

铜合金在海水中电化学阻抗谱特征研究

赵永韬, 李海洪, 陈光章

(海洋腐蚀与防护国防科技重点实验室, 洛阳船舶材料研究所青岛分部, 山东 青岛 266071)

摘要: 利用电化学阻抗谱(EIS)对紫铜和铜镍合金在静止、洁净海水中表面成膜的过程进行了监测, 根据不同阶段的 EIS 特征建立不同等效电路模型进行拟合分析, 获得了铜合金基体及其表面膜层对应的界面电化学信息参数, 通过比较 3 种金属(B10, TUP, B30)表面膜层随时间变化的差异, 探讨了合金成分对表面成膜过程的影响。结果表明, 浸泡前期 B10 和 TUP 的耐蚀性较差, 但随着海水中浸泡时间增加, 三者的耐蚀能力逐渐接近。TUP 的 EIS 显示了其表面内、外膜层信息, B10 表面膜层的成长速度和稳定性均不如 B30, 反映出合金中镍含量的增多, 增加了铜镍合金表面成膜产生钝化的效应。

关键词: 电化学阻抗谱(EIS); 铜镍合金; 海水; 表面膜

中图分类号: TG174.42; O646 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3096(2005)07-0021-05

目前多数人认为, 铜及铜合金在含氯离子介质中, 表面可形成一层氧化膜, 其耐蚀性取决于表面膜层, 因此铜镍合金表面产物膜的成分特点与保护特性一直是研究的热点, 许多研究工作者对此进行了大量的研究^[1-5], 并取得了较大的进展, 一定程度上深化了人们对铜镍合金耐蚀本质的认识, 有利于进一步探索该合金海水腐蚀机制。但是至今对铜合金表面膜的生成过程及表面膜形成后的电化学反应机制尚不完全清楚, 相关的研究讨论也存在着较大的分歧^[6-10]。作者利用电化学阻抗谱(EIS)能够从多种角度提供界面状态与过程等信息的优点, 获取紫铜和铜镍合金在静止、洁净海水中的表面成膜的特征, 初步探讨铜合金表面成膜的过程。

1 材料与方 法

1.1 材料

EIS 测量采用三电极体系, 辅助电极为螺旋状环绕的铂丝, 参比电极为饱和甘汞电极。工作电极材质分别为 TUP 紫铜(Cu \geq 0.995, P: 0.02~0.04, 质量分数); 铜镍合金 B10(Mn: 0.5~1.0, P: 0.02, Ni: 9.0~11.0, Fe: 1.0~2.0, Cu 余量, 质量分数); 铜镍合金 B30(Mn: 0.5~1.5, P: 0.02, Ni: 30.0~32.0, Fe: 0.5~1.5, Cu 余量, 质量分数), 工作面积为 2.25cm², 其余部分用环氧树脂封嵌。电极用水砂纸打磨至 800 号, 无水酒精清洗, 冷风吹干后放入天然海水中浸泡, 海水取自青岛海滨。

1.2 电化学阻抗谱测量

电化学阻抗谱的测量采用 EG&G PARC M283 恒电位/电流仪和 1025 频响分析仪, 测量软件为 Powersine2.11, 施加的正弦波电位幅值 5mV, 频率扫描范围为 10⁵~10⁻³Hz, 对数扫频, 每倍频程 5 步。

2 实验结果

2.1 B30 浸泡在海水中的阻抗谱

B30 浸泡在海水中, Bode 图随时间变化如图 1 所示, 不同特征的阻抗谱可以分别用图 2 中的等效电路模型表示, 解析获得腐蚀反应的电荷传递电阻(R_c)和界面双电层电容(本文用常相位角元件 Q_2 来表示界面电容项)值, 其变化见图 3。

2.2 B10 浸泡在海水中的阻抗谱

B10 浸泡在海水中, 不同时间的 EIS 见图 4, 不同特征的阻抗谱可以分别用图 5 中的等效电路模型表示, 解析获得的 R_c 和 Q_2 值的变化见图 6。

收稿日期: 2005-03-21; 修回日期: 2005-05-07

基金项目: 国家“十·五”重点资助项目(CZB1.1-1)

作者简介: 赵永韬(1973-), 男, 山东济南人, 高级工程师, 研究方向: 金属腐蚀与防护, 电话: 0532-5843201, E-mail: zhaoyt@sunrui.net

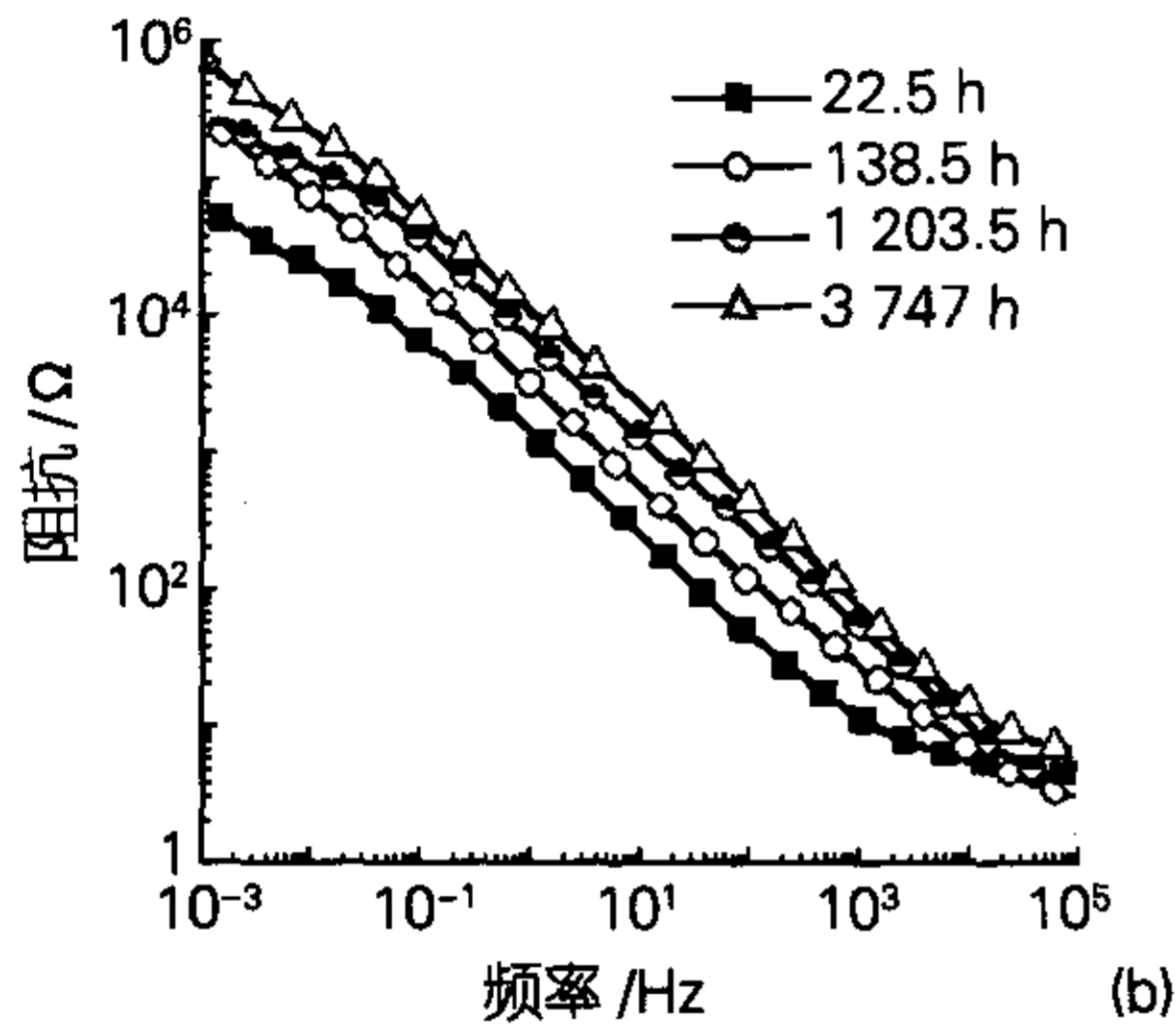
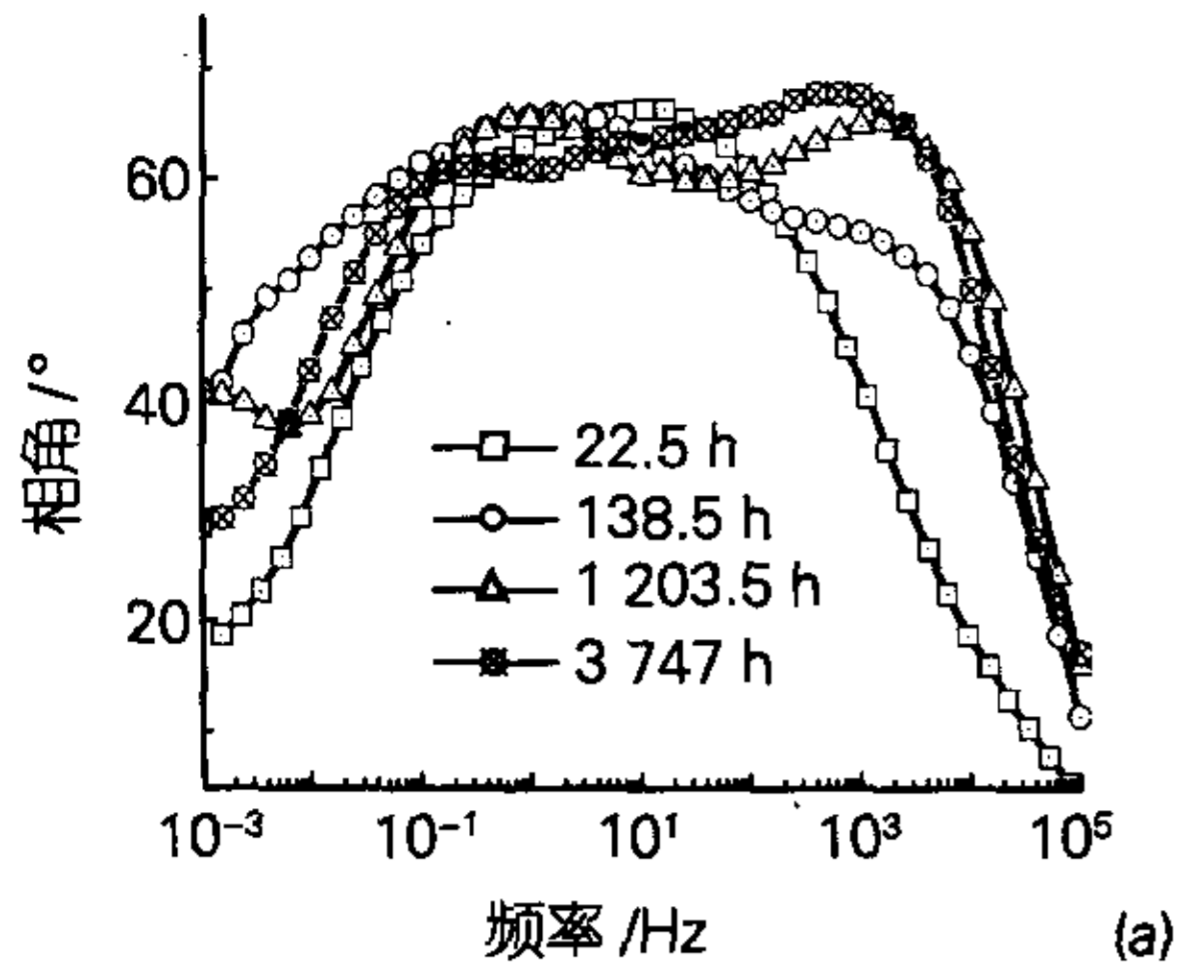


图1 B30 电极在海水中的 EIS 变化
Fig.1 Variations of EIS for B30 in seawater

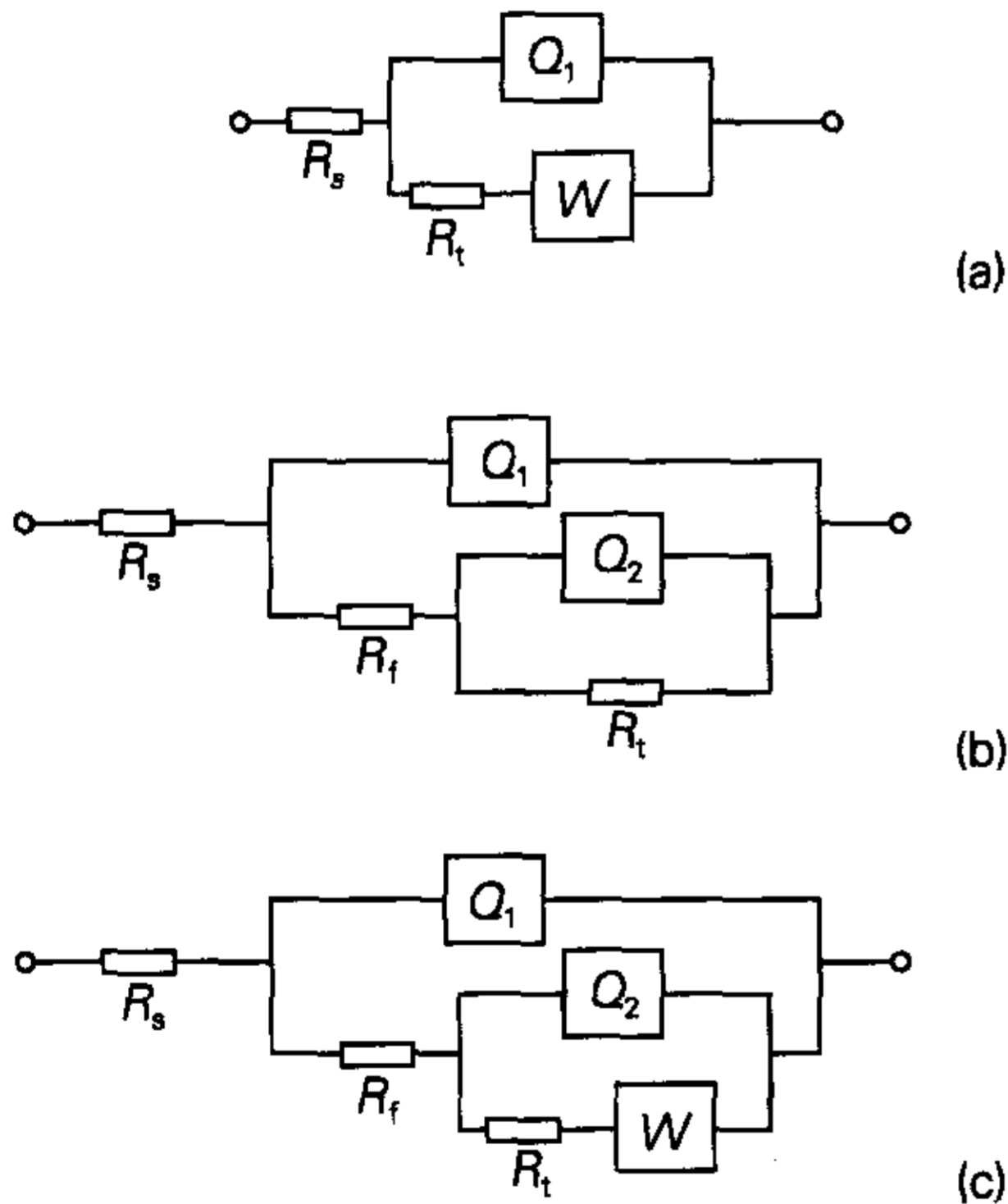


图2 B30 电极在海水中的等效电路模型

Fig.2 Equivalent circuit for B30 in seawater with different immersion stage

(a) $t \leq 22.5$ h; (b) $t \leq 267.5$ h, $t \geq 1441$ h; (c) 335.5 h $\leq t \leq 1203.5$ h

2.3 TUP 紫铜浸泡在海水中的阻抗谱

TUP 紫铜在海水中浸泡不同时刻的 EIS 见图

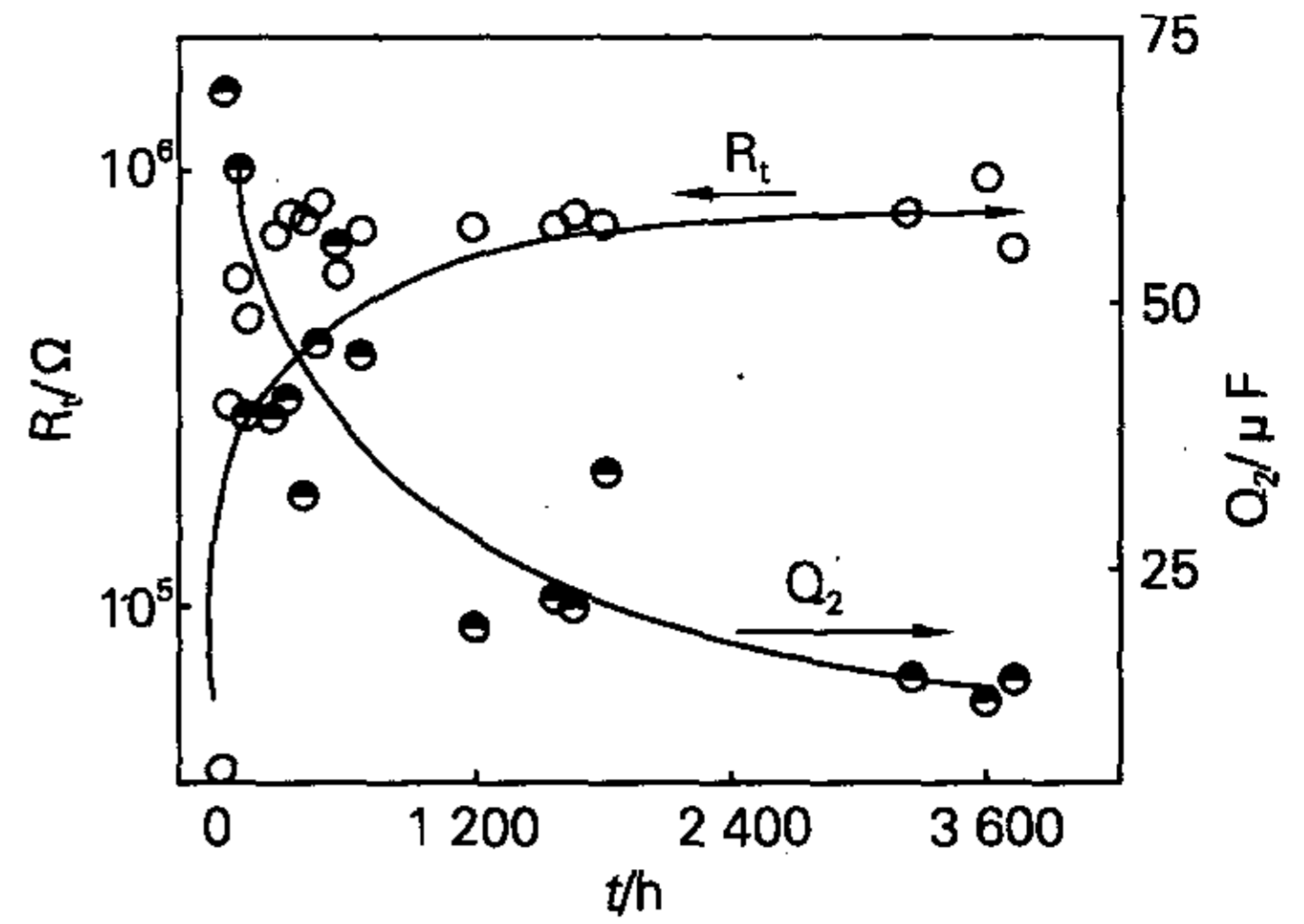


图3 B30 在海水中 R_t, Q_2 随时间的变化

Fig.3 Variations of R_t, Q_2 with time for B30 exposed to seawater

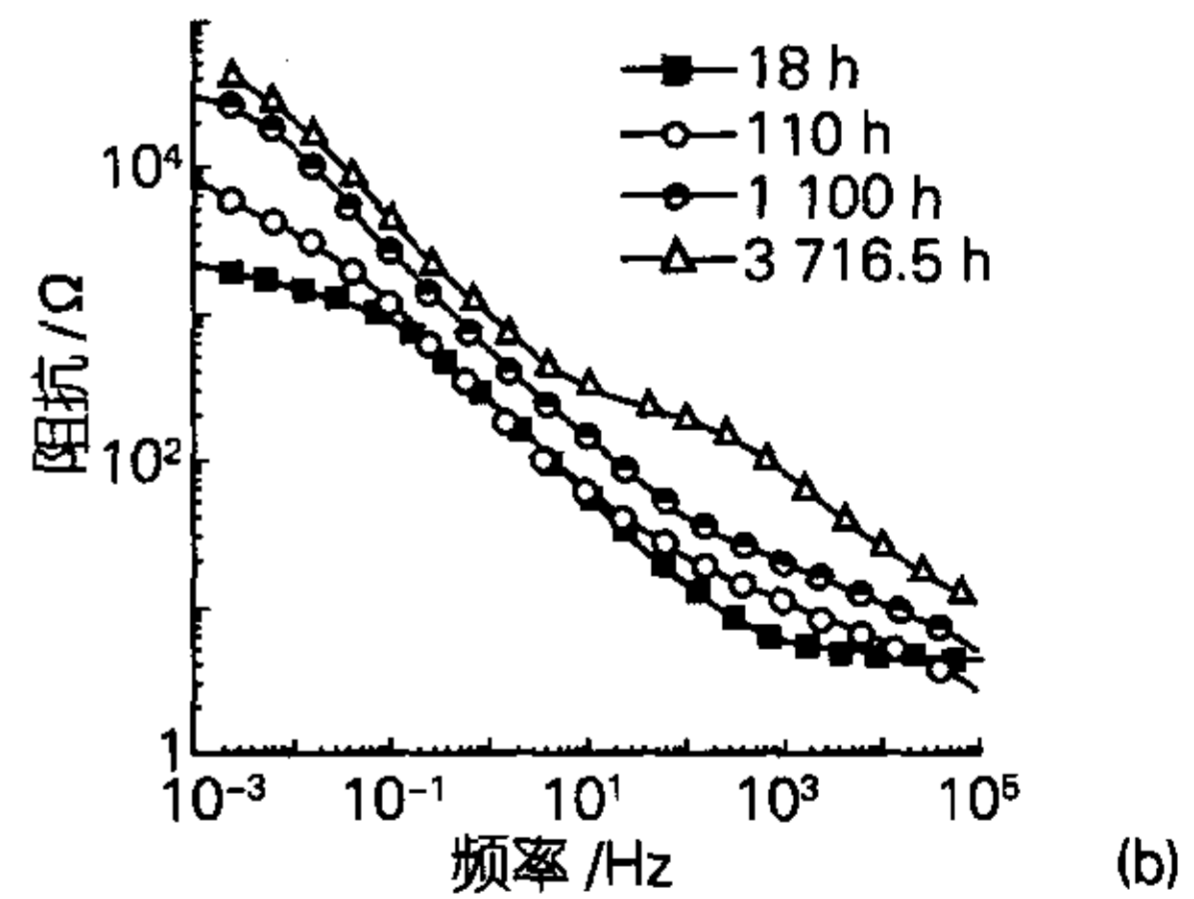
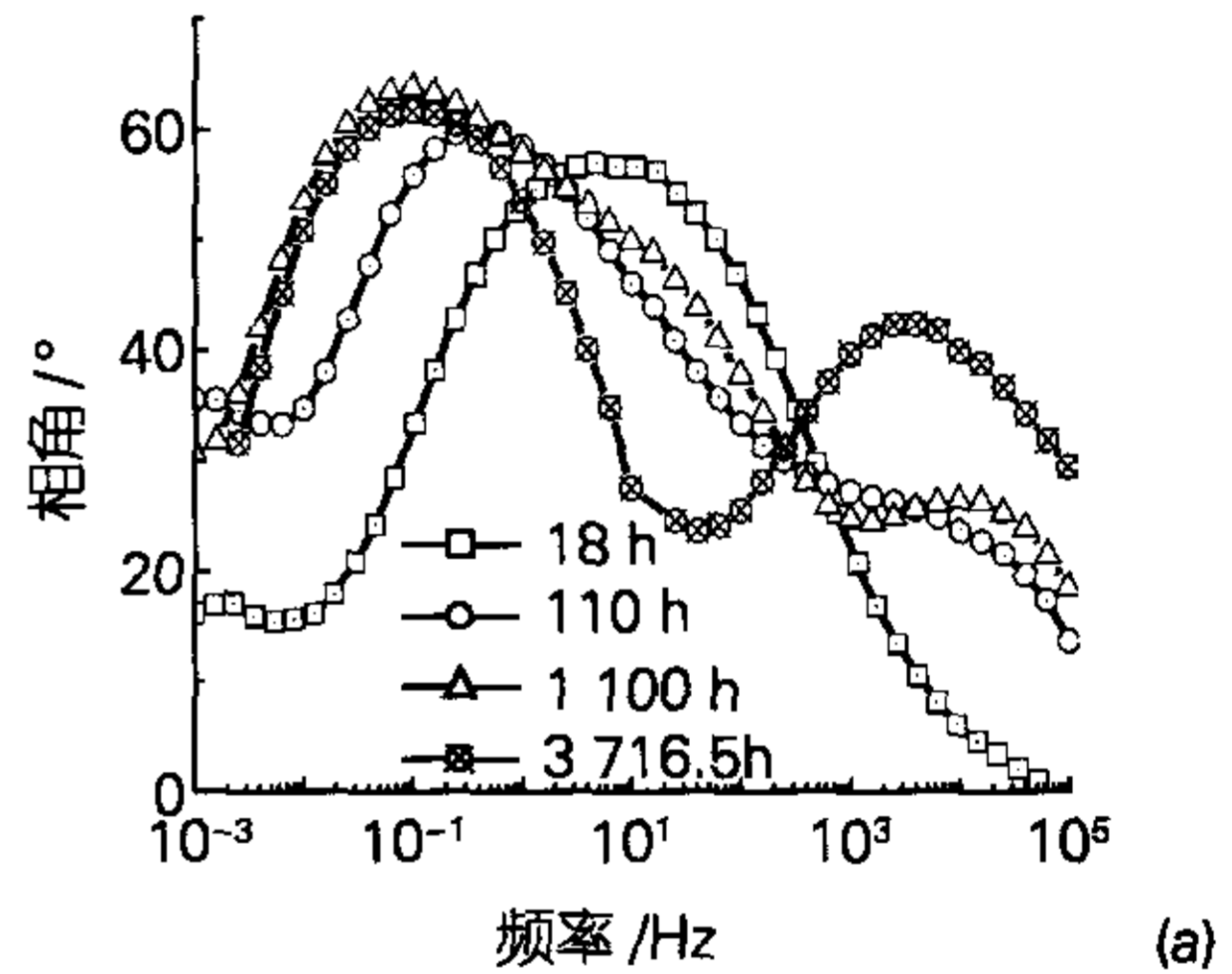


图4 B10 电极在海水中的 EIS 变化

Fig.4 Variations of EIS for B10 exposed to seawater

7a, 对应的等效电路如图 7b。拟合得到的 R_t 和 Q_2 随时间变化如图 7c 所示。TUP 在浸泡期的多数时间里具有三个的相角峰, 但浸泡 3000h 后变化为高、低频段各一个明显的相角峰, 与其它铜合金在海水中的腐蚀一样, TUP 紫铜的表面也会生成一层相当薄的氧化膜, TUP 的表面腐蚀产物膜是覆有氢氧化铜、氯化铜、碱式碳酸铜和硫酸钙等混合物的氧化亚铜^[1,6], 它

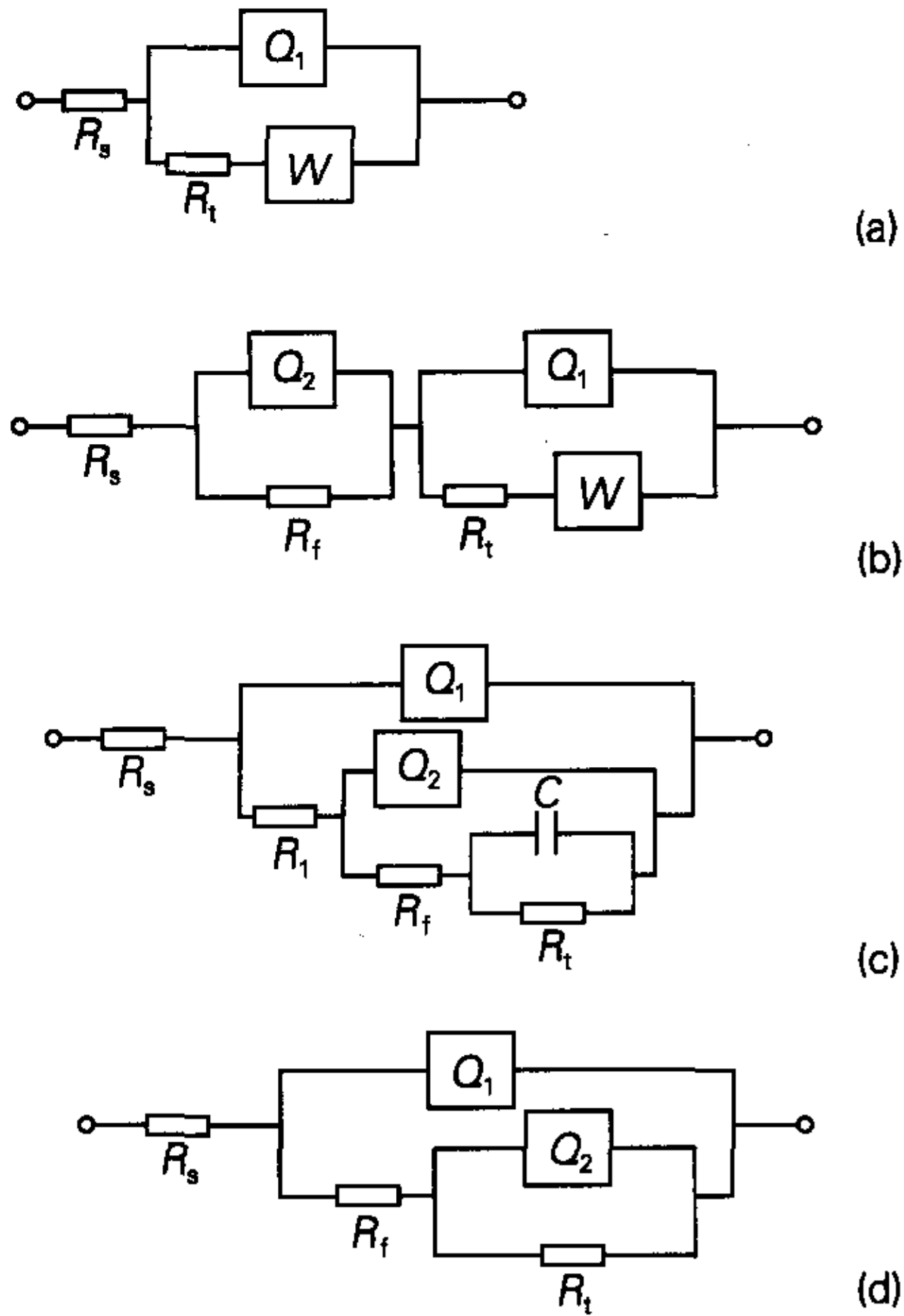


图 5 B10 电极在海水中的等效电路模型

Fig. 5 Equivalent circuit for B10 exposed to seawater with different immersion stage

(a) $t \leq 44$ h; (b) $68 \text{ h} \leq t \leq 478$ h; (c) $546.5 \text{ h} \leq t \leq 1294$ h; (d) $t > 1294$ h

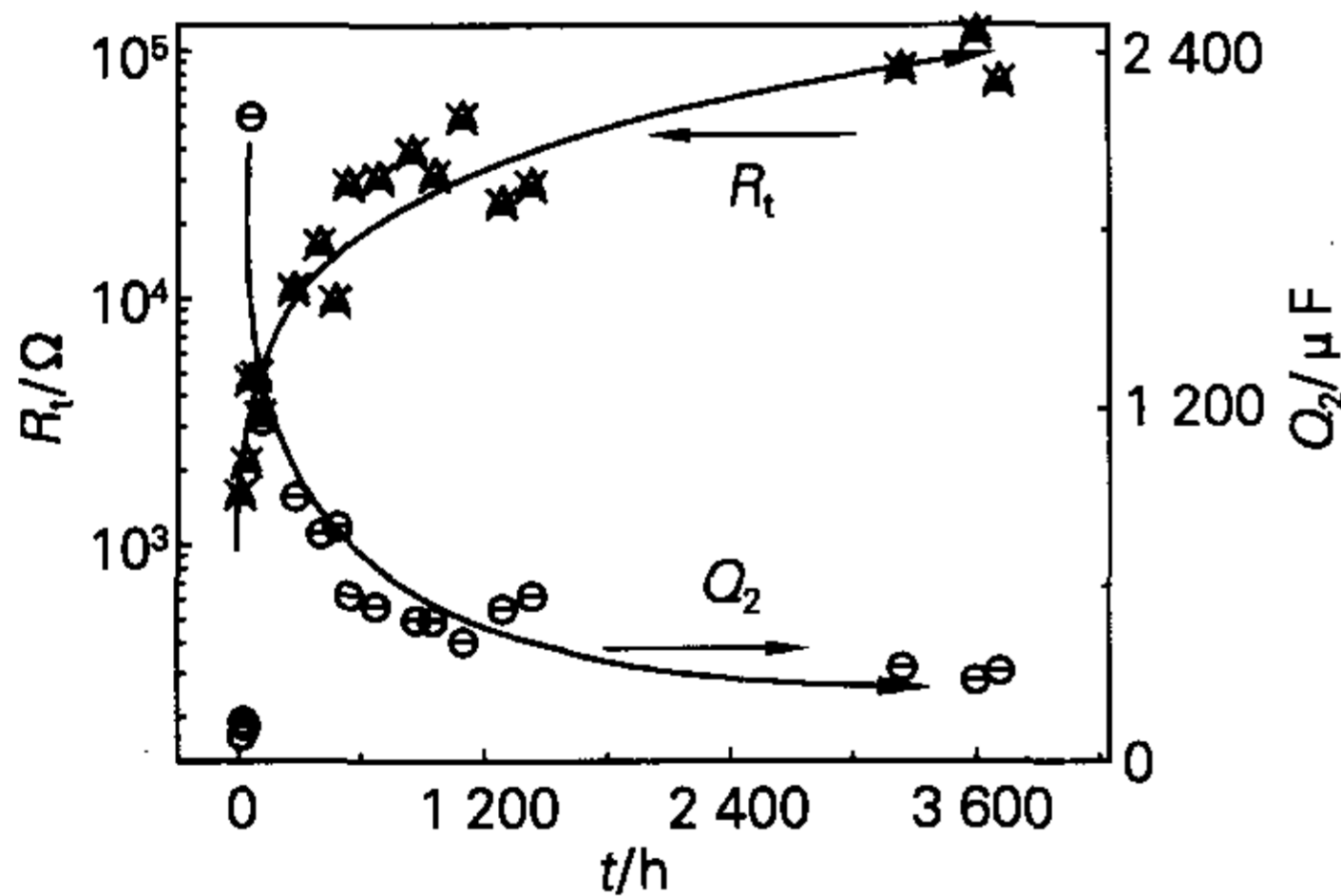


图 6 B10 电极在海水中, R_t, Q_2 随时间的变化

Fig. 6 Variations of R_t, Q_2 with time for B10 exposed to seawater

们的 Bode 相图呈现出两个时间常数, 因此这种产物膜可分为内、外两个膜层。由于氧必须扩散穿过这层薄膜方可产生腐蚀, 所以 R_t 经过一段时间会缓慢的增加, 腐蚀速度会随紫铜在海水中的暴露时间的增加而降低, TUP 在海水中的腐蚀呈均匀腐蚀形貌。

3 讨论

在浸泡期内铜镍合金与 TUP 紫铜的耐蚀性有明

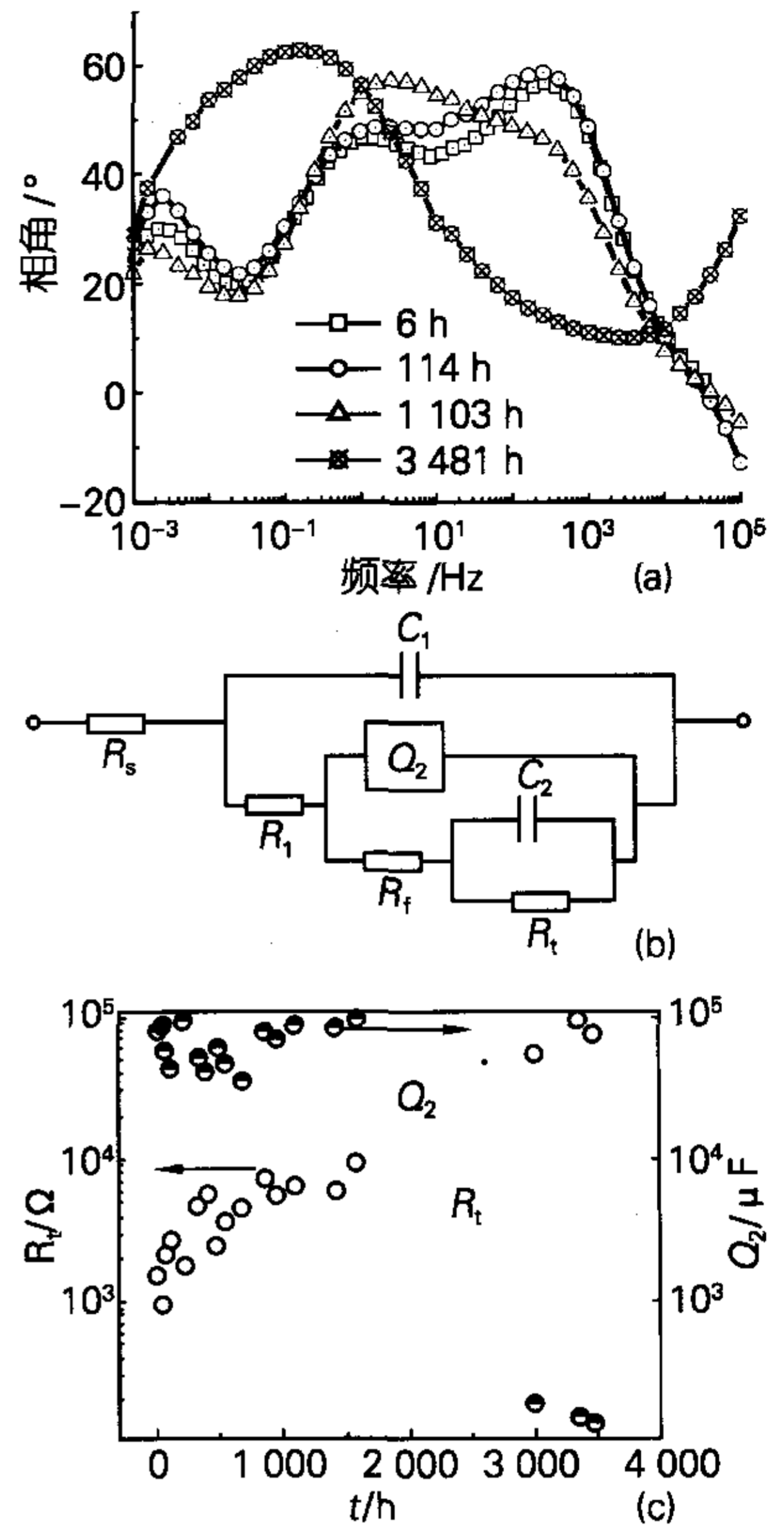


图 7 TUP 紫铜在海水中的 EIS

Fig. 7 EIS of TUP exposed to seawater

(a) Bode 相图的变化; (b) 对应的等效电路; (c) R_t, Q_2 随时间的变化

(a) Variations of Bode phase plot; (b) Corresponding equivalent circuit; (c) Variations of R_t, Q_2 with time

显的差别, TUP 紫铜在浸泡开始后不久即可以观察到明显的腐蚀行为, 而 B30 在整个浸泡期内没有明显的腐蚀。从 E_{corr}, R_t 随时间的变化图上也能证实这种差别, B30 的 E_{corr} 在浸泡期内逐渐正移 (图 8a), 最大幅度超过 150mV, 且随着镍含量由 10% 增至 30%, 钝态更容易达到^[11]; 从 R_t 值大小来看 (图 8b), 尽管在静止、洁净的海水中浸泡前期, B10 和 TUP 与 B30 相比相差很远, 但是随海水中暴露持续时间的增加, 三者的耐蚀能力在逐渐接近。

图 1 中的 Bode 相图显示 B30 在海水中的浸泡初期只有一个相角峰, 可能此时反映 B30 表面氧化膜特征的时间常数与反映基体特征的时间常数相差太大, 被“屏蔽”了, 无法表现出来, 等效电路如图 2a; 海水中的氧会促进氧化亚铜保护膜生成, B30 表面膜层的 EIS 特征在高频相角峰的成长变化中迅速显现出来,

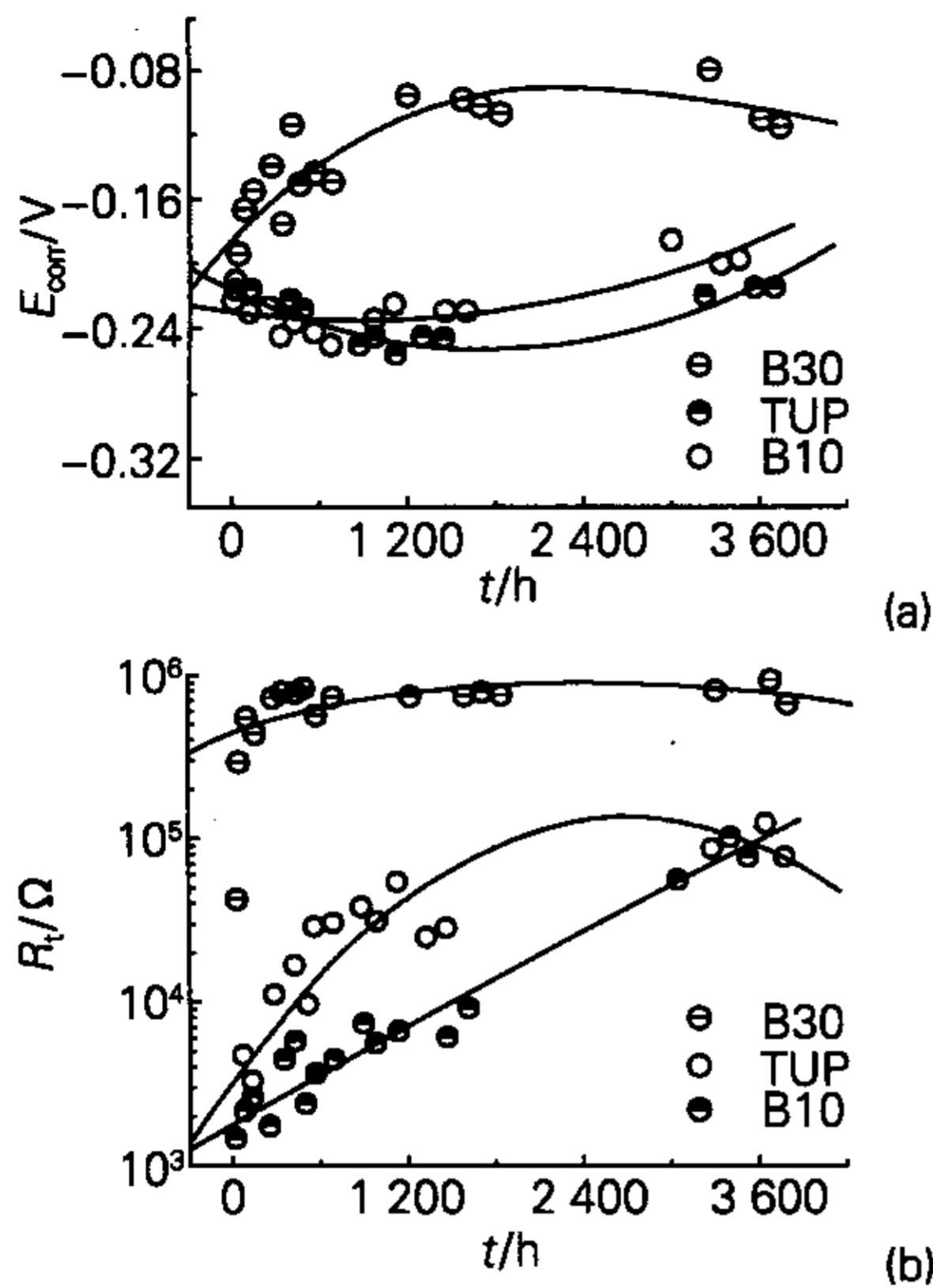


图8 3种铜合金的自腐蚀电位(E_{corr})和 R_t 随时间的变化
Fig. 8 Variations of E_{corr} , R_t with time

利用图 2b、2c 的等效电路拟合,可以获得膜层阻抗的信息。随着保护膜的形成和完善,氧含量对进一步腐蚀的影响就很小了, R_t 值的增大趋于停止。

在合金元素含量上, B10 处于 B30 和 TUP 之间,所以 B10 的 EIS 有时也会兼备两者的某些特征。从耐蚀性的表征值 R_t 来看,浸泡初期(约 100h 左右), R_t 与 TUP 的水平相当;随后 B10 的 R_t 值逐渐增长至与 B30 的水平接近,其原因与 B30 一样,是由于表面膜中诸如 Ni、Zn、Sn 等元素富集,改变了膜中的缺陷结构,增强了膜层的致密性;B10 的 EIS(如图 5 所示)初期和 B30 一样是一个相角峰,可是 B10 这种特征表现的时间比 B30 长,且在随后的时间里高频相角峰增长缓慢,表现出 B10 与 B30 在致密膜层的成长速度上存在差距。成膜中期 B10 的 EIS 在 10Hz 左右的中频段还有不太明显的相角峰, EIS 特征与 TUP 十分接近(图 7c),主要是由于 B10 在海水中的腐蚀产物膜为层状结构,膜层分为内、外层,膜层之间相互穿插^[3]。至浸泡到一定时期(如 $t > 1294h$), B10 才表现为 B30 类似的阻抗谱特征(如图 7b 的等效电路), B10 与 TUP 之间 EIS 的差别可能体现出了 Ni 等合金元素对 B10 表面成膜的影响作用。那么 B10 与 B30 在耐蚀性水平和致密膜层的成长速度上的差距同样表现了 Ni 等合金元素与铜镍合金耐蚀性之间的必然联系。

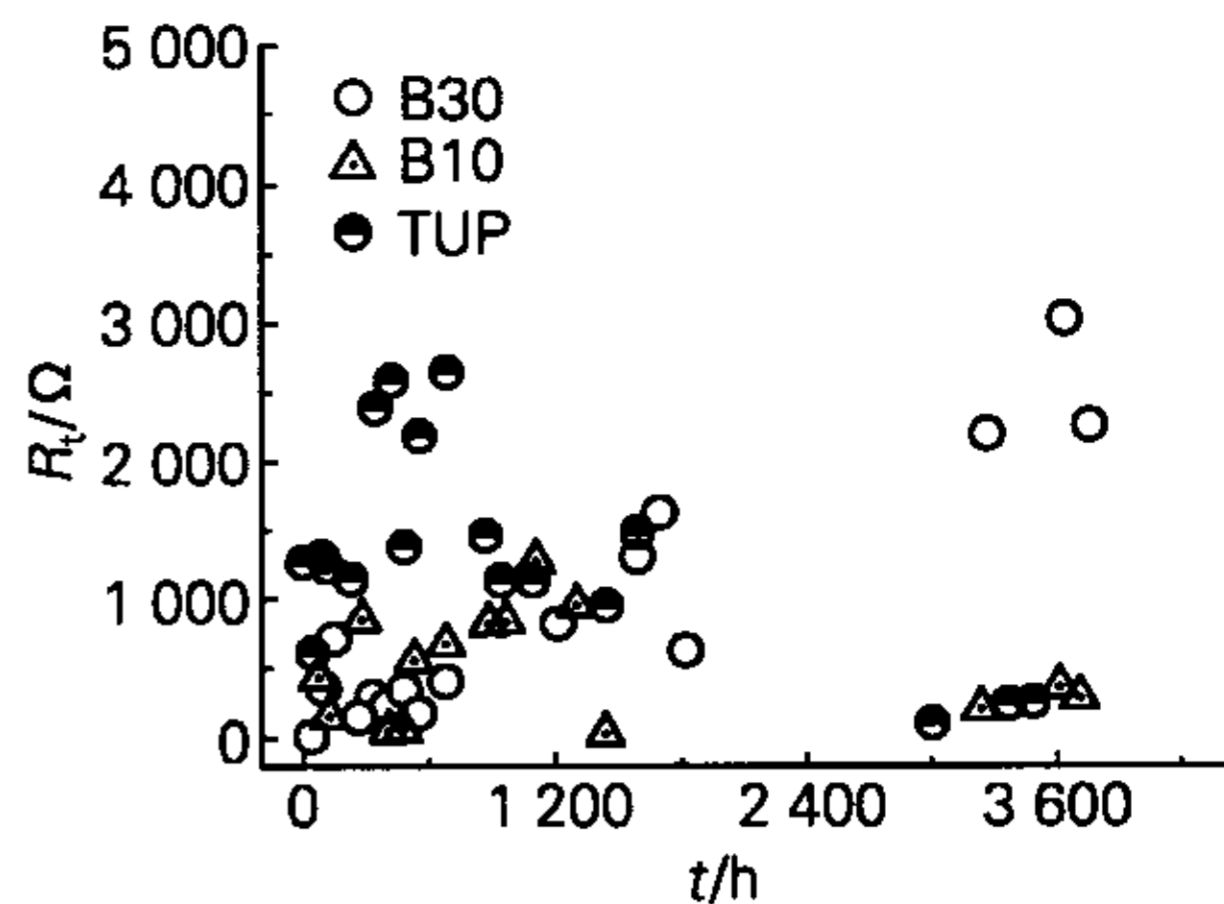


图9 3种铜合金的膜阻随时间的变化
Fig. 9 Variations of film resistance with time

North 和 Pryor^[12,13]认为这主要是合金元素作为掺杂剂掺杂到 Cu_2O 表面膜层中的结果,氧化亚铜是高缺陷的 P 型半导体,合金元素(Ni 元素很有效)可以通过占据氧化亚铜中的阳离子空穴或替代铜离子掺杂到有缺陷的 Cu_2O 点阵中去,提高膜的防蚀性。但是他们认为元素掺杂的结果增加了膜的电阻,可是对两者的膜阻进行比较后(图 9)发现, B30 的膜层电阻并不比 TUP 的大,这可能是由于表面膜中诸如 Ni、Zn、Sn 等元素富集,改变了膜中的缺陷结构,增强了膜层的致密性,可未必一定增加膜层电阻。

4 结论

浸泡前期 B10 和 TUP 的耐蚀性较差,但随着海水中浸泡时间增加,三者的耐蚀能力逐渐接近。TUP 的 EIS 显示了其表面内、外膜层信息, B10 表面膜层的成长速度和稳定性均不如 B30,反映出合金中镍含量的增多,增加了铜镍合金表面成膜产生钝化的效应。

参考文献:

- [1] Hack H P. Role of the corrosion product film in the corrosion protection Cu - Ni Alloys in saltwater[D]. Dissertation of Pennsylvania State University, 1987.
- [2] 舒马赫 M. 海水腐蚀手册[M]. 李大超译. 北京:国防工业出版社, 1985. 312.
- [3] 朱小龙. 形变及热处理对 70 Cu - 30Ni 合金海水腐蚀的影响[D]. 哈尔滨工业大学, 1996.
- [4] 张哲, 姚禄安, 甘复兴. 铜镍合金 B - 30 在氯化钠介质中的电化学行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1986, 6(2): 103 - 112.
- [5] 张哲, 姚禄安, 甘复兴. 铜镍合金表面膜对其电化学

- 行为的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1987, 7(2): 143 - 146.
- [6] Efirid K D. The Synergistic effect of Ni and Fe on the sea water corrosion of copper alloy [J]. *Corrosion*, 1977, 33: 347 - 350.
- [7] Beccaria A M, Crousier J. Influence of iron addition on corrosion layer built up on 70Cu30Ni Alloy in seawater [J]. *British Corrosion Journal*, 1991, 26(3): 215 - 219.
- [8] Francis R. The effect of chlorine on the properties of films on copper alloys in sea - water [J]. *Corrosion Science*, 1986, 26: 205 - 212.
- [9] Castle J E, Parvizi M S. Protective surface film characteristics of copper alloys in seawater [J]. *Corrosion Prevention and Control*, 1986, 33(1): 5 - 15.
- [10] Milosev I, Metikos - Hukvic M. Passive films on 90Cu - 10Ni Alloy: the mechanism of breakdown in chloride containing solutions [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1991, 138(1): 61 - 67.
- [11] Efirid K D. Potential - pH diagrams for 90 - 10 and 70 - 30 Cu - Ni in seawater [J]. *Corrosion*, 1975, 31(3): 77 - 83.
- [12] North R F, Pryor M J. The nature of protective films formed on a copper iron alloy [J]. *Corrosion Science*, 1969, 9(7): 509 - 516.
- [13] North R F, Pryor M J. The influence of corrosion product structure on the corrosion rate of Cu - Ni alloys [J]. *Corrosion Science*, 1970, 10: 297 - 303.

EIS characteristics of Cu - based alloy in seawater

ZHAO Yong - tao, LI Hai - hong, CHEN Guang - zhang

(The State Key Laboratory For Marine Corrosion and Protection, Qingdao Branch of LSMRI, Qingdao 266071, China)

Received: 21, Mar., 2005

Key words: EIS; TUP; Cu - Ni - Alloy; seawater; surface film

Abstract: Film - forming behavior of copper alloy in clean and static seawater was monitored using EIS method. According to the EIS characteristics of different immersion durations, corresponding equivalent circuits were developed, and the electrochemical parameters of the corrosion system were obtained. Variations in surface film of different copper alloys were compared to discuss the effect of alloy elements on film - forming. The results showed that both B10 and TUP do not have a good performance of anti - corrosion in early stage of immersion. However, their corrosion resistance would be close to that of B30 with increasing immersion time in seawater. The EIS of TUP revealed the information of inner and outer layers of the film, and B10 does not has the same performance on growth and stability of surface film as B30 does, which indicated that the increase of nickel is beneficial to the passivation tendency of Cu - Ni alloys.

本文编辑:张培新)