

# 黄铜脱锌腐蚀行为特征的电子探针分析

EPMA-036

**摘要：**黄铜脱锌作为一种选择性腐蚀现象给生产和生活带来很大的安全隐患。添加一些合金元素可以改善脱锌现象，改善黄铜的耐腐蚀性能。本文使用岛津电子探针 EPMA 测试了某种含 Sn 的黄铜，表征了其脱锌腐蚀行为特征，以及添加的合金元素 Sn 的分布特征及其在提高黄铜耐腐蚀性能方面的作用，即：脱锌腐蚀首先发生在暴露于基体表面的  $\beta$  相晶粒，然后通过晶界和相界向基体扩散；1% 左右含量的合金元素 Sn 的加入，可以强化晶界和相界，同时 Sn 在脱锌腐蚀过程中向表面膜迁移，也能抑制脱锌腐蚀的进程，提高耐蚀性能。

**关键词：**黄铜脱锌 选择性腐蚀 元素扩散 电子探针

黄铜是以锌为主要合金元素的铜合金。黄铜具有良好的机械性能、加工性能和耐腐蚀性能，被广泛应用于卫生洁具、水暖器材、仪器仪表和液压阀门等领域。在某些环境介质中，黄铜会发生脱锌腐蚀现象。脱锌腐蚀是指黄铜表层的锌原子溶解或散失并脱离金属固体，留下疏松的铜层而产生选择性腐蚀的现象。脱锌腐蚀使黄铜基体力学性能降低甚至几乎完全损失，造成机械构件过早失效，带来很大的安全隐患。关于脱锌腐蚀的机制，目前主要有两种解释：一种是锌的优

先溶解机制，另一种是溶解 - 再沉积机制，也有人认为是两者共同作用的结果。抑制脱锌通常从冶金措施着手，即在合金中加入少量合金元素，如 Al、Sn、As、P、Sb 等，比如添加了 1% 左右的 Sn 能显著改善黄铜的抗海水和海洋大气腐蚀的能力，被称为海军黄铜；添加少量的 As 后抑制脱锌的效果也很好，被称为含砷海军黄铜或缓蚀海军黄铜。也有不少课题研究同时添加超轻元素 B，抗脱锌的效果优异。海军黄铜在舰船制造、热交换系统和油气输送等工业领域有着广泛的应用。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 EPMA-1720 电子探针显微分析仪

### 1.2 分析条件

加速电压：15 kV

束流：定量测试 20 nA、面分析 100-200 nA

测试时间：定量测试 10 s、面分析 30-45 ms/point

### 1.3 样品处理

选择黄铜脱锌后的试样，横截面镶嵌制样，机械磨制抛光后观察测试。



## ■ 结果与讨论

试样横截面制样后在光学显微镜下可以看到明显的脱锌腐蚀层，见图 1。为了确认试样的元素构成，首先使用岛津电子探针 EPMA-1720 对黄铜试样基体进行定性分析，其定性分析谱图及结果见图 2 和表 1。

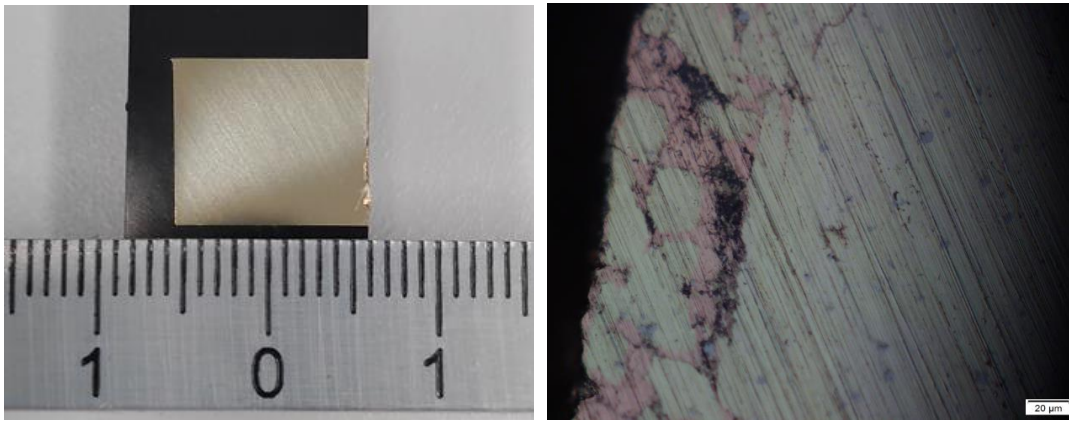


图 1 黄铜试样及其在显微镜下的脱锌层

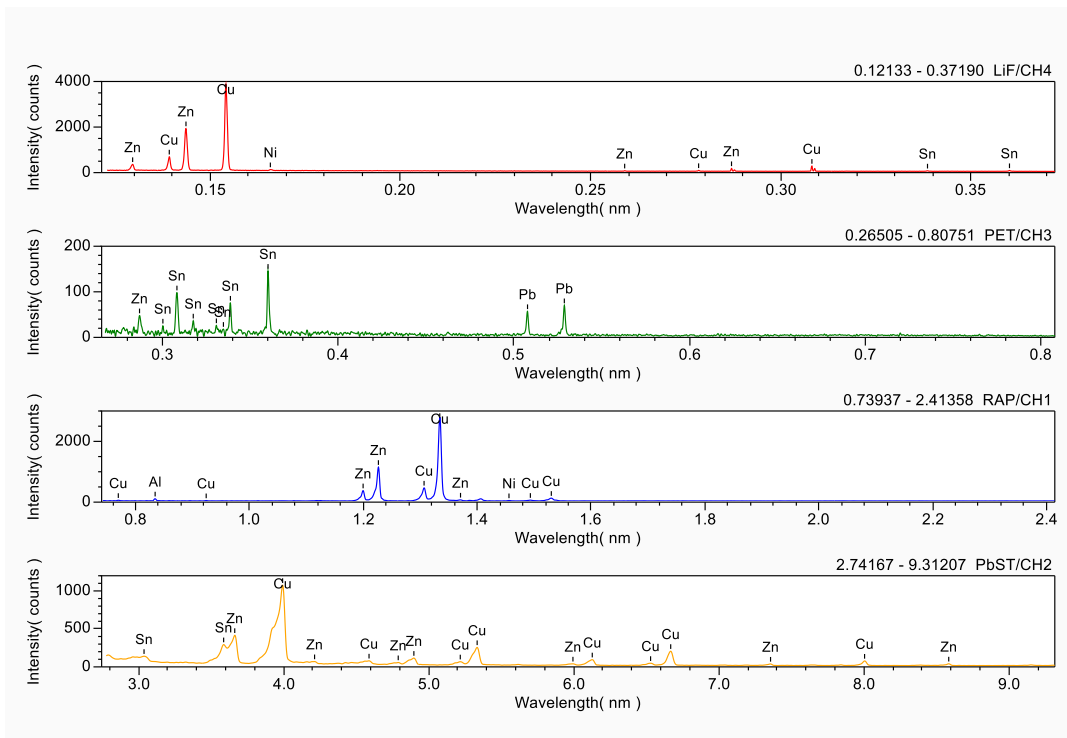


图 2 黄铜基体定性分析谱图

表 1 基体定性分析结果 (Wt%)

元素	Al	Ni	Cu	Zn	Sn	Pb
含量	0.38	0.48	58.57	36.68	1.24	2.64

在低倍下对包含整个脱锌层及部分基体进行元素的分布特征分析，并对基体和脱锌腐蚀层放大后进一步观察分析，结果分别见图 3、图 4。结果显示，氧 O 沿着相界向基体内扩散；铝 Al 在基体中主要分布于  $\beta$  相内，且含量要高于脱锌腐蚀层中  $\beta$  相中 Al 的含量，脱锌层中 Al 向表面更为富集；镍 Ni 相对分布较为均匀；铜 Cu 在脱锌层中腐蚀脱落的  $\beta$  相位置含量很高，为疏松多孔的铜；锌 Zn 在腐蚀层溶解脱落，原  $\beta$  相位置已被铜原子占据，而  $\alpha$  相中 Zn 含量只是略微低于基体中的同类的相；锡 Sn 向表面迁移，同时在相界中也有富集。

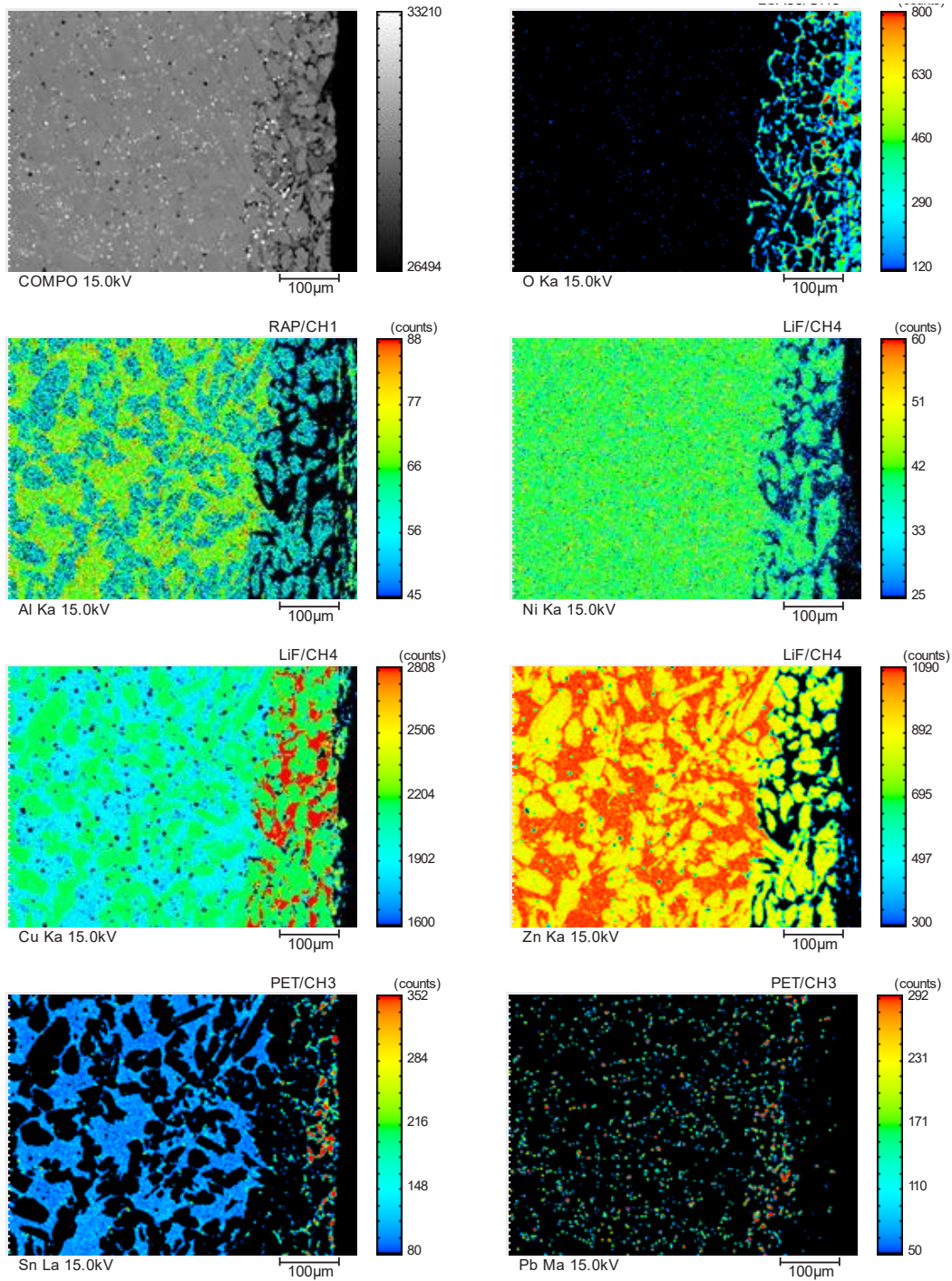


图3 黄铜基体及脱锌腐蚀部位的元素面分布特征

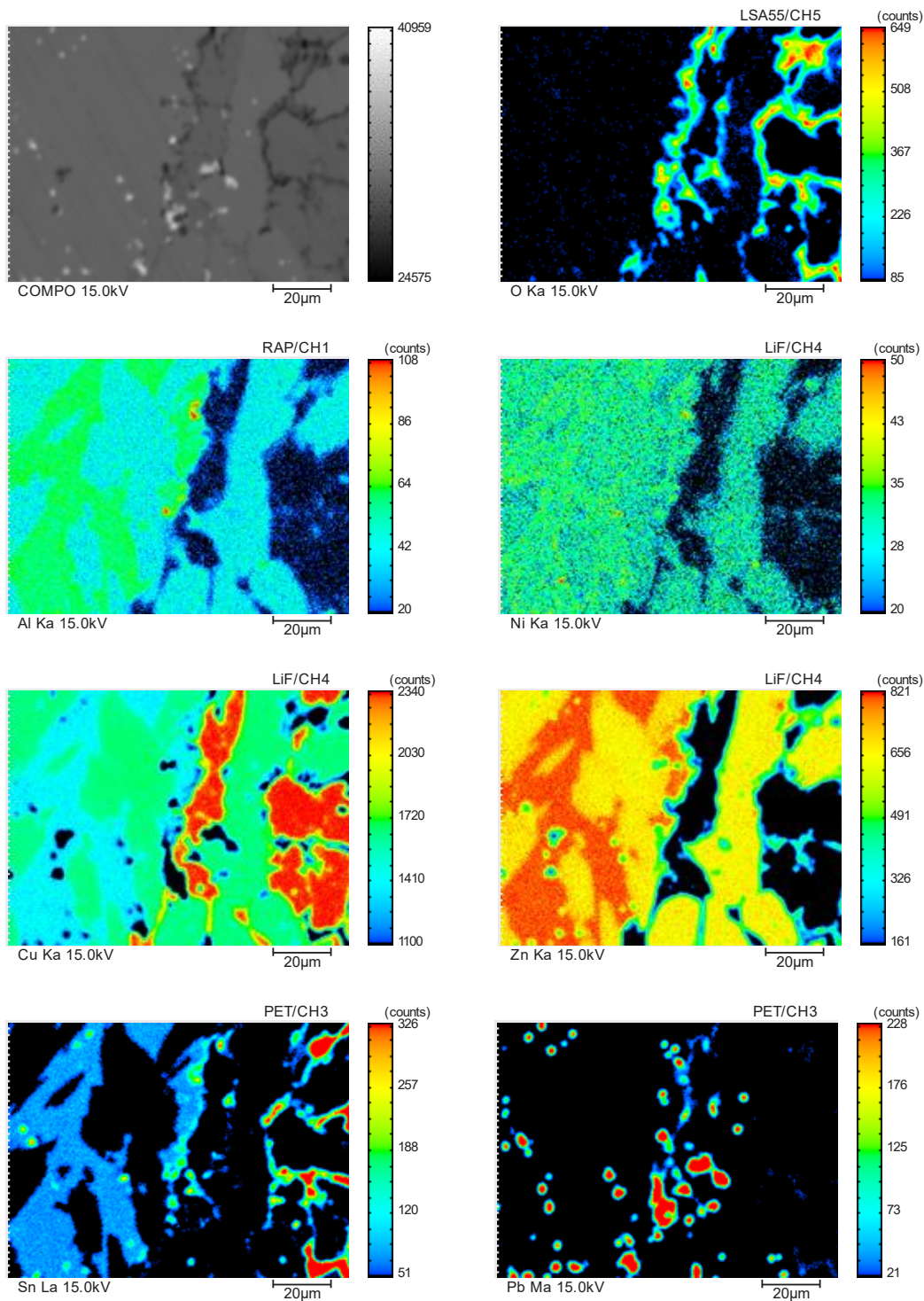


图 4 黄铜基体及脱锌腐蚀部位放大后的元素面分布特征

针对观察测试中确认的包括脱锌腐蚀层和黄铜基体中几种不同的相分别进行微区定量测试，定量测试位置和结果分别见图 5 和表 2。可以看出，基体中  $\alpha$  相中 Cu 和 Zn 含量分别为：61.95% 和 35.74%， $\beta$  相中对应为：53.40% 和 41.95%，而脱锌层  $\alpha$  相中则为：61.99% 和 35.56%。脱锌腐蚀层中，块状的  $\beta$  相中为纯铜分布，这也很好地符合了溶解 - 再沉积机制；原  $\alpha$  相中只是略微损失少量的 Zn；在相界间的蚀坑内为氧的扩散通道，也富集 Sn。

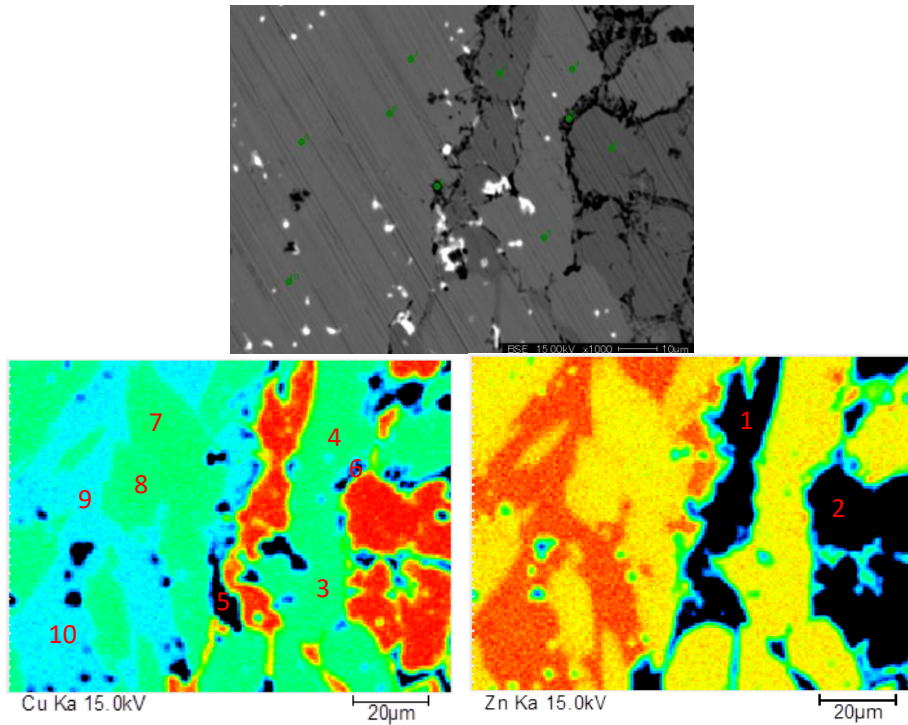


图5 定量测试位置示意图

表2 脱锌腐蚀层和基体中不同相的微区定量测试 (Wt%)

Position	Al	O	Sn	Ni	Pb	Cu	Zn	Total
1#(脱锌层原β)	0.01	0.30	0.02	0.01	0.00	99.54	0.92	100.79
2#(脱锌层原β)	0.00	0.31	0.02	0.00	0.00	99.45	0.74	100.51
3#(脱锌层α)	0.30	2.34	0.36	0.41	0.20	61.48	35.89	100.98
4#(脱锌层α)	0.31	1.92	0.37	0.40	0.03	62.50	35.23	100.75
5#(脱锌层蚀坑)	0.32	11.71	2.21	0.31	1.55	60.58	17.80	94.49
6#(脱锌层蚀坑)	0.11	11.84	3.66	0.24	0.60	42.29	31.00	89.74
7#(基体α相)	0.30	2.01	0.35	0.43	0.02	61.96	35.89	100.97
8#(基体α相)	0.30	2.05	0.31	0.45	0.06	61.94	35.59	100.70
9#(基体β相)	0.50	2.25	1.86	0.41	0.07	53.83	41.90	100.82
10#(基体β相)	0.45	2.32	1.75	0.42	0.09	52.97	41.99	99.98

根据黄铜脱锌腐蚀的机理，黄铜的腐蚀是选择性腐蚀，由于锌溶解的电位远低于铜的阳极溶解电位，黄铜合金表面活性较强的Zn元素优先溶解。

首先从暴露在基体表面的β相晶粒开始，由于本试样中β相是连续的双相黄铜，不存在腐蚀的β相之间相互连通的问题，腐蚀速度较快。存在明显蚀坑，这些蚀坑是α和β相之间的相界，是在β相腐蚀脱落后暴露出来的，内为疏松多孔的腐蚀产物，由于β相是连续的，这些腐蚀坑也是连续的，反映出膜层疏松多孔的结构，

黄铜中的合金元素随腐蚀的进行逐渐向表层扩散，形成新的合金化表面膜层，即合金元素改变了氧化膜的缺陷结构，从而使铜合金有了更为完善的表面保护膜，使其脱锌得到抑制，耐蚀性得到提高。

本试样中，添加的元素 Al 相对较多地分布于  $\beta$  相中，在腐蚀过程中在表面也能形成致密而坚硬的氧化膜，可以提高黄铜的耐蚀性。元素 Ni 分布较为均匀，研究发现其可以扩大  $\alpha$  相区，改善材料的力学性能，不能提高耐蚀性，但当同时添加 Sn 时，会存在一定的协同作用。

添加的合金元素 Sn 在基体中主要富集于  $\beta$  相，随着脱锌腐蚀的持续进行，Sn 向表面迁移，富集于表面的氧化膜，阻止了 Zn 朝向表层膜的扩散，抑制了脱锌腐蚀的进程，从而提高了其耐腐蚀性能。同时，大量的 Sn 在相界面处，也可以起到抑制脱锌腐蚀的作用。同样在晶界面处 Sn 的富集也在一定程度上起到抑制脱锌腐蚀的效果。但是，在双相黄铜中，Sn 对相界面和晶界面的这种强化作用，并不足以阻止  $\beta$  相的腐蚀脱锌。

## ■ 结论

岛津电子探针 EPMA 通过配置兼具灵敏度和分辨率的全聚焦分光晶体和  $52.5^\circ$  的高特征 X 射线检出角，使之具备非常优异的元素检测限，能够直观地表征感兴趣的元素的分布特征，并进行准确的微区成分定量分析。通过上述综合测试结果，可以知道本试样脱锌腐蚀首先发生在暴露于基体表面的  $\beta$  相晶粒，然后通过晶界面和相界面向基体扩散，脱锌腐蚀层中  $\alpha$  相中的 Zn 含量只是轻微损耗，原  $\beta$  相位置被 Cu 占据，显示为疏松多孔的铜层结构。1% 左右含量的合金元素 Sn 的加入，一方面强化了晶界面和相界面，降低了界面处腐蚀敏感性，但不能完全阻止腐蚀沿相界面和晶界面的连通；另一方面，Sn 在脱锌腐蚀过程中向表面膜迁移，也能抑制脱锌腐蚀的进程，提高耐蚀性能。

岛津应用云

