

α 相铝青铜在 NaCl 溶液中的初期腐蚀机理^①

朱小龙^②

(北京有色金属研究总院)

李仁顺^③ 吴忍畔^④ 周德瑞^③

(哈尔滨工业大学)

摘 要

用电化学方法测定了 α 相铝青铜在NaCl溶液中的极化曲线,结果表明该合金腐蚀过程是受氧扩散控制的。单相铝青铜在NaCl溶液中短期腐蚀后的产物经XPS分析确定为由单一的 Cu_2O 相组成,铝、镍等合金元素则以离子形式掺杂于 Cu_2O 点阵结构之中,而无任何铝化物存在。据此作者提出了 α 相铝青铜在NaCl溶液中的初期腐蚀机理,包括氧化、还原以及扩散过程。

关键词: α 相铝青铜, NaCl溶液, 初期腐蚀, X射线光电子谱(XPS)

前人对Cu-Al合金在NaCl溶液中的腐蚀特性进行过研究^[1,2],并发现 α 相铝青铜在高温时的腐蚀速度随铝含量的增加而降低^[3,5],但铝含量增加是否降低该合金在水溶液如海水中的腐蚀速度?目前仍无定论^[1,6-8]。

动电位法研究 α 相铝青铜在含氯水溶液中的极化曲线表明,Cu-Al系合金在电极表面沉积一种复杂的(Cu-Cl)盐,该腐蚀产物与金属基体构成了电偶电池;同时,随着NaCl溶液中的氧含量增加,腐蚀速度也增加^[9]。由于初期腐蚀机理不仅适合于初期腐蚀,而且适合于长时间腐蚀的产物层与基体的交界处,有利于弄清合金的耐蚀性。故本文考察了 α 相铝青铜在NaCl溶液中的腐蚀动力学,剖析了该合金的初期腐蚀产物,探讨了其初期腐蚀机理。

1 实验材料及方法

所用试样的化学成分(wt.-%)选定为

Cu 7.2 Al 1.9 Ni,制备后在850℃均匀化退火4 h。

极化曲线测定是在美国普林斯顿公司产M351腐蚀测试系统上进行的。园形试样(d 10 mm)采用环氧树脂密封,在SiC砂纸上磨至800号。极化曲线是在试样浸在5%NaCl溶液中静置10 min以后开始测定的,扫描速度为20 mV/min。

经过5%NaCl溶液浸泡24 h/(室温)的试样,在X-射线光电子谱(PHI5 300)上进行腐蚀产物分析。激发源为 MgK_α ,以污染 C_{1s} 峰(284.6 eV)为结合能校正标准,氦离子枪刻蚀电压为3 kV。

2 实验结果及分析

图1为试样在5%NaCl溶液中的极化曲线。阳极溶解过程未遇到任何阻碍,但阴极过程达到了氧的极限扩散电流。因此,该合金在

①于1991年9月15日收到

②工程师; ③教授; ④副教授

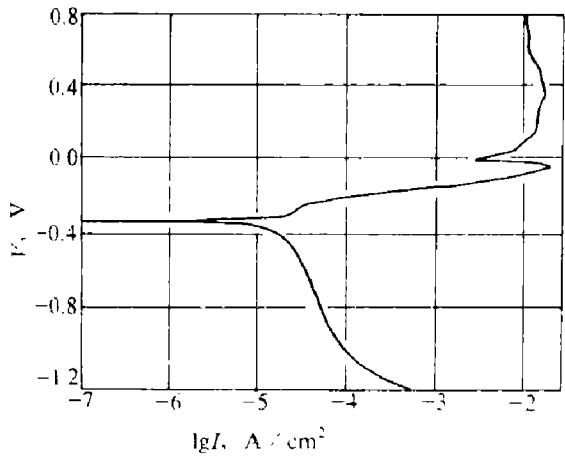


图1 α 相铝青铜在 5%NaCl 溶液中的极化曲线

5%NaCl 水溶液中腐蚀是受氧扩散控制的。

在 5%NaCl 溶液中浸泡 24 h 后，试样表面覆盖一层红色薄层。图 2 是试样腐蚀表面 XPS 宽程扫描谱，腐蚀表面主要由 Cu、O 和 C 组成。此外还有痕量的 Cl 存在，Cu_{2p} 谱随离子溅射时间增加，峰形及峰位看不到变化，但从 CuL₃VV 谱发现铜由表及里从一价变化到零价(图 3)。图 4 表明 Al_{2s} 谱外表面出现两个峰，主峰对应于 Cu_{3s}，而弱峰位于 120.0 eV 处。该峰为 Al³⁺，经离子溅射 12 min，在结合能(E_B)118.0 eV 处出现新峰。根据 X-射线光电子谱手册^[10]推断为零价铝。从图 5 可以看到，镍随离子刻蚀深度增加分别从 Ni²⁺、Ni³⁺直到零价镍。

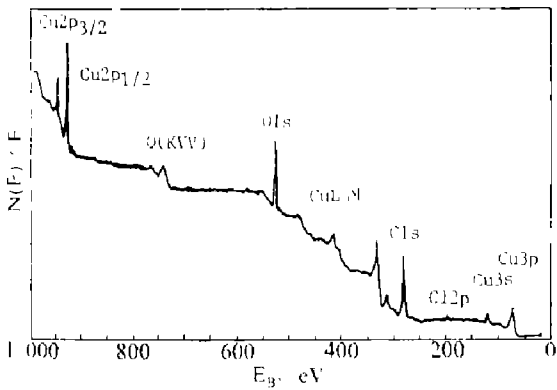


图2 浸泡试样腐蚀表面 XPS 宽程扫描谱
(5%NaCl, 24 h, 室温)

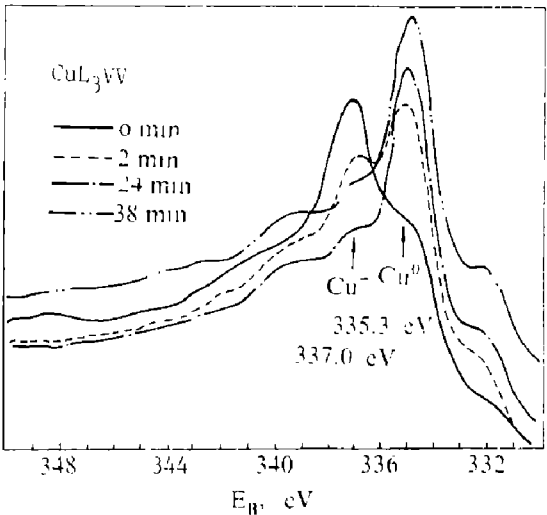


图3 浸泡试样配合离子轰击 CuL₃VV 谱
(5%NaCl 溶液, 24 h, 室温)

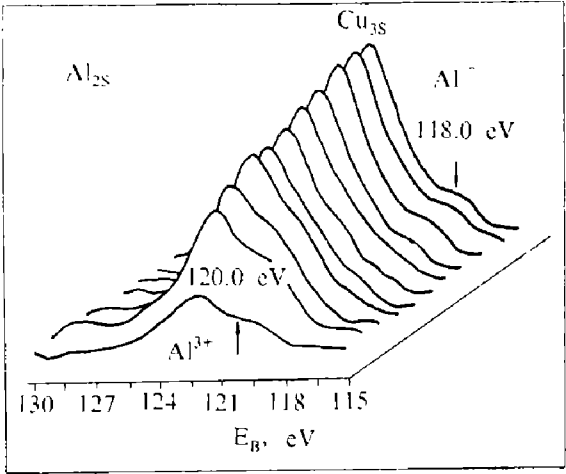


图4 浸泡试样离子连续刻蚀 Al_{2s} 谱 (每次 4 min)

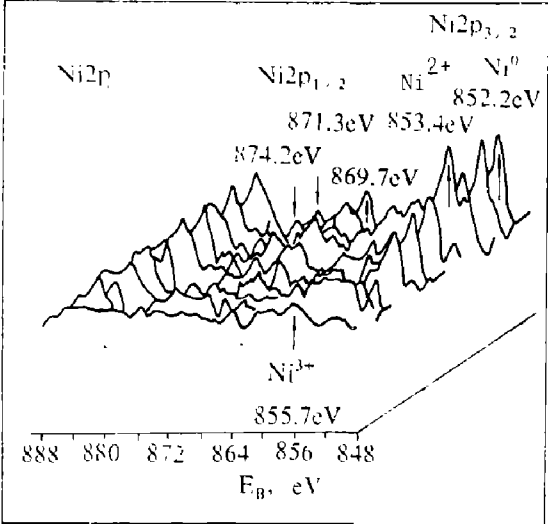


图5 浸泡试样离子连续刻蚀 Ni_{2p} 谱(每次 4 min)

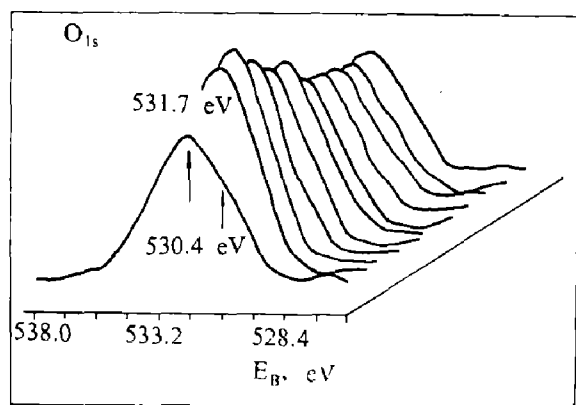


图6 浸泡试样离子连续刻蚀 O_{1s} 谱 (每次 4 min)

在腐蚀产物中究竟存在哪些化合物,一般须根据氧峰来确定。图6表明腐蚀层外表面氧峰具有明显不对称性。经过分峰拟合发现,低能部分与 Cu₂O 的氧峰结合能相同,由此肯定有 Cu₂O 存在;高能部分经定量计算以及结合其他实验结果可确定为原子态氧^[11]。随着离子轰击时间的增加, O_{1s} 峰略有减弱并逐渐变得对称。这表明合金中原子态氧含量下降,且 Cu₂O 逐渐消失。Haber 等^[12]报道,与 Ni³⁺和 Ni²⁺结合的 O_{1s} 峰结合能分别为 529.8 eV、529.3 eV,然而图6中的这些位置,并没有提供任何镍氧化物存在的证据。

3 讨论

一般认为铝青铜具有良好的耐蚀性是由于该合金表面形成一层铝氧化物所致,但 Sürý 和 Oswald^[12]应用 X-射线和电子衍射研究,发现 α 相铝青铜在 NaCl 溶液中形成的腐蚀产物并无铝化物存在,因此提出腐蚀产物应为单一的多孔 Cu₂O 层,而 Al³⁺只掺杂在 Cu₂O 的点阵结构之中。上述实验进一步证实了他们所提出的模型,铝和镍均以离子形式掺杂到 Cu₂O 中,从而使 Cu₂O 层具有保护特性。

α 相铝青铜在 NaCl 溶液中的初期能迅速形成一层 Cu₂O (厚度约 20Å) 随后便缓慢增长,并在该氧化物的外侧形成较多数量的孔,导致其对基体保护作用的降低。随着 Cu₂O 厚

度增加,铜离子通过该氧化物的扩散变得愈来愈困难,但可借助于 Cu₂O 中的孔实现迁移。同时,P型半导体 Cu₂O 的电子导电性相对较高,其电子传递是通过 Cu⁺和 Cu²⁺相互转变实现的,这使氧在该氧化物表面不断获得还原。在 Cu₂O 与金属基体界面处,金属原子失去电子成为阳离子,氧在浓度梯度下不断向内部扩散,铝及镍离子掺杂在 Cu₂O 中有两种方式^[13]:一是占据其空位;另一是替代 Cu⁺。在前一种情况下既增加了离子扩散阻力,又增加了电子传导阻力;后者仅增加电子传导阻力。两者均使 O₂ 还原及电位升高。虽然在没有形成次生腐蚀产物时,阳极反应与合金含量无关,但是由于腐蚀初期是受阴极控制。因而 α 相的溶解速度将随铝含量增加而减少。

4 结论

1 α 相铝青铜在 5% NaCl 溶液中的阳极过程未遇到任何阻碍,而阴极过程达到氧的极限扩散电流,可见该合金的腐蚀过程是由氧扩散控制的;

2 α 相铝青铜在 NaCl 溶液中的初期腐蚀产物是 Cu₂O, Al³⁺及 Ni²⁺、Ni³⁺掺杂于 Cu₂O 结构中,而无铝化化合物的存在;

3 α 相铝青铜的初期腐蚀机理包括:极薄 Cu₂O 层的迅速形成,氧在该氧化物外侧还原和向基体迁移,阳离子及电子向外侧还原和向内运动。以及在腐蚀产物与基体交界处的金属原子被氧化。

作者感谢朱祖芳教授在本文修改过程中所给予的帮助。

参考文献

- 1 Upton B. Corrosion, 1963, 19 (3): 204
- 2 Tanabe Z. Corros. Sci., 1964, 4 (4): 413
- 3 Iitaka I, Miyake S. Nature, 1935, 136 (3): 437
- 4 Thomas G I, Price L E. Nature, 1938, 141 (6): 830

(下转 P81)