

# 烧结多孔 Cu-Zn 合金的脱合金行为

马 研<sup>1</sup>, 杨 卿<sup>1,2</sup>, 孙少东<sup>1,2</sup>, 梁淑华<sup>1,2</sup>

(1. 西安理工大学, 陕西 西安 710048)

(2. 陕西省电工材料与熔渗技术重点实验室, 陕西 西安 710048)

**摘 要:** 采用粉末冶金工艺制备微米多孔 Cu-Zn 合金先驱体, 进而脱合金制备微纳米多孔铜。首先研究了烧结温度对先驱体合金微观结构的影响, 然后对比了不同先驱体在不同浓度盐酸溶液中脱合金后的相组成和微观形貌, 最后分析了先驱体合金在脱合金过程中的电化学行为。结果表明, 以粉末冶金法与脱合金法相结合, 可制备出微纳米双级多孔铜。不同烧结温度会造成先驱体合金的物相含量和孔结构发生变化, 进而造成其脱合金过程的显著差异。Cu<sub>30</sub>Zn<sub>70</sub> 先驱体包含 Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> 与 CuZn<sub>5</sub> 两相, 脱合金时 CuZn<sub>5</sub> 相优先被腐蚀; 而 Cu<sub>50</sub>Zn<sub>50</sub> 先驱体仅含 CuZn 相, 腐蚀速率更慢。在 0.1 mol/L 腐蚀液中, 试样不能完全脱合金; 腐蚀液浓度增大至 0.5 mol/L 时, 先驱体中的 Zn 完全脱去, 微米级韧带由纳米多孔结构构成, 其微米孔孔径为 3.02~3.68 μm, 纳米孔孔径为 157~183 nm。

**关键词:** 微纳米多孔铜; 粉末冶金; 脱合金; 微观结构; 腐蚀行为

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)04-1336-09

纳米多孔金属材料具有纳米级的孔隙、高比表面积和低密度, 展现出优异的物理化学性能, 在催化、传感等领域受到广泛关注<sup>[1-5]</sup>。纳米多孔金属的制备主要有模板法和脱合金法。模板法能够制备纳米孔隙规则排列的定向多孔结构, 脱合金法能够形成三维无序双连续的纳米多孔结构, 成为最常用的制备方法。脱合金是指将合金中的一种或多种活泼组元选择性地脱去, 惰性组元的原子发生表面扩散而形成纳米多孔结构<sup>[6]</sup>。

通常利用单辊旋淬、熔炼等方法<sup>[7-9]</sup>制备先驱体合金进而脱合金制备纳米多孔金属。单辊旋淬所制备的试样为薄带, 脱合金后为二维多孔材料<sup>[7]</sup>。熔炼所得先驱体在脱合金之前, 则往往需配合热处理使成分均匀化<sup>[9]</sup>。粉末冶金法作为一种常用的多孔金属制备方法, 已广泛用于制备泡沫金属<sup>[10,11]</sup>。利用粉末冶金制备先驱体合金, 形成的微米孔道有利于腐蚀液渗流和脱合金。引入微米孔结构能够改善气液流动与离子交换<sup>[12]</sup>, 有望进一步提升纳米多孔金属的催化传感性能。

Cu-Zn 合金是常用的脱合金制备纳米多孔铜的前驱体合金<sup>[13-16]</sup>, 通过调整成分配比或制备条件可获得包含 CuZn、Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>、CuZn<sub>5</sub> 等一种或多种富 Zn 相的 Cu-Zn 合金, 适合调节脱合金过程和多孔结构。先驱体 Zn 含量一般高于 50%, 由于 Cu 和 Zn 的熔点相差较大, 采用低温烧结工艺不仅能形成微米孔结构, 还

能有效避免高温熔炼造成的 Zn 挥发。因此, 本工作采用粉末冶金法与脱合金法相结合制备微纳米多孔铜, 分析微米多孔条件下的 Cu-Zn 合金脱合金过程, 研究烧结条件和脱合金条件对微纳米多孔结构的影响。

## 1 实 验

采用铜粉(纯度 99.9%)、锌粉(纯度 99.9%)为原料, 按摩尔比(Cu:Zn=3:7 或 5:5)称取后在自制混料机中混粉 8 h。粉料混合均匀后, 填入 Φ21 mm 的不锈钢冷压模具中压制成块。将坯块放置于铺有石墨纸的石英舟内, 在高温管式炉中进行烧结, 烧结温度设为 400、450、500 °C, 烧结时间为 4 h, 整个烧结过程以氩气作为保护气氛。随炉冷却后将试样取出, 再用电火花线切割机切割成片, 并在 160#~2000#的 SiC 砂纸上将其表面打磨光亮, 得到直径 21 mm、厚 1 mm 的前驱体合金片。在无水乙醇中超声清洗 30 min, 晾干后置于浓度为 0.1 与 0.5 mol/L 的盐酸溶液中水浴 70 °C 下进行脱合金。脱合金过程结束以试样在酸液中无明显气泡逸出为标志。取出后用去离子水和乙醇反复清洗数遍, 室温下干燥后保存于真空防潮箱内。

采用 7000S X 射线衍射仪(XRD)分析试样在脱合金前后的物相组成, 并用直接对比法计算各相的相对含量; 采用 JSM-6700F 场发射扫描电子显微镜(SEM)

收稿日期: 2018-04-16

基金项目: 国家自然科学基金(51471132); 陕西省杰出青年科学基金(2018JC-027)

作者简介: 马 研, 男, 1991 年生, 硕士生, 西安理工大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048, E-mail: 125815262@qq.com

观察脱合金前后试样的微观形貌, 并在 SEM 照片中测量孔径取平均值; 采用 chi760e 电化学工作站进行试样脱合金过程中的极化曲线分析及拟合计算。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Cu<sub>30</sub>Zn<sub>70</sub> 前驱体制备与脱合金行为

图 1 为不同温度下烧结所得 Cu<sub>30</sub>Zn<sub>70</sub> 前驱体的 XRD 图谱。结果显示, 烧结后所得 Cu<sub>30</sub>Zn<sub>70</sub> 前驱体中包含 Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> 和 CuZn<sub>5</sub> 两相, 相含量如表 1 所示。不同烧结温度不会改变相组成, 但会影响前驱体中两相含量。在 Cu<sub>30</sub>Zn<sub>70</sub> 前驱体中 Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> 含量超过 83%。随着烧结温度升高, CuZn<sub>5</sub> 的含量逐渐下降, Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> 含量进一步提高。

图 2 为不同温度下烧结 Cu<sub>30</sub>Zn<sub>70</sub> 前驱体的 SEM 照片。可以看出 400 °C 下烧结前驱体的微观形貌与 450 和 500 °C 下烧结前驱体微观形貌差异较大。烧结温度为 400 °C 时, 并未超过 Zn 的熔点, Zn 和 Cu 在原位发生固相烧结, 之后形成基体中随机分布的较小孔隙, 并没有形成明显的微米级韧带。当烧结温度提高到 450 与 500 °C 时, 已经超过了 Zn 的熔点, Zn 开始熔化并与固相 Cu 发生反应, 初步形成了微米级的合金韧带。

表 2 列出了 Cu<sub>30</sub>Zn<sub>70</sub> 前驱体中微米孔的孔径。随着温度升高, 孔径显示出先增大后减小的变化规律。400 °C 下固相烧结过程中, 除了粉末压制过程中形成的间隙孔外, Zn 和 Cu 的固相互扩散还会形成 Kirkendall 孔隙<sup>[17]</sup>。当温度升高超过 Zn 熔点后, Zn 逐渐熔化产生少量液相, 由于毛细作用而渗入粉末间隙中, 在原位则留下较大的孔洞。少量的液相不仅会

形成液相反应孔, 还会与 Cu 更充分接触从而加速扩散。值得注意的是, 块体粉末压坯在烧结后, 肉眼观察其形状并未发生改变, 即使是 Zn 含量很高的 Cu<sub>30</sub>Zn<sub>70</sub> 也并未出现整体的熔化变形。因此可以认为只有少量的 Zn 熔化生成液相, 并在随后与 Cu 反应生成化合物, 液相又在短时间内消失, 烧结过程属于瞬

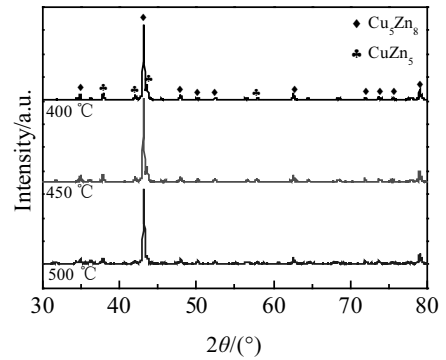


图 1 不同温度下烧结的 Cu<sub>30</sub>Zn<sub>70</sub> 前驱体 XRD 图谱  
Fig.1 XRD patterns of Cu<sub>30</sub>Zn<sub>70</sub> precursors sintered at different temperatures

表 1 Cu<sub>30</sub>Zn<sub>70</sub> 前驱体各相含量  
Table 1 Content of two phases in Cu<sub>30</sub>Zn<sub>70</sub> precursors

Sintering temperature/°C	Phase content, ω/%	
	Cu <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub>	CuZn <sub>5</sub>
400	83.1	16.9
450	84.1	15.9
500	89.9	10.1

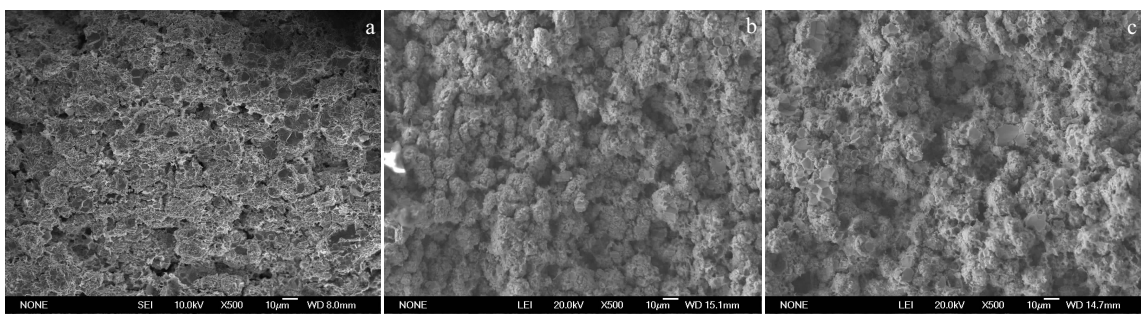


图 2 不同温度下烧结的 Cu<sub>30</sub>Zn<sub>70</sub> 前驱体的 SEM 照片  
Fig.2 SEM images of Cu<sub>30</sub>Zn<sub>70</sub> precursors sintered at different temperatures: (a) 400 °C, (b) 450 °C, and (c) 500 °C

表 2 Cu<sub>30</sub>Zn<sub>70</sub> 前驱体微米孔孔径  
Table 2 Micro pore size in Cu<sub>30</sub>Zn<sub>70</sub> precursors

Sintering temperature/°C	400	450	500
Micro pore size/μm	1.35	2.16	1.73

时液相烧结。当温度进一步由 450 °C 升高至 500 °C 时, 依然为瞬时液相烧结, 而温度的升高则造成烧结过程中致密化程度提高<sup>[18]</sup>, 微米孔孔径较 450 °C 烧结时有所下降。孔径随温度变化规律由试样致密度可以

直观反映：400 °C 下烧结前驱体致密度为 65.4%，450 °C 时则降至 60.2%，而 500 °C 下烧结后致密度又因致密化程度加剧而上升至 62.6%。

图 3 为不同温度下烧结所得  $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{70}$  前驱体经 0.1 mol/L 盐酸脱合金后的 XRD 图谱。可以看到图谱中主峰为 Cu 峰，但也依然存在不少  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  的衍射峰。表 3 给出了脱合金后试样中的两相含量，500 °C 烧结前驱体中的  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  残留最少。可知  $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{70}$  前驱体合金在 0.1 mol/L 的盐酸中脱合金后，Zn 并没有从前驱体中完全脱去，残余部分以未腐蚀掉的  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  相存在于试样中，而富 Zn 相  $\text{CuZn}_5$  则已经完全脱去。一方面  $\text{CuZn}_5$  本身在前驱体中的含量较小，另一方面  $\text{CuZn}_5$  也比  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  相更易被腐蚀。这是因为在合金中，不同的相因其 Zn 含量不同形成了相对富 Zn 和相对贫 Zn 的差别，Zn 和 Cu 的电极电位差较大，使得这些相之间也出现了电极电位差<sup>[19,20]</sup>。在脱合金过程中，富 Zn 相优先发生选择性腐蚀，形成纳米多孔结构。

图 4 所示为不同温度下烧结所得  $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{70}$  前驱体经 0.1 mol/L 盐酸脱合金后的 SEM 照片。图 4a~4c 为低倍照片，图 4a'~4c' 为微米韧带放大后高倍照片。从低倍照片中能看到脱合金后微米孔变大，微米韧带也清楚显现。由高倍照片可观察到，微米级韧带上出现了由纳米级韧带所构成的纳米多孔结构。微米孔与纳米孔孔径如表 4 所示，微米孔孔径在脱合金后增大

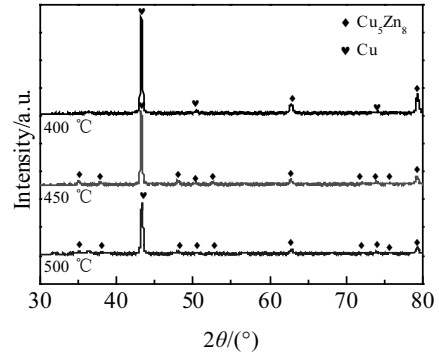


图 3 不同温度下烧结的  $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{70}$  前驱体经 0.1 mol/L 盐酸脱合金后的 XRD 图谱  
Fig.3 XRD patterns of  $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{70}$  precursors sintered at different temperatures dealloyed in 0.1 mol/L HCl

表 3  $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{70}$  前驱体经 0.1 mol/L 盐酸脱合金后各相含量  
Table 3 Content of two phases in  $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{70}$  precursors dealloyed in 0.1 mol/L HCl

Sintering temperature/°C	Phase content, ω/%	
	Cu	$\text{Cu}_5\text{Zn}_8$
400	83.6	16.4
450	89.8	10.2
500	91.2	8.8

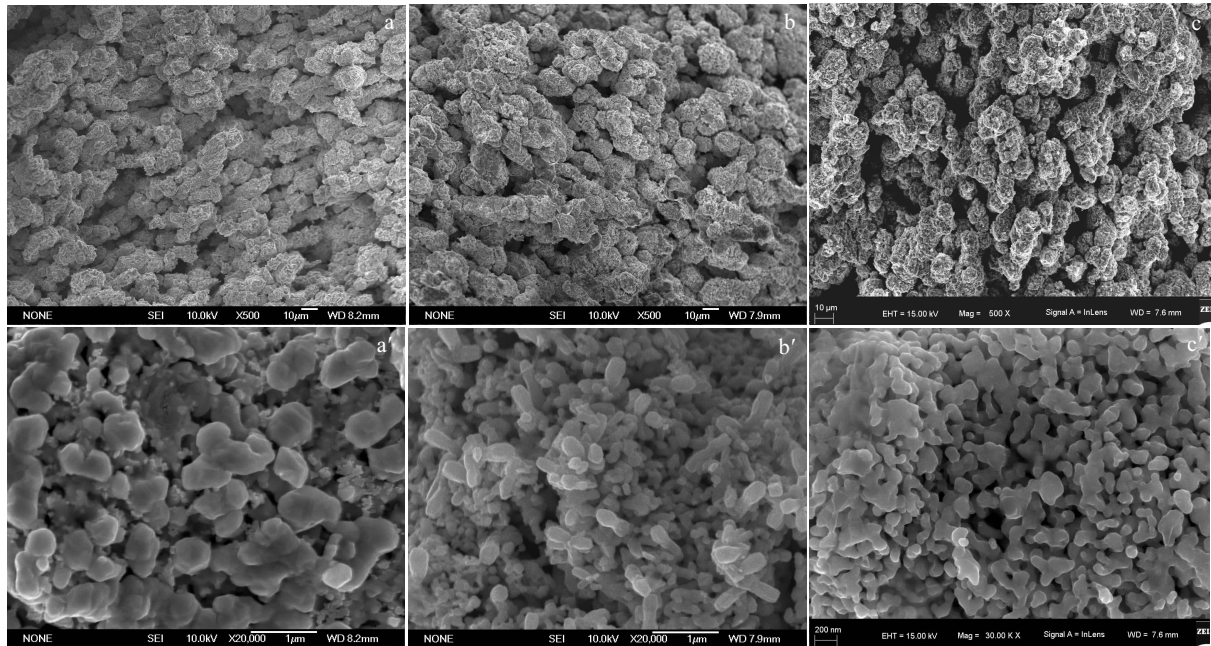


图 4 不同温度下烧结的  $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{70}$  前驱体经 0.1 mol/L 盐酸脱合金后的 SEM 照片  
Fig.4 SEM images of  $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{70}$  precursors sintered at different temperatures dealloyed in 0.1 mol/L HCl:  
(a, a') 400 °C, (b, b') 450 °C, and (c, c') 500 °C

表4 Cu<sub>30</sub>Zn<sub>70</sub>经0.1 mol/L 盐酸脱合金后微米孔与纳米孔孔径  
Table 4 Micro and nano pore size in Cu<sub>30</sub>Zn<sub>70</sub> dealloyed in 0.1mol/L HCl

Sintering temperature/°C	400	450	500
Micro pore size/μm	2.54	3.04	3.61
Nano pore size/nm	79.9	79.6	50.1

50%~100%，纳米孔孔径为50~80 nm。其中500 °C 烧结前驱体在脱合金后微米孔孔径的增加幅度最大，结合表3可知这是因为其在脱合金过程中脱去的Zn更多。

图5为Cu<sub>30</sub>Zn<sub>70</sub>前驱体经0.5 mol/L 盐酸脱合金后的XRD图谱。可以看到，Cu<sub>30</sub>Zn<sub>70</sub>前驱体合金在0.5 mol/L 的盐酸中能够完全将Zn元素脱去，前驱体所包含的2种金属间化合物CuZn<sub>5</sub>和Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>在脱合金后都已消失，留下了单一的Cu相。

图6所示为不同温度下烧结所得Cu<sub>30</sub>Zn<sub>70</sub>前驱体经0.5 mol/L 盐酸脱合金后的SEM照片。图6a~6c为低倍照片，图6a'~6c'为微米韧带放大后高倍照片。从低倍照片中可观察到微米孔孔径较前驱体明显增大，微米韧带清晰，这与经0.1 mol/L 盐酸脱合金后的微米级结构相似。微米孔与纳米孔孔径如表5所示。其中450 和 500 °C 烧结前驱体在不同浓度盐酸中脱合金后，其微米孔孔径几乎没有变化（标准差差值为0.01 μm（450 °C）和0.08 μm（500 °C）），而400 °C 烧结

的前驱体在更高浓度腐蚀液中脱合金后，微米孔增大，这主要仍与前驱体微观结构有关。450 和 500 °C 烧结时，部分 Zn 熔化填入颗粒间隙，烧结后在前驱体内已经出现微米级韧带，脱合金时盐酸浓度无论是 0.1 mol/L 还是 0.5 mol/L，都主要是在已有微米韧带上的腐蚀，故脱合金后两者微米孔大小几乎一致。而 400 °C 下烧结时 Zn 并未熔化，Zn 和 Cu 的粉末颗粒在原位发生固相扩散，烧结后形成分散的较小孔隙，未生成微米级韧带。在 0.1 mol/L 盐酸中脱合金时，在韧带

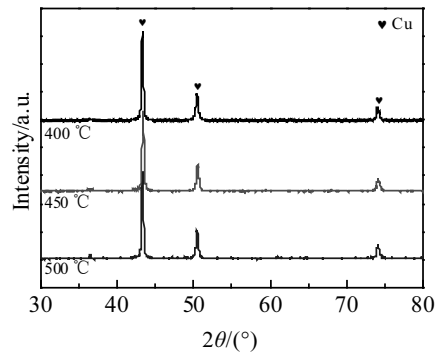


图5 不同温度下烧结的Cu<sub>30</sub>Zn<sub>70</sub>前驱体经0.5 mol/L 盐酸脱合金后的XRD图谱

Fig.5 XRD patterns of Cu<sub>30</sub>Zn<sub>70</sub> precursors sintered at different temperatures dealloyed in 0.5 mol/L HCl

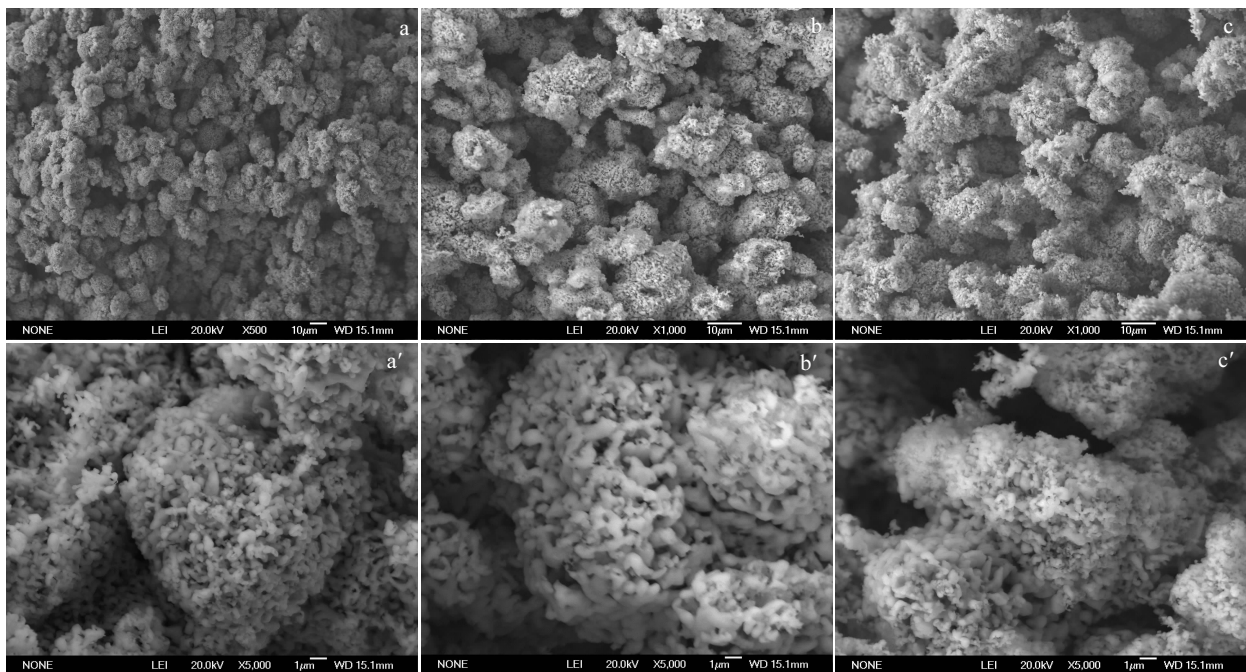


图6 不同温度下烧结的Cu<sub>30</sub>Zn<sub>70</sub>前驱体经0.5 mol/L 盐酸脱合金后的SEM照片

Fig.6 SEM images of Cu<sub>30</sub>Zn<sub>70</sub> precursors sintered at different temperatures dealloyed in 0.5 mol/L HCl:

(a, a') 400 °C, (b, b') 450 °C, and (c, c') 500 °C

表 5  $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{70}$  经 0.5 mol/L 盐酸脱合金后微米孔与纳米孔孔径  
Table 5 Micro and nano pore size in  $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{70}$  dealloyed in 0.5 mol/L HCl

Sintering temperature/°C	400	450	500
Micro pore size/ $\mu\text{m}$	3.34	3.09	3.68
Nano pore size/nm	162.6	172.1	157.7

表面开始形成纳米孔的同时，通过腐蚀在前驱体中逐渐形成了微米韧带。而腐蚀液浓度增至 0.5 mol/L 时，脱合金在使微米韧带形成过程中，再进一步对其腐蚀形成纳米多孔结构，从而比 0.1 mol/L 盐酸中脱合金后形成的微米孔有了进一步的增大，最大增幅达到了 214%。

纳米孔孔径的变化主要原因是，前驱体在不同浓度的腐蚀液中脱合金所花费的时间不同。使用 0.1 mol/L 盐酸进行脱合金时，腐蚀时间为 2~3 d，虽然 Zn 并未完全脱去，但是由于盐酸的浓度较低，腐蚀 2~3 d 后便不再有明显气泡逸出。而使用 0.5 mol/L 盐酸进行脱合金时，将 Zn 完全脱去花费了更长时间，腐蚀时间为 7~10 d。脱合金时间延长会造成纳米多孔结构粗化，这是由于纳米结构的铜被  $\text{Cl}^-$  加速表面扩散，其表现为纳米级韧带明显变粗，且纳米孔孔径大幅增大<sup>[21]</sup>。

2.2  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$  前驱体制备与脱合金行为

图 7 为不同温度下烧结所得  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$  前驱体的 XRD 图谱。由于前驱体中 Zn 和 Cu 的摩尔比为 1:1， $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$  前驱体中只存在单一的 CuZn 相。

图 8 为不同温度下烧结  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$  前驱体的 SEM 照片。其微观形貌与  $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{70}$  前驱体类似，400 °C 烧结的前驱体中未出现微米韧带，而在 450 和 500 °C 烧结的前驱体中能观察到明显的微米韧带。表 6 列出了  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$  前驱体的微米孔孔径，其变化趋势与  $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{70}$  前驱体一致，均为随温度升高而先增大后减小。结合

上述两点可以看出，烧结过程对于 2 种成分比例前驱体微观形貌的影响规律是一致的。

图 9 为  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$  前驱体在 0.1 mol/L 盐酸中脱合金后的 XRD 图谱。与  $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{70}$  脱合金后不同的是， $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$  脱合金后其 XRD 图谱主峰仍为 CuZn 相，只是在 50° 和 74° 处出现较低的 Cu 峰。由此可知在脱合金过程中 Zn 被腐蚀的程度很低，大部分的 Zn 元素仍以 CuZn 相的形式存在。

图 10 所示为  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$  前驱体经 0.1 mol/L 盐酸脱合金后的 SEM 照片。图 10a~10c 为低倍照片，图 10a'~10c' 为微米韧带放大后高倍照片。低倍照片显示微米孔较前驱体中有所增大并且出现较为明显的微米级韧带，但由高倍照片则会发现与  $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{70}$  前驱体脱合金后的微观形貌差异较大。 $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$  前驱体脱合金后，并未出现由纳米韧带构成的三维双连续纳米多孔结构，只是在微米韧带表面上留下的不完全腐蚀的蚀坑。结合 XRD 结果可知， $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$  的脱合金只发生在

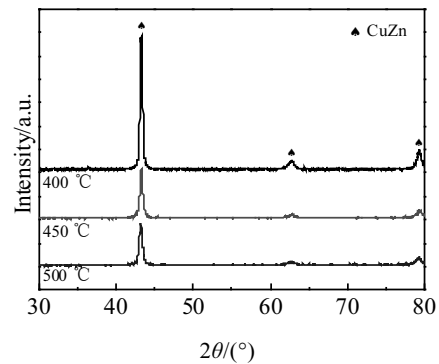


图 7 不同温度下烧结的  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$  前驱体的 XRD 图谱  
Fig.7 XRD patterns of  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$  precursors sintered at different temperatures

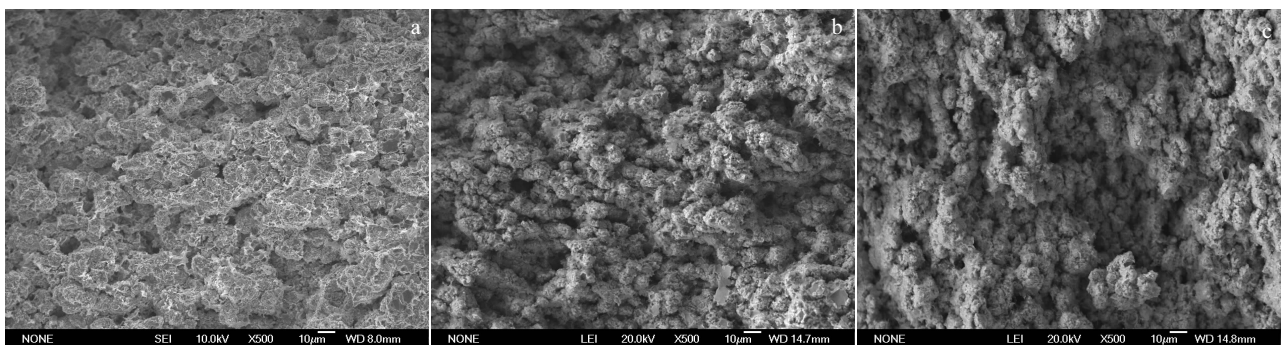


图 8 不同温度下烧结的  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$  前驱体的 SEM 照片  
Fig.8 SEM images of  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$  precursors sintered at different temperatures: (a) 400 °C, (b) 450 °C, and (c) 500 °C

表 6  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$  前驱体微米孔孔径  
Table 6 Micro pore size in  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$  precursors

Sintering temperature/ $^{\circ}\text{C}$	400	450	500
Micro pore size/ $\mu\text{m}$	1.94	2.19	1.99

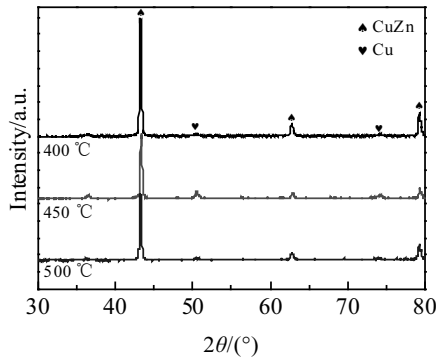


图 9 不同温度下烧结的  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$  前驱体经 0.1 mol/L 盐酸脱合金后的 XRD 图谱

Fig.9 XRD patterns of  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$  precursors sintered at different temperatures dealloyed in 0.1 mol/L HCl

微米韧带的表面, 并且腐蚀进行的程度很低, 因此仅仅使得微米孔的孔径有所增大外, 并未脱去足够的 Zn 而生成纳米多孔结构。这两者的差异主要来自于相组成不

同而造成的腐蚀行为差异。表 7 为  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$  脱合金后微米孔孔径, 500  $^{\circ}\text{C}$  所制试样中微米孔增幅最大, 约 76%。

图 11 为  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$  经过 0.5 mol/L 盐酸脱合金后试样的 XRD 图谱。除 Cu 的 3 个衍射峰外, 没有 CuZn 相的衍射峰出现。说明经过脱合金, 试样中不再含有 CuZn 相, Zn 已完全脱去留下单一的 Cu 相。

图 12 所示为  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$  前驱体经 0.5 mol/L 盐酸脱合金后的 SEM 照片, 表 8 列出了微米孔与纳米孔孔径。可看到其微米孔与纳米孔的微观结构均与  $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{70}$  脱合金后相似, (标准差差值为 0.05  $\mu\text{m}$  (450  $^{\circ}\text{C}$ ) 和 0.01  $\mu\text{m}$  (500  $^{\circ}\text{C}$ )), 400  $^{\circ}\text{C}$  烧结的前驱体经 0.5 mol/L 盐酸腐蚀后比经 0.1 mol/L 盐酸腐蚀形成的微米孔有所增大, 微米韧带上形成较为粗大的纳米多孔结构。

### 2.3 Cu-Zn 前驱体腐蚀行为

2.1 和 2.2 节实验结果表明, 在使用低浓度 (0.1 mol/L) 盐酸溶液脱合金时, 2 种成分配比的前驱体 ( $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{70}$ 、 $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$ ) 脱合金结果差异巨大, 无论是腐蚀后的物相组成还是纳米级微观形貌, 都显示出两者的脱合金程度相差甚远。因此本研究利用电化学工作站分析 2 种前驱体在脱合金过程中的电化学行为。

图 13 为 2 种前驱体在 0.1 mol/L 盐酸中的极化曲线与腐蚀电位。由图可见,  $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{70}$  前驱体的腐蚀电位都低于 -0.6 V, 而  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$  前驱体的腐蚀电位则高

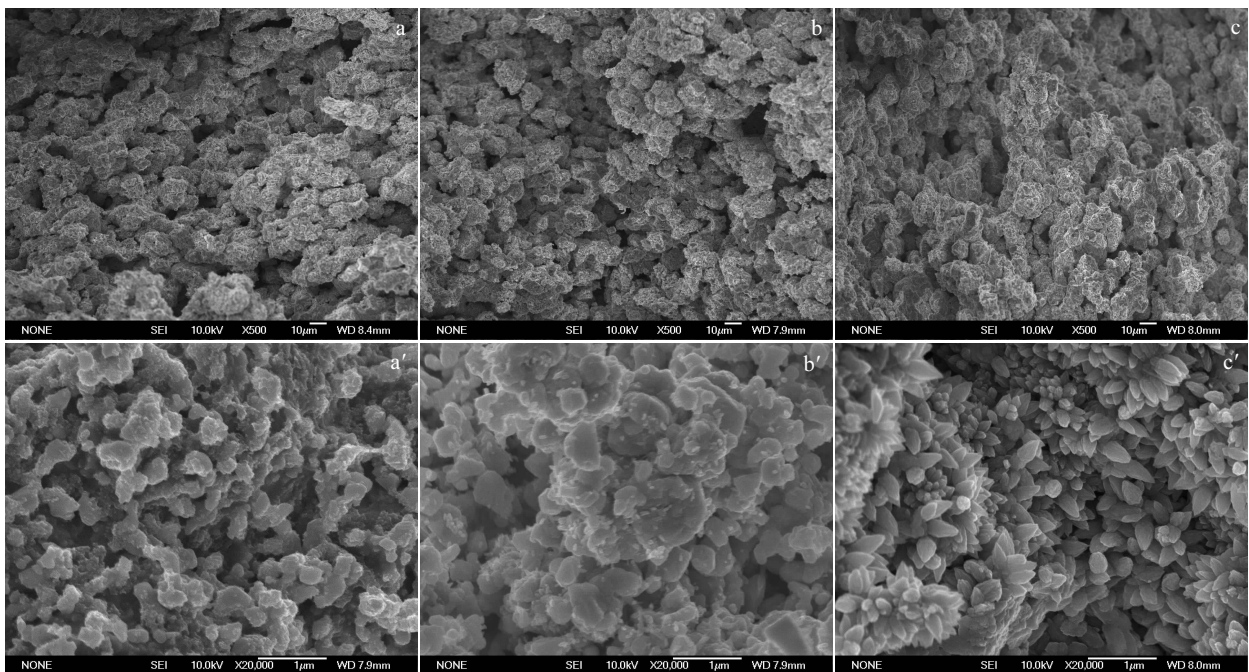


图 10 不同温度下烧结的  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$  前驱体经 0.1 mol/L 盐酸脱合金后的 SEM 照片

Fig.10 SEM images of  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$  precursors sintered at different temperatures dealloyed in 0.1 mol/L HCl:

(a, a') 400  $^{\circ}\text{C}$ , (b, b') 450  $^{\circ}\text{C}$ , and (c, c') 500  $^{\circ}\text{C}$

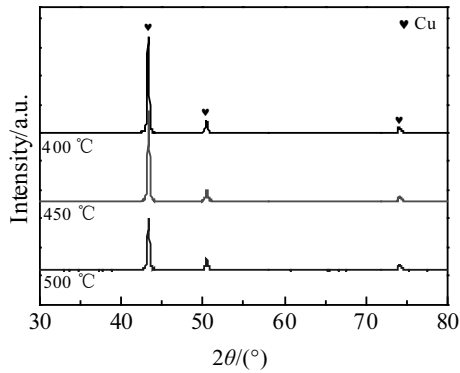


图 11 不同温度下烧结的  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$  前驱体经 0.5 mol/L 盐酸脱合金后的 XRD 图谱

Fig.11 XRD patterns of  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$  precursors sintered at different temperatures dealloyed in 0.5 mol/L HCl

表 7  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$  经 0.1 mol/L 盐酸脱合金后微米孔孔径  
Table 7 Micro pore size in  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$  dealloyed in 0.1 mol/L HCl

Sintering temperature/°C	400	450	500
Micro pore size/ $\mu\text{m}$	2.49	2.97	3.50

于 -0.3 V, 整体上明显高于前者。更高的腐蚀电位说明了  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$  前驱体更难腐蚀。通过对极化曲线的拟合分析, 可以得到前驱体的腐蚀电流密度, 并据此计算得出其腐蚀速率, 如表 9 所示。 $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{70}$  前驱体的腐蚀速率远远大于  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$  前驱体, 两者相差 1 个数量级以上。结合 XRD 结果可知, 这是由于不同前驱体在脱合金起始阶段所腐蚀的相不同所致:  $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{70}$  前驱体中  $\text{CuZn}_5$  优先被腐蚀,  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$  前驱体中腐蚀即为  $\text{CuZn}$  相。Zn 和 Cu 的较大电极电位差导致含 Zn 量不同的物相之间存在着腐蚀难易程度上的差异,

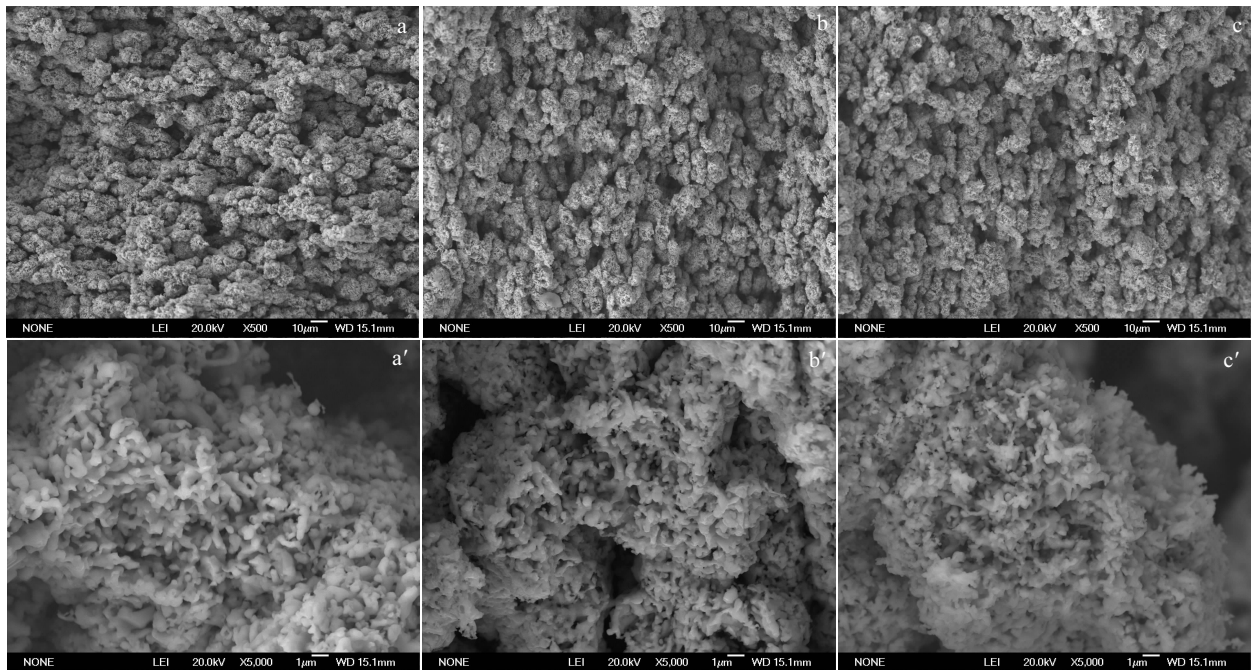


图 12 不同温度下烧结的  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$  前驱体经 0.5 mol/L 盐酸脱合金后的 SEM 照片

Fig.12 SEM images of  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$  precursors sintered at different temperatures dealloyed in 0.5 mol/L HCl:

(a, a') 400 °C, (b, b') 450 °C, and (c, c') 500 °C

表 8  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$  经 0.5 mol/L 盐酸脱合金后微米孔与纳米孔孔径  
Table 8 Micro and nano pore size in  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$  dealloyed in 0.5 mol/L HCl

Sintering temperature/°C	400	450	500
Micro pore size/ $\mu\text{m}$	3.10	3.02	3.47
Nano pore size/nm	182.9	160.1	157.0

$\text{CuZn}_5$  的 Zn 占比显著高于  $\text{CuZn}$ , 更易优先发生选择性腐蚀。且结合表 1 与图 13b 可发现, 在  $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{70}$  前驱体中,  $\text{CuZn}_5$  的含量越高, 其腐蚀电位越低, 腐蚀越容易进行。而  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$  前驱体中仅含单一相  $\text{CuZn}$ , 其腐蚀电位远远高于  $\text{CuZn}_5$  和  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ 。因此造成了 2 种前驱体在低浓度腐蚀液中脱合金后, 脱 Zn 程度差异较大, 直观表现即为脱合金后物相及纳米结构的不同。

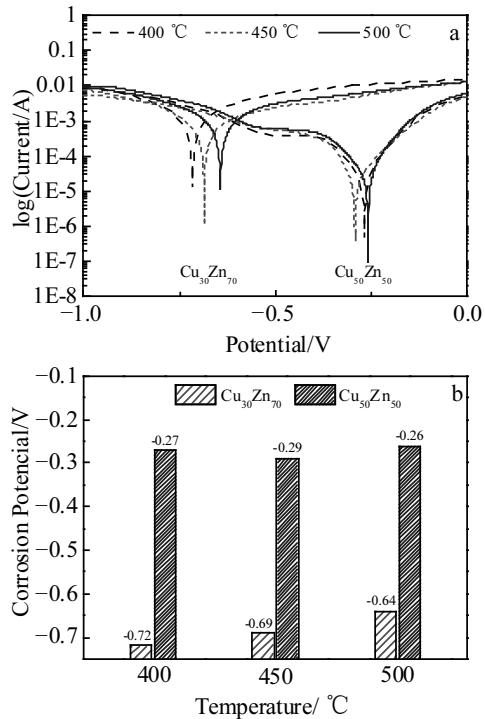


图 13 Cu-Zn 前驱体在 0.1 mol/L 盐酸中的极化曲线与腐蚀电位

Fig.13 Polarization curves (a) and corrosion potentials (b) of Cu-Zn precursors in 0.1 mol/L HCl

表 9 Cu-Zn 前驱体在 0.1 mol/L 盐酸溶液中的腐蚀电流密度与腐蚀速率

Table 9 Corrosion current density and corrosion rate of Cu-Zn precursors in 0.1mol/L HCl

Sintering temperature/ °C	Corrosion current density/ $A \cdot cm^{-2}$		Corrosion rate/ $mm \cdot a^{-1}$	
	Cu <sub>30</sub> Zn <sub>70</sub>	Cu <sub>50</sub> Zn <sub>50</sub>	Cu <sub>30</sub> Zn <sub>70</sub>	Cu <sub>50</sub> Zn <sub>50</sub>
400	$1.71 \times 10^{-3}$	$4.30 \times 10^{-5}$	35.44	0.82
450	$1.31 \times 10^{-3}$	$5.72 \times 10^{-5}$	29.51	1.11
500	$1.52 \times 10^{-3}$	$5.96 \times 10^{-5}$	32.89	1.12

### 3 结 论

1) 通过粉末冶金工艺可制备出包含微米孔的前驱体合金。在 Cu-Zn 合金体系中, 不同的成分配比使得烧结后的合金中形成不同的物相组成。Cu<sub>30</sub>Zn<sub>70</sub> 前驱体主要包含 Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> 与 CuZn<sub>5</sub> 两相, 而 Cu<sub>50</sub>Zn<sub>50</sub> 前驱体仅含 CuZn 相。烧结温度高于或低于 Zn 熔点, 导致试样发生不同烧结机制并造成前驱体的物相含量及微观形貌产生差异。

2) 脱合金后, 试样中的微米孔增大, 微米级韧带清晰呈现, 且韧带上出现纳米多孔结构, 最终形成微米复合多孔结构。盐酸浓度为 0.1 mol/L 时, CuZn<sub>5</sub>

优先于 Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> 被腐蚀, 而 CuZn 腐蚀速率最慢。Zn 在此浓度下不能完全脱去, Cu<sub>30</sub>Zn<sub>70</sub> 脱合金后的纳米多孔结构明显优于 Cu<sub>50</sub>Zn<sub>50</sub>; 盐酸浓度 0.5 mol/L 时, Zn 完全脱去, 微米孔韧带上形成粗大的纳米多孔结构, 微米孔孔径约 3 μm, 纳米孔孔径为 157~183 nm。

3) 脱合金过程中, 不同的相存在腐蚀难易程度上的差异。Cu<sub>30</sub>Zn<sub>70</sub> 前驱体中的 CuZn<sub>5</sub> 相比于 Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> 更易被优先腐蚀, 而 Cu<sub>50</sub>Zn<sub>50</sub> 前驱体中的 CuZn 相则更难脱锌, 从而造成了 Cu<sub>30</sub>Zn<sub>70</sub> 与 Cu<sub>50</sub>Zn<sub>50</sub> 前驱体相比在脱合金过程中腐蚀电位更低、腐蚀速率更高。

### 参考文献 References

- [1] Dou J, Tang Y, Nguyen L *et al.* *Catalysis Letters*[J], 2017, 147(2): 422
- [2] Li Zhiwen, Xu Xiaohong, Zhang Xiaomei. *ChemPhysChem*[J], 2015, 16(8): 1603
- [3] Ding Yi, Chen Mingwei. *MRS Bulletin*[J], 2009, 34(8): 569
- [4] Hu Yongming, Lei Jinmei, Wang Zhao *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2016, 41(25): 10 986
- [5] Kurowska-Tabor E, Gawlak K, Hnida K *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2016, 213: 811
- [6] Forty A J. *Nature*[J], 1979, 282: 597
- [7] Dan Z H, Qin F X, Sugawara Y *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 557: 166
- [8] Wang Ying(王 莹), Liang Shuhua(梁淑华), Yang Qing(杨 卿) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(5): 1204
- [9] Liu Hai(刘 海), Liu Ying(刘 颖), Lian Lixian(连利仙) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(11): 2007
- [10] Mirzaei M, Paydar M H. *Materials & Design*[J], 2017, 121: 442
- [11] Liao Yilong, Qiu Guibao, Yang Yang *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2016, 45(10): 2498
- [12] Jo H, Cho Y H, Choi M *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2014, 145(1-2): 6
- [13] Yang Qing, Liang Shuhua, Han Bingbing *et al.* *Materials Letter*[J], 2012, 73: 136
- [14] Yang C, Zhang Q B, Gao M Y *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2016, 163(9): D469
- [15] Du Ming, Zhang Huawei, Li Yanxiang *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2016, 360: 148
- [16] Jia Falong, Zhao Jinhui, Yu Xinxing. *Journal of Power Sources*[J], 2013, 222: 135
- [17] Ren Yibin, Sun Yuxia, Yang Ke. *Acta Metallurgica Sinica*,



- English Letters*[J], 2016, 29(12): 1144
- [18] Mandal M, Singh D, Murty B S *et al. Bulletin of Materials Science*[J], 2014, 37(4): 743
- [19] Egle T, Barroo C, Janvelyan N *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2017, 9(30): 25 615
- [20] Liu Wenbo, Zhang Shichao, Li Ning *et al. International Journal of Electrochemical Science*[J], 2012, 7(3): 2240
- [21] Ding Y, Kim Y J, Erlebacher J. *Advanced Materials*[J], 2004, 16(21): 1897

## Dealloying Behaviors of Sintered Porous Cu-Zn Alloys

Ma Yan<sup>1</sup>, Yang Qing<sup>1,2</sup>, Sun Shaodong<sup>1,2</sup>, Liang Shuhua<sup>1,2</sup>

(1. Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

(2. Shaanxi Province Key Laboratory of Electrical Materials and Infiltration Technology, Xi'an 710048, China)

**Abstract:** Microporous Cu-Zn were prepared by powder metallurgy, which were then employed as precursors to prepare micro-/nano-porous coppers by dealloying. Firstly, the effect of sintering temperature on the microstructures of Cu-Zn precursors was investigated. Then, the phase constitution and microstructures of Cu-Zn alloys after dealloying in HCl solutions with different concentration were compared. Finally, the electrochemical behavior of Cu-Zn precursors during dealloying process was analyzed. The results show that micro-/nano-porous coppers can be prepared by powder metallurgy and dealloying. Different sintering temperatures contribute to the variation of phase content and porous structure of Cu-Zn precursors, which then causes significant differences during dealloying process.  $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{70}$  precursors consist of  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  and  $\text{CuZn}_5$ , and  $\text{CuZn}_5$  is corroded preferentially during dealloying process. While  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$  precursors consisting of single phase  $\text{CuZn}$  show a much slower corrosion rate. Both precursors are dealloyed incompletely in 0.1 mol/L HCl solution. When the concentration of HCl solution increases to 0.5 mol/L, Zn is completely dealloyed from both precursors and nanoporous structures form in micro-scale ligaments. The diameters of micro pores and nano pores are 3.02~3.68  $\mu\text{m}$  and 157~183 nm, respectively.

**Key words:** micro-/nano-porous copper; powder metallurgy; dealloying; microstructure; corrosion behavior

---

Corresponding author: Yang Qing, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, P. R. China, Tel: 0086-29-82312181, E-mail: yangqing@xaut.edu.cn