

黄铜晶间腐蚀机理的实验及模拟研究

杨志勇¹, 李明哲², 郝义磊³, 刘凯俐³, 司慧玲³, 刘冬梅¹

(1.中石化西北油田分公司, 乌鲁木齐 830011; 2.天津大学 电子信息工程学院电子信息工程系, 天津 300072; 3.中国石油大学(华东)理学院, 山东 青岛 266580)

摘要: **目的** 为了探究黄铜在含氨介质中的晶间腐蚀加速试验方法, 明确黄铜中 Zn 含量对晶间腐蚀敏感性的影响规律和机理。**方法** 采用电化学方法加速实现了黄铜表面的晶间腐蚀过程, 利用 XRD 和金相显微镜分析腐蚀产物及表面形貌, 对比分析 H70 和 H80 黄铜的晶间腐蚀规律。使用 Materials Studio 中的 DMol³ 模块模拟 NH₄⁺和 NH₃在 H70 和 H80 黄铜晶界表面的吸附和反应过程, 对比腐蚀粒子在黄铜表面的吸附规律和反应能垒, 揭示黄铜晶间腐蚀敏感性的机理。**结果** 试验结果表明, 在 NH₄Cl 溶液中, 以 100 倍自腐蚀电流密度恒电流处理的黄铜, 在 4 h 内能够发生明显的晶间腐蚀。黄铜晶间腐蚀的产物主要为铜氨络合物和锌氨络合物, H70 黄铜的晶间腐蚀敏感性大于 H80 黄铜。模拟研究表明, NH₄Cl 溶液中的 NH₄⁺会优先在黄铜表面的晶界处发生物理吸附, 随后 NH₄⁺跨越 1.15 eV (H70) 和 1.17 eV (H80) 反应能垒分解为 NH₃和 H⁺, 其中 NH₃优先吸附于晶界中偏析的 Zn 原子顶位形成络合物, 其次与晶界的 Cu 形成络合物, H70 晶界中的 Zn 含量更高, 因此 H70 的晶间腐蚀敏感性更强。**结论** 通过电化学恒电流处理法将黄铜的晶间腐蚀发生时间从 7 d 减少到 4 h, 并通过量子化学计算和腐蚀产物分析确定了黄铜在 NH₄Cl 溶液中发生晶间腐蚀的机理。

关键词: 黄铜; 晶间腐蚀; 电化学法; 第一性原理

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)08-0244-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.08.033

Experimental and Simulation Study on Intergranular Corrosion Mechanism of Brass

YANG Zhi-yong¹, LI Ming-zhe², HAO Yi-lei³, LIU Kai-li³, SI Hui-ling³, LIU Dong-mei¹

(1.Sinopec Northwest Oilfield Branch, Urumchi 830011, China; 2.Department of Electronic Information Engineering, School of Electronic Information Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 3.Faculty of Science, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China)

ABSTRACT: The work aims to explore intergranular corrosion accelerated testing method of brass in ammoniated medium, and clarify law and mechanism of influence of Zn content on brass intergranular corrosion susceptibility. During the experiment, intergranular corrosion process of brass surface was accelerated in electrochemical method, then corrosion products and surface morphology were analyzed by XRD and metallographic microscope, and intergranular corrosion rules of brass H70 and H80 were comparatively analyzed. During the simulation, adsorption and reaction process NH₄⁺/NH₃ on the surface of H70/H80 grain boundaries were simulated by using DMol³ module in Materials Studio. Adsorption law and reaction energy barrier of corrosion particles on brass surface were compared to reveal the mechanism of intergranular corrosion susceptibility of brass. Experimental study showed that, in the NH₄Cl solution, obvious intergranular corrosion could happen in 4 hours to the brass treated at 100

收稿日期: 2018-03-24; 修订日期: 2018-06-23

Received: 2018-03-24; Revised: 2018-06-23

作者简介: 杨志勇 (1973—), 男, 高级工程师, 主要研究方向为油气田地面工程。

Biography: YANG Zhi-yong (1973—), Male, Senior engineer, Research focus: surface engineering of oil fields and gas fields.

times self-corrosion current density. Main products of intergranular corrosion were $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ and $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$, and intergranular corrosion susceptibility of brass H70 was higher than that of H80. Simulation study showed that physical adsorption of NH_4^+ in the NH_4Cl solution would preferentially occur on the grain boundary, then NH_4^+ was decomposed into NH_3 and H^+ beyond reactive barrier of 1.15 eV (H70) and 1.17 eV (H80), respectively. NH_3 was preferentially adsorbed on Zn atom being segregated on the grain boundary to form a complex, then it formed a complex with Cu on grain boundary. The Zn content on H70 grain boundary was higher than that on H80 grain boundary, thus brass H70 had higher intergranular corrosion susceptibility. This work cuts intergranular corrosion time of brass in NH_4Cl solution from 7 days to 4 hours in electrochemical galvanostatic method. Besides, intergranular corrosion mechanisms of brass are clarified based upon quantum chemistry calculation and corrosion products analysis.

KEY WORDS: brass; intergranular corrosion; electrochemical method; first principles

黄铜是由铜和锌组成的合金,因其具有良好的机械性能和耐磨性能而被广泛应用于精密仪器、船舶零件及枪炮弹壳制造业^[1]。然而,黄铜在含氮的介质中具有较强的晶间腐蚀敏感性^[2],限制了其广泛应用。晶界是材料中结构相同而取向不同的晶粒之间的界面,原子不规则排列使晶界结构较疏松,容易成为原子(离子)快速扩散的通道,引起杂质原子(离子)偏聚。另外,晶界存在许多空位、位错和键变形等缺陷^[3],使之处于应力畸变状态,能阶较高,是化学反应优先发生的区域。黄铜晶界的复杂性决定了黄铜晶间腐蚀机理难以明确。

挂片法是人们最初采用并一直延续下来的腐蚀测试方法。一般来说,挂片法的优点是计算出的试样腐蚀速率相对准确,但是也存在试验周期长、耗费人力物力等不足。近年来,人们对腐蚀试验的试验周期要求越来越高,逐渐出现了高温高压腐蚀加速试验、电化学腐蚀试验等试验周期较短的腐蚀评价方法。其中,电化学方法具有方便快捷、准确高效等特点,被普遍应用于腐蚀机理和缓蚀机理的研究中。目前,有关黄铜腐蚀的实验研究已被广泛开展。Aboubakr 等人^[4]利用恒电位与恒电流相结合的电化学试验方法研究了黄铜在苯并三唑溶液中的腐蚀行为,研究发现,黄铜在不含苯并三唑的 NaCl 溶液中发生均匀腐蚀;苯并三唑浓度较低时,试片发生晶间腐蚀;在较高浓度的苯并三唑溶液中,黄铜发生轻微点蚀。Tadeja 等人^[5]利用电化学试验与 AFM、XPS 相结合的方法研究了黄铜在含氧 NaCl 溶液中的腐蚀行为,研究表明,苯并三唑可以通过在黄铜表面成膜来抑制黄铜的晶间腐蚀。Lynes 等人^[6]研究了黄铜在多种腐蚀介质中的腐蚀规律,研究表明,腐蚀介质中存在铵离子时,不仅显著提高了黄铜的晶间腐蚀敏感性,还会降低黄铜的抗拉强度,对黄铜具有显著的破坏效果。

量子化学计算机模拟可以从电子层次计算分子与表面间的相互作用,模拟电子转移及粒子在金属表面的吸附过程,解释腐蚀粒子破坏金属的机理。近年来,量子化学方法被普遍应用于粒子吸附、材料性能分析和化学反应等领域,不仅节约了研究成本,还有

效缩短了研究周期,人们采用量化模拟在腐蚀领域也开展了大量工作。Shengjun 等人^[7]利用第一性原理计算研究了 Al 晶界中 Zn 的存在对其力学性能的影响,研究发现,Zn 能在 Al 晶界中发生偏析,发生偏析的晶界不仅抗拉强度显著降低,断裂方式也会发生改变,这种情况发生的原因是偏析后 Al 晶界的电子密度发生改变,导致原子间的相互作用减弱。Dario 等人^[8]借助第一性原理计算研究了 H_2S 和 H_2O 在 CeO_2 表面的反应机制,并进一步确定了 H 在 CeO_2 表面的穿透过程,研究表明, H_2S 和 H_2O 可以在 CeO_2 表面自发吸附, H_2S 的分解比 H_2O 更容易发生, CeO_2 表面的氧空位有利于分解反应的进行,理想的 CeO_2 表面能够抑制 H 进入金属基体,但具有氧空位的 CeO_2 表面则不能有效阻止 H 的穿透。

一般来说,实验可以更可靠地获得腐蚀规律,模拟则更容易从更深层次揭示腐蚀机理。本文从实验和模拟两个层面展开,实验上借助电化学工作站探索了黄铜晶间腐蚀的加速实验方法,并采用 XRD 和金相显微镜分析腐蚀产物和表面形貌,初步分析黄铜晶间腐蚀规律,模拟上借助材料模拟软件 Materials Studio 中的 DMol³ 模块,模拟 NH_4^+ 在黄铜表面的吸附和反应过程,从腐蚀粒子吸附和腐蚀反应能垒两方面,揭示黄铜的晶间腐蚀机理。

1 试验和模拟介绍

1.1 仪器及材料

实验仪器:Reference 600 型电化学工作站,美国 Gamry 电化学仪器公司;CP225D 电子微量分析天平,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;石墨电极,美国 Gamry 电化学仪器公司;饱和甘汞电极,上海雷磁;MJ33 金相显微镜,广州明美;Stemi 508 蔡司显微镜,德国卡尔蔡司公司;TF-5500 型 X 射线衍射仪,丹东通达。

实验材料:尺寸为 40 mm×40 mm×2 mm 的 H70/H80 黄铜片;丙酮、无水乙醇、氯化铵,均为分析纯;240[#]、600[#]、800[#]、1000[#]砂纸。

1.2 电化学腐蚀加速实验

实验前将 H70/H80 黄铜片用 240[#]、600[#]、800[#]、1000[#]砂纸依次打磨,用去离子水冲洗试样表面,然后分别在丙酮和无水乙醇中用脱脂棉擦拭试样,并对其进行除油脱水。分别以 H70 和 H80 黄铜片作为工作电极,在玻璃电解池中搭建三电极体系,腐蚀介质选用 0.5 mol/L 的 NH_4Cl 溶液,使用 Reference 600 型电化学工作站测试两种黄铜的极化曲线。测试时,先将工作电极浸泡于 0.5 mol/L NH_4Cl 溶液中 0.5 h,然后测试 0.5 h 开路电位,极化曲线测试的扫描速率为 1 mV/s,扫描范围为自腐蚀电位 ± 200 mV。获得 H70 和 H80 两种黄铜的自腐蚀电流密度后,采用 Reference 600 型电化学工作站对接入电解池的 H70/H80 黄铜片进行恒电流处理,电流密度设置为 100 倍的腐蚀电流密度。分别恒流处理黄铜片 2、4、6、8 h 后,采用蔡司显微镜、金相显微镜观测腐蚀形貌,采用 X 射线衍射仪分析腐蚀产物的主要成分。

1.3 计算方法

本文的量子化学计算采用 Materials Studio 5.0 中的 DMol³ 模块完成,相关计算参数为:交换关联泛函选用 GGA-PBE,不考虑体系对称性,考虑体系的电子自旋,能量收敛标准为 1.0×10^{-5} Ha,应力收敛标准为 0.02 Ha/nm,位移收敛标准为 0.0005 nm。电子自洽场 SCF 的收敛标准为 1.0×10^{-6} ,电子密度的多极角动量函数选用 Hexadecapole,布里渊区 k 点取样选 $(3 \times 2 \times 1)$,截断半径设为 0.44 nm。结构优化完成后,计算腐蚀粒子在黄铜表面的吸附能^[9-11],计算公式为:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{adsorbate+slab}} - (E_{\text{adsorbate}} + E_{\text{slab}}) \quad (1)$$

式中: E_{ads} 为腐蚀粒子的吸附能; $E_{\text{adsorbate+slab}}$ 为吸附后体系总体的能量; $E_{\text{adsorbate}}$ 为腐蚀粒子的能量; E_{slab} 为黄铜表面的能量。吸附能的数值若为负值,说明吸附反应放热,可以自发产生。

NH_4^+ 在黄铜表面的分解过程采用 DMol³ 模块的 TS Search 功能完成,反应的初态和末态由腐蚀粒子在黄铜表面吸附后的最稳定构型确定。过渡态搜索的参数与上述计算参数一致,采用同步转换方法中的 LST/QST 方法进行。

1.4 计算模型

本文吸附质 NH_4^+ 和 NH_3 粒子通过 Materials Studio 中的 Visualizer 模块构建,腐蚀粒子在吸附前用 DMol³ 模块进行结构优化,腐蚀粒子的吸附基底模型采用三维周期性平板模型。模型厚度为 3 个原子层。固定最下层作为体相层,上面两层原子自由迟豫,作为表面层。黄铜表面模型的暴露面选取(100)面,每层由 20 个原子构成超晶胞模型。为了保证平板模型中层与层之间没有相互作用,在表面上方构建 1.5 nm 厚的真空层。黄铜晶界模型采用重合位置点阵(CSL)方法^[12]建立,将两个理想黄铜表面模型分别旋转 26.565° 和 -26.565° 后,经过平移操作将两个模型对接,形成的点阵模型就是 $\Sigma 5(210)/[100]$ 孪晶界模型。最后,用 Zn 原子均匀代替晶界模型中一定比例的 Cu 原子,分别作为 H70 和 H80 黄铜。建成后的 H70 和 H80 黄铜表面模型如图 1a 所示,体系由 60 个原子组成,H70 模型中有 18 个 Zn 原子和 42 个 Cu 原子,H80 模型中有 12 个 Zn 原子和 48 个 Cu 原子。图 1b 为晶界处存在的高对称位点,分别有顶位、桥位和洞位。

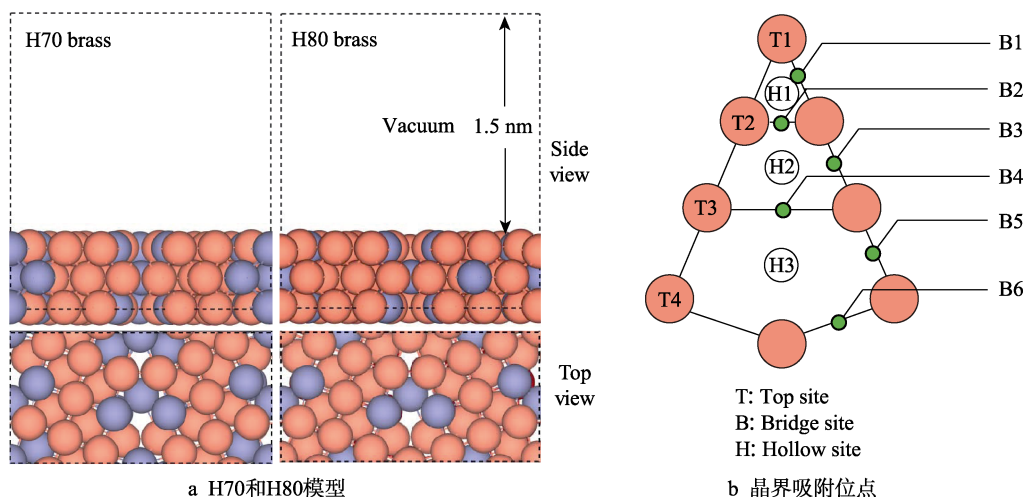


图 1 黄铜模型的建立及晶界的吸附位点

Fig.1 Model of brass surface (a) and adsorption sites of grain boundary (b)

2 结果与讨论

2.1 极化曲线测试

试验前期,分别研究了黄铜在酸性/碱性、氧化

性以及含 NH_4^+ 介质中的腐蚀规律,研究表明,黄铜在 10%稀硝酸(酸性)、0.5 mol/L FeCl_3 +0.5 mol/L H_2O_2 (氧化性)、30% H_2O_2 (氧化性)、28% $\text{NH}_4\cdot\text{OH}$ (碱性/含 NH_4^+)、1 mol/L NaOH(碱性)等溶液中,都能在 24 h 内发生晶间腐蚀。另外,黄铜在 0.5 mol/L

NH_4Cl 溶液中也能发生晶间腐蚀,但是发生晶间腐蚀所需时间较长,大于 7 d。考虑到 NH_4Cl 溶液的组成相对简单,且诱发晶间腐蚀的时间较长(7 d),因此本文选择 NH_4Cl 体系开展黄铜晶间腐蚀加速实验。首先分别测试了 H70 黄铜和 H80 黄铜在 0.5 mol/L NH_4Cl 溶液中的极化曲线,如图 2 所示,相关电化学参量如表 1 所示。

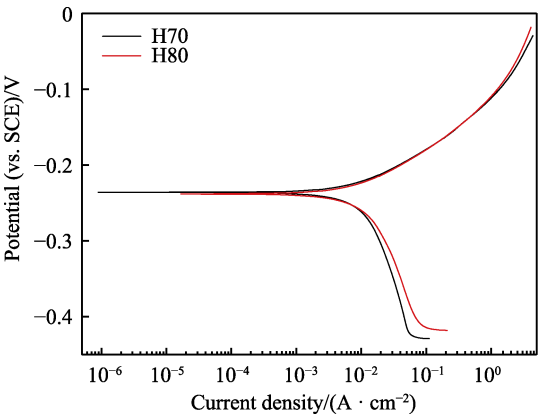


图 2 H70、H80 黄铜的动电位极化曲线
Fig.2 Potentiodynamic polarization curves of brass H70/H80

表 1 H70/H80 黄铜的电化学参数
Tab.1 Electrochemical parameters of brass H70/H80

Brass	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$\beta_{\text{a}}/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$\beta_{\text{c}}/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$
H70	17.5	-236	67	443
H80	16.7	-238	68	270

由图 2 可知,在 0.5 mol/L NH_4Cl 溶液中,H80 黄铜与 H70 黄铜的动电位极化曲线非常相似,只是 H80 黄铜阴极曲线的斜率较小。从表 1 中的电化学参数可知,H80 黄铜的自腐蚀电流密度为 16.7 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$,而 H70 黄铜的自腐蚀电流密度为 17.5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$,这说明 H80 黄铜耐 NH_4Cl 溶液腐蚀的能力更强。

2.2 恒电流处理

在实验探索阶段,曾使用 1 倍、5 倍、10 倍、50 倍、100 倍的自腐蚀电流密度处理 H70/H80 黄铜片,结果发现,在 100 倍以下的自腐蚀电流密度处理黄铜片时,腐蚀较轻微,并未出现晶间腐蚀现象。当腐蚀电流密度提高到 100 倍时,在短短数小时内 H70 和 H80 黄铜都出现了晶间腐蚀现象。因此,选用 100 倍的自腐蚀电流密度作为恒电流处理参数进行一系列实验,如表 2 所示。试验时将 H70/H80 黄铜片分别接入电解池,选择 Gamry 工作站的恒电流模式,将铜片作为阳极施加恒电流,外加电流设置为表 2 中的 I ,对应的电流密度为 J ,为了研究腐蚀时间对黄铜晶间腐蚀的影响,腐蚀时间分别选择 2、4、6、8 h。

表 2 恒电流处理的相关实验参数
Tab.2 Experiment parameters for constant current treatment

Brass	I/A	Time/h	Electrode area/ cm^2	$J/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
H70	4.72×10^{-3}	2、4、6、8	2.7	1750
H80	4.50×10^{-3}	2、4、6、8	2.7	1670

2.3 黄铜晶间腐蚀形貌

黄铜晶间腐蚀加速实验结束后,分别采用蔡司显微镜和金相显微镜记录了 H70/H80 黄铜在 2、4、6、8 h 恒电流处理后的腐蚀形貌,如图 3 和图 4 所示。由图 3—4 可知,恒电流处理 2 h 时,H70 和 H80 黄铜的晶间腐蚀并不明显;恒电流处理 4 h 以上时,两种黄铜均出现明显的晶间腐蚀。对比 H70 和 H80 黄铜的晶间腐蚀程度发现,H70 黄铜具有更强的晶间腐蚀敏感性。另外由图 3 可知,黄铜片从溶液取出暴露于空气后,会立刻与空气反应,在表面生成白色和绿色粉末状腐蚀产物。

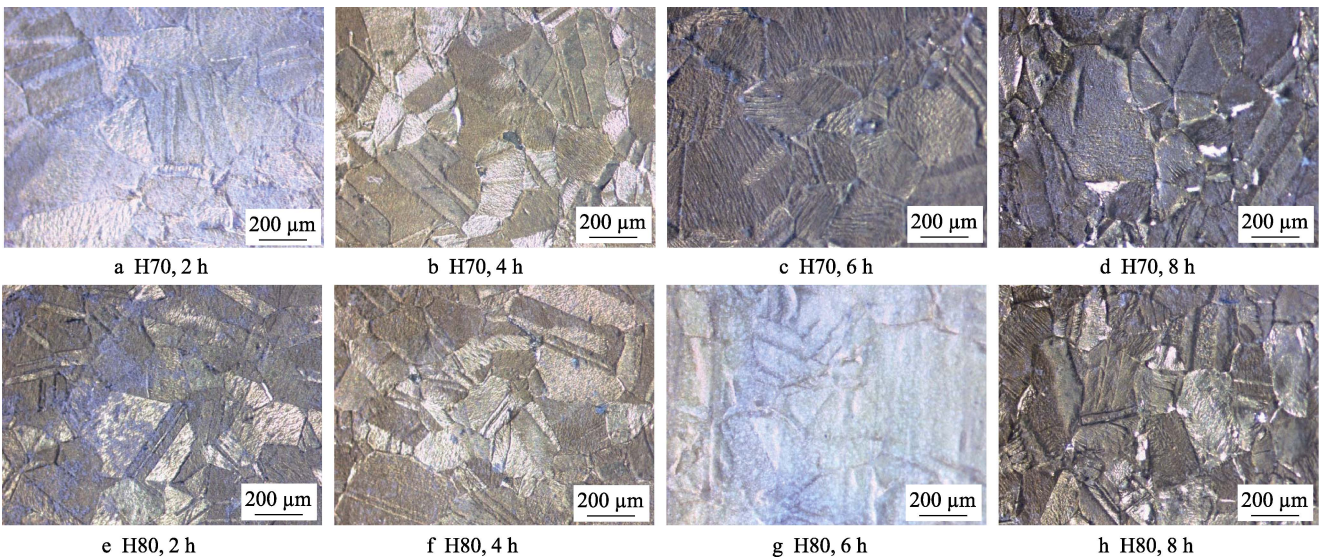


图 3 H70 和 H80 黄铜恒电流处理 2、4、6、8 h 后的蔡司显微镜图
Fig.3 Zeiss microscope photographs of brass H70/H80 after 2、4、6、8 h constant current treatment

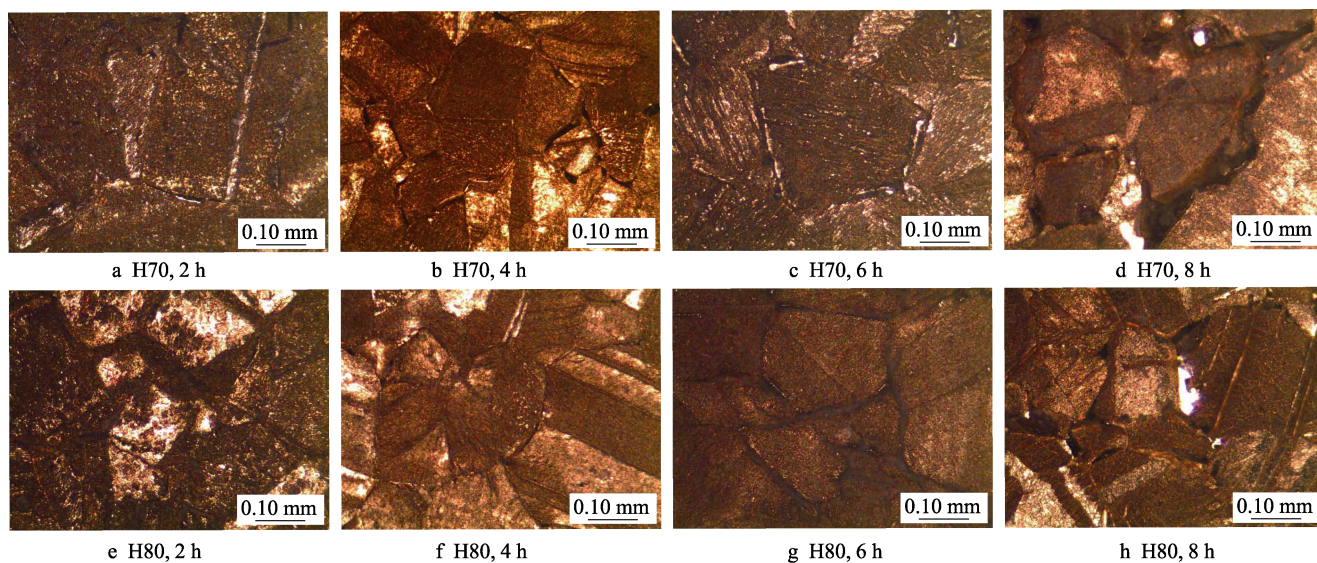


图4 H70和H80黄铜恒电流处理2、4、6、8 h后的金相图

Fig.4 Metallographic microscope of brass H70/H80 after 2、4、6、8 h constant current treatment

2.4 腐蚀产物分析

为了分析黄铜在 NH_4Cl 溶液中发生晶间腐蚀时生成腐蚀产物的主要成分,收集黄铜晶间腐蚀加速实验后腐蚀介质中残留的黄铜腐蚀产物,经离心、分离、干燥、研磨后,采用 X 射线衍射仪分析粉末的主要成分,如图 5 所示。由图 5 可知,黄铜在 NH_4Cl 溶液中发生晶间腐蚀后,主要腐蚀产物为铜氨络合物以及锌氨络合物。

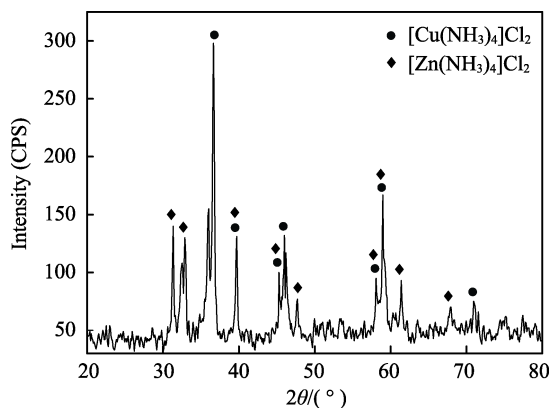


图5 黄铜晶间腐蚀产物的 XRD 谱图

Fig.5 XRD spectra of brass intergranular corrosion products

2.5 腐蚀粒子的最优吸附构型

由于黄铜晶间腐蚀生成的主要腐蚀产物为铜氨络合物和锌氨络合物,因此对于黄铜晶间腐蚀机理的模拟研究,首先需要计算 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ 在 H70/H80 黄铜表面的吸附构型以及相关吸附参数,如图 6 和表 3 所示。图 6 分别给出了 NH_4^+ 和 NH_3 在 H70/H80 黄铜表面的最优吸附构型,表 3 给出了 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ 在 H70/H80 黄铜表面的吸附参数。

由图 6 和表 3 可知, NH_4^+ 在 H70 和 H80 黄铜表面吸附时,倾向于吸附在黄铜晶界上较大的空位上方,因为这种空位往往具有更高的吸附活性。 NH_4^+ 在 H70 黄铜表面的吸附能为 -6.62 eV ,与表面的距离为 0.256 nm ;在 H80 黄铜表面的吸附能为 -6.71 eV ,与表面的距离为 0.243 nm ,这表明 NH_4^+ 更容易在 H80 黄铜表面发生吸附。另外,吸附后, NH_4^+ 未与表面原子形成化学键,因此 NH_4^+ 在黄铜表面的吸附类型属于物理吸附,物理吸附往往是化学反应发生的前提。当 NH_3 吸附于 H70 和 H80 两种黄铜表面时, NH_3 更倾向于吸附在黄铜晶界上 Zn 原子的顶位形成络合物,因为 Zn 原子的化学活性强于 Cu 原子。 NH_3 在 H70 黄铜表面的吸附能为 -10.87 eV ,与表面的距离为 0.197 nm ;在 H80 黄铜表面的吸附能为 -10.92 eV ,与表面的距离为 0.198 nm ,这表明 NH_3 更容易在 H70 黄铜表面发生吸附。另外, NH_3 吸附后, NH_3 中的 N 原子与晶界上的 Zn 原子形成化学键,以化学吸附形式吸附在黄铜表面。由于黄铜发生晶间腐蚀生成的主要腐蚀产物为铜氨/锌氨络合物, H70 黄铜由于合金元素偏析,在晶界具有更高的 Zn 元素含量,因此 H70 黄铜较 H80 黄铜具有更强的晶间腐蚀敏感性。

2.6 黄铜晶间腐蚀的过渡态计算

为了对比 H70 和 H80 黄铜发生晶间腐蚀的难易程度,本文依据 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ 在黄铜晶界的吸附规律,分别建立了 NH_4^+ 在 H70 和 H80 晶界处分解并形成铜氨/锌氨络合物的反应过程,利用第一性原理过渡态计算^[13-18]分析反应过程需要越过的能垒和需要的反应能,结果如图 7 所示。由图 7 可知,当 NH_4^+ 在两种黄铜晶界表面分解时,在 H70 黄铜表面的反应能为 -0.85 eV ,在 H80 黄铜表面的反应能为 -0.78 eV 。这说明 NH_4^+ 在黄铜表面的分解反应为放热反应,从热力

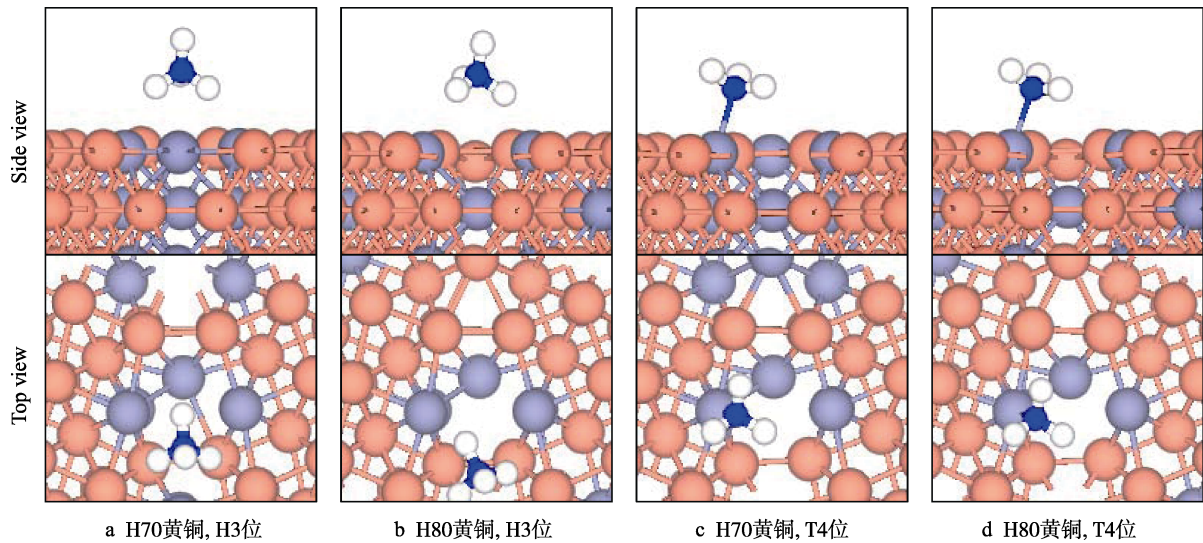


图 6 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ 在 H70/H80 黄铜表面的最优吸附构型
Fig.6 Optimal adsorption configurations of $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ on brass surfaces

表 3 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ 在 H70/H80 黄铜表面的吸附参数
Tab.3 Adsorption parameters of $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ on brass surfaces

Corrosive particles	Brass	Optimal adsorption site	Adsorption energy/eV	Distance/nm	Adsorption type
NH_4^+	H70	H3	-6.62	0.256	Physical absorption
NH_4^+	H80	H3	-6.71	0.243	Physical absorption
NH_3	H70	T3	-10.87	0.197	Chemical adsorption
NH_3	H80	T3	-10.92	0.198	Chemical adsorption

学角度看,反应可以自发产生且 NH_4^+ 更容易在 H70 黄铜表面分解。而 NH_4^+ 的整个分解过程都需要跨越一个能垒,在 H70 黄铜表面反应时需要跨越的能垒为 1.15 eV,在 H80 黄铜表面反应时需要跨越的能垒为 1.17 eV,虽然两者的差距较小,但是也从反应动力学角度说明, NH_4^+ 更容易在 H70 黄铜表面发生分解反应。综上所述, NH_4^+ 的分解反应从反应热力学和反应动力学方面看,都更容易在 H70 黄铜表面发生,因此, H70 黄铜比 H80 黄铜更容易在 NH_4Cl 溶液中发生晶间腐蚀。

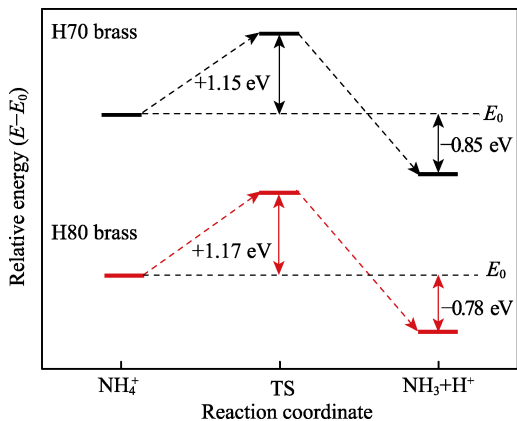


图 7 NH_4^+ 在 H70/H80 黄铜晶界表面分解的能量剖面图
Fig.7 Energy profile map of NH_4^+ decomposition on surfaces of brass grain boundary

2.7 黄铜晶间腐蚀机理

通过黄铜晶间腐蚀加速实验、腐蚀形貌/产物分析以及量子化学模拟,研究了黄铜在 NH_4Cl 溶液中的晶间腐蚀行为,研究表明,溶液中的 NH_4^+ 会优先在黄铜表面晶界上的空位发生物理吸附,然后 NH_4^+ 发生分解反应生成 NH_3 和 H^+ ,其中 NH_3 优先吸附在黄铜晶界上 Zn 原子的顶位,形成络合物。腐蚀产物分析表明,黄铜在 NH_4Cl 中发生晶间腐蚀生成的腐蚀产物主要为铜氨、锌氨络合物, H70 黄铜的 Zn 含量高于 H80 黄铜,因此 H70 黄铜晶界处偏析的 Zn 原子含量也高于 H80 黄铜, NH_3 更容易与晶界处的 Zn 原子优先生成络合物,其次再与晶界处的 Cu 原子生成络合物。因此, H70 黄铜的晶间腐蚀敏感性高于 H80 黄铜。采用 100 倍自腐蚀电流密度恒电流处理黄铜,能够加速 NH_4^+ 分解形成铜氨、锌氨络合物的反应过程,从而实现黄铜晶间腐蚀的加速实验。

3 结论

- 1) 在 0.5 mol/L NH_4Cl 溶液中以 100 倍的自腐蚀电流密度对黄铜进行恒电流处理, 4 h 后黄铜会发生明显的晶间腐蚀。
- 2) 黄铜在 NH_4Cl 溶液中发生晶间腐蚀的腐蚀产物主要为铜氨络合物和锌氨络合物, H70 黄铜的晶间

腐蚀敏感性大于 H80 黄铜。

3) NH_4Cl 溶液中的 NH_4^+ 会优先在黄铜表面的晶界处发生物理吸附, 随后 NH_4^+ 分解为 NH_3 和 H^+ , 其中 NH_3 优先吸附于晶界中偏析的 Zn 原子顶位形成络合物, 其次与晶界的 Cu 形成络合物, H70 晶界中的 Zn 含量更高, 因此 H70 的晶间腐蚀敏感性更强。

参考文献:

- [1] 张智强, 郭泽亮, 雷竹芳. 铜合金在舰船上的应用[J]. 材料开发与应用, 2006, 21(5): 43-46.
ZHANG Zhi-qiang, GUO Ze-liang, LEI Zhu-fang. Applications of copper alloy in shipbuilding[J]. Development and application of materials, 2006, 21(5): 43-46.
- [2] 张天成, 史训清. 黄铜在氨水中的溶解过程对其局部塑性变形的促进作用[J]. 金属学报, 1997, 33(3): 309-314.
ZHANG Tian-cheng, SHI Xun-qing. Dissolution facilitating local plastic deformation for brass in ammonia solution[J]. Acta metallurgica sinica, 1997, 33(3): 309-314.
- [3] 张明义, 杨坤, 陈铮, 等. 晶界元素偏聚及其机理的研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(7): 1531-1535.
ZHANG Ming-yi, YANG Kun, CHEN Zheng, et al. Review of atomistic scale studies on solute segregation and its mechanism at grain boundary[J]. Rare metal materials and engineering, 2013, 42(7): 1531-1535.
- [4] ABDULLAH A M, AL-KHARAFI F M, ATEYA B G. Intergranular corrosion of copper in the presence of benzotriazole[J]. Scripta materialia, 2006, 54(9): 1673-1677.
- [5] KOSEC T, MILOŠEV I, PIHLAR B. Benzotriazole as an inhibitor of brass corrosion in chloride solution[J]. Applied surface science, 2007, 253(22): 8863-8873.
- [6] LYNES W. Intergranular corrosion of alpha-brass and some effects of stress[J]. Corrosion houston, 2013, 21(4): 125-131.
- [7] ZHANG S, KONTSEVOI O Y, FREEMAN A J, et al. Ab initio investigation of grain boundary cohesion in Al alloys[J]. Journal of Sichuan Forestry Science & Technology, 2010, 55(2): 15-19.
- [8] MARROCCELLI D, YILDIZ B. First-principles assessment of H_2S and H_2O reaction mechanisms and the subsequent hydrogen absorption on the $\text{CeO}_2(111)$ surface[J]. Journal of physical chemistry A, 2012, 116(3): 2411-2424.
- [9] 范晓丽, 冉润欣, 张超, 等. 密度泛函理论研究十二烷硫醇在 Au(111)面上的吸附[J]. 物理化学学报, 2013, 29(9): 1907-1915.
FAN Xiao-li, RAN Run-xin, ZHANG Chao, et al. Density functional theory study on the adsorption of dodecylthiol on Au(111) surface[J]. Acta phys chim sin, 2013, 29(9): 1907-1915.
- [10] 陈磊, 倪刚, 韩波, 等. $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ 面上的水煤气变换反应机理[J]. 化学学报, 2011, 69(4): 393-398.
CHEN Lei, NI Gang, HAN Bo, et al. Mechanism of water gas shift reaction on $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ surface[J]. Acta chimica sinica, 2011, 69(4): 393-398.
- [11] 赵巍, 汪家道, 刘峰斌, 等. H_2O 分子在 Fe(100), Fe(110), Fe(111)表面吸附的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2009, 58(5): 3352-3358.
ZHAO Wei, WANG Jia-dao, LIU Feng-bin, et al. First principles study of H_2O molecule adsorption on Fe(100), Fe(110) and Fe(111) surfaces[J]. Acta physica sinica, 2009, 58(5): 3352-3358.
- [12] 周永军, 张国英. 镍基高温合金晶界区稀土元素与杂质交互作用的电子理论研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(12): 2160-2162.
ZHOU Yong-jun, ZHANG Guo-ying. Study on electronic theory of the interaction between rare earth elements and impurities at grain boundaries in Ni-base superalloy[J]. Rare metal materials and engineering, 2007, 36(12): 2160-2162.
- [13] PERDEW J P, WANG Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy[J]. Physical review B: Condensed matter, 1992, 45(23): 13244.
- [14] WANG L, SONG W, DENG J, et al. Facet-dependent photocatalytic decomposition of N_2O on the anatase TiO_2 : A DFT study[J]. Nanoscale, 2018, 249: 1-14.
- [15] WANG X, YUAN Q, LI J, et al. The transition metal surface dependent methane decomposition in graphene chemical vapor deposition growth[J]. Nanoscale, 2017, 9(32): 11584-11589.
- [16] ZHANG H, YANG Y, XIAO H, et al. Electro-optic property enhancement of bis(N,N-diethyl) aniline based second order nonlinear chromophores by introducing stronger electron acceptor and modifying the π -bridge[J]. Journal of materials chemistry C, 2017, 5: 6704-6712.
- [17] MAUGIS P, DANOIX F, DUMONT M, et al. Carbon diffusivity and kinetics of spinodal decomposition of martensite in a model Fe-Ni-C alloy[J]. Materials letters, 2017, 214: 62-73.
- [18] TAN K, ZULUAGA S, WANG H, et al. Interaction of acid gases SO_2 and NO_2 with coordinatively unsaturated metal organic frameworks: M-MOF-74(M = Zn, Mg, Ni, Co)[J]. Chemistry of materials, 2017, 29(10): 1-7.