

两种紫铜在3.5%NaCl溶液中的腐蚀性能比较

林育锋, 孔小东, 田志强, 吴港

(海军工程大学, 武汉 430033)

摘要: 采用极化曲线和交流阻抗技术,研究了2种紫铜在3.5%(质量分数)NaCl溶液中的腐蚀行为,比较了其耐腐蚀性能。结果表明,随着浸泡时间的延长,2种紫铜的自腐蚀电位先降低再升高,腐蚀速率先增大后减小。金相观察发现紫铜T2的第二相夹杂颗粒大小不均匀、晶粒粗大,经扫描电镜和能谱分析后发现其夹杂的成分不同,这是导致其耐蚀性能出现差异的主要原因。

关键词: 紫铜; 极化; 电化学阻抗谱; 腐蚀; 金相

中图分类号: TG174.2 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2011)05-0029-06

Comparison on Corrosion Behavior of Two Kinds of Red Copper in 3.5% NaCl Solution

LIN Yu-feng, KONG Xiao-dong, TIAN Zhi-qiang, WU Gang

(Navy Engineering University, Wuhan 430033, China)

Abstract: Copper T2 and TuP were immersed in 3.5% NaCl solution. Polarization and electrochemical impedance spectroscopy methods were applied to analyze the corrosion behavior of the two kinds of red copper. The result showed that self-corrosion potential of the two kinds of copper first decline and then climbs up with immersed time, and corrosion rate first increases and then decreases as the time increases. Microstructure of copper T2 showed that second phase inclusions are uneven size and coarse grains, and inclusion composition is different though SEM and EDS, which is the main reason for its poor corrosion resistance.

Key words: red copper; polarization; electrochemical impedance spectroscopy; corrosion; microstructure

与不锈钢等耐蚀性金属和非金属材料相比,紫铜导电导热性能良好,耐磨、耐蚀,易于加工,被广泛应用于石油、化工、环保、海洋开发及航空航天等众多领域^[1]。目前市场上的铜合金,在海水腐蚀条件下其耐蚀性往往达不到要求,因此,研究各种铜合金

的腐蚀性能,开发耐海水腐蚀的铜合金具有重要意义。紫铜作为有广阔应用前景的耐腐蚀金属,很多学者已对它进行过研究^[2-3]。文中选用2种紫铜——T2和TuP,通过极化曲线和电化学阻抗谱测试方法,比较了这2种紫铜在3.5%(质量分数,全文同)NaCl

收稿日期: 2011-05-25

作者简介: 林育锋(1984—),男,湖北黄冈人,硕士研究生,主要研究方向为金属腐蚀与防护。

溶液中的耐蚀性能,并结合这2种紫铜的金相图谱分析了耐蚀性差异的原因。

1 试验

1.1 试样材料

选用紫铜 T2 和 TuP,管状材料,其主要成分^[4]见表1。

表1 T2和TuP的化学成分及其质量分数

Table 1 Chemical composition and mass fraction of T2 and TuP

名称	主要元素					杂质元素						
	Cu	P	Bi	Sb	As	Fe	Ni	Pb	Sn	S	Zn	O
T2	99.9	—	0.002	0.002	0.002	0.002	0.005	0.005	0.002	0.005	0.005	0.06
TuP	99.5	0.01~0.04	0.003	0.003	0.003	0.05	0.05	0.01	0.05	0.01	—	0.01

行,试验采用三电极体系,铂电极作为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极。交流阻抗试验的测试频率范围为 $10^{-2} \sim 10^5$ Hz,激励信号为5 mV的交流正弦波;线性极化的扫描速率为0.5 mV/s,极化电位范围为相对开路电位 ± 20 mV;阳极极化扫描速率为1 mV/s,电位范围为-500~500 mV。试验所用的溶液均采用分析纯试剂和蒸馏水配制。

1.2.2 金相显微试验

采用LeicaDM2500M型金相显微镜观察材料中的第二相夹杂、数量及其微观组织,侵蚀剂用三氯化铁59 g、盐酸2 mL、乙醇96 mL配制而成。

2 试验结果与讨论

2.1 极化曲线结果分析

图1为紫铜T2和TuP在3.5%NaCl溶液中分别浸泡0,10,20,90 d的线性极化曲线,并对其进行相应的数据拟合,结果列于表2、表3中。

表2—3中: t 为浸泡时间; E_{corr} 为自腐蚀电位; R_{pa} 和 R_{pc} 分别为阳极和阴极极化电阻; v 为腐蚀速率。由图1、表2和表3可以看出:随浸泡时间的延长,2种紫铜的自腐蚀电位先降低后升高,腐蚀速率先升高后降低,且T2的自腐蚀电位始终比TuP高;在浸泡

首先对材料进行线切割,制作试样。试样用环氧树脂密封,T2和TuP的工作面积分别为 0.32 cm^2 和 0.18 cm^2 ,经水砂纸逐级打磨至表面光亮,丙酮去油,无水乙醇清洗后,放置于干燥皿中备用。

1.2 试验方法

1.2.1 电化学试验

电化学试验包括3个方面:线性极化、交流阻抗、阳极极化试验,试验在CS350电化学工作站上进

表2 T2线性极化的拟合结果

Table 2 The fitted results of the linear polarization curves of T2

t/d	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$R_{\text{pa}}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{\text{pc}}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$v/(\text{mm} \cdot \text{a}^{-1})$
0	-180.5	1 193	1 125	0.182 5
10	-206	3 668	3 155	0.062 0
20	-151	856.7	724.5	0.267 5
90	-150	796.5	760.5	0.271 7

表3 紫铜TuP线性极化的各项参数拟合结果

Table 3 The fitted results of the linear polarization curves of TuP

t/d	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$R_{\text{pa}}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{\text{pc}}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$v/(\text{mm} \cdot \text{a}^{-1})$
0	-205.8	1 108	1 148	0.187 5
10	-201	9 329	9 023	0.023 1
20	-213	8 292	8 112	0.025 8
90	-185	2 711	2 195	0.086 2

初期,2种紫铜的腐蚀速率相差不大;浸泡10 d后,T2的腐蚀速率明显比TuP快。

紫铜在3.5%NaCl溶液中发生腐蚀时,腐蚀产物粘附在试样表面,随着时间的延长,会逐渐形成致密的 CuO 、 Cu_2O 膜层^[5-6],有效地抑制了腐蚀的进行,导致腐蚀速率下降,自腐蚀倾向减弱,自腐蚀电位升高。随着浸泡时间的进一步延长,膜层遭到破坏,局部腐蚀开始发展,如图2d和图3b所示。

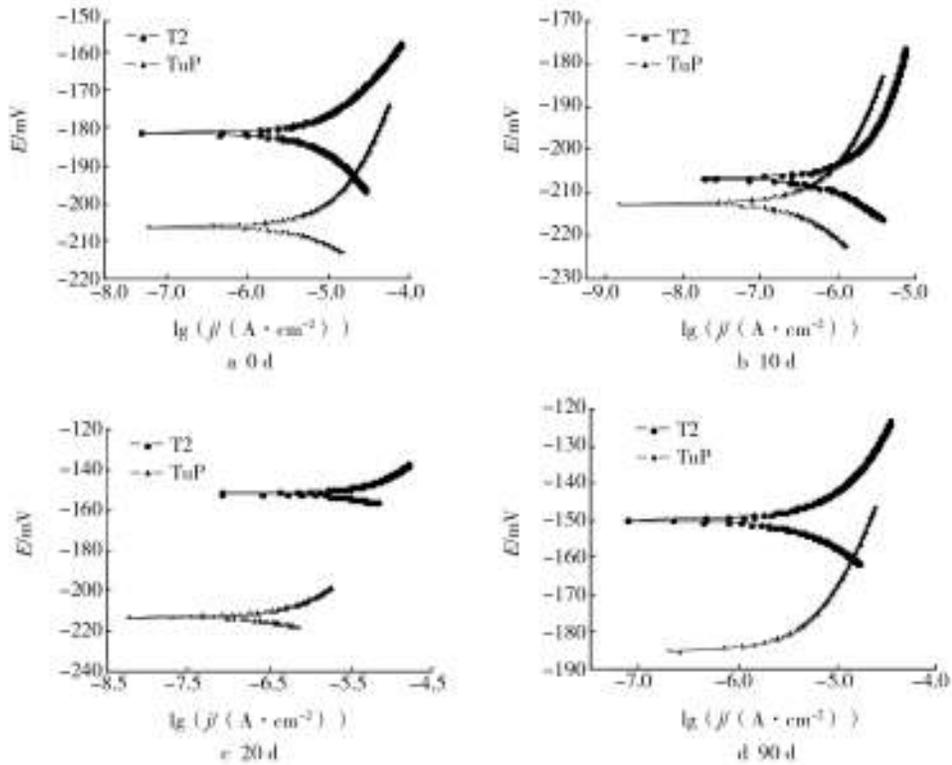


图1 T2和TuP在3.5%NaCl溶液中浸泡不同时间后的线性极化曲线

Fig. 1 The linear polarization curves of T2 and TuP immersed in 3.5% NaCl solution

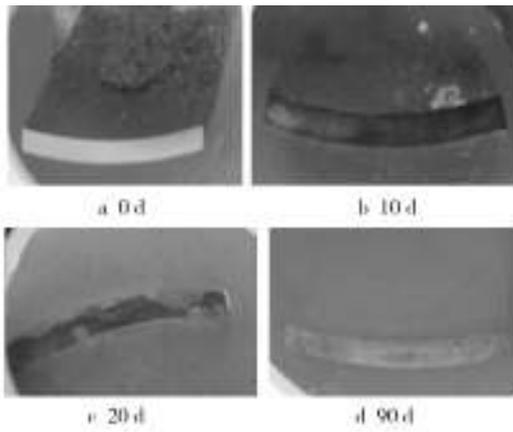


图2 T2在3.5%NaCl溶液中浸泡不同时期的腐蚀形貌

Fig. 2 Morphology of corrosion of T2 immersed in 3.5% NaCl solution for different time

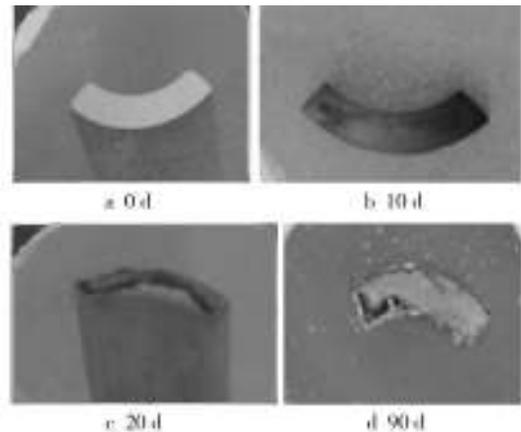


图3 TuP在3.5%NaCl溶液中浸泡不同时期的腐蚀形貌

Fig. 3 Morphology of corrosion of TuP immersed in 3.5% NaCl solution for different time

2.2 阳极极化试验结果分析

图4为T2和TuP在3.5%NaCl溶液中分别浸泡0, 10 d的阳极极化曲线。

由图4可以看出, 2种紫铜的腐蚀电流密度先一直增大, 后下降, 而后又上升, 最后维持在一定的电流密度值保持不变。图4a中T2在-30 mV左右开始

出现钝化现象, 电位为0 mV左右达到顶峰, 电位高度为30 mV; 浸泡10 d后, T2的这一规律变化不大。图4a中TuP在50 mV左右开始出现钝化现象, 电位为80 mV左右达到顶峰; 浸泡10 d后, TuP的这个规律发生改变, 与T2趋于一致, 如图4b所示。

在3.5%NaCl溶液中, 阴极上发生氧去极化反应, 材料的腐蚀速度受阴极过程控制。在这种介质

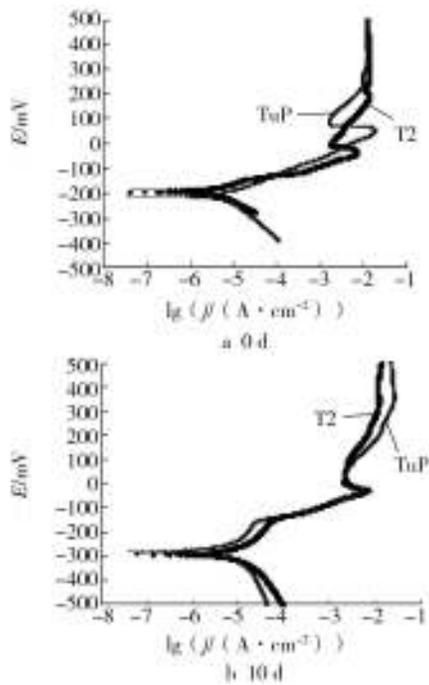


图4 T2和TuP浸泡不同时间的动电位扫描曲线

Fig. 4 The polarization curves of T2 and TuP immersed in 3.5% NaCl solution for different time

中,阳极极化曲线分为活性溶解区、非典型钝化区和极限电流密度区。在低过电位下,2者的电流密度相差不大;随着电位的逐渐提高,2种材料逐渐处于活

性溶解状态,在活性溶解区CuClads与氯离子发生络合反应,金属铜溶解^[7],生成CuCl₂⁻,这使紫铜不断溶解,电流密度也随之增加。在图4a中,T2比TuP阳极极化曲线斜率小,说明T2的极化电阻小,腐蚀速度较快,腐蚀产物在电极表面积累得也较多,所以它的膜层可以在较低的电位下形成,这也使得T2的电流密度提前出现负移;随着过电位的升高,T2的膜层较早被击破,击破后的活化过程中,曲线斜率相近,可以认为二者极化阻力相近,在此原理下,T2先被击破,先稳定,稳定电位较低。

图2b和图3b为2种紫铜浸泡10 d后的表面形貌,可以看出工作面均已变黑,说明试样表面已有的CuO,Cu₂O固相产物沉积^[8],它们的形成使金属表面与溶液介质隔离,阻碍了金属铜阳极溶解,导致金属溶解速度的降低。此时电极反应由CuCl₂⁻从试样表面向溶液中的扩散过程控制^[9],2种紫铜的腐蚀速率见表1和表2,相差不大,腐蚀原理相似。

2.3 交流阻抗试验结果分析

图5是2种紫铜在3.5%NaCl溶液中分别浸泡0,10,20,90 d的电化学阻抗谱,与图形相应的数据拟合结果见表4、表5。

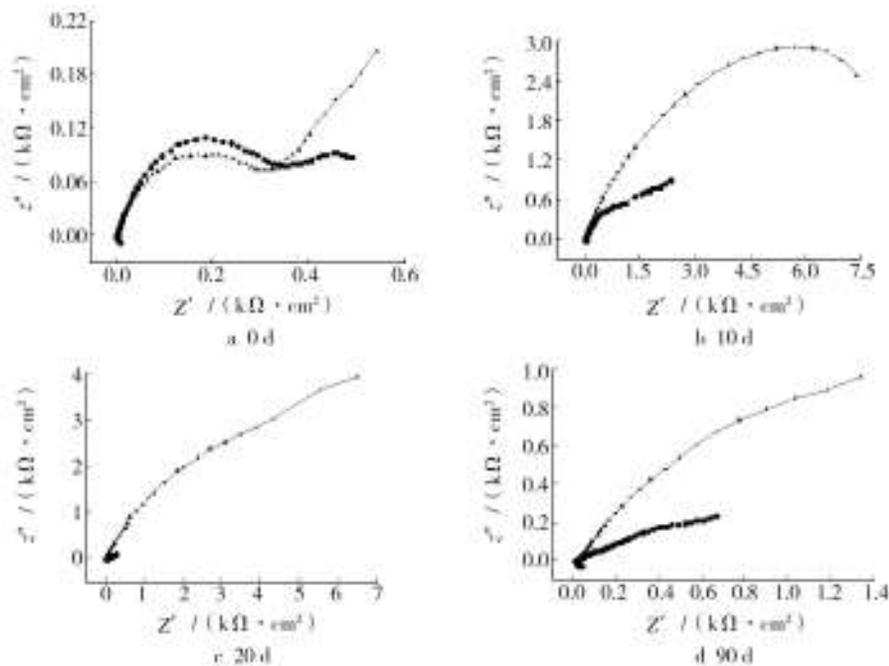


图5 紫铜T2和TuP浸泡在3.5%NaCl溶液中不同时段电化学阻抗谱

Fig. 5 EIS of T2 and TuP immersed in 3.5%NaCl solution for different time

表4 T2电化学阻抗谱的各项参数

Table 4 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) parameter of T2

t/d	$C_{CPE-T}/(F \cdot cm^{-2})$	γ_{CPE-P}	R/Ω	R_p/Ω
0	0.000 268 72	0.711 59	3.016	396.9
10	0.000 534 72	0.768 22	13.68	2 336
20	0.003 293	0.833 13	1.5	1 021
90	0.001 969 2	0.864 48	8.717	1 176

表5 TuP电化学阻抗谱的各项参数

Table 5 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) parameter of TuP

t/d	$C_{CPE-T}/(F \cdot cm^{-2})$	γ_{CPE-P}	R/Ω	R_p/Ω
0	0.000 374 03	0.806 47	3.04	3 389
10	0.000 211 26	0.674 7	12.85	6 533
20	0.000 159 1	0.883 46	1.4	1 213
90	0.000 417 8	0.787 27	9.022	6 655

表4和表5中: t 为试验时间; C_{CPE-T} 为双电层电容; γ_{CPE-P} 为拟合曲线的弧接近真实值的比例系数; R_s 为溶液电阻; R_p 为阻抗电阻。由图4a可以看出:在浸泡初期,T2在高频区比TuP的容抗弧要大;在低频区,T2还形成了一个较小的容抗弧,而TuP却表现为一条直线。图4b,c,d中,2种紫铜在高频区都形成了一个较大的容抗弧,T2的容抗弧都比TuP的容抗弧小。随着浸泡时间的延长,2者的容抗弧都在不断减小。从图2可以看到,浸泡10 d的试样表面已经形成了比较完整的保护膜,浸泡90 d的T2和TuP腐蚀膜层有脱落现象,部分地方有突起。表4和表5中拟合的数据与线性极化测试得到的腐蚀规律是一致的。

在高频区容抗弧体现了紫铜与电解质进行电化学控制反应的过程,容抗弧越大紫铜越难腐蚀^[10-11],这说明在浸泡初期T2比TuP耐蚀性更好。在低频区,紫铜腐蚀产物在表面沉积形成了膜层,阻碍了试样表面与溶液的直接反应,腐蚀速率减小。浸泡到90 d时,钝化膜突起、开裂直至脱落,使阳极钝化倾向减小,导致腐蚀速度增大,但腐蚀产物对紫铜基体仍有一定的保护作用,所以2种紫铜的容抗弧比未浸泡时大,但比浸泡10,20 d时小。

2.4 金相显微组织

图6是2种紫铜管被侵蚀后的横截面金相照片,

图7、图8是它们的扫描电镜照片及能谱图。

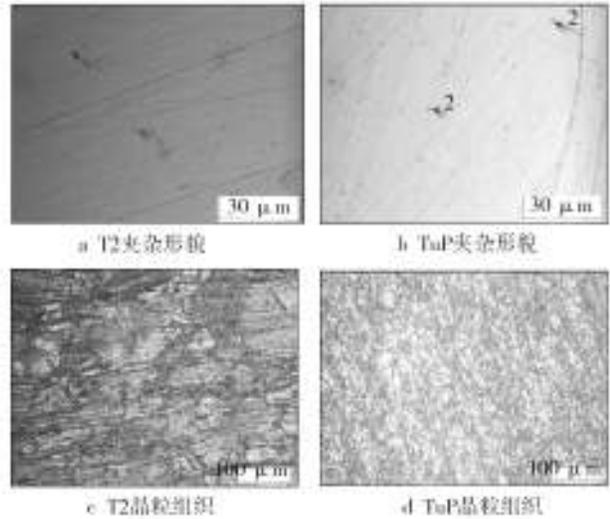


图6 T2和TuP的金相照片
Fig. 6 Microstructures of T2 and TuP

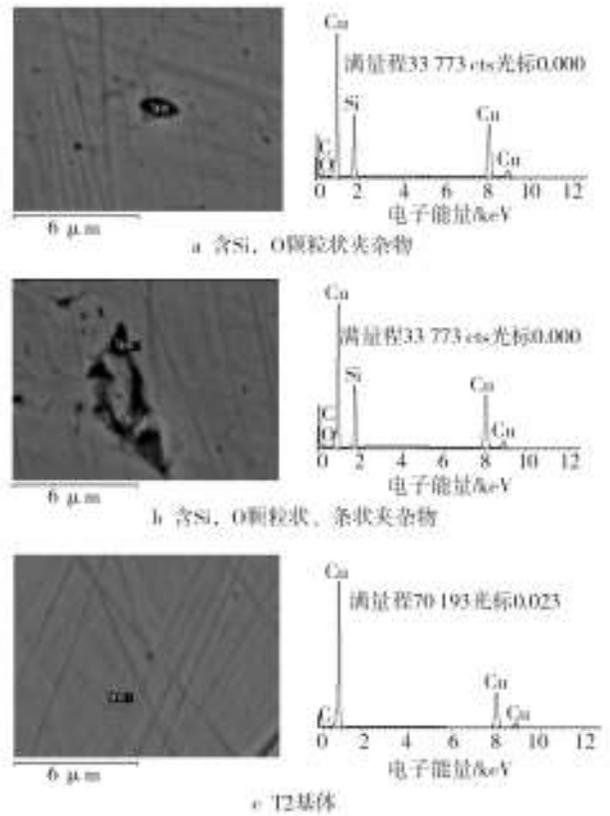


图7 T2夹杂物及基体的二次电子照片和能谱分析结果
Fig. 7 TEM graphs and energy spectrum of inclusions of T2

图6、图7和图8中可以看出,T2含Si,O的夹杂颗粒不均匀,夹杂大小不一,而TuP含P,O,Fe的夹杂比较均匀。图6c和图6d可以看出紫铜的第二相

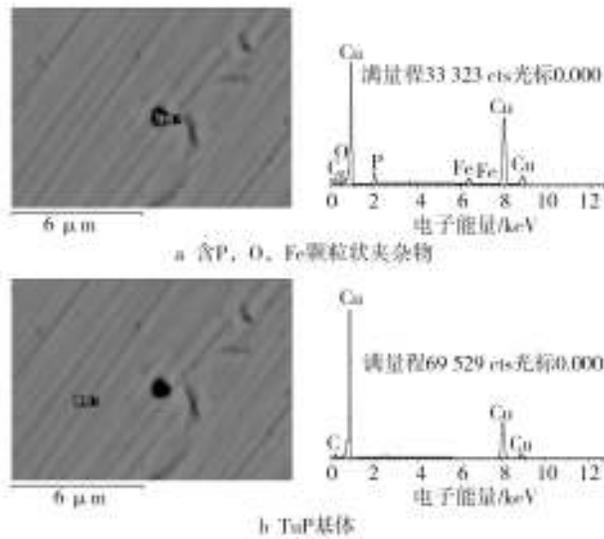


图8 TuP夹杂物及基体的二次电子照片和能谱分析结果
Fig. 8 TEM graphs and energy spectrum of inclusions of TuP

基本上在晶粒内析出,呈弥散分布,还有少部分在晶界上析出。从图6中可以看出紫铜T2的横截面的组织颗粒较大,呈块状、长条状,并且有较大的塑形变形层;在TuP中晶粒较小,塑形变形不是很明显,其中还有少量孪晶组织。

从第二相的显微组织和分布来看,T2夹杂颗粒不匀称,TuP试样横截面α-单相晶粒比T2横截面颗粒小,组织塑性变形较小;从合金元素的含量来看,TuP含磷较多,磷对组织脱氧有一定作用^[12],磷化物对提高紫铜耐蚀性有一定的作用^[13],且铁元素作为夹杂元素出现,可对铜的腐蚀有保护作用。这些都是导致2种紫铜耐腐蚀性能存在差异的原因。

3 结论

1) T2和TuP的自腐蚀电位都随着浸泡时间的延长先降低后升高;T2的自腐蚀电位一直都比TuP的自腐蚀电位高。自腐蚀电位变化规律与腐蚀速率的变化规律有良好的对应关系。

2) 2种紫铜腐蚀速率的变化与腐蚀产物膜的形成和脱落有关。T2刚开始的腐蚀速率比TuP小,浸泡10 d以后,腐蚀速率比TuP大。

3) 紫铜中晶粒的大小、组织形貌以及第二相夹杂的差异是2种紫铜腐蚀规律不同的主要原因。

参考文献:

- [1] 徐国钰,谢晓冬,朱安元,等.我国铜管生产现状和贸易分析[J].世界有色金属,2000(10):12—15.
- [2] 刘建华,高月敏,章向前,等. Cu-Cr合金在3.5%NaCl溶液中的腐蚀的研究[J].上海有色金属,2003,24(4):149—151.
- [3] 金威贤,谢荫寒,靳裕康,等.海水中泥沙对铜和铜合金腐蚀的影响[J].材料保护,2001,34(1):22—23.
- [4] 化学工业部化工机械研究院.腐蚀防护手册——耐蚀金属材料及防护技术[M].北京:化学工业出版社,1990.
- [5] 王晔.表面沉积NaCl的紫铜在湿热环境下的大气腐蚀[J].沈阳建筑大学学报(自然科学版),2010,26(2):311—314.
- [6] 吴军,周贤良,董超芳,等.铜及铜合金大气腐蚀研究进展[J].材料科学和防护技术,2010,22(5):464—468.
- [7] 王宏智.紫铜海水管焊接部位在人工海水中的腐蚀行为[J].化工学报,2006,57(11):56—58.
- [8] ZHU Xiao-long,LEI Ting-quan.Characteristics and Formation of Corrosion Protection Film of 70Cu-30Ni Alloy in Seawater[J].Corrosion Science,2002,44:67—79.
- [9] 迟长云,李宁,薛建军,等.B30铜镍合金在海水中的电化学行为[J].材料保护,2009,42(8):19—22.
- [10] 赵永韬,李海洪,陈光章.铜合金在海水中电化学阻抗谱特征研究[J].海洋科学,2005,29(7):21—24.
- [11] 胡会利,李宁.电化学测量[M].北京:国防工业出版社,2007:218—228.
- [12] 洛阳铜加工厂中心实验室金相组.铜及铜合金金相图谱[M].北京:冶金工业出版社,1983:15—18.
- [13] 郝龙,李锐,江莉,等.钨铜合金化学镀镍磷镀层在NaCl溶液中的腐蚀行为[J].中国腐蚀与防护学报,2008,28(5):307—310.