

流动和污染海水诱发并加速铜合金 脱成分腐蚀的研究^{*}

王晓华 林乐耘 赵月红 徐杰 陈朝庆 刘安生

(北京有色金属研究总院, 北京 100088)

摘要: 分析研究了4种铜合金在舟山、青岛、榆林各海水腐蚀试验站暴露4年以上的腐蚀数据, 得到流动海水和污染海水对铜合金脱成分腐蚀的基本规律和机理。双相黄铜及硅青铜对流动海水的腐蚀最为敏感, 从前者的脱成分腐蚀机理出发, 提出了流动诱发和加速铜合金脱成分腐蚀的新概念。其关键在于, 随着原始表面膜的腐蚀消耗, 不能形成新的致密的耐冲击的腐蚀产物膜, 使合金元素向表面的扩散过程得不到抑制, 从而使双相黄铜的脱成分腐蚀不断被诱发、被加速, 其中尤以 β 相连续的双相黄铜被加速的趋势最为明显。表面腐蚀产物膜分析表明, 这两类铜合金的腐蚀产物膜具备致密和耐冲击腐蚀的特征。在污染海水的情况下, 由于硫离子等的作用, 同样不能形成致密的腐蚀产物膜, 同样使双相黄铜的腐蚀被逐年加速。由于这种污染元素的作用在试样露出水面时依然存在, 致使潮差暴露也出现类似情况。

关键词: 铜合金 流动海水 污染海水 脱成分腐蚀

中图分类号: TB172.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-7076(2001)01-0009-05

铜合金广泛应用于海洋工程, 其优良性能表现在较强的耐海水冲击腐蚀和抗海生物污着等方面^[1]。对该类合金的耐蚀性研究主要围绕着腐蚀产物膜的成膜质量和保护性, 在产物膜形成过程中环境因素影响和材料方面的影响^[2,3]。环境因素方面, 主要包括海水温度、流速、溶氧浓度及海水污染状况^[4,5]。随着合金的大量应用和陆续发生的早期被损事故^[6], 对合金的原始表面膜缺陷及组织结构缺陷, 也开展了越来越深入的研究^[7]。铜合金的一个重要的腐蚀形式是脱成分 (dealloy), 苛刻的环境条件会加速这种腐蚀^[8], 但很多环境因素与材料的相互作用只发生在材料表面, 比如海水的流速和污染程度, 似乎仅对铜合金的成膜质量造成影响, 温度对材料腐蚀的影响是一种体效应, 对脱成分腐蚀中的合金元素扩散动力学有较大影响^[9]。与温度条件相比, 流速加快和污染较重是否也会加速铜合金的脱成分腐蚀, 加速的程度如何, 对此, 文献中至今未见报道。本文在对双相黄铜脱成分腐蚀^[10]及铜合

金海水腐蚀数据积累的基础上, 对这一问题进行深入研究。

1 试验

国产 H_{Mn58-2} 等4种铜合金板 100mm×200mm, 以半硬态 (Y2) 出厂, 化学成分和原始机械性能见表1。

试样经严格的清洗除油后, 投放在国家海水腐蚀试验网站青岛、舟山和榆林站。试验规程符合国标 GB5776-86 和 GB6384-86, 试验站的海水因素见表2。

暴露分为1年、2年、4年、8年共四个时间段, 平行试样3块。试样按期取回后, 经酸洗称重取得腐蚀数据, 然后进行机械性能测试。从腐蚀 (脱成分) 严重处取样进行扫描电镜 (SEM) 观察。选典型试样进行横截面的金相观察: 抛光后, 用硝酸铁和乙醇的混合溶液侵蚀。

^{*} 国家自然科学基金资助项目 (No. 59899142-1); 收稿日期: 2000-05-25; 王晓华, 女, 1953年生, 高级工程师; 联系地址: 北京新街口外大街2号
©1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

表 1 4 种铜合金的化学成分和机械性能

Table 1 Original data of four Cu alloys studied in present project

合金牌号	化学成份 $\omega/\%$								机械性能	
	Cu	Zn	Mn	Sn	Ni	Si	P	Be	σ_b/MPa	$\delta/\%$
1 HMn58-2	58.7	Rem.	1.53						600	10.3
2 HSn62-1	61.4	Rem.		0.89					453	22.7
3 QSn6.5-0.1	Rem.			5.12			0.17		562	23.3
4 QSi3-1	Rem.		1.13	0.1	0.02	2.75			568	23.4

表 2 青岛、舟山、厦门和榆林试验站的海水环境因素

Table 2 Environment factors of seawater in Qingdao, Zhoushan, Xiamen and Yulin experimental stations

试验地点	青岛	舟山	厦门	榆林
流速/ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	0.1	0.56~1.33	0.3	0.01
温度/ $^{\circ}\text{C}$	13.6	17.0	20.9	27.0
溶解氧/ $\text{ml}\cdot\text{L}^{-1}$	5.6	5.3	5.3	4.3~5.0
pH 值	8.16	8.14	8.13	8.30
盐度/ $\%$	32.2	26.0	27.0	33.0~35.0

2 试验结果与讨论

铜合金在海水环境中的耐蚀性能与合金成分密切相关。尽管有学者认为多数铜合金在海水环境中都具有优良的耐蚀性能^[1]，但实海暴露长时间数据反映出的铜合金耐海水腐蚀性能是千差万别的，其中的一个重要规律是腐蚀行为随时间变化遵循一定的函数形式，通常成幂函数形式。

在全浸条件下，硅青铜的耐蚀性能相对较差，平均腐蚀速度是锡青铜的 4 倍以上(见图 1 和图 2)，尤以该合金在厦门站和舟山站的腐蚀速度最高。由图 1、2 可知，锡青铜的海水腐蚀表现出较强的温度敏

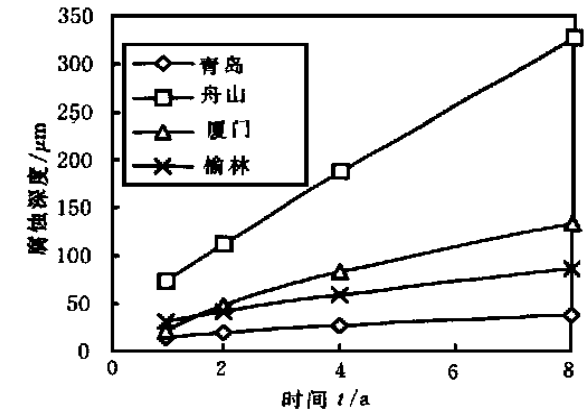


图 1 硅青铜(QSi3-1)在各站的腐蚀深度
Fig. 1 Corrosion depth of silicon bronze (QSi3-1) for stations of Qingdao, Zhoushan, Xiamen and Yulin

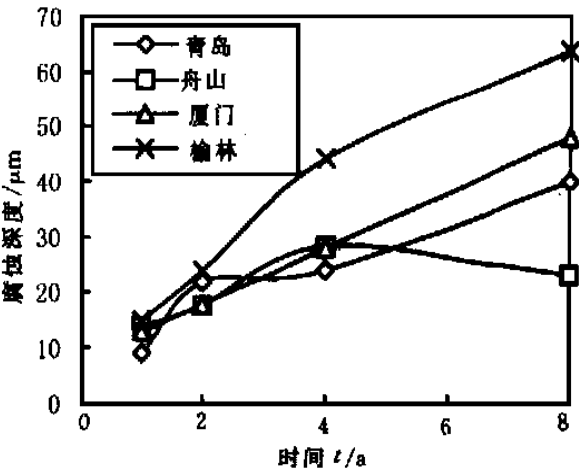


图 2 锡青铜(QSn6.5-0.1) 腐蚀深度
Fig. 2 Corrosion depth of tin bronze (QSn6.5-0.1) for stations of Qingdao, Zhoushan, Xiamen and Yulin

感性(在榆林站腐蚀最重)，而硅青铜在舟山站腐蚀最重，该站海水流速较高(见表 2)，表明该合金具有较强的冲击腐蚀敏感性。

在双相黄铜 HMn58-2 合金上，这种情形更为明显。图 3 是锰黄铜在 4 站腐蚀速度相对暴露时间的回归函数曲线，从中可以看出青岛站和舟山站的数据分别在 4 年和 2 年以后出现随时间又上升的势头，在两个站都出现这种违反腐蚀速度数据逐年下降规律的现象，首先与合金类型有关。双相(β 相连续)铜合金决定了 β 相严重脱锌之后合金与脱锌层之间的界面面积会超过合金的原始表面，腐蚀越是往纵深发展，界面面积的增大数量越大。实际上，已经脱锌的部分，其中含有未完全腐蚀的 α 相，也随着腐蚀的发展不断地消耗着，它必定为总的腐蚀失重做出新的贡献，这些都包括在界面面积增大的数量之内，使合金的腐蚀失重可能逐年增大。另一方面是海水环境因素对传质过程的影响造成的。传质过程在合金内通过锌的扩散来完成脱锌，双相合金在海水中的脱锌是选择性脱锌，依连续相不同脱锌

的过程和结果不同(见图 4 和图 5),但脱锌过程必定受到扩散途中各个部位特别是表面膜的阻挡。表面膜的形成是肯定的,即使在脱锌层的外表面也会形成成分和致密性都不同的表面膜。流动海水影响表面膜形成的作用是使离子较难沉积在表面,加速其流失速度,即流速会加快铜合金脱成分腐蚀的进程。将这两方面因素联系起来的是腐蚀成膜的质量,其致密程度。对那些能形成致密腐蚀产物膜的

合金来说,在冲击腐蚀的环境下就不会是很敏感的。这是在舟山站锰黄铜脱锌腐蚀被明显加速而其他铜合金未发生同样现象的原因。

海水中的硫污染严重破坏表面膜的致密度,使其形成的是疏松多孔的硫化亚铜(CuS)。这种情况同样会加速锰黄铜脱成分腐蚀,使其腐蚀速度不再呈现随时间下降的规律性(见图 3 中青岛站的曲线)。青岛站的情况属于海水污染的影响。

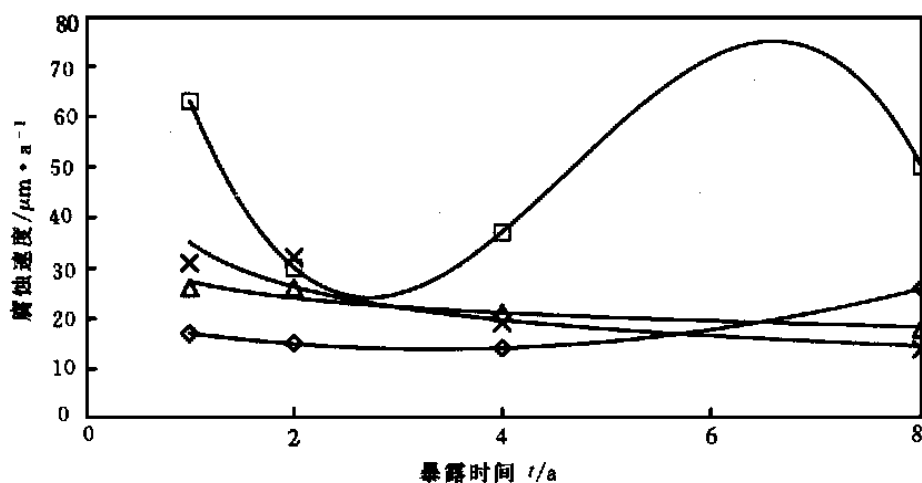


图 3 HMn58-2 在 4 站全浸暴露腐蚀速度变化的回归函数曲线

◇—青岛站; □—舟山站; △—厦门站; ×—榆林站

Fig. 3 Regression curves for corrosion rate of Mn brass (HMn58-2) dependence of time exposed in the stations

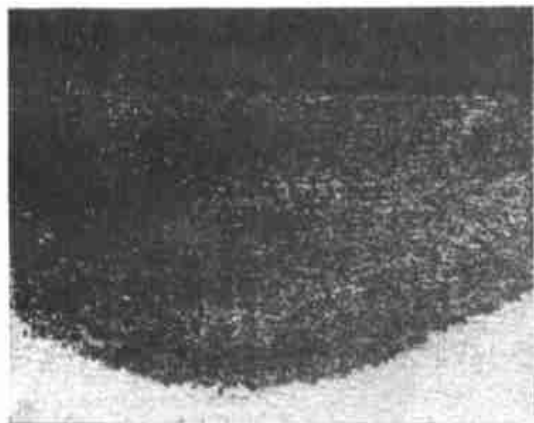


图 4 β 相连续的锰黄铜(HMn58-2)榆林站实海暴露 4 年脱锌形貌(截面彩色金相)× 30

Fig. 4 Dezincification graph of Mn brass with continuous β phase in Yulin station after four years actual exposure to seawater; × 30



图 5 α 连续的锡青铜(HSn62-1)榆林站实海暴露 4 年脱锌形貌(截面金相)× 300

Fig. 5 Dezincification graph of Sn brass (HSn62-1) with continuous α phase in Yulin station after four years actual exposure to seawater; × 300

对图 3 的 4 条曲线进行数学回归, 舟山和青岛为多项式, 厦门和榆林仍为幂函数, 各函数式及置信度见表 3。

由表 3 可知, 以多项式形式回归锰黄铜在青岛和舟山的腐蚀速度数据, 具有极高的置信度。对有限厚度的试样, 结合前面的讨论, 曲线发生随时间起

表 3 HMn58-2 在 4 站全浸暴露腐蚀速度变化的回归函数及置信度

Table 3 Regression functions and reliability for corrosion rate of HMn58-2 brass dependence of exposure time

站点	函 数	置信度
青岛	$y=0.5699x^2-3.8516x+20.333$	$R^2=0.9999$
舟山	$y=1.744x^3+24.375x^2-93.917x+134.29$	$R^2=1$
厦门	$y=27.393x^{-0.19}$	$R^2=0.8997$
榆林	$y=35.048x^{-0.493}$	$R^2=0.8793$

伏的现象是完全可信的。

青岛站由于海水的污染加速铜合金腐蚀的效应仍保留在潮汐区试样露出水面的腐蚀阶段,因此锰黄铜在该站潮差区亦受到严重腐蚀。锰黄铜试样上腐蚀产物成分分析结果见图 6 和表 4。

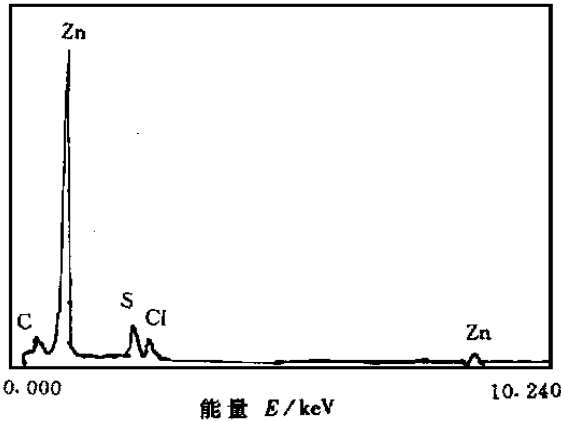


图 6 青岛站暴露的锰黄铜上堆积腐蚀产物分析
Fig. 6 EDS analysis of corrosion product on Mn brass exposed in Qingdao station

表 4 锰黄铜上堆积腐蚀产物成分分析

Table 4 Composition analysis of corrosion product on Mn brass

元素	S	Cl	Zn
含量 $\omega\%$	15.48	10.41	73.75

3 结论

1. 以锰黄铜等 4 种铜合金的海水腐蚀数据为基本依据,分析了不同铜合金在我国海域海水腐蚀的规律,提出海水流速和污染可以诱发及加速铜合金脱成分腐蚀的观点。

2. 受到严重脱成分腐蚀的锰黄铜,由于腐蚀后造成的实际表面积明显增大,其腐蚀数据随时间变化曲线可以呈上升和波动的形式,用多项式回归可得到极好的相关性。

本工作属于国家自然科学基金海水腐蚀重大项目,作者在此感谢所有参试人员。

参考文献

1 Syrett B C, Wing S S. Cor. NACE, 1980, 36(2): 73
2 Fird K D. Cor. NACE, 1977, 33(10): 347
3 Schrader M E. Appl. Surf. Sci., 1982, 10(3): 431
4 Ijsseling F P, Drolenga L P, Kolster B H. Br. Cor. J., 1982, 17(4): 162
5 Macdonald D D, Syrett B C, Wing S S. Cor. NACE, 1978, 34(9): 289
6 Glover T J. Br. Cor. J., 1982, 17(4): 155
7 Lopez H V M, Sano N, Sakura T *et al.* Acta. Metall. Mater., 1993, 41(1): 265
8 严宇民, 林乐耘. 材料保护, 1991, 24(6): 16
9 Liu Zengcai, Lin Leyun, Liu Shaofeng *et al.* Trans. Non-ferrous Met. Soc. China, 1999, 9(3): 572
10 王晓华, 林乐耘, 刘安生. 稀有金属, 1998, 129(6): 410

Study on Dealloying Corrosion of Cu alloys Induced and Accelerated by Flowing or Polluted Seawater

Wang Xiaohua, Lin Leyun, Zhao Yuehong, Xu Jie, Chen Zhaoqing and Liu Ansheng

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

Abstract: The corrosion data of 4 copper alloys exposed to seawater of Zhoushan, Qingdao, Yulin experiment network for 4 years were studied. From the result the basic rule and new mechanisms of severe dealloying corrosion of copper alloys both in flowing and polluted seawater were obtained respectively. Among the 9 copper alloys, brass with double phase and silicon bronze are the most sensitive ones to corrosion of flowing seawater, i.e. the most severe corrosion of the two alloys happened in zhoushan. From this phenomenon and the observation of corrosion product film, a new concept was proposed that flowing seawater induced and accelerated the dealloying corrosion of copper alloys. The key point of the new concept is whether a compact and impact-resistant corrosion film could be formed so as to inhibit the diffusion of the alloying element toward the surface or not, as the specimens exposed to seawater. It is due to the character of the product film formed on them when exposed to seawater. In the case of polluted seawater, because of the existence of S^{2-} ion etc., the corrosion product film formed could not be compact and the dealloying corrosion of the double phase brass were accelerated also year by year. For the pollution ions were existed on the specimens when they emerged from seawater, the dealloying corrosion of double phase brass exposed to mean-tide-zone was also accelerated.

Key Words: Copper alloys, Flowing seawater, Polluted seawater, Dealloying corrosion

2000 年全国冶金物理化学学术会议在重庆召开

2000 年全国冶金物理化学学术会议于 2000 年 10 月 17 日~20 日在重庆大学隆重召开。这次会议是由国家自然科学基金委员会材料学部冶金与矿业学科、中国稀土学会物理化学专委会、中国有色金属学会冶金物理化学专委会、中国金属学会冶金物理化学专委会联合主办,重庆大学材料学院承办,并得到了国家自然科学基金地工程与材料学部的积极支持。来自全国各地、包括台北科技大学和台湾大学及奥地利的专家、代表近百人参加了会议。会议收到论文共 120 篇,是在国家自然科学基金的支持下完成的,涉及对世纪冶金物理化学学科发展战略研究、冶金热力学及计算物理化学、冶金动力学及反应工程学、冶金电化学、材料制备的物理化学、生物冶金及冶金资源回收利用的物理化学等各个方面,反映了全国近几年来冶金物理化学学科的新进展。与会的老、中、青三代冶金物理化学学者济聚一堂,共同研究 21 世纪冶金物理化学学科的发展战略,交流科研成果和学术思想,以拓宽学科范围,推动新工艺、新技术、新材料的研究与开发,加速科研成果的转化,为我国的冶金及材料科学作出新的贡献,会议决定 2002 年全国冶金物理化学学术会议将在鞍山钢铁学院召开。

本刊讯