

# 含稀土 Cu-30Ni-XRE( $X=0\sim 0.213$ )合金 耐腐蚀性能及其机理研究

毛向阳<sup>1,2</sup>, 谈荣生<sup>3</sup>, 赵秀明<sup>1,2</sup>, 王章忠<sup>1,2</sup>, 陈明<sup>4</sup>

(1. 江苏省先进结构材料与应用技术重点实验室, 江苏 南京 211167)

(2. 南京工程学院, 江苏 南京 211167)

(3. 东南大学, 江苏 南京 211189)

(4. 抚顺特殊钢股份有限公司, 辽宁 抚顺 113001)

**摘要:** 核用电冷凝器的失效形式以腐蚀为主。利用电化学测试系统、XRD、OM、SEM 和 EDS 等分析测试方法研究 Cu-30Ni-XRE( $X=0\sim 0.213$ )合金耐腐蚀性能及其机理。结果表明, 与不含稀土的 Cu-30Ni 合金相比, 适量稀土添加的 Cu-30Ni-0.095RE 合金的 Ni 元素偏析降低, 枝晶和晶间腐蚀驱动力减小, 导致腐蚀电位  $E_c$  提高约 11.0%, 腐蚀电流密度  $i_c$  降低约 37.3%。

**关键词:** 稀土; Cu30Ni 合金; 耐腐蚀性能; Ni 元素偏析

中图分类号: TG146.1<sup>+</sup>1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)05-1349-04

随着我国电力、船舶、石化、海洋工程等行业的快速发展, Cu30Ni 合金向高强度高耐蚀方向发展, 特别是对应用在核电厂、核动力舰艇等设备上的 Cu30Ni 合金耐腐蚀性能要求更高。已知稀土具有脱气、除杂、细化晶粒等作用, 添加适量稀土一方面使 Cu30Ni 合金组织缺陷减少, 另一方面有利于提高耐腐蚀性能。目前关于铜及铜合金中添加稀土有利于提高耐腐蚀性能的原因有多种解释: (1) 稀土具有净化作用, 能够消除铜合金基体中杂质, 减少原电池数目<sup>[1,2]</sup>; (2) 在铜合金表面形成致密的氧化层, 阻止基体原子向外扩散和外部原子向内扩散<sup>[3]</sup>; (3) 提高铜合金的腐蚀电位, 如含铈黄铜在 NaCl 水溶液中的腐蚀电位比没有加铈的黄铜要高。这是由于微量的稀土加入使 H70 合金中的  $\beta$  相减少, 而  $\beta$  相电极电位较低, 从而提高其耐腐蚀能力<sup>[4]</sup>。可看出, 对稀土提高铜合金的耐腐蚀机理仍然不明确, 且铜合金种类繁多, 每一类型铜合金腐蚀机理不同, 关于 Cu30Ni 合金中添加稀土对耐腐蚀性能的影响及其机理很少见文献报道。因此, 本实验对含稀土的 Cu-30Ni-XRE( $X=0\sim 0.213$ )合金耐腐蚀性能及其机理进行研究。

## 1 实验

把 Cu-30Ni 合金放在真空电磁感应炉内熔炼。当

熔体温度达到 1200 °C 时, 分别把不同含量的稀土 (RE) 加入熔体(质量分数 0%, 0.15%, 0.25%, 0.35%)。当熔体完全熔化后电磁搅拌并保温 5 min, 以确保混合稀土完全溶解。随后把熔体浇入厚为 20 mm, 宽为 150 mm 的已预热到 150 °C 的铁模中。使用 ICP-MS 等离子体直谱仪测试稀土含量, 其稀土含量 ( $X$ ) 分别为: 0(Cu-30Ni)、0.034(Cu-30Ni-0.034RE)、0.095(Cu-30Ni-0.095RE)、0.213(Cu-30Ni-0.213RE)。

电化学测试用的样品用导线焊接后镶嵌, 使样品表面暴露面积为 1 mm×1 mm, 随后放置于质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 96 h。使用一个电化学测试系统 (Pc4-750, Gamry Instruments Inc., Warminster, PA) 测量极化曲线, 辅助电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 电位的扫描范围为: -0.4~0.1 V(SCE), 扫描速率为 3 mV/s。根据“塔菲尔外推法<sup>[5]</sup>”计算腐蚀电位 ( $E_c$ ) 和腐蚀电流密度 ( $i_c$ )。使用 X 射线衍射仪 (XD-3A, SHIMADZU, Japan) 测试腐蚀产物物相。使用光学显微镜 (GX51, OLYMPUS, Japan) 观察腐蚀形貌。利用扫描电镜 (FEI sirion200, America) 自配的能谱分析仪 (GENESIS 60S) 测量元素成分。

## 2 实验结果

收稿日期: 2015-05-18

基金项目: 国家自然科学基金-青年科学基金 (51301086); 江苏省自然科学基金-青年基金 (BK20130738)

作者简介: 毛向阳, 男, 1979 年生, 博士, 讲师, 南京工程学院材料工程学院, 江苏 南京 211167, 电话: 025-86118274, E-mail: xiangyang@njit.edu.cn

### 2.1 腐蚀速率

图 1 和表 1 分别是 Cu-30Ni-XRE( $X=0\sim 0.213$ )合金试样浸泡在 3.5%NaCl 溶液中 96 h 后的极化曲线及腐蚀电位 ( $E_c$ ) 和腐蚀电流密度 ( $i_c$ )。从图 1 和表 1 可以看出, 腐蚀电位的大小顺序为:  $E_c(\text{Cu-30Ni}) < E_c(\text{Cu-30Ni-0.213RE}) < E_c(\text{Cu-30Ni-0.034RE})$  或  $E_c(\text{Cu-30Ni-0.095RE})$ , 腐蚀电流密度大小顺序为:  $i_c(\text{Cu-30Ni}) > i_c(\text{Cu-30Ni-0.213RE}) > i_c(\text{Cu-30Ni-0.034RE}) > i_c(\text{Cu-30Ni-0.095RE})$ 。很明显, 与不含稀土的 Cu-30Ni 合金比较, Cu-30Ni-0.095RE 合金的  $E_c$  向正方向移动约 40 mV,  $i_c$  下降约  $47 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 即 0.095%RE 添加使 Cu-30Ni 合金的腐蚀电位  $E_c$  提高约 11.0%, 腐蚀电流密度  $i_c$  降低约 37.3%。

### 2.2 腐蚀产物和腐蚀形貌

对 Cu-30Ni-XRE( $X=0\sim 0.213$ ) 合金试样在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 96 h 后的表面腐蚀产物进行 XRD 分析, 结果如图 2 所示。表明每个试样上的腐蚀产物相同, 都为碱式氯化铜 ( $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ), 尽管腐蚀产物相同, 但其腐蚀形貌却有较大差别, 如图 3 所示。很明显, 不含稀土的 Cu-30Ni 合金试样表面呈现疏松多孔的腐蚀产物, 其表面被严重腐蚀 (图 3a)。Cu-30Ni-0.034RE 合金和 Cu-30Ni-0.095RE 合金具有相似的腐蚀形貌 (图 3b, 3c), 其腐蚀产物分布均匀致密, 耐腐蚀性能明显提高。在 Cu-30Ni-0.213RE 合金表面也观察到疏松多孔的腐蚀产物 (图 3d), 其腐蚀性能也相对较差。

## 3 讨论

表 1 Cu-30Ni-XRE( $X=0\sim 0.213$ )合金在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 96 h 的腐蚀电位和腐蚀电流密度  
Table 1 Corrosion potential and corrosion current density of Cu-30Ni-XRE( $X=0\sim 0.213$ ) alloys immersed in 3.5%NaCl solution for 96 h

Alloy	Cu-30Ni	Cu-30Ni-0.034RE	Cu-30Ni-0.095RE	Cu-30Ni-0.213RE
Corrosion potential, $E_c/\text{V}$	-0.357	-0.310	-0.295	-0.338
Corrosion current density, $i_c/\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	126	81	79	108

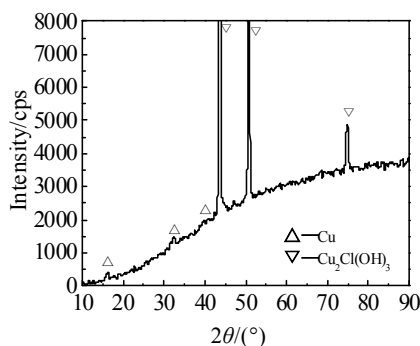


图 2 Cu-30Ni-XRE( $X=0\sim 0.213$ )合金表面腐蚀产物的 XRD 图谱  
Fig.2 XRD patterns of corrosion products on Cu-30Ni-XRE( $X=0\sim 0.213$ ) alloys

稀土加入熔融的 Cu-30Ni 合金中, 稀土很容易和熔体中的一些元素发生化学反应, 如 S、O、C、Pb 等, 生成 Cu-RE-S (O, C 或 Pb 等) 金属间化合物, 这些含稀土化合物作为杂质存在于熔渣中, 很少存在于基体和晶界中<sup>[6]</sup>, 因此, 稀土能够达到去除 Cu-30Ni 合金中杂质目的。由于杂质数目的减少, 由杂质和基体构成的电偶数减少, 所以形成原电池的数目减少, 导致其耐腐蚀性能提高。当稀土含量较高时, 虽然大部分杂质存在于熔渣中被去除, 但仍有部分含稀土杂质来不及去除, 分布在基体和晶界中, 所以其耐腐蚀性能反而降低, 这已经有很多研究报道<sup>[7]</sup>。

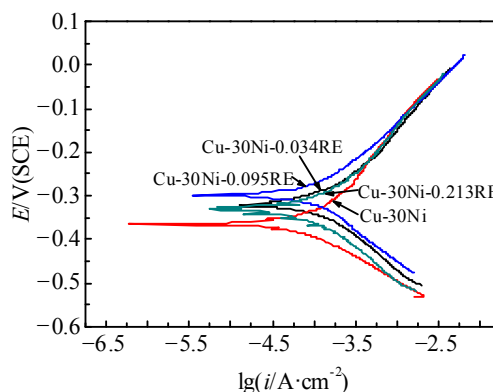


图 1 Cu-30Ni-XRE( $X=0\sim 0.213$ )合金在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 96 h 的极化曲线  
Fig.1 Polarization curves of Cu-30Ni-XRE( $X=0\sim 0.213$ ) alloys immersed in 3.5%NaCl solution for 96 h

稀土加入除导致原电池数减少外, 稀土加入也有利于降低树枝晶化学成份的偏析。图 4 是 Cu-30Ni-XRE ( $X=0\sim 0.213$ )合金的显微结构及沿着树枝晶中心, 树枝晶边缘及晶间的 Ni 元素含量分布情况。可以看出, 从枝晶中心到晶间, Ni 元素的含量逐渐降低。

图 5 是 Ni 元素含量分布示意图。从枝晶中心 Ni 元素含量与晶间 Ni 元素含量的差值可以推出 Ni 元素的偏析, 即可用下式计算:

$$\Delta c = |c_0(\text{Ni}) - c(\text{Ni})| \quad (1)$$

式中:  $c_0$ ——枝晶处 Ni 元素含量 (%);  $c$ ——晶间处 Ni 元素含量 (%); 根据式 (1) 并结合图 4 中 EDS 结果计算, Cu-30Ni、Cu-30Ni-0.034RE、Cu-30Ni-0.095RE

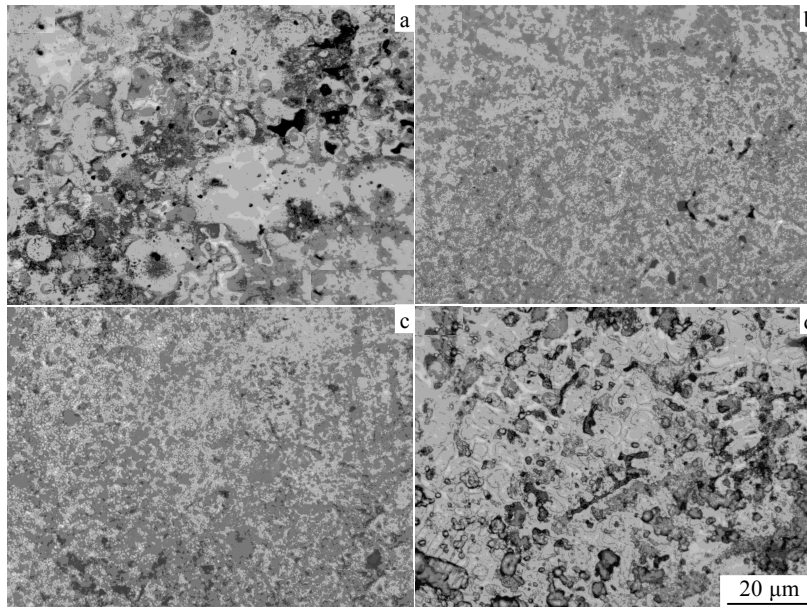


图 3 Cu-30Ni-XRE(X=0~0.213)合金表面腐蚀形貌

Fig.3 Corrosion morphologies on the surfaces of Cu-30Ni-XRE(X=0~0.213) alloys: (a) X=0, (b) X=0.034, (c) X=0.095, and X=0.213

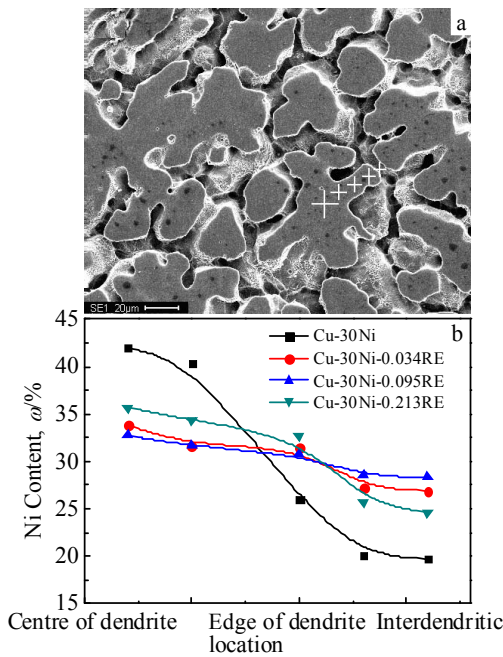


图 4 Cu-30Ni-XRE(X=0~0.213)合金的枝晶显微结构及沿着树枝晶中心，树枝晶边缘及晶间的 Ni 元素含量分布

Fig.4 Microstructure of dendrite of Cu-30Ni-XRE (X=0~0.213) alloy (a) and the relation of Ni content and location in the dendrite (b)

和 Cu-30Ni-0.213RE 的  $\Delta c$  值分别为 20%、7%、5%和 11%，Cu-30Ni-0.095RE 合金的 Ni 元素偏析最小。因此，稀土加入有利于降低树枝晶 Ni 元素偏析。在其它

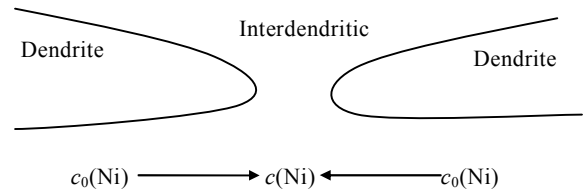


图 5 枝晶到晶间的 Ni 元素含量分布

Fig.5 Change of Ni element content from centre of dendrite to interdendritic

铜合金中也有相似现象，如 ZQSn10-1 合金<sup>[8]</sup>。该现象归因于稀土加入引起 Cu30Ni 合金凝固时液相线和固相线之间温度范围降低。

基体内 Ni 元素偏析程度的降低必然引起 Cu/Ni 含量比值的变化，即：

$$\Delta c(\text{Cu/Ni}) = |c_0(\text{Cu/Ni}) - c(\text{Cu/Ni})| \quad (2)$$

式中： $c_0(\text{Cu/Ni})$ ——枝晶处 Cu/Ni 含量比值 (%)；  
 $c(\text{Cu/Ni})$ ——晶间处 Cu/Ni 含量比值 (%)。

在 3.5%NaCl 溶液中，Cu 和 Ni 金属的腐蚀电位分别为 +0.05V (SCE) 和 -0.02V (SCE)，Cu/Ni 含量比值的变化必然导致腐蚀电位梯度的变化，即：

$$\Delta E = |E_0\{c_0(\text{Cu/Ni})\} - E\{c(\text{Cu/Ni})\}| \quad (3)$$

式中： $E_0$ ——枝晶处腐蚀电位 (mV)； $E$ ——晶间处腐蚀电位 (mV)。

从式 (1)、(2) 和 (3) 可看出，稀土加入引起

Ni 元素偏析 ( $\Delta c$ ) 减小, 其导致 Cu/Ni 含量比值 ( $\Delta c(\text{Cu/Ni})$ ) 变化幅度降低, 从而导致腐蚀电位梯度 ( $\Delta E$ ) 减小。同一基体内, 腐蚀电位梯度的减小有利于降低腐蚀驱动力, 导致微电池的腐蚀倾向降低, 与 Osorio 等<sup>[9,10]</sup>和 Baril 等<sup>[11]</sup>的研究结果相一致。

## 4 结 论

1) 与 Cu-30Ni 合金相比, Cu-30Ni-0.095RE 合金具有最佳的耐腐蚀性能, 其腐蚀电位提高约 11.0%, 腐蚀电流密度降低约 37.3%, 且其腐蚀产物均匀致密。

2) 其原因是由于适量稀土加入能够减小 Ni 元素偏析, 引起树枝晶和晶间腐蚀电位梯度降低, 最终导致基体中腐蚀驱动力降低, 提高耐腐蚀性能。

### 参考文献 References

- [1] Li Yong(李 勇), Zhu Yinglu(朱应禄). *Corrosion & Protection* (腐蚀与防护)[J], 2006, 27(5): 222
- [2] Rosalbino F, Carlini R, Soggia F *et al. Corros Sci*[J], 2012, 58: 139
- [3] Tan Rongsheng(谈荣生), Sun Lianchao(孙连超), Jiang Jianqing(蒋建清). *Journal of the Chinese Rare Earth Society*(中国

稀土学报)[J], 1995, 13(7): 457

- [4] Lin G Y, Yang W, Wan Y C. *J Rare Earth*[J], 2009, 27(2): 259
- [5] Wei Baoming(魏宝明). *Metallic Corrosion Theory and Application*(金属腐蚀理论及应用)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1984: 83
- [6] Du T. *Acta Metallurgica Sinica*[J], 1997, 33(1): 69
- [7] Wang Wenfang(王文芳), Wu Yucheng(吴玉程), Zong Yue(宗跃) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(S3): 71
- [8] Deng Chuping(邓楚平), Huang Boyun(黄伯云), Su Yuchang(苏玉长) *et al. Turbine Technology*(汽轮机技术)[J], 2006, 48(6): 469
- [9] Osorio W R, Spinelli J E, Boeira A P *et al. Microsc Res Tech*[J], 2007, 70(11): 928
- [10] Osorio W R, Spinelli J E, Ferreira I L *et al. Electrochim Acta* [J], 2007, 52(9): 3265
- [11] Baril G, Blanc C, Pebere N. *J Electrochem Soc*[J], 2001, 148(12): 489

## Mechanism of Corrosion Resistance for Cu-30Ni-XRE ( $X=0\sim 0.213$ ) Alloy

Mao Xiangyang<sup>1,2</sup>, Tan Rongsheng<sup>3</sup>, Zhao Xiuming<sup>1,2</sup>, Wang Zhangzhong<sup>1,2</sup>, Chen Ming<sup>4</sup>

(1. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Structural Materials and Application Technology, Nanjing 211167, China)

(2. Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China)

(3. Southeast University, Nanjing 211189, China)

(4. Fushun Special Steel Co. Ltd, Fushun 113001, China)

**Abstract:** The corrosion resistance for Cu-30Ni-XRE ( $X=0\sim 0.213$ ) alloy and its mechanism were investigated by electrochemical testing, X-ray diffraction, optical microscopy, scanning electrical microscopy and energy disperse spectroscopy. The results show that compared with Cu-30Ni alloy without RE, proper amount RE decreases composition segregation of Ni element for the Cu-30Ni-0.095RE alloy, thus decreasing the corrosion driving force between centre of dendrite and interdendritic. As a result, for Cu-30Ni-0.095RE alloy the corrosion potential increases by 11.0%, and the corrosion current density decreases by 37.3%.

**Key words:** rare earth; Cu30Ni alloy; corrosion resistance; segregation of Ni element

Corresponding author: Mao Xiangyang, Ph. D., Lecturer, School of Materials Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, P. R. China, Tel: 0086-25-86118274, E-mail: xiangyang@njit.edu.cn