

Ag-Cu-Al-Y 合金在 Na₂S 溶液中的腐蚀行为研究

肖丽华^{1,2}, 王 琪^{1,3*}, 王 斌^{1,2}, 吴春莺^{1,2}

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083; 2. 教育部有色金属材料科学与工程重点实验室, 长沙 410083;
3. 航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

摘 要: 采用腐蚀失重法研究了 Ag-Cu-Al-Y 合金在 Na₂S 溶液中的腐蚀动力学行为, 利用金相(OM)、扫描电子显微镜(SEM)和能谱(EDS)等手段分析了合金腐蚀前后显微组织, 探讨了 Ag-Cu-Al-Y 合金在 Na₂S 溶液中的腐蚀机理。结果表明, 添加稀土 Y 能明显改善 Ag-Cu-Al 的抗硫化腐蚀性能, 其中添加 0.03at% Y 的银合金具有最小的硫化腐蚀速率。在 Ag-Cu-Al-Y 合金的硫化腐蚀过程中, 腐蚀优先发生在晶界处, 腐蚀过程首先形成保护性的致密氧化物层(Y₂O₃和 Al₂O₃), 阻碍氧、硫离子进一步扩散; 随着氧化层的逐步剥落, 氧、硫离子迅速扩散进入合金内部, 并优先与 Cu 反应形成 Cu₂S。腐蚀产物内层组织主要为致密氧化物层, 外层疏松组织为氧化物和硫化物共存组织。

关键词: 金属材料; Ag-Cu-Al-Y 合金; 硫化腐蚀; 腐蚀失重; 显微组织

中图分类号: TG 146.3⁺2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)01-0036-07

Investigation on the Corrosion Behavior of Ag-Cu-Al-Y Alloys in Na₂S Solution

XIAO Lihua^{1,2}, WANG Qi^{1,3*}, WANG Bin^{1,2}, WU Chunying^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Key Laboratory of Nonferrous Metal Materials Science and Engineering, Ministry of Education, Changsha 410083, China;
3. Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076, China)

Abstract: The corrosion behaviors of Ag-Cu-Al-Y alloys in Na₂S solution were investigated based on the kinetics of corrosion weight loss analysis, the microstructure characterization was analyzed by optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM) and energy diffraction spectrum (EDS). The results indicated that the corrosion resistance of Ag-Cu-Al alloys was improved by the addition of Y, and the best performance was exhibited in the alloy with 0.03at% Y. The sulfuration corrosion of Ag-Cu-Al-Y alloys occurred preferentially at the grain boundaries. A dense protective oxide layer composed of Y₂O₃ and Al₂O₃ was formed firstly, which prevents further diffusion of oxygen and sulfur ions. With the external oxide layer peeling off, oxygen and sulfur ions diffused rapidly into the internal alloy and preferentially reacted with Cu to form Cu₂S. The corrosion layer was constructed by two layers, an inner layer of dense oxide and a loose outer layer of oxides and sulfides mixture.

Key words: metal materials; Ag-Cu-Al-Y alloy; sulfuration corrosion; corrosion weight loss; microstructure

银具有白色光泽, 化学稳定性较好, 广泛应用于 于首饰和装饰品。由于纯银过于柔软, 通常采用合

收稿日期: 2013-05-06

基金项目: 国家科技支撑计划(2011BAE09B03)。

第一作者: 肖丽华, 女, 硕士研究生, 研究方向: 银合金抗腐蚀性能的研究。E-mail: somophy129@163.com

*通讯作者: 王 琪, 男, 博士, 研究方向: 银合金材料工艺与性能研究。E-mail: Wangqi703@163.com

金化的方式来改善银的性能,最著名的饰品用银合金是925合金(Ag-7.5 wt%Cu),又称之为斯特林银(Sterling Silver),一直是唯一的货币和饰品用的银合金^[1-2]。925银合金的抗变色能力较差,易与空气中硫化物和水反应形成黑色的硫化银(Ag₂S),严重影响了其使用性和装饰性^[3]。因此,解决银合金抗硫化腐蚀问题,一直是国内外研究工作的重要课题。合金化是提高925银合金抗变色能力的有效方法之一,添加元素有Pd、In、Sn、Zn、Al、Mo等^[4-7]。近来,王继周等^[8-9]研究发现,添加微量La、Y等稀土元素可以改善银合金的抗硫化和抗变色性能。王佳夫等^[10-11]研究也证实微量钇能够细化晶粒,提高合金抗时效软化能力,并改善了银合金耐腐蚀性能。但是目前对稀土元素Y提高银合金抗硫化腐蚀性能的作用机理仍不清楚。因此,本文以Ag-Cu-Al合金为实验对象,研究了稀土元素Y对该合金硫化腐蚀行为的影响,并对腐蚀层形貌进行剖析,探讨了Y在Ag-Cu-Al合金耐硫化腐蚀过程中的作用机理。

1 实验部分

1.1 材料制备

原料选用 99.99%银、99.97%无氧铜、99.8%纯铝和少量稀土 Y,实验设计 925 银合金成分如表 1 所示。

表 1 合金名义成分
Tab.1 Nominal composition of alloys

No.	Ag	Cu	Al	Y
0 [#]	92.5	6.00	1.5	0.00
1 [#]	92.5	5.97	1.5	0.03
2 [#]	92.5	5.96	1.5	0.04
3 [#]	92.5	5.95	1.5	0.05

将上述配比的铜、钇和铝在真空熔炼炉中熔化,制备中间合金,俗称“银补口”,备用。使用中频感应炉熔炼制备925银合金,采用石墨坩埚,熔化温度为1050℃,用木炭做覆盖剂,以防止金属被氧化。铸锭经去皮、打磨、抛光、清洗等工序制成尺寸为8 mm×8 mm×6 mm的长条样品进行腐蚀试验。

1.2 腐蚀实验方法

银合金硫化变色实验采用常规的硫化钠溶液作为加速介质。用分析纯 Na₂S 与去离子水配制 0.1 mol/L Na₂S 水溶液,pH 值为 9.0。将试样悬吊在 Na₂S 溶液中进行腐蚀,整个过程中样品不与容器壁接触。每组试样分别经 1.00 (e⁰)、2.72 (e¹)、7.39(e²)、20.09(e³)、54.60(e⁴)、148.41(e⁵) h 浸泡后取出,经水洗、擦除腐蚀产物、超声清洗和干燥后,在天平(0.0001 g)上称重。采用单位面积的腐蚀失重(ΔG , g/m²)和瞬时腐蚀失重 (R_i , g/m²) 2 个指标来评价银合金的腐蚀动力学过程,计算公式如下^[12]:

$$\Delta G=(G_0-G_i)/S \quad (1)$$

$$R_i=(G_i-G_{i-1})/S \quad (2)$$

式中, G_0 为试样腐蚀前的重量, g; G_i 为试样经 e^i ($i=0\sim5$) h 腐蚀后的重量, g; S 为试样表面积, m²。

采用 POLVAR-MET 型金相显微镜对铸态样品进行金相组织分析,采用 Sirion200 型场发射扫描电镜(配有 Gensis60 型能谱仪)对腐蚀样品进行腐蚀产物的表面形貌分析。

2 结果与讨论

2.1 铸态组织分析

银合金铸态显微组织形貌如图 1 所示,合金铸态组织呈明显的树枝晶特征,并且枝晶形貌与稀土元素 Y 的添加量有关。在未添加稀土 Y 的合金中(图 1(a)),其枝晶粗大,枝晶间距约为 8 μm;添加稀土 Y 能起到细化银合金组织的作用,其中 Y 含量为 0.03%时的晶粒细化效果最明显,合金中树枝晶的枝晶间距最小,约为 4.8 μm;随着稀土 Y 含量的增加,晶粒间距呈增大的趋势(如图 1(c)和图 1(d)所示)。稀土 Y 可以通过提高形核率来达到细化晶粒效果,其作用机理包括以下两方面:一是加入稀土元素可以增大合金中的成分过冷度;二是稀土容易与合金元素形成高熔点化合物,并作为异质晶核,起到变质作用,从而达到细化晶粒的效果。由于稀土 Y 在 Ag 中固溶度较小,有可能和稀土对铜及铜合金组织细化的作用相似,过量的稀土元素将形成大量的高熔点化合物,降低稀土元素的成分过冷作用,合金晶粒反而粗化^[13]。

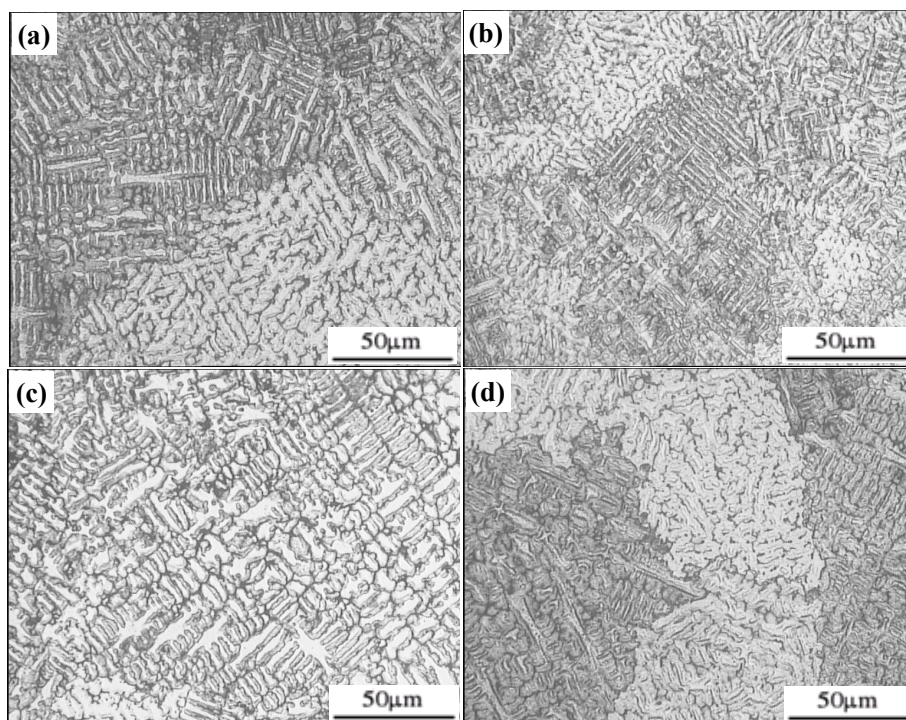


图 1 合金铸态显微组织

Fig.1 The microstructure of cast alloys

[(a) No. 0[#]; (b) No. 1[#]; (c) No. 2[#], (d) No. 3[#]]

2.2 钇对银合金腐蚀行为的影响

图 2 所示为 Ag-Cu-Al-(Y)合金在 Na₂S 溶液中腐蚀失重动力学曲线。图 2(a)为合金腐蚀过程的失重曲线，从图中可以看出，0[#]合金腐蚀失重最严重，而 2[#]、3[#]合金失重相对较少，1[#]合金腐蚀失重最少，这表明，添加稀土元素 Y 能明显提高 925 银合金的

抗腐蚀性能，其中添加 0.03%Y 的银合金具有最好的抗腐蚀性能。从图中曲线还可以看出，银合金在 Na₂S 溶液中的腐蚀过程可以分为三个阶段：腐蚀初期(0~e²/h)，腐蚀失重增加缓慢；中期(e²~e³/h)腐蚀失重量迅速增加；后期(e³~e⁵/h)，腐蚀失重变化趋于平缓。

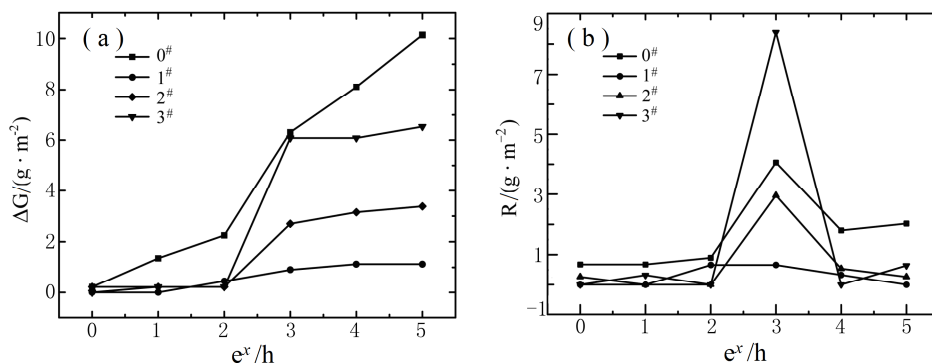


图 2 Y 对 Ag-Cu-Al 合金腐蚀行为的影响

[(a) 腐蚀失重曲线; (b) 瞬时腐蚀失重曲线]

Fig.2 The influence of Y on the corrosion behavior of Ag-Cu-Al alloy

[(a) Corrosion weight loss curves; (b) Instantaneous corrosion weight loss curves]

为了更清楚地描述腐蚀速率，我们绘制了 925 银合金的瞬时腐蚀失重曲线，如图 2(b)所示。从图

2(b)中可以看出,在腐蚀初期($0\sim e^2$ h),4 种合金的腐蚀失重速率保持不变;在腐蚀中期($e^2\sim e^3$ h),合金腐蚀失重速率明显增加,其中,添加 0.05% Y 的 3[#]合金增加最迅速,其次分别是 0[#]、2[#]合金,1[#]合金几乎与腐蚀初期保持一致;在腐蚀后期($e^3\sim e^5$ h),1[#]、2[#]、3[#]合金的腐蚀速率与腐蚀初期非常接近,而 0[#]合金的腐蚀速率仍明显高于腐蚀初期。

2.3 腐蚀层表面形貌分析

图 3 所示为 3[#]银合金(稀土 Y 含量为 0.05%)样

品腐蚀前后的表面形貌特征。从图 3(a)可以看出,腐蚀前样品表面平整、干净,能清晰地观察到树枝晶形貌。图 3(b)为 3[#]银合金在 Na_2S 溶液中腐蚀 e^5 h 后的表面宏观形貌特征,从图中可以看出,样品表面颜色明显变暗,并形成了大量的腐蚀产物,腐蚀产物呈树枝晶分布,从表面腐蚀产物的高倍形貌(图 3(c)、(d))可以看出腐蚀产物为多边形颗粒,沿晶界聚集生长,表明银合金腐蚀过程优先在晶界处发生,然后逐渐向晶粒内部扩展。

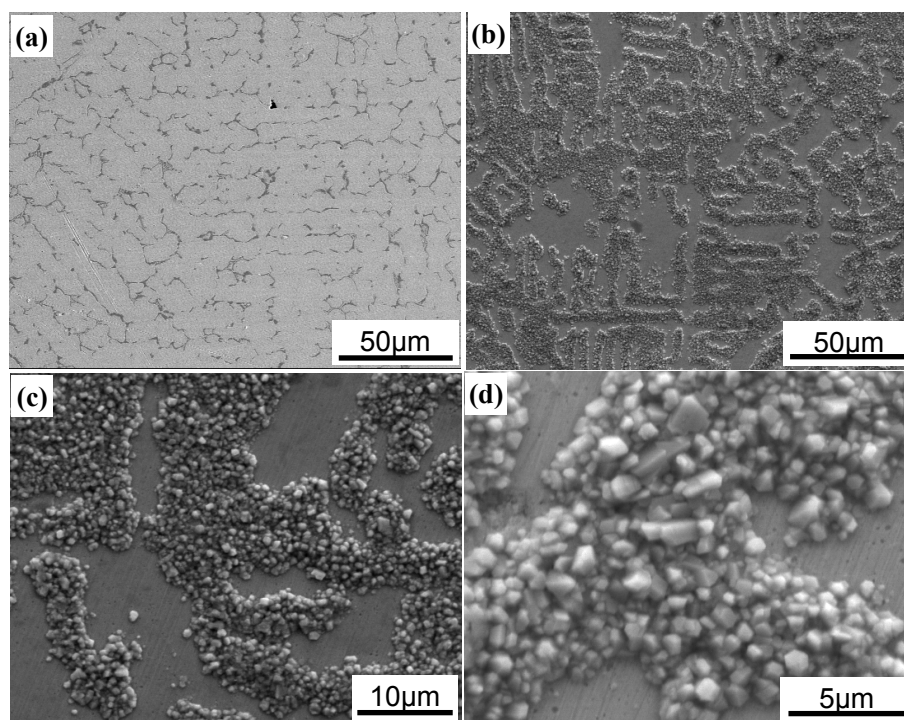


图 3 3[#]银合金腐蚀前后表面形貌

[(a) 腐蚀前; (b) 腐蚀 e^5 h 后; (c)、(d) 腐蚀区域高倍图像]

Fig.3 The surface morphologies of 3[#] silver alloy before and after corrosion

[(a) Before corrosion; (b) After corrosion for e^5 h; (c), (d) Magnified images of corroded surface]

对腐蚀样品表面进行了能谱分析,结果如图 4 所示。图 4(a)所示为银合金表面平整区域“ A ”处的能谱分析结果,从图中可以看出合金未腐蚀区域主要组成元素为 Ag、Cu、Al、Y,且含量与合金设

计成分接近;对腐蚀产物区域进行能谱分析,结果如图 4(b)所示,主要组成元素为 Cu、Ag、S 和少量的 O,由此可以判断腐蚀产物中的颗粒应为 Cu、Ag 的硫化物。

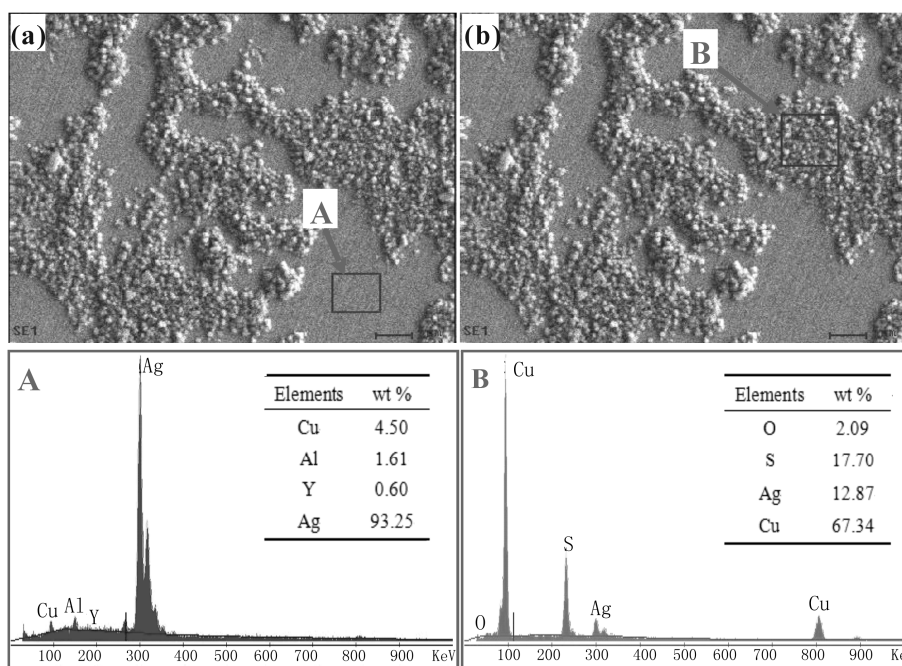


图 4 3[#]银合金腐蚀表面的 EDS 能谱分析结果

[(a) A: 未腐蚀区域及其 EDS 分析; (b) B: 腐蚀区域及其 EDS 分析]

Fig.4 The EDS analysis results of the surface of 3[#] silver alloy after corrosion

[(a) A: Uncorroded region and its EDS analysis; (b) B: Corrosion region and its EDS analysis]

2.4 腐蚀层截面形貌分析

进一步分析银合金腐蚀后的组织特征, 图 5 给

出了 3[#]银合金腐蚀 e^5 h 后的截面组织形貌以及线扫描结果。

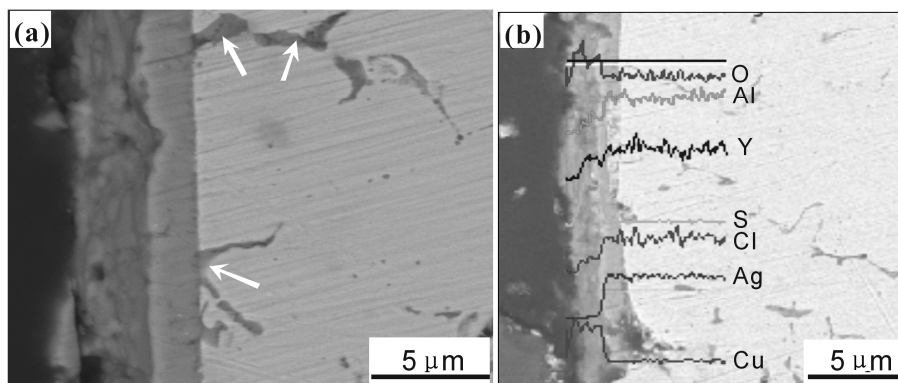


图 5 3[#]银合金样品腐蚀 e^5 h 后的截面组织(a)及线扫描结果(b)

Fig.5 Cross-section microstructure (a) and line scanning (b) of 3[#] silver alloy after corrosion for e^5 hours

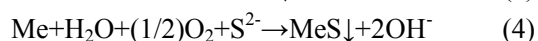
从图 5 中可以看出, 合金表面存在明显的腐蚀区, 腐蚀区与基体分界清晰平直。腐蚀区本身可分为两层: 外层为疏松的层状组织, 其厚度约 $4\ \mu\text{m}$; 内层组织非常致密, 其厚度约 $2\ \mu\text{m}$ 。此外, 在合金内部缺陷处同样发现有类似组织存在, 如图 5(a)中箭头所示。图 5(b)所示为截面组织的线扫描结果, 从图中可以看出, 外层组织中含有较高的 Cu、S、

O 元素, 而腐蚀内层组织中 Cu、S 元素含量非常低, 主要由 Ag、Al、Y、O 构成。从图中可以看出样品中还存在 Cl 元素, 分析认为是由于金相样品制备过程中引入的, 因为在图 4 中的腐蚀样品表面能谱分析中并没有发现 Cl 元素的存在。从腐蚀层截面组织分析结果可以判断, 银合金腐蚀过程中的内层组织主要由 Al_2O_3 、 Y_2O_3 构成的致密氧化物层, 外层腐

蚀产物则是由 Al₂O₃、Y₂O₃、Cu₂S 构成的疏松组织。

3 腐蚀机理讨论

银合金饰品的硫化腐蚀实质上是一个电化学腐蚀过程。银合金在 Na₂S 溶液中的电化学腐蚀过程中, 合金元素主要是与溶液中的硫离子(S²⁻)、溶解氧(O₂)反应形成硫化物和氧化物, 发生的化学反应过程如下^[15]:



式中, Me=Ag、Cu、Al、Y, 利用热力学计算可以得出^[16], 室温条件下 925 银合金中的合金元素 Ag、Cu、Al、Y 的硫化物和氧化物的吉布斯标准生成自由能大小顺序为: Y₂O₃ < Al₂O₃ < Cu₂S < Ag₂S < Cu₂O < CuO < Ag₂O。根据吉布斯标准生成自由能计算可知, 合金元素 Y、Al 极易氧化形成非常稳定的氧化物, 而 Cu、Ag 则更容易以硫化物形式存在。Ag-Cu-Al-Y 合金在 Na₂S 溶液腐蚀过程中, 当合金表面同时吸附有硫离子(S²⁻)和氧离子(O²⁻)时, 合金中的溶质原子 Y、Al 优先与氧反应形成 Y₂O₃ 和 Al₂O₃。方景礼等人^[16]的研究发现, 银合金在不含氧的 Na₂S 溶液中浸渍后不变色, 而在含氧的 Na₂S 溶液中浸渍后明显变色, 从式(4)也可以看出, 溶液中的溶解氧能促进银合金的硫化腐蚀。

银合金中的 Al、Y 元素优先氧化将消耗溶液中的溶解氧, 降低反应式(4)的反应速率。另一方面, 2 种氧化物将在表面形成一层薄而稳定的氧化层, 起到阻碍氧、硫离子扩散的作用, 从而达到降低合金腐蚀速率的作用。因此在腐蚀初期, 合金的腐蚀失重较慢(如图 2(a)中腐蚀初期); 由于氧化层与基体界面的内应力随厚度的增加而增大, 当内应力超过界面结合强度时, 氧化层将发生开裂、剥落。一旦氧化层因内应力作用发生破裂, 氧、硫离子将迅速扩散进入氧化层内层并与内层原子发生反应, 加速腐蚀过程, 因此腐蚀失重明显加剧(如图 2(a)中腐蚀中期)。当腐蚀层剥落后, 合金表面又与溶液接触, 并开始形成新的氧化层, 此时的腐蚀失重又将明显降低(如图 2(a)中腐蚀后期)。随着腐蚀时间的延长, 合金表面将重复上述过程, 直至合金被完全腐蚀。由于 Cu 比 Ag 更容易硫化, 因此合金中溶质原子 Cu 将优先与溶液中的 S²⁻反应生成 Cu₂S, 合金表面的 EDS 分析结果也证实腐蚀产物主要为 Cu₂S(如图 4(b))。由于合金中不可避免地存在晶界、杂质、偏

析等组织缺陷, 这些组织缺陷将导致合金样品不同部位的电化学电位差异, 从而加速了上述反应过程^[17], 因此腐蚀反应优先在组织缺陷处发生(如图 3 所示)。

从图 2 可以看出, 添加稀土元素 Y 能明显改善 Ag-Cu-Al 合金的硫化腐蚀性能, 其中添加 0.03%Y 的银合金抗硫化腐蚀性能最好。文献[9]认为, 稀土 Y 的加入使银合金固溶体晶内与晶界的电极电位趋于减小, 腐蚀反应缓慢, 抗硫化、抗变色能力增强。此外, 从上述讨论可知, 稀土 Y 在 Na₂S 溶液腐蚀过程中主要形成 Y₂O₃, 致密的 Y、Al 氧化层能起到阻碍氧、硫离子扩散的作用, 进一步提高了合金的抗硫化性能, 但是由于氧化层与基体界面的内应力随氧化物数量增加而增大, 过多的氧化物颗粒将加速氧化层的剥落, 因此, 当稀土 Y 含量超过 0.03% 时, 银合金的抗硫化性能反而较低。

4 结论

(1) Ag-Cu-Al-Y 合金在 Na₂S 溶液的腐蚀过程中, 腐蚀优先发生在晶界处。首先形成保护性的致密氧化物层(Y₂O₃和 Al₂O₃), 阻碍氧、硫离子进一步扩散; 随着氧化层厚度增加, 外层氧化层开始剥落, 氧、硫离子迅速扩散进入合金内部, 并优先与 Cu 反应形成 Cu₂S。

(2) 腐蚀产物内层主要为致密氧化物层, 外层疏松组织为氧化物和硫化物共存组织。

(3) 稀土 Y 能明显改善 Ag-Cu-Al 合金的抗硫化性能, 其中添加 0.03%Y 的银合金抗硫化性能最好。

参考文献:

- [1] Raub C. Use of silver in jewelry[C]// New Mexico: The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology. Met-Chem Research Publishing Co, 1989: 241-256.
- [2] Reti A M. Understanding sterling silver[C]// New Mexico: The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology. Met-Chem Research Publishing Co, 1997: 339.
- [3] Yang Qingqing, Xiong Weihao, Yang Zhen, et al. Corrosion and tarnish behavior of 925Ag75Cu and 925Ag40Cu35Zn alloys in synthetic sweat and H₂S atmosphere[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(4): 578-581.
- [4] 师昌绪, 李恒德, 周廉. 材料科学与工程手册: 上卷[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 6-330.

- Shi C, Li H, Zhou L. Materials science and engineering handbook: book 1 [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 6-330.
- [5] Davitz D. Silver palladium alloy: US, 5037708[P]. 1991-08-06.
- [6] Lueders Wolfgang. Silver/copper-based compound alloy: DE, 3443668 A1[P]. 1986-07-24.
- [7] 马孟骅. 抗变色银合金及其制备方法[J]. 中国铝业, 2003, 2(1): 46-47.
- Ma M. A non-rusting silver-alloy and its preparation[J]. China Molybdenum Industry, 2003, 27(1): 46-47.
- [8] 王继周, 王佳夫, 石路, 等. 稀土银合金显微组织观察与分析[J]. 稀有金属材料与工程, 1999, 28(4): 252-255.
- Wang J, Wang J, Shi L, et al. Microstructural observation and analysis of rare-earth-silver alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1999, 28(4): 252-255.
- [9] 王继周, 石路, 王力军, 等. 稀土在银饰品材料中作用的研究[J]. 稀土, 2001, 22(5): 26-30.
- Wang J, Shi L, Wang L, et al. The Function of rare earth elements in silver ornamental materials[J]. Rare Earths, 2001, 22(5): 26-30.
- [10] 王佳夫, 林清华, 石路. 银-微量稀土银饰品材料的研究[J]. 矿冶工程, 2004, 24(1): 89-91.
- Wang J, Lin Q, Shi L. Study of silver ornament materials with trace rare earth elements[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2004, 24(1): 89-91.
- [11] 王佳夫, 尹光明, 王力军, 等. 微量稀土对银饰品材料组织与性能的影响[J]. 黄金学报, 2000, 2(4): 256-258.
- Wang J, Yin G, Wang L, et al. Effects of trace rare earths on microstructure and properties of silver ornamental materials[J]. Gold Journal, 2000, 2(4): 256-258.
- [12] 刘永祥, 张佩芬. 金属腐蚀学原理[M]. 北京: 航空工业出版社, 1993: 46-58.
- Liu Y, Zhang P. Metal Corrosion Principles[M]. Beijing: Aviation Industry Press, 1993: 46-58.
- [13] 张娟, 唐宁, 尚用甲, 等. 合金元素对黄铜耐腐蚀性能的影响和作用机理[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(7): 605-609.
- Zhang J, Tang N, Shang Y, et al. The effect and mechanism of corrosion resistance of brass with alloying elements addition[J]. Corrosion and Protection, 2012, 33(7): 605-609.
- [14] 李永涛, 熊惟皓, 杨青青. 首饰用抗变色银合金研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(5): 67-69.
- Li Y, Xiong W, Yang Q. Progress in anti-tanishing silver alloys used as jewelry[J]. Materials Review, 2006, 20(5): 67-69.
- [15] 叶大伦. 实用无机物热力学数据手册[M]. 第 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
- Ye D. Practical inorganic thermodynamic data handbook [M]. 2nd ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002.
- [16] 方景礼, 蔡孜. 镀银层的变色与防护-机理与方法[J]. 中国科学 B 辑, 1988(5): 473-475.
- Fang J, Cai Z. Tanishing mechanism and protection methods of silver plating[J]. Science in China Series B-chemistry, 1988(5): 473-475.
- [17] 盖伊, 赫伦. 物理冶金学原理[M]. 徐纪楠, 主译. 北京: 机械工业出版社, 1981: 324.
- Guy A G, Hren J J. Physics Metallurgical Principle[M]. Xu Jinan, trans. Beijing: Mechanical Industry Press, 1981: 324.