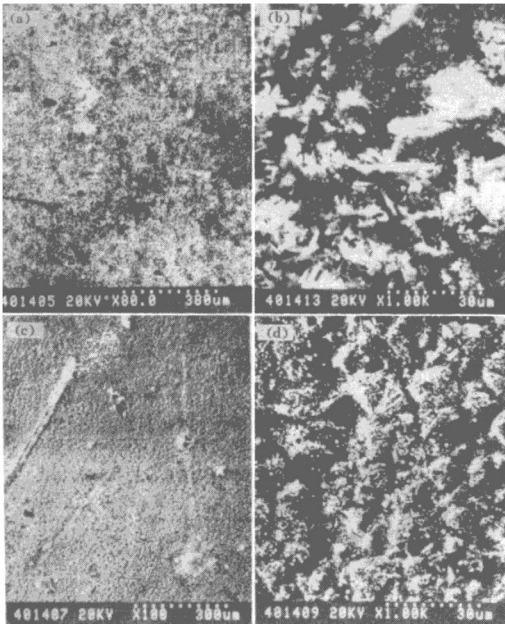


图4 HSn70-1 冷凝管电化学钝化后表面形貌
(a)、(b)—0[#]样(未加硼)；(c)、(d)—2[#]样(加硼)

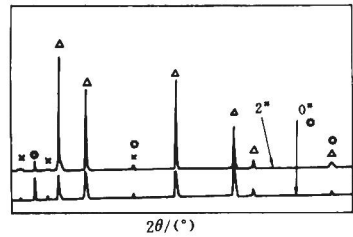


图5 加硼与未加硼 HSn70-1 冷凝管
经三天盐雾试验后离蚀表面的 X 射线衍射花样
△—Cu、Zn 固溶体；○—Cu₂O；×—(Cu、Zn)(OH)₂Cl

Cl⁻ 浓度也不会增加很多，从而可限制其自酸化过程的进行，使膜破坏处有可能产生再钝化，抑制或部分抑制局部择优腐蚀的发生。

值得指出的是砷是传统用来抑制黄铜选择性脱锌溶解的有效元素，其作用机理是减小铜作为附加阴极的作用。上述讨论中虽然没有提及砷的作用，但本工作实验用试样都加了砷，因此所得出的结论实质上是硼与砷协同作用的结果。此外由于商用冷凝管的成本问题，本文也没有研究更高含硼量的合金。综上所述，可以得出，含砷 HSn70-1 黄铜冷凝管中添加微量硼，能进一步抑制脱锌腐蚀，提高冷凝管的使用寿命。

参考文献

4 结论

(1) 添加微量硼元素(本工作加入量低于 $1.04 \times 10^{-2}\%$), 可明显提高砷 HSn70-1 冷凝管的抗腐蚀性能。

(2) 硼阻碍锌原子的扩散通道, 从而减小脱锌速度和减弱局部择优腐蚀是硼能改善管材耐蚀性能的主要原因。

- 1 Langenegger E E, Robinson F P A. Corrosion, 1969, 25 (3): 137.
- 2 Pryor M J, Kar Kheng Giam. J Electrochem Soc, 1982, 129: 2157.
- 3 甘复兴, 郭海, 姚禄安. 中国腐蚀与防护学报, 1991, 11 (1): 76.
- 4 Toivanen R O, Lindroos V K. Proce of the 9th ICMC, Toronto, 1984: 621.
- 5 龚竹青. 理论电化学导论. 长沙: 中南工业大学出版社, 1988.

(上接 77 页)

4 结论

结合 1 100 ℃氧化动力学, 研究了添加 CeO_2 , Gd_2O_3 对 NiAl 基上形成的 Al_2O_3 膜内及其界面的 Al, Ni 原子间结合能的影响, 发现添加的稀土氧化物不同程度地增强了原子间的结合能, 起到了增强界面结合, 降低生长速率的作用。进一步结合不同氧化物对原子间结合的影响规律, 从原子化学键合的角度, 探讨了氧化物种类对氧化动力学影响的微观机制。

参考文献

- 1 White D P, Stringer J. Phil Trans R Soc Lond, 1980, A295: 309.
- 2 Nagai H, Okabayashi M. Trans Jpn Inst Met, 1981, 22:

101.

- 3 Hindam H, Whittle D P. Oxid Met., 1982, 18: 245.
- 4 李铁藩, 马信清. 金属学报, 1991, 27: B25.
- 5 陈廉, 刘树望, 邹军军, 邵玉霞, 李裕光. 质谱学报, 1988, 9: 32.
- 6 邵玉霞, 陈廉. 分析测试通报, 1992, 11: 43.
- 7 Ramanarayanan T A, Raghavan M, Petkovic-Luton R. Oxid Met, 1984, 22: 83.
- 8 Stott F H, Wood G C. Mater Sci Eng, 1987, 87: 267.
- 9 李铁藩, 于瀛大, 彭晓, 徐淑华, 马信清, 关若男, 李日升. 中国腐蚀与防护学报, 1992, 12: 284.
- 10 Brumm M W, Grabke H J. Corr Sci, 1993, 34: 547.
- 11 马信清, 李美栓, 周龙江, 李铁藩, 沈嘉年. 材料科学进展, 1993, 7: 369.
- 12 Michels H T. Metall Trans, 1976, 7A: 379.
- 13 Saito Y, Onay B, Maruyama T. J De Phy, 1993, 3: 217.
- 14 刘征先, 郑龙如, 陈念贻. 金属学报, 1981, 17: 652.