

铜镍合金 BFe30-1-1 在流动人工海水中的腐蚀行为*

杨帆 郑玉贵** 姚治铭 柯伟

(中国科学院金属腐蚀与防护研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110015)

摘要 采用旋转圆筒式冲刷腐蚀装置通过多种电化学测试及失重测量研究了铜镍合金 BFe30-1-1 在不同流速人工海水中的腐蚀行为, 同时应用 SEM 观察了材料表面的冲刷腐蚀形貌。结果表明, 在不同流速的人工海水中, BFe30-1-1 腐蚀反应的线性极化常数不同, 它随流速的增大而增大; BFe30-1-1 在人工海水中膜破裂的临界流速为 3m/s 左右。

关键词 冲刷腐蚀, BFe30-1-1, 人工海水, 流速, 膜破裂

1 前言

铜镍合金(白铜)在高流速的海水介质中有很好的耐蚀性, 广泛用于制作海水换热器的冷凝管。对于两种白铜 B10(90Cu-10Ni) 和 B30(70Cu-30Ni) 的耐冲刷腐蚀性能, 人们已经较早开展了研究^[1-4]。BFe30-1-1 是用 Fe 等合金化的 B30, 其耐冲刷腐蚀性能得到进一步提高, 但目前有关研究很少, 仅有与冲刷腐蚀相近的腐蚀磨损方面的报道^[5]。临界流速是衡量材料耐冲刷腐蚀的一个重要指标。因此, 本工作采用多种测试手段系统地研究了流速对 BFe30-1-1 在人工海水中耐冲刷腐蚀性能的影响, 为换热器选材和防护提供理论和实验依据。

2 实验方法

2.1 实验介质与试样制备

实验介质为人工海水, 由 A.R. 级试剂与蒸馏水配制, 其成分见表 1^[6]。

Table 1 Composition of artificial seawater (wt%)

NaCl	CaCl ₂	MgCl ₂	H ₂ O
3.8	0.44	0.07	balance

试样为外径 $\phi 2.8\text{cm}$ 、长 1.5cm 的圆环, 外圆面为工作面积, 试样旋转方向(液流方

* 国家自然科学基金资助项目 (59601014)

** 通讯联系人

1998-10-27 收到 1999-03-30 收到修改稿

向)与拉管方向垂直。BFe30-1-1的名义化学成分见表2。实验前试样经320#~800#水磨砂纸打磨,再经W1.5研磨膏抛光至镜面,丙酮、蒸馏水清洗后,于干燥器内保存。

Table 2 Nominal chemical composition of BFe30-1-1 (wt%)

Ni	Fe	Zn	Si	Cu
29.5	1.0	0.3	0.15	balance

2.2 实验方法

实验采用旋转圆筒式冲刷腐蚀装置。电化学测试体系由三电极组成,其中参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为硅碳棒。应用美国EG&G公司的PAR M263恒电位仪进行电位极化测试,线性极化扫描速率为0.16mV/s,循环极化扫描速率为0.5mV/s。阻抗谱的测量采用PAR M263恒电位仪与M5210频响分析仪,频率范围为20kHz~2.5MHz,交流激励信号幅值为5mV。

试样冲刷腐蚀10小时后,用蒸馏水、丙酮清洗,吹干后在感量为0.1mg的天平上称重,从而得到失重量,同时采用荷兰Philips公司的XL30型SEM和EDX能谱仪对电极表面进行冲刷腐蚀形貌观察与成分分析。实验在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 失重测量结果及分析

图1示出了BFe30-1-1在人工海水中冲刷腐蚀失重率随流速的变化。由图1知,介质由静态变为流速为1m/s的动态时腐蚀失重率急剧增加,这主要是由于介质流动显著提高了O₂的传质过程,从而促进腐蚀,但随流速的增大(2m/s)传质效应逐渐趋于稳定,此时失重减缓,而后随流速的进一步增大(4m/s),流体力学因素造成材料腐蚀失重率进一步明显提高。这与下述电化学测试结果相一致。

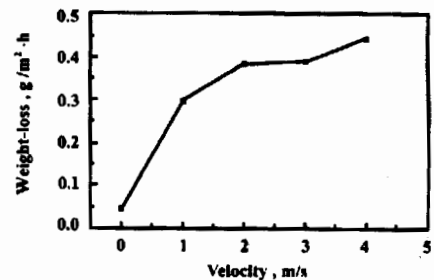


Fig.1 Effect of fluid velocity on weight loss of BFe30-1-1 in artificial seawater

3.2 电化学测试结果及分析

3.2.1 不同流速下自腐蚀电位 (E_{corr}) 随时间的变化规律

图2为不同流速下, BFe30-1-1的 E_{corr} 随时间的变化。由图知,在1~5m/s的流动介质中, E_{corr} 开始时均急剧下降,而后又趋于稳定,但相对静态介质中的 E_{corr} 均显著负移。其原因为,流动介质中O₂传输加强,使阴极还原电流增大, E_{corr} 正移;但同时溶液中Cl⁻、OH⁻传输加强,促进材料表面腐蚀产物膜溶解,且高流速下流动产生的力学因素增大,从而使电极活性溶解趋势增强, E_{corr} 负移。但仔细比较发现,

1m/s 和 2m/s 条件下的 E_{corr} 随时间下降并趋于平稳; 而 3m/s 及 4m/s 条件下的 E_{corr} 先随时间急剧下降, 然后又逐渐上升并趋于平稳, 而且 3m/s 和 4m/s 条件下的 E_{corr} 最后基本趋于一致。上述两种情况之间的差异恰恰反映了其表面状态(表面膜的存在与否)的不同, 这与后面的循环极化和交流阻抗结果是相互对应的。

3.2.2 不同流速下的线性极化阻力 (R_P)

根据线性极化测试结果(图 3), R_P 随流速的增加而减小, 且流动状态下 R_P 明显小于静态下的 R_P 值。应用 M352 电化学测试软件中的 Quick Calculation 程序计算得出相应的自腐蚀电流 (i_{corr}), 其随时间的变化规律如图 4 所示。可见, 动态条件下的 i_{corr} 明显高于静态下的 i_{corr} , 这与图 2 所得结论一致。

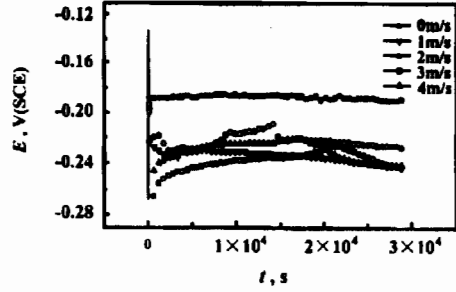


Fig.2 Variation of corrosion potential (E_{corr}) for BFe30-1-1 in artificial seawater with time

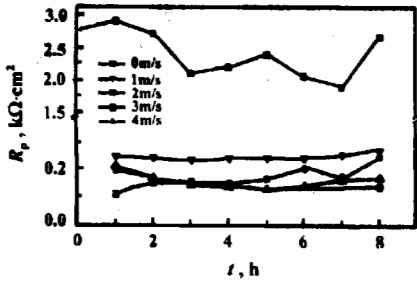


Fig.3 Effect of fluid velocity on polarization resistance (R_P) of BFe30-1-1 in artificial seawater at different immersion time

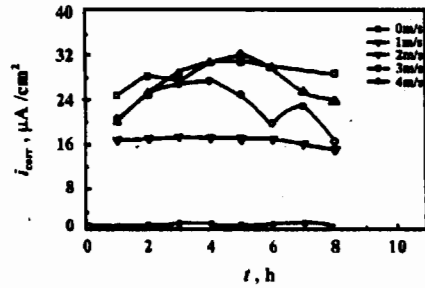


Fig.4 Effect of fluid velocity on corrosion current density (i_{corr}) of BFe30-1-1 in artificial seawater at different immersion time

流动条件下, 材料总的失重 (ΔW_T) 来自于两个方面: 一是以离子状态流失的腐蚀分量 (ΔW_C), 即法拉第分量; 二是以原子状态流失的冲刷分量 (ΔW_E), 即非法拉第分量。单相海水中, 在本实验所研究的流速范围内, 假定材料的破坏形式主要是腐蚀, 冲刷只是影响反应物质的传质过程。则根据法拉第定律:

$$\Delta W_C \approx \Delta W_T = \frac{i \cdot t \cdot M}{nF} \quad (1)$$

式中 ΔW_T : 总失重量, i : 平均腐蚀电流, t : 冲刷腐蚀时间, M : 材料的平均原子量 (M 为 62.03)^[7], n : 金属腐蚀反应转移电子数, F : 法拉第常数。由式 (1) 可得式 (2):

$$n = \frac{i \cdot t \cdot M}{\Delta W_T \cdot F} \quad (2)$$

由线性极化方程得:

$$B = \bar{i} \cdot \bar{R}_P \quad (3)$$

式中 B 表示线性极化常数, \bar{R}_P 表示平均线性极化阻力, \bar{i} 可由下式求得:

$$\bar{i} = \frac{\int_0^t i dt}{t} \tag{4}$$

根据式 (2)、(3), 利用线性极化阻力与冲刷腐蚀失重量的实验结果可算得 n 和 B 值, 见表 3.

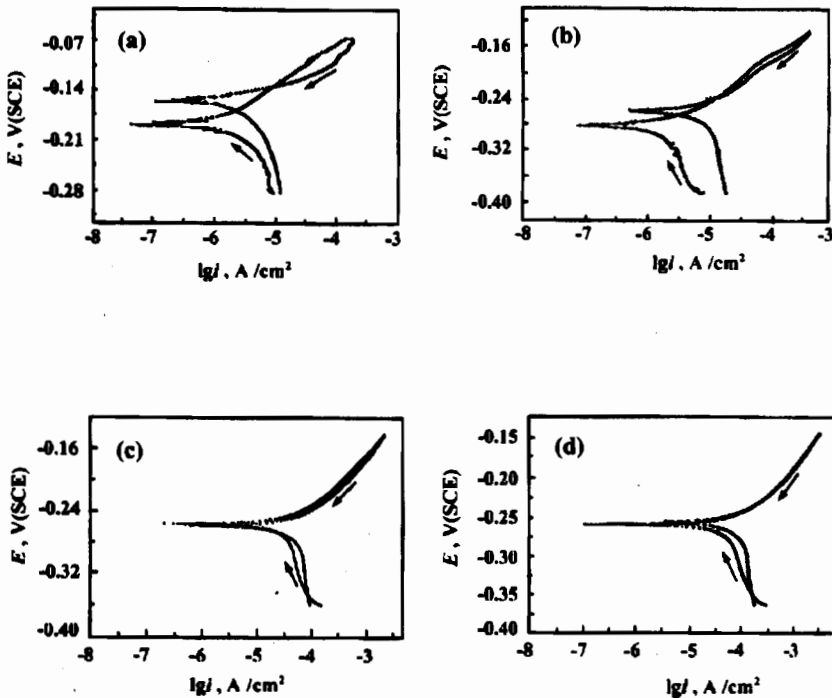
Table 3 Transfer number of electron (n) and constant of linear polarization (B) for corrosion of BFe30-1-1 in artificial seawater with different fluid velocities

V (m/s)	0	1	2	3	4
n	0.91	1.17	1.28	1.58	1.28
B (mV/dec)	20.98	32.63	49.59	64.48	82.30

由表 3 知, 流动状态下 (3m/s 除外) n 值变化不大, 介于 1 至 1.28 之间. 说明 BFe30-1-1 腐蚀的阳极反应主要是铜失去单电子, 此外还可能有少量的二价铜离子或镍离子产生, 这与文献中的报道是一致的 [4]. 3m/s 时 n 值偏大, 可能与实验误差有关. 另外, 表 3 中的 B 随流速增加几乎呈线性递增, 因 B 值大小决定于阴、阳极反应的 Tafel 斜率, 表明 BFe30-1-1 冲刷腐蚀的动力学规律随流速的改变而改变. 因此, 简单地用一个经验 B 值常数计算所有流速下的腐蚀速度和简单地用极化阻力 R_P 表征腐蚀速度的快慢都是不精确的.

3.2.3 不同流速下的循环极化曲线

循环极化曲线可以反映材料表面膜的完整性. BFe30-1-1 在不同流动人工海水中的循环极化曲线见图 5. 由图 5(a)、(b) 可见, 阳极电位回扫后出现明显的滞回环,



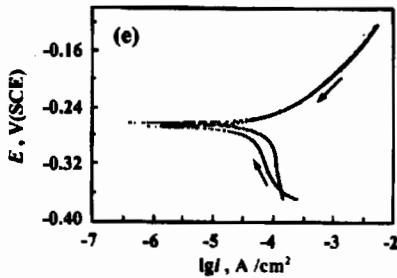


Fig.5 Effect of fluid velocity on cyclic polarization curves of BFe30-1-1 in artificial seawater

a) 0m/s, b) 1m/s, c) 2m/s, d) 3m/s, e) 4m/s

且回扫开路电位 (E_o) 高于正扫开路电位 (E_{corr}) 值。此外, 图 5(a) 中 E_o 与 E_{corr} 的差值明显大于图 5(b) 中的两者的差值。图 5(c) 中 E_o 略高于 E_{corr} , 滞回环相对较小, 而图 5(d)、(e) 中 E_o 与 E_{corr} 的值相当, 无滞回环。由此可见, 在低流速或静止条件下, 材料表面存在较完整的保护膜, 而高流速下保护膜破裂。这可能与冲刷引起的表面膜机械去除与化学溶解作用有关^[8], 即高流速下材料表面所受剪切力增加, 使得材料表面保护膜破裂; 同时介质流动促进 OH^- 、 Cl^- 向界面传输, 使 Cu_2O 转为可溶的 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 。

3.2.4 不同流速下的交流阻抗谱 (EIS)

BFe30-1-1 在不同流速人工海水中冲刷腐蚀 4 小时后, 于自腐蚀电位下测得的 EIS 谱如图 6。随流速增加, EIS 谱低频部分的变化表明电极/溶液界面状态发生了变化。静态条件下 EIS 谱低频区出现半径很大的容抗弧, 说明电极表面存在致密的钝化膜, 腐蚀反应受扩散控制。流速为 1m/s 与 2m/s 时, EIS 谱低频区出现不完整的半径较大的容抗弧, 说明此时材料表面仍存在腐蚀产物膜, 但膜对基材的保护性降低。流速达到 3m/s 后, EIS 谱第二个时间常数表现为明显感抗弧, 可见表面膜发生完全破裂, 从而溶液中大量侵蚀离子直接吸附于电极表面, 产生感抗弧。由 EIS 谱所得结论与循环极化所得结论相一致。

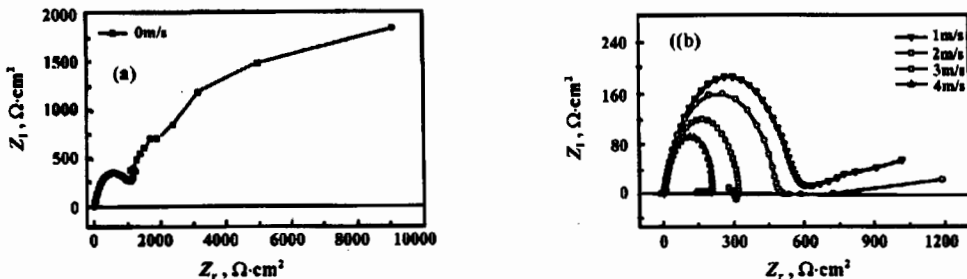


Fig.6 Variation of Nyquist plots of BFe30-1-1 with fluid velocity in artificial seawater ($E = E_{corr}$, $t=4\text{h}$)

3.2.5 SEM、EDX 测试结果及分析

BFe30-1-1 在人工海水中冲刷腐蚀形貌见图 7。从 SEM 照片上可以看出, 不同流速下材料表面冲刷腐蚀形貌既有相同点又有差异。相同之处在于所有的流速范围内腐蚀形

貌轴线方向(拉管方向)都呈条带状,这可能与材料的冷拔、退火等加工工艺有关.但试样于 700°C 退火保温 3 小时后冲刷腐蚀形貌仍呈条带状.由此说明这种形貌并不是退火不完全所致,最有可能是冷拔加工造成了材料成分或组织结构不均,从而材料表面电化学行为不同所致.不同之处在于,流速为 1m/s 、 2m/s 时形貌在冲刷方向上呈明显波浪状,而高速条件下却无此形貌.表明流速高于 2m/s 时流体湍流较大,流线杂乱无章.静态腐蚀后的试样经 EDX 分析得出,黑区富铜、氧、氯,腐蚀产物较多.白区富镍,产物较少.

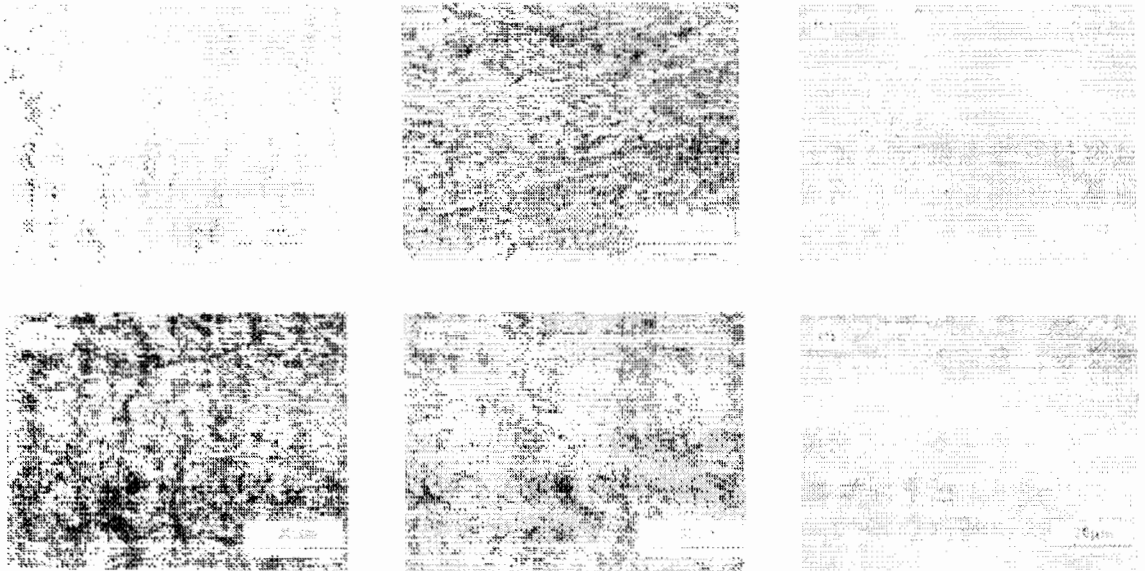


Fig.7 Erosion-corrosion morphologies of BFe30-1-1 in artificial seawater

(a) 0m/s , (b) 1m/s , (c) 2m/s , (d) 3m/s , (e) 4m/s , (f) 1m/s (annealed specimen, 700°C 3h)

综合上述失重、循环极化、交流阻抗及腐蚀形貌的测量结果,流速低于 2m/s 时,表面存在腐蚀产物膜,而流速达到 3m/s 后,产物膜发生破裂,使材料腐蚀电化学行为发生变化.因此,在人工海水中 BFe30-1-1 膜破裂的临界流速 (V_c) 为 3m/s 左右,并验证了临界剪切应力理论^[1].但与文献中 B30 耐冲刷腐蚀的临界流速相比, V_c 值偏低,可能的原因是旋转条件相对苛刻,且管流时流动方向与冷拔方向一致,而旋转时两者垂直.另外,本文中的临界流速仅是相对膜破裂而言,与传统的临界流速概念(力学因素增强而引起的失重突然增大)可能略有差异.

4 结论

- 1) BFe30-1-1 在人工海水中冲刷腐蚀的线性极化常数 B 值随流速的增加而增加.说明在动态条件下,若简单地以线段极化阻力的大小表示腐蚀的程度是不准确的.
- 2) 失重、循环极化、交流阻抗及形貌观察结果均表明,在本实验条件下 BFe30-1-1 膜破裂的临界流速为 3m/s 左右.临界流速以下,材料表面存在保护膜,此时冲刷腐蚀过程受扩散控制;而高于临界流速时, Cl^- 、 OH^- 向界面传输加剧,导致表面膜溶解以及流体的机械冲刷作用导致表面保护膜破裂,使得材料的腐蚀加重.

参 考 文 献

- 1 Efirid K D. Corrosion, 1977, 33: 3
- 2 Macdonald D D, Syrett B D, Wing S S. Corrosion, 1978, 34: 289
- 3 Syrett B D, Wing S S. Corrosion, 1980, 36: 73
- 4 Wood R J K, Hutton S P, Schiffrin D J. Corros. Sci., 1990, 30: 1177
- 5 王吉会, 姜晓霞, 李诗卓. 中国腐蚀与防护学报, 1997, 17(2): 81
- 6 Selmer-Olsen S, et al. The Proc. of Inter. Conf. on Multi-Phase-Flow, The Hague, Netherlands, 1987 May, 18-20
- 7 朱小龙. 哈尔滨工业大学博士论文, 1996, p.20
- 8 Efirid K D. Corrosion, 1977, 33: 347

STUDY ON EROSION-CORROSION BEHAVIOR OF Cu-Ni ALLOY BFe30-1-1 IN FLOWING ARTIFICIAL SEAWATER

YANG Fan ZHENG Yu-gui YAO Zhi-ming KE Wei

*(State Key Laboratory for Corrosion and Protection,
Institute of Corrosion and Protection of Metals,
Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015)*

ABSTRACT

The erosion-corrosion behavior of BFe30-1-1 in artificial seawater with different fluid velocities has been studied using rotating cylinder apparatus. The methods adopted in the experimental study included weight-loss test, linear and cycle polarization, free corrosion potential and EIS measurements as well as SEM observation and EDX analysis. The results showed that the constant of linear polarization for corrosion reaction of BFe30-1-1 in artificial seawater increased with the increasing fluid velocity. Furthermore, the results of both cycle polarization and EIS measurement showed that the critical fluid velocity of film breakdown for BFe30-1-1 in seawater was about 3m/s. In the lower frequency region of EIS, the capacitive loop disappeared and the inductive loop appeared when flow velocity increased from 2m/s to 3m/s.

KEY WORDS Erosion-corrosion, BFe30-1-1, Artificial seawater, Fluid velocity, Breakdown of film