

快速凝固铜锡合金的腐蚀性能

侯纪新, 周 巍, 章顺虎, 盛敏奇, 肖震东, 吴 琼

(苏州大学 沙钢钢铁学院, 苏州 215021)

摘 要: 利用铜模铸造法分别制备了两种不同成分的快凝铜锡合金, 利用 XRD 分析了该快凝合金的物相结构, 用四探针法测量了两种快凝铜锡合金的电阻率, 并通过动电位极化曲线和电化学阻抗谱研究了两种快凝合金在 NaOH 溶液中的电化学耐腐蚀性能。结果表明, $\text{Cu}_{75}\text{Sn}_{25}$ 快凝合金具有 Cu_3Sn 相, 而 $\text{Cu}_{65}\text{Sn}_{35}$ 快凝合金主要具有 Cu_6Sn_5 相及部分 Cu_3Sn 相, 由于两种快凝合金均形成了金属间化合物, 其电阻率没有明显区别; 在 NaOH 溶液中, $\text{Cu}_{65}\text{Sn}_{35}$ 快凝合金的耐蚀性明显优于 $\text{Cu}_{75}\text{Sn}_{25}$ 快凝合金的。

关键词: 快凝合金; 铜锡; 耐蚀性; 极化曲线; 电化学阻抗谱

中图分类号: TG174.2; TG174.3

文献标志码: A

文章编号: 1005-748X(2015)12-1129-03

Corrosion Properties of Rapidly Solidified CuSn Alloys

HOU Ji-xin, ZHOU Wei, ZHANG Shun-hu, SHENG Min-qi, XIAO Zheng-dong, WU Qiong

(Shagang School of Iron and Steel, Soochow University, Suzhou 215021, China)

Abstract: Two rapidly solidified CuSn alloys were prepared by copper mold casting. The phase composition and electronic resistivity of the two alloys were analyzed by XRD and four-probe method. And the corrosion behaviors of the alloys in NaOH solution were also studied by potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results show that the phase of the rapidly solidified $\text{Cu}_{75}\text{Sn}_{25}$ alloy was Cu_3Sn while the rapidly solidified $\text{Cu}_{65}\text{Sn}_{35}$ consisted of Cu_6Sn_5 and Cu_3Sn . Due to the formation of intermetallic compounds, the electronic resistances were nearly the same for the two alloys. The rapidly solidified alloy $\text{Cu}_{65}\text{Sn}_{35}$ had more excellent corrosion resistance than rapidly solidified alloy $\text{Cu}_{75}\text{Sn}_{25}$ in 0.1 mol/L NaOH solution.

Key words: rapidly solidified alloy; CuSn; corrosion resistance; potentiodynamic polarization; EIS

铜锡合金经济便宜、无环境污染, 具有良好的形状记忆效应和优良的导电性能, 有着非常良好的工程应用前景, 它可广泛应用于电机、继电器以及电气化铁道运输接触网等领域^[1-5]。一般情况下, 铜锡合金是一种比较耐蚀的合金。但是随着其使用范围的不断扩大以及大气环境污染的恶化, 在某些情况下, 铜锡合金仍然会发生腐蚀^[6]。随着科学技术的不断进步, 利用常规凝固技术制备的铜锡合金材料已很难满足不断提高的工程应用要求。而快速凝固

技术可细化晶粒, 提高元素固溶度、减少偏析及形成新亚稳相等, 从而获得与常规凝固不同的组织以改善合金性能, 是开发新合金的一种非常有效的方法。但目前, 关于快速凝固铜锡合金的研究尚较少, 且这些研究主要集中在其力学性能及微观结构方面^[7-8], 缺乏关于其腐蚀行为及机理方面的研究。

本工作利用快速凝固技术分别制备了两种不同成分的铜锡合金, 研究了快速凝固(快凝)铜锡合金的相结构, 电阻率及其在 NaOH 溶液中的耐腐蚀性能, 希望为研究和开发性能更优良的工业铜锡合金材料提供重要的理论指导和试验依据。

1 试验

采用纯度 99.99% Cu 和 99.99% Sn 高纯金属按照化学比例(原子比)配制 $\text{Cu}_{65}\text{Sn}_{35}$, $\text{Cu}_{75}\text{Sn}_{25}$ 两种成分的合金, 利用真空电弧炉熔炼制备母合金。为了保证成分均匀, 对合金样品进行 4~6 次的翻转熔炼。取适量的铜锡合金放入石英玻璃管, 在高频感

收稿日期: 2015-06-30

基金项目: 江苏省自然科学基金(BK20130304; BK20140334); 国家自然科学基金(51204115; 51401139); 江苏省高校自然科学基金(14KJB460024); 中国博士后基金(2013M541719; 2014M561707)

通信作者: 盛敏奇(1983—)博士, 从事金属材料的制备及电化学等性能方面的研究, 0512-67164815, shengminqi@suda.edu.cn

应炉中进行熔化,在熔化过程中利用红外测温仪测量合金熔体的温度,并在一定温度下将熔体喷射进直径为 3 mm 的铜模具里进行快速冷却,最终获得快速凝固铜锡合金。

利用 X'Pert-Pro MRD 型 X 射线衍射仪(XRD)分析快速凝固铜锡合金样品的物相结构,波长为 0.154 nm(铜靶 K_{α} 射线),扫描角度(2θ)为 $25^{\circ}\sim 100^{\circ}$ 。

利用普林斯顿 VersaSTAT4 电化学工作站,通过极化曲线及电化学阻抗谱分析快速凝固铜锡合金在 0.1 mol/L 的 NaOH 介质中的腐蚀电化学行为。电化学测量采用传统的三电极系统,饱和甘汞(SCE)作为参比电极,铂电极作为辅助电极,合金为工作电极。动电位扫描极化数据利用 Corrview 软件拟合,扫描速率为 1 mV/s。电化学阻抗数据利用 Zsimpwin 软件分析和电路拟合。

2 结果与讨论

2.1 相组成及显微组织、电阻率

图 1 为两种快凝铜锡合金的 XRD 谱。由图可以看出, $\text{Cu}_{75}\text{Sn}_{25}$ 快凝合金组成相为 Cu_3Sn 相,而 $\text{Cu}_{65}\text{Sn}_{35}$ 快凝合金以单斜晶系,空间群为 C_2/C 的 Cu_6Sn_5 相为主,且含有少量的脆性 Cu_3Sn 相。

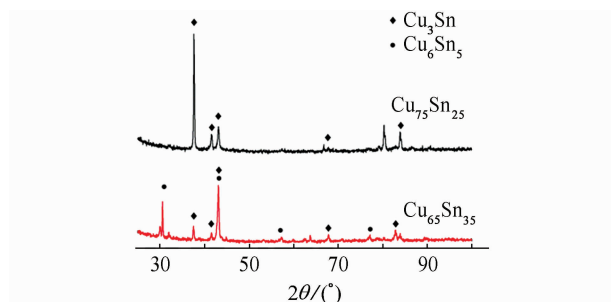


图 1 两种快速凝固铜锡合金的 X 射线衍射图谱
Fig. 1 XRD patterns of two rapidly solidified CuSn alloys

利用四探针法分别测量了两种快凝铜锡合金的电阻率,结果如表 1 所示。由表 1 可知,两种不同成分的快凝铜锡合金的电阻率没有明显区别,均比较高。这可能是因为在两种快凝合金中均形成了金属

表 1 两种快凝铜锡合金的电阻率

Tab. 1 Electronic resistances of two rapidly solidified CuSn alloys

快凝合金	喷铸温度/ $^{\circ}\text{C}$	电阻率/ $(\times 10^{-3} \Omega \cdot \text{m})$
$\text{Cu}_{65}\text{Sn}_{35}$	950	3.84
$\text{Cu}_{75}\text{Sn}_{25}$	880	3.86

间化合物,原子间键合性质的变化使得传导电子数目减少,导电性能降低,同时金属间化合物还会成为电子的散射中心,最终导致电阻率升高^[9]。据此可以推测,两种金属间化合物的电阻率没有明显区别。

2.2 电化学腐蚀性能

2.2.1 快凝铜锡合金的极化曲线

图 2 为两种快凝铜锡合金在 0.1 mol/L 的 NaOH 介质中的动电位极化曲线。由图 2 可知,两种快凝合金的极化曲线相似,阳极区出现较为明显的钝化现象。在极化电位为 -400 mV 左右,腐蚀过程受电化学控制,快凝合金表现为活性溶解,随着阳极极化电位的增加,阳极极化电流几乎不再增加,传质过程成为影响腐蚀的主要因素,从而出现了钝化区间。这是由于在快凝合金表面形成了钝化膜,阻止了阳极的溶解。由以上可知两种快凝合金的腐蚀机制相似。

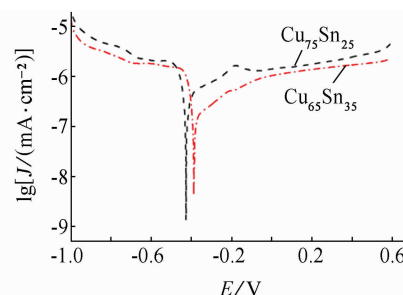


图 2 两种快速凝固铜锡合金在 NaOH 介质中的动电位极化曲线

Fig. 2 Potentiodynamic polarization curves of two rapidly solidified CuSn alloys in NaOH solution

表 2 为利用 Cview 软件拟合得到两种快凝合金的相关电化学参数拟合结果。较高的腐蚀电流密度代表体系具有较高的腐蚀速率,而较正的腐蚀电压则代表腐蚀的热力学倾向^[10-11]。结合图 2 及表 2 可以看出,在 0.1 mol/L 的 NaOH 介质中两种快凝合金均具有较好的耐腐蚀性能。但相比之下,快凝合金 $\text{Cu}_{75}\text{Sn}_{25}$ 的腐蚀电压更负(-427 mV),腐蚀电流密度也更大($7.9 \times 10^{-4} \text{ mA}/\text{cm}^2$),这表明快凝合金 $\text{Cu}_{75}\text{Sn}_{25}$ 具有更严重的腐蚀倾向及更快的腐

表 2 两种快凝铜锡合金的极化参数

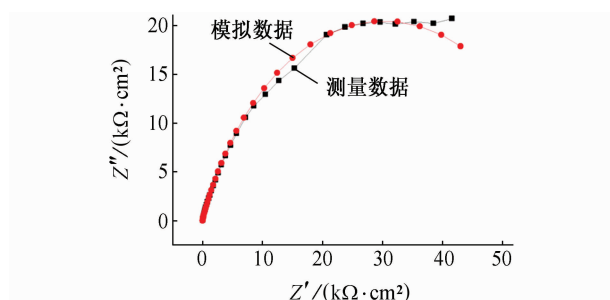
Tab. 2 Potentiodynamic polarization parameters of two rapidly solidified CuSn alloys

快凝合金	$B_a/$ ($\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)	$B_c/$ ($\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)	$J_0/$ ($\times 10^{-4} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$E_0/$ mV
$\text{Cu}_{65}\text{Sn}_{35}$	539.8	50.58	2.8	-387
$\text{Cu}_{75}\text{Sn}_{25}$	5 523.5	97.6	7.9	-427

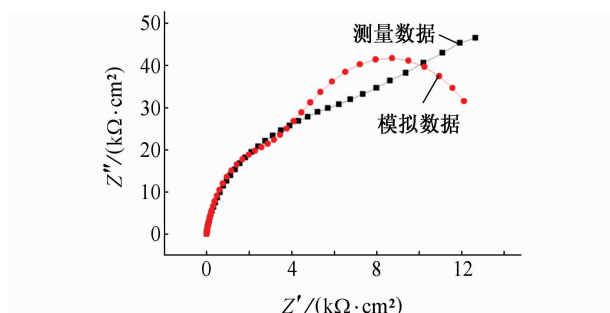
蚀速率。而且在相同的电位下,快凝合金 $\text{Cu}_{75}\text{Sn}_{25}$ 的阳极溶解电流密度始终比快凝合金 $\text{Cu}_{65}\text{Sn}_{35}$ 的大。综合以上结果,可知具有金属间化合物 Cu_6Sn_5 相的快凝 $\text{Cu}_{65}\text{Sn}_{35}$ 合金的耐腐蚀性要优于具有 Cu_3Sn 相的快凝 $\text{Cu}_{75}\text{Sn}_{25}$ 合金。

2.2.2 快凝铜锡合金的交流阻抗谱

图3为两种快凝合金在0.1 mol/L的NaOH介质中的电化学阻抗谱,其等效模拟电路如图4所示。利用Zsimpwin软件拟合得到的等效电路元件参数见表3。 R_s 表示参比电极与被测电极间的溶液电阻,在测试过程中溶液电阻变化很小。 R_{ct} 是电化学反应电荷传递电阻,是与腐蚀速率有关的一个参数,较高的电荷传递电阻代表较低的腐蚀速率^[12]。由表3可知,快凝合金 $\text{Cu}_{65}\text{Sn}_{35}$ 的 R_{ct} 数值明显高于快凝合金 $\text{Cu}_{75}\text{Sn}_{25}$ 的,这说明快凝合金 $\text{Cu}_{65}\text{Sn}_{35}$ 具有比较低的腐蚀速率。这与极化曲线的结果相一致,进一步证实快凝合金 $\text{Cu}_{65}\text{Sn}_{35}$ 的耐腐蚀性要优



(a) $\text{Cu}_{65}\text{Sn}_{35}$



(b) $\text{Cu}_{75}\text{Sn}_{25}$

图3 快速凝固铜锡合金在NaOH介质中的电化学阻抗谱

Fig. 3 EIS of rapidly solidified CuSn alloys in NaOH solution

于快凝合金 $\text{Cu}_{75}\text{Sn}_{25}$ 的。

3 结论

两种快凝铜锡合金中均形成了不同的金属间化合物, $\text{Cu}_{75}\text{Sn}_{25}$ 快速凝固合金为 Cu_3Sn 相,而 $\text{Cu}_{65}\text{Sn}_{35}$

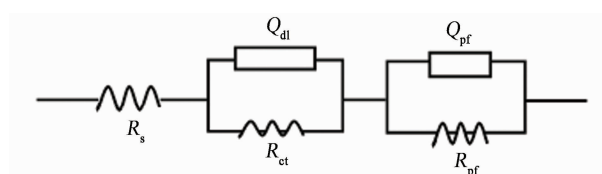


图4 快速凝固铜锡合金的电化学阻抗谱等效电路

Fig. 4 Equivalent circuit for fitting EIS of rapidly solidified $\text{Cu}_{75}\text{Sn}_{25}$ alloys

表3 快冷铜锡合金的等效电路元件参数

Tab. 3 Equivalent circuit parameters of rapidly solidified CuSn alloys

快凝合金	R_s $/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	Q_{dl} $/(\times 10^{-5} \text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_c	R_{ct} $/(\times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2)$	Q_{pf} $/(\times 10^{-4} \text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	n	R $/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
$\text{Cu}_{65}\text{Sn}_{35}$	7.7	7.96	0.83	5.33	1.40	0.87	1 301
$\text{Cu}_{75}\text{Sn}_{25}$	7.2	3.18	0.78	1.14	0.63	0.83	3 178

快速凝固合金以 Cu_6Sn_5 相为主,并含有少量的脆性 Cu_3Sn 相。由于金属间化合物的形成导致传导电子的减少,两快凝合金的电阻率相差很小。在NaOH溶液中,快凝合金 $\text{Cu}_{65}\text{Sn}_{35}$ 的耐腐蚀性明显优于快凝合金 $\text{Cu}_{75}\text{Sn}_{25}$ 的。

参考文献:

- [1] AL-GANAINY G S, FAWZY A, ADB EL-SALAM F. Transient and steady-state creep characteristics of Cu-2wt% Sn alloy in the solid solution region[J]. Physica B, 2004, 344(1/4): 443-450.
- [2] SONG J Y, YU J, LEE T Y. Effects of reactive diffusion on stress evolution in Cu-Sn films[J]. Scripta Materialia, 2004, 51(2): 167-170.
- [3] DEBIEMME-CHOUVY C, AMMELOOT F, SUTTER E M M. X-ray photoemission investigation of the corrosion film formed on a polished Cu-13Sn alloy in aerated NaCl solution[J]. Applied Surface Science, 2001, 174(1/2): 55-61.
- [4] MA X, QIAN Y Y, YOSHIDA F. Effect of La on the Cu-Sn intermetallic compound (IMC) growth and solder joint reliability[J]. J Alloys and Compound, 2002, 334(1/2): 224-227.
- [5] AMMELOOT F, FIAUD C, SUTTER E M M. Characterization of the oxide layers on a Cu-13Sn alloy in a NaCl aqueous solution without and with 0.1 M benzotriazole Electrochemical and photoelectrochemical contributions[J]. Electrochimica Acta, 1999, 44(15): 2549-2558.

(下转第 1136 页)

陷阱而形成,铁的碳化物和 Al-O-Ti 是其主要夹杂物,但是裂纹周围的夹杂物并不一定造成裂纹的深度扩展。

(3) X100 钢中粗裂纹是由于贝氏体组织和夹杂物共同作用而形成。由于钢级的提高,晶粒尺寸下降,因夹杂物而形成的粗裂纹比 X60 钢小一个数量级。除了铁的碳化物和钙化的 Al-O-Ti 夹杂物外,由于添加了更多的合金元素,出现了更复杂的多元素夹杂物,如 Mn-Ca-Mg-Si-O-S 夹杂等,钼元素的富集物对于裂纹扩展的作用不显著。

参考文献:

- [1] TORRES-ISLAS A, SALINAS-BRAVO V M, AL-BARRAN J L, et al. Effect of hydrogen on the mechanical properties of X70 pipeline steel in diluted NaHCO_3 solutions at different heat treatments[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2005, 30(12): 1317-1322.
- [2] CHATTORAJ I, TIWARI S B, RAY A K, et al. Investigation on the mechanical degradation of a steel line pipe due to hydrogen ingress during exposure to a simulated sour environment[J]. Corrosion Science, 1995, 37(6): 885-896.
- [3] TABKHI F, AZZARO-PANTEL C, PIBOULEAU L, et al. A mathematical framework for modelling and evaluating natural gas pipeline networks under hydrogen injection[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(21): 6222-6231.
- [4] HARDIE D, CHARLES E A, LOPEZ A H. Hydrogen embrittlement of high strength pipeline steels[J]. Corrosion Science, 2006, 48(12): 4378-4385.
- [5] DONG C F, LIU Z Y, LI X G, et al. Effects of hydrogen-charging on the susceptibility of X100 pipeline steel to hydrogen-induced cracking[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(24): 9879-9884.
- [6] SHEI S A, KIM C D. A microstructural study of the sulfide stress cracking resistance of a Cr-Mo-V-B steel[J]. Corrosion, 1985, 41(1): 12-18.
- [7] PARK G T, KOH S U, JUNG H G, et al. Effect of microstructure on the hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking of linepipe steel[J]. Corrosion Science, 2008, 50(7): 1865-1871.
- [8] 阮红志, 赵征志, 赵爱民, 等. 高强度 X100 管线钢的组织与析出相[J]. 材料热处理学报, 2013, 34(1): 43-48.
- [9] 周民, 衣海龙, 杜林秀, 等. X100 管线钢中的异常偏析带分析[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2010, 31(3): 385-388, 410.
- [10] JIN T Y, LIU Z Y, CHENG Y F. Effect of non-metallic inclusions on hydrogen-induced cracking of API5L X100 steel[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(15): 8014-8021.
- [11] AL-MANSOUR M, ALFANTAZI A M, EL-BOUJDAINI M. Sulfide stress cracking resistance of API-X100 high strength low alloy steel[J]. Materials & Design, 2009, 30(10): 4088-4094.
- [12] 周民, 马秋花, 杜林秀, 等. X100 管线钢的组织性能[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2009, 30(7): 985-988.
- [13] 艾芳芳, 徐小连, 陈义庆, 等. 夹杂物对油井管钢氢致开裂腐蚀的影响[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(5): 422-425.

(上接第 1131 页)

- [6] MULLER J, LAÏK B, GUILLOT I. A-CuSn bronzes in sulphate medium: Influence of the tin content on corrosion processes[J]. Corrosion Science, 2013, 77: 46-51.
- [7] 杨扬. 快速凝固 Cu-Sn 亚包晶合金的微观结构与性能[D]. 西安: 西安理工大学, 2007.
- [8] 翟秋亚, 杨扬, 徐锦峰, 等. 快速凝固 CuSn 亚包晶合金的电阻率及力学性能[J]. 物理学报, 2007, 56(10): 6118-6123.
- [9] LASHIN A R, MOSSA M, EL-BEDIWI A, et al. Study of some physical properties of the rapidly solidified Sn-Sb-Cu-Zn alloys[J]. Materials & Design, 2013, 43: 322-326.
- [10] LIU Zhe, CHU Zhen-hua, DONG Yan-chun, et al. The effect of metallic bonding layer on the corrosion behavior of plasma sprayed Al_2O_3 ceramic coatings in simulated seawater[J]. Vacuum, 2014, 101: 6-9.
- [11] LI Rui-feng, LI Zhu-guo, HUANG Jian, et al. Effect of Ni-to-Fe ratio on structure and properties of Ni-Fe-B-Si-Nb coatings fabricated by laser processing[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(8): 3554-3557.
- [12] 梁秋颖, 孙洪津, 孙玥, 等. 不同晶粒尺寸 Cu-Ag 合金在 Na_2SO_4 介质中腐蚀电化学行为研究[J]. 沈阳师范大学学报(自然科学版), 2011, 29(2): 245-248.