

材料应用

铜合金截止阀密封失效原因分析

韩茂盛¹, 罗 皓¹, 刘乐乐¹, 张云浩^{1,2}, 潘恒沛¹

(1. 中国船舶重工集团公司第七二五研究所, 河南 洛阳 471023; 2. 国家新材料生产应用示范平台(先进海工与高技术船舶材料), 河南 洛阳 471023)

摘 要:通过化学成分检测、室温力学性能分析以及金相组织观察、形貌观察、腐蚀产物分析等方法,分析了铜合金截止阀阀瓣密封腐蚀的原因。结果表明,截止阀阀瓣成分、组织及性能均满足标准要求,截止阀阀瓣密封面腐蚀由脱成分腐蚀、冲刷以及缝隙腐蚀的共同作用造成,管路海水泥沙较多促进了缝隙的出现并增加冲刷力度,加速腐蚀过程。

关键词:海水管路; 阀门; 腐蚀; 失效分析

中图分类号: TG172

文献标识码: A

Failure Analysis of Copper Alloy Globe Valve

HAN Maosheng¹, LUO Hao¹, LIU Lele¹, ZHANG Yunhao^{1,2}, PAN Hengpei¹

(1. Luoyang Ship Material Research Institute, Luoyang 471023, China; 2. National New Material Production and Application Demonstration Platform (Advanced Marine Engineering and High-tech Ship Materials), Luoyang 471023, China)

Abstract: The causes of titanium alloy valve corrosion were analyzed by means of chemical composition, mechanical property analysis, metallographic structure observation, macro and micro morphology observation and corrosion products analysis. The results showed that the composition and structure of globe valve disc could meet the design requirements. Corrosion on sealing surface of globe valve disc was caused by the combined action of decomposition corrosion, erosion and crevice corrosion. Large amount of seawater and sediment in pipelines could promote the appearance of crevices and increase the scouring intensity, which would accelerate the corrosion process.

Keywords: seawater pipe; valve; corrosion; failure analysis

阀门是管路系统中重要的工作元件,对于保证动力装置、辅助机械和设备的正常运行具有至关重要的作用^[1]。其中,海水管路中的阀门工作环境恶劣,长期处于潮湿、高盐、泥沙、污水等环境中,造成阀门使用寿命降低或功能失效。某船在航行过程中发现多处喷淋系统漏水,经查发现是该系统中铜合金截止阀阀瓣发生腐蚀,阀瓣与阀座密封不严导致管路喷淋系统漏水,截止密封示意图见图 1。该系统阀门投入使用不到 3 年,已发生多处类似情况,为查明铜合金截止阀

密封失效原因,本研究将对从现场取回的一处截止阀阀瓣进行第三方失效分析。

1 分析方法及结果

1.1 理化检测

1.1.1 化学成分

用钻床从阀瓣未腐蚀区域取化学屑样,采用 ICP 全谱直读等离子体发射光谱仪进行化学成

收稿日期:2020-07-01

作者简介:韩茂盛,男,1987 年生,硕士,主要从事铜镍合金成型、防腐等研发工作。

分检测,并与 GB/T 1176—2013《铸造铜及铜合金》中 ZCuSn5Pb5Zn5 牌号成分进行对比。结果见表 1。从表 1 可以看出,阀瓣化学成分满足订货标准 GB/T 1176—2013 的要求。

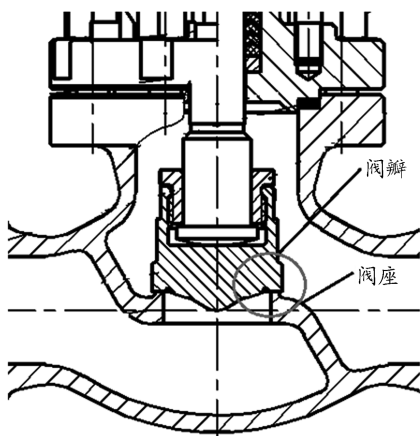


图 1 截止阀密封示意图

Fig. 1 Seal diagram of stop valve

表 1 化学成分检测结果

名称	Sn	Zn	Pb	Cu	Fe
截止阀阀瓣	4.90	4.24	4.79	86.09	<0.010
	4.0~	4.0~	4.0~		
GB/T 1176—2013				余量	—
	6.0	6.0	6.0		

1.1.2 力学性能分析

在截止阀阀瓣上切取 $\phi 11\text{ mm} \times 60\text{ mm}$ 圆拉试样,选取 Instron5982 10 kN 拉伸试验机进行室温力学性能测试,检测结果见表 2。从表 2 可以发现,截止阀阀瓣的相关拉伸性能均满足 GB/T 1176—2013 对 ZCuSn5Pb5Zn5 的屈服强度、拉伸强度以及伸长率的要求。

采用 CV-430DAT 维氏硬度计,分别对截止阀阀瓣密封面已腐蚀掉区域附近和未腐蚀掉区域进行显微硬度测试,测试载荷为 300 g,硬度值表示为 HV0.3,显微硬度结果见表 3。可以看出,已腐蚀掉区域附近与相似位置未腐蚀掉区域的显微硬度值无明显差异。

表 2 室温拉伸性能

Table 2 Tensile properties at room temperature

名称	$R_{p0.2}/\text{MPa}$	R_m/MPa	$A/\%$
截止阀阀瓣	127	295	41
GB/T 1176—2013	≥ 90	≥ 200	≥ 13

表 3 显微硬度

Table 3 Micro hardness results kg/mm^2

位置	1	2	3	均值
已腐蚀掉区域附近	111	110	108	109
未腐蚀掉区域	116	111	107	111

1.2 金相组织分析

图 2 为截止阀阀瓣密封面形貌,采用 ZEISS Observer Z1.m 金相显微镜对密封面部位腐蚀区域分别进行抛光态和侵蚀态金相组织观察。

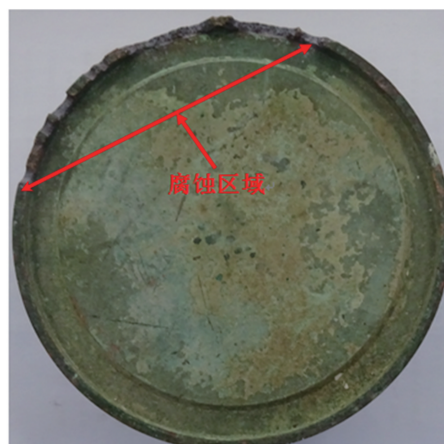
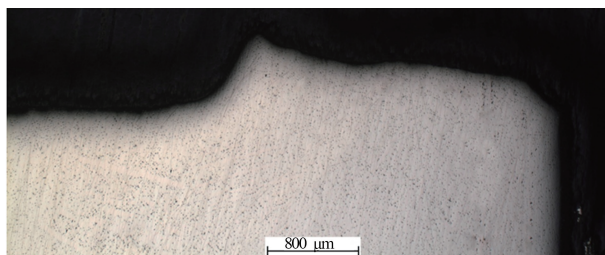


图 2 截止阀阀瓣密封面

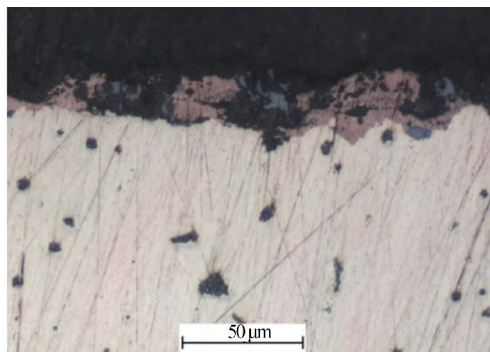
Fig. 2 Globe valve disc seal surface

1.2.1 抛光态观察

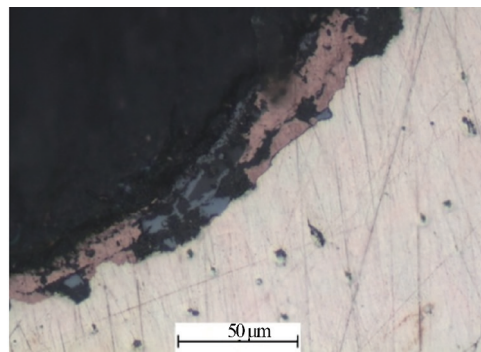
图 3(a)为腐蚀掉落区域截面整体抛光态的金相组织。从图中可以看出,在阀瓣的基体上弥散分布大量的点状颗粒,整个基体形貌中没有发现如显微疏松等冶金缺陷。对图 3(a)中腐蚀掉落区域进行放大观察,整个区域均有腐蚀产物覆盖,脱成分区域与腐蚀产物伴生存在,形貌见图 3(b)。对没有腐蚀的部分进行放大观察,同样发现有腐蚀产物覆盖现象,且局部存在脱成分腐蚀导致的红色区域,脱成分区域与腐蚀产物伴生存在,与腐蚀掉落的部分表面金相组织基本一致,但是能够看出,相较于发生腐蚀掉落的部分,此区域发生脱成分现象的区域比较小,具体形貌见图 3(c)。



(a) 腐蚀掉落区域截面整体抛光态



(b) 腐蚀掉落区域截面抛光态形貌



(c) 未发现腐蚀掉落区域抛光态形貌

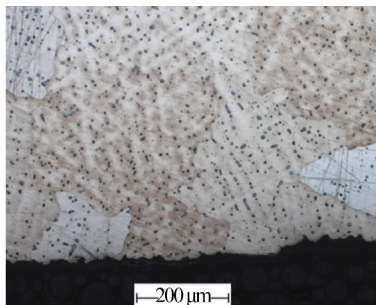
图 3 抛光态金相组织形貌

Fig. 3 Morphology of metallographic structure

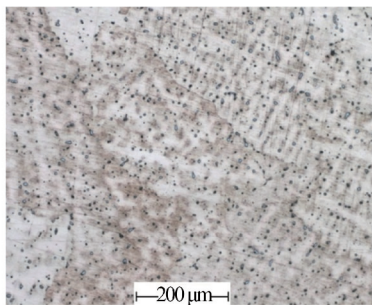
1.2.2 侵蚀态观察

将抛光态试样用硝酸铁酒精溶液侵蚀, 观察发现, 发生腐蚀掉落区域表面以及远离表面和未发生腐蚀掉落区域的表面的金相组织均为枝晶

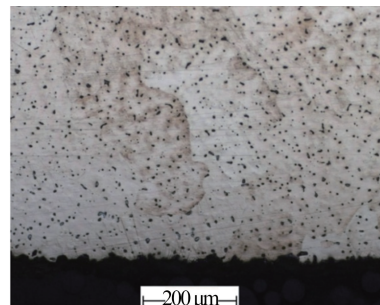
状的 α -Cu 基体+弥散分布的 Pb 相, 形貌见图 4。另外, 经侵蚀后均未发现表面与腐蚀产物伴生附着的脱成分区域, 可以推断脱成分区域与基体组织结合强度较低, 腐蚀后均已脱落。



(a) 腐蚀掉落区域表面形貌



(b) 腐蚀掉落区域远离表面形貌



(c) 未腐蚀掉落区域形貌

图 4 侵蚀态形貌

Fig. 4 Eroded morphologies

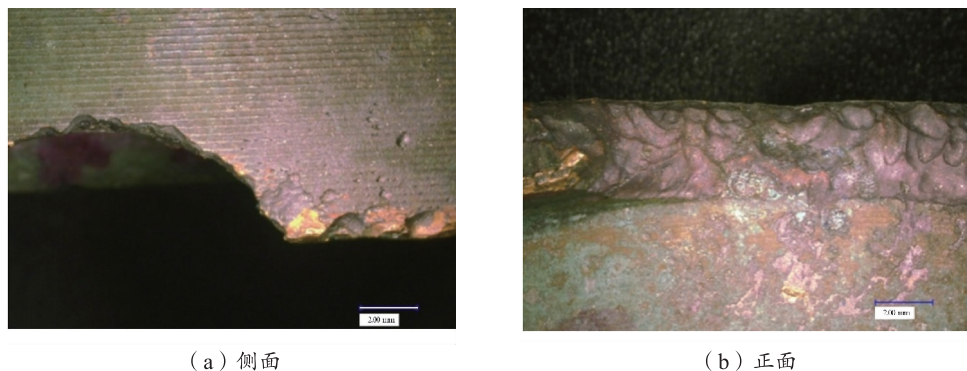
1.3 形貌观察及腐蚀产物分析

1.3.1 宏观形貌观察

从图 2 可以看出, 截止阀阀瓣外表面大部分区域呈青绿色, 阀瓣密封面明显腐蚀减薄区域整体呈灰色, 局部有金属光泽, 该明显腐蚀减薄区域弧长 120 mm 左右, 约占阀瓣密封面外圆周长的 30%, 密封面最大腐蚀深度约 4~5 mm。

采用 KEYENCE VHX-600E 显微镜对阀瓣的腐蚀部位进行宏观形貌观察, 形貌见图 5。在

阀瓣腐蚀区域的侧面可以发现, 最大腐蚀深度约 4.5 mm, 阀瓣密封面的外表面存在多个不同大小的腐蚀坑, 腐蚀坑内可观察到较为明显的金属光泽, 可推测腐蚀可能优先从阀瓣密封面外表面发生, 具体形貌见图 5(a); 对阀瓣腐蚀部位的正面进行观察, 部分区域可观察到金属光泽, 均为未腐蚀缺失的凸起部位, 凹陷区域大部分为青灰色, 底部有大小不一的凹坑, 坑底较为光滑, 局部可观察到紫红色, 具体形貌见图 5(b)。



(a) 侧面

(b) 正面

图 5 截止阀阀瓣腐蚀区域形貌

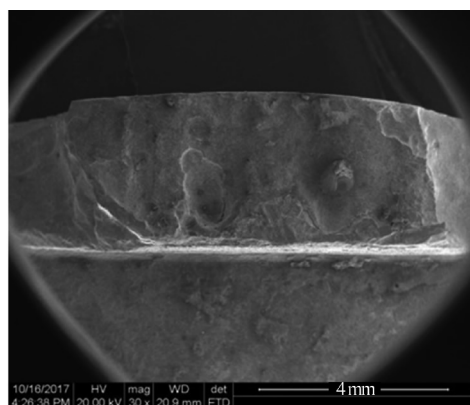
Fig. 5 Morphologies of corrosion zone of globe valve

1.3.2 微观形貌观察

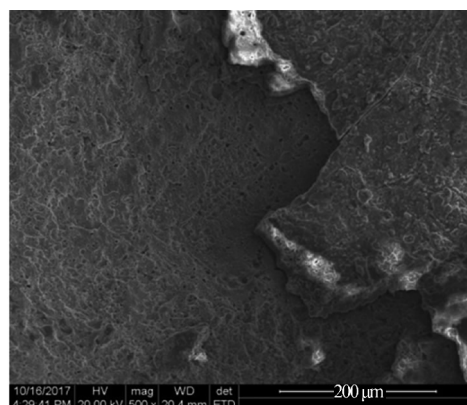
将阀瓣发生腐蚀的部位放进 FEI Quanta 650FEG 场发射环境,采用扫描电子显微镜对其进行微观形貌观察。腐蚀区域低倍形貌见图 6(a)。将其进一步放大观察,表面存在不同大小的凹坑,整个表面被腐蚀产物所覆盖,部分区域腐蚀产物可观察到龟裂现象,形貌见图 6(b);继续放大,可观察到腐蚀产物表面存在近似均匀分

布的凹坑,形貌见图 6(c)。

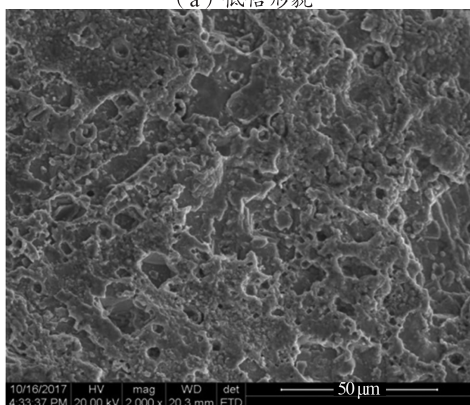
对宏观观察时存在金属光泽的区域进行放大观察,可发现该区域局部边缘较为平整且存在摩擦痕迹,放大观察,发现具有金属光泽的区域表面存在大量凹坑,凹坑大小和分布与腐蚀产物覆盖表面观察到的凹坑基本一致,另外,部分凹坑内部观察到仍有颗粒物残留,可推断凹坑为该种颗粒脱落后形成,形貌见图 6(d)。



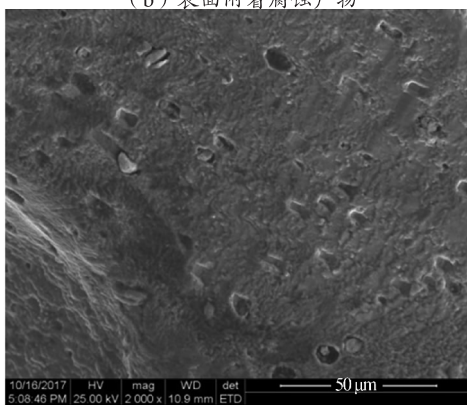
(a) 低倍形貌



(b) 表面附着腐蚀产物



(c) 腐蚀产物凹坑形貌



(d) 金属光泽区域

图 6 截止阀阀瓣腐蚀部位形貌

Fig. 6 Morphologies of corrosion zone of globe valve

表 4 所示为表面附着腐蚀产物的能谱分析结果,其中腐蚀性元素 Cl、S 含量较高,此外还含有较高 O 元素,腐蚀产物为氧化物和氯化物。

对具有金属光泽的区域中无凹坑区域以及凹坑内的颗粒物分别进行能谱分析,能谱分析结果见表 5 和表 6。由表 5 可知,无凹坑的金属光泽区除含有少量 C、O 外,与 ZCuSn5Pb5Zn5 化学成分相比,主要差异为不含 Pb 元素,其它元素含量基本一致,未发现 S、Cl 等腐蚀性元素。由表 6 可知,凹坑内颗粒含 Pb 量较高,此外腐蚀性元素 Cl 含量也明显高于其它区域。

表 4 表面附着腐蚀产物能谱分析结果

Table 4 Energy dispersion spectrum of corrosion products attached on the surface %		
元素	<i>w</i>	<i>x</i>
C	8.47	24.18
O	14.06	30.13
Mg	1.16	1.63
Al	0.59	0.75
Si	1.23	1.50
S	2.16	2.31
Pb	2.50	0.41
Cl	8.17	7.91
Sn	9.67	2.79
Ca	1.00	0.86
Fe	0.60	0.37
Cu	46.67	25.19
Zn	3.71	1.95

表 5 金属光泽区域能谱分析结果

Table 5 Energy dispersion spectrum results of metallic luster region %		
元素	<i>w</i>	<i>x</i>
C	8.04	30.08
O	3.20	9.00
Sn	5.69	2.15
Ca	0.31	0.35
Cu	78.18	55.28
Zn	4.58	3.15

表 6 金属光泽区域凹坑内颗粒能谱分析结果

Table 6 Energy dispersion spectrum of particles in pits in metallic luster region %		
元素	<i>w</i>	<i>x</i>
C	14.94	50.52
O	5.04	12.79
Cl	12.84	14.71
Cu	19.86	12.70
Pb	47.33	9.28

2 分析与讨论

由理化分析可知,截止阀阀瓣化学成分、室温力学性能皆能满足标准的要求,微观组织均匀正常。

由金相组织分析发现,阀瓣整个腐蚀掉落区域均有腐蚀产物覆盖,脱成分区域与腐蚀产物伴生存在。密封面上出现这么严重的局部破坏不是单一某种腐蚀类型能够形成的。首先排除自然腐蚀的主因,因为自然腐蚀量较低,而且腐蚀分布较为均匀,而该阀瓣局部破坏严重。其次排除电偶腐蚀,通过分析可知,材质成分基本为符合国标的铸态青铜,显微组织也较均匀,不会出现明显电位差。电偶腐蚀需要同时具备电子通路、离子通路和电解液。这种情况下,即使某个位置发生电偶腐蚀,一旦腐蚀掉接触部位,该部位电子通路断开,则电偶腐蚀会转移到其它接触的部位。据此模式,宏观电偶腐蚀会在密封面全周分布,而该阀瓣只有局部发生腐蚀掉落,与电偶腐蚀现象不符。

从宏观形貌来看,阀瓣密封面局部腐蚀形貌宏观坡口较大,纵向深度局部达到 4.5 mm,放大后可见光滑但是深浅不一的坑,断面没有看到腐蚀产物堆积,腐蚀产物极少,部分位置可见金属基体和表面氧化膜,这是典型的冲刷腐蚀形态。截止阀的阀瓣部位在开启和关闭的过程中,阀瓣密封面与底座之间通路比较小,介质通过时的流动速率增大,从而导致阀瓣的密封面发生腐蚀失效。

在截止阀的阀瓣密封面中部可发现较浅的

腐蚀坑(见图7),此处密封面处于腐蚀初期,尚未丧失密封能力,这是缝隙腐蚀的典型特征。缝隙腐蚀主要因内、外部氧浓差极化所致,腐蚀形貌一般在缝隙内部发生且形成坑洞。当缝隙增大时,氧供给充分,则缝隙腐蚀停止^[2-4]。因此,分析认为,截止阀密封面在破坏初期满足缝隙腐蚀条件,发生了缝隙腐蚀。



图7 密封面中间部位腐蚀破损

Fig. 7 The corroded and damaged part in the middle of sealing surface

综上分析,认为截止阀密封面密封时必然存在缝隙,伴随着自然腐蚀和海水中的泥沙附着,缝隙尺度达到发生缝隙腐蚀的范围,进而发生缝隙腐蚀。铜合金的耐腐蚀性主要依靠其表面的钝化膜,然而缝隙内部缺少氧供给,导致钝化膜无法形成,因此缝隙腐蚀对密封面内表面会造成持续的腐蚀破坏,直至缝隙过大,氧供给充足。截

止阀在后期使用中开关时,高速高压力的海水介质会对阀瓣密封面形成强烈的冲刷腐蚀,进而加速密封面的破坏。在现场也观察到管路内阀件内表面含泥沙较多,这有利于缝隙的形成,同时也会提高冲刷腐蚀的强度。

3 结论

(1)截止阀阀瓣材料化学成分、力学性能符合 GB/T 1176—2013《铸造铜及铜合金》对铸造锡青铜 ZCuSn5Pb5Zn5 的要求,截止阀阀瓣为铸态,金相组织为枝晶状的 α -Cu 基体+弥散分布的 Pb 相,金相组织正常均匀,无缺陷。

(2)截止阀阀瓣密封面腐蚀由脱成分腐蚀、冲刷以及缝隙腐蚀的共同作用造成。

(3)海水介质中含有较多泥沙,促进了缝隙的出现并增加冲刷力度,加速腐蚀过程。

参考文献:

- [1] 丁振斌,王勇. 海水管路阀件缝隙腐蚀机理分析及防护[J]. 腐蚀研究,2015,29(6):52-54.
- [2] 杨德钧,沈卓身. 金属腐蚀学[M]. 北京:冶金工业出版社,1999:297-310.
- [3] 朱相荣. 金属材料的海洋腐蚀与防护[M]. 北京:国防工业出版社,1999:332-346.
- [4] 叶明生,孙勇. 缝隙内滞留腐蚀产物对腐蚀过程的加剧作用[J]. 化工装备技,2004,25(3):62-65.