

# 液相还原法并热压制备的纳米晶 Ag-50Ni 合金在含 Cl<sup>-</sup> 介质中腐蚀电化学行为研究

曹中秋, 祝溪明, 代丽, 付雅君, 李凤春

沈阳师范大学, 沈阳 110034

**摘要:** 用液相还原法制备纳米尺寸 Ag-50Ni 粉末而后热压制得其纳米块体合金, 并传统粉末冶金法制备的粗晶 Ag-50Ni 合金对比研究了它们在含 Cl<sup>-</sup> 介质中的腐蚀电化学行为. 结果表明: 合金粉末平均粒径约为 45nm, 真空热压后, 晶粒有所长大, 但仍为纳米尺度; 随 Cl<sup>-</sup> 浓度增加, 两种尺寸 Ag-50Ni 合金的腐蚀电流密度均增加, 腐蚀速度加快; 晶粒尺寸降低后, 腐蚀电流密度略有增加, 腐蚀速度变快; 当极化电位增到某一程度后, 两种尺寸 Ag-50Ni 合金均出现钝化; 纳米尺寸 Ag-50Ni 合金在含 0.02mol/L Cl<sup>-</sup> 介质中的交流阻抗谱由双容抗弧组成, 其余均由单容抗弧组成, 腐蚀受电化学反应控制.

**关键词:** 液相还原; Ag-Ni 合金; 纳米晶; 腐蚀电化学

**中图分类号:** TG174.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2009)02-0161-03

## ELECTROCHEMICAL CORROSION BEHAVIOR IN CHLORIDE ION CONTAINING MEDIA OF A NANOCRYSTALLINE BULK Ag-50Ni ALLOY

CAO Zhong-qiu, ZHU Xi-ming, DAI Li, FU Ya-jun, LI Feng-chun

Shenyang Normal University, Shenyang 110034

**Abstract:** Precursory alloy powders with an average particle size of about 45nm were obtained by aqueous reducing method firstly and then a nanocrystalline Ag-50Ni bulk alloy was prepared through hot pressing the precursor at 620°C under a pressure of 58 MPa. The grain sizes of the bulk alloy after hot pressing still remained in nano-size range. The electrochemical corrosion behavior of the nano-alloy was compared in chloride ion containing media with the corresponding coarse grained alloy prepared by conventional powder metallurgy. Corrosion current densities of nanocrystalline and coarse grained Ag-50Ni alloys increase and therefore corrosion rates become faster with the increment of chloride ion concentrations. However, the corrosion current densities of nanocrystalline Ag-50Ni are a little bigger than those of the corresponding coarse grained Ag-50Ni. Ag-50Ni alloys showed passivation behavior in media containing chloride ions with increment of polarization potentials. EIS plot of nanocrystalline Ag-50Ni is composed of single capacitive loop in a medium containing 0.05 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> plus 0.02 mol/L NaCl, while the others are composed of double capacitive loops. Thus, corrosion processes are controlled by electrochemical reactions.

**Keywords:** aqueous reducing; Ag-Ni alloy; nanocrystalline; corrosion electrochemistry

材料纳米化后, 其腐蚀性能引起关注<sup>[1,2]</sup>, 目前, 纳米材料具体腐蚀机理还不十分清楚, 一些研究结果还有争议, 本文采用液相还原法通过热压制备了纳米尺寸 Ag-50Ni 合金, 并与粉末冶金法制备的常规尺寸 Ag-50Ni 合金对比研究了它们在含 Cl<sup>-</sup> 介质中的腐蚀电化学行为.

## 1 实验方法

将用液相还原法制备的纳米晶 Ag-50Ni 合金粉末放入 Φ20 mm 的石墨模具中, 置于 0.06 Pa 的真空炉中, 在 620°C 和 58 MPa 压力下保持 10 min, 后随炉冷却. 热压参数见文献<sup>[3]</sup>. 用排水法测量热压后合金的密度达到理论值的 98.0%. 用 X-ray 法计算合金粉末约为 45 nm, 热压后的平均晶粒尺寸约为 67 nm. 合金的设计成分 Ag-50Ni, 实际的成分 Ag-49.7Ni. 从合金锭切取 1 cm<sup>2</sup> 的试片, 用环氧树脂封装, 砂纸打磨至 800#, 后抛光、水、无水乙醇及丙酮清洗并干燥.

电化学测试在 0.05 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.02、0.05、0.10、0.50 mol/L NaCl 腐蚀介质中进行. 由美国 EG&G 公司生产

收稿日期: 2008-10-07 初稿; 2008-12-10 修改稿

基金项目: 国家自然科学基金(50771068), 辽宁省自然科学基金(20062049)和辽宁省教育厅创新团队项目(2007T166)

作者简介: 曹中秋(1965-), 男, 博士, 教授, 研究方向为金属腐蚀与防护.

Tel: 024-86593317 E-mail: caozhongqiu6508@sina.com

的 PAR273A 电化学测量系统测定,数据经计算机采集后利用 Corrview 软件拟合,动电阳极扫描速度为  $0.5 \text{ mV/s}$ . 三电极系统,饱和甘汞电极 (SCE) 和铂电极分别作为参比电极和辅助电极,合金为工作电极,控制工作表面为  $1 \text{ cm}^2$ .

电化学交流阻抗测试采用美国 EG&G 公司生产的 PAR273A 和 M5210 测试系统,测试频率范围为  $10^5 \sim 10^{-2} \text{ Hz}$ ,应用 Zview2 软件分析交流阻抗数据和电路拟合.

## 2 结果与讨论

### 2.1 开路电位与动电位极化曲线

图 1 和图 2 分别为两种尺寸 Ag-50Ni 合金在含  $\text{Cl}^-$  介质中的自腐蚀电位随时间变化曲线和动电位极化曲线. 可见,常规尺寸 Ag-50Ni 合金在  $0.05 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$  介质中自腐蚀电位稳定值为  $-89 \text{ mV}$ ,随  $\text{Cl}^-$  浓度的增加,稳定值出现不同程度的负移. 纳米尺寸 Ag-50Ni 合金的自腐蚀电位在  $0.05 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$  溶液中为  $-321 \text{ mV}$ ,随着  $\text{Cl}^-$  浓度的增加,自腐蚀电位先负移后又正移. 晶粒尺寸降低后,自腐蚀电位负移,说明腐蚀倾向加剧.

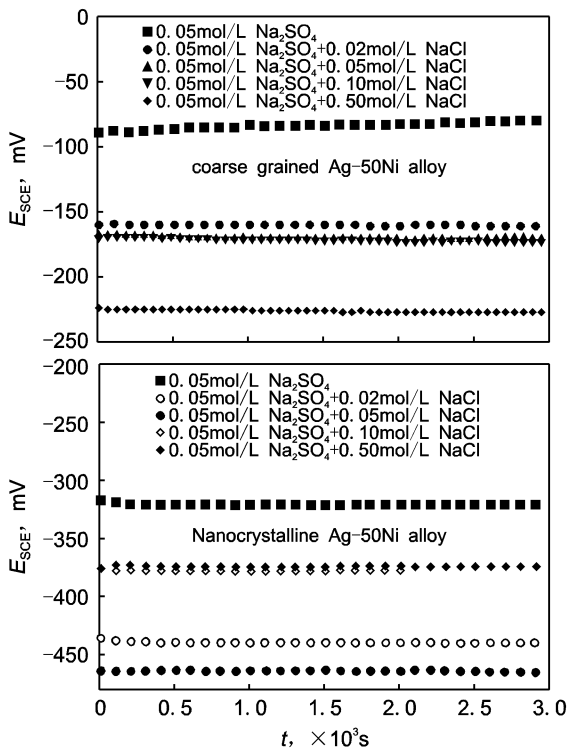


Fig. 1 Corrosion potential curves of Ag-50Ni alloys in media containing chloride ions

Table 1 Electrochemical parameters of Ag-50Ni alloy in media containing chloride ions

media, mol/L	coarse grained		nanocrystallined	
	$E_{\text{corr}}$ mV	$I_{\text{corr}}$ $10^{-7} \text{ A/cm}^2$	$E_{\text{corr}}$ mV	$I_{\text{corr}}$ $10^{-7} \text{ A/cm}^2$
$0.05 \text{ Na}_2\text{SO}_4$	-74.4	3.475	-326.7	7.217
$0.05 \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0.02 \text{ NaCl}$	-112.9	5.305	-440.4	8.340
$0.05 \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0.05 \text{ NaCl}$	-178.9	16.405	-473.1	24.206
$0.05 \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0.10 \text{ NaCl}$	-242.5	22.475	-374.3	24.519
$0.05 \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0.50 \text{ NaCl}$	-268.8	33.947	-373.4	36.135

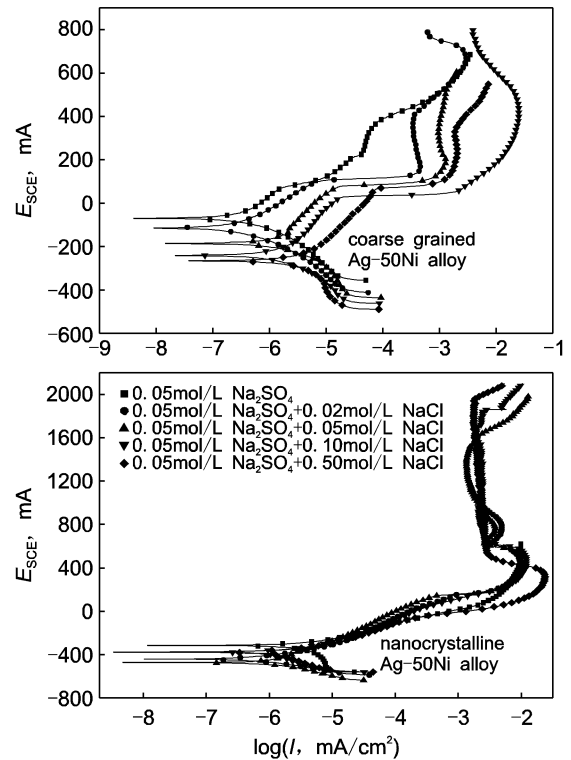


Fig. 2 Polarization curves of Ag-50Ni alloy in media containing chloride ions

Corroview 软件拟合结果见表 1. 随  $\text{Cl}^-$  浓度增加,两种尺寸 Ag-50Ni 合金的腐蚀电流密度均增加,腐蚀速度加快;晶粒尺寸降低后,腐蚀电流密度略有增加,腐蚀速度变快. 当极化电位增加到某一程度后,两种尺寸 Ag-50Ni 合金均出现钝化;其中,常规尺寸 Ag-50Ni 合金的维钝电流密度随  $\text{Cl}^-$  浓度的增加逐渐增大;但当  $\text{Cl}^-$  浓度增加到  $0.50 \text{ mol/L}$  时,维钝电流密度又变小,这表明  $\text{Cl}^-$  浓度的增加对钝化膜有破坏和修复的作用. 纳米尺寸 Ag-50Ni 合金在含  $0.02$  和  $0.05 \text{ mol/L Cl}^-$  溶液中的动电位极化曲线中出现了两次钝化,第一次钝化刚产生,钝化膜后就破裂溶解了,接着又生成钝化膜,随  $\text{Cl}^-$  浓度增加,维钝电流密度几乎不变,这说明  $\text{Cl}^-$  对钝化膜无破坏作用.

晶粒尺寸降低影响金属材料腐蚀性能包括两方面,一是使晶界处能量增大,所以金属溶解时,大量的纳米晶界优先溶解,使腐蚀速度加快;二是有利于钝化膜的形成,使腐蚀速度减慢. 纳米尺寸 Ag-50Ni 合金在含  $\text{Cl}^-$  介质中的腐蚀电流密度略有增加,显然两方面作用都有,但前者作用略大.

### 2.2 合金腐蚀的交流阻抗谱

图 3 为两种尺寸 Ag-50Ni 合金在不同  $\text{Cl}^-$  浓度介质中的交流阻抗谱 (EIS) 和等效电路图. 可见,常规尺寸 Ag-50Ni 合金在含  $\text{Cl}^-$  介质中的阻抗谱均只有一个时间常数,因此交流阻抗谱由单容抗弧组成,表明腐蚀过程受电化学反应控制. 纳米尺寸 Ag-50Ni 合金在  $0.05 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4 + 0.02 \text{ mol/L NaCl}$  中的交流阻抗谱由双容抗弧组成,当  $\text{Cl}^-$  浓度从  $0.05 \text{ mol/L}$  增至  $0.50 \text{ mol/L}$  时,交流阻抗谱变成单容抗弧,且当  $\text{Cl}^-$  浓度增加到  $0.10 \text{ mol/L}$ ,出现了明显的实部收缩现象,反

映了孔蚀过程中 Cl<sup>-</sup> 对表面膜的吸附和破坏过程。

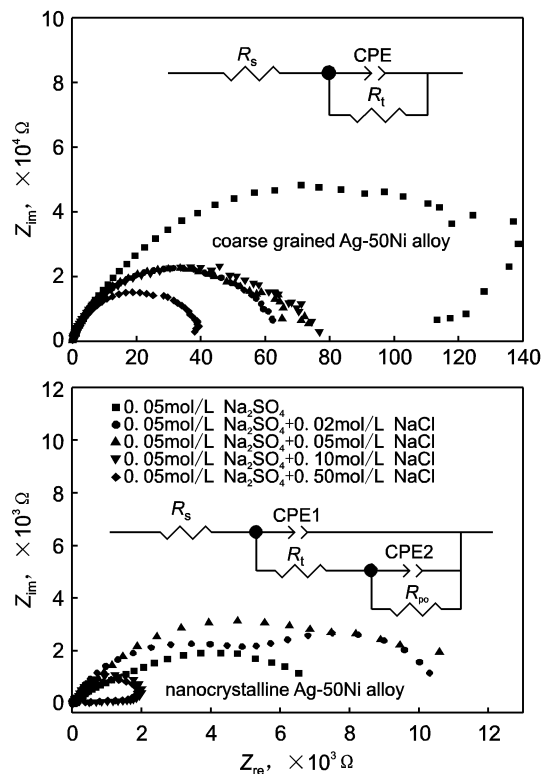
表 2 是 Zview2 软件拟合得出两种尺寸 Ag-50Ni 合金在不同 Cl<sup>-</sup> 浓度介质中的等效电路元件参数。随 Cl<sup>-</sup> 浓度的增加,其电荷传递电阻逐渐减小,表明腐蚀速率加快,当晶粒尺寸降低时,电荷传递电阻减小,这与极化曲线结果一致。

### 2.3 合金腐蚀后的表面形貌

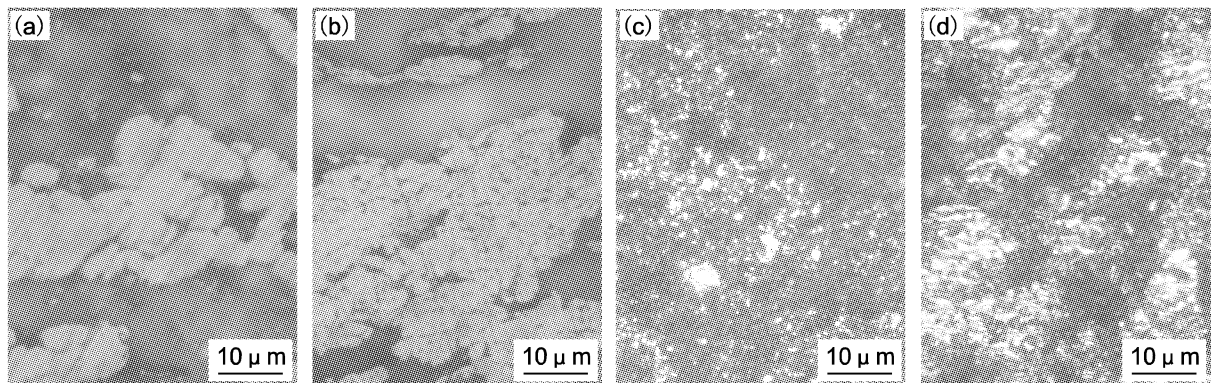
图 4 是两种尺寸 Ag-50Ni 合金在 0.05、0.50 mol/L NaCl 介质中腐蚀后的表面形貌。可见,常规尺寸 Ag-50Ni 合金的

**Table 2 Fitted results for two kinds of Ag-50Ni alloys in media containing chloride ions and (a) coarse grained and (b) nanocrystalline**

介质, mol/L	$R_s$	$R_t$	CPE-T/10 <sup>-5</sup>	CPE-P
	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	F/cm <sup>2</sup>	
0.05Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	113.6	134830	1.232	0.7838
(a) 0.05Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0.02NaCl	79.29	70337	3.695	0.7595
0.05Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0.05NaCl	46.26	57245	2.063	0.8480
0.05Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0.10NaCl	30.72	53247	1.551	0.8345
0.05Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0.50NaCl	10.96	42510	2.535	0.5348
0.05Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	36.90	6800	27.002	0.6071
(b) 0.05Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0.02NaCl	44.39	5970	6.083	0.8077
0.05Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0.05NaCl	66.34	4386	22.468	0.6131
0.05Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0.10NaCl	19.32	4720	74.102	0.7837
0.05Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0.50NaCl	12.19	2322	12.262	0.7593
介质, mol/L	$R_{po}$	CPE2-T/10 <sup>-5</sup>	CPE2-P	
	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	F/cm <sup>2</sup>		
0.05Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0.02NaCl	4892	105.800	0.8867	



**Fig. 3** EIS plots of Ag-50Ni alloy in media containing chloride ions



**Fig. 4** Surface morphology of coarse grained (a), (b) and nanocrystalline (c), (d) Ag-50Ni alloy after corrosion in media containing chloride ions: (a) and (c) 0.05 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.05 mol/L NaCl and (b) and (d) 0.05 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.50 mol/L NaCl

腐蚀主要是沿亮色相进行,而纳米尺寸 Ag-50Ni 合金为均匀腐蚀。随 Cl<sup>-</sup> 浓度增大,腐蚀越来越重,这与极化曲线中 Cl<sup>-</sup> 浓度增加腐蚀速度加快一致。

### 3 结论

1. 随 Cl<sup>-</sup> 浓度增加,常规尺寸 Ag-50Ni 合金自腐蚀电位呈不同程度的负移,纳米尺寸 Ag-50Ni 合金的自腐蚀电位先负移后正移;晶粒尺寸降低后,腐蚀倾向加剧。

2. 随 Cl<sup>-</sup> 浓度增加,两种尺寸 Ag-50Ni 合金的腐蚀电流密度均增加,腐蚀速度加快;晶粒尺寸降低后,腐蚀电流密度略有增加,腐蚀速度变快;当极化电位增加到某一程度后,两种尺寸 Ag-50Ni 合金在含 Cl<sup>-</sup> 介质中均出现了钝化。

3. 纳米尺寸 Ag-50Ni 合金在 0.05 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.02 mol/L NaCl 中的交流阻抗谱由双容抗弧组成,其余均由单容抗弧组成,腐蚀过程受电化学反应控制。

### 参考文献:

- [1] Thorpe S J, Ramaswami B, Aust E T. Corrosion and auger studies of a nickel-base metal-metalloid glass: (i) the effect of elemental interactions on general corrosion of metglass 2826a [J]. J. Electrochem. Soc., 1988, 135: 2162.
- [2] 李瑛, 王福会, 刘刚. 表面纳米化低碳钢电化学行为尺寸效应 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2001, 21: 215.
- [3] 王崇琳, 林树智, 赵泽良, 等. 热压致密化块体纳米晶 Ag50Ni50 合金的显微组织 [J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(5): 741.