

70Cu-30Ni 合金海水腐蚀产物膜形成过程*

朱小龙 林乐耘

雷廷权

(中国有色金属工业总公司有色金属研究总院, 北京 100088) (哈尔滨工业大学, 哈尔滨 150001)

摘要 本文研究了 70Cu-30Ni 合金海水暴露不同时间腐蚀产物膜特征和成分变化. 研究表明, 该合金腐蚀产物膜内存在一个富 Ni 区, 富 Ni 区随着暴露时间延长变宽且 Ni 的富集程度增加. 富 Ni 腐蚀产物膜充当阳极, 从而保护基体. 长期暴露所形成的腐蚀产物膜出现裂纹或沟, 这是由于膜下基体在这些位置存在结构或成分的变化使膜的生长速度减慢或者内应力导致膜的破裂. 随着外层膜的溶解与脱落, 原裂纹或沟成为凸出条纹, 凸出条纹中 Ni 与 Cu 的浓度比高于条纹之间区域中 Ni 与 Cu 的平均浓度比, 凸出条纹优先溶解使膜表面趋向平整. 膜中碳量随暴露时间延长而增加, 因此可以认为碳来源于海水而不是来自加工残碳膜.

关键词 70Cu-30Ni 合金, 海水腐蚀, 腐蚀产物膜

Cu-Ni 合金具有良好的耐海水腐蚀性能和抗海洋生物附着性能, 成为重要的海洋工程材料. 研究表明^[1-3], Cu-Ni 合金耐蚀性取决于表面形成的腐蚀产物膜的保护特性. Cu-Ni 合金腐蚀产物膜的形成过程受诸多因素的影响, 如材料本性以及海水环境, 该合金腐蚀产物膜的形成机制尚不完全清楚^[2,3]. Efirid^[4]研究了 Cu-Ni 合金在充气自然海水中的腐蚀行为, 他提出下列阳极过程机制: 在钝化区, Cu 首先氧化成氧化亚铜 $2\text{Cu}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$; 在腐蚀活化区, 初始腐蚀反应是 Cu 被氧化成亚铜, 形成氯化物, $\text{Cu} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}_2 + \text{e}^-$, 然后水解 $2\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 4\text{Cl}^-$; 阴极过程为 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$. 另一种观点认为, 腐蚀产物膜形成的初始阶段是由于各合金元素化合物的溶解速度不同即由于成分具有选择性溶解过程^[5]. 还有一种观点认为初始腐蚀产物是从溶液中沉淀不溶性化合物形成的^[6]. 当腐蚀产物膜形成后, 膜的生长发生在基体/膜界面或膜/溶液界面上. 膜的生长过程与初始膜的形成过程以及有关物质穿过膜的传输过程密切相关. Castle 等^[7]研究表明, 90Cu-10Ni 合金腐蚀产物外层膜增加阳极极化, 但对阴极过程无影响, 他们认为阳极极化形成的内层膜是腐蚀过程的主要障碍. Kato 等^[8]指出该合金外层多孔膜略减缓阳极反应的作用, 氧的还原反应发生在内层与外层膜之间的界面上, 从而腐蚀速度决定于内层 Cu_2O 膜的电子导电性. Hack 等^[9]提出 Cu-Ni 合金良好耐蚀性主要是由于外层多孔膜低的电子导电性.

本文通过研究 70Cu-30Ni 合金在海水中暴露不同时间表面腐蚀产物膜成分与特征, 试图探讨该合金腐蚀产物形成变化过程及膜的保护特性.

1 实验材料及方法

实验材料为 70Cu-30Ni 合金管, 其成分 (质量分数, %) 为 Cu67.48, Ni30.79, Fe0.85.

* 国家自然科学基金资助项目 59290900, 金属腐蚀与防护国家重点实验室资助项目

收到初稿日期: 1996-12-06, 收到修改稿日期: 1997-04-07

本文通讯联系人, 朱小龙, 高级工程师, 北京(100088)中国有色金属工业总公司有色金属研究总院 207 室

Mn0.87, P0.0001, 该合金管为均匀固溶体. 试样规格为直径 25 mm × 1 mm × 200 mm, 以全浸方式暴露于自然海水, 该海水主要环境因素如下: 盐度 32.23 g/L, pH8.16, 流速 0.1 m/s, 温度 13.6 °C (1.1 °C—27 °C), 浸泡时间分别为 3, 6, 12 和 48 个月.

在配备 X 射线电子能谱仪(TN5500)的扫描电镜(JSM840)上, 分析腐蚀产物膜形貌特征及成分. 应用扫描 Auger 电子能谱(Φ595), 并结合氩离子溅射, 分析腐蚀产物膜化学成分深度分布, 氩离子溅射电压为 4.5 kV, 溅射面积为 1 mm × 1 mm. 元素相对含量通过测定各元素特征 Auger 线的峰高确定, 用元素灵敏度因子进行半定量计算.

2 实验结果

在海水中浸泡 3、6 个月, 试样表面腐蚀产物膜为灰白色, 浸泡 12 个月的腐蚀产物膜呈暗褐色. 膜薄均匀, 并与基体结合紧密. 浸泡 3、6 个月腐蚀产物膜 EDX 成分(质量分数, %) 分析结果如下:

	Cu	Ni	Fe	Mn	Cl	S	Si	Al	Mg	K	Ca
3 个月	39.82	35.35	3.74	1.90	11.89	2.22		1.57	2.92		0.59
6 个月	42.08	36.26	6.77	2.72	4.11	1.78	1.89	2.47	1.24	0.22	0.46

所形成的腐蚀产物均富 Fe 和 Mn, 还含有海水中的成分如 Cl, S, Al, Mg, Ca 和 Si 等, 且富集程度较高. 图 1a, b 分别为浸泡 3、6 个月腐蚀产物膜中各元素沿深度方向分布.

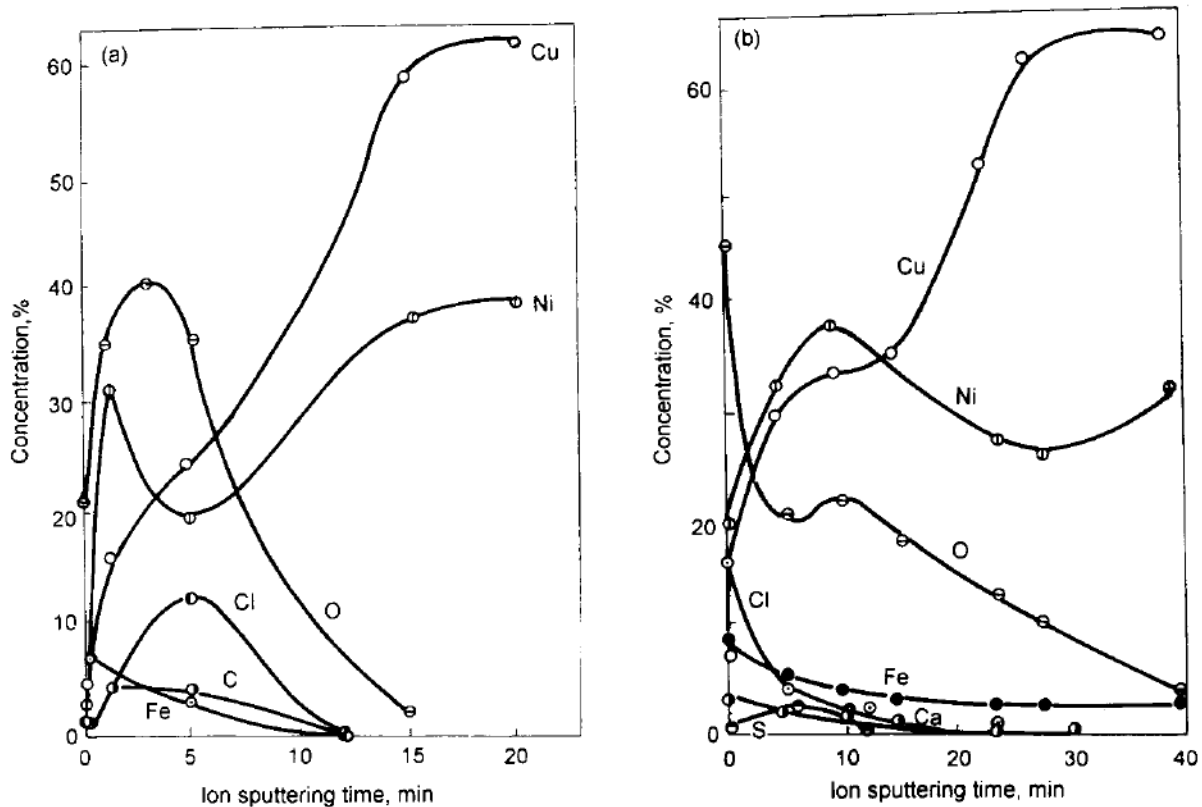


图 1 70Cu-30Ni 合金海水浸泡 3 个月和 6 个月腐蚀膜中成分(原子分数, %)深度分布

Fig.1 Depth profile of the composition (atomic fraction, %) of the immersion film of alloy 70Cu-30Ni in seawater for 3 months (a) and 6 months (b)

从两图中均能看到一个富 Ni 区, 随着浸泡时间增加, Ni 的富集程度增加并且富 Ni 区变宽, 膜层中氧的分布与 Ni 相似, 因此, 膜中可能存在 Ni 的氧化物, Fe 在膜的外侧含量较高. 浸泡 12 个月的腐蚀产物膜均匀、致密但其上分布有裂纹或沟条, 膜上白色物质为海水中 Na、Mg 等盐类(图 2a), 该膜的导电性差, Auger 电子能谱仪无法对其进行成分测试.

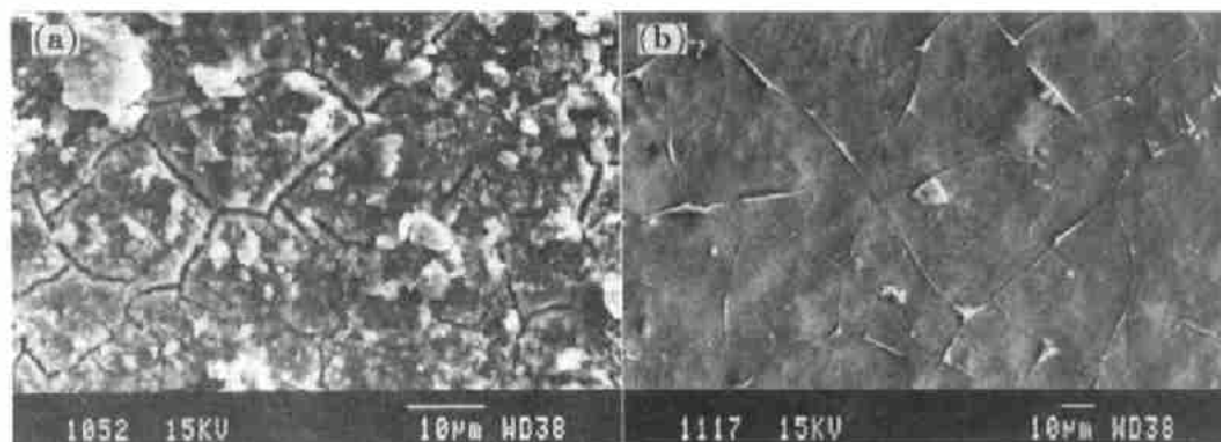


图 2 70Cu-30Ni 合金海水浸泡 12 个月和 48 个月腐蚀产物膜

Fig.2 Morphologies of corrosion film of alloy 70Cu-30Ni immersed for 12 months (a) and 48 months (b)

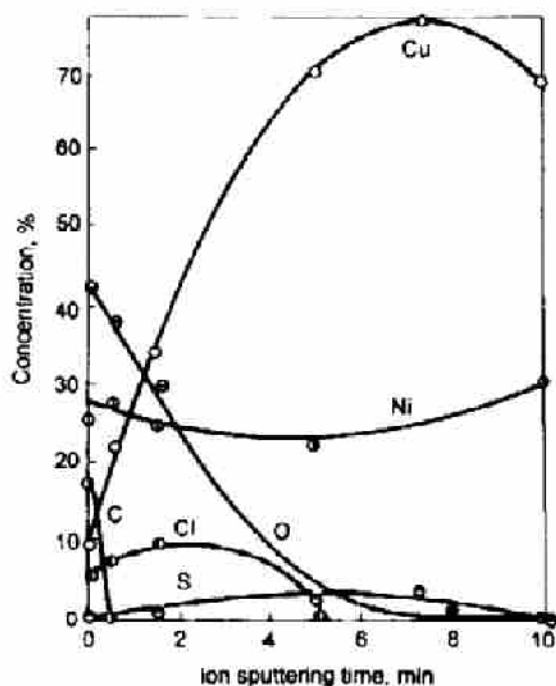


图 3 70Cu-30Ni合金海水浸泡48个月腐蚀产物膜凸出条纹处成分(原子分数, %)深度分布

Fig.3 Depth profile of elements at the convex lines of corrosion film of alloy 70Cu-30Ni immersed in seawater for 48 months

浸泡 48 个月合金表面形成薄而平整的黄绿色膜, 而且残留有少量的裂纹膜, 这是由于表层裂纹膜溶解和脱落并在脱落处露出黄绿色次层膜而形成的. 扫描电镜观察黄绿色膜发现, 该膜由平整区域及一些凸出条纹组成, 凸出条纹之间的平整区域平滑、均匀, 可见到晶界, 且部分晶界与凸出条纹重合(图 2b). AES 深度分析表明凸出条纹表层富 Ni, Ni 含量由表及里降低(图 3), 溅射 20 min 出现贫 Ni(Cu 84.9%, Ni 15.1%). 在条纹之间的区域内, 腐蚀产物膜表层均富 Ni, 富 Ni 的程度晶内低于晶界, 海水成分如 O, Cl 等含量较低并且渗透较浅(图 4a,b). 凸出条纹表层中 Ni 与 Cu 的浓度比高于条纹之间区域中晶内 Ni 与 Cu 的浓度比, 而低于该区域中晶界处的浓度比, 因此凸出条纹表层 Ni 与 Cu 的浓度比高于条纹之间区域 Ni 与 Cu 的平均浓度比. 这样凸出条纹电位低于条纹之间区域的电位, 从而该条纹作为阳极优先溶解, 这使膜表面逐渐变得平整. 凸出条纹的形成可能是腐蚀产物膜在位于晶界或孪晶界及其

他缺陷处时, 由于成分与结构的变化, 生长速度相对较其他位置慢, 从而腐蚀产物膜出现沟条或裂纹, 或者因为腐蚀产物膜在腐蚀过程中由一种结构如 Cu_2O 转变为另一种结构如 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 时, 比容差较大而导致膜内产生应力, 若该应力大于膜的强度即出现裂纹. 这些沟或裂纹处的 Ni 比膜中 Ni 含量低, 因此富 Ni 膜因腐蚀电位低而作为阳极逐渐消耗, 沟或裂纹逐渐成为凸出条纹. 随着暴露时间延长, 凸出条纹的 Ni 量逐渐增加, 并相对于新露出的表面作为阳极优先溶解.

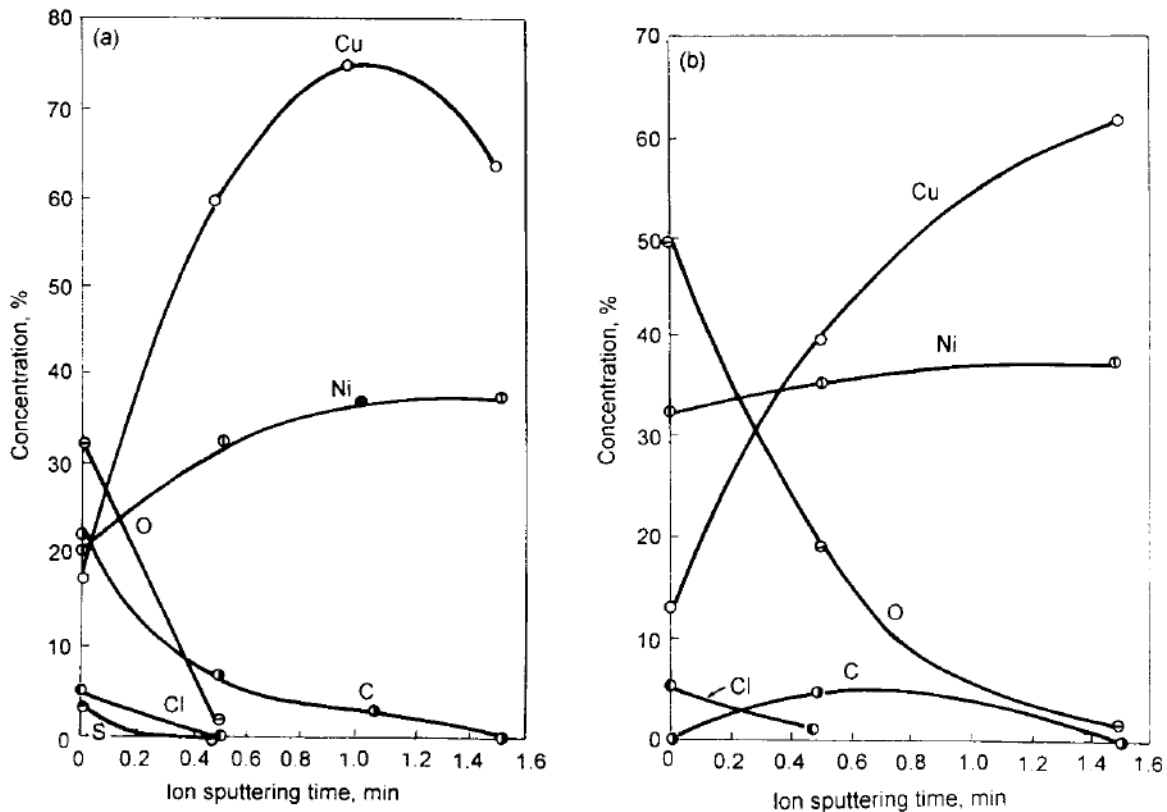


图 4 70Cu-30Ni 合金海水浸泡 48 个月腐蚀产物膜凸出条纹之间区域成分(原子分数, %)深度分布

Fig.4 Depth profiles of elements in the zone between convex lines of corrosion film of alloy 70Cu-30Ni immersed in seawater for 48 months

(a) within grains (b) on grain boundaries

3 讨 论

70Cu-30Ni 合金在海水中短期暴露形成富 Ni 的腐蚀产物膜, 该膜较薄而且结构上无明显分层, 膜在次表面与基体之间存在一个富 Ni 区, Fe 在膜的外侧附近富集并促进 Ni 富集. 随腐蚀产物膜增厚, 富 Ni 区变宽, 从富 Ni 区宽度与膜厚之比, 可以推断富 Ni 区包含中间层和内层, 但在内层膜下附近的基体出现 Ni 的低谷. Efirid^[4] 发现, 不含 Fe 的 Cu-Ni 合金形成的腐蚀产物膜氧含量高, 且无 Ni 富集; 当合金固溶一定量 Fe 时, 其腐蚀产物膜富 Ni. Blundy 和 Pryor^[10] 发现 Ni 大多在腐蚀产物内层 Cu_2O 膜中富集, MeGuir 等^[11] 也进一步证实了这一结果, Castle 和 Parvizi^[7] 发现 Ni 和 Fe 在腐蚀产物膜的中间层富集, 并含有大量

氧和氯化物, Kato 和 Pickering^[5,12] 研究表明 Ni 和 Fe 在中间层富集. 该合金海水长时间暴露的腐蚀产物膜逐渐增厚并出现分层, 此外在基体一些位置上由于结构或成分变化, 其膜生长速度相对较慢, 因而出现裂纹或沟. 一旦外层膜脱落或溶解消失, 这些裂纹或沟逐渐形成凸出条纹. 外层膜主要为 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, Ni_2O_3 , Fe_2O_3 和海水矿物质, 中间层为 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 与 Cu_2O 混合物, 内层为 Cu_2O ^[13]. 还应注意到上述结果中腐蚀产物膜的碳含量随时间逐渐增多, 这表明膜中碳不是来源于材料加工过程的残碳膜, 而是来自海水. 由于含硫化物、氧和碳的化合物海水溶液中形成游离态碳, 因此这些碳逐渐进入到腐蚀产物膜中, 碳的渗入增加了中间层和内层 Cu_2O 膜的电子导电性^[14]. 富 Ni 的腐蚀产物膜一方面在基体与海水之间充当屏障, 阻碍内外离子和电子的迁移; 另一方面当膜出现裂纹, 露出的基体 Ni 量相对较低时, 富 Ni 膜作为阳极而优先溶解, 从而保护基体. 因此, 富 Ni 的中间和内层膜电子导电性较低, 从而有效抑制阴极过程; 由于海水成分渗透, 外层膜电子导电性较好, 使其对阴极过程无极化作用.

4 结 论

(1) 70Cu-30Ni 合金短期暴露海水腐蚀产物膜薄、均匀且存在一个富 Ni 区, 随着浸泡时间增加, 富 Ni 区变宽及富 Ni 量增加, 膜与基体结合紧密并无明显结构分层.

(2) 所形成的腐蚀产物膜内, 氧的分布与 Ni 的变化趋势相同, 富 Ni 区跨过中间层和内层膜, Fe 在外侧附近富集. 膜中碳量随着浸泡时间延长逐渐增加, 这表明膜中碳来源于海水中而不是加工残碳膜.

(3) 70Cu-30Ni 合金长期暴露腐蚀产物膜出现分层且外层膜出现裂纹, 带裂纹的富 Ni 膜与 Ni 量相对较低的沟或裂纹及基体构成腐蚀电池, 富 Ni 膜作为阳极溶解而脱落, 这些裂纹或沟逐渐变为凸出条纹.

参 考 文 献

- 1 IJsseling F P, Krougman J M, Drolenga L J P. *5th International Congress on Marine Corrosion and Fouling*, Barcelona, 1980: 146
- 2 Gilbert P T. *Mater Per form*, 1982; 21: 47
- 3 Sanchez S R, Scgiffirin D J. *Corros Sci*, 1982; 22: 585
- 4 Efirid K D. *Corrosion*, 1977; 33: 347
- 5 Kato C, Castle J E, Ateya B C, Pickering H W. *J Electrochem Soc*, 1980; 127: 1897
- 6 IJsseling F P, Krougman J M, Drolenga LJP. *5th Internaltional Congress on Marine Corrosion and Fouling*, Barcelona, 1980: 146
- 7 Castle J E, Parvizi M S, *Corros Prev Control*, 1986; 17: 1
- 8 Kato C, Ateya B G, Castle J E, Pickering H W. *J Electrochem Soc*, 1980; 127: 1890
- 9 Hack H P, Pickering H W. *J Electrochem Soc*, 1991; 138: 690
- 10 Blundy R G, Pryor M J. *Corros Sci*, 1972; 12: 65
- 11 McGuire G E, Bacarella A L, Griess J C, Jr, Clausing R E, Hulett L D. *J Electrochem Soc*, 1978; 125: 1801

- 12 Kato C, Pickering H W. *J Electrochem Soc*, 1984; 131: 1219
- 13 Zhu Xiaolong, Lin Leyun. *Chin J Met Sci Technol*, 1992; 8: 192
- 14 Efirid K D, Lee T S. *NACE National Conference*. Houston, 1978: 24

PROCESS OF FORMATION OF CORROSION FILMS ON ALLOY 70Cu-30Ni IN SEAWATER

ZHU Xiaolong, LIN Leyun (General Research Institute for Nonferrous Metals, China Nonferrous Metals Industry Corporation, Beijing 100088), LEI Tingquan (Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

(Manuscript received 1996-12-06, in revised form 1997-04-07)

ABSTRACT The characteristics and composition changes of the corrosion films of alloy 70Cu-30Ni immersed in seawater for different times were investigated. The results show that there is a Ni-rich zone in the films, which becomes wider and higher in the degree of Ni enrichment with increasing the immersed time. The film rich in Ni serves as an anode so as to protect the matrix. For the change of the structure or composition or for inner stress making the film broken, cracks or trenches appear in the film immersed in seawater for long time. With the solution and scaling off of the outer layer, the cracks or trenches become convex lines. Because the concentration ratio Ni / Cu at the convex lines is higher than average ratio Ni / Cu in the zone between convex lines, the preferred dissolution of convex lines leads the surface of the film to smoothness. The carbon in the film increases with increasing immersion time and can be thought to be from seawater not from residual carbon films.

KEY WORDS 70Cu-30Ni alloy, seawater corrosion, corrosion film

Correspondent : ZHU Xiaolong, senior engineer Department 207 of General Research Institute for Nonferrous Metals, China Nonferrous Metals Industry Corporation, Beijing 100088