

高比重钨合金材料的腐蚀特性

罗天元 余淑华 殷明 张伦武 文邦伟

(中国兵器工业第五九研究所 国防科技工业自然环境试验研究中心 重庆 400039)

摘要: 对高比重钨合金材料在江津、万宁试验站的自然环境试验(贮存与户外暴露)和实验室进行浸泡腐蚀试验、力学性能测试、扫描电镜(SEM)断口分析,结果指出钨合金材料有较强的抗腐蚀能力,在自然环境中有粘接相腐蚀的倾向,使塑性下降。

关键词: 钨合金 腐蚀 力学性能

中图分类号: TG172.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2004)06-0356-04

1 前言

高比重钨合金材料是一种以钨粉为主要原料,以Fe、Ni、Co等为粘结剂,通过粉末冶金的方法生产的合金材料,它具有密度大、机械性能优良等特点,是良好的兵器产品材料,在国内外得到广泛应用。高比重钨合金材料的生产工艺已经很成熟,其烧结、锻造、热处理等工艺以及材料的冷脆、静拉伸载荷下的缺口效应和断裂特征等在国内外已开展了深入的研究^[1~3]。但在大气环境中的腐蚀特性的研究少有报道。实际使用中发现,用耐腐蚀性好的钨合金材料生产的产品,一般未作表面防腐处理,腐蚀现象依然存在。对于有较长贮存期限要求的武器装备的材料,能否满足装备长期贮存的要求,是人们十分关注的问题。为了搞清钨合金材料在大气环境中的腐蚀特性以及环境对材料的影响,作者通过在大气环境下的贮存试验与户外暴露试验,以及实验室的浸泡加速模拟试验对钨合金材料的腐蚀特性进行了深入研究。

2 试验方法

2.1 自然环境试验

钨合金的自然环境试验分为在自然大气环境下的库内贮存试验与户外暴露试验。贮存与户外暴露试验同时在重庆江津试验站和海南万宁试验站进行。江津站和万宁站的环境条件见表1。从表可知江津站常年温度高、湿度大,大气中SO₂含量高,雨水酸性大,是我国典型的内陆工业性大气试验站。万宁站常年温度高、湿度大,大气中氯离子含量高,是我国典型的亚热带海洋性大气试验站。这两个站的气

候环境典型,代表性强。

试样为用高比重钨合金材料制作的拉伸样、冲击样、直径9mm的圆柱状测氢样。户外暴露的试样用绝缘材料固定于标准的暴晒试验架上。贮存试样裸装于地面库内去盖的干燥器内。定期取样检测,户外暴露每年1次,贮存试验每2年1次。

2.2 实验室浸泡腐蚀试验方法

实验室浸泡腐蚀试验在常温条件下,将试样全浸于盛有3%NaCl水溶液、0.1% H₂SO₃水溶液和蒸馏水的烧杯中进行。每天补充溶液,以保持溶液的浓度。定时取样观察样品外观变化情况,测试力学性能,分析断口形貌。

2.3 测试分析方法

力学性能按GB228和GB229在WJ-10A万能材料试验机和JB-5冲击试验机上测试;断口分析在KYKY1000B扫描电镜上进行;腐蚀率用失重法测得;氢含量测试时,将圆柱试样加工成不同直径的圆片,用RH402定氢仪测量。

Table 1 The environment conditions and characteristic of Jiangjin and Wanning test station

item	Jiang Jin station	Wan Ning station
annual mean temperature/°C	18.2	24.4
annual mean RH/%	81	87
annual sunshine hours/h	1317.0	2426.5
annual precipitation/mm	1202.9	1515.0
rainfall pH value	4.2	5.1
main corrosion medium/ mg·cm ⁻² ·d ⁻¹	SO ₂ 1.018	Cl ⁻ 0.388
climate characteristic	subtropical acid rain and humid atmosphere	humid torrid zone marine atmosphere

收稿日期:2003-12-04;修订日期:2004-02-05

作者简介:罗天元,1966年生,男,重庆人,高级工程师,研究方向为自然环境腐蚀与评价

Table 2 Mechanical properties and corrosion rate of the tungalloy

test place	test name	test duration /a	tensile strength /MPa	elongation /%	reduction of area/%	impact elasticity /J·cm ⁻²	corrosion rate /μm·a ⁻¹
Jiangjin station	exposure	1	-20	-5	-1.5	-1.5	0.690
		2	-40	-9	-8.0	-1.5	0.600
	test	3	-35	-10	-8.5	0	0.630
		4	-50	-9	-11	-1.0	0.620
	storage	2	-15	-6	-1.5	2.5	0.023
		4	-5	-4	-3.5	-0.5	0.011
Wanning station	exposure	1	-40	-4	1.0	1.0	0.540
		2	0	-5	1.5	0	0.610
	test	3	-10	-5	-1.5	-0.5	0.740
		4	-40	-4	-5.0	-1.0	0.720
	storage	2	0	-3	1.0	-0.5	0.140
		4	-30	-4	-3.0	-0.5	0.140
	test	6	0	0	1.5	0	0.100

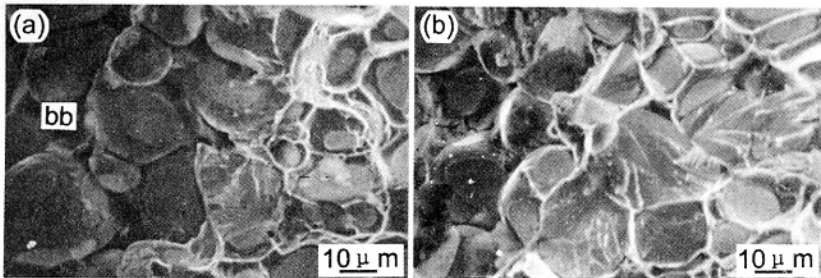


Fig. 1 The fractograph of the tungalloy for exposure test at (a) Jiangjin and (b) Wanning test station in 4 years

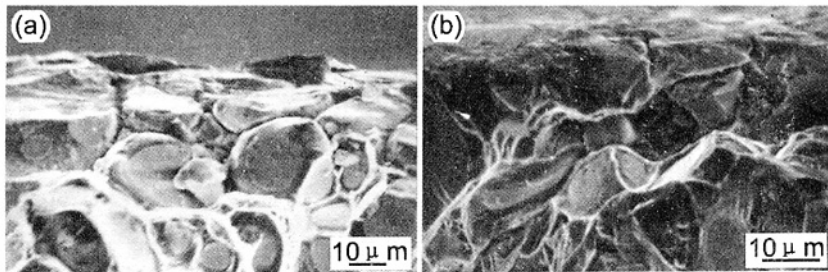


Fig. 2 The fractographs of the tungalloy for storage test at (a) Jiangjin and (b) Wanning test station in 6 years

3 结果与讨论

3.1 贮存与户外暴露试验

贮存与户外暴露试验的结果为:

(a) 试样的宏观腐蚀现象均表现为均匀分布的红棕色腐蚀点, 户外比库内要严重得多。

(b) 户外暴露和贮存试验的力学性能值与原始值的差和腐蚀率测试结果见表 2。

(c) 用扫描电镜观察力学性能测试后的断口, 可以清楚地看到试样边缘钨合金材料粘接相的腐蚀。(图 1、图 2)。

从表 2 可知, 自然环境试验钨合金力学性能的变化, 主要表现在户外暴露下延伸率和断面收缩率的逐渐下降。江津站户外暴露开始的 2 年内, 延伸率和断面收缩率约以每年 15% 的比率下降, 抗拉强度约以每年 2% 的比率下降, 2 年后趋于稳定; 万宁站户外暴露试样的延伸率和断面收缩率 1 年内下降约 10%, 抗拉强度约下降 4%, 以后趋于稳定。两站库内露置试样的延伸率和断面收缩率变化不大, 强度有下降的趋势, 但幅度很小, 相对而言, 江津站试样的强度下降趋势比万宁站的明显一些。所有缺口冲击试样的冲击韧性没有明显变化。

从断口分析照片中可知, 试验后的拉伸冲击样断口边缘都有粘接相腐蚀的现象, 比较其腐蚀深度, 江津站的户外暴露试样的最大腐蚀深度约 $100\mu\text{m}$, 万宁站的只有约 $50\mu\text{m}$. 断口边缘的沿晶腐蚀(粘接相腐蚀), 使得钨颗粒一个一个地裸露出来(图 1a 中 bb 处). 这种腐蚀破坏了材料组织结构的连续性, 形成表面缺陷, 造成应力集中, 降低材料的塑性. 江津站户外暴露样品力学性能变化比万宁站的大, 从断口分析上可以得到较好的说明.

由于粘接相腐蚀形成的缝隙很小, 其腐蚀产物塞积于腐蚀缝隙处, 腐蚀到一定深度后, 腐蚀介质不易进入, 材料的腐蚀受阻, 表现在户外暴露的一定时间后, 其力学性能趋于稳定. 缺口冲击试样的冲击韧性没有明显的变化, 是因为腐蚀产生的缺陷远小于试样的缺口, 其产生的效应被试样的缺口效应所淹没, 且该材料的缺口敏感性较小的结果^[3].

库内裸露贮存 6 年的钨合金虽然产生了轻微的表面点蚀, 粘接相也有腐蚀存在, 但因腐蚀极浅, 尚不能对材料的力学性能产生影响, 因而其力学性能

尚无明显的变化.

从红棕色的腐蚀产物特征看, 与铁的腐蚀十分相似, 这与粘接相的成分是十分吻合的. 对于钨合金这种非均匀腐蚀的材料, 用年腐蚀率的方法来评价其腐蚀速率不太合适, 但还是能够看出一些趋势. 从试验结果看, 钨合金材料的腐蚀率和腐蚀深度都是很小的, 确具较强的抗腐蚀能力.

3.2 试验室浸泡腐蚀试验

样品在 3% NaCl 和 0.1% H_2SO_3 溶液中浸泡 10h, 表面即产生腐蚀, 形成一层黄膜, 溶液中有黄色腐蚀产物沉淀; 在蒸馏水中试样表面出现均匀分布的腐蚀点. 浸泡 150 h 溶液中有较多的絮状黄色腐蚀产物, 摇动试样时, 腐蚀产物全部脱落, 试样光亮; 在蒸馏水中试样表面腐蚀产物为棕红色, 紧密附着在试样上.

浸泡试验后的力学性能与原始值之差见表 3. 在 3 种介质中试验后的拉伸、冲击断口相似, 断口边缘都有粘接相的腐蚀(图 3).

常温下, 在 3 种介质中试验 3840h 后, 钨合金表层和内部氢含量无明显变化.

Table 3 Influence of immersion medium and duration on mechanical properties of tungalloy

test medium	test duration/h	tensile strength/MPa	percentage elongation/%	percentage reduction of area/%	impact elasticity $[\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}]$
3% NaCl	480	-33	3.7	0	49.0
	1200	12	-1.9	-1.5	47.3
	1944	42	-4.3	-4.0	47.3
	3168	43	-5.6	-4.8	33.5
	3840	45	-3.9	-5.9	35.0
0.1% H_2SO_3	480	30	1.2	0	51.5
	1200	-19	0.2	-0.7	35.5
	1944	35	-2.0	-5.0	44.0
	3168	58	-4.2	-4.6	40.3
	3840	32	-3.5	-3.9	38.5
distilled water	480	98	-0.7	-7.4	45.0
	1200	-4	-5.3	-7.6	40.0
	1944	12	-5.4	-9.8	35.7
	3168	-12	-6.7	-7	30.0
	3840	26	-5.6	-11	32.0

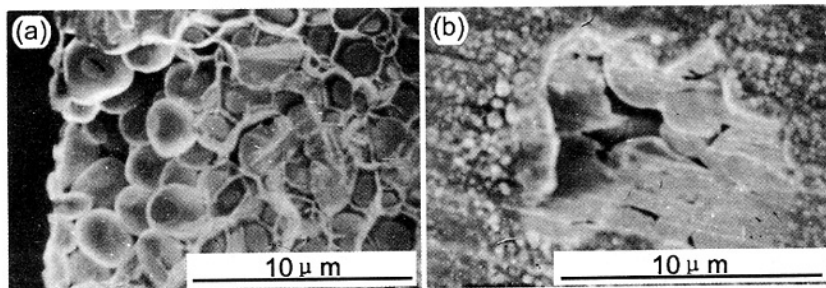


Fig.3 The fractographs(a) and surface corrosion appearance(b) of tungalloy immersed in distilled water

浸泡腐蚀试验分别模拟加速了江津站和万宁站的试验条件,从试验结果看,在3% NaCl水溶液和0.1% H₂SO₃水溶液中浸泡腐蚀试验的钨合金表现出力学性能不断下降的规律,与自然环境试验的结果略有差别。这是因为在浸泡腐蚀试验中,腐蚀产物溶于介质中,介质沿着腐蚀产生的缝隙浸入材料内部,不断产生腐蚀,从而使其力学性能不断下降。值得注意的是在蒸馏水中的钨合金的塑性下降幅度比在3% NaCl水溶液和0.1% H₂SO₃水溶液中的下降幅度都大。其原因主要是:在蒸馏水中,钨合金的粘接相的腐蚀产物塞积于试样的腐蚀部位,阻碍了钨合金的塑性变形;而在3% NaCl和0.1% H₂SO₃溶液中的腐蚀产物溶于介质中,在腐蚀部位形成空隙,减小了材料塑性变形的阻力。由于粘接相的腐蚀而形成的表面缺陷,使得无缺口冲击样的冲击韧性产生了较大幅度的下降。但腐蚀使表面应力释放,使强度约有升高。

在3种介质中的试验样品断口形貌特征与自然环境试验的相同,同样表现出粘接相腐蚀的现象。即使经过3840h的浸泡试验,从断口上看到其腐蚀深度仍在100μm之内,仍然是很浅的,再次证明了钨合金材料具有较强的耐蚀性。

在浸泡试验中,虽然材料产生了腐蚀,但氢含量没有明显的变化。说明腐蚀不能使该材料的氢含量增加,即不会产生腐蚀性氢脆。

综上所述,在自然环境中钨合金材料有粘接相腐蚀的趋势,且在酸性环境中的腐蚀更严重一些。粘接相的腐蚀使其力学性能有下降的可能,但腐蚀不会造成氢脆。在库内大气环境下,钨合金的腐蚀是很有限的,也是很缓慢的,对其力学性能的影响十分微

弱。在流动的液态腐蚀介质中使用钨合金材料时须特别注意其腐蚀,因为当腐蚀产物溶于介质中时,从材料上很可能看不到腐蚀的痕迹,但材料因腐蚀其力学性能可能已下降了很多。

4 结论

(1)钨合金材料有较强的抗腐蚀能力,在大气环境下的宏观腐蚀形态表现为均匀分布的点蚀,微观腐蚀形态表现为粘接相的腐蚀,且在酸性环境中的腐蚀倾向更大一些。

(2)钨合金材料粘接相的腐蚀使其力学性能有下降的趋势,主要是塑性下降,但腐蚀不会造成氢脆。

(3)在库内大气环境下,钨合金的腐蚀是很有限的,也是很缓慢的,对其力学性能的影响十分微弱。

(4)在流动的液态腐蚀介质中使用钨合金材料时须特别注意其腐蚀对力学性能的危害。

参考文献:

- [1] Shi H G, Qi Z W, Guo Z J, et al. The effect of tungalloy capability for forging distortion[J]. *Weapon Mater. Sci. Eng.*, 1998, (4):3 (史洪刚,齐志望,郭志俊等.锻造变形对钨合金材料性能的影响[J].*兵器材料科学与工程*, 1998, (4):3)
- [2] Zhang T Y. Research of mechanism for vacuum heat treatment of tungalloy [J]. *Weapon Mater. Sci. Eng.*, 1990, (3):19 (张云廷.钨合金真空热处理机理探讨[J].*兵器材料科学与工程*, 1990, (3):19)
- [3] Yang Z Y, Wang F C, Li S K. Research of gap effect and rupture character of 93W with static tension load[J]. *Weapon Mater. Sci. Eng.*, 1998, (5):24 (杨卓越,王富耻,李树奎.静拉伸载荷下93W合金缺口效应和断裂特征研究[J].*兵器材料科学与工程*, 1998, (5):24)

CORROSION PROPERTIES OF HIGH GRAVITY TUNGALLOY

LUO Tianyuan, YU Shuhua, YIN Ming, ZHANG Lunwu, WEN Bangwei

(No. 59 Institute of Ordnance Industry, The Research Center of Natural Environmental Test for Defense Industry, Chongqing 400039)

Abstract: By immersion test, natural environmental test(storage test, exposure test)of the high gravity tungalloy at Jiangjin and Wanning test station, and mechanical capability test and SEM fractograph analysis of tungalloy after test, the following results were gained. Tungalloy has good capability of corrosion prevention. Bonding phase of tungalloy has corrosion inclination in natural environments and trend of plasticity drop is resulted.

Key words: tungalloy, corrosion, mechanical properties