

文章编号: 1000-5889(2005)04-0031-04

# 高强耐磨铝青铜合金在 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中腐蚀的研究

路 阳<sup>1</sup>, 袁利华<sup>1</sup>, 李文生<sup>1</sup>, 金玉花<sup>1</sup>, 莫世雄<sup>2</sup>

(1. 兰州理工大学 甘肃省有色金属新材料国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050; 2. 兰州炼油总厂仪表厂, 甘肃 兰州 730060)

**摘要:** 利用 X 射线衍射、扫描电镜及静态浸泡腐蚀实验等方法, 研究了高强耐磨铝青铜 Cu-14%Al-x 合金在 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的腐蚀行为. 研究表明, 该高强耐磨铝青铜合金在 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中具有较强的耐腐蚀性能; 合金的腐蚀速率随温度的升高而增大, 当温度由 20 °C 上升至 80 °C 时, 腐蚀速率由 0.032 5 mm/a 增加到 0.260 8 mm/a; 腐蚀后试样表面 w(Al) 明显下降, w(Cu) 明显增加, 合金发生的腐蚀主要是脱铝腐蚀.

**关键词:** 铝青铜; 腐蚀; 腐蚀速率; 脱铝

**中图分类号:** TG 113.232; TG 146.1 **文献标识码:** A

## Study of corrosion behavior of high strength and wear resistant aluminum bronze in 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

LU Yang<sup>1</sup>, YUAN Li hua<sup>1</sup>, LI Wen sheng<sup>1</sup>, JIN Yu hua<sup>1</sup>, MO Shi xiong<sup>2</sup>

(1. State Key Lab. of Advanced New Nonferrous Materials, Gansu Province, Lanzhou Univ. of Tech., Lanzhou 730050, China; 2. Lanzhou Petrochemical Instruments CNPC, Lanzhou 730060, China)

**Abstract:** The corrosion behavior of high strength and abrasion resistant aluminum bronze Cu-14%Al-x in 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution was studied by using X ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and static immersing corrosion test. The results showed that the corrosion resistance of Cu-14%Al-x is good in 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. With the temperature increases from 20 °C to 80 °C, the corrosion rate rises from 0.032 5 mm/a to 0.260 8 mm/a. After corrosion, the content of Al reduces obviously, while the content of Cu increases showing that the high Al bronze suffers dealumination corrosion.

**Key words:** aluminum bronze; corrosion; corrosion rate; dealumination

大气中的 SO<sub>2</sub> 污染对金属材料腐蚀的影响是非常严重的<sup>[1]</sup>. 而 SO<sub>2</sub> 对金属的腐蚀并不是它本身的腐蚀性造成的, 是由于 SO<sub>2</sub> 可通过气相或液相的催化氧化作用, 生成硫酸, 后者可与金属材料发生强烈的腐蚀反应, 对材料产生严重的破坏作用. 铜及铜合金是重要的金属材料, 由于其具有优良的导电性和导热性, 并且有着良好的机械性能, 已广泛应用于电力、电器仪表、化工、造船、机械等工业部门中<sup>[2]</sup>. 关于铝青铜合金的腐蚀行为的研究报道很多<sup>[3~5]</sup>. 但是铝青铜, 尤其是 w(Al) 较高的铝青铜 (w(Al) ≥ 9.4%) 在酸性介质中的腐蚀性能及腐蚀行为的研究很少见报道<sup>[6]</sup>.

为此本文研究了自行研制的高强耐磨铝青铜 Cu-14%Al-x (其中 x 为各种少量或微量添加元素) 合金<sup>[7~9]</sup> (抗拉强度 σ<sub>b</sub> ≈ 637 MPa) 在 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的腐蚀行为.

## 1 实验方法

### 1.1 材料及试样制备

铝青铜采用自行研制的高强耐磨铝青铜 Cu-14%Al-x (铸态) 合金<sup>[7~9]</sup>, 其化学成分见表 1. 材料制备采用中频炉共装法一次熔炼, 温度在 1 200~1 250 °C 时出炉, 1 150~1 180 °C 浇注, 砂型铸造成型. 将浇注的样坯用线切割、机加工等方法加工成尺寸为 20 mm × 20 mm × 5 mm 的试样, 表面用 400#~1 200# 金相砂纸依次打磨至光亮面, 经超声清洗后放置干燥器 24 h, 测量面积和称重.

收稿日期: 2004-09-22

基金项目: 甘肃省科技攻关项目 (GS 992-A 52-052)

作者简介: 路 阳 (1957-), 女, 辽宁海城人, 教授

### 1.2 静态腐蚀实验

将试样放入用蒸馏水做溶剂配制的 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中,浸泡 168 h,取出后用 HCl : H<sub>2</sub>O = 1 : 1 溶液去除腐蚀产物,根据失重法计算腐蚀速率.实验温度分别为 20、40、60、80 °C,用 GSY-II 数显恒温水浴箱控制温度.

表 1 Cu-14%Al-x 铝青铜合金材料各元素的质量分数(w)

Tab. 1 Chemical composition of Cu-14%Al-x aluminum bronze

aluminum bronze						%
Cu	Al	Fe	Mn	Ni	其它合金元素	
70~80	13~15	2.0~4.0	0.5~2.0	0.2~0.5	0.8~2.0	

### 1.3 检测及形貌观察

用带 EDAX9100 能谱分析仪的 S-520 扫描电子显微镜(SEM),对试样进行表面形貌观察和微区成分分析,用 D/MAX2500PC 型 X 射线衍射仪进行物相分析.

## 2 实验结果

### 2.1 合金的铸态组织及微区成分

图 1 是铸态合金的 SEM 金相图,图 2 为合金的 X 射线衍射图谱.由图 2 分析可知,Cu-14%Al-x 合金的铸态组织为 α+β'+γ<sub>2</sub>+K 相组成.其中,α 相是以 Cu 为基的固溶体(Cu(Zn)等),即富铜相,属面心立方结构;β'相是 β 相的同素异构体,β 相是以 Cu<sub>3</sub>Al 为基的固溶体,属体心立方结构,在 565 °C 时 β 相发生共析转变,形成(α+γ<sub>2</sub>)共析体,但在实际铸造条件下,很难达到 β 相共析转变所需的缓慢冷却的要求,因而 β 相在快速冷却时会来不及分解而产生亚稳定的 β'相组织;γ<sub>2</sub>相是以电子化合物 Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub> 为基的固溶体,具有复杂立方晶格;K 相主要是金属间化合物(AlFe、AlFe<sub>3</sub>等),属于体心立方结构.

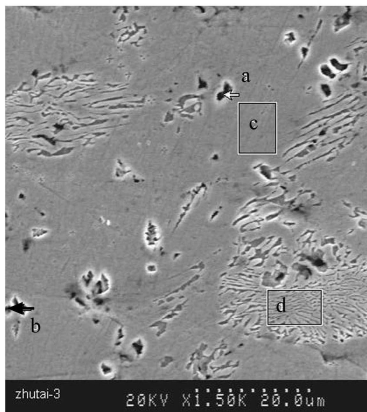


图 1 铝青铜的铸态组织

Fig. 1 SEM microstructure of as cast Al bronze

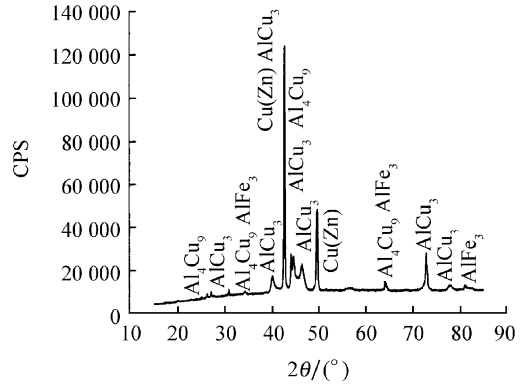


图 2 X 射线衍射图谱

Fig. 2 Xray energy spectrum of as cast sample

从图 1 中选取 4 个有代表性的区域用能谱分析仪进行微区成分分析,各区域的主要成分的质量分数(w)和原子百分比(w<sub>a</sub>)如表 2 所示.分析可知,图 1 中灰色区域(c 区)为(β'+α)相,亮灰色条纹状区域(d 区)为(α+γ<sub>2</sub>)相,黑色的花状、杆状、粒状或树枝状的相周围的白色相(b 区)为 γ<sub>2</sub> 相,弥散分布的黑色花状、杆状、粒状或树枝状的相(a 区)为 K 相.

表 2 铸态组织中各区域的质量分数(w)和原子百分比(w<sub>a</sub>)

Tab. 2 Mass percentage and atom percentage of main chemical elements in as cast structure

区域	w(Al)	w <sub>a</sub> (Al)	w(Fe)	w <sub>a</sub> (Fe)	w(Mn)	w <sub>a</sub> (Mn)	w(Cu)	w <sub>a</sub> (Cu)
a	4.37	9.61	8.41	8.93	0.60	0.65	86.61	80.80
b	11.21	22.68	7.82	7.65	0.69	0.68	80.28	68.98
c	4.29	9.44	8.63	9.17	0.50	0.54	86.59	80.86
d	4.61	10.10	8.66	9.16	0.65	0.69	86.08	80.04

### 2.2 腐蚀速率

按照公式

$$V = \frac{m_0 - m_1}{St}$$

式中 V ——按质量计的腐蚀速率,g/(m<sup>2</sup>·h)

m<sub>0</sub> ——试样的初始质量,g

m<sub>1</sub> ——清除了腐蚀产物后试样的质量,g

S ——试样的面积,m<sup>2</sup>

t ——腐蚀进行的时间,h

和公式

$$D = 8.76 \frac{V}{\rho}$$

式中 D ——按深度计的腐蚀速率,mm/a

ρ ——金属的密度,g/cm<sup>3</sup>

计算合金的腐蚀速率<sup>[10~12]</sup>,得出 Cu-14%Al-x 合金在 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的腐蚀速率随温度的变化曲线如图 3 所示,由图可以看出,合金的腐蚀速率随着

温度的升高而增大,当温度从 20 °C 上升到 80 °C 时,腐蚀速率  $D$  由 0.032 5 mm/a 增加到了 0.260 8 mm/a .

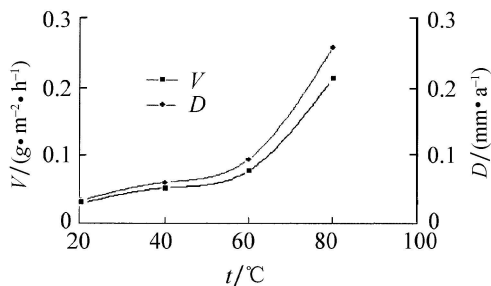
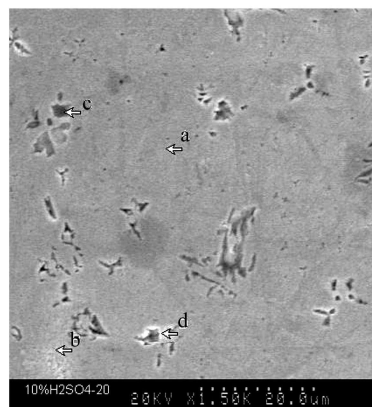


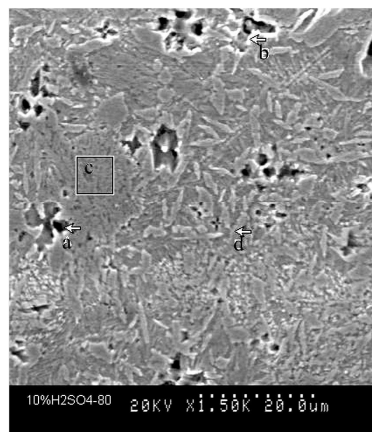
图 3 合金在 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的腐蚀速率随温度的变化曲线  
Fig. 3 Corrosion rate versus temperature

### 2.3 腐蚀后的组织形貌及微区成分

图 4a 和图 4b 为高强耐磨铝青铜 Cu-14%Al-x 合金在 20、80 °C 的 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中腐蚀 168 h, 用 HCl : H<sub>2</sub>O = 1 : 1 溶液去除腐蚀产物后的 SEM 金相图. 与图 2 进行对比, 可知组织中的 ( $\alpha + \gamma_2$ ) 共析相、基体 ( $\beta' + \alpha$ ) 相、K 相和  $\gamma_2$  相都受到了不同程



(a) 20 °C



(b) 80 °C

图 4 合金腐蚀后的组织形貌

Fig. 4 SEM microstructure of corroded Al bronze

度的腐蚀. 图 4b 比图 4a 的蚀坑多, 即温度在 80 °C 时腐蚀程度相对要严重得多. 这表明随着温度的增加, 腐蚀程度也不断增加.

从图 4 的 SEM 金相图中, 分别选取 4 个有代表性的区域用能谱进行微区成分分析, 各区域的主要成分质量分数 ( $w$ ) 和原子百分比 ( $w_a$ ) 分别见表 3 (a 为黑区, b 为白区, c 为亮区, d 为灰区) 和表 4 (a 为灰区, b 为亮区, c 为黑区, d 为白区). 分析表 1 中各相合金元素质量分数可知, 腐蚀后与腐蚀前 (铸态) 的组织相比, 各区域中  $w(\text{Al})$ 、 $w(\text{Fe})$  明显减少,  $w(\text{Cu})$  明显增加. 这说明, 合金发生主要是脱铝腐蚀机制. 即 Cu-14%Al-x 合金发生了成分选择性腐蚀, 这是由于铜铝两组元素之间存在电位差, 形成腐蚀微电池的缘故. 腐蚀后, 铝青铜表面层失去了比铜电位低的合金元素, 表面呈铜色.

表 3 20 °C 时 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 腐蚀后组织中各区域的质量分数 ( $w$ ) 和原子百分比 ( $w_a$ )

Tab. 3 Mass percentage and atom of chemical elements in corroded area at 20 °C

区域	$w(\text{Al})$	$w_a(\text{Al})$	$w(\text{Fe})$	$w_a(\text{Fe})$	$w(\text{Mn})$	$w_a(\text{Mn})$	$w(\text{Cu})$	$w_a(\text{Cu})$
a	2.16	4.91	3.57	3.93	1.12	1.25	93.15	89.91
b	1.36	3.12	6.65	7.36	0.14	0.16	91.85	89.36
c	4.45	9.78	6.95	7.39	0.39	0.42	88.22	82.41
d	4.40	7.68	6.67	7.10	0.64	0.69	88.29	82.53

表 4 80 °C 时 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 腐蚀后组织中各区域的质量分数 ( $w$ ) 和原子百分比 ( $w_a$ )

Tab. 4 Mass percentage and atom of chemical elements in corroded area at 80 °C

区域	$w(\text{Al})$	$w_a(\text{Al})$	$w(\text{Fe})$	$w_a(\text{Fe})$	$w(\text{Mn})$	$w_a(\text{Mn})$	$w(\text{Cu})$	$w_a(\text{Cu})$
a	1.23	2.86	0.44	0.49	0.62	0.71	97.70	95.95
b	1.86	4.27	0.80	0.89	0.65	0.69	96.96	94.41
c	0.81	1.86	9.96	8.97	0.37	0.42	89.85	87.75
d	2.06	4.69	4.77	5.25	0.21	0.24	92.95	89.82

## 3 分析与讨论

### 3.1 Cu-14%Al-x 合金的耐蚀性

根据金属的耐蚀性的 10 级标准<sup>[10]</sup>, 可知在 20、40 °C 时合金的耐蚀性等级为 4 级, 60 °C 时合金的耐蚀性等级为 5 级, 80 °C 时合金的耐蚀性等级为 6 级, 这表明在这 4 种温度下, Cu-14%Al-x 铝青铜合金在 10% 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中均耐腐蚀, 也就是说, 该合金具有良好的耐腐蚀性. 这是由铜合金有铜基体的热力学稳定性决定的, 又有添加成分形成的表面保护膜稳定性. 铝青铜中的 Al 元素使得在铜合金表面形成致密的、牢固附着的铜和铝的混合氧化

物保护膜,而加入一定量的 Fe 可以改善铝青铜的力学性能和耐蚀性能。Mn、Ni 加入铝青铜中也能提高耐蚀性能<sup>[12]</sup>。

### 3.2 温度对腐蚀速率的影响

高强耐磨铝青铜 Cu-14%Al-x 合金在 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的腐蚀速率随着温度的升高而增大,当温度从 20℃ 上升到 80℃ 时,合金的失重腐蚀速率由 0.032 5 mm/a 增加到了 0.260 8 mm/a,如图 3 所示。这是由于腐蚀过程中的阳极和阴极反应速度都随着温度的上升而加快的缘故。介质温度升高,水电导率增加,电极反应速度加快,同时随温度的升高,溶液的对流和扩散加强,加速了氧向金属表面的扩散,从而加快了阳极过程和阴极过程,加速了金属的腐蚀。

### 3.3 腐蚀前后的组织及腐蚀行为分析

由图 2 可知,Cu-14%Al-x 铝青铜合金在铸态下的金相组织中存在( $\beta'$ + $\alpha$ )基体相、 $\gamma_2$ 相、( $\alpha$ + $\gamma_2$ )相和 K 相。再对比在不同温度下腐蚀后的金相组织(见图 4)后,可以发现,各个相区均遭到不同程度的腐蚀, ( $\alpha$ + $\gamma_2$ )共析相、基体( $\beta'$ + $\alpha$ )相在 80℃ 时的腐蚀非常明显,表明这两相的腐蚀较严重。

从图 4 中可以看出,随着温度的增加,腐蚀程度不断增加。这与图 3 中的腐蚀速率随温度的升高而增大的规律是相一致的。

通过对 Cu-14%Al-x 铝青铜腐蚀前后的组织中的各个区域的能谱分析结果(见表 1~3)可以发现,  $w(\text{Al})$  明显减少,说明高铝青铜主要发生的是脱铝腐蚀。

## 4 结论

1) 高强耐磨铝青铜 Cu-14%Al-x 合金在 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中具有较强的耐腐蚀性。

2) 合金在 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的腐蚀速率随温度的升高而增大,当温度由 20℃ 升至 80℃ 时,腐蚀速率  $D$  由 0.032 5 mm/a 增加到了 0.260 8 mm/a。

3) 通过对腐蚀前后各个区域微区成分分析对比,知  $w(\text{Al})$  明显下降,  $w(\text{Cu})$  明显增加,可见,合金发生的主要是脱铝腐蚀。

### 参考文献:

- [1] 李 容,苟兴龙,何晓英. N 80# 钢在含 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 酸性溶液中的腐蚀行为 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2003, 23(5): 271-275.
- [2] 蒋金勋,张佩芳,高满同. 金属腐蚀学 [M]. 北京:国防工业出版社, 1986. 185-194.
- [3] ATEYA B G, ASHOUR E A, SAYED S M. Stress corrosion behavior of  $\alpha$  aluminum bronze in saline water [J]. Corrosion, 1994, 50(1): 20-25.
- [4] HASHEM A, CACERES P G, RIAD W T. Cavitation corrosion behavior of cast nickel aluminum bronze in sea water [J]. Corrosion, 1995, 51(5): 331-342.
- [5] STUPNISEK IISAC E, GALIC N, GASPARA R C. Corrosion Inhibition of copper in hydrochloric acid under flow conditions [J]. Corrosion, 2000, 56(11): 1 105-1 111.
- [6] AWAD S A, ZAKI Z A, KASSAB A A. Corrosion behavior of copper in acid solutions [J]. Corrosion Prevention & Control, 1990, 37(3): 73-77.
- [7] 路 阳,李文生,王智平. 新型模具铝青铜合金材料的研制 [J]. 热加工工艺, 2002(3): 45-47.
- [8] 李文生,路 阳,彭先欢. 挤压不锈钢用高铝青铜合金模具材料 [J]. 有色金属, 2004, 56(5): 15-18.
- [9] 李文生,王智平,路 阳. 高强耐磨铝青铜热处理工艺的研究 [J]. 甘肃工业大学学报, 2002, 28(2): 26-29.
- [10] 赵麦群,雷阿丽. 金属的腐蚀与防护 [M]. 北京:国防工业出版社, 2002. 84-85.
- [11] 刘秀晨,安成强. 金属腐蚀学 [M]. 北京:国防工业出版社, 2002.
- [12] 张文奇,石声泰,肖纪美. 金属腐蚀手册 [M]. 上海:上海科学技术出版社, 1987.