

国产 B10 铜镍合金海水腐蚀行为研究

林乐耘^{1,2} 徐杰¹ 赵月红¹

(1. 北京有色金属研究总院 北京 100088)

(2. 金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110015)

摘要: 通过对 B10 铜镍合金(CDA706)国产管材、板材长期实海暴露腐蚀规律研究,并用金相、扫描电镜(SEM)等物理测试方法,分析观察该合金在海水中腐蚀敏感性差异的原因.结果表明,经过4年实海全浸暴露,强度较低的 B10 铜管在厦门站和舟山站腐蚀速度最高,表现为冲击腐蚀和沿晶腐蚀形貌.而强度较高的 B10 板材,其年均腐蚀速度表现出很大的温度敏感性.在榆林站暴露的两种材料局部腐蚀均明显偏高.通过腐蚀形貌观察及腐蚀产物膜分析,发现两种材料的不同腐蚀敏感性行为均是由合金的晶界缺陷所致,并探讨了这种合金具有优良抗污性能的机理.

关键词: B10 铜合金 海水腐蚀 晶界缺陷 腐蚀敏感性

中图分类号: TG 172.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2000)06-0361-07

1 前言

B10 铜镍合金(CDA706)是国际上公认的耐海水腐蚀性能优良的铜合金,在国外海洋工程中得到广泛应用^[1~3].多数研究者认为,B10 合金的耐海水冲击腐蚀性能优良,腐蚀的温度敏感性较低,且具备优良的抗污性能^[4~8].与 B30 铜镍合金相比,B10 合金含较少镍,因此成本大大降低.但由于海水浸泡同样可以形成富镍富铁的表面膜,因而经过一段时间,B10 的耐蚀性能可以接近 B30^[9].我国的铜加工厂能够生产电厂用 B10 管材,但有些厂家的产品,经用户使用,效果不够理想.全国海水腐蚀网站自 1983 年投放金属材料到我国各海域,进行实海暴露试验,至今已获得 32 种有色金属材料暴露 1、2、4、8 年的腐蚀和机械性能变化数据.其中也包括 B10 管材和板材.在获得定量描述的腐蚀数据时,每次取样都在现场仔细观察海生物附着形态,获得了与腐蚀行为相关的 B10 铜合金抗污行为的详细资料.本文研究 B10 铜合金在我国海域暴露的腐蚀试验行为及机理.

2 实验方法

铜镍合金 B10 管材与板材分别取自不同的生产厂家.管材尺寸为 $\phi 25 \text{ mm} \times 200 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$,

收稿日期:2000-04-03; 修订日期:2000-06-22

基金项目:国家自然科学基金资助项目(59871012 及 59899142-1)

作者简介:林乐耘,1947年生,辽宁抚顺市人,男,汉族,教授级高工,博士生导师,从事有色金属海水腐蚀、表面处理、失效分析以及新型防腐抗菌材料的研究

板材为 200 mm×100 mm×5mm, 表面状态为原始出厂态. 将试样固定在试样框架上, 投放在青岛、舟山、厦门、榆林各试验站. 管材暴露时间为 1、2、4 年, 板材为 1、2、4、8 年, 暴露方法及试样处理符合国标 GB5776-86. 本文只介绍全浸暴露试样的腐蚀和抗污行为. 两种 B10 材料的化学成分等原始数据见表 1, 暴露地点的海水环境见表 2. 暴露试样按期取回后, 根据需要留下 1 片(或 1 根), 其他平行试样酸洗除膜, 获得腐蚀数据. 留下的试样用扫描电子显微镜(SEM)进行表面形貌和腐蚀产物分析和金相观察. 金相试样经抛光后, 不经浸蚀, 直接在偏振光下观察基体及腐蚀产物的组织. 本工作中使用的仪器及相应的试样制备见文献^[10].

Table 1 Chemical composition and mechanical property of B10 alloy(Cu:Ni=90:10)

	Chemical composition(mass %)									Mechanical property	
	Cu	Ni	Fe	Mn	Pb	Sn	Zn	Si	Mg	σ_b /MPa	δ /%
Tube	bal.	10.29	1.03	0.83	0.0001	0.05	0.095	0.063	0.011	307	43.8
Plate	bal.	9.52	1.16	0.65	<0.02	0.013	0.05	0.075	0.085	489	16.3

Table 2 Environmental factors of seawater in experiment stations

	Qingdao	Zhoushan	Xiamen	Yulin
Flow Velocity/ $m \cdot s^{-1}$	0.1	0.56~1.33	0.3	0.01
$t/^\circ C$	13.6	17.0	20.9	27.0
Dissolve Oxygen/ $ml \cdot L^{-1}$	5.6	5.3	5.3	4.3~5.0
pH	8.16	8.14	8.13	8.30
Salinity/‰	32.2	26.0	27.0	33.0~35.0

3 结果与讨论

B10 管材和板材在我国海域青岛、厦门、舟山、榆林各站全浸 8 年(管材 4 年)的平均腐蚀速度分别见图 1 和图 2. 管材数据表现出的特征是在厦门和舟山的腐蚀速度稍高. 而这两站的共同特点是海水流速较高(见表 2). 通常认为铜镍合金具有较强的耐冲击腐蚀性能, 因此图 1 所示数据有些异常, 故对舟山站暴露的 B10 铜管试样进行观察分析.

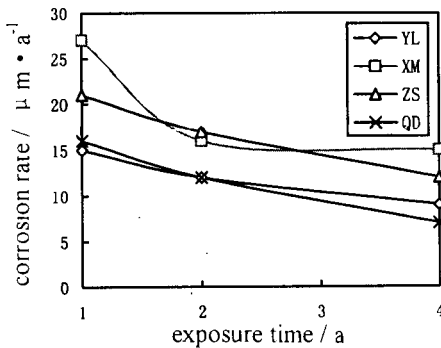


Fig. 1 Corrosion rate for 1, 2, 4 years exposure of B10 (Cu:Ni=90:10) tubes in Qingdao, Zhoushan, Xiamen and Yulin

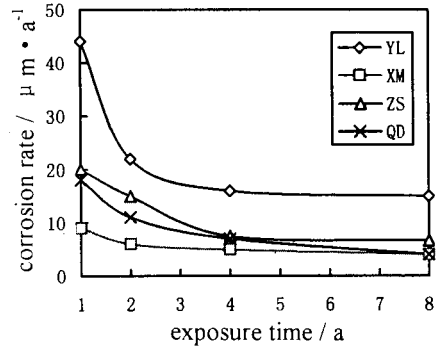


Fig. 2 Corrosion rate for 1, 2, 4, 8 years exposure of B10 (Cu:Ni=90:10) plates in Qingdao, Zhoushan, Xiamen and Yulin

由图 3 的截面金相照片可见表层膜下的晶界优先被腐蚀但并未出现沿晶脱落的形貌,表面的形貌具有冲击腐蚀特征.实际上该试样并未经过化学浸蚀,图中形貌是由渗入基体的海水成分浸蚀的结果.从粗大的晶界轮廓可以认为该试样存在严重晶界缺陷.在透射电镜下观察到晶界上的片状析出,成调幅分解状,由晶界处开始沿某晶体学方向向晶内延伸.这种析出物在 B30 铜镍合金的结构中已经观察到^[10],它可以随表面膜腐蚀脱落改变管材的应力状态而不断形核长大.图 4 表明,经过 4 年的海水腐蚀,试样表面已经呈现出严重的沿晶腐蚀形貌.大量的晶间析出,使晶界附近固溶的合金元素含量下降,其强度随之下降(见表 1 中的管材强度数据),冲击腐蚀使该处的晶界易于破裂.对于这种晶界上存在缺陷且强度又较低的管材,海水的流速增大,导致冲击腐蚀与电化学的沿晶腐蚀相互协同,使腐蚀过程加剧.由此可知图 1 中厦门和舟山站(两站海水流速较高)的腐蚀数据偏高的原因.

图 2 所示板材在各站的腐蚀速度规律不同于管材,其显著特征是 B10 板材在榆林海域腐蚀严重.由于榆林海域海水平均温度高达 27℃,居各站之首,图 2 的数据显示出 B10 板材海水腐蚀的温度敏感性(除平均腐蚀速度之外,局部腐蚀深度也相对其他各站明显偏高,到 8 年时已有数量级之差,见表 4 中所示的黑体数据),温度的影响已经抑制了其他因素的作用(如流速).根据国外的工作,B10 在 10~30℃ 海水温度范围内,海水腐蚀速度无明显差异,温度再升高(至 50℃),腐蚀速度会因成膜致密而有所下降^[6].本项目实海暴露的海水温度分布在 30℃ 以下,在各试验海域的腐蚀速度不应该有如此之大的差异.可从实海暴露 B10 合金腐蚀产物对腐蚀的温度敏感性作一些探讨.

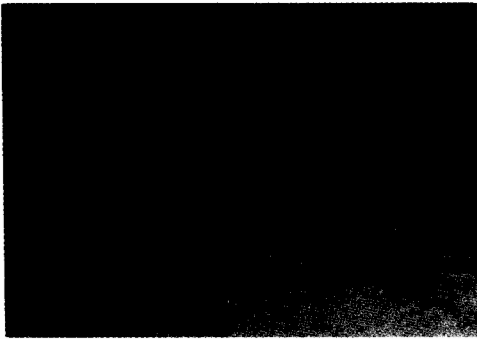


Fig.3 A metallographic photo of coarse precipitates of grain boundary in B10 (Cu: Ni = 90:10) tube (full immersed in Zhoushan for two years). cross section and polarized $\times 300$

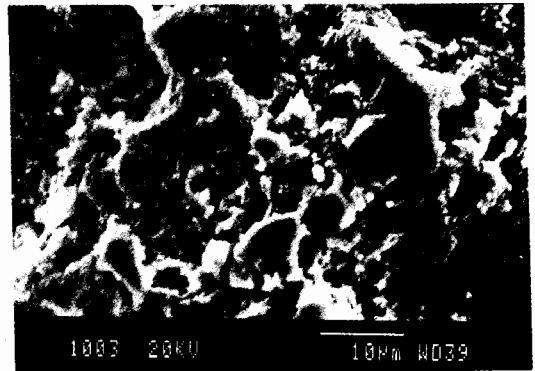


Fig.4 Intergranular corrosion morphology of B10 (Cu: Ni = 90:10) tube (full immersed in Zhoushan for 4 years)

表 3 是 B10 板材和管材在舟山站(ZS)全浸 4 年、板材在榆林站(YL)全浸 8 年的腐蚀产物及合金基体的成分分析结果(电子探针 X 射线能谱的分析结果).比较两个站两种试样的分析,与各自的腐蚀数据有很好的对应关系.

Table 3 Chemical compositions of corrosion products of B10(Cu:Ni=90:10) alloys(mass %)

		Cu	Ni	Fe	Ca	K	Cl	S	Si	Al	Mn
Full immersion for 4 a in Zhoushan	Plate, on film	37.3	2.8	7.1	1.2	1.2	37.1	1.3	8.1	4.0	—
	Plate, on matrix	88.0	9.5	1.2	—	—	0.7	—	—	—	0.5
	Tube, on film	65.4	2.5	5.4	0.3	—	21.0	1.6	2.0	P~1.0	—
	Tube, on matrix	74.7	2.0	0.5	—	—	22.0	—	—	—	—
Plates, full immersion for 8 a in Yulin	on film	73.7	5.0	3.9	0.6	—	15.3	1.5	—	—	0.1
	on matrix	82.6	10.6	1.5	—	—	4.6	—	—	—	0.7
	Dealloy zone	98.6	0.11	0.21	0.07	0.08	0.6	0.19	0.15	—	—

首先比较表 3 中舟山站的数据. 暴露在舟山的板材和管材相比, 同是基体, 管材的数据表明, 脱镍较重(Ni:Cu 为 2:74.7), 氯进入基体的量相当高(22%), 表明管材的合金基体已受到严重损伤. 而板材的基体成分基本保持合金的原含量, 未受冲击腐蚀损伤; 两种材料的膜层成分也有很大差别, 板材的成膜质量较好, 脱镍不重(Ni:Cu 为 2.8:37.2).

再将两站的板材情况进行比较. 板材在榆林站暴露 8 年, 基体合金成分分布不均匀, 某些部位呈富镍状态, 镍铜比为 12.8%, 超过了基体合金的比值(90:10 铜镍合金名义成分的镍与铜之比约为 11%), 表明在这种温度条件下, 合金元素有向表层富集的趋势. 另一方面是该处基体氯含量相对较高(4.6%), 表明基体合金受到损伤. 再看膜层的情况, 尽管舟山暴露板材试样的产物膜中含有大量 Cl、Si、Al 等, 其镍与铜含量之比与榆林试样十分接近, 前者为 7.5% (2.8:37.2), 后者为 6.9% (5:73.7). 这表明, 在成膜过程中, B10 在两海域都有脱镍现象, 在榆林站相对严重. 如前所述, 镍铁在产物膜中富集是 B10 耐蚀性能提高的前提条件^[9]. 浸泡在海水中数年, 未能形成明显的镍富集, 反而出现脱镍, 则是其腐蚀严重的原因. 这是由于基体材料的不均匀性决定的. 基体的晶界缺陷决定了形成的膜层不均匀和疏松多孔^[11], 对基体失去保护能力, 从基体扩散到膜层中镍离子也很容易继续从膜中流失. 从脱膜区基体的观察, 可看到沿晶腐蚀形貌以及大量的铜结晶块, 表明沿晶界出现铜镍共同溶解后, 铜离子可以参加阴极过程还原出来(见图 5), 构成脱成分腐蚀的一种形式, 即共同溶解后铜再沉积. 脱成分腐蚀伴随沿晶腐蚀, 表明脱成分腐蚀是发生在晶界. 因此合金的晶界缺陷是造成图 5 所描述形貌的缘由. 由于铜合金脱成分腐蚀通常是受扩散控制的^[12], 温度的提高会增大扩散速度. 而表中

所列数据表明, 在榆林站暴露, B10 合金基体(非晶界区)的富镍, 与表面膜的脱镍, 恰好说明该合金板材受到海水温度的影响, 在榆林站发生较严重的脱镍而使其腐蚀速度偏高. 氯离子进入基体相对较多, 也与温度较高加速氯离子向基体中的扩散有关.

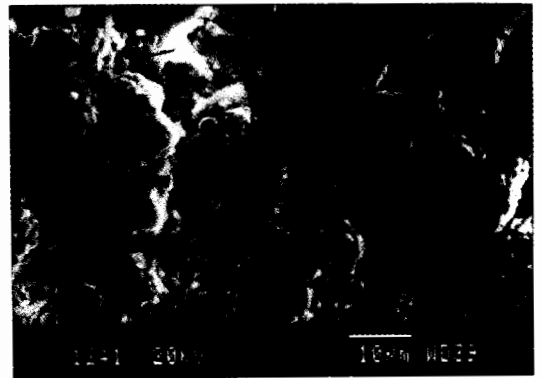


Fig. 5 Morphology of intergranular corrosion and a great amount deposit Cu product (the composition of the product is listed in Table 3) on the film peeling areas of 90:10 cupronickel alloy plate full-immersed to Yulin station for 8 a

所列数据表明, 在榆林站暴露, B10 合金基体(非晶界区)的富镍, 与表面膜的脱镍, 恰好说明该合金板材受到海水温度的影响, 在榆林站发生较严重的脱镍而使其腐蚀速度偏高. 氯离子进入基体相对较多, 也与温度较高加速氯离子向基体中的扩散有关.

另外,注意到同种合金不同加工状态,材料的抗拉强度相差悬殊,使它们虽然都存在晶界缺陷,却分别表现出不同环境因素敏感性的腐蚀行为.强度高的,对冲击不敏感,对温度较为敏感,这正是板材在榆林站腐蚀严重的情况.而强度低的管材,正好相反,对温度不十分敏感,却由于海水流速较高使其有较大的失重.总体上说,国产板材和管材的腐蚀数据都明显偏高.这两种材料上出现的沿晶腐蚀形貌足以表明,晶界缺陷是这两种材料共同的问题所在.由于晶界缺陷而形成的电化学腐蚀微电池,使腐蚀沿晶发展,容易形成蚀坑,而当这种电化学腐蚀速度受到氧、氯向材料内扩散的传质过程控制时,海水温度的提高必然会加速腐蚀坑向纵深发展的速度,这是表 4 中榆林站两种材料的点蚀深度较高的原因.

Table 4 Pitting depth data of B10(Cu:Ni=90:10) materials exposed in sea water

Experiment stations	Process states	Pitting depth/mm							
		Average				Deepest			
		1a	2a	4a	8a	1a	2a	4a	8a
Qingdao	Tubes	0.14	0.15	0.18		0.42	0.20	0.25	
	Plates	0.07	0.08	0.12	0.11	0.13	0.15	0.21	0.27
Zhoushan	Tubes	--	0.19	0.12		--	0.34	0.35	
	Plates	0.07	0.08	0.07	0.05	0.15	0.15	0.14	0.12
Xiamen	Tubes	--	0.10	0.37		--	0.16	0.56	
	Plates	--	--	--	--	--	--	--	--
Yulin	Tubes	0.13	0.18	0.36		0.19	0.53	0.71	
	Plates	--	0.16	0.15	0.40	--	0.64	0.25	1.25

对表 4 中的数据应该说明的是,平均点蚀深度取自 3 片平行试样,每片上选 10 个蚀坑来测量,是总计 30 个数据的平均值.而最大点蚀深度是取 3 片平行试样中最深蚀坑的数据.由于除环境和暴露时间这两方面影响之外,材料自身的不均匀性甚至各种缺陷的分布,都对最大点蚀深度有较大影响,造成数据的随机性和逐年加深规律被破坏的现象(如青岛的管材、舟山站和榆林站的板材数据).这种现象在文献中经常出现^[1].

国外文献中发表的 CDA706 板材在静海水中暴露 7 年时的腐蚀速度只有约为 $1.7 \mu\text{m/a}$,而在流动海水(0.6 m/s)中暴露 14 年,腐蚀速度只有 $1.3 \mu\text{m/a}$ ^[13](该暴露地点为北卡罗来那州的赖茨维尔试验站,环境因素条件在舟山和厦门之间,年均温度 18°C),而在佛罗里达州的基外斯特试验站(该站海水年均温度在厦门和榆林站之间)将 B10(CDA706)暴露两年多,均未发现任何可测量的局部腐蚀^[14].

最后,在抗污性能方面,作者曾对铜合金海水腐蚀过程中抗污性能进行过评述,认为用氧化亚铜膜抗污的机理来解释本项目中的试验现象比较圆满^[15].当合金元素(诸如 Ni、Zn、Sn 等元素)在铜合金腐蚀产物膜中较多地富集时,膜中的缺陷结构得到改变,膜层的致密性得到增强,使合金耐蚀性得到提高.与此同时,也会因膜层中氧化亚铜的含量降低而使铜合金的抗污性能被减弱甚至完全丧失.相反,如果合金元素在膜中没有显著富集,甚至出现脱成分腐蚀现象(如同表 3 中 B10 成分分析结果所示),则会由于表层膜中明显富铜,而使其抗污性能优良.在榆林站暴露 8 年的 B10 铜合金板即是这种抗污类型的例证.这里存在一个明显的矛盾:铜合金似乎没有同时兼顾耐蚀和抗污两方面的优良性能.实际情况并不完全如此.对 B10 的耐蚀

性与抗污性如何取得一致的问题,本课题正在从加工和表面处理入手进行深入探讨。

4 结论

(1)B10 管材实海全浸暴露 1、2、4 年,舟山和厦门站均匀腐蚀最严重。该管材的抗拉强度较低,晶界上存在粗大的析出物,在海水流速较高的这两个海域,表现出冲击腐蚀敏感性及沿晶腐蚀行为。

(2)B10 板材全浸暴露 1、2、4、8 年,在榆林站腐蚀失重最大,表现出腐蚀的温度敏感性。该板材的抗拉强度较高,受海水的冲击腐蚀不敏感。腐蚀产物膜分析表明存在脱镍现象及沿晶腐蚀形貌,由于脱成分腐蚀与扩散过程有关,受到温度控制,致使板材温度敏感性增强。

(3)管材和板材的局部腐蚀都为榆林站最严重,进一步表明两种材料的共同问题在于晶界缺陷以及局部腐蚀沿晶发展过程因海水温度的提高而被加速的本质。

(4)B10 板材产物膜中的脱镍现象使其耐蚀性能下降,却保持优良的抗污性能。

感谢:本项目所采用的数据为国家自然科学基金重大项目海水腐蚀课题的成果,该项目包括 4 个部委中的 7 个单位。作者在此对各参试单位课题负责人刘大杨、黄桂桥、林志坚、金威贤及全体参试人员表示衷心的感谢。

参考文献:

- [1] [美]M. 舒马赫编,李大超等译. 海水腐蚀手册[M]. 北京:国防工业出版社,1985. 4.
- [2] Glover T J. Copper-nickel alloy for the construction of ship and boat hulls[J]. Br. Corrosion J., 1982, 17(4): 155.
- [3] Domiaty A E, Alhaji J N. The susceptibility of 90Cu-10Ni alloy to stress corrosion cracking in sulfide polluted seawater[A]. 13th ICC, Paper 243, Australia, 1996.
- [4] Prolenga L J P, Ijsseling F P, Koster B H. The influence of alloy composition and microstructure on the corrosion behavior of copper-nickel alloys in seawater[J]. Werk. Korro., 1983, 34: 167-178
- [5] Ming Don Tseng, Ham Chang Shih. The corrosion behavior of 90Cu-10Ni in seawater[J]. Corrosion Prev. Contr., 1994, (2): 19-21
- [6] Ijsseling F P, Drolenga L J P, Kolster B H. Influence of temperature on corrosion product film formation on CuNi10Fe in the low temperature range, I - Corrosion rate as a function of temperature in well aerated sea water[J]. Br. Corrosion J., 1982, 17(4): 162-167
- [7] Kirk W W, Pikul S J. Seawater corrosivity around the world: results from three years of testing[A]. ASTM STP 1086, 1990, 2-36
- [8] Syrett B C, Wing S S. Effect of flow on corrosion of Cu-Ni alloys in aerated sea water and in sulfide-polluted sea water[J]. Corrosion, 1980, 36(2): 73
- [9] Efid K D. Potential-pH diagrams for 90-10 and 70-30 Cu-Ni in seawater[J]. Corrosion, 1975, 31(3): 77
- [10] 林乐耘, 刘少峰. 海水腐蚀导致铜镍合金的沿晶析出[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1997, 17(1): 1-6
- [11] 林乐耘, 刘少峰, 刘增才, 徐杰. 铜镍合金海水腐蚀表面与界面特征研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1999, 11(1): 37-43
- [12] 刘增才, 林乐耘, 刘少峰, 赵月红. 实海暴露双相黄铜脱锌的扩散机制[J]. 材料研究学报, 2000, 14(增刊): 145-149
- [13] Efid K D. Seawater corrosion of 90-10 and 70-30 Cu-Ni: 14 years exposure[J]. Material Performance, 1975(11): 37-40
- [14] Lennox T J, Groover R E, Peterson M H. De-alloying of Cu alloys and response to cathodic protection in quiescent sea water [J]. Materials Protection, 1971, 10(7): 31
- [15] 林乐耘, 严宇民, 朱小龙, 马士德. 铜合金实海暴露与抗污行为的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1995, 7(3): 241-243

STUDY ON CORROSION BEHAVIOR OF B10(Cu:Ni = 90:10) ALLOY EXPOSED TO NATURAL SEAWATER

LIN Leyun^{1,2}, XU Jie, ZHAO Yuehong

(1. *General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088*)

(2. *State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Shenyang 110015*)

Abstract: The rule of a long term, several interval seawater corrosion data of 90:10 Cu/Ni alloy (CDA706) tube and plate has been studied. Results showed that the alloy tube with relatively low tensile strength suffered severe corrosion in seawater of Xiamen and Zhoushan, exhibiting morphology of erosion and intergranular corrosion. But the alloy plate with relatively high tensile strength possessed bigger temperature sensitivity i. e. the corrosion rate was higher in Yulin than in other experiment stations. But the pitting depth data of both plate and tube were higher in Yulin because of the higher seawater temperature. The detail of corrosion morphology and corrosion product film were observed and analyzed by using advanced metal physics methods of coloring metallography (CM), scanning electron microscopy (SEM), electron dispersive of X-ray analysis (EDXA) etc. to find out the reasons of different sensitivities occurring on these alloy materials. It was found that corrosion sensitivities of the two kind materials were due to the grain boundary defects produced when the materials were processed.

Key words: 90Cu:10Ni alloy, seawater corrosion, grain boundary defect, corrosion sensitivity