

# 层片状结构超细晶镍的腐蚀行为

张传鑫<sup>1</sup>, 李娟<sup>1</sup>, 韩培德<sup>1</sup>, 武晓雷<sup>2</sup>

(1.太原理工大学 材料科学与工程学院,山西太原 030024; 2.中国科学院力学研究所 非线性国家重点实验室,北京 100190)

**摘要:**通过动电位极化试验、电化学阻抗试验研究了等通道角挤压制备得到的层片状结构超细晶 Ni 在 3.5% NaCl 溶液中的耐腐蚀性,并与退火态粗晶 Ni 的耐蚀性进行了对比。结果表明,相较于粗晶 Ni 而言,层片状结构超细晶 Ni 具有更高的腐蚀电位、更低的腐蚀电流、更稳定的表面钝化膜以及更大的容抗弧直径。

**关键词:**镍;层片状超细晶;耐腐蚀性;NaCl 溶液

**DOI:** 10.14158/j.cnki.1001-3814.2016.22.018

中图分类号: TG113.23+1; TG146.1+5

文献标识码: A

文章编号: 1001-3814(2016)22-0073-03

## Corrosion Behavior of Lamellar UFG Nickel

ZHANG Chuanxin<sup>1</sup>, LI Juan<sup>1</sup>, HAN Peide<sup>1</sup>, WU Xiaolei<sup>2</sup>

(1.School of Material Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2.State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract:** The corrosion resistance of lamellar ultra-fine grain nickel bulk prepared by equal channel pressing (ECAP) was investigated in comparison with annealed coarse grain nickel in 3.5% NaCl solution by dynamic potential polarization test and electrochemical impedance spectroscopy. The results show that lamellar ultra-fine grain Ni exhibits higher corrosion potential, lower corrosion current, more stable surface passivation film and larger diameter of capacitive reactance arc than coarse grain Ni.

**Key words:** nickel; lamellar ultra-fine grain (UFG); corrosion resistance; NaCl solution

等通道角挤压作为一种细化晶粒的技术手段,近年来引起材料科学及力学研究者的广泛关注。超细晶材料具有优异的力学性能<sup>[1]</sup>及物理性能<sup>[2]</sup>,但对于 ECAP 处理后材料的耐腐蚀性能的研究没有给予足够重视。Balyanov<sup>[3]</sup>等研究了 ECAP 8 道次处理后 Ti 的耐腐蚀性。Hiroyuki<sup>[4]</sup>等研究了 Cu 经 ECAP 8 道次处理后的耐蚀性。Branislav Hadzima<sup>[5]</sup>等研究了 IF 钢经 ECAP 处理 8 道次后的耐腐蚀性。然而,这些研究大多集中在 SPD 获得的等轴状纳米晶/超细晶,对于 ECAP 低道次处理条件下所获得的条带状组织的耐蚀性研究鲜有报道。Ni 不仅是制造 Ni 基合金的基础材料,同时也是其他合金中的重要合金元素,具有广泛的工业应用背景。鉴于此,本文通过 ECAP 处理 1、2 道次后获得了层片状结构超细

晶 Ni,利用动态电位极化试验、电化学阻抗试验,得到了  $E-t$  曲线、Tafel 曲线及阻抗复平面图等,分析了层片状结构 Ni 在 3.5% NaCl 溶液中的耐腐蚀性,并与退火态粗晶 Ni 的耐蚀性进行了对比分析。

## 1 试验材料及方法

试验采用商业纯 Ni(99.96%)作为研究材料,坯料是直径为 16 mm 的棒材,经 680℃ 真空退火 1 h 空冷获得原始粗晶态。将退火态棒材分别进行 1、2 道次 Bc 方式的 ECAP 挤压获得层片状超细晶组织。利用线切割设备将制备好的 ECAP 样品与原始粗晶样品切为  $\phi 16\text{ mm} \times 1\text{ mm}$  的小圆片,将圆面打磨抛光,置于丙酮中利用超声设备清洗。

电化学试验在 CS350 型电化学工作站上进行,测试系统为标准的三电极体系(铂电极作为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,样品作为工作电极),电解液选用浓度为 3.5% 的 NaCl 溶液,测试前先将试样浸泡 5 min(电位波动在 10 mV 以内),扫描范围为  $-0.5 \sim 0.5\text{ V}$ ,扫描速率为 0.5 mV/s。电化学阻抗谱测试的频率范围为 100 kHz~10 mHz,阻抗信号为 10

收稿日期:2015-03-10

基金项目:国家自然科学基金项目(51371123)

作者简介:张传鑫(1990-),男,吉林白山人,硕士,主要从事纳米结构金属材料研究;电话:18636819250;E-mail:woshizcx88@126.com

通讯作者:韩培德(1964-),男,山西人,教授,主要从事计算材料学,材料微观结构和性能研究;E-mail:hanpeide@tyut.edu.cn

mV 正弦波,用 Zview 分析软件进行数据拟合。

EBSD 观察采用型号为 JSM-7001 型扫描电镜, EBSD 探头型号为 HKLNordlys, TEM 观察采用 JEM200CX 型透射电子显微镜。

## 2 试验结果及讨论

图 1 给出了退火态 Ni 的 EBSD 照片及 ECAP 处理 1、2 道次的特征组织 TEM 照片。可看到,退火态 Ni 的晶粒尺寸大约为  $40\mu\text{m}$  的等轴状粗晶,内

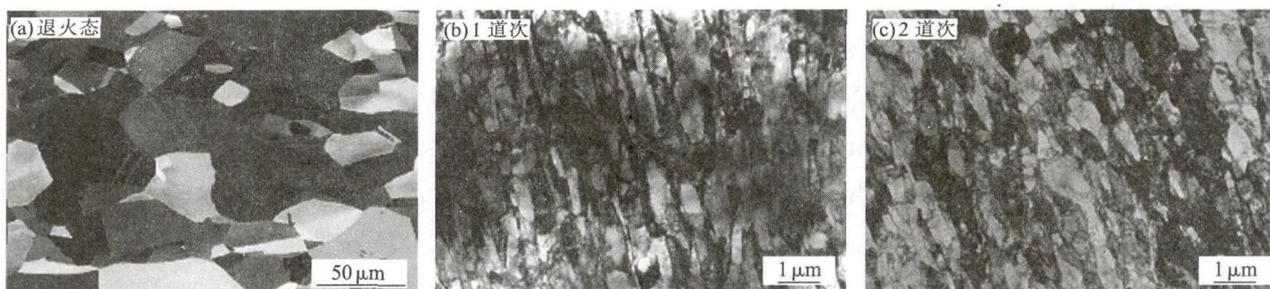


图 1 退火态 Ni 的背散射电子形貌和 ECAP 1 道次和 2 道次的透射电子形貌

Fig.1 EBSD micrograph showing annealed nickel and TEM microstructure after ECAP for 1 pass and 2 passes

部存在少量的退火孪晶。1 道次 ECAP 处理后的 Ni 为变形态的层片状组织,其层片厚度为  $300\sim 400\text{nm}$ ,晶内存在大量的位错缠结和亚晶。2 道次处理后的组织形状未发生改变,但位错密度有所增加。

经 ECAP 处理 1 道次后的 Ni 与粗晶态 Ni 相比,其硬度提高 100HV 左右,而经 ECAP 处理 2 道次后其硬度值仅提高 20HV 左右。1 道次处理后的 Ni 与粗晶 Ni 相比,其硬度的上升主要分为两部分:①材料发生了晶粒尺寸减小的同时晶粒形状从等轴状变为层片状,层片状晶粒的晶界对于位错的运动起到严重的阻碍作用,使得材料的硬度大幅度提升;②由于发生剧烈剪切变形,使得材料整体位错密度升高,位错在运动的过程中相互缠结,使得材料的硬度进一步提高。而 2 道次处理后的 Ni 与 1 道次处理后的 Ni 相比,由于其片层厚度相同,晶界强化趋于一致,其硬度的上升主要为晶内位错密度的升高。

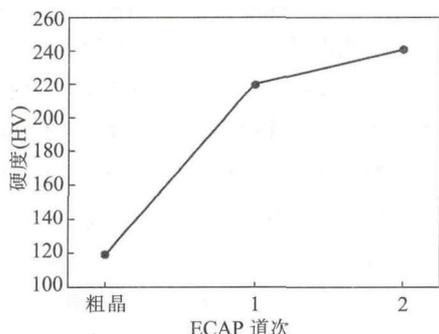


图 2 ECAP 不同道次处理后 Ni 的硬度

Fig.2 Vicker hardness of nickel treated by different passes

图 3(a)为退火态粗晶 Ni 和 ECAP 不同变形道次 Ni 在 3.5%NaCl 溶液中的 Tafel 曲线及通过拟合结果(表 1)得到的腐蚀电位-腐蚀电流的变化趋势。

部存在少量的退火孪晶。1 道次 ECAP 处理后的 Ni 为变形态的层片状组织,其层片厚度为  $300\sim 400\text{nm}$ ,晶内存在大量的位错缠结和亚晶。2 道次处理后的组织形状未发生改变,但位错密度有所增加。

图 2 为粗晶 Ni 与不同道次 ECAP 处理后层片状超细晶 Ni 的硬度分布。Zhang<sup>[6]</sup>等认为层片状结构材料的强化机制主要包括晶界强化、位错强化及固溶强化,其中晶界强化对强度的提高起决定性作用。由图 2 可看出,硬度随变形道次的增加而升高,

可看出,3 个样品均有相似的曲线形状,通常腐蚀电位能反映特定金属-电解质溶液系统的热力学特征<sup>[7]</sup>。带有层片结构组织特征的超细晶 Ni 其腐蚀电位全部高于粗晶组织的腐蚀电位,这说明层片状结构超细晶 Ni 与粗晶态 Ni 相比前者腐蚀倾向更弱,更不易发生腐蚀。电流密度一般可反映出材料的腐蚀速率,由 Tafel 曲线外推法可得到腐蚀电流密度,由表 1 可看出,层片状超细晶 Ni 的腐蚀电流密度均小于粗晶态 Ni,说明层片状超细晶 Ni 的腐蚀速率较低,耐腐蚀性较好。图 3(b)给出了层片状超细晶 Ni 与粗晶 Ni 的开路电位-时间关系曲线,可以看出,在 3.5%NaCl 溶液中层片状超细晶 Ni 和粗晶 Ni 其电位随时间的增加趋于正,层片状超细晶 Ni 的开路电位更高。这样的结果说明其表面的稳定性更高。随着时间的延长,在  $400\sim 500\text{s}$  之间粗晶 Ni 开路电压有一个尖峰,表明此时表面发生了钝化膜的溶解,层片状超细晶 Ni 趋于稳定的时间更短且波动较小,其钝化膜更稳定。从图 3(b)对比可以看出层片状超细晶 Ni 的耐蚀性比粗晶 Ni 好,此结果与 Tafel 曲线

表 1 腐蚀参数的拟合结果

Tab.1 The fitted corrosion parameters

道次	$b_a/\text{mV}$	$b_c/\text{mV}$	$I_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$E_{\text{corr}}/(\text{V}\cdot\text{cm}^{-2})$
0	113.87	143.54	$1.5079\times 10^{-7}$	-0.1995
1	82.71	152.34	$1.0105\times 10^{-7}$	-0.1746
2	142.06	124.80	$1.2745\times 10^{-7}$	-0.1811

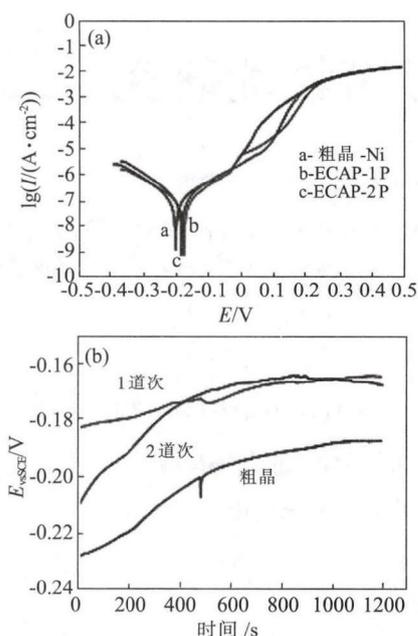


图3 ECAP处理后Ni与粗晶Ni在3.5%NaCl溶液中的动电位极化曲线及E-t曲线

Fig.3 Polarization curves and E-t curves of ECAPed Ni and coarse grain Ni in 3.5 wt% NaCl solution

分析结果一致。ECAP处理1道次Ni与2道次Ni相比,前者的开路电压较平缓,说明ECAP处理1道次Ni表面氧化膜的稳定性优于2道次Ni。这是因为,通常腐蚀会预先发生于表面缺陷处(晶界或者位错)<sup>[8]</sup>。由于非均匀结构中缺陷(晶界与位错)具有较高的能量状态,所以晶内与缺陷处容易形成电位空间分布的不均匀性,此种情况下会使得材料发生局部腐蚀<sup>[9]</sup>。但经ECAP处理后的材料其晶内存在大量的位错且材料由于晶粒细化而存在大量的小角晶界,使得电位空间分布的均匀性大大提高,从而提高了材料的耐腐蚀性。同时,Ni经ECAP处理1道次与2道次相比,前者的腐蚀电位更高,腐蚀电流更低。这是由于2道次处理后的组织位错密度更高,导致其发生腐蚀的倾向较大,但其位错在晶内的分布更均匀(即组织均匀性更好),当材料一旦发生腐蚀,则其腐蚀速率较低。

为了进一步研究浸蚀过程中的电化学性能,对层片状超细晶Ni(ECAP不同道次)与粗晶Ni进行了EIS测试。图4为粗晶Ni及层片状超细晶Ni在3.5%NaCl溶液中浸泡初期稳定开路电位下测得的EIS Nyquist谱及等效电路图。所有曲线在中/高频端均有一个容抗弧,通常认为这类圆弧与腐蚀过程中的阳极材料的溶解相关,其直径的大小代表电荷传递电阻,即材料的耐蚀性<sup>[10-11]</sup>,容抗弧越大表示材料的耐蚀性能越

好。由图4可看出,粗晶Ni容抗弧的直径小于ECAP处理1道次与2道次所获得的层片状结构超细晶Ni,说明经ECAP处理后的Ni其耐蚀性要好于粗晶Ni。这是因为材料经ECAP处理后虽然缺陷数量(位错密度或亚晶界)增加,但是其缺陷却是弥散分布在晶粒内,很易形成致密的氧化膜,抗腐蚀性大大提高。ECAP处理1道次与2道次相比,前者的容抗弧的直径大于后者,说明1道次处理后的层片状超细晶Ni的耐蚀性更好,此结果与动电位极化曲线的分析结果一致。

### 3 结论

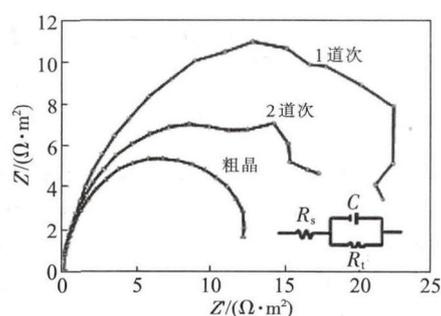


图4 ECAP处理后的Ni与粗晶Ni在3.5%NaCl溶液中的Nyquist图和等效电路图

Fig.4 Nyquist plots of impedance spectra of ECAPed and as-cast pure Ni in 3.5% NaCl solution and equivalent circuit diagram

(1) 经ECAP低道次(1、2道次)处理后的Ni,其微观组织呈现层片状的结构特征,晶内存在大量位错及亚晶。

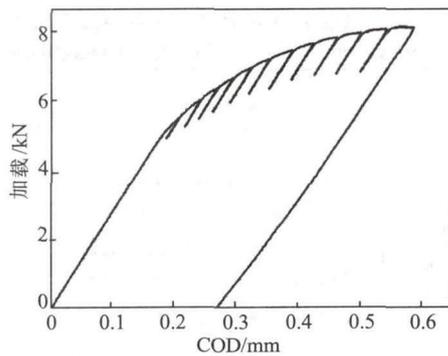
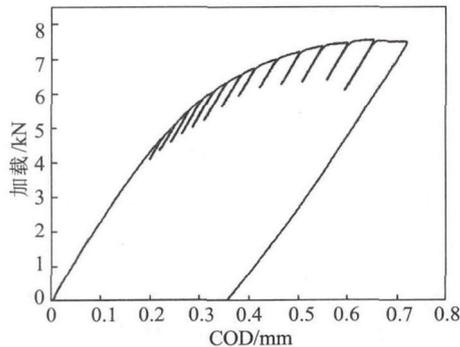
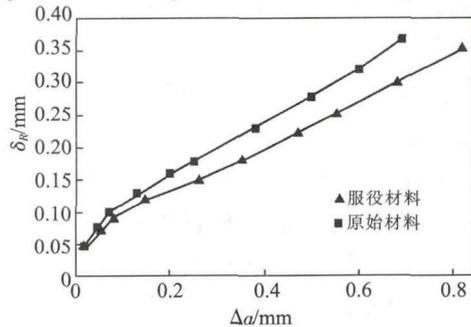
(2) 在室温条件下,动电位极化曲线结果表明,层片状超细晶Ni与粗晶Ni相比,其腐蚀电位更高,腐蚀电流更低,说明与粗晶Ni相比,层片状超细晶Ni的腐蚀倾向较弱且腐蚀速率较低。

(3) 层片状超细晶Ni的开路电位更高,稳定时间更短,且曲线变化较为平缓没有波动,说明其钝化膜更稳定。

(4) 层片状超细晶Ni的容抗弧直径大于粗晶Ni,说明其耐蚀性好于粗晶Ni。

### 参考文献:

- [1] Valiev R Z, Islamgaliev R K, Alexandrov I V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation [J]. Prog Mater Sci, 2000, 45: 103.
- [2] Yuntian T, Zhu T, Lowe C, et al. Performance and applications of nanostructured materials produced by severe plastic deformation [J]. Scripta Materialia, 2004, 51: 825-830. (下转第78页)

图4 退役材料断裂韧性  $P-V$  曲线Fig.4 Fracture toughness  $P-V$  curve of retired material图5 原始材料断裂韧性  $P-V$  曲线Fig.5 Fracture toughness  $P-V$  curve of original material图6  $\delta_R-\Delta a$  阻力曲线Fig.6  $\delta_R-\Delta a$  resistance curves

子;  $E$  为材料弹性模量,  $\sigma_{ys}$  为材料屈服应力。

从图 4、5 分析知, 服役材料和原始材料在发生失稳临界处的塑性张开位移分别为 0.26、0.35 mm, 即服役材料塑性变形能力低于原始材料。

从图 6 可看出, 服役材料  $\delta_R-\Delta a$  阻力曲线在原始材料曲线的下方, 这说明服役材料抗裂性能低于原始材料。

### 3 结论

(1) 从试验获得的  $S-N$  曲线、 $P-V$  曲线、 $\delta_R-\Delta a$  曲线结果表明, 服役材料试样的疲劳寿命、塑性、抗裂性能均低于原始材料试样, 说明材料在服役后其力学性能有所下降。

(2) 当应力幅低于 510 MPa 时, 服役材料属于高周疲劳阶段; 在臂架实际设计应力 (<430 MPa) 作用下, 退役材料属于高周疲劳阶段, 还有很长的剩余寿命, 具有较高的再制造价值。

### 参考文献:

- [1] EN10025-6. 结构钢热轧产品第六部分: 由经过调质处理的具有高屈服点的钢材制成的扁钢的交货技术条件 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2009.
- [2] 王岗, 胡正飞. 超期服役的 X20 耐热钢主蒸汽管道疲劳性能研究 [J]. 金属功能材料, 2013, 20(1): 23-26.
- [3] 傅祥炯. 结构疲劳与断裂 [M]. 陕西: 西北工业大学, 1995.
- [4] 王栓柱. 金属疲劳 [M]. 福州: 福建科学技术出版社, 1986.
- [5] 陈传尧. 疲劳与断裂 [M]. 武汉: 华中科技大学, 2002.
- [6] GB/T 4161. 金属材料平面应变断裂韧性  $K_{IC}$  试验方法 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [7] 张帅谋, 王小平, 陈彪, 等. 2205 钢不同焊接方法接头 CTOD 断裂韧性试验及分析 [J]. 热加工工艺, 2013, 42(3): 140-142.

(上接第 75 页)

- [3] Balyanov A, Kutnyakova J A, Amirhanova N A. Corrosion resistance of ultra fine-grained Ti [J]. Scripta Materialia, 2004, 51: 225-229.
- [4] Hiroyuki Miyamoto, Kohei Harada, Takuro Mimaki, et al. Corrosion of ultra-fine grained copper fabricated by equal-channel angular pressing [J]. Corrosion Science, 2008, 50: 1215-1220.
- [5] Branislav Hadzima, Yuri Estrin, Hyoung Seop Kim, et al. Microstructure and corrosion properties of ultrafine-grained interstitial free steel [J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 462: 243-247.
- [6] Zhang X D, Godfrey A, Huang X, et al. Microstructure and strengthening mechanisms in cold-drawn pearlitic steel wire [J]. Acta Materialia, 2011, 59: 3422-3430.
- [7] Dan Song, Ma Aibin. Corrosion behavior of equal-channel-angular-

pressed pure magnesium in NaCl aqueous solution [J]. Corrosion Science, 2010, 52: 481-490.

- [8] Aust K T, Erb U, Palumbo G. Interface control for resistance to intergranular cracking [J]. Mater. Sci. Eng. A, 1994, 176: 329-334.
- [9] 韩德伟, 张建新. 金相试样制备与显示技术 [M]. 长沙: 中南大学出版社, 2005: 156-158.
- [10] Cao C. On the impedance plane displays for irreversible electrode reactions based on the stability conditions of the steady-state-I. One state variable besides electrode potential [J]. Electrochim Acta, 2009, 35: 831-836.
- [11] Pardo A, Merino M C, Coy A E, et al. Influence of microstructure and composition on the corrosion behaviour of Mg/Al alloys in chloride media [J]. Electrochim. Acta, 2008, 53: 7890-7902.