

铜合金腐蚀的影响因素及研究状况

顾彩香, 张小磊, 赵向博
(上海海事大学 商船学院, 上海 201306)

摘要: 概述了铜合金的应用领域, 并指出其腐蚀行为研究的必要性。阐述了铜合金自身的组织成分、铜合金的热处理及所处环境条件对铜合金的腐蚀行为的影响及铜合金腐蚀的研究状况。最后对铜合金的腐蚀规律进行了总结并对如何提高铜合金耐蚀性进行了展望。

关键词: 铜合金; 腐蚀; 影响因素; 研究状况

中图分类号: TG174.42; U672.7⁺2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-6982 (2014) 03-0010-03

DOI:10.13788/j.cnki.cbge.2014.0065

Influential Factors of the Copper Alloy Corrosion and Research Progress

GU Cai-xiang, ZHANG Xiao-lei, ZHAO Xiang-bo
(Merchant Marine College, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China)

Abstract: *The applications of copper alloy were summarized and the necessary of research on copper alloy corrosion was also pointed out in this paper. The research status and the corrosion behavior influencing factors including the chemical composition, heat treatment and environment conditions were elaborated. In the end, the regulation of corrosion of copper alloy and the direction for the copper alloy corrosion research in the future were pointed out*

Key words: *copper alloy; corrosion; influence factor; research status*

铜合金因其耐流动海水腐蚀性能比较好, 被广泛的应用于很多领域, 如海水淡化处理管道、冷凝器管、滨海电厂的热交换器等。铜及其铜合金在商船和军舰上的用量占船总重的 2%~3%, 紫铜在造船上主要用于制造导电部件和耐蚀性零件, 如各种船舶管路、低压油管、汇流排及、电气线路板; 而高负荷下的抗磨零件主要用铝青铜、锰青铜制造, 如泵阀、管件、轴套; 镍铝青铜主要用来制造螺旋桨、螺旋桨导流罩、海水泵、耐蚀零件、滑油泵的叶轮和桨叶; 白铜主要制作船用散热器、通海管系等^[1]。国内外科研工作者对于在海水中铜合金耐蚀性的研究及进一步发掘其耐蚀潜力, 延长使用寿命, 提高腐蚀性能越来越重视。本文通过对铜合金腐蚀影响因素进行分析, 为铜合金耐蚀性能的提高及铜合金的合理选用提供理论依据。

1 铜合金组织成分的影响

收稿日期: 2013-10-14; 修回日期: 2014-03-11

基金项目: 上海市教委科研创新项目 (14YZ103); 上海海事大学基金项目 (20130449);
上海海事大学学术新人基金项目 (GK2013042)。

作者简介: 顾彩香 (1964-), 女, 博士, 副教授。研究方向: 海洋材料与腐蚀等。

铜合金的耐蚀性能与其化学成分有关。Beccaria 和 Crousier 研究了在 NaCl 溶液中 (pH 值为 8.1, 扫描速度 $0.5 \text{ mv}\cdot\text{s}^{-1}$), Cu-Ni 合金随着 Ni 含量变化的电化学反应^[2]。结果表明: 纯 Cu 的极化曲线与 Cu-Ni 合金极化曲线存在差异, Cu-Ni 合金阳极极化部分存在一个电流平台, 并且电流平台越低, 腐蚀速度降低, 对应的 Ni 含量也越多。当对应的平台电流值接近纯 Ni 的钝化电流时, 对应的 Ni 含量高达 30%。当 Ni 含量高达 10% 时, 合金的电流平台较宽, 表明钝态性能稳定, 其对应的耐蚀性能稳定。

Efird^[3]在静态和高速流动海水中对含 Fe 量不同的 Cu-Ni 合金进行腐蚀试验, 当合金中未含 Fe 时其形成的腐蚀产物含氧量高; 当含有一定量 Fe 时其所形成的腐蚀产物富 Ni。添加 0.5%~2.0%Fe 明显改善 70Cu-30Ni 合金在流动海水中耐蚀性, 并且在静态海水中也有同样的结论^[3]。

Cu-Ni 合金的冲击腐蚀性能可通过增加 Mn 得到显著提高, 当含 Fe 量较低时, Mn 能替代 Fe 起作用; Mn 还能够消除 Cu-Ni 合金中过剩的 C 产生影响^[4]。

张荣军^[5]对 Cu、Cu-5Zn、Cu-5Sn、Cu-5Sn-5Zn 四种试样在弱酸性溶液中进行研究, 得出了相应的阳极极化曲线, 分析其极化曲线可以知道, 在进入活化区域时电流密度急剧增加, 在过渡区时以 Cu-5Zn 合金的电流密度为最大, Cu-5Sn 合金的电流密度最小, 也就是此时的腐蚀程度最小。由此他提出了在弱酸性介质中 Sn 元素的添加使铜钝化膜更加致密和稳定, 从而提高铜的耐蚀性。

2 热处理及加工工艺的影响

当铜合金存在加工残余应力、表面残留碳膜和阳极性晶界析出物时, 其在水中的耐蚀性能会降低。铜合金制品在熔炼-铸造-热处理-成品整个加工工艺的过程中, 许多因素影响铜合金的耐蚀性。如退火处理改变了均匀化处理试样的显微组织, 增加了晶粒的尺寸和金属间化合物沉淀, 产生了一些不均匀性, 这对合金的耐蚀性有很大的影响。

孙慧^[6]等研究了热处理工艺对无铅黄铜腐蚀行为的影响, 结果表明当 Cu-Zn-0.5Si-1.5Mg-2.0Al 合金经过热处理后脱 Zn 腐蚀速率由 $41.9166\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 降低为 $38.325\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$, 腐蚀深度由 $265\mu\text{m}$ 降低至 $118\mu\text{m}$, 耐蚀性能提高; Cu-Zn 合金由铸态转变为热处理态后, 其腐蚀电位由 381mV 上升至 561mV , 说明在热力学上, 铸态 Cu-Zn-0.5Si-1.5Mg-2.0Al 合金较热处理态的更容易发生脱 Zn 腐蚀。

闫静^[7]等研究了加工工艺对无铅黄铜耐蚀性能的影响, 结果显示, 铍黄铜处于冷拔态时, 由于 β 相沿着冷加工方向分布, 并且位错密度和残余应力的增加, 导致了其耐脱 Zn 腐蚀性能比热轧态的黄铜和铸造态的黄铜差。黄铜处于热轧态时, 由于在热加工过程中发生了回复和再结晶, 使得其耐蚀性能和铸造态的相当。在 3% 的 NaCl 溶液中黄铜能够生成成分为 Cu_2O 、 CuCl 的钝化膜, 产生钝化现象, 极化测试表明无铅黄铜冷拔状态时产生点蚀现象。

Marsden^[8]对 Cu-Ni 热交换器管的早期失效进行了研究, 得出在退火时加工过程中的润滑剂分解为残留的碳膜, 构成以 Cu 为阴极的电化学腐蚀致使产生点蚀。大多数观点认为碳膜是有害的, 但富 Mn 的氧化膜并不是点蚀的原因, 因为在氯化程度较高的海水中富 Mn 的氧化膜相对合金基体为强阴极, 致使沉积物周围或其下产生局部腐蚀, 但是这种氧化膜在海水中通常随时间而消失。点蚀敏感性在管表面有 MnO 或经喷砂处理后会降低^[9]。

3 外界条件的影响

对于某一铜合金产品, 如输送管道、换热器管、节流阀等, 因组织成分及各种处理基本确定, 实际工况下铜合金腐蚀的影响因素更多是受外界条件影响。

3.1 温度的影响

朱小龙等^[10]研究了温度对铜合金的影响因素, 在榆林、厦门、青岛三个试验站的研究结果得出, 多数铜及其铜合金的平均腐蚀速度随温度升高而增大, 且温度敏感性在短期暴露更明显, 当时间越长时, 温度敏感性逐渐减弱。但是, HSn70-1A 和 H68A 板材腐蚀速度随温度升高反而下降, BFe30-1-1 和 HA177-2A 合金腐蚀速度对温度敏感性不明显, 温度的影响是综合作用的结果。一方面随温度升高增大了离子的扩散速度, 另一方面促进了保护性腐蚀产物膜的形成。

3.2 流速的影响

当铜合金与流体界面间发生相对运动时, 其速度的大小会对其腐蚀的速度有影响。杜娟等^[11]对 B10 铜镍合金腐蚀的流速因素进行研究, 以不同的流速测定腐蚀速度, 其测定结果如图 1、图 2 所示。在静态海水中 B10 铜镍合金的腐蚀速率明显不如流动海水中的腐蚀速率, 冲刷初期在流动海水中的腐蚀速率较大, 当冲刷腐蚀时间越长, 腐蚀速率逐渐减小并趋于稳定; 但在相同的冲刷腐蚀时间下, 当流速增加时, 材料的腐蚀速率趋向增加。

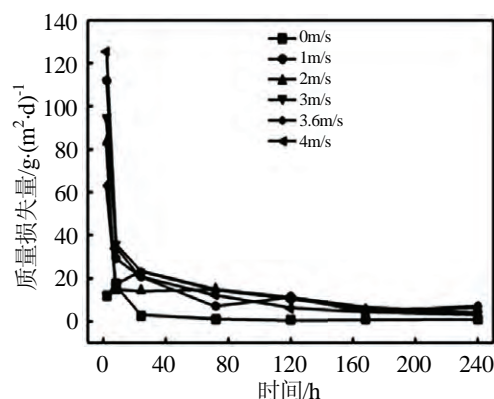


图1 B10 在不同流速的海水中被冲刷腐蚀后其质量的减少随时间的变化

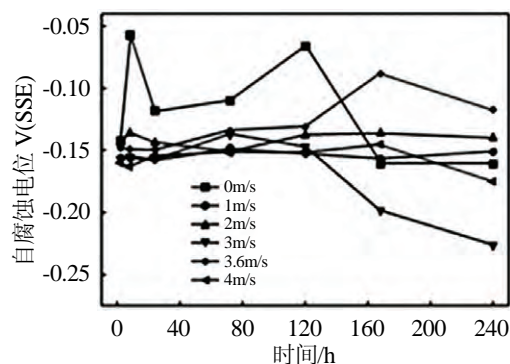


图2 B10 经过冲刷腐蚀后在不同流速的海水中自腐蚀电位随时间的变化

3.3 pH 值的影响

国内外开展了众多 pH 值对铜合金耐腐蚀性能影响的研究, Pehkonen 等^[12]详细研究了溶液的 pH 值对白铜耐腐蚀性能的影响; Efir^[13]对 90-10 和 70-30 Cu-Ni 合金在海水中的电位-pH 值进行了研究, 显示在特定的电位时, 溶液中不同 pH 值时合金的腐蚀规律可能不同; 迟长云等^[14]研究了 pH 值变化对 B30 铜镍合金腐蚀规律的影响; 陈海燕等^[15]研究了 pH 值变化对 BFe30-1-1 合金在 NaCl 溶液中的腐蚀规律。

罗宗强等^[16]研究了 pH 值对 Cu-17Ni-3Al-X 耐磨铸造铜合金腐蚀的影响, 其研究结果表明在 3.5%NaCl 溶液中, 随着溶液 pH 值的升高, 合金腐蚀速率逐渐降低; 在中性和碱性溶液中, 合金具有优异的耐腐蚀性能; 当溶液为强酸性 (pH=3) 时, 合金表面不易形成致密的保护膜; 当溶液 pH 值为 6、8、10 时, 合金表面产生铝、富 Ni 的 Cu_2O 和 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 腐蚀产物膜; 当为强碱性 (pH=12) 溶液时, 合金容易形成致密的 Cu_2O 膜。在不同 pH 值溶液中合金的腐蚀速率差异, 主要是因为铜合金表面腐蚀膜的不同及铜合金电化学反应过程中阴极反应引起的; 铜合金在酸性溶液中, 于第二相附近出现晶间腐蚀。

3.4 微生物的影响

微生物腐蚀 (MCI) 是指由微生物引起腐蚀或加速腐蚀, 微生物腐蚀是一个十分复杂的电化学过程, 有着很大的危害。海水中生长着很多的微生物, 因此铜及其合金在海水中会发生微生物腐蚀。铜及其铜合金的微生物腐蚀的相关文献比较少, 即便铜腐蚀后生成的铜离子有一定的杀菌性, 但存在耐铜离子的细菌, 例如氧化硫杆菌在浓度高达 2% 的铜离子溶液中能生长。并且存在一些微生物可以逐渐对铜离子产生免疫力。硫酸盐还原菌 (SRB) 会对铜或铜合金产生腐蚀。赖春晓^[17]在地下管道铜设施中发现 SRB 腐蚀。McNeil 等^[18]发现, SRB 对铜和铜合金产生腐蚀, 其生成的产物为一层较厚的疏松的硫化铜或六边形硫化铜。在核电站中, 各种铜合金广泛应用于泵、阀门、给水加热器、各种小型换热器和主冷凝器中, Licina^[19]研究得出, 虽然这些铜合金由于毒性可以抑制一般的微生物, 但对微生物腐蚀仍然敏感。

笔者及其团队曾就微生物 (硫酸盐还原菌和需钠弧菌) 对白铜和锡青铜的耐腐蚀性能进行了研究, 得出海洋微生物的存在加速了白铜的腐蚀进程; 硫酸盐还原菌在混合菌种培养基中起主导作用; 硫酸盐还原菌和需钠弧菌共同作用下基体表面团聚现象严重, 倾向于发生点蚀; 微生物对基体腐蚀影响严重程度依次为: 硫酸盐还原菌>混合菌>需钠弧菌>无菌。海洋微生物的存在对锡青铜腐蚀影响较大, 与白铜相比其抗腐蚀性较差^[20,21]。

3.5 泥沙的影响

海水中的泥沙对铜合金的腐蚀有很大的影响。海水中沙量的不同直接影响着铜合金的腐蚀情况。金威贤等^[22]对处于不同泥沙含量的海水中的黄铜、白铜、紫铜和青铜等几类铜及铜合金的冲刷腐蚀情况及腐蚀性速率进行了研究。并观察表面的腐蚀形貌, 显示在流动海水中泥沙的存在明显加速了铜及铜合金的冲刷, 腐蚀形貌为局部腐蚀、点蚀和蚀坑, 不同的铜合金腐蚀影响规律也不同。

3.6 常见离子的影响

周臣等^[23]对铜合金腐蚀环境中的几种常见的离子进行研究。 SO_4^{2-} 的影响表现为: 当 SO_4^{2-} 质量浓度在 0~20mg/L 区间时, 铜合金的腐蚀率随着 SO_4^{2-} 质量浓度的增加而增大, 且在 20mg/L 时其铜合金的腐蚀率出现峰值。当 SO_4^{2-} 质量浓度在 20mg/L~500mg/L 时, 铜合金的腐蚀率整体虽然呈上升趋势但增幅不明显; Cl^- 的影响表现为: 当铜合金处在 Cl^- 质量浓度为 0~10mg/L 之间时, 其腐蚀率随着 Cl^- 浓度的增加呈先增大后减小趋势, 且在 Cl^- 浓度为 3mg/L 时, 铜合金腐蚀率出现峰值。 Cl^- 浓度从 10mg/L 时起, 随着 Cl^- 浓度的增加铜合金的腐蚀率增大; Cu^{2+} 的影响表现为: 在其质量浓度超过 10mg/L 时, 随着 Cu^{2+} 浓度的增大, 铜合金的腐蚀率增大; Zn^{2+} 的影响表现为: 当 Zn^{2+} 质量浓度小于 10mg/L 时, Zn^{2+} 对铜合金有腐蚀性, 而在 Zn^{2+} 浓度大于 10mg/L 时, 锌离子对铜合金的腐蚀几乎为零。

4 总结及展望

4.1 总结

1) 铜合金中当 Ni 含量越多时, 腐蚀速度降低, 耐腐蚀性能越强。当存在 Fe 时能够明显改善铜镍合金在静止海水和流动海水中的耐蚀性能; 当存在 Mn 时可以显著提高合金的冲击腐蚀性能和消除合金中过剩的 C 产生影响。在弱酸性介质中添加 Sn 元素能提高铜合金的耐蚀性。

2) 热处理提高铜合金的耐蚀性, 冷拔态降低耐蚀性能, 喷砂处理能够降低点蚀的敏感性。

3) pH 值升高及在一定流速范围内流速的增加可以降低腐蚀速率; 微生物、泥沙及温度的升高能够降低大多数铜合金耐蚀性; 常见离子如硫酸根离子、氯离子、铜离子、锌离子等对腐蚀影响较大。

4.2 展望

随着工业和科学技术的进步和发展, 铜合金腐蚀和保护的研究日益引起人们的重视。综上所述, 今后可以从四方面着手提高铜合金耐蚀性:

1) 利用现有铜合金中组织成分对腐蚀的影响规律, 研究出具有新组织成分的合金, 以达到强耐蚀性;

(下转第 56 页)

4 结论

本文对综合补给船干货补给门架结构进行了有限元计算, 计算结果发现: 各计算工况门架结构应力水平均满足规范要求且具有一定安全裕度。结构高应力区主要集中在立柱与 1 甲板连接处和立柱内侧固定缆绳区域, 在结构设计中应予以重视。另外, 需要结合船舶运动产生的惯性载荷开展进一步的计算进而对门架结构开展结构优化设计, 使设计更趋于合理化、经济化。

(上接第 12 页)

2) 相对于一种铜合金而言, 应该研究出相对应最佳的热处理方式;

3) 能够尽量确保在特定的环境条件下应用相应的铜合金;

4) 进一步加强混合菌对铜合金腐蚀的研究。

参考文献:

- [1] 张智强, 郭泽亮, 雷竹芳. 铜合金在舰船上的应用[J]. 材料开发与应用, 2006, 21(5): 43-47.
- [2] Beccaria, A-M, Crousier, J. Influence of Iron Addition on Corrosion Layer Built up on 70Cu-30Ni Alloy in Sea Water[J]. *British Corrosion Journal*, 1991, 26(3): 215-216.
- [3] Efirid, K. D. Synergistic Effect of Ni and Fe on the Sea Water Corrosion of Copper Alloys[J]. *Corrosion*, 1977, 33(10): 347-349.
- [4] 张杰. Cu-Ni 基多元耐蚀合金的稳定固溶体团簇结构模型及成分设计[D]. 辽宁大连: 大连理工大学, 2009.
- [5] 张荣军, 张天明. 锡、锌对铜合金耐腐蚀性的影响[J]. 腐蚀与防护, 2007, 28(2): 65-66.
- [6] 孙慧, 董晟全, 梁艳峰, 等. 热处理工艺对无铅黄铜腐蚀行为的影响[J]. 材料热处理技术, 2012, 41(4): 153-155.
- [7] 闫静, 唐生渝, 王均, 等. 加工工艺对无铅黄铜耐腐蚀性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2006, 26(11): 733-755.
- [8] Marsden D. D. Early Failure of Cupro-nickel Heat Exchanger Tubes - a case History[J]. *Materials Performance*, 1978, 17: 9-10.
- [9] Nagata K, Atsumi T, Yonemitsu M. Sumitomo Light Metal Technical Reports[J]. *Advanced Materials Research*, 1992, 33(4): 20-22.
- [10] 朱小龙, 林乐耘, 徐杰. 铜合金在海水环境中的腐蚀规律及主要影响因素[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(1): 210-217.
- [11] 杜娟, 王洪仁, 杜敏, 等. B10 铜镍合金流动海水冲刷腐蚀电化学行为[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2008, 20(1):

参考文献:

- [1] 任鸿, 严梅剑, 马网扣. 某型综合补给船补给门架的设计[J]. 船舶, 2006(1): 45-53.
- [2] 周博, 徐志亭, 王晓宇. 某型船补给装置基座及加强结构强度分析[J]. 船舶, 2013, 24(3): 37-41.
- [3] 中国船级社. 船舶与海上设施起重设备规范[S]. 北京: 人民交通出版社, 2007.
- [4] 12-18.
- [12] S. O. Pehkonen, A. Palit, X. Zhang. Effect of Specific Water Quality Parameters on Copper Corrosion [J]. *Corrosion*, 2002, 58(2): 156-165.
- [13] K.D. Efirid. Potential-pH Diagrams for 90-10 and 70-30 Cu-Ni in Sea Water[J]. *Corrosion*, 1975, 31(3): 77-83.
- [14] 迟长云, 许立坤, 蔺存国, 等. pH 值变化对 B30 铜镍合金腐蚀电化学行为的影响[J]. 装备环境工程, 2009, 6(3): 38-41.
- [15] 陈海燕, 朱有兰, 舒畅. 铜镍合金 BFe30-1-1 在 NaCl 溶液中的腐蚀行为[J]. 表面技术, 2005, 34(6): 14-16.
- [16] 罗宗强, 辛保亮, 张卫文, 等. pH 值对 Cu-17Ni-3Al-X 耐磨铸造铜合金腐蚀的影响[J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2011, 39(11): 125-131.
- [17] 赖春晓. 金属材料的微生物腐蚀研究进展[J]. 腐蚀与防护, 1989, 11(3): 4-10.
- [18] M. B. McNeil, J. M. Jones, B. J. Little. Production of Sulfide Minerals by Sulfate-reducing Bacteria during Microbiologically Influenced Corrosion of Copper[J]. *Corrosion*, 1991, 47(9): 674-677.
- [19] G. J. Licina. An Overview of Microbiologically Influenced Corrosion in Nuclear Power Plant Systems [J]. *Materials Performance*, 1980, 28(10): 55-56.
- [20] Caixiang Gu, Xinghua Du, LI Wei, et al. Corrosion Behaviors of B10 under the Combination Action of Sulfate-reducing Bacteria and *V. natriegens* [J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 343-344: 101-105.
- [21] Caixiang Gu, Xinghua Du, et al. Corrosion Behaviors of QSn4-3 under Two Kinds of Marine Advantage Bacteria Environment[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 335-336: 752-755.
- [22] 金威贤, 谢荫寒, 靳裕康, 等. 海水中泥沙对铜及铜合金腐蚀的影响[J]. 材料保护, 2001, 34(1): 22-23.
- [23] 周臣, 田浩, 王风云. 水中常见离子对铜合金 HSu70-1B 的腐蚀性能研究[J]. 华东电力, 2004, 32(10): 22-24.