

文章编号: 1004 - 0609(2004)05 - 0836 - 06

铜合金及其复合材料在氯化钠盐雾中的腐蚀行为^①

张吉刚¹, 王振尧², 魏立营¹, 马 腾², 勾久斌¹, 于国才², 罗宝华¹, 韩 薇²

(1. 沈阳造币厂, 沈阳 110042;

2. 中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016)

摘 要: 通过氯化钠盐雾腐蚀实验, 结合 X 射线衍射(XRD)和电子探针(EPMA)分析, 研究了铜合金及其复合材料在氯化钠盐雾中的腐蚀行为。结果表明: 在实验初期材料的腐蚀速度随时间的延长而降低, 约 96 h 以后腐蚀速度基本不再变化; BZn15-17 与纯镍复合材料的耐蚀性最好; 实验初期和后期的腐蚀产物组成基本相同, 2 种白铜合金的主要腐蚀产物都是 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 黄铜合金的主要腐蚀产物为 CuCl , 其次为 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{CuZn})_2(\text{OH})_3\text{Cl}$; 腐蚀形貌变化较大。

关键词: 铜合金; 复合材料; 腐蚀行为; 氯化钠盐雾

中图分类号: TG 172

文献标识码: A

Corrosion behavior of copper alloys and its composites in NaCl spray

ZHANG Jir-gang¹, WANG Zhen-yao², WEI Li-ying¹, MA Teng²,
GOU Jiu-bin¹, YU Guo-cai², LUO Bao-hua¹, HAN Wei²

(1. Shenyang Mint, Shenyang 110042, China;

2. State Key Laboratory for Corrosion and Protection of Metal,

Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The corrosion behavior of copper alloys and its composites was studied by means of NaCl spray test, with the analysis of XRD and EPMA. It is found that the average corrosion rates of the tested materials in the initial stage decrease with increasing time, and it keep approximately constant after 96 h. The composition of corrosion products is basically same during the whole experimental period, whereas the morphology of corrosion products changes. The main corrosion product of B25 and BZn15-17 is $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. And the main corrosion product of HS_n72-1-1 is CuCl , subordination is $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{CuZn})_2(\text{OH})_3\text{Cl}$.

Key words: copper alloys; composite materials; corrosion behavior; NaCl salt spray

铜及其合金以其优异的导电、导热、耐蚀等特性, 在国民经济建设中有着广泛的应用。20 世纪 90 年代初, 我国铜币生产线投入使用, 伴随着国民经济生产总值的逐年提高, 铜合金在我国的造币行业中的使用量也在逐年增加。目前, 国际上一些发达国家已广泛开展铜及其合金覆盖层的大气腐蚀研究^[1-5], 将铜合金包覆纯铜材料用于生产流通硬

和纪念币等^[6], 我国也开始重视复合材料在造币领域中的应用。

盐雾实验是最常用、最简单的人工加速腐蚀实验之一。随着环境科学技术的发展以及对工业产品可靠性要求的提高, 盐雾实验的应用范围也日趋广泛。目前, 盐雾实验已经扩展到考核有机涂层、防锈油脂、金属材料, 甚至元器件以及完全装配好的

① 收稿日期: 2003 - 09 - 02; 修订日期: 2004 - 01 - 08

作者简介: 张吉刚(1970 -), 男, 工程师。

通讯作者: 王振尧, 副研究员; 电话: 024 - 23893544; E-mail: zhywang@imr.ac.cn

整套设备对海洋性大气的适应能力, 成为产品环境实验项目之一^[7, 8]。但有关铜合金复合材料的盐雾腐蚀研究鲜见报道。由于钱币流通时, 暴露于各种环境中特别是经常与人体汗液接触, 因此, 研究造币材料在含盐环境中的腐蚀行为, 具有一定的理论价值和重要的实际意义。

1 实验

1.1 盐雾实验

实验材料为 3 种铜合金及该 3 种铜合金分别与纯镍构成的复合材料。在此, 用 1~ 6 号代表 6 种实验材料, 其中 4、5、6 号代表 3 种铜合金材料, 其化学成分如表 1 所列。1、2、3 号分别为 4、5、6 号材料中间夹纯镍的复合材料, 镍层厚度约 0.2 mm。试样尺寸为 33.00 mm × (1.50~ 1.88) mm。为显示复合材料镍与铜合金之间的结构关系, 取复合材料试样的断面, 磨制成金相试样, 用氢氧化铵双氧水溶液浸蚀(主要是浸蚀铜合金), 复合结构如图 1 所示。可以看出, 断面两边是铜合金, 中间是镍层。前处理经 360 号砂纸打磨、冲洗, 丙铜除油, 放置干燥器中 24 h 后, 称其质量。后处理采用盐酸与水 1:1 混合液去除腐蚀产物。每种材料每周期 3 片平行试样, 按 GB/T 10125-1997^[8] 进行实验, 取样周期分别为: 24、48、96、192、240 h。

表 1 3 种铜合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of three kinds of copper alloys (mass fraction, %)

Samples No.	Alloy	Cu	Ni	Zn	Other
4	B25	75	25	-	-
5	BZn15-17	68	15	17	-
6	HSn72-1-1	72	1	26	1

1.2 电偶实验

试样暴露尺寸为 10 mm × 10 mm, 背面焊接导线后, 用环氧树脂密封。试样材料分别为 B25、BZn15-17、HSn72-1-1 和 Ni。在 3% 氯化钠溶液中测量电位—时间曲线, 其参比电极为饱和甘汞电极。将 B25、BZn15-17、HSn72-1-1 分别和 Ni 组成电偶对, 在 3% 氯化钠溶液中测量电偶电流—时间曲线。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀规律

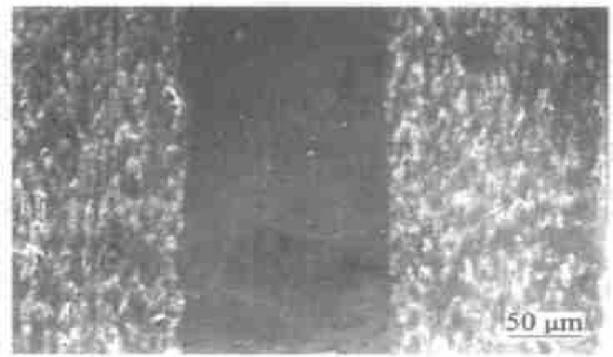


图 1 复合材料试样的断面形貌

Fig. 1 Microstructure of cross surface of composites

图 2 所示为 6 种材料在不同实验时间内的平均腐蚀速度。由此可知: 6 种材料的腐蚀速度均在初期时快, 而且随着实验时间的延长而逐渐衰减, 这与初期试样表面形成的具有一定保护作用的铜绿有关^[1, 9~11], 与铜及其合金在大气中短期暴露的结果相一致^[12, 13]; 大约 96 h 以后腐蚀速度趋于平稳, 平稳后的 6 种材料的腐蚀速度从大到小的顺序为: 6、3、4、1、5、2。这说明 3 种铜合金的耐蚀顺序为: BZn15-17、B25、HSn72-1-1; 与纯镍复合后的耐蚀顺序没变, 仅是耐蚀性能相应地略有提高; 耐蚀性能最好的为 BZn15-17 与纯镍的复合材料。

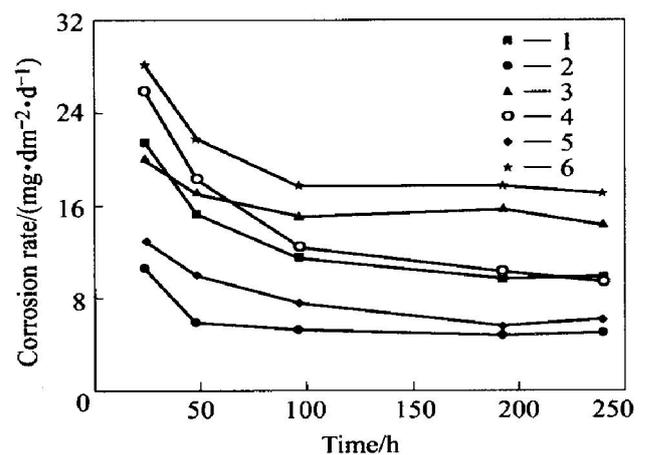


图 2 实验材料的平均腐蚀速度随时间的变化

Fig. 2 Change of average corrosion rates of tested materials with time

2.2 电偶序

图 3 所示为 4 种试样在 3% 氯化钠溶液中的电位—时间曲线。从图中可以看到, 在 3% 的氯化钠溶液中, 它们的电偶序从正到负为: B25、HSn72-1-1、BZn15-17、Ni, 镍处于活化态。这可以解释 3 种铜合金分别与纯镍复合后的耐蚀性相应地略有提高, 因为复合材料试样中间的纯镍层断面是裸露于

腐蚀环境中的，会起到一定的牺牲阳极作用，但是，由于镍层极薄，再加上腐蚀产物覆盖，这种作用逐渐减弱。从热力学上来说，2种金属在3%氯化钠溶液中组成偶对时，二者的开路电位差越大，腐蚀推动力也越大，但是实际测得的结果(图4)与由电偶序的判断并不完全一致。当B25、BZn15-17、HSn72-1-1分别与Ni组成电偶对时，仅有BZn15-17与Ni组成偶对的电偶电流的大小与电偶序的判断基本保持了一致，即腐蚀推动力最小，电偶电流也最小。从图3也可以判断，当2种白铜合金(B25、BZn15-17)分别与黄铜合金(HSn72-1-1)组成偶对时，它们之间电位差很小，说明它们之间

的电偶腐蚀倾向小至可以忽略的程度。利用电偶序来判断金属在偶对中的极性和腐蚀倾向时，仅仅是利用热力学数据预期腐蚀发生的方向和限度而已，并没有涉及动力学的问题。

2.3 腐蚀产物分析

利用日本理学D/MAX-RB型X射线衍射仪对6种材料盐雾实验24h和240h的腐蚀产物进行分析。盐雾实验240h的部分结果如图5所示。可知1、2号试样的主要腐蚀产物都是CuCl₂·2H₂O，

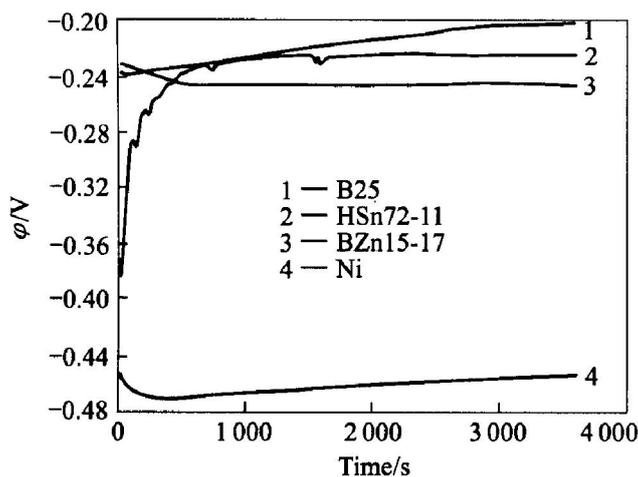


图3 4种试样在3%氯化钠溶液中的电位与时间曲线

Fig.3 Potential-time curves of four kinds of materials in 3% NaCl solution

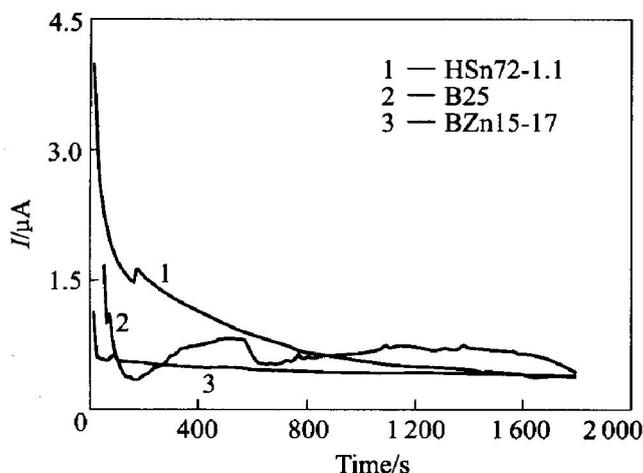


图4 3种偶对在3%氯化钠溶液中的电偶电流与时间曲线

Fig.4 Galvanic current-time curves of three kinds of copper alloys coupled with nickel in 3% NaCl solution

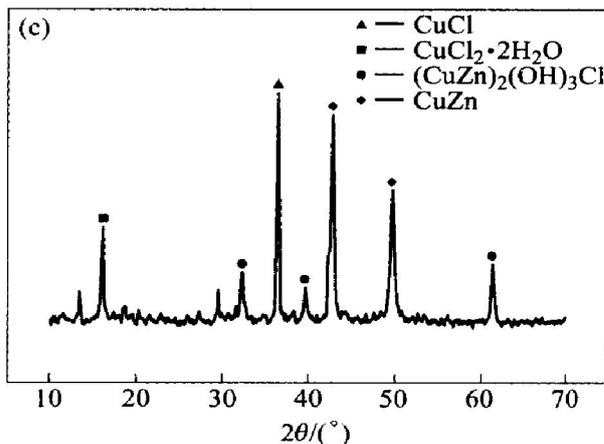
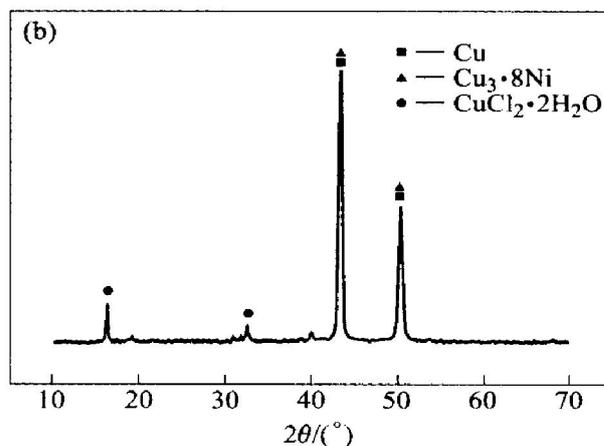
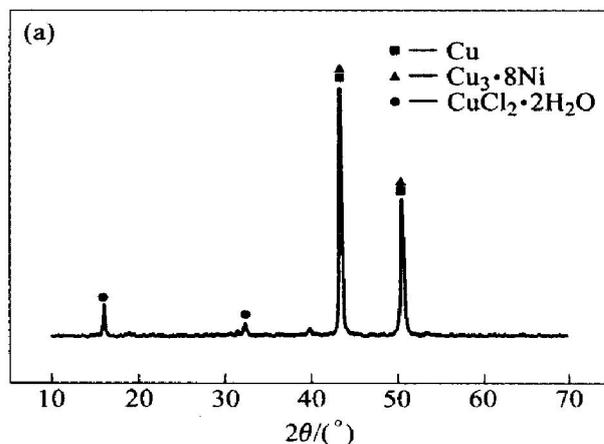


图5 3种材料腐蚀产物X射线衍射谱

Fig.5 XRD patterns of corrosion products of three kinds of tested materials

(a) —Sample 1; (b) —Sample 2; (c) —Sample 3

而 3 号试样的主要腐蚀产物为 CuCl , 其次为 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{CuZn})_2(\text{OH})_3\text{Cl}$; 4、5、6 号试样的主要腐蚀产物分别与 1、2、3 号的相同。24 h 和 240 h 盐雾实验腐蚀产物, 仅在相对含量上略有差异。

从宏观观察, 6 种材料的腐蚀程度均随着实验时间的延长而加重, 即金属光泽逐渐消失、变色、发花, 腐蚀产物逐渐增加。1、2、4、5 号 4 种材料的试样表面出现变色、发花、腐蚀斑点, 最终腐蚀斑点没有布满整个表面, 颜色为浅棕色; 3 号和 6 号试样表面较均匀地变色, 最终为暗红色, 腐蚀产物均匀布满表面, 比上述 4 种材料腐蚀严重。铜合金材料与其对应的复合材料差别不大。利用日本岛津 EP300 电子探针对 1、2、3 号进行盐雾实验 24 h 和 240 h 的腐蚀产物形貌及氯元素分布进行分析,

结果如图 6 和图 7 所示。可以看出, 3 种铜合金的腐蚀形貌有一定的差异, 3 号的腐蚀明显比其它 2 种的严重; 随着实验时间的延长, 表面腐蚀产物的累积量均逐渐增加(图 6(b), (d), (f)), 从氯元素面分布可知氯的含量也表现为逐渐增加(图 7)。在实验初期(图 6(a), (c), (e)) 清晰可见试样表面的加工及前处理的痕迹。

盐雾是由许许多多含氯化钠微小液滴所组成的弥散系统, 当实验材料处于该环境中时, 在试样表面容易形成一层很薄的含大量氯化钠的水膜, 试样以电化学腐蚀方式进行^[14]。

阳极反应: 金属以水化离子的形式进入溶液, 并把电子留在金属中, 电子从阳极流到阴极, 即:

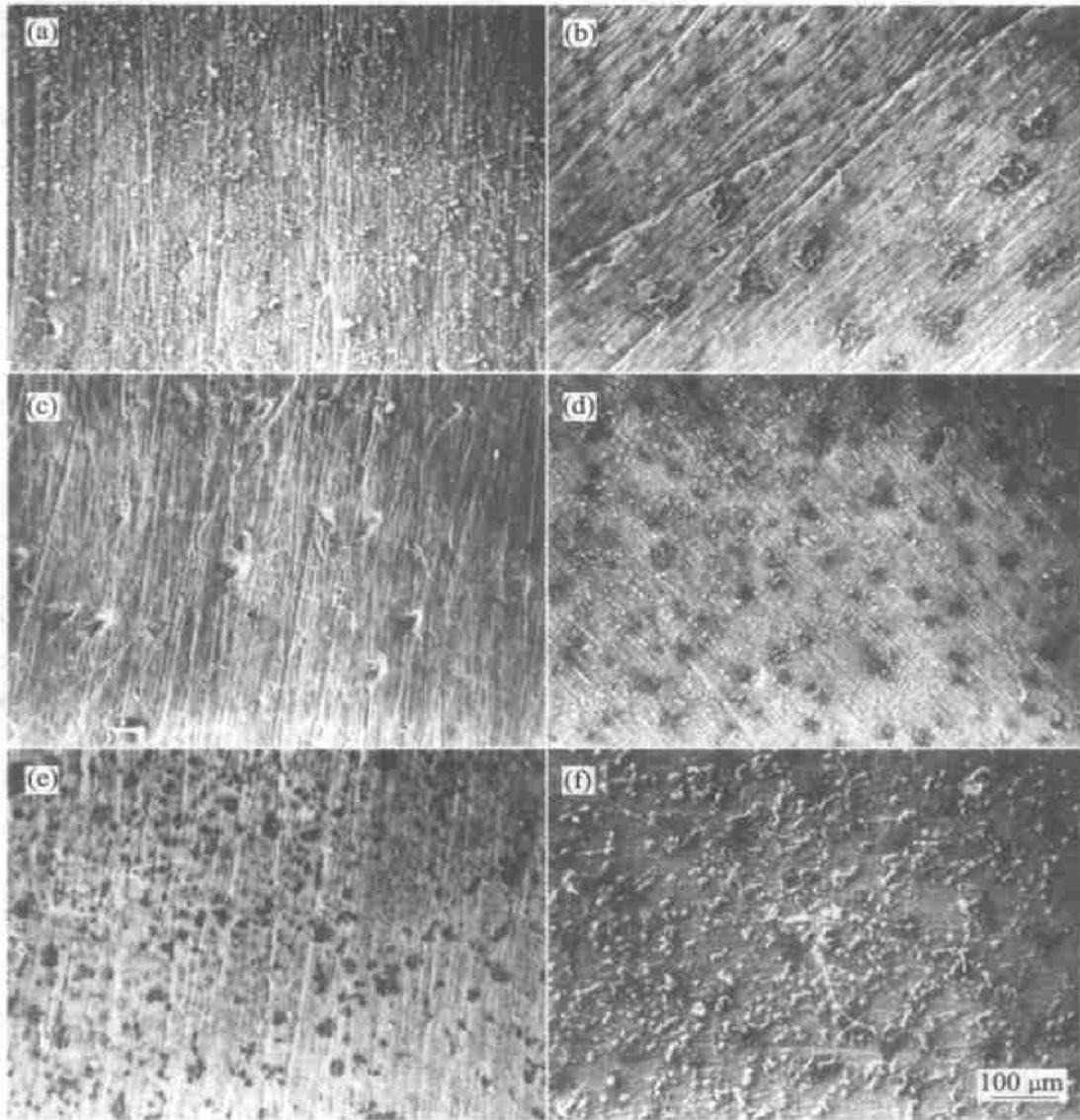


图 6 实验初期和后期的腐蚀形貌

Fig. 6 Morphologies of corroded surfaces of different materials at different stages

- (a) —Sample 1, 24 h; (b) —Sample 1, 240 h; (c) —Sample 2, 24 h;
(d) —Sample 2, 240 h; (e) —Sample 3, 24 h; (f) —Sample 3, 240 h

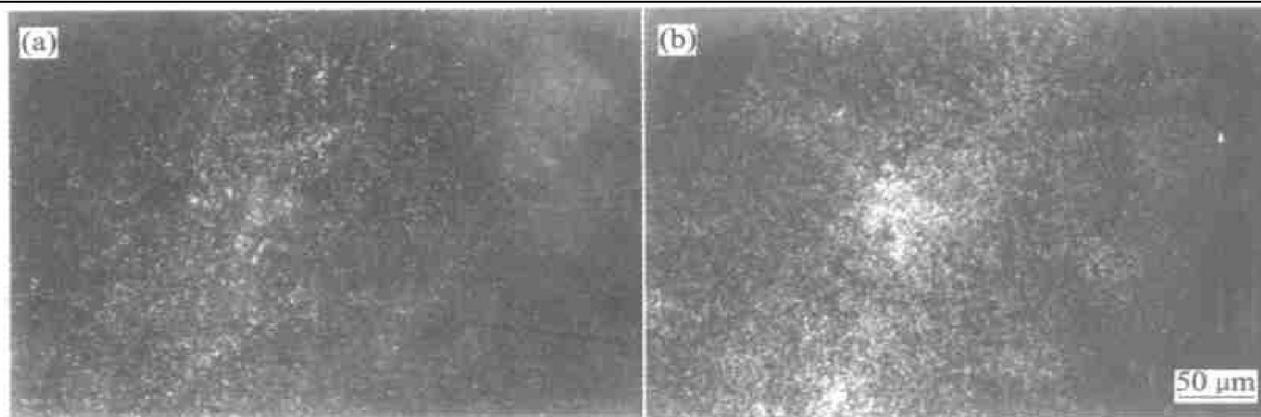
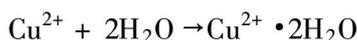


图7 实验初期和后期 B25 试样表面的氯元素分布

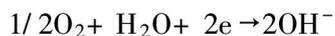
Fig. 7 Surface distribution of Cl on alloy B25 at different stages
(a) -24 h; (b) -240 h



或



阴极反应: 氧通过扩散或对流到达阴极表面吸收金属中的剩余电子而形成氢氧根离子, 即:



氯化钠离解, 同时形成腐蚀产物, 即



或



由此可见, 存在于溶液中的氧起着极重要的作用。悬浮着的盐雾颗粒, 对金属并不发生作用, 只有沉降在金属表面上, 形成电解液膜时才对金属产生腐蚀。由于喷雾连续进行, 所以在整个实验期间试样表面能连续保持新鲜一致的电解液膜。实验初期, 实验样品完全裸露, 氧更容易通过扩散或对流到达金属表面, 腐蚀速度较快; 随着实验时间的延长, 金属表面腐蚀产物的累积量逐渐增加, 腐蚀受到一定的阻碍, 腐蚀速度降低。但是, 一段时间以后腐蚀速度基本不再变化, 这是由于氯离子的半径很小, 穿透能力强, 它容易穿过金属表面的腐蚀产物层, 引起内层金属腐蚀, 并逐步形成易溶解的金属氯化物, 最终达到一种动态平衡, 以基本一定的腐蚀速度进行。这类似于铜和铜合金在大气中的腐蚀规律, 但腐蚀速度达到稳定所需要的时间长短取决于材料所处的实验环境类型^[1, 15, 16]。

3 结论

1) 在实验初期实验材料的腐蚀速度均随着实验时间延长而降低, 大约 96 h 以后腐蚀速度基本

不再随着时间的延长而变化。

2) 实验初期和后期的腐蚀产物组成基本相同: 2 种白铜合金的主要腐蚀产物都是 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 黄铜合金的主要腐蚀产物为 CuCl , 其次为 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{CuZn})_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, 腐蚀形貌有较大的变化。

3) 3 种铜合金的耐蚀顺序为: BZn15-17、B25、HSn72-1-1, 与纯镍复合后的耐蚀顺序没变, 仅是耐蚀性能相应略有提高, 耐蚀性最好的为 BZn15-17 与纯镍的复合材料。

REFERENCES

- [1] Haynes G, Baboian R. Atmospheric Corrosion Behavior of Clad Metals, Degradation of Metals in the Atmosphere [M]. Philadelphia: ASTM STP 965, 1988, 145 - 190.
- [2] Morcillo M, Almeida E, Marrocos M, et al. Atmospheric corrosion of copper in Ibero-America [J]. Corrosion, 2001, 57(11): 967 - 980.
- [3] Leuenberger-Minger A U, Buchmann B, Faller M, et al. Dose-response functions for weathering steel, copper and zinc obtained from a four-year exposure programme in Switzerland [J]. Corrosion Science, 2002, 44(8): 675 - 687.
- [4] Knotkova, Bosek B, Vlickova J. Corrosion in Natural Environments, West Conshohocken [M]. PA: ASTM, 1974. 52.
- [5] Costas L P. Atmospheric Corrosion of Copper Alloys Exposed for 15 to 20 years [M]. PA: ASTM, 1982. 106 - 115.
- [6] Santon B. Testing and protection of the new US coin [J]. Materials Performance, 2000, 39(5): 21 - 23.
- [7] ISO 9227-1990, Corrosion tests in artificial atmospheres

- salt spray tests[S].
- [8] GB/T 10125-1997, 人造气氛腐蚀实验—盐雾实验[S].
- GB/T 10125-1997, Corrosion Tests in Artificial Atmospheres—salt Spray Tests[S].
- [9] Kratschmer A, Wallinder I O, Leygraf C. The evolution of outdoor copper patina[J]. Corrosion Science, 2002, 44(3): 425 - 450.
- [10] Fitzgerald K P, Nairn J, Atrens A. The chemistry of copper patination [J]. Corrosion Science, 1998, 40(12): 2029 - 2050.
- [11] Rosales B, Vera R, Moriena G. Evaluation of the protective properties of natural and artificial patinas on copper(I) —patinas formed by immersion[J]. Corrosion Science, 1999, 41(4): 625 - 651.
- [12] Mendoza A R, Corvo F. Outdoor and indoor atmospheric corrosion of non-ferrous metals[J]. Corrosion Science, 2000, 42(7): 1123 - 1147.
- [13] 王振尧, 于国才, 韩 薇. 有色金属在沈阳地区的大气腐蚀规律[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(2): 367 - 371.
- WANG Zhen-yao, YU Guo-cai, HAN Wei. Atmospheric corrosion law of three non-ferrous metals in Shenyang area[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(2): 367 - 371.
- [14] Strandberg H, Johansson L G. Some aspects of the atmospheric corrosion of copper in the presence of sodium chloride[J]. Journal of Electrochemistry Society, 1998, 145(4): 1093 - 1100.
- [15] Feliu S, Morrcillo M, Jr Feliu S. The prediction of atmospheric corrosion from meteorological and pollution parameters(I) —annual corrosion[J]. Corrosion Science, 1993, 34(3): 403 - 414.
- [16] Feliu S, Morrcillo M, Jr Feliu S. The prediction of atmospheric corrosion from meteorological and pollution parameters(II) —long-term forecasts[J]. Corrosion Science, 1993, 34(3): 415 - 422.

(编辑 李向群)