

文章编号:1006-3471(2003)04-0422-06

Cu-Ni 合金在 NaCl 溶液中的孔蚀特性

李杰¹, 牛焱², 宋诗哲^{*1,2}

(1. 天津大学材料学院, 天津 300072; 2. 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110016)

摘要: 采用慢速电位扫描法和电位台阶计时电流法分别研究铸态铜镍合金以及由机械合金化方法制备的纳米晶铜镍合金于不同浓度 NaCl 溶液中的孔蚀特性. 讨论含 Ni 量, Cl^- 浓度等因素对合金孔蚀敏感性的影响, 探讨了不同结构合金的孔蚀发展.

关键词: 铜镍合金; 纳米晶; 孔蚀; 孔蚀敏感性

中图分类号: TG 171

文献标识码: A

采用机械合金化方法可以制得晶粒尺寸为纳米级的 Cu-Ni 合金. 与铸态合金相比, 此种合金晶粒极细, 位错数量增多. 曹中秋, 牛焱等研究了晶粒细化对 Cu-Ni 合金高温氧化行为的影响^[1,2], 结果表明, 较之铸态合金, 纳米晶合金的耐高温氧化性能大大提高. A. Barbucci 等^[3]研究了纳米晶 Cu-10Ni 合金在不同浓度 NaCl 溶液中的孔蚀特性, 并与同等 Ni 含量的铸态合金相比较. 结果表明, 纳米晶合金的孔蚀敏感性较高. I. Milosev 等^[4]研究了铸态 Cu-xNi ($x = 10 \sim 40 \text{ wt } \%$) 合金在不同浓度 NaCl 溶液中的孔蚀特性, 讨论了 Cl^- 浓度与含 Ni 量不同的 Cu-Ni 合金孔蚀电位之间的关系. 本文研究纳米晶及铸态 Cu-50/60Ni 合金在 $0.01 \sim 0.6 \text{ mol/L}$ NaCl 溶液中的孔蚀特性, 讨论含 Ni 量, Cl^- 浓度等因素对合金孔蚀敏感性的影响以及孔蚀的发展状况.

1 实验方法

1.1 研究体系

研究介质为 $0.01 \sim 0.6 \text{ mol/L}$ NaCl 溶液, 用分析纯试剂和蒸馏水配制. Cu-Ni 合金试样由中科院金属研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室提供, 共 4 种, 其中铸态合金采用纯金属原料经非自耗电弧炉反复熔炼, 800 °C 真空退火 24 h, 其平均晶粒尺寸约为 $50 \sim 100 \mu\text{m}$. 纳米晶合金用机械合金化方法制备, 将纯铜粉和镍粉与不锈钢球按比例混合, 在行星式球磨机上球磨, 热压, 退火而成. 球磨后的平均晶粒尺寸为 10 nm, 热压后平均晶粒尺寸为 30 nm, 退火后

收稿日期: 2003-01-21, 修订日期: 2003-03-14

* 通讯联系人, Tel: (86-22) 27407338, E-mail: szsong@tju.edu.cn

国家自然科学基金(59871050)资助

为 70 nm. 试样成分及代号见表 1.

表 1 各种 Cu-Ni 合金试样成份及其代号

Tab. 1 Compositions of various Cu-Ni alloy samples and their codes

Sample	Code	Cu/ at %	Ni/ at %
Nanocrystalline Cu-50Ni	MA5	50.4	49.6
Nanocrystalline Cu-60Ni	MA6	39.4	60.6
Cast Cu-50Ni	CA5	49.8	50.2
Cast Cu-60Ni	CA6	39.4	60.6

用线切割技术从块材上切取长方体形试样,以环氧树脂封装,工作面积约为 0.7 cm^2 , 水砂纸逐级打磨至 600 #, 蒸馏水冲洗, 无水乙醇脱水, 再次冲洗, 冷风吹干后, 置于干燥器内 24 h 备用.

采用三电极测试体系, 辅助电极为铂片, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 文中所测定的电位均相对于饱和甘汞电极.

1.2 测试方法

动电位极化曲线和电位台阶计时电流法的测试仪器为 ZF-3 恒电位仪, ZF-4 信号发生器, ZF-10 数据采集存储器.

动电位极化曲线: 线性电位扫描, 从腐蚀电位开始阳极极化, 扫描速率为 20 mV/min .

电位台阶计时电流法: 从腐蚀电位线性极化至某一极化电位 (用 E_p 表示), 恒定 10 min, 记录 E_p 时的 $i \sim t$ 响应, 之后逐次增加电位 40 mV 或 50 mV, 经极化 10 min 后再进行下一次测定, 直至极化电流迅速增加, 钝化膜完全破坏为止.

电化学阻抗谱 (EIS) 测定: 测定试样于不同极化电位 E_p 下的阻抗谱. 测试系统由 PARSTAT 2263 电化学测试系统 (PerkinElmer 公司) 和 Powersuite 控制软件包组成. 2263 通过 USB 接口与微机连接. 施加的正弦电位幅度为 10 mV, 频率扫描范围 50 mHz-50 kHz, 对数扫频, 依次测定 40 个频率点下的数据.

2 结果与讨论

2.1 Cu-Ni 合金孔蚀敏感性研究

图 1 示出 MA6 试样的阳极极化曲线, 表明

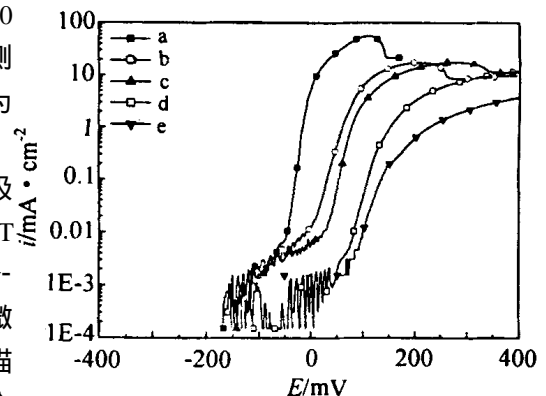


图 1 NaCl 溶液中 MA6 的极化曲线

Fig. 1 Polarization curves of the MA6 in NaCl solution NaCl, Concentration/ mol L^{-1} : a) 0.6, b) 0.1, c) 0.05, e) 0.01

MA6 在所研究的 Cl^- 浓度范围内出现孔蚀特征,观察到试样表面出现蚀坑.表 1 中的其余 3 种合金试样亦均有类似现象出现.

可根据极化曲线确定合金试样的孔蚀电位 E_b ,图 2 给出 E_b 随 Cl^- 浓度的变化.

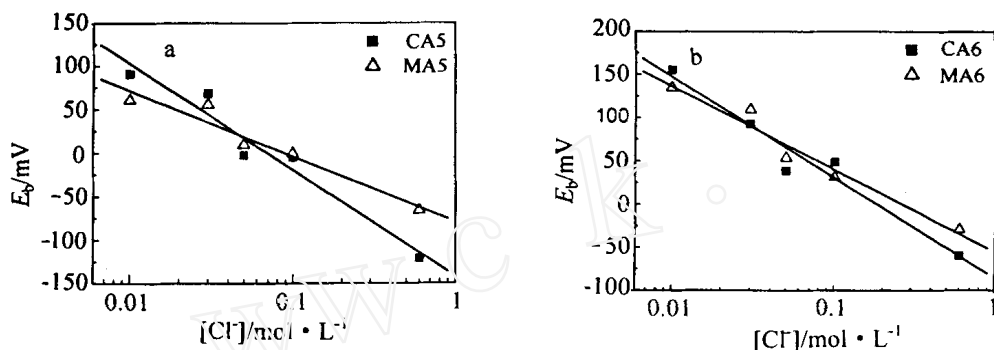


图 2 Cu-Ni 合金的孔蚀电位 E_b 随溶液中 Cl^- 浓度变化关系

Fig. 2 The passive breakdown potential E_b of Cu-Ni alloys dependence on the chloride concentration in solution

如图可见,在低 Cl^- 浓度(0.05, 0.01 mol/L)下,两种合金试样的 E_b 值基本相同;高 Cl^- 浓度(0.6, 0.1 mol/L)时,纳米晶试样的 E_b 比铸态试样的 E_b 略正. E_b 与 $\lg[\text{Cl}^-]$ 大致成直线关系,拟合结果见表 2.

表 2 E_b /mV 与 Cl^- 浓度/mol L^{-1} 之间关系

Tab. 1 Variation of the E_b with concentration of Cl^- in solution

Sample	E_b /mV = a + b lg([Cl^-]/mol L^{-1})	R
CA6	- 86 - 117 lg[Cl^-]	0.98
MA6	- 56 - 96 lg[Cl^-]	0.97
CA5	- 141 - 123 lg[Cl^-]	0.97
MA5	- 79 - 75 lg[Cl^-]	0.97

2.2 不同结构 Cu-Ni 合金孔蚀发展研究

由电位台阶法测定 CA6 和 MA6 两种试样在 0.1 mol/L NaCl 溶液中不同极化电位下的 $i \sim t$ 响应曲线.结果如图 3 所示.如图可见,在较低的极化电位(0 mV, 40 mV)下,CA6 的电流响应大于 MA6 的电流响应;随着电位增加(80 mV),MA6 的电流响应快速增大,大于相应的 CA6 的电流值.

为简化分析,对 $i \sim t$ 曲线进行数值积分,并以所得电量值 Q 表征试样孔蚀的发展程度.

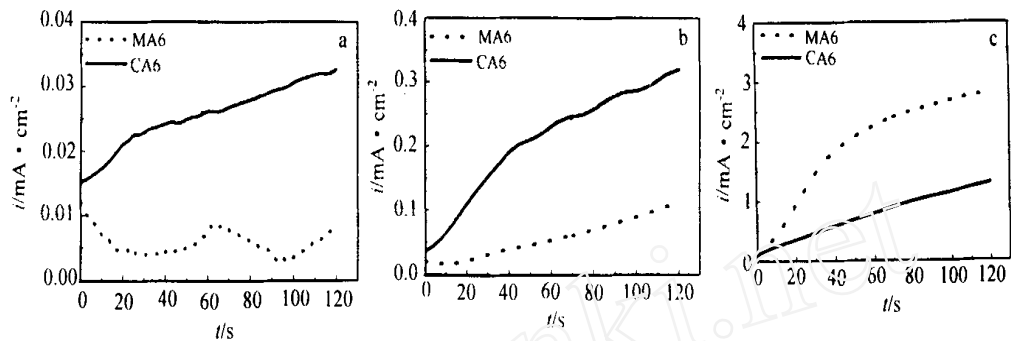


图3 CA6和MA6在0.1 mol/L NaCl溶液中于不同 E_p 下 $i \sim t$ 曲线

Fig. 3 Potentiostatic response of CA6 and MA6 in 0.1 mol/L NaCl solutions at different E_p /mV: a) 0, b) 40, c) 80

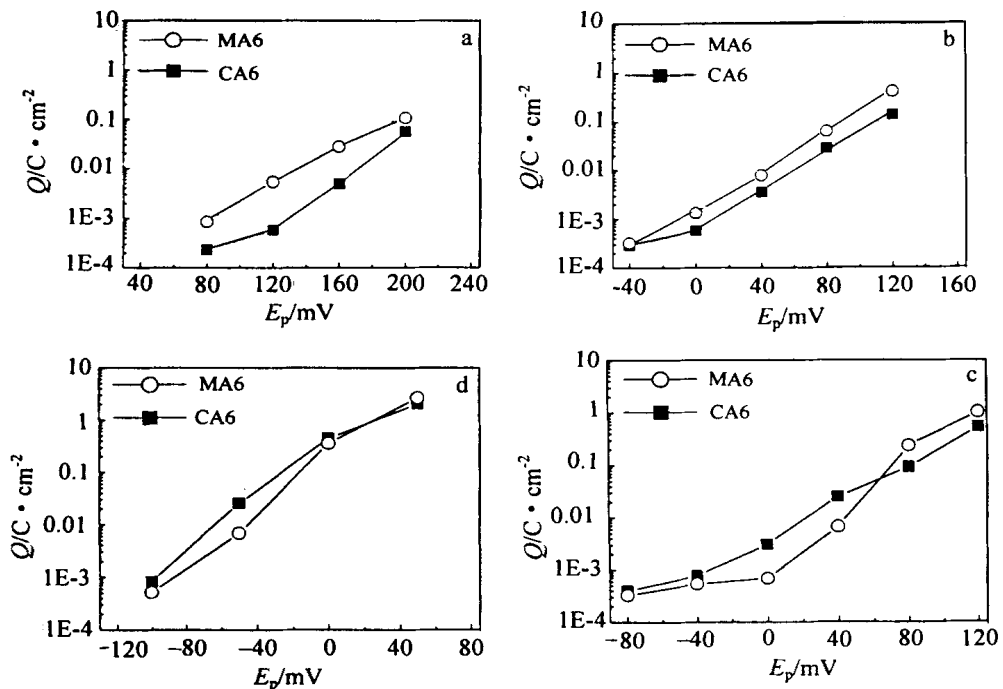


图4 CA6和MA6于不同浓度NaCl溶液中 Q 随 E_p 的变化关系

Fig. 4 Variation of the Q with E_p for CA6 and MA6 in NaCl solutions at different concentration/mol L^{-1} : a) 0.01, b) 0.05, c) 0.1, d) 0.6

图4示出不同 Cl^- 浓度下的 Q 随 E_p 变化关系. 如图可见, 在低的 Cl^- 浓度(0.05, 0.01 mol/L), 相应的 Q 值 MA6 较 CA6 为大, 表明前者孔蚀发展迅速. 提高 Cl^- 浓度(0.6, 0.1 mol/L),

则当 E_p 较小时, CA6 的 Q 值比 MA6 的高; 但如 $E_p > E_b$ (此时的 E_b 值可由图 2(b) 于指定的 Cl^- 浓度给出), 则因 MA6 试样表面形成蚀孔 Q 值迅速增大, 其原因可能是, 与铸态合金相比, 由于纳米晶金试样的晶界数量以及位错均相应明显增多, 其孔蚀发展的阻力相对较小, 所以孔蚀速率比铸态合金的更大。

图 5 和图 6 分别为 CA6 和 MA6 在 0.6 mol/L NaCl 溶液中于不同极化电位下的阻抗谱。如图所见, 当 $E_p = -100$ mV 时 MA6 的阻抗谱呈现钝态, 而 CA6 的阻抗谱则出现感抗弧, 表明试样发生孔蚀; $E_p = 0$ mV 时, MA6 的阻抗谱也表现出孔蚀特征; 而在 $E_p = 100$ mV 下, 两者阻抗基本相近, 表明 MA6 的孔蚀发展速度很快。

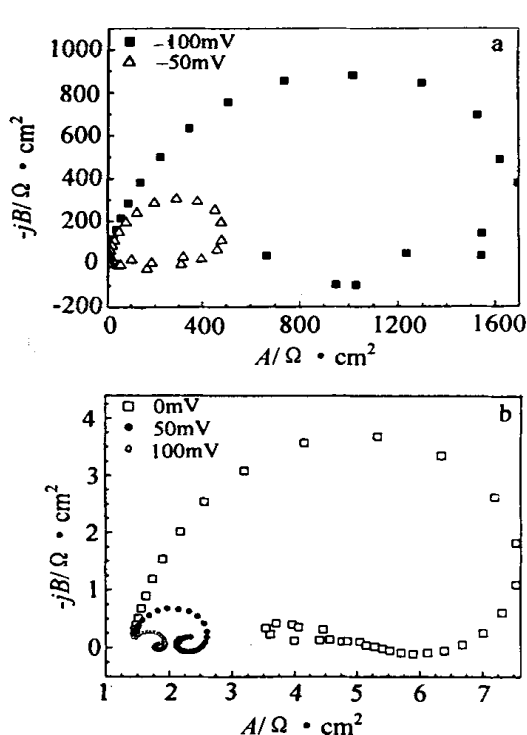


图 5 0.6 mol/L NaCl 溶液中 CA6 于不同极化电位下的 EIS

Fig. 5 The EIS of CA6 at different potentials in 0.6 mol/L NaCl solutions

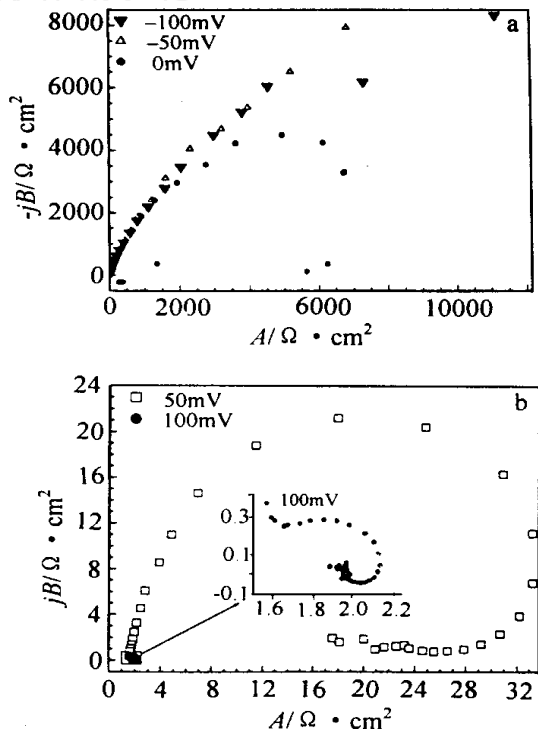


图 6 0.6 mol/L NaCl 溶液中 MA6 于不同极化电位下的 EIS

Fig. 6 EIS of MA6 at different potentials in 0.6 mol/L NaCl solutions

3 结 论

1) 铸态 Cu-50/60 Ni 合金和纳米晶 Cu-50/60 Ni 合金在 NaCl 溶中 (0.01 ~ 0.6 mol/L) 发生孔蚀。

2) 在相同 Cl^- 浓度下, 同种结构的合金, Cu-50Ni 较 Cu-60Ni 的孔蚀敏感性大。在低 Cl^- 浓

度下,纳米晶合金和铸态合金试样的 E_b 值大致相近;在高 Cl^- 浓度下,纳米晶合金的 E_b 值略正于铸态合金.

3) 不同结构的 Cu-Ni 合金孔蚀发展不同. 一旦形成孔蚀,纳米晶合金的孔蚀发展速度大于铸态合金.

Pitting Characteristics of Cu-50/60Ni Alloys in NaCl Solution

LI Jie¹, NIU Yan², SONG Shi-zhe^{*1,2}

(1. Material college, Tianjin University, Tianjin 300072, China,

2. State Key Laboratory for Corrosion and Protection Shenyang, Shenyang 110016, China)

Abstract: The pitting behavior of nanocrystalline Cu-50/60Ni and cast Cu-50/60Ni alloys in different concentration of NaCl solutions has been investigated using various electrochemical methods. A logarithmic dependence of the passive breakdown potential (E_b), which is established using dynamic potential scan technic, on the chloride concentration was obtained for both alloys. The study on pitting propagation of both alloys was carried out using potential step chronocurrent method. As long as pits initiate on both alloys, the pits on nanocrystalline Cu-Ni alloys develop faster than those on cast alloys.

Key words: Nanocrystalline, Cu-Ni alloy, Pitting corrosion pitting susceptibility

References:

- [1] Qiu CZ, Niu Y, Gesmundo F. The air oxidation of Cu-50Ni and Cu-70Ni alloys at 800 [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2001, 11(4): 494 ~ 502.
- [2] QAO Zhong-qiu(曹中秋), Niu Y(牛焱), WU Wei-tao(吴维涛). The effect of grain size on the high-temperature oxidation behavior of Cu-60Ni alloys[J]. Corrosion Science and Protection Technology(in Chinese), 2001, 13(2): 63 ~ 65.
- [3] Barbucci A, Farne G. Corrosion behaviour of nanocrystalline $\text{Cu}_{90}\text{Ni}_{10}$ alloy in neutral solution containing chlorides[J]. Corrosion Science, 1999, 41(3): 463 ~ 475.
- [4] Milosev I, Metikos-Hukovic M. The behaviour of Cu- x Ni ($x = 10$ to 40 wt %) alloys in alkaline solutions containing chloride ions[J]. Electrochemical Acta, 1997, 42(10): 1537 ~ 1548.