

Cu-Ni 合金微观组织结构对耐蚀性的影响¹

朱小龙

(北京有色金属研究总院)

摘 要

应用透射电镜(TEM)观察两种Cu-Ni合金的微观组织结构时发现,一种合金为均匀固溶体,另一种的部分晶界存在Fe-Ni富集相不连续沉淀物。而模拟的海水长时间腐蚀电位监测及实海暴露表明,前者的腐蚀电位稳定下降,后者的腐蚀电位下降较少并上下波动;而且前者的实海腐蚀速度明显低于后者,进一步的扫描电镜(SEM)和电子能谱X-射线(EDX)分析则表明,前者的腐蚀产物膜薄而且均匀、致密且富镍;后者的表面膜厚而疏松,并有大量沉积物,膜下基体已发生严重的晶间腐蚀。综上认为晶界不连续沉淀相优先溶解是导致晶间腐蚀的原因,腐蚀产物膜保护特性不仅与其是否富镍有关而且还与其致密程度相联。

关键词: Cu-Ni合金 微观组织结构 耐蚀性 海水腐蚀 腐蚀电位 腐蚀产物膜

铜镍合金(70/30)已成功地用作海洋冷凝器管材。据认为合金的耐蚀性依赖于它在海水中形成的表面腐蚀产物膜^[1-4],而影响该腐蚀产物膜的因素错综复杂^[4,6]。Stewart和LaQue^[5]发现含固溶态铁的铜镍合金的耐蚀性明显优于铁以沉淀形式存在时的耐蚀性。Dralenga等人也为探明该合金显微组织结构如何影响其耐蚀性进行过许多研究^[6],但迄未揭示两者之间的内在联系。

本文采用透射电镜(TEM)观察两种化学成分基本相同的铜镍合金的微观组织结构,考察其在模拟海水和实际海域中的腐蚀行为,并应用扫描电镜(SEM)和电子能谱X-射线对其腐蚀产物进行分析,旨在探讨该合金微观组织结构对耐蚀性的影响。

1 实验材料与方法

实验材料为铜镍(B30)合金管,其化学成

分及机械性能见表1。试样规格为 d 25 mm,长200 mm,壁厚1 mm,编号A、B。

表1 Cu-Ni合金的化学成分和机械性能

编号	化 学 成 分 / wt.-%								机械性能	
	Cu	Ni	Fe	Mn	P	Si	Pb	其它	σ_b / MPa	δ / %
A	67.48	30.79	0.85	0.87	0.0001				389	44.8
B	余量	29.58	0.89	0.89		0.19	0.0001	Co < 0.01	392	36.5

微观组织结构在2000FX TEM上观察。

腐蚀电位测试在模拟海水中进行,模拟海水为3.5%NaCl溶液,用盐酸和氢氧化钠调整其pH值至8.2~8.5。该溶液每周更换一次,每天对试样腐蚀电位测定一次。实际海域〔36(°)03(')N, 120(°)25(')E〕主要海水环境因素如表2所示。试样以全浸方式在实际海水中暴露1、2和4年。

表2 实际海域主要海水环境因素

平均盐度 / mg · L ⁻¹	溶解氧 / mL · L ⁻¹	pH	海水年均温度 / °C			流速 / m · s ⁻¹
			最高	最低	平均	
32.23	5.57	8.16	27	1.1	13.6	0.1

试样的腐蚀产物分析是在配有电子能谱的

¹ 本课题属国家自然科学基金资助项目; 本文于1992年4月20日收到

TN5500 型 X-射线分析仪 (EDX) 的扫描电镜 JSM-840 上进行的。

2 实验结果及分析

2.1 微观组织结构分析

A 试样除存在一定数量的位错外, 无论在晶内还是在晶界上均为单相固溶体(图 1(a)), B 试样在部分晶界附近发现不连续沉淀(图 1(b)), 这些沉淀物极为细小, 无法用电子衍射或者 X-射线衍射获得有关其结构方面的信息。Poppewell, Hart 和 Ford^[7]通过磁胶技术鉴定为 Fe-Ni 富集的 FCC 结构, Berg 和 Delange^[8]计算出该沉淀物晶格常数是 3.58 Å。由于该沉淀物的化学成分无法从 Cu-Ni-Fe 三元相图中查得, Richter 和 Pepperhoff^[9]应用 Mössbauer 谱定量分析发现该沉淀物镍含量为 60~70%, Vogel 还测得其铁含量约为 20%^[10]。

2.2 腐蚀电位监测

图 2 示出两种试样在模拟海水中的腐蚀电

位随时间的变化。最初, 两者的腐蚀电位基本相同, 但 A 试样的下降较快、较多; 随后均逐渐转向稳定降低。然而 B 试样的腐蚀电位很不稳定。图 3 分别为 A、B 试样经过腐蚀电位随时间变化监测后的扫描电镜观察结果。A 试样的腐蚀产物膜均匀、致密, 见图 3(a)。EDX 分析结果为 (wt.-%) Cu-57.98, Ni-34.43, Fe-1.71, Mn-0.75, Cl-4.93, S-0.2, 该膜富镍, 且氯、硫含量较低。B 试样表面腐蚀产物膜疏松, 并发生严重点蚀, 见图 3(b)。EDX 分析表明其 wt.-% 为 Cu-44.80, Ni-35.99, Fe-5.56, Mn-0.88, Cl-10.97, S-0.72, Al-1.08。该膜的镍、铁含量均较 A 试样的高, 其中氯含量高达 10% 左右, 远远超过 A 试样。

2.3 实海腐蚀数据及腐蚀特征

图 4 可见, A、B 试样的腐蚀数据相差悬殊, 而且随着暴露时间的增加, 两者的差距愈大。其中 4 年实海暴露结果表明 A 试样的点蚀深度为 0.66 μm, 但 B 试样则发生穿孔。进一步在扫描电镜下观察其腐蚀特征 (图 5); A

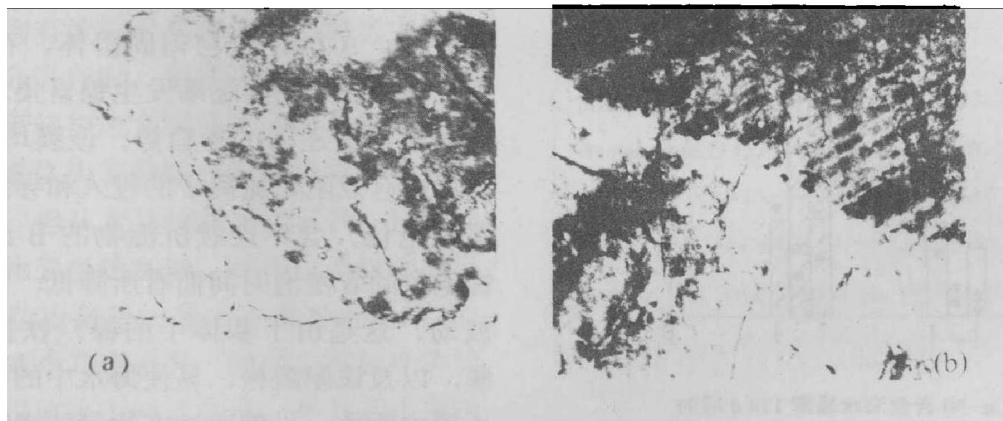


图 1 Cu-Ni 合金微观组织结构

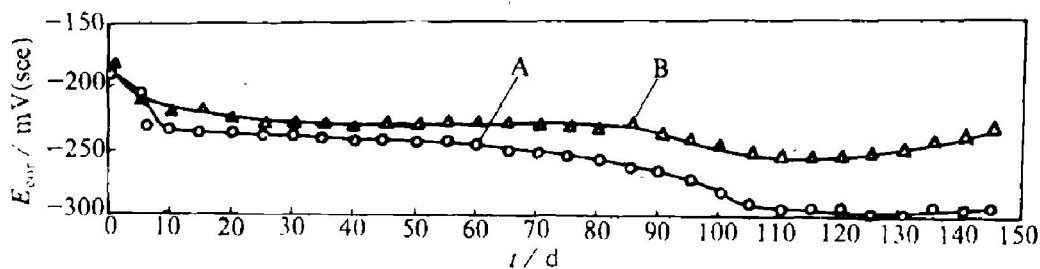


图 2 Cu-Ni 合金腐蚀电位—时间关系(3.5%NaCl, pH8.2-8.5)

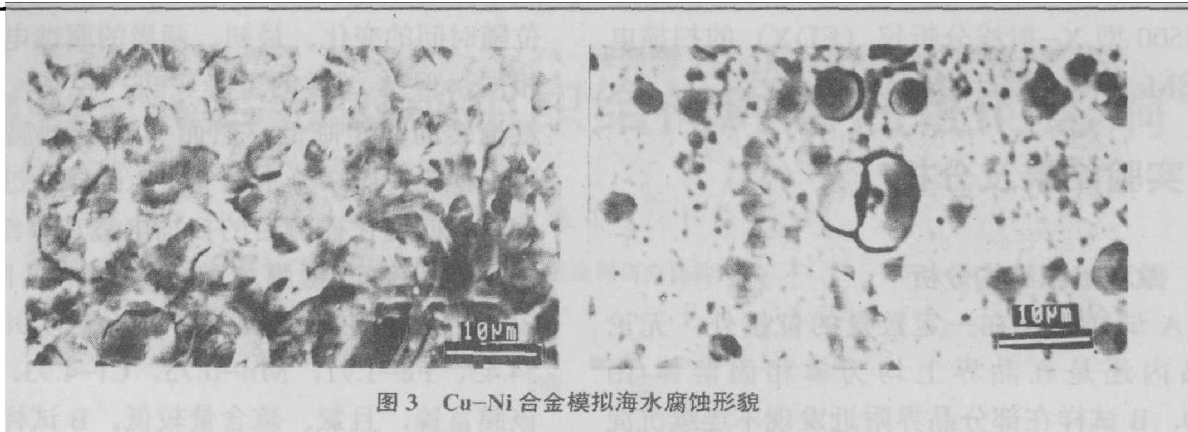


图3 Cu-Ni合金模拟海水腐蚀形貌

试样, 图 5(a), 上膜为平整的层状, 内层膜均匀, 外层膜富镍、铁, 海水杂质 (如氯、硫等) 含量较高; 内层膜富镍并含痕量氯。在 B 试样的穿孔附近发现外层膜上附有大量沉积物, 基体则发生晶间腐蚀, 图 5(b)。EDX 分析表明这些沉积物主要成分为海水杂质如钙、氯、硫和铜, 其下的基体晶内成分 (wt.-%) 为 Cu-68.84, Ni-29.00, Fe-1.21, Mn-0.96, 与合金成分相近, 晶界处的镍、铁含量超过合金中的平均含量。

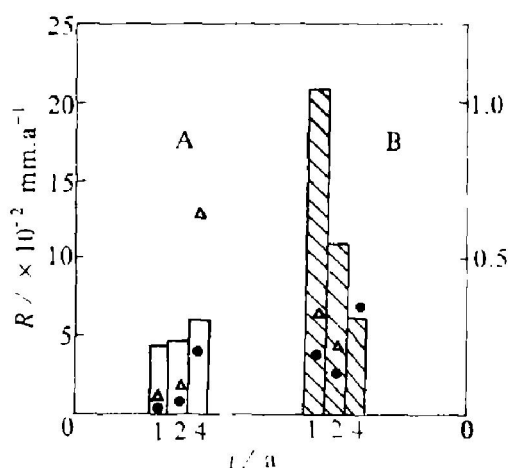


图4 Cu-Ni合金海水暴露124 d后的

平均腐蚀率 R 与点蚀深度 h

△—最大点蚀深度; ●—平均点蚀深度;

□, ▨—平均腐蚀率

-200 mV 至 -250 mV 之间, 与显微组织结构及铁含量(3.5%以下)无关。Efird^[11]和 Francis^[12]发现 70Cu-30Ni 合金在海水中出现电位跃, 但对 90Cu-10Ni 合金则没有这种现象出现, 他们将这种电位跃归因于腐蚀产物膜的变化如富铁膜的形成。Drolenga^[6]指出 Cu Ni10Fe 在海水中是否存在电位跃反映合金耐蚀性好坏。当合金中存在不连续沉淀物时, 该合金的腐蚀电位在正方面发生跃迁, 相应的腐蚀产物膜厚而疏松, 合金耐蚀性差; 相反, 当合金为均匀固溶体时, 其腐蚀电位不出现跃迁现象, 这时腐蚀产物膜薄而且均匀, 合金耐蚀性较好。但是, 尚未寻找出这种电位跃迁的起因。在前述实验中, A 试样为均匀固溶体, 在浸泡过程中表面腐蚀产物膜逐渐发生镍富集, 其腐蚀电位表现出呈逐渐下降趋势。该膜均匀、致密, 从而能有效阻止氯离子的侵入和导致较稳定的腐蚀电位。含不连续沉淀物的 B 试样, 其腐蚀电位随着浸泡时间而有所降低, 但出现明显波动, 这是由于基体中的镍、铁扩散到表面膜, 以及该膜疏松, 易使海水中的氯离子等侵入膜内所致。虽然腐蚀产物膜的镍、铁含量较高, 但是由于该膜疏松多孔和氯离子易进入, 致使膜内离子和电子运动的阻力减小, 保护作用逐渐丧失, 这时合金的腐蚀电位实际上是次层膜的反映。

3 讨论

Stewart 和 LaQue^[5]应用电化学方法研究铜镍合金在模拟海水或人工海水中的腐蚀行为后认为, 该合金的自然腐蚀电位基本保持在

铜镍合金在海水中的腐蚀产物膜形成机理受表面状态、微观组织结构和供氧条件的影响^{[13],[14]}, 在海水中暴露时, A 试样腐蚀产物膜通过直接氧化方式形成^[13], 该膜富镍而致密且与基体结合较好, 能对海水杂质如氯、硫

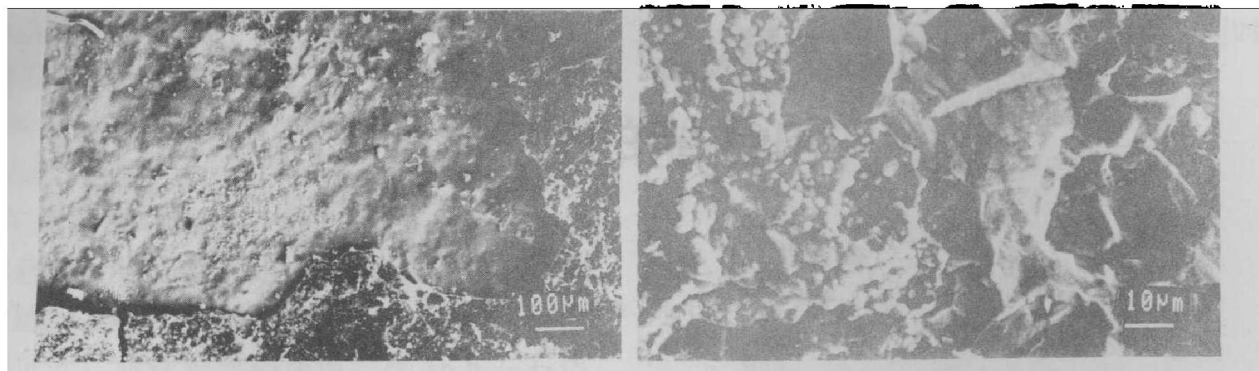


图5 Cu-Ni 合金海水暴露4年后的腐蚀特征

等起到障碍层作用,从而表现出良好耐蚀性。随着暴露时间增加,新膜不断在均匀固溶体基体与表面膜之间形成,旧膜逐渐变得疏松而脱落。B 试样实海暴露时,其上腐蚀产物膜是借助溶解和重新沉积方式形成的^[13],它疏松多孔且与基体的附着性差。该试样在晶界存在 Fe-Ni 富集相,不连续沉淀物,它与周围镍、铁贫化的基体之间的腐蚀电位不同,能构成腐蚀电池,使晶界处的不连续沉淀物作为阳极相比较快溶解,导致晶间腐蚀。另一方面该试样上表面腐蚀产物膜中的镍、铁逐渐积聚,以及疏松多孔导致海水杂质如氯等渗入,从而使该膜不能起到有效的保护作用。当海水中氧的扩散不能充分进行时,阴极过程还需凭借溶解的铜离子重新还原来实现阴极去极化($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$)。通常认为富镍的腐蚀产物膜具有良好的保护作用,但从上述结果可以看到, B 试样上的腐蚀产物膜虽然富镍,然而由于该膜疏松多孔和海水杂质氯等的渗入,其导电性增加,保护性逐渐减小乃至丧失。因此,腐蚀产物膜的保护性不仅取决于镍的富集,还与其是否疏松多孔而导致海水杂质含量高低相关。

4 结论

(1) 两种化学成分相近的铜镍(70/30)合金微观组织结构存在差异,一种为均匀固溶体,另一种在部分晶界上发现不连续沉淀物;

(2) 两种铜镍合金海水暴露耐蚀性相距悬殊。其中4年浸泡结果表明,均匀固溶体合金

的腐蚀较轻,含有不连续沉淀物合金则发生穿孔;前者在模拟海水中的腐蚀电位随时间逐渐下降且较稳定,后者的腐蚀电位降低较少但波动较大;

(3) 均匀固溶体合金的海水腐蚀产物膜呈层状、膜薄、均匀、致密,并且富镍;含有不连续沉淀物的合金上腐蚀产物膜,厚而疏松,并有沉积物,其下基体发生晶间腐蚀。这是由于腐蚀过程中不连续沉淀物作为阳极优先溶解的缘故。腐蚀产物膜的保护特性不仅取决于是否富镍,且与膜疏松多孔所导致的海水杂质渗入量的高低相联系。

参考文献

- 1 Macdonald D D *et al.* Corrosion, 1978, 34:289.
- 2 Macdonald D D *et al.* Corrosion, 1979, 35:367.
- 3 Dhar H P *et al.* Corrosion, 1985, 41:317.
- 4 Gilbert P T. Materials Performance, 1987, 21:47.
- 5 Stewart W C *et al.* Corrosion, 1952, 8:25.
- 6 Drolenga L J P *et al.* Werkstoffe und Korrosion, 1983, 34:167.
- 7 Popplewell J M *et al.* Corrosion Science, 1973, 13:295.
- 8 Berg P J *et al.* Netherland Ship Research Centre TNO, Delft Report 134M, Part-1969, 7.
- 9 Richter F *et al.* Z. Metallkde 1983, 74:500.
- 10 Vogel H, Eisebeth W K. Z. Metallkde, 1984, 75:217.
- 11 Efrid K D. Corrosion, 1977, 33:347.
- 12 Francis R. British Corrosion Journal, 1983, 18:35.
- 13 Zhu Xiaolong. Chinese Journal of Metal Science Technology, 1992, 8.