

形变对 70Cu-30Ni 合金腐蚀行为的影响^①

朱小龙 林乐耘 徐 杰
(北京有色金属研究总院, 北京 100088)

雷廷权
(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150006)

摘 要 研究了 70Cu-30Ni 合金固溶处理后不同程度形变及其在 NaCl 溶液浸泡和海水暴露中的腐蚀行为。结果表明, 随着形变量增加, 70Cu-30Ni 合金腐蚀电位和极化电阻随时间下降速度增加, 其腐蚀产物膜中镍含量增加, 氯离子浓度减小, 所形成的海水腐蚀产物膜薄。

关键词 70Cu-30Ni 合金 海水腐蚀 形变

Cu-Ni 合金广泛应用于船舶、电力工业和海洋工程中, 并被认为具有优良的耐海水腐蚀性能和抗海洋生物附着性能。虽然这种合金进入实际应用已有几十年历史, 但是该合金在服役过程中早期泄漏和严重腐蚀的事故时有发生^[1, 2]。因此, 人们对 Cu-Ni 合金的海水腐蚀进行了许多研究。由于涉及到材料本性和海水环境构成的体系比较复杂, 迄今为止, Cu-Ni 合金的耐蚀机理及如何有效控制其耐蚀性尚不完全清楚^[3, 4]。曾从材料本性的角度, 研究了添加铁量以及铁在合金中存在的形式与耐蚀性的关系^[5, 6], 进一步研究了微观组织结构对合金腐蚀行为的影响^[7], 而通过形变改变 Cu-Ni 合金的耐蚀性能, 以前尚未进行这方面的探索。

本文研究了形变 Cu-Ni 合金的腐蚀电化学反应, 并比较其海水暴露所形成的腐蚀产物膜, 以寻求提高 Cu-Ni 合金耐蚀性的新途径。

1 实验材料及方法

实验材料选用 70Cu-30Ni 板材, 其化学成分(%)为 Ni 30.04, Fe 0.75, Mn 0.72, Si 0.065, Pb < 0.02, Cu 余量。试样在真空中加热到 1040 °C, 保温 1.5 h, 油淬固溶处理。

形变方式为冷轧, 其形变量分别为 15%, 30%, 45%, 60%。

腐蚀实验: 制备成带引线的电化学试样, 环氧树脂密封, 试样砂磨至 800#, 然后清洗, 无水乙醇脱脂, 浸泡在室内 3.5% NaCl 溶液中, pH 7.5 ± 0.5, 在 Parc 273 上, 每隔一天测试一次腐蚀电位(E_c)和极化电阻(R_p), 溶液每周更换一次。

海水暴露试验: 试样以全浸方式暴露于自然海水中(36°03', 120°25' E), 主要海水环境因素如表 1, 暴露时间分别为 3、6 个月。在配备 X 射线电子能谱仪(TN5500)(EDX)的扫描电镜上, 分析了 70Cu-30Ni 合金的腐蚀特征和腐蚀产物。

表 1 海水环境因素

盐浓度 /mg·L ⁻¹	O ₂ 浓度 /mL·L ⁻¹	pH	温度/ °C			流速 V /m·s ⁻¹
			高	低	平均	
32.23	5.57	8.16	27	1.1	13.6	0.1

2 试验结果及分析

图 1、2 显示不同形变量试样在 3.5% NaCl 溶液中 E_c 和 R_p^{-1} 随时间的变化。可见, 随着形变量增大, 试样的 E_c 和 R_p^{-1} 随时间下降速度愈多, 其值愈低。各试样表面膜成分 EDX 分

① 国家自然科学基金和金属腐蚀和防护国家重点实验室联合资助项目 收稿日期: 1996-03-18; 修回日期: 1996-07-22
朱小龙, 男, 34 岁, 高级工程师, 博士

析表明(表 2), 随形变增加, 膜中镍含量亦增加; 来自溶液中的氯离子浓度减少。

Fe、Si 含量较高。试样 *c*、*d* 表面膜薄而均匀、灰绿色; 试样 *d* 外层膜脱落露出灰白色次层膜(图 3(b)), 外层膜中海水成分含量较高。经过 6 个月浸泡, 试样 *a*、*b* 腐蚀产物膜呈灰黄色, 膜增厚并变得疏松(图 4(a)), 部分外层膜脱落, 其中含海水成分较高。试样 *c*、*d* 表面为灰黄色膜, 在外层膜脱落处露出薄而平整的金色次层膜(图 4(b))。

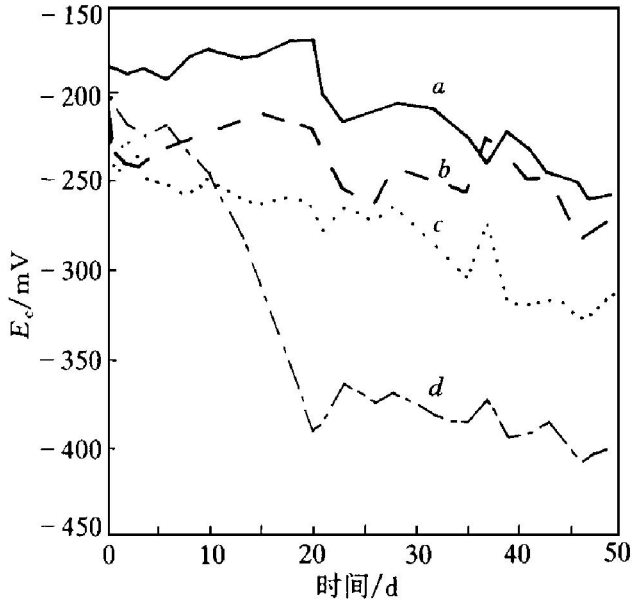


图 1 形变 70Cu-30Ni 合金腐蚀电位(E_c)与时间关系(3.5% NaCl, 室温)
变形量: *a* -15%; *b* -30%; *c* -45%; *d* -60%

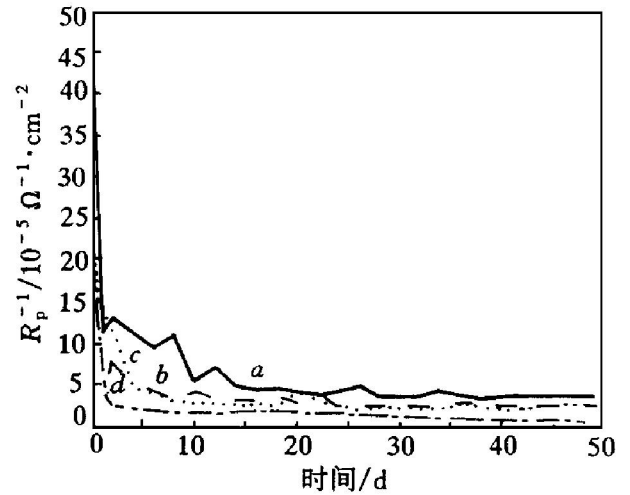


图 2 形变 70Cu-30Ni 合金 R_p^{-1} 与时间关系(3.5% NaCl, 室温)

变形量: *a* -15%; *b* -30%; *c* -45%; *d* -60%

表 2 70Cu-30Ni 合金腐蚀产物膜成分
(3.5% NaCl, 50 d)

试样	Cu	Ni	Fe	Mn	Cl
<i>a</i>	72.89	24.15			2.96
<i>b</i>	71.87	25.54	0.24	0.07	2.27
<i>c</i>	69.82	28.29	0.15	0.24	1.50
<i>d</i>	67.26	29.56	0.27	0.21	1.35

海水暴露试验表明, 试样 *a*、*b* 浸泡 3 个月表面腐蚀产物膜为黄绿色, 试样 *b* 表面盐膜较厚、平整, 其上分布有裂纹(图 3(a)), 膜中

3 讨论

经过固溶处理后, 70Cu-30Ni 合金为均匀固溶体, 冷变形使合金内部结构缺陷增加。随

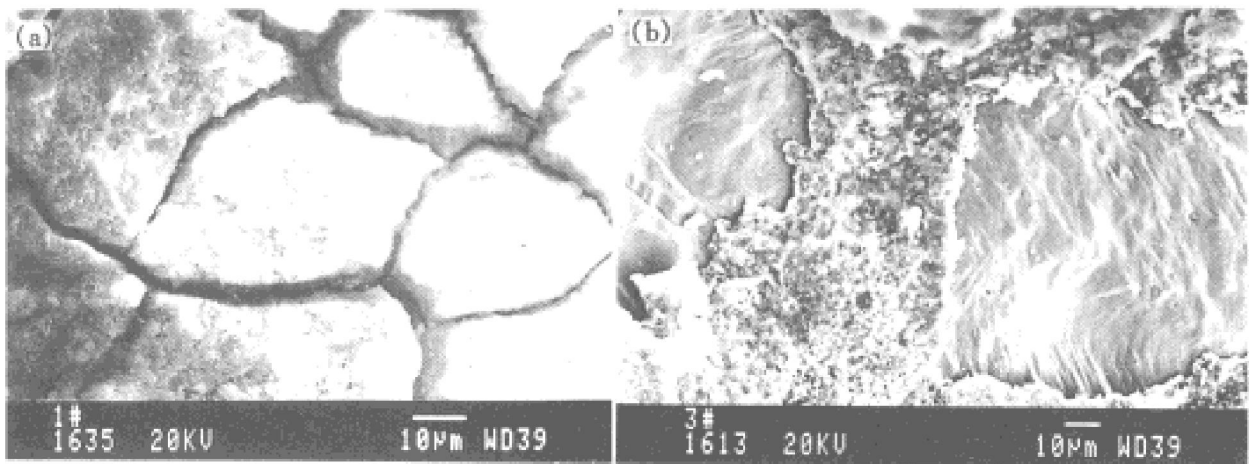


图 3 形变 70Cu-30Ni 合金海水暴露 3 个月腐蚀产物膜
(a) - 试样 *b*; (b) - 试样 *d*

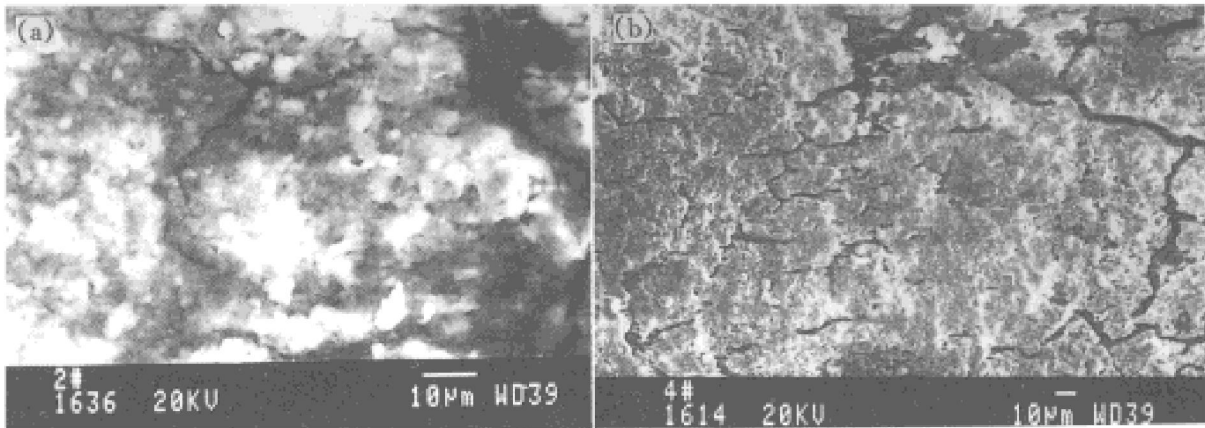


图4 形变70Cu-30Ni合金海水暴露6个月腐蚀产物膜

(a) 一试样 a、b; (b) 一试样 c、d

形变量增加,位错密度增加,合金内部储存能量增加。当试样浸泡在NaCl溶液或海水中时,形变量大的试样内部能量高,其原子易与溶液反应,从而形成腐蚀产物膜的速度增加。与基体相比,所形成的腐蚀产物膜的腐蚀电位 E_c 低,由于试样 E_c 下降,所形成的腐蚀产物内层膜为 Cu_2O , Cu_2O 为阳离子缺少的半导体^[8],其离子导电性和电子导电性均较基体低,因此,试样 R_p^{-1} 降低。随形变量增加,位错密度增加,镍从基体向表面膜扩散速度增加,镍离子或填充到 Cu_2O 结构缺陷中或替代其中 Cu^+ ,增大了膜的离子和电子迁移阻力^[9],从而使 R_p^{-1} 下降较快,下降幅度较大,并且起伏较少,这表明形变量大的试样表面形成的腐蚀产物膜保护性好且稳定。随浸泡时间增加,形成的腐蚀产物膜呈抛物线规律增厚^[10],一方面由于膜与基体比容不同,从而膜的内应力逐渐增加;另一方面由于海水成分的渗入,膜的强度降低,当内应力超过膜的强度时,导致膜开裂以释放内应力。当外层膜中海水成分逐渐增多时,膜变得厚而疏松,逐渐脱落,这时次层膜成为外层膜。形变量大的试样

由于膜致密,海水成分渗入速度慢,膜增厚与疏松过程亦慢。

参考文献

- 1 Niederberger R B, Gudas J P, Danek G J. Corrosion/76, Houston, TX: NACE, 1976: Paper No. 76.
- 2 Sato S. Engineering Experience Japanese Utility Industry, Seminar on Condensers Columbus, OH, June 1975.
- 3 Jsseling F P, Krougman J M, Drolenga L J P. In: 5th Inter Congress on Marine Corrosion and Fouling, Barcelona, (Corrosion), 1980: 146.
- 4 Gilbert P T. Materials Performance, 1982, 21(2): 47.
- 5 Popplewell J M, Hart R J, Frod J A. Corrosion Science, 1973, 13(2): 295.
- 6 Wilson J W. Corrosion/79, Natl Assoc Corrosion Engineers, Atlanta, GA 1977: 158.
- 7 Drolenga L J P, IJsseling F P, Kolster B H. Werkstoffe und Korrosion, 1983, 34(1): 167.
- 8 North R F, Pryor M J. Corrosion Science, 1970, 10(2): 297.
- 9 Zhu Xiaolong, Lin Leyun. Chin J Met Sci Technol, 1992, 8(3): 192.
- 10 Wang Y Z, Beccaria A M, Poggi G. Corrosion Science, 1994, 36(8): 1277.

(To page 85)

间, 加权归一后最大张应力为 452 MPa, 该结果与实验验证结果一致。

参考文献

1 Morozumi Shotaro. In: Proceedings of Japan-China Sym-

posium on Interfaces and Bonding of Dissimilar Materials. Nov, 15~ 17, 1990, Tokyo, 7~ 10.

2 Shun-ichiro Tanaka, Yumiko Tokahashi, ISIJ International, 1990, 30(12): 1086.

3 Eigenmann B *et al.* Materials Science and Engineering, 1989, A118, 1- 17.

DETERMINATION OF METHOD RESIDUAL STRESSES IN CERAMIC-METAL JOINT BY X-RAY DIFFRACTION

Chu Jianxin, Lin Chenguang, Sun Xu

Beijing General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088

ABSTRACT A survey was given to the research done in the field of X-ray residual stress determinations on Si_3N_4 -4Cr10Si2Mo joint. The measuring conditions were a powerful self-rotation anode X-ray generator and its attachments of a microbeam collimation slit, a movable sample holder with accuracy degree of 0.05 mm, and a 0.01 mm limiting slit on sample surface. The result of the research is satisfied.

Key words ceramic-metal joint residual stress X-ray diffraction

(编辑 朱忠国)

(From page 81)

EFFECT OF DEFORMATION ON CORROSION BEHAVIORS OF 70Cu-30Ni ALLOY

Zhu Xiaolong, Lin Leyun, Xu Jie

General Research Institute of Nonferrous Metals, Beijing 100088

Lei Tingquan(T. C. Lei)

School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150006

ABSTRACT After solution treatment, 70Cu-30Ni alloys were deformed to different degrees and then immersed in NaCl solution and in seawater. The results show that with the increase of deformation and immersion time, corrosion potential and polarized resistance of 70Cu-30Ni alloys decrease more, and Ni content increases and Cl^- decreases in the corrosion product films. With the increase of deformation, the corrosion product films of the alloys in seawater become thinner.

Key words 70Cu-30Ni alloy seawater corrosion deformation

(编辑 彭超群)