

海军黄铜 HSn62-1 的长期大气腐蚀行为

陈 杰, 郑奔非, 孙霜青, 温军国

(北京有色金属研究总院, 北京 100088)

摘 要: 通过在 3 种典型大气环境中进行为期 20 年的现场暴露试验, 研究海军黄铜 HSn62-1 的腐蚀质量损失和力学性能损失, 采用扫描电子显微镜和 XRD 观察和分析腐蚀外貌、横截面和腐蚀产物。结果表明: HSn62-1 的长期大气腐蚀质量损失随暴露时间的关系遵循 $C=KT^n$, 腐蚀质量损失在工业酸雨大气环境中最大, 在海洋大气环境中最小; 腐蚀速率在工业酸雨和海洋大气环境中随时间逐渐降低, 而在半乡村大气中逐渐升高; 暴露 20 年后, HSn62-1 的力学性能损失在工业酸雨大气环境中最大, 在半乡村环境中最小; HSn62-1 在 3 种典型大气环境中均发生脱锌腐蚀, 腐蚀产物主要为 Cu_2O 和 ZnO 。

关键词: HSn62-1; 大气腐蚀; 脱锌; 腐蚀质量损失; 力学性能

中图分类号: TG172.3

文献标志码: A

Long-term atmospheric corrosion behavior of naval brass HSn62-1

CHEN Jie, ZHENG Qi-fei, SUN Shuang-qing, WEN Jun-guo

(General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: Atmospheric corrosion behavior of naval brass HSn62-1 was investigated in three typical atmospheres in China over 20 years. Mass loss and mechanical property loss were measured, and the appearance, cross-section and corrosion products were observed and analyzed by scanning electronic microscope and XRD. The results show that the mass loss data with exposure time obeys well with power function $C=KT^n$, the mass loss is the highest in industrial atmosphere and the lowest in tropical marine atmosphere. The corrosion rate decreases with time in industrial atmosphere and tropical marine atmosphere, and increases with time in semi-rural atmosphere. After being exposed for 20 years, the mechanical property loss of HSn62-1 is the highest in industrial atmosphere and the lowest in semi-rural atmosphere. The dezincification of HSn62-1 occurs in all the three typical atmospheres, and the main corrosion products are Cu_2O and ZnO .

Key words: HSn62-1; atmospheric corrosion; dezincification; corrosion mass loss; mechanical property

普通黄铜加入 1%的锡之后, 在海水中的耐蚀性大幅提高, 因此被称为海军黄铜。海军黄铜在舰船制造、热交换系统和油气输送等工业领域有较广泛的应用^[1-2]。然而, 在长期服役过程中, 海军黄铜在某些环境中会发生严重的腐蚀, 影响工业设备的寿命及工程的质量, 造成巨大的经济损失, 因而引起研究人员的重视^[3]。ZEYTIM^[4]对海军黄铜在冷凝水中的腐蚀进行了分析, 发现腐蚀产物在试样表面沉积易引发晶间腐蚀; ZHU 等^[5]进行了铜合金在海洋环境中为期 16 年

的暴露试验, 发现海军黄铜在飞溅区腐蚀非常严重; BASTIDAS 等^[6]和 TORCHIO^[7]报道了海军黄铜在各种盐溶液环境中的腐蚀行为。然而, 当前对海军黄铜的腐蚀行为研究多集中在溶液环境中, 而对其在大气环境中的腐蚀行为, 尤其是长期大气腐蚀行为的研究仅有少量报道。HOLM 和 MATTSON^[8]研究了海军黄铜在瑞典大气环境中 16 年的腐蚀行为, 发现试样在城市大气中脱锌腐蚀比较严重; 章蕾英^[9]和尹雪渊^[10]分别报道了海军黄铜在广州和琼海地区 10 年的腐蚀行

为,发现两个地区试样力学性能损失都较大。

本文作者通过对海军黄铜 HSn62-1 在我国工业、海洋、乡村 3 种典型大气环境中暴露周期为 20 年的试样的腐蚀质量损失、力学性能损失、腐蚀形貌、腐蚀产物等进行分析,系统研究海军黄铜在典型大气环境中长期的腐蚀行为及规律。

1 实验

实验材料为海军黄铜 HSn62-1,其化学成分见表 1。试样尺寸为 200 mm×100 mm×2 mm。进行暴露试验前,试样经丙酮除油,蒸馏水冲洗,无水乙醇脱水,干燥后用分析天平称量,称量精度为 0.1 mg。试样投放在北京、江津和万宁 3 个试验站,试验站的主要气象特点和大气污染物因素见表 2。试样与水平面成 45°朝南固定于暴晒架上,1、3、6、10 和 20 年后分批回收试样。同时,在实验室干燥器内保存一定数量的试样,作为对比试样,用来测定室外暴露试样力学性能变化量。

试样回收后,依据 GB/T 16545—1996 用盐酸(HCl, $\rho=1.9\text{ g/cm}^3$, 500 ml/L, 25 °C, 3 min)去除腐蚀产物,干燥后称量,用失重法评定腐蚀情况;用 AG-250KNIS 电子拉伸试验机测试回收试样及实验室保留试样的力学性能,计算暴露试样力学性能变化情况;用数码相机、S250Mk3 型扫描电子显微镜观察记录表面和截面腐蚀形貌;利用 X' Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪分析试样表面腐蚀产物。

表 1 HSn62-1 的化学成分

Table 1 Chemical compositions of HSn62-1 (mass fraction, %)

Cu	Zn	Sn	Pb	Fe
61.4	37.6	0.9	0.007	0.04

表 2 在 3 个试验站的气象特点和大气污染物因素

Table 2 Environmental characteristics and pollution factors of atmosphere at three test sites

Site	Atmosphere	Average temperature / °C	Average RH / %	Time of wetness/(h·a ⁻¹)	Deposition/(mg·cm ⁻² ·d)		Rain pH	Rain/(mg·cm ⁻³)	
					Cl ⁻	SO ₂		Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
Beijing	Semi-rural	12.0	57	2 358	4.9	44.2	5.5	—	—
Jiangjin	Industrial	18.4	81	5 304	0.6	66.7	4.4	1 994	31 642
Wanning	Tropical marine	24.7	86	6 736	38.7	6.0	5.0	11 229	3 552

2 结果与分析

2.1 腐蚀动力学

图 1 所示为 HSn62-1 试样在 3 个试验站的腐蚀质量损失随暴露时间的变化曲线,曲线由幂函数 $C=KT^n$ 拟合得到。其中 C 是腐蚀质量损失, g/m^2 ; T 是暴露时间, a; K 和 n 是常数, K 表示第一年腐蚀质量损失, n 是腐蚀产物对基体的保护能力的量度。拟合得到的参数 K 、 n 和相关系数 R^2 如表 3 所列。

从图 1 可以看出,江津试验站的腐蚀质量损失最大,万宁试验站的腐蚀质量损失最小,北京试验站的腐蚀质量损失居中。从表 3 可以看出,江津和万宁试验站的 n 值都小于 1,表明腐蚀速率在逐渐降低,而北京试验站的 n 值大于 1,表明腐蚀速率一直在增加。

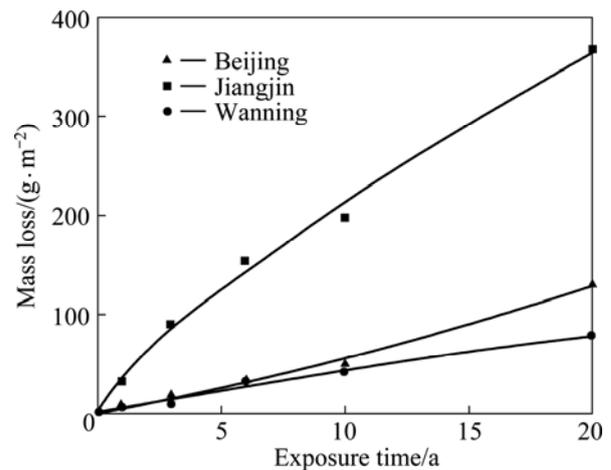


图 1 HSn62-1 在 3 个试验站的腐蚀质量损失随暴露时间的变化曲线

Fig.1 Mass loss of extruded HSn62-1 versus exposure time in three test sites

表 3 试样腐蚀动力学参数的 K 、 n 和相关系数 R^2

Table 3 Corrosion kinetic parameters K , n and correlation coefficient R^2 for specimens

Site	Beijing	Jiangjin	Wanning
$K/(g \cdot m^{-2})$	33.56	354.08	57.35
n	1.22	0.78	0.88
R^2	0.99	0.99	0.99

2.2 力学性能损失

图 2 所示为 HSn62-1 试样在 3 个试验站暴露 20 年后的抗拉强度损失和伸长率损失。从图 2 中可以看出, 暴露 20 年后, 江津试验站抗拉强度和伸长率损失均最大, 其中, 伸长率损失超过 50%; 北京试验站抗拉强度和伸长率损失均最小, 万宁试验站居中。总体来说, 试样伸长率损失大于抗拉强度损失。

2.3 腐蚀形貌

2.3.1 表面腐蚀形貌

图 3 所示为用数码相机微距功能拍摄的试样在 3

个试验站暴露 20 年后正反面腐蚀形貌照片。从图 3 中可以看出, 在北京试验站, 试样正面较平整(见图 3(a)), 有少量浮尘, 反面有很多微小颗粒密集分布(见图 3(b)); 在江津试验站, 试样正面凹凸不平, 并分布

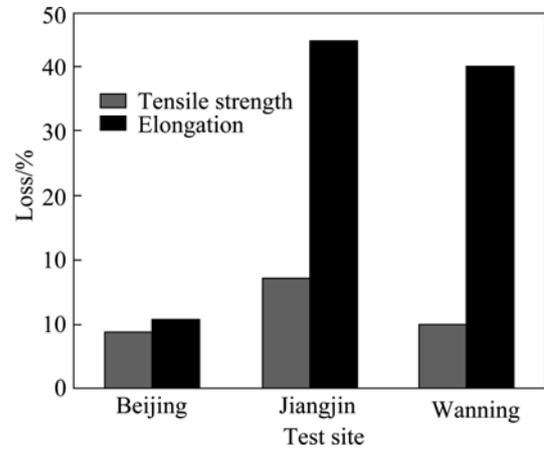


图 2 HSn62-1 在 3 个试验站的暴露 20 年后的抗拉强度和伸长率损失

Fig.2 Loss in tensile strength and elongation of HSn62-1 exposed for 20 years at three test sites

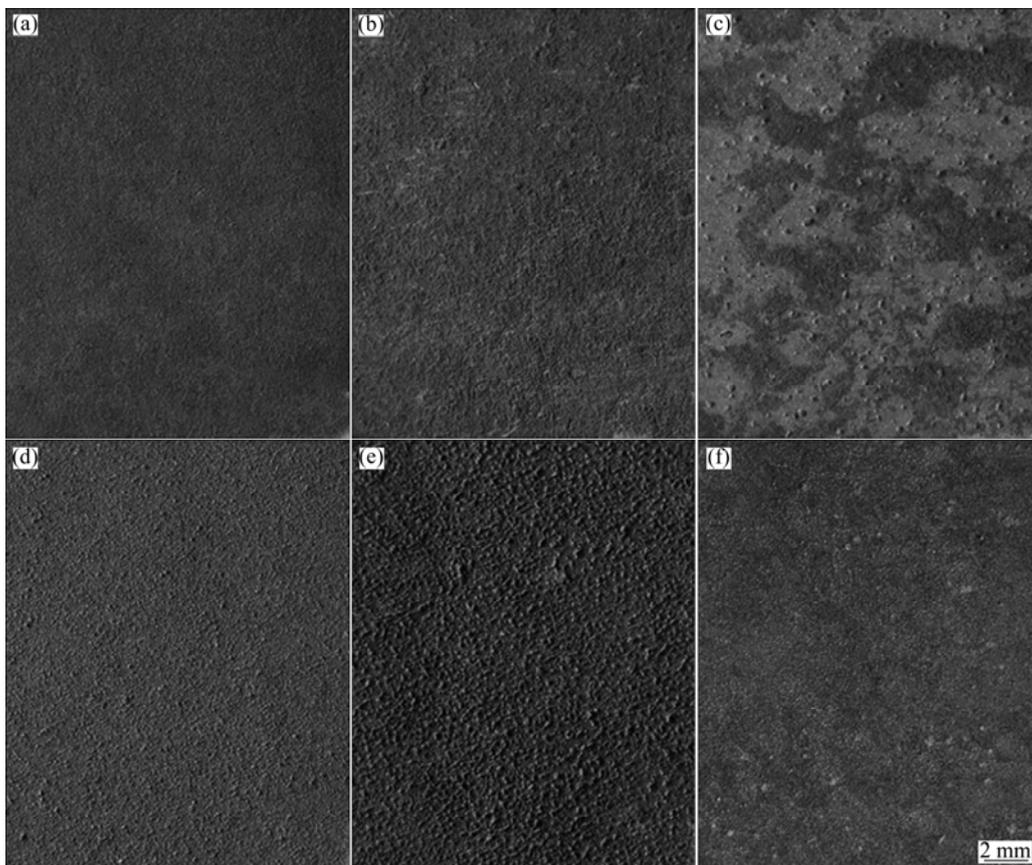


图 3 HSn62-1 在 3 个试验站暴露 20 年后的表面腐蚀形貌

Fig.3 Appearance morphologies of HSn62-1 exposed for 20 years at three test sites: (a) Front face at Beijing; (b) Back face at Beijing; (c) Front face at Jiangjin; (d) Back face at Jiangjin; (e) Front face at Wanning; (f) Back face at Wanning

有一些淡绿色腐蚀产物(见图 3(c)),反面较大的颗粒密集分布(见图 3(d));在万宁试验站,试样正面有大片浅灰色附着物,并有少量颗粒零星分布(见图 3(e)),反面有一层细小的蓝绿色腐蚀点均匀分布(见图 3(f))。

总体看来,江津站的试样腐蚀比北京和万宁站的试样腐蚀严重;江津和北京站的试样反面腐蚀比正面腐蚀严重,而万宁站试样的情况则相反。

2.3.2 截面腐蚀形貌

图 4 所示为试样在 3 个试验站暴露 20 年后的截面腐蚀形貌(SEM)像,其中图像右边为试样基体,左边为靠近试样表面部分,图中箭头所指为试样发生腐蚀后产生的疏松。从图 4 中可以看出,疏松主要沿着晶界分布,且从表面到基体内部逐渐减少,由此可以判断,试样发生了晶间腐蚀;江津站试样晶间腐蚀深度较大,万宁和北京站较小;江津和北京站试样晶间腐蚀深度较均匀,而万宁站试样只是个别部位晶间腐蚀深度较大,其余均很小。

图 4(a)中 A 区为发生腐蚀部位的一个微小区域,

利用 EDS 测得其 Cu 和 Zn 含量(质量分数)分别为 98.7%和 1.03%。HSn62-1 中 Cu 含量为 54.4%~62.6%, Zn 含量为 36.9%~43.4%,由此可见,试样发生腐蚀后, Cu 含量相对增加,而 Zn 含量则相应大幅减少,即试样在长期大气腐蚀过程中发生了脱锌腐蚀。

2.4 腐蚀产物

利用 X 射线衍射仪对试样表面腐蚀产物进行分析,结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出,3 个试验站的试样腐蚀产物主要为 Cu_2O 和 ZnO ,其中 Cu_2O 和 ZnO 是由基体中的 Cu 和 Zn 元素氧化而产生的,是腐蚀产物的主要组成部分^[11];江津和北京试验站 SO_2 含量较高,所以产物中有 $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$,而万宁试验站大气中 Cl^- 含量较高,因此产物中有 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$;由于试样发生脱锌,靠近试样表面腐蚀产物层的部位都变成了纯铜,因此检测到了单质铜的存在;此外, SiO_2 来自于大气中的浮尘, $\text{Cu}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ 来自于基体,即试样中的 α 相。

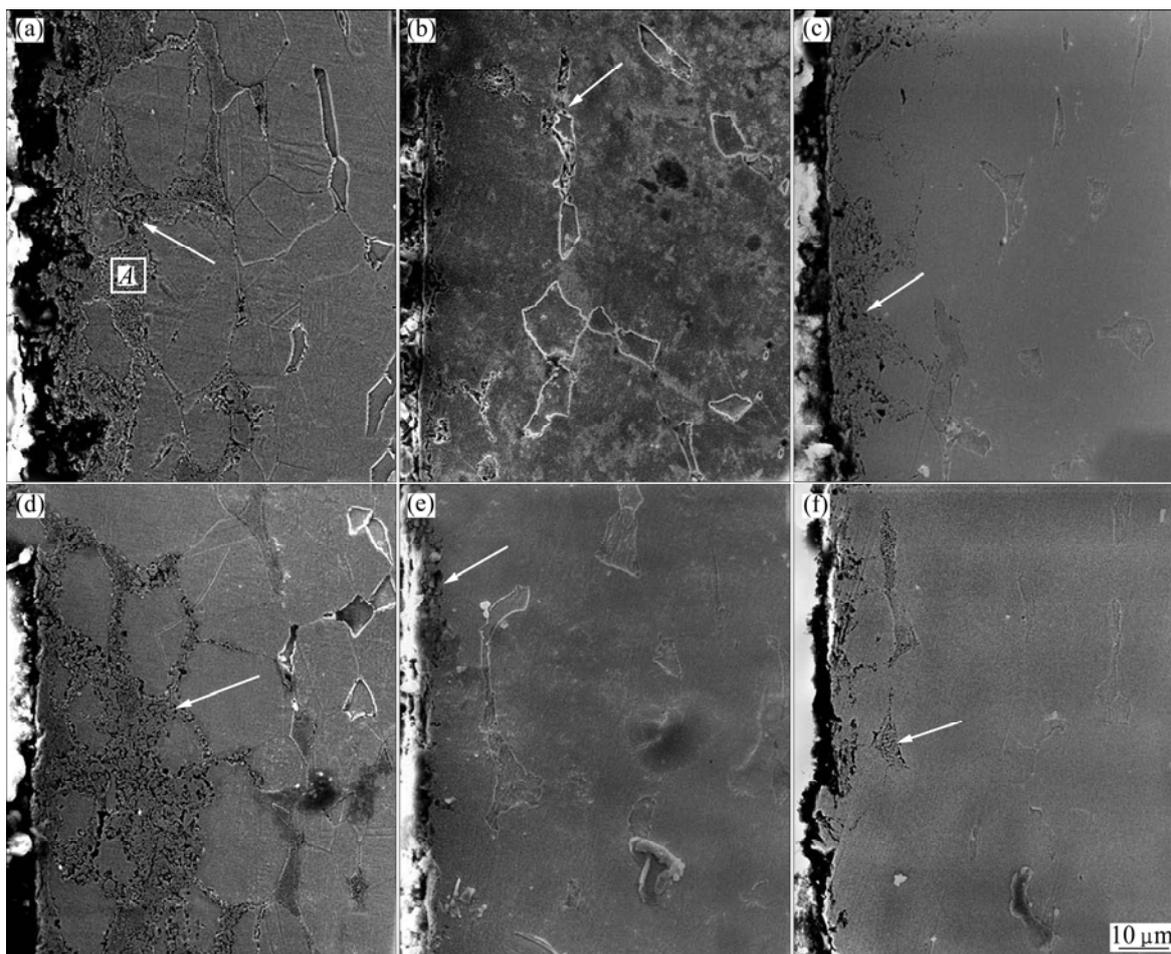


图 4 HSn62-1 在 3 个试验站的暴露 20 年后的截面腐蚀形貌(SEM)

Fig.4 Cross-section morphologies (SEM) of HSn62-1 exposed for 20 years at three test sites: (a) Front face at Jiangjin; (b) Front face at Wanning; (c) Front face at Beijing; (d) Back face at Jiangjin; (e) Back face at Wanning; (f) Back face at Beijing

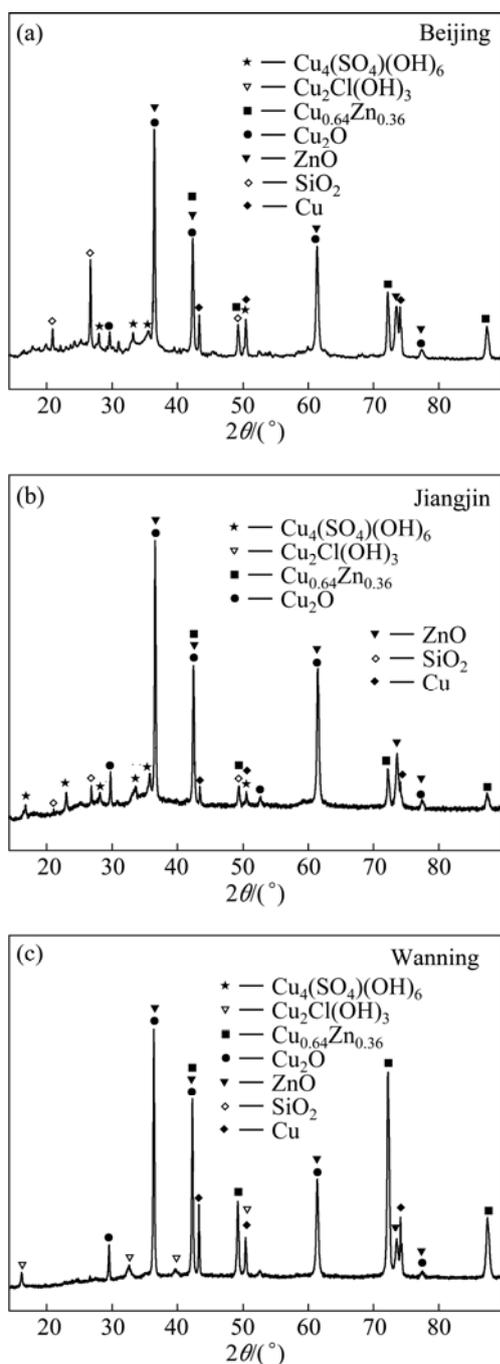


图 5 HSn62-1 在 3 个试验站暴露 20 年后腐蚀产物的 XRD 谱

Fig.5 XRD patterns of corrosion products of HSn62-1 exposed for 20 years at three test sites: (a) Beijing; (b) Jiangjin; (c) Wanning

3 讨论

大气腐蚀是一种发生在薄液膜下的电化学反应, 腐蚀的效果取决于润湿时间、金属表面水层的成分及

其作用的持续时间这几个因素, 而对于 Cu 的腐蚀, 大气污染物中的 SO_2 几乎是最重要的影响因素^[12-13]。大气中的 SO_2 沉积在试样表面液膜上之后转化为 SO_4^{2-} , 而 SO_4^{2-} 形成的酸性介质环境致使局部稳定性较差处的 Cu_2O 被破坏, 表面氧化膜破坏处成为腐蚀微电池的阳极, Cu 发生腐蚀溶解, 变成 Cu^{2+} 并与 SO_4^{2-} 反应, 最终形成溶解度很小的 $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ^[14]。江津试验站为潮湿的工业酸雨大气环境, 大气中年平均相对湿度达到 81%, 润湿时间长, 而且大气和雨水中的 SO_2 较多, 所以试样的腐蚀质量损失很大。北京试验站为半乡村大气环境, 年平均相对湿度为 57%, 空气比较干燥, 润湿时间相对较短, 但是因为有轻度的工业污染, 大气中 SO_2 含量较高, 所以试样的腐蚀质量损失较大。万宁试验站为热带海洋大气环境, 虽然年平均相对湿度较大, 大气中 Cl⁻ 含量较高, 但是大气中 SO_2 含量很低, 有计算表明^[15], 对于 Cu 及其合金的大气腐蚀, SO_2 的影响作用大于相对湿度和 Cl⁻ 的影响作用, 所以万宁试验站试样的腐蚀质量损失相对最小。

通过对暴露 20 年后试样截面形貌观察及微区元素含量分析, 发现 HSn62-1 在 3 种大气环境中主要的腐蚀类型都是晶间腐蚀, 且伴随着脱锌行为。HSn62-1 为双相黄铜, 由连续的 α 相和不连续的 β 相组成; 其中 β 相是以电子化合物 Cu-Zn 为基的固溶体, Zn 含量较高, 在腐蚀过程中作为阳极存在。试样在大气中暴露一段时间后, 开始发生局部腐蚀, 出现脱锌现象。脱锌首先从 Zn 含量较高的 β 相开始, 当一个 β 相晶粒脱锌完成后, 腐蚀将向另一个 β 相晶粒发展。当 α 相周围的 β 相及 α 相的晶界均完成脱锌后, 孤立存在 α 相晶粒将发生脱锌腐蚀^[16], 试样腐蚀部分变成了疏松多孔的铜, 如图 4 中 A 区域所示。在腐蚀产物中可检测到单质铜是试样发生脱锌腐蚀的另一个佐证。

暴露 20 年后, 试样的力学性能损失较大, 这是由于试样发生晶间腐蚀后, 脱锌部分变成了疏松多孔的单质铜, 该部分的力学性能几乎完全损失。江津站试样的晶间腐蚀深度最大, 因此其力学性能损失也最大, 万宁和北京腐蚀深度较小, 故其力学性能损失次于江津。

4 结论

1) 在长期暴露过程中, HSn62-1 的腐蚀质量损失在工业酸雨大气环境中最大, 在海洋大气环境中最小, 在半乡村大气环境居中; 腐蚀速率在工业酸雨和海洋大气环境中随时间逐渐降低, 而在半乡村大气中逐渐升高。

2) 暴露 20 年后, HSn62-1 的力学性能损失在工业酸雨大气环境中最大, 在半乡村环境中最小, 在海洋大气环境居中; HSn62-1 的伸长率损失大于抗拉强度损失。

3) 在长期大气腐蚀过程中, HSn62-1 发生脱锌腐蚀, 腐蚀类型主要为晶间腐蚀; 腐蚀产物主要为 Cu_2O 和 ZnO ; 在工业污染和半乡村大气腐蚀过程中, 腐蚀产物中还有少量 $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$; 在海洋大气腐蚀过程中, 腐蚀产物中还有少量的 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 。

REFERENCES

- [1] 田荣璋, 王祝堂. 铜合金及其加工手册[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2002: 219.
TIAN Rong-zhang, WANG Zhu-tang. Manual of cooper alloy and its processing[M]. Changsha: Central South University Press, 2002: 219.
- [2] GARNER F H, HALE A R. Corrosion in the petroleum industry PART 2[J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 1955, 2(6): 177-181.
- [3] 曹楚南. 中国材料的自然环境腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 1-19.
CAO Chu-nan. Material natural environmental corrosion of China[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 1-19.
- [4] ZEY TIN H K. Failure analysis of cooling water pipes used in the condensation system of a gas turbine[J]. Materials Characterization 2008, 59(2): 167-172.
- [5] ZHU Xiang-rong, HUANG Gui-qiao, LIN Le-yun., LIU Da-yang. Long term corrosion characteristics of metallic materials in marine environments[J]. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2008, 43(4): 328-334.
- [6] BASTIDAS D M, CRIADO M, FAJARDO S, LA IGLESIA V M, CANO E, BASTIDAS J M. Copper deterioration: causes, diagnosis and risk minimisation[J]. International Materials Reviews, 2010, 55(2): 99-127.
- [7] TORCHIO S. The stress corrosion cracking of admiralty brass in sulphate solutions[J]. Corrosion Science, 1986, 26(2): 133-151.
- [8] HOLM R, MATTSSON E. Atmospheric corrosion tests of copper and copper alloys in sweden-16-year results[C]//DEAN S W Jr, RHEA E C. ASTM STP 767. USA: American Society for Testing and Materials, 1982: 85-105.
- [9] 章蔷薇. 有色金属铝、铜、钛及其合金在湿热地区广州十年大气腐蚀试验结果[J]. 环境技术, 1997(4): 1-5.
ZHANG Qiang-ying. Test results of non-ferrous metals — aluminum, copper, titanium and it's alloys during an atmospheric corrosion test lasting for ten years in damp and hot area Guangzhou[J]. Environmental Technology, 1997(4): 1-5.
- [10] 尹雪渊. 常用金属材料在海南琼海湿热地区大气腐蚀试验[J]. 环境技术, 1997(2): 5-11.
YIN Xue-yuan. The atmospheric corrosion test of common metal materials at humid-hot region Qionghai in the province Hainan[J]. Environmental Technology, 1997(2): 5-11.
- [11] 王振尧, 于国才, 韩 薇. 3 种有色金属在沈阳地区的大气腐蚀规律[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(2): 367-372.
WANG Zhen-yao, YU Guo-cai, HAN Wei. Atmospheric corrosion law of three non-ferrous metals in Shenyang area[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(2): 367-372.
- [12] MENDOZA A R, CORVO F. Outdoor and indoor atmospheric corrosion of carbon steel[J]. Corrosion Science, 1999, 41(1): 75-86.
- [13] OESCH S F M. Environment effects on materials: The effect of the air pollutants SO_2 , NO_2 , NO and O_3 on the corrosion of copper, zinc and aluminum[J]. Corrosion Science, 1997, 39(9): 1505-1530.
- [14] 严川伟, 何毓番, 林海潮, 曹楚南. 铜在含 SO_2 大气中的腐蚀初期规律和机理[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(5): 645-648.
YAN Chuan-wei, HE Yu-fan, LIN Hai-chao, CAO Chu-nan. Atmospheric corrosion of copper at initial stage in air containing sulfur dioxide[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(5): 645-648.
- [15] 裴和中, 雍歧龙, 金 蕾. 金属材料大气腐蚀与环境因素的灰色关联分析[J]. 钢铁研究学报, 1999, 11(4): 53-56.
PEI He-zhong, YONG Qi-long, JIN Lei. Grey relation between environmental factors and atmospheric corrosion of metallic materials[J]. Journal of Iron and Steel Research, 1999, 11(4): 53-56.
- [16] 王晓华, 林乐耘. HSn62-1 铜合金海水腐蚀行为特征的扫描电镜研究[J]. 稀有金属, 1998, 22(6): 410-413.
WANG Xiao-hua, LIN Le-yun. Study on scanning electron microscope of corrosion characteristics of HSn62-1 Cu alloy in seawater[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 1998, 22(6): 410-413.

(编辑 何学锋)