

晶粒细化对 Cu-20Co-20Ni 块体合金在 H₂SO₄ 溶液中腐蚀电化学行为的影响

范馨月,于佳蕊,崔田路,徐欢,韩漾,曹中秋*,张轲,王艳,辛士刚

(沈阳师范大学化学化工学院,辽宁沈阳 110034)

摘要:利用电化学测试技术测试了纳米晶块体 Cu-20Co-20Ni 合金材料在 H₂SO₄ 溶液中的自腐蚀电位、交流阻抗以及极化曲线,并将粉末冶金法(PM)制备的常规尺寸 Cu-20Co-20Ni 合金与机械合金化法(MA)制备的纳米晶 Cu-20Co-20Ni 合金进行对比,探究了纳米晶块体 Cu-20Co-20Ni 合金材料在 H₂SO₄ 溶液中的腐蚀电化学行为及晶粒细化对其腐蚀行为的影响。结果表明,随着 H₂SO₄ 溶液浓度增加,常规尺寸和纳米晶 Cu-20Co-20Ni 合金的腐蚀速度均变快,在相同酸度下,纳米化后的合金腐蚀速度增加。电化学阻抗谱表明,2 种合金都是由电化学反应控制着腐蚀过程。H₂SO₄ 溶液浓度增加,电荷传递电阻变小,在相同酸度下,纳米晶(MA)Cu-20Co-20Ni 合金的传递电阻小于常规尺寸(PM)Cu-20Co-20Ni 合金,表明纳米化后 Cu-20Co-20Ni 合金的耐蚀性能下降。

关键词:腐蚀电化学;纳米晶;Cu-Co-Ni 合金;H₂SO₄ 溶液;机械合金化

中图分类号:TG113.23

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)05-0138-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.05.027

Effect of grain refinement on corrosion electrochemical behavior of nanocrystalline bulk Cu-20Co-20Ni alloy in H₂SO₄ solution

FAN Xin-yue, YU Jia-ru, CUI Tian-lu, XU Huan, HAN Yang, CAO Zhong-qiu*, ZHANG Ke, WANG Yan, XIN Shi-gang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China)

Abstract:The electrochemical testing technology is utilized to test the self-corrosion potential, AC impedance and polarization curve of nanocrystalline bulk Cu-20Co-20Ni alloy material in H₂SO₄ solution. Conventional size of Cu-20Co-20Ni alloy that is prepared via the powder metallurgy method (PM) is compared with nanocrystalline Cu-20Co-20Ni alloy prepared via the mechanical alloying method (MA). The corrosion electrochemical behavior of nanocrystalline bulk Cu-20Co-20Ni alloy material in H₂SO₄ solution is explored, and the impact of grain refinement on the corrosion behavior is investigated. It is shown that with the increasing H₂SO₄ solution concentration, the corrosion rate of both conventional size and nanocrystalline Cu-20Co-20Ni alloy becomes faster; under the same acidity, the corrosion rate of nanocrystalline alloys increases. The electrochemical impedance spectroscopy shows that the corrosion process of the two alloys is controlled by the electrochemical reaction. As the concentration of H₂SO₄ solution increases, the charge transfer resistance becomes smaller; under the same acidity, the transfer resistance of nanocrystalline Cu-20Co-20Ni alloy is lower than that of conventional Cu-20Co-20Ni alloy. This also indicates that the corrosion resistance of Cu-20Co-20Ni alloy decreases after nano-metering.

Key words:corrosion electrochemistry; nanocrystalline; Cu-Co-Ni alloy; H₂SO₄ solution; mechanical alloying

纳米材料具有高硬度、高强度、高热容量以及低温超强塑性等特性,在各个领域都有着广泛的应用前景^[1-5]。材料的腐蚀性能一直是衡量材料性能优良的重要指标,故纳米材料的腐蚀性能研究也引起人们的关注^[6-12]。Pinto E M 等^[13]采用磁控溅射法在不锈钢基片上成功制备出纳米铜薄膜,并研究了其在 0.5 mol/L NaCl 溶液中的腐蚀行为,结果发现表面形貌和晶粒尺寸直接影响着薄膜表面形成的钝化膜中氧化物和氮化物的质量分数。通过测量极化

曲线和交流阻抗谱,并与粗晶纯铜相比发现,晶粒尺寸减小和晶界增多导致纳米铜的腐蚀速度大于粗晶纯铜,纳米晶铜的腐蚀性能下降。Sabatini M 等^[14]利用电沉积法制备了纳米晶 Ni-Fe 合金,并探究其在 0.5 mol/L Na₂SO₄ 中性和碱性溶液中的腐蚀行为,发现晶粒细化即晶间体积积分数的增加对其腐蚀行为的影响较小,常规尺寸和纳米晶 Ni-Fe 合金活性溶解行为差异归因于纳米晶中存在杂质 S 的影响。纳米晶 Ni-Fe 合金中 S 在溶解过程中起到了催

收稿日期:2021-06-02;修回日期:2022-03-08

基金项目:国家自然科学基金项目(51271127);辽宁省重点研发计划项目(2018304025);辽宁省教育厅科研项目(LJC201911)

作者简介:范馨月(1996-),女,硕士研究生,主要从事纳米材料腐蚀电化学性能研究,15734079682@163.com;曹中秋(1965-),男,博士,教授,主要从事材料腐蚀与防护研究,通讯联系人,caozhongqiu6508@sina.com。

化作用并阻止了钝化膜的形成,硫的聚集形成了非保护性的膜。张滨等^[15]采用磁控溅射法制备了纳米晶Fe-20Cr合金薄膜并与电弧熔炼法制备的常规尺寸Fe-20Cr合金对比,研究了其在0.1 mol/L Cl⁻的硼酸缓冲溶液中的腐蚀行为,结果发现随着电极电位的升高,2种Fe-20Cr合金都能直接进入钝化区,形成钝化膜,但纳米晶Fe-20Cr合金耐蚀性能更好。总之,纳米化后,可使其腐蚀速度增加、降低或基本保持不变,而且目前研究主要集中在纳米晶薄膜和涂层及少数纯金属块体合金上,而对二元双相纳米晶块体合金的研究相对较少。

合金的腐蚀性能不仅取决于合金的组成,还与其制备方法息息相关,当合金组成固定时,制备方法对材料腐蚀行为的影响就显得非常重要。目前可采用化学沉积、磁控溅射、机械合金化和液相还原法等多种方法制备纳米材料^[16-17],其中机械合金化是常用的制备纳米晶粉末的方法之一,该法制备的纳米晶组元间有一定固溶度,颗粒分布相对均匀^[18-19]。热压是制备块体材料的常用方法,该方法是在真空和一定温度条件下,通过施加压力将粉末压成致密的块体合金^[20-23]。笔者采用机械合金化(Mechanical Alloying,简化MA)热压制备了纳米晶Cu-20Co-20Ni块体合金,为了对比,采用粉末冶金法(Powders Metallurgy,简化PM)制备了常规尺寸Cu-20Co-20Ni块体合金,考察了其在不同浓度的H₂SO₄溶液中腐蚀行为以及晶粒细化所产生的纳米晶对其腐蚀行为的影响。

1 实验方法

1.1 块体Cu-20Co-20Ni合金样品的制备

将物质的量的比为3:1:1的高纯Cu、Co和Ni粉(纯度99.99%)和10倍于粉末质量的磨球放入球磨罐中,将球磨罐进行密封处理,并且充氩气作为保护气,随后将球磨罐放入QR-ISP行星式球磨机(南京大学科学仪器厂生产)中球磨^[24]。转速为370 r/min,球磨60 h获得纳米晶(MA)Cu-20Co-20Ni合金粉末;常规尺寸(PM)Cu-20Co-20Ni合金粉末为球磨0.5 h获得。

为获得致密块体Cu-20Co-20Ni合金,采用真空热压合金粉末的方法。热压工艺参数:压力为86 MPa、温度为800℃、时间为10 min、真空度为0.06 Pa。采用排水法测定热压后(PM)Cu-20Co-20Ni和(MA)Cu-20Co-20Ni合金的致密度分别为99.2%和98.6%。经X射线衍射(XRD)测试,采用

Jade软件计算粉末和块体(MA)Cu-20Co-20Ni合金的晶粒尺寸,发现热压后晶粒尺寸有所长大,分别为16.8 nm和25.5 nm,仍处于纳米尺寸范围内。

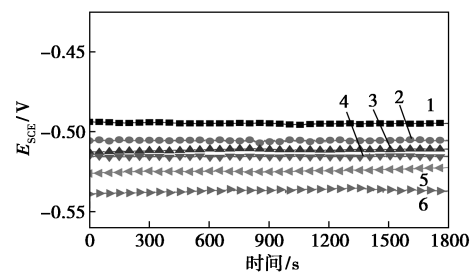
1.2 电化学测试

将热压后得到的块体合金经线切割机切割成1 cm×1 cm×1 cm的合金块,并用环氧树脂进行密封,预留出金属面,用320~2 500目砂纸进行打磨、除油和洗涤。对密封后的金属样品用PMC多通道多功能电化学工作站进行电化学测试,测量其极化曲线、电化学阻抗谱和开路电位等。测试系统为三电极系统,其中以合金样品作为工作电极,铂电极作为辅助电极,饱和甘汞电极作为参比电极,不同浓度的H₂SO₄溶液为电解质溶液。采用0.5 mV/s的扫描速度进行动电位极化曲线扫描。交流阻抗谱从100 kHz开始到5 MHz频率结束。辅以Cview和Zview软件,研究合金的电化学腐蚀行为。

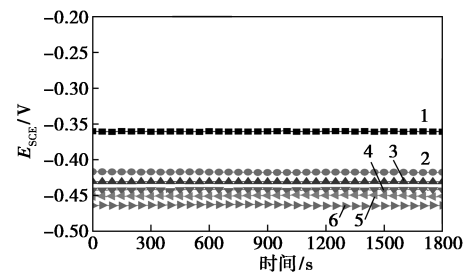
2 结果与讨论

2.1 自腐蚀电位曲线

常规尺寸(PM)Cu-20Co-20Ni和纳米晶(MA)Cu-20Co-20Ni合金在H₂SO₄溶液中的开路电位对时间曲线如图1所示。由图1中可以看出,随着时间的增加,2种Cu-20Co-20Ni合金的开路电位很快趋于平稳,并且达到稳定状态。在0.05、0.10、



(a) (PM) Cu-20Co-20Ni

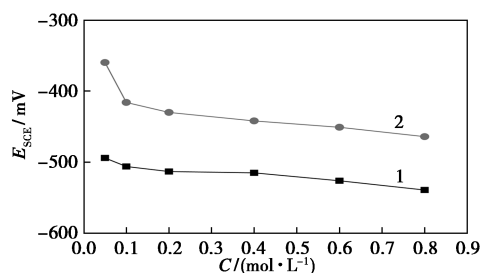


(b) (MA) Cu-20Co-20Ni

1—0.05 mol/L; 2—0.10 mol/L; 3—0.20 mol/L;
4—0.40 mol/L; 5—0.60 mol/L; 6—0.80 mol/L

图1 (PM)Cu-20Co-20Ni和(MA)Cu-20Co-20Ni合金在H₂SO₄溶液中开路电位与时间关系(E-t)曲线

0.20、0.40、0.60 mol/L 和 0.80 mol/L H_2SO_4 溶液中, (PM) Cu-20Co-20Ni 合金的自腐蚀电位分别为 -494、-506、-513、-515、-526 mV 和 -539 mV, (MA) Cu-20Co-20Ni 合金的自腐蚀电位分别为 -360、-416、-430、-442、-451 mV 和 -464 mV。自腐蚀电位是热力学量, 通常用来表征腐蚀倾向的大小。自腐蚀电位值越正, 腐蚀倾向越小。因此, 随着 H_2SO_4 溶液浓度不断地增大, 2 种 Cu-20Co-20Ni 合金的自腐蚀电位均越来越小, 因此其腐蚀越来越容易, 腐蚀倾向有所增加。常规尺寸 (PM) Cu-20Co-20Ni 和纳米晶 (MA) Cu-20Co-20Ni 合金在 H_2SO_4 溶液中的自腐蚀电位曲线如图 2 所示。由图 2 中可以看出, H_2SO_4 溶液浓度相同时, (MA) Cu-20Co-20Ni 合金的自腐蚀电位高于 (PM) Cu-20Co-20Ni 合金。因此纳米化后 Cu-20Co-20Ni 合金的腐蚀倾向降低。



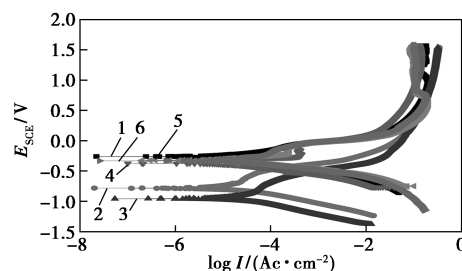
1—(PM) Cu-20Co-20Ni; 2—(MA) Cu-20Co-20Ni

图 2 2 种 Cu-20Co-20Ni 合金在 H_2SO_4 溶液中的自腐蚀电位比较

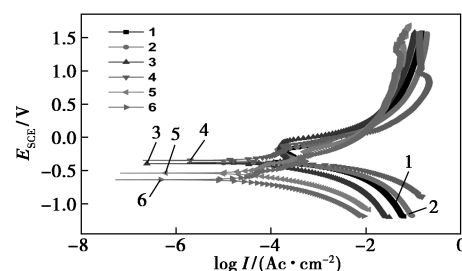
2.2 动电位极化曲线

常规尺寸 (PM) Cu-20Co-20Ni 和纳米晶 (MA) Cu-20Co-20Ni 合金在 H_2SO_4 溶液中的动电位极化曲线如图 3 所示, 由 CView 软件拟合的阳极菲尔斜率 (β_a)、阴极塔菲尔斜率 (β_c)、腐蚀电位 (E_c) 和腐蚀电流密度 (I_c) 等电化学参数如表 1 所示。由表 1 中可以看出, 在 0.05、0.10、0.20、0.40、0.60 mol/L 和 0.80 mol/L H_2SO_4 溶液中, (PM) Cu-20Co-20Ni 合金的腐蚀电流密度分别为 3.21、3.84、4.99、5.81、6.31 $\mu A/cm^2$ 和 7.87 $\mu A/cm^2$, (MA) Cu-20Co-20Ni 合金的腐蚀电流密度分别为 12.20、13.06、13.77、33.17、87.98 $\mu A/cm^2$ 和 88.09 $\mu A/cm^2$ 。 I_c 是动力学量, 通常用来表征腐蚀速度, 以法拉第定律作为依据, I_c 越大, 腐蚀速度也就随之越快。随着 H_2SO_4 溶液浓度的增大, 2 种 Cu-20Co-20Ni 合金腐蚀电流密度均越来越大, 腐蚀速度均越来越快, 这主要是由于合金在 H_2SO_4 溶液中形成了吸附层或 H_2SO_4 溶液中 H^+ 参与了腐蚀反应。如果合金表面

形成了吸附层, 吸附层厚度随溶液浓度的增加而变厚, 从而阻止了离子的溶解速度, 使腐蚀速度降低; 如果 H_2SO_4 溶液中的 H^+ 参与了腐蚀反应, 随着 H_2SO_4 溶液浓度的增加, H^+ 的浓度加大, 加快了离子的溶解速度, 会使腐蚀速度增加。实际上, 决定合金的腐蚀速度主要由以上两个方面中的一个方面起主导因素。显而易见, 对于 Cu-20Co-20Ni 合金, 随着 H_2SO_4 溶液浓度的增加, Cu-20Co-20Ni 合金的腐蚀速度增加, 因此后者是决定性因素, 起着主要作用。



(a) (PM) Cu-20Co-20Ni



(b) (MA) Cu-20Co-20Ni

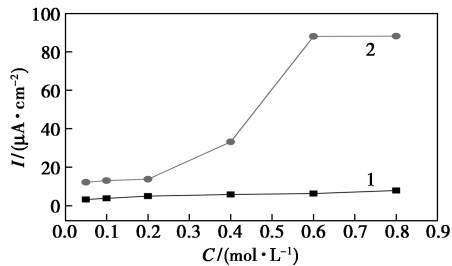
1—0.05 mol/L; 2—0.10 mol/L; 3—0.20 mol/L; 4—0.40 mol/L; 5—0.60 mol/L; 6—0.80 mol/L

图 3 (PM) Cu-20Co-20Ni 和 (MA) Cu-20Co-20Ni 合金在 H_2SO_4 溶液中的动电位极化 ($E-\log I$) 曲线

表 1 2 种 Cu-20Co-20Ni 合金在 H_2SO_4 溶液中动电位极化曲线拟合的腐蚀电化学参数

样品	C/ (mol·L ⁻¹)	β_a / mV	β_c / mV	E_c / mV	I_c /($\mu A \cdot$ cm ⁻²)
(PM) Cu-20Co-20Ni	0.05	23.28	-54.87	-498.86	3.21
	0.10	54.44	-16.71	-1031.20	3.84
	0.20	37.00	-19.10	-1203.10	4.99
	0.40	20.92	-22.14	-617.12	5.81
	0.60	27.67	-27.76	-561.12	6.31
	0.80	33.83	-22.62	-575.69	7.87
(MA) Cu-20Co-20Ni	0.05	51.88	-29.43	-884.84	12.20
	0.10	63.79	-28.65	-887.88	13.06
	0.20	32.49	-12.30	-592.66	13.77
	0.40	25.81	-28.70	-641.09	33.17
	0.60	37.58	-10.99	-627.09	87.98
	0.80	29.07	-8.63	-630.97	88.09

常规尺寸(PM)Cu-20Co-20Ni和纳米晶(MA)Cu-20Co-20Ni合金在H₂SO₄溶液中的腐蚀电流密度曲线如图4所示。由图4中可以看出,H₂SO₄溶液浓度相同时,纳米晶(MA)Cu-20Co-20Ni合金的腐蚀电流密度比常规尺寸(PM)Cu-20Co-20Ni合金要大,这主要是因为纳米化后,晶粒变得细小,合金中产生大量的晶界,这些晶界可以作为优先扩散的通道,加速了活性元素的扩散溶解,导致合金的腐蚀速度加快。



1—(PM)Cu-20Co-20Ni;2—(MA)Cu-20Co-20Ni

图4 2种Cu-20Co-20Ni合金在H₂SO₄溶液中的腐蚀电流密度曲线

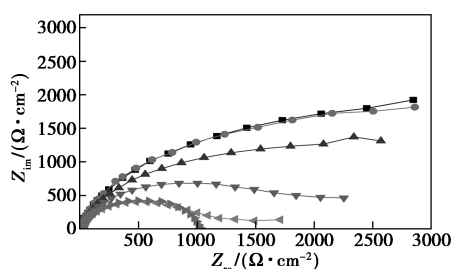
从图4中可以看出,当电位处于较低的极化电位时,(PM)Cu-20Co-20Ni合金在0.10、0.20、0.40、0.60 mol/L和0.80 mol/L H₂SO₄溶液中均发生了钝化,其致钝电位分别为-684、-834、-251、-212 mV和-267 mV。显而易见,随H₂SO₄溶液浓度的增加,合金的致钝电位在不断的改变,出现了波动情况。0.10、0.20 mol/L和0.80 mol/L H₂SO₄溶液中,极化电位增加,其对应的维钝电流密度随之而发生改变,而0.40 mol/L和0.60 mol/L H₂SO₄溶液中,极化电位增加,其对应的维钝电流密度并不随之而发生改变,分别为 3.973×10^{-4} A/cm²和 2.364×10^{-4} A/cm²,H₂SO₄溶液浓度增加,维钝电流密度降低。当极化电位较高时,在0.05、0.60 mol/L和0.80 mol/L H₂SO₄溶液中发生了钝化,其致钝电位为分别为-1109.649 mV和731 mV,维钝电流密度分别为0.148、0.116 A/cm²和0.109 A/cm²。因此,随着H₂SO₄溶液的改变,致钝电位也随之而产生波动,当H₂SO₄溶液浓度增加时,维钝电流密度随之降低。

当极化电位较低时,(MA)Cu-20Co-20Ni合金在0.05、0.10、0.20、0.40、0.60 mol/L和0.80 mol/L H₂SO₄溶液中都发生了钝化,其致钝电位分别为-312、-339、-344、-221、-279 mV和-364 mV,维钝电流密度分别为 1.870×10^{-4} 、 3.165×10^{-4} 、 1.607×10^{-4} 、 2.037×10^{-4} 、 6.139×10^{-4} A/cm²和 4.415×10^{-4}

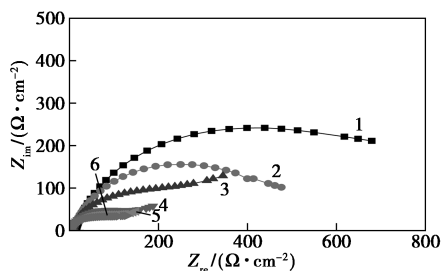
A/cm²。合金的致钝电位随H₂SO₄溶液浓度的增加先降低后增加而后再降低,而维钝电流密度随H₂SO₄溶液浓度增加而波动。当极化电位较高时,MA Cu-20Co-20Ni合金只在0.40 mol/L H₂SO₄溶液中发生了钝化,其致钝电位为-848 mV,维钝电流密度为0.208 A/cm²。对比2种Cu-20Co-20Ni合金的维钝电流密度发现,在0.40 mol/L H₂SO₄溶液中,(MA)Cu-20Co-20Ni合金的维钝电流密度低于(PM)Cu-20Co-20Ni合金,但在0.60 mol/L H₂SO₄溶液中,(MA)Cu-20Co-20Ni合金的维钝电流密度高于(PM)Cu-20Co-20Ni合金。这主要是因为纳米化后,晶粒变得细小,合金中产生大量的晶界,这些晶界可以作为优先扩散的通道,加速了钝性元素的扩散溶解,容易形成钝化膜,维钝电流密度降低。然而,纳米化后钝化膜的溶解速度也增加,使合金的维钝电流密度降低,最后维钝电流密度是增加还是降低取决于哪一方面起主要作用。

2.3 电化学阻抗谱

常规尺寸(PM)Cu-20Co-20Ni和纳米晶(MA)Cu-20Co-20Ni合金在H₂SO₄溶液中的电化学阻抗谱如图5所示。由图5中可以看出,2种Cu-20Co-20Ni合金的电化学阻抗均只有1个圆心偏离实轴且被挤压容抗弧,未出现斜率为45°的直线段(Warburg阻抗段),说明腐蚀过程不是由扩散控制而是由腐蚀电化学反应控制。用Zview软件由交流阻抗谱拟合得到的等效电路如图6所示,相应拟合获得的溶液电阻 R_s 、常相角元件参数 $CPE-T$ 和 $CPE-P$ 以及极化电阻 R_1 等电化学参数如表2所示。在0.05、0.10、0.20、0.40、0.60 mol/L和0.80 mol/L H₂SO₄溶液中,(PM)Cu-20Co-20Ni合金的电荷传递电阻分别为4556、4447、3345、2079、1365 Ω/cm²和1043 Ω/cm²,(MA)Cu-20Co-20Ni合金的电荷传递电阻分别为816、546、431、214、166 Ω/cm²和139 Ω/cm²。电荷传递电阻也是表征腐蚀速度的动力学量,电荷传递电阻越大,腐蚀速度越慢。因此,随着H₂SO₄溶液浓度的增加,电荷传递电阻变小,腐蚀速度加快,并且该结果与动电位极化曲线测试结果一样。常规尺寸(PM)Cu-20Co-20Ni和纳米晶(MA)Cu-20Co-20Ni合金在H₂SO₄溶液中的电荷传递电阻的曲线如图7所示。由图7中可以看出,H₂SO₄溶液浓度相同时,(MA)Cu-20Co-20Ni合金的电荷传递电阻小于(PM)Cu-20Co-20Ni合金,这也与动电位极化曲线测试结果相一致。



(a) (PM) Cu-20Co-20Ni



(b) (MA) Cu-20Co-20Ni

1—0.05 mol/L; 2—0.10 mol/L; 3—0.20 mol/L;
4—0.40 mol/L; 5—0.60 mol/L; 6—0.80 mol/L

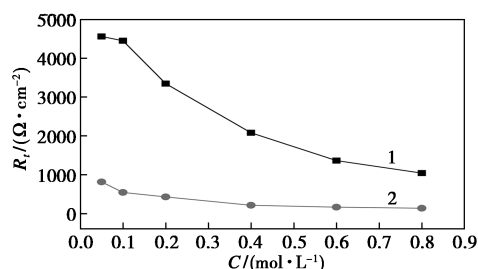
图 5 (PM) Cu-20Co-20Ni 和 (MA) Cu-20Co-20Ni 合金在 H₂SO₄ 溶液中的交流阻抗谱



图 6 2 种 Cu-20Co-20Ni 合金在 H₂SO₄ 溶液中交流阻抗谱拟合的等效电路图

表 2 2 种 Cu-20Co-20Ni 合金在 H₂SO₄ 溶液中交流阻抗谱拟合的等效电路元件参数

样品	C/ (mol·L ⁻¹)	R _s / (Ω·cm ⁻²)	CPE-T/ (10 ⁻³ F·cm ⁻²)	CPE-P	R _t / (Ω·cm ⁻²)
(PM) Cu-20Co-20Ni	0.05	1.3	0.3805	0.8517	4556
	0.1	1.7	0.3605	0.8501	4447
	0.2	2.7	0.3465	0.8440	3345
	0.4	6.0	0.2849	0.8740	2079
	0.6	10.3	0.3007	0.8612	1365
	0.8	14.6	0.3197	0.8709	1043
(MA) Cu-20Co-20Ni	0.05	13.2	0.2242	0.7563	816
	0.1	8.6	0.2238	0.7612	546
	0.2	4.9	0.3864	0.6795	431
	0.4	2.4	0.4763	0.6952	214
	0.6	1.5	0.5450	0.6895	166
	0.8	1.2	0.5924	0.6867	139



1—(PM) Cu-20Co-20Ni; 2—(MA) Cu-20Co-20Ni

图 7 2 种 Cu-20Co-20Ni 合金在 H₂SO₄ 溶液中的电荷传递电阻比较曲线

2.4 平均活化能测定

常规尺寸 (PM) Cu-20Co-20Ni 和纳米晶 (MA) Cu-20Co-20Ni 合金在 0.40 mol/L H₂SO₄ 溶液中的 log I_{corr} 与 1/T 的关系曲线如图 8 所示。依据 Arrhenius 公式, 由 log I_{corr} 与 1/T 曲线斜率 E_a/R (E_a 为腐蚀反应的平均活化能), 计算得到 (PM) Cu-20Co-20Ni 平均活化能为 33.78 kJ/mol, (MA) Cu-20Co-20Ni 合金平均活化能为 28.97 kJ/mol。通常平均活化能越大, 腐蚀速度越慢。(MA) Cu-20Co-20Ni 合金的腐蚀速度大于 (PM) Cu-20Co-20Ni 合金, 纳米化后降低了 Cu-20Co-20Ni 合金的活化能, 使其更易发生活性溶解, 这与动电位极化测试结果一致。常规尺寸 (PM) Cu-20Co-20Ni 和纳米晶 (MA) Cu-20Co-20Ni 合金在 0.40 mol/L H₂SO₄ 溶液中的腐蚀电流密度、电荷传递电阻和平均活化能如表 3 所示。由表 3 中可以看出, (MA) Cu-20Co-20Ni 合金的腐蚀电流密度比 (PM) Cu-20Co-20Ni 合金大,

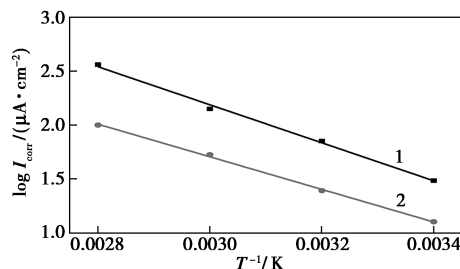


图 8 2 种 Cu-20Co-20Ni 合金在 0.40 mol/L H₂SO₄ 溶液中的平均活化能测定曲线

表 3 2 种 Cu-20Co-20Ni 合金在 0.40 mol/L H₂SO₄ 溶液中腐蚀电流密度、电荷传递电阻和平均活化能

样品	I _c / (μA·cm ⁻²)	R _t / (Ω·cm ⁻²)	E _a / (kJ·mol ⁻¹)
(PM) Cu-20Co-20Ni	11.62	2079	33.78
(MA) Cu-20Co-20Ni	66.34	214	28.97

而活化能和电荷传递电阻却比(PM)Cu-20Co-20Ni合金小。因此,纳米化后合金的腐蚀速度增加,耐蚀性下降。

3 结论

(1)开路电势曲线测试表明,溶液浓度增加,(PM)Cu-20Co-20Ni和(MA)Cu-20Co-20Ni合金的自腐蚀电位均呈下降趋势,说明腐蚀倾向加大;溶液浓度相同,(MA)Cu-20Co-20Ni的自腐蚀电位正于(PM)Cu-20Co-20Ni合金,说明纳米化后合金更不容易被腐蚀,其腐蚀倾向有所降低。

(2)极化曲线测试表明,(PM)Cu-20Co-20Ni和(MA)Cu-20Co-20Ni合金的腐蚀电流密度随溶液浓度增加而变大。溶液浓度相同,(MA)Cu-20Co-20Ni的腐蚀电流密度比(PM)Cu-20Co-20Ni合金大,说明纳米化后合金的腐蚀速度变大,耐蚀性下降。

(3)电化学阻抗谱测试表明,2种Cu-20Co-20Ni合金在H₂SO₄溶液中的电化学阻抗谱都是只有1个圆心偏离实轴且被挤压容抗弧,无扩散尾,电荷传递电阻随溶液浓度增加而变大,溶液浓度相同时,(MA)Cu-20Co-20Ni的电荷传递电阻比(PM)Cu-20Co-20Ni合金小,说明纳米化后,合金的腐蚀速度变大,耐蚀性下降。

参考文献

- [1] Gleiter H. Nanocrystalline materials [J]. *Progress in Materials Science*, 1989, 33(4): 223-315.
- [2] Lu K. Surface nanocrystallization (SCN) of metallic materials—presentation of the concept behind a new approach [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 1999, 15(3): 193-198.
- [3] Hahn E N, Meyers M A. Grain-size dependent mechanical behavior of nanocrystalline metals [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2015, 646: 101-134.
- [4] Smovzh Dmitry V, Kalyuzhnyi Nikolay A, Zaikovskiy Alexey V, et al. Synthesis of hollow nanoparticles γ -Al₂O₃ [J]. *Advances in Nanoparticles*, 2013, 2(2): 120-124.
- [5] Rupert Timothy J, Trenkle Jonathan C, Schuh Christopher A. Enhanced solid solution effects on the strength of nanocrystalline alloys [J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(4): 1619-1631.
- [6] Firouzi-Nerbin H, Nasirpour F, Moslehifard E. Pulse electrodeposition and corrosion properties of nanocrystalline nickel-chromium alloy coatings on copper substrate [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2020, 822: 153712.
- [7] Meng G Z, Li Y, Shao Y W, et al. Effect of microstructures on corrosion behavior of nickel coatings: (II) competitive effect of grain size and twins density on corrosion behavior [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2016, 32(5): 465-469.
- [8] Mosavat S H, Shariat M H, Bahrololoom M E. Study of corrosion performance of electrodeposited nanocrystalline Zn-Ni alloy coatings [J]. *Corrosion Science*, 2012, 59: 81-87.
- [9] Liu L, Li Y, Wang F H. Influence of micro-structure on corrosion behavior of a Ni-based superalloy in 3.5% NaCl [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(25): 7193-7202.
- [10] 常海, 郭雪刚, 文磊, 等. SiC 纳米颗粒对 TC4 钛合金微弧氧化涂层组织结构及耐蚀性能的影响 [J]. *材料工程*, 2019, 47(3): 109-115.
- [11] 吕博, 何亚荣, 郑春雷, 等. 纳米高锰钢在海水腐蚀介质中的耐蚀性能研究 [J]. *燕山大学学报*, 2016, 40(1): 9-15.
- [12] Chianpairot A, Lothongkum G, Schuh C A, et al. Corrosion of nanocrystalline Ni-W alloys in alkaline and acidic 3.5 wt.% NaCl solutions [J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(3): 1066-1071.
- [13] Pinto E M, Ramos A S, Vieira M T, et al. A corrosion study of nanocrystalline copper thin films [J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(12): 3891-3895.
- [14] Sabatini M, Monaco L, Erb U. Corrosion of nanocrystalline and coarse-grained nickel-iron (Ni-Fe) alloys in neutral and alkaline sulfate environments [J]. *Corrosion Science*, 2020, 163: 108233.
- [15] 张滨, 刘莉, 李天书, 等. 纳米化对 Fe-20Cr 合金在 [Cl⁻] = 0.1 mol/L 硼酸缓冲溶液中 Cl⁻ 吸附行为的影响 [J]. *材料研究学报*, 2016, 30(1): 6-14.
- [16] 张涛, 刘洋, 赵凯, 等. 液相还原法制备纳米镍粉 [J]. *材料科学与工艺*, 2018, 26(6): 51-56.
- [17] Zhu H T, Zhang C Y, Yin Y S. Rapid synthesis of copper nanoparticles by sodium hypophosphite reduction in ethylene glycol under microwave irradiation [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2004, 270(3-4): 722.
- [18] Benjamin J S. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying [J]. *Metallurgical Transactions*, 1970, 1: 2943.
- [19] Nayak S S, Wollgarten M, Banhart J, et al. Nanocomposites and an extremely hard nanocrystalline intermetallic of Al-Fe alloys prepared by mechanical alloying [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2010, 527(9): 2370-2378.
- [20] Balusamy T, Kumar S, Narayanan T S N S. Effect of surface nanocrystallization on the corrosion behaviour of AISI 409 stainless steel [J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(11): 3826-3834.
- [21] Koch C C, Ovid'ko I A, Seal S, et al. *Structural Nanocrystalline Materials: Fundamentals and Applications* [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
- [22] Roland T, Reirant D, Lu K, Lu J. Fatigue life improvement through surface nanostructuring of stainless steel by means of surface mechanical attrition treatment [J]. *Scripta Materialia*, 2006, 54(11): 1949-1954.
- [23] Wang C L, Lin S Z, Niu Y, et al. Microstructural properties of bulk nanocrystalline Ag-Ni alloy prepared by hot pressing of mechanically pre-alloyed powders [J]. *Applied Physics A*, 2003, 76(2): 157-161.
- [24] 崔田路. 纳米晶 Fe-50Cu 块体合金腐蚀电化学性能研究 [D]. 沈阳: 沈阳师范大学, 2018. ■