

# 铜镍合金海水腐蚀的表面与界面特征研究<sup>\*</sup>

林乐耘 刘少峰 刘增才 徐杰

(北京有色金属研究总院 北京 100088)

**摘要** 采用金相(OM)、俄歇(AES)、扫描电镜(SEM)及透射电镜(TEM)等技术手段对实海暴露试样进行探测分析,揭示了表面膜缺陷(如碳膜)、晶界缺陷(晶界析出物)等加速该合金腐蚀进程的试验现象和内在根据,特别指出影响该合金海水腐蚀产物膜稳定性的主要因素,分析了其中的沿晶扩散及应变诱发调幅分解与沿晶腐蚀、沿晶脆断的相互关系。

**关键词** 铜镍合金 海水腐蚀 表面膜 沿晶扩散 应变诱发

**学科分类号** TG172.5

铜镍合金广泛应用于海洋工程,主要代表牌号是CDA715和CDA706(国产牌号 $B_{Fe30-1-1}$ 和 $B_{10}$ ),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<sup>[1-3]</sup>。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<sup>[4-7]</sup>。环境因素方面主要包括海水温度、流速、溶解氧浓度及海水污染状况<sup>[8-10]</sup>。随着合金的大量应用和陆续发生的早期破损事故<sup>[11-13]</sup>,对合金的原始表面膜缺陷及组织结构缺陷,也开展了较深入的研究<sup>[14-15]</sup>,比如用透射电镜(TEM)和扫描电镜(SEM)等先进的金属物理测试方法观察到了该类合金中富镍富铁相的沿晶析出现象,指出析出物生成的敏感工艺条件,及该析出物对合金腐蚀产物膜成膜质量的恶劣影响<sup>[16]</sup>。有关晶界析出恶化合金耐蚀性能的研究工作,持续到90年代<sup>[17-18]</sup>。其研究焦点是,对出厂态铜镍合金,尽管使用的热处理工艺偏离析出物生成的敏感温度,却能从合金中观察到沿晶析出,并发生沿晶腐蚀现象,致使合金耐蚀性能的总体表现是不够稳定和较难控制<sup>[16,19]</sup>。解决这一难点尚需从材料腐蚀过程的各个侧面进行大量的研究工作。

原始表面膜(即出厂态氧化膜)的状态对铜镍合金海水腐蚀初期行为影响显著。正常的原始表面膜是腐蚀介质(如氧和氯)向基体中扩散、基体中的合金元素向介质中腐蚀流失的有效屏障。铜镍合金的原始表面膜有可能富锰<sup>[20]</sup>,这种状态十分有利于膜层随海水浸泡转化成富镍富铁膜,从而出现电位负移,相对基体成为阳极性保护膜的现象<sup>[21,22]</sup>,达到最佳的保护效果。相反,如果原始表面膜存在严重缺陷,例如加工残留碳存在于氧化亚铜膜中(简称碳膜),则可能由于各种物理和化学的原因,使暴露初期局部腐蚀即以较快的速度形核,只需几个月的时间即可在膜下形成点蚀坑<sup>[21,23]</sup>。碳膜的腐蚀电位正于铜合金基体 $50\sim 70\text{ mV}^{[21]}$ ,随暴露时间

\* 国家自然科学基金资助项目

收到初稿: 1998-09-21

的推移,并不象正常膜层那样有明显的电位负移.理论上可以预料这样的原始表面膜一旦发生局部破裂,必然作为阴极加速膜下基体的局部腐蚀,但至今未见有关试验证据发表出来,用于揭示这一预测.

腐蚀从表面开始,通过表面氧化膜发展到基体后,发展通道有可能是基体内的界面,如晶界、相界.一旦形成界面腐蚀,如晶间腐蚀,腐蚀速度将被大大加快.前面提到的富镍富铁相沿晶界析出,其最终结果必然引起腐蚀的沿晶界发展.在这种情况下,腐蚀如何从表面发展到界面,界面上的析出相同时带来哪些材料性能的改变,这些问题都有待于进一步研究.

本文从表面界面的角度,揭示铜镍合金材料微观组织与其海水腐蚀宏观过程的关系,用以解释一些腐蚀现象,并证实某些理论预测.

## 1 试验方法

试验材料  $B_{Fe_{30-1-1}}$  管材取自厂家,  $\varnothing 25\text{ mm} \times 1\text{ mm}$  或  $\varnothing 16\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ , 材料的化学成分和机械性能见文献<sup>[19]</sup>. 将管材截成长 200 mm 的管段,暴露在青岛、舟山或榆林海水腐蚀试验站的全浸区,暴露方法符合国标 GB5776-86 和 GB6384-86.

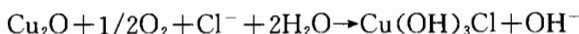
试样经实海暴露不同时间段后,取回进行宏观观察,并选腐蚀异常的区域锯下,尺寸不等,一般为  $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$  左右,可用于直接镶嵌成管材截面的金相试样,经抛光、浸蚀进行金相组织观察,也可在进行喷碳处理后,直接使用扫描电镜(SEM)进行表面腐蚀形貌观察.整个管段进行拉伸测试,测试标准为 GB228-87.对试样断口及断口附近表面进行形貌观察.在腐蚀严重处,用线切割法取下厚度为  $300\text{ }\mu\text{m}$  的薄片,用电解抛光法进行减薄,制备成带有薄区的透射电镜(TEM)样品.未经实海暴露的原始表面状态,对膜中的元素沿层深分布的情况,使用俄歇电子能谱结合氩离子溅射进行分析,得到膜中元素(包括碳、氧等)相对溅射时间的含量分布曲线.

透射电镜为 JEM200FX,电子加速电压为 200 kV.扫描电镜为 JSM840,电子束的加速电压为 15 kV.以上两台设备皆由日本电子公司制造.俄歇电子能谱仪为  $\varnothing 595$ ,加速电压为 3 kV,离子束溅射速率约为  $50\text{ nm/min}$ ,仪器由美国 Perkin Elmer 公司制造.

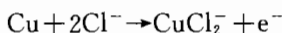
## 2 结果及讨论

### 2.1 碳膜恶化铜镍合金耐蚀性能

被加工残碳污染的原始表面膜表层含碳量最高可达 60%(原子分数).如图 1 所示,以氧含量趋近于零为参照,这种碳膜的厚度大约可达  $0.5\text{ }\mu\text{m}$ .如前所述,碳膜在海水中的腐蚀电位比基体正  $50\sim 70\text{ mV}$ ,碳膜下的合金基体一旦暴露到介质中即可能成为阳极发生电偶腐蚀.图 2 是这种腐蚀发生和发展过程的真实记录.该图的试样内壁带有类似图 1 那样的碳膜,经舟山海水腐蚀试验站全浸暴露 1 a.可以看出,在表面膜破裂处,腐蚀沿膜下向纵深发展.首先,由于碳膜自身的缺陷结构,决定了其在海水中容易被进一步氧化成碱式氯化铜<sup>[1]</sup>,



这种产物的疏松结构和较正的电位,使膜层最终破裂,暴露出铜合金基体:



碳膜成为阴极,加速去极化过程,继而  $2\text{CuCl}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 4\text{Cl}^- + 2\text{H}^+$

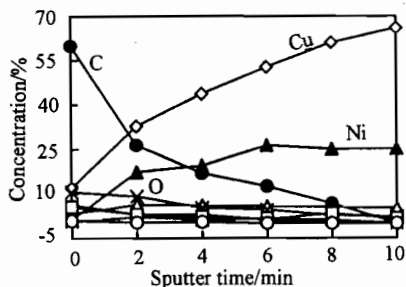


Fig. 1 Depth profile of carbon film on the inside of Cu-Ni alloy tube by AES method

● C, ○ Cl, △ Fe, □ Mn, + S, × Ca

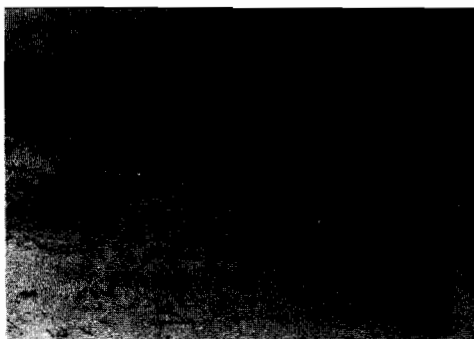


Fig. 2 Photo of cross section of localized corrosion underneath the carbon film on the inside of the alloy tube exposed to seawater for 1 a. OM×600

这时生成的是疏松的氧化亚铜,而不是保护性强的氧化亚铜膜。由图 2 可知,膜下的孔洞一旦生成,阳极过程就会因孔洞中的 pH 值下降而被加速,阴极过程在氧被消耗尽之后,溶下的铜离子参加还原反应以达到去极化的目的,因此在孔内可见大量还原的铜晶体。有氧化亚铜膜的保护,特别是有镍元素改变了其缺陷结构的氧化亚铜膜的保护,铜镍合金本来可以承受正常海水的腐蚀。图 2 的腐蚀是材料表面膜缺陷造成的,这种缺陷使该合金即使处于正常海水 pH 值范围,也会落到电位-pH 图的腐蚀区<sup>[22]</sup>。

## 2.2 铜镍合金晶界析出相与沿晶腐蚀形貌

70 年代末国内发生某舰凝汽器冷凝管早期泄露事故,曾对  $B_{Fe30-1-1}$  腐蚀试样进行腐蚀原因的剖析,当时提出在发生早期泄露管材上,存在一种特殊的腐蚀形貌,称为“鱼眼斑”。在本试验工作中,同样观察到类似的腐蚀形貌。图 3(a)是“鱼眼斑”在扫描电镜下的低倍成象。图 3(b)是其高倍象。不难看出,发生“鱼眼斑”部位具备保护膜脱落和沿晶腐蚀形貌两个特征。致密完好的保护膜是该合金具备优良耐蚀性能的必要条件,而保护膜脱落,暴露出合金基体,致使合金耐蚀性能下降。如果暴露出的合金表面是平整光洁的,该合金在海水中应能重新形成保护膜,但如果发生沿晶腐蚀,则腐蚀可能继续沿晶界发展。

这种情况下保护膜的脱落,不能归结到碳膜的作用。根据大量观察,脱落的保护膜常常是由正常的原始表面膜转变成的富镍富铁膜,本应具备较强的保护作用。对这种保护膜脱落的原因,我们作以下原因分析和过程描述。图 4(a)所示是部分合金试样的截面示意图。箭头表示腐蚀介质,合金的表面膜(Film)位于合金最表层,直接与腐蚀介质相接触,P1、P2 为合金基体的腐蚀露头之处。

图 4(a)所示有以下主要特征:(1)晶界上存在着由于调幅分解而析出的片状物,成分有较大的起伏,自身即构成了腐蚀电偶<sup>[19]</sup>;(2)腐蚀介质从最表层开始浸入表面膜,在 P1 与 P2 处较早地与晶界相遇,由于晶界处的电偶特征,腐蚀随即沿晶界发展,很快波及膜下的晶界,使晶界成为疏松的腐蚀产物。如图 4(b)所示,当一个小范围表面膜下的晶界全部被腐蚀成疏松的腐蚀产物后,在表面膜内应力作用下,膜与基体脱离。脱离后暴露出合金沿晶腐蚀的形貌,如图

3(b)所示.

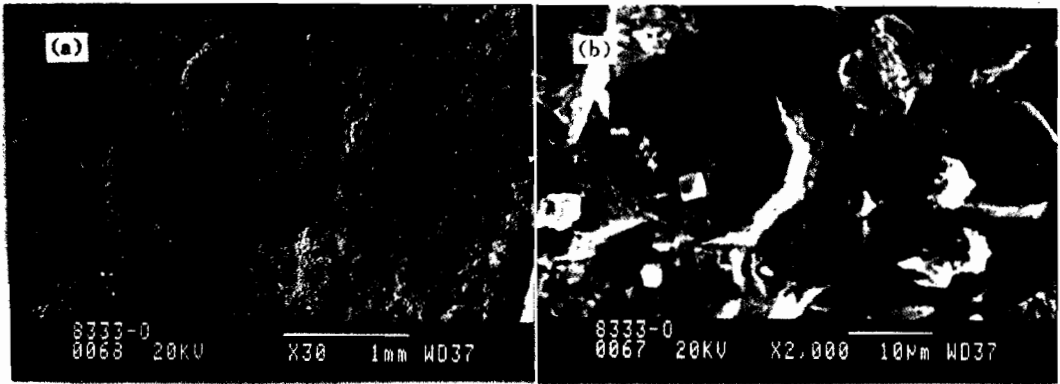


Fig. 3(a) "Fish-eye like" morphology for seawater corrosion of the alloy

Fig. 3(b) High magnification of the morphology in Fig. 3(a)

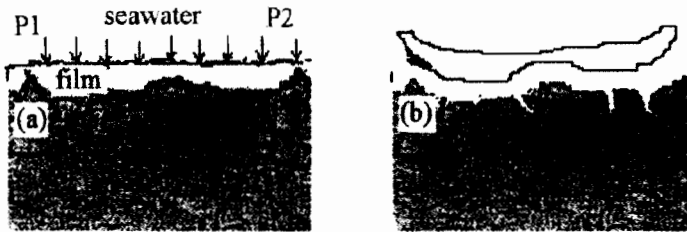


Fig. 4 Schematic description of the process of the corrosion film pilled off

以图 4 描述的模型来解释“鱼眼斑”的出现,可以认为这种特殊的形貌是腐蚀沿晶界的不平衡发展造成的.如同图 3 所示的圆斑形腐蚀形貌,可认为腐蚀沿这样一个形状的通道较快发展,使得该范围内的膜层及部分晶粒腐蚀脱落,使该处成为陷下去的圆形斑痕.当然,更为重要的是析出物在晶界上的分布情况,即是否存在这样的形状范围,在其内分布着沿晶析出物.由于析出物自身的微观性和析出物分布范围的宏观性,致使我们尚不能观测到析出物的析出范围.

作为析出物形态的揭示,图 5 给出析出物的 TEM 衍衬象.由图可见明暗交替的条纹,呈二维调幅特征.调幅波长小于 50 nm.析出物座落在晶界上,沿一定的晶体学方向生长,向晶内延伸.如前所述,每一调幅周期,析出物的成分含量起伏很大,其合金元素镍铁含量增大的幅度可超过原成分含量的 100%<sup>[19]</sup>.这是合金发生沿晶腐蚀的内在根据.

### 2.3 析出物的形核粗化过程研究

Cu-Ni 合金在海水中暴露,原始表面膜逐渐转化为富镍富铁膜,转化的原因是合金基体中的合金元素向表面的扩散<sup>[24]</sup>.不同状态的原始表面膜会有不同的转化过程和转化结果.刘少峰等认为<sup>[20]</sup>,Cu-Ni 合金的原始表面膜可以具备富 Mn 的原始状态(即出厂态),这种状态可以

通过适当的热处理条件来获得. 这种富 Mn 的原始表面膜非常有利于生成富 Ni 富 Fe 的浸泡转化膜. 在其转化过程中, Mn 会因腐蚀而流失, 使得在转化而成的富 Ni 富 Fe 膜中, 很难再探测到 Mn 的富集. 根据这个试验结果及其他文献的相关内容, 可以分析得出, Ni、Fe 元素向表面膜中扩散的动力之一是原始表面膜所具有的缺陷结构. Ni、Fe 等合金元素扩散到膜中, 填充了其中的缺陷, 使膜层的保护性增强. 在浸泡过程中铜离子的腐蚀流失, 特别是 Mn 的流失, 会在一定程度上增加膜中缺陷数量, 从而促进了 Ni-Fe 合金元素向表层膜的扩散. Ni、Fe 富集的表面膜薄而致密, 电位负移, 极化电阻增高, 是理想的阳极性保护膜<sup>[23]</sup>, 尽管随着腐蚀, 膜层可能发生变化, 如局部裂纹等, 但也并不妨碍其对合金基体的良好保护作用<sup>[21, 25]</sup>. 问题在于膜层的稳定性. 首先, 浸泡(或服役)过程一般都在常温下进行. 在常温下, Ni、Fe 富集过程通过扩散完成, 而扩散的主要途径是晶界<sup>[26]</sup>. 当大量的 Ni、Fe 元素聚集到表层膜下的晶界时, 必然增大这些元素在晶界的过饱和度, 致使晶界处析出物形核或已形核的析出物粗大化<sup>[27]</sup>. 随后的过程是如图 4 所描述的那样, 发生膜下腐蚀及膜层脱落. 为防止脱膜过程发生, 途径之一是合金中不能存在已形核的析出物; 途径之二是控制合金元素向表层膜下扩散的速度, 减小其富集程度. 这需要控制管材在表层膜附近的应力状态. 弹性应力可以影响合金中的元素扩散, 甚至引起相变<sup>[28]</sup>. 元素在原始膜中通过腐蚀流失而留下空位, 从而使膜下的 Ni、Fe 元素及时转移到膜中, 防止 Ni、Fe 等元素在膜下的过饱和, 也不失为一种防止膜层脱落的有效办法.

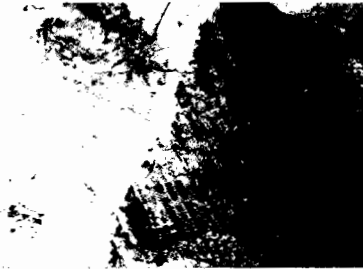


Fig. 5 Precipitates at grain boundaries  $\times 50000$

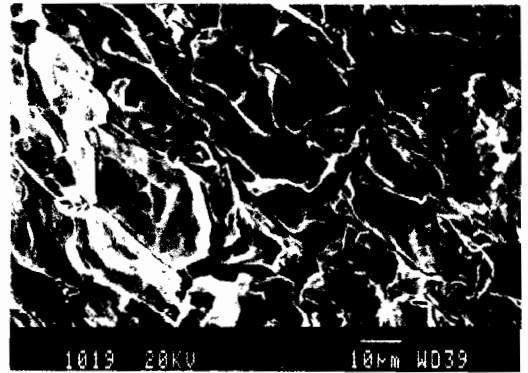


Fig. 6 Morphology of granular embrittlement cracking occurred on the surface film pilled off after tensile measurement

表面膜发生局部脱落后, 不仅暴露出沿晶腐蚀形貌, 还会引起进一步的结构变化. 把管材试样进行拉伸测试, 发现了表面膜脱落处暴露出的基体出现沿晶开裂现象, 见图 6. 该图表明, 脱膜处的晶粒之间发生了韧性-脆性转变. 因此在拉伸时出现沿晶断裂. 进一步观察试样断口, 发现试样拉断在一个蚀坑处, 该蚀坑被断口分成两部分, 每个半坑之下的断口处, 都呈现出脆性沿晶断裂的形貌, 然后逐渐过渡到韧性区. 图 7 是这样一个区域的示意图. 图 8 是断口的扫描电镜形貌照片.

从图 8 中, 可验证该形貌是由沿晶腐蚀造成, 但电子探针 X 射线成分分析(EDXA)表明,

该图中无论是晶内还是晶界,都只能探测到合金基体的成分,没有 Cl 及 Mg、Ca 等任何海水腐蚀后留下的元素.可见该形貌是纯脆性断口.图 7 表明这样的断口出现在脱膜及腐蚀坑之下,应与腐蚀过程密切相关,因此我们认为这种断口形貌与晶界上的析出相有关,是海水腐蚀诱生出来的<sup>[19]</sup>.我们建立了这样一个模式,海水腐蚀过程首先是促进了膜下 Ni、Fe 富集的新相析出,随后是如上所述的膜层脱落及表层膜下的沿晶腐蚀.由于这一过程,改变了合金管材的应力状态,使膜层脱落处承受了更大的弹性拉应力,以致于发生应变诱生的调幅分解.该析出相在一个范围内沿晶界析出,只能是应力场的作用.图 7 的示意图,在试验中已被证实<sup>[19]</sup>.



Fig. 7 Schematic morphology of Cu-Ni alloy tube after tensile measurement (the center part shows intergranular cracking and other part shows ductile area)

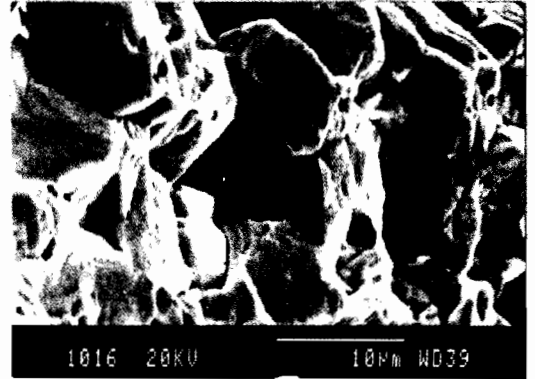


Fig. 8 Intergranular morphology of cross section of crack in the specimen tensile measurement SEM

### 3 结 论

1 表面含碳量高达 60% (原子分数)的铜镍合金原始表面膜(碳膜)可加速合金海水腐蚀点蚀形核,并使腐蚀沿膜下迅速发展.

2 铜镍合金保护膜在海水腐蚀过程中脱落,暴露出沿晶腐蚀形貌的合金基体,是由于膜下晶界处的析出物形核长大及随后的膜下沿晶腐蚀.

3 膜层脱落后,该处的应力状态改变,有可能生成应变诱生的晶界析出相,该相为脆性相,衍射象为调幅分解特征,是导致拉伸时脆断和进一步沿晶腐蚀的内在根据.

### 参考文献

- 1 Syrett B C, Wing S S. Corrosion/NACE, 1980,36(2): 73
- 2 Syrett B C. Corrosion/NACE, 1976,32(6):242
- 3 Efird K D. Material Performance, 1976, Apr. 16
- 4 Efird K D. Corrosion/NACE, 1977,33(10):347
- 5 Schrader M E. Appl. Surf. Sci., 1982,10(3): 431
- 6 Richter F, Pepperhoff W. Z. Metallk, 1987,74(8): 500

- 7 Lennox T J, Groover R E, Peterson M H. *Material Performance*, 1971, 10(7):31
- 8 Ijsseling F P, Drolenga L P, Kolster B H. *Br. Corrosion J.*, 1982,17(4):162
- 9 Macdonald D D, Syrett B C, Wing S S. *Corrosion/NACE*, 1978,34(9): 289
- 10 Syrett B C, Macdonald D D, Wing S S. *Corrosion/NACE*, 1979,35(9): 409
- 11 Glover T J. *Br. Corrosion J.*, 1982,17(4): 155
- 12 Marsder D D. *Material Performance*, 1978,17(8): 9
- 13 Todhunter H A. *Corrosion*, 1960,16(5): 266
- 14 Lopez H V M, Sano N, Sakura T, et al. *Acta Metall. Mater.*, 1993,41(1): 265
- 15 Bennett L H, Swartzendruber L J. *Acta Metall.*, 1970, 18(5): 485
- 16 Drolenga L J P, Ijsseling F P, Koster B H. *Werkst. Korros.*, 1983,334(4):167
- 17 Sridhar N, Cragolino G A. *Corrosion*, 1993,49(12): 967
- 18 Beccaria A M, Crousier J. *Br. Corrosion J.*, 1991,26(3): 215
- 19 林乐耘,刘少峰,朱小龙. *中国腐蚀与防护学报*,1997,17(1):1
- 20 刘少峰,林乐耘. *材料研究学报*,1997,12(1):20
- 21 林乐耘,王晓华,严宇民. *稀有金属*,17(4):275
- 22 Eford K D. *Corrosion*, 1975,31(3): 275
- 23 林乐耘,罗德清. *腐蚀科学与防护技术*,1990,2(2):16
- 24 Guire G E Mc. *J. Electrochem. Soc.*, 1978,125(11):1801
- 25 朱小龙,林乐耘,雷廷权. *金属学报*, 1997, 33(12):1256
- 26 马兹·希拉特著,赖和怡译. *合金扩散和热力学*,北京:冶金工业出版社,1986, 6. 2
- 27 刘玉清,刘锦岩著. *高温合金晶界间隙相*,北京:冶金工业出版社,1990
- 28 Khachaturyan A G, *Theory of Structural Transfor. in Solids*, John Wiley and Sons,1983

## SURFACE AND INTERFACE CHARACTERISTICS OF Cu-Ni ALLOY CORRODED IN SEAWATER

LIN Leyun, LIU Shaofeng, LIU Zengcai, XU Jie

(*Beijing General Research Institute for Non-Ferrous Metals, Beijing 100088*)

**ABSTRACT** A great amount of research work about seawater corrosion of Cu-Ni alloy, including the effects of environment factors, material microstructure and surface condition on corrosion behavior has been reviewed. The accelerated corrosion due to the defects of residual carbon film on the surface and precipitates at grain boundaries were detected and analyzed by using OM, AES, SEM and TEM. The relationship between the stability of corrosion product film and the precipitates of new phase at grain boundaries due to spinodal decomposition as well as the mechanism of intergranular corrosion and intergranular brittle cracking of the alloy after tensile measurement are also discussed.

**KEY WORDS** seawater corrosion, surface and interface, Cu-Ni alloy, intergranular precipitation