

含 Fe 和 Mn 的 Ni₃₀Cu₇₀ 固溶体团簇模型 与耐蚀性研究 *

张杰 王清 王英敏 董闯

(大连理工大学三束材料改性教育部重点实验室, 大连 116024)

摘要 提出了一个极限固溶体合金的团簇模型, 在此基础上优化设计了添加 Fe 和 Mn 的 Ni₃₀Cu₇₀ (原子分数, %) 固溶体合金成分. 在该模型中, 固溶的 Fe 和 Mn 以 Ni 为第一近邻形成 12 配位立方八面体原子团簇 (Fe_{1-x}Mn_x)Ni₁₂ 而分散到 Cu 基体中, 因此极限固溶体合金成分为 $[M_{1/13}Ni_{12/13}]_{30}Cu_{70}=[(Fe_{1-x}Mn_x)Ni_{12}]Cu_{30.3}$, $M=(Fe_{1-x}Mn_x)$. 采用 X 射线衍射和电化学腐蚀测试等方法, 研究了 $[(Fe_{1-x}Mn_x)Ni_{12}]Cu_{30.3}$ 合金的微观组织与耐腐蚀性能的关系. 实验结果表明, 对应于极限固溶体状态的 $[(Fe_{0.75}Mn_{0.25})Ni_{12}]Cu_{30.3}$ 合金, 在 3.5%NaCl 溶液中具有相对好的耐腐蚀性能.

关键词 Cu-Ni 合金, Fe(Mn) 添加, 固溶体模型, 团簇结构, 耐腐蚀性能

中图分类号 TG111, TG146 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2009)11-1390-06

STUDY ON THE CLUSTER-BASED MODEL OF Ni₃₀Cu₇₀ SOLID SOLUTION WITH Fe AND Mn AND ITS CORROSION RESISTANCE

ZHANG Jie, WANG Qing, WANG Yingmin, DONG Chuang

Key Lab of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams of Ministry of Education, School of Materials
Science & Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024

Correspondent: DONG Chuang, professor, Tel: (0411)84708389, E-mail: dong@dlut.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.50671018 and 50631010), National
Basic Research Program of China (No.2007CB613902) and National High Technology
Research and Development Program of China (No.2007AA05Z102)

Manuscript received 2009-04-29, in revised form 2009-07-31

ABSTRACT Minor Fe and Mn additions are necessary to enhance the corrosion resistance of commercial Cu-Ni alloys. The present paper aims at optimizing the addition amounts of Fe and Mn in Cu₇₀Ni₃₀ (atomic fraction, %) alloy using a cluster-based solid solution model. In this model it assumed that one Fe(Mn) atom and twelve Ni atoms formed a cluster consisted of Fe(Mn)-centered and Ni-surrounded cube-octahedron and the limit solid solution would be composed of isolated Fe(Mn)Ni₁₂ clusters embedded in the Cu matrix. The ratio of the Fe(Mn) atoms and its surrounding Ni atoms is 1 : 12, and the limit solid solution composition of Fe(Mn)-modified Cu₇₀Ni₃₀ alloy is $[M_{1/13}Ni_{12/13}]_{30}Cu_{70}=[(Fe_{1-x}Mn_x)Ni_{12}]Cu_{30.3}$, $M=(Fe_{1-x}Mn_x)$. The OM, XRD and electrochemical corrosion measurements were used to characterize the microstructure and corrosion resistance performance of $[(Fe_{1-x}Mn_x)Ni_{12}]Cu_{30.3}$. The results indicated that the solid solubility limitative alloys $[(Fe_{0.75}Mn_{0.25})Ni_{12}]Cu_{30.3}$ has the best corrosion resistance in 3.5%NaCl aqueous solution.

KEY WORDS Cu-Ni alloy, addition of Fe(Mn), solid solution model, cluster structure, corrosion-resistance

70/30Cu-Ni(质量分数, %, 下同) 合金以其优良的

* 国家自然科学基金项目 50671018 和 50631010, 国家重点基础研究发展计划项目 2007CB613902 及国家高技术研究发展计划项目 2007AA05Z102 资助

收到初稿日期: 2009-04-29, 收到修改稿日期: 2009-07-31

作者简介: 张杰, 男, 1979 年生, 博士生

加工和耐腐蚀性能被广泛地用于电厂、轮船的冷凝器以及海水淡化处理设备的管道系统等^[1-3]. 对不同 Ni 和 Fe 含量的 Cu-Ni 合金在海水中进行腐蚀实验^[4,5]发现, 在 70/30Cu-Ni 合金中添加 0.5%—2.0% 的 Fe 能明显改善其耐蚀性能. 在 90/10Cu-Ni 合金中, 当 Fe 完全固溶到合金中时, 合金表现出良好的耐蚀性, 当 Fe>2% 时, 第二

相会从 α 固溶体中析出,降低其耐腐蚀特性^[6-9].在添加少量 Fe 的 Cu-Ni 合金中,再添加 0.5%—2.0% 的 Mn 可进一步提高合金的耐腐蚀性能^[6].Fe 和 Mn 在 Cu-Ni 合金中的存在形式及其提高耐腐蚀性作用机理仍不清楚,从理论上理解 Fe 和 Mn 在 Cu-Ni 合金中的分布,对于改善现有合金的耐腐蚀性能,确定最佳合金成分和设计新型合金具有重要意义.

本文基于原子局域团簇模型优化设计了添加 Fe 和 Mn 改性的 Ni₃₀Cu₇₀(原子分数,%,下同)固溶体合金成分.应用 X 射线衍射(XRD)和电化学腐蚀等方法,研究了合金的微观组织与耐腐蚀性能的关系.

1 成分设计方法

在非晶态合金中,原子局域分布上具有化学短程有序和拓扑短程有序,本课题组应用“局域原子团簇+胶黏原子”模型成功开发了一系列块体非晶态合金,如铅基和铁基非晶态合金^[10,11].在置换固溶体合金中,一般近似认为合金中原子无序地分布在晶体阵点上,而实际上,在置换固溶体合金局域结构上,溶质原子的分布并不是完全无序的,在具有负混合焓的置换固溶体合金中,由于化学相互作用,异类原子作为近邻的趋势较大,形成局域有序的原子团簇结构^[12].根据 Bragg-Williams 近似^[13],原子第二近邻相互作用相对第一近邻较弱,只考虑第一近邻相互作用,则具有负混合焓的稀固溶体倾向于形成以溶质原子为中心,溶剂原子为近邻的原子团簇结构.因此,固溶体合金局域上对应着原子团簇结构,同时极限固溶合金对应着特定的局域结构,当溶质含量大于固溶度极限时,合金局域团簇结构会发生变化.

Cu-Ni 二元合金形成连续固溶体,温度低于 345.4 °C 时,存在一个亚稳分解区域^[14];Fe 在 Cu 中固溶度很小,在低于 600 °C 时基本不溶^[15].图 1 为 Cu-Ni-Fe 三元合金在 800 °C 的等温相图截面^[16]和 Fe : Ni=1 : 12

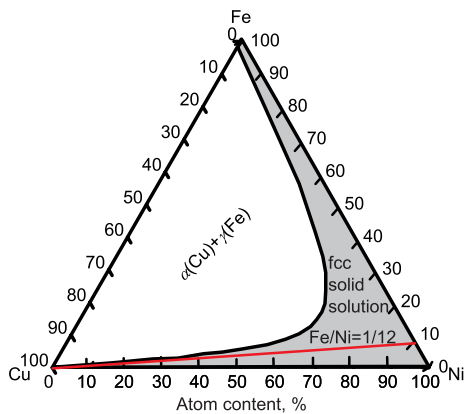


图 1 Cu-Ni-Fe 三元合金 800 °C 等温相图^[16]和 Fe : Ni=1 : 12 的成分线

Fig.1 Isothermal section of the Cu-Ni-Fe alloy phase diagram^[16] and the Fe : Ni=1 : 12 composition line

(原子比)的成分线.可以看出,Fe 在 Cu-Ni 合金中的固溶度随 Ni 含量增加而增加,Ni 对 Fe 在 Cu 中的固溶度有重要的影响,而且 Cu-Ni-Fe 合金中 Fe : Ni=1 : 12 的成分线和 Fe 的固溶度线在富 Cu 端基本一致,所以,在 Cu-Ni-Fe 极限固溶体合金中,Fe 和 Ni 的比例满足 Fe : Ni≈1 : 12.

在 Fe 改性的 Ni₃₀Cu₇₀ 固溶体合金中,Cu, Ni 和 Fe 的原子半径分别为 0.128, 0.125 和 0.127 nm,原子尺寸相差很小,形成置换型固溶体,其近程序主要由元素化学相互作用决定.考虑到 Ni-Fe, Cu-Ni 和 Cu-Fe 的混合焓分别为 -2, 4 和 13 kJ/mol^[17],因此,从原子拓扑结构上,Cu 与 Ni 和 Fe 趋于分离,形成 Cu₁₃ 局域团簇结构,如图 2a 所示.而 Fe 和 Ni 之间倾向于形成以 Fe 为

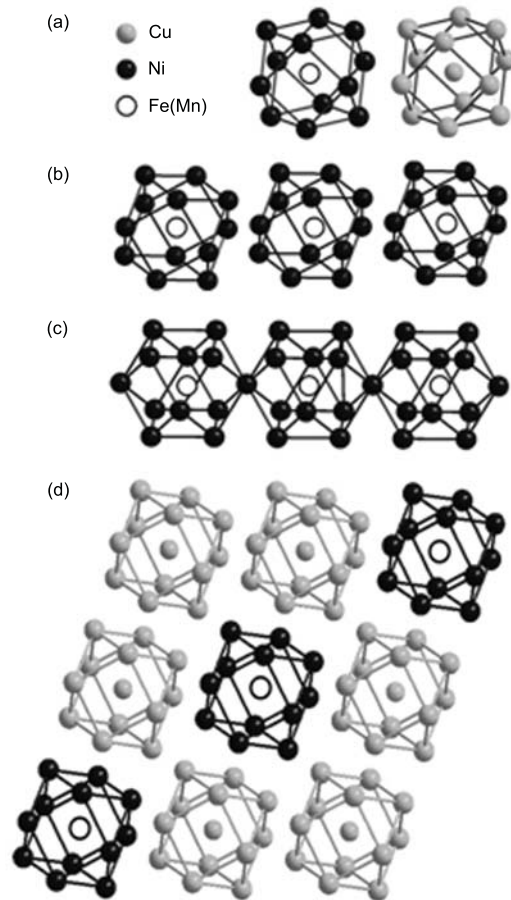


图 2 fcc[(Fe_{1-x}Mn_x)Ni₁₂]Cu_{30.3} 固溶体合金的团簇结构模型

Fig.2 Cluster model of fcc [(Fe_{1-x}Mn_x)Ni₁₂]Cu_{30.3} solid solution alloys

- (a) (Fe_{1-x}Mn_x)Ni₁₂ and Cu₁₃ cube-octahedral clusters
- (b) neighboring but isolated (Fe_{1-x}Mn_x)Ni₁₂ clusters corresponding to the solubility limit
- (c) Fe-Ni-Fe-Ni-type long-range order in the FeNi₃ phase
- (d) cluster model for the Cu-Ni-Fe solubility limit alloy where the Fe₁Ni₁₂ atomic clusters are embedded in Cu matrix

中心, Ni 为近邻的配位数为 12 的 $\text{Fe}_1\text{Ni}_{12}$ 局域团簇结构, 极限固溶时 $\text{Fe}_1\text{Ni}_{12}$ 团簇彼此独立, 如图 2b 所示, 形成 “ $\cdots\text{Ni}-\text{Fe}-\text{Ni}-\text{Ni}-\text{Fe}-\text{Ni}\cdots$ ” 的局域原子分布结构, 这样就确定了合金中的 $\text{Fe} : \text{Ni}=1 : 12$. 当 Fe 含量继续增加时, 彼此独立 $\text{Fe}_1\text{Ni}_{12}$ 团簇结构将被破坏, 团簇间的第一近邻的 Ni 被共享, 形成 “ $\cdots\text{Ni}-\text{Fe}-\text{Ni}-\text{Fe}-\text{Ni}\cdots$ ” 的局域结构, 最终将导致形成由 “ $\cdots\text{Ni}-\text{Fe}-\text{Ni}-\text{Fe}-\text{Ni}\cdots$ ” 结构来描述的 FeNi_3 相, 也就有第二相的金属间化合物 FeNi_3 析出, 如图 2c 所示. 因此, 在 Fe 改性的 $\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{70}$ 合金中, 极限固溶成分为 $[\text{Fe}_{1/13}\text{Ni}_{12/13}]_{30}\text{Cu}_{70}$, 用团簇式描述为 $[\text{Fe}_1\text{Ni}_{12}]\text{Cu}_{30.3}$. 对不同 Fe/Ni 比例的合金研究^[18]表明, 合金的结构与性能密切相关, 对应于 $\text{Fe} : \text{Ni}=1 : 12$ 的 Cu-Ni-Fe 极限固溶合金具有最佳的耐腐蚀性能.

在同时添加 Fe 和 Mn 改性的 $\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{70}$ 固溶体合金中, Ni-Mn 和 Cu-Mn 间的混合焓分别为 -8 和 4 kJ/mol ^[17]. Fe, Mn 与 Cu 具有正混合焓, 与 Ni 具有负混合焓, 所以 Fe 和 Mn 具有相同的性质, 其局域结构由 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Ni}_{12}$ 和 Cu_{13} 的 12 配位立方八面体原子团簇构成, 如图 2d 所示. 因此, 在添加 Fe 和 Mn 改性的 $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ 合金中, 其极限固溶体合金成分为 $(\text{Ni}_{12/13}\text{M}_{1/13})_{30}\text{Cu}_{70}$, $M=(\text{Fe}, \text{Mn})$, 用团簇式描述为 $[(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Ni}_{12}]\text{Cu}_{30.3}$. 本文将研究在 Fe 和 Mn 总量恒定情况下, $\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{70}$ 合金中添加不同比例 Fe 和 Mn 时的耐蚀性能变化.

2 实验方法

在纯氩气氛保护下, 用电弧熔炼制备了 $\text{Ni}_{13}\text{Cu}_{30.3}$ (即 $\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{70}$) 与添加不同 Fe 和 Mn 含量的 $[(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Ni}_{12}]\text{Cu}_{30.3}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ 和 1) 合金样品, 其化学成分如表 1 所示. 元素的纯度分别为 Cu 99.98%, Ni 99.99%, Fe 99.99% 和 Mn 99.98%. 将熔炼的合金铸锭在真空中 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 固溶退火 5 h 后, 进行组织结构与性能分析测试. 采用岛津 X 射线衍射仪 (XRD, $\text{CuK}\alpha$) 分析合金样品结构; 采用光学显微镜 (OM) 观察合金样品组织形貌; 采用 EG&G 的 M342 型电化学腐蚀测试系统, 测试动电位扫描阳极极化曲线, 选择 3.5% (质量分数) 的 NaCl 溶液做腐蚀液, 测试温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 扫描速率为

表 1 $[(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Ni}_{12}]\text{Cu}_{30.3}$ 和 $\text{Ni}_{13}\text{Cu}_{30.3}$ 合金的化学成分
Table 1 Chemical compositions of $[(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Ni}_{12}]\text{Cu}_{30.3}$ and $\text{Ni}_{13}\text{Cu}_{30.3}$ alloys

x	Atom fraction, %				Mass fraction, %			
	Cu	Ni	Fe	Mn	Cu	Ni	Fe	Mn
0	70	27.69	2.31	0	71.72	26.20	2.08	0
0.25	70	27.69	1.73	0.58	71.73	26.20	1.56	0.51
0.5	70	27.69	1.65	1.66	71.73	26.21	1.04	1.02
0.75	70	27.69	0.58	1.73	71.73	26.21	0.52	1.54
1	70	27.69	0	2.31	71.74	26.21	0	2.05
$\text{Ni}_{13}\text{Cu}_{30.3}$	70	30	0	0	71.64	28.36	0	0

60 mV/min , 采用三电极测试体系, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 辅助电极为 Pt 片, 试样为工作电极. 静态腐蚀实验在 3.5% NaCl 中进行, 浸泡 240 h 后除去腐蚀产物, 根据失重法计算出腐蚀速率 $v = (w_1 - w_2)/St$ (其中, w_1 为试样原始质量, w_2 为试样腐蚀后质量, S 为试样腐蚀面积, t 为腐蚀时间).

3 实验结果与讨论

3.1 XRD 分析

图 3 为 $\text{Ni}_{13}\text{Cu}_{30.3}$ 和 $[(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Ni}_{12}]\text{Cu}_{30.3}$ 合金 (Fe 和 Mn 改性的 $\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{70}$) 在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火 5 h 后的 XRD 谱. 所有谱线均可标为 fcc 相衍射谱, 与纯 Cu 衍射峰相比, 峰位略向右移, 衍射峰没有分裂, 表明原子半径小于 Cu 的 Ni, Fe 和 Mn 原子固溶到 Cu 基体中, 形成铜基 fcc 置换固溶体合金.

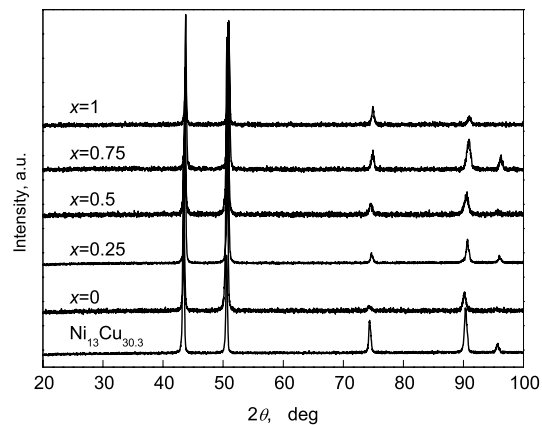


图 3 fcc 结构的 $\text{Ni}_{13}\text{Cu}_{30.3}$ 和 $[(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Ni}_{12}]\text{Cu}_{30.3}$ 合金样品的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of the fcc structural $\text{Ni}_{13}\text{Cu}_{30.3}$ and $[(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Ni}_{12}]\text{Cu}_{30.3}$ alloys after annealing at $800 \text{ }^\circ\text{C}$ for 5 h

3.2 显微组织观察

图 4 为 $\text{Ni}_{13}\text{Cu}_{30.3}$ 和 $[(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Ni}_{12}]\text{Cu}_{30.3}$ 合金在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火 5 h 后的显微组织. 由图 4a 可以看出, $\text{Ni}_{13}\text{Cu}_{30.3}$ 合金在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火 5 h 后, 晶粒大小分布在 $100\text{--}250 \mu\text{m}$, 晶粒较大. 从图 4b 和 f 可以看出, 只添加 Fe 和 Mn 改性的合金晶粒大小约为 $100\text{--}200 \mu\text{m}$. 图 4c, d 和 e 显示同时添加一定的 Fe 和 Mn 后, 合金的晶粒明显得到细化, 约 $50\text{--}100 \mu\text{m}$. 在 Cu-Ni 合金中添加 Fe 元素之后, 凝固过程中形成的 $\text{Fe}_1\text{Ni}_{12}$ 团簇成为固相析出的核心, 合金的形核率增大, 细化了合金晶粒; 同时添加 Fe 和 Mn 时, 合金中 $\text{Fe}_1\text{Ni}_{12}$ 与 $\text{Mn}_1\text{Ni}_{12}$ 团簇个数比等于 Fe/Ni 原子分数比, 合金晶粒的细化更加显著.

3.3 电化学腐蚀测试

图 5 为 $\text{Ni}_{13}\text{Cu}_{30.3}$ 和 $[(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Ni}_{12}]\text{Cu}_{30.3}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ 和 1) 合金的动电位阳极扫描动力学曲线. 利用 Tafel 拟合得到 $[(\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x})\text{Ni}_{12}]\text{Cu}_{30.3}$

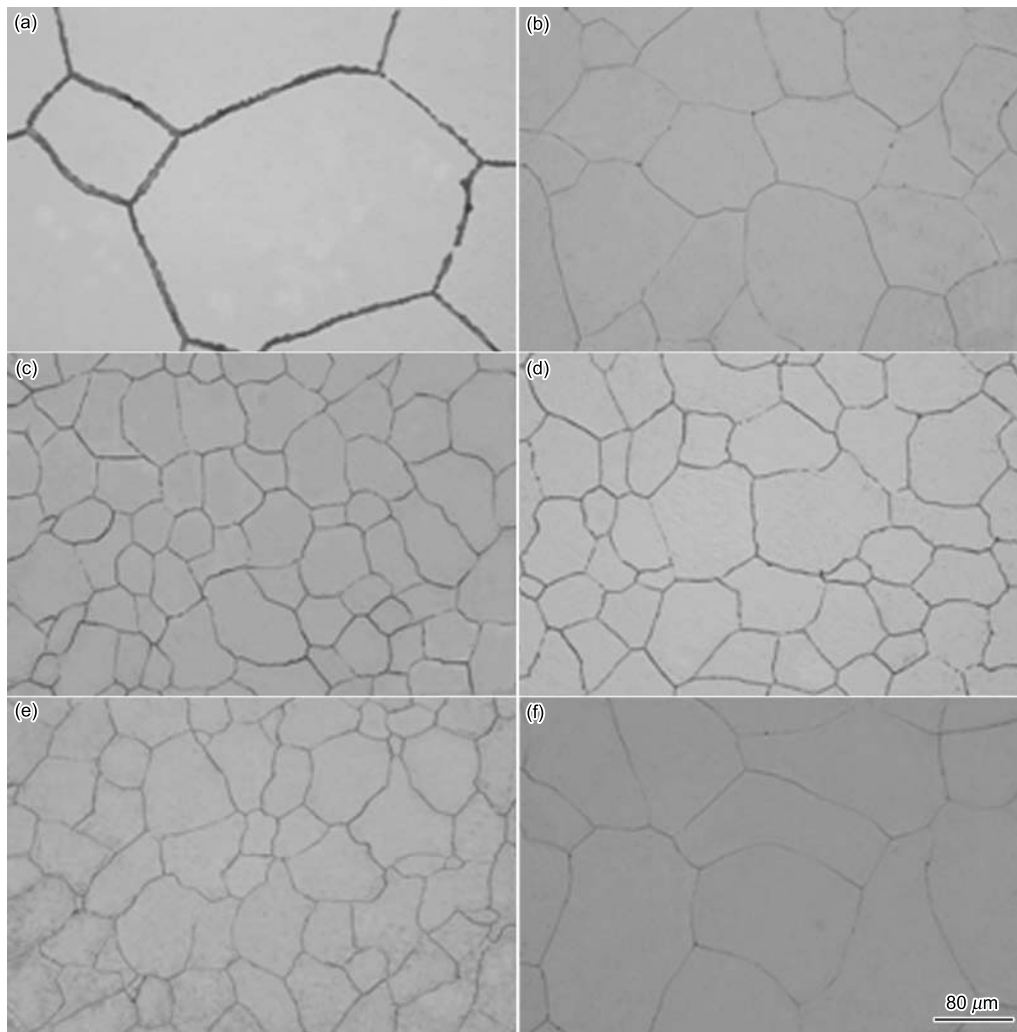


图 4 Ni₁₃Cu_{30.3} 和 [(Fe_{1-x}Mn_x)Ni₁₂]Cu_{30.3} 合金在 800 °C 退火 5 h 的显微组织

Fig.4 OM images of the Ni₁₃Cu_{30.3} (a) and [(Fe_{1-x}Mn_x)Ni₁₂]Cu_{30.3} alloys with $x=0$ (b), $x=0.25$ (c), $x=0.5$ (d), $x=0.75$ (e) and $x=1$ (f) after annealing at 800 °C for 5 h

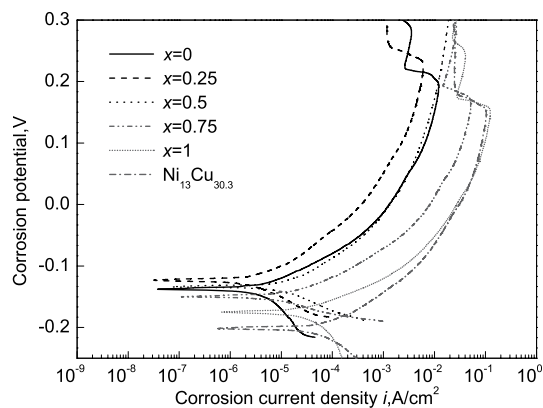


图 5 Ni₁₃Cu_{30.3} 和 [(Fe_{1-x}Mn_x)Ni₁₂]Cu_{30.3} 合金动电位扫描极化曲线

Fig.5 Potentiodynamic polarization curves of the Ni₁₃Cu_{30.3} and [(Fe_{1-x}Mn_x)Ni₁₂]Cu_{30.3} alloys in 3.5%NaCl solution

合金的阴极极化电压 (β_c)、阳极极化电压 (β_a)、自腐蚀电位 (E_{corr}) 和自腐蚀电流 (i_{corr}), 如表 2 所示.

表 2 Ni₁₃Cu_{30.3} 和 [(Fe_{1-x}Mn_x)Ni₁₂]Cu_{30.3} 合金电化学腐蚀参数

Table 2 Corrosion parameters of the Ni₁₃Cu_{30.3} and [(Fe_{1-x}Mn_x)Ni₁₂]Cu_{30.3} alloys in 3.5%NaCl solution obtained by fitting the curves in Fig.5

x	E_{corr} V	i_{corr} $\mu A/cm^2$	β_a V/dec	β_c V/dec
0	-0.137	10.9	0.156	-0.091
0.25	-0.123	7.5	0.194	-0.099
0.5	-0.133	12.1	0.156	-0.101
0.75	-0.152	22.5	0.195	-0.120
1	-0.175	45.3	0.172	-0.125
Ni ₁₃ Cu _{30.3}	-0.212	85.5	0.184	-0.143

Note: E_{corr} —corrosion potential, i_{corr} —current density, β_a —anodic Tafel slope, β_c —cathodic Tafel slope

从表 2 可以看出, 和 Ni₁₃Cu_{30.3} 合金相比, 添加不同含量的 Fe 和 Mn 明显改善了 Ni₃₀Cu₇₀ 合金的耐腐蚀

性能, 具体体现为自腐蚀电位升高, 自腐蚀电流降低. 其中只添加 Mn 改性的 $[\text{Mn}_1\text{Ni}_{12}]\text{Cu}_{30.3}$ 合金的自腐蚀电流为 $45.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 自腐蚀电压为 -0.175 V , 耐腐蚀性能较差; 而同时添加 Fe 和 Mn 改性的 $[(\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25})\text{Ni}_{12}]\text{Cu}_{30.3}$ 合金具有较高的自腐蚀电位 (-0.123 V) 和较小的自腐蚀电流 ($8.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), 腐蚀电位提高了 0.052 V , 腐蚀电流减小了 $36.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 提高了合金的耐腐蚀性能; 合金耐腐蚀性能其次为 $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Ni}_{12}]\text{Cu}_{30.3} > [\text{Fe}_1\text{Ni}_{12}]\text{Cu}_{30.3} > [(\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})\text{Ni}_{12}]\text{Cu}_{30.3}$ 合金. 合金耐腐蚀性能与合金的微观结构密切相关, 添加 Fe 和 Mn 而引起的合金耐腐蚀性能的差异, 可以由合金的显微组织的实验结果得到解释. 只添加 Mn 改性的 $[\text{Mn}_1\text{Ni}_{12}]\text{Cu}_{30.3}$ 合金在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火 5 h 后, 晶粒较大, 分布不均匀 (图 4f). 而同时添加 Fe 和 Mn 改性的 $[(\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25})\text{Ni}_{12}]\text{Cu}_{30.3}$ 合金, 晶粒得到细化 (图 4c), 合金耐腐蚀性能得到较好改善, 其中 $[(\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25})\text{Ni}_{12}]\text{Cu}_{30.3}$ 合金具有最佳耐腐蚀性能. 而 Cu-Ni 合金中添加不同 Fe 和 Mn 含量的腐蚀性能变化是由于 Fe 和 Mn 对 Cu-Ni 合金腐蚀性能改性的能力不同, 含有 Fe 的 Cu-Ni 合金的腐蚀产物膜更有利于提高其耐腐蚀性能 [7].

3.4 静态腐蚀测试

为了获得腐蚀速率的动态变化过程以选择静态腐蚀实验参数, 首先进行了 $[\text{Fe}_1\text{Ni}_{12}]\text{Cu}_{30.3}$ 合金在 3.5% NaCl 溶液中的失重与腐蚀速率随腐蚀时间变化的实验, 结果见图 6. 可以明显看出, 合金的腐蚀速率都随着时间的延长而减缓, 这是由于腐蚀初期, 合金完全暴露在腐蚀环境中, 离子容易通过扩散或对流到达金属表面, 腐蚀速率较快, 随着实验时间的延长, 金属表面的腐蚀产物的积累量逐渐增加, 腐蚀速率受到一定的阻碍, 腐蚀速率降低. $[\text{Fe}_1\text{Ni}_{12}]\text{Cu}_{30.3}$ 合金在 3.5% NaCl 溶液中静态浸泡 240 h 达到平衡, 腐蚀速率为 $0.0025 \mu\text{m}/\text{h}$.

因此, 后续的各种样品均采用了静态浸泡 240 h 的腐蚀实验结果. 图 7 为不同 Fe 和 Mn 含量的 $[(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Ni}_{12}]\text{Cu}_{30.3}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ 和 1) 合金在 3.5% NaCl 溶液静态浸泡 240 h 后的腐蚀速率与 Mn 含量的关系曲线. 可以看出, 不同 Fe 和 Mn 含量的 $[\text{Fe}_1\text{Ni}_{12}]\text{Cu}_{30.3}$ 合金腐蚀速率变化较大, 同样表明了不同 Fe 和 Mn 含量对 $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ 合金的腐蚀性能影响较大. 在 $[(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Ni}_{12}]\text{Cu}_{30.3}$ 合金中, 当 Mn 含量 $x=0.25$ 时, $[(\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25})\text{Ni}_{12}]\text{Cu}_{30.3}$ 合金腐蚀速率最小, 为 $0.0012 \mu\text{m}/\text{h}$, 耐腐蚀性能最好; 当 Mn 含量 $x > 0.25$ 后, 合金的腐蚀速率逐渐上升, 这也说明了相比 Mn, Fe 元素对 $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ 合金的腐蚀性能的影响更大. 相比只添加 Fe 改性的 $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ 合金, 同时添加 Fe 和 Mn 的 $[(\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25})\text{Ni}_{12}]\text{Cu}_{30.3}$ 合金腐蚀速率降低,

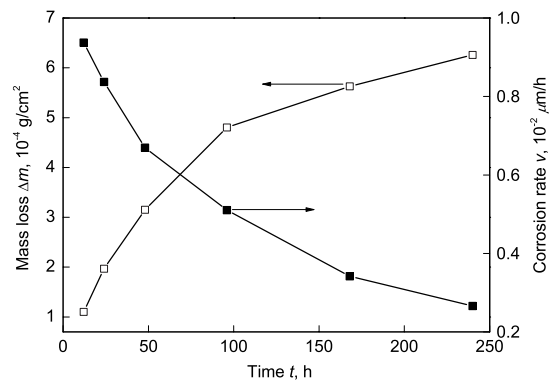


图 6 $[\text{Fe}_1\text{Ni}_{12}]\text{Cu}_{30.3}$ 合金在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火 5 h 后在 3.5% NaCl 溶液中质量损失和腐蚀速率随时间的变化
Fig. 6 Changes of mass loss and the corresponding corrosion rate of the $(\text{Fe}_1\text{Ni}_{12})\text{Cu}_{30.3}$ alloy after annealing at $800 \text{ }^\circ\text{C}$ for 5 h in 3.5% NaCl solution with time

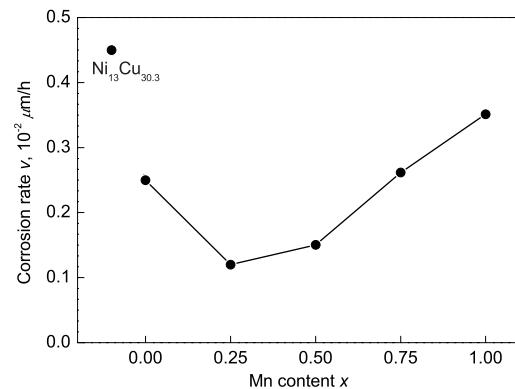


图 7 $[(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Ni}_{12}]\text{Cu}_{30.3}$ 合金静态腐蚀速率随 Mn 含量的变化
Fig. 7 Changes of static immersion corrosion rate with Mn content x of $[(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Ni}_{12}]\text{Cu}_{30.3}$ alloy (the datum of $\text{Ni}_{13}\text{Cu}_{30.3}$ is also given as comparison)

这也是由于 Fe 和 Mn 的同时加入, 进一步细化了晶粒, 提高了合金自腐蚀电位和耐腐蚀性能, 这与电化学腐蚀测试结果一致.

4 结论

基于极限固溶体合金团簇模型, 优化设计了添加 Fe 和 Mn 改性的 $\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{70}$ 固溶体合金成分, 合金局域结构上形成由 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Ni}_{12}$ 和 Cu_{13} 的 12 配位立方八面体原子团簇构成的 fcc 结构, 其极限固溶成分为 $[(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Ni}_{12}]\text{Cu}_{30.3}$. 电化学腐蚀实验和静态浸泡腐蚀实验结果表明, 相对于其它不同 Mn 含量的合金, $x=0.25$ 的合金 ($\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{27.7}\text{Fe}_{1.7}\text{Mn}_{0.6}$ (原子分数, %) = $\text{Cu}-26.2\text{Ni}-1.6\text{Fe}-0.5\text{Mn}$ (质量分数, %)), 在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火 5 h 后, 晶粒得到细化, 晶粒大小约为 $50-100 \mu\text{m}$, 在 3.5% NaCl 溶液中具有最好的耐腐蚀性能, 静态平均腐蚀速率为 $0.0012 \mu\text{m}/\text{h}$.

参考文献

- [1] Marsden D D. *Mater Performance*, 1978; 17: 9
- [2] Pearson C. *Br Corros J*. 1972; 7: 61
- [3] Wang J H, Jiang X X, Li S Z. *Acta Metall Sin*, 1995; 6A: 266
(王吉会, 姜晓霞, 李诗卓. 金属学报, 1995; 6A: 266)
- [4] Efirid K D. *Corrosion*, 1977; 33: 347
- [5] Drolenga L J P, Ijsseling F P, Kolster B H. *Mater Corros*, 1983; 34: 167
- [6] Popplewell J M, Hart R J. *Corros Sci*, 1973; 13: 295
- [7] Bailey G L. *J Inst Metals*, 1951; 79: 243
- [8] Stewart W C, La Que F L. *Corrosion*, 1952; 8: 259
- [9] Zhu X L, Lin L Y, Lei T Q. *Acta Metall Sin*, 1997; 7: 1256
(朱小龙, 林乐耘, 雷廷权. 金属学报, 1997; 7: 1256)
- [10] Dong C, Wang Q, Qiang J B, Wang Y M, Jiang N, Han G, Li Y H, Wu J, Xia J H. *J Phys*, 2007; 40D: R273
- [11] Dong C, Chen W R, Wang Y G, Qiang J B, Wang Q, Lei Y, Monique C D, Dubois J M. *J Non-Cryst Solids*, 2007; 353: 3405
- [12] Miracle D B. *Acta Mater*, 2006; 54: 4317
- [13] Bragg W L, Williams E J. *Proc R Soc London*, 1934; 145A: 699
- [14] Chakrabarti D J, Laughlin D E, Chen S W, Chang Y A. *Binary Alloy Phase Diagrams*. Materials Park, OH, ASM International, 1991: 1442
- [15] Swartzendruber L J. *Phase Diagrams of Binary Iron Alloys*. Materials Park, OH, ASM International, 1993: 131
- [16] Gupta K P. *Indian Inst Metals*, 1990; 1: 290
- [17] Takeuchi A, Inoue A. *Mater Trans JIM*, 2000; 41: 1372
- [18] Zhang J, Wang Q, Wang Y M, Li C Y, Wen L S, Dong C. *J Mater Res*, in press