

BFe10-1-1合金在NaCl溶液中点蚀行为的研究

陈海燕

广东工业大学 材料与能源学院, 广州 510006

摘要:通过测定合金在不同pH值的0.5 mol/L NaCl溶液中的阳极极化曲线,以及用扫描电镜、原子吸收光谱对发生点蚀后的试样和溶液进行观察和成分分析,研究了铜镍合金BFe10-1-1在NaCl溶液中的腐蚀行为。结果表明:BFe10-1-1合金在酸性和弱碱性的0.5 mol/L NaCl溶液下的腐蚀规律基本相似,在强碱性溶液中的低电位下,合金表面可以形成较稳定的钝化膜,因而耐蚀性能较好;当合金发生点腐蚀时,在点蚀坑内发生了脱镍腐蚀。

关键词:铜镍合金;极化曲线;点腐蚀;脱镍腐蚀

中图分类号:TG172.9 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2006)04-0289-03

PITTING CORROSION OF BFe10-1-1 ALLOY IN NaCl SOLUTION

CHEN Hai-yan

Institute of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006

ABSTRACT: Corrosion behavior of BFe10-1-1 alloy in NaCl solutions was reported. The anode polarization curves of the alloy in the NaCl solutions with various pH values were measured by atomic absorption spectrometry (AAS). The concentrations of Cu^{2+} and Ni^{2+} in the solution were measured after corrosion test, and the corrosion layers were observed by SEM. The experimental results show that corrosion behavior of the BFe10-1-1 alloys in acidity NaCl solution was similar to that in mild alkaline solutions. It was found that because a stable passive film was formed on the alloy surface in pH = 14 0.5 mol/L NaCl solution, corrosion-resistance of BFe10-1-1 alloy at low potentials in strong alkaline solution was much better than that in acidity and mild alkaline solutions. When pitting corrosion occurred, the de-nickel corrosion occurred within the corrosion pits on the alloy.

KEY WORDS: Cu-Ni alloy; polarization curves; pitting corrosion; de-nickel corrosion

铜镍合金除了具有优良的机械性能外,还具有抗海水腐蚀和抗海洋生物污染性能,在船舶、海面工作台构件、海水热交换系统和其它工艺部件等方面得到广泛应用。但是,有的舰艇主冷凝器管子使用时间不长就发现较严重的腐蚀现象,例如某舰主冷凝器漏泄的水管剖开进行宏观检查,发现管内普遍形成有淡黄色垢层,在垢层下面有腐蚀斑点及点蚀^[1-3]。点蚀是工程实际中广泛存在的由含氯离子或卤族离子等介质引起的一种金属材料失效形式,这种缺陷容易诱发突然断裂而严重威胁到设备的安全使用,显著缩短设备使用的剩余寿命。由于国内对铜镍合金的点蚀电化学行为研究较少,故延误了弥补和解决问题的时机,给经济造成较大的损失。

为了进一步发展铜镍合金,为生产优质产品和合理使用

提供必要的实验依据,对铜镍合金的点蚀行为进行深入研究,对节约成本和减少损失等有着重要的实际意义和理论意义。

1 实验方法

1.1 试验材料及制备

试验材料: BFe10-1-1 管材。主要成分 (mass%): 10 Ni, 1.0~1.5 Fe, 0.5~1 Mn, <0.3 Zn, <0.15 Si, <0.01 S, <0.02 Pb, <0.05 C, <0.006 P, 余量 Cu。

试样制备: 将 BFe10-1-1 管材做成片状试样。为了消除加工组织对腐蚀行为的影响,试样均经退火处理(800 ℃保温 3 h, 水冷, 再在 200 ℃回火 1 h, 空冷)。采用 800# 以上的砂纸打磨, 酒精除油, 蒸馏水清洗后吹干。

1.2 阳极极化曲线的测定

为了确定点蚀电位, 用动电位扫描法测定 BFe10-1-1 合金在 pH=3, pH=8.5, pH=14 的 0.5 mol/L NaCl 溶液中的阳极极化曲线。试验仪器为德国产的电化学工作站 IM6, 参比电极用饱和甘汞电极, 辅助电极用铂电极。测得的电极电位值均换算为相对标准氢电极的电位 (SHE) 值。

收稿日期: 2005-10-22 初稿; 2005-12-07 修改稿

作者简介: 陈海燕(1974-), 女, 学士, 实验师, 主要从事金属材料专业研究。

Tel: 020-39322580 E-mail: gdutchyl@tom.com

1.3 腐蚀试验

腐蚀后的溶液用 TN-5400 型原子吸收光谱仪测定 $\text{Ni}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 含量,并用式(1)计算脱镍系数 N 。当 $N > 1$, 有脱镍倾向;当 $N < 1$, 有脱铜倾向^[4]。

$$N = \frac{[\text{Ni}^{2+}/\text{Cu}^{2+}]_t}{[\text{Ni}/\text{Cu}]_s} \quad (1)$$

式中 N 为脱镍系数; $[\text{Ni}^{2+}/\text{Cu}^{2+}]_t$ 为腐蚀试验后溶液中测定的 $\text{Ni}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 含量比; $[\text{Ni}/\text{Cu}]_s$ 为合金中 Ni 和 Cu 的含量比。

用 KYKY-AMRAY-1000B 型的扫描电镜观察腐蚀后的试样断面的形貌及进行微区成分分析,并对出现点蚀的试样采用光学金相法观察其表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 阳极极化曲线

BFe10-1-1 合金在 $\text{pH} = 3$, $\text{pH} = 8.5$, $\text{pH} = 14$ 的 0.5mol/L NaCl 溶液中的阳极极化曲线如图 1 所示,结果表明, BFe10-1-1 在 $\text{pH} = 3$ 的 0.5mol/L NaCl 溶液中的阳极极化曲线可分成 4 个部分:金属电极在 $-20\text{mV} \sim 240\text{mV}$ 范围内,金属的阳极的电流密度随着电位的升高而增大,合金电极的阳极过程主要是活化状态下的阳极溶解状态;在 $240\text{mV} \sim 330\text{mV}$ 范围内,金属电极的阳极溶解电流密度随着电位的增加而下降;金属电极电位在 $330\text{mV} \sim 1250\text{mV}$ 区间内,随着外加阳极电位的增大,电流密度处于稳定状态,但此时电流密度很大,这说明在阳极虽然形成了一层氧化膜,但此氧化膜的保护性差,因此在这区间内金属仍处于溶解状态;当金属电极电位高于 1250mV 时,电流密度急剧增大,金属表面出现了明显的点蚀坑。

在 $\text{pH} = 8.5$ 的 0.5mol/L NaCl 溶液中测得的阳极极化曲线形状的趋势与线 1 基本一致。极化曲线可分成 4 个部分:金属电极的在 $-50\text{mV} \sim 235\text{mV}$ 范围内,合金电极的阳极过程主要是处于活化状态下的溶解状态;从 $235\text{mV} \sim 340\text{mV}$ 范围内,金属电极的阳极溶解电流密度随着电位的增加而下降;从 $340\text{mV} \sim 1250\text{mV}$ 区间内,随着外加阳极电位的增大,电流密度较稳定,但此时电流密度很大,因此在此区间内金属仍处于快速溶解状态;当电位高于 1250mV 时,金属表面出现了点蚀现象。

在 $\text{pH} = 14$ 的 0.5mol/L NaCl 溶液测得的合金阳极极化曲线可分为 3 部分:电位在 $300\text{mV} \sim 450\text{mV}$ 区间内,阳极的电流密度随着电位的升高而增大,合金电极的阳极过程主要是活化溶解状态;当电位在 $450\text{mV} \sim 850\text{mV}$ 范围内时,合金表面直接进入钝化区,电流密度随着电位的增大而表现得较稳定,而且在此区间内电流密度很小,此时合金表面形成了较稳定的钝化膜;当电位大于 850mV 时,腐蚀电流随着电位的增加而急剧增大,此时钝化膜击穿,在试样表面出现了点蚀坑。

2.2 腐蚀试验

在以上的不同 pH 值的 0.5mol/L NaCl 溶液中,在出现点蚀现象的电位 $E_b + 50\text{mV}$ 处对 BFe10-1-1 极化 $1\text{h} \sim 1.5\text{h}$, 样品的表面形貌如图 2 所示。从图 2a 可见试样表面有

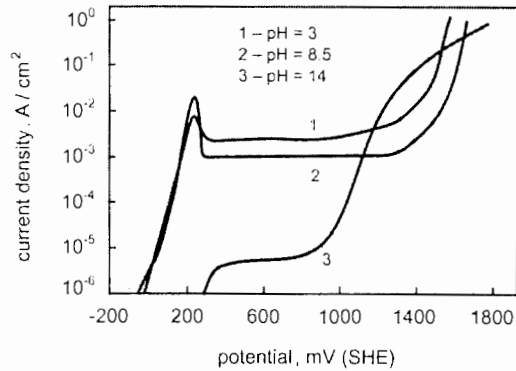


Fig. 1 Anode polarization curves of BFe10-1-1 alloy in 0.5mol/L NaCl solutions

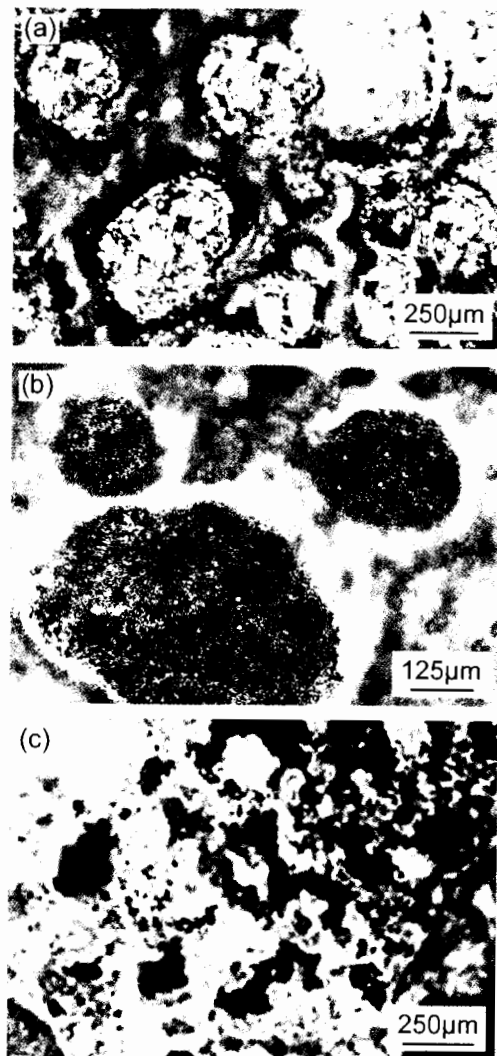


Fig. 2 Surface morphology of pitting corrosion of BFe10-1-1 alloy at $E_b + 50\text{mV}$ potentials
(a) $\text{pH} = 3$, $E = 1.300\text{V}$, $t = 1.5\text{h}$; (b) $\text{pH} = 8.5$, $E = 1.300\text{V}$, $t = 1.0\text{h}$; (c) $\text{pH} = 14$, $E = 0.900\text{V}$, $t = 1.5\text{h}$

Table 1 Concentrations of Cu^{2+} and Ni^{2+} in corroding solution by using AAS measurement

pH	腐蚀电位 SHE, V	腐蚀时间 h	溶液分析结果		脱镍系数 N
			Cu^{2+} , mg/L	Ni^{2+} , mg/L	
3	1.300	1.5	570	126	1.93
8.5	1.300	1.0	373	57	1.33
14	0.900	1.5	46	16.91	3.21

Table 2 SEM results of corrosion product of BFe10-1-1 alloy

pH	电位 SHE V	打点 位置	Cu %	Ni %	Ni/(Cu+Ni) %	结论
3	1.300	靠基体处	87.37	10.29	10.54	脱镍
		蚀坑内 1	89.14	7.84	8.08	
		蚀坑内 2	88.59	7.06	7.38	
8.5	1.300	靠基体处	87.47	10.01	10.27	脱镍
		蚀坑内 1	73.75	6.95	8.61	
		蚀坑内 2	88.91	7.31	7.60	
14	0.900	靠基体处	85.76	10.62	11.02	脱镍
		蚀坑内 1	88.33	9.45	9.66	
		蚀坑内 2	87.36	8.98	9.32	

注:未腐蚀的 BFe10-1-1 基体中的 $\text{Ni}/(\text{Cu} + \text{Ni}) = 11.27\%$

形状不规则的蚀坑,表面有一层彩虹色的腐蚀产物,可能是基体严重脱镍后剩下的铜;从图 2b 可见,有明显的腐蚀圆坑,坑内的颜色为金黄色,可能是合金发生点蚀脱镍后剩下

的铜;从图 2c 可见,试样表面有点蚀坑,在蚀坑内除了沉积有绿色的腐蚀产物外,还有亮红色的物质,可能是合金脱镍后剩下的铜。

为了验证发生点蚀后的合金的选择性腐蚀行为,对腐蚀后的溶液的 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 含量进行测定,从而确定其脱镍系数.结果如表 1 所示.从表 1 可知, BFe10-1-1 在 0.5mol/L pH=3, pH=8.5, pH=14 的 NaCl 溶液中发生点蚀后,脱镍系数 N 均大于 1,表明该合金有脱镍倾向,为了进一步验证合金点蚀后究竟是脱铜还是脱镍,对各试样的断面上的点蚀坑内进行能谱分析,结果如表 2 所示.

3 结论

1. 极化曲线表明, BFe10-1-1 合金在酸性和弱碱性的 0.5mol/L NaCl 溶液下的腐蚀规律基本相似;在强碱性溶液中合金从活化区直接进入钝化区,此时电流密度很小.因此,合金在强碱性 NaCl 溶液的低电位下耐蚀性能较好.

2. 原子吸收光谱和能谱分析表明,在 BFe10-1-1 合金的点蚀坑中发生镍的选择性腐蚀.

参考文献:

- [1] 李晓刚, 付冬梅, 董超芳, 等. 点蚀安全评定系统的研制[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(5): 265.
- [2] 化学工业部化工机械研究院主编. 腐蚀与防护手册, 腐蚀理论, 试验及监测[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989. 62.
- [3] Glover T J. Copper-nickel alloy for the construction of ship and boat hulls[J]. Br. Corrosion J., 1982, 17(4): 155.
- [4] 肖纪美, 曹楚南. 材料腐蚀学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 21.